

**ELEKTRONENTRANSFERPROZESSE IN
GEMISCHTVALENTEN SYSTEMEN,
REDOXKASKADEN UND POLYMEREN AUF BASIS
VON TRIARYLAMINREDOXZENTREN**

Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von
Jürgen Schelter
aus Weiden i. d. Opf.

Würzburg 2003

Promotionsgesuch eingereicht am: _____

bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter: _____

2. Gutachter: _____

der Dissertation

1. Prüfer: _____

2. Prüfer: _____

3. Prüfer: _____

des öffentlichen Promotionskolloquiums

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums: _____

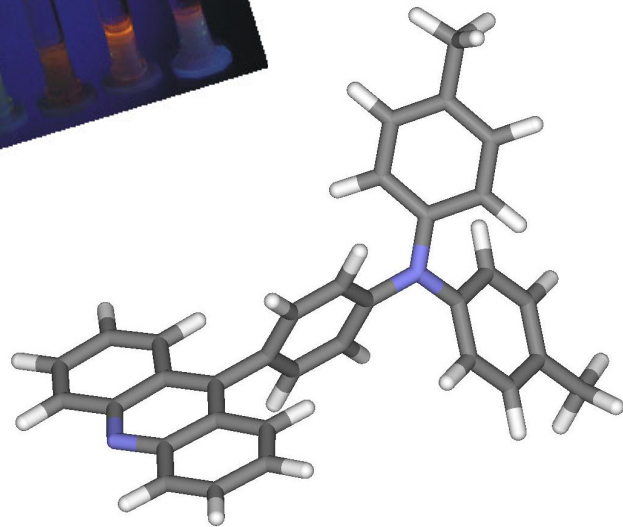
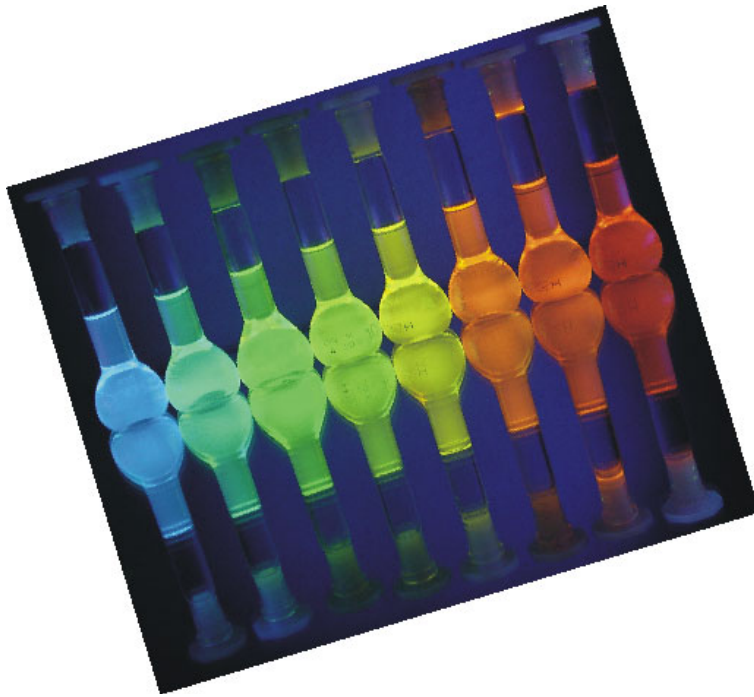
Doktorurkunde ausgehändigt am: _____

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2000 bis Dezember 2003
am Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg angefertigt

Mein besonderer Dank gilt

Herrn Prof. Dr. C. Lambert

für die Überlassung des äußerst vielseitigen und interessanten Themas und
das mit vielen Anregungen verbundene Interesse an dieser Arbeit



Das Schönste, was wir erleben können, ist das Geheimnisvolle.

*Es ist das Grundgefühl, das an der Wiege von wahrer
Kunst und Wissenschaft steht.*

Albert Einstein (Physiker, 1879 - 1955)

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Problemstellung	1
1.1 Einleitung	1
1.2 Problemstellung	4
1.3 Literatur	6
2 Bistriarylaminsysteme am Übergang von Robin-Day-Klasse II zu Klasse III	11
2.1 Theoretische Grundlagen	11
2.1.1 <i>Marcus-Hush-Theorie</i>	11
2.1.2 <i>Vibronic-Coupling-Theorie</i>	15
2.2 Gemischtvalente Verbindungen am Übergang von Robin-Day-Klasse II/III	17
2.3 Synthese	19
2.4 Röntgenstrukturen von 2 und 3	19
2.5 Elektrochemische und UV/Vis/NIR-spektroskopische Untersuchungen	23
2.5.1 <i>Cyclovoltammetrie</i>	23
2.5.2 <i>UV/Vis/NIR-Messungen der Radikalkationen und Dikationen von 1 - 4</i>	25
2.6 Analyse der IVCT-Absorptionsbanden von 1⁺, 2⁺ und 3⁺	28
2.6.1 <i>Hush-Analyse</i>	28
2.6.2 <i>Modifiziertes Modell unter Berücksichtigung einer antisymmetrischen und einer symmetrischen Schwingungsmode</i>	30
2.7 Diskussion	33
2.8 Literatur	36
3 Elektronentransfer in Bistriarylaminsystemen mit niederenergetischen Brückenzuständen	40
3.1 Einleitung	40
3.2 Theoretische Grundlagen – Generalized Mulliken-Hush-Theorie	43
3.3 Synthese	44
3.4 Elektrochemische und UV/Vis/NIR-spektroskopische Untersuchungen	47
3.4.1 <i>Cyclovoltammetrie</i>	47
3.4.2 <i>UV/Vis-Spektroskopie der Neutralverbindungen</i>	50
3.4.3 <i>UV/Vis/NIR-Untersuchungen an den Radikalkationen und Dikationen</i>	54

3.5 Dreiniveaumodell für den Elektronentransfer	58
3.6 Diskussion	68
3.7 Literatur	69
4 Elektronentransfer in Redoxkaskaden und Dendrimeren mit Triaryl-aminredoxzentren	72
4.1 Einleitung	72
4.2 Synthese	75
4.3 Röntgenstrukturen von 17 und 24	80
4.4 Cyclovoltammetrie	85
4.5 Triarylamin-substituierte Acridine 15, 16 und 17	86
4.5.1 <i>UV-Spektroskopie</i>	86
4.5.2 <i>Emissionsspektroskopie</i>	88
4.5.3 <i>Transientenabsorptionsspektroskopie</i>	103
4.6 Kaskaden 18, 19, 20 und 23 und Dendrimer 26	105
4.6.1 <i>UV-Spektroskopie</i>	105
4.6.2 <i>Emissionsspektroskopie</i>	111
4.6.3 <i>Transientenabsorptionsspektroskopie</i>	133
4.7 Verbindungen 24 und 25	141
4.7.1 <i>Absorptionsspektroskopie</i>	141
4.7.2 <i>Emissionsspektroskopie</i>	143
4.8 Diskussion	151
4.9 Literatur	152
5 Elektrochemische Polymerisation von Triarylaminbausteinen	156
5.1 Einleitung	156
5.2 Synthese	157
5.3 UV/Vis-Spektroskopie der Monomeren 27 und 28	158
5.4 Elektrochemische Untersuchungen	159
5.4.1 <i>Cyclovoltammetrie</i>	159
5.4.2 <i>Spektroelektrochemie</i>	163
5.4.3 <i>Impedanzspektroskopie</i>	166
5.5 Diskussion	174
5.6 Literatur	175

6 Zusammenfassung	178
7 Experimenteller Teil	180
7.1 Geräte und Methoden	180
7.1.1 Analytik	180
7.1.2 Spektroskopie	181
7.1.3 Elektrochemie	182
7.1.4 Synthese	183
7.2 Synthesen	184
7.2.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften.....	184
7.2.1.1 Palladium-katalysierte Aminierung mit Pd ₂ (dba) ₃ CHCl ₃ /dppf (AAV1).....	184
7.2.1.2 Palladium-katalysierte Aminierung mit Pd ₂ (dba) ₃ CHCl ₃ /P ^t Bu ₃ (AAV2).....	184
7.2.1.3 Hagihara-Kupplung mit Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂ /CuI (AAV3).....	184
7.2.1.4 Hagihara-Kupplung mit Pd(C ₆ H ₅ CN) ₂ Cl ₂ /P ^t Bu ₃ /CuI (AAV4).....	185
7.2.1.5 Abspaltung der Trimethylsilylgruppe von geschützten Alkinen (AAV5).....	185
7.2.2 Synthese von Diarylamin- und Triarylaminvorstufen.....	185
7.2.2.1 4-(Trimethylsilylethynyl)brombenzol.....	185
7.2.2.2 4-(Trimethylsilylethynyl)anilin.....	186
7.2.2.3 Di- <i>p</i> -tolylamin.....	187
7.2.2.4 <i>N</i> -(4-Bromphenyl)- <i>N,N</i> -diphenylamin.....	187
7.2.2.5 <i>N,N</i> -Diphenyl- <i>N</i> -(4-(trimethylsilylethynyl)phenyl)amin.....	188
7.2.2.6 <i>N,N</i> -Diphenyl- <i>N</i> -(4-ethynylphenyl)amin.....	189
7.2.2.7 <i>N</i> -(3-Bromphenyl)- <i>N,N</i> -diphenylamin.....	189
7.2.2.8 <i>N,N</i> -Diphenyl- <i>N</i> -(3-(trimethylsilylethynyl)phenyl)amin.....	190
7.2.2.9 <i>N,N</i> -Diphenyl- <i>N</i> -(3-ethynylphenyl)amin.....	191
7.2.2.10 <i>N</i> -(4-Bromphenyl)- <i>N,N</i> -di(4-methoxyphenyl)amin.....	192
7.2.2.11 <i>N,N</i> -Di(4-methoxyphenyl)- <i>N</i> -(4-(trimethylsilylethynyl)phenyl)amin.....	193
7.2.2.12 <i>N,N</i> -Di(4-methoxyphenyl)- <i>N</i> -(4-ethynylphenyl)amin.....	194
7.2.2.13 <i>N</i> -(4-Chlorphenyl)- <i>N</i> -(4-(trimethylsilylethynyl)phenyl)amin.....	194
7.2.2.14 <i>N,N</i> -Di(4-chlorphenyl)- <i>N</i> -(4-(trimethylsilylethynyl)phenyl)amin.....	195
7.2.2.15 <i>N,N</i> -Di(4-chlorphenyl)- <i>N</i> -(4-ethynylphenyl)amin.....	196
7.2.2.16 <i>N</i> -(4-(4-Bromphenyl)ethynylphenyl)- <i>N,N</i> -di(4-methoxyphenyl)amin.....	197
7.2.2.17 <i>N,N</i> -Di(4-methoxyphenyl)- <i>N</i> -(4-(4-(<i>N</i> '-(4-methylphenyl)amino)phenyl)-	

ethinylphenyl)amin	198
7.2.2.18 <i>N,N</i> -Di(4-methoxyphenyl)- <i>N</i> -(4-(4-(<i>N'</i> -(4-methylphenyl)- <i>N'</i> -(4-(tri-methylsilylethynyl)phenyl)amino)phenyl)ethinylphenyl)amin	199
7.2.2.19 <i>N,N</i> -Di(4-methoxyphenyl)- <i>N</i> -(4-(4-(<i>N'</i> -(4-methylphenyl)- <i>N'</i> -(4-ethinyl-phenyl)amino)phenyl)ethinylphenyl)amin.....	200
7.2.2.20 <i>N,N'</i> -Bis(3-bromphenyl)- <i>N,N'</i> -diphenyl-1,4-phenylendiamin	201
7.2.3 <i>Verbrückte Bistriarylamine</i>	202
7.2.3.1 1,4-Bis(<i>N,N</i> -di(4-methoxyphenyl)amino)naphthalin (2)	202
7.2.3.2 9,10-Bis(<i>N,N</i> -di(4-methoxyphenyl)amino)anthracen (3)	203
7.2.3.3 9-(<i>N,N</i> -Di(4-methoxyphenyl)amino)anthracen (4).....	204
7.2.3.4 1,4-Bis(4-(<i>N,N</i> -di(4-methoxyphenyl)amino)phenylethynyl)naphthalin (6)	205
7.2.3.5 2,5-Bis(4-(<i>N,N</i> -di(4-methoxyphenyl)amino)phenylethynyl)thiophen (7)	206
7.2.3.6 9,10-Bis(4-(<i>N,N</i> -di(4-methoxyphenyl)amino)phenylethynyl)anthracen (8)	207
7.2.3.7 9,10-Bis(4-(<i>N,N</i> -di(4-chlorphenyl)amin)phenylethynyl)anthracen (9)	208
7.2.3.8 <i>N,N</i> -Di(4-methoxyphenyl)- <i>N</i> -(4-(4-(trimethylsilylethynyl)phenyl)ethinyl-phenyl)amin (12).....	209
7.2.3.9 9-(4-(<i>N,N</i> -Di(4-methoxyphenyl)amino)phenylethynyl)anthracen (13).....	210
7.2.4 <i>Vorstufen für die Redoxkaskaden und Dendrimere</i>	211
7.2.4.1 9-(4-Bromphenyl)acridin	211
7.2.4.2 9-(4-(<i>N</i> -(4-Chlorphenyl)amino)phenyl)acridin.....	212
7.2.4.3 9-(4-(<i>N</i> -(4-Methylphenyl)amino)phenyl)acridin	213
7.2.4.4 9-(4-(<i>N</i> -(4-Methoxyphenyl)amino)phenyl)acridin	214
7.2.4.5 9-(4-(<i>N</i> -(4-Bromphenyl)- <i>N</i> -(4-chlorphenyl)amino)phenyl)acridin	215
7.2.4.6 9-(4-(<i>N</i> -(4-Bromphenyl)- <i>N</i> -(4-methylphenyl)amino)phenyl)acridin	216
7.2.4.7 9-(4-(<i>N</i> -(4-Bromphenyl)- <i>N</i> -(4-methoxyphenyl)amino)phenyl)acridin.....	217
7.2.4.8 9-(4-(<i>N</i> -(4-(Trimethylsilylethynyl)phenyl)amino)phenyl)acridin	218
7.2.4.9 9-(4-(<i>N,N</i> -Di(4-(trimethylsilylethynyl)phenyl)amino)phenyl)acridin.....	219
7.2.4.10 9-(4-(<i>N,N</i> -Di(4-ethinylphenyl)amino)phenyl)acridin	220
7.2.5 <i>Redoxkaskaden und Dendrimere</i>	221
7.2.5.1 9-Phenylacridin (14)	221
7.2.5.2 9-(4-(<i>N,N</i> -Di(4-chlorphenyl)amino)phenyl)acridin (15)	222
7.2.5.3 9-(4-(<i>N,N</i> -Di(4-methylphenyl)amino)phenyl)acridin (16)	223
7.2.5.4 9-(4-(<i>N,N</i> -Di(4-methoxyphenyl)amino)phenyl)acridin (17)	224
7.2.5.5 9-(4-(<i>N</i> -(4-Chlorphenyl)- <i>N</i> -(4-(4-(<i>N'</i> , <i>N'</i> -di(4-methoxyphenyl)amino)-	

phenyl)ethinylphenyl)amino)phenyl)acridin (18)	225
7.2.5.6 9-(4-(N-(4-(4-(N',N'-Di(4-methoxyphenyl)amino)phenyl)ethinylphenyl)- N-(4-methylphenyl)amino)phenyl)acridin (19)	226
7.2.5.7 9-(4-(N-(4-(4-(N',N'-Di(4-chlorphenyl)amino)phenyl)ethinylphenyl)- N-(4-methoxyphenyl)amino)phenyl)acridin (20)	227
7.2.5.8 9-(4-N-(4-Chlorphenyl)-N-(4-(4-(N'-(4-(4-(N'',N''-di(4-methoxyphenyl)- amino)phenyl)ethinylphenyl)-N'-(4-methylphenyl)amino)phenyl)ethinyl- phenyl)amino)phenyl)acridin (23)	229
7.2.5.9 9-(4-(4-(N,N-Di(4-methoxyphenyl)amino)phenyl)ethinylphenyl)acridin (24)	230
7.2.5.10 9-(4-(4-(N-(4-(4-(N',N'-Di(4-methoxyphenyl)amino)phenyl)ethinyl- phenyl)-N-(4-methylphenyl)amino)phenyl)ethinylphenyl)acridin (25)	231
7.2.5.11 9-(4-(N,N-Bis(4-(4-(N',N'-di(4-methoxyphenyl)amino)phenyl)ethinyl- phenyl)amino)phenyl)acridin (26)	232
7.2.6 <i>Polymerisierbare Triarylaminderivate</i>	234
7.2.6.1 N,N'-Bis(3-(4-(N'',N''-diphenylamino)phenyl)ethinylphenyl)-N,N'- diphenyl-1,4-phenylendiamin (27)	234
7.2.6.2 N,N'-Bis(3-(3-(N'',N''-diphenylamino)phenyl)ethinylphenyl)-N,N'- diphenyl-1,4-phenylendiamin (28)	235
7.3 Sonstige Verbindungen	236
7.3.1 N,N,N',N'-Tetra(4-methoxyphenyl)-1,4-phenylendiamin (1)	236
7.3.2 1,4-Bis(4-(N,N-di(4-methoxyphenyl)amino)phenylethinyl)benzol (5)	236
7.3.3 1,4-Bis(4-(N,N-di(4-methoxyphenyl)amino)phenylethinyl)-2,5-dimethoxy- benzol (10)	237
7.3.4 3,6-Bis(4-(N,N-di(4-methoxyphenyl)amino)phenylethinyl)benzo-15-krone-5 (11)	237
7.3.5 N,N-Di(4-chlorphenyl)-N',N'-di(4-methoxyphenyl)-4,4'-tolandiamin (21)	237
7.3.6 N,N-Di(4-methoxyphenyl)-N',N'-di(4-methylphenyl)-4,4'-tolandiamin (22)	238
7.4 Daten der Röntgenstrukturanalyse	238
7.5 Literatur	245
8 Formeltafel	247

Abkürzungen

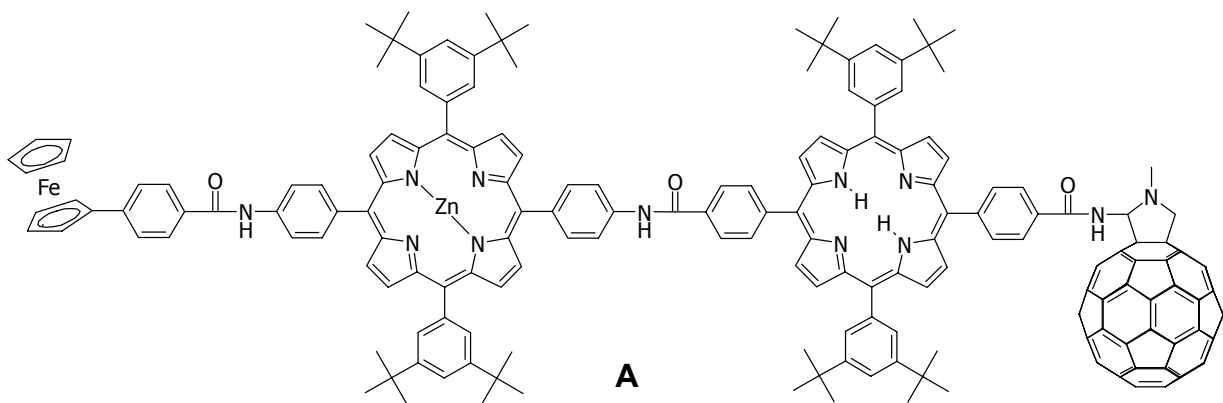
AM1	<i>Austin model 1</i>
ber.	berechnet
Bu ₂ O	Di- <i>n</i> -butylether
CISD	<i>Configuration interaction singles doubles</i>
CR	<i>Charge recombination</i>
CT	<i>Charge transfer</i>
CV	Cyclovoltammogramm/Cyclovoltammetrie
dba	Dibenzylidenaceton
DFT	Dichtefunktional-Theorie
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen
EIS	<i>Electrochemical impedance spectroscopy</i>
ET	Elektronentransfer
Et ₂ O	Diethylether
EtOAc	Essigsäureethylester
Fc	Ferrocen
gef.	gefunden
HOMO	<i>Highest occupied molecular orbital</i>
HT	<i>Hole transfer</i>
HTL	<i>High temperature limit</i>
IR	Infrarot
IVCT	<i>Intervalence charge transfer</i>
LM	Lösungsmittel
LMCT	<i>Ligand to metal charge transfer</i>
LUMO	<i>Lowest unoccupied molecular orbital</i>
MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
MLCT	<i>Metal to ligand charge transfer</i>
MTBE	Methyl- <i>tert</i> -butylether
NIR	Nahes Infrarot
ORTEP	<i>Oak ridge thermal ellipsoid plot</i>

PhCN	Benzonitril
PKS-Modell	<i>Piepho-Krausz-Schatz-Modell</i>
PrCN	Butyronitril
sh	Schulter
TBAHFP	Tetra- <i>n</i> -butylammoniumhexafluorophosphat
THF	Tetrahydrofuran
TICT	<i>Twisted intramolecular charge transfer</i>
UHF	<i>Unrestricted Hartree-Fock</i>
UV	Ultraviolett
Vis	<i>Visible</i>

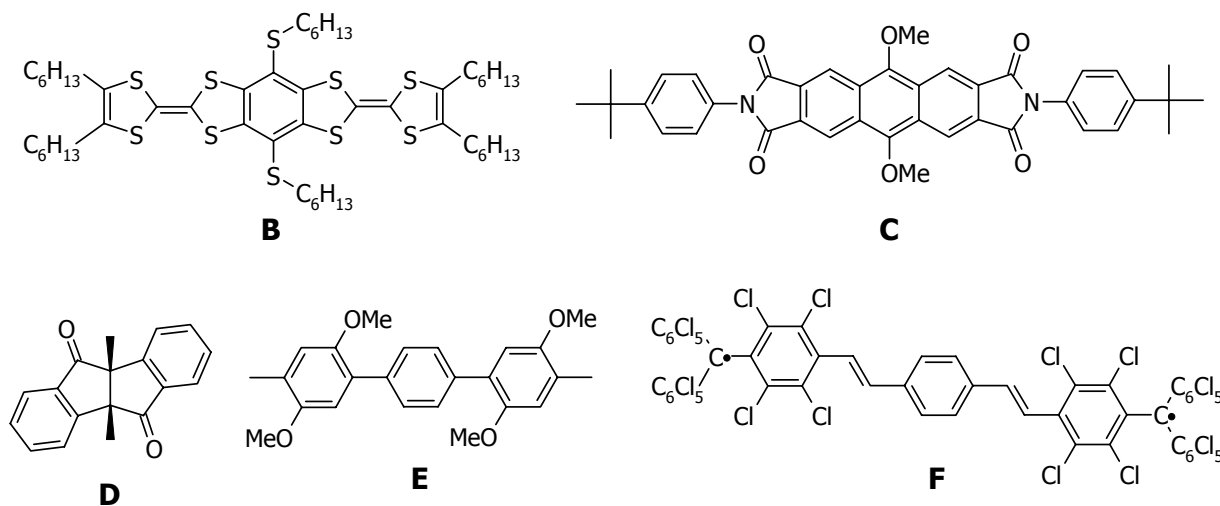
1 Einleitung und Problemstellung

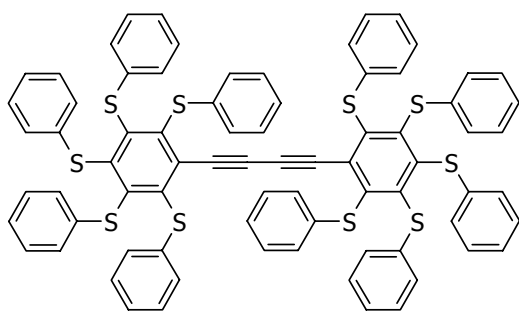
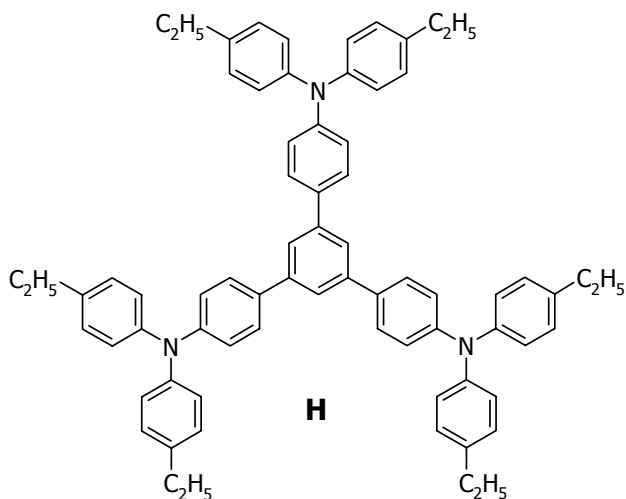
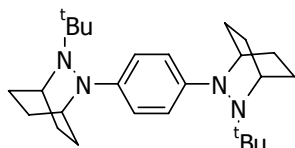
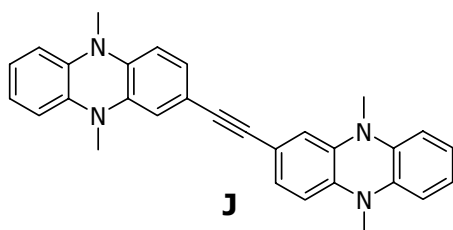
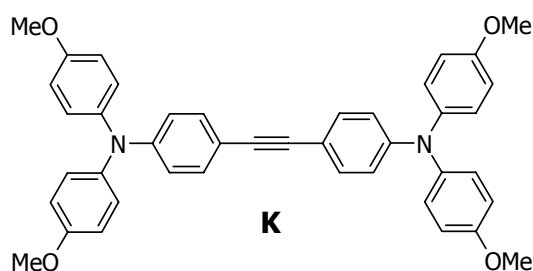
1.1 Einleitung

Elektronentransferprozesse spielen eine tragende Rolle in Biologie und Chemie.^[1-12] Zahlreiche Stoffwechselreaktionen beruhen unter anderem auf der Übertragung von einzelnen Elektronen, die zum Teil über mehrere Zwischenschritte erfolgt. In photosynthetisierenden Bakterien und Pflanzen erfolgt der Transport innerhalb von sogenannten Reaktionszentren entlang einer Kaskade von Redoxzentren.^[13-21] Die resultierende Potentialdifferenz entlang einer Membran wird schließlich zur Synthese von energiereichen und für den Metabolismus außerordentlich wichtigen Komponenten wie z.B. ATP oder NADP verwendet. In der Atmungskette erfolgt in den Mitochondrien innerhalb mehrerer Proteinkomplexe durch zahlreiche Elektronentransferschritte die Oxidation von Stoffwechselprodukten und die Reduktion von Sauerstoff zu Wasser.^[22-27] Zum Verständnis der teilweise sehr komplexen Prozesse während der Photosynthese wurden in den vergangenen Jahrzehnten unzählige Modellverbindungen untersucht. Die Bandbreite dieser Modellsysteme reicht dabei von einfachen Donor-Acceptor-Molekülen^[28-37] bis hin zu supramolekularen Strukturen^[38-46] im Rahmen der artifiziellen Photosynthese.^[9, 47-49] Von großem Interesse ist hierbei das Erreichen eines langlebigen ladungstrennten Zustandes, wobei sich insbesondere solche Systeme als effektiv erwiesen, die Porphyrine enthalten und damit mehr oder weniger stark von den natürlich vorkommenden Reaktionszentren abgeleitet wurden.^[50-57] Beispielsweise zeigt **A** einen mit 380 ms sehr langlebigen ladungstrennten Zustand^[57], was zum einen auf mehrere schnelle Elektronentransferschritte entlang eines Gradienten analog zu den Prozessen in den photosynthetischen Reaktionszentren und zum anderen auf die große Entfernung der Ladungsträger Ferrocen und C₆₀ zurückzuführen ist.

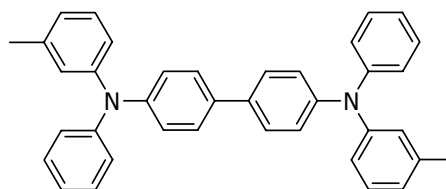


Eine weitere große Gruppe von Systemen, an denen Elektronentransferprozesse intensiv studiert wurden, sind gemischtvalente Verbindungen.^[58-67] Zwar überwiegen hier vor allem anorganische Übergangsmetallkomplexe, bei diesen sind die für derartige Intervallenzverbindungen typischen *Charge-transfer*-Absorptionen (IVCT-Absorption) jedoch häufig intensitätsschwach und oft von anderen Absorptionen, wie z.B. Metall-Ligand-*Charge-transfer*-Übergängen (MLCT oder LMCT) oder auch von lokalen Übergängen in den Metallzentren bzw. innerhalb von Liganden überlagert, so daß eine quantitative Analyse solcher Systeme eingeschränkt wird. In den letzten zehn Jahren wurden daher auch verstärkt rein organische gemischtvalente Systeme untersucht. Im Vergleich zu den anorganischen Komplexverbindungen ist die Zahl bekannter organischer Intervallenzverbindungen gering. Neben Bis(tetrathiafulvalen)-Derivaten^[68] (z.B. **B**), polyaromatischen Dichinonen und Diimiden^[69] (**C**), *cis*-10,11-Dimethyldiphensuccindan-9,12-dion^[70] (**D**) sowie auf 2,5-Dimethoxy-4-methylphenyl-Gruppen basierenden Systemen^[71, 72] (z.B. **E**), Bis- und Tris(perchlortriphenylmethyl)-Radikalen^[73-75] (**F**) und Bis(pentakis(thiophenyl)phenyl)-Verbindungen^[76] (**G**) sind hier vor allem die von *Nelsen* et al. beschriebenen Bishydrazin-Derivate^[77-85] (z.B. **I**) und von *Bonvoisin* et al. und *Lambert* et al. untersuchten Triphenylamin^[86-90]- (**H** und **K**) und Dihydrophenazin-Systeme^[91] (**J**) zu erwähnen.



**G****H****I****J****K**

Generell ist die Charakterisierung von Triphenylamin-basierten Systemen von Interesse, da diese nicht zuletzt große Einsatzmöglichkeiten versprechen. So wird z.B. **L** für elektrophotographische Anwendungen in Fotokopierern und Laserdruckern genutzt (Xerox-Prozeß).^[92-100] Aufgrund der hervorragenden physikalischen und chemischen Eigenschaften von Triarylaminen werden diese daneben auch für Lochleiterschichten in organischen Leuchtdioden^[98-107], in Polymerbatterien^[108, 109], in photorefraktiven Materialien für die optische Datenspeicherung^[110-112] und für elektrochrome Fenster^[113, 114] verwendet. Interessant sind hier z.B. selbstabblende Rückspiegel für PKWs.^[115, 116]

**L**

1.2 Problemstellung

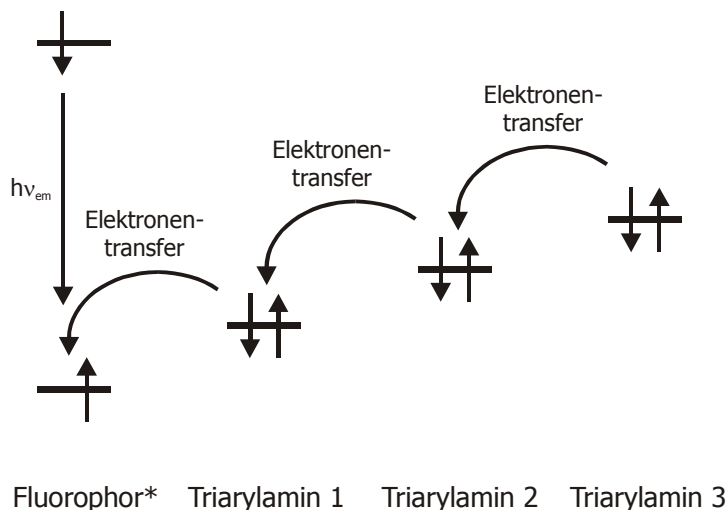
Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung von Elektronentransferprozessen in Systemen, die auf Triarylaminredoxzentren basieren. Im Mittelpunkt steht dabei die Charakterisierung der synthetisierten Strukturen mit Hilfe von spektroskopischen Methoden (UV/Vis/NIR-Spektroskopie, statische und zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen, Transientenabsorptionsspektroskopie) sowie mit elektrochemischen Meßtechniken (Cyclovoltammetrie, UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie, Impedanzspektroskopie).

Im ersten Abschnitt dieser Arbeit sollen symmetrische gemischtvalente verbrückte Bistriarylaminsysteme bezüglich ihrer IVCT-Prozesse untersucht werden. Von besonderem Interesse sind hierbei solche Verbindungen, deren Radikalkationen sich im Übergangsbereich zwischen lokalisierten und delokalisierten Strukturen befinden (*Robin-Day*-Klassen II/III).^[117] So ist z.B. bekannt, daß das Radikalkation von *N,N,N',N'*-Tetrakis(4-methoxyphenyl)-*p*-phenylendiamin in dieser Grenzregion liegt^[88]. Durch Variation der zentralen Phenyleneinheit z.B. mit sterisch anspruchsvolleren Gruppen können ähnliche Systeme erzeugt werden, wobei eventuell ein Übergang von lokalisierten zu delokalisierten Verbindungen beobachtet werden kann. Im Vordergrund soll hier die Untersuchung des Einflusses der Substitution des Phenylenspacers auf die IVCT-Absorptionsbande stehen.

Nelsen et al. konnten zeigen, daß bei elektronenreichen Brücken in Bishydrazinsystemen neben dem IVCT-Übergang weitere Absorptionen auftreten können, die einem CT-Übergang von der Brücke zu einem Radikalzentrum entsprechen.^[81] Der Einfluß der elektronischen Eigenschaften der Brücke auf den (thermischen) Elektronentransfer soll hier an verbrückten Bistriarylaminssystemen näher untersucht werden. Hierzu soll die energetische Lage der Brückeneinheit durch geeignete Substitution variiert werden, wobei möglicherweise ein Wechsel im Mechanismus des Elektronentransfers von einem *Superexchange*-Mechanismus bei elektronenarmen Brücken hin zu einem *Hopping*-Mechanismus bei elektronenreichen Brücken beobachtet werden kann.

Im zweiten Abschnitt soll die Möglichkeit, die Redoxpotentiale von Triphenylaminredoxzentren in einfacher Weise durch Substituenten verändern zu können^[118], zum Aufbau von Molekülen mit einem internen Redoxgradienten genutzt werden. An derartigen Verbindungen können gerichtete Elektronenübertragungsschritte und Energietransferprozesse in Anlehnung an die natürlich vorkommenden Reaktionszentren der Photosynthese studiert werden. Dazu soll eine

Kaskade von mehreren Triphenylaminzentren mit abgestuften Redoxpotentialen an ein Fluorophor geknüpft werden, wobei erwartet wird, daß nach der Anregung des Fluorophors dessen Emission durch einen stufenweisen Elektronentransferprozeß gequencht wird (*Schema 1-1*). Bei geeigneter Substitution der Aminredoxzentren sollte es somit möglich sein, einen langlebigen ladungstrennten Zustand ähnlich wie in photosynthetischen Reaktionszentren zu erreichen. Die ablaufenden photophysikalischen Prozesse sollen hier vor allem mit Hilfe von zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen und Transientenabsorptionsspektren untersucht werden. Zusätzlich erlaubt die Verwendung von Triarylaminen die Erweiterung der Redoxsysteme auf zwei Dimensionen, so daß auch verzweigte Strukturen an ein Fluorophor geknüpft werden können. Hier ist besonders die Frage von Interesse, ob Elektronentransferprozesse dann innerhalb eines einzelnen Dendrimerenastes erfolgen oder ob die resultierende positive Ladung gleichmäßig über das gesamte Dendrimer verteilt ist.



Schema 1-1: Orbitaldiagramm für die Redoxkaskaden

Triphenylamine, die in *para*-Position ungeschützt sind, können elektrochemisch dimerisieren.^[107, 119, 120] Dies läßt sich dazu nutzen, Vorstufen, die zwei Triphenylaminredoxzentren enthalten, elektrochemisch zu polymerisieren. Im dritten Teil dieser Arbeit sollen Monomerbausteine, die neben zwei in *para*-Position ungeschützten Triphenylaminzentren dazu schwach gekoppelte redoxaktive Einheiten enthalten, elektrochemisch als Polymerfilm auf einer Elektrode abgeschieden werden. Die erhaltenen Polymerfilme sollen sowohl durch elektrochemische (Cyclovoltammetrie) als auch durch spektroelektrochemische (UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie, Impedanzspektroskopie) Methoden charakterisiert werden. Bei

Verwendung geeigneter redoxaktiver Einheiten könnten diese Polymerfilme z.B. als Ladungstransportschichten in optischen Bauelementen verwendet werden.

1.3 Literatur

- [1] P. F. Barbara, T. J. Meyer, M. A. Ratner, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13148.
- [2] V. Balzani (Hrsg.), *Electron Transfer in Chemistry, Vol. 1-5*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [3] M. Bixon, J. Jortner (Hrsg.), *Advances in Chemical Physics, Vol. 106, Electron Transfer - From Isolated Molecules to Biomolecules, Part 1*, Wiley, New York, **1999**.
- [4] M. Bixon, J. Jortner (Hrsg.), *Advances in Chemical Physics, Vol. 107, Electron Transfer - From Isolated Molecules to Biomolecules, Part 2*, Wiley, New York, **1999**.
- [5] J. R. Winkler, H. B. Gray, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 369.
- [6] S. S. Isied, M. Y. Ogawa, J. F. Wishart, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 381.
- [7] K. D. Jordan, M. N. Paddon-Row, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 395.
- [8] C. A. Koval, J. N. Howard, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 411.
- [9] M. R. Wasielewski, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 435.
- [10] M. J. Weaver, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 463.
- [11] G. McLendon, R. Hake, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 481.
- [12] C. C. Moser, J. M. Keske, K. Warncke, R. S. Farid, P. L. Dutton, *Nature* **1992**, *355*, 796.
- [13] J. P. Allen, J. C. Williams, *FEBS Lett.* **1998**, *438*, 5.
- [14] W. Lubitz, F. Lendzian, R. Bittl, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 313.
- [15] J. Barber, *Quart. Rev. Biophys.* **2003**, *36*, 71.
- [16] R. Harrer, *Chem. unserer Zeit* **2003**, *37*, 234.
- [17] K. Yoshihara, S. Kumazaki, *J. Photochem. Photobiol. C* **2000**, *1*, 22.
- [18] N. Krauß, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2003**, *7*, 540.
- [19] M. Hervás, J. A. Navarro, M. A. De la Rosa, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 798.
- [20] W. Sängler, P. Jordan, N. Krauß, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **2002**, *12*, 244.
- [21] A. Engel, *Nature* **1998**, *396*, 221.
- [22] R. A. Capaldi, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **1991**, *1*, 562.
- [23] E. C. Slater, *J. Biol. Chem.* **2003**, *278*, 16455.
- [24] J. N. Siedow, in *The molecular biology of plant mitochondria* (Hrsg.: C. S. Levings III, I. K. Vasil), Kluwer, Dordrecht, **1995**.

- [25] N. Grigorieff, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **1999**, *9*, 476.
- [26] B. A. C. Ackrell, *FEBS Lett.* **2000**, *466*, 1.
- [27] P. L. Dutton, X. Chen, C. C. Page, S. Huang, T. Ohnishi, C. C. Moser, *NATO ASI Ser., Ser. C* **1998**, *512*, 3.
- [28] G. L. Closs, L. T. Calcaterra, N. J. Green, K. W. Penfield, J. R. Miller, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 3673.
- [29] Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz, W. Rettig, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3899.
- [30] M. N. Paddon-Row, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 18.
- [31] J. Herbich, B. Brutschy, in *Electron Transfer in Chemistry, Vol. 4* (Hrsg.: V. Balzani), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, 697.
- [32] J. M. Warman, P. Matthijs, J. W. Verhoeven, M. N. Paddon-Row, in *Advances in Chemical Physics, Vol. 106, Electron Transfer - From Isolated Molecules to Biomolecules, Part 1* (Hrsg.: M. Bixon, J. Jortner), Wiley, New York, **1999**, 571.
- [33] B. Wegewijs, J. W. Verhoeven, in *Advances in Chemical Physics, Vol. 106, Electron Transfer - From Isolated Molecules to Biomolecules, Part 1* (Hrsg.: M. Bixon, J. Jortner), Wiley, New York, **1999**, 221.
- [34] H. Imahori, Y. Sakata, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 537.
- [35] G. Jones II, M. S. Farahat, *Advances in Electron Transfer Chemistry* **1993**, *3*, 1.
- [36] J. L. Sessler, V. L. Capuano, Y. Kubo, M. R. Johnson, D. J. Magda, A. H. Harriman, *NATO ASI Ser., Ser. C* **1992**, *376*, 375.
- [37] J. W. Verhoeven, M. N. Paddon-Row, J. M. Warman, *NATO ASI Ser., Ser. C* **1992**, *376*, 271.
- [38] V. Balzani (Hrsg.), *Electron Transfer in Chemistry, Vol. 3*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [39] D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *J. Photochem. Photobiol. B* **2000**, *58*, 63.
- [40] J.-C. Chambron, J.-P. Sauvage, J.-P. Collin, P. Gavina, V. Heitz, M. Linke, A. Livoreil, *NATO ASI Ser., Ser. C* **1999**, *527*, 23.
- [41] D. M. Kaschak, S. A. Johnson, C. C. Waraksa, J. Pogue, T. E. Mallouk, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *185-186*, 403.
- [42] J.-C. Chambron, J.-P. Collin, J.-O. Dalbavie, C. O. Dietrich-Buchecker, V. Heitz, F. Odobel, N. Solladié, J.-P. Sauvage, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178-180*, 1299.
- [43] I. Willner, E. Kaganer, E. Joselevich, H. Durr, E. David, M. J. Gunter, M. R. Johnston, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *171*, 261.
- [44] D. Gust, T. A. Moore, *Top. Curr. Chem.* **1991**, *159*, 103.

- [45] P. Seta, E. Bienvenue, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, *Electrochim. Acta* **1989**, *34*, 1723.
- [46] P. Piotrowiak, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 143.
- [47] A. H. Harriman, *Photochemistry* **1998**, *29*, 425.
- [48] G. Steinberg-Yfrach, P. A. Liddell, S.-C. Hung, A. L. Moore, D. Gust, T. A. Moore, *Nature* **1997**, *385*, 239.
- [49] G. Steinberg-Yfrach, J.-L. Rigaud, E. N. Durantini, A. L. Moore, D. Gust, T. A. Moore, *Nature* **1998**, *392*, 479.
- [50] D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, in *Electron Transfer in Chemistry, Vol. 3* (Hrsg.: V. Balzani), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, 272.
- [51] Y. Kashiwagi, K. Ohkubo, J. McDonald, I. M. Blake, M. J. Crossley, Y. Araki, O. Ito, H. Imahori, S. Fukuzumi, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2719.
- [52] M. Fujitsuka, O. Ito, H. Imahori, K. Yamada, H. Yamada, Y. Sakata, *Chem. Lett.* **1999**, 721.
- [53] D. Kuciauskas, P. A. Liddell, S. Lin, T. E. Johnson, S. J. Weghorn, J. S. Lindsey, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8604.
- [54] D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 40.
- [55] J. Springer, G. Kodis, L. de la Garza, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 3567.
- [56] H. Imahori, Y. Sakata, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 2445.
- [57] H. Imahori, D. M. Guldi, K. Tamaki, Y. Yoshida, C. Luo, Y. Sakata, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6617.
- [58] G. C. Allen, N. S. Hush, *Prog. Inorg. Chem.* **1967**, *8*, 357.
- [59] N. S. Hush, *Prog. Inorg. Chem.* **1967**, *8*, 391.
- [60] T. J. Meyer, *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 94.
- [61] C. Creutz, *Prog. Inorg. Chem.* **1983**, *30*, 1.
- [62] N. Sutin, *Prog. Inorg. Chem.* **1983**, *30*, 441.
- [63] J.-P. Launay, *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 386.
- [64] B. S. Brunschwig, C. Creutz, N. Sutin, *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 168.
- [65] S. F. Nelsen, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 581.
- [66] K. D. Demadis, C. M. Hartshorn, T. J. Meyer, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2655.
- [67] W. Kaim, A. Klein, M. Glöckle, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 755.
- [68] K. Lahlil, A. Moradpour, C. Bowlas, F. Menou, P. Cassoux, J. Bonvoisin, J.-P. Launay, G. Dive, D. Dehareng, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9995.

- [69] S. F. Rak, L. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1388.
- [70] P. Fürderer, F. Gerson, J. Heinzer, S. Mazur, H. Ohya-Nishiguchi, A. H. Schroeder, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2275.
- [71] S. V. Lindeman, S. V. Rosokha, D. Sun, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 843.
- [72] S. V. Rosokha, D.-L. Sun, J. K. Kochi, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 2283.
- [73] J. Bonvoisin, J.-P. Launay, C. Rovira, J. Veciana, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2190.
- [74] J. Sedó, D. Ruiz, J. Vidal-Gancedo, C. Rovira, J. Bonvoisin, J.-P. Launay, J. Veciana, *Synth. Met.* **1997**, *85*, 1651.
- [75] C. Rovira, D. Ruiz-Molina, O. Elsner, J. Vidal-Gancedo, J. Bonvoisin, J.-P. Launay, J. Veciana, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 240.
- [76] M. Mayor, M. Büschel, K. Fromm, J.-M. Lehn, J. Daub, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 1266.
- [77] S. F. Nelsen, H. Chang, J. J. Wolff, J. Adamus, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12276.
- [78] S. F. Nelsen, J. Adamus, J. J. Wolff, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1589.
- [79] S. F. Nelsen, R. F. Ismagilov, D. A. Trieber, II, *Science* **2000**, *278*, 846.
- [80] S. F. Nelsen, R. F. Ismagilov, Y. Teki, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2200.
- [81] S. F. Nelsen, R. F. Ismagilov, D. R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1924.
- [82] S. F. Nelsen, H. Q. Tran, M. A. Nagy, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 298.
- [83] R. D. Williams, J. T. Hupp, M. T. Ramm, S. F. Nelsen, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 11172.
- [84] S. F. Nelsen, R. F. Ismagilov, K. Gentile, D. R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7108.
- [85] S. F. Nelsen, D. A. Trieber, II, R. F. Ismagilov, Y. Teki, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5684.
- [86] J. Bonvoisin, J.-P. Launay, W. Verbouwe, M. van der Auweraer, F. C. De Schryver, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 17079.
- [87] C. Lambert, G. Nöll, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2239.
- [88] C. Lambert, G. Nöll, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8434.
- [89] C. Lambert, W. Gaschler, E. Schmäzlin, K. Meerholz, C. Bräuchle, *Perkin Trans. 2* **1999**, 577.
- [90] C. Lambert, G. Nöll, F. Hampel, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 7751.
- [91] M. Holzapfel, C. Lambert, C. Selinka, D. Stalke, *Perkin Trans. 2* **2002**, 1553.
- [92] A. M. Horgan, *Patent US 4047948*, **1977**.
- [93] A. M. Horgan, *Patent US 4047949*, **1977**.
- [94] A. M. Horgan, *Patent US 4078925*, **1978**.

- [95] A. M. Horgan, *Patent US 4081274*, **1978**.
- [96] M. Stolka, D. M. Pai, J. F. Yanus, *Patent DE 2734990*, **1978**.
- [97] M. Stolka, J. F. Yanus, D. M. Pai, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 4707.
- [98] M. Thelakkat, R. Fink, F. Haubner, H.-W. Schmidt, *Macromol. Symp.* **1997**, *125*, 157.
- [99] M. Thelakkat, *Macromol. Mater. Eng.* **2002**, *287*, 442.
- [100] P. M. Borsenberger, D. S. Weiss, *Organic Photoreceptors for Imaging Systems*, Marcel Dekker, New York, **1993**.
- [101] T. Braig, D. C. Müller, M. Groß, K. Meerholz, O. Nuyken, *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 583.
- [102] C. Giebeler, H. Antoniadis, D. D. C. Bradley, Y. Shirota, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72*, 2448.
- [103] M. Redecker, D. D. C. Bradley, M. Inbasekaran, W. W. Wu, E. P. Woo, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 241.
- [104] C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **1984**, *48*, 183.
- [105] C. W. Tang, S. A. van Slyke, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913.
- [106] H. Fujikawa, S. Tokito, Y. Taga, *Synth. Met.* **1997**, *91*, 161.
- [107] E. S. Kolb, R. A. Gaudiana, P. G. Metha, *Macromolecules* **1996**, *29*, 2359.
- [108] K. Kaeriyama, M. Suda, M. Sato, Y. Osawa, M. Ishikawa, M. Kawai, *Patent JP 63168974*, **1988**.
- [109] M. Takeuchi, M. Kobayashi, R. Shishikawa, T. Sakai, H. Nakamura, H. Konuma, *Patent JP 61279061*, **1986**.
- [110] W. E. Moerner, S. M. Silence, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 127.
- [111] H. Sato, T. Wada, H. Shirane, *Patent JP 10333195*, **1998**.
- [112] A. Hirao, K. Matsumoto, T. Tsukamoto, H. Nishizawa, *Patent JP 2003099979*, **2003**.
- [113] Y. Nishikitani, M. Kobayashi, S. Uchida, T. Kubo, *Electrochim. Acta* **2001**, *46*, 2035.
- [114] H. J. Byker, *Patent US 4902108*, **1990**.
- [115] H. Miyagi, M. Ishikawa, Y. Murofushi, *Patent DE 3615379*, **1986**.
- [116] H. Miyagi, H. Tabata, I. Ito, E. Sekine, T. Aikawa, *Patent JP 63063780*, **1988**.
- [117] M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1967**, *10*, 247.
- [118] S. Dapperheld, E. Steckhan, K.-H. Grosse-Brinkhaus, T. Esch, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2557.
- [119] M. Oyama, K. Nozaki, S. Okazaki, *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 1387.
- [120] R. F. Nelson, R. N. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 3925.

2 Bistriarylaminsysteme am Übergang von Robin-Day-Klasse II zu Klasse III

2.1 Theoretische Grundlagen

2.1.1 Marcus-Hush-Theorie

Symmetrische gemischtvalente Systeme besitzen zwei entartete Zustände $M^{\text{ox}}N^{\text{red}}$ (**A**) und $M^{\text{red}}N^{\text{ox}}$ (**B**). Diese Zustände können nach *R. A. Marcus* in nullter Näherung, d. h. ohne elektronische Wechselwirkung H_{AB} , durch parabelförmige Potentiale, die lediglich entlang einer Reaktionskoordinate verschoben sind, beschrieben werden^[1-6] (gestrichelte Potentiale in *Schema 2-1*). Bei einer elektronischen Wechselwirkung H_{AB} mischen diese diabatischen Zustände entsprechend *Gl. 2-1* zu zwei adiabatischen Zuständen (durchgezogene Potentialhyperflächen in *Schema 2-1*),

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - E & H_{AB} \\ H_{AB} & H_{BB} - E \end{vmatrix} = 0 \quad \text{Gl. 2-1}$$

wobei $H_{AA} = \langle \Phi_A | \hat{H} | \Phi_A \rangle$, $H_{BB} = \langle \Phi_B | \hat{H} | \Phi_B \rangle$ und $H_{AB} = \langle \Phi_A | \hat{H} | \Phi_B \rangle$. Das Überlappintegral $S_{AB} = \langle \Phi_A | \Phi_B \rangle$ ist bei orthonormierten Wellenfunktionen Φ_A und Φ_B gleich 0. H_{AA} und H_{BB} hängen hierbei von der ET-Koordinate x ab und werden in quadratischer Näherung mit λx^2 bzw. $\lambda(1-x)^2$ beschrieben, während H_{AB} als konstant betrachtet wird. λ beschreibt die Kraftkonstante und wird als *Marcus-Reorganisationsenergie* bezeichnet. Die Aufspaltung der adiabatischen Zustände am Schnittpunkt der beiden diabatischen Zustände beträgt $2 H_{AB}$.

Von *N. S. Hush* wurden Gleichungen abgeleitet, die einen Zusammenhang zwischen dem adiabatischen thermischen und einem optischen Elektronentransfer (*Intervalence charge transfer*, IVCT) herstellen. Demnach läßt sich das Kopplungsmatrixelement H_{AB} aus spektroskopisch bestimmbareren Größen berechnen (*Gl. 2-2*).^[7-14]

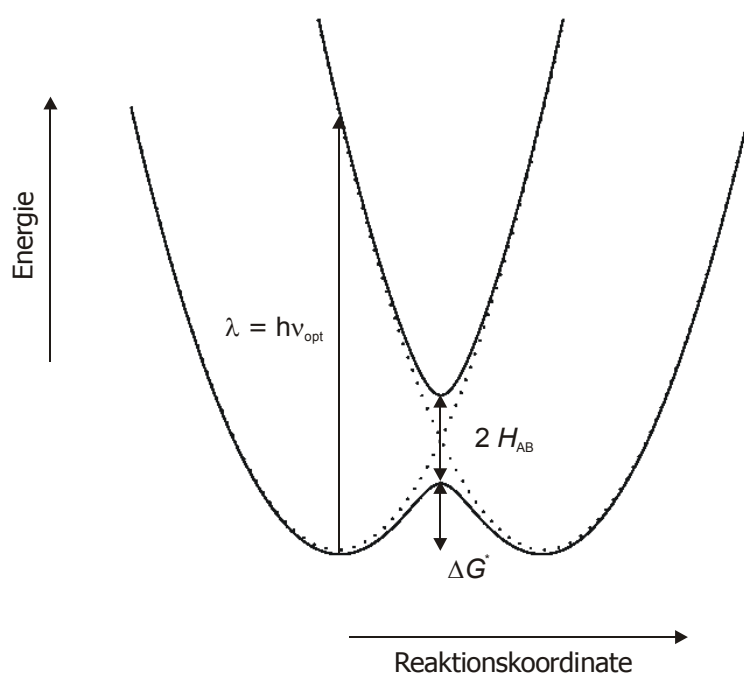
$$H_{AB} = \frac{\mu_{eg}}{er} \tilde{\nu}_{\text{max}} = \frac{0.09584}{er} \sqrt{\int \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \cdot \tilde{\nu}_{\text{max}}} \quad \text{Gl. 2-2}$$

mit μ_{eg} : Übergangsmoment zwischen Grund- und angeregtem Zustand, r : effektiver Abstand über den der Ladungstransfer erfolgt, $\tilde{\nu}_{max}$: Energie des optischen Übergangs, $\int \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$: integrierte Absorptionsbande.

Der effektive Abstand für den Ladungstransfer kann dabei z. B. mit Hilfe quantenmechanischer Methoden berechnet werden^[14], bzw. wird in vielen Fällen einfach als direkter Abstand von Redoxzentren abgeschätzt. Im Rahmen der *Generalized Mulliken-Hush-Theorie*^[12, 13, 15] läßt sich in *Gl. 2-2* die diabatische Dipolmomentänderung er auf eine adiabatische Größe zurückführen:

$$er \approx \Delta\mu_{AB} = \sqrt{\Delta\mu_{eg}^2 + 4\mu_{eg}^2} \quad \text{Gl. 2-3}$$

$\Delta\mu_{eg}$ ist hierbei die adiabatische Dipolmomentänderung.



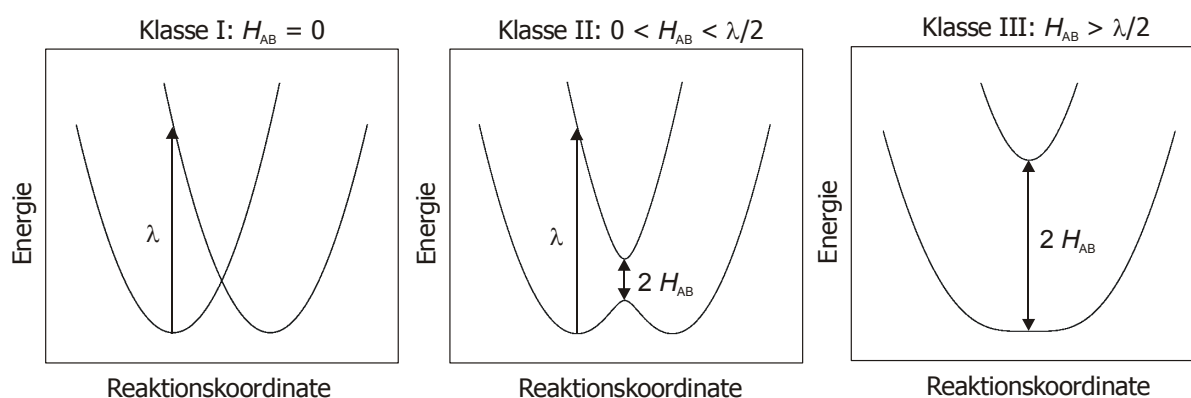
Schema 2-1: Beschreibung symmetrischer gemischtvalenter Systeme nach *Marcus* und *Hush* (durchgezogene Linie: adiabatische Potentiale, gepunktete Linie: diabatische Potentiale)

Je nach Größe der elektronischen Kopplung können gemischtvalente Verbindungen nach *Robin* und *Day* in drei Klassen eingeteilt werden^[16, 17] (*Schema 2-2*). In Systemen der Klasse I ist die Wechselwirkung der einzelnen Redoxzentren sehr klein und sie können daher als isoliert betrachtet werden. Es kommt hier zu keiner Kopplung der diabatischen Zustände und der

thermische Elektronentransfer ist daher kreuzungsverboten. Es kann aber trotzdem ein Elektronentransfer durch Tunneleffekte auftreten. Ein optisch induzierter Elektronentransfer kann ebenfalls nicht beobachtet werden. In Verbindungen der Klasse III ist dagegen die Wechselwirkung der Redoxzentren so stark, daß die Eigenschaften des Systems nicht mehr durch die isolierten Zentren beschrieben werden können, sondern durch eine neue delokalisierte Einheit [MN] bestimmt werden. Zwischen diesen beiden Grenzfällen liegen Verbindungen der Klasse II, bei denen der adiabatische Grundzustand ein Doppelminimumpotential besitzt. Ein thermischer Elektronentransfer kann hier, falls die Kopplung der diabatischen Zustände groß genug ist ($H_{AB} \gg k_B T$) und damit Tunnelprozesse vernachlässigt werden können, auf der Grundzustandshyperfläche über einen Übergangszustand erfolgen, wobei die Aktivierungsenergie für diesen Prozeß nach *Gl. 2-4* berechnet werden kann:^[2, 6]

$$\Delta G^\ddagger = \frac{\lambda}{4} - H_{AB} + \frac{H_{AB}^2}{\lambda} \quad \text{Gl. 2-4}$$

Neben dem thermischen ist auch ein optisch induzierter Elektronentransfer möglich, der dem Übergang von einem Minimum der adiabatischen Grundzustandshyperfläche zu einem *Franck-Condon*-Zustand der Potentialhyperfläche des angeregten adiabatischen Zustandes entspricht. Die Energie $\tilde{\nu}_{\text{opt}}$ dieses Intervallenz-*Charge-Transfer*-(IVCT)-Übergangs entspricht dabei gerade der Reorganisationsenergie λ nach *Marcus* (siehe *Schema 2-1*).



Schema 2-2: Klassifizierung gemischtvalenter Verbindungen nach Robin und Day

Schließlich kann mit Hilfe von *Gl. 2-5* die Geschwindigkeitskonstante des thermischen Elektronentransfers im adiabatischen Fall berechnet werden:^[2]

$$k_{\text{th}} = \nu_n \kappa \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \quad \text{Gl. 2-5}$$

ν_n : effektive Kernfrequenz, κ : Adiabatizitätsfaktor.

Der Adiabatizitätsfaktor κ liegt bei hinreichend großer Kopplung bei 1, bzw. kann nach Lit.^[4] berechnet werden.

Allerdings müssen zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstante k_{th} ausreichend viele höhere Schwingungsniveaus besetzt sein. Dies ist generell nur oberhalb einer bestimmten Temperatur erfüllt ($2k_{\text{B}}T \gg h\nu_n$) (*High temperature limit*, HTL). Die effektive Kernfrequenz ν_n kann aus den *Gln. 2-6 bis 2-8* ermittelt werden.^[9]

$$\tilde{\nu}_{\frac{1}{2}}(\text{HTL}) = \sqrt{16 \ln 2 \cdot k_{\text{B}}T \cdot \lambda} \quad \text{Gl. 2-6}$$

$$\tilde{\nu}_{\frac{1}{2}} = g(\nu_n, T) \tilde{\nu}_{\frac{1}{2}}(\text{HTL}) \quad \text{Gl. 2-7}$$

$$g(\nu_n, T) = \sqrt{\frac{h\nu_n}{2k_{\text{B}}T} \coth\left(\frac{h\nu_n}{2k_{\text{B}}T}\right)} \quad \text{Gl. 2-8}$$

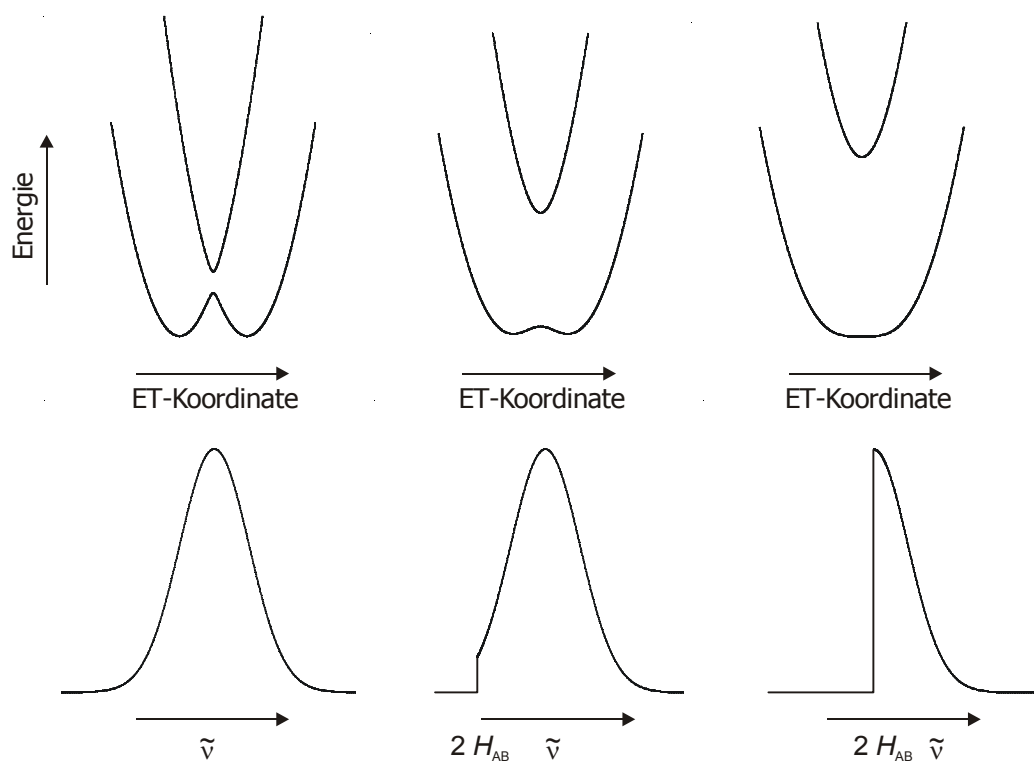
$\tilde{\nu}_{\frac{1}{2}}(\text{HTL})$: theoretische Halbwertsbreite der IVCT-Absorptionsbande am HTL,

$\tilde{\nu}_{\frac{1}{2}}$: experimentelle Halbwertsbreite der IVCT-Bande. Im entarteten Fall kann λ durch $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ ersetzt werden.

Die Anwendung von *Gl. 2-8* ist aber fragwürdig, da für Verbindungen mit gleichen effektiven Kernfrequenzen unterschiedliche Werte für $g(\nu_n, T)$ gefunden wurden.^[18]

Prinzipiell erwartet man nach dem oben diskutierten Modell und unter Annahme einer *Boltzmann*-Verteilung der Grundzustandsenergieniveaus bei Systemen mit schwacher Kopplung Gauß-förmige IVCT-Absorptionsbanden.^[5, 19, 20] Bei zunehmender Kopplung H_{AB} (Übergang von Klasse II zu Klasse III) beobachtet man dagegen stark unsymmetrische und ungewöhnlich schmale IVCT-Banden, mit steilerem Abfall an der niederenergetischen Seite der Absorptionsbande.^[21, 22] Der Grund hierfür ist im klassischen *Marcus-Hush*-Modell darin zu sehen, daß hier die Energie des Übergangs mit der geringsten Anregungsenergie gerade $2 H_{\text{AB}}$ beträgt. Man erwartet daher theoretisch eine Gauß-förmige Absorptionsbande, die bei $2 H_{\text{AB}}$ abgeschnitten ist.^[5, 19, 21, 22] (*Schema 2-3*) Allerdings setzt sich eine Absorptionsbande aus der Überlagerung vieler Gauß-förmiger Banden der entsprechenden Schwingungsniveaus zusammen

und der Abfall bei $2 H_{AB}$ erfolgt daher kontinuierlich und man erhält unsymmetrische Absorptionsbanden.



Schema 2-3: Potentialhyperflächen und theoretische gaußförmige IVCT-Banden mit steilem Abfall bei $2 H_{AB}$

Von *Nelsen* et al. wurden alternativ zu den parabelförmigen diabatischen Potentialen Funktionen verwendet, die neben den quadratischen Termen auch Terme der 4. Potenz enthalten, um die Bandenasymmetrie zu modellieren^[23], aber auch hier erwartet man einen steilen Abfall bei $2 H_{AB}$.

2.1.2 Vibronic Coupling-Theorie

Die Ableitung des *Marcus-Hush*-Modells erfolgte unter Annahme der *Born-Oppenheimer*-Näherung, d. h. die Elektronenbewegung wird hier unabhängig von der Bewegung der Kerne betrachtet. Insbesondere wenn die elektronische Kopplung stark durch die Bewegung der Kerne beeinflusst wird, also bei starker vibronischer Kopplung, ist eine solche Näherung nicht mehr zulässig. Hierfür wurde von *S. B. Piepho*, *E. R. Krausz* und *P. N. Schatz* ein Modell entwickelt, das den Einfluß einzelner Schwingungsmoden explizit berücksichtigt^[20, 24-28] (*PKS-Modell*, *Vibronic coupling Modell*). Die ursprüngliche Theorie wurde hierbei für zwei

Schwingungsmoden formuliert, die an den einzelnen Redoxzentren lokalisiert sind^[20, 24, 27] und wurde später für Schwingungen des gesamten Moleküls erweitert.^[25, 26, 28-33]

Der Hamilton-Operator läßt sich mit *Gl. 2-9* beschreiben:

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{T}_Q + \hat{V}(r, Q) \quad \text{Gl. 2-9}$$

\hat{H}_e : kinetische Energie der Elektronen und Elektron-Elektron-Wechselwirkung, \hat{T}_Q : kinetische Energie der Kerne, $\hat{V}(r, Q)$: Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Kernen sowie den Kernen untereinander (r : Elektronenkoordianten, Q : Kernkoordinaten). Unter der Annahme, daß am Elektronentransfer eine antisymmetrische Mode Q_- und eine symmetrische Mode Q_+ (Q_- und Q_+ sind Normalmoden, so daß keine Kreuzterme auftreten) beteiligt sind, läßt sich $V(r, Q)$ um eine Referenzgeometrie mit den Koordinaten Q_0 nach *Gl. 2-10* in einer Taylorreihe entwickeln:

$$\begin{aligned} V(r, Q) &= V(r, Q_0) + \left(\frac{\partial V}{\partial Q_-} \right)_{Q_0} Q_- + \left(\frac{\partial V}{\partial Q_+} \right)_{Q_0} Q_+ + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial^2 Q_-} \right)_{Q_0} Q_-^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial^2 Q_+} \right)_{Q_0} Q_+^2 = \\ &= V(r, Q_0) + l_- Q_- + l_+ Q_+ + \lambda_- Q_-^2 + \lambda_+ Q_+^2 \end{aligned} \quad \text{Gl. 2-10}$$

wobei die Taylorreihenentwicklung nach den quadratischen Termen abgebrochen wurde. Für symmetrische gemischtvalente Verbindungen wird dabei üblicherweise die symmetrische Anordnung der Kerne als Referenzgeometrie betrachtet ($Q_0 = 0$). Ausgehend von der lokalisierten (diabatischen) Basis Φ_A und Φ_B hat dann bei symmetrischen Intervallenzverbindungen die vibronische Kopplungsmatrix folgende Form.^[29]

$$\begin{pmatrix} T_{Q_-} + T_{Q_+} + l_-^A Q_- + l_+^A Q_+ + \lambda_-^A Q_-^2 + \lambda_+^A Q_+^2 & V_{AB}(r, Q_0) + l_-^{AB} Q_- + l_+^{AB} Q_+ \\ V_{AB}(r, Q_0) + l_-^{AB} Q_- + l_+^{AB} Q_+ & T_{Q_-} + T_{Q_+} - l_-^A Q_- + l_+^A Q_+ + \lambda_-^A Q_-^2 + \lambda_+^A Q_+^2 \end{pmatrix} \quad \text{Gl.2-11}$$

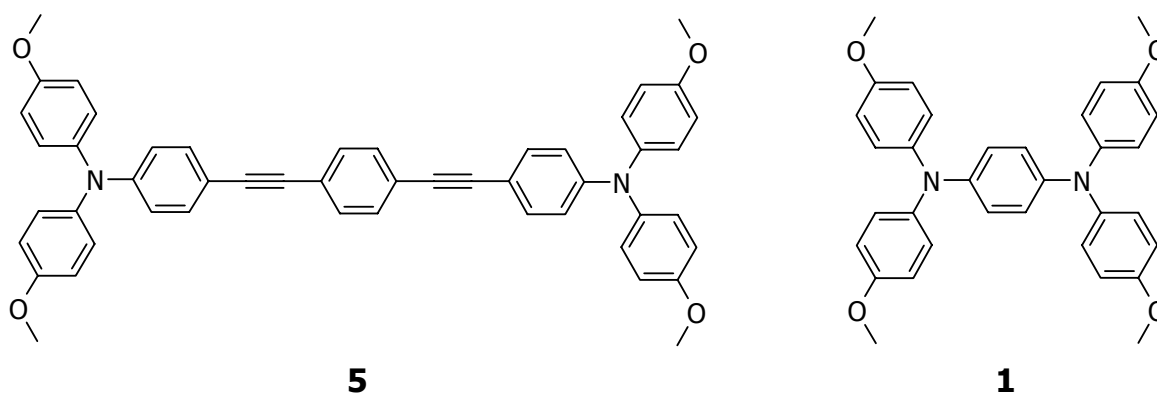
wobei die Reihenentwicklung bei Matrixelementen, die nicht auf der Diagonalen liegen, nach dem linearen Glied abgebrochen wurde. T ist hier die kinetische Energie der Kerne, V die elektronische Kopplung, λ_- und λ_+ sind die Reorganisationsenergien der antisymmetrischen bzw. der symmetrischen Mode und l_- und l_+ sind die linearen vibronischen Kopplungskonstanten. Die Lösung von *Gl. 2-11* ist ein dynamisches Problem, da die Bewegung der Kerne mitberücksichtigt

werden muß. Auf der Basis von *Gl. 2-11* wurden z.B. für gemischtvalente Triarylaminensysteme von *Coropceanu et al.* mit Hilfe von DFT-Rechnungen IVCT-Spektren berechnet, die gut mit den experimentellen Daten übereinstimmen.^[34, 35]

2.2 Gemischtvalente Verbindungen am Übergang von Robin-Day-Klasse II/III

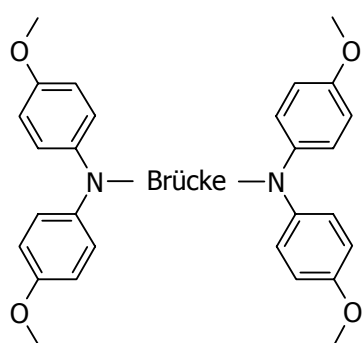
In den letzten Jahren hat das Interesse an Klasse II-Systemen, die sich an der Grenze zur Klasse III befinden, stark zugenommen, da sich an diesen extrem schnelle Elektronentransferreaktionen studieren lassen. Untersucht wurden hier vor allem dem *Creutz-Taube*-Ion analoge Ruthenium^[36-41]- und Osmium^[42-45]-Komplexe, aber auch z.B. Dicobalt-Superphansysteme^[46] und Mangan-Komplexe^[47]. In vielen Fällen ist die Auswertung der IVCT-Banden nach *Hush* in diesen Verbindungen dadurch erschwert, daß die IVCT-Absorption stark mit anderen Absorptionen überlappt. Als wichtigstes Kriterium für eine Zuordnung lokalisiert/delokalisiert dienen in diesen Fällen Koaleszenzphänomene bzw. das Auftreten oder Ausbleiben symmetrischer Schwingungen von verbrückenden Liganden in der IR-Spektroskopie.

Rein organische Klasse II/Klasse III-Verbindungen wurden z. B. von *Bonvoisin et al.*^[48], *Kochi et al.*^[49, 50] und *Lambert et al.*^[22] charakterisiert. In Abhängigkeit des Abstandes der Redoxzentren in Bistriarylaminensystemen untersuchten *Lambert et al.* durch Bandenformanalyse nach *Hush* den Übergang von der lokalisierten Verbindung **5** bis hin zur fast delokalisierten Verbindung **1**.

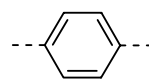
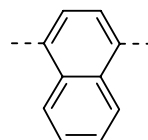
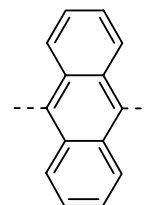
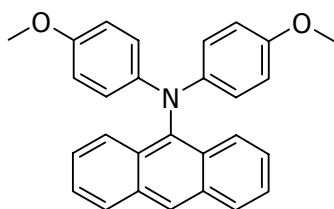


Andererseits könnte bei **1** durch Substitution des zentralen Phenylringes durch die größere sterische Hinderung eine geringere Kopplung der Aminredoxzentren erreicht werden. Damit könnte ebenfalls ein Übergang von Klasse II zu Klasse III untersucht werden. Dazu sollten die

Verbindungen **1** - **3** synthetisiert werden, bei denen jeweils ein zusätzlicher annellierter Phenylenring den sterischen Anspruch erhöhen sollte. Zum Vergleich mit **3** wurde die Verbindung **4** charakterisiert, da hier keine Intervallenzbande zu beobachten sein sollte.

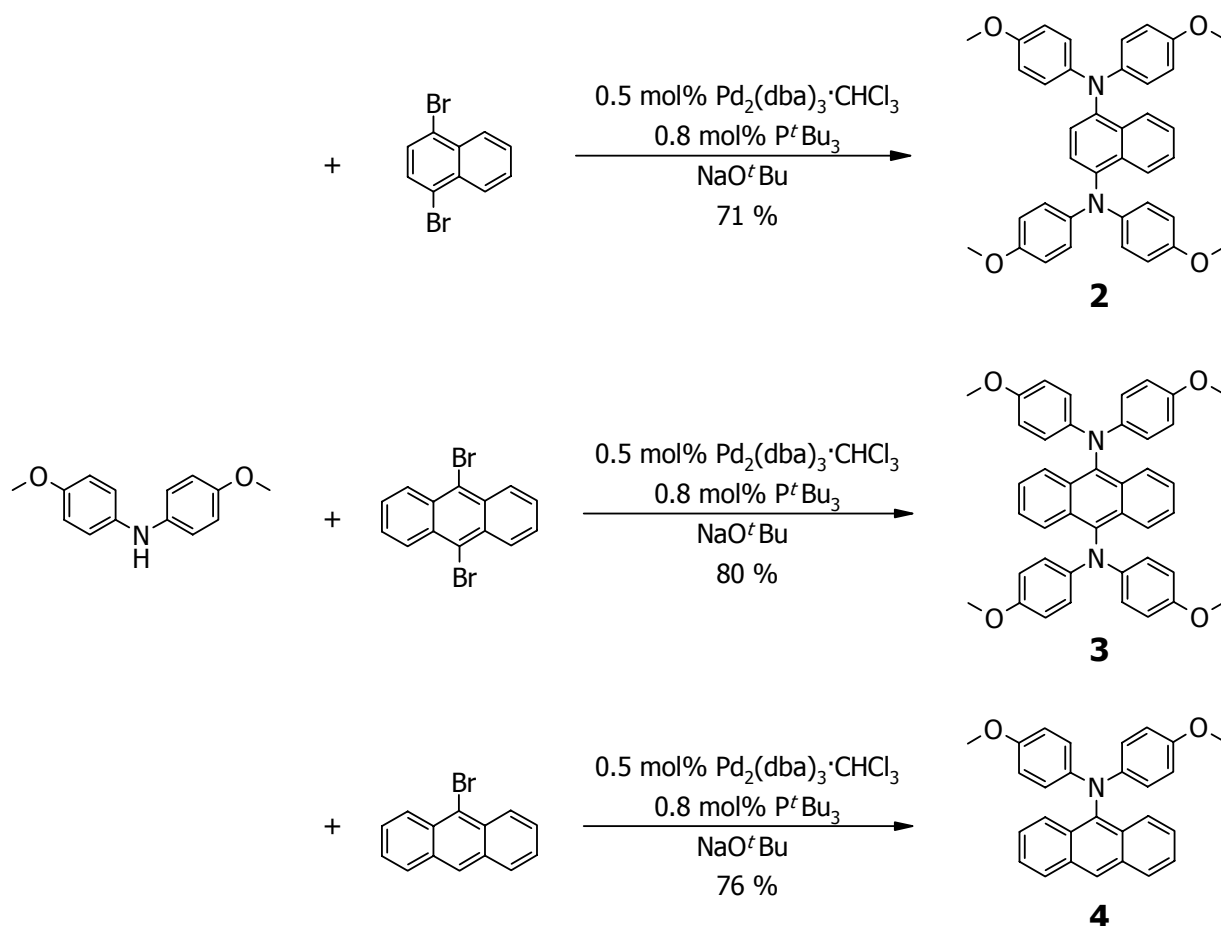


Brücke =

**1****2****3****4**

2.3 Synthese

Die Darstellung der Verbindungen **2** - **4** erfolgte durch Palladium-katalysierte Aminierung nach *Buchwald* und *Hartwig*^[51-55] in Ausbeuten von 71 - 80 %.



Die Synthese von **1** ist bereits in Lit.^[56] beschrieben und erfolgte analog.^[57]

2.4 Röntgenstrukturen von **2** und **3**

Zunächst sollen hier die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse der Verbindungen **2** und **3** diskutiert werden und mit der Kristallstruktur von Tetraphenylphenylendiamin und dessen Radikalkation verglichen werden. Zwar können daraus nicht direkt Rückschlüsse auf den Grad der sterischen Hinderung in Lösung gezogen werden, aber es sollte zumindest eine (grobe) Abschätzung möglich sein.

Die asymmetrische Einheit der Röntgenstruktur von **2** enthält zwei unabhängige Moleküle, die sich bezüglich der Bindungswinkel an den Stickstoffatomen und den Bindungslängen (*Tablelle*

2-2) nur wenig unterscheiden. Die Stickstoffatome sind nicht planar, sondern deutlich pyramidal koordiniert, die Summe der Winkel an den N-Atomen ist mit $355 - 358^\circ$ etwas kleiner als 360° . Die Bindungslängen entsprechen den für C-N-Einfachbindungen bzw. aromatische Systeme zu erwartenden Werten. Die C-N-Bindungen a und p (siehe Formel zu *Tabelle 2-2*) sind gegenüber den entsprechenden Bindungen d und f der Naphthalinbrücke deutlich verdrillt, wobei die Torsionswinkel zwischen ca. $35 - 48^\circ$ variieren. Die übrigen Bindungen b und q an den Aminzentren sind gegenüber den Bindungen q und g mit ca. $62 - 67^\circ$ noch stärker verdrillt. Insgesamt sind die Moleküle von **2** in der Röntgenstruktur C_1 -symmetrisch, wobei die Abweichungen von C_S -Symmetrie nur relativ gering sind.

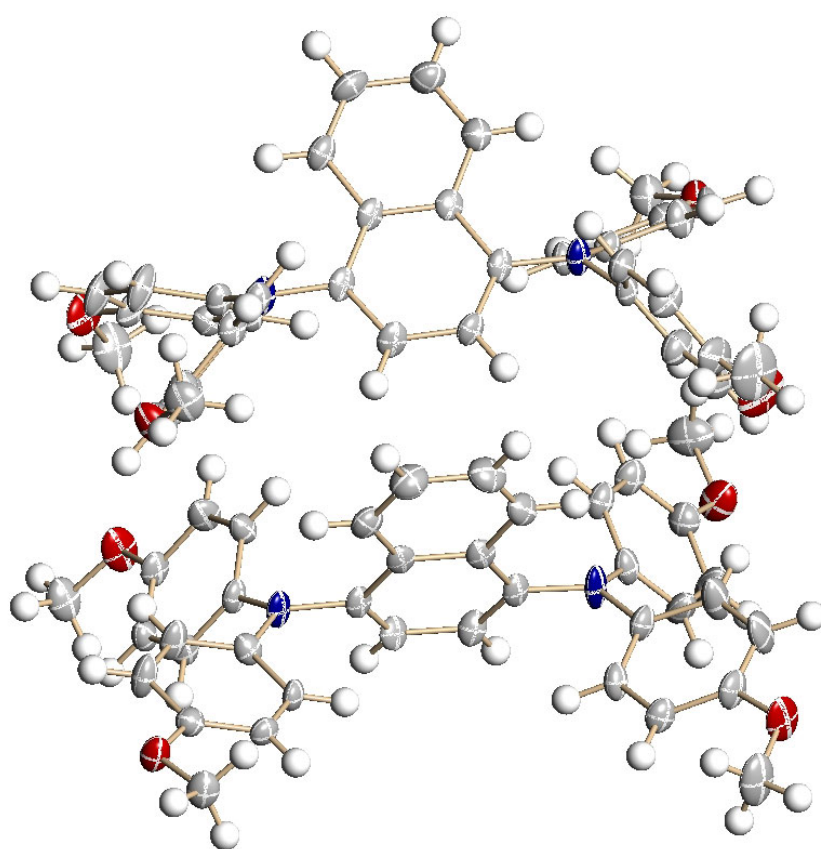


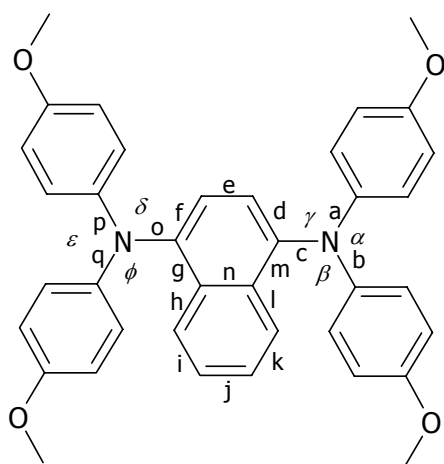
Abbildung 2-1: ORTEP-Plot der Röntgenstruktur von 2 (Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit)

Tabelle 2-1: Daten der Röntgenstruktur von **2**

2	
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (triklin)
a, b, c	9.99 Å, 16.33 Å, 19.36 Å
α, β, γ	101.06°, 93.06°, 90.05°
Z	4
molekulare Punktgruppe	C_1

Tabelle 2-2: Ausgewählte Bindungswinkel und -längen der Röntgenstruktur von **2**. Aufgeführt sind die Daten für die beiden unabhängigen Moleküle in der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle.

	2a	2b
α	119.5(4)°	120.6(4)°
β	118.2(4)°	120.5(4)°
γ	118.2(4)°	116.1(4)°
δ	116.2(4)°	118.8(4)°
ϵ	118.6(4)°	120.2(4)°
ϕ	120.3(4)°	119.0(4)°
a	1.428(6) Å	1.436(6) Å
b	1.433(6) Å	1.418(6) Å
c	1.415(6) Å	1.432(6) Å
d	1.384(7) Å	1.353(7) Å
e	1.410(7) Å	1.412(7) Å
f	1.364(7) Å	1.387(7) Å
g	1.437(7) Å	1.412(7) Å
h	1.416(7) Å	1.418(7) Å
i	1.366(8) Å	1.350(8) Å
j	1.401(8) Å	1.404(9) Å
k	1.365(8) Å	1.368(8) Å
l	1.422(7) Å	1.402(7) Å
m	1.429(7) Å	1.437(7) Å
n	1.425(7) Å	1.433(7) Å
o	1.419(6) Å	1.425(6) Å
p	1.446(6) Å	1.424(7) Å
q	1.420(6) Å	1.433(6) Å
$d(N-N)$	5.67 Å	5.67 Å



Die wichtigsten Daten der Strukturanalyse von **3** sind in [Tabelle 2-3](#) zusammengefasst. In [Tabelle 2-4](#) sind ausgewählte Bindungswinkel und Abstände aufgeführt. Die Summe der Bindungswinkel der Bindungen an den N-Atomen beträgt 360°, die Aminzentren sind also

planar. Auch hier liegen die Bindungslängen im Bereich der Werte, die für C-N-Einfachbindungen bzw. aromatische Systeme typisch sind. Die Aminredoxzentren sind gegenüber der zentralen Anthraceneinheit um ca. 72 - 75° verdreht. Die Ebenen, die durch die Bindungen an den beiden Aminzentren aufgespannt werden, sind aufgrund der C_i -Symmetrie (die Abweichung von C_{2h} -Symmetrie ist nur gering) koplanar, so daß eine (schwache) Wechselwirkung der Aminzentren möglich ist.

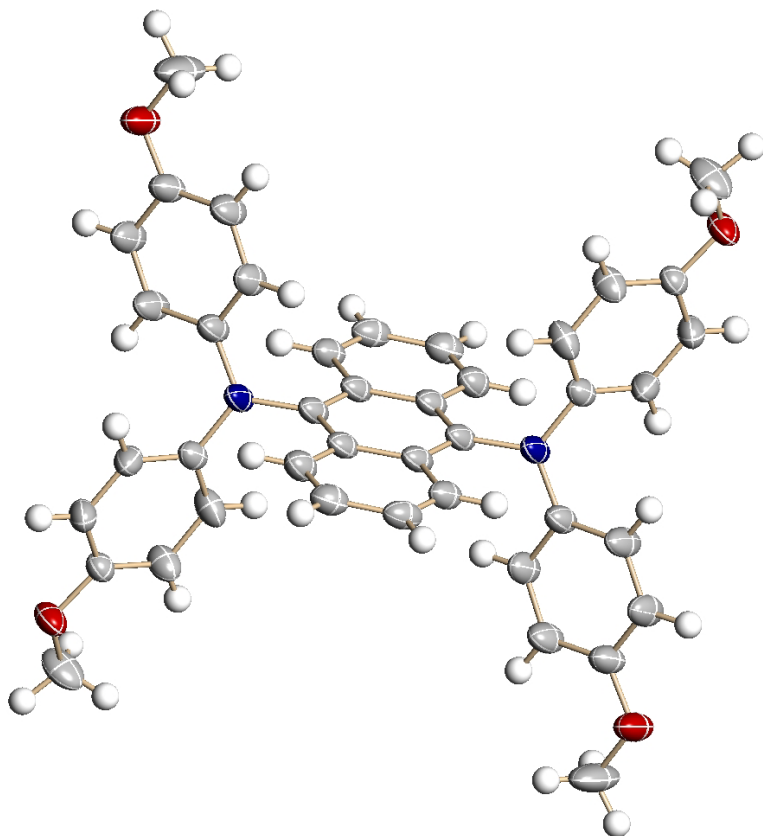


Abbildung 2-2: ORTEP-Plot der Röntgenstruktur von 3 (Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit)

Tabelle 2-3: Daten der Kristallstruktur von 3

3	
Raumgruppe	P2 ₁ /n (monoklin)
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> in Å	11.16, 10.77, 13.61
α , β , γ in °	90, 90.15, 90
<i>Z</i>	2
molekulare Punktgruppe	C_i

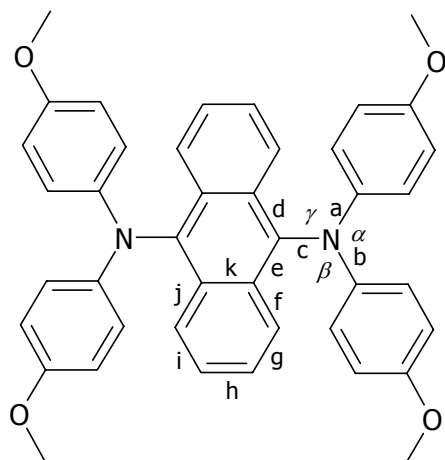


Tabelle 2-4: Ausgewählte Bindungswinkel und -längen der Röntgenstruktur von **3**

3	
α	121.50(14)°
β	119.39(13)°
γ	119.05(14)°
a	1.422(2) Å
b	1.417(2) Å
c	1.432(2) Å
d	1.413(2) Å
e	1.404(3) Å
f	1.436(2) Å
g	1.359(3) Å
h	1.415(3) Å
i	1.362(3) Å
j	1.426(3) Å
k	1.437(2) Å
d(N-N)	5.69 Å

Vergleicht man diese Ergebnisse mit der Röntgenstruktur von Tetraphenylphenylendiamin^[58], so fällt auf, daß hier die Ebenen der Aminzentren (N-N-Distanz: 5.66 Å) mit ca. 55 - 58° gegenüber der Spacereinheit deutlich weniger verdrillt sind als bei **3**. Beim Radikalkation^[57, 58] beträgt diese Verdrillung gegenüber der Phenylenbrücke nur noch etwa 14°, der Abstand der N-Atome liegt bei 5.55 Å und unterscheidet sich also nur wenig vom Abstand in der Neutralverbindung. Allerdings beobachtet man beim Radikalkation gegenüber der Neutralverbindung eine deutliche chinoide Verzerrung.

