

Die Kristallstrukturen aromatischer π -Systeme

sowie deren Modifikation durch

endständige Triptycen-Einheiten

von

Lucas Ueberricke

Dissertation

Heidelberg

Inaugural-Dissertation

Zur Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlichen-Mathematischen Gesamtfakultät

der

Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von

M. Sc. Lucas Ueberricke

aus Speyer

März 2021

Tag der mündlichen Prüfung: 16.04.2021

Die Kristallstrukturen aromatischer π -Systeme

sowie deren Modifikation durch

endständige Triptycen-Einheiten

Gutachter: Prof. Dr. Michael Mastalerz
Prof. Dr. Milan Kivala

Die vorliegende Arbeit wurde von April 2017 bis Dezember 2020 im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Michael Mastalerz an der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg angefertigt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits publiziert:

L. Ueberricke, M. Mastalerz, *Chem. Rec.* **2021**, *angenommener Artikel* (doi: 10.1002/tcr.202000161): **“Triptycene End-Capping as Strategy in Materials Chemistry to Control Crystal Packing and Increase Solubility”**.

L. Ueberricke, F. Ghalami, W.-S. Zhang, V. Rao, F. Rominger, R. R. Schröder, M. Elstner, M. Mastalerz, *Cryst. Growth Des.* **2021**, *21*, 1329–1341: **“Isostructural Charge-Transfer Co-crystals based on Triptycene End-Capped Quinoxalinophenanthrophenazine”**.

L. Ueberricke, B. P. Benke, T. Kirschbaum, S. Hahn, F. Rominger, U. H. F. Bunz, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 2043-2049: **“Synthesis and Optoelectronic Properties of a Quinoxalinophenanthrophenazine (QPP) Extended Tribenzotriquinacene (TBTQ)”**.

L. Ueberricke, I. Ciubotaru, F. Ghalami, F. Mildner, F. Rominger, M. Elstner, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 11634-11642: **“Di- and Tetracyano Substituted Pyrene-Fused Pyrazaacenes - Aggregation in the Solid State”**. -VIP-

L. Ueberricke, J. Schwarz, F. Ghalami, M. Matthiesen, F. Rominger, S. M. Elbert, J. Zaumseil, M. Elstner, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 12596-12605: **“Triptycene End-Capped Benzothienobenzothiophene and Naphtothienobenzothiophene”**. -Hot Paper-

L. Ueberricke, S. Wieland, F. Rominger, M. Mastalerz, *Organic Materials* **2019**, *1*, 50-62: **“Triptycene End-capped Quinoxalinophenanthrophenazines (QPPs) with Aromatic Substituents - Synthesis, Characterization and Single-Crystal Structure Analysis”**.

L. Ueberricke, D. Holub, J. Kranz, F. Rominger, M. Elstner, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 11121-11134: **“Triptycene End-Capped Quinoxalinophenanthrophenazines (QPPs): Influence of Substituents and Conditions on Aggregation in the Solid State”**. -Hot Paper-

Poster:

L. Ueberricke, Y. Wu, W.-S. Zhang, R. Klingeler, R. R. Schröder, Y. Vaynzof, M. Mastalerz, *International Symposium on Porous Organic Polymers (POPs)*, **2019**, Heidelberg: **“A Microporous, Redox-active Pyrene Tetraone Based Polymer”**.

L. Ueberricke, Y. Wu, W.-S. Zhang, R. Klingeler, R. R. Schröder, M. Mastalerz, *Conjugated Oligomers and Polymers – Functional π -Systems and Beyond (KOPO)*, **2019**, Bad Honnef: **“A Microporous, Redox-active Pyrene Tetraone Based Polymer”**.

L. Ueberricke, F. Rominger, M. Mastalerz, *The Third International Symposium on the Synthesis and Application of Curved Organic π -Molecules & Materials (CURO- π^3)*, **2018**, Oxford: **“Triptycene End-capped Quinoxalinophenanthrophenazines (QPPs)- Impact of Conditions and Substituents on Crystallization”**.

L. Ueberricke, F. Rominger, M. Mastalerz, *Materials for Organic Electronics: Synthesis, Spectroscopy and Theory*, **2018**, Heidelberg: **“Triptycene End-capped Quinoxalinophenanthrophenazines (QPPs)- Impact of Conditions and Substituents on Crystallization”**.

L. Ueberricke, B. Kohl, S. Hahn, F. Rominger, U. H. F. Bunz, M. Mastalerz, *Conjugated Oligomers and Polymers – Functional π -Systems and Beyond (KOPO)*, **2017**, Bad Honnef: **“Triptycene-based Quinoxalinophenanthrophenazines as Fluorescent Sensors”**.

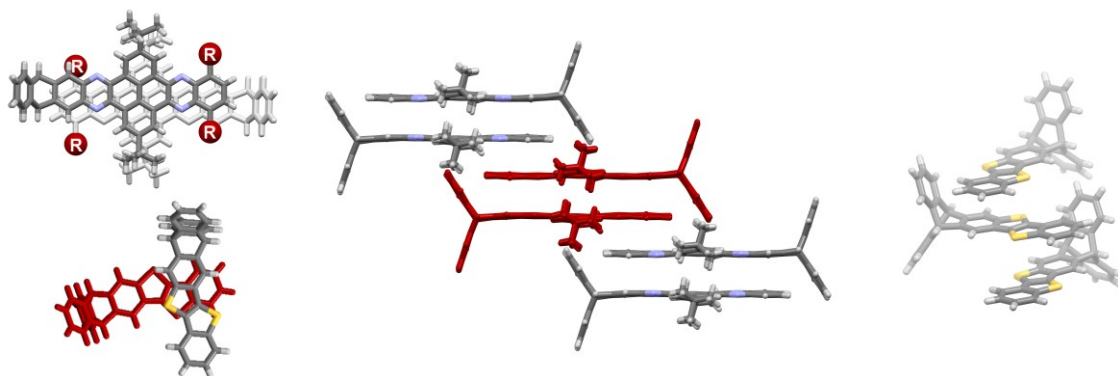
Vorträge:

L. Ueberricke, M. Mastalerz, *Seminar des Centre for Advanced Materials (CAM), Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg*, **2019**, Heidelberg: **“Porous Pyrene Tetraone-Based Polymers as Cathode Materials for Li-Ion Batteries”**.

Kurzzusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, inwieweit die Triptycenen-Einheit als "kristallografisches Synthone" verwendet werden kann, um eine dichte Fläche-zu-Fläche- π -Stapelung aromatischer Systeme zu induzieren. Dies stellt eine für hohe Ladungsträgermobilität in Halbleitern vielversprechende Anordnung dar. Hierfür wurden Triptycenen-endständige Chinoxalinophenanthrophenazin-Derivate (QPPs) mit unterschiedlichen Resten an der peripheren Phenyl-Einheit synthetisiert und auf ihr Packungsverhalten untersucht. Der Einfluss von Kristallisationsbedingungen wurde ebenfalls getestet. Von neun QPP-Derivaten konnten insgesamt 19 Kristallstrukturen und sechs Donor-Akzeptor-Kokristallstrukturen erhalten werden. In 24 dieser Strukturen wurden charakteristische, dicht gepackte π -Dimere gefunden. Dies unterstreicht die Zuverlässigkeit des „Triptycenen-Synthons“ und zeigt, dass es dazu verwendet werden kann, das π -Stapelungsverhalten effektiv hin zu einer hohen Überlappung der π -Flächen zu modifizieren. Das Konzept der endständigen Triptyceneinheit wurde schließlich auf Benzothienobenzothiophen (BTBT) angewendet, um zu zeigen, dass diese Strategie auch auf andere π -Systeme übertragen werden kann. Diese Annahme bestätigte sich für alle sechs erhaltenen Kristallstrukturen.

Zudem wurde das Packungsverhalten cyanosubstituierter, Pyren-fusionierter Pyrazaacene (PPAs), die aufgrund ihrer Elektronenarmut potentielle n-Halbleiter sind, sowie Pyren-substituierter QPPs untersucht. In allen zehn Kristallstrukturen wurde für Ladungstransport vielversprechende π -Stapelung gefunden.

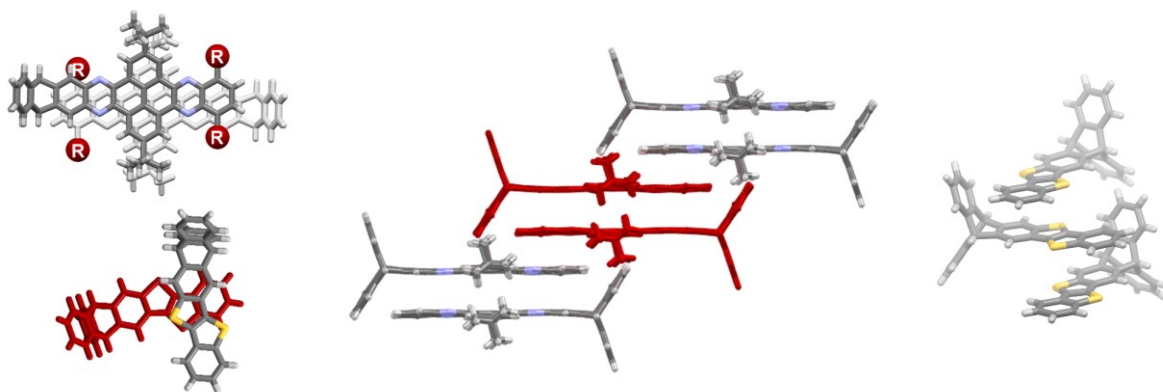


Experimentelle und theoretische Untersuchungen, sowie berechnete Ladungstransferintegrale weisen darauf hin, dass einige der vorgestellten Materialien vielversprechende Kandidaten für Halbleiter in der organischen Elektronik darstellen.

Abstract

In this work it was investigated to what extent the triptycene unit can be used as a "crystallographic synthon" to induce a tight face-to-face π stacking of aromatic π systems. This arrangement is promising for high carrier mobility in semiconductors. For this purpose, triptycene end-capped Quinoxalinophenanthrophenazine (QPP) derivatives with different substituents at the peripheral phenylene unit were synthesized and their packing behavior was investigated. The influence of crystallization conditions was also tested. From nine QPP derivatives, 19 crystal structures and six donor-acceptor co-crystal structures were obtained. In 24 of these structures characteristic, tightly packed π -dimers were found. This underlines the high robustness of the "triptycene synthon" and shows that it can be used to effectively modify the π stacking behavior towards a high overlap of the π planes. The concept of triptycene end-capping was finally applied to benzothienobenzothiophen (BTBT) to show that this strategy can be used for other π systems as well. This assumption was confirmed with six crystal structures obtained.

Additionally, the packing behavior of a series of cyano-substituted pyrene-fused pyrazaacenes (PPAs), which are potential n-type semiconductors due to their electron deficient nature, and Pyrene-substituted QPPs was investigated as well. In all ten crystal structures π -stacking, promising for charge transport, was found.



Experimental and theoretical investigations as well as calculated charge transfer integrals indicate that some of the presented materials are promising candidates for semiconductors in organic electronics.

Inhaltsverzeichnis

I. THEORETISCHER TEIL.....	1
1 EINLEITUNG	1
1.1 Kristall-Engineering	1
1.2 Pyren-fusionierte Pyrazaacene (PPAs)	3
1.3 Ladungstransport und Festkörperstruktur in organischen Kristallen	7
1.4 Endständige Triptyceneinheiten zur Modifikation von Festkörperstruktur und Löslichkeit	11
1.4.1 Endständige Triptyceneinheiten als löslichkeitsvermittelnde Gruppen	12
1.4.2 Endständige Triptyceneinheiten als Kristall-Engineering-Strategie	18
1.4.3 Eigene Vorarbeiten	24
2 ZIELSETZUNG	27
3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....	29
3.1 Endständige Triptyceneinheiten als Kristallografisches Synthon	29
3.1.1 Chinoxalinophenanthrophenazin(QPP)-Derivate mit Substitution an der peripheren Phenylen-Einheit.....	29
3.1.1.1 Synthese und Charakterisierung.....	29
3.1.1.2 Optoelektronische Eigenschaften	34
3.1.2 Das Aggregationsverhalten Triptycenen-endständiger QPPs in Lösung und im Festkörper.....	38
3.1.2.1 Untersuchungen zur Aggregation in Lösung	39
3.1.2.2 Aggregation im Einkristall	41
3.1.2.3 Berechnete Transferintegrale.....	61
3.1.2.4 Untersuchungen in Dünnschichten.....	67
3.1.3 Auf dem Weg zu Triptycenen-endständigen QPPs mit Substitution an der Triptyceneinheit	79

3.1.4	Triptycen-endständiges Benzothienobenzothiophen (BTBT) und -naphthothiophen (NTBT).....	87
3.1.4.1	Einleitende Bemerkungen	87
3.1.4.2	Synthese und Charakterisierung	92
3.1.4.3	Optoelektronische Eigenschaften	97
3.1.4.4	Aggregation im kristallinen Zustand	100
3.1.4.5	Berechnete Ladungstransporteigenschaften	106
3.1.4.6	Erste Tests von T-BTBT in Einkristall-OFETs	109
3.1.5	Donor-Akzeptor-Kokristalle Triptycen-endständiger QPPs	111
3.1.5.1	Einleitende Bemerkungen	111
3.1.5.2	Kokristallisationsversuche	115
3.1.5.3	Ionizität	124
3.1.5.4	Optische Eigenschaften	130
3.1.5.5	Elektronische Eigenschaften und berechnete Transferintegrale	135
3.1.5.6	Auf dem Weg zu mehrdimensionalen Donor-Akzeptor-Kokristallen ..	140
3.2	QPPs mit mehrdimensionaler Struktur	144
3.2.1	Einleitende Bemerkungen	144
3.2.2	Triptycen-basierte trisQPP-Derivate	146
3.2.2.1	Ein Benzimidazol-substituiertes trisQPP	146
3.2.2.2	Vergleich zweier Solvatstrukturen von trisQPP-TIPS	149
3.2.3	Ein Tribenzotriquinacen(TBTQ)-basiertes trisQPP	151
3.2.3.1	Synthese und Charakterisierung	153
3.2.3.1	Aggregation in Lösung	160
3.2.3.2	Optoelektronische Eigenschaften	165
3.3	Weitere Pyren-fusionierte Pyrazaacene (PPAs)	172
3.3.1	Di- und tetracyano-substituierte PPAs	172
3.3.1.1	Einleitende Bemerkungen	172
3.3.1.2	Synthese und Charakterisierung	176
3.3.1.3	Optoelektronische Eigenschaften	178
3.3.1.4	Aggregation im kristallinen Zustand	182
3.3.1.5	Berechnete Ladungstransferintegrale	191
3.3.1.6	Erste Versuche zu sublimierten Dünnschicht-OFETs (OTFTs).....	194

3.3.2	Ein 2,7-diboryliertes Pyrenderivat als vielseitiger Synthesebaustein.....	195
3.3.2.1	Synthese und Charakterisierung 2,7-disubstituierter Pyrentetraone ..	195
3.3.2.2	Pyren-substituierte QPPs.....	202
3.3.2.3	Exkurs: Redox-aktive, poröse Dendrimere als Kathodenmaterial in Li-Ionenakkumulatoren.....	210
4	ZUSAMMENFASSUNG.....	223
II.	EXPERIMENTALTEIL/EXPERIMENTAL SECTION.....	229
1	GENERAL REMARKS.....	229
2	CALCULATIONS.....	234
2.1	Charge Transfer Integrals (DFTB).....	234
2.2	Superexchange Coupling (Effective Transfer Integrals).....	236
2.3	Degree of Charge Transfer (Ionicity).....	236
3	SYNTHETIC PROCEDURES.....	237
3.1	Solvents and Reagents.....	237
3.2	Chemicals.....	238
3.3	General Procedures (GPs).....	241
3.4	Sample preparation of Charge Transfer Complexes.....	242
3.5	Syntheses.....	243
3.5.1	Syntheses of Compounds of Chapter 3.1	243
3.5.1.1	Syntheses of QPPs, trisQPPs and Related Precursors	243
3.5.1.2	Syntheses of BTBT Derivatives and Related Precursors.....	275
3.5.1.3	Syntheses of Compounds Related to Charge Transfer Complexes...	286
3.5.2	Syntheses of Compounds of Chapter 3.2	289

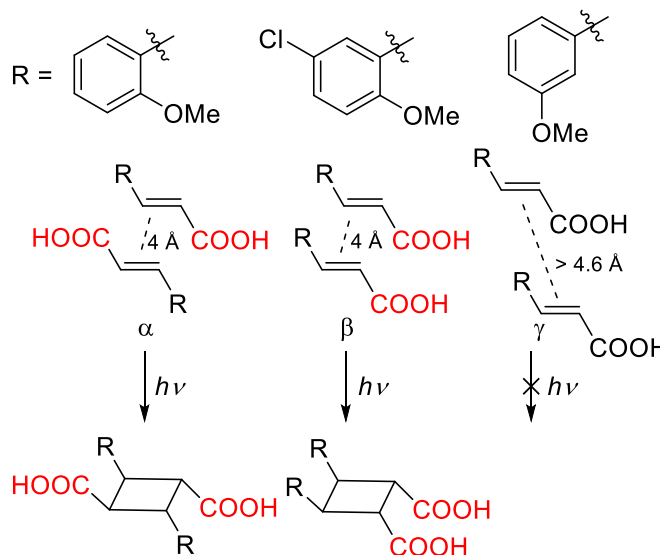
3.5.2.1	Syntheses of TBTQ-trisQPP and Related Precursors	290
3.5.2.2	Syntheses of TBTQ-QPP and Related Precursors.....	296
3.5.3	Syntheses of Compounds of Chapter 3.3.....	302
3.5.3.1	Syntheses of Cyano-Substituted PPAs and Related Precursors	302
3.5.3.2	Syntheses of Pyrene-Substituted QPPs and Related Precursors	309
3.5.3.3	Syntheses of Pyrene Tetraketale and Tetraone Dendrimers.....	326
III.	LITERATURVERZEICHNIS	330
IV.	ANHANG/APPENDIX.....	356
1	NMR SPECTRA	356
2	FT-IR SPECTRA	402
3	PXRD SPECTRA.....	408
4	GAS SORPTION DATA	408
5	CRYSTAL STRUCTURE ANALYSIS.....	410
5.1	Determination of Displacements, Distances, Angles	410
5.2	Crystal Data.....	411
6	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	456
	DANKSAGUNG.....	462
	EIDESSTATTLICHE VERSICHERUNG	464

I. Theoretischer Teil

1 Einleitung

1.1 Kristall-Engineering

Der Begriff „Kristall-Engineering“ stammt ursprünglich aus dem Bereich der organischen Photochemie im Festkörper, in welchem er von G. M. J. Schmidt zur Beschreibung elektrocyclischer Reaktionen im kristallinen Zustand verwendet wurde.^[1] So wurde gezeigt, dass der Verlauf von chemischen Reaktionen im Festkörper sowie die Stereochemie der



Produkte von der relativen Orientierung der Reaktionspartner und

Schema 1.1. Beispiele zur Photodimerisierung von *trans*-Zimtsäurederivaten im kristallinen Zustand.^[1]

damit von der Kristallstruktur abhängt. Beispielsweise kristallisieren *trans*-Zimtsäurederivate in drei verschiedenen Strukturmotiven α , β und γ mit jeweils paralleler Ausrichtung der Doppelbindung (Schema 1.1). Unter Bestrahlung der Kristalle mit UV-Licht bilden sich aus den α - und β -Modifikationen in einer [2+2]-Cycloaddition Cyclobutane, wobei je nach relativer Ausrichtung der Alkene zueinander selektiv unterschiedliche Regioisomere erhalten werden.^[1a] Aus dieser Möglichkeit, Reaktionen über die kristalline Packung zu steuern, entwickelte sich das „Kristall-Engineering“ als ein Teilgebiet der supramolekularen Chemie, das sich mit dem rationalen Design molekularer Festkörper mit Hilfe von Kenntnissen intermolekularer Wechselwirkungen und deren Einfluss auf die molekulare Packung im Kristall beschäftigt.^[2] Letztendlich soll es dadurch möglich werden, die Packung im Festkörper durch alleinige Kenntnis der Molekülstruktur vorherzusagen.^[3] Auch wenn dies derzeit noch als der „Heilige Gral“ des Kristall-Engineerings gilt, wurden Konzepte entwickelt, um die Packungsmotive organischer Moleküle zu rationalisieren.

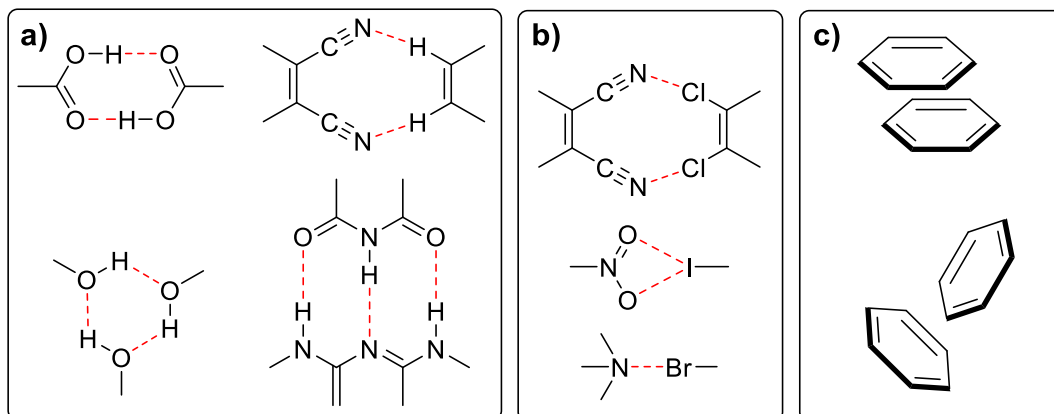
Der erste Ansatz geht auf Kitaigorodskii zurück und basiert auf der Annahme, dass intermolekulare Wechselwirkungen schwach und isotrop sind und eine dichteste Packung bevorzugt wird.^[4] Die Molekülgeometrie ist daher der entscheidende Faktor für die Kristallstruktur. Dieser Ansatz wurde auch durch Arbeiten von Dunitz und Gavezzotti vertreten.^[5] Nach diesem Modell werden „thermodynamische Kristalle“ gebildet, deren Aufbau näherungsweise elektrostatisch durch isotrope Atom-Atom-Potentiale beschrieben werden kann.^[3a, 6]

Das zweite Modell berücksichtigt, dass bestimmte Wechselwirkungen direktional sind, d. h. eine bestimmte Orientierung (Winkel, Abstand) bevorzugen. Dies wurde von Etter ursprünglich für Moleküle mit Wasserstoffbrücken beschrieben.^[7] Die stärkste Wasserstoffbrückenbindung dominiert demnach die Packung und es bilden sich „kinetische Kristalle“. Die beiden Modelle sind kein Widerspruch zueinander, sondern ergänzen sich vielmehr.^[2d]

Das Konzept des supramolekularen Synthons, das von Desiraju vorgeschlagen wurde,^[2a-c] stellt eine Kombination beider Konzepte dar, da er sowohl geometrische Faktoren als auch die Direktionalität bestimmter Wechselwirkungen, wie z. B. Wasserstoff-^[8] oder Halogenbrücken,^[9] berücksichtigt. Der Begriff „Synthon“ wurde zunächst von Corey für den Bereich der Retrosynthese geprägt und beschreibt dort *„Struktureinheiten innerhalb von Molekülen, die über bekannte synthetische Operationen gebildet werden können.“*^[10] Analog dazu sind supramolekulare Synthone Struktureinheiten innerhalb von supramolekularen Anordnungen, die über bekannte intermolekulare Wechselwirkungen gebildet werden können. Ein Synthon ist somit eine räumliche Anordnung von intermolekularen Wechselwirkungen, die zuverlässig genug ist, um auf andere Moleküle übertragen werden zu können und es somit erlaubt, das Packungsverhalten gezielt zu steuern.^[2a-c] Beispiele solcher Synthone sind in Schema 1.2 gezeigt.

Während die Direktionalität der Wasserstoff- und Halogenbrücken, die z.T. auch mehrfach vorliegen können und den Effekt somit verstärken, eine zuverlässigere Kontrolle der molekularen Anordnung erlaubt, sind andere Wechselwirkungen, wie z.B. π -Stapelung, weniger direktional und daher schwieriger zu kontrollieren. Typische Anordnungen sind hier die Fläche-zu-Fläche- und die Kante-zu-Fläche-Stapelung.^[11] Viele Eigenschaften von π -Systemen, insbesondere der Ladungstransport in

organischen Halbleitern, hängen von der molekularen Packung der π -Flächen und deren relativen Anordnung zueinander im Festkörper ab.^[12]



Schema 1.2. Beispiele für supramolekulare Synthese basierend auf a) Wasserstoffbrücken, b) Halogenbrücken und c) Fläche-zu-Fläche- bzw. Kante-zu-Fläche- π -Stapelungsmotiven.^[2b]

1.2 Pyren-fusionierte Pyrazaacene (PPAs)

Pyren-fusionierte Pyrazaacene (PPAs)^[13] stellen aufgrund ihrer optoelektronischen Eigenschaften eine vielversprechende Substanzklasse für die Anwendung als Halbleiter in der organischen Elektronik, z.B. in organischen Feldeffekttransistoren (OFETs),^[14] organischen Leuchtdioden (OLEDs)^[15] oder photovoltaischen Zellen (OPV)^[16] dar.

PPAs können als Stickstoff-dotierte Acen-Derivate aufgefasst werden, welche durch zusätzliche Sechsringe der Pyreneinheiten lateral erweitert sind (Abbildung 1.1). Die Bezeichnung „Pyren-fusioniertes Pyrazaacen“ leitet sich dabei aus der Anwesenheit von Pyren- und Pyrazin-einheiten ab, welche zusammen ein formal von Acenen abgeleitetes Rückgrat formen.^[13d] Die

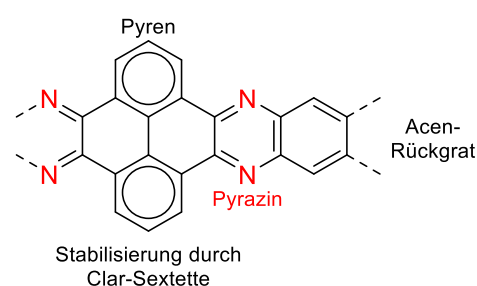
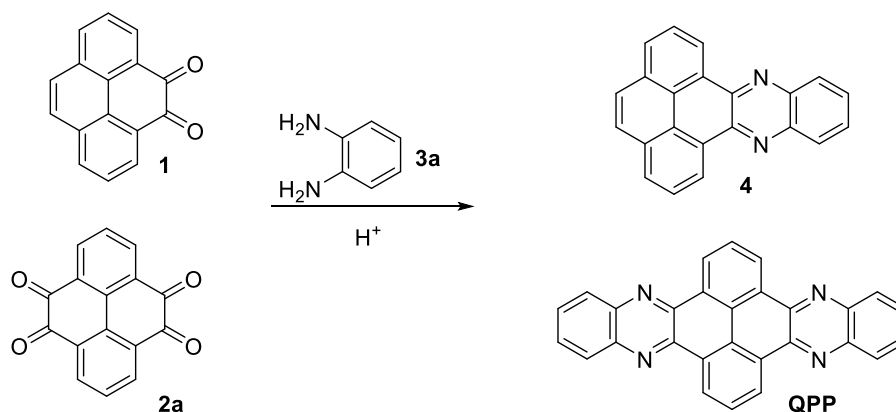


Abbildung 1.1. Allgemeine Struktur von PPAs.

Kreuz-Konjugation über die Pyrenringe und die daraus resultierenden, zusätzlichen Clar-Sextette^[17] haben eine außergewöhnlich hohe Stabilität von PPAs zur Folge. PPAs mit einer thermischen Stabilität an Luft von über 500 °C sind bekannt.^[18] Durch die elektronegativen Stickstoffatome sind die LUMO-Orbitale gegenüber den

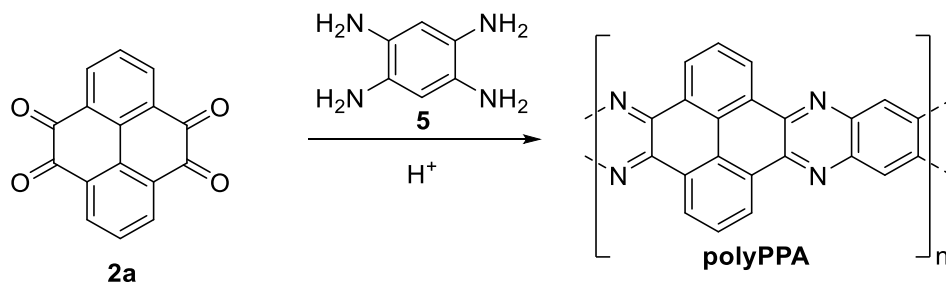
homologen, reinen Kohlenwasserstoffen abgesenkt, was PPAs zu prädestinierten n-Halbleitern macht.^[13d]

PPAs lassen sich säurekatalysiert durch Kondensation von Pyrendion- bzw. Pyrentetraonderivaten mit *ortho*-Phenylendiaminen darstellen. Durch Reaktion von Dion **1** bzw. Tetraon **2a** mit Diamin **3a** werden so Phenanthrophenazin **4** und Chinoxalinophenanthrophenazin (**QPP**) erhalten (Schema 1.3).



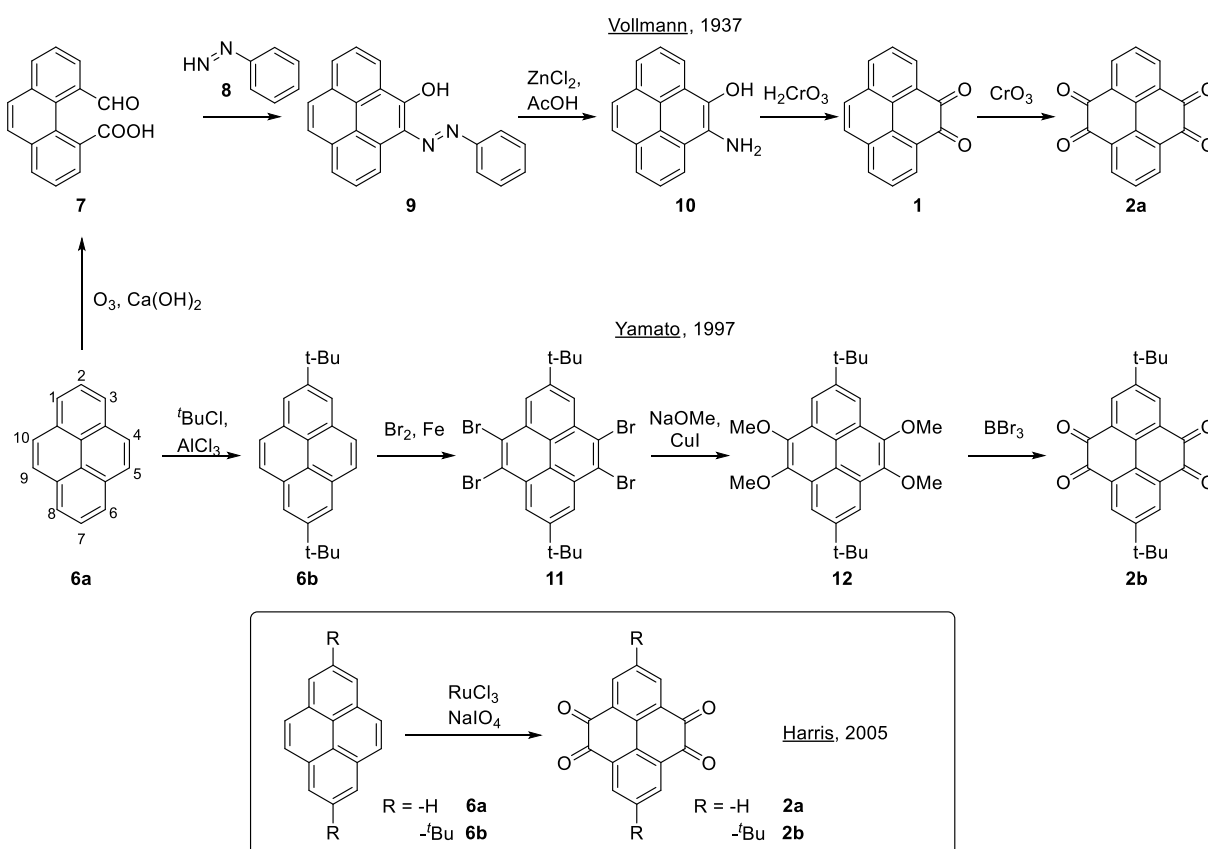
Schema 1.3. Synthese von Phenanthrophenazin **4** und **QPP** als kleinste, unsubstituierte PPA-Derivate.^[19]

Sie stellen die beiden kleinsten, unsubstituierten Vertreter dieser Substanzklasse dar und wurden erstmals 1937 von Vollmann *et al.* synthetisiert.^[19] Die Kondensationsreaktion diente damals lediglich als Nachweis für die *ortho*-chinoide Struktur der Edukte **1** und **2a**. Als Substanzklasse rückten PPAs erst später in den Fokus. So wurden in den 1960er Jahren von Stille und Mitarbeitern thermisch stabile PPA-Polymere (**polyPPA**) mit Molekulargewichten von ca. 7000 g mol⁻¹ und einer Länge von bis zu 85 linear-anellierten Ringen durch Kondensation von Tetraon **2a** mit Tetraaminobenzol **5** dargestellt (Schema 1.4).^[18]



Schema 1.4. Synthese von PPA-Polymeren.^[18]

Anfang des 21. Jahrhunderts nahm das Interesse an PPAs erneut stark zu. Dies ist auf die vereinfachte Synthese von Pyrentetraon **2a** zurückzuführen, die von Harris und Mitarbeitern im Jahr 2005 vorgestellt wurde.^[20] Zuvor wurde **2a** in einer fünfstufigen Synthese ausgehend von Pyren **6a** hergestellt (Schema 1.5).^[19] Dieses wurde zunächst durch Ozonolyse zu **7** umgesetzt und anschließend mit Phenylhydrazin **8** zu **9** umgesetzt, welches dann zu Aminol **10** hydrolysiert wurde. Anschließende Oxidation mit Chromsäure bzw. Chromoxid lieferte Dion **1** und schließlich Tetraon **2a**. Für Di-*tert*-Butylpyrentetraon **2b** existiert darüber hinaus seit 1997 eine alternative von Yamato entwickelte Route, bei der Di-*tert*-Butylpyren **6b** an den beiden K-Regionen zu **11** bromiert, kupferkatalysiert zu **12** methoxyliert und anschließend zu Tetraon **2b** oxidiert wird.^[21] Dagegen liefert die von Harris publizierte Variante beide Pyrentetraonderivate **2a** und **2b** in einem einzigen Schritt durch rutheniumkatalysierte Oxidation der entsprechende Pyrene mit Natriumperodat.^[20]



Schema 1.5. Syntheserouten zur Darstellung von Pyrentetraonen.^[19-21]

Die Methode ist mit unterschiedlichen Seitengruppen kompatibel und im Multigrammmaßstab durchführbar und ebnete so in den darauffolgenden Jahren den

Weg zu einer enormen Vielzahl an PPA-Derivaten unterschiedlicher Länge, deren optoelektronische Eigenschaften sowie Aggregationsverhalten und Löslichkeit durch eine Vielzahl an Substituenten und Substitutionsmustern modifiziert werden konnte.^[13]

Insbesondere bei längeren PPA-Derivaten stellt die Löslichkeit durch die mit der Vergrößerung des aromatischen Systems einhergehende, ausgeprägte π -Stapelung i. d. R. ab.^[22] Dies führt zu erheblichen Problemen bei der Synthese, Aufreinigung und Charakterisierung durch Techniken wie z.B. NMR-Spektroskopie, Einkristall-Röntgendiffraktometrie (SC-XRD) oder Voltammetrie.^[23] Auch Prozessierungsmethoden wie Drehbeschichtung („Spin-Coating“) für die Herstellung von elektronischen Dünnschicht-Bauelementen werden mit abnehmender Löslichkeit zunehmend schwieriger.

Um die Löslichkeit zu erhöhen, werden oft lange Alkyl- oder Alkoxyketten^[24] oder sterisch anspruchsvolle Gruppen, wie *tert*-Butyl-,^[25] Mesityl-^[26] oder TIPS-Ethynylgruppen^[13aa, ad, 27] eingeführt, um die π -Stapelung zu unterdrücken. Größere π -Systeme benötigen längere oder stärker verzweigte Ketten, um die Löslichkeit zu erhalten. Dies kann jedoch zu nachteiligen Nebenwirkungen führen, wie z.B. einer geringeren Kristallisationsneigung. Aus diesem Grund ist für einige der größeren polyzyklischen Aromaten^[24b, d] und Heteroaromaten, wie z.B. PPAs mit mehr als 15 anellierten Ringen (**PPA-15**), keine Kristallstruktur verfügbar, obwohl lösliche Derivate mit bis zu 30 linear anellierten Ringen und einer Länge von 7.7 nm bekannt sind (**PPA-30**, Abbildung 1.2).^[13k, l, z, aa, 13ac-ae]

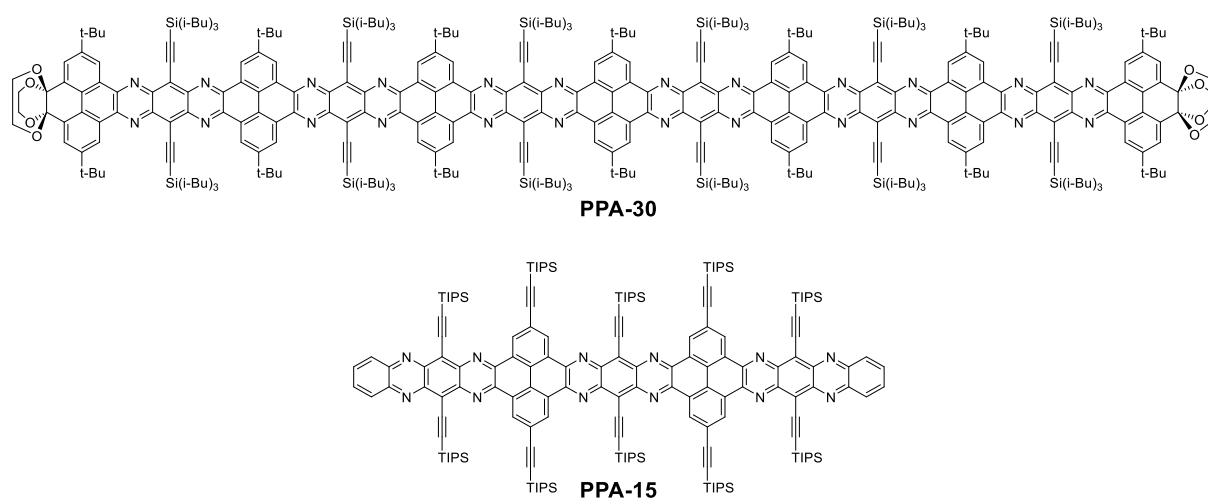


Abbildung 1.2. Längstes, lösliches Pyrazaacen **PPA-30** und längstes, durch Röntgendiffraktometrie charakterisiertes Pyrazaacen **PPA-15**.^[13l, aa]

1.3 Ladungstransport und Festkörperstruktur in organischen Kristallen

Ausgedehnte, aromatische und heteroaromatische π -Systeme sind aufgrund ihrer optoelektronischen Eigenschaften vielversprechende Materialien für die Anwendung als Halbleiter in optoelektronischen Bauelementen, wie organischen Feldeffekttransistoren (OFETs),^[12h, 16a, 28] organischen Leuchtdioden (OLEDs)^[12h, 15a] oder Photovoltaik (OPV).^[16] Die Kontrolle der Aggregation ist essentiell in Bezug auf die Ladungstransporteigenschaften. So hängt der Ladungstransport in organischen Festkörpern nicht nur von der elektronischen Struktur des einzelnen Moleküls, sondern auch von der molekularen Packung ab. Er ist zudem anisotrop, d.h. richtungsabhängig. Allgemein gibt es zwei Modelle, um den Ladungstransport in organischen Halbleitern zu beschreiben. Nach dem Bändermodell, das nur für defektfreie, hochreine Einkristalle bei tiefen Temperaturen realisiert werden kann, ist die Ladung vollständig im Valenz- bzw. Leitungsband delokalisiert.^[12a, 29]

Bei dynamischen Fluktuationen und statischer Fehlordnung, was für die meisten organischen Festkörper den Normalfall darstellt, wird ein „Hüpf-Mechanismus“ (engl.: „hopping“) angenommen, bei dem lokalisierte Ladungen von einer ionisierten Spezies auf eine neutrale Spezies in einer Selbstaustausch-Elektronentransfer-Reaktion übertragen werden.^[12b, 29b, 30] Dieser Elektronentransferprozess kann über die Marcus-Theorie^[31] beschrieben werden. Die Mobilität ist in diesem Fall eine Funktion der Elektronentransferrate k_{ET} , für die gilt:^[12b]

$$k_{ET} = \frac{4\pi^2}{h} \frac{1}{\sqrt{4\pi k_B T}} t^2 e^{-\frac{\lambda}{4k_B T}} \quad (\text{Gleichung 1})$$

Hierbei ist h das Planck'sche Wirkungsquantum, k_B die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur. Bei konstanter Temperatur hängt k_{ET} somit nur von dem Ladungstransferintegral t (auch als „elektronische Kopplung“ bezeichnet) und der Reorganisationsenergie λ ab. Während λ ein molekülspezifischer Parameter ist, ist t eine intermolekulare Größe und hängt stark von der relativen Orientierung benachbarter Moleküle bzw. deren Grenzorbitale ab. Transferintegrale unterscheiden sich daher für verschiedene Richtungen innerhalb des Kristallgitters und können für jedes im Festkörper existierende Molekülpaar individuell berechnet werden. Für Lochtransport wird die elektronische Kopplung der HOMO-Orbitale, für Elektronentransport die der LUMO-Orbitale betrachtet.^[12a-f] Die Ladungsträger-

mobilität μ beschreibt hierbei, wie schnell sich eine Ladung in Anwesenheit eines elektrischen Feldes durch einen Halbleiter bewegt. Sie korreliert mit der Elektronentransferrate und damit auch dem Transferintegral. Für μ gilt:^[32]

$$\mu = \frac{zr^2}{k_B T} k_{ET} \quad (\text{Gleichung 2})$$

Hierbei ist z die Ladung und r der Abstand der beiden Moleküle, zwischen denen die Ladung transferiert wird.

Acene wie Tetracen oder Pentacen kristallisieren i.d.R. in einer „Fischgräten“-Packung mit Kante-zu-Fläche-Orientierung benachbarter Moleküle und zweidimensionaler elektronischer Kopplung (Abbildung 1.3a).^[12h, 33] In dieser Orientierung wurden Lochtransferintegrale von bis zu 75 meV für Pentacen berechnet,^[34] das mit einer Lochmobilität von bis zu $\mu_h = 40 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ in einem Einkristall-OFET (SC-OFET) einen der effizientesten p-Halbleiter darstellt.^[35] Für Tetracen-OFETs wurden im Vergleich zu Pentacen geringere Mobilitäten gemessen ($\mu_h = 0.12\text{-}0.56 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), trotz eines ähnlichen Transferintegrals ($t_h^1 = 68 \text{ meV}$). Dies zeigt, dass die Mobilität noch von weiteren Faktoren abhängt.^[34, 36] Eine stärkere Überlappung der Grenzorbitale als die Kante-zu-Fläche-Anordnung erlaubt die coplanare (Fläche-zu-Fläche) π -Stapelung, die daher im Prinzip für den Ladungstransport effektiver sein sollte.^[12h]

Eine gängige Methode eine coplanare Stapelung z.B. für Pentacen zu forcieren, besteht darin, sterisch anspruchsvolle Substituenten wie Tris(isopropyl)silyl (TIPS)-Ethynylgruppen an den zentralen Pentacenring einzuführen (Abbildung 1.3b).^[12h, 27a] So stapelt **TIPS-PEN** mit einem Versatz entlang der Längsachse des Pentacen-Rückgrats in einem „Ziegelmauer“-Motiv, wobei jedes Molekül mit zwei Nachbarmolekülen über π -Kontakte interagiert und somit eine Schichtstruktur mit zweidimensionaler elektronischer Kopplung entsteht.^[27a] Dieses zweidimensionale π -Stapelungsmotiv ist gegenüber eindimensionalen π -Stapeln vorteilhaft, da es weniger empfindlich auf strukturelle Defekte reagiert.^[12h] Zusätzliche positive Effekte der TIPS-Ethynylgruppen sind eine erhöhte Löslichkeit und Stabilität aufgrund der Blockierung der reaktivsten Positionen am zentralen Pentacenring.^[27a] Aufgrund des relativ großen Versatzes der aromatischen Ebenen wird die elektronische Kopplung reduziert. Die Transferintegrale variieren in Abhängigkeit von der Herstellungs-

methode des elektronischen Bauelements zwischen $t_h^{\parallel} = 12\text{-}37 \text{ meV}$.^[37] Die resultierenden Mobilitäten von **TIPS-PEN** in OFETs, die mit Dünnschichten über eine spezielle Prozessierungsmethode („Solution-Shearing“) hergestellt wurden, liegen zwischen $\mu_h = 0.8\text{-}4.6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$.^[37] Die Unterschiede ergeben sich daraus, dass bei dieser Methode die relative Orientierung der Moleküle in Abhängigkeit der Prozessierungsparameter bis zu einem gewissen Grad variiert werden kann.

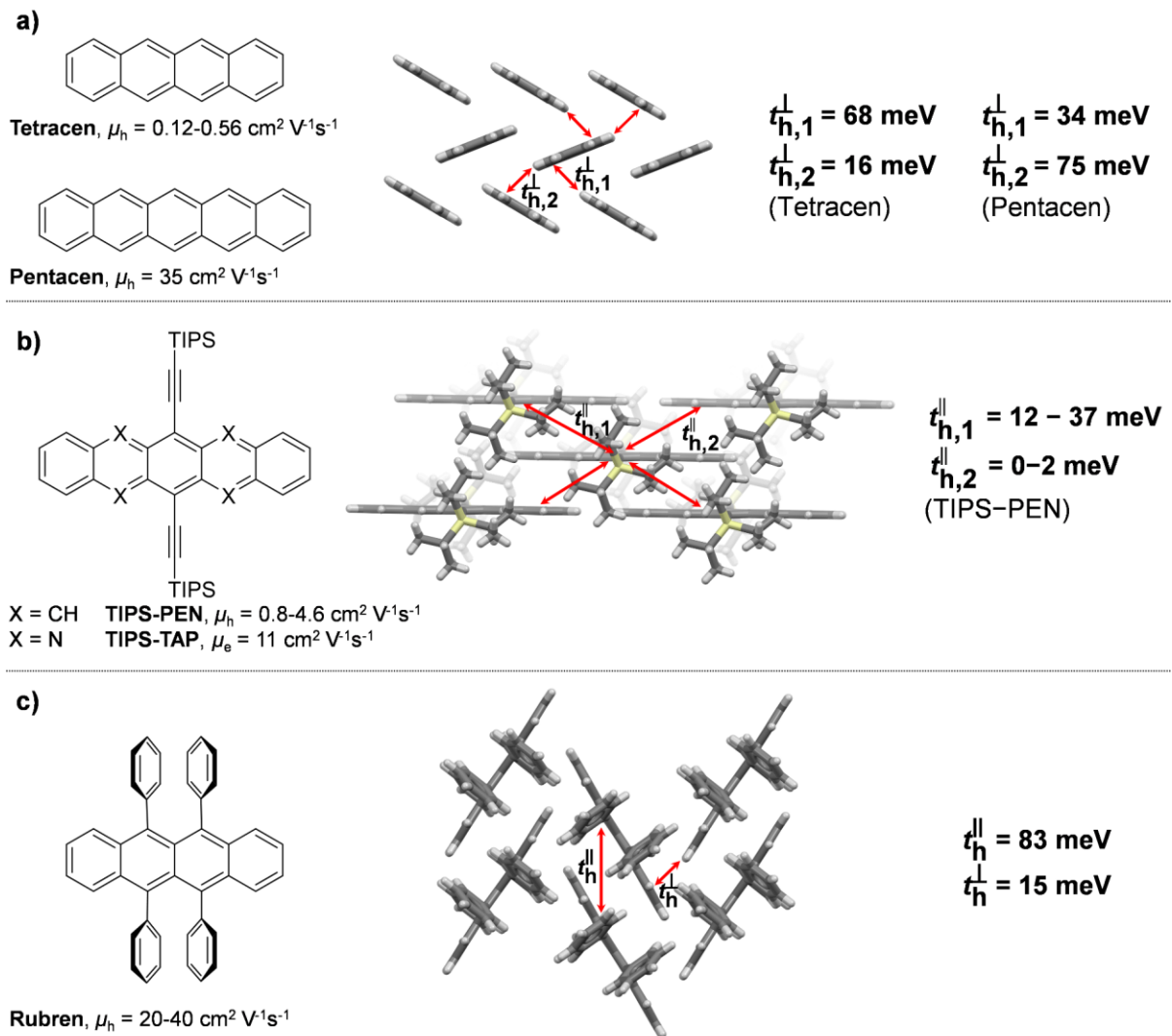


Abbildung 1.3. Kontrolle des π -Stapelungsmotivs im Festkörper. a) Pentacen und Tetracen mit Fischgrätenmotiv (CCDC114447).^[33-36] b) **TIPS-PEN** und **TIPS-TAP** mit Ziegelmauermotiv (CCDC172476).^[27a, 37-38] c) Rubren mit π -gestapeltem Fischgrätenmotiv (CCDC1244265).^[12c, f, 39] Ladungstransferrichtungen werden durch rote Pfeile zusammen mit entsprechenden Loch- (h) oder Elektronen- (e) Transferintegralen für Kante-zu-Fläche- (\perp) oder Fläche-zu-Fläche- (\parallel) π -gestapelte Dimere angezeigt. Reproduziert aus Ref. [40] mit freundlicher Genehmigung des Wiley-VCH Verlags.

Dies macht **TIPS-PEN** zu einem der leistungsstärksten Materialien für Dünnschicht-OFETs. Das entsprechende Tetraazapentacene-Derivat **TIPS-TAP** kristallisiert in der

gleichen Ziegelmauer-Anordnung und ist einer der effizientesten n-Halbleiter mit einer maximalen Elektronenmobilitäten von $\mu_e = 11 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$.^[38] Durch einen ähnlichen Ansatz von sterisch anspruchsvollen Seitengruppen konnte auch die Festkörperstruktur von Tetracen modifiziert werden: Induziert durch die vier Phenylsubstituenten kristallisiert Rubren in einem Fischgrätenmuster mit stark erhöhter π -Stapelung mit sowohl Fläche-zu-Fläche- als auch Kante-zu-Fläche-Kontakten (Abbildung 1.3c). Theoretische Untersuchungen ergaben, dass die molekulare Überlappung der π -Flächen, die in dieser Konfiguration angenommen wird, optimal für den Ladungstransport ist.^[12c] Dies spiegelt sich in einem großen Transferintegral von $t_h^{\parallel} = 83 \text{ meV}$ wider.^[12f] Mit Lochmobilitäten bis zu $\mu_h = 40 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$ in SC-OFETs ist Rubren derzeit der leistungsstärkste organische Halbleiter.^[39]

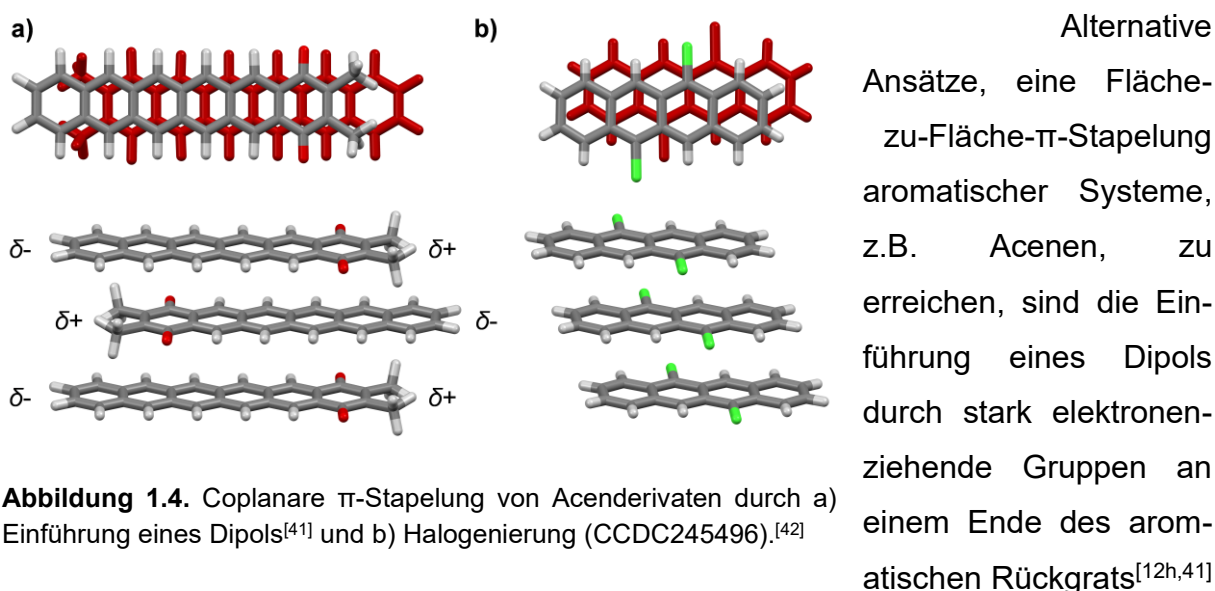


Abbildung 1.4. Coplanare π -Stapelung von Acenderivaten durch a) Einführung eines Dipols^[41] und b) Halogenierung (CCDC245496).^[42]

oder Halogenierung^[12h, 42] (Abbildung 1.4). So führt das Dipolmoment, induziert durch die Chinongruppe am äußeren Ring eines Hexacen-Rückgrats, zu einer antiparallelen, π -gestapelten Anordnung mit hoher molekularer Überlappung, die durch die entgegengesetzt polarisierten Enden stabilisiert wird. Zudem ist der π - π -Abstand benachbarter Acenmoleküle außergewöhnlich gering (3.25 \AA).^[12h, 41]

Die Abhängigkeit der Transferintegrale von der relativen Orientierung benachbarter π -Systeme und der damit verbundenen Grenzorbitalwechselwirkung wurde ausführlich von Brédas und Mitarbeitern für verschiedene π -Systeme untersucht, darunter Acene, Oligothiophene, Perylendiimide, verschiedene polycyclische, aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs) und Donor-Akzeptor-

Systeme.^[12a-d, 12f, 43] U.a. wurde dabei auch anhand eines coplanaren Tetracendimers die Entwicklung des Transferintegrals studiert, wenn eines der beiden Moleküle ausgehend von einer ekliptischen Anordnung entlang der Längsachse verschoben wird.^[12c] Abbildung 1.5 zeigt das Transferintegral für Lochtransport (HOMO-HOMO-Kopplung) als Funktion dieser Verschiebung. Erwartungsgemäß ist dieses für die ekliptische Anordnung am größten. Durch Verschiebung eines der beiden Moleküle entlang der Längsachse nimmt die Kopplung nicht

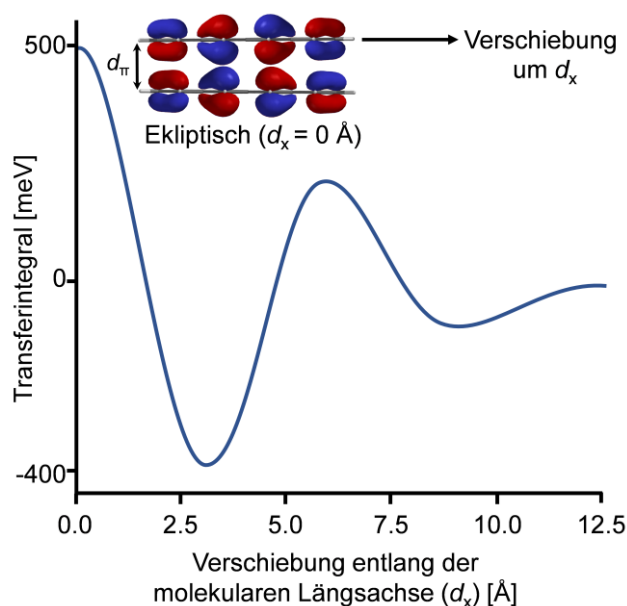


Abbildung 1.5. Entwicklung des Lochtransferintegrals für ein coplanares Tetracendimer mit $d_{\pi} = 3.74$ Å bei Verschiebung entlang der molekularen Längsachse, reproduziert aus Ref. [12c] mit freundlicher Genehmigung des Wiley-VCH Verlags.

einfach ab, sondern entwickelt sich dabei oszillierend. Hierdurch entstehen lokale Minima und Maxima, die sich mit den alternierenden Vorzeichen der Orbitallappen erklären lassen.^[12c] Es ist daher erforderlich, die relative Anordnung in coplanaren Dimeren dahingehend zu optimieren, dass eine für hohe Transferintegrale geeignete Überlappung der π -Systeme erreicht wird.

1.4 Endständige Triptyceneinheiten zur Modifikation von Festkörperstruktur und Löslichkeit

In vorangegangenen Arbeiten im Arbeitskreis Mastalerz wurde bereits die Verwendung von endständigen Triptycengruppen als alternativer Ansatz zur Modifizierung der Festkörperstruktur und der Löslichkeit eingeführt.^[13q, r, u, v, 44] Die Triptyceneinheiten bieten mehrere Vorteile. Aufgrund ihrer Rigidität im Vergleich zu langen Alkyl- oder Alkoxyketten oder TIPS-Ethynylgruppen zeigen sie zum einen in der Regel eine erhöhte Kristallisationsneigung und eine geringere Fehlordnung in der Kristallstruktur. Darüber hinaus erhöhen die Triptyceneinheiten das Molekulargewicht der Verbindungen nur geringfügig, was vorteilhaft sein kann, wenn leicht sublimierbare Verbindungen gewünscht sind. Zwei auf Triptycenen basierende Konzepte zur

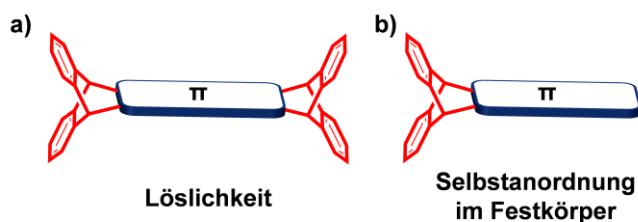


Abbildung 1.6. Endständige Triptyceneinheiten als Strategie für Löslichkeit und Selbstanordnung. a) Doppelte Triptyceneinheiten für verbesserte Löslichkeit. b) Einseitige Triptyceneinheit zur Modifizierung der Festkörperstruktur. Reproduziert aus Ref. [40] mit freundlicher Genehmigung des Wiley-VCH Verlags.

Modifikation von Löslichkeit und Aggregation im Festkörper wurden entwickelt (Abbildung 1.6): Die Blockierung beider Enden eines aromatischen Rückgrats kann als Methode zur Kontrolle der Löslichkeit verwendet werden, während durch Substitution mit Triptycengruppen an nur einem Ende die Selbstanordnung

im festen Zustand gesteuert werden kann. Im ersten Fall ist die Aggregation durch die sterische Abschirmung des aromatischen Systems unterdrückt, während im zweiten Fall die π -Stapelung über das unsubstituierte Ende des aromatischen Rückgrats immer noch möglich ist.

1.4.1 Endständige Triptyceneinheiten als löslichkeitsvermittelnde Gruppen

Triptycene, darunter Triptycyl, wurden erstmals von Swager und Mitarbeitern dazu verwendet, um konjugierte Polymere in organischen Lösungsmitteln löslich zu machen.^[45] Ähnliche Beobachtungen wurden von Dr. Bernd Kohl (AK Mastalerz) während der Forschung an Triptycyl-basierten OMIMs gemacht. Es zeigte sich, dass **trisQPP-T** nicht nur besser löslich ist als das entsprechende, unsubstituierte **trisQPP-H**, sondern sogar eine höhere Löslichkeit besitzt als das hexakis-hexyl-substituierte **trisQPP-Hex**. Die Ursache hierfür wird in den durch Röntgendiffraktometrie erhaltenen Einkristallstrukturen ersichtlich (Abbildung 1.7).^[13r]

So blockieren die sterisch anspruchsvollen Triptyceneinheiten die Peripherie der QPP-Flügel und verringern dadurch die Möglichkeit zur π -Stapelung, wodurch die Tendenz zur Aggregation reduziert ist. Gleichzeitig zeigte **trisQPP-T** immer noch eine hohe Kristallisationsneigung, so dass vier verschiedene Solvatstrukturen aus verschiedenen Lösungsmitteln gezüchtet werden konnten. In diesen Strukturen lassen sich zwei verschiedene Packungsmotive unterscheiden: Eine Schichtstruktur, in der benachbarte Moleküle durch $\text{CH}\cdots\pi$ -Wechselwirkung der unsubstituierten Triptycylarme mit den QPP-Ebenen interagieren, bildete sich durch Kristallisation aus Mesitylen. Dagegen liegen in den anderen drei Solvaten eindimensionale

Anordnungen vor, in denen benachbarte Moleküle paarweise über π -Stapelung der unsubstituierten Triptycenerame ($d_{\pi} = 3.76 \text{ \AA}$) wechselwirken.^[13r] Daraus entstand die Idee, dass endständige Triptyceneinheiten bei größeren kondensierten aromatischen Systemen als Alternative zu Alkyl- oder Alkoxyketten verwendet werden könnten, um die Löslichkeit zu erhöhen und gleichzeitig die Kristallisationsfähigkeit zu erhalten.

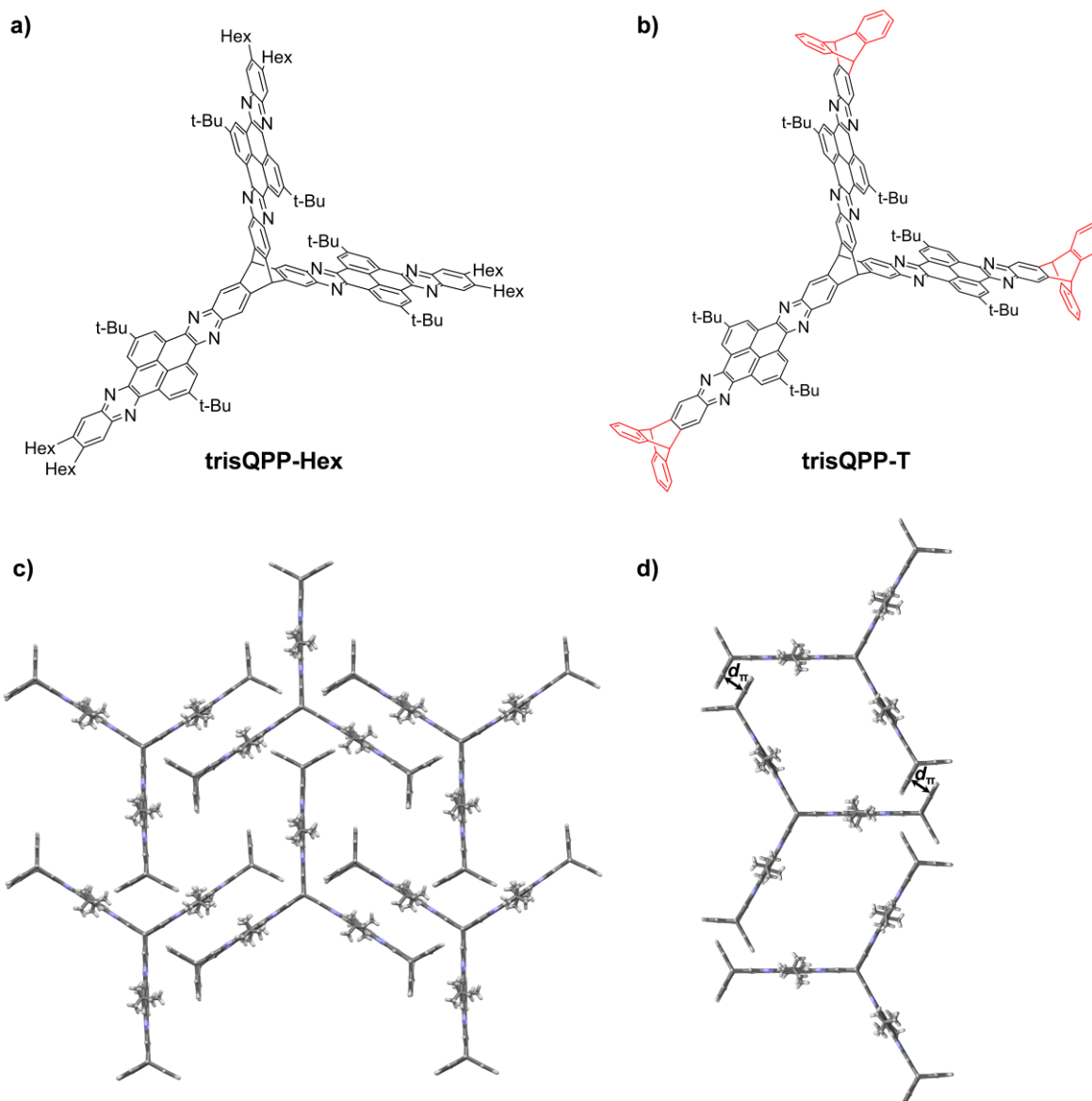


Abbildung 1.7. a,b) Hexyl-substituiertes **trisQPP-Hex** und Triptycenesubstituiertes **trisQPP-T**. c,d) Typische Festkörperstrukturen von **trisQPP-T** ($d_{\pi} = 3.76 \text{ \AA}$, CDCC1413300 und 1413301), Lösungsmittelmoleküle zur besseren Übersicht ausgeblendet.^[13r] Reproduziert aus Ref. [40] mit freundlicher Genehmigung des Wiley-VCH Verlags.

Diese Strategie wurde zunächst anhand eines Pyren-fusionierten Pyrazaacens (PPA) mit elf linear kondensierten Ringen demonstriert.^[13q] Während ein zuvor

veröffentlichtes PPA derselben Größe (**PPA 1**) trotz langer Alkoxyketten immer noch eine starke Neigung zur Aggregation und eine eher geringe Löslichkeit zeigte,^[13ah] war die Löslichkeit des zweifach Triptycyl-substituierten **T2-PPA** stark erhöht. Dies wurde durch scharf aufgelöste Signale im ¹H-NMR-Spektrum im Vergleich zu breiten Signalen für **PPA 1** belegt. Darüber hinaus bildete **T2-PPA** bereitwillig für die Röntgendiffraktometrie geeignete Kristalle (Abbildung 1.8), während für **PPA 1** keine Kristallstruktur bekannt ist. Bemerkenswert ist, dass **T2-PPA** zum Zeitpunkt der Veröffentlichung das längste linear kondensierte aromatische System war, das durch Einkristall-Röntgendiffraktometrie charakterisiert wurde.^[13r] Kristallstrukturen längerer Systeme wurden in den darauffolgenden Jahren von den Gruppen um Bunz (13 Ringe),^[46] Zhang (12 Ringe bzw. 15 Ringe, vgl. Abbildung 1.2)^[13aa, ab] und Baumgarten (13 Ringe)^[13ad] publiziert.

Die Kristalle wurden entweder aus Chloroform (Abbildung 1.8c,d) oder aus *ortho*-Dichlorbenzol (*o*-DCB) gewonnen (Abbildung 1.8e). Im ersten Fall wurden zwei unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit gefunden. Eines von ihnen (in Abbildung 1.8c rot dargestellt) bildet eine schichtartige Struktur aus. Benachbarte Moleküle innerhalb jeder Schicht sind durch eingeschlossene Dimere des zweiten unabhängigen Moleküls (in Abbildung 1.8c in Elementfarben dargestellt) voneinander getrennt. Die Moleküle dieser Dimere interagieren über π -Stapelung mit $d_{\pi} = 3.31 \text{ \AA}$ (Abbildung 1.8d).

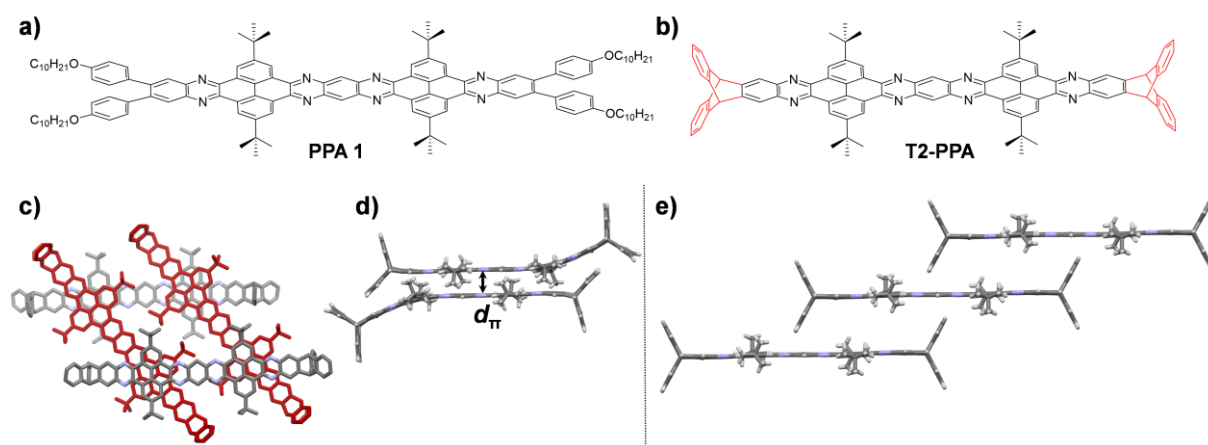


Abbildung 1.8. a,b) **PPA 1** und sein zweifach Triptycyl-substituiertes Derivat **T2-PPA**. c,d) Festkörperstruktur von **T2-PPA** aus CHCl_3 ($d_{\pi} = 3.31 \text{ \AA}$, CDCC1038238). Protonen in c) zur besseren Übersicht ausgeblendet. d) Festkörperstruktur von **T2-PPA** aus *o*-DCB (CDCC1038239). Lösungsmittelmoleküle zur besseren Übersicht ausgeblendet.^[13q] Reproduziert aus Ref. [40] mit freundlicher Genehmigung des Wiley-VCH Verlags.

Der sterische Bedarf der Triptyceneinheiten verursacht hierbei eine starke Verformung des aromatischen Systems, bei der die Pyrazinebene um etwa 26.4° aus der Planarität verbogen wird. Bei der Kristallisation aus *o*-DCB stapeln stattdessen **T2-PPA**-Moleküle übereinander und bilden Hohlräume, die mit π -gestapelten Lösungsmittelmolekülen gefüllt sind. (Abbildung 1.8e). Das Pyrazinrückgrat bleibt in diesem Fall planar.^[13q]

Um den löslichkeitsvermittelnden Effekt der endständigen Triptyceneinheiten weiter zu bestätigen, wurde dann eine Reihe kleiner QPPs mit und ohne Triptyceneinheiten synthetisiert und ihre Festkörperstrukturen, sowie Löslichkeiten untersucht (Abbildung 1.9).^[13s, u, v, 14e] **QPP** und **'Bu-QPP** kristallisieren beide in eindimensionalen π -Stapeln, die in einem Fischgrätenmotiv angeordnet sind.^[13u] Werden jedoch zwei Triptyceneinheiten eingeführt, wird die π -Stapelung vollständig unterdrückt.

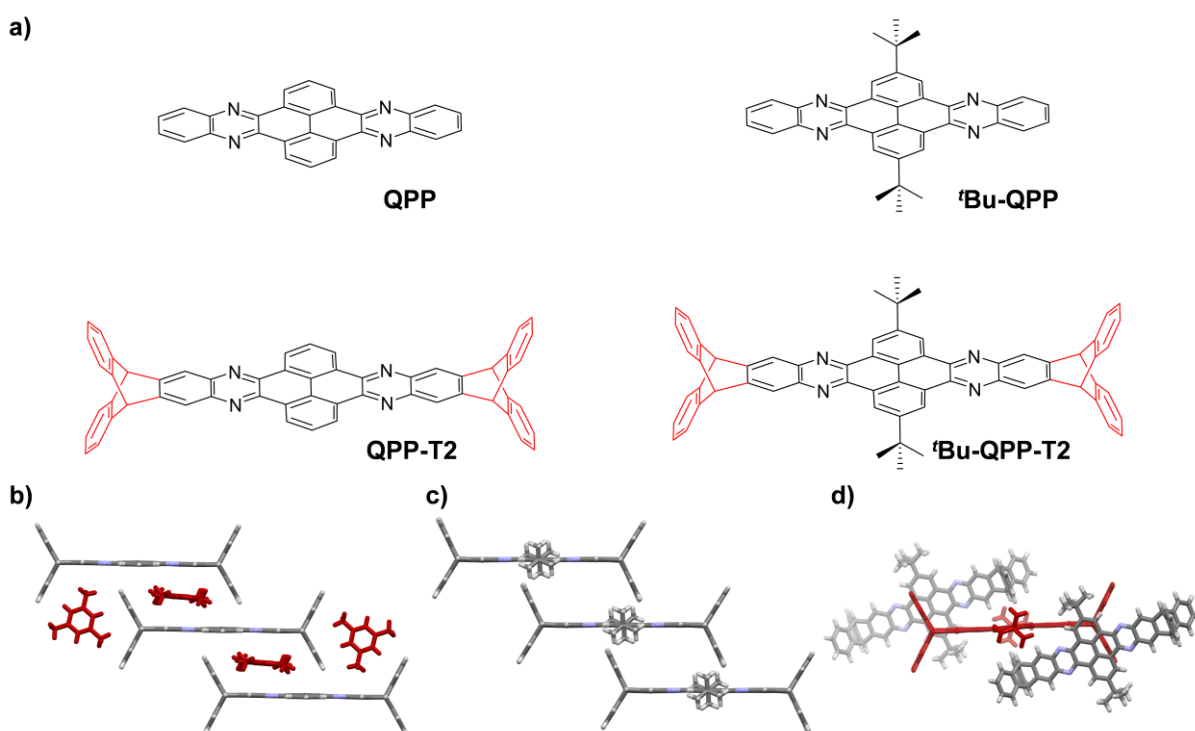


Abbildung 1.9. a) QPP-Serie mit und ohne endständige Triptyceneinheiten. b) Festkörperstruktur von **QPP-T2** aus Mesitylen (CDCC1920053). c,d) Festkörperstrukturen von **'Bu-QPP-T2** kristallisiert aus Toluol (CDCC1920051) und aus CHCl_3 (CDCC1920052). Lösungsmittelmoleküle zur besseren Übersicht ausgeblendet.^[13v] Adaptiert aus Ref. [40] mit freundlicher Genehmigung des Wiley-VCH Verlags.

QPP-T2 wurde aus Mesitylen kristallisiert und bildet eindimensionale Stapel ähnlich wie in der Struktur von **T2-PPA** (Abbildung 1.9b). Die Mesitylenmoleküle sind sowohl zwischen den von benachbarten QPP-Flächen gebildeten Hohlräumen als auch senkrecht zu den QPP-Ebenen in den durch die unsubstituierten Triptycenflügel gebildeten Hohlräumen eingeschlossen. Für **^tBu-QPP-T2** wurden zwei Solvate erhalten. Durch Kristallisation aus Toluol stapeln sich die QPP-Moleküle isostrukturell zur vorherigen Struktur, jedoch konnten die Lösungsmittelmoleküle hier nicht aufgelöst werden. (Abbildung 1.9c). In der zweiten Struktur, die aus Chloroform erhalten wurde, sind die QPP-Moleküle anstelle einer coplanaren Anordnung gegeneinander verdreht und interagieren über Kante-zu-Fläche- π -Stapelung der unsubstituierten Triptycencarme mit der Pyreneinheit (Abbildung 1.9d). Um den solubilisierenden Effekt der endständigen Triptyceneinheiten zu quantifizieren, wurde die Löslichkeit von **QPP-T2** und **^tBu-QPP-T2** in Chloroform bestimmt und mit denen der unsubstituierten Derivate verglichen (Tabelle 1.1).^[13v] Für **QPP-T2** erhöht sich die Löslichkeit von 0.25 mmol L⁻¹ auf 1.3 mmol L⁻¹, also um den Faktor 5. **^tBu-QPP-T2** hat eine Löslichkeit von 11.5 mmol L⁻¹. Ohne Triptycengruppen sinkt die Löslichkeit auf 0.97 mmol L⁻¹. Die Triptyceneinheiten erhöhen die Löslichkeit in diesem Fall also um einen Faktor von 10.

Triptycenen-endständige Hexabenzoovalene (HBOs), die entweder verschiedene Substituenten (*tert*-Butyl, -H, -Cl, Alkoxy) in der zentralen Golfregion tragen oder eine Chinoidstruktur haben, wurden von Dr. Kevin Baumgärtner (AK Mastalerz) untersucht (Abbildung 1.10a,b).^[44b, 47]

HBO-^tBu stellte sich dabei als ein effizienter roter Emitter in lichtemittierenden elektrochemischen Zellen mit kleinen Molekülen („small molecule light emitting cells“, SM-LECs) heraus.^[47b] Alle Verbindungen zeigten eine gute Löslichkeit, was allerdings nicht allein auf die Triptyceneinheit zurückzuführen ist, sondern auch mit der durch die vier „Bucht“- und den zwei „Fjord“-Regionen (vgl. Abbildung 1.10a) verursachten Verzerrung aus der Planarität zusammenhängt. Bei **HBO-H** liegt die löslichkeitsvermittelnde Wirkung der Triptyceneinheiten in Chloroform mit einem Faktor von 8 (0.017 vs. 0.13 mmol L⁻¹) in einem ähnlichen Bereich wie bei den zuvor diskutierten QPPs (vgl. Abbildung 1.9).^[13v]

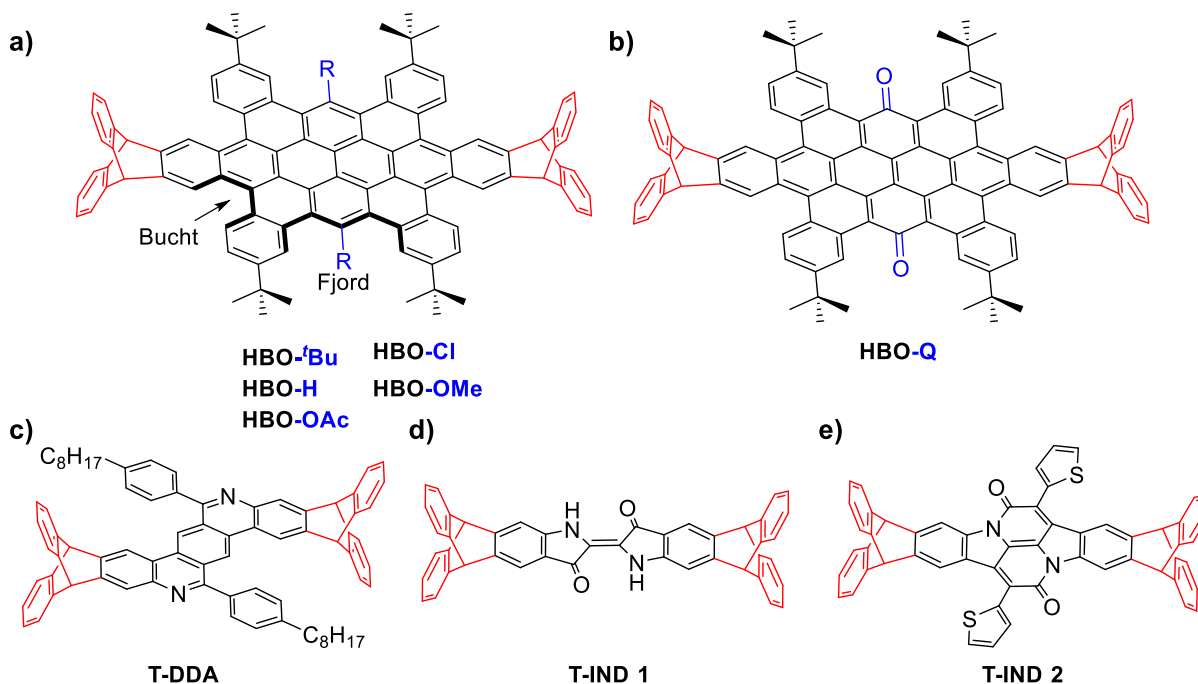


Abbildung 1.10. Weitere Triptycen-endständige Verbindungen. a,b) Hexabenzoovalene (HBOs). Jeweils eine Bucht- und eine Fjord-Region sind fett hervorgehoben. c) Diazadibenzoanthracen. d,e) Indigoderivate.^[44b, d, e, 47]

Von Dr. Xubin Wang (AK Mastalerz) wurde kürzlich ein Diazadibenzoanthracen-Derivat mit Triptycengruppen (**T-DDA**) zusammen mit seiner unsubstituierten Stammverbindung als Modellverbindung für die Synthese von enantiomerenreinem Bis(diazadibenzoanthracen) synthetisiert (Abbildung 1.10c).^[44d] Die Löslichkeit ohne Triptycengruppen war überraschenderweise trotz des Vorhandenseins der Alkylketten gering ($0.002 \text{ mmol L}^{-1}$ in Chloroform). Mit Triptyceneinheiten nahm die Löslichkeit jedoch drastisch um den Faktor 60 zu (0.12 mmol L^{-1}) zu. Dr. Bahiru Benke (AK Mastalerz) zeigte vor Kurzem, dass auch für Triptycen-endständiges Indigo **T-IND 1** und sein an den „Bucht“-Regionen anelliertes Derivat **T-IND 2** eine stark erhöhte Löslichkeit gegenüber den unsubstituierten Grundstrukturen besteht (Abbildung 1.10d,e).^[44e] Die Triptyceneinheiten erhöhten für **T-IND 1** die Löslichkeit in CH_2Cl_2 von 0.15 mmol L^{-1} auf 10 mmol L^{-1} , was einem Faktor von 66 entspricht. Dies ist auch der Fall für **T-IND 2**, bei dem die Löslichkeit 72-mal höher war als die der Stammverbindung ohne Triptyceneinheiten. Die erhöhte Löslichkeit in Kombination mit den optoelektronischen Eigenschaften macht **T-IND 1** und **2** als Elektronenakzeptoren für Misch-Heterostruktur-Solarzellen (BHJ, „bulk hetero-junction“) interessant, wo oft

aufeinander abgestimmte Löslichkeiten von Donor und Akzeptor benötigt werden.^[44c]

Tabelle 1.1 fasst die Löslichkeiten der vorgestellten Verbindungen zusammen.

Tabelle 1.1. Löslichkeiten (angegeben in mmol L⁻¹) von π -Systemen mit und ohne Triptycengruppen in CHCl₃ oder CH₂Cl₂ bei 25 °C. Reproduziert aus Ref. [40] mit freundlicher Genehmigung des Wiley-VCH Verlags.

Verb. ^[a]	mit Triptycengruppen	ohne Triptycengruppen	Faktor ^[b]	Lösungsmittel
QPP	1.3	0.25	5	CHCl ₃
tBuQPP	11.5	0.97	12	CHCl ₃
HBO-H	0.13	0.017	8	CHCl ₃
T-DDA	0.12	0.002	60	CHCl ₃
T-IND 1	10	0.15 ^[c]	66	CH ₂ Cl ₂
T-IND 2	38	0.53 ^[c]	72	CH ₂ Cl ₂

[a] Vgl. Abbildung 1.9 – Abbildung 1.10. [b] Zunahme der Löslichkeit der jeweiligen Verbindung mit Triptycengruppen gegenüber der gleichen Verbindung ohne Triptycengruppen.

1.4.2 Endständige Triptyceneinheiten als Kristall-Engineering-Strategie

Die Idee, endständige Triptyceneinheiten als Synthone für die Kristallisation erweiterter π -Systeme zu verwenden, entstand im AK Mastalerz aus Beobachtungen, die im Rahmen der Erforschung organischer Moleküle mit intrinsischer Mikroporosität (OMIMs) gemacht wurden (Abbildung 1.11).^[13p, r, t, 48]

So stellte Dr. Bernd Kohl im Rahmen seiner Promotion fest, dass *D*_{3h}-symmetrisches, Tris(chinoxalinophenanthrophenazin) (**trisQPP-H**) in einer hexagonalen Honigwabenform mit einer dichten π -Stapelung ($d_{\pi} = 3.46 \text{ \AA}$) benachbarter Triptycenen-Flügel kristallisiert.^[13u] Dasselbe Packungsmotiv mit $d_{\pi} = 3.59 \text{ \AA}$ wurde später zudem auch für ein Derivat gefunden, das an den peripheren Phenyleneinheiten mit TIPS-Ethynylgruppen substituiert war (**trisQPP-TIPS**, Abbildung 1.11c,d).^[13t] In beiden Strukturen fiel die relativ große molekulare Überlappung dieser π -gestapelten Flächen auf, da dies prinzipiell eine starke Orbitalwechselwirkung ermöglichen und damit in Halbleitern für einen effektiven Ladungstransport vorteilhaft sein sollte. Aus diesem Grund wurde schließlich der Einfluss der endständigen Triptyceneinheiten sowie der *tert*-Butylgruppen auf die Kristallpackung experimentell und theoretisch untersucht.^[13u]

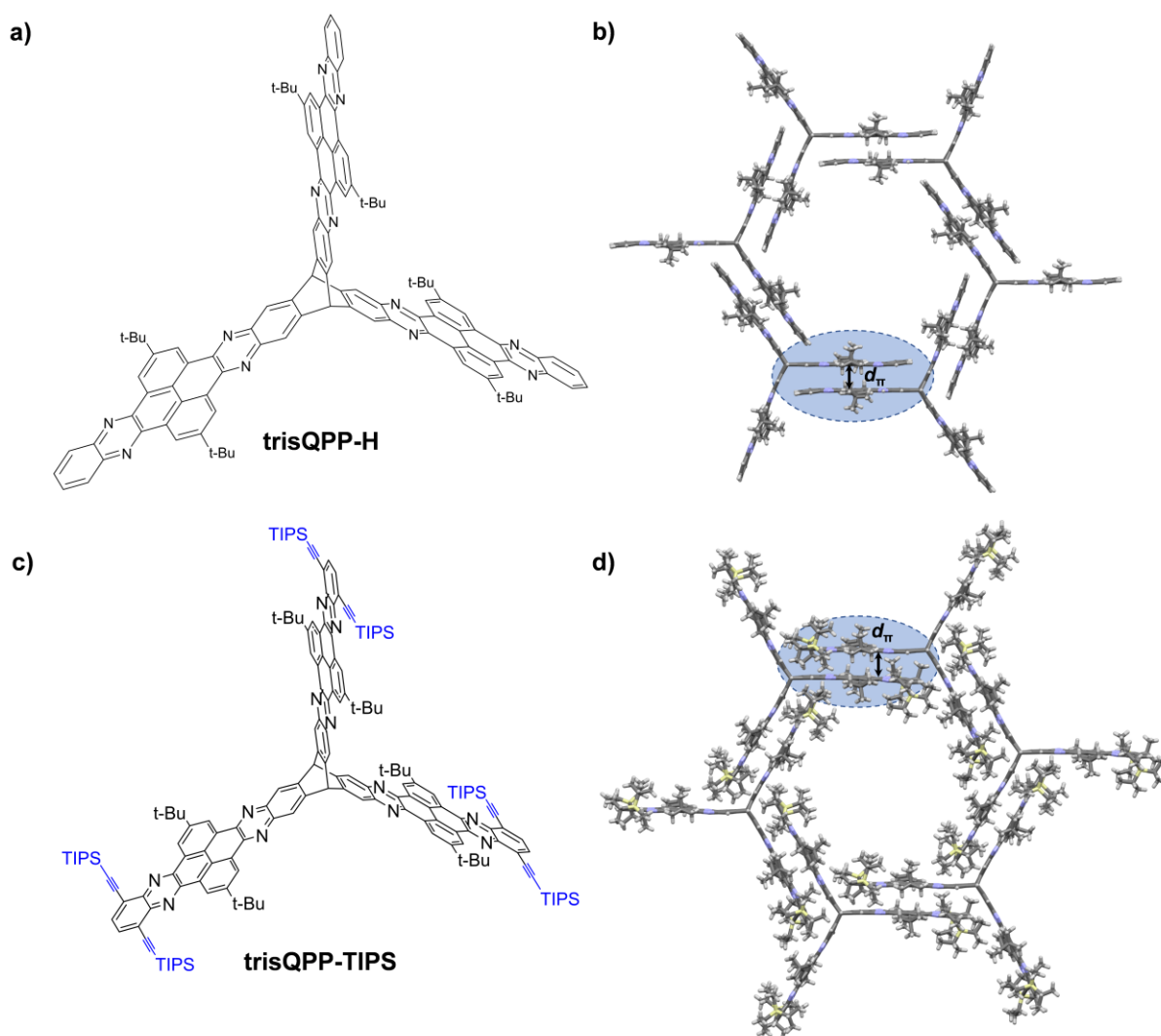


Abbildung 1.11. Honigwabenstruktur von **trisQPP-H** und **trisQPP-TIPS** im Festkörper. a,b) **trisQPP-H** ($d_{\pi} = 3.46 \text{ \AA}$, CCDC1426337).^[13u] c,d) **trisQPP-TIPS** ($d_{\pi} = 3.59 \text{ \AA}$, CCDC1897052).^[13l] π -Stapelungsmotive sind in Blau hervorgehoben. Adaptiert aus Ref. [40] mit freundlicher Genehmigung des Wiley-VCH Verlags.

Zu diesem Zweck wurden vier Chinoxalinophenanthrophenazine (QPPs) als Modellverbindungen mit und ohne Triptycen- und *tert*-Butylgruppen synthetisiert. Mit endständigen Triptyceneinheiten bildeten sich antiparallele, π -gestapelte Dimere (nachfolgend als „ π -Dimer“ bezeichnet) mit hoher Überlappung der π -Fläche (d.h. mit geringem Versatz gestapelter π -Ebenen in x- und y-Richtung, vgl. Koordinatensystem in Abbildung 1.12), die auch durch die Anwesenheit von *tert*-Butylgruppen strukturell nicht gestört wurde. Im Gegensatz dazu waren die Derivate ohne Triptycen-Einheiten in eindimensionalen π -Stapeln angeordnet, die in einem Fischgrätenmotiv zueinander ausgerichtet sind.

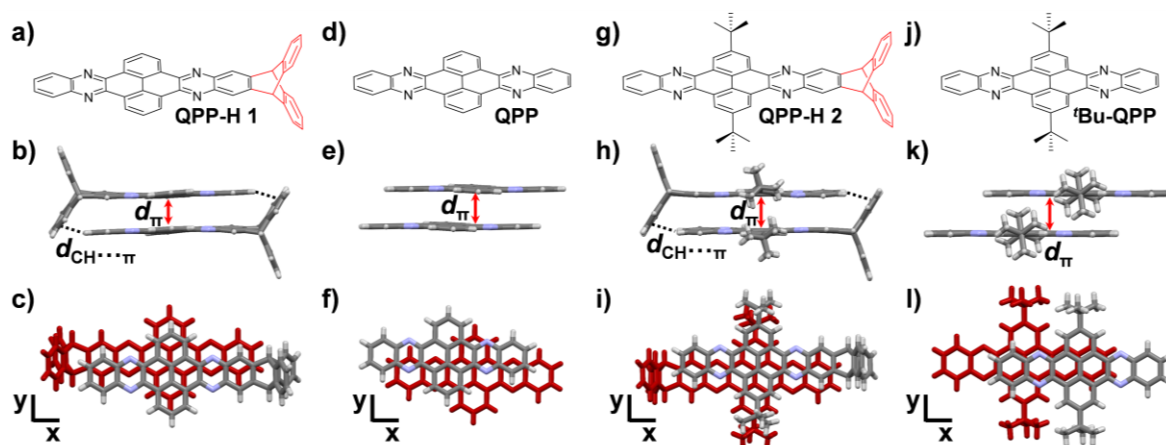


Abbildung 1.12. Festkörperstrukturen von QPPs mit oder ohne Triptycenen und mit oder ohne *tert*-Butylgruppen (CCDC1426338-1426342). b) $d_{\pi} = 3.48 \text{ \AA}$, $d_{\text{CH}\cdots\pi} = 2.65 \text{ \AA}$. e) $d_{\pi} = 3.37 \text{ \AA}$. h) $d_{\pi} = 3.44 \text{ \AA}$, $d_{\text{CH}\cdots\pi} = 2.74 \text{ \AA}$. k) $d_{\pi} = 3.41 \text{ \AA}$.^[13u] Reproduziert aus Ref. [40] mit freundlicher Genehmigung des Wiley-VCH Verlags.

Mit Hilfe der Symmetrie-adaptierten Störungstheorie (engl.: „Symmetry-adapted Perturbation Theory“, SAPT) wurde berechnet, dass ausgewogene Dispersionswechselwirkungen, sowohl der endständigen Triptyceneinheiten als auch der *tert*-Butylgruppen, für dieses Packungsmotiv verantwortlich sind. Die dirigierende Wirkung der Triptyceneinheit wurde i) der Blockierung eines Endes des π -Systems und ii) zusätzlichen Kante-zu-Fläche- π -Stapelung zugeschrieben.^[13u]

Erste quantenchemische Rechnungen ergaben außergewöhnlich hohe Ladungstransferintegrale für die gebildeten π -Dimere ($t_h = 150$ und 192 meV). Dies macht dieses Stapelungsmotiv zu einem vielversprechenden kristallografischen Synthon für die Konstruktion einkristalliner organischer Halbleiter.

Ähnliche Stapelungsmotive wurden auch für weitere polyaromatische Systeme im AK Mastalerz gefunden, beispielsweise durch Dr. Dennis Reinhard für Tris(Tetramethoxytriphenylen) **trisTMTP** (Abbildung 1.13a,b).^[48a]

Anschließend stellte er im Rahmen von Untersuchungen zur Synthese von Triptycenen-basierten 3,6-Dimethoxytriphenylenen (**T-DMTP**) durch oxidative Cyclo-dehydrierung fest, dass sich bei der Kristallisation von **T-DMTP** π -Dimere ähnlich zu den davor Beschriebenen bilden und sich dabei in eindimensionalen Stapeln anordnen (Abbildung 1.13a-d).^[49]

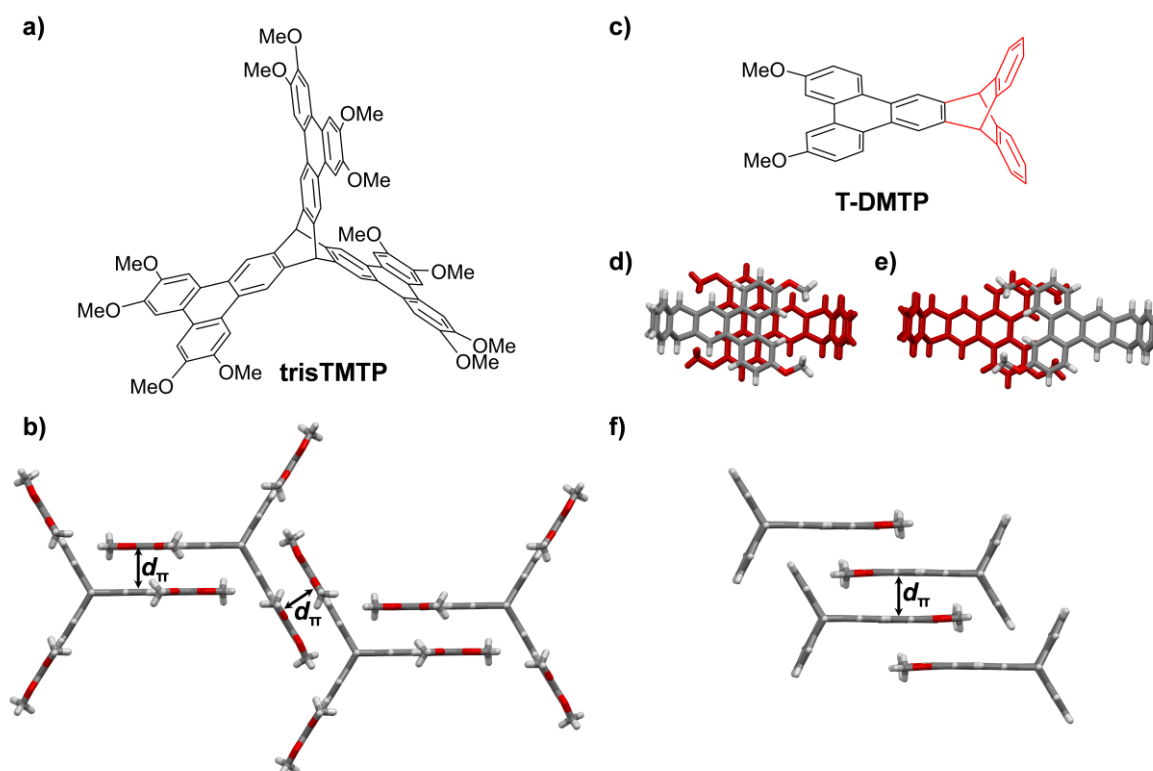


Abbildung 1.13. Triptycyl-basierte Triphenylene. a,b) Tris(tetramethoxytriphenylen) **trisTMTP** und Festkörperstruktur (CDCC1410000, $d_{\pi} = 3.48 \text{ \AA}$). Lösungsmittelmoleküle wurden zur besseren Übersicht ausgeblendet. c-f) Dimethoxytriphenylen **T-DMTP**, π -Dimere im Einkristall und Festkörperstruktur (CDCC2021240, $d_{\pi} = 3.47 \text{ \AA}$).^[48a, 49] Reproduziert aus Ref. [40] mit freundlicher Genehmigung des Wiley-VCH Verlags.

Eine Recherche in der CSD-Datenbank zeigt, dass ähnliche π -Dimere auch in anderen Strukturen existieren. Zwei Triptycyl-endständige Azaacenderivate, **T-Quin** und **T-Phen**, wurden 2007 von der Gruppe um MacLachlan veröffentlicht (Abbildung 1.14).^[50] Für beide Verbindungen wurden isostrukturelle Packungen mit den charakteristischen, antiparallelen π -Dimeren gefunden. In den beiden dimeren Anordnungen von **T-Quin** findet sich ein Versatz der π -Flächen entweder entlang der molekularen Kurzachse (Abbildung 1.14b) oder entlang der Längsachse (Abbildung 1.14c). **T-Phen** hingegen stapelt nahezu ekliptisch (Abbildung 1.14e). Beide Verbindungen bilden eine Schichtstruktur, in der benachbarte π -Stapel durch π -Kontakte der unsubstituierten Triptycylflügel interagieren (Abbildung 1.14g). Die Festkörperstruktur von Dipyrindophenazin **T-DPP**^[50b] stellt auf den ersten Blick einen Sonderfall dar (Abbildung 1.14h-k): Hier bilden sich zwei verschiedene Dimere, die nicht antiparallel, sondern um ca. 120° verdreht sind (Abbildung 1.14i,j). Diese Anordnung ermöglicht eine zusätzliche Stabilisierung durch $\text{CH}\cdots\pi$ -Wechselwirkung

($d_{\text{CH}\cdots\pi} = 2.59\text{-}2.64 \text{ \AA}$). Diese Wechselwirkung scheint somit einen signifikanten Einfluss auf die Packung zu haben. Dies wird aus der Tatsache ersichtlich, dass das Triptycen-Ende eines der beiden Moleküle aus der Planarität in Richtung der terminalen Protonen der benachbarten Phenanthrolin-Einheit verdreht ist, wodurch der $\text{CH}\cdots\pi$ -Abstand verkürzt wird (Abbildung 1.14k). Somit bestätigt diese Packung in Übereinstimmung mit den zuvor beschriebenen Beobachtungen der entsprechenden QPPs die stabilisierende, attraktive Wechselwirkung als einen Faktor, der für die dichte π -Stapelung verantwortlich ist.^[13u]

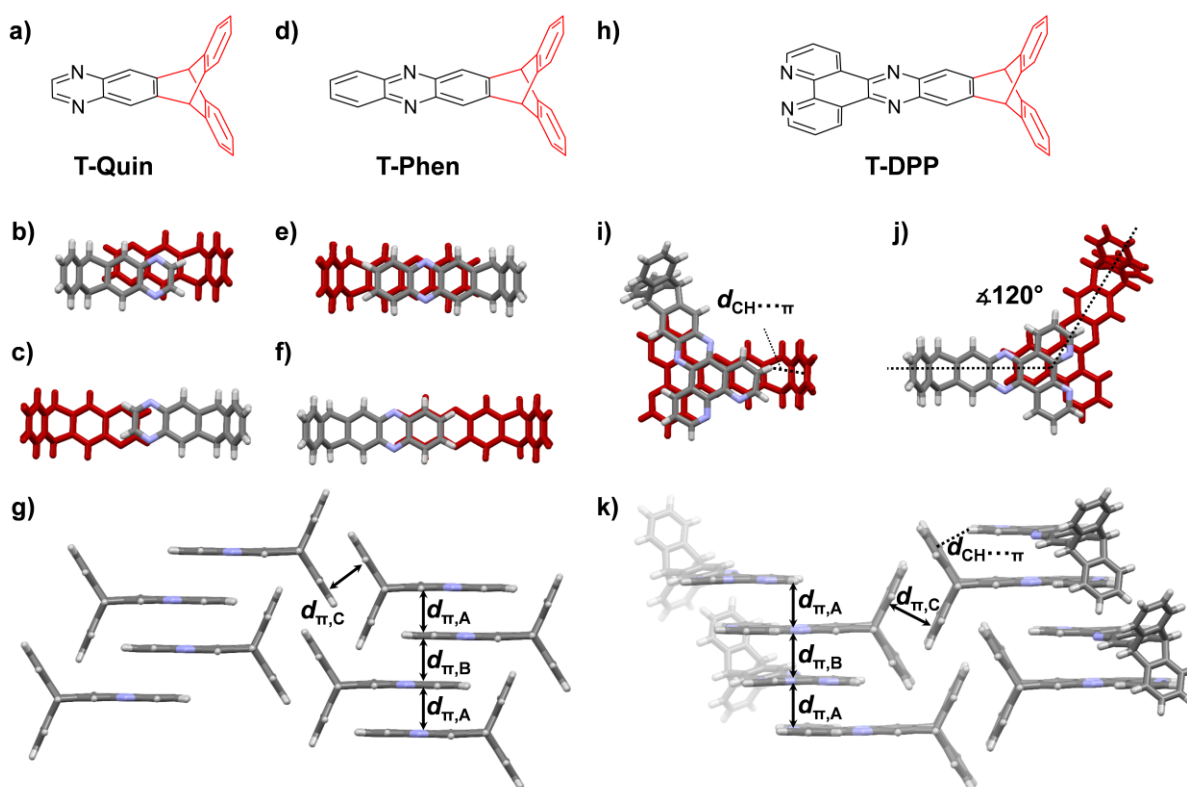


Abbildung 1.14. Triptycen-endständige N-Heteroacene. a-c) Chinoxalin **T-Quin** und π -Dimere im Einkristall ($d_{\pi,A} = 3,51 \text{ \AA}$, $d_{\pi,B} = 3,34 \text{ \AA}$, $d_{\pi,C} = 3,68 \text{ \AA}$, CCDC672512). d-f) Phenazin **T-Phen** und π -Dimere im Einkristall (CCDC672515). g) Festkörperstruktur von **T-Phen** ($d_{\pi,A} = 3,60 \text{ \AA}$, $d_{\pi,B} = 3,61 \text{ \AA}$, $d_{\pi,C} = 3,85 \text{ \AA}$). Lösungsmittelmoleküle zur besseren Übersicht ausgeblendet. Packung von **T-Quin** identisch und daher hier nicht dargestellt. h-k) Dipyridophenazin **T-DPP**, π -Dimere und Festkörperstruktur im Einkristall ($d_{\pi,A} = 3,42 \text{ \AA}$, $d_{\pi,B} = 3,40 \text{ \AA}$, $d_{\pi,C} = 3,64 \text{ \AA}$, $d_{\text{CH}\cdots\pi} = 2,58 \text{ \AA}$, CCDC855216). Lösungsmittelmoleküle zur besseren Übersicht ausgeblendet.^[50] Reproduziert aus Ref. [40] mit freundlicher Genehmigung des Wiley-VCH Verlags.

Die Bunz-Gruppe berichtete über mehrere Jahre hinweg über eine Reihe von TIPS-Ethynyl-substituierten Azaacenen mit unterschiedlicher Länge (3-6 linear anellierte Ringe) und unterschiedlicher Anzahl und Position von Stickstoffatomen (Abbildung 1.15).^[51]

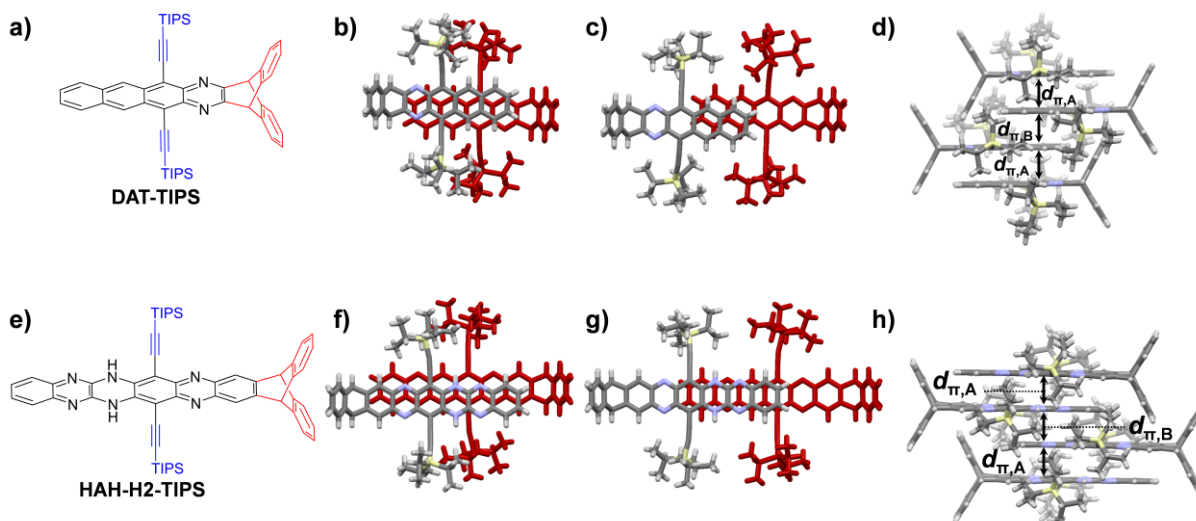


Abbildung 1.15. Festkörperstrukturen von TIPS-Ethynylsubstituierten Azaacenen. a-d) Diazatetracen **DAT-TIPS** ($d_{\pi,A} = d_{\pi,B} = 3.40$ Å, CCDC1521333). e-h) Dihydrohexaazaahexacen **HAH-H2-TIPS** ($d_{\pi,A} = 3.38$ Å, $d_{\pi,B} = 3.41$ Å, CCDC1491886). Lösungsmittelmoleküle zur besseren Übersicht ausgeblendet.^[51b, c] Reproduziert aus Ref. [40] mit freundlicher Genehmigung des Wiley-VCH Verlags.

Aus dieser Serie konnten für Röntgendiffraktometrie geeignete Einkristalle von fünf Verbindungen erhalten werden. Bemerkenswert ist, dass die gleiche Dimerbildung auch in vier der fünf Azaacenstrukturen zu finden ist.^[51] Darüber hinaus bildeten Diazatetracen **DAT-TIPS** und Dihydrohexaazaahexacen **HAH-2H-TIPS** kontinuierliche π -Stapel, ähnlich wie sie in den zuvor diskutierten Triptycenen-entständigen Strukturen gefunden wurden.

Mehrere dieser TIPS-Ethynyl-substituierten Phenazinderivate wurden erfolgreich als Emitter in OLEDs^[51a, c] oder als Elektronenakzeptoren in „Bulk-Hetero-Junction“(BHJ)-OPVs^[51d, e] eingesetzt, wo eine verbesserte Effizienz im Vergleich zu Derivaten ohne Triptycengruppen erreicht werden konnte. Die verbesserte Leistung wurde auf Veränderungen der Morphologie, des Aggregationsverhaltens und der Löslichkeit zurückgeführt, die durch die Triptyceneinheiten induziert werden. Dieselben Beobachtungen wurden auch für von Dr. Elisabeth Menke (AK Mastalerz) dargestellte, Triptycenen-entständige Aroylenimidazole gemacht (Abbildung 1.16).^[44c] Hier wurde eine verbesserte Photokonversionseffizienz (PCE, photoconversion efficiency) von bis zu 2.3% im Vergleich zu 1.3% für das unsubstituierte Aroylenimidazol gefunden.

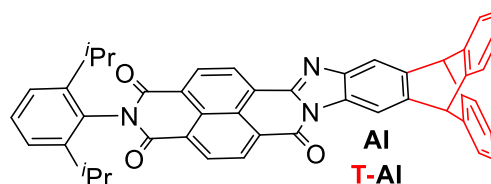
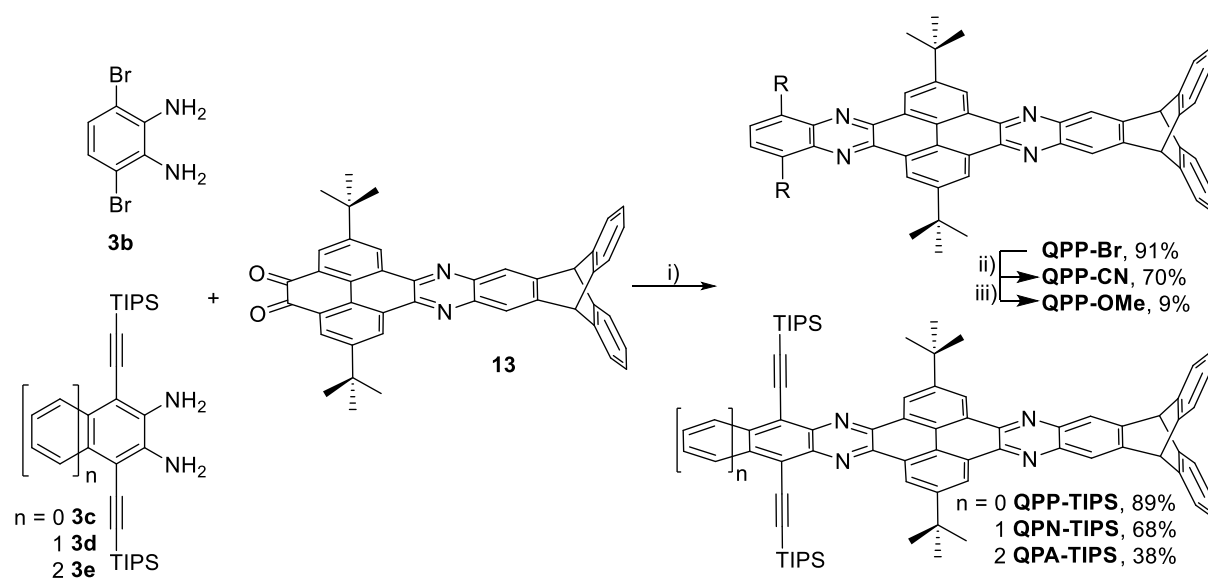


Abbildung 1.16. Aroylenimidazol mit und ohne endständige Triptyceneinheit.^[44c]

1.4.3 Eigene Vorarbeiten

Im Rahmen meiner Masterarbeit wurde das von Dr. Bernd Kohl gefundene Packungsmotiv des Triptycyl-*endständigen* QPPs aufgegriffen und auf dessen Stabilität gegenüber strukturellen Änderungen untersucht. Hierzu wurden weitere Derivate mit elektronendonierenden (-OMe) und elektronenziehenden (-CN) Substituenten sowie einem Bromid (-Br) an der peripheren Phenylen-Einheit dargestellt. Hierzu wurde Dion **13**^[13u] mit Diamin **3b** zu **QPP-Br** kondensiert (91% Ausbeute) und daraus über eine Rosenmund-von-Braun-Reaktion **QPP-CN** (70% Ausbeute) hergestellt. **QPP-OMe** wurde durch eine Cu-katalysierte Methoxylierung in 9% Ausbeute erhalten (Schema 1.6). Außerdem wurden TIPS-Ethynyl-substituierte Derivate mit unterschiedlicher Länge des QPP-Rückgrats synthetisiert (38-89% Ausbeute). Bis auf **QPP-OMe** wurden die erhaltenen Verbindungen auf ihre optoelektronischen Eigenschaften hin spektroskopisch und voltammetrisch sowie durch quantenchemische Rechnungen untersucht.^[52]

Erste für die Röntgendiffraktometrie geeignete Kristalle von **QPP-Br**, **QPP-CN**, **QPP-TIPS** und **QPN-TIPS** konnten ebenfalls erhalten werden. Die gefundenen Dimere in allen Festkörperstrukturen deuteten darauf hin, dass das dimere Stapelungsmotiv tolerant gegenüber diesen molekularen Variationen ist.



Schema 1.6. Synthese von **QPP-OMe**, **QPP-Br** und **QPP-CN**. i) CHCl_3 , AcOH, 70 °C, 16 h. ii) NMP, CuCN, 180 °C, 15 h. iii) NaOMe, CuI, LiCl, MeOH/DMF, 5 h, 120 °C.^[52]

Abbildung 1.17 gibt einen Überblick über alle zu Beginn dieser Arbeit bekannten Kristallstrukturen Triptycen-endständiger QPP-Derivate.^[13u, 52] Auffallend ist, dass sich zwar π -gestapelte Dimere in allen Strukturen finden, deren relative Anordnung zueinander sich jedoch von Struktur zu Struktur unterscheidet.

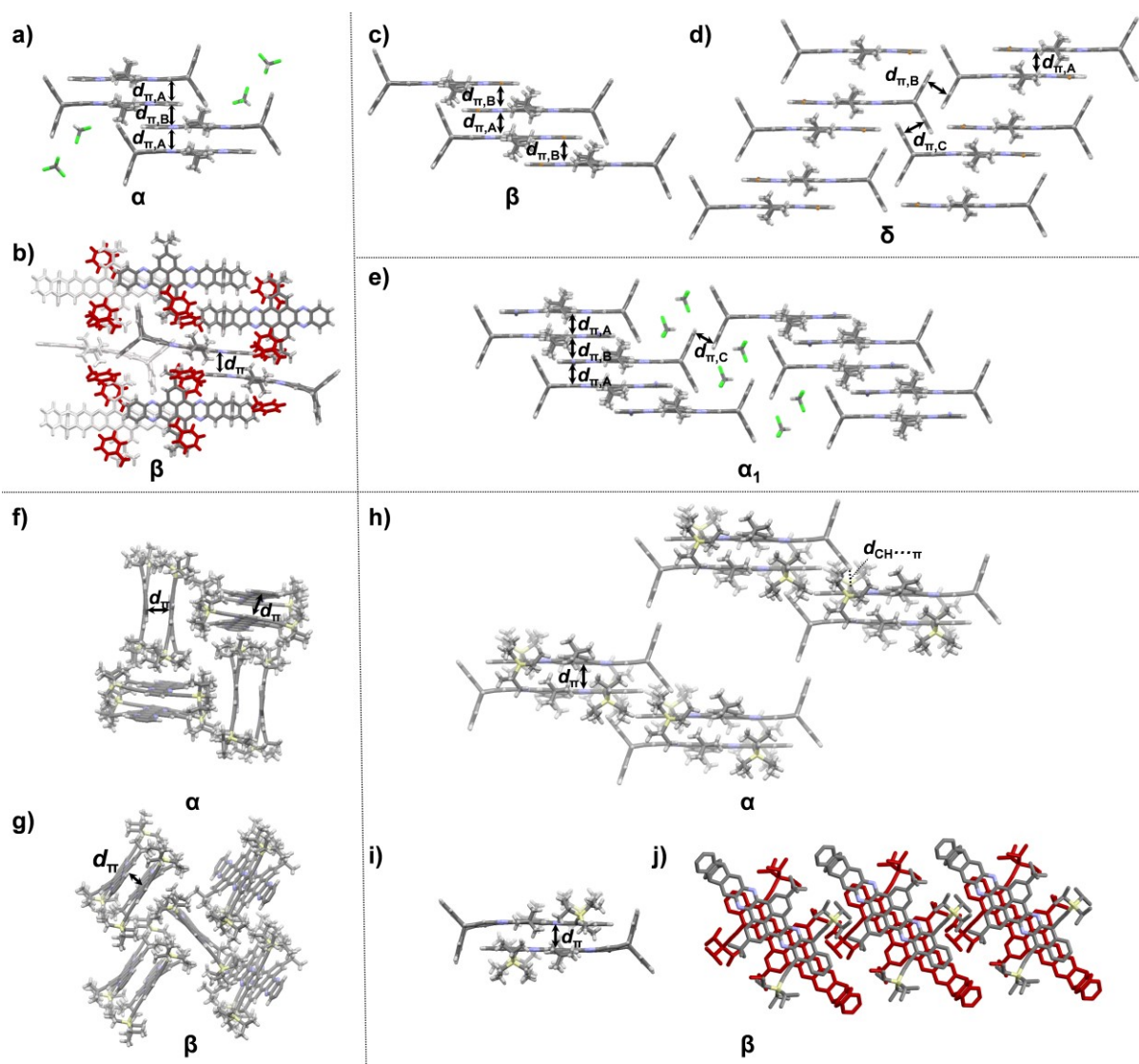


Abbildung 1.17. Festkörperstrukturen Triptycen-endständiger QPP-Derivate. a,b) **QPP-H** kristallisiert aus CHCl_3 (a, $d_{\pi,A} = 3.44 \text{ \AA}$, $d_{\pi,B} = 3.23 \text{ \AA}$) und Toluol (b, $d_{\pi} = 3.52 \text{ \AA}$).^[13u] c,d) **QPP-Br** kristallisiert aus Toluol (c, $d_{\pi,A} = 3.50 \text{ \AA}$, $d_{\pi,B} = 3.48 \text{ \AA}$, Lösungsmittelmoleküle zur besseren Übersicht ausgeblendet) und *o*-DCB/*n*-Pentan (d, $d_{\pi,A} = 3.48 \text{ \AA}$, $d_{\pi,B} = 3.60 \text{ \AA}$, $d_{\pi,C} = 3.46 \text{ \AA}$, Lösungsmittelmoleküle aufgrund von Fehlordnung entfernt). e) **QPP-CN** kristallisiert aus CHCl_3 ($d_{\pi,A} = 3.35 \text{ \AA}$, $d_{\pi,B} = 3.45 \text{ \AA}$, $d_{\pi,C} = 3.22 \text{ \AA}$). f,g) **QPP-TIPS** kristallisiert aus $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (f, $d_{\pi} = 3.50 \text{ \AA}$) und Toluol/MeOH (g, $d_{\pi} = 3.41 \text{ \AA}$). h-j) **QPN-TIPS** kristallisiert aus CHCl_3 (h, $d_{\pi} = 3.40 \text{ \AA}$) und Toluol (i,j, $d_{\pi} = 3.41 \text{ \AA}$, Wasserstoffatome in j) zur besseren Übersicht ausgeblendet).^[52] In Teilen adaptiert aus Ref. [53] und Ref. [54] mit freundlicher Genehmigung des Wiley-VCH Verlags.

So finden sich eindimensionale Stapel, in denen zwei π -Stapelungsmotive A und B alternieren in den aus CHCl_3 erhaltenen Modifikationen von **QPP-H** (α , Abbildung 1.17a), **QPP-CN** (α , Abbildung 1.17e), sowie in dem aus Toluol erhaltenen Solvat von **QPP-Br** (β , Abbildung 1.17b). Diese Anordnung der Moleküle im Festkörper ist für Halbleiteranwendungen z.B. in OFETs besonders wünschenswert, da hierdurch prinzipiell ein Ladungstransport entlang der π -Stapelungsachse möglich sein sollte. Dagegen bilden **QPP-TIPS** und **QPN-TIPS** nicht solche durchgehenden Stapelungsmotive. Hierbei wurde eine zusätzliche π -Stapelung der unsubstituierten Triptycenflügel von **QPP-CN** und **QPP-Br** beobachtet. Stattdessen sind die π -Dimere im Fall von **QPP-TIPS** in einer Fischgräten-ähnlichen Struktur angeordnet (Abbildung 1.17f,g) während **QPN-TIPS** eine Schichtstruktur mit Kavitäten bildet, welche mit Lösungsmittel gefüllt sind (α , Abbildung 1.17h) oder isolierte π -Dimere parallel zueinander angeordnet sind (β , Abbildung 1.17i,j). Die Tatsache, dass unterschiedliche Solvatstrukturen durch Kristallisation aus unterschiedlichen Lösungsmitteln erhalten wurden, deutet zudem darauf hin, dass die Wahl des Lösungsmittels einen starken Einfluss auf die Packung hat. Beispielsweise interkalierte fehlgeordnetes *ortho*-Dichlorbenzol (*o*-DCB) durch π -Stapelung zwischen benachbarte **QPP-Br**-Dimere (Abbildung 1.17d).

2 Zielsetzung

In vorangegangenen Arbeiten wurde bereits festgestellt, dass einseitige, endständige Triptyceneinheiten einen dirigierenden Effekt auf die Aggregation von QPPs im Festkörper zu haben scheinen^[13u] und könnten somit als kristallografisches Synthon dazu verwendet werden, für den Ladungstransport in organischen Halbleitern effektive π -Stapelungsmotive mit hohem Überlapp der π -Fläche zu induzieren.

In der vorliegenden Arbeit sollte die Zuverlässigkeit des zuvor gefundenen Packungsmotivs in Bezug auf strukturelle Variationen und Kristallisationsbedingungen untersucht werden. Hierzu sollten verschiedene QPP-Derivate mit unterschiedlichen Substituenten an der peripheren Phenylen-Einheit sowie der Triptyceneinheit als Modellverbindungen synthetisiert und deren Kristallisationsverhalten untersucht werden (Abbildung 2.1).

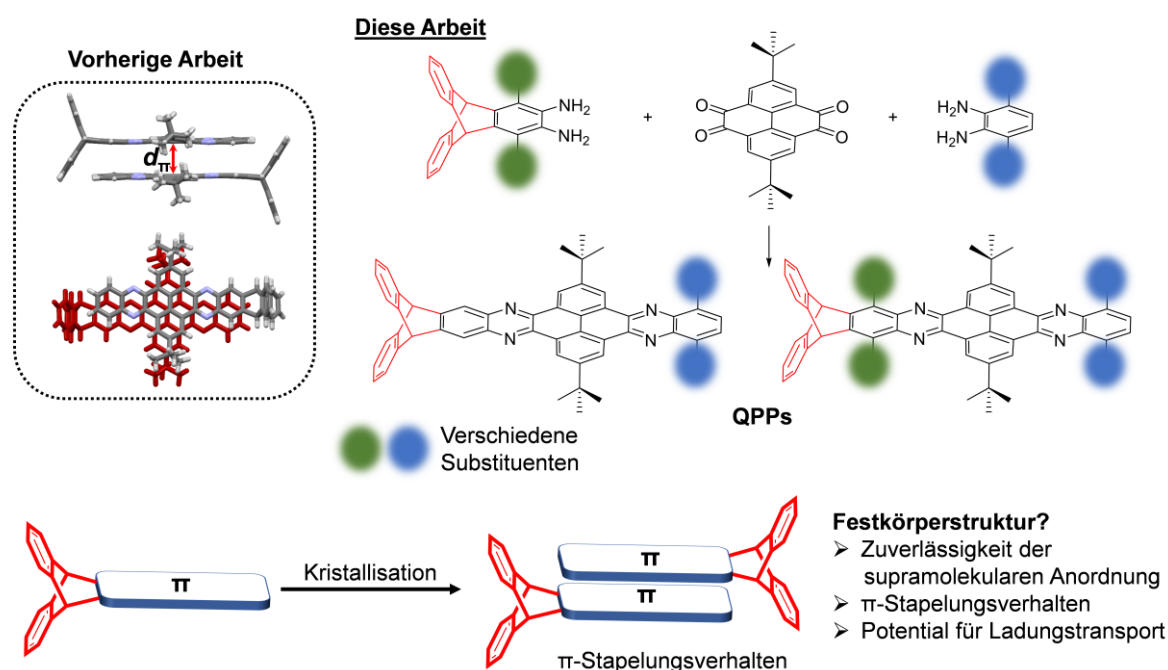


Abbildung 2.1. Dimer im Festkörper von Triptycenen-endständigem QPP^[13u] und darauf aufbauend geplante Modifikation von π -Systemen mit erhöhter π -Stapelungstendenz für effizienten Ladungstransport.

Als Substituenten wurden elektronenziehende (-CN) oder -donierende (-OMe) Gruppen gewählt, die in organischen Halbleitermaterialien eine wichtige Rolle spielen, um die elektronischen Moleküleigenschaften anzupassen, jedoch aufgrund ihrer

spezifischen Wechselwirkungsmöglichkeiten die Festkörperstruktur potentiell beeinflussen könnten. Aromatische Substituenten und solche, die selbst stark dirigierende Wechselwirkungen (Halogen- oder Wasserstoffbrücken) ausbilden können, sollten ebenfalls untersucht werden. Auch der Einfluss sterisch anspruchsvoller Substituenten (TIPS-Ethynyl) sollte betrachtet werden. Um die Zuverlässigkeit des Triptycensynthons gegenüber Variation der Kristallisationsbedingungen zu testen, sollten zudem Kristalle aus verschiedenen Lösungsmitteln und mit unterschiedlichen Methoden gezüchtet werden. Somit sollte gezeigt werden, dass endständige Triptyceneinheiten eine zuverlässige Möglichkeit darstellen, um die Festkörperstruktur organischer Halbleiter zu modifizieren, um so Strukturen zu erhalten, die potentiell für den Ladungstransport effizient sind.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Endständige Triptyceneinheiten als Kristallografisches Synthon

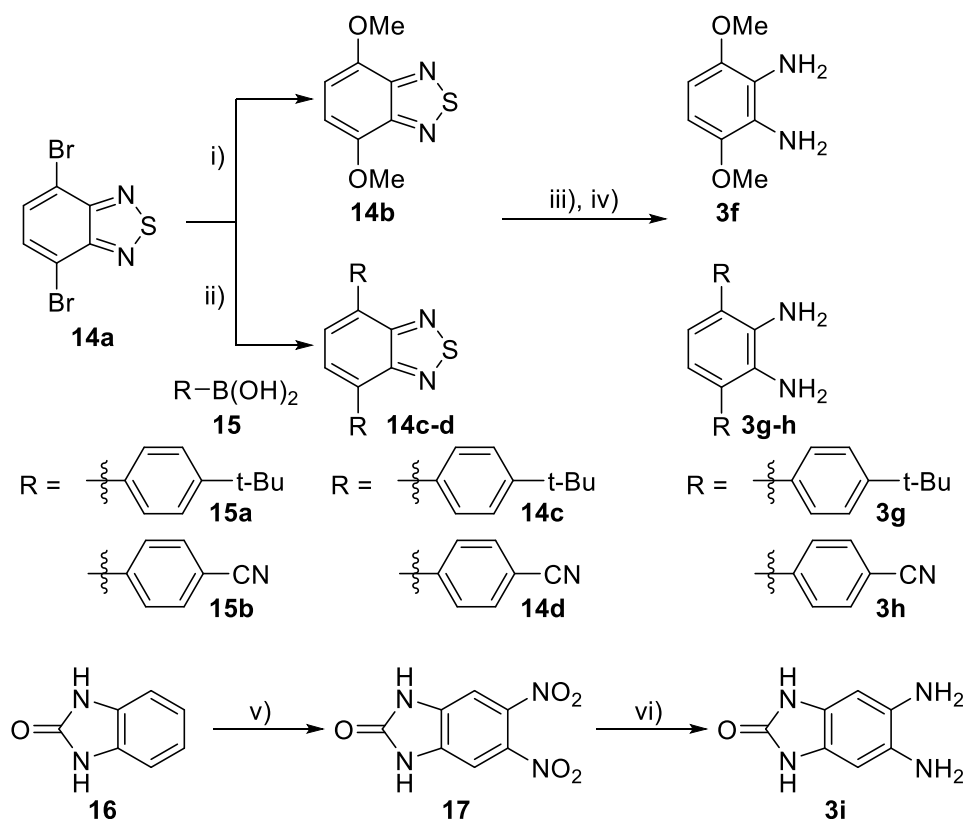
3.1.1 Chinoxalinophenanthrophenazin(QPP)-Derivate mit Substitution an der peripheren Phenylen-Einheit

3.1.1.1 Synthese und Charakterisierung

Zunächst wurden weitere Derivate Triptycenen-endständiger QPPs mit unterschiedlichen Substituenten an der peripheren Phenylen-Einheit dargestellt, um zu testen inwiefern die Dimerbildung im Festkörper durch konkurrierende Wechselwirkung beeinflusst wird. Als Substituenten wurden Aromaten (alle Versuche hierzu, sowie die Charakterisierung der Produkte wurden von Sonja Wieland während ihres Forschungspraktikums durchgeführt)^[55] und eine Benzimidazoloneinheit gewählt, die durch z.B. zusätzliche $\pi \cdots \pi$ -Wechselwirkung oder Wasserstoffbrücken einen Einfluss auf die Packung haben können. Außerdem wurde für **QPP-OMe** eine alternative Syntheseroute getestet, da die bisherige Methode über die Methoxylierung von **QPP-Br** (vgl. Schema 1.6) nur geringe Ausbeuten lieferte.^[52]

Hierzu wurden die entsprechenden, bereits literaturbekannten *ortho*-Phenylendiamine **3f-i**^[56] gemäß den in Schema 3.1 gezeigten Routen synthetisiert. Benzothiadiazol-Derivat **14a**^[52, 57] wurde in Anlehnung an eine literaturbekannte Vorschrift^[58] Cu-katalysiert mit einer frisch hergestellten Natriummethanolatlösung umgesetzt und das gewünschte Produkt **14b** nach wässriger Aufarbeitung in 85% Ausbeute erhalten. Aromatische Substituenten wurden von Sonja Wieland während ihres Forschungspraktikums eingeführt.^[55] Hierfür setzte sie Benzothiadiazol **14a** in Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungsreaktionen mit *t*Bu-Phenylboronsäure **15a** und Cyanophenylboronsäure **15b** um und konnte die Produkte nach säulenchromatografischer Auftrennung in 91% (**3g**) bzw. 62% (**3h**) Ausbeute isolieren. Aus den Benzothiadiazolen **14b-d** wurden die entsprechenden Diamine **3f** und **3g** durch reduktive Schwefelextrusion mit LiAlH₄ in quantitativer (**3f**) bzw. 52% Ausbeute (**3g**) erhalten. Da die Nitrilgruppen in Derivat **14d** unter diesen Bedingungen ebenfalls reduziert werden können, wurde **14d** mit Natriumborhydrid und Cobalt(II)chlorid unter heterogener Katalyse durch das *in situ* entstehende Cobaltborid reduziert^[56e] und **3h** in 31% Ausbeute als Diammoniumsalz isoliert. Benzimidazolondiamin **3i** wurde durch

Nitrierung von Benzimidazol **16** mit Nitriersäure (81% Ausbeute) und anschließender Reduktion mit Hydrazinhydrat in 75% Ausbeute erhalten.^[59]

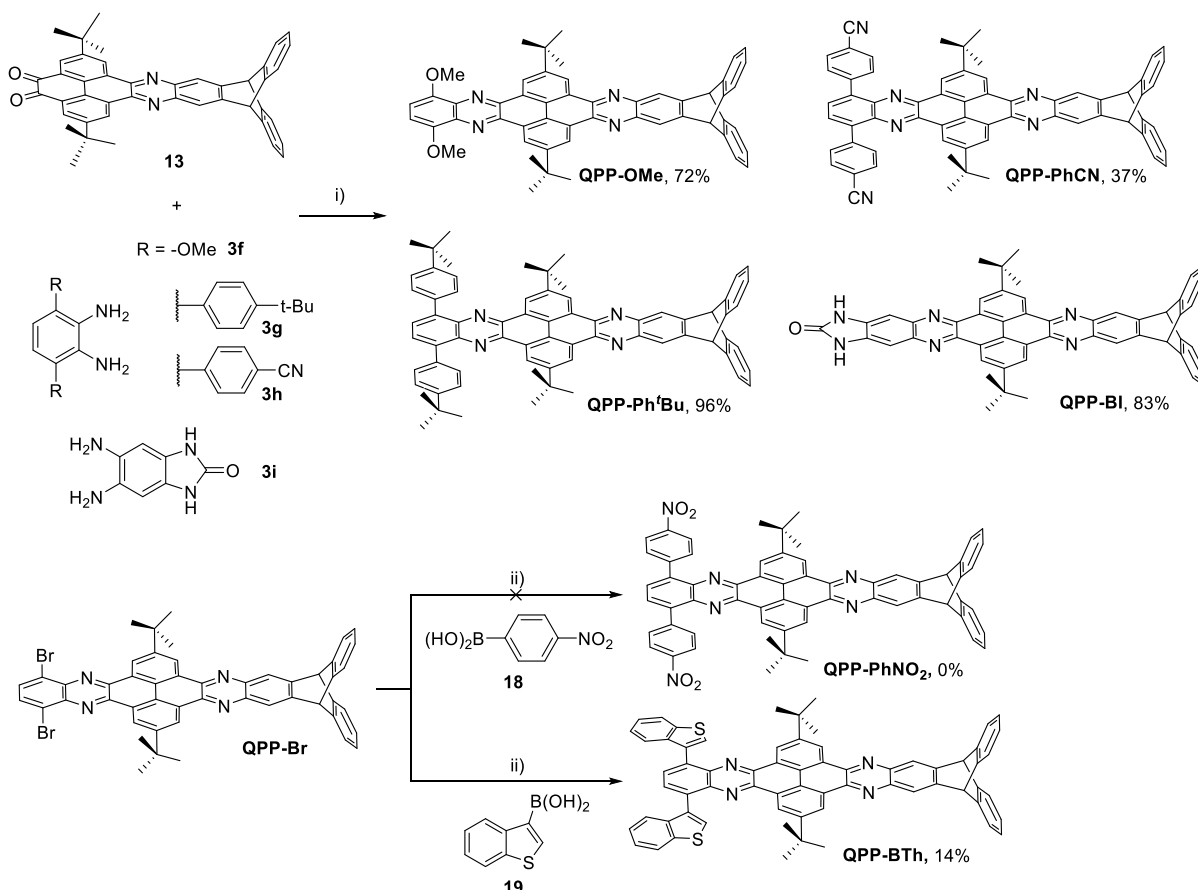


Schema 3.1. Synthese der *ortho*-Phenyldiamine **3f-i**. Bedingungen: i) NaOMe (4.4 M in MeOH), 23 mol-% CuBr, EtOAc, Toluol, Ar, 120 °C, 16 h, 85%.^[58] ii) 1.5 mol-% Pd₂(dba)₃, HP^tBu₃BF₄, K₂CO₃ (aq., 1 mol L⁻¹), THF, Ar, 80 °C, 17 h, 91% (**3g**), 62% (**3i**). iii) Für **3f** und **3g**: LiAlH₄, THF, Ar, 0 °C → RT, 4 h, 100% (**3f**), 52% (**3g**).^[56a-d] iv) Für **3h**: 1. NaBH₄, CoCl₂·6H₂O, THF, Ar, RT, 6 h, 2. HCl, CH₂Cl₂, 31%.^[56e] v) konz. H₂SO₄/HNO₃ (rauchend), 0-5 °C, 15 min., 81%.^[59a] vi) N₂H₄·H₂O, Pd/C, MeOH/H₂O, Ar, 100 °C, 4 h, 75%.^[59b]

Die QPPs wurden anschließend nach der zuvor beschriebenen Methode zur Darstellung von **QPP-H**^[13u] durch Kondensation von Dion **13** mit den Diaminen **3f-i** synthetisiert (Schema 3.2), wodurch **QPP-OMe** in 72%, **QPP-Ph^tBu** in 96% und **QPP-PhCN** in 37% Ausbeute erhalten wurden. Die Ursache für die vergleichsweise niedrige Ausbeute von **QPP-Ph^tBu** ist ein zusätzlicher Umkristallisationsschritt, der nötig zur Entfernung des Überschusses an nicht umgesetztem Diamin notwendig war. **QPP-BI** wurde in 83% Ausbeute erhalten. Für **QPP-OMe** musste Diamin **3f** in hohem Überschuss (12 Äquivalente) eingesetzt werden, um zufriedenstellende Ausbeuten zu erreichen.

Darüber hinaus versuchte Sonja Wieland weitere aromatische Substituenten durch Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung von **QPP-Br** mit Boronsäuren **18** und **19**

darzustellen.^[55] Erste Vorarbeiten während meiner Masterarbeit,^[52] bei denen Kreuzkupplungen unter Fu-Bedingungen^[60] getestet wurden, ergaben nur eine geringe Umsetzung des Edukts, weshalb die Reaktionen nach einer Vorschrift von Schleper *et al.*^[61] ($\text{Pd}_2(\text{dba})_3/\text{P}(\text{o-tol})_3/\text{K}_3\text{PO}_4$ in $\text{H}_2\text{O}/\text{Toluol}/1,4\text{-Dioxan}$, $60\text{ }^\circ\text{C}$) durchgeführt wurden. **QPP-BTh** wurde dennoch in nur 14% Ausbeute nach säulenchromatografischer Aufarbeitung mit anschließender Trennung über *rec*-HPLC erhalten. **QPP-PhNO₂** konnte unter gleichen Bedingungen nicht isoliert werden.



Scheme 3.2. Synthese von **QPP-OMe**, **QPP-Ph'Bu**, **QPP-PhCN**, **QPP-BI** und **QPP-BTh**. Bedingungen: i) CHCl_3 , AcOH , $70\text{ }^\circ\text{C}$, 16 h. ii) 3 mol-% $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 25 mol-% $\text{P}(\text{o-tol})_3$, K_3PO_4 , H_2O , Toluol , $1,4\text{-Dioxan}$, Ar , $60\text{ }^\circ\text{C}$, 17 h.

In beiden Fällen setzte sich der Hauptbestandteil der Rohprodukte aus nicht umgesetztem **QPP-Br** sowie Spuren von einfach gekuppelten und einfach hydrodebromierten Produkten zusammen. Dies zeigt, dass die Pd-Insertion in die C-Br-Bindung zwar stattfindet, die anschließende Kreuzkupplung mit der Boronsäure jedoch nicht oder nur in geringem Ausmaß stattfindet. Die schlechte Reaktivität ist möglicherweise auf die geringe Löslichkeit von **QPP-Br** zurückzuführen. Diese erlaubt keine ausreichend hohe Konzentration, die für die Suzuki-Miyaura-Kreuz-

kupplungsreaktion erforderlich ist (typischerweise Substratkonzentrationen von etwa 0.5 mol L^{-1}).^[60]

Alle QPP-Derivate wurden mit Hilfe von NMR- und FT-IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert. Abbildung 3.1 zeigt die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen. In den Spektren von **QPP-Ph^tBu**, **QPP-PhCN** und **QPP-BTh** resoniert das Signal bei $\delta = 5.73 \text{ ppm}$ mit den Brückenkopfprotonen des Triptycens H^A . Die Protonen der Triptycenflügel erscheinen bei $\delta = 8.36 \text{ ppm}$ (H^D), $\delta = 7.51 \text{ ppm}$ (H^B) und $\delta = 7.10 \text{ ppm}$ (H^C) für die drei Verbindungen. Die Substituentensignale H^a und H^b von **QPP-Ph^tBu** und **QPP-PhCN** finden sich bei $\delta = 8.06 \text{ ppm}$ und $\delta = 7.69 \text{ ppm}$ für **QPP-Ph^tBu** bzw. bei $\delta = 8.22 \text{ ppm}$ und $\delta = 7.95 \text{ ppm}$ für **QPP-PhCN**. Das Singulett der zusätzlichen *tert*-Butylgruppe von **QPP-Ph^tBu** ist bei $\delta = 1.50 \text{ ppm}$ zu finden.

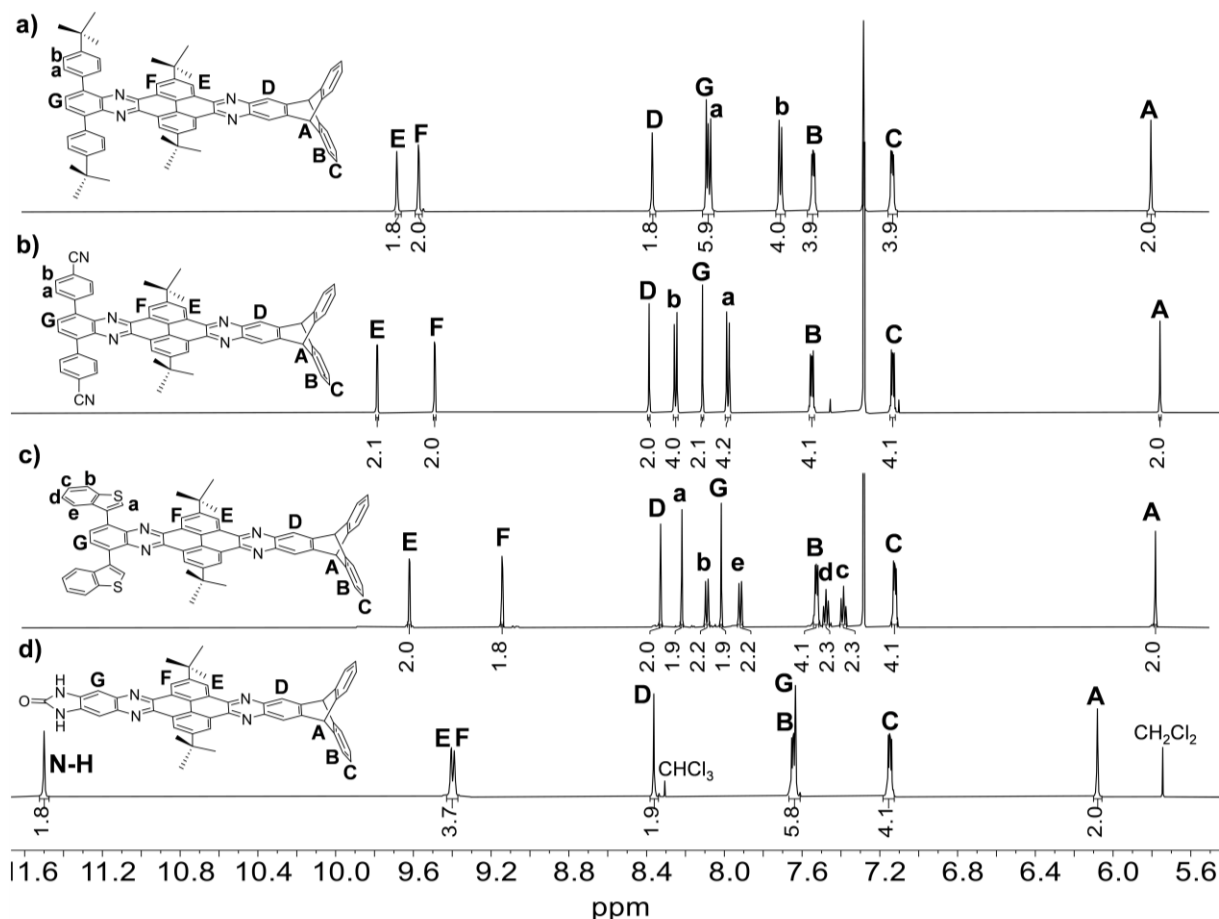


Abbildung 3.1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **QPP-BTh**, **QPP-Ph^tBu**, **QPP-PhCN** und **QPP-BI** (von oben nach unten) gemessen in CDCl_3 bei 600 MHz (a-c) bzw. in $\text{DMSO-}d_6$ bei 500 MHz (d). In Teilen reproduziert aus Ref. [62] mit freundlicher Genehmigung des Thieme-Verlags.

Im Spektrum von **QPP-BTh** lassen sich die Benzothiophengruppen durch ein Singulett bei $\delta = 8.21$ ppm für das Proton H^a des fünfgliedrigen Ringes, zwei Triplets bei $\delta = 7.37$ ppm (H^c) bzw. $\delta = 7.46$ ppm (H^d) und zwei Dubletts bei $\delta = 7.90$ ppm (H^b) bzw. $\delta = 8.08$ ppm (H^e) identifizieren.

Die Protonen H^g , die den Substituenten am nächsten liegen, werden kaum von diesen beeinflusst und verschieben sich nur innerhalb eines engen Bereichs von $\delta = 8.08$ - 8.01 ppm. Stattdessen findet sich der größte Effekt bei den Dubletts der Pyrenprotonen H^E und H^F , bei denen starke Verschiebungen z.B. von $\delta = 9.15$ ppm für **QPP-BTh** zu $\delta = 9.59$ ppm für **QPP-Ph^tBu** zu beobachten sind. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **QPP-BI** resoniert das Singulett bei $\delta = 11.50$ ppm mit den Amidprotonen der Benzimidazolgruppe. Die Signale der Brückenkopfprotonen und der Protonen der Triptyenflügel finden sich bei $\delta = 6.08$ ppm (H^A), $\delta = 8.36$ ppm (H^D), $\delta = 7.65$ ppm (H^B) und $\delta = 7.15$ ppm (H^C). Die Pyrenprotonen H^E und H^F liegen im Vergleich zu den vorherigen Verbindungen sehr dicht zusammen bei $\delta = 9.40$ ppm und $\delta = 9.39$ ppm.

Von **QPP-BI** wurde auch ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in CDCl_3 aufgenommen. Auffallend war die starke Signalverbreiterung, die auf Aggregation hindeutet (Abbildung 3.2). Dies steht im Gegensatz zu dem in $\text{DMSO-}d_6$ gemessenem Spektrum (vgl. Abbildung 3.1d), in dem scharf aufgelöste Signale erhalten wurden.

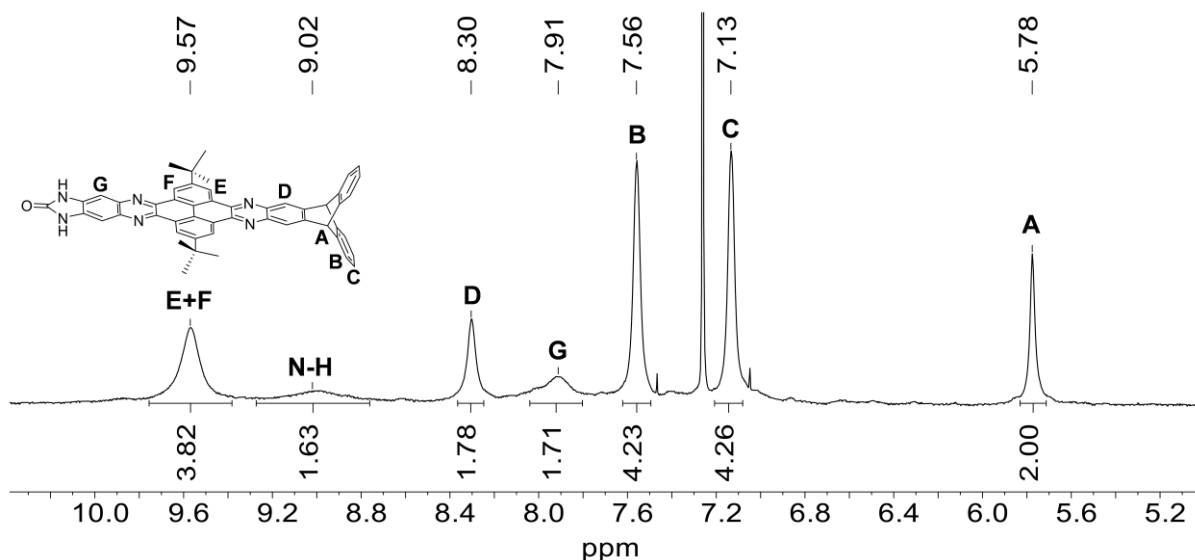


Abbildung 3.2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 , 500 MHz) von **QPP-BI**.

Das Aggregationsverhalten, das für kein anderes QPP-Derivat in CDCl_3 beobachtet werden konnte, ist somit höchstwahrscheinlich auf Wasserstoffbrücken-

bindungen der Benzimidazoloneinheiten zurückzuführen. In DMSO ist die Bildung von Wasserstoffbrücken zwischen **QPP-BI** und den Sauerstoffatomen des Lösungsmittels möglich, was röntgenkristallografisch bestätigt werden konnte (siehe Kap.3.1.2.2). Dadurch können Wasserstoffbrücken zwischen den Benzimidazolgruppen untereinander inhibiert und monomere, solvatisierte QPP-Spezies stabilisiert werden. Dagegen scheint in Chloroform eine ähnlich starke Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und QPP zu fehlen, sodass hier verstärkt Aggregate entstehen.

3.1.1.2 Optoelektronische Eigenschaften

Die molekularen Grenzorbitale von **QPP-Ph^tBu**, **QPP-PhCN**, **QPP-BTh** und **QPP-BI** wurden quantenchemisch (DFT-B3LYP/6-311++G**) berechnet (Abbildung 3.3).

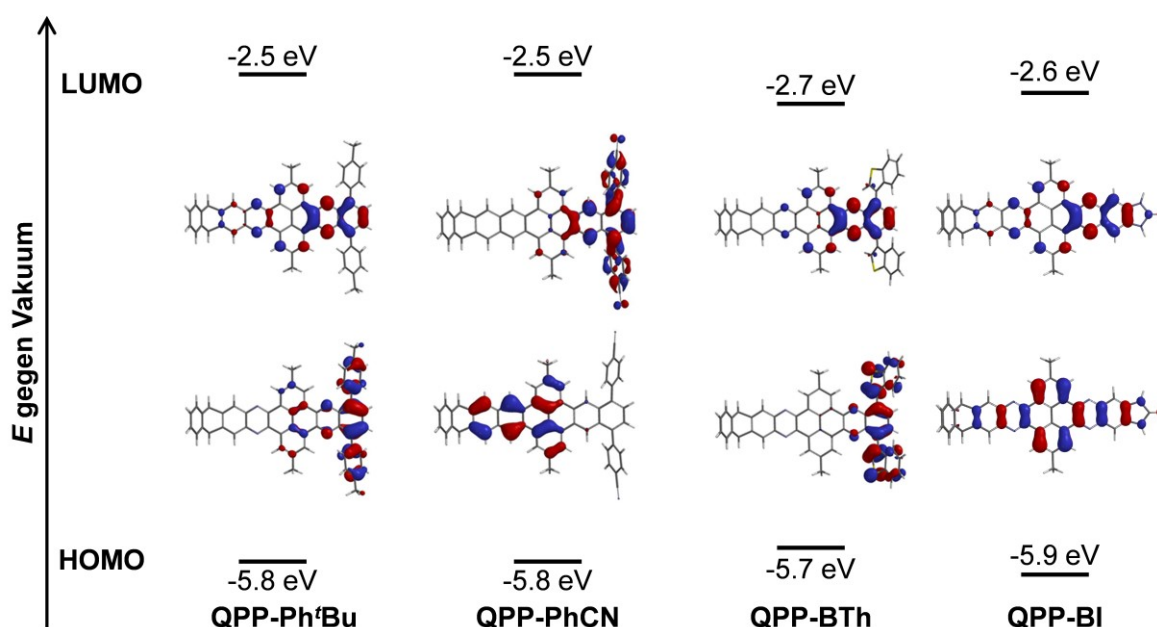


Abbildung 3.3. HOMO-LUMO-Diagramm für **QPP-BTh**, **QPP-Ph^tBu**, **QPP-PhCN** und **QPP-BI** berechnet über DFT-B3LYP/ 6-311++G**. Um die Rechenzeit zu verkürzen, wurden *tert*-Butylgruppen durch Methylgruppen ersetzt. In Teilen reproduziert aus Ref. [62] mit freundlicher Genehmigung des Thieme-Verlags.

Die Grenzorbitalenergien aller vier Verbindungen liegen in einem ähnlichen Bereich von -2.5 eV bis -2.7 eV für die LUMO-Orbitale und -5.7 eV bis -5.9 eV für die HOMO-Orbitale. Für **QPP-Ph^tBu** und **QPP-BTh** sind die HOMO-Orbitale hauptsächlich über die periphere Phenylen-Einheit, sowie über die aromatischen Substituenten delokalisiert. Die LUMOs befinden sich stattdessen größtenteils auf dem

QPP-Rückgrat. Bei **QPP-PhCN** ist die Verteilung entgegengesetzt. Das HOMO ist hier über die Pyren- und Triptyceneinheiten des QPP-Systems, das LUMO kreuzweise dazu über die Terphenyleinheit delokalisiert. Verbindungen mit einer solchen kreuzförmigen Anordnung der Grenzorbitale sind für optoelektronische Anwendungen interessant, da sich HOMO und LUMO unabhängig voneinander modulieren lassen.^[63] Bei **QPP-BI** sind sowohl HOMO als auch LUMO über das gesamte QPP-System, einschließlich der Benzimidazoloneinheit delokalisiert.

Die dargestellten QPPs wurden mittels UV/Vis - und Fluoreszenzspektroskopie in Chloroform untersucht (Abbildung 3.4a,c). Absorptions- und Emissionsspektren von **QPP-H**, **QPP-Br** und **QPP-CN** wurden bereits während meiner Masterarbeit^[52] gemessen und sind zum Vergleich in Abbildung 3.4a dargestellt. Alle Spektren zeigen ähnliche Absorptionsmaxima. Gemäß der von Clar aufgestellten Nomenklatur der Absorptionsbanden von PAKs^[17a, 64] lassen sich die Spektren in zwei Banden unterteilen, nämlich eine ρ -Bande, die vibronisch in 0-0 und 0-1-Übergänge^[13ah, 65] bei ~ 420 nm und 400 nm aufgespalten ist, sowie eine β -Bande bei $\lambda_{\text{abs}} = 336$ nm. Die ρ -Bande kann $n\text{-}\pi^*$ -Übergängen zugeordnet werden, während die β -Bande $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergängen entspricht.^[13ae] Für **QPP-PhCN** wird eine α -Bande als zusätzliche bathochrom verschobene Schulter bei 438 nm gefunden.

Die relative Intensität der β - und ρ -Bande im Spektrum von **QPP-BI** unterscheidet sich deutlich von den anderen Verbindungen. Zudem ist das rotverschobenste Absorptionsmaximum im Vergleich zu den anderen Verbindungen bathochrom nach $\lambda_{\text{abs}} = 429$ nm verschoben. Sowohl die relative Zunahme der ρ -Bande als auch deren bathochrome Verschiebung betätigen die Aggregation in CHCl_3 ,^[13ah, 65] die bereits zuvor NMR-spektroskopisch beobachtet wurde (vgl. Abbildung 3.2). Die optischen Bandlücken, die aus der Anfangssteigung der Absorption λ_{onset} bestimmt wurden, liegen zwischen 2.7 und 2.8 eV.

Das Emissionsspektrum von **QPP-OMe** besteht aus zwei getrennten Maxima bei $\lambda_{\text{em}} = 455$ nm und $\lambda_{\text{em}} = 568$ nm, wobei letztere die Bande eines angeregten Dimers (Excimer, „excited dimer“) darstellen könnte.^[66] Diese Annahme wird durch Fluoreszenzmessung im Dünnschicht gestützt (siehe Kap. 3.1.2.4). Die Emissionsmaxima der anderen Verbindungen verschieben sich von $\lambda_{\text{em}} = 445$ nm für **QPP-BI** über $\lambda_{\text{em}} = 464$ nm für **QPP-PhCN** und $\lambda_{\text{em}} = 512$ nm für **QPP-Ph^tBu** nach $\lambda_{\text{em}} = 536$ nm für

QPP-BTh (Abbildung 3.4b). Hieraus ergibt sich in dieser Reihenfolge eine Zunahme der Stokes-Energien von $E_{\text{Stokes}} = 838 \text{ cm}^{-1}$ über 2429 cm^{-1} und 4166 cm^{-1} nach 5096 cm^{-1} . Dies entspricht einer Zunahme der Reorganisationsenergie für den Übergang vom ersten angeregten Zustand in den Grundzustand. Die Quantenausbeuten liegen in einem Bereich von 20-33%.

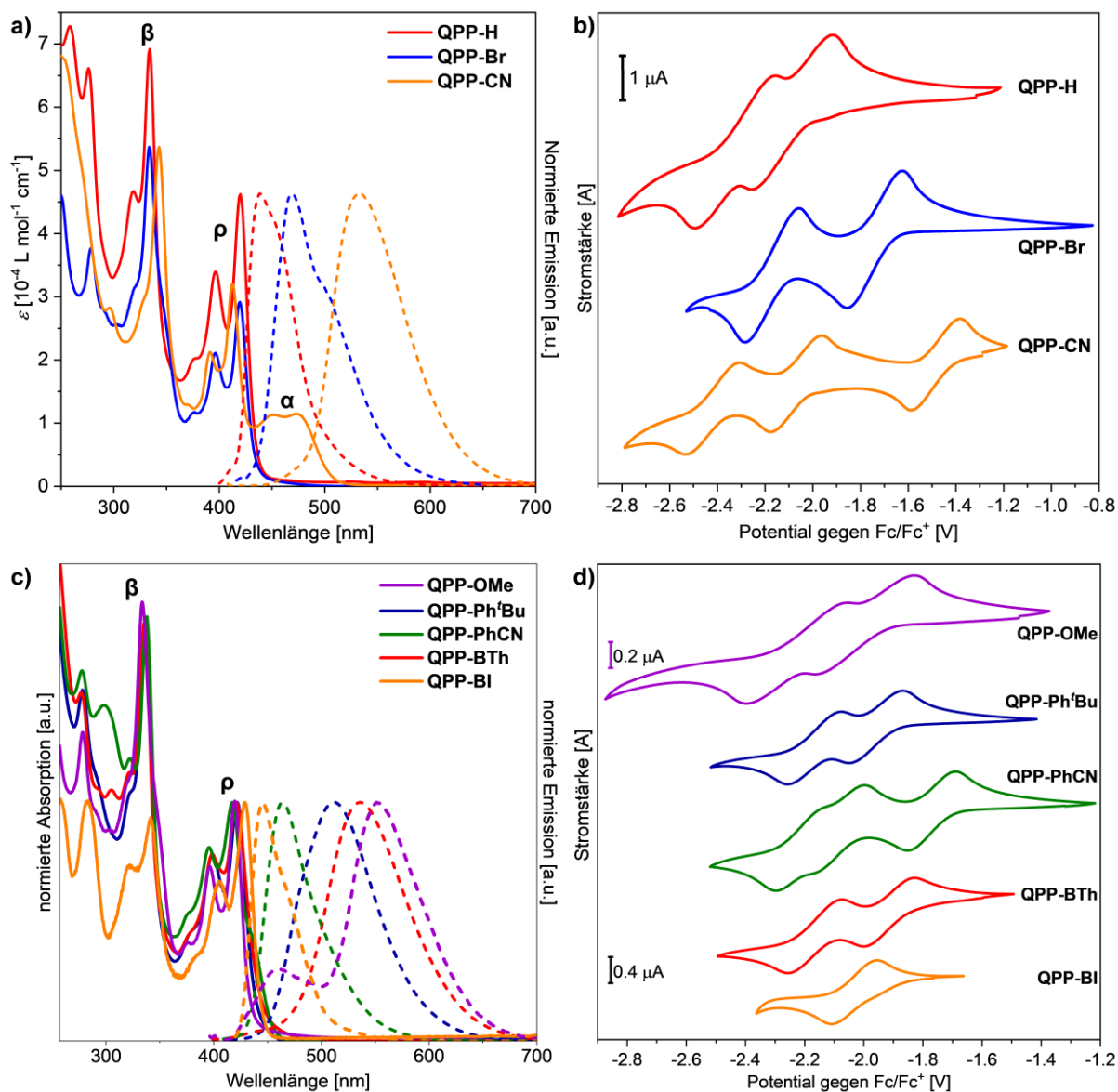


Abbildung 3.4. a, c) Normierte Absorptions- (durchgezogene Linien) und Emissionsspektren (gestrichelte Linien) von **QPP-H**, **QPP-Br**, **QPP-CN**, **QPP-OMe**, **QPP-Ph^tBu**, **QPP-PhCN**, **QPP-BTh** und **QPP-BI** in CHCl_3 -Lösung bei RT ($1 \mu\text{mol L}^{-1}$). d) Cyclovoltammogramme (*o*-DCB, $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ (0.1 mol L^{-1}), gemessen bei RT mit Pt-Arbeits Elektrode, Ag/Ag^+ -Pseudoreferenz elektrode und Fc/Fc^+ als interne Referenz, Scangeschwindigkeit: 100 mV s^{-1}). Adaptiert aus Ref. [53] und Ref. [62] mit freundlicher Genehmigung des Thieme-Verlags und des Wiley-VCH Verlags. Die in a) und b) gezeigten Spektren bzw. Voltammogramme wurden während meiner Masterarbeit aufgenommen.^[52]

Die elektronischen Eigenschaften wurden mittels Cyclovoltammetrie (CV) in *o*-DCB untersucht (Abbildung 3.4b,d). Cyclovoltammogramme von **QPP-H**, **QPP-Br** und **QPP-CN** wurden bereits während meiner Masterarbeit gemessen^[52] und sind zum Vergleich in Abbildung 3.4b gezeigt. Die ersten Reduktionspotentiale sind für **QPP-OMe**, **QPP-Ph^tBu**, **QPP-PhCN**, **QPP-BTh** und **QPP-BI** nahezu gleich ($E_{\text{red},1} = -1.9$ bis -2.0 eV). Daraus wurde über die Gleichung

$$EA = -(E_{\text{red},1} + 4.8) \text{ eV} \quad (\text{Gleichung 3})$$

abgeschätzt, dass die Elektronenaffinitäten, die mit den LUMO-Orbitalen korreliert sind,^[67] zwischen $EA = -2.8$ eV und $EA = -3.0$ eV liegen. Durch Subtraktion der Energien der optischen Bandlücken ($IP = EA - E_{\text{g,opt}}$) ergaben sich für alle Verbindungen nahezu gleiche Ionisationspotentiale von $IP = -5.6$ bzw. -5.7 eV, die mit den HOMO-Energien korreliert sind. Diese Methode birgt wegen der fehlenden jedoch eine gewisse Ungenauigkeit, da sie die Excitonenbindungsenergie nicht berücksichtigt,^[68] wodurch Abweichungen von den quantenchemisch berechneten HOMO-Energien erklärt werden können. Für **QPP-OMe**, **QPP-Ph^tBu** und **QPP-BTh** wurden jeweils zwei quasireversible Potentiale gefunden, wobei die zweiten Reduktionspotentiale identisch ($E_{\text{red},2} = -2.2$ eV) sind. Das elektronenarme **QPP-PhCN** weist niedrigere Reduktionspotentiale bei $E_{\text{red},1} = -1.8$ eV und $E_{\text{red},2} = -2.1$ eV auf. Zudem wurde ein drittes Potential bei $E_{\text{red},3} = -2.2$ eV gefunden. Für **QPP-BI** konnte nur ein einziges Potential bei $E_{\text{red}} = -2.0$ eV gemessen werden. Tabelle 3.1 fasst die optoelektronischen Eigenschaften der untersuchten QPPs zusammen:

Tabelle 3.1. Optoelektronische und elektrochemische Eigenschaften von **QPP-H**, **QPP-Br**, **QPP-CN**, **QPP-OMe**, **QPP-Ph^tBu**, **QPP-PhCN**, **QPP-BTh** und **QPP-BI**. Adaptiert aus Ref. [53] und Ref. [62] mit freundlicher Genehmigung des Thieme-Verlags und des Wiley-VCH Verlags.

Verb.	QPP-H ^[g]	QPP-Br ^[g]	QPP-CN ^[g]	QPP-OMe	QPP-Ph ^t Bu	QPP-PhCN	QPP-BTh	QPP-BI
$\lambda_{\text{abs}}^{\text{[a,b]}}$ [nm]	420	417, 435 ^{sh}	473	420	422	417, 438 ^{sh}	421	429
$\lambda_{\text{onset}}^{\text{[a]}}$ [nm]	444	476	519	435	443	460	443	443
λ_{em} ($\lambda_{\text{ex}}^{\text{[a]}}$) [nm]	440 (324)	469 (407)	533 (462)	553, 460 (390)	512 (402)	464 (387)	536 (401)	445 (409)
E_{Stokes} [cm ⁻¹]	1082	2659	2380	5726	4166	2429	5096	838
$\Phi^{\text{[a]}}$ [%]	15	3	21	23	30	21	33	n.b.
$E_{\text{g, opt}}$ [eV]	2.8	2.6	2.4	2.8	2.8	2.7	2.8	2.8
$E_{\text{red,1}}^{\text{[d]}}$ [V]	-2.1	-1.7	-1.5	-2.0	-2.0	-1.8	-1.9	-2.0
$E_{\text{red,2}}^{\text{[d]}}$ [V]	-2.2	-2.2	-2.1	-2.2	-2.2	-2.1	-2.2	-
$E_{\text{red,3}}^{\text{[d]}}$ [V]	-	-	-2.4	-	-	-2.2	-	-
$EA^{\text{[e]}}$ [eV]	-2.7	-3.1	-3.3	-2.8	-2.8	-3.0	-2.9	-2.8
$IP^{\text{[d]}}$ [eV]	-5.5	-5.7	-5.7	-5.6	-5.6	5.7	-5.7	-5.6
$E_{\text{LUMO}}^{\text{[f]}}$ [eV]	-2.6	-2.9	-3.5	-2.4 ^[52]	-2.5	-2.5	-2.7	-2.6
$E_{\text{HOMO}}^{\text{[f]}}$ [eV]	-6.0	-6.1	-6.3	-5.6 ^[52]	-5.8	-5.8	-5.7	-5.9
$E_{\text{g}}^{\text{[f]}}$ [eV]	3.4	3.2	2.8	3.2 ^[52]	3.3	3.3	3.0	3.3

[a] Gemessen in CHCl₃ bei RT. [b] Rotverschobenstes Absorptionsmaximum; sh: Schulter. [c] Anfangssteigung. [d] Cyclovoltammogramm gemessen in *o*-DCB mit einer Pt-Elektrode und *n*Bu₄NPF₆ als Elektrolyt. Scangeschwindigkeit: 100 mV s⁻¹, als interne Referenz wurde Fc/Fc⁺ verwendet. [e] Elektronenaffinität abgeschätzt über $EA = -(E_{\text{red,1}} + 4.8)$ eV, $E_{\text{g,opt}} = 1242/\lambda_{\text{onset}}$, $IP = EA - E_{\text{g,opt}}$. [f] Quantenchemisch berechnet über DFT-B3LYP/6-311++G^{**}. n.b.: nicht bestimmt. [g] Daten zu diesen Verbindungen entnommen aus Ref. [52].

3.1.2 Das Aggregationsverhalten Triptycen-endständiger QPPs in Lösung und im Festkörper

Im Folgenden wird das Aggregationsverhalten Triptycen-endständiger QPPs diskutiert. Hierfür wurden sowohl die aus vorherigen Arbeiten bereits bekannten Derivate (**QPP-H**, **QPP-Br**, **QPP-CN**, **QPP-OMe**, **QPP-TIPS**),^[13u, 52] als auch die im vorhergehenden Kapitel dieser Arbeit vorgestellten QPPs (**QPP-Ph^tBu**, **QPP-PhCN**, **QPP-BTh**, **QPP-BI**) in Lösung sowie im Festkörper untersucht, um Erkenntnisse über den Einfluss der Triptycengruppen, sowie der Substituenten auf die supramolekulare Anordnung zu gewinnen.

3.1.2.1 Untersuchungen zur Aggregation in Lösung

Spektroskopische Untersuchungen in Lösung können dabei helfen, strukturelle Informationen von Aggregaten in Lösung zu erhalten. Da diese als Vorstufe von Kristallen betrachtet werden können, kann dies dabei helfen, zu einem tieferen Verständnis für den Kristallisationsmechanismus zu gelangen, dessen Aufklärung nach wie vor eine große Herausforderung darstellt.^[2d] Im Fall der Triptycenenständigen QPPs wäre es von Interesse, ob sich die in den bisher bekannten Kristallstrukturen gefundenen π -Dimere bereits in Lösung bilden.

Konzentrationsabhängige Absorptions- und Emissionsspektren in Chloroform wurden dazu von **QPP-H** und **QPP-CN** aufgenommen (Abbildung 3.5). Letzteres war aufgrund der wesentlich geringeren Löslichkeit nur in niedrigeren Konzentrationen messbar. Im UV/Vis-Spektrum von **QPP-H** ist in verdünnter Lösung die ρ -Bande, analog zu den zuvor diskutierten Derivaten (vgl. Abbildung 3.4) in drei Maxima bei $\lambda_{\text{abs}} = 420, 396$ und 378 nm aufgelöst, die den vibronischen 0-0-, 0-1- und 0-2-Übergängen zugeordnet werden können. In der β -Bande lassen sich zwei Maxima bei $\lambda_{\text{abs}} = 334$ nm (0-0) und 319 nm (0-1) unterscheiden. Mit zunehmender Konzentration nimmt die relative Intensität der ρ -Bande relativ β -Bande zu. Gleichzeitig nimmt innerhalb der ρ -Bande die relative Intensität des 0-1-Übergangs im Vergleich zum 0-0-Übergang zu. Untersuchungen an Perylenoligomeren bzw. -polymeren zeigten, dass solche Veränderungen auf π -Stapelung zurückgeführt werden kann.^[65]

Die Emissionsspektren zeigen mit zunehmender Konzentration eine bathochrome Verschiebung von $\lambda_{\text{em}} = 438$ nm nach $\lambda_{\text{em}} = 449$ nm (Abbildung 3.5b). Diese Rotverschiebung ist im Einklang mit den Beobachtungen bei Perylen-Oligomeren, bei denen dies mit zunehmender Faltung (d. h. π -Stapelung) ebenfalls auftrat.^[65] Zudem nimmt die relative Intensität des 0-0-Übergangs bei $\lambda_{\text{em}} = 413$ nm ab, während gleichzeitig die Intensität des 0-2-Übergangs zunimmt. Dies ist ebenfalls ein Anzeichen für π -gestapelte Aggregate, in denen im Vergleich zu monomeren Spezies bevorzugt Übergänge in höhere Schwingungszustände stattfinden.^[65]

In den entsprechenden UV/Vis-Spektren von **QPP-CN** werden für den gemessenen Konzentrationsbereich nur geringfügige Unterschiede festgestellt. Die Spektren zeigen im bathochromen Bereich eine α -Bande mit zwei Absorptionsmaxima

bei $\lambda_{\text{abs}} = 473$ und 452 nm. Zudem sind sie weniger gut aufgelöst als die Spektren von **QPP-H**. Die Emissionsspektren zeigen identische Emissionsmaxima bei $\lambda_{\text{em}} = 533$ nm.

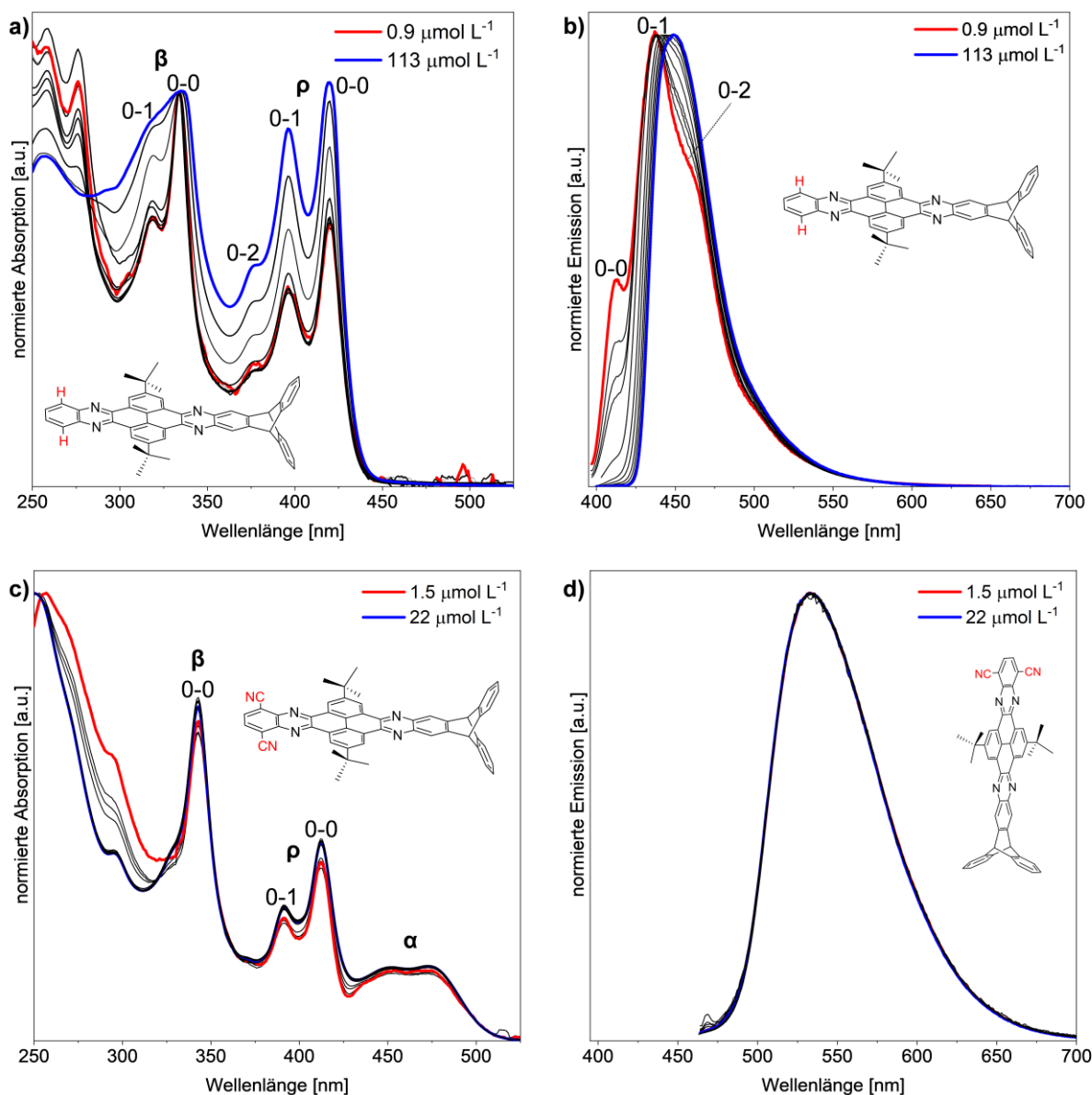


Abbildung 3.5. Konzentrationsabhängige, normierte Absorptions- und Emissionsspektren ($\lambda_{\text{ex}} = 395$ nm in b) bzw. 253 nm in d)) in CHCl_3 bei RT von **QPP-H** (a,b) und **QPP-CN** (c,d).

Somit gibt es weder im UV/Vis- noch im Fluoreszenzspektrum Hinweise auf π -Stapelung. Die geringe Löslichkeit und damit verbundene höhere Tendenz zur Aggregation von **QPP-CN** dürfte somit eher auf die zusätzlichen Wechselwirkungen der Cyanogruppen als auf π -Stapelung zurückzuführen sein. Diese Wechselwirkungen werden im folgenden Kapitel näher beschrieben.

3.1.2.2 Aggregation im Einkristall

Ein herausragendes Merkmal aller Triptycenen-*endständigen* QPP-Derivate ist die Bildung von coplanaren, antiparallelen π -Dimeren (Abbildung 3.6).^[13u, 52] Die relative Anordnung dieser Dimere, sowie die Überlappung der QPP-Flächen in x- und y-Richtung schien sowohl von den Substituenten an der peripheren Phenylen-Einheit, als auch von den Kristallisationsbedingungen abzuhängen. Um dies

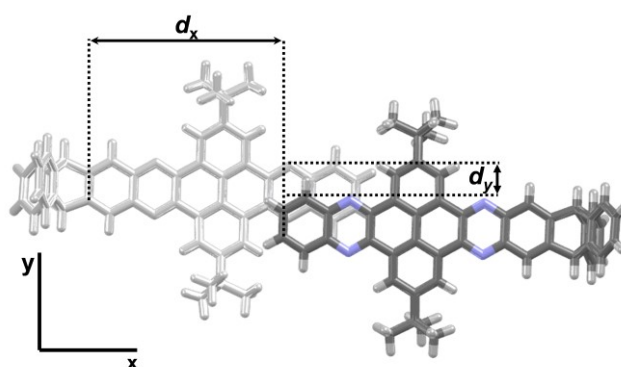


Abbildung 3.6. Definition von x- und y-Versatz d_x und d_y in π -Dimeren Triptycenen-*endständiger* QPPs. Adaptiert aus Ref. [53] mit freundlicher Genehmigung des Wiley-VCH Verlags.

näher zu untersuchen, wurden Kristallisationsversuche mehrerer QPP-Derivate unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt. Einkristalle wurden entweder durch Abkühlen einer heiß-gesättigten Lösung, langsames Verdampfen des Lösungsmittels einer konzentrierten Lösung, durch Diffusion eines Antisolvens in eine konzentrierte Lösung über die Flüssig-Flüssig-Grenzfläche oder über die Gasphase erhalten. Zudem wurden verschiedene Lösungsmittel (CHCl_3 (α), Toluol (β), Mesitylen (γ), *o*-DCB (δ), Nitrobenzol (ϵ) und DMSO (ζ)) untersucht. Insgesamt wurden so zu den bereits bekannten neun Strukturen 19 weitere Modifikationen von neun QPP-Derivaten erhalten. Die häufigste Raumgruppe ist die trikline Raumgruppe $P\bar{1}$. Im Folgenden werden zunächst die neu erhaltenen Kristallstrukturen der bereits bekannten Derivate **QPP-H**, **QPP-Br**, **QPP-CN**, **QPP-TIPS** (siehe auch Abbildung 1.17) und anschließend die Strukturen der im vorherigen Kapitel gezeigten Verbindungen (**QPP-OMe**, **QPP-Ph^tBu**, **QPP-PhCN**, **QPP-BTh**) im Detail diskutiert. Darauf folgend werden Lösungsmittel- und Substituenteneffekte in diesen Strukturen näher beleuchtet, um so den Einfluss dieser Parameter auf das Packungsverhalten aufzuklären.

Von **QPP-H** wurden zu den zwei bereits bekannten Strukturen^[13u, 52] drei weitere Modifikationen erhalten. Die erste wurde durch Diffusion von Methanol über die Gasphase in eine konzentrierte Lösung in *o*-DCB erhalten (δ , Abbildung 3.7a). Diese Struktur ist die einzige Festkörperstruktur aller QPPs, in der keine Lösungsmittelmoleküle eingeschlossen sind. Die QPP-Moleküle sind in einem durchgehenden π -Stapelungsmotiv mit hoher molekularer Überlappung der

erweiterten π -Ebenen in beiden Dimerstrukturen A und B angeordnet, vergleichbar mit dem α_1 -Solvat (vgl. Abbildung 1.17a). Die Abstände zwischen den π -Ebenen betragen $d_{\pi,A} = 3.42$ bzw. $d_{\pi,B} = 3.45$ Å.

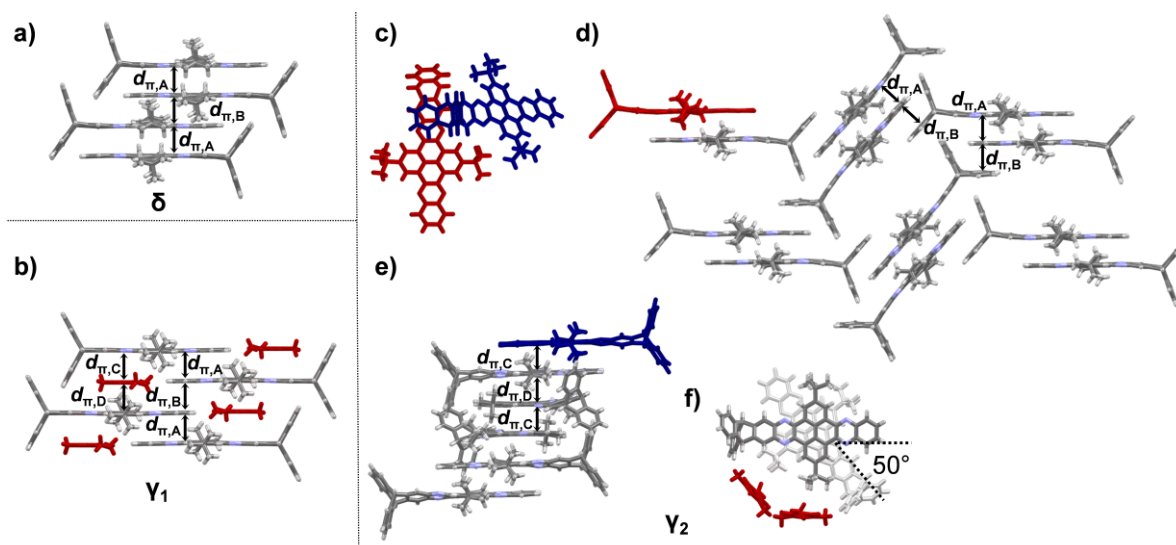


Abbildung 3.7. Festkörperstrukturen von **QPP-H** (aromatische Lösungsmittelmoleküle in Rot zur besseren Übersicht) kristallisiert aus a) *o*-DCB/MeOH ($d_{\pi,A} = 3.42$ Å, $d_{\pi,B} = 3.45$ Å). b) Mesitylen ($d_{\pi,A} = 3.42$ Å, $d_{\pi,B} = 3.68$ Å, $d_{\pi,C} = 3.63$ Å). c-f) Mesitylen/*n*-Hexan (Lösungsmittelmoleküle zur besseren Übersicht ausgeblendet). c) Asymmetrische Einheit (QPP-Moleküle farbig dargestellt, um ihre Position in den beiden getrennten Stapelungsmotiven unter d) und e) zu verdeutlichen). d,e) Stapelungsmotive der beiden unabhängigen Moleküle der asymmetrischen Einheit ($d_{\pi,A} = 3.47$ Å, $d_{\pi,B} = 3.68$ Å, $d_{\pi,C} = 3.49$ Å, $d_{\pi,D} = 3.47$ Å). f) Verdrehung benachbarter QPPs in Dimer D. Adaptiert aus Ref. [53] mit freundlicher Genehmigung des Wiley-VCH Verlags.

Aus Mesitylen wurden zwei polymorphe Solvatstrukturen von **QPP-H** erhalten. Kristalle wurden durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels einer konzentrierten QPP-Lösung gezüchtet (γ_1 , Abbildung 3.7b). Die Mesitylenmoleküle sind hier über π -Stapelung mit den QPP-Molekülen coplanar angeordnet ($d_{\pi,C} = 3.63$ Å, $d_{\pi,D} = 3.48$ Å). Darüber hinaus stapeln auch die QPP-Ebenen benachbarter Moleküle in eindimensionalen π -Stapeln aus alternierenden Dimeren A und B ($d_{\pi,A} = 3.42$ Å, $d_{\pi,B} = 3.68$ Å).

Die nächste Solvatstruktur wurde durch Diffusion von *n*-Hexan in eine Mesitylenlösung über die Gasphase (γ_2 , Abbildung 3.7c-f) gebildet. Dies ist eine der wenigen Kristallstrukturen, die nicht die trikline Raumgruppe $P\bar{1}$ aufweist, sondern stattdessen in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ kristallisierte. Hier besteht die asymmetrische Einheit aus zwei unabhängigen QPP-Molekülen, die über die QPP-Ebene des einen Moleküls und den unsubstituierten Triptycenflügel des anderen

Moleküls interagieren (Abbildung 3.7c). Jedes dieser Moleküle bildet ein separates π -Stapelungsmotiv. Das in Rot dargestellte Molekül bildet eine Schichtstruktur, die aus π -Dimeren mit $d_{\pi,A} = 3.47 \text{ \AA}$ aufgebaut ist, welche über die QPP-Ebene eines Moleküls und dem unsubstituierten Triptycenflügel eines benachbarten Moleküls π -gestapelt sind ($d_{\pi,B} = 3.68 \text{ \AA}$, Abbildung 3.7d). Hohlräume sind mit Mesitylenmolekülen und teilweise mit dem blauen QPP-Molekül der asymmetrischen Einheit gefüllt, das eine zweite Art von Stapelungsmuster bildet. Hierbei sind die QPP-Moleküle in eindimensionalen Stapeln von π -Dimeren angeordnet ($d_{\pi,C} = 3.49 \text{ \AA}$, Abbildung 3.7e). Benachbarte Dimere sind um etwa 50° gegeneinander verdreht und haben einen Abstand von $d_{\pi,D} = 3.47 \text{ \AA}$ (Abbildung 3.7f).

Einkristalle von **QPP-Br** konnten nur aus aromatischen Lösungsmitteln gezüchtet werden. Aus Toluol und o-DCB wurde bereits während meiner Masterarbeit zwei Strukturen erhalten (vgl. Abbildung 1.17).^[52] Dagegen scheiterten alle Kristallisationsversuche aus Chloroform. Durch Kristallisation über Diffusion von *n*-Pentan in eine Mesitylenlösung über die Gasphase wurden zwei Lösungsmittelmoleküle über π -Stapelung mit $d_{\pi,B} = 3.60 \text{ \AA}$ und $d_{\pi,C} = 3.49 \text{ \AA}$ zwischen benachbarten QPP-Dimeren ($d_{\pi,A} = 3.42 \text{ \AA}$) interkaliert (γ , Abbildung 3.8a). Die durch die Triptyceneinheiten gebildeten Hohlräume sind mit den *tert*-Butylgruppen benachbarter QPP-Moleküle gefüllt.

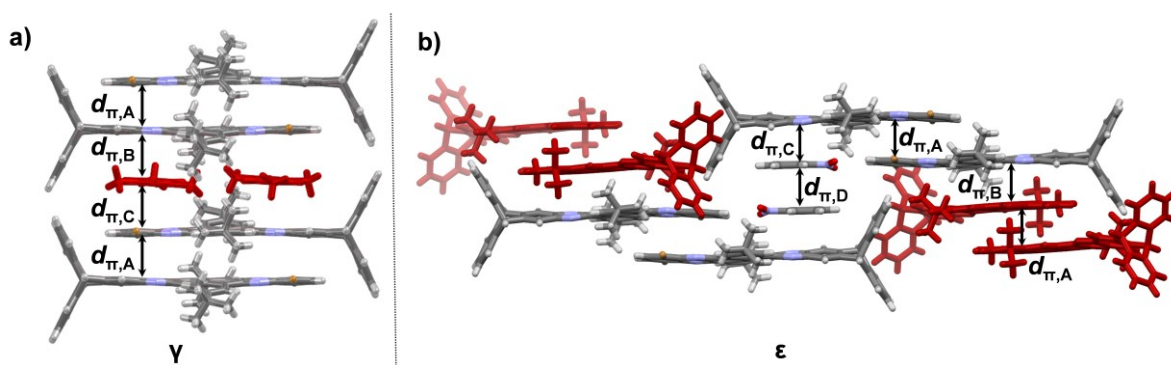


Abbildung 3.8. Festkörperstrukturen von **QPP-Br**, kristallisiert aus a) Mesitylen/*n*-Pentan ($d_{\pi,A} = 3.42 \text{ \AA}$, $d_{\pi,B} = 3.60 \text{ \AA}$, $d_{\pi,C} = 3.49 \text{ \AA}$). Reproduziert aus Ref. [53] mit freundlicher Genehmigung des Wiley-VCH Verlags. b) Nitrobenzol ($d_{\pi,A} = d_{\pi,C} = d_{\pi,D} = 3.38 \text{ \AA}$, $d_{\pi,B} = 3.70 \text{ \AA}$).

Durch thermische Kristallisation aus Nitrobenzol wurde Solvat ϵ erhalten (Abbildung 3.8b). Dieses ist ebenfalls eine der wenigen Strukturen, die in der monoklinen Raumgruppe *C2/c* kristallisierte. Antiparallele π -Dimere ($d_{\pi,A} = 3.38 \text{ \AA}$) mit

vergleichsweise geringer Überlappung der QPP-Flächen bilden eindimensionale π -Stapel, in denen benachbarte Dimere mit $d_{\pi,B} = 3.70 \text{ \AA}$ um ca. 46° gegeneinander verdreht sind, ähnlich wie in der γ_2 -Struktur von **QPP-H** (Abbildung 3.7e,f). Zudem sind Nitrobenzolmoleküle (ein Mol pro asymmetrische Einheit) eingeschlossen. Diese bilden π -gestapelte, antiparallele Dimere untereinander, die wiederum mit **QPP-Br** über π -Stapelung wechselwirken ($d_{\pi,C} = d_{\pi,D} = 3.38 \text{ \AA}$).

QPP-CN konnte trotz zahlreicher Versuche nicht aus Toluol kristallisiert werden. Andererseits wurden zu der bereits bekannten Struktur aus Chloroform (α_1 , vgl. Abbildung 1.17e)^[52] zwei weitere Solvate aus Chloroform erhalten, indem die Kristallisationsbedingungen variiert wurden (Abbildung 3.9).

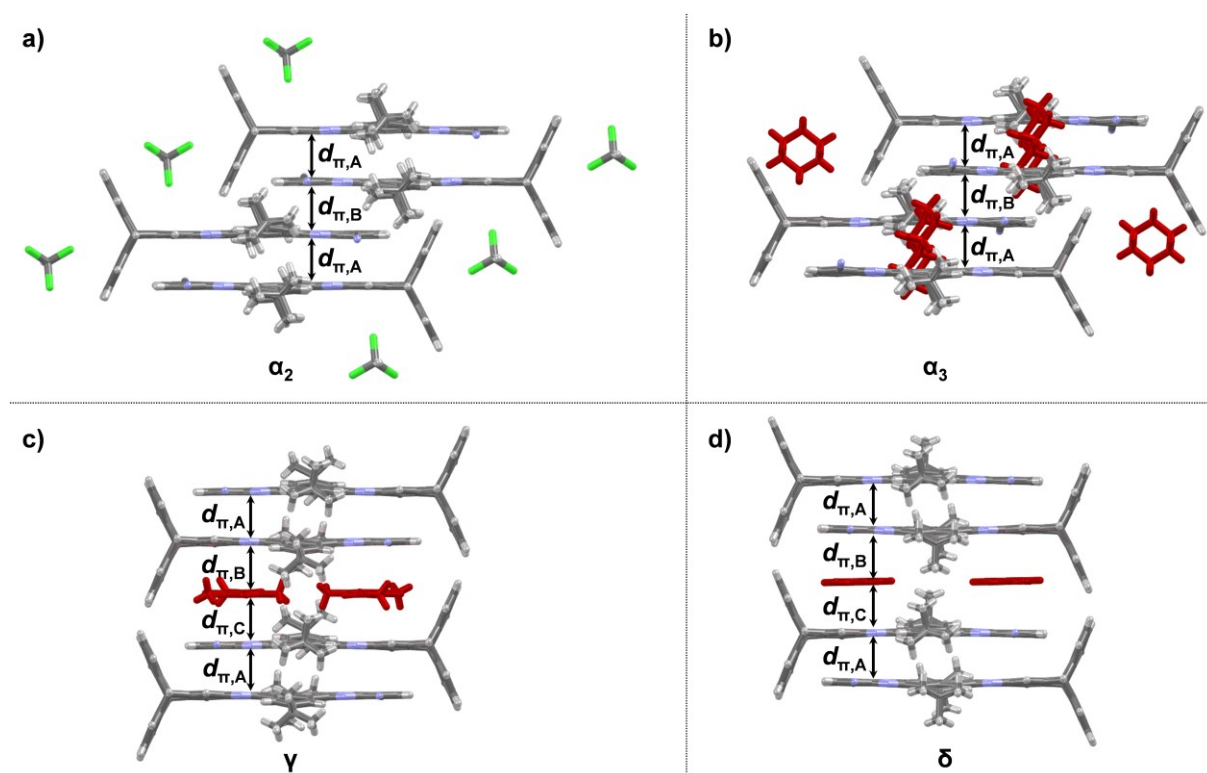


Abbildung 3.9. Festkörperstrukturen von **QPP-CN** (Lösungsmittelmoleküle in b-d) zur besseren Übersicht in Rot hervorgehoben), kristallisiert aus a) $\text{CHCl}_3/\text{cyclo-Hexan}$ oder $n\text{-Hexan}$ ($d_{\pi,A} = 3.41 \text{ \AA}$, $d_{\pi,B} = 3.48 \text{ \AA}$). b) $\text{CHCl}_3/\text{cyclo-Hexan}$ ($d_{\pi,A} = 3.35 \text{ \AA}$, $d_{\pi,B} = 3.42 \text{ \AA}$). c) Mesitylen/MeOH ($d_{\pi,A} = 3.48 \text{ \AA}$, $d_{\pi,B} = 3.57 \text{ \AA}$, $d_{\pi,C} = 3.55 \text{ \AA}$). e) $o\text{-DCB/MeOH}$ ($d_{\pi,A} = 3.49 \text{ \AA}$, $d_{\pi,B} = 3.56 \text{ \AA}$, $d_{\pi,C} = 3.60 \text{ \AA}$). Reproduziert aus Ref. [53] mit freundlicher Genehmigung des Wiley-VCH Verlags.

Durch Diffusion von *cyclo*-Hexan in Chloroformlösungen über die Gasphase entstanden zwei verschiedene Solvate. Das erste (α_2 , Abbildung 3.9a) war der α -Struktur von **QPP-H** (vgl. Abbildung 1.17a) sehr ähnlich und bildet eindimensionale π -Stapel alternierender Dimere mit $d_{\pi,A} = 3.41 \text{ \AA}$ und $d_{\pi,B} = 3.48 \text{ \AA}$. Wie in der

α_1 -Struktur wurden CN \cdots Cl-Wechselwirkungen ($d_{\text{CN}\cdots\text{Cl}} = 3.40 \text{ \AA}$, $\Theta_{\text{CNCl}} = 126^\circ$) gefunden. Ähnliche Werte werden auch in der Literatur angegeben.^[69] Dagegen existieren keine CN \cdots CN-Wechselwirkungen. Eine isomorphe Modifikation wurde durch Diffusion von *n*-Hexan in eine Chloroformlösung über die Gasphase erhalten.

Die zweite Solvatstruktur (α_3 , Abbildung 3.9b) besteht aus zwei QPP-Molekülen in der asymmetrischen Einheit, die nahezu parallel angeordnet sind und entlang der Längsachse des erweiterten π -Systems um etwa 18.7° gedreht sind. Jedes dieser beiden Moleküle bildet sehr ähnliche, voneinander unabhängige π -Stapel mit $d_{\pi,A} = 3.35 \text{ \AA}$ und $d_{\pi,B} = 3.42 \text{ \AA}$ und $d_{\pi,A'} = 3.36 \text{ \AA}$ und $d_{\pi,B'} = 3.51 \text{ \AA}$. Anstelle von CHCl_3 -Molekülen sind *cyclo*-Hexanmoleküle in den Hohlräumen, die von den unsubstituierten Triptycenflügeln gebildet werden, eingeschlossen. CN \cdots Cl-Wechselwirkungen werden nicht beobachtet. Stattdessen werden dipolare CN \cdots CN-Kontakte zwischen Cyanogruppen benachbarter Moleküle gefunden. Die CN \cdots CN-Abstände und CN \cdots C-Winkel liegen in einem ähnlichen Bereich von 3.48 - 3.50 \AA bzw. 93 - 94° . Ähnliche Werte für dieses Wechselwirkungsmotiv werden auch in der Literatur angegeben.^[70]

Die Kristallisation von **QPP-CN** durch Diffusion von Methanol in entweder Mesitylen (γ , Abbildung 3.9c) oder *o*-DCB (δ , Abbildung 3.9d) über die Gasphase ergab isostrukturelle Packungen mit π -Stapeln von QPP-Dimeren mit $d_\pi = 3.48 \text{ \AA}$ (γ) und $d_\pi = 3.49 \text{ \AA}$ (δ). Diese Dimere alternieren mit π -gestapelten Lösungsmittelmolekülen (entweder Mesitylen oder *o*-DCB). Damit ähneln sie stark der γ -Struktur von **QPP-Br** (Abbildung 3.8a). In beiden Solvaten finden sich CN \cdots CN-Wechselwirkungen mit $d_{\text{CN}\cdots\text{CN}} = 3.47 \text{ \AA}$ und $\Theta_{\text{CNC}} = 93^\circ$ (γ) bzw. $d_{\text{CN}\cdots\text{CN}} = 3.49$ - 3.62 \AA und $\Theta_{\text{CNC}} = 90$ - 93° (δ).

Von **QPP-OMe** wurden fünf Kristallstrukturen erhalten, drei davon aus Chloroform und eine aus *o*-DCB. Kristallisationsversuche aus Toluol oder Mesitylen schlugen fehl. Das erste Solvat wurde durch Abkühlen einer heiß-gesättigten Lösung von **QPP-OMe** in CHCl_3 gewonnen (α_1 , Abbildung 3.10a). Eine isomorphe Struktur wurde zudem durch Diffusion von *n*-Pentan in eine CHCl_3 -Lösung über die Gasphase erhalten. Zwar wurde ein dimeres π -Stapelungsmotiv beobachtet ($d_{\pi,A} = 3.43 \text{ \AA}$), die Überlappung der QPP-Ebenen ist jedoch im Vergleich zu anderen Strukturen geringer. Darüber hinaus sind die QPP-Ebenen aus der Planarität verzerrt. Eine kontinuierliche π -Stapelung dieser Dimere wird durch eine ungewöhnliche Interkalation

fehlgeordneter CHCl_3 -Moleküle (ca. 2 Mol pro Elementarzelle) unterbrochen. Eine solche Interkalation wurde in keiner anderen aus Chloroform gezüchteten Struktur gefunden. Benachbarte Stapel wechselwirken zusätzlich durch π -Stapelung der unsubstituierten Triptycenflügel ($d_\pi = 3.49\text{-}3.63 \text{ \AA}$), wodurch eine zweidimensionale Schichtstruktur entsteht. Die Struktur ähnelt dem δ -Solvat von **QPP-Br** (vgl. Abbildung 1.17d).

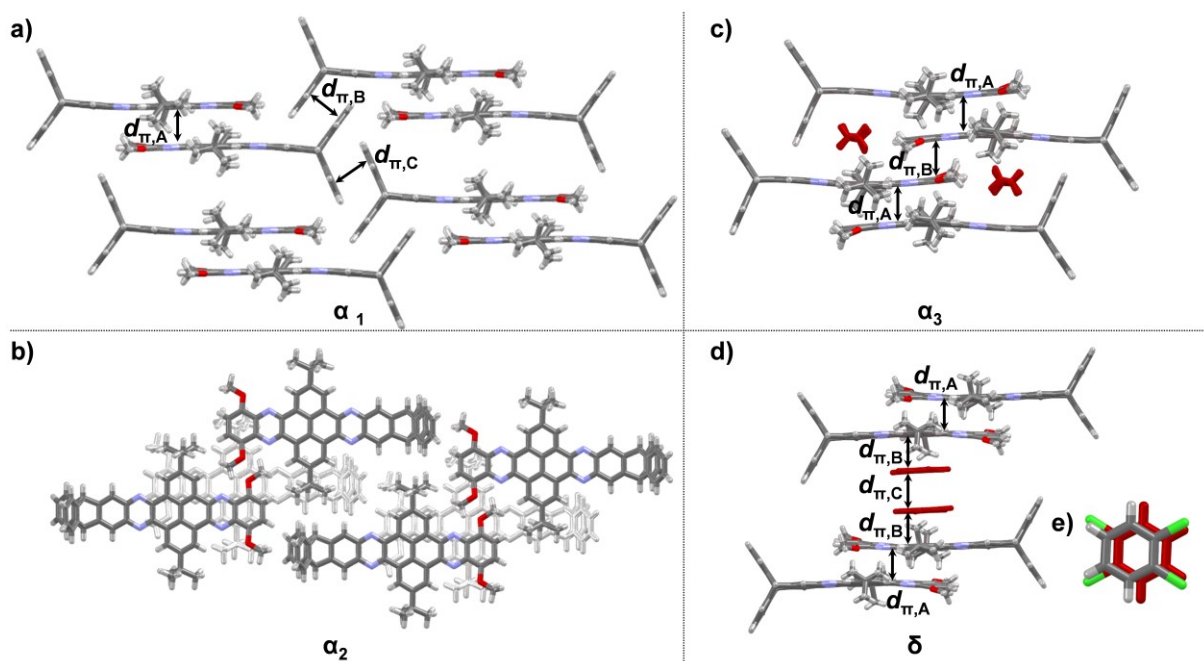


Abbildung 3.10. Festkörperstrukturen von **QPP-OMe** (Lösungsmittelmoleküle zur besseren Übersicht in Rot dargestellt), kristallisiert aus a) CHCl_3 oder CHCl_3/n -Pentan ($d_{\pi,A} = 3.43 \text{ \AA}$, $d_{\pi,B} = 3.49 \text{ \AA}$, $d_{\pi,C} = 3.63 \text{ \AA}$). b) $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ ($d_\pi = 3.44 \text{ \AA}$). c) CHCl_3/n -Hexan ($d_{\pi,A} = 3.57 \text{ \AA}$, $d_{\pi,B} = 3.50 \text{ \AA}$). d-e) o -DCB/ i -PrOH ($d_{\pi,A} = 3.58 \text{ \AA}$, $d_{\pi,B} = 3.23 \text{ \AA}$, $d_{\pi,C} = 3.70 \text{ \AA}$). e) Nahezu ekliptische, antiparallele Stapelung von o -DCB. Reproduziert aus Ref. [53] mit freundlicher Genehmigung des Wiley-VCH Verlags.

Zwei weitere Modifikationen wurden durch Diffusion von Methanol (α_2 , Abbildung 3.10b) bzw. n -Hexan (α_3 , Abbildung 3.10c) über die Gasphase in CHCl_3 -Lösungen gezüchtet. Im α_2 -Solvat wurden Dimere ($d_\pi = 3.44 \text{ \AA}$) mit nur sehr geringer Überlappung der π -Ebenen gefunden, die kein durchgehendes π -Stapelungsmotiv bilden. Stattdessen füllen *tert*-Butylgruppen benachbarter QPP-Moleküle die Hohlräume, die durch die QPP-Ebene und die unsubstituierten Triptycenflügel gebildet werden. Sowohl Lösungsmittel- als auch Antisolvensmoleküle waren im Kristallgitter enthalten, wurden jedoch aufgrund schwerer Fehlordnung durch die SQUEEZE-Funktion^[71] in PLATON entfernt. In der α_3 -Struktur liegen eindimensionale π -Stapel

aus zwei alternierenden Dimeren ($d_{\pi,A} = 3.57 \text{ \AA}$, $d_{\pi,B} = 3.50 \text{ \AA}$) mit zusätzlichem Einbau von *n*-Hexan vor.

Bei Kristallisation durch Diffusion von Isopropanol in eine *o*-DCB-Lösung über die Gasphase (δ , Abbildung 3.10d) kristallisierte **QPP-OMe** in π -Stapeln aus alternierenden QPP-Dimeren ($d_{\pi,A} = 3.58 \text{ \AA}$) und coplanaren *o*-DCB-Dimeren ($d_{\pi,C} = 3.70 \text{ \AA}$). Die *o*-DCB-Moleküle sind dabei antiparallel und nahezu ekliptisch angeordnet (Abbildung 3.10e). Der Abstand zwischen einem *o*-DCB-Molekül und einem benachbarten QPP-Molekül beträgt $d_{\pi,B} = 3.23 \text{ \AA}$. Diese Art von Lösungsmittel-einschluss konnte in keiner anderen Struktur beobachtet werden.

Von **QPP-TIPS** konnte eine weitere Solvatstruktur durch langsames Abkühlen einer heiß-gesättigten Lösung in Mesitylen (Solvat γ , Abbildung 3.11) gezüchtet werden. Hierbei wurden Kristalle der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit einem QPP-Molekül und drei Mesitylenmolekülen in der asymmetrischen Einheit und vier Molekülen pro Elementarzelle erhalten. Bemerkenswert war, dass sich diese Solvatstruktur wesentlich von den vorherigen unterschied. Hier interagiert Mesitylen über coplanare π -Stapelung mit der QPP-Ebene ($d_{\pi} = 3.39\text{-}3.46 \text{ \AA}$), sodass sich eindimensionale Stapel entlang der kristallografischen *c*-Achse bilden, in denen **QPP-TIPS** und Mesitylen alternieren. Hierdurch wird die π -Stapelung von QPP-Molekülen untereinander unterbrochen, was diese Struktur zur Einzigen innerhalb der in dieser Arbeit diskutierten QPP-Derivate macht, bei der

keine der in sonst allen anderen Strukturen gefundenen π -Dimere gebildet werden. Benachbarte Stapel sind in einem Fischgrätenmotiv über die kurze Molekülachse der QPP-Ebene angeordnet. Lösungsmittelmoleküle befinden sich auch in den Hohlräumen, die durch die unsubstituierten Triptycenyflügel gebildet werden.

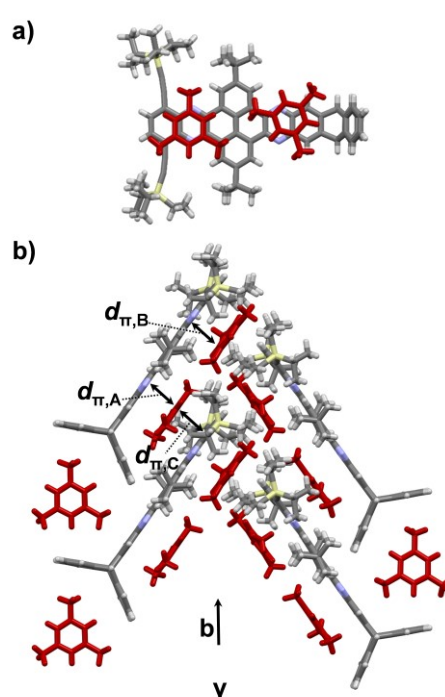


Abbildung 3.11. Festkörperstruktur von **QPP-TIPS** (Solvat γ), kristallisiert aus Mesitylen/MeOH ($d_{\pi,A} = 3.46 \text{ \AA}$, $d_{\pi,B} = 3.41 \text{ \AA}$, $d_{\pi,C} = 3.39 \text{ \AA}$). Adaptiert aus Ref. [54] mit freundlicher Genehmigung des Wiley-VCH Verlags.

Einkristalle von **QPP-Ph^tBu** wurden von Sonja Wieland während ihres Forschungspraktikums durch Dampfdiffusion von *n*-Hexan in eine CHCl₃-Lösung gezüchtet (Abbildung 3.12).^[55] Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei QPP-Molekülen, hervorgehoben in blau und rot in Abbildung 3.12a und einer halben Formeleinheit *n*-Hexan. Die π -Ebenen dieser Moleküle sind in einem Winkel von ca. 90° zueinander ausgerichtet. In dem blau markierten Konformer sind beide Substituenten um den gleichen Torsionswinkel von $\Theta = 42^\circ$ gedreht, während die Substituenten des anderen, rot markierten Konformers unterschiedliche Torsionswinkel von $\Theta_3 = 29^\circ$ und $\Theta_4 = 76^\circ$ aufweisen. Die vergleichsweise große Torsion des Letzteren ist höchstwahrscheinlich auf einen Packungseffekt zurückzuführen und lässt sich durch attraktive Dispersionswechselwirkungen^[72] ($d_{\text{CH}\cdots\pi} = 2.98\text{-}3.04 \text{ \AA}$) mit der Triptyceneinheit des benachbarten Moleküls erklären.

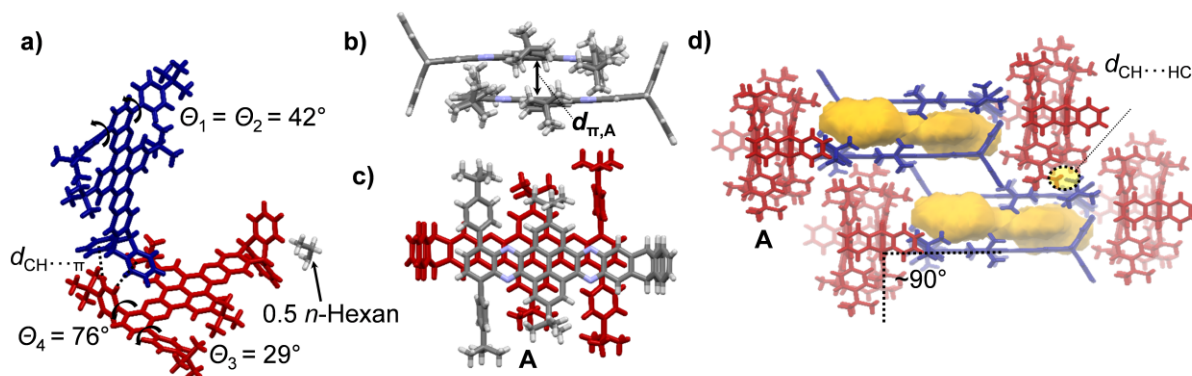


Abbildung 3.12. Festkörperstruktur von **QPP-Ph^tBu**, kristallisiert aus CHCl₃/*n*-Hexan. a) Asymmetrische Einheit ($d_{\text{CH}\cdots\pi} = 2.98\text{-}3.04 \text{ \AA}$). b,c) π -Stapelungsmotiv ($d_{\pi,A} = 3.42 \text{ \AA}$), die Farben der QPP-Moleküle entsprechen den Farben in der asymmetrischen Einheit. d) Packung ($d_{\text{vdW}} = 2.53 \text{ \AA}$). Gelb dargestellte Hohlräume wurden mit der „Void“-Funktion in „Mercury“ mit einem Probenradius von 1.8 Å erzeugt. Reproduziert aus Ref. [62] mit freundlicher Genehmigung des Thieme-Verlags.

Nur eines der beiden Konformere (rot hervorgehoben) bildet ein π -Dimer ($d_{\pi,A} = 3.42 \text{ \AA}$, Abbildung 3.12b,c). Das andere Konformer bildet isolierte Kavitäten zwischen benachbarten QPP-Ebenen, die mit der „Void“-Funktion im Programm „Mercury“ mit einem Probenradius von 1.8 Å visualisiert wurden (Abbildung 3.12d). Diese sind mit fehlgeordnetem *n*-Hexan gefüllt, das mit der „SQUEEZE“-Funktion^[71] in Platon entfernt wurde. Die Bildung von Hohlräumen in dieser Kristallstruktur ist kontraintuitiv, da **QPP-Ph^tBu** weder die geometrische Form hat, um eine dichte Packung zu verhindern, noch stark dirigierende Wechselwirkungen aufweist, die dieses Packungsmotiv begünstigen. Das Vorhandensein von sowohl *n*-Hexan (ca. 1.5 Formeleinheiten pro

asymmetrischer Einheit) als auch von zusätzlichen *tert*-Butylgruppen deutet darauf hin, dass Dispersionswechselwirkung ein wichtiger Faktor für die Stabilisierung dieser Struktur darstellt.^[72]

So bestehen kurze Kontakte von $d_{\text{CH}\cdots\text{HC}} = 2.53 \text{ \AA}$ zwischen diesen *tert*-Butylgruppen des rot markierten Moleküls und der *tert*-Butylgruppe des blau markierten (Abbildung 3.12d), die eine Stabilisierung durch Dispersion ermöglichen. Attraktive Dispersionswechselwirkungen wurden bereits zuvor für die *tert*-Butylgruppen von **QPP-H** gefunden.^[13u] Die zusätzlichen *tert*-Butylgruppen der Substituenten scheinen aufgrund ihres sterischen Bedarfs auch eine π -Stapelung der Substituenten zu verhindern.

QPP-PhCN ist strukturell verwandt mit dem zuvor diskutierten **QPP-CN**. Änderungen im Packungsverhalten von **QPP-PhCN** können daher direkt auf die Phenylen-Einheiten zwischen den Cyanogruppen und dem QPP-Grundgerüst zurückgeführt werden.

QPP-PhCN wurde von Sonja Wieland durch langsames Abdampfen einer Chloroformlösung kristallisiert (Abbildung 3.13).^[55] Ähnlich wie in den α_2 - und α_3 -Solvaten von **QPP-CN** (vgl. Abbildung 3.9a,b) kristallisiert auch **QPP-PhCN** mit eindimensionaler π -Stapelung von alternierenden Dimeren mit $d_{\pi,A} = 3.43 \text{ \AA}$ und $d_{\pi,B} = 3.58 \text{ \AA}$ (Abbildung 3.13a,b).

Die Überlappung der QPP-Flächen (Abbildung 3.9a) ist ebenfalls sehr ähnlich wie in den Strukturen von **QPP-CN**. Zudem wird auch hier die Packung durch dipolare, antiparallele CN-Wechselwirkungen mit $\text{CN}\cdots\text{CN}$ -Abständen von $d_{\text{CN}\cdots\text{CN}} = 3.24\text{-}3.54 \text{ \AA}$ und CNC-Winkeln von $\Theta_{\text{CNC}} = 88^\circ\text{-}104^\circ$ stabilisiert (Abbildung 3.13c). Ein Einschluss von Chloroform (ca. 4.3 Formeleinheiten pro Elementarzelle) wurde ebenfalls beobachtet, aber nur ein Molekül konnte aufgelöst werden. $\text{CN}\cdots\text{Cl}$ -Wechselwirkungen,^[69] wie sie für **QPP-CN**-Solvate gefunden wurden, konnten hier nicht gesehen werden und scheinen daher keine wichtige Rolle bei der Stabilisierung der Struktur zu spielen, wie es für **QPP-CN** der Fall war.

Stattdessen tritt eine Halogenbrücke mit dem Phenylensubstituenten^[73] auf ($d_{\text{Cl}\cdots\pi} = 3.53 \text{ \AA}$, Abbildung 3.13d). Abgesehen davon gibt es keine ausgeprägten Unterschiede in den Strukturen von **QPP-PhCN** und **QPP-CN**. Obwohl sie nicht

isomorph sind, scheinen die zusätzlichen Phenylen-Einheiten die Packung nicht wesentlich zu stören. Dennoch könnten sie für den Ladungstransport eine Rolle spielen, da hier zusätzliche π -Stapelung benachbarter Substituenten zu finden ist ($d_{\text{Ar}\cdots\text{Ar,C}} = 3.34 \text{ \AA}$, Abbildung 3.13e).

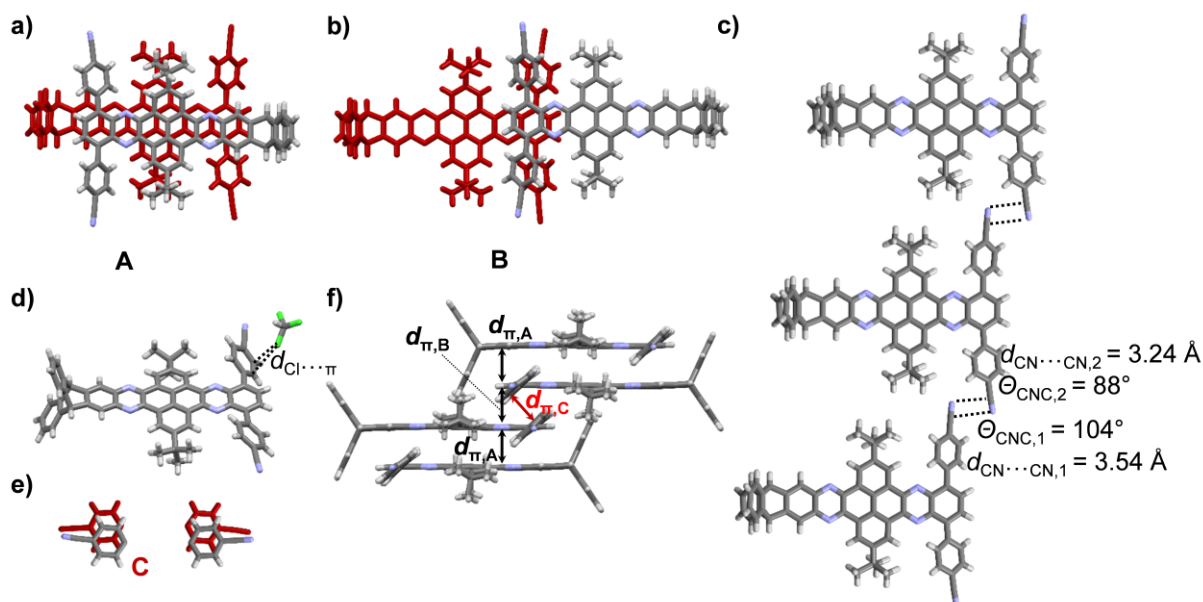


Abbildung 3.13. Festkörperstruktur von **QPP-PhCN**, kristallisiert aus CHCl_3 . a,b) π -Stapelungsmotive. c) Dipolare $\text{CN}\cdots\text{CN}$ -Wechselwirkungen ($d_{\text{CN}\cdots\text{CN}} = 3.24\text{-}3.54 \text{ \AA}$). d) Halogenbrücken zwischen CHCl_3 und Phenylensubstituent ($d_{\text{Cl}\cdots\pi} = 3.52 \text{ \AA}$). e) π -Stapelungsmotiv der Substituenten, QPP-Grundgerüst zur besseren Übersicht ausgeblendet. f) Packung ($d_{\pi,\text{A}} = 3.43 \text{ \AA}$, $d_{\pi,\text{B}} = 3.58 \text{ \AA}$, $d_{\text{Ar}\cdots\text{Ar,C}} = 3.34 \text{ \AA}$). Lösungsmittelmoleküle zur besseren Übersicht ausgeblendet. Reproduziert aus Ref. [62] mit freundlicher Genehmigung des Thieme-Verlags.

Von **QPP-BTh** wurden von Sonja Wieland durch Diffusion von *n*-Hexan über die Gasphase in Chloroformlösungen mit unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen zwei unterschiedliche Solvatstrukturen erhalten.^[55]

Das erste Solvat wurde aus einer Lösung mit einer Konzentration von 0.37 mmol L^{-1} gezüchtet (α_1 , Abbildung 3.14a). In der asymmetrischen Einheit wurden zwei unabhängige Moleküle gefunden. Die Torsionswinkel der Substituenten betragen $\Theta = 42\text{-}46^\circ$ für das eine QPP und $\Theta = 34\text{-}36^\circ$ für das andere QPP-Molekül. Lösungsmittelmoleküle (ca. vier Moleküle pro Elementarzelle) sind ebenfalls enthalten, mussten jedoch aufgrund starker Fehlordnung über die SQUEEZE-Methode^[71] in PLATON entfernt werden. Eindimensionale π -Stapel von alternierenden Dimeren mit $d_{\pi,\text{A}} = 3.53 \text{ \AA}$ und $d_{\text{B}} = 4.27 \text{ \AA}$ (Abbildung 3.14d,e,g) werden durch das blau gefärbte Molekül der asymmetrischen Einheit gebildet. Die entsprechenden Abstände der QPP-

Ebenen betragen $d_{\pi,A} = 3.53 \text{ \AA}$ und $d_{\pi,B} = 4.27 \text{ \AA}$. Der letzte Abstand kann dabei nicht als π -Stapelungsmotiv angesehen werden, da er deutlich über der üblicherweise definierten Obergrenze für π - π -Abstände von max. 3.8 \AA liegt.^[11c] Die Stapelung der Benzothiophenylgruppen ($d_{Ar \cdots Ar,C} = 3.23 \text{ \AA}$, Abbildung 3.14f) scheint daher bei diesem Motiv zu dominieren. Benachbarte Stapel der in blau gezeigten QPPs sind durch isolierte Dimere D mit $d_{\pi,D} = 3.46 \text{ \AA}$ voneinander getrennt (Abbildung 3.14g).

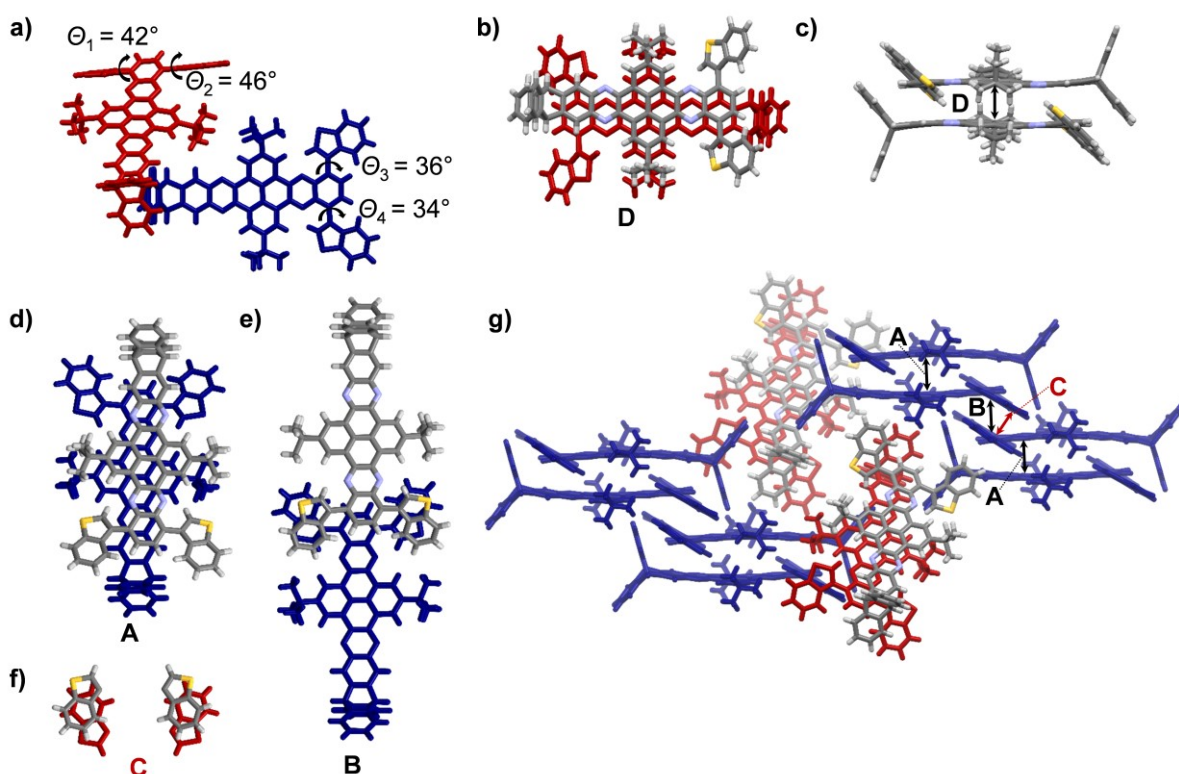


Abbildung 3.14. Festkörperstruktur von **QPP-BTh** (Solvat α_1), kristallisiert aus CHCl_3/n -Hexan (0.37 mmol L^{-1}). a) Asymmetrische Einheit. b-e) π -Stapelungsmotive ($d_{\pi,D} = 3.46 \text{ \AA}$). Die Farben der QPP-Moleküle entsprechen den Farben in der asymmetrischen Einheit. f) π -Stapelung der Substituenten, QPP-Rückgrat zur besseren Übersicht ausgeblendet. g) Packung ($d_{\pi,A} = 3.53 \text{ \AA}$, $d_{\pi,B} = 4.27 \text{ \AA}$, $d_{Ar \cdots Ar,C} = 3.23 \text{ \AA}$). Reproduziert aus Ref. [62] mit freundlicher Genehmigung des Thieme-Verlags.

Ausgehend von einer niedrigeren Konzentration (0.12 mmol L^{-1}) wurde ein anderes Solvat erhalten, in dem ein QPP-Molekül und ein Hexanmolekül in der asymmetrischen Einheit gefunden wurde (α_2 , Abbildung 3.15). Zwei alternierende Dimere mit $d_{\pi,A} = 3.78 \text{ \AA}$ und $d_{\pi,B} = 3.38 \text{ \AA}$ bilden ein durchgehendes π -Stapelungsmotiv (Abbildung 3.15f), wobei jedoch jeweils nur eine sehr geringe Überlappung der QPP-Ebenen existiert (Abbildung 3.15a,b). n -Hexan ist zudem zwischen zwei benachbarten π -Ebenen interkaliert. Die Benzothiophenyleinheiten interagieren über schwache π -Stapelung mit $d_{Ar \cdots Ar,C} = 3.66 \text{ \AA}$ und $d_{Ar \cdots Ar,D} = 3.55 \text{ \AA}$

(Abbildung 3.15d,e). Zusätzlich wird Motiv D durch S...S-Kontakte^[74] ($d_{S...S} = 3.76 \text{ \AA}$) stabilisiert.

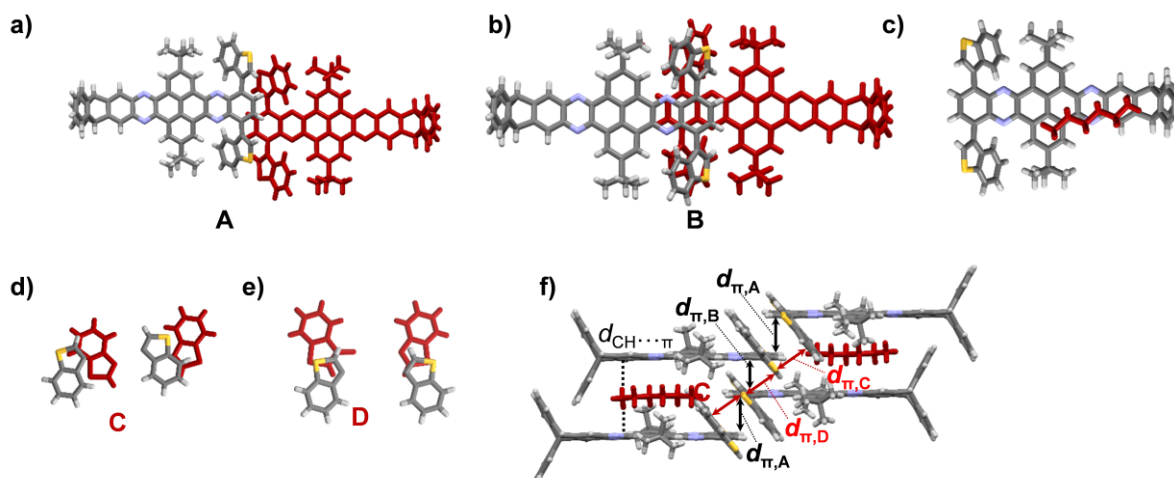


Abbildung 3.15. Festkörperstruktur von **QPP-BTh** (Solvat α_2), kristallisiert aus $\text{CHCl}_3/n\text{-Hexan}$ (0.12 mmol L^{-1}). a,b) π -Stapelungsmotive. c) VdW-Wechselwirkung zwischen $n\text{-Hexan}$ und der QPP-Ebene ($d_{\text{CH}\cdots\pi} = 2.62\text{-}2.90 \text{ \AA}$). d,e) Strukturelle Überlappung mit schwacher π -Stapelung der Substituenten und S...S-Wechselwirkungen ($d_{\text{S}\cdots\text{S}} = 3.76 \text{ \AA}$) im Motiv D, QPP-Grundgerüst zur besseren Übersicht ausgeblendet. f) Packung ($d_{\pi,\text{A}} = 3.78 \text{ \AA}$, $d_{\pi,\text{B}} = 3.38 \text{ \AA}$, $d_{\text{Ar}\cdots\text{Ar,C}} = 3.66 \text{ \AA}$, $d_{\text{Ar}\cdots\text{Ar,D}} = 3.55 \text{ \AA}$). Reproduziert aus Ref. [62] mit freundlicher Genehmigung des Wiley-VCH Verlags.

Von **QPP-BI** wurden Kristalle aus DMSO erhalten. **QPP-BI** kristallisierte in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit einem Molekül **QPP-BI** und drei DMSO-Molekülen in der asymmetrischen Einheit sowie acht Molekülen pro Elementarzelle (Abbildung 3.16).

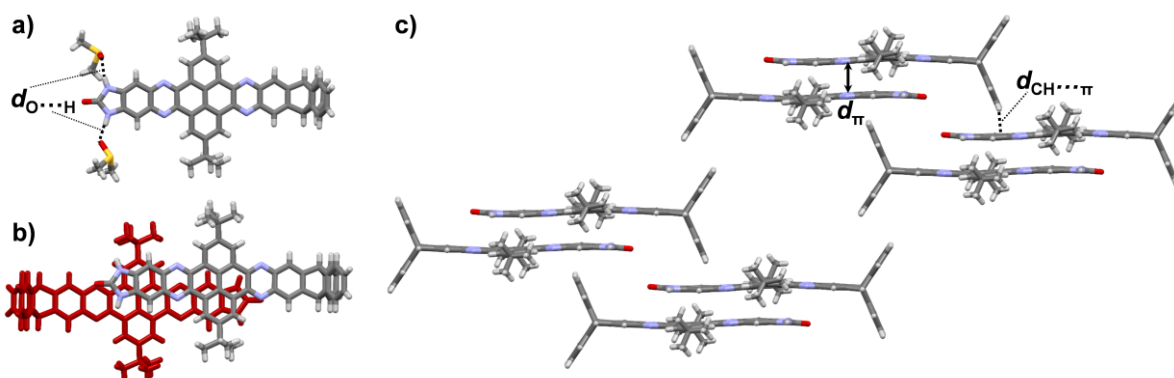


Abbildung 3.16. Festkörperstruktur von **QPP-BI**, kristallisiert aus DMSO. a) Wasserstoffbrückenbindungen ($d_{\text{O}\cdots\text{H}} = 1.98\text{-}2.02 \text{ \AA}$). b) π -Stapelungsmotiv. c) Packung, Lösungsmittelmoleküle zur besseren Übersicht ausgeblendet ($d_{\pi} = 3.27 \text{ \AA}$, $d_{\text{CH}\cdots\pi} = 2.60 \text{ \AA}$).

Wasserstoffbrückenbindungen werden ausschließlich zwischen der Benzimidazoloneinheit und DMSO gefunden ($d_{O\cdots H} = 1.98\text{-}2.02 \text{ \AA}$, Abbildung 3.16a), nicht jedoch zwischen den Benzimidazolongruppen untereinander. Interessanterweise packt **QPP-BI** isostrukturell zur α -Modifikation von **QPNP-TIPS** (vgl. Abbildung 1.17h) mit kurzen π -Abständen von $d_{\pi} = 3.27 \text{ \AA}$ (Abbildung 3.16c). Die QPP-Dimere bilden auch hier eine Schichtstruktur aus, in der benachbarte Dimere über Kante-zu-Fläche- π -Stapelung der unsubstituierten Triptycenflügel mit der QPP-Ebene ($d_{CH\cdots\pi} = 2.60 \text{ \AA}$) wechselwirken. Innerhalb dieser Schichten befinden sich mit Lösungsmittelmolekülen gefüllte Hohlräume.

Zu den neun bereits aus Vorarbeiten bekannten Kristallstrukturen (vgl. Abbildung 1.17),^[13u, 52] kamen im Rahmen dieser Arbeit 19 weitere Strukturen hinzu. Insgesamt sind die Strukturen von zehn Derivaten bekannt. Tabelle 3.2 fasst die kristallografischen Details der hier vorgestellten Festkörperstrukturen zusammen. Es konnte dabei, mit Ausnahme des aus Mesitylen gezüchteten γ -Solvats von **QPP-TIPS** (vgl. Abbildung 3.11), ein eindeutiger Trend zur Bildung von π -gestapelten Dimeren beobachtet werden.

Die relative Anordnung dieser Dimere zueinander variiert jedoch je nach Kristallisationsbedingungen. Um zu Packungsmotiven zu gelangen, die für den Ladungstransport vorteilhaft sind, ist es daher erforderlich, die hierfür optimalen Kristallisationsbedingungen zu finden. Im Folgenden werden einige Trends zu deren Auswirkungen auf das Packungsverhalten, sowie dem Einfluss der Substituenten zusammengefasst, welche während der durchgeführten Kristallisationsversuche beobachtet wurden.

Tabelle 3.2. Kristallografische Daten von **QPP-H**, **QPP-Br**, **QPP-CN**, **QPP-TIPS**, **QPP-OMe**, **QPP-Ph'Bu**, **QPP-PhCN**, **QPP-BTh** und **QPP-BI**. In Teilen adaptiert aus Ref. [53], Ref. [54] und Ref. [62] mit freundlicher Genehmigung des Wiley-VCH Verlags und des Thieme-Verlags.

#	Verb.	Solvat ^[a]	Methode ^[b]	Raumgruppe (Kristallsystem)	N_{asym} ^[c]	Z ^[d]	$-E_{\text{tot}}$ ^[e] [kJ/mol]
1	QPP-H	γ_1	Mesitylen	$P\bar{1}$ (triklin)	1	2	451.7
2		γ_2	Mesitylen/ <i>n</i> -Hexan _(g)	$C2/c$ (monoklin)	2	16	371.7
3		δ	<i>o</i> -DCB/MeOH _(fl)	$P\bar{1}$ (triklin)	1	2	334.6
4	QPP-Br	γ	Mesitylen/ <i>n</i> -Pentan _(g)	$P\bar{1}$ (triklin)	1	2	411.1
5		ϵ	Nitrobenzol	$C2/c$ (monoklin)	1	8	409.9
6	QPP-CN	α_2	CHCl ₃ / <i>cyclo</i> - <i>n</i> -Hexan _(g)	$P\bar{1}$ (triklin)	1	2	395.0
7		α_3	CHCl ₃ / <i>cyclo</i> -Hexan _(g)	$P\bar{1}$ (triklin)	2	4	388.5
8		γ	Mesitylen/MeOH _(g)	$P\bar{1}$ (triklin)	1	2	265.6
9		δ	<i>o</i> -DCB/MeOH _(g)	$P\bar{1}$ (triklin)	2	4	408.6
10	QPP-TIPS	γ	Mesitylen/MeOH _(g)	$P2_1/c$ (monoklin)	1	4	808.6
11		α_1	CHCl ₃ (Δ), CHCl ₃ / <i>n</i> -Pentan _(g)	$P\bar{1}$ (triklin)	1	2	250.7
12	QPP-OMe	α_2	CHCl ₃ /MeOH _(g)	$P\bar{1}$ (triklin)	1	2	297.3
13		α_3	CHCl ₃ / <i>n</i> -Hexan _(g)	$P\bar{1}$ (triklin)	1	2	289.4
14		δ	<i>o</i> -DCB/ <i>i</i> -PrOH _(g)	$P\bar{1}$ (triklin)	1	2	431.8
15	QPP-Ph'Bu	α	CHCl ₃ / <i>n</i> -Hexan _(g)	$P\bar{1}$ (triklin)	2	4	1490.2
16	QPP-PhCN	α	CHCl ₃	$P\bar{1}$ (triklin)	1	2	398.0
17	QPP-BTh	α_1	CHCl ₃ / <i>n</i> -Hexan _(g)	$P\bar{1}$ (triklin)	2	4	764.8
18		α_2	CHCl ₃ / <i>n</i> -Hexan _(g)	$P\bar{1}$ (triklin)	1	2	520.4
19	QPP-BI	ζ	DMSO	$C2/c$ (monoklin)	1	8	538.6

[a] Vgl. Abbildung 3.7 – Abbildung 3.16, die Nomenklatur der Solvatstrukturen richtet sich nach dem Lösungsmittel: α : CHCl₃, γ : Mesitylen, δ : *o*-DCB, ϵ : Nitrobenzol, ζ : DMSO. [b] Kristallisationsmethode, Indices: Δ : Thermische Kristallisation, g: Diffusion über die Gasphase, fl: Diffusion über die Flüssig-Flüssig-Grenzfläche, kein Index: langsames Abdampfen bei RT. [c] Anzahl der Moleküle in der asymmetrischen Einheit, Lösungsmittelmoleküle nicht mitgezählt. [d] Gesamtzahl der Moleküle in der Elementarzelle einschließlich kristallografisch aufgelöster Lösungsmittelmoleküle. [e] Gesamtpackungsenergie, berechnet mit der in „Mercury CSD 3.10.1“ implementierten UNIKraftfeldmethode.^[6] Aufgelöste Lösungsmittelmoleküle in der Kristallstruktur wurden nicht entfernt.

Lösungsmittelleffekte

Die unterschiedlichen Packungsmotive, die aus unterschiedlichen Lösungsmitteln erhalten wurden, verdeutlichen, dass die Wahl des Lösungsmittels einen

entscheidenden Einfluss auf die Festkörperstruktur der untersuchten QPP-Derivate hat. So wurden durchgehende π -Stapelungsmotive, wie sie für effektiven Ladungstransport gewünscht sind, beispielsweise häufig aus CHCl_3 erhalten. Z.B. zeigen **QPP-H** und **QPP-CN** in jedem aus CHCl_3 erhaltenen Kristall die Bildung solcher π -Stapel. Gleiches gilt für **QPP-PhCN** und die α_2 -Solvate von **QPP-OMe** und **QPP-BTh**.

Dagegen neigen aromatische Lösungsmittel dazu, zwischen die QPP-Dimere durch π -Stapelung zu interkalieren. Erwähnenswert ist hierbei, dass Toluol ein signifikant unterschiedliches Interkalationsverhalten zeigt als Mesitylen oder *o*-DCB. Während Mesitylen bzw. *o*-DCB in die QPP-Stapel interkaliert, werden Toluolmoleküle niemals zwischen den π -Ebenen der QPPs gefunden. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Molekülgeometrie des Lösungsmittels eine entscheidende Rolle spielt. So ist bei Mesitylen ein Kante-zu-Fläche- π -Kontakt aufgrund der sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylgruppen nicht möglich, sodass hier die molekulare Geometrie ausschließlich eine coplanare π -Stapelung erlaubt. Bei *o*-DCB scheint zudem die Elektronik eine Rolle zu spielen. Hierbei lassen sich zwei unterschiedliche Interkalationsmuster unterscheiden (Abbildung 3.17).

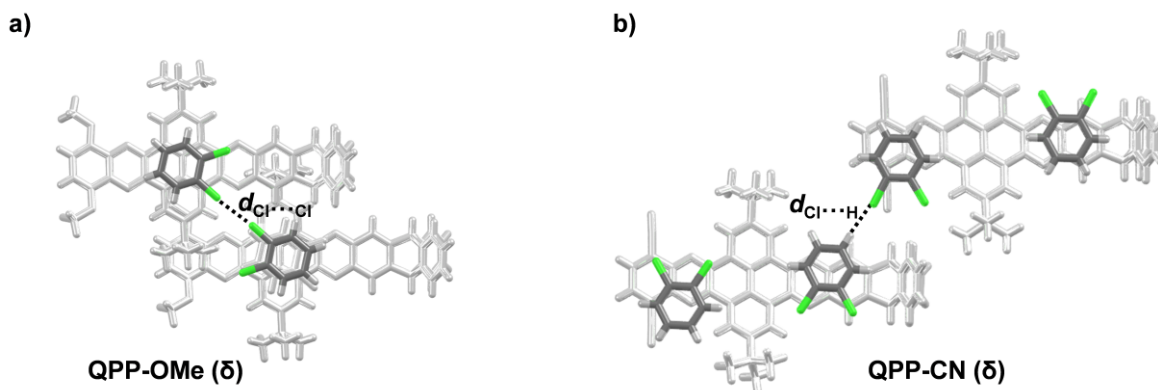


Abbildung 3.17. Lösungsmittelleffekte in den δ -Solvaten von **QPP-OMe** und **QPP-CN**. a) $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ -Kontakt ($d_{\text{Cl}\cdots\text{Cl}} = 3.40 \text{ \AA}$). b) Wasserstoffbrückenbindung ($d_{\text{H}\cdots\text{Cl}} = 2.88 \text{ \AA}$) zwischen zwei *o*-DCB-Molekülen. Reproduziert aus Ref. [53] mit freundlicher Genehmigung des Wiley-VCH Verlags.

Zwei Lösungsmittelmoleküle sind zwischen zwei QPP-Molekülen entweder nebeneinander (π -Stapelung zwischen QPP und *o*-DCB, Abbildung 3.9e) oder übereinander und nahezu ekliptisch zueinander interkaliert (π -Stapelung zwischen **QPP** und *o*-DCB sowie zwischen zwei *o*-DCB-Molekülen, Abbildung 3.10d). Letzteres wurde ausschließlich für **QPP-OMe** gefunden, während das erste Motiv bei **QPP-CN**

und **QPP-Br** auftrat (Abbildung 1.17d und Abbildung 3.8d). Im Fall von **QPP-OMe** werden zwischen lateral benachbarten *o*-DCB-Molekülen Cl \cdots Cl-Wechselwirkungen vom Typ I ausgebildet ($d_{\text{Cl}\cdots\text{Cl}} = 3.40 \text{ \AA}$, $\Theta_{\text{ClClCl}} = 151^\circ$, Abbildung 3.17a).^[75] Im Fall von **QPP-CN** werden zusätzliche Cl \cdots H-Kontakte zwischen benachbarten *o*-DCB-Molekülen gefunden ($d_{\text{H}\cdots\text{Cl}} = 2.88 \text{ \AA}$, $\Theta_{\text{HClCl}} = 157^\circ$, Abbildung 3.17b), was auf eine schwache Wasserstoffbrücke zurückzuführen sein kann.^[76] In beiden Fällen sind die Cl-Substituenten benachbarter *o*-DCB-Moleküle antiparallel ausgerichtet.

Eine Ausnahme hiervon bildet die δ -Modifikation von **QPP-H** (Abbildung 3.7a), in der kein *o*-DCB gefunden wurde. Die QPP-Moleküle waren in eindimensionalen π -Stapeln ähnlich der aus CHCl_3 erhaltenen α -Struktur angeordnet (siehe Abbildung 1.17a), jedoch mit dichter gepackten π -Ebenen.

Substituenteneffekte

Wie die QPP-Dimere relativ zueinander angeordnet sind, sowie die „Überlappung“ der π -Ebenen, hängt auch von den Substituenten der peripheren Phenylen-Einheit ab.

Während beispielsweise **QPP-H** bei Kristallisation aus Chloroform durchgehende, eindimensionale π -Stapel bildete (siehe Abbildung 1.17a), kristallisierte **QPP-CN** in einer Schichtstruktur mit zusätzlichen Wechselwirkungen zwischen den unsubstituierten Triptycenflügeln (siehe Abbildung 1.17e). Diese Strukturänderung könnte durch CN \cdots Cl-Wechselwirkungen ($d_{\text{CN}\cdots\text{Cl}} = 3.25\text{-}3.69 \text{ \AA}$) induziert werden, die in den α_1 - und α_2 -Solvaten von **QPP-CN** mit CHCl_3 zu finden sind (Abbildung 3.18a). Die CN \cdots Cl-Abstände reichen von $d_{\text{CN}\cdots\text{Cl}} = 3.25\text{-}3.40 \text{ \AA}$, während CN \cdots Cl-Winkel zwischen $\Theta_{\text{CNCl}} = 126^\circ\text{-}139^\circ$ gefunden werden. Diese Werte stimmen gut mit den in der Literatur angegebenen Werten überein ($d_{\text{CN}\cdots\text{Cl}} = 3.00\text{-}3.50 \text{ \AA}$, $\Theta_{\text{CNCl}} = 100\text{-}180^\circ$).^[69]

QPP-CN und **QPP-Br** zeigten ein entgegengesetztes Kristallisationsverhalten in CHCl_3 und Toluol, das über spezifische Substituenten-Lösungsmittel-Wechselwirkungen erklärt werden kann: Von **QPP-CN** konnten bisher keine Kristalle aus Toluol gezüchtet werden, obwohl eine Vielzahl von Bedingungen getestet wurde, während die Kristallisation aus Chloroform unproblematisch war. Dagegen war die Kristallisation von **QPP-Br** aus Toluol einfach (vgl. Abbildung 1.17c) und es konnte

keine Struktur aus CHCl_3 erhalten werden. Hier waren die QPP-Moleküle in eindimensionalen π -Stapeln ähnlich der Struktur von **QPP-H** angeordnet (siehe Abbildung 1.17a), was darauf hindeutet, dass Bromsubstituenten keinen signifikanten Einfluss auf die Gesamtpackung haben. Während $\pi \cdots$ Halogen-Wechselwirkungen^[9, 75] zwischen **QPP-Br** und Toluol (Abbildung 3.18b) möglicherweise zur Stabilisierung der Solvatstruktur beitragen, haben $\text{Cl} \cdots \text{CN}$ -Kontakte in Solvaten von **QPP-CN** mit Chloroform den gleichen Effekt. Eine mögliche Erklärung für die Schwierigkeit, **QPP-Br** aus Chloroform und **QPP-CN** aus Toluol zu kristallisieren, könnte somit sein, dass ein ähnlicher stabilisierender Effekt wie oben beschrieben für die Kombinationen **QPP-Br**/ CHCl_3 und **QPP-CN**/Toluol entweder nicht möglich oder zu schwach ist, um einen signifikanten Einfluss auf die Kristallisationstendenz zu haben.

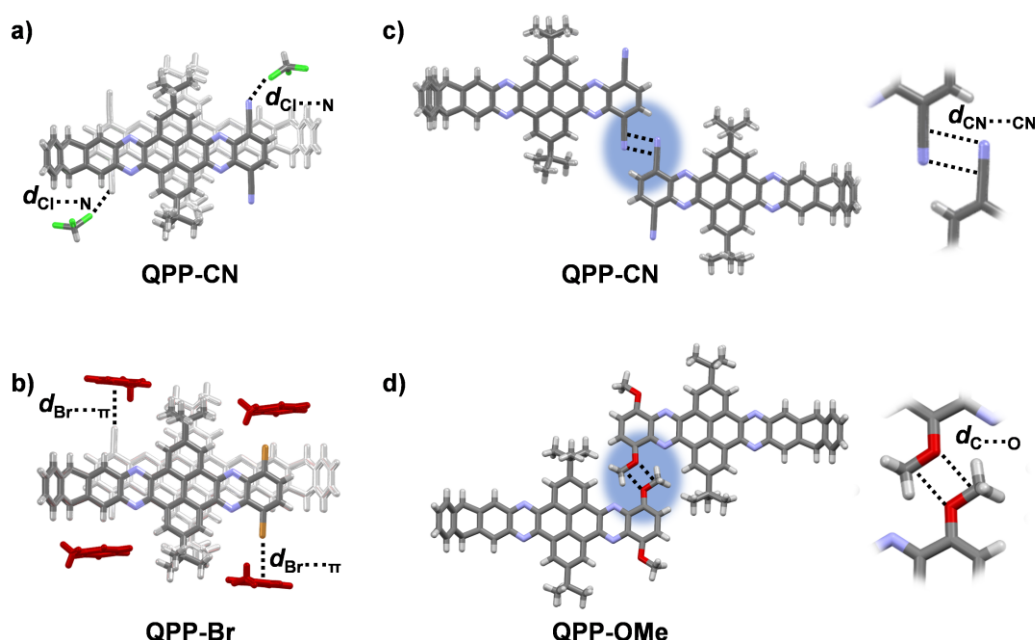


Abbildung 3.18. Substituenteneffekte in den Kristallstrukturen von **QPP-CN** und **QPP-Br**. a) $\text{CN} \cdots \text{Cl}$ -Wechselwirkung ($d_{\text{CN} \cdots \text{Cl}} = 3.25\text{-}3.69 \text{ \AA}$). b) Halogen $\cdots\pi$ -Wechselwirkung ($d_{\text{Br} \cdots \pi} = 3.40\text{-}3.52 \text{ \AA}$). c) $\text{CN} \cdots \text{CN}$ -dipolare Wechselwirkung ($d_{\text{CN} \cdots \text{CN}} = 3.47\text{-}3.65 \text{ \AA}$). d) Dipol-Dipol-Wechselwirkung benachbarter Methoxygruppen ($d_{\text{O} \cdots \text{C}} = 3.03\text{-}3.06 \text{ \AA}$). Adaptiert aus Ref. [53] mit freundlicher Genehmigung des Wiley-VCH Verlags.

Dipol-Dipol-Wechselwirkungen spielen in **QPP-CN** und dem strukturell verwandten **QPP-PhCN**, sowie bei **QPP-OMe** eine Rolle. In vier der insgesamt fünf Strukturen von **QPP-CN** und dem Solvat von **QPP-PhCN** werden diese zwischen benachbarten Cyanogruppen ($d_{\text{CN} \cdots \text{CN}} = 3.47\text{-}3.65 \text{ \AA}$, Abbildung 3.18c) gefunden. Auch Methoxygruppen interagieren in zwei der vier Modifikationen von **QPP-OMe** durch

Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen Sauerstoff- und Kohlenstoffatomen ($d_{O\cdots C} = 3.03\text{-}3.06 \text{ \AA}$, Abbildung 3.18d).

Die Dimere von **QPP-CN** mit der größeren Überlappung der π -Flächen (d.h. kleiner Versatz in x- und y-Richtung, vgl. Abbildung 3.6) zeigten in allen Modifikationen eine bemerkenswerte Ähnlichkeit, insbesondere im Versatz entlang der x-Achse, der für alle fünf Strukturen nur zwischen einem schmalen Bereich von $0.71\text{-}0.97 \text{ \AA}$ variiert (siehe auch Tabelle 3.5 weiter unten). Dies deutet darauf hin, dass diese Geometrie

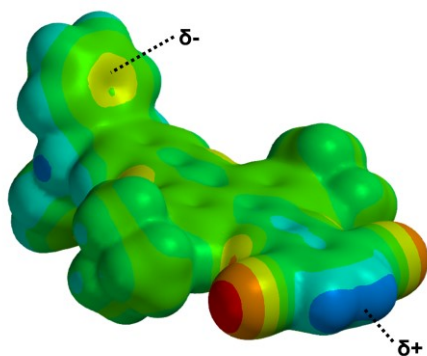


Abbildung 3.19. Elektrostatische Potentialkarte von **QPP-CN** (rot: negativ, blau: positiv).

stark bevorzugt ist und könnte auf das durch die Cyanogruppen induzierte Dipolmoment zurückzuführen sein, wodurch Phenylen-Einheit (δ^+) und die Triptycylflügel (δ^-) entgegengesetzt polarisiert sind (Abbildung 3.19). Die dadurch entstehende attraktive Wechselwirkung zwischen Triptycylflügel und Phenylen-Einheit begünstigt zusätzlich eine dichte Stapelung, ähnlich wie bei dem in der Einleitung gezeigten Hexacenchinon (Abbildung 1.4).^[41]

Das Kristallisationsverhalten von **QPP-OMe** wies eine Besonderheit auf. Beim Kristallisieren aus Chloroform durch Gasdiffusion (*n*-Pentan) oder Abkühlen einer heißen Lösung wurde eine Schichtstruktur aus π -Dimeren gebildet, in der benachbarte Dimere durch Hohlräume getrennt waren. Diese waren mit fehlgeordneten CHCl_3 -Molekülen gefüllt. Eine ähnliche Einschließung von Chloroform wurde bei keinem anderen QPP beobachtet. In den anderen Solvaten mit Chloroform stapelten benachbarte QPP-Dimere entweder ohne oder mit sehr geringer Überlappung der π -Ebenen. **QPP-OMe** hat somit eine geringere Tendenz zur dichten π -Stapelung. Stattdessen scheint es vorzugsweise selbst nicht-aromatische Lösungsmittelmoleküle (*n*-Hexan und Chloroform) oder *tert*-Butylgruppen, zwischen die π -Dimere einzubauen. Dies ist möglicherweise auf den leicht elektronenreicheren Charakter und die damit verbundene, stärkere elektronische Abstoßung der π -Systeme zurückzuführen.

Dispersion beeinflusst die Packung in den Kristallstrukturen von **QPP-TIPS** und **QPP-Ph^tBu**. Die TIPS- bzw. die zusätzlichen *tert*-Butylgruppen stabilisieren die Struktur in beiden Fällen durch Dispersionswechselwirkung zwischen diesen Gruppen

und den QPP-Ebenen benachbarter Moleküle. Dies führt zu einer Kante-zu-Fläche-Anordnung von QPP-Dimeren. In den β - und γ -Modifikationen von **QPP-TIPS** hat dies eine fischgrätenartige Packung von π -gestapelten Dimeren zur Folge (Abbildung 1.17f,g), in der Kristallstruktur von **QPP-Ph^tBu** werden isolierte, mit Lösungsmittel gefüllte Poren gebildet (Abbildung 3.12). Dass attraktive Dispersionswechselwirkungen einen Einfluss auf die Aggregation haben können, wurde auch für andere Systeme in der Literatur berichtet.^[13u, 72] Tabelle 3.3 gibt einen Überblick über substituenten- und lösungsmittelspezifische Wechselwirkungen.

Tabelle 3.3. Auswahl substituentenspezifischer Wechselwirkungen mit entsprechenden Abständen und Winkeln der untersuchten QPPs. Reproduziert aus Ref. [53] und Ref. [62] mit freundlicher Genehmigung des Wiley-VCH Verlags und des Thieme-Verlags.

Verb.	Solvat ^[a]	Wechselwirkung	Abstände <i>d</i> [Å]	Winkel Θ [°]
QPP-Br	δ	Cl \cdots Br*	$d_{\text{Br}\cdots\text{Cl}} = 3.69$	$\Theta_{\text{CBrCl}} = 162$
	β	Br \cdots π^*	$d_{\text{Br}\cdots\pi} = 3.40\text{-}3.52^{\text{[b]}}$	
QPP-CN	α_1	CN \cdots Cl	$d_{\text{CN}\cdots\text{Cl}} = 3.25$	$\Theta_{\text{CNCl}} = 139$
		CN ^{dipolar}	$d_{\text{CN}\cdots\text{CN}} = 3.52$	$\Theta_{\text{CNC}} = 102$
	α_2	CN \cdots Cl	$d_{\text{CN}\cdots\text{Cl}} = 3.40$	$\Theta_{\text{CNCl}} = 126$
	α_3	CN ^{dipolar}	$d_{\text{CN}\cdots\text{CN}} = 3.50, 3.48$	$\Theta_{\text{CNC}} = 93, 94$
	γ	CN ^{dipolar}	$d_{\text{CN}\cdots\text{CN}} = 3.47$	$\Theta_{\text{CNC}} = 93$
QPP-OMe	δ	CN ^{dipolar}	$d_{\text{CN}\cdots\text{CN}} = 3.65, 3.58$	$\Theta_{\text{CNC}} = 89, 92$
	α_2	O \cdots C	$d_{\text{O}\cdots\text{C}} = 3.05$	$\Theta_{\text{COC}} = 95$
QPP-PhCN	α	O \cdots C	$d_{\text{O}\cdots\text{C}} = 3.03$	$\Theta_{\text{COC}} = 95$
		CN ^{dipolar}	$d_{\text{CN}\cdots\text{CN}} = 3.24\text{-}3.54$	$\Theta_{\text{CNC}} = 88, 104$
	α_1	$\pi\cdots\pi$	$d_{\pi} = 3.34$	
Cl $\cdots\pi$		$d_{\text{Cl}\cdots\pi} = 3.53$		
QPP-BTh	α_1	$\pi\cdots\pi$	$d_{\pi} = 3.23\text{-}3.66$	
	α_2	$\pi\cdots\pi$	$d_{\pi} = 3.55$	
		S \cdots S	$d_{\text{S}\cdots\text{S}} = 3.76$	$\Theta_{\text{CSC}} = 83\text{-}90$

[a] Siehe Tabelle 3.2 für weitere Einzelheiten. [b] Kürzeste Entfernung zur π -Ebene.

* Wechselwirkungen mit fehlgeordneten Molekülen.

Einfluss der Kristallisationsbedingungen

Die Wahl der Kristallisationsbedingungen, d.h. nicht nur die verwendeten Lösungsmittel, sondern auch die Methode (z. B. verschiedene Antisolvens für die Diffusion über die Gasphase, thermische Kristallisation, Abdampfen des Lösungsmittels), erwies sich als wichtig für den Kristallisationsprozess. Beispielsweise wurden zwei verschiedene Solvate von **QPP-H** aus Mesitylen entweder durch Verdampfen oder Diffusion von *n*-Pentan über die Gasphase erhalten. Die Packung war in beiden Strukturen sehr unterschiedlich: Im ersten Fall wurde ein für diese Klasse von QPPs typisches π -Stapelungsmuster mit Lösungsmittelinterkalation in die π -Stapel (siehe Abbildung 3.7b) erhalten, während im letzteren Fall eine komplexere Struktur (siehe Abbildung 3.7c-f) gefunden wurde. Da in dem Kristallgitter keine Pentanmoleküle gefunden wurden, kann vermutet werden, dass die unterschiedliche Packung nicht durch die direkte Wechselwirkung von *n*-Pentan mit dem QPP verursacht wird. Andere Faktoren wie die Kristallisationsgeschwindigkeit könnten hier eine Rolle spielen.

Sowohl von **QPP-CN** als auch von **QPP-OMe** konnten drei Solvate aus Chloroform entweder durch Abdampfen oder Diffusion von *n*-Hexan oder Cyclohexan über die Gasphase erhalten werden. Interessanterweise bildeten sich zwei verschiedene Solvate mit Cyclohexan als Antisolvens. Unter Verwendung der in „Mercury“ implementierten UNI-Krafftfeldmethode wurden die Gesamtpackungsenergien berechnet.^[6] Für die Chloroformsolvate von **QPP-OMe** und **QPP-CN** variierten sie in einem Bereich zwischen $E_{\text{tot}} = -250.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $E_{\text{tot}} = -297.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ bzw. $E_{\text{tot}} = -388.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $E_{\text{tot}} = -448.4 \text{ kJ mol}^{-1}$. Dies legt nahe, dass kinetische Faktoren erheblich am Kristallisationsprozess beteiligt sind, da mehrere Strukturen unterschiedlich hoher Packungsenergien zugänglich sind. Daher können bereits kleine Änderungen der Bedingungen, beispielsweise der Temperatur, Diffusionsgeschwindigkeit, etc. zu einer anderen Solvatstruktur führen.

Die Packung von **QPP-OMe** war zudem abhängig von der Wahl des Antisolvens (Methanol, *n*-Pentan, *n*-Hexan). Dies deutet daraufhin, dass die Kristallisationsgeschwindigkeit ein wichtiger Faktor ist, da die unterschiedlichen Dampfdrücke mit einer unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeit einhergehen.

3.1.2.3 Berechnete Transferintegrale

In allen bis auf einer Kristallstruktur Triptycen-endständiger QPPs konnte die Bildung von π -gestapelten Dimeren gefunden werden. Für die in den Kristallstrukturen von **QPP-H**, **QPP-Br**, **QPP-CN** und **QPP-OMe** gefundenen π -Stapelungsmotive wurden von Dr. Daniel Holub und Julian Kranz (AK Elstner, KIT) Transferintegrale sowohl für Elektronen- (LUMO-LUMO-Kopplung) als auch für Lochtransport (HOMO-HOMO-Kopplung) berechnet. Sie verwendeten dabei die semiempirische „Tight-Binding“-Dichtefunktionaltheorie (DFTB), die von DFT-Methoden abgeleitet, jedoch zwei- bis dreimal schneller ist als herkömmliche GGA-DFT-Methoden (siehe Experimentaltteil für weitere Details).^[77]

Die vier hier diskutierten QPP-Derivate stellen aufgrund der unterschiedlichen Substituenten mit elektronenziehendem oder -donierendem Charakter geeignete Modellverbindungen dar, um den Einfluss dieser elektronischen Effekte auf die Ladungstransporteigenschaften zu untersuchen. Zudem konnten von diesen Verbindungen unterschiedliche Modifikationen erhalten werden, die sich hinsichtlich der relativen Anordnung der π -Dimere, sowie der geometrischen Anordnung der QPP-Ebenen (d.h. Versatz benachbarter π -Flächen in x- und y-Richtung, Abbildung 3.6) innerhalb dieser Dimere unterscheiden. Somit geben die Berechnungen anhand der Kristallstrukturen der vier Derivate auch einen Einblick darüber, wie sich die Ladungstransporteigenschaften durch Variation der Kristallisationsbedingungen modifizieren lassen. Die Berechnungen wurden sowohl für die bereits aus Vorarbeiten bekannten Kristallstrukturen^[13u, 52] (Abbildung 1.17) als auch die während dieser Arbeit erhaltenen Modifikationen (Abbildung 3.7 – Abbildung 3.10) durchgeführt. Tabelle 3.4 und Tabelle 3.5 geben einen Überblick über Geometrie aller π -gestapelten Dimerstrukturen und die dazugehörigen Transferintegrale.

Transferintegrale wurden auch für π -Stapel motive mit unsubstituierten Triptycenflügeln (z.B. Dimer B im γ_2 -Solvat von **QPP-H** oder Dimere B und C im δ -Solvat von **QPP-Br**) berechnet, diese sind jedoch vernachlässigbar klein. Somit findet Ladungstransport vorwiegend entlang der π -Stapelungsachse der QPP-Flächen statt und ist somit für alle Triptycen-endständigen QPPs eindimensional.

Für **QPP-H** wurde das höchste Transferintegral für Elektronentransport in Solvat γ_2 mit $t_{e,A} = 193$ meV berechnet, jedoch ist dieses Dimer nicht Teil einer kontinuierlich

π -gestapelten Anordnung und ermöglicht somit auch keinen Ladungstransport durch den gesamten Kristall. Andererseits existiert in der gleichen Solvatstruktur ein kontinuierliches π -Stapelungsmotiv über die Dimere C und D mit alternierenden Kopplungen von $t_{e,D} = 80$ meV und $t_{e,C} = 113$ meV. Diese stellen im Vergleich zu anderen publizierten Systemen immer noch hohe Werte dar.^[78]

Tabelle 3.4. In den Kristallstrukturen von **QPP-H** und **QPP-Br** gefundene Dimer motive und zugehörige Transferintegrale (berechnet über DFTB^[77] von Dr. Daniel Holub und Julian Kranz, AK Elstner, KIT Karlsruhe). Adaptiert aus Ref. [53] mit freundlicher Genehmigung des Wiley-VCH Verlags.

Verb.	Modifikation ^[a]	Dimer ^[a]	$d_x^{[b]}$ [Å]	$d_y^{[b]}$ [Å]	$d_\pi^{[b]}$ [Å]	$t_e^{[c]}$ [meV]	$t_h^{[c]}$ [meV]
QPP-H	$\alpha^{[d]}$	A	0.28	1.47	3.44	112	145
		B	10.5	1.74	3.23	39	18
	$\beta^{[d]}$	A	8.96	1.39	3.52	26	22
		A	9.07	1.30	3.42	65	11
	γ_1	B	13.0	1.06	3.68	46	19
		A	3.69	0.93	3.47	193	25
	γ_2	B ^[f]	-	-	3.68	0	0
		C	4.39	0.96	3.49	113	15
		D ^[g]	-	-	3.47	80	111
	δ	A	0.06	1.57	3.42	134	6
B		5.05	0.50	3.45	67	16	
QPP-Br	$\beta^{[e]}$	A	0.92	1.22	3.50	1	94
		B	9.05	0.58	3.48	88	77
	γ	A	1.07	1.01	3.42	41	59
	$\delta^{[e]}$	A	4.06	0.19	3.48	124	21
		B ^[f]	-	-	3.62	n.b.	0
		C ^[f]	-	-	3.46	n.b.	0
	ϵ	A	9.66	0.71	3.38	5	36
B ^[g]		-	-	3.70	1	1	

[a] Vgl. Abbildung 1.17 und Abbildung 3.7 – Abbildung 3.10. [b] Versatz in x- bzw. y-Achse (vgl. Abbildung 3.6) und π - π -Abstand. [c] Transferintegrale für Elektronen (e) und Lochtransport (h). [d] Kristallografische Daten entnommen aus Ref.[13u]. [e] Kristallografische Daten entnommen aus Ref. [52]. [f] π -Stapelung mit unsubstituierten Triptycenflügeln. [g] Gedreht gestapeltes Dimer. n.b.: nicht berechnet.

Tabelle 3.5. In den Kristallstrukturen von **QPP-CN** und **QPP-OMe** gefundene Dimermotive und zugehörige Transferintegrale (berechnet über DFTB^[77] von Dr. Daniel Holub und Julian Kranz, AK Elstner, KIT Karlsruhe). Adaptiert aus Ref. [53] mit freundlicher Genehmigung des Wiley-VCH Verlags.

Verb.	Modifikation ^[a]	Dimer ^[a]	$d_x^{[b]}$ [Å]	$d_y^{[b]}$ [Å]	$d_\pi^{[b]}$ [Å]	$t_e^{[c]}$ [meV]	$t_h^{[c]}$ [meV]
QPP-CN	$\alpha_1^{[e]}$	A	0.71	1.49	3.35	30	133
		B	8.54	1.12	3.45	101	38
		C ^[f]	-	-	3.22	0	5
	α_2	A	0.83	1.14	3.41	16	137
		B	8.70	0.50	3.48	37	35
	α_3	A	1.04	1.25	3.36	3	1
		B	8.54	1.79	3.51	112	50
	γ	A	0.74	1.58	3.48	28	95
	δ	A	0.84	1.54	3.49	46	133
	QPP-OMe	α_1	A	4.10	0.15	3.43	37
B ^[f]			-	-	3.49	1	n.b.
C ^[f]			-	-	3.62	0	n.b.
α_2		A	4.92	2.27	3.44	3	56
α_3		A	5.46	1.22	3.57	27	32
		B	10.5	0.18	3.50	3	44
δ		A	4.86	1.97	3.58	2	50

[a] vgl. Abbildung 1.17 und Abbildung 3.7 – Abbildung 3.10. [b] Versatz in x- bzw. y-Achse (vgl. Abbildung 3.6) und π - π -Abstand. [c] Transferintegrale für Elektronen (e) und Lochtransport (h). [d] Kristallografische Daten entnommen aus Ref. [13u]. [e] Kristallografische Daten entnommen aus Ref. [52]. [f] π -Stapelung mit unsubstituierten Triptycenflügeln. [g] Gedreht gestapeltes Dimer. n.b.: nicht berechnet.

Die zweithöchste Kopplung wurde für Solvat α für den Lochtransport erhalten ($t_{h,A} = 145$ meV). Die Kopplung des benachbarten Dimers B beträgt dagegen lediglich $t_{h,B} = 18$ meV. Das Lochtransferintegral des um 50° gedreht gestapelten Dimer D im γ_2 -Solvat ist mit $t_{h,D} = 111$ meV ebenfalls hoch. Die Lochtransferintegrale der übrigen Dimerstrukturen sind dagegen mit 5-25 meV eher schwach, sodass für **QPP-H** insgesamt eher für Elektronentransport prädestiniert ist.

Insbesondere die Kristallisation aus *o*-DCB führte zu einem für Elektronentransport vorteilhaften Packungsmotiv, da in der δ -Modifikation keine Lösungsmittelmoleküle gefunden wurden und die Moleküle in kontinuierlichen Stapeln

mit relativ hohen Transferintegralen für beide Dimere ($t_{e,A} = 134$ meV, $t_{e,B} = 67$ meV) packen. Das Fehlen von Lösungsmittelmolekülen ermöglicht dabei, dass die Kristalle als Halbleiter eingesetzt werden können, ohne dabei durch Verlust von Lösungsmittelmolekülen an Kristallinität zu verlieren.

Röntgenkristallografisch konnten in den fünf Modifikationen von **QPP-H** zehn π -gestapelte QPP-Dimerstrukturen gefunden werden. Um abzuschätzen, welche geometrischen Anordnungen für einen effektiven Ladungstransfer optimal sind, wurden Transferintegrale für hypothetische Dimere berechnet und die Abhängigkeit der elektronischen Kopplung von der räumlichen Anordnung dieser Dimere zueinander sowohl für Elektronen- als auch für Lochtransport untersucht.

Ausgehend von einer ekliptischen Anordnung der beiden QPP-Flächen ($d_x = d_y = 0$ Å) wurde dabei ein Molekül bei konstantem π - π -Abstand von 3.5 Å entlang der x- und/oder der y-Achse (Abbildung 3.20a) in Schritten von 0.5 Å verschoben und die jeweiligen Integrale des resultierenden Dimers berechnet. Die Ergebnisse wurden in einer 2D-Karte dargestellt (Abbildung 3.20b,c). Die Transferintegrale der in den Kristallstrukturen gefundenen Dimere wurden ebenfalls aufgenommen.

Wie erwartet, ergibt sich für eine vollständige strukturelle Überlappung ($d_x = d_y = 0$ Å) der π -Ebenen der beiden Moleküle das höchste Transferintegral. Hier liegen die maximalen Kopplungswerte sowohl für Elektronen- als auch für Lochtransport zwischen ~300-320 meV. Diese Dimerstruktur und die entsprechenden hohen Kopplungen finden sich jedoch in keinem experimentell aufgelösten Kristall, da die Packung immer einen Kompromiss zwischen repulsiver und attraktiver Dispersion darstellt und somit immer eine gewisse Abweichung von dieser vollständig ekliptischen Anordnung besteht.^[79]

Bei Verschiebung eines der beiden QPP-Moleküle entlang der x-Achse (Abbildung 3.20) wird für das Elektronentransferintegral eine oszillierende Entwicklung festgestellt, die mit einer allgemeinen Abnahme einhergeht. Eine ähnliche Entwicklung wurde, wie einleitend bereits erwähnt, auch für andere Systeme wie Tetracen (vgl. Abbildung 1.5) oder Oligothiophene berechnet.^[12b, c] Hierdurch entstehen lokale Maxima, z.B. bei x-Versätzen von ca. 0 Å, 2 Å, 4 Å, 6 Å und lokale Minima bei 1 Å, 3 Å, 5 Å usw. Im Gegensatz dazu nimmt das Lochtransferintegral viel schneller ab. Während zwar eine diagonal oszillierende Entwicklung erkennbar ist, findet eine

signifikante Kopplung nur in einem eher engen Bereich von ca. 2 Å in beide Richtungen statt. Somit kann ein effektiver Elektronentransfer auch bei geringerer molekularer Überlappung der QPP-Ebenen stattfinden, während für Lochtransport eine besonders dichte Stapelung der π -Flächen benötigt wird.

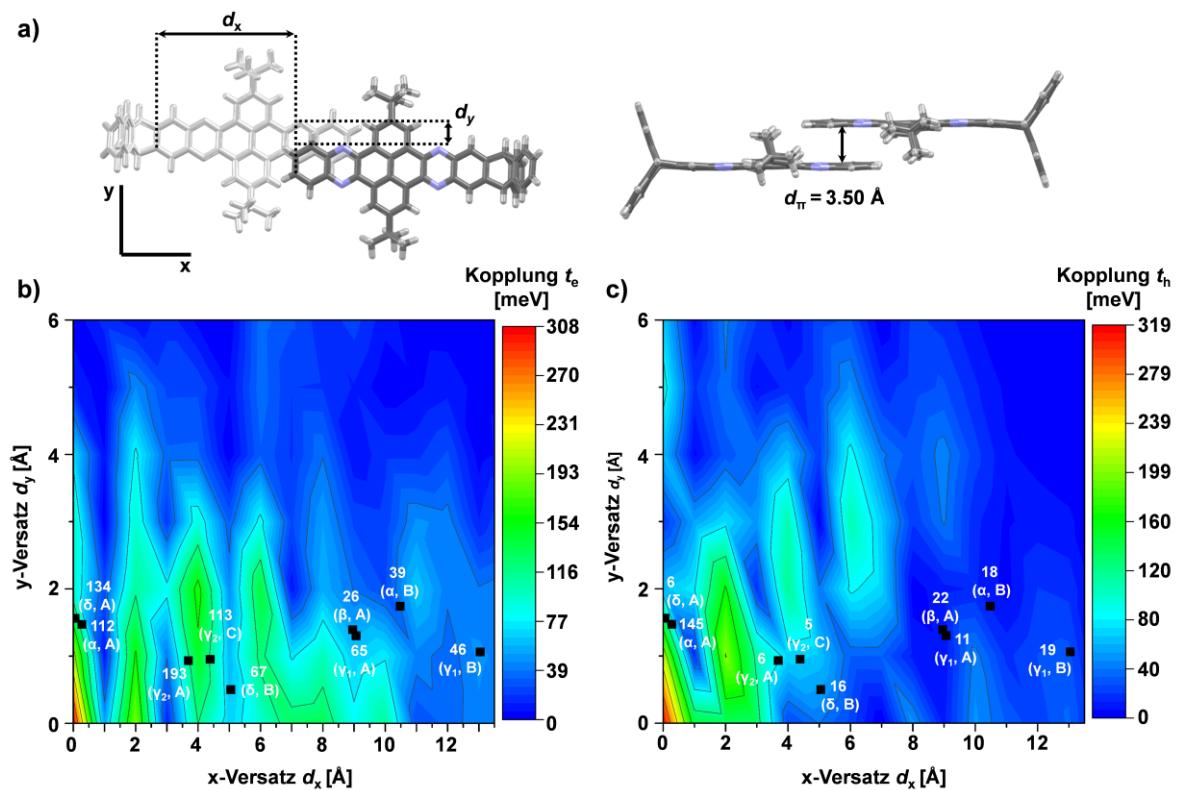


Abbildung 3.20. 2D-Transferintegalkarten eines **QPP-H**-Dimers mit $d_\pi = 3.50 \text{ \AA}$ als Funktion des x- und y-Versatzes, wie in a) dargestellt. b) Elektronentransport t_e (LUMO-LUMO-Kopplung). c) Lochtransport t_h (HOMO-HOMO-Kopplung). Entsprechende Transferintegrale realer Dimere, die aus den Kristallstrukturen von **QPP-H** berechnet wurden, sind ebenfalls enthalten. Alle Rechnungen wurden mit der DFTB-Methode^[77] von Dr. Daniel Holub und Julian Kranz (AK Elstner, KIT Karlsruhe) durchgeführt. Reproduziert aus Ref. [53] mit freundlicher Genehmigung des Wiley-VCH Verlags.

Für **QPP-Br** und **QPP-CN** scheinen sowohl der Loch- als auch der Elektronentransport je nach Packung gleichermaßen begünstigt zu sein. Für **QPP-Br** wurden relativ hohe Lochkopplungen von $t_{h,A} = 94 \text{ meV}$ und $t_{h,B} = 77 \text{ meV}$ für die beiden alternierenden Dimere des β -Solvats berechnet. Die Tatsache, dass diese Struktur aus einem durchgehenden π -Stapel besteht, macht sie vielversprechend für eine mögliche Anwendung in OFETs. Die höchste Kopplung ($t_{e,A} = 124 \text{ meV}$) für diese Verbindung wurde im δ -Solvat gefunden, aber aufgrund der Interkalation von Lösungsmittelmolekülen zwischen benachbarten Dimeren ist diese Struktur für einen effizienten Ladungstransport wahrscheinlich ungeeignet, da die Lösungsmittel-moleküle aufgrund

ihrer unterschiedlichen Grenzorbitallagen als „Fallen“ für Ladungsträger wirken und so den Ladungstransport durch den Kristall behindern können. Dasselbe gilt für das strukturell ähnliche γ -Solvat, bei dem die höchste Kopplung ~ 60 meV beträgt.

Im Fall von **QPP-CN** wurden hohe Kopplungen (~ 100 - 140 meV) für die dicht gepackten Dimere aller Strukturen mit Ausnahme des α_3 -Solvats berechnet, aber die entsprechenden Werte des benachbarten Dimers mit einer kleineren strukturellen Überlappung waren in allen Fällen vergleichsweise niedrig (15 - 40 meV). Daher ist insgesamt ein eher schwacher Lochtransport zu erwarten. Für den Elektronentransport ist der Trend umgekehrt mit hohen Werten für die Dimere mit großem Versatz, aber kleinen Werten für die Dimere mit kleinem Versatz. Beispielsweise beträgt im α_1 -Solvat $t_{e,B} = 101$ meV, während für das mit größerem π -Kontakt stapelnde Dimer A $t_{e,A} = 30$ meV berechnet wurde.

Diese umgekehrte Korrelation, bei der ein höherer Versatz in x-Richtung zu höheren Transferintegralen führt, wurde auch für **QPP-Br** beobachtet. Zum Beispiel beträgt in der β -Solvat von **QPP-Br** die Kopplung von Dimer A mit trotz hoher Überlappung der QPP-Ebenen nur $t_{e,A} = 1$ meV, während für das Dimer B mit der schwachen Überlappung der π -Ebenen ein wesentlich höheres Integral von $t_{e,B} = 88$ meV berechnet wurde. Die Ursache ist vermutlich die durch die funktionellen Gruppen induzierte asymmetrische Verteilung der LUMO-Orbitale, die bei **QPP-CN** und **QPP-Br** zu den Phenylen-Einheiten hin verschoben sind. Dies führt zu einer geringeren Orbitalüberlappung bei einem kleineren x-Achsenversatz.

Abbildung 3.21 veranschaulicht dies beispielhaft für **QPP-CN**. Während bei der großen Überlappung der π -Ebene (Abbildung 3.21c) fast keine Überlappung der LUMO-Orbitale auftritt, wird eine effiziente LUMO-Überlappung bei einem hohen x-Versatz der π -Ebenen erreicht. Dies zeigt, dass hohe strukturelle Überlappungen der π -Ebenen nicht unbedingt zu hohen Transferintegralen führen. Stattdessen ist eine hohe Überlappung der am Ladungstransfer beteiligten Orbitale erforderlich.

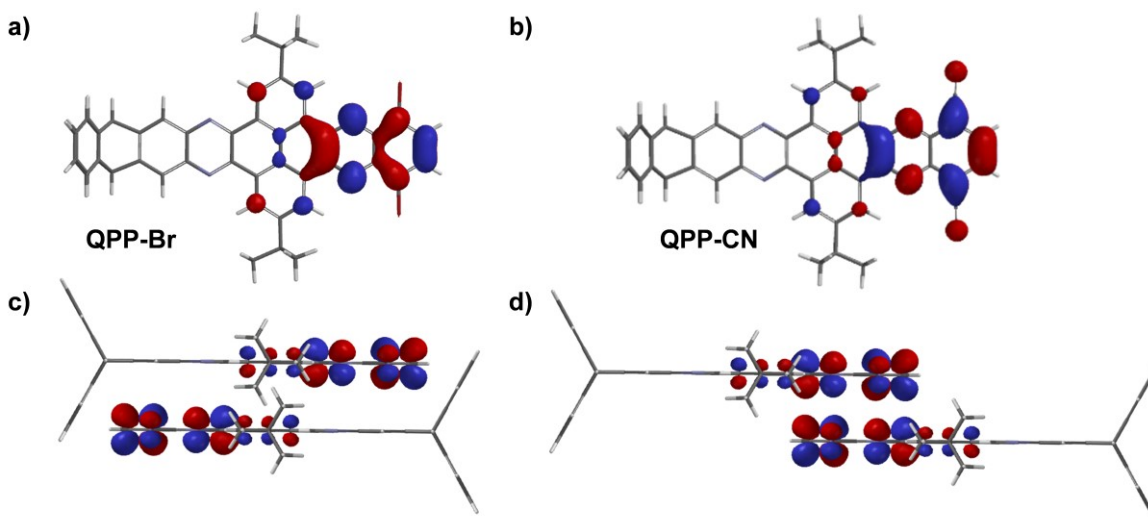


Abbildung 3.21. Dimere von **QPP-Br** (a) und **QPP-CN** (b), sowie HOMO- und LUMO-Orbitalwechselwirkungen von **QPP-CN** bei hoher (c) und niedriger (d) Überlappung der QPP-Ebenen ($d_y = 0 \text{ \AA}$). Reproduziert aus Ref. [53] mit freundlicher Genehmigung des Wiley-VCH Verlags.

Das etwas elektronenreichere **QPP-OMe** zeigt generell höhere Transferintegrale für den Lochtransport als für den Elektronentransport. Es wurden jedoch nur mäßige Werte zwischen $\sim 30\text{-}55 \text{ meV}$ gefunden. Zusammen mit der ungünstigen Packung, d.h. isolierte Dimere anstatt durchgehende π -Stapelungsmotive, schließt dies **QPP-OMe** als einen Kandidaten für einen effizienten Ladungstransport aus.

3.1.2.4 Untersuchungen in Dünnschichten

1. Dünnschichten von QPPs mit aromatischen Substituenten

Zur Untersuchung der optischen Festkörpereigenschaften wurden Dünnschichten von **QPP-Ph^tBu**, **QPP-PhCN** und **QPP-BTh** durch Rotationsbeschichtung („Spincoating“) von Glassubstraten mit CHCl_3 -Lösungen ($1\text{-}3 \text{ mg mL}^{-1}$) hergestellt. Abbildung 3.22 zeigt Absorptions- und Emissionsspektren, sowie lumineszenzmikroskopische Aufnahmen der drei Filme.

Die UV/Vis-Spektren haben Ähnlichkeiten zu den jeweiligen Spektren in Lösung (vgl. Abbildung 3.4a) mit Absorptionsmaxima bei $\lambda_{\text{abs}} = 338, 400$ und 425 nm , wobei letztere für **QPP-Ph^tBu** und **QPP-PhCN** um etwa 5 nm bathochrom verschoben sind. Bei ca. 440 nm wird eine zusätzliche rotverschobene Schulter für **QPP-PhCN** gefunden. Die Intensität der Maxima bei $\lambda_{\text{abs}} = 400 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{abs}} = 425 \text{ nm}$ ist für

QPP-BTh im Vergleich zu den beiden anderen Verbindungen deutlich reduziert. Wie bereits in Kap. 3.1.2.1 diskutiert, können die Banden um ~400 nm und ~425 nm den 0-1- bzw. 0-0-Übergängen der ρ -Bande zugeordnet werden. Aus der relativen Intensität dieser beiden Banden zueinander lassen sich Rückschlüsse auf Aggregation durch π -Stapelung ziehen.^[65]

Während für monomere Spezies der 0-0-Übergang (425 nm) intensiver sein sollte als der 0-1-Übergang (400 nm), kehren sich die relativen Intensitäten für π -gestapelte Dimere aufgrund der Elektron-Phonon-Kopplung um.^[65] Ersteres wurde für alle drei Verbindungen in Lösung beobachtet, was darauf hindeutet, dass in CHCl_3 -Lösung keine Aggregation über π -Stapelung vorliegt. Die Dünnschichten zeigen sowohl für **QPP-BTh** als auch für **QPP-PhCN**, nicht jedoch für **QPP-Ph^tBu**, ein umgekehrtes Intensitätsverhältnis dieser beiden Banden. Dies deutet darauf hin, dass die ersten beiden Verbindungen eine ausgeprägtere Tendenz zur Bildung von π -gestapelten Aggregaten im Festkörper im Vergleich zu **QPP-Ph^tBu** haben. Eine reduzierte Tendenz von **QPP-Ph^tBu** zur π -Stapelung könnte durch sterische Effekte der zusätzlichen *tert*-Butylgruppen erklärt werden. Diese Hypothese wird durch die Kristallstruktur von **QPP-Ph^tBu** unterstützt (vgl. Abbildung 3.12). Diese zeigte zwar die für Triptycyl-*endständige* QPPs charakteristischen π -Dimere, im Gegensatz zu **QPP-PhCN** und **QPP-BTh** bilden diese jedoch kein durchgehendes π -Stapelungsmotiv. Zudem existiert auch keine π -Stapelung der Phenylringe.

Alle drei Dünnschichten zeigen bei Anregung mit $\lambda_{\text{ex}} = 402$ nm Fluoreszenz (Abbildung 3.22b). Die Emission des **QPP-Ph^tBu**-Films ist im Vergleich zu den beiden anderen Filmen viel intensiver, was ein erneuter Hinweis auf reduzierte Aggregation ist. Alle Filme emittieren mit ähnlichen Maxima im blauen Bereich bei ~490 nm und im grünen Bereich bei ~535 nm. Die relative Intensität dieser beiden Signale zueinander ist für jede Verbindung unterschiedlich. In den Dünnschichten haben folglich alle drei Verbindungen eine ähnliche Stokes-Verschiebung zwischen $E_{\text{Stokes}} = 3107$ cm^{-1} und 3342 cm^{-1} .

Die Fluoreszenz der Dünnschichten von **QPP-Ph^tBu** und **QPP-PhCN** unterscheidet sich deutlich von der Fluoreszenz in Lösung (vgl. Abbildung 3.4a). Die Emission im Dünnschicht ist für **QPP-Ph^tBu** gegenüber der in Lösung gemessenen Emission um 21 nm nach $\lambda_{\text{em}} = 491$ nm hypsochrom und für **QPP-PhCN** um 26 nm nach $\lambda_{\text{em}} =$

490 nm bathochrom verschoben. Ähnlich wie in Lösung zeigt das Emissionsspektrum von **QPP-BTh** als Dünnschicht ein Maximum bei $\lambda_{em} = 537$ nm mit einer zusätzlichen Schulter bei $\lambda_{em} = 494$ nm. Die optischen Eigenschaften der Filme sind in Tabelle 3.6 zusammengefasst.

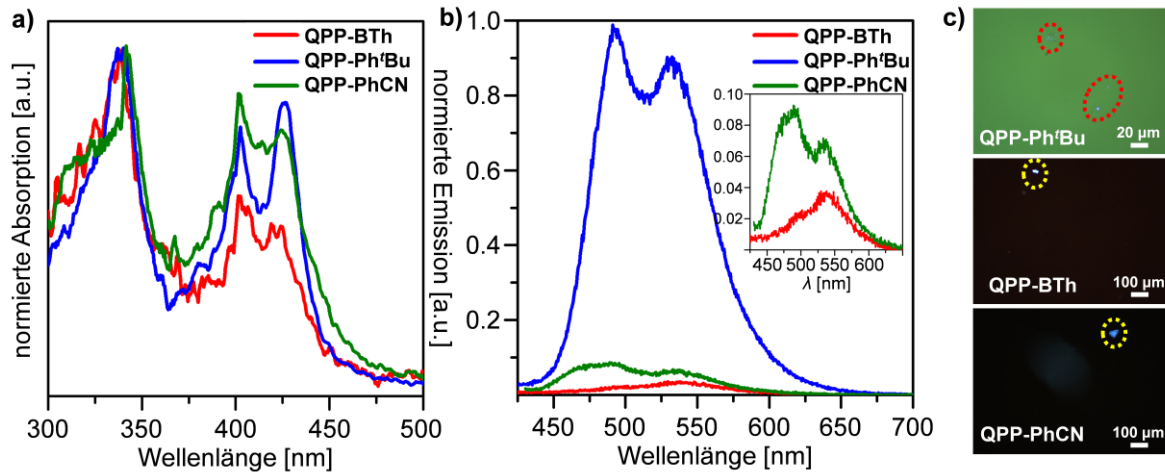


Abbildung 3.22. a,b) Absorptions- und Emissionsspektren durch Rotationsbeschichtung (CHCl_3) von Glassubstraten hergestellter Dünnschichten von **QPP-BTh**, **QPP-Ph'Bu** und **QPP-PhCN**. a) UV/Vis-Spektrum normiert auf $\lambda_{abs} = 338$ nm. Aufgrund des ausgeprägten Signal-zu-Rauschen-Verhältnisses wurden die Spektren im Programm OriginPro 2016G unter Verwendung der Funktion „Gleitender Durchschnitt“ (5 Punkte) geglättet. b) Emission ($\lambda_{exc} = 402$ nm). Die Spektren zeigen die relative Emissionsintensität der Filme unter gleichen Bedingungen/Einstellungen und sind auf das höchste Signal normiert. c) Lumineszenzmikroskopische Aufnahmen unter Anregung bei $\lambda_{ex} = 385$ nm (Reflexionsmodus). Adaptiert aus Ref. [62] mit freundlicher Genehmigung des Thieme-Verlags.

Zur Untersuchung der Filmmorphologie wurden lichtmikroskopische Aufnahmen gemacht. Die Verwendung eines Polarisationsfilters ergab, dass alle drei Filme fast vollständig amorph waren, aber auch einige kleine Kristallite mit einer Größe von wenigen Mikrometern wurden gefunden. Bei Bestrahlung mit $\lambda_{ex} = 385$ nm zeigte der Film von **QPP-Ph'Bu** eine homogene grüne Lumineszenz (Abbildung 3.22c).

Für **QPP-BTh** und **QPP-PhCN** konnte eine solche Lumineszenz amorpher Bereiche nicht gesehen werden, wahrscheinlich aufgrund der viel schwächeren Emissionsintensität dieser Filme. Bemerkenswert ist, dass die Kristallite in allen drei Dünnschichten eine blaue Emission zeigen. Daraus kann geschlossen werden, dass die blaue Emission in den Fluoreszenzspektren (490 nm) mit kristallinen Phasen korrespondiert, während das Emissionsmaximum im grünen Wellenlängenbereich (535 nm) mit amorphen Phasen im festen Zustand korreliert ist.

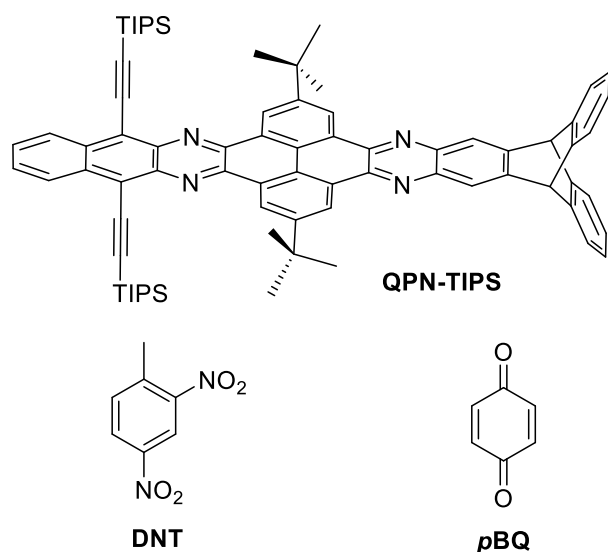
Tabelle 3.6. Optische Eigenschaften von Dünnschichten von **QPP-BTh**, **QPP-Ph^tBu** und **QPP-PhCN**. Reproduziert aus Ref. [62] mit freundlicher Genehmigung des Thieme-Verlags.

Verb.	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{[a,b]}}$ [nm]	$\frac{I(\lambda_{0-0})^{\text{[c]}}}{I(\lambda_{0-1})}$	$\lambda_{\text{em}}^{\text{[a]}}$ [nm] (λ_{ex} [nm])	$\frac{I(\lambda_{\text{em},1})^{\text{[d]}}}{I(\lambda_{\text{em},2})}$	E_{Stokes} [cm ⁻¹]
QPP-BTh	424	0.85	494, 537 (402)	0.67	3342
QPP- Ph^tBu	426	1.10	491, 533 (402)	1.10	3107
QPP- PhCN	424 440 ^{sh}	0.88	490, 536 (402)	1.28	3177

[a] Gemessen in Dünnschichten, hergestellt durch „Spin-coating“ aus CHCl₃ bei RT. [b] Rotverschobenstes Absorptionsmaximum, sh: Schulter. [c] Intensitätsverhältnis zwischen den 0-0- und 0-1-Übergängen. [d] Intensitätsverhältnis zwischen dem ersten und zweiten Emissionsmaximum.

2. Fluoreszenzlöschung in Dünnschichten von QPNP-TIPS

Das von Dr. Bernd Kohl hergestellte **trisQPP-TIPS** (vgl. Abbildung 1.11) und dessen um einen Benzolring erweitertes Homologe **trisQPN-TIPS** zeigten in Versuchen von Waldvogel und Mitarbeitern eine hohe Affinität für verschiedene Vorläuferverbindungen von Betäubungsmitteln, was diese beiden Verbindungen als Sensoren für diese Substanzklasse interessant macht. Die poröse Struktur ermöglicht hierbei eine erhöhte Kontaktfläche zwischen Analyt und dem erweiterten π -System, wodurch eine erhöhte Sensitivität erreicht wird.^[13t]

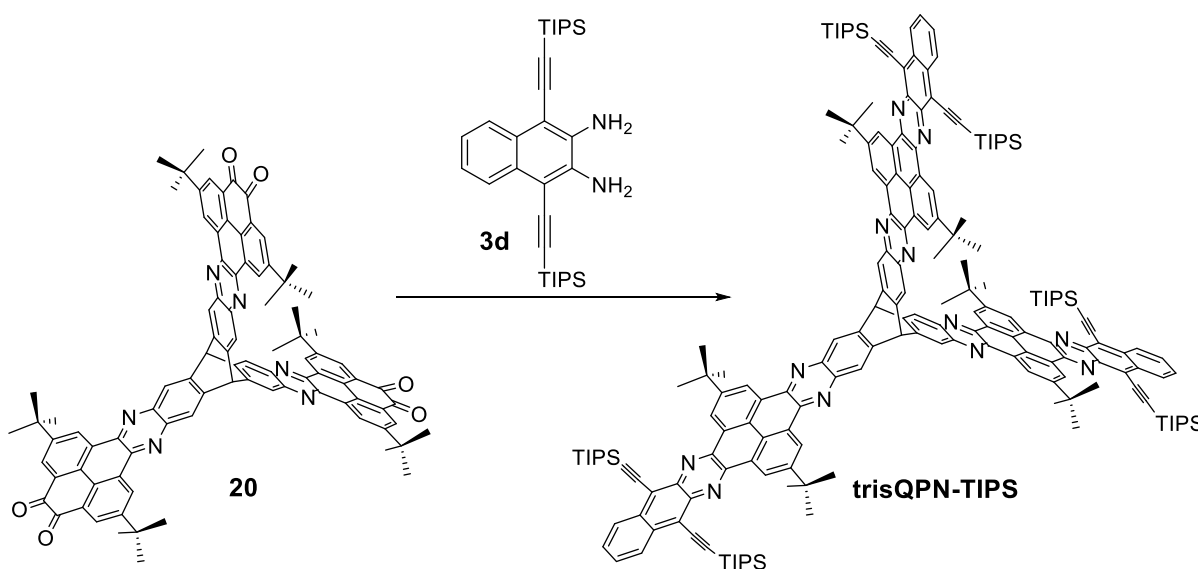
**Abbildung 3.23.** **QPN-TIPS** als potentieller Sensor für **DNT** und **pBQ**.^[52]

Während meiner Masterarbeit wurden daraufhin erste Versuche durchgeführt, um TIPS-ethinyl-substituiertes Chinoxalinophenanthronaphthophenazin (**QPN-TIPS**) als Sensor für elektronenarme Aromaten, wie *para*-Benzochinon (**pBQ**) und 2,4-Dinitrotoluol (**DNT**), in der Gasphase zu testen (Abbildung 3.23).^[52] Letzteres dient aufgrund seiner strukturellen Ähnlichkeit zu Trinitrotoluol (TNT) häufig als Zielanalyt zur Detektion von Sprengstoffen.^[45a-c, 80] Hierbei wurde festgestellt,

dass in Dünnschichten von **QPN-TIPS**, welche aus Toluollösung durch Rotationsbeschichtung hergestellt wurden, die Fluoreszenz unter Einwirkung von **DNT** über die Gasphase zeitabhängig gelöscht wird, wohingegen bei Filmen, die aus Chloroformlösung hergestellt wurden, keine Fluoreszenzlöschung auftrat.^[52] Erste Fluoreszenzlöschungsversuche mit dem dreiflügligen Homologen **trisQPN-TIPS** und verschiedenen kleinen Molekülen (**pBQ**, Benzonitril, Nitrobenzol, Toluol) wurden zudem von Dr. Bernd Kohl (AK Mastalerz) im Rahmen seiner Dissertation durchgeführt.^[81]

Darauf aufbauend wurden weitere Fluoreszenzlöschungsversuche mit Dünnschichten von **QPN-TIPS** sowie **trisQPN-TIPS** durchgeführt und miteinander verglichen. Dabei wurde auch untersucht, wie sich die optischen Eigenschaften der Filme bei Variation der Fabrikationsmethode (z.B. unterschiedliche Lösungsmittel) verändern.

trisQPN-TIPS wurde zunächst nach der publizierten Methode durch Kondensation von im Labor bereits vorhandenem Hexaon **20**^[13p] mit Naphtyldiamin **3d** (zur Verfügung gestellt von Dr. Sebastian Hahn, AK Bunz) dargestellt (Schema 3.3) und in 56% Ausbeute isoliert.^[81]



Schema 3.3. Synthese von **trisQPN-TIPS**. Bedingungen: $\text{CHCl}_3/\text{AcOH}$, Ar, 70 °C, 32 h, 56%. Diamin **3d** zur Verfügung gestellt durch Dr. Sebastian Hahn (AK Bunz).^[81]

Untersuchungen zu den optischen Eigenschaften und der Morphologie

Zuerst wurde mit Unterstützung von Dr. Wen-Shan Zhang (AK Schröder, Universität Heidelberg) anhand von **QPN-TIPS** untersucht, wie sich verschiedene Lösungsmittel (Chlorbenzol, Toluol, Chloroform), sowie variierte Parameter (Konzentration, Drehzahl und Drehdauer) bei der Drehbeschichtung von Glassubstraten auf die Film-morphologie (Dicke und Kristallinität) auswirken.

Um eine vollständige Solvataion zu gewährleisten, wurden hierbei die Lösungen zuerst über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und über einen Mikrofilter filtriert, bevor sie auf den Glasträger aufgebracht wurden. Die Filmdicke wurde anschließend mit einem Profilometer bestimmt (Tabelle 3.7).

Die Filmdicken variierten zwischen 30 und 87 nm. Tendenziell nimmt mit zunehmender Drehzahl und abnehmender Konzentration die Dicke erwartungsgemäß ab. Auffallend war zudem, dass mit Chloroformlösungen trotz halber Konzentration ähnlich dicke Filme erhalten wurden wie beispielsweise mit Toluol (~50 nm) und sogar dickere Filme als mit Chlorbenzol (30-34 nm).

Tabelle 3.7. Lösungsmittel und Parameter zur Drehbeschichtung von Glassubstraten mit **QPN-TIPS**, sowie resultierende Filmdicken.^[a]

#	Lösungs- mittel	Konzentration [mg/mL]	Drehzahl [rpm]	Drehdauer [s]	Filmdicke [nm]
1	Chlorbenzol	20	1500	60	40-70
2	Chlorbenzol	20	3000	60	55-65
3	Chlorbenzol	10	1200	180	50
4	Chlorbenzol	10	3000	180	30-34
5	Chlorbenzol	10	5000	180	30-35
6	Toluol	10	1200	180	70
7	Toluol	10	1500	180	50
8	Toluol	10	3000	180	50-55
9	CHCl ₃	10	3000	180	87
10	CHCl ₃	5	2000	180	50
11	CHCl ₃	5	3000	180	45

[a] Filmdicken wurden mit einem Profilometer in der Mitte des Dünnsfilms bestimmt.

Alle Dünnsfilme waren amorph, was durch Mikroskopaufnahmen mit Polarisationsfilter bestätigt wurde. Eine Methode, um die Kristallinität und damit die molekulare Ordnung zu erhöhen, ist die Behandlung mit Lösungsmitteldampf („solvent

vapor annealing“ (SVA)).^[82] Hierbei wird der Dünnsfilm dem Dampf eines Lösungsmittels ausgesetzt, wodurch eine Neuorientierung der Moleküle und somit Kristallinität erreicht werden kann. Dies wurde mit drei Dünnsfilmen vergleichbarer Filmdicken von ~50 nm getestet (#3,10,11 in Tabelle 3.7). Hierfür wurden diese mit Klebeband am Deckel einer mit Lösungsmittel (CHCl_3 , *n*-Hexan, *o*-DCB, jeweils 15 mL) gefüllten Petrischale befestigt und über einen definierten Zeitraum (10 min. bis 15 h) bei Raumtemperatur stehen gelassen. CHCl_3 erwies sich dabei als ungeeignet, da es auf dem Dünnsfilm kondensiert und diesen dabei auflöst. Morphologische Veränderungen wurden mit Unterstützung durch Dr. Wen-Shan Zhang (AK Schröder, Universität Heidelberg) mittels eines Polarisationsmikroskops untersucht (Abbildung 3.24).

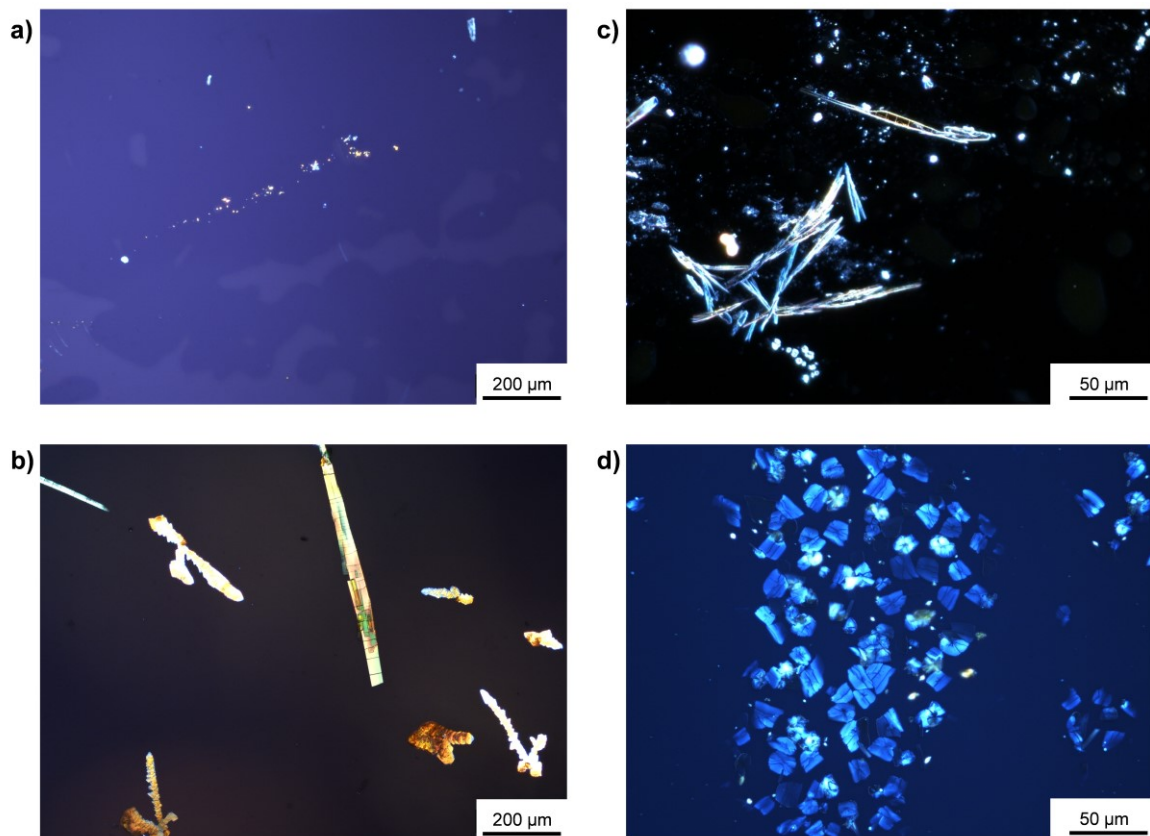


Abbildung 3.24. Mikroskopische Aufnahmen mit Polarisationsfilter von Dünnsfilmen von **QPN-TIPS**, hergestellt durch Drehbeschichtung von Glassubstraten und anschließender Lösungsmitteldampf-Behandlung. a) Chlorbenzol, 15 h Bedampfung mit *n*-Hexan (Reflexion, Hellfeld). b) CHCl_3 , 15 h Bedampfung mit *n*-Hexan (Reflexion, Hellfeld). c) CHCl_3 , 10 min. Bedampfung mit *o*-DCB (Reflexion, Dunkelfeld). d) CHCl_3 , 15 h Bedampfung mit *o*-DCB (Transmission, Hellfeld).

Kristalline Strukturen konnten durch Behandlung mit *n*-Hexan erzielt werden. Hierbei zeigten sich deutliche Unterschiede zwischen dem aus Chlorbenzol und dem

aus Chloroform hergestellten Film. Während sich in Ersterem selbst nach 15 h nur sehr kleine Kristallite gebildet hatten (Abbildung 3.24a), wuchsen bei Letzterem im selben Zeitraum nadelförmige Kristalle, die zum Teil Längen von über 50 μm erreichten (Abbildung 3.24b). In beiden Filmen lassen sich im polarisierten Licht Kristalle in unterschiedlichen Farben (blau und orange) erkennen. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass verschiedene Polymorphe gleichzeitig gebildet werden.

Die besten Ergebnisse konnten durch Behandlung des aus CHCl_3 hergestellten Dünnsfilms mit *o*-DCB-Dampf erzielt werden. Größere, kristalline Strukturen konnten bereits nach 10 min. beobachtet werden (Abbildung 3.24c). Die teilweise ineinander verwachsenen Nadeln haben eine Länge im Bereich von etwa fast 100 μm . Interessanterweise sind im selben Film nach 15 h anstelle von Nadeln eine Vielzahl kleinerer, kompakter Kristalle mit einem Durchmesser von ca. 10 μm zu sehen (Abbildung 3.24d). Diese treten in inselartigen Gruppierungen auf und zeigen im polarisierten Licht fast ausschließlich nur eine Farbe (blau), was für die bevorzugte Bildung eines einzigen Polymorphs spricht. Der Versuch, die Kristalle durch weiteres Wachstum zum Verschmelzen zu bringen und damit einen vollständig polykristallinen Film zu erzeugen, scheiterte, da nach weiteren 16 h in *o*-DCB-Atmosphäre größere Mengen des Lösungsmittels auf dem Dünnsfilm kondensierten, wodurch dieser sich teilweise auflöste.

Die aus CHCl_3 -Lösung hergestellten Dünnsfilme wurden sowohl vor als auch nach der Behandlung mit Lösungsmitteldampf über Absorptions- und Emissionsspektroskopie untersucht (Abbildung 3.25a,b). Das UV/Vis-Spektrum weist vor der Bedampfung mit Lösungsmittel eine intensive β -Bande bei $\lambda_{\text{abs}} = 346 \text{ nm}$ auf, die nach Behandlung mit Dämpfen von *n*-Hexan bzw. *o*-DCB deutlich in ihrer Intensität reduziert wird.

Im Fluoreszenzspektrum lassen sich vor der Behandlung mit Lösungsmitteldampf ein Emissionsmaximum bei $\lambda_{\text{em}} = 563 \text{ nm}$ sowie eine Schulter bei ca. $\lambda_{\text{em}} = 593 \text{ nm}$ ausmachen (Abbildung 3.25b). Nach Bedampfung mit *o*-DCB verschiebt sich das Emissionsmaximum um 5 nm hypsochrom nach $\lambda_{\text{em}} = 558 \text{ nm}$, während nach Bedampfung mit *n*-Hexan eine minimale Rotverschiebung nach $\lambda_{\text{em}} = 565 \text{ nm}$ gefunden wurde. Gleichzeitig nimmt die Intensität der Schulter bei 593 nm durch Bedampfung mit *o*-DCB zu und entwickelt sich dadurch zu einem zweiten Maximum.

Dieses ist in dem mit *n*-Hexan behandelten Dünnsfilm deutlich intensiver und bathochrom nach $\lambda_{em} = 600$ nm verschoben.

Der Vergleich der drei mit Lösungsmitteldampf behandelten Filme untereinander zeigt, dass sich sowohl Absorptions- als auch Emissionsspektren des aus Chlorbenzol hergestellten und mit *n*-Hexandampf behandelten Dünnsfilms (Abbildung 3.25c,d) kaum von den Spektren des unbedampften Films unterscheiden.

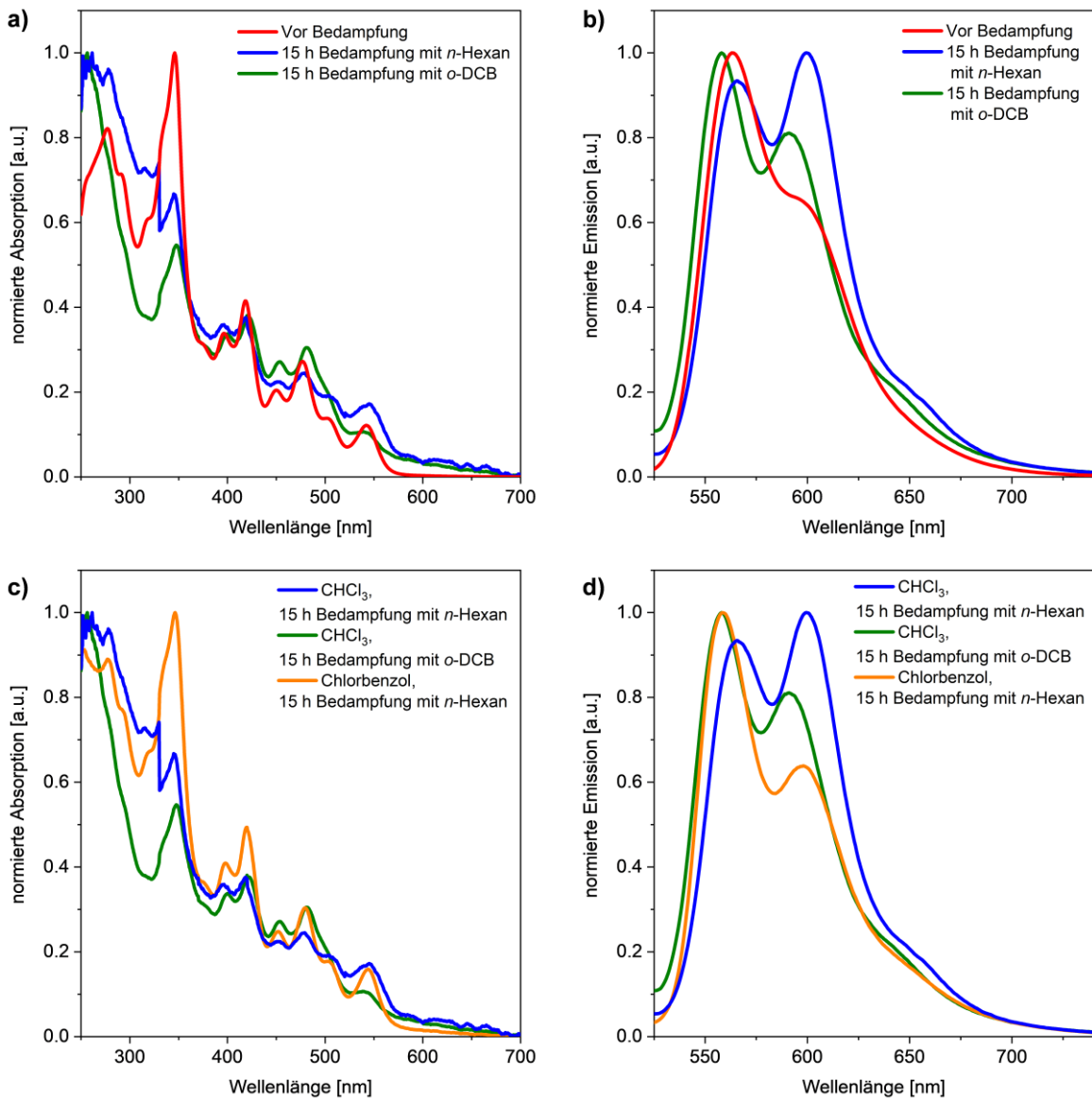


Abbildung 3.25. Absorptions- und Emissionsspektren ($\lambda_{ex} = 504$ nm) von **QPN-TIPS** in Dünnsfilmen. a,b) Vergleich eines aus CHCl_3 -Lösung hergestellten Films vor und nach Behandlung mit Lösungsmitteldampf (*n*-Hexan, *o*-DCB). c,d) Vergleich unterschiedlicher, mit Lösungsmitteldampf behandelter Filme.

Dies stimmt damit überein, dass in diesem Dünnsfilm kaum kristalline Bereiche vorhanden sind (vgl. Abbildung 3.24a) und der Film stattdessen trotz Behandlung mit Lösungsmitteldampf größtenteils amorph blieb. Dagegen werden deutlichere Unterschiede in den Spektren der Dünnsfilme mit größeren, kristallinen Domänen gefunden. Dies deutet daraufhin, dass diese Unterschiede mit der Kristallinität in Zusammenhang stehen.

Um den Zusammenhang der Fluoreszenzeigenschaften der Dünnsfilme mit ihrer morphologischen Struktur genauer zu untersuchen, wurde ein Dünnsfilm mit den in Eintrag #10 in Tabelle 3.7 angegebenen Bedingungen auf einem mit Indiumzinnoxid (ITO) beschichteten Glasträger hergestellt und wie zuvor beschrieben 16 h dem Dampf von *o*-DCB ausgesetzt. Der Film wurde anschließend von Dr. Wen-Shan Zhang (AK Schröder, BioQuant, Universität Heidelberg) mit Hilfe der Kathodolumineszenzmikroskopie (CL) untersucht (Abbildung 3.26). Bei dieser Methode wird die zu untersuchende Probe durch Elektronenbeschuss elektronisch angeregt und die Emission anschließend orts aufgelöst detektiert. Hierdurch werden lokale Unterschiede in der Fluoreszenz sichtbar gemacht, was Rückschlüsse auf die Morphologie (Kristallinität, Domänengrenzen, etc.) zulässt.^[83]

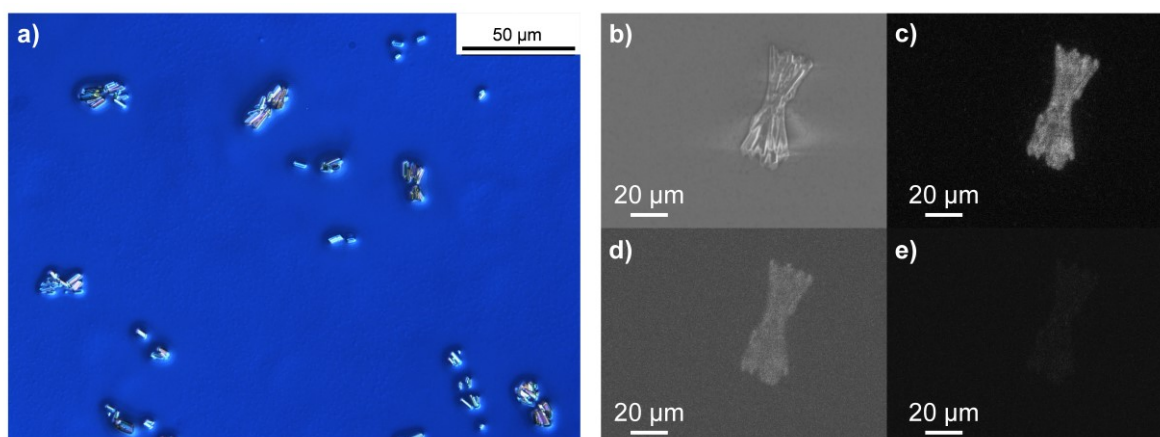


Abbildung 3.26. Dünnsfilm von **QPN-TIPS** auf ITO, hergestellt durch Rotationsbeschichtung aus CHCl_3 -Lösung (Filmdicke: 50 nm) nach Behandlung mit *o*-DCB-Dampf (16 h). a) lichtmikroskopische Aufnahme mit Polarisationsfilter. b-e) Kathodolumineszenz: b) Lichtmikroskopische Aufnahme. c) $\lambda_{\text{em}} = 580\text{-}950$ nm. d) $\lambda_{\text{em}} = 500\text{-}580$ nm. e) $\lambda_{\text{em}} = 350\text{-}500$ nm. Die Aufnahmen wurden von Dr. Wen-Shan Zhang (AK Schröder, BioQuant, Universität Heidelberg) durchgeführt.

Abbildung 3.26a zeigt den mit **QPN-TIPS** rotationsbeschichteten ITO-Träger nach der Behandlung mit *o*-DCB-Dampf im Polarisationsmikroskop. Hierbei wird

ersichtlich, dass sich deutlich weniger Kristalle gebildet haben als unter gleichen Bedingungen auf Glas. Die Kathodolumineszenzaufnahmen zeigen, dass im Wellenlängenbereich von 580-950 nm im Gegensatz zur amorphen Umgebung lediglich der kristalline Bereich fluoresziert (Abbildung 3.26c). Dies ist genau der Wellenlängenbereich, in dem einer der beiden Emissionsmaxima liegt (593-600 nm, vgl. Abbildung 3.25). Dies deutet darauf hin, dass dieses Maximum auf Emission der kristallinen Bereiche beruht.

Fluoreszenzlöschungsexperimente für sensorische Anwendung der Dünnschichten

Um **QPN-TIPS** und **trisQPN-TIPS** auf deren Eignung als potentielle Sensoren für elektronenarme Aromaten zu testen, wurden Dünnschichten aus Lösungen in Chloroform oder Toluol (jeweils ca. 20 mg mL⁻¹) durch Rotationsbeschichtung (750 rpm für 20 s, gefolgt von 2000 rpm für 20 s) von Glassubstraten hergestellt. Für die Fluoreszenzlöschungsexperimente wurde dann eine Spatelspitze des Analyts (**pBQ** oder **DNT**) auf den Boden einer geschlossenen Fluoreszenzküvette gegeben und der Film so darüber platziert, dass kein direkter Kontakt zwischen Analyt und Film bestand. Hierzu befand sich ein Glasplättchen als Abstandshalter zwischen Film und Küvettenboden. Die Fluoreszenz bei $\lambda_{em} = 563$ nm durch Anregung mit $\lambda_{ex} = 503$ nm wurde daraufhin zeitabhängig gemessen (Abbildung 3.27).

Mit **DNT** konnte bei Filmen aus **trisQPN-TIPS** genau wie zuvor bei **QPN-TIPS** eine Fluoreszenzlöschung für den aus Toluol hergestellten Film, nicht jedoch bei dem aus Chloroform hergestellten Film festgestellt werden (Abbildung 3.27a,b). Die Fluoreszenz des aus Toluol hergestellten Dünnschichtfilms nahm dabei für **trisQPN-TIPS** im Vergleich zu **QPN-TIPS** wesentlich schneller ab. So wird die Intensität innerhalb einer halben Stunde auf etwa 90% der Ursprungsintensität reduziert, während der Dünnschichtfilm von **QPN-TIPS** selbst nach 1 h nur ca. 2% seiner Emissionsintensität verliert. Diese Beobachtung ist im Einklang mit der Mikroporosität und der damit verbundenen, erhöhten Adsorptionskapazität von **trisQPN-TIPS**.^[13]

Mit Benzochinon als Analyt wurden in den Dünnschichten von sowohl **trisQPN-TIPS** als auch **QPN-TIPS** eine im Vergleich zu **DNT** wesentlich stärkere Löschung der Fluoreszenz innerhalb eines kurzen Zeitraums beobachtet (Abbildung

3.27c,d). Nach 30 min. sinkt die Intensität auf ~20-25% in den Dünnschichten aus **QPN-TIPS** bzw. ~18-22% in den Schichten aus **trisQPN-TIPS**. Auch hier ist der Effekt stärker in den aus Toluol hergestellten Schichten, wobei die Wahl des Lösungsmittels einen geringeren Einfluss hat als bei **DNT**.

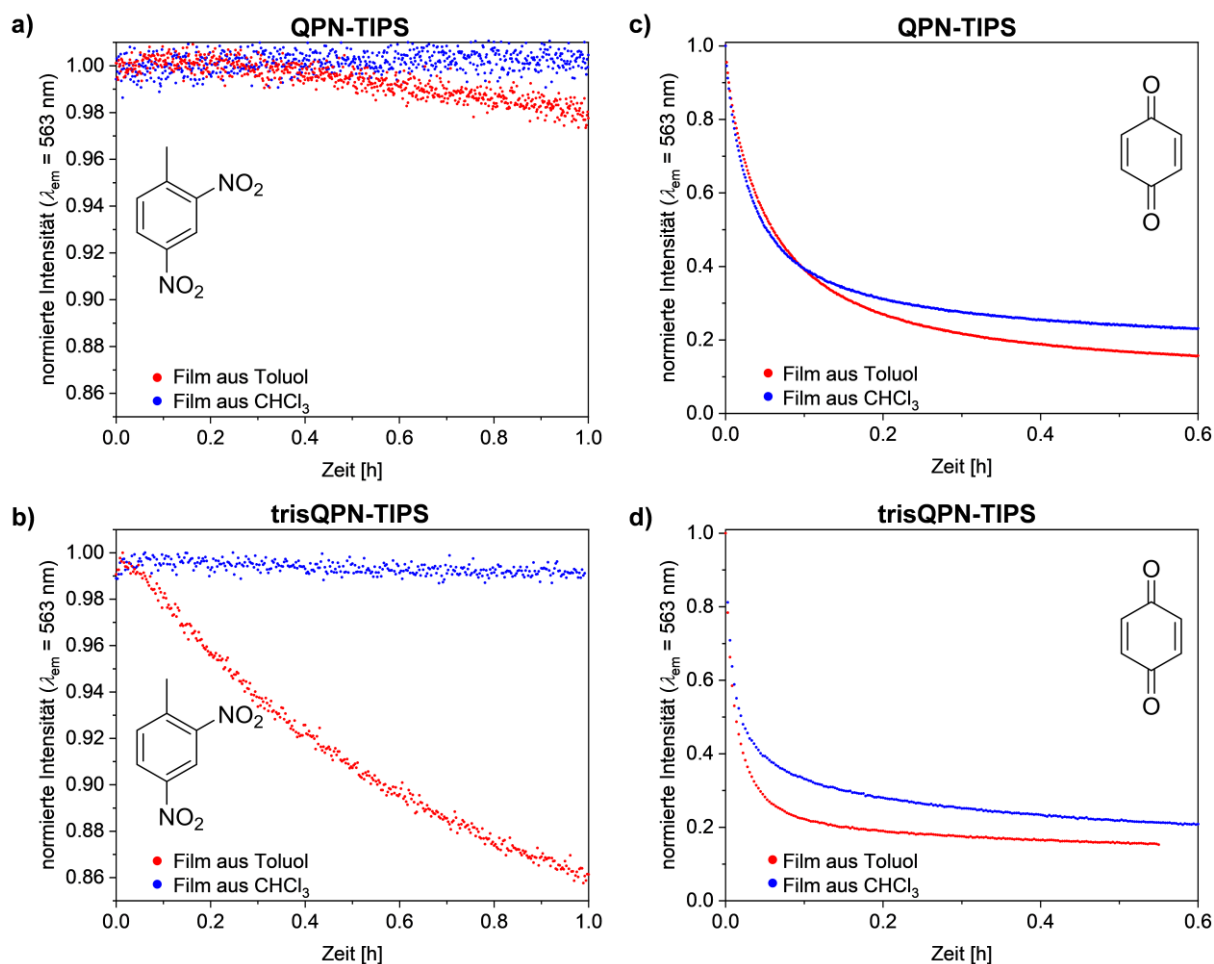


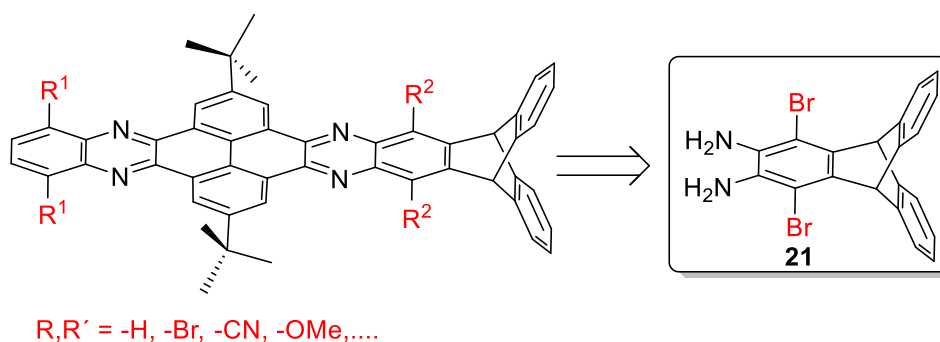
Abbildung 3.27. Zeitabhängige Fluoreszenzlöschung in Dünnschichten von **QPN-TIPS** und **trisQPN-TIPS**. a,b) **QPN-TIPS** und **trisQPN-TIPS** mit **DNT**. c,d) **QPN-TIPS** und **trisQPN-TIPS** mit *para*-Benzochinon. Es wurden jeweils Dünnschichten, hergestellt aus Toluol (rot) und CHCl_3 (blau), untersucht. a) Entnommen aus Ref. [52].

Das unterschiedliche Fluoreszenzlöschungsverhalten von Schichten, die aus Toluol oder CHCl_3 hergestellt wurden, zeigt, dass die Wahl des Lösungsmittels einen signifikanten Einfluss auf die Schichtmorphologie und die Wechselwirkungsmöglichkeiten zwischen den Molekülen im Dünnschicht und den Analytmolekülen haben kann. So scheint sowohl **QPN-TIPS** als auch **trisQPN-TIPS** in den aus CHCl_3 -Lösung hergestellten Schichten so zu packen, dass keine bzw. nicht signifikante Wechselwirkung mit **DNT** möglich ist, während die Packung in den aus Toluol hergestellten Schichten dies

wesentlich effektiver erlaubt. Die unterschiedlichen Kurven für die Fluoreszenzlöschung mit **DNT** bzw. **pBQ** geben erste Hinweise darauf, dass eine Selektivität für bestimmte Analytmoleküle bestehen könnte. Insbesondere **trisQPN-TIPS** scheint somit ein vielversprechender Kandidat als Fluoreszenzsensor zu sein. Hierfür sind in zukünftigen Studien noch eingehendere Untersuchungen notwendig.

3.1.3 Auf dem Weg zu Triptycen-endständigen QPPs mit Substitution an der Triptyceneinheit

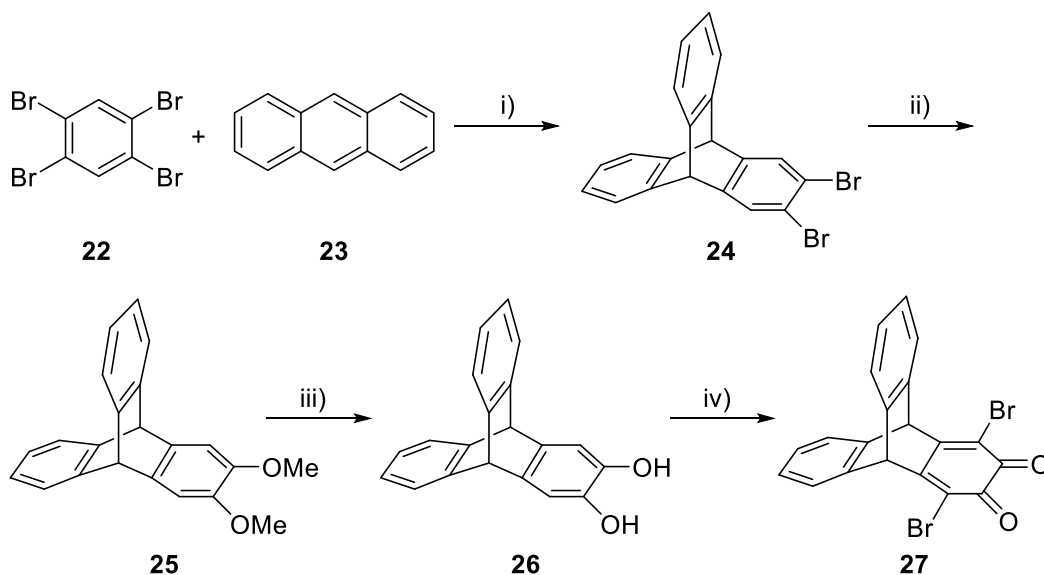
Bisher wurden ausschließlich QPP-Derivate mit Substituenten R^1 an der peripheren Phenylen-Einheit untersucht. Um zu einer größeren Bandbreite an strukturellen Variationen zu gelangen, wären Derivate mit Substituenten R^2 an der Triptyceneinheit ebenfalls von Interesse. Durch Kombination unterschiedlicher Reste könnten so die elektronischen Eigenschaften weiter modifiziert und das Packungsverhalten in Anwesenheit dieser zusätzlichen Substituenten untersucht werden. Die Synthese dieser QPP-Derivate kann z.B. über ein 1,4-dibromiertes Triptycendiamin **21** erfolgen (Schema 3.4). Im Folgenden werden Syntheseveruche eines solchen Triptycendiamin-Derivats vorgestellt.



Schema 3.4. Triptycen-endständiges QPP mit Substitution der Phenylen-Einheit und Triptyceneinheit sowie zur Synthese benötigtes Triptycendiamin **21**.

Zunächst wurde Tetrabrombenzol **22** mit einem Äquivalent *n*-Butyllithium nach einer Vorschrift von Swager und Mitarbeitern^[84] zu dem entsprechenden Arin umgesetzt, welches *in situ* mit Anthracen **23** in einer Diels-Alder-Reaktion zu 2,3-Dibromotriptycen **24** reagierte (Schema 3.5). Dieses wurde dann in einer kupferkatalysierten Methoxylierung in Dimethoxytriptycen **25** überführt^[58] und anschließend mit Bortribromid zu Diol **26** demethyliert.^[85] Dieses wurde dann mit

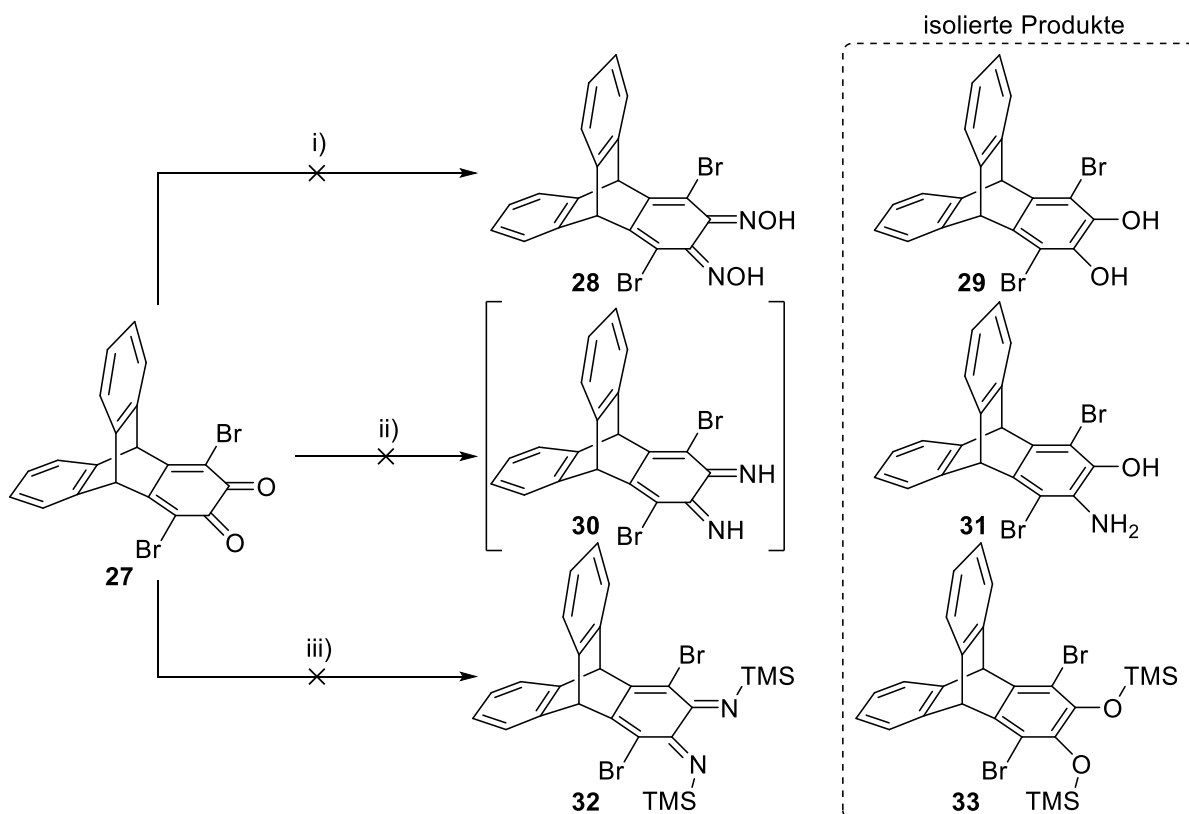
N-Bromsuccinimid (NBS) oxidativ zu *o*-Chinon **27** bromiert. **27** wurde nach Aufarbeitung über Säulenchromatografie als roter Feststoff in einer Ausbeute von 72% isoliert und durch NMR-Spektroskopie, FT-IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert. Im ¹H-NMR-Spektrum resonieren zwei Dubletts von Dubletts bei $\delta = 7.51$ ppm sowie $\delta = 7.31$ ppm mit den unsubstituierten Triptycenflügeln und das Singulett bei $\delta = 5.81$ ppm mit den Brückenkopfprotonen.



Schema 3.5. Synthese von *o*-Chinon **27**. Bedingungen: i) *n*-BuLi (1.00 Äq.), Toluol/*n*-Hexan (abs.), 0 °C->RT, 18 h, Ar, 40%.^[84] ii) 23 mol-% CuBr, NaOMe, Toluol/MeOH/EtOAc, 120 °C, 18 h, Ar, 93%.^[58] iii) BBr₃, CH₂Cl₂ (abs.), RT, 13 h, Ar, 75%.^[85] iv) NBS, DMF, 80 °C, 23 h, 72%.

Schließlich wurde versucht, Chinon **27** in das entsprechende Diimin bzw. ein Diiminderivat zu überführen, welches dann zum Diamin reduziert werden kann. Zur Darstellung von Dioxim **28** wurde Chinon **27** mit Hydroxylaminhydrochlorid in DMF gerührt (Schema 3.6). Bereits nach wenigen Minuten konnte eine Entfärbung der Reaktionslösung von Rot nach Blass-gelb beobachtet werden. Nach Zugabe von Wasser wurde der ausgefallene, farblose Feststoff abfiltriert. Statt Kondensation zu Dioxim **28** fand eine Reduktion zu Diol **29** statt, welches nach säulenchromatografischer Aufarbeitung des Reaktionsproduktes in einer Ausbeute von ca. 60% isoliert wurde. Im ¹H-NMR-Spektrum erscheinen die Signale der Protonen der Hydroxygruppen als Singulett bei $\delta = 5.49$ ppm, während die Brückenkopfprotonen ein Singulett bei $\delta = 5.82$ ppm ergeben. Die Struktur wurde zudem massenspektrometrisch (ESI-) durch $m/z = 440.9135$ (ber.: $m/z = 440.9131$ [M-H]⁻) gestützt. Die Aufnahme eines IR-Spektrums (ATR) deutete durch zwei intensive

Banden bei $\tilde{\nu} = 3500 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 3473 \text{ cm}^{-1}$ auf das Vorhandensein von Hydroxygruppen hin. Eine Elementaranalyse bestätigte zudem die Entstehung von Diol **29**. Dass Hydroxylaminhydrochlorid auch als Reduktionsmittel wirken kann, zeigen Beispiele aus der Literatur (z.B. Reduktion von Alkenen zu Alkanen oder Reduktion von Fe(III) zu Fe(II)).^[86]



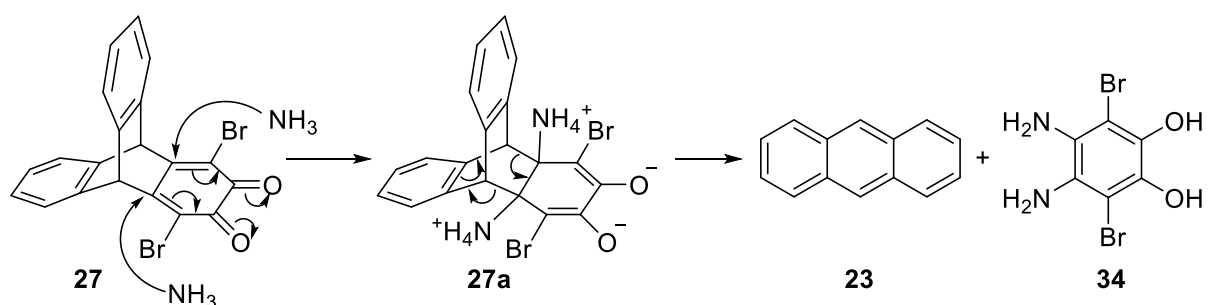
Schema 3.6. Getestete Reaktionen zur Umsetzung von Chinon **27** zu Diaminvorläuferverbindungen. Bedingungen: i) $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, NaOAc, EtOH, 90°C , 14 h, 58% (**29**). ii) NH_3 (aq., 26%, 54.0 Äq.), MeOH, RT, 30 min., 20% (**31**) oder NH_4Cl (54.0 Äq.), K_2CO_3 (7.00 Äq.), MeOH, RT, 30 min. iii) $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$, Me_3SiCl , THF/Toluol (abs.), 70°C , 20 h, Ar, 7% (**33**).

Zwei weitere Syntheserouten wurden von Georg Berger während seiner Bachelorarbeit getestet.^[87] Hierbei setzte er Chinon **27** mit 26%igem Ammoniakwasser in Methanol um. Das *in situ* entstehende Diimin **30** sollte dann durch Zugabe von NaBH_4 reduziert werden. Stattdessen wurde bereits nach Reaktion mit Ammoniak Aminol **31** erhalten (Schema 3.6). Das zeigt, dass offenbar eine Kondensation zwischen NH_3 und einer der beiden Carbonylgruppen von **27** stattfindet, das intermediär entstehende Imin jedoch reduziert wird bevor eine zweite Kondensation

erfolgt. Mit Ammoniumchlorid und Kaliumcarbonat unter gleichen Bedingungen wurde dieselbe Beobachtung gemacht.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **31** weisen die zwei Singulets der Brückenkopfprotonen bei $\delta = 5.83$ bzw. 5.70 ppm, das Multiplett bei $\delta = 7.44$ - 7.37 ppm und das Dublett von Dubletts der aromatischen Protonen am äußeren Ende der Triptycenyflügel bei $\delta = 7.02$ ppm auf die unsymmetrische Substitution hin. Zudem sind zwei breite Singulets bei $\delta = 5.33$ bzw. 4.10 ppm charakteristisch für die NH_2 - und OH -Protonen. Ein Massenspektrum (DART) bestätigte mit $m/z = 443.9417$ (ber.: $m/z = 443.9422$ $[\text{M}+\text{H}]^+$) das Vorliegen von **31**. Eine röntgendiffraktometrisch gelöste Kristallstruktur diente als zusätzlicher Strukturnachweis (Abbildung 3.28).

Als weiteres Reaktionsprodukt wurde NMR-spektroskopisch Anthracen **23** gefunden, welches höchstwahrscheinlich über eine Retro-Diels-Alder-Reaktion nach nukleophilem Angriff von Ammoniak gebildet wird (Schema 3.7).



Schema 3.7. Möglicher Reaktionsmechanismus zur Bildung von Anthracen **23** bei der Umsetzung von Chinon **27** mit Ammoniak.

Als dritte mögliche Route setzte Georg Berger schließlich Chinon **27** mit Natriumhexamethyldisilazid und Chlortrimethylsilan um, mit dem Ziel TMS-geschütztes Diimin **32** darzustellen (Schema 3.6).^[87] Stattdessen bildete sich jedoch Silylether **33**, der nach Sublimation an einem Kugelrohrföfen ($200\text{ }^\circ\text{C}$, 0.1 mbar) in 7% Ausbeute isoliert und über NMR-Spektroskopie, FT-IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert werden konnte. Die Struktur konnte zudem über Röntgendiffraktometrie der sublimierten Kristalle bestätigt werden. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind die aromatischen Protonen des Triptycens als Dubletts von Dubletts bei $\delta = 7.43$ ppm und $\delta = 7.03$ ppm, die Brückenkopfprotonen als Singulett bei $\delta = 5.88$ ppm und die Trimethylsilylgruppen als Singulett bei $\delta = 0.22$ ppm zu

erkennen. Ein Massenspektrum (ESI) bestätigte mit $m/z = 587.0077$ (ber.: $m/z = 587.0073$ $[M+H]^+$) ebenfalls das Vorliegen von **33**.

Abbildung 3.28 zeigt die Festkörperstrukturen von Aminol **31** und Silylether **33**.^[87] Kristalle von Aminol **31** wurden aus CHCl_3 erhalten. Die Verbindung kristallisierte in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit und acht Molekülen pro Elementarzelle. Amino- und Hydroxylgruppen waren aufgrund identischer Elektronendichten und Bindungslängen nicht unterscheidbar, klare Wasserstoffpositionen konnten nicht gefunden werden. Als Ursache kann eine Fehlordnung der Amino- und Hydroxylpositionen angesehen werden, wodurch diese beiden Positionen nicht voneinander separierbar sind. Interessanterweise bildet Aminol **31** ähnliche, antiparallele π -Dimere mit $d_\pi = 3.52$ Å, wie die Triptycyl-*endständigen* QPP-Derivate. Benachbarte Dimere sind durch $\text{Br}\cdots\pi$ -Wechselwirkungen ($d_{\text{Br}\cdots\pi} = 3.21$ - 3.46 Å) stabilisiert (Abbildung 3.28a).

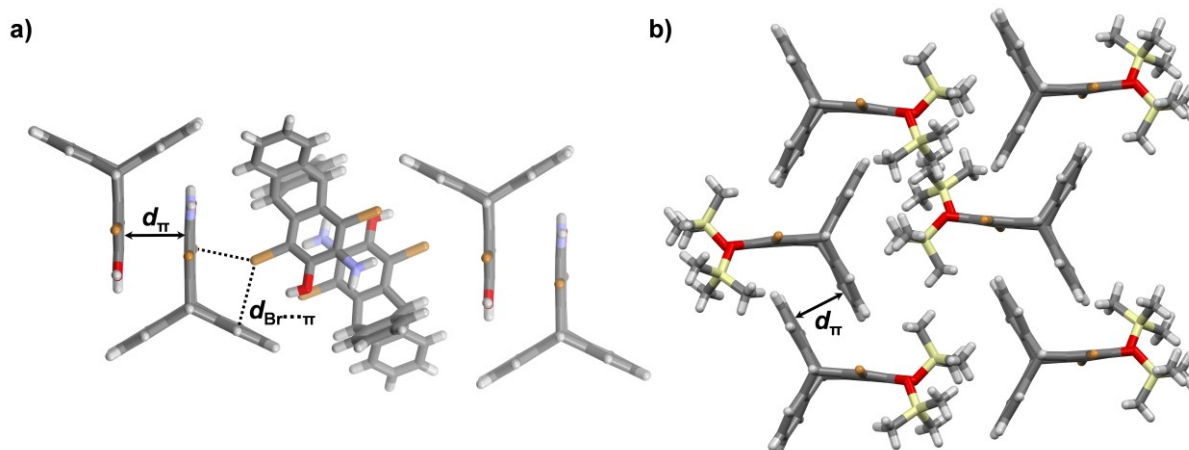
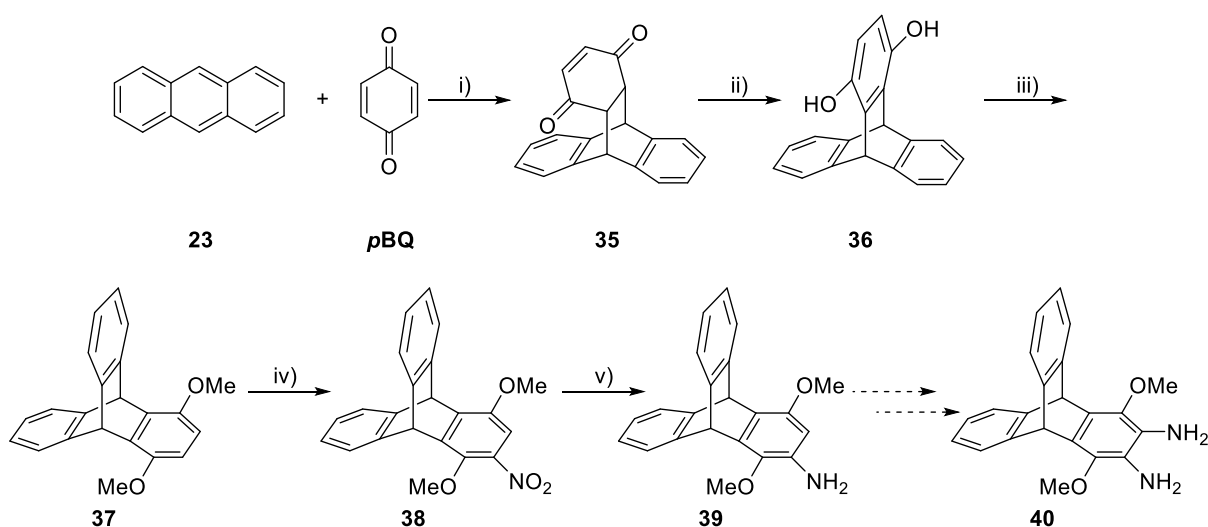


Abbildung 3.28. Festkörperstrukturen von a) Aminol **31** (kristallisiert aus CHCl_3) und b) Silylether **33** (kristallisiert durch Sublimation im Kugelrohrföfen, 200 °C, 0.1 mbar). a) $d_\pi = 3.52$ Å, $d_{\text{Br}\cdots\pi} = 3.21$ - 3.46 Å). b) $d_\pi = 3.38$ Å.

Kristalle von Silylether **33** wurden durch Sublimation am Kugelrohrföfen (200 °C, 0.1 mbar) gezüchtet. Die Verbindung kristallisierte in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit und vier Molekülen in der Elementarzelle. Benachbarte Moleküle wechselwirken über π -Stapelung der unsubstituierten Triptycylflügel ($d_\pi = 3.38$ Å) und VdW-Kontakte der TMS-Gruppen (Abbildung 3.28b).

In allen drei in Schema 3.6 gezeigten Reaktionen fand anstatt einer Kondensation zu einem Diimin-Derivat eine Reduktion von Chinon **27** statt. Am vielversprechendsten war die Reaktion mit Ammoniak, bei der zumindest die Kondensation an einer der beiden Carbonylgruppen gelang. Nachdem das gewünschte dibromierte Triptycendiamin **21** jedoch nicht erhalten werden konnte, wurde versucht, das entsprechende Dimethoxydiazin **40**, ausgehend von Dimethoxytriptycen **37** zu synthetisieren (Schema 3.8). Bei diesem sollten die zu den Methoxygruppen *ortho*-ständigen Positionen theoretisch über elektrophile Substitution leicht zugänglich sein.

Hierfür wurde Anthracen **23** in einer Diels-Alder-Reaktion mit *p*-Benzochinon in 84% Ausbeute zu Chinon **35** umgesetzt und anschließend säurekatalysiert zu Diol **36** isomerisiert (92% Ausbeute).^[88] Dieses wurde dann mit Methyljodid anstelle des in der Literatur verwendeten Dimethylsulfats^[89] in 70% Ausbeute methyliert. Dimethoxytriptycen **37** wurde daraufhin in einer Mischung aus konz. Salpetersäure und Essigsäure quantitativ zu Nitroverbindung **38** nitriert. Reduktion mit Zinn(II)chlorid lieferte Amin **39** in 93% Ausbeute.

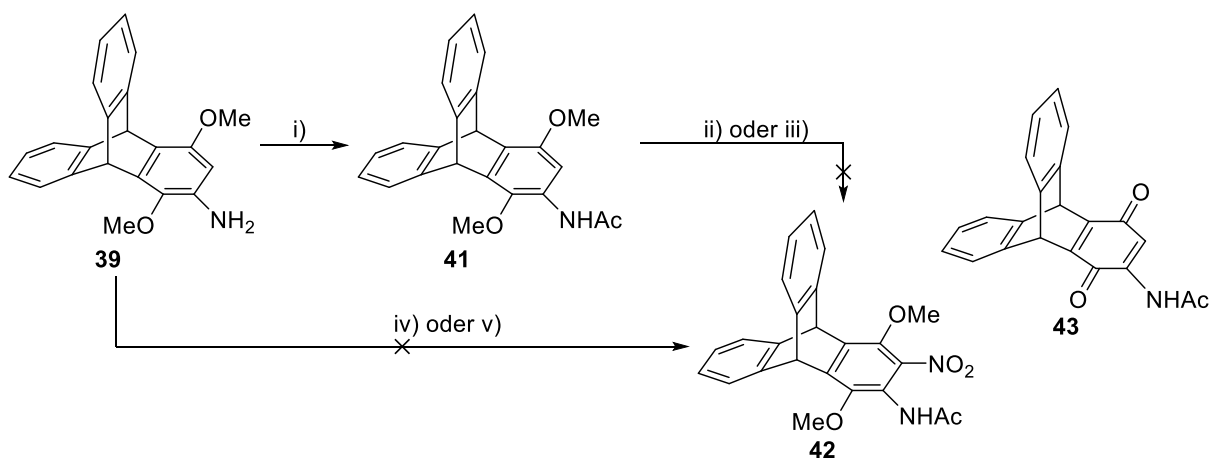


Schema 3.8. Geplante Synthese von Diazin **40**. Bedingungen: i) *o*-/*p*-/*m*-Xylol, 150 °C, 2 h, 84%. ii) HBr (48%), AcOH, 130 °C, 30 min., 92%. iii) NaH, CH₃I, THF (abs.), 0 °C-→90 °C, 19 h, 70%. iv) HNO₃ (konz.), AcOH, 10 °C-→RT, 18 h, 100%. v) SnCl₂·2H₂O, EtOH/THF, RT, 18 h, 93%.

Amin **39** wurde versucht, an der verbleibenden Position erneut zu nitrieren. Hierzu wurde die Aminogruppe zunächst als Acetamid **41** in 89% Ausbeute geschützt (Schema 3.9). Die Verbindungen **38** und **41** konnten durch NMR-Spektroskopie,

FT-IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert werden.

Nitrierungsversuche von Acetamid **41** mit KNO_3 in Essigsäure ergaben keine Umsetzung, während die Reaktion mit konz. Salpetersäure in Eisessig zur Zersetzung führte. Alternativ wurde versucht, **41** ohne Isolierung direkt in Ac_2O durch Zugabe von KNO_3 und *para*-Toluolsulfonsäure (*p*-TSA) oder alternativ Kupfer(II)nitrat zu nitrieren. Die orange-rote Färbung der Reaktionsmischung deutete in beiden Fällen jedoch auf eine Oxidation hin. Nach säulenchromatografischer Aufarbeitung wurde schließlich Chinon **43** in 83% Ausbeute durch Nitrierung mit KNO_3 bzw. 17% Ausbeute durch Nitrierung mit Kupfer(II)nitrat isoliert und dessen Struktur durch NMR-Spektroskopie, FT-IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse eindeutig nachgewiesen. So zeigt ein Massenspektrum (EI) ein Signal bei $m/z = 341.1022$ (ber.: $m/z = 341.1052$ $[\text{M}]^+$). Zwei Signale bei $\delta = 184.3$ und 179.5 ppm im ^{13}C -NMR-Spektrum bestätigen das Vorhandensein zweier nichtäquivalenter, chinoider Carbonylgruppen.



Schema 3.9. Versuchte Synthese von Acetamidonitro-Triptycen **42**. Bedingungen: i) Ac_2O , RT, 2 h, 89%. ii) KNO_3 , AcOH , RT, 16 h, 0% (keine Reaktion). iii) AcOH/HNO_3 (konz.), RT, 15 h, 0% (Zersetzung). iv) 1. Ac_2O , RT, 1 h, 2. *p*-TSA, KNO_3 , $0\text{ }^\circ\text{C}\rightarrow\text{RT}$, 15 h, 83% (**43**). v) 1. Ac_2O , $0\text{ }^\circ\text{C}$, 15 min., 2. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, $0\text{ }^\circ\text{C}\rightarrow\text{RT}$, 2 h, 17% (**43**).

Abbildung 3.29 zeigt die ^1H -NMR-Spektren der bisher literaturunbekannten Triptycenderivate **38**, **39**, **41** und **43** im Vergleich. Das aromatische Proton des substituierten Triptycenflügels H^a erscheint als Singulett bei $\delta = 7.15$ ppm, während die beiden Brückenkopfprotonen H^b und H^c bei $\delta = 5.87$ und 5.93 ppm zu finden sind. Die beiden Dubletts von Dubletts bei $\delta = 7.44$ und 7.04 ppm resonieren mit den

Protonen der unsubstituierten Triptycenflügel H^d und H^e . Die beiden Singulett bei $\delta = 3.99$ und 3.88 ppm lassen sich den Protonen der beiden Methoxygruppen zuordnen. In der elektronenreicheren Aminoverbindung **39** erfahren alle Signale eine Hochfeldverschiebung. Erwartungsgemäß ist der Effekt für H^a am stärksten ($\delta = 5.98$ ppm). Das zusätzliche Signal der Aminoprotonen erscheint als breites Singulett bei $\delta = 3.67$ ppm. In Acetamid **41** wiederum ist H^a nach $\delta = 7.72$ ppm tieffeldverschoben, das Proton der Acetamidgruppe erscheint als breites Singulett bei $\delta = 7.58$ ppm. In Chinon **43** überlappt H^a mit dem Signal der Protonen H^d . Das Signal des Protons der Acetamidgruppe ist nach $\delta = 8.01$ ppm tieffeldverschoben.

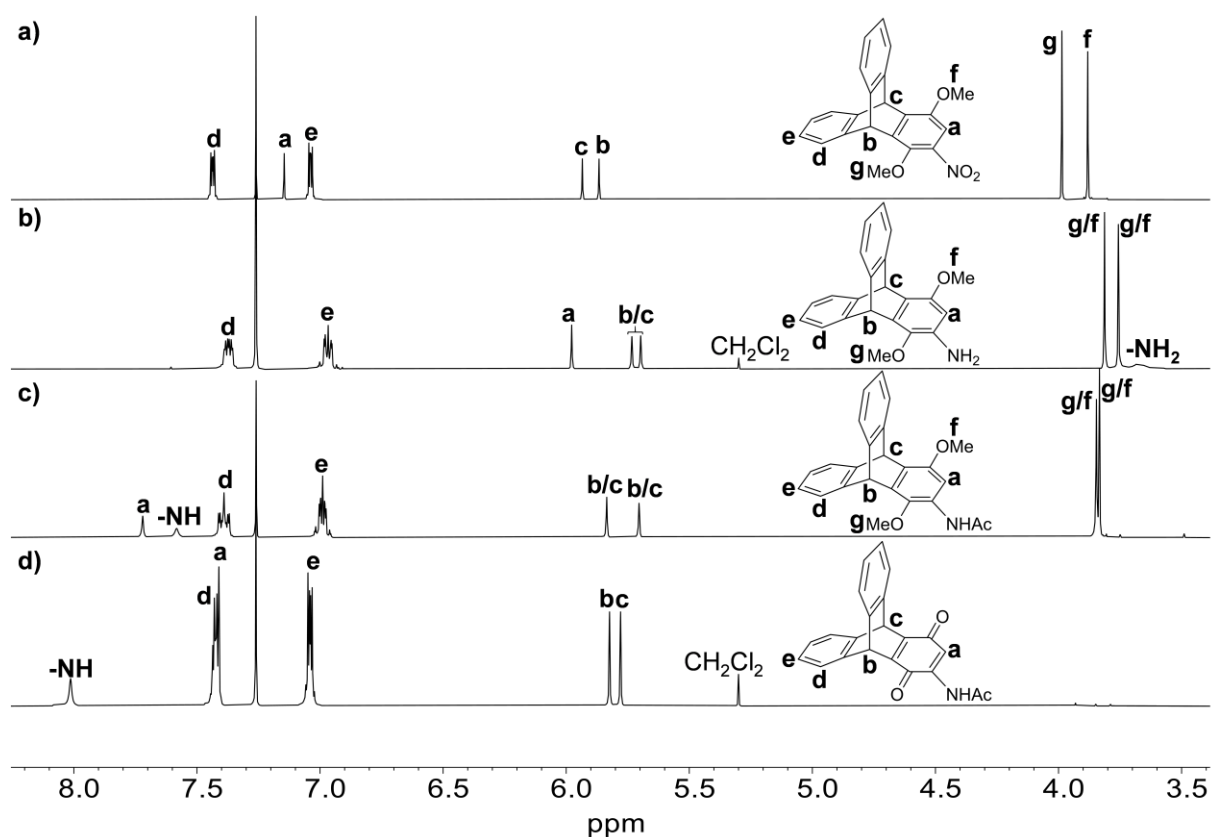
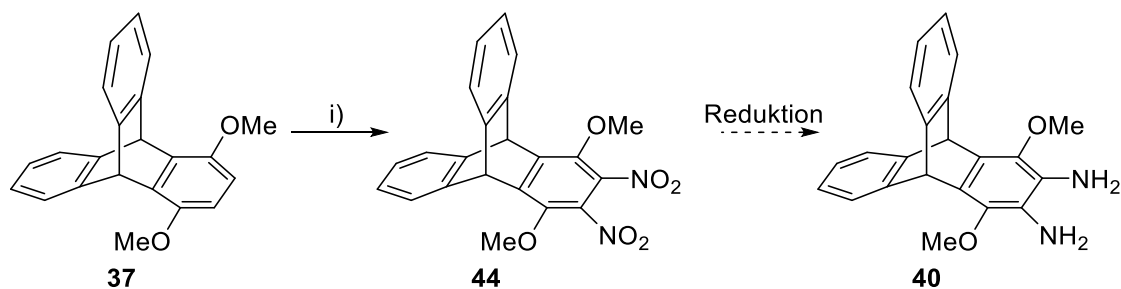


Abbildung 3.29. ¹H-NMR-Spektren der Triptycenderivate **38**, **39**, **41** und **43** in CDCl₃ (von oben nach unten). a) 600 MHz. b) 300 MHz. c) 400 MHz. d) 500 MHz.

Durch Nitrierung mit konz. HNO₃ bei erhöhter Temperatur konnte Dinitrotriptycen **44** in 4% Ausbeute isoliert und vollständig charakterisiert werden (Schema 3.10). Im ¹H-NMR-Spektrum erscheinen die Brückenkopfprotonen bei $\delta = 5.86$ ppm, während die Protonen der unsubstituierten Triptycenflügel Dubletts von Dubletts bei $\delta = 7.47$ und 7.11 ppm ergeben. Ein Massenspektrum (EI) bestätigt mit $m/z = 404.0991$ (ber.: $m/z = 404.1008$ [M]⁺) ebenfalls die erfolgreiche Synthese.



Schema 3.10. Synthese von Dinitrotritycen **44**. Bedingungen: i) HNO₃ (konz.), 0 °C-→100 °C, 3.5 h, 4%.

Die über das NMR-Spektrum des Rohprodukts abgeschätzte Rohausbeute betrug ca. 40%. Problematisch war jedoch die säulenchromatografische Auftrennung, bei der durch Mischfraktionen Verluste entstanden. Die anschließende Reduktion zum entsprechenden Diamin **40** konnte aufgrund der geringen Substanzmenge bisher noch nicht getestet werden. Durch eine optimierte Auftrennung sollte sich die Ausbeute deutlich erhöhen lassen, wodurch die direkte, zweifache Nitrierung eine vielversprechende Route zur Darstellung von Diamin **40** ist.

3.1.4 Triptycen-endständiges Benzothienobenzothiophen (BTBT) und -naphthothiophen (NTBT)

3.1.4.1 Einleitende Bemerkungen

Bisher konnte gezeigt werden, dass endständige Triptyceneinheiten die π -Stapelung von QPP-Derivaten zuverlässig modifizieren können, um zu Packungsmotiven zu gelangen, die potentiell einen effizienten Ladungstransport ermöglichen sollten.

Nachfolgend soll die Anwendbarkeit dieses Konzepts auf andere π -Systeme anhand eines

Triptycen-endständigen Benzothienobenzothiophens (**T-BTBT**) und dessen um einen Ring erweiterten Naphthoderivats (**T-NTBT**) demonstriert werden (Abbildung 3.30). BTBT-basierte Systeme stellen hocheffiziente p-Halbleiter dar (siehe Diskussion unten). Ziel war es, zu einem optimierten Packungsmotiv mit verstärkter π -Stapelung und damit höheren Transferintegralen zu gelangen. Hierdurch könnten die Ladungstransporteigenschaften weiter gesteigert werden.

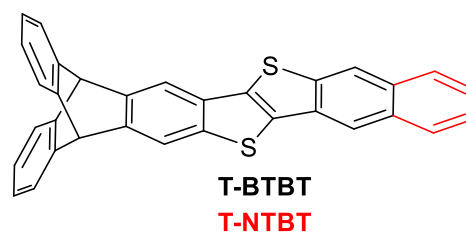


Abbildung 3.30. Triptycen-endständiges **T-BTBT** und **T-NTBT**.

Die erste Synthese von **BTBT** geht höchstwahrscheinlich auf Renard zurück, der im Jahr 1889 bei der Reaktion von Schwefel mit Toluol eine Substanz mit der Summenformel $C_{14}H_{10}S_2$ isolieren konnte.^[90] Die Struktur dieser Verbindung war zum damaligen Zeitpunkt noch unbekannt und konnte erst 1949 aufgeklärt werden.^[91] Derivate mit langen Alkylketten und Estern rückten zunächst in den 1990er und 2000er Jahren als Materialien für Flüssigkristalle in den Fokus.^[92] Kurz darauf wurde von Takimiya das Potential von BTBT-Derivaten als p-Halbleiter in OFETs entdeckt.^[93]

So zeigte 2,7-Diphenyl-substituiertes BTBT (**DPh-BTBT**) eine Lochmobilität von $2.0 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Abbildung 3.31).^[93a] In den darauffolgenden Jahren kamen zahlreiche Derivate hinzu, von denen einige, wie z.B. Derivate mit Alkylketten^[93c, 94] sowie BTBT-Dimere^[78b] und Derivate mit einem erweiterten π -System^[93d, f, h, i, 95] erfolgreich als Halbleiter in OFETs eingesetzt wurden. Für mit Oktylketten substituiertes **C8-BTBT** wurden von Geerts und Mitarbeitern maximale Lochmobilitäten von bis zu $43 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$ für Dünnschicht-OFETs berichtet, was mit zu den derzeit höchsten gemessenen Werten gehört.^[95]

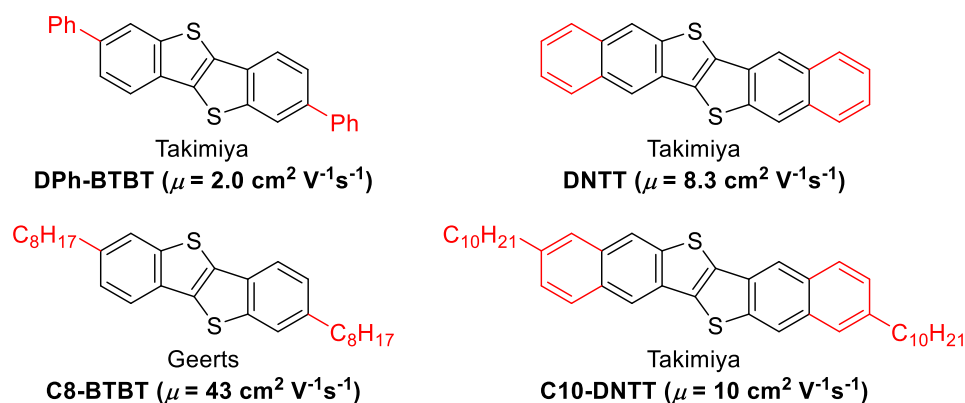


Abbildung 3.31. Beispiele für BTBT-Derivate mit hohen in OFETs gemessenen Lochmobilitäten.^[93a, g, j, 95]

Dass BTBT-Derivate zu den effizientesten, organischen p-Halbleitern gehören, verdanken sie ihren vorteilhaften, elektronischen Eigenschaften, die eine hohe Lochmobilität sowie eine hohe Luftstabilität zur Folge haben. Letzteres ist auf das tiefliegende HOMO (-5.6 eV) zurückzuführen und lässt sich über die elektronische Struktur erklären: Jedes Schwefelatom trägt zwei π -Elektronen zum aromatischen Sextett im Fünfring bei und kann formal durch Substitution der Schwefelatome durch jeweils zwei sp^2 -Kohlenstoffatome in ein isoelektronisches PAK überführt werden

(Abbildung 3.32). Somit ist **BTBT** isoelektronisch zu Chrysen und gehört im elektronischen Sinn zur Klasse der „Phenacene“,^[93e] welche im Gegensatz zu den linearen Acenhomologen stabilisiert sind.^[24a, 96] Diese Analogie zeigt sich experimentell z.B. in sehr ähnlichen Absorptionsspektren von **BTBT** und Chrysen, wohingegen sich das UV/Vis-Spektrum des linearen Tetracens vollkommen unterscheidet. Zusätzlich bewirken die großen Orbitalkoeffizienten des HOMO an den Schwefelatomen eine erhöhte, intermolekulare Orbitalwechselwirkung, was sich vorteilhaft auf die Transferintegrale auswirkt.^[93e]

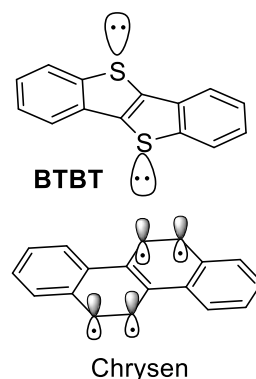


Abbildung 3.32. Isoelektronische Strukturen von **BTBT** und Chrysen.^[93e]

Die meisten Derivate, wie auch unsubstituiertes **BTBT**, kristallisieren in einem Fischgrätenmotiv mit Transferintegralen von 58 meV (**BTBT**) bis 91 meV für Dinaphthothienothiophen (**DNTT**, Abbildung 3.33a). Einkristall-OFETs mit **DNTT** zeigten Lochmobilitäten von bis zu $8.3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.^[78b, 93c-f, 93i, j] Nur für Bis(benzothienobenzo)dithiophen (**BBTBDT**) konnte eine coplanare Anordnung der Moleküle realisiert werden, jedoch wurde entlang der π -Stapelungsachse lediglich ein kleines Transferintegral von 12 meV berechnet (Abbildung 3.33b). Folglich wurde auch nur eine geringe Mobilität ($0.14 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) gemessen.^[93h] Tabelle 3.8 gibt einen Überblick über berechnete Transferintegrale für verschiedene **BTBT**-Derivate.

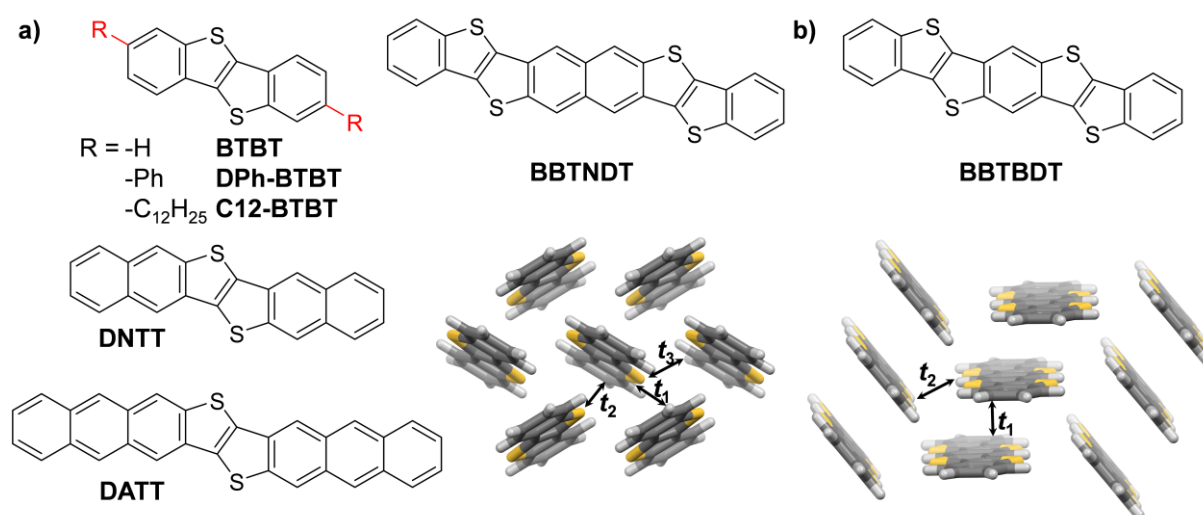


Abbildung 3.33. Festkörperstrukturen von **BTBT** und dessen Derivate. a) Fischgrätenmotiv von **BTBT** (CCDC1025732), **DNTT**, **DATT** und **BBTBDT** kristallisieren analog. b) Fischgrätenmotiv mit Fläche-zu-Fläche-Stapelung von **BNTBDT** (CCDC911947).^[78b, 93e, h] Siehe Tabelle 3.8 für Werte von t_1 - t_3 .

Tabelle 3.8. Berechnete Lochtransferintegrale von **BTBT** und seinen Derivaten (vgl. Abbildung 3.33 für Strukturen und Zuordnung von t_1 - t_3).^[78b, 93e, h]

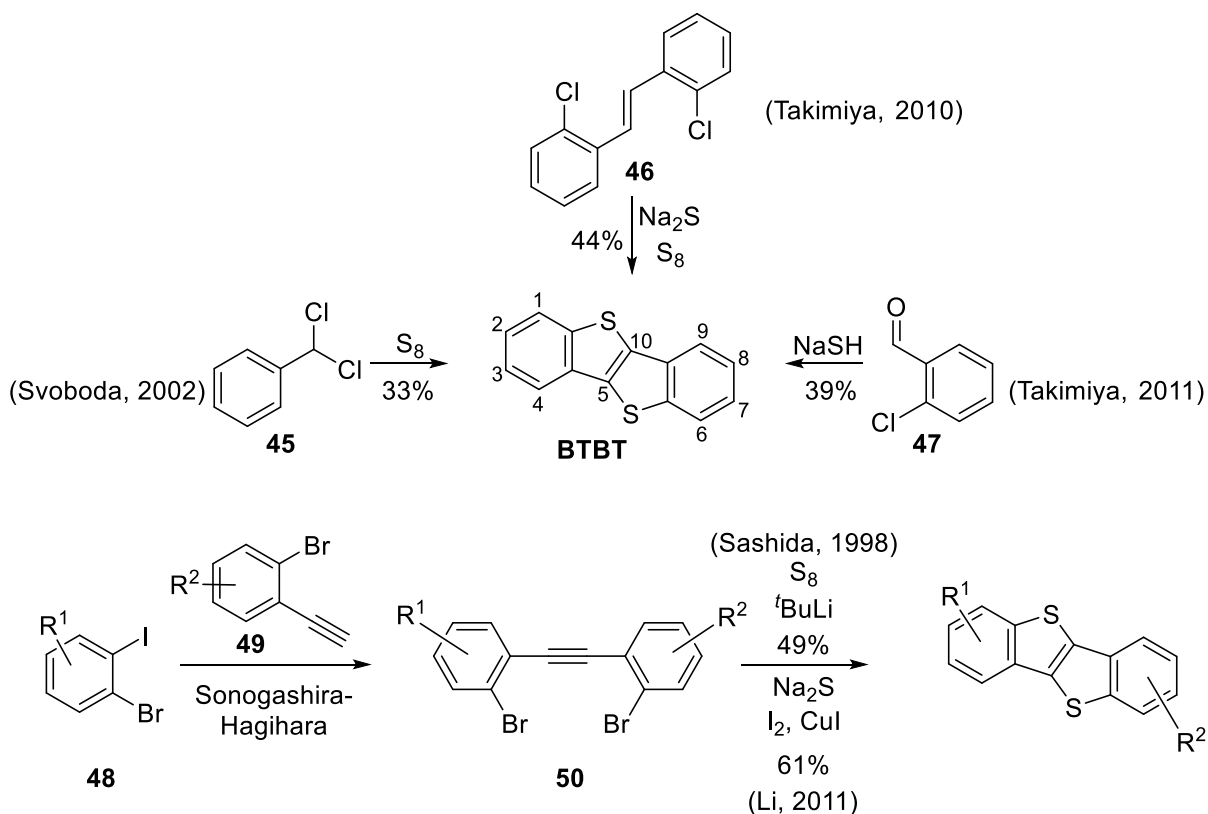
	t_1 [meV]	t_2 [meV]	t_3 [meV]
BTBT (R = -H)	18	18	58
DPh-BTBT (R = -Ph)	65	65	34
C12-BTBT (R = -C ₁₂ H ₂₅)	46	46	62
DNTT	91	14	71
DATT	88	35	70
BBTNDT	55	55	85
BBTBDT	12	22	-

Schema 3.11 zeigt eine Auswahl von Synthesemöglichkeiten für BTBT-Derivate. Svoboda und Mitarbeiter stellten BTBT durch thermische Reaktion von Benzylidendichlorid **45** mit elementarem Schwefel in 33% Ausbeute her.^[92a] Von Takimiya wurden zwei Synthesevarianten ausgehend von 2,2'-Dichlorstilben **46** oder kommerziell erhältlichem *ortho*-Chlorbenzaldehyd **47** mit Natriumdisulfid bzw. -hydrogensulfid als Schwefelquelle vorgestellt. Die Ausbeuten lagen bei 39-44%.^[97] BTBT kann durch elektrophile aromatische Substitution, beispielsweise Nitrierung,^[92a] Bromierung^[78b] oder Friedel-Crafts-Acylierung,^[92] leicht an den 2- und 7-Positionen funktionalisiert werden.

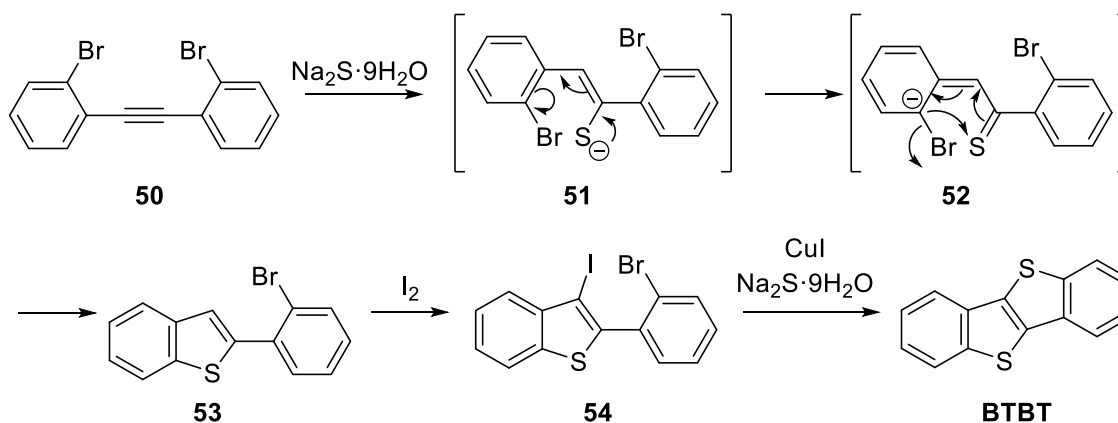
Eine elegante Methode zur Darstellung substituierter Derivate, mit unterschiedlichen Resten R¹ und R² an den beiden Sechsringen ist die Cyclisierung entsprechend funktionalisierter Bis(2-Bromphenyl)ethinen **50**, die leicht über Sonogashira-Hagihara-Kreuzkupplungsreaktionen von *ortho*-Bromiodbenzolen **48** mit Alkinen **49** zugänglich sind. Die Cyclisierung von **50** zu **BTBT** gelang erstmals Sashida und Yasuie durch Reaktion mit ^tBuLi und Schwefel in 49% Ausbeute.^[98a]

Eine optimierte Variante, die bessere Ausbeuten (61%) liefert und ohne ^tBuLi auskommt, stammt von Li und Mitarbeitern.^[98b] Hierbei wird Alkin **50** mit Natriumsulfid und Iod kupferkatalysiert zu **BTBT** umgesetzt. Als Reaktionsmechanismus wurde eine Addition des Sulfids an die Acetyleneinheit vorgeschlagen, gefolgt von einer Cyclisierung des ersten Thiophenrings zu **53** (Schema 3.12). Die Entstehung von Verbindung **53** konnte in Abwesenheit von Iod experimentell nachgewiesen werden.

Zudem konnte gezeigt werden, dass der erste Ringschluss auch ohne Kupferkatalysator stattfindet. Mit Iod wurde die Bildung von Verbindung **54** vorgeschlagen, welches anschließend Cu-katalysiert mit Natriumsulfid zu BTBT cyclisiert.^[98b]



Schema 3.11. Syntheserouten für BTBT-Derivate.^[92a, 97-98]



Schema 3.12. Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus der kupferkatalysierten BTBT-Synthese.^[98b]

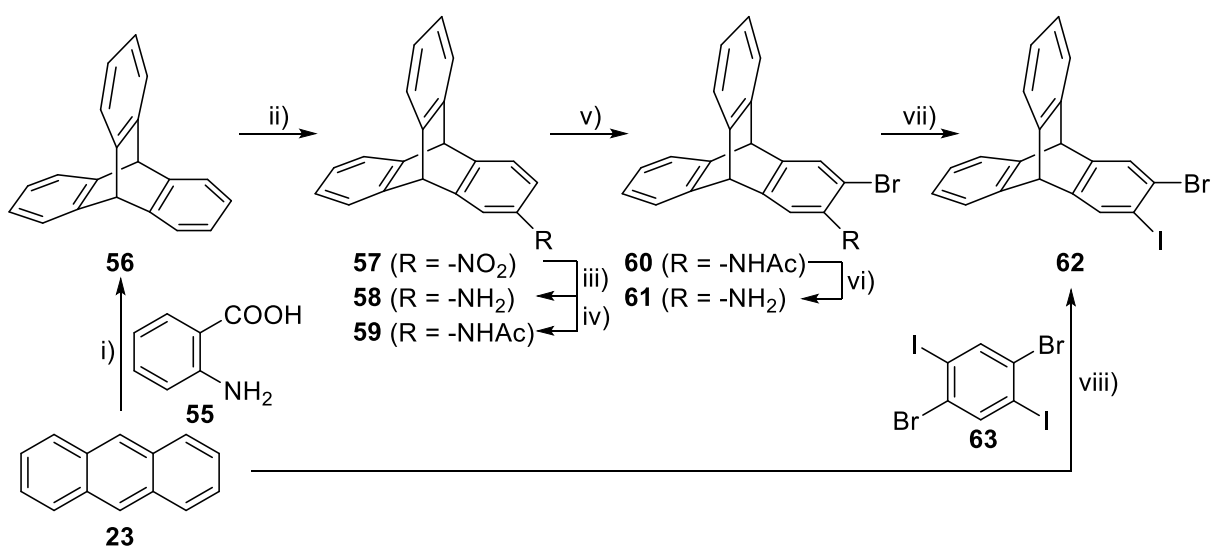
Im Rahmen der Bachelorarbeiten von Julia Schwarz und Till Kahlstorf wurde Triptycen-endständiges BTBT dargestellt (**T-BTBT**), um den dirigierenden Effekt der

Triptyceneinheit auf das Packungsverhalten zu untersuchen.^[99] Zusätzlich wurde ein Naphthyl-Derivat (**T-NTBT**) untersucht.

3.1.4.2 Synthese und Charakterisierung

Für die Synthese wurde die von Li und Mitarbeitern entwickelte Route über die Cyclisierung eines funktionalisierten Alkins gewählt. Analog der in Schema 3.11 gezeigten Synthese wird hierfür ein entsprechend *ortho*-Bromodtriptycen **62** benötigt. Während ihrer Bachelorarbeit entwickelte Julia Schwarz zwei mögliche Syntheserouten (Schema 3.13).^[99a]

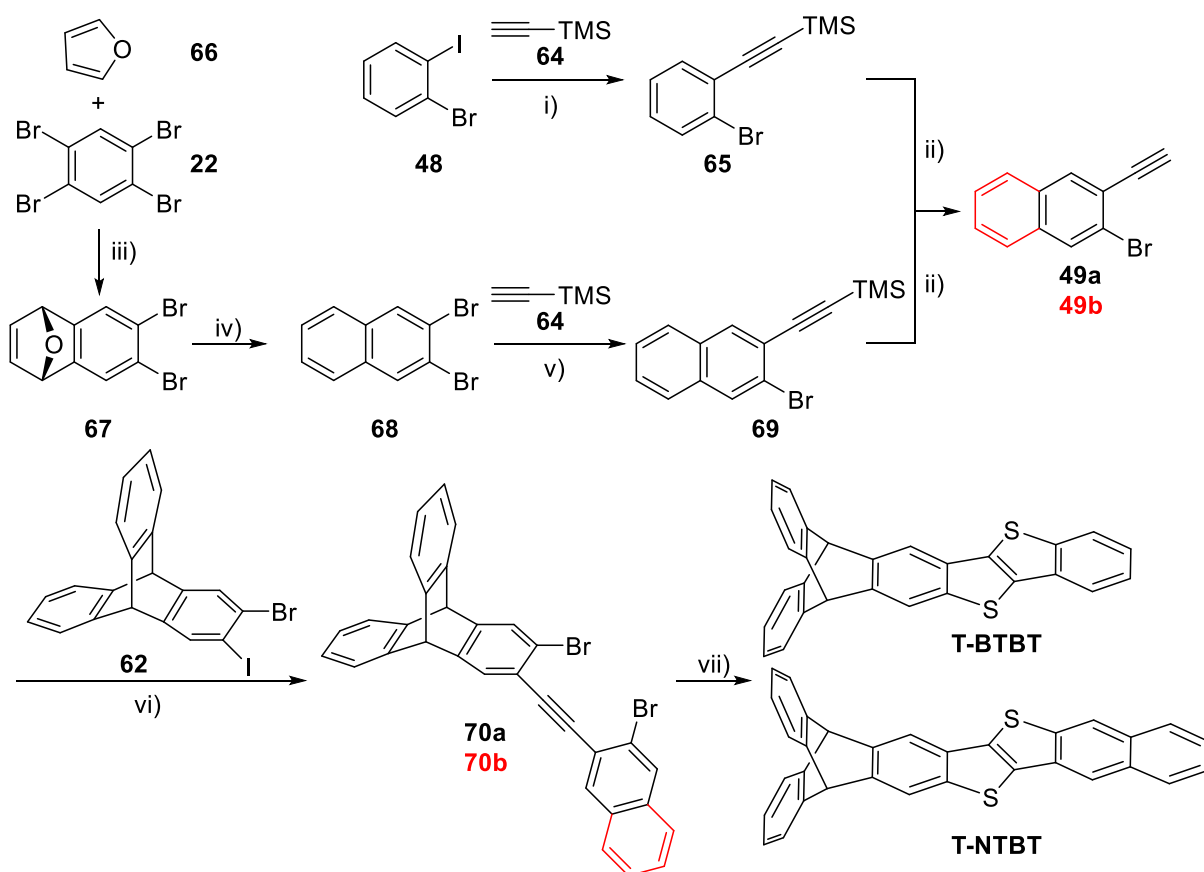
Ausgehend von Anthracen **23** stellte sie Triptycen **62** über sieben Stufen her. Zunächst wurde nach Literaturvorschrift Triptycen **56** durch Diels-Alder-Reaktion von Anthracen **23** mit dem aus Anthranilsäure **55** *in situ* gebildeten Arin dargestellt und anschließend zu **57** nitriert.^[100] Nitrotriptycen **57** wurde dann zu Amin **58** reduziert,^[100b] welches als Acetamid **59** geschützt wurde. *ortho*-Bromierung mit NBS lieferte Triptycen **60** in 95% Ausbeute. Durch saure Hydrolyse wurde Bromamin **61** in 92% Ausbeute erhalten. Dieses wurde dann diazotiert und in einer Sandmeyer-Reaktion mit Kaliumiodid zu Bromodtriptycen **62** umgesetzt. Die Ausbeute der letzten Stufe lag lediglich bei 14%.



Schema 3.13. Syntheserouten zur Darstellung von Bromodtriptycen **62**. Bedingungen: i) Isoamylnitrit, DCE, 100 °C, 30 min., 47%.^[100a] ii) HNO₃ (konz.), AcOH, 70 °C, 18 h, 38%.^[100b] iii) N₂H₄·H₂O, Pd/C, THF (abs.), 85 °C, 2 h, Ar, 97%.^[100b] iv) Ac₂O, RT, 2 h, 88%. v) NBS, DMF, 70 °C, 2 h, 95%. vi) EtOH, HCl (37%), 85 °C, 18 h, 92%. vii) 1. NaNO₂, H₂O/HCl (37%), 0 °C, 30 min., 2. KI, 0 °C->80 °C, 75 min., 14%. viii) *n*-BuLi (1.60 Äq.), Toluol (abs.), Ar, 17 h, RT, 16%.

Eine wesentlich kürzere Methode ist die Umsetzung von Anthracen **23** von kommerziell erhältlichem Dibromdiiodbenzol **63** und einem Äquivalent *n*-BuLi. Durch Halogen-Lithium-Austausch wird das entsprechende Arin *in situ* erzeugt, welches wiederum mit Anthracen **23** in einer Diels-Alder-Reaktion zu 2-Brom-3-Iodtritypycen **62** in 16% Ausbeute reagierte. Hierdurch gelang es, die Synthese von sieben Stufen auf eine einzige Stufe zu verkürzen.

Die zur Synthese der BTBT-Derivate benötigten *ortho*-Bromacetylene **49a** und **49b** wurden nach literaturbekannten Vorschriften synthetisiert (Schema 3.14). *o*-Bromiodbenzol **48** wurde mit Trimethylsilylacetylen **64** in einer Sonogashira-Hagihara-Kreuzkupplungsreaktion zu TMS-geschütztem Alkin **65** umgesetzt, welches unter basischen Bedingungen zu *o*-Bromphenylacetylen **49a** reagierte.^[101]



Schema 3.14. Synthese von **T-BTBT** und **T-NTBT**. Bedingungen: i) 5 mol-% PdCl₂(PPh₃)₂, 10 mol-% CuI, Et₂NH, RT, 17 h, 80%.^[101] ii) KOH, MeOH, 0 °C->RT, 1 h, 71% (**69a**), 85% (**69b**).^[101] iii) *n*-BuLi (1.15 Äq), Toluol/*n*-Hexan (abs.), -30 °C->RT, 4 h, Ar, 98%.^[102] iv) TiCl₄/Zn, THF (abs.), 0 °C->75 °C, 20 h, Ar, 56%.^[102] v) 5 mol-% PdCl₂(PPh₃)₂, 10 mol-% CuI, THF/Et₃N, 60 °C, 15 h, Ar, 65%.^[103] vi) 5 mol-% PdCl₂(PPh₃)₂, 10 mol-% CuI, THF/Et₃N, RT, 14 h, Ar, 83%. vii) Na₂S·(H₂O)_x (4.00 Äq.), I₂ (2.00 Äq.), 20 mol-% CuI, NMP, Ar, 24 h, 120 °C, 50% (**T-BTBT**), 6% (**T-NTBT**).

Das entsprechende Naphthylderivat **49b** wurde hergestellt, indem Furan **66** und Tetrabrombenzol **22** mit *n*-BuLi in einer Diels-Alder-Reaktion zu Epoxynaphthalen **67** umgesetzt und mit TiCl_4/Zn zu Dibromnaphthalen **68** reduziert wurde.^[102] Sonogashira-Hagihara-Kreuzkupplung mit TMS-Acetylen **64** ergab Alkin **69**, das wie **65** unter basischen Bedingungen zu *ortho*-Bromnaphthylacetylen **49b** reagierte.^[103]

Die Acetylene **49a** und **49b** konnten nun in einer weiteren Sonogashira-Hagihara-Kreuzkupplung mit Triptycenen **62** zu den Alkinen **70a** und **70b** in 83 bzw. 84% Ausbeute umgesetzt werden. Alle neuen Verbindungen (**60-62**, **49b**, **70a** und **70b**) wurden durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie, FT-IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert.

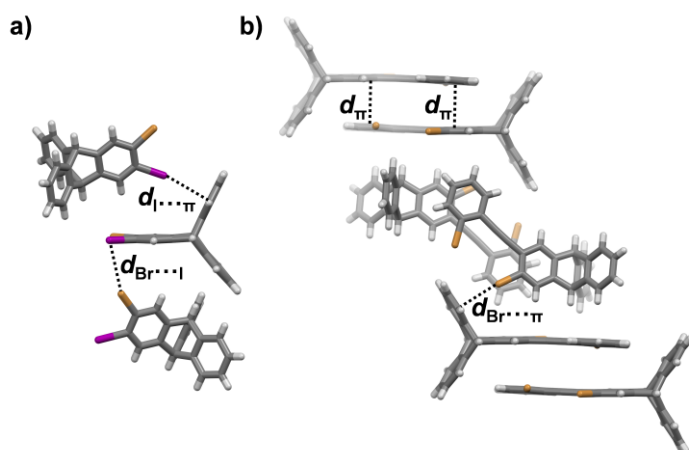


Abbildung 3.34. Festkörperstrukturen von Triptycenen **62** (a, $d_{\text{I}\cdots\pi} = 3.56 \text{ \AA}$, $d_{\text{Br}\cdots\text{I}} = 3.80 \text{ \AA}$) und Alkin **70a** (b, $d_{\text{Br}\cdots\pi} = 3.40 \text{ \AA}$, $d_{\pi} = 3.52 \text{ \AA}$), kristallisiert aus CHCl_3/n -Hexan.

Die Strukturen von Bromodtriptycenen **62** und Alkin **70a** konnten zusätzlich durch Einkristall-Röntgendiffraktometrie bestätigt werden (Abbildung 3.34).^[99a] Bromodtriptycenen **62** kristallisierte in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit und acht Molekülen pro Elementarzelle.

Benachbarte Moleküle wechselwirken über Halogenbrücken zwischen den Iod- und Bromatomen ($d_{\text{Br}\cdots\text{I}} = 3.80 \text{ \AA}$), sowie über Iod $\cdots\pi$ -Kontakte ($d_{\text{I}\cdots\pi} = 3.56 \text{ \AA}$, Abbildung 3.34a). Alkin **70a** kristallisierte in der monoklinen Raumgruppe *C2/c* mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit und acht Molekülen pro Elementarzelle. In der Packung finden sich antiparallele π -Dimere mit $d_{\pi} = 3.52 \text{ \AA}$, wie sie auch in den zuvor diskutierten QPP-Derivaten gefunden wurden (Abbildung 3.34b). Dies verdeutlicht einmal mehr die dirigierende Wirkung der endständigen Triptyceneinheiten. Benachbarte Dimere wechselwirken über Brom $\cdots\pi$ -Kontakte mit $d_{\text{Br}\cdots\pi} = 3.40 \text{ \AA}$.

Die abschließende, kupfer-katalysierte Cyclisierung von Alkin **70a** zu **T-BTBT** mit Natriumsulfid^[98b] gelang erstmals Till Kahlstorf während seiner Bachelorarbeit.^[99b] **T-BTBT** wurde nach Umkristallisation aus Aceton in 50% Ausbeute isoliert und konnte

durch Sublimation (270 °C, $3 \cdot 10^{-3}$ mbar) in einem Kugelrohrföfen weiter aufgereinigt werden. **T-NTBT** wurde aus Alkin **70b** über dieselbe Methode erhalten. Die Aufreinigung war hierbei jedoch schwieriger. Nach Säulenchromatographie und anschließender Umkristallisation aus Petrolether/ CHCl_3 konnten nur 6% isoliert werden.

Beide Zielverbindungen **T-BTBT** und **T-NTBT** wurden durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie (DART) und Elementaranalyse sowie durch Einkristall-Röntgendiffraktometrie charakterisiert. Im ^1H -NMR-Spektrum von **T-BTBT** wurden zwei Singulets bei $\delta = 7.90$ und 7.89 ppm für die beiden Phenylprotonen H^a und $H^{a'}$ der Triptyceneinheit gefunden (Abbildung 3.35a).

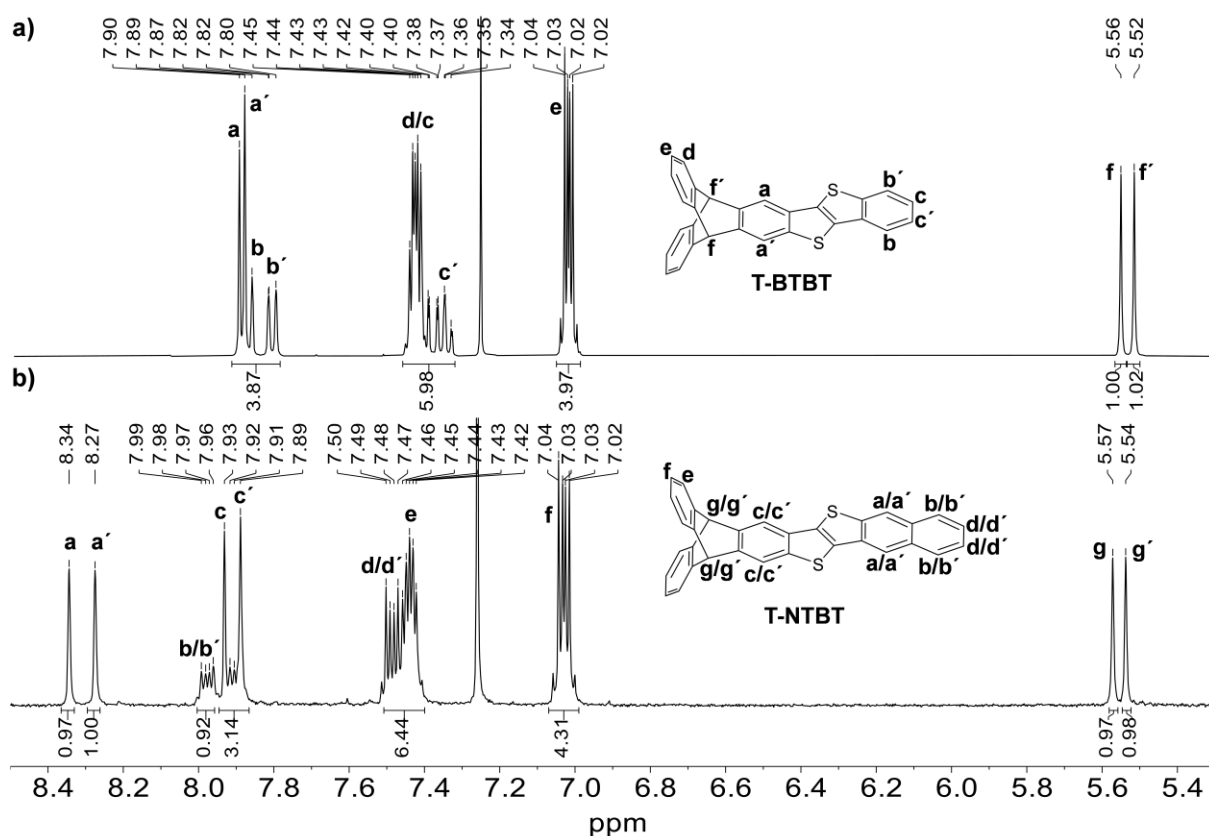


Abbildung 3.35. ^1H -NMR-Spektren (400 MHz, CDCl_3) von a) **T-BTBT** und b) **T-NTBT**. Reproduziert aus Ref. [104] mit freundlicher Genehmigung des Wiley-VCH Verlags.

Die Protonen der endständigen Phenyl-Einheit $H^{b'}$ und $H^{c'}$ erscheinen als Dublett von Dubletts bei $\delta = 7.81$ ppm und als Dublett von Tripletts bei $\delta = 7.36$ ppm. Die Signale der Protonen H^b und H^c überlappen mit den Signalen der Protonen H^a bzw. $H^{a'}$ ($\delta = 7.89$ - 7.90 ppm) und H^d ($\delta = 7.45$ - 7.42 ppm). Die charakteristischen Brückenkopfprotonen des Triptycens H^f und $H^{f'}$ resonieren als Singulets bei $\delta = 5.56$

und 5.52 ppm. Das Multiplett bei $\delta = 7.45\text{-}7.42$ ppm und das Dublett von Dubletts bei $\delta = 7.03$ ppm können den Protonen der unsubstituierten Triptycenflügel H^d und H^e zugeordnet werden kann.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **T-NTBT** weist Signale mit ähnlichen chemischen Verschiebungen und Multiplizitäten auf, wobei die beiden zusätzlichen Protonen der Naphthalineinheit H^a und H^a' als zwei Singulets bei $\delta = 8.34$ und 8.27 ppm erscheinen (Abbildung 3.35b).

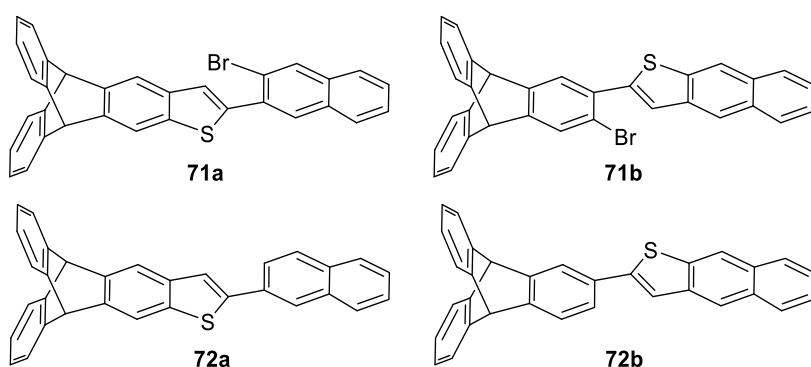


Abbildung 3.36. Isolierte Nebenprodukte bei der Synthese von **T-NTBT**.

Um die Ursache für diese niedrige Ausbeute von **T-NTBT** zu untersuchen, wurde ein Aliquot des Rohprodukts nach der Säulenchromatographie über Recycling-HPLC aufgetrennt, um Nebenprodukte zu identifizieren.

Die Löslichkeit im Eluenten ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$) war dabei jedoch gering, sodass nur eine geringe Substanzmenge aufgetrennt werden konnte. Der größte Teil blieb als Feststoff zurück. Obwohl nur eine einzige Fraktion auf dem Dünnschicht-Chromatogramm sichtbar war, konnten über die HPLC drei Hauptfraktionen isoliert werden. Die Daten wiesen darauf hin, dass es zur Bildung von einfachen Cyclisierungsprodukten und hydrodebromierten Produkten kam (Abbildung 3.36).

Eine Fraktion mit $m/z = 514.0291$ konnte als Verbindung **71a** oder dessen Isomer **71b** (ber.: $m/z = 514.0391$ $[\text{M}]^+$) identifiziert werden. Für zwei weitere Fraktionen wurden identische Massenspektren (EI+) mit einem Signal bei $m/z = 436.1273$ bzw. 436.1268 erhalten. Diese Signale sowie die dazugehörigen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Abbildung 3.37) stimmen mit der Struktur der beiden Isomere **72a** und **72b** überein (ber.: $m/z = 436.1286$ $[\text{M}]^+$).

Da die isolierten Substanzmengen zu gering für eine vollständige Charakterisierung waren, konnten die Signale in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren nicht eindeutig zugeordnet werden. Diese Reaktionsprodukte deuten darauf hin, dass der zweite, Cu-katalysierte Ringschluss die Ursache für die niedrige Ausbeute ist. Die Bildung von

hydrodebromierten Produkten zeigt zudem, dass zwar eine Insertion von Cu(I) in die Halogen-Kohlenstoffbindung erfolgt, die anschließende Cyclisierung aber ausbleibt.

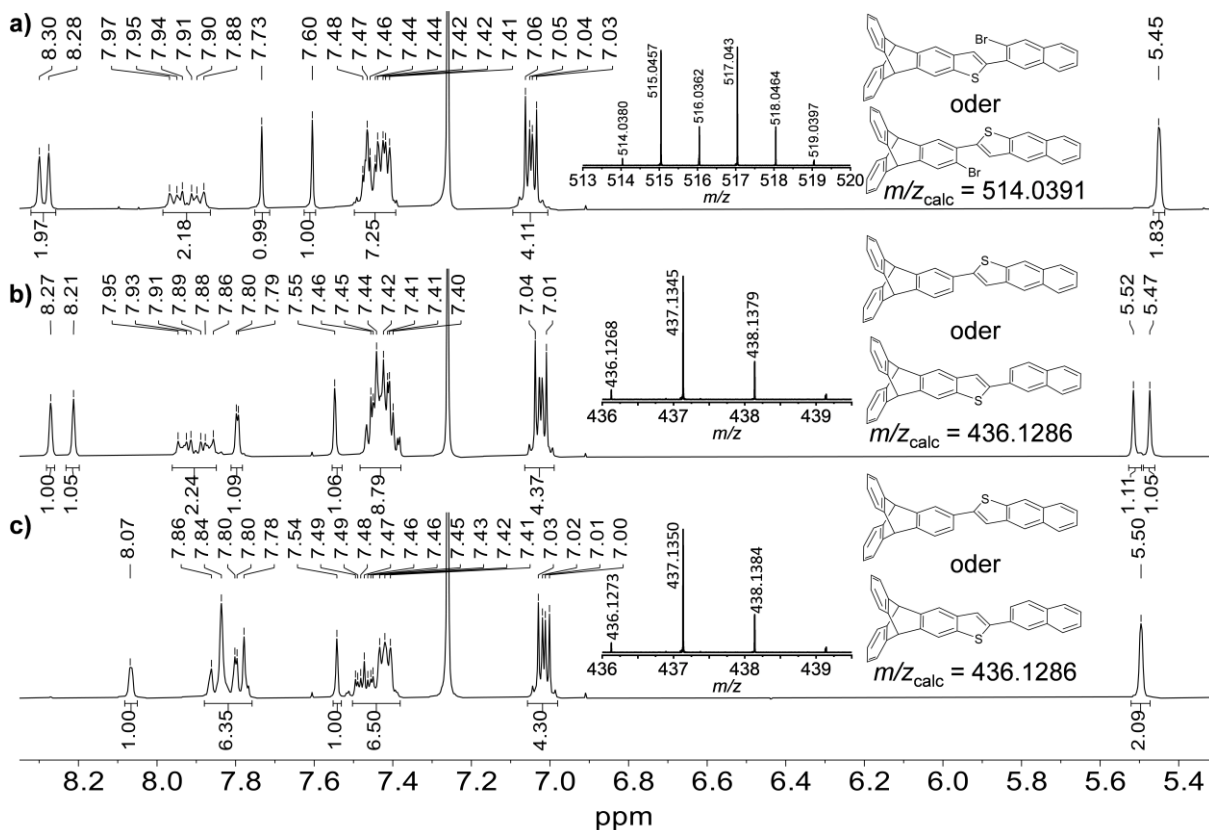
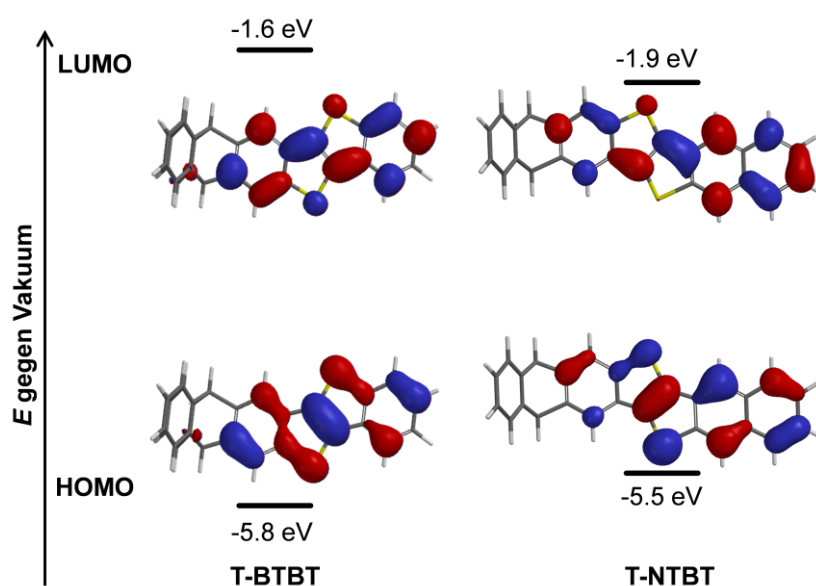


Abbildung 3.37. ^1H -NMR-Spektren (CDCl_3 , 300 MHz) der Reaktionsprodukte **71a/b** (a) und **72a/b** (b,c). Reproduziert aus Ref. [104] mit freundlicher Genehmigung des Wiley-VCH Verlags.

3.1.4.3 Optoelektronische Eigenschaften

Für **T-BTBT** und **T-NTBT** wurden quantenchemische Rechnungen (DFT-B3LYP/6-311++G**) durchgeführt (Abbildung 3.38). Sowohl für **T-BTBT** als auch für **T-NTBT** sind die HOMO- und LUMO-Orbitale über das gesamte BTBT- bzw. NTBT-Rückgrat delokalisiert. Für **T-BTBT** betragen die HOMO- und LUMO-Niveaus $E_{\text{HOMO}}^{\text{DFT}} = -5.8$ eV und $E_{\text{LUMO}}^{\text{DFT}} = -1.6$ eV. Für **T-NTBT** wurde ein etwas niedrigeres LUMO-Niveau ($E_{\text{LUMO}}^{\text{DFT}} = -1.9$ eV) und ein etwas höheres HOMO-Niveau ($E_{\text{HOMO}}^{\text{DFT}} = -5.5$ eV) berechnet. Dies hat eine kleinere elektronische Bandlücke ($E_g = 3.6$ eV) im Vergleich zu **T-BTBT** ($E_g = 4.2$ eV) zur Folge.



Beide BTBT-Derivate wurden über UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie in CH_2Cl_2 untersucht (Abbildung 3.39a). **T-BTBT** zeigt ein ähnliches Absorptionsspektrum wie das BTBT-Grundgerüst ($\lambda_{\text{max}} = 332 \text{ nm}$).^[24a, 93b, e] Analog zum isoelektronischen Chrysen (vgl. Abbildung 3.32) lassen sich die Absorptionsmaxima bei

$\lambda_{\text{abs}} = 328$ und 314 nm den ρ -Banden und die Maxima bei $\lambda_{\text{abs}} = 272$ und 262 nm den β -Banden zuordnen. Im Fluoreszenzspektrum sind Emissionsmaxima bei $\lambda_{\text{em}} = 340$, 357 und 373 nm zu finden. Dies entspricht einer Stokes-Verschiebung von $E_{\text{Stokes}} = 1076 \text{ cm}^{-1}$. Aus der Anfangsabsorption $\lambda_{\text{onset}} = 339 \text{ nm}$ wurde eine optische Bandlücke von $E_{\text{g,opt}} = 3.7 \text{ eV}$ bestimmt.

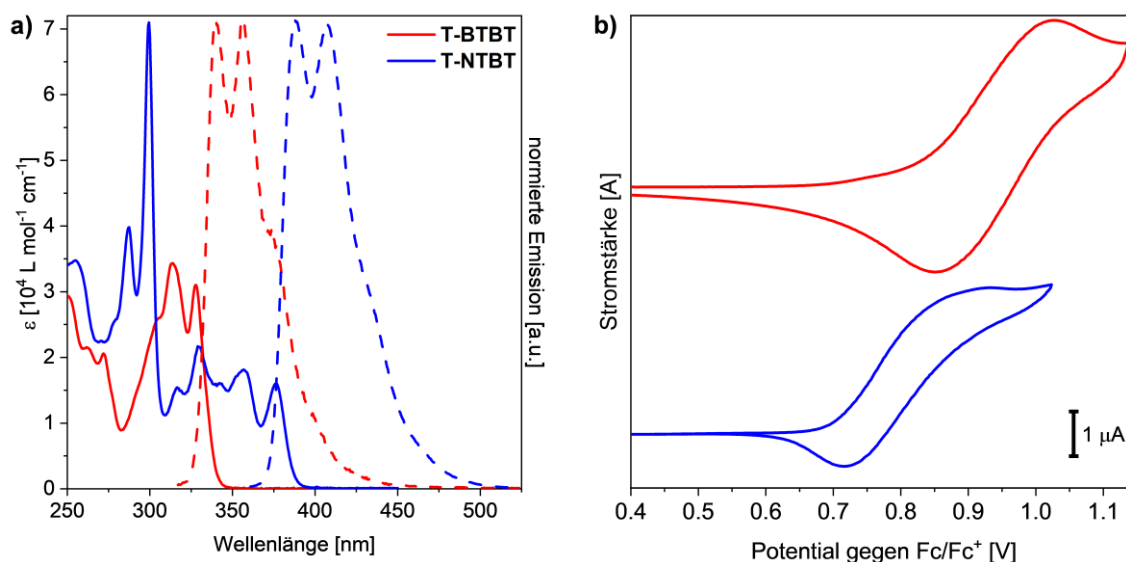


Abbildung 3.39. a) Absorptions- (durchgezogene Linien) und Emissionsspektren (gestrichelte Linien) von **T-BTBT** und **T-NTBT**, gemessen in CH_2Cl_2 ($2 \mu\text{mol L}^{-1}$) bei RT. b) Cyclovoltammogramme von **T-BTBT** und **T-NTBT** (CH_2Cl_2 , $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ (0.1 mol L^{-1}), gemessen bei RT mit einer Pt-Arbeitslektrode, Ag/Ag^+ -Pseudoreferenzlektrode und Fc/Fc^+ als interne Referenz (Scangeschwindigkeit: 50 mV s^{-1}). Adaptiert aus Ref. [104] mit freundlicher Genehmigung des Wiley-VCH Verlags.

Die Absorptionsmaxima von **T-NTBT** sind mit $\lambda_{\text{abs}} = 375, 356, 329, 316, 299, 287$ und 255 nm gegenüber den Banden von **T-BTBT** bathochrom verschoben und ähneln dem unsubstituierten NTBT-System ($\lambda_{\text{max}} = 376$ nm).^[93i] Der molaren Extinktionskoeffizienten der β -Banden bei $\lambda_{\text{abs}} = 299$ und 287 nm, sind im Vergleich zu **T-BTBT** stark erhöht.

Emissionsmaxima finden sich bei $\lambda_{\text{em}} = 388$ und 406 nm mit einer zusätzlichen Schulter bei 428 nm, was zu einer etwas geringeren Stokes-Verschiebung von $E_{\text{Stokes}} = 894$ cm^{-1} im Vergleich zu **T-BTBT** führt. Dies weist auf eine geringere Reorganisationsenergie für den Übergang vom ersten angeregten Zustand in den Grundzustand hin. Die aus dem Absorptionsbeginn ($\lambda_{\text{onset}} = 388$ nm) bestimmte optische Bandlücke beträgt $E_{\text{g,opt}} = 3.2$ eV. Die Photolumineszenzquantenausbeuten liegen für **T-BTBT** und **T-NTBT** mit 15 bzw. 18% in CH_2Cl_2 -Lösung in einem ähnlichen Bereich.

Die Aufnahme von Cyclovoltammogrammen in CH_2Cl_2 -Lösung zeigte für **T-BTBT** ein quasi-reversibles Oxidationspotential bei $E_{\text{ox}} = 0.94$ V. Dieses liegt etwas niedriger als das entsprechende Potential von unsubstituiertem **BTBT** (1.02 V).^[105] Das Oxidationspotential von **T-NTBT** ist mit $E_{\text{ox}} = 0.82$ V niedriger als das von **T-BTBT** (Abbildung 3.39b). Analog zu Gleichung 3 lässt sich das Ionisationspotential, das mit dem HOMO korreliert ist, abschätzen über

$$IP = -(E_{\text{ox},1} + 4.8) \text{ eV} \quad (\text{Gleichung 4})$$

Hieraus ergibt sich $IP = -5.7$ eV für **T-BTBT** und $IP = -5.6$ eV für **T-NTBT**. Tabelle 3.9 gibt einen Überblick über die optoelektronischen Eigenschaften von **T-BTBT** und **T-NTBT**.

Tabelle 3.9. Optoelektronische Eigenschaften von **T-BTBT** und **T-NTBT**. Adaptiert aus Ref. [104] mit freundlicher Genehmigung des Wiley-VCH Verlags.

Verb.	T-BTBT	T-NTBT
$\lambda_{\text{abs}}^{\text{[a,b]}}$ [nm]	328	375
λ_{onset} [nm]	339	388
$E_{\text{g,opt}}^{\text{[c]}}$ [eV]	3.7	3.2
$\lambda_{\text{em}}^{\text{[a]}}$ (λ_{ex}) [nm]	340, 357, 373 (318)	388, 406, 428 ^{sh} (365)
$E_{\text{Stokes}}^{\text{[e]}}$ [cm^{-1}]	1076	894
$\Phi^{\text{[a]}}$ [%]	15	18
$E_{\text{ox}}^{\text{[d]}}$ [V]	0.94	0.82
$IP^{\text{[e]}}$ [eV]	-5.7	-5.6
$E_{\text{HOMO}}^{\text{[f]}}$ [eV]	-5.8	-5.5
$E_{\text{LUMO}}^{\text{[f]}}$ [eV]	-1.6	-1.9
$E_{\text{g}}^{\text{[f]}}$ [eV]	4.2	3.6

[a] Gemessen in CH_2Cl_2 bei RT. [b] Rotverschobenstes Absorptionsmaximum. [c] $E_{\text{g,opt}} = 1242/\lambda_{\text{onset}}$. [d] CV gemessen in CH_2Cl_2 mit einer Pt-Arbeits-elektrode, Ag/Ag⁺-Pseudoreferenz-elektrode und *n*Bu₄NPF₆ als Elektrolyt. Scangeschwindigkeit: 50 mV s⁻¹, Fc/Fc⁺ wurde als interne Referenz verwendet. [e] Ionisationspotential, abgeschätzt über $IP = -(E_{\text{ox}}+4.8)$ eV. [f] Quantenchemisch berechnet über DFT-B3LYP/6-311++G**. sh: Schulter.

3.1.4.4 Aggregation im kristallinen Zustand

T-BTBT zeigte eine hohe Tendenz zur Bildung von Kristallen, sodass fünf verschiedene Modifikationen erhalten werden konnten. Die erste wurde von Till Kahlstorf durch Diffusion von Ethanol in eine Chloroformlösung über die Gasphase gezüchtet (Abbildung 3.40a-e).^[99b] **T-BTBT** kristallisierte in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit acht Molekülen in der Elementarzelle und zwei **T-BTBT**-Molekülen und einem Chloroform-Molekül in der asymmetrischen Einheit (Solvat α).

Die beiden **T-BTBT**-Moleküle sind in einer Kante-zu-Fläche-Orientierung angeordnet und interagieren über C \cdots S-Kontakte^[78b] zwischen einem Schwefelatom und einem der zentralen Kohlenstoffatome des BTBT-Grundgerüsts (A_{CS} , $d_{\text{C}\cdots\text{S}} = 3.35$ Å). Hierdurch entsteht ein Fischgrätenmotiv (Abbildung 3.40b), in dem Schichten parallel zur kristallografischen b-Achse aus Kante-zu-Fläche gestapelten Molekülen ($D_{\text{SS/H}}$), welche über S \cdots H^[78b] ($d_{\text{S}\cdots\text{H}} = 2.94$ Å) und S \cdots S-Kontakte^[74b] ($d_{\text{S}\cdots\text{S}} = 3.64$ Å) wechselwirken, vorliegen (Abbildung 3.40e). Moleküle benachbarter Schichten bilden antiparallele π -Dimere (C_{\parallel}) mit $d_{\pi} = 3.47$ Å (Abbildung 3.40c,d) in der gleichen Weise wie zuvor für die QPPs beobachtet (vgl. Kap. 3.1.2.2).

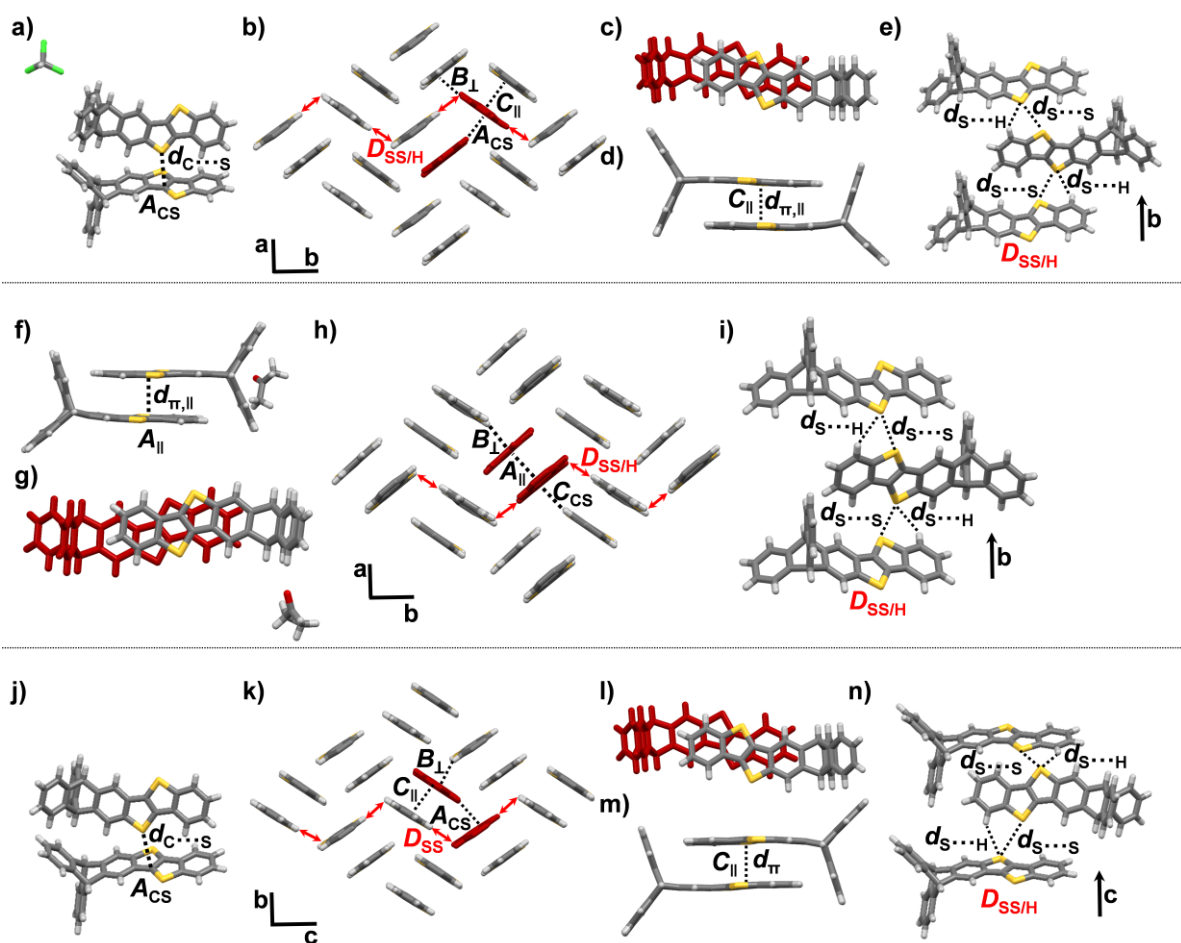


Abbildung 3.40. Festkörperstrukturen von **T-BTBT**. a-e) Solvat α , kristallisiert durch Dampfdiffusion von EtOH in eine CHCl_3 -Lösung. a) asymmetrische Einheit (A_{cs} , $d_{c\cdots s} = 3.35$ Å). b) Fischgrätenpackung ($d_{\text{CH}\cdots\pi} = 2.77$ Å, B_{\perp}), Triptyceneinheiten und Lösungsmittelmoleküle zur besseren Übersicht ausgeblendet, asymmetrische Einheit rot eingefärbt. c,d) Antiparallele, coplanare π -Dimere von oben (c) und seitlich (d, $d_{\pi,||} = 3.47$ Å). e) $\text{S}\cdots\text{S}$ - und $\text{S}\cdots\text{H}$ -Kontakte entlang der b-Achse ($d_{\text{S}\cdots\text{H}} = 2.94$ Å, $d_{\text{S}\cdots\text{S}} = 3.64$ Å). f-i) Solvat β , kristallisiert durch Abdampfen einer Aceton-Lösung. f,g) Asymmetrische Einheit von oben (f) und seitlich (g, $d_{\pi} = 3.45$ Å). h) Fischgrätenpackung ($d_{\text{CH}\cdots\pi} = 2.86$ Å (B_{\perp}), $d_{c\cdots s} = 3.31$ Å (C_{cs})), Triptyceneinheiten und Lösungsmittelmoleküle zur besseren Übersicht ausgeblendet, asymmetrische Einheit rot eingefärbt. i) $\text{S}\cdots\text{S}$ - und $\text{S}\cdots\text{H}$ -Kontakte entlang der b-Achse ($d_{\text{S}\cdots\text{S}} = 3.60$ Å, $d_{\text{S}\cdots\text{H}} = 2.92$ Å). j-n) Solvat γ , kristallisiert durch Dampfdiffusion von EtOH in eine Toluol-Lösung. j) asymmetrische Einheit (A_{cs} , $d_{c\cdots s} = 3.47$ Å). k) Fischgrätenpackung ($d_{\text{CH}\cdots\pi} = 2.77$ Å, B_{\perp}), Triptyceneinheiten und Lösungsmittelmoleküle zur besseren Übersicht ausgeblendet, asymmetrische Einheit rot eingefärbt. l,m) Antiparallele, coplanare π -Dimere von oben (l) und seitlich (m, $d_{\pi} = 3.45$ Å). n) $\text{S}\cdots\text{S}$ - und $\text{S}\cdots\text{H}$ -Kontakte entlang der c-Achse ($d_{\text{S}\cdots\text{S}} = 3.60$ Å, $d_{\text{S}\cdots\text{H}} = 3.08$ Å). Rote Pfeile in b,h,k) zeigen für Ladungstransport benötigte, kontinuierliche Stapelungsmotive (siehe nächstes Kapitel). Reproduziert aus Ref. [104] mit freundlicher Genehmigung des Wiley-VCH Verlags.

Dies weist darauf hin, dass der dirigierende Effekt der endständigen Triptyceneinheit auch für dieses System beobachtet werden kann. Kante-zu-Fläche-gestapelte π -Dimere (B_{\perp}) mit $d_{\text{CH}\cdots\pi} = 2.77$ Å zwischen Molekülen benachbarter

Lagen finden sich ebenfalls. Chloroformmoleküle füllen die von den unsubstituierten Triptycenflügeln gebildeten Hohlräume.

Kristallisation durch langsames Abdampfen einer Acetonlösung ergab eine zur vorherigen Modifikation sehr ähnliche Struktur (Solvat β , Abbildung 3.40f-i). Auch hier kristallisierte **T-BTBT** in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit acht Molekülen in der Elementarzelle und zwei **T-BTBT**-Molekülen und einem Acetonmolekül in der asymmetrischen Einheit. Die Packung ist isostrukturell zum α -Solvat mit nur geringen Unterschieden in der relativen Orientierung der Moleküle und einem etwas größeren Zellvolumen.

Die Packung der γ -Modifikation, erhalten durch Diffusion von EtOH in eine Toluollösung über die Gasphase, ist den Solvaten α und β sehr ähnlich, jedoch sind keine Lösungsmittelmoleküle eingeschlossen. Hier kristallisierte **T-BTBT** in der orthorhombischen Raumgruppe $Pca2_1$ mit acht Molekülen in der Elementarzelle und zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Auch hier wird ein Fischgrätenmuster mit einer Kante-zu-Fläche- π -gestapelten Schichtstruktur mit zusätzlichen S \cdots S-Wechselwirkungen ($d_{S\cdots S} = 3.60 \text{ \AA}$, Abbildung 3.40n) entlang der kristallografischen c-Achse gebildet. Dazu werden antiparallele, π -Dimere mit $d_{\pi,\parallel} = 3.45 \text{ \AA}$ zwischen benachbarten Schichten beobachtet (Abbildung 3.40j-n).

Die vierte Modifikation wurde durch Sublimation in einem Kugelrohrföfen bei $270 \text{ }^\circ\text{C}$ unter Vakuum ($3 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$) erhalten (Abbildung 3.41). Unter diesen Bedingungen kristallisierte **T-BTBT** in der orthorhombischen Raumgruppe $Pca2_1$ mit vier Molekülen pro Elementarzelle und einem Molekül in der asymmetrischen Einheit (Polymorph δ_1). Die Moleküle packen in einer eher unerwarteten Weise, indem sie ein fischgrätenartiges Motiv mit verstärkten Fläche-zu-Fläche- π -Wechselwirkung entlang der kristallografischen a-Achse bilden (Abbildung 3.41a).

Im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Strukturen sind benachbarte **T-BTBT**-Moleküle dabei kreuzförmig über die Thiopheneinheiten gestapelt (A_{\parallel} , Abbildung 3.41b) und bilden eindimensionale π -Stapel mit $d_{\pi,\parallel} = 3.42 \text{ \AA}$ (Abbildung 3.41a,c). Innerhalb dieses Stapelmotivs wechselwirken die unsubstituierten Triptycenflügel und das BTBT-Rückgrat über Kante-zu-Fläche- π -Kontakte ($d_{\pi,\perp} = 2.88 \text{ \AA}$, Abbildung 3.41c). Zusätzliche C \cdots S-Wechselwirkungen ($d_{C\cdots S} = 3.49\text{-}3.51 \text{ \AA}$)

stabilisieren die Struktur. Benachbarte π -Stapel interagieren über schwache VdW-Wechselwirkungen (B_{VdW} , $d_{\text{CH}\cdots\pi} = 2.85 \text{ \AA}$).

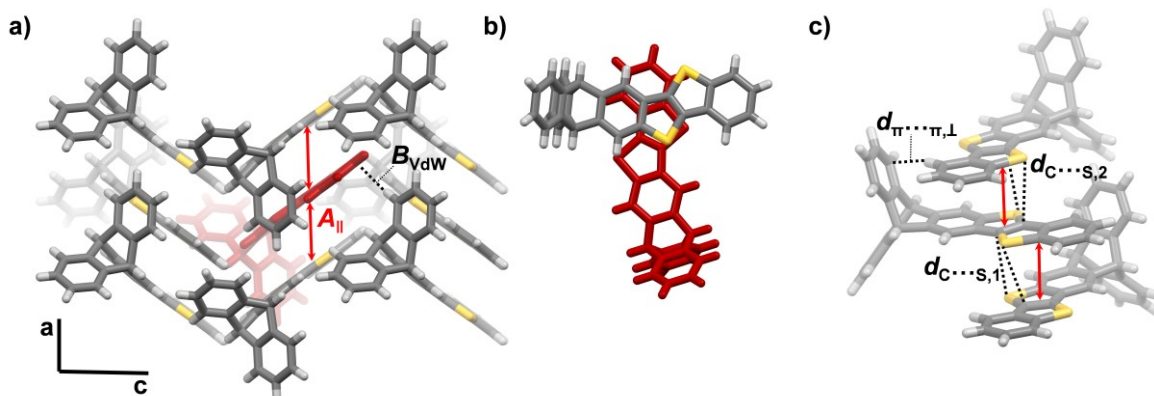


Abbildung 3.41. Festkörperstruktur von **T-BTBT** (Polymorph δ_1), kristallisiert durch Sublimation am Kugelrohrföfen ($270 \text{ }^\circ\text{C}$, $3 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$). a) Fischgrätenpackung ($d_{\pi, \parallel} = 3.42 \text{ \AA}$ (A_{\parallel}), $d_{\text{CH}\cdots\pi} = 2.85 \text{ \AA}$ (B_{VdW})), asymmetrische Einheit rot eingefärbt; Rote Pfeile zeigen für den Ladungstransport kontinuierliche Stapelmotive (siehe nächstes Kapitel). b) Strukturelle Überlappung eines π -Stapeldimers. c) Wechselwirkungskontakte innerhalb eines π -Stapels ($d_{\text{C}\cdots\text{S}} = 3.49\text{-}3.51 \text{ \AA}$, $d_{\pi, \perp} = 2.88 \text{ \AA}$). Reproduziert aus Ref. [104] mit freundlicher Genehmigung des Wiley-VCH Verlags.

Einkristalle wurden ebenfalls im Rahmen von OFET-Fabrikationsversuchen von Maik Matthiesen im AK Zaumseil durch Sublimation unter Verwendung eines konstanten Argonstroms durch ein horizontales Rohr mit Temperaturgradient gezüchtet. Für diese „Physikalische Gasphasenabscheidung“ (PVD, „physical vapor deposition“) genannte Methode, wurde das bereits mehrfach durch Sublimation aufgereinigte Material in der heißesten Zone bei $280 \text{ }^\circ\text{C}$ im Rohr platziert. Nach Sublimation und Transport der Moleküle über den Argonstrom in die kälteren Zonen resublimierten Kristalle mit unterschiedlicher Morphologie.

Zum einen wurden verschiedene polyedrische Kristalle erhalten (Abbildung 3.42a). Hier kristallisierte **T-BTBT** in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit acht Molekülen pro Elementarzelle und einem Molekül in der asymmetrischen Einheit (Polymorph δ_2). Auch in diesem Fall

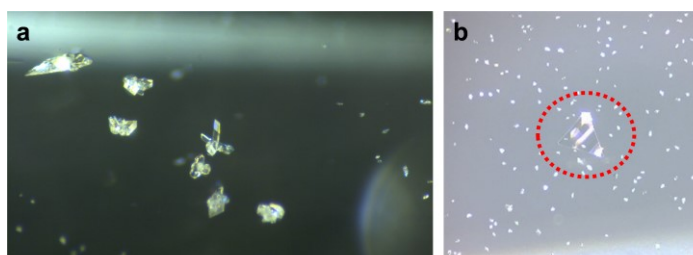


Abbildung 3.42. Lichtmikroskopische Bilder von **T-BTBT**-Kristallen, kristallisiert durch physikalische Dampfabscheidung (PVD) im Ar-Strom bei $280 \text{ }^\circ\text{C}$. a) Polymorph δ_2 (monoklin, $C2/c$). b) Polymorph δ_1 (orthorhombisch, $Pca2_1$). Zur Verfügung gestellt von Maik Matthiesen (AK Zaumseil, PCI, Universität Heidelberg). Reproduziert aus Ref. [104] mit freundlicher Genehmigung des Wiley-VCH Verlags.

bildete sich eine Fischgrätenpackung mit Kante-zu-Fläche-Anordnung (B_{\perp} , $d_{\pi,B} = 2.67 \text{ \AA}$) entlang der kristallografischen b-Achse (Abbildung 3.43a,f). Benachbarte Schichten interagieren wie in den vorherigen Strukturen über π -Stapelung zu antiparallelen Dimeren (C_{\parallel} , $d_{\pi,C} = 3.43 \text{ \AA}$, Abbildung 3.43a-c), sowie über S \cdots S-Kontakte ($d_{S\cdots S} = 3.61 \text{ \AA}$, Abbildung 3.43e). Obwohl diese Packung den vorhergehenden ähnlich ist, wird sie durch zusätzliche π -Stapelung benachbarter unsubstituierter Triptycenflügel stabilisiert (D_{\parallel} , $d_{\pi,D} = 3.72 \text{ \AA}$, Abbildung 3.43d).

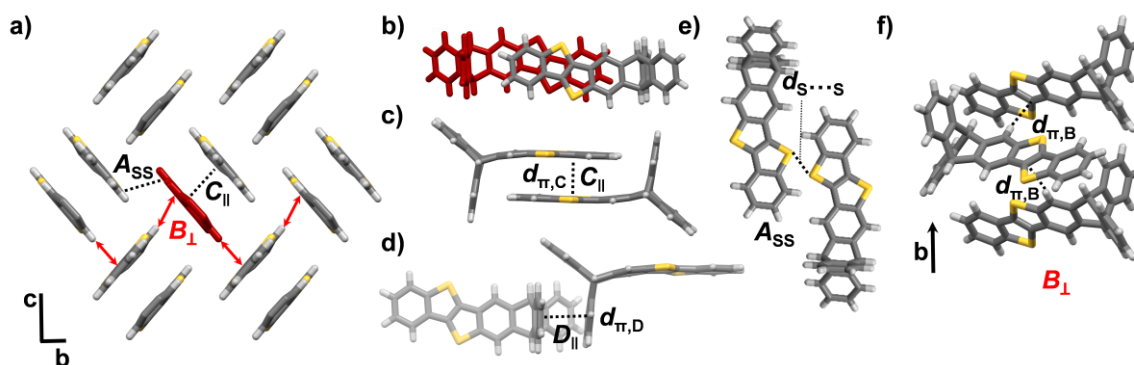


Abbildung 3.43. Festkörperstruktur von **T-BTBT** (Polymorph δ_2), kristallisiert durch Sublimation über die PVD-Methode im Ar-Strom durch einen Temperaturgradienten (Starttemperatur: $280 \text{ }^\circ\text{C}$). a) Packung. Rote Pfeile zeigen für den Ladungstransport kontinuierliche Stapelmotive (siehe nächstes Kapitel). b,c) Antiparalleles, coplanares π -Dimer von oben (b) und von der Seite (c, $d_{\pi,C} = 3.43 \text{ \AA}$). d) π -Stapelung zwischen benachbarten Triptycenflügeln ($d_{\pi,D} = 3.72 \text{ \AA}$). e) S \cdots S-Kontakte ($d_{S\cdots S} = 3.61 \text{ \AA}$). f) Kante-zu-Fläche- π -Stapelung entlang der b-Achse ($d_{\pi,B} = 2.67 \text{ \AA}$). Reproduziert aus Ref. [104] mit freundlicher Genehmigung des Wiley-VCH Verlags.

Für einen plättchenförmigen Kristall (Abbildung 3.42b) wurde die gleiche Elementarzelle wie im Polymorph δ_1 bestimmt. Kristalle dieser Form wurden aufgrund der vielversprechenden Packung dieses Polymorphs in Einkristall-OFETs getestet (siehe unten). Der hier beschriebene Polymorphismus stellt somit lediglich einen kleinen Nachteil dar, da die beiden Polymorphe leicht anhand ihrer Form unterschieden werden können.

Von **T-NTBT** wurden Einkristalle durch Sublimation am Kugelrohrföfen ($230 \text{ }^\circ\text{C}$, $5 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$) erhalten. **T-NTBT** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen pro Elementarzelle und einem Molekül in der asymmetrischen Einheit (Abbildung 3.44). **T-NTBT** packt in sehr ähnlicher Weise wie die zuvor diskutierten QPPs (siehe Kap. 3.1.2.2). Zwei antiparallele π -Dimere mit unterschiedlicher molekularer Überlappung der π -Flächen (Abbildung 3.44a,b) mit $d_{\pi,A} = 3.59 \text{ \AA}$ und

$d_{\pi,B} = 3.52 \text{ \AA}$ alternieren entlang der π -Stapelrichtung und bilden eine Schichtstruktur, die durch π -Stapelung der unsubstituierten Triptycenflügeln stabilisiert wird ($d_{\pi,C} = 3.83 \text{ \AA}$, Abbildung 3.44c). Benachbarte Schichten interagieren über $S \cdots S$ -Kontakte ($d_{S \cdots S} = 3.35\text{-}3.56 \text{ \AA}$, Abbildung 3.44d). Tabelle 3.10 fasst die kristallografischen Details zusammen.

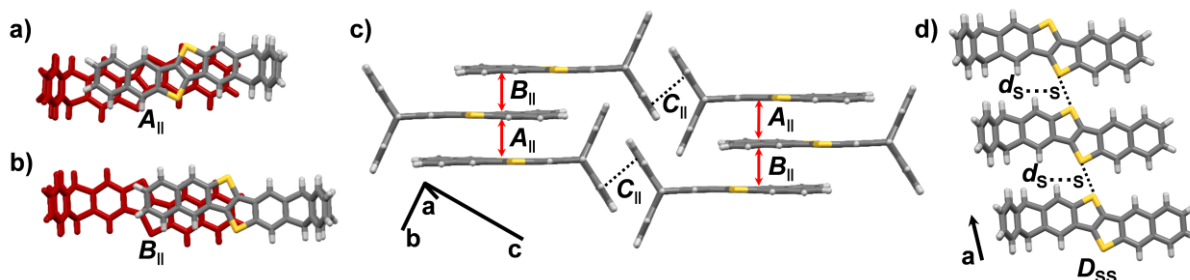


Abbildung 3.44. Festkörperstruktur von **T-NTBT** (Polymorph α), kristallisiert durch Sublimation am Kugelrohrföfen ($230 \text{ }^\circ\text{C}$, $5 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$): a,b) Molekulare Überlappung von π -Dimeren. c) Packung ($d_{\pi,A} = 3.59 \text{ \AA}$, $d_{\pi,B} = 3.52 \text{ \AA}$, $d_{\pi,C} = 3.83 \text{ \AA}$). Kontinuierliche π -Stapelungsmuster durch Pfeile gekennzeichnet. d) $S \cdots S$ -Kontakte entlang der a -Achse ($d_{S \cdots S} = 3.35\text{-}3.56 \text{ \AA}$). Reproduziert aus Ref. [104] mit freundlicher Genehmigung des Wiley-VCH Verlags.

Tabelle 3.10. Kristallografische Parameter, Abstände und Wechselwirkungskontakte von **T-BTBT** und **T-NTBT**. Reproduziert aus Ref. [104] mit freundlicher Genehmigung des Wiley-VCH Verlags.

#	Verb.	Methode	Raumgruppe	$N^{[c]}$	$Z^{[d]}$	$d_{\pi}^{[e]}$ [Å]	Weitere Kontakte [Å]
1		$\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$, ^[a] α	$P2_12_12_1$ (orthorhomb.)	2	8	3.47	3.35-3.42 (C \cdots S), 3.64 (S \cdots S), 2.94 (S \cdots H), 2.77 (C \cdots H)
2		Aceton, ^[b] β	$P2_12_12_1$ (orthorhomb.)	2	8	3.45	3.31 (C \cdots S), 3.60-3.94 (S \cdots S), 2.92 (S \cdots H), 2.78 (C \cdots H)
3	T-BTBT	Toluol/ EtOH, ^[a] γ	$Pca2_1$ (orthorhomb.)	2	8	3.45	3.26-3.47 (C \cdots S), 3.60 (S \cdots S), 2.82 (C \cdots H)
4		Sublimation (Vacuum), δ_1	$Pca2_1$ (orthorhomb.)	1	4	3.42	3.49-3.51 (C \cdots S), 2.88 (C \cdots H)
5		PVD (Ar), δ_2	$C2/c$ (monoklin)	1	8	3.43	3.61 (S \cdots S), 2.67-2.89 (C \cdots H), 3.72 ($\pi \cdots \pi$)
6	T-NTBT	Sublimation (Vacuum); α	$P\bar{1}$ (triklin)	1	2	3.59(A) 3.52(B)	3.35-3.56 (S \cdots S), 3.83 ($\pi \cdots \pi$)

[a] Diffusion von Ethanol über die Gasphase bei RT. [b] Langsames Abdampfen des Lösungsmittels bei RT. [c] Anzahl der Moleküle in der asymmetrischen Einheit, röntgendiffraktometrisch aufgelöste Lösungsmittelmoleküle nicht mitgezählt. [d] Gesamtzahl der Moleküle in der Elementarzelle einschließlich aufgelöster Lösungsmittelmoleküle. [e] π - π -Abstände benachbarter BTBT-Einheiten. A und B geben die π -Stapelungsmotive an, wie in Abbildung 3.44 gezeigt.

3.1.4.5 Berechnete Ladungstransporteigenschaften

Um das Potential der erhaltenen kristallinen Modifikationen für Anwendungen als p-Halbleiter zu bewerten, wurden von Farhad Ghalami (AK Elstner, KIT) Reorganisationsenergien (λ_h , vgl. Kap. 1.3)^[106] (DFT-B3LYP/6-31G*) und die Transferintegrale für Lochtransport (t_h) zwischen benachbarten Molekülen aller erhaltenen Kristallstrukturen nach der DFTB-Methode^[77] berechnet.

Es wurden Reorganisationsenergien von $\lambda_h = 188$ meV für **T-BTBT** und $\lambda_h = 155$ meV für **T-NTBT** berechnet. Beide Werte sind vergleichbar mit verwandten Thiophen-basierten Verbindungen^[12d, 93e] oder Rubren (159 meV),^[12c] aber wesentlich größer als die Reorganisationsenergie von Pentacen (97 meV).^[43a] Unsubstituiertes **BTBT** hat bemerkenswerterweise eine wesentlich größere Reorganisationsenergie (226 meV)^[107] als **T-BTBT**. Dies deutet darauf hin, dass die Triptyceneinheiten eine Verringerung von λ_h bewirkt. Dies kann durch die Homokonjugation der unsubstituierten Triptycenflügel erklärt werden,^[108] wodurch die Delokalisierung der positiven Ladung im Radikal-Kationen-Zustand erhöht und dadurch die strukturelle Deformation während des Lochtransports verringert wird. Eine solche Verringerung von λ_h sollte sich gemäß Gleichung 1 (vgl. Kap. 1.3) positiv auf den Lochtransfer auswirken.

Die Rechnungen zeigen, dass in der α -Modifikation von **T-BTBT** das stärkste Lochtransferintegral ($t_h^{C,\parallel} = 33$ meV) zwischen den antiparallelen, coplanaren π -Dimeren besteht (Abbildung 3.40c,d) und etwa so hoch ist wie die Kopplung zwischen dem Kante-zu-Fläche-gestapelten Dimer B ($t_h^{B,\perp} = 32$ meV). Dimere mit zusätzlichen C \cdots S- (Dimer A) und S \cdots S-Kontakten (Dimer D, Abbildung 3.40a,e) haben niedrigere Transferintegrale (10-16 meV). Letztere bestimmen höchstwahrscheinlich die Transporteigenschaften, da für den Ladungstransport ein kontinuierliches Stapelungsmotiv erforderlich ist. Ein solches wird von Dimer D entlang der kristallografischen b-Achse mit $t_h^{D,SS} = 16$ meV gebildet, weshalb der Lochtransport in dieser Richtung voraussichtlich gegenüber anderen Richtungen bevorzugt ist.

Aufgrund der sehr ähnlichen Struktur (siehe Abbildung 3.40f-i) liegen die Kopplungen für das β -Solvat im gleichen Bereich, wobei ein kleineres Transferintegral für das antiparallele π -Dimer A ($t_h^{A,\parallel} = 24$ meV) berechnet wurde. Für die γ -Modifikation

(siehe Abbildung 3.40j-n) sind die Transferintegrale im Allgemeinen niedriger (4-22 meV), was durch die unterschiedliche relative Orientierung benachbarter Moleküle erklärt werden könnte. Die größte Kopplung besteht zwischen den Kante-zu-Fläche angeordneten Dimeren A mit C...S-Kontakt ($t_h^{A,CS} = 22$ meV). Die bevorzugte Lochtransportrichtung ist hier das durchgehende Stapelungsmotiv mit S...S-Kontakten entlang der kristallografischen c-Achse mit nur geringer Kopplung ($t_h^{D,SS} = 4$ meV).

Das δ_1 -Polymorph stapelt kontinuierlich entlang der kristallografischen a-Achse (Abbildung 3.41a). Mit $t_h^{A,\parallel} = 177$ meV ist das Lochtransferintegral in dieser Richtung außerordentlich hoch, nicht nur im Vergleich zu reinem **BTBT** ($t_h = 58$ meV)^[78b] und dessen Derivaten (vgl. Tabelle 3.8), sondern auch im Vergleich zu anderen Verbindungen mit hoher Lochmobilität wie Pentacen ($t_h = 75$ meV),^[34] Hexacen ($t_h = 88$ meV)^[78a] oder Rubren ($t_h = 85$ meV).^[43e] Tatsächlich sind bisher nur wenige Verbindungen mit vergleichbar hohen Lochtransferintegralen (170-190 meV) berichtet worden.^[12d, 93e] Bemerkenswert ist, dass die Kopplung zwischen der kreuzweisen π -Stapelung in δ_1 -Polymorph (Abbildung 3.41) im Vergleich zu der antiparallelen π -Stapelung, die in den anderen Modifikationen gefunden wurde, trotz der geringeren molekularen Überlappung viel höher ist. Dies könnte auf eine effektivere Überlappung der HOMO-Orbitale der Thiophenringe (Abbildung 3.41b) in dieser Anordnung zurückzuführen sein. Die Kopplung zwischen Molekülen benachbarter π -Stapel entlang der kristallografischen c-Achse (Abbildung 3.41a) ist wesentlich kleiner ($t_h^{B,VdW} = 28$ meV). Daher ist ein stark anisotroper Lochtransport in dieser Struktur zu erwarten. Zusätzlich liegt die elektronische Kopplung in derselben Größenordnung wie die zuvor diskutierte Reorganisationsenergie (182 meV), sodass ein bandartiger, hocheffizienter Ladungstransport zu erwarten ist.^[12d]

Eine von Miao und Mitarbeitern gefundene, ähnliche Zick-Zack-Anordnung von Acenderivaten mit Biphenylen-Einheiten (**BPA**) erwies sich als vorteilhaft für den Ladungstransfer. Hier konnten Feldeffektmobilitäten bis zu $2.9 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ erzielt werden (Abbildung 3.45).^[109]

Die im Vergleich zu anderen **BPA**-Derivaten hohe Mobilität von **C6-BPA** ist dabei auch auf das zweidimensionale Stapelungsmotiv zurückzuführen, das ähnlich wie das klassische Ziegelmauermotiv (vgl. Abbildung 1.3) durch π -Stapelung von

einem Molekül mit zwei Nachbarmolekülen zustande kommt und einen gegen strukturelle Defekte weniger empfindlichen Ladungstransport ermöglicht. Das Transferintegral für diese Anordnung von **C6-BPA** ist mit 31 meV dagegen geringer als in den anderen beiden Derivaten **C4-BPA** und **C8-BPA** (39 bzw. 49 meV) mit eindimensionaler π -Stapelung und paralleler Orientierung der Moleküle.^[109]

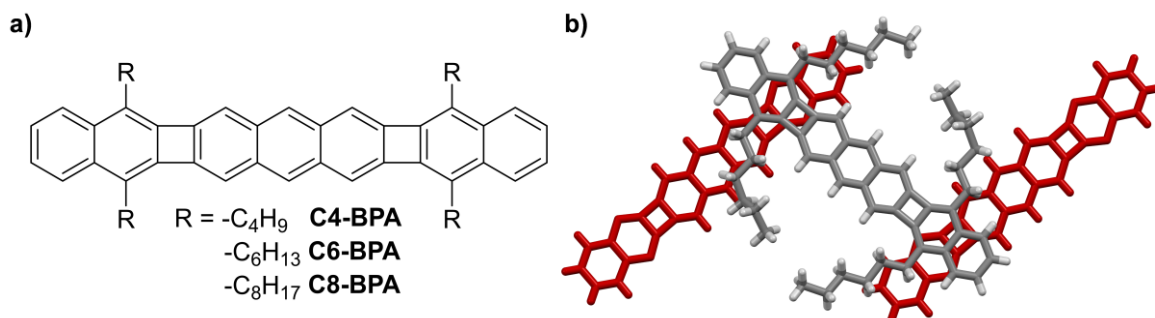


Abbildung 3.45. a) Biphenylen-enthaltende Acenderivate mit unterschiedlich langen Alkylketten von Wang *et al.* b) Festkörperstruktur (CCDC1898317) von **C6-BPA** mit Zick-Zack-Stapelung der π -Ebenen. Die Hexylgruppen der rot markierten Moleküle wurden zur besseren Übersicht ausgeblendet.^[109]

In der δ_2 -Modifikation bestimmt die Kopplung entlang der kristallografischen b-Achse die Lochtransporteigenschaften ($t_h^{B,\perp} = 27$ meV). Moderate ($t_h^{C,\parallel} = 44$ meV) bis große Transferintegrale ($t_h^{A,SS} = 92$ meV) existieren zwischen coplanaren, antiparallelen π -Dimeren (Abbildung 3.43 b,c) bzw. Kante-zu-Fläche-gestapelten Dimeren mit S \cdots S-Wechselwirkung (Abbildung 3.43e). Diese Dimere sind jedoch isoliert und tragen daher nicht zum Lochtransfer bei. Die Kopplung durch π -Stapelung von unsubstituierten Triptycenflügeln (D, Abbildung 3.43d) ist vernachlässigbar.

In der Kristallstruktur von **T-NTBT** wurde ein Transferintegral für Dimer A von $t_h^{A,\parallel} = 116$ meV berechnet. Für Dimer B ist die Kopplung kleiner ($t_h^{B,\parallel} = 71$ meV, Abbildung 3.44a,b). Beide Werte sind relativ hoch, was diese Struktur für einen effizienten Lochtransport interessant macht. Da die Ladungen durch beide Dimere transferiert werden müssen, ist es wahrscheinlich, dass die kleinere Kopplung die Gesamtmobilität bestimmt. Tabelle 3.11 gibt einen Überblick über die berechneten Lochtransferintegrale aller Festkörperstrukturen von **T-BTBT** und **T-NTBT**.

Tabelle 3.11. Ladungstransferintegrale t_h für den Lochtransport für alle Kristallstrukturen von **T-BTBT** und **T-NTBT**. Die quantenchemischen Rechnungen wurden von Farhad Ghalami (AK Elstner, KIT) durchgeführt. Reproduziert aus Ref. [104] mit freundlicher Genehmigung des Wiley-VCH Verlags.

#	Verb.	Motiv ^[a]	A ^[a,b]	B ^[a,b]	C ^[a,b]	D ^[a,b]	Bevorzugte Transferrichtung ^[d]
1		α	10 (C \cdots S)	32 ($\pi\cdots\pi_{\perp}$)	33 ($\pi\cdots\pi_{\parallel}$)	16 (S \cdots S/H)	<i>b</i> -Achse
2		β	24 ($\pi\cdots\pi_{\parallel}$)	20 ($\pi\cdots\pi_{\perp}$)	12 (C \cdots S)	18 (S \cdots S/H)	<i>b</i> -Achse
3	T-BTBT	γ	22 (C \cdots S)	19 ($\pi\cdots\pi_{\perp}$)	11($\pi\cdots\pi_{\parallel}$)	4 (S \cdots S)	<i>c</i> -Achse
4		δ_1	177 ($\pi\cdots\pi_{\parallel}$)	28 (VdW)	-	-	<i>a</i> -Achse
5		δ_2	92 (S \cdots S)	27 ($\pi\cdots\pi_{\perp}$)	44 ($\pi\cdots\pi_{\parallel}$)	0 ($\pi\cdots\pi_{\parallel}$) ^[c]	<i>b</i> -Achse
6	T-NTBT	α	116 ($\pi\cdots\pi_{\parallel}$)	71 ($\pi\cdots\pi_{\parallel}$)	0 ($\pi\cdots\pi_{\parallel}$) ^[c]	23 (S \cdots S)	π -Stapelachse

[a] Siehe Abbildung 3.40 – Abbildung 3.44 und Tabelle 3.10. [b] Dimere, die über die in Klammern angegebene Wechselwirkungskontakte interagieren. Alle Werte sind in meV angegeben. [c] π -gestapelte, unsubstituierte Triptycenflügel. [d] In Abbildung 3.40 – Abbildung 3.44 durch rote Pfeile gekennzeichnet, zugehörige Transferintegrale fett hervorgehoben.

3.1.4.6 Erste Tests von T-BTBT in Einkristall-OFETs

Das sublimierte δ_1 -Polymorph von **T-BTBT** ist aufgrund des sehr hohen Lochtransferintegrals (178 meV) äußerst vielversprechend für die Anwendung in OFETs. Um eine hohe Reinheit zu gewährleisten, wurde für erste OFET-Tests zunächst **T-BTBT** durch mehrfache Sublimation (260-270 °C, $2\text{-}3 \cdot 10^{-3}$ mbar) aufgereinigt und die Reinheit nach jedem Sublimationsschritt durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie, Elementaranalyse und Schmelzpunktmessung überprüft. Während keine signifikanten Unterschiede in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren und Elementaranalysen festzustellen war, wurde eine deutliche Zunahme des Schmelzpunktes von 298-300 °C vor der ersten Sublimation auf 312.7-313.3 °C gemessen. Zudem verblieb ein brauner Rückstand im Kolben. Nach der dritten Sublimation, welche rückstandslos verlief, wurde ein konstanter Schmelzpunkt 313.6-314.0 °C erreicht.

Von diesem Material wurden von Maik Matthiesen (AK Zaumseil, PCI, Universität Heidelberg) Kristalle nach der zuvor beschriebenen PVD-Methode gezüchtet. Von den so erhaltenen polymorphen Kristallmischungen wurde das gewünschte δ_1 -Polymorph, welches sich durch die Plättchenform von dem polyedrischen δ_2 -Polymorph unterschied, selektiert. OFETs wurden durch manuelles Laminieren dieser Kristalle auf vorgefertigte Pt-Elektrodenstrukturen (30 nm) mit

Bottom-Gate-/Bottom-Kontakt-Architektur hergestellt (Abbildung 3.46). Als Substrat diente ein stark p-dotierter Si-Wafer mit 300 nm thermischem Siliziumoxid als Gate-Dielektrikum. Die Messungen wurden unter N₂-Atmosphäre durchgeführt.

Logarithmische Transferkurven (gemessen bei -5 V und -50 V Drain-Vorspannung) zeigen die Mobilitätseigenschaften der beiden OFETs (Abbildung 3.46). Die Lochmobilitäten wurden aus der Steigung der jeweiligen Kurven in linearer Skala für die lineare Mobilität und der Quadratwurzel des Drainstroms für die Sättigungsmobilität beim Durchgang von Null auf negative Gate-Vorspannung extrahiert. Die Ausgangskurven (c) und (f) zeigen einen relativ linearen Beginn bei niedriger Drain-Vorspannung, was auf Ohm'schen Kontakt und Sättigung bei höheren Drain-Vorspannungen hinweist.

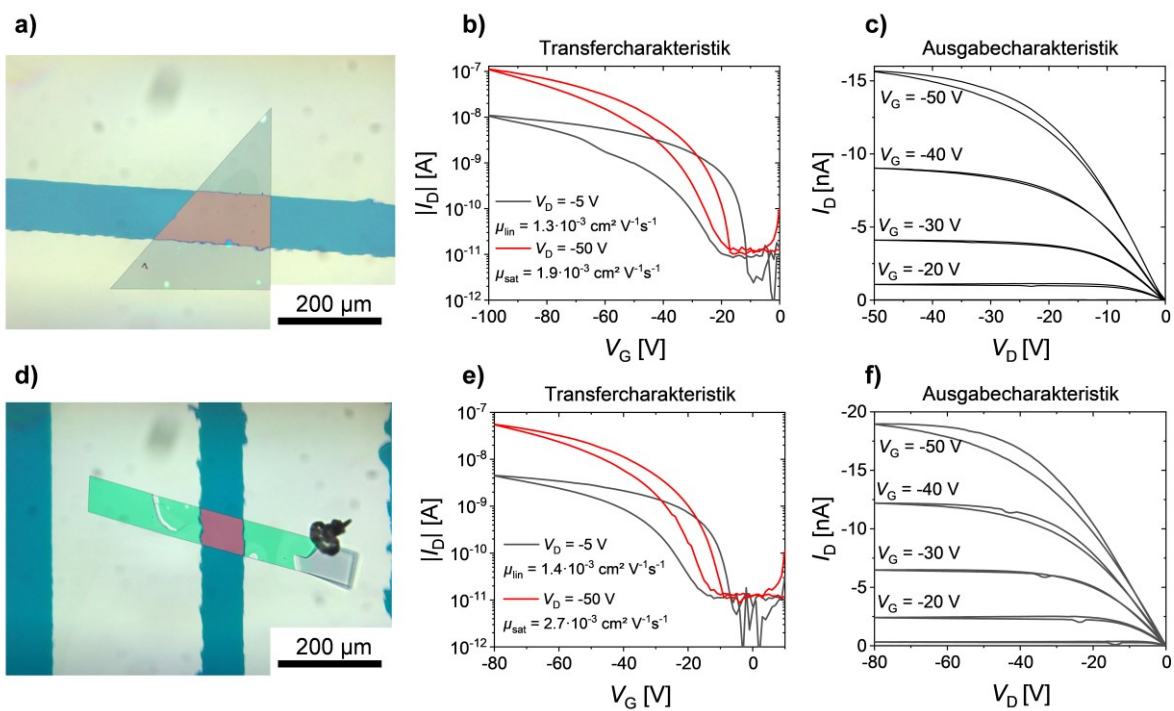


Abbildung 3.46. Optische Hellfeld-Mikroskopieaufnahmen der **T-BTBT**-Kristalle, die auf das Si-Substrat mit vorgefertigten Pt-Elektroden laminiert sind und zugehörige OFET-Ladungstransfercharakteristik, gemessen bei -5 V und -50 V Drain-Vorspannung (durchgeführt von Maik Matthiessen, AK Zaumseil, PCI, Universität Heidelberg). Reproduziert aus Ref. [104] mit freundlicher Genehmigung des Wiley-VCH Verlags.

Entgegen den Erwartungen konnten nur niedrige Mobilitäten von max. $\mu_h = 1.4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ gemessen werden. Dies kann verschiedene Ursachen haben: Wie bereits erwähnt, ist für dieses Polymorph eine hohe Anisotropie des Ladungstransports zu erwarten. Folglich spielt die Ausrichtung der Moleküle relativ zu den Elektroden eine

wichtige Rolle. Wurde der Kristall in der falschen Ausrichtung platziert, so sollte die Mobilität dadurch erheblich beeinträchtigt werden. Zudem ist der Kontakt zwischen Kristall und Elektrode von Bedeutung. Eventuell muss dieser noch optimiert werden, um die Extraktion der Ladungsträger zu verbessern.

3.1.5 Donor-Akzeptor-Kokristalle Triptycen-endständiger QPPs

3.1.5.1 Einleitende Bemerkungen

Die bisherigen Untersuchungen zeigten, dass endständige Triptyceneinheiten als kristallografisches Synthone zur Kontrolle der π -Stapelung von QPPs und BTBT geeignet sind. Diese Eigenschaft sollte nun auf „binäre“ Systeme übertragen werden, mit dem Ziel Kokristalle mit rational kontrollierbarer Packung zu entwerfen.

Kokristalle, häufig auch als „*molekulare Komplexe*“^[110], „*Mischkristalle*“^[111] oder „*molekulare Multikomponentenkristalle*“^[112] bezeichnet, sind „*kristalline einphasige Feststoffe, die aus zwei oder mehr verschiedenen molekularen und/oder ionischen Verbindungen in einem definierten stöchiometrischen Verhältnis zusammengesetzt sind.*“^[113] Nach dieser Definition gehören auch Solvate zur Kategorie der Kokristalle, diese werden häufig jedoch nicht als solche betrachtet.^[113-114]

Die physikalischen Eigenschaften von Kokristallen können sich von denen der einzelnen Komponenten völlig unterscheiden.^[115] Beispielsweise kann die Löslichkeit von Pharmazeutika modifiziert werden, ohne deren physiologische Wirkung zu verändern.^[113-114, 116] Im Bereich der organischen Elektronik können Kokristallisationsstrategien angewendet werden, um die π -Stapelung von Acenen und Phenazinen durch z.B. Wasserstoffbrückenbindung zu modifizieren.^[13m, 117]

Abbildung 3.47 veranschaulicht dies anhand zweier Beispiele, in denen eine nahezu ekliptische π -Stapelung von Acenen bzw. Phenazinen erreicht wird. Mateo-Alonso und Mitarbeiter^[13m] interkalierten sechs verschiedene Phenazinderivate in einem Tetralactam-Makrozyklus, in dem diese über Wasserstoffbrückenbindung zwischen den vier Amidprotonen und den Phenazin-Stickstoffatomen gebunden sind. Durch zeitaufgelöste Mikrowellenleitfähigkeitsmessungen (TRMC, „time-resolved microwave conductivity“) konnte gezeigt werden, dass durch die mit der Interkalation einhergehende, eindimensionale π -Stapelung Ladungstransport (bis zu

$2.8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) ermöglicht wird, der durch Variation der Substituenten am Phenazin gesteuert werden kann.^[13m]

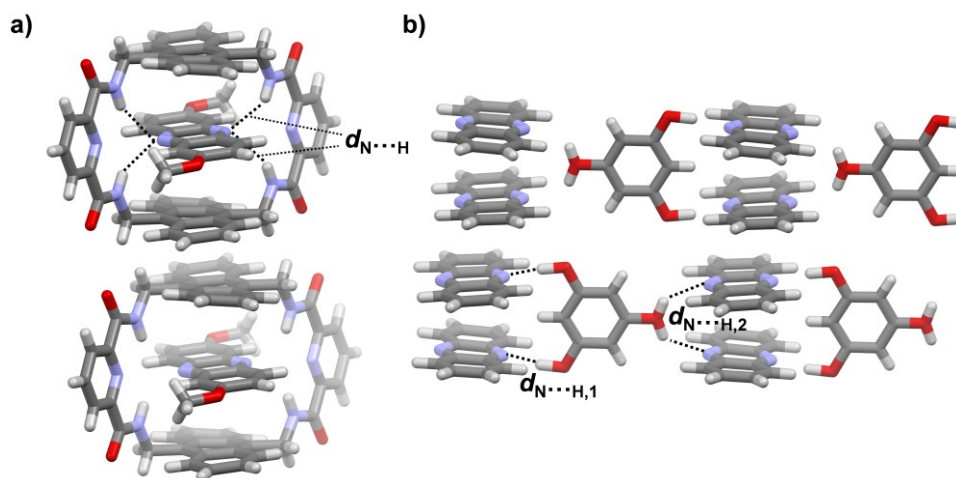


Abbildung 3.47. Kokristallstrukturen von wasserstoffbrückengebundenen Phenazinen. a) Acen-Phenazin-Pseudorotaxan (CCDC1850670, $d_{\text{N}\dots\text{H}} = 2.34\text{-}2.45 \text{ \AA}$).^[13m] b) Phloroglucinol-Phenazin-Kokristall (CCDC719276, $d_{\text{N}\dots\text{H},1} = 1.71 \text{ \AA}$, $d_{\text{N}\dots\text{H},2} = 2.28 \text{ \AA}$).^[117a]

Sarma *et al.* kokristallisierten Phenazin mit Phloroglucinol (1,3,5-Trihydroxybenzol) in unterschiedlichen Stöchiometrien. Auch hier wurde durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Protonen der Hydroxygruppen und den Phenazinstickstoffatomen eine nahezu ekliptische π -Stapelung induziert.^[117a]

Von besonderem Interesse für die organische Elektronik sind Ladungstransfer (CT)-Komplexe. Hierbei handelt es sich um Kokristalle, die sich aus einem elektronenreichen Donor-Molekül (D) und einem elektronenarmen Akzeptor-Molekül (A) zusammensetzen.^[12g, 118] Auch wenn Donor-Akzeptor-Kokristalle insbesondere im Zuge ihres Potentials für optoelektronische Anwendungen in den Fokus der Forschung rückten, reicht ihre Geschichte über 170 Jahre zurück:^[115g, 119] Bereits 1844 berichtete Friedrich Wöhler, dass sich durch Mischen von Lösungen von *p*-Benzochinon und dem entsprechenden Hydrochinon augenblicklich eine Substanz bildet, die in langen, dünnen Nadeln kristallisiert und von ihm aufgrund der intensiven Färbung als „*grünes Hydrochinon*“ bezeichnet wurde.^[119] Die Farbe, die „*dem metallischen Grün der Goldkäfer und Colibrifedern am ähnlichsten ist*“, machen diese Kristalle laut Wöhler zu „*einem der schönsten Stoffe, welche die organische Chemie aufzuweisen hat*“. Auf Grundlage des chemischen Verhaltens und Elementaranalyse schlussfolgerte er, dass

Chinon und Hydrochinon in einem 1:1-Verhältnis vorliegen.^[119] Aufgrund der begrenzten Analysemöglichkeiten war die Natur der intermolekularen Bindung zwischen den beiden Komponenten (kovalent, nicht-kovalent, ionisch, etc.) dieses mittlerweile auch „Chinhydron“ genannten Stoffes lange Zeit unklar^[115g] und konnte erst seit den

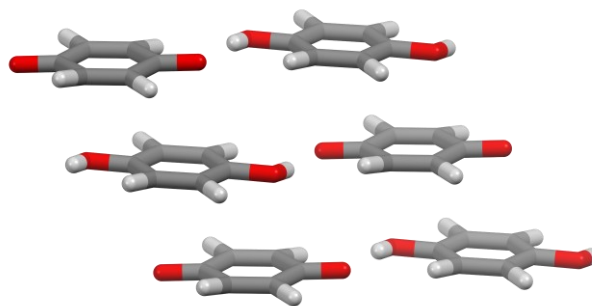


Abbildung 3.48. Monokline Festkörperstruktur des Benzochinon-Hydrochinon-Kokristalls („Chinhydron“, CCDC1245605).^[120d]

späten 1930er Jahren röntgenkristallografisch eindeutig als Kokristall mit alternierender Stapelung von Chinon und Hydrochinon identifiziert werden (Abbildung 3.48).^[120] Inzwischen sind eine monokline^[120a, b, d] und trikline Form^[120c] bekannt.

Die intensive, grüne Farbe des Chinhydrons weist bereits auf eine charakteristische Eigenschaft von Donor-Akzeptor-Kokristallen hin: Elektronendichte wird vom HOMO eines elektronenreichen Donors (D) auf das LUMO eines elektronenarmen Akzeptors (A) transferiert, was zu teilweise geladenen oder, im Falle des vollständigen Elektronentransfers, zu ionischen Spezies führt.^[12g, 118] Dadurch ändern sich die optoelektronischen Eigenschaften in Abhängigkeit der elektronischen Struktur der einzelnen Komponenten, ihrer Stöchiometrie, ihrer relativen räumlichen Anordnung zueinander und der supramolekularen Wechselwirkungen im Festkörper.^[12g, 118b-i, 121]

Die CT-Wechselwirkung hat somit erhebliche Auswirkungen auf die elektronische Struktur des kokristallinen Materials, wodurch eine Möglichkeit zur Modifikation der elektronischen Bandlücke ermöglicht wird („Bandlücken-Engineering“).^[43d, f, g, 122] Durch Wechselwirkung des Akzeptor-LUMOs mit dem HOMO des Donors kommt es zur Hybridisierung dieser Orbitale und damit zur Bildung supramolekularer Grenzorbitale.^[122a, b, 123] Abbildung 3.49 zeigt dies anhand quantenchemischer Rechnungen eines Pentacen-**F₄TCNQ**-Komplexes.^[122b] Da die Hybridorbitale andere Energien haben, als die Orbitale der isolierten Moleküle, ist die Bildung eines D/A-Komplexes mit einer Änderung der elektronischen Eigenschaften verbunden. Insbesondere wird die elektronische Bandlücke verkleinert. So beträgt diese in dem Pentacen-**F₄TCNQ**-Komplex 1.5 eV, wohingegen isoliertes Pentacen und **F₄TCNQ**

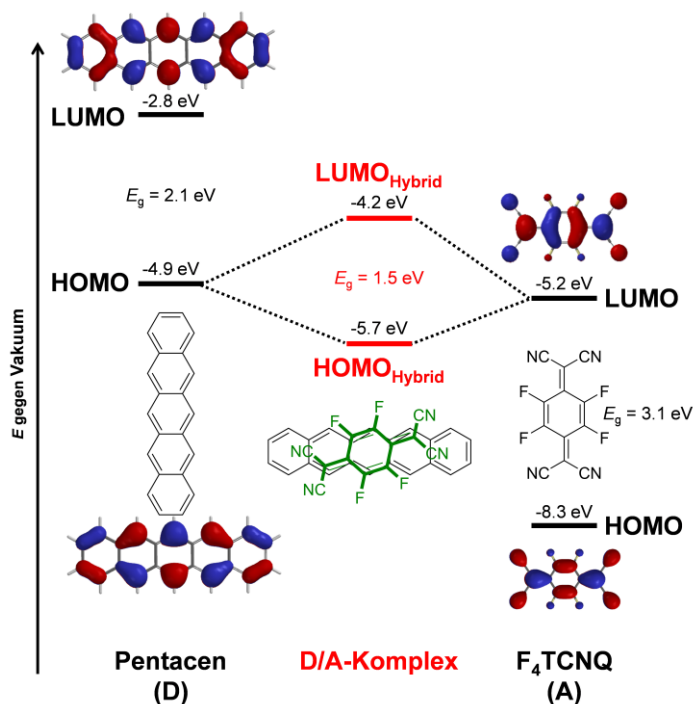


Abbildung 3.49. Schematische Darstellung der Bildung intermolekularer Grenzorbitale für einen Pentacen- F_4TCNQ -Komplex. Adaptiert aus Ref. [122b] mit freundlicher Genehmigung der American Physical Society.

ambipolare OFETs,^[43h, 122f, 126a-f, 126i] OLEDs,^[124] OPV,^[126j-m] Ferroelektrika^[129] und andere^[118h, 130] von Interesse.