Ein ähnliches Verhalten kann auch für die Radikalkationen von **2** und **3** erwartet werden. Hier wird ebenfalls eine im Vergleich zu den Neutralverbindungen geringere Verdrillung der Ebenen der Aminzentren gegenüber dem Spacer erwartet, wobei aber aufgrund der zunehmenden sterischen Hinderung die Konjugation der Amineinheiten zum Spacer bei **2**⁺ und besonders bei **3**⁺ schwächer sein sollte.

2.5 Elektrochemische und UV/Vis/NIR-spektroskopische Untersuchungen

2.5.1 Cyclovoltammetrie

Die Verbindungen **1** (siehe Lit.^[57]) bis **3** zeigen in der Cyclovoltammetrie jeweils zwei reversible Oxidationen (*Abbildung 2-3*). Die in Dichlormethan experimentell bestimmten Daten sind in *Tabelle 2-5* zusammengefaßt. Wie erwartet, nimmt dabei die Differenz der Halbstufenpotentiale

mit zunehmender sterischer Hinderung der Brücke ab. Während bei **1** die Redoxzentren stark miteinander wechselwirken, ist die Separation der Halbstufenpotentiale bei **3** mit 90 mV deutlich geringer. Wegen der schwachen Wechselwirkung und der damit verbundenen Überlagerung der beiden Oxidationswellen im Cyclovoltammogramm von **3** wurden die Halbstufenpotentiale in diesem Fall durch digitale Simulation^[59] ermittelt.

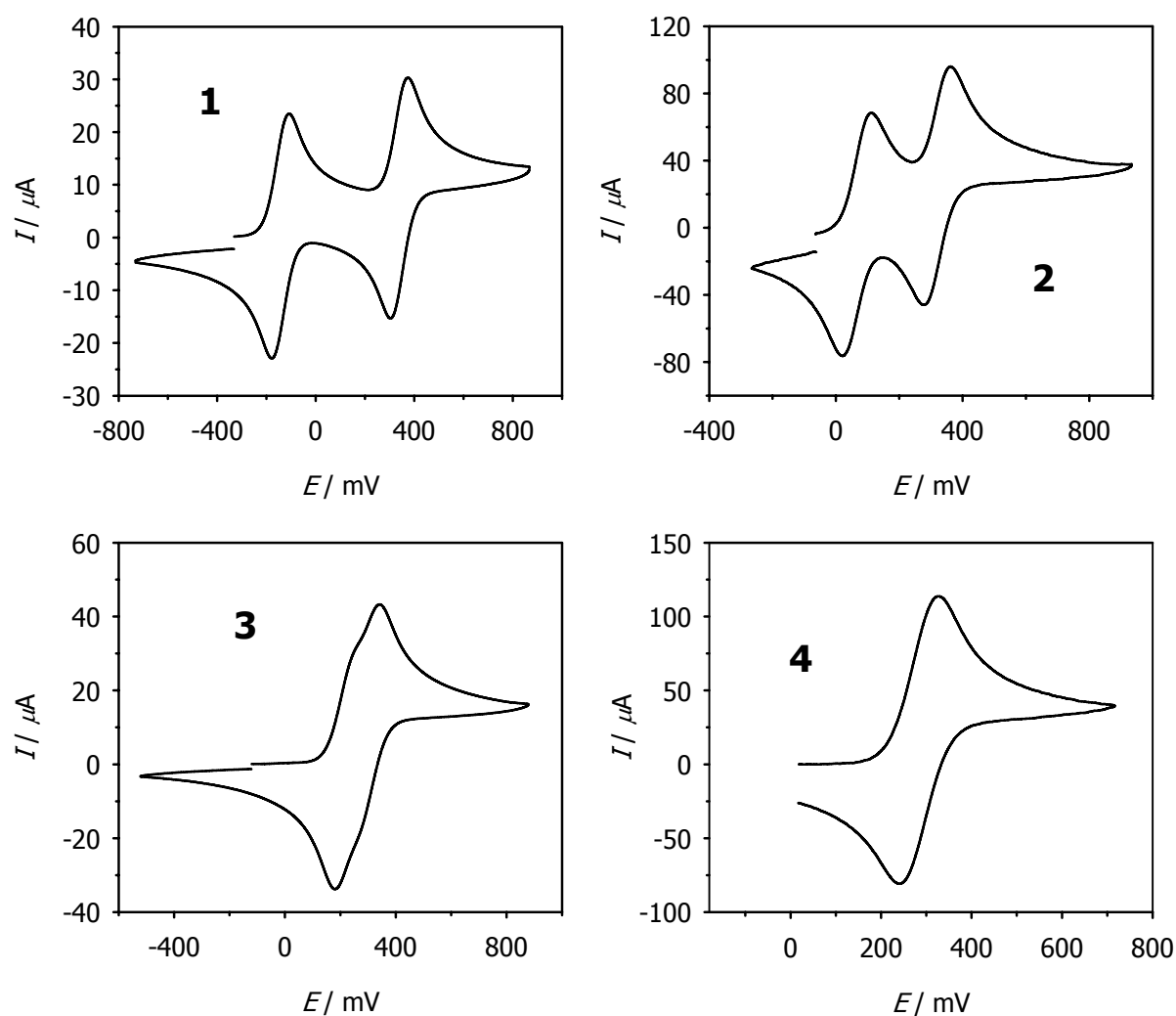
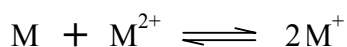


Abbildung 2-3: Cyclovoltammogramme von **1**, **2**, **3** und **4** vs Fc/Fc^+ in $CH_2Cl_2/0.1 M TBAHFP$, $v = 250 mVs^{-1}$

Auffallend ist, daß $E_{1/2}$ für die zweite Oxidation bei **1** - **3** nahezu konstant bei ca. 320 mV liegt, während das Halbstufenpotential der ersten Oxidation stark variiert. Ein ähnliches Verhalten wurde auch für die von *G. Nöll* untersuchten Triarylamininderivate^[57] und bei Dichinon- und Diimidverbindungen^[60] beobachtet. Ein völlig anderes Verhalten zeigen dagegen einige Bis(ferrocenyl)polymethinkationen: hier liegt die erste Oxidation bei konstantem Potential und das Potential der zweiten Oxidation variiert.^[61]

Aus den Halbstufenpotentialen für die erste und die zweite Oxidation läßt sich nach *Gl. 2-12* die Komproportionierungskonstante K_C für das Gleichgewicht



berechnen (*Tabelle 2-5*):

$$K_C = \frac{[M^+]^2}{[M][M^{2+}]} = \exp\left(\frac{(E_{1/2}^{\text{ox},2} - E_{1/2}^{\text{ox},1})F}{RT}\right) \quad \text{Gl. 2-12}$$

Tabelle 2-5: Daten der elektrochemischen Oxidation von 1 - 4, Halbstufenpotentiale $E_{1/2}$ vs Fc/Fc^+ und Komproportionierungskonstanten K_C , Lösungsmittel: CH_2Cl_2 / 0.1 M TBAHFP, $v = 250 \text{ mVs}^{-1}$

	$E_{1/2}^{\text{ox},1}$ / mV	$E_{1/2}^{\text{ox},2}$ / mV	$E_{1/2}^{\text{ox},3}$ / mV	K_C
1	-145	340		$1.58 \cdot 10^8$
2	60	320		$2.48 \cdot 10^4$
3	220	310	1120 ^[a]	33.2
4	285		980 ^[a]	

[a] irreversibler Prozeß, Peak-Potential

Verbindung **4** läßt sich einfach reversibel oxidieren. Auch bei langsamen Vorschubgeschwindigkeiten (20 mVs^{-1}) unter Dünnschichtbedingungen ist diese Oxidation von **4** reversibel. Zusätzlich tritt ebenso wie bei **3** ein weiterer irreversibler Prozeß bei ca. 1000 - 1100 mV vs Fc/Fc^+ auf, der vermutlich der Oxidation der Anthraceneinheit entspricht.

2.5.2 UV/Vis/NIR-Messungen der Radikalkationen und Dikationen von 1 - 4

Abbildung 2-4 zeigt die UV/Vis-Spektren der Neutralverbindungen **1** bis **4** in Dichlormethan. Verbindung **1** weist dabei eine relativ intensive Bande bei ca. 32000 cm^{-1} mit einer Schulter bei ca. 30000 cm^{-1} auf. Davon unterscheiden sich die Spektren von **2**, **3** und **4** deutlich. Hier kann eine langwellige Absorptionsbande beobachtet werden, die vermutlich einem CT-Übergang von einem Amin-Donor zur Acceptor-Brücke zugeordnet werden kann. Bei **2** liegt dieser Übergang bei ca. 25000 cm^{-1} , während er bei **3** (20350 cm^{-1}) und **4** (22300 cm^{-1}) deutlich langwelliger verschoben ist. Daneben treten Absorptionen auf, die lokalen Übergängen innerhalb des

Acceptors (bei **3** und **4** tritt eine für Anthracen typische Absorption mit Schwingungsfineinstruktur bei ca. 28000 cm^{-1} auf, bei **2** (ca. 29000 cm^{-1}) ist diese Bande vom CT-Übergang überlagert) bzw. des Donors (ca. 34300 cm^{-1}) entsprechen.

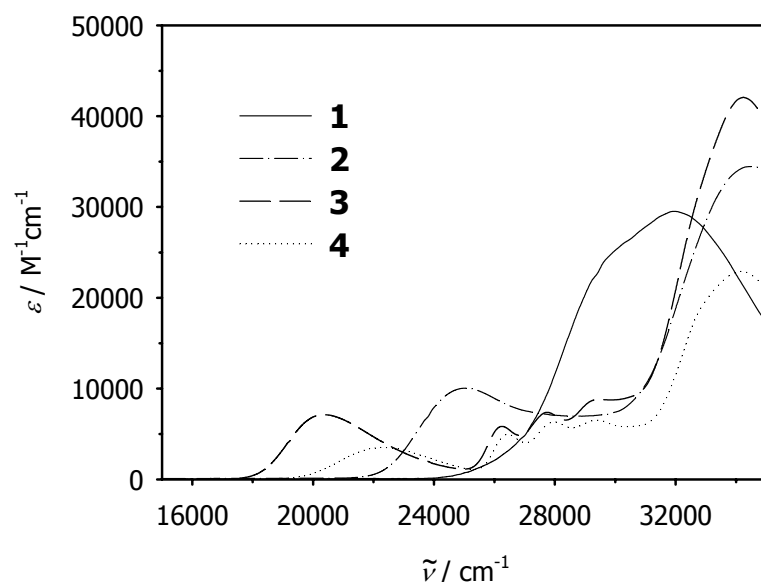


Abbildung 2-4: UV/Vis-Spektren von **1** - **4** in CH_2Cl_2

Die Daten der UV/Vis-Absorptionsspektren von **1** - **4** in Dichlormethan sind in [Tabelle 2-6](#) zusammengefasst.

Tabelle 2-6: UV/Vis-Absorptionen von **1** - **4** in CH_2Cl_2

	$\tilde{\nu}_{\text{abs}} / \text{cm}^{-1}$ ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$\tilde{\nu}_{\text{abs}} / \text{cm}^{-1}$ ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$\tilde{\nu}_{\text{abs}} / \text{cm}^{-1}$ ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
1	23000 (sh)	32000 (29300)	
2	25100 (10000)	ca. 29000 (sh)	34500 (34500)
3	20400 (7140)	26300 (5770) 27800 (7280) 29500 (8800)	34200 (42100)
4	22300 (3510)	26500 (4940) 28000 (6310) 29400 (6490)	34200 (22900)

Die Oxidation der Verbindungen **1** - **4** in CH_2Cl_2 erfolgte chemisch durch schrittweise Zugabe einer Lösung von SbCl_5 in Dichlormethan, wobei nach jeder Zugabe ein UV/Vis/NIR-Spektrum der Lösung aufgenommen wurde (siehe auch *Experimenteller Teil*). Dabei beobachtet man bei

1 - 3 zunächst das Anwachsen einer Bande bei 9480 cm^{-1} (**1**), 8000 cm^{-1} (**2**) bzw. 5140 cm^{-1} (**3**), die bei weiterer Oxidation wieder vollständig verschwindet und einem IVCT-Übergang zugeordnet werden kann. Die Spektren der durch die chemische Oxidation erzeugten Radikalkationen und Dikationen von **1 - 4** sind in *Abbildung 2-5* dargestellt.

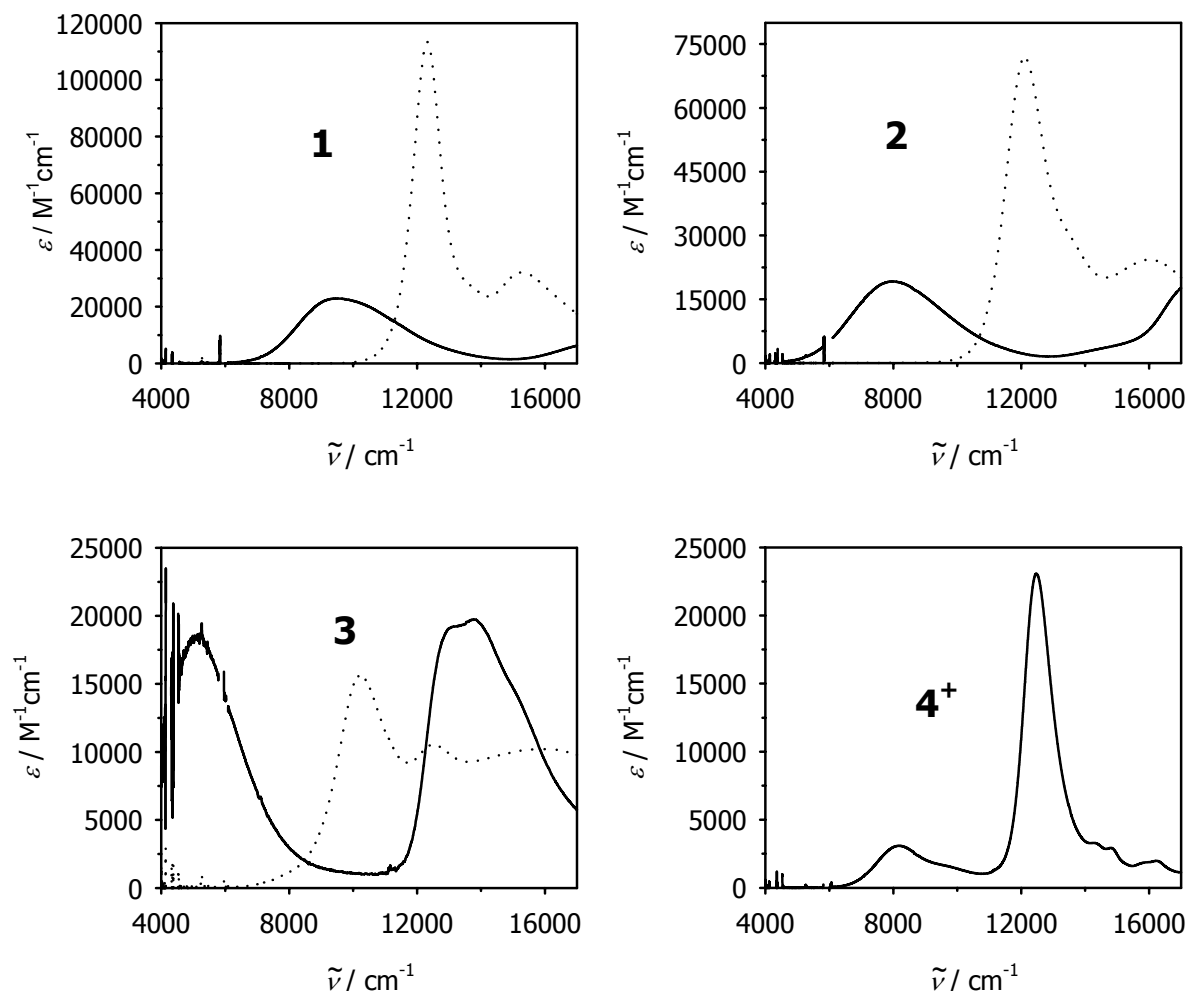


Abbildung 2-5: UV/Vis/NIR-Spektren der Radikalkationen (durchgezogen) und Dikationen (gepunktet) von 1 – 4 in Dichlormethan durch Oxidation mit SbCl_5

Bei den Verbindungen **1 - 3** wurde für die Berechnung des Spektrums der Radikalkationen das Spektrum berücksichtigt, bei dem die Extinktion der Intervallenzbande maximal ist, und bezüglich der Komproportionierung mit *Gl. 2-13* korrigiert:

$$c_{M^+} = c_M^0 \frac{\sqrt{K_C}}{2 + \sqrt{K_C}}$$

Gl. 2-13

c_{M^+} : Konzentration des Radikalkations von M, c_M^0 : Ausgangskonzentration von M.

Im Falle von **1** ist die IVCT-Bande stark asymmetrisch, was darauf hindeutet, daß **1** sehr nahe am Übergang von *Robin-Day*-Klasse II zu Klasse III liegt. Bei **2** und **3** ist dagegen diese Asymmetrie deutlich geringer ausgeprägt. Bei allen drei Verbindungen ist aber die experimentelle Halbwertsbreite geringer als die theoretische Halbwertsbreite am *High temperature limit*, das Verhältnis von $\tilde{\nu}_{\frac{1}{2}} / \tilde{\nu}_{\frac{1}{2}}^{\text{(HTL)}}$ ist zudem konstant (*Tabelle 2-7*).

Tabelle 2-7: UV/Vis/NIR-Daten der IVCT-Banden von **1**⁺, **2**⁺ und **3**⁺

	$\tilde{\nu}_{\text{abs}}$ [a] / cm ⁻¹	ϵ_{max} [b] / M ⁻¹ cm ⁻¹	$\tilde{\nu}_{\frac{1}{2}}$ [c] / cm ⁻¹	$\tilde{\nu}_{\frac{1}{2}}^{\text{(HTL)}}$ / cm ⁻¹	$\tilde{\nu}_{\frac{1}{2}} / \tilde{\nu}_{\frac{1}{2}}^{\text{(HTL)}}$
1 ⁺	9480	22800	3630	4670	0.78
2 ⁺	8000	19100	3475	4290	0.81
3 ⁺	5140	18500	2710	3440	0.79

[a] ± 100 cm⁻¹ [b] ± 300 M⁻¹cm⁻¹ [c] ± 200 cm⁻¹

Bei Verbindung **3**⁺ kann außerdem eine Absorptionsbande mit Schwingungsfeinstruktur bei ca. 14000 cm⁻¹ beobachtet werden, die vermutlich auf einen π - π^* -Übergang innerhalb der Anthracenuntereinheit zurückgeführt werden kann.

In den Spektren der Dikationen von **1** und **2** sowie im Spektrum von **4**⁺ ist eine intensive Absorption bei ca. 12000 - 12500 cm⁻¹ zu beobachten, die typisch für einen π - π^* -Übergang in lokalisierten Triphenylaminradikalkationen ist.^[62-64] Bei **4**⁺ tritt zusätzlich eine längerwellige Bande (8200 cm⁻¹) auf, die auf einen *Charge-transfer* vom Anthracen zum Aminradikalkation zurückzuführen sein könnte. Im Gegensatz dazu kann bei **3**²⁺ keine Triarylaminradikalkationbande beobachtet werden. Zwar sind hier Banden bei 10300 cm⁻¹ und 12500 cm⁻¹ vorhanden, die Herkunft dieser Absorptionen ist aber unklar.

2.6 Analyse der IVCT-Absorptionsbanden von **1**⁺, **2**⁺ und **3**⁺

2.6.1 Hush-Analyse

Zur Bestimmung der elektronischen Kopplung H_{AB} wurden die experimentellen Intervallenzbanden zunächst mit drei (**1**⁺) bzw. mit zwei (**2**⁺ und **3**⁺) Gaußfunktionen gefittet und dann integriert. Die Berechnung von H_{AB} und ΔG^\ddagger erfolgte mit Hilfe der *Gln. 2-2* und *2-4*. Als effektiver Abstand r für den Elektronentransfer wurde dabei der für die AM1-UHF-optimierte

Geometrie des Radikalkations von **1** gefundene N-N-Abstand (5.61 Å) verwendet. Dies muß allerdings mit Vorsicht betrachtet werden, da nicht davon ausgegangen werden kann, daß sich der Schwerpunkt der positiven Ladung am Stickstoff-Atom befindet. Für einen Vergleich zwischen **1**⁺, **2**⁺ und **3**⁺ sollte diese Annahme aber hinreichend genau sein.

Wie zu erwarten nimmt die elektronische Kopplung in der Reihe **1**⁺, **2**⁺, **3**⁺ ab. Dies ist auf die zunehmende sterische Hinderung und die daraus resultierende Verdrillung der Dimethoxyphenylaminoreste gegenüber dem Spacer zurückzuführen.

Tabelle 2-8: Hush-Analyse der IVCT-Banden von **1**⁺, **2**⁺ und **3**⁺

	λ / cm ⁻¹	μ_{eg} [a] / D	H_{AB} [b] / cm ⁻¹	ΔG^\ddagger / cm ⁻¹	k_{th} / 10 ¹² s ⁻¹
1 ⁺	9480	9.3	3280	230	3.0
2 ⁺	8000	9.0	2670	220	3.1
3 ⁺	5140	9.8	1870	95	5.7

[a] ± 0.5 D [b] ± 100 cm⁻¹

Allerdings ist die Aktivierungsenergie für den thermischen Elektronentransfer ΔG^\ddagger gerade bei Verbindung **3**⁺ mit 95 cm⁻¹ am geringsten. Dabei muß aber berücksichtigt werden, daß die Aktivierungsbarriere nicht allein durch H_{AB} bestimmt wird, sondern hier muß zusätzlich die Reorganisationsenergie in Betracht gezogen werden. Diese ist bei **3**⁺ mit 5140 cm⁻¹ deutlich geringer als bei **1**⁺, so daß letztendlich trotz kleinerer Kopplung eine niedrigere Aktivierungsenergie resultiert.

Als einfaches Kriterium für eine Zuordnung der Verbindungen **1**⁺, **2**⁺ und **3**⁺ zur Robin-Day-

Klasse II oder III kann hier der Quotient $\frac{\tilde{\nu}_{abs}}{2H_{AB}}$ dienen, der bei lokalisierten Systemen einen

Wert $\gg 1$ annehmen sollte und bei delokalisierten Verbindungen unter 1 liegt. Demnach

müssten **2**⁺ ($\frac{\tilde{\nu}_{abs}}{2H_{AB}} = 1.50$) und **3**⁺ (1.37) ebenso wie **1**⁺ (1.45) zwar noch als lokalisiert

betrachtet werden, sie liegen aber sehr nahe an der Grenze zur Robin-Day-Klasse III.

Ein weiteres Kriterium ist die Funktion F , die im wesentlichen den von der elektronischen Kopplung H_{AB} abhängigen Teil der Aktivierungsbarriere ΔG^\ddagger beschreibt (Gln. 2-14 und 2-15)^[21].

$$F = \left(1 - 2 \frac{H_{AB}}{\tilde{V}_{abs}} \right)^2 \quad \text{Gl. 2-14}$$

$$\Delta G^\ddagger = F \frac{\tilde{V}_{abs}}{4} \quad \text{Gl. 2-15}$$

Bei Klasse I-Verbindungen liegt F bei 1 während am Übergang von Klasse II zu Klasse III F gleich 0 ist. Die Werte von F liegen für die Verbindungen 1^+ ($F = 0.10$), 2^+ (0.11) und 3^+ (0.07) sehr nahe bei 0 und 1^+ bis 3^+ liegen also am Übergang von Klasse II zu Klasse III.

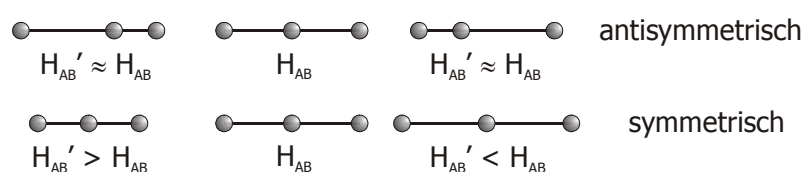
Da die Halbwertsbreite der experimentellen IVCT-Banden in allen Fällen kleiner als die theoretische Halbwertsbreite am *High temperature limit* ist, wurden die in [Tabelle 2-8](#) aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten für den (adiabatischen) thermischen Elektronentransfer unter der Annahme einer effektiven Kernfrequenz von $\nu_n = 9 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ berechnet ([Gl. 2-5](#)). Eine solche Annahme erscheint insofern gerechtfertigt, als AM1-UHF-optimierte Triarylaminradikalkationen nur geringe geometrische Veränderungen gegenüber den Neutralverbindungen aufweisen. Diese Änderungen werden im Wesentlichen durch Verdrillung der Phenylreste hervorgerufen, für die eine niederenergetische Schwingungsmode von 300 cm^{-1} angenommen werden kann.^[22, 57] Allerdings zeigt gerade die Röntgenstruktur des Radikalkations von Tetraphenylphenylendiamin eine deutliche chinoide Verzerrung gegenüber der Neutralverbindung^[58] und DFT-Rechnungen liefern für stark gekoppelte Systeme chinoide Geometrien der Radikalkationen^[65], so daß auch höherenergetische Schwingungen berücksichtigt werden müßten. In allen Fällen ist der Elektronentransfer außerordentlich schnell und reicht fast in den Bereich von Molekülschwingungen, da die Aktivierungsenergie für den thermischen Elektronentransfer äußerst gering ist.

2.6.2 Modifiziertes Modell unter Berücksichtigung einer antisymmetrischen und einer symmetrischen Schwingungsmode

Das *Marcus-Hush*-Modell für den Elektronentransfer in gemischtvalenten Verbindungen berücksichtigt lediglich eine (gemittelte) antisymmetrische Schwingungsmode, die der Elektronentransferkoordinate entspricht. Bei stark gekoppelten Systemen spielen aber symmetrische Schwingungen eine große Rolle.^[29, 31, 32, 66-68] Im folgenden soll daher ein Modell ähnlich dem *Vibronic coupling*-Modell diskutiert werden, das neben der antisymmetrischen Mode x eine symmetrische Mode y berücksichtigt. Dabei soll aber analog zur *Marcus-Hush*-Theorie eine Behandlung des Problems im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung unter

Vernachlässigung der kinetischen Energie der Kerne (semiklassischer Ansatz) stattfinden. Zur Vereinfachung von *Gl. 2-11* wird angenommen, daß sich die Reorganisationsenergien λ_x und λ_y der beiden Schwingungsmoden x und y nicht stark voneinander unterscheiden und daher näherungsweise gleichgesetzt werden können. Ferner wird die lineare vibronische Kopplung der Mode x (l_x) gleich der Reorganisationsenergie λ gesetzt, was zur Folge hat, daß wie beim klassischen *Marcus-Hush-Modell* die Minima der beiden diabatischen Zustände bei $x = \pm 0.5$ liegen.

Die Kopplung H_{AB} sollte im Wesentlichen nur von der symmetrischen Schwingung abhängen. Dies ist zur Veranschaulichung in *Schema 2-4* verdeutlicht.



Schema 2-4: Abhängigkeit der elektronischen Kopplung von antisymmetrischen und symmetrischen Schwingungen

Bei einer antisymmetrischen Schwingung bleibt der Abstand zwischen den Redoxzentren nahezu konstant, so daß sich die Kopplung nur wenig ändert. Bei der symmetrischen Mode dagegen ändert sich der Abstand der Redoxzentren und damit auch die Kopplung. Aus diesem Grund kann der Anteil der vibronischen Kopplung, der nur von der antisymmetrischen Mode abhängt, in H_{AB} vernachlässigt werden und es muß lediglich $l_{y,y} = l_y$ berücksichtigt werden. Mit diesen Näherungen erhält man schließlich folgende Sekulargleichung (*Gl. 2-16*):

$$\begin{vmatrix} \lambda x^2 + \lambda x + \lambda y^2 + l_y - E & V_{AB} + l_y \\ V_{AB} + l_y & \lambda x^2 - \lambda x + \lambda y^2 + l_y - E \end{vmatrix} = 0 \quad \text{Gl. 2-16}$$

Ausgehend von *Gl. 2-16* erhält man zwei Potentialhyperflächen für die adiabatischen Zustände mit den Energien E_1 und E_2 in Abhängigkeit von x und y . Damit läßt sich aus der Energiedifferenz ein Absorptionsspektrum numerisch berechnen, indem für den Grundzustand eine Boltzmann-Verteilung der energetischen Niveaus angenommen wird. Durch Variation der Parameter λ , l und V_{AB} kann dieses berechnete Spektrum an das experimentelle Spektrum angepasst werden.

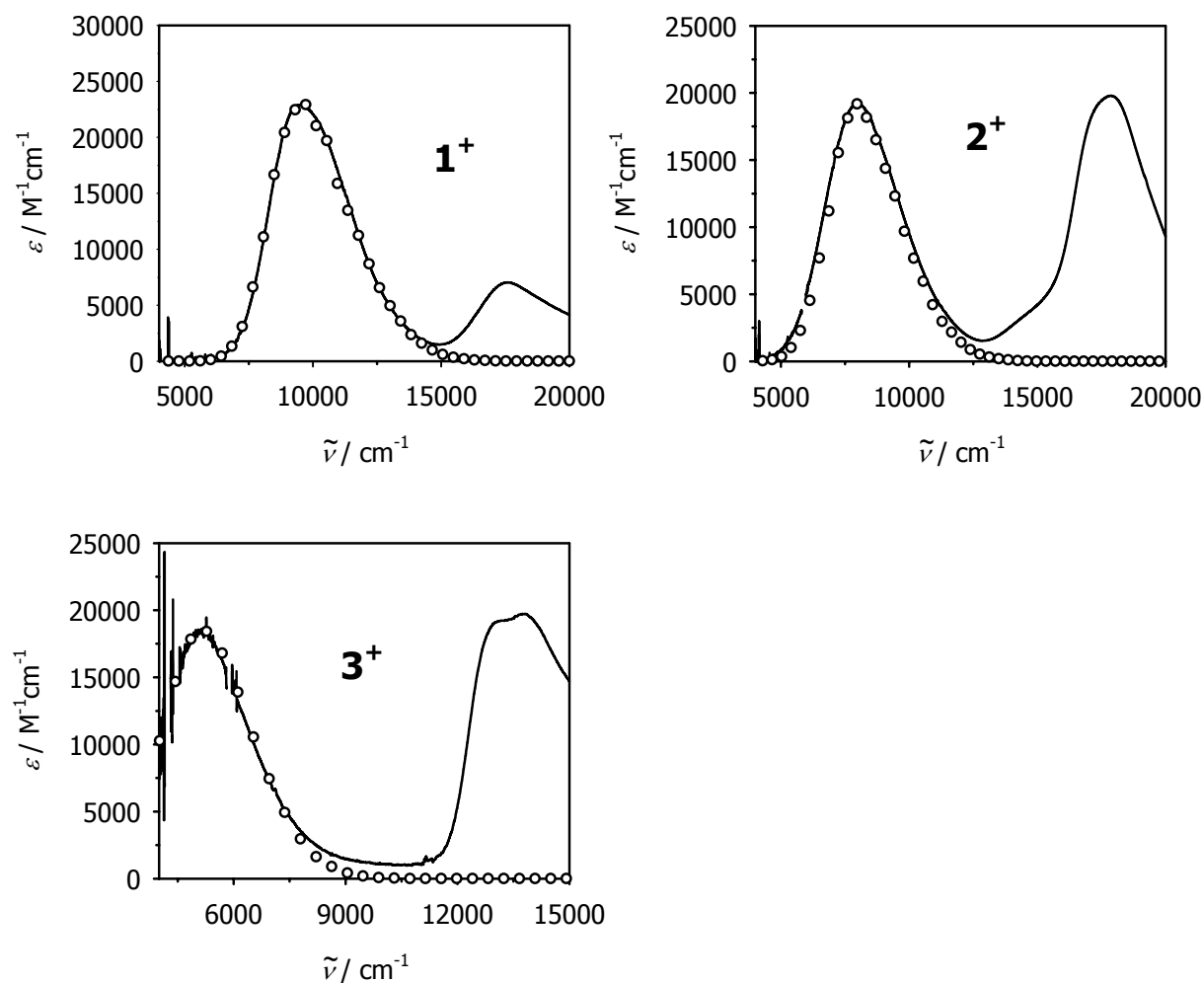


Abbildung 2-6: Experimentelle (durchgezogene) und simulierte (Kreise) IVCT-Banden von 1^+ , 2^+ und 3^+

Die nach diesem Verfahren simulierten IVCT-Banden sind in [Abbildung 2-6](#) gezeigt, die für die Simulation erforderlichen Parameter sind in [Tabelle 2-9](#) zusammengefasst.

Tabelle 2-9: Daten aus der Simulation der IVCT-Banden von 1^+ , 2^+ und 3^+

	λ / cm^{-1}	l / cm^{-1}	V_{AB} / cm^{-1}	ΔG^\ddagger / cm^{-1}
1^+	10000	4500	4300	60
2^+	8200	4100	3600	40
3^+	5200	3100	2200	50

Die Übereinstimmung der simulierten mit den experimentellen IVCT-Absorptionen ist sehr gut. Vergleicht man die Reorganisationsenergien für die simulierten Banden mit den aus der *Marcus-Hush*-Theorie ermittelten Werten, so unterscheiden sich diese nur wenig (max. 5 % im Falle von

1^+). Demgegenüber sind die elektronischen Kopplungen V_{AB} um bis zu 34 % größer als nach der *Hush*-Theorie erwartet. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß für die Berechnung des Kopplungsmatrixelementes nach *Hush* der effektive Abstand für den Elektronentransfer berücksichtigt werden muß, dafür wird aber häufig lediglich der Abstand der Redoxzentren eingesetzt. Insbesondere für stark gekoppelte Systeme ist diese Abschätzung zu groß, man erwartet hier eine deutlich kleinere Distanz, über die der Elektronentransfer erfolgt, als den Redoxzentrenabstand. Daher scheint das oben diskutierte Modell die realen Verhältnisse besser wiederzugeben, da hier auf die Abschätzung der effektiven ET-Distanz verzichtet wird. Hier läßt sich der effektive diabatische Elektronentransferabstand aber aus der elektronischen Kopplung V_{AB} mit Hilfe von *Gl. 2-2* bestimmen. Dieser liegt mit 4.27 Å (1^+), 4.16 Å (2^+) bzw. 4.77 Å (3^+) um ca. 24 % (1^+), 26 % (2^+) bzw. 15 % (3^+) wesentlich kleiner als der AM1-UHF-berechnete N-N-Abstand in 1^+ (5.61 Å).

Analog zum vorangegangenen Abschnitt kann auch hier das Verhältnis $\frac{\tilde{V}_{abs}}{2V_{AB}}$ für eine Zuordnung zur *Robin-Day*-Klasse II bzw. III betrachtet werden. Dieses Verhältnis liegt bei 1^+ (1.10), 2^+ (1.11) und 3^+ (1.17) sehr nahe bei 1, so daß alle drei Systeme dem Übergang der Klasse II zu Klasse III zugeordnet werden können. Auch dabei zeigt sich, daß das modifizierte Modell die tatsächlichen Verhältnisse besser wiedergibt als das ursprüngliche Modell.

Die aus der Potentialhyperfläche des Grundzustands, die mit den Parametern der *Tabelle 2-9* berechnet wurde, ermittelte Aktivierungsbarriere ΔG^\ddagger zeigt für 1^+ eine sehr gute Übereinstimmung mit dem von *Coropceanu et al.*^[34] mit Hilfe von DFT-Methoden berechneten Wert von 106 cm⁻¹. Insgesamt ist die Aktivierungsenergie für alle drei Verbindungen extrem gering.

2.7 Diskussion

Bei den Verbindungen **1** bis **3** sollte durch Vergrößerung der Spacereinheit durch jeweils einen annellierten Phenylring eine Vergrößerung der sterischen Hinderung erreicht werden. Damit sollte in den Radikalkationen 1^+ bis 3^+ die elektronische Kopplung H_{AB} modifiziert werden und ein möglicher Übergang von *Robin-Day*-Klasse II zu Klasse III untersucht werden.

Zunächst weisen die cyclovoltammetrischen Ergebnisse auch darauf hin, daß die Wechselwirkung der Aminzentren bei 3^+ deutlich geringer ist als in 1^+ . Die Differenz der Halbstufenpotentiale für die erste und die zweite Oxidation nimmt in der Reihe **1**, **2**, **3** stark ab und ist bei **3** mit 90 mV vergleichsweise gering. Analog dazu nimmt auch die elektronische

Kopplung H_{AB} (nach *Hush*) bzw. V_{AB} (aus dem Modell mit zwei Schwingungsmoden) von **1** nach **3** ab. Dies ist zu erwarten, da mit zunehmender Verdrillung der Amins substituenten gegenüber der zentralen Spacereinheit deren Wechselwirkung untereinander abnimmt. Die Differenz der Oxidationspotentiale korreliert sogar linear mit H_{AB} (Regressionskoeffizient $r = 0.988$) bzw. V_{AB} ($r = 0.972$) (*Abbildung 2-7*). Ein solcher Zusammenhang wurde schon früher bei Systemen, die auf Triarylaminen^[22, 57] oder Dihydrophenazinen^[69, 70] basieren, beobachtet und kann dadurch erklärt werden, daß sich die Reorganisation zwischen Neutralverbindung und Monoradikalkation einerseits und Monoradikalkation und Dikation andererseits nur wenig beeinflusst. Andernfalls könnte z.B. die Reorganisation des Monoradikalkations bewirken, daß die Oxidation zum Dikation leichter oder schwerer erfolgt.

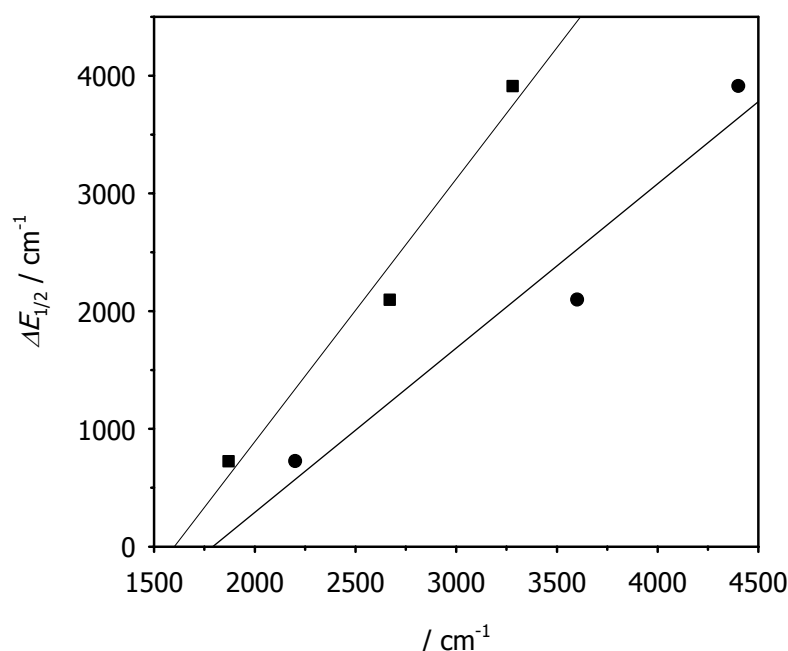


Abbildung 2-7: Korrelation der Differenz der Oxidationspotentiale $\Delta E_{1/2} = E_{1/2}^{\text{ox},2} - E_{1/2}^{\text{ox},1}$ mit der elektronischen Kopplung H_{AB} (Quadrate) bzw. V_{AB} (Kreise)

Trotz der geringeren Kopplung in $\mathbf{3}^+$ ist aber der Elektronentransfer in $\mathbf{3}^+$ sogar schneller als bei $\mathbf{1}^+$. Dies liegt an der deutlich kleineren Reorganisationsenergie bei $\mathbf{3}^+$, die vermutlich durch die Vergrößerung des π -Systems des Spacers verursacht wird, wodurch die Ladung über einen größeren Bereich delokalisiert werden kann. Die Ladung ist aber noch nicht über beide Aminredoxzentren delokalisiert. Ein ähnliches Verhalten zeigen auch Diethinylanthracen-verbrückte Bistriarylaminensysteme, hier ist ebenso eine geringere Reorganisationsenergie im Vergleich zur analogen Diethinylphenylen-Verbindung zu beobachten.^[71] (siehe auch *Kapitel 3*).

Rechnungen von *Karifiloglou* und *Launay* unterstützen hier die Annahme, daß die positive Ladung im Falle des Anthracenspacers stärker delokalisiert ist als bei einem Phenylenspacer.^[72]

Während bei $\mathbf{1}^+$ eine deutliche Asymmetrie der Intervallenzbande beobachtet werden kann, ist diese bei $\mathbf{2}^+$ und $\mathbf{3}^+$ wesentlich geringer ausgeprägt. Vergleicht man jedoch die Halbwertsbreite der IVCT-Bande mit der theoretischen Halbwertsbreite am *High temperature limit*, so verhalten sich alle drei Verbindungen recht ähnlich, der Quotient $\tilde{\nu}_{\frac{1}{2}} / \tilde{\nu}_{\frac{1}{2}}(\text{HTL})$ liegt nahezu konstant bei

0.8. Ebenso unterscheidet sich das Verhältnis $\frac{\tilde{\nu}_{\text{abs}}}{2H_{\text{AB}}}$, das bei $\mathbf{1}^+$, $\mathbf{2}^+$ und $\mathbf{3}^+$ im Bereich von 1.37

bis 1.50 liegt, kaum. Als Fazit können daher die drei diskutierten Systeme noch der Klasse II zugeordnet werden, sie liegen aber sehr nahe am Übergang zur Klasse III.

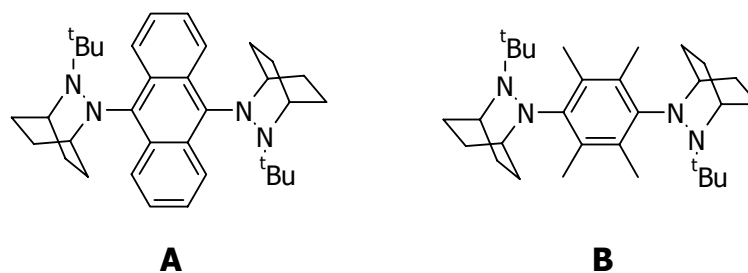
Die Simulation der IVCT-Banden im Rahmen eines modifizierten *Hush*-Modells mit einer antisymmetrischen und einer symmetrischen Schwingungsmode liefert im Vergleich zur ursprünglichen Theorie realistischere Werte für die elektronische Kopplung V_{AB} und auch für die Aktivierungsbarrieren ΔG^\ddagger . Die ermittelten Reorganisationsenergien sind geringfügig höher als nach der *Hush*-Theorie berechnet. Das modifizierte Modell liefert aber keine grundlegend anderen Ergebnisse. Auch hier sind die Verbindungen $\mathbf{1}^+$ bis $\mathbf{3}^+$ der *Robin-Day*-Klasse II nahe

am Übergang zur Klasse III zuzuordnen, das Verhältnis $\frac{\tilde{\nu}_{\text{abs}}}{2V_{\text{AB}}}$ ist immer noch größer als 1 und

liegt im Bereich von 1.10 ($\mathbf{1}^+$) bis 1.17 ($\mathbf{3}^+$).

In einer neueren Arbeit von *Nelsen* und *Blackstock* wird $\mathbf{1}^+$ als delokalisiert betrachtet.^[73] Als Begründung dient dabei die Beobachtung, daß bei Verkürzung des Stickstoff-Stickstoff-Abstandes in der Reihe $\mathbf{5}^+ - \mathbf{1}^+$ die Energie der IVCT-Absorption zunächst abfällt, anschließend aber wieder steigt.^[22] Nach Ansicht von *Nelsen* sollte dieser Anstieg nicht erfolgen, wenn $\mathbf{1}^+$ lokalisiert wäre. Die Energie der IVCT-Absorption entspricht im delokalisierten Fall dann nicht mehr der Reorganisationsenergie λ sondern direkt der Kopplung $2 H_{\text{AB}}$. Allerdings beobachtet man selbst bei konstantem N-N-Abstand in Bistriarylaminsystemen eine starke Abhängigkeit der Lage der IVCT-Bande von der Art des Spacers (siehe oben und Lit.^[71]).

Ähnliche Systeme wie $\mathbf{1}^+$, $\mathbf{2}^+$ und $\mathbf{3}^+$ auf der Basis von Bishydrazinderivaten wurden von *Nelsen* et al. untersucht.^[18, 23, 74-77]



Hier wurde bei \mathbf{A}^+ durch ESR-spektroskopische Untersuchungen eine im Vergleich zu \mathbf{B}^+ sehr viel größere Geschwindigkeit des Elektronentransfers gefunden. Für \mathbf{A}^+ wurde ein Drei-Niveau-Modell formuliert, wobei argumentiert wurde, daß durch den Anthracenspacer die Energie des Zustandes, bei dem die Brücke oxidiert ist, abgesenkt wird und letztendlich die Barriere für den thermischen Elektronentransfer verringert wird.

Eine Analyse der IVCT-Bande wurde aber nicht durchgeführt, da diese stark von anderen Absorptionen überlagert sein sollte, wobei angenommen wurde, daß sich die Reorganisationsenergien von \mathbf{A}^+ und \mathbf{B}^+ und damit die Energie des optischen Elektronentransfer nicht unterscheiden sollten.^[74] Allerdings zeigt wie oben diskutiert die Untersuchung der Systeme $\mathbf{1}^+$ - $\mathbf{3}^+$, daß die Reorganisationsenergie sehr wohl von der Art des Spacers abhängig ist. Daher muß die Argumentation von *Nelsen* et al. in diesem Punkt zumindest in Frage gestellt werden. Vielmehr kann wahrscheinlich die Absorption bei ca. 9000 cm^{-1} im Spektrum von \mathbf{A}^+ dem IVCT-Übergang zugeordnet werden.

2.8 Literatur

- [1] R. A. Marcus, N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta* **1985**, *811*, 265.
- [2] N. Sutin, *Prog. Inorg. Chem.* **1983**, *30*, 441.
- [3] B. S. Brunshwig, N. Sutin, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *187*, 233.
- [4] C. Creutz, *Prog. Inorg. Chem.* **1983**, *30*, 1.
- [5] B. S. Brunshwig, N. Sutin, in *Electron Transfer in Chemistry, Vol. 2*, **2001**, 583.
- [6] C. Creutz, M. D. Newton, N. Sutin, *J. Photochem. Photobiol. A* **1994**, *82*, 47.
- [7] N. S. Hush, *Electrochim. Acta* **1968**, *13*, 1005.
- [8] N. S. Hush, *Chem. Phys.* **1975**, *10*, 361.
- [9] N. S. Hush, *Coord. Chem. Rev.* **1985**, *64*, 135.
- [10] N. S. Hush, *Prog. Inorg. Chem.* **1967**, *8*, 391.
- [11] J. R. Reimers, N. S. Hush, *Chem. Phys.* **1989**, *134*, 323.

- [12] R. J. Cave, M. D. Newton, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *249*, 15.
- [13] M. D. Newton, R. J. Cave, *Mol. Electron.* **1997**, 73.
- [14] S. F. Nelsen, M. D. Newton, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 10023.
- [15] R. J. Cave, M. D. Newton, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 9213.
- [16] P. Day, *Endeavour* **1970**, *29*, 45.
- [17] M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1967**, *10*, 247.
- [18] S. F. Nelsen, D. A. Trieber, II, R. F. Ismagilov, Y. Teki, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5684.
- [19] B. S. Brunshwig, C. Creutz, N. Sutin, *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 168.
- [20] K. Y. Wong, P. N. Schatz, *Prog. Inorg. Chem.* **1981**, *28*, 369.
- [21] S. F. Nelsen, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 581.
- [22] C. Lambert, G. Nöll, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8434.
- [23] S. F. Nelsen, R. F. Ismagilov, D. R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10213.
- [24] S. B. Piepho, E. R. Krausz, P. N. Schatz, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2996.
- [25] S. B. Piepho, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6319.
- [26] S. B. Piepho, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4197.
- [27] K. Y. Wong, P. N. Schatz, S. B. Piepho, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2793.
- [28] P. N. Schatz, in *NATO ASI Series, Series C: Mathematical and Physical Sciences - Vol. 343: Mixed Valency Systems: Applications in Chemistry, Physics and Biology* (Hrsg.: K. Prassides), Kluwer, Dordrecht, **1991**, 7.
- [29] J. R. Reimers, N. S. Hush, *Chem. Phys.* **1996**, *208*, 177.
- [30] L. J. Root, M. J. Ondrechen, *Chem. Phys. Lett.* **1982**, *93*, 421.
- [31] J. Ko, M. J. Ondrechen, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *112*, 507.
- [32] J. Ko, M. J. Ondrechen, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6161.
- [33] M. J. Ondrechen, J. Ko, L.-T. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1672.
- [34] V. Coropceanu, M. Malagoli, J. M. André, J. L. Brédas, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 10409.
- [35] V. Coropceanu, M. Malagoli, J. M. André, J. L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10519.
- [36] T. Ito, T. Hamaguchi, H. Nagino, T. Yamaguchi, J. Washington, C. P. Kubiak, *Science* **1997**, *277*, 660.
- [37] T. Ito, T. Hamaguchi, H. Nagino, T. Yamaguchi, H. Kido, I. S. Zavarine, T. Richmond, J. Washington, C. P. Kubiak, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4625.

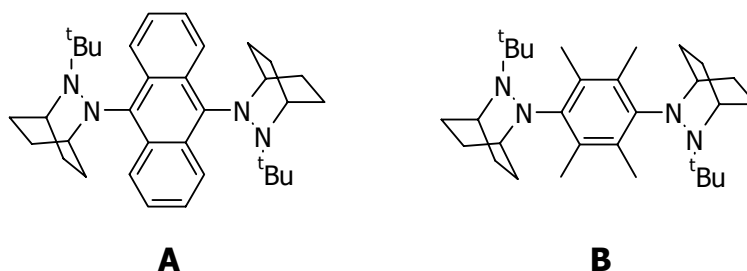
- [38] N. Chanda, R. H. Laye, S. Chakraborty, R. L. Paul, J. C. Jeffery, M. D. Ward, G. K. Lahiri, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* **2002**, 3496.
- [39] M. C. DeRosa, C. A. White, C. E. B. Evans, R. J. Crutchley, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1396.
- [40] P. J. Mosher, G. P. A. Yap, R. J. Crutchley, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1189.
- [41] C. E. B. Evans, M. L. Naklicki, A. R. Rezvani, C. A. White, V. V. Kondriatev, R. J. Crutchley, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13096.
- [42] K. D. Demadis, G. A. Neyhart, E. M. Kober, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7121.
- [43] K. D. Demadis, E.-S. El-Samanody, G. M. Coia, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 535.
- [44] K. D. Demadis, G. A. Neyhart, E. M. Kober, P. S. White, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5948.
- [45] K. D. Demadis, C. M. Hartshorn, T. J. Meyer, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2655.
- [46] M. E. Stoll, S. R. Lovelace, W. E. Geiger, H. Schimanke, I. Hyla-Kryspin, R. Gleiter, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9343.
- [47] C. G. Atwood, W. E. Geiger, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5477.
- [48] K. Lahlil, A. Moradpour, C. Bowlas, F. Menou, P. Cassoux, J. Bonvoisin, J.-P. Launay, G. Dive, D. Dehareng, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9995.
- [49] S. V. Lindeman, S. V. Rosokha, D. Sun, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 843.
- [50] S. V. Rosokha, D.-L. Sun, J. K. Kochi, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 2283.
- [51] T. Yamamoto, M. Nishiyama, Y. Koie, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2367.
- [52] M. Nishiyama, T. Yamamoto, Y. Koie, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 617.
- [53] J. F. Hartwig, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2154.
- [54] J. F. Hartwig, *Synlett* **1997**, 329.
- [55] J. P. Wolfe, S. Wagaw, J.-F. Marcoux, S. L. Buchwald, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 805.
- [56] T. D. Selby, S. C. Blackstock, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12155.
- [57] G. Nöll, *Dissertation*, Universität Regensburg, **2001**.
- [58] S. Amthor, V. Kriegisch, R. Stahl, C. Lambert, D. Leusser, G. Nöll, M. Schmitt, D. Stalke, A. Szeghalmi, M. Zabel, *unveröffentlichte Ergebnisse*
- [59] M. Rudolph, S. W. Feldberg, *DigiSim 3.03a*, Bioanalytical Systems Inc., West Lafayette, IN, USA, **1994-2000**.
- [60] S. F. Rak, L. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1388.
- [61] L. M. Tolbert, X. Zhao, Y. Ding, L. A. Bottomley, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12891.

- [62] S. Dapperheld, E. Steckhan, K.-H. Grosse-Brinkhaus, T. Esch, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2557.
- [63] F. A. Neugebauer, S. Bamberger, W. R. Groh, *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 2406.
- [64] W. Schmidt, E. Steckhan, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 577.
- [65] M. Malagoli, J. L. Brédas, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *327*, 13.
- [66] M. J. Ondrechen, J. Ko, L. J. Root, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 5919.
- [67] L.-T. Zhang, J. Ko, M. J. Ondrechen, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 3030.
- [68] A. Ferretti, A. Lami, M. J. Ondrechen, G. Villani, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11230.
- [69] M. Holzapfel, *Zulassungsarbeit*, Universität Würzburg, **2002**.
- [70] M. Holzapfel, C. Lambert, C. Selinka, D. Stalke, *Perkin Trans. 2* **2002**, 1553.
- [71] C. Lambert, G. Nöll, J. Schelter, *Nat. Mater.* **2002**, *1*, 69.
- [72] P. Karafiloglou, J.-P. Launay, *Chem. Phys.* **2003**, *289*, 231.
- [73] S. F. Nelsen, A. Konradsson, Y. Luo, K.-Y. Kim, S. C. Blackstock, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [74] S. F. Nelsen, R. F. Ismagilov, D. R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1924.
- [75] S. F. Nelsen, R. F. Ismagilov, K. Gentile, D. R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7108.
- [76] S. F. Nelsen, R. F. Ismagilov, Y. Teki, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2200.
- [77] S. F. Nelsen, R. F. Ismagilov, D. A. Trieber, II, *Science* **2000**, *278*, 846.

3 Elektronentransfer in Bistriarylaminensystemen mit niederenergetischen Brückenzuständen

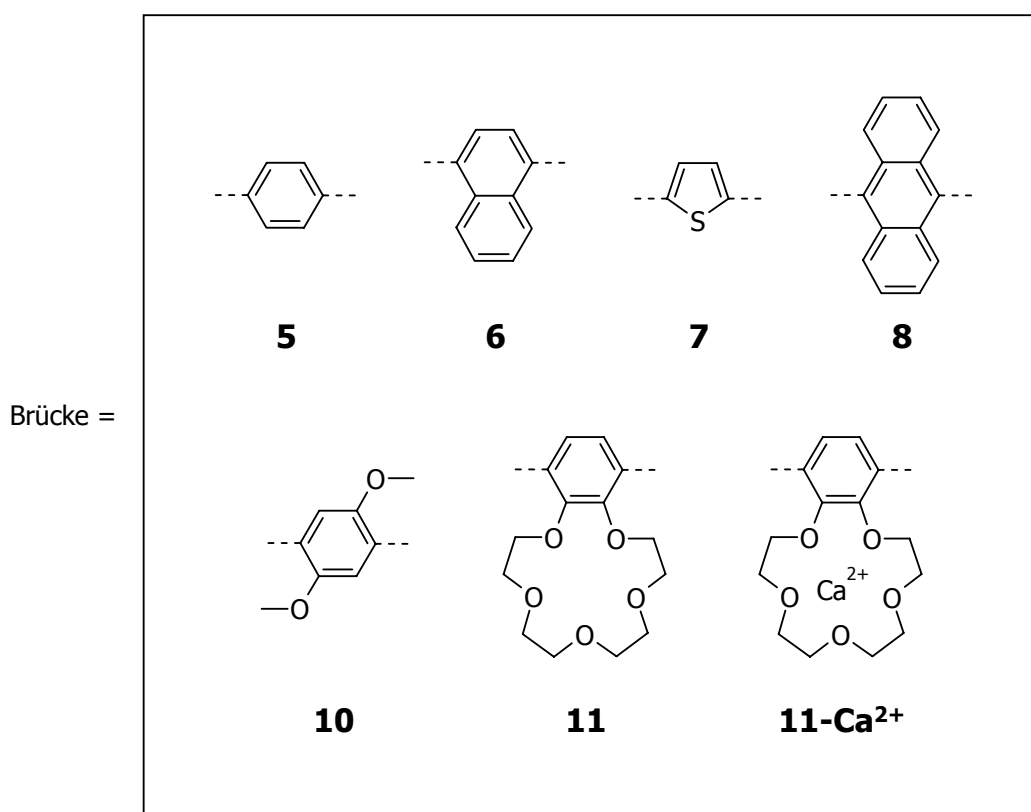
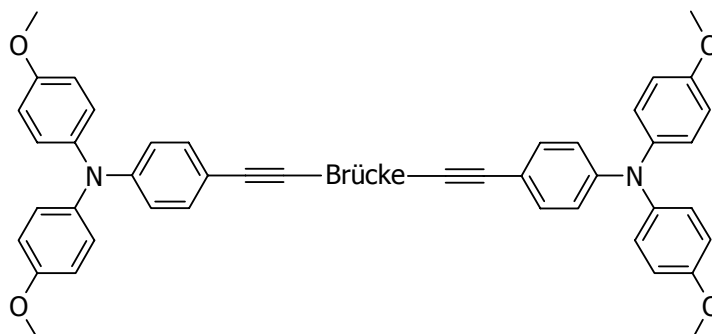
3.1 Einleitung

Prinzipiell sind für den Elektronentransfer über große Distanzen, wie er z.B. in verbrückten Donor-Acceptor-Systemen auftreten kann, zwei unterschiedliche Mechanismen möglich. Beim *Superexchange*-Mechanismus dient die Brücke lediglich dazu, die Wellenfunktionen von Donor und Acceptor zu mischen, das Elektron wird dann direkt vom Donor zum Acceptor transferiert. Dagegen ist beim *Hopping*-Mechanismus das übertragene Elektron für kurze Zeit in der Brücke lokalisiert. Die Frage, welche Parameter diese beiden möglichen Reaktionswege beeinflussen, ist insbesondere für organische und anorganische Elektronentransfer-Modellsysteme^[1-6], gemischtvalente Verbindungen^[7], molekulare Drähte^[8, 9], polymere oder niedermolekulare Elektronen- bzw. Lochleiter^[10, 11] sowie für Proteine^[12, 13] und DNA^[14-16] von zentraler Bedeutung. Von besonderem Interesse ist dabei der Einfluß der Größe sowie der energetischen Lage der Brücke auf den Elektronentransfer.^[7-9, 17] So wurden z.B. von *Nelsen* et al. die Bishydrazinsysteme **A** und **B** untersucht, wobei beobachtet wurde, daß der Elektronentransfer in **A**⁺ wesentlich schneller verläuft als in **B**⁺.^[7] Zur Erklärung wurde hier ein einfaches Drei-Niveau-Modell formuliert, bei dem explizit der Zustand, in dem der Spacer oxidiert ist, berücksichtigt wird. Dieser Brückenzustand liegt bei **A**⁺ energetisch deutlich niedriger als bei **B**⁺ und sollte daher im Vergleich zu **B**⁺ den Elektronentransfer nach dem *Superexchange*-Mechanismus beschleunigen.

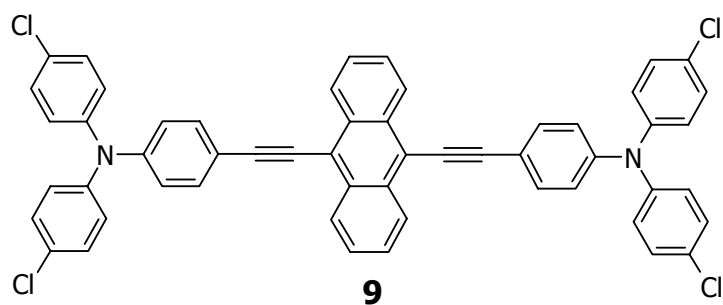


Im Folgenden sollten daher Bistriarylaminensysteme synthetisiert werden, bei denen die Energie des Brückenzustandes leicht durch Modifizierung des Spacers variiert werden kann. Damit sollte der Einfluß der energetischen Lage des Brückenzustandes auf den Mechanismus des Elektronentransfers untersucht werden. Als Redoxzentren dienen in den dargestellten Systemen jeweils zwei Triarylamingruppen, die über eine 1,4-Diethinylarylgruppe miteinander verknüpft sind. In der Reihe **5 - 8** nimmt dabei die HOMO-LUMO-Differenz des Spacers ab, während sich

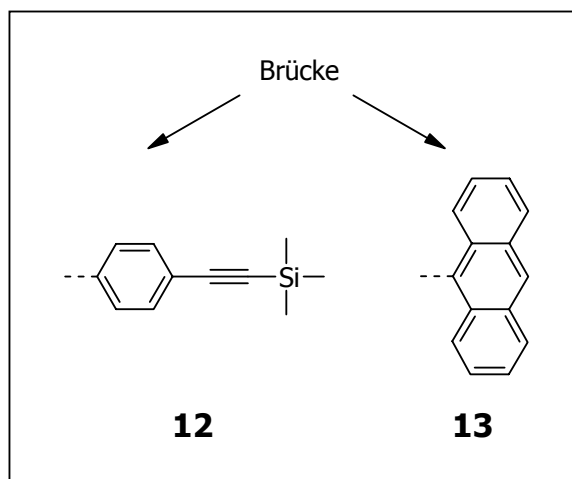
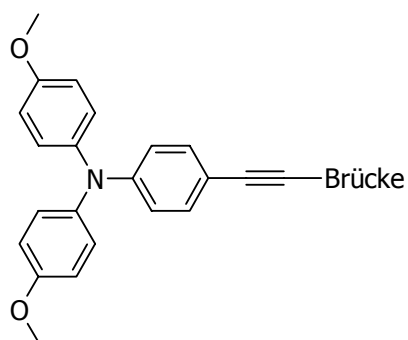
beim Übergang von **5** zu **10** lediglich die Energie des HOMO zunehmen sollte. Im Falle von **11** und **11-Ca²⁺** sollte es möglich sein, den Elektronentransfer durch Metallkomplexierung zu beeinflussen.



Zusätzlich wurde Verbindung **9** charakterisiert, bei der die Aminredoxzentren aufgrund der Chlorsubstituenten im Vergleich zu **8** wesentlich schwerer oxidierbar sein sollten. Damit sollte ebenfalls eine Anpassung der Energie des Brückenzustandes relativ zu den beiden Zuständen, in denen ein Aminredoxzentrum oxidiert ist, möglich sein.



Weiterhin sollte der Vergleich von **5** mit **12** bzw. **8** mit **13** eine Zuordnung von Absorptionsbanden erlauben, die durch einen IVCT-Übergang bzw. einen Brückenübergang hervorgerufen werden, da bei **12** und **13** nur der zweite Übergang möglich ist.



3.2 Theoretische Grundlagen - Generalized Mulliken-Hush-Theorie

Die in Kapitel 2 für das Zweiniveaumodell diskutierte Gleichung (Gl. 3-1) zur Berechnung der elektronischen Kopplung H_{AB} aus dem Übergangsdipolmoment μ_{eg} ist lediglich ein Spezialfall der *Generalized Mulliken-Hush-Theorie*.^[18-20]

$$H_{AB} = \frac{\mu_{eg}}{er} \tilde{v}_{\max} \quad \text{Gl. 3-1}$$

Demnach lassen sich Systeme, bei denen n Zustände möglich sind, durch n diabatische Hyperflächen beschreiben. Ausgehend von der adiabatischen Dipolmatrix $\boldsymbol{\mu}_{\text{adiab}}$ läßt sich durch Diagonalisierung mit einer orthogonalen Matrix \mathbf{C} , die die normierten Eigenvektoren von $\boldsymbol{\mu}_{\text{adiab}}$ enthält ($\mathbf{C}^t \mathbf{C} = 1$), die diabatische Dipolmatrix $\boldsymbol{\mu}_{\text{diab}}$ bestimmen (Gl. 3-2).

$$\boldsymbol{\mu}_{\text{diab}} = \mathbf{C}^t \boldsymbol{\mu}_{\text{adiab}} \mathbf{C} \quad \text{Gl. 3-2}$$

Wendet man die gleiche Transformation mit dieser Matrix \mathbf{C} anschließend auf die adiabatische Energiematrix (Hamiltonmatrix) $\mathbf{H}_{\text{adiab}}$ an, so erhält man die diabatische Hamiltonmatrix \mathbf{H}_{diab} (Gl. 3-3).

$$\mathbf{H}_{\text{diab}} = \mathbf{C}^t \mathbf{H}_{\text{adiab}} \mathbf{C} \quad \text{Gl. 3-3}$$

Diese Energiematrix enthält dann die elektronischen Kopplungen zwischen den diabatischen Zuständen.

Für ein Dreiniveaumodell mit den (adiabatischen) Zuständen a , b und c hat die adiabatische Dipolmomentmatrix die Form in Gl. 3-4:

$$\boldsymbol{\mu}_{\text{adiab}} = \begin{pmatrix} 0 & \mu_{ab} & \mu_{ac} \\ \mu_{ab} & \mu_{bb} - \mu_{aa} & \mu_{bc} \\ \mu_{ac} & \mu_{bc} & \mu_{cc} - \mu_{aa} \end{pmatrix} \quad \text{Gl. 3-4}$$

Auf der Diagonalen sind hier die Dipolmomentdifferenzen zwischen den Zuständen a und b bzw. a und c. Die Nichtdiagonalelemente dieser Matrix sind die adiabatischen Übergangsdipolmomente, die sich z.B. spektroskopisch bestimmen lassen.

Durch Diagonalisierung erhält man dann die Dipolmomentmatrix μ_{diab} für die drei diabatischen Zustände A, B und C (Gl. 3-5).

$$\mu_{\text{diab}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mu_{\text{BB}} - \mu_{\text{AA}} & 0 \\ 0 & 0 & \mu_{\text{CC}} - \mu_{\text{AA}} \end{pmatrix} \quad \text{Gl. 3-5}$$

Die adiabatische Hamiltonmatrix enthält auf der Diagonalen die Übergangsenergien zwischen den Zuständen a, b und c $\Delta E_{\text{ab}} = \tilde{\nu}_{\text{ab}}$ bzw. $\Delta E_{\text{ac}} = \tilde{\nu}_{\text{ac}}$ (Gl. 3-6).

$$\mathbf{H}_{\text{adiab}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \tilde{\nu}_{\text{ab}} & 0 \\ 0 & 0 & \tilde{\nu}_{\text{ac}} \end{pmatrix} \quad \text{Gl. 3-6}$$

Mit der Matrix \mathbf{C} mit den normierten Eigenvektoren von μ_{adiab} erhält man dann die diabatische Hamiltonmatrix \mathbf{H}_{diab} (Gl. 3-7):

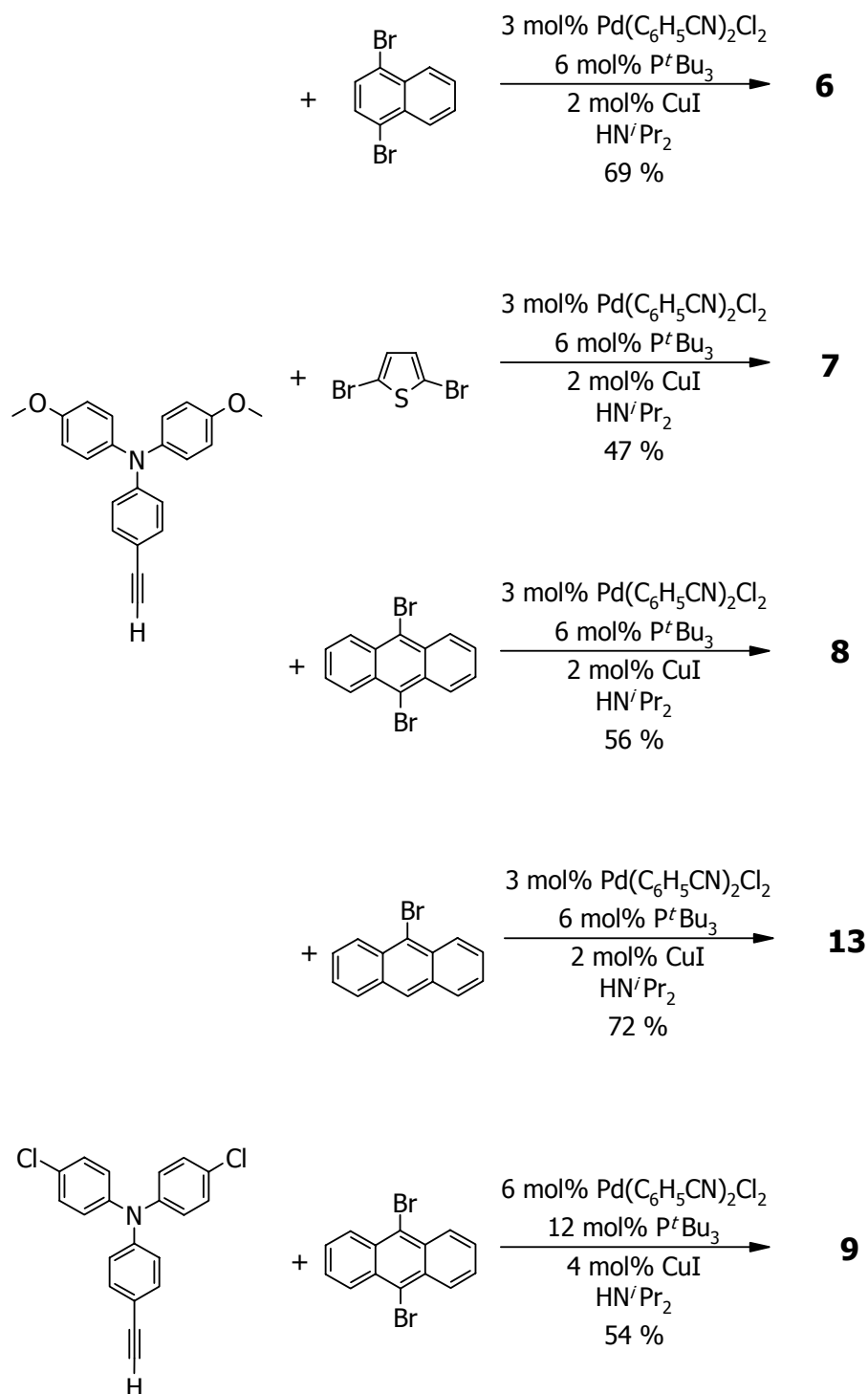
$$\mathbf{H}_{\text{diab}} = \begin{pmatrix} H_{\text{AA}} & H_{\text{AB}} & H_{\text{AC}} \\ H_{\text{AB}} & H_{\text{BB}} & H_{\text{BC}} \\ H_{\text{AC}} & H_{\text{BC}} & H_{\text{CC}} \end{pmatrix} \quad \text{Gl. 3-7}$$

Diese Matrix enthält die elektronischen Kopplungen H_{AB} , H_{AC} und H_{BC} zwischen den diabatischen Zuständen A, B und C.

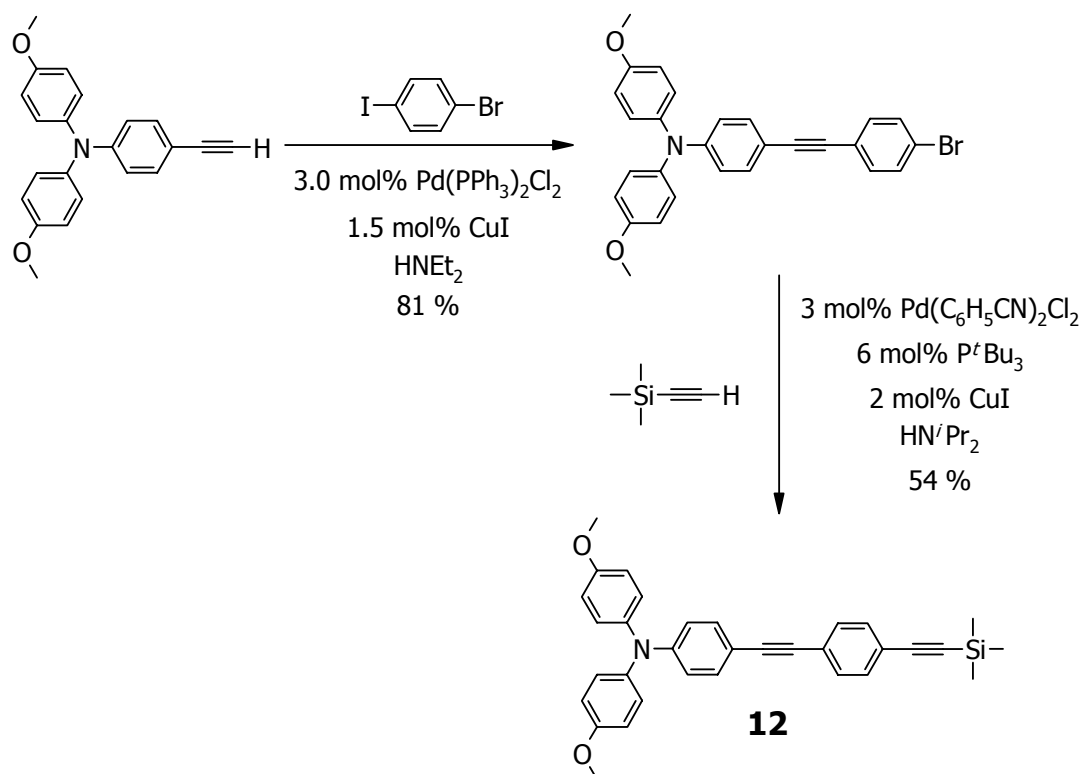
3.3 Synthese

Die Darstellung der Verbindungen **5**, **10**, **11** und **11-Ca²⁺** ist bereits in der Dissertation von G. Nöll beschrieben.^[21]

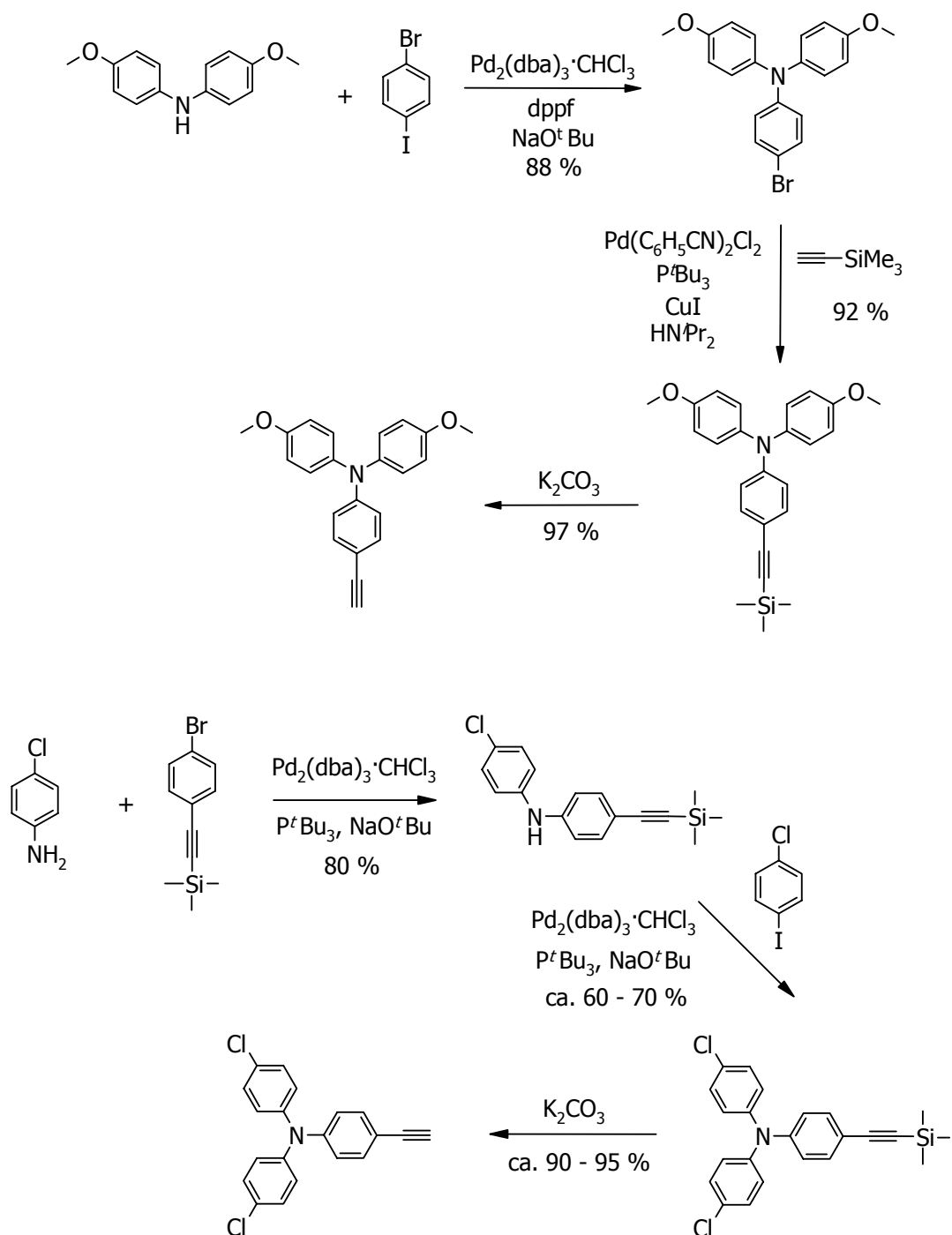
Die Synthese der Verbindungen **6**, **7**, **8**, **9** und **13** erfolgte durch Palladium-katalysierte Kupplung nach *Hagihara* der entsprechenden Triarylamin-substituierten Acetylene mit den Brom- bzw. Dibrom-modifizierten Brückenmoleküle in guten Ausbeuten. [22-24]



Verbindung **12** wurde in zwei Stufen zunächst durch *Sonogashira*-Kupplung von Di(4-methoxyphenyl)-(4-ethinylphenyl)amin mit Bromiodbenzol und anschließende Palladium-katalysierte Kupplung mit Trimethylsilylacetylen dargestellt.



Die Triarylaminbausteine wurden jeweils in drei Stufen durch Palladium-katalysierte Aminierung nach *Hartwig* und *Buchwald*^[25-29] aufgebaut.



3.4 Elektrochemische und UV/Vis/NIR-spektroskopische Untersuchungen

3.4.1 Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammogramme der Verbindungen **5** - **8** sowie **10** und **11** zeigen in allen Fällen eine Oxidationswelle bei ca. 280 - 300 mV vs Fc/Fc^+ , die der Übertragung von zwei Elektronen entspricht. Bei **9** ist diese Welle aufgrund der elektronenziehenden Chlor-Substituenten zu

deutlich höheren Potentialen verschoben. Allerdings ist in diesem Fall die Oxidation nur bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten (250 mVs^{-1}) reversibel, während die Oxidation der anderen Verbindungen auch unter Dünnschichtbedingungen reversibel ist. Die Verbindungen **12** und **13** lassen sich ebenfalls einfach reversibel oxidieren. Exemplarisch ist das Cyclovoltammogramm von **6** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / 0.1 \text{ M TBAHFP}$ *Abbildung 3-1* in verschiedenen Potentialbereichen dargestellt. Man beobachtet hier zusätzlich eine weitere irreversible Oxidation bei ca. 1000 mV vs Fc/Fc^+ , die auf die zweite Oxidation eines Triarylaminredoxzentrums zurückzuführen ist. Diese tritt auch bei den Verbindungen **7** und **12** auf.

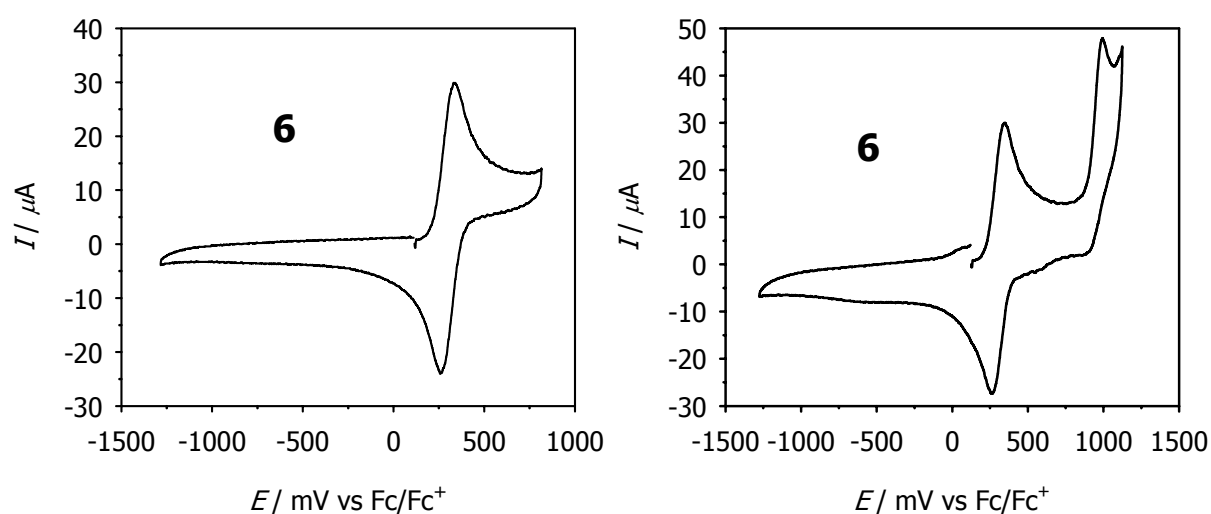


Abbildung 3-1: Cyclovoltammogramme von **6** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / 0.1 \text{ M TBAHFP}$ vs Fc/Fc^+ in verschiedenen Potentialbereichen, $v = 250 \text{ mVs}^{-1}$

Die Verbindungen **8**, **9** und **13** zeigen neben der Oxidation der Triarylaminredoxzentren weitere Redoxprozesse, die auf die Reduktion bzw. die Oxidation der Anthracensubstruktur zurückzuführen sind. Die Reduktion ist dabei in allen Fällen reversibel, während die Oxidation nur bei **8** und **9** (bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten) reversibel ist. Die Cyclovoltammogramme von **8** und **13** sind in *Abbildung 3-2* dargestellt.

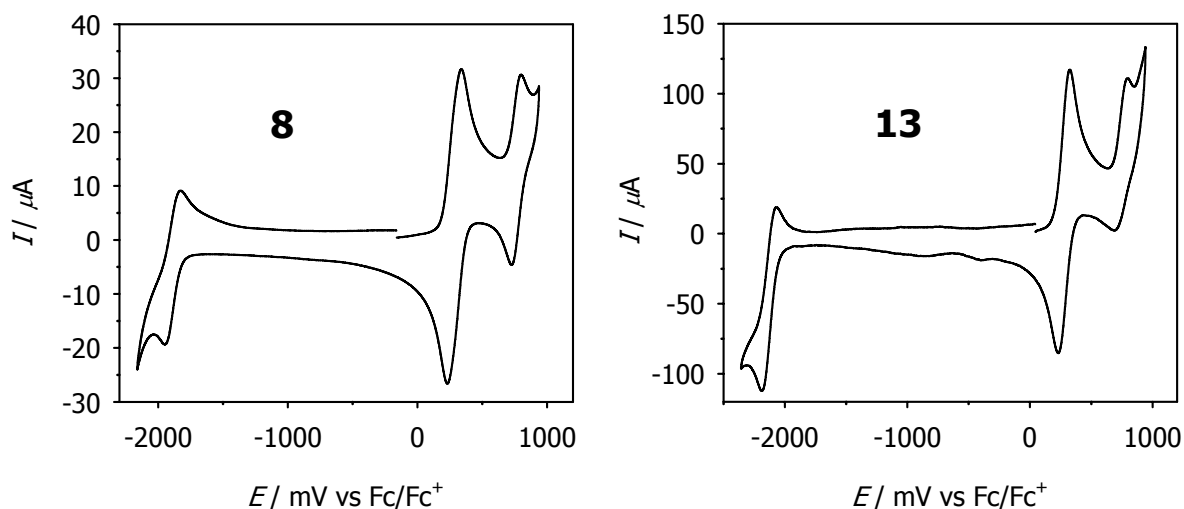


Abbildung 3-2: Cyclovoltammogramme von **8** und **13** vs Fc/Fc^+ in $CH_2Cl_2 / 0.1 M TBAHFP$, $v = 250 mVs^{-1}$

Zur Bestimmung der Halbstufenpotentiale der Oxidation der Triarylaminzentren wurden die Cyclovoltammogramme der Verbindungen **5** - **11** digital simuliert.^[30] Dies ist am Beispiel von **6** in **Abbildung 3-3** veranschaulicht.

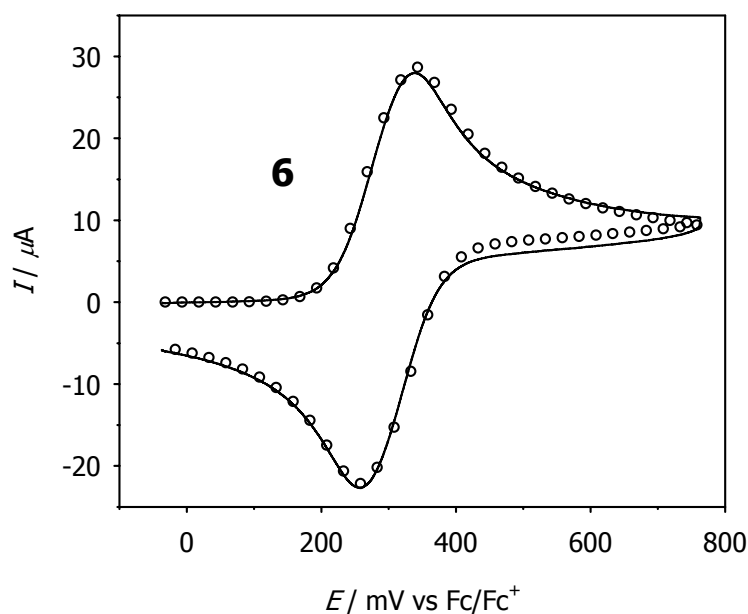
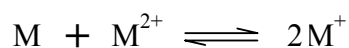


Abbildung 3-3: Digitale Simulation des Cyclovoltammogramms von **6** vs Fc/Fc^+ in $CH_2Cl_2 / 0.1 M TBAHFP$, $v = 250 mVs^{-1}$, durchgezogene Linie: experimentelles CV, Kreise: digitale Simulation

Die so ermittelten Oxidationspotentiale sind in **Tabelle 3-1** zusammengefaßt. Zusätzlich sind die Komproportionierungskonstanten für das Gleichgewicht



aufgeführt.

Tabelle 3-1: Reduktions- und Oxidationspotentiale vs Fc/Fc^+ sowie Komproportionierungskonstanten von **5** - **13** in CH_2Cl_2 / 0.1 M TBAHFP, $\nu = 250 \text{ mVs}^{-1}$. Die Daten für **5**, **10** und **11** wurden aus Lit.^[21] übernommen.