In Donor-Akzeptor-Kokristallen mit äquimolarer Stöchiometrie werden typischerweise zwei verschiedene Stapelungsmotive beobachtet, nämlich gemischte Stapel (DADA), in denen Donor und Akzeptor alternieren, oder getrennte Stapel (DDD-AAA), die jeweils nur aus Donor- bzw. Akzeptormolekülen bestehen (Abbildung 3.50).^[118b-g, 121]

Das Packungsmotiv wirkt sich auf den Ladungstransfer und die Leitfähigkeit aus. Getrennt stapelnde D/A-Kokristalle zeigen häufig einen hohen Ladungstransfer (bis hin zu vollständig ionischen Spezies) und metallische Leitfähigkeit, während gemischtstapelnde Kokristalle meist halbleitend oder nichtleitend sind und einen geringeren Ladungstransfer aufweisen, sodass die Moleküle im Wesentlichen neutral geladen sind.^[12g, 118]

Das prominenteste Beispiel für einen CT-Kokristall, der in getrennten Stapeln kristallisiert und metallische Leitfähigkeit aufweist, ist das Tetrathiafulvalen-Tetracyanochinodimethan-Salz ($TTF^+(TCNQ)^-$) (Abbildung 3.50a).^[127, 131]

Bandlücken von 2.1 und 3.1 eV aufweisen. Dies wirkt sich u.a. auf Absorptionsverhalten, Photolumineszenz und Ladungstransporteigenschaften aus.^[124] Die Leitfähigkeit wird ebenfalls stark beeinflusst und kann den gesamten Bereich von Isolatoren,^[125] über Halbleiter,^[43f, h, 122f, h, 124, 126] und Leiter^[127] bis hin zu Supraleitern abdecken.^[128]

CT-Materialien stellen daher vielversprechende Kandidaten für zahlreiche elektronische Anwendungen dar. Insbesondere sind halbleitende CT-Kristalle für

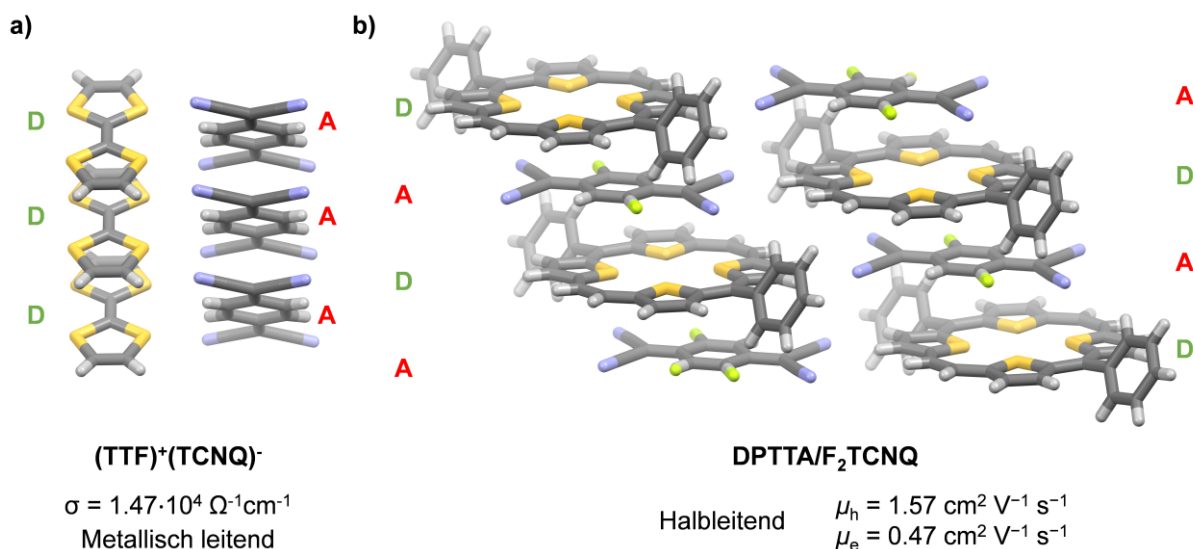


Abbildung 3.50. Beispiele für getrennt-stapelnde (a) und gemischt-stapelnde (b) Donor-Akzeptor-Kokristalle. a) Metallisch-leitendes **(TTF)⁺(TCNQ)⁻** mit DDD-AAA-Stapelungsmotiv (CCDC1275956).^[131] b) Halbleitendes **DPTTA/F₂TCNQ** mit DADA-Stapelung (CCDC1437142).^[132]

(TTF)⁺(TCNQ)⁻ war der erste entdeckte Vertreter eines „organischen Metalls“^[127b, 133] und kann z.B. als Elektrodenmaterial in OFETs verwendet werden.^[134] Dagegen ist der gemischt-gestapelte Kokristall aus *meso*-Diphenyltetraathiaannulen (**DPTTA**) und **F₂TCNQ** von Zhu und Mitarbeitern halbleitend und zeigt in Einkristall-OFETs effizienten, ambipolaren Ladungstransport.^[132]

3.1.5.2 Kokristallisationsversuche

Kokristallisationsversuche zur Züchtung von D/A-Komplexen wurden mit **QPP-OMe**, **QPP-CN** und **T-BTBT** durchgeführt (Abbildung 3.51). Für die Kokristallisation mit **QPP-OMe** als Donor wurden sieben elektronenarme Aromaten gewählt: i) 2,4-Dinitrotoluol (**DNT**), ein häufig verwendeter Zielanalyt für die Detektion von Sprengstoffen,^[80] ii) **TCNQ** bzw. seine fluorierten Derivate **F_xTCNQ** ($x = 1, 2, 4$), die aufgrund ihrer extrem niedrigen LUMO-Level starke Elektronenakzeptoren darstellen und für einen erhöhten Ladungstransfer vorteilhaft sind,^[118e, 127, 135] iii) **PQDC** (Phenanthrochinoxalin-Dicarbonitril) und **PPQTC** (Pyrazinophenanthrochinoxalin-Tetracarbonitril), etwas größere aromatische Systeme mit ausgeprägter π -Stapelungstendenz, die in Kap. 3.3.1 noch näher untersucht werden und iv) die elektronenarmen Chinonderivate **DDQ** (2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon) und **CA** (Chloranil). Außerdem wurden Kokristallisationsversuche mit dem

elektronenärmeren **QPP-CN** und Tetraindenopyren^[136] (**TIP**, zur Verfügung gestellt von Dr. Sven Elbert, AK Mastalerz) durchgeführt. Letzteres stellt zwar kein Akzeptor dar, da jedoch bisher keine für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle gezüchtet werden konnten,^[136a] wurde versucht, über den Weg der Kokristallisation zu einer Kristallstruktur zu gelangen. **T-BTBT** wurde als potentieller Donor mit **TCNQ** kokristallisiert. Mit dem elektronenarmen **QPP-CN** ($E_{LUMO} = -3.50 \text{ \AA}$)^[52] wurde versucht, D/A-Komplexe mit dem elektronenreichen **TTF**^[137] zu züchten.

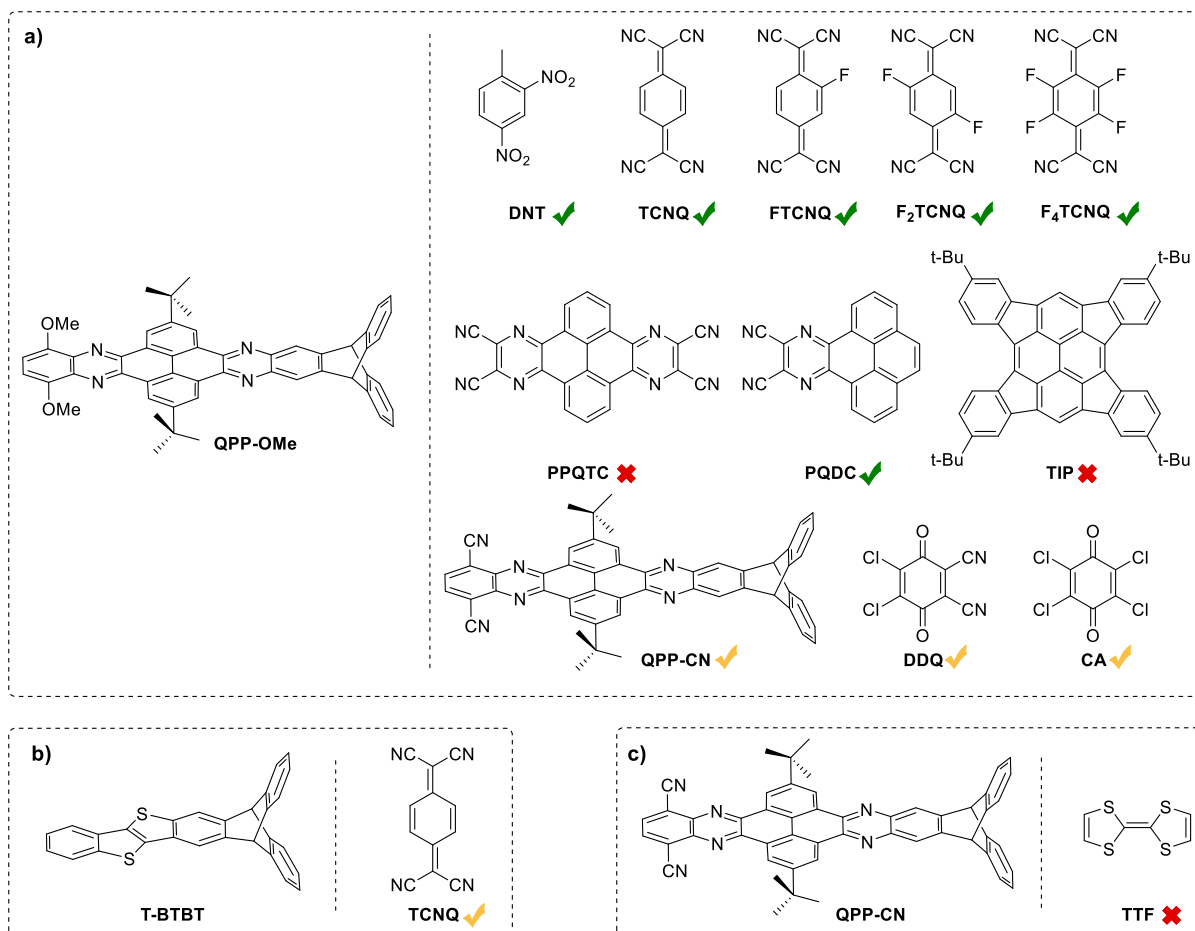


Abbildung 3.51. Kokristallisationsversuche von **QPP-OMe**, **T-BTBT** und **QPP-CN** (Grüner Haken: Erfolgreiche Kokristallisation mit Röntgenstrukturanalyse. Gelber Haken: Hinweise auf Kokristallisation. Kreuz: Keine Hinweise auf Bildung von Kokristallen).

Alle Kokristallisationsversuche wurden durch Diffusion von Methanol oder *n*-Hexan über die Gasphase in äquimolare Mischungen von QPP bzw. **T-BTBT** und den verschiedenen Akzeptoren oder Donoren in CHCl_3 gezüchtet. Im Fall von **TIP** wurden Kristallisationen aufgrund der geringen Löslichkeit in $\text{CS}_2/\text{CHCl}_3$ -Mischungen durchgeführt. Zudem wurde hier auch versucht, Kristalle durch Überschichten einer

QPP-OMe-Lösung in CHCl_3 mit einer Lösung von **TIP** in CS_2 zu züchten. Für Röntgendiffraktometrie geeignete Kokristalle konnten von **QPP-OMe** mit **DNT**, **TCNQ**, **F_xTCNQ** ($x = 1, 2, 4$) und **PQDC** durch Diffusion von Methanol über die Gasphase in äquimolare Mischungen in CHCl_3 erhalten werden.

Mit **PPTC** und **TIP** wurden nur Kristalle der Reinverbindungen, jedoch keine Kokristalle gefunden. Kristalle einer **QPP-OMe/QPP-CN**-Mischung setzten sich aus der α_2 -Struktur von **QPP-CN** (vgl. Abbildung 3.9a), die zu ca. 10% mit **QPP-OMe** überlagert war, zusammen. Die beiden QPP-Derivate konnten nicht getrennt voneinander modelliert werden, sodass die Strukturdaten lediglich ein erster Hinweis auf eine mögliche Kokristallisation darstellen. Mit **DDQ** und **CA** wurden rote Kristalle erhalten, die dieselben Zellparameter aufwiesen wie das α_1 -Struktur von **QPP-OMe**. Die vorhandenen Restelektronendichten konnten keine Auskunft über die Anwesenheit der Chinonderivate geben, obwohl die intensiv rote Färbung ein deutlicher Hinweis ist, dass es sich bei den Kristallen nicht um reines **QPP-OMe** handelt. Die in der Kristallstruktur von **QPP-OMe** vorhandenen Kavitäten könnten zum Teil mit **DDQ** bzw. **CA** gefüllt sein, wodurch ein isomorpher CT-Kristall denkbar wäre (siehe nachfolgende Diskussion).

T-BTBT und **TCNQ** bildeten intensiv grüne Nadeln, was stark auf einen CT-Komplex hinweist. Intensiv gefärbte Kokristalle von **BTBT** mit **TCNQ**-Derivaten werden auch in der Literatur beschrieben.^[43h, 126e, f] Aufgrund der geringen Dicke der Nadeln waren die Kristalle ungeeignet für röntgenkristallografische Untersuchungen. Kokristalle von **QPP-CN** mit **TTF** konnten nicht gezüchtet werden. Stattdessen kristallisierte reines **QPP-CN**.

Auffallend bei den Kokristallisationsversuchen war, dass **QPP-OMe** sehr leicht Kokristalle mit unterschiedlichen Akzeptoren bildete, während mit **QPP-CN** und **T-BTBT** entweder keine oder röntgenkristallografisch nicht auflösbare Kristalle erhalten wurden. Dies

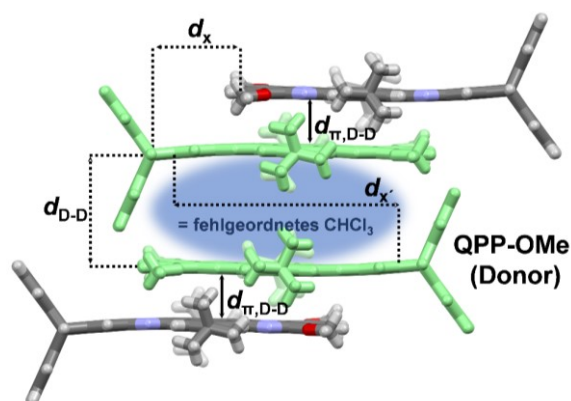


Abbildung 3.52. Kristallstruktur (α_1) von **QPP-OMe** (Lösungsmittelmoleküle zur besseren Übersicht ausgeblendet). Das blaue Ellipsoid zeigt den mit fehlgeordnetem Lösungsmittel gefüllten Hohlraum ($d_{\pi,D-D} = 3.43 \text{ \AA}$, $d_x = 4.11 \text{ \AA}$, $d_x' = 13.19 \text{ \AA}$, $d_{D-D} = 6.95 \text{ \AA}$). Adaptiert aus Ref. [138] mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society.

könnte mit der speziellen Festkörperstruktur von **QPP-OMe** in Verbindung stehen. Diese unterschied sich von den Packungen anderer QPPs darin, dass keine kontinuierliche π -Stapelung realisiert wurde. Wie bereits diskutiert (vgl. Kap. 3.1.2.2), war stattdessen eine andere Kristallstruktur bevorzugt, bei der zwei benachbarte QPP-Dimere durch einen "Hohlraum", welcher mit fehlgeordnetem Lösungsmittel gefüllt ist, voneinander getrennt sind (Abbildung 3.52).

Die Kokristalle mit **DNT**, und **PQDC** waren gelb bis braun, wohingegen die Kristalle mit **TCNQ**, **FTCNQ**, **F₂TCNQ** und **F₄TCNQ** hell- bis tiefgrün waren. Mikroskopische Aufnahmen wurden von Dr. Wen-Shan Zhang (AK Schröder, Bioquant, Universität Heidelberg) angefertigt (Abbildung 3.53).

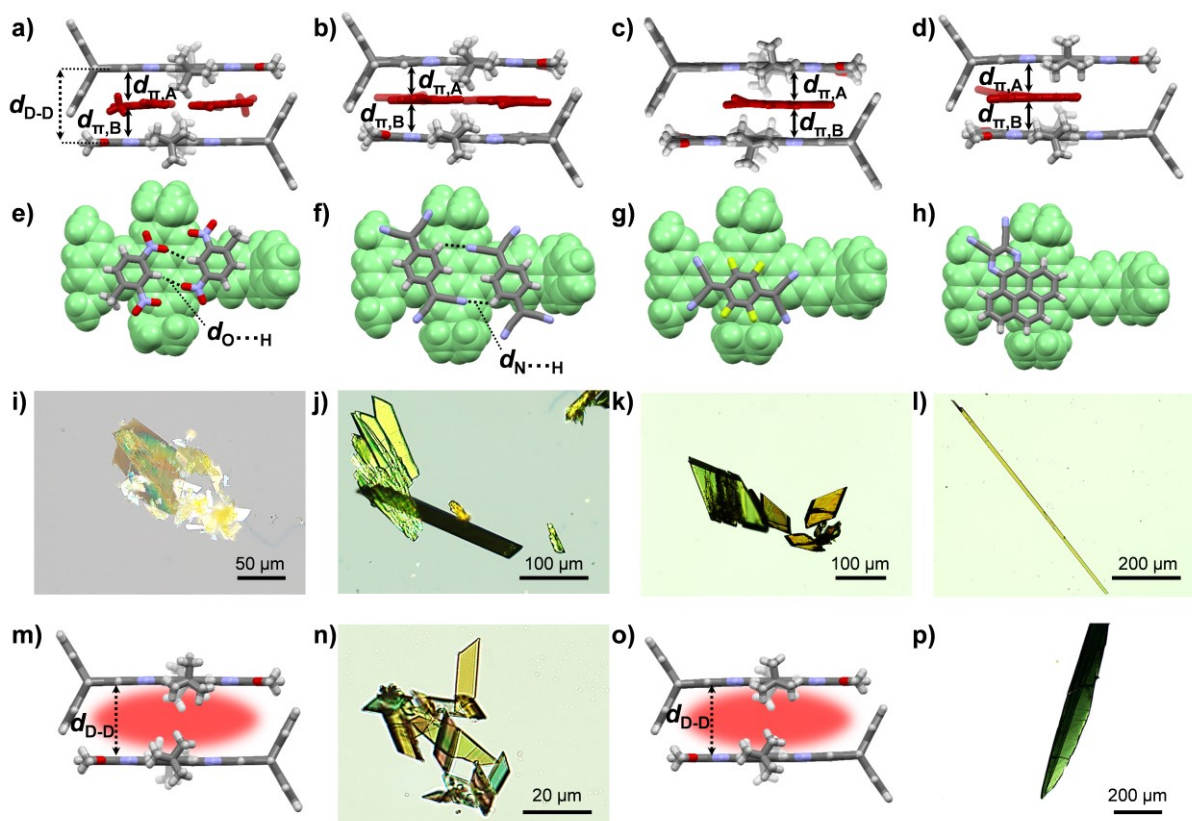


Abbildung 3.53. Einkristall-Röntgenstrukturen und mikroskopische Aufnahmen (Transmission, aufgenommen von Dr. Wen-Shan Zhang, AK Schröder, BioQuant, Universität Heidelberg) von **QPP-OMe**-Kokristallen. a,e,i) **QPP-OMe/DNT** ($d_{\pi,A} = 3.30 \text{ \AA}$, $d_{\pi,B} = 3.34 \text{ \AA}$, $d_{D-D} = 6.65 \text{ \AA}$, $d_{O\dots H} = 2.53 \text{ \AA}$). b,f,j) **QPP-OMe/TCNQ** ($d_{\pi,A} = 3.28 \text{ \AA}$, $d_{\pi,B} = 3.37 \text{ \AA}$, $d_{N\dots H} = 2.63 \text{ \AA}$, $d_{D-D} = 6.65 \text{ \AA}$). c,g,k) **(QPP-OMe)₂(F₄TCNQ)** ($d_{\pi,A} = 3.32 \text{ \AA}$, $d_{\pi,B} = 3.33 \text{ \AA}$, $d_{D-D} = 6.56 \text{ \AA}$). d,h,l) **(QPP-OMe)₂(PQDC)** ($d_{\pi,A} = 3.37 \text{ \AA}$, $d_{\pi,B} = 3.39 \text{ \AA}$, $d_{D-D} = 6.76 \text{ \AA}$). m,n) **QPP-OMe/FTCNQ** ($d_{D-D} = 6.65 \text{ \AA}$). o,p) **QPP-OMe/F₂TCNQ** ($d_{D-D} = 6.64 \text{ \AA}$). Lösungsmittelmoleküle wurden zur besseren Übersicht weggelassen. π -Stapelung durch Pfeile gekennzeichnet. Fehlgeordnete Akzeptormoleküle in m) und o) durch ein rotes Ellipsoid dargestellt. Reproduziert aus Ref. [138] mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society.

Kristalle mit gleicher Farbe konnten auch mit *n*-Hexan anstelle von Methanol erhalten werden, diese waren jedoch sehr klein und verzweigt, sodass sie nicht zur Strukturanalyse verwendet werden konnten. Tabelle 3.12 gibt einen Überblick über kristallografische Daten der erhaltenen Kokristalle.

Tabelle 3.12. Kristallografische Daten von **QPP-OMe** und seinen Kokristallen mit **DNT**, **TCNQ**, **F_xTCNQ** ($x = 1, 2, 4$) und **PQDC**. Adaptiert aus Ref. [138] mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society.

	D/A-Kokristall von QPP-OMe (D) mit A =						
	QPP-OMe	DNT	TCNQ	FTCNQ^[a]	F₂TCNQ^[a]	F₄TCNQ	PQDC
Raumgruppe	<i>P</i> 1 (triklin) für alle Strukturen						
D/A-Verhältnis	-	1:1	1:1	1:1	2:1	2:1	2:1
Farbe	gelb	gelb	grün	grün	grün	braun-grün	gelb-braun
Z^[b]	2	2	2	n.a.	n.a.	4	4
A.U.^[c]	1	2	2	n.a.	n.a.	3	3
a [Å]	11.56	11.79	11.69	11.63	11.71	15.61	15.58
b [Å]	14.29	13.98	14.7	14.26	14.01	19.5	19.52
c [Å]	16.01	15.77	15.58	15.93	16.03	20.03	20.04
α [°]	88.6	85.7	84.8	86.4	86.1	107.4	108.1
β [°]	89.4	88.9	84.4	88.4	89.5	105.3	104.4
γ [°]	71.7	73.9	69.5	73.5	74.7	109.6	107.9
V [Å³]	2509.4	2490.8	2494.0	2531.7	2527.0	4997.3	5098.8
d_{π,D-D}^[d] [Å]	3.43	3.40	3.42	3.44	3.49	3.41	3.46
d_x^[d] [Å]	4.11	4.32	4.31	4.46	4.38	4.44	4.37
d_{D-D}^[e] [Å]	6.95	6.65	6.65	6.65	6.64	6.56	6.76
d_x^[e] [Å]	13.19	12.48	12.63	12.82	12.96	12.75	13.09
d_{π,D-A}^[f] [Å]	-	3.30-3.34	3.28-3.37	n.b.	n.b.	3.32-3.33	3.37-3.39
E_{D-A}^[g] [kJ mol⁻¹]	-	-84.4, -92.7	-87.3, -89.0	n.b.	n.b.	-105.5, -107.9	-131.2, -133.5
E_{tot}^[g] [kJ mol⁻¹]	-250.7	-550.6	-488.6	n.b.	n.b.	-1020.7	-469.4

[a] Daten wegen Fehlordnung des Akzeptormoleküls z.T. nicht verfügbar. [b] Gesamtzahl der Moleküle in der Elementarzelle einschließlich aufgelöster Lösungsmittelmoleküle. [c] Anzahl der Moleküle in der asymmetrischen Einheit, Lösungsmittelmoleküle nicht mitgezählt. [d] π-π-Abstände zwischen zwei benachbarten Molekülen **QPP-OMe** und deren Verschiebung entlang der molekularen Längsachse (Siehe Abbildung 3.52). [e] Donor-Donor-Abstände der von **QPP-OMe** gebildeten Kavität (Siehe Abbildung 3.52). [f] π-π-Abstände zwischen **QPP-OMe** und Akzeptormolekülen. [g] Intermolekulare Potentiale zwischen π-gestapelten D/A-Dimeren und Gesamtpackungsenergie, berechnet nach der in „Mercury“ implementierten UNI-Kraftfeldmethode.^[6]

Alle Kokristalle kristallisierten in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit isostruktureller Packung, bei der das Akzeptormolekül zwischen den π -gestapelten QPP-Dimeren der α_1 -Struktur in den zuvor von Lösungsmittel besetzten Kavitäten (in Abbildung 3.52 in Blau dargestellt) eingeschlossen ist und hierdurch eindimensionale D/A_n/D (n = 1, 2) Stapel entstehen. Die D/A-Stöchiometrie variiert je nach Akzeptor zwischen 1:1 und 2:1 (vgl. Tabelle 3.12).

Vier der sechs Kokristalle sind isomorph zur Grundstruktur von **QPP-OMe**, wohingegen zwei Kokristalle größere Zellparameter und ein etwa doppelt so hohes Zellvolumen aufweisen. Der π -Stapelungsabstand zwischen zwei benachbarten QPP-Molekülen bleibt in allen sechs Kokristallstrukturen und der ursprünglichen **QPP-OMe**-Struktur nahezu konstant ($d_{\pi, D-D} = 3.40\text{-}3.49$ Å), während der Versatz entlang der molekularen Längsachse von ursprünglich $d_x = 4.11$ Å in **QPP-OMe** auf $d_x = 4.31\text{-}4.46$ Å in den Kokristallen zunimmt (vgl. Abbildung 3.52).

Der interplanare Abstand zwischen zwei QPP-Molekülen beträgt $d_{D-D} = 6.95$ Å für die ursprüngliche **QPP-OMe**-Struktur. Bei Interkalation verringert sich dieser Abstand auf $d_{D-D} = 6.64\text{-}6.65$ Å mit **DNT**, **TCNQ**, **FTCNQ** und **F₂TCNQ**, während mit **F₄TCNQ** ein noch kleinerer Abstand vorliegt ($d_{D-D} = 6.56$ Å). Eine größere Distanz wurde im Kokristall mit **PQDC** gemessen ($d_{D-D} = 6.76$ Å). Gleichzeitig nimmt der Versatz entlang der Längsachse von $d_x = 13.19$ Å in der Struktur von **QPP-OMe** auf $d_x = 12.48\text{-}13.09$ Å in den Kokristallen ab, d.h. der Hohlraum (in Abbildung 3.52 blau dargestellt) wird in beiden Dimensionen kleiner.

Diese Kontraktion deutet auf eine attraktive Wechselwirkung mit den Akzeptormolekülen hin, welche die Kokristallstrukturen stabilisiert und mit den intermolekularen Potentialen übereinstimmt, die mit der in „Mercury“ implementierten UNI-Kraftfeldmethode^[6] berechnet wurden. Zwischen benachbarten Donor-Akzeptor-Paaren wurden Potentiale zwischen $E_{D-A} = -84.4$ kJ mol⁻¹ für **QPP-OMe/DNT** und $E_{D-A} = -133.5$ kJ mol⁻¹ für **QPP-OMe/PQDC** berechnet. Die Gesamtpackungsenergien der Kokristalle mit **DNT**, **PQDC**, **TCNQ** und **F_xTCNQ** (x = 1, 2) liegen zwischen $E_{\text{tot}} = -469.4$ kJ mol⁻¹ und -550.6 kJ mol⁻¹, während die bei weitem höchste Packungsenergie (**QPP-OMe**)₂(**F₄TCNQ**) aufweist ($E_{\text{tot}} = -1020.7$ kJ mol⁻¹).

Die Packung (α_1) von **QPP-OMe** bleibt in allen Kokristallen erhalten und kann daher als eine Art "Wirtsmatrix" betrachtet werden, welche die Akzeptormoleküle als

Gast aufnimmt (Abbildung 3.53 und Abbildung 3.55). Somit können die hier erhaltenen Kokristalle auch als „Klathrate“ aufgefasst werden.^[139] Als Klathrate bezeichnet man Kokristalle, in denen eine Komponente (hier das Akzeptormolekül) in der Kristallstruktur der anderen Komponente (hier **QPP-OMe**) eingeschlossen ist.^[115g, 139]

QPP-OMe/DNT kristallisierte in Form von gelben, unregelmäßigen Plättchen in einer 1:1-Stöchiometrie mit einem Molekül **DNT**, einem Molekül **QPP-OMe** und einem CHCl_3 -Molekül in der asymmetrischen Einheit. Zwei **DNT**-Moleküle interkalieren über π -Stapelung in den Hohlraum zwischen den beiden QPP-Ebenen, in dem in der ursprünglichen QPP-Struktur Lösungsmittel eingeschlossen war ($d_\pi = 3.30\text{-}3.34 \text{ \AA}$, Abbildung 3.53a,e,i). Die beiden **DNT**-Moleküle interagieren miteinander durch zweifache schwache bis mäßige Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Sauerstoff der Nitrogruppen und den aromatischen Protonen ($d_{\text{O}\cdots\text{H}} = 2.53 \text{ \AA}$, $\theta_{\text{CH}\cdots\text{O}} = 162.4^\circ$).^[140]

QPP-OMe/TCNQ kristallisierte als grüne, stäbchenförmige Kristalle in einer 1:1-Stöchiometrie ohne Lösungsmittelmoleküle mit einem Molekül **TCNQ** und einem Molekül **QPP-OMe** in der asymmetrischen Einheit. Zwei **TCNQ**-Moleküle, die über eine schwache Wasserstoffbrückenbindung ($d_{\text{N}\cdots\text{H}} = 2.63 \text{ \AA}$, $\theta_{\text{CH}\cdots\text{N}} = 124.8^\circ$) wechselwirken, sind ähnlich wie bei der vorherigen Struktur mit $d_\pi = 3.28\text{-}3.37 \text{ \AA}$ zwischen den QPP-Ebenen interkaliert (Abbildung 3.53b,f,j).

Hellgrüne, stäbchenförmige Kristalle wurden mit **FTCNQ** und tiefgrüne Nadeln mit **F₂TCNQ** gezüchtet. Die Akzeptormoleküle sind in den π -Stapeln des QPPs eingeschlossen, jedoch sind sie in beiden Fällen stark fehlgeordnet und konnten daher nicht aufgelöst werden (Abbildung 3.53m-p). Das stöchiometrische Verhältnis zwischen QPP und TCNQ-Derivat konnte daher nicht direkt der Kristallstruktur entnommen werden und wurde stattdessen durch ¹H-NMR-Spektroskopie dieser Kokristalle bestimmt. (Abbildung 3.54).

Hierfür wurde **QPP-OMe** mit **FTCNQ** bzw. **F₂TCNQ** kokristallisiert, indem äquimolare Mischungen in Chloroform bis zur Bildung von Feststoff eingeengt wurden. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit MeOH gewaschen und in CDCl_3 gelöst, wobei darauf geachtet wurde, dass dieser vollständig in Lösung ging. In den ¹H-NMR-Spektren überlagern die Signale der TCNQ-Derivate mit den Signalen von **QPP-OMe**. Über Integration lässt sich dennoch eine Stöchiometrie bestimmen. So beträgt mit **FTCNQ**

das Integralverhältnis zwischen den beiden Brückenkopfprotonen von **QPP-OMe** bei $\delta = 5.76$ ppm und den drei Protonen des **FTCNQ** bei ca. $\delta = 7.15$ und 7.46 ppm 2:2:1, was einem molaren Verhältnis von **QPP-OMe:FTCNQ** = 1:1 entspricht. Mit **F₂TCNQ** (zwei Protonen) nimmt das Integral des Multipletts bei $\delta = 7.12$ ppm durch Überlappung mit dem Signal der beiden TCNQ-Protonen um eins zu. Hieraus ergibt sich ein Stöchiometrie von **QPP-OMe:F₂TCNQ** = 2:1.

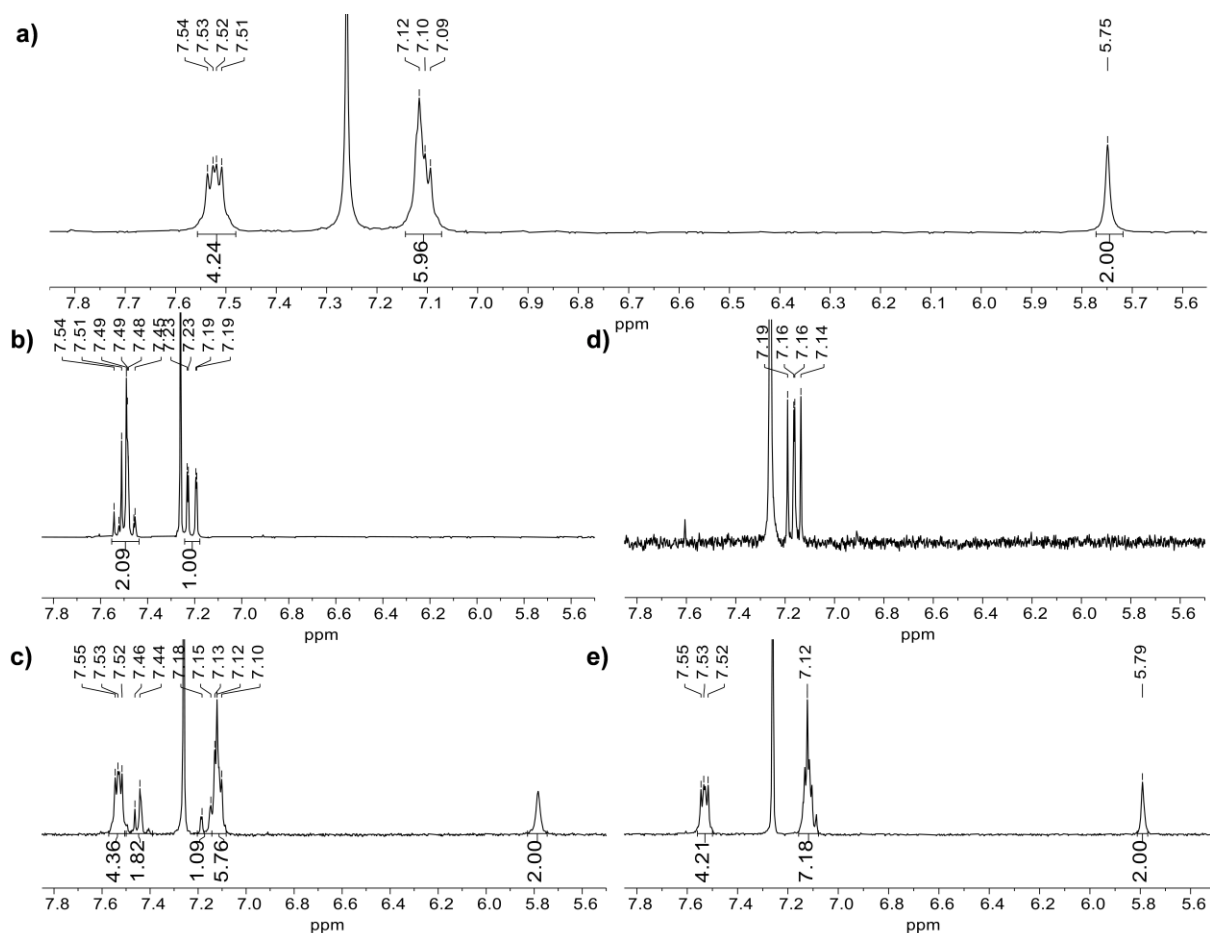


Abbildung 3.54. ¹H-NMR-Spektren (CDCl₃, 300 MHz) von a) **QPP-OMe**, b) **FTCNQ**, c) **QPP-OMe/FTCNQ**, d) **F₂TCNQ** und d) **(QPP-OMe)₂F₂TCNQ**.

Auch **(QPP-OMe)₂(F₄TCNQ)** kristallisierte in einer 2:1-Stöchiometrie mit drei CHCl₃-Molekülen in der asymmetrischen Einheit als bräunlich-grüne Plättchen. Hier interkaliert **F₄TCNQ** mit $d_{\pi} = 3.32$ - 3.33 Å in die QPP-Stapel (Abbildung 3.53c,g,k).

(QPP-OMe)₂(PQDC) kristallisierte in einer 2:1-Stöchiometrie als dunkelgelbe Nadeln mit zwei CHCl₃-Molekülen und einem Molekül MeOH in der asymmetrischen Einheit, die zwischen den QPP-Ebenen neben dem **PQDC**-Molekül eingeschlossen ist.

Der π -Stapelungsabstand zwischen **PQDC** und den beiden benachbarten **QPP-OMe**-Molekülen beträgt $d_{\pi} = 3.37\text{-}3.39 \text{ \AA}$ (Abbildung 3.53d,h,l).

Interessanterweise wurden in den sechs Strukturen unterschiedliche Stöchiometrien erhalten, obwohl alle Lösungen äquimolare Mengen an **QPP-OMe** und Akzeptor enthielten. Dies deutet auf eine Präferenz für die 2:1-Stöchiometrie in Kokristallen mit **F₂TCNQ**, **F₄TCNQ** und **PQDC** hin. Während im letzteren Fall die Größe von **PQDC** die Interkalation von zwei Molekülen zwischen denselben QPP-Ebenen verhindert, ist dies bei **F₄TCNQ** nicht der Fall. Trotz seiner ähnlichen Größe wie **TCNQ** wird nur ein Molekül zwischen zwei QPP-Ebenen eingeschlossen. Höchstwahrscheinlich trägt die zusätzliche Wasserstoffbrückenbindung zwischen benachbarten **TCNQ**-Molekülen, die bei **F₄TCNQ** nicht möglich ist, zur Stabilisierung der Struktur bei.

Abbildung 3.55 verdeutlicht die bereits erwähnte isostrukturelle Packung aller Kokristalle. Deutlich zu erkennen ist, dass die Packung von **QPP-OMe** durch Interkalation der Akzeptoren nicht beeinträchtigt wird. Diese Eigenschaft erlaubt daher mit Hilfe von endständigen Triptyceneinheiten als kristallografisches Synthon systematisch Donor-Akzeptor-Kokristalle von **QPP-OMe** zu züchten, die unabhängig von der chemischen Natur des Akzeptormoleküls nahezu die gleiche und damit eine gewissermaßen „vorhersagbare“ Kristallpackung aufweisen.

Es existieren bisher nur wenige D/A-Systeme, deren Packung ähnlich stabil gegenüber Variation einer der beiden Komponenten ist. Beispiele hierfür sind die bereits genannten Acen-Azaacen-Pseudorotaxan-Stapel^[13m] (vgl. Abbildung 3.47a) und insbesondere die CT-Kristalle von **DPTTA** als Donor mit **F_xTCNQs** ($x = 0, 1, 2, 4$) oder anderen **TCNQ**-basierten Akzeptoren (vgl. Abbildung 3.50b). Von Letzteren existieren sechs Strukturen, die entweder isomorph oder mit isostruktureller Packung sind.^[122f, 126b, c, 132] In diesen Beispielen unterscheidet sich die Kokristallstruktur jedoch von der Struktur ihrer isolierten Komponenten und ist nur auf eine begrenzte Anzahl chemisch ähnlicher Verbindungen anwendbar (z.B. die **F_xTCNQ**-Serie oder kleinere Phenazine).

Viel häufiger wird die Packung durch Kokristallisation auf unvorhersagbare Weise verändert und zudem tritt häufig Polymorphismus auf, was die gezielte Steuerung der Festkörperstruktur von Kokristallen nach wie vor zu einer schwierigen

Aufgabe macht.^[115a, 124a, 127b, 135c, d, 141] Der dirigierende Effekt der endständigen Triptyceneinheiten in **QPP-OMe** eröffnet die Möglichkeit, Serien von isostrukturellen Donor-Akzeptor-Komplexen mit variablen Akzeptoren zu entwickeln. Somit erlaubt dieses System die Festkörperstruktur gezielt zu steuern und systematisch zu untersuchen, wie die Wahl des Akzeptors bei gleicher Packung die optoelektronischen Eigenschaften beeinflusst. Im Folgenden wird dies anhand der erhaltenen Kokristallstrukturen demonstriert.

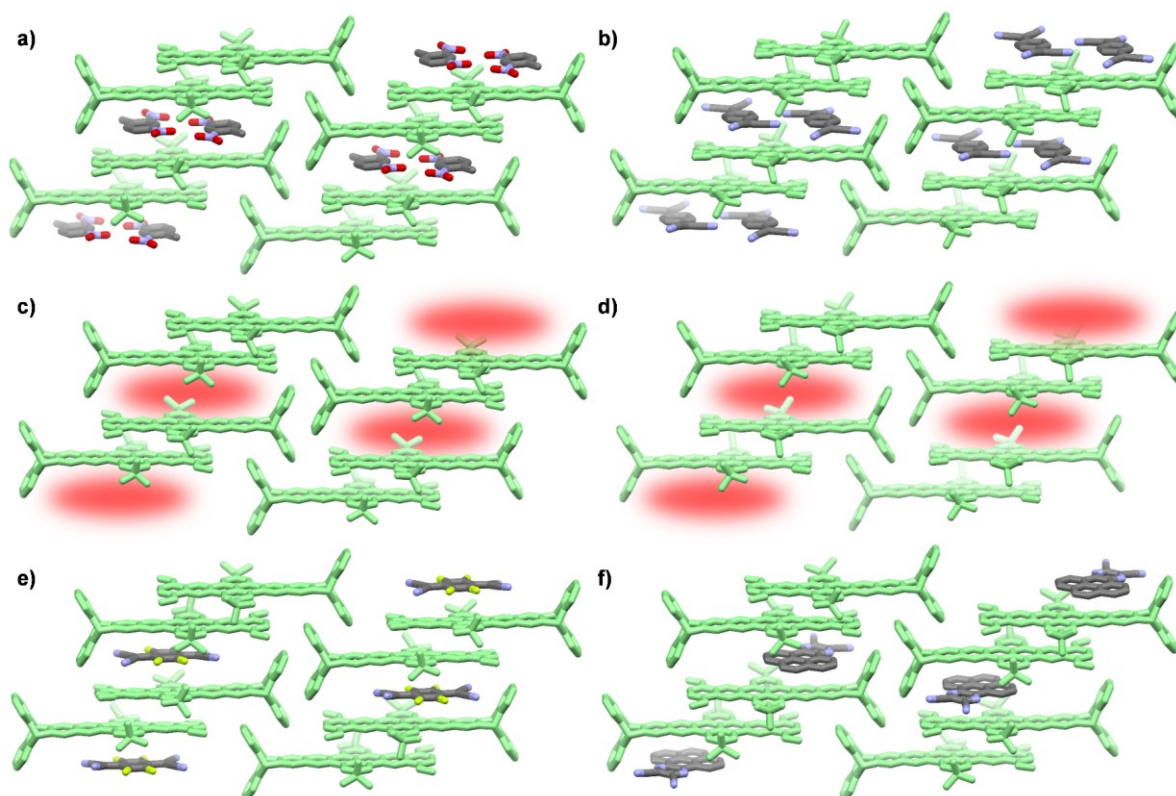


Abbildung 3.55. Isostrukturelle Packung von Kokristallen von **QPP-OMe** mit a) **DNT**, b) **TCNQ**, c-e) F_xTCNQ ($x = 1, 2, 4$) und f) **PQDC**. Fehlgeordnete Akzeptormoleküle in c) und d) dargestellt durch ein rotes Ellipsoid. Reproduziert aus Ref. [138] mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society.

3.1.5.3 Ionizität

Die intensiv grüne Farbe der binären Verbindungen mit den **TCNQ**-Derivaten (im Gegensatz zur gelb/bräunlichen Farbe der reinen Komponenten) lässt bereits vermuten, dass die Bandlücke in diesen Materialien im Vergleich zu den isolierten Verbindungen deutlich reduziert ist, was, wie einleitend erwähnt, auf einen Ladungs-

transfer von Elektronendichte des **QPP-OMe** auf das Akzeptormolekül zurückzuführen ist (vgl. Kap.3.1.5.1).

Der Grad des Ladungstransfers ρ („Degree of charge transfer“, DCT), der den Anteil der vom Donor auf den Akzeptor übertragene Ladung beschreibt, wird auch als „Ionizität“ bezeichnet und definiert die physikalischen Eigenschaften des Donor-Akzeptor-Komplexes (z.B. Leitfähigkeit) und hängt von intra- und intermolekularen Wechselwirkungen, von der molekularen Packung, der Stöchiometrie, der elektronischen Kopplung und von den relativen Positionen des HOMO des Donor und des LUMO der Akzeptormoleküle zueinander ab.^[43d, f, g, 118b-g, 121-122] Im Allgemeinen werden für getrennt-stapelnde D/A-Kokristalle höhere Ionizitäten gefunden als für gemischt-stapelnde Kristalle. Auch mit zunehmender Stöchiometrie des Donors und Anhebung des HOMOs des Donors bzw. Absenkung des LUMOs des Akzeptors steigt ρ .^[118] Die Ionizität lässt sich experimentell z.B. über spektroskopische Methoden wie IR-, Raman-, NMR- oder Elektronenspinresonanz(ESR)-Spektroskopie, sowie durch Röntgenstrukturanalyse bestimmen.^[118, 122e, 130c, 142]

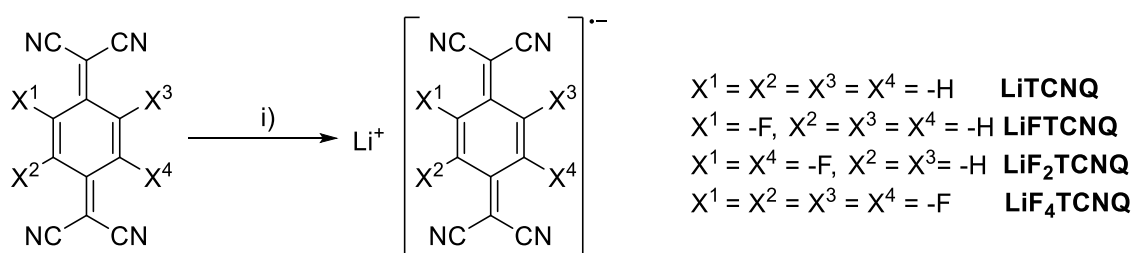
Die Ionizität der Kokristalle mit den TCNQ-Derivaten wurde über FT-IR-Spektroskopie und von Vaishnavi Rao (AK Zaumseil, PCI, Universität Heidelberg) mit Hilfe von Raman-Spektroskopie untersucht. Da von **PQDC** und **DNT** keine Daten zu deren Anionen existieren, konnte für die Kokristalle mit diesen beiden Akzeptoren die Ionizität experimentell nicht bestimmt werden. Für IR-Experimente wurde amorphes Pulver durch Abdampfen äquimolarer Lösungen von **QPP-OMe** und Akzeptor in CHCl_3 verwendet, während Raman-Messungen an durch Tropfbeschichtung (CHCl_3) hergestellten Dünnschichten solcher Mischungen auf einem Glassubstrat durchgeführt wurden. Entsprechende Dünnschichten der TCNQ-Lithiumsalze wurden aus Lösungen in Acetonitril hergestellt.

Für **TCNQ** und seine fluorierten Derivate reagieren bestimmte Schwingungsmodi, wie die CN- oder C=C-Streckschwingungen (Raman), empfindlich auf den Ladungstransfer vom Donor (d.h. **QPP-OMe**) auf das Akzeptormolekül.^[118e, 122c, 135b, 143] Die bathochrome Verschiebung der entsprechenden Banden kann daher verwendet werden, um die Ionizität über folgenden Ausdruck näherungsweise zu bestimmen:

$$\rho = \frac{2\Delta\tilde{\nu}}{\tilde{\nu}_0} \left(1 - \frac{\tilde{\nu}_1^2}{\tilde{\nu}_0^2}\right)^{-1} \quad (\text{Gleichung 5})$$

mit $\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_{CT}$, wobei $\tilde{\nu}_0$, $\tilde{\nu}_1$ und $\tilde{\nu}_{CT}$ die CN-Schwingungsbanden des reinen, neutralen Akzeptors, des Akzeptoranions und der D/A-Mischung sind.

Zur Bestimmung von $\tilde{\nu}_1$ werden **TCNQ** bzw. **F_xTCNQ** (x = 1, 2, 4) in ihrer anionischen Form benötigt. Die entsprechenden Lithiumsalze wurden nach einer literaturbekannten Methode^[144] dargestellt, indem das entsprechende **TCNQ**-Derivat mit Lithiumiodid umgesetzt wurde (Schema 3.15).



Schema 3.15. Synthese von **LiTCNQ** und **LiF_xTCNQ** (x = 1, 2, 4). Bedingungen: i) LiI, ACN (abs.), 0 °C->RT, Ar, 45 min.

Die erhaltenen Salze waren tiefviolett und wurden über UV-Vis-Spektroskopie analysiert (Abbildung 3.56).

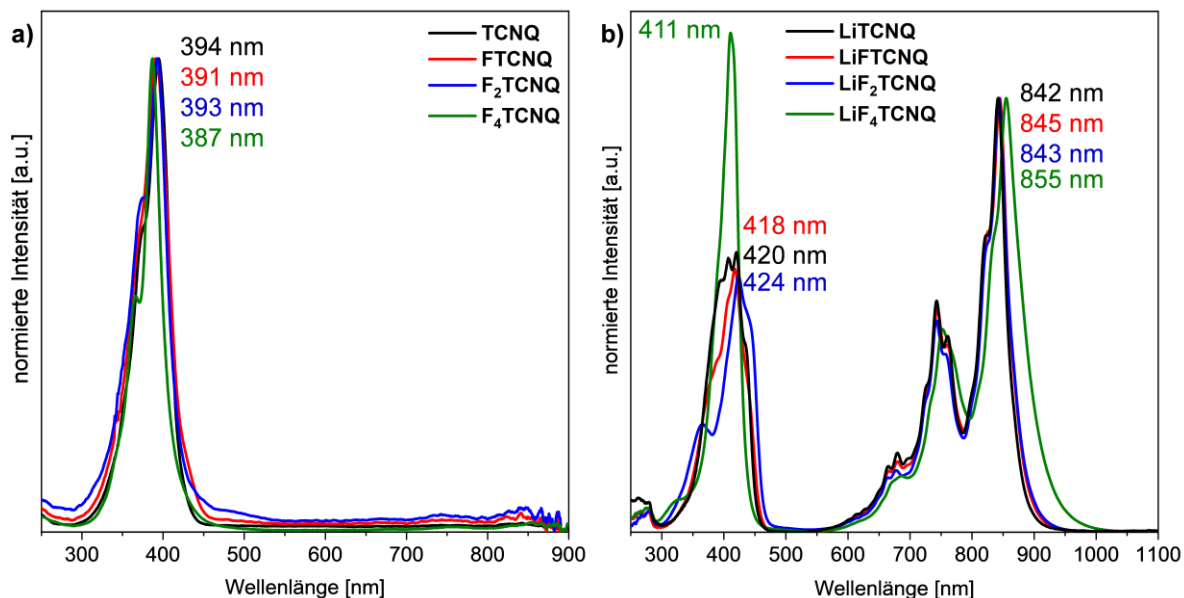


Abbildung 3.56. Absorptionsspektren von a) **TCNQ** und **F_xTCNQ** (x = 1, 2, 4) und b) den entsprechenden Li-Salzen, gemessen in Acetonitril (1 μmol L⁻¹) bei RT. Reproduziert aus Ref. [138] mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society.

TCNQ und dessen fluorierte Derivate zeigen eine Absorptionsbande in einem ähnlichen Bereich von $\lambda_{\text{abs}} = 387\text{-}394$ nm. In den Spektren der entsprechenden Lithiumsalze ist diese Bande nach $\lambda_{\text{abs}} = 411\text{-}424$ nm bathochrom verschoben. Zusätzlich treten Ladungstransferbanden (CT-Banden) auf, deren intensivste Absorption bei $\lambda_{\text{abs}} = 842\text{-}855$ nm liegt, gefolgt von zwei weiteren Banden bei ca. 740 und 675 nm. Ein solches Muster der CT-Banden ist charakteristisch für Radikalanionen von TCNQ-Derivaten.^[144-145]

Die Lithiumsalze wurden unter den gleichen Bedingungen, wie oben für die neutralen TCNQ-Derivate beschrieben, IR-spektroskopisch untersucht, um die zur Bestimmung der Ionizität benötigten $\tilde{\nu}_1$ -Frequenzen zu erhalten. Die Intensitäten der CN-Schwingungsbanden waren im Vergleich zu den neutralen Verbindungen stark erhöht und zeigten eine Aufspaltung in mehrere Maxima, was auf Schwingungen unterschiedlicher Symmetrie zurückzuführen ist (Abbildung 3.57).^[143b]

Für **TCNQ** wurde $\tilde{\nu}_1 = 2205.0$ cm⁻¹ gemessen, während für **LiFTCNQ** und **LiF₂TCNQ** die intensivste Schwingung bei $\tilde{\nu}_1 = 2209.1$ bzw. 2213.9 cm⁻¹ beobachtet wurde. Im Fall von **LiF₄TCNQ** stimmt $\tilde{\nu}_1 = 2195.0$ cm⁻¹ mit dem in der Literatur angegebenen Wert überein.^[143b] Die CN-Schwingungen von reinem **TCNQ**, **FTCNQ** und **F₂TCNQ** finden sich bei $\tilde{\nu}_0 = 2222.1$, 2222.5 bzw. 2230.6 cm⁻¹.

Für die Mischungen von **QPP-OMe** mit **TCNQ** und **FTCNQ** wurde eine schwache bathochrome Verschiebung nach $\tilde{\nu}_{\text{CT}} = 2221.8$ cm⁻¹ beobachtet (Abbildung 3.57a,b). Für **QPP-OMe/F₂TCNQ** ist dagegen eine starke Verschiebung um 8.6 cm⁻¹ nach $\tilde{\nu}_{\text{CT}} = 2222.0$ cm⁻¹ festzustellen (Abbildung 3.57c). Die Bandenintensität nimmt mit zunehmender Anzahl der Fluoratome ab und ist im Fall von **QPP-OMe/F₄TCNQ** zu schwach, um sich klar vom Rauschen abzuheben.

Daher wurde in diesem Fall die Verschiebung der C=C-Streckschwingung in den entsprechenden Raman-Spektren von Dünnschichten (gemessen von Vaishnavi Rao, AK Zaumseil, PCI, Universität Heidelberg) verwendet,^[121, 122c, e, 135b, 146] welche sich von $\tilde{\nu}_0 = 1452.2$ cm⁻¹ für reines **F₄TCNQ**, nach $\tilde{\nu}_{\text{CT}} = 1451.1$ cm⁻¹ im gemischten Film mit **QPP-OMe** verschiebt (Abbildung 3.57d). Für **LiF₄TCNQ** wurde $\tilde{\nu}_1 = 1441.0$ cm⁻¹ gefunden.

Für **QPP-Me/TCNQ** und für **QPP-OMe/FTCNQ** wurde nach Gleichung 5 eine schwache Ionizität von $\rho = 0.02$ und $0.05e$ berechnet. Wie aus den kleinen spektralen Verschiebungen ersichtlich ist, liegen diese niedrigen Werte bereits nahe der Nachweisgrenze für diese Methode ($0.03e$), sodass diese mit einer gewissen Ungenauigkeit behaftet sein können.^[118g, 142a] Theoretische Berechnungen (siehe unten) lagen jedoch in derselben Größenordnung.

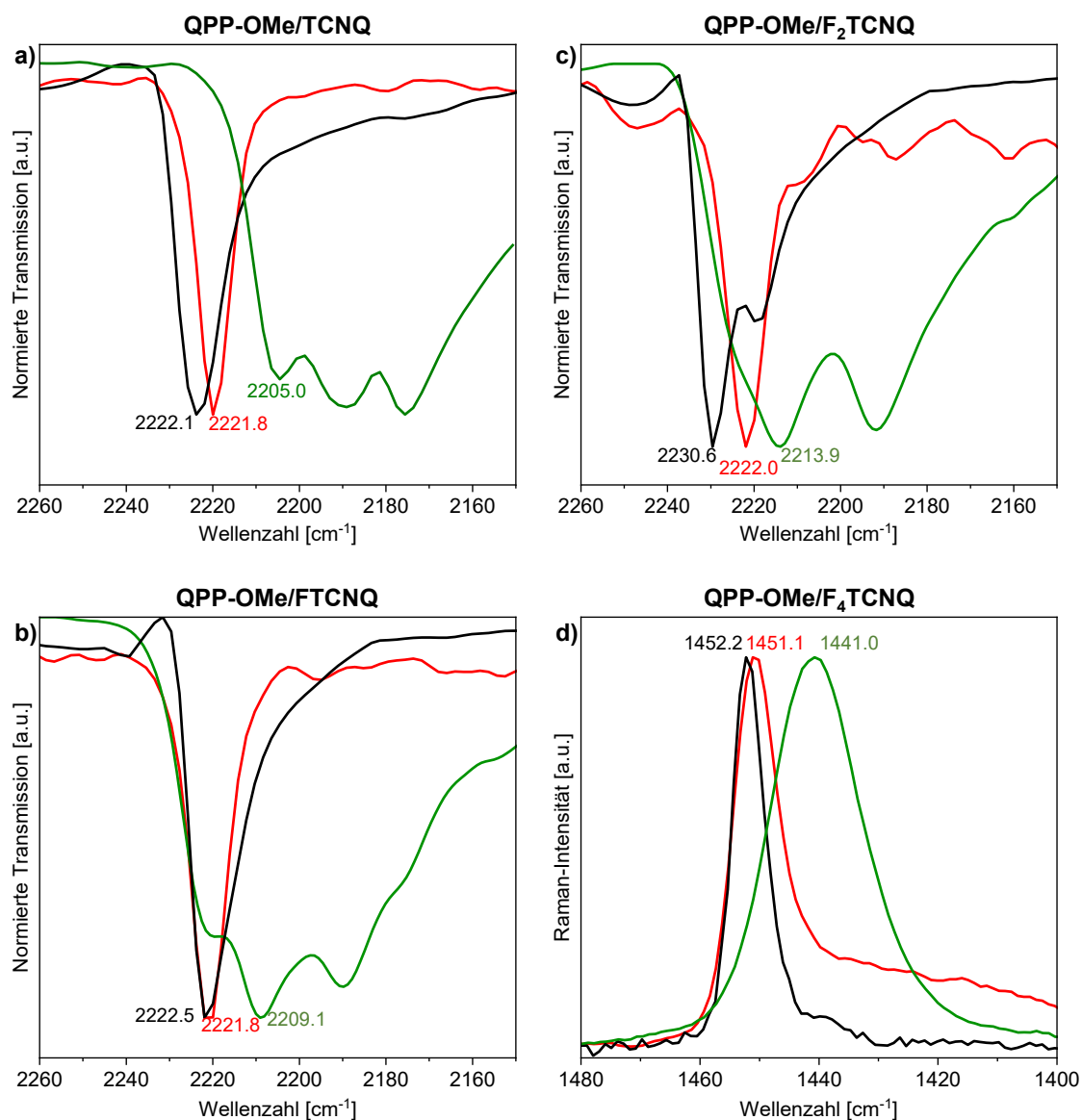


Abbildung 3.57. a-c) FT-IR-Spektren (ATR) von **TCNQ**, **FTCNQ** und **F₂TCNQ**, ihren Li-Salzen und ihren 1:1-Mischungen mit **QPP-OMe**. Nur der Bereich der CN-Schwingung ist dargestellt. d) Raman-Spektren ($\lambda_{\text{ex}} = 785 \text{ nm}$) von Dünnschichten von **F₄TCNQ**, **LiF₄TCNQ** und **QPP-OMe/F₄TCNQ** (gemessen von Vaishnavi Rao, AK Zaumseil, PCI, Universität Heidelberg). Nur der Bereich der C=C-Schwingung ist dargestellt. Dünnschichten wurden durch Tropfbeschichtung mit Lösungen in CHCl_3 (D/A-Mischungen) oder Acetonitril (Li-Salze) hergestellt. Schwarz: reiner Akzeptor (neutral), rot: D/A-Mischung, grün: Li-Salze der TCNQ-Derivate (Radikalanionen). Reproduziert aus Ref. [138] mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society.

Für **QPP-OMe/F₂TCNQ** steigt die Ionizität stark auf $\rho = 0.52e$ an. Damit ist der Ladungstransfer bemerkenswert hoch für gemischt-gestapelte D/A-Kokristalle, für die bisher nur sehr wenige Beispiele mit Ionizitäten um oder über $0.5e$ bekannt sind ($0.49-0.68e$).^[118e, 147] Die höchste Ionizität für gemischt-gestapelte D/A-Komplexe wurde mit $\rho = 0.92e$ für einen Kokristall des zuvor erwähnten **DPTTA** mit **F₄TCNQ**, der isostrukturell zu der in Abbildung 3.50b gezeigten Struktur ist, gefunden.^[122f] In **QPP-OMe/F₄TCNQ** sinkt ρ wiederum auf $0.11e$. Erwähnenswert ist, dass die höchste Ionizität in der Regel für CT-Komplexe mit **F₄TCNQ** beobachtet wird, da mit zunehmender Anzahl der Fluoratome das LUMO abgesenkt und ein Ladungstransfer dadurch begünstigt wird.^[118] Dies wurde experimentell für mehrere CT-Komplexe mit **TCNQ** und seinen fluorierten Derivaten bestätigt.^[122c, f, 135c, d] Die Abweichung von diesem Trend deutet darauf hin, dass auch andere Faktoren, wie die relative Orientierung der Donor- und Akzeptormoleküle, einen signifikanten Einfluss haben. Die Einkristallstrukturen unterstützen diese Hypothese teilweise: **F₄TCNQ** befindet sich in der Mitte der QPP-Ebene auf der Pyreneinheit (vgl. Abbildung 3.53), wo die Orbitalkoeffizienten des QPP-HOMO (siehe Abbildung 3.61 weiter unten) klein sind und daher eine schwächere Wechselwirkung mit dem **F₄TCNQ**-LUMO ermöglicht wird.

Für **DNT** und **PQDC** konnte experimentell keine Ionizität bestimmt werden, da keine Spektren der entsprechenden Anionen zur Verfügung stehen. Zudem sollten die experimentell ermittelten Werte zusätzlich verifiziert werden. Daher wurde von Farhad Ghalami (AK Elstner, KIT) quantenchemische Rechnungen auf der Basis der Einkristallstrukturen unter Verwendung der Mulliken-Populationsanalyse durchgeführt (DFT-B3LYP/6-31G**, Tabelle 3.13).^[43g, 148] Um die unterschiedlichen Stöchiometrien zu berücksichtigen, wurde ρ für die 1:1-Komplexe **QPP-OMe/TCNQ** und **QPP-OMe/DNT** für die Dimere A und B jeweils einzeln berechnet (vgl. Abbildung 3.53). Entsprechend der 2:1 Stöchiometrie von **(QPP-OMe)₂(F₄TCNQ)** und **(QPP-OMe)₂(PQDC)** wurde ρ hier auf Grundlage eines D/A/D-Trimers berechnet (vgl. Abbildung 3.53). Für die Kokristalle mit **FTCNQ** und **F₂TCNQ** konnten aufgrund der Fehlordnung der Akzeptoren keine Berechnungen durchgeführt werden. Lediglich eine schwache Ionizität von $\rho_{\text{DFT}} = 0.01-0.02e$ wurde für **QPP-OMe/DNT** und **(QPP-OMe)₂(PQDC)** berechnet. Diese niedrigen Werte stimmen mit der Erwartung überein, die sich aus den relativen molekularen Grenzorbitalenergien (d.h. großer

Energieunterschied zwischen Akzeptor-LUMO und Donor-HOMO) und aus den UV/Vis-Daten ergibt (siehe Diskussion unten).

Für die Komplexe mit **TCNQ** und **F₄TCNQ** bestätigen die berechneten Werte die experimentell ermittelten: Für **QPP-OMe/TCNQ** wurde $\rho_{\text{DFT}} = 0.04$ und $0.05e$ für die D/A-Dimere A und B (vgl. Abbildung 3.53) berechnet, was im gleichen Bereich wie die experimentell bestimmte Ionizität liegt. Für **QPP-OMe/F₄TCNQ** wurde $\rho_{\text{DFT}} = 0.12e$ gefunden, was dem aus dem Raman-Spektrum ermittelten Wert ($0.11e$) ebenfalls sehr nahekommt. Tabelle 3.13 fasst die relevanten spektroskopischen Banden und die Ionizitäten zusammen.

Tabelle 3.13. Schwingungsbanden von Mischungen von **QPP-OMe** mit **DNT**, **TCNQ**, **F_xTCNQ** ($x = 1, 2, 4$) und **PQDC**, den entsprechenden Akzeptoren im neutralen und anionischen Zustand und Ionizitäten.^[a] Reproduziert aus Ref. [138] mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society.

#	Verb.	Modus	$\tilde{\nu}_0^{[b]}$ [cm ⁻¹]	$\tilde{\nu}_1^{[b]}$ [cm ⁻¹]	$\tilde{\nu}_{\text{CT}}^{[b]}$ [cm ⁻¹]	$\Delta\nu^{[c]}$ [cm ⁻¹]	$\rho_{\text{exp}}^{[d]}$	$\rho_{\text{DFT}}^{[e]}$
1	QPP-OMe/DNT	- [f]	- [f]	- [f]	- [f]	- [f]	- [f]	0.02 (A) - 0.01 (B)
2	(QPP-OMe/TCNQ	$\check{\nu}_{\text{CN}}$ (IR)	2222.1	2205.0	2221.8	0.3	0.02	0.04 (A)- 0.05 (B)
3	QPP-OMe/FTCNQ	$\check{\nu}_{\text{CN}}$ (IR)	2222.5	2209.1	2221.8	0.7	0.05	- [f]
4	QPP-OMe/F₂TCNQ	$\check{\nu}_{\text{CN}}$ (IR)	2230.6	2213.9	2222.0	8.6	0.52	- [f]
5	QPP-OMe/F₄TCNQ	$\check{\nu}_{\text{C=C}}$ (Raman)	1452.2	1441.8	1451.1	1.1	0.11	0.12
6	QPP-OMe/PQDC	- [f]	- [f]	- [f]	- [f]	- [f]	- [f]	0.02

[a] Die Schwingungsbanden wurden entweder durch FT-IR (ATR) von amorphen Pulvern äquimolarer D/A-Mischungen oder durch Raman-Spektroskopie ($\lambda_{\text{ex}} = 785$ nm) von Dünnschichten äquimolarer Mischungen (Tropfbeschichtung auf Glassubstrat) erhalten (Raman-Spektren gemessen von Vaishnavi Rao, AK Zaumseil, PCI, Universität Heidelberg). [b] Schwingungsbande des reinen Akzeptormoleküls im neutralen Zustand ($\tilde{\nu}_0$), im anionischen Zustand ($\tilde{\nu}_1$) und in des Ladungstransferkomplexes ($\tilde{\nu}_{\text{CT}}$). [c] $\Delta\nu = \tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_{\text{CT}}$. [d] Experimentell bestimmte Ionizität. [e] Ionizität berechnet von Farhad Ghalami (AK Elstner, KIT) durch Mulliken-Populationsanalyse^[43g, 148] (DFT-B3LYP/6-31G**). A und B beziehen sich auf die D/A-Dimere, wie in Abbildung 3.53 dargestellt. [f] Nicht bestimmt.

3.1.5.4 Optische Eigenschaften

Um einen tieferen Einblick in den Effekt der Kokristallisation auf die optoelektronischen Eigenschaften zu erhalten, wurden sowohl quantenchemische Rechnungen (DFT) durchgeführt als auch UV/Vis-Spektren gemessen.

Zur Untersuchung der optischen Festkörpereigenschaften wurden Dünnschichten aus äquimolaren Mischungen von **QPP-OMe** und Akzeptorverbindung in Chloroform durch Tropfbeschichtung hergestellt, gefolgt von zweiminütigem Ausheizen bei 60 °C. Die Filme waren weitgehend amorph, lichtmikroskopische Aufnahmen (durchgeführt von Dr. Wen-Shan Zhang, AK Schröder, BioQuant, Universität Heidelberg) zeigten jedoch auch kleinere Kristallite. Höhere Kristallinität wurde im **QPP-OMe/F₄TCNQ**-Film mit Nadeln >50 µm gefunden (Abbildung 3.58).

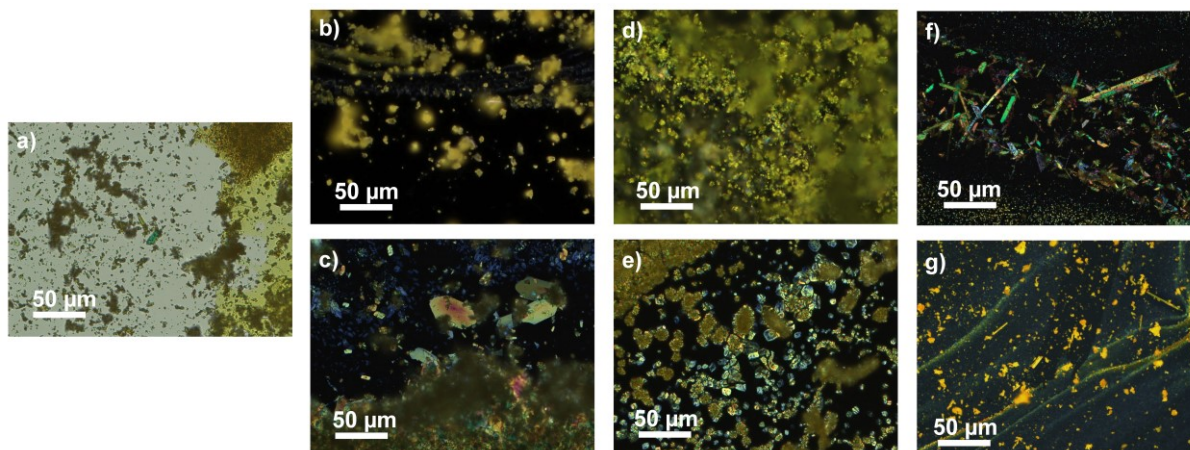


Abbildung 3.58. Lichtmikroskopische Aufnahmen (Transmission, aufgenommen von Dr. Wen-Shan Zhang, AK Schröder, BioQuant, Universität Heidelberg) von Dünnschichten (hergestellt durch Tropfbeschichtung mit CHCl₃-Lösungen) von **QPP-OMe** (a) und äquimolaren Mischungen von **QPP-OMe** mit **DNT** (b), **TCNQ** (c), **F_xTCNQ** (x = 1, 2, 4) (d-f) und **PQDC** (g). Adaptiert aus Ref. [138] mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society.

Von den Filmen wurden Absorptions- und Emissionsspektren gemessen (Abbildung 3.59). Für den Film von **QPP-OMe** wurden drei Absorptionsmaxima bei $\lambda_{\text{abs}} = 427, 403$ und 340 nm gefunden, die denen in Lösung ähneln (vgl. Kap. 3.1.1.2). Das am stärksten rotverschobene Absorptionsmaximum ist um 10 nm nach $\lambda_{\text{abs}} = 437$ nm bathochrom verschoben. Im Absorptionsspektrum des Films, der aus der Mischung mit **DNT** hergestellt wurde, wurde mit Ausnahme einer leichten Rotverschiebung um 8 nm auf $\lambda_{\text{abs}} = 435$ nm kein Unterschied zu reinem **QPP-OMe** festgestellt. Mit **PQDC** wurde die Absorption unter Signalverbreiterung bathochrom um 14 nm auf $\lambda_{\text{abs}} = 441$ nm verschoben. Die Filme mit **TCNQ** und seinen fluorierten Derivaten zeigten nur sehr schwache, undefinierte CT-Banden in Form einer breiten, bathochromen Schulter.

Im Fluoreszenzspektrum wies der Dünnschicht von **QPP-OMe** ein einziges Emissionsmaximum bei $\lambda_{em} = 557$ nm auf (Abbildung 3.59b). Dies steht im Gegensatz zur Fluoreszenz in Lösung, wo ein zusätzliches blau-verschobenes Maximum bei $\lambda_{em} = 460$ nm zu finden ist (Vgl. Kap.3.1.1.2, Abbildung 3.4). Vermutlich entspricht diese Bande der Emission des Einzelmoleküls, während die rotverschobene Emission möglicherweise durch die Excimerbildung^[66] verursacht wird, die im Dünnschicht aufgrund der verstärkten Molekülkontakte stark begünstigt sein dürfte. Alle D/A-Filme emittierten beim gleichen Maximum ($\lambda_{em} = 557$ nm), allerdings mit reduzierter Intensität im Vergleich zu dem Film von reinem **QPP-OMe** (Abbildung 3.59b). Es wurde keine eindeutige Korrelation zwischen Emissionsintensität und den elektronischen Eigenschaften der Akzeptormoleküle festgestellt. Es kann daher angenommen werden, dass die Fluoreszenzlöschung auf Aggregations- und nicht auf CT-Effekte zurückzuführen ist.

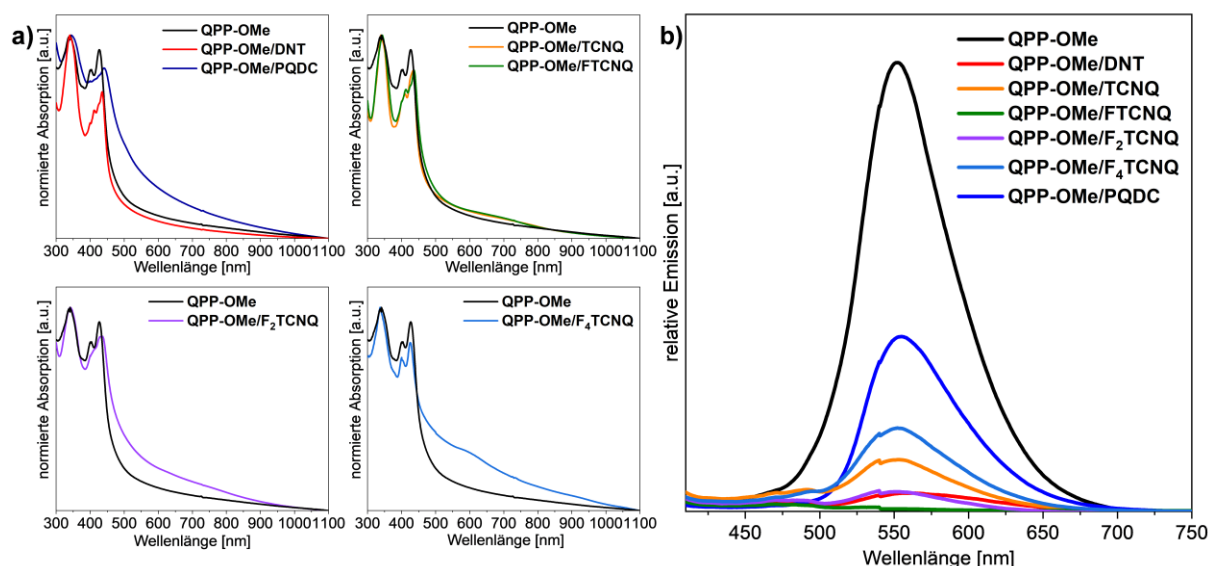


Abbildung 3.59. Absorptionsspektren (a) und Emissionsspektren (b, $\lambda_{ex} = 385$ nm) Dünnschichten (hergestellt durch Tropfbeschichtung mit CHCl_3 -Lösungen) von **QPP-OMe** und äquimolaren Mischungen von **QPP-OMe** mit **DNT**, **TCNQ**, **F_xTCNQ** ($x = 1, 2, 4$) und **PQDC**. Reproduziert aus Ref. [138] mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society.

Absorptionsspektren wurden auch in gesättigter MeOH-Lösung aufgenommen (Abbildung 3.60). Dazu wurde **QPP-OMe** mit der Akzeptorverbindung aus 1:1-Mischungen in CHCl_3 kokristallisiert und der Feststoff nach anschließender Zentrifugation und Waschen (MeOH) in MeOH gelöst. Aufgrund der geringen Löslichkeit waren die Lösungen nahezu farblos. Eine Ausnahme hiervon war

QPP-OMe/F₂TCNQ, welches eine intensive grüne Farbe aufwies. Dessen höhere Löslichkeit korreliert mit der zuvor diskutierten hohen Ionizität. Der erhöhte Ladungstransfer hat einen erhöhten ionischen Charakter zur Folge, was zu einer erhöhten Polarität und damit erhöhter Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln führt.

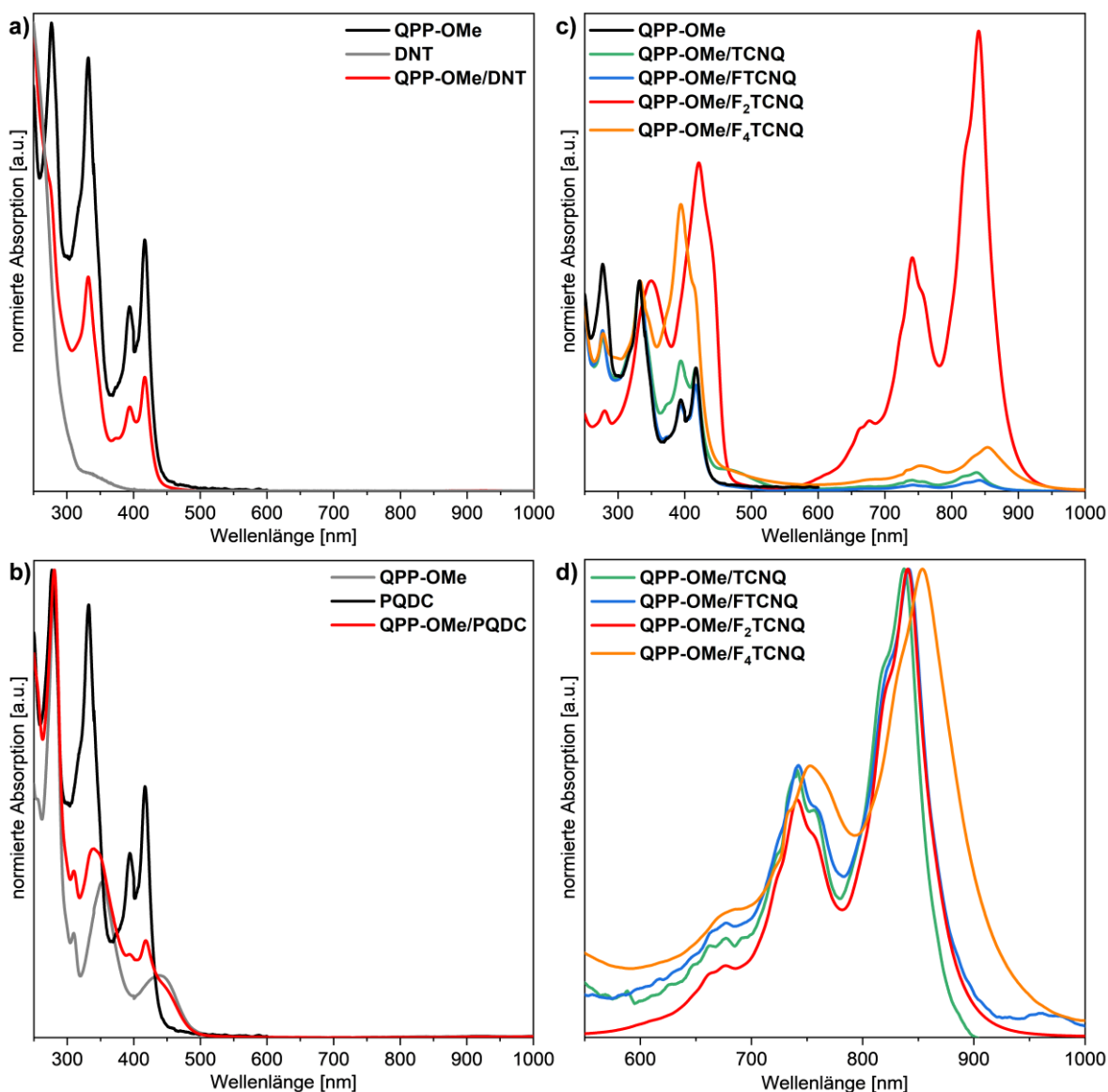


Abbildung 3.60. Normierte Absorptionsspektren von **QPP-OMe**, **QPP-OMe/DNT** (a), **QPP-OMe/PQDC** (b) und **QPP-OMe/F_xTCNQ** ($x = 0, 1, 2, 4$) (c,d) in ges. MeOH-Lsg. bei RT. a-c) Vollständige Spektren. d) CT-Banden, auf intensivstes Maximum normiert. Adaptiert aus Ref. [138] mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society.

Die **QPP-OMe/DNT**- und **QPP-OMe/PQDC**-Mischungen ergaben nur die überlagerten Spektren der Einzelverbindungen (Abbildung 3.60a,b). Das Fehlen von CT-Banden zeigt, dass der Ladungstransfer zwischen **QPP-OMe** und **DNT** bzw. **PQDC**

vernachlässigbar klein ist. Dies stimmt mit den berechneten Ionizitäten der entsprechenden Kokristalle überein, die ebenfalls nahe Null liegen (vgl. Tabelle 3.13).

Demgegenüber wurden signifikante Unterschiede in den Spektren der Mischungen mit **TCNQ** und **F_xTCNQ** gefunden (Abbildung 3.60c,d). Diese weisen ähnliche Absorptionsmaxima wie reines **QPP-OMe** (vgl. Kap. 3.1.1.2) mit ρ -Banden bei $\lambda_{\text{abs}} = 417$ und 394 nm bzw. β -Banden bei $\lambda_{\text{abs}} = 332$ und 277 nm auf. Die relative Intensität des 0-1-Übergangs der ρ -Bande bei $\lambda_{\text{abs}} = 394$ nm ist mit den fluorierten TCNQ-Derivaten erhöht. Mit **F₂TCNQ** und **F₄TCNQ** ist zudem die relative Intensität der ρ -Bande stark erhöht und im Fall von **F₄TCNQ** bathochrom in Richtung $\lambda_{\text{abs}} = 435$ nm verschoben. Eine schwache Schulter bei ca. 480 nm wurde in den Spektren von **QPP-OMe/TCNQ** und **QPP-OMe/F₄TCNQ** beobachtet, die zu einem Photoreaktionsprodukt von **TCNQ** bzw. **F₄TCNQ** mit Lösungsmittelmolekülen gehören könnte.^[149]

Alle **QPP-OMe/F_xTCNQ**-Mischungen ($x = 0, 1, 2, 4$) zeigen ähnliche, stark rotverschobene CT-Banden, mit einem Hauptabsorptionsmaximum im nahen Infrarotbereich ($\lambda_{\text{max}} = 837$ - 854 nm) und zwei weiteren Maxima mit abnehmender Intensität bei $\lambda_{\text{abs}} = 741$ - 753 nm und $\lambda_{\text{abs}} = 677$ - 787 nm. Identische Banden wurden auch für die Li-Salze der TCNQ-Derivate gesehen (vgl. Abbildung 3.56) und zeigen die Bildung radikal-anionischer TCNQ-Spezies und damit die Bildung von CT-Komplexen. Absorptionsspektren in CH_2Cl_2 oder CHCl_3 zeigten keine CT-Banden, was darauf hindeutet, dass der polarisierte Ladungstransferzustand in polarem MeOH stärker stabilisiert ist.^[149b] Die Absorptionsmaxima verschieben sich bathochrom von $\lambda_{\text{onset}} = 867$ nm für **QPP-OMe/TCNQ** über $\lambda_{\text{onset}} = 873$ nm bzw. 874 nm für **QPP-OMe/FTCNQ** bzw. **QPP-OMe/F₂TCNQ** zu $\lambda_{\text{onset}} = 915$ nm für **QPP-OMe/F₄TCNQ**. Dieser Trend korreliert mit der Abnahme der LUMO-Energie in der Reihenfolge von **TCNQ** zu **F₄TCNQ**. Folglich nehmen die HOMO(**QPP-OMe**)-LUMO(Akzeptor)-Abstände von $\Delta E_{\text{D-A}} = 0.4$ eV für **QPP-OMe/TCNQ** nach $\Delta E_{\text{D-A}} = -0.2$ eV für **QPP-OMe-F₄TCNQ** ab. Die über die Anfangssteigung der Wellenlänge abgeschätzten optischen Bandlücken liegen in einem engen Bereich von $E_{\text{g,opt}} = 1.43$ eV für **QPP-OMe/TCNQ** und $E_{\text{g,opt}} = 1.36$ eV für **QPP-OMe/F₄TCNQ**.

Bemerkenswerte Unterschiede finden sich bei den Intensitäten der CT-Banden, die mit den über IR/Raman-Spektroskopie ermittelten Ionizitäten korrelieren (vgl.

Tabelle 3.13). So werden schwache CT-Banden für die Kombinationen mit niedrigen geringen Ionizitäten beobachtet (**QPP-OMe/TCNQ** und **QPP-OMe/FTCNQ**). Für **QPP-OMe/F₂TCNQ**, das den höchsten Ladungstransfer aufweist, ist die CT-Bande ebenfalls stark erhöht und wird zur dominantesten Absorption des gesamten Spektrums. **QPP-OMe/F₄TCNQ** hat die zweitintensivste CT-Bande in Übereinstimmung mit der zweithöchsten Ionizität. Somit geben die Absorptionsspektren eine zusätzliche, qualitative Bestätigung für die zuvor bestimmten Ionizitäten.

3.1.5.5 Elektronische Eigenschaften und berechnete Transferintegrale

Abbildung 3.61 zeigt die mittels DFT berechneten LUMO-Orbitale (B3LYP/6-311++G**) der in dieser Arbeit verwendeten Akzeptoren im Vergleich zu den Grenzmolekülorbitalen von **QPP-OMe** und zu den supramolekularen Hybridorbitalen der aus den Kristallstrukturen abgeleiteten CT-Komplexe (berechnet von Farhad Ghalami, AK Elstner, KIT). Die Energie der LUMO-Energien der Akzeptoren nimmt von $E_{\text{LUMO}} = -3.3$ eV für **PQDC** und $E_{\text{LUMO}} = -3.4$ eV für **DNT**, über $E_{\text{LUMO}} = -5.1$ eV für **TCNQ**, $E_{\text{LUMO}} = -5.3$ eV für **FTCNQ** und $E_{\text{LUMO}} = -5.4$ eV für **F₂TCNQ** nach $E_{\text{LUMO}} -5.7$ eV für **F₄TCNQ** ab. Dies führt zu immer kleineren energetischen Abständen ($\Delta E_{\text{D-A}} = 0.5$ eV bis -0.2 eV) zwischen dem HOMO von **QPP-OMe** und dem Akzeptor-LUMO. Im Fall von **F₄TCNQ** liegt das LUMO-Niveau etwas niedriger als das HOMO von **QPP-OMe** ($\Delta E_{\text{D-A}} = -0.2$).

Für D/A-Aggregate, die in den Kokristallen von **QPP-OMe** mit **DNT**, **TCNQ**, **F₄TCNQ** und **PQDC** beobachtet wurden, wurden von Farhad Ghalami (AK Elstner, KIT) supramolekulare Hybridorbitale (DFT-PBE0/6-31G**) berechnet (Abbildung 3.61).^[122b] Je nach Stöchiometrie wurde entweder ein D/A-Dimer für die 1:1-Komplexe mit **DNT** und **TCNQ** oder ein D/A/D-Trimer für die 2:1-Komplexe mit **F₄TCNQ** und **PQDC** verwendet. Im Falle eines D/A-Dimers sind zwei Konfigurationen möglich, je nachdem ob Dimer A oder B (Abbildung 3.53) betrachtet wird. Für die Hybridorbitalbetrachtung wurde Dimer A verwendet, da für dieses die elektronische Bandlücke kleiner war als für Dimer B. Die Verteilung der supramolekularen HOMO-Orbitale entspricht in allen Strukturen dem HOMO des reinen **QPP-OMe**, während die LUMO-Verteilung mit der des entsprechenden, isolierten Akzeptors identisch ist.

Im **QPP-OMe/PQDC/QPP-OMe**-Trimer findet sich ein zusätzlicher HOMO-Beitrag auf dem **PQDC**-Molekül. Im Falle des **QPP-OMe/DNT**-Dimers und des **QPP-OMe/F₄TCNQ/QPP-OMe**-Trimers befinden sich auch minimale LUMO-Koeffizienten auf dem **QPP-OMe**-Molekül. Das HOMO des **QPP-OMe/DNT**-Dimers ist im Vergleich zu reinem **QPP-OMe** um 0.27 eV destabilisiert ($E_{\text{HOMO}} = -5.20$ eV), während das LUMO um 0.63 eV abgesenkt ist ($E_{\text{LUMO}} = -2.58$ eV). In den beiden CT-Komplexen mit **TCNQ** und **F₄TCNQ** werden die LUMO-Orbitale um 2.47 bzw. 2.09 eV auf $E_{\text{LUMO}} = -4.42$ bzw. -4.04 eV abgesenkt. Die HOMOs liegen bei $E_{\text{HOMO}} = -5.54$ und -5.35 eV, was zu schmalen Bandlücken von $E_g = 1.12$ und 1.31 eV führt. Im **QPP-OMe/PQDC/QPP-OMe**-Trimer ist die HOMO-Energie nahezu unverändert gegenüber reinem **QPP-OMe** ($E_{\text{HOMO}} = -5.44$ eV), während das LUMO auf $E_{\text{LUMO}} = -2.28$ eV abgesenkt wird. Folglich betragen die entsprechenden elektronischen Bandlücken $E_g = 2.62$ und 3.16 eV.

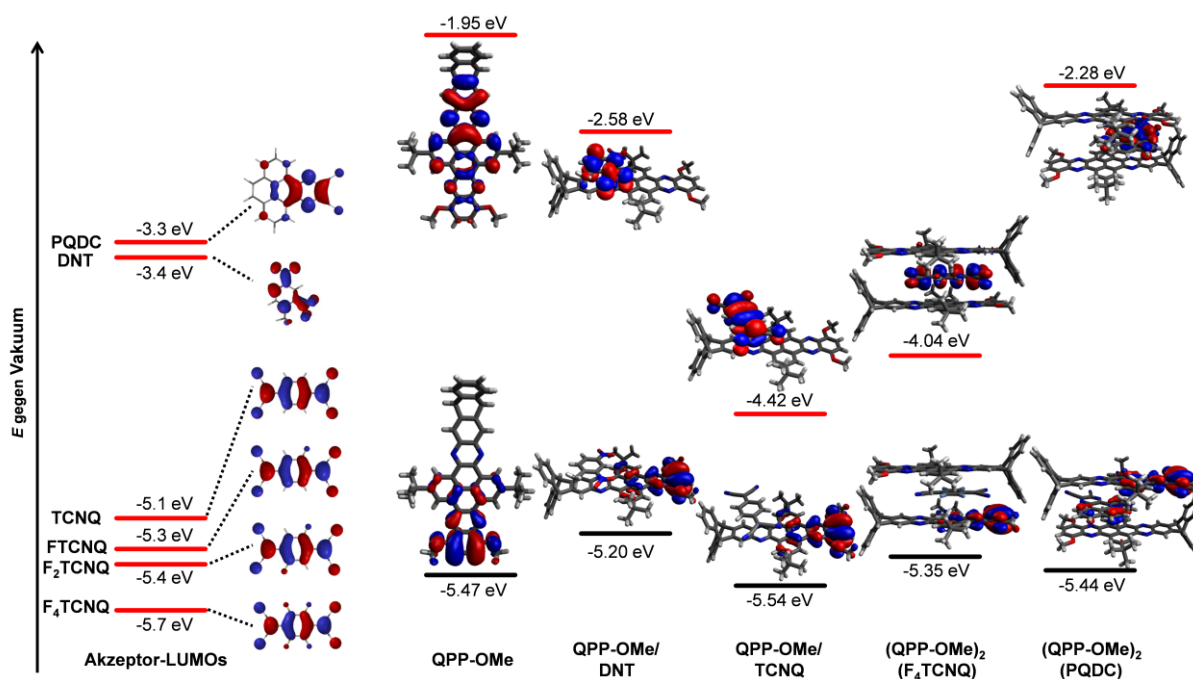


Abbildung 3.61. LUMO-Orbitale der Akzeptoren **PQDC**, **DNT**, **TCNQ** und **F_xTCNQ** ($x = 1, 2, 4$) und HOMO-LUMO-Diagramm (DFT-PBE0/6-31G**) von **QPP-OMe** und seinen Kokristallen mit **DNT**, **TCNQ**, **F₄TCNQ** und **PQDC**. Für die Kokristalle wurden supramolekulare Hybridorbitale^[122b] auf der Basis der Kristallstrukturen berechnet. Die Rechnungen wurden von Farhad Ghalami (AK Elstner, KIT) durchgeführt. Reproduziert aus Ref. [138] mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society.

Basierend auf den kristallografischen Daten (vgl. Abbildung 3.53) wurden von Farhad Ghalami (AK Elstner, KIT) direkte Ladungstransferintegrale zwischen

D/A-Dimeren für den Loch- (h) und Elektronen(e)-Transport zwischen dem HOMO von **QPP-OMe** und dem benachbarten Akzeptor-LUMO mit der DFTB-Methode^[77] berechnet (Abbildung 3.62). In den drei Kokristallstrukturen mit **DNT**, **PQDC** und **F₄TCNQ** wurde nur für Dimer B signifikante Kopplungen gefunden. Sie liegen jeweils in einem ähnlichen Bereich von $t_h = 16$ meV und $t_e = 19$ meV für **QPP-OMe/F₄TCNQ** bzw. $t_h = 50$ meV und $t_e = 58$ meV für **QPP-OMe/PQDC**. Zwischen diesen Dimeren ist sowohl Loch- als auch Elektronentransport ungefähr gleich gut möglich, sodass durch direkte Kopplung in diesen Dimeren ein ambipolarer Transport möglich ist. Für **QPP-OMe/TCNQ** ist die direkte elektronische Kopplung sowohl für den Elektronen- als auch für den Lochtransport in beiden Dimeren vernachlässigbar (0-1 meV).

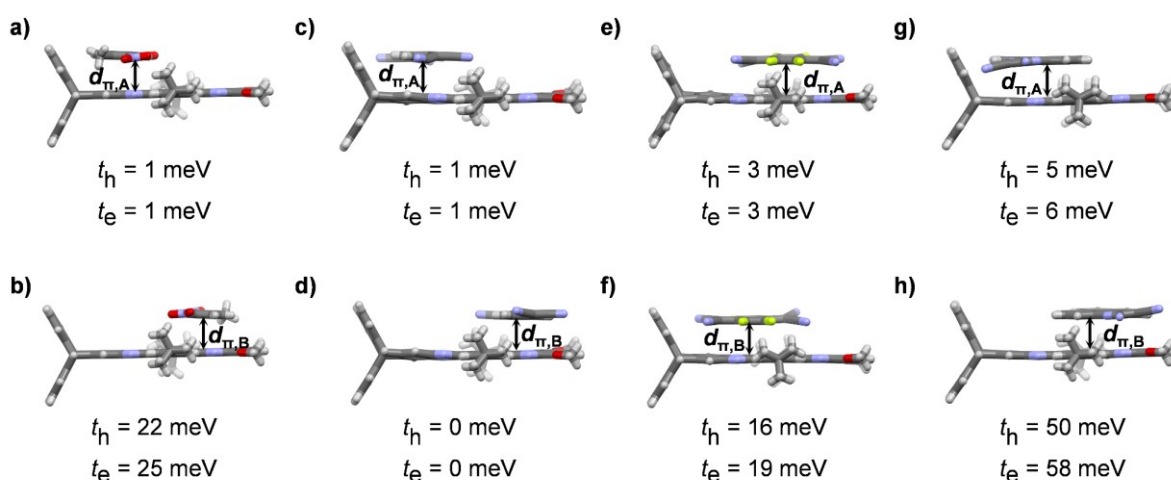


Abbildung 3.62. Direkte Ladungstransferintegrale für den Loch- (h) und Elektronen(e)-Transport zwischen dem HOMO von **QPP-OMe** und dem Akzeptor-LUMO für D/A-Dimere (berechnet über DFTB^[77] von Farhad Ghalami, AK Elstner, KIT). Reproduziert aus Ref. [138] mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society.

Zusätzlich zur direkten Kopplung kann die elektronische Kopplung in gemischt-stapelnden Kokristallen auch über einen „Super-Austausch-Mechanismus“ erfolgen.^[43d, f, h, 150] Im Fall der Lochkopplung interagieren die HOMOs zweier Donormoleküle nicht direkt miteinander, sondern mischen sich mit dem LUMO eines „überbrückenden“ Akzeptors zwischen diesen beiden. Entsprechend findet die Elektronenkopplung zwischen den LUMOs zweier Akzeptormoleküle statt, die durch ein Donormolekül überbrückt sind. Wechselwirkungen, die durch Super-Austausch entstehen, werden als effektive Transferintegrale t^{eff} bezeichnet.^[43f] Ihre Berechnung (durchgeführt von Farhad Ghalami, AK Elstner, KIT) erfolgte über einen energieaufspaltenden (engl.: „energy-splitting“) Ansatz^[43d, f] (DFT-B3LYP/6-31G(d,p)),

der auf Aggregaten der Kristallstrukturen basiert. Die effektiven Transferintegrale berechnen sich über die Energieniveaus von LUMO und LUMO+1 (bzw. HOMO und HOMO-1) dieser Aggregate nach^[43d, f]

$$t_e = \frac{E_{\text{LUMO}+1} - E_{\text{LUMO}}}{2} \quad (\text{Gleichung 6})$$

$$t_h = \frac{E_{\text{HOMO}} - E_{\text{HOMO}-1}}{2} \quad (\text{Gleichung 7})$$

Im Fall der vier Kokristallstrukturen von **QPP-OMe DNT**, **TCNQ**, **F₄TCNQ** und **PQDC** werden die Akzeptoren durch ein QPP-Dimer überbrückt, während **QPP-OMe** als Donor von einem Akzeptor überbrückt wird. Dementsprechend erfolgt der Super-Austausch zwischen zwei Akzeptoren über ein A/D/D/A-Aggregat, während er zwischen zwei Donoren über eine D/A/D-Triade erfolgt. Effektive Transferintegrale für Elektronentransport wurden dementsprechend basierend auf A/D/D/A-Aggregaten und Transferintegrale für Lochtransport basierend auf D/A/D-Triaden berechnet (Abbildung 3.63). Im Fall von A/D/D/A-Aggregaten gibt es zwei unterschiedliche Anordnungen basierend auf den D/A-Dimeren A bzw. B (vgl. Abbildung 3.53).

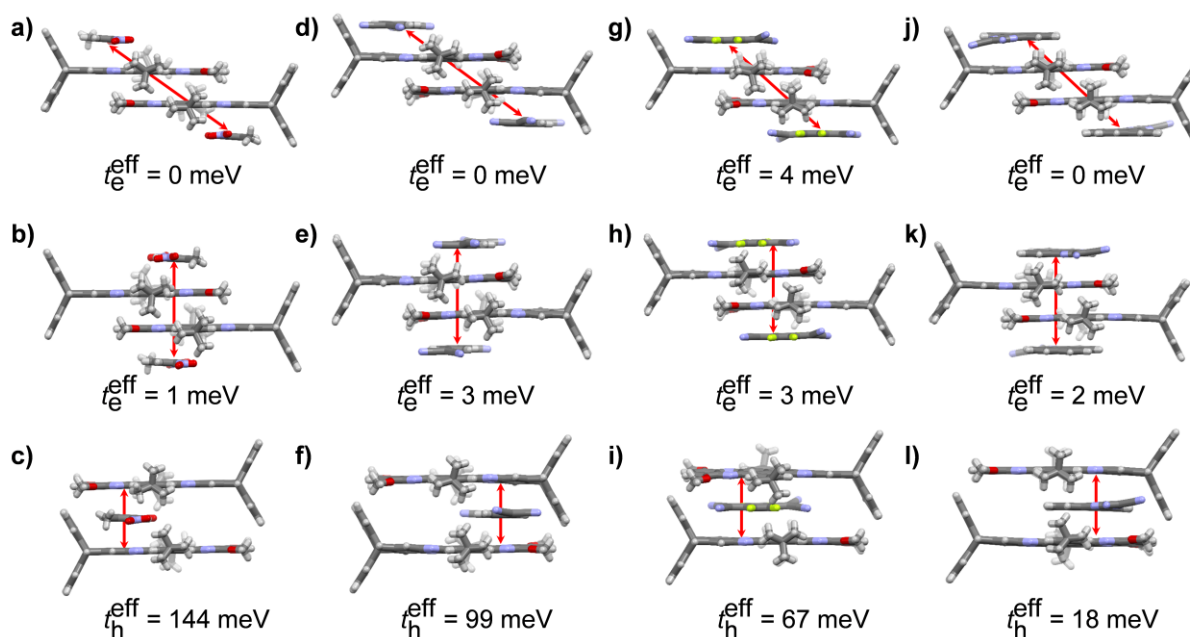


Abbildung 3.63. Effektive Transferintegrale (DFT-B3LYP/6-31G(d,p)) für Elektronen- und Lochtransport für verschiedene Aggregate in den Kokristallstrukturen von **QPP-OMe** mit **DNT** (a-c), **TCNQ** (d-f), **F₄TCNQ** (g-i) und **PQDC** (j-l). Die Rechnungen wurden von Farhad Ghalami (AK Elstner, KIT) durchgeführt. Adaptiert aus Ref. [138] mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society.

Während effektive Elektronentransferintegrale für alle Kokristallstrukturen vernachlässigbar klein sind (0-4 meV), steigen die effektiven Lochtransportintegrale von $t_h^{\text{eff}} = 18$ meV (**QPP-OMe/PQDC/QPP-OMe**), über $t_h^{\text{eff}} = 67$ meV (**QPP-OMe/F₄TCNQ/QPP-OMe**) und $t_h^{\text{eff}} = 99$ meV (**QPP-OMe/TCNQ/QPP-OMe**) auf $t_h^{\text{eff}} = 144$ meV (**QPP-OMe/DNT/QPP-OMe**). Die letzten drei Integrale sind somit wesentlich größer als die direkte Kopplung zwischen Donor und Akzeptor, was darauf hinweist, dass der Superaustausch der vorherrschende Ladungstransportweg darstellt. Tabelle 3.14 fasst die optoelektronischen Eigenschaften zusammen.

Tabelle 3.14. Optoelektronische Eigenschaften von **QPP-OMe** und dessen Donor-Akzeptor-Komplexen mit **DNT**, **PQDC**, **TCNQ** und **F_xTCNQ** (x = 1, 2, 4). Adaptiert aus Ref. [138] mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society.

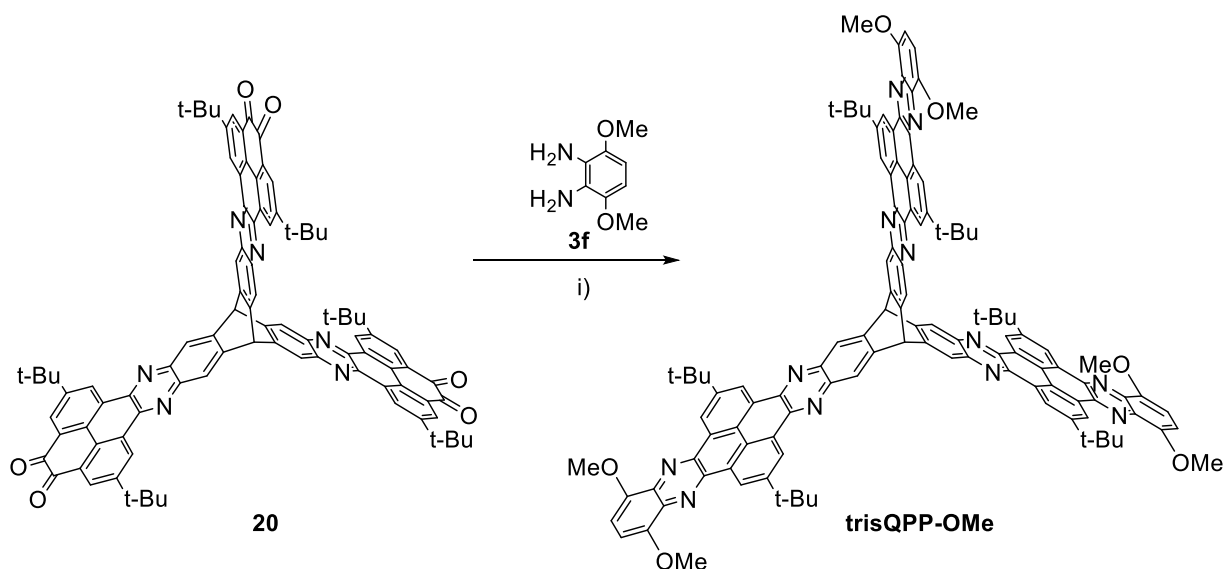
	D/A-Kokristall von QPP-OMe (D) mit A =						
	QPP-OMe	DNT	TCNQ	FTCNQ^[a]	F₂TCNQ^[a]	F₄TCNQ	PQDC
$\lambda_{\text{max}}^{\text{[a]}}$ [nm]	417	417	837	842	841	854	418
λ_{onset} [nm]	431	435	867	873	874	915	485
$E_{\text{g,opt}}^{\text{[b]}}$ [eV]	2.88	2.86	1.43	1.42	1.42	1.36	2.56
$E_{\text{HOMO}}^{\text{DFT [c,h]}}$ [eV]	-5.47	-5.20	-5.54	n.b. [g]	n.b. [g]	-5.35	-5.44
$E_{\text{LUMO}}^{\text{DFT [c,h]}}$ [eV]	-1.95	-2.58	-4.42	n.b. [g]	n.b. [g]	-4.04	-2.28
$E_{\text{g}}^{\text{DFT [c]}}$ [eV]	3.52	2.62	1.12	n.b. [g]	n.b. [g]	1.31	3.16
$\Delta E_{\text{D-A}}^{\text{DFT [d]}}$ [eV]	-	2.1	0.4	0.2	0.1	-0.2	2.2
$t_h^{\text{D-A [e,h]}}$ [meV]	-	1 (A) 22 (B)	1 (A) 0 (B)	n.b. [g]	n.b. [g]	3 (A) 16 (B)	5 (A) 50 (B)
$t_e^{\text{D-A [e,h]}}$ [meV]	-	1 (A) 25 (B)	1 (A) 0 (B)	n.b. [g]	n.b. [g]	3 (A) 19 (B)	6 (A) 58 (B)
$t_e^{\text{eff [f,h]}}$ [meV]	-	1	3	n.b. [g]	n.b. [g]	4	2
$t_h^{\text{eff [f,h]}}$ [meV]	-	144	99	n.b. [g]	n.b. [g]	67	18

[a] Rotverschobenstes Absorptionsmaximum. [b] Optische Bandlücke, über Anfangssteigung abgeschätzt, $E_{\text{g(opt)}} = 1242 \text{ eV}/\lambda_{\text{onset}}$. [c] Grenzorbitalenergien und elektronische Bandlücke, berechnet über DFT-PBE0/6-31G**. Für Kokristalle wurden supramolekulare Orbitale auf der Basis der Kristallstrukturen berechnet. Abhängig von der Stöchiometrie wurde entweder ein D-A-Dimer oder ein D/A/D-Trimer verwendet (vgl. Abbildung 3.61). Im Falle eines D/A-Dimers wurde nur dasjenige mit der kleineren Bandlücke (Dimer A) berücksichtigt. [d] $\Delta E_{\text{D-A}} = E_{\text{LUMO}}$ (Akzeptor) - E_{HOMO} (**QPP-OMe**). [e] Über DFTB^[77] berechnete Transferintegrale für Loch- (h) und Elektronentransport (e) (vgl. Abbildung 3.53 zur Zuordnung der Dimere). [f] Effektive Transferintegrale (Super-Austausch), berechnet über DFT-B3LYP/6-31G(d,p). Für t_e^{eff} wurde ein A/D/D/A-Aggregat, für t_h^{eff} eine D/A/D-Triade verwendet. Es wird nur das höchste Transferintegral gezeigt. [g] Aufgrund fehlgeordneter Akzeptormoleküle in den Kristallstrukturen konnten keine Rechnungen durchgeführt werden. [h] Die Rechnungen wurden von Farhad Ghalami (AK Elstner, KIT) durchgeführt.

3.1.5.6 Auf dem Weg zu mehrdimensionalen Donor-Akzeptor-Kokristallen

D/A-Kokristalle bilden typischerweise eindimensional stapelnde Strukturen im Festkörper aus.^[118] Untersuchungen von Dr. Bernd Kohl zeigten, dass Triptycen-basierte trisQPPs in einer zweidimensionalen, hexagonalen Honigwabenstruktur kristallisieren, in der die QPP-Flügel in nahezu identischer Weise zueinander angeordnet sind wie in den Festkörperstrukturen der entsprechenden Triptycenen-dständigen QPPs.^[13t, u] Daher sollte es prinzipiell möglich sein, mit einem Methoxy-substituierten trisQPP D/A-Kokristalle mit einer zu den Kokristallen von **QPP-OMe** analogen D/A/D-Stapelung der QPP-Flügel zu züchten. Die so erhaltenen Strukturen würden die zweidimensionale, poröse Schichtstruktur der trisQPPs mit den elektronischen Eigenschaften von Donor-Akzeptor-Komplexen kombinieren, wodurch sich potentielle Anwendungen in der organischen Elektronik ergeben können. Beispielsweise sind auf D/A-Kokristallen basierende Ferroelektrika für potentielle Anwendung zur Datenspeicherung, für Sensoren oder als Piezoelektrika von Interesse.^[118h, 129, 151]

trisQPP-OMe wurde durch Kondensation von Hexaon **20**^[13p] mit Diamin **3f** nach säulenchromatografischer Aufarbeitung in 63% Ausbeute als gelber Feststoff erhalten (Schema 3.16):



Schema 3.16. Synthese von **trisQPP-OMe**. Bedingungen: i) CHCl₃, AcOH, 90 °C, 36 h, 63%.

Abbildung 3.64 zeigt das ¹H-NMR-Spektrum von **trisQPP-OMe**. Die Signale der Pyrenprotonen *H^a* und *H^b* erscheinen als zwei Dubletts bei $\delta = 9.81$ und 9.79 ppm, die

Protonen der peripheren Phenylen-Einheit H^d bei $\delta = 7.11$ ppm und die Triptycenprotonen H^c bei $\delta = 8.67$ ppm. Die Brückenkopfprotonen und die der Methoxygruppen resonieren mit den Singulets bei $\delta = 6.43$ ppm bzw. $\delta = 4.22$ ppm.

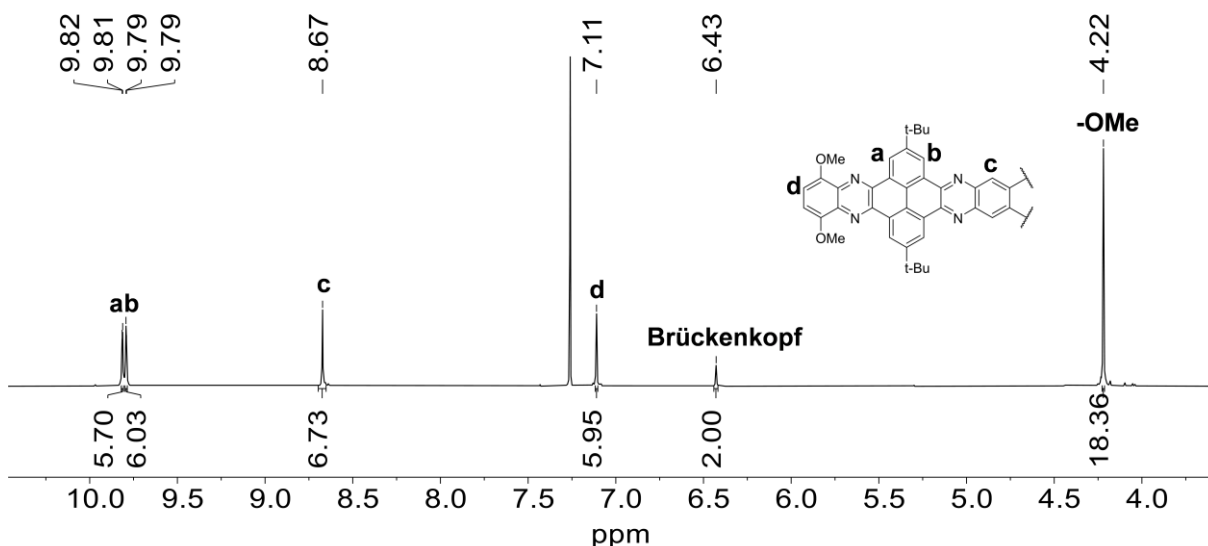


Abbildung 3.64. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **trisQPP-OMe** (CDCl_3 , 600 MHz).

Die optoelektronischen Eigenschaften von **trisQPP-OMe** wurden über quantenchemische Rechnungen (DFT-B3LYP/6-31G**), sowie über Absorptions- und Emissionsspektroskopie in CHCl_3 und Voltammetrie in CH_2Cl_2 untersucht.

Das HOMO ($E_{\text{HOMO}} = -5.3$ eV) ist dreifach entartet und jeweils am peripheren Ende eines QPP-Flügels lokalisiert. Dagegen ist das LUMO ($E_{\text{LUMO}} = -2.2$ eV) zweifach entartet und über jeweils zwei QPP-Flügel über die Pyreneinheiten und den Triptycenkern delokalisiert. Daraus ergibt sich eine elektronische Bandlücke von $E_g = 3.1$ eV. Gegenüber den Grenzorbitalen von **QPP-OMe** ($E_{\text{HOMO}} = -5.6$ eV, $E_{\text{LUMO}} = -2.4$ eV)^[52] ist das HOMO von **trisQPP-OMe** somit um 0.3 eV, das LUMO um 0.2 eV destabilisiert.

Das UV/Vis-Spektrum (Abbildung 3.66a) zeigt ähnliche Absorptionsmaxima wie **QPP-OMe** mit ρ -Banden bei $\lambda_{\text{abs}} = 430$ und 405 nm sowie β -Banden bei 335 und 282 nm. Im Vergleich zu **QPP-OMe** sind die ρ -Banden intensiver und um 10 nm bathochrom verschoben, was als Indiz für erhöhte Aggregation in Lösung angesehen werden kann.^[13ah, 65] Aus der Anfangssteigung der Absorption ($\lambda_{\text{onset}} = 444$ nm) ergibt sich eine optische Bandlücke von $E_{g,\text{opt}} = 2.8$ eV. Das Emissionsspektrum zeigt ein

einzelnes Maximum bei $\lambda_{em} = 555$ nm. Dies entspricht exakt dem zweiten Emissionsmaximum von **QPP-OMe**. Im Dünnschicht von **QPP-OMe** (vgl. Abbildung 3.59) wurde ebenfalls nur dieses eine Maximum beobachtet und einem Excimer^[66] zugeordnet, welches sich aufgrund verstärkter Aggregation im Dünnschicht bevorzugt bildet. Das verstärkte Aggregationsverhalten von **trisQPP-OMe** könnte hier ebenfalls dafür verantwortlich sein.

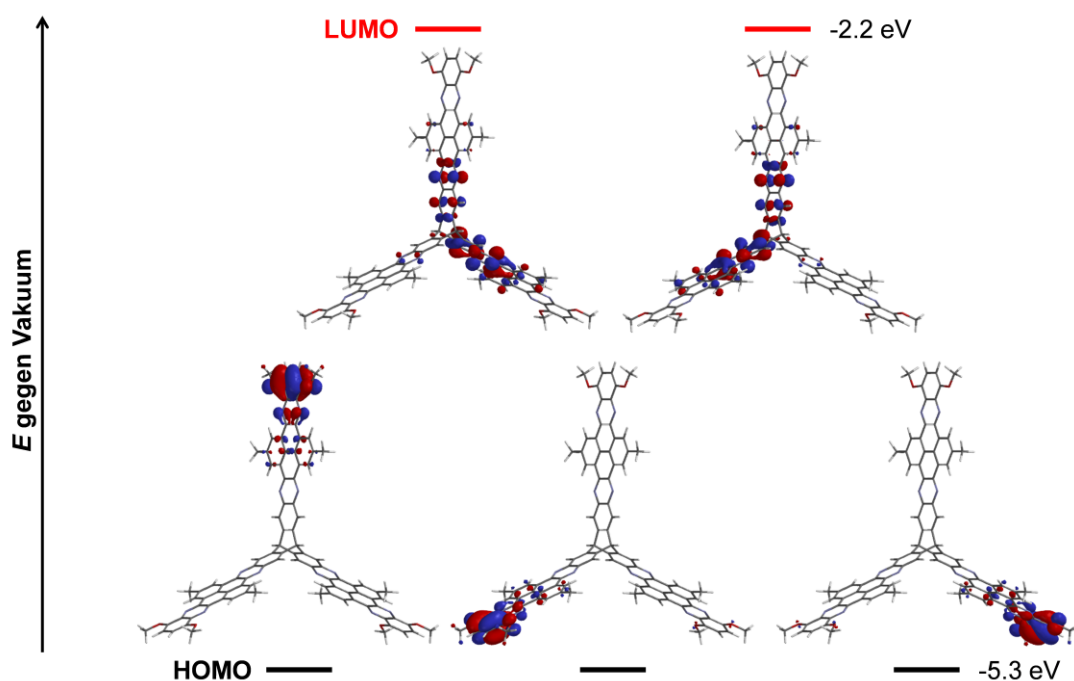


Abbildung 3.65. HOMO-LUMO-Diagramm von **trisQPP-OMe** (DFT-B3LYP/6-31G**).

Das Cyclovoltammogramm von **trisQPP-OMe** zeigte ein Reduktionspotential bei $E_{red,1}^{CV} = -1.8$ V (Abbildung 3.66b). Weitere Potentiale konnten gesehen werden, diese waren jedoch aufgrund von Überlagerung nicht eindeutig unterscheidbar. Daher wurde zusätzlich ein „Squarewave“-Voltammogramm (SWV) aufgenommen. Hierbei zeigte das erste Reduktionspotential eine Schulter. Um auch diese beiden Signale zu trennen, wurde das Voltammogramm in „Origin“ durch Dekonvolution in vier überlappende Gauß-Kurven aufgelöst. Hieraus ergeben sich Reduktionspotentiale bei $E_{red,1}^{SWV} = -1.8, -1.9, -2.1$ und -2.2 eV. Aus dem ersten Reduktionspotential lässt sich über Gleichung 3 (vgl. Kap.3.1.1.2) eine Elektronenaffinität von $EA = -3.0$ eV bestimmen. Durch Subtraktion der optischen Bandlücke lässt sich ein Ionisationspotential von $IP = -5.8$ eV abschätzen.

Im Cyclovoltammogramm von **QPP-OMe** (vgl. Abbildung 3.4b) wurden lediglich zwei Reduktionspotentiale bei -2.0 und -2.2 V gefunden. Die unterschiedlichen Voltammogramme von **QPP-OMe** und **trisQPP-OMe** lassen darauf schließen, dass in Letzterem die QPP-Flügel untereinander durch Homokonjugation elektronisch kommunizieren.^[108] Auf dieses Phänomen wird im folgenden Kapitel (Kap.3.2.3.2) ausführlicher eingegangen.

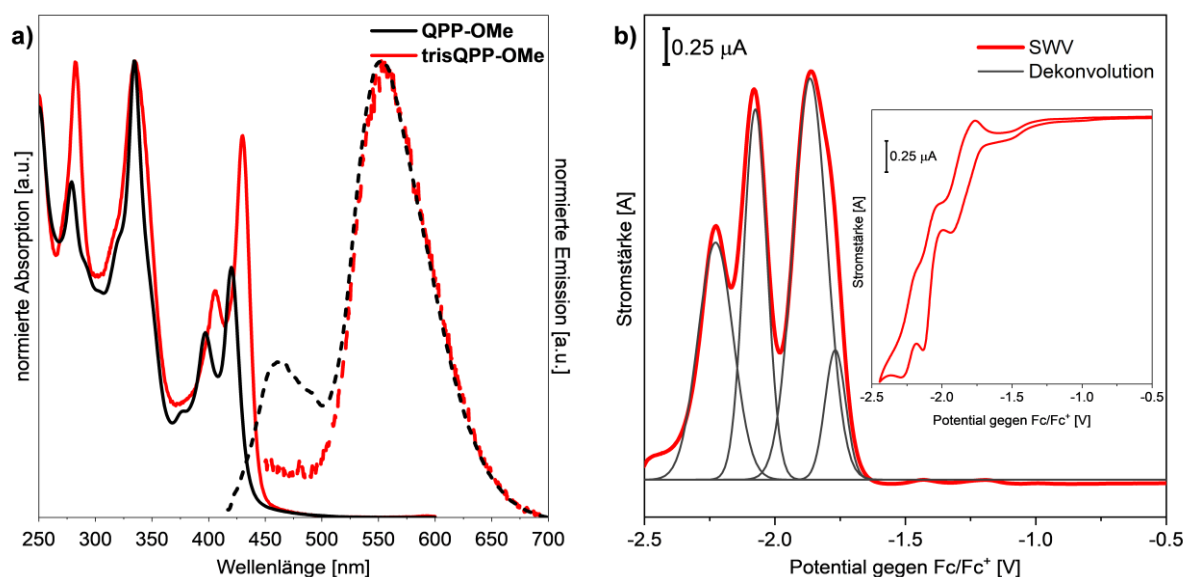


Abbildung 3.66. Optoelektronische Eigenschaften von **trisQPP-OMe**. a) Absorptions- und Emissionsspektrum ($\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$) in CHCl_3 ($1 \mu\text{mol L}^{-1}$) bei RT im Vergleich zu **QPP-OMe**. b) Voltammogramme (SWV und CV), gemessen in CH_2Cl_2 ($n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$, 0.1 mol L^{-1}) bei RT mit einer Pt-Arbeits Elektrode, Ag/Ag^+ -Pseudoreferenz elektrode und Fc/Fc^+ als interne Referenz (Scan-geschwindigkeit (CV): 50 mV s^{-1}).

Kristalle von **trisQPP-OMe** konnten aus CHCl_3 gezüchtet werden, diese konnten jedoch aufgrund zu geringer Streuung nicht röntgendiffraktometrisch untersucht werden. Kokristallisationsversuche mit **TCNQ** wurden ebenfalls getestet. Hierzu wurden analog zu den vorherigen Versuchen, **trisQPP-OMe** und **TCNQ** in äquimolaren Mengen in CHCl_3 gelöst und Methanol über die Gasphase eindiffundiert. Die Bildung von grünem Feststoff, der jedoch für röntgenkristallografische Untersuchungen ungeeignet war, ist ein deutlicher Hinweis, dass mit **trisQPP-OMe** ebenfalls D/A-Komplexe gebildet werden. Die Aufnahme eines FT-IR-Spektrums bestätigte durch eine Verschiebung der CN-Streckschwingungsbande von $\tilde{\nu}_{\text{CN}} = 2222.1 \text{ cm}^{-1}$ nach $\tilde{\nu}_{\text{CN}} = 2217.6 \text{ cm}^{-1}$ das Vorliegen eines D/A-Komplexes (Abbildung 3.67a). Die über Gleichung 5 berechnete Ionizität ist mit $\rho = 0.26e$ deutlich höher als im **QPP-OMe/TCNQ**-Komplex (0.02). Dies lässt sich durch die höherliegenden HOMO-

Niveaus von -5.3 eV gegenüber -5.6 eV für **QPP-OMe** und der damit verbundenen, erhöhten Donorstärke von **trisQPP-OMe** erklären. Ein in Methanol aufgenommenes UV/Vis-Spektrum zeigt eine Ladungstransferbande bei $\lambda_{\text{abs}} = 838 \text{ nm}$, ähnlich wie die zuvor diskutierten D/A-Komplexe (Abbildung 3.67b)

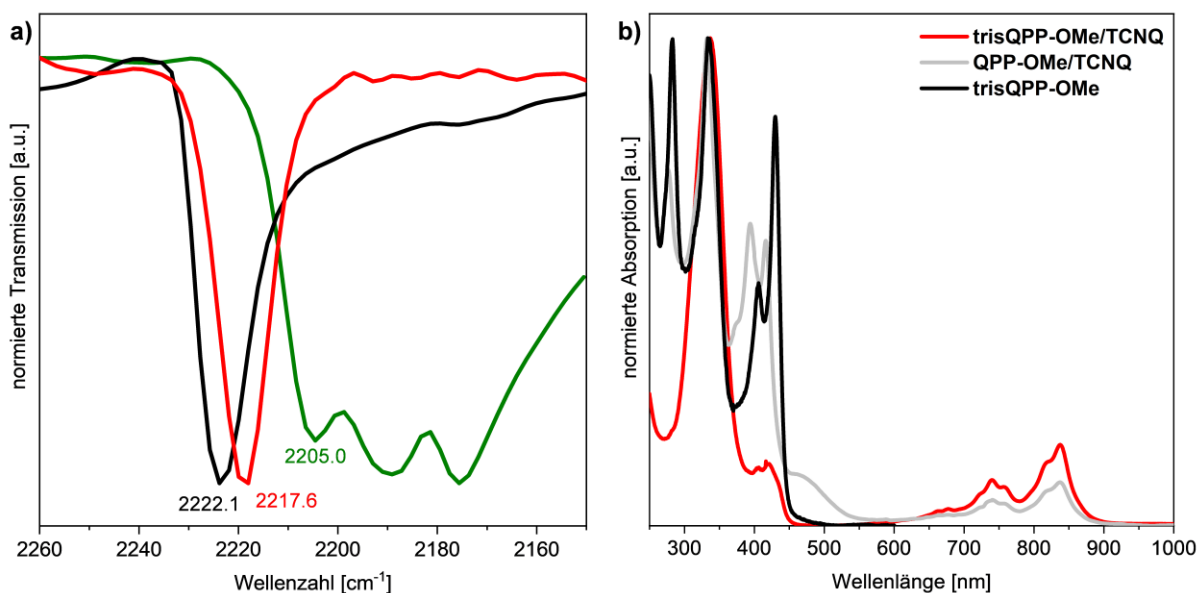


Abbildung 3.67. a) FT-IR-Spektren (ATR) von **TCNQ** (schwarz), **LiTCNQ** (grün) und **trisQPP-OMe/TCNQ** (1:1). Nur der Bereich der CN-Schwingung ist dargestellt. b) Absorptionsspektrum von **trisQPP-OMe/TCNQ** (1:1) in ges. MeOH-Lsg. bei RT. Zum Vergleich sind die Spektren von **QPP-OMe/TCNQ** und **trisQPP-OMe** ebenfalls gezeigt.

Diese ersten Hinweise auf eine Kokristallisation machen **trisQPP-OMe** zu einem vielversprechenden Donormolekül zum Aufbau von D/A-Systemen, in denen Ladungstransferkomplexe in ein zweidimensionales, supramolekulares Netzwerk integriert sind. Hieraus sind in Zukunft potentiell interessante Anwendungsmöglichkeiten in der organischen Elektronik, z.B. im Bereich der ferroelektrischen Materialien,^[118h, 129, 151] denkbar.

3.2 QPPs mit mehrdimensionaler Struktur

3.2.1 Einleitende Bemerkungen

Während seiner Promotion stellte Dr. Bernd Kohl zahlreiche Derivate Triptycen-basierter **trisQPPs** her,^[13p, r, t, u, 81] in denen drei QPP-Einheiten in einer D_{3h} -Symmetrie

senkrecht zu einer gemeinsamen Ebene stehen und zueinander in einem Winkel von 120° orientiert sind (Abbildung 3.68).^[152]

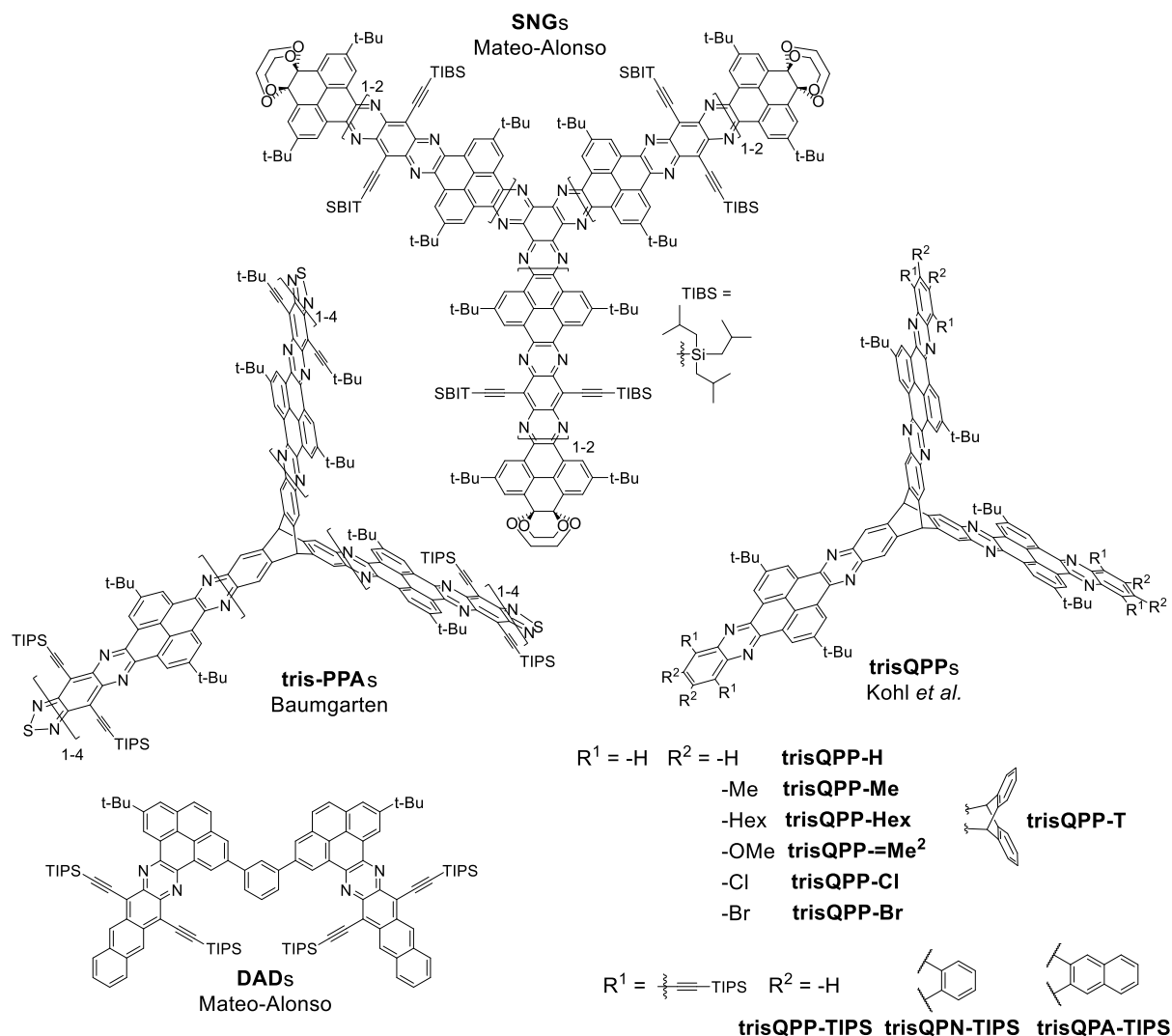


Abbildung 3.68. Beispiele literaturbekannter Strukturen mit Verknüpfung mehrerer PPA-Einheiten über einen zentralen Kern (**trisPPAs**,^[13ae] **trisQPPs**,^[13p, r, t, u, 81] **SNGs**^[13n] und **DADs**^[13o]).

Eine solche Verknüpfung mehrerer QPP-Einheiten über einen rigiden Triptycen-Kern ist eine effektive Methode zum Aufbau supramolekularer Strukturen im Festkörper mit attraktiven Eigenschaften. So kombinieren die **trisQPPs** optoelektronische Eigenschaften mit Porosität (bis zu $754 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$),^[13p] wodurch sich potentielle Anwendungsgebiete z.B. als Sensormaterialien ergeben. **trisQPP-TIPS** zeigte sowohl hohe Selektivität als auch Sensitivität bei der Detektion von Betäubungsmittelvorläuferverbindungen.^[13t] Zudem erhöht die dreidimensionale Anordnung der QPP-Flächen die Löslichkeit, was sich vorteilhaft auf die

Prozessierbarkeit auswirkt. Dies wurde eindrucksvoll von Baumgarten und Mitarbeitern anhand löslicher Triptycenen-basierter **trisPPAs** demonstriert, die aus bis zu 22 fusionierten Ringen je Flügel bestehen und einem Durchmesser von ca. 11 nm haben.^[13ae] Auch D_{3h} -symmetrische, sternförmige Nanographene (**SNGs**) von Mateo-Alonso, bei denen drei PPA-Systeme in einer Ebene in einem Winkel von 120° angeordnet sind, wiesen gute Löslichkeit auf (Abbildung 3.68).^[13n]

Im Bereich der organischen Elektronik eröffnet die Verknüpfung mehrerer Chromophore, ein weites Feld interessanter Eigenschaften, die von Excitoneffekten^[153] über Energie-^[154] und Elektronentransferprozesse^[155] bis hin zur intramolekularen Singulett-Spaltung (SF, „Singlet-Fission“)^[156] reichen. Beispielsweise berichteten Mateo-Alonso und Mitarbeiter von SF-Prozessen in *ortho*-, *para*- oder *meta*-phenylenverbrückten Dibenzodiazahexacen-Dimeren (**DADs**).^[13o]

Bereits im vorherigen Kapitel (vgl. Kap.3.1.5.6) wurde Triptycenen-basiertes **trisQPP-OMe** als Donor für Ladungstransferkomplexe eingeführt. Nachfolgend werden weitere Verbindungen mit drei QPP-Einheiten in dreidimensionaler Anordnung vorgestellt. Zunächst wird ein neues Solvat des bereits bekannten **trisQPP-TIPS**^[13t, 81] diskutiert und dabei die Rolle des Lösungsmittels aufgezeigt. Außerdem werden zwei neue trisQPPs vorgestellt.

3.2.2 Triptycenen-basierte trisQPP-Derivate

3.2.2.1 Ein Benzimidazol-substituiertes trisQPP

Als neues Triptycenen-basiertes trisQPP wurde ein mit Benzimidazolgruppen an der peripheren Phenylen-Einheit substituiertes Derivat dargestellt. Das entsprechende Triptycenen-endständige Homologe **QPP-BI** wurde bereits in Kap.3.1 diskutiert. Die Benzimidazolgruppe stellt ein zuverlässiges Synthone im Bereich des Kristall-Engineering dar. Durch doppelte Wasserstoffbrückenbindung wird hier eine sehr starke dirigierende Wirkung erreicht, die zum Aufbau formstabiler, supramolekularer Strukturen geeignet ist (Abbildung 3.69).^[157] Beispielsweise bildet Triptycentris(Benzimidazol) **TTBI** im kristallinen Zustand offene Kanäle, die auch nach Entfernen des Lösungsmittels bestehen bleiben und so eine permanente Porosität mit außergewöhnlich hoher spezifischer Oberfläche ($2796 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) zur Folge haben.^[158]

trisQPP-BI wurde durch Kondensation von Hexaon **20** nach bereits literaturbekannter Vorschrift^[13p] synthetisiert und nach Waschen mit Methanol in 96% Ausbeute als gelber Feststoff erhalten. Problematisch war die geringe Löslichkeit in allen untersuchten Lösungsmitteln (Chloroform, Tetrachlorethan, DMSO), sodass **trisQPP-BI** nicht durch Säulenchromatografie oder Umkristallisation aufgereinigt werden konnte. In THF war die Löslichkeit geringfügig besser und gerade ausreichend, um ein ¹H-NMR-Spektrum aufzunehmen. Abbildung 3.70 zeigt das ¹H-NMR-Spektrum von **trisQPP-BI**, gemessen in einer gesättigten THF-*d*₈-Lösung. Das charakteristische Singulett bei $\delta = 6.65$ ppm lässt sich den Brückenkopfprotonen zuordnen. Bei dem Singulett bei $\delta = 10.41$ ppm handelt es sich um die Amidprotonen. Die beiden Dubletts bei $\delta = 9.85$ und 9.83 ppm gehören zu den Pyrenprotonen *H*^a und *H*^b.

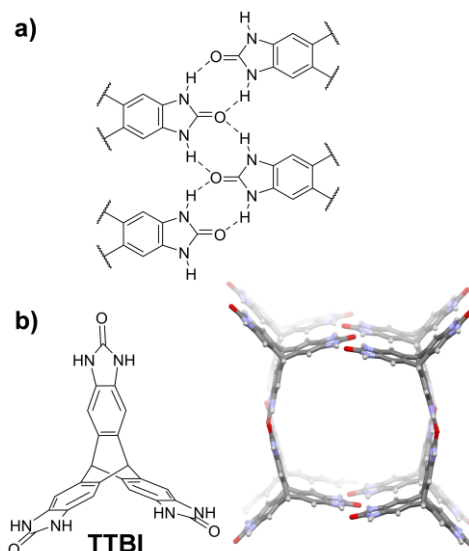
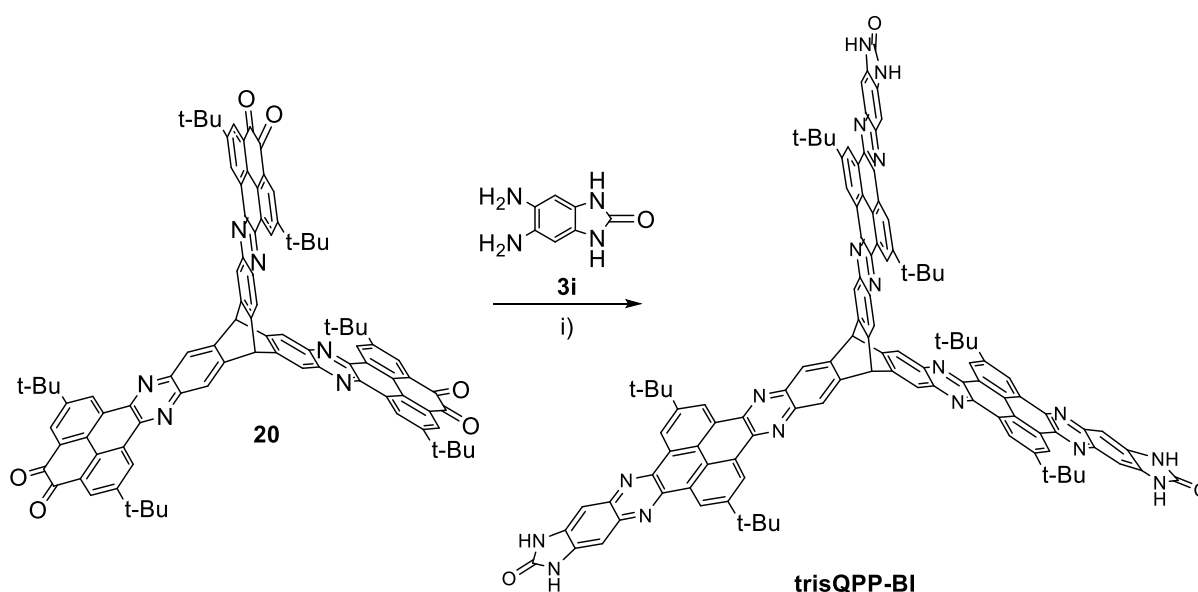


Abbildung 3.69. a) Durch Wasserstoffbrückenbindung vermittelte, supramolekulare Anordnung von Benzimidazolonen im Festkörper.^[157] b) **TTBI** und dessen poröse Festkörperstruktur (CCDC 866091).^[158]



Schema 3.17. Synthese von **trisQPP-BI**. Bedingungen: i) CHCl_3 , AcOH, 90°C , 36 h, 96%.

Die Singuletts bei $\delta = 8.78$ und 7.75 ppm korrespondieren mit den Phenylprotonen *H*^c und *H*^d. Das Signal der *tert*-Butylgruppen bei $\delta = 1.75$ ppm überlappt

teilweise mit dem Lösungsmittelrestsignal von THF. Für ein ^{13}C -NMR-Spektrum reichte die Löslichkeit nicht aus. Einen weiteren Strukturnachweis lieferte ein Massenspektrum (MALDI) mit $m/z = 1743.726$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ (ber.: $m/z = 1743.720$ $[\text{M}+\text{H}]^+$).

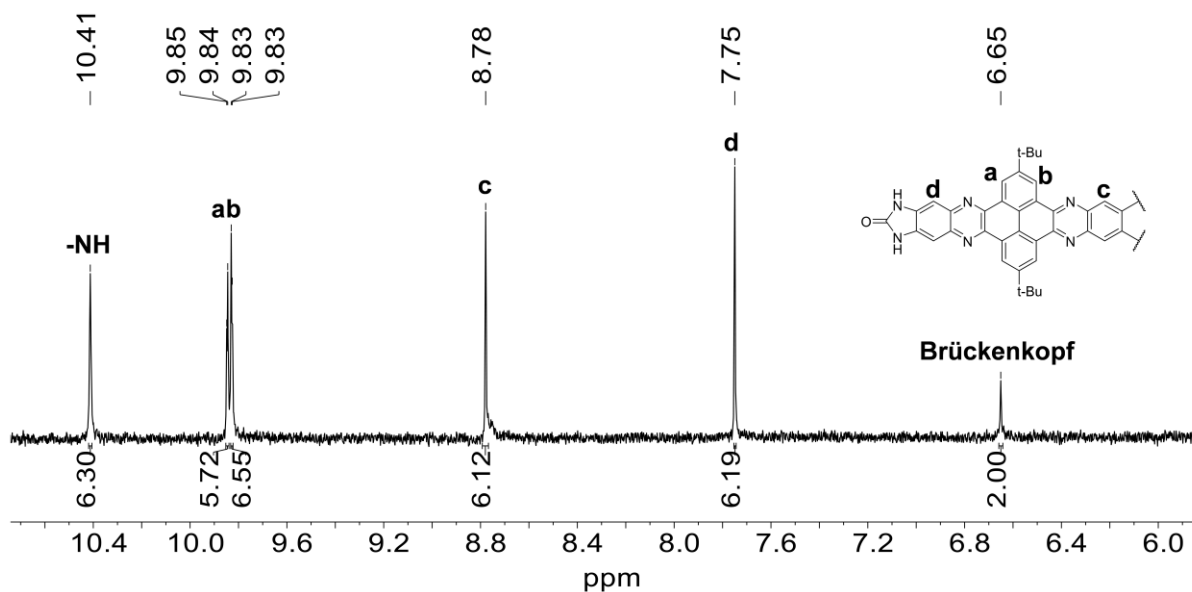


Abbildung 3.70. ^1H -NMR-Spektrum ($\text{THF-}d_8$, 500 MHz) von **trisQPP-BI**.

Aufgrund der Löslichkeitsprobleme von **trisQPP-BI** konnten bislang keine Kristalle gezüchtet werden. Es wäre jedoch interessant, herauszufinden, wie die Moleküle im Einkristall packen, da zwei Anordnungen möglich sind. Zum einen wäre die durch π -Stapelung hervorgerufene Honigwabenstruktur, die von anderen **trisQPP**-Derivaten bekannt ist (vgl. Abbildung 1.11),^[13t, u, 81] oder eine durch Wasserstoffbrückenbindungen der Benzimidazolone dominierte Struktur, ähnlich der von **TTBI** (vgl. Abbildung 3.69).^[158] Das entsprechende Triptycenen-endständige **QPP-BI** bildete in DMSO die für diese QPP-Derivate typischen π -Dimere, wobei die Benzimidazolone-Gruppen Wasserstoffbrücken zum Lösungsmittel ausbilden (vgl. Abbildung 3.16). Aufgrund des ähnlichen Packungsverhaltens der QPP-Ebenen in **trisQPPs** und Triptycenen-endständigen QPPs, kann dies als Indiz dafür betrachtet werden, dass **trisQPP-BI** in Lösungsmitteln, welche zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken befähigt sind, wahrscheinlich in einer Honigwabenstruktur mit π -Stapelung der QPP-Flügel kristallisiert.

Spannend ist die Frage, ob sich bei Kristallisation aus Lösungsmitteln, die keine oder nur schwache Wasserstoffbrücken ausbilden können, eine zu **TTBI**^[158] analoge

Packung (vgl. Abbildung 3.69) bildet. Hierbei sollte die resultierende Porengröße deutlich größer sein. In diesem Fall wäre es möglich durch die Wahl des Lösungsmittels die Porenstruktur und damit auch Adsorptionseigenschaften gezielt zu steuern.

3.2.2.2 Vergleich zweier Solvatstrukturen von **trisQPP-TIPS**

Wie bereits erwähnt, ähneln sich, genau wie in den Strukturen von **QPP-H** und **trisQPP-H**, die Anordnungen π -gestapelter QPP-Flächen in den Kristallstrukturen von **QPP-TIPS** und **trisQPP-TIPS** (vgl. Abbildung 1.11). Von letzterem wurde eine aus Toluol erhaltene Struktur bereits in vorherigen Arbeiten von Dr. Bernd Kohl beschrieben.^[13], 81] Eine weiteres aus Mesitylen kristallisiertes Solvat wurde im Rahmen dieser Arbeit erhalten. Im Folgenden sollen beide Strukturen miteinander verglichen werden, um die Gemeinsamkeiten im Packungsverhalten sowie die Rolle des Lösungsmittels aufzuzeigen.

Solvat α ^[13] wurde durch Kristallisation aus Toluol erhalten und kristallisierte in der monoklinen Raumgruppe *Ia* mit zwei Molekülen **trisQPP-TIPS** und zwei Toluolmolekülen in der asymmetrischen Einheit sowie acht Molekülen in der Elementarzelle (Abbildung 3.71a-c). Durch π -Stapelung der QPP-Flügel ($d_{\pi} = 3.59 \text{ \AA}$) entsteht, ähnlich wie beim unsubstituiertem **trisQPP-H** (vgl. Abbildung 1.11), eine hexagonale Honigwabenstruktur mit einem maximalen Kavitätsthroughmesser von $d_{\text{Kav}} = 29.62 \text{ \AA}$ (Abbildung 3.71a, gemessen als Ebenenabstand gegenüberliegender QPP-Flächen). Die Überlappung π -gestapelter QPP-Flächen ist hierbei nahezu identisch wie in den α - bzw. β -Strukturen von **QPP-TIPS** (Abbildung 3.71b, vgl. Abbildung 3.11). Die poröse Struktur lässt sich über die „Void“-Funktion in „Mercury“ mit einem Probenradius von 1.8 \AA visualisieren, welche Kanäle entlang der kristallografischen *a*-Achse erkennen lässt (Abbildung 3.71c). Das berechnete Porenvolumen beträgt 20960 \AA^3 , was 40.5% der Elementarzelle entspricht.

Kristalle von **trisQPP-TIPS** aus Mesitylen (Solvat β) kristallisierten in der trigonalen Raumgruppe $P\bar{3}c1$ mit 0.33 Formeleinheiten **trisQPP-TIPS** und 1.67 Formeleinheiten Mesitylen in der asymmetrischen Einheit sowie vier Molekülen in der Elementarzelle (Abbildung 3.71d-f).

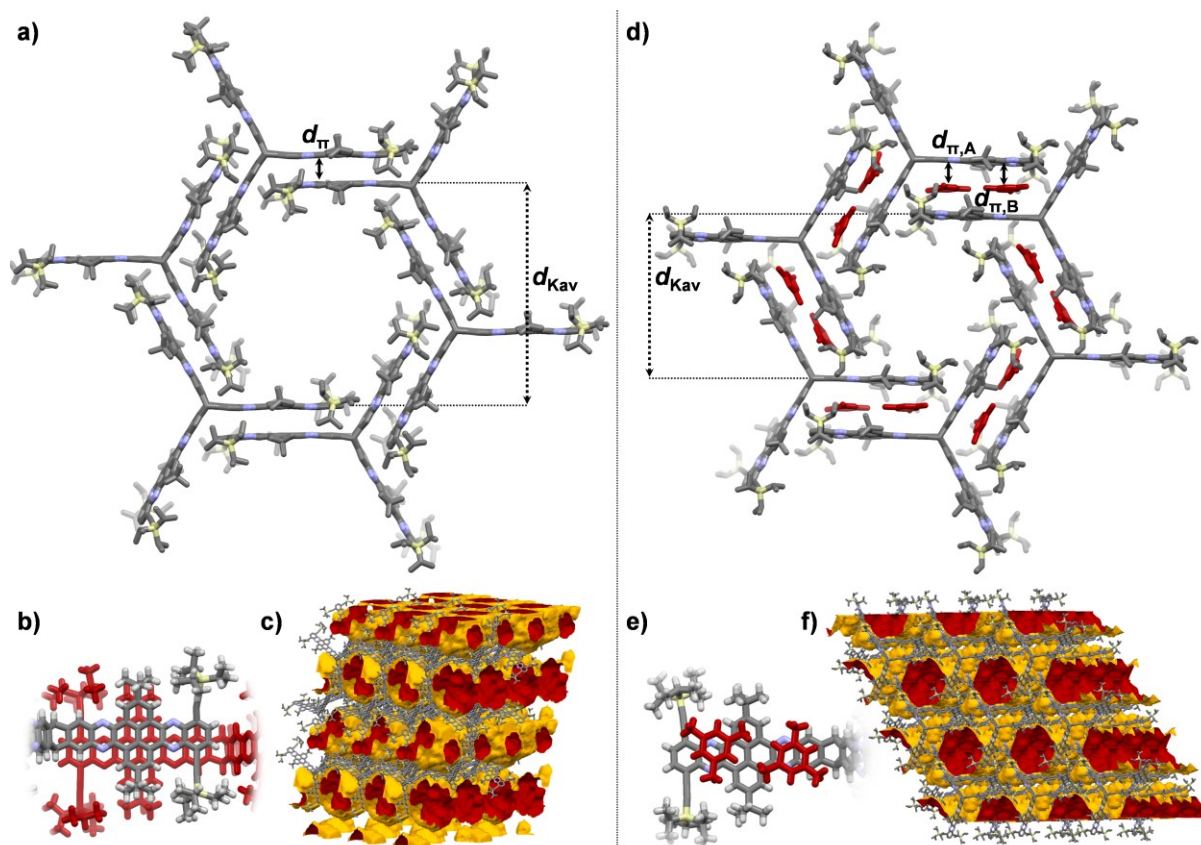


Abbildung 3.71. Einkristall-Röntgenstrukturen von **trisQPP-TIPS**. a-c) Solvat α , kristallisiert aus Toluol (CCDC1897052).^[13] a) Honigwabenstruktur durch π -Stapelung ($d_{\pi} = 3.59 \text{ \AA}$) mit einem Kavitätswegmesser von $d_{\text{Kav}} = 29.62 \text{ \AA}$, Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle zur besseren Übersicht ausgeblendet. b) Überlappung benachbarter QPP-Flächen. c) Porenstruktur einer $1.5 \times 3 \times 1.5$ -Zelle, simuliert durch die „Void“-Funktion in „Mercury“ (Probenradius: 1.8 \AA , zugängliche Kontaktfläche in Rot dargestellt).^[13] d-f) Solvat β , kristallisiert aus Mesitylen. d) Honigwabenstruktur mit Interkalation von Mesitylen durch π -Stapelung ($d_{\pi,A} = 3.47 \text{ \AA}$, $d_{\pi,B} = 3.41 \text{ \AA}$) mit einem Kavitätswegmesser von $d_{\text{Kav}} = 20.11 \text{ \AA}$, Wasserstoffatome zur besseren Übersicht ausgeblendet, Mesitylenmoleküle in Rot dargestellt. e) π -Stapelung zwischen Mesitylen und einem QPP-Flügel. f) Porenstruktur einer $3 \times 3 \times 1.5$ -Zelle, simuliert durch die „Void“-Funktion in „Mercury“ (Probenradius: 1.8 \AA , zugängliche Kontaktfläche in Rot dargestellt).

Der Kristall ist wie das α -Solvat ebenfalls aus Schichten mit hexagonaler Wabenstruktur aufgebaut, jedoch interkaliert hier Mesitylen mit $d_{\pi} = 3.41\text{-}3.47 \text{ \AA}$ zwischen die QPP-Flächen (Abbildung 3.71d,e). Der Kavitätswegmesser verringert sich hierdurch auf $d_{\text{Kav}} = 20.11 \text{ \AA}$. Ein ähnliches Interkalationsverhalten von Mesitylen und Toluol wurde bereits bei den zuvor diskutierten, Triptycen-endständigen QPPs gefunden. Auch hier interkalierten je zwei Mesitylenmoleküle zwischen die π -Ebenen benachbarter Moleküle, wohingegen Toluol ohne π -Stapelung an anderen Positionen eingeschlossen war (vgl. Kap. 3.1.2.2). Solvat β bildet ebenfalls eine Porenstruktur aus, in der Kanäle den Kristall entlang der kristallografischen c-Achse durchziehen

(Abbildung 3.71f). Das berechnete Porenvolumen ist im Vergleich zur α -Modifikation auf 7464 \AA^3 (28.5% der Elementarzelle) verringert.

Der Vergleich beider Strukturen verdeutlicht, wie das unterschiedliche Wechselwirkungsverhalten des Lösungsmittels (Toluol bzw. Mesitylen) die Porenstruktur bzw. -größe beeinflussen kann. Obwohl Toluol und Mesitylen sich strukturell stark ähneln, interagieren sie vollkommen unterschiedlich mit **trisQPP-TIPS** und bewirken so eine unterschiedliche Porengröße. Genaue Kenntnisse solcher Lösungsmittelleffekte können somit dazu beitragen, das Aggregationsverhalten zu steuern und die Festkörperstruktur einer Verbindung zu modifizieren.

3.2.3 Ein Tribenzotriquinacen(TBTQ)-basiertes trisQPP

Ein neben Triptycenen weiterer Baustein für die Synthese dreidimensionaler Strukturen ist Tribenzotriquinacen (TBTQ).^[159] TBTQ bietet ein konformationell rigides schalenförmiges Gerüst von hoher Symmetrie (C_{3v}). Seine orthogonale Geometrie, bei der die drei Indaneinheiten entlang kartesischer Achsen ausgerichtet sind (Abbildung 3.72), erlaubt eine 90° -Anordnung von erweiterten π -Systemen.^[160] Eine orthogonale Geometrie ist in der organischen Chemie äußerst selten und kann sonst mit Ausnahme von spiroverbrückten Verbindungen^[156b, 161] nur schwer erreicht werden.^[162]

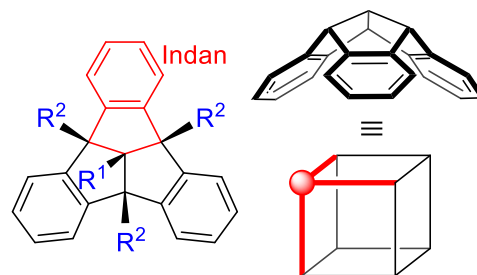


Abbildung 3.72. Struktur von TBTQ mit orthogonaler Ausrichtung der Indaneinheiten.^[159]

Im Bereich der supramolekularen Chemie kann man sich dies für die Konstruktion dreidimensionaler Anordnungen zu Nutze machen.^[163] Aufgrund seiner Geometrie eignet sich TBTQ insbesondere zum Aufbau komplexer, kubischer Systeme, wie z.B. Käfigverbindungen^[164] oder supramolekularer Kapseln.^[163a, b] Ein Beispiel für eine solche Kapsel ist in Abbildung 3.73 gezeigt. Das dreifach nitrierte TBTQ-Derivat von Kuck und Mitarbeitern bildet im kristallinen Zustand enantiomerenreine „Nanowürfel“, wobei von den Autoren als Triebkraft der Kapselbildung Halogenbrücken zwischen Bromatomen benachbarter Würfel identifiziert wurde.^[163b]

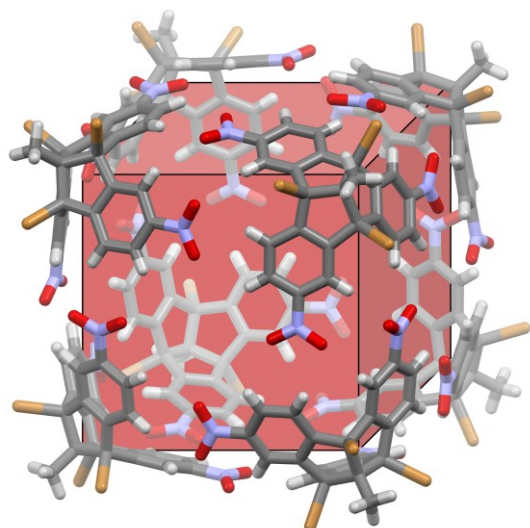


Abbildung 3.73. Festkörperstruktur eines TBTQ-basierten Nanowürfels (CCDC 703495).^[163b] Der rote Würfel verdeutlicht die kubische Struktur der Kapsel.

Bisher wurde noch kein TBTQ-basiertes QPP-Analogon realisiert. Ein MM2-Modell verdeutlicht die räumliche Anordnung der QPP-Einheiten in einem solchen **TBTQ-trisQPP** (Abbildung 3.74a). Sollten die QPP-Flächen eine Tendenz zur π -Stapelung haben, die ähnlich ausgeprägt ist wie in Triptycen-basierten trisQPPs oder Triptycenenständigen QPPs (vgl. Kap.3.1), dann könnte durch die orthogonale Anordnung der QPP-Flächen die Bildung einer kubischen, supramolekularen Kapsel ermöglicht werden.

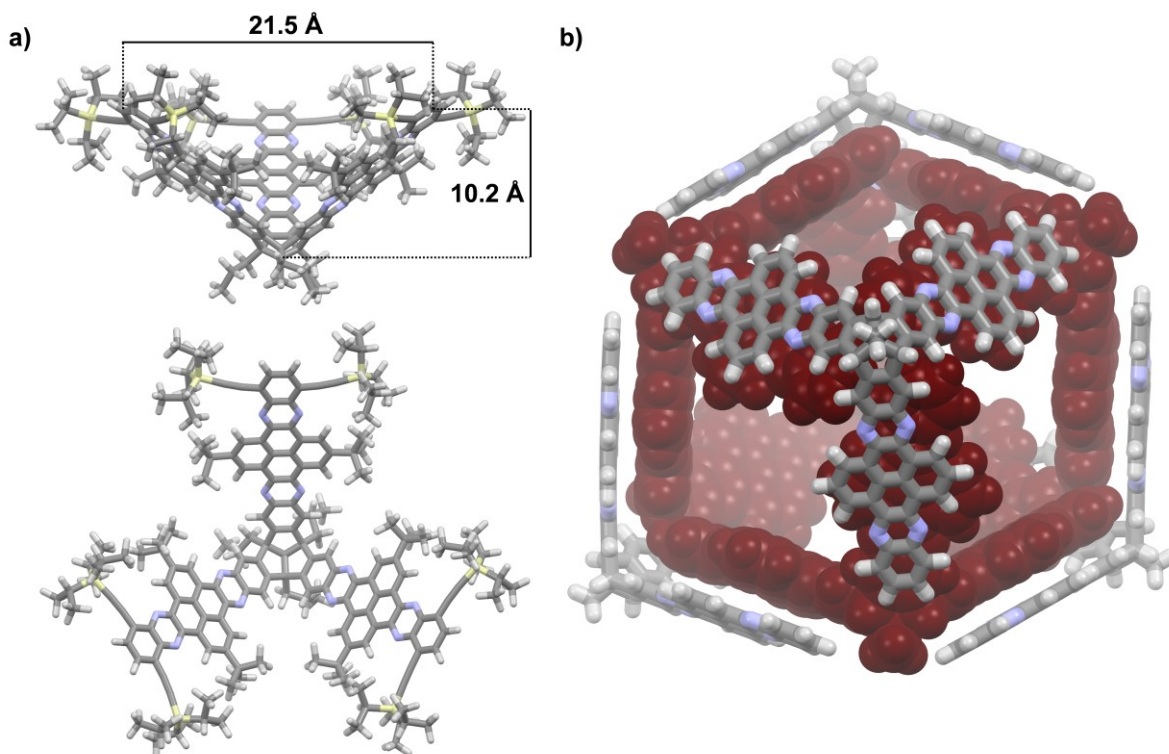


Abbildung 3.74. a) MM2-optimiertes Modell von **TBTQ-trisQPP**. Oben: Seitenansicht, unten: Aufsicht. Adaptiert aus Ref. [54] mit freundlicher Genehmigung des Wiley-VCH Verlags. b) MM2-optimiertes Modell einer **TBTQ-trisQPP** basierten Kapsel (zur Verkürzung der Rechenzeit wurden Propyl-, *tert*-Butyl- und TIPS-Ethynylgruppen entfernt).

Abbildung 3.74b zeigt ein MM2-optimiertes Modell einer solchen Kapsel, wobei die Seitengruppen nicht mitberücksichtigt wurden. Vier Moleküle (dargestellt in Rot)

umschließen den Innenraum der Kapsel, die anderen vier Moleküle bilden die Außenkanten. Daraus ergibt sich eine tetraedrische Symmetrie der Kapsel. Bei der hier gezeigten, nahezu ekliptischen Anordnung π -gestapelter QPP-Einheiten würde der Durchmesser (gemessen als Abstand gegenüberliegender Ecken) ca. 3 nm betragen. Bei weniger dicht gestapelten QPP-Flächen, z.B. durch sterische Abstoßung der in diesem Model nicht berücksichtigten TIPS-Ethynylgruppen, sind größere Kapseln zu erwarten.

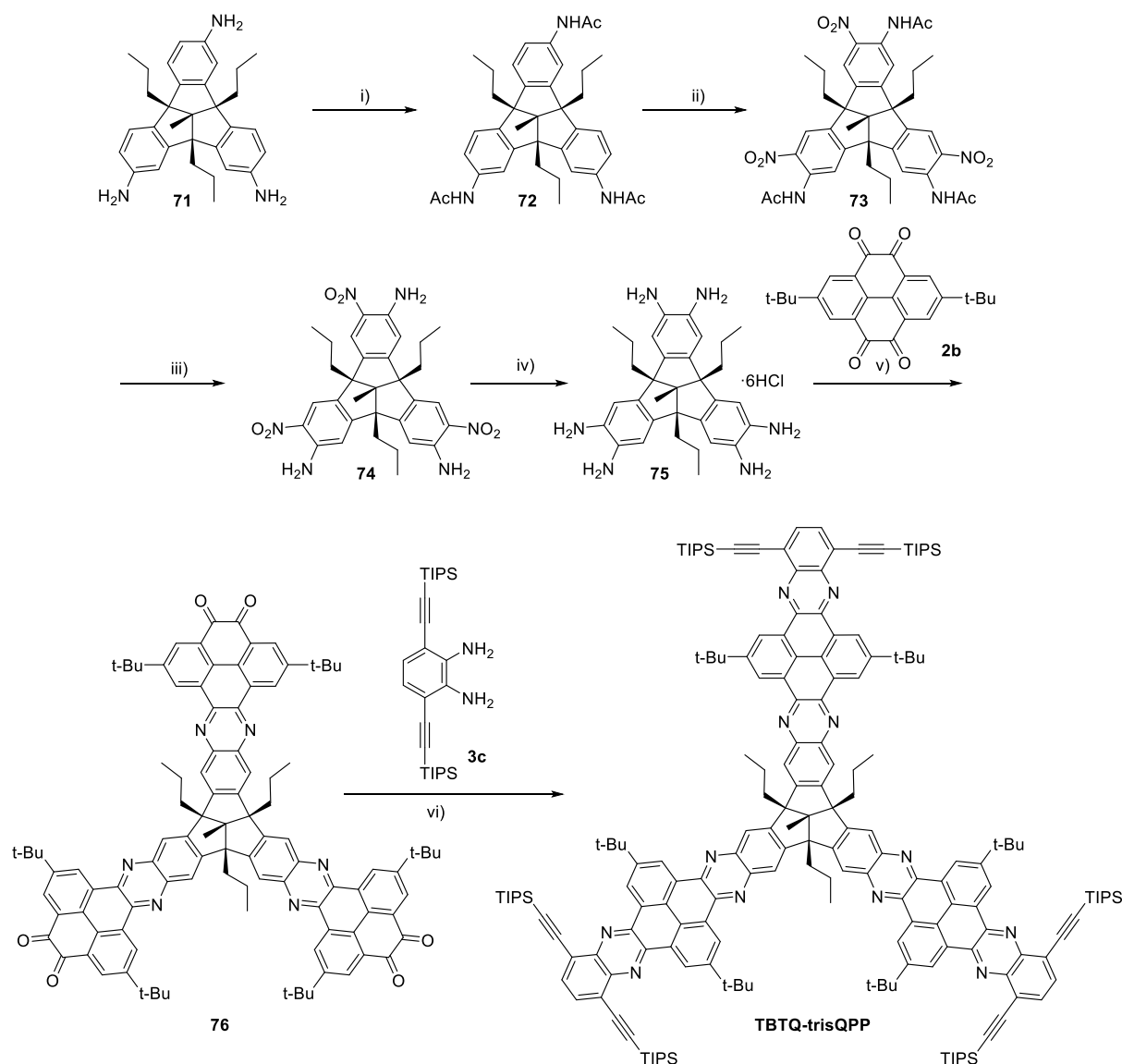
Nachfolgend wird die Synthese eines solchen, dreifach QPP-erweiterten TBTQs und dessen monosubstituierter Modellverbindung vorgestellt. Aggregationsstudien wurden durchgeführt, um auf die Entstehung einer Kapsel zu testen. Zudem wurden die optoelektronischen Eigenschaften untersucht und mit dem strukturell verwandten Triptycen-basierten **trisQPP-TIPS**^[13t, 81] sowie Triptycen-endständigem **QPP-TIPS**,^[52] welches bereits während meiner Masterarbeit untersucht wurde, verglichen. Hierzu werden auch die in vorherigen Arbeiten gesammelten Daten zu diesen beiden Verbindungen in die Diskussion miteinbezogen.^[13t, 52, 81]

3.2.3.1 Synthese und Charakterisierung

Die sechsstufige Synthese ging von C_1 -symmetrischem Triamino-TBTQ **71**^[160b, 163b], das von Dr. Bahiru P. Benke (AK Mastalerz) zur Verfügung gestellt wurde, aus (Schema 3.18). Bei der Synthese von Triamino-TBTQ erhält man ein Isomerengemisch mit einem Verhältnis $[C_1]:[C_3] = 3:1$,^[163b, 165] für nachfolgende Synthesen wird i.d.R. jedoch nur das C_3 -symmetrische Isomer benötigt.^[166] C_1 -Isomer **71** stand somit in großen Mengen zur Verfügung und wurde daher hier als Startmaterial für die Syntheseroute gewählt.

Zuerst wurden die Aminogruppen als Acetamid geschützt, was Trisacetamido-TBTQ **72** in quantitativer Ausbeute lieferte, gefolgt von einer Nitrierung mit KNO_3 in Trifluoressigsäure, wodurch Trinitro-TBTQ **73** in 71% Ausbeute erhalten wurde. Anschließend wurden die Amidgruppen unter sauren Bedingungen zu Triamino-Trinitro-TBTQ **74** hydrolysiert, welches in einer Ausbeute von 50% erhalten wurde. Eine Reduktion mit Zinn(II)chlorid in konz. Salzsäure ergab Hexaammoniumhydrochloridsalz **75**, das ohne weitere Aufarbeitung für den nächsten Schritt verwendet

wurde. Das entsprechende Hexaamino-TBTQ wurde *in situ* in Gegenwart von Kaliumacetat erzeugt,^[167] und mit einem leichten Überschuss (3.6 Äq.) an Pyrentetraon **2b**^[20, 168] unter sauren Bedingungen kondensiert, wodurch TBTQ-Hexaon **76** in 63% Ausbeute dargestellt wurde.



Schema 3.18. Synthese von **TBTQ-trisQPP**. Bedingungen: i) Ac₂O, 4 h, RT, 99%. ii) KNO₃, TFA, RT, 5 h, 71%. iii) EtOH, konz. HCl, 85 °C, RT, 51%. iv) SnCl₂·2H₂O, konz. HCl, 90 °C, 18 h.

Verbindungen **72-76** und **TBTQ-trisQPP** wurden durch ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie, FT-IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert. Abbildung 3.75 zeigt die ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen **72-76** im Vergleich. Da die Verbindungen **72-74** C₁-Symmetrie haben, sind alle Protonen und

Kohlenstoffatome chemisch inäquivalent und können (mit Ausnahme der aliphatischen Protonen) einzeln aufgelöst werden.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Triacetamido-TBTQ **72** weisen drei breite Singulets bei $\delta = 9.84$, 9.82 und 9.76 ppm sowie ein Singulett bei $\delta = 1.99$ ppm auf die Anwesenheit der Acetamido-NH-Protonen und Methylprotonen hin, während im aromatischen Bereich Singulets bei $\delta = 7.55$ ppm und $\delta = 7.48$ ppm den Protonen H^a in *ortho*-Position der Acetamido-Gruppen zugeordnet werden können (Abbildung 3.75a). Die Signale der anderen aromatischen Protonen überlappen teilweise und werden als Multipllett bei $\delta = 7.34$ - 7.29 ppm und als Dublett bei $\delta = 7.13$ ppm gefunden.

Nach der Nitrierung zu **73** verschieben sich die N-H-Protonen der Acetamido-Gruppe nach $\delta = 10.19$, 10.16 und 10.14 ppm (Abbildung 3.75b). Die Protonen in *ortho*-Position zur Nitrogruppe H^a können als ein Satz von drei Singulets bei $\delta = 8.81$, 8.79 und 8.76 ppm gefunden werden, während der andere Satz von Singulets bei $\delta = 8.16$ und 8.08 ppm zu den Protonen *ortho* zur Acetamidogruppe H^b gehören.

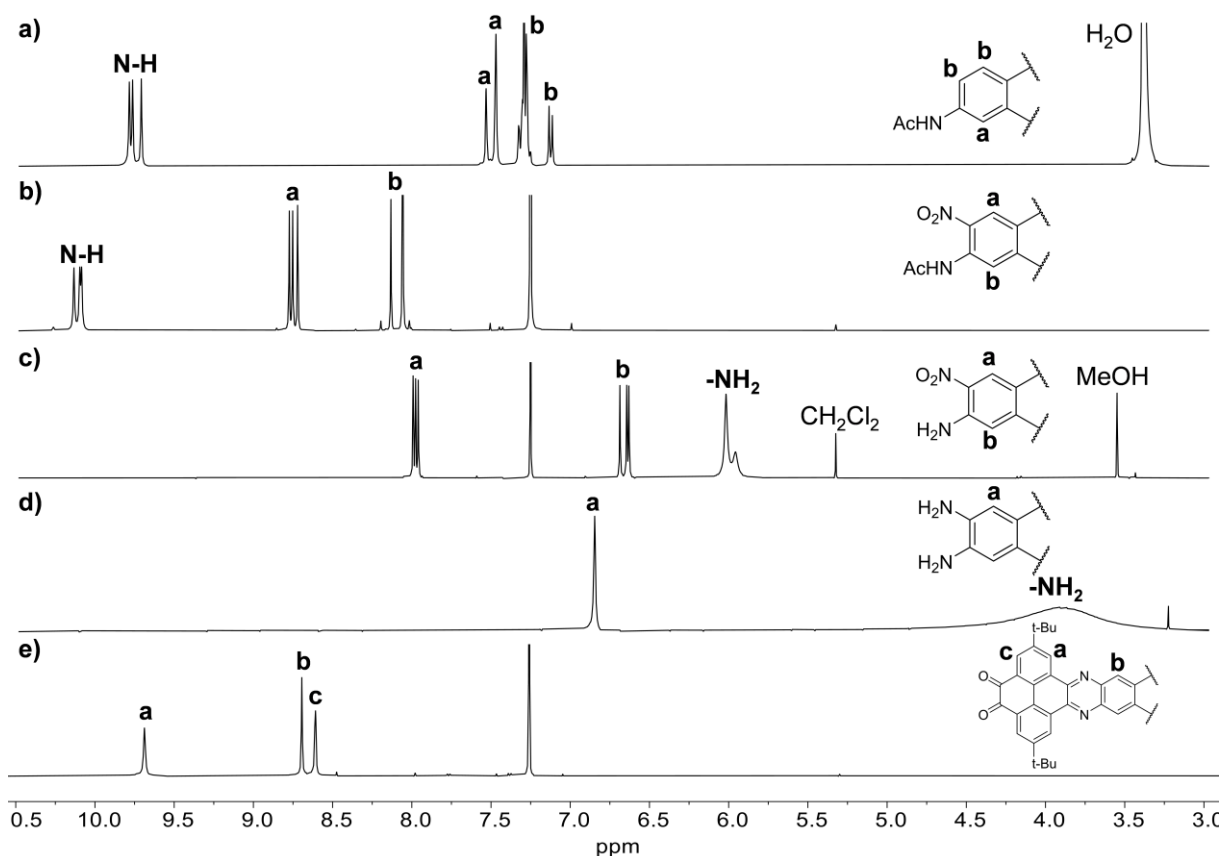


Abbildung 3.75. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **72-76** (von oben nach unten). Bedingungen: a) DMSO, 400 MHz, b) CDCl_3 , 400 MHz, c) CDCl_3 , 300 MHz, d) DMSO, 500 MHz, e) CDCl_3 , 400 MHz.

Nach der Hydrolyse zu **74** verschwinden die Signale der Acetamidogruppen und es erscheinen zwei neue überlappende breite Singulettts bei $\delta = 6.00$ ppm und 5.94 ppm, die den Aminoprotonen entsprechen (Abbildung 3.75c). Die drei aromatischen Singulettts H^b in *ortho*-Position der Aminogruppe werden ins Hochfeld nach $\delta = 6.69$, 6.64 und 6.63 ppm verschoben, während die Protonen H^a *ortho* zur Nitrogruppe bei $\delta = 8.01$, 8.00 und 7.98 ppm kaum betroffen sind.

Nach Reduktion zum Hexaammoniumsalz **75** werden alle aromatischen Protonen der drei TBTQ-Flügel äquivalent und ergeben ein einziges Singulett bei $\delta = 6.85$ ppm (Abbildung 3.75d). Ebenso entsprechen die Aminoprotonen dem breiten Singulett bei $\delta = 3.86$ ppm. Im Spektrum von Hexaon **76** sind die Signale der Pyreneinheit H^a und H^c bei $\delta = 9.69$ ppm und $\delta = 8.60$ ppm zu finden, während das Singulett bei $\delta = 8.70$ ppm zu den beiden Protonen H^b der TBTQ-Einheit gehört (Abbildung 3.75e).

Die Struktur von Aminonitro-TBTQ **74** konnte zusätzlich durch Einkristall-Röntgendiffraktometrie bestätigt werden (Abbildung 3.76).

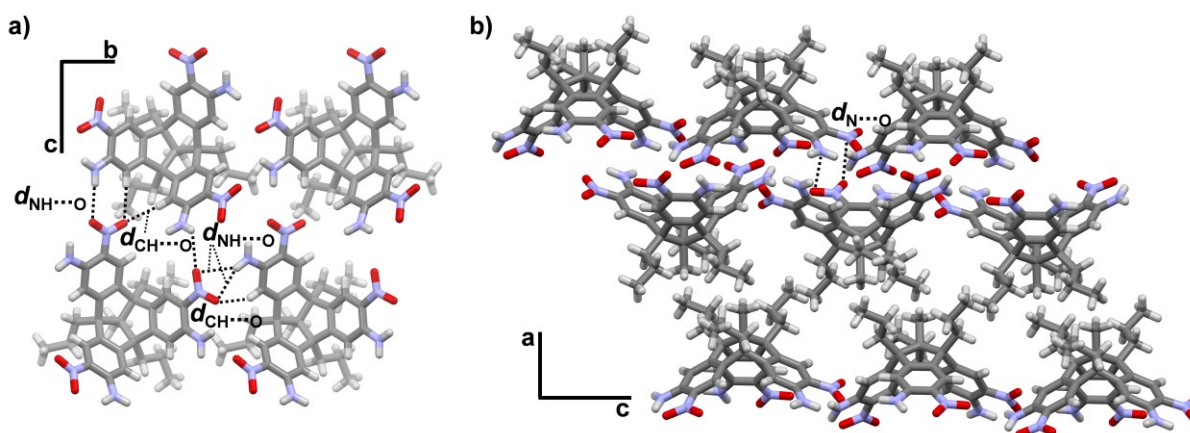


Abbildung 3.76. Festkörperstruktur von Aminonitro-TBTQ **74**, kristallisiert aus CHCl_3 . Lösungsmittelmoleküle wurden zur besseren Übersicht ausgeblendet ($d_{\text{NH}\cdots\text{O}} = 2.40\text{-}2.58$ Å, $d_{\text{CH}\cdots\text{O}} = 2.41\text{-}2.49$ Å, $d_{\text{N}\cdots\text{O}} = 3.02\text{-}3.35$ Å).

Die Verbindung kristallisierte in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit einem Molekül **74** und einem Molekül Chloroform in der asymmetrischen Einheit sowie vier Molekülen je Elementarzelle. Innerhalb der *bc*-Ebene bildet TBTQ **74** ein Netzwerk aus Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Aminoprotonen und den Sauerstoffatomen der Nitrogruppen ($d_{\text{NH}\cdots\text{O}} = 2.40\text{-}2.58$ Å) sowie den aromatischen Protonen und den Nitrogruppen ($d_{\text{N}\cdots\text{O}} = 3.02\text{-}3.35$ Å). TBTQ-Moleküle benachbarter Schichten sind

entgegengesetzt orientiert und sind über Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den Stickstoffatomen der Nitro- und Aminogruppen und den Sauerstoffatomen stabilisiert.

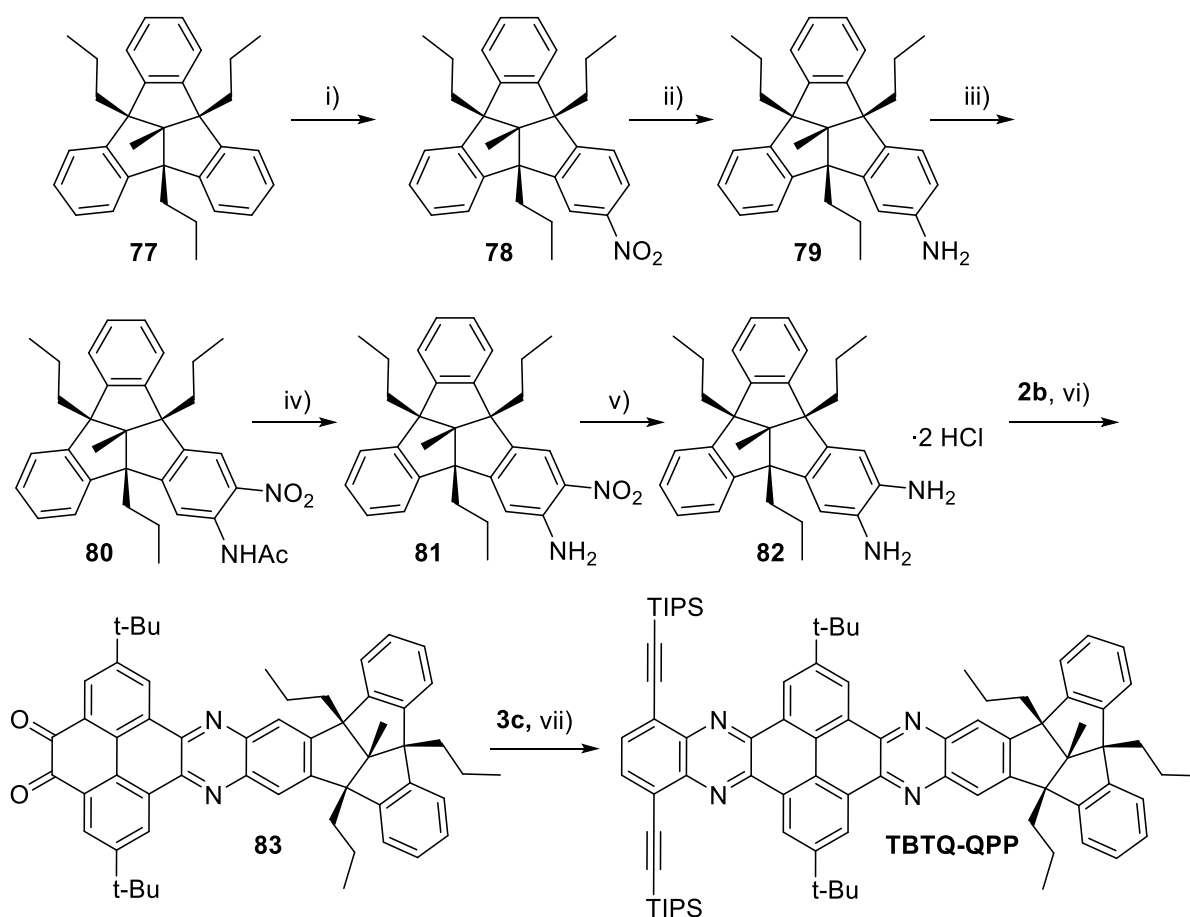
TBTQ-trisQPP wurde schließlich durch eine weitere Kondensation mit TIPS-Phenylendiamin **3c**^[169] (zur Verfügung gestellt von Dr. Sebastian Hahn, AK Bunz, OCI, Universität Heidelberg) synthetisiert und nach Umkristallisation aus Ethanol/Chloroform als hellgelbes Pulver in 51% Ausbeute isoliert. Die TIPS-Ethynylgruppen sind notwendig, um die Löslichkeit zu verbessern. Ein unsubstituiertes Analogon konnte zwar massenspektrometrisch (MALDI) durch $m/z = 1742.613$ $[M+H]^+$ (ber. $m/z = 1741.889$ $[M+H]^+$) nachgewiesen werden, konnte jedoch aufgrund Unlöslichkeit in allen getesteten Lösungsmitteln (CHCl_3 , Tetrachlorethan oder *o*-DCB) nicht weiter untersucht werden. Im Gegensatz dazu zeigte **TBTQ-trisQPP** hohe Löslichkeit in den meisten organischen Lösungsmitteln. Ausnahmen hiervon waren polare Lösungsmittel, wie Methanol oder Acetonitril.

Es wurde auch die mono-erweiterte Modellverbindung **TBTQ-QPP** synthetisiert. Dieses wurde über eine siebenstufige Route ausgehend von TBTQ **77**^[159b, 170] (zur Verfügung gestellt von Philippe Wagner, AK Mastalerz) dargestellt (Schema 3.19). Dieses wurde zunächst mit KNO_3 in Trifluoressigsäure zu Nitro-TBTQ **78** nitriert (46% Ausbeute) und anschließend zum Amin **79** reduziert (94% Ausbeute).^[171] Mit den in der Literatur angegebenen Bedingungen mit $\text{NaBH}_4/\text{NiCl}_2$ konnte keine Umsetzung beobachtet werden,^[171] weshalb die Reaktion stattdessen Pd-katalysiert mit Hydrazinhydrat durchgeführt wurde. Ausgehend von einer Methode für das entsprechende Triptycen-Derivat^[13q, 100b] wurde TBTQ-Amin **79** danach durch Reaktion mit Essigsäureanhydrid in sein Acetamid umgewandelt. Die anschließende Zugabe von *p*-Toluolsulfonsäure und einer äquimolaren Menge KNO_3 zum Reaktionsgemisch ergab Acetamido-Nitro-TBTQ **80** in 64% Ausbeute.

Durch saure Hydrolyse analog zum dreifachen TBTQ-Derivat (vgl. Schema 3.18) konnte nur eine unvollständige Umsetzung erreicht werden, weshalb die Hydrolyse von **80** Amino-Nitro-TBTQ **81** unter basischen Bedingungen (NaOH) durchgeführt wurde (77% Ausbeute). Dieses wurde dann mit Zinn(II)-chlorid in konz. Salzsäure zu Diammoniumsalz **82** reduziert (78% Ausbeute), welches ohne weitere Aufreinigung für den nächsten Schritt verwendet wurde. Das Diammonium-dihydrochlorid-Salz **82** wurde dann, wie zuvor beschrieben, mit Pyrentetraon **2b**^[20, 168]

kondensiert. Nach Säulenchromatographie wurde Dion **83** in einer Ausbeute von 48% erhalten.

Eine zweite Kondensation mit Diamin **3c**^[169] (zur Verfügung gestellt von Dr. Sebastian Hahn, AK Buz, OCI, Universität Heidelberg) ergab **TBTQ-QPP** in 72% Ausbeute nach Säulenchromatographie. Verbindungen **80-83** und **TBTQ-QPP** wurden durch ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie, FT-IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert.



Schema 3.19. Synthese von **TBTQ-QPP**. Bedingungen: i) KNO₃, TFA/CH₂Cl₂, 0 °C → RT, 5 h, 46%.^[171] ii) N₂H₄·H₂O, Pd/C, THF/EtOH, 85 °C, 1.5 h, Ar, 94%.^[171] iii) 1. Ac₂O, RT, 2.5 h, 2. KNO₃, *p*-TSA, RT, 18 h, 64%. iv) NaOH, EtOH/H₂O, 80 °C, 5 h, 77%. v) SnCl₂·2H₂O, HCl (37%), CHCl₃, 90 °C, 24 h, 78%. vi) CHCl₃/AcOH, 70 °C, 20 h, 48%. vii) CHCl₃/AcOH, 70 °C, 20 h, 72%.

Abbildung 3.77 zeigt die ¹H-NMR-Spektren von **TBTQ-trisQPP**, **TBTQ-QPP** und dem bereits während meiner Masterarbeit synthetisierten **QPP-TIPS**.^[52] Im Spektrum von **TBTQ-trisQPP** sind die Signale der Pyrenprotonen *H^a* und *H^b* bei $\delta =$

9.87 und 9.84 ppm zu finden, während das Singulett bei $\delta = 8.76$ ppm zu den beiden Protonen H^c der TBTQ-Einheit gehört. Die Protonen der terminalen Phenylen-Einheit H^d erscheinen als Singulett bei $\delta = 8.00$ ppm (Abbildung 3.77a).

Für **TBTQ-QPP** und **QPP-TIPS** wurden ähnliche Verschiebungen für die Protonen der QPP-Ebene gefunden. Die Signale der Protonen der Pyreneinheit H^a und H^b mit $\delta = 9.86$ und 9.78 ppm und für die Protonen der terminalen Phenylen-Einheit H^d mit $\delta = 8.02$ ppm werden kaum beeinflusst (Abbildung 3.77b,c), während das Singulett der Protonen der TBTQ- bzw. Triptycyen-Einheit H^c ($\delta = 8.34$ ppm) im Vergleich zu **TBTQ-trisQPP** für beide Verbindungen deutlich hochfeldverschoben ist. Das Dublett bei $\delta = 7.64$ ppm und Triplets bei $\delta = 7.25$ ppm und $\delta = 7.18$ ppm bzw. die Dubletts von Dubletts bei $\delta = 7.52$ ppm und $\delta = 7.11$ ppm gehören zu den unsubstituierten TBTQ- bzw. Triptycyenflügeln (Abbildung 3.77b,c).

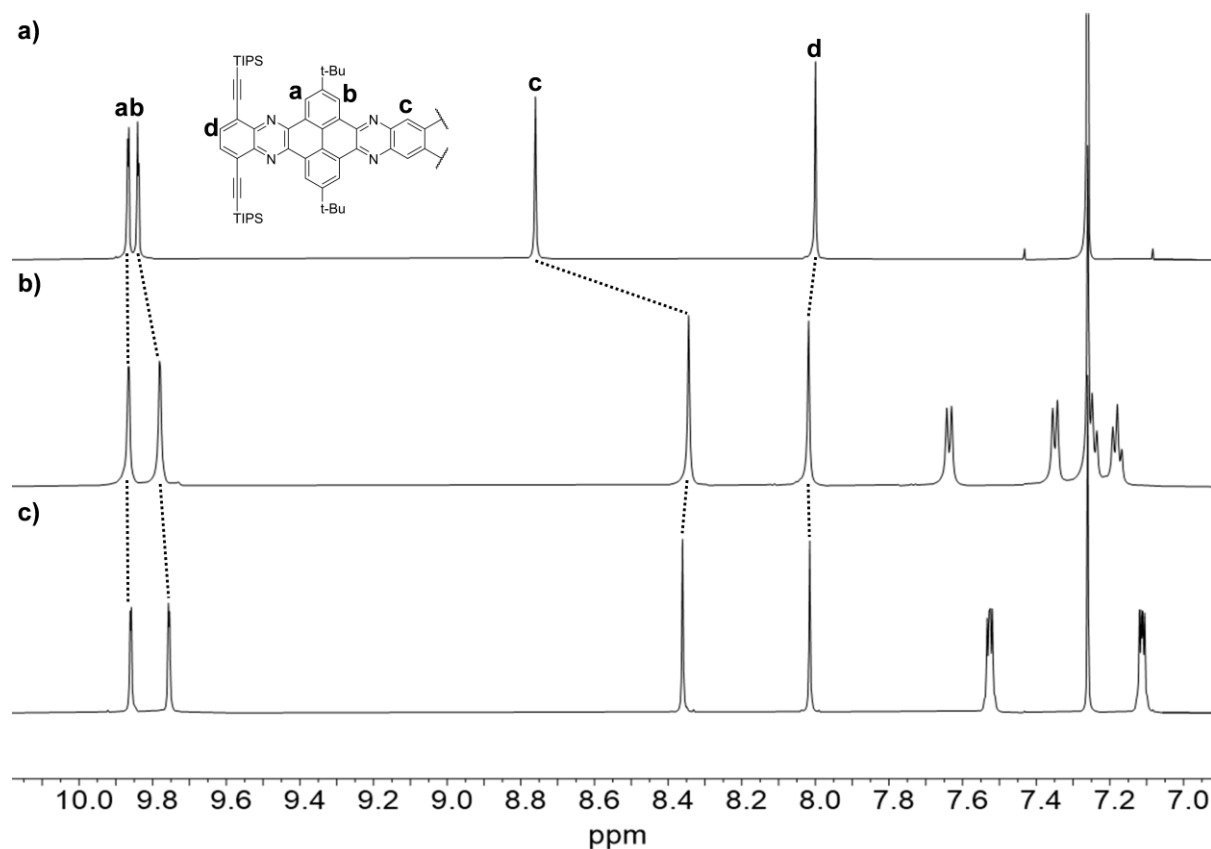


Abbildung 3.77. Vergleich der ^1H -NMR-Spektren (CDCl_3 , 600 MHz) von a) **TBTQ-trisQPP**, b) **TBTQ-QPP** und c) Triptycyen-endständigem **QPP-TIPS**. Adaptiert aus Ref. [54] mit freundlicher Genehmigung des Wiley-VCH Verlags.

3.2.3.1 Aggregation in Lösung

Wie bereits erwähnt, sollte untersucht werden, ob sich mit **TBTQ-trisQPP** eine kubische, durch π -Stapelung der QPP-Einheiten vermittelte Kapsel bilden lässt. Zunächst wurden Kristallisationsversuche durch Diffusion von *n*-Hexan oder Methanol in CHCl_3 -Lösungen über die Gasphase durchgeführt. Obwohl mit *n*-Hexan nadelförmige Kristalle gezüchtet werden konnten, reichte deren Qualität trotz zahlreicher Versuche nicht für röntgendiffraktometrische Untersuchungen aus.

Schließlich wurde das Aggregationsverhalten von **TBTQ-trisQPP** in Lösung untersucht, um eine mögliche Kapselbildung in Lösung nachzuweisen. Es wurde ein ^1H -DOSY-NMR-Spektrum (Diffusionsgeordnete Spektroskopie, „Diffusion ordered spectroscopy“) in Chloroform aufgenommen (Abbildung 3.78).^[172]

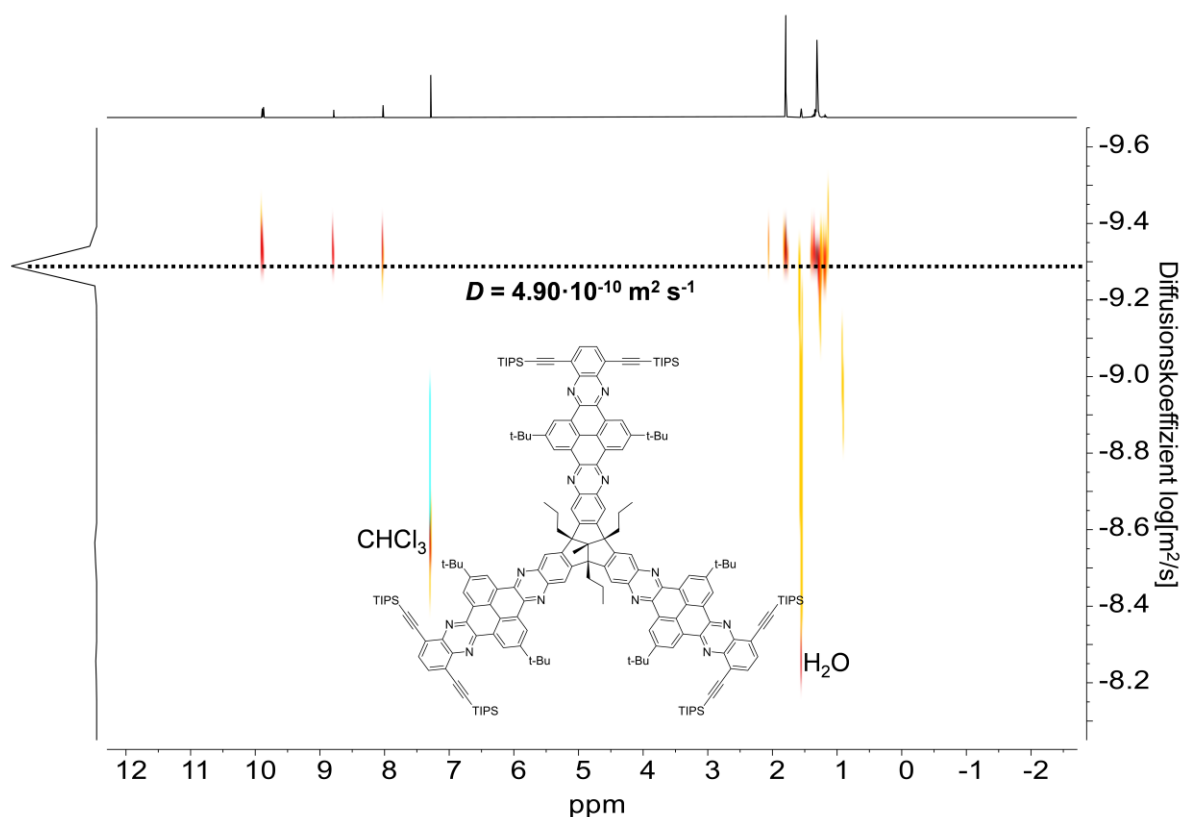


Abbildung 3.78. ^1H -DOSY-NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von **TBTQ-trisQPP**. Reproduziert aus Ref. [54] mit freundlicher Genehmigung des Wiley-VCH Verlags.

Das Spektrum zeigte jedoch keine Hinweise auf größere Aggregate, da nur eine Spezies mit einem Diffusionskoeffizienten von ca. $4.90 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ gefunden wurde, was einem solvodynamischen Radius von 1.4 nm entspricht.^[173] Dies ist viel kleiner

als die Maße eines einzelnen Moleküls **TBTQ-trisQPP** (siehe Abbildung 3.74), bei dem der erwartete maximale Abstand zwischen zwei QPP-Ebenen ~ 2.15 nm und die Länge einer einzelnen QPP-Ebene ~ 1.37 nm beträgt und lässt sich auf die geringe Raumbefüllung eines einzelnen Moleküls **TBTQ-trisQPP** zurückführen.

Zusätzlich wurden auch konzentrationsabhängige $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in einem Konzentrationsbereich von 0.07 mmol L^{-1} bis 2.11 mmol L^{-1} aufgenommen, jedoch konnten keine Unterschiede in den einzelnen Spektren festgestellt werden. Somit lässt sich schlussfolgern, dass **TBTQ-trisQPP** in CHCl_3 überwiegend als isolierte Moleküle ohne ausgeprägte Aggregationseffekte vorliegt.

Es wurden ebenfalls lösungsmittelabhängige $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (CD_2Cl_2 , $\text{THF-}d_8$, $\text{Toluol-}d_8$) aufgenommen (Abbildung 3.79). Die Signale der Pyrenprotonen H^a und H^b sind in CDCl_3 und CD_2Cl_2 nahezu gleich und werden in $\text{THF-}d_8$ geringfügig nach $\delta = 9.95$ und 9.87 ppm tieffeldverschoben. Das Singulett des Protons H^c verschiebt sich von $\delta = 8.76$ ppm in CDCl_3 über $\delta = 8.83$ ppm in CD_2Cl_2 nach $\delta = 9.04$ ppm in $\text{THF-}d_8$. Das Signal der Protonen H^d bleibt in diesen drei Lösungsmitteln nahezu unverändert.

In $\text{Toluol-}d_8$ ist ein signifikanter Einfluss auf die Pyrenprotonen H^a und H^b von **TBTQ-trisQPP** zu erkennen. Deren Signale werden im Vergleich zu CDCl_3 stark um 0.42 ppm nach $\delta = 10.29$ ppm bzw. um 0.27 ppm nach $\delta = 10.11$ ppm tieffeldverschoben. Das Singulett der Protonen H^c verschiebt sich von $\delta = 8.76$ ppm um 0.16 ppm nach $\delta = 8.92$ ppm (Abbildung 3.79). Demgegenüber ist eine Hochfeldverschiebung des Signals für H^d von $\delta = 8.00$ ppm nach $\delta = 7.71$ ppm zu erkennen, was auf eine π -Stapelung zwischen den äußeren Phenylringen hindeutet und somit ein Hinweis auf Aggregation darstellt.^[24c, 65, 136a, 174] MALDI-TOF-Experimente aus Toluol -Lösung zeigten neben monomeren auch dimere Spezies mit $m/z = 5648.911$ $[2\text{M}]^+$ (ber.: $m/z = 5643.365$ $[2\text{M}]^+$), was ebenfalls auf eine Aggregation in Toluol hinweist.

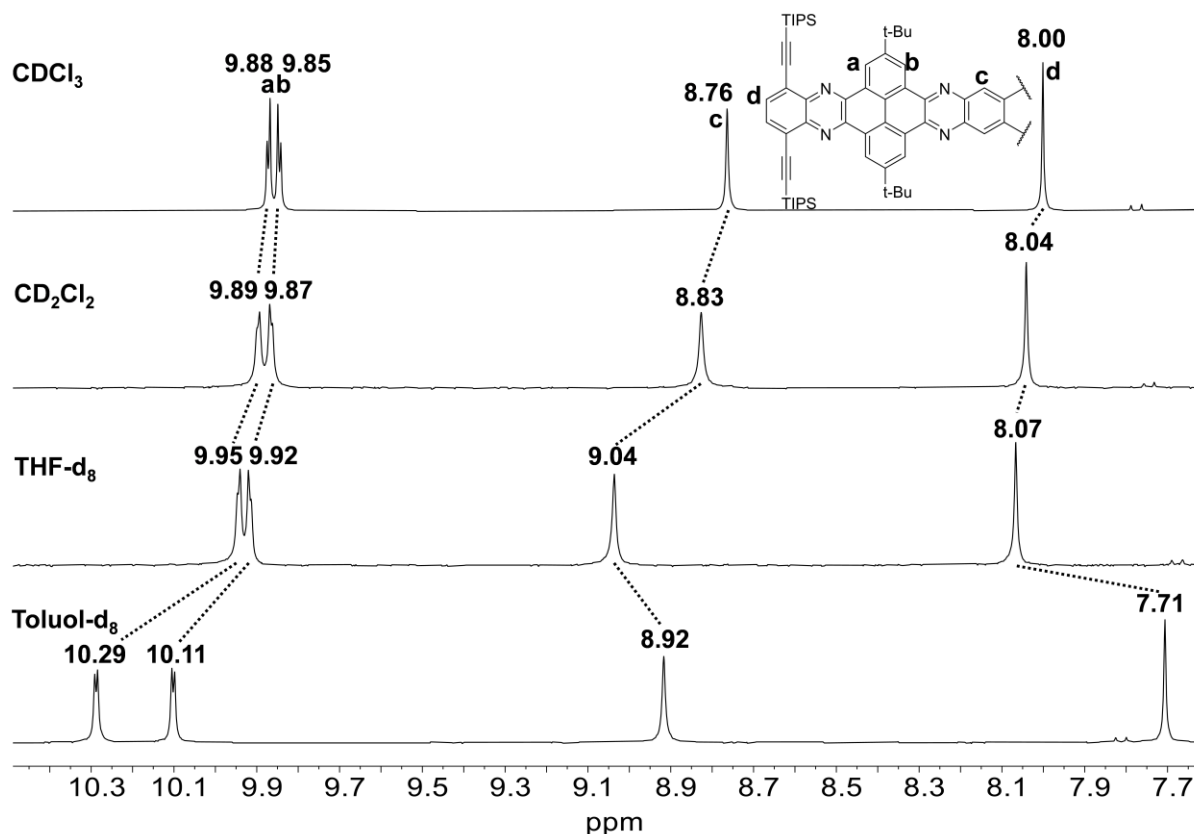


Abbildung 3.79. Vergleich der ¹H-NMR-Spektren von **TBTQ-trisQPP** in CDCl₃, CD₂Cl₂, THF-d₈ und Toluol-d₈ bei 300 MHz. Reproduziert aus Ref. [54] mit freundlicher Genehmigung des Wiley-VCH Verlags.

Das Aggregationsverhalten in einem Lösungsmittel/Anti-Solvens-System wurde ebenfalls durch Absorptions- und Emissionsspektroskopie, sowie NMR-spektroskopisch getestet. Dazu wurden Lösungen von **TBTQ-trisQPP** mit konstanter Konzentration (3.4 μmol L⁻¹) in CHCl₃ sowie in Mischungen von CHCl₃ und MeOH mit unterschiedlichen Volumenfraktionen X_{MeOH} ($X_{\text{MeOH}} = V_{\text{MeOH}}/(V_{\text{MeOH}}+V_{\text{CHCl}_3})$) im Bereich von 0.1 bis 0.9 in Schritten von $\Delta X = 0.1$ untersucht (Abbildung 3.80).

In den UV/Vis-Spektren in CHCl₃/MeOH wurden bis $X_{\text{MeOH}} = 0.7$ keine ausgeprägten Veränderungen gefunden. Danach wurde bei höheren Mengen an Antisolvens ein Intensitätsabfall beobachtet, der sich durch Fällung erklären lässt. In den Fluoreszenzspektren ist eine Rotverschiebung des Absorptionsmaximums von ca. 15 nm von $\lambda_{\text{em}} = 458$ nm in Chloroform nach ~473 nm in den CHCl₃/MeOH-Gemischen zu erkennen (Abbildung 3.80a). Bathochrome Verschiebungen in der Emission sind ein Indikator für Aggregatbildung.^[65] Bis $X_{\text{MeOH}} = 0.6$ blieb die Intensität konstant und verringerte sich dann mit höheren Methanoldmengen, was wiederum durch Ausfällung

erklärt werden kann. Auch die relative Intensitätszunahme der vibronischen Schulter bei ~ 521 nm kann durch Aggregation erklärt werden, da aggregierte Spezies die Relaxation zu vibronisch höheren Grundzuständen begünstigen.^[65] Für Triptycendständiges **QPP-TIPS** wurden die gleichen Beobachtungen gemacht, jedoch trat keine Fällung auf und die Verbindung blieb auch bei hohem MeOH-Gehalt ($X_{\text{MeOH}} = 0.9$) in Lösung.

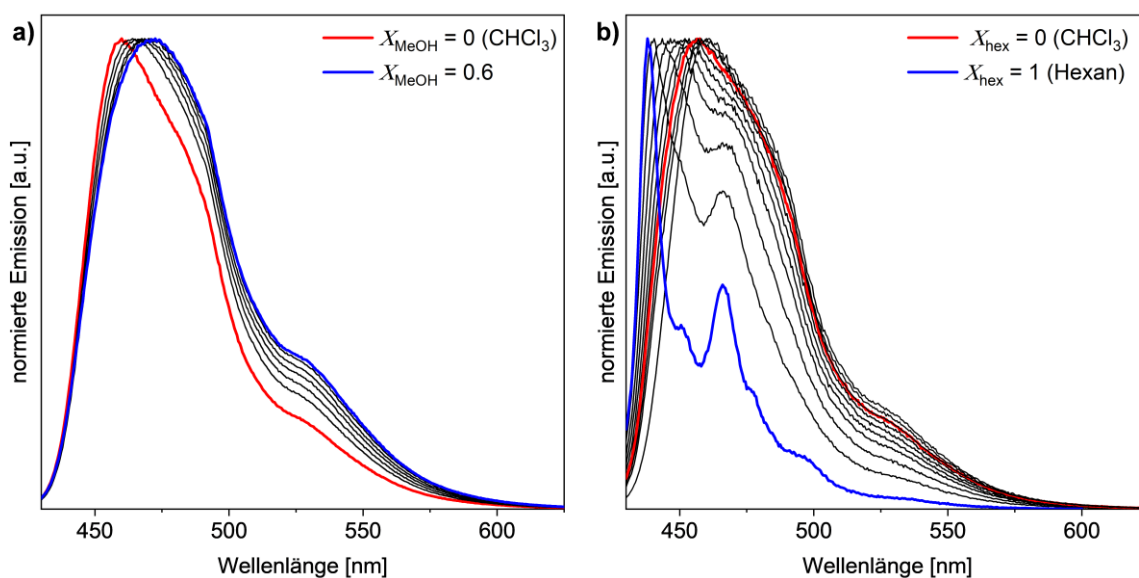


Abbildung 3.80. Normierte Emissionsspektren ($\lambda_{\text{ex}} = 425$ nm) von **TBTQ-trisQPP** ($c = 3.4 \mu\text{mol L}^{-1}$) in einem $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (a) oder $\text{CHCl}_3/n\text{-Hexan}$ -System (b) mit verschiedenen Volumenanteilen X von Methanol/ n -Hexan (in Schritten von $\Delta X = 0.1$). Reproduziert aus Ref. [54] mit freundlicher Genehmigung des Wiley-VCH Verlags.

Im Gegensatz dazu wurde bei Verwendung von n -Hexan eine hypsochrome Verschiebung um 20 nm von $\lambda_{\text{em}} = 458$ nm nach $\lambda_{\text{em}} = 438$ nm beobachtet, begleitet von einer allmählichen Verringerung der Signalbreite und einer allmählich höheren vibronischen Auflösung (Abbildung 3.80b). Die relative Abnahme der Intensitäten der Banden bei ~ 466 nm und ~ 521 nm zusammen mit der beobachteten Blauverschiebung bei abnehmender Lösungsmittelpolarität deutet darauf hin, dass n -Hexan die Aggregation hemmt, möglicherweise durch VdW-Wechselwirkungen mit den Alkylsubstituenten und der π -Ebene und so isolierte Moleküle begünstigt. Wiederum wurde dieselbe Beobachtung für **QPP-TIPS** gemacht.

Um einen tieferen Einblick in die Art der Aggregation bei höheren Polaritäten des Lösungsmittels zu erhalten, wurden auch $^1\text{H-NMR}$ -Studien in $\text{CDCl}_3/\text{MeOD}$ -

Gemischen durchgeführt, die von reinem CDCl_3 bis zu 36 Vol-% MeOD bei einer festen Konzentration von **TBTQ-trisQPP** (1.8 mg mL^{-1}) reichten (Abbildung 3.81).

Bei einem Anteil von MeOD von mehr als 36 Vol-% wurde Fällung beobachtet. Mit zunehmender Polarität findet sich eine Hochfeldverschiebung aller aromatischen Signale, begleitet von einer Signalverbreiterung. Beides ist charakteristisch für π -gestapelte Aggregate, die auf der NMR-Zeitskala einen schnellen Austausch erfahren.^[24c, 65, 136a, 174] Der stärkste Effekt zeigt sich bei den Signalen der Protonen H^a und H^b der Pyreneinheit, die sich um $\Delta\delta = 0.23 \text{ ppm}$ verschieben. Eine ähnliche Verschiebung findet sich für das Signal für H^d ($\Delta\delta = 0.21 \text{ ppm}$), während das Signal für H^c um $\Delta\delta = 0.16 \text{ ppm}$ verschoben ist. Somit sind die Pyreneinheit und die periphere Phenylen-Einheit geringfügig stärker an der π -Stapelung beteiligt als der Ring der TBTQ-Einheit.

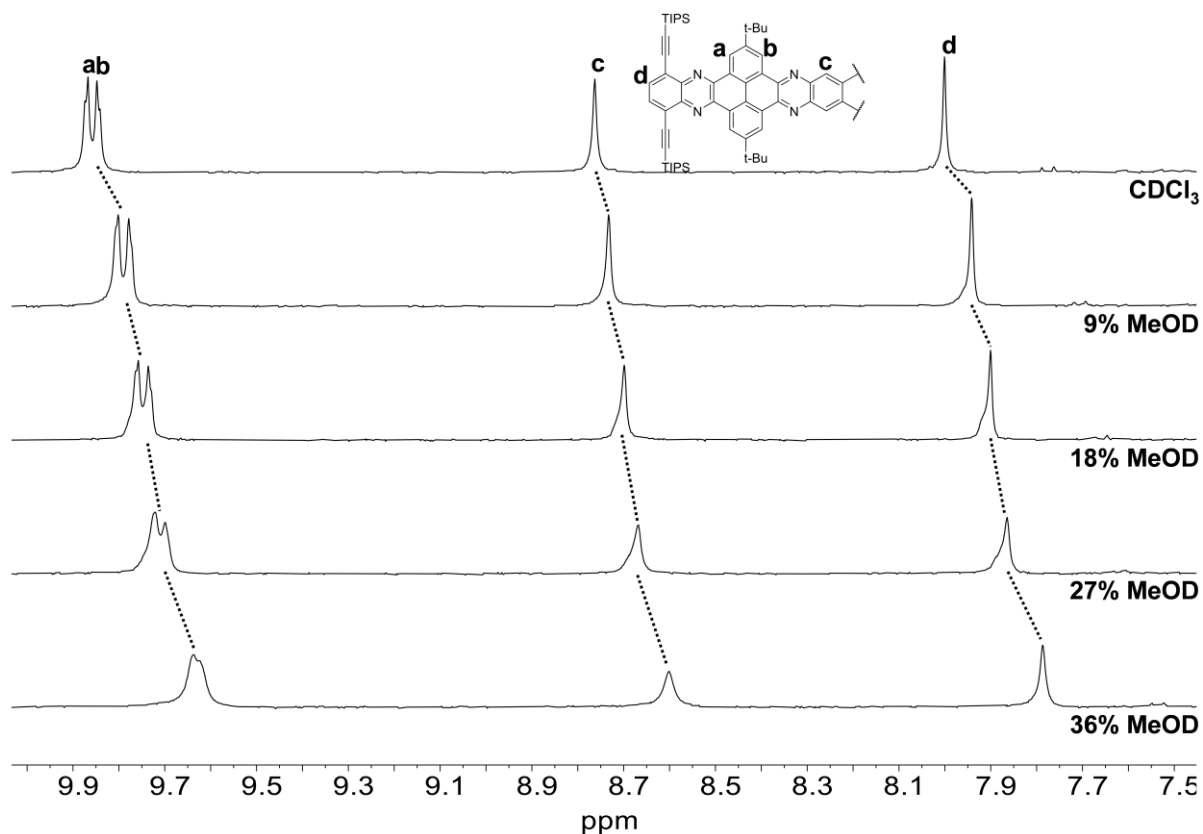


Abbildung 3.81. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (300 MHz) von **TBTQ-trisQPP** (1.8 mg mL^{-1}) in CDCl_3 (Ag-stabilisiert) mit zunehmenden Volumenanteilen an MeOD (von oben nach unten). Tetramethylsilan wurde als interner Standard verwendet. Adaptiert aus Ref. [54] mit freundlicher Genehmigung des Wiley-VCH Verlags.

Da die Aggregation durch zunehmende Lösungsmittelpolarität induziert und in unpolaren Lösungsmitteln reduziert wird, kann dies auf eine solvophobe Wirkung des hoch unpolaren aromatischen Systems in einer polaren Umgebung zurückgeführt werden. Keines der durchgeführten Experimente liefert Hinweise auf die Bildung der gewünschten, supramolekularen TBTQ-Kapsel, sodass davon auszugehen ist, dass die π -Stapelung der QPP-Einheiten nicht über die benötigte Direktionalität zur Bildung größerer, komplexer Strukturen, wie z.B. einer Kapsel, verfügt.

3.2.3.2 Optoelektronische Eigenschaften

In **TBTQ-trisQPP** sind drei QPP Flächen orthogonal in einer C_{3v} -Symmetrie zueinander angeordnet, wohingegen sich in dem Triptycen-basierten **trisQPP-TIPS** dieselben QPP-Einheiten in einer 120° -Orientierung befinden (D_{3h}). Durch Vergleich dieser beiden Moleküle sowie deren jeweiligen mono-erweiterten Homologen **TBTQ-QPP** und **QPP-TIPS** kann somit die Auswirkung der unterschiedlichen räumlichen Anordnung der QPP-Einheiten auf die optoelektronischen Eigenschaften untersucht werden. Insbesondere sollten Effekte der intramolekularen, elektronischen Kommunikation der einzelnen QPP-Einheiten durch Homokonjugation^[108] ersichtlich werden. Die optoelektronischen Eigenschaften von **trisQPP-TIPS** und **QPP-TIPS** wurden bereits zuvor teilweise untersucht,^[13t, 52, 81] zum Vergleich werden die Daten in die Diskussion miteinbezogen.

Die elektronische Struktur aller vier Verbindungen wurde im Programm „Gaussian16“ quantenchemisch berechnet (DFT-B3LYP/6-311++G**, Abbildung 3.82 und Abbildung 3.83 bzw. Tabelle 3.15). **TBTQ-QPP** besitzt zwei entartete HOMOs ($E_{\text{HOMO}} = -6.10$ eV), die energetisch vergleichbar sind mit dem HOMO bei $E_{\text{HOMO}} = -6.07$ eV und den beiden HOMO(-1)-Orbitalen bei $E_{\text{HOMO}-1} = -6.10$ eV von **TBTQ-trisQPP**. Die Atomorbitalkoeffizienten von **TBTQ-QPP** dieser Orbitale zeigen im Gegensatz zu Triptycen-basierten **QPP-TIPS** keine Beiträge, die am TBTQ-Kern delokalisiert sind. Bei Letzterem sind die Orbitalkoeffizienten des HOMO ($E_{\text{HOMO}} = -6.06$ eV) über das gesamte Molekül einschließlich der Triptyceneinheit delokalisiert. Dies ist auch der Fall für **trisQPP-TIPS** ($E_{\text{HOMO}} = -6.12$ eV). Für **trisQPP-TIPS** wurden zwei entartete LUMOs mit $E_{\text{LUMO}} = -2.95$ eV gefunden, während **TBTQ-trisQPP** nur ein LUMO bei $E_{\text{LUMO}} = -3.10$ eV aufweist.

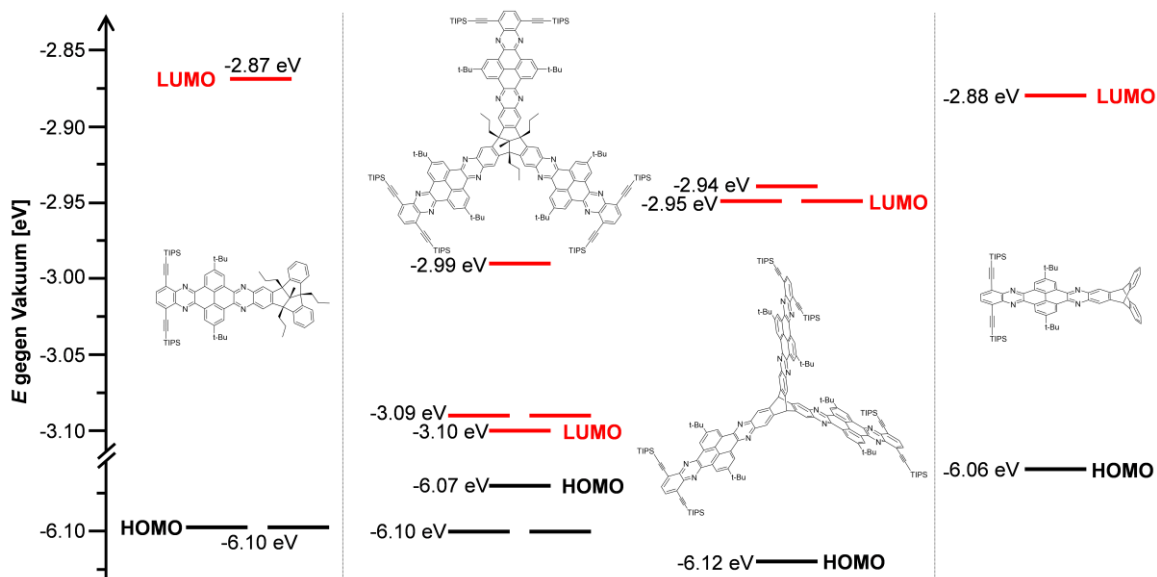


Abbildung 3.82. Orbital-Diagramme von **TBTQ-QPP**, **TBTQ-trisQPP**, **trisQPP-TIPS** und **QPP-TIPS** (von links nach rechts), berechnet im Programm „Gaussian16“ über DFT-B3LYP/6-311++G**. Propyl- und *tert*-Butylgruppen wurden durch Methylgruppen ersetzt und TIPS-Gruppen wurden weggelassen, um die Rechenzeit zu verkürzen. Reproduziert aus Ref. [54] mit freundlicher Genehmigung des Wiley-VCH Verlags.

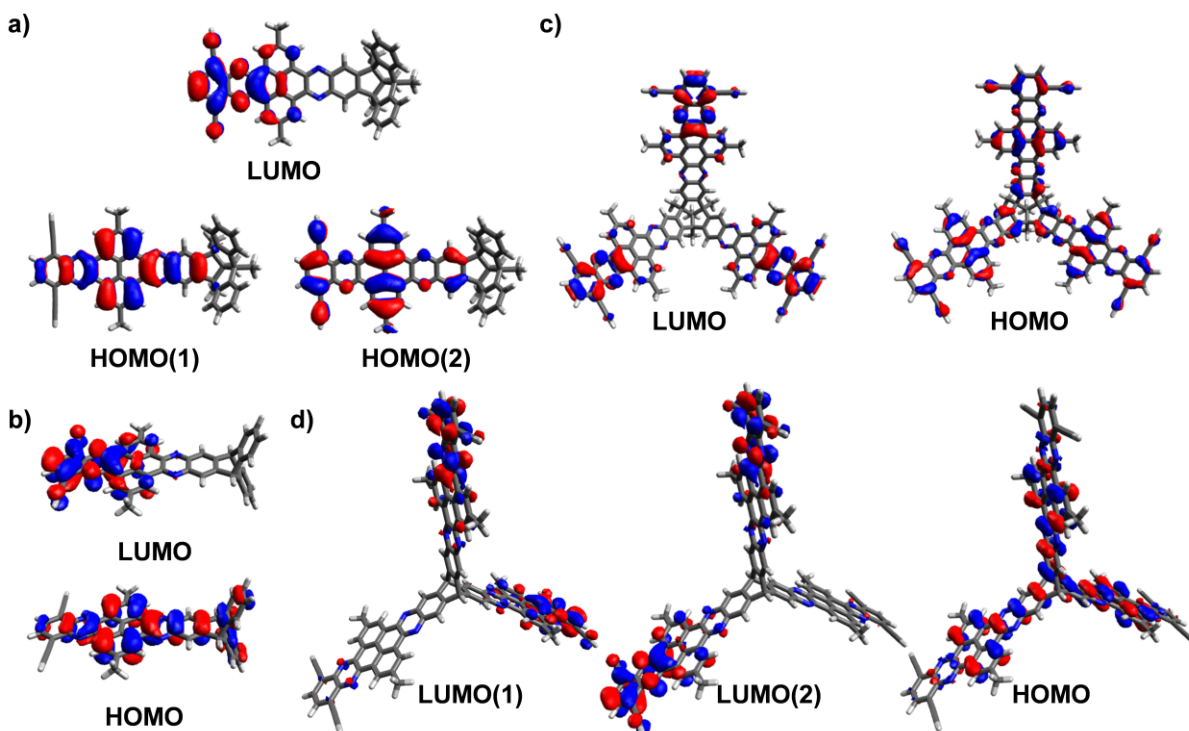


Abbildung 3.83. Vergleich der Grenzorbitale aller Verbindungen, berechnet im Programm „Gaussian16“ mit DFT-B3LYP/6-311++G**. a) **TBTQ-QPP**. b) **QPP-TIPS**. c) **TBTQ-trisQPP**. d) **trisQPP-TIPS**. Propyl- und *tert*-Butylgruppen wurden durch Methylgruppen ersetzt und TIPS-Gruppen wurden weggelassen, um die Rechenzeit zu verkürzen. Adaptiert aus Ref. [54] mit freundlicher Genehmigung des Wiley-VCH Verlags.

Die Orbitalkoeffizienten der LUMO- sind, genau wie die LUMO(+1)-Orbitale, bei beiden dreiflügligen QPPs hauptsächlich in der Peripherie der Moleküle zu finden. Eine zweifache Entartung, wie sie z.B. für das LUMO von **trisQPP-TIPS** oder das LUMO+1-Niveau von **TBTQ-trisQPP** gefunden wird, ist typisch für Moleküle mit C_3 -Symmetrie.^[13n, 175] Die elektronischen Bandlücken aller vier Verbindungen liegen innerhalb $E_g = 2.97$ eV (**TBTQ-trisQPP**) und $E_g = 3.23$ eV (**TBTQ-QPP**).

TBTQ-trisQPP und **trisQPP-TIPS** (Triptycen) sowie die **TBTQ-QPP** und **QPP-TIPS** (Triptycen) wurden über UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie in *n*-Hexan untersucht. Für alle vier Verbindungen wurden ähnliche Spektren erhalten. Vibronisch gut aufgelöste Absorptionsmaxima für **TBTQ-trisQPP** sind bei $\lambda_{\text{abs}} = 437, 428, 413, 404, 335$ und 321 nm zu finden, die, wie bereits mehrfach diskutiert, den $n-\pi^*$ - bzw. $\pi-\pi^*$ -Übergängen entsprechen (Abbildung 3.84a, oben). Für das Triptycen-basierte **trisQPP-TIPS**^[81] sind die relativen Intensitäten der bathochromen Übergänge, insbesondere der Absorptionsbande bei $\lambda_{\text{abs}} = 428$ nm, gegenüber **TBTQ-trisQPP** erhöht (Abbildung 3.84a, unten).

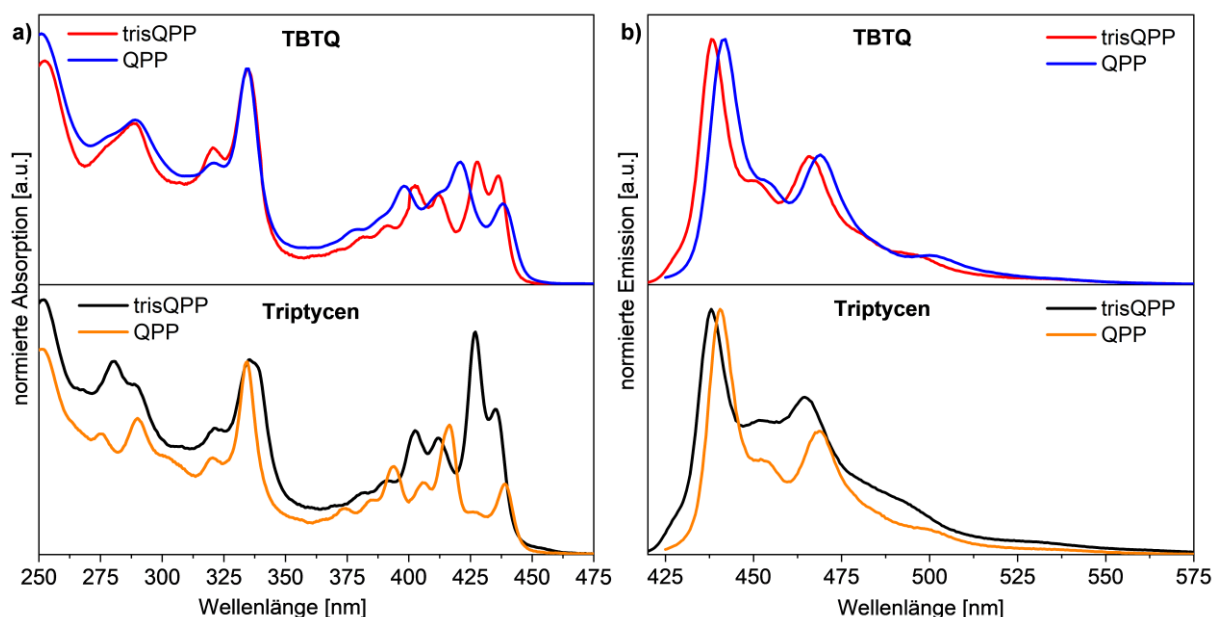


Abbildung 3.84. Absorptions- (a) und Emissionsspektren (b) von **TBTQ-trisQPP** und **TBTQ-QPP** sowie von Triptycen-basiertem **trisQPP-TIPS**^[13t, 81] und **QPP-TIPS**^[52] gemessen in *n*-Hexan ($1 \mu\text{mol L}^{-1}$) bei RT. Reproduziert aus Ref. [54] mit freundlicher Genehmigung des Wiley-VCH Verlags.

TBTQ-QPP und **QPP-TIPS** absorbieren im rotverschobenen Bereich bei $\lambda_{\text{abs}} = 438, 421$ und 398 nm für **TBTQ-QPP** und bei $\lambda_{\text{abs}} = 439, 416$ und 394 nm für **QPP-TIPS**^[52] (Abbildung 3.84a). Die $\pi-\pi^*$ -Übergänge sind in allen vier Fällen nahezu

unverändert (~ 335 nm). Erwartungsgemäß sind die Extinktionskoeffizienten für **TBTQ-trisQPP** viel größer als für die entsprechenden, monosubstituierten Derivate. Die optische Bandlücke ist für alle Verbindungen mit $E_{g,opt} = 2.8$ eV identisch.

Um ein besseres Verständnis der in den Spektren der mono- und dreifach erweiterten Verbindungen gefundenen Unterschiede zu erhalten, wurden von Tobias Kirschbaum (AK Mastalerz) mit dem Programm „Gaussian16“ quantenchemische Rechnungen (TDDFT-B3LYP/6-311G(d,p)) für **TBTQ-QPP** und **TBTQ-trisQPP** durchgeführt. Für **TBTQ-QPP** wurden die $n\text{-}\pi^*$ -Absorptionsbanden hauptsächlich HOMO(-1)-LUMO- und HOMO(-1)-LUMO(+1)-Übergängen zugeschrieben, während der HOMO-LUMO-Übergang lediglich eine schwache Oszillatorstärke aufweist (Abbildung 3.85a).

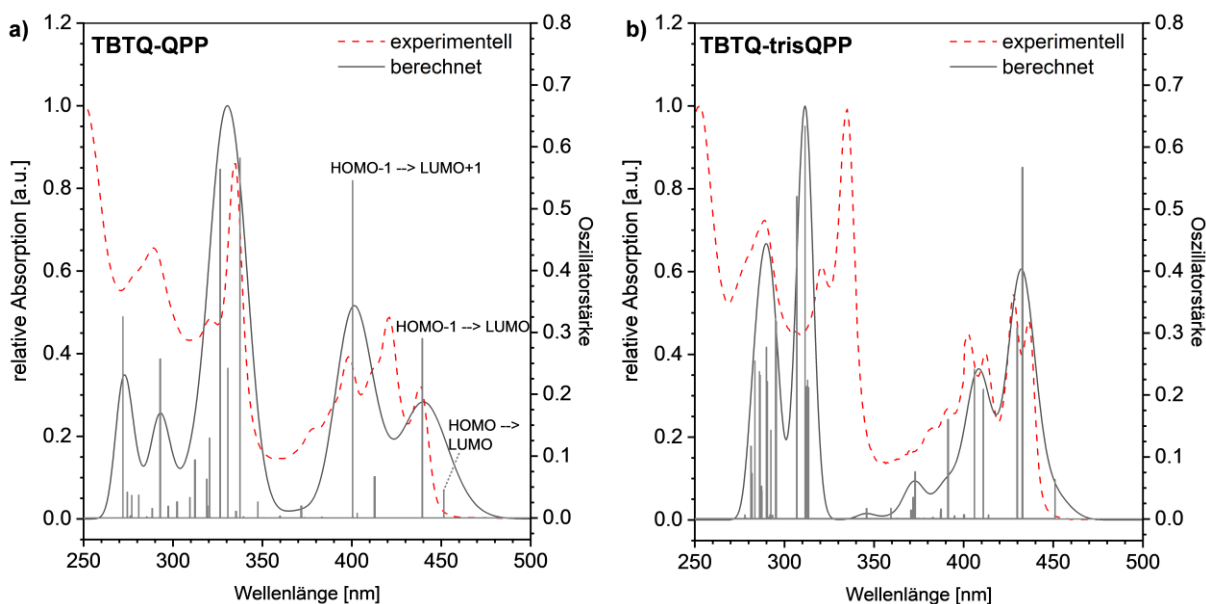


Abbildung 3.85. Vergleich zwischen den experimentellen Absorptionsspektren (rot, gepunktete Linie) und den in CH_2Cl_2 berechneten Spektren unter Anwendung von TD-DFT-Methoden (B3LYP/6-311G(d,p), grau, durchgezogene Linie) von **TBTQ-QPP** (a) **TBTQ-trisQPP** (b, UV-Korrektur: 39 nm). Die Spektren wurden von Tobias Kirschbaum (AK Mastalerz) mit dem Programm „Gaussian16“ berechnet. Adaptiert aus Ref. [54] mit freundlicher Genehmigung des Wiley-VCH Verlags.

Für **TBTQ-trisQPP** ist die Situation komplexer: Hier tragen eine Kombination mehrerer Übergänge zwischen den HOMO/HOMO(-1/-2/-3/-4/-5)- und LUMO/LUMO(+1/+2/+3)-Orbitalen zu jeder Absorptionsbande bei. Ein eindeutiger HOMO-LUMO-Übergang kann nicht gefunden werden, da dieser hier symmetrieverboten ist (Abbildung 3.85b).

Alle vier Verbindungen zeigen nahezu identische Emissionsspektren (Abbildung 3.84b). **TBTQ-trisQPP** und Triptycyl-basiertes **trisQPP-TIPS**^[13t] emittieren mit einer Photolumineszenzquantenausbeute von 3.5% (**TBTQ-trisQPP**) bzw. 5% (**trisQPP-TIPS**)^[13t] mit Maxima bei $\lambda_{em} = 438$ und 466 nm und zwei Schultern bei 450 nm und 493 nm. Für **TBTQ-QPP** und **QPP-TIPS**^[52] ist die Emission ähnlich, aber bathochrom um 2 nm verschoben mit einer Quantenausbeute von 10% für **TBTQ-QPP** und 8% für **QPP-TIPS**^[52]. Für **TBTQ-trisQPP** stieg die Quantenausbeute in Chloroform und THF auf 11%. Die Stokes-Verschiebungen betragen $E_{Stokes} = 52 \text{ cm}^{-1}$ für **TBTQ-trisQPP** bzw. **QPP-TIPS**^[52] und steigen auf 157 cm^{-1} für **trisQPP-TIPS**^[13t] bzw. 207 cm^{-1} für **TBTQ-QPP**.

Absorptions- und Emissionsspektren von **TBTQ-trisQPP** wurden zudem in verschiedenen Lösungsmitteln (CHCl_3 , CH_2Cl_2 , THF, Toluol) gemessen (Abbildung 3.86). In diesen Lösungsmitteln waren keine ausgeprägten Unterschiede zu dem in *n*-Hexan gemessenen Spektrum zu erkennen, jedoch konnten aufgrund der breiteren Banden weniger Maxima unterschieden werden (Abbildung 3.86a). In polaren Lösungsmitteln wie MeOH und Acetonitril konnten aufgrund der Unlöslichkeit der Verbindungen keine Spektren erhalten werden.

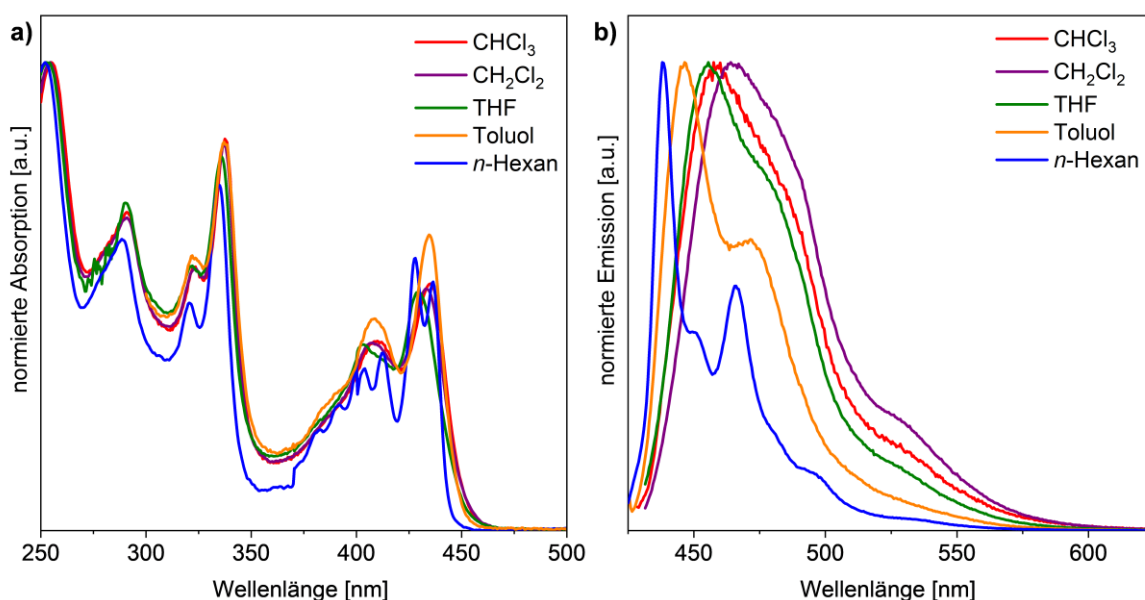


Abbildung 3.86. Absorptions- (a) und Emissionsspektren (b) von **TBTQ-trisQPP**, gemessen in verschiedenen Lösungsmitteln ($1 \mu\text{mol L}^{-1}$) bei RT. Reproduziert aus Ref. [54] mit freundlicher Genehmigung des Wiley-VCH Verlags.

In den entsprechenden Emissionsspektren verschiebt sich das Emissionsmaximum bathochrom von $\lambda_{em} = 438$ nm in *n*-Hexan, über $\lambda_{em} = 446$ nm in Toluol, $\lambda_{em} = 455$ nm in THF, $\lambda_{em} = 458$ nm in CH₃Cl nach $\lambda_{em} = 464$ nm in CH₂Cl₂ (Abbildung 3.86b).

Alle Verbindungen wurden durch CV und SWV in CH₂Cl₂ untersucht (Abbildung 3.87). Das erste Reduktionspotential ist für alle vier Verbindungen mit $E_{red,1} = -1.6$ eV identisch. Aus diesem wurde nach Gleichung 3 (Kap.3.1.1.2) für alle Verbindungen gleiche Elektronenaffinitäten von $EA = -3.2$ eV bestimmt. Sowohl für **TBTQ-QPP** als auch für **QPP-TIPS**^[52] finden sich drei Reduktionspotentiale bei $E_{red} = -1.6$, -2.0 und -2.4 V.

Während die CVs der trisQPPs aufgrund überlappender Signale schlecht aufgelöst sind (Abbildung 3.87b), lassen sich in den SWV-Spektren von **TBTQ-trisQPP** und Triptycen-basiertem **trisQPP-TIPS** fünf Reduktionspotentiale bei $E_{red} = -1.6$, -1.9 , -2.0 , -2.2 und -2.4 V unterscheiden.

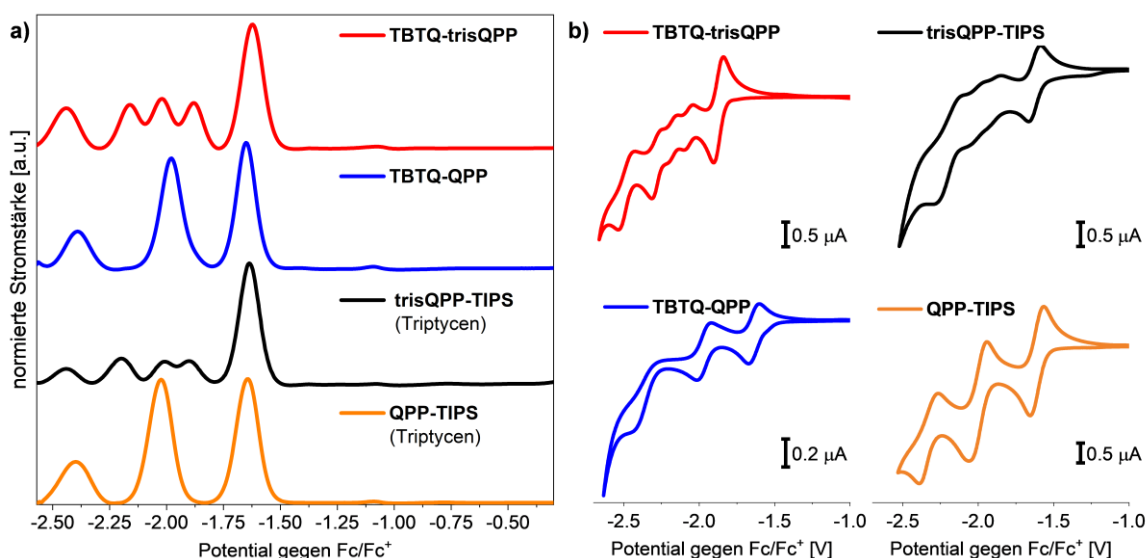


Abbildung 3.87. a) Normierte SWV-Voltammogramme (CH₂Cl₂, *n*Bu₄NPF₆ (0.1 mol L⁻¹), Amplitude: 20 mV, Frequenz: 25 Hz, Inkrement: 5 mV, basislinienkorrigiert), gemessen bei RT mit einer Pt-Elektrode, einer Ag/Ag⁺-Pseudoreferenzelektrode und Fc/Fc⁺ als interne Referenz. b) Cyclovoltammogramme (Scangeschwindigkeit: 100 mV s⁻¹) von **TBTQ-trisQPP** und Triptycen-basiertem **trisQPP-TIPS** sowie **TBTQ-QPP** und Triptycen-endständigem **QPP-TIPS**^[52]. Reproduziert aus Ref. [54] mit freundlicher Genehmigung des Wiley-VCH Verlags.

Das erste Reduktionspotential entspricht Elektronen, die auf der Peripherie der TBTQ- bzw. Triptycenarme verteilt werden (vgl. LUMO-Orbitale in Abbildung 3.83) und bleibt unverändert. Das zweite Reduktionspotential in den tris-QPP-Derivaten wird

dreifach aufgespalten. Als wahrscheinliche Ursache dieser dreifachen Aufspaltung der zweiten Reduktionswellen ist die durch jedes zusätzliche Elektron zunehmende Abstoßung durch Coulomb-Wechselwirkung. Erst kürzlich wurden für D_{3h} -symmetrische Triperylenopropellantriimide dieselben Beobachtungen gemacht.^[175c] Tabelle 3.15 fasst die optoelektronischen Eigenschaften zusammen.

Tabelle 3.15. Optoelektronische und elektrochemische Eigenschaften von **TBTQ-trisQPP**, **TBTQ-QPP**, sowie der Triptycen-basierten Homologen **trisQPP-TIPS** und **QPP-TIPS**. Adaptiert aus Ref. [54] mit freundlicher Genehmigung des Wiley-VCH Verlags.

Verbindung	TBTQ-trisQPP	TBTQ-QPP	trisQPP-TIPS	QPP-TIPS
$E_{\text{HOMO}}^{\text{[a]}}$ [eV]	-6.07	-6.10	-6.12	-6.06
$E_{\text{LUMO}}^{\text{[a]}}$ [eV]	-3.10	-2.87	-2.95	-2.88
$E_{\text{g}}^{\text{[a]}}$ [eV]	2.97	3.23	3.17	3.18
$\lambda_{\text{abs}}^{\text{[b,c]}}$ [nm] (lg ϵ)	437 (5.25)	438 (4.34)	435 (n.b.) ^[h]	439 (4.58) ^[i]
$\lambda_{\text{onset}}^{\text{[b]}}$ [nm]	444	447	443 ^[h]	446 ^[i]
λ_{em} [nm] (λ_{ex} [nm]) ^[b]	438 (427)	442 (428)	438 (415) ^[h]	440 (419) ^[i]
$E_{\text{Stokes}}^{\text{[b]}}$ [cm ⁻¹]	52	207	157 ^[h]	52 ^[i]
Φ [%]	3.5 (<i>n</i> -Hexan) 11 (CHCl ₃) 11 (THF)	10 (<i>n</i> -Hexan)	5 (<i>n</i> -Hexan) ^[h]	8 (<i>n</i> -Hexan) ^[i] 19 (CHCl ₃) ^[i]
$E_{\text{g(opt)}}^{\text{[d]}}$ [eV]	2.8	2.8	2.8 ^[h]	2.8 ^[i]
$E_{\text{red,SQV}}^{\text{[e]}}$	-1.6	-1.6	-1.6	-1.6
$(E_{\text{red,CV}}^{\text{[e]}}$ [V]; $\Delta E_{\text{p,CV}}^{\text{[f]}}$ [mV])	(-1.6; 90) -1.9 (-1.9; 90) -2.0 (-2.0; 90) -2.2 (-2.2; 90) -2.4 (-2.4; 150)	(-1.6; 70) -2.0 (-2.0; 100) (n.b.)	(-1.6; 80) -1.9 (-1.9; 100) -2.0 (-2.0; 100) -2.2 (-2.2; 190) -2.4 (n.b.)	(-1.6; 90) ^[i] -2.0 (-2.0; 120) ^[i] -2.4 (-2.3; 130) ^[i]
$EA^{\text{[g]}}$ [eV]	-3.2	-3.2	-3.2	-3.2 ^[i]

[a] Erhalten aus quantenchemischen Rechnungen unter Verwendung von DFT-B3LYP/6-311++G** mit dem Programm „Gaussian16“. [b] Gemessen in *n*-Hexan bei RT. [c] Wellenlänge des rotverschobenen Absorptionsmaximums. [d] Abgeschätzt über Anfangssteigung, $E_{\text{g(opt)}} = 1242/\lambda_{\text{onset}}$. [e] Reduktionspotentiale gemessen durch CV (Scangeschwindigkeit: 50 mV s⁻¹) bzw. SWV mit einer Pt-Elektrode und *n*Bu₄NPF₆ als Elektrolyt und Fc/Fc⁺ als interne Referenz. [f] Abstand zwischen anodischem und kathodischen Maximum (CV), $\Delta E_{\text{p}} = E_{\text{p,a}} - E_{\text{p,c}}$. [g] Elektronenaffinität abgeschätzt über $EA = -(E_{\text{red,CV}} + 4.8)$ eV. [h] Entnommen aus Ref. [13t, 81]. [i] Entnommen aus Ref. [52].

Diese Unterschiede, die in den Voltammogrammen der beiden trisQPP-Derivate im Vergleich zu ihren entsprechenden monoerweiterten Modellverbindungen gefunden werden, zeigen deutlich, dass die drei QPP-Einheiten im TBTQ-Derivat genau wie beim Triptycylen elektronisch kommunizieren.^[108] Dies steht nicht im Einklang mit früheren photophysikalischen Untersuchungen, die darauf hinwiesen, dass zwischen den drei Chromophoren in TBTQ keine elektronische Kopplung auftritt.^[160b, 162, 176]

3.3 Weitere Pyren-fusionierte Pyrazaacene (PPAs)

3.3.1 Di- und tetracyano-substituierte PPAs

3.3.1.1 Einleitende Bemerkungen

Organische Moleküle mit tiefliegenden LUMO-Orbitalen stellen potentielle n-Halbleiter in OFETs,^[14a, b, d, 177] oder Elektronenakzeptoren in Solarzellen bzw. OLEDs^[15a, b, 177] dar. Im Bereich der OFETs begünstigen niedrige LUMOs die Elektroneninjektion und passen zur Austrittsarbeit von Goldelektroden.^[13e, af] Zudem wird die Stabilität erhöht, indem die Zersetzung negativ geladener Spezies in Anwesenheit von Sauerstoff oder Wasser verringert wird.^[177a, 178] Um Reaktion mit Wasser zu verhindern ist ein LUMO-Niveau von mindestens -3.7 eV notwendig, für Sauerstoff -4.0 eV.^[177a]

Häufig angewendete Methoden zur Absenkung des LUMOs bestehen darin, elektronenziehende Gruppen oder Atome (z. B. Halogene, Bor-, Cyano- oder Carbonylgruppen) an ein aromatisches Rückgrat zu binden, oder Heteroatome wie Stickstoff in das aromatische System zu integrieren.^[13al, 38, 43b, 177a, 179] Beispiele für elektronenarme Moleküle, die bereits erfolgreich in OFETs als n-Halbleiter eingesetzt wurden, wie das in der Einleitung bereits erwähnte **TIPS-TAP** (vgl. Abbildung 1.3) mit $E_{\text{LUMO}} = -3.43 \text{ eV}$ ($\mu_e = 11.0\text{-}13.3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$),^[38, 179a] das dichlorierte Naphtalindiimid-Derivat **Cl₂-NDI** mit $E_{\text{LUMO}} = -4.01 \text{ eV}$ ($\mu_e = 8.6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$),^[179b, c] 2D-erweitertes, chinoides Terthiophen **2-DQTT-o** mit $E_{\text{LUMO}} = -4.51 \text{ eV}$ ($\mu_e = 3.0 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$)^[179e] oder vierfach B-N-fusioniertes Dibenzoazaacen **QBNA** mit $E_{\text{LUMO}} = -4.58 \text{ eV}$ ($\mu_e = 1.6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$),^[13af] sind in Abbildung 3.88 gezeigt.

Noch sind jedoch nur wenige n-Halbleiter mit hoher Elektronenmobilität bekannt. PPAs stellen in diesem Zusammenhang eine vielversprechende Substanzklasse dar, da sie bereits über intrinsisch niedrige LUMOs bei gleichzeitig hoher Stabilität verfügen (-3.2 eV bis -3.8 eV für PPAs zwischen sechs und 16 linear anellierten Ringen).^[13b, c, ah] Durch zusätzliche, elektronenziehende Substituenten, wie z.B. Cyanogruppen, sollten sich die LUMOs noch weiter absenken lassen.^[13e]

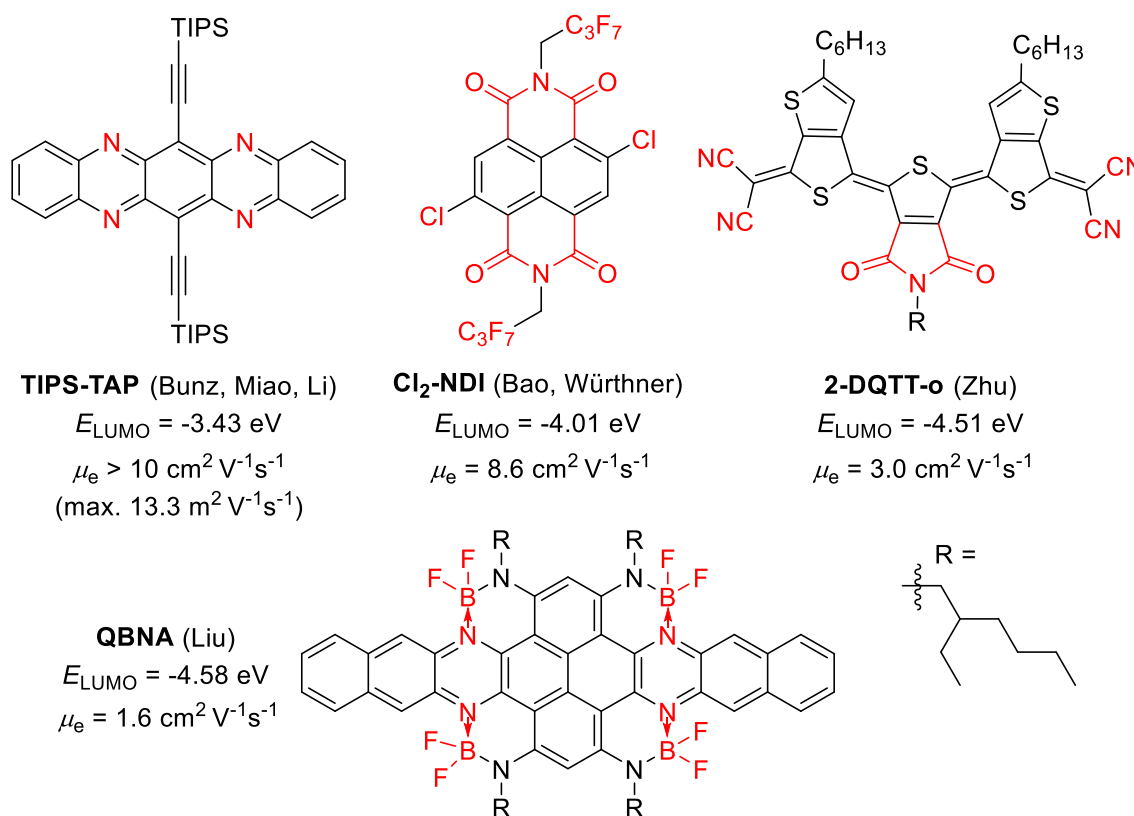
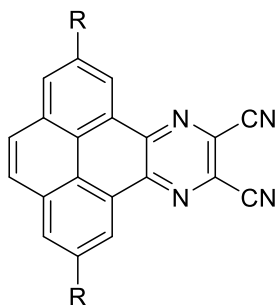


Abbildung 3.88. Beispiele für Moleküle mit tief liegenden LUMOs, die als n-Halbleiter in OFETs eingesetzt wurden. Elektronenziehende Gruppen sind in Rot hervorgehoben.^[13af, 38, 179a-c, 179e]

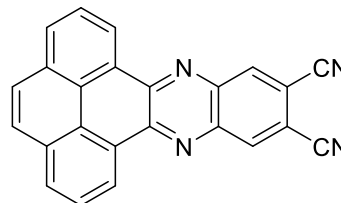
Überraschenderweise wurden in der Literatur bisher nur wenige cyano-substituierte PPAs beschrieben. Abbildung 3.89 gibt einen Überblick über einige Derivate. Erstmals wurde 1975 die Synthese sowie IR- und UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen von **PQDC** und **H-PPQTC** von Wöhrle und Mitarbeitern beschrieben.^[180] Diese beiden Derivate stellten zunächst Edukte für die Synthese von Amino-Iminopyrazinen als potentielle Vorläufer für Phthalocyanine dar.^[180] Die Synthese von Phthalocyaninen aus **H-PPQTC** gelang schließlich Nardi *et al.* im Jahr 2014 auf Cu-Oberflächen (Schema 3.20).^[181] **tBu-PPQTC** wurde von Liu und Mitarbeitern im Jahr 2011 synthetisiert und zusammen mit **H-PPQTC** mittels UV/Vis,

Photolumineszenz und CV untersucht.^[15f] Hierbei zeigte sich, dass diese Strukturen vergleichbare LUMO-Niveaus wie PCBM₆₁ haben und somit als potenzielle Elektronenakzeptoren für organisch-elektronische Anwendungen in Frage kommen.

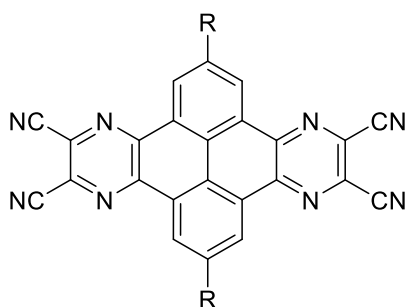


PQDC (R = -H), 1975, Wöhrle, XRD (2020, Sutherland) ✓

^tBu-PQDC (R = -^tBu), 2015, Mateo-Alonso, Jiang, keine XRD ✗



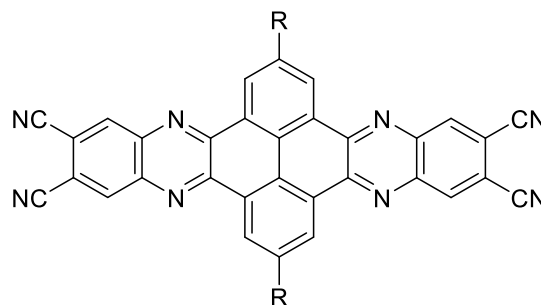
PPDC, *unbekannt*



H-PPQTC (R = -H), 1975, Wöhrle, *keine XRD* ✗

^tBu-PPQTC (R = -^tBu), 2011, Liu, *keine XRD* ✗

TIPS-PPQTC (R = TIPS-Ethynyl), 2014, Mateo-Alonso, *keine XRD* ✗



H-QPPTC (R = -H), *unbekannt*

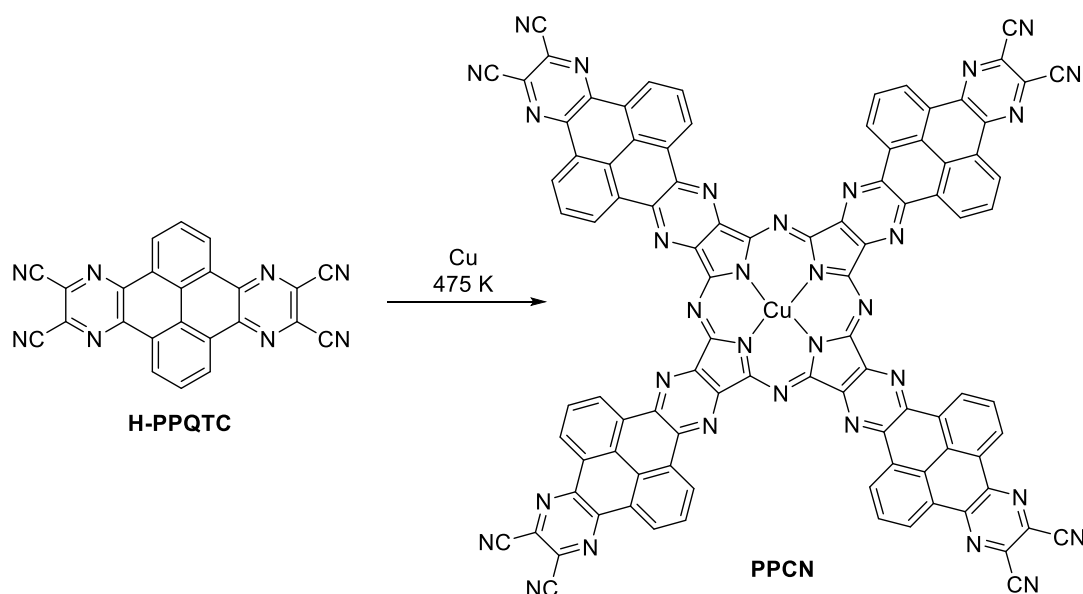
^tBu-QPPTC (R = -^tBu), 2011, Abdel-Razik, *keine XRD* ✗

TIPS-QPPTC (R = TIPS-Ethynyl), 2014, Mateo-Alonso, *keine XRD* ✗

Abbildung 3.89. Übersicht über literaturbekannte und im Zuge dieser Arbeit erstmals synthetisierte PPAs.^[13e, f, 15f, 180, 182-183] Adaptiert aus Ref. [184] mit freundlicher Genehmigung des Wiley-VCH Verlags.

^tBu-PQDC wurde im Jahr 2015 sowohl von Mateo-Alonso,^[13f] als auch von Jiang, der **^tBu-PQDC** analog der in Schema 3.20 gezeigten Reaktion zur Phthalocyaninsynthese einsetzte,^[182] erstmals beschrieben.

Abdel-Razik und Mahmoud synthetisierten **^tBu-QPPTC** und verwendeten es zur Darstellung von Phthalocyanin-basierten Polymernetzwerken.^[183] **TIPS-PPQTC** und **TIPS-QPPTC** als lösliche, TIPS-Ethynyl-substituierte Derivate wurden von Mateo-Alonso und Mitarbeitern berichtet.^[13e]



Schema 3.20. Synthese von Pyrazinophenanthrochinoxalintetracarbonitril (**PPCN**) aus **H-PPQTC** auf einer Cu-Oberfläche nach Nardi *et al.*^[181]

Mit Ausnahme von **PQDC**, von dem erst vor kurzem von Sutherland und Mitarbeitern eine Kristallstruktur beschrieben wurde,^[185] existieren bislang keine Festkörperstrukturen, die Auskunft über deren Potential als n-Halbleiter geben könnten.

Zusätzlich zu dem elektronischen Einfluss der Cyanogruppen besitzen diese auch die Fähigkeit, über verschiedene Wechselwirkungsmöglichkeiten die Festkörperstruktur zu beeinflussen. Neben der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen über das negativ polarisierte Stickstoffatom,^[2d] können Cyanogruppen untereinander über Dipol-Dipol-Wechselwirkungen interagieren (Abbildung 3.90). Hierbei kann zwischen einer antiparallelen, parallelen und einer gewinkelten Geometrie unterschieden werden.^[70]

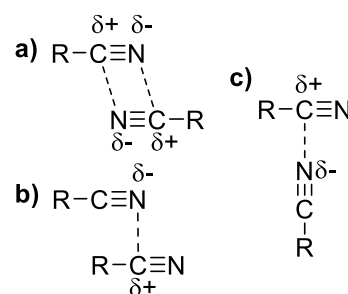


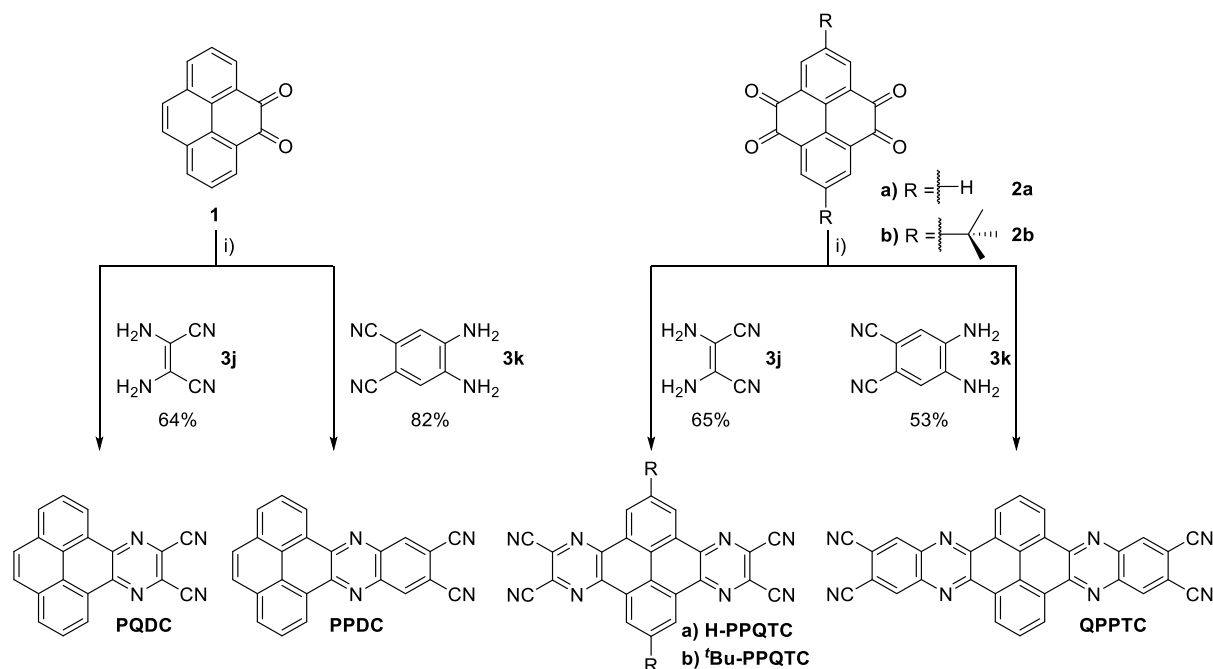
Abbildung 3.90. CN...CN-Wechselwirkungsmotive: a) Antiparallel, b) Parallel, c) Gewinkelt.^[70]

Wie bereits erwähnt gibt es nur wenig Informationen zur Festkörperstruktur dieser Verbindungsklasse. Während ihres Forschungspraktikums synthetisierte Ioana Ciubotaru eine Serie der in Abbildung 3.89 gezeigten PPAs ohne weitere Substituenten und untersuchte deren optoelektronischen Eigenschaften sowie Kristallisationsverhalten.^[186] Das Fehlen weiterer Substituenten außer den Cyanogruppen sollte dabei eine maximale Überlappung der π -Flächen ermöglichen.

^tBu-PPQTC wurde darüber hinaus von Felix Mildner während seiner Bachelorarbeit untersucht.^[187] Mit Hilfe der von Farhad Ghalami (AK Elstner, KIT) berechneten Transferintegrale für die einzelnen Festkörperstrukturen sollten Erkenntnisse über die Ladungstransporteigenschaften dieser Verbindungen und damit über deren Potential als n-Halbleiter gewonnen werden.

3.3.1.2 Synthese und Charakterisierung

Zur Synthese von Phenanthrochinoxalinodicarbonitril (**PQDC**) und Phenanthrophenazindicarbonitril (**PPDC**) wurde Pyrendion **1**^[20] in einer säurekatalysierten Kondensationsreaktion mit 2,3-Diaminomaleonitril **3j** bzw. 4,5-Diaminophthalonitril **3k** umgesetzt.^[13e] Die Pyrazinophenanthrochinoxalintetracarbonitril-Derivate **H-PPQTC** und **^tBu-PPQTC** sowie Chinoxalinophenanthrophenazintetracarbonitril **QPPTC** wurden entsprechend aus den Pyrentetraonen **2a/b** synthetisiert (Schema 3.21).^[20, 168]



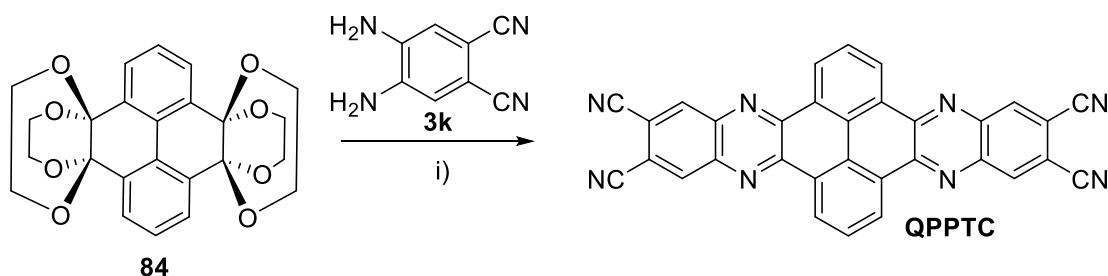
Schema 3.21. Synthese von Di- und Tetracyanopyrazinen **PQDC**, **PPDC**, **H-PPQTC**, **^tBu-PPQTC** und **QPPTC**. Bedingungen: i) EtOH/AcOH (1:1), Ar, 80 °C, 11-16 h. Adaptiert aus Ref. [184] mit freundlicher Genehmigung des Wiley-VCH Verlags.

Nach der Reaktion wurden die Rohprodukte durch Filtration isoliert und mit Methanol gewaschen. Anschließend wurden **PQDC**, **H-PPQTC** und **^tBu-PPQTC** zum Entfernen von Verunreinigungen in 30% Salpetersäure refluxiert und heiß filtriert.^[181]

Während dieses Schrittes wurde ein Farbwechsel von dunkelbraun zu beige beobachtet. Nach Filtration und Waschen mit Wasser und Methanol wurden die Feststoffe in einer Soxhlet-Apparatur mit THF extrahiert, wodurch **PQDC** als metallisch-goldfarbenes Pulver und die beiden **PPQTC**-Derivate als hellgelbe Feststoffe erhalten wurden.

Die Ausbeuten der drei Verbindungen lagen zwischen 64-65%. **PPDC** wurde durch Waschen mit THF und Methanol aufgereinigt und als orangefarbenes Pulver in einer Ausbeute von 82% isoliert. Die Soxhlet-Extraktion mit THF lieferte **QPPTC** als gelbes Pulver in 53% Ausbeute. **PPDC** konnte durch Sublimation in einem Kugelrohrföfen bei 300 °C und $(5-8) \cdot 10^{-3}$ mbar weiter aufgereinigt werden. **PQDC** und die beiden **PPQTC**-Derivate konnten unter ähnlichen Bedingungen sublimiert werden, zeigten aber nach der Sublimation zwei zusätzliche Singulets bei $\delta = 10.81$ und 8.09 ppm in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, die auf eine Zersetzung hinwiesen. Alle Verbindungen wurden durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse vollständig charakterisiert, um für nachfolgende Tests in OFETs eine hohe Reinheit zu gewährleisten. Lediglich für **QPPTC** konnte aufgrund zu geringer Löslichkeit keine NMR-Analyse durchgeführt werden.

Eine optimierte Synthese von **QPPTC** geht von Ketal-geschütztem Tetraon **84** (vgl. Kap.3.3.2) aus, das sich direkt zu **QPPTC** kondensieren lässt (Schema 3.22). In diesem Fall ist eine stärkere Säure (Trifluoressigsäure) notwendig, um die Carbonylpositionen *in situ* freizusetzen, wohingegen mit Essigsäure keine Reaktion stattfindet.



Schema 3.22. Alternative Synthese von **QPPTC**. Bedingungen: i) CHCl_3/TFA , 70 °C, 16 h, Ar, 96%.

Nach beendeter Reaktion wurde die erhaltene Suspension abfiltriert und mit Ethanol gewaschen. Das nach dieser Methode hergestellte **QPPTC** war

elementaranalytisch rein und stimmte IR-spektroskopisch und massenspektrometrisch mit dem zuvor nach Schema 3.21 hergestellten Material überein. Die Ausbeute war mit 96% fast quantitativ und damit deutlich höher als bei direkter Kondensation mit Tetraon **2a** (53%). Die Aufarbeitung durch simples Waschen war zudem deutlich zeitsparender als die Soxhlet-Extraktion. Die gefundenen Vorteile dieser Variante könnten auf eine erhöhte Löslichkeit Ketal-geschützter Spezies zurückzuführen sein. Dies wird durch Kristallstrukturen mehrerer Derivate gestützt, welche zeigen, dass die Ketalgruppen die π -Stapelung der Pyreneinheiten unterdrücken können (vgl. Kap.3.3.2.1).

3.3.1.3 Optoelektronische Eigenschaften

Für alle PPAs wurden quantenchemische Rechnungen (DFT-B3LYP/6-311++G**) durchgeführt (Abbildung 3.91). Die Grenzorbitale der Dicyanoverbindungen liegen bei $E_{\text{LUMO}} = -3.3$ eV und $E_{\text{HOMO}} = -6.6$ eV für **PQDC** bzw. $E_{\text{LUMO}} = -3.5$ eV und $E_{\text{HOMO}} = -6.5$ eV für **PPDC**. Die Erweiterung des π -Systems in **PPDC** um einen Ring bewirkt eine Verkleinerung der elektronischen Bandlücke ($E_g = -3.0$ eV um 0.3 eV gegenüber der von **PQDC** ($E_g = -3.3$ eV)).

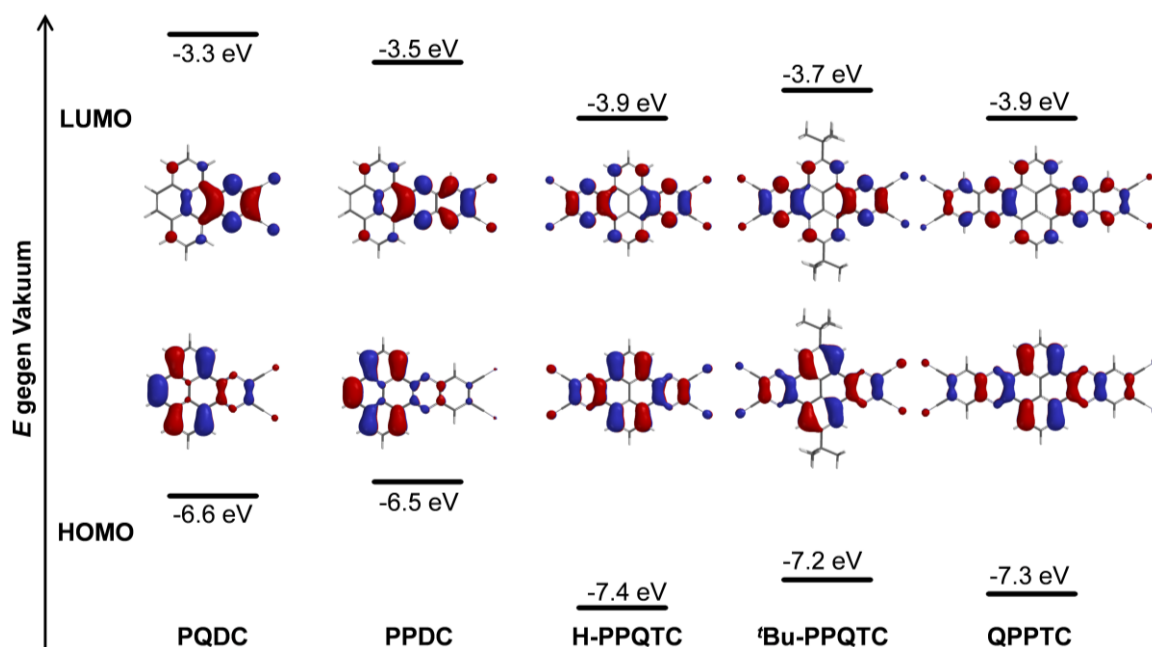


Abbildung 3.91. HOMO-LUMO-Diagramm von **PQDC**, **PPDC**, **H-PPQTC**, **'Bu-PPQTC** und **QPPTC** (berechnet über DFT-B3LYP:6-311++G**). Reproduziert aus Ref. [184] mit freundlicher Genehmigung des Wiley-VCH Verlags.

In den Tetracyano-PPAs sind die Grenzorbitale gegenüber den Dicyanoverbindungen deutlich abgesenkt. **H-PPQTC** und **QPPTC** haben identische LUMO-Niveaus ($E_{\text{LUMO}} = -3.9$ eV) und nahezu identische HOMO-Energien ($E_{\text{HOMO}} = -7.3$ bis -7.4 eV). Damit liegen die LUMOs etwas niedriger als bei den entsprechenden TIPS-Ethynyl-substituierten Tetracyanoderivaten ($E_{\text{LUMO}} = -3.4$ bis -3.5 eV).^[13e] Die *tert*-Butylgruppen in **tBu-PPQTC** bewirken eine Destabilisierung beider Grenzorbitale um 0.2 eV auf $E_{\text{LUMO}} = -3.7$ eV bzw. $E_{\text{HOMO}} = -7.2$ eV. Die HOMO-Orbitale sind in allen Verbindungen über das gesamte System delokalisiert mit erhöhten Orbitalkoeffizienten auf der Pyreneinheit. Die LUMO-Orbitale sind in den Tetracyano-PPAs gleichmäßig über das gesamte System delokalisiert, wohingegen in den Dicyano-PPAs die Orbitalkoeffizienten auf der Pyrazineinheit größer sind.

Alle synthetisierten PPAs wurden über Absorptions- und Emissionsspektroskopie in CH_2Cl_2 *o*-DCB (**QPPTC**) oder (Abbildung 3.92a) untersucht. Die Absorptionsspektren von **PQDC** und **H-PPQTC** sind bereits literaturbekannt,^[180] wurden aber ebenfalls in die Diskussion miteinbezogen. Ausgeprägte Unterschiede wurden zwischen di- und tetrasubstituierten Verbindungen beobachtet, während ähnliche Spektren jeweils für alle disubstituierten und tetrasubstituierten PPAs erhalten wurden.

PQDC zeigt Absorptionsmaxima bei $\lambda_{\text{abs}} = 447, 354, 313, 284$ und 258 nm, die den $n\text{-}\pi^*$ und $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergängen entsprechen.^[24a, 180] Aufgrund der Erweiterung des aromatischen Kerns wird für **PPDC** eine bathochrome Verschiebung der rotverschobenen Banden nach $\lambda_{\text{abs}} = 485$ nm beobachtet. Die zwei Maxima bei $\lambda_{\text{abs}} = 348$ und 333 nm sind im Vergleich zu **PQDC** wesentlich besser aufgelöst. Beide Verbindungen haben sehr ähnliche Emissionsspektren mit einem Maximum bei $\lambda_{\text{ex}} = 533\text{-}534$ nm. **PQDC** zeigt zusätzlich eine Schulter bei $\lambda_{\text{ex}} = 510$ nm. Hieraus ergeben sich Stokes-Verschiebungen von $E_{\text{Stokes}} = 3609$ cm^{-1} für **PQDC** und $E_{\text{Stokes}} = 1891$ cm^{-1} für **PPDC**. Somit kann eine Abnahme der Reorganisationsenergie beim Übergang vom ersten angeregten Zustand in den Grundzustand von **PQDC** nach **PPDC** angenommen werden.^[188] Dies könnte durch das größere aromatische System von **PPDC** erklärt werden, das bei Anregung weniger stark durch strukturelle Veränderungen beeinflusst wird. Die Photolumineszenzquantenausbeute betrug 31% für **PQDC** und 22% für **PPDC**.

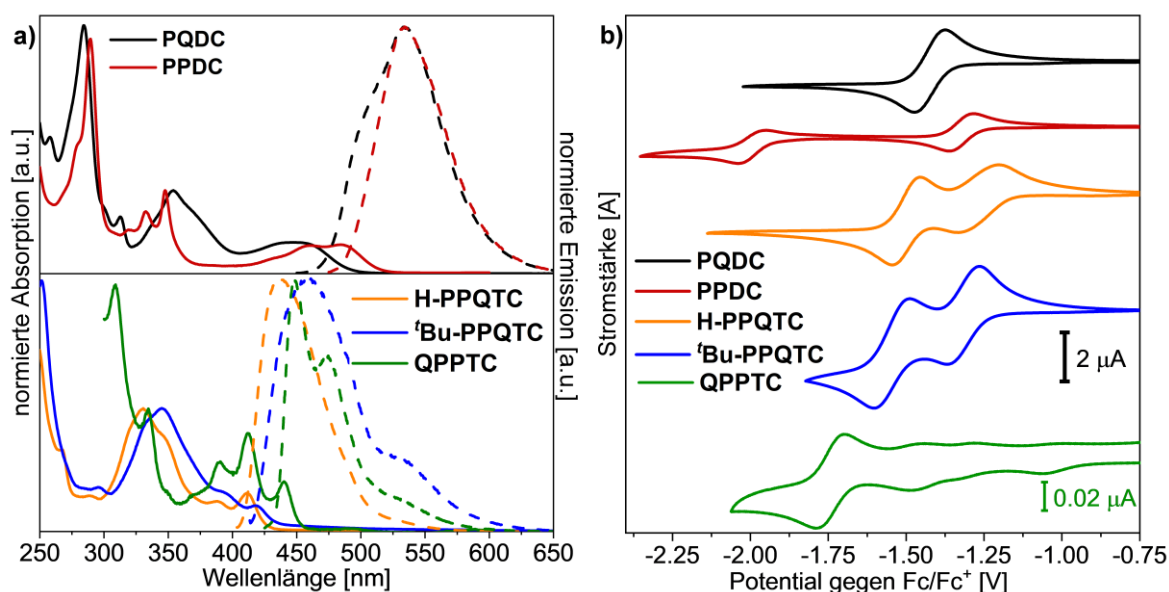


Abbildung 3.92. a) Absorptions- und Emissionsspektren von **PQDC**, **PPDC**, **H-PPQTC** und **Bu-PPQTC**, gemessen in CH_2Cl_2 ($1 \mu\text{mol L}^{-1}$) bei RT und von **QPPTC**, gemessen in *o*-DCB ($1 \mu\text{mol L}^{-1}$) bei RT. b) Cyclovoltammogramme von **PQDC**, **PPDC**, **H-PPQTC**, **Bu-PPQTC** (CH_2Cl_2 , $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ (0.1 mol L^{-1})) und **QPPTC** (*o*-DCB, $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ (0.1 mol L^{-1})), gemessen bei RT mit einer Pt-Arbeits Elektrode, einer Ag/Ag⁺-Pseudoreferenz elektrode und Fc/Fc⁺ als interne Referenz (Scangeschwindigkeit: 50 mV s^{-1}). Der Maßstab der y-Achse unterscheidet sich für **QPPTC** aufgrund der geringeren Signalintensität. Adaptiert aus Ref. [184] mit freundlicher Genehmigung des Wiley-VCH Verlags.

Sowohl **H-PPQTC** als auch **Bu-PPQTC** zeigen ein schwaches Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{abs}} = 426$ bzw. 437 nm und eine breite Absorptionsbande bei $\lambda_{\text{abs}} = 330$ bzw. 345 nm . Die Intensität der π - π^* -Übergänge ($\sim 215 \text{ nm}$) ist im Vergleich zu **PQDC** und **PPDC** deutlich reduziert. **H-PPQTC** emittiert bei $\lambda_{\text{ex}} = 437 \text{ nm}$ mit einer Quantenausbeute von 37%. Für **Bu-PPQTC** ist das Emissionsmaximum im Vergleich zu **H-PPQTC** um 24 nm auf $\lambda_{\text{ex}} = 461 \text{ nm}$ bathochrom verschoben und zeigt eine zusätzliche Bande bei 529 nm , die möglicherweise auf eine Excimerbildung zurückzuführen ist.^[66] Die Quantenausbeute dagegen ist mit 15% niedriger als die von **H-PPQTC** mit 37%. Beide Quantenausbeuten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Werten überein.^[15f] **QPPTC** zeigt in *o*-DCB Absorptionsmaxima bei $\lambda_{\text{abs}} = 440, 412, 390, 335$ und 309 nm und emittiert bei $\lambda_{\text{ex}} = 449 \text{ nm}$. Ein zweites Emissionsmaximum findet sich bei $\lambda_{\text{ex}} = 475 \text{ nm}$, eine Schulter bei etwa 526 nm . Die Quantenausbeute betrug 8%. Die aus der Anfangssteigung der Absorption λ_{onset} abgeschätzten optischen Bandlücken liegen zwischen $E_{\text{g,opt}} = 2.4 \text{ eV}$ (**PPDC**) und $E_{\text{g,opt}} = 2.9 \text{ eV}$ (**H-PPQTC**). Die Stokes-Verschiebungen nehmen von $E_{\text{Stokes}} = 455 \text{ cm}^{-1}$

für **QPPTC** über $E_{\text{Stokes}} = 1448 \text{ cm}^{-1}$ für **H-PPQTC** nach $E_{\text{Stokes}} = 2231 \text{ cm}^{-1}$ für **tBu-PPQTC** zu. Die im Vergleich der anderen PPAs äußerst kleine Stokes-Verschiebung von **QPPTC** ist ein Hinweis auf die Bildung eines π -gestapelten J-Aggregats.^[189]

Alle Verbindungen wurden über CV in CH_2Cl_2 oder im Fall von **QPPTC** in *o*-DCB untersucht (Abbildung 3.92b). Für **PQDC** wurde nur ein quasi-reversibles Reduktionspotential bei $E_{\text{red}} = -1.4 \text{ V}$ beobachtet, während für die anderen drei Verbindungen jeweils zwei Potentiale festgestellt wurden. **PPDC** zeigte Reduktionspotentiale bei $E_{\text{red}} = -1.3$ und -2.0 V . **H-PPQTC** und **tBu-PPQTC** besitzen gleiche Reduktionspotentiale bei $E_{\text{red}} = -1.3$ und -1.5 V , was mit den literaturbekannten Werten übereinstimmt.^[15f]

Für **QPPTC** ist die Löslichkeit selbst in *o*-DCB sehr gering, sodass nur ein Signal von geringer Intensität bei $E_{\text{red}} = -1.7 \text{ V}$ gemessen werden konnte. Aus den ersten Reduktionspotentialen wurden die Elektronenaffinitäten über Gleichung 3 (vgl. Kap.3.1.1.2) bestimmt. Sie betragen $EA = -3.1 \text{ eV}$ für **QPPTC** bzw. $EA = -3.4$ bis -3.5 eV für die anderen vier Verbindungen. Tabelle 3.16 fasst die optoelektronischen Eigenschaften der PPAs zusammen.

Tabelle 3.16. Optoelektronische Eigenschaften von **PQDC**, **PPDC**, **H-PPQTC**, **^tBu-PPQTC** und **QPPTC**. Adaptiert aus Ref. [184] mit freundlicher Genehmigung des Wiley-VCH Verlags.

Verb.	$E_{\text{HOMO}}^{[c]}$ [eV]	$E_{\text{LUMO}}^{[c]}$ [eV]	$E_{\text{g}}^{[c]}$ [eV]	$\lambda_{\text{abs}}^{[d]}$ [nm]	λ_{onset} [nm]	$E_{\text{g,opt}}^{[e]}$ [eV]	$\lambda_{\text{em}}^{[f]}$ (λ_{ex}) [nm]	E_{Stokes} [cm ⁻¹]	Φ [%]	$E_{\text{red}}^{[f]}$ [V]	$EA^{[g]}$ [eV]
PQDC ^[a]	-6.6	-3.3	3.3	447	492	2.5	510 ^{sh} 533 (445)	3609	31	-1.4	-3.4
PPDC ^[a]	-6.5	-3.5	3.0	485	514	2.4	534 (475)	1891	22	-1.3 -2.0	-3.5
H-PPQTC ^[a]	-7.4	-3.9	3.5	411	426	2.9	437 (401)	1448	37	-1.3 -1.5	-3.5
^tBu-PPQTC ^[a]	-7.2	-3.7	3.5	418	437	2.8	461 529 (408)	2231	15	-1.3 -1.5	-3.5
QPPTC ^[b]	-7.3	-3.9	3.4	440 ^J 412	451 ^J 427	2.7 ^J 2.9	449 ^J 475 526 ^{sh} (430)	455 ^J 3219	8.9	-1.7	-3.1

[a] Gemessen in CH₂Cl₂ bei RT. [b] Gemessen in o-DCB bei RT. [c] Bestimmt über quantenchemische Rechnungen (DFT-B3LYP/6-311++G**). [d] Rotverschobenstes Absorptionsmaximum. [e] Optische Bandlücke, bestimmt über die Anfangssteigung der Absorption, $E_{\text{g,opt}} = 1242/\lambda_{\text{onset}}$. [f] Cyclovoltammogramm, gemessen mit einer Pt-Arbeits Elektrode, Ag/Ag⁺ als Pseudoreferenz elektrode und nBu₄NPF₆ als Elektrolyt. Scangeschwindigkeit: 50 mV s⁻¹, Fc/Fc⁺ wurde als interne Referenz verwendet. [g] Elektronenaffinität bestimmt über $EA = -(E_{\text{red},1} + 4.8)$ eV. sh: Schulter, J: J-Aggregat.

3.3.1.4 Aggregation im kristallinen Zustand

Von **PQDC**, **H-PPQTC**, **^tBu-PPQTC** und **QPPTC** konnten Kristalle aus Lösung gezüchtet werden. Zudem wurden für alle Verbindungen außer **QPPTC** Einkristalle durch Vakuumsublimation in einem Kugelrohrföfen erhalten. Insgesamt wurden acht verschiedene Modifikationen gewonnen. Tabelle 3.17 gibt einen Überblick über kristallografische Daten.

Kristalle von **PQDC** aus Lösung wurden von Ioana Ciubotaru während ihres Forschungspraktikums entweder durch Diffusion von Methanol über die Gasphase in eine THF-Lösung oder durch langsames Abdampfen einer CH₂Cl₂-Lösung, sowie durch Vakuumsublimation in einem Kugelrohrföfen (200 °C, 5·10⁻³ mbar) gezüchtet.^[186] In allen Fällen wurde unabhängig von der Kristallisationsmethode die gleiche Elementarzelle erhalten, was darauf hindeutet, dass das erhaltene Packungsmotiv

stark begünstigt ist. Bei der so erhaltenen Struktur handelt es sich um dieselbe Modifikation, die erst vor Kurzem von Sutherland und Mitarbeitern beschrieben wurde.^[185]

Tabelle 3.17. Kristallografische Daten von **PQDC**, **PPDC**, **H-PPQTC**, **^tBu-PPQTC** und **QPPTC**. Adaptiert aus Ref. [184] mit freundlicher Genehmigung des Wiley-VCH Verlags.

#	Verb.	Modifikation	Methode	Raumgruppe (Kristallsystem)	$N_{\text{asym}}^{[e]}$	$Z^{[f]}$
1	PQDC	α	THF/MeOH, ^[a] CH ₂ Cl ₂ , ^[b]	$P2_1/c$ (monoklin)	1	4
			CHCl ₃ , ^[b] Sublimation ^[c]			
2		β	CHCl ₃ ^[b]	$P2_1/n$ (monoklin)	1	4
3	PPDC	-	Sublimation ^[c]	$P2_1/c$ (monoklin)	1	4
4	H-PPQTC	α	CH ₂ Cl ₂ ^[b]	$P\bar{1}$ (triklin)	4×0.5	4
					2×CH ₂ Cl ₂	
5		β	Sublimation ^[c]	$Pbca$ (orthorhomb.)	1	8
6	^tBu-PPQTC	α	CH ₂ Cl ₂ ^[b]	$P2_1/n$ (monoklin)	2×0.5	4
					1×CH ₂ Cl ₂	
7		β	Sublimation ^[c]	$P\bar{1}$ (triklin)	0.5	1
8	QPPTC	-	Benzonitril ^[d]	$P2_1$ (monoklin)	2 2×C ₆ H ₅ CN	4

[a] Diffusion des Antisolvens (MeOH) über die Gasphase. [b] Langsames Abdampfen bei RT. [c] Unter Vakuum im Kugelrohrföfen. [d] Langsames Abkühlen einer heiß-gesättigten Lösung auf RT. [e] Anzahl der Moleküle in der asymmetrischen Einheit, aufgelöste Lösungsmittelmoleküle nicht mitgezählt. [f] Gesamtzahl der Moleküle in der Elementarzelle einschließlich aufgelöster Lösungsmittelmoleküle.

PQDC kristallisierte in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen pro Elementarzelle und einem Molekül in der asymmetrischen Einheit (Polymorph α). Die Cyanogruppen sind leicht aus der Planarität um ca. 2.5° verdreht. **PQDC** bildet eindimensionale π -Stapel mit $d_{\pi,A} = 3.38 \text{ \AA}$ entlang der kristallografischen c-Achse, in denen benachbarte Moleküle um 120° gegeneinander gedreht sind (Abbildung 3.93a,b). Benachbarte Stapel interagieren entweder durch zweifache Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Cyano-Stickstoffatomen und aromatischen Protonen ($d_B = 2.54\text{-}2.58 \text{ \AA}$) oder mit Protonen der K-Region ($d_C = 2.60 \text{ \AA}$, Abbildung 3.93c). Ähnliche Motive mit zweifachen Wasserstoffbrückenbindungen sind auch für andere aromatische 1,2-Dicyano-Verbindungen bekannt.^[190]

Bei der Kristallisation von **PQDC** durch langsames Abdampfen einer Chloroformlösung bildeten sich gleichzeitig zwei verschiedene Kristalle im selben Kristallisationsansatz. Die Zellparameter des einen war identisch mit dem zuvor

beschriebenen α -Polymorph. Dagegen stellte der andere Kristall eine neue Modifikation dar, in der **PQDC** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle und einem Molekül in der asymmetrischen Einheit kristallisierte (Polymorph β). Hier bilden die Moleküle zwei verschiedene coplanare, π -gestapelte Dimere mit antiparalleler Orientierung der beiden **PQDC**-Moleküle und nahezu ekliptischer Anordnung (Abbildung 3.93d,e). In Dimer A_π wurde den längste π - π -Abstand ($d_{\pi,A} = 3.51 \text{ \AA}$) aller cyanosubstituierter PPAs dieser Arbeit gefunden. Dagegen ist dieser mit $d_{\pi,B} = 3.29 \text{ \AA}$ für das Dimer B_π am kürzesten. In Polymorph β werden ebenfalls eindimensionale π -Stapel von alternierenden Dimeren A_π und B_π gebildet, die entlang der kristallografischen a -Achse verlaufen (Abbildung 3.93f). Die Stapel sind in einer Schichtstruktur innerhalb der ab -Ebene angeordnet und interagieren durch VdW-Wechselwirkungen ($d_{\text{ArH}\cdots\text{HAr}} = 2.43 \text{ \AA}$) miteinander. Benachbarte Schichten werden durch dreifache Wasserstoffbrückenbindungen der Cyano-Stickstoffatome mit aromatischen Protonen stabilisiert ($d_{\text{CN}\cdots\text{H}} = 2.68\text{-}2.81 \text{ \AA}$, Abbildung 3.93g).

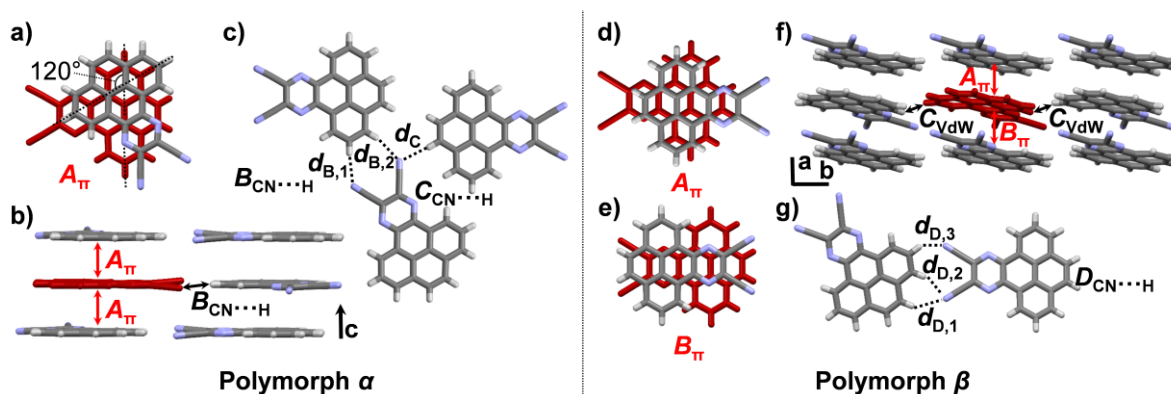


Abbildung 3.93. a-c) Festkörperstruktur von **PQDC** (Polymorph α), kristallisiert durch Sublimation in einem Kugelrohrföfen ($200 \text{ }^\circ\text{C}$, $5 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$), durch Dampfdiffusion von MeOH in eine THF-Lösung oder durch Abdampfen einer CH_2Cl_2 -Lösung. a) π -Dimer A_π mit $d_{\pi,A} = 3.38 \text{ \AA}$. b) π -Stapelung. c) Wasserstoffbrückenbindung in den Dimeren B und C ($d_{B,1} = 2.58 \text{ \AA}$, $d_{B,2} = 2.54 \text{ \AA}$, $d_C = 2.60 \text{ \AA}$). d-g) Polymorph β , kristallisiert durch langsames Abdampfen einer CHCl_3 -Lösung. d,e) π -Dimere A_π ($d_{\pi,A} = 3.51 \text{ \AA}$) und B_π ($d_{\pi,B} = 3.29 \text{ \AA}$). f) π -Stapelung. g) Wasserstoffbrückenbindung in Dimer D ($d_{D,1} = 2.81 \text{ \AA}$, $d_{D,2} = 2.68 \text{ \AA}$, $d_{D,3} = 2.79 \text{ \AA}$). Durchgehendes Fläche-zu-Fläche-Stapelungsmotiv in b) und f) gekennzeichnet durch rote Pfeile. Reproduziert aus Ref. [184] mit freundlicher Genehmigung des Wiley-VCH Verlags.

Mit Hilfe der in „Mercury“ implementierten UNI-Kraftfeldmethode^[6] wurden intermolekulare Potentiale zwischen π -gestapelten Dimeren für beide Polymorphe berechnet. Im α -Polymorph wurde ein Potential von $E_\pi = -96 \text{ kJ mol}^{-1}$ für das Dimer A

gefunden, im β -Polymorph betragen sie $E_{\pi} = -92 \text{ kJ mol}^{-1}$ für das Dimer A_{π} und $E_{\pi} = -112 \text{ kJ mol}^{-1}$ für das Dimer B_{π} . Die Gesamtpackungsenergien sind mit $E_{\text{tot}} = -182 \text{ kJ mol}^{-1}$ für Polymorph α und $E_{\text{tot}} = -187 \text{ kJ mol}^{-1}$ für Polymorph β für beide Modifikationen ähnlich. Dies könnte die gleichzeitige, konkurrierende Bildung beider Polymorphe in CHCl_3 erklären kann. Die Entstehung des α -Polymorphs unter den anderen Bedingungen scheint eher kinetische als thermodynamische Gründe zu haben.

Kristalle von **PPDC** wurden durch Vakuumsublimation in einem Kugelrohrföfen ($250 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $(3-6) \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$) gezüchtet. **PPDC** kristallisierte in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle und einem Molekül in der asymmetrischen Einheit (Abbildung 3.94). Die Moleküle bilden eindimensionale π -Stapel entlang der kristallografischen b -Achse, welche sich aus zwei alternierenden Dimeren mit $d_{\pi,A} = 3.34 \text{ \AA}$ und $d_{\pi,B} = 3.37 \text{ \AA}$ zusammensetzen (Abbildung 3.94a-c).

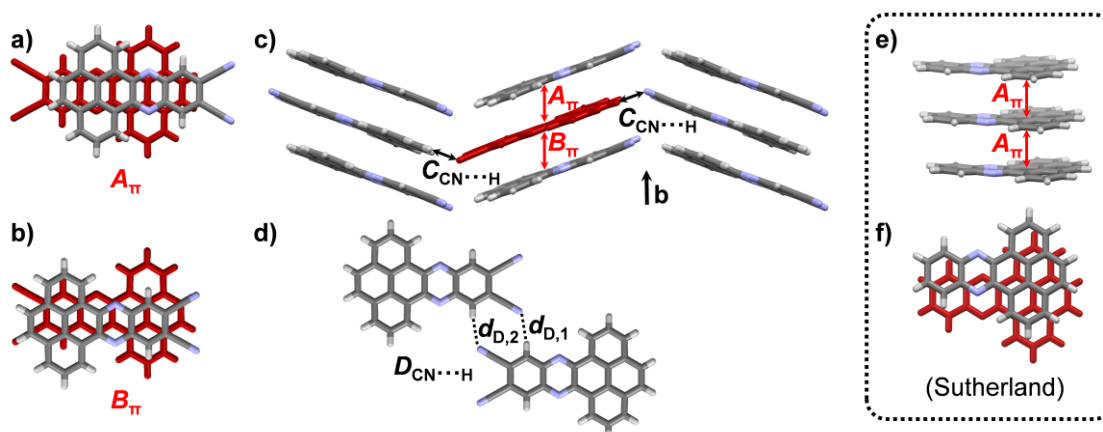


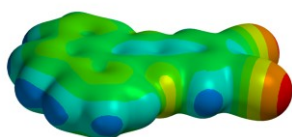
Abbildung 3.94. a-d) Festkörperstruktur von **PPDC** (Polymorph α), kristallisiert durch Sublimation in einem Kugelrohrföfen ($250 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $(3-6) \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$). a,b) π -Gestapelte Dimere A_{π} ($d_{\pi,A} = 3.34 \text{ \AA}$) und B_{π} ($d_{\pi,B} = 3.37 \text{ \AA}$). c) Packung, asymmetrische Einheit in Rot dargestellt. Durchgehendes Fläche-zu-Fläche- π -Stapelmotiv entlang der kristallografischen b -Achse, gekennzeichnet durch rote Pfeile. d) Doppelte Wasserstoffbrücken in Dimer D ($d_{D,1} = d_{D,2} = 2.50 \text{ \AA}$). Reproduziert aus Ref. [184] mit freundlicher Genehmigung des Wiley-VCH Verlags. e,f) Festkörperstruktur von unsubstituiertem Phenanthrophenazin nach Hogan *et al.* (CCDC1959737, $d_{\pi,A} = 3.42 \text{ \AA}$).^[185]

In beiden Dimeren sind die Moleküle antiparallel orientiert und weisen eine hohe molekulare Überlappung des aromatischen Rückgrats auf (Abbildung 3.94a,b). Benachbarte Stapel bilden eine Schichtstruktur, die durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Cyanogruppen und Protonen der K-Region stabilisiert wird ($d_c =$

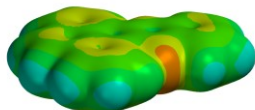
2.47 Å, Abbildung 3.94c). Benachbarte Schichten bilden ebenfalls zweifache Wasserstoffbrückenbindungen aus ($d_D = 2.50$ Å, Abbildung 3.94d).

Die Kristallstruktur von unsubstituiertem Phenanthrophenazin wurde vor Kurzem von Sutherland und Mitarbeitern veröffentlicht.^[185] Auch hier wurden eindimensionale π -Stapel gebildet, jedoch sind die Moleküle innerhalb eines Stapels parallel zueinander ausgerichtet. Die im **PPDC** beobachtete antiparallele Orientierung hängt also mit dem Vorhandensein der Cyanogruppen zusammen und lässt sich durch das Dipolmoment erklären, das durch diese induziert wird. Ähnliche Beobachtungen

a)



b)



wurden bereits für andere Moleküle mit erhöhtem Dipolmoment gemacht (vgl. Abbildung 1.4a). Ein Vergleich der elektrostatischen Potentialkarten verdeutlicht, dass **PPDC** entlang seiner Längsachse entgegengesetzt polarisiert ist (negativ an den Cyanogruppen und positiv an der K-Region der Pyreneinheit), wohingegen bei Phenanthrophenazin beide Bereiche gleich polarisiert sind (Abbildung 3.95). Somit wird bei **PPDC** eine Anordnung begünstigt, in der die entgegengesetzt polarisierten Bereiche wechselwirken können.

Abbildung 3.95. Elektrostatistische Potentialkarten von a) **PPDC** und b) Phenanthrophenazin (rot: negativ, blau: positiv).

Von **H-PPQTC** konnten von Ioana Ciubotaru während ihres Forschungspraktikums zwei Modifikationen erhalten werden.^[186] Die erste wurde durch langsames Abdampfen einer CH_2Cl_2 -Lösung gezüchtet. **H-PPQTC** kristallisierte in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle und zwei Formeleinheiten in der asymmetrischen Einheit (Solvat α). Zwei Lösungsmittelmoleküle sind ebenfalls eingeschlossen. Es lassen sich zwei verschiedene π -gestapelte Dimere unterscheiden (Abbildung 3.96a,b). In Dimer A_π sind benachbarte Moleküle um etwa 90° gegeneinander verdreht, während der Drehwinkel in Dimer B_π 63° beträgt. Der π - π -Abstand ist für beide Dimere mit $d_{\pi,A} = 3.38$ Å identisch. Beide Dimere bilden unabhängige π -Stapel entlang der kristallografischen a-Achse (Abbildung 3.96c), die durch dipolare $\text{CN}\cdots\text{CN}$ -Wechselwirkungen ($d_{D1,2} = 3.49\text{-}3.55$ Å) und Wasserstoffbrückenbindungen ($d_{D,3} = 2.75$ Å) zwischen benachbarten Cyanogruppen und aromatischen Protonen wechselwirken (Abbildung 3.96d).

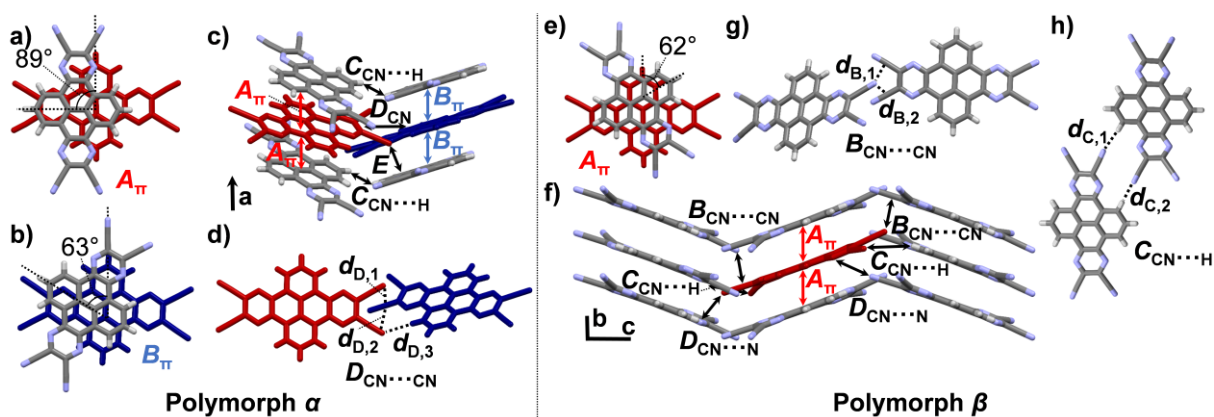


Abbildung 3.96. a-d) Festkörperstruktur von **H-PPQTC** (Solvat α), kristallisiert durch Abdampfen einer CH_2Cl_2 -Lösung. a,b) π -Gestapelte Dimere A_π und B_π ($d_{\pi,B} = d_{\pi,A} = 3.38 \text{ \AA}$). c) Packung, die Farben entsprechen den Molekülen der beiden verschiedenen Dimere in a) und b), Lösungsmittelmoleküle zur besseren Übersicht ausgeblendet. Durchgehendes, π -Stapelungsmotiv entlang der kristallografischen a-Achse, gekennzeichnet durch rote und blaue Pfeile. d) $\text{CN}\cdots\text{CN}$ -Kontakte und Wasserstoffbrückenbindung in Dimer D ($d_{D,1} = 3.49 \text{ \AA}$, $d_{D,2} = 3.55 \text{ \AA}$, $d_{D,3} = 2.75 \text{ \AA}$). e-h) Polymorph β kristallisiert durch Sublimation am Kugelrohrföfen ($300 \text{ }^\circ\text{C}$, $5 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$). e) π -gestapeltes Dimer A_π ($d_{\pi,A} = 3.36 \text{ \AA}$). f) Packung, asymmetrische Einheit rot markiert. Durchgehendes, π -Stapelungsmotiv entlang der kristallografischen b-Achse, gekennzeichnet durch rote Pfeile. g) $\text{CN}\cdots\text{CN}$ -Dipol-Wechselwirkung in Motiv B ($d_{B,1} = 3.58 \text{ \AA}$, $d_{B,2} = 3.68 \text{ \AA}$). h) Doppelte Wasserstoffbrücken in Dimer C ($d_{C,1} = 2.65 \text{ \AA}$, $d_{C,2} = 2.69 \text{ \AA}$). Reproduziert aus Ref. [184] mit freundlicher Genehmigung des Wiley-VCH Verlags.

H-PPQTC konnte ebenfalls durch Vakuumsublimation in einem Kugelrohrföfen ($300 \text{ }^\circ\text{C}$, $5 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$) kristallisiert werden. Hierbei bildete sich die orthorhombische Raumgruppe $Pbca$ mit acht Molekülen in der Elementarzelle und einem Molekül in der asymmetrischen Einheit (Polymorph β). **H-PPQTC** bildet eindimensionale π -Stapel aus Dimeren, ähnlich zu denen in der α -Modifikation (B_π), mit $d_{\pi,A} = 3.36 \text{ \AA}$ und einem Drehwinkel von 62° entlang der kristallografischen b-Achse (Abbildung 3.96e,f). Die Stapel bilden eine Schichtstruktur in der kristallografischen bc-Ebene, die durch dipolare $\text{CN}\cdots\text{CN}$ -Wechselwirkungen mit $d_B = 3.35\text{-}3.69 \text{ \AA}$ zwischen benachbarten Cyanogruppen sowie durch zweifache Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Cyano-Stickstoffatomen und aromatischen Protonen ($d_C = 2.65\text{-}2.69 \text{ \AA}$) stabilisiert wird (Abbildung 3.96g,h). Wechselwirkungskontakte zwischen Cyanogruppen und Phenazin-Stickstoffatomen ($d_D = 3.48 \text{ \AA}$) tragen zusätzlich zur Stabilisierung der Struktur bei.

Intermolekulare Potentiale, die mit der UNI-Kraftfeldmethode in „Mercury“^[6] berechnet wurden, sind für die π -gestapelten Dimere beider Strukturen mit $E_\pi = -116$ bis -120 kJ mol^{-1} ähnlich. Die Gesamtpackungsenergie für die α -Modifikation ist mit $E_{\text{tot}} = -976 \text{ kJ mol}^{-1}$ wesentlich höher als für das sublimierte β -Polymorph mit

$E_{\text{tot}} = -238 \text{ kJ mol}^{-1}$. Höchstwahrscheinlich trägt die zusätzliche Wechselwirkung mit Lösungsmittelmolekülen zur Stabilisierung der Packung bei.

Von **^tBu-PPQTC** konnten zwei Kristallstrukturen erhalten werden. Durch langsames Abdampfen einer Lösung in CH_2Cl_2 kristallisierte **^tBu-PPQTC** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle und mit einer Formeleinheit **^tBu-PPQTC** sowie einem Lösungsmittelmolekül in der asymmetrischen Einheit (Solvat α). Die Moleküle bilden eindimensionale π -Stapel entlang der kristallografischen a -Achse mit $d_{\pi,A} = 3.36 \text{ \AA}$ (Abbildung 3.97a). Benachbarte Stapel bilden eine Schichtstruktur in der kristallografischen ab -Ebene (Abbildung 3.97b), die durch dipolare $\text{CN}\cdots\text{CN}$ -Kontakte ($d_B = 3.26\text{-}3.66 \text{ \AA}$) stabilisiert wird (Abbildung 3.97c). Dasselbe Wechselwirkungsmotiv existiert auch in beiden Modifikationen von **H-PPQTC** (vgl. Abbildung 3.96d,g). Benachbarte Schichten interagieren durch VdW-Wechselwirkungen der *tert*-Butylgruppen.

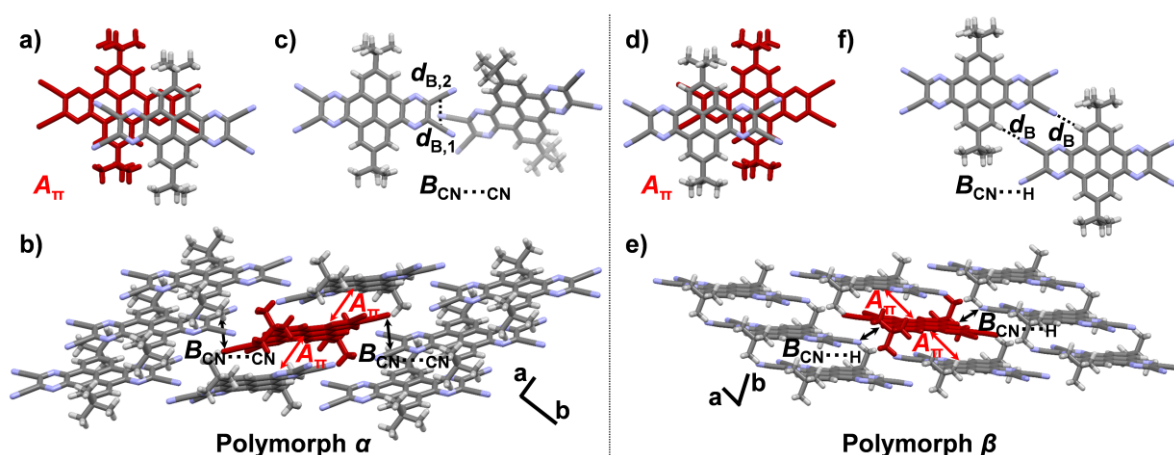


Abbildung 3.97. a-c) Festkörperstruktur von **^tBu-PPQTC** (Solvat α), kristallisiert durch Abdampfen einer CH_2Cl_2 -Lösung bei RT. a) π -gestapeltes Dimer A_π ($d_{\pi,A} = 3.36 \text{ \AA}$). b) Packung, Lösungsmittelmoleküle wurden zur besseren Übersicht ausgeblendet. c) $\text{CN}\cdots\text{CN}$ -Kontakte in Dimer B ($d_{B,1} = 3.26 \text{ \AA}$, $d_{B,2} = 3.38 \text{ \AA}$). d-f) Polymorph β , kristallisiert durch Sublimation in einem Kugelrohrföfen ($250 \text{ }^\circ\text{C}$, $5 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$). d) π -gestapeltes Dimer A_π ($d_{\pi,A} = 3.37 \text{ \AA}$). e) Packung. f) Doppelte Wasserstoffbrückenbindungen in Dimer B ($d_B = 2.73 \text{ \AA}$). Durchgehendes π -Stapelmotiv in b) und e) gekennzeichnet durch rote Pfeile. Reproduziert aus Ref. [184] mit freundlicher Genehmigung des Wiley-VCH Verlags.

Die zweite Kristallstruktur wurde durch Sublimation im Vakuum in einem Kugelrohrföfen ($250 \text{ }^\circ\text{C}$, $5 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$) erhalten. Hierbei kristallisierte **^tBu-PPQTC** in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Molekül pro Elementarzelle und einer halben Formeleinheit in der asymmetrischen Einheit (Polymorph β). Ähnlich wie bei der α -Modifikation bilden eindimensionale π -Stapel mit $d_{\pi,A} = 3.37 \text{ \AA}$ entlang der

kristallografischen a-Achse eine Schichtstruktur in der ab-Ebene (Abbildung 3.97d,e). Anstelle von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen sind die Schichten durch zweifache Wasserstoffbrückenbindung ($d_B = 2.73 \text{ \AA}$) stabilisiert (Abbildung 3.97f). Hierdurch sind alle Moleküle parallel zueinander ausgerichtet, während in Polymorph α die π -Ebenen benachbarter Stapel um ca. 36° gegeneinander verdreht sind. Benachbarte Schichten werden auch hier durch VdW-Wechselwirkungen stabilisiert.

Ein Vergleich zwischen den Kristallstrukturen von **H-PPQTC** und **tBu-PPQTC** zeigt, dass die *tert*-Butylgruppen die π -Stapelung beeinflussen. Während **H-PPQTC** mit einer Verdrehung der π -Ebenen von entweder ca. 60 oder 90° stapelt, stapelt **tBu-PPQTC** mit paralleler Orientierung und geringerer Überlappung der Ebenen. Wie bei den vorherigen beiden Strukturen sind die intermolekularen Potentiale (UNI-Kraftfeldmethode in „Mercury“)^[6] zwischen den π -gestapelten Dimeren A in beiden Modifikationen mit $E_\pi = -140$ bis -143 kJ mol^{-1} nahezu identisch, wobei die Gesamtpackungsenergie für das Solvat α ($E_{\text{tot}} = -314 \text{ kJ mol}^{-1}$) höher ist als für das sublimierte Polymorph β ($E_{\text{tot}} = -277 \text{ kJ mol}^{-1}$). Die Differenz zwischen beiden Packungsenergien ist hier geringer als bei **H-PPQTC** und wie zuvor auf zusätzliche Stabilisierung durch Lösungsmittelmoleküle zurückzuführen.

Kristalle von **QPPTC** wurden durch langsames Abkühlen einer heiß-gesättigten Lösung in Benzonitril erhalten. Die Verbindung kristallisierte in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit vier Molekülen je Elementarzelle sowie mit zwei Molekülen **QPPTC** und zwei Lösungsmittelmolekülen in der asymmetrischen Einheit. Es bilden sich eindimensionale π -Stapel entlang der kristallografischen c-Achse mit $d_{\pi,A} = 3.40 \text{ \AA}$ und hoher, molekularer Überlappung der QPP-Flächen (Abbildung 3.98a,b). Benachbarte Stapel werden durch eine vierfach komplementäre Kombination von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Cyano-Stickstoffatom und dem Phenylenproton ($d_B = 2.58\text{-}2.67 \text{ \AA}$) und dipolaren $\text{CN}\cdots\text{CN}$ -Wechselwirkungen ($d_C = 3.39\text{-}3.46 \text{ \AA}$) stabilisiert (Abbildung 3.98c). Im Kristallgitter eingebaute Benzonitrilmoleküle sind stark aus der Planarität heraus verzerrt (Abbildung 3.98d), was darauf hinweist, dass das vierfache Wasserstoffbrückenbindungsmotiv eine stark dirigierende und stabilisierende Wirkung auf die Gesamtpackung hat.

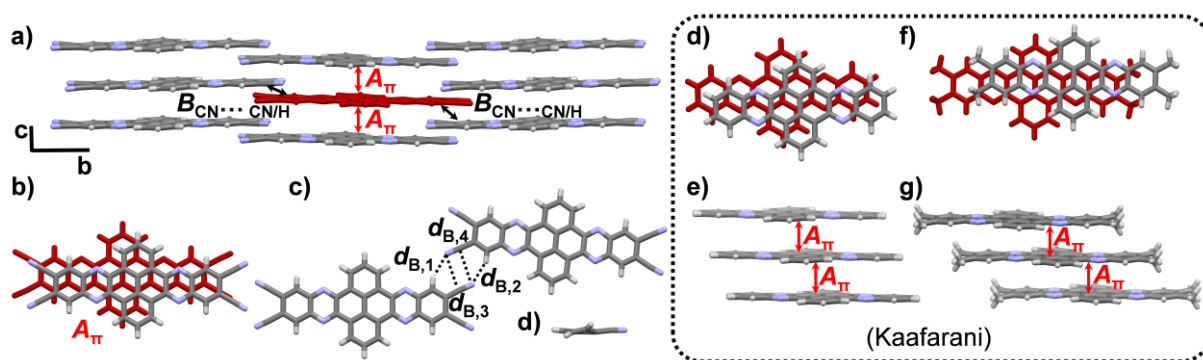


Abbildung 3.98. Festkörperstruktur von **QPPTC**, kristallisiert durch Abkühlen einer heiß-gesättigten Lösung in Benzonitril. a) Packung, durchgehendes π -Stapelungsmotiv entlang der kristallografischen c-Achse, gekennzeichnet durch rote Pfeile, Lösungsmittelmoleküle zur besseren Übersicht ausgeblendet. b) π -gestapeltes Dimer A_{π} ($d_{\pi,A} = 3.40 \text{ \AA}$). c) Wasserstoffbrückenbindungen und dipolare $C \cdots N$ -Wechselwirkungen in Dimer B ($d_{B,1} = 2.58 \text{ \AA}$, $d_{B,2} = 2.67 \text{ \AA}$, $d_{B,3} = 3.49 \text{ \AA}$, $d_{B,4} = 3.46 \text{ \AA}$). d) Verzerrung von Benzonitril. Reproduziert aus Ref. [184] mit freundlicher Genehmigung des Wiley-VCH Verlags. d-g) Festkörperstrukturen von **QPP** und **QPPMe** nach Wex *et al.* d,e) CCDC1022119, $d_{\pi,A} = 3.42 \text{ \AA}$. f,g) CCDC1022120, $d_{\pi,A} = 3.42 \text{ \AA}$. [14e]

Durch Sublimation erhaltene Kristallstrukturen des unsubstituierten QPPs sowie einem Tetramethyl-substituiertem Derivat (**QPPMe**) wurden bereits von Kaafarani und Mitarbeitern beschrieben. [14e] In beiden Fällen wurde ebenfalls eine Struktur aus eindimensionalen π -Stapel gefunden, wobei in der Struktur **QPP** eine nahezu identische molekulare Überlappung der π -Ebenen vorliegt. Die π - π -Abstände sind in beiden Strukturen identisch (3.42 \AA) und entsprechen nahezu dem π - π -Abstand in **QPPTC** (3.40 \AA). Unterschiede in den drei Strukturen bestehen in der relativen Orientierung der π -Stapel zueinander.

Zusammenfassend wurden in allen acht Strukturen eindimensionale, dichtgepackte π -Stapel mit kurzen π - π -Abständen von durchschnittlich 3.37 \AA gefunden. Tabelle 3.18 gibt einen Überblick über π - π -Abstände und intermolekulare Wechselwirkungen in den einzelnen Strukturen. Wasserstoffbrückenbindungen und dipolare $CN \cdots CN$ -Wechselwirkungen finden sich in allen Strukturen und scheinen einen starken Einfluss auf die Stabilisierung der Packung zu haben. Aufgrund der elektronenziehenden Wirkung der Cyanogruppen weisen alle Verbindungen tiefliegende LUMOs von bis zu -3.9 eV auf, wodurch sie für den Elektronentransport prädestiniert sind.

Tabelle 3.18. Abstände, Torsionswinkel, Packungsenergien und Wechselwirkungskontakte von **PQDC**, **PPDC**, **H-PPQTC**, **^tBu-PPQTC** und **QPPTC**. Adaptiert aus Ref. [184] mit freundlicher Genehmigung des Wiley-VCH Verlags.

#	Verb.	Modifikation ^[a]	d_{π} ^[b] [Å]	Θ_{π} ^[c] [°]	E_{π} ^[d] [kJ mol ⁻¹]	E_{tot} ^[d] [kJ mol ⁻¹]	Weitere Wechselwirkungskontakte [Å; °] ^[a]
1		α	3.38	120	-96	-182	2.54-2.60; 115-135 (CN \cdots H), 3.30; 146 (CN \cdots N)
	PQDC						
2		β	3.51 (A) 3.29 (B)	180 180	-92 (A) -112 (B)	-187	2.68-2.81; 107-160 (CN \cdots H), 3.25; 105 (CN \cdots N)
3	PPDC	-	3.34 (A) 3.37 (B)	180 180	-116 (A) -118 (B)	-203	2.47-2.67; 110-136 (CN \cdots H)
4		α	3.38 (A) 3.38 (B)	89 63	-116 (A) -120 (B)	-976	3.42-3.82; 73-89 (CN \cdots CN), 2.59-2.75; 128-132 (CN \cdots H)
5	H-PPQTC	β	3.36	62	-118	-238	3.35-4.02; 81-113 (CN \cdots CN), 2.49-2.69; 129-144 (CN \cdots H), 3.12; 146 (CN \cdots N)
6		α	3.37	0	-140	-314	3.26-3.66; 72-85 (CN \cdots CN), 2.67; 152 (CN \cdots H)
	^tBu-PPQTC						
7		β	3.37	0	-143	-277	2.73; 135.9 (CN \cdots H)
8	QPPTC	-	3.40	0	-178	-368	3.39-3.49, 88-94; 2.47-2.81; 127-142 (CN \cdots H)

[a] Vgl. Tabelle 3.17 und Abbildung 3.93 – Abbildung 3.98 für Details. [b] π - π -Abstände, die Buchstaben in Klammern geben die π -Stapel motive an, wie in Abbildung 3.93 – Abbildung 3.98 dargestellt. π - π -Abstände wurden als mittlerer Abstand aller Atome des aromatischen Rückgrats berechnet. [i] Torsionswinkel zwischen zwei π -gestapelten Molekülen. [h] Intermolekulare Potentiale zwischen π -gestapelten Dimeren und Gesamtpackungsenergie, berechnet nach der in „Mercury“ implementierten UNI-Kraftfeldmethode.^[6]

3.3.1.5 Berechnete Ladungstransferintegrale

Die Ladungstransferintegrale für Elektronen- und Lochtransport für benachbarte Molekülpaare wurden für alle erhaltenen Kristallstrukturen von Farhad Ghalami (AK Elstner, KIT) nach der DFTB-Methode berechnet.^[77] Die Ergebnisse für π -gestapelte Dimere sind in Tabelle 3.19 aufgeführt. Kopplungen von anderen Molekülpaaren sind vernachlässigbar klein und werden daher hier nicht diskutiert. Dies bedeutet auch, dass der Ladungsträgertransport erwartungsgemäß stark anisotrop ist und vorwiegend entlang der π -Stapelachse verläuft. Diese ist in allen Strukturen parallel zur kürzesten

kristallografischen Achse. Für die meisten Dimere in diesem Kapitel ist der Elektronentransport gegenüber dem Lochtransport erwartungsgemäß begünstigt.

Tabelle 3.19. Ladungstransferintegrale für Loch- (t_h) und Elektronentransport (t_e) für alle Kristallstrukturen von **PQDC**, **PPDC**, **H-PPQTC**, **^tBu-PPQTC** und **QPPTC** und Reorganisationsenergien. Die Rechnungen wurden von Farhad Ghalami (AK Elstner, KIT) durchgeführt. Reproduziert aus Ref. [184] mit freundlicher Genehmigung des Wiley-VCH Verlags.

#	Verb.	Modifikation ^[a]	$t_h^{[b]}$ [meV]	$t_e^{[b]}$ [meV]	Transport- richtung ^[c]	$\lambda_h^{[d]}$ [meV]	$\lambda_e^{[d]}$ [meV]
1	PQDC	α	20	49	c	160	256
2		β	88 (A) 57 (B)	113 (A) 252 (B)	a		
3	PPDC	α	13 (A) 0 (B)	172 (A) 101 (B)	b	152	190
4		α	37 (A) 26 (B)	27 (A) 46 (B)	a		
5	H-PPQTC	β	12	36	b	136	121
6		α	53	76	a		
7	^tBu-PPQTC	β	50	69	a	141	129
8		α	4	108	c		

[a] Siehe Abbildung 3.93 – Abbildung 3.98 und Tabelle 3.17. [b] Transferintegral für Loch- (h) und Elektronentransport (e), berechnet nach der DFTB-Methode^[77] entlang der π -Stapelungsachse. Die Buchstaben in Klammern geben die π -Stapel motive an, wie in Abbildung 3.93 – Abbildung 3.98 dargestellt. [c] Kristallografische Achse parallel zur π -Stapelungsachse. [d] Reorganisationsenergie für den Loch- (h) und Elektronentransport (e), berechnet über DFT-B3LYP/6-31G*.

Für die α -Modifikation von **PQDC** wurde entlang der kristallografischen c-Achse ein moderates Elektronentransferintegral von $t_e = 49$ meV berechnet. Für Lochtransport ist die Kopplung mit $t_h = 20$ meV niedriger. Dagegen zeigt die β -Modifikation außergewöhnlich hohe Werte für die alternierenden Dimere A und B von $t_{e,A} = 113$ meV und $t_{e,B} = 252$ meV entlang der a-Achse. Insbesondere ist $t_{e,B}$ im Vergleich zu den Transferintegralen anderer Verbindungen mit hoher Mobilität, wie z.B. Perylendiimidderivaten (t_e bis zu 141 meV)^[43c] oder Rubren ($t_h = 85$ meV)^[43e] wesentlich höher. Da beide Dimere entlang der kristallografischen b-Achse alternieren, bestimmt die Kopplung im Dimer A höchstwahrscheinlich den gesamten Ladungstransport. Die entsprechenden Lochtransferintegrale sind mit $t_{h,A} = 88$ meV und $t_{h,B} = 57$ meV zwar niedriger, stellen jedoch ebenfalls für Lochtransport vielversprechende Werte dar. Aufgrund ähnlicher Packungsenergien der beiden

Modifikationen α und β sind jedoch polymorphe Mischungen zu erwarten, was einen Nachteil bei der Fabrikation elektronischer Bauelemente darstellt.

Für **PPDC** wurden mit $t_{e,A} = 172$ meV und $t_{e,B} = 101$ meV für die alternierenden Dimere A und B ebenfalls hohe Transferintegrale für den Elektronentransport entlang der kristallografischen b-Achse gefunden. Ähnlich hohe Kopplungen wurden bereits für Dimere der Triptycen-endständigen QPPs (s. Kap. 3.1.2.3) berechnet (bis zu 195 meV). Im Gegensatz zum Elektronentransport sind die Transferintegrale für den Lochtransport vernachlässigbar klein (0-13 meV).

Für die α -Modifikation von **H-PPQTC** wurden moderate Kopplungen sowohl für den Loch- als auch für den Elektronentransport entlang der a-Achse berechnet. Sie variieren zwischen $t_h = 37$ meV und $t_e = 27$ meV für das Dimer A und $t_h = 26$ meV und $t_e = 46$ meV für das Dimer B. In der β -Modifikation wurde mit $t_e = 36$ meV ein vergleichbare Elektronentransferintegral berechnet, für den Lochtransport ist es mit $t_h = 12$ meV dagegen kleiner. Beide Modifikationen von **Bu-PPQTC** zeigen mit $t_h = 50$ und 53 meV bzw. $t_e = 69$ und 76 meV ähnliche Transferintegrale entlang der kristallografischen a-Achse. Diese Werte sind damit größer als die für **H-PPQTC**.

QPPTC hat ein großes Elektronentransferintegral entlang der kristallografischen c-Achse ($t_e = 108$ meV), während die Lochkopplung vernachlässigbar ist (4 meV).

Von Farhad Ghalami (AK Elstner, KIT) wurden auch Reorganisationsenergien (vgl. Kap.1.3 sowie Gleichung 1) für den Loch- und Elektronentransport berechnet (DFT/B3LYP-6-31G*). Reorganisationsenergien für den Lochtransport liegen zwischen $\lambda_h = 117$ meV und $\lambda_h = 160$ meV und sind damit etwas größer als für Pentacen (97 meV)^[43a] und vergleichbar mit Rubren (159 meV)^[12c] und unsubstituiertem QPP (118 meV).^[14e] Für den Elektronentransport wurden für **PQDC** und **PPDC** $\lambda_e = 256$ bzw. 190 meV berechnet, während für die beiden **PPQTC**-Derivate die Energien etwas geringer sind als für den Lochtransport ($\lambda_e = 121$ und 129 meV). Diese Werte sind kleiner bzw. vergleichbar mit Elektronentransfer-Reorganisationsenergien anderer Systeme, wie z.B. Perylendiimiden (250-322 mV).^[43c] **QPPTC** hat mit $\lambda_e = 91$ meV die niedrigste Reorganisationsenergie. Diese ist nur geringfügig höher als für das unsubstituierte QPP-Analogon (80 meV).^[14e] Die Tatsache, dass für **QPPTC**

die Reorganisationsenergie niedriger ist als dessen Transferintegral (108 meV), lässt potentiell auf einen hocheffizienten, bandartigen Ladungstransport schließen.^[12d]

3.3.1.6 Erste Versuche zu sublimierten Dünnschicht-OFETs (OTFTs)

In Kooperation mit der Gruppe um Klauk (MPI für Festkörperforschung, Stuttgart) wurden die hier vorgestellten PPAs als Halbleiter in sublimierten Dünnschicht-OFETs (OTFTs) getestet, zeigten jedoch keine oder nur vernachlässigbar kleine Mobilitäten. Um die Ursache hierfür zu ermitteln wurden von Dr. Wen-Shan Zhang (AK Schröder, Universität Heidelberg) rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (SEM, „scanning electron microscopy“) der hergestellten OTFTs gemacht (Abbildung 3.99). Die Aufnahmen der Dünnschichten von **PQDC** und **^tBu-PPQTC** zeigen ein verwobenes Netzwerk aus kristallinen Fasern (Abbildung 3.99b,e), während der **PPDC**-Film amorph erscheint (Abbildung 3.99c).

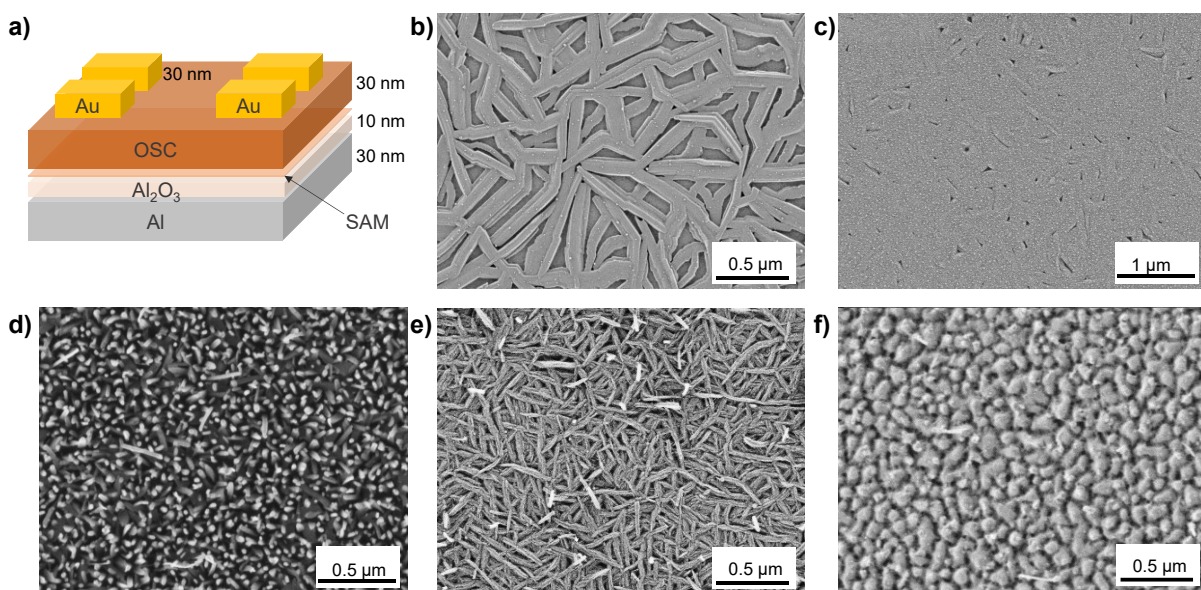


Abbildung 3.99. SEM-Aufnahmen von OTFTs (Hergestellt im AK Klauk, MPI Stuttgart, gemessen von Dr. Wen-Shan Zhang, AK Schröder, BioQuant, Universität Heidelberg). a) Schematischer Aufbau der OTFTs. b) **PQDC**, sublimiert bei 60 °C unter Vakuum, Filmstärke: 30 nm, Bedeckung: 82%. c) **PPDC**, sublimiert bei 60 °C unter Vakuum, Filmstärke: 30 nm. d) **PPQTC**, sublimiert bei 60 °C unter Vakuum, Filmstärke: 30 nm. e) **^tBu-PPQTC**, sublimiert bei 60 °C unter Vakuum, Filmstärke: 30 nm. f) **QPPTC** sublimiert bei 80 °C unter Vakuum, Filmstärke: 30 nm.

Der **QPPTC**-Film zeigt Korngrenzen mit schwacher Konnektivität zwischen diesen Grenzen (Abbildung 3.99f). All dies erzeugt Defekte und Fehlorderungen, die

sich negativ auf die Mobilität auswirken. Materialien mit eindimensionalen Ladungstransports (vgl. Kristallstrukturen) sind wie in der Einleitung bereits diskutiert besonders anfällig für solche strukturellen Defekte, da bei einer Unterbrechung des Stapelungsmotivs keine alternativen Transportwege zur Verfügung stehen.

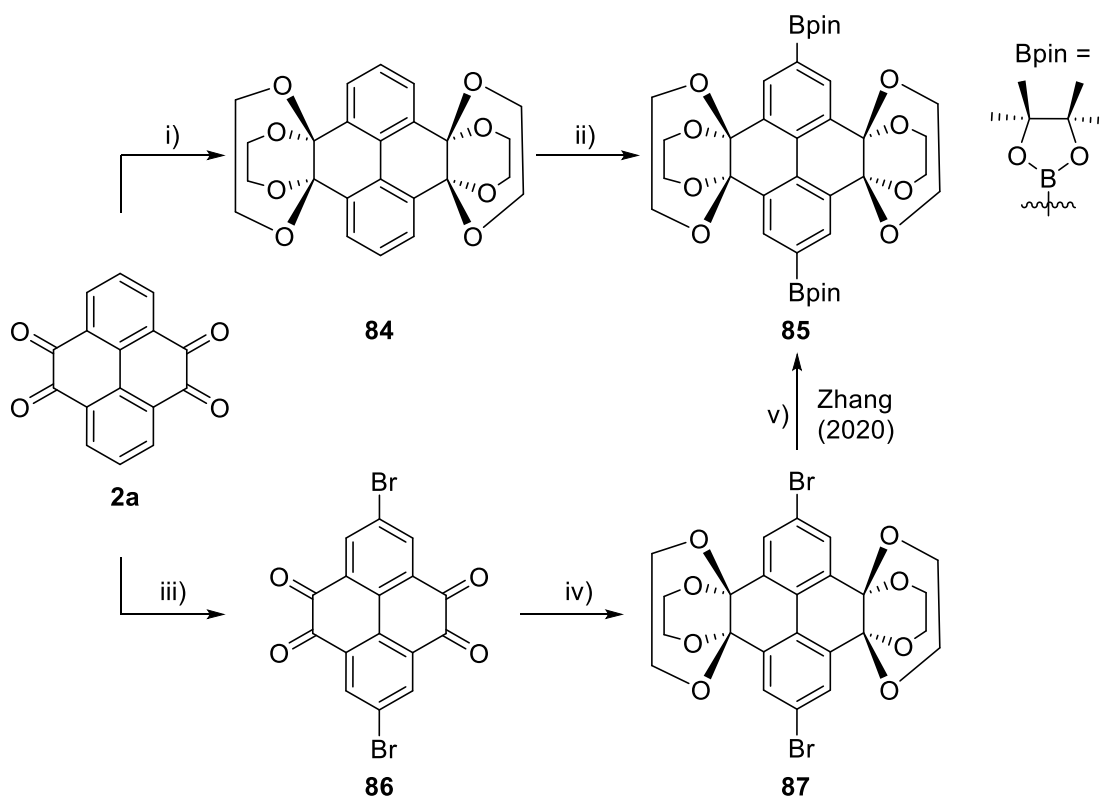
Der **PPQTC**-Film sticht aus dieser Reihe heraus, da er als einziger aus freistehenden Nadeln besteht (Abbildung 3.99d). Dies weist stark daraufhin, dass die π -Flächen parallel zum Substrat orientiert sind und somit die falsche Ausrichtung relativ zu den Elektroden haben, um effizienten Ladungstransport zu ermöglichen. Erwähnenswert ist, dass eine solche parallele Ausrichtung zwar für den hier getesteten OFET-Aufbau ungeeignet, dafür jedoch für OPV-Elemente vielversprechend ist. Somit könnte **PPQTC** ein geeigneter Kandidat als Akzeptormaterial in organischen Solarzellen darstellen.

Eine weitere Ursache, die zu den geringen Mobilitäten beiträgt, ist die Ladungsinjektionsbarriere an der Grenzfläche von Elektrode und PPA. Diese wird dadurch verursacht, dass die Grenzorbitalenergien in Kombination mit den verwendeten Goldelektroden (Arbeitspotential: -5.10 eV) nicht optimal ist.^[191] Die Verwendung eines anderen Elektrodenmaterials sollte hier zielführend sein.

3.3.2 Ein 2,7-diboryliertes Pyrenderivat als vielseitiger Synthesebaustein

3.3.2.1 Synthese und Charakterisierung 2,7-disubstituierter Pyrentetraone

Das folgende Kapitel behandelt Pyren-basierte Systeme, die an den 2- und 7-Positionen substituiert sind. Hierfür wurden zwei unterschiedliche Derivate synthetisiert (Schema 3.23). Der zweifach borylierte Baustein **85** wurde ausgehend von Pyrentetraon **2a**^[20] hergestellt, indem zunächst die Carbonylpositionen mit Ethylenglykol als Ketale in 82% Ausbeute geschützt wurden und anschließend das geschützte Tetraon **84** Ir-katalysiert unter C-H-Aktivierung^[124d, 192] boryliert wurde (89% Ausbeute). Der dibromierte Baustein **87** wurde durch Bromierung von Tetraon **2a** in konz. Schwefelsäure nach einer Vorschrift von Kawano *et al.*^[193] und anschließender Ketalisierung von **86** dargestellt.



Schema 3.23. Synthese 2,7-disubstituierter Pyrenbausteine **85** und **87**. Bedingungen: i) Ethylenglykol, *p*-TSA, Toluol, 130 °C, 100 min. Dean-Stark, 82%.^[124d] ii) B₂Pin₂, 5 mol-% [Ir(OMe)(COD)]₂, THF (abs.), Ar, 85 °C, 89%.^[124d] iii) NBS, H₂SO₄ (konz.), 55 °C, 4.5 h, 56%.^[193] iv) Ethylenglykol, *p*-TSA, Toluol, 135 °C, 3.5 h, Molsieb, 83%.^[195] v) Von Zhang beschriebene Syntheseroute (B₂pin₂, PdCl₂(dppf), KOAc, 1,4-Dioxan).^[195]

Dibromid **87** bzw. dessen diiodiertes Homologe wird bereits seit längerem von Baumgarten^[13ad] und Mateo-Alonso und Mitarbeitern^[13c] in Sonogashira-Hagihara-Kreuzkupplungsreaktionen zur Darstellung TIPS-Ethynylsubstituierter PPAs bzw. von Zhang und Mitarbeitern^[194] zur Synthese Pyrentetraon-basierter, organischer Kathodenmaterialien in Li-Ionenakkumulatoren verwendet. Der diborylierte Baustein **85** war zum Zeitpunkt der Synthese noch nicht in der Literatur bekannt, konnte aber mittlerweile auch durch Miyaura-Borylierung der bromierten Spezies **87** dargestellt werden.^[195] Zudem synthetisierten Marder und Mitarbeiter Tetraketal **85** vor Kurzem ebenfalls nach der hier beschriebenen Methode über eine Ir-katalysierte Borylierung.^[124d] Die vorherige Schützung als Tetraketal ist bei dieser Reaktion unbedingt erforderlich, da eine Borylierung in Anwesenheit von freien Ketogruppen zu unerwünschten Reaktionen mit dem Ir-Katalysator führt, was sowohl eigene als auch Untersuchungen von Marder und Mitarbeitern zeigten.^[124d] Zudem ist bereits für andere Übergangsmetallkatalysierte Reaktionen eine geringe Reaktivität von

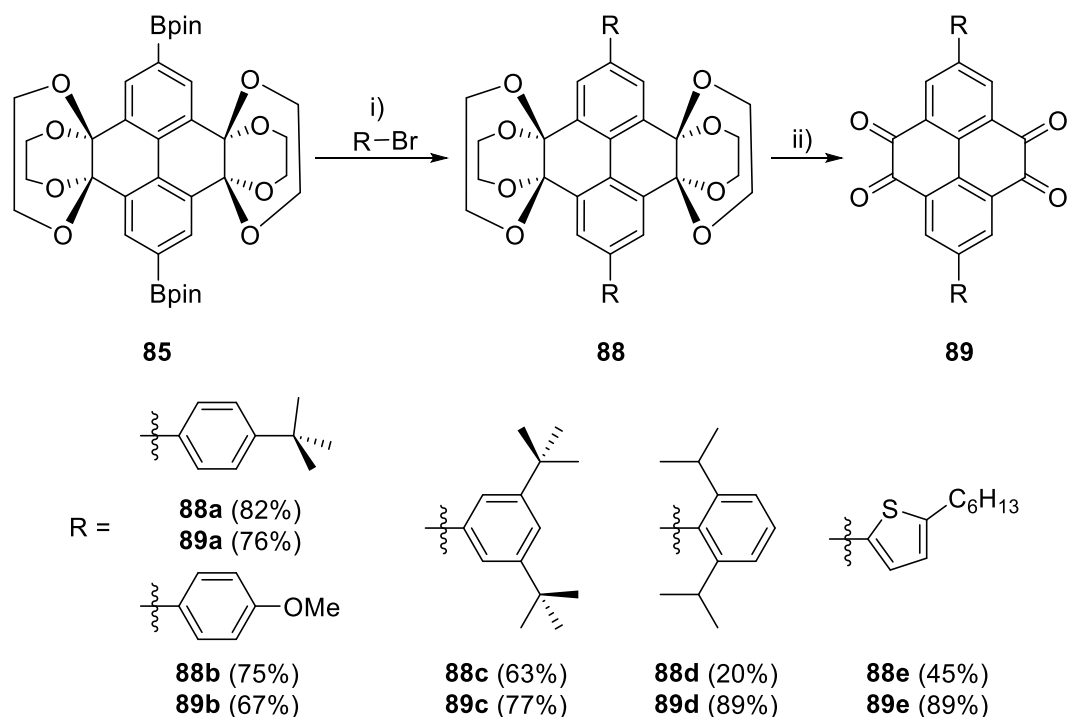
Pyrentetraonen bekannt.^[13c, 193] Die Ketalgruppen schützen somit nicht nur die Carbonylgruppen vor Nebenreaktionen sondern bewirken gleichzeitig auch eine Umpolung, wodurch die Reaktivität erhöht werden kann.^[13c] Die Borylierung konnte von Felix Mildner während seiner Bachelorarbeit auf einen Maßstab von über 30 g Produkt hochskaliert werden.^[187]

Bisher sind mit Ausnahme der sauren Hydrolyse zur Diboronsäure unter gleichzeitiger Entschützung der Carbonylgruppen^[195] sowie der Überführung in ein Azid^[124d] keine Reaktionen von Baustein **85** bekannt. Mit Unterstützung von Dennis Mizioch (wissenschaftliche Lehramtsarbeit) wurden Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungsreaktionen getestet (Schema 3.24), um aromatische Substituenten einzuführen.^[196] Die Kreuzkupplungsprodukte **88a**, **88b**, **88c** und **88e** konnten unter Fu-Bedingungen^[60] in Ausbeuten von 45-82% erhalten werden. Die Reaktion zu Di-*iso*-Propylphenylderivat **88d** musste, höchstwahrscheinlich aufgrund der sterischen Hinderung durch die *ortho*-ständigen *iso*-Propylreste, unter anderen Reaktionsbedingungen (Pd(PPh₃)₄, 1,4-Dioxan) durchgeführt werden und lieferte **88d** in nur 20% Ausbeute.

Zum Vergleich wurde Ketal **89a** auch ausgehend von Dibromid **87** mit dem entsprechenden 4-*tert*-Butylphenylboronsäureester unter ansonsten gleichen Bedingungen synthetisiert. Die isolierte Ausbeute lag hierbei bei unter 10% gegenüber 82% ausgehend von Tetraketale **85**. Dies verdeutlicht, dass **85** für Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungen wesentlich besser geeignet ist als das Dibromid **87** und somit eine wertvolle Alternative zu diesem darstellt, um aromatische Substituenten an den 2,7-Positionen einzuführen.

Die anschließende säurekatalysierte Hydrolyse in TFA/H₂O bei RT zu den Tetraonen **89a-e** gelang in Ausbeuten von 67-89%. Tetraketale **88d** und **88e** waren dabei im Vergleich zu den anderen Tetraketalen außergewöhnlich säurestabil, sodass zur Entschützung von **88d** eine erhöhte Reaktionszeit (24 h) und im Fall von **88e** eine erhöhte Reaktionsdauer und -temperatur (24 h, 100 °C) zur vollständigen Umsetzung notwendig waren. Auffallend waren die Tetraone **89b** und **89e**, die im Gegensatz zu den anderen Produkten schwer- bis unlöslich in gängigen, organischen Lösungsmitteln (CHCl₃, CH₂Cl₂, TCE, THF, DMSO) waren. **89b** konnte daher nicht vollständig charakterisiert werden, **89e** konnte bei erhöhter Temperatur (50 °C) NMR-

spektroskopisch analysiert werden. Beide Tetraone zeigten im Gegensatz zu den anderen Tetraonen nicht die typisch orange-rote Farbe, sondern waren violett (**89b**) bzw. tief-blau (**89e**) gefärbt. Dies lässt auf einen intramolekularen Ladungstransfer zwischen den elektronenreichen *p*-Methoxyphenyl- bzw. Thiophenylgruppen und den elektronenziehenden Ketogruppen schließen.



Schema 3.24. Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungen mit boryliertem Baustein **85**. Bedingungen: i) 5 mol-% Pd₂(dba)₃, 20 mol-% HP^tBu₃BF₄, THF, 1 M K₂CO₃ (aq.), 85 °C, 17 h, Ar (**88a-c**, **88e**). Für **88d**: 5 mol-% Pd(PPh)₄, 1,4-Dioxan, 1 M K₂CO₃ (aq.), 85 °C, 17 h, Ar. ii) TFA/H₂O (9:1), 5-24 h, RT (bzw. 100 °C für **89e**).

Mit Ausnahme von **89b** wurden alle Tetraketale und Tetraone durch ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, FT-IR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert. Von vier Tetraketald-Derivaten (**85**, **87**, **88a** und **88b**) sowie zwei Tetraon-Derivaten (**89a** und **89c**) wurden für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten. Tabelle 3.20 gibt einen Überblick über kristallografische Parameter.

Tabelle 3.20. Kristallografische Parameter der Kristallstrukturen der Tetraketale **85**, **87**, **88a** und **88b**.

#	Verb.	Methode	Raumgruppe (Kristallsystem)	$N_{\text{asym}}^{[c]}$	$Z^{[d]}$	LM ^[e]
1	85	CHCl ₃ /EtOH ^[a]	<i>Pca</i> 2 ₁ (orthorhomb.)	1	4	2×CHCl ₃
2	87	CHCl ₃ ^[b]	<i>C2/c</i> (monoklin)	1	8	-
3	88a	CHCl ₃ ^[b]	<i>P</i> $\bar{1}$ (triklin)	1	2	2×CHCl ₃
4	88b	CHCl ₃ ^[b]	<i>P2</i> ₁ 2 ₁ 2 ₁ (orthorhomb.)	1	4	2×CHCl ₃
5	89a	CHCl ₃ ^[b] (α)	<i>C2/c</i> (monoklin)	0.5	4	-
6		CHCl ₃ ^[b] (β)	<i>P</i> $\bar{1}$ (triklin)	2+2×0.5	6	-
7	89c	CHCl ₃ ^[b]	<i>P</i> $\bar{1}$ (triklin)	0.5	1	1×CHCl ₃

[a] Diffusion des Antisolvens (EtOH) über die Gasphase. [b] Langsames Abdampfen bei RT. [c] Anzahl der Moleküle in der asymmetrischen Einheit, Lösungsmittelmoleküle nicht mitgezählt. [d] Gesamtzahl der Moleküle in der Elementarzelle einschließlich aufgelöster Lösungsmittelmoleküle. [e] Anzahl aufgelöster Lösungsmittelmoleküle in der asymmetrischen Einheit.

Kristalle des diborylierten Tetraketals **85** wurden von Felix Mildner während seiner Bachelorarbeit durch Diffusion von Ethanol über die Gasphase in eine CHCl₃-Lösung gezüchtet (Abbildung 3.100a).^[187] **85** kristallisierte in der orthorhombischen Raumgruppe *Pca*2₁ mit einer Formeleinheit in der asymmetrischen Einheit und vier Molekülen in der Elementarzelle. Benachbarte Moleküle stapeln in einer Kante-zu-Fläche-Anordnung mit VdW-Kontakten zwischen den CH₂-Protonen der Ketaleinheiten und der Pyrenebene ($d_{\text{CH}\cdots\pi} = 2.78 \text{ \AA}$).

In der Kristallstruktur von Dibromid **87** werden ähnliche Kontakte gefunden ($d_{\text{CH}\cdots\pi} = 2.66\text{-}2.96 \text{ \AA}$). Zusätzlich treten Wechselwirkungen zwischen den Bromatomen und den aromatischen Protonen mit $d_{\text{CH}\cdots\text{Br}} = 2.75 \text{ \AA}$ auf (Abbildung 3.100b,c). **87** kristallisierte in der monoklinen Raumgruppe *C2/c* mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit und acht Molekülen in der Elementarzelle.

Tetraketal **88a** kristallisierte in der triklinen Raumgruppe *P* $\bar{1}$, **88b** in der orthorhombischen Raumgruppe *P2*₁2₁2₁. Die beiden Aryl-substituierten Derivate bilden entweder eine Schichtstruktur (**88a**, Abbildung 3.100d) oder eindimensionale Stapel (**88b**, Abbildung 3.100e) und interagieren ausschließlich über VdW-Wechselwirkungen. Allen vier Strukturen ist gemein, dass keine π -Stapelung auftritt. Somit sind die Ketalgruppen durch ihren sterischen Einfluss in der Lage, Aggregation über π -Stapelung zu reduzieren, was sich auf das Löslichkeitsverhalten auswirken kann.

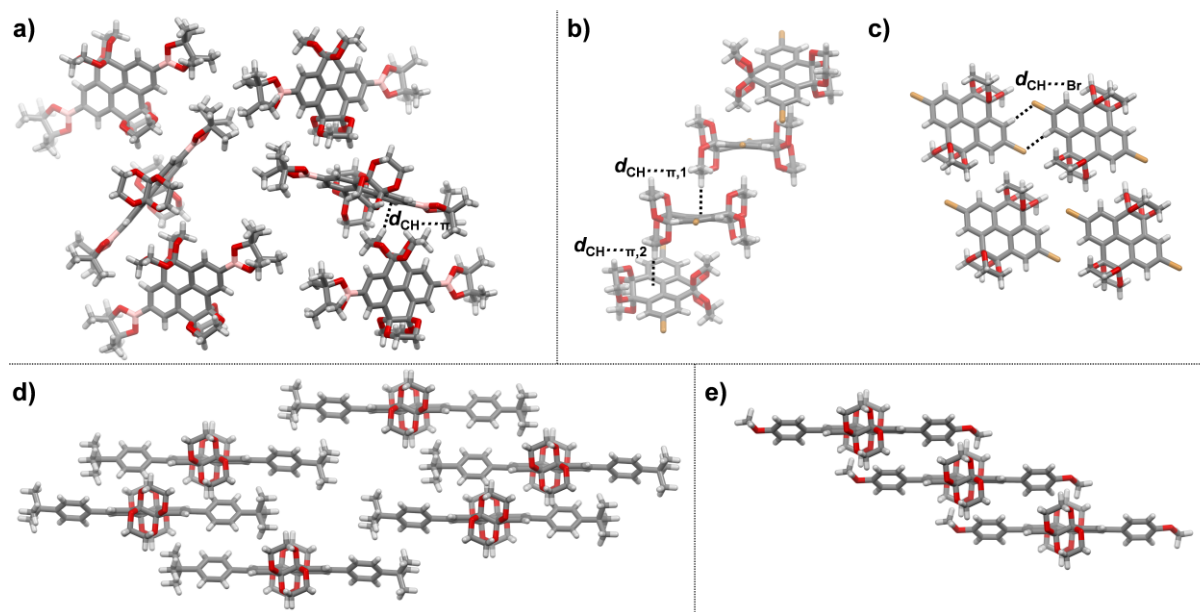


Abbildung 3.100. Kristallstrukturen der Tetraketale **85**, **87**, **88a** und **88b** kristallisiert durch Diffusion von EtOH in eine CHCl₃-Lösung über die Gasphase (**85**) oder durch Abdampfen einer CHCl₃-Lösung (**87**, **88a**, **88b**). a) **85** ($d_{\text{CH}\cdots\pi} = 2.78 \text{ \AA}$). b) **87** ($d_{\text{CH}\cdots\pi,1} = 2.66 \text{ \AA}$, $d_{\text{CH}\cdots\pi} = 2.96 \text{ \AA}$). c) **88a**. d) **88b**. Lösungsmittelmoleküle wurden zur besseren Übersicht in a), d) und e) ausgeblendet.

Kristalle von Tetraon **89a** wurden durch langsames Abdampfen einer CHCl₃-Lösung gezüchtet. Dabei wurden zwei Modifikationen erhalten. In Polymorph α kristallisierte die Verbindung in der monoklinen Raumgruppe *C2/c* mit vier Molekülen in der Einheitszelle und einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Phenylsubstituenten sind um einen Winkel von 22.7° verdreht und um ca. 5° aus der Pyrenebene verzerrt (Abbildung 3.101a,b). Benachbarte Moleküle stapeln kreuzweise ($d_{\pi} = 3.43 \text{ \AA}$) über die Phenylsubstituenten und die Pyreneinheit in einem Winkel von 60°. Entlang der kristallographischen *b*-Achse entsteht dadurch ein zweidimensionales Zickzag-Ziegelmauermotiv (Abbildung 3.101c,d), das durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Carbonylsauerstoff und den aromatischen Protonen der Phenyl-Einheiten stabilisiert wird ($d_{\text{A}} = 2.60\text{-}2.72 \text{ \AA}$). Kontakte zwischen benachbarten Sauerstoffatomen bestehen ebenfalls ($d_{\text{B}} = 3.12 \text{ \AA}$). Benachbarte Schichten interagieren durch VdW-Wechselwirkungen (Abbildung 3.101e).

Polymorph β kristallisierte in der triklinen Raumgruppe *P* $\bar{1}$ mit drei Formeleinheiten in der asymmetrischen Einheit und sechs Molekülen in der Elementarzelle. Die Struktur ähnelt stark der α -Modifikation und nur geringfügig

unterschiedlicher Orientierung benachbarter Moleküle. Das zweidimensionale π -Stapelungsmotiv ähnelt dem bereits in Abbildung 3.45 gezeigten Zigzag-Ziegelmauermotiv des Biphenylenacens (**BPA**), das eine hohe Elektronenmobilität aufwies ($2.9 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$).^[109] Analog dazu könnte auch Tetraon **89a** einen effizienten zweidimensionalen Ladungstransport ermöglichen. Entlang der π -Stapelungsrichtung wurde von Farhad Ghalami (AK Elstner, KIT) ein Elektronentransferintegral von 43 meV berechnet. Dieser Wert ist höher als die elektronische Kopplung von **BPA** (31 meV), was Tetraon **89a** zu einem vielversprechenden Kandidaten für halbleitenden Elektronentransport macht.

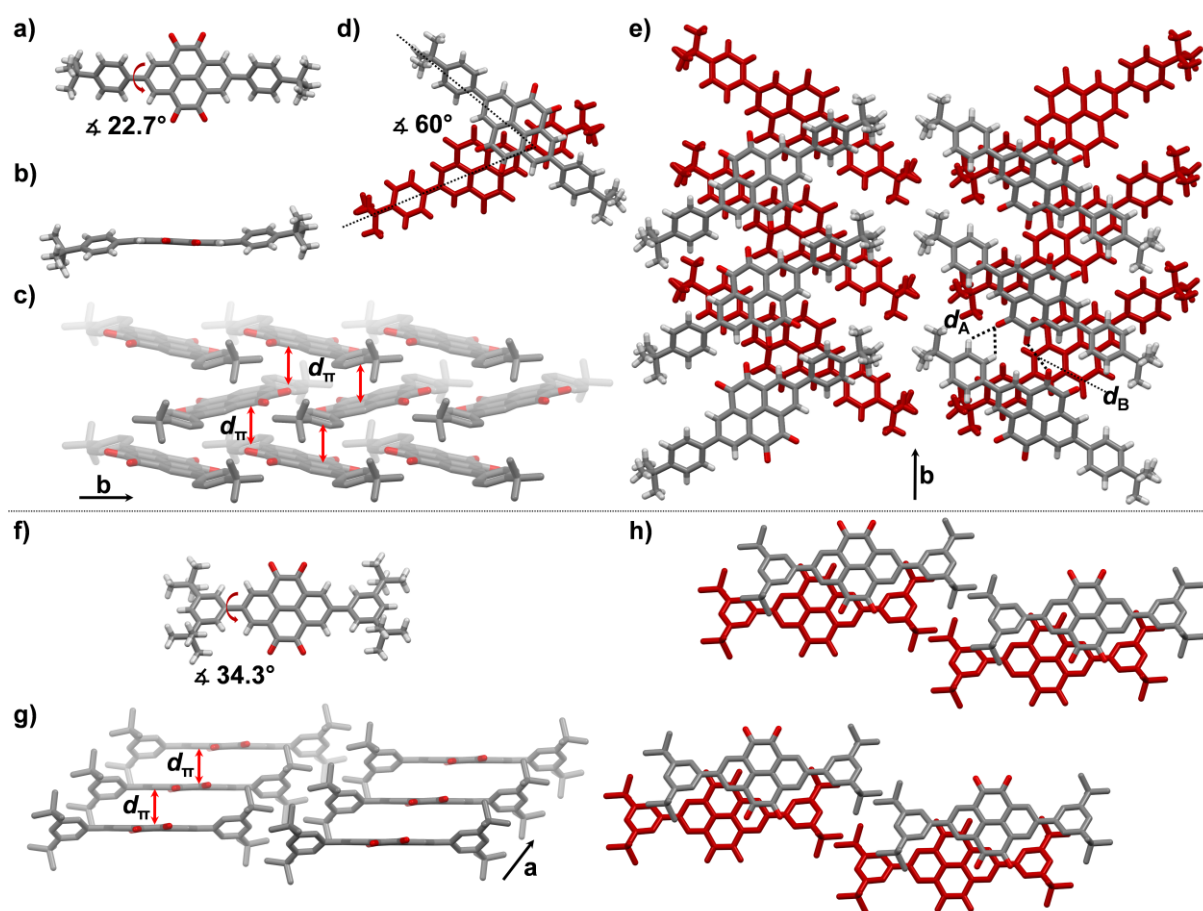


Abbildung 3.101. Kristallstrukturen der Tetraone **89a** und **89c** kristallisiert durch Abdampfen einer CHCl_3 -Lösung. a-e) Tetraon **89a** (Polymorph α , $d_\pi = 3.43 \text{ \AA}$). f-h) Tetraon **89c** ($d_\pi = 3.28 \text{ \AA}$). Lösungsmittelmoleküle wurden zur besseren Übersicht in g) und h) ausgeblendet.

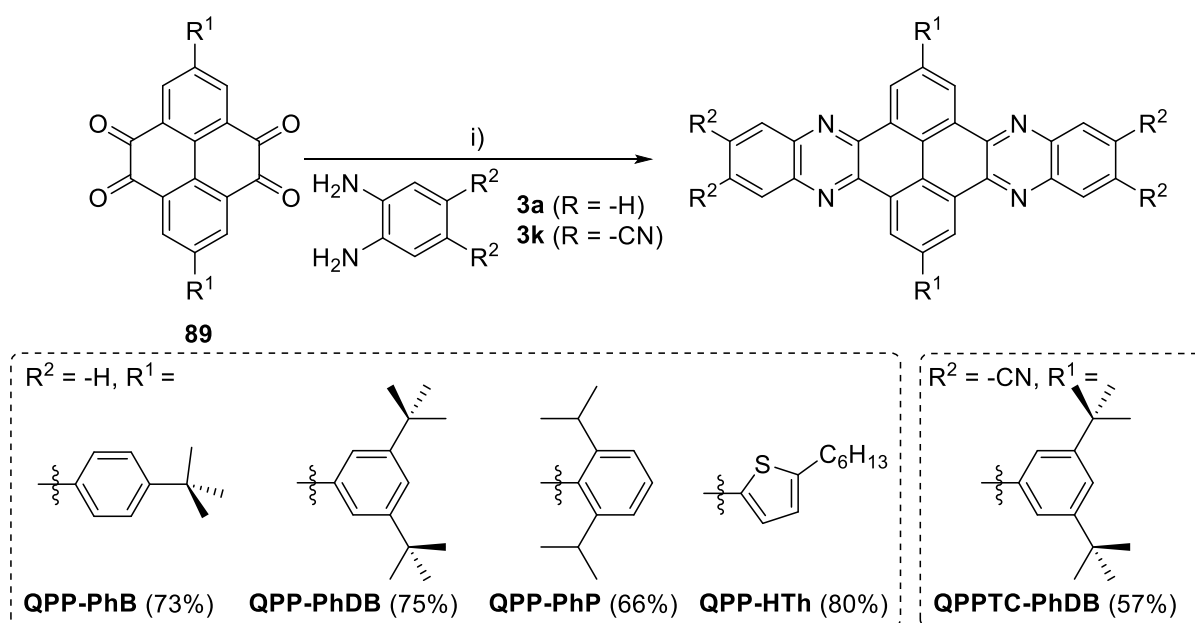
Tetraon **89c** wurde von Dennis Mizioch durch Abdampfen einer CHCl_3 -Lösung kristallisiert.^[196] Die Verbindung kristallisierte in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer halben Formeleinheit in der asymmetrischen Einheit und einem Molekül in der Elementarzelle. Der Torsionswinkel der Phenylensubstituenten beträgt 34.3°

(Abbildung 3.101f). Die Verbindung bildet eindimensionale π -Stapel mit $d_{\pi} = 3.28 \text{ \AA}$ und sehr geringem Kontakt der π -Flächen. Benachbarte Stapel bilden eine Schichtstruktur, wobei benachbarte Schichten durch Lösungsmittelmoleküle getrennt sind (Abbildung 3.101g,h).

3.3.2.2 Pyren-substituierte QPPs

Synthese und Charakterisierung

Dennis Mizioch untersuchte im Rahmen seiner wissenschaftlichen Lehramtsarbeit eine Serie von fünf QPP-Derivaten mit aromatischen Substituenten (4-*tert*-Butylphenyl (-PhB), 3,5-Di-*tert*-Butylphenyl (-PhDB), 2,6-Di-*iso*-Propylphenyl (-PhPr) und 2-Hexylthiophenyl (-HTh)) an der Pyreneinheit, die er ausgehend von den Tetraonen **89a** und **89c-e** durch säurekatalysierte Kondensation mit den Phenylendiaminen **3a** und **3k** synthetisierte (Schema 3.25).^[196]



Schema 3.25. Synthese Pyren-substituierter QPPs. Bedingungen: i) $\text{CHCl}_3/\text{AcOH}$, $70 \text{ }^\circ\text{C}$, 17 h, Ar.

Das Ziel war hierbei, die Festkörperstruktur der QPPs durch den sterischen Bedarf der Substituenten am Pyrenkern so zu modifizieren, dass ein für Ladungstransport optimales Ziegelmauermotiv, ähnlich wie z.B. bei **TIPS-TAP** (vgl. Abbildung 1.3), entsteht. Die QPPs wurden nach Waschen mit Methanol in Ausbeuten

zwischen 57-80% als gelbe Feststoffe erhalten. Mit Ausnahme von **QPP-PhDB**, das in gängigen, organischen Lösungsmitteln für NMR-spektroskopische Untersuchungen ausreichend löslich war, waren alle QPPs schwerlöslich in CHCl_3 , CH_2Cl_2 , TCE, Toluol, *o*-DCB, Mesitylen, THF, CS_2 und Pyridin. Als vergleichsweise gutes Lösungsmittel für alle QPPs stellte sich Benzotrifluorid heraus, das für Kristallisationsversuche verwendet wurde (siehe Diskussion unten).

QPP-PhB, **QPP-PhP**, **QPP-HTh** und **QPPTC-PhDB** konnten daher lediglich massenspektrometrisch (Tabelle 3.21), IR-spektroskopisch und elementaranalytisch charakterisiert werden. Im FT-IR-Spektrum (ATR) von **QPPTC-PhDB** wies eine charakteristische Bande bei $\tilde{\nu} = 2231 \text{ cm}^{-1}$ auf das Vorhandensein der Nitrilgruppen hin.

Tabelle 3.21. Über MALDI-Massenspektrometrie identifizierte Molekülonen Pyren-substituierter QPPs.

Verb.	m/z (gefunden)	m/z (berechnet)	Ion
QPP-PhB	671.318	671.317	$[\text{M}+\text{H}]^+$
QPP-PhDB	783.443	783.442	$[\text{M}+\text{H}]^+$
QPP-PhP	727.380	727.379	$[\text{M}+\text{H}]^+$
QPP-HTh	739.295	739.292	$[\text{M}+\text{H}]^+$
QPPTC-PhDB	882.500	882.416	$[\text{M}]^+$

Abbildung 3.102 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum von **QPP-PhDB**. Die Protonen der Pyreneinheit H^a erscheinen als Singulett bei $\delta = 9.99 \text{ ppm}$.

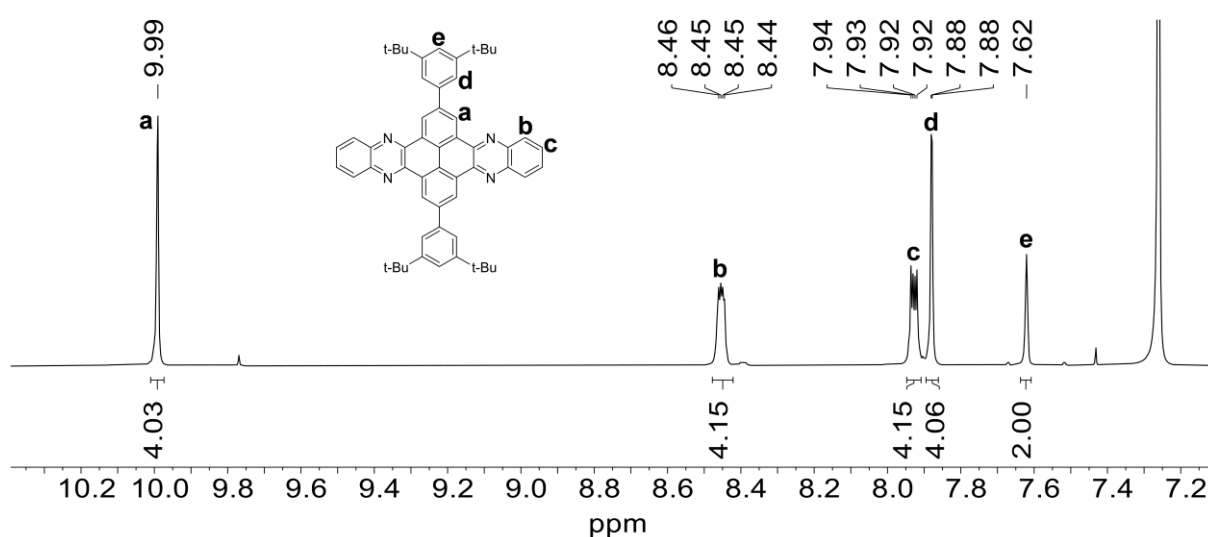


Abbildung 3.102. ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 600 MHz) von **QPP-PhDB**.

Die Protonen der Phenylen-Einheit H^b und H^c resonieren als Dubletts von Dubletts bei $\delta = 8.45$ ppm und $\delta = 7.93$ ppm. Die Signale bei $\delta = 7.88$ ppm und $\delta = 7.62$ ppm gehören zu den aromatischen Protonen der Substituenten H^d und H^e . Das Singulett der *tert*-Butylgruppen findet sich bei $\delta = 1.53$ ppm.

Optoelektronische Eigenschaften

Die molekularen Grenzorbitale wurden quantenchemisch (DFT-B3LYP/6-311++G**) berechnet (Abbildung 3.103).

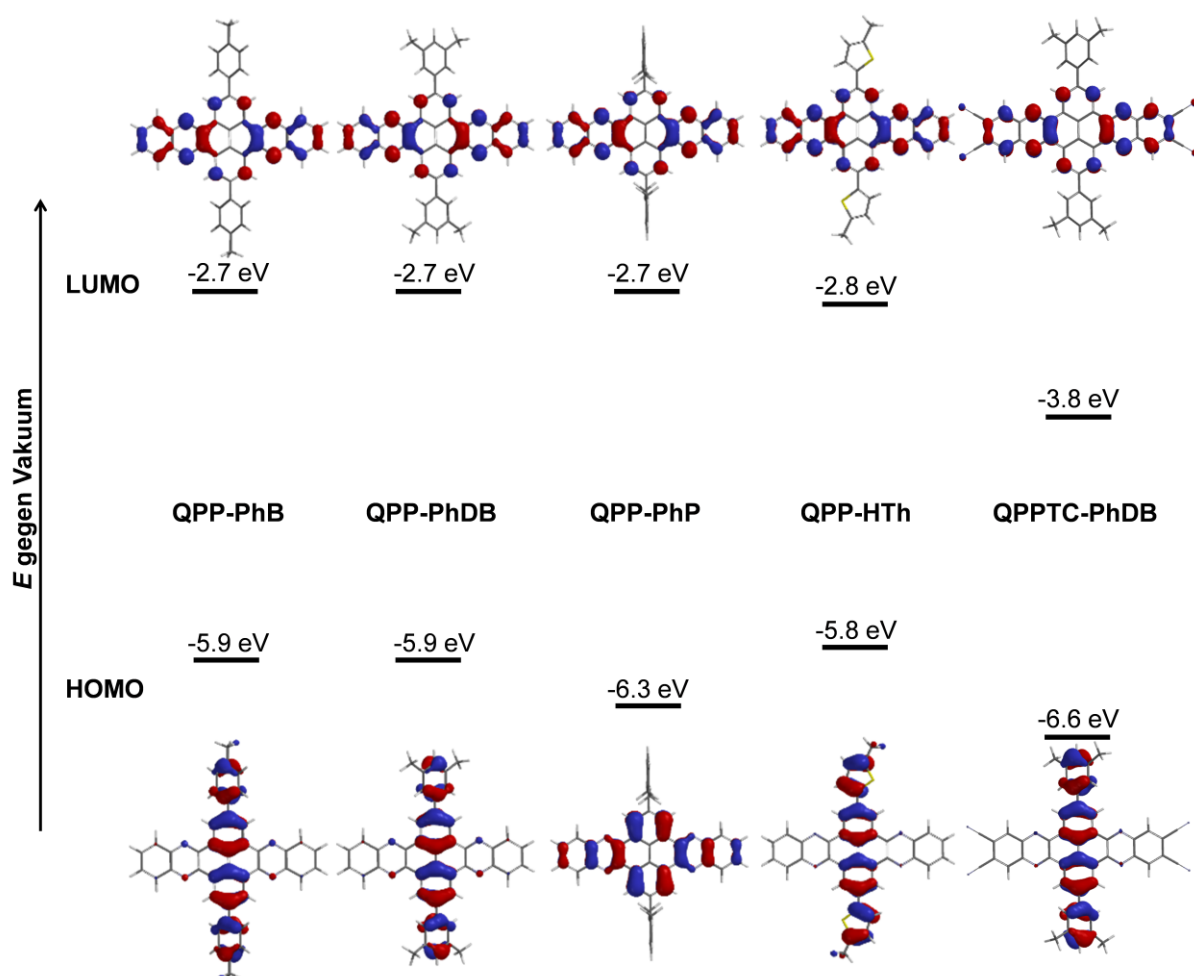


Abbildung 3.103. HOMO-LUMO-Diagramm Pyren-substituierter QPPs, berechnet über DFT-B3LYP/6-311++G**. *tert*-Butyl- und Hexylgruppen wurden durch Methylgruppen ersetzt, um die Rechenzeit zu verkürzen.

Die LUMO-Orbitale sind für alle Verbindungen über das gesamte QPP-Rückgrat delokalisiert und werden durch die aromatischen Substituenten nicht beeinflusst

($E_{\text{LUMO}} = -2.7$ bis -2.8 eV). Die Cyanogruppen in **QPPTC-PhDB** bewirken erwartungsgemäß eine Stabilisierung auf $E_{\text{LUMO}} = -3.8$ eV, vergleichbar mit dem zuvor diskutierten **QPPTC** (vgl. Abbildung 3.91). Die HOMO-Orbitale sind für alle QPPs mit Ausnahme von **QPP-PhP** kreuzweise zu den LUMOs über die Pyreneinheit und die aromatischen Substituenten delokalisiert. Eine solche kreuzförmige Anordnung der Grenzorbitale ist für optoelektronische Anwendungen interessant, da sich HOMO und LUMO unabhängig voneinander modulieren lassen.^[63] Im Fall von **QPP-PhP** sind QPP und Phenylensubstituenten aufgrund der orthogonalen Anordnung elektronisch entkoppelt, sodass das HOMO ausschließlich auf der QPP-Einheit zu finden ist. **QPP-PhB**, **QPP-PhDB** und **QPP-HTH** haben identische bzw. ähnliche HOMO-Energien von $E_{\text{HOMO}} = -5.9$ bis -5.8 eV. In **QPP-PhP** und **QPPTC-PhDB** ist das HOMO auf $E_{\text{HOMO}} = -6.3$ bzw. -6.6 eV stabilisiert. Die elektronischen Bandlücken liegen zwischen $E_{\text{g}} = 2.8$ eV für **QPPTC-PhDB**, $E_{\text{g}} = 3.0$ eV für **QPP-HTH**, $E_{\text{g}} = 3.2$ eV für **QPP-PhB** und **QPP-PhDB** sowie $E_{\text{g}} = 3.6$ eV für **QPP-PhP**.

Die optischen Eigenschaften wurden über Absorptions- und Emissionsspektroskopie in CHCl_3 untersucht (Abbildung 3.104). In den UV/Vis-Spektren zeigen **QPP-PhDB** und **QPP-PhP** ähnliche Absorptionsmaxima bei $\lambda_{\text{abs}} = 417, 393, 373, 338, 315$ und 280 nm bzw. bei $\lambda_{\text{abs}} = 414, 390, 370, 328, 313$ und 263 nm. **QPPTC-PhDB** zeigt demgegenüber eine deutliche Rotfeldverschiebung der ρ -Banden nach $\lambda_{\text{abs}} = 438$ und 414 nm bzw. der β -Bande nach $\lambda_{\text{abs}} = 393$ nm. Die Spektren von **QPP-PhB** und **QPP-HTH** sind weniger gut aufgelöst. **QPP-PhB** zeigt nur schwache Banden bei $\lambda_{\text{abs}} = 417$ und 395 nm, sowie eine langgezogene Schulter bis ca. 575 nm. Im Spektrum von **QPP-HTH** werden die Banden bei $\lambda_{\text{abs}} = 418$ und 396 nm teilweise von der stark verbreiterten β -Bande bei $\lambda_{\text{abs}} = 349$ nm überlagert. Die optischen Bandlücken liegen zwischen $E_{\text{g,opt}} = 2.7$ und 2.9 eV.

In den Emissionsspektren verschieben sich die Fluoreszenzmaxima bathochrom in der Reihenfolge **QPP-PhP** ($\lambda_{\text{em}} = 424$ nm), **QPP-PhB** ($\lambda_{\text{em}} = 470$ nm), **QPP-PhDB** ($\lambda_{\text{em}} = 492$ nm), **QPP-HTH** ($\lambda_{\text{em}} = 552$ nm) und **QPPTC-PhDB** ($\lambda_{\text{em}} = 556$ nm). Eine zusätzliche Feinaufspaltung der Emission findet sich in den Spektren von **QPP-PhB** ($\lambda_{\text{em}} = 494$ nm), **QPP-PhDB** ($\lambda_{\text{em}} = 524$ nm) und **QPP-PhP** ($\lambda_{\text{em}} = 442$ nm). Die Stokes-Energien nehmen von $E_{\text{Stokes}} = 570$ cm^{-1} für **QPP-PhP**, 2704 cm^{-1} für **QPP-PhB**, 3656 cm^{-1} für **QPP-PhDB** und 4845 cm^{-1} für **QPPTC-PhDB** nach

5807 cm^{-1} für **QPP-HTH** zu, was auf eine Zunahme der Reorganisationsenergie beim Übergang vom ersten angeregten Zustand in den Grundzustand in dieser Reihenfolge hinweist.^[188]

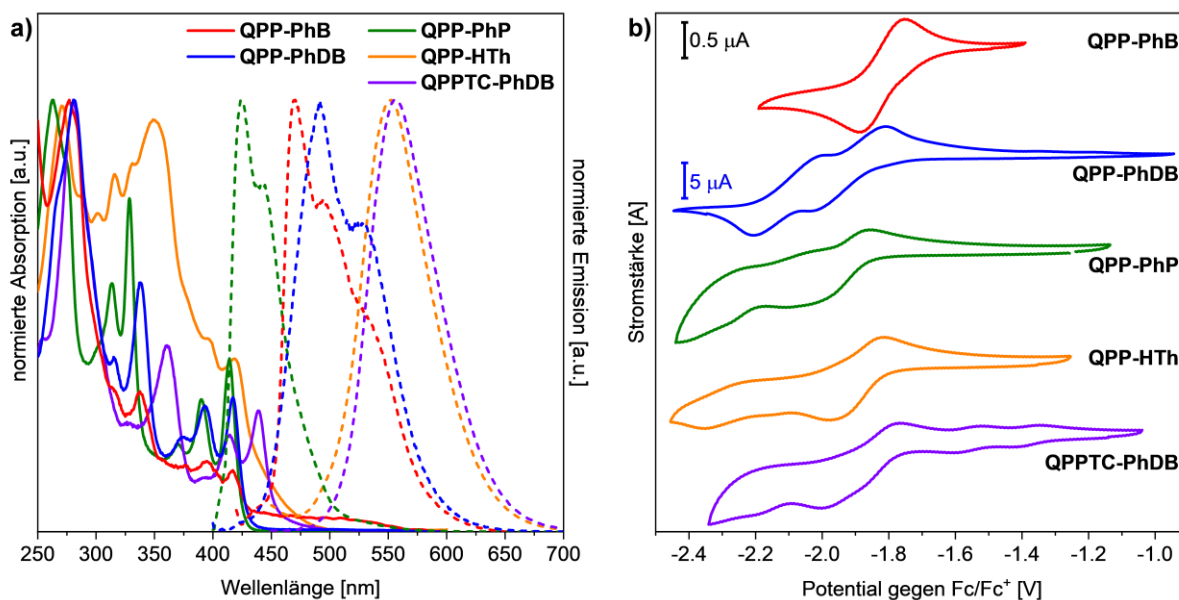


Abbildung 3.104. a) Absorptions- und Emissionsspektren Pyren-substituierter PPAs, gemessen in CH_3Cl ($1 \mu\text{mol L}^{-1}$) bei RT. b) Cyclovoltammogramme (*o*-DCB, $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ (0.1 mol L^{-1})), gemessen bei RT mit einer Pt-Arbeits- und einer Ag/Ag⁺-Pseudoreferenz- und Fc/Fc⁺ als interne Referenz (Scangeschwindigkeit: 100 mV s^{-1}). Der Maßstab der y-Achse unterscheidet sich für **QPP-PhDB** aufgrund der stark erhöhten Signalintensität.

Die elektronischen Eigenschaften wurden durch CV in *o*-DCB untersucht (Abbildung 3.104b). **QPP-PhB** zeigte ein Reduktionspotential bei $E_{\text{red}} = -1.8 \text{ V}$. Für **QPP-PhDB** konnten zwei Potentiale bei $E_{\text{red}} = -1.9$ und -2.1 V gemessen werden. Die Voltammogramme der anderen drei QPPs zeigen aufgrund der geringeren Löslichkeit schwächere Signale und sind weniger gut aufgelöst. Für **QPP-PhP** und **QPP-HTH** ist jeweils ein Reduktionspotential bei $E_{\text{red}} = -2.0$ bzw. -1.9 V erkennbar. **QPPTC-PhDB** zeigt sehr schwache Signale bei $E_{\text{red}} = -1.4$ und -1.6 V sowie ein weiteres Potential bei $E_{\text{red}} = -1.9 \text{ V}$. Aus den ersten Reduktionspotentialen wurden über Gleichung 3 (vgl. Kap.3.1.1.2) die Elektronenaffinitäten abgeschätzt. Diese liegen mit $EA = -2.8 \text{ eV}$ für **QPP-PhP**, $EA = -2.9 \text{ eV}$ für **QPP-PhDB** und **QPP-HTH** sowie $EA = -3.0 \text{ eV}$ für **QPP-PhB** in einem ähnlichen Bereich. Für **QPPTC-PhDB** ergibt sich aufgrund der Cyanogruppen erwartungsgemäß eine niedrigere Affinität von $EA = -3.4 \text{ eV}$. Tabelle 3.22 gibt einen Überblick über die optoelektronischen Eigenschaften der Pyren-substituierten QPPs.

Tabelle 3.22. Optoelektronische Eigenschaften Pyren-substituierter QPPs.

Verb.	$E_{\text{HOMO}}^{[a]}$ [eV]	$E_{\text{LUMO}}^{[a]}$ [eV]	$E_{\text{g}}^{[a]}$ [eV]	$\lambda_{\text{abs}}^{[b,c]}$ [nm]	$\lambda_{\text{onset}}^{[c]}$ [nm]	$E_{\text{g,opt}}^{[d]}$ [eV]	$\lambda_{\text{em}}^{[c]}$ (λ_{ex}) [nm]	E_{Stokes} [cm ⁻¹]	$E_{\text{red}}^{[e]}$ [V]	$EA^{[f]}$ [eV]
QPP-PhB	-5.9	-2.7	3.2	417	430	2.9	470 494 528 ^{sh} (400)	2704	-1.8	-3.0
QPP-PhDB	-5.9	-2.7	3.2	417	429	2.9	492 524 (397)	3656	-1.9 -2.1	-2.9
QPP-PhP	-6.3	-2.7	3.6	414	425	2.9	424 442 (407)	570	-2.0	-2.8
QPP-HTh	-5.8	-2.8	3.0	418	451	2.7	552 (397)	5807	-1.9	-2.9
QPPTC-PhDB	-6.6	-3.8	2.8	438	452	2.7	556 (400)	4845	-1.4 -1.6 -1.9	-3.4

[c] Bestimmt über quantenchemische Rechnungen (DFT-B3LYP/6-311++G**). [b] Rotverschobenstes Absorptionsmaximum. [c] Gemessen in CHCl₃ bei RT. [d] Optische Bandlücke, bestimmt über die Anfangssteigung der Absorption, $E_{\text{g,opt}} = 1242/\lambda_{\text{onset}}$. [e] Cyclovoltammogramm, gemessen in *o*-DCB mit einer Pt-Arbeits Elektrode, Ag/Ag⁺ als Pseudoreferenz elektrode und *n*Bu₄NPF₆ als Elektrolyt. Scangeschwindigkeit: 100 mV s⁻¹, Fc/Fc⁺ wurde als interne Referenz verwendet. [f] Elektronenaffinität bestimmt über $EA = -(E_{\text{red},1} + 4.8)$ eV. sh: Schulter.

Kristallisationsversuche

Die geringe Löslichkeit (mit Ausnahme von **QPP-PhDB**) schränkte die Kristallisationsmöglichkeiten ein. Thermische Kristallisationsversuche aus *o*-DCB und Mesitylen ergaben für alle QPPs außer **QPP-PhDB**, das in dünnen Nadeln kristallisierte, amorphe Feststoffe. Diese Nadeln waren jedoch zu klein für eine röntgendiffraktometrische Analyse. Benzotrifluorid erwies sich für alle Verbindungen als relativ gutes Lösungsmittel und durch thermische Kristallisation konnten nadelförmige Kristalle von **QPP-PhDB**, **QPP-PhP** und **QPPTC-PhDB** erhalten werden. Diese waren jedoch ebenfalls zu klein, um direkt gemessen zu werden. Stattdessen wurden sie als Impfkristalle in gesättigte Lösungen der jeweiligen Verbindung in Benzotrifluorid gegeben. Durch Diffusion von EtOH über die Gasphase gelang es Dennis Mizioch, im Fall von **QPP-PhDB** mit dieser Methode ausreichend große Kristalle für eine

Strukturbestimmung zu züchten (Polymorph α).^[196] Eine weitere Modifikation konnte durch Abdampfen einer CHCl_3 -Lösung erhalten werden (Solvat β , Abbildung 3.105).

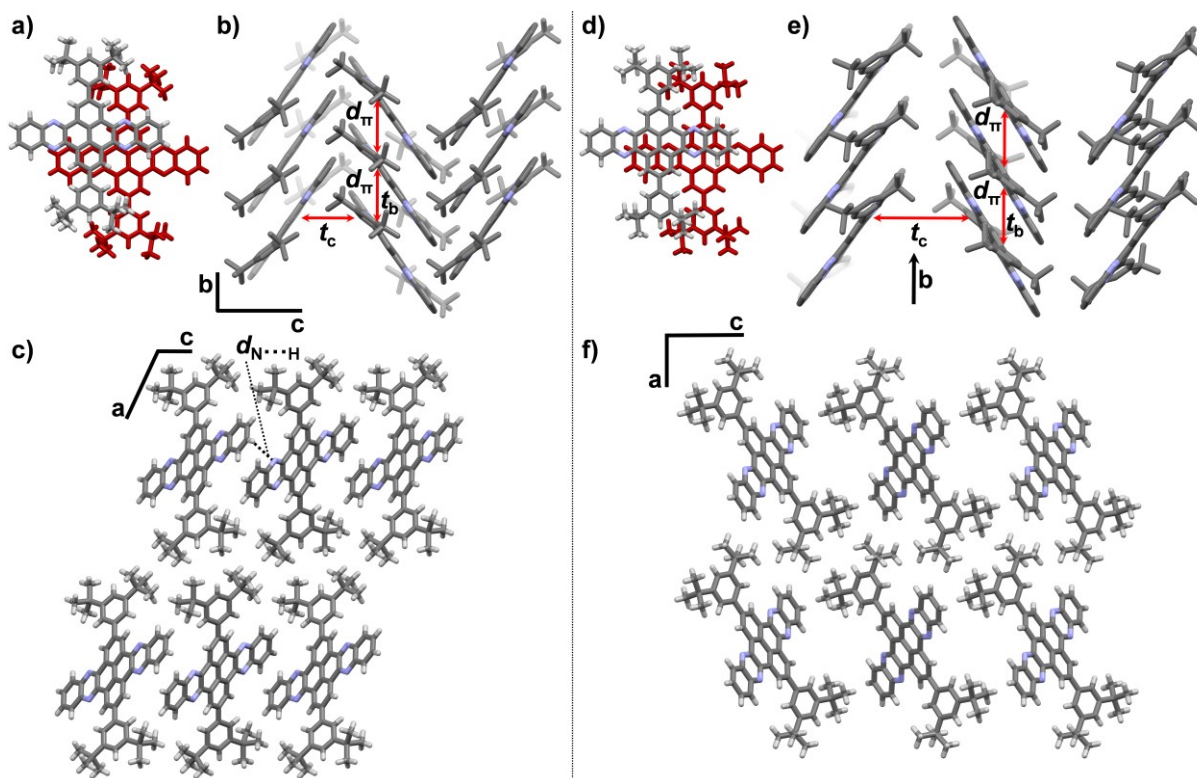


Abbildung 3.105. Festkörperstrukturen von **QPP-PhDB**. a-c) Polymorph α , kristallisiert durch Diffusion von EtOH über die Gasphase in eine gesättigte Benzonnitrillösung mit Impfkristallen ($d_{\pi} = 3.34 \text{ \AA}$, $d_{\text{N}\cdots\text{H}} = 2.72 \text{ \AA}$). d-f) Solvat β , kristallisiert durch Abdampfen einer CHCl_3 -Lösung ($d_{\pi} = 3.31 \text{ \AA}$). Lösungsmittelmoleküle wurden zur besseren Übersicht ausgeblendet. Die Protonen in b) und e) werden zur besseren Übersicht ausgeblendet.

Aus Benzonnitril kristallisierte **QPP-PhDB** in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit einer halben Formeleinheit in der asymmetrischen Einheit und vier Molekülen in der Elementarzelle (Abbildung 3.105a-c). Lösungsmittelmoleküle sind nicht im Kristallgitter eingeschlossen. Aus CHCl_3 wurde die monokline Raumgruppe $P2/c$ mit einer halben Formeleinheit in der asymmetrischen Einheit und zwei Molekülen in der Elementarzelle erhalten (Abbildung 3.105d-f). In beiden Strukturen bildet **QPP-PhDB** eindimensionale π -Stapel entlang der kristallografischen b -Achse mit $d_{\pi} = 3.34 \text{ \AA}$ (α) bzw. $d_{\pi} = 3.31 \text{ \AA}$ (β) mit ähnlicher Orientierung π -gestapelter Dimere.

Die beiden Strukturen unterscheiden sich in der relativen Anordnung der π -Stapel zueinander. In der α -Modifikation wechselwirken QPP-Ebenen benachbarter Stapel über Kontakte zwischen dem Phenazin-Stickstoffatom und dem peripheren Phenylenproton mit $d_{\text{N}\cdots\text{H}} = 2.72 \text{ \AA}$ miteinander und bilden eine Schichtstruktur in der

ac-Ebene (Abbildung 3.105c). Dagegen interagieren benachbarte Stapel in der β -Modifikation über VdW-Kräfte zwischen den *tert*-Butylgruppen und der QPP-Einheit (Abbildung 3.105f). Die dabei entstehenden Hohlräume sind mit fehlgeordnetem Lösungsmittel gefüllt.

Der direkte Kontakt der QPP-Ebenen in der α -Modifikation ist potentiell vorteilhaft, da dadurch die Möglichkeit eines zweidimensionalen Ladungstransports gegeben ist. Von Farhad Ghalami wurden Transferintegrale für Loch- und Elektronentransport berechnet (DFTB, Tabelle 3.23).^[77]

Tabelle 3.23. Berechnete Transferintegrale von **QPP-PhDB** für Loch- (h) und Elektronentransport (e) entlang der kristallografischen b- bzw. c-Richtung (vgl. Abbildung 3.105). Die Berechnungen wurden von Farhad Ghalami (AK Elstner, KIT) mit der DFTB-Methode^[77] durchgeführt.

Modifikation	Transferintegral	b (π -Stapelachse)	c
α	t_h	15	7
	t_e	136	8
β	t_h	27	0
	t_e	73	0

Entlang der π -Stapelungsachse (b-Achse) wurden für beide Kristallstrukturen niedrige Lochtransferintegrale von $t_h = 15$ meV (α) bzw. $t_h = 27$ meV (β) erhalten. Hohe Kopplungen von $t_e = 136$ meV (α) bzw. $t_e = 73$ meV (β) wurden dagegen für Elektronentransport berechnet. **QPP-PhDB** stellt somit einen potentiellen n-Halbleiter dar. Entlang der c-Achse, d.h. zwischen Molekülen benachbarter π -Stapel (vgl. Abbildung 3.105) sind die Transferintegrale für Loch- und Elektronentransport in der α -Modifikation vernachlässigbar, was aufgrund des fehlenden Kontakts der QPP-Ebenen zu erwarten ist. Dementsprechend sollte der Ladungstransport stark anisotrop sein. Für das α -Polymorph sind die Werte entlang der c-Achse nur geringfügig höher (7-8 meV).

3.3.2.3 Exkurs: Redox-aktive, poröse Dendrimere als Kathodenmaterial in Li-Ionenakkumulatoren

Einleitende Bemerkungen

Im vorherigen Kapitel wurde bereits gezeigt, dass das diborylierte Tetraketol **85** ein nützlicher Baustein in Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungsreaktionen darstellt. Hieraus entstand die Idee, über **85** Pyrentetraon-basierte Poly- oder Oligomere aufzubauen. Die resultierenden Materialien verfügen mit ihren Carbonylgruppen über redox-aktive Positionen, die zur Ladungsspeicherung genutzt werden können und damit potentiell für Anwendung in Batterien bzw. Akkumulatoren in Frage kommen.

Im Bereich der Energiespeicherung stehen vor Allem Li-Ionenakkumulatoren (LIBs, „Lithium ion secondary battery“) durch ihre Langlebigkeit, hohe Spannung, hohe Kapazität und gute Wiederaufladbarkeit hervor. Diese wurden erstmals 1991 von Sony auf den Markt gebracht und haben sich inzwischen zum bevorzugten Akkumulatortyp in einer Vielzahl von elektronischen Geräten, von Smartphones über Laptops bis hin zu Elektroautos, entwickelt. Für diese Entwicklung wurden Goodenough, Whittingham und Yoshino 2019 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet.^[197]

Der schematische Aufbau einer klassischen LIB, bestehend aus einer LiCoO_2 -Kathode und einer Kohlenstoff-basierten Anode, ist in Abbildung 3.106 gezeigt.^[197] Wird die Zelle aufgeladen, so werden Li-Ionen durch Anlegen einer Spannung in einer elektrochemischen Oxidation aus der Kathode extrahiert und in einer elektrochemischen Reduktion zwischen die Schichten von graphitischem Kohlenstoff interkaliert. Während des Betriebs einer LIB (Entladung) wird dieser Prozess umgekehrt und Li-Ionen werden in das Cobaltoxid der Kathode, welches ebenfalls eine

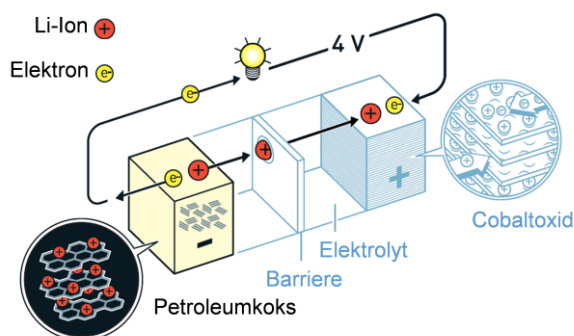


Abbildung 3.106. Schematischer Aufbau einer LIB nach Yoshino (©Johan Jarnestad/The Royal Swedish Academy of Sciences).^[197]

Schichtstruktur hat, interkaliert. Die spezifische Kapazität definiert hierbei die Menge an elektrischer Energie je Masseneinheit, die in der jeweiligen Elektrode gespeichert werden kann.^[197]

Die Optimierung der Kathode steht bei der Entwicklung effizienter LIBs im Fokus, da deren spezifische Kapazität (ca.

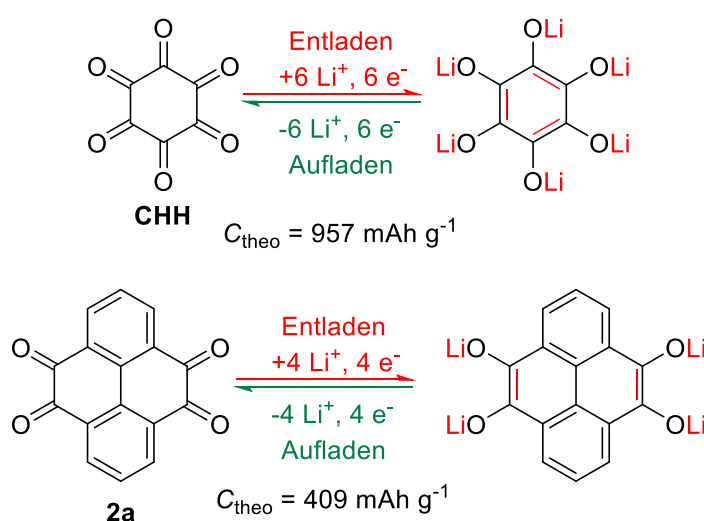
200 mAh g⁻¹ in kommerziellen Geräten) noch hinter der Anode (~380 mAh g⁻¹, bis zu 1000 mAh g⁻¹) zurückbleibt.^[198] Die Verwendung organischer statt anorganischer Materialien stellt hier eine attraktive Alternative dar, mit der theoretische Kapazitäten von >400 mAh g⁻¹ möglich sind. Zudem bieten organische Elektrodenmaterialien weitere Vorteile, wie z.B. Flexibilität, geringes Gewicht und die Vermeidung toxischer Schwermetalle.^[198-199] Redox-aktive, organische Verbindungen, wie z. B. Carbonyle (Chinone, Imide, Anhydride),^[194, 195, 199c, 200] Nitroxyl-Radikale^[201] oder Disulfide^[202] zeigen typischerweise Redoxpotentiale zwischen 2.0 eV und 4.0 eV gegen Li/Li⁺ und wurden daher umfassend untersucht.

In organischen Elektroden ist die Ladungsspeicherung mit einer chemischen Reaktion von redox-aktiven Gruppen verbunden, wobei in einem reversiblen Redoxprozess sowohl Elektronen als auch Li-Ionen aufgenommen bzw. abgegeben werden. Die theoretisch maximal mögliche Kapazität C_{theo} lässt sich berechnen durch^[199b]

$$C_{\text{theo}} = \frac{n \cdot F}{M_w} = \frac{26801n}{M_w} \text{ [mAh g}^{-1}\text{]} \quad (\text{Gleichung 8})$$

wobei n die Anzahl an übertragenen Elektronen je redox-aktiver Einheit (z.B. $n = 1$ für eine Carbonyleinheit), F die Faraday-Konstante und M_w das Molekulargewicht darstellen. Für hohe Kapazitäten sind daher möglichst viele redox-aktive Gruppen bei möglichst niedrigem Molekulargewicht wünschenswert.

So zeigt beispielsweise *cyclo*-Hexanhexon (**CHH**) mit sechs Ketogruppen eine außergewöhnlich hohe theoretische Kapazität von 957 mAh g⁻¹ (Schema 3.26). Experimentell konnte eine Kapazität von 902 mAh g⁻¹ gemessen werden.^[200k] Pyren-tetraon **2a** stellt einen weiteren herausragenden Kandidaten dar, bei dem vier Carbonylpositionen



Schema 3.26. Redoxverhalten von *cyclo*-Hexanhexon und Pyren-tetraon in LIBs sowie theoretische Kapazitäten.^[200b,k]

für den Redoxprozess zur Aufnahme von vier Li-Ionen und vier Elektronen bei einer hohen Betriebsspannung (über 1.5 V) genutzt werden können. Nach Gleichung 8 beträgt die theoretische Kapazität von **2a** 409 mAh g^{-1} ,^[194, 200b, e] wobei experimentell 360 mAh g^{-1} gemessen werden konnte.^[200b]

Ein häufig auftretendes Problem bei kleinen Molekülen besteht darin, dass diese sich im Elektrolyten während des Betriebes auflösen können, sodass die Kapazität über mehrere Lade- und Entladezyklen kontinuierlich abnimmt und somit die Lebensdauer der LIB stark reduziert wird.^[198-199] Um das Auflösen der Kathode zu verhindern und damit die Stabilität der Kapazität über möglichst viele Lade- und Entladezyklen („Retention“) zu erhöhen, werden die redox-aktiven Einheiten oft in ein polymeres, unlösliches Grundgerüst eingebaut.^[199a, b] In den letzten Jahren wurden auch verschiedene Immobilisierungsversuche für Pyrentetraon **2a** durchgeführt (Abbildung 3.107).

Im Jahr 2012 wurde **2a** von Yoshida und Mitarbeitern als Seitengruppe über eine Amidbindung an ein Polymethacrylat-Grundgerüst gebunden. Das erhaltene **PPYT** zeigte eine hohe Kapazität von 231 mAh g^{-1} (88% der theoretischen Kapazität) und eine hohe Retention von 83% nach 500 Zyklen.^[200e] Durch kovalente Bindung von **2a** an eine sp^2 -Kohlenstoffoberfläche (**PYT-C**) erreichten Karunadasa und Mitarbeiter eine Kapazität von 123 mAh g^{-1} und eine Retention von 55% nach 100 Zyklen.^[200f]

Zwei lineare Polymere **PPTO** und **PEPTO** mit Kapazitäten von $234\text{-}244 \text{ mAh g}^{-1}$ (57-64% der theoretischen Kapazität) und 74-79% Retention nach 47 Zyklen wurden 2018 von Zhang und Mitarbeitern berichtet.^[194] Ein Jahr später wurde von der gleichen Gruppe ein kovalentes organisches 2D-Boroxin-basiertes kovalent-organisches Gerüst (COF, „covalent-organic framework“) veröffentlicht. **PPTODB-COF** zeigte eine Kapazität von 198 mAh g^{-1} (58% des theoretischen Wertes) und 68% Retention nach 150 Zyklen.^[195]

Die unterschiedlichen Kapazitäten sind nur bedingt miteinander vergleichbar, da andere Faktoren, wie die Stromdichte (Einheit: mA g^{-1} , siehe Abbildung 3.107) und der Zusatz von Additiven (Bindemittel, Kohlenstoff zur Erhöhung der Leitfähigkeit) einen großen Einfluss haben.^[198, 199c]

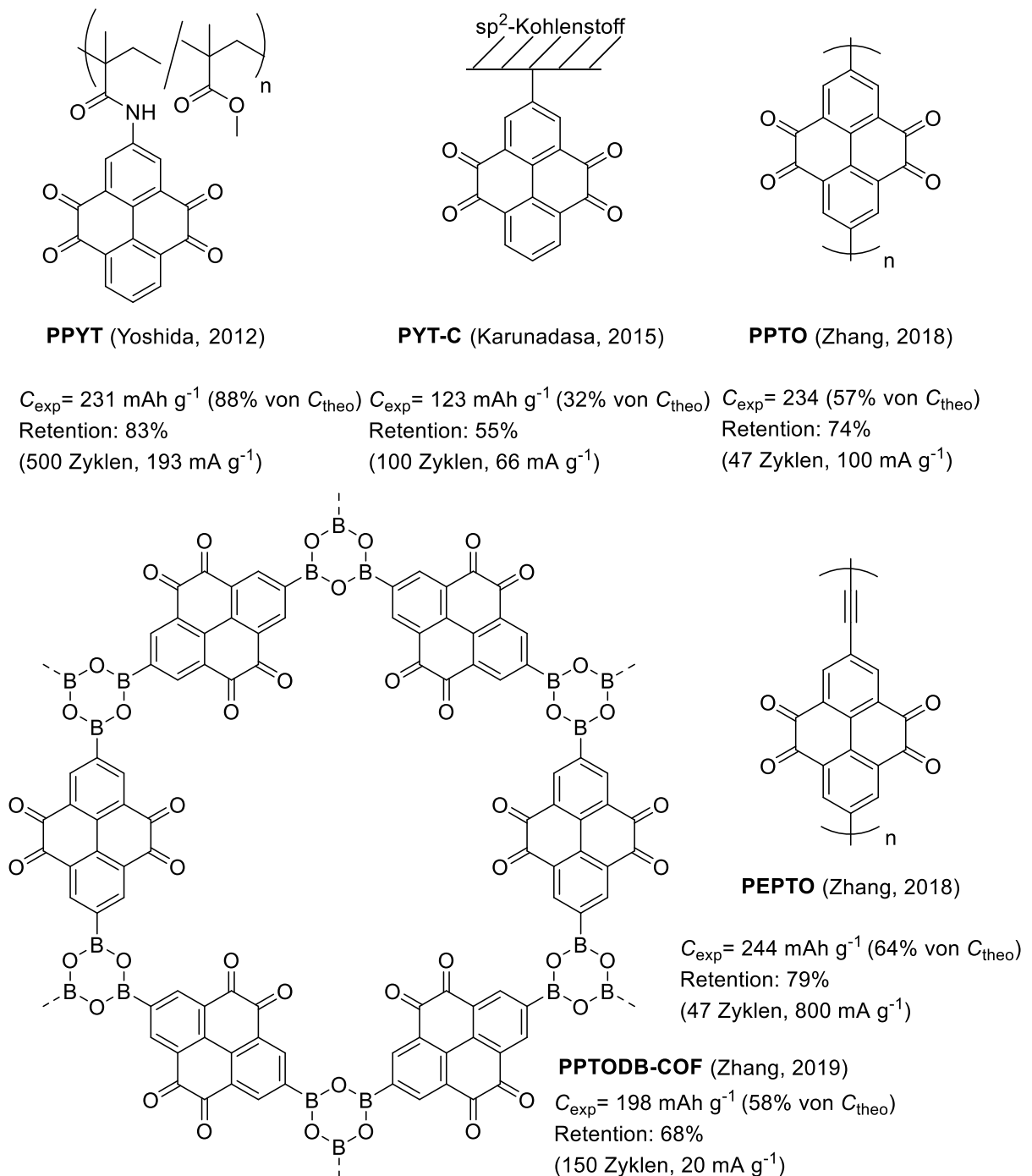


Abbildung 3.107. Beispiele Pyrentetraon-basierter Kathodenmaterialien mit zugehörigen Kapazitäten und Retentionen bei jeweils angegebener Anzahl an Zyklen und Stromdichte. [194-195, 200e, f]

Trotz dieser Fortschritte bleiben einige Herausforderungen bestehen. Mit Ausnahme von **PPYT** sind die experimentellen Kapazitäten viel kleiner als theoretisch möglich und erreichen meist nur wenig mehr als 50% der theoretischen Kapazität, was darauf hindeutet, dass nur die Hälfte der redox-aktiven Gruppen tatsächlich genutzt wird. Ein weiterer Parameter, der die Leistungsfähigkeit organischer Materialien oft

einschränkt, ist eine langsame Kinetik des Redoxprozesses. Eine mögliche Ursache könnte das Fehlen von Li-Ionenkanälen in vielen organischen Materialien sein, die eine effiziente Ionendiffusion ermöglichen.^[200g] Daher scheinen poröse Strukturen vorteilhaft zu sein. So zeigten Materialien mit hoher Oberfläche, z.B. metallorganische Netzwerke (MOFs, „metal-organic frameworks“)^[198, 203] oder COFs^[198, 204] eine verbesserte Leistung als Kathodenmaterial. In SEM-Aufnahmen von **PPYT** waren ebenfalls Poren zu sehen.^[200e] Auch **PPTODB-COF** hat aufgrund seines starren 2D-Gerüsts höchstwahrscheinlich Kanäle für die Li⁺-Diffusion.^[195] Allerdings wurde die Porosität von keinem dieser Materialien durch Gassorptionsanalyse experimentell untersucht.

Hieraus entstand die Idee, ausgehend von Tetraketol **85** über Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung und anschließender Hydrolyse eine redox-aktives, Pyrentetraon-basiertes Netzwerk aufzubauen, das sowohl porös als auch unlöslich ist. Dadurch wurde eine hohe Leistungsfähigkeit dieses Materials in Kathoden von LIBs in Bezug auf i) Zyklenstabilität und ii) Kapazität aufgrund einer verbesserten Zugänglichkeit der redox-aktiven Positionen erhofft. Zusätzlich sollte die poröse Struktur eine schnelle Diffusion von Li-Ionen durch den Festkörper ermöglichen und somit einen positiven Effekt auf die Redox-Kinetik haben. Als rigider Kopplungspartner wurde 1,3,5-Tribrombenzol **90** gewählt, wodurch ein verzweigtes, dendrimerartiges Netzwerk entstehen sollte. Die Rigidität dieser Struktur sollte eine dichte Packung verhindern

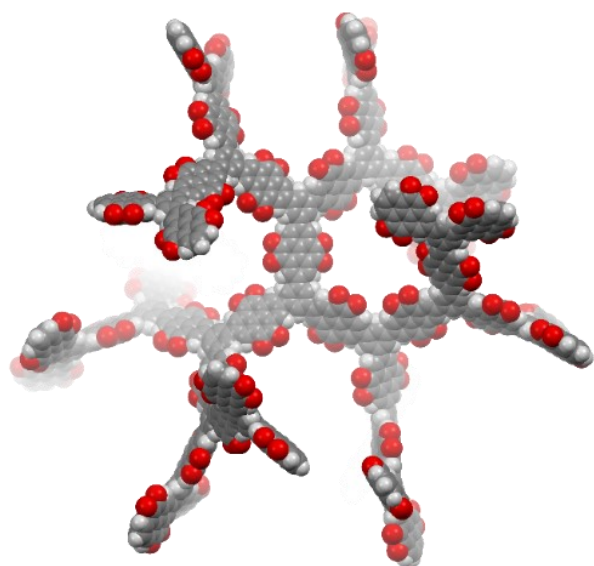
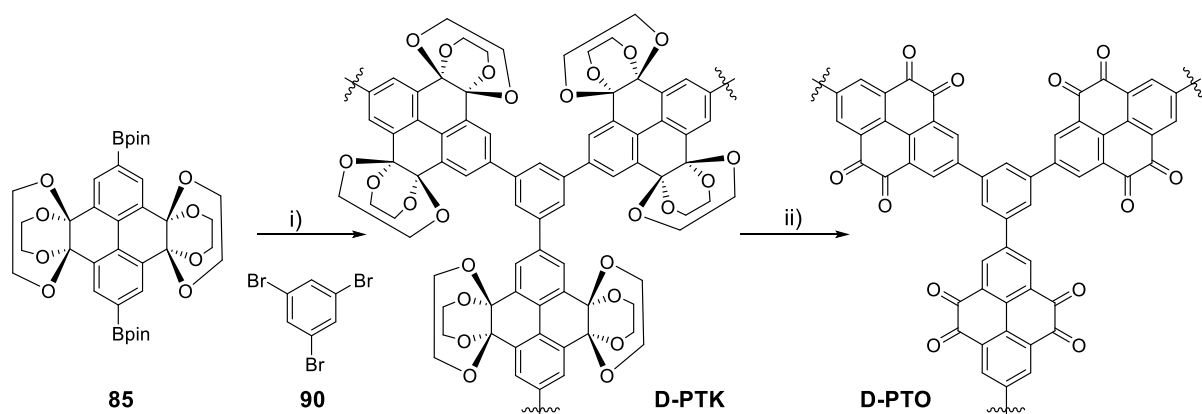


Abbildung 3.108. MM2-Modell eines hypothetischen Pyrentetraon-Oligomers mit dendrimerartiger Struktur.

und dadurch Kanäle für die Ionen- und Elektrolytdiffusion bilden. Ein MM2-Modell eines oligomeren Ausschnitts eines solchen Pyrentetraon-Dendrimers (**D-PTO**) verdeutlicht dies (Abbildung 3.108). Durch die einzelnen Verzweigungen bilden sich spiralförmige Kanäle mit einem Durchmesser von ca. 1.4 nm. Die Porosität sollte über Gassorptionsmessungen untersucht und das Material auf seine Leistungsfähigkeit als Kathodenmaterial in LIBs getestet werden.

Synthese und Charakterisierung

Tetraketale **85** wurde mit Tribrombenzol **90** zunächst zu Pyrentetraketale-Dendrimeren (**D-PTKs**) umgesetzt (Schema 3.27). Dabei wurden auch verschiedene Katalysatorladungen (10% Pd₂(dba)₃ (**D-PTK 1**), 6% Pd₂(dba)₃ (**D-PTK 2**), 2% Pd₂(dba)₃ (**D-PTK 3**)) auf ihren potenziellen Einfluss auf die Eigenschaften des resultierenden Tetraon-basierten Netzwerks getestet (siehe Diskussion unten). Nach einigen Minuten des Erhitzens wurde die Bildung einer großen Menge eines grauen Feststoffs beobachtet, der ein weiteres Rühren verhinderte. Dieser wurde nach dem Erhitzen über Nacht abfiltriert und durch Waschen mit verschiedenen Lösungsmitteln (Wasser, EtOH, Et₂O) aufgereinigt und unter Vakuum getrocknet. Die Ausbeuten lagen zwischen 61-100%.



Schema 3.27. Synthese von Pyrentetraon-basiertem Dendrimer **D-PTO**. Bedingungen: i) 2-10 mol-% Pd₂(dba)₃, 1 M K₂CO₃, THF, Ar, 85 °C, 14-18 h, 82% (**D-PTK 1**), 100% (**D-PTK 2**), 61% (**D-PTK 3**). ii) 1. TFA/H₂O (9:1), 24 h, RT, 2. 1 M H₂SO₄, 1 h, RT, 92% (**D-PTO 1**), 79% (**D-PTO 2a**), 99% (**D-PTO 3**).

Die **D-PTKs** wurden anschließend unter sauren Bedingungen zu **D-PTOs** hydrolysiert. Nach Zugabe einer TFA/H₂O-Mischung wurde ein sofortiger Farbwechsel zu einem tiefen Rot beobachtet, der charakteristisch für die Anwesenheit der Carbonylgruppen ist. Um eine vollständige Umsetzung zu gewährleisten, wurde die Reaktionszeit auf 24 h erhöht. Zusätzlich wurde im Anschluss mit 1 M Schwefelsäure eine weitere Stunde lang gerührt. Nach Filtration und intensivem Waschen (Wasser, EtOH, Et₂O) und Trocknen unter Vakuum wurden die **D-PTOs** als rote, unlösliche Pulver erhalten.

Alle Materialien wurden über FT-IR-Spektroskopie (ATR) und Elementaranalyse analysiert. **D-PTK 2** und **D-PTO 2a** wurden zudem durch Festkörper-

^{13}C -NMR-Spektroskopie analysiert. XPS-Messungen (Röntgenphotoelektronenspektroskopie, gemessen von Prof. Dr. Yana Vaynzof, TU Dresden) wurden für die **D-PTOs** ebenfalls durchgeführt.

D-PTO 1 wurde mit 10 mol-% $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ im Kreuzkupplungsschritt dargestellt und nur durch Waschen aufgereinigt (92% Ausbeute). Die Elementaranalyse für Kohlenstoff und Wasserstoff war in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Werten, wenn adsorbiertes Wasser berücksichtigt wird. Die über XPS ermittelte, elementare Zusammensetzung zeigte Spuren von zwei verschiedenen Pd-Spezies und Bromid (jeweils ca. 1%), was darauf hindeutet, dass der Katalysator nicht vollständig entfernt werden konnte und ein kleiner Teil der Bromidgruppen unumgesetzt blieb. Die Katalysatorladung wurde daraufhin reduziert.

D-PTO 2a wurde mit 6 mol-% Katalysatorladung synthetisiert, anschließend wie oben beschrieben gewaschen und in 79% Ausbeute erhalten. XPS-Messungen zeigten Reste einer Borspezies (1.48%). Ein Aliquot des Rohprodukts aus dieser Synthese wurde durch Soxhlet-Extraktion (MeOH, THF, Et₂O) aufgereinigt (**D-PTO 2b**), um diese Spuren sowie kleinere Mono- oder Oligomere zu entfernen. In der MeOH-Fraktion wurden 4 Gew.-% monomeres Pyrentetraon **2a** isoliert. Mit THF wurde ein brauner Feststoff extrahiert, der nicht eindeutig identifiziert werden konnte, aber höchstwahrscheinlich ein Gemisch aus kleineren Oligomeren ist. Eine erneute XPS-Messung zeigte, dass durch die Extraktion die Borreste vollständig entfernt werden konnten. Der Extraktionsschritt ist also neben der Entfernung löslicher Monomere/kleinerer Oligomere auch für die Reinheit von Vorteil.

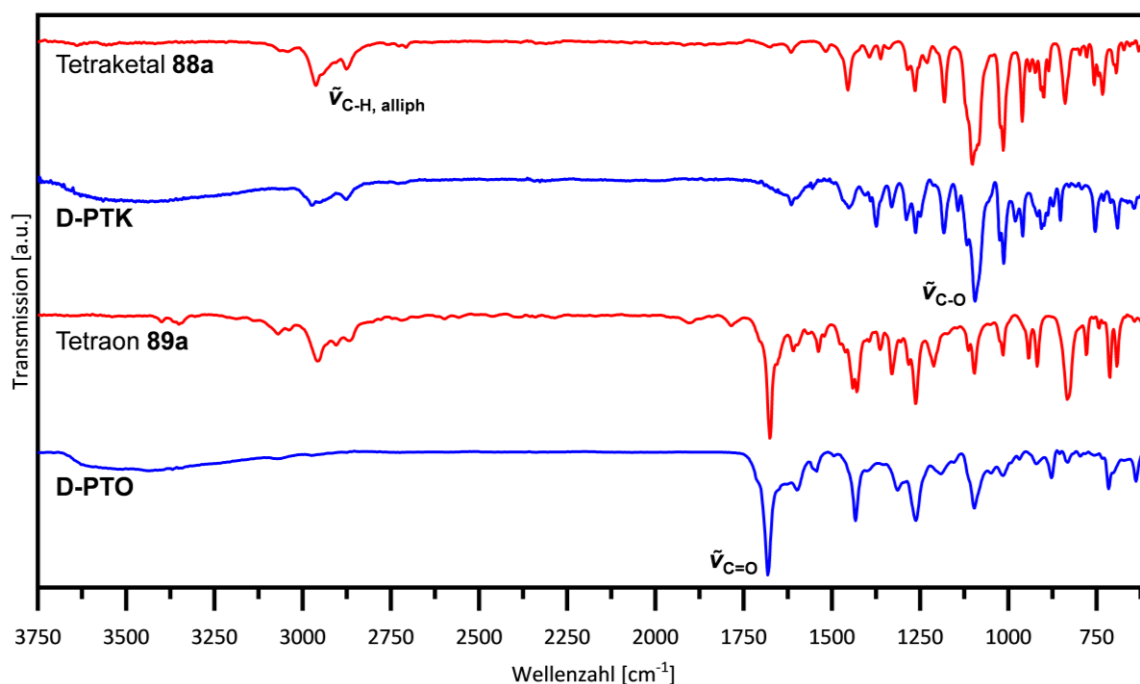
D-PTO 3 wurde mit 2 mol-% $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ dargestellt und durch Waschen aufgereinigt (99% Ausbeute). XPS-Messungen zeigten, dass sowohl **D-PTO 2a** als auch **D-PTO 3** frei von Palladiumresten und Bromid waren, was darauf hindeutet, dass eine geringere Katalysatorbeladung für die Materialreinheit von Vorteil ist. Tabelle 3.24 zeigt einen Überblick über die hergestellten **D-PTOs**.

Tabelle 3.24. Überblick über die hergestellten **D-PTOs**.

Material	Edukt	Katalysatorladung ^[a] [mol-%]	Aufreinigung ^[b]	Ausbeute [%]	XPS
D-PTO 1	D-PTK 1	10	Waschen	92	Pd (1%), Br (1%)
D-PTO 2a	D-PTK 2	6	Waschen	79	B (1.48%)
D-PTO 2b	D-PTK 2	6	Soxhlet	-	-
D-PTO 3	D-PTK 3	2	Waschen	99	-

[a] Pd₂(dba)₃ in Schritt i) in Schema 3.27 bezogen auf Tetraketal **85**. [b] Waschen: H₂O, EtOH, Et₂O, Soxhlet: MeOH, THF, Et₂O.

Ähnliche IR-Spektren (ATR) wurden jeweils für alle **D-PTKs** und **D-PTOs** gemessen. Zum Vergleich wurden die Spektren von Tetraketal **88a** bzw. Tetraon **89a** verwendet, um charakteristische Banden zuzuordnen (Abbildung 3.109).

**Abbildung 3.109.** FT-IR-Spektren (ATR) von **D-PTK**, **D-PTO**, Tetraketal **88a** und Tetraon **89a**.

Sowohl Ketal **88a** als auch das **D-PTK** zeigen ähnliche Spektren mit charakteristischen C-H-Valenzschwingungsbanden bei $\sim 2954\text{ cm}^{-1}$ und 2864 cm^{-1} , was auf das Vorhandensein von gesättigten C-H-Gruppen hinweist. Des Weiteren kann eine intensive Bande bei $\sim 1098\text{ cm}^{-1}$ der C-O-Valenzschwingung zugeschrieben werden, was auf das Vorhandensein von Ketalgruppen hinweist. Die Spektren von

Tetraon **89a** und **D-PTO** zeigten ebenfalls ein ähnliches Absorptionsmuster. Eine intensive Bande bei $\sim 1672\text{ cm}^{-1}$ beweist die Anwesenheit der Carbonylfunktionen. Gleichzeitig verschwinden die C-H-Valenzschwingungsbanden für **D-PTOs**, was auf den Verlust der Ketalenheiten hinweist.

D-PTO 2a und sein Vorläufermaterial **D-PTK 2** wurden über ^{13}C -NMR-Spektroskopie im Festkörper untersucht und mit den ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindungen **88a** und **89a**, die in Lösung aufgenommen wurden, verglichen (Abbildung 3.110). Das Signal bei $\sim 93\text{ ppm}$ ist charakteristisch für die Ethenbrücken C^a und wird sowohl in der Tetraketal **88a** als auch in **D-PTK** gefunden. Nach der Entschützung zu **D-PTO 2a** verschwindet dieses Signal fast vollständig und ein neues Signal bei $\delta = 181.9\text{ ppm}$, charakteristisch für die Carbonylkohlenstoffe C^b , erscheint. Dies zeigt, dass die Ketalgruppen, abgesehen von Spuren, durch die Säurebehandlung auch in den Dendrimern effektiv hydrolysiert werden.

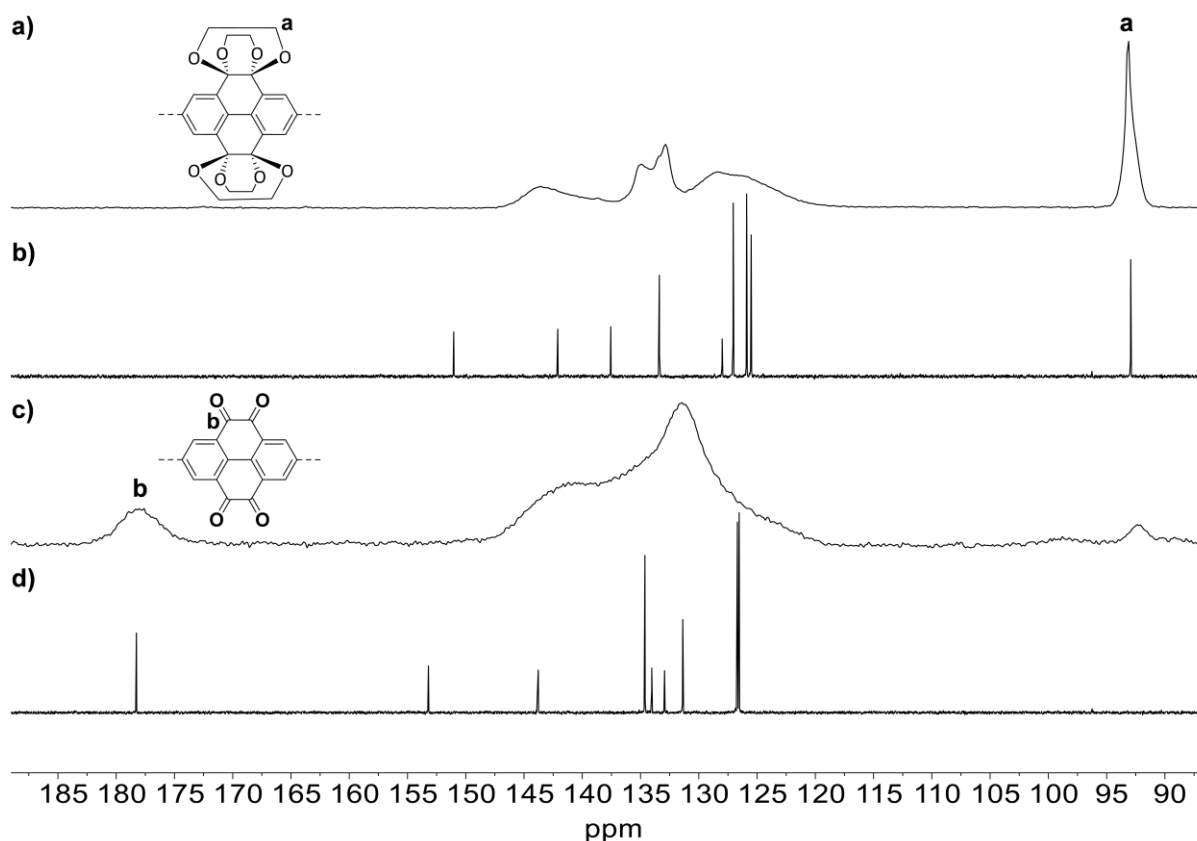


Abbildung 3.110. ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektren (10000 Hz) von a) **D-PTK 2**, c) **D-PTO 2a** und ^{13}C -NMR-Spektren (CDCl_3 , 150 MHz) von b) Tetraketal **88a** und d) Tetraon **89a**.

Untersuchung weiterer Materialeigenschaften der D-PTOs

Die **D-PTOs** wurden zusätzlich durch thermogravimetrische Analyse (TGA), Pulver-Röntgendiffraktometrie (PXRD, gemessen von Dr. Sven Elbert, AK Mastalerz), SEM (durchgeführt von Dr. Wen-Shan Zhang, AK Schröder, BioQuant, Universität Heidelberg) und Gassorptionsanalyse untersucht.

Die TGA unter Stickstoffatmosphäre (Abbildung 3.111) zeigte nach einem anfänglichen Gewichtsverlust bis ~ 100 °C bzw. 180 °C (**D-PTO 2b**) aufgrund Abdampfens von

Lösungsmittel Zersetzung des Materials je nach Probe bei einer Temperatur von 285 °C (**D-PTO 1**), 301 °C (**D-PTO 2b**) und 312 °C (**D-PTO 3**).

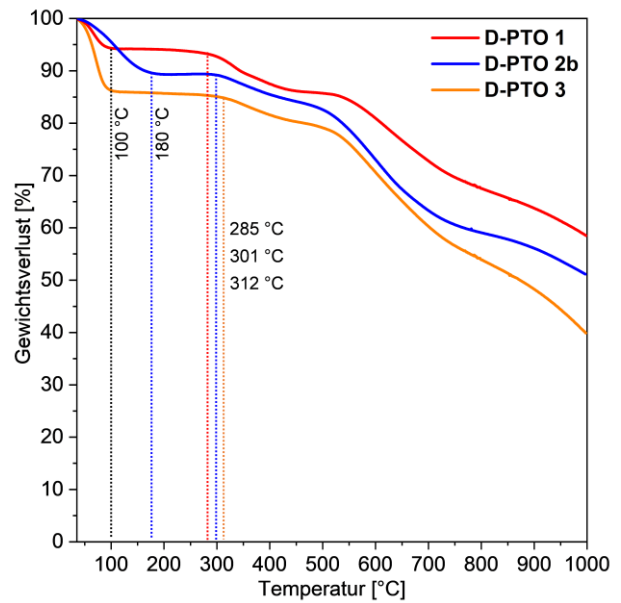


Abbildung 3.111. TGA ($20 \text{ mL min}^{-1} \text{ N}_2$, 10 K min^{-1}) von **D-PTO 1**, **D-PTO 2b** und **D-PTO 3**.

Die Morphologie der **D-PTOs** wurde über SEM-Mikroskopie (Abbildung 3.112a) und PXRD untersucht. Beide Methoden zeigten, dass die **D-PTOs** überwiegend amorph sind. Allerdings zeigte **D-PTO 1** im Pulverdiffraktogramm zwei Signale bei $2\theta = 40$ und 46° , die in den anderen beiden Materialien nur sehr schwach ausgeprägt sind (siehe Anhang). Der Ursprung dieser Signale ist bisher ungeklärt.

Die Gassorptionsanalyse mit der VectordoseTM-Methode mit Stickstoff bei 77 K von **D-PTO 1** ergab eine Typ-I-Isotherme mit einer spezifischen Brunauer-Emmett-Teller-Oberfläche (BET)^[205] von $SO_{\text{BET}} = 290 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Abbildung 3.112b). Durch QS-DFT-Berechnung („quenched solid density functional theory“)^[206] wurde ein Porendurchmesser von $d_{\text{Pore,max}} = 0.67 \text{ nm}$ berechnet (Kernel: N_2 auf Kohlenstoff bei 77 K , kugelförmige/zylindrische Poren, Adsorptionszweig, Anpassungsfehler: 0.420% , Abbildung 3.112c). Die mikroporöse Oberfläche beträgt 59% der Gesamtoberfläche, berechnet nach der t -Plot-Methode^[207] mit einem Porenvolumen von $V_{\text{Pore,mikro}} = 0.07 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

Für **D-PTO 2a** wurde eine erhöhte spezifische Oberfläche von $SO_{\text{BET}} = 472 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ mit einem doppelten Porendurchmesser ($d_{\text{Pore,max}} = 1.27 \text{ nm}$) im Vergleich zu **D-PTO 1** gefunden (Kernel: N_2 auf Kohlenstoff bei 77 K, kugelförmige/zylindrische Poren, Adsorptionszweig, Anpassungsfehler: 0.755%). Es wurde ein größerer Anteil an mikroporöser Oberfläche (71%) und ein erhöhtes Porenvolumen ($V_{\text{Pore,mikro}} = 0.136 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) bestimmt. Nach Soxhlet-Extraktion desselben Materials (**D-PTO 2b**) zeigte sich eine leicht erhöhte spezifische Oberfläche ($SO_{\text{BET}} = 537 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) und Porenvolumen ($V_{\text{Pore,mikro}} = 0.146 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). Der Porendurchmesser (Kernel: N_2 auf Kohlenstoff bei 77 K, kugelförmige/zylindrische Poren, Adsorptionszweig, Anpassungsfehler: 1.033%) war leicht verringert ($d_{\text{Pore,max}} = 1.22 \text{ nm}$), genau wie der mikroporöse Oberflächenanteil (67%).

Auch für **D-PTO 3** wurde eine Erhöhung der spezifischen Oberfläche ($SO_{\text{BET}} = 677 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) gemessen. Der Porendurchmesser war ähnlich wie für **D-PTO 2a** und **D-PTO 2b** ($d_{\text{Pore,max}} = 1.26 \text{ nm}$) berechnet (Kernel: N_2 an Kohlenstoff bei 77 K, kugelförmige/zylindrische Poren, Adsorptionszweig, Anpassungsfehler: 1.486%). Das Material zeigte das höchste mikroporöse Porenvolumen ($V_{\text{Pore,mikro}} = 0.219 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) und den höchsten Oberflächenanteil (78%) aller diskutierten Materialien. Tabelle 3.25 fasst die Oberflächendaten zusammen.

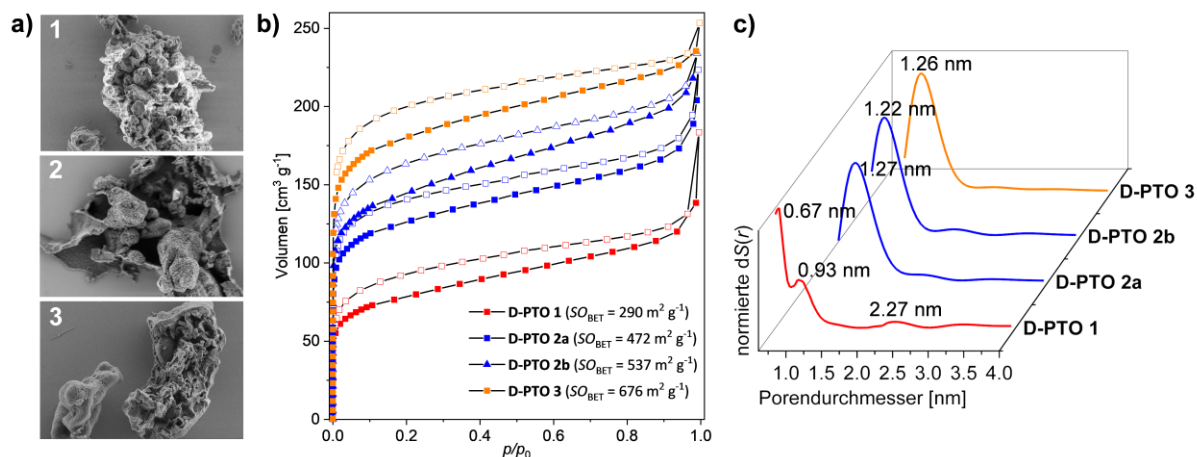


Abbildung 3.112. a) SEM-Aufnahmen von **D-PTO 1**, **D-PTO 2a** und **D-PTO 3** (von oben nach unten, aufgenommen von Dr. Wen-Shan Zhang, AK Schröder, BioQuant, Universität Heidelberg). b) BET-Sorptionsisothermen (N_2 , 77 K, VectordoseTM-Methode) nach Aktivierung bei 120 °C für 12 h. c) Porengrößenverteilung (QS-DFT, Kernel: N_2 auf Kohlenstoff bei 77 K, kugelförmige/zylindrische Poren).

Tabelle 3.25. Gassorptionsdaten der **D-PTOs** (N₂, 77 K, Vectordose™-Methode) nach Aktivierung bei 120 °C für 12 h.

#	Material	SO _{BET} [m ² g ⁻¹]	SO _{Langmuir} [m ² g ⁻¹]	d _{Pore, max} ^[a] [nm]	V _{Pore} ^[a] [cm ³ g ⁻¹]	V _{mikro} ^[b] [cm ³ g ⁻¹]	S _{mikro} ^[c] [%]
1	D-PTO 1	290	333	0.67	0.187	0.070	59
2	D-PTO 2a	472	531	1.27	0.264	0.136	71
3	D-PTO 2b	537	612	1.22	0.306	0.146	67
4	D-PTO 3	676	767	1.26	0.325	0.219	78

[a] Bestimmt über QS-DFT (Kernel: N₂ auf Kohlenstoff bei 77 K, kugelförmige/zylindrische Poren), [b] Bestimmt über die *t*-Plot-Methode, [c] bestimmt über die *t*-Plot-Methode als (SO_{mikro}/SO_{BET})·100.

Basierend auf diesen Ergebnissen scheint die Reduzierung der Katalysatorladung im Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungsschritt die Oberflächeneigenschaften in Form einer höheren spezifischen Oberfläche, eines größeren Porenvolumens und mikroporöser Anteile zu verbessern. Ein Kontrollexperiment, bei dem **D-PTO** parallel zu **D-PTO 2a** hergestellt wurde (gleiches Ölbad, Reaktionsgefäße, etc.), jedoch mit 10 mol-% statt 6 mol-% Pd₂(dba)₃, ergab fast die gleichen Gassorptionseigenschaften. Dies deutet darauf hin, dass die Katalysatorladung nur einer von mehreren Parametern ist, die einen Einfluss auf das Material haben und somit keine eindeutige Korrelation besteht.

Yuquan Wu (AK Klingeler, KIP, Universität Heidelberg) führte mit Unterstützung von Jonas Spychala (Masterarbeit) erste Tests mit **D-PTO 2a**, **D-PTO 2b** und **D-PTO 3** als Kathodenmaterial durch.

Zunächst wurden CV-Messungen mit in einer 1:1 Dioxolan-Dimethoxyethan-Mischung (DOL/DME) mit Lithium-bis(Trifluormethansulfonyl)imid (LiTFSI, 1 mol L⁻¹) durchgeführt (0.1 V s⁻¹). **D-PTO** wurde hierfür in eine „Knopfzelle“ eingepresst.^[208] **D-PTO 2a** und **D-PTO-2b** zeigten dabei zwei Oxidationspotentiale bei ca. 2.5 und 2.8 V gegen Li/Li⁺. **D-PTO 3** wies nur ein Potential bei 2.8 V auf. Vielversprechend ist, dass dieses Potential eine hohe Reversibilität und niedrige Überspannung (ca. 0.05 V) aufwies, was auf einen schnellen Elektronentransfer hinweist.

Anschließend wurden Kompositelektroden hergestellt, die neben dem redoxaktiven **D-PTO** Kohlenstoff („carbon black“) zur Verbesserung der Leitfähigkeit, sowie PVDF (Polyvinylidenfluorid) als Bindemittel enthielten (**D-PTO**:Kohlenstoff:PVDF = 35:60:5). Die Elektroden wurden in eine Swagelok-Zelle^[208] eingebaut, die als Gegenelektrode eine Lithiumfolie und eine 1M LiTFSI-Lösung in 1:1 DOL/DME als

Elektrolyt enthielt. In diesem Aufbau zeigten erste Tests spezifische Kapazitäten zwischen 115 mAh g^{-1} (**D-PTO 2b**), 124 mAh g^{-1} (**D-PTO 2a**) und 142 mAh g^{-1} (**D-PTO 3**) bei einer Stromdichte von 100 mA g^{-1} . Dies entspricht für **D-PTO 3** lediglich 38% der theoretischen Kapazität ($C_{\text{theo}} = 345 \text{ mAh g}^{-1}$). Die Kapazität fiel über 20 Lade- und Entladezyklen um ca. 10% ab. Die Ursachen für die niedrige Kapazität sowie den relativ schnellen Kapazitätsverlust sind bislang noch ungeklärt und erfordern weitere Untersuchungen.

4 Zusammenfassung

Die Anordnung von organischen π -konjugierten Molekülen im Festkörper bestimmt die Ladungstransporteigenschaften und damit die Eignung des Materials als organischer Halbleiter. In vorherigen Arbeiten wurde für Chinoxalinophenanthrophenazin-Derivate (QPP) mit vier verschiedenen Substituenten der peripheren Phenylen-Einheit (-H, -Br, -CN, -TIPS-Ethynyl) sowie einem um einen Ring erweiterten Naphtoderivat ein dirigierender Effekt durch endständige Triptyceneinheiten beobachtet, der zur Bildung coplanarer π -gestapelter Dimere mit hoher molekularer Überlappung der π -Flächen führte^[13u, 52] – eine für hohe Ladungsträgermobilität vielversprechende Anordnung.

Basierend auf dieser Beobachtung wurde untersucht, in wieweit die Triptycenenheit als "kristallografisches Syntheton" verwendet werden kann, um eine Fläche-zu-Fläche- π -Stapelung mit hoher molekularer Überlappung zu induzieren.

Hierfür wurden zunächst fünf weitere Triptycenen-endständige QPP-Derivate mit Methoxysubstituenten und einer Benzimidazolgruppe sowie drei verschiedenen aromatischen Gruppen synthetisiert (Abbildung 4.1). Von diesen Derivaten wurden insgesamt 19 weitere Kristallstrukturen unter unterschiedlichen Kristallisationsbedingungen (Lösungsmittel, Kristallisationsmethode) erhalten. Die Röntgenkristallstrukturanalyse zeigte, dass alle Derivate bevorzugt coplanare, antiparallele π -Dimere bilden, was die Toleranz gegenüber strukturellen Variationen und Kristallisationsbedingungen des Konzepts der endständigen Triptycenenheiten bestätigte. Als einzige Ausnahme bildete lediglich eine der drei Solvatstrukturen von **QPP-TIPS** keine π -Dimere, was jedoch durch Konkurrenz zum aromatischen Mesitylen erklärt werden kann. Die Ausrichtung dieser Dimere und der Grad der Überlappung hingen von den Kristallisationsbedingungen ab: Eine durchgehende π -Stapelung alternierender Dimere – eine für OFET-Materialien wünschenswerte Anordnung – konnte in den meisten Fällen mit Chloroform erreicht werden. Tatsächlich konnten für einige der Strukturen sehr große Transferintegrale (bis zu 193 meV) berechnet werden. Folglich stellt das Triptycenen-Syntheton eine zuverlässige Strategie zur Optimierung der π -Stapelung von QPPs für Anwendung in der organischen Elektronik dar. Das Aggregationsverhalten von **QPP-H** wurde zudem in Lösung untersucht, wobei UV/Vis-Spektroskopie Hinweise auf π -gestapelte Aggregate lieferte. Außerdem wurden Untersuchungen zum Aggregationsverhalten und den optoelektronischen

Eigenschaften in Dünnschichten untersucht. Hierbei zeigte sich in Fluoreszenzlöschungsexperimenten, dass **QPN-TIPS** bzw. dessen dreifach erweitertes Homologe **trisQPN-TIPS** potentiell als Sensor für elektronenarme Aromaten in Frage kommen könnten.

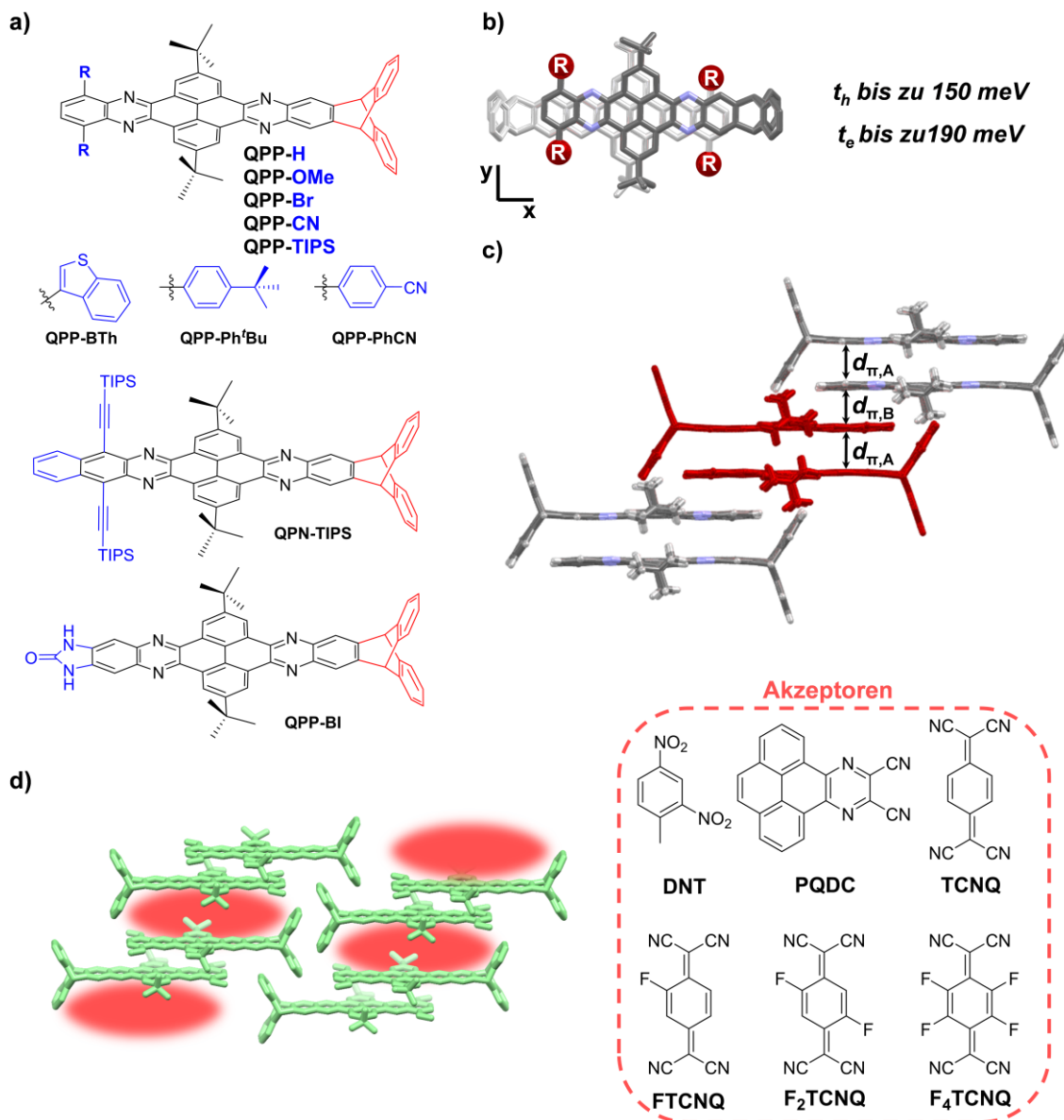


Abbildung 4.1. a) In dieser Arbeit auf ihr Packungsverhalten untersuchte Triptycen-endständige QPPs. Zu einigen der gezeigten Strukturen wurden in Vorarbeiten erste Untersuchungen durchgeführt.^[13u, 52] b,c) Charakteristische Festkörperstruktur. Adaptiert aus Ref. [53] mit freundlicher Genehmigung des Wiley-VCH Verlags. d) Donor-Akzeptor-Kokristallstruktur von **QPP-OMe**. Adaptiert aus Ref. [138] mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society.

QPP-OMe kristallisierte in einer im Vergleich zu anderen QPPs ungewöhnlichen Struktur, in der antiparallele QPP-Dimere durch einen mit fehlgeordnetem Chloroform

gefüllten Hohlraum getrennt sind. Diese Besonderheit wurde ausgenutzt, um Donor-Akzeptor-Kokristalle mit sechs kleinen, elektronenarmen Molekülen zu züchten. Hierbei wurde in allen Fällen eine zur Grundstruktur von **QPP-OMe** isostrukturelle Packung gefunden, in der das jeweilige Akzeptormolekül in dem Hohlraum zwischen den QPP-Dimeren interkaliert ist und hierdurch $A/D_n/A$ ($n = 1, 2$) Stapel gebildet werden. Dies bestätigt erneut den dirigierenden Effekt der Triptycengruppe, der dadurch die Möglichkeit bietet, Kokristalle mit **QPP-OMe** auf eine vorhersagbare Weise zu entwerfen, was eine systematische Untersuchung von elektronischen- und Ladungstransfereigenschaften ermöglicht. Dies stellt nach wie vor eine große Herausforderung dar. Zudem gibt es erste Hinweise, dass auch das entsprechend dreifach erweiterte **trisQPP-OMe** Kokristalle mit **TCNQ** bildet, was die Möglichkeit zweidimensionaler D/A-Strukturen eröffnet. Hieraus könnten sich in Zukunft interessante Anwendungsmöglichkeiten im Bereich der Ferroelektrika ergeben.

Um die Anwendbarkeit des Konzepts der endständigen Triptyceneinheit als kristallografisches Synthon an anderen Systemen zu demonstrieren, wurde schließlich Benzothienobenzothiophen (BTBT), sowie das um einen Sechsring erweiterte homologe Naphtothienothiophen untersucht (Abbildung 4.2).

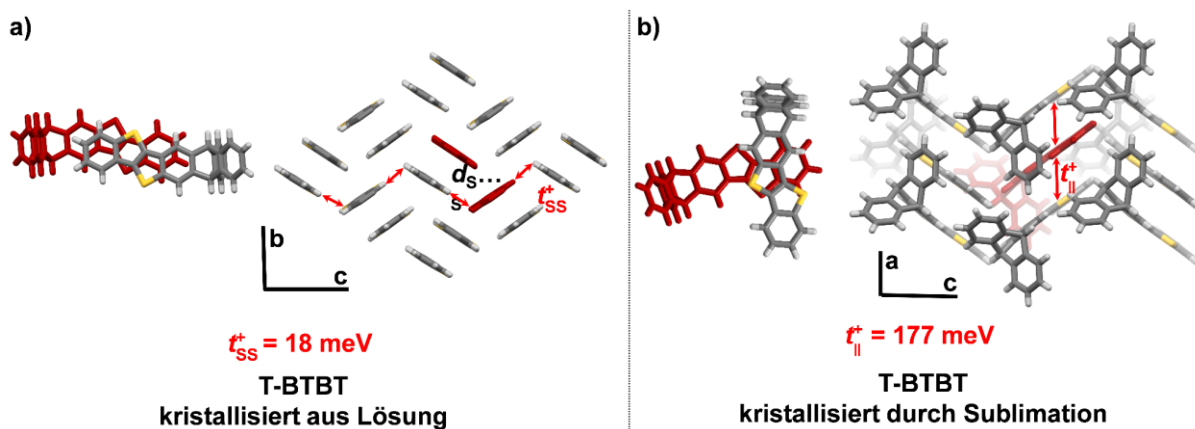


Abbildung 4.2. Festkörperstrukturen von **T-BTBT**. Adaptiert aus Ref. [104] mit freundlicher Genehmigung des Wiley-VCH Verlags.

Die meisten BTBT-Derivate kristallisierten im Fischgrätenmotiv. Durch einseitige Blockierung durch eine Triptyceneinheit konnte die Packung modifiziert und die π -Kontakte erhöht werden. Auch hier wurden verschiedene Kristallisationsbedingungen getestet. Deutliche Unterschiede in der Struktur ergaben sich durch Kristallisation aus Lösung gegenüber Kristallisation durch Sublimation: Im ersten Fall

wurden antiparallele Dimere, ähnlich wie bei den QPPs, gefunden, während im zweiten Fall ein kreuzförmiges π -Stapelmotiv vorlag. Für dieses wurde ein außergewöhnlich hohes Transferintegral (180 meV) berechnet.

Im zweiten Teil wurden drei QPP-Einheiten über einen TBTQ-Kern in einer 90° -Anordnung (C_{3v}) verknüpft (**TBTQ-trisQPP**) und mit dem entsprechenden Triptycenen-basierten **trisQPP-TIPS**^[131] (120° , D_{3h}) verglichen (Abbildung 4.3). Das Ziel war hierbei eine kubische, supramolekulare Kapsel durch π -Stapelung der QPP-Einheiten. In Aggregationsstudien fand sich hierfür jedoch keine Hinweise. Zudem wurde die elektronische Kommunikation der QPP-Einheiten und deren Einfluss auf die optoelektronischen Eigenschaften theoretisch und experimentell untersucht. Hierbei zeigte sich, dass die QPP-Einheiten im TBTQ-System ähnlich kommunizieren wie im Triptycenen-Analogon. Dies widerspricht früheren Beobachtungen, wonach aufgrund der orthogonalen Anordnung von über TBTQ verknüpften Chromophoren keine elektronische Kommunikation stattfinden sollte. Ein Triptycenen-basiertes trisQPP mit Benzimidazoloneinheiten (**trisQPP-BI**) wurde ebenfalls hergestellt, konnte aber aufgrund geringer Löslichkeit nicht vollständig untersucht werden.

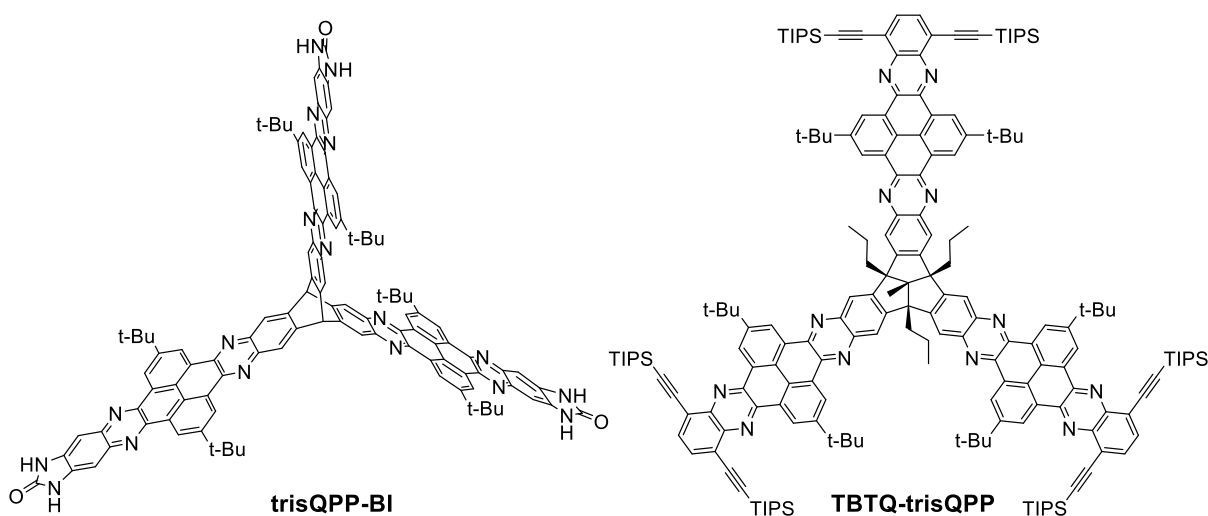


Abbildung 4.3. Strukturen von **trisQPP-BI** und **TBTQ-trisQPP**.

Der dritte Teil dieser Arbeit behandelte di- und tetracyanosubstituierte pyrenkondensierte Pyrazaazene (PPAs), die Elektronenakzeptoren und potentielle n-Halbleiter darstellen (Abbildung 4.4). Trotz dieses Potentials wurden bislang jedoch nur wenige solcher Verbindungen eingehender auf ihre Packung im Festkörper untersucht. Um diese Lücke zu schließen, wurde eine Reihe von fünf

cyanosubstituierten PPAs synthetisiert und anschließend deren Aggregation im Festkörper, sowie elektronische und Ladungstransfereigenschaften spektroskopisch und durch quantenchemische Rechnungen untersucht. Eindimensionale π -Stapel motive mit kleinen π - π -Abständen und ausgeprägter Überlappung der aromatischen Flächen waren in allen acht der aufgelösten Kristallstrukturen vorherrschend. Wasserstoffbrückenbindungen und dipolare $\text{CN}\cdots\text{CN}$ -Wechselwirkungen sind in allen Strukturen zu finden. Hohe Elektronentransferintegrale (bis zu 252 meV) für vier der fünf Verbindungen lassen einen effizienten Ladungstransport vermuten.

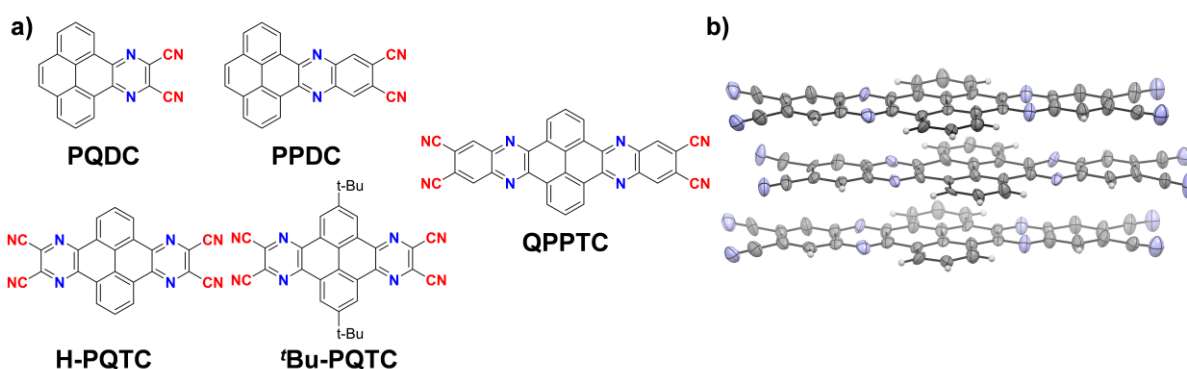


Abbildung 4.4. a) Strukturen cyanosubstituierter PPAs. b) Repräsentative Festkörperstruktur. Adaptiert aus Ref. [184] mit freundlicher Genehmigung des Wiley-VCH Verlags.

Schließlich wurde die Reaktivität eines diborylierten Tetraketol-geschützten Pyrentetraons in Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungsreaktionen untersucht und nach anschließender Hydrolyse fünf verschiedene Pyrentetraon-Derivate mit aromatischen Substituenten erhalten. Vier dieser Pyrentetraone wurden zu den entsprechenden QPP-Derivaten umgesetzt (Abbildung 4.5).

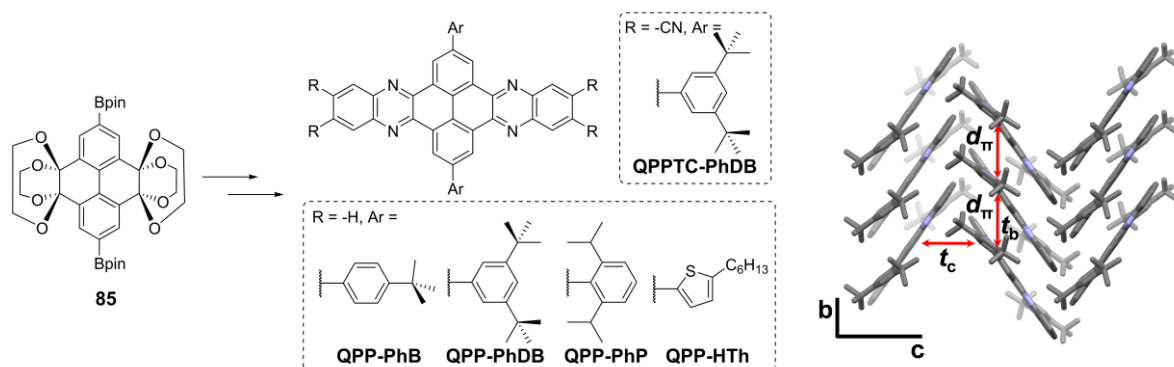


Abbildung 4.5. Synthese Pyren-substituierter QPPs und Festkörperstruktur von QPP-PhDB.

Ein tetracyanosubstituiertes Derivat wurde ebenfalls synthetisiert. Die QPPs zeigten mit Ausnahme von **QPP-PhDB** eine sehr geringe Löslichkeit. Von **QPP-PhDB** konnten sowohl aus Benzotrifluorid als auch aus Chloroform Kristalle gezüchtet werden, in denen ähnliche, eindimensionale π -Stapel vorliegen.

Die relative Orientierung unterscheidet sich jedoch in beiden Strukturen. In der aus Benzotrifluorid erhaltenen α -Modifikation fanden sich zusätzlich Kontakte zwischen den QPP-Ebenen benachbarter π -Stapel. Entlang der π -Stapelungsachse wurde ein hohes Elektronentransferintegral von 136 meV berechnet. Dies macht diese Struktur als potentiellen n-Halbleiter interessant.

Zuletzt wurden über Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung und anschließender Hydrolyse unlösliche, redox-aktive Pyrenetetraon-Dendrimere (Abbildung 4.6) mit einer BET-Oberfläche zwischen 290-676 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ hergestellt und als Kathodenmaterial für Li-Ionen-Akkumulatoren getestet. Während erste Tests auf eine günstige Kinetik mit schnellem Elektronentransfer sowie ein hohes Redoxpotential von 2.8 V hinwiesen, war die Kapazität mit 142 meV moderat. Da nur 38% der Carbonylfunktionen an der Ladungsspeicherung beteiligt sind, besteht hier noch Raum für Verbesserungen.

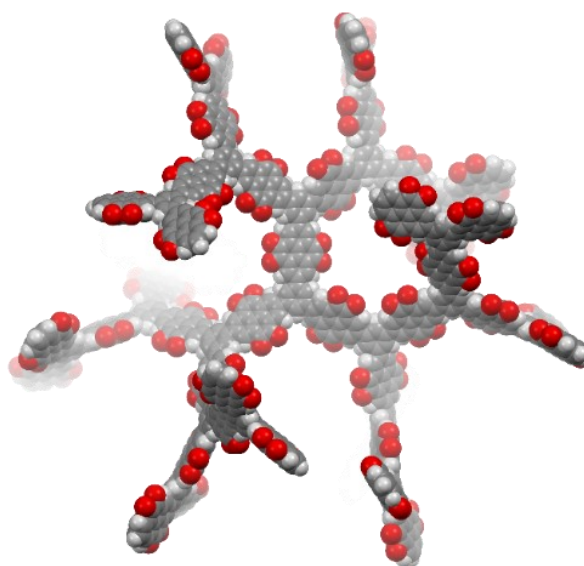


Abbildung 4.6. MM2-Modell eines Pyrenetetraon-Dendrimers.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass endständige Triptyceneinheiten ein zuverlässiges Synthone darstellen, um über Kristall-Engineering die Ladungstransporteigenschaften aromatischer Systeme zu modifizieren. Die Triptyceneinheiten erweitern durch die Anwendbarkeit auf unterschiedliche Systeme bereits bestehende Möglichkeiten zur Optimierung der π -Stapelung. Hieraus ergeben sich vielversprechende Anwendungsmöglichkeiten für die organische Elektronik. Die gefundenen Packungsmotive legen den Grundstein für zukünftige Anwendungen der gezeigten Materialien als Halbleiter in OFETs.

II. Experimentalteil/Experimental Section

1 General Remarks

All reagents and solvents were purchased from Fisher Scientific, Alfa Aesar, Sigma-Aldrich, Acros, abcr, Merck, Roth, Carbolution, Honeywell, TCI or VWR and were used without further purification unless otherwise noted. Reactions requiring oxygen and moisture free conditions were carried out under argon atmosphere in heat-gun dried glassware using Schlenk techniques. Dry solvents (CH₂Cl₂, THF, Et₂O, acetonitrile) were taken from a MB SPS-800-Benchtop solvent purification system, using MB-KOL-A and MB-KOL-M as filter materials and MB-KOL-C as catalyst or dried according to standard procedures and stored over molecular sieve (4 Å).

Column chromatography: Flash column chromatography was performed on silica gel from Sigma-Aldrich (particle size 0.04-0.063 mm) with petroleum ether (PE) and dichloromethane, CHCl₃ or ethyl acetate as the eluents.

Crystal structure analysis: XRD was accomplished by using a Bruker Apex-II diffractometer with a molybdenum source ($\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$) or a STOE Stadivari diffractometer with a copper source [$\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1.54178 \text{ \AA}$]. Data were corrected for sample illumination, air and detector absorption, Lorentz, and polarization effects;^[211] absorption by the crystal was treated numerically (Gaussian grid).^[211-212] The structures were solved by using intrinsic phasing^[213] or direct methods with dual-space recycling^[214] and refined by using full-matrix least-squares methods on F2 against all unique reflections.^[215] All non-hydrogen atoms were given anisotropic displacement parameters. Hydrogen atoms were input at calculated positions and refined with a riding model. When necessary, disordered groups and/or solvent molecules were subjected to suitable geometry and adp restraints and/or constraints.

DOSY-NMR-Experiments: DOSY experiments were recorded at 298 K and calibrated using known self-diffusion values for the solvents used (D_{solv}).^[172] The solvodynamic radii were estimated using the Stokes-Einstein equation. This equation was solved for r_s using values of η from the literature.^[173]

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_s} \quad (\text{equation 9})$$

is the measured diffusion coefficient ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$); k_B is the Boltzmann constant ($1.3806485 \cdot 10^{-23} \text{m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$), T is the temperature (K), r_s is the hydrodynamic radius of the analyte (m); η is the viscosity of the solvent at temperature T ($\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$).

Elemental analysis: Elemental analysis was performed by the microanalytical Laboratory of the University of Heidelberg using an Elementar Vario EL machine.

Fluorescence spectroscopy: Emission spectra were recorded on a Jasco FP-8300. HPLC grade solvents were used for all measurements.

FT-IR spectroscopy: The IR absorbance were recorded on a ZnSe ATR crystal by using a Bruker Tensor 27 spectrometer with a resolution of 4 cm^{-1} if not otherwise noted. The absorption band intensities are denoted as very strong (vs), strong (s), medium (m), weak (w) and very weak (vw). The spectra were processed with ACD/Spectrus Processor 2017.2 and plotted in OriginPro 2019b.

Gas sorption experiments: The surface areas and porosities were characterized by nitrogen adsorption and desorption analysis at 77.35 K with an autosorb computer-controlled surface analyzer (AUTOSORB-iQ2, Quantachrome) using the VectorDose™ method. Samples were activated at 120 °C for 24 h under high vacuum. The Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface areas were calculated assuming a cross sectional area of 0.162 nm^2 for the nitrogen molecules in the pressure range $P/P_0 = 0.01-0.1$. Rouquerol plots were created to assure the pressure range used for the BET equations, here only the relative pressure values with a positive slope in the Rouquerol plot were taken into account. The quenched solid-density functional theory (QS-DFT model) and isotherm data were used to calculate the pore size distribution.

Mass spectrometry: HRMS experiments were carried out by using a Fourier-Transform Ion Cyclotron Resonance (FT-ICR) mass spectrometer ApexQe hybrid 9.4 T (Bruker Daltonik GmbH, Bremen, Germany) equipped with a 7.0 T superconducting magnet and interfaced to an Apollo II Dual ESI/MALDI source for ESI, MALDI and DART experiments. MALDI-TOF experiments were carried out on a Bruker AutoFlex Speed time-of-flight. DCTB (*trans*-2-[3-(4-*tert*-butylphenyl)-2-methyl-2-propenylidene]malononitrile) was used as matrix for MALDI spectra. Electron ionization (EI) mass spectra were recorded on a Varian 3800, on a JEOL JMS-700 or on a JEOL AccuTOF GCx spectrometer. Electrospray ionization (ESI) mass spectra

were recorded on a Finnigan LCQ quadrupole ion trap. Molecule fragments are given as a mass-to-charge proportion (m/z).

Melting points: Melting points (not corrected) were measured by using a Büchi Melting Point B-545 instrument in open glass capillaries.

NMR spectroscopy: ^1H and ^{13}C NMR spectra were recorded by using Bruker Avance DRX (300 MHz), Bruker Avance III 300 (300 MHz), Bruker Avance III 400 (400 MHz), Bruker Avance III (500 MHz) and Bruker Avance III 600 (600 MHz) spectrometers in CDCl_3 , CD_2Cl_2 , CD_3CN , acetone- d_6 , THF- d_8 , toluene- d_8 , nitrobenzene- d_5 , *o*-DCB- d_4 , tetrachloroethane- d_2 or DMSO- d_6 . Spectra were recorded at 295 K, if not otherwise noted. Chemical shifts (δ) are reported in parts per million [ppm] relative to the undeuterated trace solvent in the corresponding deuterated solvent. ^1H NMR signals are reported as (s = singlet, d = doublet, t = triplet, q = quartet, quin = quintet, m = multiplet, br = broad signal; coupling constant(s) in Hz; integration, assignment). Structural assignments were made with additional information from HSQC and HMBC experiments. MestreNova 14.1.2-25024 was used for processing and plotting.

Optical microscopy: Microscopic images were recorded using a Zeiss Imager.Z2m. The images were taken in the transmission mode with enlarging factors of 10 \times , 25 \times and 50 \times , respectively. Optionally an optical polarization filter was used. The measurements were performed by Dr. Wen-Shan Zhang (BioQuant, Heidelberg University).

Photoluminescence quantum yield: The PLQY was determined using an emission spectrometer equipped with an integration sphere (LabSphere®; diameter 6'', coated with Spectrafect®). The system was calibrated with a primary light source.^[209] The procedure from Würth *et. al.*^[210] was used with following settings for the emission spectrometer: bandwidth 3 nm, emission bandwidth 3 nm, integration time 1 s.

Powder X-ray diffractometry: Powder diffractometry was performed with a STOE STADI 611KLS/N 61263 with Ge(111)-monochromated copper radiation ($\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1.54060 \text{ \AA}$). The diffractograms were obtained with a Stoe linear PSD Detector, measured in a glass capillary ($\varnothing = 0.5 \text{ mm}$) as sample container. The measurements were performed by Dr. Sven M. Elbert (OCI, Heidelberg University).

Quantum-chemical calculations: DFT calculations were performed with Spartan '14, Version 1.1.8 by Wavefunction, Inc. Time-dependent DFT (TDDFT) calculation for the $S_0 \rightarrow S_n$ transitions were performed based on the optimized structures at ground states using Gaussian 09 package.

Raman spectroscopy: Raman spectra of drop-casted thin-films (glass substrate) were collected using a confocal Raman microscope (Renishaw InVia-Reflex) with an excitation laser at 785 nm, in the edge mode. A 50x objective (Olympus, N.A. 0.5) with a long working distance was used to record the spectra, spanning a range of 100-3000 cm^{-1} . The spectra from each sample smoothed in Origin using adjacent averaging (10 points) and baseline corrected. The measurements were conducted by Vaishnavi Rao (PCI, Heidelberg University).