	$E_{1/2}^{\text{red}}$ / mV	$E_{1/2}^{\text{ox},1}$ / mV	$E_{1/2}^{\text{ox},2}$ / mV	$E_{1/2}^{\text{ox},3}$ / mV	K_C
5		275	335		10.3
6		255	320	990 ^[a]	10.3
7		265	325	1020 ^[a]	9.9
8	-1900	255	320	760	14.1
9	-1870	460	540	1080	22.5
10		245	305		10.3
11		250	310		10.3
12		290		1015 ^[a]	
13	-2200 ^[a]	280		800 ^[a]	

[a] irreversibler Prozeß, Peak-Potential

3.4.2 UV/Vis-Spektroskopie der Neutralverbindungen

Die *Abbildungen 3-4* und *3-5* zeigen die UV-Spektren der Verbindungen **6**, **7** und **12** sowie der auf Anthracen basierenden Systeme **8**, **9** und **13** in Dichlormethan. Die Absorptionsspektren von **6**, **7** und **12** unterscheiden sich nur wenig voneinander. In allen Fällen tritt hier eine positiv solvatochrome langwellige Absorptionsbande bei 23600 cm^{-1} (**6**), 24800 cm^{-1} (**7**) bzw. 26800 cm^{-1} (**12**) auf, die auf einen Ladungstransfer von einem Triarylaminzentrum zum Spacer hinweist (*Tabelle 3-2*). Im Vergleich zu **6** und **7** ist diese Absorptionsbande bei **12** aber deutlich weniger solvatochrom, was auf die schlechteren Acceptoreigenschaften des Phenylspacers zurückzuführen ist.

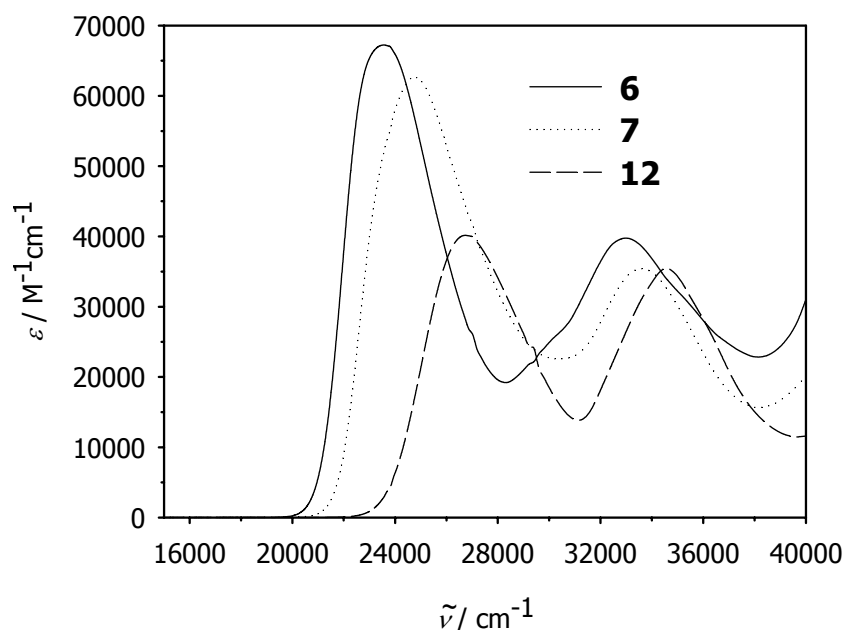


Abbildung 3-4: UV/Vis-Spektren von **6**, **7** und **12** in CH_2Cl_2

Tabelle 3-2: Lösungsmittelabhängigkeit der langwelligsten Absorptionsbanden von **6**, **7** und **12**

	6 $\tilde{\nu}_{\text{abs}}$ / cm^{-1}	7 $\tilde{\nu}_{\text{abs}}$ / cm^{-1}	12 $\tilde{\nu}_{\text{abs}}$ / cm^{-1}
C_6H_{12}	24200 (58000) 23100 (sh)	25300 (65900) 23600 (sh)	26900 (38200)
Bu_2O	24000 (63900) 23000 (sh)	25100 (66800) 23500 (sh)	26800 (40100)
1,4-Dioxan	23900 (64200) 23000 (sh)	25000 (58200) 23500 (sh)	26900 (39900)
EtOAc	24000 (65600) 23200 (sh)	25100 (66500) 23500 (sh)	27000 (39300)
CH_2Cl_2	23600 (64200)	24800 (63000) 23500 (sh)	26700 (39500)
DMSO	23200 (59500)	24700 (59800) 23300 (sh)	26600 (36500)

Auch die Spektren der Verbindungen **8**, **9** und **13** sind untereinander sehr ähnlich. Hier treten langwellige Absorptionsbanden mit Schwingungsfeinstruktur bei 19700 cm^{-1} (**8**), 21000 cm^{-1} (**9**) bzw. bei 22600 cm^{-1} (**13**) auf. Diese ist ebenso wie bei **6**, **7** und **12** stark solvatochrom (Tabelle 3-3). Besonders auffällig ist hier die unterschiedliche Bandenform in Abhängigkeit von der Polarität des Lösungsmittels. Abbildung 3-6 zeigt z.B. einen Vergleich der Absorptionsspektren in Cyclohexan mit Dichlormethan. Während in Cyclohexan eine deutliche Schwingungsfeinstruktur auftritt, ist diese in Dichlormethan weniger stark ausgeprägt und die

Absorptionsbande ist bathochrom verschoben. Ein ähnliches Verhalten tritt auch in den anderen untersuchten Lösungsmitteln auf. Hier erfolgt eine schrittweise Veränderung der Bandenform in Cyclohexan bis hin zu DMSO, wobei die langwelligste Schulter immer stärker bathochrom verschoben wird. Dies kann durch die Überlagerung mehrerer Absorptionsbanden erklärt werden. Vergleicht man das Absorptionsspektrum von **8** in Cyclohexan mit dem UV/Vis-Spektrum von 9,10-Bis(phenylethynyl)anthracen^[31], so zeigt sich, daß die langwelligsten Absorptionsbanden abgesehen von einer langwelligigen Schulter bei **8** einander sehr ähnlich sind. Diese Bande wird bei 9,10-Bis(phenylethynyl)anthracen durch lokale π - π^* -Übergänge hervorgerufen, die entlang der langen bzw. der kurzen Achse des Anthracengrundkörpers polarisiert sind.^[31-33] Das Spektrum von **8** ist gegenüber 9,10-Bis(phenylethynyl)anthracen deutlich bathochrom verschoben, was mit dem größeren π -System bei **8** erklärt werden könnte. Die zusätzliche langwellige Schulter, die bei **8** auftritt, sowie die starke Solvatochromie der Absorptionsbande deutet darauf hin, daß die lokalen π - π^* -Übergänge noch von einer weiteren Bande überlagert sind, die einem *Charge-transfer* von einem Triarylaminrest zum Anthracengrundkörper entspricht.

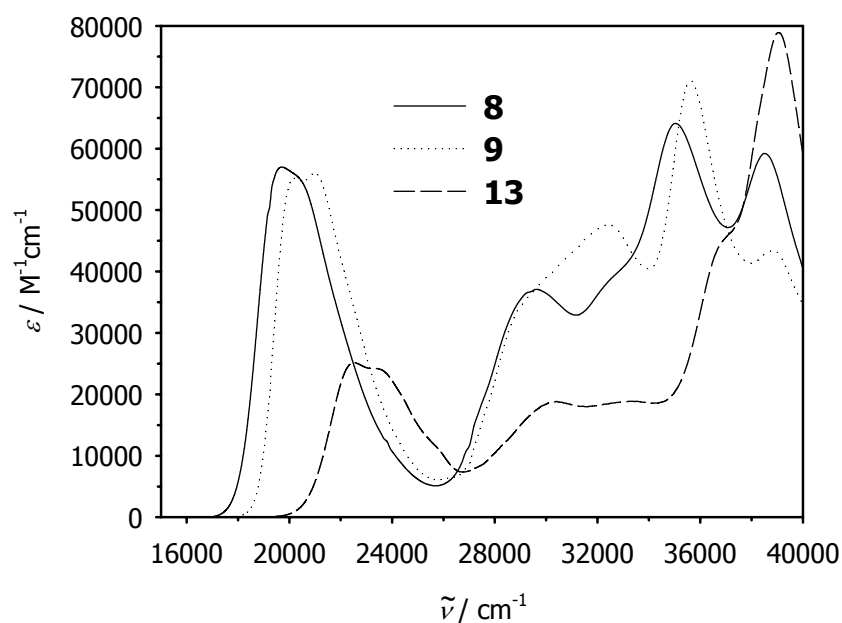
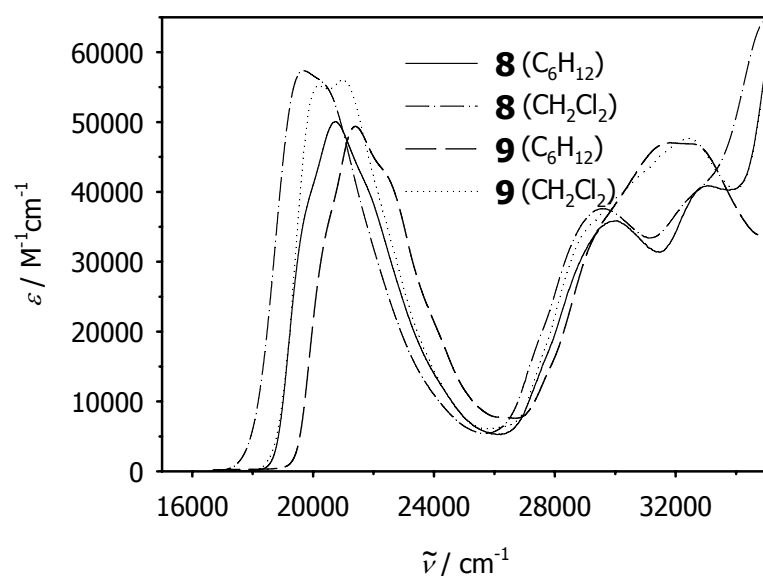


Abbildung 3-5: UV/Vis-Spektren von **8**, **9** und **13** in CH_2Cl_2

Tabelle 3-3: Lösungsmittelabhängigkeit der langwelligsten Absorptionsbanden von **8** und **13**

	8 $\tilde{\nu}_{\text{abs}}$ / cm^{-1}	13 $\tilde{\nu}_{\text{abs}}$ / cm^{-1}
C_6H_{12}	20700 (49300)	23700 (19900) 22500 (17000)
Bu_2O		23600 (24800) 22500 (24100)
1,4-Dioxan	20500 (48400) 19700 (sh)	23500 (22700) 22500 (22000)
EtOAc	20600 (54500) 19900 (54500)	23700 (24500) 22700 (24800)
CH_2Cl_2	20300 (sh) 19700 (57200)	23500 (sh) 22500 (25000)
DMSO	20100 (sh) 19300 (48200)	23400 (sh) 22300 (24100)

**Abbildung 3-6:** Solvatochromie der langwelligsten Absorptionsbande von **8** und **9**

In **Tabelle 3-4** sind alle auftretenden Absorptionen von **6**, **7**, **8**, **9**, **12** und **13** zusammengefaßt.

Tabelle 3-4: UV/Vis-Absorptionen von **6**, **7**, **8**, **9**, **12** und **13** in CH_2Cl_2

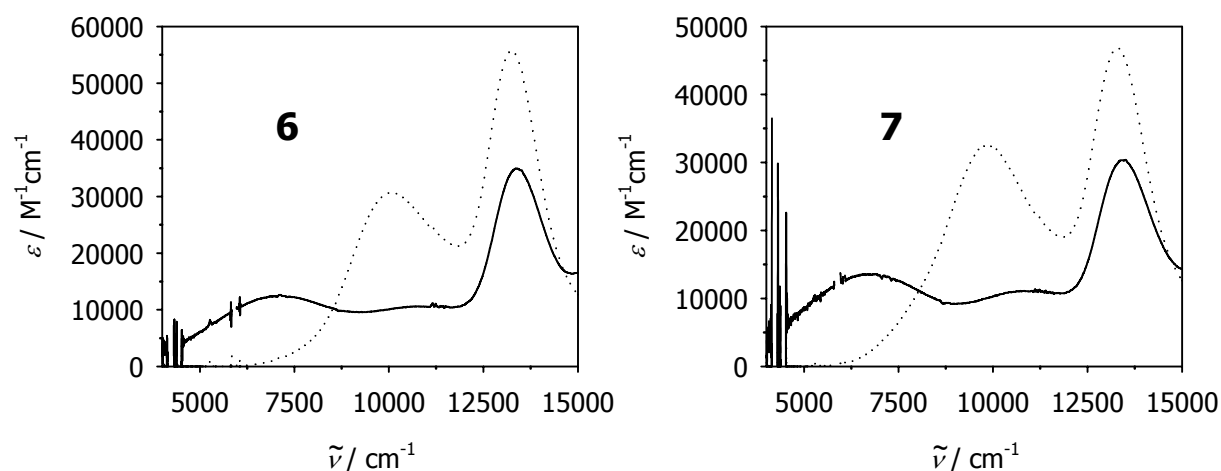
	$\tilde{\nu}_{\text{abs}} / \text{cm}^{-1}$ ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$\tilde{\nu}_{\text{abs}} / \text{cm}^{-1}$ ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$\tilde{\nu}_{\text{abs}} / \text{cm}^{-1}$ ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$\tilde{\nu}_{\text{abs}} / \text{cm}^{-1}$ ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$\tilde{\nu}_{\text{abs}} / \text{cm}^{-1}$ ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
6	23600 (67100)	30100 (sh)	34000 (39500)		
7	24800 (62400)		33720 (35400)		
8	19700 (56700)	29600 (37000)	32800 (sh)	35100 (63800)	38600 (58900)
9	21000 (55900)	29200 (sh)	32400 (47500)	35600 (70200)	38800 (43100)
12	26800 (40100)		34600 (35300)		
13	22600 (25000)	30400 (18800)	33300 (18800)	36900 (sh)	39100 (79100)

3.4.3 UV/Vis/NIR-Untersuchungen an den Radikalkationen und Dikationen

Die Oxidation der Verbindungen **5** - **13** erfolgte in CH_2Cl_2 chemisch durch schrittweise Zugabe einer Lösung von SbCl_5 in Dichlormethan (siehe *Experimenteller Teil*). Nach jeder Zugabe wurde ein UV/Vis/NIR-Spektrum der Lösung aufgenommen. Hierbei beobachtet man bei den Verbindungen **5**^[21], **6**, **7**, **10**^[21], **11**^[21] und **11-Ca**^{2+[21]} zunächst das Anwachsen von jeweils drei Banden im NIR-Bereich, die auf einen IVCT-Übergang (langwelligste Absorption), einen CT-Übergang vom Spacer zum Triarylamin-Radikalzentrum (bei **5** und **11-Ca**²⁺ als Schulter angedeutet) und eine für lokalisierte Triarylaminradikalkationen typische π - π^* -Absorptionsbande^[34-36] bei ca. 13000 cm^{-1} zurückzuführen sind. Die Spektren der Radikalkationen (*Abbildung 3-7*) wurden analog zu *Kapitel 2* mit Hilfe der in *Tabelle 3-1* angegebenen Komproportionierungskonstanten K_C korrigiert. Gegenüber den Radikalkationen von **5**, **6**, **7**, **10**, **11** und **11-Ca**²⁺ zeigen die Verbindungen **8** und **9** ein völlig anderes Verhalten. Hier erfolgt ebenfalls das Anwachsen einer bei **8**⁺ intensiven und stark asymmetrischen Bande bei ca. 4640 cm^{-1} bzw. bei **9**⁺ bei ca. 5500 cm^{-1} . Neben dieser langwelligen Absorptionsbande tritt eine für Anthracenradikalkationen typische π - π^* -Absorption mit Schwingungsfeinstruktur bei ca. 12500 cm^{-1} auf.^[37] Es wird angenommen, daß es sich bei der langwelligsten Bande nicht um einen IVCT-Übergang zwischen den beiden Triarylamin-Zentren handelt, sondern um eine IVCT-Übergang zwischen der Brücke und den Triarylaminen. Das kann damit erklärt werden, daß in diesen Fällen im Gegensatz zu den anderen Verbindungen der Zustand, in dem die positive Ladung in der Anthracenbrücke lokalisiert ist, energetisch niedriger liegt als der Zustand, in dem das Radikal an einem Triarylaminredoxzentrum lokalisiert ist. Einen Hinweis, daß diese Annahme vernünftig ist, liefert die Beobachtung der für Anthracenradikalkationen typischen π - π^* -Absorption und das Fehlen der π - π^* -Triarylaminradikalbande. Die langwelligste

Absorptionsbande kann daher einem CT-Übergang von einem Triarylaminzentrum zum Anthracenradikalkation zugeordnet werden. Hinzu kommt, daß die IVCT-Bande in **9** höherenergetisch ist als in **8**, was nur mit einer oxidierten Brücke als Grundzustand erklärt werden kann.

Bei weiterer Oxidation zum Dikation verschwindet die langwelligste Absorptionsbande bei allen Verbindungen wieder. Im Falle von **5**, **6**, **7**, **10**, **11** und **11-Ca²⁺** nehmen dafür die Intensitäten der Brückenbande bzw. der π - π^* -Radikalbande weiter zu. Bei **8** gehen sowohl die langwelligste Absorption als auch die Anthracen- π - π^* -Bande zurück. Das Spektrum des Dikations **8²⁺** ist den entsprechenden Dikationspektren der übrigen Verbindungen sehr ähnlich, es enthält ebenfalls eine Brückenbande bei ca. 7500 cm^{-1} und die für Triarylaminradikalkationen typische π - π^* -Bande. Das Fehlen der Anthracenradikalkationbande deutet darauf hin, daß die beiden positiven Ladungen in diesem Fall an den beiden Triarylaminredoxzentren lokalisiert sind und somit die Coulombabstoßung am geringsten ist. Die Oxidation von **9** zum Dikation ist dagegen nicht reversibel.



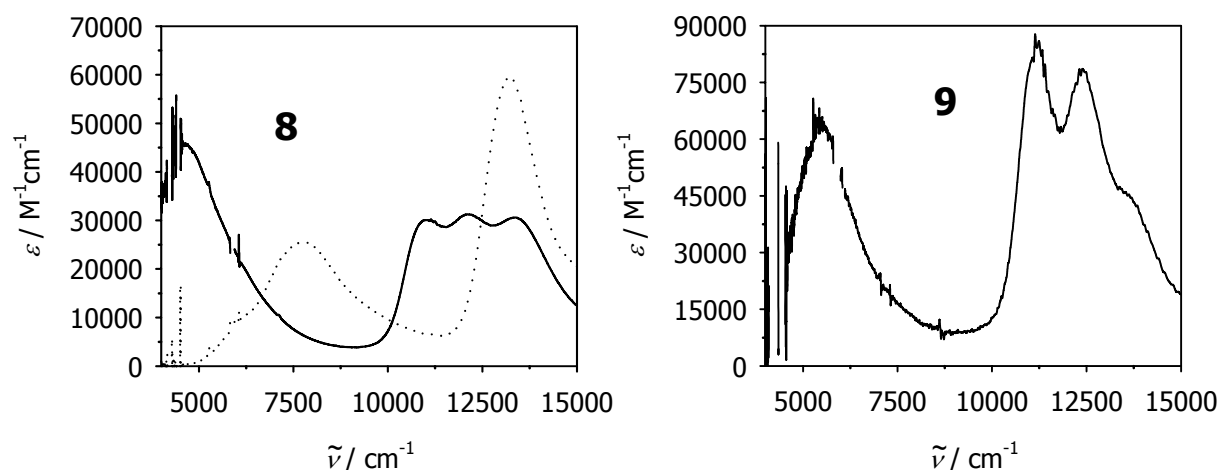


Abbildung 3-7: Absorptionsspektren der Radikalkationen (durchgezogen) und Dikationen (gestrichelt) von **6**, **7**, **8** und **9** in CH_2Cl_2 . Da die Oxidation von **9** zum Dikation nicht reversibel ist, wurde auf eine Abbildung des Dikationenspektrums verzichtet.

Vergleicht man die UV-Spektren der Radikalkationen von **12** und **13** (*Abbildung 3-8*), so zeigt sich, daß diese den Spektren der Dikationen der entsprechenden Verbindungen **5** bzw. **8** sehr ähnlich sind. In diesen Fällen tritt jeweils lediglich die Brückenbande bei 11600 cm^{-1} ($\mathbf{12}^+$) bzw. 7800 cm^{-1} ($\mathbf{13}^+$) sowie die π - π^* -Triarylaminradikalkationbande auf. Der Vergleich der Spektren von $\mathbf{13}^+$ und $\mathbf{8}^{2+}$ läßt darauf schließen, daß sich beide Verbindungen ähnlich verhalten müssen und das die positive Ladung in $\mathbf{13}^+$ vermutlich am Triarylaminredoxzentrum lokalisiert ist.

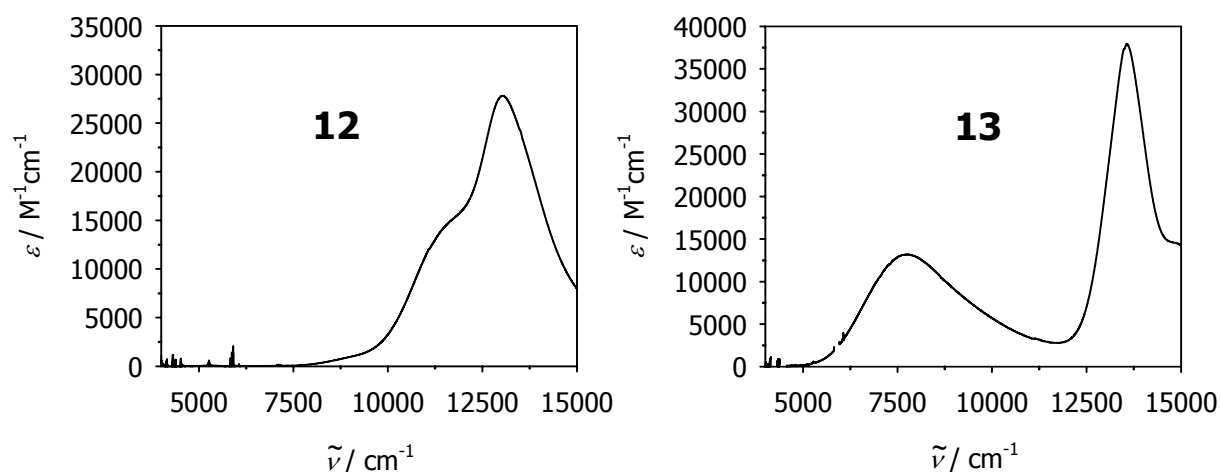


Abbildung 3-8: UV/Vis/NIR-Spektren der Radikalkation $\mathbf{12}^+$ und $\mathbf{13}^+$ in CH_2Cl_2

Zur Analyse der Spektren der Radikalkationen von **5**, **6**, **7**, **10**, **11**, $\mathbf{11-Ca}^{2+}$ und **12** wurden diese zunächst unter Verwendung je einer Gaußfunktion für die IVCT-Bande und die Brückenbande

sowie einer bzw. zwei Gaußfunktionen für die π - π^* -Radikalbande simuliert. Für die hier untersuchten relativ schwach gekoppelten Systeme mit großen Elektronentransferbarrieren ist die Simulation der IVCT-Bande durch eine einzige Gaußfunktion hinreichend gut^[38, 39], die Simulation der Brückenbande durch lediglich eine Gaußfunktion ist aber nur als grobe Näherung zu betrachten, da diese asymmetrisch sein kann. Mit Hilfe der verwendeten Gaußfunktionen lassen sich dann die Übergangsmomente für den IVCT-Übergang μ_{gi} sowie für den Brückenübergang μ_{gb} mit Hilfe der *Gl. 3-8* berechnen.

$$\mu = 0.09584 \cdot \sqrt{\int \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \cdot \tilde{\nu}_{\text{max}}} \quad \text{Gl. 3-8}$$

Die so ermittelten Übergangsmomente sind in *Tabelle 3-5* zusammengefaßt.

Tabelle 3-5: Daten der IVCT- sowie der Brückenbanden der Radikalkationen von 5, 6, 7, 10, 11 und 11-Ca²⁺

	$\tilde{\nu}_{\text{max}}^{\text{IV}}$ [a]	$\tilde{\nu}_{\frac{1}{2}}^{\text{IV}}$ [b]	$\mu_{\text{gi}}^{\text{IV}}$ [c]	$\tilde{\nu}_{\text{max}}^{\text{Br}}$ [a]	$\tilde{\nu}_{\frac{1}{2}}^{\text{Br}}$ [b]	$\mu_{\text{gb}}^{\text{Br}}$ [c]
	/ cm ⁻¹	/ cm ⁻¹	/ D	/ cm ⁻¹	/ cm ⁻¹	/ D
	($\varepsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)			($\varepsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)		
5⁺	8060 (6290)	5020	6.2	12000 (11400)	2330	4.7
6⁺	6970 (12200)	3930	8.2	11170 (9760)	3690	5.7
7⁺	6710 (13500)	4180	9.1	11000 (10200)	3150	5.4
10⁺	6470 (14900)	4000	9.5	10570 (11100)	5020	7.2
11⁺	7830 (5700)	5230	6.1	11820 (8170)	2570	4.2
(11-Ca²⁺)⁺	8640 (2260)	6400	4.0	12170 (3280)	2190	2.4
12⁺				11640 (14200)	2200	5.2

[a] $\pm 150 \text{ cm}^{-1}$ [b] $\pm 50 \text{ cm}^{-1}$ [c] $\pm 0.5 \text{ D}$

Analog dazu können die Übergangsmomente für die Brückenbanden in den Verbindungen **8⁺**, **9⁺** und **13⁺** berechnet werden. Aufgrund der starken Asymmetrie dieser Banden wurden für die Simulation der Spektren zwei (**9⁺**) bzw. drei (**8⁺** und **13⁺**) Gaußfunktionen verwendet. Die Übergangsmomente sind in *Tabelle 3-6* aufgeführt.

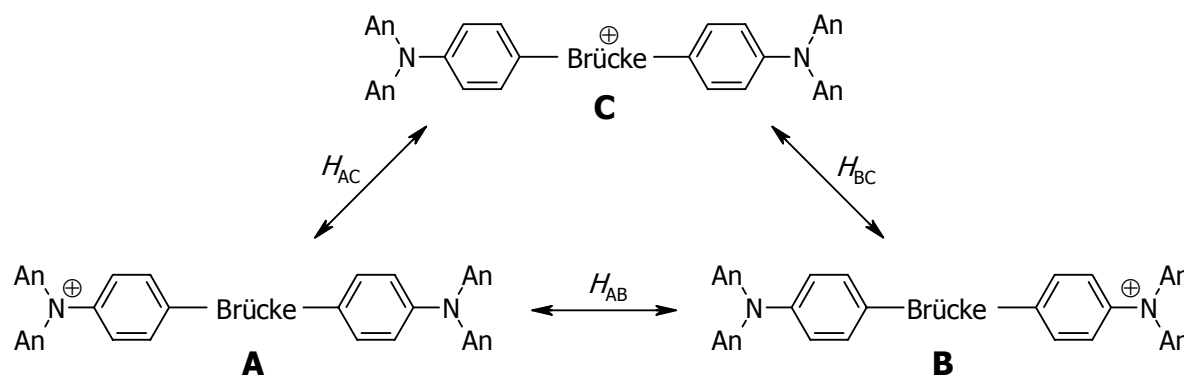
Tabelle 3-6: Daten der Brückenbanden von 8^+ , 9^+ und 13^+

	$\tilde{\nu}_{\max}^{\text{Br}}$ [a] / cm^{-1} ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$\tilde{\nu}_{\frac{1}{2}}^{\text{Br}}$ [b] / cm^{-1}	$\mu_{\text{gb}}^{\text{Br}}$ [c] / D
8^+	4640 (45500)	2610	15.6
9^+	5500 (63500)	1980	16.0
13^+	7740 (13000)	3200	7.5

[a] $\pm 150 \text{ cm}^{-1}$ [b] $\pm 100 \text{ cm}^{-1}$ [c] $\pm 0.5 \text{ D}$

3.5 Dreiniveaumodell für den Elektronentransfer

Für die Analyse der UV/Vis/NIR-Spektren der Radikalkationen von **5** - **11-Ca**²⁺ wird ein Dreizustandsmodell angenommen, dessen Grundzüge im Folgenden kurz diskutiert werden sollen. In den verbrückten Verbindungen sind prinzipiell drei Zustände A, B und C möglich, bei denen die positive Ladung jeweils an einem Triarylaminredoxzentrum (A und B) bzw. in der Brücke (C) lokalisiert ist (*Schema 3-1*).



Schema 3-1: Mögliche Zustände in den verbrückten Bistriarylaminensystemen

Diese drei Zustände können durch diabatische Potentialfunktionen genähert werden, die dann zu drei adiabatischen Hyperflächen g (Grundzustand), i (IVCT-Zustand) und b (Brückenzustand) koppeln (H_{AB} , H_{BC} , H_{AC}). Die Kopplungen H_{AB} , H_{AC} und H_{BC} können mit Hilfe der *Generalized Mulliken-Hush*-Theorie aus den Übergangsmomenten für den IVCT- und den Brückenübergang berechnet werden. Und zwar gilt für die Verbindungen 5^+ , 6^+ , 7^+ , 10^+ , 11^+ und $(11\text{-Ca}^{2+})^+$ (in diesen Fällen ist der Zustand A bzw. B der entartete Grundzustand):

$$\mathbf{\mu}_{\text{adiab}} = \begin{vmatrix} 0 & \mu_{\text{gb}} & \mu_{\text{gi}} \\ \mu_{\text{gb}} & \frac{1}{2} \Delta\mu_{\text{gi}} & \mu_{\text{gb}} \\ \mu_{\text{gi}} & \mu_{\text{gb}} & \Delta\mu_{\text{gi}} \end{vmatrix} \quad \text{Gl. 3-9}$$

Hierbei wurden als grobe Näherung die beiden Übergangsmomente μ_{gb} und μ_{ib} gleichgesetzt. Dabei wurde angenommen, daß die Übergangsmomente von den Kernkoordinaten unabhängig sein sollten (*Condon-Näherung*). Der Zustand i hätte dann ähnliche elektronische Eigenschaften wie der Grundzustand g.

Im Falle von 5^+ , 6^+ , 10^+ , 11^+ und $(11\text{-Ca}^{2+})^+$ wurde die Dipolmomentdifferenz $\Delta\mu_{\text{gi}} = er$ zwischen dem Grundzustand und dem IVCT-Zustand hierbei aus dem AM1-berechneten N-N-Abstand ($r = 19.3 \text{ \AA}$) von 5^+ abgeschätzt. Bei der gewinkelten Verbindung 7^+ beträgt dieser Abstand 18.4 \AA . Allerdings ist der Stickstoff-Stickstoff-Abstand nur als grobe Näherung für die effektive Elektronentransferdistanz zu betrachten (siehe auch *Kapitel 2*). Die adiabatische Hamiltonmatrix ist hier:

$$\mathbf{H}_{\text{adiab}} = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \tilde{v}_{\text{br}} & 0 \\ 0 & 0 & \tilde{v}_{\text{IV}} \end{vmatrix} \quad \text{Gl. 3-10}$$

Bei 8^+ und 9^+ liegt der Brückenzustand C energetisch niedriger als A und B. Hier läßt sich aber nur eines der für die adiabatische Dipolmomentmatrix notwendigen Übergangsdipolmomente bestimmen, da der zweite Übergang verboten ist. Es kann in diesem Fall daher keine Auswertung nach einem Dreiniveaumodell erfolgen. Stattdessen wird hier ein Zweiniveaumodell herangezogen. Die adiabatische Dipolmomentmatrix ist hier:

$$\mathbf{\mu}_{\text{adiab}} = \begin{vmatrix} 0 & \mu_{\text{gb}} \\ \mu_{\text{gb}} & \Delta\mu_{\text{gb}} \end{vmatrix} \quad \text{Gl. 3-11}$$

In diesem Fall bezieht sich die Dipolmomentänderung $\Delta\mu_{\text{gb}}$ auf den halben N-N-Abstand (46.32 D). Die adiabatische Energiematrix ist dann:

$$\mathbf{H}_{\text{adiab}} = \begin{vmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \tilde{v}_{\text{br}} \end{vmatrix} \quad \text{Gl. 3-12}$$

Die mit Hilfe der *Generalized Mulliken-Hush*-Theorie berechneten elektronischen Kopplungen H_{AB} , H_{AC} und H_{BC} sind in *Tabelle 3-7* zusammengefaßt. Die Kopplung H_{AB} variiert bei den Verbindungen 5^+ , 6^+ , 7^+ , 10^+ , 11^+ und $(11\text{-Ca}^{2+})^+$ im Bereich von $390 - 790 \text{ cm}^{-1}$. Das bedeutet, daß die direkte Wechselwirkung zwischen den Zuständen A und B, die einem *Superexchange*-Mechanismus entspricht, von der Art der Brücke beeinflusst wird. Relativ leicht oxidierbare Brücken, wie z.B. ein Naphthalin- oder Thiophenspacer verstärken die Wechselwirkung zwischen A und B im Vergleich zum schwer oxidierbaren Ca^{2+} -Kronenether-Komplex in $(11\text{-Ca}^{2+})^+$. Die Größe der Kopplung H_{AC} , die einem Elektronentransfer über einen *Hopping*-Mechanismus entspricht, ist wie zu erwarten stark von der Art des Spacers abhängig und variiert dabei im Bereich von 580 cm^{-1} ($(11\text{-Ca}^{2+})^+$) und 1560 cm^{-1} (9^+). Ebenso variiert H_{BC} deutlich mit der Brücke und liegt im Bereich von 170 cm^{-1} ($(11\text{-Ca}^{2+})^+$) bis 560 cm^{-1} (10^+). Der Betrag von H_{BC} ist aber deutlich kleiner als H_{AC} . Dies läßt sich vermutlich damit erklären, daß diese Kopplungen für ein System berechnet werden, bei dem das Minimum der Grundzustandshyperfläche nicht auf der Schnittfläche der diabatischen Zustände A und B liegt, es wird also prinzipiell kein symmetrisches System betrachtet. Für ein symmetrisches System sollten die Beträge von H_{AC} und H_{BC} gleich sein. Die Tatsache, daß $H_{AC} \neq H_{BC}$, reflektiert, daß die oben gemachte *Condon*-Näherung nicht gilt.

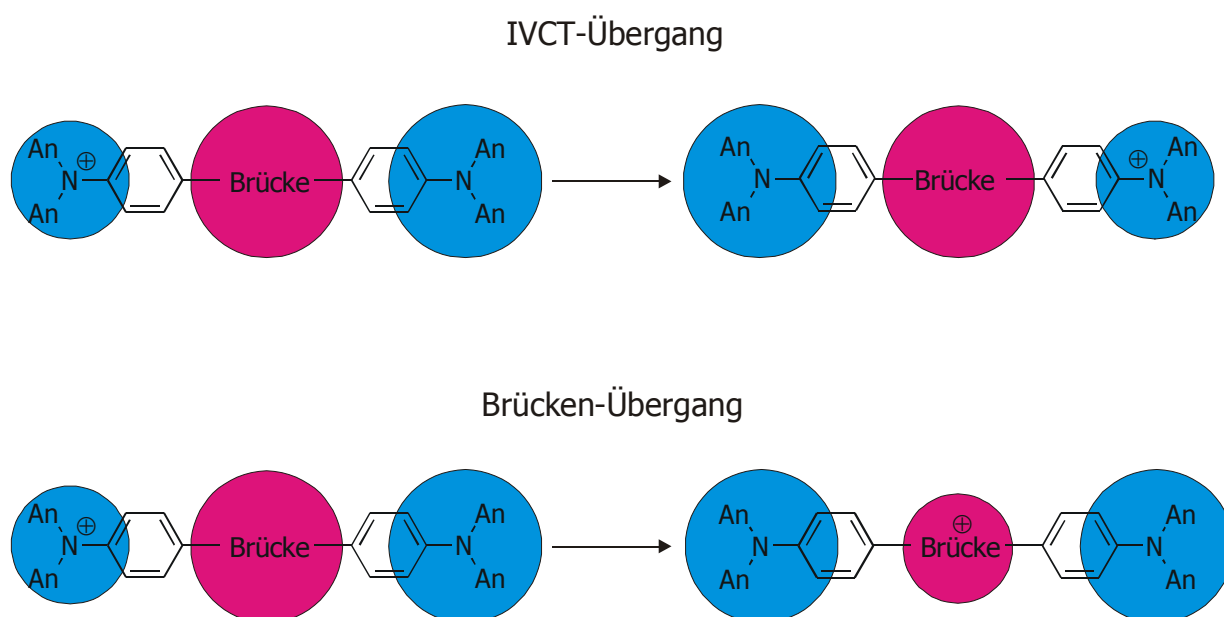
AM1-CISD-Rechnungen haben ergeben, daß die Übergangsmomente μ_{gi} , μ_{gb} und μ_{ib} eine ungerade Anzahl von positiven Vorzeichen besitzen und H_{AC} , H_{AB} und H_{BC} demzufolge ebenfalls eine ungerade Anzahl von positiven Vorzeichen haben (siehe *Tabelle 3-7*).

Tabelle 3-7: Elektronische Kopplungen H_{AC} , H_{BC} , H_{AB} und Elektronentransferparameter aus der Simulation der Spektren von 5^+ - 13^+ .

	H_{AC} ^[a] / cm^{-1}	H_{AB} ^[a] / cm^{-1}	H_{BC} ^[a] / cm^{-1}	λ_A ^[b] / cm^{-1}	λ_C ^[b] / cm^{-1}	C	ΔG^0 ^[b] / cm^{-1}	ΔG^* ^[c] / cm^{-1}
5^+	1040	-600	-360	8300	3950	0.15	7550	1200
6^+	1130	710	470	7400	6800	0.0	3800	1300
7^+	-1060	770	-480	7000	5600	0.05	4900	1100
10^+	-1280	790	-560	7200	9500	0.0	700	1200 1300 ^[d]
11^+	930	570	330	8150	3950	0.2	7500	1300
$(11\text{-Ca}^{2+})^+$	580	390	170	8700	3750	0.3	8200	1500
12^+	1280			8300	4200		7300	
8^+	1300			3000	7000	0.6	-2200	
9^+	1560			3000	6000	0.5	-1600	
13^+	1190			8100	4800	0.6	3000	

[a] $\pm 50 \text{ cm}^{-1}$ [b] $\pm 500 \text{ cm}^{-1}$ [c] $\pm 200 \text{ cm}^{-1}$ [d] Aktivierungsbarriere für einen *Hopping*-Mechanismus

Ausgehend von den elektronischen Kopplungen lassen sich die adiabatischen Potentialhyperflächen berechnen mit denen die Banden für den IVCT-Übergang sowie den Brückenübergang simuliert werden können. Ähnlich wie in *Kapitel 2* wird hier ein zweidimensionales Koordinatensystem mit einer antisymmetrischen (x) und einer symmetrischen (y) Normalmode zugrunde gelegt. Die Annahme zweier unabhängiger Koordinaten lässt sich mit dem in *Schema 3-2* dargestellten Bild begründen.



Schema 3-2: Veranschaulichung der unterschiedlichen Koordinaten für IVCT- und Brückenübergang, die Kreise symbolisieren die geometrischen Veränderung an den Triarylaminredoxzentren bzw. an der Brücke.

Beim IVCT-Übergang, also einem Elektronentransfer von einem Triarylaminzentrum auf das andere sollten sich im Wesentlichen die Bindungslängen und -winkel der beiden Aminredoxzentren ändern, die Geometrie der Brücke sollte dagegen unverändert bleiben. Dies ist in *Schema 3-2* durch die unterschiedliche Größe der Kreise symbolisiert. Demgegenüber ändern sich beim Brückenübergang die Geometrien an einem Triarylaminzentrum und an der Brücke. Die Bindungslängen und -winkel am anderen Aminredoxzentrum bleiben dagegen nahezu konstant. Die beiden Prozesse müssen daher mit zwei unterschiedlichen Normalmoden beschrieben werden. Ein solches zweidimensionales Modell wurde z.B. von *Tachiya et al.* zur Beschreibung von Elektronentransferprozessen in supramolekularen Triaden formuliert.^[40-43] Die Notwendigkeit der Verwendung zweier unterschiedlicher Normalkoordinaten wurde außerdem in dem in *Kapitel 2* dargelegten *Vibronic-coupling*-Modell diskutiert (siehe dort zitierte Literatur).

Als diabatische Potentiale für die Berechnung der adiabatischen Hyperflächen wurden zweidimensionale parabelförmige Funktionen verwendet. Bei den Zuständen A und B, bei denen das Radikalkation jeweils an einem Triarylaminzentrum lokalisiert ist, wurden die Potentiale um quartische Terme erweitert.^[44] Der Asymmetrieparameter *C* läßt hierbei die Modellierung der Bandenhalbwertsbreite sowie einer leichten Asymmetrie der IVCT-Bande zu. Weiterhin wurde angenommen, daß sich die Reorganisationsenergien für die *x*- und *y*-Moden in den drei betrachteten diabatischen Zuständen A (λ_A), B ($\lambda_B = \lambda_A$) und C (λ_C) jeweils nicht unterscheiden. Die Minima der diabatischen Funktionen wurden so gewählt, daß sie bei den Koordinaten (0,0)

für Zustand A, (1,0) für Zustand B und $(0.5, \frac{1}{2}\sqrt{3})$ für Zustand C liegen und damit ein gleichseitiges Dreieck mit der Kantenlänge 1 bilden. Diese drei diabatischen Hyperflächen koppeln über H_{AB} , H_{AC} und H_{BC} zu drei adiabatischen Potentialen. Da hier insgesamt ein um $x = 0.5$ symmetrisches Problem betrachtet wird, müssten jedoch H_{AC} und H_{BC} gleich sein, die Berechnung mit Hilfe der *Generalized Mulliken-Hush*-Theorie liefert aber unterschiedliche Werte für H_{AC} und H_{BC} . Deshalb wurde jeweils nur die betragsmäßig größere Kopplung H_{AC} für die Simulation der adiabatischen Potentialhyperflächen berücksichtigt. Die Kopplungsmatrix hat dann folgende Form (Gl. 3-13), ΔG^0 ist die relative energetische Lage des Brückenzustandes C im Vergleich zu A:

$$\begin{vmatrix} \lambda_A \left(\frac{x^2 + y^2 + Cx^4 + Cy^4}{1+C} \right) - E & & H_{AC} & & H_{AB} \\ & H_{AC} & & \lambda_C \left[\left(\frac{1-x}{2} \right)^2 + \left(\frac{\sqrt{3}}{2} - y \right)^2 \right] + \Delta G^0 - E & & H_{AC} \\ & & H_{AB} & & H_{AC} & & \lambda_A \left[\frac{(1-x)^2 + y^2 + C(1-x)^4 + Cy^4}{1+C} \right] - E \end{vmatrix} = 0$$

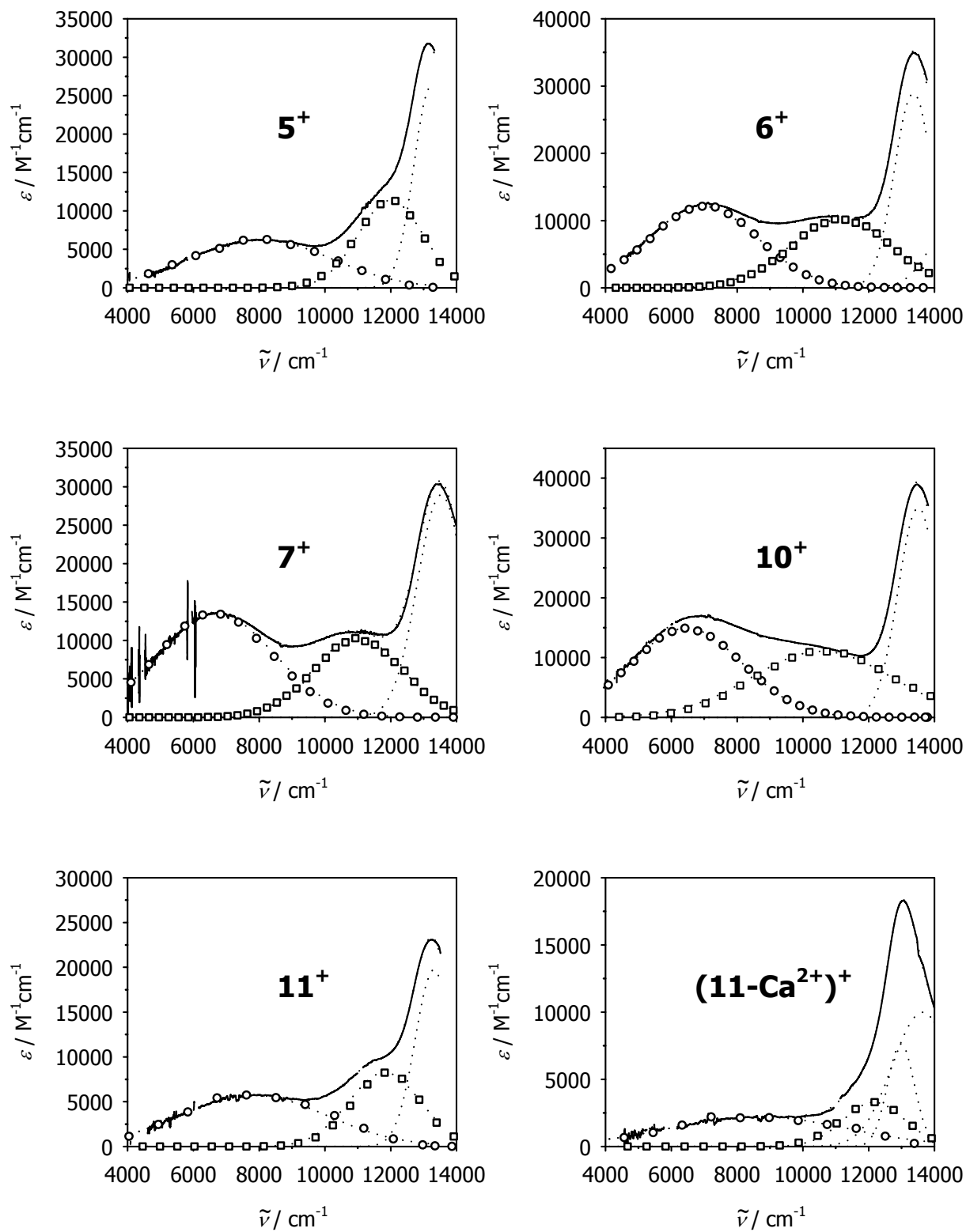
Gl. 3-13

In einer privaten Mitteilung von *M. D. Newton* war dieser der Ansicht, daß stattdessen auch der Mittelwert der Beträge von H_{AC} und H_{BC} verwendet werden könnte.

Ausgehend von Gl. 3-13 können dann die Potentialhyperflächen für den Grundzustand und die ersten beiden angeregten Zustände berechnet werden. Unter der Annahme einer *Boltzmann*-Verteilung der energetischen Niveaus wurden anschließend Spektren für die IVCT- sowie die Brückenbande berechnet, die durch Variation der Elektronentransferparameter λ_A , λ_C und ΔG^0 sowie des Asymmetrieparameters C an die experimentellen Spektren angepaßt wurden. Die so optimierten IVCT- und Brückenbanden sind für die Verbindungen **5**⁺, **6**⁺, **7**⁺, **10**⁺, **11**⁺, und **(11-Ca²⁺)**⁺ in *Abbildung 3-9* gezeigt. Die Daten der für die Simulation notwendigen Elektronentransferparameter sind in *Tabelle 3-7* zusammengefaßt. Für die Simulation der Brückenbande von **12**⁺ wurde ein zu Gl. 3-13 analoges Zweiniveaumodell verwendet (Gl. 3-14).

$$\begin{vmatrix} \lambda_A \left(\frac{x^2 + y^2 + Cx^4 + Cy^4}{1+C} \right) - E & & H_{AC} \\ & H_{AC} & \lambda_C \left[(1-x)^2 + y^2 \right] + \Delta G^0 - E \end{vmatrix} = 0$$

Gl. 3-14



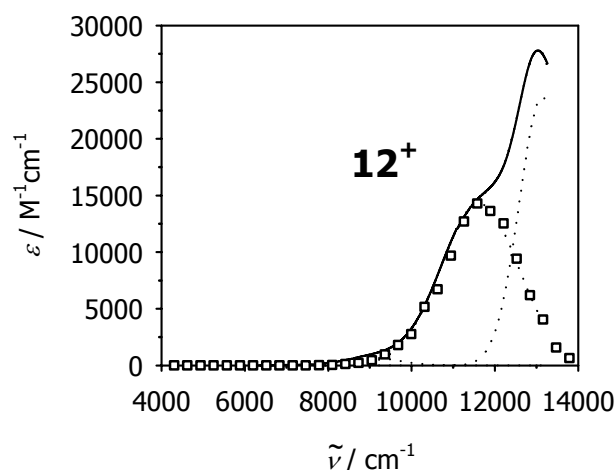
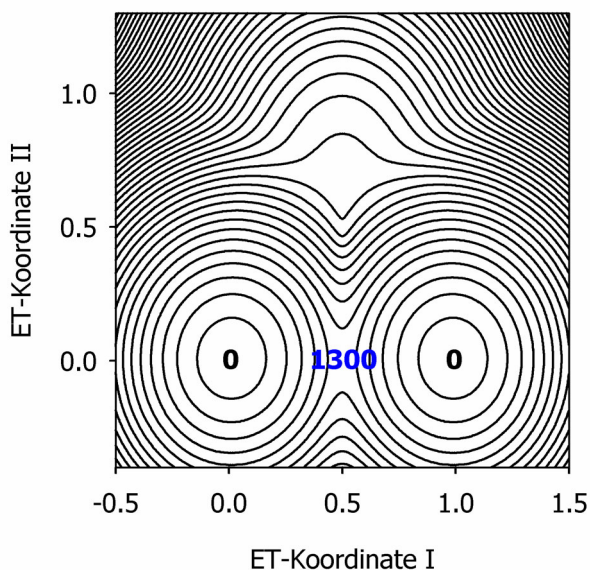
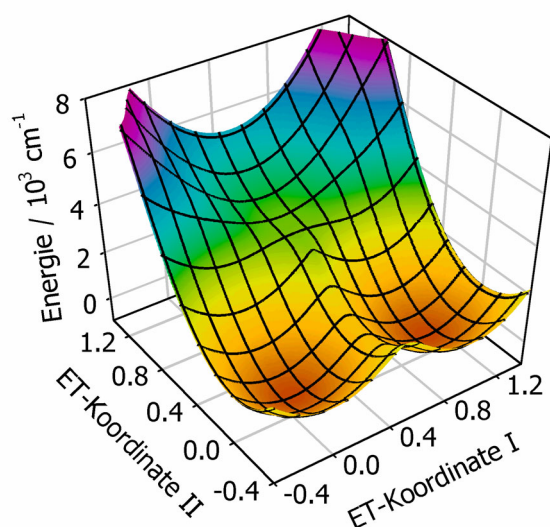
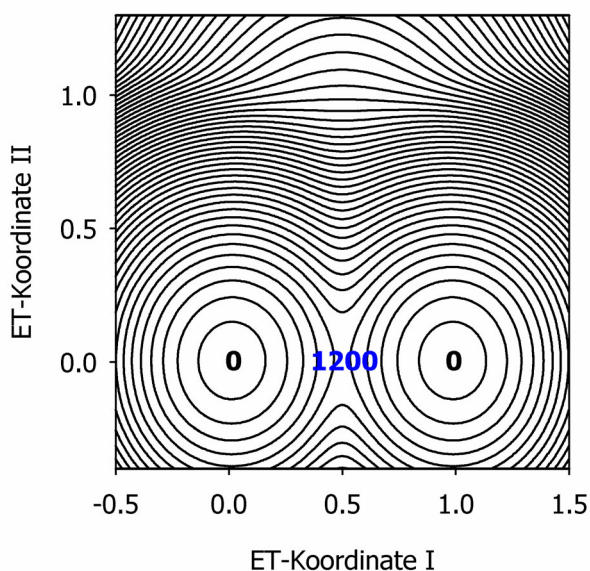
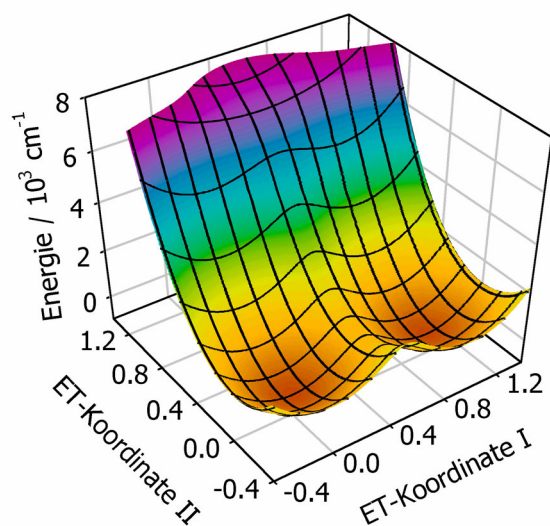


Abbildung 3-9: Experimentelle Spektren (durchgezogene Linien) und simulierte IVCT- (Kreise) und Brückenbanden (Quadrate) von 5^+ , 6^+ , 7^+ , 10^+ , 11^+ , $(11\text{-Ca}^{2+})^+$ und 12^+ . Zusätzlich sind die aus der Dekonvolution der experimentellen Spektren erhaltenen Gaußfunktionen (gestrichelte Linien) abgebildet.

Grundsätzlich ist die Übereinstimmung der berechneten Banden mit den aus der Entfaltung der experimentellen Spektren ermittelten IVCT- und Brückenbanden sehr gut. Allerdings muß nochmals darauf hingewiesen werden, daß insbesondere die Annahme einer symmetrischen Gaußfunktion für die Brückenbande nur eine grobe Näherung ist und deshalb mit einem relativ großen Fehler verbunden sein kann.

Während die Reorganisationsenergie λ_A bei 5^+ , 6^+ , 7^+ , 10^+ , 11^+ , $(11\text{-Ca}^{2+})^+$ und 12^+ nur relativ gering zwischen 7000 cm^{-1} und 8700 cm^{-1} variiert, ist λ_C wie zu erwarten stark von der Art des Spacers abhängig (Tabelle 3-7). Auffällig ist die geringe Reorganisationsenergie λ_C von ca. $3850 - 4200 \text{ cm}^{-1}$ bei den Verbindungen mit den unsubstituierten Phenylenspacern 5^+ und 12^+ sowie den Benzo-15-krone-5-verbrückten Bistriarylaminen 11^+ und $(11\text{-Ca}^{2+})^+$. Dem gegenüber ist λ_C bei 10^+ mit 9150 cm^{-1} sehr groß. Ebenso wie λ_C ist auch die Energie des Brückenzustandes ΔG^0 stark von der Brücke abhängig. Bei 5^+ , 11^+ , $(11\text{-Ca}^{2+})^+$ und 12^+ ist ΔG^0 mit $7300 - 8200 \text{ cm}^{-1}$ sehr groß und der Brückenzustand liegt energetisch deutlich höher als der Zustand in dem ein Triarylaminzentrum oxidiert ist. Bei 10^+ beträgt ΔG^0 aber nur noch 700 cm^{-1} . **Abbildung 3-10** zeigt die mit den Elektronentransferparametern aus **Tabelle 3-7** berechneten Potentialhyperflächen sowie die entsprechenden Höhenlinienplots von 5^+ , 6^+ und 10^+ . Im Vergleich zu 5^+ ist bei 6^+ bereits eine Einbuchtung in der adiabatischen Grundzustandspotentialhyperfläche zu erkennen die auf eine Verringerung von ΔG^0 und damit eine Absenkung des Brückenzustandes zurückzuführen ist. Bei 10^+ ist sogar ein drittes Minimum in der Hyperfläche zu beobachten, das ca. 500 cm^{-1} über den beiden anderen Minima liegt. Während bei 5^+ und 6^+ (auch bei 7^+ , 11^+ , und $(11\text{-Ca}^{2+})^+$), auf eine Abbildung der Hyperflächen

wurde verzichtet) ein Elektronentransfer nur nach einem Superexchange-Mechanismus erfolgen kann, kann bei 10^+ ein weiterer Zustand, bei dem der Spacer oxidiert ist, durchlaufen werden. Ein Elektron kann also sowohl nach dem *Superexchange*- als auch nach einem *Hopping*-Mechanismus transferiert werden. Zusätzlich lassen sich aus den Potentialhyperflächen die Aktivierungsbarrieren für den *Superexchange*- und *Hopping*-Elektronentransfer bestimmen. Diese sind in *Tabelle 3-7* zusammengefaßt. Demnach unterscheidet sich die Barriere für den *Superexchange*-Mechanismus bei 5^+ , 6^+ , 7^+ , 10^+ , 11^+ und $(11\text{-Ca}^{2+})^+$ nur geringfügig und liegt im Bereich von 1100 bis 1500 cm^{-1} . Bei 10^+ ist die Aktivierungsenergie für den *Hopping*-Prozeß nur geringfügig größer als für den *Superexchange*, beide Elektronentransfermechanismen sollten also möglich sein.



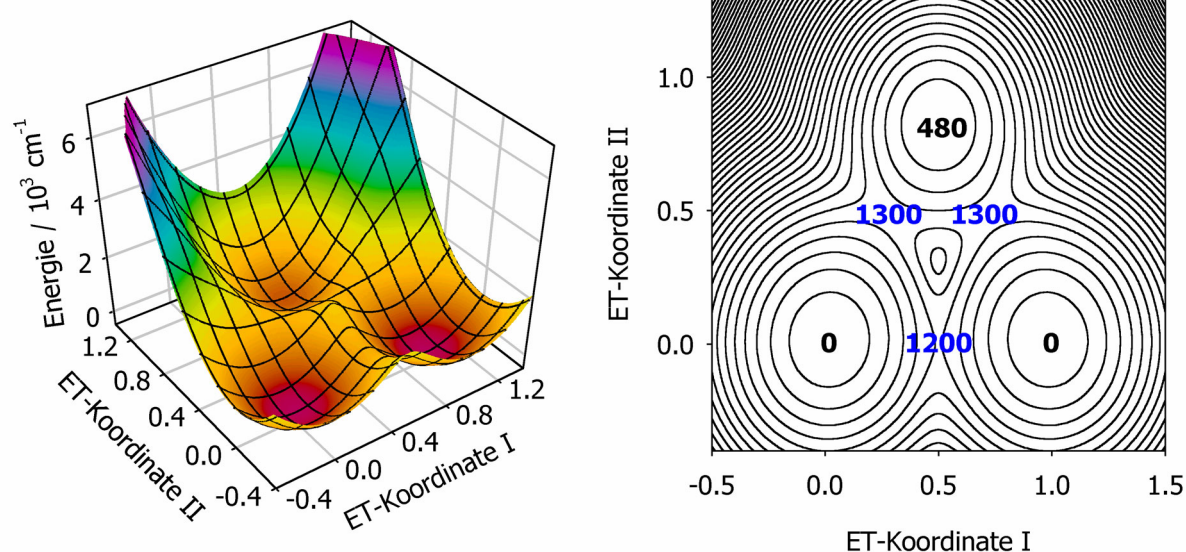


Abbildung 3-10: Berechnete adiabatische Grundzustandspatialhyperflächen und Höhenlinienplots von 5^+ , 6^+ und 10^+ (von oben nach unten)

Analog zu den oben diskutierten Verbindungen können auch die Spektren von 8^+ , 9^+ und 13^+ mit Hilfe der [Gl. 3-14](#) mit einem Zweiniveaumodell simuliert werden ([Abbildung 3-11](#)). Allerdings ist hier die Übereinstimmung der simulierten Absorptionsbanden mit den experimentellen Daten nur auf der niederenergetischen Seite der Bande gut. Die starke Asymmetrie der Brückenbanden kann mit dem oben verwendeten Modell nicht hinreichend gut wiedergegeben werden. Auch durch Anpassung des Parameters C kann die Asymmetrie der Banden nur geringfügig beeinflusst werden. Die für die Simulation notwendigen Parameter sind in [Tabelle 3-7](#) zusammengefasst. 8^+ und 9^+ unterscheiden sich nur relativ wenig. In beiden Fällen liegt der Zustand, bei dem die Anthracenbrücke oxidiert ist, energetisch deutlich niedriger als der Zustand, bei dem die Ladung an einem Triarylaminredoxzentrum lokalisiert ist. Die Reorganisationsenergien λ_A und λ_C sind jeweils annähernd gleich.

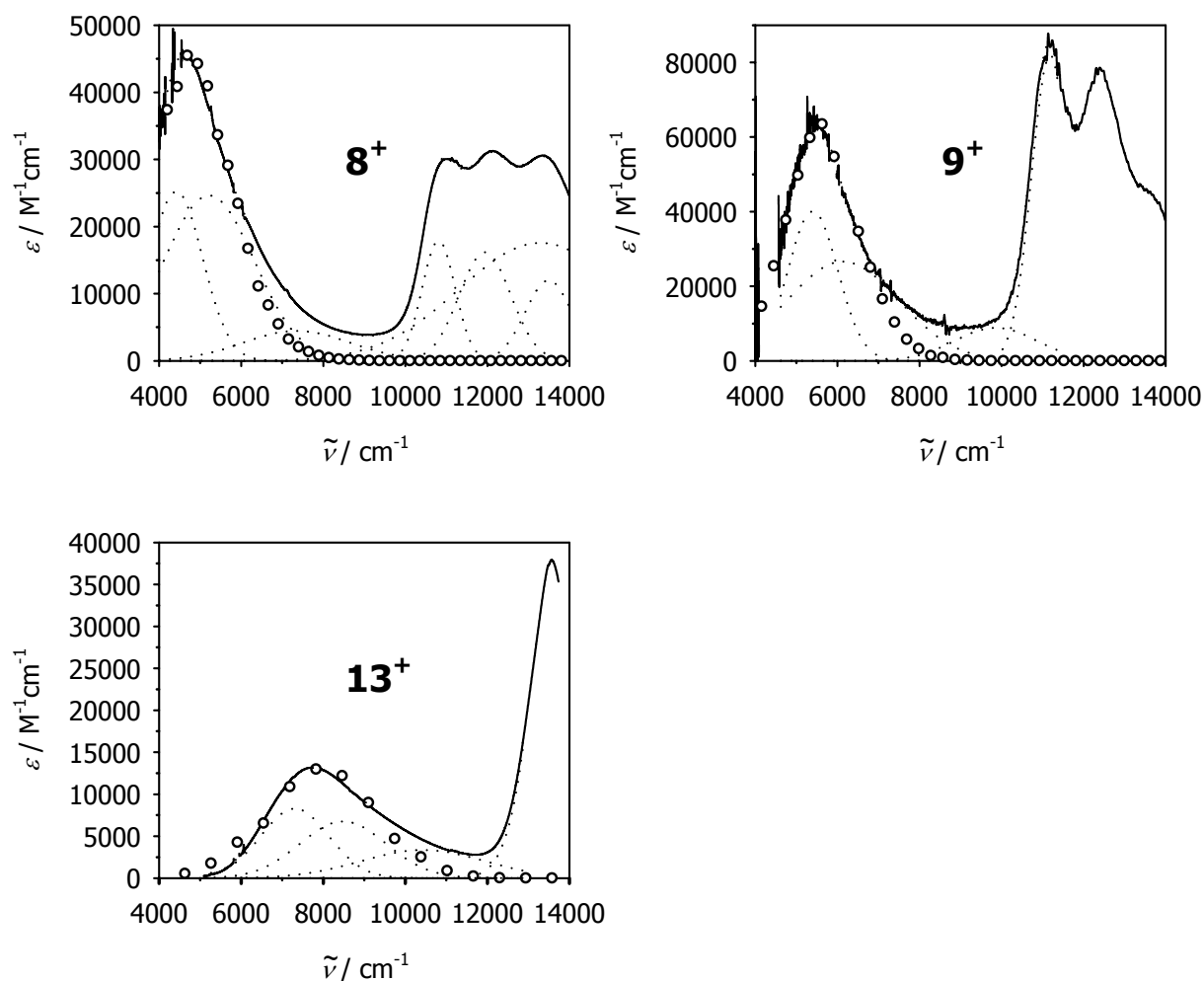


Abbildung 3-11: Experimentelle UV/Vis/NIR-Spektren (durchgezogene Linien) und simulierte Banden (Kreise) von 8^+ , 9^+ und 13^+ . Außerdem sind die aus der Dekonvolution der experimentellen Spektren ermittelten Gaußfunktionen (gestrichelt) abgebildet.

Ein anderes Verhalten zeigt sich dagegen bei 13^+ . Hier liegt der Zustand, an dem die Brücke oxidiert ist (C), energetisch wesentlich höher als der Zustand A. Die Reorganisationsenergien λ_A und λ_C sind mit denen von 12^+ vergleichbar.

3.6 Diskussion

In den in diesem Kapitel beschriebenen Bistriarylaminensystemen sollte durch Variation des Spacers die relative energetische Lage eines Zustandes, bei dem die Brücke oxidiert ist, schrittweise im Vergleich zu den Zuständen, an denen ein Triarylaminredoxzentrum das Radikal trägt, abgesenkt werden. Durch Beschreibung des Elektronentransfers mit Hilfe dreier diabatischer Zustände A, B und C wurden unter Anwendung der *Generalized Mulliken-Hush-*

Theorie aus den experimentellen UV/Vis/NIR-Spektren die elektronischen Kopplungen H_{AB} , H_{AC} und H_{BC} bestimmt. Sowohl die Kopplungen H_{AB} als auch H_{AC} variieren relativ stark in Abhängigkeit von der Brücke. Dies läßt darauf schließen, daß die energetische Lage der Brücke sowohl den *Superexchange*- als auch den *Hopping*-Mechanismus beeinflusst. Leicht oxidierbare Spacer wie z.B. die Dimethoxy-substituierte Brücke in 10^+ verstärken die Kopplungen H_{AB} und H_{AC} und sollten damit beide möglichen Mechanismen gleichermaßen begünstigen.

Die Annahme eines Dreiniveaumodells mit zwei voneinander unabhängigen Koordinaten x und y zeigt, daß der Brückenzustand in den Systemen 5^+ , 11^+ , $(11-Ca^{2+})^+$ und 12^+ deutlich höher liegt als die beiden diabatischen Zustände mit einem Triarylaminradikalkation. Bei 6^+ und 7^+ bereits eine energetische Absenkung und bei 10^+ liegt dieser Zustand sogar so niedrig, daß der Elektronentransfer sowohl nach einem *Superexchange* als auch nach einem *Hopping*-Mechanismus erfolgen kann. Bei den Verbindungen 8^+ und 9^+ , die einen Anthracenspacer enthalten, liegt der Brückenzustand deutlich tiefer als der Zustand mit einem oxidierten Triarylamin. Die Reorganisationsenergien der Triarylaminradikalkationzustände λ_A unterscheiden sich bei 5^+ , 6^+ , 7^+ , 10^+ , 11^+ , $(11-Ca^{2+})^+$ und nur wenig. Das kann damit begründet werden, daß die einzelnen Redoxzentren im Wesentlichen voneinander unabhängig sind und die positive Ladung an einem Triarylaminredoxzentrum lokalisiert ist. Durch die Variation des Spacers ergibt sich lediglich eine geringe Veränderung. Die Reorganisationsenergie der Brückenzustände λ_C hängt aber stark von der Art der Brücke ab. Auffallend ist hier die im Vergleich zu den anderen untersuchten Systemen sehr große Reorganisationsenergie des Brückenzustandes von 10^+ (9500 cm^{-1}). Das kann möglicherweise dadurch erklärt werden, daß bei der Oxidation des *p*-Dimethoxyphenylspacers eine starke Verzerrung von einer benzoiden hin zu einer chinoiden Struktur erfolgt.

3.7 Literatur

- [1] D. Segal, A. Nitzan, W. B. Davis, M. R. Wasielewski, M. A. Ratner, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 3817.
- [2] M. N. Paddon-Row, in *Electron Transfer in Chemistry, Vol. 3* (Hrsg.: V. Balzani), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, 179.
- [3] L. De Cola, P. Belser, in *Electron Transfer in Chemistry, Vol. 5* (Hrsg.: V. Balzani), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, 97.
- [4] K. Kilsa, J. Kajanus, A. N. Macpherson, J. Martensson, B. Albinsson, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3069.

- [5] J.-P. Launay, *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 386.
- [6] M. D. Newton, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 767.
- [7] S. F. Nelsen, R. F. Ismagilov, D. R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1924.
- [8] W. B. Davis, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7877.
- [9] W. B. Davis, W. A. Svec, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, *Nature* **1998**, *396*, 60.
- [10] D. S. Weiss, J. R. Cowdery, R. H. Young, in *Electron Transfer in Chemistry, Vol. 5* (Hrsg.: V. Balzani), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, 379.
- [11] H. Bässler, in *Semiconducting Polymers* (Hrsg.: G. Hadziioannou, P. F. van Hutten), Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, 365.
- [12] T. Herz, P. Gedeck, T. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1379.
- [13] G. Tollin, in *Electron Transfer in Chemistry, Vol. 4* (Hrsg.: V. Balzani), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, 202.
- [14] F. D. Lewis, in *Electron Transfer in Chemistry, Vol. 3* (Hrsg.: V. Balzani), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, 105.
- [15] B. Giese, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 631.
- [16] B. Giese, A. Biland, *Chem. Commun.* **2002**, 667.
- [17] W. B. Davis, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, *Chem. Phys.* **2002**, *281*, 333.
- [18] R. J. Cave, M. D. Newton, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 9213.
- [19] R. J. Cave, M. D. Newton, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *249*, 15.
- [20] M. D. Newton, R. J. Cave, *Mol. Electron.* **1997**, 73.
- [21] G. Nöll, *Dissertation*, Universität Regensburg, **2001**.
- [22] S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis* **1980**, 627.
- [23] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467.
- [24] T. Hundertmark, A. F. Littke, S. L. Buchwald, G. C. Fu, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1729.
- [25] J. F. Hartwig, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2154.
- [26] J. F. Hartwig, *Synlett* **1997**, 329.
- [27] J. P. Wolfe, S. Wagaw, J.-F. Marcoux, S. L. Buchwald, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 805.
- [28] M. Nishiyama, T. Yamamoto, Y. Koie, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 617.
- [29] T. Yamamoto, M. Nishiyama, Y. Koie, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2367.
- [30] M. Rudolph, S. W. Feldberg, *DigiSim 3.03a*, Bioanalytical Systems Inc., West Lafayette, IN, USA, **1994-2000**.
- [31] M. Levitus, M. A. Garcia-Garibay, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 8632.
- [32] B. Dick, G. Hohlneicher, *Chem. Phys. Lett.* **1981**, *83*, 615.
- [33] R. P. Steiner, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6861.

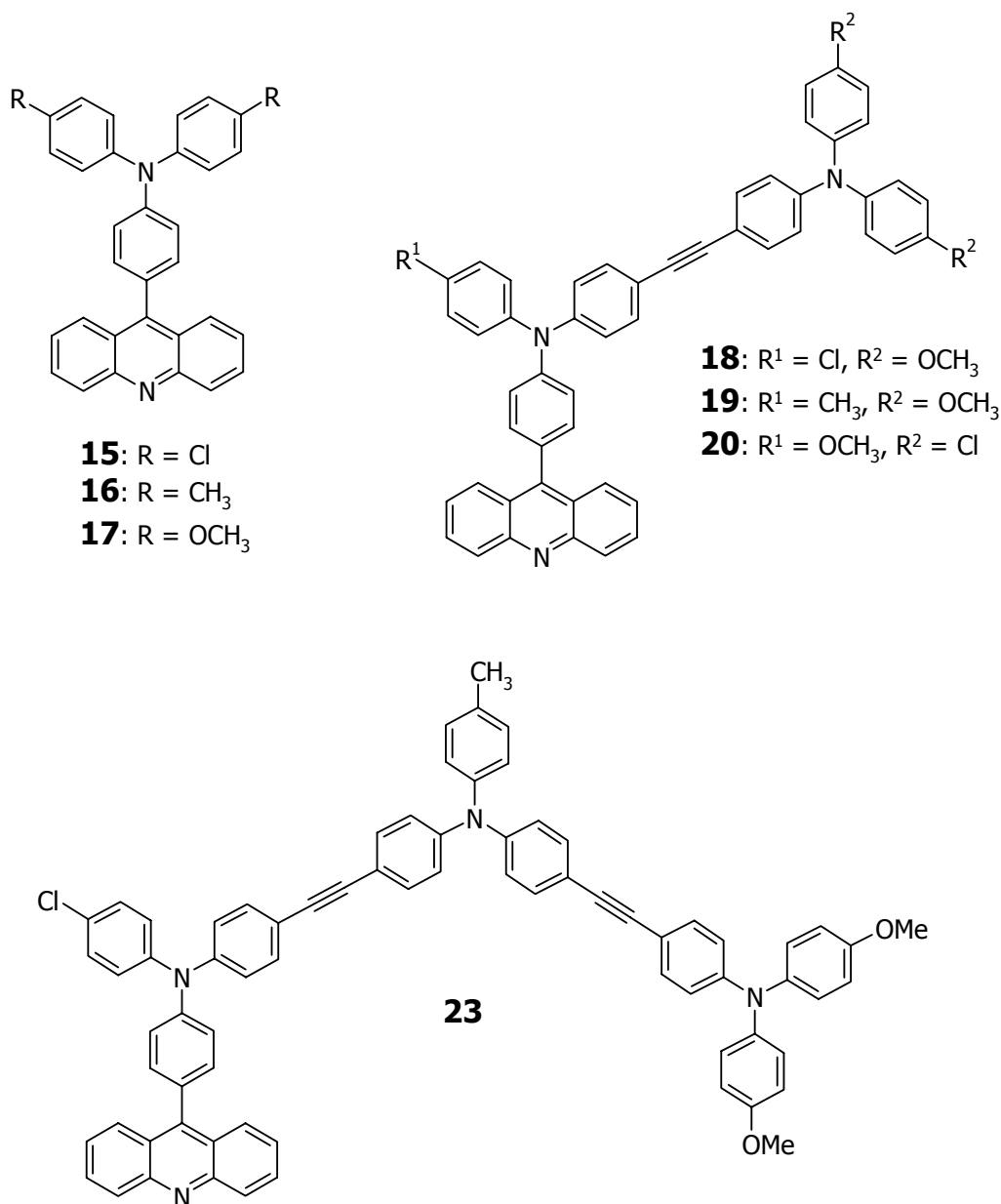
- [34] S. Dapperheld, E. Steckhan, K.-H. Grosse-Brinkhaus, T. Esch, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2557.
- [35] F. A. Neugebauer, S. Bamberger, W. R. Groh, *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 2406.
- [36] W. Schmidt, E. Steckhan, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 577.
- [37] T. Shida, *Electronic Absorption Spectra of Radical Ions*, Elsevier Science, Amsterdam, **1988**.
- [38] C. Lambert, G. Nöll, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8434.
- [39] N. S. Hush, *Coord. Chem. Rev.* **1985**, *64*, 135.
- [40] A. Okada, T. Bandyopadhyay, M. Tachiya, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 3509.
- [41] T. Bandyopadhyay, A. Okada, M. Tachiya, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 9630.
- [42] T. Motylewski, J. Najbar, M. Tachiya, *Chem. Phys.* **1996**, *212*, 193.
- [43] M. Fushiki, M. Tachiya, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *255*, 83.
- [44] S. F. Nelsen, R. F. Ismagilov, D. R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10213.

4 Elektronentransfer in Redoxkaskaden und Dendrimeren mit Triarylaminredoxzentren

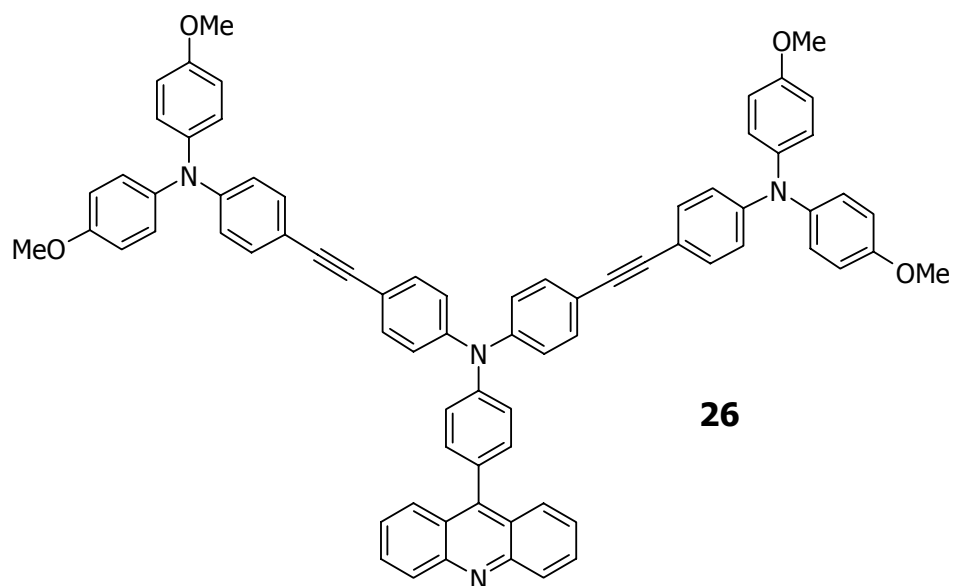
4.1 Einleitung

Einer der zentralen Schlüsselschritte der Photosynthese ist der Elektronentransfer entlang einer Kaskade von Redoxzentren mit abgestuften Redoxpotentialen.^[1, 2] Im einfachsten bekannten Reaktionszentrum photosynthetisierender Bakterien erfolgt diese Elektronenübertragung von einem Bakteriochlorophyll-„*Special-Pair*“ in mehreren Stufen auf ein Chinon-Acceptormolekül. Durch die Abstufung der Redoxpotentiale und die relativ starke Kopplung der am Elektronentransfer beteiligten Zentren erfolgt die Übertragung der Elektronen sehr effektiv über eine große Distanz. Der umgekehrte Prozeß, die Ladungsrekombination, ist dagegen aufgrund der großen Entfernung der Ladungszentren und der damit verbundenen kleinen Kopplung sehr langsam, wodurch ein langlebiger ladungstrennter Zustand entsteht. Zahlreiche Systeme wurden bisher untersucht, die diese Ladungstrennung und -rekombination in artifiziellen Photosynthese-Modellen nachahmen. In häufigen Fällen wurde hierbei im wesentlichen auf den natürlich vorkommenden Redoxzentren ähnliche Porphyrinsysteme zurückgegriffen, die ein Tuning der Redox Eigenschaften durch Metallkomplexierung zulassen.^[3-9]

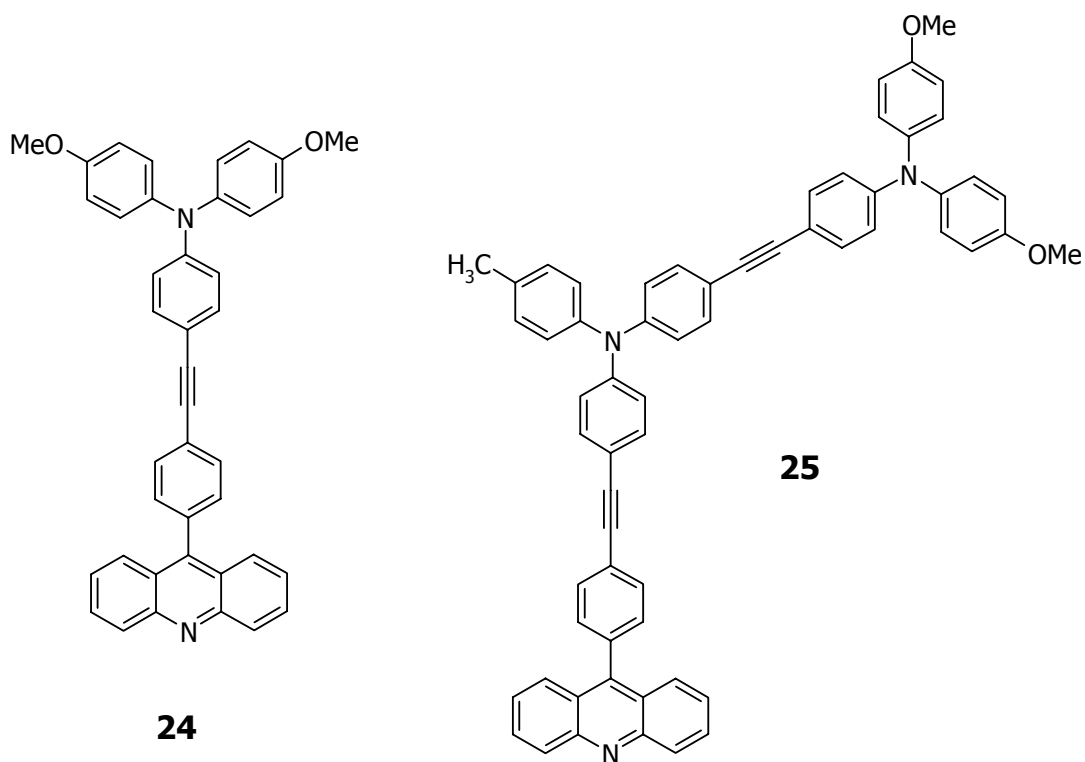
Da sich das Redoxpotential von Triphenylaminen in einfacher Weise durch Substituenten variieren läßt^[10], sollte es möglich sein, Redoxkaskaden basierend auf Triarylaminen mit abgestuften Redoxpotentialen zu synthetisieren und die involvierten Ladungstransferprozesse zu studieren. Dazu wurden die Systeme **15**, **16**, **17**, **18**, **19**, **20** und **23** dargestellt, die eine an ein Acridin-Fluorophor gebundene Triarylaminredoxkaskade enthalten. Die optische Anregung des Acridin-Chromophors sollte dann einen Elektronentransfer innerhalb der Redoxkaskade induzieren, der zu einem ladungstrennten Zustand führen sollte. Die Verwendung von Acridinen als Acceptor scheint hier besonders vorteilhaft, da deren photophysikalische Eigenschaften, insbesondere deren Emissionsverhalten, bereits gut untersucht sind.^[11] Der Elektronentransfer innerhalb der Kaskaden kann dann durch Löschen der Acridinmission untersucht werden. Dabei wurden bei **18**, **19** und **23** die Redoxpotentiale der Triarylaminredoxzentren so abgestimmt, daß sie vom direkt an das Acridinfluorophor gebundenen Triarylamin nach außen hin abnehmen und somit ein (schrittweise erfolgreicher) Elektronentransfer innerhalb der Kaskade beobachtet werden sollte. Bei **20** dagegen läßt sich das dem Acridin benachbarte Aminzentrum leichter oxidieren als das äußerste Triarylamin und ein Elektronentransfer sollte daher innerhalb der Kaskade nicht stattfinden.



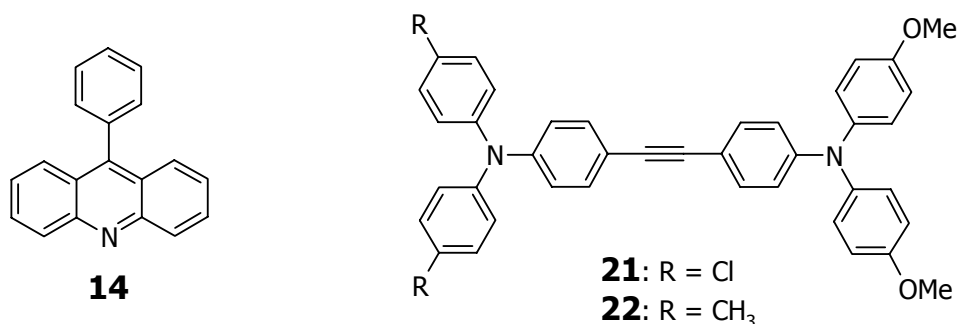
Triarylamine erlauben außerdem die Synthese von verzweigten Strukturen wie z.B. **26**. An solchen Systemen kann z.B. untersucht werden, ob der Elektronentransfer innerhalb nur eines Astes erfolgt oder die Ladung gleichmäßig auf beide Äste verteilt ist. Derartige auf Triarylaminen basierende dendrimere Systeme, die einen radialen Redoxgradienten aufweisen, wurden z.B. von *Blackstock*^[12], *Hartwig*^[13], *Moore*^[14, 15] und *Thayumanavan*^[16, 17] studiert, es sind aber auch Dendrimere mit Redoxgradienten auf der Basis von Viologen bekannt.^[18]



Zusätzlich wurden die Systeme **24** und **25** synthetisiert, bei denen die Kopplung zwischen dem Acridinchromophor und der Kaskade unterschiedlich zu den Verbindungen **17** und **19** ist.

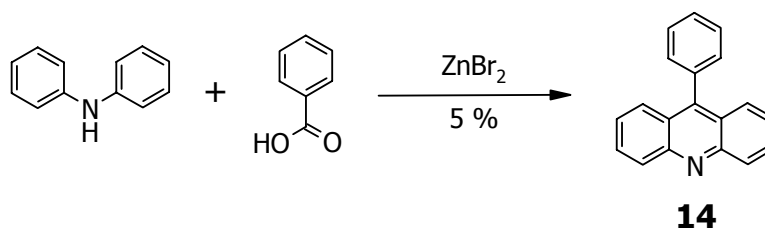


Zum Vergleich wurden zusätzlich die Verbindungen **14**, **21**^[19] und **22**^[19] untersucht, die nur den Acridin-Acceptor bzw. eine Aminkaskade enthalten.

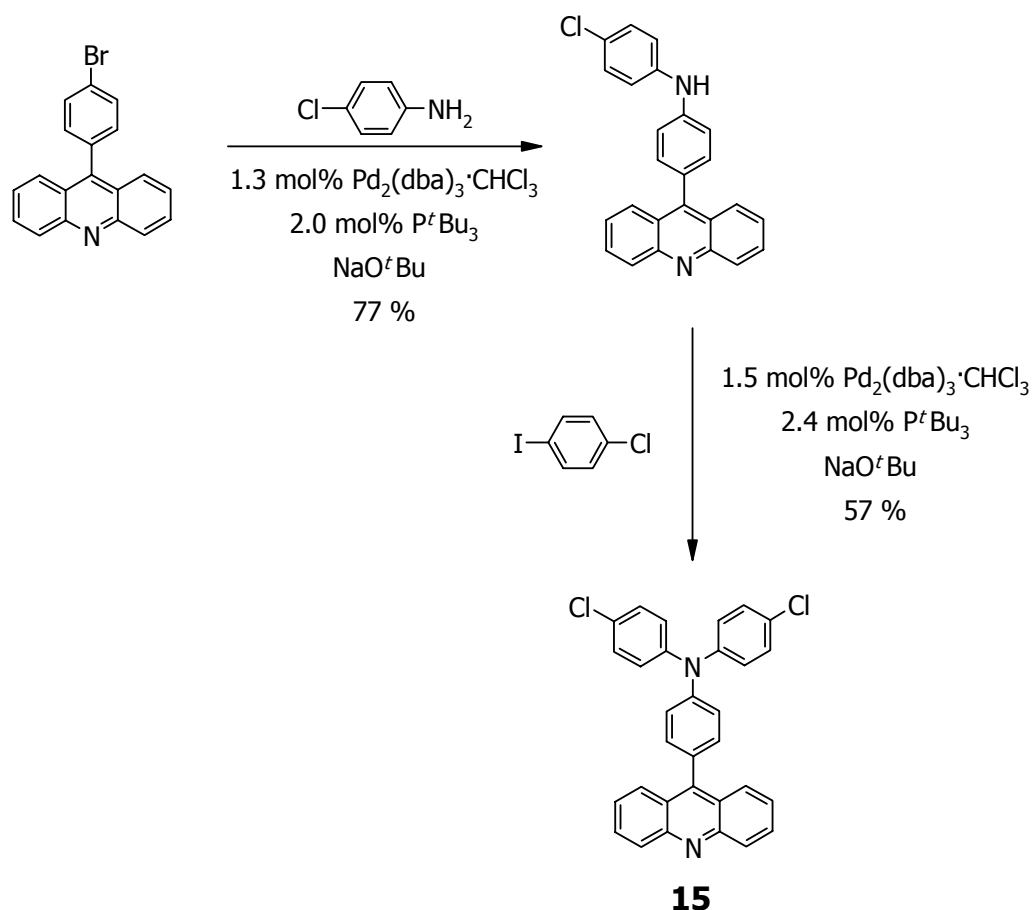


4.2 Synthese

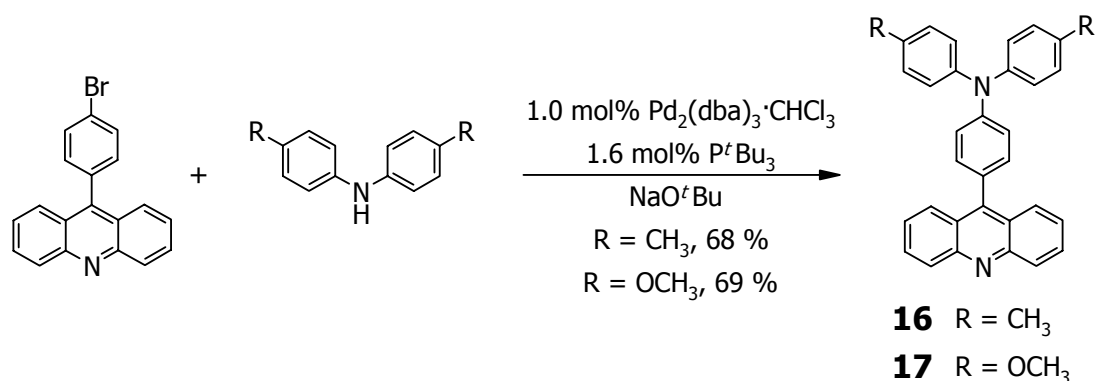
In Anlehnung an Lit.^[20, 21] wurde **14** durch Kondensation von Diphenylamin mit Benzoesäure in Gegenwart von Zinkbromid synthetisiert, wobei allerdings die Ausbeute mit 5 % sehr gering war.



Die Darstellung von **15** erfolgte ausgehend von 9-(4-Bromphenyl)acridin in zwei Stufen durch Palladium-katalysierte Aminierungen nach *Hartwig* und *Buchwald*^[22-26] zunächst mit 4-Chloranilin und anschließend mit 4-Chloriodbenzol in guten Ausbeuten. 9-(4-Bromphenyl)acridin wurde dabei durch Kondensation von 4-Brombenzoesäure mit Diphenylamin in Gegenwart von Zinkbromid bei 200 °C hergestellt.^[20, 21] Im Gegensatz zur Originalliteratur, in der Zinkchlorid verwendet wurde, erfolgte hier der Einsatz von Zinkbromid, da sich aus Ergebnissen von ¹H-NMR- und Massenspektrometrieexperimenten zeigte, daß mit Zinkchlorid als Nebenprodukt das entsprechende 9-(4-Chlorphenyl)acridin auftritt.

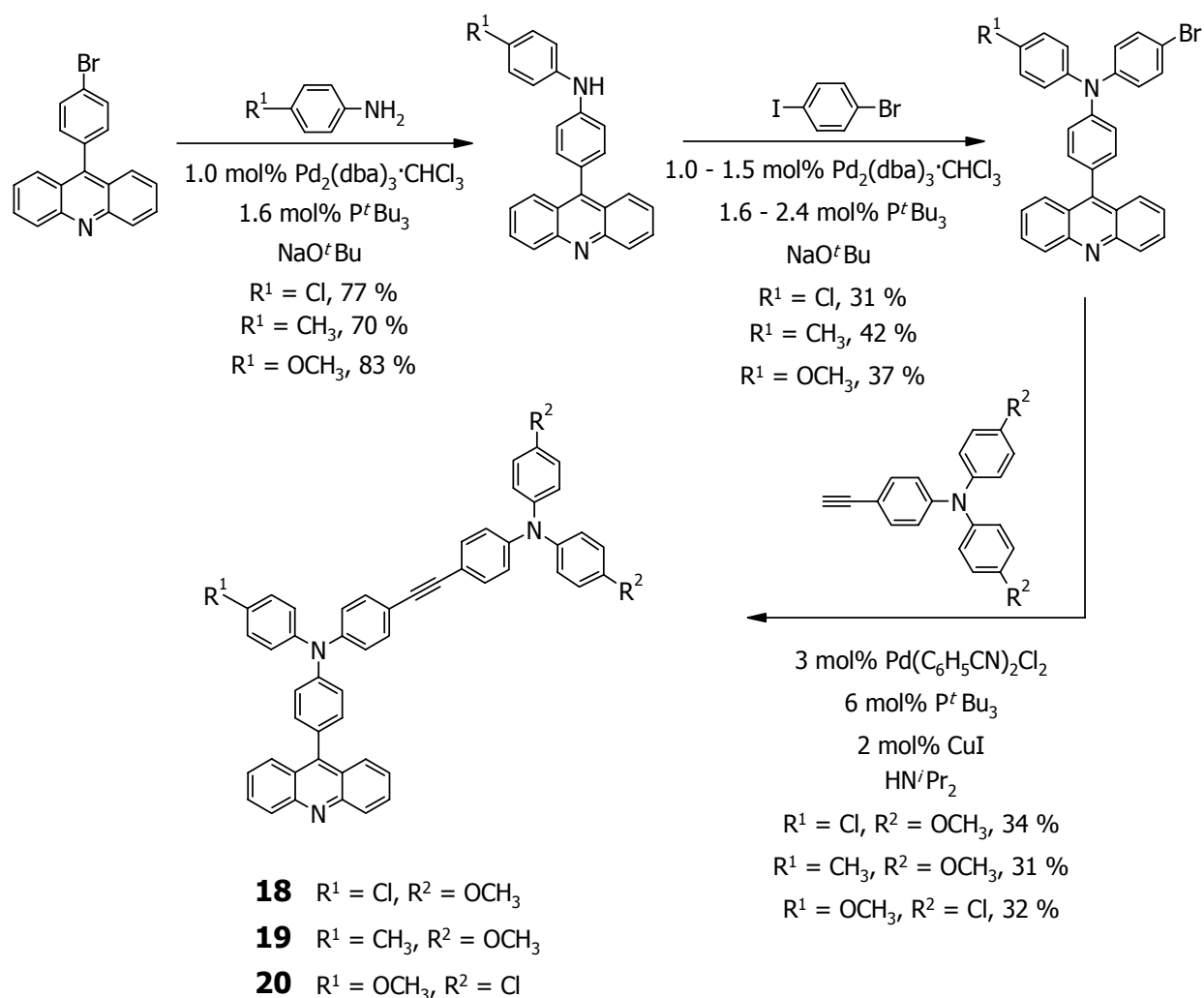


Die Verbindungen **16** und **17** wurden ebenfalls durch Palladium-katalysierte Aminierungen von 9-(4-Bromphenyl)acridin mit den entsprechend substituierten Diphenylaminen in guten Ausbeuten synthetisiert.

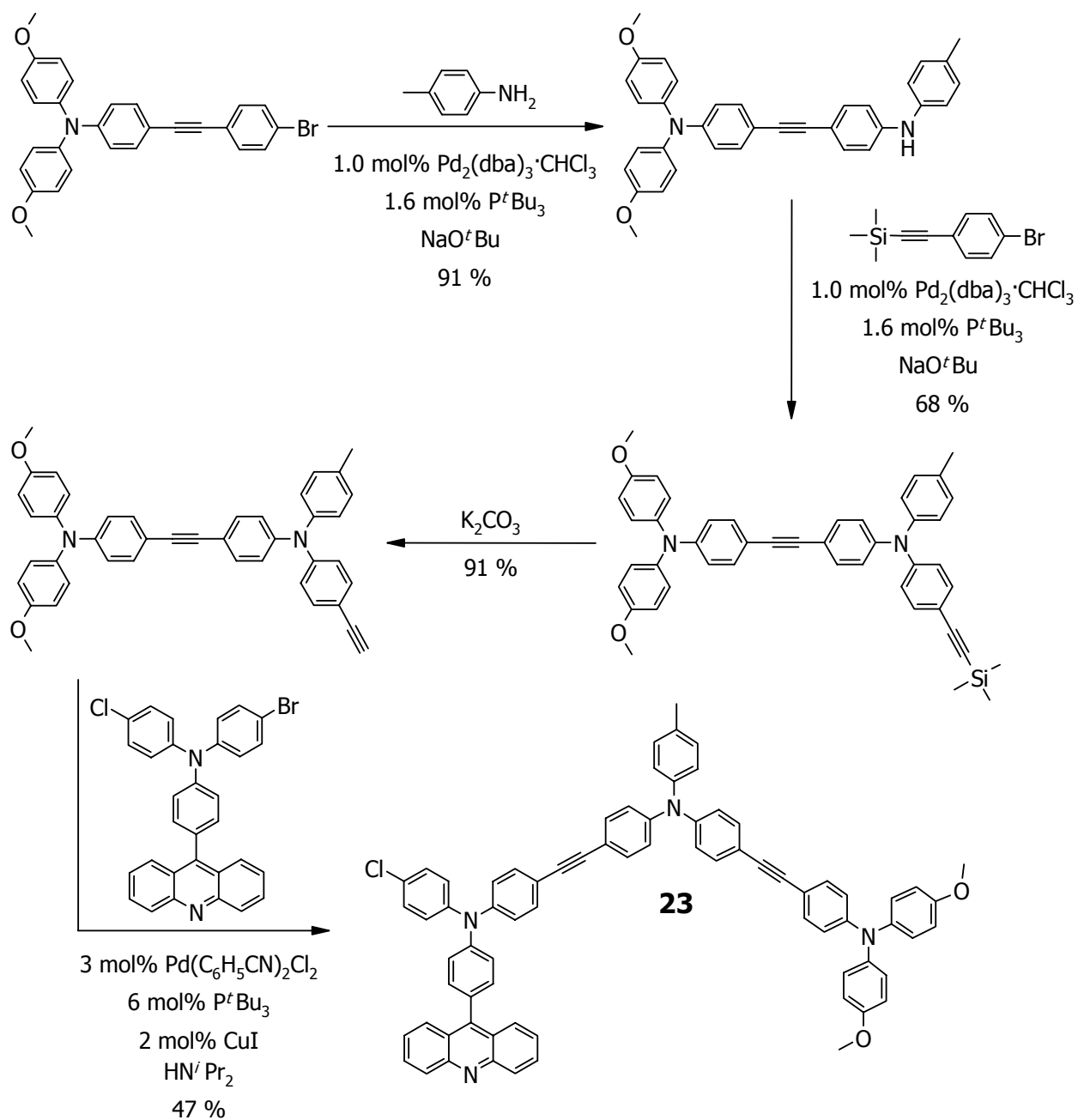


Zur Synthese von **18**, **19** und **20** wurde zunächst in zwei Stufen wiederum ausgehend von 9-(4-Bromphenyl)acridin mit Hilfe von Palladium-katalysierten Kupplungen ein Triarylamin-substituiertes Acridin dargestellt, das neben den entsprechenden Resten R¹ = Cl, CH₃ und OCH₃ einen Bromsubstituenten enthält, wobei im ersten Schritt die Kupplung mit dem entsprechend

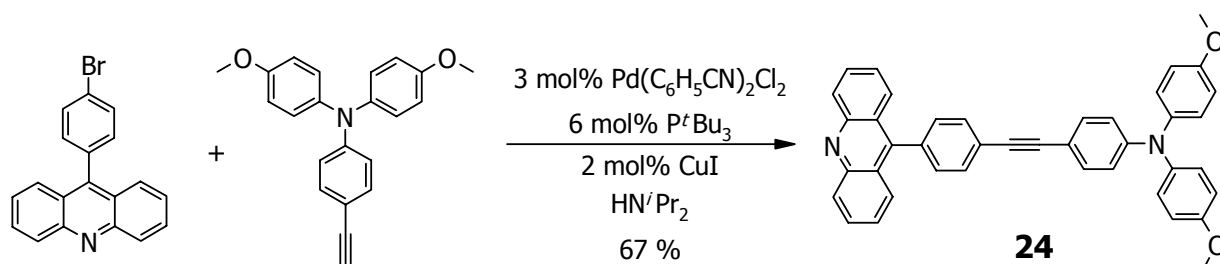
substituierten Anilinderivat in guten Ausbeuten, die folgende Kupplung mit 4-Bromiodbenzol lediglich in moderaten Ausbeuten erfolgte. Anschließend wurden **18**, **19** und **20** in einer Hagihara-Kupplung^[27-29] mit dem entsprechend modifizierten Triphenylamin in passablen Ausbeuten synthetisiert.



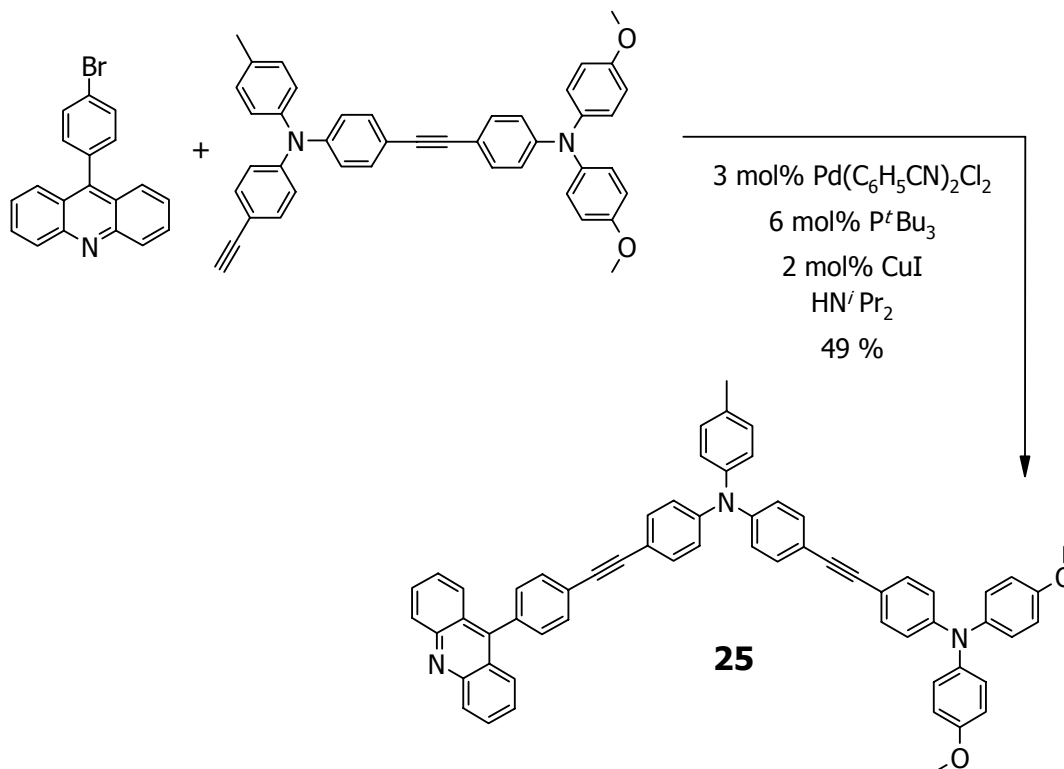
Die Darstellung von **23** wurde ausgehend von *N*-(4-(4-Bromphenyl)ethinylphenyl)-*N,N*-di(4-methoxyphenyl)amin (Synthese siehe *Kapitel 3*) durch Palladium-katalysierte Aminierungen mit *p*-Toluidin und 4-(Trimethylsilylethinyl)brombenzol (dargestellt durch Hagihara-Kupplung von 4-Bromiodbenzol mit Trimethylsilylacetylen), anschließende Abspaltung der Trimethylsilylschutzgruppe mit Kaliumcarbonat und schließlich durch Hagihara-Kupplung mit 9-(4-(*N*-(4-Bromphenyl)-*N*-(4-chlorphenyl)amino)phenyl)acridin durchgeführt. Bei allen Syntheseschritten waren die Ausbeuten dabei gut bis sehr gut.



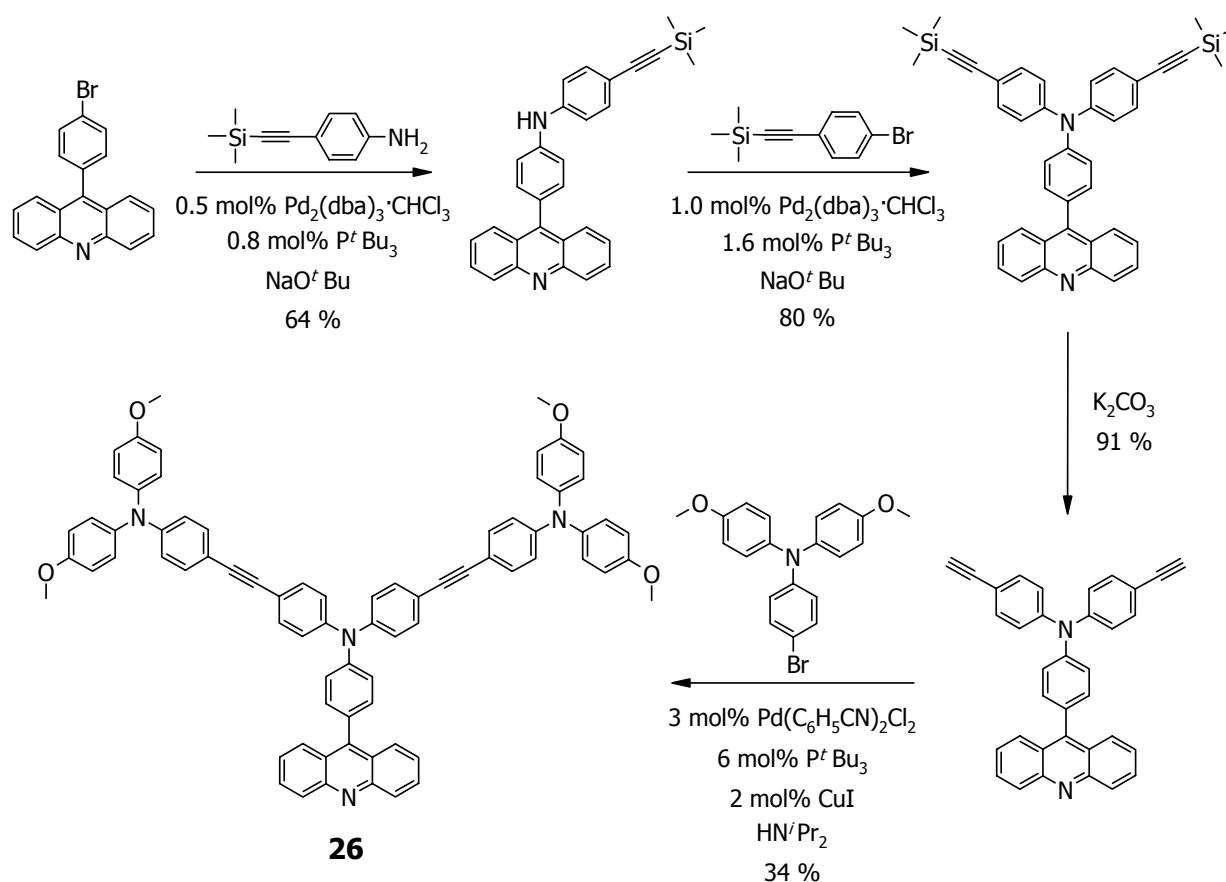
Verbindung **24** wurde durch Palladium-katalysierte Kupplung von 9-(4-Bromphenyl)acridin mit *N,N*-Di(4-methoxyphenyl)-*N*-(4-ethinylphenyl)amin mit einer Ausbeute von 67 % hergestellt.



Die Darstellung von **25** erfolgte durch *Hagihara*-Kupplung von 9-(4-Bromphenyl)acridin mit der bei der Synthese von **23** erhaltenen Zwischenstufe.



Bei **26** erfolgte zunächst durch Aminierungsreaktionen von 9-(4-Bromphenyl)acridin mit 4-(Trimethylsilylethynyl)anilin (hergestellt durch *Hagihara*-Kupplung von 4-Bromanilin mit Trimethylsilylacetylen) und anschließende Abspaltung der Trimethylsilylschutzgruppen die Synthese einer Diethynyl-substituierten Zwischenstufe, die schließlich mit *N*-(4-Bromphenyl)-*N,N*-di(4-methoxyphenyl)amin in brauchbaren Ausbeuten gekuppelt wurde.



4.3 Röntgenstrukturen von 17 und 24

Von **17** konnte durch Eindampfen einer Lösung in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ bei Zimmertemperatur ein Kristall gezüchtet werden, der für die Röntgenstrukturanalyse geeignet war. Die wichtigsten Daten der Kristallstruktur sind in *Tabelle 4-1* zusammengefasst. *Tabelle 4-2* enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel. Die Summe der Bindungswinkel am Aminstickstoff beträgt 360° , das Aminzentrum ist also trigonal planar koordiniert. Die Bindungslängen entsprechen den Werten, die für Einfachbindungen und aromatische Systeme zu erwarten sind. Die Substituenten am Aminstickstoff sind propellerartig angeordnet. Während aber die Ebene, die durch die Bindungen am Aminstickstoffatom aufgespannt wird, gegen den zentralen Phenylring mit ca. $10 - 11^\circ$ nur geringfügig verdrillt ist, sind die beiden Anisylreste dagegen mit $70 - 76^\circ$ stark aus dieser Ebene gedreht. Der zentrale Phenylring ist gegen den Acridinrest um ca. 83.5° verdreht, so daß nur eine vergleichsweise geringe Wechselwirkung zwischen dem Acridinrest und dem Triphenylaminrest bestehen sollte (die Ebene des trigonal planar koordinierten Triphenylamins ist ca. 70° gegen den Acridinrest verdrillt).

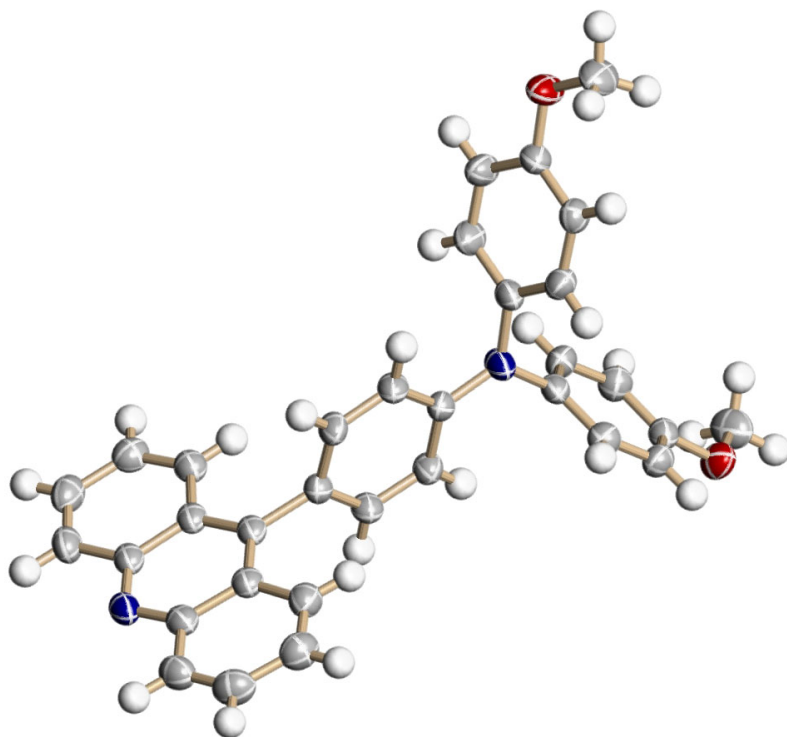
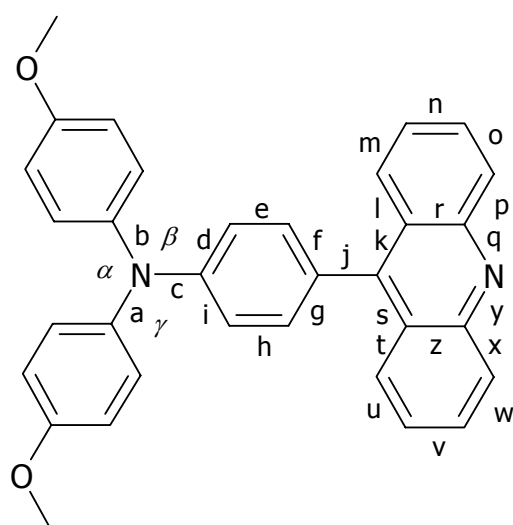


Abbildung 4-1: ORTEP-Plot der Röntgenstruktur von 17 (Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit)

Tabelle 4-1: Daten der Röntgenstruktur von 17

	17
Raumgruppe	P2 ₁ /c
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i>	8.35 Å, 30.31 Å, 9.83 Å
α , β , γ	90°, 92.70°, 90°
<i>Z</i>	4
molekulare Punktgruppe	C ₁

Tabelle 4-2: Ausgewählte Bindungswinkel und -längen der Röntgenstruktur von **17**

17	
α	116.28(9)°
β	121.19(9)°
γ	122.53(9)°
a	1.4355(15) Å
b	1.4365(15) Å
c	1.3903(14) Å
d	1.4004(16) Å
e	1.3844(16) Å
f	1.3870(16) Å
g	1.3929(16) Å
h	1.3838(16) Å
i	1.3995(16) Å
j	1.4968(15) Å
k	1.4050(16) Å
l	1.4265(17) Å
m	1.3592(17) Å
n	1.4170(19) Å
o	1.3575(19) Å
p	1.4287(17) Å
q	1.3432(16) Å
r	1.4373(15) Å
s	1.4026(16) Å
t	1.4262(17) Å
u	1.3567(19) Å
v	1.420(2) Å
w	1.358(2) Å
x	1.4240(17) Å
y	1.3461(16) Å
z	1.4320(16) Å

Bei **24** wurde ein Kristall für die Röntgenstrukturanalyse durch Eindampfen einer Lösung in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ bei Zimmertemperatur erhalten. Pro Molekül kristallisiert **24** dabei mit zwei Molekülen Methanol aus, wobei eines dieser Methanolmoleküle im Kristall eine Wasserstoffbrücke zu einem Acridinrest ausbilden kann (O-N-Distanz: ca. 2.8 Å). Die wichtigsten Daten der Röntgenstruktur sind in *Tabelle 4-3* zusammengefasst, *Tabelle 4-4* enthält ausgewählte Bindungswinkel und -längen. Die Summe der Bindungswinkel am Stickstoffatom

des Triarylaminzentrums beträgt ca. 359° , das Aminzentrum ist also nahezu planar. Auch hier liegen die Bindungslängen im Bereich der Werte, die für Einfachbindungen und aromatische Systeme sowie für C-C-Dreifachbindungen typisch sind. Die Arylsubstituenten am Aminstickstoff sind propellerartig angeordnet. Der Phenylrest ist dabei mit ca. 26° am geringsten aus der Ebene gedreht, die durch die Bindungen am Aminstickstoff aufgespannt wird, die beiden Anisylreste sind mit 38° bzw. 54° deutlich stärker aus dieser Ebene gedreht. Die beiden Phenyleneinheiten, die das Aminzentrum mit dem Acridinrest verknüpfen, stehen fast senkrecht aufeinander (ca. 88°). Der Acridinrest ist gegen die Phenylengruppe der Phenylacridineinheit mit ca. 61° deutlich geringer verdrillt als bei **17**. Im Gegensatz zu **17** ist die Verdrillung die Ebene, die durch die Substituenten am trigonal planar koordinierten Aminzentrum mit ca. 6° nur gering gegen die Acridingruppe verdrillt.

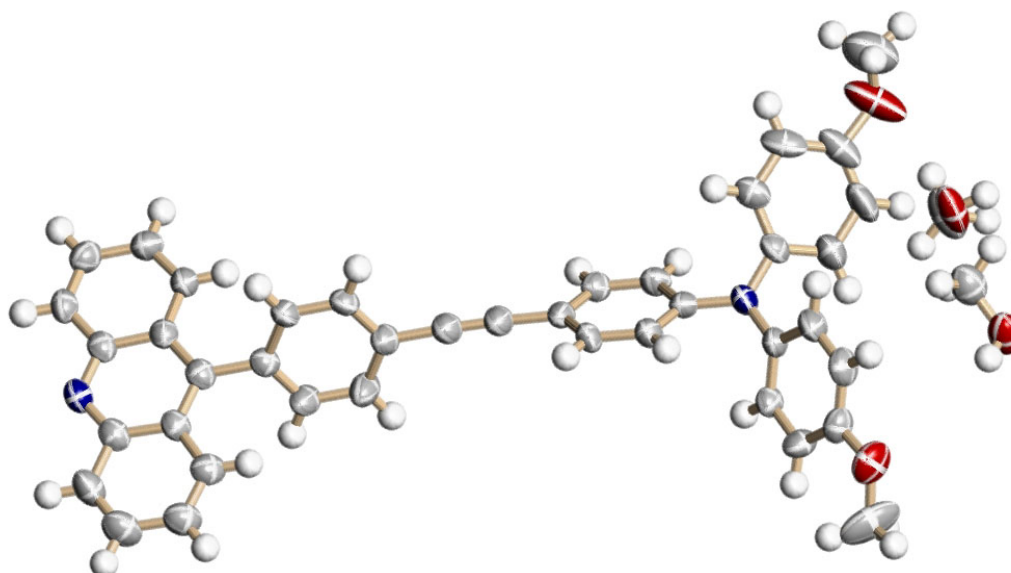
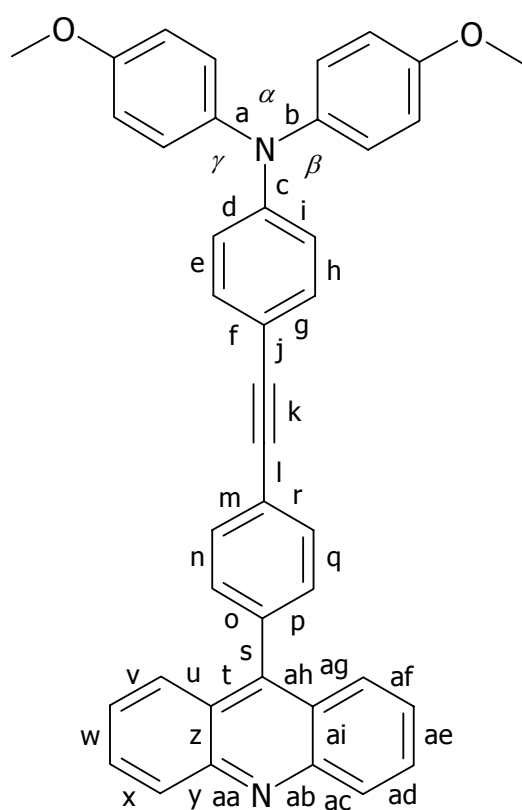


Abbildung 4-2: ORTEP-Plot der Röntgenstruktur von **17** (Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit)

Tabelle 4-3: Daten der Röntgenstruktur von **24**

	24
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a, b, c	9.77 Å, 13.21 Å, 15.50 Å
α, β, γ	$65.97^\circ, 86.34^\circ, 69.67^\circ$
Z	2
molekulare Punktgruppe	C_1

Tabelle 4-4: Ausgewählte Bindungswinkel und -längen der Röntgenstruktur von **24**

24	
α	118.1(5)°
β	121.6(5)°
γ	119.2(5)°
a	1.424(7) Å
b	1.421(7) Å
c	1.399(7) Å
d	1.391(8) Å
e	1.381(8) Å
f	1.393(8) Å
g	1.402(8) Å
h	1.369(8) Å
i	1.413(8) Å
j	1.446(8) Å
k	1.194(9) Å
l	1.441(8) Å
m	1.403(8) Å
n	1.376(9) Å
o	1.388(8) Å
p	1.389(8) Å
q	1.380(8) Å
r	1.393(8) Å
s	1.493(8) Å
t	1.403(8) Å
u	1.426(8) Å
v	1.358(9) Å
w	1.412(10) Å
x	1.353(10) Å
y	1.433(9) Å
z	1.426(8) Å
aa	1.348(8) Å
ab	1.341(8) Å
ac	1.417(8) Å
ad	1.356(9) Å
ae	1.417(9) Å
af	1.359(8) Å
ag	1.426(8) Å
ah	1.416(8) Å
ai	1.439(8) Å

4.4 Cyclovoltammetrie

In *Tabelle 4-5* sind die Ergebnisse der cyclovoltammetrischen Experimente von **15** - **26** in CH_2Cl_2 / TBAHFP zusammengefaßt. Alle Verbindungen zeigen bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten (250 mVs^{-1}) reversible Oxidationen der Triarylaminredoxzentren. Bei kleiner Vorschubgeschwindigkeit (30 mVs^{-1}) und auch unter Dünnschichtbedingungen ist die Oxidation des Triarylaminzentrums, das am nächsten zur Acridingruppe liegt, nicht mehr reversibel. Die Lage der Halbstufenpotentiale ist dabei wie zu erwarten von den Substituenten an den Triphenylaminzentren abhängig. Die Substitution mit zwei Methoxygruppen führt dazu, daß die Oxidation bei sehr niedrigem Potential erfolgt (nahezu konstant bei 240 - 290 mV vs Fc/Fc^+). Lediglich bei **20**, bei dem das entsprechende Aminzentrum nur eine Methoxygruppe trägt, liegt die Oxidation bei deutlich höherem Potential (400 mV). Auch bei Substitution mit Methyl- bzw. Chlorsubstituenten erfolgt die Oxidation bei höherem Potential und liegt bei ca. 460 - 530 mV (Methylsubstitution) bzw. bei 620 - 690 mV (Chlorsubstitution). Die Oxidation des zentralen Triphenylamins in **26** erfolgt ebenso bei ca. 630 mV vs Fc/Fc^+ , dieses Aminzentrum ist damit also etwa mit einem Chlor-substituierten Triphenylamin vergleichbar. Insgesamt zeigt sich, daß sich die Redoxpotentiale sehr gut durch Substitution der Triphenylaminzentren modifizieren lassen und sich somit die gewünschte Abstufung der elektronischen Niveaus in den Kaskaden erreichen läßt.

Tabelle 4-5: Oxidations- und Reduktionspotentiale vs Fc/Fc^+ von **15** - **20** und **23** - **26** in CH_2Cl_2 / 0.1 M TBAHFP, $\nu = 250 \text{ mVs}^{-1}$

	$E_{1/2}^{\text{red}}$ / mV	$E_{1/2}^{\text{ox},1}$ / mV	$E_{1/2}^{\text{ox},2}$ / mV	$E_{1/2}^{\text{ox},3}$ / mV	$E_{1/2}^{\text{ox},4}$ / mV
15	-1730 ^[a]			690	1320 ^[a]
16	-2080 ^[a]		460		
17	-2140 ^[a]	290			1020 ^[a]
18	-2160 ^[a]	260		640	1120 ^[a]
19	-2130 ^[a]	250	530		1100 ^[a]
20	-2150 ^[a]	400		620	
23	-2160 ^[a]	240	480	680	1030 ^[a]
24	-2180 ^[a]	290			1020 ^[a]
25	-2170 ^[a]	250	520		1110 ^[a]
26	-2160 ^[a]	270 ^[b]		630	1050 ^[a]

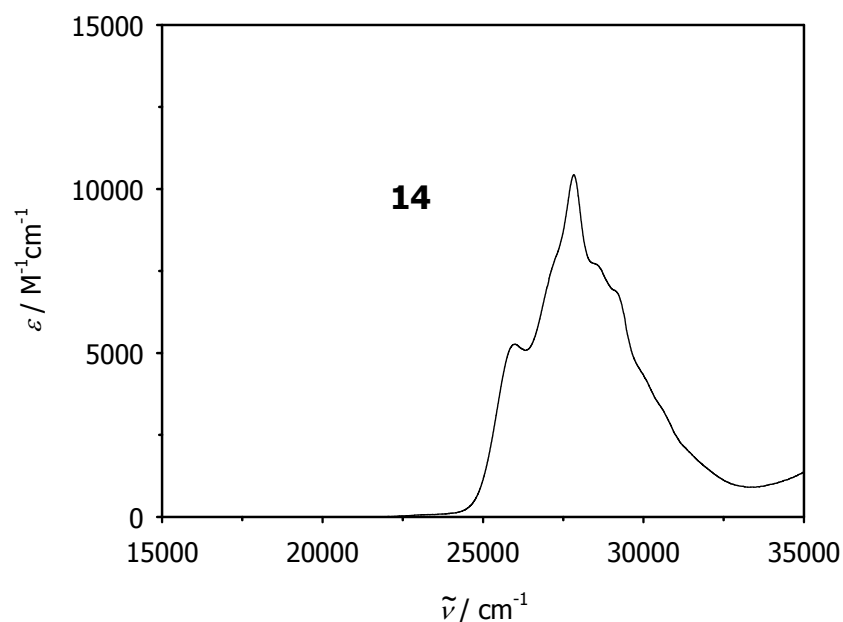
[a] irreversibler Prozeß, Peakpotential [b] nicht aufgelöste Welle im CV, entspricht der Übertragung von $2e^-$

Neben diesen Oxidationen sind bei allen Verbindungen weitere Redoxprozesse zu beobachten, die zum einen auf die irreversible Reduktion des Acridinrestes bzw. die irreversible Oxidation eines Triphenylaminrestes zum Dikation zurückzuführen sind. Die Reduktion liegt dabei bei **17** - **26** nahezu konstant bei ca. -2150 mV, lediglich bei **15** und **16** erfolgt die Reduktion bei deutlich geringerem Potential.

4.5 Triarylamin-substituierte Acridine **15**, **16** und **17**

4.5.1 UV-Spektroskopie

Zunächst soll hier das Absorptionsspektrum von 9-Phenylacridin (**14**) diskutiert werden. **14** zeigt im UV/Vis-Spektrum bei 27800 cm^{-1} ($\varepsilon = 10300\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) eine Absorptionsbande mit ausgeprägter Schwingungsfeinstruktur (*Abbildung 4-3*). Diese Bande wird durch π - π^* -Übergänge hervorgerufen, die entlang der langen bzw. der kurzen Achse des Acridinrestes polarisiert sind.^[11, 30, 31]



*Abbildung 4-3: UV/Vis-Spektrum von **14** in CH_2Cl_2*

Neben dieser für Acridin typischen Bande treten in den Absorptionsspektren von **15**, **16** und **17** weitere Banden auf (*Abbildung 4-4*). Bei ca. $32000 - 34000\text{ cm}^{-1}$ ist eine für Triarylamine charakteristische Absorption zu beobachten. Daneben ist eine schwach solvensabhängige Bande bei ca. 24500 cm^{-1} (**17**) bzw. 25000 cm^{-1} (**16**) vorhanden, die einem *Charge-transfer* vom Triarylaminrest zum Acridinsubstituenten zugeordnet werden kann. Bei **15** wird diese Bande von

der feinstrukturierten Acridinbande stark überlagert. Die zunehmende bathochrome Verschiebung der *Charge-transfer*-Bande von **15** nach **17** kann durch die größere Donorstärke des Triarylaminrestes erklärt werden, die durch den Austausch von Chlor-Substituenten gegen Methoxygruppen erreicht wird. Die spektroskopischen Daten von **15**, **16** und **17** sind in Abhängigkeit vom Lösungsmittel in den *Tabellen 4-6*, *4-7* und *4-8* zusammengefasst.

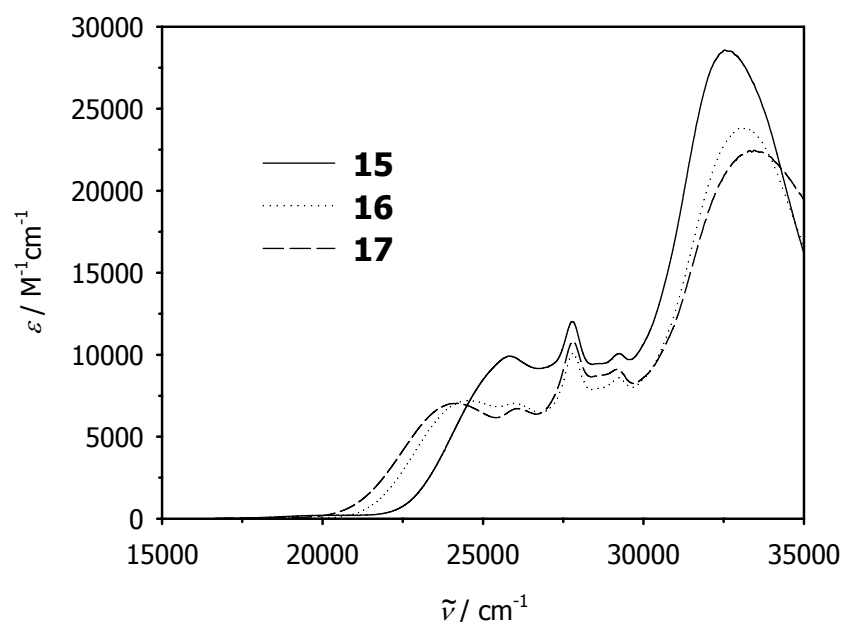


Abbildung 4-4: Absorptionsspektren von 15, 16 und 17 in CH₂Cl₂

Table 4-6: UV-Absorptionsmaxima und Extinktionskoeffizienten von 15

	$\tilde{\nu}_{\text{abs}} / \text{cm}^{-1}$ ($\epsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	$\tilde{\nu}_{\text{abs}} / \text{cm}^{-1}$ ($\epsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	$\tilde{\nu}_{\text{abs}} / \text{cm}^{-1}$ ($\epsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)
C ₆ H ₁₂	26200 (10400)	27800 (12200)	32700 (25500)
Bu ₂ O	26100 (10300)	27800 (12200)	32700 (26500)
MTBE	26200 (10600)	27800 (12700)	32900 (27400)
1,4-Dioxan	25900 (9980)	27800 (11700)	32700 (27000)
Et ₂ O	26100 (10700)	27800 (13000)	32900 (28000)
EtOAc	26000 (10200)	27800 (12300)	32900 (27800)
THF	26000 (9950)	27800 (11600)	32700 (27100)
CH ₂ Cl ₂	25800 (9780)	27800 (11900)	32700 (28400)
DMF	25900 (8980)	27800 (10900)	32700 (26100)
DMSO	25700 (8560)	27800 (10600)	32700 (25000)

Tabelle 4-7: UV-Absorptionsmaxima und Extinktionskoeffizienten von **16**

	$\tilde{\nu}_{\text{abs}} / \text{cm}^{-1}$ ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$\tilde{\nu}_{\text{abs}} / \text{cm}^{-1}$ ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$\tilde{\nu}_{\text{abs}} / \text{cm}^{-1}$ ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
C ₆ H ₁₂	25100 (9050)	27800 (10200)	33100 (25800)
Bu ₂ O	25100 (8490)	27800 (10200)	33200 (25500)
MTBE	25300 (8640)	27800 (10500)	33300 (25800)
1,4-Dioxan	24900 (8030)	27800 (10100)	33200 (24800)
Et ₂ O	25300 (8210)	27900 (10300)	33300 (25100)
EtOAc	25200 (8100)	27900 (10300)	33400 (25000)
THF	24900 (7810)	27800 (10200)	33300 (25200)
CH ₂ Cl ₂	24600 (7160)	27800 (9960)	33100 (23700)
DMF	24700 (7710)	27900 (10700)	33300 (25600)
DMSO	24400 (6550)	27800 (9540)	33600 (24300)

Tabelle 4-8: UV-Absorptionsmaxima und Extinktionskoeffizienten von **17**

	$\tilde{\nu}_{\text{abs}} / \text{cm}^{-1}$ ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$\tilde{\nu}_{\text{abs}} / \text{cm}^{-1}$ ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$\tilde{\nu}_{\text{abs}} / \text{cm}^{-1}$ ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
C ₆ H ₁₂	24700 (6700)	27800 (8860)	33600 (19800)
Bu ₂ O	24600 (6830)	27900 (9290)	33700 (20600)
MTBE	24600 (7270)	27900 (10200)	33700 (22000)
1,4-Dioxan	24400 (7410)	27900 (10700)	33800 (23000)
Et ₂ O	24700 (7580)	27900 (10900)	33800 (23400)
EtOAc	24600 (7630)	27900 (11000)	33900 (23600)
THF	24300 (7070)	27800 (10500)	33800 (22300)
CH ₂ Cl ₂	24100 (6940)	27800 (10700)	33400 (22300)
DMF	24200 (6880)	27900 (10400)	34000 (22100)

4.5.2 Emissionsspektroskopie

Die Verbindungen **15**, **16** und **17** zeigen in der Fluoreszenzspektroskopie ein sehr ähnliches Verhalten. In allen Fällen tritt eine einzige stark solvensabhängige Emissionsbande auf (*Abbildungen 4-5*, *4-6* und *4-7*), wobei das Emissionsmaximum mit steigender Lösungsmittelpolarität langwellig verschoben ist. In Cyclohexan ist zudem in allen Fällen eine Schwingungsfineinstruktur der Emissionsbande zu beobachten. Die starke Solvensabhängigkeit der Fluoreszenz weist auf einen CT-Zustand hin, aus dem die Emission erfolgt. In *Tabelle 4-9* sind die lösungsmittelabhängigen Emissionsmaxima von **15** zusammengefasst, *Tabelle 4-10* enthält die entsprechenden Daten von **16** bzw. *Tabelle 4-11* von **17**.

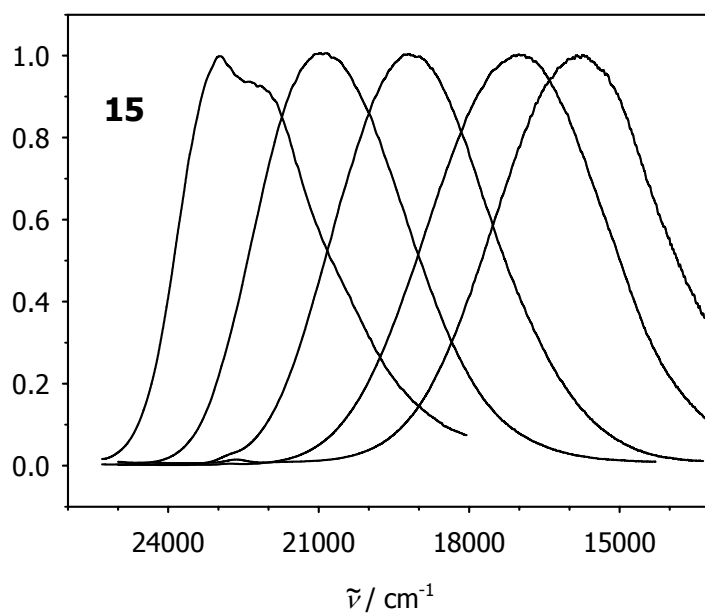


Abbildung 4-5: Korrigierte und normierte Emissionsspektren von **15** in C_6H_{12} , MTBE, THF, PrCN und DMSO (von links nach rechts)

Tabelle 4-9: Emissionsmaxima, Quantenausbeuten, Fluoreszenzlebensdauern sowie Geschwindigkeitskonstanten für strahlende und nichtstrahlende Prozesse und Übergangsdipolmomente von **15** in Abhängigkeit vom Lösungsmittel

	$\tilde{\nu}_{em}$ / cm^{-1}	Φ_f	τ_f / ns	k_f / $10^8 s^{-1}$	k_{nr} / $10^8 s^{-1}$	M_f / D
C_6H_{12}	23000	0.14	0.55	2.6	16	4.8
Bu_2O	21800	0.26				
MTBE	20900	0.38	1.9	2.0	3.3	5.2
1,4-Dioxan	20600	0.52	3.2	1.6	1.5	4.5
Et_2O	20100	0.47				
EtOAc	19100	0.86	6.0	1.2	0.43	4.6
THF	19200	0.74	5.7	1.5	0.24	4.9
CH_2Cl_2	18200	0.90	9.3	0.97	0.10	4.2
PrCN	17100	0.74				
DMF	16500	0.72	11.4	0.63	0.25	3.9
DMSO	15900	0.65	11.6	0.56	0.30	3.7

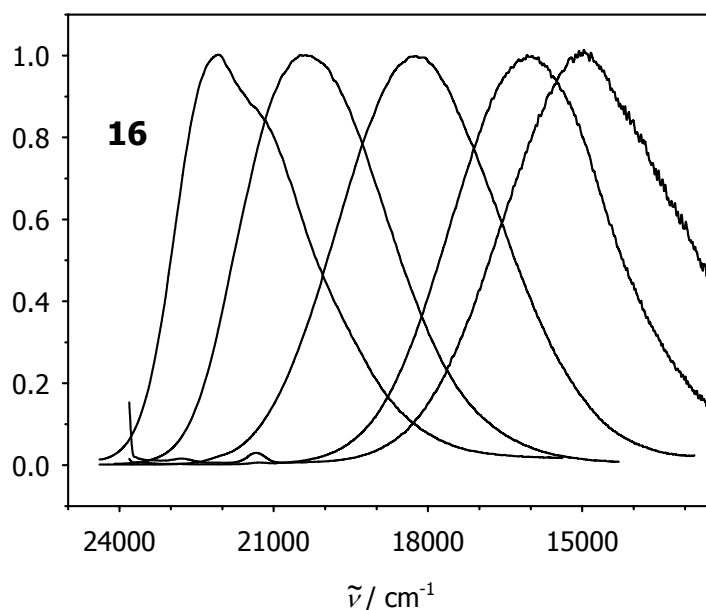


Abbildung 4-6: Korrigierte und normierte Emissionsspektren von **16** in C_6H_{12} , Bu_2O , Et_2O , CH_2Cl_2 und DMF (von links nach rechts)

Tabelle 4-10: Emissionsmaxima, Quantenausbeuten, Fluoreszenzlebensdauern sowie Geschwindigkeitskonstanten für strahlende und nichtstrahlende Prozesse und Übergangsdipolmomente von **16** in Abhängigkeit vom Lösungsmittel

	$\tilde{\nu}_{em}$ / cm^{-1}	Φ_f	τ_f / ns	k_f / $10^8 s^{-1}$	k_{nr} / $10^8 s^{-1}$	M_f / D
C_6H_{12}	22100	0.28	1.3	2.2	5.5	4.7
Bu_2O	20400	0.41				
MTBE	19400	0.56	4.9	1.1	0.90	4.3
1,4-Dioxan	19000	0.72				
Et_2O	18300	0.63				
EtOAc	17700	0.67				
THF	17700	0.76	8.9	0.86	0.27	4.2
CH_2Cl_2	16100	0.58	12.4	0.46	0.34	3.5
PrCN	15600	0.28				
DMF	15000	0.10				
DMSO	14800	0.07	2.8	0.23	3.3	2.6

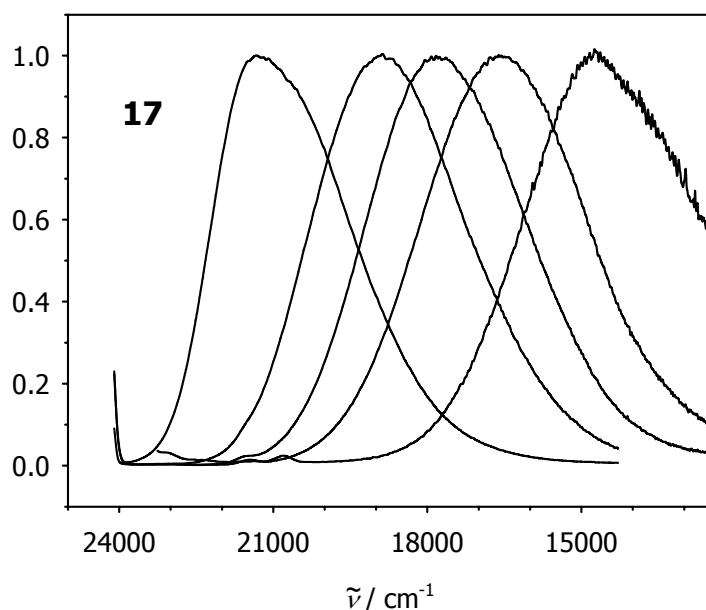


Abbildung 4-7: Korrigierte und normierte Emissionsspektren von **17** in C_6H_{12} , Bu_2O , Et_2O , THF und CH_2Cl_2 (von links nach rechts)

Tabelle 4-11: Emissionsmaxima, Quantenausbeuten, Fluoreszenzlebensdauern sowie Geschwindigkeitskonstanten für strahlende und nichtstrahlende Prozesse und Übergangsdipolmomente von **17** in Abhängigkeit vom Lösungsmittel

	$\tilde{\nu}_{em}$ / cm^{-1}	Φ_f	τ_f / ns	k_f / $10^8 s^{-1}$	k_{nr} / $10^8 s^{-1}$	M_f / D
C_6H_{12}	21300	0.34	2.0	1.7	3.3	4.4
Bu_2O	18900	0.56				
MTBE	17800	0.66	6.7	0.99	0.51	4.7
1,4-Dioxan	17600	0.71				
Et_2O	16600	0.34				
EtOAc	16100	0.20				
THF	16000	0.29	6.2	0.47	1.1	3.6
CH_2Cl_2	14800	0.05	2.4	0.21	4.0	2.7

Die Anregungsspektren stimmen in allen Fällen gut mit den UV-Spektren überein, so daß von einem hundertprozentigen Transfer der Anregungsenergie in den energetisch niedrigsten angeregten Zustand (in diesem Fall ist das der CT-Zustand) ausgegangen werden kann. Zum Vergleich wurden das UV-Spektrum und das entsprechende Anregungsspektrum von **16** in MTBE abgebildet ([Abbildung 4-8](#)).

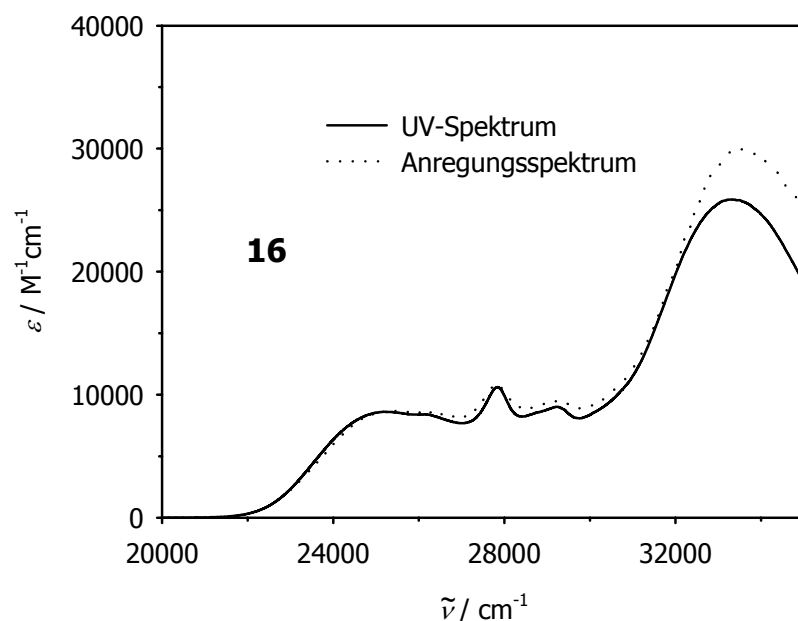


Abbildung 4-8: Vergleich von UV-Spektrum und Anregungsspektrum von **16** in MTBE

Die Lösungsmittelabhängigkeit des CT-Emissionsmaximums läßt sich dazu nutzen, die Dipolmomentänderung vom Grundzustand zum angeregten Zustand nach *Lippert* und *Mataga* abzuschätzen (Gl. 4-1):^[32, 33]

$$\tilde{\nu}_f = \tilde{\nu}_f^{\text{vac}} - \frac{2\bar{\mu}_e(\bar{\mu}_e - \bar{\mu}_g)}{4\pi\epsilon_0 h c a_0^3} \left(f(\epsilon) - \frac{1}{2} f(n^2) \right) \quad \text{mit } f(\epsilon) = \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \quad \text{und } f(n^2) = \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}$$

Gl. 4-1

$\tilde{\nu}_f^{\text{vac}}$: auf die Gasphase extrapoliertes Emissionsmaximum, $\bar{\mu}_e$: Dipolmoment des angeregten Zustandes, $\bar{\mu}_g$: Dipolmoment des Grundzustandes, ϵ : relative Dielektrizität des Lösungsmittels, n : Brechungsindex des Lösungsmittels

Insgesamt werden dabei die gelösten Moleküle unter Vernachlässigung der Polarisierbarkeit α als punktförmige Dipole in einer kugelförmigen Solvenshülle mit Radius a_0 betrachtet. Das Lösungsmittel wird dabei zusätzlich nur als dielektrisches Kontinuum betrachtet. Insbesondere für Moleküle, die von einer sphärischen Geometrie stark abweichen, z.B. lineare Moleküle, ist diese Annahme nur eine sehr grobe Näherung und die Abschätzung von a_0 schwierig.

Trägt man ausgehend von Gl. 4-1 die Emissionsmaxima in Abhängigkeit des Lösungsmittelparameters $f(\epsilon) - 0.5f(n^2)$ auf, so erwartet man eine Gerade aus der sich das auf die

Gasphase extrapolierte Emissionsmaximum (Achsenabschnitt) sowie der Dipolfaktor (Steigung) bestimmen lassen. Bei bekanntem Dipolmoment des Grundzustandes läßt sich anschließend das Dipolmoment des angeregten Zustandes abschätzen. Prinzipiell beobachtet man aber häufig beim Übergang von polaren zu unpolaren Lösungsmitteln ein Abflachen der Geraden, das man durch Berücksichtigung der Polarisierbarkeit der gelösten Moleküle^[34] und der damit verbundenen induzierten Dipolmomente^[35-39] zu korrigieren versucht. Außerdem führen Lösungsmittel, die spezifische Wechselwirkungen eingehen können, wie z.B. Benzol, Chloroform oder Alkohole, zu einer Abweichung vom linearen Verhalten.

Abbildung 4-9 zeigt die *Lippert-Mataga*-Plots für **15**, **16** und **17**. In allen drei Fällen ist in polaren Lösungsmitteln ein lineares Verhalten zu beobachten. Lediglich die Daten in Cyclohexan weichen bei **15** und **16** deutlich von der Geraden ab, deshalb wurden generell die Daten in Cyclohexan für die lineare Regression bei allen untersuchten Systemen nicht berücksichtigt. Ebenso unberücksichtigt blieben die Daten in 1,4-Dioxan, da diese stark von der Geraden abweichen, was vermutlich darauf zurückzuführen ist, daß die Lösungsmiteleigenschaften von 1,4-Dioxan, insbesondere dessen Dipolmoment, stark von den in Lösung vorliegenden Konformeren abhängen und daher nur ungenügend durch die Dielektrizitätskonstante und den Brechungsindex beschrieben werden.^[40] Nimmt man einen durch AM1-Rechnungen abgeschätzten Radius der Lösungsmittelhülle von $a_0 = 7 \text{ \AA}$ und ein Dipolmoment des Grundzustandes von 3 D an, sowie daß die Orientierung von $\vec{\mu}_e$ parallel zu $\vec{\mu}_g$ ist, so ergäbe sich z.B. für **16** ein Dipolmoment des angeregten Zustandes von ca. 34 D.

Tabelle 4-12 faßt die Daten der aus den *Lippert-Mataga*-Plots ermittelten Regressionsgeraden zusammen. Dabei unterscheiden sich die Steigungen der Geraden für **15**, **16** und **17** kaum, so daß prinzipiell von ähnlichen Eigenschaften ausgegangen werden kann. Lediglich die unterschiedliche Donorstärke der Triphenylamine äußert sich in der Größe des Achsenabschnittes. Je größer die Stärke des Donors, desto geringer ist der Achsenabschnitt und damit das auf die Gasphase extrapolierte Emissionsmaximum, das der energetischen Differenz zwischen angeregtem und Grundzustand entspricht.

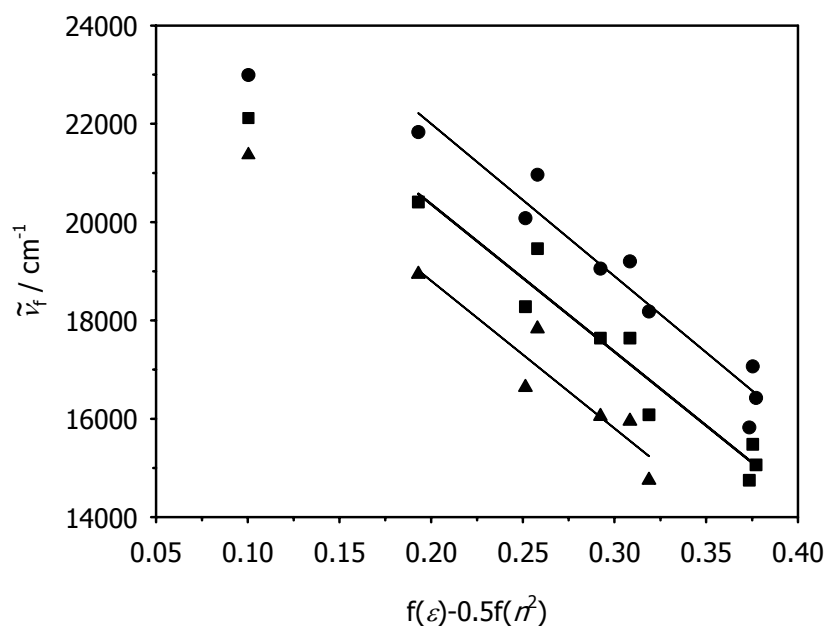


Abbildung 4-9: Lippert-Mataga-Plot für 15 (Kreise), 16 (Quadrate) und 17 (Dreiecke)

Tabelle 4-12: Regressionskoeffizienten R und Achsenabschnitte sowie Steigungen m aus der Auftragung der Emissionsmaxima gegen den Lösungsmittelparameter $f(\epsilon) - 0.5f(n^2)$

	R	Achsenabschnitt /cm ⁻¹	Steigung m /cm ⁻¹
15	0.969	28200	-31020
16	0.966	26380	-30060
17	0.936	24820	-30050
18	0.919	27120	-33330
19	0.896	26120	-30470
20	0.955	25840	-29570
21	0.985	29030	-23390
22	0.983	27690	-21760
23	0.885	27620	-32710
26	0.892	26730	-32520
24	0.954	27380	-40370
25	0.950	29280	-43680

Für alle Verbindungen wurden die Fluoreszenzquantenausbeuten (siehe Tabellen 4-9 bis 4-11) wie im Experimentellen Teil beschrieben gegen Rhodamin 101 als Referenz bestimmt. Eine Auftragung der Quantenausbeuten gegen die Wellenzahl des Emissionsmaximums, die als Maß für die Polarität des Lösungsmittels angesehen werden kann, zeigt für alle drei Verbindungen 15, 16 und 17 ein ähnliches Verhalten (Abbildung 4-10). Bei Zunahme der Polarität des

Lösungsmittels (Abnahme der Emissionswellenzahl) erfolgt zunächst eine Zunahme der Quantenausbeuten. Unabhängig von der Substitution des Triphenylaminrestes beobachtet man bei **15**, **16** und **17** ein Maximum der Quantenausbeute bei ca. 18000 cm^{-1} . Bei weiterer Zunahme der Lösungsmittelpolarität nimmt anschließend die Quantenausbeute stark ab.

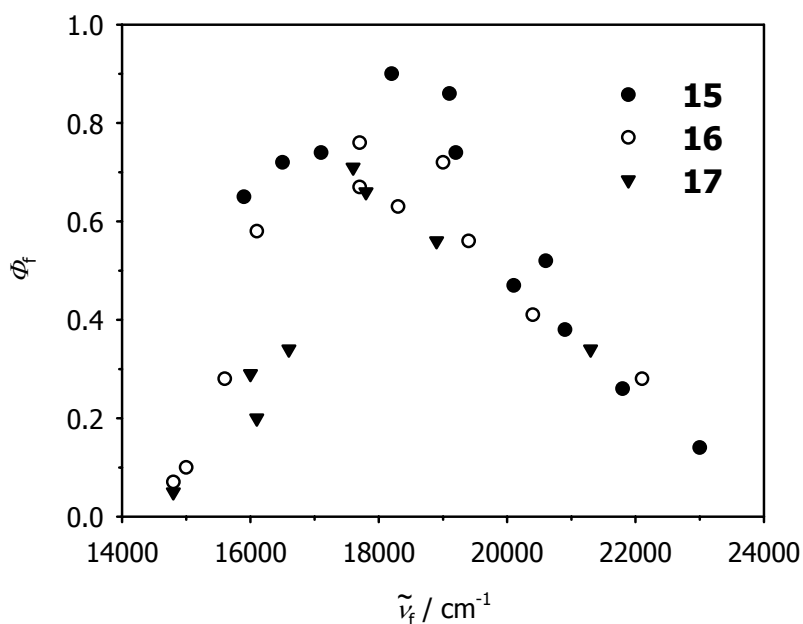


Abbildung 4-10: Abhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute von der Wellenzahl des Emissionsmaximums für **15**, **16** und **17**

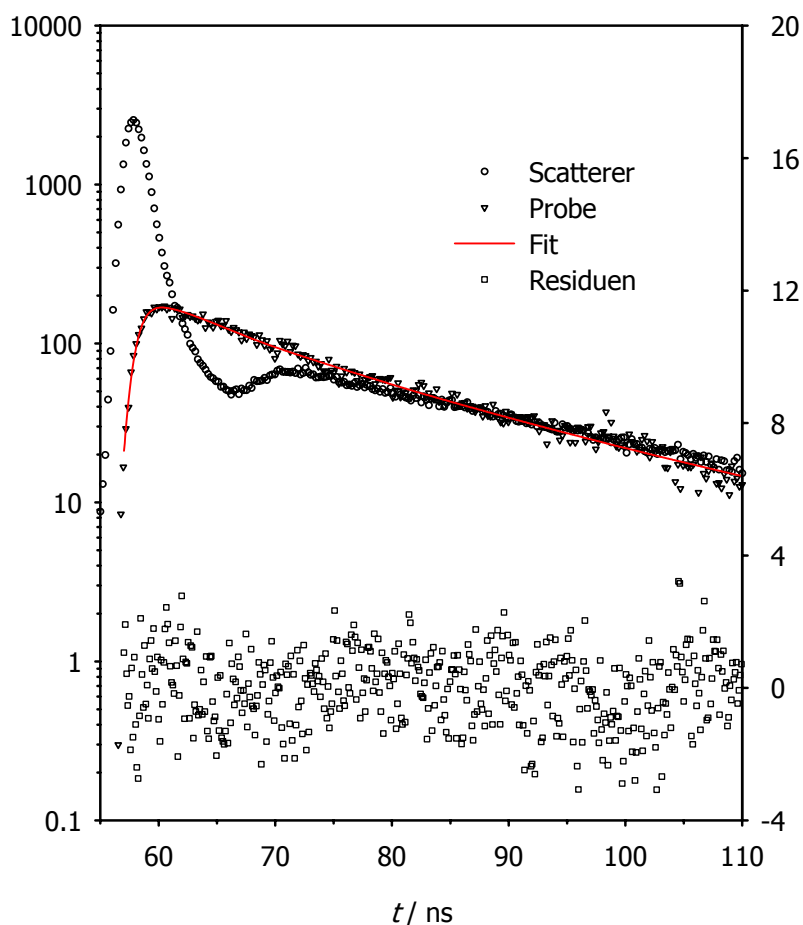


Abbildung 4-11: Lampenprofil und Fluoreszenzabklingkurve von **16** in CH_2Cl_2 sowie monoexponentieller Fit (logarithmische Skala) und Residuen (rechte Skala)

Aus den in den [Tabellen 4-9](#), [4-10](#) und [4-11](#) angegebenen Quantenausbeuten Φ_f und Fluoreszenzlebensdauern τ_f , die durch monoexponentielle Fits der gemessenen Fluoreszenzabklingkurven ermittelt wurden ($\chi^2 = 0.90 - 1.20$, exemplarisch zeigt [Abbildung 4-11](#) den Fit der Fluoreszenzabklingkurve von **16** in CH_2Cl_2), lassen sich mit Hilfe von [Gl. 4-2](#) bzw. [Gl. 4-3](#) die Geschwindigkeitskonstanten für die Desaktivierung des angeregten Zustandes durch strahlende Prozesse k_f bzw. die strahlungslose Desaktivierung k_{nr} berechnen.

$$k_f = \frac{\Phi_f}{\tau_f} \quad \text{Gl. 4-2}$$

$$k_{nr} = \frac{1 - \Phi_f}{\tau_f} \quad \text{Gl. 4-3}$$

Sowohl k_{nr} als auch k_f zeigt für alle drei Verbindungen jeweils gleiches Verhalten. Bei k_{nr} erfolgt beim Übergang von unpolaren zu polaren Medien zunächst ein steiler Abfall und in stark polaren Lösungsmitteln (in diesen Fällen liegt das Emissionsmaximum unterhalb von 16000 cm^{-1}) wieder ein leichter Anstieg (*Abbildung 4-12*). Ein ähnliches Verhalten zeigt sich z.B. auch bei von *J. Herbich* und *A. Kapturkiewicz* untersuchten Phenoxazin- und Phenothiazin^[41]-, Naphthalin- und Azanaphthalin^[42]-, Carbazol^[43]- sowie für zu **15**, **16** und **17** analoge Acridin- und Anthracensysteme^[11, 44]. Dabei wurde bei den erwähnten Acceptor-substituierten Carbazolderivaten argumentiert, daß der Anstieg von k_{nr} in unpolaren Medien durch *Intersystem crossing* des angeregten Singulett-Zustandes zum Triplett-Zustand erfolgen sollte. Transiente Absorptionsspektren in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von *Dr. T. Fiebig* (TU München) weisen zwar bei 9-Phenylacridin (**14**) auf einen Triplett-Zustand hin, bei **15** - **17** konnte ein solcher Zustand aber nicht nachgewiesen werden, weshalb die oben diskutierte Argumentation in Frage gestellt werden muß. Der Ursprung der Zunahme von k_{nr} in unpolaren Lösungsmitteln bleibt daher ungeklärt.

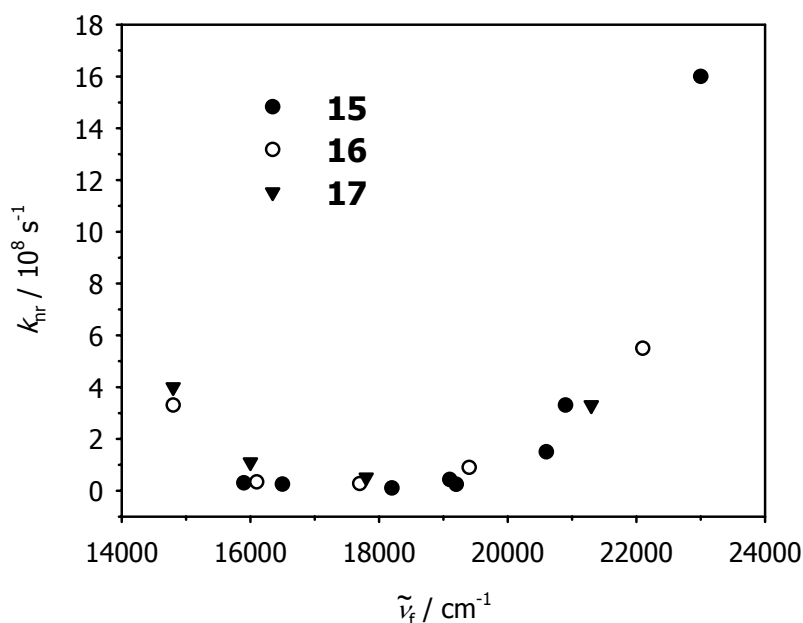


Abbildung 4-12: Abhängigkeit von k_{nr} von der Wellenzahl des Emissionsmaximums für 15, 16 und 17

Die Zunahme von k_{nr} in polaren Medien läßt sich dagegen mit der Abnahme des energetischen Unterschieds zwischen angeregtem Zustand und dem Grundzustand erklären, wodurch strahlungslose Desaktivierungsprozesse z.B. durch strahlungslose Ladungsrekombination begünstigt werden (*Energy gap law*).^[45]

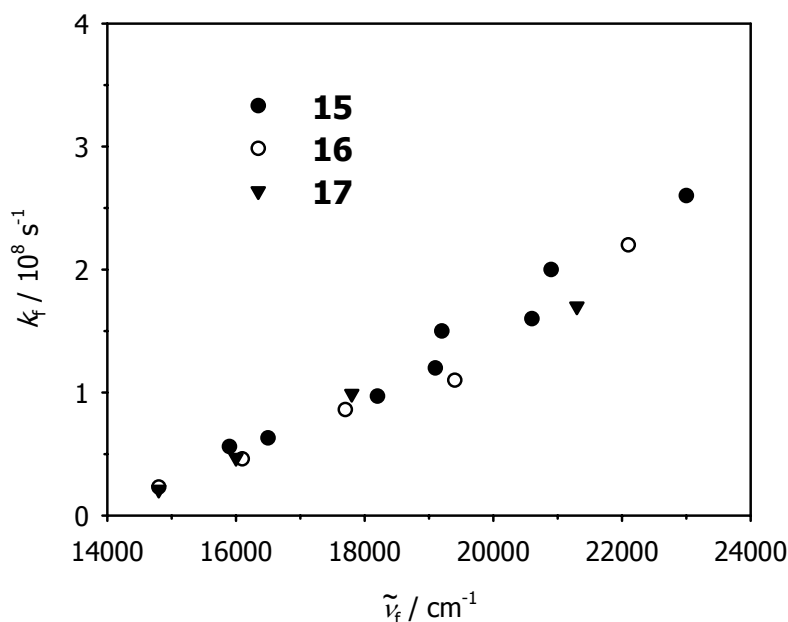


Abbildung 4-13: Abhängigkeit von k_f von der Wellenzahl des Emissionsmaximums für **15**, **16** und **17**

Die Geschwindigkeitskonstante für die Fluoreszenz k_f hängt dagegen linear von der Wellenzahl des CT-Emissionsmaximums ab (Abbildung 4-13). Ausgehend von Gl. 4-4^[46] erwartet man eine kubische Abhängigkeit vom Emissionsmaximum, da aber die Übergangsdipolmomente für die Emission M_f , die sich mit Gl. 4-4 berechnen lassen, selbst von der Wellenzahl des Emissionsmaximums abhängig sind, kann diese kubische Korrelation nicht beobachtet werden.

$$k_f = \frac{64\pi^3}{12h\epsilon_0} n^3 \tilde{\nu}_{\text{em}}^3 M_f^2 \quad \text{Gl. 4-4}$$

n : Brechungsindex des Lösungsmittels

Die Übergangsdipolmomente zeigen für die Systeme **15**, **16** und **17** ein ähnliches Verhalten wie k_f und nehmen mit steigender Polarität des Lösungsmittels deutlich ab. Für **16** und **17** wurden zusätzlich die Übergangsdipolmomente für die CT-Absorption bestimmt. Dazu wurde zunächst als grobe Näherung von den UV-Spektren von **16** bzw. **17** das jeweilige Spektrum von **14** in den entsprechenden Lösungsmitteln subtrahiert und die so resultierende CT-Bande durch zwei bzw. drei Gaußfunktionen gefittet und integriert. Die Berechnung des Übergangsdipolmomentes erfolgte dann mit Gl. 4-5:^[46]

$$M_{\text{abs}}^2 = \frac{12 \ln 10 \cdot hc \varepsilon_0}{8\pi^2 N_A n \tilde{\nu}_{\text{abs}}} \int \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad \text{Gl. 4-5}$$

n : Brechungsindex des Lösungsmittels

Die Übergangsdipolmomente sind für **16** ($M_{\text{abs}} \approx 2.3 - 2.4 \text{ D}$) und **17** ($M_{\text{abs}} \approx 2.1 - 2.5 \text{ D}$) nahezu lösungsmittelunabhängig. Bei **15** ist das gleiche Verfahren aber nur bedingt möglich, da die CT-Absorptionsbande zu stark mit den Acridinabsorptionen überlappt. Näherungsweise kann aber der für **16** und **17** berechnete Wert des Übergangsdipolmomentes von ca. 2.3 D angenommen werden. Vergleicht man die Daten für M_f und M_{abs} , so zeigt sich, daß bei **15** M_f in allen Lösungsmitteln deutlich größer als M_{abs} ist. Bei **16** und **17** ist M_f in unpolaren Lösungsmitteln größer als M_{abs} , in polaren Medien sind beide Übergangsmomente etwa gleich groß. Diese Tatsache läßt vermuten, daß die Geometrie des Grundzustandes in allen Lösungsmitteln verdrillt ist während die Geometrie des angeregten Zustandes in unpolaren Lösungsmitteln im Vergleich zum Grundzustand planarer ist.^[11, 44] Diese Planarisierung kann bei den Verbindungen **15** - **17** durch Rotation um die Bindung erfolgen, die den Acridinrest mit einem Phenylring verknüpft. Selbst in polaren Medien wäre dann bei **15** der angeregte Zustand immer noch deutlich planarer als der Grundzustand, in dem der zentrale Phenylspacer fast vertikal zum Acridinrest steht (siehe z.B. die Röntgenstruktur von **17**), während bei **16** und **17** kaum eine geometrische Änderung vom Grundzustand zum angeregten Zustand erfolgt. Dies steht im Gegensatz zum TICT-Modell (*Twisted intramolecular charge transfer*)^[47-51], bei dem z.B. für 4-Dimethylaminobenzonitril angenommen wird, daß der Grundzustand nahezu planar ist während im ladungstrennten angeregten Zustand die Dimethylaminogruppe um 90° gegen den Benzonitrilrest verdrillt ist und Donor und Acceptor damit fast vollständig entkoppelt sind. Mit Hilfe des Profils der Emissionsbande lassen sich die für den *Charge transfer* wichtigen Parameter λ_0 , λ_i und ΔG_{CT} ermitteln. Es gilt:^[52-54]

$$\frac{I(\tilde{\nu}_f)}{\tilde{\nu}_f^3} = \frac{64\pi^3 n^3}{12h\varepsilon_0} M_f^2 \sum_{j=0}^{\infty} \frac{e^{-S} S^j}{j!} \sqrt{\frac{1}{4\pi hc \lambda_0 k_B T}} \exp\left[-\frac{hc(j\tilde{\nu}_i + \lambda_0 + \tilde{\nu}_f + \Delta G_{\text{CT}})^2}{4\lambda_0 k_B T}\right]$$

mit $S = \frac{\lambda_i}{\tilde{\nu}_i}$ Gl. 4-6

Dabei ist ΔG_{CT} die freie Energie für die Ladungsrekombination. Die Reorganisationsenergie λ_0 berücksichtigt alle niederfrequenten Schwingungsmoden wie z.B. die Solvensreorganisations-

energie λ_s und niederenergetische Schwingungen der gelösten Moleküle. λ_i repräsentiert dagegen die Reorganisationsenergie, die mit hochfrequenten Schwingungen (Änderungen der Bindungslängen und -winkel) verbunden ist. Diese hochenergetischen Schwingungsmoden werden üblicherweise mit einer einzigen gemittelten Frequenz $\tilde{\nu}_i$ beschrieben. Trägt man ausgehend von *Gl. 4-6* die reduzierten Fluoreszenzspektren ($\frac{I(\tilde{\nu}_f)}{\tilde{\nu}_f^3}$) gegen $\tilde{\nu}_f$ auf, so lassen sich

λ_0 , λ_i und ΔG_{CT} bestimmen, in dem das nach *Gl. 4-6* berechnete Spektrum durch Variation der Elektronentransferparameter an das experimentelle Spektrum angepaßt wird. In unpolaren Lösungsmitteln wurde dabei $\tilde{\nu}_i$ so gewählt, daß das berechnete mit dem experimentellen Spektrum übereinstimmt. In Lösungsmitteln mit mittlerer Polarität mußte zur besseren Übereinstimmung $\tilde{\nu}_i$ etwas kleiner gewählt werden. Dieser Wert wurde dann auch für stark polare Solventien beibehalten. Generell liegt der Wert von $\tilde{\nu}_i$ bei ca. 1400 cm^{-1} , dies entspricht etwa der Schwingungsfrequenz von C-N-Streckschwingungen. Die *Abbildungen 4-14, 4-15* und *4-16* zeigen einen Vergleich der so berechneten Emissionsspektren mit den experimentellen (reduzierten) Spektren für **15**, **16** und **17**. In Lösungsmitteln bis zu mittlerer Polarität ist die Übereinstimmung dabei sehr gut. Lediglich in stark polaren Lösungsmitteln läßt sich das experimentelle Spektrum aufgrund der geringen Quantenausbeute der Emission sowie des schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses nur unbefriedigend simulieren. Die für die Simulation notwendigen Parameter sind in den *Tabellen 4-13, 4-14* und *4-15* zusammengefaßt.

Während die Reorganisationsenergie λ_i bei **15** mit steigender Solvenspolarität leicht abnimmt, bleibt sie bei **16** und **17** nahezu konstant. Dies läßt vermuten, daß bei **15** in unpolaren Medien stärkere geometrische Änderungen im CT-Zustand im Vergleich zum Grundzustand auftreten als in polaren Lösungsmitteln. Bei **16** und **17** kann dagegen keine Abhängigkeit vom Lösungsmittel beobachtet werden.

Wie zu erwarten, variiert dagegen λ_0 bei allen Verbindungen stark mit der Polarität des Lösungsmittels. λ_0 entspricht im wesentlichen der Solvensreorganisationsenergie λ_s , die mit steigender Polarität zunimmt. Ebenso zu erwarten ist die Abnahme von ΔG_{CT} , da die Energie des *Charge-transfer*-Zustandes im Vergleich zum Grundzustand in polaren Lösungsmitteln abgesenkt wird.

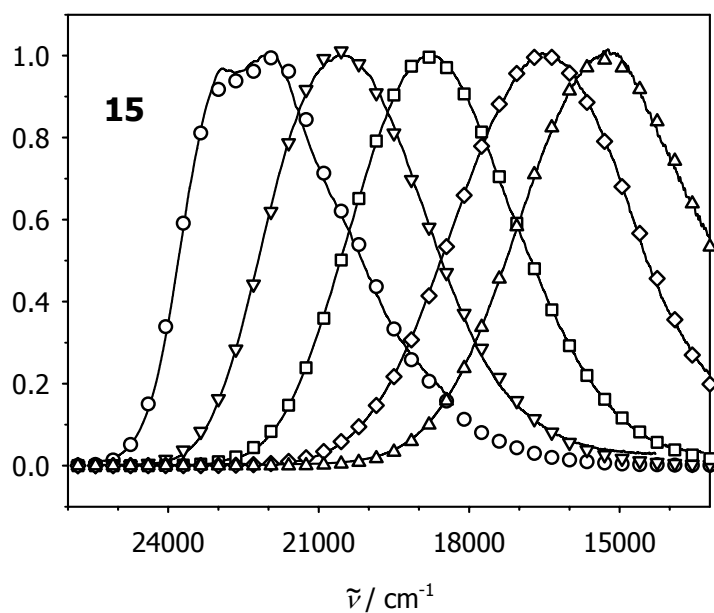


Abbildung 4-14: Reduzierte Emissionsspektren (durchgezogene Linien) und numerische Simulation (Symbole) von **15** in C_6H_{12} , MTBE , THF , PrCN und DMSO (von links nach rechts)

Tabelle 4-13: Bandenformanalyse der Emissionsspektren von **15** in verschiedenen Lösungsmitteln, Reorganisationsenergien λ_i und λ_0 sowie ΔG_{CT} und gemittelte Schwingungsfrequenz

	λ_i / cm^{-1}	λ_0 / cm^{-1}	ΔG_{CT} / cm^{-1}	$\tilde{\nu}_i$ / cm^{-1}
C_6H_{12}	1530	1100	-24270	1420
Bu_2O	1350	1560	-23780	1400
MTBE	1180	2370	-23690	1350
1,4-Dioxan	1240	2270	-23320	1250
Et_2O	1060	3480	-23980	1300
EtOAc	910	4610	-23910	1300
THF	1060	3450	-23000	1300
CH_2Cl_2	680	4910	-23080	1300
PrCN	510	6160	-23070	1300
DMF	910	5090	-21620	1300
$\text{DMSO}^{[a]}$	1080	4810	-20930	1300

[a] Aufgrund der Qualität der experimentellen Daten ist die Übereinstimmung mit den simulierten Spektren schlecht

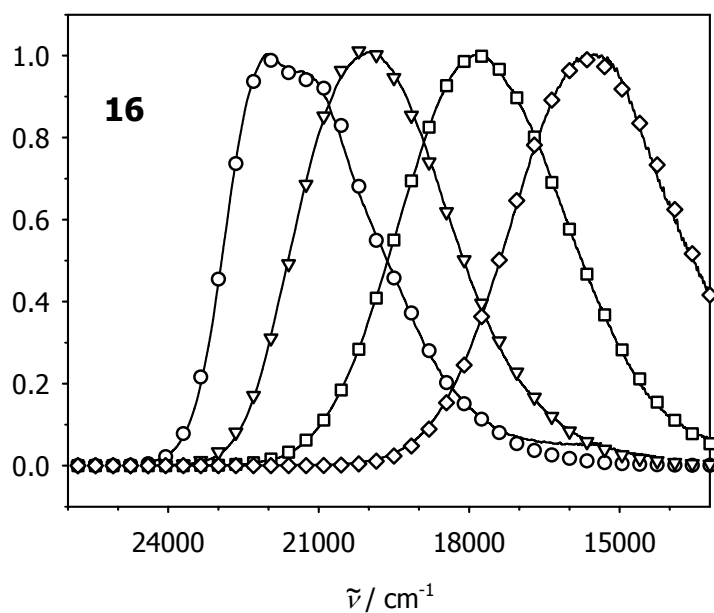


Abbildung 4-15: Reduzierte Emissionsspektren (durchgezogene Linien) und numerische Simulation (Symbole) von **16** in C_6H_{12} , Bu_2O , Et_2O und CH_2Cl_2 (von links nach rechts)

Tabelle 4-14: Bandenformanalyse der Emissionsspektren von **16** in verschiedenen Lösungsmitteln, Reorganisationsenergien λ_i und λ_0 sowie ΔG_{CT} und gemittelte Schwingungsfrequenz

	λ_i / cm^{-1}	λ_0 / cm^{-1}	ΔG_{CT} / cm^{-1}	$\tilde{\nu}_i$ / cm^{-1}
C_6H_{12}	1240	1080	-23310	1400
Bu_2O	1200	1930	-22740	1300
MTBE	1040	2590	-22350	1300
1,4-Dioxan	950	3200	-22500	1300
Et_2O	990	3840	-22370	1300
EtOAc	1050	4130	-22010	1300
THF	990	3840	-21690	1300
CH_2Cl_2	1190	3510	-19960	1300
$\text{PrCN}^{[a]}$	1610	3800	-19970	1300
$\text{DMF}^{[a]}$	2330	2850	-18940	1300

[a] Aufgrund der Qualität der experimentellen Daten ist die Übereinstimmung mit den simulierten Spektren schlecht

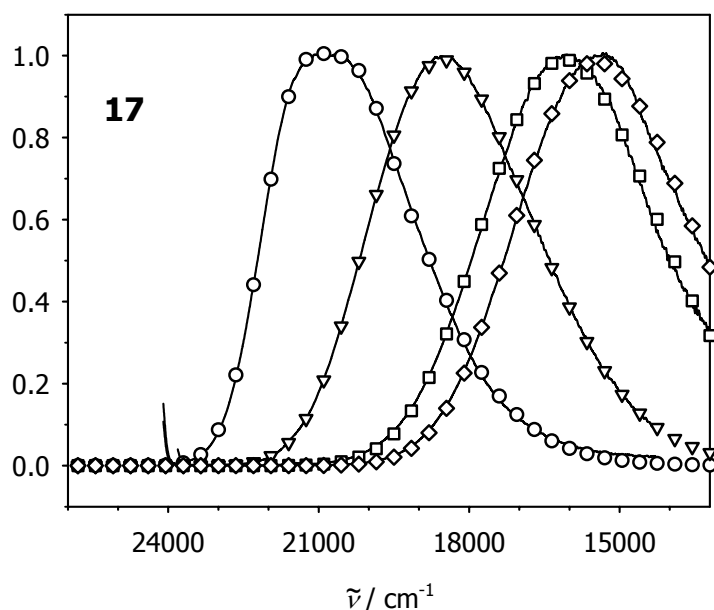


Abbildung 4-16: Reduzierte Emissionsspektren (durchgezogene Linien) und numerische Simulation (Symbole) von 17 in C_6H_{12} , Bu_2O , Et_2O und CH_2Cl_2 (von links nach rechts)

Tabelle 4-15: Bandenformanalyse der Emissionsspektren von 17 in verschiedenen Lösungsmitteln, Reorganisationsenergien λ_i und λ_0 sowie ΔG_{CT} und gemittelte Schwingungsfrequenz

	λ_i / cm^{-1}	λ_0 / cm^{-1}	ΔG_{CT} / cm^{-1}	$\tilde{\nu}_i$ / cm^{-1}
C_6H_{12}	1280	1200	-22710	1350
Bu_2O	1420	2330	-21820	1300
MTBE	1340	2920	-21200	1300
1,4-Dioxan	1180	3260	-21240	1300
Et_2O	1320	3640	-20700	1300
EtOAc	1550	3360	-20040	1300
THF	1420	3370	-19880	1300
CH_2Cl_2 ^[a]	2530	2480	-18300	1300

[a] Aufgrund der Qualität der experimentellen Daten ist die Übereinstimmung mit den simulierten Spektren schlecht

4.5.3 Transientenabsorptionsspektroskopie

Zur weiteren Charakterisierung des angeregten Zustandes in den Acridin-Triarylamin-Systemen wurden im Rahmen einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Dr. T. Fiebig (TU München) Transientenabsorptionsmessungen im Femtosekunden-Bereich (Anregung bei 360 nm) durchgeführt. Als Lösungsmittel wurden dabei MTBE (unpolar), PhCN (mittlere Polarität) und

MeCN (stark polar) verwendet. Andere Lösungsmittel wie z.B. THF oder CH₂Cl₂ sind ungeeignet, da sich hier unter den experimentellen Bedingungen entweder das Lösungsmittel bzw. die gelösten Moleküle zersetzen. Aber auch mit den verwendeten Lösungsmitteln treten im Hinblick auf einen Vergleich der experimentellen Daten mit z.B. den Ergebnissen der Fluoreszenzspektroskopie Probleme auf. In MTBE ist die Lebensdauer der angeregten Zustände häufig so groß, daß Abklingzeiten nur relativ ungenau bestimmt werden können. MeCN ist dagegen so polar, daß aufgrund der geringen Quantenausbeuten der Emission in diesem Lösungsmittel keine Fluoreszenzspektren gemessen werden konnten und PhCN enthält selbst bei kommerziellen Chargen höchster Reinheit Verunreinigungen, die die Messung von Emissionsspektren nicht zulassen. Nichtsdestotrotz sollten sich die Polaritäten von PhCN und CH₂Cl₂ nicht zu stark voneinander unterscheiden, so daß die experimentellen Daten in diesen Lösungsmitteln gut verglichen werden können.