Recycling high performance liquid chromatography: Preparative HPLC was performed on a Shimadzu LC-20AP recycling System using a normal phase column (SiO_2 , 5 μm particle size) from Restek with a flow-rate of 0.1-150 mL min^{-1} and a pressure maximum of 300 bar. Detection of the samples was accomplished by a SPD-M20A photo diode array with a wavelength range of 190-800 nm.

Scanning electron microscopy (SEM): Electron micrographs were acquired using an Ultra 55 field emission scanning electron microscope (Carl Zeiss Microscopy, Germany). Imaging was performed with a working distance of 3.0 mm and a landing energy of 1.2 keV and an aperture of 10 μm . The secondary electron images were recorded by a SE2-detector and the backscattered electron images recorded by an EsB-detector. The powder sample was suspended in isopropanol or cyclohexane, treated with ultrasound and drop-casted onto a silicon wafer substrate pre-cleaned in air-plasma. Silicon wafer: single side polished p-type (100), pursued from Si-Mat, Germany. Electron micrographs were acquired using a Crossbeam 540 field emission scanning electron microscope (Carl Zeiss Microscopy, Germany). Imaging was performed with a working distance of 3.0 mm and a landing energy between 1.0 keV and 3.0 keV. The secondary electron images were recorded by an Inlens-detector and the backscattered electron images recorded by an EsB-detector. The powder sample was suspended in isopropanol, treated with ultrasound and drop-casted onto a silicon wafer substrate pre-cleaned in air-plasma. Silicon wafer: single side polished p-type

(100), from Si-Mat, Germany. The measurements were performed by Dr. Wen-Shan Zhang (BioQuant, Heidelberg University).

Software: Microsoft Word 2016 was used to write this thesis. Chemical formulas were drawn using ChemDraw Professional 15.1 by Cambridgesoft. IR spectra were processed using ACD/Spectrus Processor 2017.2 by Advanced Chemistry Development, Inc. Graphs were processed with OriginPro 2019b by OriginLab Corp. Mercury 2020.1 and ORTEP were used to evaluate X-ray structures.

Thermal gravimetric analysis: Thermal gravimetric analyses were measured on a Mettler-Toledo TGA/DSC1 instrument with a TGA/DSC-Sensor 1100 equipped with a MX1 balance (Mettler-Toledo) and a GC100 gas control box for nitrogen supply. TGA samples were measured in 70 HL Al₂O₃ crucibles. All measurements were carried out under a flow of nitrogen (20 mL min⁻¹).

Thin film fabrication: For thin-film preparation by spincoating, glass substrates were cleaned in an *iso*-propanol bath under ultrasound for 2 min. and then in an acetone bath for 2 min. Spin-coating was carried out with a Spin Coater (Model: Spin 150) of S.P.S. For optical spectroscopy, a non-coated glass substrate was used as reference. For drop-casted thin-films 100 µL of a solution in CHCl₃ or acetonitrile was dropped onto a horizontal glass substrate (1×1 cm) and the solvent evaporated at rt.

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

UV/Vis spectroscopy: Absorption spectra were recorded on a Jasco UV-VIS V-730. Molar extinction coefficients were calculated from a concentration series prepared from five solutions by the standard addition method. A second independent dilution series was used to verify the results. HPLC grade solvents were used for all measurements.

Voltammetry (CV and SWV): Electrochemical data were obtained in a solution of TBAPF (tetra-*n*-butyl ammonium hexafluorophosphate) (0.05 mol L⁻¹) in CH₂Cl₂ or *o*-DCB that contained 1 mmol L⁻¹ of the investigated compound, as indicated. Ferrocene (1 mmol L⁻¹) was used as an internal standard. Cyclic voltammograms were obtained at a scan rate of 0.05 or 0.10 V s⁻¹ with a Pt working electrode (0.78 mm²), a Pt counter electrode, and an Ag/Ag⁺ pseudoreference electrode.

XPS: XPS measurements in a ultrahigh vacuum chamber of a Thermo Scientific ESCALAB 250Xi XPS system using a XR6 monochromated Al K α source ($E = 1486.6$ eV) and a pass energy of 20 eV. Measurements and analysis was performed by Prof. Dr. Yana Vaynzof (Kirchhoff-Institut for Physics, Heidelberg University).

2 Calculations

The following calculations were carried out by Dr. Daniel Holub, Julian Kranz and Farhad Ghalami (Elstner group, KIT Karlsruhe).

2.1 Charge Transfer Integrals (DFTB)

The semi-empirical Tight-Binding Density Functional Theory (DFTB) method was applied to calculate transfer integrals between molecular dimers.^[77a] This method is derived from density functional theory (DFT) but roughly 2-3 orders of magnitude faster than standard GGA-DFT methods with medium sized basis sets. Therefore, the individual molecules, which contain ~ 100 atoms, can be calculated in reasonable computational time, allowing to compute the extensive scans for the dimers containing up to 200 atoms.

For the calculation of the charge transfer couplings, the complex is separated into fragments, corresponding to the individual molecules. For each of the M fragments (molecules, indexed as m), we compute the molecular orbitals φ_m^i

$$\varphi_m^i = \sum_{\mu} c_{\mu}^{i m} \chi_{\mu}. \quad (\text{equation 10})$$

Here, the i -th molecular orbital (FO) of fragment m is expressed in an atomic-orbital-like basis set χ_{μ} with expansion coefficients $c_{\mu}^{i m}$. Usually, it is sufficient to consider for each fragment one orbital (FO), which will be the HOMO for a hole transfer and the LUMO for an electron transfer (φ_m^{LUMO} or φ_m^{HOMO}). In special cases, more orbitals (like HOMO-1 etc.) can also be taken into account. This can be especially relevant, if the energy difference between the orbitals is small. The Hamiltonian matrix is built from the FO coefficients, e.g. for the coupling of the HOMO orbitals one gets

$$H_{mn} = \langle \varphi_m^{HOMO} | \hat{H} | \varphi_n^{HOMO} \rangle = \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{\mu}^{HOMO m} c_{\nu}^{HOMO n} \bar{H}_{\mu\nu} \quad (\text{equation 11})$$

The off-diagonal elements of the Hamiltonian matrix correspond to the electronic couplings between the individual fragments, the diagonal elements are the orbital energies. $\bar{H}_{\mu\nu}$ is the Hamiltonian in the atomic-orbital basis.

Using the fast, semi-empirical DFTB method to compute $\bar{H}_{\mu\nu}$ leads to a highly efficient scheme to compute couplings, allowing to treat large systems and investigate a multitude of conformations. In a recent extended benchmark study, it has been shown, that this approximate methodology reproduces the couplings, computed with high level ab initio methods for a large molecular test set, with high accuracy.^[77b, c]

Beside the successful benchmark of the coupling calculation, this FO-DFTB approach was also used to perform direct simulations of the charge carrier in different systems e.g., organic semiconductors, DNA and proteins, which reproduced the experimental results.^[77d-k]

DFT is known to be an approximate method, which shows excellent performance for many molecular properties like geometries or thermochemistry data, but, on the other hand, is known to exhibit several shortcomings. The most prominent among these is the self-interaction error of DFT, present in DFT functionals using the generalized gradient approximation (GGA), which leads to a wrong estimate of orbital energies. Compared to ab initio methods, not only the absolute energies are deviant, but often also the relative ordering of the orbitals. This behavior of GGA functionals like BLYP or PBE is - only partially - corrected for when using hybrid functionals like B3LYP.

Typically, the energies of occupied orbitals are too high (by several eV!), and the energy differences between orbitals are too small and/or orbitals are interchanged. The character and shape of the orbitals, however, is preserved. There, in DFT-GGA often the HOMO orbital has a σ -symmetry, while the correct π -orbital can be found as HOMO-1 or HOMO-2. This deficiency is particularly common in large molecules like those considered in this work (in fact, the energy differences between the orbitals is as little as 0.02–0.15 eV). To compute the correct charge transfer couplings, the respective orbitals with the proper symmetry have to be used. This problem also occurs in DFTB, since it is derived from DFT-GGA using a PBE functional.^[216]

To this end, each molecule was placed in the x,y-plane of the coordinate system, and the contribution of the π_z -orbitals on the heavy atoms of the conjugated system to the LUMO, HOMO, ..., HOMO-3 was calculated from their LCAO coefficients as $\sum_{\mu} (c_{\mu\pi_z}^i)^2$. The orbital was considered to have π -symmetry if that value exceeded a threshold (0.1). The DFTB+ program was employed and to visualize the orbitals and to calculate the coefficients.^[77k]

2.2 Superexchange Coupling (Effective Transfer Integrals)

In order to calculate the effective electronic coupling for the holes (and electrons) which results from the mixing of the frontier orbitals of two closest donor (acceptor) molecules along the stacking direction with the orbitals of the bridging acceptor (donor) molecule, an energy-splitting approach by considering the energy levels of a complex system, which consists of actual sequence of donor-acceptor molecules in the crystal, is considered.^[43f]

$$t_e = \frac{E_{\text{LUMO}+1} - E_{\text{LUMO}}}{2} \quad (\text{equation 6})$$

$$t_h = \frac{E_{\text{HOMO}} - E_{\text{HOMO}-1}}{2} \quad (\text{equation 7})$$

Due to the large number of atoms in the unit cell, the experimental geometry of the SC-XRD structures was adopted for all the structures. The effective transfer integrals for nearest-neighbor pairs of donor-acceptor molecules were evaluated with the B3LYP functional and 6-31G(d,p) basis set, using the Gaussian 09 package.

2.3 Degree of Charge Transfer (Ionicity)

The degree of charge transfer (ionicity) between the donor and acceptor molecules, which is defined as the sum of all atomic charges on the donor part of the complex,^[217] is obtained using Mulliken population analysis computed by B3LYP functional and 6-31G(d,p) basis set, using the Gaussian 09 package.

3 Synthetic Procedures

3.1 Solvents and Reagents

Acetic acid (glacial)	Sigma-Aldrich, 100%
Acetic anhydride	Grüssing 99%
Acetone	Honeywell \geq 99.5%
Acetonitrile	Sigma-Aldrich, \geq 99.9%
Ammonium hydroxide solution	Sigma-Aldrich, 26% aq.
Benzonitrile	Alfa-Aesar, 99%
Chlorobenzene	Sigma-Aldrich, 99.8%
Chloroform	Sigma-Aldrich, > 99%, stabilized with EtOH or amylene
Chloroform- <i>d</i>	Sigma-Aldrich, 99.8%
Cyclohexane	Institute stock
1,2-Dichlorobenzene	Sigma-Aldrich 99%
1,2-Dichloroethane	Honeywell, > 99%
Dichloromethane	VWR, stab. with 0.2% EtOH, > 99% or Honeywell, >99%
Dichloromethane- <i>d</i> ₂	Sigma-Aldrich, 99.9%
Diethylamine	Grüssing, 99%
Diethylene glycol diethyl ether	Sigma-Aldrich 98%
Diethylether	Honeywell, \geq 99.5%
<i>N,N</i> -Dimethylformamide	Sigma-Aldrich, \geq 99.8%
Dimethylsulfoxid	Sigma-Aldrich, 99.9%
Dimethylsulfoxid- <i>d</i> ₆	Sigma-Aldrich, 99.9%
1,4-Dioxane	VWR, \geq 99.9%
Ethanol	Honeywell, > 98%
Ethylacetate	Honeywell, \geq 99.5%
Ethylenediamine	Sigma-Aldrich, for synthesis
<i>n</i> -Hexane	Fisher Chemicals, 99%
Hydrobromic acid (aq., 47%)	Merck
Hydrochloric acid (35-37%)	Sigma-Aldrich
Methanol	Sigma-Aldrich, > 99.8%
Methanol- <i>d</i> ₄	Deutero, 99.8%
Mesitylene	Merck, for synthesis
Nitric acid (conc., 64-66%)	Sigma-Aldrich
Nitric acid (fum., >90%)	Acros Organics
<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon, anhydrous	Sigma-Aldrich, \geq 99.5%
Nitrobenzene- <i>d</i> ₅	Acros Organics, 99%
<i>n</i> -Pentane	Sigma-Aldrich, 98%

Petroleum ether (40-60 °C)	Honeywell puriss.
Sulfuric acid (conc.)	Sigma-Aldrich, 95-97%
1,1,2,2-Tetrachloroethane- <i>d</i> ₂	Deutero, 99.5%
Tetrahydrofuran	Sigma-Aldrich, > 99.9%, stabilized with BHT
Tetrahydrofuran- <i>d</i> ₈	Sigma-Aldrich, ≥ 99.5
Triethylamine	Sigma-Aldrich, > 99.5%
Trifluoroacetic acid	abcr, 99%
Toluene	Sigma-Aldrich, 99.7%
Toluene- <i>d</i> ₈	Acros Organics, ≥ 99.5%
Water	deionized
Xylene (isomeric mixture)	Fisher, technical

3.2 Chemicals

Aluminium trichloride, anhydrous	Alfa-Aesar, 99%
Ammonium chloride	Grüssing, reinst
Anthracene	Merck, 97%
Anthranilic acid	Alfa-Aesar, 98%
2(1 <i>H</i>)-Benzimidazolone	Alfa-Aesar, 98%
1,4-Benzoquinone	Sigma-Aldrich, 98%
2,1,3-Benzothiadiazole	Acros Organics, 98%
Benzo[<i>b</i>]thien-3-ylboronic acid	Sigma-Aldrich, ≥ 95%
Bis(pinacolato)diborane	Carbolution, 99%
Bis(triphenylphosphin)palladium(II) dichloride	Merck, for synthesis, 15.2% Pd
Boron tribromide	Sigma-Aldrich, ≥ 99%
Bromine	Sigma-Aldrich, for synthesis
4-Bromoanisole	Sigma-Aldrich, ≥ 99%
2-Bromo-1,3-di- <i>iso</i> -propylbenzene	Sigma-Aldrich, 95%
1-Bromo-3,5-di- <i>tert</i> -butylbenzene	Sigma-Aldrich, 97%
2-Bromo-5-hexylthiophene	Sigma-Aldrich, 97%
1-Bromo-2-iodobenzene	Carbolution, 98%
1-Bromo-4- <i>tert</i> -butylbenzene	Acros Organics, 97%
<i>tert</i> -Butylchloride	Sigma-Aldrich, 99%
<i>n</i> -Butyl lithium (1.6 or 2.4 M solution in <i>n</i> -hexane)	Sigma-Aldrich or Acros Organics
4- <i>tert</i> -Butylphenylboronic acid	Sigma-Aldrich, ≥ 95%
Calcium chloride	Institute stock
Celite®/diatomaceous earth powder	Merck or Honeywell
1,4-Chloranil	Sigma-Aldrich, for synthesis
Chlorotrimethylsilane	Sigma-Aldrich, for synthesis
Cobalt(II) chloride hexahydrate	Merck, for analysis
Copper(I) bromide	Acros Organics, 98%

Copper(I) iodide	Sigma-Aldrich, 99.9%
Copper(I) cyanide	Acros Organics, ≥ 99%
Copper(II) nitrate hemi(pentahydrate)	VWR, technical
4-Cyanophenylboronic acid	Carbolution, 98%
(1,5-Cyclooctadiene)(methoxy)iridium(I) dimer	Sigma-Aldrich
1,2-Diaminobenzene	Institute stock
1,2-Diamino-1,2-dicyanoethylene	Sigma-Aldrich, 98%
1,4-Dibromo-2,5-diiodobenzene	TCI, >96%
2,3-Dichlor-5,6-dicyano- <i>p</i> -benzoquinon (DDQ)	Sigma-Aldrich, 98%
4,5-Dicyano-1,2-phenyldiamine	Sigma-Aldrich, ≥ 95%
2,5-Difluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane	TCI, >98%, sublimated
4,4'-Di- <i>tert</i> -butyl-2,2'-dipyridyl	Sigma-Aldrich, 98%
Ethylene glycole	Sigma-Aldrich, ≥ 99%
Ferrocene	Sigma-Aldrich, 99.9%
2-Fluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane	TCI, >98%, sublimated
Furane	Sigma-Aldrich, >99%
Hydraziniumhydroxid	Merck, ca. 100%, for synthesis
Hydroxylamine hydrochloride	Sigma-Aldrich, 99%
Iodine	Honeywell, 99.8%
Isoamyl nitrite	TCI, 95%
Lithium aluminium hydride	Acros Organics, 95% and Merck for synthesis
Lithium iodide	Fluka, 98%
Magnesium (chips)	Merck, > 99%
Magnesium sulfate, anhydrous	Sigma-Aldrich, ≥ 99.5%
Maleic anhydride	Merck, 99%
Methyl iodide	Sigma-Aldrich, ≥ 99%
Molecular sieve (3Å or 4Å)	Carl Roth
<i>N</i> -Bromosuccinimide	Carbolution, 98% or Sigma-Aldrich, 99%
Palladium on activated charcoal, 5% Pd	Degussa
Potassium acetate	Merck, technical
Potassium carbonate	Grüssing, 99%
Potassium hydroxide	Sigma-Aldrich, ≥ 85%
Potassium iodide	Institute stock
Potassium nitrate	Grüssing, 99%.
Potassium phosphate	Institute stock
Pyrene	Sigma-Aldrich, 98%
Ruthenium(III) chloride hydrate	abcr, 39-42% Ru, 99.9% or Carbolution, 37% Ru
Sodium	Merck, stored under paraffin oil, for synthesis
Sodium acetate	Sigma-Aldrich, ≥ 99%

Sodium bis(trimethylsilyl)amide	Sigma-Aldrich, 95%
Sodium borohydride	Merck, ≥ 96%
Sodium carbonate	Grüssing, 99%
Sodium chloride	Sigma-Aldrich, ≥ 99.8%
Sodium disulfite	Sigma-Aldrich, 98%
Sodium hydride	Sigma-Aldrich, 60% dispersion in mineral oil
Sodium hydrogen carbonate	Grüssing, technical
Sodium hydrogen sulfite	Grüssing, 99%, reinst
Sodium hydroxide	Sigma-Aldrich, ≥ 97%
Sodium nitrite	Carl Roth, ≥ 98%
Sodium periodate	Sigma-Aldrich, ≥ 99.8% or VWR, technical
Sodium sulfate, anhydrous	Acros Organics, 99%
Sodium sulfide	Grüssing, 60%
Sodium thiosulfate pentahydrate	Grüssing, 99%, reinst
TBTQ 77	Institute stock
1,2,4,5-Tetrabromobenzene	Acros Organics, 97%
Tetra- <i>n</i> -butylammonium hexafluorophosphate	Fluka Analytics, ≥ 99.0%
7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane	TCI, >99%, sublimated
2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane	TCI, >98%, sublimated
Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)	Carbolution, ≥98.0%
Tin(II)chloride dihydrate	Fisher Scientific, reagent grade
Titanium(IV) chloride	Sigma-Aldrich, 98%
TIPS-phenylene diamine 3c	Institute stock (Dr. Sebastian Hahn, AK Bunz)
<i>p</i> -Toluenesulfonic acid monohydrate	abcr, 97%
Triamino-TBTQ 71	Institute stock (Dr. Bahiru Benke, AK Mastalerz)
1,3,5-Tribromobenzene	Acros Organics, 98%
Tri- <i>tert</i> -butylphosphonium-tetrafluoroborate	Alfa-Aesar, 97%
Trimethylsilylacetylene	Carbolution, 97%
Tris(dibenzylideneacetone)bispalladium(0)	Carbolution, 98%
Triptycene hexaone 20	Institute stock (Dr. Bernd Kohl, AK Mastalerz)
trisQPP-TIPS	Institute stock (Dr. Bernd Kohl, AK Mastalerz)
Tri(<i>o</i> -tolyl)phosphine	Sigma-Aldrich, 97%
Zinc powder	Grüssing, 95%

3.3 General Procedures (GPs)

Some of the procedures developed during this work have already been published in Ref. [53-54, 62, 104, 138, 184].

General Procedure for the condensation of dione 13 with o-phenylene diamines (GP1): Triptycene dione **13** and o-Phenylene diamine derivative were dissolved in a mixture of chloroform and conc. 10 vol-% acetic acid and stirred at 70-80 °C overnight under argon atmosphere. The reaction mixture was cooled to rt and then poured onto methanol. The precipitate was collected by vacuum filtration, washed with methanol and subsequently dried *in vacuo*.

General procedure for the synthesis of LiF_xTCNQ (x = 0, 1, 2, 4) salts (GP2): A literature known procedure was applied.^[144] F_xTCNQ (95.0 μmol) was dissolved in abs. acetonitrile (1.5 mL) under Ar atmosphere. The solution was cooled to 0 °C and under stirring a cooled solution of lithium iodide (19 mg, 140 μmol) in abs. acetonitrile (1.5 mL) was added dropwise. The deep-green mixture was stirred at 0 °C for 50 min., giving a deep-purple solid, which was allowed to settle and the solution removed. The residue was subsequently washed with acetonitrile (0.5 mL) and diethyl ether (4×3 mL) and dried in an Ar stream to obtain the Li salts as deep-purple powders (green when dissolved in acetonitrile).

General Procedure for the synthesis of cyano-substituted pyrene-fused pyrazaacenes (PPAs) using 2,3-diaminomaleonitrile (GP3): Pyrenedione **1** or tetraone **2a/2b** and 2,3-diaminomaleonitrile **3j** were suspended in a 1:1 mixture of AcOH and EtOH and stirred at 80 °C for 19 h. After cooling the reaction mixture to room temperature, the dark brown suspension was filtered over a polyamide microfilter and washed with MeOH (50 mL). According to a literature-known procedure the dark brown solid was refluxed in 30% nitric acid (50 mL) for 5 min. and filtered while still hot.^[181] After washing with water (50 mL) and MeOH (30 mL) the beige colored solid was extracted via a Soxhlet apparatus with THF (70 mL) for 15 h. The following steps were done as indicated below for the individual compounds.

General Procedure for the synthesis of cyano-substituted pyrene-fused pyrazaacenes (PPAs) using 4,5-diaminophthalonitrile (GP4): Pyrenedione **1** or tetraone **2a/2b** and 4,5-diaminophthalonitrile **3k** were suspended in a 1:1 mixture of AcOH and EtOH and stirred at 80 °C for 19 h. After cooling to room temperature, the suspension was filtered over a microfilter (polyamide) and washed with MeOH (50 mL). The following steps were done as indicated below for the individual compounds.

General procedure for the synthesis of **D-PTK (GP5)**: A screw capped vial (8 mL or 20 mL) was charged with borylated pyrene tetraketale **85** (3 eq.) and 1,3,5-tribromobenzene **90** (2 eq.). THF and aqueous K₂CO₃ solution (1 M) (1:1) were added subsequently under argon atmosphere and the mixture was degassed with argon for 30 seconds. While stirring Pd₂(dba)₃ and HP^tBuBF₄ were added. The vial was capped and heated to 80 °C for 14-19 h while stirring vigorously. After cooling to rt the mixture was filtered over a polyamide microfilter and purified as described in chapter 3.5.3 below.

General procedure for the synthesis of **D-PTO (GP6)**: A screw capped vial (8 mL) was charged with the **D-PTK** and trifluoroacetic acid/water (9:1). The deep red suspension was stirred at rt for 24-72 h and filtered off. The solid was washed with water and ethanol, stirred for one hour in 1 M sulfuric acid, filtered and purified as described in chapter Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden. below.

3.4 Sample preparation of Charge Transfer Complexes

General procedure for single crystal growth suitable for SC-XRD: 150 µL of a freshly filtered solution of **QPP-OMe** (0.3 mmol L⁻¹, CHCl₃) was mixed with 150 µL of a freshly filtered acceptor solution (0.3 mmol L⁻¹, CHCl₃) in an open HPLC vial. The vial was then placed in a larger, closed vial containing 1 mL MeOH and left at constant rt for several days without moving.

General procedure for thin-film fabrication: A freshly filtered solution of **QPP-OMe** (2 mmol L⁻¹, CHCl₃) was mixed with a freshly filtered acceptor solution (2 mmol L⁻¹, CHCl₃) in a 1:1 ratio. 100 µL of this mixture was then drop-casted onto a glass substrate (1×1 cm). After the solvent had evaporated at rt, the films were annealed at

60 °C for 2 min. The color of the films corresponded to the color of the single crystals indicating complex formation.

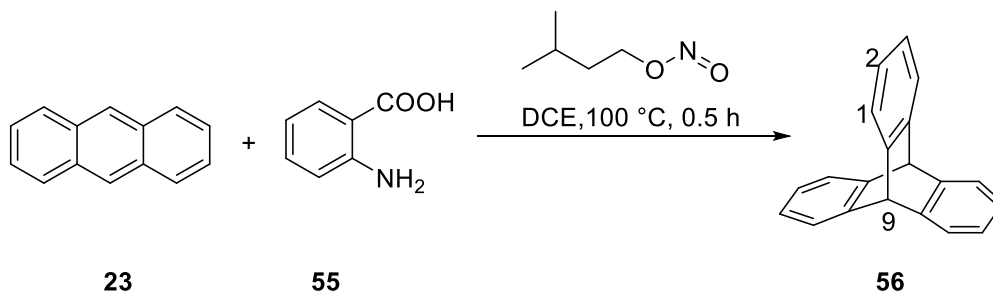
3.5 Syntheses

Some of the syntheses were developed in collaboration with Julia Schwarz,^[99a] Till Kahlstorf,^[99b] Georg Berger,^[87] Sonja Wieland,^[55] Dennis Mizioch^[196], Felix Mildner^[187] and Ioana Ciubotaru^[186] during their bachelor theses or research practical courses for master or teaching (Lehramt) studies under my mentoring. Some of the syntheses developed during this work have already been published in Ref. [53-54, 62, 104, 138, 184].

3.5.1 Syntheses of Compounds of Chapter 3.1

3.5.1.1 Syntheses of QPPs, trisQPPs and Related Precursors

Synthesis of triptycene **56**

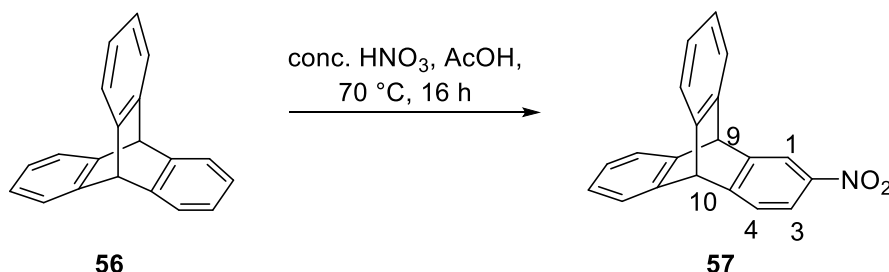


Anthracene **23** (53.6 g, 301 mmol) and isoamyl nitrite (48 mL, 359 mmol) were dissolved in 1,2-Dichloroethane (860 mL) and heated to 100 °C under reflux and stirring. After dropwise addition over 1.5 h of a filtered solution of anthranilic acid **55** (42.9 g, 313 mmol) in diethylene glycol diethyl ether (215 mL) the reaction mixture was stirred for 30 min. at 100 °C under reflux. The solvent was then removed by distillation (oil bath temperature: 120-175 °C, head temperature: 55-85 °C) and maleic anhydride (35.0 g, 357 mmol) was added. The dark colored reaction mixture was stirred for 5 min. at 165 °C and subsequently cooled in an ice bath. After adding methanol (715 mL) and KOH (86.0 g) the solid was collected by vacuum filtration. Recrystallization from acetone (500 mL) gave triptycene **56** as a beige, crystalline solid (36.5 g, 144 mmol,

47%). [Lit.: 57-60%]^[100a] **m.p.:** 254-255 °C [Lit.: 251-254 °C].^[100a] **¹H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm] = 7.42-7.37 (m, 6H, *H*-1), 7.03-6.97 (m, 6H, *H*-2), 5.44 (s, 2H, *H*-9).

Analytical data are in accordance with the literature.^[100a]

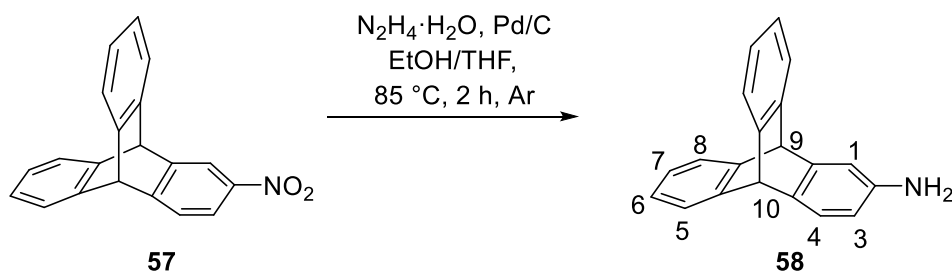
Synthesis of 2-nitrotriptycene **57**



Triptycene **56** (15.3 g, 60.0 mmol) was suspended in glacial acetic acid (410 mL) and stirred at 50 °C. Conc. nitric acid (170 mL) was then added quickly and the mixture was stirred at 70 °C for 16 h. After cooling to rt, the suspension was poured onto water (800 mL). The solid was collected by vacuum filtration, washed with saturated K₂CO₃ solution and purified by flash vacuum chromatography (CH₂Cl₂-PE (1:3), [*R*_f = **0.10**, 0.33]) to give nitrotriptycene **57** as a colorless solid (6.80 g, 22.8 mmol, 38%). [Lit.: 56%]^[100b] **m.p.:** 270-271 °C [Lit.: 269-270 °C].^[100b] **¹H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm] = 8.22 (d, ³*J* = 2.2 Hz, 1H, Ph-*H*), 7.93 (dd, ³*J* = 8.1, 2.2 Hz, 1H, Ph-*H*), 7.50 (d, ³*J* = 8.1 Hz, 1H, Ph-*H*), 7.47-7.40 (m, 4H, Ph-*H*), 7.09-7.02 (m, 4H, Ph-*H*), 5.55 (s, 2H, *H*-9/10).

Analytical data are in accordance with the literature.^[100b]

Synthesis of 2-aminotriptycene **58**

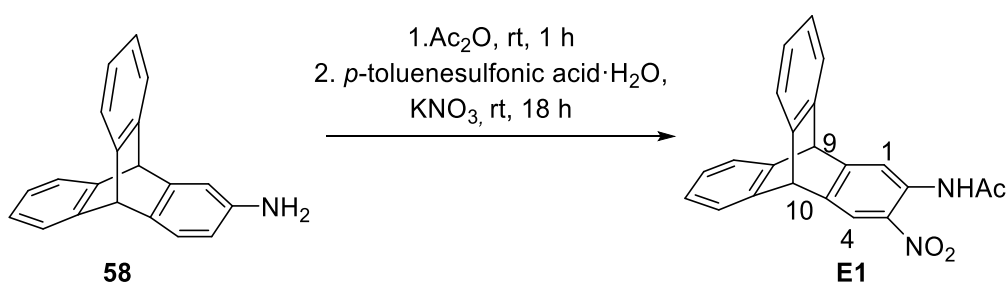


2-Nitrotriptycene **57** (599 mg, 2.00 mmol) was dissolved in a mixture of ethanol (7 mL) and THF (13 mL) under Ar atmosphere. After addition of Pd/C (69 mg), hydrazine hydrate (0.35 mL, 7.20 mmol) was added dropwise at 85 °C and the mixture was stirred

for 2 h under reflux. The suspension was cooled to room temperature and filtered through a Celite® pad (CH₂Cl₂). Removing the solvent under reduced pressure gave aminotriptycene **58** as a colorless solid (526 mg, 1.95 mmol, 97%). [Lit.: 75%]^[100b] **m.p.**: 241-243 °C (decomp.) [Lit.: 246 °C (decomp.)].^[100b] **¹H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm] = 7.39-7.35 (m, 4H, *H*-5/8), 7.15 (d, ³*J* = 9.0 Hz, 1H, *H*-4), 7.03-6.96 (m, 4H, *H*-6/7), 6.80 (d, ⁴*J* = 2.2 Hz, 1H, *H*-1), 6.28 (dd, ³*J* = 7.8, 2.3 Hz, 1H, *H*-3), 5.33 (s, 1H, *H*-10), 5.30 (s, 1H, *H*-9), 3.50 (br s, 2H, -NH₂).

Analytical data are in accordance with the literature.^[100b]

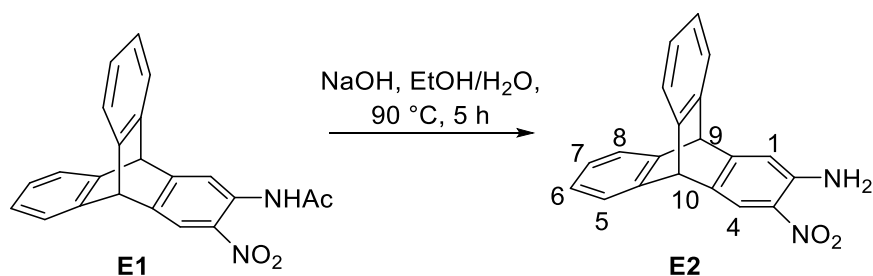
Synthesis of 2-acetamido-3-nitrotriptycene **E1**



Aminotriptycene **58** (1.90 g, 7.00 mmol) was suspended in acetic anhydride (75 mL) and stirred for 1 h at rt. *p*-toluene sulfonic acid hydrate (1.52 g, 8.00 mmol) was then added and the mixture was cooled to 0 °C. Subsequently KNO₃ (708 mg, 7.00 mmol) was added and after allowing to warm to rt, the suspension was stirred for 18 h and was then poured onto water (400 mL). After further stirring again for 1.5 h, the solid was collected by vacuum filtration, washed with water and dissolved in CH₂Cl₂ (100 mL). The phases were separated and organic phase was dried over Na₂SO₄. Removing the solvent under reduced pressure gave acetamido nitrotriptycene **E1** as a yellow solid (2.40 g, 6.73 mmol, 96%). [Lit.: 98%]^[100b] **m.p.**: 240-241 °C [Lit.: 244-249 °C].^[100b] **¹H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm] = 10.51 (s, 1H, -NH), 8.89 (s, 1H, *H*-1/4), 8.81 (s, 1H, *H*-1/4), 7.43-7.39 (m, 4H, Ph-*H*), 7.06-7.04 (m, 4H, Ph-*H*), 5.53 (s, 1H, *H*-9/10), 5.45 (s, 1H, *H*-9/10), 2.25 (s, 3H, -CH₃).

Analytical data are in accordance with the literature.^[100b]

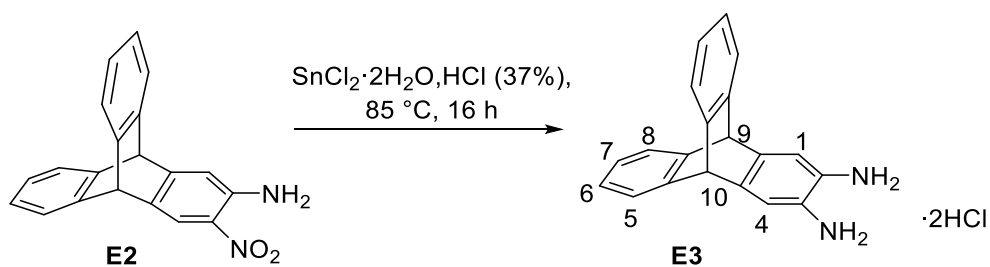
Synthesis of 2-amino-3-nitrotriptycene **E2**



To a suspension of acetamido nitrotriptycene **E1** (2.72 g, 7.63 mmol) in a mixture of ethanol (100 mL) and water (2 mL) was added NaOH (280 mg, 7.05 mmol). After stirring for 5 h at 90 °C under reflux, the reaction mixture was poured onto water (250 mL). The solid was collected by vacuum filtration, dissolved in CH₂Cl₂ (100 mL) and washed with water (3×50 mL). The combined organic phases were dried over Na₂SO₄ and the solvent was removed under reduced pressure. Amino nitrotriptycene **E2** was obtained as an orange solid (2.14 g, 6.80 mmol, 89%). [Lit.: 92%]^[100b] **m.p.**: 309-310 °C (decomp.) [Lit.: >300 °C].^[100b] **¹H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm] = 8.04 (s, 1H, *H*-4), 7.40-7.38 (m, 4H, *H*-5/6), 7.11-7.02 (m, 4H, *H*-5/6), 6.79 (s, 1H, *H*-1), 6.07 (br s, 2H, -NH₂), 5.35 (s, 1H, *H*-9/10), 5.32 (s, 1H, *H*-9/10).

Analytical data are in accordance with the literature.^[100b]

Synthesis of 2,3-diammoniumtriptycene dihydrochloride **E3**

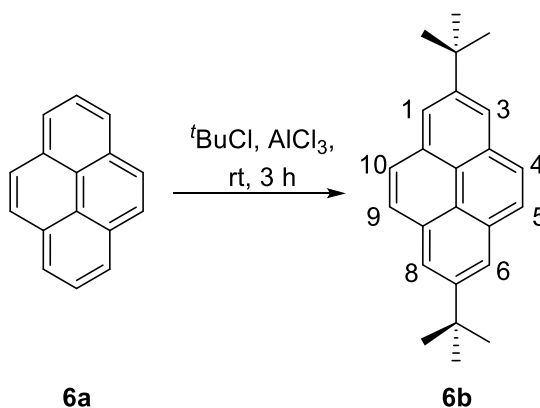


Amino nitrotriptycene **E2** (2.12 g, 6.74 mmol) and tin chloride dihydrate (4.53 g, 20.1 mmol) were suspended in HCl (37%, 40 mL) and stirred for 16 h at 85 °C. After collecting the solid with vacuum filtration, washing with HCl (37%, 150 mL) and drying *in vacuo*, **E3** was obtained as a beige solid (2.39 g, 6.68 mmol, 99%). [Lit.: 62%]^[13p] **m.p.**: 279-282 °C (decomp.) [Lit.: 280 °C (decomp.)].^[13p] **¹H-NMR** (DMSO-*d*₆, 300 MHz): δ [ppm] = 7.41 (dd, ^{3,4}*J* = 5.3, 3.2 Hz, 4H, *H*-6/7), 7.09 (s, 2H, *H*-1/4), 6.98 (dd, ^{3,4}*J* = 5.3, 3.2 Hz, 4H, *H*-5/8), 5.50 (s, 2H, *H*-9/10).

Analytical data are in accordance with the literature.^[13p]

Residual water prevented the visibility of the ammonium protons in the ¹H-NMR spectrum.

Synthesis of 2,7-di-*tert*-butylpyrene **6b**

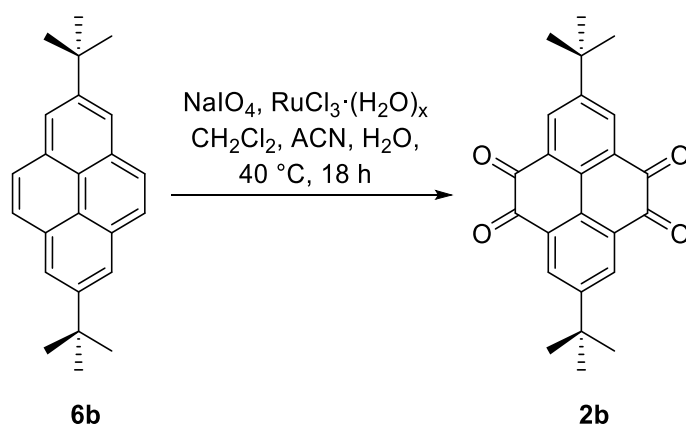


Method A: Pyrene **6a** (16.0 g, 79.2 mmol) was dissolved in *tert*-butyl chloride (350 mL) and cooled to 0 °C. Following the addition of AlCl₃ (16.0 g, 120 mmol) in portions, the reaction mixture was allowed to warm up to rt under stirring and was subsequently stirred for 3 h. Under ice cooling, water (300 mL) was then added and the mixture was extracted with CH₂Cl₂ (3×150 mL). The combined organic phases were dried over anhydrous magnesium sulfate and the solvent removed under reduced pressure. The residue was washed with ethanol to give the product **6b** as a colorless solid (20.8 g, 66.0 mmol, 83%). [Lit.: 86%]^[168]

Method B: Pyrene **6a** (4.05 g, 20.0 mmol), *tert*-butyl chloride (5.5 mL, 4.63 g, 50.0 mmol) were suspended in CH₂Cl₂ (10 mL) and cooled to 0 °C. Following the addition of AlCl₃ (533 mg, 4.00 mmol) in portions, the reaction mixture was allowed to warm up to rt under stirring and was subsequently stirred for 20 h. Under ice cooling, water (300 mL) was then added and the mixture was extracted with CH₂Cl₂ (3×150 mL). The combined organic phases were dried over MgSO₄ and the solvent removed under reduced pressure. The residue was washed with ethanol to give the product **6b** as a colorless solid (5.10 g, 16.2 mmol, 81%). [Lit.: 90%]^[13ab]

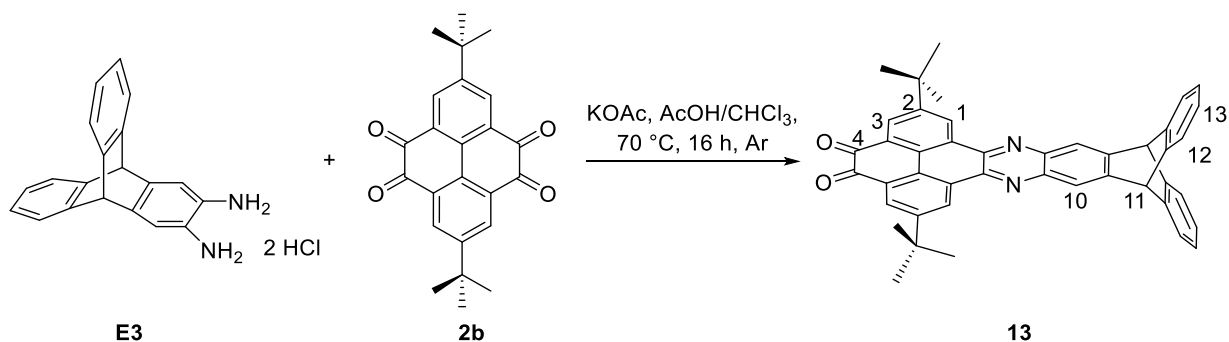
m.p.: 207-210 °C [Lit.: 209-211 °C].^[168] **¹H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm] = 8.20 (s, 4H, *H*-1/3/6/8), 8.03 (s, 4H, *H*-4/5/9/10), 1.60 (s, 18H, *t*Bu-*H*).

Analytical data are in accordance with the literature.^[168]

Synthesis of 2,7-di-*tert*-butylpyrene-4,5,9,10-tetraone 2b


To a mixture of 2,7-di-*tert*-butyl pyrene **6b** (4.72 g, 15.0 mmol) and CH_2Cl_2 (60 mL), ACN (60 mL) and water (75 mL) was added NaIO_4 (26.2 g, 123 mmol) and $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ (373 mg, 1.80 mmol). After stirring at 40 °C for 18 h the mixture was poured on 300 mL water and filtered through a Celite® pad (CH_2Cl_2). The phases were separated and the aqueous phase was then extracted with CH_2Cl_2 (3×100 mL). Subsequently the combined organic phases were washed with water (4×200 mL) and dried over Na_2SO_4 . After removing the solvent under reduced pressure, the residue was recrystallized from ethanol/chloroform to give **2b** as a bright orange solid (702 mg, 1.87 mmol, 23%). [Lit.: 47%]^[20] **m.p.:** 338-343 °C (decomp.) [Lit.: 339-342 °C].^[20] **¹H-NMR** (CDCl_3 , 300 MHz): δ [ppm] = 8.46 (s, 4H, Ar-*H*), 1.42 (s, 18H, *t*Bu-*H*).

Analytical data are in accordance with the literature.^[20]

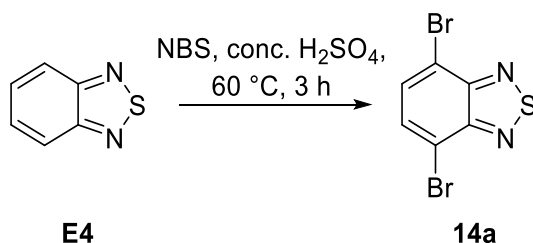
Synthesis of 2,7-di-*tert*-butyl-11,16-dihydro-11,16-[1,2]benzenonaphtho[2,3-*l*]phenanthro[4,5-*abc*]phenazine-4,5-dione 13


2,3-Diaminotriptycene dihydrochloride **E3** (250 mg, 700 μmol), pyrene tetraone **2b** (524 mg, 1.40 mmol) and potassium acetate (206 mg, 2.10 mmol) were dissolved in CHCl_3 (6 mL) and acetic acid (0.6 mL) under Ar atmosphere. After stirring at 70 °C for

17 h, the solvent was removed under reduced pressure and the residue was filtered through a Celite® pad (CH₂Cl₂). After removing the solvent under reduced pressure, methanol (115 mL) was then added to the solid and the suspension was refluxed for 10 min. The hot suspension was filtered. The last step was repeated three times with 25 mL methanol and the orange residue **13** was dried *in vacuo* (252 mg, 400 μmol, 56%). [Lit.: 76%]^[13u] **m.p.:** >410 °C (decomp.) [Lit.: > 410 °C].^[13u] **¹H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm] = 9.63 (d, ⁴J = 2.1 Hz, 2H, *H*-1), 8.60 (d, ⁴J = 2.1 Hz, 2H, *H*-3), 7.52 (dd, ^{3,4}J = 5.3, 3.2 Hz, 4H, *H*-12), 7.11 (dd, ^{3,4}J = 5.4, 3.2 Hz, 4H, *H*-13), 5.74 (s, 2H, *H*-11), 1.56 (s, 18H, ^tBu-*H*).

Analytical data are in accordance with the literature.^[13u]

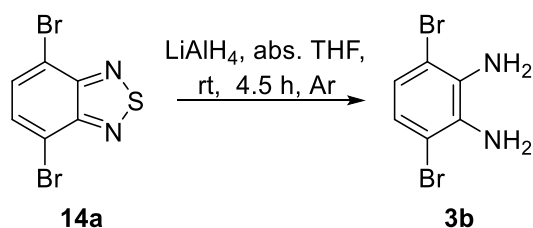
Synthesis of 4,7-dibromo-2,1,3-benzothiadiazole **14a**



To 2,1,3-benzothiadiazole **E4** (6.81 g, 50.0 mmol) and NBS (18.5 g, 105 mmol) was added conc. H₂SO₄ (70 mL). After stirring at 60 °C for 3 h, the reaction mixture was poured onto water (300 mL). The mixture was then extracted with CH₂Cl₂ (3×100 mL). The combined organic phases were dried over anhydrous magnesium sulfate and the solvent was removed under reduced pressure. Recrystallization from chloroform/ethanol gave **14a** as a colorless solid (10.9 g, 37.1 mmol, 74%). [Lit.: 99%]^[57] **m.p.:** 183-186 °C [Lit.: 189-190 °C].^[57] **¹H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm] = 7.72 (s, Ph-*H*).

Analytical data are in accordance with the literature.^[57]

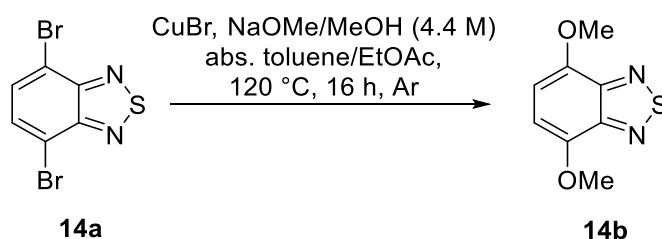
Synthesis of 3,6-dibromobenzene-1,2-diamine **3b**



A solution of Dibromobenzothiadiazole **14a** (588 mg, 2.00 mmol) in abs. THF (20 mL) was added dropwise at 0 °C to a suspension of LiAlH₄ (759 mg, 20.0 mmol) in abs. THF (20 mL) under Ar atmosphere using Schlenk techniques. After stirring at rt for 4.5 h, the reaction mixture was cooled to 0 °C. Successively water (0.8 mL), 3.75 M NaOH (0.8 mL) and water (2.3 mL) were added dropwise and the mixture was stirred for 20 min. at rt. After drying over MgSO₄ and filtration over a silica pad (CH₂Cl₂), the solvent was removed under reduced pressure. Diamine **3b** was obtained after washing with pentane as a colorless solid (296 mg, 1.11 mmol, 55%). [Lit.: 87%]^[218] **m.p.**: 92-95 °C [Lit.: 96-98 °C].^[218] **¹H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm] = 6.84 (s, 2H, Ph-*H*), 3.70 (br s, 4H, -NH₂).

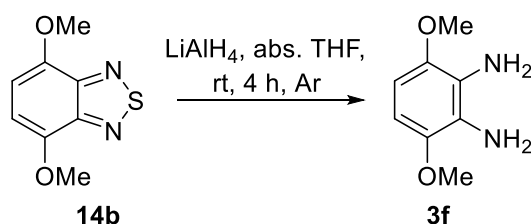
Analytical data are in accordance with the literature.^[218]

Synthesis of 4,7-dimethoxy-2,1,3-benzo[*c*][1,2,5]thiadiazole **14b**



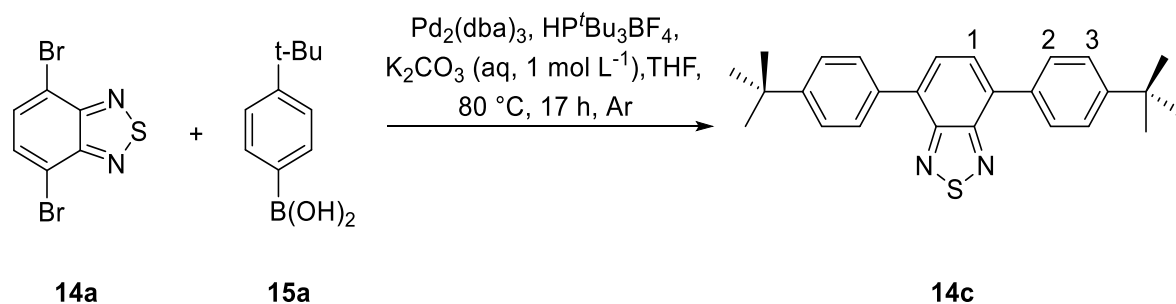
4,7-Dibromo-benzothiadiazole **14a** (294 mg, 1.00 mmol) and copper bromide (32 mg, 230 μmol) were suspended in abs. toluene (4 mL) and ethyl acetate (0.2 mL, dried over molecular sieve (3Å)) in a screw cap reaction tube under Ar atmosphere. A solution of sodium methoxide (2 mL, 9.02 mmol, 4.4 mol L⁻¹), freshly prepared from sodium and abs. methanol, was then added. The mixture was heated under vigorous stirring at 120 °C for 16 h. After cooling to rt water (10 mL) was added, the phases separated and the aqueous phase extracted with CH₂Cl₂ (3×10 mL). The organic phases were dried over MgSO₄. After evaporation of the solvents under reduced pressure the product **14b** was obtained as a yellow solid (167 mg, 850 μmol, 85%).^[52] **m.p.**: 124-125 °C [Lit.: 125-127 °C].^[219] **¹H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm] = 6.68 (s, 2H, Ar-*H*), 4.02 (s, 6H, OMe-*H*).

Analytical data are in accordance with the literature.^[56a, 219]

Synthesis of 3,6-dimethoxybenzene-1,2-diamine 3f

A solution of 4,7-dimethoxybenzothiadiazole **14b** (165 mg, 841 μmol) in abs. THF (8 mL) was added dropwise at 0 °C to a suspension of LiAlH₄ (319 mg, 8.41 mmol) in abs. THF (8 mL) under argon atmosphere using Schlenk techniques. After stirring at rt for 4 h, the reaction mixture was cooled to 0 °C. Successively, water (0.3 mL), aq. NaOH (3.75 mol L⁻¹, 0.3 mL) and water (1.0 mL) were added dropwise and the mixture was stirred for 20 min. at rt. After drying over MgSO₄ and filtration over a Celite® pad (CH₂Cl₂), the solvent was removed under reduced pressure. Diamine **3f** was obtained as a yellow oil (166 mg, 990 μmol , ~100%). ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm] = 6.31 (s, 2H, Ph-H), 3.81 (s, 6H, OMe-H), 3.39 (br s, 4H, -NH₂).

Analytical data are in accordance with the literature.^[56a]

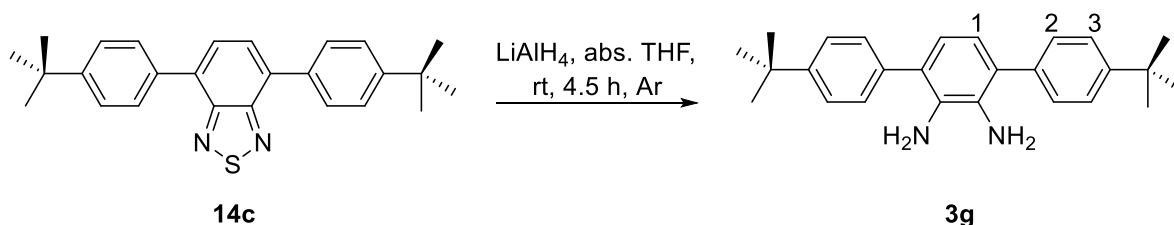
Synthesis of 4,7-bis(4-(tert-butyl)phenyl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole 14c

Under Ar atmosphere, THF (1.4 mL) and aqueous K₂CO₃ solution (1 mol L⁻¹, 1.4 mL) were added to dibromobenzothiadiazole **14a** (200 mg, 680 μmol) and boronic acid **15a** (291 mg, 1.63 mmol). After degassing for 10 min. with Ar, Pd₂(dba)₃ (12 mg, 10.0 μmol) and HP^tBu₃BF₄ (16 mg, 50.0 μmol) were added and the reaction mixture stirred vigorously at 80 °C for 17 h. After cooling to rt, the mixture was extracted with CH₂Cl₂ (3×60 mL). The combined organic phases were dried over Na₂SO₄. The crude product was purified *via* flash column chromatography (PE-CH₂Cl₂ (10:1)) to obtain the benzothiadiazol **14c** as a yellow solid (247 mg, 610 μmol , 91%). [Lit.: 80%]^[56c] **m.p.:**

155-157 °C. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 301 MHz): δ [ppm] = 7.91 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 4H, $H-3/2$), 7.77 (s, 1H, $H-1$), 7.58 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 4H, $H-2/3$), 1.41 (s, 18H, $t\text{Bu-H}$).

Analytical data are in accordance with the literature.^[56c]

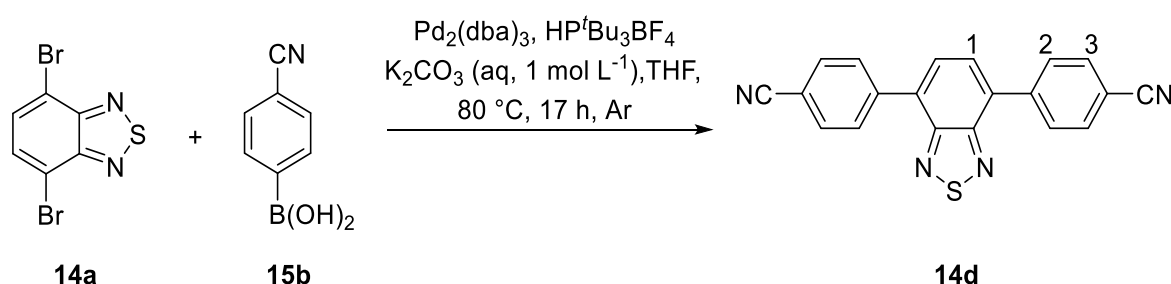
Synthesis of 4,4''-di-*tert*-butyl-[1,1':4',1''-terphenyl]-2',3'-diamine **3g**



At 0 °C under argon atmosphere, a solution of benzothiadiazole **14c** (247 mg, 610 μmol) in abs. THF (6.1 mL) was added dropwise to a suspension of LiAlH_4 (231 mg, 6.10 mmol) in abs. THF (6.1 mL). The dark red reaction mixture was stirred at rt for 4.5 h. Under ice cooling, water (0.2 mL), aqueous NaOH solution (3.75 mol L^{-1} , 0.2 mL) and water (0.7 mL) were added dropwise and after stirring for 10 min. at rt the mixture was dried over Na_2SO_4 . After filtration over a Silica pad (CH_2Cl_2), the solvent was removed under reduced pressure and the residue washed with pentane to give diamine **3g** as a yellow solid (120 mg, 320 μmol , 52%). [Lit.: 92%]^[56b, c] **m.p.**: 167-169 °C [Lit.: 167-169 °C].^[56b] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 301 MHz): δ [ppm] = 7.49 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 4H, $H-3/2$), 7.42 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 4H, $H-2/3$), 6.81 (s, 2H, $H-1$).

Analytical data are in accordance with the literature.^[56b]

Synthesis of 4,7-bis(4-cyanophenyl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazole **14d**

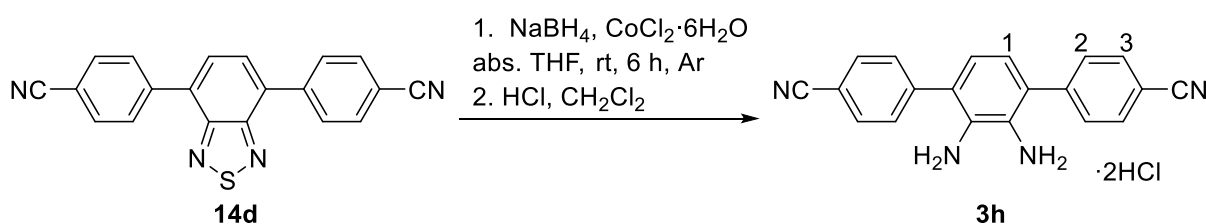


Under Ar atmosphere, THF (2.4 mL) and aq. K_2CO_3 solution (1 mol L^{-1} , 2.4 mL) were added to dibromobenzothiadiazole **14a** (350 mg, 1.19 mmol) and boronic acid **15b** (420 mg, 2.86 mmol). After degassing for 10 min, $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (21 mg, 20.0 μmol) and $\text{HP}^t\text{Bu}_3\text{BF}_4$ (28 mg, 10.0 μmol) were added and the reaction mixture stirred vigorously

at 80 °C for 17 h. After cooling to rt, the mixture was extracted with CH₂Cl₂ (3×70 mL). The combined organic phases were dried over Na₂SO₄. The crude product was recrystallized from ethanol/chloroform to give benzothiadiazole **14d** as a light green solid (250 mg, 740 μmol, 62%). [Lit.: 92%]^[56d] **m.p.**: 160-161 °C [Lit.: 160 °C].^[56d] **¹H-NMR** (CDCl₃, 301 MHz): δ [ppm] = 8.12 (d, ³J = 8.1 Hz, 4H, *H*-2), 7.87 (s, 2H, *H*-1), 7.85 (d, ³J = 8.5 Hz, 4H, *H*-3).

Analytical data are in accordance with the literature.^[56d]

Synthesis of 2',3'-diammonium-[1,1':4',1''-terphenyl]-4,4''-dicyanitrile di-chloride **3h**

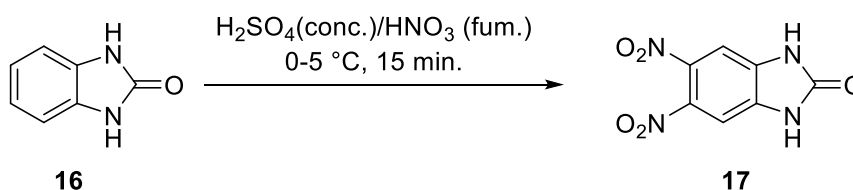


A modified literature procedure was applied.^[56e] Under ice cooling and Ar atmosphere, NaBH₄ (10 mg, 24.9 μmol) and CoCl₂·6H₂O (2 mg, 8.40 μmol) were added to a suspension of benzothiadiazole **14d** (40 mg, 118 μmol) in abs. THF (2.2 mL). The reaction mixture was stirred at rt for 3 h. After the dropwise addition of deionized water (1 ml) under ice cooling, the mixture was dried over Na₂SO₄ and the solvent was removed under reduced pressure. The product was precipitated from CH₂Cl₂ by the addition of conc. HCl and washed with CH₂Cl₂ and pentane. After drying *in vacuo*, the product **3h** was obtained as a light-yellow solid (14 mg, 36.5 μmol, 31%). [Lit.: 88%]^[56e] **¹H-NMR** (DMSO-*d*₆, 301 MHz): δ [ppm] = 7.97 (d, ³J = 7.9 Hz, 4H, *H*-2), 7.65 (d, ³J = 8.1 Hz, 4H, *H*-3), 6.91 (s, 2H, *H*-1).

Water prevented the visibility of the ammonium protons in the ¹H-NMR spectrum.

Analytical data are in accordance with the literature.^[56e]

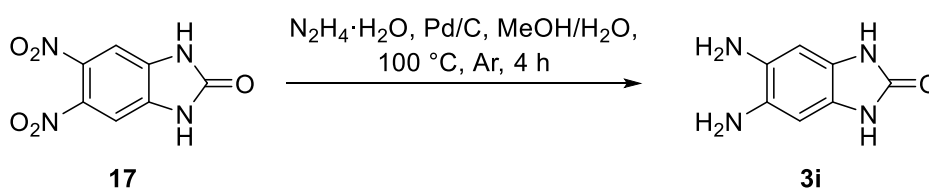
Synthesis of 5,6-dinitro-1,3-dihydro-2*H*-benzo[*d*]imidazol-2-one **17**



To an ice-cooled suspension of benzimidazolone **16** (1.12 g, 8.33 mmol) in conc. H₂SO₄ (5 mL) was added a mixture of fum. HNO₃ (5 mL) and conc. H₂SO₄ (5 mL) dropwise over a period of 10 min. and stirred for another period of 5 min. at 0-5 °C. The deep-brown solution was then poured onto ice and the yellow precipitate was filtered off, washed excessively with water and dried under reduced pressure over CaCl₂ (1.51 g, 6.75 mmol, 81%) [Lit.: 91%].^[59a] **m.p.:** 321-325 °C [Lit.: >300 °C].^[59a] **¹H-NMR** (CDCl₃, 600 MHz): δ [ppm] = 11.76 (s, 2H, N-H), 7.65 (s, 2H, Ar-H).

Analytical data are in accordance with the literature.^[59a]

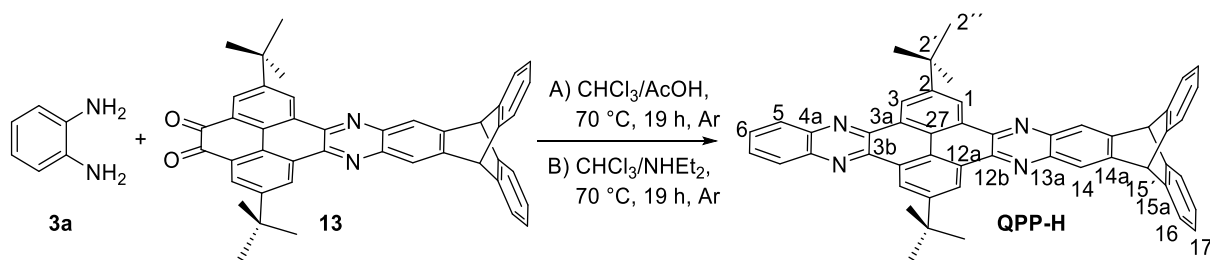
Synthesis of 5,6-diamino-1,3-dihydro-2H-benzo[d]imidazol-2-one **3i**



To a stirred suspension of dinitrobenzimidazolone **17** (560 mg, 2.50 mmol) and Pd/C (75 mg) in MeOH (25 mL) and water (15 mL) at 100 °C was added hydrazine hydrate (2.1 mL) dropwise over several minutes. After stirring for 4 h at reflux the hot reaction mixture was filtered through a Celite® pad (MeOH) and MeOH was removed under reduced pressure. After cooling the residue in a fridge, the colorless precipitate was filtered off, washed with water and dried *in vacuo* over CaCl₂ (283 mg, 1.73 mmol, 69%). [Lit.: 75%]^[59b] **m.p.:** 350-355 °C [Lit.: >300 °C].^[59a] **¹H-NMR** (DMSO-*d*₆, 300 MHz): δ [ppm] = 9.79 (s, 2H, N-H), 6.24 (s, 2H, Ar-H), 4.06 (s, 4H, -NH₂).

Analytical data are in accordance with the literature.^[59b]

Synthesis of 2,11-Di-*tert*-butyl-15,20-dihydro-15,20-[1,2]benzenonaphtho[2,3-*i*]quinoxalino[2',3':9,10]phenanthro[4,5-*abc*]phenazine (QPP-H)



Method A (Acid catalyzed): According to **GP1** phenylenediamine **3a** (16 mg, 150 μmol) and dione **13** (62 mg, 100 μmol) were reacted in chloroform (5.5 mL) and conc. acetic

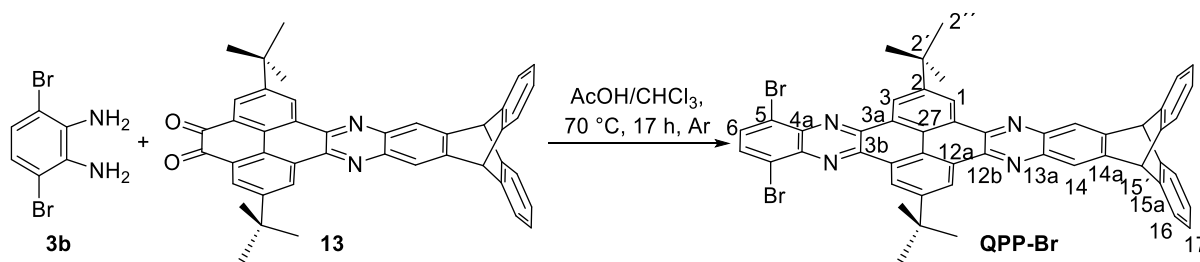
acid (0.3 mL) for 19 h. The reaction mixture was cooled to rt and was then poured onto methanol (50 mL). The precipitate was collected by vacuum filtration and was subsequently washed with methanol (100 mL). Drying *in vacuo* gave **QPP-H** as a yellow solid (61 mg, 87.0 μmol , 83%). [Lit.: 67%]^[13u]

Method B (Base catalyzed): Phenylenediamine **3a** (8 mg, 75.0 μmol) and dione **13** (31 mg, 50.0 μmol) were dissolved in a mixture of chloroform (2.8 mL) and NHET_2 (0.14 mL) and stirred at 70 °C for 19 h under argon atmosphere. The reaction mixture was cooled to rt and was then poured onto methanol (50 mL). The precipitate was collected by vacuum filtration and was subsequently washed with methanol (100 mL). Drying *in vacuo* gave **QPP-H** as a yellow solid (24 mg, 35.0 μmol , 70%).

m.p.: >410 °C (decomp.) [Lit.: >410 °C].^[13u] **¹H-NMR** (CDCl_3 , 600 MHz): δ [ppm] = 9.78 (s, 4H, *H*-1/3), 8.43 (dd, $^3,^4J = 6.5, 3.4$ Hz, 2H, *H*-5), 8.42 (s, 2H, *H*-14), 7.89 (dd, $^3,^4J = 6.6, 3.3$ Hz, 2H, *H*-6), 7.53 (dd, $^3,^4J = 5.4, 3.2$ Hz, 4H, *H*-16), 7.12 (dd, $^3,^4J = 5.6, 3.1$ Hz, 4H, *H*-17), 5.77 (s, 2H, *H*-15'), 1.74 (s, 18H, *H*-^{*t*}Bu).

Analytical data are in accordance with the literature.^[13u, 81] For full characterization see Refs. [53, 81]

Synthesis of 5,8-Dibromo-2,11-di-*tert*-butyl-15,20-dihydro-15,20-[1,2]benzeno-naphtho[2,3-*l*]quinoxalino[2',3':9,10]phenanthro[4,5-*abc*]phenazine (QPP-Br)

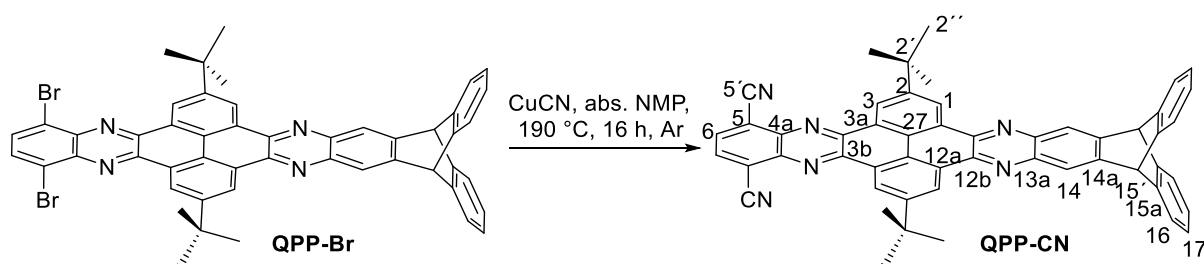


According to **GP1** phenylenediamine **3b** (40 mg, 150 μmol) was reacted with dione **13** (62 mg, 100 μmol) in a mixture of chloroform (5.5 mL) and conc. acetic acid (0.3 mL) and stirred at 70 °C for 17 h under Ar atmosphere. The reaction mixture was cooled down to rt and was then poured onto methanol (18 mL). The precipitate was collected by vacuum filtration and was subsequently washed with methanol (1 mL). Drying *in vacuo* gave **QPP-Br** as a yellow solid (78 mg, 90.0 μmol , 91%).^[52] **m.p.:** >410 °C. **¹H-NMR** (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 9.75 (d, $^4J = 2.0$ Hz, 2H, *H*-3), 9.71 (d, $^4J =$

2.0 Hz, 2H, *H*-1), 8.37 (s, 2H, *H*-14), 7.97 (s, 2H, *H*-6), 7.55 (dd, $^3J = 5.3, 3.2$ Hz, 4H, *H*-16), 7.13 (dd, $^3J = 5.4, 3.1$ Hz, 4H, *H*-17), 5.78 (s, 2H, *H*-15'), 1.72 (s, 18H, *H*-*t*Bu).

The synthesis was developed in the course of my master thesis.^[52] For full characterization see Ref. [53].

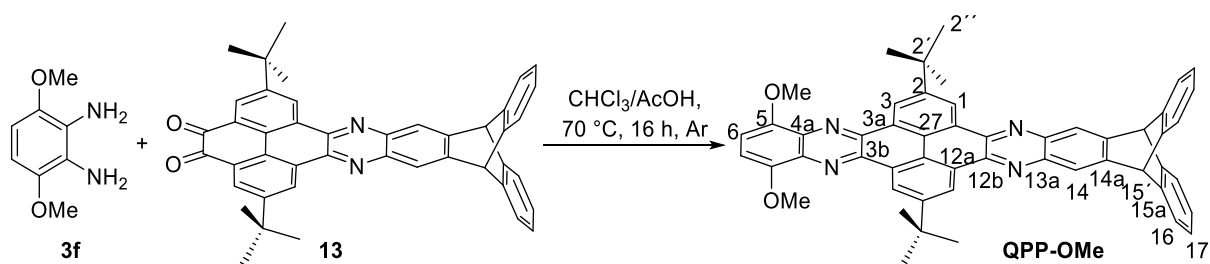
Synthesis of 2,11-di-*tert*-butyl-5,8-dicyano-15,20-dihydro-15,20-[1,2]benzeno-naphtho [2,3-*l*]quinoxalino[2',3':9,10]phenanthro[4,5-*abc*]phenazine (QPP-CN)



QPP-Br (26 mg, 30.0 μ mol) and CuI (11 mg, 120 μ mol) were suspended in abs. NMP (0.6 mL) and stirred at 190 °C for 16 h under Ar atmosphere. The reaction mixture was then poured onto aqueous ethylene diamine solution (10%, 10 mL) and stirred for 1 h. After separating the phases, the organic phase was washed with water (4 \times 5 mL) and dried over Na₂SO₄. After removing the solvent under reduced pressure, the crude oil was purified by flash column chromatography (PE-CH₂Cl₂ (1:2), [*R*_f = 0, 0.2, **0.5**]). **QPP-CN** was obtained as a yellow solid (15 mg, 21.0 μ mol, 70%).^[52] **m.p.:** >410 °C. **¹H-NMR** (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 9.84 (d, $^4J = 2.1$ Hz, 2H, *H*-3), 9.82 (d, $^4J = 2.1$ Hz, 2H, *H*-1), 8.36 (s, 2H, *H*-14), 8.27 (s, 2H, *H*-6), 7.59-7.48 (m, 4H, *H*-16), 7.16-7.09 (m, 4H, *H*-17), 5.76 (s, 2H, *H*-15'), 1.73 (s, 18H, *H*-*t*Bu).

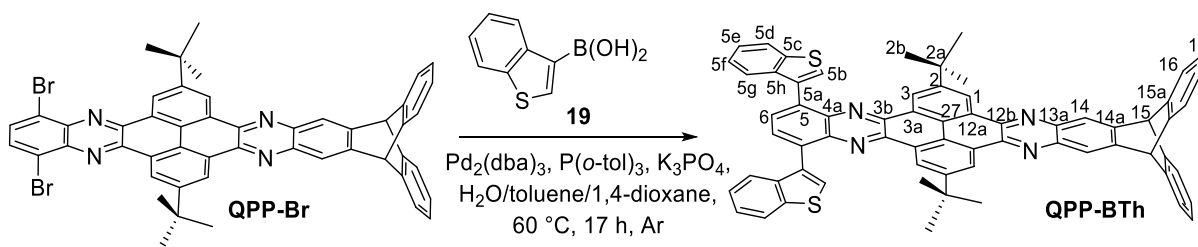
The synthesis was developed in the course of my master thesis.^[52] For optoelectronic characterization see Ref. [53].

Synthesis of 2,11-di-*tert*-butyl-5,8-dimethoxy-15,20-dihydro-15,20-[1,2]benzeno-naphtho[2,3-*l*]quinoxalino[2',3':9,10]phenanthro[4,5-*abc*]phenazine (QPP-OMe)



According to **GP1** diamine **3f** (167 mg, 1.00 mmol) was reacted with dione **13** (53 mg, 85.0 μmol) in chloroform (30 mL) and conc. acetic acid (3 mL) for 16 h under argon atmosphere. The reaction mixture was cooled to rt and was poured onto MeOH (50 mL). The precipitate was collected by vacuum filtration and was washed with methanol (100 mL) and pentane (5 mL). Drying *in vacuo* gave **QPP-OMe** as a yellow solid (46 mg, 61.0 μmol , 72%). **m.p.**: 405-410 °C (decomp.). **¹H-NMR** (CDCl_3 , 600 MHz): δ [ppm] = 9.78 (d, $^4J = 2.1$ Hz, 2H, *H*-3), 9.77(d, $^4J = 2.1$ Hz, 2H, *H*-1), 8.37 (s, 2H, *H*-14), 7.55-7.50 (m, 4H, *H*-16), 7.14-7.08 (m, 6H, *H*-6+17), 5.75 (s, 2H, *H*-15'), 4.23 (s, 6H, *H*-OMe), 1.74 (s, 18H, *H*-*t*Bu). **¹³C-NMR** (CDCl_3 , 151 MHz): δ [ppm] = 150.8 (C-2), 149.3 (C-5), 146.4 (C-14a), 144.0 (C-15a), 142.4 (C-3b/12b), 142.1 (C-3b/12b), 141.5 (C-13a), 135.4 (C-4a), 129.7 (C-3a/12a), 129.3 (C-3a/12a), 126.2 (C-17), 125.8 (C-27), 124.7 (C-1/3/16), 124.4 (C-1/3/16), 124.2 (C-1/3/16), 123.1 (C-14), 107.6 (C-6), 56.8 (C-Me), 53.9 (C-15'), 36.0 (C-2'), 31.9 (C-2'). **HRMS** (MALDI+ in DCTB): $m/z = 754.3302$ [M]⁺ (calc. for [M]⁺: $m/z = 754.3308$). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2961 (m), 2903 (w), 2868 (w), 2835 (w), 1724 (w), 1612 (m), 1580 (vw), 1493 (m), 1458 (s), 1443 (m), 1421 (w), 1391 (w), 1364 (m), 1325 (m), 1315 (m), 1269 (s), 1240 (s), 1225 (m), 1204 (w), 1155 (m), 1144 (m), 1134 (s), 1111 (w), 1086 (s), 1022 (w), 1003 (vw), 976 (vw), 926 (vw), 899 (m), 885 (m), 862 (m), 835 (vw), 802 (m), 770 (w), 743 (vs), 735 (vs), 712 (m), 654 (w), 629 (s), 617 (w), 604 (w), 542 (m), 503 (w), 494 (w), 482 (w), 465 (w), 455 (m), 438 (m), 426 (m), 415 (m). **UV/Vis** (CHCl_3): λ_{abs} (lg ϵ) = 420 (4.46), 397 (4.34), 335 (4.73), 279 (4.60). **Fluorescence** (CHCl_3): λ_{em} (λ_{ex}) = 460, 553 (390). **PLQY** (CHCl_3): Φ [%] (λ_{ex} [nm]) = 23 (400). **Elemental analysis** calc. (%) for $\text{C}_{52}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: C: 80.80, H: 5.74, N: 7.25. Found: C: 81.08, H: 5.92, N: 7.18.

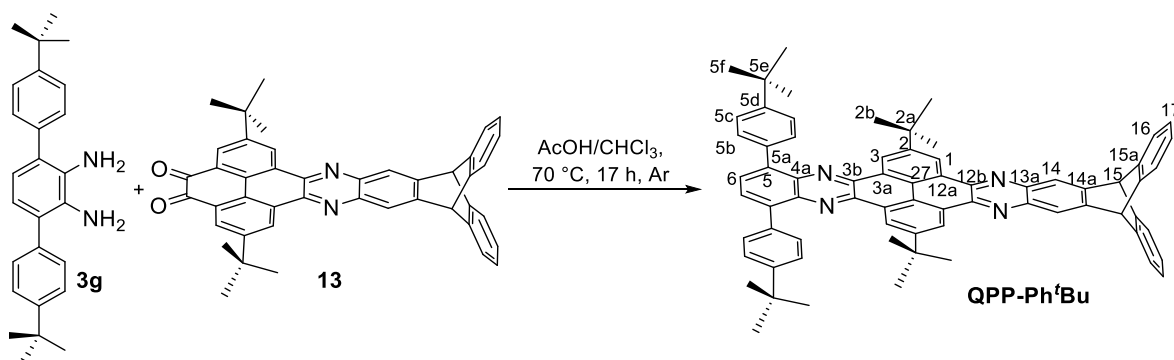
Synthesis of 2,11-di-*tert*-butyl-5,8-bis(benzo[*b*]thiophen-3-yl)-15,20-dihydro-15,20-[1,2]benzenonaphtho[2,3-*i*]quinoxalino[2',3':9,10]-phenanthro[4,5-*abc*]phenazine (QPP-BTh)



Under Ar atmosphere, water (0.2 mL), toluene (0.4 mL), 1,4-dioxane (1.3 mL) and K_3PO_4 (50 mg, 235 μmol) were added to **QPP-Br** (50 mg, 58.6 μmol) and boronic acid

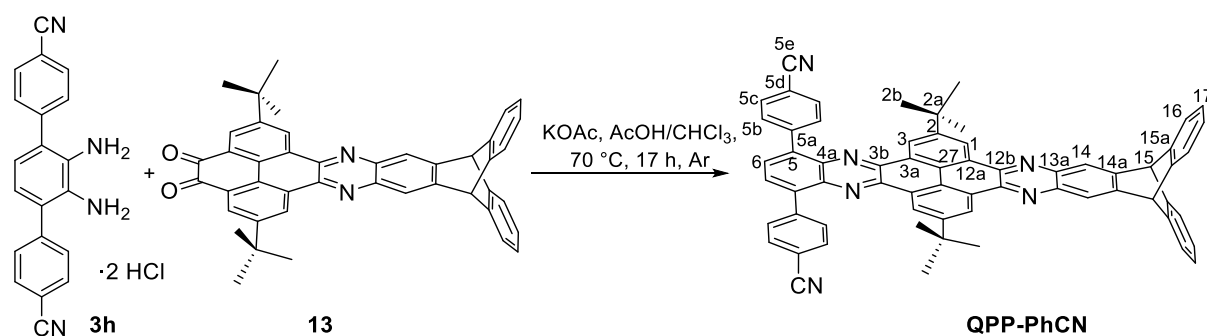
19 (23 mg, 129 μmol). After degassing for 10 min with Ar, $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (2 mg, 1.80 μmol) and $\text{P}(o\text{-tol})_3$ (4 mg, 14.7 μmol) were added and the reaction mixture was stirred vigorously at 60 °C for 17 h. After cooling to rt, the mixture was diluted with CH_2Cl_2 (40 mL), the layers were separated and the organic phase was subsequently dried over Na_2SO_4 . After removal of the solvent the crude product was purified by flash column chromatography (PE-EtOAc (30:1)). The fraction containing the product was further purified by recycling HPLC (CH_2Cl_2 , 20 mL min^{-1}) to give **QPP-BTh** as a yellow solid (8 mg, 8.34 μmol , 14%). **m.p.**: 356 °C (decomp.). **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3 , 600 MHz): δ [ppm] = 9.64 (d, $^3J = 2.0$ Hz, 2H, *H-1*), 9.15 (d, $^4J = 2.0$ Hz, 2H, *H-3*), 8.32 (s, 2H, *H-14*), 8.21 (s, 2H, *H-5b*), 8.08 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 2H, *H-5d*), 8.01 (s, 2H, *H-6*), 7.91 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2H, *H-5g*), 7.51 (dd, $^3,^4J = 5.3, 3.3$ Hz, 4H, *H-16*), 7.46 (t, $^3J = 7.5$ Hz, 2H, *H-5f*), 7.37 (t, $^3J = 7.5$ Hz, 2H, *H-5e*), 7.10 (dd, $^3,^4J = 5.6, 3.0$ Hz, 4H, *H-17*), 5.73 (s, 2H, *H-15*), 1.45 (s, 18H, *H-2b*). **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 100 MHz): δ [ppm] = 150.9 (C-3b/12b/27), 146.4 (C-13a/14a), 143.9 (C-15a), 142.4 (C-3a/12a), 142.3 (C-3a/12a), 141.4 (C-13a/14a), 140.7 (C-5h), 140.3 (C-4a/5), 139.7 (C-5c), 135.2 (C-5a), 134.7 (C-3b/12b/27), 130.4 (C-5b), 129.6 (C-3b/12b/27), 129.3 (C-4a/5), 127.3 (C-6), 126.2 (C-17), 125.7 (C-2), 124.7 (C-1/3), 124.6 (C-3/1), 124.5 (C-5e), 124.4 (C-5f), 124.3 (C-5g), 124.2 (C-16), 123.0 (C-14), 122.9 (C-5d), 53.91 (C-15), 35.7 (C-2a), 31.6 (C-2b). **HRMS** (MALDI+ in DCTB): $m/z = 958.3166$ [M]⁺ (calc. for [M]⁺: $m/z = 958.3164$). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3067 (w), 2957 (m), 2924 (m), 2866 (m), 1609 (w), 1458 (m), 1421 (m), 1394 (w), 1364 (m), 1325 (m), 1300 (w), 1288 (w), 1271 (w), 1259 (w), 1223 (w), 1202 (w), 1180 (w), 1153 (m), 1142 (m), 1119 (w), 1103 (w), 1086 (w), 1074 (w), 1051 (w), 1022 (w), 935 (w), 897 (m), 862 (m), 835 (w), 824 (w), 797 (m), 785 (w), 758 (s), 731 (vs), 665 (w), 646 (w), 629 (m), 608 (m). **UV/Vis** (CHCl_3): λ_{abs} [nm] = 421, 399, 336, 365, 277. **UV/Vis** (thin-film from CHCl_3): λ_{abs} [nm] = 424, 402, 338. **Fluorescence** (CHCl_3): λ_{em} [nm] (λ_{exc} [nm]) = 536 (401). **Fluorescence** (thin-film from CHCl_3): λ_{em} [nm] (λ_{exc} [nm]) = 494 (shoulder, 402), 537 (402). **PLQY** (CHCl_3): Φ [%] (λ_{exc} [nm]) = 33 (420).

Synthesis of 2,11-di-*tert*-butyl-5,8-bis(4-(*tert*-butyl)phenyl)-15,20-dihydro-15,20-[1,2]benzenonaphtho[2,3-*l*]quinoxalino[2',3':9,10]-phenanthro[4,5-*abc*]-phenazine (QPP-Ph^tBu)



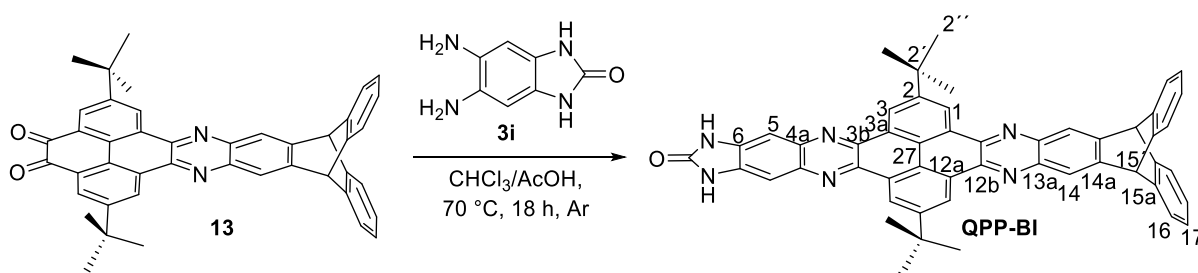
According to **GP1** diamine **3g** (45 mg, 120 μmol) was reacted with dione **13** (50 mg, 80.0 μmol) in CHCl_3 (4.4 mL) and conc. acetic acid (0.2 mL) for 17 h. After cooling to rt, the solution was poured onto methanol (15 mL) and the formed precipitate collected by vacuum filtration. The crude product was recrystallized from ethanol/chloroform to give after drying *in vacuo* **QPP-Ph^tBu** as yellow solid (76 mg, 79.0 μmol , 96%). **m.p.**: >410 °C. **¹H-NMR** (CDCl_3 , 600 MHz): δ [ppm] = 9.70 (d, $^4J = 2.0$ Hz, 2H, *H*-1), 9.59 (d, $^4J = 2.0$ Hz, 2H, *H*-3), 8.36 (s, 2H, *H*-14), 8.09 (s, 2H, *H*-6), 8.07 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 4H, *H*-5b), 7.69 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 4H, *H*-5c), 7.52 (dd, $^{3,4}J = 5.3, 3.2$ Hz, 4H, *H*-16), 7.11 (dd, $^{3,4}J = 5.6, 3.0$ Hz, 4H, *H*-17), 5.75 (s, 2H, *H*-15), 1.67 (s, 18H, *H*-2b), 1.50 (s, 18H, *H*-5f). **¹³C-NMR** (CDCl_3 , 151 MHz): δ [ppm] = 150.7 (C-5a/5d), 146.5 (C-13a/14a), 144.0 (C-15a), 142.4 (C-12a), 141.9 (C-3a), 141.4 (C-13a/14a), 140.3 (C-4a), 139.6 (C-5a/5d), 135.7 (C-5), 131.4 (C-5b), 129.6 (C-6), 129.4 (C-3b/12b/27), 126.2 (C-17), 125.8 (C-2), 124.9 (C-5c), 124.7 (C-1/3), 124.5 (C-3/1), 124.2 (C-16), 123.0 (C-14), 53.9 (C-15), 35.9 (C-2a), 34.9 (C-5e), 31.8 (C-2b), 31.6 (C-5f). **HRMS** (MALDI+ in DCTB): $m/z = 958.4985$ [M]⁺ (calc. for [M]⁺: $m/z = 958.4974$). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2959 (w), 2903 (w), 2866 (w), 1609 (w), 1477 (w), 1460 (m), 1443 (w), 1364 (w), 1325 (w), 1279 (w), 1244 (w), 1217 (w), 1202 (w), 1155 (w), 1117 (w), 1024 (w), 1015 (w), 945 (w), 924 (w), 901 (w), 883 (w), 860 (w). **UV/Vis** (CHCl_3): λ_{abs} [nm] = 422, 399, 336, 278. **UV/Vis** (thin-film from CHCl_3): λ_{abs} [nm] = 426, 402, 339. **Fluorescence** (CHCl_3): λ_{em} [nm] (λ_{exc} [nm]) = 512 (402). **Fluorescence** (thin-film): λ_{em} [nm] (λ_{exc} [nm]) = 491, 533 (402). **PLQY** (CHCl_3): Φ [%] (λ_{exc} [nm]) = 30 (372).

Synthesis of 2,11-di-*tert*-butyl-5,8-bis(4-cyanophenyl)-15,20-dihydro-15,20-[1,2]benzenonaphtho[2,3-*l*]quinoxalino[2',3':9,10]-phenanthro[4,5-*abc*]-phenazine (QPP-PhCN)



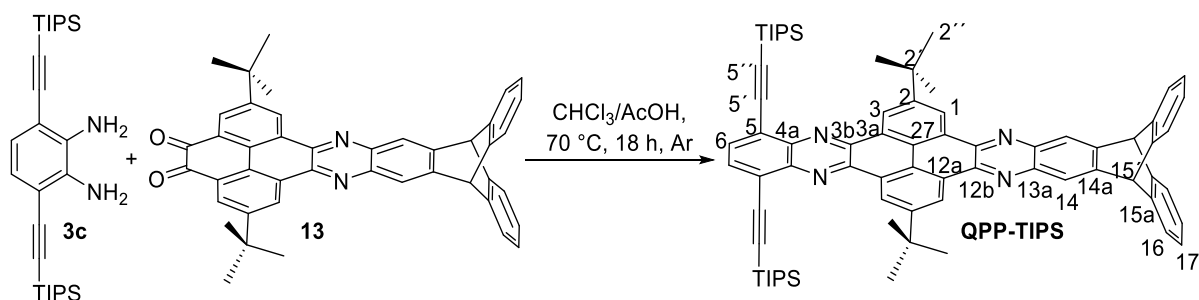
A solution of diamine **3h** (14 mg, 36.5 μmol) and dione **13** (15 mg, 24.4 μmol) in CHCl₃ (1.4 mL) and glacial acetic acid (0.1 mL) was stirred at 70 °C under Ar atmosphere for 17 h. After cooling to rt, the solution was poured onto MeOH (4.5 mL) and the formed precipitate collected by vacuum filtration. The product was recrystallized from ethanol/chloroform and dried in vacuum to give **QPP-PhCN** as an orange solid (8.0 mg, 8.90 μmol, 36%). **m.p.**: 358 °C (decomp.). **¹H-NMR** (CDCl₃, 600 MHz): δ [ppm] = 9.74 (d, ³J = 2.1 Hz, 2H, *H*-1), 9.44 (d, ³J = 2.1 Hz, 2H, *H*-3), 8.35 (s, 2H, *H*-14), 8.22 (d, ³J = 8.3 Hz, 4H, *H*-5c), 8.08 (s, 2H, *H*-6), 7.95 (d, ³J = 8.3 Hz, 4H, *H*-5b), 7.53 (dd, ^{3,4}J = 5.4, 3.2 Hz, 4H, *H*-16), 7.11 (dd, ^{3,4}J = 5.6, 3.0 Hz, 4H, *H*-17), 5.75 (s, 2H, *H*-15), 1.66 (s, 18H, *H*-2b). **¹³C-NMR** (CDCl₃, 151 MHz): δ [ppm] = 151.1 (C-3b/12b/27), 146.7 (C-13a/14a), 143.9 (C-15a), 143.1 (C-5), 142.8 (C-3a), 142.1 (C-12a), 141.5 (C-13a/14a), 139.7 (C-4a), 139.2 (C-5d), 132.2 (C-5c), 131.8 (C-5b), 129.9 (C-3b/12b/27), 129.8 (C-6), 128.9 (C-3b/12b/27), 126.2 (C-17), 125.9 (C-2), 125.2 (C-1), 124.4 (C-3), 124.2 (C-16), 123.0 (C-14), 119.3 (C-5a), 111.7 (C-5e), 53.9 (C-15), 35.9 (C-2a), 31.8 (C-2b). **HRMS** (MALDI+ in DCTB): *m/z* = 896.3615 [M]⁺ (calc. for [M]⁺: *m/z* = 896.3627). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3360 (w), 2957 (w), 2922 (s), 2853 (w), 2230 (w), 1663 (w), 1634 (w), 1607 (w), 1460 (s), 1420 (w), 1396 (w), 1377 (w), 1366 (m), 1325 (m), 1279 (m), 1261 (s), 1225 (w), 1203 (w), 1182 (m), 1155 (m), 1146 (m), 1088 (s), 1020 (s), 974 (w), 945 (w), 922 (w), 903 (w), 887 (w), 866 (w), 822 (s), 799 (vs), 770 (w), 743 (s), 706 (w), 673 (w), 663 (w), 644 (w), 629 (m), 609 (w). **UV/Vis** (CHCl₃): λ_{abs} [nm] = 417, 396, 338, 322, 299, 278. **UV/Vis** (thin-film from CHCl₃): λ_{abs} [nm] = 440 (sh), 424, 402, 341. **Fluorescence** (CHCl₃): λ_{em} [nm] (λ_{exc} [nm]) = 464 (387). **Fluorescence** (thin-film from CHCl₃): λ_{em} [nm] (λ_{exc} [nm]) = 490 (402), 536 (402). **PLQY** (CHCl₃): Φ [%] (λ_{exc} [nm]) = 22 (357).

Synthesis of 2,12-di-*tert*-butyl-6,8,16,21-tetrahydro-7*H*-16,21-[1,2]benzeneimidazo[4,5-*l*]naphtho[2'',3'':6',7']quinoxalino[2',3':9,10]phenanthro[4,5-*abc*]phenazin-7-one (QPP-BI)



According to **GP1** dione **13** (47 mg, 75.0 μmol) was reacted with diamine **3i** (18 mg, 112 μmol) in CHCl_3 (4 mL) and conc. AcOH (0.4 mL) for 18 h. After cooling to rt the reaction mixture was poured onto MeOH (20 mL). The yellow precipitate was filtered off and washed with MeOH (47 mg, 62.5 μmol , 83%). **m.p.:** >410 °C. **$^1\text{H-NMR}$** ($\text{DMSO-}d_6$, 600 MHz): δ [ppm] = 11.49 (br s, 2H, N-*H*), 9.41 (d, $^3J = 7.6$ Hz, 4H, *H*-1/3), 8.38-8.35 (m, 4H, *H*-1/3/14), 7.71-7.52 (m, 6H, *H*-5/16), 7.24-7.00 (m, 4H, *H*-17), 6.08 (br s, 2H, *H*-15'), 1.64 (s, 18H, *H*-*t*Bu). **$^{13}\text{C-NMR}$** ($\text{DMSO-}d_6$, 150 MHz): δ [ppm] = 156.2 ($\text{C}_{\text{Carbonyl}}$), 149.8 (C-2), 146.9 (C-14a), 143.9 (C-15a), 141.2 (C-3b/12b), 140.5 (C-13a), 139.2 (C-4a), 139.0 (C-3b/12b), 135.8 (C-6), 128.9 (C-3a/12a), 128.5 (C-3a/12a), 125.9 (C-17), 124.2 (C-16), 123.7 (C-27), 122.6 (C-1/3/14), 122.6 (C-1/3/14), 122.5 (C-1/3/14), 103.6 (C-5), 52.2 (C-15'), 35.3 (C-2'), 31.5 (C-2'). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3630 (vw), 3470 (w), 3144 (w), 3063 (w), 2959 (m), 2905 (w), 2870 (w), 1713 (vs), 1607 (m), 1537 (w), 1464 (s), 1443 (m), 1421 (m), 1394 (w), 1365 (m), 1327 (m), 1281 (m), 1259 (w), 1236 (s), 1202 (m), 1178 (w), 1155 (m), 1132 (m), 1115 (w), 1086 (vw), 1003 (m), 901 (m), 870 (m), 860 (m), 849 (m), 818 (w), 796 (w), 769 (m), 735 (s), 706 (m), 648 (w), 629 (m). **HRMS** (MALDI+ in DCTB): $m/z = 751.319$ [M]⁺ (calc. for [M]⁺: $m/z = 751.3180$).

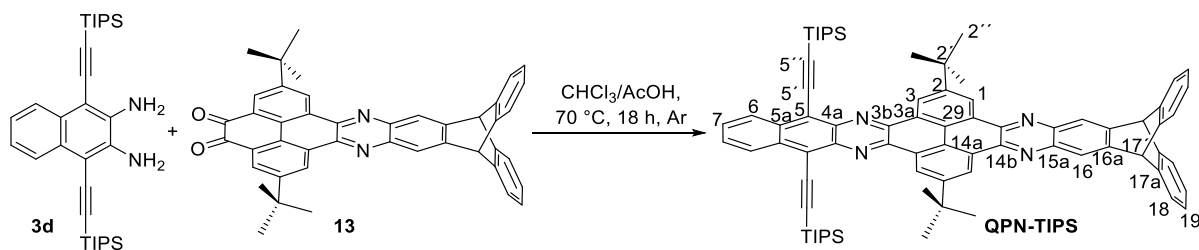
Synthesis of 2,11-Di-*tert*-butyl-5,8-bis((tri-*iso*-propylsilyl)ethynyl)-15,20-dihydro-15,20-[1,2] benzenonaphtho[2,3-*i*]quinoxalino[2',3':9,10]phenanthro[4,5-*abc*]phenazine (QPP-TIPS)



According to **GP1** dione **13** (50 mg, 80.0 μmol) was reacted with diamine **3c**^[169] (56 mg, 120 μmol) in chloroform (4.5 mL) and glacial acetic acid (0.2 mL) for 18 h. The yellow solution was cooled down to rt and poured onto MeOH (14 mL). The yellow precipitate was collected by vacuum filtration. Purification by flash column chromatography (PE-CH₂Cl₂ (6:1 to 4:1), [*R_f* = 0, **0.1**, 0.4, 0.5]), washing with *n*-pentane (5 mL) and drying *in vacuo* gave **QPP-TIPS** as a bright yellow solid (69 mg, 65.0 μmol , 89%). **m.p.**: > 410 °C (decomp.). **¹H-NMR** (CDCl₃, 600 MHz): δ [ppm] = 9.86 (d, ⁴*J* = 1.9 Hz, 2H, *H*-3), 9.76 (d, ⁴*J* = 1.8 Hz, 2H, *H*-1), 8.36 (s, 2H, *H*-14), 8.02 (s, 2H, *H*-6), 7.53 (dd, ^{3,4}*J* = 5.2, 3.3 Hz, 4H, *H*-16), 7.11 (dd, ^{3,4}*J* = 5.5, 3.0 Hz, 4H, *H*-17), 5.76 (s, 2H, *H*-15'), 1.71 (s, 18H, *H*-*t*Bu), 1.37-1.24 (m, 42H, *H*-TIPS).

The synthesis was developed in the course of my master thesis.^[52] For optoelectronic characterization see Ref. [54].

Synthesis of 2,13-di-*tert*-butyl-5,10-bis((tri-*iso*-propylsilyl)ethynyl)-17,22-dihydro-17,22-[1,2] benzenobenzo[6',7']quinoxalino[2',3':9,10]phenanthro[4,5-*abc*]naphtho[2,3-*i*]phenazine (QPN-TIPS)

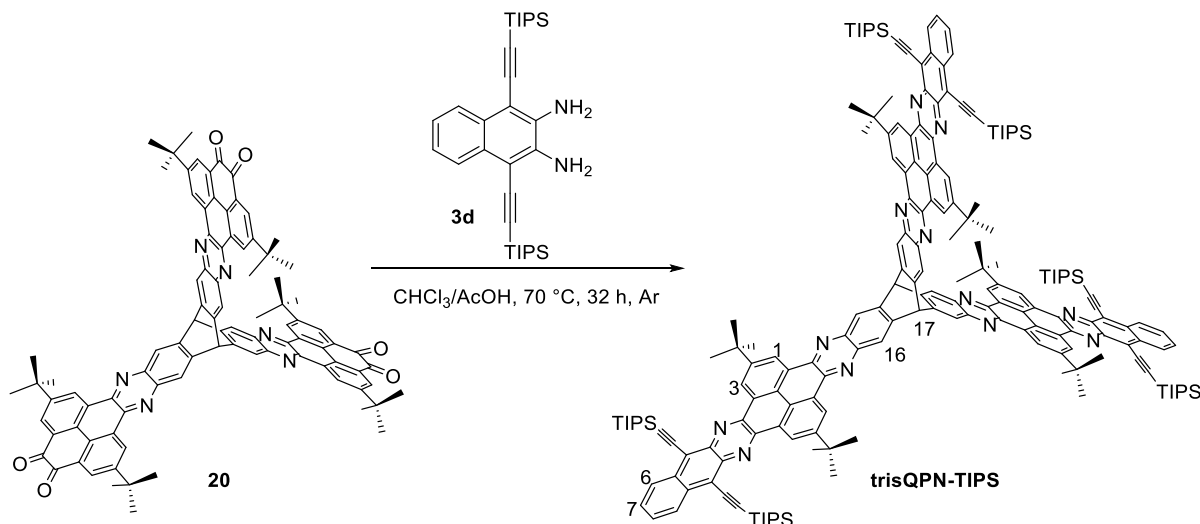


According to **GP1** dione **13** (50 mg, 80.0 μmol) was reacted with diamine **3d**^[169] (62 mg, 120 μmol) in CHCl₃ (4.5 mL) and glacial acetic acid (0.2 mL) for 18 h. The orange solution was cooled down to rt and poured onto MeOH (14 mL). The precipitate was collected by vacuum filtration. Purification by flash column chromatography

(CH₂Cl₂-PE (1:6 to 1:4), [*R_f* = 0, **0.10**, 0.40, 0.50]), washing with pentane (5 mL) and drying *in vacuo* gave **QPN-TIPS** as an orange solid (59 mg, 53.0 μmol, 66%). **m.p.**: 292-295 °C. **¹H-NMR** (CDCl₃, 500 MHz): δ [ppm] = 9.89 (d, ⁴*J* = 2.0 Hz, 2H, *H*-3), 9.75 (d, ⁴*J* = 2.0 Hz, 2H, *H*-1), 8.90 (dd, ^{3,4}*J* = 6.7, 3.2 Hz, 2H; *H*-7), 8.37 (s, 2H, *H*-16), 7.73 (dd, ^{3,4}*J* = 6.8, 3.1 Hz, 2H, *H*-6), 7.53 (dd, ^{3,4}*J* = 5.3, 3.2 Hz, 4H, *H*-18), 7.12 (dd, ^{3,4}*J* = 5.5, 3.1 Hz, 4H, *H*-19), 5.76 (s, 2H, *H*-17'), 1.73 (s, 18H, *H*-^tBu), 1.51-1.23 (m, 42H, *H*-TIPS). **¹³C-NMR** (CDCl₃, 100 MHz): δ [ppm] = 151.0 (C-2), 146.5 (C-16a), 144.8 (C-3b/14b), 144.0 (C-17a), 142.3 (C-3b/14b), 141.6 (C-15a), 140.0 (C-4a), 135.5 (C-5a), 129.71 (C-3a/12a), 129.70 (C-3a/14a), 127.9 (C-6/7), 127.8 (C-6/7), 126.3 (C-9), 126.2 (C-16a), 125.8 (C-29), 125.0 (C-1), 124.2 (C-18), 123.1 (C-16), 120.8 (C-5), 107.3 (C-5'), 103.3 (C-5''), 54.0 (C-17'), 35.9 (C-2'), 31.9 (C-2''), 19.2 (C-TIPS), 11.9 (C-TIPS). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2953 (m), 2942 (m), 2891 (m), 2863 (m), 2131 (w), 1737 (w), 1609 (w), 1458 (s), 1444 (m), 1419 (w), 1382 (m), 1366 (m), 1348 (w), 1327 (m), 1303 (w), 1276 (w), 1244 (m), 1232 (m), 1203 (w), 1158 (m), 1140 (m), 1111 (w), 1089 (w), 1075 (w), 1052 (m), 1015 (w), 997 (m), 956 (w), 936 (w), 918 (w), 899 (m), 883 (s), 854 (w), 797 (w), 787 (w), 765 (s), 738 (s), 703 (m), 691 (m), 675 (s), 652 (s), 630 (m), 603 (w). **HRMS** (MALDI+ in DCTB): *m/z* = 1104.581 [M]⁺ (calc. for [M]⁺: *m/z* = 1104.5922). **Elemental analysis** calc. (%) for C₇₆H₈₀N₄Si₂: C: 82.56, H: 7.29, N: 5.07. Found: C: 82.23, H: 7.77, N: 5.26. **UV/Vis** (CHCl₃): λ_{abs} [nm] (lg ε) = 540 (3.88), 475 (4.31), 449 (4.15), 417 (4.47), 395 (4.34), 346 (4.94), 316 (4.60), 292 (4.71), 279 (4.76), 251 (4.70). **UV/Vis** (*n*-Hexane): λ_{abs} [nm] (lg ε) = 535 (4.02), 498, 475 (4.45), 447, 415 (4.58), 404, 392, 372, 343 (4.98), 313, 290, 276 (4.81). **Fluorescence** (CHCl₃): λ_{em} [nm] (λ_{ex} [nm]) = 562 (488). **Fluorescence** (*n*-Hexane): λ_{em} [nm] (λ_{ex} [nm]) = 541, 583, 620 (488). **PLQY** (CHCl₃): Φ [%] (λ_{ex} [nm]) = 44 (488). **PLQY** (*n*-hexane): Φ [%] (λ_{ex} [nm]) = 25 (488).

The compound was synthesized and investigated in the course of my master thesis.^[52] Analytical data are reproduced from Ref. [52].

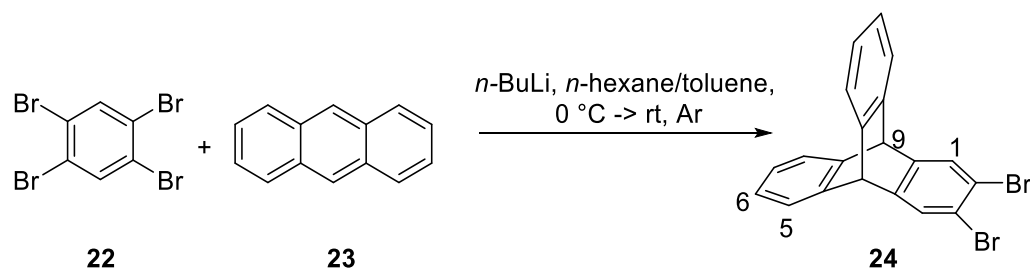
Synthesis of 2,13,21,32,42,53-hexa-*tert*-butyl-5,10,24,29,45,50-(hexakis((tri-*iso*-propylsilyl) ethynyl)-17,36-dihydro-17,36[2',3'](benzeno[1'',2'':6'',7'']quinoxalino[2'',3'':9'',10'']phenanthro[4'',5''-*a*''*b*''*c*''])phenazino)bis(benzeno[1',2':6',7';1'',2'':6'',7'']quinoxalino[2',3':9,10;2'',3'':9'',10'']phenanthro[4,5-*abc*;4',5'-*a*'*b*'*c*'])benzo[1,2-*i*:4,5-*i*']diphenazine (trisQPN-TIPS)



Hexaone **20**^[13p] (49 mg, 37.0 μmol) and naphthyldiamine **3d** (85 mg, 164 μmol) were dissolved in CHCl_3 (8.8 mL) and glacial acetic acid (0.88 mL) and heated at 70 °C for 32 h. The bright orange solution was cooled down to rt and poured onto MeOH (90 mL). The precipitate was filtered off and washed with MeOH (3 \times 20 mL). Purification by flash column chromatography (PE- CH_2Cl_2 (3:1), [R_f = **0.18**]) and drying in vacuum gave **trisQPN-TIPS** as a bright orange powder (59 mg, 21.0 μmol , 57%). [Lit.: 61%]^[81] **m.p.**: 377-381 °C [Lit.: 380-385 °C].^[81] **¹H-NMR** (CDCl_3 , 301 MHz): δ [ppm] = 9.91 (d, 4J = 0.9 Hz, 6H, *H*-3), 9.82 (d, 4J = 0.9 Hz, 6H, *H*-1), 8.99-8.85 (m, 6H, *H*-6), 8.69 (s, 6H, *H*-16), 7.88-7.63 (m, 6H, *H*-7), 6.45 (s, 2H, *H*-17), 1.77 (s, 54H, *H*-*t*Bu), 1.49-1.28 (m, 126H, *H*-TIPS).

Analytical data are in accordance with the literature.^[81]

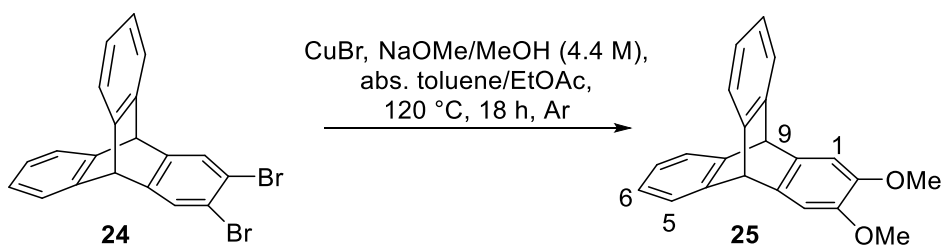
Synthesis of 2,3-dibromotriptycene **24**



Anthracene **23** (6.88 g, 38.6 mmol) and 1,2,4,5-tetrabromobenzene **22** (21.21 g, 53.9 mmol) were suspended in abs. toluene (180 mL) under an Ar atmosphere. While cooling with an ice bath, a mixture of *n*-BuLi (2.5 mol L⁻¹ in *n*-hexane, 24.7 mL, 61.8 mmol) and toluene (20 mL) was added dropwise within 40 min. The ice bath was removed and the reaction stirred for 20 h. The reaction was hydrolyzed with water (150 mL) and the grey suspension was filtered through a celite® pad. The solution was washed with water and 1 M HCl and dried over MgSO₄. After removing the solvent under reduced pressure, a grey solid remained which was then purified by column chromatography (PE to CH₂Cl₂-PE (5:1), [*R*_f = 0, **0.35**, 0.53]). Recrystallization from acetone gave pure anthracene, which was discarded. The remaining product was purified by flash column chromatography again (PE, [*R*_f = 0.2]). Dibromotriptycene **24** was obtained as a colorless solid (3.00 g, 7.30 mmol, 19%). [Lit.: 62%]^[84] **m.p.**: 193-203 °C [Lit.: 105-108 °C].^[84] **¹H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm] = 7.64 (s, 2H, *H*-1), 7.39 (dd, ^{3,3}*J* = 5.3, 3.2 Hz, 2H, *H*-6), 7.04 (dd, ^{3,4}*J* = 5.4, 3.2 Hz, 2H, *H*-5), 5.37 (s, 2H, *H*-9).

Analytical data are in accordance with the literature.^[84]

Synthesis of 2,3-dimethoxytriptycene **25**

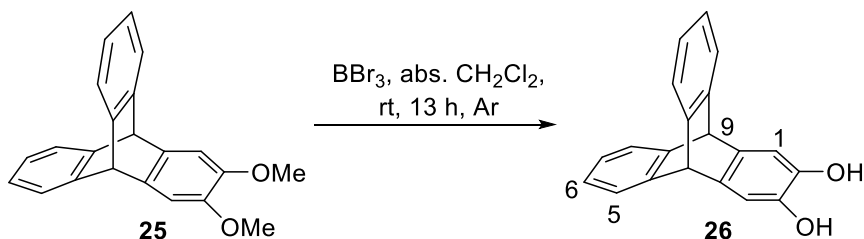


Dibromotriptycene **24** (3.00 g, 7.29 mmol) and copper(I)bromide (241 mg, 1.68 mmol) were suspended in abs. toluene (15 mL) and ethyl acetate (1.5 mL, dried over molecular sieve (3Å)) in a screw cap reaction tube flooded with argon. A solution of sodium methoxide in MeOH (15 mL, 65.6 mmol, 4.4 mol L⁻¹), freshly prepared from sodium and absolute methanol, was then added. The mixture was heated under vigorous stirring at 120 °C for 18 h. After cooling to rt water (20 mL) was added, the phases separated and the aqueous phase extracted with CH₂Cl₂ (3×20 mL). The organic phases were dried over MgSO₄. After evaporation of the solvents under reduced pressure the product **25** was obtained as a colorless solid (2.14 g, 6.82 mmol, 93%). [Lit.: 85%]^[58] **m.p.**: 164-168 °C [Lit.: 190-192 °C].^[58] **¹H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz):

δ [ppm] = 7.37 (dd, $^3,^4J = 5.3, 3.2$ Hz, 2H, *H*-6), 7.02 (s, 2H, *H*-1), 6.98 (dd, $^3,^4J = 5.3, 3.2$ Hz, 2H, *H*-5), 5.34 (s, 2H, *H*-9), 3.83 (s, 6H, OMe-*H*).

Analytical data are in accordance with the literature.^[58]

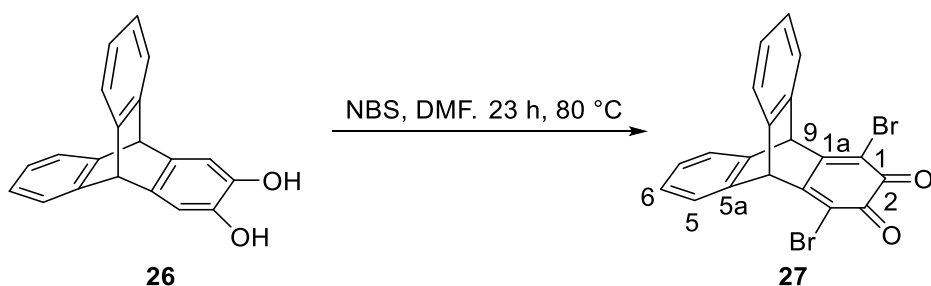
Synthesis of 2,3-dihydroxytryptycene **26**



Dimethoxytryptycene **25** (140 mg, 450 μmol) was dissolved in abs. CH_2Cl_2 (2.2 mL) under Ar atmosphere and BBr_3 (0.14 mL, 1.40 mmol) was added at 0 °C. After stirring the reaction mixture at rt for 13 h water (6 mL) was added under ice cooling. The phases were separated and the organic phase was extracted with Et_2O (3×10 mL). The organic phases were washed two times with 1 M HCl and dried over MgSO_4 . After removing the solvent under reduced pressure, the residue was washed with CH_2Cl_2 to give dihydroxytryptycene **26** as a colorless solid (97 mg, 340 μmol , 75%). [Lit.: 78 %]^[85] **m.p.**: 245-252 °C (decomp.) [Lit.: 105-108 °C (decomp.)].^[85] **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3 , 300 MHz): δ [ppm] = 7.34 (dd, $^3,^4J = 5.3, 3.2$ Hz, 2H, *H*-6), 6.97 (dd, $^3,^4J = 5.3, 3.2$ Hz, 2H, *H*-5), 6.94 (s, 2H, *H*-1), 5.27 (s, 2H, *H*-9), 4.82 (s, 2H, -OH).

Analytical data are in accordance with the literature.^[85]

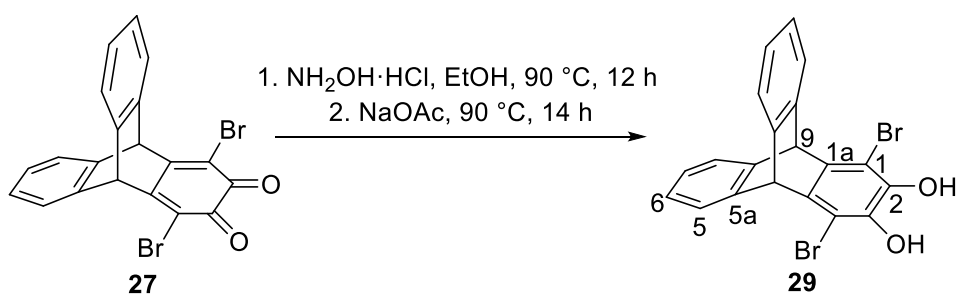
Synthesis of 1,4-dibromotryptycene-2,3-dione **27**



Dihydroxytryptycene **26** (50 mg, 175 μmol) and NBS (111 mg, 626 μmol) were stirred in DMF (1.8 mL) at 80 °C for 23 h. The reaction mixture was poured onto water (5 mL) and extracted with ethyl acetate (3×10 mL). After drying over MgSO_4 the solvents were removed under reduced pressure. The residue was purified via flash column

chromatography (EtOAc-PE (3:1), [R_f = 0.45]) to afford the product **27** as a red solid (56 mg, 127 μ mol, 72%). **m.p.**: 186-190 °C (decomp.). **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3 , 600 MHz): δ [ppm] = 7.51 (dd, $^3,^4J$ = 5.4, 3.2 Hz, 2H, *H*-6), 7.33 (dd, $^3,^4J$ = 5.5, 3.2 Hz, 2H, *H*-5), 5.81 (s, 2H, *H*-9). **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 151 MHz): δ [ppm] = 172.1 (*C*-2), 151.6 (*C*-1a), 138.0 (*C*-5a), 128.8 (*C*-6), 125.2 (*C*-5), 117.3 (*C*-1), 52.9 (*C*-9). **HRMS** (DART+): m/z = 442.9098 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ (calc. for [$\text{M}+\text{H}$] $^+$: m/z = 442.9105). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3069 (vw), 3042 (vw), 3024 (vw), 2926 (vw), 1680 (vs), 1622 (vw), 1605 (w), 1562 (m), 1477 (vw), 1462 (m), 1400 (w), 1321 (w), 1284 (m), 1211 (s), 1182 (m), 1157 (w), 1107 (w), 1065 (w), 1022 (vw), 943 (vw), 926 (vw), 889 (w), 868 (vw), 837 (m), 800 (w), 758 (s), 723 (m), 656 (m), 638 (w), 615 (vs). **Elemental analysis** calc. (%) for $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{O}_2$: C: 54.34, H: 2.28. Found: C: 54.53, H: 2.49.

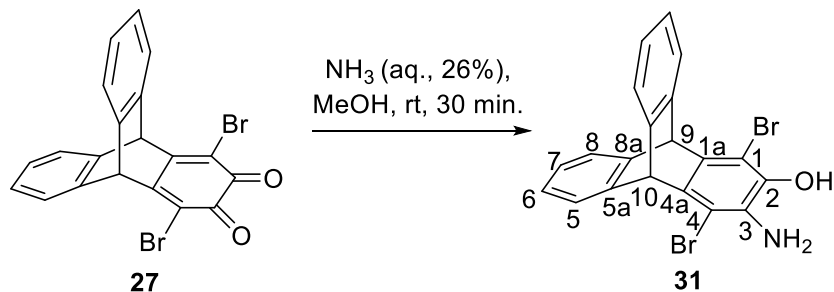
Synthesis of 1,4-dibromotriptycene-2,3-diol **29**



To a mixture of quinone **27** (442 mg, 1.00 mmol), sodium acetate (205 mg, 2.50 mmol) and hydroxylaminhydrochloride (261 mg, 3.75 mmol) was added EtOH (7 mL). The suspension was stirred at 90 °C for 14 h and after cooling to rt filtered through a Celite® pad (CH_2Cl_2). After removing the solvents under reduced pressure, the crude product was purified via flash column chromatography (PE- CH_2Cl_2 (1:1), [R_f = 0.14, **0.27**, 0.89]). The product **29** was obtained as a colorless solid (259 mg, 580 μ mol, 58%). **$^1\text{H-NMR}$** ($\text{DMSO-}d_6$, 400 MHz): δ [ppm] = 9.38 (br s, 2H, -OH), 7.46 (dd, $^3,^4J$ = 5.3, 3.2 Hz, 4H, *H*-5), 7.02 (dd, $^3,^4J$ = 5.3, 3.2 Hz, 4H, *H*-6), 5.87 (s, 2H, *H*-9/10). **$^{13}\text{C-NMR}$** ($\text{DMSO-}d_6$, 101 MHz): δ = 144.8 (*C*-5a), 140.9 (*C*-1a), 137.5 (*C*-2), 126.3 (*C*-6), 124.7 (*C*-5), 108.4 (*C*-1), 51.8 (*C*-9). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3499 (m), 3472 (m), 3068 (w), 3041 (w), 3020 (w), 2980 (w), 1578 (w), 1461 (m), 1432 (s), 1407 (w), 1337 (w), 1296 (s), 1278 (m), 1212 (w), 1198 (s), 1169 (s), 1156 (w), 1108, 1056 (s), 1020 (w), 974 (w), 935 (w), 924 (w), 908 (m), 888 (m), 861 (w), 835 (m), 804 (w), 759 (s), 748 (s), 696 (s), 664 (s), 635 (m), 621 (s). **HRMS** (ESI-): m/z = 442.9113 [$\text{M}-\text{H}$] $^-$ (calc. for [$\text{M}-\text{H}$] $^-$: m/z = 442.9111).

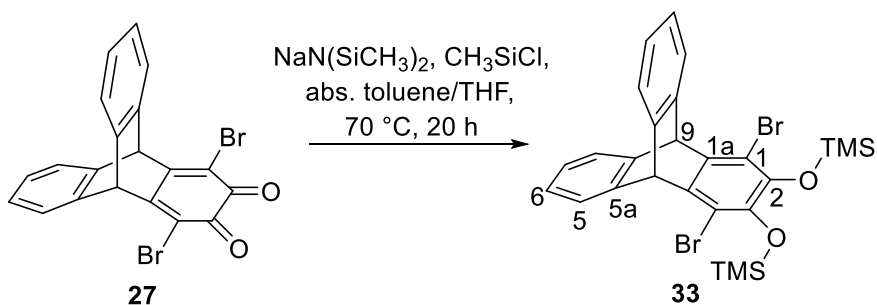
Elemental analysis calc. (%) for $C_{20}H_{12}Br_2O_2$: C: 54.09, H: 2.72. Found: C: 54.01, H: 2.97.

Synthesis of 3-amino-1,4-dibromotriptycene-2-ol **31**



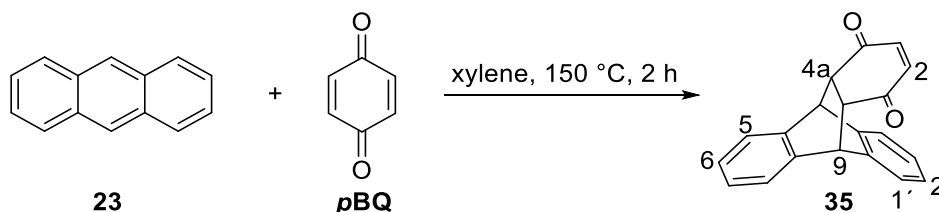
Dione **27** (25 mg, 56 μ mol) was dissolved in MeOH (1 mL). Aq. NH_3 solution (26%, 200 μ L, 3.10 mmol) was added to the red solution, which changed first to a green color, then after a few minutes became slightly yellowish. The solution was stirred at rt for 30 min. The solution was then poured onto water (10 mL) and extracted with Et_2O (20 mL). The organic phase was washed with water (3 \times 10 mL) and dried over $MgSO_4$ to afford a brown solid. The crude product was purified by flash column chromatography (CH_2Cl_2 , [R_f = 0.4]). The product was obtained as a colorless solid (5 mg, 11.0 μ mol, 20%). **1H -NMR** ($CDCl_3$, 400 MHz): δ [ppm] = 7.43-7.37 (m, 4H, *H*-5/8), 7.02 (dd, $^3J = 5.3, 3.2$ Hz, 4H, *H*-6/7), 5.83 (s, 1H, *H*-9/10), 5.70 (s, 1H, *H*-9/10), 5.33 (s, 1H, -OH), 4.10 (br s, 2H, - NH_2). **^{13}C -NMR** ($CDCl_3$, 100 MHz): δ [ppm] = 145.1 (*C*-5a/8a), 145.0 (*C*-5a/8a), 139.1 (*C*-1a/4a), 136.7 (*C*-2/3), 135.3 (*C*-1a/4a), 130.8 (*C*-2/3), 125.6 (*C*-6/7), 124.0 (*C*-5/8), 123.8 (*C*-5/8), 107.1 (*C*-1/4), 106.8 (*C*-1/4), 53.6 (*C*-9/10), 53.4 (*C*-9/10). **HRMS** (DART+): $m/z = 443.9417$ [$M+H$] $^+$ (calc. for [$M+H$] $^+$: $m/z = 443.9422$).

Synthesis of ((1,4-dibromotriptycene-2,3-diyl)bis(oxy))bis(trimethylsilane) **33**



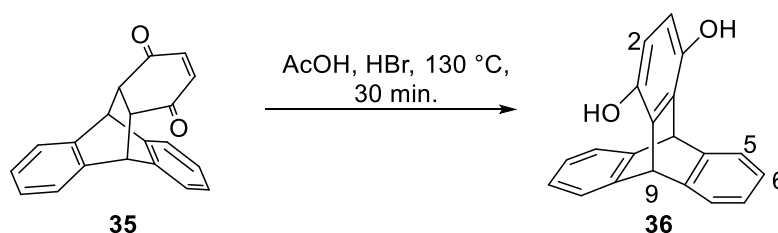
A solution of $\text{NaN}(\text{SiCH}_3)_2$ (1 mol L⁻¹, 1.4 mL, 1.40 mmol) in abs. THF was added to a solution of dione **27** (150 mg, 340 μmol) in abs. toluene (14 mL) at 70 °C under Ar atmosphere. After stirring for 30 min., CH_3SiCl (0.2 ml, 1.42 mmol) was added to the dark red solution. After stirring for 20 h at 70°C and cooling to rt, ethyl acetate (20 mL) and water (20 mL) were added. The phases were separated and the organic phase was washed with water (4×10 mL) and dried over MgSO_4 . After removal of the solvent, the crude product was obtained as a black oil, which solidified over time. Sublimation (200°C, 0.1 mbar) gave pure product **33** as colorless crystals (14 mg, 24.0 μmol , 7%). **m.p.**: 209-211 °C (slow decomp. starting at 180 °C). **¹H-NMR** (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 7.45-7.41 (m, 4H, *H*-5), 7.05-7.01 (m, 4H, *H*-6), 5.88 (s, 2H, *H*-9), 0.22 (s, 18H, *H*-Methyl). **¹³C-NMR** (CDCl_3 , 100 MHz): δ [ppm] = 145.1 (*C*-5a), 142.8 (*C*-2), 139.7 (*C*-1a), 125.6 (*C*-6), 124.0 (*C*-5), 113.4 (*C*-1), 53.9 (*C*-9), 1.3 (*C*-Methyl). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3071 (w), 3018 (w), 2961 (w), 2930 (w), 1531 (w), 1460 (m), 1420 (s), 1333 (m), 1306 (m), 1252 (s), 1215 (w), 1182 (w), 1157 (w), 1074 (m), 1024 (m), 961 (m), 837 (s), 760 (m), 744 (s), 719 (s), 692 (m), 629 (m). **HRMS** (ESI+): m/z = 587.0077 [$\text{M}+\text{H}$]⁺ (calc. for [$\text{M}+\text{H}$]⁺: m/z = 587.0067).

Synthesis of 4a,9,9a,10-tetrahydro-9,10[1',2']-benzenoanthracene-1,4-dione **35**



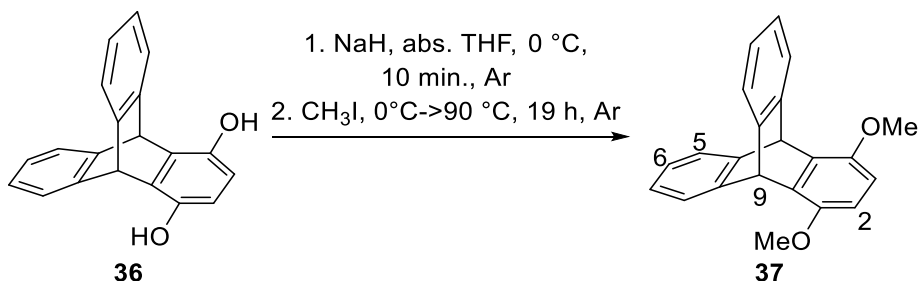
Anthracene **23** (10.8 g, 60.6 mmol) and *p*-benzoquinone (7.30 g, 67.5 mmol) were suspended in xylene (65 mL, isomeric mixture) and stirred for 2 h at 150 °C. After cooling to rt the beige solid was filtered off and subsequently washed with toluene (20 mL), hot water (100 mL) and EtOH (100 mL). After drying over CaCl_2 under reduced pressure dione **35** was obtained as beige solid (14.7 g, 51.3 mmol, 84%). [Lit.: 83%]^[88] **m.p.**: 220-221°C (decomp.) [Lit.: decomp. >210 °C].^[88] **¹H-NMR** (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 7.40 (dd, J = 5.4, 3.2 Hz, 2H, *H*-1'/2'), 7.20-7.17 (m, 4H, *H*-5/6), 7.08 (dd, J = 5.4, 3.2 Hz, 2H, *H*-1'/2'), 6.31 (s, 2H, *H*-2), 4.87 (s, 2H, *H*-9), 3.14-3.13 (m, 2H, *H*-4a).

Analytical data are in accordance with the literature.^[88]

Synthesis of triptycene-1,4-diol **36**

Dione **35** (14.5 g, 50.6 mmol) was suspended in conc. AcOH (200 mL) and heated to reflux (130 °C). A few drops of HBr (48%) were then added and the colorless suspension was heated further for 30 min. After cooling to rt the colorless solid was filtered off, washed with water and dried over CaCl₂ under reduced pressure (13.4 g, 46.8 mmol, 92%). [Lit.: 90%]^[88] **m.p.:** 338-342 °C (decomp.) [Lit.: 338-340 °C (decomp.)].^[88] **¹H-NMR** (DMSO-*d*₆, 500 MHz): δ = 8.83 (s, 3H, -OH), 7.38 (dd, ^{3,4}J = 5.3, 3.2 Hz, 4H, *H*-5), 6.97 (dd, ^{3,4}J = 5.4, 3.2 Hz, 4H, *H*-6), 6.30 (s, 2H, *H*-2), 5.79 (s, 2H, *H*-9).

Analytical data are in accordance with the literature.^[88]

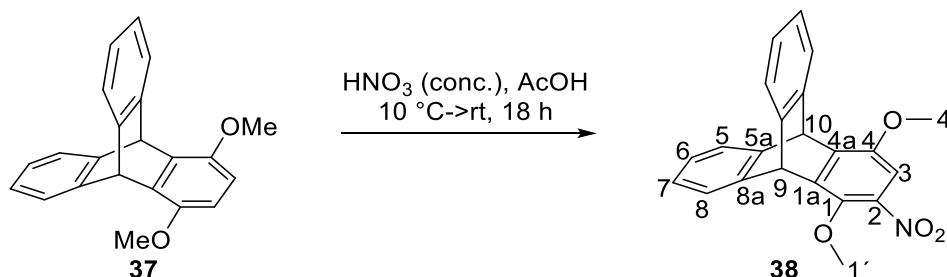
Synthesis of 1,4-dimethoxytriptycene **37**

A modified procedure from the literature was applied.^[89] To an ice-cooled suspension of NaH (120 mg, 3.00 mmol, 60% in paraffin) in abs. THF (1 mL) under Ar atmosphere was added a suspension of triptycene diol **36** (286 mg, 1.00 mmol) in abs. THF (0.8 mL) dropwise. The dark green mixture was then stirred for 10 min. at 0 °C and MeI (0.2 mL) was added slowly. After stirring for 10 min. at rt and 19 h at 90 °C NEt₃ (0.2 mL) was added under ice-cooling and stirred for another 2 h at rt. The colorless suspension was washed with water (20 mL) and 1 M HCl (20 mL) and dried over MgSO₄. After removal of the solvent under reduced pressure the crude product was purified by flash column chromatography (CH₂Cl₂-PE (1:3), [R_f = **0.19**, 0.73]) to afford the product **37** as a colorless solid (222 mg, 710 μ mol, 70%). **m.p.:** 245-246 °C [Lit.:

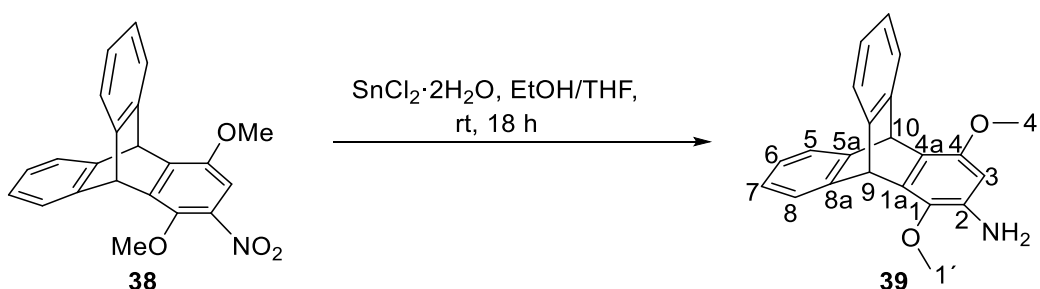
242-243 °C (decomp.).^[89] **¹H-NMR** (CDCl₃, 500 MHz): δ = 7.40 (dd, ^{3,4}J = 5.3, 3.2 Hz, 4H, *H*-5), 6.97 (dd, ^{3,4}J = 5.4, 3.1 Hz, 4H, *H*-6), 6.50 (s, 2H, *H*-2), 5.87 (s, 2H, *H*-9), 3.81 (s, 6H, *H*-Methyl).

Analytical data are in accordance with the literature.^[89]

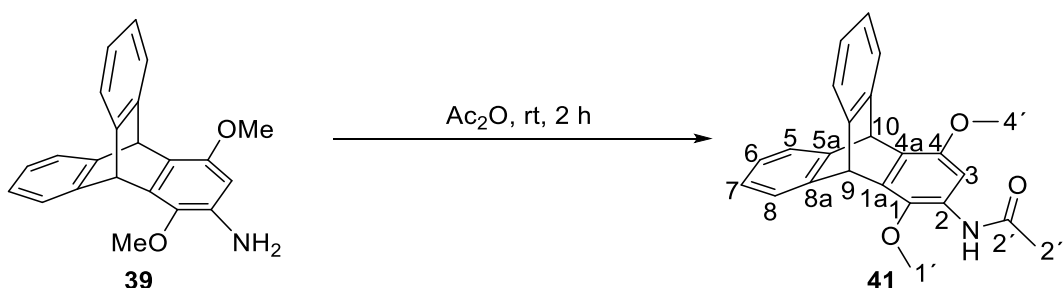
Synthesis of 1,4-dimethoxy-2-nitrotriptycene **38**



To a cooled suspension of dimethoxytriptycene **37** (600 mg, 1.91 mmol) in conc. AcOH (7.5 mL) was added a mixture of conc. HNO₃ (1.5 mL) and conc. AcOH (7.5 mL) dropwise. After stirring for 18 h at rt, the beige suspension was poured onto water (50 mL). The beige solid was filtered off, washed with water (100 mL), sat. aq. NaHCO₃ solution (100 mL) and water (100 mL) and dried over CaCl₂ under reduced pressure. The product **38** was obtained as a beige solid (691 mg, 1.91 mmol, 100%). **m.p.**: 227-229 °C. **¹H-NMR** (CDCl₃, 600 MHz): δ = 7.44 (dd, ^{3,4}J = 5.3, 3.2 Hz, 4H, *H*-5/8), 7.15 (s, 1H, *H*-3), 7.04 (dd, ^{3,4}J = 5.4, 3.1 Hz, 4H, *H*-6/7), 5.93 (s, 1H, *H*-10), 5.87 (s, 1H, *H*-9), 3.99 (s, 3H, *H*-1'), 3.88 (s, 3H, *H*-4'). **¹³C-NMR** (CDCl₃, 151 MHz): δ = 150.2 (C-4), 144.5 (C-5a/8a), 144.2 (C-5a/8a), 143.4 (C-1), 143.1 (C-1a/4a), 141.3 (C-2), 140.6 (C-1a/4a), 125.81 (C-6/7), 125.79 (C-6/7), 124.4 (C-5/8), 124.1 (C-5/8), 105.5 (C-3), 63.5 (C-1'), 56.3 (C-4'), 48.4 (C-9), 47.5 (C-10). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3111 (vw), 3069 (vw), 3018 (w), 3003 (w), 2982 (w), 2943 (w), 2837 (vw), 1614 (vw), 1582 (vw), 1524 (vs), 1481 (m), 1456 (m), 1441 (m), 1427 (m), 1402 (w), 1346 (s), 1315 (m), 1302 (m), 1290 (m), 1248 (s), 1221 (m), 1207 (m), 1186 (m), 1163 (w), 1151 (w), 1109 (m), 1084 (s), 1051 (s), 1022 (w), 982 (m), 957 (w), 947 (w), 922 (w), 893 (w), 868 (w), 851 (m), 779 (s), 750 (s), 741 (s), 725 (s), 708 (s), 663 (w), 640 (m), 619 (m), 608 (w). **HRMS** (EI⁺): m/z = 359.1166 [M]⁺ (calc. for [M]⁺: m/z = 359.1158). **Elemental analysis** calc. (%) for C₂₂H₁₇NO₄: C: 73.53, H: 4.77, N: 3.90. Found: C: 72.97, H: 4.78, N: 3.58.

Synthesis of 1,4-dimethoxytriptycene-2-amine 39

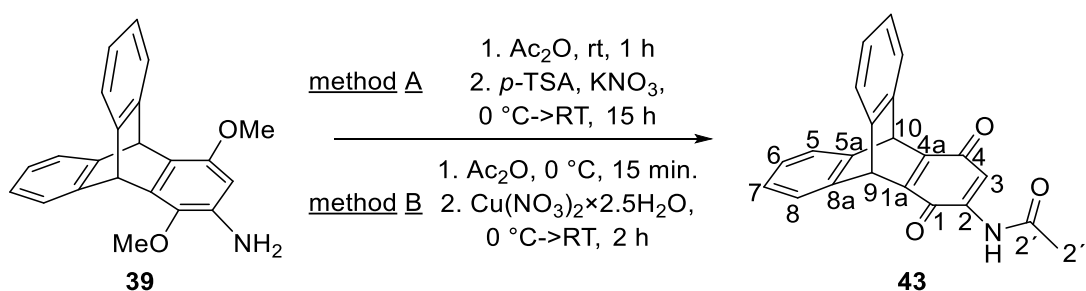
To a suspension of nitrotriptycene **38** (359 mg, 1.00 mmol) in EtOH (9 mL) and THF (9 mL) was added SnCl₂·2H₂O (2.26 g, 10.0 mmol) in portions and the mixture was stirred at rt for 18 h. After removing the solvent under reduced pressure 2 M aq. NaOH (30 mL) was added to the yellow residue and the mixture was stirred at rt for 3 h. The aqueous phase was extracted with CH₂Cl₂ (3×50 mL) and the combined organic phases were dried over MgSO₄. Removing the solvent under reduced pressure gave the product **39** as a yellow solid (308 mg, 930 μmol, 93%). The product was used for the next step without further purification immediately after synthesis. **m.p.**: 176-182 °C (decomp.). **¹H-NMR** (CDCl₃, 301 MHz): δ = 7.47-7.30 (m, 4H, *H*-5/8), 7.06-6.88 (m, 4H, *H*-6/7), 5.98 (s, 1H, *H*-3), 5.73 (s, 1H, *H*-9/10), 5.70 (s, 1H, *H*-9/10), 3.81 (s, 3H, *H*-1'/4'), 3.76 (s, 3H, *H*-1'/4'), 3.67 (br s, 2H, -NH₂). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3439 (vw), 3362 (w), 2978 (w), 2932 (w), 2826 (vw), 1618 (m), 1499 (s), 1477 (w), 1458 (s), 1447 (m), 1418 (w), 1348 (m), 1298 (w), 1232 (vs), 1196 (m), 1184 (m), 1153 (w), 1113 (s), 1053 (s), 1022 (w), 997 (m), 961 (w), 941 (w), 899 (w), 856 (vw), 820 (m), 768 (s), 744 (s), 716 (s), 687 (w), 636 (w), 627 (m). **HRMS** (EI⁺): *m/z* = 329.1406 [M]⁺ (calc. for [M]⁺: *m/z* = 329.1416).

Synthesis of *N*-(1,4-dimethoxytriptycene-2-yl)acetamide 41

Amine **39** (33 mg, 100 μmol) was stirred in acetic anhydride (1 mL) for 2 h at rt. Water (5 mL) was then added and the colorless suspension stirred another hour at rt. The

solid was filtered off, washed with water (50 mL) in portions and dried over CaCl_2 under reduced pressure to obtain acetamide **41** as a light-yellow solid (34 mg, 91.0 μmol , 91%). **m.p.**: 252-254 °C. **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 7.72 (s, 1H, *H*-3), 7.58 (br s, 1H, -NH), 7.46-7.34 (m, 4H, *H*-5/8), 7.10-6.92 (m, 4H, *H*-6/7), 5.84 (s, 1H, *H*-9/10), 5.70 (s, 1H, *H*-9/10), 3.85 (s, 3H, *H*-1'/4'), 3.83 (s, 3H, *H*-1'/4'), 2.16 (s, 3H, *H*-2''). **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 101 MHz): δ = 168.3 (C-2'), 150.8 (C-1/4), 145.8 (C-5a/8a), 145.0 (C-5a/8a), 138.6 (C-2), 138.2 (C-1/4), 129.4 (C-1a/4a), 128.9 (C-1a/4a), 125.5 (C-6/7), 125.2 (C-6/7), 124.0 (C-5/8), 123.6 (C-5/8), 101.3 (C-3), 62.6 (C-1'/4'), 56.2 (C-1'/4'), 48.6 (C-9/10), 47.0 (C-9/10), 25.0 (C-2''). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3379 (m), 3329 (m), 3067 (w), 2993 (w), 2980 (w), 2941 (w), 2839 (vw), 1688 (s), 1605 (m), 1526 (vs), 1460 (s), 1447 (s), 1404 (vs), 1369 (m), 1342 (m), 1317 (w), 1306 (w), 1258 (s), 1238 (m), 1217 (s), 1186 (s), 1151 (w), 1111 (m), 1057 (vs), 1018 (m), 989 (m), 968 (m), 953 (w), 901 (w), 839 (m), 785 (w), 768 (m), 744 (s), 725 (s), 712 (s), 665 (m), 642 (m), 635 (m). **HRMS** (EI+): m/z = 371.1500 [M]⁺ (calc. for [M]⁺: m/z = 371.1521). **Elemental analysis** calc. (%) for $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{NO}_3$: C: 77.61, H: 5.70, N: 3.77. Found: C: 77.10, H: 5.93, N: 3.42.

Synthesis of *N*-(1,4-dioxotriptycene-2-yl)acetamide **43**



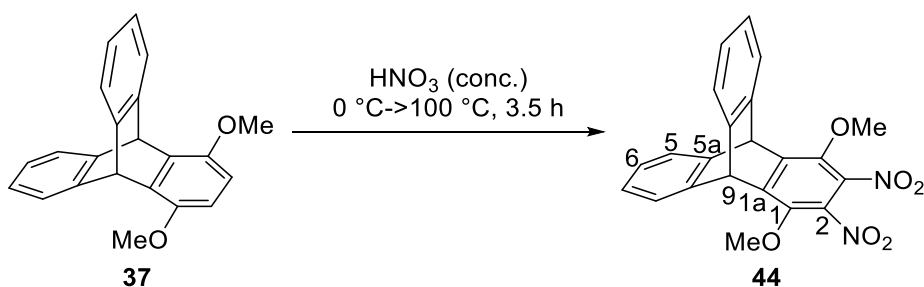
Method A: Amine **39** (40 mg, 120 μmol) was stirred in acetic anhydride (1.2 mL) for 1 h at rt. *p*-Toluenesulfonic acid (29 mg, 150 μmol) was added and the mixture cooled to 0 °C. KNO_3 (15 mg, 150 μmol) was added and the mixture was stirred at rt for 15 h. To the brownish red suspension water (6 mL) was added and stirred 3 h at rt. The solid was filtered off, washed with water (20 mL) and dried over CaCl_2 under reduced pressure to obtain quinone **43** as orange solid (34 mg, 100 μmol , 83%).

Method B: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (27 mg, 110 μmol) was suspended in acetic anhydride (1.4 mL) and stirred 15 min. at 0 °C. Amine **39** (33 mg, 100 μmol) was added in portions and stirred for 2 h at 0 °C. Water (7 mL) was added and stirred for 1 h at rt. The brownish-red solid was filtered off, washed with water and purified by flash column

chromatography (CH₂Cl₂, [*R_f* = **0.20**, 0.06]) to obtain quinone **43** as orange solid (6 mg, 17.9 μmol, 17%).

m.p.: 232-235 °C (decomp.). **¹H-NMR** (CDCl₃, 500 MHz): δ = 8.01 (br s, 1H, -NH), 7.56-7.37 (m, 5H, *H*-3/5/8), 7.04 (dd, ^{3,4}*J* = 5.4, 3.1 Hz, 4H, *H*-6/7), 5.82 (s, 1H, *H*-9), 5.78 (s, 1H, *H*-10), 2.20 (s, 3H, *H*-2''). **¹³C-NMR** (CDCl₃, 126 MHz): δ = 184.3 (C-1), 179.5 (C-4), 169.2 (C-2'), 153.9 (C-4a), 148.9 (C-1a), 143.6 (C-5a/8a), 143.5 (C-5a/8a), 137.6 (C-2), 125.8 (C-6/7), 125.7 (C-6/7), 124.8 (C-5/8), 124.4 (C-5/8), 113.1 (C-3), 47.7 (C-9), 47.4 (C-10), 25.0 (C-2''). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3325 (w), 3069 (vw), 3017 (vw), 2928 (w), 2853 (w), 1713 (m), 1661 (m), 1637 (s), 1630 (s), 1599 (m), 1583 (w), 1499 (vs), 1474 (m), 1458 (s), 1420 (w), 1377 (m), 1333 (m), 1312 (m), 1279 (m), 1223 (s), 1204 (s), 1182 (s), 1146 (m), 1113 (w), 1082 (w), 1038 (w), 1015 (w), 999 (m), 968 (w), 943 (w), 893 (vw), 876 (m), 810 (w), 802 (vw), 771 (m), 748 (m), 729 (s), 694 (m), 640 (w), 625 (w), 613 (w), 604 (w). **HRMS** (EI+): *m/z* = 341.1022 [M]⁺ (calc. for [M]⁺: *m/z* = 341.1052).

Synthesis of 1,4-dimethoxy-2,3-dinitrotriptycene **44**

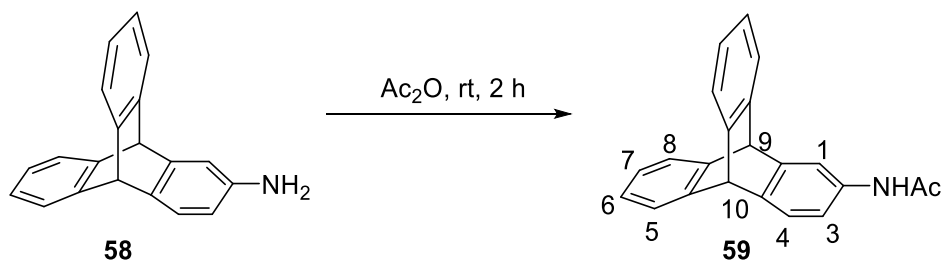


Dimethoxytriptycene **37** (157 mg, 500 μmol) was added in portions over a period of 5 min. to ice-cooled conc. HNO₃ (0.7 mL) while stirring. The mixture was then stirred 1 h at 0 °C, 1.5 h at rt and 1 h at 100 °C. The yellow suspension was poured onto ice and the dark-yellow precipitate was filtered off, washed with water and purified via flash column chromatography (CH₂Cl₂-PE (1:5 to 1:1), [*R_f* = 0.03, **0.13**]) to afford the product **44** as a pale yellow solid (9 mg, 23.2 μmol, 4%). **m.p.:** 213-218 °C. **¹H-NMR** (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.47 (dd, ^{3,4}*J* = 5.3, 3.2 Hz, 4H, *H*-5), 7.11 (dd, ^{3,4}*J* = 5.4, 3.2 Hz, 4H, *H*-6), 5.86 (s, 2H, *H*-9), 4.05 (s, 6H, *H*-Methyl). **¹³C-NMR** (CDCl₃, 101 MHz): δ = 145.5 (C-1a), 143.8 (C-1), 142.9 (C-5a), 136.4 (C-2), 126.5 (C-6), 124.4 (C-5), 64.5 (C-Methyl), 48.7 (C-9). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3067 (vw), 2947 (w), 2874 (vw), 1543 (vs), 1472 (m), 1460 (m), 1410 (m), 1352 (s), 1304 (m), 1252 (m), 1194 (w), 1151 (w),

1111 (w), 1090 (w), 1038 (s), 1003 (m), 953 (m), 930 (w), 903 (w), 889 (m), 874 (w), 822 (w), 800 (w), 781 (s), 762 (m), 744 (s), 679 (w), 662 (w), 638 (w). **HRMS (EI+):** m/z = 404.0991 [M]⁺ (calc. for [M]⁺: m/z = 404.1008).

3.5.1.2 Syntheses of BTBT Derivatives and Related Precursors

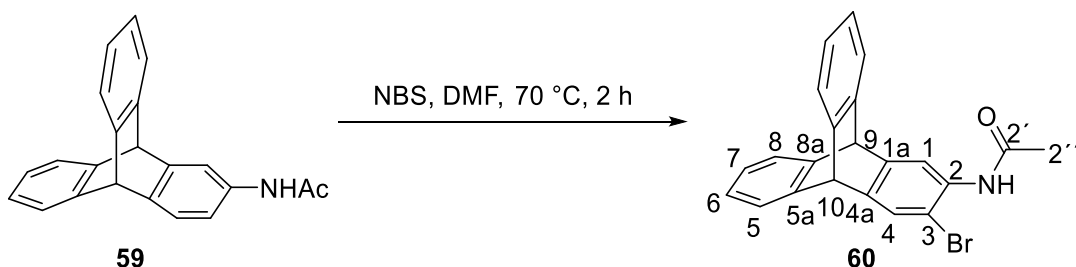
Synthesis of 2-acetamidotriptycene **59**



2-Aminotriptycene **58** (4.56 g, 16.9 mmol) was stirred in acetic anhydride (300 mL) for 2 h at rt. The suspension was poured onto water (200 ml) and stirred for 10 more min. The product was extracted with CH₂Cl₂ (3×50 mL) and the combined organic phases were washed with saturated NaHCO₃ solution and water and dried over Na₂SO₄. The solvent was removed under reduced pressure and the product was obtained as colorless solid (4.65 g, 14.9 mmol, 88%). **m.p.:** 204-207 °C [Lit.: 128-130 °C].^[220] **¹H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm] = 7.75 (s, 1H, -NH), 7.38-7.35 (m, 4H, H-5/8), 7.28 (d, ³J = 6.0 Hz, 1H, H-4), 7.16 (s, 1H, H-1), 7.00-6.97 (m, 4H, H-6/7), 6.92 (dd, ^{3,4}J = 6.0, 3.0 Hz, 1H, H-3), 5.39 (s, 1H, H-9/10), 5.38 (s, 1H, H-9/10), 2.09 (s, 3H, H-Methyl).

Analytical data are in accordance with the literature.^[220]

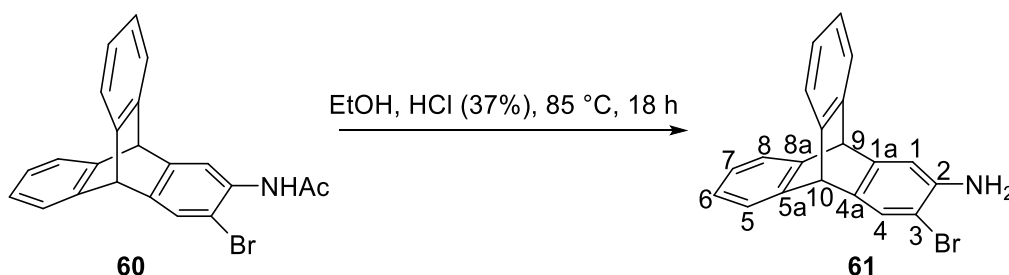
Synthesis of 2-bromo-3-acetamidotriptycene **60**



Acetamidotriptycene **59** (935 mg, 3.00 mmol) was dissolved in DMF (10 mL) and NBS (534 mg, 3.00 mmol) was added. The mixture was stirred 2 h at 70 °C and was then poured onto water (10 ml) after cooling to rt. The product was extracted with CH₂Cl₂

(3×10 mL) and the combined organic phases were washed with saturated NaHCO₃ solution and water and dried over Na₂SO₄. The solvent was removed under reduced pressure. After drying under reduced pressure, the product **60** was obtained as a yellow solid (1.12 g, 2.90 mmol, 95%). **m.p.**: 219-222 °C. **¹H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm] = 8.45 (s, 1H, *H*-1/4), 7.53 (s, 1H, *H*-1/4), 7.49 (br s, 1H, -NH), 7.40-7.36 (m, 4H, *H*-5/8), 7.02-7.00 (m, 4H, *H*-6/7), 5.44 (s, 1H, *H*-9/10), 5.34 (s, 1H, *H*-9/10), 2.18 (s, 3H, *H*-2''). **¹³C-NMR** (CDCl₃, 100 MHz): δ [ppm] = 168.2 (*C*-2'), 146.0 (*C*-1a/4a), 144.8 (*C*-1a/4a), 144.7 (*C*-5a/8a), 142.6 (*C*-2), 132.8 (*C*-3), 127.1 (*C*-1/4), 125.5 (*C*-6/7), 124.1 (*C*-5/8), 123.7 (*C*-5/8), 117.8 (*C*-1/4), 53.9 (*C*-9/10), 53.3 (*C*-9/10), 24.9 (*C*-2''). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 627 (s), 639 (w), 660 (w), 743 (s), 801 (m), 839 (w), 887 (m), 916 (w), 938 (w), 978 (m), 1013 (m), 1099 (w), 1122 (w), 1155 (m), 1188 (w), 1228 (m), 1273 (m), 1297 (m), 1367 (m), 1401 (s), 1456 (s), 1478 (m), 1502 (s), 1577 (m), 1683 (m), 2957 (w), 3017 (w), 3289 (w), 3399 (w). **HRMS** (ESI⁺): *m/z* = 412.0312 [M+Na]⁺ (calc. for [M+Na]⁺: *m/z* = 412.0307). **Elemental analysis** calc. (%) for C₂₂H₁₆BrNO·(H₂O)₂: C: 61.98, H: 4.73, N: 3.29. Found: C: 62.49, H: 5.17, N: 3.36.

Synthesis of 2-bromo-3-acetamidotriptycene **61**

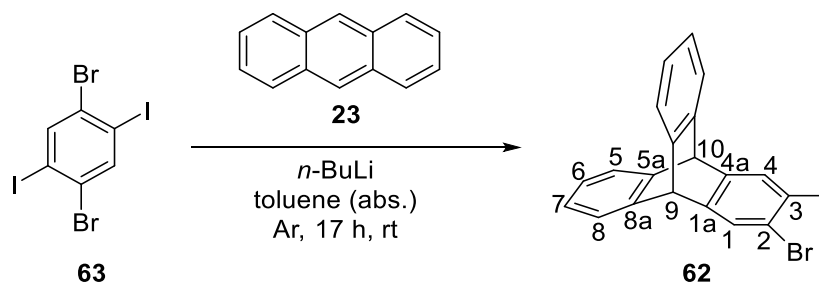


2-Acetamido-3-Bromotriptycene **60** (1.12 g, 2.80 mmol) was stirred in Ethanol (11 mL) and conc. HCl (11 mL) for 18 h at 85 °C. After cooling to rt the mixture was poured onto water (10 mL), extracted with Et₂O (3×20 mL) and washed with sat. NaHCO₃ solution, water and dried over Na₂SO₄. The solvent was removed to obtain the product **61** as an orange solid (902 mg, 2.58 mmol, 92%). **m.p.**: 225-230 °C (decomp.). **¹H-NMR** (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 7.40 (s, 1H, *H*-4), 7.35-7.34 (m, 4H, *H*-5/8), 7.00-6.98 (m, 4H, *H*-6/7), 6.85 (s, 1H, *H*-1), 5.27 (s, 1H, *H*-10), 5.26 (s, 1H, *H*-9), 3.90 (br s, 2H, -NH₂). **¹³C-NMR** (CDCl₃, 100 MHz): δ [ppm] = 146.0 (*C*-1a/4a), 145.4 (*C*-5a/8a), 144.9 (*C*-5a/8a), 141.3 (*C*-1a/4a), 136.92 (*C*-3), 127.4 (*C*-4), 125.4 (*C*-5/8), 123.6 (*C*-6/7), 112.2 (*C*-1), 104.5 (*C*-2), 53.9 (*C*-9), 52.9 (*C*-10). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 624 (s), 693, 746 (s), 799 (m), 832 (m), 848 (m), 862 (m), 885 (m), 901 (m), 916 (m),

979 (m), 1020 (m), 1084 (m), 1124 (m), 1169 (m), 1185 (m), 1252 (m), 1275 (m), 1300 (w), 1336 (m), 1417 (m), 1456 (s), 1604 (m), 1617 (m), 2986 (w), 3065 (w), 3370 (m), 3463 (m). **Elemental analysis** calc. (%) for C₂₀H₁₄BrN: C: 68.98, H: 4.05, N: 4.02. Found: C: 68.22, H: 4.52, N: 3.53.

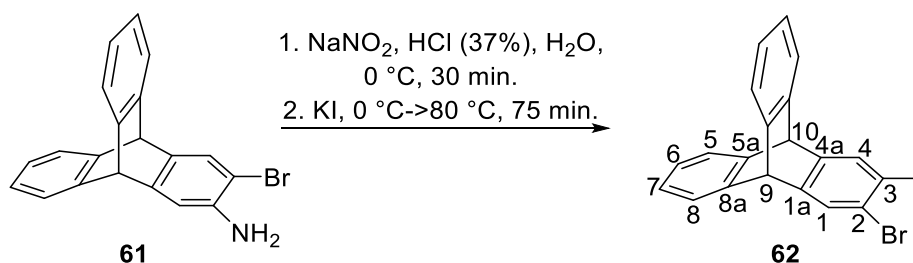
Synthesis of 2-bromo-3-iodotriptycene **62**

Method A:



Diiododibromobenzene **63** (4.88 g, 10.0 mmol) and anthracene **23** (1.27 g, 7.14 mmol) were dissolved in abs. toluene (130 mL) under Ar-atmosphere and kept at rt with a water bath. *n*-BuLi (4.8 mL, 2.4 M solution in *n*-hexane, 11.4 mmol) was diluted with 2.4 mL abs. toluene and the resulting solution added dropwise over a period of 100 min. The reaction mixture was stirred for 15 h at rt, filtered through a pad of Celite® and the solvent was removed under reduced pressure to give 5.50 g of a dark yellow sticky solid. The crude product was recrystallized from acetone to remove the excess of anthracene by filtration. This procedure was repeated three times. The remaining solid was purified via column chromatography (PE, [*R_f* = 0.62, 0.43, 0.32, 0.24, **0.16**]) to obtain bromiodotriptycene **62** as a colorless solid (537 mg, 1.17 mmol, 16%).

Method B:

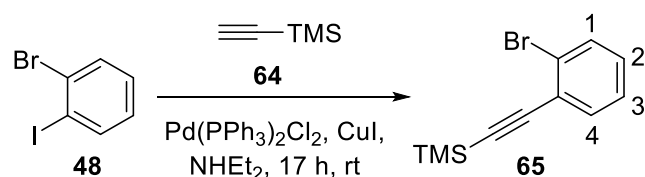


2-Amino-3-Bromotriptycene **61** (50 mg, 140 μmol) was suspended in water (0.5 mL) and conc. HCl (270 μL) was added. The mixture was cooled to 0 °C. NaNO₂ (22 mg, 320 μmol) dissolved in 45 μL water was added dropwise. After stirring for 30 min, KI

(170 mg, 1.03 mmol) dissolved in 45 μL water was added dropwise and stirred for 30 min. at 0 $^{\circ}\text{C}$. The reaction mixture was subsequently stirred at rt for 15 min. and then 30 min. at 80 $^{\circ}\text{C}$. After cooling to rt the mixture was poured onto water (5 mL) and extracted 3 times with Et_2O . The combined organic phases were washed with saturated NaHSO_3 solution and water and dried over Na_2SO_4 . The solvent was removed under reduced pressure and the product **62** was obtained after purification by flash column chromatography ($\text{PE-CH}_2\text{Cl}_2$ (10:1), [R_f = 0, **0.05**, 0.3, 0.7]) as yellow solid (9 mg, 20 μmol , 14%).

m.p.: 215-220 $^{\circ}\text{C}$. **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3 , 300 MHz): δ [ppm] = 7.86 (s, 1H, *H*-1), 7.64 (s, 1H, *H*-4), 7.37 (dd, $^{3,4}J$ = 5.3, 3.2 Hz, 4H, *H*-5/8), 7.02 (dd, $^{3,4}J$ = 5.3, 3.2 Hz, 4H, *H*-6/7), 5.34 (s, 2H, *H*-9/10). **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 50 MHz): δ [ppm] = 147.6 (C-1a), 146.5 (C-4a), 144.3 (C-5a/8a), 144.2 (C-5a/8a), 135.0 (C-1), 127.9 (C-4), 125.83 (C-6/7), 125.79 (C-6/7), 125.76 (C-2/3), 124.01 (C-5/8), 123.98 (C-5/8), 96.6 (C-2/3), 53.4 (C-9/10), 53.0 (C-9/10). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3068 (vw), 3041 (vw), 3023 (vw), 2968 (vw), 2923 (vw), 2852 (vw), 1944 (vw), 1904 (vw), 1786 (vw), 1751 (vw), 1737 (vw), 1588 (vw), 1552 (vw), 1479 (vw), 1457 (m), 1440 (m), 1363 (w), 1313 (vw), 1297 (vw), 1291 (vw), 1245 (vw), 1198 (vw), 1188 (w), 1170 (vw), 1161 (w), 1148 (vw), 1130 (vw), 1089 (w), 1026 (w), 933 (vw), 919 (m), 910 (w), 886 (m), 867 (w), 815 (w), 800 (w), 792 (w), 752 (s), 741 (vs), 694 (vw), 654 (vw), 638 (w), 626 (m), 613 (w). **HRMS** (EI $^{+}$): m/z = 457.9019 [M] $^{+}$ (calc. for [M] $^{+}$: m/z = 457.9167). **Elemental analysis** calc. (%) for $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{BrI} \cdot (\text{C}_5\text{H}_{12})_{0.33}$: C: 53.49, H: 3.17. Found: C: 53.26, H: 2.98.

Synthesis of ((2-bromophenyl)ethynyl)trimethylsilane **65**



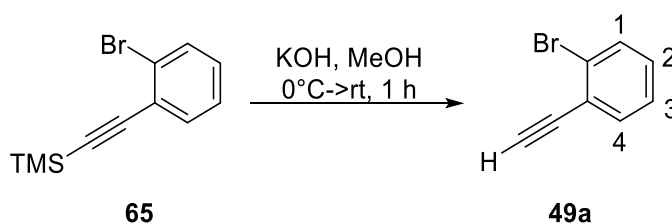
A suspension of $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (293 mg, 420 μmol), CuI (260 mg, 840 μmol) in diethylamine (7.5 mL) was cooled to 0 $^{\circ}\text{C}$. 1,2-Bromoiodobenzene **48** (1.1 mL, 8.35 mmol) and trimethylsilylacetylene (TMSA) **64** (1.4 mL, 10.0 mmol) were added successively. The resulting mixture was stirred for 17 h at rt and poured onto water (10 mL). After extraction with ethyl acetate (3 \times 20 mL) the organic phase was washed with 1 M HCl (2 \times 20 mL) and brine (20 mL). The combined organic layers were dried

over MgSO_4 and the solvent was removed under reduced pressure. Purification via column chromatography (PE, [$R_f = 0.43, 0.29$]) gave alkyne **65** as a yellow liquid (1.70 g, 6.70 mmol, 80%). [Lit.: 99%]^[101]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ [ppm] = 7.53-7.49 (m, 2H, *H*-1/4), 7.26-7.06 (m, 2H, *H*-2/3), 0.27(s, 9H, *H*-TMS).

Analytical data are in accordance with the literature.^[101]

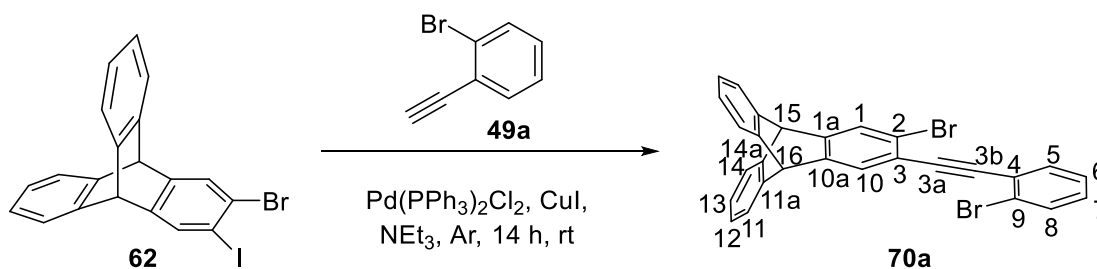
Synthesis of 1-bromo-2-phenylacetylene **49a**



To a mixture of 14 mL MeOH and KOH (1.54 g), TMS alkyne **65** (1.54 g, 580 μmol) was added at 0 °C. The reaction mixture was stirred for 1 h at rt and extracted with PE (4×20 mL). The combined organic layers were dried over MgSO_4 . The solvent was removed under reduced pressure. The crude orange product was purified by flash column chromatography (PE, [$R_f = 0.40, 0$]) to obtain alkyne **49a** as a yellow liquid (751 mg, 410 μmol , 71%). [Lit.: 98%]^[101] **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3 , 300 MHz): δ [ppm] = 7.67-7.42 (m, 2H, *H*-1/4), 7.30-7.17 (m, 2H, *H*-2/3), 3.38 (s, 1H, alkyne-*H*).

Analytical data in accordance with the literature.^[101]

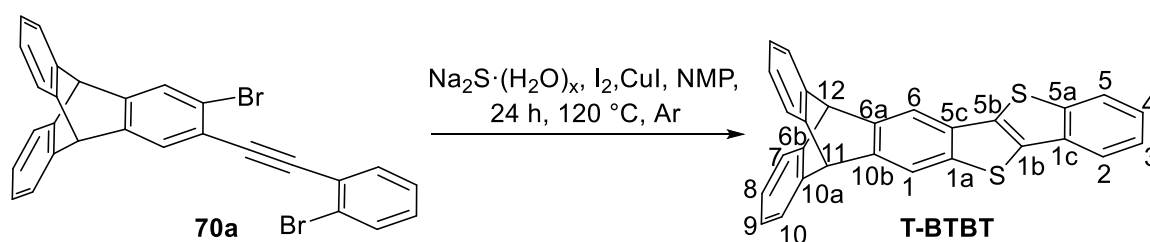
Synthesis of 2-bromo-3-[(2-bromophenyl)ethynyl]-tritycene **70a**



Bromiodotriptycene **62** (205 mg, 450 μmol), alkyne **49a** (121 mg, 670 μmol), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (16 mg, 22.0 μmol) and CuI (10 mg, 45.0 μmol) were dissolved in NEt_3 (2 mL) and stirred at rt for 14 h. The reaction mixture was poured onto water (10 mL) and extracted with ethyl acetate (2×20 mL). The combined organic layer was washed

with 1 M HCl (2×20 mL) and dried over MgSO₄. The solvent was removed under reduced pressure and the residue washed with acetone (3 mL) to give **70a** as a pale-yellow solid (192 mg, 370 μmol, 83%). **m.p.**: 225-229 °C. **¹H-NMR** (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 7.65 (s, 1H, *H*-1/10), 7.63 (s, 1H, *H*-1/10), 7.61 (dd, ^{3,4}*J* = 8.1, 1.0 Hz, 1H, *H*-5/8), 7.57 (dd, ^{3,4}*J* = 7.7, 1.6 Hz, 1H, *H*-5/8), 7.39 (dd, ^{3,4}*J* = 5.2, 3.2 Hz, 4H, *H*-11/14), 7.29 (dt, ^{3,4}*J* = 7.5, 1.3 Hz, 1H+CHCl₃, *H*-6/7), 7.17 (dt, ^{3,4}*J* = 7.8, 1.6 Hz, 1H, *H*-6/7), 7.03-7.01 (m, 4H, *H*-12/13), 5.42 (s, 1H, *H*-11/15), 5.40 (s, 1H, *H*-11/15). **¹³C-NMR** (CDCl₃, 100 MHz): δ [ppm] = 147.7 (C-1a/10a), 144.7 (C-1a/10a), 144.5 (C-14a/11a), 144.2 (C-14a/11a), 133.7 (C-5/8), 132.6 (C-5/8), 129.7 (C-6/7), 128.4 (C-1/10), 127.9 (C-1/10), 127.1 (C-6/7), 125.8 (C-4/9), 125.73 (C-12/13), 125.67 (C-12/13), 125.5 (C-4/9), 124.00 (C-11/14), 123.96 (C-11/14), 122.2 (C-2/3), 121.5 (C-2/3), 92.8 (C-3a/3b), 91.5 (C-3a/3b), 53.7 (C-15/16), 53.4 (C-15/16). **HRMS** (DART+): *m/z* = 509.9617 [M]⁺ (calc. for [M]⁺: *m/z* = 509.9619). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3064 (vw), 3049 (vw), 3019 (w), 2954 (vw), 1940 (vw), 1904 (vw), 1793 (vw), 1584 (vw), 1556 (vw), 1486 (vw), 1473 (w), 1456 (m), 1452 (m), 1432 (w), 1421 (w), 1404 (vw), 1391 (w), 1321 (vw), 1293 (vw), 1256 (vw), 1191 (w), 1156 (w), 1143 (vw), 1114 (w), 1099 (vw), 1044 (w), 1026 (w), 974 (w), 946 (vw), 938 (vw), 932 (vw), 904 (vw), 891 (m), 872 (vw), 860 (w), 836 (w), 801 (w), 785 (vw), 744 (vs), 708 (w), 678 (w), 654 (w), 643 (w), 626 (m). **Elemental analysis** calc. (%) for C₂₈H₁₆Br₂·(H₂O)_{0.5}: C: 64.52, H: 3.29. Found: C: 64.58, H: 3.72.

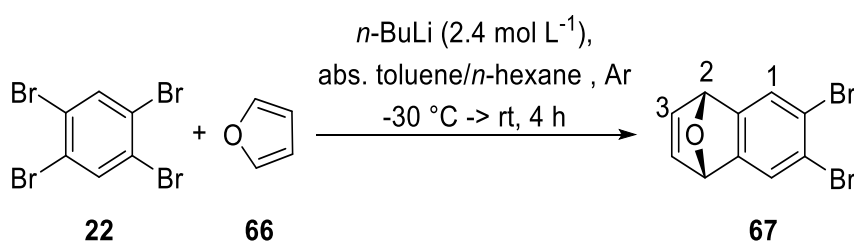
Synthesis of triptycenylothieno-[3,2-*b*][1]-benzothiophene (T-BTBT)



A suspension of alkyne **70a** (135 mg, 260 μmol), Na₂S·(H₂O)_x (60% purity, 137 mg, 1.05 mmol), CuI (10 mg, 50.0 μmol) and I₂ (134 mg, 53.0 μmol) were stirred under Ar atmosphere in NMP (1.4 mL) for 24 h at 120 °C. After cooling to rt, the reaction mixture was quenched with water (8 mL), the precipitate collected by filtration and washed with water (20 mL). Purification via recrystallization from acetone gave **T-BTBT** as a pale-yellow solid (57 mg, 27.0 μmol, 51%). Further purification by sublimation (270 °C,

3·10⁻³ mbar) gave pale yellow crystals. **m.p.**: 313.6-314.0 °C (after sublimation). **¹H-NMR** (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 7.90 (s, 1H, *H*-6) 7.89 (s, 1H, *H*-1), 7.89-7.87 (m, 2H, *H*-2), 7.84 (dd, ^{3,4}*J* = 8.3 Hz, 2H, *H*-5), 7.45-7.41 (m, 5H, *H*-7/10/4), 7.36 (td, ^{3,4}*J* = 7.7, 1.3 Hz, 1H, *H*-3), 7.03 (dd, ^{3,4}*J* = 5.4, 3.1 Hz, 4H, *H*-8/9), 5.56 (s, 1H, *H*-11), 5.52 (s, 1H, *H*-12). **¹³C-NMR** (CDCl₃, 100 MHz): δ [ppm] = 145.1 (C-6b/10a), 144.9 (C-5c), 143.0 (C-6a/10b), 142.9 (C-6a/10b), 142.1 (C-1c), 139.5 (C-5a), 133.5 (C-1b), 133.40 (C-6b/10a), 133.38 (C-1a), 130.4 (C-5b), 125.6 (C-8/9), 124.9 (C-3/4), 124.8 C-(7/10), 124.1 (C-2/5), 123.9 (C-7/10), 121.5 (C-2/5), 119.1 (C-6), 116.7 (C-1), 54.2 (C-11/12), 54.16 (C-11/12). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1589 (vw), 1479 (vw), 1456 (m), 1433 (m), 1392 (vw), 1342 (vw), 1321 (w), 1313 (w), 1290 (w), 1252 (w), 1213 (w), 1182 (w), 1159 (w), 1126 (vw), 1099 (vw), 1038 (w), 1022 (w), 974 (vw), 933 (w), 920 (w), 876 (w), 864 (w), 850 (w), 825 (w), 802 (w), 764 (m), 746 (vs), 737 (vs), 723 (s), 706 (w), 683 (w), 665 (w), 644 (w), 627 (m), 602 (m), 557 (m), 540 (w), 515 (w), 494 (w), 478 (w), 467 (w), 453 (w), 430 (m), 407 (m). **HRMS** (DART+): *m/z* = 416.0710 [M]⁺ (calc. for [M]⁺: *m/z* = 416.0693). **Elemental analysis** calc. (%) for C₂₈H₁₆S₂: C: 80.74, H: 3.87. Found: C: 80.68, H: 4.05. **UV/Vis** (CH₂Cl₂): λ_{abs} [nm] (lg ε) = 328 (4.49), 314 (4.53), 272 (4.31), 262 (4.33). **Fluorescence** (CH₂Cl₂): λ_{em} [nm] (λ_{ex} [nm]) = 340, 357, 373 (318). **PLQY** (CH₂Cl₂): Φ [%] (λ_{ex} [nm]) = 15 (314).

Synthesis of 6,7-dibromo-1,4-dihydro-1,4-epoxynaphthalene **67**

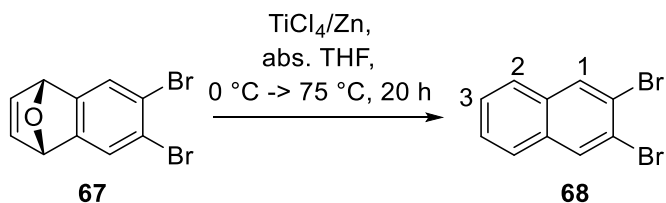


Tetrabromobenzene **22** (5.90 g, 15.0 mmol) and Furan **66** (7.50 mL, 103.5 mmol) were suspended in abs. toluene (150 mL) using Schlenk techniques. The mixture was cooled to -30 °C and *n*-BuLi (2.5 M solution in *n*-hexane, 6.9 mL, 17.2 mmol) diluted in *n*-hexane (75 mL) was added via a dropping funnel over a period of 2.5 h (max. -20 °C). The reaction mixture was allowed to warm up to rt and was stirred for 3.5 h. MeOH (0.5 mL) was then added to the beige suspension, followed by washing with water (2×30 mL). The aqueous phases were extracted with Et₂O (50 mL) and the combined organic phases were dried over MgSO₄. After removing the solvent under reduced

pressure, the product **67** was obtained as a beige solid that was used for the next step without further purification (4.44 g, 14.7 mmol, 98%). [Lit.: 99%]^[102a] **m.p.**: 117-120 °C [Lit.: 115-117 °C].^[102b] **¹H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm] = 7.48 (s, 2H, *H*-1), 7.00 (s, 2H, *H*-3), 5.67 (s, 2H, *H*-2).

Analytical data in accordance with the literature.^[102b]

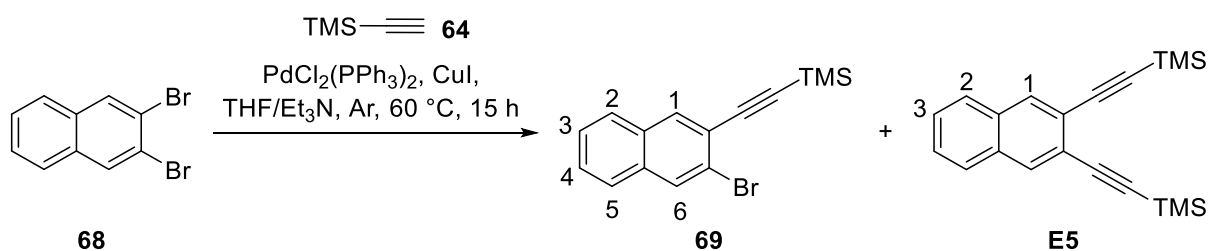
Synthesis of 2,3-dibromonaphthalene **68**



To an ice cooled suspension of zinc powder (1.41 g, 21.5 mmol) in abs. THF (35 mL) under Ar atmosphere was added TiCl₄ (1.4 mL, 12.9 mmol) slowly while stirring. The blueish grey mixture was refluxed for 5 min. and then cooled to 0 °C. Dihydroepoxynaphthalene **67** (700 mg, 2.32 mmol) was then added as a solution in abs. THF (15 mL) dropwise over a period of 5 min. The mixture was then stirred at 75 °C for 20 h and after cooling to rt poured onto ice cold 10 vol-% HCl (70 mL). After extraction with CH₂Cl₂ (3×50 mL) the organic phases were washed with water (2×30 mL) and dried over MgSO₄. The solvent was removed under reduced pressure to give a beige solid which was purified by flash column chromatography (PE, [*R*_f = **0.48**, 0.29, 0]). The product was further purified by recrystallization from EtOH to give dibromonaphthalene **68** a colorless solid (375 mg, 1.31 mmol, 56%). [Lit.: 86%]^[102b] **m.p.**: 132-135 °C [Lit.: 138-140 °C].^[102b] **¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.15 (s, 2H, *H*-1), 7.74 (dd, ^{3,4}*J* = 6.2, 3.3 Hz, 2H, *H*-2), 7.51 (dd, ^{3,4}*J* = 6.3, 3.2 Hz, 2H, *H*-3).

Analytical data in accordance with the literature.^[102b]

Synthesis of ((3-bromonaphthalen-2-yl)ethynyl)trimethylsilane **69**



A suspension of dibromonaphthalene **68** (100 mg, 350 μmol), CuI (7 mg, 35.0 μmol) and Pd(PPh₃)₂Cl₂ (12 mg, 18.0 μmol) in THF (0.2 mL) and NEt₃ (0.2 mL) was stirred under Ar atmosphere for 10 min. After addition of TMSA **64** (50 μL , 35.0 μmol) the dark suspension was stirred at 60 °C for 15 h. H₂O (8 mL) was then added and the mixture was extracted with CH₂Cl₂ (3×10 mL). The combined organic phases were washed with 1 M HCl (2×10 mL) and dried over MgSO₄. The dark brown oil obtained after removal of the solvent was purified by flash column chromatography (PE, [*R*_f = **0.27**, 0.12, 0]). Monoalkyne **69** was obtained as a yellow oil that crystallized upon storage for several days (70 mg, 230 μmol , 65%). [Lit.: 54%]^[103] Dialkyne **E5** was obtained as a colorless solid (21 mg, 66.0 μmol , 18%).

((3-Bromonaphthalen-2-yl)ethynyl)trimethylsilane **69**

m.p.: 60-62 °C [Lit.: 62-63 °C].^[103] **¹H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm] = 8.07 (s, 1H, *H*-6), 8.03 (s, 1H, *H*-1), 7.77-7.70 (m, 2H, *H*-2/5), 7.51-7.47 (m, 2H, *H*-3/4), 0.31 (s, 9H, *H*-TMS).

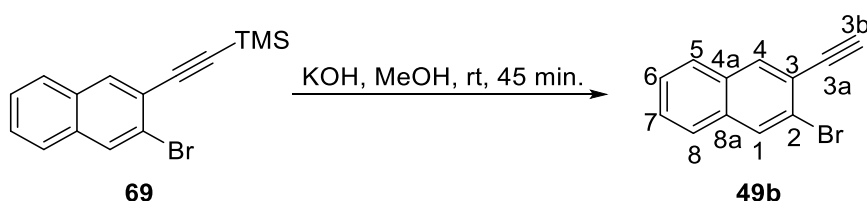
Analytical data in accordance with the literature.^[103]

2,3-Bis((trimethylsilyl)ethynyl)naphthalene **E5**

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm] = 8.00 (s, 2H, *H*-1), 7.74 (dd, ^{3,4}*J* = 6.2, 3.3 Hz, 2H, *H*-2), 7.47 (dd, ^{3,4}*J* = 6.2, 3.3 Hz, 2H, *H*-3), 0.32 (s, 18H, *H*-TMS).

Analytical data in accordance with the literature.^[221]

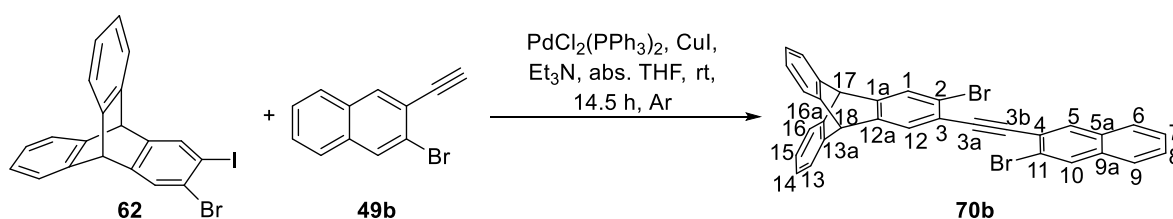
Synthesis of 2-bromo-3-ethynyl naphthalene **49b**



Alkyne **69** (120 mg, 390 μmol) was added to an ice cold solution of KOH (103 mg, 1.83 mmol) in MeOH (1 mL). After stirring 45 min. at rt the yellow suspension was diluted with CH₂Cl₂ and washed with H₂O (2×10 mL). The organic phase was dried over MgSO₄ and the solvent removed under reduced pressure. The yellow residue was purified by flash column chromatography (PE, [*R*_f = **0.34**, 0]) to give alkyne **49b** as a pale-yellow solid (76 mg, 33.0 μmol , 85%). **m.p.:** 98-99 °C (decomp.). **¹H-NMR** (CDCl₃,

400 MHz): δ [ppm] = 8.09 (s, 1H, *H*-1), 8.07 (s, 1H, *H*-4), 7.79-7.72 (m, 2H, *H*-5/8), 7.53-7.50 (m, 2H, *H*-6/7), 3.40 (s, 1H, *H*-3b). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ [ppm] = 134.4 (*C*-2/3), 134.1 (*C*-4a/8a), 131.7 (*C*-4a/8a), 131.2 (*C*-2/3), 128.0 (*C*-6/7), 127.8 (*C*-5/8), 127.1 (*C*-6/7), 127.0 (*C*-5/8), 121.7 (*C*-2/3), 121.6 (*C*-2/3), 82.3 (*C*-3a), 81.5 (*C*-3b). **HRMS** (EI⁺): m/z = 229.9699 [*M*]⁺ (calc. for [*M*]⁺: m/z = 229.9731). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3304 (w), 3287 (m), 3057 (vw), 2110 (vw), 1958 (vw), 1828 (vw), 1707 (vw), 1618 (vw), 1582 (w), 1487 (w), 1447 (w), 1423 (w), 1344 (vw), 1315 (w), 1269 (w), 1240 (w), 1207 (w), 1167 (vw), 1148 (w), 1130 (w), 1016 (vw), 988 (m), 957 (m), 891 (s), 822 (vw), 787 (vw), 752 (vs), 685 (m), 675 (m), 656 (m), 611 (m). **Elemental analysis** calc. (%) for $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Br}$: C: 62.37, H: 3.05. Found: C: 62.77, H: 3.24.

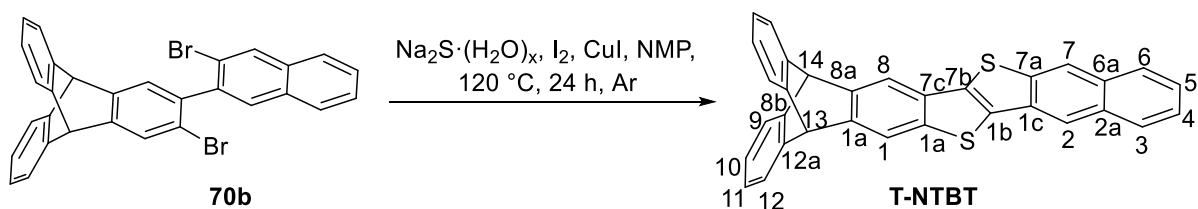
Synthesis of 2-bromo-3-[(3-bromonaphthalen-2-yl)ethynyl]-triptycene **70b**



To a suspension of bromoiodotriptycene **62** (79 mg, 173 μmol), CuI (3 mg, 17.3 μmol), Pd(PPh_3)₂Cl₂ (6 mg, 8.70 μmol) in abs. THF (0.1 mL) and NEt₃ (0.3 mL) under Ar atmosphere a solution of alkyne **49b** (48 mg, 208 μmol) in abs. THF (0.1 mL) was added. The dark suspension was stirred at rt for 14.5 h. H₂O (15 mL) was added and the mixture extracted with CH₂Cl₂ (3×10 mL). The combined organic phases were washed with 1 M HCl (2×10 mL) and dried over MgSO₄ to obtain a dark brown solid after removal of solvents. The residue was purified by flash column chromatography (CH₂Cl₂-PE (1:10), [*R*_f = 0.2, **0.08**, 0] to 1:5) to give alkyne **70b** as a pale-yellow solid (82 mg, 146 μmol , 84%). **m.p.**: 255-262 °C. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ [ppm] = 8.10 (s, 1H, *H*-5/10), 8.09 (s, 1H, *H*-5/10), 7.76-7.71 (m, 2H, *H*-6/9), 7.66 (s, 1H, *H*-1/12), 7.65 (s, 1H, *H*-1/12), 7.51-7.48 (dd, $^3J = 6.2, 3.2$ Hz, 2H, *H*-7/8), 7.41-7.39 (m, 4H, *H*-13/16), 7.03 (dd, $^3J = 5.4, 3.2$ Hz, 4H, *H*-14/15), 5.43 (s, 1H, *H*-17/18), 5.40 (s, 1H, *H*-17/18). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz): δ [ppm] = 147.7 (*C*-1a/12a), 144.7 (*C*-1a/12a), 144.5 (*C*-16a/13a), 144.2 (*C*-16a/13a), 133.9 (*C*-5a/9a), 133.5 (*C*-5/10), 131.9 (*C*-2/3), 131.2 (*C*-5/10), 128.5 (*C*-5a/9a), 127.9 (*C*-1/12), 127.8 (*C*-1/12), 127.78 (*C*-6/9), 127.0 (*C*-6/9), 125.8 (*C*-13/16), 125.7 (*C*-13/16), 124.0 (*C*-13/16), 123.97 (*C*-13/16), 122.7(*C*-4/11), 122.2 (*C*-4/11), 121.9 (*C*-2/3), 121.6 (*C*-2/3), 92.5 (*C*-3a/3b),

91.8 (C-3a/3b), 53.7 (C-17/18), 53.4 (C-17/18). **HRMS** (EI+): $m/z = 559.9598$ [M]⁺ (calc. for [M]⁺: $m/z = 559.9775$). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3059 (vw), 2957 (vw), 2208 (vw), 1944 (vw), 1906 (vw), 1794 (vw), 1585 (vw), 1491 (w), 1458 (m), 1447 (w), 1425 (w), 1391 (w), 1327 (vw), 1294 (vw), 1261 (vw), 1196 (w), 1159 (vw), 1144 (w), 1115 (w), 1022 (vw), 1003 (vw), 961 (w), 891 (m), 883 (m), 858 (w), 849 (vw), 822 (vw), 800 (w), 787 (vw), 748 (vs), 743 (vs), 708 (w), 671 (vw), 658 (w), 642 (w), 625 (m), 613 (vw). **Elemental analysis** calc. (%) for C₃₂H₁₈Br₂·H₂O: C: 66.23, H: 3.47. Found: C: 65.89, H: 3.48.

Synthesis of triptyceny-[2,3-*b*]-naphtho-[2',3':4,5]-thieno-[2,3-*d*]-thiophene (T-NTBT)

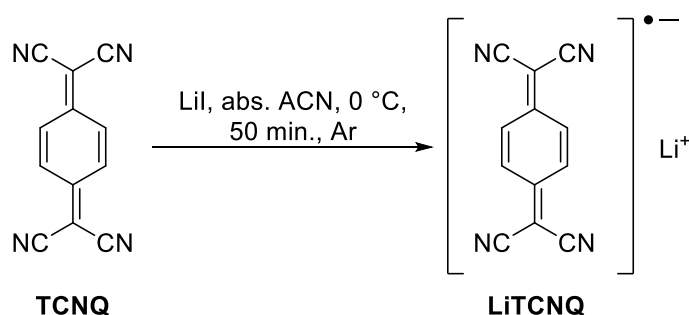


A suspension of alkyne **7b** (225 mg, 400 μ mol), Na₂S·(H₂O)_x (60% purity, 208 mg, 1.60 mmol), CuI (15 mg, 80.0 μ mol) and I₂ (203 mg, 800 μ mol) were stirred under Ar atmosphere in NMP (2 mL) for 24 h at 120 °C. After cooling to rt, the mixture was quenched with water (30 mL), filtered and washed with water (20 mL), MeOH (20 mL) and petroleum ether (10 mL). After column chromatography (PE-CHCl₃ (3:1), [*R*_f = **0.33**, 0]) the crude product was recrystallized from PE/CHCl₃ to give **T-NTBT** as a pale-yellow solid (11 mg, 24.0 μ mol, 6%). **m.p.**: >410 °C. **¹H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm] = 8.34 (s, 1H, *H*-2), 8.27 (s, 1H, *H*-7), 7.98 (dd, ^{3,4}*J* = 6.2, 3.5 Hz, 1H, *H*-6), 7.93 (s, 1H, *H*-8), 7.90 (dd, ^{3,4}*J* = 5.7, 2.9 Hz, 1H, *H*-3), 7.89 (s, 1H, *H*-1), 7.49 (dd, ^{3,3}*J* = 6.4, 3.2 Hz, 2H, *H*-4/5), 7.45-7.42 (m, 4H, *H*-9/12), 7.03 (dd, ^{3,4}*J* = 3.2 Hz; 5.3 Hz, 4H, *H*-10/11), 5.57 (s, 1H, *H*-13), 5.54 (s, 1H, *H*-14). **¹³C-NMR** (CDCl₃, 100 MHz): δ [ppm] = 145.1 (C-8b/12a), 144.8 (C-8b/12a), 143.3 (C-12b), 143.1 (C-8a), 140.7 (C-1c), 140.0 (C-7a), 134.4 (C-1a), 132.7 (C-1b/7c), 132.5 (C-1b/7c), 131.32 (C-2a/6a), 131.27 (C-2a/6a), 130.5 (C-7b), 128.3 (C-3/6), 127.4 (C-3/6), 125.8 (C-10/11/4/5), 125.75 (C-10/11/4/5), 125.68 (C-4/5/10/11), 125.66 (C-10/11/4/5), 123.9 (C-9/12), 122.5 (C-2/7), 119.5 (C-2/7), 119.1 (C-8), 117.0 (C-1), 54.24 (C-13/14), 54.16 (C-13/14). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3063 (vw), 3017 (vw), 2922 (w), 2853 (w), 1597 (vw), 1456 (m), 1425 (w), 1377 (w), 1335 (vw), 1310 (w), 1281 (w), 1186 (w), 1153 (w), 1132

(vw), 1124 (vw), 1022 (w), 949 (vw), 878 (m), 862 (m), 816 (w), 783 (vw), 737 (vs), 702 (w), 689 (w), 644 (vw), 627 (m), 613 (w). **HRMS** (DART+): $m/z = 466.0831$ $[M]^+$ (calc. for $[M]^+$: $m/z = 466.0850$). **Elemental analysis** calc. (%) for $C_{32}H_{18}S_2 \cdot (CH_2Cl_2)_{0.2}$: C: 79.97, H: 3.84. Found: C: 80.09, H: 4.10. **UV/Vis** (CH_2Cl_2): λ_{abs} [nm] ($\lg \epsilon$) = 375 (4.20), 356 (4.26), 329 (4.33), 316 (4.19), 299 (4.85), 287 (4.60), 255 (4.54). **Fluorescence** (CH_2Cl_2): λ_{em} [nm] (λ_{ex} [nm]) = 388, 406, 428^{sh} (365). **PLQY** (CH_2Cl_2): Φ [%] (λ_{ex} [nm]) = 18 (330).

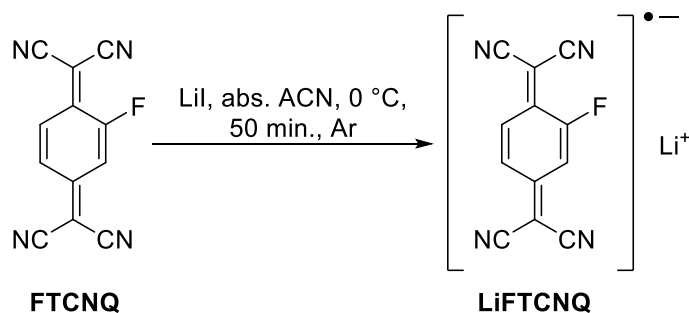
3.5.1.3 Syntheses of Compounds Related to Charge Transfer Complexes

Synthesis of lithium(7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane) salt (LiTCNQ)



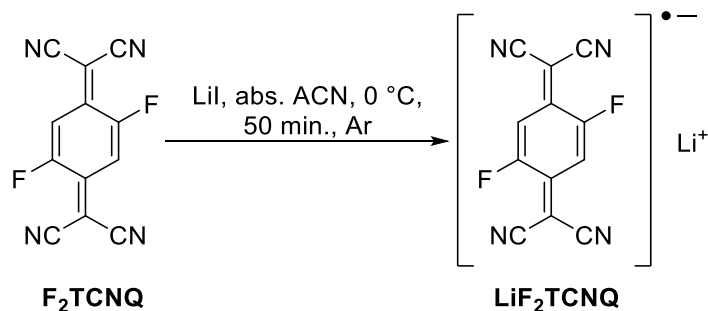
TCNQ (19 mg, 95.0 μmol) was reacted with Lil according to **GP2**. **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2205 (s), 2192 (s), 2187 (s), 2176 (s), 2143 (m), 1576 (s), 1574 (s), 1570 (s), 1560 (m), 1555 (m), 1506(s), 1497(m), 1481 (m), 1359 (s), 1319 (vs), 1244 (w), 1232 (w), 1180 (vs), 1176 (vs), 1169 (s), 989 (m), 958 (m), 952 (m), 887 (w), 824 (vs), 809 (m), 722 (m), 621 (w), 619 (w). **UV/Vis** (ACN): λ_{abs} [nm] = 842, 823, 760, 743, 680, 665, 420, 407.

Synthesis of lithium(2-fluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane) salt (LiFTCNQ)



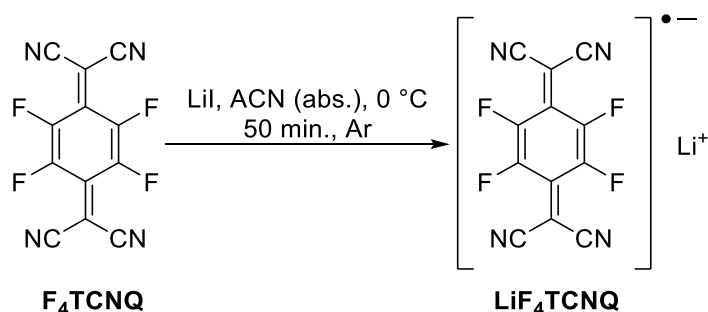
FTCNQ (21 mg, 95.0 μmol) was reacted with Lil according to **GP2**. **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2220 (s), 2209 (vs), 2190 (vs), 1596 (s), 1510 (s), 1494 (s), 1361 (vs), 1327 (s), 1262 (m), 1216 (m), 1190 (s), 1154 (w), 1119 (w), 1025 (w), 988 (vw), 930 (vw), 907 (vw), 870 (m), 852 (m), 800 (m), 711 (vw), 683 (w), 644 (w), 628 (w). **UV/Vis** (ACN): λ_{abs} [nm] = 845, 760, 744, 680, 418.

Synthesis of lithium(2,5-difluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane) salt (LiF₂TCNQ)



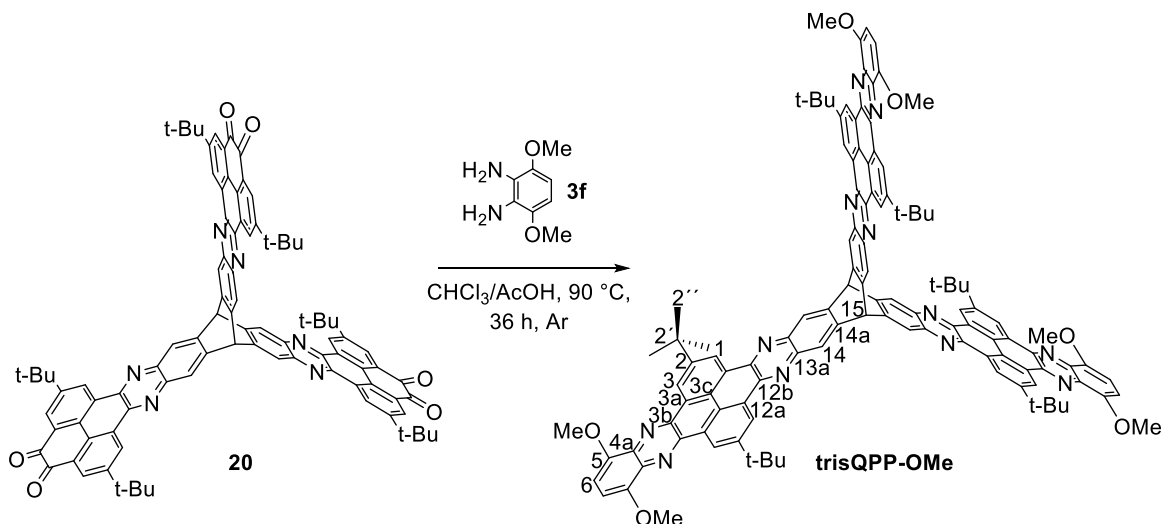
F₂TCNQ (23 mg, 95.0 μmol) was reacted with Lil according to **GP2**. **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2214 (vs), 2192 (vs), 1612 (m), 1531 (m), 1517 (s), 1487 (s), 1372 (vs), 1344 (s), 1302 (m), 1249 (m), 1213 (s), 1189 (s), 1164 (m), 1159 (m), 1136 (w), 1029 (w), 935 (vw), 916 (vw), 862 (s), 790 (s), 687 (w), 641 (m). **UV/Vis** (ACN): λ_{abs} [nm] = 843, 759, 743, 678, 424, 366.

Synthesis of lithium(2,3,5,6-tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane) salt (LiF₄TCNQ)



F₄TCNQ (26 mg, 95.0 μmol) was reacted with Lil according to **GP2**. **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2219 (s), 2206 (s), 2194 (vs), 1681 (vw), 1624 (m), 1530 (s), 1498 (s), 1448 (w), 1365 (s), 1351 (vs), 1269 (m), 1216 (m), 1203 (s), 1154 (w), 1059 (vw), 1039 (vw), 972 (vs), 907 (vw), 878 (w), 796 (m), 720 (vw), 658 (vw), 642 (w). **UV/Vis** (ACN): λ_{abs} [nm] = 855, 753, 687, 411.

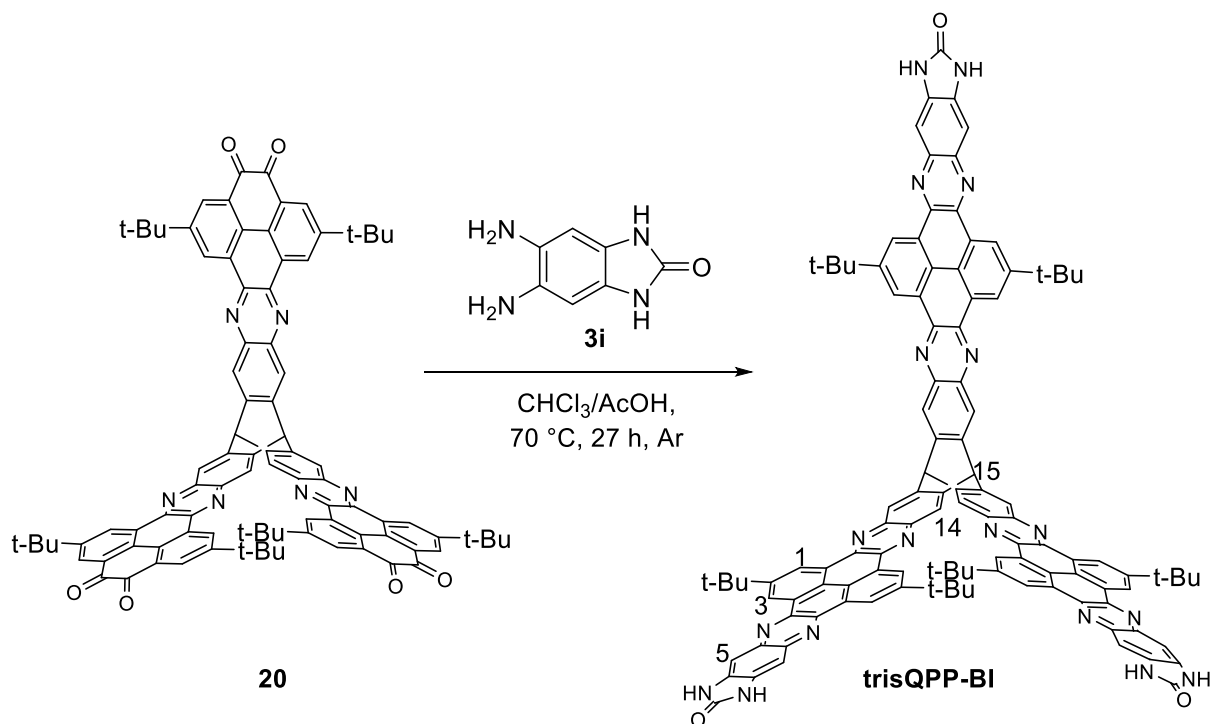
Synthesis of 2,11,19,28,39,48-hexa-*tert*-butyl-5,8,22,25,42,45-hexamethoxy-15,32-dihydro-15,32[2',3'](quinoxalino[2'',3'':9'',10'']phenanthro[4'',5''-a''b''c'']phenazino)bis(quinoxalino[2',3':9,10;2'',3'':9'',10'']phenanthro[4,5-abc;4',5'-a'b'c'])benzo[1,2-*i*:4,5-*j*]diphenazine (trisQPP-OMe)



Hexaone **20**^[13p] (18 mg, 13.3 μmol) and dimethoxyphenylenediamine **3f** (67 mg, 400 μmol) were dissolved in CHCl_3 (2.2 mL) and glacial acetic acid (0.1 mL) and heated at 90 °C for 36 h under Ar atmosphere. yellow solution was cooled down to rt and poured onto MeOH (10 mL). The precipitate was filtered off and washed with MeOH (20 mL). Purification by flash column chromatography (CH_2Cl_2) and drying in vacuum gave **trisQPP-OMe** as a bright yellow powder (15 mg, 8.54 μmol , 63%). **m.p.**: >410 °C (decomp.). **¹H-NMR** (CDCl_3 , 600 MHz): δ [ppm] = 9.81 (d, $^4J = 1.8$ Hz, 6H, *H*-3), 9.79 (d, $^4J = 1.9$ Hz, 6H, *H*-1), 8.67 (s, 6H, *H*-14), 7.11 (s, 6H, *H*-6), 6.43 (s, 2H, *H*-15), 4.22 (s, 18H, *H*-Methyl), 1.76 (s, 54H, *H*-*t*Bu). **¹³C-NMR** (CDCl_3 , 151 MHz): δ [ppm] = 151.0 (C-2), 149.3 (C-5), 143.8 (C-14a), 143.0 (C-3b/12b), 142.0 (C-3b/12b), 141.9 (C-13a), 135.4 (C-4a), 129.5 (C-3a/12a), 129.4 (C-3a/12a), 126.0 (C-3c), 125.0 (C-1/3), 124.7 (C-1/3), 124.4 (C-14), 107.7 (C-6), 56.9 (C-Methyl), 53.7 (C-15), 36.0 (C-2'), 32.0 (C-2''). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2953 (m), 2922 (m), 2855 (m), 1828 (vw), 1734 (w), 1720 (w), 1703 (w), 1684 (w), 1651 (vw), 1612 (m), 1576 (vw), 1539 (vw), 1495 (m), 1460 (s), 1445 (m), 1393 (w), 1364 (s), 1327 (s), 1315 (m), 1277 (s), 1240 (vs), 1192 (m), 1167 (m), 1140 (vs), 1115 (m), 1086 (s), 1069 (m), 1022 (m), 1005 (w), 978 (w), 926 (w), 903 (s), 858 (m), 800 (s), 750 (m), 735 (m), 714 (m), 654 (m), 611 (w). **HRMS** (MALDI+ in DCTB): $m/z = 1755.7806$ [$\text{M}+\text{H}$]⁺ (calc. for [$\text{M}+\text{H}$]⁺: $m/z = 1755.7805$). **UV/Vis** (CHCl_3): λ_{abs} [nm] = 430, 405, 335, 282. **Fluorescence** (CHCl_3): λ_{em} [nm] (λ_{ex} [nm]) = 555 (420).

3.5.2 Syntheses of Compounds of Chapter 3.2

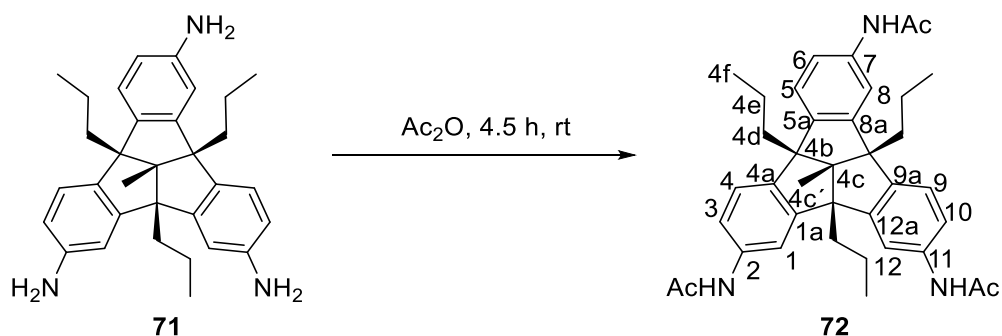
Synthesis of 2,12,20,30,38,48-hexa-*tert*-butyl-6,8,16,24,26,34,42,44-octahydro-7,25,43*H,H,H*-16,34[2',3']benzene-imidazo[4,5-*l*]naphtho[2'',3''':6',7']quinoxalino[2'',3''':10'',11''] phenanthro[4'',5''-*a''b''c''*]phenazino)bis (quinoxalino[2',3':9,11; 2'',3''':10'',11'']phenanthro[4,5-*abc*;4',5'-*a'b'c'*])benzo[1,2-*i*:4,5-*i'*]diphenazine-7-25-43-trione (**trisQPP-BI**)



Hexaone **20** (27 mg, 20.0 μmol) and diamino benzimidazolone **3i** (15 mg, 90.0 μmol) were heated in CHCl_3 (5 mL) and conc. AcOH (0.5 mL) under Ar atmosphere for 27 h at 70 $^\circ\text{C}$. After cooling to rt the suspension was filtered off and the yellow solid was washed with MeOH (20 mL) to obtain **trisQPP-BI** as a yellow solid (34 mg, 19.3 μmol , 96%). **m.p.**: >410 $^\circ\text{C}$. **$^1\text{H-NMR}$** ($\text{THF-}d_8$, 500 MHz): δ [ppm] = 10.42 (s, 6H, -NH), 9.85 (d, $^4J = 2.1$ Hz, 6H, *H*-3), 9.83 (d, $^4J = 2.1$ Hz, 6H, *H*-1), 8.78 (s, 6H, *H*-14), 7.75 (s, 6H, *H*-5), 6.65 (s, 2H, *H*-15), 1.75 (s, 54H+THF, *H*-*t*Bu). **MS** (MALDI+ in DCTB): $m/z = 1743.726$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ (calc. for [$\text{M}+\text{H}$] $^+$: $m/z = 1743.720$).

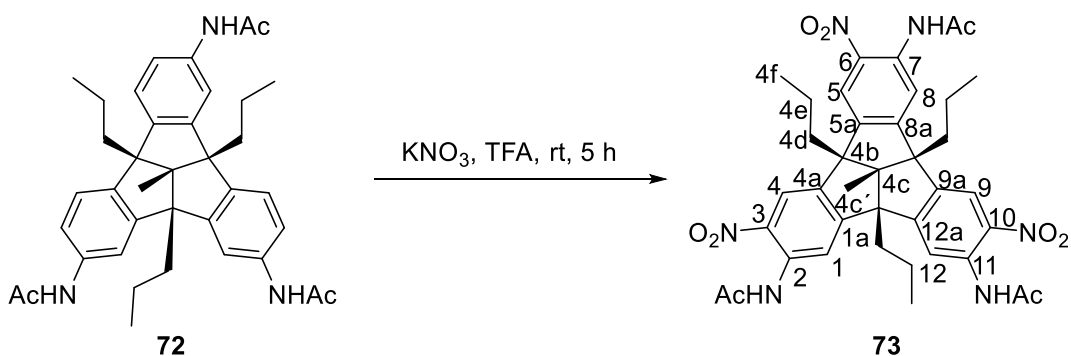
Due to low solubility no $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum could be obtained.

3.5.2.1 Syntheses of TBTQ-trisQPP and Related Precursors

Synthesis of *rac*-*N,N',N''*-4*b*1-methyl-4*b*,8*b*,12*b*-tripropyl-4*b*,4*b*1,8*b*,12*b*-tetrahydrodibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-*ab*]indene-2,7,10-triyl)triacetamide **72**

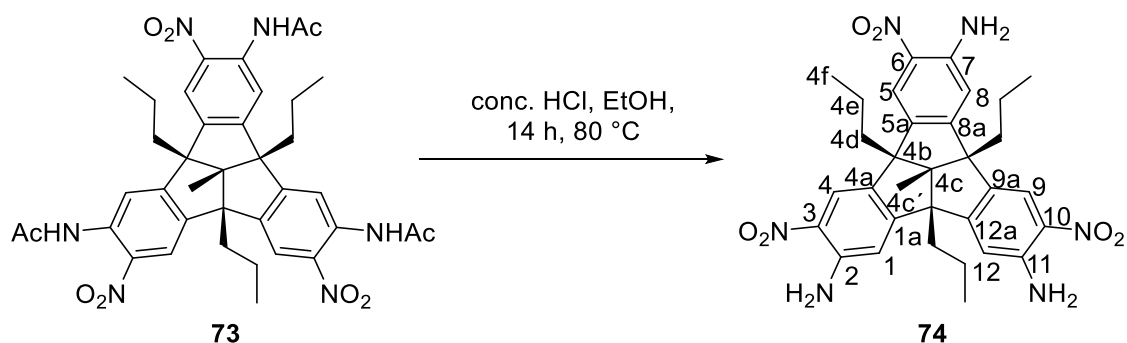
Racemic triamino-TBTQ **71**^[160b, 163b] (4.23 g, 9.10 mmol) was dissolved in Ac₂O (115 mL) and stirred for 4.5 h at rt. The colorless precipitate was filtered off and suspended in water (100 mL). After ultrasonication (~2 min.) the solid was collected by filtration and washed with water in portions (4×50 mL). Drying in vacuo gave triacetamido-TBTQ **72** as a colorless solid (5.21 g, 9.00 mmol, 99%). **m.p.**: 208-217 °C. **¹H-NMR** (DMSO-*d*₆, 400 MHz): δ [ppm] = 9.84 (s, 1H, N-*H*), 9.82 (s, 1H, N-*H*), 9.76 (s, 1H, N-*H*), 7.55 (s, 1H, *H*-1/8/12), 7.48 (s, 2H, *H*-1/8/12), 7.35-7.26 (m, 5H, *H*-3/4/5/6/9/10), 7.13 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 1H, *H*-4/5/9), 2.08-1.95 (m, 15H, *H*-4*d*+Me_{Ac}), 1.51 (s, 3H, *H*-4*c*'), 1.18-1.01 (m, 6H, *H*-4*e*), 0.92-0.83 (m, 9H, *H*-4*f*). **¹³C-NMR** (DMSO-*d*₆, 101 MHz): δ [ppm] = 168.0 (C_{Carbonyl}), 167.9 (C_{Carbonyl}), 147.9 (C-4*a*/5*a*/9*a*), 147.8 (C-4*a*/5*a*/9*a*), 147.5 (C-4*a*/5*a*/9*a*), 142.9 (C-1*a*/8*a*/12*a*), 142.7 (C-1*a*/8*a*/12*a*), 142.5 (C-1*a*/8*a*/12*a*), 138.4(2) (C-2/7/11), 138.3(6) (C-2/7/11), 138.3 (C-2/7/11), 123.4 (C-4/5/9), 123.3 (C-4/5/9), 122.9 (C-4/5/9), 119.0 (C-3/6/10), 118.99 (C-3/6/10), 118.7 (C-3/6/10), 113.9 (C-1/8/12), 113.7 (C-1/8/12), 113.6 (C-1/8/12), 71.9 (C-4*c*), 66.7 (C-4*b*), 66.1 (C-4*b*), 65.9 (C-4*b*), 40.1 (C-4*d*), 23.9 (C-Me_{Ac}), 20.0 (C-4*e*), 19.9 (C-4*e*), 19.8 (C-4*e*), 15.1 (C-4*f*), 15.0 (C-4*f*), 14.9 (C-4*f*), 14.8 (C-4*c*'). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3387 (m), 3273 (m), 2959 (m), 2932 (w), 2872 (w), 1661 (s), 1603 (vs), 1543 (vs), 1491 (vs), 1458 (m), 1437 (m), 1412 (s), 1371 (s), 1323 (s), 1261 (m), 1153 (vw), 1101 (vw), 1036 (w), 1016 (w), 989 (vw), 966 (vw), 879 (w), 814 (m), 802 (s), 771 (m), 723 (s), 665 (s), 606 (vs). **HRMS** (DART+): *m/z* = 609.3790 [M+NH₄]⁺ (calc. for [M+NH₄]⁺: *m/z* = 609.3799). **Elemental analysis** calc. (%) for C₃₈H₄₅N₃O₃·(CH₃COOH)_{0.5}: C: 75.33, H: 7.62, N: 6.76. Found: C: 75.37, H: 7.89, N: 7.10.

Synthesis of *rac*-*N,N,N'*-4*b*1-methyl-3,6,11-trinitro-4*b*,8*b*,12*b*-tripropyl-4*b*,4*b*1,8*b*,12*b*-tetrahydrodibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-*ab*]indene-2,7,10-triyl)triacetamide **73**



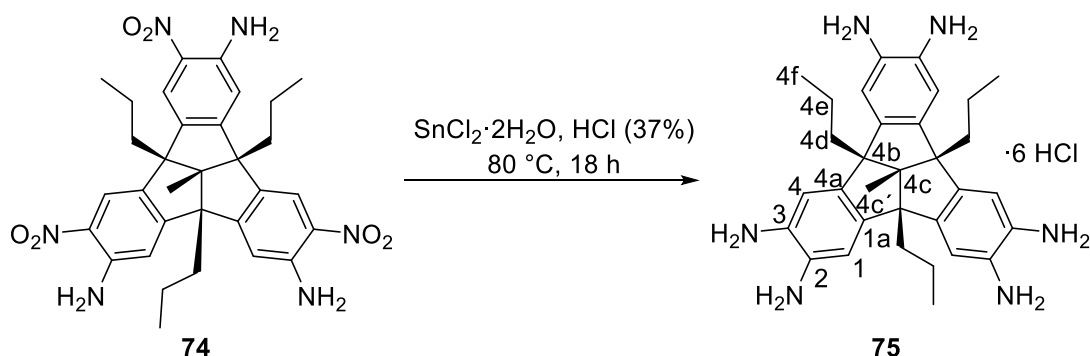
Triacetamido-TBTQ **17** (59 mg, 100 μ mol) was dissolved in trifluoroacetic acid (7 mL) and KNO_3 (121 mg, 1.20 mmol) was added. After stirring for 5 h at rt, water (8 mL) was added and the beige colored precipitate was filtered off, washed with H_2O (50 mL) and dried in vacuo over CaCl_2 . After column chromatography (PE-EtOAc (1:1), [R_f = **0.14**, 0]) the product **18** was obtained as bright yellow solid (53 mg, 72.0 μ mol, 72%). **m.p.**: 175-180 $^\circ\text{C}$. **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 10.19 (s, 1H, N-*H*), 10.16 (s, 1H, N-*H*), 10.14 (s, 1H, N-*H*), 8.81 (s, 1H, *H*-1/8/12), 8.79 (s, 1H, *H*-1/8/12), 8.76 (s, 1H, *H*-1/8/12), 8.16 (s, 1H, *H*-4/5/9), 8.08 (s, 1H, *H*-4/5/9), 8.08 (s, 1H, *H*-4/5/9), 2.28 (s, 3H, *H*- Me_{Ac}), 2.28 (s, 3H, *H*- Me_{Ac}), 2.26 (s, 3H, *H*- Me_{Ac}), 2.19 – 2.13 (m, 6H, *H*-4d), 1.64 (s, 3H, *H*-4c'), 1.26-1.21 (m, 6H, *H*-4e), 0.99-0.95 (m, 9H, *H*-4f). **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 101 MHz): δ [ppm] = 169.3 ($\text{C}_{\text{Carbonyl}}$), 169.1 ($\text{C}_{\text{Carbonyl}}$), 155.7 (C-3/6/10), 155.1 (C-3/6/10), 155.0 (C-3/6/10), 142.6 (C-1a/8a/12a), 142.5 (C-1a/8a/12a), 142.26 (C-1a/8a/12a), 137.23 (C-2/7/11), 137.16 (C-2/7/11), 137.0 (C-2/7/11), 135.1 (C-4a/5a/9a), 135.0 (C-4a/5a/9a), 121.2 (C-4/5/9), 120.8 (C-4/5/9), 120.6 (C-4/5/9), 117.9 (C-1/8/12), 117.7 (C-1/8/12), 117.2 (C-1/8/12), 73.5 (C-4c), 68.5 (C-4b), 67.3 (C-4b), 66.4 (C-4b), 40.8 (C-4d), 40.2 (C-4d), 40.0 (C-4d), 25.7(3) (C- Me_{Ac}), 25.6(8) (C- Me_{Ac}), 20.6 (C-4e), 20.5 (C-4e), 20.4 (C-4e), 15.2 (C-4c'), 15.02 (C-4f), 14.99 (C-4f). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3369 (w), 2961 (w), 2932 (w), 2874 (w), 1701 (m), 1620 (w), 1585 (m), 1533 (m), 1493 (vs), 1446.5 (m), 1408 (m), 1365 (m), 1331 (s), 1292 (s), 1259 (m), 1225 (m), 1159 (w), 1101 (w), 1063 (vw), 1036 (w), 995 (w), 904 (w), 870 (w), 850 (w), 841 (w), 762 (w), 742 (w), 687 (w), 627 (vw). **HRMS** (DART+): m/z = 744.3351 [$\text{M}+\text{NH}_4$] $^+$ (calc. for [$\text{M}+\text{NH}_4$] $^+$: m/z = 744.3352). **Elemental analysis** calc. (%) for $\text{C}_{38}\text{H}_{42}\text{N}_6\text{O}_9 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.5}$: C: 62.03, H: 5.89, N: 11.42. Found: C: 62.08, H: 6.22, N: 10.98.

Synthesis of *rac*-4b1-methyl-3,7,11-trinitro-4b,8b,12b-tripropyl-4b,4b1,8b,12b-tetrahydro-dibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-ab]indene-2,6,10-triamine **74**

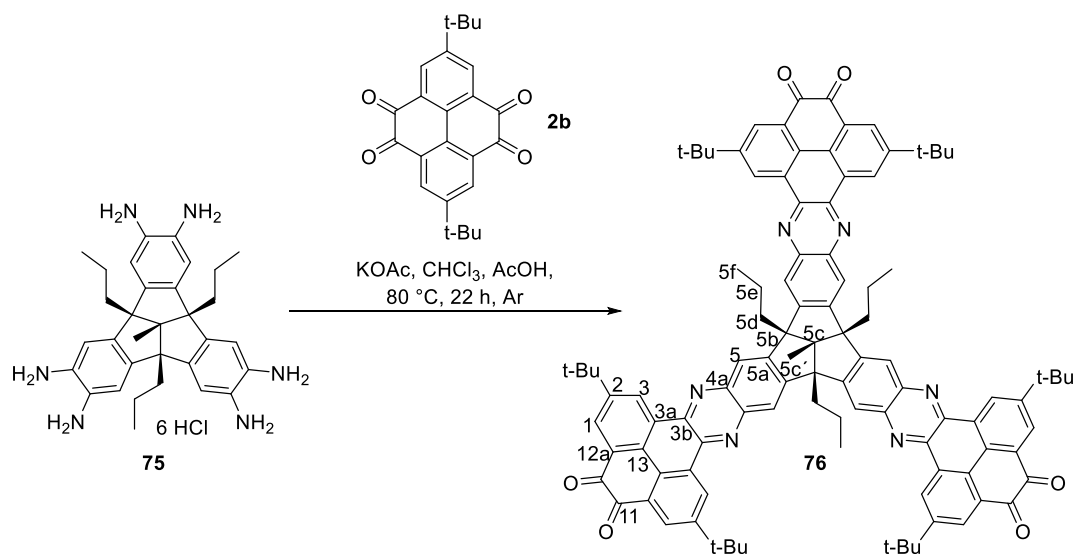


Triacetamido-trinitro-TBTQ **73** (30 mg, 42.0 μmol) was suspended in EtOH (0.5 mL) and conc. HCl (0.5 mL) and stirred for 14 h at 80 °C. After cooling to rt the yellow solid was filtered off and washed with water (10 mL). After drying *in vacuo*, the product **74** was obtained as yellow solid (20 mg, 34.0 μmol , 81%). **m.p.**: 300-307 °C. **¹H-NMR** (CDCl_3 , 301 MHz): δ [ppm] = 8.01 (s, 1H, *H*-4/5/9), 8.00 (s, 1H, *H*-4/5/9), 7.98 (s, 1H, *H*-4/5/9), 6.69 (s, 1H, *H*-1/8/12), 6.64 (s, 1H, *H*-1/8/12), 6.63 (s, 1H, *H*-1/8/12), 6.00 (br s, 4H, *N-H*), 5.94 (br s, 2H, *N-H*), 2.15-1.98 (m, 6H, *H*-4d), 1.55 (s, 3H+ H_2O , *H*-4c'), 1.25-1.11 (m, 6H, *H*-4e), 0.96-0.91 (m, 9H, *H*-4f). **¹³C-NMR** (CDCl_3 , 151 MHz): δ [ppm] = 156.5 (*C*-3/6/10), 156.1 (*C*-3/6/10), 155.4 (*C*-3/6/10), 144.9 (*C*-4a/5a/9a), 144.5 (*C*-4a/5a/9a), 138.7 (*C*-1a/8a/12a), 137.9 (*C*-1a/8a/12a), 137.6 (*C*-1a/8a/12a), 133.4 (*C*-2/7/11), 133.13 (*C*-2/7/11), 133.07 (*C*-2/7/11), 121.2 (*C*-4/5/9), 121.1 (*C*-4/5/9), 121.0 (*C*-4/5/9), 112.4 (*C*-1/8/12), 112.2 (*C*-1/8/12), 112.0 (*C*-1/8/12), 73.4 (*C*-4c), 67.3 (*C*-4b), 66.2 (*C*-4b), 65.4 (*C*-4b), 41.1 (*C*-4d), 40.9 (*C*-4d), 40.6 (*C*-4d), 20.5 (*C*-4e), 20.3 (*C*-4e), 20.2 (*C*-4e), 15.3 (*C*-4f/4c'), 15.2 (*C*-4f), 15.1 (*C*-4f). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3502 (vw), 3477 (w), 3393 (w), 3362 (w), 2957 (w), 2930 (vw), 2870 (vw), 1632 (m), 1570 (m), 1543 (vw), 1533 (vw), 1499 (s), 1475 (w), 1419 (m), 1377 (w), 1319 (m), 1290 (w), 1234 (vs), 1192 (w), 1105 (w), 1080 (vw), 1065 (w), 1036 (vw), 960 (vw), 935 (vw), 904 (w), 885 (w), 872 (w), 858 (w), 839 (w), 812 (vw), 768 (w), 723 (vw), 715 (vw), 694 (vw), 683 (vw), 644 (vw), 615 (w). **HRMS** (DART+): m/z = 601.2774 [$\text{M}+\text{H}$]⁺ (calc. for [$\text{M}+\text{H}$]⁺: m/z = 601.2769). **Elemental analysis** calc. (%) for $\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{O}_6$: C: 63.99, H: 6.04, N: 13.99. Found: C: 64.17, H: 5.85, N: 13.56.

Synthesis of 4b1-methyl-4b,8b,12b-tripropyl-4b,4b1,8b,12b-tetrahydro-dibenzo [2,3:4,5]pentaleno[1,6-ab]indene-2,3,6,7,10,11-hexaammoniumhexahydrochloride **75**

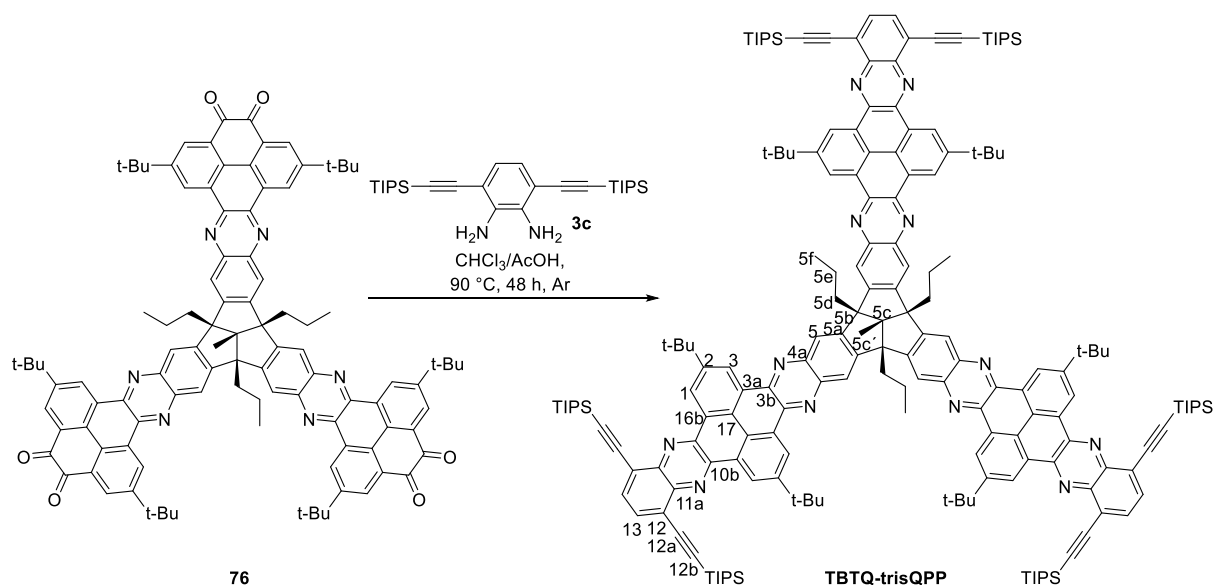


Triamino-trinitro-TBTQ **74** (23 mg, 39.0 μmol) and $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (238 mg, 1.06 mmol) were suspended in conc. HCl (3 mL) and stirred at 80°C for 18 h. After cooling to rt the solid was filtered off and washed with conc. HCl (3 mL). After drying *in vacuo*, the product **75** was obtained as colorless solid and used without further purification (25 mg, 34.0 μmol , 86%). **m.p.:** 298-304 $^\circ\text{C}$. **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3 , 500 MHz): δ [ppm] = 6.85 (s, 6H, *H*-1), 3.86 (br s, 12H+ H_2O , N-*H*), 1.91 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 6H, *H*-4d), 1.44 (s, 3H, *H*-4c'), 1.13-1.02 (m, 6H, *H*-4e), 0.87 (t, $^3J = 7.2$ Hz, 9H, *H*-4f). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3344 (w), 2961 (m), 2933 (m), 2872 (m), 2540 (m), 1749 (vw), 1715 (vw), 1634 (m), 1570 (m), 1491 (vs), 1437 (w), 1377 (vw), 1290 (w), 1215 (w), 1144 (w), 1099 (w), 1078 (w), 889 (w), 868 (w), 858 (w), 822 (vw), 783 (vw), 758 (vw), 704 (vw), 667 (vw). **Elemental analysis** calc. (%) for $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{Cl}_6\text{N}_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{15}$: C: 38.45, H: 7.86, N: 8.41. Found: C: 38.75, H: 4.92, N: 8.15.

Synthesis of TBTQ-hexaone **76**

Hexaammonium salt **75** (11 mg, 15.0 μmol), tetraone **2b** (101 mg, 270 μmol) and KOAc (12 mg, 120 μmol) were suspended in a mixture of chloroform (2.8 mL) and AcOH (0.2 mL) under argon atmosphere and stirred at 80 °C for 22 h. After cooling to rt, the reaction mixture was diluted with CH₂Cl₂ (20 mL) and washed with sat. aqueous NaHCO₃ solution (20 mL) and water (20 mL). After drying over MgSO₄ the solvent was evaporated *in vacuo* and the residue was refluxed in MeOH for 10 min., filtered while still hot and washed with MeOH (20 mL) to obtain TBTQ-hexaone **76** as a yellow powder (14 mg, 9.00 μmol , 60%). **m.p.**: >410 °C. **¹H-NMR** (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 9.69 (s, 6H, *H*-3), 8.70 (s, 6H, *H*-5), 8.60 (d, ⁴*J* = 2.2 Hz, 6H, *H*-1), 2.82-2.78 (m, 6H, *H*-5d), 2.03 (s, 3H, *H*-5c'), 1.60 (s, 54H, *H*-^tBu), 1.54-1.47 (m, 6H, *H*-5e), 1.15 (t, ³*J* = 7.0 Hz, 9H, *H*-5f). **¹³C-NMR** (CDCl₃, 101 MHz): δ [ppm] = 180.4 (C-11), 153.1 (C-5a), 152.7 (C-2), 142.5 (C-4a), 141.2 (C-3b), 130.5 (C-3a/13), 130.4 (C-1), 130.2 (C-3a/13), 129.9 (C-3), 128.6 (C-12a), 123.9 (C-5), 73.2 (C-5c), 67.8 (C-5b), 42.8 (C-5d), 35.8 (C-^tBu), 31.4 (C-Me^tBu), 20.8 (C-5e), 16.0 (C-5c'), 15.4 (C-5f). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2961 (m), 2908 (w), 2872 (w), 1682 (vs), 1651 (w), 1626 (w), 1603 (m), 1497 (w), 1460 (m), 1429 (m), 1396 (w), 1365 (m), 1348 (w), 1319 (w), 1286 (m), 1271 (m), 1250 (m), 1229 (m), 1202 (w), 1120 (m), 1103 (w), 1072 (vw), 1024 (vw), 989 (vw), 924 (w), 906 (m), 893 (m), 856 (m), 839 (w), 829 (w), 816 (w), 768 (w), 748 (w), 727 (m), 654 (vw), 644 (w), 634 (w). **MS** (MALDI-TOF+ in DCTB): *m/z* = 1525.849 [M+H]⁺ (calc. for [M+H]⁺: *m/z* = 1525.768). **Elemental analysis** calc. (%) for C₁₀₄H₉₆N₆O₆·(H₂O)_{0.5}: C: 81.38, H: 6.37, N: 5.48. Found: C: 81.43, H: 6.97, N: 4.91.