Verbindung **17** zeigt in allen Lösungsmitteln Absorptionsbanden bei ca. 700 - 750 nm und bei 600 nm. Die langwellige Bande ist typisch für Triarylaminradikalkationen, während die Absorption bei 600 nm einem Acridinradikalanion^[55] entspricht (*Abbildung 4-17*). Das zeigt, wie bereits anhand der Fluoreszenzspektroskopie vermutet wurde, daß im angeregten Zustand von **17** eine Ladungstrennung erfolgt. Der angeregte Zustand läßt sich also durch (Ac)⁻-(TA)⁺ beschreiben. Die aus dem Abklingverhalten der Transientenabsorptionsspektren ermittelte Lebensdauer des angeregten Zustandes stimmt z.B. in MTBE (ca. 5 ns) gut mit der in *Abschnitt 4.5.2* bestimmten Lebensdauer (6.9 ns) überein. Das deutet darauf hin, daß tatsächlich der ladungstrennte angeregte Zustand der emittierende Zustand ist. In den polarerer Lösungsmitteln ist die Lebensdauer wie zu erwarten aufgrund der kleineren Energiedifferenz zwischen angeregtem und Grundzustand wesentlich kleiner (PhCN: 0.8 ns; MeCN: 90 ps).

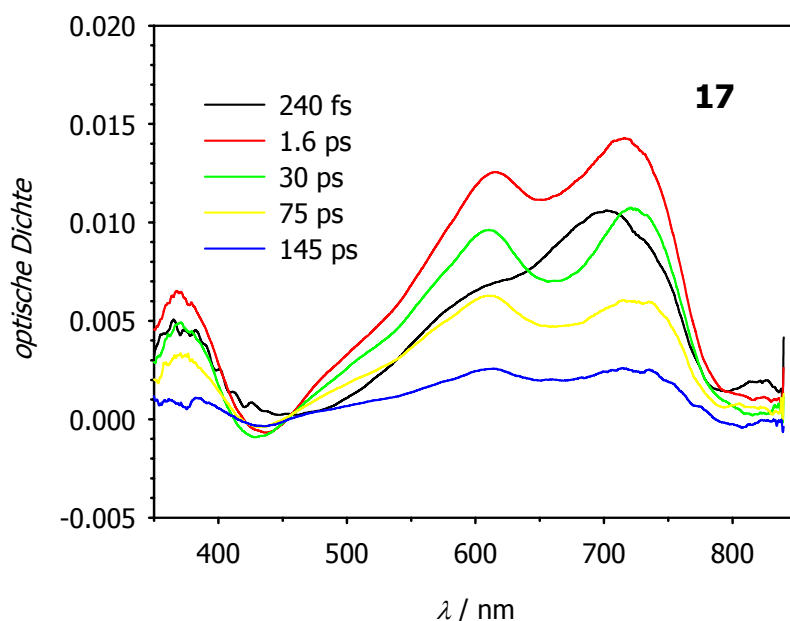


Abbildung 4-17: Transientenabsorptionsspektren von 17 in MeCN

4.6 Kaskaden 18, 19, 20 und 23 und Dendrimer 26

4.6.1 UV-Spektroskopie

Abbildung 4-18 zeigt die Absorptionsspektren von 18, 19 und 20 in Dichlormethan. Die UV-Spektren unterscheiden sich von den Vergleichsverbindungen 15 - 17 durch das Auftreten einer sehr intensiven Bande bei ca. 27000 cm^{-1} , die die für Acridine typische schwingsfeinstrukturierte Absorption bei ca. 28000 cm^{-1} stark überlagert. Wie ein Vergleich mit den Verbindungen 21 und 22 zeigt, die keinen Acridinrest enthalten, ist die intensive Absorptionsbande auf π - π^* -Übergänge in der Tolansubstruktur zurückzuführen. Bei 19 und 20 ist zusätzlich noch eine schwach lösungsmittelabhängige langwellige Schulter zu beobachten (siehe Tabellen 4-17 und 4-18), die vermutlich einer langwelligeren CT-Absorptionsbande entspricht, wie sie auch bei 15 - 17 gefunden werden kann. Ebenso war zu erwarten, daß aufgrund der bei 20 größeren Donorstärke des dem Acridinrest am nächsten liegenden Triarylamins die CT-Bande im Vergleich zu 19 zu größeren Wellenlängen verschoben ist.

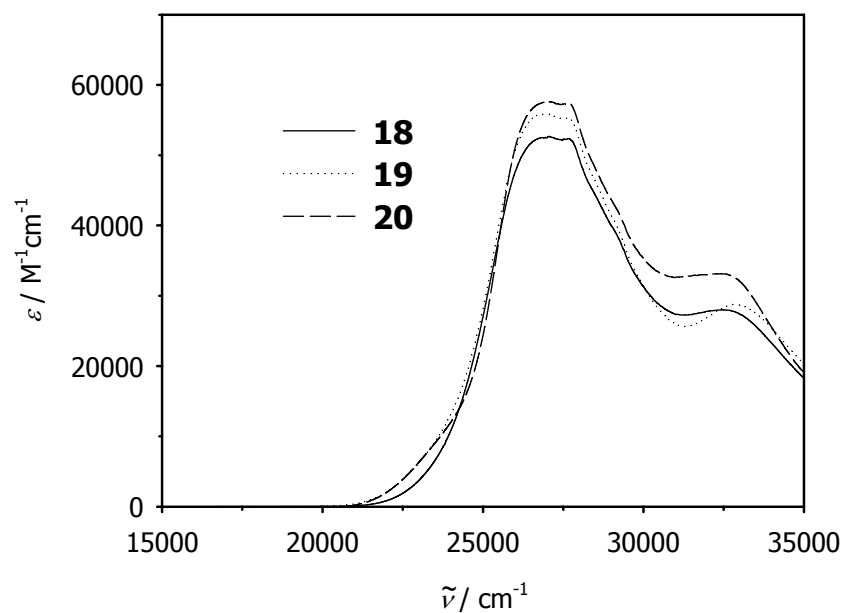


Abbildung 4-18: UV-Spektren von **18**, **19** und **20** in CH_2Cl_2

Auch bei **18** muß das Vorhandensein einer solchen CT-Bande angenommen werden, wie ein Vergleich der Absorptionsspektren von **18** und **21** in CH_2Cl_2 nahelegt (Abbildung 4-19). Bildet man z.B. die Differenz der entsprechenden UV-Spektren in Dichlormethan, so bleibt bei ca. 24000 cm^{-1} eine Bande übrig, die der diskutierten CT-Absorption entspricht.

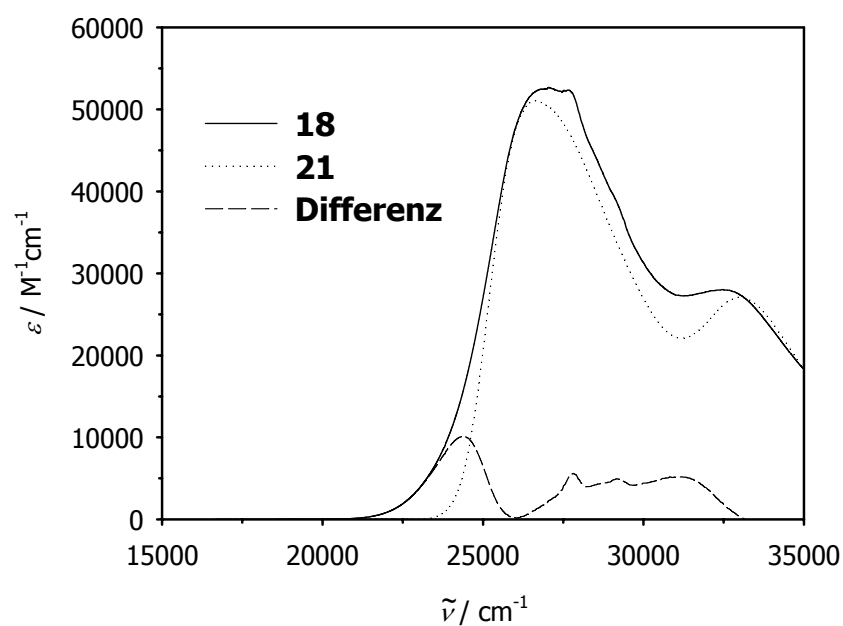


Abbildung 4-19: UV-Spektren von **18** und **21** sowie das Differenzspektrum in CH_2Cl_2

In den *Tabellen 4-16* bis *4-18* sind die entsprechenden Daten der Absorptionsspektren von **18** - **20** zusammengefaßt. Die *Tabellen 4-19* und *4-20* enthalten die Absorptionsdaten der Vergleichsverbindungen **21** und **22**.

Table 4-16: UV-Absorptionsmaxima und Extinktionskoeffizienten von 18

	$\tilde{\nu}_{\text{abs}} / \text{cm}^{-1}$ ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$\tilde{\nu}_{\text{abs}} / \text{cm}^{-1}$ ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$\tilde{\nu}_{\text{abs}} / \text{cm}^{-1}$ ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
C ₆ H ₁₂	26400 (sh)	27700 (51800)	32800 (30400)
Bu ₂ O	26700 (sh)	27600 (52900)	32800 (29000)
MTBE	26700 (sh)	27800 (59200)	32800 (32100)
1,4-Dioxan	26500 (sh)	27600 (54300)	32700 (29600)
Et ₂ O	26600 (sh)	27700 (62100)	32800 (32900)
EtOAc	26900 (sh)	27800 (59000)	32800 (31200)
THF	26900 (sh)	27600 (58600)	32700 (31200)
CH ₂ Cl ₂	26800 (52200)	27700 (52000)	32500 (27700)

Table 4-17: UV-Absorptionsmaxima und Extinktionskoeffizienten von 19

	$\tilde{\nu}_{\text{abs}} / \text{cm}^{-1}$ ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$\tilde{\nu}_{\text{abs}} / \text{cm}^{-1}$ ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$\tilde{\nu}_{\text{abs}} / \text{cm}^{-1}$ ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$\tilde{\nu}_{\text{abs}} / \text{cm}^{-1}$ ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
C ₆ H ₁₂	24200 (sh)	26900 (sh)	27700 (58600)	32900 (28900)
Bu ₂ O	24100 (sh)	26800 (sh)	27600 (53700)	32800 (25000)
MTBE	24200 (sh)	26900 (sh)	27800 (59000)	33100 (31700)
1,4-Dioxan	23900 (sh)	26900 (sh)	27600 (51900)	33000 (27200)
Et ₂ O	24000 (sh)	26900 (sh)	27700 (60000)	33100 (30600)
EtOAc	24100 (sh)	27000 (sh)	27700 (58200)	33100 (29500)
THF	23800 (sh)	26700 (sh)	27600 (55800)	33100 (29500)
CH ₂ Cl ₂	23700 (sh)	26900 (55600)	27600 (55100)	32900 (28500)

Tabelle 4-18: UV-Absorptionsmaxima und Extinktionskoeffizienten von **20**

	$\tilde{\nu}_{\text{abs}} / \text{cm}^{-1}$ ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$\tilde{\nu}_{\text{abs}} / \text{cm}^{-1}$ ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$\tilde{\nu}_{\text{abs}} / \text{cm}^{-1}$ ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$\tilde{\nu}_{\text{abs}} / \text{cm}^{-1}$ ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
C ₆ H ₁₂	24400 (sh)	26500 (sh)	27800 (56700)	32700 (35500)
Bu ₂ O	24300 (sh)	26700 (sh)	27700 (61600)	32700 (36600)
MTBE	24200 (sh)	26700 (sh)	27700 (54700)	32700 (32400)
1,4-Dioxan	23900 (sh)	26700 (sh)	27600 (50800)	32600 (29500)
Et ₂ O	24000 (sh)	26900 (sh)	27700 (58500)	32700 (33500)
EtOAc	24000 (sh)	26800 (sh)	27700 (56800)	32700 (32700)
THF	23900 (sh)	26700 (sh)	27600 (62900)	32600 (36000)
CH ₂ Cl ₂	23700 (sh)	27000 (57200)	27700 (57200)	32400 (32800)
DMF	23500 (sh)	26900 (sh)	27700 (57200)	32600 (32800)

Tabelle 4-19: UV-Absorptionsmaxima und Extinktionskoeffizienten von **21**

	$\tilde{\nu}_{\text{abs}} / \text{cm}^{-1}$ ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$\tilde{\nu}_{\text{abs}} / \text{cm}^{-1}$ ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
C ₆ H ₁₂	27500 (48700)	33000 (30700)
Bu ₂ O	27000 (53400)	33200 (30600)
MTBE	27200 (50800)	33200 (29600)
1,4-Dioxan	27000 (52300)	33100 (29300)
Et ₂ O	27000 (58500)	33200 (31900)
EtOAc	27000 (53100)	33300 (28800)
THF	26800 (46500)	33200 (25500)
CH ₂ Cl ₂	26700 (50800)	33000 (26800)
DMF	27000 (49600)	33200 (26600)
DMSO	26800 (52100)	33100 (27300)

Tabelle 4-20: UV-Absorptionsmaxima und Extinktionskoeffizienten von **22**

	$\tilde{\nu}_{\text{abs}} / \text{cm}^{-1}$ ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$\tilde{\nu}_{\text{abs}} / \text{cm}^{-1}$ ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
C ₆ H ₁₂	27500 (37400)	32700 (25400)
Bu ₂ O	27000 (49900)	32700 (30700)
MTBE	27100 (48000)	32700 (29400)
1,4-Dioxan	26800 (51200)	32600 (30200)
Et ₂ O	27000 (53400)	32800 (32400)
EtOAc	27000 (48700)	32600 (28600)
THF	26800 (50000)	32600 (29600)
CH ₂ Cl ₂	26700 (48900)	32500 (28800)
DMF	27000 (49300)	32700 (29000)
DMSO	26700 (48000)	32500 (27400)

Aufgrund der zusätzlichen Tolaneinheit nimmt die Intensität der Absorptionsbande bei ca. 26000 cm⁻¹ bei **23** und **26** gegenüber den kleineren Redoxkaskaden **18**, **19** und **20** zu (*Abbildung 4-20*). Daneben treten die für Acridine typische schwingungsfeinstrukturierte Bande bei ca. 27600 - 27800 cm⁻¹ als Schulter und die für Triphenylamine charakteristische Absorption bei 32000 - 33500 cm⁻¹ auf. Wie bei **18**, **19** und **20** kann auch bei **23** und **26** eine CT-Absorptionsbande bei ca. 24000 cm⁻¹ vermutet werden, diese wird aber durch die Tolanabsorption stark überlagert. Insgesamt sind die Unterschiede in den UV-Spektren von **23** und **26** nur gering, so daß davon ausgegangen werden kann, daß die einzelnen Triarylamin- und Acridinbausteine nur relativ schwach miteinander wechselwirken. Damit ist gewährleistet, daß durch Substitution der Triarylaminketten mit weiteren Triphenylaminresten keine grundlegende Veränderung der photophysikalischen Eigenschaften erfolgt, die sich z.B. im Auftreten zusätzlicher Absorptionsbanden äußern könnte.

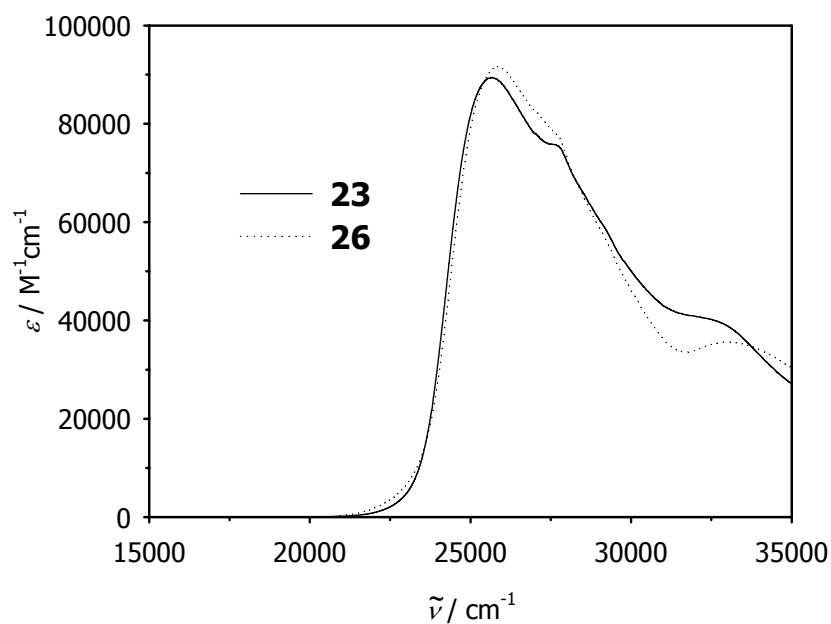


Abbildung 4-20: Absorptionsspektren von **23** und **26** in CH_2Cl_2

Tabelle 4-21: UV-Absorptionsmaxima und Extinktionskoeffizienten von **23**

	$\tilde{\nu}_{\text{abs}} / \text{cm}^{-1}$ ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$\tilde{\nu}_{\text{abs}} / \text{cm}^{-1}$ ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$\tilde{\nu}_{\text{abs}} / \text{cm}^{-1}$ ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
C_6H_{12}	26000 (79000)	27600 (sh)	32700 (sh)
Bu_2O	25800 (93700)	27600 (sh)	32600 (sh)
MTBE	26000 (98400)	27700 (sh)	32600 (sh)
1,4-Dioxan	25800 (93400)	27600 (sh)	32700 (sh)
Et_2O	25900 (99800)	27700 (sh)	32800 (sh)
EtOAc	25900 (93000)	27700 (sh)	32700 (sh)
THF	25800 (93200)	27600 (sh)	32700 (sh)
CH_2Cl_2	25600 (89100)	27600 (75500)	32500 (sh)

Tabelle 4-22: UV-Absorptionsmaxima und Extinktionskoeffizienten von **26**

	$\tilde{\nu}_{\text{abs}} / \text{cm}^{-1}$ ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$\tilde{\nu}_{\text{abs}} / \text{cm}^{-1}$ ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$\tilde{\nu}_{\text{abs}} / \text{cm}^{-1}$ ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
C ₆ H ₁₂	26300 (71000)	27600 (sh)	33100 (31300)
Bu ₂ O	26100 (91600)	27600 (sh)	33300 (36900)
MTBE	26200 (97900)	27800 (sh)	33300 (38900)
1,4-Dioxan	26000 (82800)	27800 (sh)	33300 (33100)
Et ₂ O	26100 (98900)	27700 (sh)	33400 (38100)
EtOAc	26100 (97700)	27800 (sh)	33400 (37000)
THF	26000 (95400)	27800 (sh)	33400 (37200)
CH ₂ Cl ₂	25800 (91400)	27700 (sh)	33000 (35200)

4.6.2 Emissionsspektroskopie

Analog zu **15** - **17** zeigen die Kaskaden **18** - **20** sowie **23** und **26** nur eine einzige stark lösungsmittelabhängige Emissionsbande (*Abbildungen 4-21* - *4-25* und *Tabellen 4-23* - *4-27*), die mit steigender Solvenspolarität zu größeren Wellenlängen verschoben ist (die in den *Tabellen 4-23* - *4-27* aufgeführten Fluoreszenzlebensdauern wurden durch monoexponentielle Fits der Fluoreszenzabklingkurven ermittelt). Dies läßt ebenso wie bei **15**, **16** und **17** auf einen polaren CT-Zustand schließen, aus dem die Emission erfolgt.

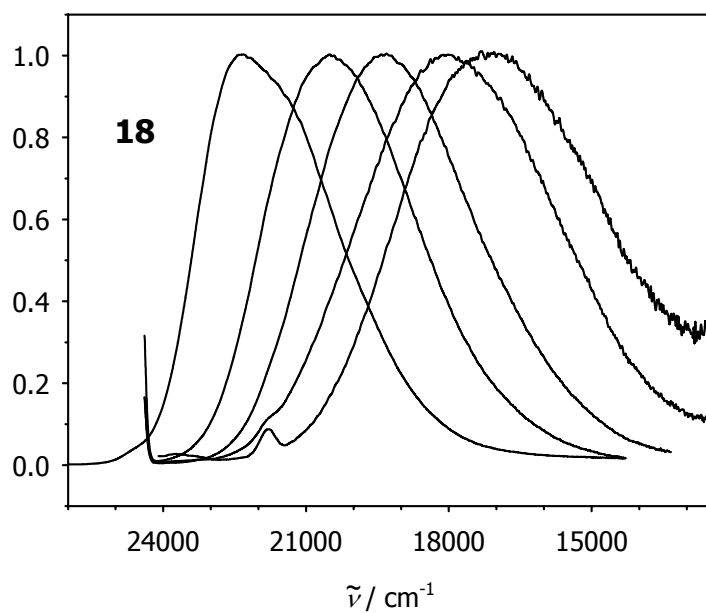


Abbildung 4-21: Korrigierte und normierte Emissionsspektren von **18** in C_6H_{12} , Bu_2O , $MTBE$, Et_2O und THF (von links nach rechts)

Tabelle 4-23: Emissionsmaxima, Quantenausbeuten, Fluoreszenzlebensdauern sowie Geschwindigkeitskonstanten für strahlende und nichtstrahlende Prozesse und Übergangsdipolmomente von **18** in Abhängigkeit vom Lösungsmittel

	$\tilde{\nu}_{em}$ / cm^{-1}	Φ_f	τ_f / ns	k_f / $10^8 s^{-1}$	k_{nr} / $10^8 s^{-1}$	M_f / D
C_6H_{12}	22400	0.23	1.5	1.5	5.1	3.8
Bu_2O	20500	0.38				
$MTBE$	19400	0.37	5.9	0.63	1.1	3.3
1,4-Dioxan	19500	0.49	5.4	0.91	0.94	3.7
Et_2O	18100	0.10				
$EtOAc$	17800	0.08	4.7	0.16	2.0	1.9
THF	17300	0.06	5.0	0.12	1.9	1.6
CH_2Cl_2	15700	0.01	0.8	0.13	12	1.9

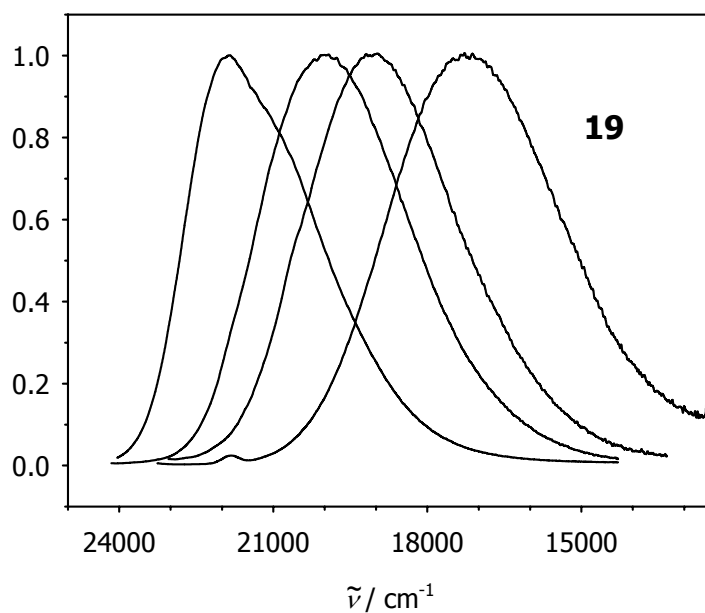


Abbildung 4-22: Korrigierte und normierte Emissionsspektren von **19** in C₆H₁₂, Bu₂O, MTBE und THF (von links nach rechts)

Tabelle 4-24: Emissionsmaxima, Quantenausbeuten, Fluoreszenzlebensdauern sowie Geschwindigkeitskonstanten für strahlende und nichtstrahlende Prozesse und Übergangsdipolmomente von **19** in Abhängigkeit vom Lösungsmittel

	$\tilde{\nu}_{\text{em}}$ / cm^{-1}	Φ_{f}	τ_{f} / ns	k_{f} / 10^8 s^{-1}	k_{nr} / 10^8 s^{-1}	M_{f} / D
C ₆ H ₁₂	21900	0.42	1.7	2.5	3.4	5.1
Bu ₂ O	20000	0.53				
MTBE	19100	0.49	4.8	1.0	1.0	4.2
1,4-Dioxan	18900	0.67	6.4	1.0	0.52	4.1
Et ₂ O	17800	0.22				
EtOAc	17500	0.27				
THF	17300	0.22	5.9	0.37	1.3	2.9
CH ₂ Cl ₂	15500	0.02	0.7	0.28	14	2.8

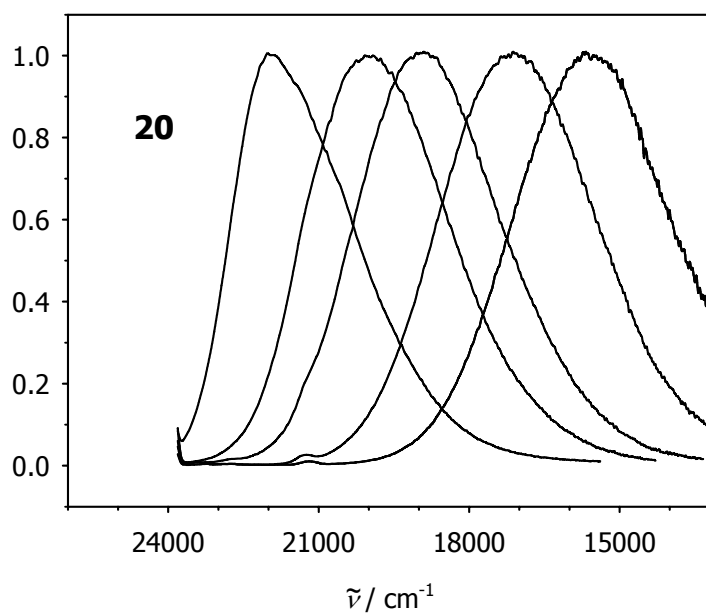


Abbildung 4-23: Korrigierte und normierte Emissionsspektren von **20** in C_6H_{12} , Bu_2O , MTBE, THF und CH_2Cl_2 (von links nach rechts)

Tabelle 4-25: Emissionsmaxima, Quantenausbeuten, Fluoreszenzlebensdauern sowie Geschwindigkeitskonstanten für strahlende und nichtstrahlende Prozesse und Übergangsdipolmomente von **20** in Abhängigkeit vom Lösungsmittel

	$\tilde{\nu}_{em}$ / cm^{-1}	Φ_f	τ_f / ns	k_f / $10^8 s^{-1}$	k_{nr} / $10^8 s^{-1}$	M_f / D
C_6H_{12}	22000	0.42	1.8	2.4	3.2	5.0
Bu_2O	20000	0.51				
MTBE	19000	0.67	4.9	1.4	0.68	5.0
1,4-Dioxan	18900	0.58	6.3	0.92	0.67	3.9
Et_2O	17800	0.50	6.9	0.73	0.72	4.1
EtOAc	17300	0.36				
THF	17200	0.46	7.2	0.63	0.76	3.8
CH_2Cl_2	15700	0.18	7.4	0.25	1.1	2.7
DMF	14800	0.01				

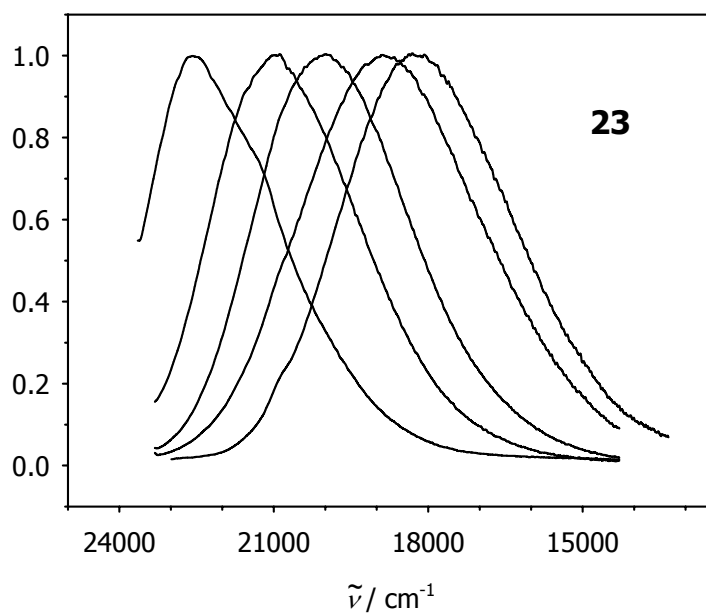


Abbildung 4-24: Korrigierte und normierte Emissionsspektren von **23** in C_6H_{12} , Bu_2O , MTBE, Et_2O und THF

Tabelle 4-26: Emissionsmaxima, Quantenausbeuten, Fluoreszenzlebensdauern aus monoexponentiellen Fits der Abklingkurven sowie Geschwindigkeitskonstanten für strahlende und nichtstrahlende Prozesse und Übergangsdipolmomente von **23** in Abhängigkeit vom Lösungsmittel

	$\tilde{\nu}_{em}$ / cm^{-1}	Φ_f	τ_f / ns	k_f / $10^8 s^{-1}$	k_{nr} / $10^8 s^{-1}$	M_f / D
C_6H_{12}	22600	0.18	1.0	1.8	8.2	4.1
Bu_2O	21000	0.30				
MTBE	20000	0.32	4.3	0.75	1.6	3.4
1,4-Dioxan	19800	0.42	4.7	0.90	1.2	3.8
Et_2O	18900	0.20				
EtOAc	18400	0.22	8.0	0.27	0.98	2.3
THF	18300	0.13	9.2	0.14	0.95	1.6
CH_2Cl_2	16000	0.02	4.8	0.032	2.1	0.9

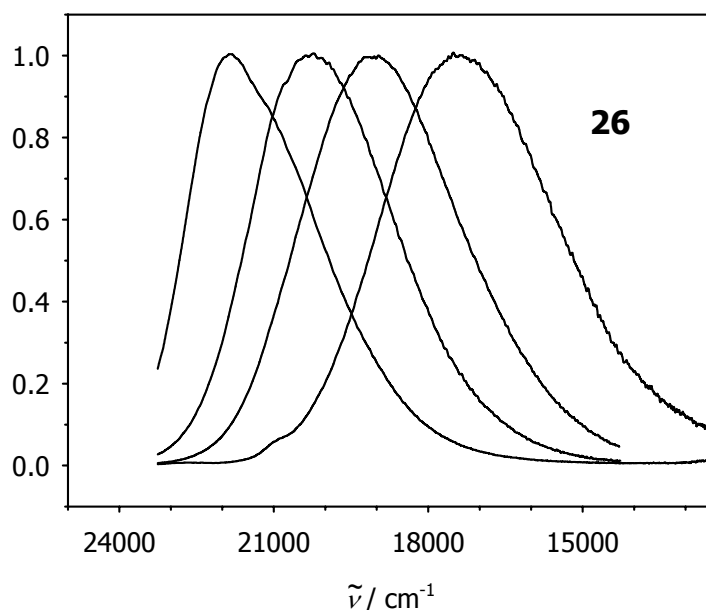


Abbildung 4-25: Korrigierte und normierte Emissionspektren von **26** in C_6H_{12} , Bu_2O , MTBE und THF

Tabelle 4-27: Emissionsmaxima, Quantenausbeuten, Fluoreszenzlebensdauern aus monoexponentiellen Fits der Abklingkurven sowie Geschwindigkeitskonstanten für strahlende und nichtstrahlende Prozesse und Übergangsdipolmomente von **26** in Abhängigkeit vom Lösungsmittel

	$\tilde{\nu}_{em}$ / cm^{-1}	Φ_f	τ_f / ns	k_f / $10^8 s^{-1}$	k_{nr} / $10^8 s^{-1}$	M_f / D
C_6H_{12}	21800	0.40	1.9	2.1	3.2	4.7
Bu_2O	20300	0.74	3.4	2.2	0.77	5.5
MTBE	19100	0.31	4.5	0.69	1.5	3.5
1,4-Dioxan	19000	0.47	6.0	0.78	0.88	3.5
Et_2O	17900	0.23				
EtOAc	17700	0.18	6.3	0.29	1.3	2.5
THF	17400	0.15	6.9	0.22	1.2	2.2
CH_2Cl_2	15300	0.01	1.0	0.10	9.9	1.8

Auch bei den Verbindungen **18**, **19**, **20**, **23** und **26** stimmt das Anregungsspektrum sehr gut mit dem Absorptionsspektrum überein (z.B. [Abbildungen 4-26](#), [4-27](#) und [4-28](#)). Damit kann von einem nahezu vollständigen Energietransfer aus höherangeregten Zuständen in den energetisch niedrigsten angeregten CT-Zustand ausgegangen werden.

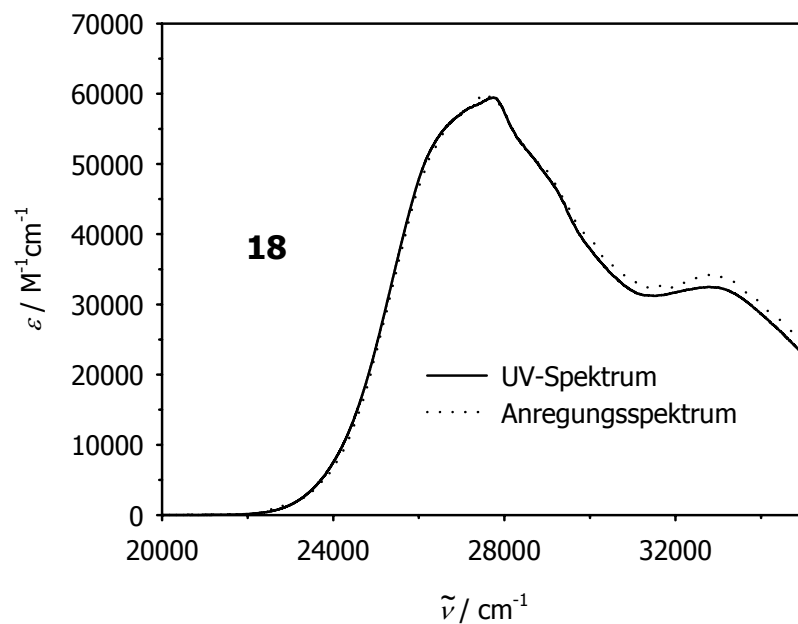


Abbildung 4-26: Vergleich von UV-Spektrum und Anregungsspektrum von **18** in MTBE

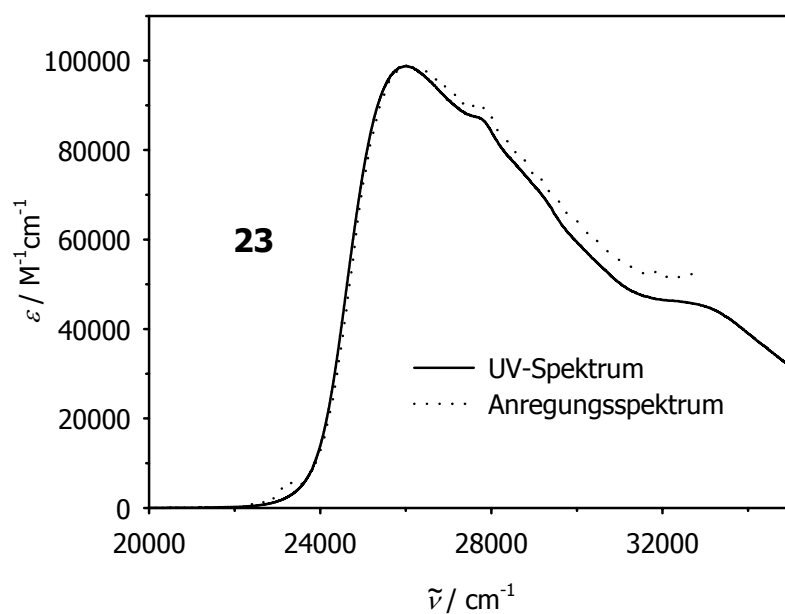


Abbildung 4-27: Vergleich von Absorptions- und Anregungsspektren von **23** in MTBE

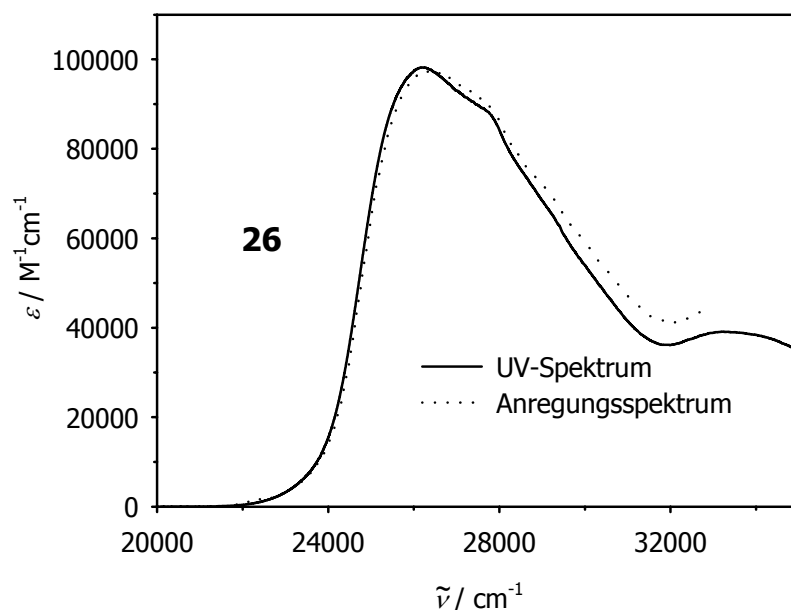


Abbildung 4-28: Vergleich von Absorptions- und Anregungsspektren von 26 in MTBE

In den [Abbildungen 4-29](#) bis [4-33](#) sind die *Lippert-Mataga*-Plots für **18**, **19**, **20**, **23** und **26** dargestellt. In allen Fällen ergibt sich in polaren Lösungsmitteln ein lineares Verhalten. Die Daten der Regressionsgeraden (die Daten in Cyclohexan und Dioxan blieben unberücksichtigt) sind in [Tabelle 4-12](#) zusammengefaßt. Die Steigungen der Geraden unterscheiden sich dabei nur wenig voneinander und entsprechen den Dipolfaktoren der einfachen Acridinsysteme **15** - **17**. Die Tatsache, daß sich die Dipolmomente der angeregten CT-Zustände nur wenig von denjenigen von **15** - **17** unterscheiden, legt die Vermutung nahe, daß die Emission bei diesen Verbindungen aus der gleichen Acridin-Triarylamineinheit erfolgt. Ein anderes Verhalten kann z.B. bei **24** und **25** beobachtet werden (siehe unten) bei denen die Ladungstrennung aufgrund der zusätzlichen Acetylenbrücke über eine größere Entfernung erfolgt, so daß die Dipolmomente des angeregten Zustandes deutlich größer als bei **15** sind.

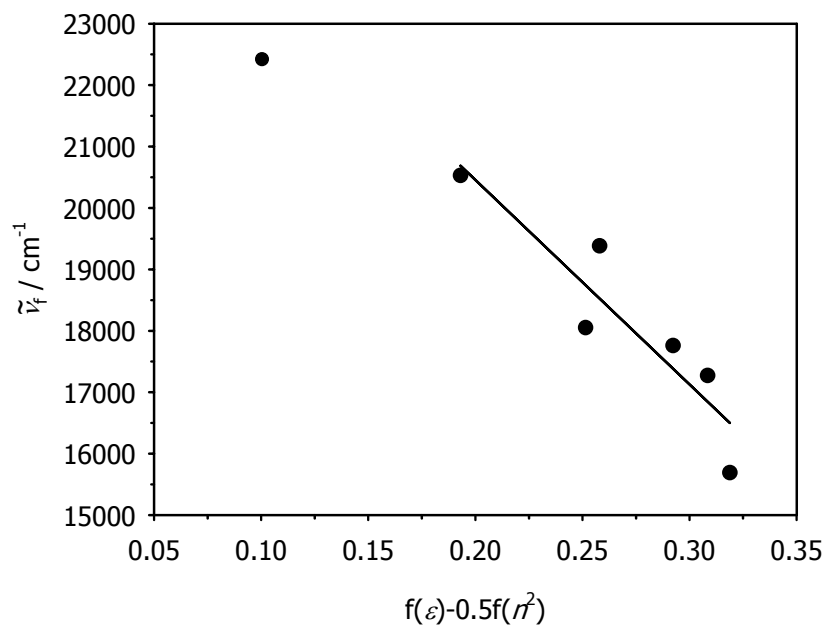


Abbildung 4-29: Lippert-Mataga-Plot für 18

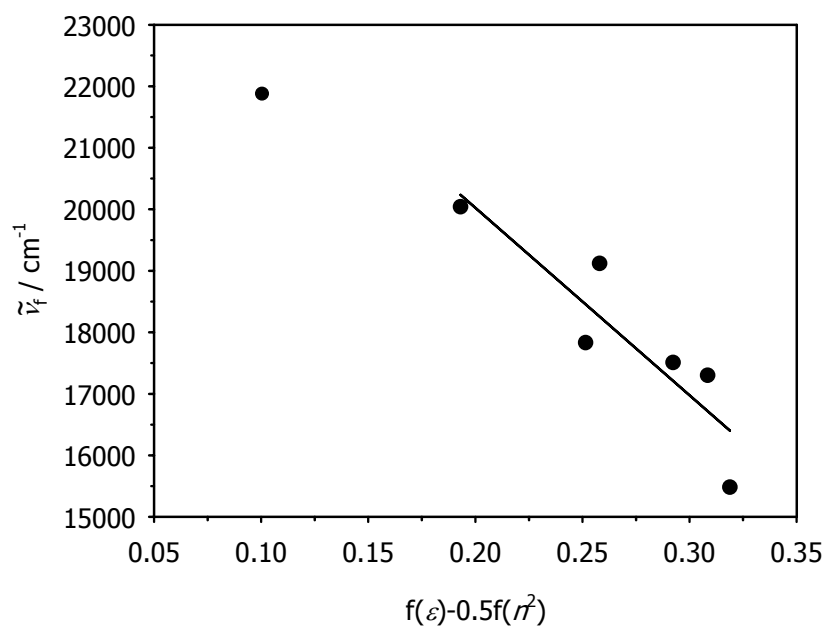


Abbildung 4-30: Lippert-Mataga-Plot für 19

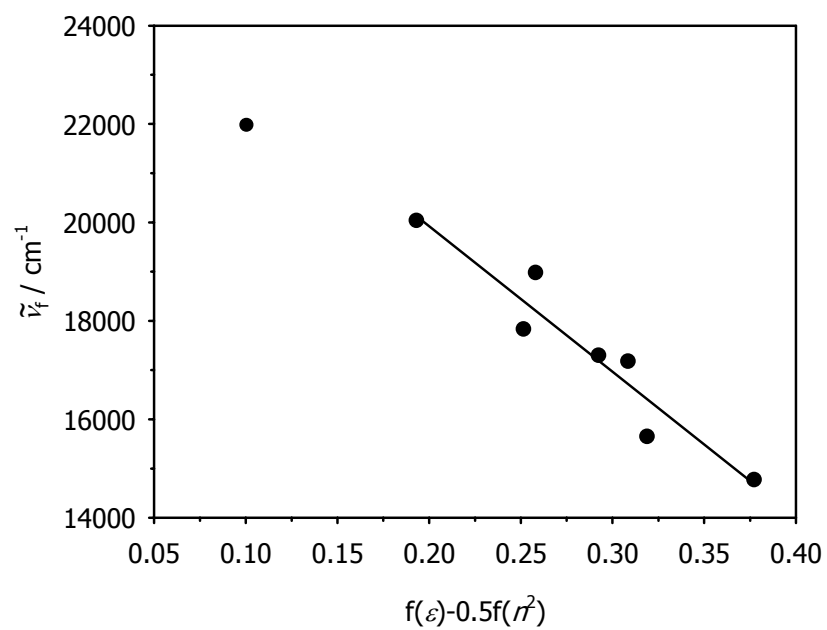


Abbildung 4-31: Lippert-Mataga-Plot für 20

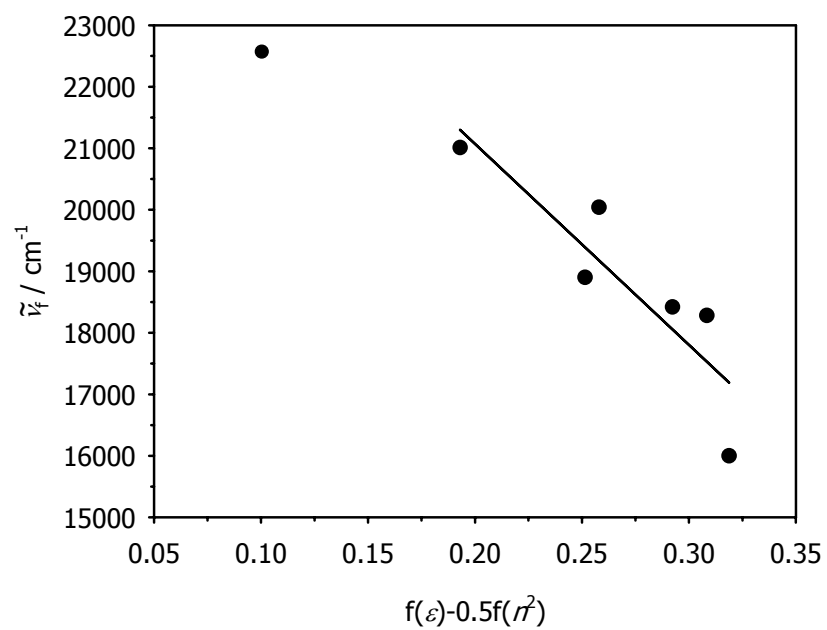


Abbildung 4-32: Lippert-Mataga-Plot für 23

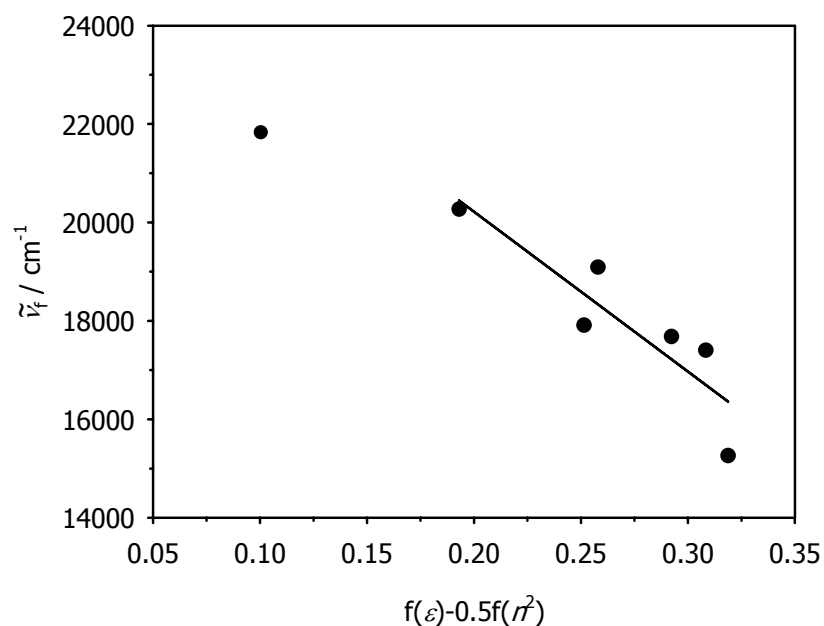


Abbildung 4-33: Lippert-Mataga-Plot für 26

Betrachtet man die Fluoreszenzquantenausbeuten in den verschiedenen Lösungsmitteln in Abhängigkeit vom Emissionsmaximum und vergleicht diese z.B. mit **16** (Abbildung 4-34), so stellt man insbesondere bei **18** und **23** einen starken Abfall ab einem Emissionsmaximum von ca. 19000 cm^{-1} fest, der auf Prozesse rückschließen lassen, die zu einem Quenchen der Emission führen. Denkbar ist z.B. das Quenchen der Emission durch einen Elektronentransfer vom äußersten Triarylamin, das sich bei **18** wesentlich leichter oxidieren lässt, zum dem Acridinrest am nächsten liegenden Triarylamin. Ein ähnliches Verhalten wurde z.B. auch bei dendrimeren Systemen beobachtet, die ein Perylendiimid als Acceptor enthalten.^[56] Hier fällt die Fluoreszenzquantenausbeute in polaren Medien bei der Substitution der dendrimeren Äste mit Triphenylamineinheiten im Vergleich zum unsubstituierten System stark ab. Auch bei **19** und **26** ist ein deutliches Absinken der Quantenausbeute in Abhängigkeit von der Lösungsmittelpolarität zu beobachten, während bei **20** selbst in polaren Lösungsmitteln wie z.B. DMF noch eine signifikante Quantenausbeute gemessen werden kann. Insgesamt lässt sich zwar bei **20** auch ein leichter Abfall von Φ_f im Vergleich zu **16** feststellen, dieser ist aber im Gegensatz zu **18** und **19** geringer. Dies würde der in der Einleitung vorgestellten Konzeption der Redoxkaskaden entsprechen. Während bei **18**, **19**, **23** und **26** aufgrund der vorgegebenen Redoxpotentiale der Triphenylaminzentren ein Elektronentransfer vom äußersten Triarylamin erfolgen kann und damit der angeregte CT-Zustand strahlungslos (zusätzlich) deaktiviert werden kann, ist dies bei **20** nicht möglich. In diesem Fall ist der CT-Zustand der energetisch niedrigste angeregte

Zustand, ein Elektronentransfer vom Chlor-substituierten Triphenylamin zum Methoxy-substituierten Aminzentrum würde zu einem ladungsgetrennten Zustand führen, der energetisch deutlich über dem CT-Zustand liegt.

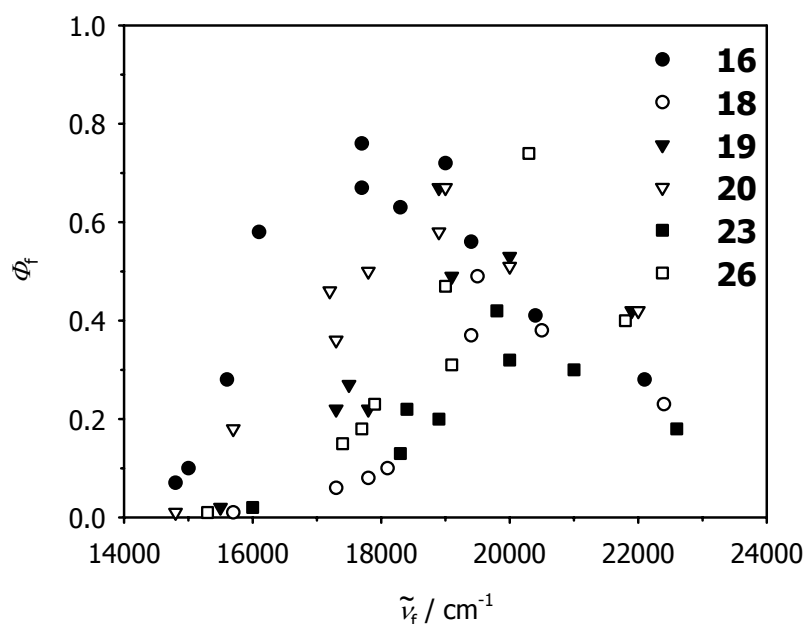


Abbildung 4-34: Fluoreszenzquantenausbeuten in Abhängigkeit des Emissionsmaximums für 16, 18, 19, 20, 23 und 26

Diese Begründung legen auch die berechneten Geschwindigkeitskonstanten für strahlungslose Desaktivierung k_{nr} nahe (Abbildung 4-35). Hier läßt sich ein bei 18, 19 und 26 im Vergleich zu 16 sprunghafter Anstieg von k_{nr} ab einem Emissionsmaximum von ca. 16000 cm^{-1} beobachten, der für den vermuteten Elektronentransfer spricht. Bei 23 tritt kein solcher Anstieg von k_{nr} auf, allerdings konnten in noch polareren Lösungsmitteln aufgrund der geringen Quantenausbeute der Emission keine Fluoreszenzlebensdauern bestimmt werden. Im Gegensatz dazu ist das Verhalten von 20 dem von 16 sehr ähnlich, was ebenfalls dafür spricht, daß das Quenchen der Emission bei 18 und 19 durch einen Elektronentransferprozeß erfolgt, der bei 20 nicht möglich ist.

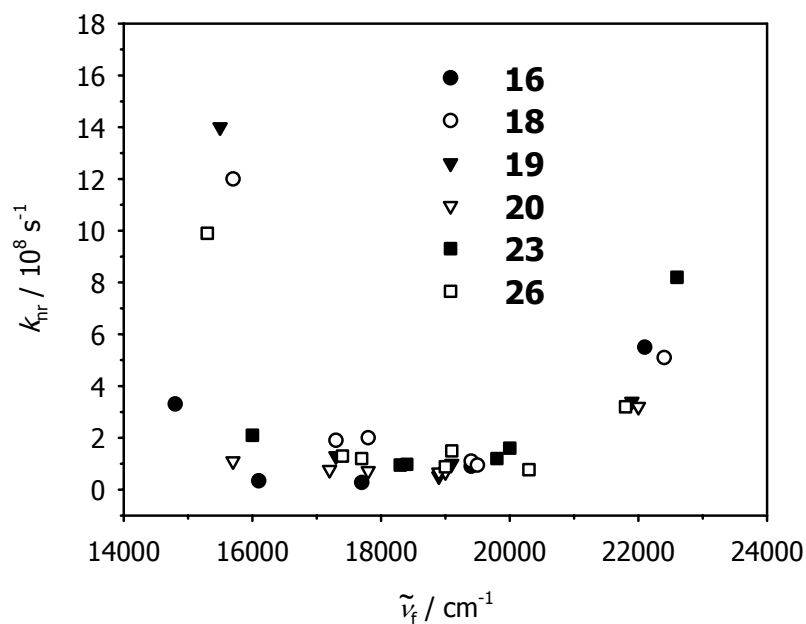


Abbildung 4-35: Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_{nr} für die strahlungslose Desaktivierung von der Wellenzahl des Emissionsmaximums für **16**, **18**, **19**, **20**, **23** und **26**

Ebenso wie bei **15**, **16** und **17** nimmt k_f bei **18**, **19**, **20**, **23** und **26** mit abnehmender Wellenzahl des Emissionsmaximums ab. Dementsprechend nehmen auch die Übergangsdipolmomente M_f mit steigender Solvenspolarität ab. Allerdings ist hier ein Vergleich von M_f und M_{abs} nicht möglich, da die CT-Absorptionsbande zu stark mit der intensiven Absorption des Tolanteils überlappt.

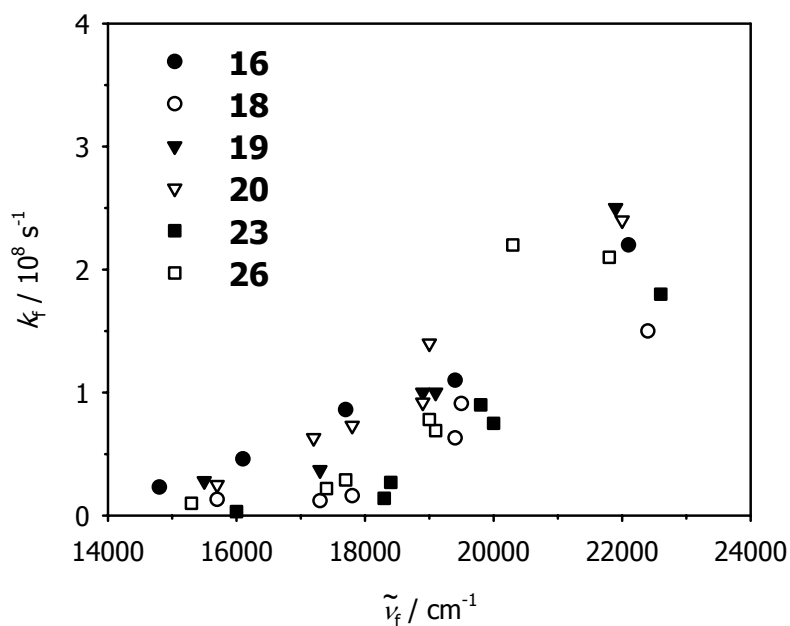


Abbildung 4-36: Abhängigkeit von k_f von der Wellenzahl des Emissionsmaximums für 16, 18, 19, 20, 23 und 26

Die Vergleichssysteme **21** und **22** zeigen, daß die Emission bei **18** - **20**, **23** und **26** nicht aus einer Tolanuntereinheit erfolgt, sondern wie bereits oben erwähnt auf einer CT-Emission innerhalb einer Acridin-Triphenylamin-Einheit beruht. Zwar beobachtet man auch bei **21** und **22** eine solvensabhängige Emissionsbande (Abbildungen 4-37 und 4-38 sowie Tabellen 4-28 und 4-29), die auf einen polaren emittierenden Zustand schließen läßt, grundsätzlich unterscheiden sich aber alle Eigenschaften drastisch von den entsprechenden Eigenschaften der Verbindungen **18**, **19** und **20** sowie **23** und **26**.

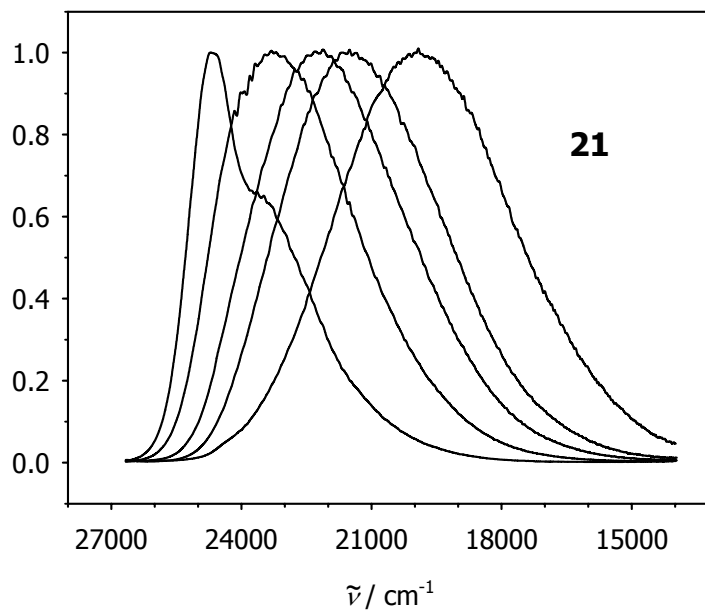


Abbildung 4-37: Korrigierte und normierte Emissionsspektren von **21** in C_6H_{12} , MTBE, THF, CH_2Cl_2 und DMSO (von links nach rechts)

Tabelle 4-28: Emissionsmaxima, Quantenausbeuten, Fluoreszenzlebensdauern sowie Geschwindigkeitskonstanten für strahlende und nichtstrahlende Prozesse und Übergangsdipolmomente von **21** in Abhängigkeit vom Lösungsmittel

	$\tilde{\nu}_{em}$ / cm^{-1}	Φ_f	τ_f / ns	k_f / $10^8 s^{-1}$	k_{nr} / $10^8 s^{-1}$	M_f / D
C_6H_{12}	24700	0.60	1.0	6.0	4.0	6.6
Bu_2O	24200	0.61				
MTBE	23300	0.60	1.7	3.5	3.9	5.9
1,4-Dioxan	23200	0.71	1.8	2.4	1.6	4.6
Et_2O	23200	0.68				
EtOAc	22300	0.76				
THF	22200	0.71				
CH_2Cl_2	21600	0.80	3.1	2.6	0.65	5.3
DMF	20200	0.71				
DMSO	20000	0.70	4.6	1.5	0.65	4.3

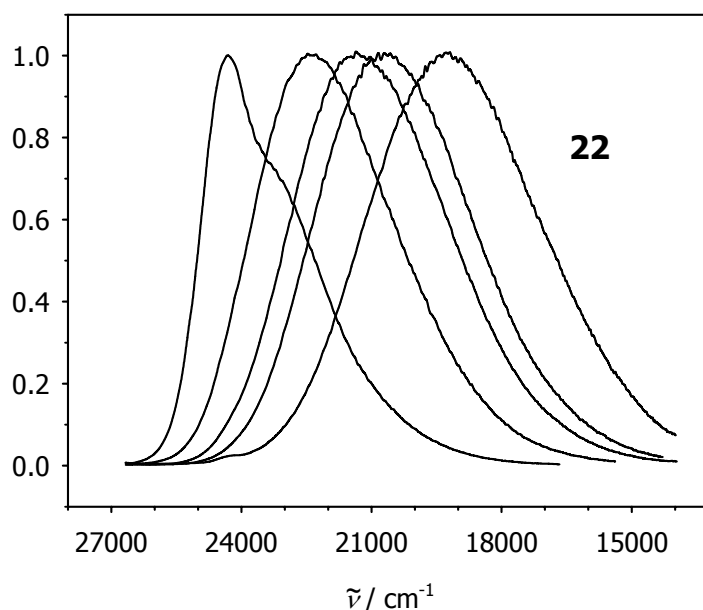


Abbildung 4-38: Korrigierte und normierte Emissionsspektren von **22** in C_6H_{12} , MTBE, THF, CH_2Cl_2 und DMSO (von links nach rechts)

Tabelle 4-29: Emissionsmaxima, Quantenausbeuten, Fluoreszenzlebensdauern sowie Geschwindigkeitskonstanten für strahlende und nichtstrahlende Prozesse und Übergangsdipolmomente von **22** in Abhängigkeit vom Lösungsmittel

	$\tilde{\nu}_{em}$ / cm^{-1}	Φ_f	τ_f / ns	k_f / $10^8 s^{-1}$	k_{nr} / $10^8 s^{-1}$	M_f / D
C_6H_{12}	24300	0.57	1.1	5.2	3.9	6.3
Bu_2O	23100	0.56				
MTBE	22400	0.63	2.3	2.7	1.6	5.5
1,4-Dioxan	22400	0.73	2.4	3.0	1.1	5.4
Et_2O	22300	0.73				
EtOAc	21400	0.68				
THF	21300	0.80				
CH_2Cl_2	20700	0.82	3.8	2.2	0.47	5.2
DMF	19500	0.61				
DMSO	19300	0.64	4.5	1.4	0.80	4.4

Zum einen ergeben sich aus der Solvensabhängigkeit der Emissionsmaxima deutlich kleinere Dipolfaktoren nach Lippert und Mataga (*Abbildung 4-39* und *Tabelle 4-12*). Zum anderen zeigen die gemessenen Fluoreszenzquantenausbeuten eine völlig andere Abhängigkeit vom Lösungsmittel. Während bei allen Acridinsystemen ein Maximum der Quantenausbeute im Bereich eines Emissionsmaximums von ca. $18000 - 20000 cm^{-1}$ und ein Abfall hin zu polaren

Lösungsmitteln auftritt, bleibt die Fluoreszenzquantenausbeute bei **21** und **22** über den gesamten Solvensbereich nahezu konstant.

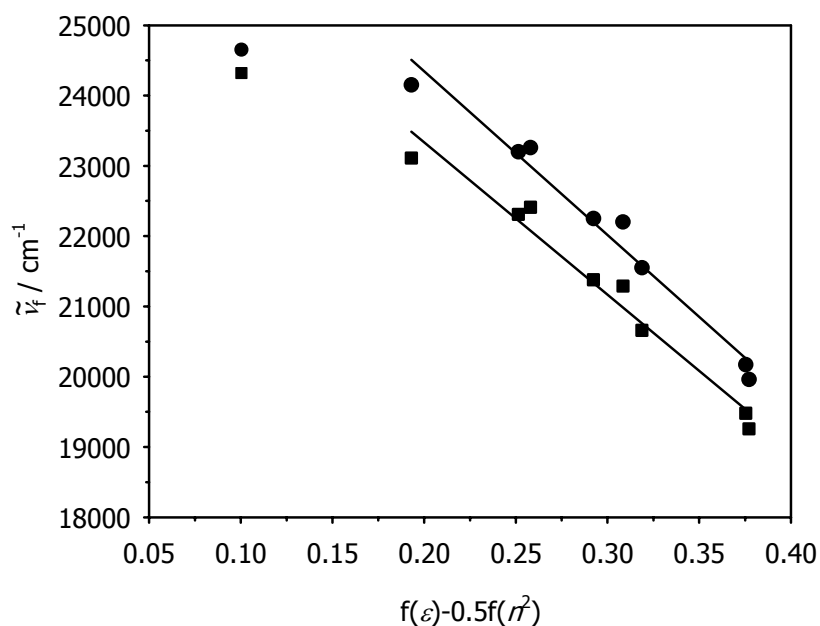


Abbildung 4-39: Lippert-Mataga-Plot für **21** (Kreise) und **22** (Quadrate)

Ebenso zeigt die aus den Fluoreszenzlebensdauern, die durch monoexponentiellen Fit der Fluoreszenzabklingkurven erhalten wurden, berechnete Geschwindigkeitskonstante für die strahlungslose Desaktivierung bei **21** und **22** eine andere Abhängigkeit von der Solvenspolarität (**Abbildung 4-40**). k_{nr} zeigt bei **18**, **19**, **20**, **23** und **26** im Bereich von 22000 cm^{-1} - 18000 cm^{-1} den gleichen Verlauf wie **16**. Die entsprechende Kurve für k_{nr} ist bei **21** und **22** dagegen deutlich zu größeren Wellenzahlen verschoben, was eindeutig auf die unterschiedlichen emittierenden Substrukturen bei **18**, **19**, **20**, **23** und **26** sowie bei **21** und **22** zurückzuführen ist.

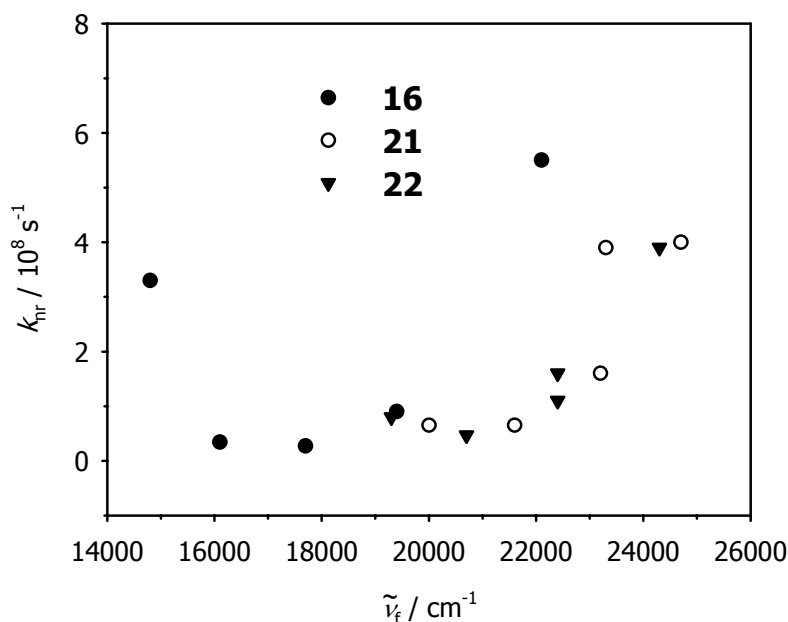


Abbildung 4-40: Abhängigkeit von k_{nr} vom Maximum der Emission für **16**, **21** und **22**

Analog zu **15** - **17** wurde auch bei **18**, **19**, **20**, **23** und **26** eine Analyse der Bandenform der Emissionsbanden durchgeführt. In allen Fällen zeigt sich in unpolaren Lösungsmitteln bis hin zu Solventien mittlerer Polarität eine gute bis sehr gute Übereinstimmung der simulierten Emissionsprofile mit den experimentellen Daten (Abbildungen 4-41 - 4-45). Lediglich in polaren Lösungsmitteln lassen sich aufgrund der geringen Fluoreszenzquantenausbeuten und des damit verbundenen schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses die experimentellen Daten nur ungenügend durch die simulierten Emissionsbanden reproduzieren (siehe auch Tabellen 4-30 - 4-34). Dies trifft insbesondere auf **18** zu, wo vor allem die für die Simulation notwendigen Parameter λ_i , λ_0 und ΔG_{CT} in EtOAc und THF nicht verlässlich sind.

Bei **18** (abgesehen von der Unsicherheit des Fits in einigen Lösungsmitteln), **19**, **20**, **23** und **26** beobachtet man wie zu erwarten nur eine geringe Abhängigkeit von λ_i von der Polarität des Lösungsmittels, während dagegen λ_0 deutlich mit zunehmender Solvenspolarität zunimmt und ΔG_{CT} abnimmt. Insgesamt zeigen sich nur kleine Unterschiede im Vergleich zu **15**, **16** und **17**, was wiederum darauf hinweist, daß die Emissionseigenschaften der untersuchten Verbindungen sehr ähnlich sind.

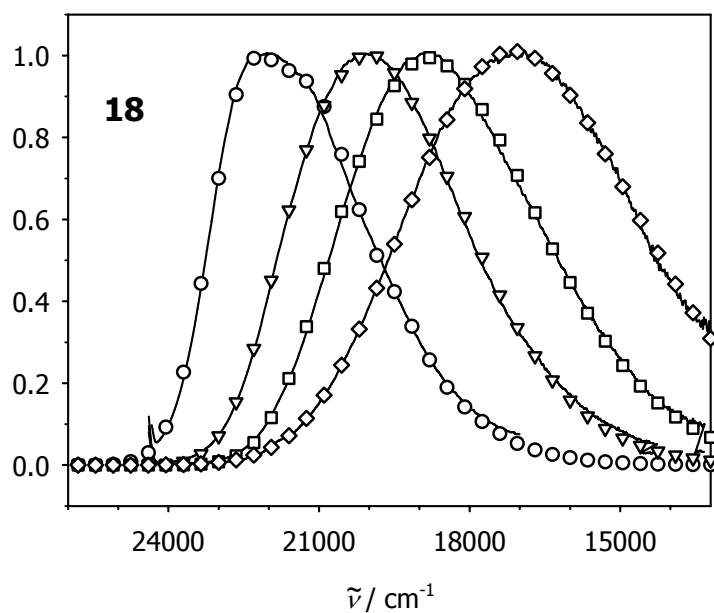


Abbildung 4-41: Reduzierte Emissionsspektren (durchgezogene Linien) und numerische Simulation (Symbole) von **18** in C_6H_{12} , Bu_2O , MTBE und Et_2O (von links nach rechts)

Tabelle 4-30: Bandenformanalyse der Emissionsspektren von **18** in verschiedenen Lösungsmitteln, Reorganisationsenergien λ_i und λ_0 sowie ΔG_{CT} und gemittelte Schwingungsfrequenz

	λ_i / cm^{-1}	λ_0 / cm^{-1}	ΔG_{CT} / cm^{-1}	$\tilde{\nu}_i$ / cm^{-1}
C_6H_{12}	1280	1300	-23800	1470
Bu_2O	1800	1710	-22980	1400
MTBE ^[a]	2230	1960	-22390	1450
1,4-Dioxan	1480	2240	-22270	1400
Et_2O	2600	4490	-23740	1400
EtOAc ^[a]	3210	2100	-21490	1400
THF ^[a]	4410	1860	-21600	1400

[a] Aufgrund der Qualität der experimentellen Daten ist die Übereinstimmung mit den simulierten Spektren schlecht

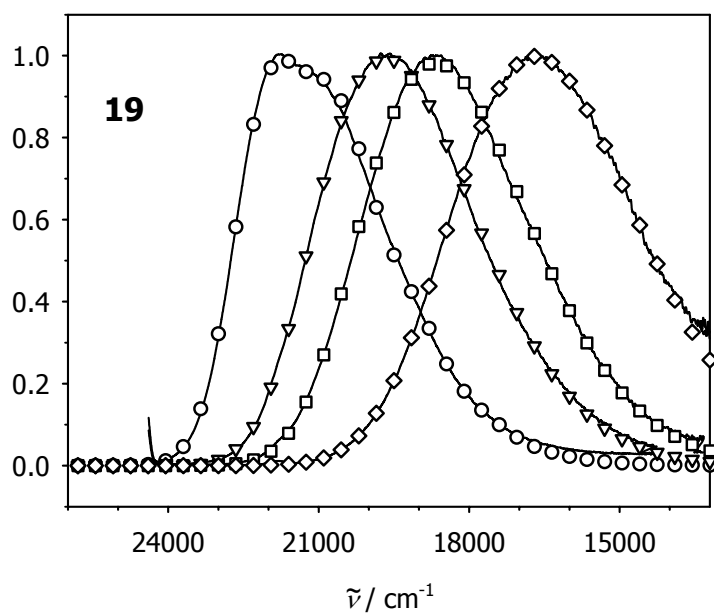


Abbildung 4-42: Reduzierte Emissionsspektren (durchgezogene Linien) und numerische Simulation (Symbole) von **19** in C_6H_{12} , Bu_2O , MTBE und THF (von links nach rechts)

Tabelle 4-31: Bandenformanalyse der Emissionsspektren von **19** in verschiedenen Lösungsmitteln, Reorganisationsenergien λ_i und λ_0 sowie ΔG_{CT} und gemittelte Schwingungsfrequenz

	λ_i / cm^{-1}	λ_0 / cm^{-1}	ΔG_{CT} / cm^{-1}	$\tilde{\nu}_i$ / cm^{-1}
C_6H_{12}	1240	1150	-23180	1400
Bu_2O	1390	1970	-22490	1400
MTBE	1500	2270	-21920	1400
1,4-Dioxan	1190	2440	-21730	1400
Et_2O	1610	4050	-22420	1400
EtOAc	1440	3800	-21730	1400
THF	1590	3450	-21280	1400

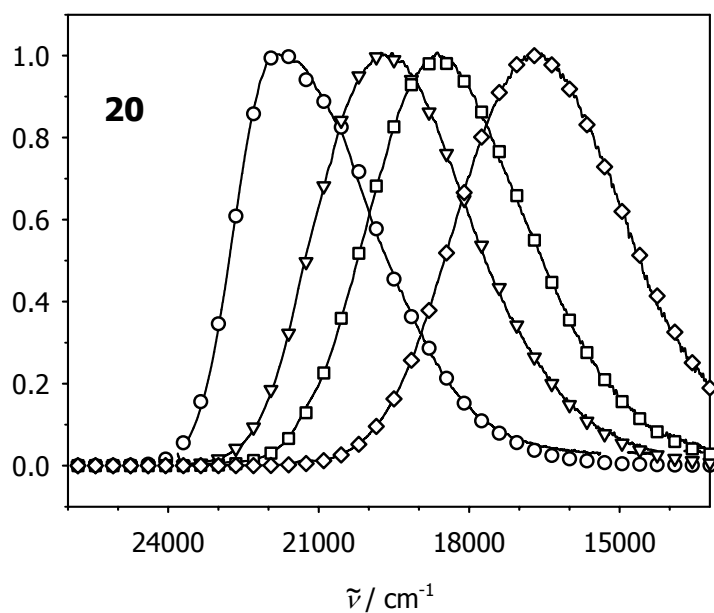


Abbildung 4-43: Reduzierte Emissionsspektren (durchgezogene Linien) und numerische Simulation (Symbole) von **20** in C_6H_{12} , Bu_2O , MTBE und THF (von links nach rechts)

Tabelle 4-32: Bandenformanalyse der Emissionsspektren von **20** in verschiedenen Lösungsmitteln, Reorganisationsenergien λ_i und λ_0 sowie ΔG_{CT} und gemittelte Schwingungsfrequenz

	λ_i / cm^{-1}	λ_0 / cm^{-1}	ΔG_{CT} / cm^{-1}	$\tilde{\nu}_i$ / cm^{-1}
C_6H_{12}	1100	1240	-23250	1450
Bu_2O	1240	2080	-22510	1400
MTBE	1210	2620	-21980	1400
1,4-Dioxan	1100	2600	-21740	1400
Et_2O	1140	3670	-21790	1400
EtOAc	1170	3740	-21340	1400
THF	1090	3650	-21080	1400
CH_2Cl_2 ^[a]	1440	3400	-19520	1400

[a] Aufgrund der Qualität der experimentellen Daten ist die Übereinstimmung mit den simulierten Spektren schlecht

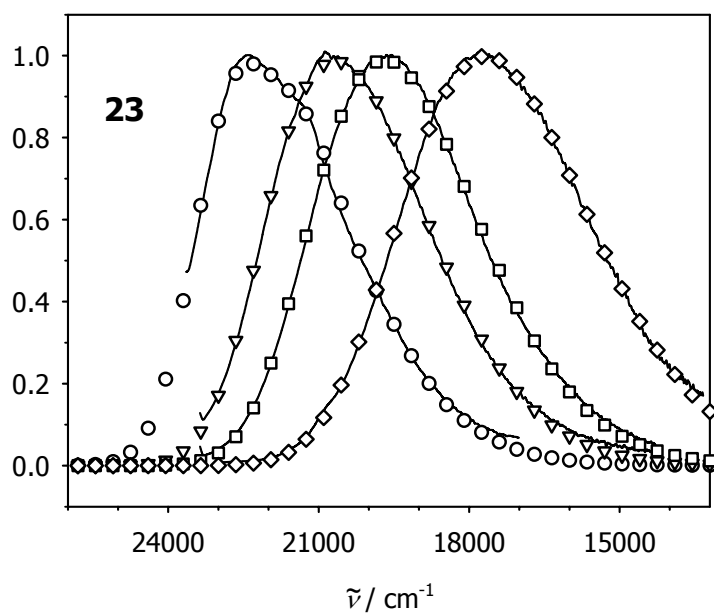


Abbildung 4-44: Reduzierte Emissionsspektren (durchgezogene Linien) und numerische Simulation (Symbole) von **23** in C_6H_{12} , Bu_2O , MTBE und THF

Tabelle 4-33: Bandenformanalyse der Emissionsspektren von **23** in verschiedenen Lösungsmitteln, Reorganisationsenergien λ_i und λ_0 sowie ΔG_{CT} und gemittelte Schwingungsfrequenz

	λ_i / cm^{-1}	λ_0 / cm^{-1}	ΔG_{CT} / cm^{-1}	$\tilde{\nu}_i$ / cm^{-1}
C_6H_{12}	1230	1490	-24240	1500
Bu_2O	1340	2080	-23520	1450
MTBE	1450	2300	-22920	1400
1,4-Dioxan	1190	2470	-22640	1400
Et_2O	1830	3640	-23330	1400
EtOAc	1680	3270	-22330	1400
THF	1800	3030	-22030	1400

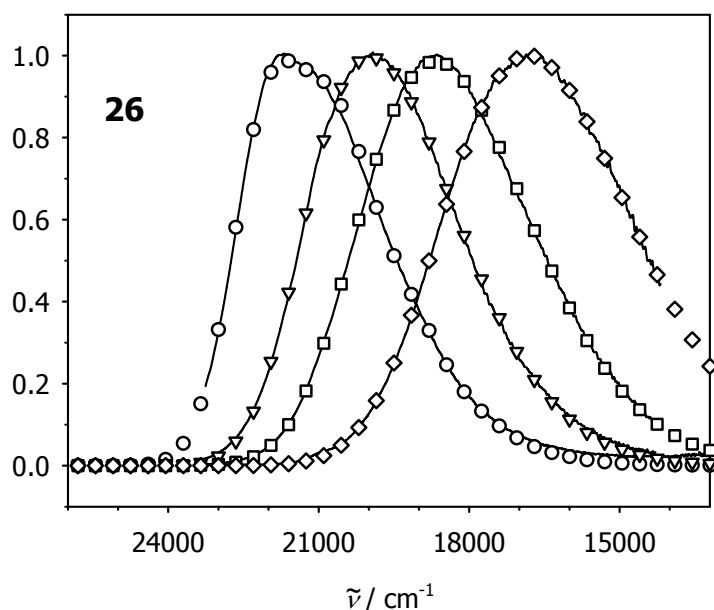


Abbildung 4-45: Reduzierte Emissionsspektren (durchgezogene Linien) und numerische Simulation (Symbole) von **26** in C_6H_{12} , Bu_2O , MTBE und THF

Tabelle 4-34: Bandenformanalyse der Emissionsspektren von **26** in verschiedenen Lösungsmitteln, Reorganisationsenergien λ_i und λ_0 sowie ΔG_{CT} und gemittelte Schwingungsfrequenz

	λ_i / cm^{-1}	λ_0 / cm^{-1}	ΔG_{CT} / cm^{-1}	$\tilde{\nu}_i$ / cm^{-1}
C_6H_{12}	1220	1240	-23260	1400
Bu_2O	1220	1960	-22600	1400
MTBE	1470	2590	-22240	1400
1,4-Dioxan	1130	2670	-22030	1400
Et_2O	1580	3880	-22330	1400
EtOAc	1790	2860	-21270	1400
THF	1700	3270	-21320	1400

4.6.3 Transientenabsorptionsspektroskopie

Zunächst soll das Verhalten von **21** diskutiert werden, da die Transientenspektren auch Aufschluß über die bei den Redoxkaskaden und Dendrimeren ablaufenden Prozesse geben können. **21** zeigt in allen untersuchten Lösungsmitteln (siehe auch *Abschnitt 4.5.3*) eine breite Absorption mit Schultern bei ca. 550 nm, 600 nm und ca. 700 nm. Während in MTBE dieser Zustand mit einer Lebensdauer von ca. 5 ns zum Grundzustand relaxiert, erfolgt in MeCN die Relaxation ($\tau = 5$ ps) zu einem Zustand mit Absorptionsbanden bei 750 nm und 490 nm. Dieses

Spektrum ist dem Spektrum des Radikalkations von **21** sehr ähnlich^[19], so daß vermutet werden kann, daß in MeCN nach der Anregung ein ladungsgetrennter Zustand besetzt wird, der langsam ($\tau = 4$ ns) zum Grundzustand relaxiert. Die Abnahme der optischen Dichte im Bereich von 400 nm ist auf ein *Ground state bleaching* zurückzuführen, da **21** (und auch **18**, **20**, **23** und **26**, siehe unten) hier eine sehr intensive Absorption zeigt.

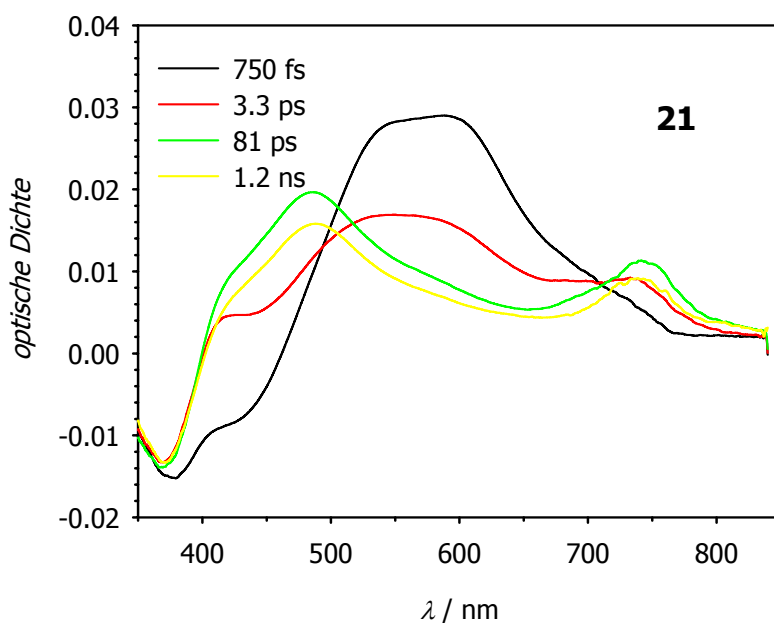


Abbildung 4-46: Transientenabsorptionsspektren von **21** in MeCN

Die Transientenspektren von **18**, **20**, **23** und **26** in MTBE sind einander sehr ähnlich, was sowohl die auftretenden Absorptionsbanden als auch den zeitlichen Verlauf betrifft (*Abbildungen 4-47 - 4-50*). In den ersten 2 - 10 ps nach der Anregung erfolgt die Besetzung eines Zustandes mit Absorptionsbanden bei ca. 540 nm, 600 nm und 740 nm. Wie ein Vergleich mit **21** vermuten läßt, wird also nach der Anregung zunächst ein angeregter Zustand der Tolaneinheit erreicht. Diese Annahme erscheint insofern vernünftig, als bei der verwendeten Anregungswellenlänge von 360 nm im wesentlichen die Tolaneinheit absorbiert (siehe Absorptionsspektroskopie). Dieser angeregte Tolanzustand relaxiert relativ langsam zu einem neuen Zustand, der Absorptionsbanden bei ca. 520 nm, 600 nm und 740 nm aufweist. Vermutlich erfolgt hier die Bildung eines ladungsgetrennten Zustandes, bei dem der Acridinrest reduziert ist, und das dem Acridinrest benachbarte Triarylamin positiv geladen ist ($(Ac)^- - (TA_1)^+ - TA_2$). Darauf deutet ein Vergleich der Transientenspektren mit dem Spektrum eines Tetraaryltolandiamin-Radikalkations und den Transientenspektren von **17** hin. Demnach ist die Absorption bei 520 nm

auf ein Tetraaryltolandi Amin-Radikalkation zurückzuführen, bei dem die Ladung an einem Aminredoxzentrum lokalisiert ist, die Absorptionsbande bei 600 nm entspricht der Bildung eines Acridinradikalanions, wie sie z.B. auch bei **17** erfolgt. Dieser Zustand ist mit einer Lebensdauer von ca. 3 - 5 ns in allen Fällen sehr langlebig, was sehr gut mit den oben bestimmten Fluoreszenzlebensdauern übereinstimmt.