Synthesis of TBTQ-trisQPP

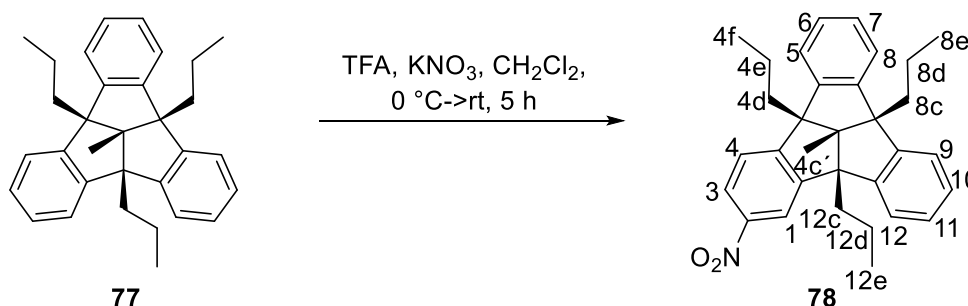


TBTQ-hexaone **76** (22 mg, 14.4 μmol) and diamine **3c**^[169] (24 mg, 51.8 μmol) were suspended in a mixture of CHCl₃ (1.2 mL) and acetic acid (0.2 mL) under Ar atmosphere and stirred at 90 °C for 48 h. After cooling to rt, MeOH (8 mL) was added and the precipitate was collected by filtration over a polyamide microfilter. The solid was washed with MeOH (20 mL) and recrystallized from CHCl₃/EtOH to obtain **TBTQ-trisQPP** as a yellow solid (21 mg, 7.40 μmol , 51%). **m.p.:** >410 °C. **¹H-NMR** (CDCl₃, 600 MHz): δ [ppm] = 9.87 (d, ⁴J = 2.0 Hz, 6H, *H*-1), 9.84 (d, ⁴J = 2.0 Hz, 6H, *H*-3), 8.76 (s, 6H, *H*-5), 8.00 (s, 6H, *H*-13), 2.84-2.82 (m, 6H, *H*-5d), 2.05 (s, 3H, *H*-5c'), 1.77 (s, 54H, *H*-tBu), 1.30-1.25 (m, 132H, *H*-TIPS+5e), 1.16 (t, *J* = 7.2 Hz, 9H, *H*-5f). **¹³C-NMR** (CDCl₃, 151 MHz): δ [ppm] = 152.6 (C-5a), 151.0 (C-2), 143.5 (C-10b), 142.7 (C-3b), 142.6 (C-4a), 142.0 (C-11a), 135.0 (C-13), 129.47 (C-16b/17), 129.45 (C-16b/17), 126.2 (C-3a), 125.7 (C-1), 124.9 (C-3), 124.3 (C-12), 123.8 (C-5), 104.5 (C-12a), 99.9 (C-12b), 72.3 (C-5c), 67.7 (C-5b), 42.8 (C-5d), 36.0 (C_q-tBu), 32.0 (C-Me_{tBu}), 20.8 (C-5e), 19.1 (C-H_{TIPS}), 16.1 (C-5c'), 15.4 (C-5f), 11.7 (C-Me_{TIPS}). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2959 (m), 2943 (m), 2891 (w), 2866 (m), 2150 (vw), 1610 (vw), 1560 (vw), 1537 (vw), 1462 (s), 1423 (w), 1394 (vw), 1381 (w), 1365 (m), 1323 (m), 1306 (w), 1277 (w), 1242 (m), 1229 (w), 1202 (vw), 1140 (s), 1072 (w), 1061 (w), 1047 (w), 1016 (w), 995 (m), 987 (w), 920 (w), 904 (m), 881 (s), 843 (m), 800 (vs), 758 W, 735 (m), 677 (vs), 661 (s). **MS** (MALDI-TOF+ in DCTB): *m/z* = 2826.600 [M+H]⁺ (calc. for [M+H]⁺: *m/z* = 2822.690). **Elemental analysis** calc. (%) for C₁₈₈H₂₂₈N₁₂Si₆·(CHCl₃)_{0.5}: C: 78.39, H: 8.11, N: 5.82. Found: C: 78.58, H: 8.11, N: 5.40. **UV/Vis** (*n*-hexane):

λ_{abs} [nm] ($\lg \epsilon$) = 437 (5.01), 428 (5.07), 412 (4.94), 403 (4.98), 392 (4.76), 382 (4.68), 335 (5.34), 320 (5.12), 289 (5.20), 253 (5.34). **UV/Vis** (CHCl_3): λ_{abs} [nm] ($\lg \epsilon$) = 435 (5.13), 410 (4.98), 338 (5.33), 324 (5.16), 291 (5.24), 255 (5.41). **Fluorescence** (*n*-hexane): λ_{em} [nm] (λ_{ex} [nm]) = 438, 450^{sh}, 466, 493^{sh} (420). **Fluorescence** (CHCl_3): λ_{em} [nm] (λ_{ex} [nm]) = 458, 480^{sh}, 524^{sh} (425). **PLQY** (*n*-hexane): Φ [%] (λ_{ex} [nm]) = 3.5 (410), **PLQY** (CHCl_3 or THF): Φ [%] (λ_{ex} [nm]) = 11 (410).

3.5.2.2 Syntheses of TBTQ-QPP and Related Precursors

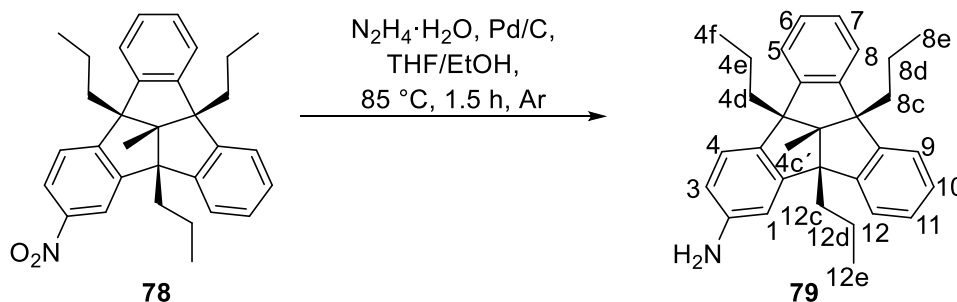
Synthesis of *rac*-4b1-methyl-7-nitro-4b,8b,12b-tripropyl-4b,4b1,8b,12b-tetrahydrodibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-ab]indene **78**



TBTQ **77**^[159] (316 mg, 750 μmol) was dissolved in a mixture of CH_2Cl_2 (21 mL) and trifluoroacetic acid (1 mL). KNO_3 (76 mg, 750 μmol) was added at 0 °C in three portions over a period of 1 h. The reaction mixture was then stirred at 0 °C for 1 h and at rt for 3 h. Water (50 mL) was added and the mixture was neutralized with 15% aq. NaOH. The phases were separated and the aqueous phase was extracted with CH_2Cl_2 (3 \times 50 mL). After drying over MgSO_4 the solvent was removed under reduced pressure. Using this crude product, the whole procedure was repeated and monitored by TLC control. The crude product was purified by flash column chromatography (PE- CH_2Cl_2 (8:1 to 4:1), [R_f = **0.08**, 0]) to obtain racemic nitro-TBTQ **78** as colorless solid (163 mg, 350 μmol , 46%).^[171] **m.p.**: 184-187 [Lit.: 186-188 °C].^[171] **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3 , 300 MHz): δ [ppm] = 8.12 (d, 4J = 2.1 Hz, 1H, *H*-1), 7.99 (dd, $^3,^4J$ = 8.5, 2.2 Hz, 1H, *H*-3), 7.41 (d, 3J = 8.5 Hz, 1H, *H*-4), 7.37-7.27 (m, 4H, *H*-5/6/7/8/9/10/11/12), 7.21- 7.12 (m, 4H, *H*-5/6/7/8/9/10/11/12), 2.28-2.05 (m, 6H, *H*-4d/8c/12c), 1.64 (s, 2H, *H*-8d), 1.32-1.07 (m, 4H, *H*-4e/12d), 1.05-0.84 (m, 9H, *H*-4f/8e/12e).

Analytical data are in accordance with the literature.^[171]

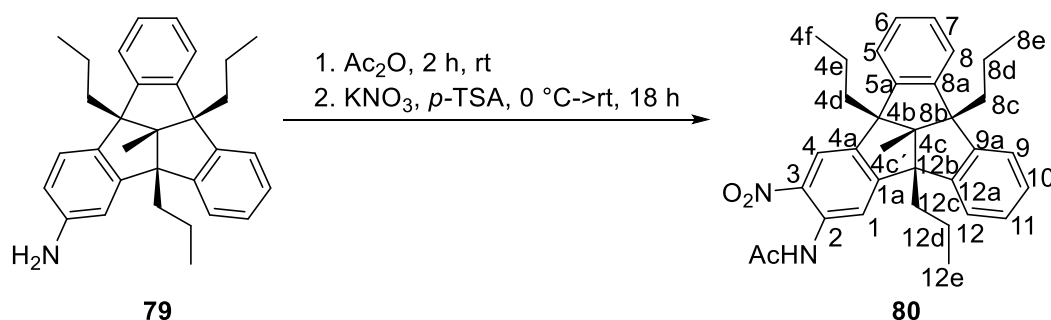
Synthesis of *rac*-4*b*1-methyl-4*b*,8*b*,12*b*-tripropyl-4*b*,4*b*1,8*b*,12*b*-tetrahydrodibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-*ab*]inden-7-amine **79**



A modified literature procedure was applied.^[171] To a suspension of nitro-TBTQ **78** (46 mg, 100 μmol) and Pd/C (10 mg) in THF (0.7 mL) and EtOH (0.3 mL) was added dropwise N₂H₄·H₂O (200 μL, 640 μmol) at 85 °C under Ar atmosphere. The reaction mixture was subsequently stirred at 85 °C for 1.5 h. After cooling to rt the suspension was filtered over a Celite® pad (CH₂Cl₂) and the solvents were removed under reduced pressure to obtain TBTQ amine **79** as colorless solid (41 mg, 95.0 μmol, 94%). [Lit.: 93%]^[171] **m.p.**: 212 °C (decomp.) [Lit.: 216 °C (decomp.)].^[171] **¹H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm] = 7.36-7.16 (m, 4H, *H*-5/6/7/8/9/10/11/12), 7.16-7.01 (m, 5H, *H*-4/5/6/7/8/9/10/11/12), 6.67 (d, ⁴*J* = 2.1 Hz, 1H, *H*-1), 6.56 (dd, ^{3,4}*J* = 8.2, 2.1 Hz, 1H, *H*-3), 4.49 (br s, 2H, -NH₂), 2.21-2.01 (m, 6H, *H*-4*d*/8*c*/12*c*), 1.31-1.07 (m, 6H, *H*-4*e*/8*d*/12*d*), 0.91 (t, ³*J* = 7.3 Hz, 9H, *H*-4*f*/8*e*/12*e*).

Analytical data are in accordance with the literature.^[171]

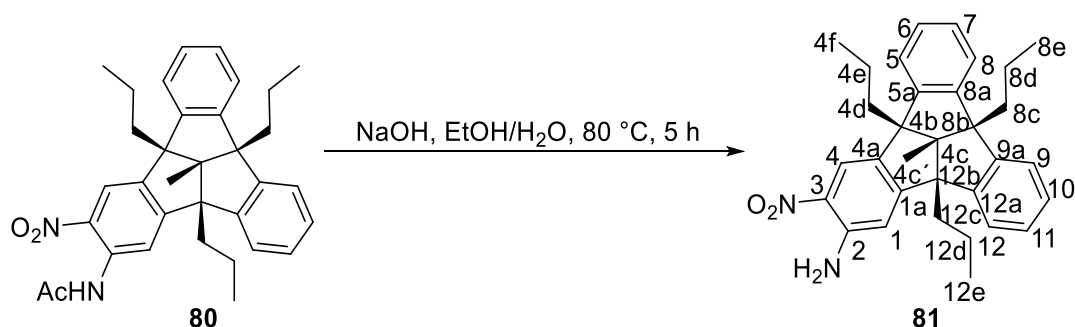
Synthesis of *rac*-*N*-(4*b*1-methyl-6-nitro-4*b*,8*b*,12*b*-tripropyl-4*b*,4*b*1,8*b*,12*b*-tetrahydrodibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-*ab*]inden-7-yl)acetamide **80**



TBTQ amine **79** (105 mg, 240 μmol) was dissolved in Ac₂O (1.5 mL) and stirred at rt for 2 h. After cooling the colorless suspension to 0 °C, *p*-toluene sulfonic acid (52 mg, 270 μmol) and KNO₃ (25 mg, 240 μmol) were added and the mixture was stirred for 18 h at rt. Water (7 mL) was added and stirred for 1 h at rt. The yellow precipitate was

filtered off and washed with water (25 mL). Purification by flash vacuum chromatography (PE-EtOAc (8:1), [R_f = 0.23]) gave the product **80** as yellow solid (81 mg, 150 μ mol, 64%). **m.p.**: 220-223 °C. **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3 , 300 MHz): δ [ppm] = 10.27 (s, 1H, N-H), 8.78 (s, 1H, H-1), 8.09 (s, 1H, H-4), 7.36-7.27 (m, 4H, H-5/6/11/12), 7.25-7.07 (m, 4H, H-7/8/9/10), 2.25 (s, 3H, H-Me_{Ac}), 2.22-2.11 (m, 6H, H-4d/8c/12c), 1.63 (s, 3H, H-4c'), 1.24-1.14 (m, 6H, H-4e/8d/12d), 0.98-0.89 (m, 9H, H-4f/8e/12e). **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 101 MHz): δ [ppm] = 169.3 (C_{carbonyl}), 157.8 (C-3), 148.2 (C-8a/9a), 146.8 (C-5a/12a), 146.3 (C-5a/12a), 144.4 (C-1a), 136.4 (C-2), 134.5 (C-4a), 128.0 (C-7/8/9/10), 127.9 (C-7/8/9/10), 127.8 (C-7/8/9/10), 127.7 (C-7/8/9/10), 123.8 (C-5/6/11/12), 123.7 (C-5/6/11/12), 123.6 (C-5/6/11/12), 123.2 (C-5/6/11/12), 120.8 (C-4), 116.9 (C-1), 72.4 (C-4c), 68.0 (C-4b), 67.7 (C-8b), 66.8 (C-12b), 40.9 (C-4d/8c/12c), 40.4 (C-4d/8c/12c), 25.8 (C-Me_{Ac}), 20.58 (C-4e/8d/12d), 20.55 (C-4e/8d/12d), 20.5 (C-4e/8d/12d), 15.3 (C-4c'), 15.23 (C-4f/8e/12e), 15.19 (C-4f/8e/12e), 15.16 (C-4f/8e/12e). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3364 (vw), 3024 (vw), 2959 (w), 2932 (w), 2872 (w), 1705 (m), 1618 (w), 1583 (m), 1495 (vs), 1481 (s), 1446 (m), 1406 (m), 1365 (w), 1333 (s), 1292 (m), 1246 (m), 1225 (m), 1184 (w), 1159 (w), 1101 (w), 1034 (w), 995 (w), 926 (vw), 903 (w), 889 (w), 864 (w), 850 (w), 758 (s), 685 (w), 658 (w), 617 (vw). **HRMS** (EI⁺): m/z = 522.2791 [M]⁺ (calc. for [M]⁺: m/z = 522.2882). **Elemental analysis** calc. (%) for $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.5}$: C: 76.81, H: 7.39, N: 5.27. Found: C: 76.43, H: 7.28, N: 5.24.

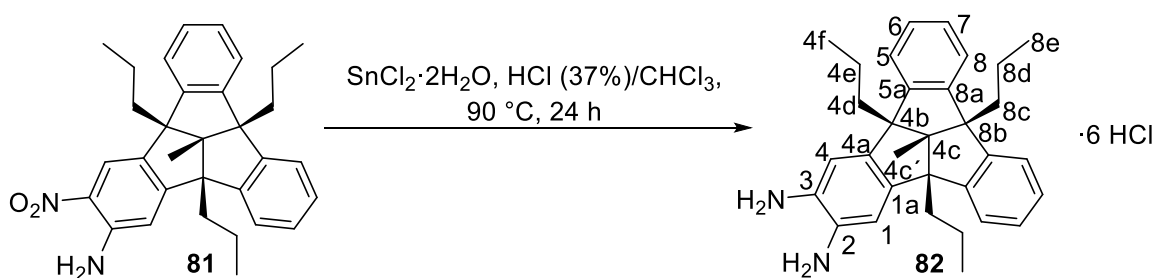
Synthesis of *rac*-4b1-methyl-6-nitro-4b,8b,12b-tripropyl-4b,4b1,8b,12b-tetrahydrodibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-ab]inden-7-amine **81**



TBTQ acetamide **80** (56 mg, 110 μ mol) was suspended in EtOH (1.6 mL) and water (0.03 mL). NaOH (5 mg, 110 μ mol) was added and the orange suspension was stirred at 80 °C for 5 h. After cooling to rt, water (7 mL) was added and the solid was filtered off, washed with water (25 mL) and dried under reduced pressure over CaCl_2 . The

product **81** was obtained as dark yellow solid (41 mg, 85.0 μmol , 77%). **m.p.:** 237-245 °C (decomp.). **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3 , 300 MHz): δ [ppm] = 8.01 (s, 1H, *H-4*), 7.34-7.27 (m, 3H, *H-5/6/11/12*), 7.25-7.10 (m, 5H, *H-5/6/11/12/7/8/9/10*), 6.67 (s, 1H, *H-1*), 5.87 (br s, 2H, $-\text{NH}_2$), 2.22-2.01 (m, 6H, *H-4d/8c/12c*), 1.60 (s, 3H, *H-4c'*), 1.32-1.07 (m, 6H, *H-4e/8d/12d*), 1.01-0.86 (m, 9H, *H-4f/8e/12e*). **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 75 MHz): δ [ppm] = 158.1 (*C-3*), 148.6 (*C-8a/9a*), 147.8 (*C-8a/9a*), 147.5 (*C-5a/12a*), 146.4 (*C-5a/12a*), 144.6 (*C-4a*), 139.6 (*C-1a*), 132.9 (*C-2*), 127.9 (*C-7/8/9/10*), 127.8 (*C-7/8/9/10*), 127.6 (*C-7/8/9/10*), 127.5 (*C-7/8/9/10*), 123.7 (*C-5/6/11/12*), 123.5 (*C-5/6/11/12*), 123.42 (*C-5/6/11/12*), 123.37 (*C-5/6/11/12*), 120.8 (*C-4*), 112.2 (*C-1*), 72.4 (*C-4c*), 67.6 (*C-8b*), 67.4 (*C-12b*), 66.3 (*C-4b*), 41.1 (*C-4d/8c/12c*), 40.9 (*C-4d/8c/12c*), 40.8 (*C-4d/8c/12c*), 20.6 (*C-4e/8d/12d*), 20.4 (*C-4e/8d/12d*), 15.3 (*C-4f/8e/12e*), 15.24 (*C-4f/8e/12e*), 15.22 (*C-4f/8e/12e*). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3487 (w), 3375 (m), 3024 (vw), 2995 (vw), 2959 (m), 2930 (w), 2914 (w), 2870 (w), 1705 (vw), 1630 (s), 1583 (w), 1568 (m), 1500 (vs), 1477 (s), 1454 (m), 1416 (m), 1373 (w), 1323 (m), 1284 (w), 1261 (s), 1248 (vs), 1196 (vw), 1186 (vw), 1151 (vw), 1138 (vw), 1107 (w), 1053 (vw), 1036 (w), 1009 (vw), 926 (vw), 887 (w), 876 (vw), 849 (w), 760 (s), 719 (w), 687 (vw), 679 (vw), 656 (w), 625 (w). **HRMS** (DART+): m/z = 480.2767 [M]⁺ (calc. for [M]⁺: m/z = 480.2777). **Elemental analysis** calc. (%) for $\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_2$: C: 79.96, H: 7.55, N: 5.83. Found: C: 79.52, H: 6.94, N: 5.96.

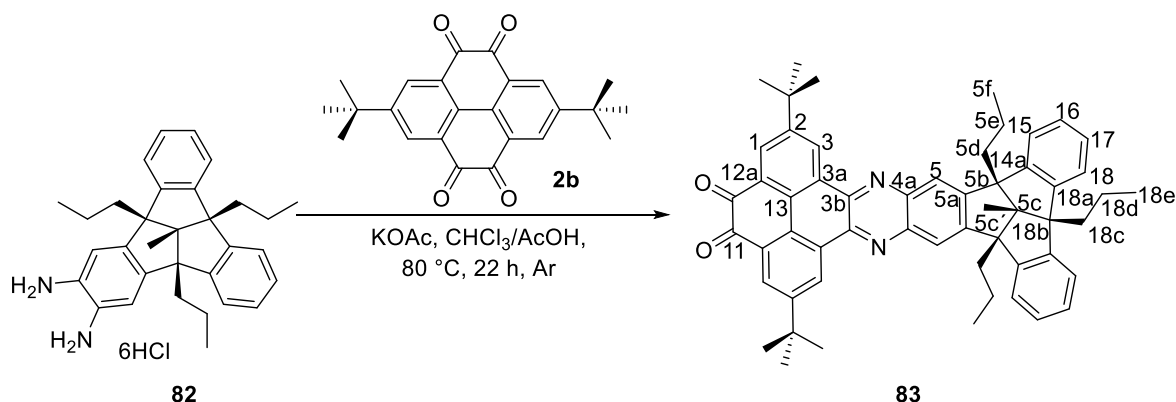
Synthesis of 4*b*1-methyl-4*b*,8*b*,12*b*-tripropyl-4*b*,4*b*1,8*b*, 12*b*-tetrahydro-dibenzo[2,3:4,5]pentaleno[1,6-*ab*]indene-6,7-diamine·6HCl **82**



Aminonitro-TBTQ **81** (29 mg, 60.0 μmol) and $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (82 mg, 360 μmol) were suspended in aq. HCl (37%) and two drops of CHCl_3 and stirred at 90 °C for 24 h. After cooling to rt the colorless solid was collected by filtration, washed with aq. HCl (37%, 25 mL) and dried under reduced pressure over CaCl_2 to give the product **82** as colorless powder (25 mg, 47.0 μmol , 78%). **m.p.:** 202 °C (decomp.). **$^1\text{H-NMR}$** ($\text{DMSO-}d_6$, 400 MHz): δ [ppm] = 7.46 (dd, $^3J = 5.9, 3.0$ Hz, 2H, *H-5/6*), 7.28-7.19 (m,

2H, *H*-5/6), 7.16-7.10 (m, 4H *H*-7/8), 6.99 (s, 2H, *H*-1), 2.16-2.08 (m, 2H, *H*-8c), 2.08-2.00 (m, 4H, *H*-4d), 1.53 (s, 3H, *H*-4c'), 1.17-1.01 (m, 6H, *H*-4e/8d), 0.93-0.82 (m, 9H *H*-4f/8e). **¹³C-NMR** (DMSO-*d*₆, 101 MHz): δ [ppm] = 147.9 (*C*-5a/8a), 147.8 (*C*-5a/8a), 147.6 (*C*-1a), 127.2 (*C*-5/6/7/8), 127.1 (*C*-5/6/7/8), 127.05 (*C*-5/6/7/8), 127.01 (*C*-5/6/7/8), 123.6 (*C*-1/2), 122.9 (*C*-1/2), 71.3 (*C*-4c), 66.8 (*C*-4b/8b), 66.3 (*C*-4b/8b), 20.0 (*C*-4e/8d), 19.9 (*C*-4e/8d), 15.7 (*C*-4c'), 14.9 (*C*-4f/8e), 14.8 (*C*-4f/8e). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3558 (w), 3499 (w), 3067 (w), 3024 (w), 2993 (w), 2961 (m), 2930 (m), 2872 (m), 2643 (w), 2560 (m), 2363 (w), 2343 (vw), 1624 (w), 1593 (w), 1572 (m), 1500 (s), 1481 (m), 1456 (m), 1437 (w), 1375 (w), 1317 (vw), 1302 (vw), 1286 (w), 1151 (w), 1109 (m), 1074 (w), 1032 (w), 943 (vw), 903 (w), 879 (w), 864 (vw), 756 (vs), 748 (vs), 704 (w), 654 (w), 623 (w). **Elemental analysis** calc. (%) for C₃₂H₃₈N₂·(HCl)₆: C: 57.42, H: 6.63, N: 4.18. Found: C: 57.48, H: 6.32, N: 3.82.

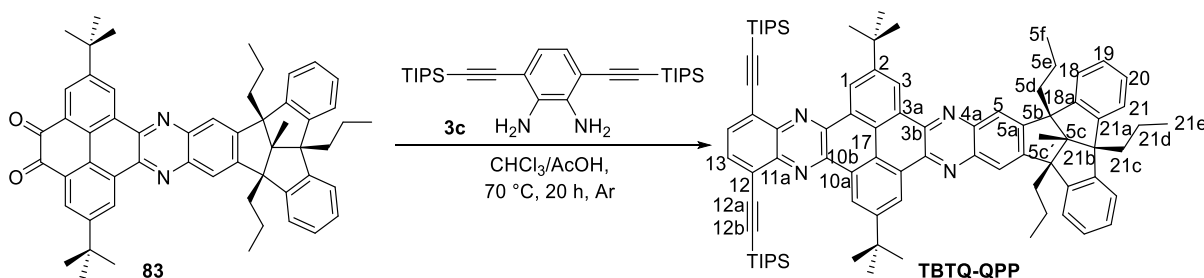
Synthesis of 12,17-di-*tert*-butyl-4b1-methyl-4b,8b,20b-tripropyl-4b,4b1,8b,20b-tetrahydrobenzo[5,6]indeno[1',2',3':3,4]pentaleno[1,2-*l*] phenanthro[4,5-*abc*] phenazine-14,15-dione **83**



TBTQ salt **82** (22 mg, 33.0 μ mol), pyrene tetraone **2b** (47 mg, 126 μ mol) and KOAc (12 mg, 126 μ mol) were suspended in CHCl₃ (0.4 mL) and AcOH (0.04 mL) and stirred at 70 °C for 20 h. After cooling to rt, MeOH (8 mL) was added to the orange solution and the precipitate was collected by filtration, washed with MeOH (20 mL) and purified by flash column chromatography (PE-CH₂Cl₂ (1:1), [*R*_f = **0.18**, 0.12]). Dione **83** was obtained as yellow powder (16 mg, 20.0 μ mol, 60%). **m.p.**: 374-378 °C (decomp.). **¹H-NMR** (CDCl₃, 600 MHz): δ [ppm] = 9.66 (d, ⁴*J* = 2.2 Hz, 2H, *H*-3), 8.59 (d, ⁴*J* = 2.1 Hz, 2H, *H*-1), 8.33 (s, 2H, *H*-5), 7.60 (d, ³*J* = 7.7 Hz, 2H, *H*-15/18), 7.34 (d, ³*J* = 7.6 Hz, 2H, *H*-15/18), 7.24 (td, ^{3,4}*J* = 7.2, 0.9 Hz, 2H, *H*-16), 7.18 (td, ^{3,4}*J* = 7.5, 0.9 Hz, 2H, *H*-17), 2.45-2.40 (m, 4H, *H*-5d), 2.28-2.22 (m, 2H, *H*-18c), 1.75 (s, 3H, *H*-5c'), 1.59

(s, 18H+H₂O, *H*-^{*t*}Bu), 1.32-1.25 (m, 6H, *H*-5e/18d), 1.02-0.96 (m, 9H, *H*-5f/18e). ¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz): δ [ppm] = 180.6 (C-11), 154.8 (C-5a), 152.6 (C-2), 148.3 (C-18a), 147.2 (C-14a), 142.3 (C-4a), 140.6 (C-3b), 130.6 (C-3a), 130.2 (C-1), 130.1 (C-13), 130.0 (C-3), 128.5 (C-12a), 127.9 (C-17), 127.8 (C-16), 123.9 (C-15/18), 123.6 (C-15/18), 122.9 (C-5), 72.3 (C-5c), 68.0 (C-18b), 67.4 (C-5b), 42.0 (C-5d), 40.8 (C-18c), 35.8 (C_q-^{*t*}Bu), 31.4 (C-Me_{*t*}Bu), 20.69 (C-5e/18d), 20.66 (C-5e/18d), 15.5 (C-5c'), 15.34 (C-18f), 15.31 (C-5e). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3464 (vw), 3024 (vw), 2959 (s), 2932 (m), 2908 (m), 2870 (m), 1703 (w), 1680 (vs), 1651 (w), 1601 (m), 1497 (w), 1477 (s), 1458 (s), 1431 (m), 1396 (w), 1365 (m), 1319 (w), 1286 (m), 1261 (s), 1234 (m), 1221 (m), 1202 (w), 1153 (w), 1122 (s), 1099 (s), 1061 (m), 1024 (m), 935 (vw), 926 (w), 906 (m), 895 (w), 858 (m), 800 (m), 750 (vs), 725 (s), 710 (w), 661 (w), 644 (vw), 625 (vw). **HRMS** (DART+): *m/z* = 789.4441 [M+H]⁺ (calc. for [M+H]⁺: *m/z* = 789.4415).

Synthesis of di-*tert*-butyl-4b1-methyl-4b,8b,24b-tripropyl-15,18-bis((tri-*iso*-propylsilyl)ethynyl)-4b,4b1,8b,24b-tetrahydrobenzo[5,6]indeno[1',2',3':3,4]pentaleno[1,2-*l*] quinoxalino[2',3':9,10]phenanthro[4,5-*abc*]phenazine (TBTQ-QPP)



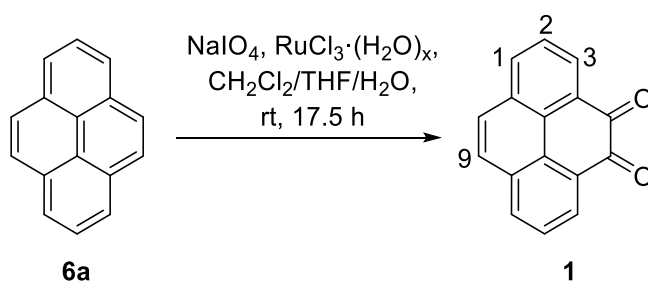
Dione **83** (12 mg, 15.0 μmol) and diamine **3c**^[169] (10 mg, 22.0 μmol) were dissolved in CHCl₃ (0.8 mL) and AcOH (0.1 mL) and stirred at 70 °C for 20 h. After cooling to rt, MeOH (8 mL) was added to the orange solution and the precipitate was collected by filtration, washed with MeOH (20 mL) and purified by flash column chromatography (PE-CH₂Cl₂ (4:1), [*R*_f = **0.17**]). **TBTQ-QPP** was obtained as a bright yellow solid (15 mg, 12.0 μmol, 72%). **m.p.**: 310 °C (decomp.). ¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ [ppm] = 9.87 (d, ⁴*J* = 1.2 Hz, 2H, *H*-1), 9.78 (d, ⁴*J* = 1.5 Hz, 2H, *H*-3), 8.34 (s, 2H *H*-5), 8.02 (s, 2H, *H*-13), 7.64 (d, ³*J* = 7.8 Hz, 2H, *H*-18/21), 7.35 (d, ³*J* = 7.6 Hz, 2H, *H*-18/21), 7.25 (t, ³*J* = 7.6 Hz, 2H, *H*-19), 7.18 (t, ³*J* = 7.3 Hz, 2H, *H*-20), 2.44 (t, ³*J* = 7.8 Hz, 4H, *H*-5d), 2.30-2.23 (m, 2H, *H*-21c), 1.76 (s, 3H, *H*-5c'), 1.74 (s, 18H, *H*-^{*t*}Bu), 1.35-1.25 (m, 48H, *H*-TIPS/*H*-5e/21d), 1.03-0.97 (m, 9H, *H*-5f/21d). ¹³C-NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ [ppm] =

153.7 (C-5a), 150.9 (C-2), 148.4 (C-21a), 147.5 (C-18a), 143.6 (C-10b), 142.4 (C-3b/4a), 142.2 (C-3b/4a), 142.1 (C-11a), 135.0 (C-13), 129.7 (C-17), 129.4 (C-10a), 127.7 (C-19/20), 126.1 (C-3a), 125.4 (C-1), 124.8 (C-3), 124.4 (C-12), 124.1 (C-18/21), 123.5 (C-18/21), 122.9 (C-5), 104.6 (C-12a), 99.9 (C-12b), 72.4 (C-5c), 68.0 (C-21b), 67.4 (C-5b), 42.1 (C-5d), 40.8 (C-21c), 36.0 (C_q-^tBu), 32.0 (C-Me_tBu), 20.7 (C-5e/21d), 19.1 (C-H_{TIPS}), 15.6 (C-5c'), 15.4 (C-21e), 15.3 (C-5f), 11.8 (C-Me_{TIPS}). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3065 (vw), 2957 (s), 2926 (s), 2864 (s), 2363 (w), 2150 (w), 1608 (w), 1560 (vw), 1539 (w), 1460 (vs), 1364 (m), 1325 (m), 1306 (w), 1275 (w), 1261 (w), 1240 (m), 1202 (w), 1140 (s), 1099 (w), 1078 (w), 1059 (m), 1049 (m), 1016 (m), 993 (m), 922 (w), 904 (w), 881 (s), 845 (w), 800 (s), 752 (m), 742 (m), 677 (s), 660 (s), 625 (w). **HRMS** (MALDI+ in DCTB): m/z = 1221.7598 [M+H]⁺ (calc. for [M+H]⁺: m/z = 1221.7559). **UV/Vis** (*n*-hexane): λ_{abs} [nm] (lg ϵ) = 438 (4.27), 421 (4.45), 398 (4.35), 335 (4.70), 321 (4.45), 289 (4.58). **Fluorescence** (*n*-Hexane): λ_{em} [nm] (λ_{ex} [nm]) = 442, 469, 500 (428). **PLQY** (*n*-hexane): Φ [%] (λ_{ex} [nm]) = 10 (421).

3.5.3 Syntheses of Compounds of Chapter 3.3

3.5.3.1 Syntheses of Cyano-Substituted PPAs and Related Precursors

Synthesis of pyrene-4,5-dione **1**

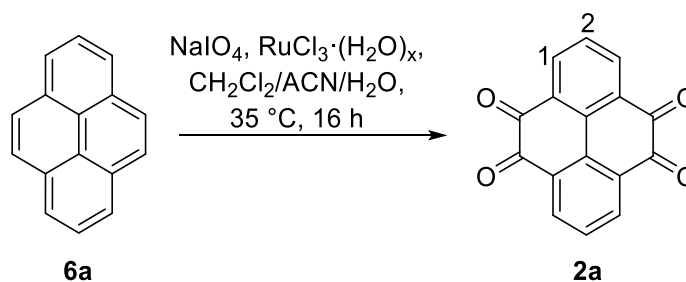


Pyrene **6a** (2.00 g, 10.0 mmol) and NaIO₄ (19.1 g, 89.0 mmol) were suspended in a mixture of THF (40 mL), CH₂Cl₂ (40 mL) and water (50 mL). RuCl₃·(H₂O)_x (250 mg, 1.00 mmol) was subsequently added and the reaction was stirred vigorously at rt for 17.5 h. The phases were separated and the aqueous phase extracted with CH₂Cl₂ (3×100 mL). The combined organic phases were washed with water (200 mL), dried over MgSO₄ and the solvents were removed under reduced pressure. The crude solid was purified by flash column chromatography (CH₂Cl₂, [R_f = 0.94, **0.16**, 0.06]) to obtain dione **1** as an orange powder (758 mg, 3.20 mmol, 45%). [Lit.:45%]^[20] **m.p.**: 295-

297 °C (decomp.) [Lit.: 299-302 °C].^[20] **¹H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm] = 8.44 (dd, ^{3,4}J = 7.4, 1.3 Hz, 2H, *H*-3), 8.12 (dd, ^{3,4}J = 8.0, 1.3 Hz, 2H, *H*-1), 7.80 (s, 2H, *H*-9), 7.70 (dd, ^{3,3}J = 8.0, 7.4 Hz, 2H, *H*-2).

Analytical data are in accordance with the literature.^[20]

Synthesis of pyrene-4,5,9,10-tetraone **2a**

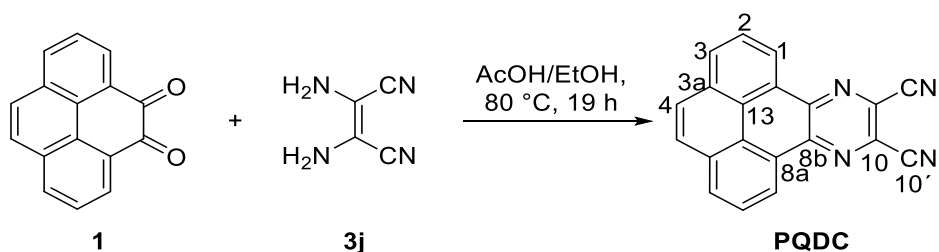


A modified, literature-known procedure was applied.^[20] Pyrene **6a** (36.4 g, 180 mmol) and NaIO₄ (308 g, 1.44 mol) were added to a three-neck round bottom flask (4 L) equipped with a mechanical stirrer and a reflux condenser. CH₂Cl₂ (700 mL) and acetonitrile (700 mL) were added to the flask and the mixture was stirred for 1 min. RuCl₃·(H₂O)_x (4.48 g, 21.6 mmol) and water (500 mL) were subsequently added and the reaction was stirred vigorously at 35 °C for 15 h. The reaction mixture was allowed to cool to rt and a dark green precipitate was filtered off and washed with EtOH (200 mL). The procedure was repeated three times with reaction times of 10-14 h. The precipitates of all batches were collected and extracted over a Celite® pad (20 cm) using a reflux column with CHCl₃ (1.5 L). The extractions gave a brown precipitate in a red solution, which was filtered off, washed with EtOH (500 mL) and dried under reduced pressure. The pure product **2a** was obtained as a yellow solid (20.6 g, 78.4 mmol, 11%). [Lit.:36%]^[20]

m.p.: 352 °C (decomp.) [Lit.: >350 °C].^[20] **¹H-NMR** (CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm] = 8.52 (d, ³J = 7.8 Hz, 4H, *H*-1), 7.73 (t, ³J = 7.8 Hz, 2H, *H*-2).

Analytical data are in accordance with the literature.^[20]

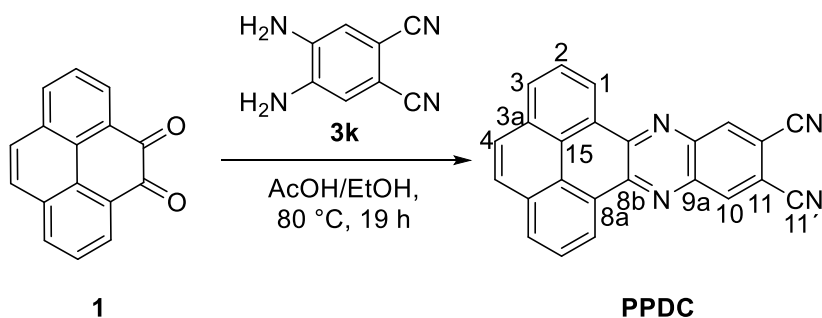
Synthesis of phenanthro[4,5-*fg*h]quinoxaline-10,11-dicarbonitrile (PQDC)



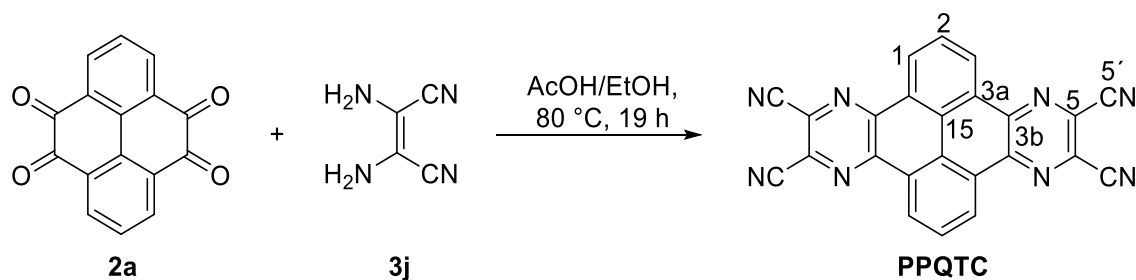
According to **GP3 PQDC** was synthesized from pyrenedione **1** (380 mg, 1.64 mmol) and 2,3-diaminomaleonitrile **3j** (230 mg, 2.13 mmol) in a mixture of AcOH (8.7 mL) and EtOH (8.7 mL). The extract was precipitated with MeOH (150 mL), filtered over a polyamide microfilter, washed with MeOH (50 mL) and dried *in vacuo* to obtain **PQDC** as a metallic golden powder (323 mg, 1.06 mmol, 64%). [Lit.: 21%]^[185] **m.p.**: 364 °C (decomp.) [Lit.: 340-350 °C (decomp.)].^[185] **¹H-NMR** (CDCl₃, 600 MHz): δ [ppm] = 9.40 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 2H, *H*-1), 8.46 (d, $^3J = 7.7$ Hz, 2H, *H*-3), 8.19 (t, $^3J = 7.7$ Hz, 2H, *H*-2), 8.13 (s, 2H, *H*-4). **¹³C-NMR** (CDCl₃, 151 MHz): δ [ppm] = 144.1 (C-13), 131.7 (C-8a), 131.6 (C-3), 130.6 (C-10), 127.80 (C-2/4), 127.79 (C-2/4), 126.9 (C-3a), 126.7 (C-8b), 125.4 (C-1), 114.0 (C-10'). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3059 (vw), 3018 (vw), 2239 (vw), 1985 (vw), 1927 (vw), 1857 (vw), 1803 (vw), 1772 (vw), 1715 (vw), 1624 (m), 1603 (w), 1574 (vw), 1562 (vw), 1545 (vw), 1533 (vw), 1514 (w), 1495 (m), 1473 (w), 1446 (w), 1425 (w), 1387 (w), 1362 (s), 1325 (m), 1296 (m), 1256 (vw), 1240 (vw), 1225 (w), 1215 (w), 1177 (m), 1142 (w), 1105 (w), 1076 (vw), 1066 (w), 1047 (vw), 1005 (vw), 999 (vw), 980 (vw), 935 (vw), 922 (vw), 837 (vs), 793 (vw), 775 (m), 717 (vs), 683 (vw), 669 (vw), 629 (vw). **UV/Vis** (CH₂Cl₂): λ_{abs} [nm] = 447, 354, 313, 284, 258. **Fluorescence** (CH₂Cl₂): λ_{em} [nm] (λ_{ex} [nm]) = 510(sh), 533 (445). **PLQY** (CH₂Cl₂): Φ [%] (λ_{ex} [nm]) = 31 (354). **HRMS** (EI⁺): m/z = 304.0751 [M]⁺ (calc. for [M]⁺: m/z = 304.0749). **Elemental analysis** calc. (%) for C₂₀H₈N₄: C: 78.94, H: 2.65, N: 18.41. Found: C: 78.55, H: 2.88, N: 18.66.

Analytical data are in accordance with the literature.^[185]

Synthesis of phenanthro[4,5-*abc*]phenazine-11,12-dicarbonitrile (PPDC)

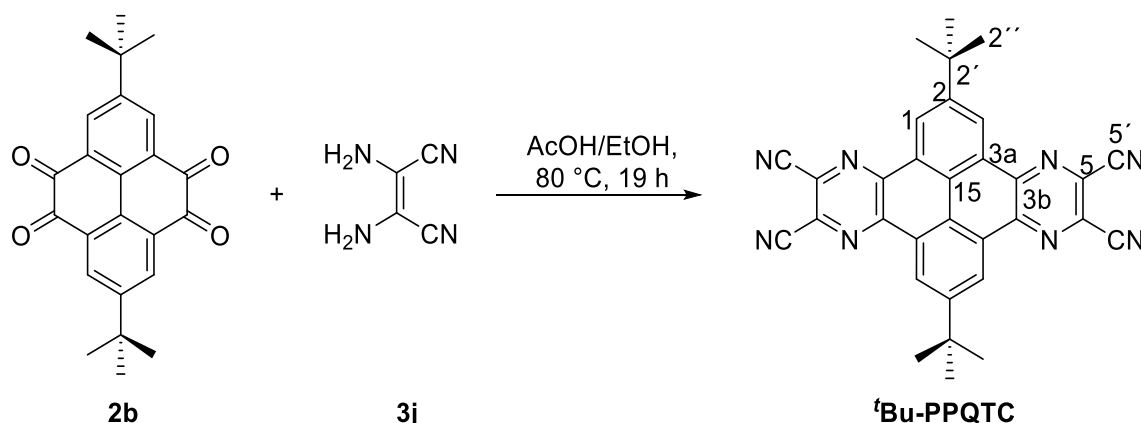


According to **GP4** **PPDC** was synthesized from pyrenedione **1** (464 mg, 2.00 mmol) and 4,5-diaminophthalonitrile **3k** (321 mg, 2.00 mmol) in a mixture of AcOH (10 mL) and EtOH (10 mL). The crude product was refluxed in a mixture of THF (300 mL) and MeOH (100 mL), followed by filtrating over a polyamide microfilter while still hot. After cooling to rt and drying *in vacuo* **PPDC** was obtained as a bright orange powder (582 mg, 1.64 mmol, 82%). An aliquot was further purified by sublimation in a Kugelrohr oven (250 °C, 3-6 · 10⁻³ mbar) to obtain fine orange needles. **m.p.**: 393.3-398.5 °C (after sublimation). **¹H-NMR** (THF-*d*₈, 600 MHz): δ [ppm] = 9.56 (d, ³J = 7.7 Hz, 2H, *H*-1), 8.81 (s, 2H, *H*-10), 8.41 (d, ³J = 7.7 Hz, 2H, *H*-3), 8.15 (t, ³J = 7.7 Hz, 2H, *H*-2), 8.10 (s, 2H, *H*-4). **¹³C-NMR** (THF-*d*₈, 151 MHz): δ [ppm] = 147.1 (C-15), 142.4 (C-9a/11), 137.5 (C-10), 131.8 (C-3), 131.6 (C-8b), 128.3 (C-8a), 127.7 (C-4), 127.6 (C-2), 126.9 (C-3a), 125.6 (C-1), 115.4 (C-9a/11/11'), 113.5 (C-9a/11/11'). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3090 (vw), 3063 (vw), 3036 (vw), 2235 (w), 1956 (vw), 1851 (vw), 1824 (vw), 1770 (vw), 1689 (vw), 1620 (w), 1605 (w), 1545 (vw), 1520 (vw), 1497 (vw), 1468 (w), 1446 (w), 1433 (w), 1400 (m), 1358 (m), 1346 (w), 1313 (m), 1298 (m), 1261 (vw), 1236 (w), 1223 (vw), 1173 (w), 1147 (w), 1095 (w), 1076 (w), 1063 (w), 1045 (vw), 982 (vw), 920 (m), 887 (m), 845 (vs), 827 (w), 789 (w), 775 (w), 717 (vs), 629 (m). **HRMS** (EI⁺): *m/z* = 354.0859 [M]⁺ (calc. for [M]⁺: *m/z* = 354.0905). **Elemental analysis** calc. (%) for C₂₄H₁₀N₄: C: 81.35, H: 2.84, N: 15.81. Found: C: 81.35, H: 2.98, N: 16.05. **UV/Vis** (CH₂Cl₂): λ_{abs} [nm] = 485, 460, 348, 333, 319, 289. **Fluorescence** (CH₂Cl₂): λ_{em} [nm] (λ_{ex} [nm]) = 534 (475). **PLQY** (CH₂Cl₂): Φ [%] (λ_{ex} [nm]) = 37 (330).

Synthesis of pyrazino[2',3':9,10]phenanthro[4,5-fgh]quinoxaline-5,6,12,13-tetracarbonitrile (PPQTC)


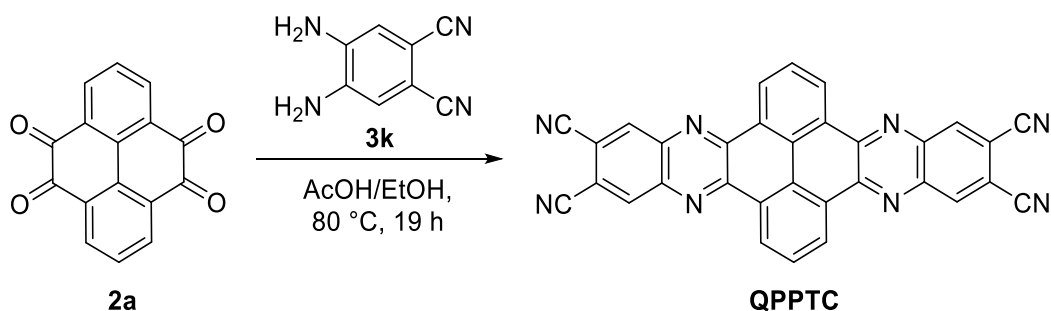
According to **GP3** **PPQTC** was synthesized from pyrene tetraone **2a** (240 mg, 900 μmol) and 2,3-diaminomaleonitrile **3j** (255 mg, 2.35 mmol) in a mixture of AcOH (4.8 mL) and EtOH (4.8 mL). After cooling the reaction mixture to rt, the extract was filtered over a polyamide microfilter, washed with MeOH (50 mL) and dried *in vacuo* to obtain **PPQTC** as dark yellow flakes (241 mg, 593 μmol , 65%). [Lit.: 66%]^[180] **m.p.**: 265 °C (decomp.) [Lit.: >330 °C].^[180] **¹H-NMR** (THF-*d*₈, 600 MHz): δ [ppm] = 9.72 (d, ³*J* = 7.9 Hz, 4H, *H*-1), 8.47 (t, ³*J* = 7.8 Hz, 2H, *H*-2). **¹³C-NMR** (THF-*d*₈, 151 MHz): δ [ppm] = 143.6 (C-15), 133.0 (C-3b/5), 130.9 (C-1), 130.5 (C-2), 129.8 (C-3b/5), 128.7 (C-3a), 115.0 (C-5'). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3065 (vw), 3047 (vw), 2978 (vw), 2872 (vw), 2241 (vw), 2012 (vw), 1686 (vw), 1527 (vw), 1499 (w), 1454 (w), 1391 (m), 1364 (vs), 1323 (w), 1300 (w), 1271 (vw), 1248 (vw), 1213 (m), 1167 (w), 1149 (vw), 1140 (w), 1128 (w), 1117 (w), 1097 (w), 1055 (w), 1030 (vw), 1009 (vw), 997 (vw), 916 (vw), 893 (w), 860 (w), 825 (m), 727 (m), 706 (vw), 692 (vw), 677 (vw), 658 (vw). **HRMS** (DART+): m/z = 424.1052 [$\text{M}+\text{NH}_4$]⁺ (calc. for [$\text{M}+\text{NH}_4$]⁺: m/z = 424.1054). **Elemental analysis** calc. (%) for C₂₄H₆N₈: C 70.94, H: 1.49, N: 27.58. Found: C: 70.39, H: 1.82, N: 27.46. **UV/Vis** (CH₂Cl₂): λ_{abs} [nm] = 411, 389, 330, 288, 267. **Fluorescence** (CH₂Cl₂): λ_{em} [nm] (λ_{ex} [nm]) = 437 (401). **PLQY** (CH₂Cl₂): Φ [%] (λ_{ex} [nm]) = 37 (330).

Analytical data are in accordance with the literature.^[180]

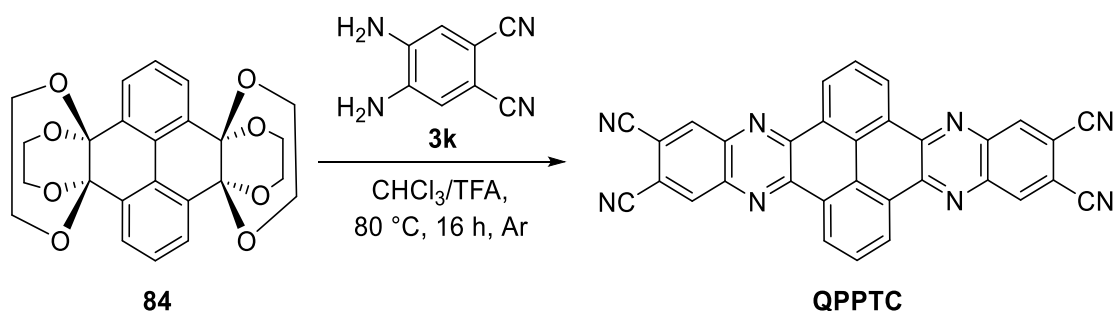
Synthesis of 2,9-di-*tert*-butylpyrazino[2',3':9,10]phenanthro[4,5-*fgh*]quinoxaline-5,6,12,13-tetracarbonitrile (^tBu-PPQTC)


According to **GP3** ^tBu-PPQTC was synthesized from pyrene tetraone **2b** (374 mg, 1.00 mmol) and 2,3-diaminomaleonitrile **3j** (281 mg, 2.60 mmol) in a mixture of AcOH (5 mL) and EtOH (5 mL). After cooling to rt, the Soxhlet extract was filtered over a polyamide microfilter and washed with MeOH (50 mL). The precipitate from the filtrate was filtered off, washed with MeOH (50 mL) again and dried *in vacuo* to obtain ^tBu-PPQTC as pale-yellow flakes (336 mg, 648 μmol, 65%). [Lit.: 63%]^[15f] **m.p.:** >410 °C (decomp.). **¹H-NMR** (CD₂Cl₂, 600 MHz): δ [ppm] = 9.71 (s, 4 H, *H*-1), 1.67 (s, 18 H, *H*-^tBu). **¹³C-NMR** (CD₂Cl₂, 151 MHz): δ [ppm] = 153.9 (C-2), 143.9 (C-15), 131.5 (C-3b/5), 128.5 (C-1), 127.3 (C-3a), 114.5 (C-5'), 36.7 (C-2'), 31.9 (C-2''). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2970 (m), 2932 (w), 2910 (w), 2874 (w), 2241 (vw), 1844 (vw), 1605 (w), 1526 (w), 1495 (m), 1479 (m), 1466 (m), 1429 (vs), 1412 (s), 1373 (s), 1365 (s), 1342 (vs), 1281 (s), 1238 (s), 1225 (m), 1202 (w), 1153 (s), 1068 (vw), 1030 (vw), 1005 (w), 987 (w), 933 (w), 908 (s), 872 (w), 850 (w), 760 (vw), 735 (s), 706 (w), 677 (vw), 650 (w), 606 (m). **HRMS** (DART+): *m/z* = 536.2295 [M+NH₄]⁺ (calc. for [M+NH₄]⁺: *m/z* = 536.2306). **Elemental analysis** calc. (%) for C₂₄H₆N₈: C: 74.12, H: 4.28, N: 21.61. Found: C: 73.60, H: 4.52, N: 21.16. **UV/Vis** (CH₂Cl₂): λ_{abs} [nm] = 418, 345, 296. **Fluorescence** (CH₂Cl₂): λ_{em} [nm] (λ_{ex} [nm]) = 461, 529 (408). **PLQY** (CH₂Cl₂): Φ [%] (λ_{ex} [nm]) = 15 (346).

Analytical data are in accordance with the literature.^[15f]

Synthesis of quinoxalino[2',3':9,10]phenanthro[4,5-*abc*]phenazine-6,7,15,16-tetracarbonitrile (QPPTC)**Method A:**

According to **GP4 QPPTC** pyrene tetraone **2a** (197 mg, 750 μmol) and 4,5-diaminophthalonitrile **3k** (335 mg, 2.12 mmol) were suspended in a mixture of AcOH (10 mL) and EtOH (10 mL). The crude product was extracted via a Soxhlet apparatus with THF for 19 h and dried *in vacuo* to give the product as yellow powder (203 mg, 328 μmol , 53%). [Lit.: 86%]^[183]

Method B:

Tetraketale **84** (100 mg, 230 μmol) and 4,5-diaminophthalonitrile **3k** (102 mg, 640 μmol) were stirred in a mixture of CHCl_3 (4.5 mL) and trifluoroacetic acid (1.5 mL) at 70 °C for 16 h under Ar atmosphere. After cooling to rt, EtOH (10 mL) was added. The solid was filtered off and washed with EtOH (10 mL) to afford **QPPTC** as a yellow solid (112 mg, 220 μmol , 96%).

m.p.: >410 °C (decomp.) [Lit.: 282 °C].^[183] **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3072 (vw), 3043 (vw), 2237 (w), 1736 (vw), 1678 (vw), 1610 (vw), 1597 (vw), 1566 (vw), 1535 (w), 1458 (m), 1412 (m), 1400 (m), 1362 (w), 1342 (s), 1306 (w), 1225 (w), 1175 (vw), 1161 (vw), 1103 (s), 1036 (vw), 1007 (vw), 995 (vw), 968 (w), 951 (vw), 922 (m), 895 (vs), 868 (vw), 833 (w), 814 (s), 771 (vw), 752 (vw), 737 (w), 719 (vs), 690 (vw), 617 (w). **HRMS**

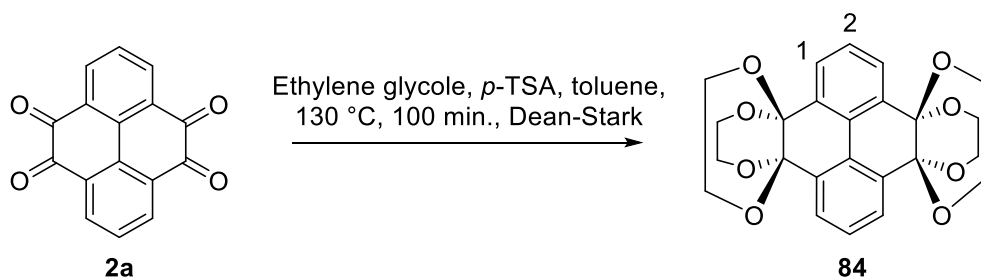
(DART+): $m/z = 524.1364$ $[M+NH_4]^+$ (calc. for $[M+NH_4]^+$: $m/z = 524.1367$). **Elemental analysis** calc. (%) for $C_{32}H_{10}N_8 \cdot (H_2O)_{0.5}$: C: 74.56, H: 2.15, N: 21.74. Found: C: 74.44, H: 2.23, N: 21.75. **UV/Vis** (*o*-DCB): λ_{abs} [nm] = 440, 412, 390, 335, 309. **Fluorescence** (*o*-DCB): λ_{em} [nm] (λ_{ex} [nm]) = 449, 475, 526^{sh} (430). **PLQY** (*o*-DCB): Φ [%] (λ_{ex} [nm]) = 8.9 (412).

Analytical data are in accordance with the literature.^[183]

Due to low solubility no NMR spectra could be obtained.

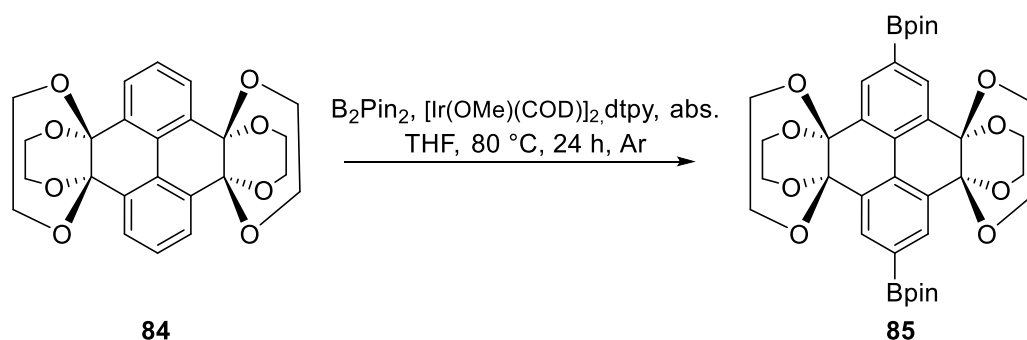
3.5.3.2 Syntheses of Pyrene-Substituted QPPs and Related Precursors

Synthesis of 5,6,12,13-tetrahydro-3*b*,7*a*:10*b*,14*a*-bis(epoxyethanoxy)pyrene [4,5-*b*:9,10-*b'*] bis([1,4]dioxine) **84**



Tetraone **10** (18.0 g, 68.6 mmol) was suspended in toluene (690 mL) in a round bottom flask (2 L) equipped with a Dean-Stark trap and a reflux condenser. Ethylene glycol (690 mL, 12.4 mol) and *p*-toluenesulfonic acid (30.0 g, 157 mmol) were added to the flask, the reaction mixture was heated to 130 °C and stirred until no H₂O formation could be observed (100 min). The light-yellow reaction mixture was allowed to cool to rt and a colorless precipitate was filtered off. The precipitate was washed with MeOH (100 mL) and dried under reduced pressure to give **84** as a colorless solid (24.5 g, 56.0 mmol, 82%). [Lit.: 67%]^[124d] **m.p.**: 334 °C. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.77 (d, 4H, *H*-1), 7.50 (t, 2H, *H*-2), 4.20 (br s, 8H, *H*-CH₂), 3.67 (br s, 8H, *H*-CH₂).

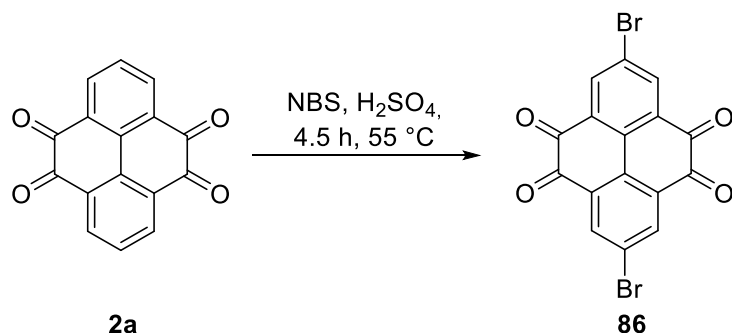
Analytical data are in accordance with the literature.^[124d]

Synthesis of 2,9-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-5,6,12,13-tetrahydro-3b,7a:10b,14a-bis(epoxyethanoxy)pyreno[4,5-b:9,10-b']bis([1,4]dioxine) **85**

A modified procedure from the literature was applied.^[124d] A screw cap reaction tube was charged with B_2pin_2 (2.08 g, 8.21 mmol) and (1,5-*cyclo*-octadiene)(methoxy) iridium(I) dimer (1.56 g, 2.36 mmol) and 4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-dipyridyl (914 mg, 3.41 mmol) were added under Ar atmosphere. Abs. THF (66 mL) was added to the reaction vessel and the mixture was stirred for 20 min. at rt. Abs. THF (400 mL) was added to a three necked round bottom flask equipped with a reflux condenser. To the flask tetraketale **84** (23.0 g, 52.5 mmol) and B_2pin_2 (37.4 g, 147 mmol) were added under Ar atmosphere. The catalyst solution was added and the reaction mixture was stirred under Ar atmosphere at 80 °C for 24 h. The reaction mixture was allowed to cool to rt and the precipitate was filtered off. The precipitate was washed with MeOH (100 mL) and dried under reduced pressure. The crude product was obtained as a colorless solid (40.4 g). For further purification the crude product was dissolved in 1 L CHCl_3 at reflux under constant stirring. Boiling EtOH (900 mL) was added and the solution was allowed to cool to rt while stirring slowly. After cooling in an ice bath, the crystalline solid was filtered off and washed with MeOH to obtain the product **85** as a colorless solid (32.2 g, 46.6 mmol, 89%). [Lit.: 88%]^[124d] **m.p.**: 345-346 °C (dec.). **¹H-NMR** (CDCl_3 , 500 MHz): δ [ppm] = 8.21 (s, 4H, *H*-Ar), 4.23 (br s, 8H, *H*- CH_2), 3.66 (br s, 8H, *H*- CH_2).

Analytical data are in accordance with the literature.^[124d]

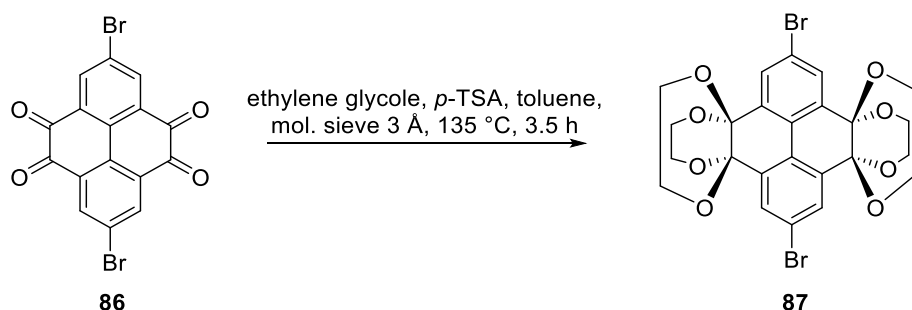
Synthesis of 2,7-dibromopyrene-4,5,9,10-tetraone **86**



A modified literature procedure was applied.^[193] Pyrene tetraone **2a** (157 mg, 600 μmol) and NBS (267 mg, 1.50 mmol) were stirred in conc. H_2SO_4 (1.8 mL) for 1 h at rt and 3.5 h at 55 $^\circ\text{C}$. After cooling to rt water (8 mL) was added. The precipitate was filtered off, washed with H_2O and MeOH and recrystallized from EtOH/ CHCl_3 . The product **86** was obtained as a yellow solid (143 mg, 340 μmol , 56%). [Lit.: 78%]^[193] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ [ppm] = 8.60 (s, 4H).

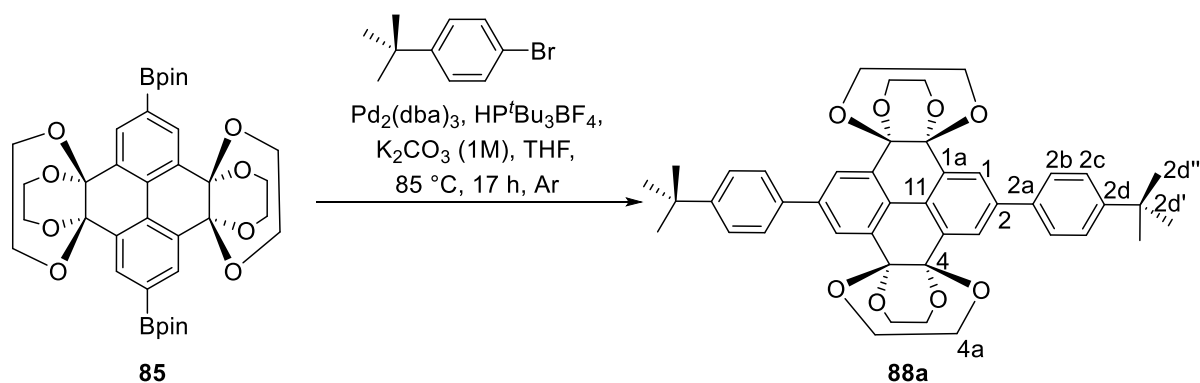
Analytical data are in accordance with the literature.^[193]

Synthesis of 2,9-dibromo-5,6,12,13-tetrahydro-3*b*,7*a*:10*b*,14*a*-bis(epoxyethanoxy)pyreno[4,5-*b*:9,10-*b'*]bis([1,4]dioxine) **87**



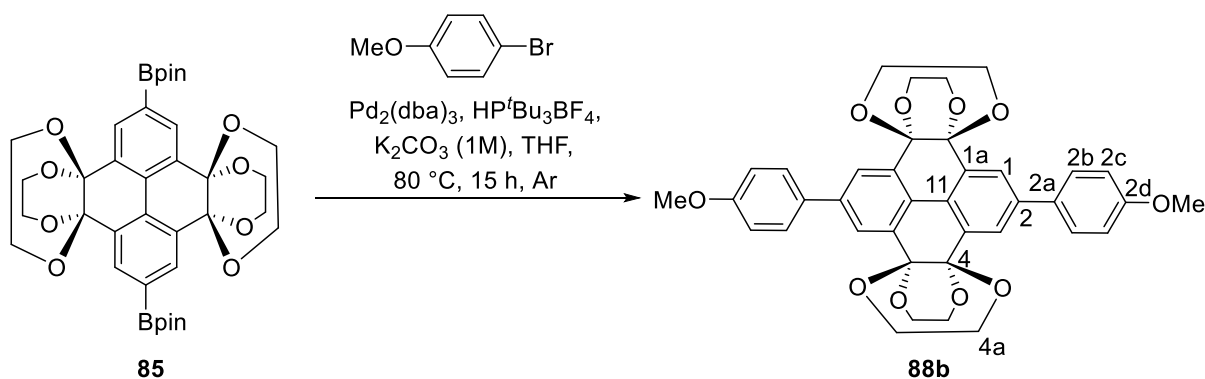
Tetraone **86** (50 mg, 120 μmol), ethylene glycol (30 μL , 580 μmol) and *p*-toluenesulfonic acid (48 mg, 280 μmol) were refluxed over molecular sieve (3 \AA) for 3.5 h at 135 $^\circ\text{C}$. After cooling to rt the colorless suspension was filtered off, washed with MeOH and PE to afford the product **87** as a colorless solid (62 mg, 100 μmol , 86%). [Lit.: 63%]^[194] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): δ [ppm] = 7.89 (s, 4H, *H*-Ar), 4.21 (br s, 8H, *H*- CH_2), 3.66 (br s, 8H, *H*- CH_2).

Analytical data are in accordance with the literature.^[194]

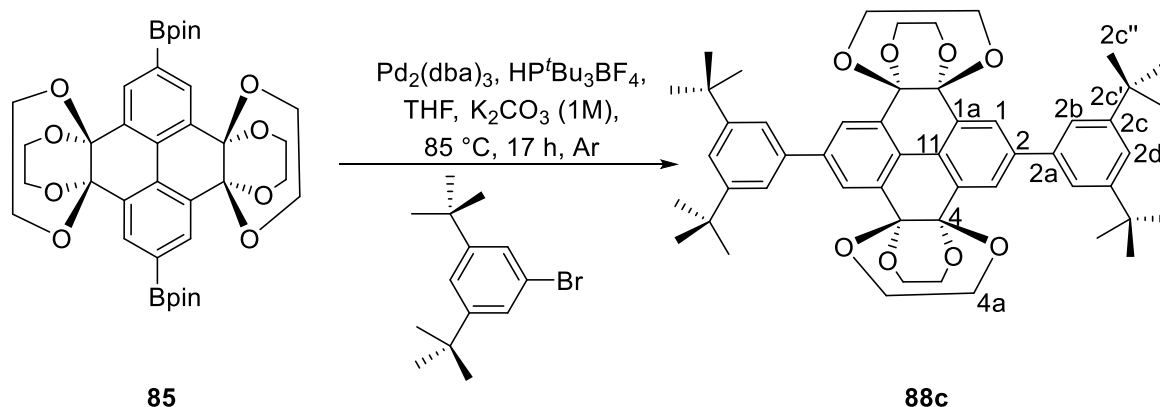
Synthesis of 2,9-bis(4-(*tert*-butyl)phenyl)-5,6,12,13-tetrahydro-3*b*,7*a*:10*b*,14*a*-bis(epoxyethanoxy)pyreno[4,5-*b*:9,10-*b'*]bis([1,4]dioxine) **88a**


A screw capped vial (8 mL) was charged with borylated tetraketale **85** (82 mg, 120 μmol). 1-Bromo-4-*tert*-butylbenzene (76 mg, 350 μmol) was added as a solution in THF (0.5 mL), followed by aqueous 1M K_2CO_3 solution (0.5 mL) under Ar atmosphere. While stirring $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (3 mg, 3.6 μmol) and $\text{HP}^t\text{Bu}_3\text{BF}_4$ (4 mg, 14.2 μmol) were added. The mixture was stirred vigorously at 85 °C for 15 h. The reaction mixture was allowed to cool to rt and extracted with CH_2Cl_2 (4 \times 5 mL). The combined organic phases were dried over MgSO_4 and the solvents were removed under reduced pressure. The crude product was purified by flash column chromatography (CH_2Cl_2 :PE (1:1), [R_f = 0.17, **0.08**, 0.00]) to obtain the product **88a** as a colorless solid (69 mg, 98.2 μmol , 82%). **m.p.**: 310 °C (decomp.). **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3 , 600 MHz): δ [ppm] = 8.03 (s, 4H, *H*-1), 7.70 (d, 3J = 8.4 Hz, 4H, *H*-2*b*), 7.50 (d, 3J = 8.4 Hz, 4H, *H*-2*c*), 4.22 (br s, 8H, *H*-4*a*), 3.72 (br s, 8H, *H*-4*a*), 1.38 (s, 18H, *H*^{*t*}Bu). **$^{13}\text{C-NMR}$** (150 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 151.04 (C-2*a*), 142.11 (C-2*d*), 137.55 (C-1*a*/11), 133.39 (C-1*a*/11), 128.00 (C-2), 127.05 (C-2*b*), 125.90 (C-2*c*), 125.51 (C-1), 92.93 (C-4), 34.77 (C-2*c'*), 31.52 (C-2*c''*), 29.86 (C-4*a*). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3049 (vw), 2961 (m), 2874 (w), 1616 (vw), 1518 (vw), 1454 (m), 1394 (w), 1362 (w), 1284 (w), 1263 (m), 1230 (w), 1180 (m), 1099 (vs), 1084(vs), 1012 (vs), 960 (s), 939 (w), 922 (w), 901 (m), 885 (m), 837 (m), 810 (w), 796 (w), 777 (w), 756 (m), 744 (m), 731 (w), 694 (w), 673 (w), 656 (w), 631 (w). **MS** (MALDI+ in DCTB): m/z = 702.284 [M]⁺ (calc. for [M]⁺: m/z = 702.319). **Elemental analysis** calc. (%) for $\text{C}_{44}\text{H}_{48}\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$: C: 73.31, H: 6.71. Found: C: 73.26, H: 6.40.

Synthesis of 2,9-bis(4-methoxyphenyl)-5,6,12,13-tetrahydro-3b,7a:10b,14a-bis (epoxyethanoxy)pyreno[4,5-b:9,10-b']bis([1,4]dioxine) **88b**

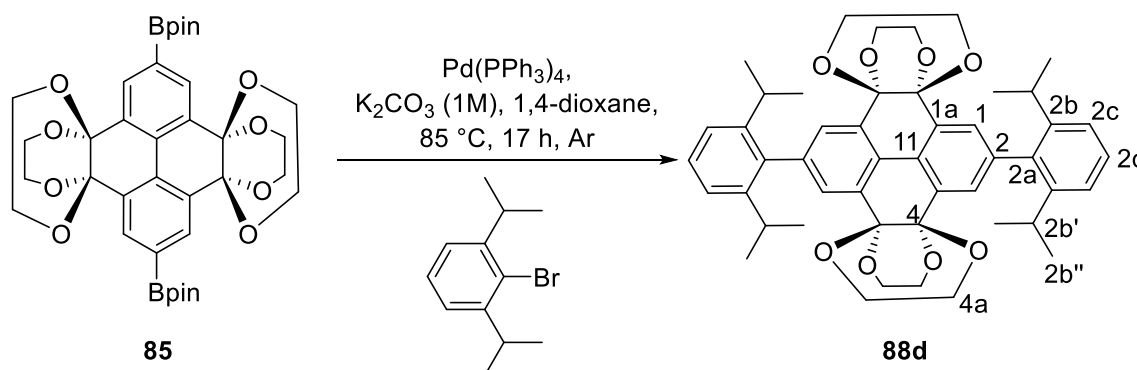


To a mixture of tetraketale **85** (138 mg, 200 μmol), 4-bromoanisole (112 mg, 600 μmol), 1M aq. K_2CO_3 (0.8 mL) and THF (0.8 mL) under Ar atmosphere, $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (5 mg, 5.5 μmol) and $\text{HP}^t\text{Bu}_3\text{BF}_4$ (7 mg, 24.1 μmol) were added. The reaction mixture was stirred at $80\text{ }^\circ\text{C}$ for 15 h. After cooling to rt, the mixture was extracted with CH_2Cl_2 (3 \times 5 mL) and dried over MgSO_4 . The solvent was removed under reduced pressure and the crude product was purified by flash column chromatography (CH_2Cl_2 , [R_f = 0.21, **0.13**, 0.10]) and subsequently recrystallized from PE/ CHCl_3 to obtain the pure product **88b** as colorless solid (98 mg, 150 μmol , 75%). **m.p.**: $>410\text{ }^\circ\text{C}$ (decomp.). **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3 , 600 MHz): δ [ppm] = 7.98 (s, 4H, *H*-1), 7.81-7.52 (m, 4H, *H*-2c), 7.10-6.86 (m, 4H, *H*-2b), 4.23 (s, 8H, *H*-4a), 3.87 (s, 6H, *H*-Methyl), 3.73 (s, 8H, *H*-4a). **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 151 MHz): δ [ppm] = 159.7 (C-2a), 141.9 (C-2d), 133.4 (C-1a/11), 132.9 (C-1a/11), 128.4 (C-2c), 127.6 (C-4), 125.1 (C-1), 114.4 (C-2b), 92.9 (C-4a), 55.5 (C-Methyl). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2949 (w), 2874 (vw), 2835 (vw), 1607 (w), 1578 (vw), 1516 (m), 1452 (m), 1394 (vw), 1339 (w), 1286 (w), 1250 (s), 1178 (s), 1097 (vs), 1082 (vs), 1047 (w), 1013 (vs), 961 (s), 932 (w), 905 (s), 887 (w), 831 (s), 804 (m), 787 (w), 752 (m), 729 (w), 644 (vw). **HRMS** (EI+): m/z = 650.2163 [M]⁺ (calc. for [M]⁺: m/z = 650.2152).

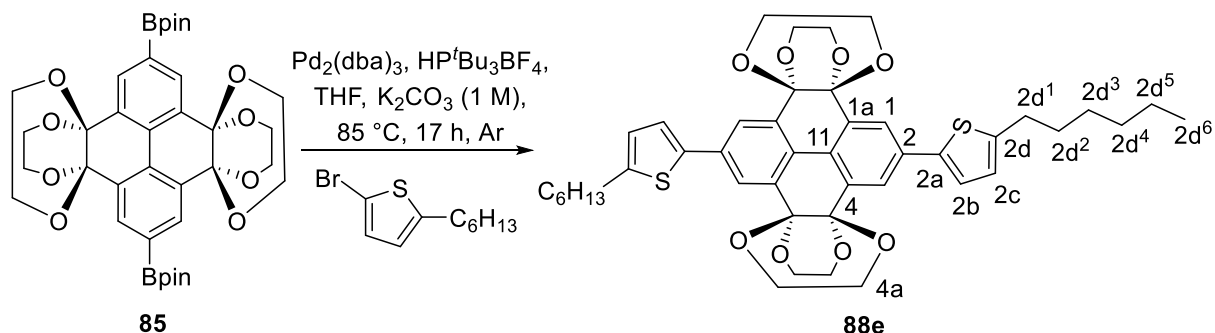
Synthesis of 2,9-bis(3,5-(di-*tert*-butyl)phenyl)-5,6,12,13-tetrahydro-3*b*,7*a*:10*b*, 14*a*-bis(epoxyethanoxy)pyreno[4,5-*b*:9,10-*b'*]bis([1,4]dioxine) **88c**


To a mixture of tetraketale **85** (242 mg, 350 μmol), 1-bromo-3,5-di-*tert*-butylbenzene (283 mg, 1.05 mmol), 1M aq. K_2CO_3 (1.3 mL) and THF (1.3 mL) under Ar atmosphere, $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (32 mg, 35.0 μmol) and $\text{HP}^t\text{Bu}_3\text{BF}_4$ (25 mg, 87.5 μmol) were added. The reaction mixture was stirred at 85 °C for 17 h. After cooling to rt, the mixture was extracted with CH_2Cl_2 (15 mL) and dried over MgSO_4 . The solvent was removed under reduced pressure and the crude product was purified by flash column chromatography (CH_2Cl_2 -PE (1:2), [R_f = 0.13, **0.10**]) to obtain the pure product **88c** as colorless solid (177 mg, 220 μmol , 63%). **m.p.**: 308 °C (decomp.). **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3 , 600 MHz): δ [ppm] = 7.98 (s, 4H, *H*-1), 7.53 (d, 4J = 1.7 Hz, 4H, *H*-2*b*), 7.51 (s, 2H, *H*-2*d*), 4.38-3.49 (m, 16H, *H*-4), 1.41 (s, 36H, *H*-*t*Bu). **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 150 MHz): δ [ppm] = 151.4 (C-2*a*), 143.8 (C-2*c*), 140.5 (C-2), 133.2 (C-1*a*/11), 128.1 (C-1*a*/11), 126.2 (C-1), 122.2 (C-2*b*), 122.1 (C-2*d*), 93.0 (C-4), 35.3 (C-2*c*'), 31.7 (C-2*c*''), 25.0 (C-4*a*). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3646 (w), 3541 (w), 3419 (w), 3063 (m), 2960 (m), 2870 (m), 2726 (w), 1767 (w), 1596 (m), 1467 (m), 1426 (m), 1393 (w), 1363 (m), 1288 (m), 1264 (m), 1250 (m), 1181 (m), 1098 (s), 1015 (m), 975 (m), 920 (m), 896 (m), 874 (m), 798 (w), 754 (m), 734 (m), 712 (m), 667 (m). **MS** (MALDI+ in DCTB): m/z = 814.446 [M]⁺ (calc. for [M]⁺: m/z = 814.444). **Elemental analysis** calc. (%) for $\text{C}_{52}\text{H}_{62}\text{O}_8 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.5}$: C: 75.79, H: 7.71. Found: C: 75.70, H: 7.62.

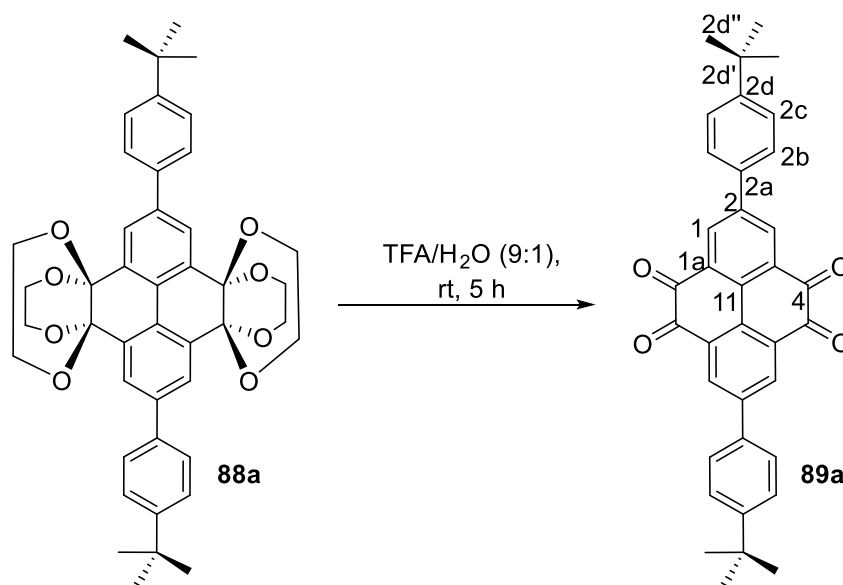
Synthesis of 2,9-bis(2,6-(di-*iso*-propyl)phenyl)-5,6,12,13-tetrahydro-3b,7a:10b, 14a-bis(epoxyethanoxy)pyreno[4,5-*b*:9,10-*b'*]bis([1,4]dioxine) **88d**



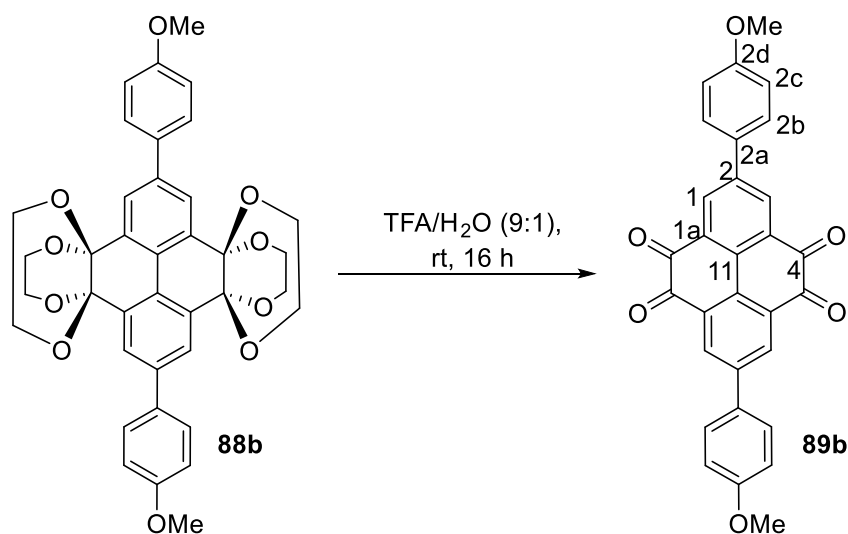
To a mixture of tetraketale **85** (207 mg, 300 μmol), 1-bromo-2,6-di-*iso*-propylbenzene (217 mg, 900 μmol), 1M aq. K_2CO_3 (1.2 mL) and THF (1.2 mL) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (52 mg, 45.0 μmol) was added under Ar atmosphere. The reaction mixture was stirred at 80 $^\circ\text{C}$ for 20 h. After cooling to rt, the mixture was extracted with CH_2Cl_2 (15 mL) and dried over MgSO_4 . The solvent was removed under reduced pressure and the crude product purified by flash column chromatography (CH_2Cl_2 -PE (1:2), [$R_{f,\text{DCM}} = \mathbf{0.63}$, 0.1]), followed by recrystallization from EtOH/ CHCl_3 . The product **88d** was obtained as colorless solid (45 mg, 59.3 μmol , 20%). **m.p.**: 342 $^\circ\text{C}$ (decomp). **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 7.63 (s, 4H, *H*-1), 7.36 (m, 2H, *H*-2d), 7.22 (d, $^3J = 7.7$ Hz, 4H, *H*-2c), 4.17 (br s, 8H, *H*-4a), 3.71 (br s, 8H, *H*-4a) 2.71 (m, 4H, *H*-2b'), 1.12 (d, $^3J = 6.9$ Hz, 24H, *H*-2b''). **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 100 MHz): δ [ppm] = 146.8 (C-2b), 141.7 (C-2a), 138.9 (C-1a/11), 132.8 (C-1a/11), 128.5 (C-1), 128.2 (C-2d), 127.7 (C-2), 122.8 (C-2c), 92.9 (C-4), 30.6 (C-2b'), 24.3 (C-2b''), 18.6 (C-4a). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2967 (w), 2867 (w), 1576 (w), 1463 (m), 1338 (w), 1361 (w), 1314 (w), 1277 (m), 1260 (w), 1240 (w), 1181 (w), 1118 (m), 1086 (s), 1078 (s), 1057 (w), 1046 (w), 1037 (w), 1021 (m), 1008 (m), 1000 (m), 962 (m), 909 (m), 902 (m), 888 (w), 813 (m), 772 (m), 749 (m), 694 (w), 658 (w). **MS** (MALDI+ in DCTB): $m/z = 758.288$ [M]⁺ (calc. for [M]⁺: $m/z = 758.382$). **Elemental analysis** calc. (%) for $\text{C}_{48}\text{H}_{54}\text{O}_8 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.5}$: C: 75.07, H: 7.22. Found: C: 74.84, H: 7.16.

Synthesis of 2,9-bis(2-(hexyl)thiophene)-5,6,12,13-tetrahydro-3b,7a:10b,14a-bis (epoxyethanooxy)pyreno[4,5-b:9,10-b']bis([1,4]dioxine) 88e


To a mixture of tetraketale **85** (207 mg, 300 μ mol), 5-bromo-2-hexyl-thiophene (222 mg, 900 μ mol), 1 M aq. K_2CO_3 (1.2 mL) and THF (1.2 mL) $Pd_2(dba)_3$ (27 mg, 30.0 μ mol) and $HP^tBu_3BF_4$ (22 mg, 75.0 μ mol) were added under Ar atmosphere. The reaction mixture was stirred at 85 °C for 17 h. After cooling to rt, the mixture was extracted with CH_2Cl_2 (15 mL) and dried over $MgSO_4$. The solvent was removed under reduced pressure and the crude product was purified by flash column chromatography (CH_2Cl_2 -PE (1:2), [$R_{f,DCM}$ = **0.63**, 0.30, 0.10]) and subsequently recrystallized from EtOH/ $CHCl_3$ to afford the pure product **88e** as a colorless solid (104 mg, 140 μ mol, 45%). **m.p.**: 227-228 °C (decomp.). **1H -NMR** ($CDCl_3$, 600 MHz): δ [ppm] = 7.93 (s, 4H, *H*-1), 7.26 (d, 2H+ $CHCl_3$, *H*-2b), 6.77 (d, 3J = 3.5 Hz, 2H, *H*-2c), 4.23 (br s, 8H, *H*-4a), 3.72 (br s, 8H, *H*-4a), 2.83 (t, 3J = 7.6 Hz, 4H, *H*-2d¹), 1.71 (quin, 4J = 7.6 Hz, 4H, *H*-2d²), 1.40 (quin, 4J = 6.9 Hz, 4H, *H*-2d³), 1.31-1.33 (m, 8H, *H*-2d⁴, *H*-2d⁵), 0.90 (t, 3J = 6.9 Hz, 6H, *H*-2d⁶). **^{13}C -NMR** ($CDCl_3$, 150 MHz): δ [ppm] = 146.7 (C-2d), 141.1 (C-2a), 136.0 (C-2), 133.4 (C-1a/11), 127.6 (C-1a/11), 125.3 (C-2c), 123.9 (C-2b), 123.7 (C-1), 92.8 (C-4), 31.73 (C-2d⁴/2d⁵), 31.72 (C-2d²), 30.5 (C-2d¹), 28.9 (C-2d³), 22.7 (C-2d⁴/2d⁵), 14.2 (C-2d⁶). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3675 (w), 2967 (m), 2913 (m), 1701 (w), 1611 (w), 1486 (w), 1446 (w), 1394 (w), 1265 (m), 1183 (m), 1122 (w), 1096 (m), 1079 (s), 1021 (m), 952 (m), 932 (w), 907 (w), 898 (w), 813 (w), 759 (w), 728 (w). **MS** (MALDI+ in DCTB): m/z = 770.265 [M]⁺ (calc. for [M]⁺: m/z = 770.295). **Elemental analysis** calc. (%) for $C_{44}H_{50}O_8S_2 \cdot H_2O$: C: 66.98, H: 5.96. Found: C: 67.24, H: 6.52.

Synthesis of 2,7-bis(4-(*tert*-butyl)phenyl)pyrene-4,5,9,10-tetraone **89a**

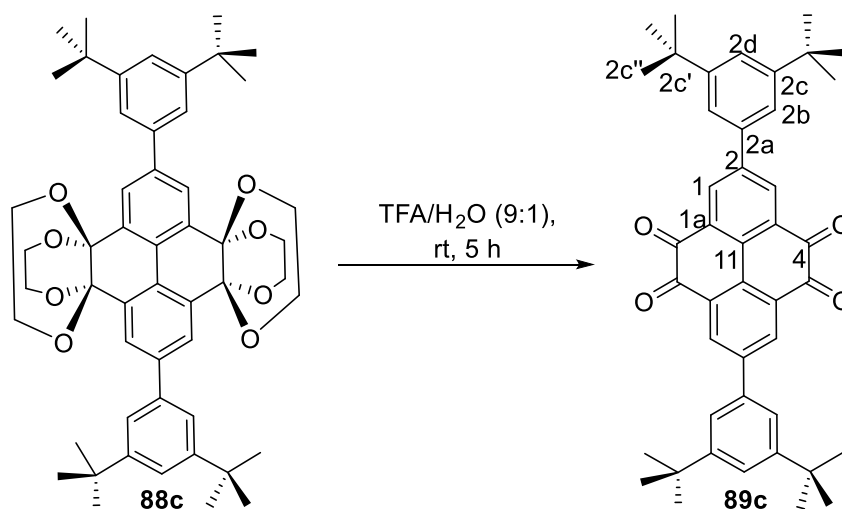
A screw capped vial (8 mL) was charged with tetraketale **88a** (54 mg, 77.0 μmol), trifluoroacetic acid (1.8 mL) and water (0.2 mL) were added. The reaction mixture was stirred for 6 h at rt. The red solid was filtered off and washed with water (20 mL), MeOH (10 mL) and PE (10 mL). The solid was dried under reduced pressure to obtain the product **89a** as a red powder (31 mg, 58.9 μmol , 76%). **m.p.**: 347-348 $^{\circ}\text{C}$ (decomp.). **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3 , 600 MHz): δ [ppm] = 8.72 (s, 4H, *H*-1), 7.71 (m, 4H, *H*-2b), 7.57 (m, 4H, *H*-2c), 1.39 (s, 18H, *H*-*t*Bu). **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 150 MHz): δ [ppm] = 178.3 (C-4), 153.2 (C-2d), 143.8 (C-2a), 134.6 (C-1), 134.0 (C-1a/11), 132.9 (C-1a/11), 131.38 (C-2), 126.7 (C-2b), 126.5 (C-2c), 35.0 (C-6), 31.4 (C-*t*Bu). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3069 (vw), 3038 (vw), 2957(m), 2905 (w), 2866 (w), 1904 (vw), 1780 (vw), 1674 (vs), 1608 (w), 1597 (w), 1568 (vw), 1537 (w), 1522 (vw), 1462 (w), 1441(m), 1429 (m), 1394 (w), 1364 (w), 1329 (m), 1304 (w), 1283 (m), 1261 (s), 1211 (m), 1167 (w), 1113 (w), 1095 (m), 1014 (w), 941 (w), 918 (m), 833 (m), 777 (w), 742 (vw), 712 (m), 692 (m), 642 (vw), 613 (w). **HRMS** (EI+): m/z = 526.2125 [M] $^+$ (calc. for [M] $^+$: m/z = 526.2144). **Elemental analysis** calc. (%) for $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{O}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.5}$: C: 80.73, H: 5.83. Found: C: 81.23, H: 6.12.

Synthesis of 2,7-bis(4-methoxy)pyrene-4,5,9,10-tetraone 89b

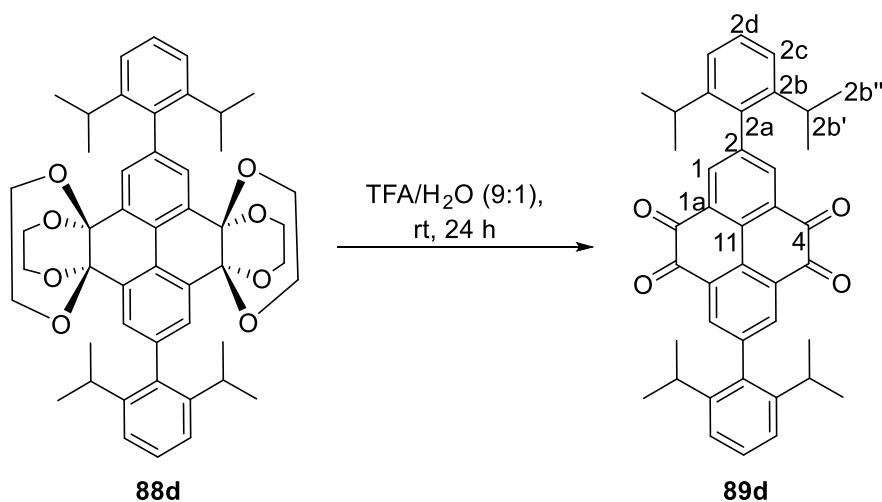
Tetraketale **88b** (87 mg, 134 μmol), trifluoroacetic acid (3.2 mL) and water (0.3 mL) were stirred for 16 h at rt. Dest water (10 mL) was added and the solid was filtered off, washed with water (20 mL) and dried under reduced pressure to obtain the product **89b** as a violet powder (43 mg, 90.6 μmol , 67%). **m.p.:** >410 °C (decomp.). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3113 (vw), 3067 (vw), 3007 (vw), 2964 (vw), 2941 (vw), 2837 (vw), 1674 (vs), 1651 (w), 1605 (m), 1551 (w), 1541 (w), 1518 (m), 1450 (m), 1433 (s), 1410 (vw), 1396 (vw), 1329 (m), 1298 (w), 1286 (w), 1265 (s), 1258 (s), 1190 (m), 1180 (m), 1097 (m), 1032 (m), 943 (w), 914 (w), 835 (s), 825 (m), 806 (m), 787 (vw), 739 (vw), 725 (vw), 710 (m), 638 (vw), 608 (w). **HRMS** (EI⁺): m/z = 474.1102 [M]⁺ (calc. for [M]⁺: m/z = 474.1103). **Elemental analysis** calc. (%) for $\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{O}_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.5}$: C: 74.53, H: 3.96. Found: C: 74.42, H: 4.02.

Due to insolubility no NMR spectra could be obtained.

Synthesis of 2,7-bis(3,5-(di-*tert*-butyl)phenyl)-4,5,9,10-tetraone **89c**

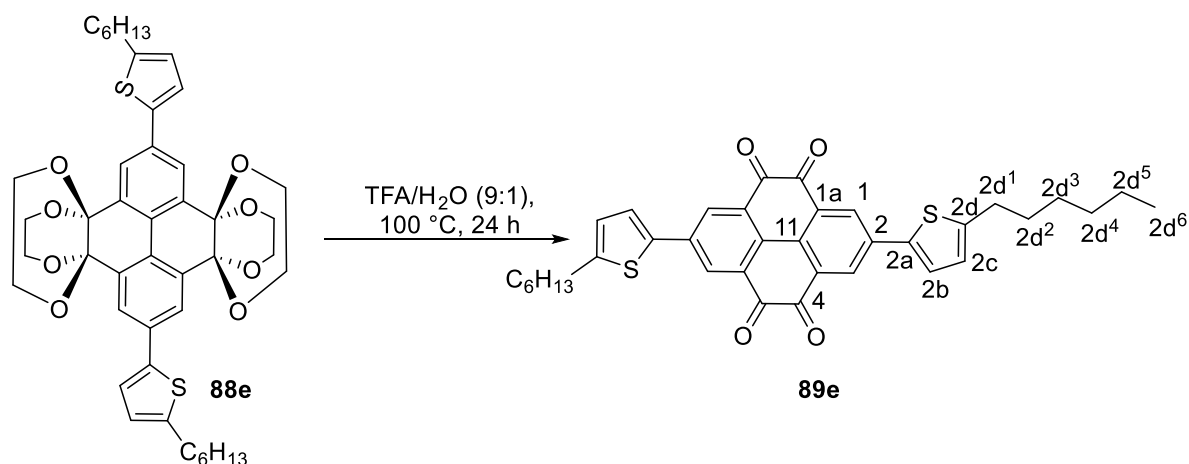


Tetraketale **88c** (141 mg, 173 μmol) was suspended in trifluoroacetic acid (4.7 mL). After water (0.3 mL) was added, the reaction mixture was stirred at rt for 5 h. Water (10 mL) was added, the bright red solid was filtered off and washed with H₂O and EtOH. The product **89c** was dried over CaCl₂ under reduced pressure (85 mg, 133.0 μmol , 77%). **m.p.**: 340-341 °C (decomp.). **¹H-NMR** (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 8.68 (s, 4H, *H*-1), 7.58 (t, ⁴*J* = 1.7 Hz, 2H, *H*-2d), 7.50 (d, ⁴*J* = 1.7 Hz, 4H, *H*-2b), 1.41 (m, 36H, *H*-*t*Bu). **¹³C-NMR** (CDCl₃, 100 MHz): δ [ppm] = 178.4 (C-4), 152.3 (C-2c), 145.5 (C-2a), 136.9 (C-1a/11), 135.3 (C-1), 133.0 (C-1a/11), 131.4 (C-2), 123.9 (C-2d), 121.4 (C-2b), 35.3 (C-2c'), 31.7 (C-2c''). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3487 (w), 3065 (w), 2956 (m), 2687 (w), 1786 (w), 1711 (w), 1683 (s), 1597 (m), 1542 (w), 1445 (m), 1421 (m), 1394 (m), 1363 (m), 1336 (w), 1253 (m), 1204 (w), 1093 (m), 1046 (w), 1027 (w), 999 (w), 982 (m), 926 (w), 899 (w), 876 (w), 854 (m), 828 (w), 801 (m), 716 (m), 665 (m). **HRMS** (EI⁺): *m/z* = 638.3374 [M]⁺ (calc. for [M]⁺: *m/z* = 638.3396). **Elemental analysis** calc. (%) for C₄₄H₄₆O₄·(H₂O)_{0.5}: C: 81.57, H: 7.31. Found: C: 82.02, H: 7.45.

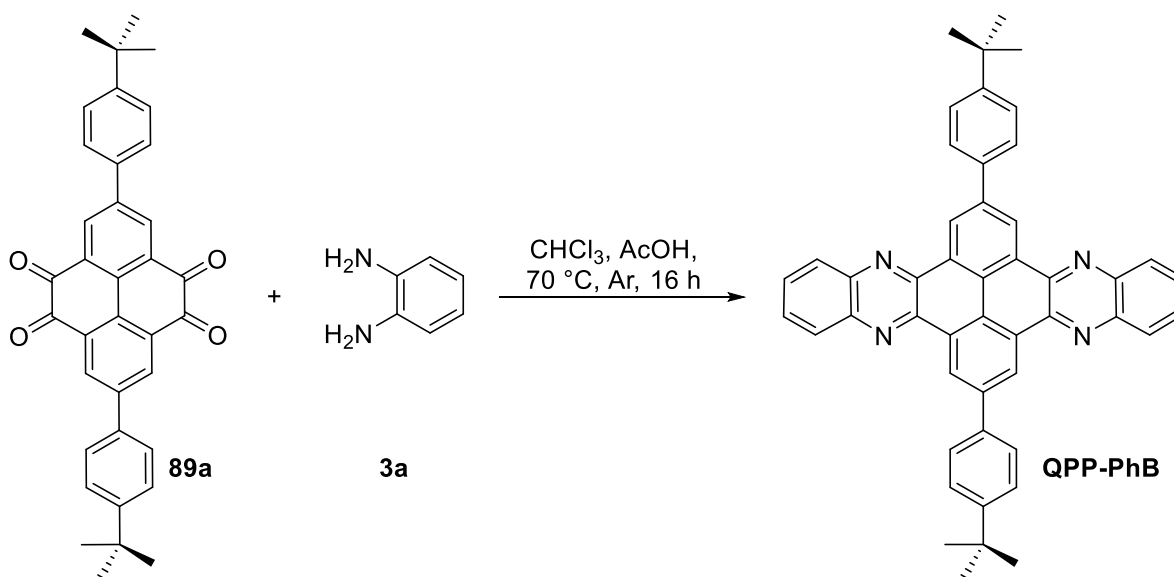
Synthesis of 2,7-bis(2,6-di-*iso*-propylphenyl)pyrene-4,5,9,10-tetraone **89d**

Tetraketale **88d** (76.0 mg, 100 μ mol) was suspended in trifluoroacetic acid (2.5 mL). After water (0.1 mL) was added, the reaction mixture was stirred at rt for 24 h. Water (10 mL) was added, the dark orange solid was filtered off and washed with H₂O and EtOH. The product **89d** was dried over CaCl₂ under reduced pressure (52 mg, 89.2 μ mol, 89%). **m.p.**: 330 °C (decomp.). **¹H-NMR** (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 8.35 (s, 4H, *H*-1), 7.43 (m, 2H, *H*-2d), 7.28 (s, 4H, *H*-2c), 2.52 (dt, ^{3,4}*J* = 13.6, 6.8 Hz, 4H, *H*-2b'), 1.12 (d, ³*J* = 6.8 Hz, 24H, *H*-2b''). **¹³C-NMR** (CDCl₃, 100 MHz): δ [ppm] = 178.0 (C-4), 146.0 (C-2b), 144.4 (C-2a), 137.4 (C-1), 135.4 (C-2), 133.0 (C-1a/11), 130.6 (C-1a/11), 129.2 (C-2d), 122.9 (C-2c), 30.6 (C-2b'), 23.8 (C-2b''). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3675 (w), 2988 (s), 2970 (s), 2901 (m), 1676 (m), 1655 (w), 1577 (w), 1541 (w), 1456 (w), 1409 (m), 1394 (m), 1382 (m), 1301 (w), 1251 (m), 1195 (w), 1076 (s), 1066 (s), 1056 (s), 944 (w), 912 (w), 801 (w), 781 (w), 754 (m), 721 (w), 693 (w). **HRMS** (MALDI+ in DCTB): *m/z* = 582.2783 [M]⁺ (calc. for [M]⁺: *m/z* = 582.2770). **Elemental analysis** calc. (%) for C₄₀H₃₈O₄·H₂O: C: 79.97, H: 6.71. Found: C: 80.06, H: 6.35.

Synthesis of 2,7-bis(5-hexylthiophene-2-yl)pyrene-4,5,9,10-tetraone **89e**



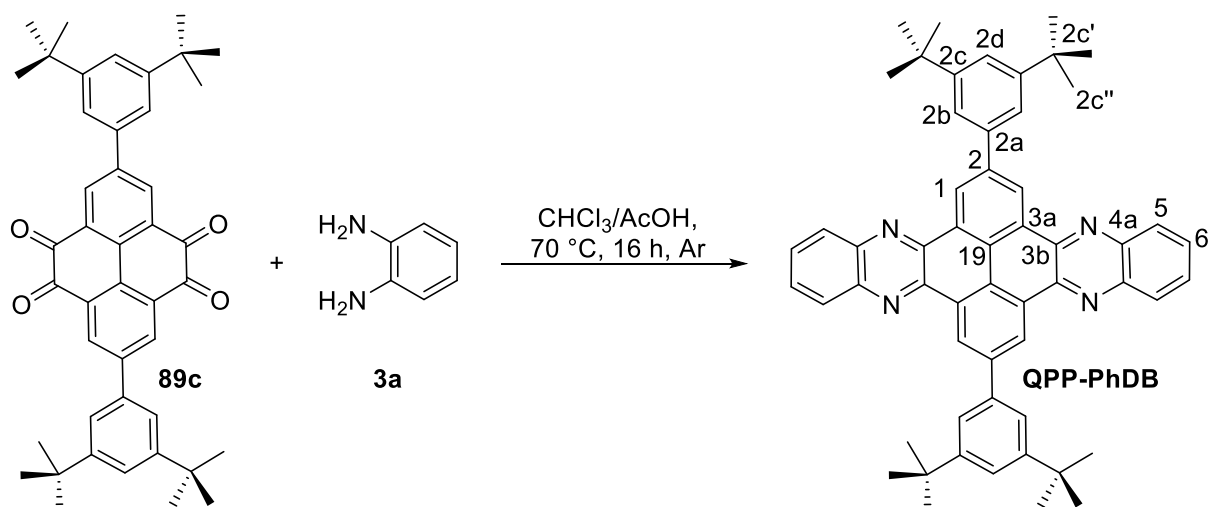
Tetraketale **88e** (77.0 mg, 100 μmol) was suspended in trifluoroacetic acid (2.5 mL). After water (0.1 mL) was added, the reaction mixture was stirred at 100 $^{\circ}\text{C}$ for 24 h. Water (10 mL) was added, the dark blue solid was filtered off and washed with water and EtOH. The product **89e** was dried over CaCl_2 under reduced pressure (53 mg, 89.1 μmol , 89%). **m.p.**: 294-295 $^{\circ}\text{C}$ (decomp.). **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3 , 400 MHz, 50 $^{\circ}\text{C}$): δ [ppm] = 8.56 (s, 4H, *H*-1), 7.43 (d, $^3J = 3.7$ Hz, 2H, *H*-2b), 6.85 (d, $^3J = 3.6$ Hz, 2H, *H*-2c), 2.88 (t, $^3J = 7.6$ Hz, 4H, *H*-2d¹), 1.75 (quin, $^3J = 7.5$ Hz, 4H, *H*-2d²), 1.37-1.35 (m, 6H, *H*-2d⁶), 0.94-0.84 (m, 12H, *H*-2d³/2d⁴/2d⁵). **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 100 MHz, 50 $^{\circ}\text{C}$): δ [ppm] = 178.0 (C-4), 149.6 (C-2d), 137.4 (C-1a/11), 137.4 (C-1a/11), 132.1 (C-1), 131.2 (C-2), 125.9 (C-2b), 125.8 (C-2c), 31.5 (C-2d²), 30.4 (C-2d¹), 28.7 (C-2d³), 22.4 (C-2d⁴/2d⁵), 13.9 (C-2d⁶). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3855 (w), 3675 (w), 3067 (w), 2969 (m), 2925 (m), 1676 (s), 1647 (w), 1596 (w), 1534 (w), 1474 (m), 1423 (m), 1394 (w), 1380 (w), 1330 (w), 1315 (s), 1186 (w), 1079 (s), 1066 (s), 1057 (s), 949 (w), 906 (m), 826 (m), 765 (w), 729 (m), 712 (m), 669 (w), 620 (w). **MS** (MALDI+ in DCTB): $m/z = 594.155$ [M]⁺ (calc. for [M]⁺: $m/z = 594.190$). **Elemental analysis** calc. (%) for $\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{O}_4\text{S}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: C: 70.56, H: 5.92. Found: C: 69.97, H: 5.59.

Synthesis of 2,11-bis(4-(*tert*-butyl)phenyl)quinoxalino[2',3':9,10]phenanthro[4,5-*abc*]phenazine (QPP-PhB)

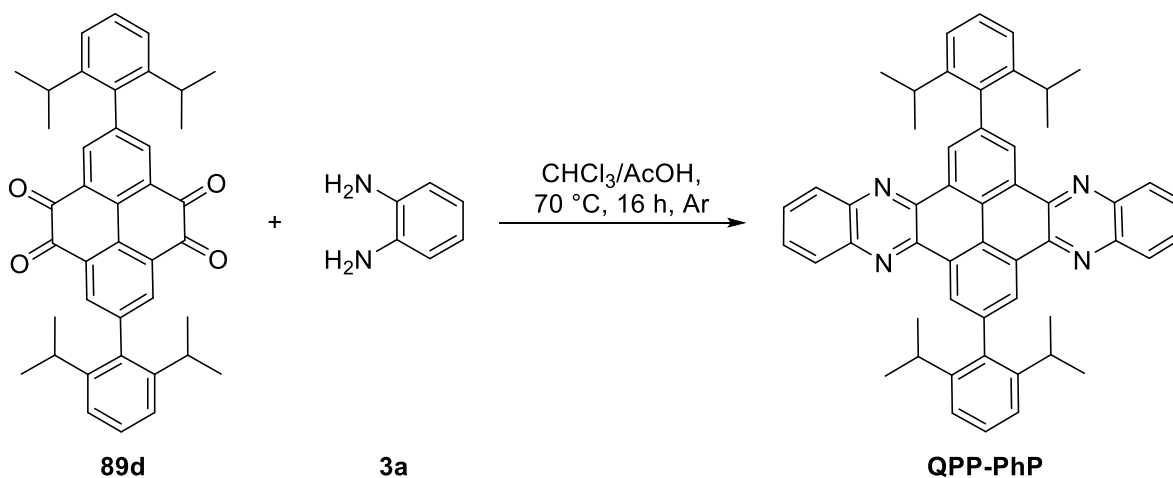
Tetraone **89a** (42 mg, 80.0 μmol) and phenylenediamine **3a** (17 mg, 160 μmol) were stirred for 16 h at $70\text{ }^\circ\text{C}$ under Ar atmosphere in a mixture of CHCl_3 (1.2 mL) and glacial acetic acid (60 μL). The suspension was cooled to rt, the solid was filtered off and washed with MeOH to obtain **QPP-PhB** as a yellow powder (24 mg, 35.8 μmol , 44%). **m.p.**: $>410\text{ }^\circ\text{C}$. **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2961 (w), 1916 (w), 1680 (w), 1614 (w), 1475 (w), 1429 (w), 1366 (w), 1341 (w), 1326 (m), 1268 (w), 1253 (m), 1117 (m), 1024 (w), 959 (w), 910 (m), 879 (m), 845 (m), 834 (m), 798 (w), 733 (s), 700 (m), 621 (w). **MS** (MALDI+ in DCTB): m/z = 671.318 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ (calc. for [$\text{M}+\text{H}$] $^+$: m/z = 671.317). **Elemental analysis** calc. (%) for $\text{C}_{48}\text{H}_{38}\text{N}_4\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CHCl}_3$: C: 78.77, H: 5.38, N: 7.58. Found: C: 78.96, H: 5.29, N: 7.48. **UV/Vis** (CHCl_3): λ_{abs} [nm] = 416, 396, 339, 276. **Fluorescence** (CHCl_3): λ_{em} [nm] (λ_{exc} [nm]) = 471, 495 (400).

Due to low solubility no NMR spectra could be obtained.

Synthesis of 2,11-bis(3,5-(di-*tert*-butyl)phenyl)-quinoxalino[2',3':9,10]phenanthro[4,5-*abc*]phenazine (QPP-PhDB)



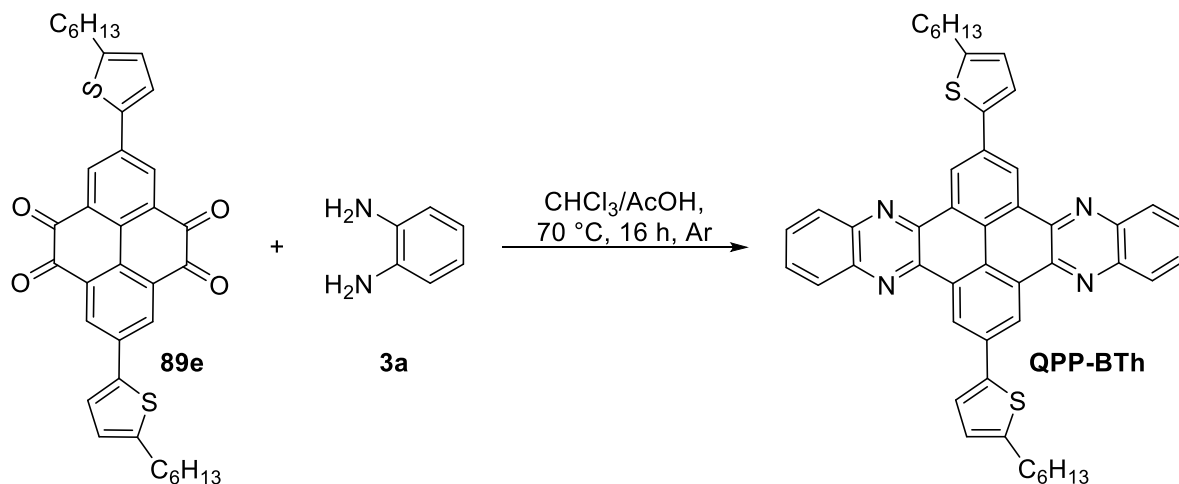
Tetraone **89c** (48 mg, 75.0 μmol) and phenylenediamine **3a** (16 mg, 150 μmol) were stirred for 16 h at 70 $^{\circ}\text{C}$ under Ar atmosphere in a mixture of CHCl_3 (1.12 mL) and glacial acetic acid (60 μL). The suspension was cooled to rt, the solid was filtered off and washed with MeOH to obtain **QPP-PhDB** as a yellow powder (44 mg, 56.2 μmol , 75%). **m.p.**: >410 $^{\circ}\text{C}$. **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3 , 600 MHz): δ [ppm] = 9.99 (s, 4H, *H*-1), 8.45 (dd, $^3,^4J = 6.2, 3.2$ Hz, 4H, *H*-5), 7.93 (dd, $^3,^4J = 6.5, 3.2$ Hz, 4H, *H*-6), 7.88 (d, $^3J = 1.4$ Hz, 4H, *H*-2b), 7.62 (s, 2H, *H*-2d), 1.53 (s, 36H, *H*-*t*Bu). **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 150 MHz): δ [ppm] = 151.6 (*C*-2c), 143.0 (*C*-2a), 142.6 (*C*-3a/3b/19), 130.3 (*C*-6), 129.8 (*C*-5), 126.9 (*C*-1), 126.7 (*C*-3a/3b/19), 122.8(*C*-3a/3b/19), 122.2 (*C*-4a), 35.3 (*C*-2c'), 31.9 (*C*-2c''). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3058 (w), 2959 (w), 2864 (w), 1951 (w), 1842 (w), 1597 (w), 1537 (w), 1478 (w), 1417 (w), 1392 (w), 1362 (w), 1334 (m), 1262 (w), 1249 (w), 1201 (w), 1165 (w), 1119 (m), 1096 (w), 1005 (w), 954 (w), 917 (w), 899 (w), 890 (m), 881 (m), 873 (s), 809 (s), 710 (s), 679 (m), 617 (w). **MS** (MALDI+ in DCTB): $m/z = 783.443$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ (calc. for [$\text{M}+\text{H}$] $^+$: $m/z = 783.442$). **Elemental analysis** calc. (%) for $\text{C}_{56}\text{H}_{54}\text{N}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: C: 83.96, H: 7.05, N: 6.99. Found: C: 83.84, H: 6.70, N: 7.17. **UV/Vis** (CHCl_3): λ_{abs} [nm] = 418, 394, 374, 338, 316, 281. **Fluorescence** (CHCl_3): λ_{em} [nm] (λ_{exc} [nm]) = 492, 527 (407).

Synthesis of 2,11-bis(2,6-di-*iso*-propylphenyl)quinoxalino[2',3':9,10]phenanthro[4,5-*abc*]phenazine (QPP-PhP)

Tetraone **89d** (29 mg, 50.0 μmol) and phenylenediamine **3a** (11 mg, 100 μmol) were stirred for 16 h at 70 °C under Ar atmosphere in a mixture of CHCl₃ (0.75 mL) and glacial acetic acid (0.05 mL). The suspension was cooled to rt, the solid was filtered off and washed with MeOH to obtain **QPP-PhP** as a yellow powder (24 mg, 33.0 μmol , 66%). **m.p.:** >410 °C. **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3675 (w), 3065 (w), 2959 (s), 2902 (m), 1683 (w), 1608 (w), 1578 (w), 1560 (w), 1525 (w), 1458 (m), 1435 (m), 1422 (m), 1407 (m), 1394 (m), 1382 (m), 1361 (m), 1340 (m), 1320 (m), 1256 (m), 1229 (m), 1160 (m), 1144 (m), 1066 (s), 1056 (s), 954 (w), 902 (m), 881 (m), 807 (w), 734 (s), 703 (m), 617 (w). **MS** (MALDI+ in DCTB): m/z = 727.380 [M+H]⁺ (calc.: m/z = 727.379 [M+H]⁺). **Elemental analysis** calc. (%) for C₅₂H₄₆N₄·CH₃OH: C: 83.87, H: 6.64, N: 7.38. Found: C: 84.14, H: 6.43, N: 7.22. **UV/Vis** (CHCl₃): λ_{abs} [nm] = 415, 390, 329, 314, 263. **Fluorescence** (CHCl₃): λ_{em} [nm] (λ_{exc} [nm]) = 425, 441 (407).

Due to low solubility no NMR spectra could be obtained.

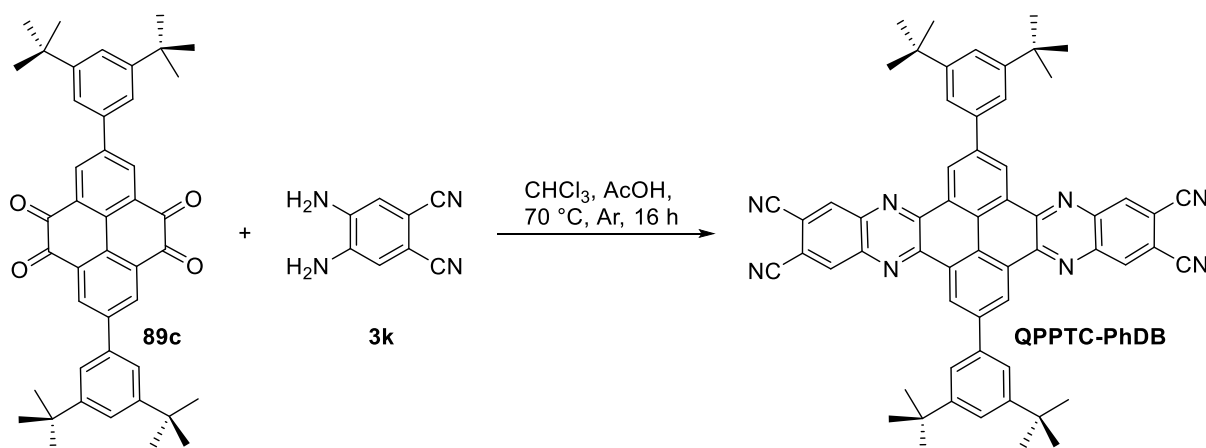
Synthesis of 2,11-bis(5-hexylthiophen-2-yl)quinoxalino[2',3':9,10]phenanthro [4,5-*abc*]phenazine (QPP-HTh)



Tetraone **89e** (18 mg, 30 μmol) and phenylenediamine **3a** (7 mg, 60 μmol) were stirred for 16 h at $70\text{ }^\circ\text{C}$ under Ar atmosphere in a mixture of CHCl_3 (0.45 mL) and glacial acetic acid (20 μL). The suspension was cooled to rt, the dark orange solid was filtered off and washed with MeOH (18 mg, 24 μmol , 80%). **m.p.**: $358\text{ }^\circ\text{C}$ (decomp.). **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3675 (w), 2970 (s), 2923 (s), 1682 (w), 1608 (w), 1524 (m), 1476 (m), 1438 (m), 1407 (m), 1394 (m), 1381 (m), 1331 (m), 1261 (m), 1229 (m), 1114 (m), 1066 (s), 1056 (s), 959 (w), 896 (m), 878 (m), 801 (m), 767 (s), 727 (m), 629 (w), 616 (w). **MS** (MALDI+ in DCTB): m/z = 739.295 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ (calc.: m/z = 739.292 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$). **UV/Vis** (CHCl_3): λ_{abs} [nm] = 419, 397, 349, 316, 301, 270. **Fluorescence** (CHCl_3): λ_{em} [nm] (λ_{exc} [nm]) = 552 (397).

Due to low solubility no NMR spectra could be obtained.

Synthesis of 2,11-Bis(3,5-di-*tert*-butylphenyl)quinoxalino[2',3':9,10]phenanthro [4,5-*abc*] phenazine-6,7,15,16-tetracarbonitrile (QPPTC-PhDB)



Tetraone **89c** (48 mg, 75 μmol) and 4,5-diaminophthalonitrile **3k** (24 mg, 150 μmol) were stirred for 16 h at 70 °C under Ar atmosphere in a mixture of CHCl_3 (1.1 mL) and glacial acetic acid (0.1 mL). The suspension was cooled to rt, the solid was filtered off and washed with MeOH to obtain **QPPTC-PhDB** as an orange powder (38 mg, 43 μmol , 57%). **m.p.**: >410 °C. **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3838 (w), 3676 (w), 2971 (s), 2901 (m), 2231 (w), 1684 (w), 1596 (w), 1443 (w), 1426 (w), 1409 (m), 1394 (m), 1363 (w), 1339 (w), 1268 (w), 1249 (m), 1241 (m), 1131 (w), 1075 (s), 1066 (s), 1057 (s), 1028 (s), 923 (m), 906 (m), 896 (m), 874 (m), 779 (w), 731 (m), 724 (w), 709 (w), 689 (m), 666 (m), 644 (w), 622 (w). **MS** (MALDI+ in DCTB): m/z = 882.500 [M]⁺ (calc.: m/z = 882.416 [M]⁺). **Elemental analysis** calc. (%) for $\text{C}_{60}\text{H}_{50}\text{N}_8 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$: C: 80.06, H: 5.95, N: 12.24. Found: C: 80.27, H: 5.67, N: 11.81. **UV/Vis** (CHCl_3): λ_{abs} [nm] = 439, 415, 361, 281. **Fluorescence** (CHCl_3): λ_{em} [nm] (λ_{exc} [nm]) = 557 (400).

Due to low solubility no NMR spectra could be obtained.

3.5.3.3 Syntheses of Pyrene Tetraketale and Tetraone Dendrimers

Synthesis of pyrene tetraketale dendrimers (D-PTK)

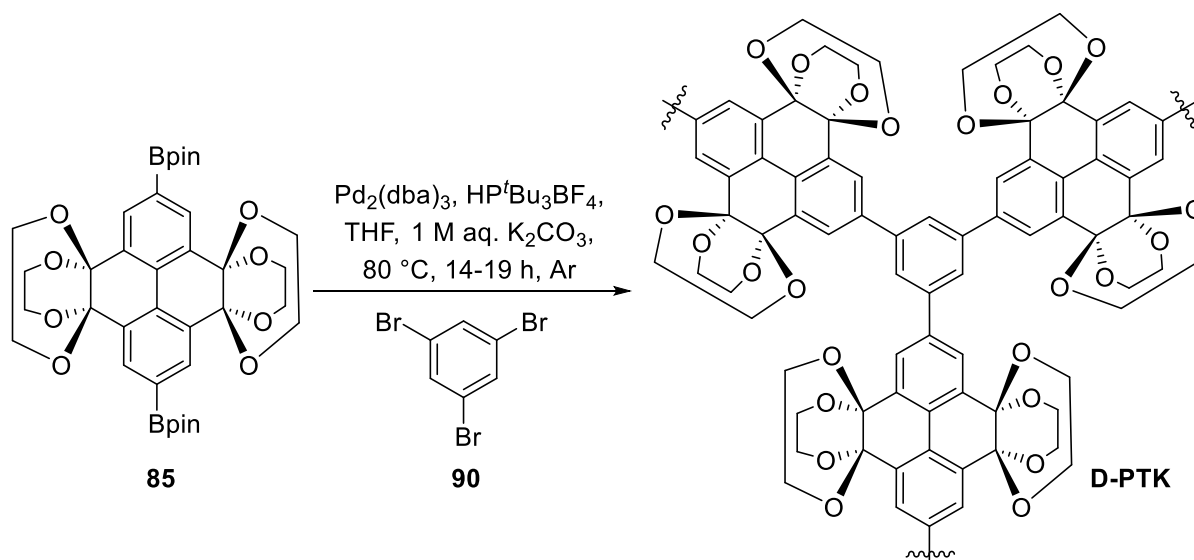


Table 1. Amounts of reagents and solvents, reaction times and yields of the syntheses of **D-PTKs 1-3**.

batch	diboronic ester 85 [mg]	tribromide 90 [mg]	Pd ₂ (dba) ₃ [mg] ([mol-%])	HP ^t BuBF ₄ [mg]	THF/K ₂ CO ₃ (1:1) [mL]	time [h]	yield [%]
D-PTK 1	69	21	9 (10)	12	0.2	19	82
D-PTK 2	1035	318	82 (6)	104	3.0	14	~100*
D-PTK 3	201	61	5 (2)	7	0.6	18	61

* solvent/water residues

D-PTK 1: **D-PTK 1** was prepared according to **GP5** using the amounts and reaction time given in Table 1. The crude product was washed successively with CH₂Cl₂ (50 mL), EtOH (50 mL) and Et₂O (50 mL). After drying under reduced pressure over CaCl₂ the product was obtained as grey powder (59 mg, 82%). **m.p.** >410 °C. **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3423 (w), 2961 (w), 2876 (w), 1707 (vw), 1635 (w), 1597 (w), 1450 (w), 1389 (vw), 1362 (vw), 1327 (w), 1286 (w), 1263 (m), 1180 (m), 1095 (vs), 1014 (s), 980 (m), 926 (w), 901 (m), 874 (w), 814 (vw), 795 (vw), 754 (m), 729 (w), 700 (w), 642 (w), 623 (vw). **Elemental analysis** calc. (%) for C₄₂H₃₃O₁₂·(H₂O)₇: C: 58.94, H: 5.54. Found: C: 58.69, H: 4.78.

D-PTK 2: **D-PTK 2** was prepared according to **GP5** using the amounts and reaction time given in Table 1. The crude product was washed successively with water (100 mL), EtOH (150 mL) and Et₂O (200 mL). After drying under reduced pressure, the product was obtained as grey powder (888 mg, >100%; solvent/water residues). **m.p.** >410 °C. **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3473 (w), 2974 (w), 2951 (w), 2875 (w), 1615 (w), 1452 (w), 1405 (w), 1386 (w), 1374 (m), 1331 (w), 1289 (m), 1263 (m), 1249 (m), 1182 (m), 1143 (w), 1117 (m), 1094 (vs), 1024 (m), 1013 (s), 980 (m), 959 (m), 917 (w), 906 (m), 899 (m), 889 (w), 873 (w), 852 (m), 754 (m), 730 (w), 690 (m), 644 (w). **Elemental analysis** calc. (%) for C₄₂H₃₃O₁₂·C₄H₁₀O·(H₂O)₄: C: 63.08, H: 5.87. Found: C: 63.48, H: 5.89.

D-PTK 3: **D-PTK 3** was prepared according to **GP5** using the amounts and reaction time given in Table 1. The crude product was washed successively with water (50 mL), conc. NH₃ (10 mL), EtOH (50 mL), CH₂Cl₂ (50 mL) and Et₂O (50 mL). After drying at a Kugelrohrföfen the product was obtained as light grey powder (127 mg, 61%). **m.p.** >410 °C. **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3531 (w), 2962 (w), 2874 (w), 2727 (vw), 1597 (w),

1450 (w), 1389 (vw), 1325 (w), 1286 (w), 1263 (m), 1180 (m), 1095 (vs), 1014 (s), 980 (m), 964 (m), 926 (m), 901 (m), 872 (m), 816 (vw), 810 (vw), 795 (vw), 754 (m), 729 (vw), 704 (vw), 642 (w). **Elemental analysis** calc. (%) for $C_{42}H_{33}O_{12} \cdot (H_2O)_3$: C: 64.36, H: 5.02. Found: C: 65.45, H: 5.08.

Synthesis of pyrene tetraone dendrimers (D-PTO)

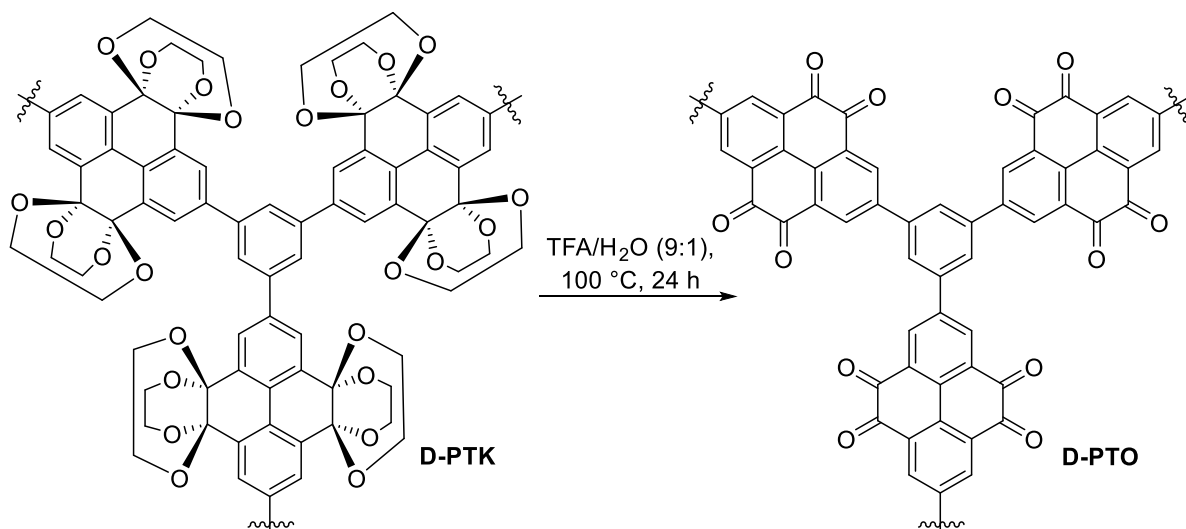


Table 2. Amounts of reagents and solvents, reaction times and yields of the syntheses of **D-PTOs 1-3**.

batch	Prepared from	D-PTK [mg]	TFA/H ₂ O (9:1) [mL]	1 M H ₂ SO ₄ [mL]	time [h]	yield [%]
D-PTO 1	D-PTK 1	48	1.0	0.5	72	92
D-PTO 2a	D-PTK 2	709	15	10	24	79
D-PTO 3	D-PTK 3	120	2.5	1.0	62	99

D-PTO 1: **D-PTK 1** (48 mg) was reacted according to **GP6** using the amounts and reaction time given in Table 2. The crude product was washed with water (50 mL), EtOH (50 mL) and Et₂O (50 mL). After drying at a Kugelrohr oven (100 °C) the product was obtained as red powder (28 mg, 92%). **m.p.** >410 °C. **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3445 (w), 3069 (vw), 2970 (vw), 1682(vs), 1597(m), 1543 (w), 1493 (vw), 1433 (m), 1311 (m), 1259 (s), 1188 (w), 1155 (w), 1095 (m), 1057 (w), 1016 (w), 970 (vw), 918 (w), 876(m), 835 (w), 796 (vw), 760 (vw), 734 (vw), 715 (m), 700 (w), 638 (w). **Elemental analysis** calc. (%) for $C_{30}H_9O_6 \cdot (H_2O)_5$: C: 64.87, H: 3.45. Found: C: 65.29, H: 3.51.

D-PTO 2a: D-PTK 2 (709 mg) was reacted according to **GP6** using the amounts and reaction time given in Table 2. The crude product was washed with water (150 mL), EtOH (100 mL) and Et₂O (100 mL). After drying at a Kugelrohrfen (100 °C) the product was obtained as red powder (356 mg, 79%). **m.p.** >410 °C. **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3433 (w), 3070 (vw), 1682 (vs), 1599 (m), 1543 (w), 1495 (vw), 1433 (m), 1402 (w), 1313 (m), 1261 (m), 1190 (w), 1155 (vw), 1095 (m), 1049 (w), 1014 (w), 968 (vw), 920 (w), 877 (w), 854 (vw), 831 (vw), 795 (vw), 715 (m), 702 (w), 638 (w). **Elemental analysis** calc. (%) for C₃₀H₉O₆·(H₂O)₄: C: 67.04, H: 3.19. Found: C: 67.38, H: 3.60. Elemental composition (**XPS**) [%]: C: 77.03, O: 19.66, H: 1.84, B: 1.47.

D-PTO 2b: D-PTO 2a (102 mg) was extracted via a Soxhlet apparatus with MeOH (14 h), THF (7 h), CH₂Cl₂ (15 h) and Et₂O (2 h). The insoluble residue was dried under reduced pressure over CaCl₂. **m.p.** >410 °C. **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3472 (w), 3069 (vw), 2970 (vw), 2874 (vw), 1682 (vs), 1599 (w), 1547 (w), 1493 (vw), 1433 (m), 1313 (m), 1261 (m), 1190 (w), 1153 (vw), 1097 (m), 1049 (w), 1014 (w), 968 (vw), 920 (w), 877 (w), 854 (vw), 833 (vw), 796 (vw), 781 (vw), 733 (w), 715 (m), 702 (w), 638 (w). **Elemental analysis** calc. (%) for C₃₀H₉O₆·(H₂O)₄: C: 67.04, H: 3.19. Found: C: 67.07, H: 4.11. Elemental composition (**XPS**) [%]: C: 81.46, O: 17.90, H: 0.64.

D-PTO 3: D-PTK 3 (709 mg) was reacted according to **GP6** using the amounts and reaction time given in Table 2. The crude product was washed with water (50 mL), EtOH (50 mL) and Et₂O (50 mL). After drying at a Kugelrohrfen (100 °C) the product was obtained as red powder (356 mg, 79%). **m.p.** >410 °C. **FT-IR** (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3404 (w), 1682 (vs), 1599 (m), 1547 (w), 1433 (s), 1313 (m), 1261 (m), 1192 (w), 1095 (m), 1051 (w), 1016 (w), 991 (vw), 968 (vw), 920 (w), 877 (w), 854 (vw), 833 (w), 796 (vw), 733 (w), 715 (m), 638 (w). **Elemental analysis** calc. (%) for C₃₀H₉O₆·(H₂O)₃·(SiO₂)_{0.08}: C: 68.73, H: 2.88. Found: C: 68.70, H: 3.21.

III. Literaturverzeichnis

- [1] a) G. M. J. Schmidt, *Pure Appl. Chem.* **1971**, *27*, 647-678; b) G. M. J. Schmidt, *J. Chem. Soc.* **1964**, 2014-2021.
- [2] a) G. R. Desiraju, *Crystal engineering: the design of organic solids*, Elsevier, Amsterdam, **1989**; b) G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2311-2327; c) G. R. Desiraju, *Chem. Commun.* **1997**, 1475-1482; d) G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8342-8356; e) G. M. Whitesides, E. E. Simanek, J. P. Mathias, C. T. Seto, D. Chin, M. Mammen, D. M. Gordon, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 37-44; f) M. C. T. Fyfe, J. F. Stoddart, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 393-401.
- [3] a) G. R. Desiraju, *Nat. Mater.* **2002**, *1*, 77-79; b) J. D. Dunitz, *Chem. Commun.* **2003**, 545-548; c) G. M. Day in *Computational Pharmaceutical Solid State Chemistry* (Ed. Y. A. Abramov), Wiley-VCH, Weinheim, **2016**, pp.87-116; d) G. J. O. Beran, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 396-398.
- [4] A. Kitaigorodskii, *Molecular Crystals and Molecules, Vol. 1* (Ed.: E.M. Loebel), Academic Press, New York, **1973**.
- [5] a) F. Demartin, G. Filippini, A. Gavezzotti, S. Rizzato, *Acta Crystallogr. B* **2004**, *60*, 609-620; b) J. D. Dunitz, A. Gavezzotti, *Cryst. Growth Des.* **2005**, *5*, 2180-2189; c) J. D. Dunitz, W. B. Schweizer, *CrystEngComm* **2007**, *9*, 266-269.
- [6] a) A. Gavezzotti, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 309-314; b) A. Gavezzotti, G. Filippini, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 4831-4837.
- [7] a) M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 120-126; b) M. C. Etter, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4601-4610.
- [8] T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 48-76.
- [9] P. Metrangolo, G. Resnati, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2511-2519.
- [10] E. J. Corey, *Pure Appl. Chem.* **1967**, *14*, 19-38.
- [11] a) C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525-5534; b) C. R. Martinez, B. L. Iverson, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2191-2201; c) C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3885-3896.

[12] a) J.-L. Brédas, D. Beljonne, V. Coropceanu, J. Cornil, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4971-5004; b) J. L. Brédas, J. P. Calbert, D. A. da Silva Filho, J. Cornil, *PNAS* **2002**, *99*, 5804-5809; c) D. A. da Silva Filho, E.-G. Kim, J.-L. Brédas, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1072-1076; d) E.-G. Kim, V. Coropceanu, N. E. Gruhn, R. S. Sánchez-Carrera, R. Snoeberger, A. J. Matzger, J.-L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13072-13081; e) C. Reese, Z. Bao, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 329-333; f) V. Coropceanu, J. Cornil, D. A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey, J.-L. Brédas, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 926-952; g) P. Yu, Y. Zhen, H. Dong, W. Hu, *Chem* **2019**, *5*, 2814-2853; h) J. E. Anthony, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5028-5048; i) U. H. F. Bunz, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1676-1686.

[13] a) A. Mateo-Alonso, N. Kulisic, G. Valenti, M. Marcaccio, F. Paolucci, M. Prato, *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 482-485; b) N. Kulisic, S. More, A. Mateo-Alonso, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 514-516; c) S. More, R. Bhosale, S. Choudhary, A. Mateo-Alonso, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4170-4173; d) A. Mateo-Alonso, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6311-6324; e) S. More, R. Bhosale, A. Mateo-Alonso, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 10626-10631; f) R. García, M. Melle-Franco, A. Mateo-Alonso, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 8037-8040; g) A. B. Marco, D. Cortizo-Lacalle, C. Gozálvez, M. Olano, A. Atxabal, X. Sun, M. Melle-Franco, L. E. Hueso, A. Mateo-Alonso, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 10754-10757; h) G. Antonicelli, C. Gozálvez, A. Atxabal, M. Melle-Franco, L. E. Hueso, A. Mateo-Alonso, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 4694-4697; i) D. Cortizo-Lacalle, A. Pertegás, M. Melle-Franco, H. J. Bolink, A. Mateo-Alonso, *Inorg. Chem. Front.* **2017**, *4*, 876-881; j) A. Mateo-Alonso, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, *2017*, 7006-7011; k) D. Cortizo-Lacalle, C. Gozálvez, M. Melle-Franco, A. Mateo-Alonso, *Nanoscale* **2018**, *10*, 11297-11301; l) D. Cortizo-Lacalle, J. P. Mora-Fuentes, K. Strutyński, A. Saeki, M. Melle-Franco, A. Mateo-Alonso, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 703-708; m) C. Gozálvez, J. L. Zafra, A. Saeki, M. Melle-Franco, J. Casado, A. Mateo-Alonso, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 2743-2749; n) J. P. Mora-Fuentes, A. Riaño, D. Cortizo-Lacalle, A. Saeki, M. Melle-Franco, A. Mateo-Alonso, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 552-556; o) J. P. Mora-Fuentes, I. Papadopoulos, D. Thiel, R. Álvarez-Boto, D. Cortizo-Lacalle, T. Clark, M. Melle-Franco, D. M. Guldi, A. Mateo-Alonso, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 1113-1117; p) B. Kohl, F. Rominger, M. Mastalerz, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 704-707; q) B. Kohl, F. Rominger, M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6051-6056; r) B. Kohl, F. Rominger, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 17308-17313; s) F. Maass, A. Stein, B. Kohl, L.

Hahn, L. H. Gade, M. Mastalerz, P. Tegeder, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 2866-2873; t) E. Prantl, B. Kohl, D. Ryvlin, P. Biegger, H. Wadepohl, F. Rominger, U. H. F. Bunz, M. Mastalerz, S. R. Waldvogel, **2019**, *84*, 1239-1244; u) B. Kohl, M. V. Bohnwagner, F. Rominger, H. Wadepohl, A. Dreuw, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 646-655; v) B. Kohl, K. Baumgärtner, F. Rominger, M. Mastalerz, *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 4891-4896; w) J. Guo, Y. Xu, S. Jin, L. Chen, T. Kaji, Y. Honsho, M. A. Addicoat, J. Kim, A. Saeki, H. Ihee, S. Seki, S. Irle, M. Hiramoto, J. Gao, D. Jiang, *Nature Commun.* **2013**, *4*, 2736; x) J. Hu, D. Zhang, S. Jin, S. Z. D. Cheng, F. W. Harris, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4912-4915; y) G. Li, A. P. Abiyasa, J. Gao, Y. Divayana, W. Chen, Y. Zhao, X. W. Sun, Q. Zhang, *Asian J. Org. Chem.* **2012**, *1*, 346-351; z) J. Li, S. Chen, Z. Wang, Q. Zhang, *Chem. Rec.* **2016**, *16*, 1518-1530; aa) Z. Wang, P. Gu, G. Liu, H. Yao, Y. Wu, Y. Li, G. Rakesh, J. Zhu, H. Fu, Q. Zhang, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 7772-7775; ab) P.-Y. Gu, Z. Wang, G. Liu, H. Yao, Z. Wang, Y. Li, J. Zhu, S. Li, Q. Zhang, *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 4172-4175; ac) Z. Zhang, Q. Zhang, *Mater. Chem. Front.* **2020**, *4*, 3419-3432; ad) B.-L. Hu, K. Zhang, C. An, D. Schollmeyer, W. Pisula, M. Baumgarten, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 12375-12379; ae) B.-L. Hu, C. An, M. Wagner, G. Ivanova, A. Ivanova, M. Baumgarten, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 5130-5134; af) Y. Min, C. Dou, D. Liu, H. Dong, J. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 17015-17021; ag) P. K. Sahoo, C. Giri, T. S. Haldar, R. Puttreddy, K. Rissanen, P. Mal, *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, *2016*, 1283-1291; ah) B. Gao, M. Wang, Y. Cheng, L. Wang, X. Jing, F. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8297-8306; ai) T. Yang, B. Liang, Z. Cheng, C. Li, G. Lu, Y. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 18585-18592; aj) J. D. Ji, L. Zhu, C. L. Klug, M. D. Smith, S. Miao, *Synthesis* **2015**, *47*, 871-874; ak) X. Feng, F. Iwanaga, J.-Y. Hu, H. Tomiyasu, M. Nakano, C. Redshaw, M. R. J. Elsegood, T. Yamato, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 3594-3597; al) Y. Min, X. Cao, H. Tian, J. Liu, L. Wang, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 2065-2071.

[14] a) C. R. Newman, C. D. Frisbie, D. A. da Silva Filho, J.-L. Brédas, P. C. Ewbank, K. R. Mann, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4436-4451; b) J. Zaumseil, H. Siringhaus, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1296-1323; c) C. Wang, H. Dong, W. Hu, Y. Liu, D. Zhu, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2208-2267; d) Y. Wen, Y. Liu, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1331-1345; e) B. Wex, A. a. O. El-Ballouli, A. Vanvooren, U. Zschieschang, H. Klauk, J. A. Krause, J. Cornil, B. R. Kaafarani, *J. Mol. Struct.* **2015**, *1093*, 144-149.

-
- [15] a) R.-P. Xu, Y.-Q. Li, J.-X. Tang, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 9116-9142; b) A. Salehi, X. Fu, D.-H. Shin, F. So, *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29*, 1808803; c) M. Luo, H. Shadnia, G. Qian, X. Du, D. Yu, D. Ma, J. S. Wright, Z. Y. Wang, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8902-8908; d) M. Wang, H. Tong, Y. Cheng, Z. Xie, L. Wang, X. Jing, F. Wang, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 1990-1999; e) M. Wang, Y. Li, Z. Xie, L. Wang, *Sci. China, Ser. B: Chem.* **2011**, *54*, 656-665; f) Q. Li, J. Li, H. Ren, Z. Gao, D. Liu, *Synth. Commun.* **2011**, *41*, 3325-3333.
- [16] a) J. Wu, W. Pisula, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 718-747; b) W. Cao, J. Xue, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 2123-2144.
- [17] a) E. Clar, R. Schoental, *Polycyclic hydrocarbons*, Springer, London, **1964**; b) E. Clar, *The Aromatic sextet*, Wiley, New York, **1972**.
- [18] a) J. K. Stille, E. L. Mainen, *Macromolecules* **1968**, *1*, 36-42; b) J. K. Stille, E. L. Mainen, *J. Polym. Sci. B Polym. Lett.* **1966**, *4*, 665-667; c) K. Imai, M. Kurihara, L. Mathias, J. Wittmann, W. B. Alston, J. K. Stille, *Macromolecules* **1973**, *6*, 158-162.
- [19] H. Vollmann, H. Becker, M. Corell, H. Streeck, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1937**, *531*, 1-159.
- [20] J. Hu, D. Zhang, F. W. Harris, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 707-708.
- [21] T. Yamato, M. Fujimoto, A. Miyazawa, K. Matsuo, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1997**, 1201-1208.
- [22] a) M. Müller, C. Kübel, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2099-2109; b) K. Müllen, *ACS Nano* **2014**, *8*, 6531-6541.
- [23] R. Goddard, M. W. Haenel, W. C. Herndon, C. Krueger, M. Zander, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 30-41.
- [24] a) R. Rieger, K. Müllen, *J. Phys. Org. Chem.* **2010**, *23*, 315-325; b) Y. Chen, T. Marszalek, T. Fritz, M. Baumgarten, M. Wagner, W. Pisula, L. Chen, K. Müllen, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 8474-8477; c) J. Wu, A. Fechtenkötter, J. Gauss, M. D. Watson, M. Kastler, C. Fechtenkötter, M. Wagner, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11311-11321; d) Ž. Tomović, M. D. Watson, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 755-758; e) F. Dötz, J. D. Brand, S. Ito, L. Gherghel, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7707-7717; f) D. Wasserfallen, M. Kastler, W. Pisula, W. A. Hofer, Y. Fogel, Z. Wang, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1334-1339.
-

- [25] a) T. Dumslaff, B. Yang, A. Maghsoumi, G. Velpula, K. S. Mali, C. Castiglioni, S. De Feyter, M. Tommasini, A. Narita, X. Feng, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 4726-4729; b) B. Kumar, C. E. Strasser, B. T. King, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 311-316.
- [26] Q. Chen, D. Schollmeyer, K. Müllen, A. Narita, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 19994-19999.
- [27] a) J. E. Anthony, J. S. Brooks, D. L. Eaton, S. R. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9482-9483; b) B. D. Lindner, J. U. Engelhart, O. Tverskoy, A. L. Appleton, F. Rominger, A. Peters, H.-J. Himmel, U. H. F. Bunz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8588-8591.
- [28] H. Klauk, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2643-2666.
- [29] a) W. Warta, R. Stehle, N. Karl, *Appl. Phys. A* **1985**, *36*, 163-170; b) G. Horowitz, R. Hajlaoui, R. Bourguiga, M. Hajlaoui, *Synth. Met.* **1999**, *101*, 401-404.
- [30] M. W. Wu, E. M. Conwell, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *266*, 363-367.
- [31] a) R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 966-978; b) R. A. Marcus, N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta, Rev. Bioenerg.* **1985**, *811*, 265-322; c) R. A. Marcus, *Rev. Mod. Phys.* **1993**, *65*, 599-610.
- [32] a) M. Pope, C. E. Swenberg, *Electronic processes in organic crystals and polymers*, Oxford University Press, **1999**; b) E. Silinsh, V. Capek, *Organic molecular crystals: interaction, localization, and transport phenomena*, American Institute of Physics, New York, **1994**, c) Y. A. Berlin, G. R. Hutchison, P. Rempala, M. A. Ratner, J. Michl, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 3970-3980.
- [33] D. Holmes, S. Kumaraswamy, A. J. Matzger, K. P. C. Vollhardt, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3399-3412.
- [34] F. Valiyev, W.-S. Hu, H.-Y. Chen, M.-Y. Kuo, I. Chao, Y.-T. Tao, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 3018-3026.
- [35] a) O. D. Jurchescu, J. Baas, T. T. M. Palstra, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 3061-3063; b) O. D. Jurchescu, M. Popinciuc, B. J. van Wees, T. T. M. Palstra, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 688-692.

-
- [36] C.-T. Chien, C.-C. Lin, M. Watanabe, Y.-D. Lin, T.-H. Chao, T.-c. Chiang, X.-H. Huang, Y.-S. Wen, C.-H. Tu, C.-H. Sun, T. J. Chow, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 13070-13075.
- [37] G. Giri, E. Verploegen, S. C. B. Mannsfeld, S. Atahan-Evrenk, D. H. Kim, S. Y. Lee, H. A. Becerril, A. Aspuru-Guzik, M. F. Toney, Z. Bao, *Nature* **2011**, *480*, 504-508.
- [38] a) X. Xu, Y. Yao, B. Shan, X. Gu, D. Liu, J. Liu, J. Xu, N. Zhao, W. Hu, Q. Miao, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 5276-5283; b) S. Miao, A. L. Appleton, N. Berger, S. Barlow, S. R. Marder, K. I. Hardcastle, U. H. F. Bunz, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4990-4993.
- [39] a) V. C. Sundar, J. Zaumseil, V. Podzorov, E. Menard, R. L. Willett, T. Someya, M. E. Gershenson, J. A. Rogers, *Science* **2004**, *303*, 1644-1646; b) J. Takeya, M. Yamagishi, Y. Tominari, R. Hirahara, Y. Nakazawa, T. Nishikawa, T. Kawase, T. Shimoda, S. Ogawa, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 102120; c) T. Hasegawa, J. Takeya, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2009**, *10*, 024314.
- [40] L. Ueberricke, M. Mastalerz, *Chem. Rec.* **2021**, *accepted article* (doi: 10.1002/tcr.202000161).
- [41] Q. Miao, M. Lefenfeld, T. Q. Nguyen, T. Siegrist, C. Kloc, C. Nuckolls, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 407-412.
- [42] a) J. A. R. P. Sarma, G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 222-228; b) H. Moon, R. Zeis, E.-J. Borkent, C. Besnard, A. J. Lovinger, T. Siegrist, C. Kloc, Z. Bao, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15322-15323.
- [43] a) V. Coropceanu, O. Kwon, B. Wex, B. R. Kaafarani, N. E. Gruhn, J. C. Durivage, D. C. Neckers, J.-L. Brédas, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2073-2080; b) M. C. R. Delgado, K. R. Pigg, D. A. da Silva Filho, N. E. Gruhn, Y. Sakamoto, T. Suzuki, R. M. Osuna, J. Casado, V. Hernández, J. T. L. Navarrete, N. G. Martinelli, J. Cornil, R. S. Sánchez-Carrera, V. Coropceanu, J.-L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1502-1512; c) M. C. R. Delgado, E.-G. Kim, D. A. d. S. Filho, J.-L. Bredas, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3375-3387; d) L. Zhu, Y. Yi, Y. Li, E.-G. Kim, V. Coropceanu, J.-L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2340-2347; e) K. A. McGarry, W. Xie, C. Sutton, C. Risko, Y. Wu, V. G. Young, J.-L. Brédas, C. D. Frisbie, C. J. Douglas, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 2254-2263; f) L. Zhu, Y. Yi, A. Fonari, N. S. Corbin, V. Coropceanu, J.-L. Brédas, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 14150-14156; g) R. K. Behera, N. R. Goud, A. J. Matzger,
-

J.-L. Brédas, V. Coropceanu, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 23633-23641; h) R. R. Dasari, X. Wang, R. A. Wiscons, H. F. Haneef, A. Ashokan, Y. Zhang, M. S. Fonari, S. Barlow, V. Coropceanu, T. V. Timofeeva, O. D. Jurchescu, J.-L. Brédas, A. J. Matzger, S. R. Marder, *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29*, 1904858.

[44] a) K. Baumgärtner, A. L. Meza Chinchá, A. Dreuw, F. Rominger, M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 15594-15598; b) K. Baumgärtner, F. Rominger, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 8751-8755; c) E. H. Menke, D. Leibold, A. P. Ullrich, Y. Vaynzof, M. Mastalerz, *Inorg. Chem. Front.* **2017**, *4*, 834-838; d) X. Wang, B. Kohl, F. Rominger, S. M. Elbert, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 16036-16042; e) B. P. Benke, L. Hertwig, X. Yang, F. Rominger, M. Mastalerz, *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, 72-76.

[45] a) J.-S. Yang, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11864-11873; b) J.-S. Yang, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5321-5322; c) D. Zhao, T. M. Swager, *Macromolecules* **2005**, *38*, 9377-9384; d) E. E. Nesterov, Z. Zhu, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10083-10088; e) T. M. Swager, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1181-1189.

[46] A. H. Endres, M. Schaffroth, F. Paulus, H. Reiss, H. Wadepohl, F. Rominger, R. Krämer, U. H. F. Bunz, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 1792-1795.

[47] a) K. Baumgärtner, A. L. Meza Chinchá, A. Dreuw, F. Rominger, M. Mastalerz, *Angewandte Chemie* **2016**, *128*, 15823-15827; b) E. Fresta, K. Baumgärtner, J. Cabanillas-Gonzalez, M. Mastalerz, R. D. Costa, *Nanoscale Horiz.* **2020**, *5*, 473-480.

[48] a) D. Reinhard, F. Rominger, M. Mastalerz, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 9342-9348; b) D. Reinhard, W.-S. Zhang, F. Rominger, R. Curticean, I. Wacker, R. R. Schröder, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 11433-11437.

[49] D. Reinhard, F. Rominger, M. Mastalerz, *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 6255-6258.

[50] a) J. H. Chong, M. J. MacLachlan, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 8683-8690; b) X. Roy, J. H. Chong, B. O. Patrick, M. J. MacLachlan, *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 4551-4558.

[51] a) P. Biegger, S. Stolz, S. N. Intorp, Y. Zhang, J. U. Engelhart, F. Rominger, K. I. Hardcastle, U. Lemmer, X. Qian, M. Hamburger, U. H. F. Bunz, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 582-589; b) P. Biegger, O. Tverskoy, F. Rominger, U. H. F. Bunz, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 16315-16322; c) M. Ganschow, S. Koser, S. Hahn, F. Rominger, J.

Freudenberg, U. H. F. Bunz, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 4415-4421; d) V. Lami, D. Leibold, P. Fassel, 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, *Solar RRL* **2017**, *1*, 1700053; e) D. Leibold, V. Lami, Y. J. Hofstetter, D. Becker - Koch, A. Weu, P. Biegger, F. Paulus, U. H. F. Bunz, P. E. Hopkinson, A. A. Bakulin, Y. Vaynzof, *Org. Electron.* **2018**, *57*, 285-291.

[52] L. Ueberricke, "Synthese und Charakterisierung auf Triptycen basierender Chinoxalinophenanthrophenazine", Master Thesis, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2017**.

[53] L. Ueberricke, D. Holub, J. Kranz, F. Rominger, M. Elstner, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 11121-11134.

[54] L. Ueberricke, B. P. Benke, T. Kirschbaum, S. Hahn, F. Rominger, U. H. F. Bunz, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 2043-2049.

[55] S. Wieland, "Synthese und Charakterisierung Triptycen-basierter Chinoxalino-phenanthrophenazine mit aromatischen Substituenten", Forschungsbericht, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2018**.

[56] a) T. Lei, Y. Zhou, C.-Y. Cheng, Y. Cao, Y. Peng, J. Bian, J. Pei, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2642-2645; b) K. Zhu, V. N. Vukotic, N. Noujeim, S. J. Loeb, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 3265-3271; c) K. M. Omer, S.-Y. Ku, K.-T. Wong, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10733-10741; d) F. S. Mancilha, B. A. DaSilveira Neto, A. S. Lopes, P. F. Moreira Jr., F. H. Quina, R. S. Gonçalves, J. Dupont, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *2006*, 4924-4933; e) B. A. D. Neto, A. S. Lopes, M. Wüst, V. E. U. Costa, G. Ebeling, J. Dupont, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 6843-6846.

[57] J. P. Heiskanen, P. Vivo, N. M. Saari, T. I. Hukka, T. Kastinen, K. Kaunisto, H. J. Lemmetyinen, O. E. O. Hormi, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 1535-1546.

[58] J. K. H. Hui, P. D. Frischmann, C.-H. Tso, C. A. Michal, M. J. MacLachlan, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2453-2460.

[59] a) Z. Yang, J. Wang, L. Li, C. Ye, H. Liu, *J. Heterocycl. Chem.* **2009**, *46*, 788-790; b) J.-L. Yao, X. Gao, W. Sun, S. Shi, T.-M. Yao, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 5661-5672.

[60] A. F. Littke, C. Dai, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4020-4028.

- [61] A. L. Schleper, C.-C. A. Voll, J. U. Engelhart, T. M. Swager, *Synlett* **2017**, *28*, 2783-2789.
- [62] L. Ueberricke, S. Wieland, F. Rominger, M. Mastalerz, *Organic Materials* **2019**, *01*, 050-062.
- [63] a) J. N. Wilson, M. Josowicz, Y. Wang, U. H. F. Bunz, *Chem. Commun.* **2003**, 2962-2963; b) A. J. Zuccherro, J. N. Wilson, U. H. F. Bunz, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11872-11881; c) A. J. Zuccherro, P. L. McGrier, U. H. F. Bunz, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 397-408; d) V. Martínez-Martínez, J. Lim, J. Bañuelos, I. López-Arbeloa, O. Š. Miljanić, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 18023-18029; e) M. A. Saeed, H. T. M. Le, O. Š. Miljanić, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 2074-2083.
- [64] E. Clar, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. A/B* **1936**, *69*, 607-614.
- [65] A. D. Q. Li, W. Wang, L.-Q. Wang, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4594-4601.
- [66] a) T. Förster, K. Kasper, *Zeitschrift für Elektrochemie, Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1955**, *59*, 976-980; b) J. B. Birks, *Rep. Prog. Phys.* **1975**, *38*, 903-974.
- [67] J. U. Engelhart, B. D. Lindner, M. Schaffroth, D. Schrempp, O. Tverskoy, U. H. F. Bunz, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 8121-8129.
- [68] J.-L. Bredas, *Mater. Horiz.* **2014**, *1*, 17-19.
- [69] D. S. Reddy, Y. E. Ovchinnikov, O. V. Shishkin, Y. T. Struchkov, G. R. Desiraju, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4085-4089.
- [70] P. A. Wood, S. J. Borwick, D. J. Watkin, W. D. S. Motherwell, F. H. Allen, *Acta Crystallogr. B* **2008**, *64*, 393-396.
- [71] a) P. van der Sluis, A. L. Spek, *Acta Crystallogr. A* **1990**, *46*, 194-201; b) A. Spek, *Acta Crystallogr. D* **2009**, *65*, 148-155.
- [72] J. P. Wagner, P. R. Schreiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12274-12296.
- [73] H. Wang, W. Wang, W. J. Jin, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 5072-5104.
- [74] a) T. N. G. Row, R. Parthasarathy, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 477-479; b) I. S. Antonijević, G. V. Janjić, M. K. Milčić, S. D. Zarić, *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 632-639.

[75] G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimagi, G. Resnati, G. Terraneo, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 2478-2601.

[76] a) G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 565-573; b) C. B. Aakeröy, T. A. Evans, K. R. Seddon, I. Pálinkó, *New J. Chem.* **1999**, *23*, 145-152.

[77] a) M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, T. Frauenheim, S. Suhai, G. Seifert, *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 7260-7268; b) A. Kubas, F. Hoffmann, A. Heck, H. Oberhofer, M. Elstner, J. Blumberger, *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 104105; c) A. Kubas, F. Gajdos, A. Heck, H. Oberhofer, M. Elstner, J. Blumberger, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 14342-14354; d) A. Heck, J. J. Kranz, T. Kubař, M. Elstner, *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, *11*, 5068-5082; e) A. Heck, J. J. Kranz, M. Elstner, *J. Chem. Theory Comput.* **2016**, *12*, 3087-3096; f) T. Kubař, M. Elstner, *J. Royal Soc. Interface* **2013**, *10*, 20130415; g) T. Kubař, M. Elstner, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 11221-11240; h) G. Lüdemann, I. A. Solov'yov, T. Kubař, M. Elstner, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1147-1156; i) G. Lüdemann, P. B. Woiczikowski, T. Kubař, M. Elstner, T. B. Steinbrecher, *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 10769-10778; j) D. Holub, H. Ma, N. Krauß, T. Lamparter, M. Elstner, N. Gillet, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 1259-1272; k) B. Aradi, B. Hourahine, T. Frauenheim, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 5678-5684.

[78] a) M. Watanabe, Y. J. Chang, S.-W. Liu, T.-H. Chao, K. Goto, M. M. Islam, C.-H. Yuan, Y.-T. Tao, T. Shinmyozu, T. J. Chow, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 574; b) C. Niebel, Y. Kim, C. Ruzié, J. Karpinska, B. Chattopadhyay, G. Schweicher, A. Richard, V. Lemaur, Y. Olivier, J. Cornil, A. R. Kennedy, Y. Diao, W.-Y. Lee, S. Mannsfeld, Z. Bao, Y. H. Geerts, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 674-685.

[79] a) S. Ehrlich, J. Moellmann, S. Grimme, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 916-926; b) S. E. Wheeler, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10854-10855; c) C. D. Sherrill, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1020-1028.

[80] L. A. Pinnaduwege, T. Thundat, J. E. Hawk, D. L. Hedden, P. F. Britt, E. J. Houser, S. Stepnowski, R. A. McGill, D. Bubb, *Sens. Actuators, B* **2004**, *99*, 223-229.

[81] B. Kohl, "*Auf Triptycen basierende Pyren-fusionierte Pyrazaacene - Eine Kombination aus Porosität und optoelektronischen Eigenschaften*", Doktorarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2017**.

- [82] a) C. Liu, T. Minari, Y. Li, A. Kumatani, M. V. Lee, S. H. Athena Pan, K. Takimiya, K. Tsukagoshi, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 8462-8469; b) X. Gu, I. Gunkel, A. Hexemer, T. P. Russell, *Macromolecules* **2016**, *49*, 3373-3381.
- [83] B. G. Yacobi, D. B. Holt, *Cathodoluminescence Microscopy of Inorganic Solids*, Springer, New York, **1990**.
- [84] F. Bertani, N. Riboni, F. Bianchi, G. Brancatelli, E. S. Sterner, R. Pinalli, S. Geremia, T. M. Swager, E. Dalcanale, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 3312-3319.
- [85] E. L. Svartman, M. F. Rozas, O. E. Piro, E. Castellano, M. V. Mirífico, *Synthesis* **2006**, *2006*, 2313-2318.
- [86] a) P. A. Wade, N. V. Amin, *Synth. Commun.* **1982**, *12*, 287-291; b) G. G. Rao, G. Somidevamma, *Z. Anal. Chem.* **1959**, *165*, 432-436.
- [87] G. Berger, "Erste Schritte zur Synthese auf substituiertem Triptycen basierender Chinoxalinophenanthrophenazine", Bachelorarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2018**.
- [88] P. D. Bartlett, M. J. Ryan, S. G. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 2649-2653.
- [89] H. Quast, H.-L. Fuchsbauer, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1016-1038.
- [90] Renard, *Bull. Soc. Chim.* **1889**, *3*, 958.
- [91] A. W. Horton, *J. Org. Chem.* **1949**, *14*, 761-770.
- [92] a) B. Košata, V. Kozmík, J. Svoboda, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2002**, *67*, 645-664; b) B. Košata, V. Kozmik, J. Svoboda, V. Novotná, P. Vanék, M. Glogarová, *Liq. Cryst.* **2003**, *30*, 603-610.
- [93] a) K. Takimiya, H. Ebata, K. Sakamoto, T. Izawa, T. Otsubo, Y. Kunugi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12604-12605; b) K. Takimiya, T. Yamamoto, H. Ebata, T. Izawa, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2007**, *8*, 273-276; c) H. Ebata, T. Izawa, E. Miyazaki, K. Takimiya, M. Ikeda, H. Kuwabara, T. Yui, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15732-15733; d) T. Yamamoto, K. Takimiya, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2224-2225; e) K. Takimiya, S. Shinamura, I. Osaka, E. Miyazaki, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 4347-4370; f) K. Niimi, S. Shinamura, I. Osaka, E. Miyazaki, K. Takimiya, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8732-8739; g) K. Nakayama, Y. Hirose, J. Soeda, M. Yoshizumi, T. Uemura, M. Uno, W. Li, M. J. Kang, M. Yamagishi, Y. Okada, E. Miyazaki, Y. Nakazawa, A. Nakao, K.

- Takimiya, J. Takeya, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1626-1629; h) T. Yamamoto, T. Nishimura, T. Mori, E. Miyazaki, I. Osaka, K. Takimiya, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4914-4917; i) T. Mori, T. Nishimura, T. Yamamoto, I. Doi, E. Miyazaki, I. Osaka, K. Takimiya, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13900-13913; j) S. Haas, Y. Takahashi, K. Takimiya, T. Hasegawa, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95*, 022111.
- [94] a) C. Ruzié, J. Karpinska, A. R. Kennedy, Y. H. Geerts, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 7741-7748; b) H. Minemawari, M. Tanaka, S. Tsuzuki, S. Inoue, T. Yamada, R. Kumai, Y. Shimoi, T. Hasegawa, *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 1245-1254.
- [95] Y. Yuan, G. Giri, A. L. Ayzner, A. P. Zoombelt, S. C. B. Mannsfeld, J. Chen, D. Nordlund, M. F. Toney, J. Huang, Z. Bao, *Nature Commun.* **2014**, *5*, 3005.
- [96] a) J. Poater, R. Visser, M. Solà, F. M. Bickelhaupt, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 1134-1142; b) C. H. Suresh, S. R. Gadre, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2505-2512.
- [97] a) M. Saito, T. Yamamoto, I. Osaka, E. Miyazaki, K. Takimiya, H. Kuwabara, M. Ikeda, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 5277-5280; b) M. Saito, I. Osaka, E. Miyazaki, K. Takimiya, H. Kuwabara, M. Ikeda, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 285-288.
- [98] a) H. Sashida, S. Yasuike, *J. Heterocycl. Chem.* **1998**, *35*, 725-726; b) Y. Li, C. Nie, H. Wang, X. Li, F. Verpoort, C. Duan, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, *2011*, 7331-7338.
- [99] a) J. Schwarz, "Synthese eines auf Triptycen basierenden Benzothienobenzothiophens", Bachelorarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2017**; b) T. Kahlstorf, "Synthese von Benzothienotriptycenylenlthiophen", Bachelorarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2017**.
- [100] a) L. Friedman, F. M. Logullo, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 3089-3092; b) J. H. Chong, M. J. MacLachlan, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1442-1444.
- [101] R. Diercks, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 266-268.
- [102] a) A. Link, C. Fischer, C. Sparr, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12163-12166; b) H. Hart, A. Bashir-Hashemi, J. Luo, M. A. Meador, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 1641-1654.
- [103] T. Kawase, T. Fujiwara, C. Kitamura, A. Konishi, Y. Hirao, K. Matsumoto, H. Kurata, T. Kubo, S. Shinamura, H. Mori, E. Miyazaki, K. Takimiya, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7728-7732.

- [104] L. Ueberricke, J. Schwarz, F. Ghalami, M. Matthiesen, F. Rominger, S. M. Elbert, J. Zaumseil, M. Elstner, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 12596-12605.
- [105] S. Shinamura, E. Miyazaki, K. Takimiya, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 1228-1234.
- [106] K. Sakanoue, M. Motoda, M. Sugimoto, S. Sakaki, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 5551-5556.
- [107] T. Yamamoto, S. Shinamura, E. Miyazaki, K. Takimiya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2010**, *83*, 120-130.
- [108] a) T. Doerner, R. Gleiter, T. A. Robbins, P. Chayangkoon, D. A. Lightner, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3235-3241; b) K. Kawasumi, T. Wu, T. Zhu, H. S. Chae, T. Van Voorhis, M. A. Baldo, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 11908-11911; c) M. R. Talipov, T. S. Navale, R. Rathore, **2015**, *54*, 14468-14472; d) K. Baumgärtner, M. Hoffmann, F. Rominger, S. M. Elbert, A. Dreuw, M. Mastalerz, *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 15256-15272.
- [109] J. Wang, M. Chu, J.-X. Fan, T.-K. Lau, A.-M. Ren, X. Lu, Q. Miao, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 3589-3596.
- [110] a) R. Foster, *Organic charge-transfer complexes*, Academic Press, New York, **1969**; b) F. Herbstein, *Perspectives in Structural Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, **1971**.
- [111] A. Kitaigorodsky, *Solid-State Sciences Vol. 33, Mixed crystals*, Springer, Berlin, **1984**.
- [112] A. D. Bond, *CrystEngComm* **2007**, *9*, 833-834.
- [113] S. Aitipamula, R. Banerjee, A. K. Bansal, K. Biradha, M. L. Cheney, A. R. Choudhury, G. R. Desiraju, A. G. Dikundwar, R. Dubey, N. Duggirala, P. P. Ghogale, S. Ghosh, P. K. Goswami, N. R. Goud, R. R. K. R. Jetti, P. Karpinski, P. Kaushik, D. Kumar, V. Kumar, B. Moulton, A. Mukherjee, G. Mukherjee, A. S. Myerson, V. Puri, A. Ramanan, T. Rajamannar, C. M. Reddy, N. Rodriguez-Hornedo, R. D. Rogers, T. N. G. Row, P. Sanphui, N. Shan, G. Shete, A. Singh, C. C. Sun, J. A. Swift, R. Thaimattam, T. S. Thakur, R. Kumar Thaper, S. P. Thomas, S. Tothadi, V. R. Vangala, N. Variankaval, P. Vishweshwar, D. R. Weyna, M. J. Zaworotko, *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 2147-2152.

-
- [114] a) Ö. Almarsson, M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.* **2004**, 1889-1896; b) C. B. Aakeröy, D. J. Salmon, *CrystEngComm* **2005**, 7, 439-448.
- [115] a) J. D. Wuest, *Nat. Chem.* **2012**, 4, 74-75; b) S. Saha, G. R. Desiraju, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 6361-6373; c) S. Saha, G. R. Desiraju, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 7676-7679; d) C. B. Aakeröy, A. S. Sinha, - P001; e) M. K. Bellas, A. J. Matzger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 17185-17188; f) D. Braga, L. Maini, F. Grepioni, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 7638-7648; g) G. P. Stahly, *Cryst. Growth Des.* **2009**, 9, 4212-4229.
- [116] a) M. Karimi-Jafari, L. Padrela, G. M. Walker, D. M. Croker, *Cryst. Growth Des.* **2018**, 18, 6370-6387; b) S. L. Childs, M. J. Zaworotko, *Cryst. Growth Des.* **2009**, 9, 4208-4211.
- [117] a) B. Sarma, L. S. Reddy, A. Nangia, *Cryst. Growth Des.* **2008**, 8, 4546-4552; b) R. Dubey, G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 13178-13182; c) M. Paul, G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 12027-12031; d) M. Carini, M. Marongiu, K. Strutyński, A. Saeki, M. Melle-Franco, A. Mateo-Alonso, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 15788-15792.
- [118] a) J. B. Torrance, J. E. Vazquez, J. J. Mayerle, V. Y. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **1981**, 46, 253-257; b) S. Horiuchi, T. Hasegawa, Y. Tokura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2006**, 75, 051016; c) W. Zhu, H. Dong, Y. Zhen, W. Hu, *Sci. China Mater.* **2015**, 58, 854-859; d) J. Zhang, W. Xu, P. Sheng, G. Zhao, D. Zhu, *Acc. Chem. Res.* **2017**, 50, 1654-1662; e) H. Jiang, P. Hu, J. Ye, K. K. Zhang, Y. Long, W. Hu, C. Kloc, *J. Mater. Chem. C* **2018**, 6, 1884-1902; f) L. Sun, W. Zhu, F. Yang, B. Li, X. Ren, X. Zhang, W. Hu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, 20, 6009-6023; g) L. Sun, Y. Wang, F. Yang, X. Zhang, W. Hu, *Adv. Mater.* **2019**, 31, 1902328; h) Y. Huang, Z. Wang, Z. Chen, Q. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 9696-9711; i) W. Wang, L. Luo, P. Sheng, J. Zhang, Q. Zhang, *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 464-490.
- [119] F. Wöhler, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1844**, 51, 145-163.
- [120] a) J. S. Anderson, *Nature* **1937**, 140, 850-850; b) M. Haruo, O. Kenji, N. Isamu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1958**, 31, 611-620; c) T. Sakurai, *Acta Crystallogr.* **1965**, 19, 320-330; d) T. Sakurai, *Acta Crystallogr. B* **1968**, 24, 403-412.
-

[121] D. Vermeulen, L. Y. Zhu, K. P. Goetz, P. Hu, H. Jiang, C. S. Day, O. D. Jurchescu, V. Coropceanu, C. Kloc, L. E. McNeil, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 24688-24696.

[122] a) K. F. Braun, S. W. Hla, *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 064707; b) I. Salzmann, G. Heimel, S. Duhm, M. Oehzelt, P. Pingel, B. M. George, A. Schnegg, K. Lips, R.-P. Blum, A. Vollmer, N. Koch, *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *108*, 035502; c) P. Hu, K. Du, F. Wei, H. Jiang, C. Kloc, *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 3019-3027; d) Y. Yoshida, Y. Shimizu, T. Yajima, G. Maruta, S. Takeda, Y. Nakano, T. Hiramatsu, H. Kageyama, H. Yamochi, G. Saito, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 12313-12324; e) Y. Yoshida, Y. Kumagai, M. Mizuno, K. Isomura, Y. Nakamura, H. Kishida, G. Saito, *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15*, 5513-5518; f) Y. Liang, Y. Qin, J. Chen, W. Xing, Y. Zou, Y. Sun, W. Xu, D. Zhu, *Adv. Sci.* **2020**, *7*, 1902456; g) I. Shokaryev, A. J. C. Buurma, O. D. Jurchescu, M. A. Uijtewaal, G. A. de Wijs, T. T. M. Palstra, R. A. de Groot, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 2497-2502; h) A. J. C. Buurma, O. D. Jurchescu, I. Shokaryev, J. Baas, A. Meetsma, G. A. de Wijs, R. A. de Groot, T. T. M. Palstra, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 3486-3489.

[123] a) F. Jäckel, U. G. E. Perera, V. Iancu, K. F. Braun, N. Koch, J. P. Rabe, S. W. Hla, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 126102; b) E. F. Aziz, A. Vollmer, S. Eisebitt, W. Eberhardt, P. Pingel, D. Neher, N. Koch, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3257-3260.

[124] a) D. Yan, A. Delori, G. O. Lloyd, T. Frišćić, G. M. Day, W. Jones, J. Lu, M. Wei, D. G. Evans, X. Duan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12483-12486; b) Y. L. Lei, L. S. Liao, S. T. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 3744-3747; c) Y.-Q. Sun, Y.-L. Lei, X.-H. Sun, S.-T. Lee, L.-S. Liao, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 1157-1163; d) J. Merz, M. Dietz, Y. Vonhausen, F. Wöber, A. Friedrich, D. Sieh, I. Krummenacher, H. Braunschweig, M. Moos, M. Holzapfel, C. Lambert, T. B. Marder, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 438-453.

[125] T. Hasegawa, K. Mattenberger, J. Takeya, B. Batlogg, *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 245115.

[126] a) J. Zhang, J. Jin, H. Xu, Q. Zhang, W. Huang, *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 3485-3498; b) J. Zhang, H. Geng, T. S. Virk, Y. Zhao, J. Tan, C.-a. Di, W. Xu, K. Singh, W. Hu, Z. Shuai, Y. Liu, D. Zhu, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 2603-2607; c) Y. Qin, J. Zhang, X. Zheng, H. Geng, G. Zhao, W. Xu, W. Hu, Z. Shuai, D. Zhu, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 4093-4099; d) J. Zhang, P. Gu, G. Long, R. Ganguly, Y. Li, N. Aratani, H. Yamada, Q. Zhang,

Chem. Sci. **2016**, *7*, 3851-3856; e) T. Higashino, M. Dogishi, T. Kadoya, R. Sato, T. Kawamoto, T. Mori, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 5981-5987; f) R. Sato, M. Dogishi, T. Higashino, T. Kadoya, T. Kawamoto, T. Mori, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 6561-6568; g) K. K. Ray, G. Campillo-Alvarado, H. Morales-Rojas, H. Höpfl, L. R. MacGillivray, A. V. Tivanski, *Cryst. Growth Des.* **2020**, *20*, 3-8; h) J. Xiao, Z. Yin, H. Li, Q. Zhang, F. Boey, H. Zhang, Q. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6926-6928; i) S. K. Park, S. Varghese, J. H. Kim, S.-J. Yoon, O. K. Kwon, B.-K. An, J. Gierschner, S. Y. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4757-4764; j) H. Zhang, L. Jiang, Y. Zhen, J. Zhang, G. Han, X. Zhang, X. Fu, Y. Yi, W. Xu, H. Dong, W. Chen, W. Hu, D. Zhu, *Adv. Electron. Mater.* **2016**, *2*, 1500423; k) J. y. Tsutsumi, T. Yamada, H. Matsui, S. Haas, T. Hasegawa, *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *105*, 226601; l) N. J. Tremblay, A. A. Gorodetsky, M. P. Cox, T. Schiros, B. Kim, R. Steiner, Z. Bullard, A. Sattler, W.-Y. So, Y. Itoh, M. F. Toney, H. Ogasawara, A. P. Ramirez, I. Kymissis, M. L. Steigerwald, C. Nuckolls, *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 799-803; m) S. J. Kang, S. Ahn, J. B. Kim, C. Schenck, A. M. Hiszpanski, S. Oh, T. Schiros, Y.-L. Loo, C. Nuckolls, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2207-2212.

[127] a) J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka, J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 948-949; b) J. B. Torrance, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 79-86.

[128] a) K. D. Carlson, U. Geiser, A. M. Kini, H. H. Wang, L. K. Montgomery, W. K. Kwok, M. A. Beno, J. M. Williams, C. S. Cariss, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 965-967; b) D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgaard, *J. Physique Lett.* **1980**, *41*, 95-98; c) A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez, A. R. Kortan, *Nature* **1991**, *350*, 600-601.

[129] a) A. S. Tayi, A. K. Shveyd, A. C. H. Sue, J. M. Szarko, B. S. Rolczynski, D. Cao, T. J. Kennedy, A. A. Sarjeant, C. L. Stern, W. F. Paxton, W. Wu, S. K. Dey, A. C. Fahrenbach, J. R. Guest, H. Mohseni, L. X. Chen, K. L. Wang, J. F. Stoddart, S. I. Stupp, *Nature* **2012**, *488*, 485-489; b) R. A. Wiscons, N. R. Goud, J. T. Damron, A. J. Matzger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 9044-9047.

[130] a) Z. Wang, Q. Zhang, *Asian J. Org. Chem.* **2020**, *9*, 1252-1261; b) Y. Huang, J. Xing, Q. Gong, L.-C. Chen, G. Liu, C. Yao, Z. Wang, H.-L. Zhang, Z. Chen, Q. Zhang, *Nature Commun.* **2019**, *10*, 169; c) W. Zhu, R. Zheng, X. Fu, H. Fu, Q. Shi, Y. Zhen,

H. Dong, W. Hu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6785-6789; d) D. Yan, H. Yang, Q. Meng, H. Lin, M. Wei, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 587-594.

[131] T. J. Kistenmacher, T. E. Phillips, D. O. Cowan, *Acta Crystallogr. B* **1974**, *30*, 763-768.

[132] Y. Qin, C. Cheng, H. Geng, C. Wang, W. Hu, W. Xu, Z. Shuai, D. Zhu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 14094-14103.

[133] F. Wudl, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 227-232.

[134] B. Mukherjee, M. Mukherjee, *Langmuir* **2011**, *27*, 11246-11250.

[135] a) T. C. Umland, S. Allie, T. Kuhlmann, P. Coppens, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 6456-6460; b) B. Mahns, O. Kataeva, D. Islamov, S. Hampel, F. Steckel, C. Hess, M. Knupfer, B. Büchner, C. Himcinschi, T. Hahn, R. Renger, J. Kortus, *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 1338-1346; c) P. Hu, L. Ma, K. J. Tan, H. Jiang, F. Wei, C. Yu, K. P. Goetz, O. D. Jurchescu, L. E. McNeil, G. G. Gurzadyan, C. Kloc, *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 6376-6382; d) T. Salzillo, M. Masino, G. Kociok-Köhn, D. Di Nuzzo, E. Venuti, R. G. Della Valle, D. Vanossi, C. Fontanesi, A. Girlando, A. Brillante, E. Da Como, *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 3028-3036.

[136] a) S. Elbert, A. Haidisch, T. Kirschbaum, F. Rominger, H. Klauk, U. Zschischang, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 10585-10590; b) V. Akhmetov, M. Feofanov, O. Papaianina, S. Troyanov, K. Amsharov, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 11609-11613; c) R. W. A. Havenith, H. Jiao, L. W. Jenneskens, J. H. van Lenthe, M. Sarobe, P. v. R. Schleyer, M. Kataoka, A. Necula, L. T. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2363-2370; d) H. A. Wegner, H. Reisch, K. Rauch, A. Demeter, K. A. Zachariasse, A. de Meijere, L. T. Scott, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 9080-9087.

[137] D. L. Lichtenberger, R. L. Johnston, K. Hinkelmann, T. Suzuki, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3302-3307.

[138] L. Ueberricke, F. Ghalami, W.-S. Zhang, V. Rao, F. Rominger, R. R. Schröder, M. Elstner, M. Mastalerz, *Cryst. Growth Des.* **2021**, *21*, 1329-1341.

[139] H. M. Powell, *J. Chem. Soc.* **1948**, 61-73.

[140] E. Gagnon, T. Maris, K. E. Maly, J. D. Wuest, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 6603-6613.

- [141] a) J. Zhang, G. Liu, Y. Zhou, G. Long, P. Gu, Q. Zhang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 1183-1188; b) T. Friščić, W. Jones, *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 1621-1637; c) M. Makha, A. Purich, C. L. Raston, A. N. Sobolev, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *2006*, 507-517; d) S. Sun, J. Pang, S. Ni, G. Zhang, L. Xu, L. Dang, M.-D. Li, *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 17744-17751.
- [142] a) E. Kampar, O. Neilands, *Russ. Chem. Rev.* **1986**, *55*, 334-342; b) M. A. Butler, F. Wudl, Z. G. Soos, *Phys. Rev. B* **1975**, *12*, 4708-4719.
- [143] a) A. Salmerón-Valverde, J. G. Robles-Martínez, J. García-Serrano, R. Gómez, R. M. Ridaura, M. Quintana, A. Zehe, *Mol. Eng.* **1999**, *8*, 419-426; b) M. Meneghetti, C. Pecile, *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 4149-4162; c) J. S. Chappell, A. N. Bloch, W. A. Bryden, M. Maxfield, T. O. Poehler, D. O. Cowan, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2442-2443; d) D. Nanova, S. Beck, A. Fuchs, T. Glaser, C. Lennartz, W. Kowalsky, A. Pucci, M. Kroeger, *Org. Electron.* **2012**, *13*, 1237-1244.
- [144] D. Kiefer, R. Kroon, A. I. Hofmann, H. Sun, X. Liu, A. Giovannitti, D. Stegerer, A. Cano, J. Hynynen, L. Yu, Y. Zhang, D. Nai, T. F. Harrelson, M. Sommer, A. J. Moulé, M. Kemerink, S. R. Marder, I. McCulloch, M. Fahlman, S. Fabiano, C. Müller, *Nat. Mater.* **2019**, *18*, 149-155.
- [145] a) S. Panja, U. Kadhane, J. U. Andersen, A. I. S. Holm, P. Hvelplund, M.-B. S. Kirketerp, S. B. Nielsen, K. Støchkel, R. N. Compton, J. S. Forster, K. Kilså, M. B. Nielsen, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 124301; b) X.-P. Zhang, L.-L. Wang, D.-S. Zhang, X.-W. Qi, Z.-F. Shi, Q. Lin, *RSC Adv.* **2018**, *8*, 10756-10763; c) E. Tapavicza, F. Furche, D. Sundholm, *J. Chem. Theory Comput.* **2016**, *12*, 5058-5066.
- [146] a) S. Matsuzaki, R. Kuwata, K. Toyoda, *Solid State Commun.* **1980**, *33*, 403-405; b) R. P. Van Duyne, T. W. Cape, M. R. Suchanski, A. R. Siedle, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 739-743; c) H.-D. Wu, F.-X. Wang, M. Zhang, G.-B. Pan, *Nanoscale* **2015**, *7*, 12839-12842.
- [147] a) F. Sanz, J. J. Daly, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1975**, 1146-1150; b) J. L. Galigne, J. M. Fabre, L. Firal, *Acta Crystallogr. B* **1977**, *33*, 3827-3831.
- [148] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1833-1840.
- [149] a) J. Fuzell, I. E. Jacobs, S. Ackling, T. F. Harrelson, D. M. Huang, D. Larsen, A. J. Moulé, *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 4297-4303; b) B. J. Barrett, S. S. Saund, R. A.

Dziatko, T. L. Clark-Winters, H. E. Katz, A. E. Bragg, *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 9191-9202.

[150] a) H. Geng, X. Zheng, Z. Shuai, L. Zhu, Y. Yi, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 1443-1449; b) H. Geng, L. Zhu, Y. Yi, D. Zhu, Z. Shuai, *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 6424-6434.

[151] a) A. S. Tayi, A. Kaeser, M. Matsumoto, T. Aida, S. I. Stupp, *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 281-294; b) A. K. Blackburn, A. C. H. Sue, A. K. Shveyd, D. Cao, A. Tayi, A. Narayanan, B. S. Rolczynski, J. M. Szarko, O. A. Bozdemir, R. Wakabayashi, J. A. Lehrman, B. Kahr, L. X. Chen, M. S. Nassar, S. I. Stupp, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 17224-17235; c) S. Horiuchi, Y. Okimoto, R. Kumai, Y. Tokura, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 665-670; d) S. Horiuchi, R. Kumai, Y. Okimoto, Y. Tokura, *Chem. Phys.* **2006**, *325*, 78-91; e) F. Kagawa, S. Horiuchi, M. Tokunaga, J. Fujioka, Y. Tokura, *Nat. Phys.* **2010**, *6*, 169-172; f) K. Kobayashi, S. Horiuchi, R. Kumai, F. Kagawa, Y. Murakami, Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *108*, 237601; g) E. Collet, M.-H. Lemée-Cailleau, M. Buron-Le Cointe, H. Cailleau, M. Wulff, T. Luty, S.-Y. Koshihara, M. Meyer, L. Toupet, P. Rabiller, S. Techert, *Science* **2003**, *300*, 612.

[152] T. M. Long, T. M. Swager, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 601-604.

[153] a) W. Kuhn, *Trans. Faraday Soc.* **1930**, *26*, 293-308; b) A. S. Davydov, *Theory of molecular excitons*, McGraw-Hill Book Co., New York, **1962**; c) M. Kasha, H. R. Rawls, M. A. El-Bayoumi, *Pure Appl. Chem.* **1965**, *11*, 371-392.

[154] T. Forster, *Fluoreszenz organischer Verbindungen*, Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen, **1951**.

[155] J. Mattay, *Topics in Current Chemistry, Photoinduced Electron Transfer I*, Springer, Berlin, Heidelberg, **1990**.

[156] a) J. Z. Low, S. N. Sanders, L. M. Campos, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 5453-5463; b) E. Kumarasamy, S. N. Sanders, M. J. Y. Tayebjee, A. Asadpoordarvish, T. J. H. Hele, E. G. Fuemmeler, A. B. Pun, L. M. Yablon, J. Z. Low, D. W. Paley, J. C. Dean, B. Choi, G. D. Scholes, M. L. Steigerwald, N. Ananth, D. R. McCamey, M. Y. Sfeir, L. M. Campos, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 12488-12494; c) J. Zirzmeier, D. Lehnerr, P. B. Coto, E. T. Chernick, R. Casillas, B. S. Basel, M. Thoss, R. R. Tykwinski, D. M. Guldi, *PNAS* **2015**, *112*, 5325.

- [157] a) H. H. Frank, K. Moshe, *Kristallogr. – Cryst. Mater.* **1985**, *173*, 249-256; b) K. E. Schwiebert, D. N. Chin, J. C. MacDonald, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4018-4029.
- [158] M. Mastalerz, I. M. Oppel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5252-5255.
- [159] a) D. Kuck, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 508-509; b) D. Kuck, T. Lindenthal, A. Schuster, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1449-1460.
- [160] a) E. U. Mughal, J. Eberhard, D. Kuck, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 16029-16035; b) H. Langhals, M. Rauscher, J. Strübe, D. Kuck, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 1113-1116.
- [161] L. Ahrens, J. Butscher, V. Brosius, F. Rominger, J. Freudenberg, Y. Vaynzof, U. H. F. Bunz, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 412-418.
- [162] K. Dietmar, *Pure Appl. Chem.* **2006**, *78*, 749-775.
- [163] a) D. Beaudoin, F. Rominger, M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 15599-15603; b) J. Strübe, B. Neumann, H.-G. Stammler, D. Kuck, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 2256-2260; c) W.-R. Xu, G.-J. Xia, H.-F. Chow, X.-P. Cao, D. Kuck, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 12011-12017; d) C.-F. Ng, H.-F. Chow, D. Kuck, T. C. W. Mak, *Cryst. Growth Des.* **2017**, *17*, 2822-2827; e) P. E. Georghiou, L. N. Dawe, H.-A. Tran, J. Strübe, B. Neumann, H.-G. Stammler, D. Kuck, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 9040-9047; f) T. Wang, Z.-Y. Li, A.-L. Xie, X.-J. Yao, X.-P. Cao, D. Kuck, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 3231-3238.
- [164] a) P. Wagner, F. Rominger, W.-S. Zhang, J. H. Gross, S. M. Elbert, R. R. Schröder, M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *accepted article*, doi: 10.1002/anie.202016592; b) S. Klotzbach, T. Scherpf, F. Beuerle, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 12454-12457.
- [165] D. Beaudoin, F. Rominger, M. Mastalerz, *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, *2016*, 4470-4472.
- [166] P. Wagner, F. Rominger, M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 11321-11324.
- [167] M. Mastalerz, S. Sieste, M. Cenić, I. M. Oppel, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 6389-6393.
- [168] T. Yamato, A. Miyazawa, M. Tashiro, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2505-2511.

- [169] B. A. Coombs, B. D. Lindner, R. M. Edkins, F. Rominger, A. Beeby, U. H. F. Bunz, *New J. Chem.* **2012**, *36*, 550-553.
- [170] a) D. Kuck, A. Schuster, R. A. Krause, J. Tellenbröker, C. P. Exner, M. Penk, H. Bögge, A. Müller, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 3587-3613; b) E. U. Mughal, D. Kuck, *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 5383-5389.
- [171] Z.-M. Li, Y.-W. Li, X.-P. Cao, H.-F. Chow, D. Kuck, *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 3433-3440.
- [172] S. Viel, F. Ziarelli, G. Pagès, C. Carrara, S. Caldarelli, *J. Magn. Reson.* **2008**, *190*, 113-123.
- [173] Y. H. Zhao, M. H. Abraham, A. M. Zissimos, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 7368-7373.
- [174] a) J. A. A. W. Elemans, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1532-1540; b) C. Shao, M. Grüne, M. Stolte, F. Würthner, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 13665-13677.
- [175] a) T. Kirschbaum, F. Rominger, M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 270-274; b) M. R. Talipov, T. S. Navale, R. Rathore, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 14676-14680; c) L. Lv, J. Roberts, C. Xiao, Z. Jia, W. Jiang, G. Zhang, C. Risko, L. Zhang, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 4951-4958; d) M. Takase, T. Narita, W. Fujita, M. S. Asano, T. Nishinaga, H. Benten, K. Yoza, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8031-8040.
- [176] D. Kuck, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4885-4925.
- [177] a) X. Zhan, A. Facchetti, S. Barlow, T. J. Marks, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, S. R. Marder, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 268-284; b) X. Zhao, X. Zhan, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3728-3743.
- [178] D. M. de Leeuw, M. M. J. Simenon, A. R. Brown, R. E. F. Einerhand, *Synth. Met.* **1997**, *87*, 53-59.
- [179] a) G. Xue, J. Wu, C. Fan, S. Liu, Z. Huang, Y. Liu, B. Shan, H. L. Xin, Q. Miao, H. Chen, H. Li, *Mater. Horiz.* **2016**, *3*, 119-123; b) J. H. Oh, S. L. Suraru, W.-Y. Lee, M. Könemann, H. W. Höffken, C. Röger, R. Schmidt, Y. Chung, W.-C. Chen, F. Würthner, Z. Bao, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 2148-2156; c) T. He, M. Stolte, F. Würthner, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 6951-6955; d) M. L. Tang, J. H. Oh, A. D. Reichardt, Z. Bao, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3733-3740; e) C. Zhang, Y. Zang, E. Gann, C.

- R. McNeill, X. Zhu, C.-a. Di, D. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16176-16184; f) A. S. Molinari, H. Alves, Z. Chen, A. Facchetti, A. F. Morpurgo, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2462-2463; g) J. Yin, K. Chaitanya, X.-H. Ju, *J. Mater. Res.* **2016**, *31*, 337-347; h) Y. Min, C. Dou, H. Tian, J. Liu, L. Wang, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 4364-4372.
- [180] H. W. Rothkopf, D. Wöhrle, R. Müller, G. Koßmehl, *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 875-886.
- [181] E. Nardi, L. Chen, S. Clair, M. Koudia, L. Giovanelli, X. Feng, K. Müllen, M. Abel, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 27549-27553.
- [182] H. Pan, C. Chen, K. Wang, W. Li, J. Jiang, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 3168-3173.
- [183] H. H. Abdel-Razik, K. H. Mahmoud, *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *123*, 1329-1339.
- [184] L. Ueberricke, I. Ciubotaru, F. Ghalami, F. Mildner, F. Rominger, M. Elstner, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 11634-11642.
- [185] D. T. Hogan, B. S. Gelfand, D. M. Spasyuk, T. C. Sutherland, *Mater. Chem. Front.* **2020**, *4*, 268-276.
- [186] I. Ciubotaru, "*Di- und Tetracyanopyrazine: Kristallstrukturanalyse und Optoelektronische Eigenschaften*", Forschungsbericht, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2020**.
- [187] F. Mildner, "*Synthese und Charakterisierung redoxaktiver, poröser Polymere auf Basis von Pyrentetraon*", Bachelorarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2019**.
- [188] M. Halder, S. Datta, P. Bolel, N. Mahapatra, S. Panja, H. Vardhan, S. Kayal, D. K. Khatua, I. Das, *Anal. Methods* **2016**, *8*, 2805-2811.
- [189] F. Würthner, T. E. Kaiser, C. R. Saha-Möller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3376-3410.
- [190] a) J. Janczak, R. Kubiak, *Acta Crystallogr. C* **1995**, *51*, 1399-1401; b) H. Li, F. R. Fronczek, M. G. H. Vicente, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1607-1611; c) Y. Zorlu, İ. Ün, C. Hirel, F. Dumoulin, V. Ahsen, *J. Chem. Crystallogr.* **2013**, *43*, 636-645.
- [191] J. Jang, S. Lee, *Crystals* **2019**, *9*, 603.
- [192] a) C. N. Iverson, M. R. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7696-7697; b) J.-Y. Cho, M. K. Tse, D. Holmes, R. E. Maleczka, M. R. Smith, *Science* **2002**, *295*, 305; c)

T. Ishiyama, J. Takagi, K. Ishida, N. Miyaura, N. R. Anastasi, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 390-391; d) I. A. I. Mkhalid, J. H. Barnard, T. B. Marder, J. M. Murphy, J. F. Hartwig, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 890-931; e) A. G. Crawford, Z. Liu, I. A. I. Mkhalid, M.-H. Thibault, N. Schwarz, G. Alcaraz, A. Steffen, J. C. Collings, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, T. B. Marder, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 5022-5035.

[193] S.-i. Kawano, M. Baumgarten, D. Chercka, V. Enkelmann, K. Müllen, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5058-5060.

[194] J. Xie, W. Chen, G. Long, W. Gao, Z. J. Xu, M. Liu, Q. Zhang, *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 12985-12991.

[195] C.-J. Yao, Z. Wu, J. Xie, F. Yu, W. Guo, Z. J. Xu, D.-S. Li, S. Zhang, Q. Zhang, *ChemSusChem* **2020**, *13*, 2457-2463.

[196] D. Mizioch, "Synthese und Charakterisierung 2,11-arylsubstituierter Chinoxalinophenanthrophenazine", Wissenschaftliche Arbeit (Lehramt), Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2019**.

[197] a) M. S. Whittingham, *Science* **1976**, *192*, 1126; b) M. S. Whittingham, *Proc. IEEE* **2012**, *100*, 1518-1534; c) K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.* **1980**, *15*, 783-789; d) Y. Nishi, *Chem. Rec.* **2001**, *1*, 406-413; e) A. Yoshino, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5798-5800; f) The Nobel Prize in Chemistry 2019. NobelPrize.org. Nobel Media AB 2021, <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2019/summary/> (aufgerufen am 07.03.2021, 18:00); g) M. Armand, J. M. Tarascon, *Nature* **2008**, *451*, 652-657; h) F. Cheng, J. Liang, Z. Tao, J. Chen, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1695-1715.

[198] L. Kong, M. Zhong, W. Shuang, Y. Xu, X.-H. Bu, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 2378-2407.

[199] a) Y. Liang, Z. Tao, J. Chen, *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2*, 742-769; b) Z. Song, H. Zhou, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 2280-2301; c) B. Häupler, A. Wild, U. S. Schubert, *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1402034; d) P. Novák, K. Müller, K. S. V. Santhanam, O. Haas, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 207-282.

[200] a) Z. Song, H. Zhan, Y. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8444-8448; b) Y. Liang, P. Zhang, J. Chen, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1330-1337; c) X. Han, C. Chang, L. Yuan, T. Sun, J. Sun, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1616-1621; d) S. Renault, J. Geng, F.

Dolhem, P. Poizot, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 2414-2416; e) T. Nokami, T. Matsuo, Y. Inatomi, N. Hojo, T. Tsukagoshi, H. Yoshizawa, A. Shimizu, H. Kuramoto, K. Komae, H. Tsuyama, J.-i. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 19694-19700; f) A. Jaffe, A. Saldivar Valdes, H. I. Karunadasa, *Chem. Mater.* **2015**, 27, 3568-3571; g) D. Chen, A.-J. Avestro, Z. Chen, J. Sun, S. Wang, M. Xiao, Z. Erno, M. M. Algaradah, M. S. Nassar, K. Amine, Y. Meng, J. F. Stoddart, *Adv. Mater.* **2015**, 27, 2907-2912; h) S. K. M. Nalluri, Z. Liu, Y. Wu, K. R. Hermann, A. Samanta, D. J. Kim, M. D. Krzyaniak, M. R. Wasielewski, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 5968-5977; i) Z. Luo, L. Liu, Q. Zhao, F. Li, J. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 12561-12565; j) D. J. Kim, K. R. Hermann, A. Prokofjevs, M. T. Otley, C. Pezzato, M. Owczarek, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 6635-6643; k) Y. Lu, X. Hou, L. Miao, L. Li, R. Shi, L. Liu, J. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 7020-7024.

[201] a) K. Oyaizu, H. Nishide, *Adv. Mater.* **2009**, 21, 2339-2344; b) T. Janoschka, M. D. Hager, U. S. Schubert, *Adv. Mater.* **2012**, 24, 6397-6409; c) K. Nakahara, K. Oyaizu, H. Nishide, *Chem. Lett.* **2011**, 40, 222-227.

[202] a) N. Oyama, T. Tatsuma, T. Sato, T. Sotomura, *Nature* **1995**, 373, 598-600; b) S.-R. Deng, L.-B. Kong, G.-Q. Hu, T. Wu, D. Li, Y.-H. Zhou, Z.-Y. Li, *Electrochim. Acta* **2006**, 51, 2589-2593.

[203] a) M. Nagarathinam, K. Saravanan, E. J. H. Phua, M. V. Reddy, B. V. R. Chowdari, J. J. Vittal, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 5866-5870; b) K. Wada, K. Sakaushi, S. Sasaki, H. Nishihara, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 8886-8890; c) S. Gu, Z. Bai, S. Majumder, B. Huang, G. Chen, *J. Power Sources* **2019**, 429, 22-29; d) K. Zhang, T. H. Lee, B. Bubach, M. Ostadhassan, H. W. Jang, J.-W. Choi, M. Shokouhimehr, *RSC Adv.* **2019**, 9, 21363-21370.

[204] a) S.-Y. Li, W.-H. Li, X.-L. Wu, Y. Tian, J. Yue, G. Zhu, *Chem. Sci.* **2019**, 10, 7695-7701; b) S. Haldar, K. Roy, S. Nandi, D. Chakraborty, D. Puthusseri, Y. Gawli, S. Ogale, R. Vaidhyanathan, *Adv. Energy Mater.* **2018**, 8, 1702170; c) C. R. DeBlase, K. Hernández-Burgos, K. E. Silberstein, G. G. Rodríguez-Calero, R. P. Bisbey, H. D. Abruña, W. R. Dichtel, *ACS Nano* **2015**, 9, 3178-3183; d) S. Wang, Q. Wang, P. Shao, Y. Han, X. Gao, L. Ma, S. Yuan, X. Ma, J. Zhou, X. Feng, B. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 4258-4261.

[205] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309-319.

- [206] a) A. V. Neimark, Y. Lin, P. I. Ravikovitch, M. Thommes, *Carbon* **2009**, *47*, 1617-1628; b) G. Y. Gor, M. Thommes, K. A. Cychosz, A. V. Neimark, *Carbon* **2012**, *50*, 1583-1590.
- [207] a) G. Halsey, *J. Chem. Phys.* **1948**, *16*, 931-937; b) J. H. de Boer, B. G. Linsen, T. J. Osinga, *J. Catal.* **1965**, *4*, 643-648; c) J. H. de Boer, B. G. Linsen, T. van der Plas, G. J. Zondervan, *J. Catal.* **1965**, *4*, 649-653.
- [208] J. Spychala, "*Pyrene Tetraone- and Phenothiazine-based Polymers as Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries*", Masterarbeit, Kirchhoff-Institut für Physik, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2020**.
- [209] P. C. DeRose, E. A. Early, G. W. Kramer, *Rev. Sci. Instrum.* **2007**, *78*, 033107.
- [210] C. Würth, M. Grabolle, J. Pauli, M. Spieles, U. Resch-Genger, *Nat. Protoc.* **2013**, *8*, 1535.
- [211] CrysAlisPro, Agilent Technologies, Oxford (UK) **2011-2014**.
- [212] W. R. Busing, H. A. Levy, *Acta Crystallogr.* **1957**, *10*, 180-182.
- [213] a) G. M. Sheldrick, SHELXT, University of Göttingen and Bruker AXS GmbH, Karlsruhe (Germany), **2012-2014**; b) M. Ruf, B. C. Noll, Application Note SC-XRD 503, Bruker AXS GmbH, Karlsruhe (Germany), **2014**; c) G. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **2015**, *71*, 3-8.
- [214] M. C. Burla, R. Caliendo, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori, D. Siliqi, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, *40*, 609-613.
- [215] a) G. M. Sheldrick, SHELXL-20xx, University of Göttingen and Bruker AXS GmbH, Karlsruhe (Germany) **2012-2014**; b) G. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **2008**, *64*, 112-122.
- [216] a) R. G. Kepler, *Phys. Rev.* **1960**, *119*, 1226-1229; b) T. Kubař, P. B. Woiczikowski, G. Cuniberti, M. Elstner, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 7937-7947.
- [217] B. Joo, E.-G. Kim, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 15071-15074.
- [218] M. Fukuzumi, W. Nakanishi, T. Ishikawa, T. Kumamoto, *Helv. Chim. Acta* **2014**, *97*, 1453-1468.

[219] J. D. Warren, V. J. Lee, R. B. Angier, *J. Heterocycl. Chem.* **1979**, *16*, 1617-1624.

[220] T. R. Kelly, R. A. Silva, H. De Silva, S. Jasmin, Y. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6935-6949.

[221] D. M. Bowles, J. E. Anthony, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 85-87.

IV. Anhang/Appendix

The following section contains spectra of new compounds synthesized in the course of this work. Only spectra of unpublished compounds are shown. For spectra of previously published compounds see Ref. [53-54, 62, 104, 138, 184].

QPP-Br, QPP-CN, QPP-OMe	Ref. [53]
QPP-Ph^tBu, QPP-PhCN, QPP-BTh	Ref. [62]
Compounds 49b, 62, 70a, 70b, T-BTBT, T-NTBT	Ref. [104]
QPP-OMe/F_xTCNQ (x = 0, 1, 2, 4), QPP-OMe/DNT, QPP-OMe/PQDC complexes, LiF_xTCNQ (x = 0, 1, 2, 4)	Ref. [138]
Compounds 72-76, 80-83, TBTQ-trisQPP, TBTQ-QPP, QPP-TIPS	Ref. [54]
PQDC, PPDC, PPQTC, ^tBu-PPQTC, QPPTC	Ref. [184]

1 NMR Spectra

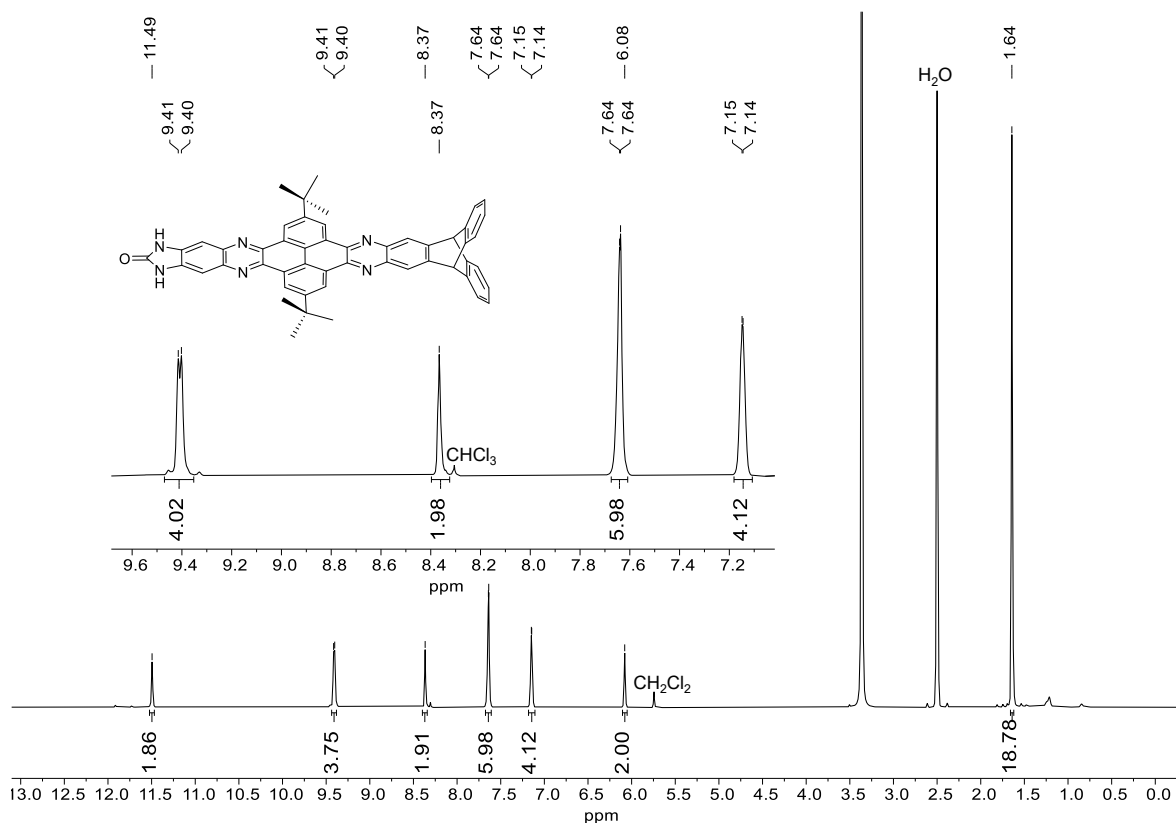


Figure A1. ¹H-NMR spectrum (DMSO-*d*₆, 600 MHz) of **QPP-BI**.

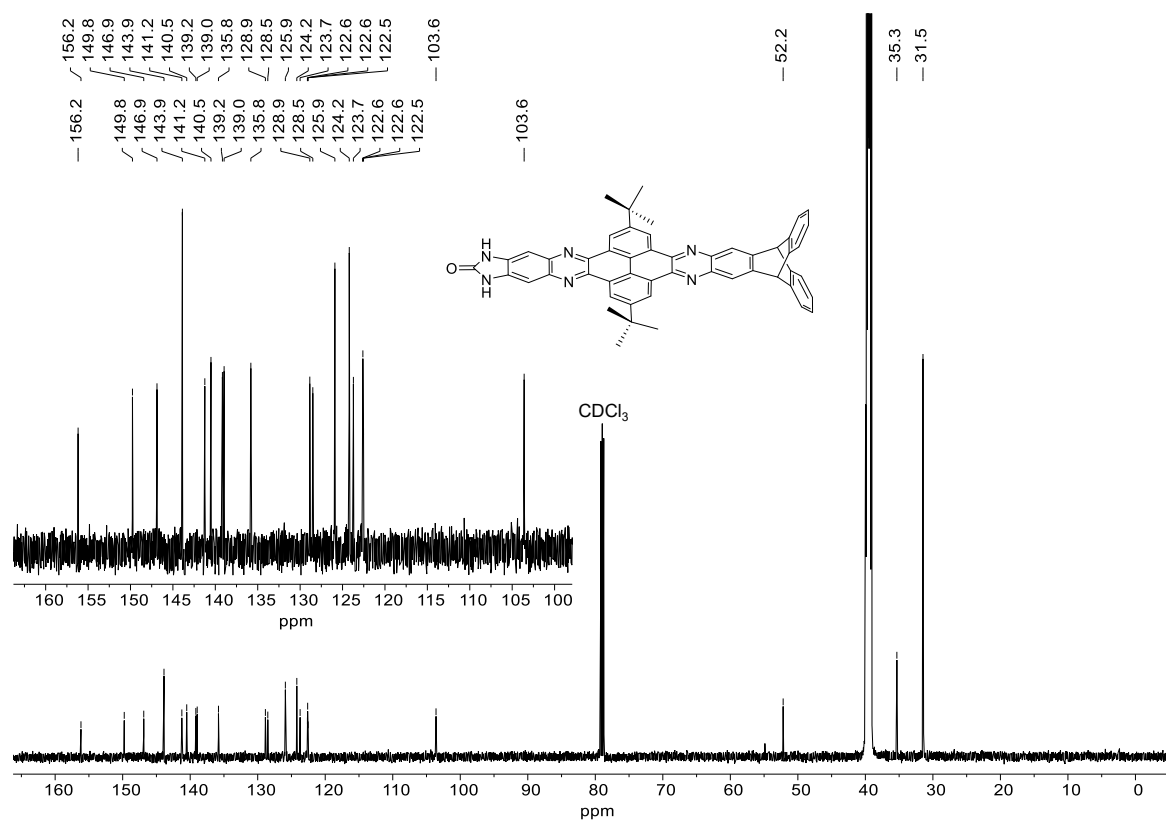


Figure A2. ¹³C-NMR spectrum (DMSO-*d*₆, 151 MHz) of QPP-BI.

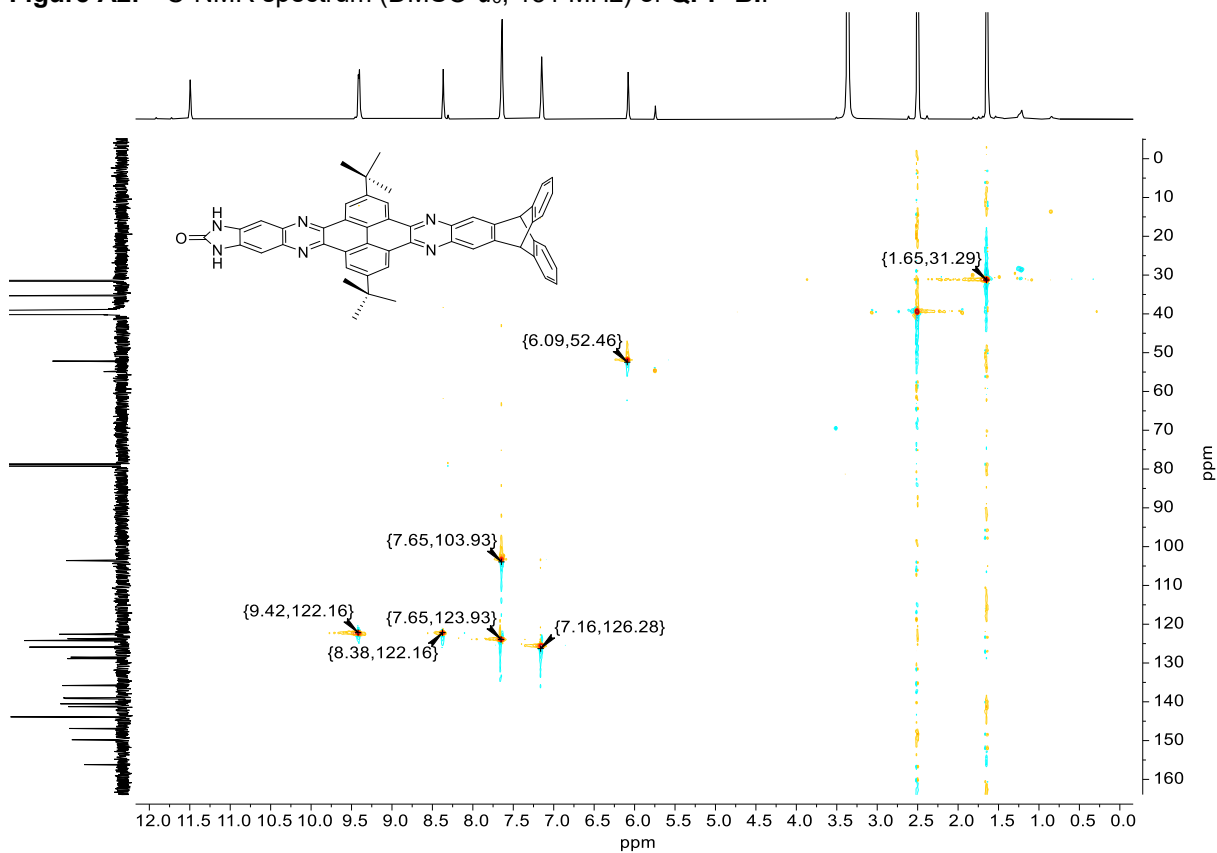


Figure A3. ¹H,¹³C-HSQC spectrum (DMSO-*d*₆, 600 MHz, 151 MHz) of QPP-BI.

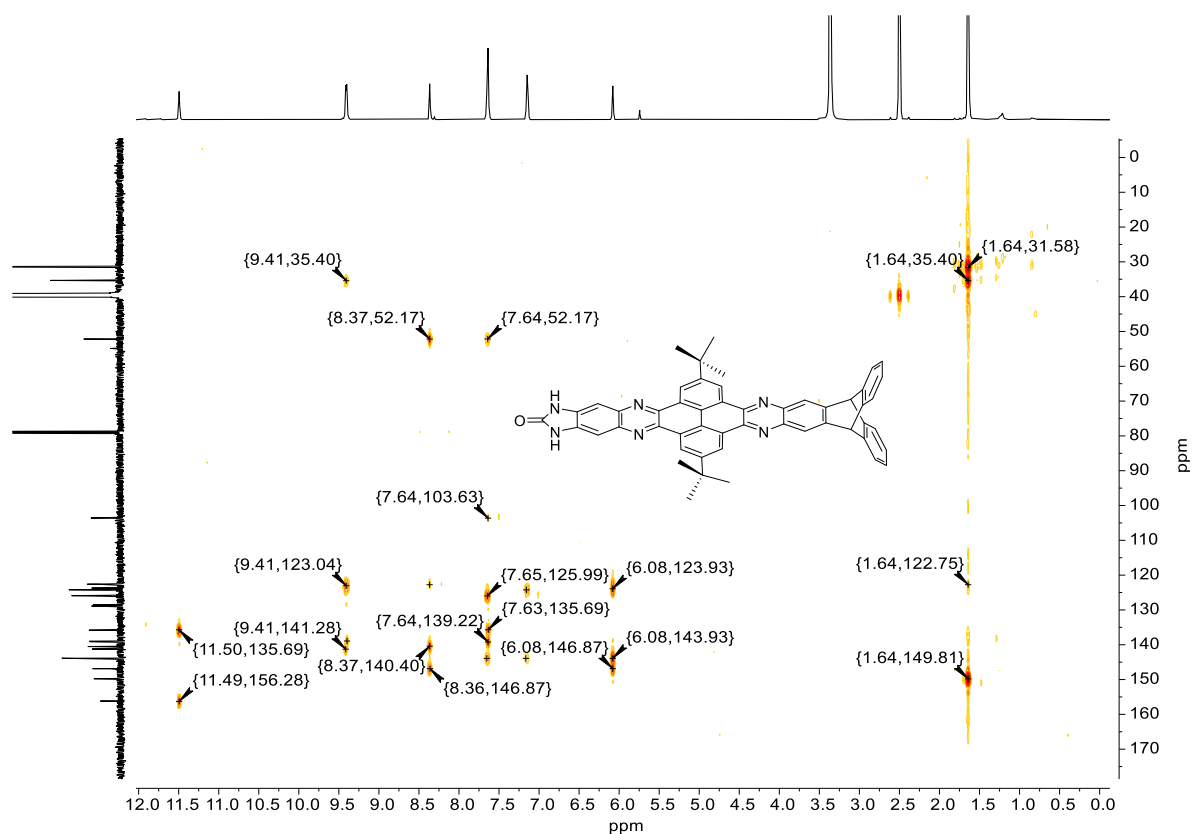


Figure A4. ^1H , ^{13}C -HMBC spectrum (DMSO- d_6 , 600 MHz, 151 MHz) of QPP-BI.

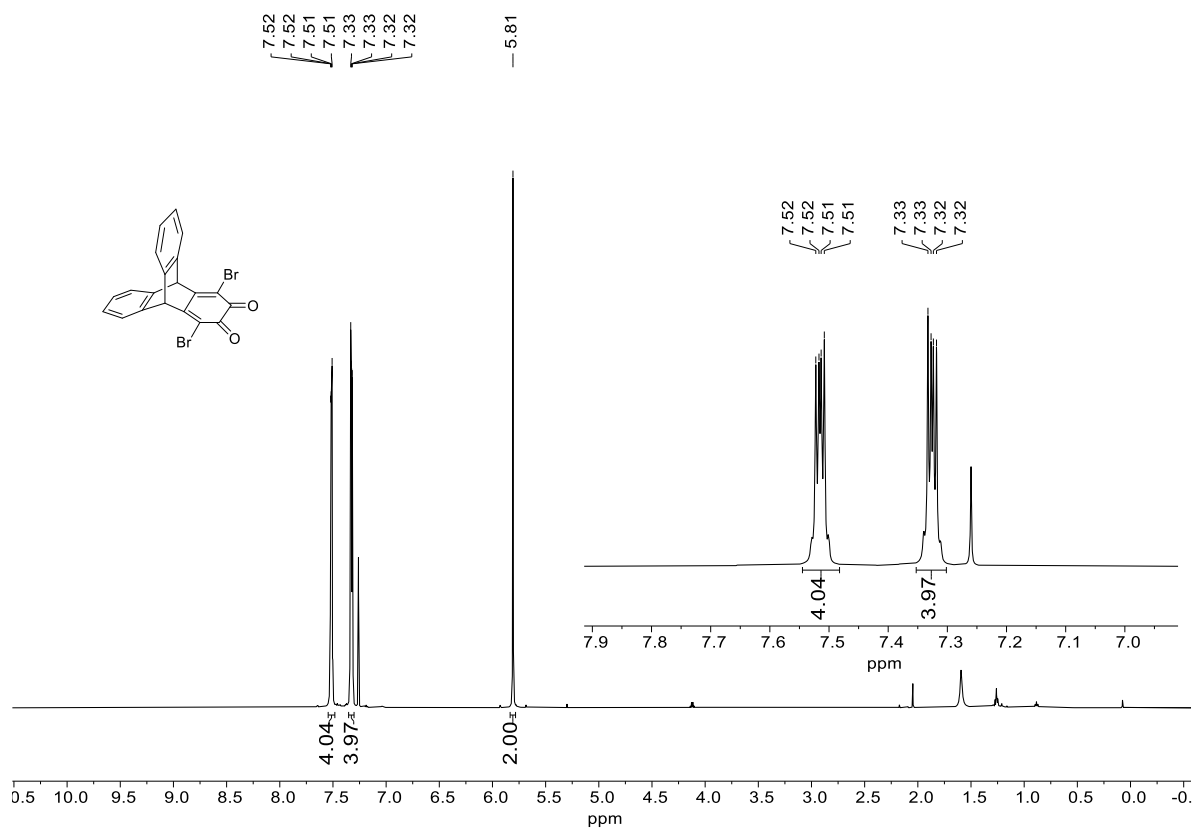


Figure A5. ^1H -NMR spectrum (CDCl_3 , 600 MHz) of quinone 27.

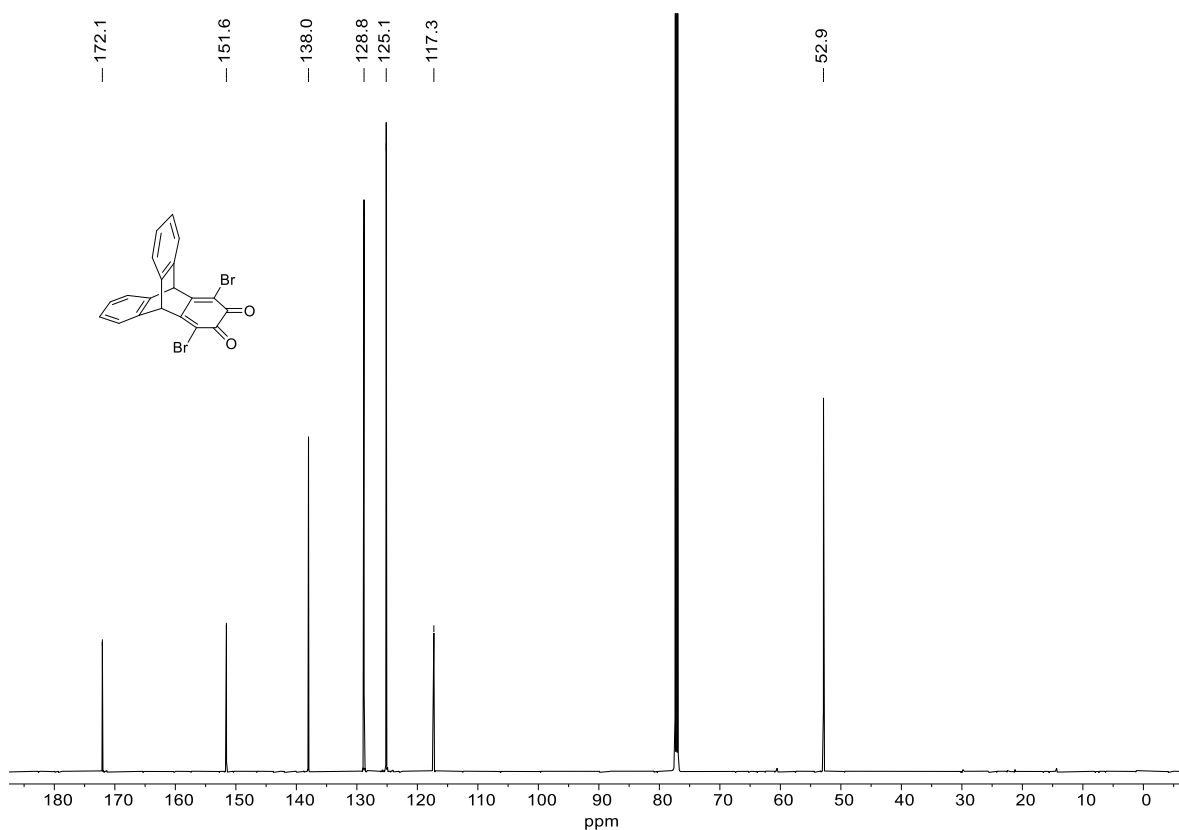


Figure A6. ^{13}C -NMR spectrum (CDCl_3 , 151 MHz) of quinone **27**.

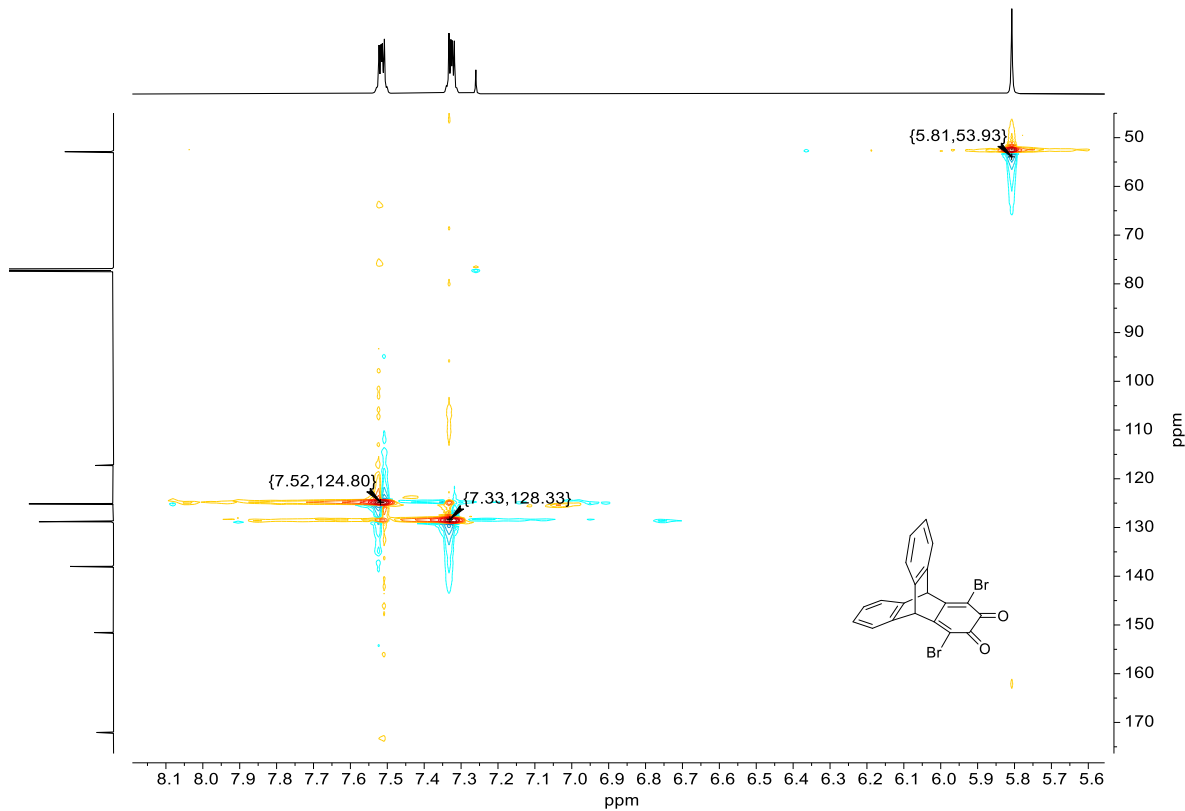


Figure A7. ^1H , ^{13}C -HSQC-NMR spectrum (CDCl_3 , 600 MHz, 151 MHz) of compound **27**.

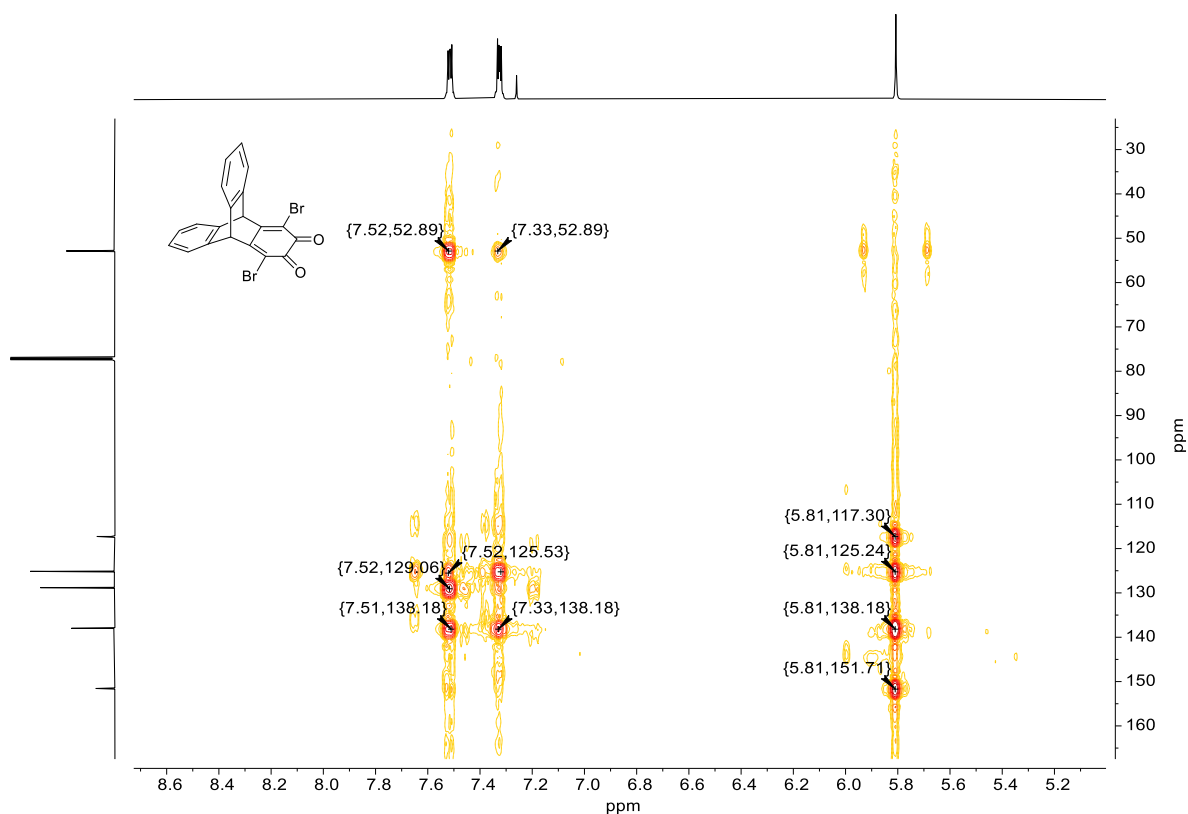


Figure A8. ^1H , ^{13}C -HMBC-NMR spectrum (CDCl_3 , 600 MHz, 151 MHz) of compound 27.

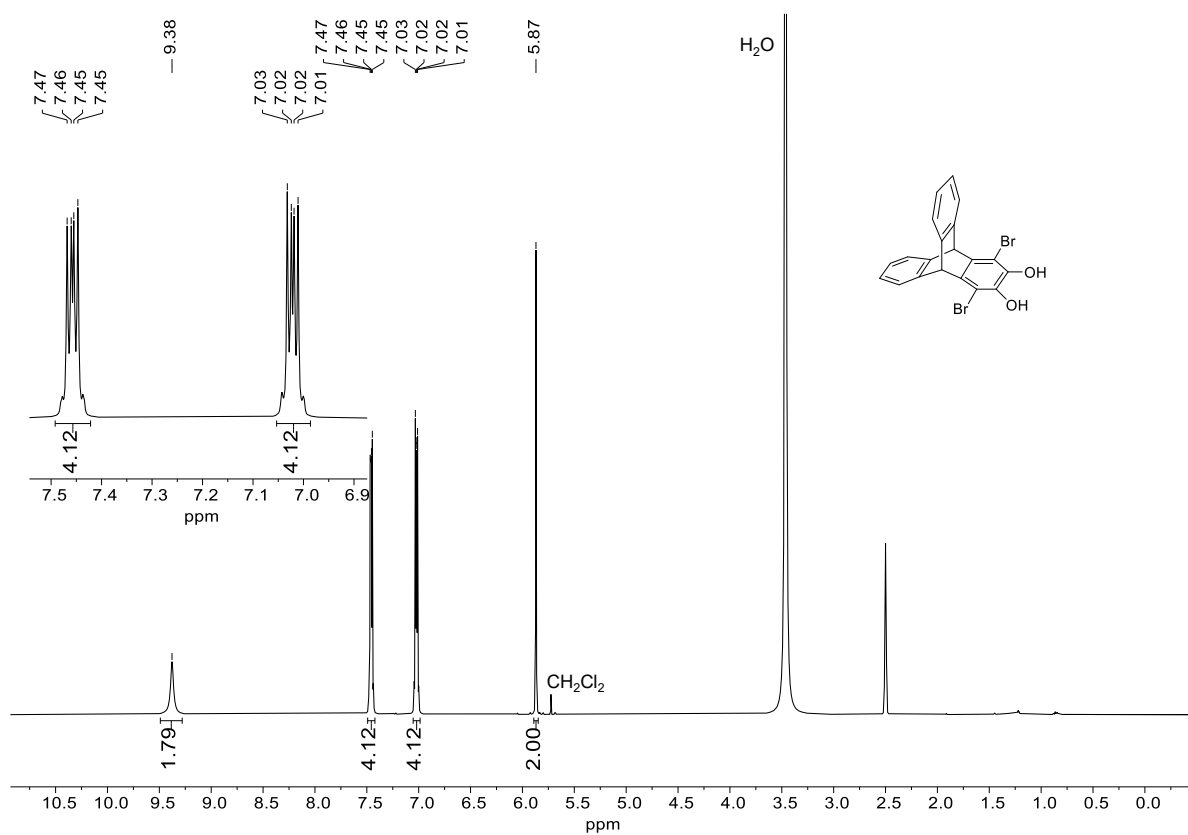


Figure A9. ^1H -NMR spectrum ($\text{DMSO}-d_6$, 400 MHz) of compound 29.

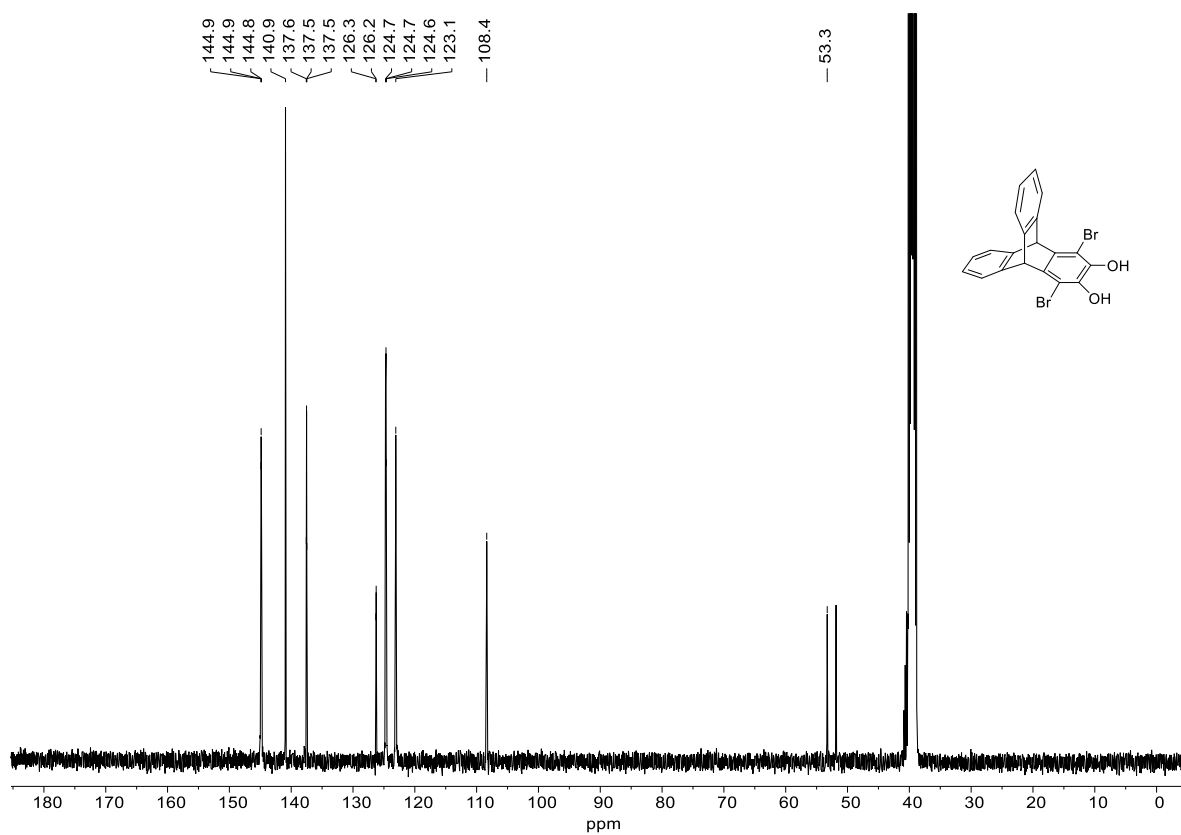


Figure A10. ^{13}C -NMR spectrum (DMSO- d_6 , 100 MHz) of compound 29.

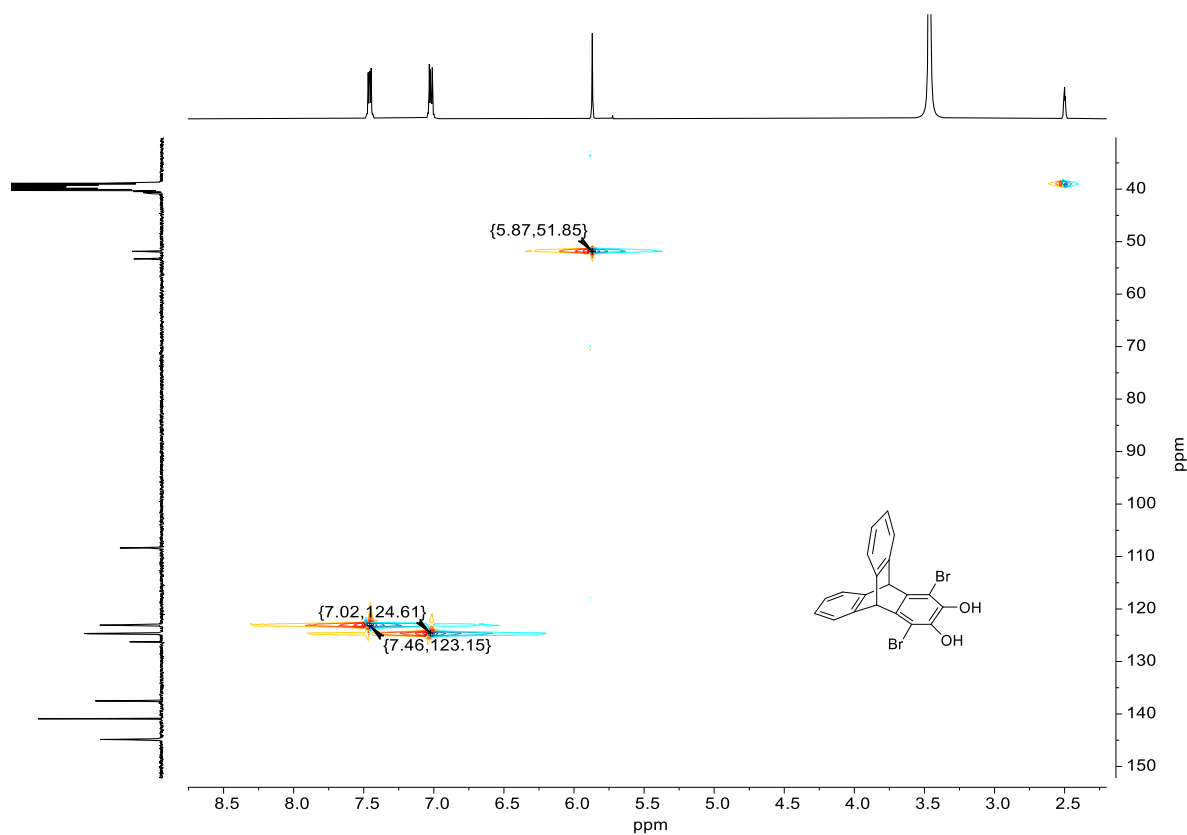


Figure A11. ^1H , ^{13}C -HSQC-NMR spectrum (DMSO- d_6 , 400 MHz, 100 MHz) of compound 29.

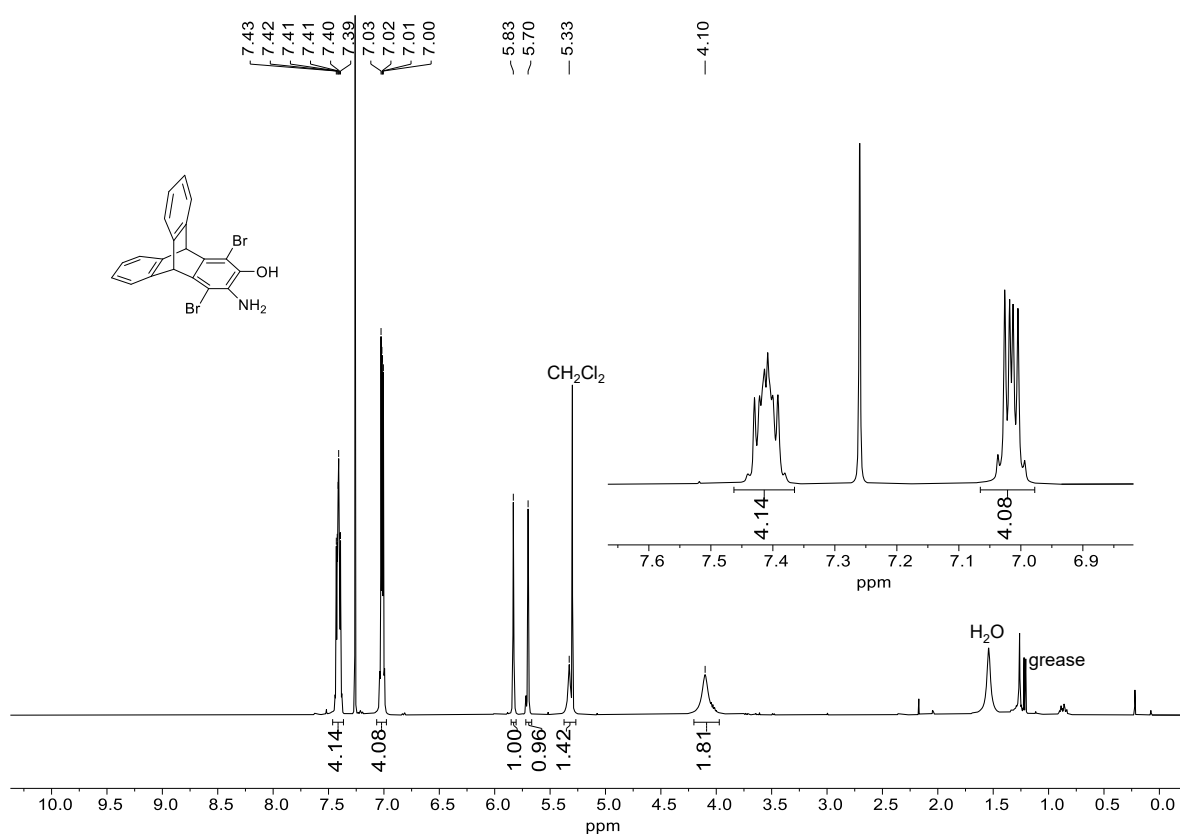


Figure A12. ¹H-NMR spectrum (CDCl₃, 400 MHz) of compound 31.

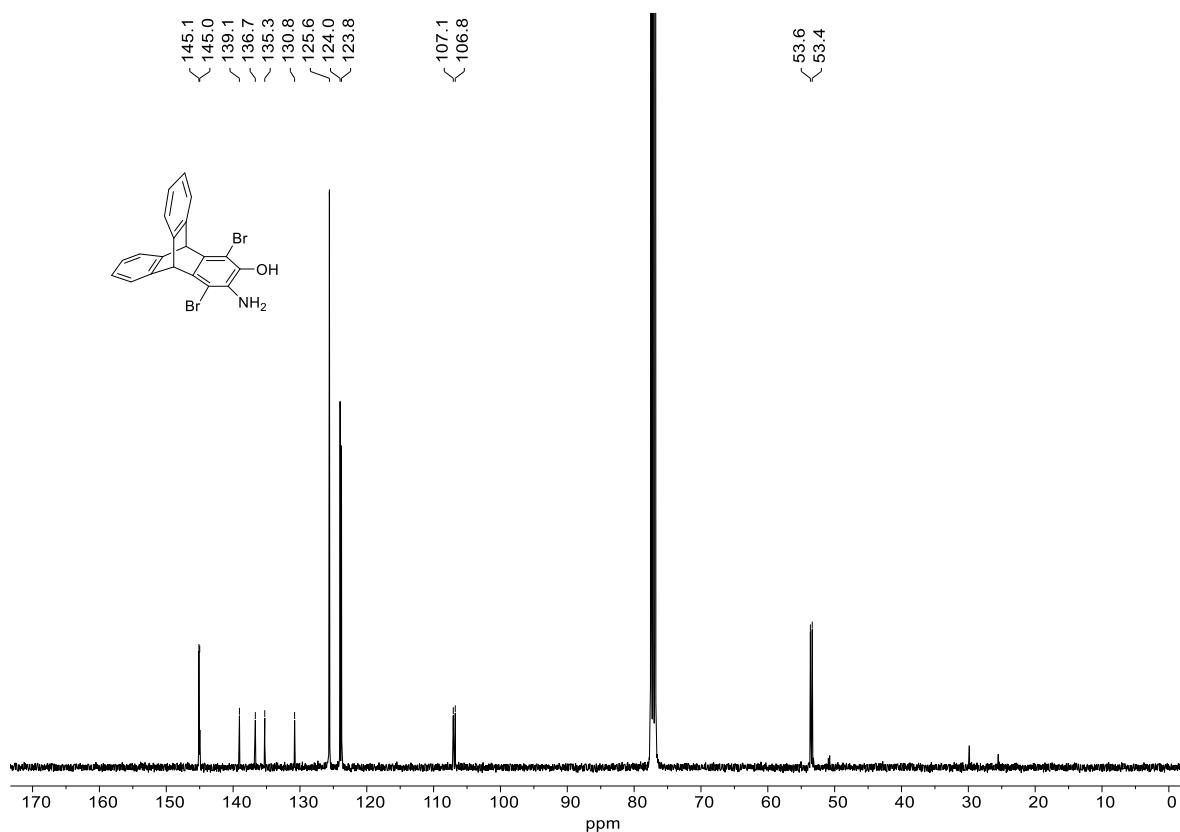


Figure A13. ¹³C-NMR spectrum (CDCl₃, 100 MHz) of compound 31.

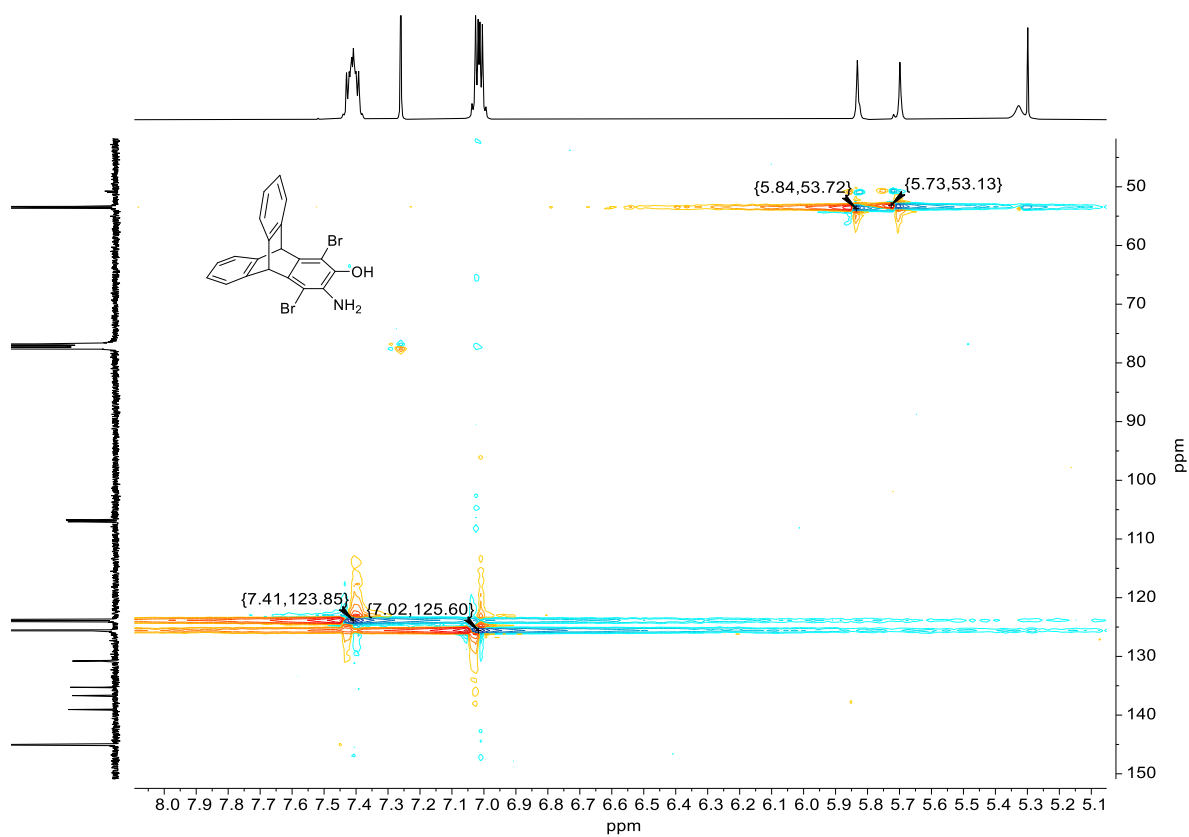


Figure A14. ^1H , ^{13}C -HSQC-NMR spectrum (CDCl_3 , 400 MHz, 100 MHz) of compound **31**.

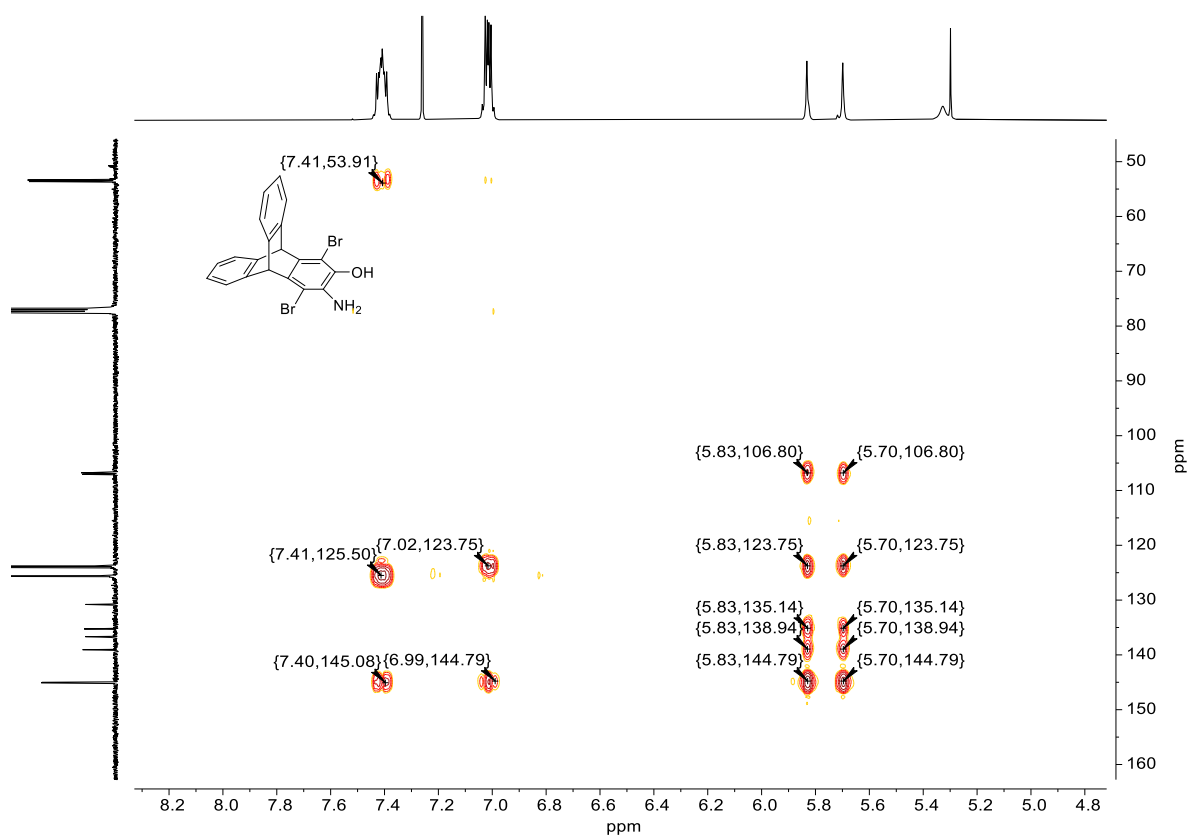


Figure A15. ^1H , ^{13}C -HMBC-NMR spectrum (CDCl_3 , 400 MHz, 100 MHz) of compound **31**.

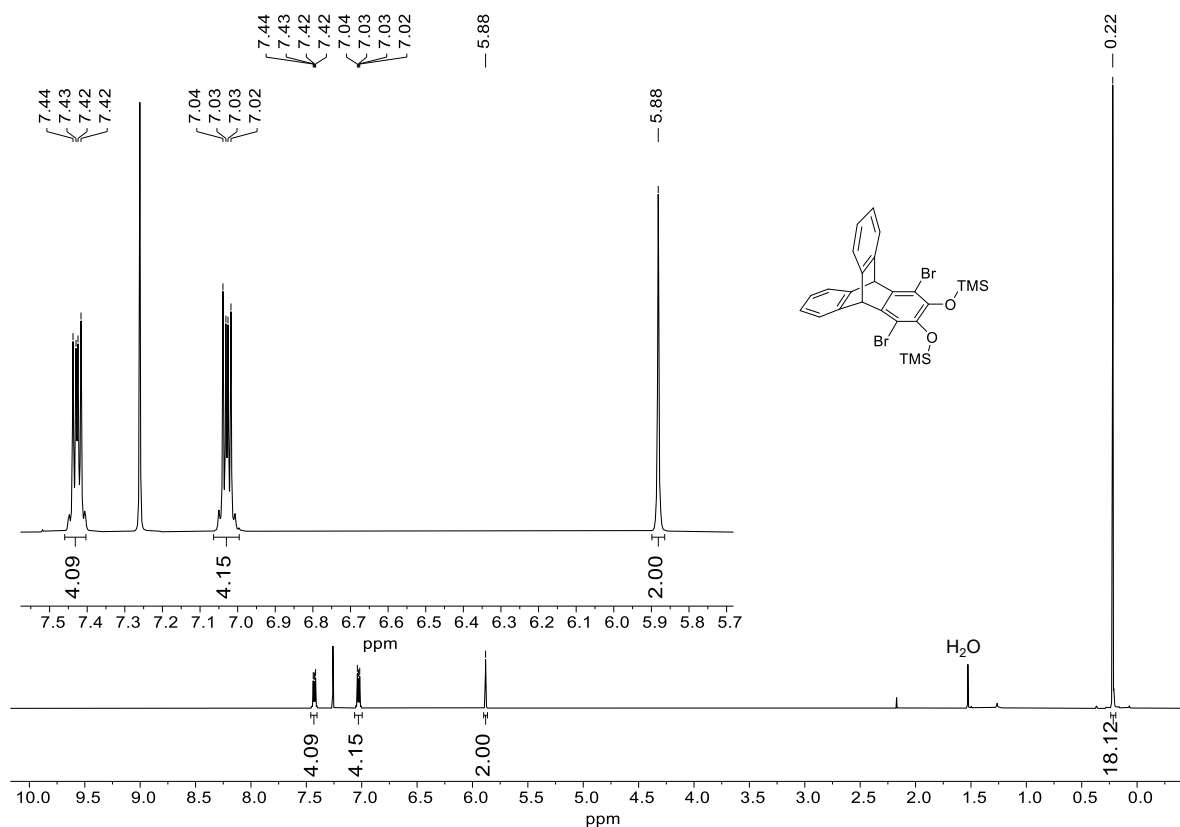


Figure A16. $^1\text{H-NMR}$ spectrum (CDCl_3 , 400 MHz) of compound **33**.

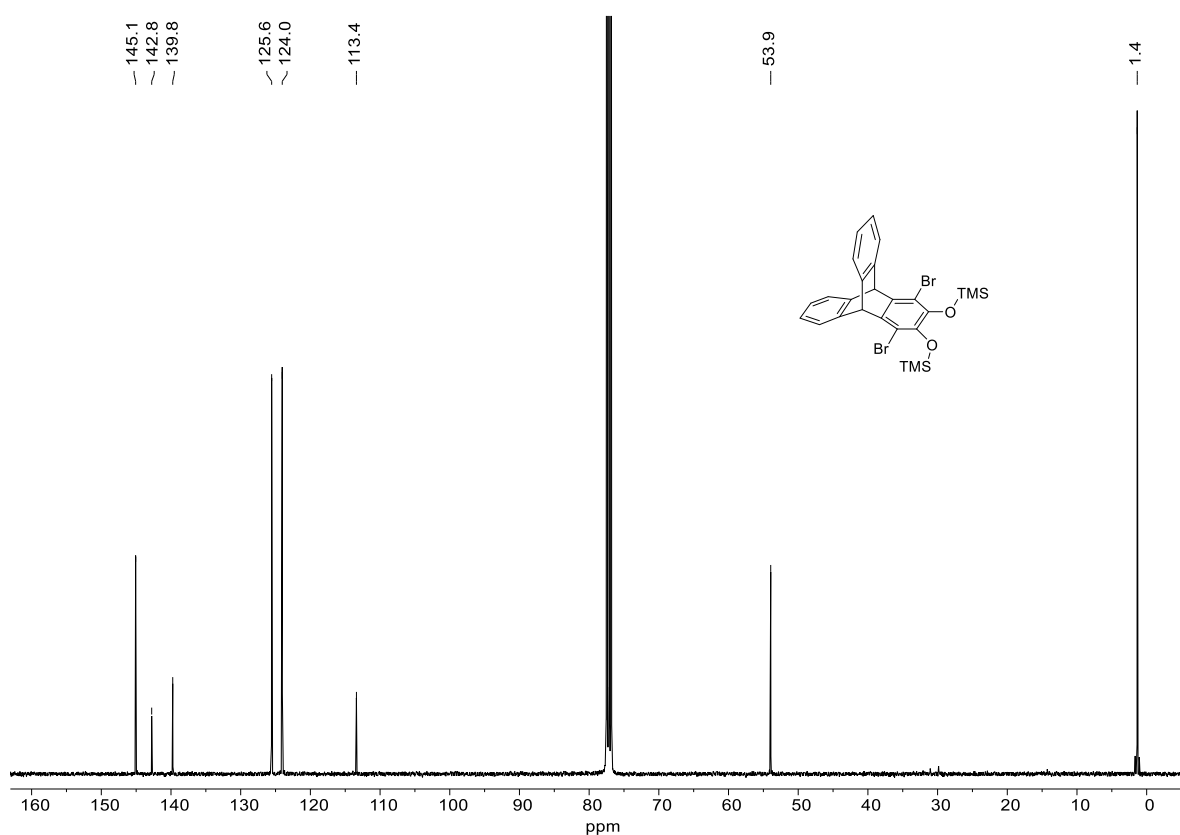


Figure A17. $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum (CDCl_3 , 100 MHz) of compound **33**.

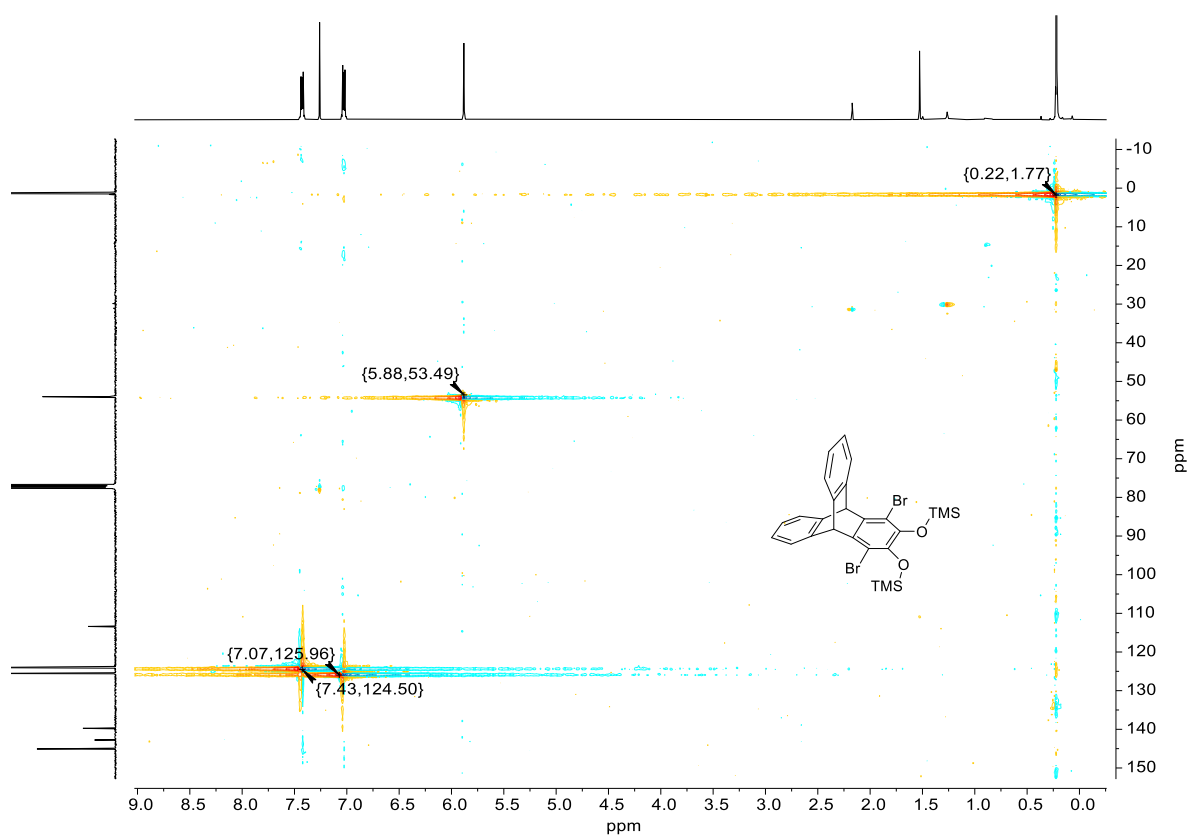


Figure A18. ^1H , ^{13}C -HSQC-NMR spectrum (CDCl_3 , 400 MHz, 100 MHz) of compound **33**.

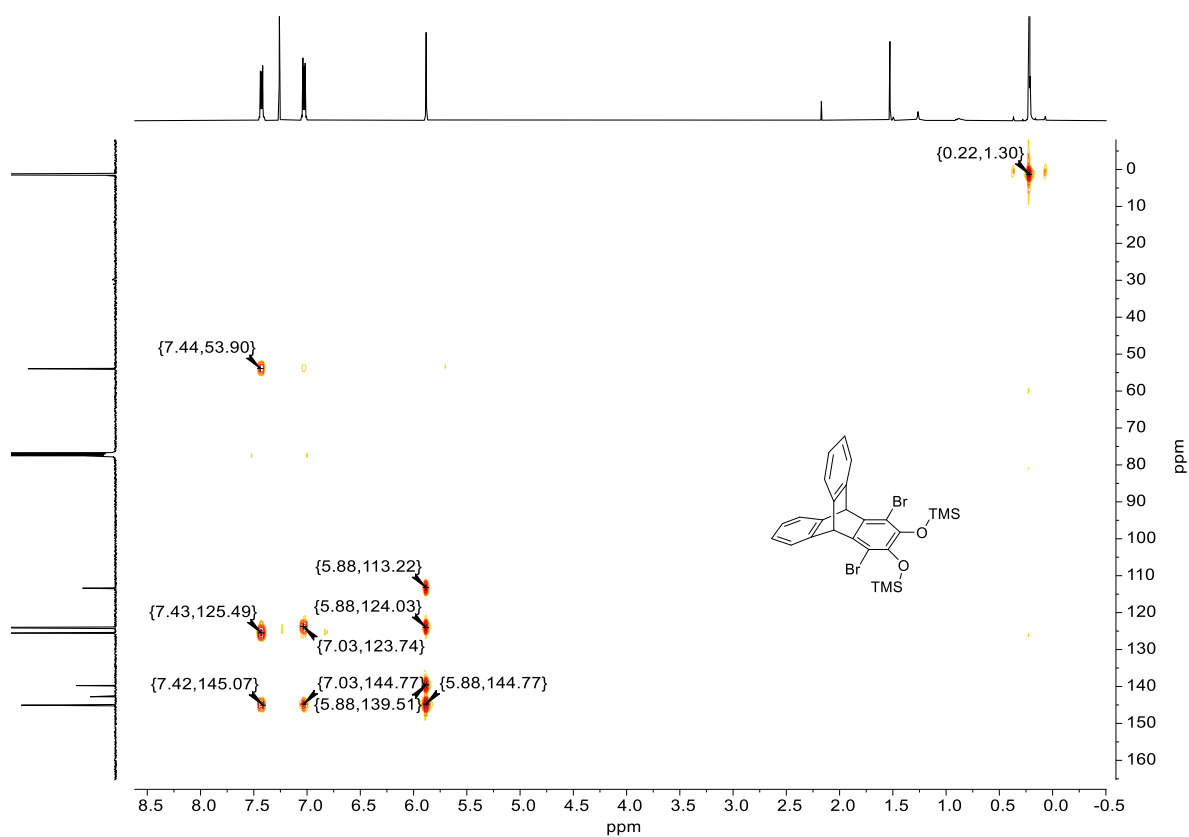


Figure A19. ^1H , ^{13}C -HMBC-NMR spectrum (CDCl_3 , 400 MHz, 100 MHz) of compound **33**.

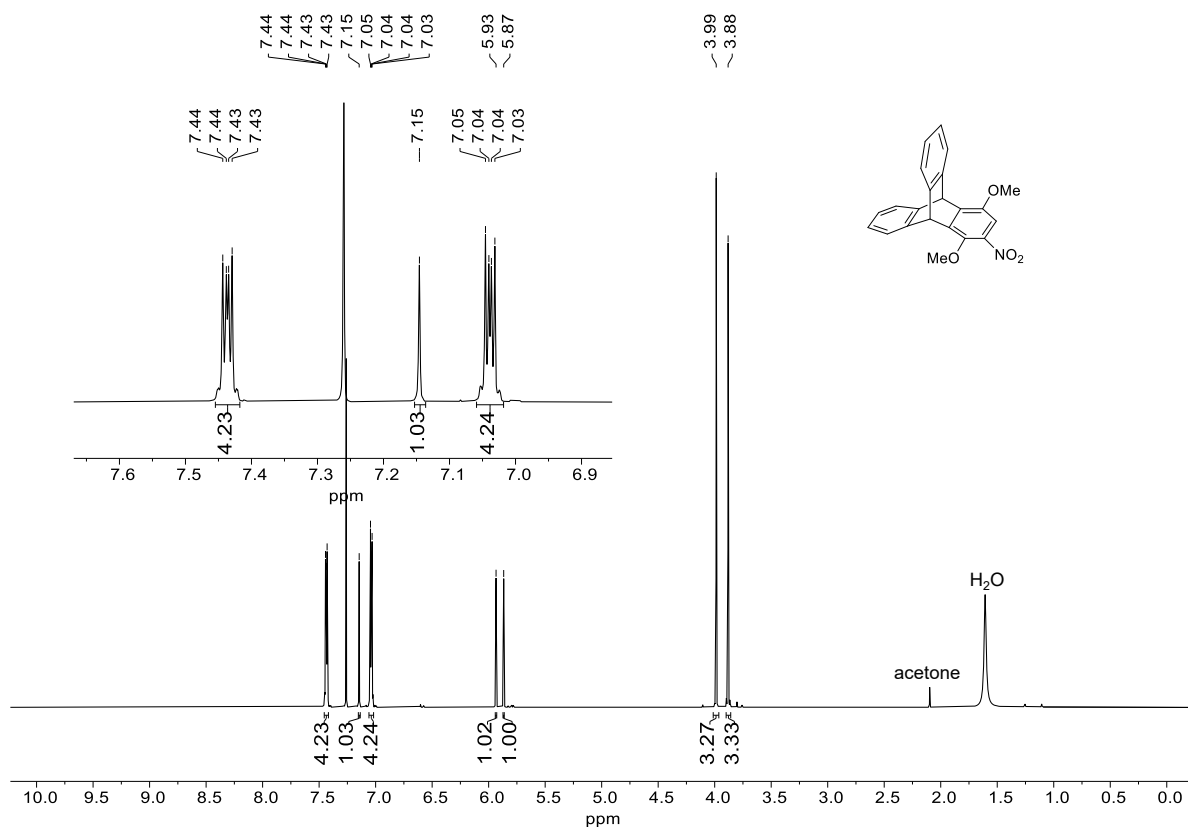


Figure A20. ¹H-NMR spectrum (CDCl₃, 600 MHz) of compound **38**.

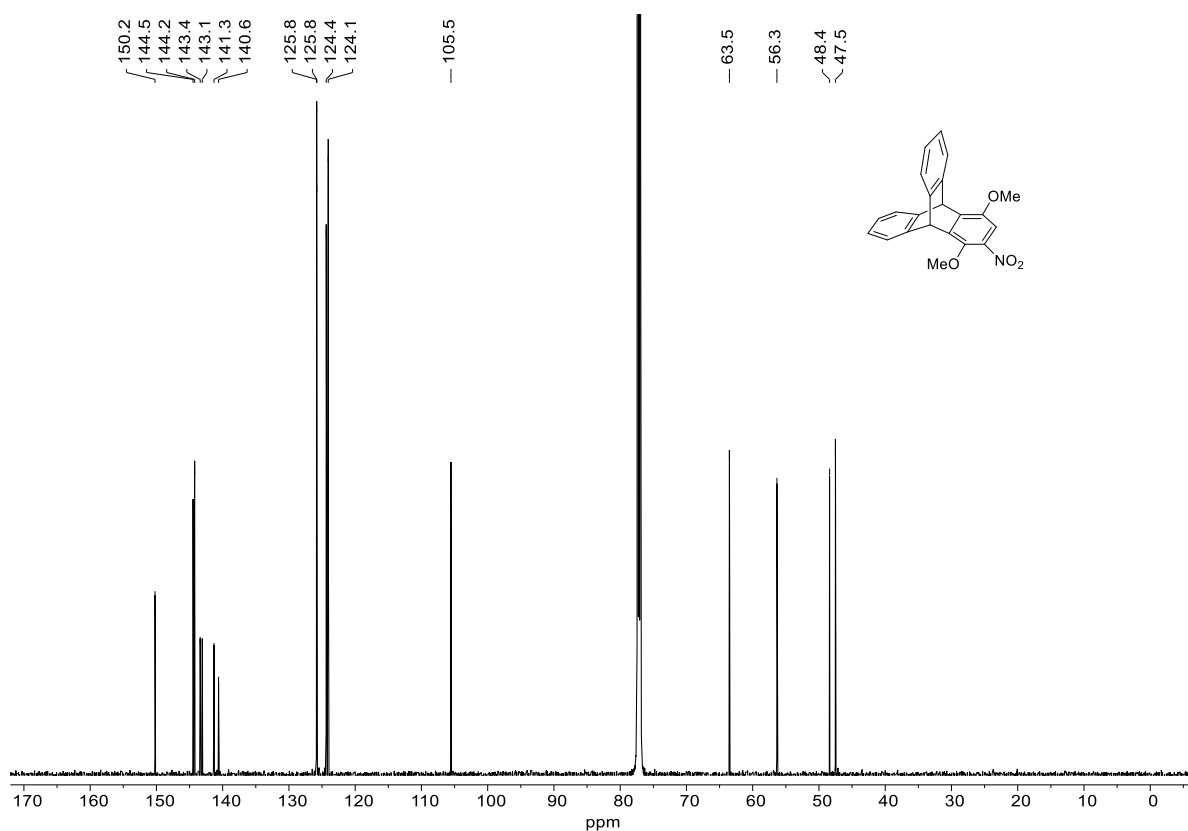


Figure A21. ¹³C-NMR spectrum (CDCl₃, 151 MHz) of compound **38**.

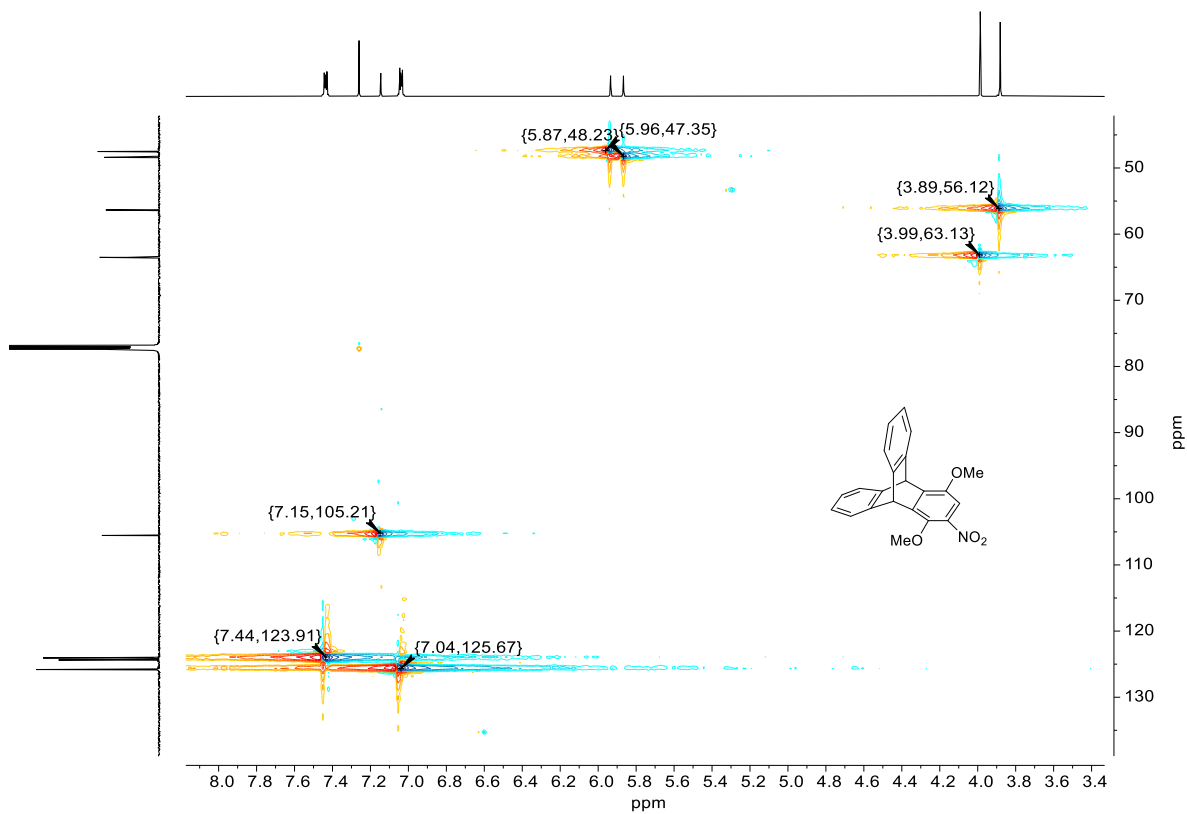


Figure A22. ^1H , ^{13}C -HSQC-NMR spectrum (CDCl_3 , 600 MHz, 151 MHz) of compound **38**.

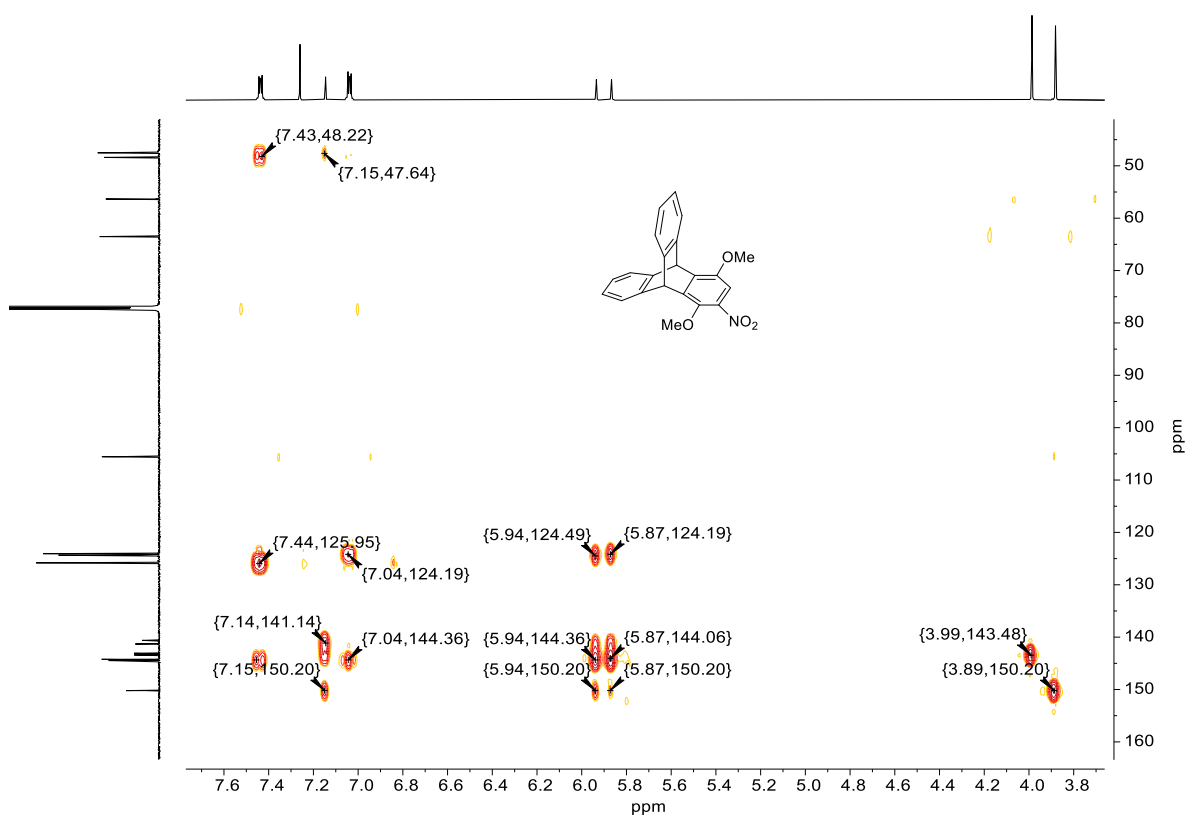


Figure A23. ^1H , ^{13}C -HMBC-NMR spectrum (CDCl_3 , 600 MHz, 151 MHz) of compound **38**.

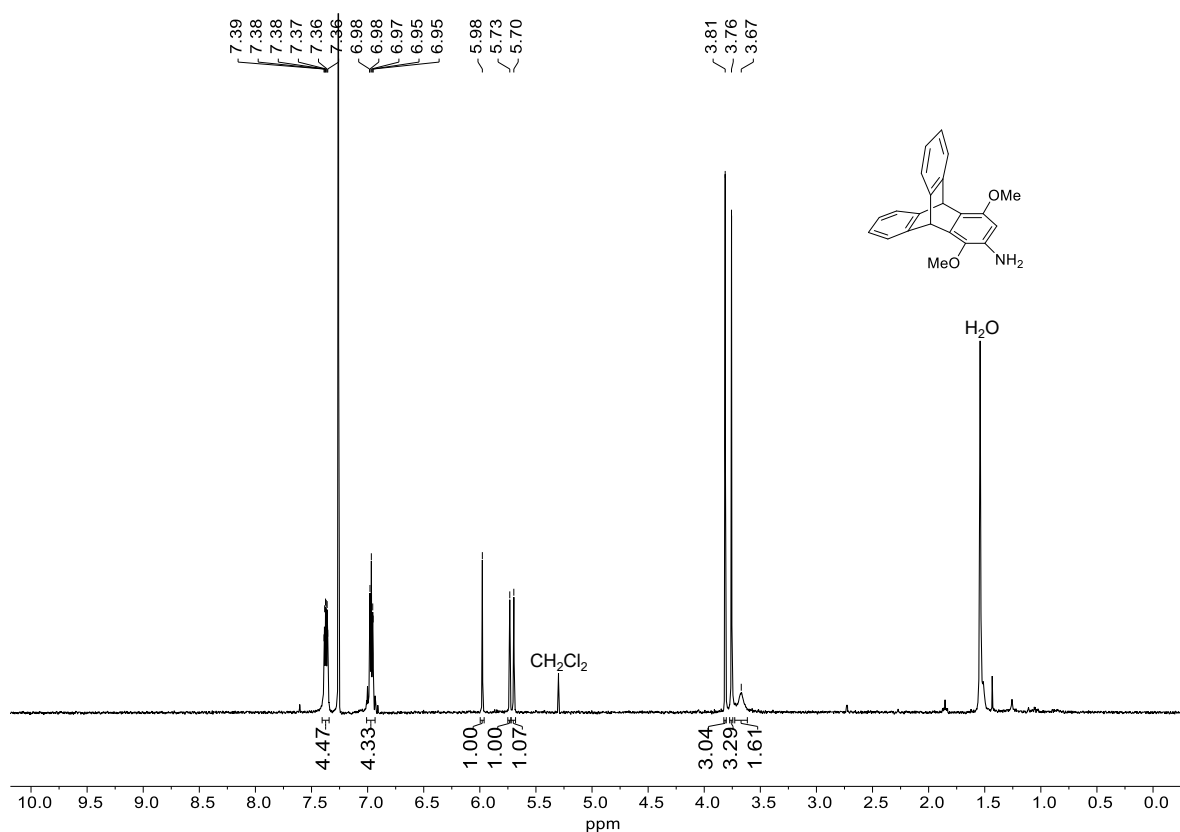


Figure A24. $^1\text{H-NMR}$ spectrum (CDCl_3 , 301 MHz) of compound **39**.

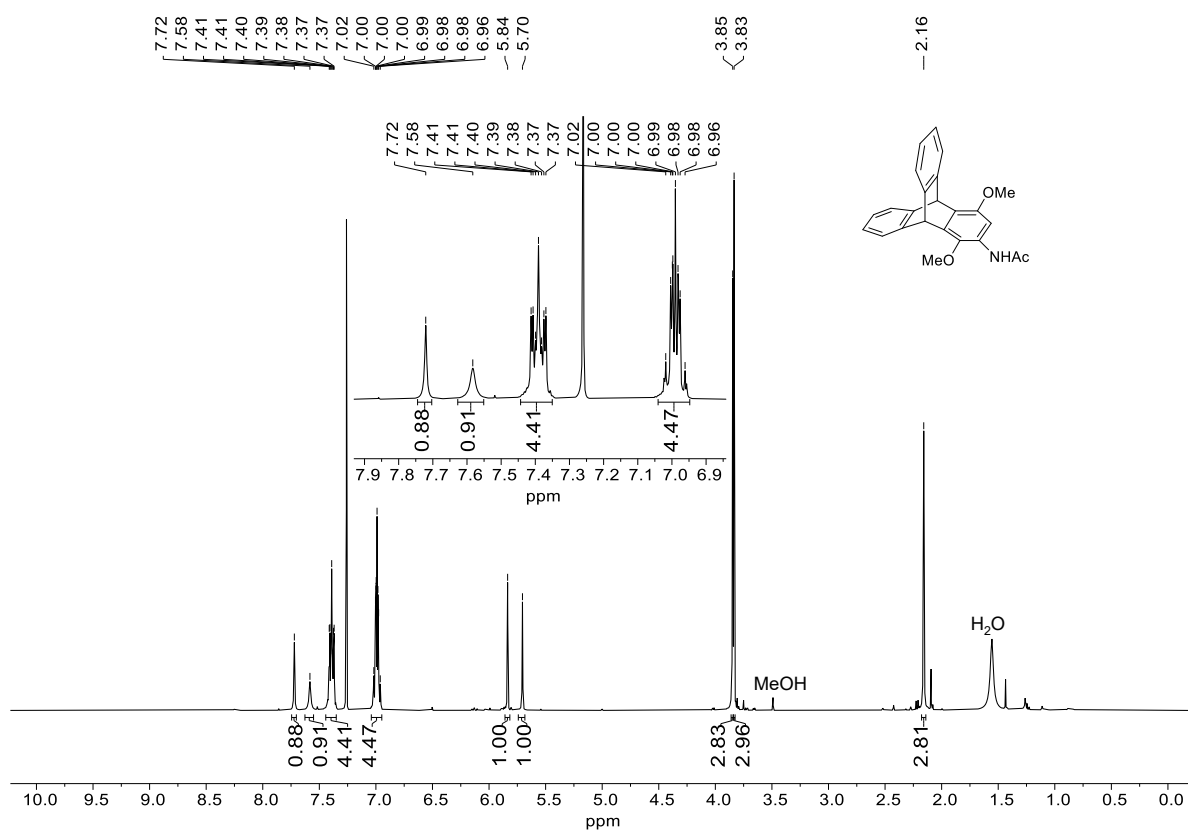


Figure A25. $^1\text{H-NMR}$ spectrum (CDCl_3 , 400 MHz) of compound **41**.

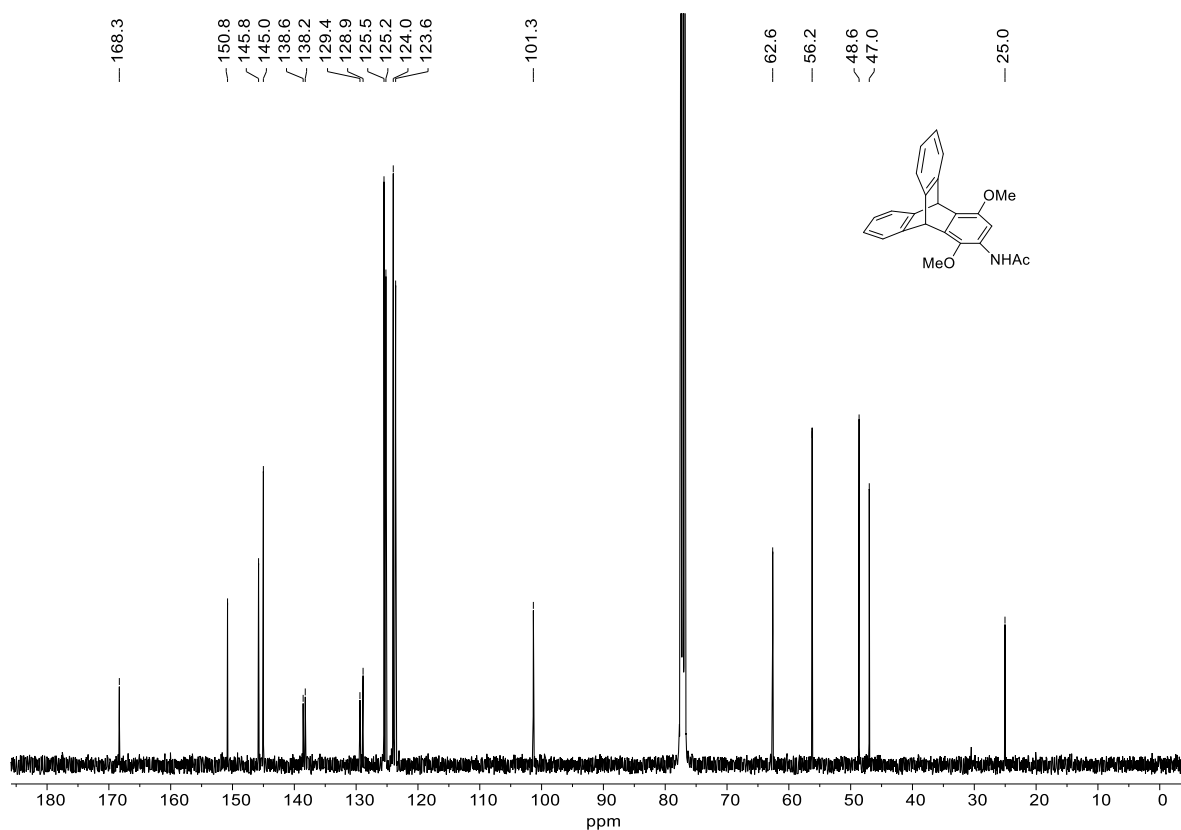


Figure A26. ¹³C-NMR spectrum (CDCl₃, 100 MHz) of compound 41.

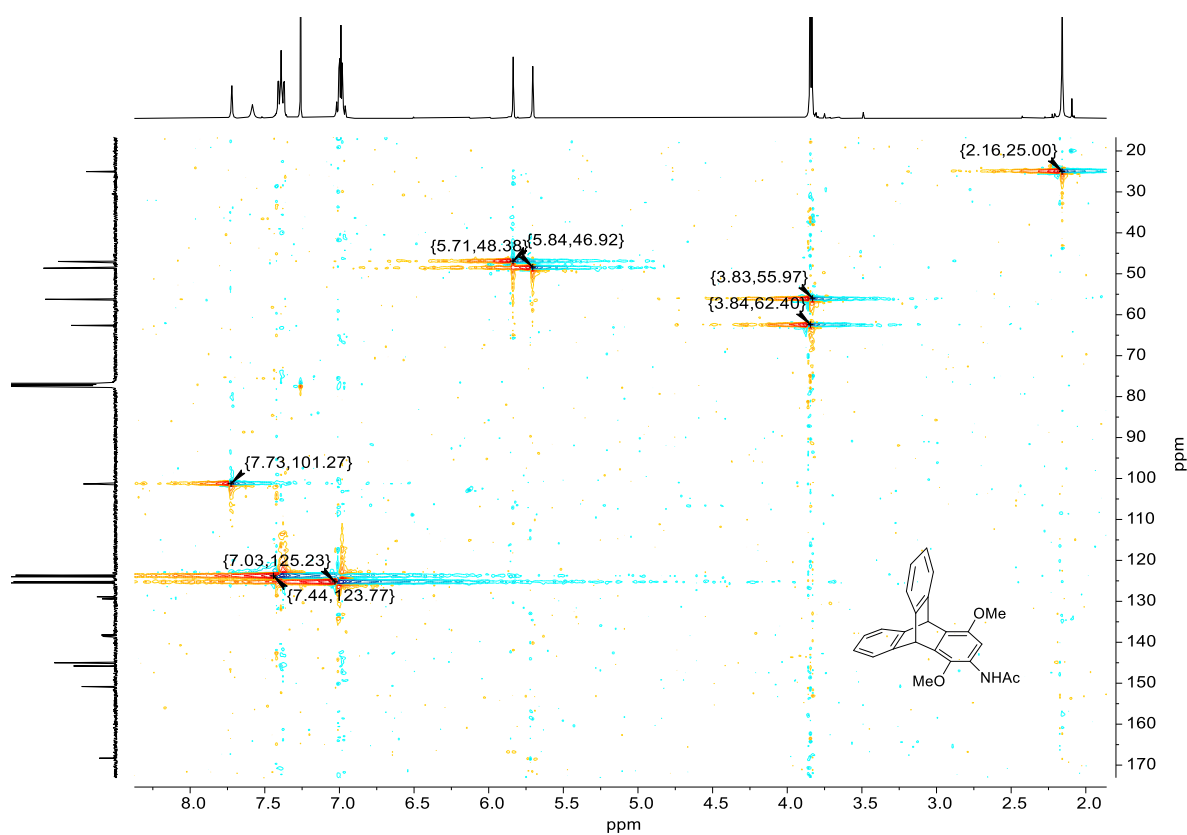


Figure A27. ¹H,¹³C-HSQC-NMR spectrum (CDCl₃, 400 MHz, 100 MHz) of compound 41.

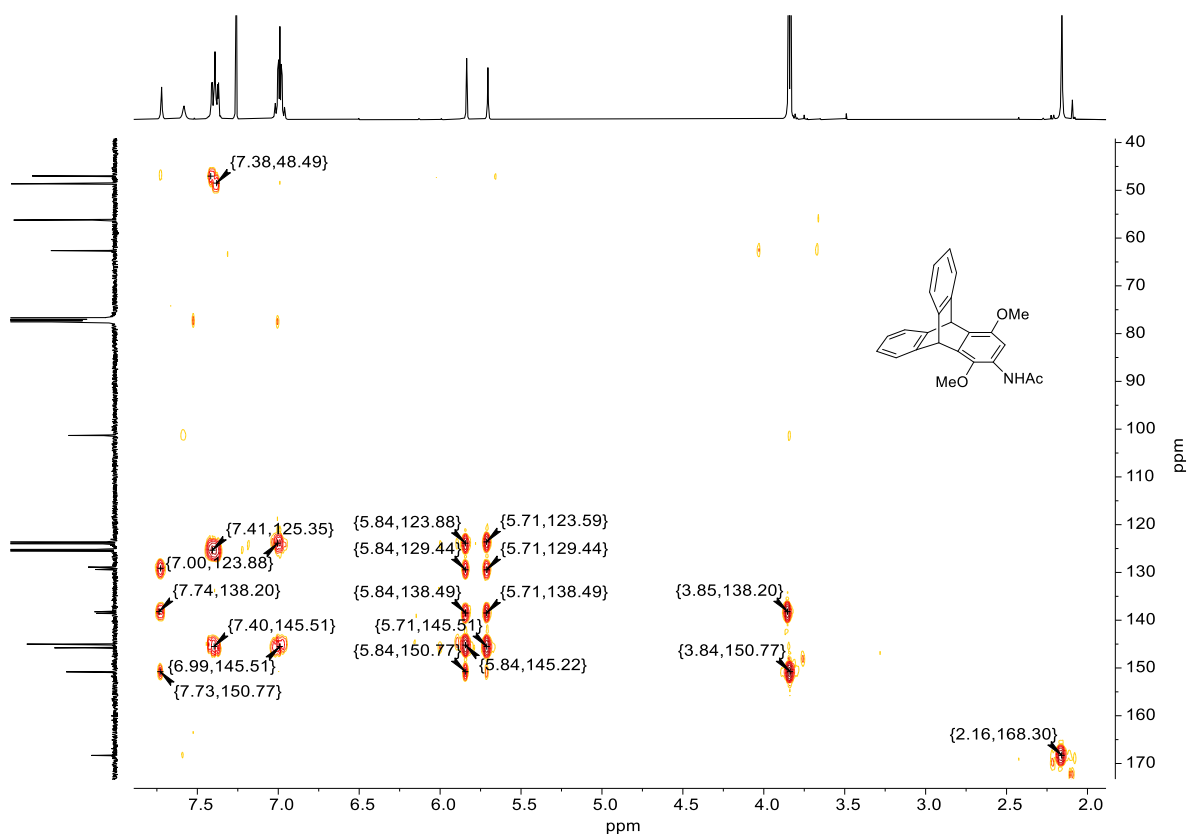


Figure A28. ^1H , ^{13}C -HMBC-NMR spectrum (CDCl_3 , 400 MHz, 100 MHz) of compound 41.

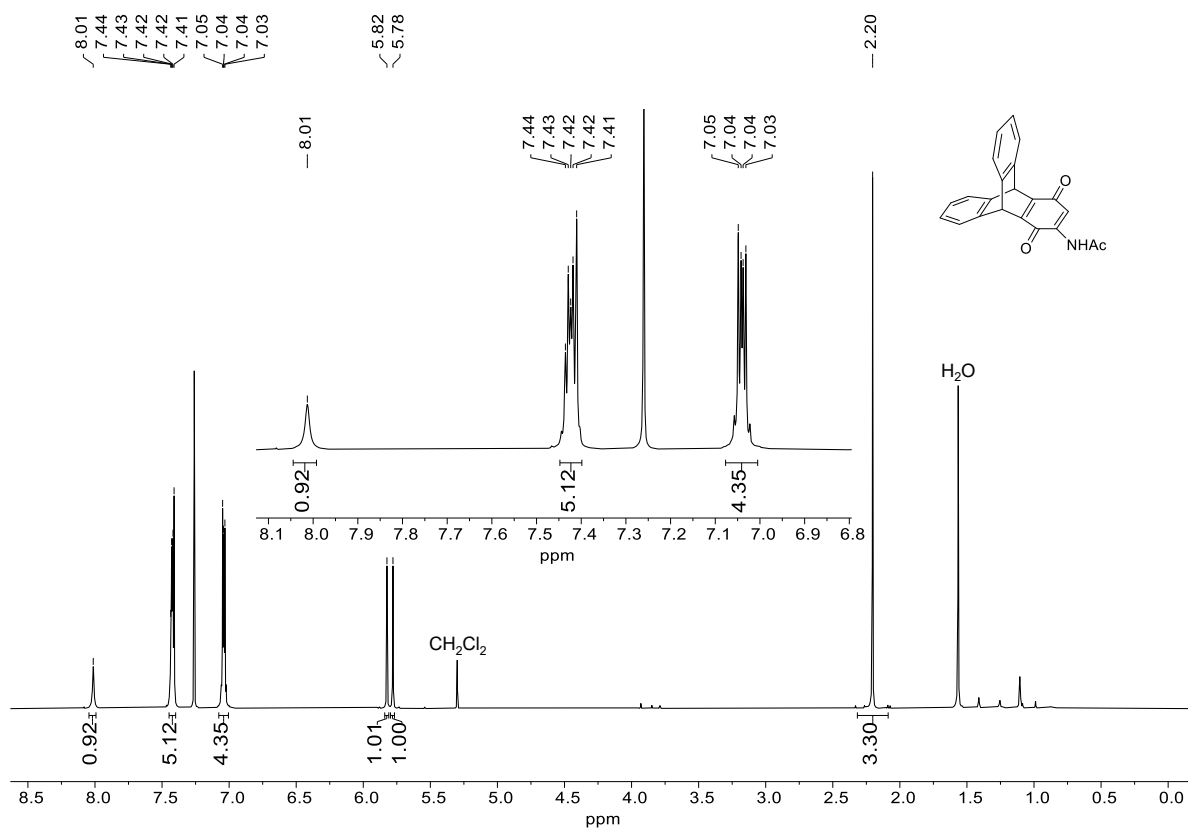


Figure A29. ^1H -NMR spectrum (CDCl_3 , 400 MHz) of compound 43.

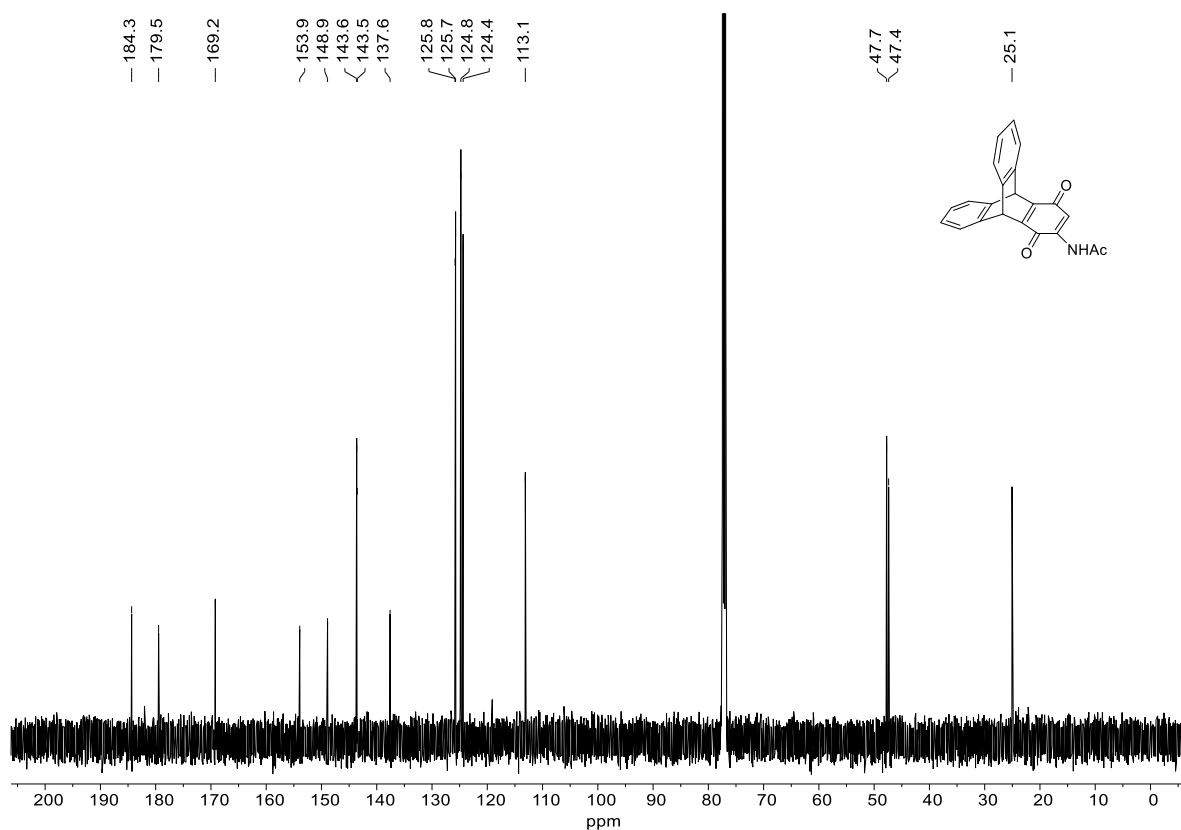


Figure A30. ¹³C-NMR spectrum (CDCl₃, 126 MHz) of compound **43**.

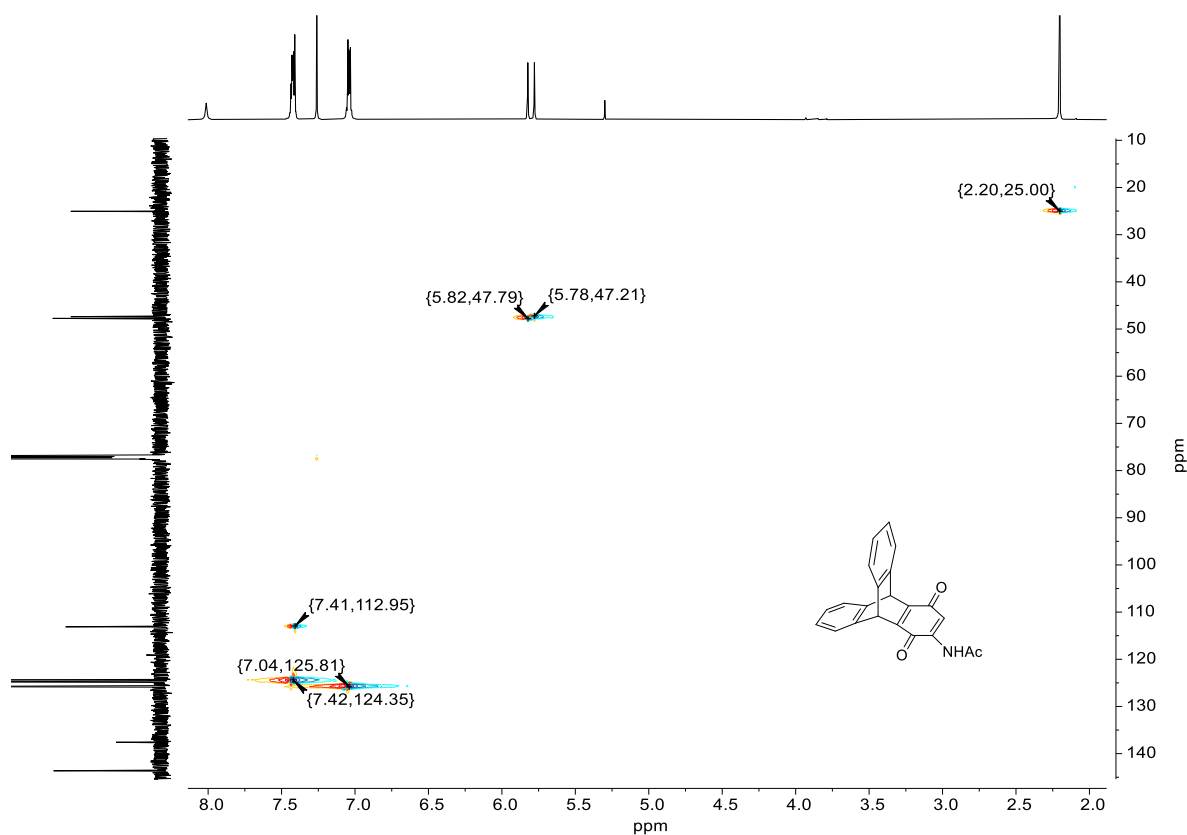


Figure A31. ¹H,¹³C-HSQC-NMR spectrum (CDCl₃, 400 MHz, 100 MHz) of compound **43**.

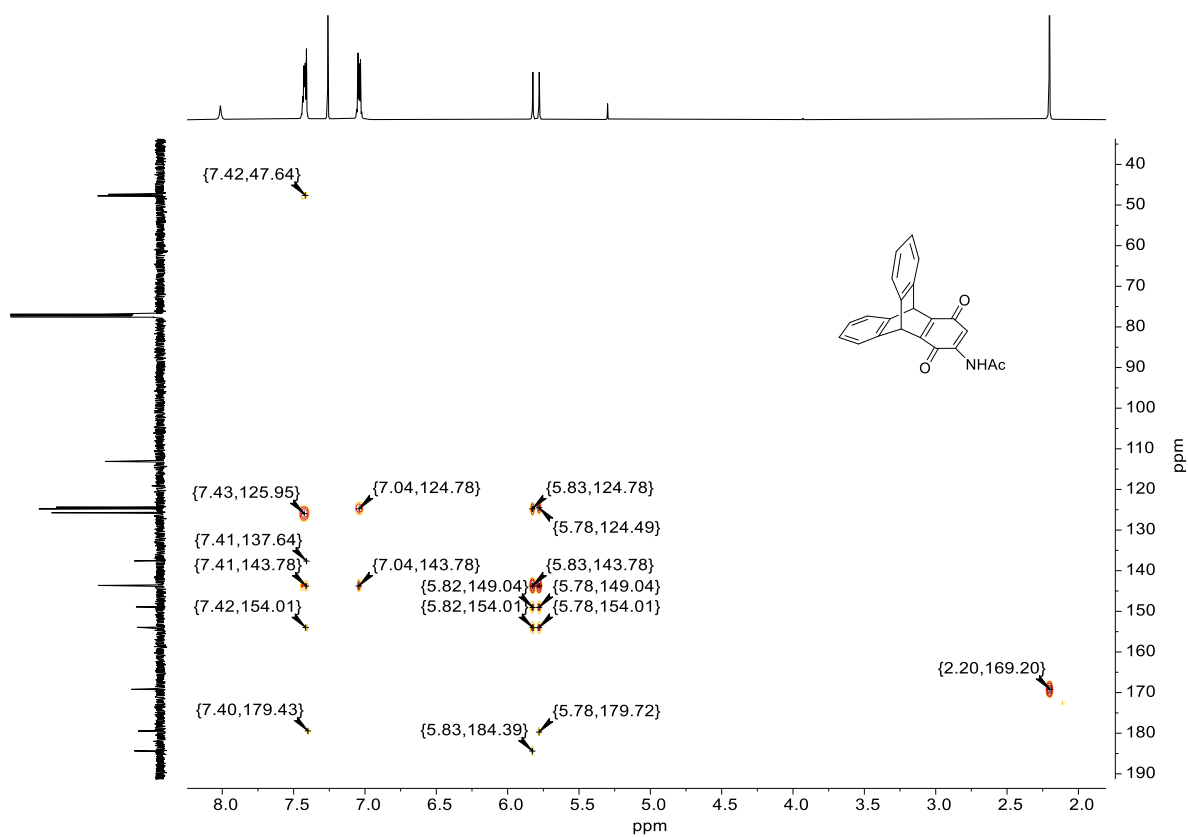


Figure A32. ¹H, ¹³C-HMBC-NMR spectrum (CDCl₃, 400 MHz, 100 MHz) of compound **43**.

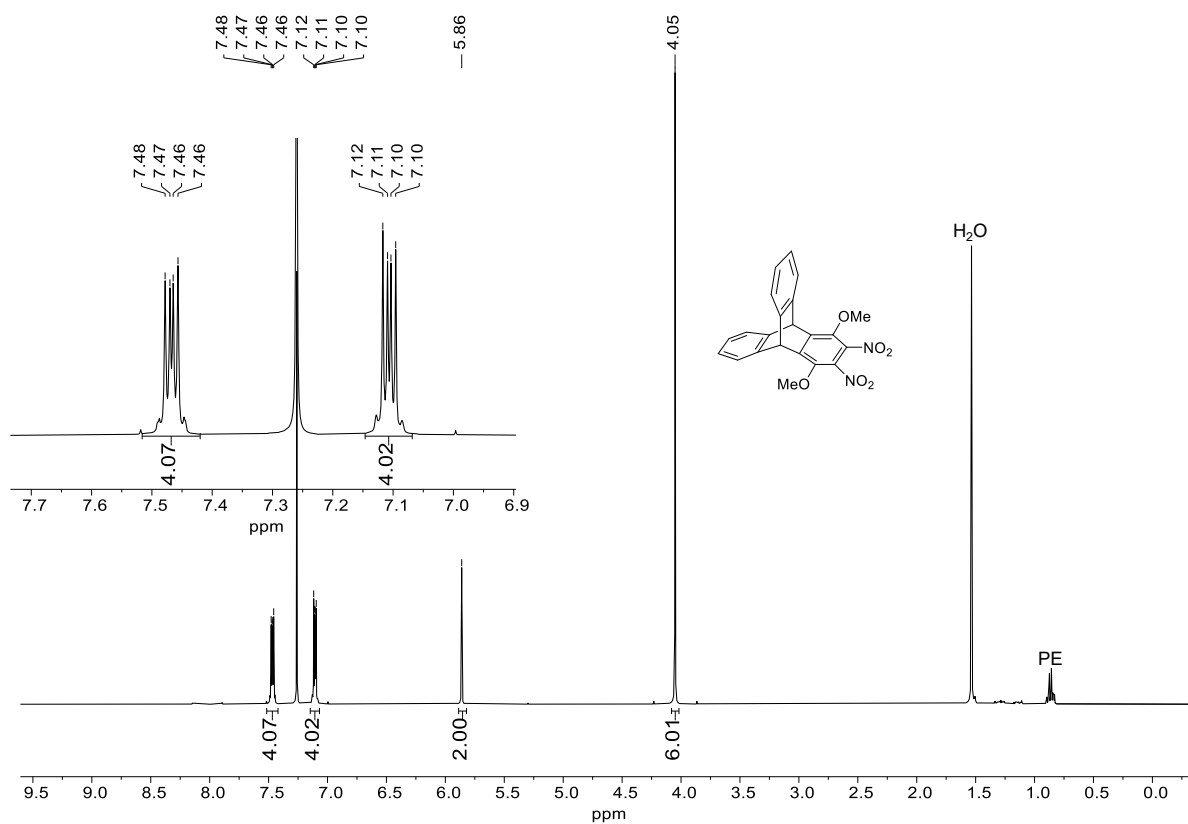


Figure A33. ¹H-NMR spectrum (CDCl₃, 400 MHz) of compound **44**.

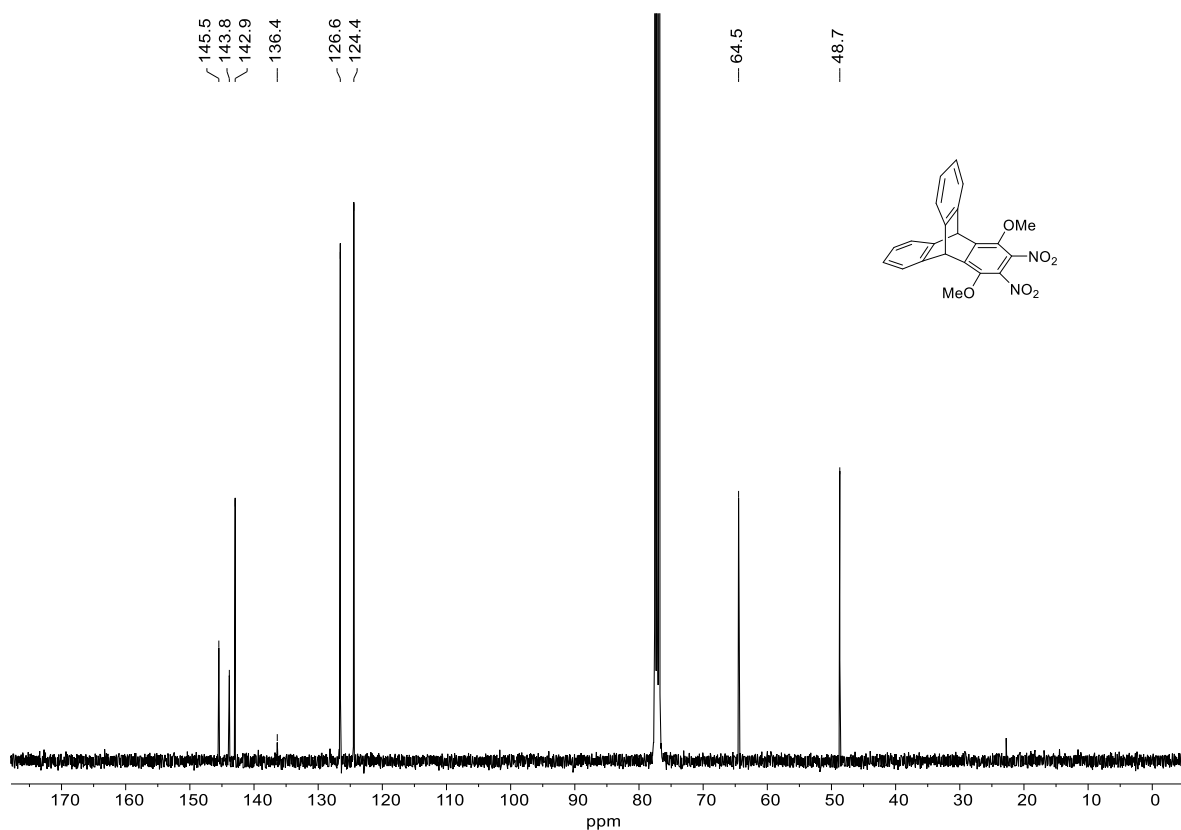


Figure A34. ¹³C-NMR spectrum (CDCl₃, 100 MHz) of compound **44**.

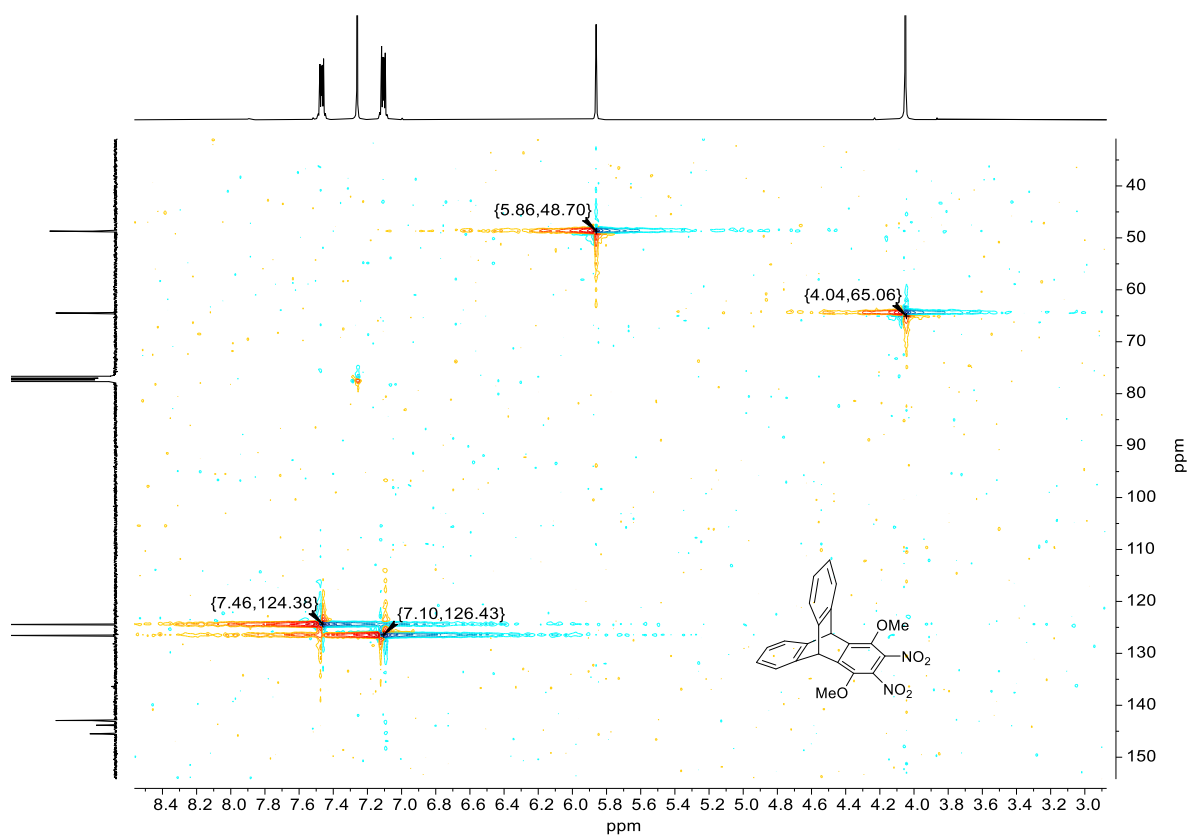


Figure A35. ¹H,¹³C-HSQC-NMR spectrum (CDCl₃, 400 MHz, 100 MHz) of compound **44**.

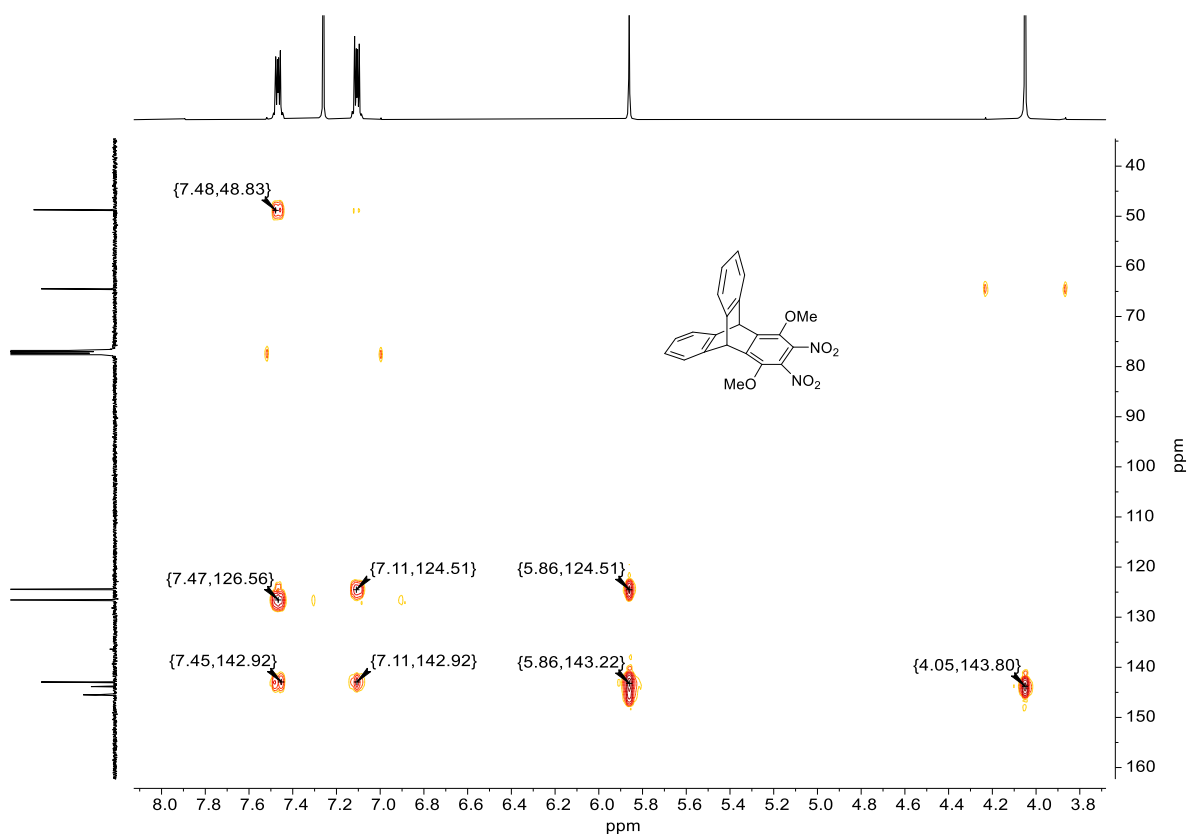


Figure A36. ^1H , ^{13}C -HMBC-NMR spectrum (CDCl_3 , 400 MHz, 100 MHz) of compound **44**.

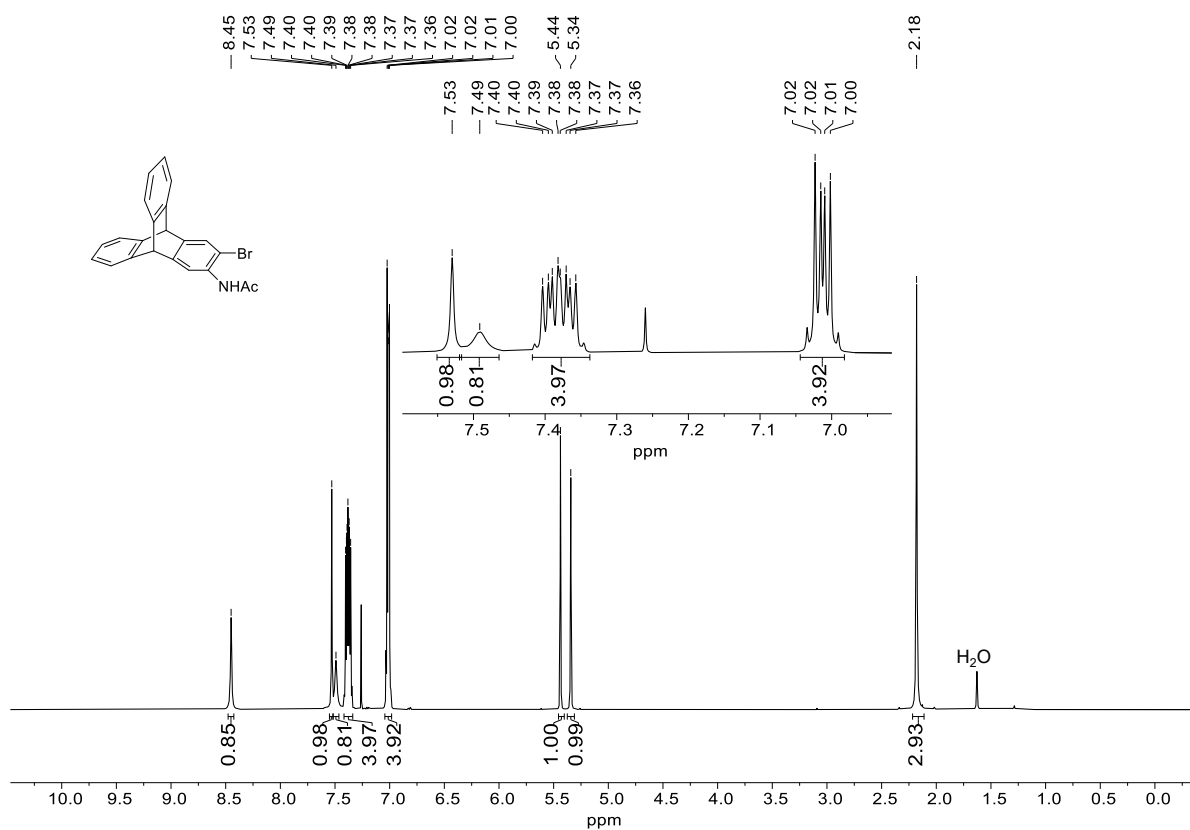


Figure A37. ^1H -NMR spectrum (CDCl_3 , 400 MHz) of compound **60**.

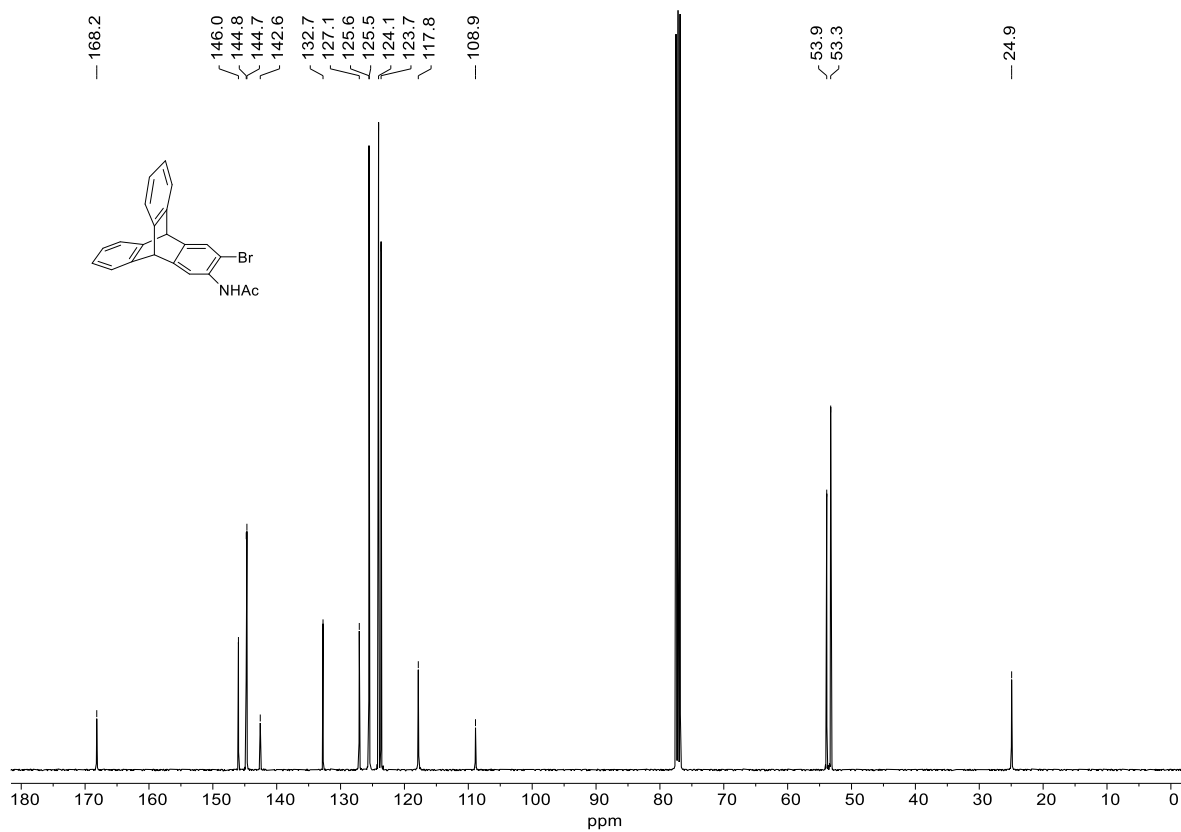


Figure A38. ¹³C-NMR spectrum (CDCl₃, 100 MHz) of compound **60**.

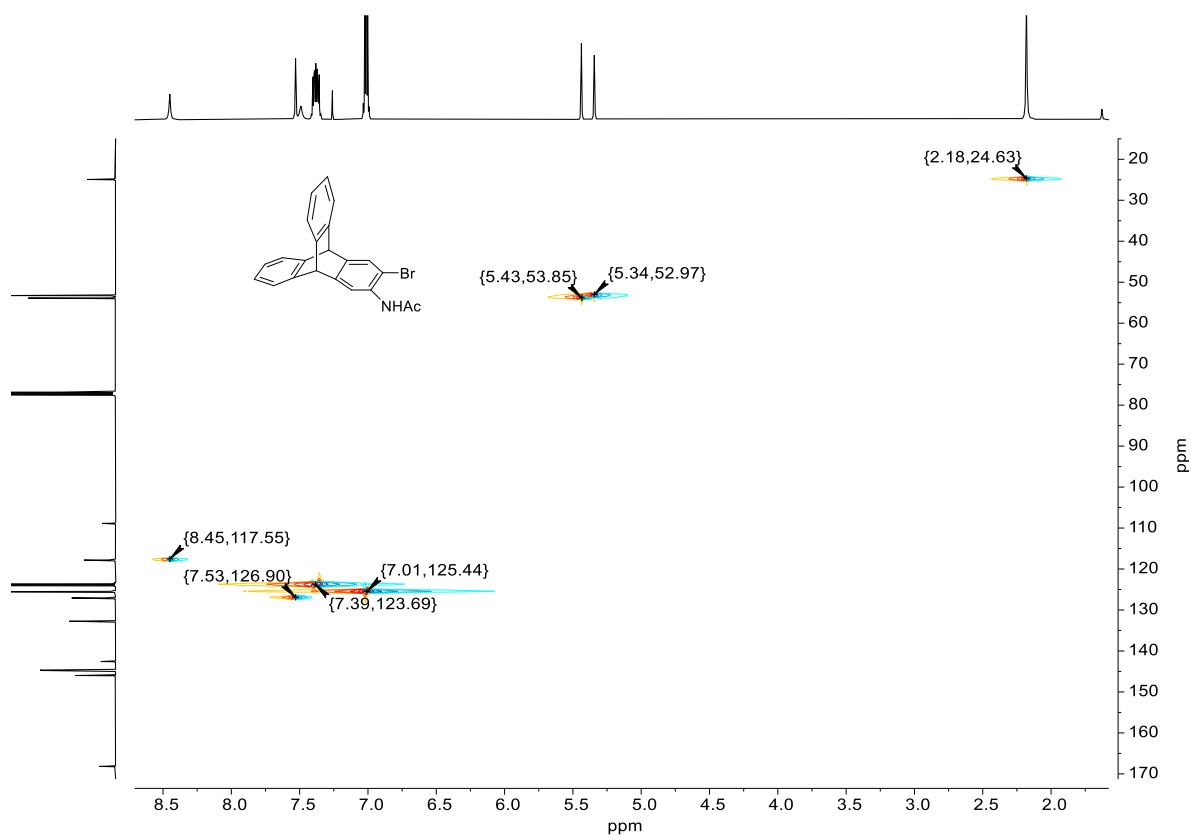


Figure A39. ¹H,¹³C-HSQC-NMR spectrum (CDCl₃, 400 MHz, 100 MHz) of compound **60**.

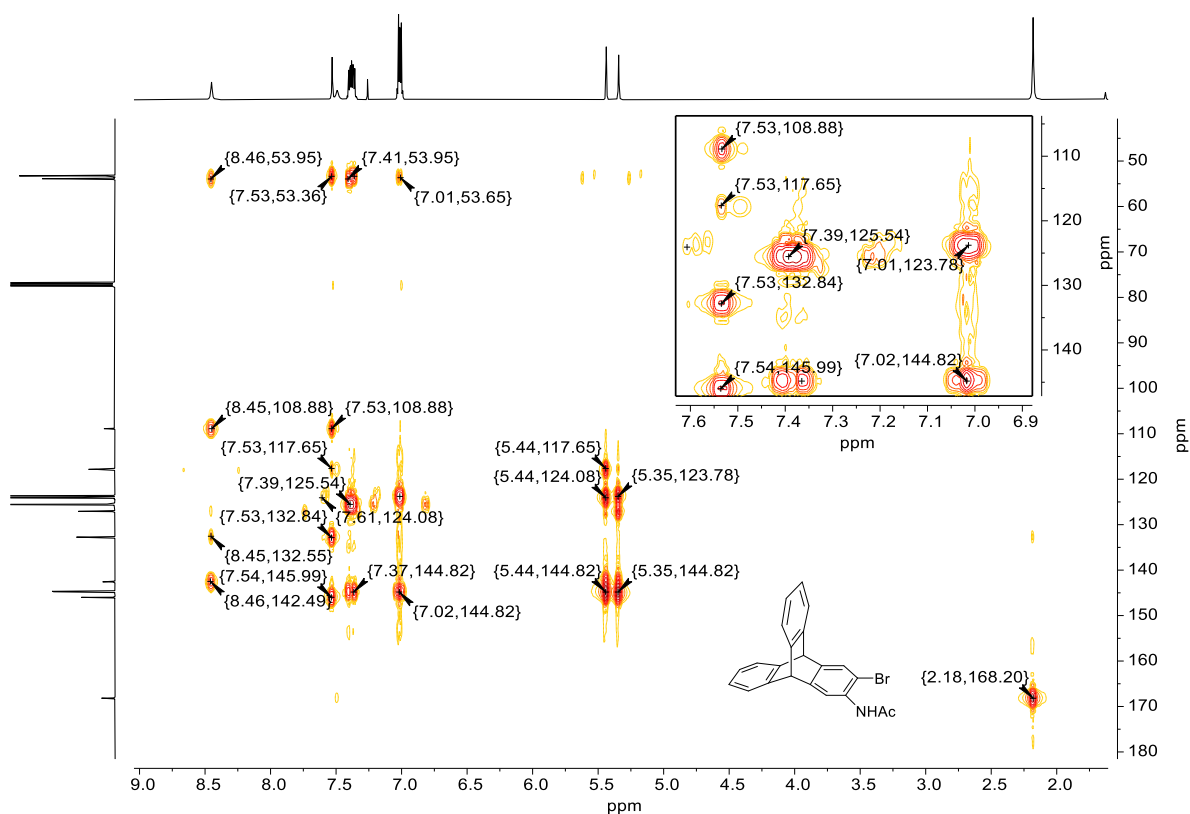


Figure A40. ^1H , ^{13}C -HMBC-NMR spectrum (CDCl_3 , 400 MHz, 100 MHz) of compound **60**.

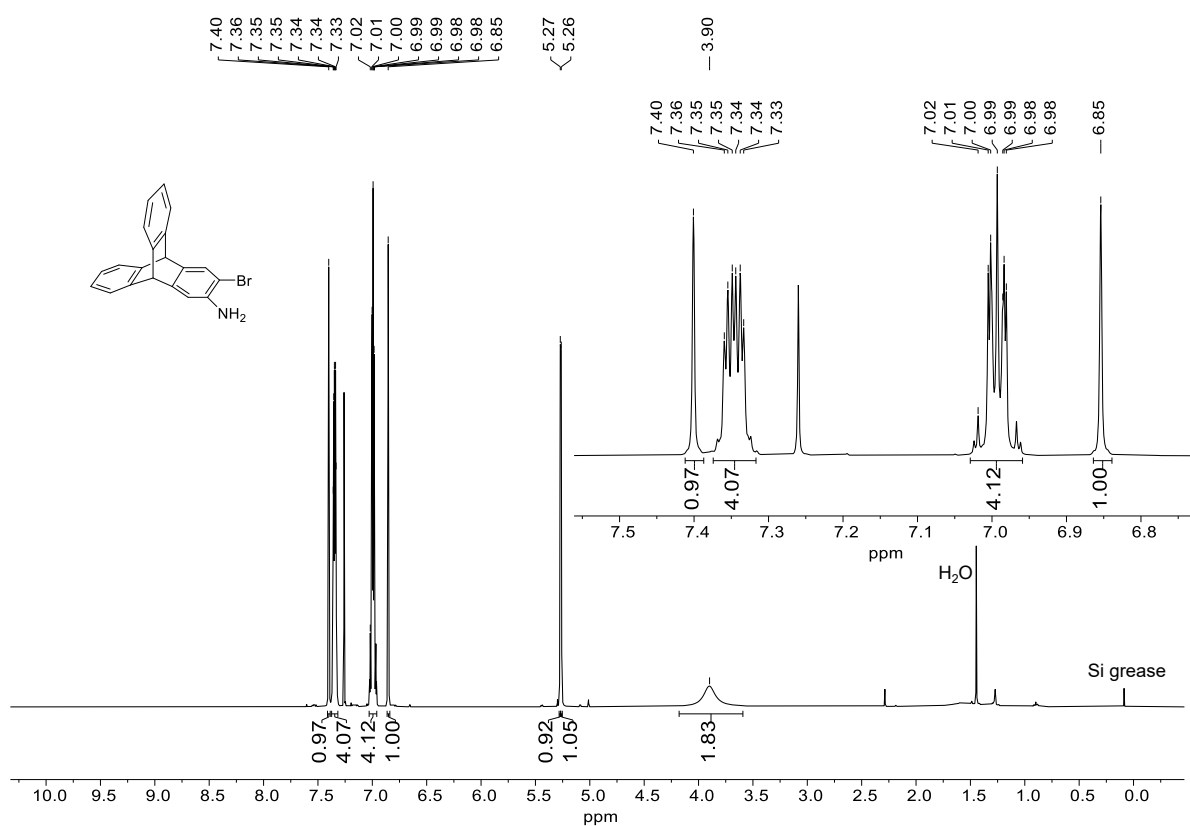


Figure A41. ^1H -NMR spectrum (CDCl_3 , 400 MHz) of compound **61**.

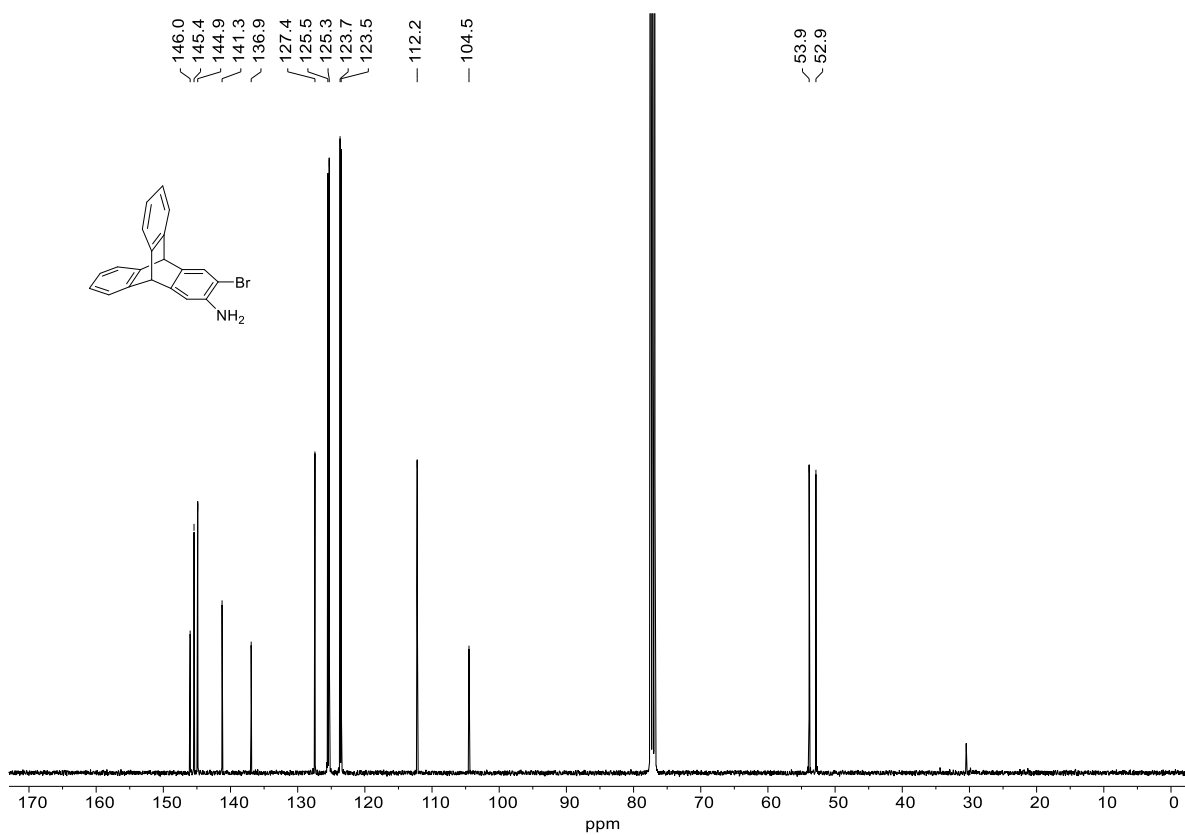


Figure A42. ¹³C-NMR spectrum (CDCl₃, 100 MHz) of compound **61**.

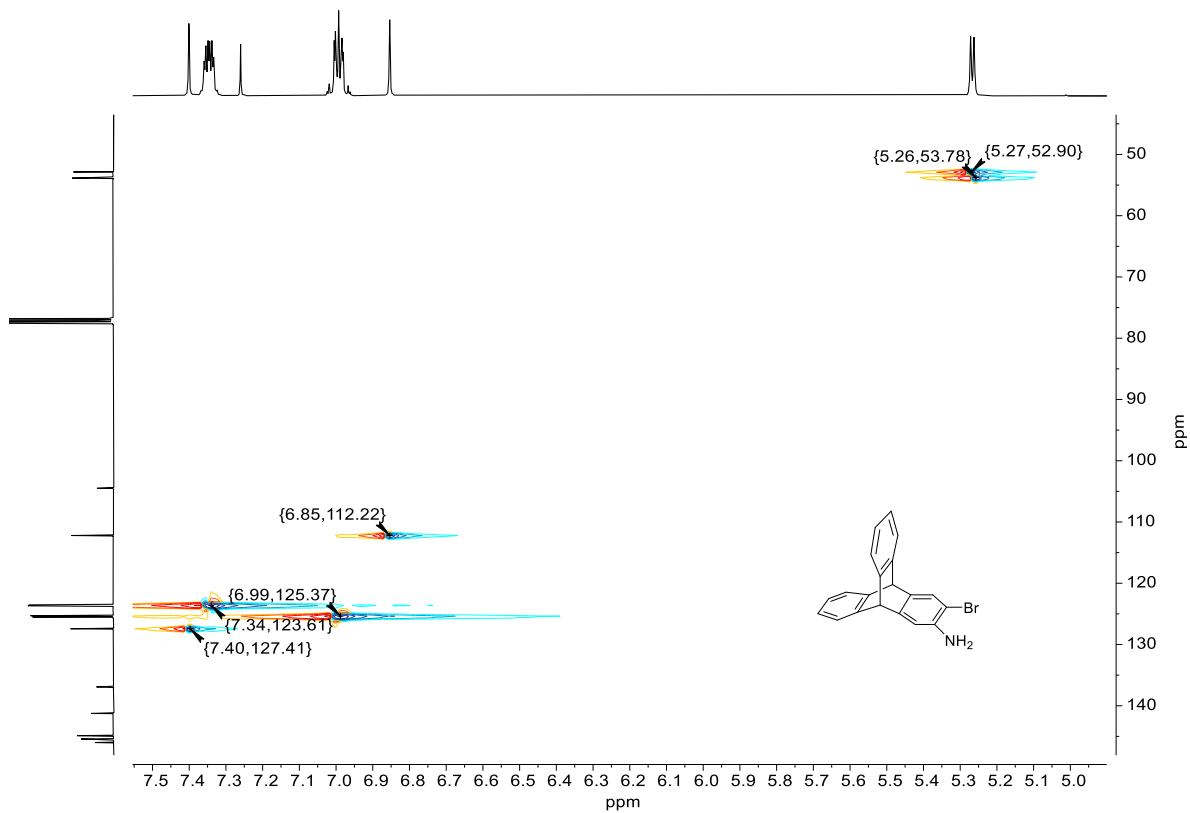


Figure A43. ¹H,¹³C-HSQC-NMR spectrum (CDCl₃, 400 MHz, 100 MHz) of compound **61**.

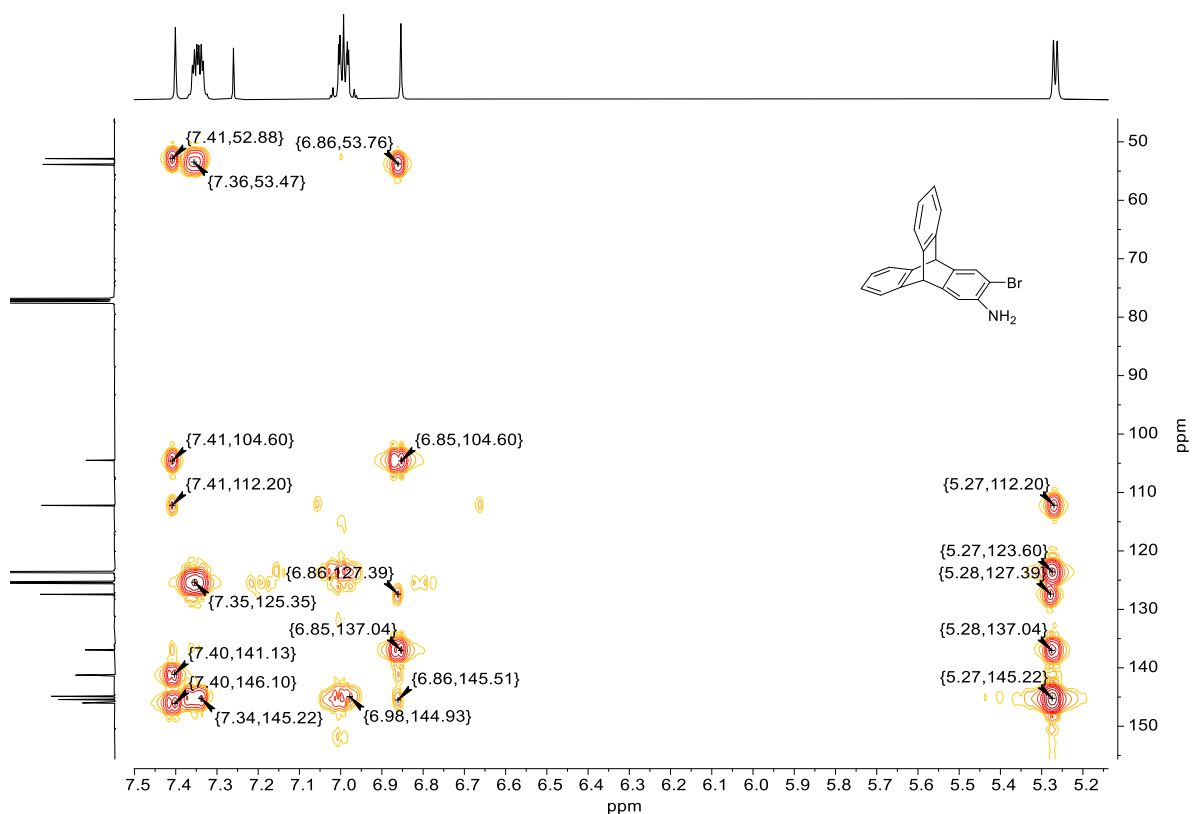


Figure A44. ^1H , ^{13}C -HMBC-NMR spectrum (CDCl_3 , 400 MHz, 100 MHz) of compound **61**.

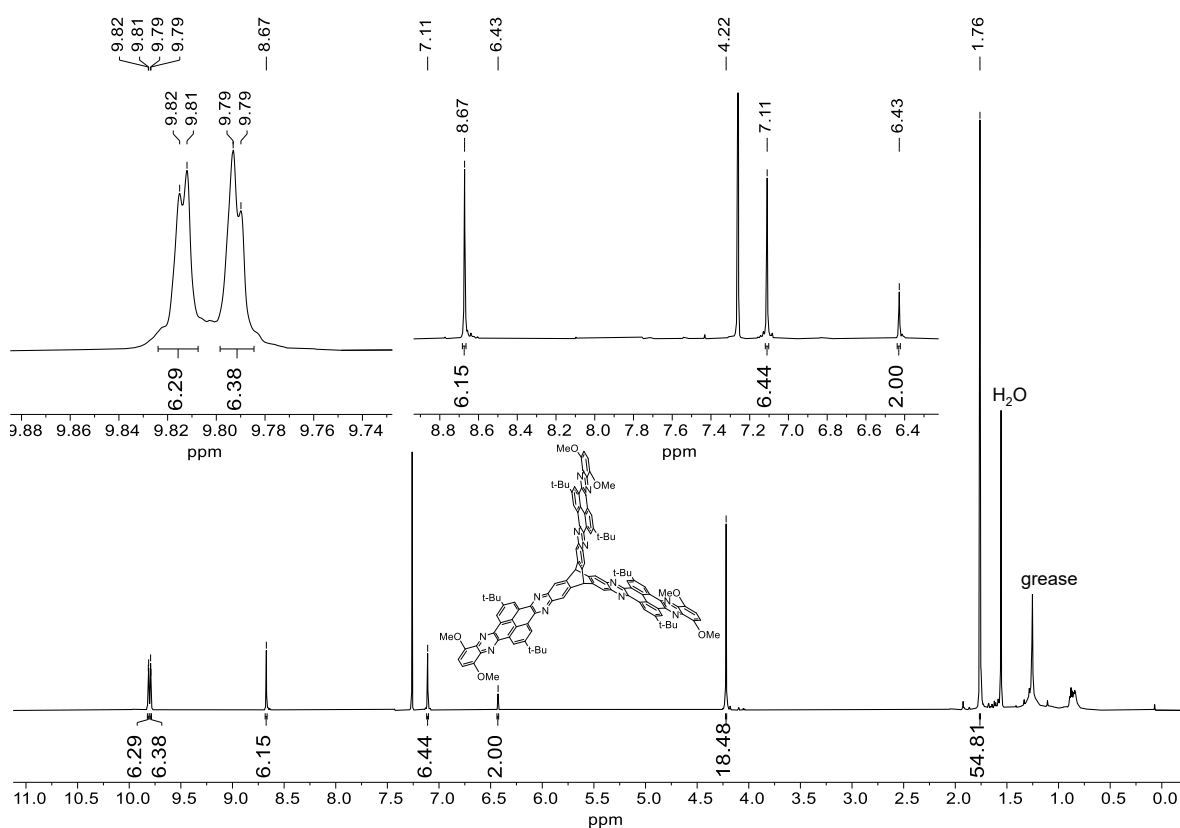


Figure A45. ^1H -NMR spectrum (CDCl_3 , 600 MHz) of **trisQPP-OMe**.

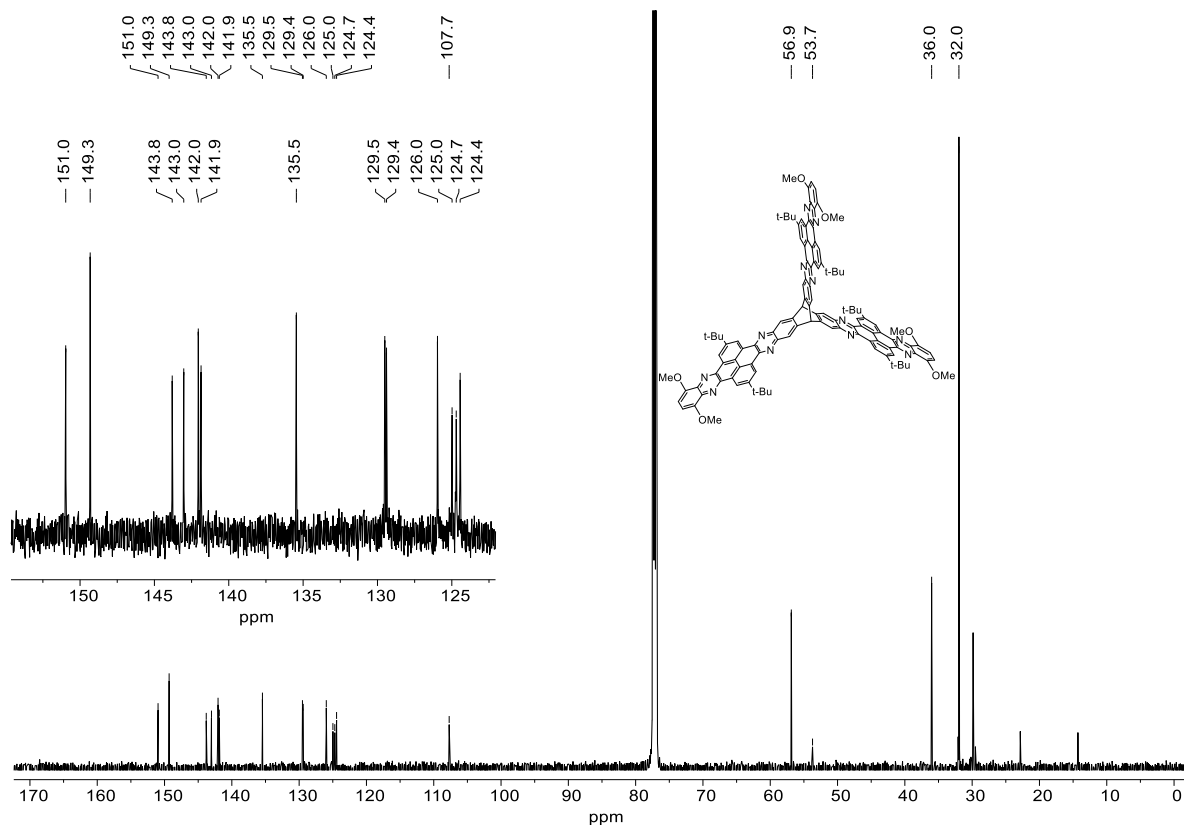


Figure A46. ^{13}C -NMR spectrum (CDCl_3 , 151 MHz) of trisQPP-OMe.

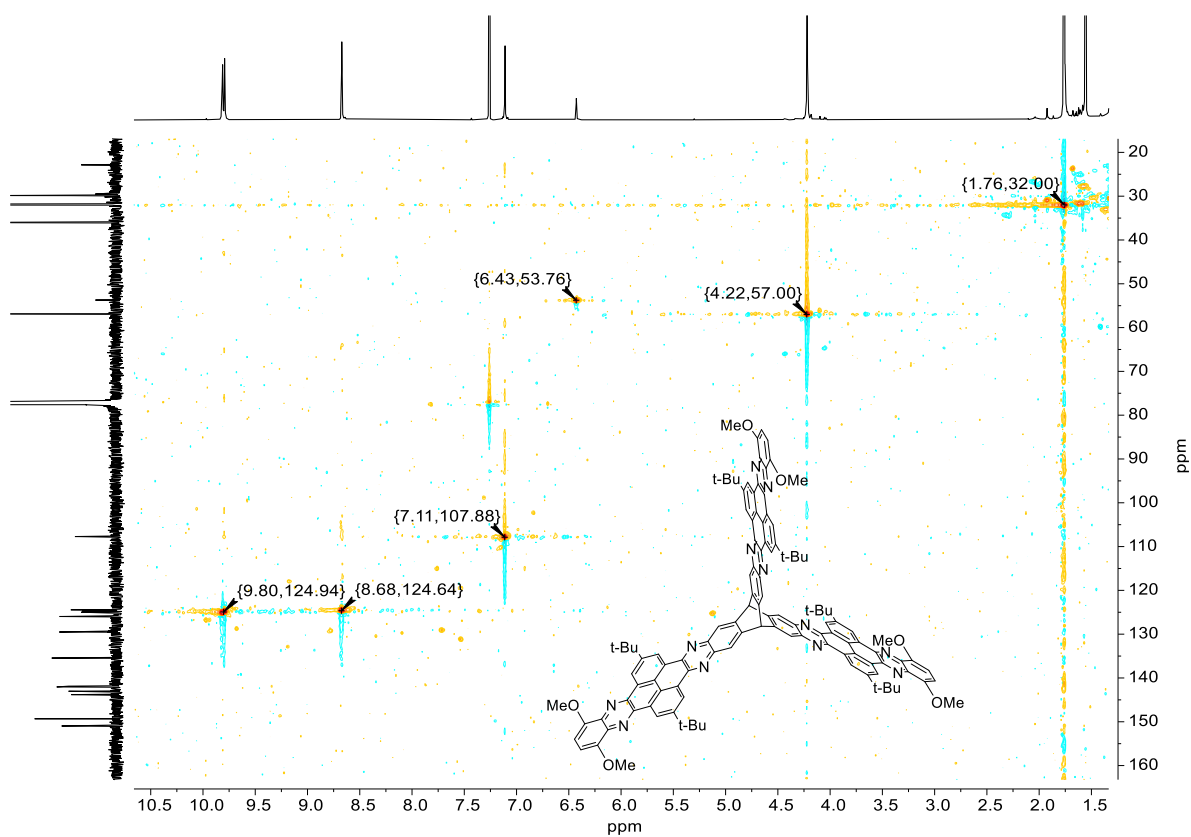


Figure A47. ^1H , ^{13}C -HSQC-NMR spectrum (CDCl_3 , 600 MHz, 151 MHz) of trisQPP-OMe.

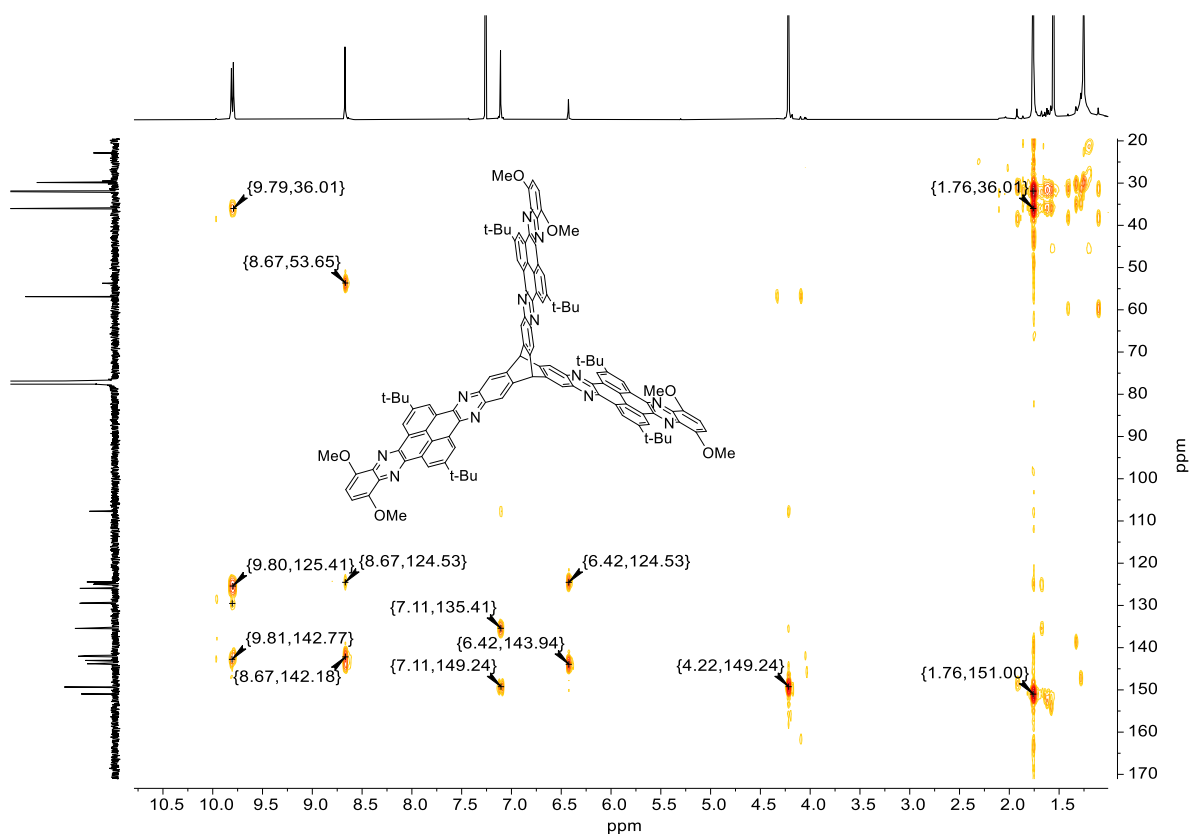


Figure A48. ^1H , ^{13}C -HMBC-NMR spectrum (CDCl_3 , 600 MHz, 151 MHz) of trisQPP-OMe.

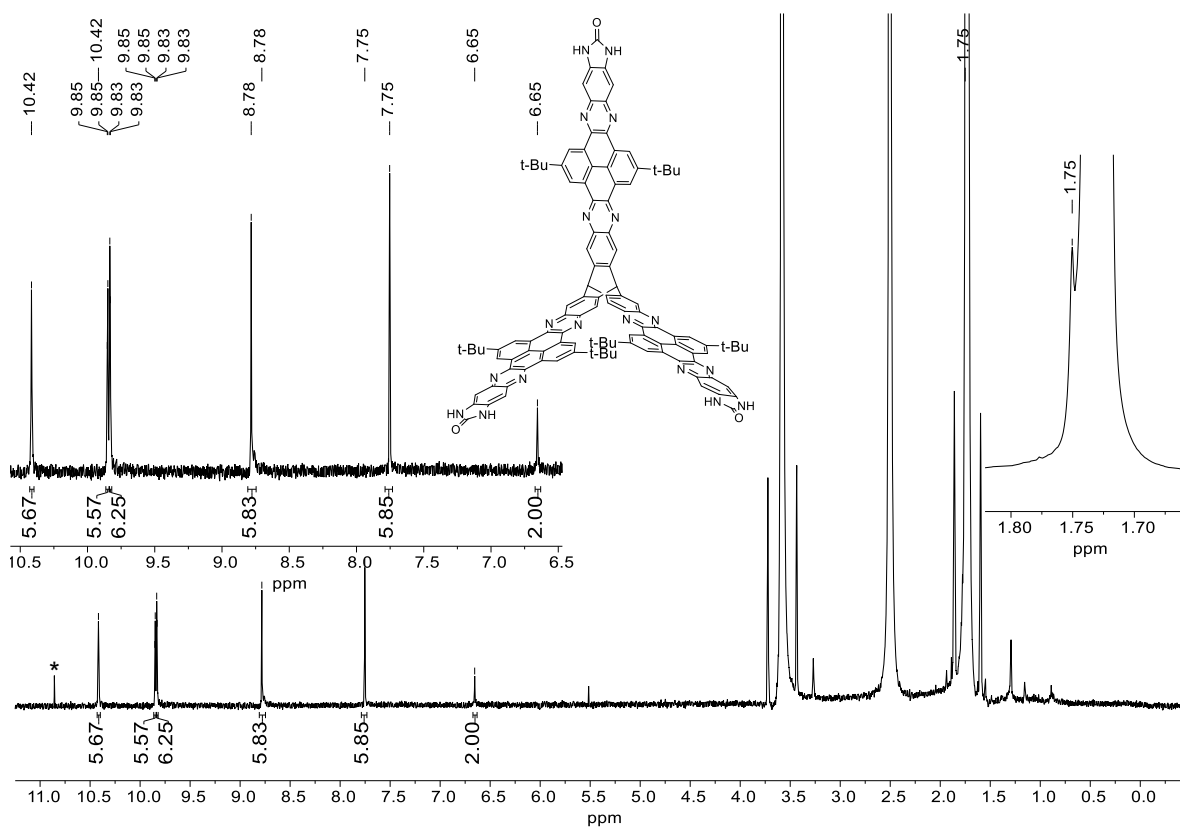


Figure A49. ^1H -NMR spectrum ($\text{THF}-d_8$, 500 MHz) of trisQPP-BI. (*peroxide)

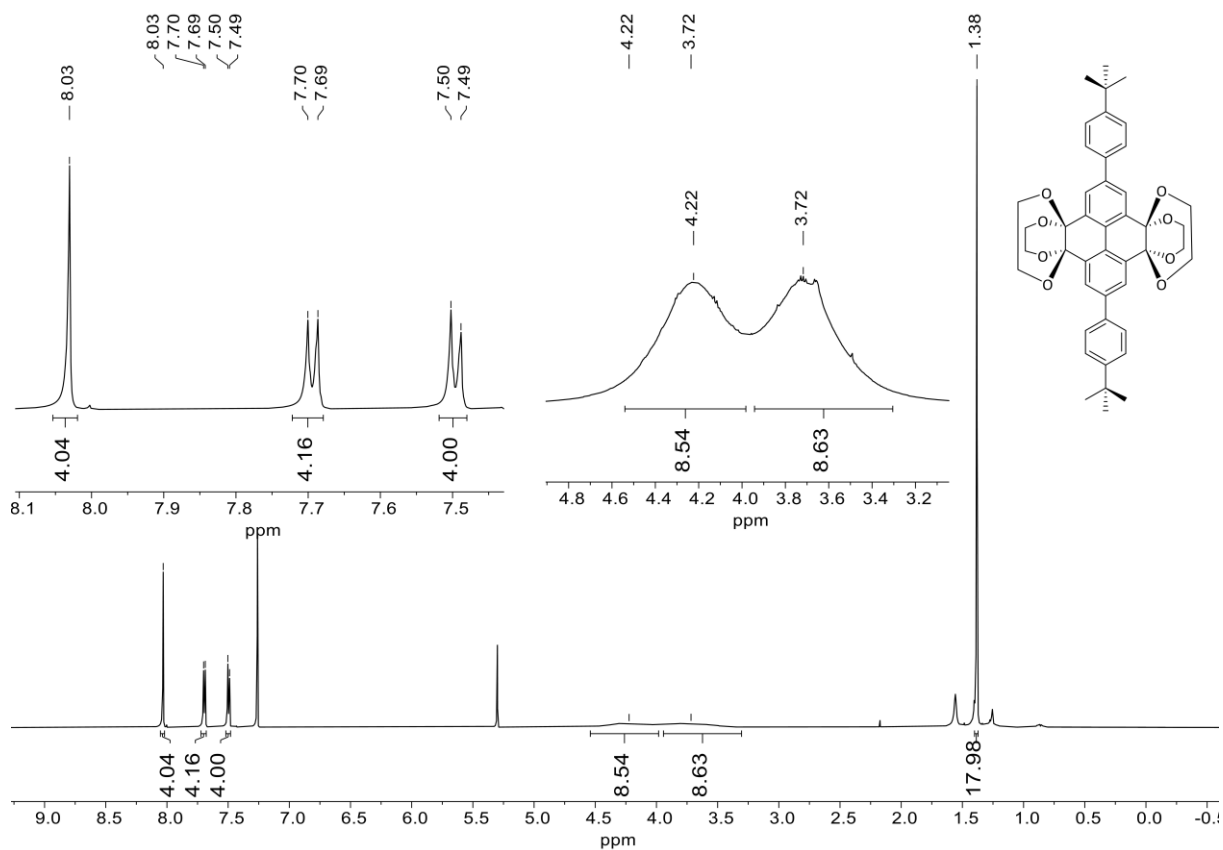


Figure A50. $^1\text{H-NMR}$ spectrum (CDCl_3 , 600 MHz) of pyrene tetraketale **88a**.

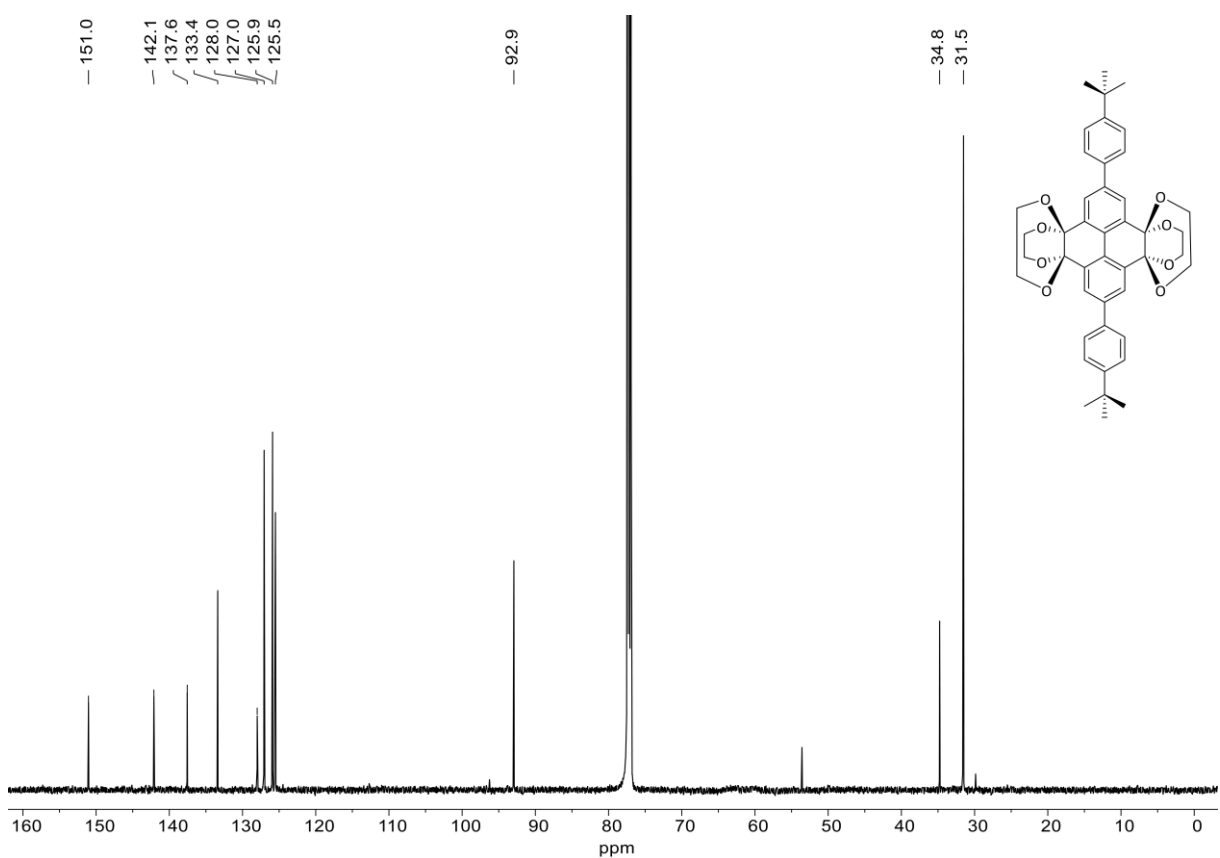
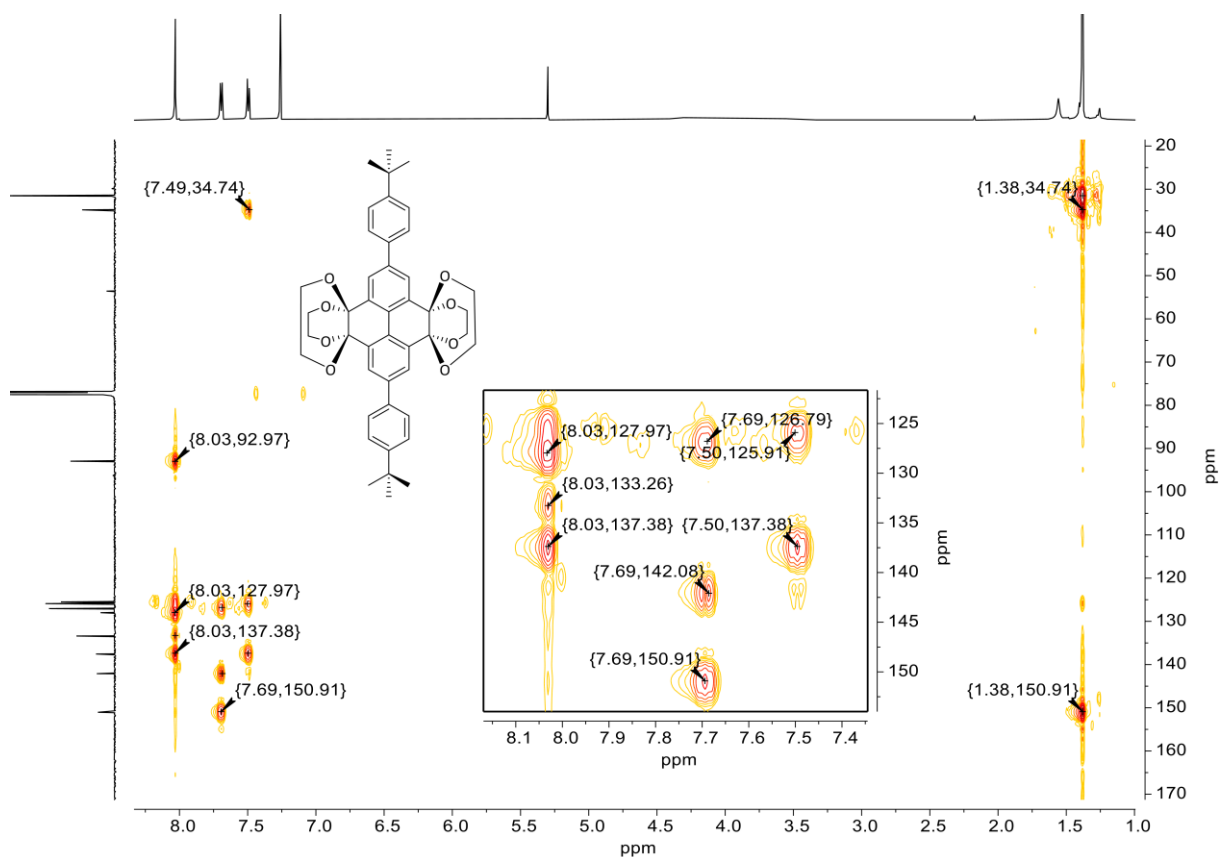
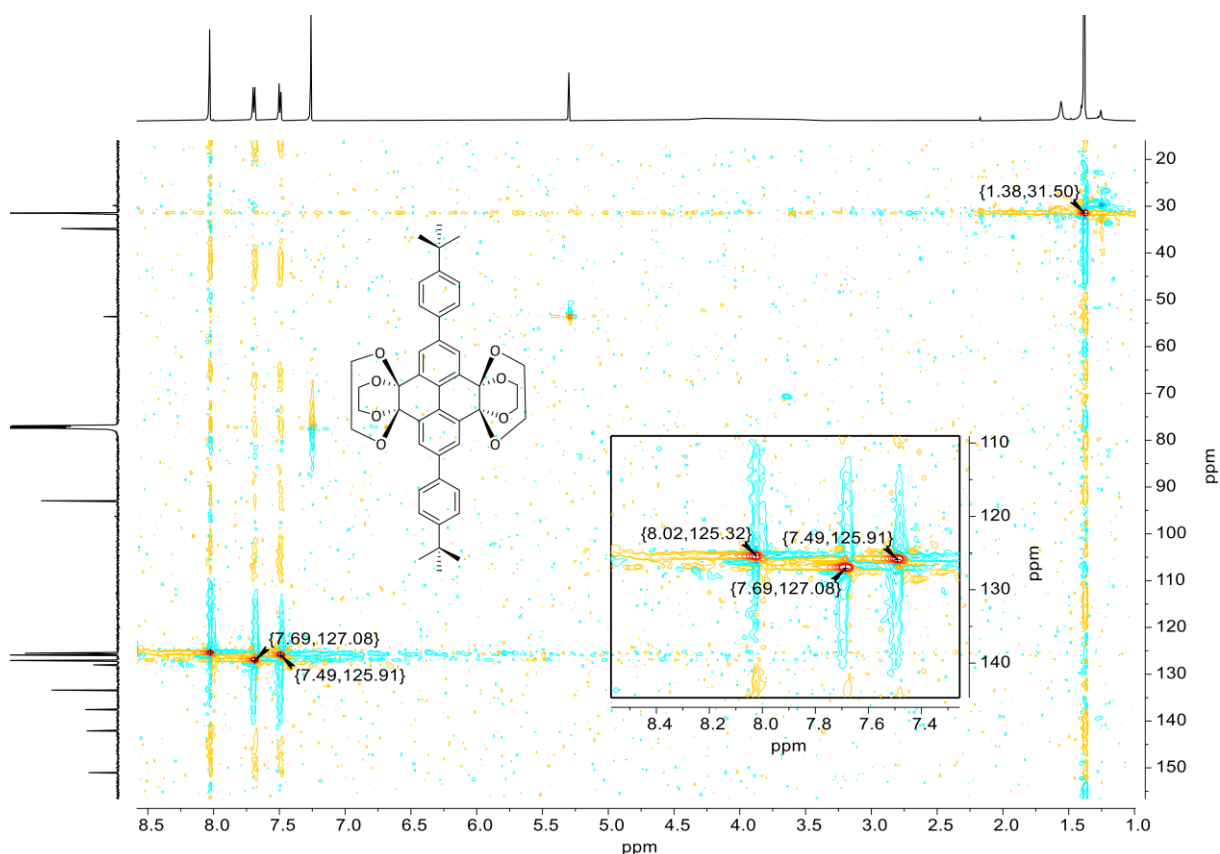


Figure A51. $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum (CDCl_3 , 151 MHz) of pyrene tetraketale **88a**.



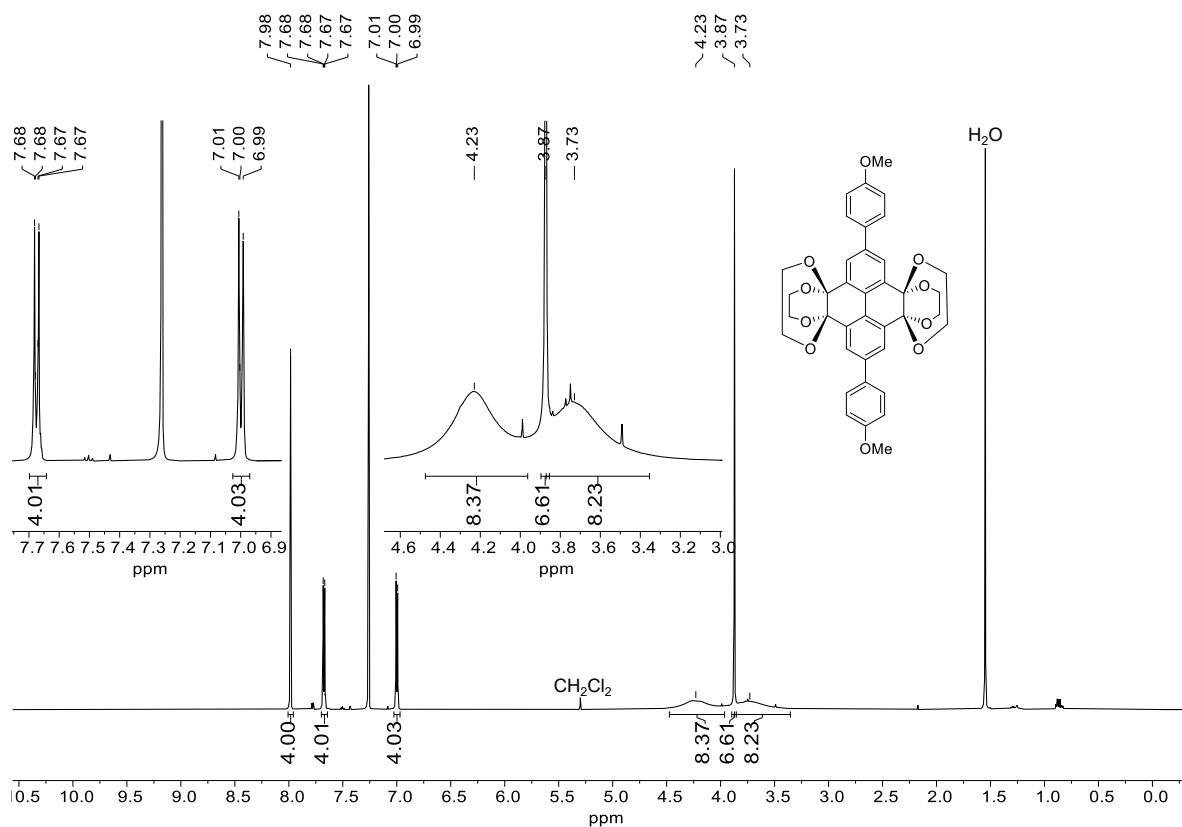


Figure A54. $^1\text{H-NMR}$ spectrum (CDCl_3 , 600 MHz) of compound **88b**.

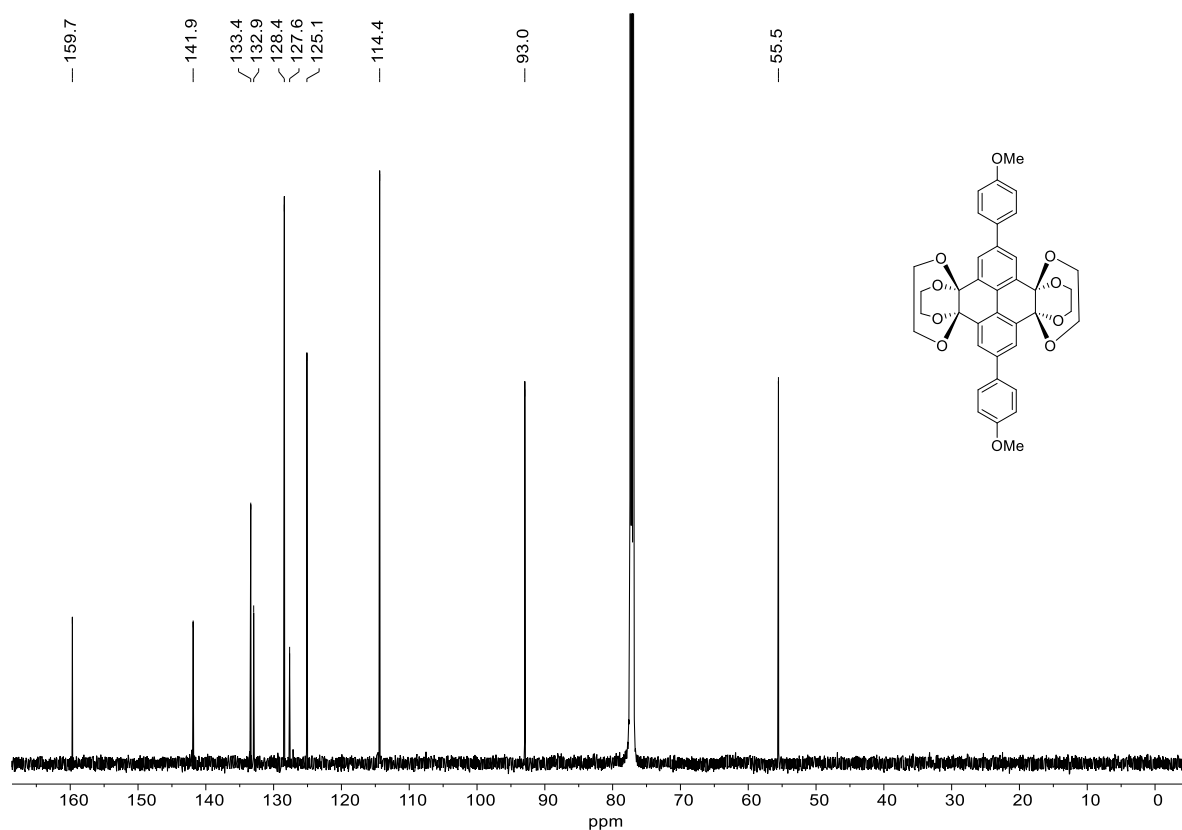


Figure A55. $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum (CDCl_3 , 151 MHz) of compound **88b**.

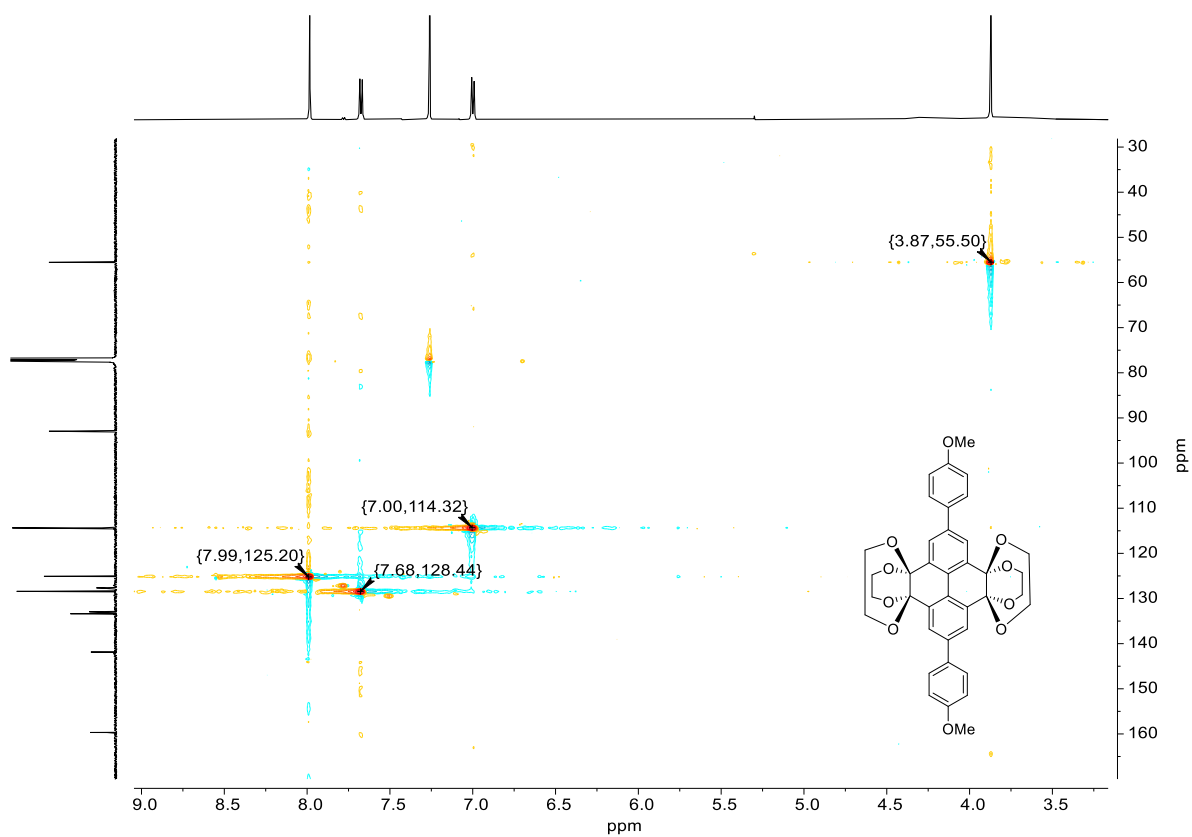


Figure A56. ^1H , ^{13}C -HSQC-NMR spectrum (CDCl_3 , 600 MHz, 151 MHz) of compound **88b**.

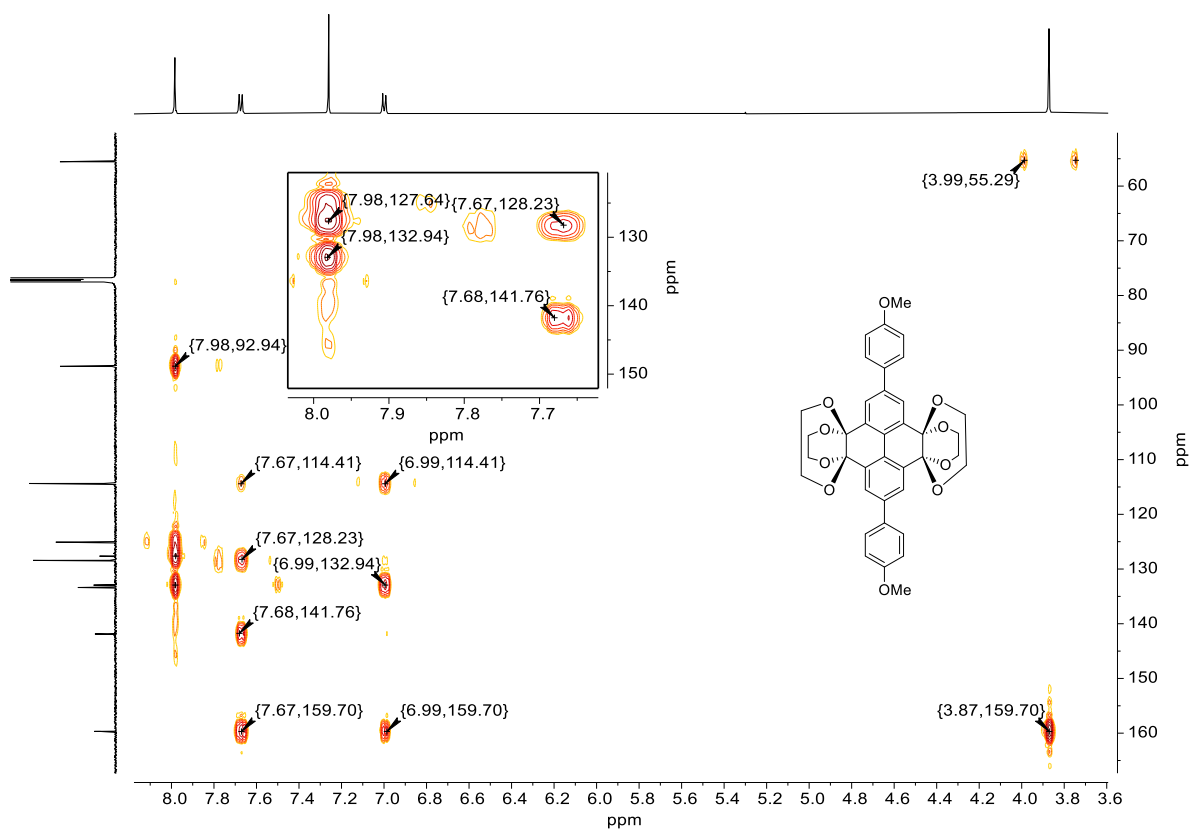


Figure A57. ^1H , ^{13}C -HMBC-NMR spectrum (CDCl_3 , 600 MHz, 151 MHz) of compound **88b**.

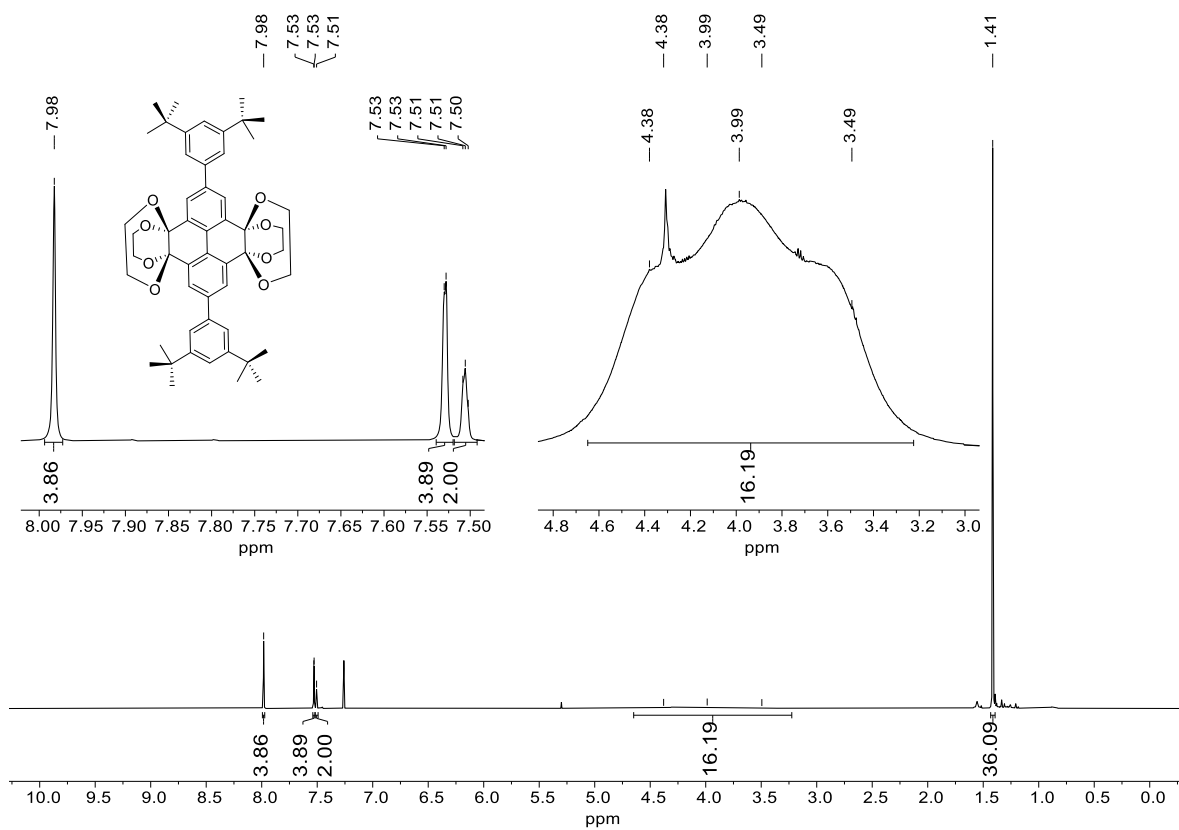


Figure A58. $^1\text{H-NMR}$ spectrum (CDCl_3 , 600 MHz) of compound **88c**.

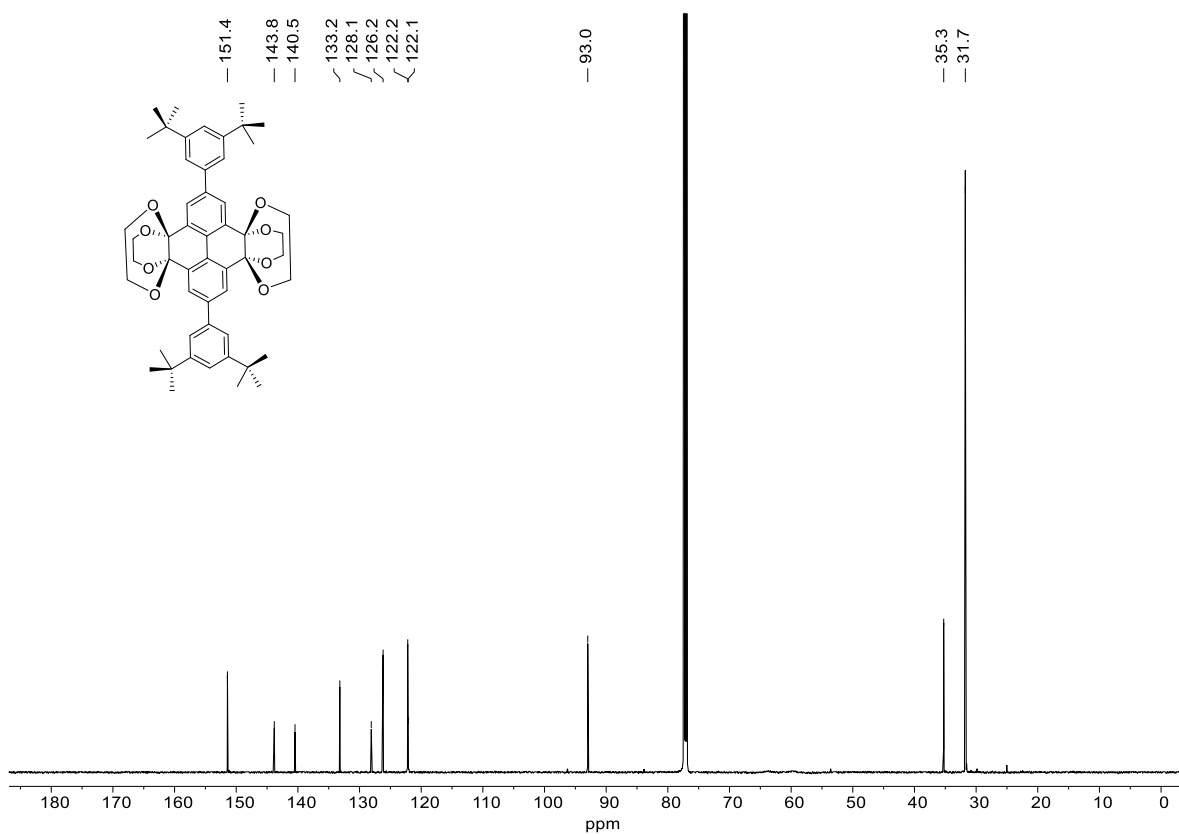


Figure A59. $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum (CDCl_3 , 151 MHz) of compound **88c**.

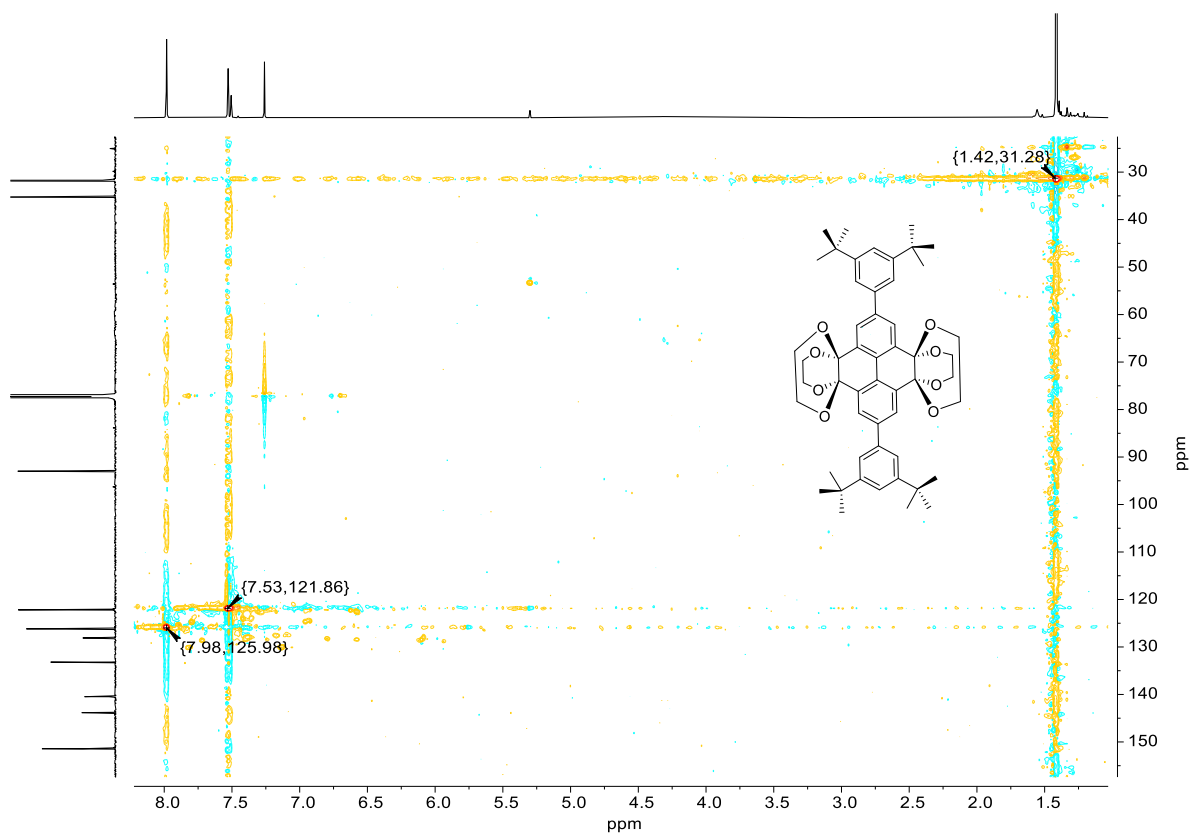


Figure A60. ^1H , ^{13}C -HSQC-NMR spectrum (CDCl_3 , 600 MHz, 151 MHz) of compound **88c**.

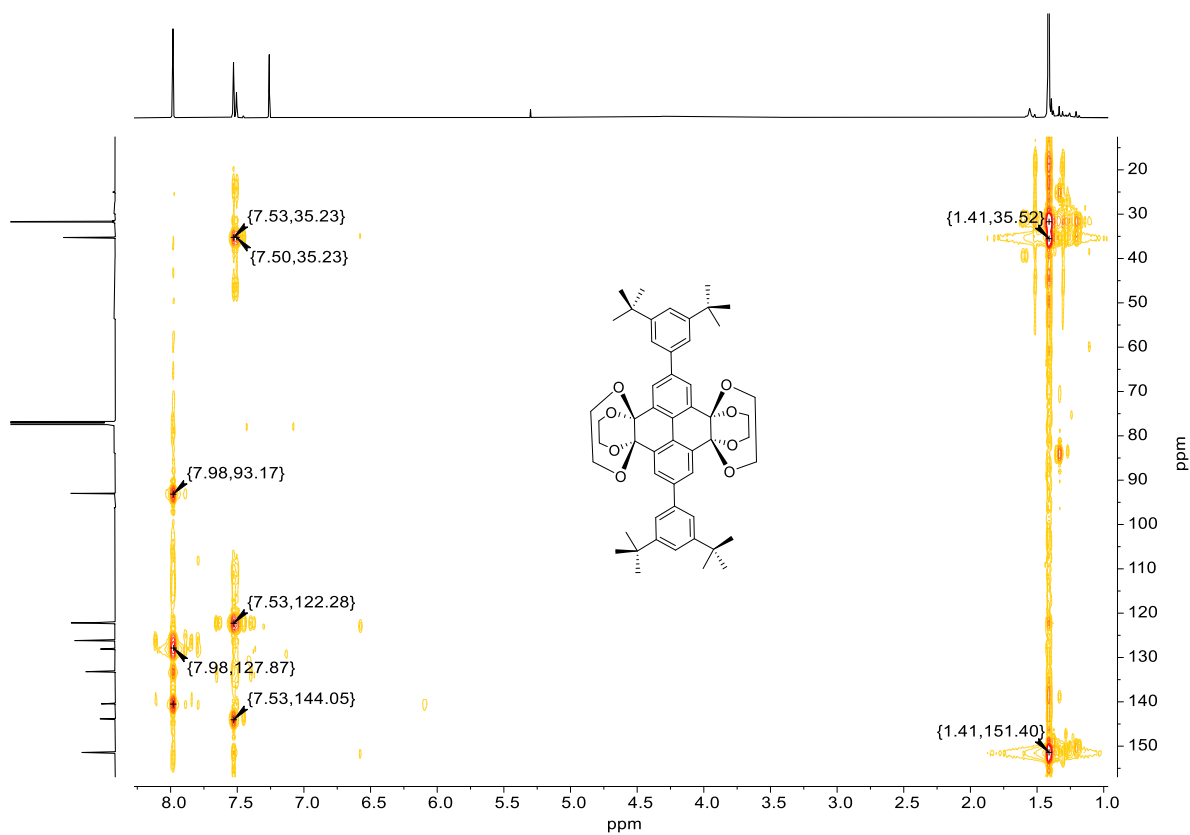


Figure A61. ^1H , ^{13}C -HMBC-NMR spectrum (CDCl_3 , 600 MHz, 151 MHz) of compound **88c**.

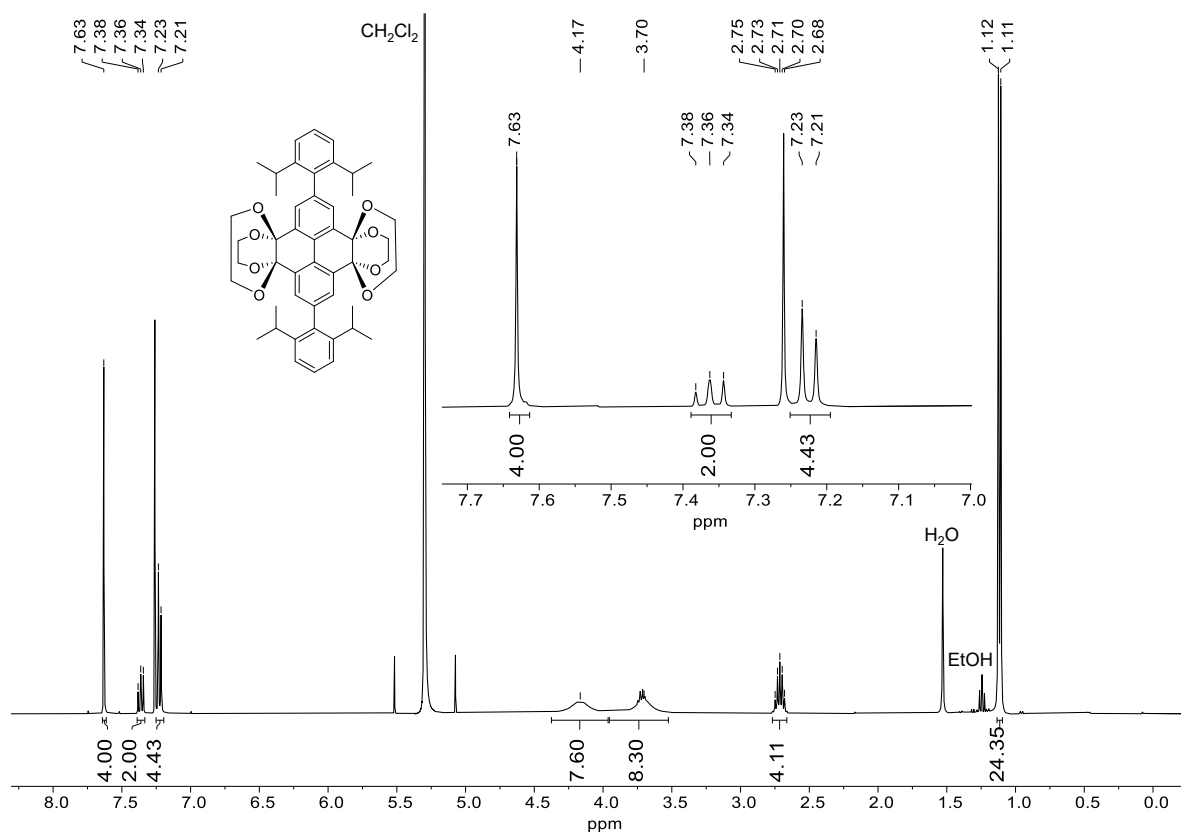


Figure A62. $^1\text{H-NMR}$ spectrum (CDCl_3 , 400 MHz) of compound **88d**.

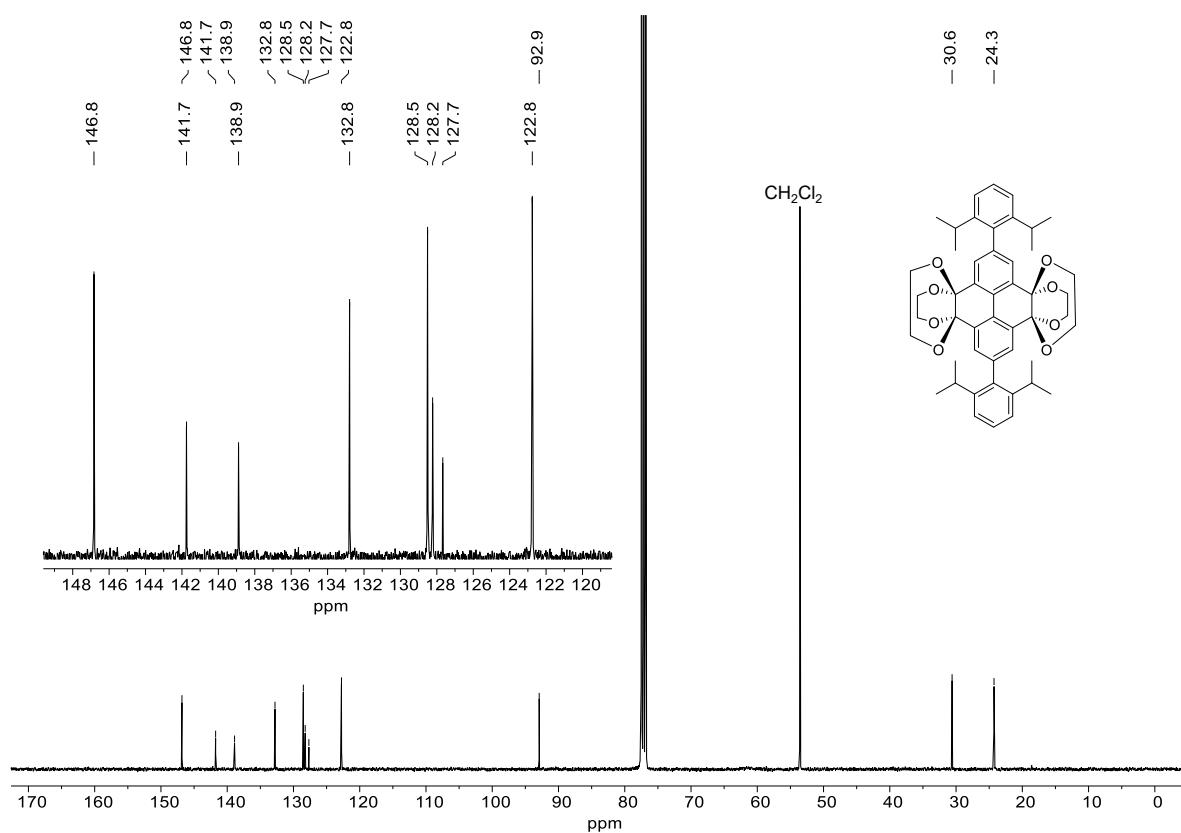


Figure A63. $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum (CDCl_3 , 100 MHz) of compound **88d**.

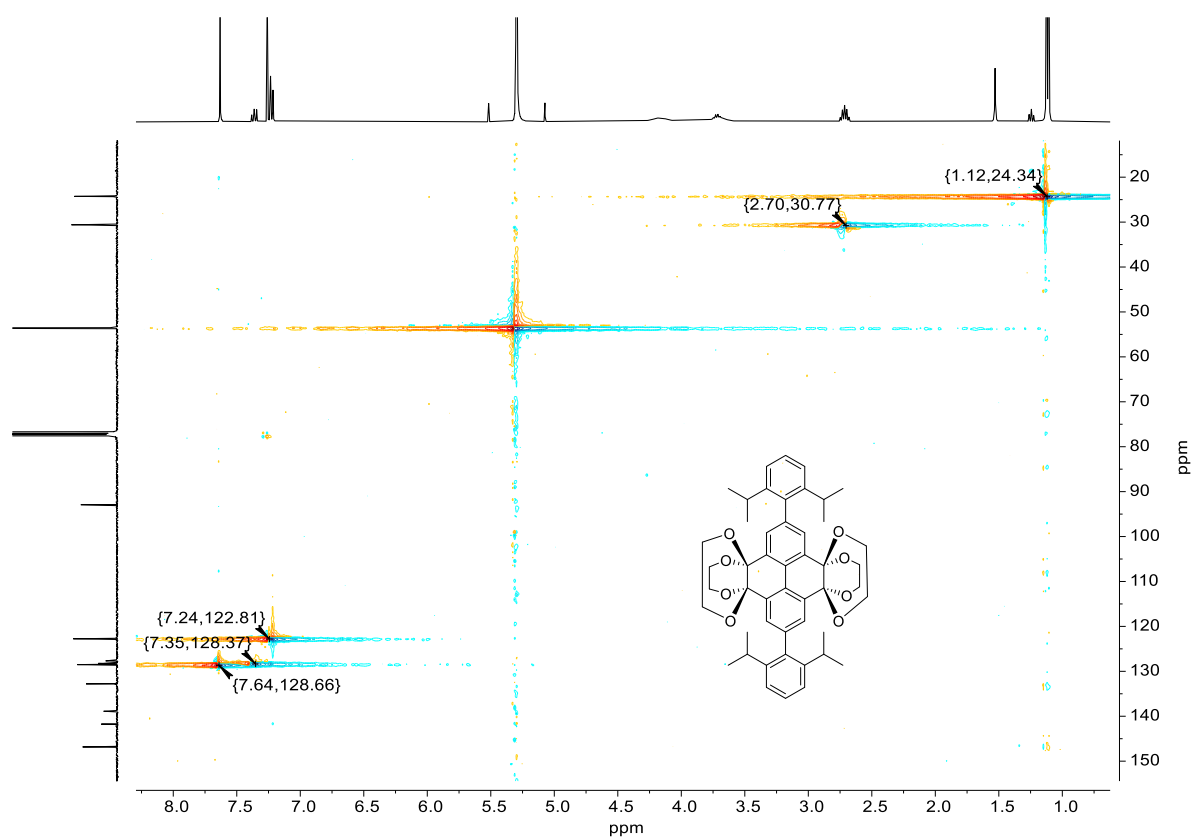


Figure A64. ^1H , ^{13}C -HSQC-NMR spectrum (CDCl_3 , 400 MHz, 100 MHz) of compound **88d**.

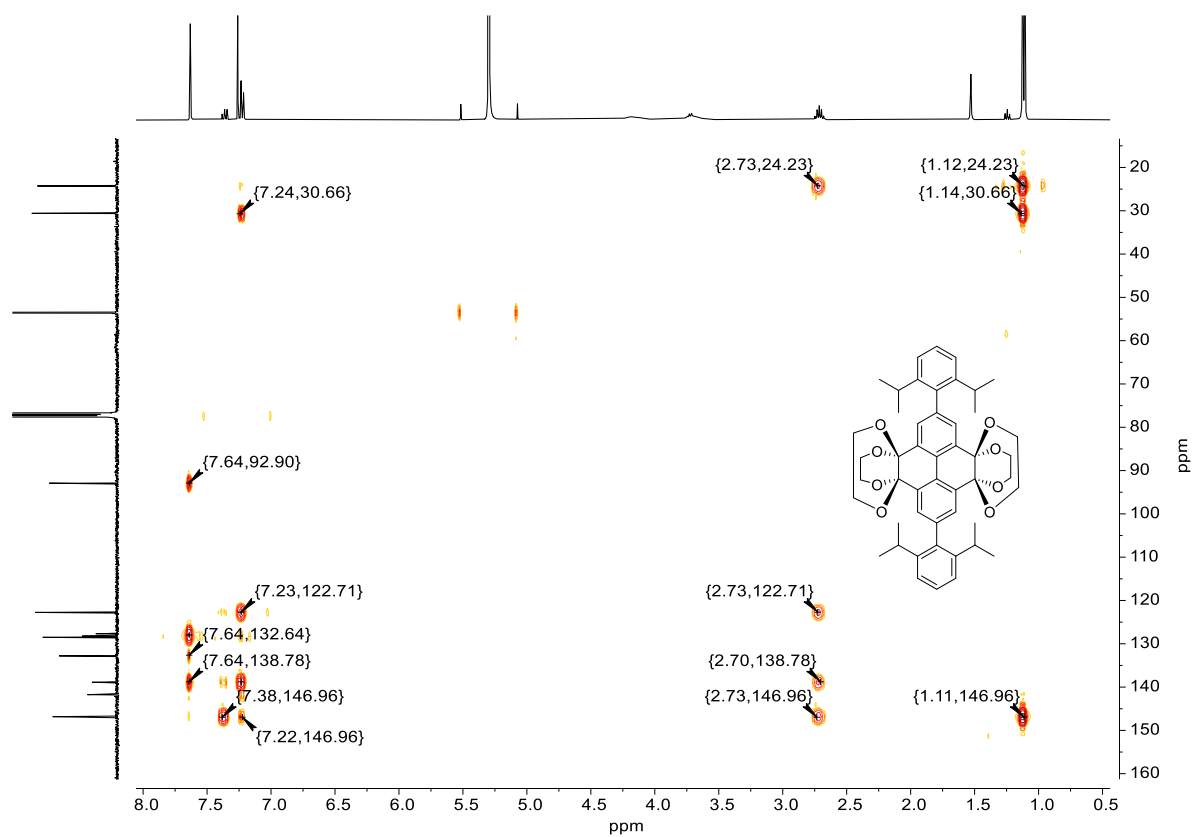


Figure A65. ^1H , ^{13}C -HMBC-NMR spectrum (CDCl_3 , 400 MHz, 100 MHz) of compound **88d**.

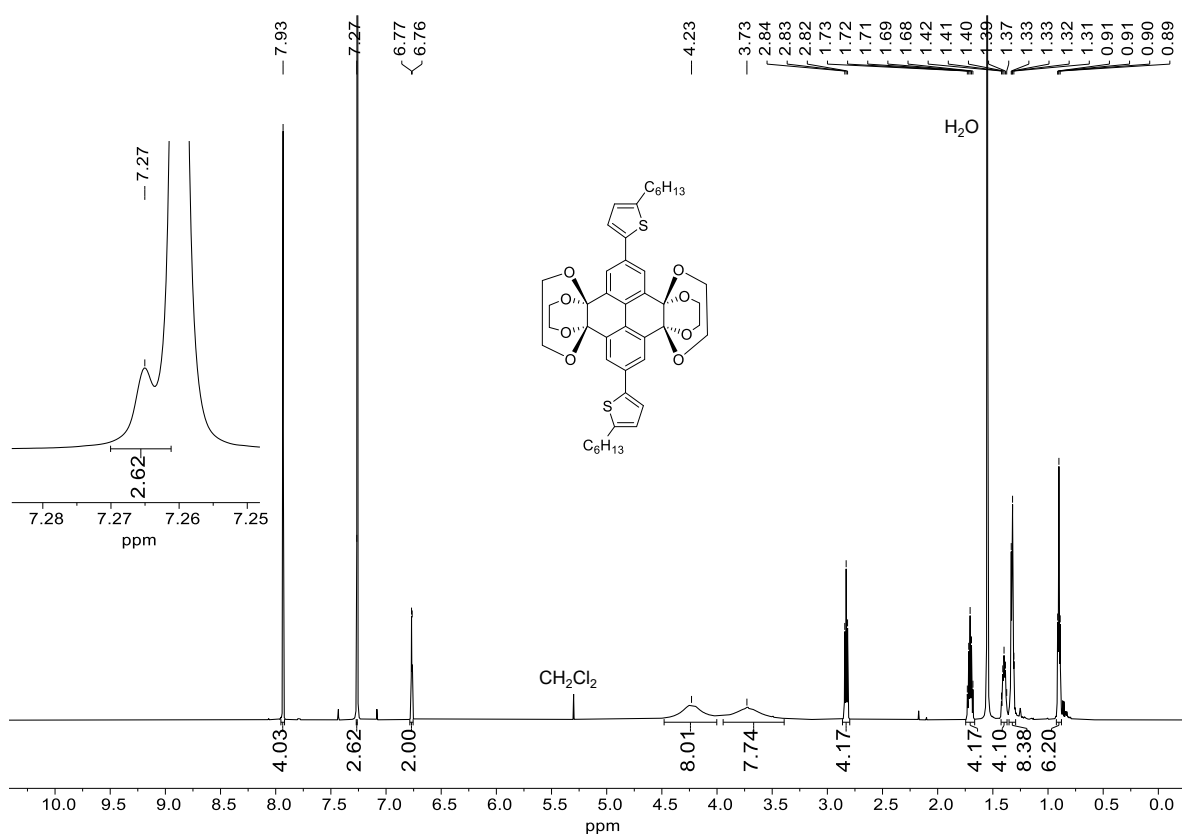


Figure A66. $^1\text{H-NMR}$ spectrum (CDCl_3 , 600 MHz) of compound **88e**.

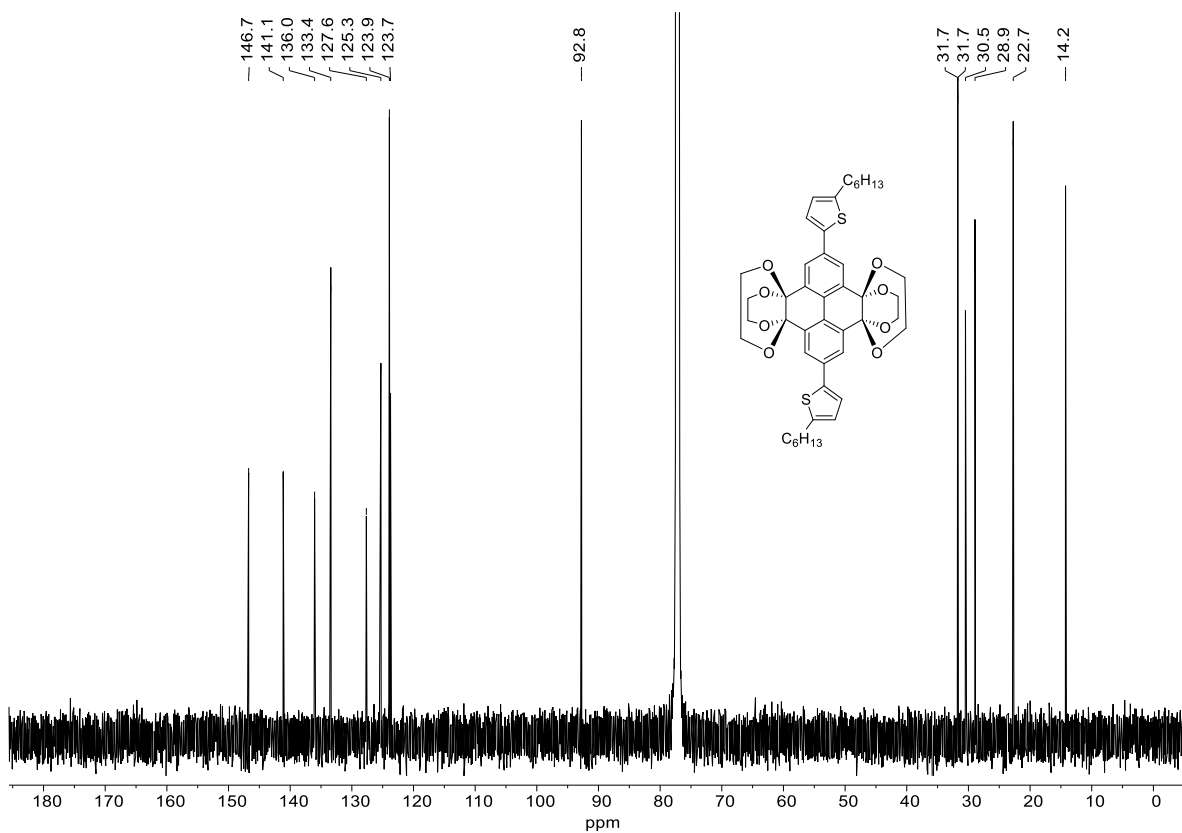


Figure A67. $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum (CDCl_3 , 151 MHz) of compound **88e**.

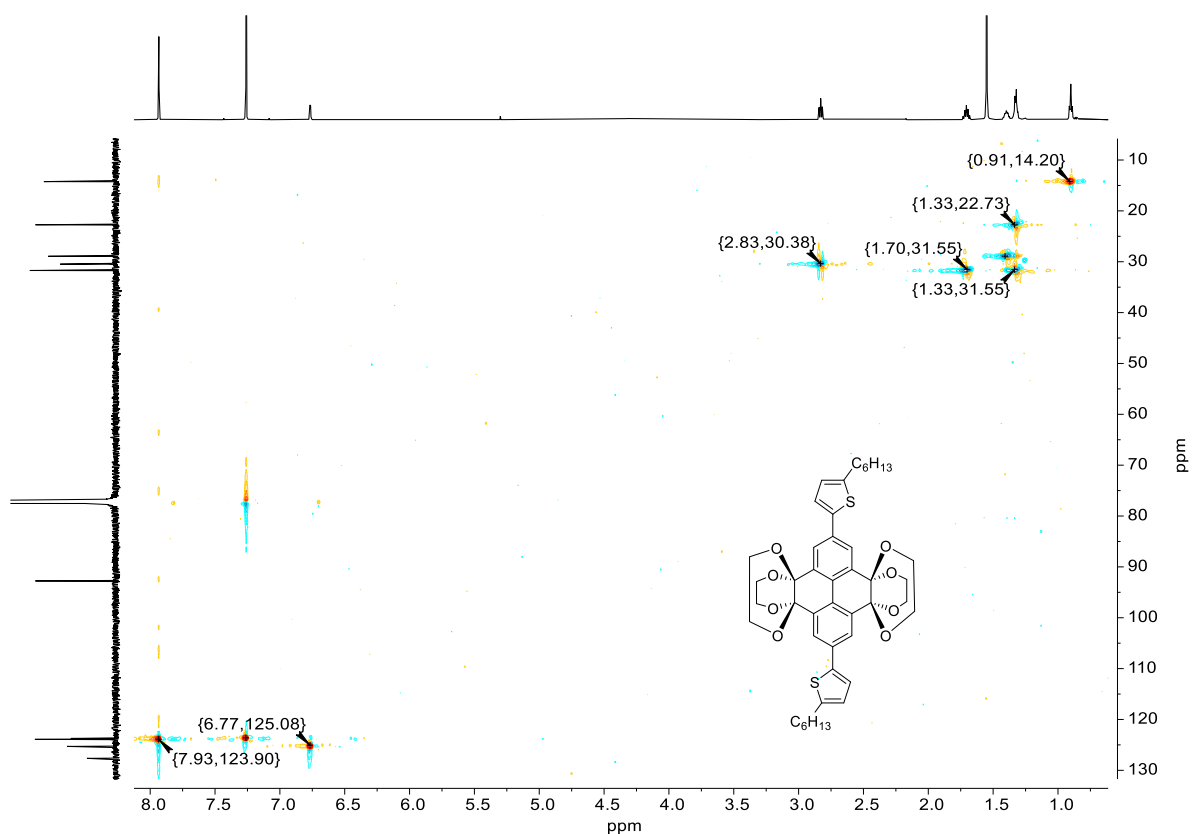


Figure A68. ^1H , ^{13}C -HSQC-NMR spectrum (CDCl_3 , 600 MHz, 151 MHz) of compound **88e**.

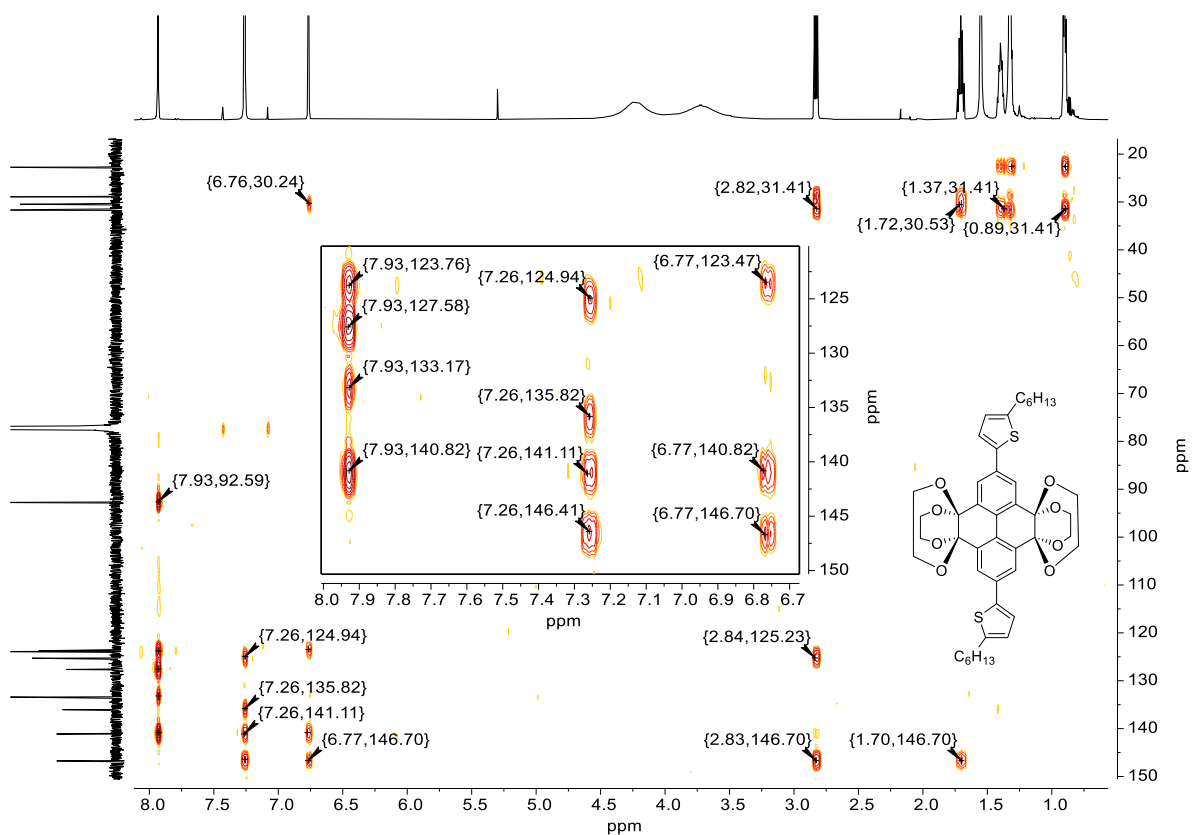


Figure A69. ^1H , ^{13}C -HMBC-NMR spectrum (CDCl_3 , 600 MHz, 151 MHz) of compound **88e**.

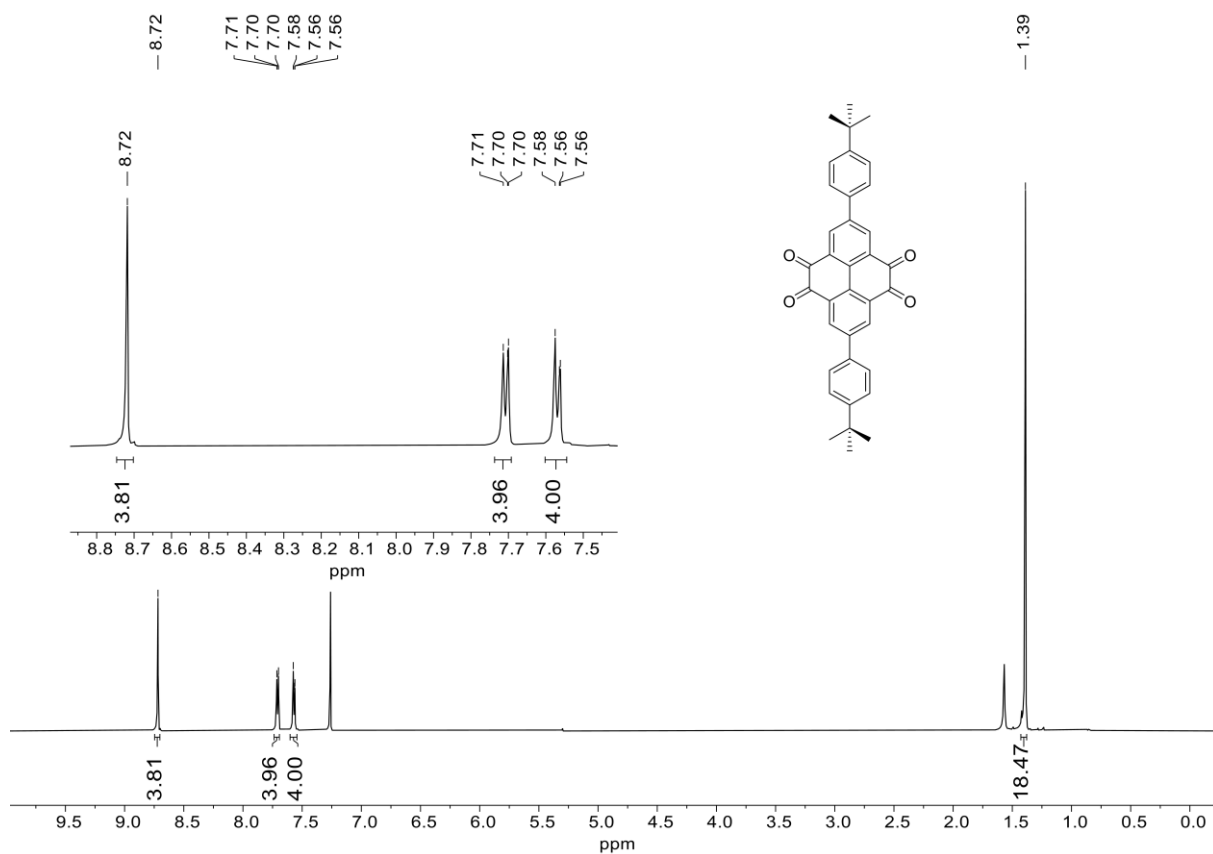


Figure A70. ¹H-NMR spectrum (CDCl₃, 600 MHz) of compound **89a**.

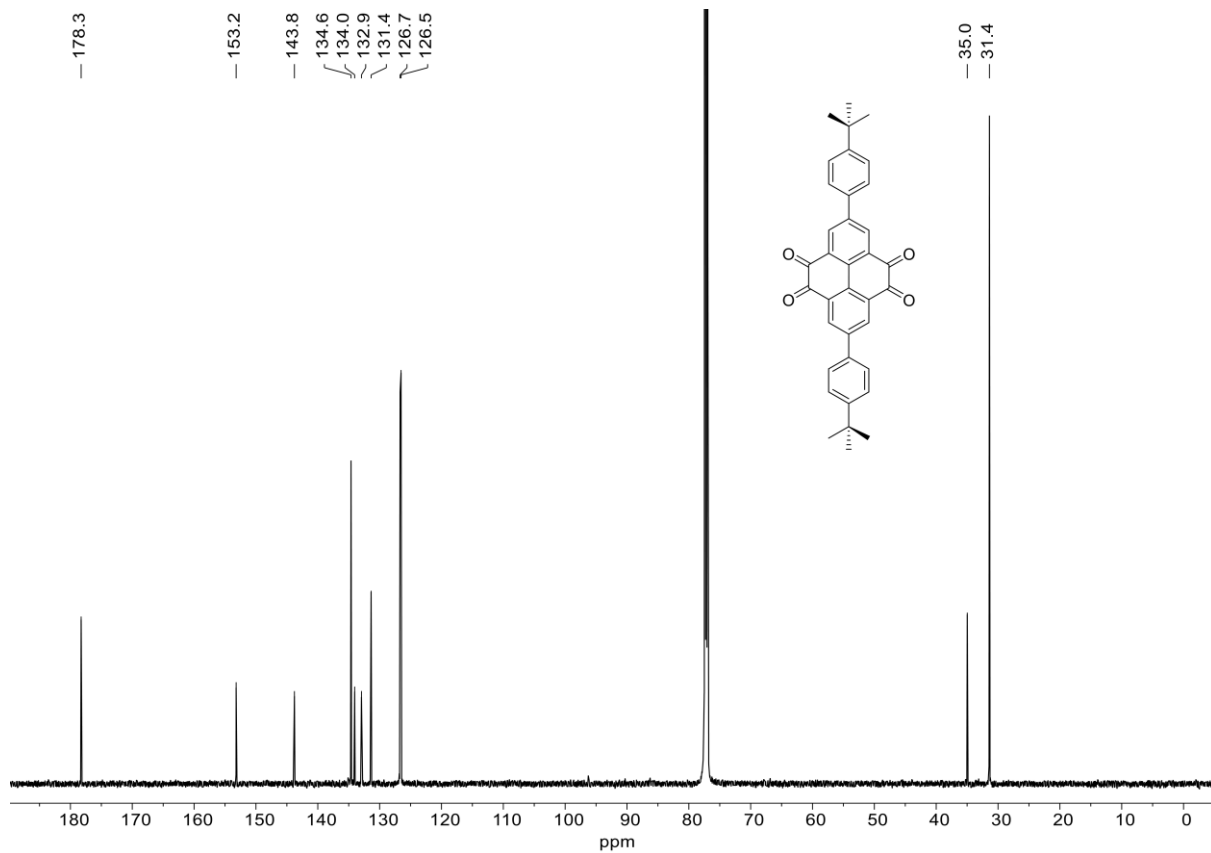


Figure A71. ¹³C-NMR spectrum (CDCl₃, 151 MHz) of compound **89a**.

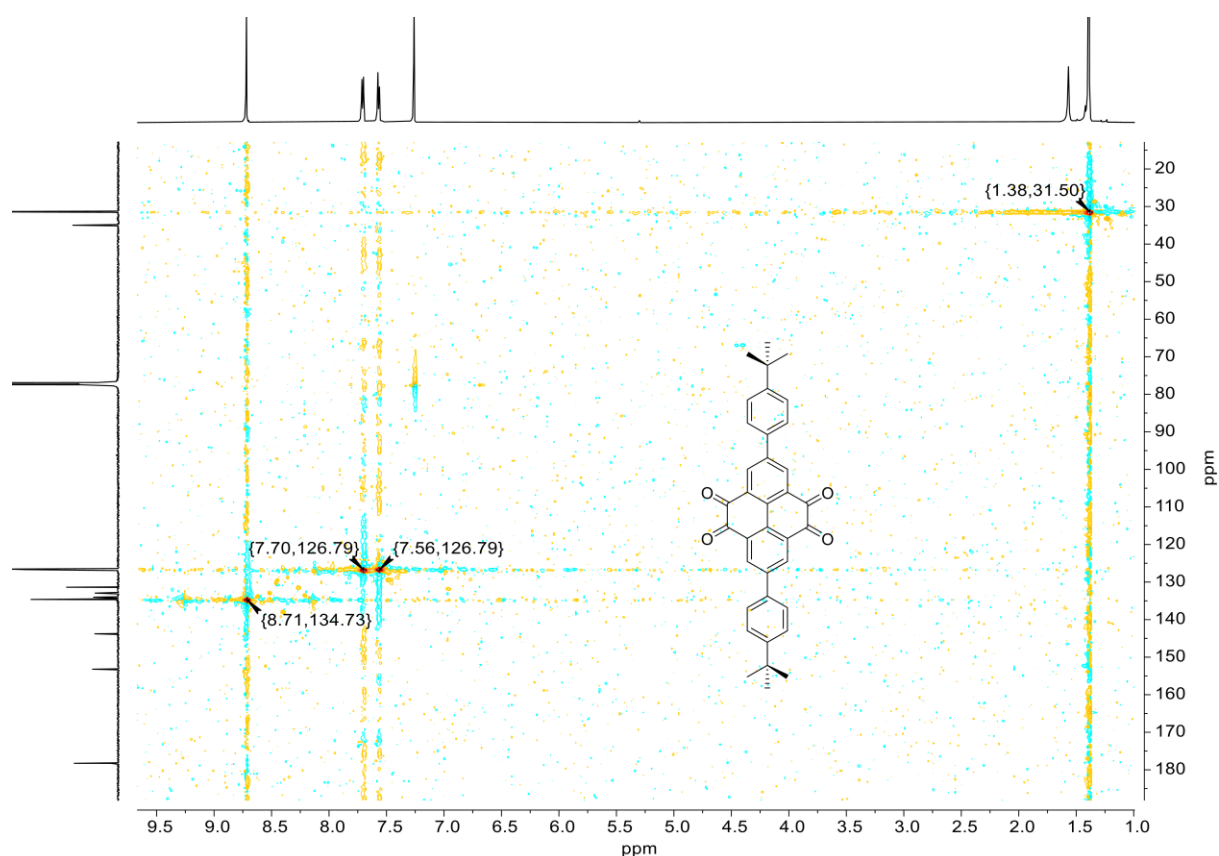


Figure A72. ^1H , ^{13}C -HSQC-NMR spectrum (CDCl_3 , 600 MHz, 151 MHz) of compound **89a**.

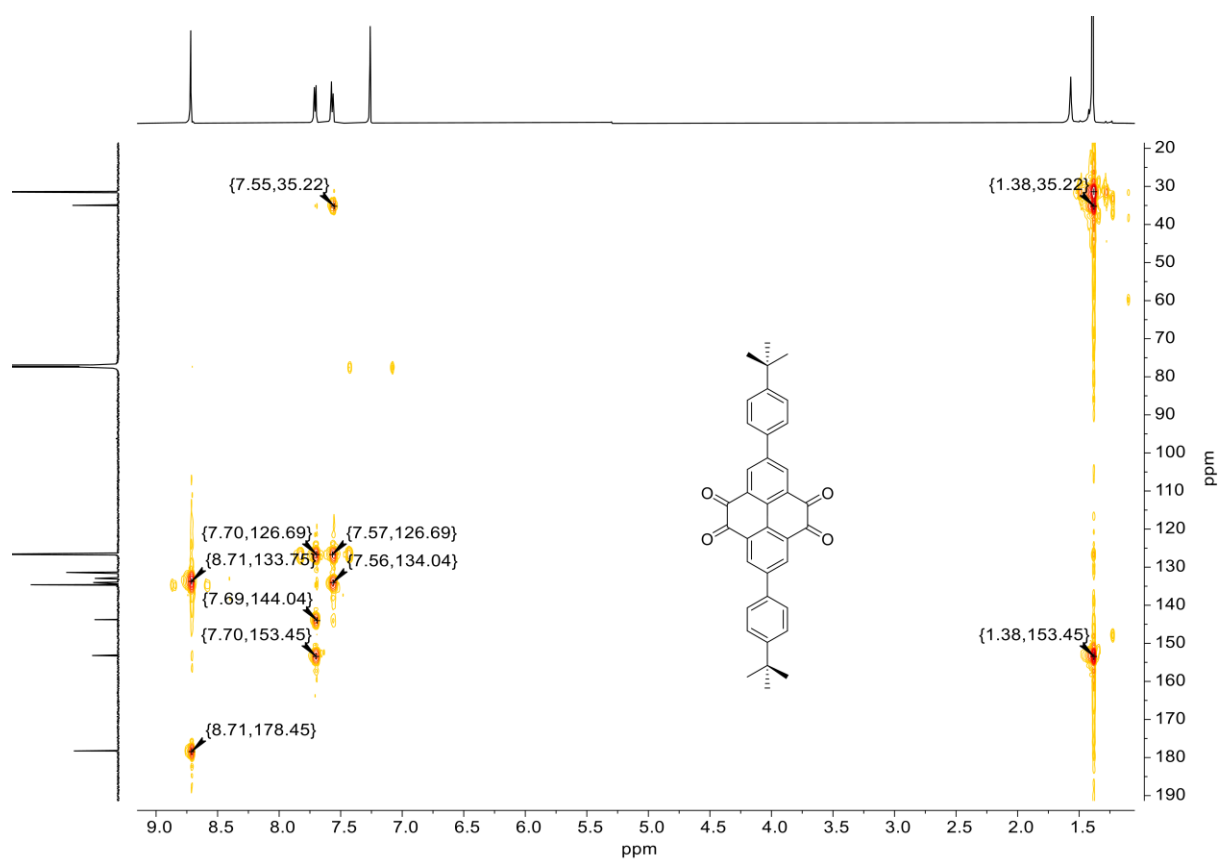


Figure A73. ^1H , ^{13}C -HMBC-NMR spectrum (CDCl_3 , 600 MHz, 151 MHz) of compound **89a**.

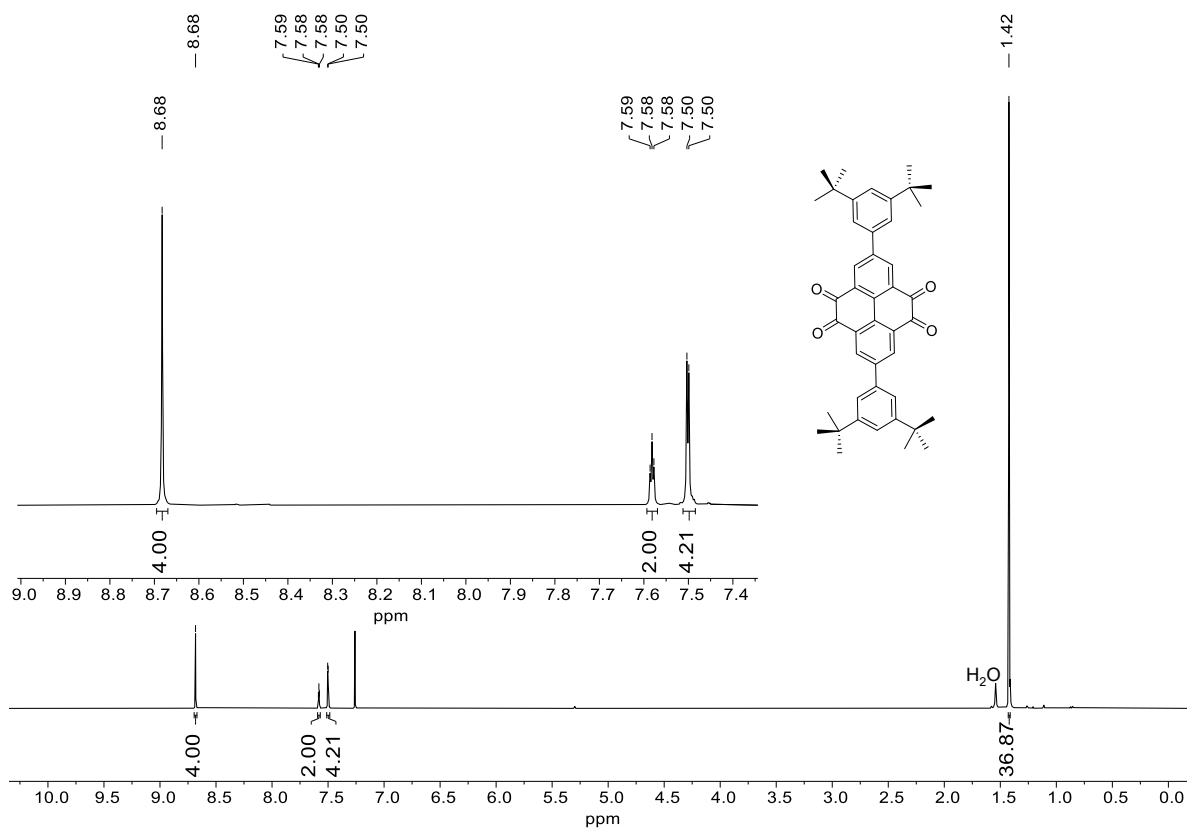


Figure A74. $^1\text{H-NMR}$ spectrum (CDCl_3 , 400 MHz) of compound **89c**.

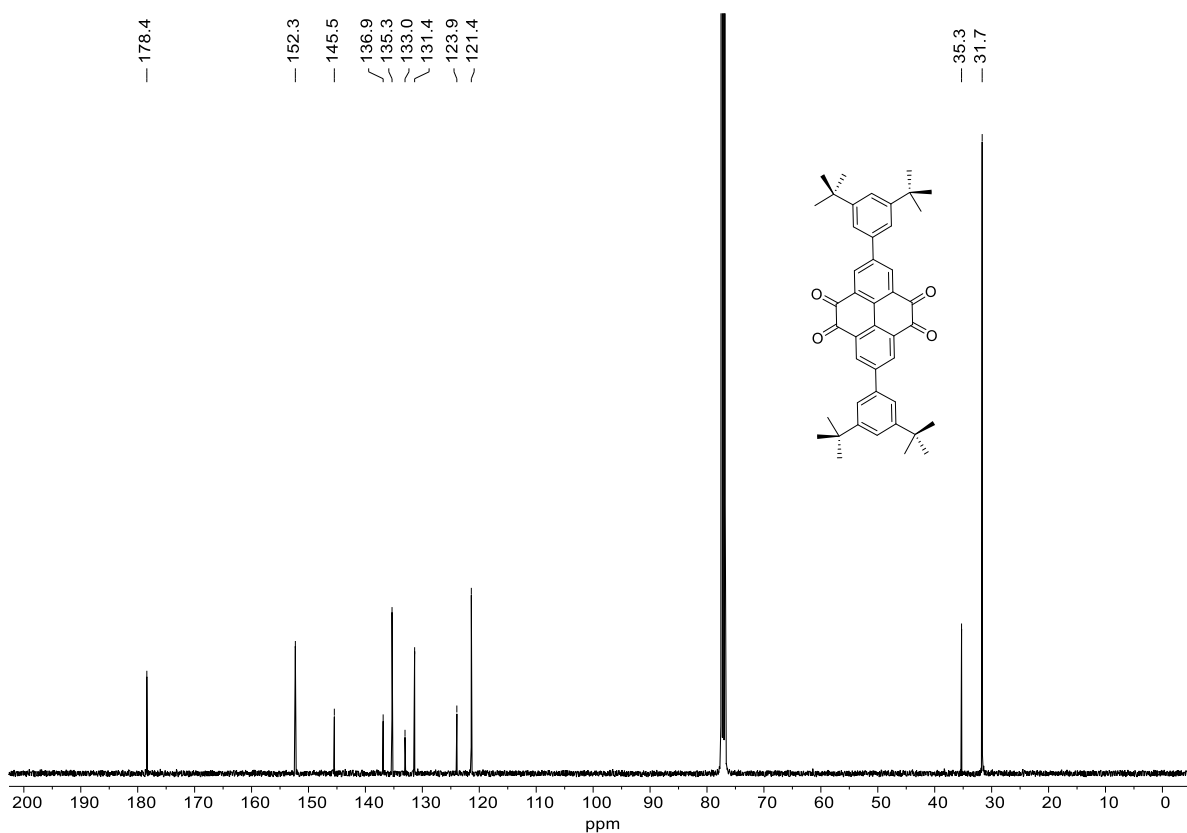


Figure A75. $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum (CDCl_3 , 100 MHz) of compound **89c**.

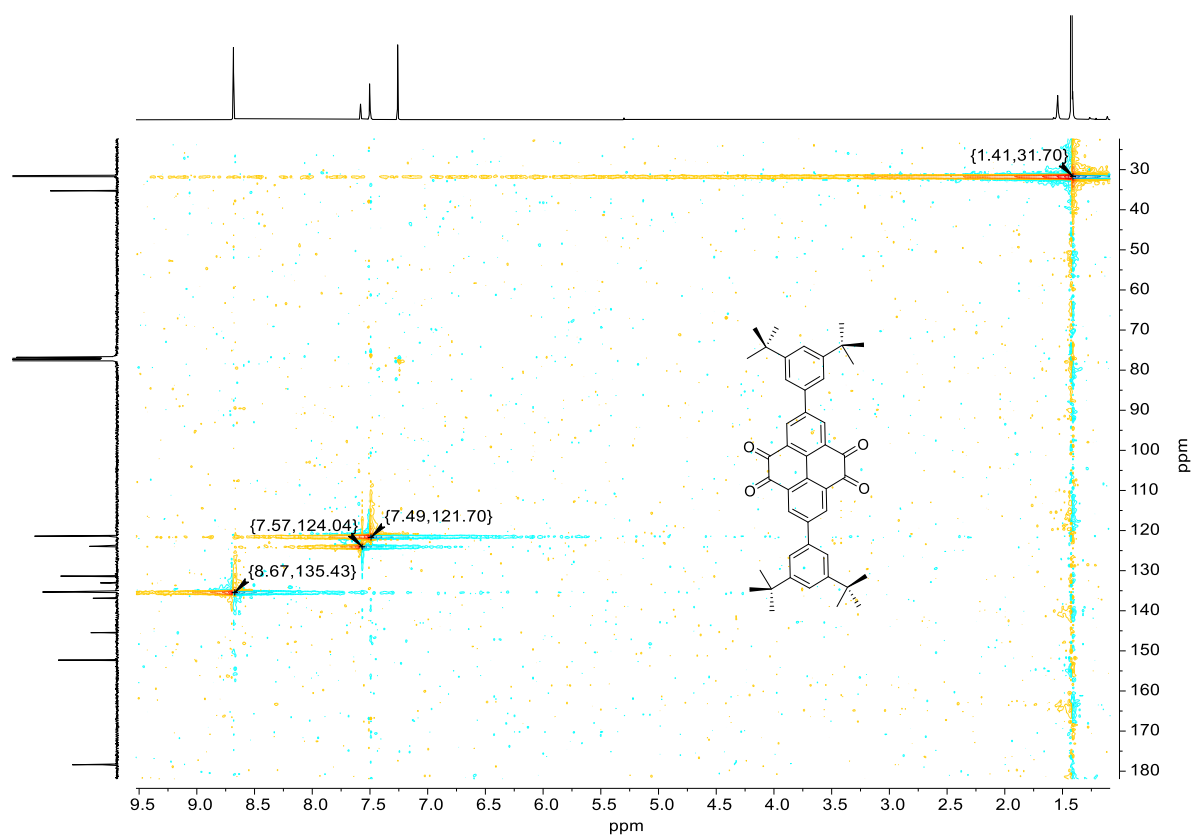


Figure A76. ^1H , ^{13}C -HSQC-NMR spectrum (CDCl_3 , 400 MHz, 100 MHz) of compound **89c**.

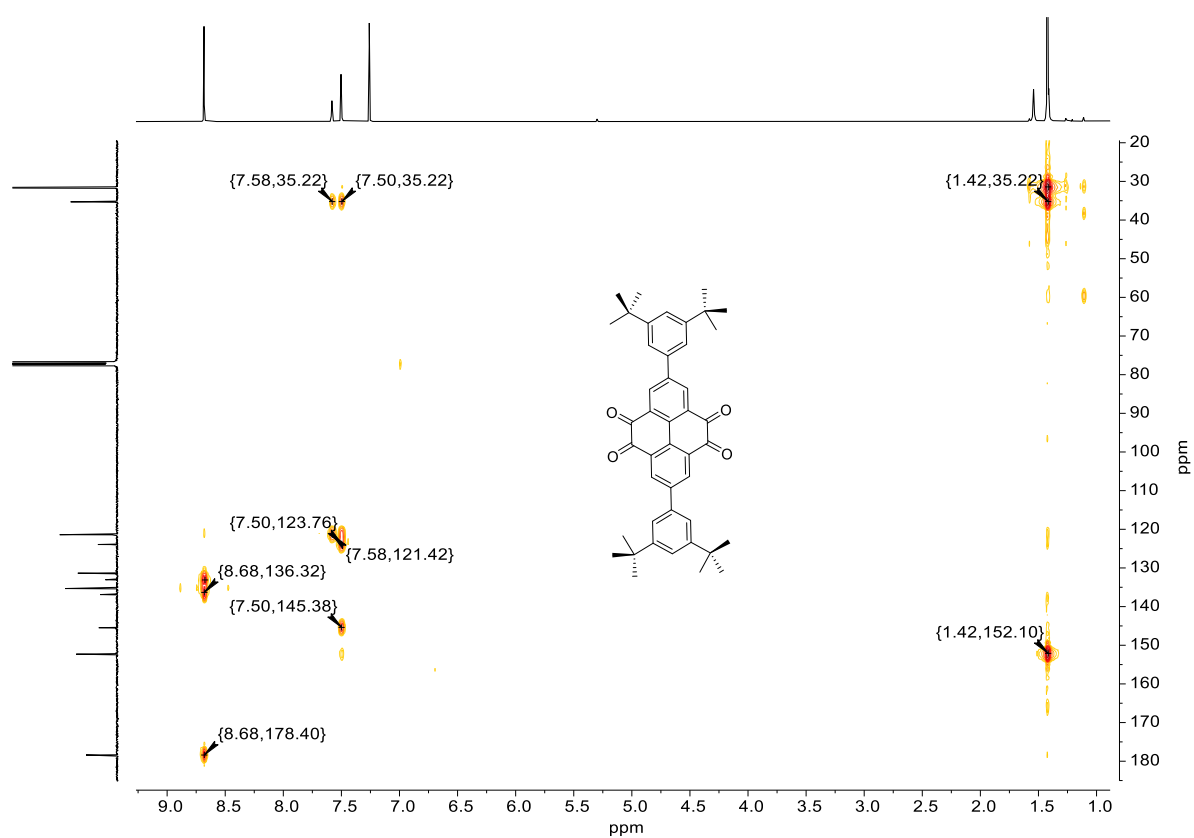


Figure A77. ^1H , ^{13}C -HMBC-NMR spectrum (CDCl_3 , 400 MHz, 100 MHz) of compound **89c**.

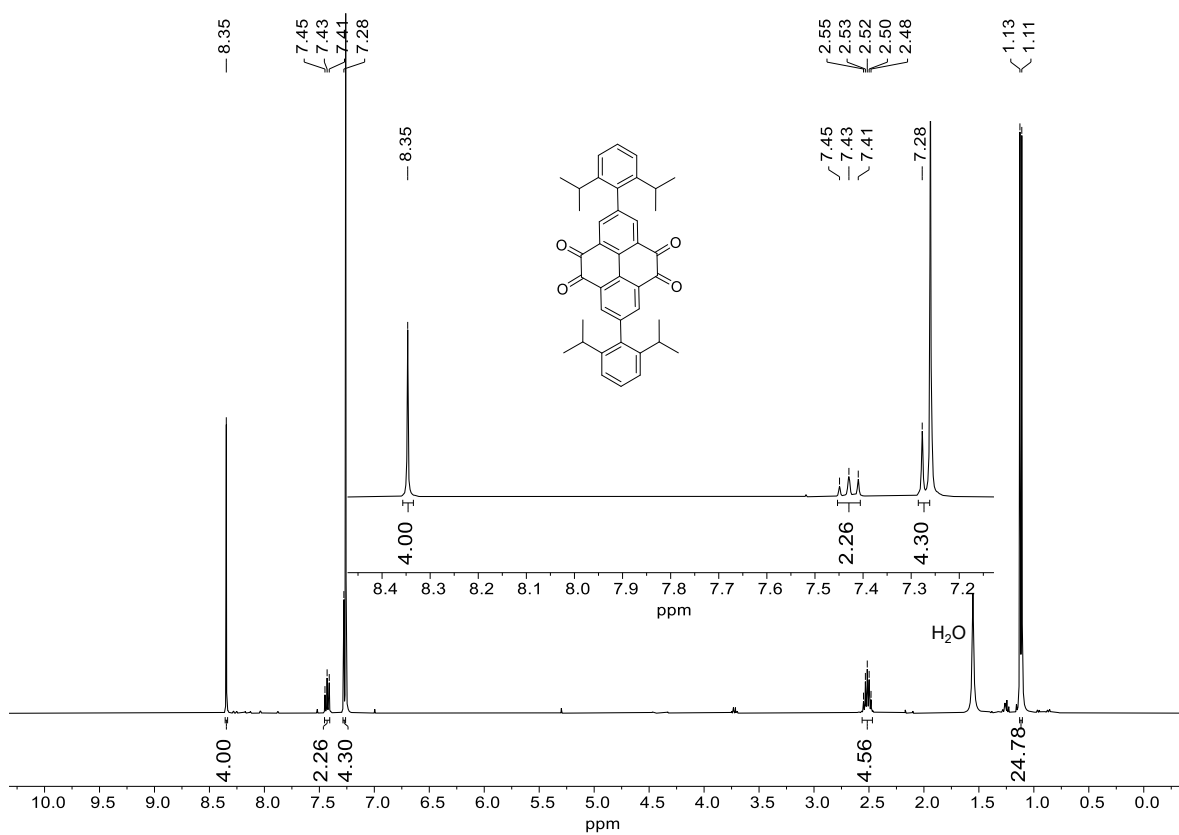


Figure A78. ¹H-NMR spectrum (CDCl₃, 400 MHz) of compound **89d**.

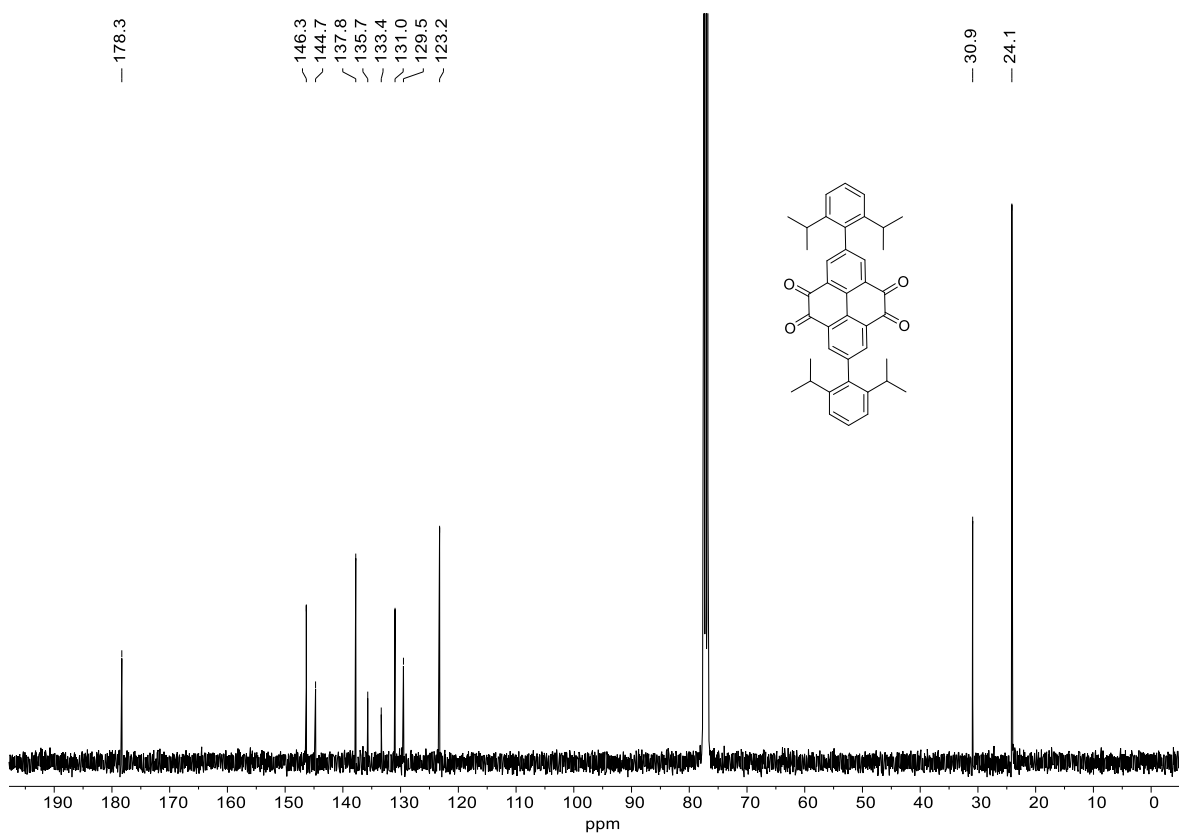


Figure A79. ¹³C-NMR spectrum (CDCl₃, 100 MHz) of compound **89d**.

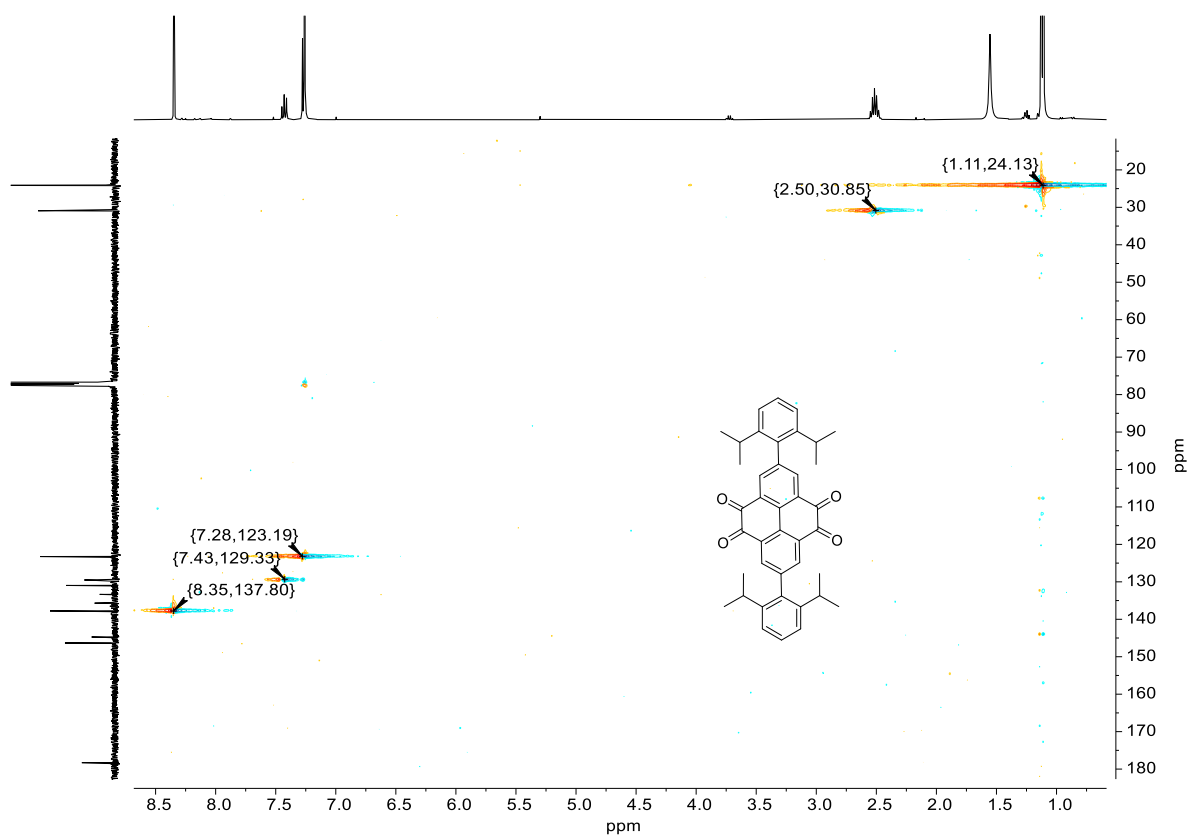


Figure A80. ^1H , ^{13}C -HSQC-NMR spectrum (CDCl_3 , 400 MHz, 100 MHz) of compound **89d**.