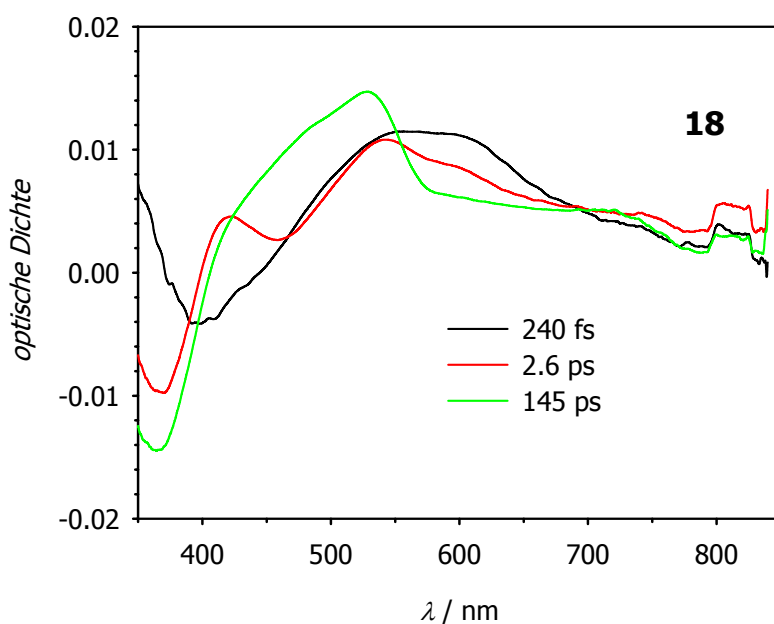


Abbildung 4-47: Transientenabsorptionsspektren von **18** in MTBE

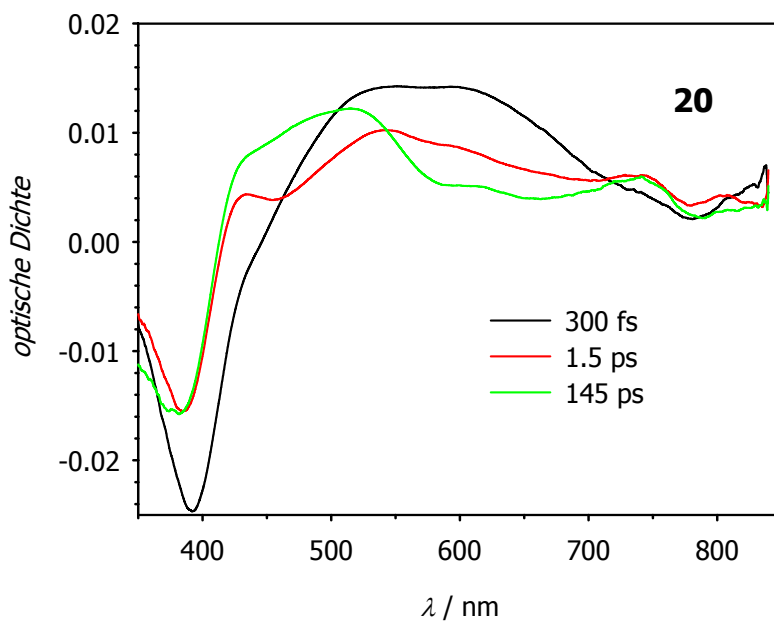


Abbildung 4-48: Transientenabsorptionsspektren von **20** in MTBE

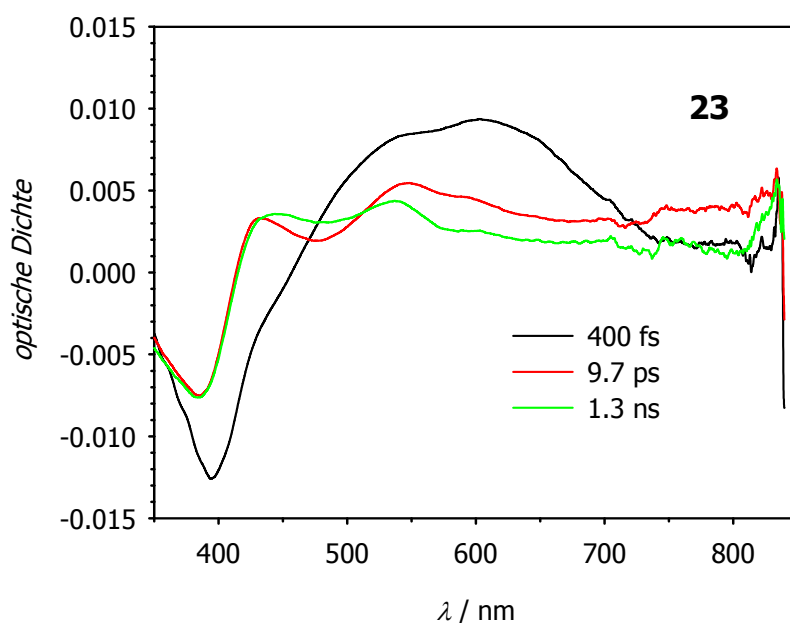


Abbildung 4-49: Transientenabsorptionsspektren von 23 in MTBE

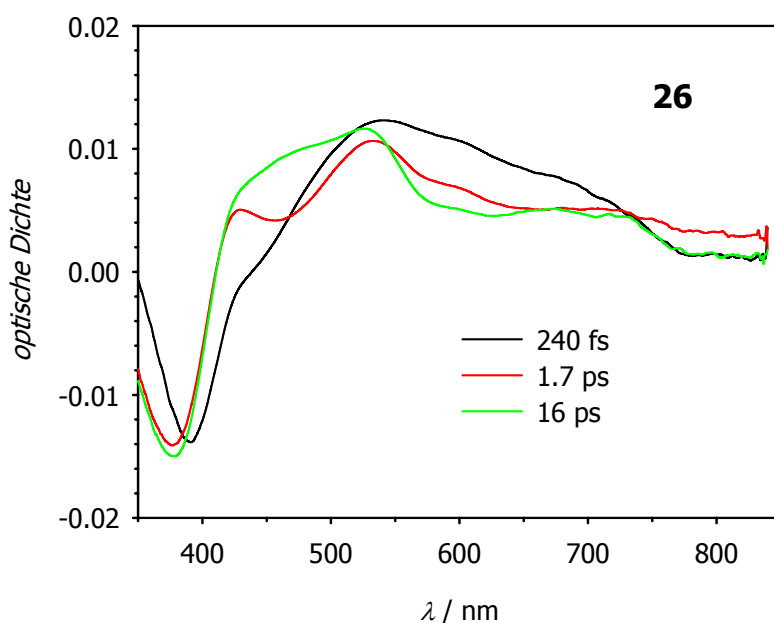


Abbildung 4-50: Transientenabsorptionsspektren von 26 in MTBE

In MeCN ist das Verhalten von **20** noch dem in MTBE ähnlich (Abbildung 4-51). Hier erfolgt sehr schnell die Bildung des ladungstrennten Zustandes $(\text{Ac})^- - (\text{TA}_1)^+ - \text{TA}_2$ mit Absorptionen bei 500 nm, 600 nm und ca. 700 nm und einer Lebensdauer von ca. 300 ps. Die deutlich kürzere Lebensdauer des ladungstrennten Zustandes im Vergleich zu MTBE lässt sich

mit der deutlich geringeren energetischen Differenz zwischen angeregtem Zustand und Grundzustand erklären. Im Vergleich zu den experimentellen Daten in MTBE sind die Absorptionsbanden bei 600 und 700 nm auch deutlich intensiver, was möglicherweise darauf hindeutet, daß die Ladungstrennung in polaren Lösungsmittel wesentlich stärker begünstigt wird als in unpolaren Medien.

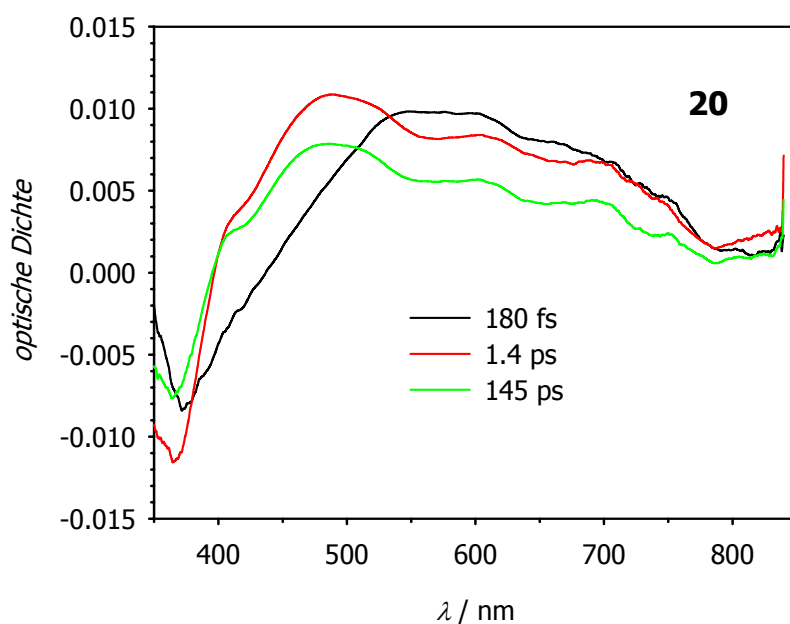


Abbildung 4-51: Transientenabsorptionsspektren von **20** in MeCN

Dem gegenüber zeigt sich bei **18** ein signifikant anderes Verhalten (*Abbildung 4-52*). Auch hier erfolgt zunächst die Bildung des ladungstrennten Zustandes $(Ac)^- - (TA_1)^+ - TA_2$ mit Absorptionsbanden bei 500 nm, 600 nm und 740 nm. Im weiteren Verlauf nimmt die Bande bei 500 nm ab während die Absorption bei 740 nm aber weiter zunimmt. Vernünftig erscheint hier die Annahme eines Elektronentransfers vom äußersten Triarylamin zu TA_1 und damit die Bildung eines ladungstrennten Zustandes, bei dem der Acridinrest eine negative Ladung trägt und das äußerste Triarylamin oxidiert ist $((Ac)^- - TA_1 - (TA_2)^+)$. Dieser Zustand relaxiert mit einer Lebensdauer von ca. 20 ps zum Grundzustand. Für die Annahme eines zweiten ladungstrennten Zustandes spricht auch der Vergleich mit **20**. Aufgrund des Redoxgradienten bei **20** (hier läßt sich das innere Triarylaminredoxzentrum leichter oxidieren als das äußere) liegt der Zustand $(Ac)^- - TA_1 - (TA_2)^+$ energetisch deutlich höher als $(Ac)^- - (TA_1)^+ - TA_2$ und eine weitere Ladungstrennung kann hier also nicht beobachtet werden. Ein solches Verhalten muß für **18** (sowie **23** und **26**) auch in unpolaren Lösungsmitteln angenommen werden, da auch

hier kein weiterer Prozeß in den Transientenabsorptionsspektren beobachtet wird. Auch hier liegt also der Zustand $(Ac)^- - TA_1 - (TA_2)^+$ energetisch höher als $(Ac)^- - (TA_1)^+ - TA_2$.

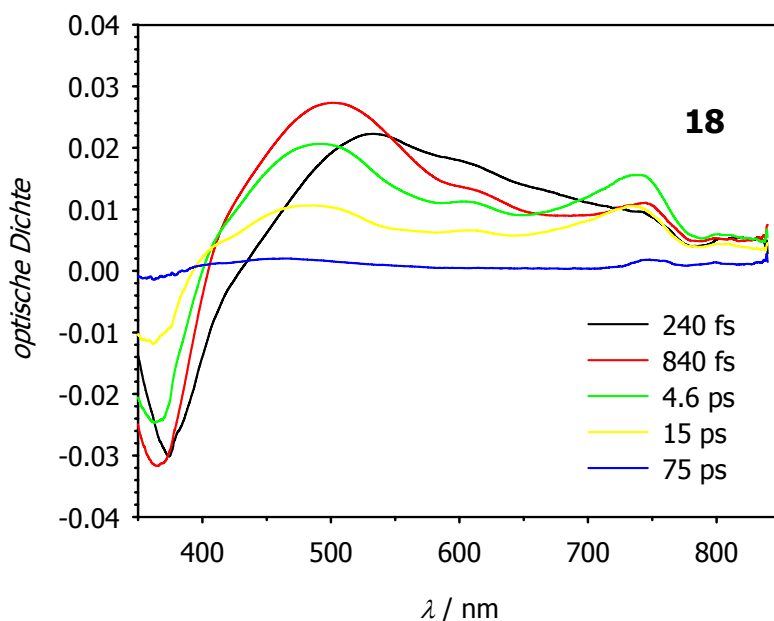


Abbildung 4-52: Transientenabsorptionsspektren von **18** in MeCN

Bei **23** und **26** können in MeCN analoge Prozesse wie bei **18** beobachtet werden (Abbildungen 4-53 und 4-54). Auch hier erfolgt nach der Bildung des Zustandes $(Ac)^- - (TA_1)^+ - TA_2$ die Bildung eines zweiten Zustandes, der bei **23** mit einer Lebensdauer von ca. 300 ps und bei **26** mit ca. 30 ps zum Grundzustand relaxiert. Bei **26** sind die äußersten Triarylaminredoxzentren ebenso weit vom Acridinrest entfernt wie bei **18** und es ist zu erwarten, daß der energetische Unterschied zwischen ladungstrenntem Zustand $(Ac)^- - TA_1 - (TA_2)^+$ und dem Grundzustand bei beiden Verbindungen ähnlich sein sollte. Somit ist der Unterschied der Lebensdauern auch nur sehr gering. Dem gegenüber ist die Lebensdauer bei **23** wesentlich größer als bei **18**, so daß vermutet werden kann, daß bei **23** die Ladungstrennung über eine deutlich größere Distanz erfolgt. Der in **23** vorgegebene Gradient der Redoxpotentiale der Triarylaminzentren führt also vermutlich zu einem Zustand $(Ac)^- - TA_1 - TA_2 - (TA_3)^+$, bei dem das äußerste Triarylamin oxidiert ist, dieser Prozeß wird aber in den Transientenabsorptionsspektren nicht aufgelöst. Wegen des größeren Abstandes der Ladungen im ladungstrennten Zustand bei **23** im Vergleich zu **18** oder **26** sollte dann auch die elektronische Kopplung zwischen ladungstrenntem Zustand und Grundzustand wesentlich kleiner sein, wodurch nichtstrahlende Deaktivierungsprozesse langsamer ablaufen sollten.

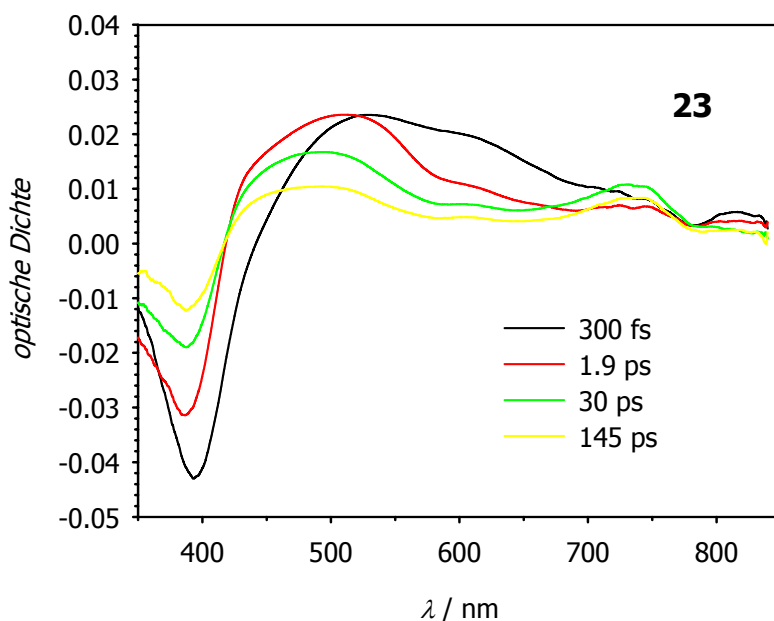


Abbildung 4-53: Transientenabsorptionsspektren von **23** in MeCN

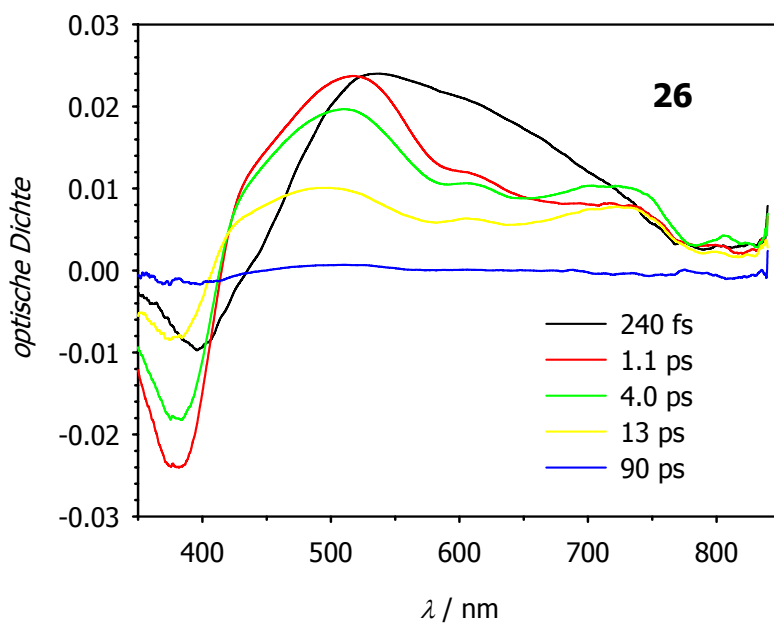


Abbildung 4-54: Transientenabsorptionsspektren von **26** in MeCN

Aus den Anklingzeiten der Absorptionsbanden bei ca. 740 nm lässt sich zusätzlich die Geschwindigkeit des Elektronentrfers bzw. Lochtransfers (HT: *Hole transfer*) abschätzen. Die Anklingzeiten sind in allen Fällen sehr kurz ($\tau_{\text{HT}} = 3.2 \text{ ps}$ bei **18**, $\tau_{\text{HT}} = 20 \text{ ps}$ bei **23** bzw. $\tau_{\text{HT}} = 2.3 \text{ ps}$ bei **26**), was auf einen sehr schnellen Elektronentransfer innerhalb der Kaskade

hinweist. Die etwas längere Anklingzeit bei **23** ist vermutlich auf die größere Entfernung, über die der Ladungstransfer erfolgt zurückzuführen. Die Geschwindigkeitskonstanten für den Lochtransfer bzw. die Ladungsrekombination (CR: *Charge recombination*) lassen sich mit Hilfe der *Gln. 4-7* und *4-8* berechnen (*Tabelle 4-35*):

$$k_{\text{HT}} = \frac{1}{\tau_{\text{HT}}} \quad \text{Gl. 4-7}$$

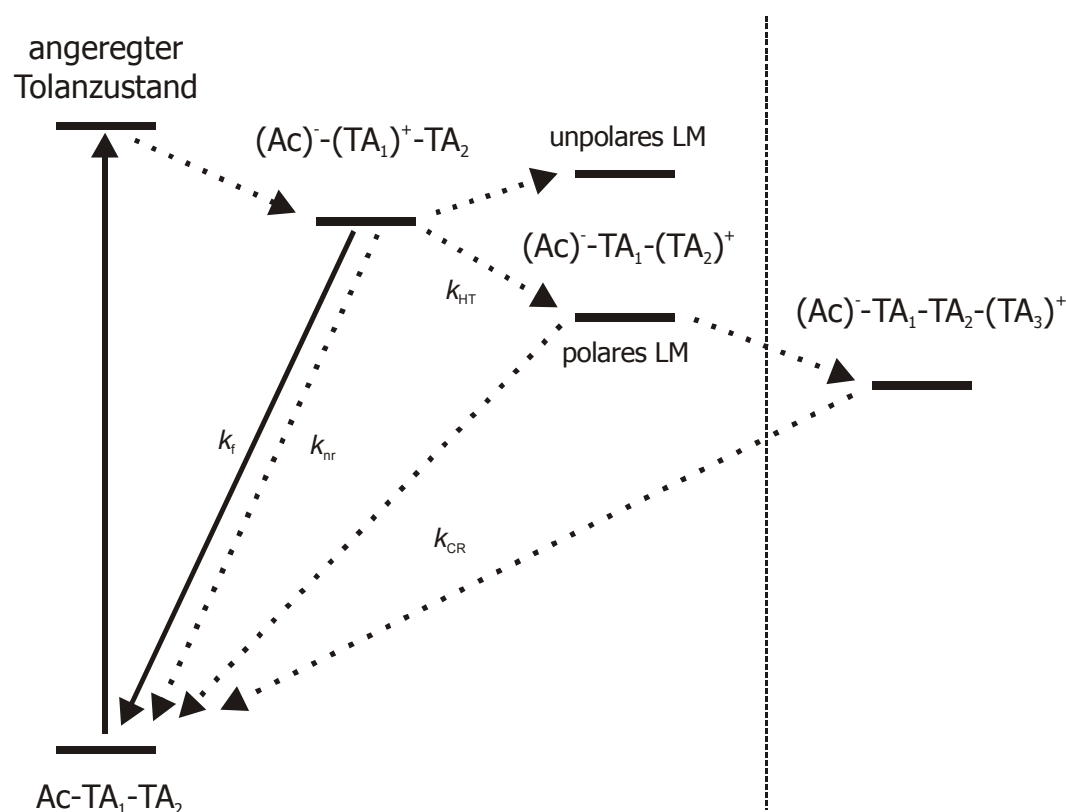
$$k_{\text{CR}} = \frac{1}{\tau_{\text{CR}}} \quad \text{Gl. 4-8}$$

In CH_2Cl_2 läßt sich k_{HT} aus den mit Hilfe der stationären Fluoreszenzmessungen bestimmten Geschwindigkeiten für nichtstrahlende Deaktivierungsprozesse abschätzen (z.B. für **18**: $k_{\text{HT}} = k_{\text{nr}}(\mathbf{18}) - k_{\text{nr}}(\mathbf{20})$, siehe *Tabelle 4-35*). Im Vergleich zu MeCN ist der Lochtransfer im weniger polaren Dichlormethan wesentlich langsamer.

***Tabelle 4-35:** An- und Abklingzeiten der Transientenabsorption bei ca. 740 nm (MeCN) sowie berechnete Geschwindigkeitskonstanten für den Lochtransfer und die Ladungsrekombination*

	MeCN		CH ₂ Cl ₂
	$\tau_{\text{HT}} / \text{ps}$ ($k_{\text{HT}} / 10^9 \text{ s}^{-1}$)	$\tau_{\text{CR}} / \text{ps}$ ($k_{\text{CR}} / 10^9 \text{ s}^{-1}$)	($k_{\text{HT}} / 10^9 \text{ s}^{-1}$)
18	3.2 (310)	20 (50)	(1.1)
23	20 (50)	300 (3.3)	(0.1)
26	2.3 (440)	23 (44)	(0.9)

In *Schema 4-1* sind zur Veranschaulichung die möglichen Zustände und ablaufende photophysikalische Prozesse für **18**, **19**, **23** und **26** zusammengefaßt.



Schema 4-1: Zustandsdiagramm für 18, 19 und 26 (links) sowie für 23 (rechts)

4.7 Verbindungen 24 und 25

4.7.1 Absorptionsspektroskopie

Bei **24** wird die für Acridin charakteristische schwingungsfine strukturierte Absorptionsbande bei 27800 cm^{-1} stark von einer intensiven Absorption überlagert, die im Vergleich zu **15** auf die zusätzliche Tolaneinheit zwischen Aminzentrum und Acridinrest zurückzuführen ist (*Abbildung 4-55*). Bei **25** tritt zusätzlich zu diesen Banden eine weitere sehr intensive Bande bei 26000 cm^{-1} auf. Diese Absorption kann durch die bei **25** vorhandene Tolandiamineinheit erklärt werden (siehe auch **18 - 23** und **26**).

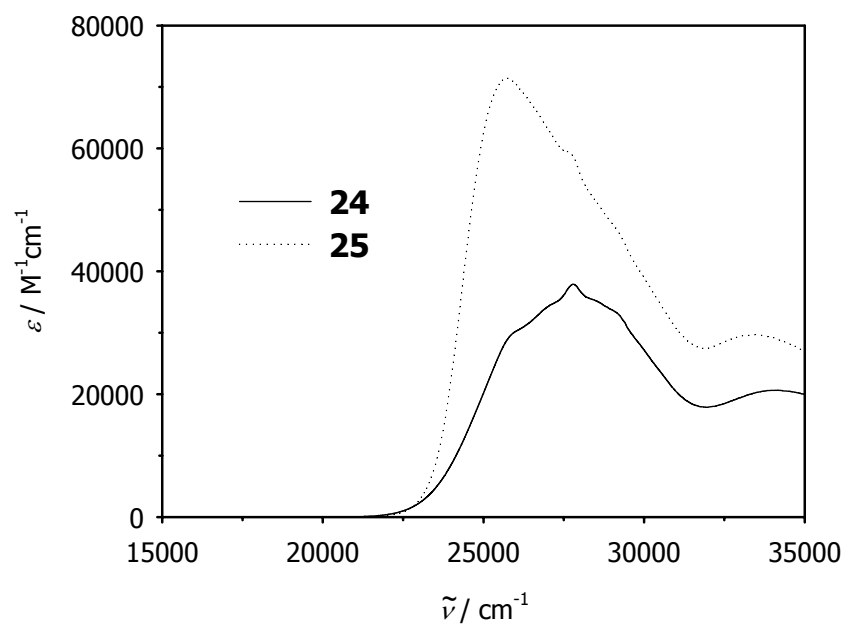


Abbildung 4-55: Absorptionsspektren von **24** und **25** in CH_2Cl_2

Tabelle 4-36: UV-Absorptionsmaxima und Extinktionskoeffizienten von **24**

	$\tilde{\nu}_{\text{abs}} / \text{cm}^{-1}$ ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$\tilde{\nu}_{\text{abs}} / \text{cm}^{-1}$ ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
C_6H_{12}	27800 (33300)	34100 (20800)
Bu_2O	27800 (37300)	34200 (21900)
MTBE	27800 (38300)	34500 (21900)
1,4-Dioxan	27800 (36700)	34400 (21500)
Et_2O	27800 (40000)	34600 (22600)
EtOAc	27900 (36400)	34500 (20700)
THF	27800 (38400)	34500 (22100)
CH_2Cl_2	27800 (37700)	34100 (20500)
DMF	27900 (36500)	34600 (20400)

Tabelle 4-37: UV-Absorptionsmaxima und Extinktionskoeffizienten von **25**

	$\tilde{\nu}_{\text{abs}} / \text{cm}^{-1}$ ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$\tilde{\nu}_{\text{abs}} / \text{cm}^{-1}$ ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$\tilde{\nu}_{\text{abs}} / \text{cm}^{-1}$ ($\epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
C ₆ H ₁₂	26000 (70100)	27600 (sh)	33700 (30900)
Bu ₂ O	25900 (76700)	27600 (sh)	33800 (32400)
MTBE	26000 (76400)	27600 (sh)	33800 (31500)
1,4-Dioxan	25800 (73100)	27700 (sh)	33800 (30900)
Et ₂ O	26000 (81600)	27600 (sh)	33900 (33300)
EtOAc	26000 (79000)	27700 (sh)	33900 (32300)
THF	25800 (77000)	27600 (sh)	33800 (32100)
CH ₂ Cl ₂	25700 (71100)	27600 (sh)	33300 (29300)

4.7.2 Emissionsspektroskopie

Auch **24** und **25** zeigen nur eine einzige stark solvensabhängige Emissionsbande, die mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels zu größeren Wellenlängen verschoben ist (*Abbildungen 4-56* und *4-57*). Ebenso wie bei **15** - **17** läßt dies auf einen polaren CT-Zustand schließen, aus dem die Emission erfolgt.

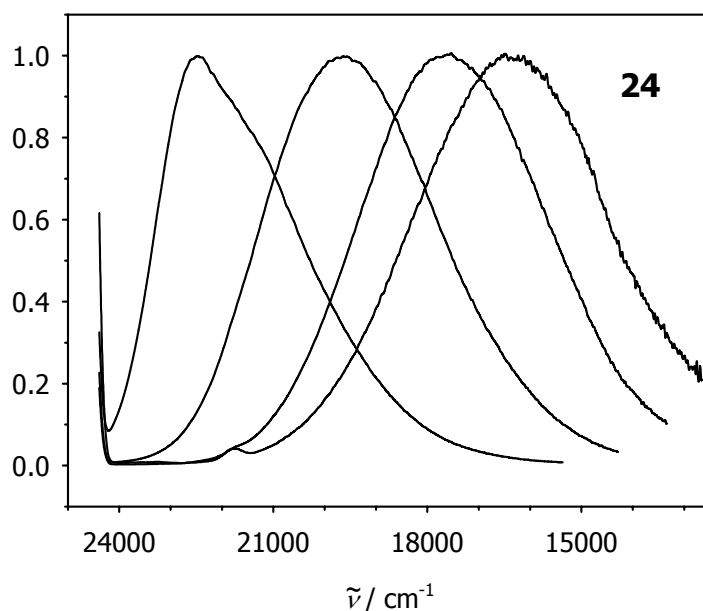


Abbildung 4-56: Korrigierte und normierte Emissionsspektren von **24** in C₆H₁₂, Bu₂O, MTBE und Et₂O (von links nach rechts)

Tabelle 4-38: Emissionsmaxima, Quantenausbeuten, Fluoreszenzlebensdauern sowie Geschwindigkeitskonstanten für strahlende und nichtstrahlende Prozesse und Übergangsdipolmomente von **24** in Abhängigkeit vom Lösungsmittel

	$\tilde{\nu}_{\text{em}}$ / cm^{-1}	Φ_f	τ_f / ns	k_f / 10^8 s^{-1}	k_{nr} / 10^8 s^{-1}	M_f / D
C_6H_{12}	22500	0.67	1.6	4.2	2.1	6.4
Bu_2O	19700	0.70				
MTBE	17700	0.62	5.5	1.1	0.70	5.0
1,4-Dioxan	18900	0.80	5.5	1.5	0.37	5.0
Et_2O	16400	0.21				
EtOAc	15400	0.07	1.6	0.46	0.58	3.9
THF	15100	0.07	1.8	0.40	0.52	3.6

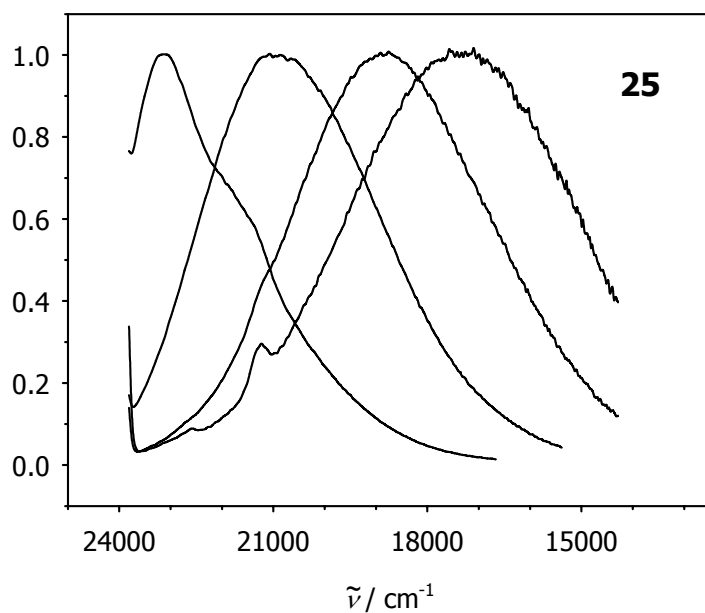


Abbildung 4-57: Korrigierte und normierte Emissionsspektren von **25** in C_6H_{12} , Bu_2O , MTBE und Et_2O (von links nach rechts)

Tabelle 4-39: Emissionsmaxima, Quantenausbeuten, Fluoreszenzlebensdauern sowie Geschwindigkeitskonstanten für strahlende und nichtstrahlende Prozesse und Übergangsmomente von **25** in Abhängigkeit vom Lösungsmittel

	$\tilde{\nu}_{\text{em}}$ / cm^{-1}	Φ_{f}	τ_{f} / ns	k_{f} / 10^8 s^{-1}	k_{nr} / 10^8 s^{-1}	M_{f} / D
C ₆ H ₁₂	23200	0.30	0.87	3.4	8.1	5.5
Bu ₂ O	20900	0.48				
MTBE	18900	0.37	6.7	0.55	0.94	3.2
1,4-Dioxan	20200	0.62	3.5	1.8	1.1	4.9
Et ₂ O	17400	0.07				
EtOAc	16500	0.03	3.5	0.095	2.8	1.6
THF	15800	0.02	3.7	0.047	2.7	1.2

Sowohl bei **24** als auch bei **25** erfolgt bei der Anregung ein nahezu vollständiger Energietransfer aus höherangeregten Zuständen in den energetisch niedrigsten angeregten CT-Zustand. Dies zeigt sich dadurch, daß bei beiden Verbindungen die Anregungsspektren gut mit den UV-Spektren übereinstimmen (*Abbildungen 4-58* und *4-59*).

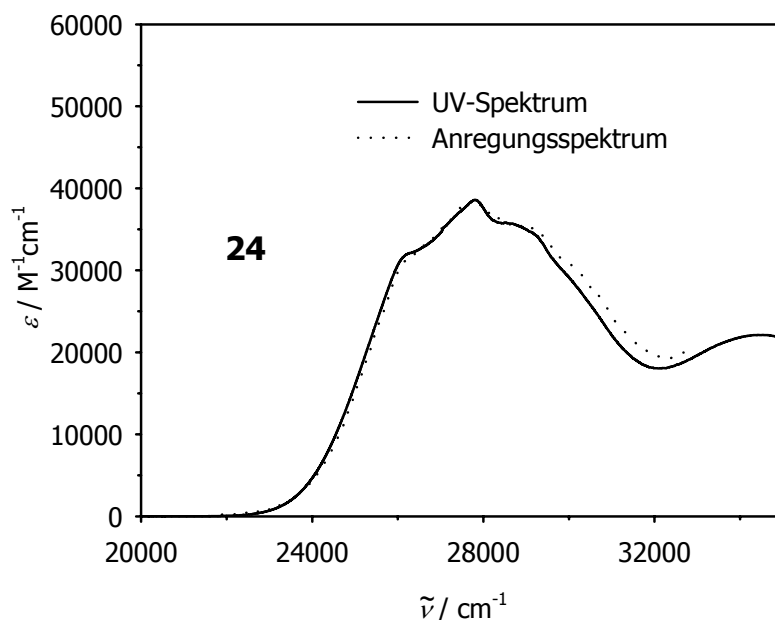


Abbildung 4-58: Vergleich von Anregungsspektrum und UV-Spektrum von **24** in MTBE

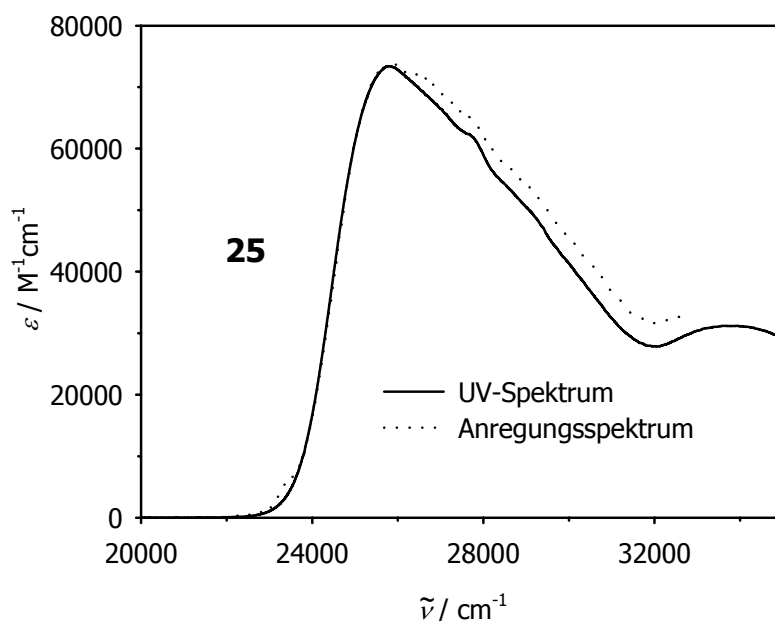


Abbildung 4-59: Vergleich von Anregungsspektrum und UV-Spektrum von **25** in 1,4-Dioxan

Abbildung 4-60 zeigt die *Lippert-Mataga*-Plots für **24** und **25** und die entsprechenden Regressionsgeraden (unter Vernachlässigung der experimentellen Daten in Cyclohexan und Dioxan). Aufgrund der durch den zusätzlichen Acetylenspacer größeren Distanz, über die die Ladungstrennung erfolgen muß, sind die Steigungen der Regressionsgeraden mit ca. -40400 cm^{-1} bzw. -43700 cm^{-1} betragsmäßig wesentlich größer als bei den Acridinsystemen, bei denen ein Triarylaminredoxzentrum direkt mit dem Acridinrest verknüpft ist. Die leichtere Oxidierbarkeit des methoxysubstituierten Triarylamins, das dem Acridinrest am nächsten liegt, im Vergleich zum methylsubstituierten Aminzentrum bei **25**, spiegelt sich in der Größe des Achsenabschnittes der Regressionsgeraden wieder. Die größere Donorstärke des Amins bei **24** führt zu einer Absenkung der Energie des CT-Zustandes.

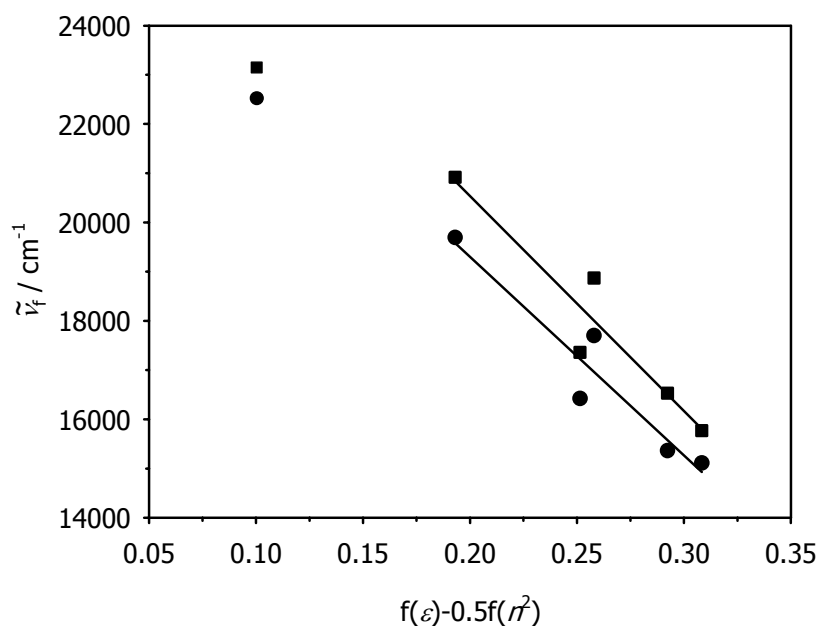


Abbildung 4-60: Lippert-Mataga-Plots für **24** (Kreise) und **25** (Quadrate)

Bei den Fluoreszenzquantenausbeuten und den berechneten Geschwindigkeitskonstanten für strahlende und strahlungslose Desaktivierungsprozesse zeigt sich ein ähnliches Verhalten wie bei den Kaskaden mit direkter Verknüpfung von Triarylamin-kette und Acridinchromophor. Grundsätzlich ist sowohl bei **24** als auch bei **25** die Quantenausbeute in Lösungsmitteln mittlerer Polarität am höchsten und fällt ab einem Maximum der CT-Emission von ca. 17000 cm^{-1} (**24**) bzw. 19000 cm^{-1} (**25**) hin zu polareren Medien stark ab (*Abbildung 4-61*). Φ_f ist bei **25** generell etwas kleiner als bei **24**, was wiederum auf Prozesse bei **25** rückschließen läßt, durch die die CT-Emission gequenchet wird. Ähnlich wie z.B. bei **18** und **19** kann hier vermutet werden, daß bei **25** nach der Anregung ein Elektronentransfer innerhalb der Triarylamin-kaskade erfolgt, da das äußere methoxysubstituierte Triarylamin wesentlich leichter oxidierbar ist.

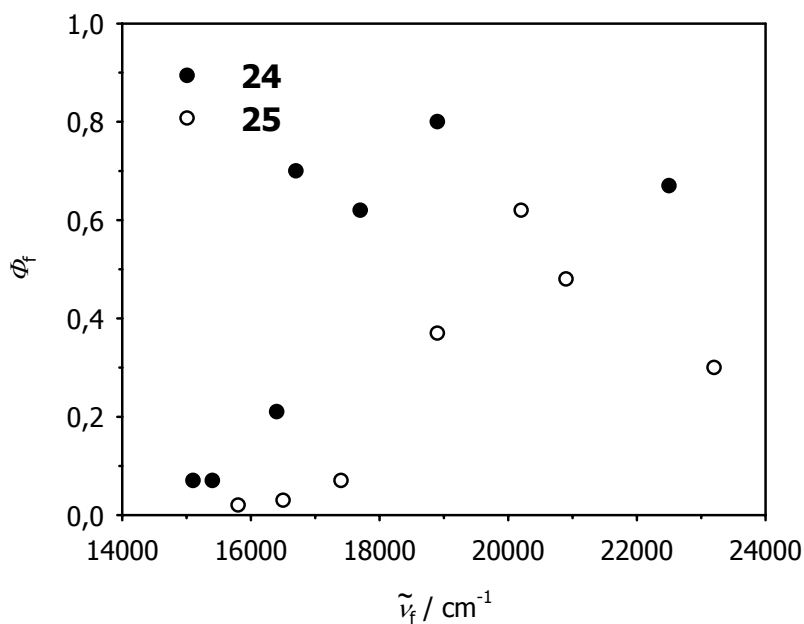


Abbildung 4-61: Fluoreszenzquantenausbeute in Abhängigkeit des Emissionsmaximums für **24** und **25**

Diesen Elektronentransferprozeß läßt auch die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_{nr} für strahlungslose Desaktivierung von der Wellenzahl des CT-Emissionsmaximums vermuten (Abbildung 4-62). Ähnlich wie z.B. bei **15** und **18** beobachtet man bei **25** eine deutliche Zunahme von k_{nr} in stark polaren Lösungsmitteln im Vergleich zu **24**.

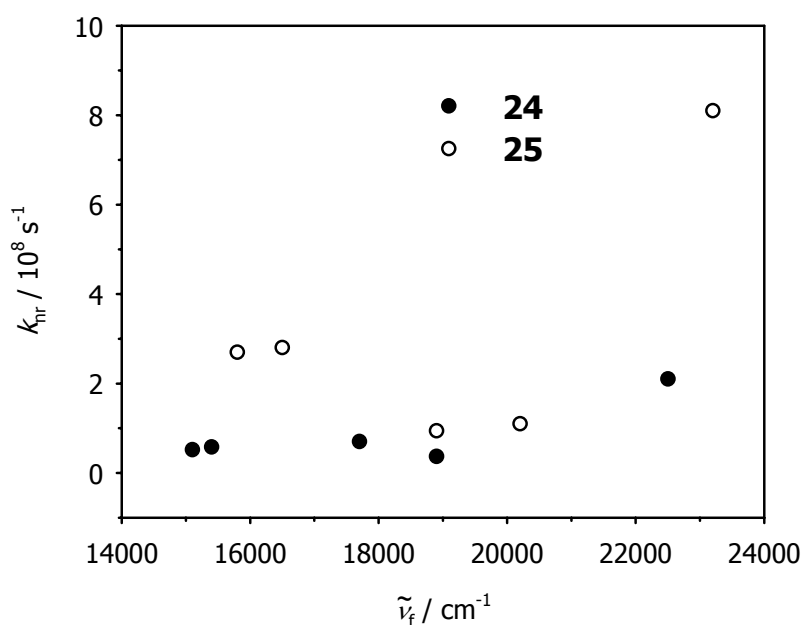


Abbildung 4-62: Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_{nr} für die strahlungslose Desaktivierung von der Wellenzahl des CT-Emissionsmaximums bei **24** und **25**

Ebenso nimmt k_f und demzufolge auch das Übergangsdipolmoment M_f mit steigender Lösungsmittelpolarität ab. Allerdings kann auch hier kein Vergleich zwischen M_f und M_{abs} gezogen werden, da für eine Bestimmung des Übergangsdipolmomentes für die CT-Absorption die entsprechenden Absorptionsbanden zu stark überlappen.

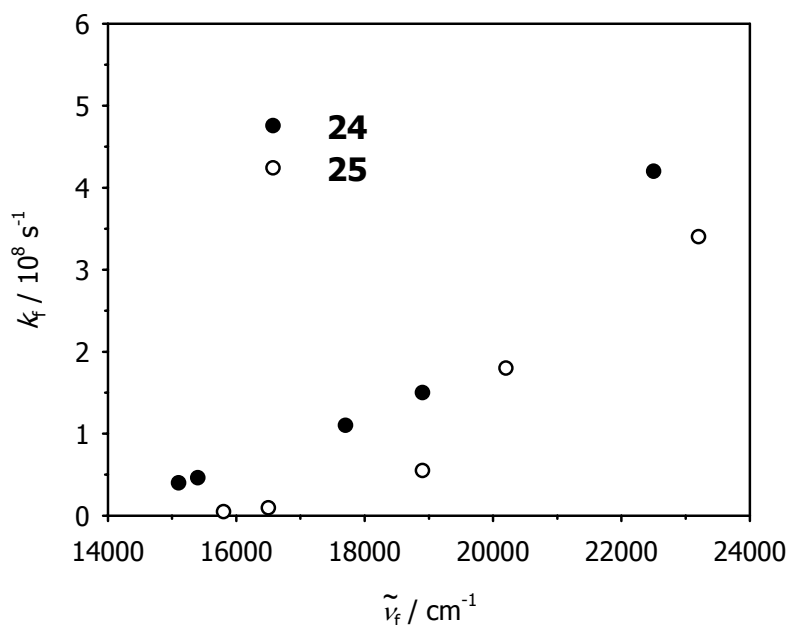


Abbildung 4-63: Abhängigkeit von k_f von der Wellenzahl des Emissionsmaximums bei **24** und **25**

Die Analyse der Bandenform der Emissionsspektren liefert wiederum die für den *Charge transfer* wichtigen Parameter λ_i , λ_0 und ΔG_{CT} . Die experimentellen Daten lassen sich in mäßig polaren Lösungsmitteln wieder gut simulieren (*Abbildungen 4-64* und *4-65*). In stark polaren Solventien ist dagegen die Quantenausbeute der Emission so gering, daß aufgrund des schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses die experimentellen Emissionsspektren nur bedingt simuliert werden können. Generell zeigen sich beim Verhalten von λ_i und ΔG_{CT} im Vergleich zu **15** - **23** und **26** nur geringe Unterschiede. λ_i bleibt wie zu erwarten über den gesamten Lösungsmittelbereich nahezu konstant und ΔG_{CT} nimmt aufgrund der energetischen Absenkung des polaren CT-Zustandes im Vergleich zum wenig polaren Grundzustand hin zu polaren Medien deutlich ab. Die Reorganisationsenergie λ_s nimmt mit steigender Polarität des Lösungsmittels stark zu. Vergleicht man die Zunahme von λ_s z.B. mit **16** so ergibt sich bei **24** und **25** in stark polaren Lösungsmitteln ein deutlich größerer Zuwachs von λ_s , der mit dem

größeren Dipolmoment des CT-Zustandes und der damit verbundenen stärkeren Reorganisation der Solvensmoleküle erklärt werden kann.

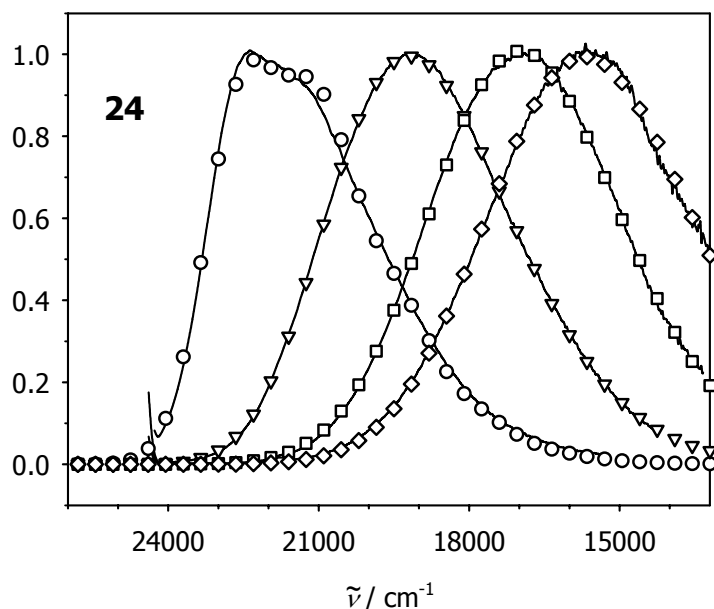


Abbildung 4-64: Reduzierte Emissionsspektren (durchgezogene Linien) und numerische Simulation (Symbole) von **24** in C_6H_{12} , Bu_2O , $MTBE$ und Et_2O

Tabelle 4-40: Bandenformanalyse der Emissionsspektren von **24** in verschiedenen Lösungsmitteln, Reorganisationsenergien λ_i und λ_0 sowie ΔG_{CT} und gemittelte Schwingungsfrequenz

	λ_i / cm^{-1}	λ_0 / cm^{-1}	ΔG_{CT} / cm^{-1}	$\tilde{\nu}_i$ / cm^{-1}
C_6H_{12}	1410	1310	-23870	1550
Bu_2O	1520	3300	-23520	1500
$MTBE$	880	6070	-23690	1500
1,4-Dioxan	1360	3980	-23340	1500
Et_2O	1070	6880	-23380	1500
$EtOAc^{[a]}$	2380	4820	-21150	1500

[a] Aufgrund der Qualität der experimentellen Daten ist die Übereinstimmung mit den simulierten Spektren schlecht

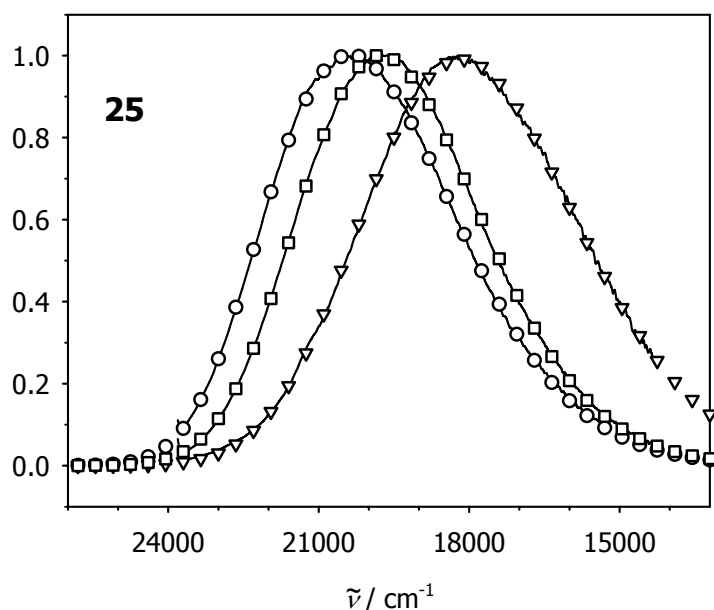


Abbildung 4-65: Reduzierte Emissionsspektren (durchgezogene Linien) und numerische Simulation (Symbole) von **25** in Bu_2O , 1,4-Dioxan und MTBE

Tabelle 4-41: Bandenformanalyse der Emissionsspektren von **25** in verschiedenen Lösungsmitteln, Reorganisationsenergien λ_i und λ_0 sowie ΔG_{CT} und gemittelte Schwingungsfrequenz

	λ_i / cm^{-1}	λ_0 / cm^{-1}	ΔG_{CT} / cm^{-1}	$\tilde{\nu}_i$ / cm^{-1}
Bu_2O	1800	2890	-24520	1500
MTBE	1730	5430	-24910	1500
1,4-Dioxan	1390	3770	-24480	1500
EtOAc ^[a]	2710	6190	-23820	1500

[a] Aufgrund der Qualität der experimentellen Daten ist die Übereinstimmung mit den simulierten Spektren schlecht

4.8 Diskussion

Die Untersuchung der in diesem Kapitel vorgestellten Verbindungen zeigt, daß durch Variation der Substituenten an den Triphenylaminredoxzentren innerhalb einer Aminkaskade ein gerichteter Redoxgradient eingerichtet werden kann und damit nach optischer Anregung eines Acridin-Chromophors ein relativ langlebiger ladungstrennter Zustand erreicht werden kann. Während dieser Zustand bei **20** aufgrund des vorgegebenen Redoxgradienten (das am leichtesten oxidierbare Triarylamin ist direkt an den Acridinrest gebunden) nicht besetzt wird, erfolgt bei **18**, **19**, **23** und **26** eine sehr schnelle Ladungstrennung. Im Vergleich zu **18** ist bei **23** dabei die

Lebensdauer mit 300 ps in MeCN etwa zehnmal größer, was auf die größere Entfernung und damit die kleinere Kopplung zwischen ladungsgetrenntem Zustand und Grundzustand zurückzuführen ist. Allerdings ist diese Lebensdauer immer noch relativ kurz, wenn man andere bekannte artifizielle photosynthetische Reaktionszentren betrachtet.^[2, 3, 5, 8, 57-63] So beobachteten *Imahori*, *Guldi* und *Fukuzumi* in einer Tetrade aus C₆₀, Porphyrin, Zn-Porphyrin und Ferrocen eine Lebensdauer von 380 ms.^[4] Die geringe Lebensdauer bei **23** ist vermutlich auf die durch die Acetylenbrücken vermittelte und immer noch starke Kopplung der einzelnen Triarylamineinheiten zurückzuführen, wodurch zwar der (stufenweise) photoinduzierte Elektronentransfer vom äußersten Triarylamin zum an das Acridin gebundene Aminzentrum beschleunigt wird, aber ebenso sollte auch die Ladungsrekombination begünstigt werden. Mögliche Wege zur Verlangsamung der Ladungsrekombination wären also die Verlängerung der Kaskade um weitere Aminzentren bzw. die Verwendung anderer Spacer zur Verknüpfung der Triarylamineinheiten. Hierfür könnten sich z.B. Butadiin-Spacer eignen, da dadurch die elektronische Kopplung deutlich gesenkt würde und aufgrund des starren Gerüsts dynamische Effekte, die durch unterschiedliche Konformationen in Lösung auftreten könnten, vermieden würden. Eine andere Möglichkeit wurde z.B. in Arbeiten von *Anglos*^[64] und *Verhoeven*^[65] beschrieben. Die Autoren verwendeten in ihren Systemen jeweils Chromophore, die nach der Anregung ein sehr schnelles *Intersystem crossing* zum angeregten Triplett-Zustand und eine anschließende intramolekulare Ladungstrennung eingehen. Aufgrund des Spinverbots ist dann die Ladungsrekombination zum Singulett-Grundzustand langsam. Das Problem ist hierbei aber, daß das *Intersystem crossing* im Vergleich zum konkurrierenden Ladungstransfer zum Singulett-Zustand wesentlich schneller sein muß. Andererseits läßt sich ein langlebiger ladungsgetrennter Triplett-Zustand auch durch intermolekulare Sensibilisierung erzeugen.^[66]

4.9 Literatur

- [1] M. R. Wasielewski, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 435.
- [2] D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 40.
- [3] M. Fujitsuka, O. Ito, H. Imahori, K. Yamada, H. Yamada, Y. Sakata, *Chem. Lett.* **1999**, 721.
- [4] H. Imahori, D. M. Guldi, K. Tamaki, Y. Yoshida, C. Luo, Y. Sakata, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6617.
- [5] Y. Kashiwagi, K. Ohkubo, J. McDonald, I. M. Blake, M. J. Crossley, Y. Araki, O. Ito, H. Imahori, S. Fukuzumi, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2719.

- [6] C. Luo, D. M. Guldi, H. Imahori, K. Tamaki, Y. Sakata, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6535.
- [7] H. Tsue, H. Imahori, T. Kaneda, Y. Tanaka, T. Okada, K. Tamaki, Y. Sakata, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2279.
- [8] D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, in *Electron Transfer in Chemistry, Vol. 3* (Hrsg.: V. Balzani), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, 272.
- [9] Y. Kobuke, K. Ogawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2003**, *76*, 689.
- [10] S. Dapperheld, E. Steckhan, K.-H. Grosse-Brinkhaus, T. Esch, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2557.
- [11] J. Herbich, A. Kapturkiewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1014.
- [12] T. D. Selby, S. C. Blackstock, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12155.
- [13] J. Louie, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11695.
- [14] Z. Zhu, J. S. Moore, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 116.
- [15] J. K. Young, C. Devadoss, Z. Zhu, P.-W. Wang, J. S. Moore, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1995**, *73*, 224.
- [16] K. Bronk, S. Thayumanavan, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2057.
- [17] K. Bronk, S. Thayumanavan, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 5559.
- [18] S. Heinen, W. Meyer, L. Walder, *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *498*, 34.
- [19] G. Nöll, *Dissertation*, Universität Regensburg, **2001**.
- [20] A. Bernthsen, *Chem. Ber.* **1883**, *16*, 767.
- [21] A. Bernthsen, *Liebigs Ann. Chem.* **1884**, *224*, 1.
- [22] T. Yamamoto, M. Nishiyama, Y. Koie, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2367.
- [23] M. Nishiyama, T. Yamamoto, Y. Koie, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 617.
- [24] J. F. Hartwig, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2154.
- [25] J. F. Hartwig, *Synlett* **1997**, 329.
- [26] J. P. Wolfe, S. Wagaw, J.-F. Marcoux, S. L. Buchwald, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 805.
- [27] S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis* **1980**, 627.
- [28] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467.
- [29] T. Hundertmark, A. F. Littke, S. L. Buchwald, G. C. Fu, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1729.
- [30] R. P. Steiner, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6861.
- [31] W. Seiffert, V. Zanker, H. Mantsch, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 4303.
- [32] E. Lippert, *Z. Naturforsch.* **1955**, *10A*, 541.
- [33] N. Mataga, Y. Kaifu, M. Koizumi, *Bull. Soc. Chim. Jpn.* **1955**, *28*, 690.
- [34] E. G. McRae, *J. Phys. Chem.* **1957**, *61*, 562.

- [35] P. Suppan, *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *94*, 272.
- [36] G. van der Zwan, J. T. Hynes, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 4181.
- [37] W. Baumann, F. Petzke, K.-D. Loosen, *Z. Naturforsch.* **1979**, *34A*, 1070.
- [38] W. Baumann, *Z. Naturforsch.* **1981**, *36A*, 868.
- [39] N. Detzer, W. Baumann, N. Schwager, J.-C. Fröhling, C. Brittinger, *Z. Naturforsch.* **1987**, *42A*, 395.
- [40] M. B. Ledger, P. Suppan, *Spectrochim. Acta A* **1967**, *23*, 3007.
- [41] P. Borowicz, J. Herbich, A. Kapturkiewicz, M. Opallo, J. Nowacki, *Chem. Phys.* **1999**, *249*, 49.
- [42] J. Herbich, A. Kapturkiewicz, J. Nowacki, J. Golinski, Z. Dabrowski, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 2438.
- [43] A. Kapturkiewicz, J. Herbich, J. Karpiuk, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 2332.
- [44] J. Herbich, A. Kapturkiewicz, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *273*, 8.
- [45] R. Englman, J. Jortner, *Mol. Phys.* **1970**, *18*, 145.
- [46] J. Michl, E. W. Thulstrup, *Spectroscopy with polarized light*, VCH, Weinheim, **1986**.
- [47] W. Rettig, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 969.
- [48] W. Rettig, *Top. Curr. Chem.* **1994**, *169*, 254.
- [49] K. Rotkiewicz, K. H. Grellmann, Z. R. Grabowski, *Chem. Phys. Lett.* **1973**, *19*, 315.
- [50] E. Lippert, W. Rettig, V. Bonacic-Koutecky, F. Heisel, J. A. Miché, *Adv. Chem. Phys.* **1987**, *68*, 1.
- [51] Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz, A. Siemiarz, D. J. Cowley, W. Baumann, *Nouv. J. Chim.* **1979**, *3*, 443.
- [52] I. R. Gould, D. Noukakis, L. Gomez-Jahn, R. H. Young, J. L. Goodman, S. Farid, *Chem. Phys.* **1993**, *176*, 439.
- [53] J. Cortes, H. Heitele, J. Jortner, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 2527.
- [54] R. A. Marcus, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 3078.
- [55] T. Shida, *Electronic Absorption Spectra of Radical Ions*, Elsevier Science, Amsterdam, **1988**.
- [56] R. Gronheid, A. Stefan, M. Cotlet, J. Hofkens, J. Qu, K. Müllen, M. van der Auweraer, J. W. Verhoeven, F. C. De Schryver, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4341.
- [57] M. N. Paddon-Row, in *Electron Transfer in Chemistry, Vol. 3* (Hrsg.: V. Balzani), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, 179.
- [58] F. Scandola, C. Chiorboli, M. T. Indelli, M. A. Rampi, in *Electron Transfer in Chemistry, Vol. 3* (Hrsg.: V. Balzani), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, 337.

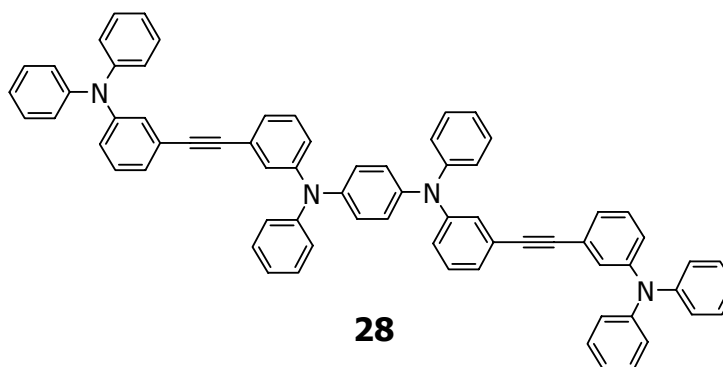
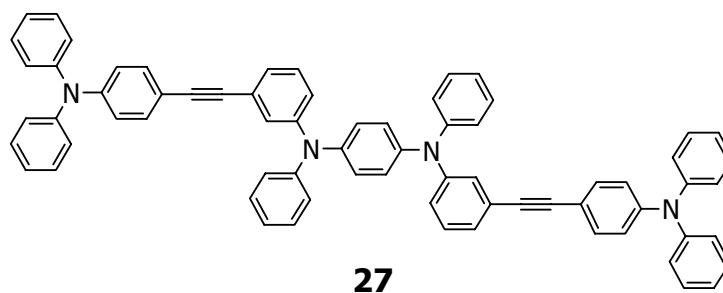
- [59] P. Piotrowiak, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, 28, 143.
- [60] L. Sánchez, I. Pérez, N. Martín, D. M. Guldi, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 2457.
- [61] J. Springer, G. Kodis, L. de la Garza, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 3567.
- [62] M. Borgström, O. Johansson, R. Lomoth, H. Berglund Baudin, S. Wallin, L. Sun, B. Akermark, L. Hammarström, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 5173.
- [63] Y.-Z. Hu, S. Tsukiji, S. Shinkai, S. Oishi, I. Hamachi, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 241.
- [64] D. Anglos, V. Bindra, A. Kuki, *Chem. Commun.* **1994**, 213.
- [65] S. I. van Diik, C. P. Groen, F. Hartl, A. M. Brouwer, J. W. Verhoeven, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 8425.
- [66] L. Hviid, A. M. Brouwer, M. N. Paddon-Row, J. W. Verhoeven, *Chem. Phys. Chem.* **2001**, 232.

5 Elektrochemische Polymerisation von Triarylaminausteinen

5.1 Einleitung

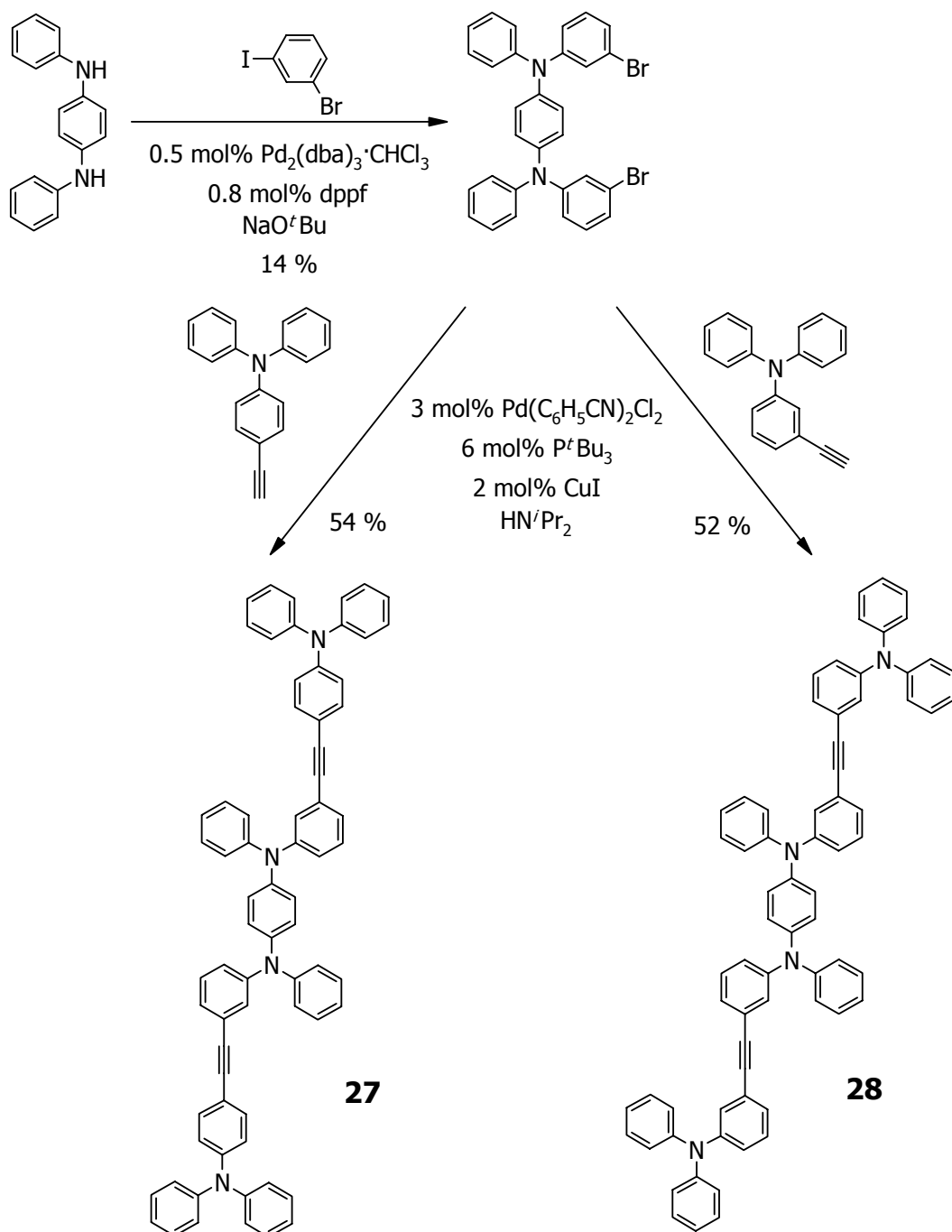
Mit der Entdeckung von *MacDiarmid*, *Shirakawa* und *Heeger*, daß sich die Leitfähigkeit von Polyacetylen durch Dotierung mit Iod um mehrere Größenordnungen erhöhen läßt, entwickelte sich das außerordentlich interessante Forschungsgebiet der leitenden und halbleitenden Polymere.^[1-5] Mittlerweile sind viele weitere organische (konjugierte) Polymere bekannt, die sich nach Dotierung durch eine hohe Leitfähigkeit auszeichnen, darunter Polypyrrol, Polythiophen, Polyanilin, Poly(ethylenedioxythiophen), Poly(*para*-phenylen) und Poly(*para*-phenylenvinyl)en) sowie Polyazulen und Polycarbazol. Diese zeichnen sich gegenüber metallischen Leitern durch die für Kunststoffe typischen Eigenschaften wie die hohe Flexibilität und Elastizität sowie die leichte Verarbeitbarkeit aus, so daß inzwischen auch die Anwendung konjugierter Polymere in elektronischen und optoelektronischen Bauelementen erfolgte. Hier sind z.B. Polymerbatterien, Photoleiter, elektrochrome Fenster und organische Leuchtdioden zu erwähnen.^[6-15] Eine weitere wichtige Gruppe leitfähiger Polymere basiert auf Triphenylamineinheiten^[16-18], z.T. sind diese Polymere zwar eher als Redoxpolymere und nicht als leitende Polymere im eigentlichen Sinn zu betrachten, da die einzelnen Triarylaminedoxzentren nicht konjugiert sind, sie zeigen aber dennoch eine sehr hohe Lochleitfähigkeit. Der große Vorteil dieser Polymere besteht in der hohen Reversibilität und Langzeitstabilität, so daß sie z.B. als Lochleiterschichten in organischen Leuchtdioden eingesetzt werden.

In *para*-Position ungeschützte Triphenylamine lassen sich elektrochemisch zu Benzidinen dimerisieren.^[19-22] Aufgrund der starken Kopplung der Redoxzentren in den Tetraphenylbenzidineinheiten erfolgt in polaren Lösungsmitteln aber keine Polymerisation zu Polytriphenylaminen (in unpolaren Lösungsmitteln können jedoch Polymerfilme von Triphenylaminen erhalten werden^[23]). Andererseits lassen sich aber Systeme, die zwei schwach gekoppelte Triphenylaminzentren enthalten, elektrochemisch polymerisieren.^[24] So sollten hier die Verbindungen **27** und **28** hinsichtlich ihrer Polymerisierbarkeit und der Eigenschaften der Polymerfilme untersucht werden. Die Verbindungen **27** und **28** enthalten jeweils eine Tetraphenyl-*p*-phenylendiamineinheit, an die über einen Acetylen-spacer die *meta-para*-(**27**)- bzw. *meta-meta*-(**28**)-Verknüpfung zu zwei Triphenylaminredoxzentren erfolgt.



5.2 Synthese

Ausgehend von *N,N'*-Diphenyl-1,4-phenyldiamin erfolgte die Darstellung von **27** und **28** zunächst durch Palladium-katalysierte Kupplung mit 3-Bromiodbenzol.^[25-27] Das gewünschte Produkt *N,N'*-Bis(3-bromphenyl)-*N,N'*-diphenyl-1,4-phenyldiamin entsteht dabei allerdings nur in 14%-iger Ausbeute als Nebenprodukt. Als Hauptprodukt erfolgt die Bildung der monogekuppelten Verbindung *N*-(3-Bromphenyl)-*N,N'*-diphenyl-1,4-phenyldiamin (38 %). Anschließend wurde *N,N'*-Bis(3-bromphenyl)-*N,N'*-diphenyl-1,4-phenyldiamin ebenfalls in einer Palladium-katalysierten Reaktion mit den entsprechenden in *meta*- bzw. *para*-Position Ethinyl-substituierten Triphenylaminen zu **27** und **28** gekuppelt.^[28] In beiden Fällen sind die Ausbeuten der letzten Kupplungsschritte mit 54 % bzw. 52 % gut.



5.3 UV/Vis-Spektroskopie der Monomeren 27 und 28

Abbildung 5-1 zeigt die Absorptionsspektren von **27** und **28** in Dichlormethan. Die UV-Spektren der beiden Verbindungen unterscheiden sich deutlich voneinander. Während bei **27** die für Tolandiamine typische Absorptionsbande bei 28500 cm^{-1} und die für Triphenylamine charakteristische Bande bei 33000 cm^{-1} auftreten, zeigt sich bei **28** ein völlig anderes Verhalten. Hier tritt lediglich eine stark strukturierte Absorptionsbande bei 32800 cm^{-1} auf, für die

vermutlich mehrere Übergänge innerhalb der Triphenylamin- und Phenylendiamineinheiten verantwortlich sind. Das abweichende Verhalten von **27** und **28** kann auf die unterschiedliche Verknüpfung der endständigen Triphenylaminzentren mit dem Phenylendiamingrundkörper zurückgeführt werden. Bei **28** liegt ausschließlich eine *meta*-Verknüpfung der Untereinheiten vor, so daß die Kopplung zwischen den äußeren Triphenylaminen und dem Acetylenspacer gering sein sollte und damit die typische Tolandiaminabsorption nicht beobachtet werden kann.

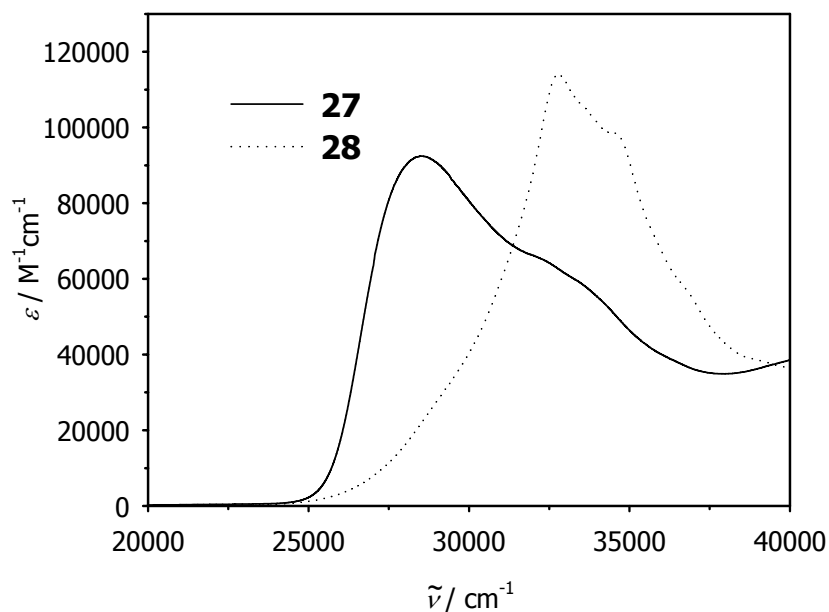


Abbildung 5-1: Absorptionsspektren von **27** und **28** in CH_2Cl_2

5.4 Elektrochemische Untersuchungen

5.4.1 Cyclovoltammetrie

Abbildung 5-2 zeigt die Cyclovoltammogramme von **27** und **28** in CH_2Cl_2 / 0.1 M TBAHFP vs Fc/Fc^+ . In beiden Fällen tritt hier eine reversible Oxidation bei 170 mV (**27**) bzw. 180 mV (**28**) auf. Diese Welle ist vermutlich auf die Oxidation der Tetraphenyl-*p*-phenylendiamineinheit zum Radikalkation zurückzuführen. Aufgrund der starken elektronischen Kopplung innerhalb der Phenylendiaminstruktur erfolgt eine Stabilisierung des Radikalkations, so daß hier keine Folgereaktionen beobachtet werden können. Bei **27** erfolgen neben dieser reversiblen Oxidation weitere irreversible Prozesse bei ca. 610 mV und 750 mV. Wahrscheinlich erfolgt hier die irreversible Oxidation der Triphenylaminzentren sowie die zweite Oxidation der

Phenylendiamineinheit. Diese Prozesse werden bei **28** stark überlagert und es tritt nur eine einzige irreversible Welle im Cyclovoltammogramm bei ca. 700 mV auf.

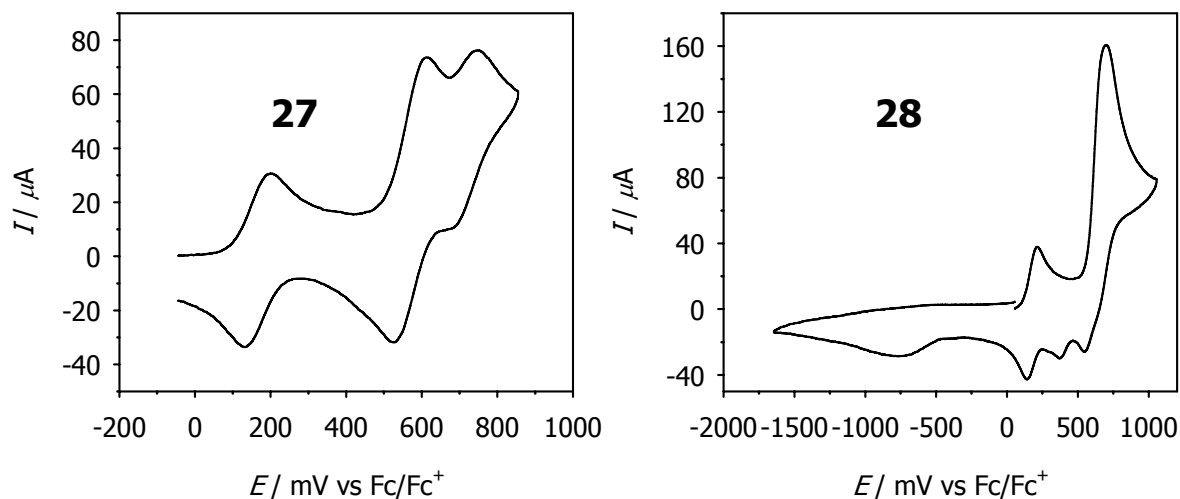
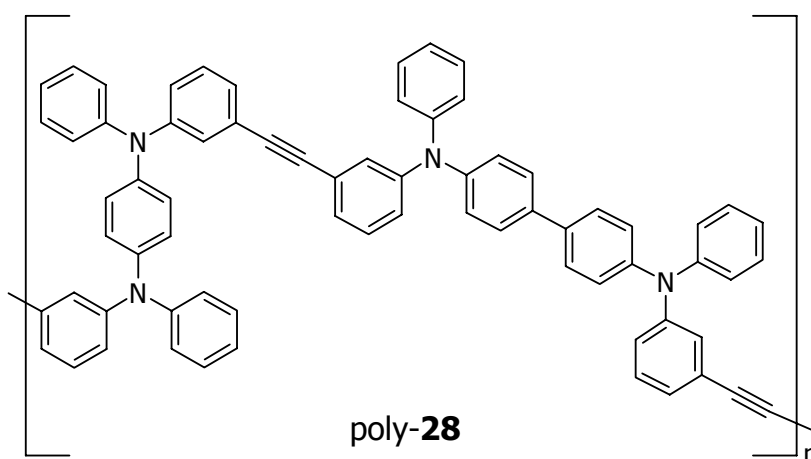
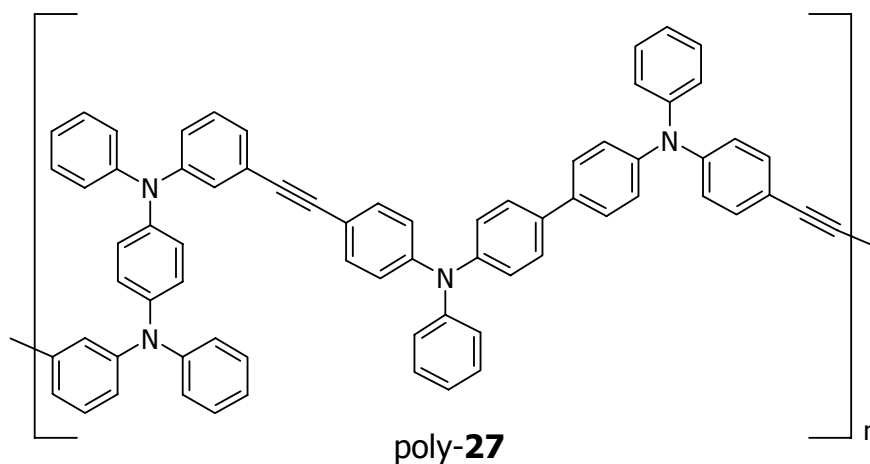


Abbildung 5-2: Cyclovoltammogramme von **27** und **28** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / 0.1 \text{ M TBAHFP}$, $v = 250 \text{ mVs}^{-1}$

Zunächst wurde die Polymerisation von **27** und **28** potentiodynamisch (in *Multisweep*-Experimenten) unter semiinfiniten Bedingungen bei langsamen Vorschubgeschwindigkeiten versucht. Zwar kann während der elektrochemischen Oxidation die Bildung eines blauen Feststoffes beobachtet werden, dieser bleibt aber nicht an der Elektrode haften. Deshalb erfolgte die Polymerisation wie in der Dissertation von G. Nöll beschrieben unter Pseudodünnschicht-Bedingungen.^[29] Dazu wurde die Pt-Arbeits Elektrode auf eine Glashalbkugel aufgesetzt^[30], deren Oberfläche ungeschliffen war, so daß ein ausreichender Stofftransport in der Lösung zur Elektrode erfolgen konnte. Die *Abbildungen 5-3* und *5-4* zeigen die entsprechenden *Multisweep*-Experimente unter diesen Bedingungen bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mVs^{-1} . Dabei kann jeweils nach dem zweiten Zyklus ein leichtes Anwachsen der Stromstärke beobachtet werden, was auf das Wachstum eines Polymerfilms zurückzuführen ist, der sich als golden glänzender Belag an der Platin-Elektrode abscheidet.



Die Polymerfilme wurden anschließend in monomerenfreier Lösung (CH_2Cl_2 / 0.1 M TBAHFP) in Abhängigkeit von der Vorschubgeschwindigkeit vermessen (*Abbildungen 5-3* und *5-4*). In beiden Fällen treten im Wesentlichen zwei reversible Oxidationswellen auf. Denkbar wäre hier zunächst die einfache Oxidation der Tetraphenyl-*p*-phenyldiamin- und der Tetraphenylbenzidin-Einheiten und anschließend bei der zweiten Welle die jeweils zweite Oxidation. Der Vergleich der Stromstärke der beiden Wellen läßt vermuten, daß bei **27** die erste Oxidation der *p*-Phenyldiamin-Einheiten bei etwas kleinerem Potential als die erste Oxidation der Benzidin-Einheiten erfolgt. Die Stromstärke der ersten Oxidationswelle ist nämlich bei **27** deutlich kleiner als die der zweiten Welle, dafür ist die Oxidationswelle sehr breit. Bei **28** dagegen ist die Stromstärke bei beiden Wellen nahezu gleich, dies läßt darauf schließen, daß die erste Oxidation von *p*-Phenyldiamin- und Benzidineinheiten bei gleichem Potential erfolgt. Bei Cyclovoltammetrie-Experimenten ohne Diffusion erwartet man außerdem keine Peakpotentialseparation zwischen Oxidation und Rückreduktion. Bei **28** ist dies sehr gut erfüllt, bei **27** tritt vor allem bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten eine deutliche Separation der

Peakpotentiale auf. Dies ist vermutlich auf den unkompenzierten Widerstand R_u zurückzuführen. Mit steigender Vorschubgeschwindigkeit und damit zunehmender Stromstärke I nimmt entsprechend auch der Spannungsabfall $E_u = I \cdot R_u$ zu.

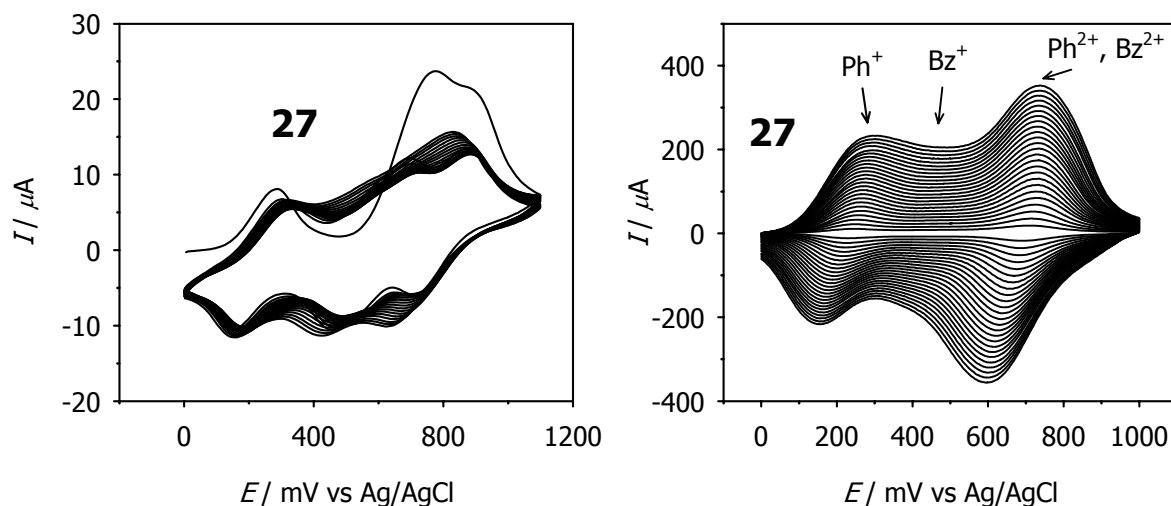


Abbildung 5-3: Potentiodynamische Polymerisation von **27** auf der Elektrode (links) (LM: CH_2Cl_2 / 0.1 M TBAHFP; $\nu = 10 \text{ mVs}^{-1}$) und Cyclovoltammogramme des Polymerfilms in monomerenfreier Lösung in Abhängigkeit von der Vorschubgeschwindigkeit (LM: CH_2Cl_2 / 0.1 M TBAHFP; $\nu = 20 \text{ mVs}^{-1} - 500 \text{ mVs}^{-1}$); Ph: Tetraphenyl-*p*-phenylendiamin-Einheit, Bz: Tetraphenylbenzidin-Einheit

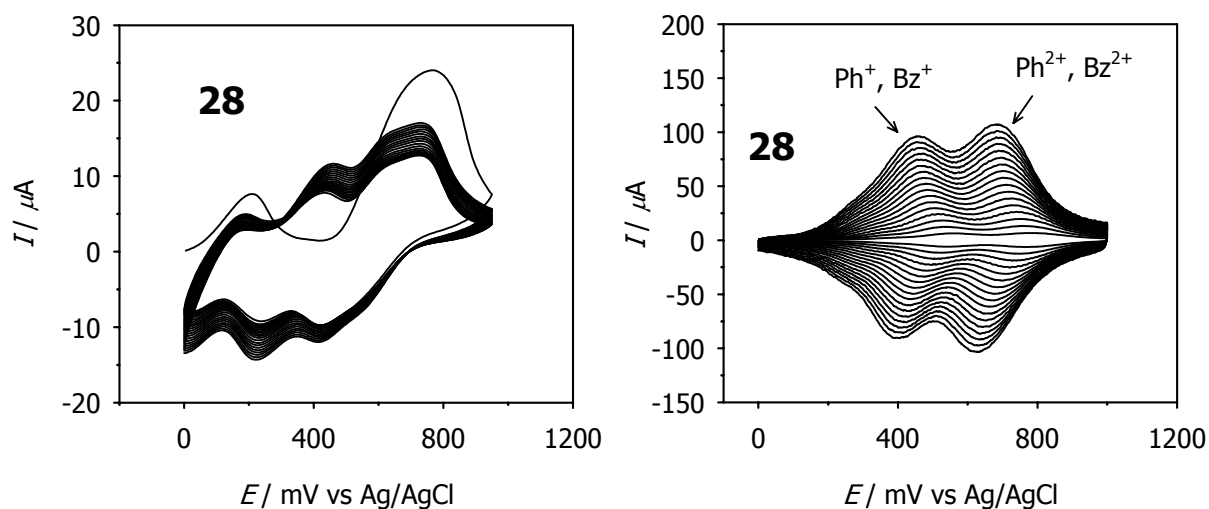
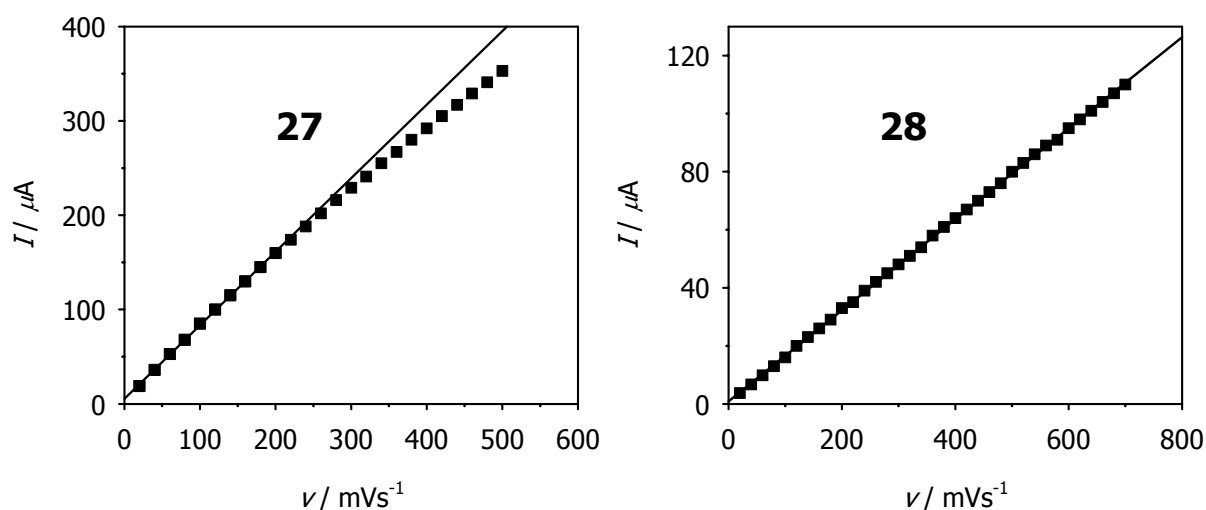


Abbildung 5-4: Potentiodynamische Polymerisation von **28** auf der Elektrode (links) (LM: CH_2Cl_2 / 0.1 M TBAHFP; $\nu = 10 \text{ mVs}^{-1}$) und Cyclovoltammogramme des Polymerfilms in monomerenfreier Lösung in Abhängigkeit von der Vorschubgeschwindigkeit (LM: CH_2Cl_2 / 0.1 M TBAHFP; $\nu = 20 \text{ mVs}^{-1} - 700 \text{ mVs}^{-1}$); Ph: Tetraphenyl-*p*-phenylendiamin-Einheit, Bz: Tetraphenylbenzidin-Einheit

In Abhängigkeit von der Vorschubgeschwindigkeit v kann sowohl bei **27** als auch bei **28** eine Zunahme der Stromstärke proportional zu v beobachtet werden (*Abbildung 5-5*). Dies ist für Polymerfilme, die an einer Elektrode abgeschieden sind, zu erwarten, da der Elektronentransfer nicht durch die Diffusion der redoxaktiven Spezies kontrolliert ist. Bei einer rein diffusionskontrollierten Elektronenübertragung ist dagegen die Stromstärke proportional zu \sqrt{v} . Der lineare Zusammenhang zwischen v und I ist für **28** über einen sehr großen Bereich der Vorschubgeschwindigkeit sehr gut erfüllt (20 - 700 mVs^{-1}), bei **27** weicht dieses Verhalten ab einer Vorschubgeschwindigkeit von ca. 300 mVs^{-1} deutlich von der Linearität ab. Dies könnte unter anderem auf die unterschiedlich Dicke der abgeschiedenen Polymerfilme zurückzuführen sein. Durch die größere Dicke (z.B. des Filmes von **27**, hier ist die Stromstärke insgesamt wesentlich größer als bei **28**) wird die Diffusion der Ladungsträger innerhalb der Polymerschicht beeinflusst, was sich vor allem bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten bemerkbar macht.