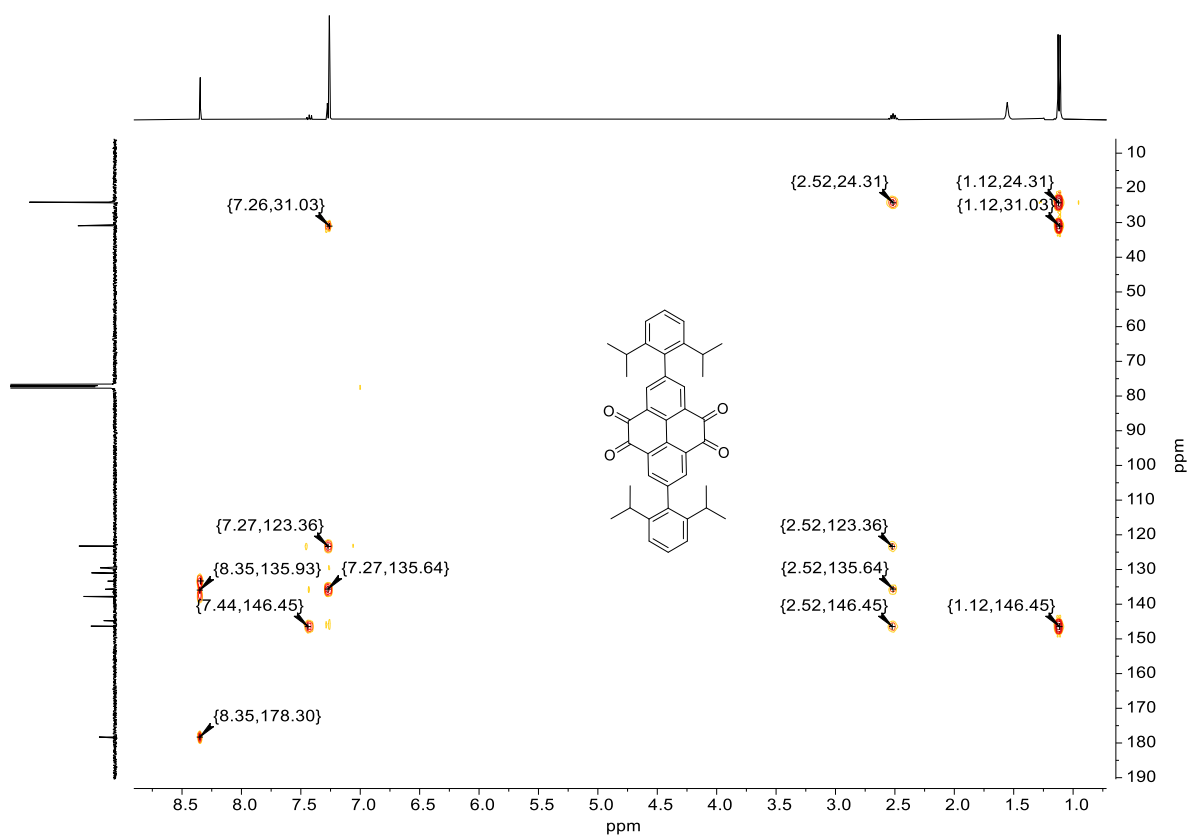


Figure A81. ^1H , ^{13}C -HMBC-NMR spectrum (CDCl_3 , 400 MHz, 100 MHz) of compound **89d**.

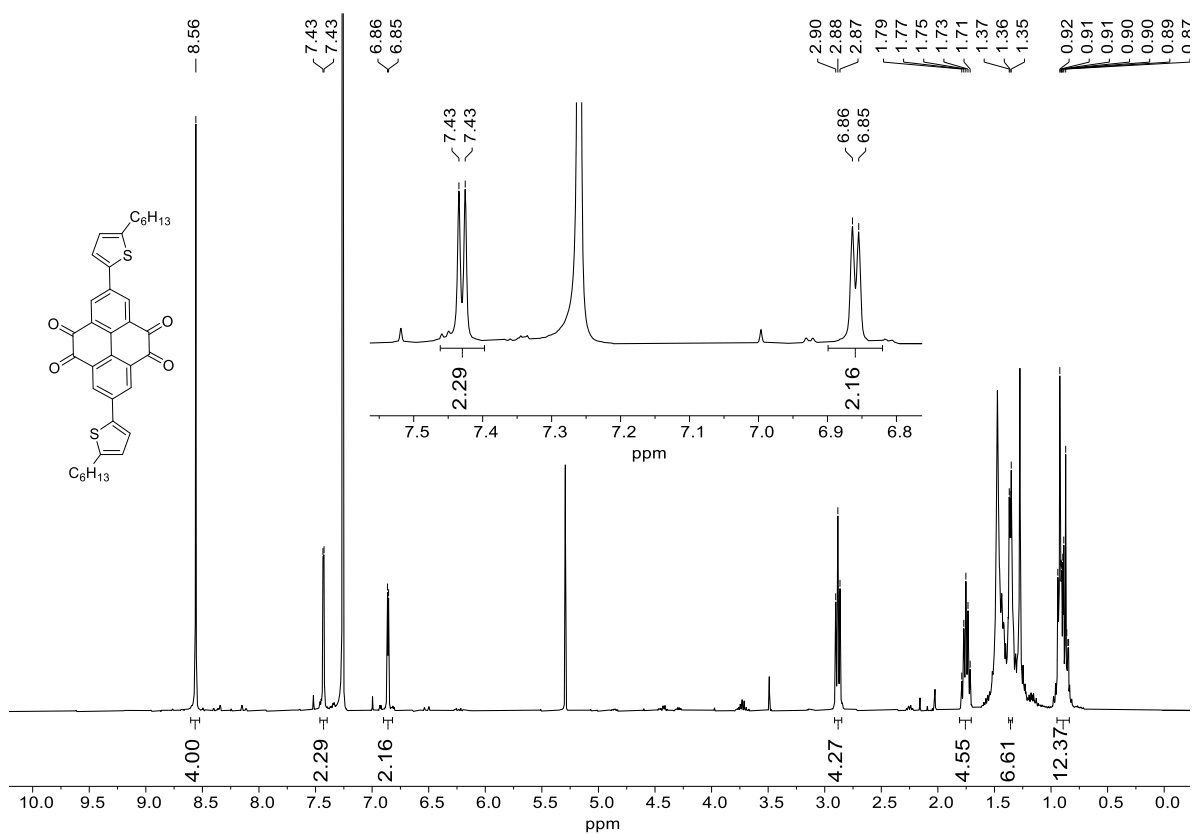


Figure A82. ¹H-NMR spectrum (CDCl₃, 400 MHz, 50 °C) of compound **89e**.

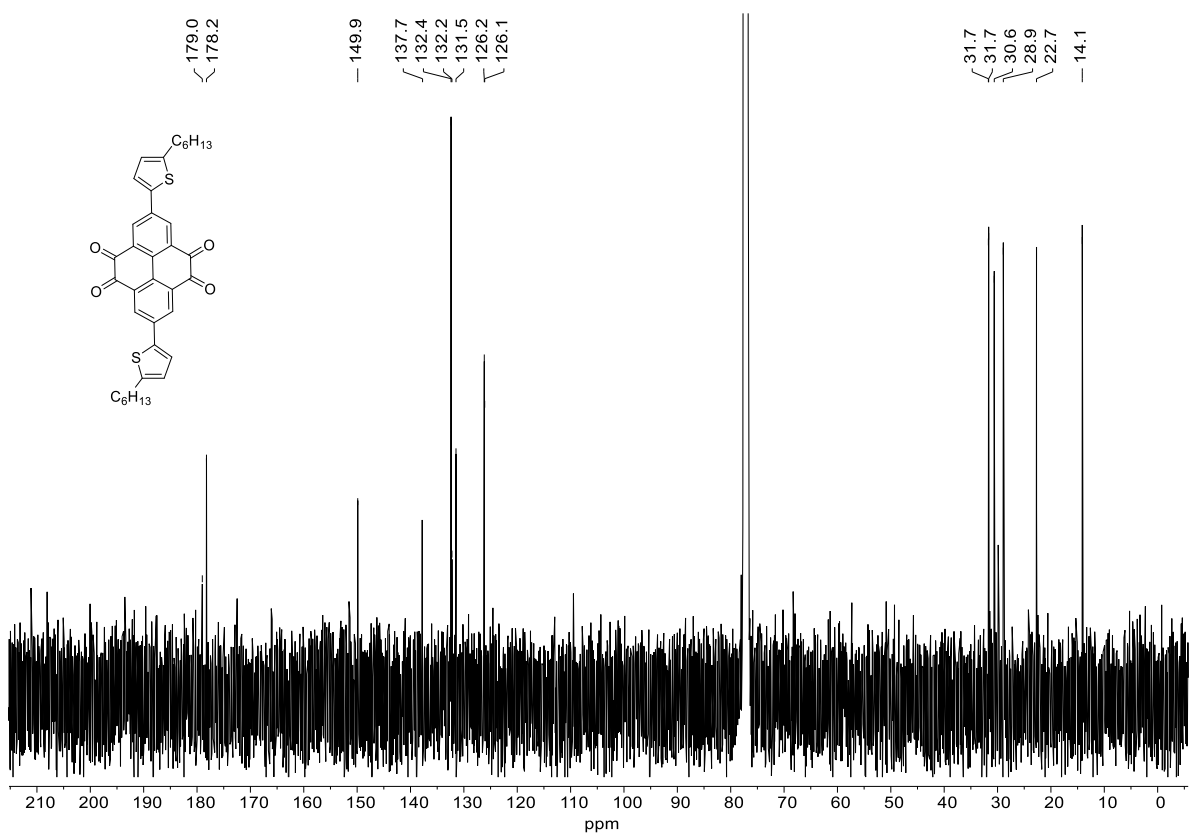


Figure A83. ¹³C-NMR spectrum (CDCl₃, 100 MHz, 50 °C) of compound **89e**.

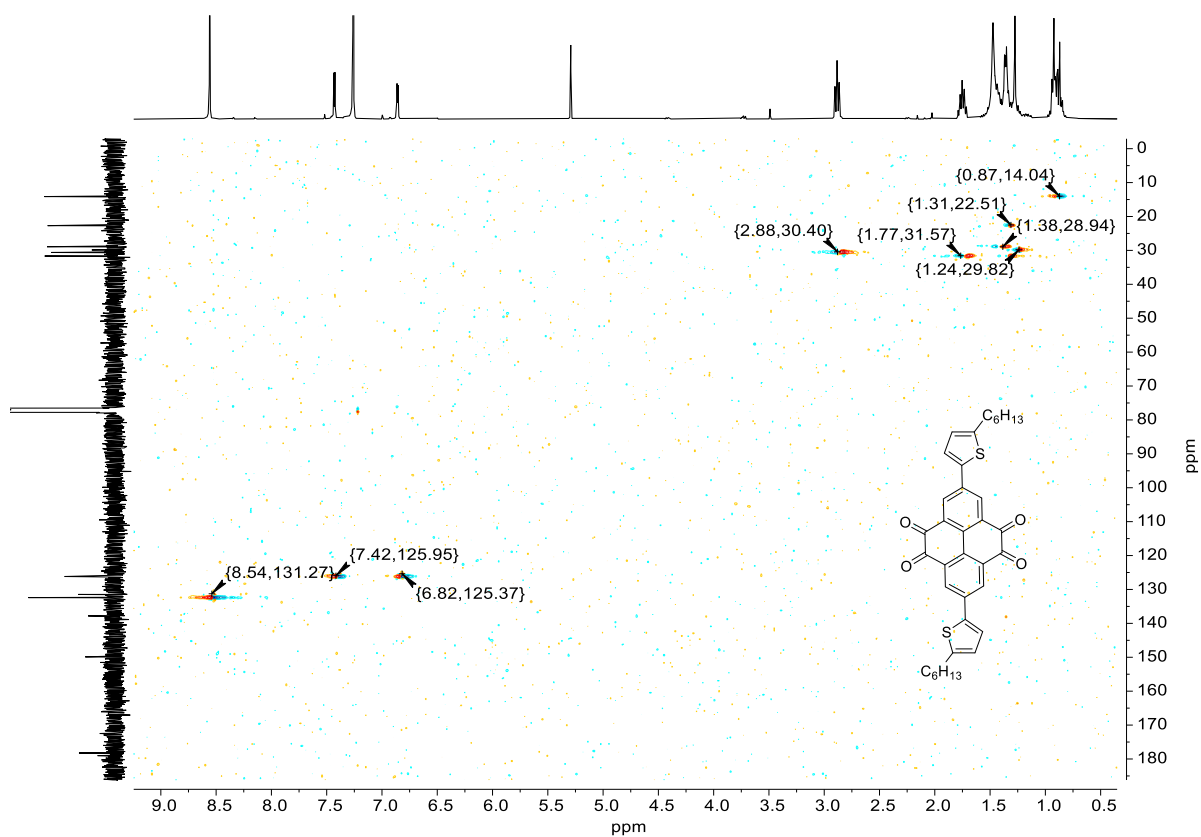


Figure A84. ^1H , ^{13}C -HSQC-NMR spectrum (CDCl_3 , 400 MHz, 100 MHz, 50 °C) of compound **89e**.

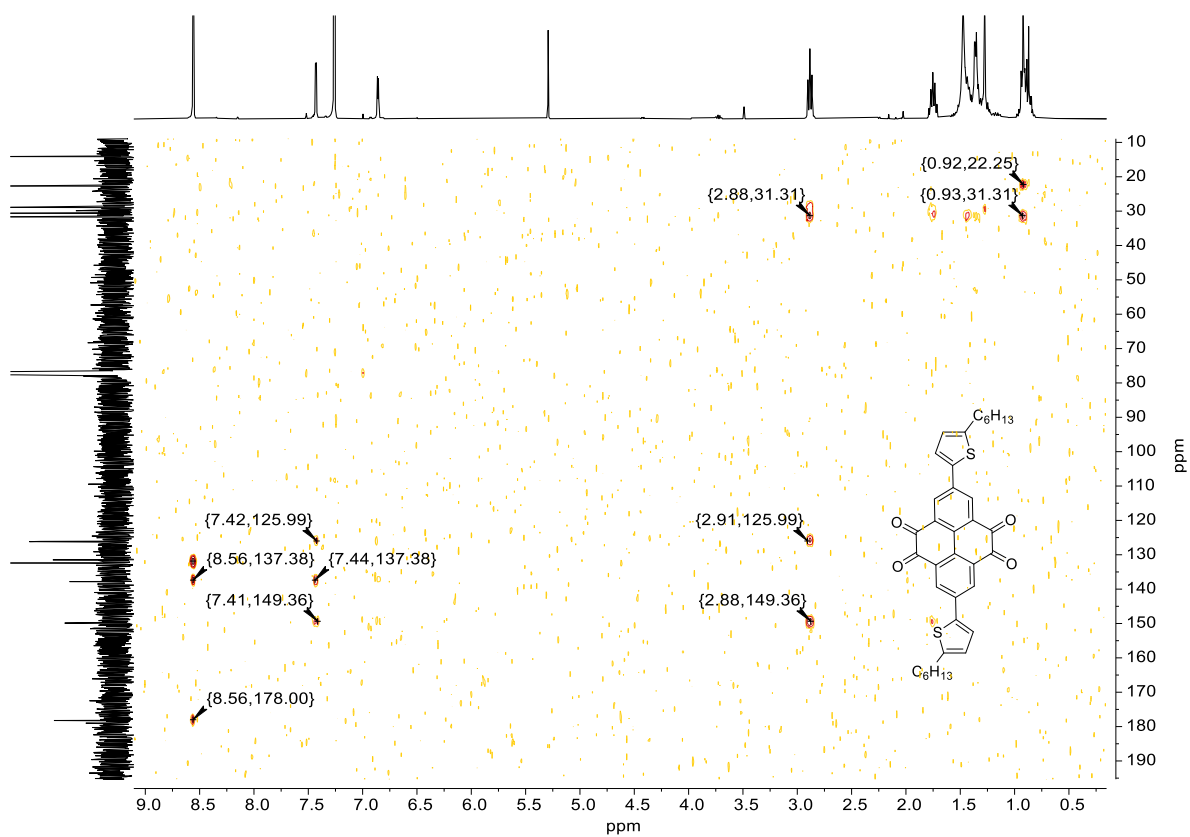


Figure A85. ^1H , ^{13}C -HMBC-NMR spectrum (CDCl_3 , 400 MHz, 100 MHz, 50 °C) of compound **89e**.

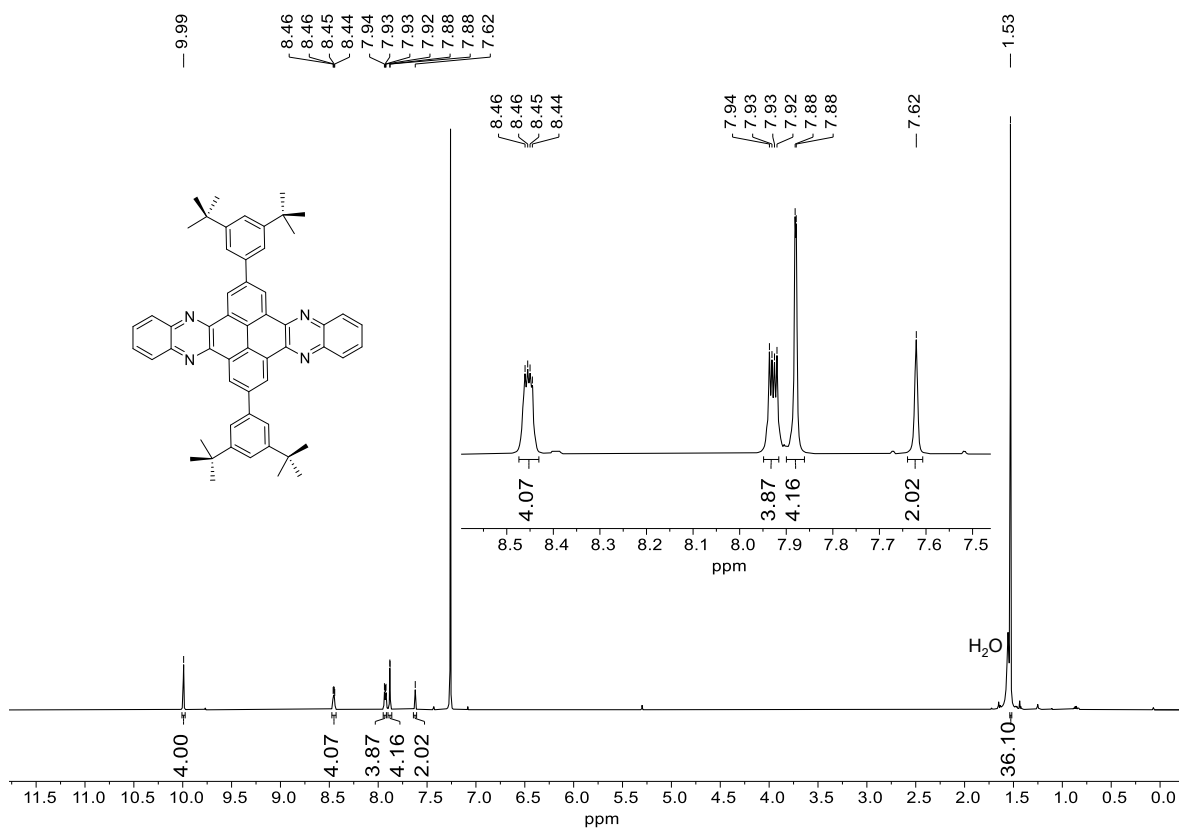


Figure A86. ¹H-NMR spectrum (CDCl₃, 600 MHz) of QPP-PhDB.

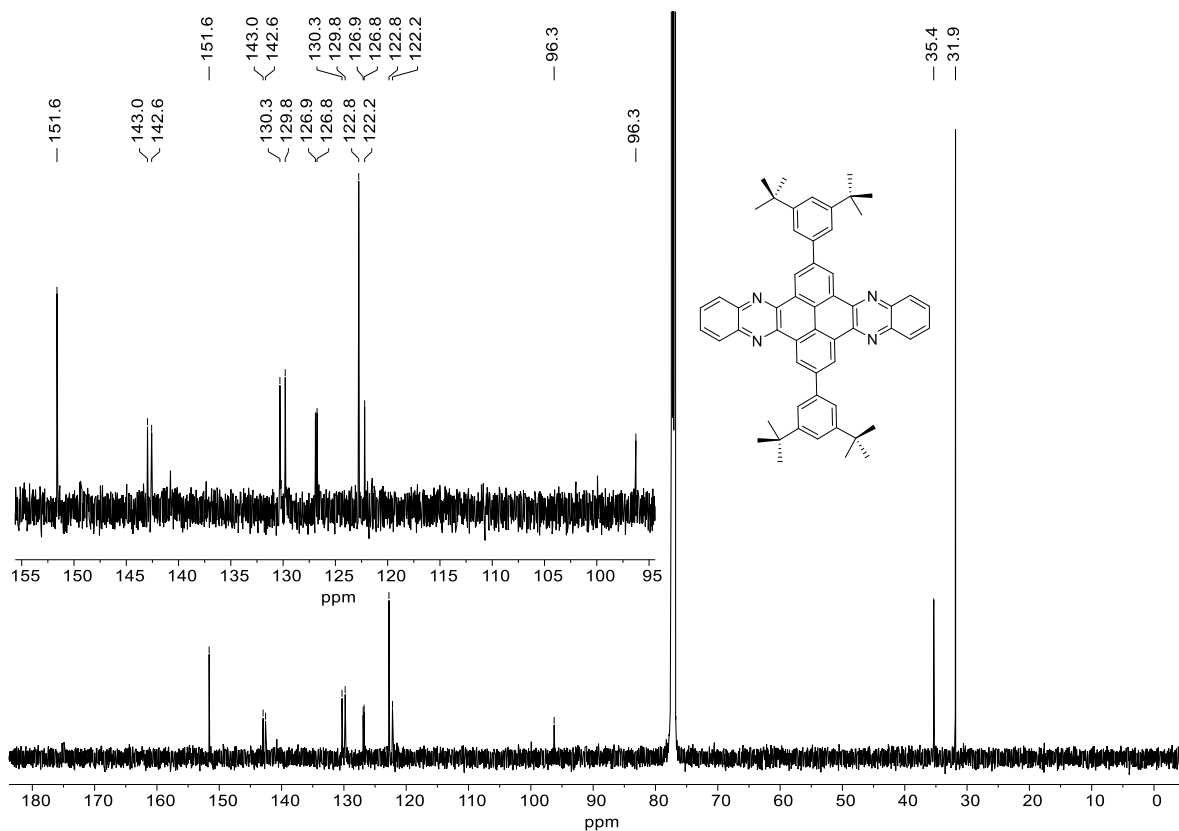


Figure A87. ¹³C-NMR spectrum (CDCl₃, 151 MHz) of QPP-PhDB.

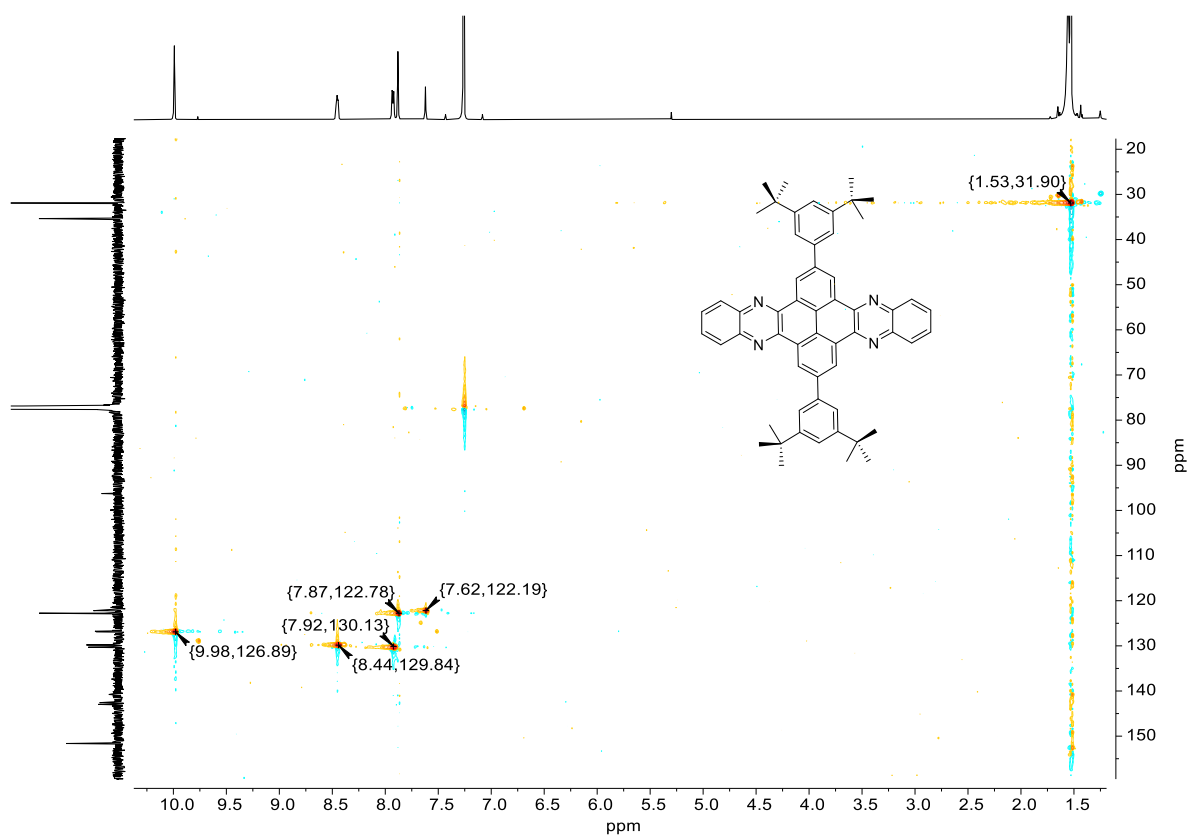


Figure A88. ^1H , ^{13}C -HSQC-NMR spectrum (CDCl_3 , 600 MHz, 151 MHz) of QPP-PhDB.

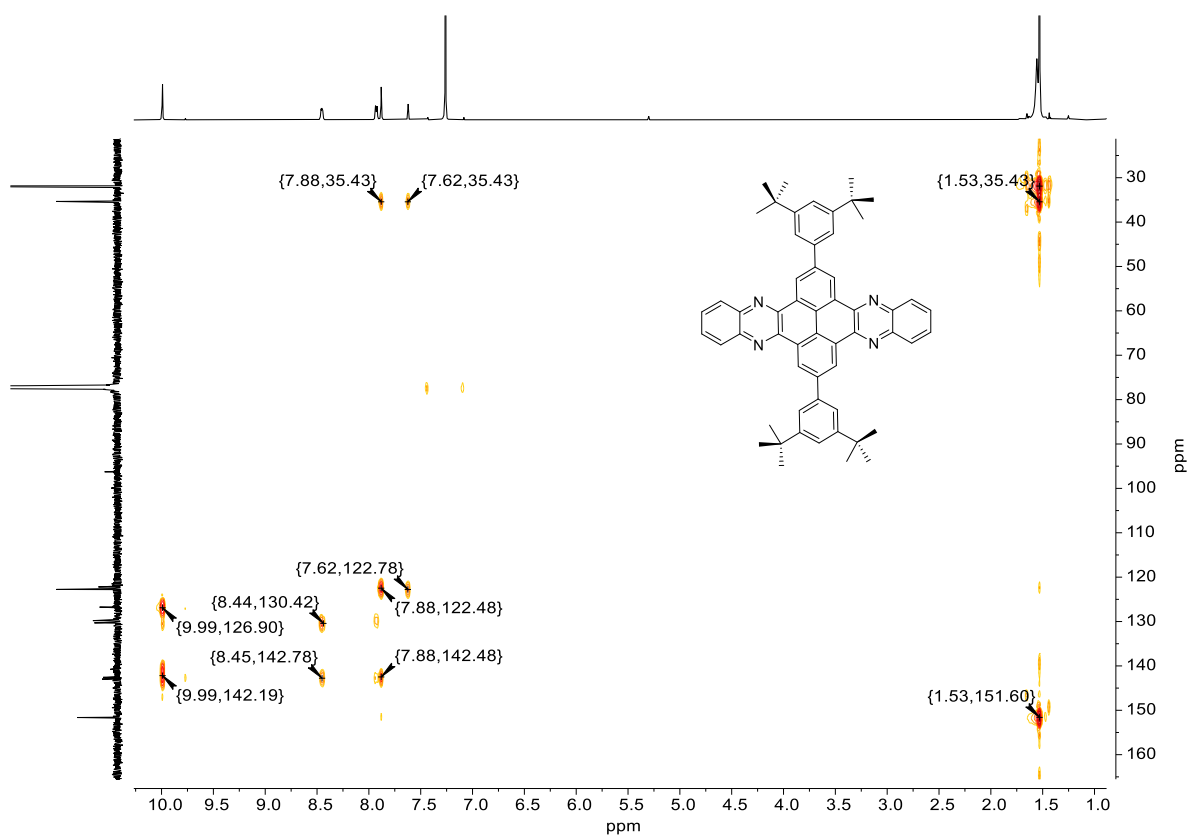


Figure A89. ^1H , ^{13}C -HSQC-NMR spectrum (CDCl_3 , 600 MHz, 151 MHz) of compound QPP-PhDB.

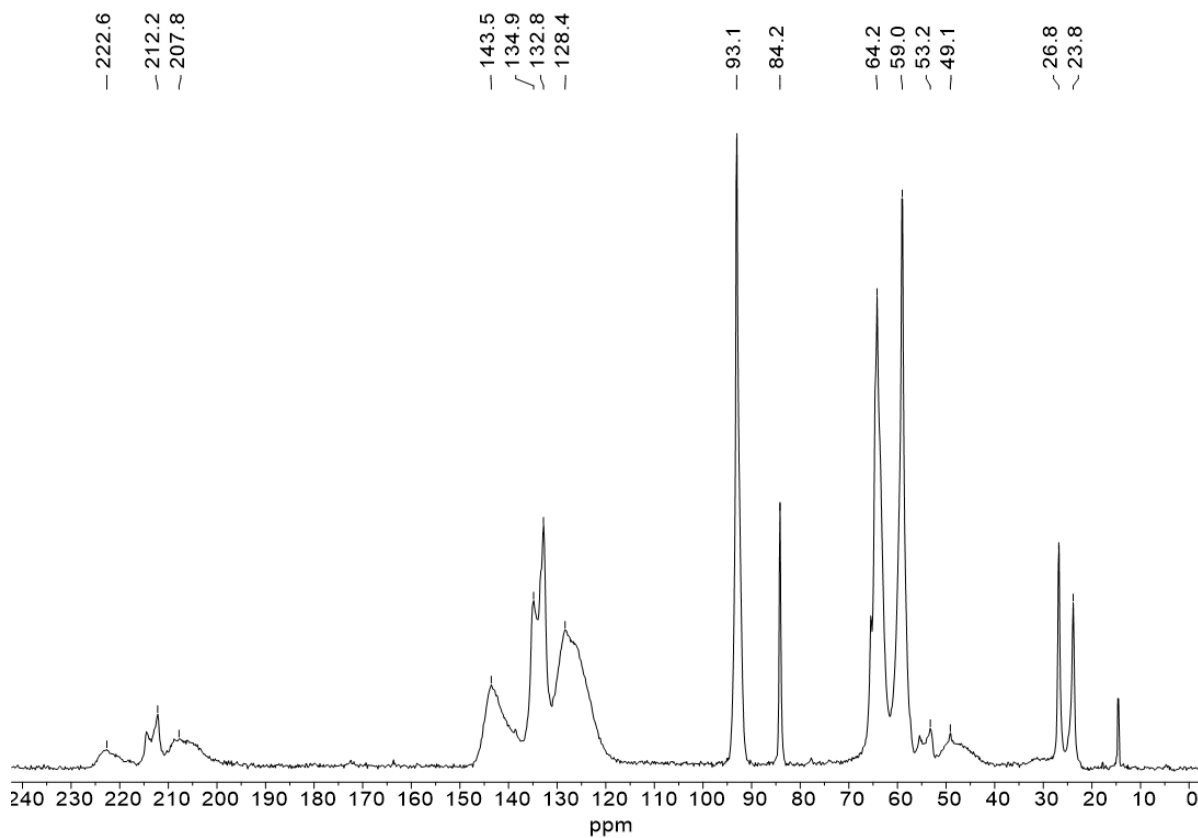


Figure A90. ^{13}C -CP-MAS-NMR spectrum (10000 Hz) of D-PTK 2.

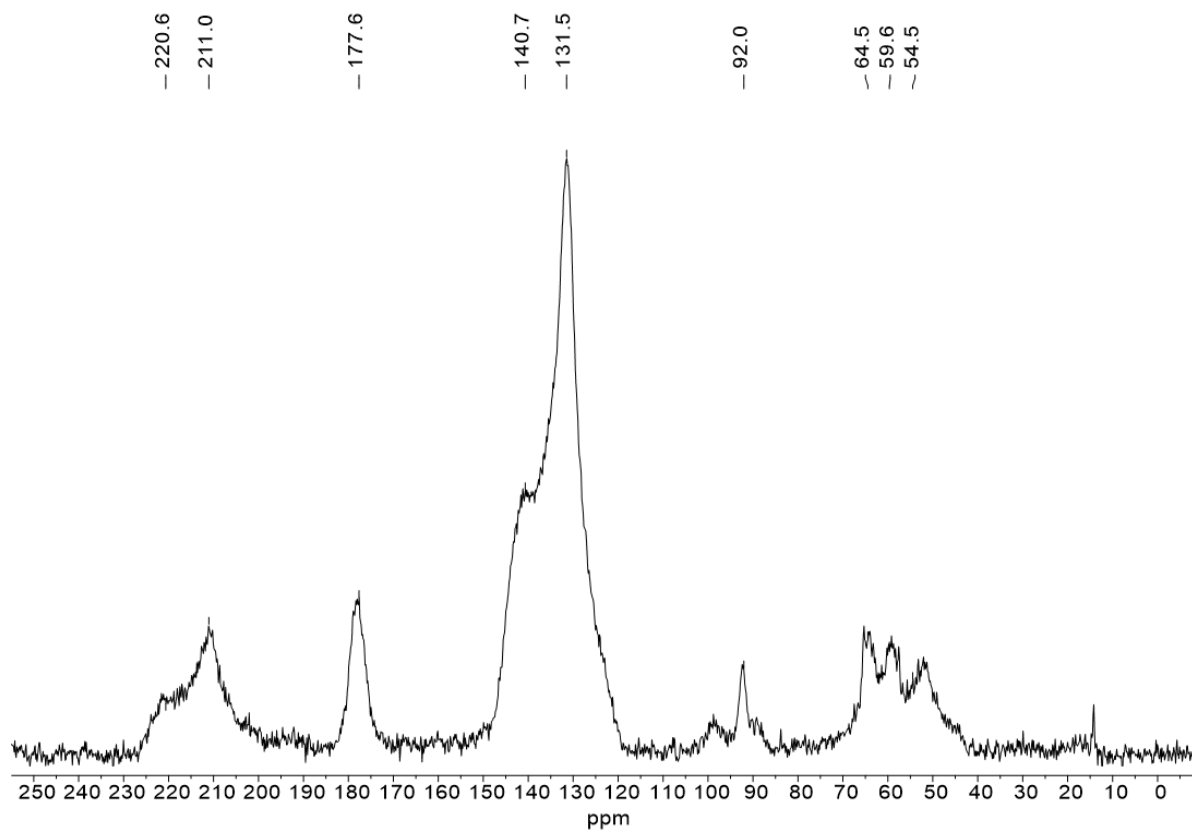


Figure A91. ^{13}C -CP-MAS-NMR spectrum (10000 Hz) of D-PTO 2a.

2 FT-IR Spectra

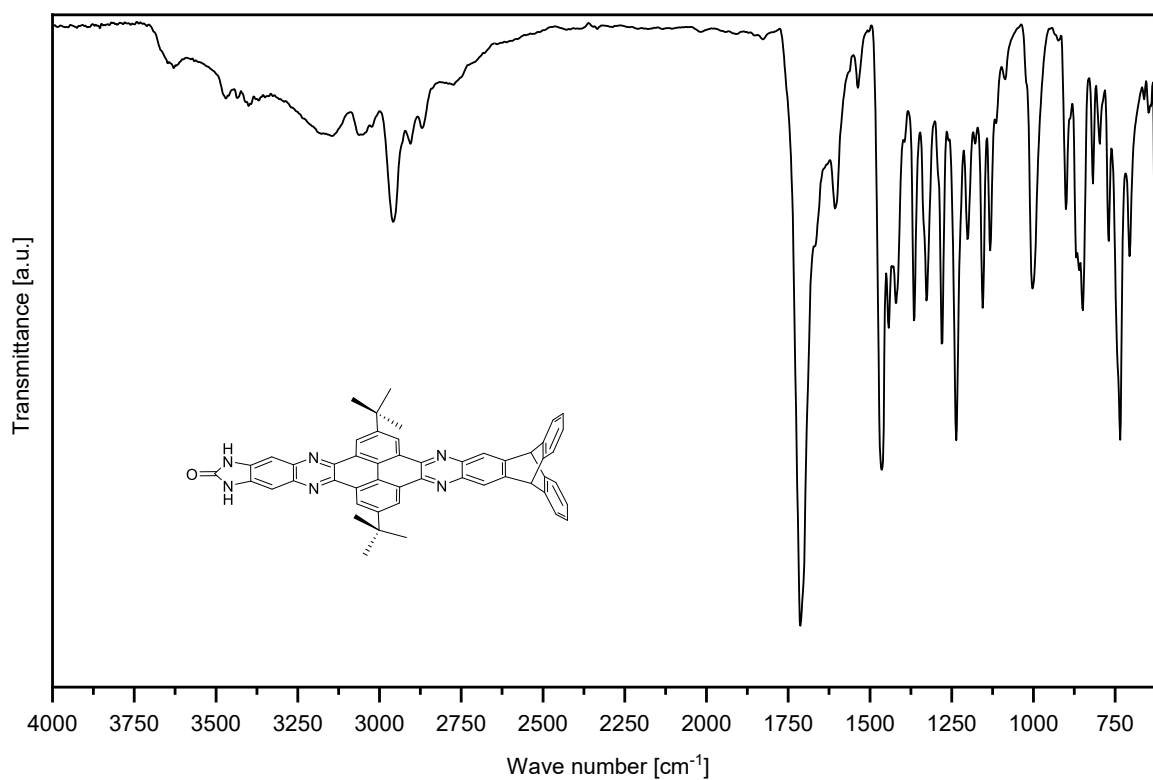


Figure A92. FT-IR spectrum (ATR) of **QPP-BI**.

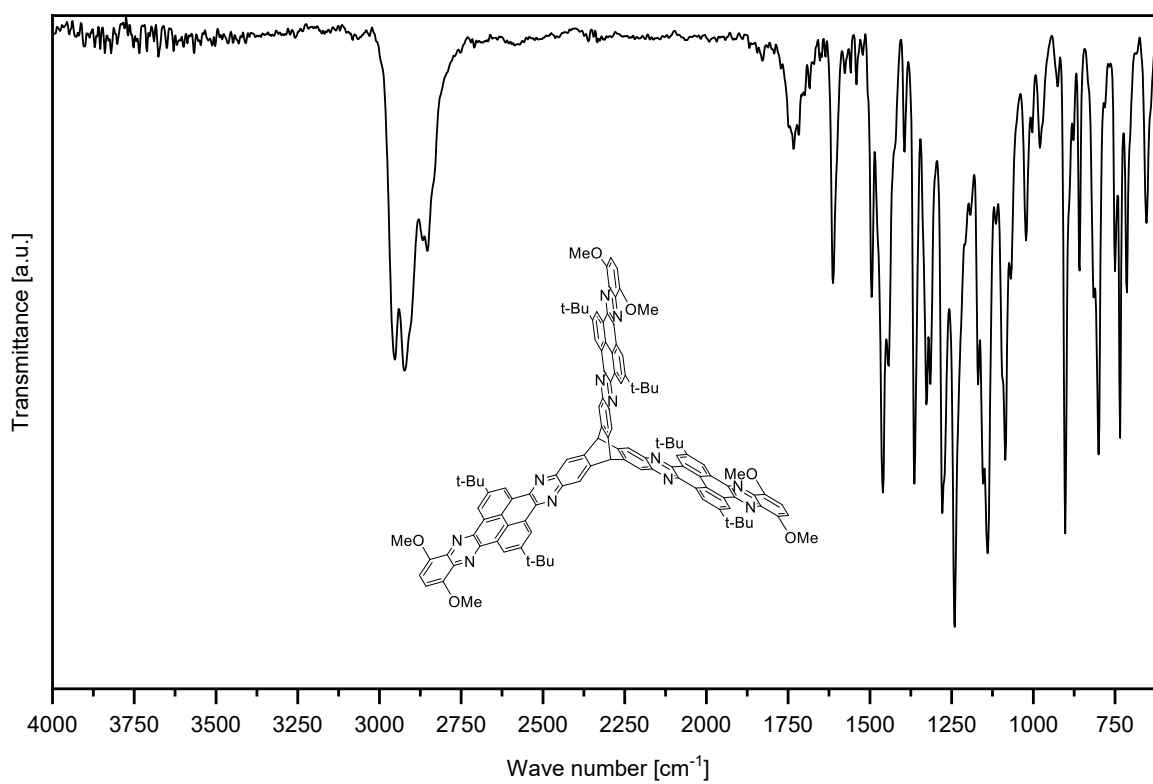


Figure A93. FT-IR spectrum (ATR) of **trisQPP-OMe**.

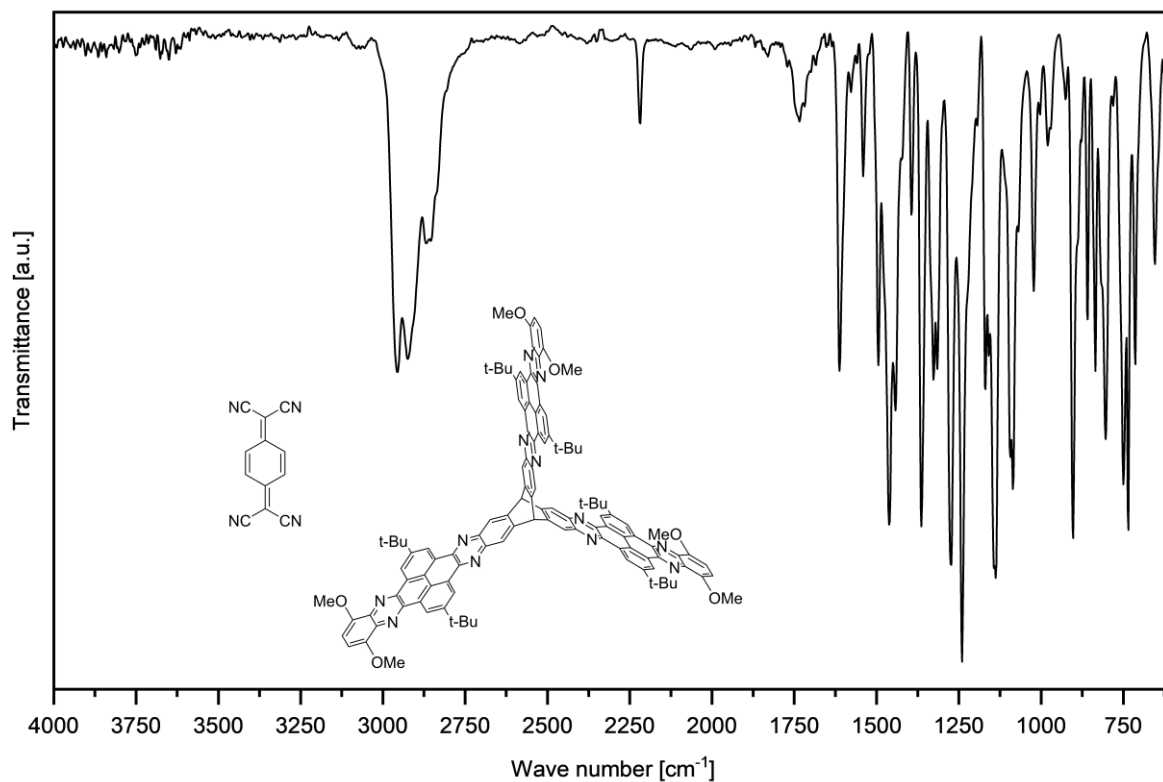


Figure A94. FT-IR spectrum (ATR) of trisQPP-OMe/TCNQ.

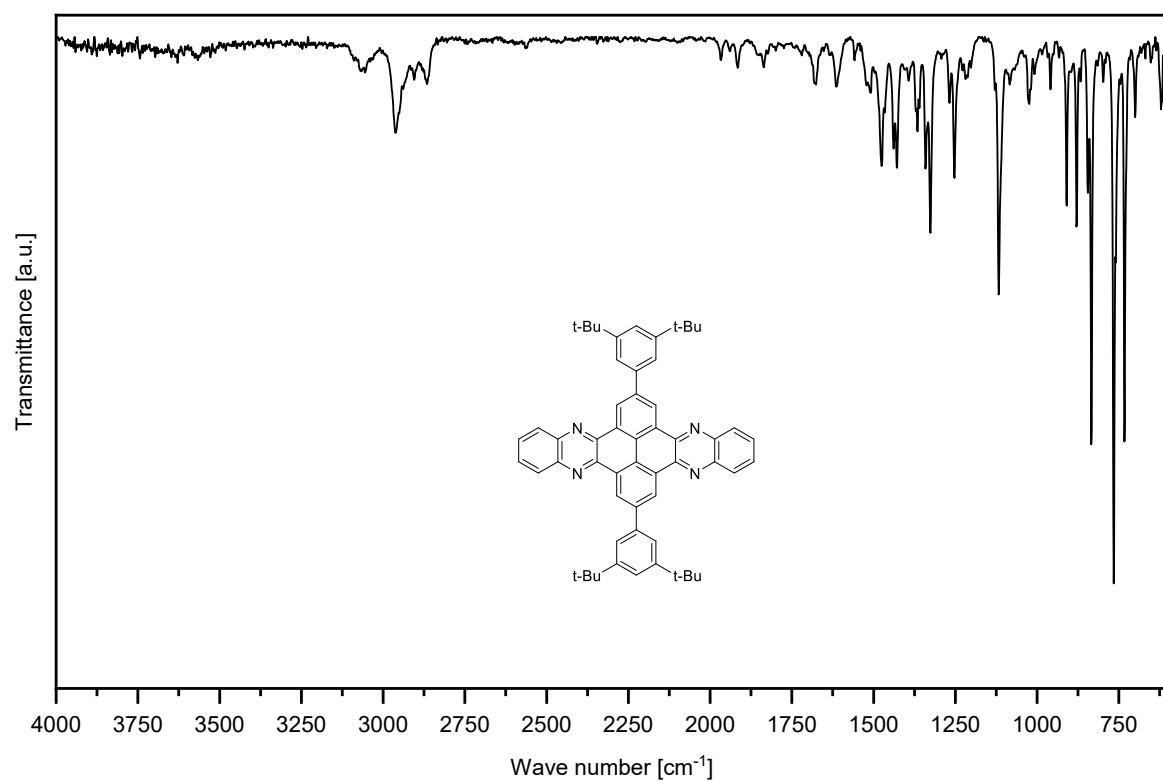


Figure A95. FT-IR spectrum (ATR) of QPP-PhDB.

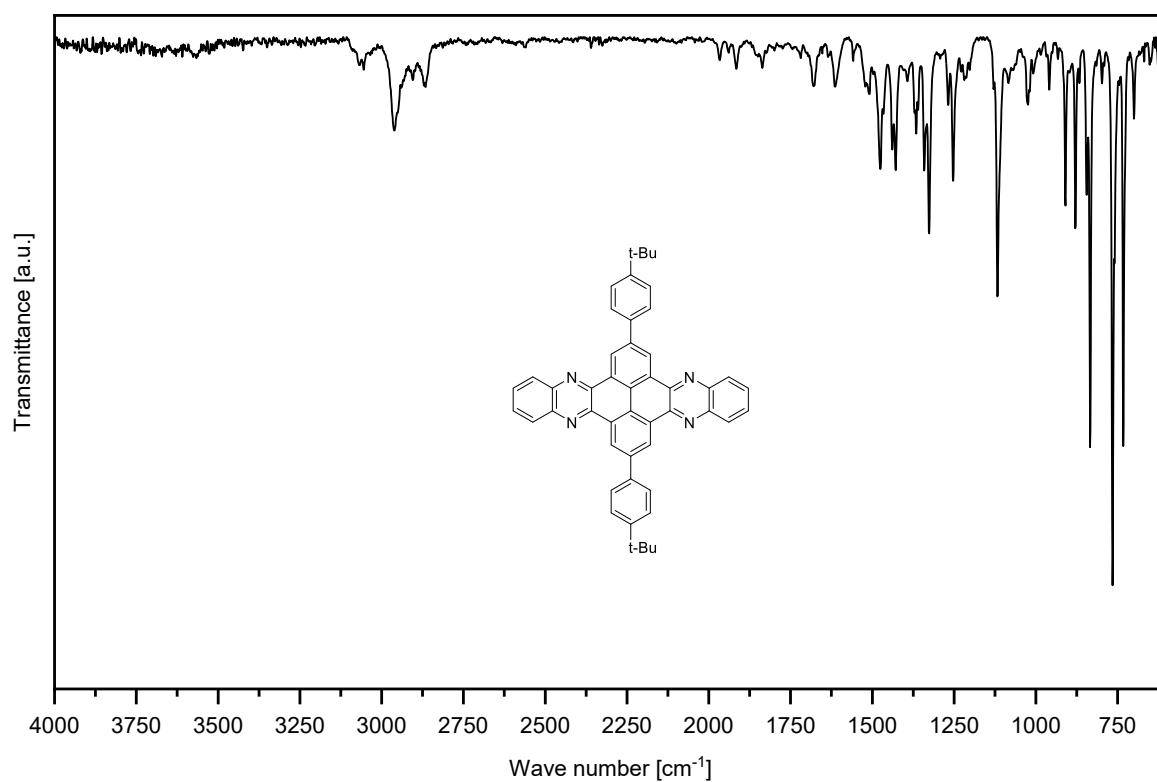


Figure A96. FT-IR spectrum (ATR) of **QPP-PhB**.

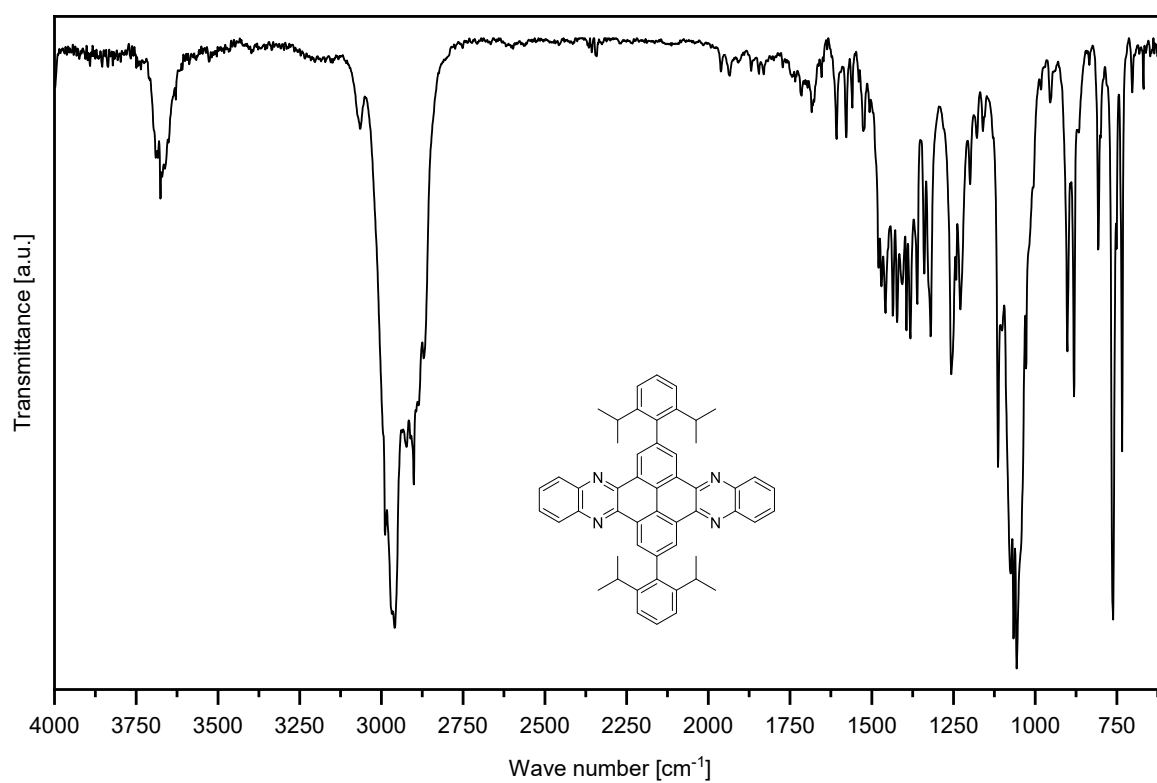


Figure A97. FT-IR spectrum (ATR) of **QPP-PhP**.

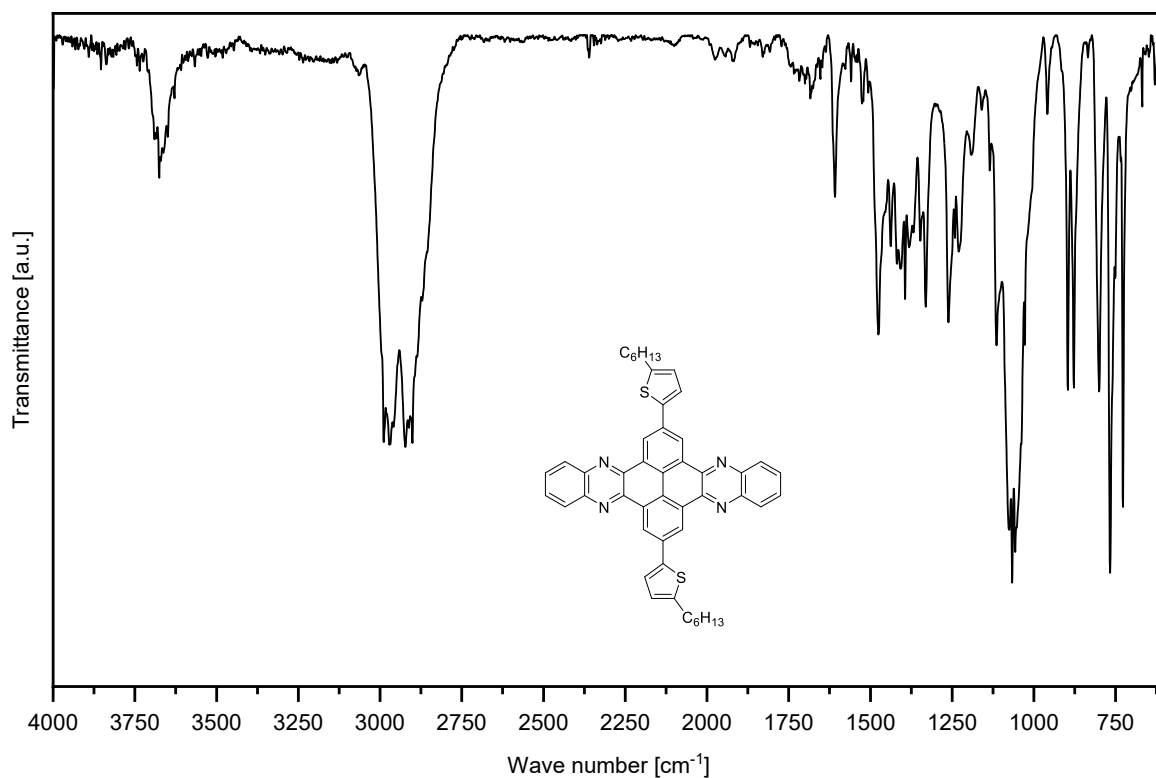


Figure A98. FT-IR spectrum (ATR) of QPP-BTh.

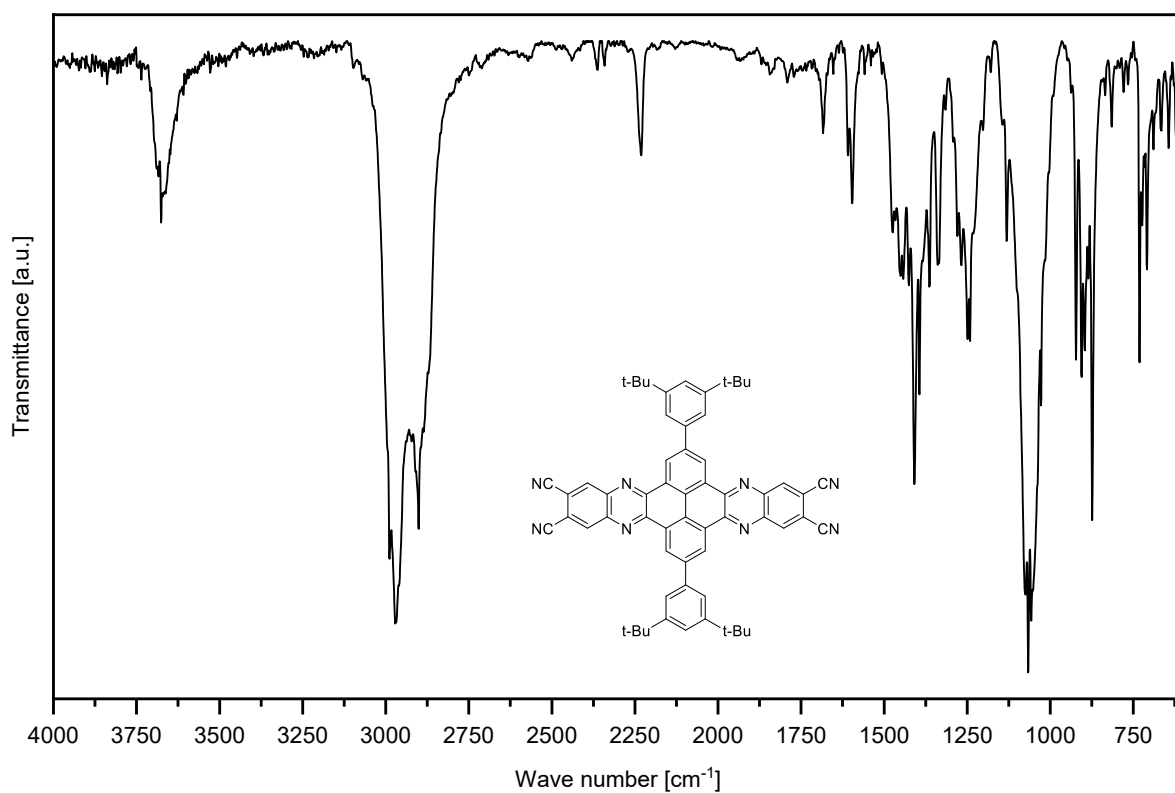


Figure A99. FT-IR spectrum (ATR) of QPPTC-PhDB.

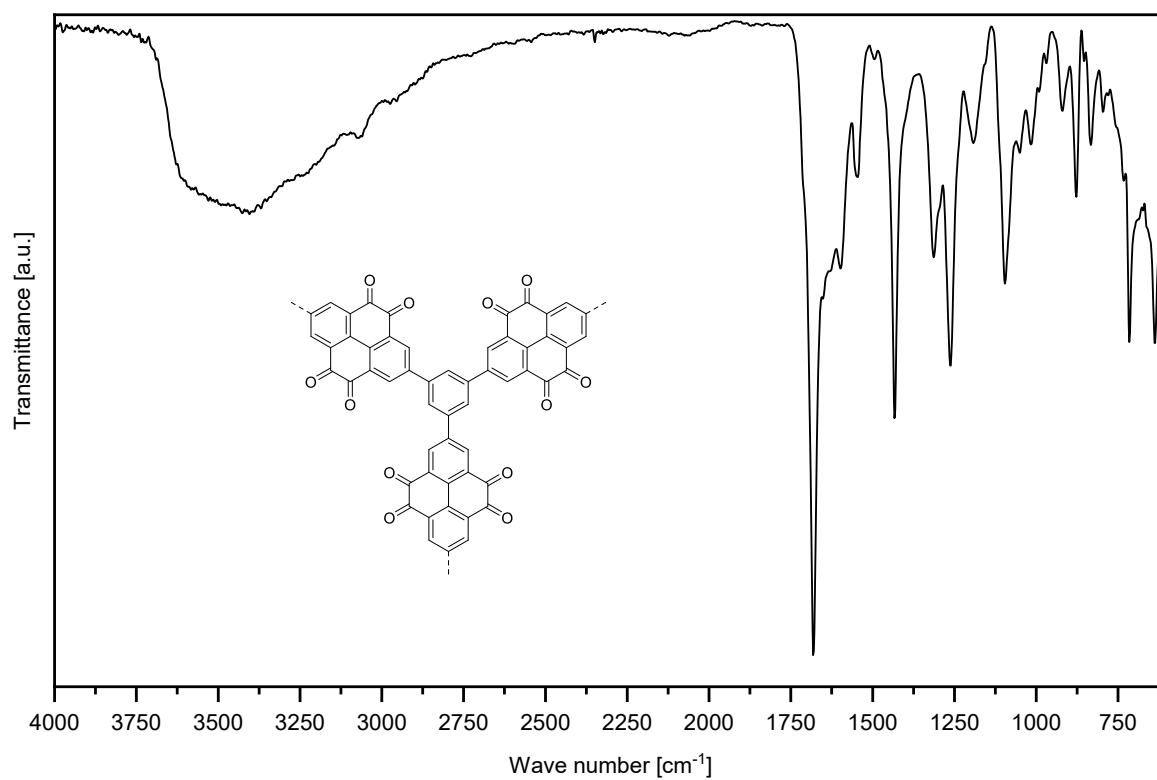


Figure A100. FT-IR spectrum (ATR) of **D-PTO 1**.

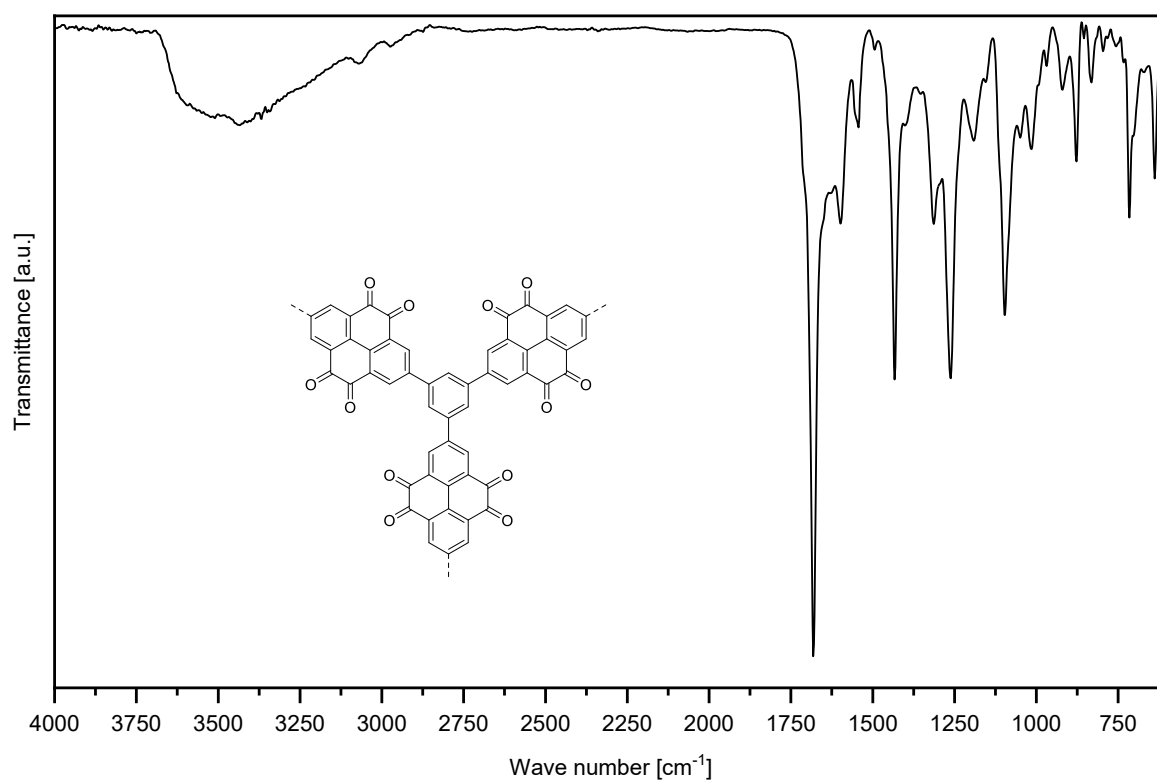


Figure A101. FT-IR spectrum (ATR) of **D-PTO 2a**.

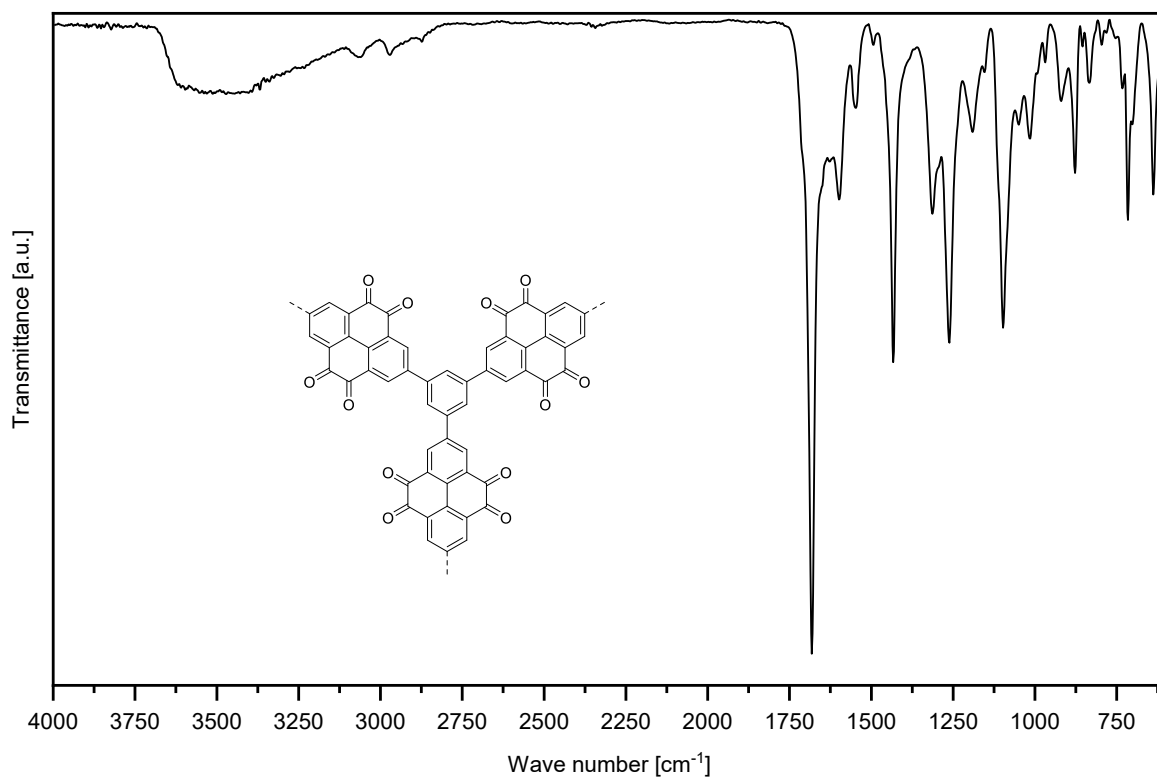


Figure A102. FT-IR spectrum (ATR) of **D-PTO 2b**.

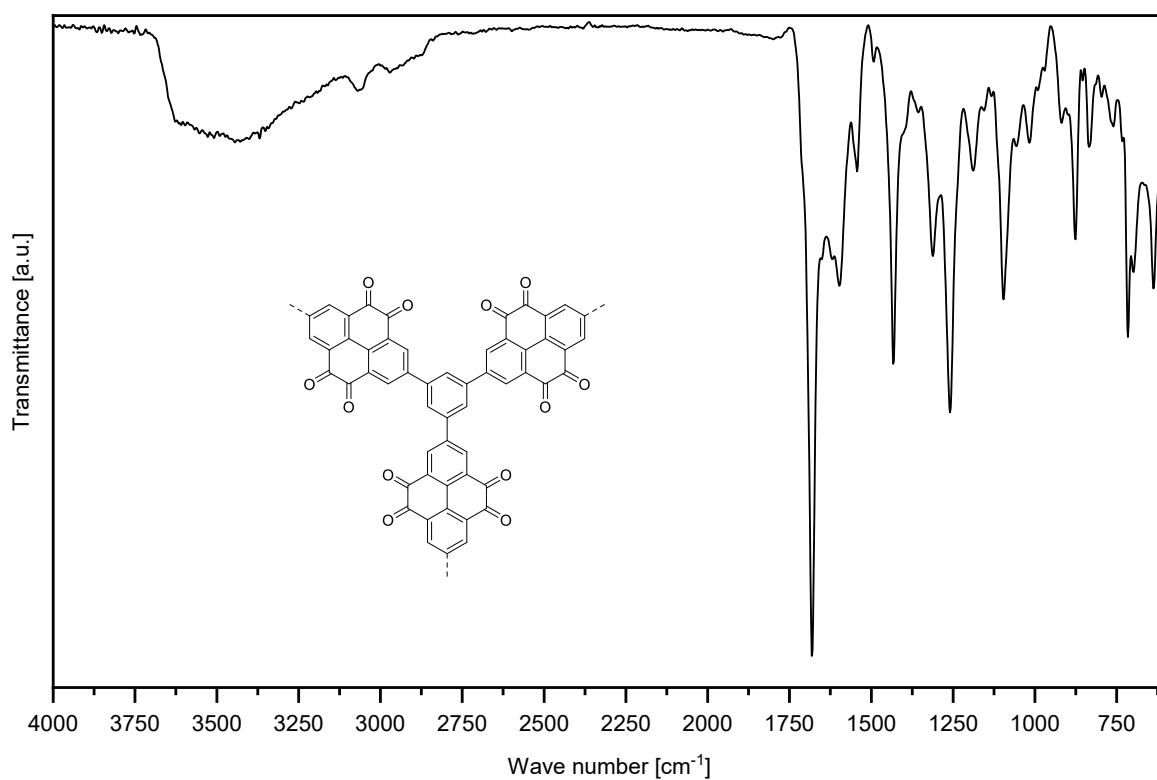


Figure A103. FT-IR spectrum (ATR) of **D-PTO 3**.

3 PXRD Spectra

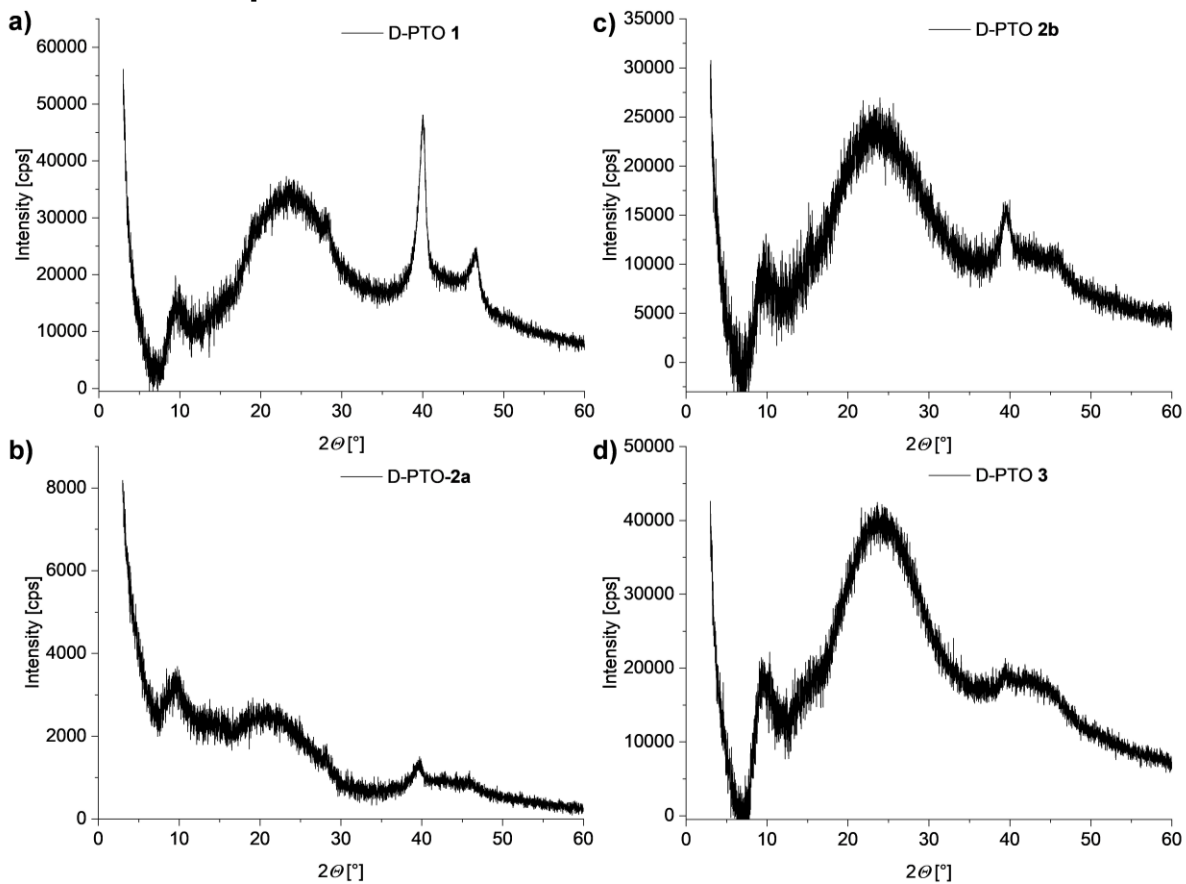


Figure A104. PXRD spectra of D-PTOs 1-3, measured by Dr. Sven Elbert (AK Mastalerz).

4 Gas Sorption Data

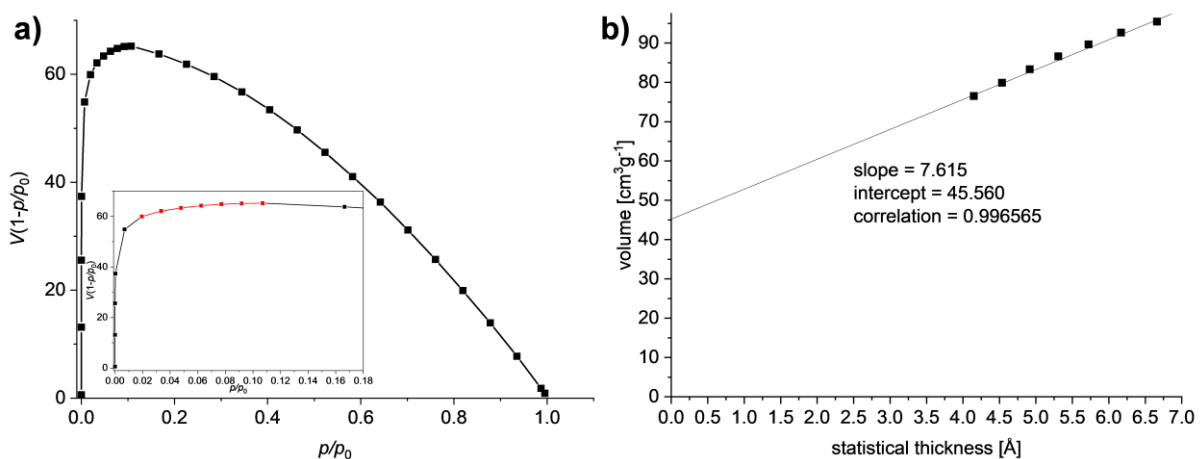


Figure A105. a) Rouquerol plot of D-PTO 1 (BET area highlighted in red). b) t -Plot of D-PTO 1.

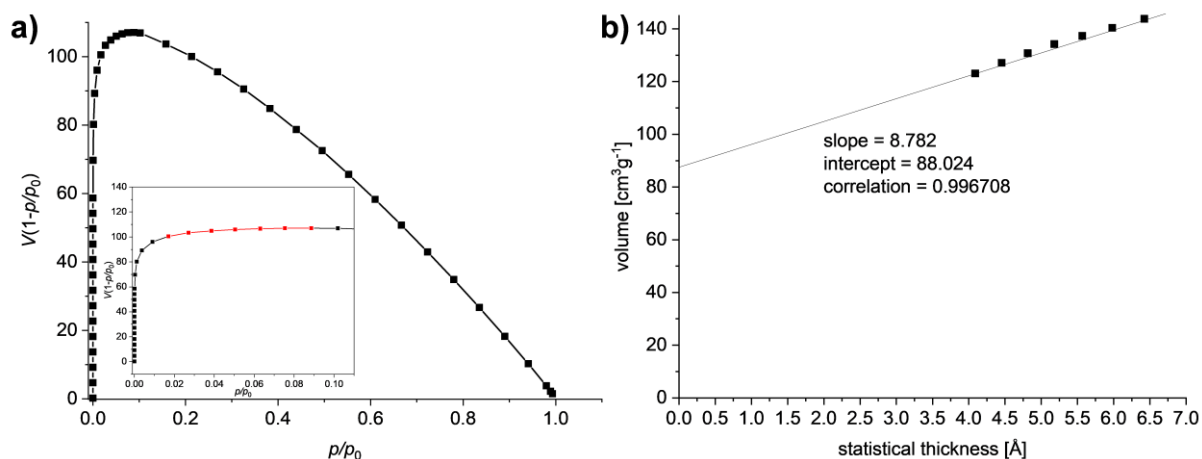


Figure A106. a) Rouquerol plot of D-PTO 2a (BET area highlighted in red). b) t -Plot of D-PTO 2a.

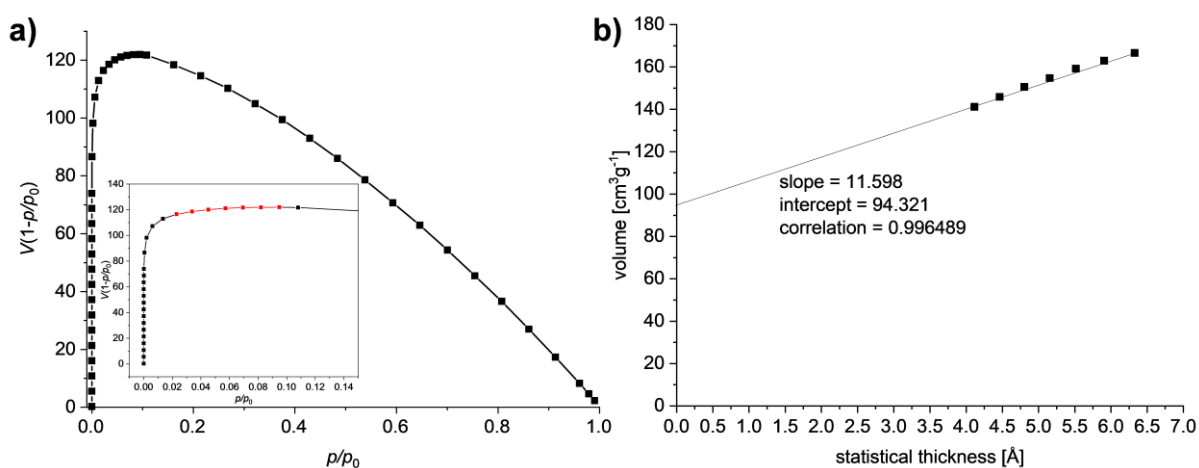


Figure A107. a) Rouquerol plot of D-PTO 2b (BET area highlighted in red). b) t -Plot of D-PTO 2b.

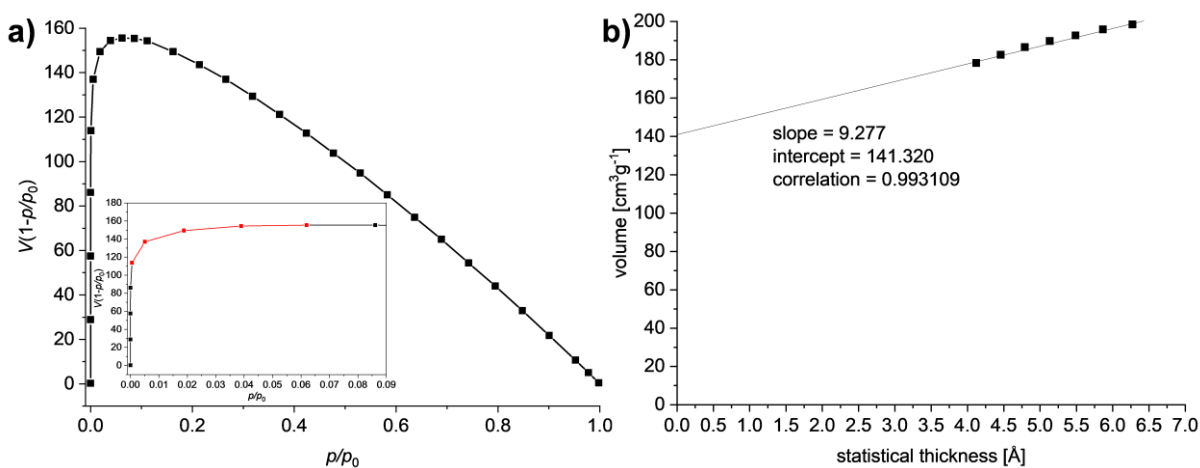


Figure A108. a) Rouquerol plot of D-PTO 3 (BET area highlighted in red). b) t -Plot of D-PTO 3.

5 Crystal Structure Analysis

5.1 Determination of Displacements, Distances, Angles

The long axis of the extended plane of QPP was defined as the x-, the short axis as y-axis (Figure A109). The displacement of two adjacent QPP molecules was defined as the distance between the geometrical centers of the corresponding extended π -planes in x- and y-direction, respectively. For determination of the center, centroids were generated in Mercury using the carbon atoms of the aromatic backbone (colored in red in Figure A109). Using ORTEP the crystal coordinates of these centroids were then transformed into Cartesian coordinates in a coordinate system, in which the extended π -system lies within the x/y plane. The x/y displacements were calculated from the deviation of the x and the y coordinates, respectively.

π - π -distances were calculated from the distance of two planes containing the inner carbon atoms of the aromatic backbone (depicted as red balls in Figure A109) in Mercury. In the case when the two planes were not coplanar (e.g. aromatic solvent and QPP) the distance between the centroid of the aromatic carbon atoms of one molecule and the plane of the other molecule was used.^[53]

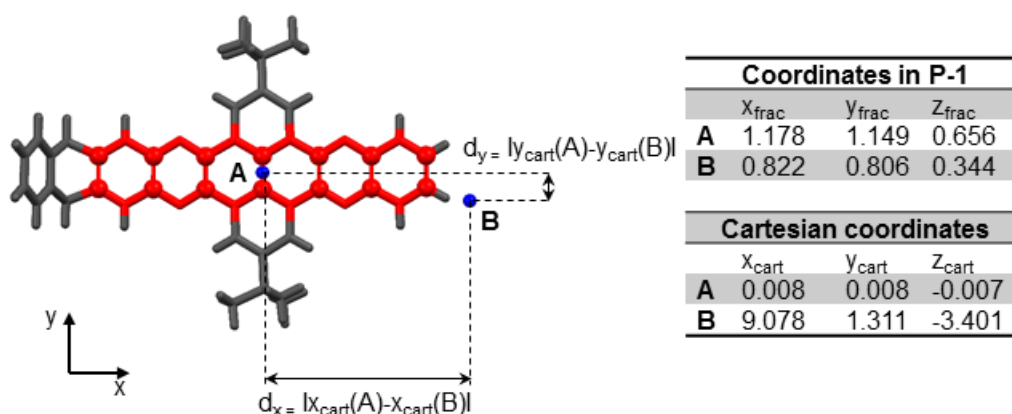


Figure A109. Definition of axes and displacements: Red carbon atoms were used to generate centroids (blue); shown are two centroids A and B of a QPP-dimer (the molecule belonging to the second centroid B was omitted for clarity). The displacements for these centroids are indicated as d_x and d_y . The table shows the corresponding coordinates before and after transformation into Cartesian Coordinates. Subtraction of the coordinates for A and B gave the offsets in the respective directions. Carbon atoms depicted as balls were used to generate planes to calculate π - π -distances. Reproduced with permission of Wiley-VCH from Ref. [53].

5.2 Crystal Data

Table A1 lists crystal structures of triptycene end-capped QPPs obtained by Dr. Bernd Kohl in the course of his doctoral thesis^[13u, 81] and during my master thesis.^[52]

Crystal structures in Table A2 were obtained in the course of this work and have already been published.^[13u, 53-54, 62, 104, 138, 184] Their deposition numbers (CCDC) contain the supplementary crystallographic data for this work. These data are provided free of charge by the joint Cambridge Crystallographic Data Centre and Fachinformationszentrum Karlsruhe Access Structures service (<https://www.ccdc.cam.ac.uk/>).

Table A1. Crystal structures of triptycene end-capped QPPs of previous works.

#	compound (modification)	CCDC	reference
1	QPP-H (α_1)	1426338	Kohl <i>et al.</i> ^[13u, 81]
2	QPP-H (β_1)	1426339	Kohl <i>et al.</i> ^[13u, 81]
3	QPP-Br (β_1)	1910093	[52], [53]
4	QPP-Br (δ_1)	1910094	[52], [53]
5	QPP-CN (α_1)	1910088	[52], [53]
6	QPP-TIPS (α)	2008016	[52], [54]
7	QPP-TIPS (β)	2008017	[52], [54]
8	QPN-TIPS (α)	-	[52]
9	QPN-TIPS (β)	-	[52]

Table A2. CCDC numbers and references of previously published crystal structures obtained in the course of this work.

#	compound (modification)	CCDC	reference
1	QPP-H (γ_1)	1910082	[53]
2	QPP-H (γ_2)	1910081	[53]
3	QPP-H (δ_1)	1910083	[53]
4	QPP-OMe (α_1)	1910084	[53]
5	QPP-OMe (α_2)	1910085	[53]
6	QPP-OMe (α_3)	1910086	[53]
7	QPP-OMe (δ_1)	1910087	[53]

8	QPP-Br (γ_1)	1910095	[53]
9	QPP-CN (α_2)	1910089	[53]
10	QPP-CN (α_3)	1910090	[53]
11	QPP-CN (γ_1)	1910092	[53]
12	QPP-CN (δ_1)	1910091	[53]
13	QPP-BTh (α)	1922358	[62]
14	QPP-BTh (β)	1922359	[62]
15	QPP-^tBuPh	1922357	[62]
16	QPP-PhCN	1922360	[62]
17	QPP-TIPS (γ)	2008018	[54]
18	QPP-OMe/DNT complex	2040320	[138]
19	QPP-OMe/TCNQ complex	2040321	[138]
20	QPP-OMe/FTCNQ complex	2040322	[138]
21	QPP-OMe/F₂TCNQ complex	2040323	[138]
22	QPP-OMe/F₄TCNQ complex	2040324	[138]
23	QPP-OMe/PQDC complex	2040325	[138]
24	Bromiodotriptycene 62	1987196	[104]
25	Alkyne 70a	1987195	[104]
26	T-BTBT (α)	1987197	[104]
27	T-BTBT (β)	1987198	[104]
28	T-BTBT (γ)	1987199	[104]
29	T-BTBT (δ_1)	1987200	[104]
30	T-BTBT (δ_2)	1987201	[104]
31	T-NTBT	1987202	[104]
32	Triaminotrinitro-TBTQ 19	2005888	[54]
33	PQDC (α)	2002728	[184]
34	PQDC (β)	2002729	[184]
35	PPDC	2002730	[184]
36	PPQTC (α)	2002731	[184]

37	PQDC (β)	2002732	[184]
38	^tBu-PPQTC (α)	2002733	[184]
39	^tBu-PPQTC (β)	2002734	[184]
40	QPPTC	2002735	[184]

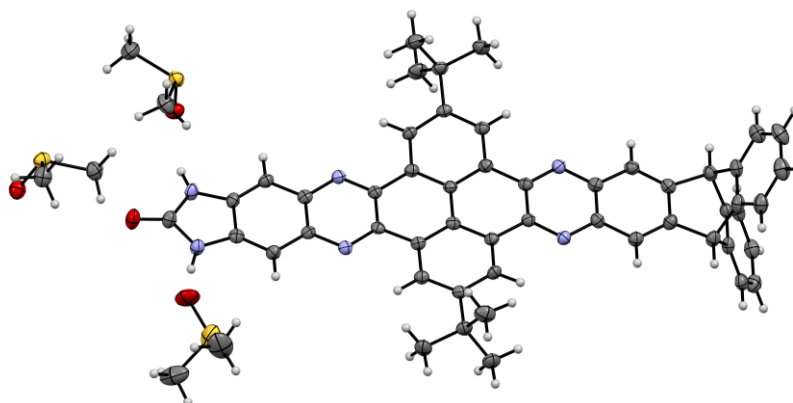


Figure A110. Thermal atomic displacement ellipsoid plot of the asymmetric unit of **QPP-BI**. The ellipsoids of non-hydrogen atoms are drawn at the 50% probability level and hydrogen atoms are represented by a sphere of arbitrary size.

Table A3. Crystal data and structure refinement for **QPP-BI**.

Solvent	DMSO	
Empirical formula	$C_{57}H_{56}N_6O_4S_3$	
Formula weight	985.25	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	C2/c	
Z	8	
Unit cell dimensions	$a = 31.6977(8)$ Å	$\alpha = 90$ deg.
	$b = 14.3788(2)$ Å	$\beta = 117.188(2)$ deg.
	$c = 24.9045(11)$ Å	$\gamma = 90$ deg.
Volume	$10096.8(6)$ Å ³	
Density (calculated)	1.30 g/cm ³	
Absorption coefficient	1.77 mm ⁻¹	
Crystal shape	hexagonalbrick	
Crystal size	0.092 x 0.090 x 0.034 mm ³	
Crystal colour	yellow	
Theta range for data collection	3.5 to 68.3 deg.	
Index ranges	$-38 \leq h \leq 32$, $-17 \leq k \leq 13$, $-28 \leq l \leq 29$	
Reflections collected	32555	
Independent reflections	8867 (R(int) = 0.0584)	
Observed reflections	6414 ($I > 2\sigma(I)$)	

Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.87 and 0.69
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data/restraints/parameters	8867 / 1050 / 703
Goodness-of-fit on F^2	1.09
Final R indices ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0.063, wR2 = 0.130
Largest diff. peak and hole	0.64 and -0.55 eÅ ⁻³

Table A4. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (Å²) for **QPP-BI**. U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

Atom	x	y	z	U_{eq}
C12	0.5337(1)	0.4121(2)	0.4675(1)	0.0219(7)
C11	0.5711(1)	0.3543(2)	0.5073(2)	0.0238(7)
H11	0.5659	0.3072	0.5304	0.029
N13	0.4897(1)	0.3968(2)	0.4619(1)	0.0221(6)
C14	0.4546(1)	0.4494(2)	0.4230(1)	0.0207(7)
C15	0.4066(1)	0.4313(2)	0.4151(1)	0.0207(7)
C17	0.3526(1)	0.3388(2)	0.4387(1)	0.0235(7)
C16	0.3982(1)	0.3586(2)	0.4464(1)	0.0233(7)
H16	0.4241	0.3219	0.4736	0.028
C19	0.3231(1)	0.4690(2)	0.3685(1)	0.0217(7)
C18	0.3157(1)	0.3958(2)	0.3998(1)	0.0240(7)
H18	0.2845	0.3843	0.3944	0.029
C20	0.2840(1)	0.5294(2)	0.3298(1)	0.0223(7)
N21	0.2422(1)	0.5163(2)	0.3290(1)	0.0236(6)
C22	0.2065(1)	0.5737(2)	0.2938(1)	0.0243(7)
C23	0.1617(1)	0.5613(2)	0.2927(2)	0.0251(7)
H23	0.1572	0.5138	0.3161	0.030
C24	0.1251(1)	0.6187(2)	0.2575(2)	0.0257(7)
C25	0.0754(1)	0.6158(2)	0.2523(2)	0.0270(7)
H25	0.0712	0.5655	0.2771	0.032
C26	0.0422(1)	0.6063(2)	0.1851(2)	0.0288(8)
C27	0.0086(1)	0.5372(3)	0.1577(2)	0.0341(8)
H27	0.0046	0.4893	0.1813	0.041
C28	-0.0191(1)	0.5386(3)	0.0954(2)	0.0406(9)
H28	-0.0422	0.4914	0.0763	0.049
C29	-0.0133(1)	0.6084(3)	0.0610(2)	0.0407(9)
H29	-0.0324	0.6088	0.0185	0.049
C30	0.0206(1)	0.6781(3)	0.0885(2)	0.0345(8)
H30	0.0246	0.7261	0.0650	0.041
C31	0.0481(1)	0.6762(2)	0.1502(2)	0.0284(8)
C32	0.0679(1)	0.7129(2)	0.2705(2)	0.0263(7)
C33	0.0569(1)	0.7340(3)	0.3168(2)	0.0289(8)
H33	0.0528	0.6858	0.3400	0.035
C34	0.0519(1)	0.8269(3)	0.3289(2)	0.0324(8)
H34	0.0441	0.8421	0.3604	0.039
C35	0.0583(1)	0.8970(3)	0.2953(2)	0.0322(8)
H35	0.0552	0.9602	0.3041	0.039
C36	0.0693(1)	0.8756(2)	0.2485(2)	0.0291(8)

H36	0.0734	0.9238	0.2252	0.035
C37	0.0741(1)	0.7836(2)	0.2363(2)	0.0265(7)
C38	0.0864(1)	0.7472(2)	0.1876(2)	0.0265(7)
H38	0.0902	0.7978	0.1626	0.032
C39	0.1314(1)	0.6901(2)	0.2221(2)	0.0253(7)
C40	0.1744(1)	0.7041(2)	0.2227(1)	0.0248(7)
H40	0.1783	0.7523	0.1992	0.030
C41	0.2132(1)	0.6455(2)	0.2589(1)	0.0246(7)
N42	0.2562(1)	0.6577(2)	0.2597(1)	0.0245(6)
C43	0.2912(1)	0.6006(2)	0.2949(1)	0.0224(7)
C44	0.3382(1)	0.6122(2)	0.2974(1)	0.0229(7)
C45	0.3451(1)	0.6728(2)	0.2587(1)	0.0232(7)
H45	0.3188	0.7065	0.2296	0.028
C46	0.3897(1)	0.6857(2)	0.2613(1)	0.0225(7)
C47	0.4277(1)	0.6377(2)	0.3058(1)	0.0221(7)
H47	0.4587	0.6484	0.3099	0.026
C48	0.4222(1)	0.5743(2)	0.3446(1)	0.0215(7)
C49	0.4622(1)	0.5203(2)	0.3886(1)	0.0204(6)
N50	0.5056(1)	0.5375(2)	0.3941(1)	0.0225(6)
C51	0.5418(1)	0.4843(2)	0.4336(1)	0.0221(7)
C52	0.5881(1)	0.4983(2)	0.4394(1)	0.0242(7)
H52	0.5943	0.5461	0.4176	0.029
C53	0.6231(1)	0.4408(2)	0.4772(1)	0.0228(7)
C54	0.6148(1)	0.3691(2)	0.5110(1)	0.0239(7)
C55	0.3689(1)	0.4868(2)	0.3748(1)	0.0213(7)
C56	0.3766(1)	0.5590(2)	0.3398(1)	0.0215(7)
C57	0.3423(1)	0.2585(2)	0.4710(2)	0.0277(7)
C571	0.3877(1)	0.2097(3)	0.5156(2)	0.0359(9)
H57A	0.3797	0.1605	0.5367	0.054
H57B	0.4088	0.2550	0.5451	0.054
H57C	0.4036	0.1824	0.4937	0.054
C572	0.3099(1)	0.1886(3)	0.4241(2)	0.0390(9)
H57D	0.3033	0.1366	0.4446	0.058
H57E	0.3254	0.1653	0.4007	0.058
H57F	0.2800	0.2192	0.3970	0.058
C573	0.3166(1)	0.2961(3)	0.5064(2)	0.0349(9)
H57G	0.3090	0.2443	0.5260	0.052
H57H	0.2873	0.3276	0.4785	0.052
H57I	0.3373	0.3403	0.5371	0.052
C58	0.3975(1)	0.7475(2)	0.2165(2)	0.0266(7)
C581	0.4188(1)	0.6875(3)	0.1840(2)	0.0379(9)
H58A	0.4243	0.7260	0.1553	0.057
H58B	0.3968	0.6371	0.1622	0.057
H58C	0.4490	0.6610	0.2137	0.057
C582	0.4318(1)	0.8269(3)	0.2502(2)	0.0361(9)
H58D	0.4372	0.8652	0.2214	0.054
H58E	0.4621	0.8008	0.2800	0.054
H58F	0.4182	0.8654	0.2709	0.054
C583	0.3511(1)	0.7895(3)	0.1686(2)	0.0318(8)
H58G	0.3578	0.8295	0.1416	0.048
H58H	0.3362	0.8265	0.1884	0.048
H58I	0.3295	0.7395	0.1452	0.048

N53	0.6705(1)	0.4342(2)	0.4907(1)	0.0274(6)
H53	0.6851	0.4715	0.4765	0.033
N54	0.6577(1)	0.3246(2)	0.5436(1)	0.0268(6)
H54	0.6626	0.2795	0.5698	0.032
C59	0.6919(1)	0.3605(2)	0.5297(2)	0.0276(7)
O59	0.7326(1)	0.3329(2)	0.5479(1)	0.0368(6)
S1	0.8493(1)	0.4790(1)	0.5522(1)	0.0310(4)
O1	0.8836(1)	0.5052(2)	0.6146(2)	0.0363(8)
C61	0.8378(2)	0.3572(3)	0.5519(2)	0.0368(10)
H61A	0.8151	0.3379	0.5110	0.055
H61B	0.8675	0.3225	0.5647	0.055
H61C	0.8245	0.3443	0.5797	0.055
C62	0.7923(2)	0.5188(3)	0.5411(2)	0.0349(11)
H62A	0.7683	0.5028	0.5002	0.052
H62B	0.7842	0.4888	0.5706	0.052
H62C	0.7931	0.5864	0.5465	0.052
S2	0.6819(1)	0.4638(1)	0.3483(1)	0.0295(3)
O2	0.6921(2)	0.5176(3)	0.4045(2)	0.0352(9)
C63	0.7348(2)	0.4690(4)	0.3400(2)	0.0472(12)
H63A	0.7301	0.4347	0.3037	0.071
H63B	0.7423	0.5341	0.3363	0.071
H63C	0.7610	0.4411	0.3754	0.071
C64	0.6847(2)	0.3430(4)	0.3673(3)	0.0398(14)
H64A	0.6782	0.3052	0.3316	0.060
H64B	0.7163	0.3283	0.3995	0.060
H64C	0.6609	0.3295	0.3811	0.060
S3	0.6301(1)	0.1308(1)	0.6234(1)	0.0563(5)
O3	0.6561(1)	0.1471(2)	0.5868(2)	0.0511(9)
C65	0.6745(2)	0.1108(4)	0.6971(2)	0.0663(16)
H65A	0.6598	0.0995	0.7237	0.099
H65B	0.6932	0.0564	0.6975	0.099
H65C	0.6952	0.1654	0.7114	0.099
C66	0.6081(2)	0.0138(4)	0.6067(3)	0.0713(18)
H66A	0.5906	-0.0011	0.6295	0.107
H66B	0.5869	0.0079	0.5634	0.107
H66C	0.6348	-0.0293	0.6182	0.107
S1B	0.8497(9)	0.4368(19)	0.5919(12)	0.110(9)
O1B	0.8950(15)	0.488(5)	0.627(3)	0.11(2)
C61B	0.852(2)	0.390(5)	0.527(2)	0.088(18)
H61D	0.8231	0.3553	0.5029	0.132
H61E	0.8558	0.4405	0.5034	0.132
H61F	0.8796	0.3478	0.5405	0.132
C62B	0.805(2)	0.522(5)	0.553(3)	0.07(2)
H62D	0.7748	0.4917	0.5297	0.111
H62E	0.8031	0.5644	0.5827	0.111
H62F	0.8141	0.5580	0.5262	0.111
S2B	0.7249(4)	0.4270(11)	0.3855(6)	0.098(5)
O2B	0.7057(12)	0.497(2)	0.4131(14)	0.058(12)
C63B	0.6987(17)	0.454(3)	0.3073(9)	0.101(14)
H63D	0.7100	0.4106	0.2866	0.152
H63E	0.6641	0.4499	0.2902	0.152
H63F	0.7075	0.5179	0.3021	0.152

C64B	0.6924(19)	0.323(2)	0.379(2)	0.09(2)
H64D	0.7034	0.2740	0.3607	0.128
H64E	0.6972	0.3030	0.4188	0.128
H64F	0.6585	0.3344	0.3529	0.128
S3B	0.6558(8)	0.0609(16)	0.6178(10)	0.147(9)
O3B	0.6126(7)	0.1101(15)	0.5778(10)	0.028(5)
C65B	0.6946(19)	0.140(4)	0.673(2)	0.156(19)
H65D	0.7238	0.1080	0.7005	0.234
H65E	0.7022	0.1916	0.6532	0.234
H65F	0.6790	0.1649	0.6964	0.234
C66B	0.640(2)	-0.007(5)	0.666(3)	0.17(2)
H66D	0.6677	-0.0423	0.6944	0.248
H66E	0.6291	0.0341	0.6885	0.248
H66F	0.6145	-0.0503	0.6416	0.248

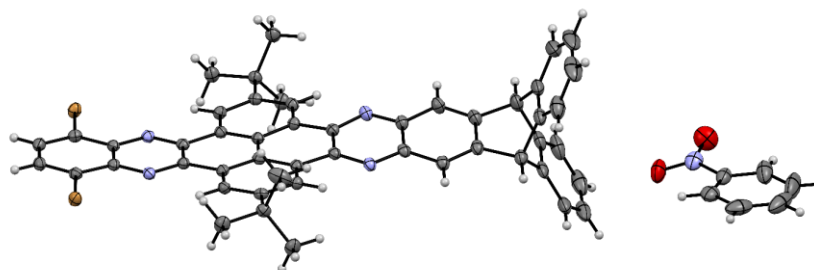


Figure A111. Thermal atomic displacement ellipsoid plot of the asymmetric unit of **QPP-Br** (solvate ϵ). The ellipsoids of non-hydrogen atoms are drawn at the 50% probability level and hydrogen atoms are represented by a sphere of arbitrary size.

Table A5. Crystal data and structure refinement for **QPP-Br** (solvate ϵ).

Solvent	nitrobenzene	
Empirical formula	$C_{59}H_{43.50}Br_2N_{5.50}O_3$	
Formula weight	1037.31	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	C2/c	
Z	8	
Unit cell dimensions	$a = 34.9269(8)$ Å	$\alpha = 90$ deg.
	$b = 13.6694(3)$ Å	$\beta = 119.8128(10)$ deg.
	$c = 22.7501(10)$ Å	$\gamma = 90$ deg.
Volume	$9424.1(5)$ Å ³	
Density (calculated)	1.46 g/cm ³	
Absorption coefficient	2.61 mm ⁻¹	
Crystal shape	plate	
Crystal size	0.157 x 0.062 x 0.058 mm ³	
Crystal colour	yellow	
Theta range for data collection	2.9 to 71.7 deg.	
Index ranges	$-42 \leq h \leq 33$, $-16 \leq k \leq 13$, $-23 \leq l \leq 27$	
Reflections collected	36251	
Independent reflections	8934 (R(int) = 0.0246)	

Observed reflections	7752 ($I > 2\sigma(I)$)
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.82 and 0.59
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data/restraints/parameters	8934 / 673 / 670
Goodness-of-fit on F^2	1.05
Final R indices ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0.029$, $wR2 = 0.065$
Largest diff. peak and hole	0.43 and $-0.40 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$

Table A6. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2) for **QPP-Br** (solvate ϵ). U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Br1	0.5423(1)	-0.2304(1)	0.0663(1)	0.0227(1)
Br2	0.6015(1)	0.2095(1)	0.0274(1)	0.0231(1)
Br1B	0.328(2)	0.153(5)	0.295(3)	0.35(3)
Br2B	0.3492(15)	0.564(3)	0.179(2)	0.272(19)
C11	0.5590(1)	-0.1035(1)	0.0558(1)	0.0206(4)
C12	0.5441(1)	-0.0212(1)	0.0777(1)	0.0189(4)
N13	0.5175(1)	-0.0338(1)	0.1045(1)	0.0186(3)
C14	0.5039(1)	0.0463(1)	0.1222(1)	0.0181(4)
C15	0.4734(1)	0.0364(1)	0.1488(1)	0.0185(4)
C16	0.4584(1)	-0.0557(1)	0.1552(1)	0.0192(4)
H16	0.4688	-0.1124	0.1435	0.023
C17	0.4285(1)	-0.0662(1)	0.1786(1)	0.0193(4)
C18	0.4147(1)	0.0188(1)	0.1972(1)	0.0201(4)
H18	0.3950	0.0130	0.2145	0.024
C19	0.4288(1)	0.1112(1)	0.1911(1)	0.0186(4)
C20	0.4126(1)	0.1994(1)	0.2088(1)	0.0191(4)
N21	0.3890(1)	0.1892(1)	0.2399(1)	0.0198(3)
C22	0.3727(1)	0.2722(1)	0.2519(1)	0.0208(4)
C23	0.3497(1)	0.2672(2)	0.2887(1)	0.0231(4)
H23	0.3471	0.2066	0.3068	0.028
C24	0.3314(1)	0.3498(2)	0.2977(1)	0.0237(4)
C25	0.3059(1)	0.3583(2)	0.3358(1)	0.0265(4)
H25	0.3044	0.2953	0.3569	0.032
C26	0.2605(1)	0.3971(2)	0.2835(1)	0.0310(5)
C27	0.2203(1)	0.3526(2)	0.2635(1)	0.0451(6)
H27	0.2190	0.2919	0.2828	0.054
C28	0.1820(1)	0.3974(3)	0.2154(2)	0.0607(8)
H28	0.1543	0.3671	0.2013	0.073
C29	0.1837(1)	0.4858(3)	0.1874(1)	0.0627(9)
H29	0.1571	0.5161	0.1546	0.075
C30	0.2241(1)	0.5314(2)	0.2068(1)	0.0495(7)
H30	0.2251	0.5922	0.1875	0.059
C31	0.2627(1)	0.4859(2)	0.2551(1)	0.0344(5)
C32	0.3276(1)	0.4410(2)	0.3874(1)	0.0297(5)
C33	0.3430(1)	0.4357(2)	0.4565(1)	0.0392(6)
H33	0.3414	0.3760	0.4766	0.047

C34	0.3609(1)	0.5196(2)	0.4960(1)	0.0504(7)
H34	0.3708	0.5172	0.5431	0.060
C35	0.3643(1)	0.6050(2)	0.4676(2)	0.0529(7)
H35	0.3772	0.6609	0.4954	0.063
C36	0.3491(1)	0.6108(2)	0.3988(2)	0.0454(6)
H36	0.3517	0.6701	0.3792	0.054
C37	0.3300(1)	0.5289(2)	0.3586(1)	0.0327(5)
C38	0.3096(1)	0.5232(2)	0.2821(1)	0.0327(5)
H38	0.3109	0.5868	0.2613	0.039
C39	0.3338(1)	0.4408(2)	0.2688(1)	0.0270(4)
C40	0.3561(1)	0.4482(2)	0.2343(1)	0.0266(4)
H40	0.3575	0.5090	0.2151	0.032
C41	0.3776(1)	0.3645(1)	0.2271(1)	0.0220(4)
N42	0.4029(1)	0.3742(1)	0.1981(1)	0.0223(3)
C43	0.4219(1)	0.2934(1)	0.1917(1)	0.0193(4)
C44	0.4532(1)	0.3031(1)	0.1671(1)	0.0195(4)
C45	0.4664(1)	0.3948(1)	0.1573(1)	0.0205(4)
H45	0.4543	0.4515	0.1661	0.025
C46	0.4970(1)	0.4061(1)	0.1350(1)	0.0197(4)
C47	0.5137(1)	0.3219(1)	0.1219(1)	0.0198(4)
H47	0.5342	0.3279	0.1062	0.024
C48	0.5011(1)	0.2285(1)	0.1313(1)	0.0182(4)
C49	0.5179(1)	0.1418(1)	0.1143(1)	0.0184(4)
N50	0.5444(1)	0.1543(1)	0.0890(1)	0.0190(3)
C51	0.5575(1)	0.0735(1)	0.0695(1)	0.0185(4)
C52	0.5843(1)	0.0828(1)	0.0387(1)	0.0201(4)
C53	0.5976(1)	0.0029(2)	0.0178(1)	0.0225(4)
H53	0.6154	0.0106	-0.0027	0.027
C54	0.5848(1)	-0.0914(1)	0.0266(1)	0.0222(4)
H54	0.5941	-0.1471	0.0122	0.027
C55	0.4580(1)	0.1215(1)	0.1652(1)	0.0185(4)
C56	0.4711(1)	0.2177(1)	0.1550(1)	0.0184(4)
C57	0.4095(1)	-0.1657(1)	0.1825(1)	0.0219(4)
C571	0.4314(1)	-0.2508(2)	0.1669(1)	0.0296(5)
H57A	0.4186	-0.3126	0.1706	0.044
H57B	0.4632	-0.2506	0.1993	0.044
H57C	0.4266	-0.2438	0.1208	0.044
C572	0.3601(1)	-0.1670(2)	0.1307(1)	0.0393(6)
H57D	0.3476	-0.2302	0.1327	0.059
H57E	0.3558	-0.1573	0.0851	0.059
H57F	0.3453	-0.1144	0.1410	0.059
C573	0.4164(1)	-0.1805(2)	0.2539(1)	0.0298(5)
H57G	0.4032	-0.2428	0.2559	0.045
H57H	0.4023	-0.1268	0.2647	0.045
H57I	0.4481	-0.1812	0.2868	0.045
C58	0.5101(1)	0.5086(1)	0.1247(1)	0.0219(4)
C581	0.5435(1)	0.5042(2)	0.0997(1)	0.0267(4)
H58A	0.5516	0.5709	0.0942	0.040
H58B	0.5303	0.4702	0.0561	0.040
H58C	0.5699	0.4689	0.1328	0.040
C582	0.5305(1)	0.5657(2)	0.1917(1)	0.0274(4)
H58D	0.5397	0.6306	0.1850	0.041

H58E	0.5562	0.5302	0.2263	0.041
H58F	0.5086	0.5729	0.2064	0.041
C583	0.4686(1)	0.5633(2)	0.0724(1)	0.0274(4)
H58G	0.4771	0.6272	0.0628	0.041
H58H	0.4485	0.5725	0.0903	0.041
H58I	0.4538	0.5249	0.0304	0.041
N1	0.3294(1)	0.8662(2)	0.5458(1)	0.0378(5)
O11	0.3257(1)	0.9542(2)	0.5350(1)	0.0587(5)
O12	0.3536(1)	0.8137(2)	0.5351(1)	0.0485(5)
C61	0.3038(1)	0.8213(2)	0.5738(1)	0.0341(5)
C62	0.2842(1)	0.8823(3)	0.5997(1)	0.0545(7)
H62	0.2877	0.9512	0.6003	0.065
C63	0.2593(1)	0.8402(3)	0.6243(2)	0.0719(10)
H63	0.2457	0.8804	0.6429	0.086
C64	0.2538(1)	0.7403(3)	0.6225(1)	0.0711(11)
H64	0.2361	0.7123	0.6391	0.085
C65	0.2740(1)	0.6798(3)	0.5965(1)	0.0580(8)
H65	0.2703	0.6109	0.5956	0.070
C66	0.2997(1)	0.7216(2)	0.5720(1)	0.0400(6)
H66	0.3140	0.6819	0.5545	0.048
N2	0.2378(3)	1.1501(6)	0.4379(4)	0.078(2)
O21	0.2443(3)	1.1598(6)	0.3908(4)	0.124(3)
O22	0.2236(3)	1.0756(5)	0.4489(4)	0.115(2)
C71	0.2462(2)	1.2315(3)	0.4836(3)	0.0537(15)
C72	0.2566(2)	1.3224(4)	0.4680(2)	0.0554(17)
H72	0.2591	1.3301	0.4284	0.066
C73	0.2636(2)	1.4020(3)	0.5101(3)	0.0631(18)
H73	0.2707	1.4641	0.4994	0.076
C74	0.2600(3)	1.3907(3)	0.5680(3)	0.085(3)
H74	0.2647	1.4451	0.5968	0.102
C75	0.2495(2)	1.2998(4)	0.5836(3)	0.086(3)
H75	0.2471	1.2921	0.6231	0.104
C76	0.2426(2)	1.2202(3)	0.5414(3)	0.069(2)
H76	0.2355	1.1581	0.5521	0.083

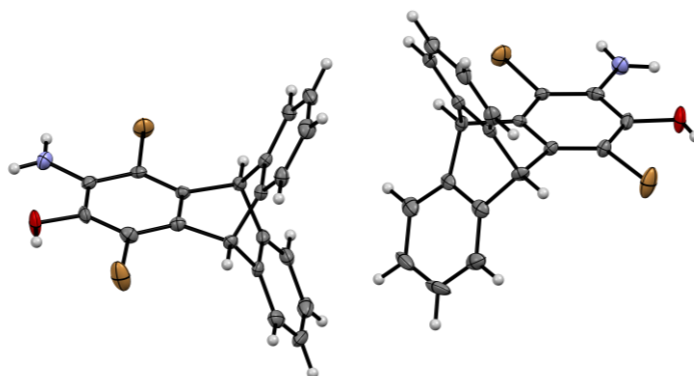


Figure A112. Thermal atomic displacement ellipsoid plot of the asymmetric unit of aminol **31**. The ellipsoids of non-hydrogen atoms are drawn at the 50% probability level and hydrogen atoms are represented by a sphere of arbitrary size.

Table A7. Crystal data and structure refinement for aminol **31**.

Solvent	CHCl ₃	
Empirical formula	C ₂₀ H ₁₃ Br ₂ NO	
Formula weight	443.13	
Temperature	200(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	
Z	8	
Unit cell dimensions	a = 24.646(3) Å	α = 90 deg.
	b = 8.4582(9) Å	β = 109.0316(17) deg.
	c = 16.6615(18) Å	γ = 90 deg.
Volume	3283.5(6) Å ³	
Density (calculated)	1.79 g/cm ³	
Absorption coefficient	4.94 mm ⁻¹	
Crystal shape	brick	
Crystal size	0.167 x 0.149 x 0.100 mm ³	
Crystal colour	brown	
Theta range for data collection	0.9 to 30.0 deg.	
Index ranges	-33 ≤ h ≤ 34, -11 ≤ k ≤ 11, -23 ≤ l ≤ 23	
Reflections collected	29206	
Independent reflections	9534 (R(int) = 0.0743)	
Observed reflections	5638 (I > 2σ(I))	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.75 and 0.62	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data/restraints/parameters	9534 / 0 / 436	
Goodness-of-fit on F ²	0.99	
Final R indices (I > 2σ(I))	R1 = 0.055, wR2 = 0.125	
Largest diff. peak and hole	2.58 and -0.87 eÅ ⁻³	

Table A8. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (Å²) for aminol **31**. U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

Atom	x	y	z	U _{eq}
Br11	0.4337(1)	0.8393(1)	0.4624(1)	0.0293(1)
Br21	0.5319(1)	0.2934(1)	0.7494(1)	0.0394(2)
C11	0.3559(2)	0.5915(5)	0.5346(3)	0.0148(9)
H11	0.3408	0.6751	0.4905	0.018
C21	0.3954(2)	0.3754(5)	0.6487(3)	0.0160(9)
H21	0.4106	0.2918	0.6928	0.019
N11	0.5590(2)	0.7547(4)	0.5615(2)	0.0243(10)
H1A1	0.5475	0.8340	0.5258	0.029
H1B1	0.5959	0.7368	0.5860	0.029
O21	0.5986(1)	0.5265(5)	0.6754(2)	0.0296(11)
H2A1	0.6067	0.4546	0.7122	0.036
O11	0.5590(2)	0.7547(4)	0.5615(2)	0.0243(10)
H1C1	0.5420	0.8228	0.5253	0.029

N21	0.5986(1)	0.5265(5)	0.6754(2)	0.0296(11)
H2B1	0.6136	0.4547	0.7145	0.036
H2C1	0.6211	0.5899	0.6585	0.036
C111	0.4221(2)	0.5820(5)	0.5668(3)	0.0133(8)
C121	0.4600(2)	0.6771(5)	0.5436(3)	0.0146(9)
C131	0.5190(2)	0.6582(5)	0.5791(3)	0.0181(9)
C141	0.5398(2)	0.5398(6)	0.6405(3)	0.0184(10)
C151	0.5013(2)	0.4450(5)	0.6633(3)	0.0174(9)
C161	0.4427(2)	0.4649(5)	0.6281(3)	0.0160(9)
C211	0.3350(2)	0.4251(6)	0.5026(3)	0.0180(9)
C221	0.2995(2)	0.3862(6)	0.4240(3)	0.0260(11)
H221	0.2836	0.4663	0.3832	0.031
C231	0.2864(2)	0.2263(7)	0.4035(4)	0.0332(13)
H231	0.2618	0.1975	0.3486	0.040
C241	0.3097(2)	0.1113(7)	0.4638(4)	0.0354(14)
H241	0.3019	0.0030	0.4497	0.042
C251	0.3447(2)	0.1528(6)	0.5454(3)	0.0267(11)
H251	0.3600	0.0739	0.5873	0.032
C261	0.3566(2)	0.3087(6)	0.5640(3)	0.0204(10)
C311	0.3393(2)	0.6187(5)	0.6141(3)	0.0158(9)
C321	0.3090(2)	0.7450(5)	0.6295(3)	0.0182(9)
H321	0.2952	0.8251	0.5878	0.022
C331	0.2985(2)	0.7547(6)	0.7067(3)	0.0225(10)
H331	0.2774	0.8412	0.7179	0.027
C341	0.3192(2)	0.6356(6)	0.7677(3)	0.0245(11)
H341	0.3121	0.6423	0.8203	0.029
C351	0.3500(2)	0.5084(6)	0.7524(3)	0.0207(10)
H351	0.3639	0.4281	0.7940	0.025
C361	0.3600(2)	0.5005(5)	0.6755(3)	0.0167(9)
Br12	0.0659(1)	0.8395(1)	0.0285(1)	0.0287(1)
Br22	-0.0310(1)	0.2828(1)	0.2164(1)	0.0391(2)
C12	0.1441(2)	0.5897(5)	0.1731(3)	0.0138(9)
H12	0.1591	0.6745	0.1442	0.017
C22	0.1057(2)	0.3696(5)	0.2489(3)	0.0159(9)
H22	0.0910	0.2842	0.2778	0.019
N12	-0.0590(2)	0.7514(5)	0.0063(2)	0.0253(11)
H1A2	-0.0475	0.8318	-0.0175	0.030
H1B2	-0.0959	0.7333	-0.0051	0.030
O22	-0.0984(1)	0.5192(5)	0.0804(2)	0.0305(11)
H2A2	-0.1063	0.4462	0.1089	0.037
O12	-0.0590(2)	0.7514(5)	0.0063(2)	0.0253(11)
H1C2	-0.0419	0.8202	-0.0128	0.030
N22	-0.0984(1)	0.5192(5)	0.0804(2)	0.0305(11)
H2B2	-0.1133	0.4470	0.1050	0.037
H2C2	-0.1210	0.5826	0.0420	0.037
C112	0.0781(2)	0.5791(5)	0.1418(3)	0.0140(9)
C122	0.0395(2)	0.6743(5)	0.0828(3)	0.0148(9)
C132	-0.0193(2)	0.6539(5)	0.0614(3)	0.0176(9)
C142	-0.0396(2)	0.5330(6)	0.1019(3)	0.0177(9)
C152	-0.0010(2)	0.4384(6)	0.1614(3)	0.0200(10)
C162	0.0574(2)	0.4606(5)	0.1823(3)	0.0163(9)
C212	0.1604(2)	0.6139(5)	0.2691(3)	0.0151(9)

C222	0.1900(2)	0.7417(6)	0.3149(3)	0.0192(10)
H222	0.2029	0.8244	0.2870	0.023
C232	0.2007(2)	0.7476(6)	0.4023(3)	0.0233(11)
H232	0.2209	0.8349	0.4342	0.028
C242	0.1820(2)	0.6264(6)	0.4425(3)	0.0256(11)
H242	0.1905	0.6297	0.5024	0.031
C252	0.1509(2)	0.4991(6)	0.3962(3)	0.0208(10)
H252	0.1372	0.4175	0.4239	0.025
C262	0.1403(2)	0.4942(5)	0.3100(3)	0.0172(9)
C312	0.1653(2)	0.4257(6)	0.1611(3)	0.0187(10)
C322	0.2008(2)	0.3872(6)	0.1146(3)	0.0252(11)
H322	0.2152	0.4676	0.0871	0.030
C332	0.2154(2)	0.2288(7)	0.1084(3)	0.0307(12)
H332	0.2399	0.2014	0.0768	0.037
C342	0.1944(2)	0.1130(6)	0.1478(3)	0.0305(12)
H342	0.2043	0.0057	0.1430	0.037
C352	0.1587(2)	0.1517(6)	0.1952(3)	0.0252(11)
H352	0.1445	0.0715	0.2230	0.030
C362	0.1444(2)	0.3072(5)	0.2010(3)	0.0170(9)

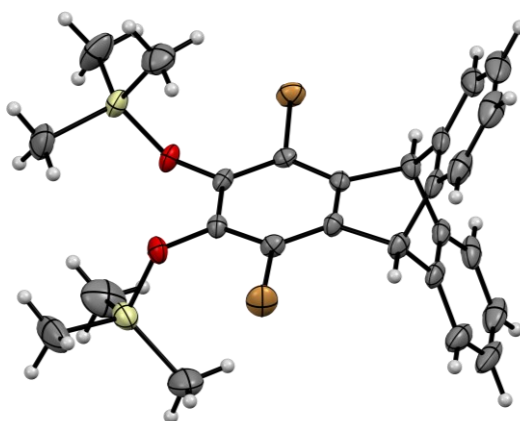


Figure A113. Thermal atomic displacement ellipsoid plot of the asymmetric unit of silylether **33**. The ellipsoids of non-hydrogen atoms are drawn at the 50% probability level and hydrogen atoms are represented by a sphere of arbitrary size.

Table A9. Crystal data and structure refinement for silylether **33**.

Crystallization method	sublimation, 200 °C, 0.1 mbar	
Empirical formula	C ₂₆ H ₂₈ Br ₂ O ₂ Si ₂	
Formula weight	588.48	
Temperature	200(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	P2 ₁ /n	
Z	4	
Unit cell dimensions	a = 9.7437(9) Å	α = 90 deg.
	b = 23.479(2) Å	β = 96.1033(17) deg.
	c = 11.5680(11) Å	γ = 90 deg.
Volume	2631.5(4) Å ³	

Density (calculated)	1.49 g/cm ³
Absorption coefficient	3.19 mm ⁻¹
Crystal shape	plate
Crystal size	0.258 x 0.227 x 0.054 mm ³
Crystal colour	colourless
Theta range for data collection	1.7 to 29.6 deg.
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -32 ≤ k ≤ 30, -16 ≤ l ≤ 15
Reflections collected	22583
Independent reflections	7356 (R(int) = 0.0418)
Observed reflections	5173 (I > 2σ(I))
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.86 and 0.73
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data/restraints/parameters	7356 / 0 / 295
Goodness-of-fit on F ²	1.03
Final R indices (I > 2σ(I))	R1 = 0.044, wR2 = 0.098
Largest diff. peak and hole	1.36 and -0.51 eÅ ⁻³

Table A10. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (Å²) for silylether **33**. U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

Atom	x	y	z	U _{eq}
Br1	0.5366(1)	0.3424(1)	0.0386(1)	0.0408(1)
Br2	0.1210(1)	0.3753(1)	0.4427(1)	0.0324(1)
Si1	0.6246(1)	0.4745(1)	0.2321(1)	0.0350(2)
Si2	0.1820(1)	0.5134(1)	0.2580(1)	0.0297(2)
O1	0.4714(2)	0.4505(1)	0.1675(2)	0.0268(4)
O2	0.2851(2)	0.4647(1)	0.3282(2)	0.0271(4)
C11	0.4259(3)	0.3496(1)	0.1630(2)	0.0238(6)
C12	0.3651(3)	0.3027(1)	0.2077(2)	0.0223(6)
C13	0.3868(3)	0.2399(1)	0.1756(3)	0.0284(6)
H13	0.4482	0.2349	0.1123	0.034
C14	0.2434(3)	0.2151(1)	0.1455(3)	0.0304(7)
C15	0.1961(4)	0.1873(1)	0.0430(3)	0.0427(8)
H15	0.2544	0.1826	-0.0170	0.051
C16	0.0618(4)	0.1665(2)	0.0300(3)	0.0501(10)
H16	0.0283	0.1473	-0.0396	0.060
C17	-0.0231(4)	0.1734(2)	0.1164(4)	0.0510(10)
H17	-0.1147	0.1589	0.1055	0.061
C18	0.0228(3)	0.2012(1)	0.2198(3)	0.0391(8)
H18	-0.0361	0.2060	0.2795	0.047
C19	0.1573(3)	0.2217(1)	0.2330(3)	0.0299(7)
C20	0.4439(3)	0.2124(1)	0.2898(3)	0.0291(6)
C21	0.5704(3)	0.1845(1)	0.3113(3)	0.0419(8)
H21	0.6289	0.1797	0.2513	0.050
C22	0.6090(4)	0.1637(1)	0.4229(4)	0.0523(11)
H22	0.6948	0.1446	0.4390	0.063
C23	0.5251(4)	0.1705(1)	0.5098(3)	0.0468(9)
H23	0.5532	0.1561	0.5853	0.056
C24	0.3989(3)	0.1985(1)	0.4882(3)	0.0363(7)

H24	0.3407	0.2031	0.5485	0.044
C25	0.3595(3)	0.2194(1)	0.3783(3)	0.0288(6)
C26	0.2275(3)	0.2525(1)	0.3389(2)	0.0253(6)
H26	0.1660	0.2573	0.4021	0.030
C27	0.2781(3)	0.3095(1)	0.2943(2)	0.0212(5)
C28	0.2480(3)	0.3636(1)	0.3317(2)	0.0210(5)
C29	0.3116(3)	0.4116(1)	0.2889(2)	0.0212(5)
C30	0.4052(3)	0.4045(1)	0.2071(2)	0.0219(5)
C31	0.6781(4)	0.5270(2)	0.1281(4)	0.0684(13)
H31A	0.7669	0.5436	0.1586	0.103
H31B	0.6084	0.5571	0.1165	0.103
H31C	0.6877	0.5082	0.0537	0.103
C32	0.6035(5)	0.5065(2)	0.3740(4)	0.0690(13)
H32A	0.6924	0.5215	0.4086	0.104
H32B	0.5707	0.4775	0.4255	0.104
H32C	0.5361	0.5376	0.3637	0.104
C33	0.7472(4)	0.4144(2)	0.2589(4)	0.0608(11)
H33A	0.8260	0.4265	0.3129	0.091
H33B	0.7796	0.4025	0.1852	0.091
H33C	0.7006	0.3823	0.2925	0.091
C34	0.2816(4)	0.5686(2)	0.1900(4)	0.0514(10)
H34A	0.2180	0.5946	0.1448	0.077
H34B	0.3423	0.5505	0.1384	0.077
H34C	0.3375	0.5901	0.2506	0.077
C35	0.0872(4)	0.5464(2)	0.3707(3)	0.0551(11)
H35A	0.0257	0.5761	0.3354	0.083
H35B	0.1531	0.5634	0.4309	0.083
H35C	0.0326	0.5173	0.4057	0.083
C36	0.0687(4)	0.4746(2)	0.1465(3)	0.0502(9)
H36A	0.0071	0.5017	0.1022	0.075
H36B	0.0136	0.4467	0.1843	0.075
H36C	0.1252	0.4550	0.0937	0.075

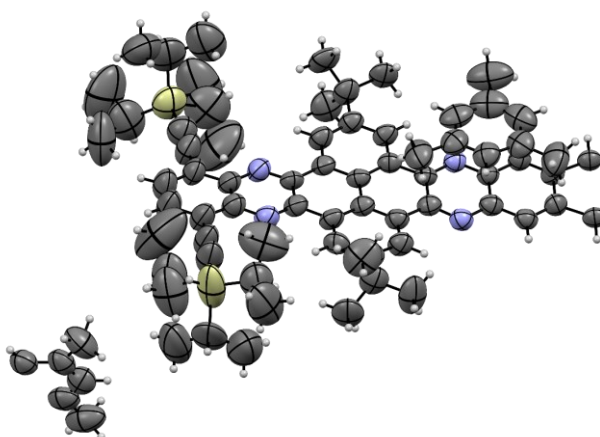


Figure A114. Thermal atomic displacement ellipsoid plot of the asymmetric unit of **trisQPP-TIPS** (solvate β). The ellipsoids of non-hydrogen atoms are drawn at the 50% probability level and hydrogen atoms are represented by a sphere of arbitrary size.

Table A11. Crystal data and structure refinement for **trisQPP-TIPS** (solvate β).

Solvent	mesitylene		
Empirical formula	$C_{216.50}H_{260}N_{12}Si_6$		
Formula weight	3198.89		
Temperature	100(2) K		
Wavelength	1.54178 Å		
Crystal system	trigonal		
Space group	$P\bar{3}c1$		
Z	4		
Unit cell dimensions	a = 29.7216(9) Å	$\alpha = 90$ deg.	
	b = 29.7216(9) Å	$\beta = 90$ deg.	
	c = 34.2552(14) Å	$\gamma = 120$ deg.	
Volume	26206.0(19) Å ³		
Density (calculated)	0.81 g/cm ³		
Absorption coefficient	0.60 mm ⁻¹		
Crystal shape	plate		
Crystal size	0.143 x 0.115 x 0.096 mm ³		
Crystal colour	yellow		
Theta range for data collection	2.6 to 42.1 deg.		
Index ranges	-21 ≤ h ≤ 25, -25 ≤ k ≤ 19, -29 ≤ l ≤ 29		
Reflections collected	48896		
Independent reflections	5981 (R(int) = 0.2381)		
Observed reflections	3410 (I > 2σ(I))		
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents		
Max. and min. transmission	1.63 and 0.59		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²		
Data/restraints/parameters	5981 / 1124 / 740		
Goodness-of-fit on F ²	1.01		
Final R indices (I > 2σ(I))	R1 = 0.086, wR2 = 0.228		
Largest diff. peak and hole	0.46 and -0.38 eÅ ⁻³		

Table A12. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (Å²) for **trisQPP-TIPS**.

U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Si1	0.2557(2)	0.7827(2)	0.3116(1)	0.214(3)
Si2	0.1587(2)	0.8218(2)	0.6364(1)	0.1608(14)
C1	0.2363(4)	0.8010(3)	0.3949(3)	0.138(4)
C2	0.2462(5)	0.7950(4)	0.3623(3)	0.156(5)
C3	0.1935(4)	0.8218(4)	0.5533(3)	0.124(4)
C4	0.1811(4)	0.8241(4)	0.5864(3)	0.131(3)
C5	0.6667	1.3333	0.4407(3)	0.073(3)
H5	0.6667	1.3333	0.4115	0.088
C6	0.6667	1.3333	0.5173(3)	0.074(3)
H6	0.6667	1.3333	0.5465	0.089
C11	0.2264(4)	0.8073(3)	0.4348(3)	0.119(3)
C12	0.2590(4)	0.8544(3)	0.4547(2)	0.095(3)
N13	0.2978(3)	0.8940(3)	0.4356(2)	0.090(2)
C14	0.3290(3)	0.9376(3)	0.4554(2)	0.077(2)
C15	0.3708(3)	0.9810(3)	0.4347(2)	0.079(2)

C16	0.3798(3)	0.9781(3)	0.3956(2)	0.083(2)
H16	0.3569	0.9472	0.3819	0.099
C17	0.4208(3)	1.0180(3)	0.3750(2)	0.091(2)
C18	0.4515(3)	1.0638(3)	0.3955(2)	0.087(2)
H18	0.4778	1.0930	0.3819	0.105
C19	0.4446(3)	1.0681(3)	0.4351(2)	0.073(2)
C20	0.4802(3)	1.1151(3)	0.4565(2)	0.071(2)
N21	0.5157(2)	1.1552(3)	0.4366(2)	0.0759(17)
C22	0.5500(3)	1.1976(3)	0.4573(2)	0.074(2)
C23	0.5890(3)	1.2413(3)	0.4377(2)	0.073(2)
H23	0.5907	1.2412	0.4100	0.088
C24	0.6236(3)	1.2829(3)	0.4577(2)	0.076(2)
C25	0.6227(3)	1.2838(3)	0.5003(2)	0.074(2)
C26	0.5847(3)	1.2429(3)	0.5200(2)	0.072(2)
H26	0.5831	1.2441	0.5477	0.087
C27	0.5477(3)	1.1991(3)	0.4997(2)	0.0660(19)
N28	0.5100(2)	1.1580(2)	0.5193(2)	0.0722(17)
C29	0.4763(3)	1.1165(3)	0.4988(2)	0.0672(19)
C30	0.4343(3)	1.0728(3)	0.5193(2)	0.070(2)
C31	0.4296(3)	1.0737(3)	0.5596(2)	0.078(2)
H31	0.4547	1.1030	0.5738	0.094
C32	0.3893(3)	1.0329(3)	0.5798(2)	0.079(2)
C33	0.3535(3)	0.9907(3)	0.5585(2)	0.084(2)
H33	0.3252	0.9630	0.5719	0.101
C34	0.3571(3)	0.9872(3)	0.5181(2)	0.073(2)
C35	0.3211(3)	0.9417(3)	0.4961(2)	0.073(2)
N36	0.2808(3)	0.9037(3)	0.5148(2)	0.0874(19)
C37	0.2488(3)	0.8598(3)	0.4948(2)	0.086(2)
C38	0.2059(4)	0.8185(3)	0.5136(2)	0.103(3)
C39	0.1751(4)	0.7746(4)	0.4925(3)	0.133(4)
H39	0.1453	0.7471	0.5047	0.160
C40	0.1856(4)	0.7685(4)	0.4540(3)	0.145(4)
H40	0.1639	0.7367	0.4409	0.174
C41	0.4043(3)	1.0267(3)	0.4558(2)	0.070(2)
C42	0.3983(3)	1.0292(3)	0.4976(2)	0.0685(19)
C43	0.4302(4)	1.0105(3)	0.3320(2)	0.108(3)
C431	0.3798(4)	0.9903(4)	0.3086(3)	0.155(4)
H43A	0.3856	0.9831	0.2817	0.233
H43B	0.3690	1.0165	0.3086	0.233
H43C	0.3526	0.9583	0.3207	0.233
C432	0.4465(5)	0.9689(4)	0.3309(3)	0.168(5)
H43D	0.4519	0.9622	0.3038	0.252
H43E	0.4192	0.9367	0.3427	0.252
H43F	0.4789	0.9811	0.3456	0.252
C433	0.4716(4)	1.0608(4)	0.3139(3)	0.157(5)
H43G	0.4792	1.0541	0.2874	0.235
H43H	0.5032	1.0753	0.3298	0.235
H43I	0.4590	1.0856	0.3127	0.235
C44	0.3842(3)	1.0330(3)	0.6243(2)	0.101(3)
C441	0.3832(7)	0.9850(5)	0.6419(3)	0.120(6)
H44A	0.3812	0.9861	0.6704	0.181
H44B	0.4150	0.9848	0.6345	0.181

H44C	0.3529	0.9535	0.6320	0.181
C442	0.3345(5)	1.0327(7)	0.6351(3)	0.134(6)
H44D	0.3300	1.0299	0.6635	0.201
H44E	0.3048	1.0030	0.6226	0.201
H44F	0.3366	1.0650	0.6261	0.201
C443	0.4314(5)	1.0809(5)	0.6424(3)	0.108(5)
H44G	0.4289	1.0785	0.6709	0.162
H44H	0.4320	1.1125	0.6337	0.162
H44I	0.4635	1.0819	0.6341	0.162
C51	0.2183(5)	0.8059(5)	0.2797(3)	0.209(6)
H51	0.2202	0.7956	0.2522	0.251
C52	0.2436(7)	0.8659(6)	0.2803(5)	0.273(10)
H52A	0.2803	0.8818	0.2728	0.409
H52B	0.2255	0.8766	0.2618	0.409
H52C	0.2411	0.8773	0.3066	0.409
C53	0.1618(5)	0.7788(7)	0.2909(4)	0.284(11)
H53A	0.1475	0.7411	0.2901	0.426
H53B	0.1583	0.7892	0.3174	0.426
H53C	0.1427	0.7885	0.2725	0.426
C54	0.2254(6)	0.7115(4)	0.3066(3)	0.211(6)
H54	0.1870	0.6970	0.3067	0.254
C55	0.2386(6)	0.6953(6)	0.2685(4)	0.230(8)
H55A	0.2305	0.7115	0.2468	0.345
H55B	0.2758	0.7065	0.2681	0.345
H55C	0.2183	0.6574	0.2660	0.345
C56	0.2383(11)	0.6859(7)	0.3417(4)	0.350(16)
H56A	0.2296	0.6966	0.3663	0.526
H56B	0.2179	0.6480	0.3393	0.526
H56C	0.2754	0.6971	0.3414	0.526
C57	0.3250(4)	0.8243(5)	0.2991(3)	0.179(5)
H57	0.3334	0.8609	0.3041	0.215
C58	0.3593(6)	0.8150(7)	0.3253(4)	0.244(8)
H58A	0.3496	0.8156	0.3525	0.367
H58B	0.3555	0.7810	0.3194	0.367
H58C	0.3955	0.8421	0.3212	0.367
C59	0.3410(6)	0.8231(7)	0.2575(3)	0.257(9)
H59A	0.3187	0.8292	0.2397	0.386
H59B	0.3773	0.8502	0.2538	0.386
H59C	0.3373	0.7891	0.2520	0.386
C61	0.1904(5)	0.7938(5)	0.6671(3)	0.201(6)
H61	0.1759	0.7892	0.6941	0.241
C62	0.2493(5)	0.8332(6)	0.6693(4)	0.232(8)
H62A	0.2547	0.8667	0.6786	0.348
H62B	0.2658	0.8203	0.6874	0.348
H62C	0.2647	0.8375	0.6433	0.348
C63	0.1798(7)	0.7411(5)	0.6528(4)	0.219(7)
H63A	0.1422	0.7173	0.6518	0.328
H63B	0.1946	0.7447	0.6267	0.328
H63C	0.1956	0.7274	0.6708	0.328
C64	0.0870(4)	0.7853(6)	0.6379(3)	0.223(7)
H64	0.0765	0.8116	0.6316	0.268
C65	0.0624(6)	0.7450(5)	0.6070(5)	0.251(9)

H65A	0.0787	0.7597	0.5818	0.376
H65B	0.0669	0.7153	0.6133	0.376
H65C	0.0252	0.7334	0.6055	0.376
C66	0.0624(8)	0.7636(8)	0.6767(5)	0.328(13)
H66A	0.0790	0.7905	0.6968	0.491
H66B	0.0253	0.7521	0.6754	0.491
H66C	0.0670	0.7340	0.6832	0.491
C67	0.1833(7)	0.8914(5)	0.6514(4)	0.238(7)
H67	0.2220	0.9079	0.6527	0.285
C68	0.1661(7)	0.8943(8)	0.6931(4)	0.314(12)
H68A	0.1739	0.8729	0.7104	0.470
H68B	0.1847	0.9304	0.7021	0.470
H68C	0.1286	0.8815	0.6934	0.470
C69	0.1731(11)	0.9228(7)	0.6228(6)	0.342(14)
H69A	0.1849	0.9193	0.5969	0.513
H69B	0.1357	0.9104	0.6220	0.513
H69C	0.1918	0.9594	0.6307	0.513
C444	0.376(2)	1.0794(15)	0.6339(9)	0.12(2)
H44J	0.3445	1.0744	0.6210	0.141
H44K	0.3726	1.0814	0.6622	0.141
H44L	0.4060	1.1117	0.6246	0.141
C445	0.4332(13)	1.041(3)	0.6443(10)	0.14(2)
H44M	0.4288	1.0408	0.6727	0.174
H44N	0.4395	1.0127	0.6370	0.174
H44O	0.4627	1.0742	0.6362	0.174
C446	0.3359(16)	0.9835(13)	0.6387(11)	0.15(2)
H44P	0.3050	0.9795	0.6253	0.177
H44Q	0.3399	0.9533	0.6332	0.177
H44R	0.3320	0.9860	0.6669	0.177
C71	0.6190(5)	1.1421(4)	0.5217(3)	0.136(4)
C72	0.5813(4)	1.0964(4)	0.5050(3)	0.118(3)
H72	0.5549	1.0710	0.5212	0.141
C73	0.5806(4)	1.0861(4)	0.4652(3)	0.102(3)
C74	0.6202(3)	1.1225(3)	0.4426(3)	0.099(3)
H74	0.6206	1.1155	0.4156	0.119
C75	0.6595(4)	1.1689(4)	0.4575(3)	0.109(3)
C76	0.6579(4)	1.1771(4)	0.4975(3)	0.125(3)
H76	0.6849	1.2082	0.5086	0.151
C77	0.6182(6)	1.1521(5)	0.5649(3)	0.181(6)
H77A	0.6398	1.1894	0.5700	0.271
H77B	0.6318	1.1331	0.5794	0.271
H77C	0.5824	1.1402	0.5731	0.271
C78	0.5393(4)	1.0367(3)	0.4475(3)	0.129(3)
H78A	0.5383	1.0411	0.4193	0.193
H78B	0.5055	1.0277	0.4589	0.193
H78C	0.5469	1.0087	0.4529	0.193
C79	0.7020(4)	1.2086(4)	0.4320(3)	0.152(4)
H79A	0.7330	1.2297	0.4478	0.228
H79B	0.6904	1.2311	0.4200	0.228
H79C	0.7103	1.1909	0.4114	0.228
C81	0.0000	0.6557(5)	0.2500	0.117(4)
C82	0.0462(4)	0.6549(4)	0.2459(3)	0.118(3)

H82	0.0780	0.6868	0.2433	0.141
C83	0.0470(3)	0.6082(4)	0.2455(2)	0.106(3)
C84	0.0000	0.5622(5)	0.2500	0.107(4)
H84	0.0000	0.5303	0.2500	0.129
C87	0.0000	0.7063(4)	0.2500	0.167(7)
H87A	0.0203	0.7274	0.2723	0.251
H87B	-0.0358	0.6994	0.2520	0.251
H87C	0.0155	0.7250	0.2257	0.251
C88	0.0970(4)	0.6082(5)	0.2414(3)	0.152(4)
H88A	0.0899	0.5738	0.2328	0.228
H88B	0.1149	0.6165	0.2666	0.228
H88C	0.1189	0.6343	0.2220	0.228

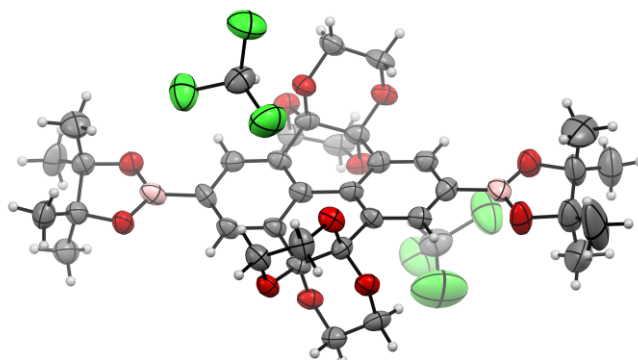


Figure A115. Thermal atomic displacement ellipsoid plot of the asymmetric unit of tetraketale **85**. The ellipsoids of non-hydrogen atoms are drawn at the 50% probability level and hydrogen atoms are represented by a sphere of arbitrary size.

Table A13. Crystal data and structure refinement for tetraketale **85**.

Crystallization method	vapor diffusion of <i>n</i> -pentane into CHCl ₃ solution	
Empirical formula	C ₃₈ H ₄₆ B ₂ Cl ₆ O ₁₂	
Formula weight	929.07	
Temperature	200(2) K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	orthorhombic	
Space group	<i>Pca</i> 2 ₁	
<i>Z</i>	4	
Unit cell dimensions	a = 14.1458(7) Å	α = 90 deg.
	b = 30.959(2) Å	β = 90 deg.
	c = 10.0592(4) Å	γ = 90 deg.
Volume	4405.3(4) Å ³	
Density (calculated)	1.40 g/cm ³	
Absorption coefficient	4.05 mm ⁻¹	
Crystal shape	plate	
Crystal size	0.168 x 0.076 x 0.031 mm ³	
Crystal colour	colourless	
Theta range for data collection	4.3 to 60.0 deg.	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 13, -20 ≤ k ≤ 34, -6 ≤ l ≤ 11	
Reflections collected	11924	
Independent reflections	4632 (R(int) = 0.0534)	

Observed reflections	3118 ($I > 2\sigma(I)$)
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	2.03 and 0.59
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data/restraints/parameters	4632 / 1 / 524
Goodness-of-fit on F^2	1.02
Final R indices ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0.080, wR2 = 0.211
Absolute structure parameter	0.30(6)
Largest diff. peak and hole	0.48 and -0.38 $e\text{\AA}^{-3}$

Table A14. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2) for tetraketale **85**. U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

Atom	x	y	z	U_{eq}
C11	0.4958(7)	0.2401(3)	0.4635(10)	0.045(2)
C12	0.4351(7)	0.2093(3)	0.5240(10)	0.044(2)
C13	0.4105(7)	0.1724(4)	0.4551(11)	0.048(3)
H13	0.3697	0.1519	0.4956	0.058
C14	0.4446(7)	0.1647(3)	0.3273(10)	0.046(2)
C15	0.5039(7)	0.1946(3)	0.2692(10)	0.044(2)
H15	0.5291	0.1893	0.1832	0.053
C16	0.5273(6)	0.2330(3)	0.3364(9)	0.040(2)
C17	0.4040(7)	0.2158(4)	0.6667(10)	0.045(2)
C18	0.5888(7)	0.2672(3)	0.2673(10)	0.042(2)
C21	0.5227(7)	0.2796(4)	0.5390(10)	0.044(2)
C22	0.4787(7)	0.2904(3)	0.6571(10)	0.041(2)
C23	0.5041(7)	0.3271(3)	0.7259(12)	0.049(3)
H23	0.4720	0.3344	0.8058	0.058
C24	0.5768(7)	0.3538(3)	0.6793(11)	0.047(3)
C25	0.6217(7)	0.3420(3)	0.5620(10)	0.044(2)
H25	0.6719	0.3595	0.5300	0.053
C26	0.5964(6)	0.3058(4)	0.4901(10)	0.043(2)
C27	0.3965(7)	0.2630(3)	0.7092(10)	0.043(2)
C29	0.6504(6)	0.2919(3)	0.3678(10)	0.041(2)
O31	0.4747(5)	0.1942(2)	0.7409(6)	0.0480(18)
O32	0.3872(5)	0.2660(2)	0.8513(7)	0.0500(18)
C31	0.4619(8)	0.1976(4)	0.8854(10)	0.054(3)
H31A	0.5146	0.1831	0.9322	0.065
H31B	0.4019	0.1837	0.9124	0.065
C32	0.4600(7)	0.2440(4)	0.9195(10)	0.049(3)
H32A	0.4505	0.2472	1.0165	0.059
H32B	0.5216	0.2571	0.8964	0.059
O33	0.3167(5)	0.1932(2)	0.6918(8)	0.0525(18)
O34	0.3158(5)	0.2826(2)	0.6553(7)	0.0521(19)
C33	0.2374(7)	0.2146(4)	0.6320(13)	0.061(3)
H33A	0.1791	0.1980	0.6509	0.073
H33B	0.2462	0.2154	0.5344	0.073
C34	0.2264(7)	0.2592(4)	0.6828(12)	0.057(3)
H34A	0.2138	0.2588	0.7796	0.069
H34B	0.1729	0.2737	0.6379	0.069

O35	0.6433(5)	0.2493(2)	0.1639(7)	0.0496(18)
O36	0.7241(5)	0.2656(2)	0.4117(7)	0.0481(18)
C35	0.7221(7)	0.2235(4)	0.2115(12)	0.053(3)
H35A	0.7606	0.2138	0.1349	0.064
H35B	0.6976	0.1975	0.2573	0.064
C36	0.7830(8)	0.2486(4)	0.3052(12)	0.055(3)
H36A	0.8328	0.2297	0.3425	0.066
H36B	0.8140	0.2727	0.2573	0.066
O37	0.5233(5)	0.2944(2)	0.2027(7)	0.0522(19)
O38	0.6938(5)	0.3284(2)	0.3050(7)	0.0472(17)
C37	0.5733(10)	0.3297(4)	0.1351(11)	0.062(3)
H37A	0.5271	0.3485	0.0889	0.075
H37B	0.6169	0.3177	0.0677	0.075
C38	0.6278(8)	0.3557(4)	0.2331(11)	0.055(3)
H38A	0.6629	0.3788	0.1862	0.066
H38B	0.5837	0.3696	0.2966	0.066
B1	0.4205(9)	0.1228(4)	0.2512(15)	0.054(3)
O11	0.3625(6)	0.0909(3)	0.2990(8)	0.064(2)
O12	0.4551(7)	0.1135(3)	0.1275(8)	0.073(3)
C41	0.3485(10)	0.0594(4)	0.1905(15)	0.074(4)
C42	0.4311(13)	0.0684(5)	0.0977(16)	0.092(5)
C43	0.3392(14)	0.0162(5)	0.244(2)	0.108(6)
H43A	0.2991	0.0169	0.3232	0.162
H43B	0.4018	0.0050	0.2673	0.162
H43C	0.3104	-0.0026	0.1767	0.162
C44	0.2570(12)	0.0739(6)	0.123(2)	0.122(7)
H44A	0.2305	0.0498	0.0721	0.183
H44B	0.2704	0.0981	0.0631	0.183
H44C	0.2115	0.0831	0.1908	0.183
C45	0.5205(15)	0.0432(6)	0.147(3)	0.161(12)
H45A	0.5068	0.0122	0.1480	0.241
H45B	0.5372	0.0528	0.2365	0.241
H45C	0.5734	0.0488	0.0862	0.241
C46	0.423(2)	0.0635(8)	-0.048(2)	0.183(13)
H46A	0.4084	0.0334	-0.0692	0.274
H46B	0.4832	0.0716	-0.0893	0.274
H46C	0.3727	0.0824	-0.0808	0.274
B2	0.5986(9)	0.3965(5)	0.7531(12)	0.052(3)
O21	0.5587(5)	0.4073(2)	0.8720(7)	0.0525(18)
O22	0.6600(5)	0.4280(2)	0.7057(7)	0.0494(18)
C51	0.5760(7)	0.4526(3)	0.8945(11)	0.049(3)
C52	0.5963(10)	0.4593(4)	1.0435(11)	0.068(4)
H52A	0.6108	0.4897	1.0600	0.102
H52B	0.6503	0.4414	1.0699	0.102
H52C	0.5406	0.4509	1.0953	0.102
C53	0.4904(9)	0.4770(4)	0.8479(16)	0.074(4)
H53A	0.4973	0.5077	0.8706	0.111
H53B	0.4339	0.4654	0.8913	0.111
H53C	0.4842	0.4740	0.7513	0.111
C54	0.6679(7)	0.4612(4)	0.8095(12)	0.051(3)
C55	0.7611(8)	0.4522(4)	0.8805(13)	0.064(3)
H55A	0.7738	0.4753	0.9448	0.096

H55B	0.8124	0.4510	0.8152	0.096
H55C	0.7570	0.4245	0.9273	0.096
C56	0.6716(9)	0.5046(4)	0.7419(13)	0.065(3)
H56A	0.6731	0.5275	0.8091	0.098
H56B	0.6155	0.5082	0.6858	0.098
H56C	0.7285	0.5063	0.6866	0.098
C61	0.5989(10)	0.1193(5)	0.6121(16)	0.080(4)
H61	0.5635	0.1471	0.6197	0.096
Cl1	0.6767(5)	0.1249(3)	0.4853(8)	0.192(3)
Cl2	0.5166(4)	0.0792(1)	0.5820(7)	0.130(2)
Cl3	0.6545(4)	0.1107(2)	0.7619(6)	0.1237(17)
C62	0.3012(9)	0.3732(5)	0.5030(14)	0.072(4)
H62	0.3039	0.3482	0.5659	0.087
Cl4	0.3586(4)	0.3575(2)	0.3614(6)	0.1269(18)
Cl5	0.1803(3)	0.3835(2)	0.4717(6)	0.1120(15)
Cl6	0.3538(3)	0.4155(1)	0.5809(5)	0.1015(14)

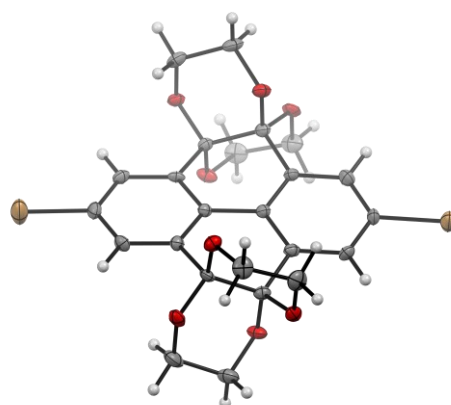


Figure A116. Thermal atomic displacement ellipsoid plot of the asymmetric unit of tetraketale **87**. The ellipsoids of non-hydrogen atoms are drawn at the 50% probability level and hydrogen atoms are represented by a sphere of arbitrary size.

Table A15. Crystal data and structure refinement for tetraketale **87**.

Crystalization method	Evaporation of CHCl_3 solution	
Empirical formula	$\text{C}_{24.50}\text{H}_{20.50}\text{Br}_2\text{Cl}_{1.50}\text{O}_8$	
Formula weight	655.90	
Temperature	200(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	$C2/c$	
Z	8	
Unit cell dimensions	$a = 14.9738(15)$ Å	$\alpha = 90$ deg.
	$b = 12.7847(13)$ Å	$\beta = 104.9464(17)$ deg.
	$c = 25.697(3)$ Å	$\gamma = 90$ deg.
Volume	$4752.8(9)$ Å ³	
Density (calculated)	1.83 g/cm ³	

Absorption coefficient	3.63 mm ⁻¹
Crystal shape	brick
Crystal size	0.153 x 0.140 x 0.110 mm ³
Crystal colour	colourless
Theta range for data collection	1.6 to 29.3 deg.
Index ranges	?≤h≤?, ?≤k≤?, ?≤l≤?
Reflections collected	18796
Independent reflections	5892 (R(int) = 0.0570)
Observed reflections	3977 (I > 2σ(I))
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.75 and 0.62
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data/restraints/parameters	5892 / 21 / 343
Goodness-of-fit on F ²	1.09
Final R indices (I>2σ(I))	R1 = 0.054, wR2 = 0.137
Largest diff. peak and hole	0.79 and -0.86 eÅ ⁻³

Table A16. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (Å²) for tetraketale **87**. U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

Atom	x	y	z	U _{eq}
Br1	0.5572(1)	0.2663(1)	0.6892(1)	0.0386(2)
Br2	0.4089(1)	1.0632(1)	0.5521(1)	0.0332(2)
C1	0.6415(3)	0.6169(3)	0.6026(2)	0.0146(8)
C2	0.5962(3)	0.7044(3)	0.5615(2)	0.0166(8)
C3	0.3357(3)	0.7187(3)	0.6461(2)	0.0154(8)
C4	0.3310(3)	0.5987(3)	0.6410(2)	0.0146(8)
C11	0.4863(3)	0.6051(3)	0.6224(1)	0.0134(8)
C12	0.5700(3)	0.5560(3)	0.6208(2)	0.0130(8)
C13	0.5917(3)	0.4554(3)	0.6404(2)	0.0168(8)
H13	0.6482	0.4235	0.6389	0.020
C14	0.5302(3)	0.4034(3)	0.6620(2)	0.0183(9)
C15	0.4475(3)	0.4504(3)	0.6636(2)	0.0169(8)
H15	0.4051	0.4133	0.6786	0.020
C16	0.4255(3)	0.5506(3)	0.6439(2)	0.0142(8)
C21	0.4652(3)	0.7127(3)	0.6031(2)	0.0143(8)
C22	0.3920(3)	0.7689(3)	0.6134(2)	0.0154(8)
C23	0.3737(3)	0.8720(3)	0.5974(2)	0.0179(9)
H23	0.3223	0.9079	0.6041	0.022
C24	0.4309(3)	0.9204(3)	0.5720(2)	0.0189(9)
C25	0.5021(3)	0.8678(3)	0.5608(2)	0.0210(9)
H25	0.5407	0.9025	0.5421	0.025
C26	0.5199(3)	0.7635(3)	0.5762(2)	0.0153(8)
O31	0.6967(2)	0.5498(2)	0.5818(1)	0.0171(6)
C32	0.6494(3)	0.5097(3)	0.5287(2)	0.0214(9)
H32A	0.5974	0.4644	0.5317	0.026
H32B	0.6929	0.4668	0.5145	0.026
C33	0.6131(3)	0.5983(3)	0.4901(2)	0.0233(10)
H33A	0.6654	0.6413	0.4855	0.028

H33B	0.5808	0.5693	0.4545	0.028
O34	0.5506(2)	0.6626(2)	0.5099(1)	0.0185(6)
O35	0.6664(2)	0.7722(2)	0.5552(1)	0.0185(6)
C36	0.7255(3)	0.8143(3)	0.6047(2)	0.0271(10)
H36A	0.6877	0.8565	0.6234	0.033
H36B	0.7724	0.8609	0.5960	0.033
C37	0.7739(3)	0.7270(4)	0.6420(2)	0.0245(10)
H37A	0.8163	0.6880	0.6251	0.029
H37B	0.8101	0.7563	0.6767	0.029
O38	0.7029(2)	0.6597(2)	0.6503(1)	0.0190(6)
O41	0.2430(2)	0.7620(2)	0.6321(1)	0.0186(6)
C42	0.1818(3)	0.7276(4)	0.5808(2)	0.0267(10)
H42A	0.2063	0.7523	0.5506	0.032
H42B	0.1196	0.7581	0.5764	0.032
C43	0.1753(3)	0.6109(4)	0.5794(2)	0.0245(10)
H43A	0.1449	0.5861	0.6071	0.029
H43B	0.1382	0.5873	0.5437	0.029
O44	0.2693(2)	0.5685(2)	0.5901(1)	0.0192(6)
O45	0.2942(2)	0.5538(2)	0.6795(1)	0.0197(6)
C46	0.3409(3)	0.5880(4)	0.7337(2)	0.0288(11)
H46A	0.4055	0.5625	0.7431	0.035
H46B	0.3095	0.5579	0.7597	0.035
C47	0.3404(3)	0.7056(4)	0.7373(2)	0.0275(10)
H47A	0.2759	0.7311	0.7303	0.033
H47B	0.3741	0.7279	0.7741	0.033
O48	0.3826(2)	0.7489(2)	0.6995(1)	0.0208(6)
C51	0.9868(10)	0.4678(9)	0.7575(5)	0.090(8)
H51	0.9964	0.3940	0.7472	0.108
Cl1	0.9198(3)	0.4667(4)	0.8036(1)	0.0790(11)
Cl2	0.9165(7)	0.5317(8)	0.7015(3)	0.133(4)
Cl3	1.0948(6)	0.5250(7)	0.7853(3)	0.085(2)

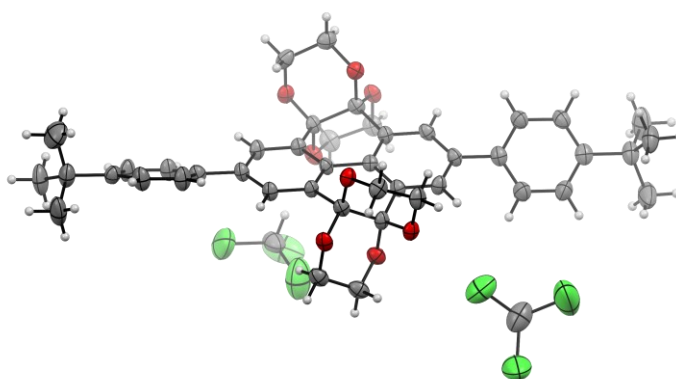


Figure A117. Thermal atomic displacement ellipsoid plot of the asymmetric unit of tetraketale **88a**. The ellipsoids of non-hydrogen atoms are drawn at the 50% probability level and hydrogen atoms are represented by a sphere of arbitrary size.

Table A17. Crystal data and structure refinement for tetraketale **88a**.

Crystallization method	Evaporation of CHCl ₃ solution
Empirical formula	C ₄₆ H ₄₈ Cl ₆ O ₈
Formula weight	941.54
Temperature	200(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	triclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$
Z	2
Unit cell dimensions	a = 11.8330(9) Å α = 67.323(2) deg. b = 14.4446(12) Å β = 75.922(2) deg. c = 14.4897(12) Å γ = 80.763(2) deg.
Volume	2210.4(3) Å ³
Density (calculated)	1.41 g/cm ³
Absorption coefficient	0.44 mm ⁻¹
Crystal shape	brick
Crystal size	0.143 x 0.094 x 0.059 mm ³
Crystal colour	colourless
Theta range for data collection	1.5 to 23.3 deg.
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -16 ≤ k ≤ 16, -16 ≤ l ≤ 16
Reflections collected	24442
Independent reflections	6329 (R(int) = 0.0702)
Observed reflections	3563 (I > 2σ(I))
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.96 and 0.89
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data/restraints/parameters	6329 / 720 / 585
Goodness-of-fit on F ²	1.05
Final R indices (I > 2σ(I))	R1 = 0.067, wR2 = 0.153
Largest diff. peak and hole	0.44 and -0.58 eÅ ⁻³

Table A18. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (Å²) for tetraketale **88a**. U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

Atom	x	y	z	U _{eq}
C1	0.6663(4)	0.2094(3)	0.5120(3)	0.0297(10)
C2	0.5674(4)	0.1695(3)	0.4883(3)	0.0302(11)
C3	0.5822(4)	0.4860(3)	0.1744(3)	0.0287(10)
C4	0.5730(4)	0.5443(3)	0.2460(3)	0.0291(10)
C11	0.5734(4)	0.3263(3)	0.3299(3)	0.0276(11)
C12	0.5511(4)	0.2246(3)	0.3786(3)	0.0265(10)
C13	0.5062(4)	0.1769(3)	0.3302(3)	0.0304(11)
H13	0.4909	0.1080	0.3646	0.036
C14	0.4829(4)	0.2274(3)	0.2322(3)	0.0316(11)
C15	0.5069(4)	0.3286(3)	0.1844(3)	0.0315(11)
H15	0.4926	0.3647	0.1175	0.038
C16	0.5510(4)	0.3778(3)	0.2317(3)	0.0272(11)
C21	0.6198(4)	0.3779(3)	0.3807(3)	0.0253(10)
C22	0.6228(4)	0.4828(3)	0.3407(3)	0.0288(11)

C23	0.6664(4)	0.5305(3)	0.3901(3)	0.0304(11)
H23	0.6669	0.6018	0.3626	0.037
C24	0.7095(4)	0.4764(3)	0.4789(3)	0.0300(11)
C25	0.7066(4)	0.3723(3)	0.5171(3)	0.0314(11)
H25	0.7361	0.3339	0.5772	0.038
C26	0.6622(4)	0.3233(3)	0.4705(3)	0.0288(11)
C31	0.4325(4)	0.1773(3)	0.1817(3)	0.0346(12)
C32	0.4494(4)	0.2071(3)	0.0760(4)	0.0383(13)
H32	0.4974	0.2607	0.0338	0.046
C33	0.3980(4)	0.1605(4)	0.0309(4)	0.0415(13)
H33	0.4121	0.1832	-0.0414	0.050
C34	0.3276(4)	0.0831(4)	0.0864(4)	0.0356(12)
C35	0.3104(5)	0.0528(4)	0.1908(4)	0.0446(14)
H35	0.2619	-0.0006	0.2321	0.054
C36	0.3617(5)	0.0977(4)	0.2375(4)	0.0435(13)
H36	0.3483	0.0735	0.3100	0.052
C38	0.2697(5)	0.0308(4)	0.0373(4)	0.0482(14)
C381	0.3188(6)	0.0590(5)	-0.0765(4)	0.0661(18)
H38A	0.2788	0.0245	-0.1045	0.099
H38B	0.4026	0.0387	-0.0875	0.099
H38C	0.3067	0.1319	-0.1110	0.099
C382	0.1374(5)	0.0621(5)	0.0524(5)	0.080(2)
H38D	0.1001	0.0319	0.0184	0.119
H38E	0.1253	0.1356	0.0228	0.119
H38F	0.1029	0.0388	0.1255	0.119
C383	0.2892(6)	-0.0820(4)	0.0885(5)	0.072(2)
H38G	0.2506	-0.1158	0.0588	0.108
H38H	0.2565	-0.1017	0.1618	0.108
H38I	0.3732	-0.1017	0.0782	0.108
C41	0.7615(4)	0.5254(3)	0.5300(3)	0.0338(11)
C42	0.8592(5)	0.4815(4)	0.5724(4)	0.0464(14)
H42	0.8945	0.4195	0.5670	0.056
C43	0.9068(5)	0.5262(4)	0.6227(4)	0.0484(14)
H43	0.9726	0.4932	0.6522	0.058
C44	0.8602(4)	0.6169(4)	0.6305(4)	0.0379(12)
C45	0.7640(4)	0.6607(4)	0.5891(4)	0.0406(13)
H45	0.7291	0.7226	0.5951	0.049
C46	0.7151(4)	0.6173(4)	0.5380(4)	0.0388(12)
H46	0.6494	0.6510	0.5085	0.047
C48	0.9111(5)	0.6649(4)	0.6887(4)	0.0477(14)
C481	0.8328(5)	0.6470(5)	0.7926(4)	0.0584(16)
H48A	0.8612	0.6812	0.8283	0.088
H48B	0.8337	0.5746	0.8324	0.088
H48C	0.7528	0.6735	0.7843	0.088
C482	1.0347(5)	0.6188(6)	0.7032(6)	0.085(2)
H48D	1.0679	0.6557	0.7334	0.127
H48E	1.0840	0.6233	0.6368	0.127
H48F	1.0312	0.5481	0.7485	0.127
C483	0.9171(6)	0.7773(5)	0.6308(5)	0.078(2)
H48G	0.9452	0.8072	0.6706	0.117
H48H	0.8392	0.8081	0.6196	0.117
H48I	0.9709	0.7893	0.5648	0.117

O51	0.6629(3)	0.1685(2)	0.6189(2)	0.0337(8)
C51	0.5512(4)	0.1884(4)	0.6778(3)	0.0385(12)
H51A	0.5332	0.2619	0.6591	0.046
H51B	0.5535	0.1587	0.7514	0.046
O52	0.4581(3)	0.1844(2)	0.5490(2)	0.0340(8)
C52	0.4582(4)	0.1435(4)	0.6570(3)	0.0390(12)
H52A	0.4735	0.0694	0.6799	0.047
H52B	0.3808	0.1590	0.6954	0.047
O53	0.7764(3)	0.1771(2)	0.4657(2)	0.0369(8)
C53	0.7940(4)	0.0700(3)	0.4912(4)	0.0409(13)
H53A	0.7916	0.0361	0.5654	0.049
H53B	0.8717	0.0528	0.4545	0.049
O54	0.5870(3)	0.0633(2)	0.5129(2)	0.0352(8)
C54	0.7010(4)	0.0344(4)	0.4621(4)	0.0410(13)
H54A	0.7071	0.0645	0.3872	0.049
H54B	0.7112	-0.0397	0.4822	0.049
O55	0.5146(3)	0.5385(2)	0.0985(2)	0.0338(8)
C55	0.3951(4)	0.5603(4)	0.1411(4)	0.0412(13)
H55A	0.3584	0.4967	0.1850	0.049
H55B	0.3513	0.5961	0.0855	0.049
O56	0.4561(3)	0.5715(2)	0.2823(2)	0.0333(8)
C56	0.3899(4)	0.6243(4)	0.2030(4)	0.0389(12)
H56A	0.4230	0.6894	0.1586	0.047
H56B	0.3077	0.6381	0.2338	0.047
O57	0.6986(3)	0.4778(2)	0.1214(2)	0.0347(8)
C57	0.7498(4)	0.5731(4)	0.0667(4)	0.0402(13)
H57A	0.7062	0.6160	0.0129	0.048
H57B	0.8319	0.5621	0.0336	0.048
O58	0.6274(3)	0.6374(2)	0.1910(2)	0.0324(8)
C58	0.7458(4)	0.6245(4)	0.1398(4)	0.0392(12)
H58A	0.7941	0.5838	0.1907	0.047
H58B	0.7783	0.6910	0.1022	0.047
C61	0.8363(7)	0.2797(6)	0.0973(7)	0.066(3)
H61	0.7747	0.3253	0.1225	0.079
CI1	0.8867(4)	0.1913(2)	0.2003(2)	0.1327(15)
CI2	0.9463(3)	0.3514(2)	0.0125(3)	0.1193(15)
CI3	0.7727(3)	0.2191(3)	0.0449(4)	0.1415(17)
C62	1.0638(6)	0.2034(5)	0.6685(5)	0.087(2)
H62	1.1093	0.2467	0.6020	0.104
CI4	1.0488(3)	0.2595(2)	0.7553(2)	0.1811(15)
CI5	1.1411(2)	0.0866(2)	0.7085(2)	0.1343(10)
CI6	0.9298(2)	0.1882(2)	0.6488(2)	0.0963(7)
C61B	0.838(2)	0.2925(19)	0.0670(17)	0.097(12)
H61B	0.7792	0.3450	0.0833	0.116
CI1B	0.8774(13)	0.3161(16)	-0.0608(13)	0.207(10)
CI2B	0.7893(15)	0.1739(11)	0.1260(15)	0.155(8)
CI3B	0.9622(16)	0.279(2)	0.113(2)	0.260(11)

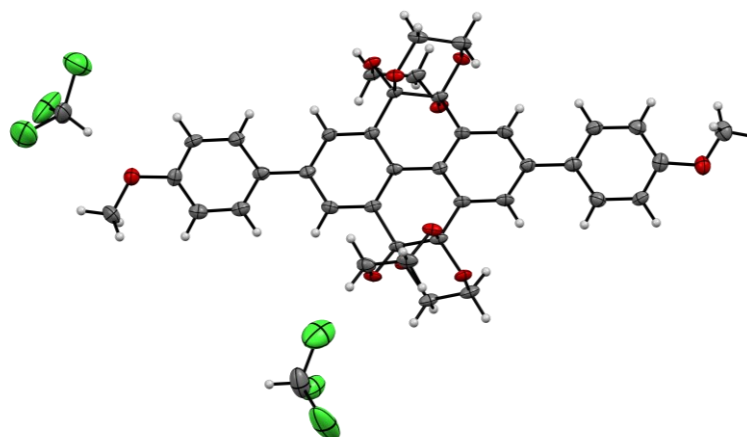


Figure A118. Thermal atomic displacement ellipsoid plot of the asymmetric unit of tetraketale **88b**. The ellipsoids of non-hydrogen atoms are drawn at the 50% probability level and hydrogen atoms are represented by a sphere of arbitrary size.

Table A19. Crystal data and structure refinement for tetraketale **88b**.

Solvent	CHCl ₃
Empirical formula	C ₄₀ H ₃₆ Cl ₆ O ₁₀
Formula weight	889.39
Temperature	200(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	orthorhombic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Z	4
Unit cell dimensions	a = 9.7315(4) Å α = 90 deg. b = 11.0561(5) Å β = 90 deg. c = 36.2000(16) Å γ = 90 deg.
Volume	3894.8(3) Å ³
Density (calculated)	1.52 g/cm ³
Absorption coefficient	0.50 mm ⁻¹
Crystal shape	plank
Crystal size	0.171 x 0.101 x 0.053 mm ³
Crystal colour	colourless
Theta range for data collection	1.1 to 27.9 deg.
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 14, -47 ≤ l ≤ 47
Reflections collected	45558
Independent reflections	9313 (R(int) = 0.0775)
Observed reflections	6679 (I > 2σ(I))
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.96 and 0.91
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data/restraints/parameters	9313 / 0 / 507
Goodness-of-fit on F ²	1.04
Final R indices (I > 2σ(I))	R1 = 0.065, wR2 = 0.156
Absolute structure parameter	0.06(4)
Largest diff. peak and hole	0.89 and -0.72 eÅ ⁻³

Table A20. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2) for tetraketale **88b**. U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

Atom	x	y	z	U_{eq}
C11	0.2760(5)	0.6371(4)	0.6375(1)	0.0225(10)
O12	0.2395(4)	0.5403(3)	0.6614(1)	0.0249(8)
C13	0.2973(6)	0.5523(5)	0.6978(1)	0.0293(12)
H13A	0.2722	0.4809	0.7128	0.035
H13B	0.2592	0.6251	0.7099	0.035
C14	0.4515(6)	0.5626(5)	0.6956(1)	0.0285(12)
H14A	0.4895	0.5775	0.7206	0.034
H14B	0.4907	0.4859	0.6862	0.034
O15	0.4886(4)	0.6601(3)	0.6715(1)	0.0249(8)
C16	0.4334(5)	0.6509(4)	0.6358(1)	0.0206(10)
O17	0.4943(4)	0.5465(3)	0.6193(1)	0.0255(8)
C18	0.4383(6)	0.5193(5)	0.5837(2)	0.0313(12)
H18A	0.4830	0.4459	0.5737	0.038
H18B	0.4567	0.5872	0.5666	0.038
C19	0.2862(6)	0.4989(5)	0.5866(2)	0.0312(12)
H19A	0.2475	0.4828	0.5618	0.037
H19B	0.2678	0.4276	0.6024	0.037
O20	0.2215(4)	0.6052(3)	0.6025(1)	0.0273(8)
C21	0.2533(5)	1.0939(4)	0.6369(1)	0.0206(10)
O22	0.3273(4)	1.1264(3)	0.6686(1)	0.0262(8)
C23	0.4037(6)	1.2388(5)	0.6645(2)	0.0305(12)
H23A	0.4560	1.2559	0.6873	0.037
H23B	0.3392	1.3067	0.6602	0.037
C24	0.4994(6)	1.2275(5)	0.6327(1)	0.0266(11)
H24A	0.5493	1.3047	0.6293	0.032
H24B	0.5680	1.1636	0.6380	0.032
O25	0.4264(4)	1.1977(3)	0.5994(1)	0.0240(7)
C26	0.3503(5)	1.0874(4)	0.6027(1)	0.0205(10)
O27	0.2736(4)	1.0763(3)	0.5699(1)	0.0253(8)
C28	0.1706(6)	1.1694(5)	0.5652(2)	0.0290(12)
H28A	0.1181	1.1547	0.5422	0.035
H28B	0.2156	1.2495	0.5632	0.035
C29	0.0753(6)	1.1687(5)	0.5975(2)	0.0326(12)
H29A	0.0070	1.2345	0.5949	0.039
H29B	0.0251	1.0908	0.5985	0.039
O30	0.1528(4)	1.1852(3)	0.6315(1)	0.0264(8)
C31	0.2625(5)	0.8644(4)	0.6373(1)	0.0203(10)
C32	0.1894(5)	0.9712(4)	0.6454(1)	0.0222(10)
C33	0.0652(5)	0.9664(5)	0.6633(1)	0.0255(11)
H33	0.0189	1.0397	0.6690	0.031
C34	0.0050(5)	0.8564(5)	0.6735(1)	0.0253(11)
C35	0.0778(5)	0.7508(5)	0.6652(1)	0.0257(11)
H35	0.0396	0.6749	0.6719	0.031
C36	0.2037(5)	0.7537(4)	0.6476(1)	0.0222(10)
C41	0.3955(5)	0.8701(4)	0.6190(1)	0.0198(10)
C42	0.4787(5)	0.7667(4)	0.6164(1)	0.0216(10)

C43	0.6061(5)	0.7727(5)	0.5993(1)	0.0255(11)
H43	0.6619	0.7022	0.5982	0.031
C44	0.6536(5)	0.8795(5)	0.5839(1)	0.0234(10)
C45	0.5693(5)	0.9814(5)	0.5859(1)	0.0245(11)
H45	0.5998	1.0551	0.5752	0.029
C46	0.4434(5)	0.9778(4)	0.6029(1)	0.0212(10)
C51	-0.1284(6)	0.8509(5)	0.6921(2)	0.0281(11)
C52	-0.2382(6)	0.9275(5)	0.6817(2)	0.0305(12)
H52	-0.2252	0.9843	0.6623	0.037
C53	-0.3646(6)	0.9216(5)	0.6993(2)	0.0302(12)
H53	-0.4367	0.9744	0.6920	0.036
C54	-0.3861(6)	0.8391(5)	0.7274(2)	0.0288(12)
C55	-0.2811(6)	0.7640(5)	0.7382(1)	0.0260(11)
H55	-0.2957	0.7079	0.7577	0.031
C56	-0.1542(6)	0.7692(5)	0.7209(2)	0.0298(12)
H56	-0.0830	0.7164	0.7288	0.036
O58	-0.5058(4)	0.8253(4)	0.7464(1)	0.0353(9)
C58	-0.6210(6)	0.8888(6)	0.7327(2)	0.0372(14)
H58A	-0.7011	0.8716	0.7483	0.056
H58B	-0.6399	0.8631	0.7073	0.056
H58C	-0.6020	0.9758	0.7331	0.056
C61	0.7912(6)	0.8850(4)	0.5656(1)	0.0245(11)
C62	0.8998(6)	0.8133(5)	0.5771(2)	0.0291(12)
H62	0.8872	0.7626	0.5980	0.035
C63	1.0248(6)	0.8124(5)	0.5596(2)	0.0300(12)
H63	1.0971	0.7620	0.5682	0.036
C64	1.0434(6)	0.8872(5)	0.5290(1)	0.0265(11)
C65	0.9407(6)	0.9633(5)	0.5175(1)	0.0262(11)
H65	0.9558	1.0168	0.4974	0.031
C66	0.8149(6)	0.9619(5)	0.5354(1)	0.0279(11)
H66	0.7435	1.0138	0.5270	0.034
O68	1.1631(4)	0.8919(4)	0.5086(1)	0.0324(9)
C68	1.2702(7)	0.8106(6)	0.5194(2)	0.0420(15)
H68A	1.3496	0.8214	0.5031	0.063
H68B	1.2371	0.7271	0.5175	0.063
H68C	1.2973	0.8276	0.5449	0.063
C71	0.9165(8)	0.3879(8)	0.6775(3)	0.070(2)
H71	0.9986	0.3812	0.6610	0.084
CI1	0.8408(3)	0.2439(2)	0.6836(1)	0.1245(14)
CI2	0.9660(2)	0.4445(2)	0.7208(1)	0.0696(6)
CI3	0.7972(3)	0.4885(3)	0.6583(1)	0.1031(10)
C72	1.3432(7)	1.0990(6)	0.4742(2)	0.0532(19)
H72	1.2891	1.0471	0.4915	0.064
CI4	1.4251(3)	1.0072(2)	0.4421(1)	0.1059(10)
CI5	1.4616(3)	1.1827(3)	0.4994(1)	0.0931(9)
CI6	1.2302(3)	1.1979(2)	0.4511(1)	0.0880(8)

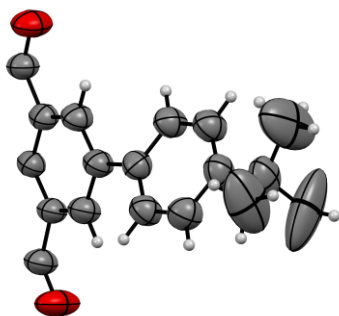


Figure A119. Thermal atomic displacement ellipsoid plot of the asymmetric unit of tetraone **89a** (α). The ellipsoids of non-hydrogen atoms are drawn at the 50% probability level and hydrogen atoms are represented by a sphere of arbitrary size.

Table A21. Crystal data and structure refinement for tetraone **89a** (α).

Crystallization method	evaporation of CHCl_3 solution	
Empirical formula	$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{O}_4$	
Formula weight	526.60	
Temperature	270(2) K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	C2/c	
Z	4	
Unit cell dimensions	$a = 33.770(4)$ Å	$\alpha = 90$ deg.
	$b = 9.2417(15)$ Å	$\beta = 91$ deg.
	$c = 9.0214(11)$ Å	$\gamma = 90$ deg.
Volume	$2814.3(7)$ Å ³	
Density (calculated)	1.24 g/cm ³	
Absorption coefficient	0.64 mm ⁻¹	
Crystal shape	plate	
Crystal size	0.270 x 0.130 x 0.022 mm ³	
Crystal colour	red	
Theta range for data collection	5.0 to 60.0 deg.	
Index ranges	$-34 \leq h \leq 37$, $-10 \leq k \leq 10$, $-10 \leq l \leq 7$	
Reflections collected	7316	
Independent reflections	2084 (R(int) = 0.0672)	
Observed reflections	1135 ($I > 2\sigma(I)$)	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.62 and 0.49	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data/restraints/parameters	2084 / 0 / 184	
Goodness-of-fit on F^2	1.04	
Final R indices ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0.079, wR2 = 0.205	
Largest diff. peak and hole	0.25 and -0.28 eÅ ⁻³	

Table A22. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2) for tetraone **89a** (α). U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

Atom	x	y	z	U_{eq}
C11	0.3120(1)	0.5387(4)	0.7679(4)	0.0630(11)
C12	0.2803(1)	0.4774(4)	0.8396(4)	0.0642(11)
H12	0.2755	0.3788	0.8282	0.077
C13	0.2554(1)	0.5586(4)	0.9283(4)	0.0577(10)
C14	0.2623(1)	0.7075(4)	0.9510(4)	0.0569(10)
C15	0.2939(1)	0.7696(4)	0.8771(4)	0.0608(11)
C16	0.3179(1)	0.6874(4)	0.7881(4)	0.0663(11)
H16	0.3386	0.7324	0.7403	0.080
C17	0.2225(1)	0.4860(4)	1.0010(5)	0.0649(11)
O17	0.2145(1)	0.3572(3)	0.9853(4)	0.0901(11)
C18	0.3031(1)	0.9251(4)	0.8951(5)	0.0719(12)
O18	0.3298(1)	0.9842(3)	0.8323(4)	0.1048(13)
C21	0.3410(1)	0.4544(4)	0.6849(4)	0.0626(11)
C22	0.3647(1)	0.5181(5)	0.5788(5)	0.0713(12)
H22	0.3603	0.6144	0.5533	0.086
C23	0.3941(1)	0.4435(5)	0.5109(5)	0.0806(13)
H23	0.4092	0.4908	0.4410	0.097
C24	0.4022(1)	0.2985(5)	0.5436(5)	0.0783(13)
C25	0.3779(1)	0.2340(5)	0.6464(5)	0.0795(13)
H25	0.3818	0.1368	0.6692	0.095
C26	0.3482(1)	0.3085(4)	0.7162(5)	0.0724(12)
H26	0.3329	0.2610	0.7849	0.087
C28	0.4365(2)	0.2199(6)	0.4718(6)	0.0992(17)
C281	0.4740(2)	0.2726(14)	0.5413(13)	0.255(7)
H28A	0.4960	0.2285	0.4935	0.383
H28B	0.4749	0.2476	0.6447	0.383
H28C	0.4756	0.3758	0.5310	0.383
C282	0.4366(2)	0.2432(9)	0.3080(8)	0.187(4)
H28D	0.4537	0.1736	0.2638	0.280
H28E	0.4459	0.3391	0.2876	0.280
H28F	0.4102	0.2319	0.2674	0.280
C283	0.4335(3)	0.0569(8)	0.4890(12)	0.214(5)
H28G	0.4544	0.0113	0.4361	0.320
H28H	0.4084	0.0243	0.4496	0.320
H28I	0.4360	0.0319	0.5922	0.320

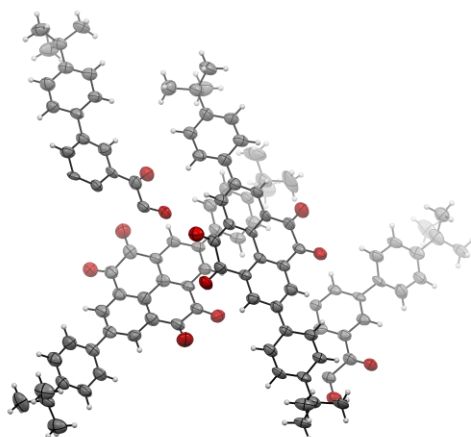


Figure A120. Thermal atomic displacement ellipsoid plot of the asymmetric unit of tetraone **89a** (β). The ellipsoids of non-hydrogen atoms are drawn at the 50% probability level and hydrogen atoms are represented by a sphere of arbitrary size.

Table A23. Crystal data and structure refinement for tetraone **89a** (β).

Crystallization method	Evaporation of CHCl_3 solution
Empirical formula	$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{O}_4$
Formula weight	526.60
Temperature	100(2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	triclinic
Space group	$P\bar{1}$
Z	6
Unit cell dimensions	$a = 9.0193(12)$ Å $\alpha = 102.043(11)$ deg. $b = 21.250(3)$ Å $\beta = 90.049(11)$ deg. $c = 21.504(3)$ Å $\gamma = 91.167(11)$ deg.
Volume	$4029.8(10)$ Å ³
Density (calculated)	1.30 g/cm ³
Absorption coefficient	0.67 mm ⁻¹
Crystal shape	plank
Crystal size	0.177 x 0.073 x 0.037 mm ³
Crystal colour	red
Theta range for data collection	3.3 to 47.2 deg.
Index ranges	$-8 \leq h \leq 8$, $-19 \leq k \leq 20$, $-19 \leq l \leq 20$
Reflections collected	27567
Independent reflections	7236 (R(int) = 0.2494)
Observed reflections	3183 ($I > 2\sigma(I)$)
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	2.05 and 0.48
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data/restraints/parameters	7236 / 2816 / 1099
Goodness-of-fit on F^2	1.10
Final R indices ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0.173, wR2 = 0.366
Largest diff. peak and hole	0.49 and -0.40 eÅ ⁻³

Table A24. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2) for tetraone **89a** (β). U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

Atom	x	y	z	U_{eq}
C11	0.4989(17)	0.4510(6)	0.8916(7)	0.049(4)
O11	0.5058(13)	0.5030(5)	0.9294(6)	0.060(4)
C21	0.412(2)	0.4463(6)	0.8303(7)	0.064(5)
O21	0.3548(16)	0.4942(6)	0.8201(6)	0.085(5)
C31	0.4905(17)	0.2103(6)	0.7774(7)	0.052(5)
O31	0.4538(14)	0.1555(5)	0.7506(6)	0.073(4)
C41	0.6180(18)	0.2198(6)	0.8250(8)	0.060(5)
O41	0.6978(13)	0.1750(5)	0.8279(6)	0.064(4)
C111	0.2634(18)	0.3166(7)	0.6956(7)	0.058(5)
C121	0.2917(18)	0.3757(7)	0.7363(7)	0.053(5)
H121	0.2463	0.4129	0.7276	0.064
C131	0.3843(18)	0.3821(6)	0.7892(7)	0.053(5)
C141	0.4514(16)	0.3283(5)	0.8032(7)	0.043(4)
C151	0.4230(17)	0.2684(6)	0.7638(7)	0.052(5)
C161	0.3276(18)	0.2633(7)	0.7116(7)	0.059(5)
H161	0.3061	0.2219	0.6862	0.070
C211	0.177(2)	0.3119(8)	0.6362(7)	0.070(6)
C221	0.0705(18)	0.3574(8)	0.6322(7)	0.062(5)
H221	0.0440	0.3883	0.6689	0.074
C231	0.002(2)	0.3573(8)	0.5736(7)	0.063(5)
H231	-0.0613	0.3914	0.5699	0.076
C241	0.0261(19)	0.3084(8)	0.5209(7)	0.071(6)
C251	0.1333(19)	0.2635(8)	0.5241(7)	0.065(6)
H251	0.1577	0.2323	0.4873	0.078
C261	0.2055(18)	0.2646(8)	0.5818(7)	0.058(5)
H261	0.2756	0.2324	0.5842	0.070
C281	-0.0483(16)	0.3104(7)	0.4562(7)	0.068(5)
C2811	0.011(2)	0.3685(9)	0.4325(10)	0.097(7)
H28A1	-0.0299	0.3680	0.3902	0.145
H28B1	0.1197	0.3669	0.4300	0.145
H28C1	-0.0175	0.4080	0.4619	0.145
C2821	-0.2162(16)	0.3152(10)	0.4641(10)	0.087(7)
H28D1	-0.2622	0.3162	0.4231	0.130
H28E1	-0.2395	0.3545	0.4950	0.130
H28F1	-0.2545	0.2777	0.4795	0.130
C2831	-0.018(2)	0.2506(8)	0.4056(8)	0.083(6)
H28G1	-0.0604	0.2553	0.3650	0.125
H28H1	-0.0622	0.2128	0.4183	0.125
H28I1	0.0898	0.2452	0.4010	0.125
C311	0.7463(18)	0.3455(7)	0.9671(6)	0.054(5)
C321	0.7285(18)	0.2883(7)	0.9214(7)	0.056(5)
H321	0.7828	0.2518	0.9263	0.067
C331	0.6348(16)	0.2828(6)	0.8691(7)	0.046(4)
C341	0.5569(16)	0.3357(5)	0.8585(7)	0.044(4)
C351	0.5739(17)	0.3935(6)	0.9029(7)	0.052(5)
C361	0.6688(18)	0.3976(7)	0.9548(7)	0.058(5)

H361	0.6813	0.4380	0.9833	0.069
C411	0.8284(17)	0.3475(7)	1.0270(6)	0.049(4)
C421	0.9409(18)	0.3047(8)	1.0310(7)	0.060(5)
H421	0.9663	0.2738	0.9940	0.072
C431	1.0178(17)	0.3058(8)	1.0877(7)	0.055(5)
H431	1.0926	0.2752	1.0890	0.066
C441	0.9857(16)	0.3510(7)	1.1420(6)	0.056(5)
C451	0.8757(17)	0.3938(8)	1.1384(7)	0.055(5)
H451	0.8513	0.4248	1.1755	0.066
C461	0.7982(18)	0.3931(8)	1.0817(7)	0.060(5)
H461	0.7244	0.4241	1.0807	0.073
C481	1.0694(15)	0.3493(7)	1.2044(7)	0.066(5)
C4811	1.031(2)	0.4066(8)	1.2573(8)	0.075(6)
H48A1	1.0933	0.4068	1.2945	0.113
H48B1	0.9261	0.4030	1.2688	0.113
H48C1	1.0473	0.4466	1.2423	0.113
C4821	1.020(2)	0.2880(8)	1.2254(10)	0.084(6)
H48D1	1.0765	0.2839	1.2633	0.126
H48E1	1.0385	0.2507	1.1911	0.126
H48F1	0.9142	0.2898	1.2353	0.126
C4831	1.2360(14)	0.3499(9)	1.1943(9)	0.071(6)
H48G1	1.2868	0.3502	1.2347	0.107
H48H1	1.2655	0.3884	1.1787	0.107
H48I1	1.2632	0.3114	1.1631	0.107
C12	1.0557(19)	0.1682(7)	0.7900(6)	0.058(5)
O12	1.0769(17)	0.1558(7)	0.8424(6)	0.091(5)
C22	0.9784(18)	0.2305(7)	0.7874(6)	0.053(5)
O22	0.9829(14)	0.2745(6)	0.8342(6)	0.070(4)
C32	0.8842(17)	0.1473(7)	0.5551(6)	0.053(4)
O32	0.8085(16)	0.1465(7)	0.5068(6)	0.086(5)
C42	1.0100(18)	0.1002(8)	0.5533(6)	0.061(5)
O42	1.0537(15)	0.0697(7)	0.5021(6)	0.081(4)
C112	0.7523(18)	0.2950(7)	0.6677(7)	0.058(5)
C122	0.8235(18)	0.2881(7)	0.7224(7)	0.057(5)
H122	0.8111	0.3204	0.7599	0.068
C132	0.9130(17)	0.2362(7)	0.7256(6)	0.054(5)
C142	0.9346(18)	0.1892(7)	0.6706(6)	0.049(4)
C152	0.8646(18)	0.1955(7)	0.6145(6)	0.055(5)
C162	0.7738(18)	0.2475(7)	0.6139(7)	0.054(5)
H162	0.7251	0.2505	0.5755	0.065
C212	0.6704(18)	0.3530(7)	0.6622(8)	0.062(5)
C222	0.6998(18)	0.4124(7)	0.7010(8)	0.062(5)
H222	0.7706	0.4158	0.7344	0.075
C232	0.6283(18)	0.4673(7)	0.6923(8)	0.066(5)
H232	0.6516	0.5077	0.7194	0.079
C242	0.5235(18)	0.4636(6)	0.6446(8)	0.062(5)
C252	0.488(2)	0.4043(7)	0.6075(9)	0.074(6)
H252	0.4109	0.4005	0.5766	0.089
C262	0.5636(18)	0.3493(7)	0.6148(8)	0.064(5)
H262	0.5420	0.3091	0.5870	0.077
C282	0.4471(18)	0.5243(7)	0.6327(8)	0.084(6)
C2812	0.383(3)	0.5628(10)	0.6942(9)	0.132(10)

H28A2	0.3641	0.6068	0.6893	0.197
H28B2	0.4534	0.5640	0.7291	0.197
H28C2	0.2895	0.5423	0.7037	0.197
C2822	0.563(2)	0.5691(10)	0.6114(12)	0.114(8)
H28D2	0.5242	0.6127	0.6181	0.170
H28E2	0.5844	0.5536	0.5662	0.170
H28F2	0.6540	0.5696	0.6364	0.170
C2832	0.327(2)	0.5086(11)	0.5822(11)	0.133(10)
H28G2	0.2791	0.5483	0.5776	0.199
H28H2	0.2537	0.4791	0.5947	0.199
H28I2	0.3718	0.4882	0.5416	0.199
C312	1.2135(17)	0.0287(7)	0.6751(7)	0.052(4)
C322	1.1580(19)	0.0386(8)	0.6178(7)	0.066(5)
H322	1.1824	0.0094	0.5796	0.079
C332	1.0670(18)	0.0903(7)	0.6151(6)	0.057(5)
C342	1.032(2)	0.1333(8)	0.6717(6)	0.067(6)
C352	1.0870(19)	0.1236(7)	0.7296(6)	0.059(5)
C362	1.1783(19)	0.0723(7)	0.7300(7)	0.062(5)
H362	1.2184	0.0668	0.7693	0.075
C412	1.3028(18)	-0.0273(7)	0.6820(7)	0.057(5)
C422	1.285(2)	-0.0861(7)	0.6402(9)	0.084(7)
H422	1.2228	-0.0898	0.6039	0.100
C432	1.358(2)	-0.1401(7)	0.6513(8)	0.069(6)
H432	1.3448	-0.1802	0.6223	0.082
C442	1.4485(18)	-0.1361(6)	0.7034(7)	0.059(5)
C452	1.477(2)	-0.0772(7)	0.7426(9)	0.074(6)
H452	1.5470	-0.0731	0.7762	0.089
C462	1.401(2)	-0.0231(7)	0.7329(8)	0.072(6)
H462	1.4171	0.0171	0.7614	0.086
C482	1.5229(17)	-0.1972(7)	0.7179(8)	0.077(5)
C4812	1.630(2)	-0.1812(9)	0.7740(9)	0.100(7)
H48A2	1.6619	-0.2211	0.7854	0.149
H48B2	1.5796	-0.1547	0.8104	0.149
H48C2	1.7160	-0.1575	0.7625	0.149
C4822	1.404(2)	-0.2427(9)	0.7346(11)	0.099(7)
H48D2	1.4492	-0.2826	0.7403	0.148
H48E2	1.3302	-0.2526	0.7001	0.148
H48F2	1.3546	-0.2222	0.7741	0.148
C4832	1.606(2)	-0.2319(9)	0.6597(9)	0.095(7)
H48G2	1.6400	-0.2733	0.6670	0.143
H48H2	1.6914	-0.2055	0.6520	0.143
H48I2	1.5395	-0.2394	0.6226	0.143
C13	1.1234(17)	0.5053(7)	1.1097(7)	0.048(5)
O13	1.1989(13)	0.5017(6)	1.1559(6)	0.064(4)
C23	1.0010(19)	0.5550(8)	1.1199(7)	0.060(5)
O23	0.9739(13)	0.5855(6)	1.1736(5)	0.063(4)
C113	0.7543(16)	0.6332(6)	1.0157(6)	0.044(4)
C123	0.8301(17)	0.6199(7)	1.0678(7)	0.053(5)
H123	0.8168	0.6474	1.1083	0.064
C133	0.9247(18)	0.5679(7)	1.0633(6)	0.052(5)
C143	0.9457(17)	0.5270(7)	1.0046(6)	0.047(4)
C153	0.8617(18)	0.5367(7)	0.9524(7)	0.050(5)

C163	0.7691(16)	0.5887(7)	0.9584(7)	0.050(5)
H163	0.7138	0.5943	0.9224	0.060
C213	0.6711(17)	0.6929(7)	1.0181(7)	0.055(5)
C223	0.701(2)	0.7478(7)	1.0637(8)	0.069(6)
H223	0.7720	0.7453	1.0958	0.083
C233	0.6341(19)	0.8072(7)	1.0654(8)	0.069(6)
H233	0.6643	0.8443	1.0959	0.083
C243	0.5230(17)	0.8108(6)	1.0218(7)	0.057(5)
C253	0.4905(19)	0.7568(7)	0.9750(9)	0.065(6)
H253	0.4196	0.7595	0.9430	0.078
C263	0.5604(18)	0.6984(7)	0.9742(8)	0.059(5)
H263	0.5318	0.6616	0.9429	0.071
C283	0.4447(16)	0.8743(7)	1.0202(8)	0.072(5)
C2813	0.480(2)	0.9268(8)	1.0788(9)	0.083(6)
H28A3	0.4307	0.9666	1.0749	0.124
H28B3	0.5872	0.9346	1.0822	0.124
H28C3	0.4438	0.9130	1.1169	0.124
C2823	0.2767(15)	0.8634(9)	1.0190(9)	0.068(5)
H28D3	0.2281	0.9011	1.0094	0.102
H28E3	0.2437	0.8567	1.0606	0.102
H28F3	0.2505	0.8253	0.9862	0.102
C2833	0.493(2)	0.8990(9)	0.9621(9)	0.098(7)
H28G3	0.4504	0.9412	0.9632	0.146
H28H3	0.4596	0.8688	0.9236	0.146
H28I3	0.6019	0.9030	0.9618	0.146
C14	0.5185(19)	0.1158(8)	0.5688(7)	0.055(5)
O14	0.5169(13)	0.1632(6)	0.6122(6)	0.059(4)
C24	0.443(2)	0.1217(6)	0.5071(7)	0.066(5)
O24	0.4270(15)	0.1748(6)	0.4952(6)	0.079(4)
C114	0.2927(18)	0.0102(6)	0.3605(7)	0.055(5)
C124	0.3269(19)	0.0642(7)	0.4067(7)	0.059(5)
H124	0.2935	0.1048	0.4011	0.071
C134	0.4090(18)	0.0615(6)	0.4613(7)	0.055(5)
C144	0.4575(19)	0.0024(6)	0.4705(8)	0.055(5)
C154	0.4302(17)	-0.0527(7)	0.4230(7)	0.046(4)
C164	0.345(2)	-0.0481(7)	0.3698(8)	0.063(5)
H164	0.3226	-0.0861	0.3390	0.076
C214	0.1982(17)	0.0149(7)	0.3057(7)	0.057(5)
C224	0.0991(19)	0.0644(8)	0.3088(7)	0.066(6)
H224	0.0818	0.0924	0.3486	0.079
C234	0.0237(19)	0.0743(8)	0.2548(7)	0.063(5)
H234	-0.0448	0.1083	0.2587	0.076
C244	0.0476(18)	0.0355(8)	0.1963(6)	0.060(5)
C254	0.146(2)	-0.0142(8)	0.1922(7)	0.070(6)
H254	0.1632	-0.0417	0.1521	0.084
C264	0.2203(19)	-0.0248(8)	0.2461(7)	0.060(5)
H264	0.2868	-0.0595	0.2421	0.072
C284	-0.0228(16)	0.0489(7)	0.1349(7)	0.060(4)
C2814	-0.139(2)	0.1010(9)	0.1492(10)	0.088(7)
H28A4	-0.1727	0.1114	0.1093	0.132
H28B4	-0.0947	0.1397	0.1765	0.132
H28C4	-0.2228	0.0856	0.1710	0.132

C2824	0.0945(19)	0.0695(10)	0.0924(9)	0.087(7)
H28D4	0.0467	0.0808	0.0554	0.130
H28E4	0.1624	0.0340	0.0781	0.130
H28F4	0.1502	0.1069	0.1161	0.130
C2834	-0.104(2)	-0.0123(8)	0.0999(10)	0.092(7)
H28G4	-0.1543	-0.0036	0.0622	0.138
H28H4	-0.1778	-0.0258	0.1283	0.138
H28I4	-0.0326	-0.0465	0.0869	0.138

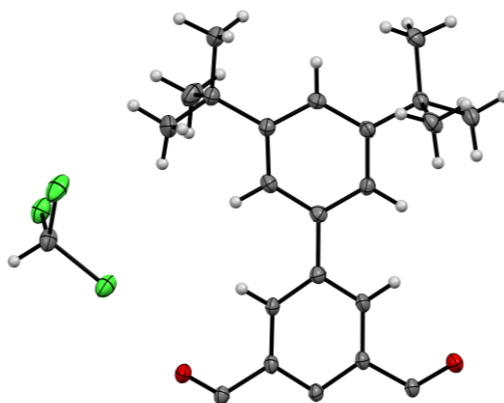


Figure A121. Thermal atomic displacement ellipsoid plot of the asymmetric unit of tetraone **89c**. The ellipsoids of non-hydrogen atoms are drawn at the 50% probability level and hydrogen atoms are represented by a sphere of arbitrary size.

Table A25. Crystal data and structure refinement for tetraone **89c**.

Solvent	CHCl ₃	
Empirical formula	C ₄₆ H ₄₈ Cl ₆ O ₄	
Formula weight	877.54	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	triclinic	
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$	
Z	1	
Unit cell dimensions	a = 5.7579(3) Å	α = 78.020(4) deg.
	b = 10.6701(5) Å	β = 84.906(4) deg.
	c = 17.8028(10) Å	γ = 78.803(4) deg.
Volume	1048.23(10) Å ³	
Density (calculated)	1.39 g/cm ³	
Absorption coefficient	4.09 mm ⁻¹	
Crystal shape	brick	
Crystal size	0.073 x 0.051 x 0.035 mm ³	
Crystal colour	intense orange	
Theta range for data collection	4.3 to 68.1 deg.	
Index ranges	-6 ≤ h ≤ 6, -12 ≤ k ≤ 6, -21 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected	12449	
Independent reflections	3706 (R(int) = 0.0418)	
Observed reflections	2726 (I > 2σ(I))	

Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.77 and 0.55
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data/restraints/parameters	3706 / 0 / 259
Goodness-of-fit on F^2	0.99
Final R indices ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0.041, wR2 = 0.094
Largest diff. peak and hole	0.31 and -0.25 eÅ ⁻³

Table A26. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (Å²) for tetraone **89c**. U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

Atom	x	y	z	U_{eq}
C1	0.4006(4)	0.3403(2)	0.4841(1)	0.0189(5)
O1	0.6003(3)	0.2757(2)	0.4875(1)	0.0230(4)
C2	-0.2593(4)	0.6510(2)	0.5863(1)	0.0186(5)
O2	-0.3393(3)	0.7191(2)	0.6326(1)	0.0245(4)
C11	0.0647(4)	0.4925(2)	0.5349(1)	0.0178(5)
C12	0.2881(4)	0.4114(2)	0.5449(1)	0.0181(5)
C13	0.4106(4)	0.3983(2)	0.6113(1)	0.0188(5)
H13	0.5616	0.3433	0.6162	0.023
C14	0.3174(4)	0.4635(2)	0.6704(1)	0.0198(5)
C15	0.0956(4)	0.5446(2)	0.6604(1)	0.0190(5)
H15	0.0274	0.5903	0.6998	0.023
C16	-0.0280(4)	0.5603(2)	0.5942(1)	0.0184(5)
C21	0.4537(4)	0.4489(2)	0.7395(1)	0.0194(5)
C22	0.5999(5)	0.3303(2)	0.7675(1)	0.0210(5)
H22	0.6020	0.2581	0.7437	0.025
C23	0.7420(4)	0.3150(2)	0.8291(1)	0.0204(5)
C24	0.7321(5)	0.4225(2)	0.8637(2)	0.0207(5)
H24	0.8274	0.4135	0.9061	0.025
C25	0.5870(4)	0.5426(2)	0.8382(1)	0.0184(5)
C26	0.4478(4)	0.5537(2)	0.7761(1)	0.0196(5)
H26	0.3466	0.6342	0.7583	0.024
C27	0.9032(5)	0.1837(2)	0.8564(2)	0.0242(6)
C271	0.7446(5)	0.0824(2)	0.8906(2)	0.0354(7)
H27A	0.8444	-0.0029	0.9070	0.053
H27B	0.6396	0.0767	0.8514	0.053
H27C	0.6491	0.1090	0.9349	0.053
C272	1.0573(6)	0.1421(3)	0.7882(2)	0.0356(7)
H27D	1.1656	0.0603	0.8060	0.053
H27E	1.1494	0.2098	0.7649	0.053
H27F	0.9558	0.1296	0.7500	0.053
C273	1.0659(5)	0.1887(3)	0.9178(2)	0.0295(6)
H27G	1.1641	0.1026	0.9333	0.044
H27H	0.9706	0.2140	0.9624	0.044
H27I	1.1682	0.2526	0.8972	0.044
C28	0.5947(5)	0.6624(2)	0.8725(2)	0.0213(5)
C281	0.3422(5)	0.7350(3)	0.8885(2)	0.0290(6)
H28A	0.3513	0.8105	0.9108	0.043
H28B	0.2546	0.6763	0.9248	0.043

H28C	0.2603	0.7644	0.8403	0.043
C282	0.7258(5)	0.7539(2)	0.8134(2)	0.0273(6)
H28D	0.7351	0.8309	0.8341	0.041
H28E	0.6399	0.7809	0.7659	0.041
H28F	0.8862	0.7085	0.8024	0.041
C283	0.7224(5)	0.6280(2)	0.9478(2)	0.0266(6)
H28G	0.7205	0.7076	0.9674	0.040
H28H	0.8869	0.5863	0.9386	0.040
H28I	0.6418	0.5681	0.9857	0.040
C31	1.2478(5)	-0.0199(2)	0.5969(2)	0.0261(6)
H31	1.3112	-0.0740	0.5575	0.031
Cl1	1.0474(1)	0.1185(1)	0.5531(1)	0.0298(2)
Cl2	1.0945(1)	-0.1132(1)	0.6711(1)	0.0299(2)
Cl3	1.4858(1)	0.0281(1)	0.6316(1)	0.0372(2)

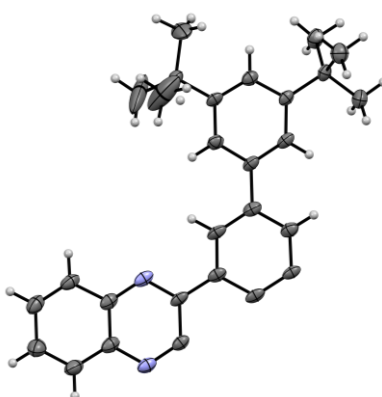


Figure A122. Thermal atomic displacement ellipsoid plot of the asymmetric unit of **QPP-PhDB** (α). The ellipsoids of non-hydrogen atoms are drawn at the 50% probability level and hydrogen atoms are represented by a sphere of arbitrary size.

Table A27. Crystal data and structure refinement for **QPP-PhDB** (α).

Crystallization method	thermal crystallization from benzonitrile	
Empirical formula	$C_{56}H_{54}N_4$	
Formula weight	783.03	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Z	4	
Unit cell dimensions	$a = 41.672(8)$ Å	$\alpha = 90$ deg.
	$b = 5.9021(12)$ Å	$\beta = 111.05(3)$ deg.
	$c = 19.039(4)$ Å	$\gamma = 90$ deg.
Volume	$4370.2(17)$ Å ³	
Density (calculated)	1.19 g/cm ³	
Absorption coefficient	0.07 mm ⁻¹	
Crystal shape	needle	
Crystal size	0.442 x 0.169 x 0.025 mm ³	
Crystal colour	yellow	
Theta range for data collection	2.1 to 24.0 deg.	

Index ranges	-46≤h≤47, -6≤k≤3, -21≤l≤21
Reflections collected	22917
Independent reflections	3384 (R(int) = 0.2611)
Observed reflections	1900 (I > 2σ(I))
Absorption correction	Spherical
Max. and min. transmission	0.89 and 0.89
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data/restraints/parameters	3384 / 0 / 297
Goodness-of-fit on F ²	0.98
Final R indices (I>2σ(I))	R1 = 0.071, wR2 = 0.161
Largest diff. peak and hole	0.28 and -0.35 eÅ ⁻³

Table A28. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (Å²) for **QPP-PhDB** (α). U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

Atom	x	y	z	U _{eq}
C1	0.2722(1)	0.5041(5)	0.5581(2)	0.0264(9)
C2	0.2668(1)	0.3055(6)	0.5137(2)	0.0276(8)
C3	0.2944(1)	0.2168(5)	0.4960(2)	0.0261(8)
C4	0.3263(1)	0.3228(6)	0.5226(2)	0.0296(9)
C5	0.3318(1)	0.5218(6)	0.5650(2)	0.0280(9)
C6	0.3043(1)	0.6082(6)	0.5816(2)	0.0287(9)
C11	0.2440(1)	0.5950(5)	0.5775(2)	0.0262(8)
N12	0.2495(1)	0.7821(5)	0.6198(2)	0.0296(8)
C13	0.2233(1)	0.8590(6)	0.6394(2)	0.0294(9)
C14	0.2277(1)	1.0560(6)	0.6850(2)	0.0339(9)
C15	0.2020(1)	1.1295(6)	0.7063(2)	0.0398(10)
C16	0.1700(1)	1.0134(7)	0.6841(2)	0.0440(11)
C17	0.1650(1)	0.8242(6)	0.6399(2)	0.0404(10)
C18	0.1912(1)	0.7457(6)	0.6162(2)	0.0314(9)
N19	0.1854(1)	0.5571(5)	0.5718(2)	0.0311(8)
C20	0.2110(1)	0.4851(6)	0.5520(2)	0.0262(8)
C21	0.3659(1)	0.6341(5)	0.5919(2)	0.0262(8)
C22	0.3897(1)	0.5923(6)	0.5568(2)	0.0275(8)
C23	0.4227(1)	0.6836(5)	0.5835(2)	0.0242(8)
C24	0.4312(1)	0.8271(5)	0.6466(2)	0.0266(8)
C25	0.4084(1)	0.8774(5)	0.6823(2)	0.0257(8)
C26	0.3757(1)	0.7782(6)	0.6547(2)	0.0280(8)
C27	0.4496(1)	0.6269(5)	0.5494(2)	0.0268(8)
C271	0.4345(1)	0.4902(6)	0.4760(2)	0.0390(10)
C272	0.4780(1)	0.4848(6)	0.6056(2)	0.0410(10)
C273	0.4656(1)	0.8446(6)	0.5312(2)	0.0378(10)
C28	0.4184(1)	1.0287(6)	0.7522(2)	0.0271(8)
C281	0.3913(2)	1.1949(11)	0.7474(4)	0.136(4)
C282	0.4146(8)	0.890(4)	0.8204(14)	0.115(12)
C283	0.4569(3)	1.094(2)	0.7825(6)	0.062(3)
C284	0.4323(6)	0.890(3)	0.8161(9)	0.094(9)
C285	0.4423(3)	1.2217(19)	0.7462(6)	0.057(3)

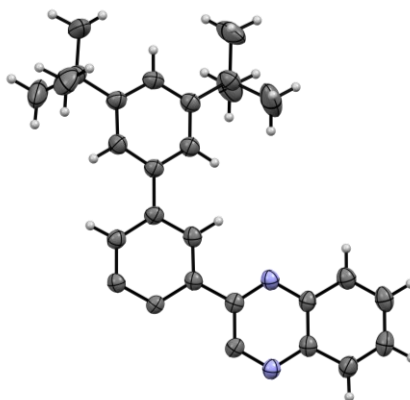


Figure A123. Thermal atomic displacement ellipsoid plot of the asymmetric unit of **QPP-PhDB** (β). The ellipsoids of non-hydrogen atoms are drawn at the 50% probability level and hydrogen atoms are represented by a sphere of arbitrary size.

Table A29. Crystal data and structure refinement for **QPP-PhDB** (β).

Crystallization method	lu59
Empirical formula	$C_{57}H_{55}Cl_3N_4$
Formula weight	902.40
Temperature	200(2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	$P2/c$
Z	2
Unit cell dimensions	a = 16.3764(9) Å $\alpha = 90$ deg. b = 5.8892(2) Å $\beta = 90.832(4)$ deg. c = 24.9407(13) Å $\gamma = 90$ deg.
Volume	2405.1(2) Å ³
Density (calculated)	1.25 g/cm ³
Absorption coefficient	2.04 mm ⁻¹
Crystal shape	needle
Crystal size	0.190 x 0.053 x 0.023 mm ³
Crystal colour	yellow
Theta range for data collection	5.4 to 62.2 deg.
Index ranges	$-18 \leq h \leq 17$, $-3 \leq k \leq 6$, $-27 \leq l \leq 28$
Reflections collected	11927
Independent reflections	3642 (R(int) = 0.0464)
Observed reflections	2144 ($I > 2\sigma(I)$)
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.45 and 0.66
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data/restraints/parameters	3642 / 137 / 320
Goodness-of-fit on F^2	1.00
Final R indices ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0.059, wR2 = 0.138
Largest diff. peak and hole	0.28 and -0.36 eÅ ⁻³

Table A30. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2) for **QPP-PhDB** (β). U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

Atom	x	y	z	U_{eq}
C11	0.5340(2)	0.0342(6)	0.5169(1)	0.0306(8)
C12	0.6071(2)	-0.0934(6)	0.5182(1)	0.0338(9)
C13	0.6721(2)	-0.0255(6)	0.5508(1)	0.0383(9)
H13	0.7199	-0.1169	0.5525	0.046
C14	0.6690(2)	0.1733(6)	0.5809(1)	0.0358(9)
C15	0.5970(2)	0.3001(6)	0.5793(1)	0.0371(9)
H15	0.5938	0.4363	0.5996	0.045
C16	0.5296(2)	0.2316(6)	0.5487(1)	0.0331(8)
C17	0.4536(2)	0.3636(6)	0.5487(1)	0.0344(8)
N18	0.4504(2)	0.5455(5)	0.5801(1)	0.0375(7)
C19	0.3788(2)	0.6624(6)	0.5802(1)	0.0361(9)
C20	0.3724(2)	0.8587(6)	0.6123(1)	0.0431(9)
H20	0.4177	0.9070	0.6337	0.052
C21	0.3012(2)	0.9792(7)	0.6126(2)	0.0486(10)
H21	0.2972	1.1125	0.6339	0.058
C22	0.2337(2)	0.9066(7)	0.5816(2)	0.0499(11)
H22	0.1846	0.9921	0.5823	0.060
C23	0.2373(2)	0.7174(7)	0.5508(2)	0.0463(10)
H23	0.1907	0.6698	0.5306	0.056
C24	0.3109(2)	0.5907(6)	0.5488(1)	0.0378(9)
N25	0.3150(2)	0.4052(5)	0.5166(1)	0.0369(7)
C26	0.3861(2)	0.2933(6)	0.5161(1)	0.0352(9)
C31	0.7406(2)	0.2548(6)	0.6130(1)	0.0373(9)
C32	0.7309(2)	0.3935(6)	0.6576(1)	0.0427(9)
H32	0.6773	0.4346	0.6680	0.051
C33	0.7972(2)	0.4739(6)	0.6875(1)	0.0411(9)
C34	0.8751(2)	0.4108(6)	0.6711(1)	0.0449(10)
H34	0.9211	0.4654	0.6908	0.054
C35	0.8880(2)	0.2705(6)	0.6270(1)	0.0420(9)
C36	0.8198(2)	0.1974(6)	0.5982(1)	0.0433(10)
H36	0.8272	0.1054	0.5673	0.052
C37	0.7838(2)	0.6207(6)	0.7374(1)	0.0473(10)
C37I	0.8591(3)	0.7533(10)	0.7547(2)	0.0947(19)
H37A	0.8754	0.8548	0.7256	0.142
H37B	0.8468	0.8432	0.7866	0.142
H37C	0.9037	0.6475	0.7629	0.142
C372	0.7596(3)	0.4645(8)	0.7830(2)	0.0773(15)
H37D	0.7110	0.3776	0.7724	0.116
H37E	0.8046	0.3598	0.7912	0.116
H37F	0.7477	0.5555	0.8149	0.116
C373	0.7141(3)	0.7894(9)	0.7281(2)	0.0964(19)
H37G	0.6647	0.7072	0.7169	0.145
H37H	0.7037	0.8720	0.7615	0.145
H37I	0.7293	0.8973	0.7001	0.145
C38	0.9738(2)	0.2030(7)	0.6096(2)	0.0517(11)
C381	0.9890(4)	0.2909(13)	0.5537(3)	0.076(2)

H38A	0.9455	0.2377	0.5294	0.113
H38B	0.9895	0.4573	0.5542	0.113
H38C	1.0418	0.2348	0.5413	0.113
C382	0.9785(4)	-0.0605(10)	0.6065(3)	0.079(3)
H38D	0.9365	-0.1167	0.5815	0.118
H38E	1.0325	-0.1060	0.5940	0.118
H38F	0.9695	-0.1249	0.6422	0.118
C383	1.0393(4)	0.2806(14)	0.6483(3)	0.087(3)
H38G	1.0278	0.2212	0.6841	0.131
H38H	1.0924	0.2244	0.6366	0.131
H38I	1.0402	0.4470	0.6495	0.131
C384	1.0152(8)	0.077(2)	0.6562(5)	0.056(5)
H38J	1.0125	0.1696	0.6887	0.084
H38K	0.9871	-0.0678	0.6621	0.084
H38L	1.0724	0.0475	0.6476	0.084
C385	0.9756(10)	0.070(3)	0.5583(5)	0.074(6)
H38M	0.9485	0.1578	0.5297	0.111
H38N	1.0324	0.0411	0.5485	0.111
H38O	0.9470	-0.0742	0.5631	0.111
C386	1.0268(9)	0.418(2)	0.6001(6)	0.066(5)
H38P	1.0278	0.5118	0.6326	0.098
H38Q	1.0826	0.3727	0.5914	0.098
H38R	1.0034	0.5064	0.5703	0.098
C41	0.5320(5)	0.2088(12)	0.7454(3)	0.059(2)
H41	0.5910	0.1924	0.7362	0.071
CI1	0.4877(7)	-0.0523(5)	0.7515(5)	0.119(3)
CI2	0.4795(7)	0.3610(14)	0.6946(3)	0.122(4)
CI3	0.5220(4)	0.3631(7)	0.8067(2)	0.0540(16)

6 Abkürzungsverzeichnis

1D/2D/3D	Ein-/zwei-/dreidimensional
A	Akzeptor
A.U.	asymmetrische Einheit (engl.: asymmetric unit)
Abb.	Abbildung
Abk.	Abkürzung
abs.	absolutiert
Ac	Acyl
ACN	Acetonitril
AcOH	Eisessig
aq.	wässrig (engl.: aqueous)
Äq/eq.	Äquivalente/equivalents
Ar	Aryl
ATR	abgeschwächte Totalreflexion (engl.: attenuated total reflection)
ber.	berechnet
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BHJ	„bulk heterojunction“
br	breit
BTBT	Benzothienobenzothiophen
BTh	Benzothiophen
Bu	Butyl
bzw.	beziehungsweise
C	Kapazität (engl.: capacity)
c	Konzentration (engl.: concentration)
CA	Chloranil
calc.	berechnet (engl.: calculated)
CCDC	„Cambridge Crystallographic Data Centre“
CL	Kathodolumineszenz (engl.: cathodoluminescence)
COF	Kovalent-organische Netzwerkverbindung (engl.: covalent organic framework)
CSD	„Cambridge Structure Database“
CT	Ladungstransfer (engl.: charge transfer)
CV	Cyclovoltammetrie
<i>d</i>	Abstand (engl.: distance), Durchmesser
d	Tag (engl.: day)
d	Dublett
<i>d</i>	deutert
D	Donor
DART	Direktanalyse in Echtzeit (engl.: Direct Analysis in Real Time)
dba	Dibenzylidenaceton

DCE	1,2-Dichlorethan
DCT	Grad des Ladungstransfers (engl.: degree of charge transfer)
DCTB	<i>trans</i> -2-[3-(4- <i>tert</i> -Butylphenyl)-2-methyl-2-propenyliden]malononitrile
dd	Dublett von Dubletts
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon (engl.: 2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone)
decomp.	Zersetzung (engl.: decomposition)
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DFTB	„Dichtefunktional-Tight Binding“
d.h.	das heißt
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNT	2,4-Dinitrotoluol
DOL	1,3-Dioxolan
DOSY	„Diffusion-ordered spectroscopy“
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen
dtbpy	4,4'-Di- <i>tert</i> -butyl-2,2'-dipyridyl
e	Elektron
<i>E</i>	Energie
EA	Ethylacetat (Essigsäureethylester)
<i>EA</i>	Elektronenaffinität
eff	effektiv
EI	Elektronenstoß-Ionisation
em	Emission
engl.	englisch
ET	Elektronentransfer
Et	Ethyl
<i>et al.</i>	und andere (et alii)
eV	Elektronenvolt
ex	Anregung (engl.: excitation)
Excimer	angeregtes Dimer (engl.: excited Dimer)
exp.	experimentell
Fc/Fc ⁺	Ferrocen/Ferrocenium
FT	Fourier-transformiert
ges.	gesättigt
Gew.-%	Gewichtsprozent
GOF	„Goodness of fit“
GP	allgemeine Durchführung (engl.: general procedure)
h	Stunde
h	Loch (engl.: hole)

HBO	Hexabenzoovalen
HMBC	„Heteronuclear Multiple-Bond Correlation“
HMQC	„Heteronuclear Multiple-Quantum Correlation“
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital (engl.: highest occupied molecular orbital)
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (engl.: high-performance liquid chromatography)
HR	hoch-aufgelöst (engl.: high resolution)
Hz	Hertz
<i>i</i>	<i>iso</i>
<i>IP</i>	Ionisationspotential
IR	Infrarot
ITO	Indiumzinnoxid (engl.: indium tin oxide)
IUPAC	„International Union of Pure and Applied Chemistry“
<i>J</i>	Kopplungskonstante
Kap.	Kapitel
Kat.	Katalysator
KIP	Kirchhoff-Institut für Physik
KIT	Karlsruher Institute of Technology
LIB	Lithiumionenakkumulator (engl.: lithium ion (secondary) battery)
Lit.	Literatur
LM	Lösungsmittel
Lsg.	Lösung
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (engl.: lowest unoccupied molecular orbital)
<i>m</i>	Multipllett
<i>m</i>	meta
<i>M</i>	Molar
<i>M</i>	Molekulargewicht
<i>m</i>	Masse
<i>m</i>	medium
m.p.	Schmelzpunkt (engl.: melting point)
MALDI	Matrix unterstützte Laserdesorption/ -ionisation (engl.: matrix assisted laser desorption ionization)
max	Maximum, maximal
Me	Methyl
MHz	Megahertz
min.	Minuten
MOF	Metall-organische Netzwerkverbindung (engl.: metal-organic framework)
MPI	Max-Planck-Institut
MS	Massenspektrometrie

<i>n</i>	normal-
n.b.	nicht bestimmt
<i>N</i> _{asym}	Anzahl der Moleküle in der asymmetrischen Einheit
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
NMR	nuklearmagnetische Resonanz
NTBT	Naphthothienobenzothiophen
<i>o</i>	<i>ortho</i>
OCI	Organisch-chemisches Institut
<i>o</i> -DCB	<i>ortho</i> -Dichlorbenzol
OFET	organischer Feldeffekttransistor
OLED	organische Leuchtdioden (engl.: organic light emitting diodes)
OMIM	organische Moleküle mit intrinsischer Mikroporosität
opt.	optisch
OPV	organische Photovoltaik
ORTEP	„Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot“
OTFT	organischer Dünnschichttransistor (engl.: organic thin-film transistor)
Ox	Oxidation
<i>p</i>	<i>para</i>
PAK	polyzyklischer, aromatischer Kohlenwasserstoff
PCBM ₆₁	[6,6]-Phenyl-C ₆₁ -Buttersäuremethylester
PCI	Physikalisch-chemisches Institut
PE	Petrolether, niedrigsiedend (40-60 °C)
Ph	Phenyl
pin	Pinakolato
PLQY	Photolumineszenzquantenausbeute (engl.: photoluminescence quantum yield)
PPA	Pyren-fusioniertes Pyrazaacen
PPDC	Phenanthrophenazindicarbonitril (engl.: Phenanthrophenazinedicarbonitrile)
ppm	Millionstel (engl.: parts per million)
PPQTC	Pyrazinophenanthrochinoxalintetracarbonitril (engl.: Pyrazinophenanthroquinoxalinetetracarbonitrile)
PQDC	Phenanthrochinoxalindicarbonitril (engl.: Phenanthroquinoxalinedicarbonitrile)
Pr	Propyl
<i>p</i> -TSA	<i>para</i> -Toluolsulfonsäure
PVD	physikalische Dampfabscheidung (engl.: physical vapor deposition)
PVDF	Polyvinylidendifluorid
PXRD	Pulver-Röntgendiffraktometrie (engl.: powder X-ray diffraction)
QPN	Chinoxalinphenanthronaphtophenazin (engl.: Quinoxalinophenanthronaphtophenazine)
QPP	Chinoxalinphenanthrophenazin (engl.: Quinoxalinophenanthrophenazine)

QPPTC	Chinoxalinophenanthrophenazintetracarbonitril (engl.: Quinoxalinophenanthrophenazinetetracarbonitrile)
QS-DFT	„quenched solid density functional theory“
quin	Quintett
R	Rest
rec	Recycling
red	Reduktion
R_f	Retentionsfaktor
rpm	Umdrehungen min^{-1} (engl.: rotations per minute)
RT/rt	Raumtemperatur/room temperature
s	Singulett
s	stark
SAPT	Symmetrie-adaptierte Perturbationstheorie
sat.	gesättigt (engl.: saturated)
SC	Einkristall (engl.: Single crystal)
SEM	Rasterelektronenmikroskopie (engl.: scanning electron microscopy)
SF	Singulettspaltung (engl.: singlet fission)
sh	Schulter (engl.: shoulder)
SM-LEC	Leuchtzelle kleiner Moleküle (engl.: small molecule light emitting cell)
SO	spezifische Oberfläche
SVA	Behandlung mit Lösungsmitteldampf (engl.: solvent vapor annealing)
SWV	Squarewave-Voltammetrie
t	Dauer
t	Triplett
T	Temperatur
t	Transferintegral
TBTQ	Tribenzotriquinacen
TCE	Tetrachlorethan
TCNQ	Tetracyanoquinodimethan (engl.: tetracyanoquinodimethane)
TD	zeitaufgelöst (engl.: time-dessolved)
<i>tert, t</i>	tertiär
TFA	Trifluoressigsäure (engl.: trifluoroacetic acid)
TFSI	Bis(trifluormethansulfonyl)imid
TGA	thermogravimetrische Analyse
theo.	theoretisch
THF	Tetrahydrofuran
TIBS	Tri(<i>iso</i> -butyl)silyl
TIPS	Tri(<i>iso</i> -propyl)silyl
TLC	Dünnschichtchromatografie (engl.: „thinlayer chromatography“)
TMS	Trimethylsilyl

TMSA	Trimethylsilylacetylen
TNT	1,3,5-Trinitrotoluol
TOF	Flugdauer (engl.: time of flight)
tot	Total, gesamt
trisQPP	Tris(chinoxalinophenanthrophenazin) (engl.: tris(quinoxalinophenanthrophenazine))
TRMC	Zeitaufgelöste Mikrowellenleitfähigkeit (engl.: time-resolved microwave conductivity)
TTBI	Triptycen-trisbenzimidazol
TTF	Tetrathiafulvalen
UV	Ultraviolett
VdW	Van-der-Waals
Verb.	Verbindung
Vis	visuell
Vol.	Volumen
Vol-%	Volumenprozent
vs	sehr stark (engl.: very strong)
vw	sehr schwach (engl.: very weak)
w	schwach (engl.: weak)
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl.: X-ray photoelectron spectroscopy)
XRD	Einkristallröntgenstrukturanalyse (engl.: X-ray diffraction analysis)
Z	Anzahl der Moleküle in der Elementarzelle
z	Ladung
z. B.	zum Beispiel
δ	chemische Verschiebung
λ	Wellenlänge
λ	Reorganisationsenergie
μ	Ladungsträgermobilität
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
ρ	Ionizität
Φ	Quantenausbeute
X	Volumenanteil

Danksagung

Mein Dank gilt allen Personen, die mich während meiner Promotion unterstützt haben.

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Michael Mastalerz, möchte ich für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die spannende Themenstellung und das in mich gesetzte Vertrauen danken.

Herrn Prof. Dr. Milan Kivala danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats.

Ich bedanke mich herzlich bei allen Mitgliedern des AK Mastalerz für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die Hilfsbereitschaft, die mir stets in guter Erinnerung bleiben wird. Insbesondere möchte ich Dr. Sven M. Elbert für seine tatkräftige Unterstützung, seinen konstruktiven Rat in allen fachlichen Fragestellungen und das Messen von PXRD-Spektren danken. Ferner gilt mein Dank Tobias Kirschbaum für die Unterstützung bei quantenchemischen Rechnungen und IT-Problemen, sowie Philippe Wagner und Dr. Bahiru P. Benke für das Bereitstellen von TBTQ-Vorläuferverbindungen. Für das Korrekturlesen dieser Arbeit danke ich Alexander Galow, Tobias Kirschbaum, Jochen Lauer, Mattes Holsten, Alexandra Rowse, Monika Ueberricke und Philippe Wagner. Dankbar bin ich auch Ute Gärtner, auf die sowohl bei elementaranalytischen Messungen als auch bei allen im Arbeitskreis anstehenden Angelegenheiten immer Verlass war.

Bei allen Studenten, die ich während ihrer Bachelorarbeiten, Forschungspraktika oder Lehramtspraktika betreuen durfte, bedanke ich mich für ihr Engagement, die gute Zusammenarbeit sowie die tollen Ergebnisse: Julia Schwarz, Till Kahlstorf, Georg Berger, Sonja Wieland, Dennis Mizioch, Felix Mildner und Ioana Ciubotaru.

Ebenfalls danke ich allen Angestellten des Organisch-Chemischen Instituts. Besonders hervorheben möchte ich hier Dr. Frank Rominger und seine ehemaligen bzw. aktuellen Mitarbeiter Sonja Pfrommer, Sarah Götz und Margit Bücken, die durch das Messen und Lösen unzähliger Kristallstrukturen diese Arbeit erst ermöglichten. Mein Dank gilt ferner Dr. Jürgen Gross und seinen Mitarbeitern (Massenspektrometrie), Dr. Jürgen Graf und seinen Mitarbeitern (NMR-Spektroskopie) und den Mitarbeitern der Elementaranalyse.

Für den Zugang zu analytischen Geräten bedanke ich mich beim Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Uwe Bunz.

Allen Kooperationspartnern danke ich für ihre Mitwirkung an dieser Arbeit: Insbesondere möchte ich mich bei Dr. Daniel Holub, Julian Kranz und Farhad Ghalami (AK Elstner, KIT) für die Durchführung zahlreicher Rechnungen zu Ladungstransporteigenschaften, die einen wichtigen Bestandteil dieser Dissertation darstellen, bedanken. Maik Matthiesen (AK Zaumseil) und dem AK Klauk (MPI, Stuttgart) danke ich für erste Tests meiner Verbindungen in OFETs. Bei Vaishnavi Rao (AK Zaumseil) bedanke ich mich für das Durchführen von Raman-Messungen. Ich danke außerdem Dr. Wen-Shan Zhang (AK Schröder) für optische und elektronenmikroskopische Aufnahmen. Bei Dr. Sebastian Hahn (AK Bunz) bedanke ich mich für das Bereitstellen von einigen Phenylendiaminen. Frau Prof. Dr. Yana Vaynzof (TU Dresden) bin ich für XRD-Messungen dankbar. Ferner danke ich Yuquan Wu und Jonas Spychala (AK Klingeler, KIP, Universität Heidelberg) für das Testen meiner Materialien als Kathodenmaterial in Li-Ionenakkumulatoren.

Mein besonderer Dank gilt meiner Familie. Ohne die fortwährende Unterstützung meiner Mutter Monika Ueberricke und meiner Tante Renate Wüst, die mich stets ermutigten und mir in jeder erdenkbaren Weise zur Seite standen, wäre diese Promotion nicht möglich gewesen. Meinem verstorbenen Vater Walter Ueberricke bin ich in tiefer Dankbarkeit verbunden. Der Familie Tanaka danke ich herzlich für ihre Gastfreundlichkeit und meiner Frau Rei für ihre Unterstützung während meiner ganzen Promotionszeit. 田中家の皆様にこれまで大変お世話になりました。

この数年間、いつも家族の一員だと感じさせていただき、忘れられない思い出になりました。そして、私を応援してくれた妻 玲に感謝します。

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

1. Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema

„Die Kristallstrukturen aromatischer π -Systeme sowie deren Modifikation durch endständige Triptycen-Einheiten“

handelt es sich um meine eigenständig erbrachte Leistung.

2. Ich habe nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und mich keiner unzulässigen Hilfe Dritter bedient. Insbesondere habe ich wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommene Inhalte als solche kenntlich gemacht.

3. Die Arbeit oder Teile davon habe ich bislang nicht an einer Hochschule des In- oder Auslands als Bestandteil einer Prüfungs- oder Qualifikationsleistung vorgelegt.

4. Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärungen bestätige ich.

5. Die Bedeutung der eidesstattlichen Versicherung und die strafrechtlichen Folgen einer unrichtigen oder unvollständigen eidesstattlichen Versicherung sind mir bekannt.

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

Ort und Datum

Unterschrift