*Abbildung 5-5: Abhängigkeit der Stromstärke I von der Vorschubgeschwindigkeit v für die Polymerfilme von **27** und **28***

5.4.2 Spektroelektrochemie

Zur spektroelektrochemischen Untersuchung der Polymerfilme wurden **27** und **28** in der im *Experimentellen Teil* beschriebenen Spiegeloptik-Meßanordnung in CH_2Cl_2 / 0.1 M TBAHFP auf eine Platinscheiben-Elektrode potentiodynamisch (20 Zyklen) aufpolymerisiert. Um vergleichbare Verhältnisse wie bei den cyclovoltammetrischen Experimenten zu erreichen (Pseudodünnschichtbedingungen), wurde die Platin-Arbeits Elektrode mit Hilfe einer Mikrometerschraube so justiert, daß der Abstand zwischen der Elektrode und dem Boden der

Quarzzelle etwa 100 μm betrug. Ein Vergleich der Absorptionsspektren der undotierten Polymere von **27** und **28** läßt vermuten, daß die Polymerfilme ähnlich dick waren, da in beiden Fällen die maximale Absorption zwischen 0.17 und 0.18 lag (*Abbildungen 5-6* und *5-7*).

Bei der spektroelektrochemischen Oxidation des Polymerfilms von **27** in monomerenfreier Lösung (CH_2Cl_2 / 0.1 M TBAHFP) beobachtet man im UV/Vis-Bereich die Abnahme und bathochrome Verschiebung der intensiven Absorptionsbande bei ca. 28200 cm^{-1} des undotierten Polymers. Dafür wächst bei 11800 cm^{-1} eine breite Bande heraus, die vermutlich einem IVCT-Übergang innerhalb einer Phenylendiamineinheit (vgl. Absorptionsspektrum von **1**⁺ in *Kapitel 2*) zugeordnet werden kann. Bei weiterer Dotierung des Polymerfilms erfolgt das Anwachsen einer Bande bei ca. 5800 cm^{-1} . Wie ein Vergleich der Absorptionsspektren des Radikalkations von *N,N,N',N'*-Tetrakis(4-methoxyphenyl)-4,4'-biphenyldiamin^[24] vermuten läßt, erfolgt hier bei der Oxidation die Bildung von lokalisierten Benzidin-Radikalkation-Einheiten. Neben dieser niederenergetischen Absorption treten weitere Banden bei ca. 12500 cm^{-1} , 18800 cm^{-1} und 25400 cm^{-1} auf. Die Absorptionsbande bei 12500 cm^{-1} kann auf lokale π - π^* -Übergänge in Triphenylaminradikalkationen zurückgeführt werden.^[31-33] Zusätzlich sollte auch der IVCT-Übergang innerhalb der Phenylendiamineinheiten erwartet werden, dieser wird aber wahrscheinlich von der π - π^* -Radikalbande überlagert. Bei vollständiger Dotierung geht die Benzidin-IVCT-Bande fast komplett zurück und die Radikalbande nimmt weiter an Intensität zu. Zusätzlich kann eine weitere Absorptionsbande bei ca. 16200 cm^{-1} beobachtet werden. Bei Rücknahme des Potentials auf 0 mV und damit der Rückreduktion des Polymerfilms wird das Ausgangsspektrum wieder erhalten, was darauf hinweist, daß der Polymerfilm elektrochemisch stabil ist.

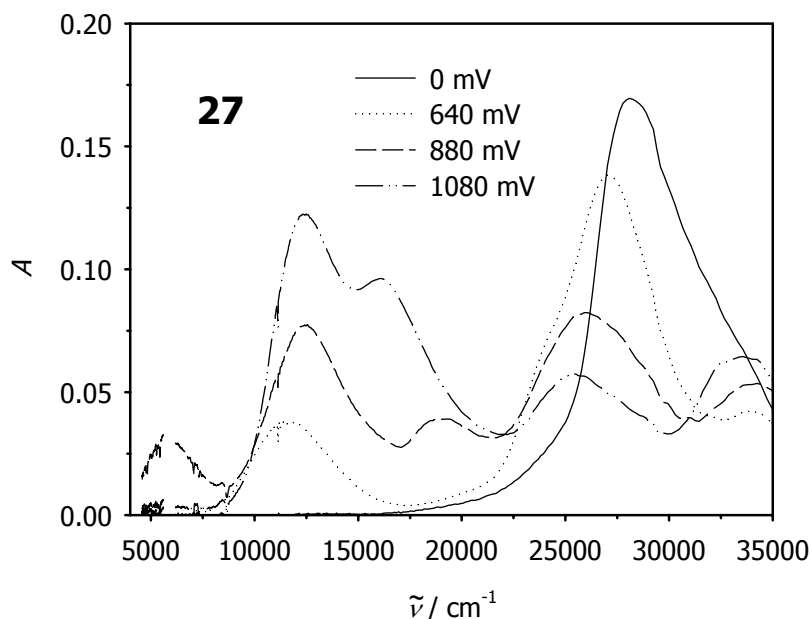


Abbildung 5-6: Spektroelektrochemie der Oxidation des Polymerfilms von **27** in monomerenfreier Lösung (CH_2Cl_2 / 0.1 M TBAHFP; die Potentiale sind gegen Ag/AgCl angegeben)

Bei der spektroelektrochemischen Untersuchung des Polymerfilms von **28** zeigt sich ein etwas anderes Verhalten als bei **27** (*Abbildung 5-7*). Zunächst kann hier das Anwachsen einer sehr breiten Absorptionsbande mit einem Maximum bei ca. 7000 cm^{-1} beobachtet werden, die vermutlich wie bei **27** auf einen CT-Übergang innerhalb von Benzidinradikalkationen zurückzuführen ist. Ein IVCT-Übergang in Phenylendiaminradikalkationen analog zu **27** kann nicht festgestellt werden. Allerdings könnte dieser Übergang von anderen Absorptionsbanden überlagert sein. Bei weiterer Dotierung nimmt die Intensität der Bande bei 7000 cm^{-1} zu und es tritt eine zusätzliche Absorption bei 13400 cm^{-1} auf, die wiederum einem π - π^* -Übergang in Triphenylaminradikalkationen zugeordnet werden kann. Bei noch größerem Potential nimmt diese π - π^* -Radikalbande weiter zu, während die langwelligste Absorption abnimmt. Ein kompletter Rückgang der IVCT-Bande konnte aber nicht beobachtet werden, da der Polymerfilm von **28** in der Spektroelektrochemie nicht vollständig dotiert wurde (maximales Potential: 1150 mV vs Ag/AgCl). Auch bei **28** kann bei Rücknahme des Potentials auf 0 mV das Ausgangsspektrum wieder erhalten werden.

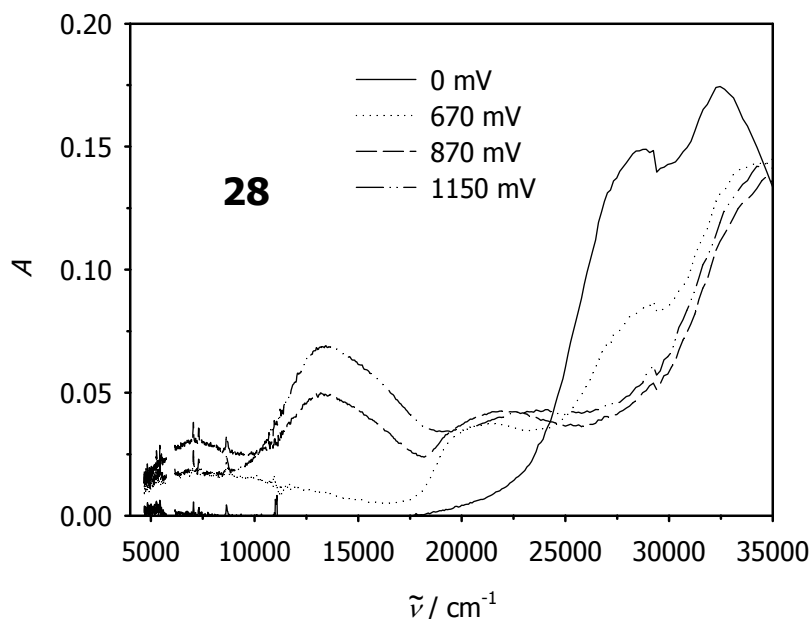


Abbildung 5-7: Spektroelektrochemie der Oxidation des Polymerfilms von **28** in monomerenfreier Lösung ($\text{CH}_2\text{Cl}_2 / 0.1 \text{ M TBAHFP}$; die Potentiale sind gegen Ag/AgCl angegeben)

5.4.3 Impedanzspektroskopie^[34, 35]

Mit Hilfe der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) lassen sich die Ladungstransporteigenschaften sowie die Qualität von Polymerfilmen untersuchen. So wurden z.B. Polypyrrol^[36, 37]-, Polythiophen^[38-40]- und Polyanilin^[37, 41]-Filme eingehend charakterisiert. Zur impedanzspektroskopischen Untersuchung der Polymerfilme wurden **27** und **28** zunächst wie oben beschrieben in $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / 0.1 \text{ M TBAHFP}$ auf eine Platinarbeits Elektrode ($\text{Ø} = 1 \text{ mm}$) aufpolymerisiert. Die Vermessung der Polymerfilme erfolgte anschließend in $\text{MeCN} / 0.1 \text{ M TBAHFP}$ (siehe Cyclovoltammogramme in den *Abbildungen 5-8* und *5-13*).

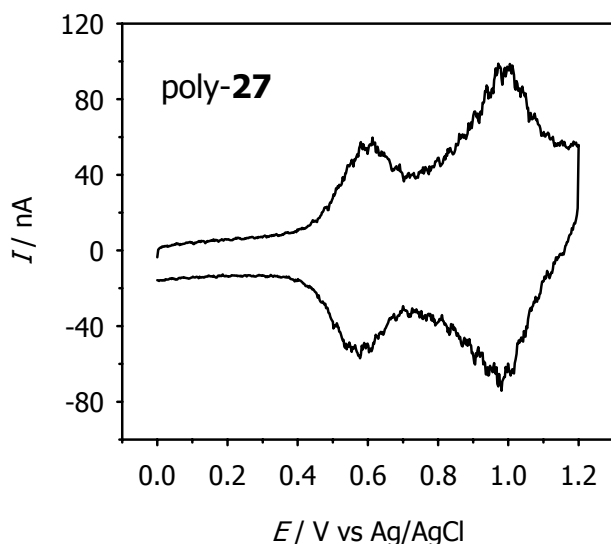


Abbildung 5-8: *Cyclic voltammogramm des Polymerfilms von 27 in MeCN / 0.1 M TBAHFP, $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$*

Die **Abbildungen 5-9** bis **5-12** zeigen die Impedanzspektren (sowie die theoretischen Fits, siehe unten) des Polymerfilms von **27** bei 0 mV und im Bereich der ersten Oxidationswelle. Man beobachtet beim Dotieren eine deutliche Veränderung der Impedanzspektren, insbesondere im Bode-Plot erfolgt eine Verschiebung der Spektren zu kleineren Frequenzen. Bei weiterer Erhöhung des Potentials tritt keine weitere Veränderung mehr ein. Der Fit der experimentellen Daten erfolgte mit dem in **Schema 5-1** dargestellten Ersatzschaltbild. Dabei ist R_s der unkompenzierte Widerstand der Elektrolytlösung, C_{dl} ist ein *Constant phase element*, das die Doppelschichtkapazität an der Elektrode repräsentiert ($0.9 < n < 1.0$). Generell berücksichtigt die Verwendung von *Constant phase*-Elementen im Gegensatz zu reinen Kapazitäten eine Verteilung von Relaxationszeiten, die auf Inhomogenitäten im Polymerfilm und der Elektrodenoberfläche zurückzuführen ist.^[34, 41-43] Ein *Constant phase element* mit $n = 1$ entspricht dabei einer reinen Kapazität, mit $n = 0.5$ kann eine Warburg-Impedanz (Impedanz durch Diffusion) beschrieben werden. Durch das *Constant phase element* C_{diff} wird die Diffusion von Ionen aus der Elektrolytlösung zur Elektrode berücksichtigt ($0.45 < n < 0.5$). R_{poly} und C_{poly} sind der Widerstand sowie die Kapazität ($0.9 < n < 1.0$) des Polymerfilms. Defektstellen im Polymerfilm, z.B. durch eingeschlossene Elektrolytlösung bzw. Löcher im Polymerfilm können mit Hilfe von R_{def} und C_{def} ($0.9 < n < 1.0$) beschrieben werden. Bei Potentials, bei denen keine Oxidation des Polymerfilms erfolgt, wurde dieses Schaltbild dahingehend modifiziert, daß R_{poly} und C_{poly} nicht berücksichtigt wurden.

Tabelle 5-1 faßt die Daten der Fits der experimentellen Impedanzspektren des Polymerfilms von **27** im Bereich von 0 - 800 mV vs Ag/AgCl zusammen. Mit zunehmendem Potential nehmen

sowohl C_{dl} als auch C_{diff} zu. Dies erscheint vernünftig, da sich bei steigendem Potential die Doppelschicht und die Diffusionsschicht weiter in die Elektrolytlösung erstrecken sollten. Besonders auffällig ist die Abnahme von R_{poly} und die Zunahme der Kapazität des Polymerfilms C_{poly} mit zunehmendem Potential. Dies deutet darauf hin, daß mit der Dotierung (bei einem Potential von ca. 600 mV vs Ag/AgCl beträgt der Dotierungsgrad etwa 30 - 40 %) des Polymers die Leitfähigkeit zunimmt. Die Impedanzspektren bei Potentialen > 800 mV lassen sich dagegen selbst bei weiterer Modifikation des Ersatzschaltbildes durch zusätzliche Widerstände und *Constant phase*-Elemente nicht befriedigend fitten. Damit können in diesem Potentialbereich keine Aussagen getroffen werden, ob der Widerstand des Polymerfilms bei weiterer Dotierung wieder zunimmt.

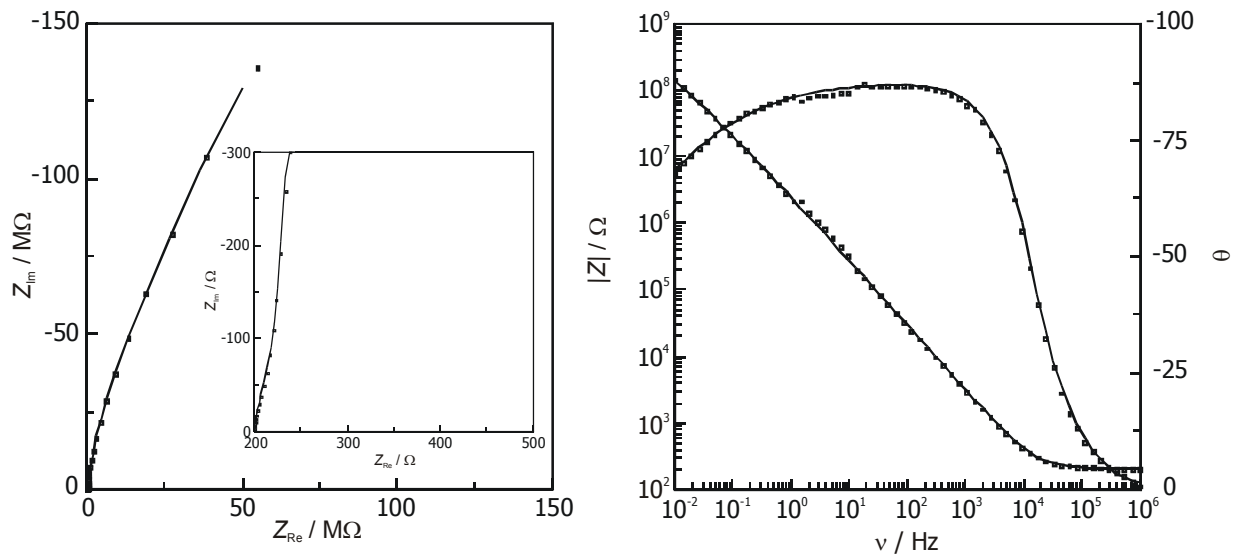


Abbildung 5-9: Nyquist-Plot (links; Inset: Nyquist-Plot bei hohen Frequenzen) und Bode-Plot (rechts) der Impedanzmessungen von poly-27 bei 0 mV vs Ag/AgCl in MeCN / 0.1 M TBAHFP (Symbole: experimentelle Daten, durchgezogene Linien: theoretische Fits)

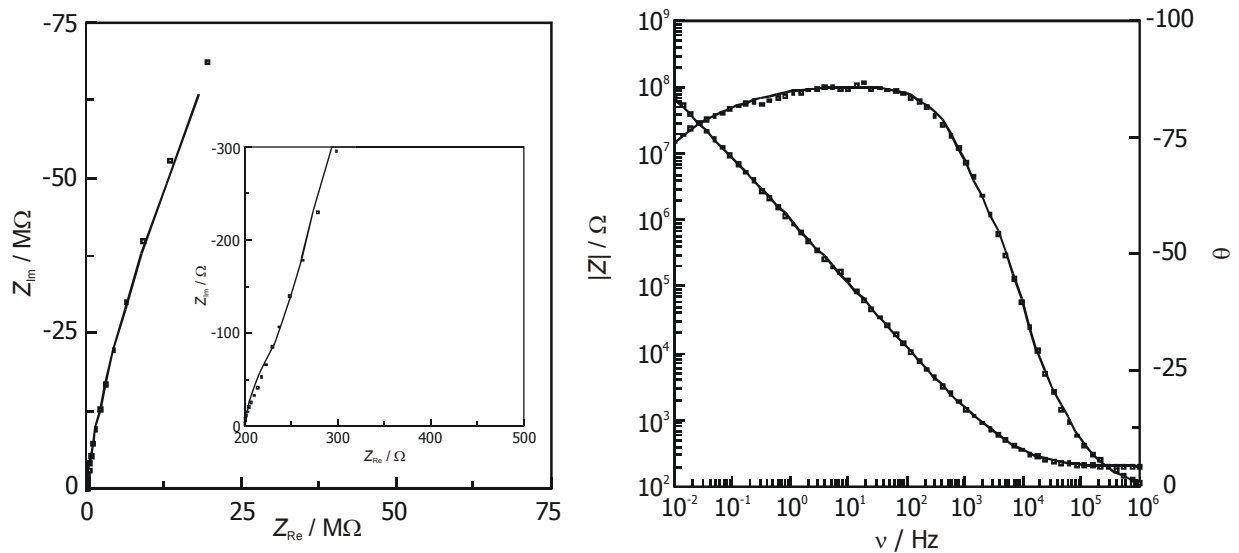


Abbildung 5-10: Nyquist-Plot (links; Inset: Nyquist-Plot bei hohen Frequenzen) und Bode-Plot (rechts) der Impedanzmessungen von poly-27 bei 450 mV vs Ag/AgCl in MeCN / 0.1 M TBAHFP (Symbole: experimentelle Daten, durchgezogene Linien: theoretische Fits)

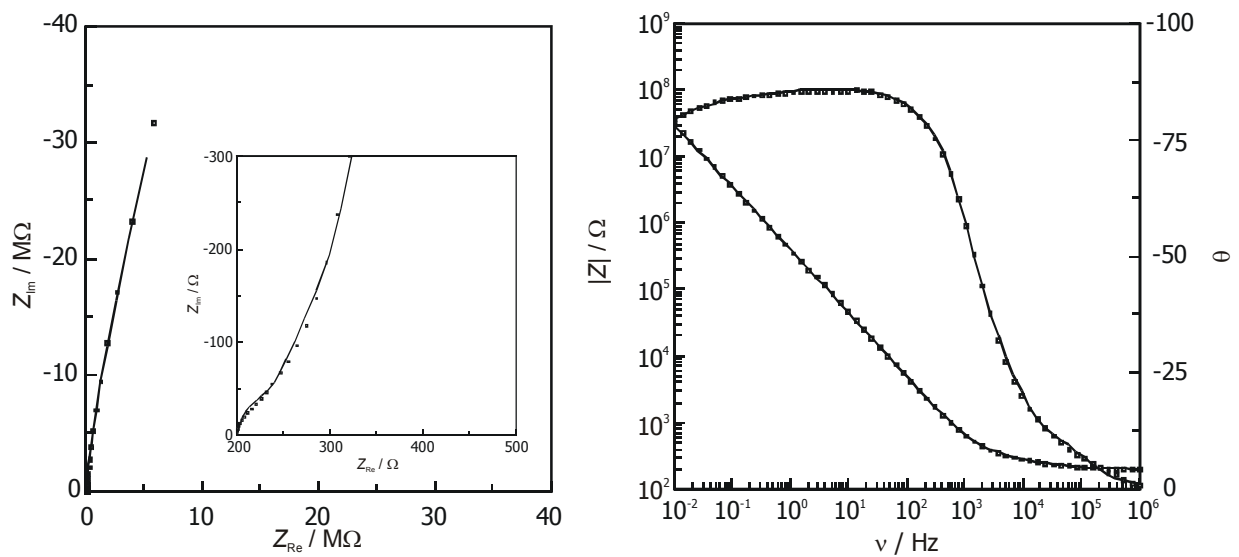


Abbildung 5-11: Nyquist-Plot (links; Inset: Nyquist-Plot bei hohen Frequenzen) und Bode-Plot (rechts) der Impedanzmessungen von poly-27 bei 550 mV vs Ag/AgCl in MeCN / 0.1 M TBAHFP (Symbole: experimentelle Daten, durchgezogene Linien: theoretische Fits)

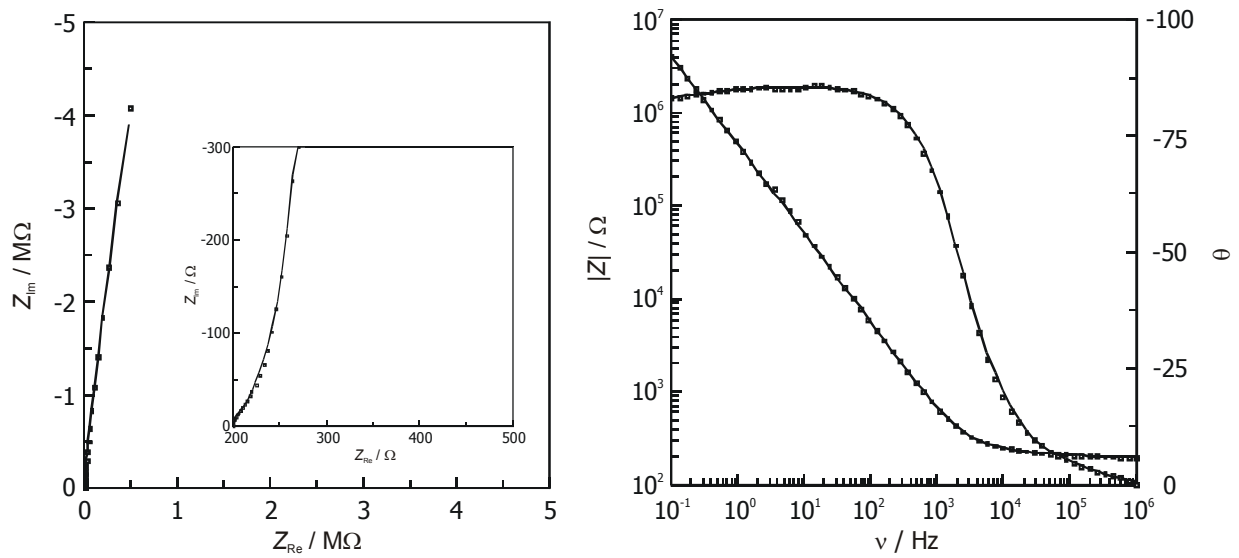
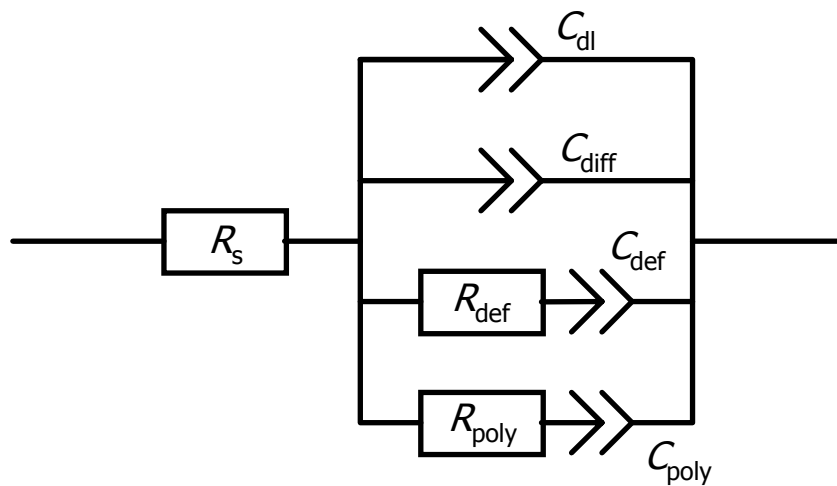


Abbildung 5-12: Nyquist-Plot (links; Inset: Nyquist-Plot bei hohen Frequenzen) und Bode-Plot (rechts) der Impedanzmessungen von poly-27 bei 700 mV vs Ag/AgCl in MeCN / 0.1 M TBAHFP (Symbole: experimentelle Daten, durchgezogene Linien: theoretische Fits)



Schema 5-1: Ersatzschaltbild zum Fit der experimentellen Daten der Impedanzspektren von poly-27 und poly-28

Tabelle 5-1: Daten der Fits der experimentellen Impedanzspektren von poly-27 in MeCN / 0.1 M TBAHFP

E / mV vs Ag/AgCl	R_s / Ω	C_{dl} / nF (n)	C_{diff} / nF (n)	R_{def} / Ω	C_{def} / nF (n)	R_{poly} / Ω	C_{poly} / nF (n)
0	200	35 (0.99)	13 (0.50)	240	29 (0.94)		
300	200	20 (1.00)	16 (0.49)	200	54 (0.91)		
400	200	53 (0.97)	20 (0.50)	295	29 (0.95)	8120	17 (0.95)
450	200	58 (0.97)	20 (0.50)	265	42 (0.97)	2140	59 (0.96)
500	200	73 (0.97)	22 (0.50)	180	76 (0.97)	820	140 (0.96)
550	200	80 (0.96)	24 (0.50)	115	120 (0.97)	420	220 (0.96)
600	200	85 (0.96)	26 (0.50)	355	230 (0.95)	91	130 (0.96)
700	200	70 (0.98)	26 (0.50)	230	210 (0.94)	55	96 (0.98)
800	200	130 (0.97)	55 (0.50)	325	120 (0.95)	32	150 (0.97)

Ein ähnliches Verhalten wie bei poly-27 zeigt sich auch beim Polymerfilm von **28** in MeCN / 0.1 M TBAHFP. Hier erfolgt eine Veränderung der Impedanzspektren (*Abbildungen 5-14 - 5-17*) im Bereich von 0 bis 600 mV vs Ag/AgCl und damit im Onset-Bereich des Cyclovoltammogramms des Polymerfilms (*Abbildung 5-13*). Bei weiterer Erhöhung des Potentials tritt keine weitere Änderung in den Impedanzspektren auf. Der Fit der Impedanzspektren mit dem Ersatzschaltbild in *Schema 5-1 (Tabelle 5-2)* zeigt auch bei poly-28 eine Abnahme des Polymerwiderstandes und die Zunahme der Kapazität mit dem Dotierungsgrad, so daß ebenso wie beim Polymerfilm von **27** von einer Zunahme der Leitfähigkeit ausgegangen werden kann. Ähnlich wie bei poly-27 können die Impedanzspektren bei Potentialen > 600 mV auch mit einem modifizierten Ersatzschaltbild nur unbefriedigend gefittet werden.

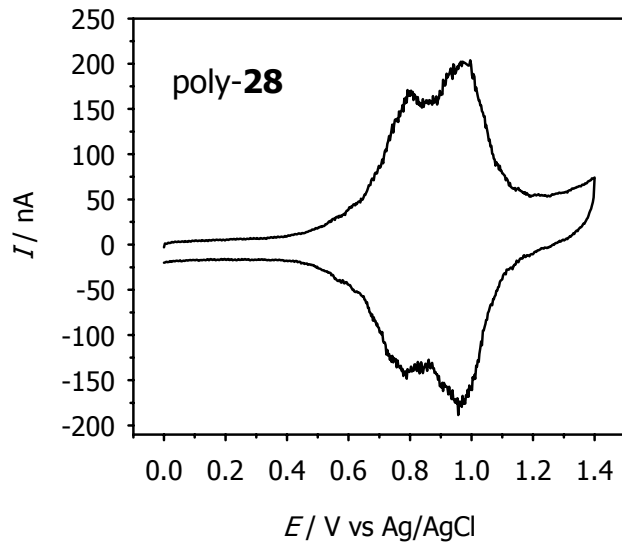


Abbildung 5-13: Cyclovoltammogramm des Polymerfilms von **28** in MeCN / 0.1 M TBAHFP, $\nu = 50 \text{ mVs}^{-1}$

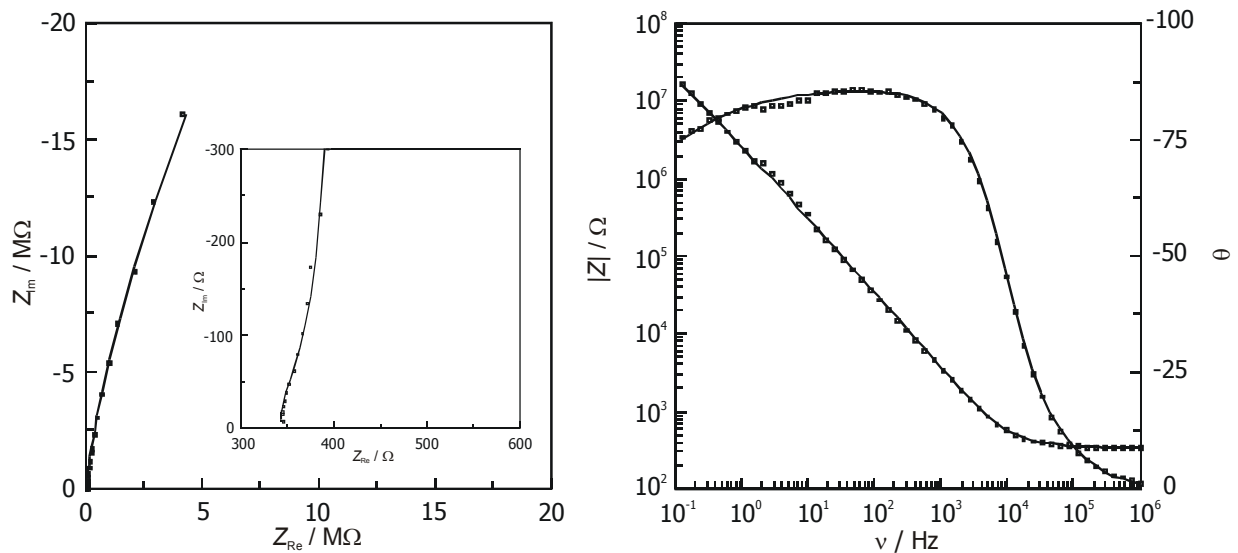


Abbildung 5-14: Nyquist-Plot (links; Inset: Nyquist-Plot bei hohen Frequenzen) und Bode-Plot (rechts) der Impedanzmessungen von **poly-28** bei 0 mV vs Ag/AgCl in MeCN / 0.1 M TBAHFP (Symbole: experimentelle Daten, durchgezogene Linien: theoretische Fits)

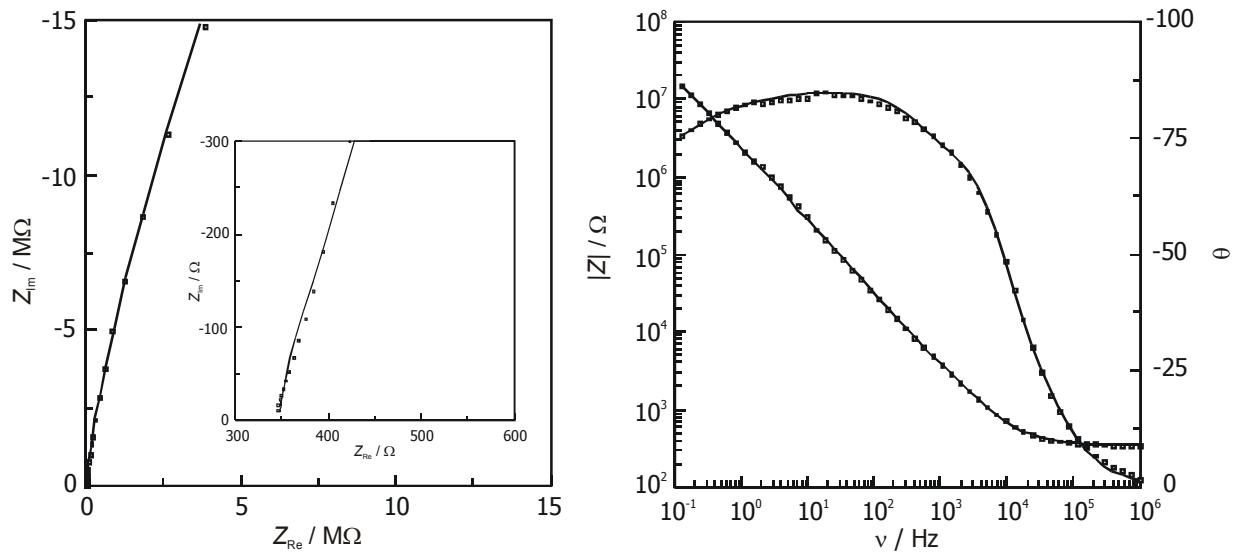


Abbildung 5-15: Nyquist-Plot (links; Inset: Nyquist-Plot bei hohen Frequenzen) und Bode-Plot (rechts) der Impedanzmessungen von poly-28 bei 450 mV vs Ag/AgCl in MeCN / 0.1 M TBAHFP (Symbole: experimentelle Daten, durchgezogene Linien: theoretische Fits)

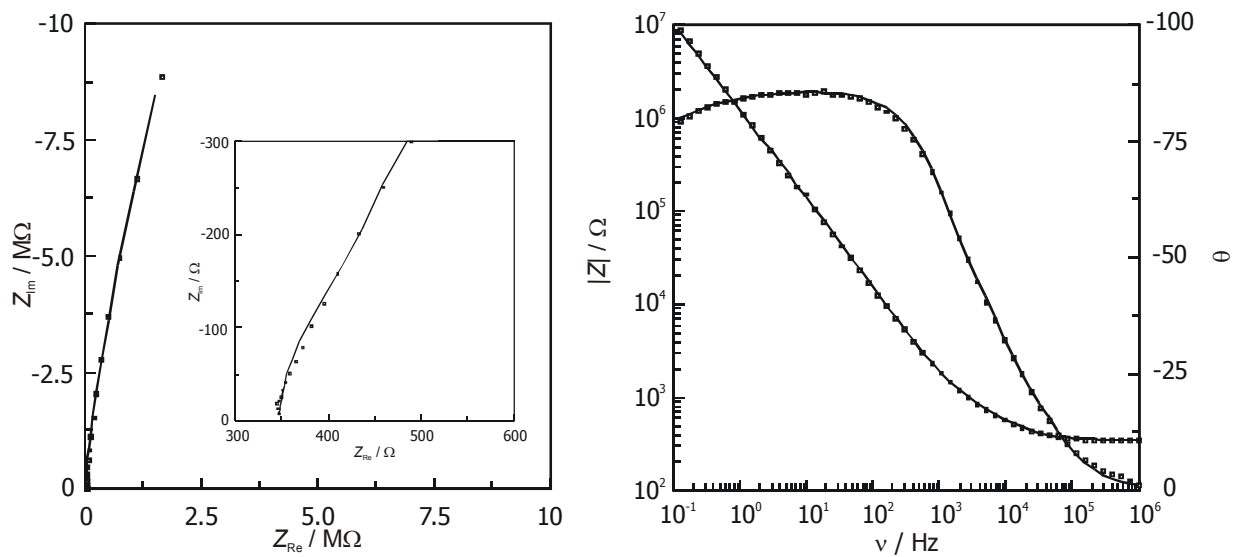


Abbildung 5-16: Nyquist-Plot (links; Inset: Nyquist-Plot bei hohen Frequenzen) und Bode-Plot (rechts) der Impedanzmessungen von poly-28 bei 500 mV vs Ag/AgCl in MeCN / 0.1 M TBAHFP (Symbole: experimentelle Daten, durchgezogene Linien: theoretische Fits)

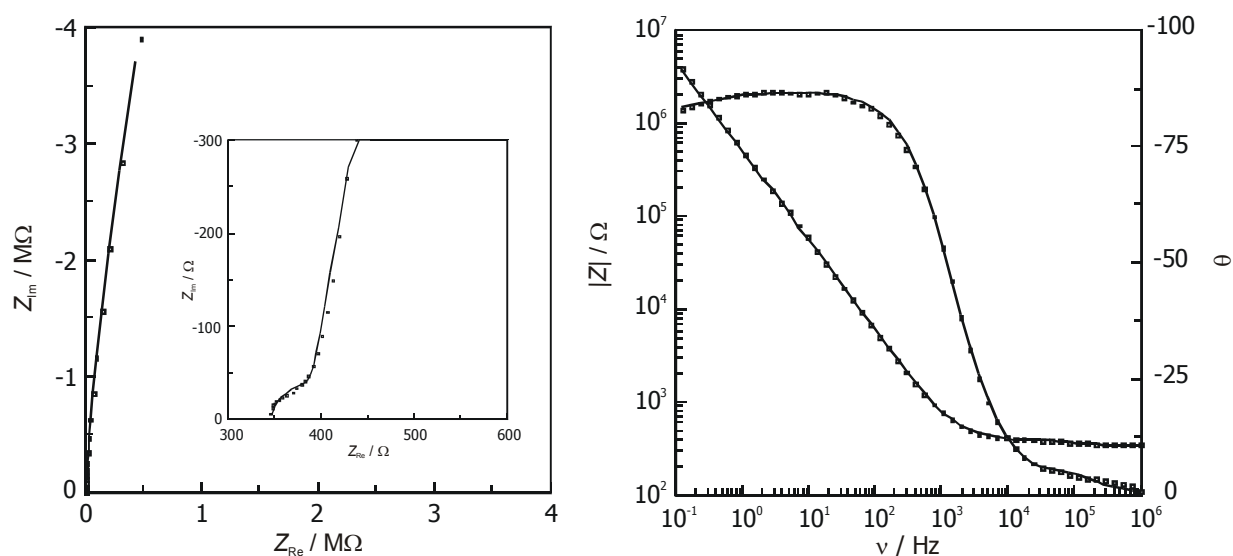


Abbildung 5-17: Nyquist-Plot (links; Inset: Nyquist-Plot bei hohen Frequenzen) und Bode-Plot (rechts) der Impedanzmessungen von poly-28 bei 600 mV vs Ag/AgCl in MeCN / 0.1 M TBAHFP (Symbole: experimentelle Daten, durchgezogene Linien: theoretische Fits)

Tabelle 5-2: Daten der Fits der experimentellen Impedanzspektren von poly-28 in MeCN / 0.1 M TBAHFP

E / mV vs Ag/AgCl	R_s / Ω	C_{dl} / nF (n)	C_{diff} / nF (n)	R_{def} / Ω	C_{def} / nF (n)	R_{poly} / Ω	C_{poly} / nF (n)
0	340	49 (0.95)	18 (0.47)	390	11 (1.00)		
300	340	55 (0.94)	23 (0.47)	450	10 (1.00)		
400	345	43 (0.96)	22 (0.45)	680	18 (0.95)	52200	8 (0.97)
450	350	35 (0.96)	19 (0.45)	720	17 (0.95)	15700	13 (0.96)
500	350	41 (0.97)	21 (0.45)	520	27 (0.97)	1770	65 (0.96)
550	350	59 (0.93)	16 (0.45)	400	31 (1.00)	1430	59 (0.96)
600	350	54 (0.97)	29 (0.45)	1160	93 (0.96)	75	180 (0.98)

5.5 Diskussion

In diesem Abschnitt wurden die Verbindungen **27** und **28** untersucht, welche auf in *para*-Position unsubstituierten Triphenylaminredoxzentren basieren und sich somit elektrochemisch auf einer Platin-Elektrode polymerisieren lassen. Die Polymerfilme von **27** und **28** enthalten neben Benzidineinheiten auch *p*-Phenylendiamineinheiten, die über eine bzw. zwei *meta*-Verknüpfungen mit den Benzidinsubstrukturen nur schwach wechselwirken. Die schwache Wechselwirkung der redoxaktiven Einheiten zeigt sich insbesondere in der

Spektroelektrochemie, wo die Eigenschaften der Polymerfilme im wesentlichen von den einzelnen Benzidin- und Phenylendiamineinheiten dominiert werden. Auch bei anderen Triphenylaminpolymeren, bei denen die Einheiten lediglich schwach gekoppelt sind, zeigt sich, daß die optischen Eigenschaften der Polymerfilme von den Untereinheiten bestimmt werden.^[29, 44]

Die Impedanzmessungen an den Polymerfilmen von **27** und **28** weisen darauf hin, daß diese bei der Dotierung leitend werden. Vermutlich erfolgt dabei der Ladungstransport zwischen lokalisierten Benzidin- bzw. Phenylendiaminradikalkationen und neutralen Benzidin- bzw. Phenylendiamineinheiten durch einen *Hopping*-Mechanismus. Ein analoges Verhalten wurde auch bei anderen Polymerfilmen beobachtet, die ebenfalls auf Triphenylamineinheiten basieren.^[22, 24, 29] Wahrscheinlich ist hierfür die vergleichsweise geringe Wechselwirkung zwischen den einzelnen Redoxzentren verantwortlich, so daß kein Leitungsband gebildet wird, wie es für viele andere leitende und halbleitende Polymere (z.B. Polyacetylen, Poly-*para*-phenylen) diskutiert wird.^[5, 10, 45-47]

Der Vorteil der untersuchten Polymerfilme besteht in der außerordentlich großen Stabilität selbst bei vollständiger Dotierung, sie lassen sich in mehreren Cyclen reversibel oxidieren. Allerdings können unter den für die Polymerisation notwendigen Pseudodünnschichtbedingungen nur sehr dünne Filme erzeugt werden, die nicht als zusammenhängendes Material von der Elektrode abgelöst werden können. Aus diesem Grund eignen sich die so hergestellten Polymerfilme nicht zu weitergehenden Untersuchungen, wie z.B. Leitfähigkeitsmessungen.

5.6 Literatur

- [1] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *Chem. Commun.* **1977**, 578.
- [2] A. J. Heeger, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2660.
- [3] H. Shirakawa, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2642.
- [4] A. G. MacDiarmid, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2649.
- [5] A. J. Heeger, *Synth. Met.* **2002**, *125*, 23.
- [6] F. Hide, M. A. Díaz-García, B. J. Schwartz, A. J. Heeger, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 430.
- [7] G. Min, *Synth. Met.* **1999**, *102*, 1163.
- [8] M.-A. De Paoli, W. A. Gazotti, *Macromol. Symp.* **2002**, *189*, 83.
- [9] H.-K. Roth, M. Schrödner, *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.* **2003**, *34*, 254.
- [10] M. Reahn, *Chem. unserer Zeit* **2003**, *37*, 18.

- [11] J. S. Brooks, *Adv. Mater. Opt. Electron.* **1998**, *8*, 269.
- [12] R. D. Rauh, *Electrochim. Acta* **1999**, *44*, 3165.
- [13] H. W. Heuer, R. Wehrmann, S. Kirchmeyer, *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 89.
- [14] L. Groenendaal, G. Zotti, P.-H. Aubert, S. M. Waybright, J. R. Reynolds, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 855.
- [15] J. Jagur-Grodzinski, *Polym. Adv. Technol.* **2002**, *13*, 615.
- [16] P. M. Borsenberger, D. S. Weiss, *Organic Photoreceptors for Imaging Systems*, Marcel Dekker, New York, **1993**.
- [17] M. Thelakkat, R. Fink, F. Haubner, H.-W. Schmidt, *Macromol. Symp.* **1997**, *125*, 157.
- [18] M. Thelakkat, *Macromol. Mater. Eng.* **2002**, *287*, 442.
- [19] E. S. Kolb, R. A. Gaudiana, P. G. Metha, *Macromolecules* **1996**, *29*, 2359.
- [20] M. Oyama, K. Nozaki, S. Okazaki, *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 1387.
- [21] R. F. Nelson, R. N. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 3925.
- [22] Y. Ohsawa, M. Ishikawa, T. Miyamoto, Y. Murofushi, M. Kawai, *Synth. Met.* **1987**, *18*, 371.
- [23] A. Petr, C. Kvarnström, L. Dunsch, A. Ivaska, *Synth. Met.* **2000**, *108*, 245.
- [24] C. Lambert, G. Nöll, *Synth. Met.* **2003**, *139*, 57.
- [25] S. Thayumanavan, S. Barlow, S. M. Marder, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 3231.
- [26] J. F. Hartwig, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2154.
- [27] J. F. Hartwig, *Synlett* **1997**, 329.
- [28] T. Hundertmark, A. F. Littke, S. L. Buchwald, G. C. Fu, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1729.
- [29] G. Nöll, *Dissertation*, Universität Regensburg, **2001**.
- [30] R. Carlier, J. Simonet, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1988**, *5*, 831.
- [31] F. A. Neugebauer, S. Bamberger, W. R. Groh, *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 2406.
- [32] W. Schmidt, E. Steckhan, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 577.
- [33] S. Dapperheld, E. Steckhan, K.-H. Grosse-Brinkhaus, T. Esch, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2557.
- [34] J. R. Macdonald (Hrsg.), *Impedance Spectroscopy Emphasizing Solid Materials and Systems*, Wiley, New York, **1987**.
- [35] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, Wiley, New York, **1980**.
- [36] J. Mostany, B. R. Scharifker, *Synth. Met.* **1997**, *87*, 179.
- [37] M. M. Musiani, *Electrochim. Acta* **1990**, *35*, 1665.
- [38] I. Betova, M. Bojinov, E. Lankinen, G. Sundholm, *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *472*, 20.
- [39] H. Ding, Z. Pan, L. Pigani, R. Seeber, C. Zanardi, *Electrochim. Acta* **2001**, *46*, 2721.

-
- [40] F. Sundfors, J. Bobacka, A. Ivaska, A. Lewenstam, *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 2245.
- [41] E. S. Matveeva, R. Diaz Calleja, V. Parkhutik, *J. Non-Cryst. Solids* **1998**, *235-237*, 772.
- [42] A. Fikus, U. Rammelt, W. Plieth, *Electrochim. Acta* **1999**, *44*, 2025.
- [43] U. Rammelt, G. Reinhard, *Electrochim. Acta* **1990**, *35*, 1045.
- [44] Y. Nishikitani, M. Kobayashi, S. Uchida, T. Kubo, *Electrochim. Acta* **2001**, *46*, 2035.
- [45] W. Tremel, R. Seshardi, E. W. Finckh, *Chem. unserer Zeit* **2001**, *35*, 42.
- [46] K. Menke, S. Roth, *Chem. unserer Zeit* **1986**, *20*, 1.
- [47] K. Menke, S. Roth, *Chem. unserer Zeit* **1986**, *20*, 33.

6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Elektronentransferprozesse in Systemen, die auf Triphenylaminredoxzentren basieren, mit Hilfe spektroskopischer und elektrochemischer sowie spektroelektrochemischer Methoden studiert.

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wurden Bistriarylaminsysteme analog zu N,N,N',N' -Tetra(4-methoxyphenyl)-1,4-phenyldiamin (**1**) untersucht, deren Radikalkationen eine für gemischtvalente Systeme typische breite und insbesondere bei **1** stark asymmetrische IVCT-Absorptionsbande zeigen. Die Analyse dieser Banden nach *Hush* sowie einem modifizierten Modell, das der *Vibronic coupling*-Theorie angelehnt ist, deutet auf die Abnahme der elektronischen Kopplung mit zunehmender Vergrößerung des zentralen Phenylenspacers durch Naphthalin- (**2**) bzw. Anthracenspacer (**3**) und damit größerer sterischer Hinderung hin. Gleichzeitig nimmt aber mit der Vergrößerung des π -Systems des Spacers auch die Reorganisationsenergie λ ab. Insgesamt verhalten sich alle drei Verbindungen sehr ähnlich, was insbesondere das Verhältnis von Absorptionsmaximum der IVCT-Bande zum zweifachen Wert der elektronischen Kopplung betrifft. Legt man vor allem das modifizierte *Vibronic coupling*-Modell zugrunde, so liegt dieses Verhältnis bei **1**⁺, **2**⁺ und **3**⁺ sehr nahe bei 1, so daß alle drei Systeme sehr nahe am Übergang von *Robin-Day*-Klasse II zu Klasse III liegen.

Weiterhin wurden über einen 1,4-Diethinylphenyl-Spacer verbrückte Bistriarylaminsysteme untersucht, bei denen durch Variation der Spacereinheit (1,4-Diethinylphenyl (**5**), 1,4-Diethinylnaphthalin (**6**), 1,4-Diethinyl-2,5-dimethoxyphenyl (**10**)) die Energie eines Brückenzustandes im Vergleich zu Zuständen, bei denen das Radikal an einem Triarylaminzentrum lokalisiert ist, schrittweise abgesenkt wird. Die auftretenden Elektronentransferprozesse können mit Hilfe eines Dreiniveaumodells mit zwei voneinander unabhängigen Elektronentransferkoordinaten beschrieben werden. Es zeigt sich, daß bei elektronenarmen Spacern, wie z.B. bei **5**⁺, der Elektronentransfer nach einem *Superexchange*-Mechanismus erfolgt. Bei der Verwendung einer elektronenreichen Dimethoxy-substituierten Brücke wie in **10**⁺ kann der Elektronentransfer neben dem *Superexchange*- auch nach einem *Hopping*-Mechanismus erfolgen. Bei Verbindungen, die einen 9,10-Diethinylanthracenspacer (**8**⁺ und **9**⁺) enthalten, liegt der Brückenzustand energetisch sogar deutlich tiefer als der Zustand mit einem oxidierten Triphenylaminredoxzentrum.

Im zweiten Abschnitt wurden gerichtete Elektronentransferprozesse an Redoxkaskaden und Dendrimeren, die auf Triarylaminredoxzentren basieren, studiert. Die Möglichkeit, die Redoxpotentiale von Triphenylaminzentren durch Substituenten zu beeinflussen, erlaubt die Synthese von Kaskaden mit einem vorgegebenen Redoxgradienten. Innerhalb einer Kaskade, die ein Acridin-Fluorophor, ein 4-Chlor-substituiertes sowie ein 4-Methoxy-substituiertes Triphenylaminredoxzentrum enthält (**18**), kann nach Anregung des Acridin-Chromophors in polaren Lösungsmitteln ein ladungstrennter Zustand erreicht werden, worauf sowohl statische und zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen als auch transientenspektroskopische Untersuchungen hinweisen. Die Lebensdauer kann durch Verlängerung der Redoxkaskade durch ein weiteres Aminzentrum deutlich vergrößert werden. In unpolaren Lösungsmitteln erfolgt dagegen keine Ladungstrennung über die gesamte Kaskade. Ebenso tritt bei **20** (Kaskade aus Acridin, 4-Methoxy-substituiertem Triphenylamin und 4-Chlor-substituiertem Aminzentrum), wo der Redoxgradient entgegen zu **18** gerichtet ist, kein Ladungstransfer auf.

Im dritten Teil dieser Arbeit wurden Verbindungen untersucht, die neben 1,4-Phenylendiamineinheiten in *para*-Position unsubstituierte Triphenylamine enthalten und sich elektrochemisch polymerisieren lassen. Die Eigenschaften der dotierten redoxaktiven Polymere werden durch die enthaltenen *p*-Phenylendiamin- und Benzidin-Substrukturen dominiert, wofür hauptsächlich die geringe Wechselwirkung der einzelnen Redoxzentren untereinander verantwortlich ist. Impedanzspektroskopische Untersuchungen zeigen eine Zunahme der Leitfähigkeit der dotierten Polymerfilme, wobei der Ladungstransfer vermutlich durch *Hopping* zwischen den *p*-Phenylendiamin- und Benzidinuntereinheiten erfolgt.

7 Experimenteller Teil

7.1 Geräte und Methoden

7.1.1 Analytik

NMR-Spektroskopie

- Bruker AC 250 FT-Spektrometer (^1H : 250.1 MHz, ^{13}C : 62.9 MHz)
- Bruker Avance 400 FT-Spektrometer (^1H : 400.1 MHz, ^{13}C : 100.6 MHz)
- Bruker Avance DMX 600 FT-Spektrometer (^1H : 600.1 MHz, ^{13}C : 150.9 MHz)

Alle ^1H - und ^{13}C -Kernresonanzspektren wurden, sofern nicht anders angegeben, bei Zimmertemperatur aufgenommen. Als interner Standard für die NMR-Spektren diente das jeweilige Signal des verwendeten Lösungsmittels.

Angabemodus: chemische Verschiebung (Spinmultiplizität, Kopplungskonstante, Anzahl der Protonen, Zuordnung).

Die Angabe der chemischen Verschiebung erfolgt in ppm (δ -Skala) relativ zum Signal von TMS. Signalmultiplizitäten werden mit s (Singulett), bs (breites Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), m (Multipllett) und sh (Schulter) abgekürzt. Kopplungskonstanten werden in Hz angegeben.

Massenspektrometrie

- Finnigan MAT 90

Die Massenspektren wurden am Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg aufgenommen. Die Bestimmung der exakten Masse erfolgte zum Teil in der Zentralen Analytik der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Universität Regensburg.

Angabemodus: m/z (relative Intensität, Zuordnung).

Elementaranalyse

- Leco CHNS-932

Die Elementaranalysen wurden am Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg durchgeführt.

Schmelzpunkte

- Schmelzpunktbestimmungsapparatur nach Dr. Tottoli der Firma Büchi.

Die gemessenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Röntgenstrukturanalyse

- Bruker APEX-CCD-Diffraktometer mit monochromatischer (Graphit) $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) und Tieftemperaturmesseinrichtung (173(2) K)

Die Auswertung der gesammelten Daten erfolgte mit den Software-Programmen SMART 5.611 (Bestimmung der Elementarzelle, Integrationsmatrix), SAINT+ 6.02 (Integration, Absorptionskorrektur) und SHELXTL 6.10 (Lösung und Verfeinerung).

7.1.2 Spektroskopie

UV/Vis/NIR-Spektroskopie

- Jasco V-570 UV/Vis/NIR-Spektrophotometer

Verwendet wurden 1 cm-Quarzküvetten der Firma Hellma.

Angabemodus: λ_{max} in nm (ε in $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

Fluoreszenz-Spektroskopie

- Photon Technology International QuantaMasterTM Model QM-2000-4 inklusive Temperiereinheit und kühlbarem Photomultiplier (Typ R928P) sowie 75W-Xenon-Kurzbogenlampe (Typ UXL-75XE von Ushio).
- Photon Technology International TimeMasterTM Model TM-2/2003 Fluorescence Lifetime Spectrometer mit Nanosekunden-Blitzlampe (befüllt mit $\text{H}_2/\text{N}_2 = 50:50$)

Die Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeuten erfolgte mit Hilfe von *Gl. 6-1* lösungsmittelkorrigiert gegen Rhodamin 101 ($\Phi_f = 1.0$) und Fluorescein ($\Phi_f = 0.95$) als Referenz.^[1] Die optische Dichte der Lösungen bei der Anregungswellenlänge war dabei < 0.02 . Vor der Messung wurden die Meßlösungen zunächst mit Argon gesättigt.

$$\Phi_f = \Phi_{f,\text{Ref}} \frac{I(\tilde{\nu})}{I(\tilde{\nu})_{\text{Ref}}} \cdot \frac{OD_{\text{Ref}}}{OD} \cdot \frac{(n_{\text{D}}^{20})^2}{(n_{\text{D, Ref}}^{20})^2} \quad \text{Gl. 6-1}$$

$I(\tilde{\nu})$: integrierte Emissionsbande. OD : optische Dichte der Meßlösung bei der Anregungswellenlänge λ_{exc} , n_{D}^{20} : Brechungsindex der Lösung.

Als Scatterer zur Aufnahme des Lampenprofils für die Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauern wurde Kaffeeweißer in Wasser verwendet.

Verwendet wurden 1 cm-Quarzküvetten der Firma Hellma.

Angabemodus: λ_{em} in nm bzw. $\tilde{\nu}_{\text{em}}$ in cm^{-1} .

7.1.3 Elektrochemie

Cyclovoltammetrie

- Elektrochemische Workstation BAS CV-50 W inklusive Software Version 2.0
- Princeton Applied Research Potentiostat/Galvanostat Model 283 (Power Suite Software)

Als Meßzelle diente eine zylindrische Glaszelle mit Dreielektrodenanordnung bestehend aus einer Platinscheibenelektrode ($\ll 3$ mm) als Arbeitselektrode, einer Platinspirale als Gegenelektrode und einer Ag/AgCl-Pseudoreferenzelektrode. Für Messungen unter Dünnschichtbedingungen wurde eine Zelle mit beweglicher Glashalbkugel verwendet, auf die die Arbeitselektrode aufgesetzt wurde.^[2]

Es wurden speziell gereinigte und getrocknete Lösungsmittel verwendet.^[3, 4] Als Leitsalz wurde Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat eingesetzt.^[4]

Die Eichung erfolgte intern gegen das Ferrocen/Ferrocenium-Redoxsystem.

Die digitale Simulation der experimentellen Cyclovoltammogramme wurde unter der Annahme chemischer und elektrochemischer Reversibilität mit dem Software-Paket DigiSim^[5] durchgeführt.

Spektroelektrochemie

- Jasco V-570 UV/Vis/NIR-Spektrophotometer
- Princeton Applied Research Potentiostat/Galvanostat Model 363

Für Messungen in Transmission wurde eine Quarz-Meßzelle mit Minigridd-Goldnetz als optisch transparenter Arbeitselektrode verwendet.^[4, 6, 7] Messungen in Reflexion erfolgten in einem speziellen Spiegeloptikeinsatz mit zylindrischer Quarzglaszelle und reflektierender Platinscheibenelektrode ($\ll 6$ mm) als Arbeitselektrode.^[8] Die Variation der Schichtdicke erfolgte durch Einstellen der vertikalen Position der Platinarbeitselektrode über eine Mikrometerschraube.

Lösungsmittel und Leitsalz siehe *Cyclovoltammetrie*.

Zur Vermeidung von Leitsalzeffekten wurden die Radikalkationen und Dikationen der in *Kapitel 2* und *3* untersuchten Verbindungen durch chemische Oxidation mit einer Lösung von SbCl_5 in Dichlormethan erzeugt. Dabei wurden die Neutralverbindungen zunächst in einer UV-Küvette in Dichlormethan in einer Konzentration von ca. $c_0 = 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ vorgelegt und anschließend mit Hilfe einer Mikroliterspritze tropfenweise mit der Antimonpentachloridlösung in Dichlormethan (Konzentration ca. $50 c_0 - 100 c_0$) versetzt. Nach jeder Zugabe wurde die UV-Küvette kurz geschüttelt und ein UV-Spektrum der entstandenen Lösung aufgenommen.

Impedanzspektroskopie

- Princeton Applied Research Potentiostat/Galvanostat Model 363
- Princeton Applied Research Frequency Response Detector Model 1025

Als Meßzelle diente eine zylindrische Glaszelle mit Dreielektrodenanordnung bestehend aus einer Platinscheibenelektrode ($\ll 1 \text{ mm}$) als Arbeitselektrode, einer Platinspirale als Gegenelektrode und einer Ag/AgCl -Pseudoreferenzelektrode. Zur Messung der Impedanzspektren wurden zunächst die Polymerfilme durch elektrochemische Polymerisation auf der Platinscheibenelektrode erzeugt und anschließend in monomerenfreier Lösung untersucht.

Lösungsmittel und Leitsalz siehe *Cyclovoltammetrie*.

7.1.4 Synthese

Versuchsdurchführung

Alle Reaktionen wurden soweit nicht anders angegeben in Standardglasapparaturen durchgeführt. Es wurden Chemikalien handelsüblicher Qualität (Aldrich, Merck, Fluka, Lancaster, Acros, Avocado) ohne weitere Reinigung eingesetzt. Arbeiten unter Stickstoff (Trocknung mit Sicapent[®] (Merck), Entfernung von Sauerstoff mittels Kupferoxid-Katalysator R3-11 (BASF)) wurden in vorher ausgeheizten Schlenkgefäßen durchgeführt, die Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet und unter Stickstoff aufbewahrt.^[9]

Chromatographie

- Aluminiumoxid 90 neutral (63 - 200 μm), Aktivitätsstufe V (Macherey-Nagel)
- Kieselgel (63 - 200 μm) (Merck)
- Kieselgel (32 - 63 μm) (Merck) für die Flash-Chromatographie

7.2 Synthesen

7.2.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften

7.2.1.1 Palladium-katalysierte Aminierung mit $Pd_2(dba)_3 \cdot CHCl_3$ / dppf^[10, 11] (AAV1)

Man löst unter Stickstoffatmosphäre das Arylamin (1.0 Äquivalente), das Arylhalogenid (1.1 Äquivalente), Natrium-*tert*-butylat (1.25 Äquivalente), $Pd_2(dba)_3 \cdot CHCl_3$ (0.5 - 2.0 mol % Pd) und dppf (0.75 Äquivalente pro Pd-Atom) in Toluol und erhitzt den Reaktionsansatz auf 75 - 90 °C.

Zur Aufarbeitung wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und mehrmals mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgt durch Chromatographie.

7.2.1.2 Palladium-katalysierte Aminierung mit $Pd_2(dba)_3 \cdot CHCl_3$ / P^tBu_3 ^[12, 13] (AAV2)

Unter Stickstoffatmosphäre wird das Arylamin (1.0 Äquivalente), das Arylhalogenid (1.1 Äquivalente), Natrium-*tert*-butylat (1.25 Äquivalente) und $Pd_2(dba)_3 \cdot CHCl_3$ (0.5 - 2.0 mol % Pd) in Toluol gelöst. Nach der Zugabe von P^tBu_3 (Lösung in Hexan, 0.8 Äquivalente pro Pd-Atom) wird der Reaktionsansatz auf 40 °C erwärmt.

Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und mehrmals mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Die Reinigung erfolgt durch Chromatographie.

7.2.1.3 Hagihara-Kupplung mit $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ / CuI ^[14, 15] (AAV3)

Das Arylhalogenid (1.0 Äquivalente), $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (5 mol %), Kupfer(I)-iodid (2.5 mol %) und das terminale Alkin (1.1 - 1.25 Äquivalente) werden unter Stickstoffatmosphäre in Diethylamin gelöst und auf 60 °C erhitzt.

Zur Aufarbeitung wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und mehrmals mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Die Reinigung erfolgt durch Chromatographie.

7.2.1.4 Hagihara-Kupplung mit $Pd(C_6H_5CN)_2Cl_2 / P^tBu_3 / CuI$ ^[16] (AAV4)

Man löst das Arylhalogenid (1.0 Äquivalente), das terminale Alkin (1.1 - 1.25 Äquivalente), Bis(benzonitril)palladium(II)-chlorid (3 mol %) und Kupfer(I)-iodid (2 mol %) unter Stickstoffatmosphäre in Dioxan. Nach der Zugabe von P^tBu_3 (Lösung in Hexan, 6 mol %) und Diisopropylamin (1.1 Äquivalente) lässt man den Reaktionsansatz bei Zimmertemperatur rühren. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen. Nach mehrmaligem Waschen mit Wasser wird die organische Phase über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt.

Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt chromatographisch.

7.2.1.5 Abspaltung der Trimethylsilylgruppe von geschützten Alkinen ^[17] (AAV5)

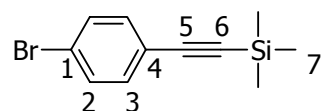
Die Mischung des geschützten Alkins (1.0 Äquivalente) und wasserfreiem Kaliumcarbonat (1.25 Äquivalente) in Methanol wird unter Stickstoffatmosphäre für 12 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt.

Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und mehrmals mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen der organischen Phase über $MgSO_4$ wird das Lösungsmittel entfernt.

Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch Chromatographie.

7.2.2 Synthese von Diarylamin- und Triarylaminvorstufen

7.2.2.1 4-(Trimethylsilylethynyl)brombenzol ^[18]



CA: [16116-78-2]

Synthese nach AAV3.

Ansatzgröße: 4-Bromiodbenzol:	2.80 g	9.90 mmol
Trimethylsilylacetylen:	0.91 ml	6.6 mmol
$Pd(PPh_3)_2Cl_2$:	135 mg	352 μ mol
Kupfer(I)-iodid:	75 mg	0.39 mmol
Diethylamin abs.:	25 ml	

Im Gegensatz zur allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV3 wird der Reaktionsansatz bei Zimmertemperatur gerührt.

Die Reinigung erfolgt durch Flash-Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether als Laufmittel.

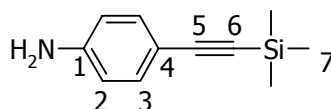
Summenformel: C₁₁H₁₃BrSi (253.21)

Ausbeute: 1.42 g (5.61 mmol, 85 %) farbloser Feststoff

Schmp.: 60 - 62 °C (Lit.^[18]: 63 - 63.5 °C)

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 7.43 (AA', 2H, H2 od. H3), 7.32 (BB', 2H, H3 od. H2), 0.24 (s, 9H, SiCH₃)

7.2.2.2 4-(Trimethylsilylethynyl)anilin ^[19]



CA: [75867-39-9]

Synthese nach AAV4.

Ansatzgröße: 4-Bromanilin:	2.00 g	11.6 mmol
Trimethylsilylacetylen:	1.90 ml	13.7 mmol
Pd(C ₆ H ₅ CN) ₂ Cl ₂ :	67 mg	0.17 mmol
P ^t Bu ₃ :	70 mg	0.35 mmol
Kupfer(I)-iodid:	22 mg	0.12 mmol
Diisopropylamin:	1.95 ml	13.9 mmol
Dioxan abs.:	10 ml	

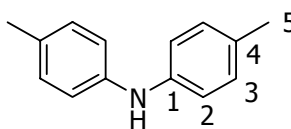
Die Reinigung erfolgt durch Flash-Chromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan/Petrolether (1:1) als Laufmittel.

Summenformel: C₁₁H₁₅NSi (189.33)

Ausbeute: 1.98 g (10.5 mmol, 91 %) brauner Feststoff

Schmp.: 93 - 95 °C (Lit.^[14]: 95 - 96 °C)

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.23 (AA', 2H, H2 od. H3), 6.58 (BB', 2H, H3 od. H2), 3.88 (bs, 2H, NH₂), 0.22 (s, 9H, SiCH₃)

7.2.2.3 Di-*p*-tolylamin ^[20]

CA: [620-93-9]

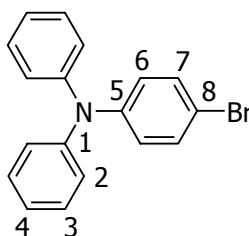
Synthese nach *AAV2*.

Ansatzgröße: <i>p</i> -Toluidin:	1.08 g	10.1 mmol
4-Iodtoluol:	2.00 g	9.17 mmol
Natrium- <i>tert</i> -butylat:	1.10 g	11.5 mmol
Pd ₂ (dba) ₃ ·CHCl ₃ :	24 mg	23 μmol
P ^t Bu ₃ :	7.4 mg	37 μmol
Toluol abs.:	10 ml	

Die Reinigung erfolgt durch Flash-Chromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan/Petrolether (1:4) als Laufmittel.

Summenformel: C₁₄H₁₅N (197.28)Ausbeute: 760 mg (3.85 mmol, 42 %) gelblicher FeststoffSchmp.: 77 - 78 °C (Lit. ^[21]: 82 - 83 °C)

¹H-NMR (250 MHz, Aceton-d₆): δ = 7.09 (bs, 1H, NH), 7.03 (AA', 4H, H2 od. H3), 6.97 (BB', 4H, H3 od. H2), 2.23 (s, 6H, CH₃)

7.2.2.4 *N*-(4-Bromphenyl)-*N,N*-diphenylamin ^[22, 23]

CA: [36809-26-4]

Synthese nach *AAVI*.

Ansatzgröße: Diphenylamin:	4.00 g	23.6 mmol
----------------------------	--------	-----------

4-Bromiodbenzol:	8.01 g	28.3 mmol
$\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$:	122 mg	118 μmol
dppf:	98 mg	0.18 mmol
Natrium- <i>tert</i> -butylat:	2.80 g	29.1 mmol
Toluol abs.:	20 ml	

Die Reinigung erfolgt durch Flash-Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether als Laufmittel und anschließende Umkristallisation aus Ethanol.

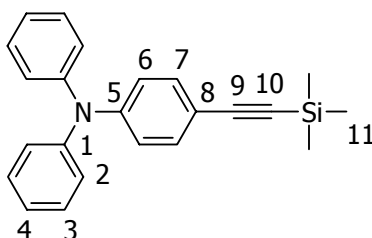
Summenformel: $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{BrN}$ (324.22)

Ausbeute: 5.33 g (16.4 mmol, 69 %) farblose Nadeln

Schmp.: 112 - 114 °C (Lit. ^[23]: 112 - 114 °C)

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, Aceton- d_6): δ = 7.41 (AA', 2H, H6 od. H7), 7.32 (m, 4H, Phenyl), 7.08 (m, 2H, Phenyl), 7.06 (m, 4H, Phenyl), 6.94 (BB', 2H, H7 od. H6)

7.2.2.5 *N,N*-Diphenyl-*N*-(4-(trimethylsilylethynyl)phenyl)amin ^[8]



CA: [205877-25-4]

Synthese nach AAV3.

Ansatzgröße: <i>N</i> -(4-Bromphenyl)- <i>N,N</i> -diphenylamin:	1.00 g	3.08 mmol
Trimethylsilylacetylen:	0.53 ml	3.9 mmol
$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$:	65 mg	92 μmol
Kupfer(I)-iodid:	8.8 mg	46 μmol
Diethylamin abs.:	20 ml	

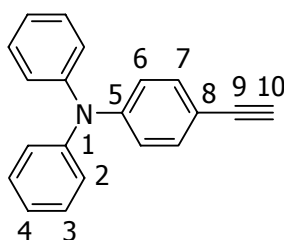
Die Reinigung erfolgt durch Flash-Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether als Laufmittel.

Summenformel: $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{NSi}$ (341.53)

Ausbeute: 550 mg (1.61 mmol, 52 %) farbloses Öl

¹H-NMR (250 MHz, Aceton-d₆): δ = 7.39 - 7.29 (6H), 7.15 - 7.05 (6H), 6.92 (BB', 2H, H6 od. H7), 0.21 (s, 9H, SiCH₃)

7.2.2.6 *N,N*-Diphenyl-*N*-(4-ethinylphenyl)amin ^[8]



CA: [205877-26-5]

Synthese nach *AAV5*.

Ansatzgröße: *N,N*-Diphenyl-*N*-(4-(trimethylsilylethinyl)phenyl)amin:

	710 mg	2.08 mmol
Kaliumcarbonat:	373 mg	2.70 mmol
Methanol abs.:	20 ml	

Zur Reinigung wird das Rohprodukt in Dichlormethan aufgenommen und über eine Fritte mit Kieselgel abfiltriert.

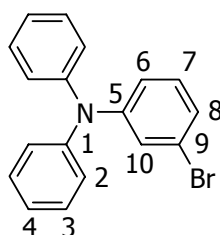
Summenformel: C₂₀H₁₅N (269.35)

Ausbeute: 480 mg (1.78 mmol, 86 %) brauner Feststoff

Schmp.: 82 - 83 °C

¹H-NMR (250 MHz, Aceton-d₆): δ = 7.40 - 7.28 (6H), 7.17 - 7.04 (6H), 6.93 (BB', 2H, H6 od. H7), 3.54 (s, 1H, H10)

7.2.2.7 *N*-(3-Bromphenyl)-*N,N*-diphenylamin ^[24]

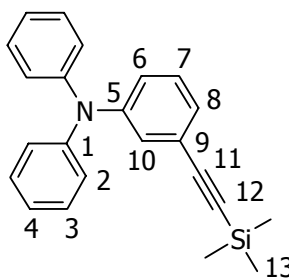


CA: [78600-33-6]

Synthese nach *AAV1*.

Ansatzgröße: Diphenylamin:	2.00 g	11.8 mmol
3-Bromiodbenzol:	1.65 ml	13.0 mmol
$\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$:	61 mg	59 μmol
dppf:	50 mg	89 μmol
Natrium- <i>tert</i> -butylat:	1.42 g	14.8 mmol
Toluol abs.:	15 ml	

Die Reinigung erfolgt durch Flash-Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether als Laufmittel.

Summenformel: $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{BrN}$ (324.22)Ausbeute: 1.60 g (4.93 mmol, 42 %) farbloser FeststoffSchmp.: 91 - 93 °C (Lit. ^[24]: 92 °C) $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.34 - 7.23$ (m, 4H, Phenyl), 7.16 (m, 1H, H10), 7.12 - 7.02 (8H), 7.00 - 6.92 (m, 1H)7.2.2.8 *N,N*-Diphenyl-*N*-(3-(trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)aminSynthese nach *AAV4*.

Ansatzgröße: <i>N</i> -(3-Bromphenyl)- <i>N,N</i> -diphenylamin:	1.50 g	4.63 mmol
Trimethylsilylacetylen:	0.80 ml	5.8 mmol
$\text{Pd}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{Cl}_2$:	27 mg	70 μmol
P^tBu_3 :	28 mg	0.14 mmol
Kupfer(I)-iodid:	8.8 mg	46 μmol
Diisopropylamin:	0.78 ml	5.6 mmol
Dioxan abs.:	10 ml	

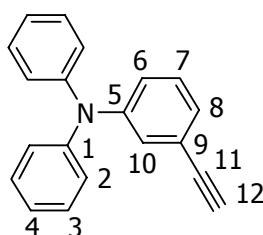
Die Reinigung erfolgt durch Flash-Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether als Laufmittel. Das Produkt wird anschließend sofort entschützt (siehe 7.2.2.7).

Summenformel: $C_{23}H_{23}NSi$ (341.53)

Ausbeute: 1.48 g (4.33 mmol, 94 %) rotbraunes Öl

1H -NMR (250 MHz, Aceton- d_6): $\delta = 7.37 - 7.23$ (5H), 7.12 - 7.00 (9H), 0.18 (s, 9H, SiCH₃)

7.2.2.9 *N,N*-Diphenyl-*N*-(3-ethinylphenyl)amin



Synthese nach *AAV5*.

Ansatzgröße: *N,N*-Diphenyl-*N*-(3-(trimethylsilylethinyl)phenyl)amin:

	1.48 g	4.33 mmol
Kaliumcarbonat:	778 mg	5.63 mmol
Methanol abs.:	15 ml	

Summenformel: $C_{20}H_{15}N$ (269.35)

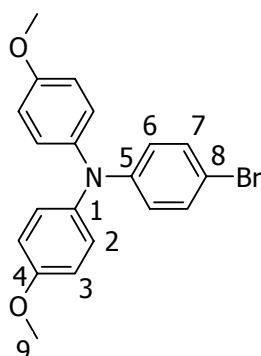
Ausbeute: 1.03 g (3.82 mmol, 88 %) brauner Feststoff

Schmp.: 71 °C

1H -NMR (400 MHz, Aceton- d_6): $\delta = 7.35 - 7.20$ (5H), 7.13 - 7.00 (9H), 3.58 (s, 1H, H12)

^{13}C -NMR (101 MHz, Aceton- d_6): $\delta = 149.1, 148.3, 130.43, 130.42, 126.9, 126.5, 125.5, 124.5, 124.4, 124.2, 84.0, 79.2$

Elementaranalyse: ber.: C 89.19, H 5.61, N 5.10, gef.: C 88.81, H 5.71, N 4.98

7.2.2.10 *N*-(4-Bromphenyl)-*N,N*-di(4-methoxyphenyl)amin ^[25]

CA: [194416-45-0]

Synthese nach *AAVI*.

Ansatzgröße: Di(4-methoxyphenyl)amin:	3.00 g	13.1 mmol
4-Bromiodbenzol:	4.64 g	16.4 mmol
$\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$:	68 mg	66 μmol
dppf:	56 mg	0.10 mmol
Natrium- <i>tert</i> -butylat:	1.89 g	19.7 mmol
Toluol abs.:	20 ml	

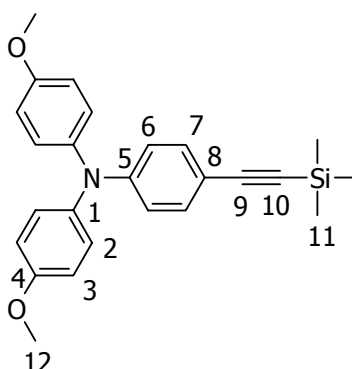
Die Reinigung erfolgt durch Flash-Chromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan/Petrolether (1:2) als Laufmittel.

Summenformel: $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{BrNO}_2$ (384.27)

Ausbeute: 4.40 g (11.5 mmol, 88 %) bräunlicher Feststoff

Schmp.: 96 - 98 °C (Lit. ^[25]: 91 - 92°C)

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, Aceton- d_6): $\delta = 7.29$ (AA', 2H, H6 od. H7), 7.06 (AA', 4H, H2 od. H3), 6.91 (BB', 4H, H3 od. H2), 6.74 (BB', 2H, H7 od. H6), 3.79 (s, 6H, OCH_3)

7.2.2.11 *N,N*-Di(4-methoxyphenyl)-*N*-(4-(trimethylsilylethynyl)phenyl)amin ^[26]

CA: [218608-72-1]

Synthese nach AAV4.

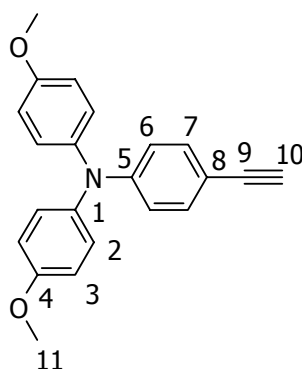
Ansatzgröße: *N*-(4-Bromphenyl)-*N,N*-di(4-methoxyphenyl)amin:

	2.00 g	5.20 mmol
Trimethylsilylacetylen:	0.90 ml	6.5 mmol
Pd(C ₆ H ₅ CN) ₂ Cl ₂ :	30 mg	78 μmol
P ^t Bu ₃ :	32 mg	0.16 mmol
Kupfer(I)-iodid:	10 mg	52 μmol
Diisopropylamin:	0.90 ml	6.2 mmol
Dioxan abs.:	5 ml	

Die Reinigung erfolgt durch Flash-Chromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan/Petrolether (1:2) als Laufmittel.

Summenformel: C₂₅H₂₇NO₂Si (401.58)Ausbeute: 1.91 g (4.76 mmol, 92 %) zähes rotbraunes Öl

¹H-NMR (250 MHz, Aceton-d₆): δ = 7.23 (AA', 2H, H6 od. H7), 7.09 (AA', 4H, H2 od. H3), 6.93 (BB', 4H, H3 od. H2), 6.72 (BB', 2H, H7 od. H6), 3.80 (s, 6H, OCH₃), 0.20 (s, 9H, SiCH₃)

7.2.2.12 *N,N*-Di(4-methoxyphenyl)-*N*-(4-ethynylphenyl)amin ^[26]

CA: [218608-73-2]

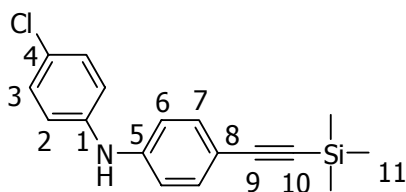
Synthese nach *AAV5*.Ansatzgröße: *N,N*-Di(4-methoxyphenyl)-*N*-(4-(trimethylsilylethynyl)phenyl)amin:

	1.91 g	4.76 mmol
Kaliumcarbonat:	987 mg	7.14 mmol
Methanol abs.:	10 ml	

Die Reinigung erfolgt durch Flash-Chromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan/Petrolether (1:2) als Laufmittel.

Summenformel: C₂₂H₁₉NO₂ (329.40)Ausbeute: 1.53 g (4.64 mmol, 97 %) bräunlicher FeststoffSchmp.: 85 - 88 °C

¹H-NMR (250 MHz, Aceton-d₆): δ = 7.26 (AA', 2H, H6 od. H7), 7.09 (AA', 4H, H2 od. H3), 6.93 (BB', 4H, H3 od. H2), 6.73 (BB', 2H, H7 od. H6), 3.79 (s, 6H, OCH₃), 3.46 (s, 1H, H10)

7.2.2.13 *N*-(4-Chlorphenyl)-*N*-(4-(trimethylsilylethynyl)phenyl)aminSynthese nach *AAV2*.

Ansatzgröße: 4-(Trimethylsilylethynyl)brombenzol: 1.30 g 5.13 mmol

4-Chloranilin:	786 mg	6.16 mmol
$\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$:	27 mg	26 μmol
P^tBu_3 :	8.5 mg	42 μmol
Natrium- <i>tert</i> -butylat:	567 mg	5.90 mmol
Toluol abs.:	10 ml	

Die Reinigung erfolgt durch Flash-Chromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan/Petrolether (1:3) als Laufmittel.

Summenformel: $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{ClNSi}$ (299.87)

Ausbeute: 1.18 g (3.93 mmol, 77 %) bräunlicher Feststoff

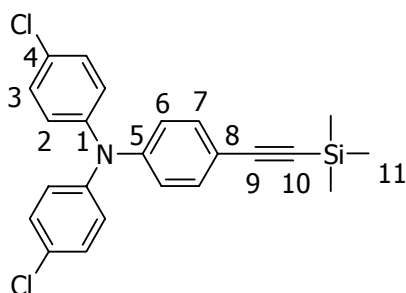
Schmp.: 101 - 103 °C

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.34 (AA', 2H, Phenyl), 7.25 (AA', 2H, Phenyl), 7.05 (BB', 2H, Phenyl), 6.95 (BB', 2H, Phenyl), 5.91 (s, 1H, NH), 0.23 (s, 9H, SiCH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CD_2Cl_2): δ = 143.8, 141.1, 133.5, 129.7, 126.8, 120.5, 116.7, 115.3, 105.7, 92.8, 0.1

Elementaranalyse: ber.: C 68.09, H 6.05, N 4.67, gef.: C 67.92, H 6.05, N 4.26

7.2.2.14 *N,N*-Di(4-chlorphenyl)-*N*-(4-(trimethylsilylethynyl)phenyl)amin



Synthese nach AAV2.

Ansatzgröße: *N*-(4-Chlorphenyl)-*N*-(4-(trimethylsilylethynyl)phenyl)amin:

	1.27 g	4.24 mmol
4-Chloriodbenzol:	1.21 g	5.09 mmol
$\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$:	22 mg	21 μmol
P^tBu_3 :	6.9 mg	34 μmol
Natrium- <i>tert</i> -butylat:	489 mg	5.09 mmol

Toluol abs.: 10 ml

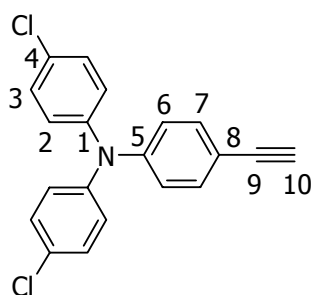
Die Reinigung erfolgt durch Flash-Chromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan/Petrolether (1:4) als Laufmittel. Das so erhaltene Produkt ist zu ca. 5 % mit einer unbekanntem Verbindung verunreinigt, die sich chromatographisch nicht abtrennen lässt. Das Produkt wird ohne weitere Reinigung umgesetzt.

Summenformel: C₂₃H₂₁Cl₂NSi (410.42)

Ausbeute: 1.17 g gelber Feststoff

¹H-NMR (250 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.31 (AA', 2H, H6 od. H7), 7.24 (AA', 4H, H2 od. H3), 7.01 (BB', 4H, H3 od. H2), 6.93 (BB', 2H, H7 od. H6), 0.23 (s, 9H, SiCH₃)

7.2.2.15 *N,N*-Di(4-chlorphenyl)-*N*-(4-ethinylphenyl)amin



Synthese nach AAV5.

Ansatzgröße: *N,N*-Di(4-chlorphenyl)-*N*-(4-(trimethylsilylethinyl)phenyl)amin:

	700 mg	2.07 mmol
Kaliumcarbonat:	506 mg	3.66 mmol
Methanol abs.:	10 ml	

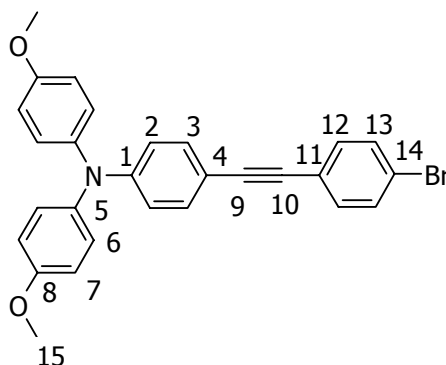
Die Reinigung erfolgt durch Flash-Chromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan/Petrolether (1:4) als Laufmittel. Das so erhaltene Produkt enthält ca. 5 % einer unbekanntem Verbindung als Verunreinigung, die sich nicht abtrennen lässt. Das Produkt wird ohne weitere Reinigung umgesetzt.

Summenformel: C₂₀H₁₃Cl₂N (338.24)

Ausbeute: 570 mg gelber Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.35$ (AA', 2H, H6 od. H7), 7.25 (AA', 4H, H2 od. H3), 7.02 (BB', 4H, H3 od. H2), 6.95 (BB', 2H, H7 od. H6), 3.09 (s, 1H, H10)

7.2.2.16 *N*-(4-(4-Bromphenyl)ethinylphenyl)-*N,N*-di(4-methoxyphenyl)amin



Synthese nach AAV3.

Ansatzgröße: *N,N*-Di(4-methoxyphenyl)-*N*-(4-ethinylphenyl)amin:

	1.02 g	3.10 mmol
4-Bromiodbenzol:	1.10 g	3.88 mmol
$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$:	65 mg	93 μmol
Kupfer(I)-iodid:	8.9 mg	47 μmol
Diethylamin abs.:	15 ml	

Die Reinigung erfolgt durch Flash-Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether/Dichlormethan (3:1) als Laufmittel.

Summenformel: $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{BrNO}_2$ (484.39)

Ausbeute: 1.22 g (2.52 mmol, 81 %) gelber Feststoff

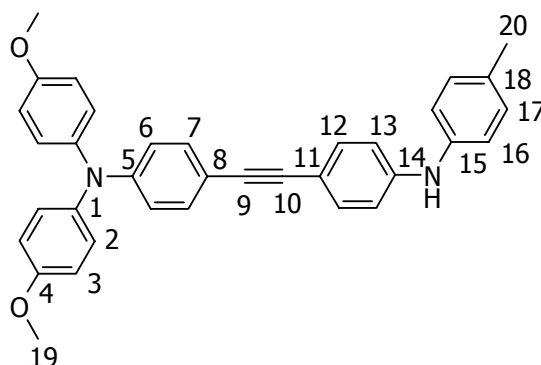
Schmp.: 104 - 105 °C

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.48$ (AA', 2H, H12 od. H13), 7.36 (BB', 2H, H13 od. H12), 7.29 (AA', 2H, H2 od. H3), 7.09 (AA', 4H, H6 od. H7), 6.87 (BB', 4H, H7 od. H6), 6.81 (BB', 2H, H3 od. H2), 3.79 (s, 6H, OCH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 157.0, 149.6, 140.3, 133.1, 132.7, 131.9, 127.7, 123.3, 122.1, 118.9, 115.2, 113.4, 91.6, 87.2, 55.8$

EI-MS (high resolution, PI): ber.: $m/z = 483.083399$, gef.: $m/z = 483.083573$, $\Delta = 0.4$ ppm

7.2.2.17 *N,N*-Di(4-methoxyphenyl)-*N*-(4-(4-(*N'*-(4-methylphenyl)amino)phenyl)ethinylphenyl)amin



Synthese nach AAV2.

Ansatzgröße: *N*-(4-(4-Bromphenyl)ethinylphenyl)-*N,N*-di(4-methoxyphenyl)amin:

	690 mg	1.42 mmol
<i>p</i> -Toluidin:	182 mg	1.70 mmol
Pd ₂ (dba) ₃ ·CHCl ₃ :	15 mg	14 μmol
P ^t Bu ₃ :	4.6 mg	23 μmol
Natrium- <i>tert</i> -butylat:	171 mg	1.78 mmol
Toluol abs.:	5 ml	

Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an neutralem Aluminiumoxid (Akt. V) mit Petrolether als Laufmittel.

Summenformel: C₃₅H₃₀N₂O₂ (510.63)

Ausbeute: 660 mg (1.30 mmol, 91 %) gelber Feststoff

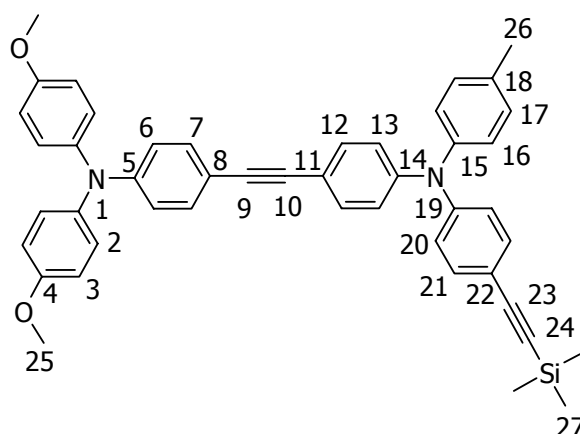
Schmp.: 123 - 125 °C

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.34 (AA', 2H, Phenyl), 7.27 (AA', 2H, Phenyl), 7.12 (AA', 2H, Phenyl), 7.07 (AA', 4H, H2 od. H3), 7.04 (BB', 2H, Phenyl), 6.94 (BB', 2H, Phenyl), 6.86 (BB', 4H, H3 od. H2), 6.81 (BB', 2H, Phenyl), 5.84 (s, 1H, NH), 3.79 (s, 6H, OCH₃), 2.11 (s, 3H, CH₃)

¹³C-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂): δ = 156.9, 148.9, 144.5, 140.6, 139.6, 132.9, 132.4, 132.3, 130.3, 127.5, 120.1, 119.4, 115.9, 115.1, 114.72, 114.71, 88.7, 88.6, 55.8, 20.8

EI-MS (high resolution, PI): ber.: m/z = 510.230728, gef.: m/z = 510.229977, Δ = 1.5 ppm

7.2.2.18 *N,N*-Di(4-methoxyphenyl)-*N*-(4-(4-(*N'*-(4-methylphenyl)-*N'*-(4-(trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)amino)phenyl)ethinylphenyl)amin



Synthese nach *AAV2*.

Ansatzgröße: *N,N*-Di(4-methoxyphenyl)-*N*-(4-(4-(*N'*-(4-methylphenyl)amino)phenyl)ethinyl

phenyl)amin:	590 mg	1.29 mmol
4-(Trimethylsilylethynyl)brombenzol:	360 mg	1.42 mmol
$\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$:	13 mg	13 μmol
P^tBu_3 :	4.2 mg	21 μmol
Natrium- <i>tert</i> -butylat:	155 mg	1.61 mmol
Toluol abs.:	5 ml	

Die Reinigung erfolgt durch Flash-Chromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan/Petrolether (1:2) als Laufmittel.

Summenformel: $\text{C}_{46}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}$ (682.95)

Ausbeute: 600 mg (879 μmol , 68 %) gelblicher Feststoff

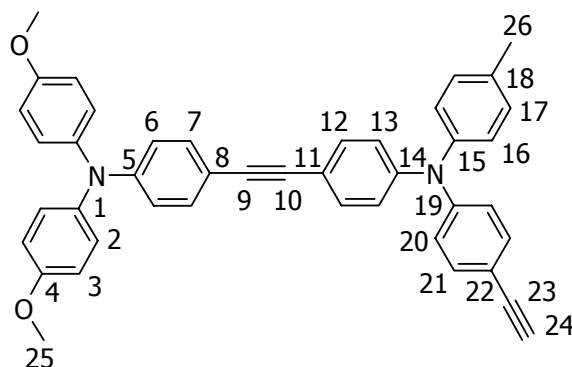
Schmp.: 106 - 110 °C

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.34 (AA', 2H, Phenyl), 7.30 (AA', 2H, Phenyl), 7.27 (BB', 2H, Phenyl), 7.14 (AA', 2H, Phenyl), 7.07 (AA', 4H, H2 od. H3), 7.01 (AA', 2H, Phenyl), 6.98 (BB', 2H, Phenyl), 6.95 (BB', 2H, Phenyl), 6.86 (BB', 4H, H3 od. H2), 6.81 (BB', 2H, Phenyl), 3.79 (s, 6H, OCH_3), 2.33 (s, 3H, CH_3), 0.23 (s, 9H, SiCH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CD_2Cl_2): δ = 156.9, 149.2, 148.1, 147.3, 144.4, 140.5, 134.9, 133.2, 132.6, 132.5, 130.6, 127.6, 126.4, 123.5, 122.8, 119.3, 117.9, 116.7, 115.2, 114.3, 105.6, 93.5, 89.8, 88.3, 55.8, 21.0, 0.1

EI-MS (high resolution, PI): ber.: $m/z = 682.301556$, gef.: $m/z = 682.301471$, $\Delta = 0.1$ ppm

7.2.2.19 *N,N*-Di(4-methoxyphenyl)-*N*-(4-(4-(*N'*-(4-methylphenyl)-*N'*-(4-ethinylphenyl)-amino)phenyl)ethinylphenyl)amin



Synthese nach *AAV5*.

Ansatzgröße: *N,N*-Di(4-methoxyphenyl)-*N*-(4-(4-(*N'*-(4-methylphenyl)-*N'*-(4-(trimethylsilyl-ethinyl)phenyl)amino)phenyl)ethinylphenyl)amin:

	500 mg	732 μmol
Kaliumcarbonat:	132 mg	952 μmol
Methanol:	10 ml	

Aufgrund der schlechten Löslichkeit des Eduktes in Methanol werden zusätzlich 10 ml Dichlormethan zugegeben.

Die Reinigung erfolgt durch Flash-Chromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan/Petrolether (1:2) als Laufmittel.

Summenformel: $\text{C}_{43}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_2$ (610.75)

Ausbeute: 410 mg (671 μmol , 91 %) gelber Feststoff

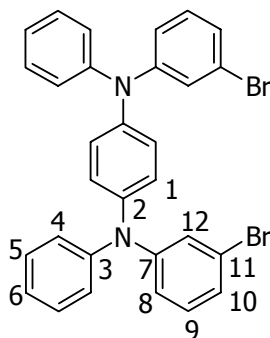
Schmp.: 184 - 186 °C

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.35$ (AA', 2H, Phenyl), 7.33 (AA', 2H, Phenyl), 7.27 (AA', 2H, Phenyl), 7.14 (AA', 2H, Phenyl), 7.07 (AA', 4H, H2 od. H3), 7.03 - 6.95 (6H, Phenyl), 6.86 (BB', 4H, H3 od. H2), 6.81 (BB', 2H, Phenyl), 3.79 (s, 6H, OCH_3), 3.07 (s, 1H, H24), 2.34 (s, 3H, CH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 157.0, 149.2, 148.4, 147.2, 144.3, 140.5, 134.9, 133.4, 132.6, 132.5, 130.6, 127.6, 126.4, 123.6, 122.7, 119.3, 118.0, 115.5, 115.2, 114.3, 89.8, 88.3, 84.0, 76.6, 55.8, 21.0$

Elementaranalyse: ber.: C 84.56, H 5.61, N 4.59, gef.: C 84.22, H 5.84, N 4.47

7.2.2.20 *N,N'*-Bis(3-bromphenyl)-*N,N'*-diphenyl-1,4-phenylendiamin



Synthese nach *AAVI*.

Ansatzgröße: <i>N,N'</i> -Diphenyl-1,4-phenylendiamin:	2.00 g	7.68 mmol
3-Bromiodbenzol:	1.08 ml	8.45 mmol
$\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$:	40 mg	38 μmol
dppf:	32 mg	58 μmol
Natrium- <i>tert</i> -butylat:	923 mg	9.60 mmol
Toluol abs.:	40 ml	

Die Reinigung erfolgt durch Flash-Chromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan/Petrolether (1:2) als Laufmittel. Das gewünschte Produkt wird hierbei als Nebenprodukt isoliert, Hauptprodukt ist die einfach gekuppelte Verbindung.

Summenformel: $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{N}_2$ (570.33)

Ausbeute: 628 mg (1.10 mmol, 14 %) farbloser Feststoff

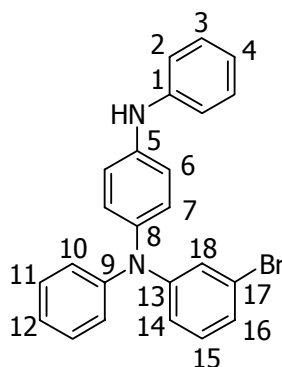
Schmp.: 117 - 119 °C

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, Aceton- d_6): $\delta = 7.35$ (m, 4H, Phenyl), 7.19 (ddd, $J = 8.2$ Hz, $J = 7.9$ Hz, $J = 0.3$ Hz, 2H, H9), 7.15 - 7.09 (10 H), 7.08 (s, 4H, H1), 7.00 (ddd, $J = 8.2$ Hz, $J = 2.2$ Hz, $J = 1.0$ Hz, 2H, H8 od. H10)

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, Aceton- d_6): $\delta = 150.5, 147.9, 143.8, 131.8, 130.5, 127.0, 125.8, 125.6, 125.5, 124.8, 123.3, 121.9$

Elementaranalyse: ber.: C 63.18, H 3.89, N 4.91, gef.: C 62.97, H 4.02, N 4.99

Hauptprodukt: *N*-(3-Bromphenyl)-*N,N'*-diphenyl-1,4-phenylendiamin



Summenformel: $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{BrN}_2$ (415.33)

Ausbeute: 1.21 g (2.91 mmol, 38 %) farbloser Feststoff

Schmp.: 86 - 88 °C

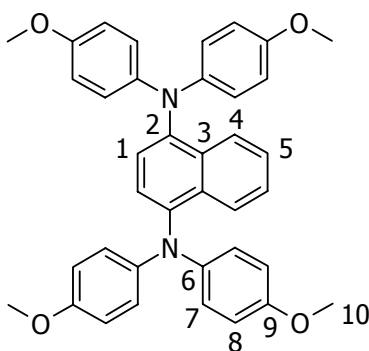
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, Aceton- d_6): $\delta = 7.44$ (bs, 1H, NH), 7.31 (m, 2H, Phenyl), 7.24 (m, 2H, Phenyl), 7.16 - 7.09 (7H), 7.07 - 7.02 (5H), 6.93 (ddd, $J = 8.3$ Hz, $J = 2.2$ Hz, $J = 0.9$ Hz, 1H, H14 od. H16), 6.86 (m, 1H, H15)

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, Aceton- d_6): $\delta = 151.0, 148.2, 144.6, 142.0, 140.0, 131.5, 130.3, 130.1, 128.5, 125.0, 124.3, 124.2, 124.2, 123.2, 121.1, 120.5, 119.2, 118.2$

Elementaranalyse: ber.: C 69.41, H 4.61, N 6.74, gef.: C 69.07, H 4.57, N 7.05

7.2.3 Verbrückte Bistriarylamine

7.2.3.1 1,4-Bis(*N,N*-di(4-methoxyphenyl)amino)naphthalin (2)



Synthese nach *AAV2*.

Ansatzgröße: 1,4-Dibromnaphthalin:	500 mg	1.75 mmol
Di(4-methoxyphenyl)amin:	883 mg	3.85 mmol
Pd ₂ (dba) ₃ ·CHCl ₃ :	9.1 mg	8.8 μmol
P ^t Bu ₃ :	2.9 mg	14 μmol
Natrium- <i>tert</i> -butylat:	420 mg	4.38 mmol
Toluol abs.:	6 ml	

Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Al₂O₃ (neutral, Akt. V) mit Dichlormethan/Petrolether (1:2) als Laufmittel.

Summenformel: C₃₈H₃₄N₂O₄ (582.70)

Ausbeute: 720 mg (1.24 mmol, 71 %) gelber Feststoff

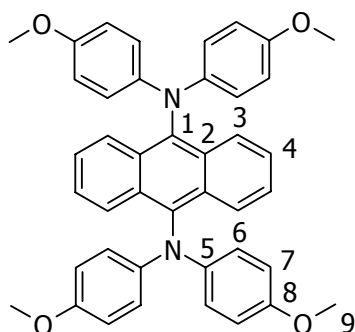
Schmp.: 169 - 170 °C

¹H-NMR (400 MHz, Aceton-d₆): δ = 8.03 (AA', 2H, H4 od. H5), 7.33 (BB', 2H, H5 od. H4), 7.21 (s, 2H, H1), 6.92 (AA', 8H, H7 od. H8), 6.81 (BB', 8H, H8 od. H7), 3.74 (s, 12H, OCH₃)

¹³C-NMR (101 MHz, Aceton-d₆): δ = 155.9, 143.7, 143.0, 133.3, 127.3, 126.9, 125.8, 124.2, 115.4, 55.7

Elementaranalyse: ber.: C 78.33, H 5.88, N 4.81, gef.: C 78.17, H 5.96 N 4.64

7.2.3.2 9,10-Bis(*N,N*-di(4-methoxyphenyl)amino)anthracen (**3**)



Synthese nach *AAV2*.

Ansatzgröße: 9,10-Dibromanthracen:	400 mg	1.19 mmol
Di(4-methoxyphenyl)amin:	656 mg	2.86 mmol
Pd ₂ (dba) ₃ ·CHCl ₃ :	6.2 mg	6.0 μmol
P ^t Bu ₃ :	1.9 mg	9.6 μmol

Natrium- <i>tert</i> -butylat:	275 mg	2.86 mmol
Toluol abs.:	4 ml	

Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an neutralem Aluminiumoxid (Akt. V) mit Petrolether/Dichlormethan (10:1 → 1:1) als Laufmittel.

Summenformel: C₄₂H₃₆N₂O₄ (632.76)

Ausbeute: 600 mg (948 mmol, 80 %) roter Feststoff

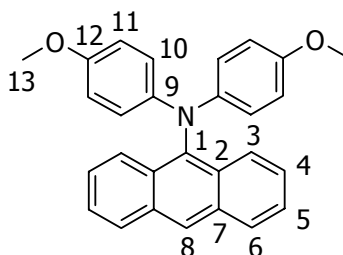
Schmp.: > 280 °C

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.19 (AA', 4H, H3 od. H4), 7.36 (BB', 4H, H4 od. H3), 7.00 (AA', 8H, H6 od. H7), 6.75 (BB', 8H, H7 od. H6), 3.72 (s, 12H, OCH₃)

¹³C-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂): δ = 154.5, 142.4, 138.1, 132.4, 126.7, 125.6, 121.6, 114.9, 55.8

EI-MS (high resolution, PI): ber.: m/z = 632.2675, gef: m/z = 632.2669, Δ = 0.9 ppm

7.2.3.3 9-(*N,N*-Di(4-methoxyphenyl)amino)anthracen (**4**)



Synthese nach AAV2.

Ansatzgröße: 9-Bromanthracen:	300 mg	1.17 mmol
Di(4-methoxyphenyl)amin:	296 mg	1.29 mmol
Pd ₂ (dba) ₃ ·CHCl ₃ :	6.1 mg	5.9 μmol
P ^t Bu ₃ :	1.9 mg	9.5 μmol
Natrium- <i>tert</i> -butylat:	135 mg	1.40 mmol
Toluol abs.:	5 ml	

Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an neutralem Aluminiumoxid (Akt. V) mit Dichlormethan/Petrolether (1:2) als Laufmittel.

Summenformel: C₂₈H₂₃NO₂ (405.50)

Ausbeute: 360 mg (888 μmol , 76 %) gelber Feststoff

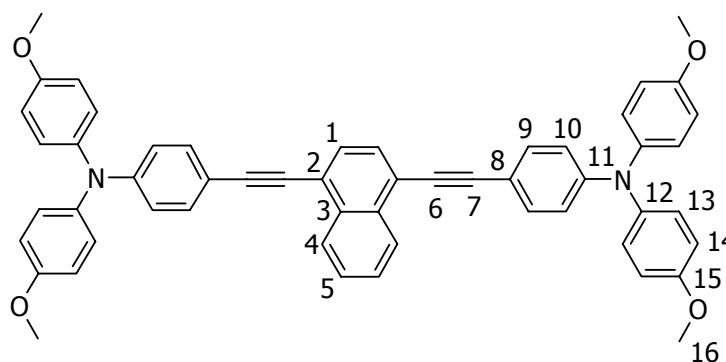
Schmp.: 180 - 181 °C

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 8.50 (s, 1H, H8), 8.12 (m, 2H, Anthracen), 8.08 (m, 2H, Anthracen), 7.46 (m, 2H, Anthracen), 7.40 (m, 2H, Anthracen), 6.94 (AA', 4H, H10 od. H11), 6.71 (BB', 4H, H11 od. H10), 3.70 (s, 6H, OCH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, Aceton- d_6): δ = 155.1, 142.9, 138.9, 133.9, 131.6, 129.9, 127.37, 127.36, 126.4, 125.2, 121.9, 115.4, 55.7

Elementaranalyse: ber.: C 82.94, H 5.72, N 3.45, gef.: C 82.74 H 5.82, N 3.20

7.2.3.4 1,4-Bis(4-(*N,N*-di(4-methoxyphenyl)amino)phenylethynyl)naphthalin (6)



Synthese nach AAV4.

Ansatzgröße: 1,4-Dibromnaphthalin:	100 mg	350 μmol
<i>N,N</i> -Di(4-methoxyphenyl)- <i>N</i> -(4-ethinylphenyl)amin:	265 mg	804 μmol
$\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{Cl}_2$:	4.0 mg	11 μmol
P^tBu_3 :	4.3 mg	21 μmol
Kupfer(I)-iodid:	1.3 mg	7.0 μmol
Diisopropylamin:	0.12 ml	0.84 mmol
Dioxan abs.:	5 ml	

Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an neutralem Aluminiumoxid (Akt. V) mit Dichlormethan/Petrolether (1:3) als Laufmittel. Das so erhaltene Produkt wird aus Dichlormethan/Methanol umgefällt.

Summenformel: $\text{C}_{54}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_4$ (782.94)

Ausbeute: 190 mg (243 μmol , 69 %) gelber Feststoff

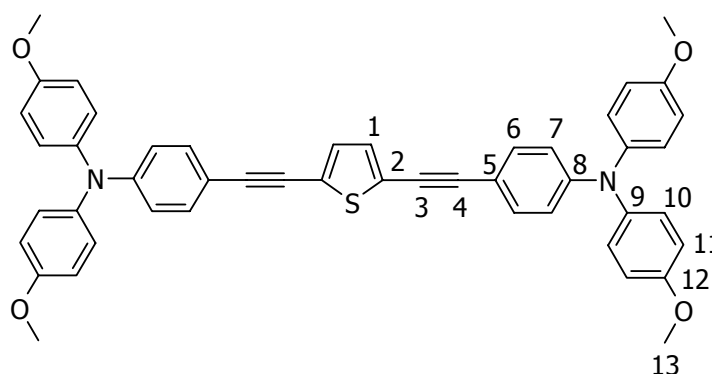
Schmp.: 192 °C

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_2Cl_2): δ = 8.45 (AA', 2H, H4 od. H5), 7.67 (s, 2H, H1), 7.63 (BB', 2H, H5 od. H4), 7.43 (AA', 4H, H9 od. H10), 7.11 (AA', 8H, H13 od. H14), 6.88 (BB', 8H, H14 od. H13), 6.87 (BB', 4H, H10 od. H9), 3.80 (s, 12H, OCH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CD_2Cl_2): δ = 157.1, 149.7, 140.3, 133.3, 132.8, 129.6, 127.8, 127.5, 127.0, 121.8, 119.1, 115.2, 113.8, 97.2, 86.6, 55.8

EI-MS (high resolution, PI): ber.: m/z = 782.314480, gef.: m/z = 782.316174, Δ = 2.2 ppm

7.2.3.5 2,5-Bis(4-(*N,N*-di(4-methoxyphenyl)amino)phenylethynyl)thiophen (**7**)



Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an neutralem Aluminiumoxid (Akt. V) mit Dichlormethan/Petrolether (1:2) als Laufmittel.

Synthese nach *AAV4*.

Ansatzgröße: 2,5-Dibromthiophen:	100 mg	373 μmol
<i>N,N</i> -Di(4-methoxyphenyl)- <i>N</i> -(4-ethynylphenyl)amin:	270 mg	821 μmol
$\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{Cl}_2$:	4.3 mg	11 μmol
P^tBu_3 :	4.5 mg	22 μmol
Kupfer(I)-iodid:	1.4 mg	7.5 μmol
Diisopropylamin:	0.13 ml	0.90 mmol
Dioxan abs.:	3 ml	

Summenformel: $\text{C}_{48}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ (738.91)

Ausbeute: 130 mg (176 μmol , 47 %) gelber Feststoff

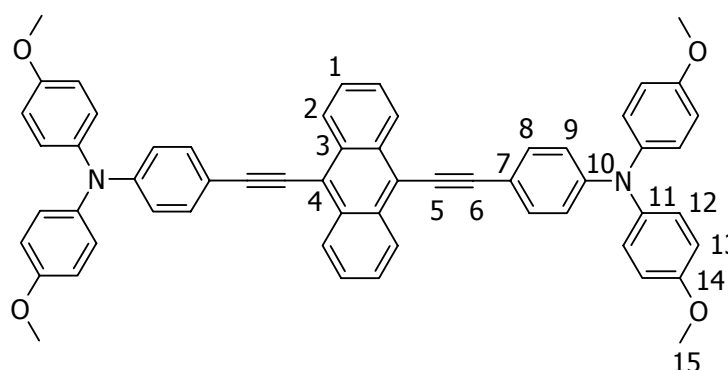
Schmp.: 91 - 94 °C (Zers.)

¹H-NMR (250 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.27 (AA', 4H, H6 od. H7), 7.09 (AA', 8H, H10 od. H11), 7.07 (s, 2H, H1), 6.86 (BB', 8H, H11 od. H10), 6.80 (BB', 4H, H7 od. H6), 3.79 (s, 12H, OCH₃)

¹³C-NMR (63 MHz, CD₂Cl₂): δ = 157.1, 149.7, 140.2, 132.6, 131.5, 127.8, 125.0, 118.8, 115.2, 113.0, 95.1, 81.2, 55.9

Elementaranalyse: ber.: C 78.02, H 5.18, N 3.79, gef.: C 77.72, H 5.37, N 3.50

7.2.3.6 9,10-Bis(4-(*N,N*-di(4-methoxyphenyl)amino)phenylethynyl)anthracen (**8**)



Synthese nach *AAV4*.

Ansatzgröße: 9,10-Dibromanthracen:	100 mg	298 μmol
<i>N,N</i> -Di(4-methoxyphenyl)- <i>N</i> -(4-ethynylphenyl)amin:	226 mg	685 μmol
Pd(C ₆ H ₅ CN) ₂ Cl ₂ :	3.4 mg	8.9 μmol
P ^t Bu ₃ :	3.6 mg	18 μmol
Kupfer(I)-iodid:	1.1 mg	6.0 μmol
Diisopropylamin:	0.10 ml	0.72 mmol
Dioxan abs.:	5 ml	

Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an neutralem Aluminiumoxid (Akt. V) mit Dichlormethan/Petrolether (1:2 → 4:1) als Laufmittel. Das so erhaltene Produkt wird aus Dichlormethan/Methanol umgefällt.

Summenformel: C₅₈H₄₄N₂O₄ (833.00)

Ausbeute: 140 mg (168 μmol, 56 %) rotes Pulver

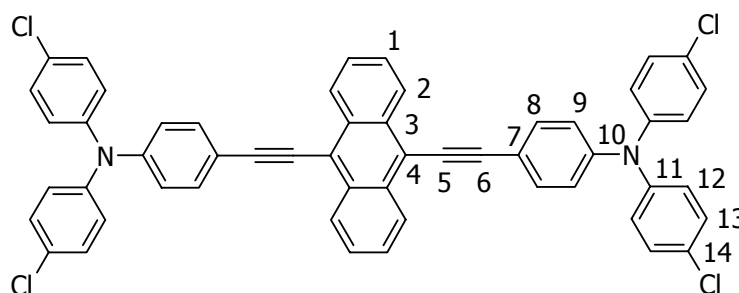
Schmp.: 242 - 245 °C

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 8.67 (AA', 4H, H1 od. H2), 7.60 (BB', 4H, H2 od. H1), 7.55 (AA', 4H, H8 od. H9), 7.13 (AA', 8H, H12 od. H13), 6.95 (BB', 4H, H9 od. H8), 6.88 (BB', 8H, H13 od. H12), 3.82 (s, 12H, OCH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ = 156.6, 149.9, 140.3, 132.7, 132.1, 127.5, 127.3, 126.6, 119.5, 118.6, 115.0, 114.3, 103.4, 85.7, 55.7

Elementaranalyse: ber.: C 83.63, H 5.32, N 3.36, gef.: C 83.47, H 5.25, N 3.32

7.2.3.7 9,10-Bis(4-(*N,N*-di(4-chlorphenyl)amino)phenylethynyl)anthracen (**9**)



Synthese nach *AAV4*.

Ansatzgröße: *N,N*-Di(4-chlorphenyl)-*N*-(4-ethynylphenyl)amin:

	220 mg	650 μmol
9,10-Dibromanthracen:	91.1 mg	271 μmol
$\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{Cl}_2$:	6.3 mg	16 μmol
P^tBu_3 :	6.7 mg	33 μmol
Kupfer(I)-iodid:	2.1 mg	11 μmol
Diisopropylamin:	0.10 ml	0.72 mmol
Dioxan abs.:	5 ml	

Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an neutralem Aluminiumoxid (Akt. V) mit Petrolether/Dichlormethan (10:1 \rightarrow 1:1) als Laufmittel. Das so erhaltene Produkt wird aus Dichlormethan/Methanol umgefällt.

Summenformel: $\text{C}_{54}\text{H}_{32}\text{Cl}_4\text{N}_2$ (850.67)

Ausbeute: 125 mg (147 μmol , 54 %) oranger Feststoff

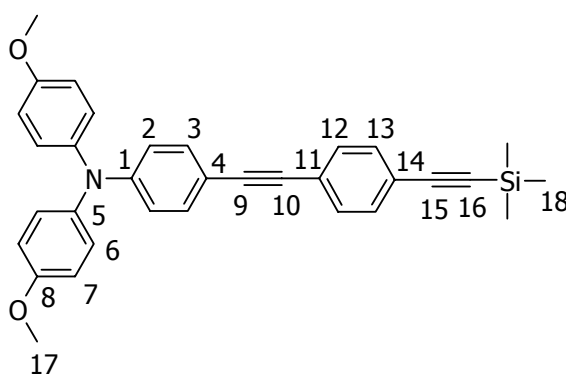
Schmp.: 277 $^\circ\text{C}$ (Zers.)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8.69$ (AA', 4H, H1 od. H2), 7.67 (AA', 4H, H8 od. H9), 7.66 (BB', 4H, H2 od. H1), 7.30 (AA', 8H, H12 od. H13), 7.102 (BB', 4H, H9 od. H8), 7.096 (BB', 8H, H13 od. H12)

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 148.0, 145.9, 133.2, 132.3, 130.0, 129.2, 127.6, 127.2, 126.5, 123.1, 118.7, 117.4, 103.2, 86.5$

EI-MS (high resolution, PI): ber.: $m/z = 848.1320$, gef.: $m/z = 848.1335$, $\Delta = 1.8$ ppm

7.2.3.8 *N,N*-Di(4-methoxyphenyl)-*N*-(4-(4-(trimethylsilylethynyl)phenyl)ethynylphenyl)amin (**12**)



Synthese nach AAV4.

Ansatzgröße: *N*-(4-(4-Bromphenyl)ethynylphenyl)-*N,N*-di(4-methoxyphenyl)amin:

	200 mg	442 μmol
Trimethylsilylacetylen:	0.08 ml	0.58 mmol
$\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{Cl}_2$:	5.1 mg	13 μmol
P^tBu_3 :	5.4 mg	27 μmol
Kupfer(I)-iodid:	1.7 mg	8.8 μmol
Diisopropylamin:	0.08 ml	0.55 mmol
Dioxan abs.:	3 ml	

Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an neutralem Aluminiumoxid (Akt. V) mit Petrolether/Dichlormethan (4:1) als Laufmittel. Das so erhaltene Produkt wird aus Dichlormethan/Methanol umgefällt.

Summenformel: $\text{C}_{33}\text{H}_{31}\text{NO}_2\text{Si}$ (501.70)

Ausbeute: 120 mg (239 μmol , 54 %) gelblicher Feststoff

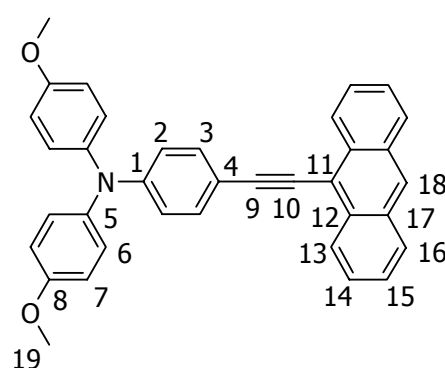
Schmp.: 164 - 165 °C

¹H-NMR (250 MHz, Aceton-d₆): δ = 7.46 (AA'BB', 4H, H12 u. H13), 7.33 (AA', 2H, H2 od. H3), 7.12 (AA', 4H, H6 od. H7), 6.94 (BB', 4H, H7 od. H6), 6.77 (BB', 2H, H3 od. H2), 3.80 (s, 6H, OCH₃), 0.23 (s, 9H, SiCH₃)

¹³C-NMR (63 MHz, Aceton-d₆): δ = 157.9, 150.4, 140.6, 133.3, 132.7, 132.0, 128.5, 125.1, 123.2, 119.0, 115.8, 113.7, 105.5, 96.4, 93.2, 88.2, 55.8, -0.1

EI-MS (high resolution, PI): ber.: m/z = 501.212420, gef.: m/z = 501.212276, Δ = 0.3 ppm

7.2.3.9 9-(4-(N,N-Di(4-methoxyphenyl)amino)phenylethynyl)anthracen (**13**)



Synthese nach AAV4.

Ansatzgröße: 9-Bromanthracen:	234 mg	911 μ mol
<i>N,N</i> -Di(4-methoxyphenyl)- <i>N</i> -(4-ethinylphenyl)amin:		
	300 mg	911 μ mol
Pd(C ₆ H ₅ CN) ₂ Cl ₂ :	11 mg	27 μ mol
P ^t Bu ₃ :	11 mg	55 μ mol
Kupfer(I)-iodid:	3.5 mg	18 μ mol
Diisopropylamin:	0.15 ml	1.1 mmol
Dioxan abs.:	5 ml	

Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an neutralem Aluminiumoxid (Akt. V) mit Dichlormethan/Petrolether (1:3) als Laufmittel. Anschließend wird das so erhaltene Produkt aus Dichlormethan/Methanol umgefällt.

Summenformel: C₃₆H₂₇NO₂ (505.62)

Ausbeute: 330 mg (653 μ mol, 72 %) brauner Feststoff

Schmp.: 187 - 188 °C

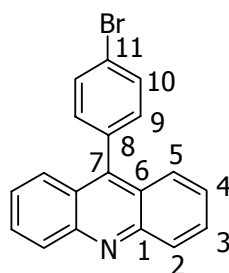
¹H-NMR (250 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.65 (m, 2H, Anthracen), 8.43 (s, 1H, H18), 8.04 (m, 2H, Anthracen), 7.60 (m, 2H, Anthracen), 7.57 (AA', 2H, H2 od. H3), 7.53 (m, 2H, Anthracen), 7.14 (AA', 4H, H6 od. H7), 6.93 (BB', 2H, H3 od. H2), 6.90 (BB', 4H, H7 od. H6), 3.81 (s, 6H, OCH₃)

¹³C-NMR (63 MHz, CD₂Cl₂): δ = 157.1, 149.6, 140.4, 132.8, 132.6, 131.7, 129.0, 127.7, 127.4, 127.1, 126.8, 126.1, 119.2, 118.2, 115.2, 114.1, 102.3, 85.2, 55.8

EI-MS (high resolution, PI): ber.: m/z = 505.204189, gef.: m/z = 505.203881, Δ = 0.6 ppm

7.2.4 Vorstufen für die Redoxkaskaden und Dendrimere

7.2.4.1 9-(4-Bromphenyl)acridin ^[27]



CA: [94255-63-7]

Synthese in Anlehnung an Lit. ^[27]

Diphenylamin (15.0 g, 88.5 mmol), 4-Brombenzoesäure (26.7 g, 133 mmol) und Zinkbromid (49.8 g, 221 mmol) werden 6 d bei 180 - 200 °C gerührt, wobei sich die Farbe der Reaktionsmischung nach grün ändert. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wird der grüne glasartige Rückstand in siedendem Ethanol (600 ml) aufgenommen und auf Wasser (1000 ml) gegossen. Nach der Zugabe von 400 ml konz. Ammoniak wird der entstandene braune Niederschlag abfiltriert und mit Methanol (10 ml) gewaschen. Zur Entfernung der überschüssigen Benzoesäure wird der Niederschlag in Dichlormethan aufgenommen und die unlösliche Benzoesäure abfiltriert.

Die Reinigung erfolgt durch Flash-Chromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan/Ethylacetat (20:1) als Laufmittel. Anschließend wird das so erhaltene Rohprodukt in Methanol (150 ml) ca. 5 Minuten am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wird das hellgelbe Produkt abfiltriert.

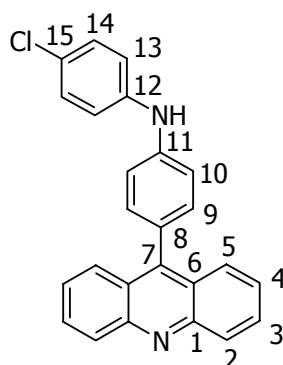
Summenformel: C₁₉H₁₂BrN (334.21)

Ausbeute: 12.5 g (37.4 mmol, 42 %) gelber Feststoff

Schmp.: 238 - 244 °C (Lit.^[27]: 234 °C)

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 8.31 (m, 2H, H2 od. H5), 7.79 (ddd, J = 8.6 Hz, J = 6.8 Hz, J = 1.6 Hz, 2H, H3 od. H4), 7.76 (AA', 2H, H9 od. H10), 7.68 (m, 2H, H5 od. H2), 7.45 (ddd, J = 8.7 Hz, J = 6.6 Hz, J = 1.2 Hz, 2H, H4 od. H3), 7.33 (BB', 2H, H10 od. H9)

7.2.4.2 9-(4-(N-(4-Chlorphenyl)amino)phenyl)acridin



Synthese nach AAV2.

Ansatzgröße: 9-(4-Bromphenyl)acridin:	1.70 g	5.09 mmol
4-Chloranilin:	811 mg	6.36 mmol
Pd ₂ (dba) ₃ ·CHCl ₃ :	66 mg	64 μ mol
P'Bu ₃ :	21 mg	0.10 mmol
Natrium- <i>tert</i> -butylat:	611 mg	6.36 mmol
Toluol abs.:	25 ml	

Die Reinigung erfolgt durch Flash-Chromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan/Ethylacetat (20:1) als Laufmittel.

Summenformel: C₂₅H₁₇ClN₂ (380.88)

Ausbeute: 1.50 g (3.94 mmol, 77 %) gelber Feststoff

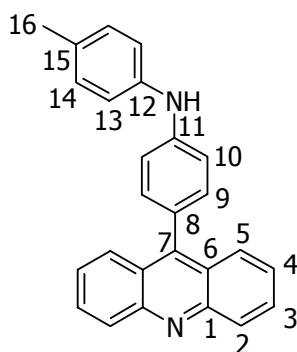
Schmp.: 189 - 191 °C

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.23 (ddd, J = 8.8 Hz, J = 1.2 Hz, J = 0.7 Hz, 2H, H2 od. H5), 7.85 (ddd, J = 8.7 Hz, J = 1.4 Hz, J = 0.7 Hz, 2H, H5 od. H2), 7.77 (ddd, J = 8.8 Hz, J = 6.5 Hz, J = 1.4 Hz, 2H, H3 od. H4), 7.46 (ddd, J = 8.7 Hz, J = 6.6 Hz, J = 1.3 Hz, 2H, H4 od. H3), 7.36 (AA', 2H, Phenyl), 7.32 - 7.26 (AA'BB', 4H, Phenyl), 7.20 (BB', 2H, Phenyl), 6.16 (s, 1H, NH)

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 149.4, 147.5, 143.6, 141.8, 132.2, 130.1, 130.0, 129.7, 128.5, 127.3, 126.3, 125.80, 125.77, 119.9, 117.4$

EI-MS (high resolution, PI): ber.: $m/z = 380.108026$, gef.: $m/z = 380.108033$, $\Delta = 0.02$ ppm

7.2.4.3 9-(4-(N-(4-Methylphenyl)amino)phenyl)acridin



Synthese nach AAV2.

Ansatzgröße: 9-(4-Bromphenyl)acridin:	1.00 g	2.99 mmol
<i>p</i> -Toluidin:	401 mg	3.74 mmol
$\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$:	31 mg	30 μmol
P^tBu_3 :	9.7 mg	48 μmol
Natrium- <i>tert</i> -butylat:	359 mg	3.74 mmol
Toluol abs.:	10 ml	

Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an neutralem Aluminiumoxid (Akt. V) mit Dichlormethan/Petrolether (1:2) als Laufmittel.

Summenformel: $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_2$ (360.46)

Ausbeute: 750 mg (2.08 mmol, 70 %) gelber Feststoff

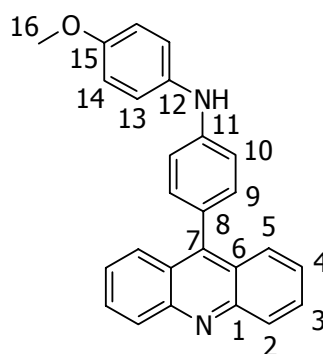
Schmp.: 212 - 214 $^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8.22$ (ddd, $J = 8.7$ Hz, $J = 1.2$ Hz, $J = 0.7$ Hz, 2H, H2 od. H5), 7.87 (ddd, $J = 8.7$ Hz, $J = 1.4$ Hz, $J = 0.7$ Hz, 2H, H5 od. H2), 7.77 (ddd, $J = 8.7$ Hz, $J = 6.5$ Hz, $J = 1.4$ Hz, 2H, H3 od. H4), 7.45 (ddd, $J = 8.8$ Hz, $J = 6.5$ Hz, $J = 1.2$ Hz, 2H, H4 od. H3), 7.32 (AA', 2H, H9 od. H10), 7.23 (BB', 2H, H10 od. H9), 7.17 (AA'BB', 4H, H13 u. H14), 6.01 (bs, 1H, NH), 2.34 (s, 3H, CH₃)

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 149.4, 147.8, 144.9, 140.1, 132.2, 132.1, 130.3, 130.1, 130.0, 127.4, 127.2, 125.8, 125.7, 120.0, 116.1, 20.8$

EI-MS (high resolution, PI): ber.: $m/z = 360.162649$, gef.: $m/z = 360.162694$, $\Delta = 0.1$ ppm

7.2.4.4 9-(4-(*N*-(4-Methoxyphenyl)amino)phenyl)acridin



Synthese nach *AAV2*.

Ansatzgröße: <i>p</i> -Anisidin:	691 mg	5.61 mmol
9-(4-Bromphenyl)acridin:	1.50 g	4.49 mmol
$\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$:	47 mg	45 μmol
P^tBu_3 :	15 mg	72 μmol
Natrium- <i>tert</i> -butylat:	530 mg	5.51 mmol
Toluol abs.:	20 ml	

Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an neutralem Aluminiumoxid mit Dichlormethan/Petrolether (1:2 \rightarrow 1:1) als Laufmittel.

Summenformel: $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$ (376.46)

Ausbeute: 1.40 g (3.72 mmol, 83 %) gelber Feststoff

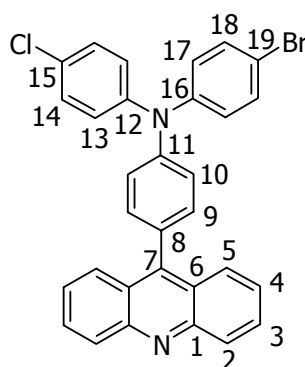
Schmp.: 205 - 206 $^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Aceton- d_6): $\delta = 8.20$ (ddd, $J = 8.7$ Hz, $J = 1.0$ Hz, $J = 0.7$ Hz, 2H, H2 od H5), 7.88 (ddd, $J = 8.8$ Hz, $J = 1.1$ Hz, $J = 0.6$ Hz, 2H, H5 od. H2), 7.81 (ddd, $J = 8.8$ Hz, $J = 6.6$ Hz, $J = 1.5$ Hz, 2H, H3 od. H4), 7.51 (ddd, $J = 8.7$ Hz, $J = 6.6$ Hz, $J = 1.1$ Hz, 2H, H4 od. H3), 7.48 (bs, 1H, NH), 7.31 (AA', 2H, Phenyl), 7.28 (AA', 2H, Phenyl), 7.24 (BB', 2H, Phenyl), 6.96 (BB', 2H, Phenyl), 3.80 (s, 3H, OCH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, Aceton- d_6): $\delta = 156.4, 150.0, 148.3, 147.3, 136.5, 132.4, 130.7, 130.6, 127.8, 126.3, 126.2, 126.0, 123.2, 115.5, 115.3, 55.8$

EI-MS (high resolution, PI): ber.: $m/z = 376.157563$, gef.: $m/z = 376.157425$, $\Delta = 0.4$ ppm

7.2.4.5 9-(4-(*N*-(4-Bromphenyl)-*N*-(4-chlorphenyl)amino)phenyl)acridin



Synthese nach AAV2.

Ansatzgröße: 9-(4-(*N*-(4-Chlorphenyl)amino)phenyl)acridin:

	1.00 g	2.63 mmol
4-Bromiodbenzol:	931 mg	3.29 mmol
$\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$:	41 mg	39 μmol
P^tBu_3 :	13 mg	63 μmol
Natrium- <i>tert</i> -butylat:	316 mg	3.29 mmol
Toluol abs.:	15 ml	

Die Reinigung erfolgt durch Flash-Chromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan/Ethylacetat (20:1) als Laufmittel.

Summenformel: $\text{C}_{31}\text{H}_{20}\text{BrClN}_2$ (535.87)

Ausbeute: 440 mg (821 μmol , 31 %) gelber Feststoff

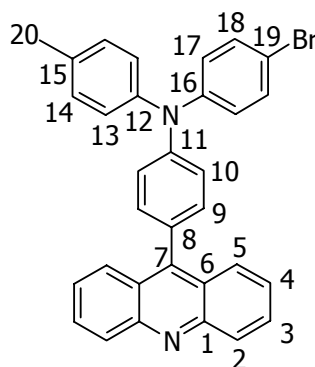
Schmp.: 260 - 264 $^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8.23$ (ddd, $J = 8.8$ Hz, $J = 1.2$ Hz, $J = 0.8$ Hz, 2H, H2 od. H5), 7.85 (ddd, $J = 8.8$ Hz, $J = 1.4$ Hz, $J = 0.7$ Hz, 2H, H5 od. H2), 7.78 (ddd, $J = 8.7$ Hz, $J = 6.5$ Hz, $J = 1.4$ Hz, 2H, H3 od. H4), 7.48 (ddd, $J = 8.7$ Hz, $J = 6.5$ Hz, $J = 1.2$ Hz, 2H, H4 od. H3), 7.46 (AA', 2H, Phenyl), 7.36 (AA', 2H, Phenyl), 7.32 (AA', 2H, Phenyl), 7.28 (BB', 2H, Phenyl), 7.19 (BB', 2H, Phenyl), 7.13 (BB', 2H, Phenyl)

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 149.3, 147.6, 147.0, 146.9, 146.3, 132.9, 132.1, 130.8, 130.2, 130.1, 130.0, 128.9, 127.2, 126.4, 126.3, 125.9, 125.6, 123.7, 116.3$

Elementaranalyse: ber.: C 69.48, H 3.76, N 5.23, gef.: C 69.31, H 3.88, N 5.33

7.2.4.6 9-(4-(N-(4-Bromphenyl)-N-(4-methylphenyl)amino)phenyl)acridin



Synthese nach *AAVI*.

Ansatzgröße: 9-(4-(N-(4-Methylphenyl)amino)phenyl)acridin:

	700 mg	1.94 mmol
4-Bromiodbenzol:	823 mg	2.91 mmol
$\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$:	30 mg	29 μmol
dppf:	24 mg	43 μmol
Natrium- <i>tert</i> -butylat:	234 mg	2.43 mmol
Toluol abs.:	5 ml	

Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an neutralem Aluminiumoxid (Akt. V) mit Dichlormethan/Petrolether (1:2) als Laufmittel.

Summenformel: $\text{C}_{32}\text{H}_{23}\text{BrN}_2$ (515.45)

Ausbeute: 420 mg (815 μmol , 42 %) gelber Feststoff

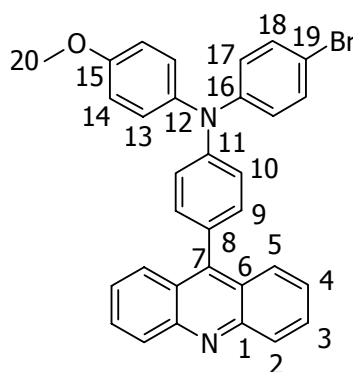
Schmp.: 247 - 250 °C

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8.22$ (ddd, $J = 8.7$ Hz, $J = 1.1$ Hz, $J = 0.7$ Hz, 2H, H2 od. H5), 7.87 (ddd, $J = 8.7$ Hz, $J = 1.3$ Hz, $J = 0.6$ Hz, 2H, H5 od. H2), 7.78 (ddd, $J = 8.7$ Hz, $J = 6.6$ Hz, $J = 1.4$ Hz, 2H, H3 od. H4), 7.48 (ddd, $J = 8.8$ Hz, $J = 6.6$ Hz, $J = 1.2$ Hz, 2H, H4 od. H3), 7.41 (AA', 2H, Phenyl), 7.32 (AA', 2H, Phenyl), 7.25 (BB', 2H, Phenyl), 7.20 (AA', 2H, Phenyl), 7.15 (BB', 2H, Phenyl), 7.10 (BB', 2H, Phenyl), 2.36 (s, 3H, CH_3)

^{13}C -NMR (101 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 149.4, 148.1, 147.4, 147.3, 144.8, 134.6, 132.6, 131.9, 130.7, 130.13, 130.10, 129.8, 127.3, 126.1, 125.8, 125.68, 125.65, 122.9, 115.3, 21.0$

EI-MS (high resolution, PI): ber.: $m/z = 514.104460$, gef.: $m/z = 514.103758$, $\Delta = 1.4$ ppm

7.2.4.7 9-(4-(N-(4-Bromphenyl)-N-(4-methoxyphenyl)amino)phenyl)acridin



Synthese nach AAV2.

Ansatzgröße: 9-(4-(N-(4-Methoxyphenyl)amino)phenyl)acridin:

	1.00 g	2.66 mmol
4-Bromiodbenzol:	902 mg	3.19 mmol
$\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$:	28 mg	27 μmol
P^tBu_3 :	8.6 mg	43 μmol
Natrium- <i>tert</i> -butylat:	307 mg	3.19 mmol
Toluol abs.:	15 ml	

Die Reinigung erfolgt durch Flash-Chromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan/Ethylacetat (10:1) als Laufmittel.

Summenformel: $\text{C}_{32}\text{H}_{23}\text{BrN}_2\text{O}$ (531.45)

Ausbeute: 520 mg (978 μmol , 37 %) oranger Feststoff

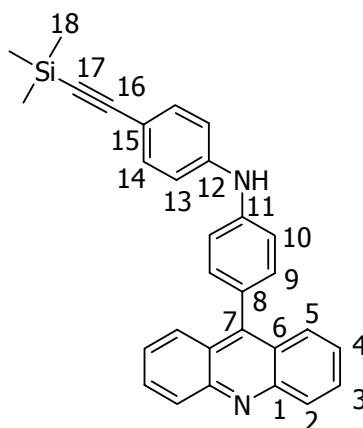
Schmp.: 193 - 195 $^\circ\text{C}$

^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8.22$ (ddd, $J = 8.7$ Hz, $J = 1.1$ Hz, $J = 0.8$ Hz, 2H, H2 od. H5), 7.87 (ddd, $J = 8.8$ Hz, $J = 1.4$ Hz, $J = 0.8$ Hz, 2H, H5 od. H2), 7.77 (ddd, $J = 8.7$ Hz, $J = 6.6$ Hz, $J = 1.4$ Hz, 2H, H3 od. H4), 7.47 (ddd, $J = 8.7$ Hz, $J = 6.6$ Hz, $J = 1.3$ Hz, 2H, H4 od. H3), 7.40 (AA', 2H, Phenyl), 7.31 (AA', 2H, Phenyl), 7.23 (BB', 2H, Phenyl), 7.22 (AA', 2H, Phenyl), 7.09 (BB', 2H, Phenyl), 6.95 (BB', 2H, Phenyl), 3.83 (s, 3H, OCH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 157.5, 149.4, 148.3, 147.5, 147.3, 140.2, 132.5, 131.9, 130.13, 130.11, 129.4, 128.4, 127.3, 125.8, 125.7, 125.1, 122.2, 115.5, 114.9, 55.9$

Elementaranalyse: ber.: C 72.32, H 4.36, N 5.27, gef.: C 71.99, H 4.32, N 5.36

7.2.4.8 9-(4-(N-(4-(Trimethylsilylethynyl)phenyl)amino)phenyl)acridin



Synthese nach AA/2.

Ansatzgröße: 4-Trimethylsilylethynylanilin:	1.50 g	7.92 mmol
9-(4-Bromphenyl)acridin:	3.17 g	9.50 mmol
$\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$:	41 mg	40 μmol
P^tBu_3 :	13 mg	64 μmol
Natrium- <i>tert</i> -butylat:	913 mg	9.50 mmol
Toluol abs.:	15 ml	

Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Aluminiumoxid (neutral, Akt. V) mit Dichlormethan/Petrolether (1:2) als Laufmittel.

Summenformel: $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{Si}$ (442.64)

Ausbeute: 2.25 g (5.08 mmol, 64 %) gelber Feststoff

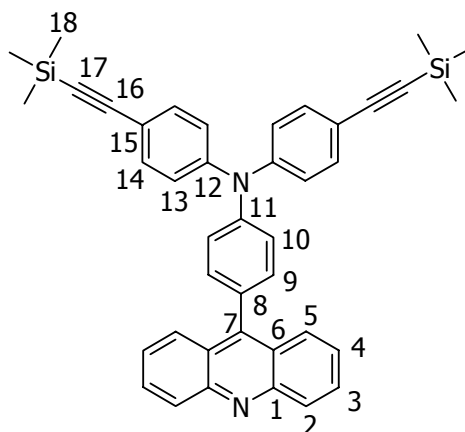
Schmp.: 227 - 229 °C

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8.23$ (ddd, $J = 8.7$ Hz, $J = 1.3$ Hz, $J = 0.8$ Hz, 2H, H2 od. H5), 7.84 (ddd, $J = 8.7$ Hz, $J = 1.4$ Hz, $J = 0.7$ Hz, 2H, H5 od. H2), 7.77 (ddd, $J = 8.7$ Hz, $J = 6.5$ Hz, $J = 1.4$ Hz, 2H, H3 od. H4), 7.46 (ddd, $J = 8.7$ Hz, $J = 6.6$ Hz, $J = 1.3$ Hz, 2H, H4 od. H3), 7.42 (AA', 2H, Phenyl), 7.39 (AA', 2H, Phenyl), 7.35 (BB', 2H, Phenyl), 7.15 (BB', 2H, Phenyl), 6.27 (s, 1H, NH), 0.25 (s, 9H, SiCH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 149.4, 147.3, 143.7, 142.7, 133.6, 132.1, 130.15, 130.06, 129.2, 127.3, 125.8, 125.7, 118.4, 117.1, 115.5, 105.7, 92.9, 0.1$

Elementaranalyse: ber.: C 81.41, H 5.92, N 6.33, gef.: C 81.29, H 6.13, N 6.11

7.2.4.9 9-(4-(*N,N*-Di(4-(trimethylsilylethynyl)phenyl)amino)phenyl)acridin



Synthese nach AAV2.

Ansatzgröße: 4-(Trimethylsilylethynyl)brombenzol:	500 mg	1.97 mmol
9-(4-(<i>N,N</i> -Di(4-(Trimethylsilylethynyl)phenyl)amino)phenyl)acridin:	832 mg	1.88 mmol
$\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$:	19 mg	19 μmol
P^tBu_3 :	6.2 mg	30 μmol
Natrium- <i>tert</i> -butylat:	226 mg	2.35 mmol
Toluol abs.:	5 ml	

Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an neutralem Aluminiumoxid (Akt. V) mit Dichlormethan/Petrolether (1:2) als Laufmittel.

Summenformel: $\text{C}_{41}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{Si}_2$ (614.94)

Ausbeute: 930 mg (1.51 mmol, 80 %) gelber Feststoff

Schmp.: > 285 °C

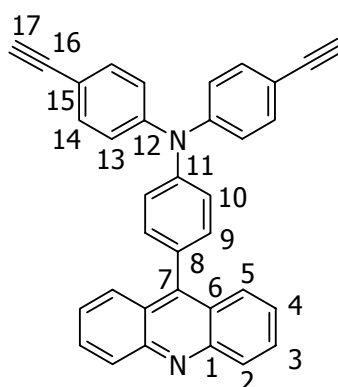
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8.23$ (ddd, $J = 8.7$ Hz, $J = 1.3$ Hz, $J = 0.8$ Hz, 2H, H2 od. H5), 7.85 (ddd, $J = 8.7$ Hz, $J = 1.4$ Hz, $J = 0.8$ Hz, 2H, H5 od. H2), 7.78 (ddd, $J = 8.7$ Hz, $J = 6.5$ Hz, $J = 1.4$ Hz, 2H, H3 od. H4), 7.49 (ddd, $J = 8.7$ Hz, $J = 6.5$ Hz, $J = 1.2$ Hz, 2H, H4 od. H3), 7.42

(AA', 4H, H13 od. H14), 7.38 (AA', 2H, H9 od. H10), 7.32 (BB', 2H, H10 od. H9), 7.16 (BB', 4H, H14 od. H13), 0.25 (s, 18H, SiCH₃)

¹³C-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂): δ = 149.3, 147.6, 147.2, 146.9, 133.5, 132.2, 131.4, 130.2, 130.1, 127.2, 126.0, 125.6, 124.8, 124.2, 118.1, 105.3, 94.1, 0.0

Elementaranalyse: ber.: C 80.08, H 6.23, N 4.56, gef.: C 79.99, H 6.39, N 4.19

7.2.4.10 9-(4-(N,N-Di(4-ethinylphenyl)amino)phenyl)acridin



Synthese nach AAV5.

Ansatzgröße: 9-(4-(N,N-Di(4-(trimethylsilylethynyl)phenyl)amino)phenyl)acridin:

	700 mg	1.14 mmol
Kaliumcarbonat:	236 mg	1.71 mmol
Methanol abs.:	20 ml	

Aufgrund der schlechten Löslichkeit des Eduktes in Methanol wird zusätzlich Dichlormethan (5 ml) zugegeben.

Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Aluminiumoxid (neutral, Akt. V) mit Dichlormethan/Petrolether (1:2) als Laufmittel.

Summenformel: C₃₅H₂₂N₂ (470.57)

Ausbeute: 490 mg (1.04 mmol, 91 %) gelber Feststoff

Schmp.: 110 °C (Zers.)

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.23 (ddd, J = 8.7 Hz, J = 1.2 Hz, J = 0.8 Hz, 2H, H2 od. H5), 7.85 (ddd, J = 8.8 Hz, J = 1.4 Hz, J = 0.7 Hz, 2H, H5 od. H2), 7.79 (ddd, J = 8.7 Hz, J = 6.6 Hz, J = 1.4 Hz, 2H, H3 od. H4), 7.49 (ddd, J = 8.7 Hz, J = 6.6 Hz, J = 1.2 Hz, 2H, H4 od. H3), 7.46

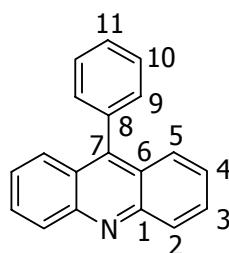
(AA', 4H, H13 od. H14), 7.39 (AA', 2H, H9 od. H10), 7.33 (BB', 2H, H10 od. H9), 7.18 (BB', 4H, H14 od. H13), 3.13 (s, 2H, H17)

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 149.3, 147.9, 147.1, 146.9, 133.7, 132.2, 131.6, 130.2, 130.1, 127.2, 126.0, 125.5, 125.0, 124.2, 116.9, 83.8, 77.1$

Elementaranalyse: ber.: C 89.33, H 4.71, N, 5.95, gef.: C 89.12, H 4.75, N 5.87

7.2.5 Redoxkaskaden und Dendrimere

7.2.5.1 9-Phenylacridin ^[28, 29] (**14**)



CA: [602-56-2]

Synthese analog zu 7.2.4.1.

Ansatzgröße: <i>N,N</i> -Diphenylamin:	5.00 g	29.5 mmol
Benzoessäure:	4.51 g	36.9 mmol
Zinkbromid:	13.3 g	59.0 mmol

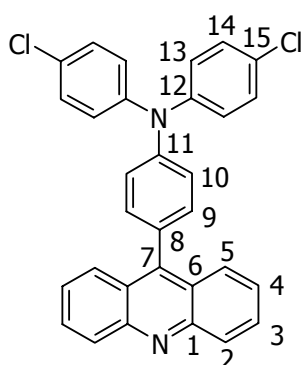
Die Reinigung erfolgt durch Flashchromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan als Laufmittel.

Summenformel: $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}$ (255.32)

Ausbeute: 390 mg (1.53 mmol, 5 %) gelbes Pulver

Schmp.: 184 - 186 °C (Lit. ^[30]: 186 - 187 °C)

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.33$ (m, 2H, H2 od. H5), 7.79 (ddd, $J = 8.8$ Hz, $J = 6.5$ Hz, $J = 1.4$ Hz, 2H, H3 od. H4), 7.72 (m, 2H, H5 od. H2), 7.67 - 7.54 (3H), 7.50 - 7.38 (4H)

7.2.5.2 9-(4-(*N,N*-Di(4-chlorphenyl)amino)phenyl)acridin (**15**)

Synthese nach *AAV2*.

Ansatzgröße: 9-(4-(*N,N*-Di(4-Chlorphenyl)amino)phenyl)acridin:

	300 mg	788 μmol
4-Chloriodbenzol:	235 mg	985 μmol
$\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$:	12 mg	12 μmol
P^tBu_3 :	3.8 mg	19 μmol
Natrium- <i>tert</i> -butylat:	95 mg	0.99 mmol
Toluol abs.:	5 ml	

Die Reinigung erfolgt durch Flash-Chromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan/Ethylacetat (20:1) als Laufmittel. Das Produkt wird anschließend aus Dichlormethan/Methanol umgefällt.

Summenformel: $\text{C}_{31}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{N}_2$ (491.42)

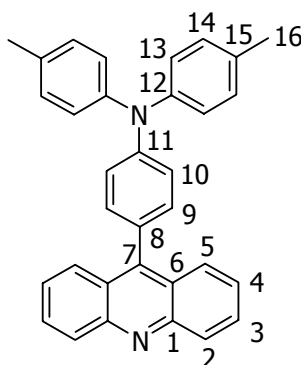
Ausbeute: 220 mg (448 μmol , 57 %) gelbes Pulver

Schmp.: 256 - 257 °C

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 8.23 (ddd, J = 8.7 Hz, J = 1.1 Hz, J = 0.7 Hz, 2H, H2 od. H5), 7.85 (ddd, J = 8.8 Hz, J = 1.4 Hz, J = 0.7 Hz, 2H, H5 od. H2), 7.78 (ddd, J = 8.8 Hz, J = 6.6 Hz, J = 1.5 Hz, 2H, H3 od. H4), 7.48 (ddd, J = 8.7 Hz, J = 6.5 Hz, J = 1.2 Hz, 2H, H4 od. H3), 7.35 (AA', 2H, H9 od. H10), 7.32 (AA', 4H, H13 od. H14), 7.28 (BB', 2H, H10 od. H9), 7.18 (BB', 4H, H14 od. H13)

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CD_2Cl_2): δ = 149.3, 147.7, 147.0, 146.3, 132.1, 130.7, 130.16, 130.14, 129.9, 128.8, 127.2, 126.2, 125.9, 125.6, 123.6

EI-MS (high resolution, PI): ber.: m/z = 490.100354, gef.: m/z = 490.099944, Δ = 0.8 ppm

7.2.5.3 9-(4-(*N,N*-Di(4-methylphenyl)amino)phenyl)acridin (**16**)

Synthese nach *AAV2*.

Ansatzgröße: 9-(4-Bromphenyl)acridin:	400 mg	1.20 mmol
Di- <i>p</i> -tolylamin:	249 mg	1.26 mmol
Pd ₂ (dba) ₃ ·CHCl ₃ :	12 mg	12 μmol
P ^t Bu ₃ :	3.9 mg	19 μmol
Natrium- <i>tert</i> -butylat:	144 mg	1.50 mmol
Toluol abs.:	3 ml	

Die Reinigung erfolgt durch Flash-Chromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan als Laufmittel. Das Produkt wird anschließend an neutralem Aluminiumoxid (Akt. V) mit Petrolether/Dichlormethan (5:1) als Laufmittel chromatographiert.

Summenformel: C₃₃H₂₆N₂ (450.58)

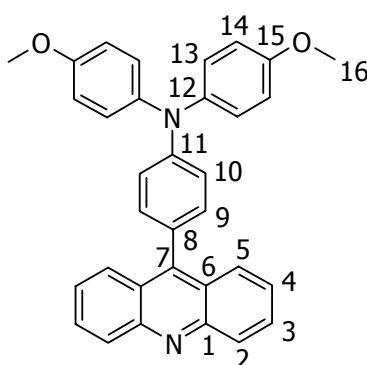
Ausbeute: 370 mg (821 μmol, 68 %) zitronengelber Feststoff

Schmp.: 230 - 232 °C

¹H-NMR (250 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.22 (ddd, *J* = 8.7 Hz, *J* = 1.2 Hz, *J* = 0.8 Hz, 2H, H2 od. H5), 7.90 (ddd, *J* = 8.7 Hz, *J* = 1.4 Hz, *J* = 0.8 Hz, 2H, H5 od. H2), 7.77 (ddd, *J* = 8.8 Hz, *J* = 6.5 Hz, *J* = 1.4 Hz, 2H, H3 od. H4), 7.47 (ddd, *J* = 8.8 Hz, *J* = 6.6 Hz, *J* = 1.3 Hz, 2H, H4 od. H3), 7.27 (AA', 2H, H9 od. H10), 7.19 (BB', 2H, H10 od. H9), 7.18 - 7.12 (AA'BB', 8H, H13 u. H14), 2.35 (s, 6H, CH₃)

¹³C-NMR (63 MHz, CD₂Cl₂): δ = 149.3, 148.6, 147.6, 145.4, 133.7, 131.7, 130.4 (2x), 130.1, 130.0, 128.3, 127.4, 125.7, 125.6, 121.4, 20.9

Elementaranalyse: ber.: C 87.97, H 5.82, N 6.22, gef.: C 87.71, H 6.04, N 5.92

7.2.5.4 9-(4-(*N,N*-Di(4-methoxyphenyl)amino)phenyl)acridin (**17**)

Synthese nach AA/2.

Ansatzgröße: 9-(4-Bromphenyl)acridin:	500 mg	1.50 mmol
Di(4-methoxyphenyl)amin:	362 mg	1.58 mmol
Pd ₂ (dba) ₃ ·CHCl ₃ :	16 mg	16 μmol
P ^t Bu ₃ :	4.9 mg	24 μmol
Natrium- <i>tert</i> -butylat:	181 mg	1.88 mmol
Toluol abs.:	5 ml	

Die Reinigung erfolgt durch Flash-Chromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan/Ethylacetat (20:1) als Laufmittel. Anschließend wird das so erhaltene Produkt aus Dichlormethan/Methanol umgefällt.

Summenformel: C₃₃H₂₆N₂O₂ (482.58)

Ausbeute: 495 mg (1.03 mmol, 69 %) gelber Feststoff

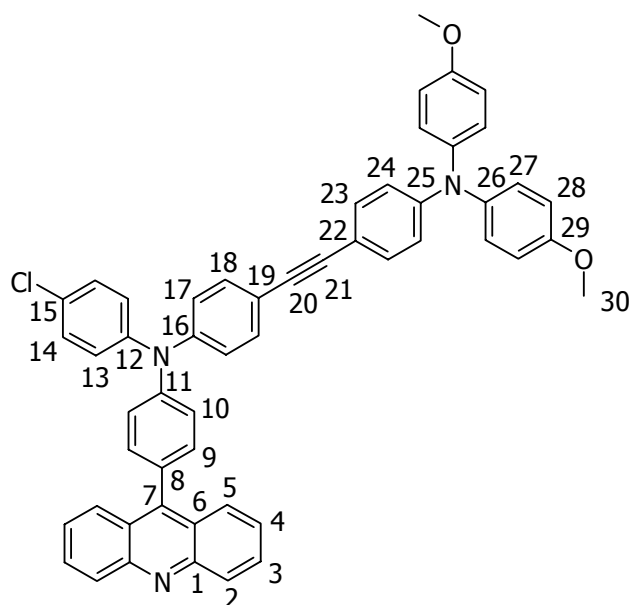
Schmp.: 230 - 231 °C

¹H-NMR (250 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.20 (m, 2H, H2 od. H5), 7.90 (ddd, *J* = 8.8 Hz, *J* = 1.4 Hz, *J* = 0.7 Hz, 2H, H5 od. H2), 7.76 (ddd, *J* = 8.8 Hz, *J* = 6.6 Hz, *J* = 1.4 Hz, 2H, H3 od. H4), 7.46 (ddd, *J* = 8.9 Hz, *J* = 6.7 Hz, *J* = 1.2 Hz, 2H, H4 od. H3), 7.24 (AA', 2H, H9 od. H10), 7.22 (AA', 4H, H13 od. H14), 7.09 (BB', 2H, H10 od. H9), 6.91 (BB', 4H, H14 od. H13), 3.81 (s, 6H, OCH₃)

¹³C-NMR (63 MHz, CD₂Cl₂): δ = 156.8, 149.4, 149.3, 147.8, 140.8, 131.7, 130.1, 130.0, 127.6, 127.4, 127.1, 125.7, 125.6, 119.3, 115.2, 55.8

EI-MS (high resolution, PI): ber.: *m/z* = 482.199428, gef.: 482.199257, Δ = 0.4 ppm

7.2.5.5 9-(4-(N-(4-Chlorphenyl)-N-(4-(4-(N',N'-di(4-methoxyphenyl)amino)phenyl)-ethinylphenyl)amino)phenyl)acridin (**18**)



Synthese nach AAV4.

Ansatzgröße: 9-(4-(N-(4-Bromphenyl)-N-(4-chlorphenyl)amino)phenyl)acridin:

400 mg 746 μ mol

N,N-Di(4-methoxyphenyl)-*N*-(4-ethinylphenyl)amin:

283 mg 858 μ mol

$\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{Cl}_2$:

8.6 mg 22 μ mol

$\text{P}'\text{Bu}_3$:

9.1 mg 45 μ mol

Kupfer(I)-iodid:

2.8 mg 15 μ mol

Diisopropylamin:

0.13 ml 0.90 mmol

Dioxan abs.:

5 ml

Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Aluminiumoxid (neutral, Akt. V) mit Dichlormethan/Petrolether (1:2) als Laufmittel. Das Produkt wird anschließend aus Dichlormethan/Methanol umgefällt.

Summenformel: $\text{C}_{53}\text{H}_{38}\text{ClN}_3\text{O}_2$ (784.36)

Ausbeute: 200 mg (255 μ mol, 34 %) gelbes Pulver

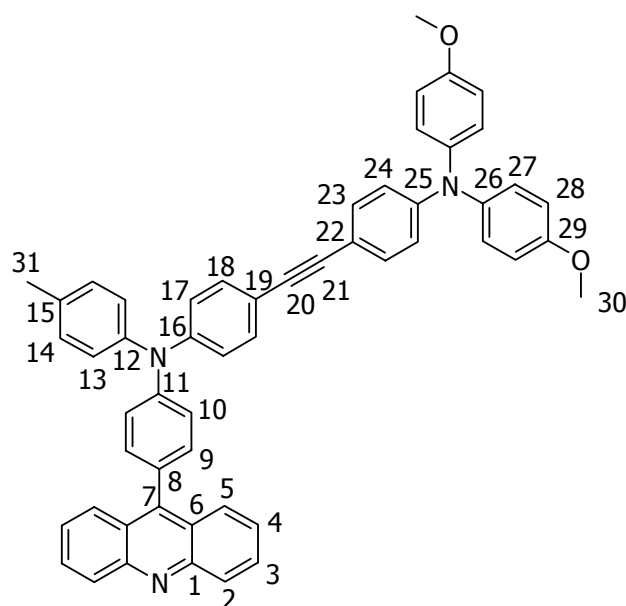
Schmp.: 150 °C (Zers.)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, Aceton- d_6): δ = 8.22 (ddd, J = 8.7 Hz, J = 1.1 Hz, J = 0.8 Hz, 2H, H2 od. H5), 7.85 (ddd, J = 8.6 Hz, J = 1.3 Hz, J = 0.8 Hz, 2H, H5 od. H2), 7.84 (ddd, J = 8.7 Hz, J = 6.5 Hz, J = 1.4 Hz, 2H, H3 od. H4), 7.54 (ddd, J = 8.7 Hz, J = 6.5 Hz, J = 1.2 Hz, 2H, H4 od. H3), 7.49 (AA', 2H, Phenyl), 7.47 (AA', 2H, Phenyl), 7.43 (AA', 2H, Phenyl), 7.39 (BB', 2H, Phenyl), 7.32 (AA', 2H, Phenyl), 7.30 (BB', 2H, Phenyl), 7.22 (BB', 2H, Phenyl), 7.10 (AA', 4H, H27 od. H28), 6.94 (BB', 4H, H28 od. H27), 6.79 (BB', 2H, Phenyl), 3.80 (s, 6H, OCH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, Aceton- d_6): δ = 157.8, 150.0, 149.9, 148.1, 147.9, 147.3, 147.0, 140.8, 133.4, 133.1, 132.7, 131.5, 130.8, 130.7, 130.6, 129.3, 128.3, 127.6, 127.4, 126.7, 125.9, 124.7, 124.6, 119.3, 119.2, 115.8, 114.6, 90.6, 88.6, 55.8

EI-MS (high resolution, PI): ber.: m/z = 783.265255, gef.: m/z = 783.266685, Δ = 1.8 ppm

7.2.5.6 9-(4-(*N*-(4-(4-(*N,N'*-Di(4-methoxyphenyl)amino)phenyl)ethinylphenyl)-*N*-(4-methylphenyl)amino)phenyl)acridin (**19**)



Synthese nach *AAV4*.

Ansatzgröße: 9-(4-(*N*-(4-Bromphenyl)-*N*-(4-methylphenyl)amino)phenyl)acridin:

300 mg 582 μmol

N,N-Di(4-methoxyphenyl)-*N*-(4-ethinylphenyl)amin:

220 mg 669 μmol

$\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{Cl}_2$:

6.7 mg 18 μmol

P^tBu_3 :

7.1 mg 35 μmol

Kupfer(I)-iodid:

2.2 mg 12 μmol

Diisopropylamin:	0.10 ml	0.70 mmol
Dioxan abs.:	5 ml	

Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an neutralem Aluminiumoxid (Akt. V) mit Dichlormethan/Petrolether (1:2) als Laufmittel. Das so erhaltene Produkt wird aus Dichlormethan/Methanol umgefällt.

Summenformel: C₅₄H₄₁N₃O₂ (763.94)

Ausbeute: 140 mg (183 μ mol, 31 %) gelber Feststoff

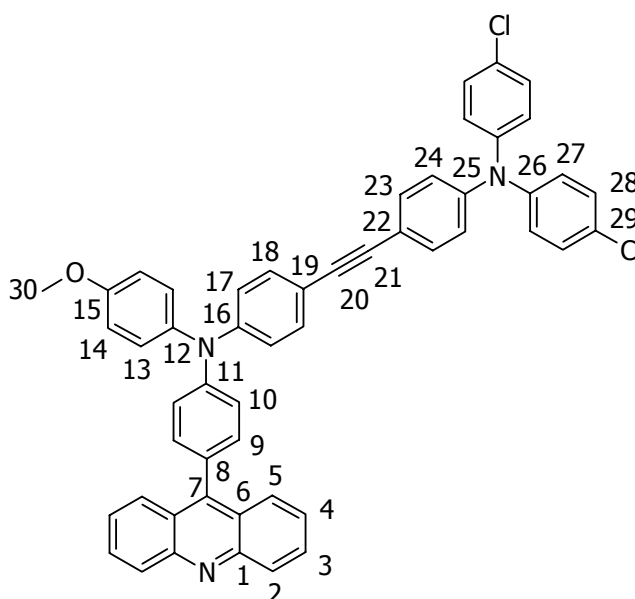
Schmp.: 137 °C (Zers.)

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.22 (m, 2H, H2 od. H5), 7.88 (m, 2H, H5 od. H2), 7.78 (m, 2H, H3 od. H4), 7.48 (m, 2H, H4 od. H3), 7.41 (AA', 2H, Phenyl), 7.34 (AA', 2H, Phenyl), 7.30 (AA', 2H, Phenyl), 7.29 (BB', 2H, Phenyl), 7.21 (AA', 2H, Phenyl), 7.18 (BB', 2H, Phenyl), 7.15 (BB', 2H, Phenyl), 7.07 (AA', 4H, H27 od. H28), 6.86 (BB', 4H, H28 od. H27), 6.81 (BB', 2H, Phenyl), 3.79 (s, 6H, OCH₃), 2.37 (s, 3H, CH₃)

¹³C-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂): δ = 156.9, 149.3, 149.2, 148.0, 147.8, 147.3, 144.7, 140.5, 134.8, 132.6, 132.5, 131.9, 130.7, 130.2, 130.1, 130.0, 127.6, 127.3, 126.4, 125.8, 125.6, 123.4, 123.1, 119.3, 117.5, 115.2, 114.3, 89.6, 88.4, 55.8, 21.0

EI-MS (high resolution, PI): ber.: m/z = 763.319878, gef.: m/z = 763.320972, Δ = 1.4 ppm

7.2.5.7 9-(4-(N-(4-(4-(N',N'-Di(4-chlorophenyl)amino)phenyl)ethinyl)phenyl)-N-(4-methoxyphenyl)amino)phenyl)acridin (**20**)



Synthese nach AAV4.

Ansatzgröße: *N,N*-Di(4-chlorphenyl)-*N*-(4-ethinylphenyl)amin:

	229 mg	677 μmol
9-(4-(<i>N</i> -(4-Bromphenyl)- <i>N</i> -(4-methoxyphenyl)amino)phenyl)acridin:		
	300 mg	564 μmol
Pd(C ₆ H ₅ CN) ₂ Cl ₂ :	6.5 mg	17 μmol
P ^t Bu ₃ :	6.9 mg	34 μmol
Kupfer(I)-iodid:	2.1 mg	11 μmol
Diisopropylamin:	0.09 ml	0.62 mmol
Dioxan abs.:	3 ml	

Die Reinigung erfolgt durch Flash-Chromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan/Ethylacetat (20:1) als Laufmittel.

Summenformel: C₅₂H₃₅Cl₂N₃O (788.77)

Ausbeute: 143 mg (181 μmol , 32 %) gelbes Pulver

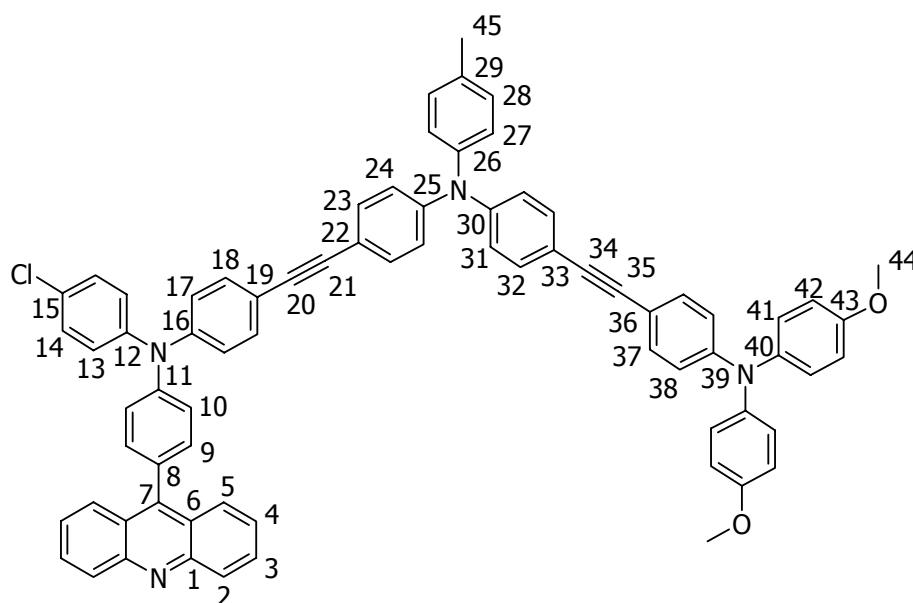
Schmp.: 147 °C (Zers.)

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.22 (ddd, J = 8.7 Hz, J = 1.1 Hz, J = 0.8 Hz, 2H, H2 od. H5), 7.88 (ddd, J = 8.7 Hz, J = 1.4 Hz, J = 0.8 Hz, 2H, H5 od. H2), 7.78 (ddd, J = 8.7 Hz, J = 6.5 Hz, J = 1.4 Hz, 2H, H3 od. H4), 7.48 (ddd, J = 8.8 Hz, J = 6.5 Hz, J = 1.2 Hz, 2H, H4 od. H3), 7.42 (AA', 2H, Phenyl), 7.39 (AA', 2H, Phenyl), 7.34 (AA', 2H, Phenyl), 7.29 (BB', 2H, Phenyl), 7.254 (AA', 4H, H27 od. H28), 7.249 (AA', 2H, Phenyl), 7.14 (BB', 2H, Phenyl), 7.03 (BB', 4H, H28 od. H27), 6.99 (BB', 2H, Phenyl), 6.97 (BB', 2H, Phenyl), 3.84 (s, 3H, OCH₃)

¹³C-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂): δ = 157.6, 149.4, 148.2, 148.0, 147.29, 147.27, 146.0, 140.0, 132.9, 132.8, 131.9, 130.14, 130.12, 129.9, 128.9, 128.6, 127.3, 126.2, 125.8 (2x), 125.7, 123.3, 123.0, 122.2, 118.0, 116.5, 115.5, 89.6, 88.8, 55.9

EI-MS (high resolution, PI): ber.: m/z = 787.215718, gef.: m/z = 787.215576, Δ = 0.2 ppm

7.2.5.8 9-(4-(N-(4-Chlorphenyl)-N-(4-(4-(N'-(4-(4-(N'',N''-di(4-methoxyphenyl)amino)phenyl)ethinylphenyl)-N'-(4-methylphenyl)amino)phenyl)ethinylphenyl)amino)phenyl)acridin (**23**)



Synthese nach AAV4.

Ansatzgröße: 9-(4-(N-(4-Bromphenyl)-N-(4-chlorphenyl)amino)phenyl)acridin:

	150 mg	280 μ mol
<i>N,N</i> -Di(4-methoxyphenyl)- <i>N</i> -(4-(4-(<i>N'</i> -(4-methylphenyl)- <i>N'</i> -(4-ethinylphenyl)-amino)phenyl)ethinylphenyl)amin:	188 mg	308 μ mol
$\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{Cl}_2$:	3.2 mg	8.4 μ mol
P^tBu_3 :	3.4 mg	17 μ mol
Kupfer(I)-iodid:	1.1 mg	5.6 μ mol
Diisopropylamin:	0.05 ml	0.34 mmol
Dioxan abs.:	3 ml	

Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Aluminiumoxid (neutral, Akt. V) mit Dichlormethan/Petrolether (1:2 \rightarrow 2:3) als Laufmittel.

Summenformel: $\text{C}_{74}\text{H}_{53}\text{ClN}_4\text{O}_2$ (1065.71)

Ausbeute: 140 mg (131 μ mol, 47 %) gelber Feststoff

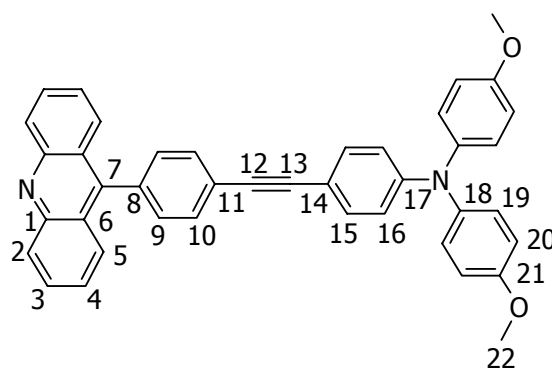
Schmp.: 163 $^\circ\text{C}$ (Zers.)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_2Cl_2): δ = 8.23 (m, 2H, H2 od. H5), 7.86 (m, 2H, H5 od. H2), 7.79 (ddd, J = 8.7 Hz, J = 6.5 Hz, J = 1.3 Hz, 2H, H3 od. H4), 7.49 (ddd, J = 8.7 Hz, J = 6.5 Hz, J = 1.2 Hz, 2H, H4 od. H3), 7.46 (AA', 2H, Phenyl), 7.39 - 7.31 (10H, Phenyl), 7.27 (AA', 2H, Phenyl), 7.22 (BB', 2H, Phenyl), 7.18 (BB', 2H, Phenyl), 7.15 (AA', 2H, Phenyl), 7.07 (AA', 4H, H42 od. H43), 7.03 (BB', 2H, Phenyl), 7.02 - 6.99 (AA'BB', 4H, Phenyl), 6.86 (BB', 4H, H43 od. H42), 6.81 (BB', 2H, Phenyl), 3.79 (s, 6H, OCH_3), 2.34 (s, 3H, CH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CD_2Cl_2): δ = 156.9, 149.3, 149.2, 147.8, 147.5, 147.4, 147.3, 147.0, 146.2, 144.4, 140.5, 134.8, 133.0, 132.7, 132.6, 132.5, 132.2, 131.0, 130.6, 130.2, 130.1, 130.0, 129.1, 127.6, 127.2, 126.7, 126.4, 125.9, 125.6, 124.2, 123.8, 123.4, 123.0, 119.3, 118.1, 117.8, 117.0, 115.2, 114.3, 89.8, 89.6, 89.0, 88.3, 55.8, 21.0

EI-MS (high resolution, PI): ber.: m/z = 1064.3857, gef.: m/z = 1064.3879, Δ = 2.1 ppm

7.2.5.9 9-(4-(4-(*N,N*-Di(4-methoxyphenyl)amino)phenyl)ethinylphenyl)acridin (**24**)



Synthese nach *AAV4*.

Ansatzgröße: *N,N*-Di(4-methoxyphenyl)-*N*-(4-ethinylphenyl)amin:

	250 mg	759 μmol
9-(4-Bromphenyl)acridin:	231 mg	690 μmol
$\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{Cl}_2$:	7.9 mg	21 μmol
P^tBu_3 :	8.4 mg	41 μmol
Kupfer(I)-iodid:	2.0 mg	10 μmol
Diisopropylamin:	0.11 ml	0.76 mmol
Dioxan abs.:	10 ml	

Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Aluminiumoxid (neutral, Akt. V) mit Dichlormethan/Petrolether (1:3) als Laufmittel.

Summenformel: C₄₁H₃₀N₂O₂ (582.70)

Ausbeute: 270 mg (463 μ mol, 67 %) gelber Feststoff

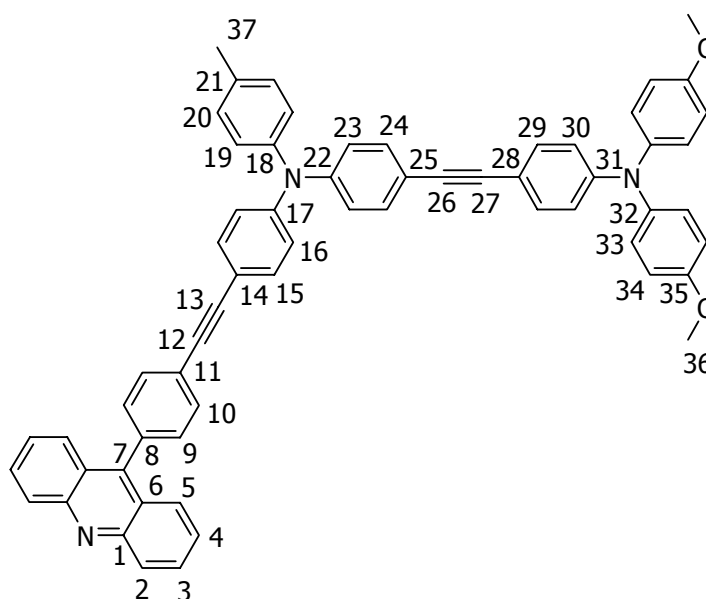
Schmp.: 180 - 182 °C

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.24 (ddd, J = 8.8 Hz, J = 1.2 Hz, J = 0.8 Hz, 2H, H2 od. H5), 7.78 (ddd, J = 8.7 Hz, J = 6.5 Hz, J = 1.4 Hz, 2H, H3 od. H4), 7.74 (AA', 2H, Phenyl), 7.73 (ddd, J = 8.7 Hz, J = 1.4 Hz, J = 0.8 Hz, 2H, H5 od. H2), 7.46 (ddd, J = 8.8 Hz, J = 6.5 Hz, J = 1.3 Hz, 2H, H5 od. H2), 7.44 (BB', 2H, Phenyl), 7.38 (AA', 2H, Phenyl), 7.11 (AA', 4H, H19 od. H20), 6.88 (BB', 4H, H20 od. H19), 6.85 (BB', 2H, Phenyl), 3.80 (s, 6H, OCH₃)

¹³C-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂): δ = 157.1, 149.6, 149.3, 146.7, 140.4, 135.8, 132.8, 131.7, 131.0, 130.2, 130.1, 127.7, 127.0, 126.1, 125.3, 124.4, 119.0, 115.2, 113.6, 91.5, 87.9, 55.8

Elementaranalyse: ber.: C 84.51, H 5.19, N 4.81, gef.: C 84.16, H 5.30, N 4.61

7.2.5.10 9-(4-(4-(N-(4-(4-(N',N'-Di(4-methoxyphenyl)amino)phenyl)ethinylphenyl)-N-(4-methylphenyl)amino)phenyl)ethinylphenyl)acridin (**25**)



Synthese nach AAV4.

Ansatzgröße: 9-(4-Bromphenyl)acridin:	60.0 mg	180 μ mol
<i>N,N</i> -Di(4-methoxyphenyl)- <i>N</i> -(4-(4-(<i>N'</i> -(4-methylphenyl)- <i>N'</i> -(4-ethinylphenyl)-amino)phenyl)ethinylphenyl)amin:	100 mg	164 μ mol
Pd(C ₆ H ₅ CN) ₂ Cl ₂ :	1.9 mg	4.9 μ mol
P ^t Bu ₃ :	1.9 mg	9.8 μ mol

Kupfer(I)-iodid:	0.6 mg	3.3 μ mol
Diisopropylamin:	0.03 ml	0.20 mmol
Dioxan abs.:	2 ml	

Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Aluminiumoxid (neutral, Akt. V) mit Dichlormethan/Petrolether (1:3) als Laufmittel.

Summenformel: C₆₂H₄₅N₃O₂ (864.06)

Ausbeute: 70 mg (81 μ mol, 49 %) gelber Feststoff

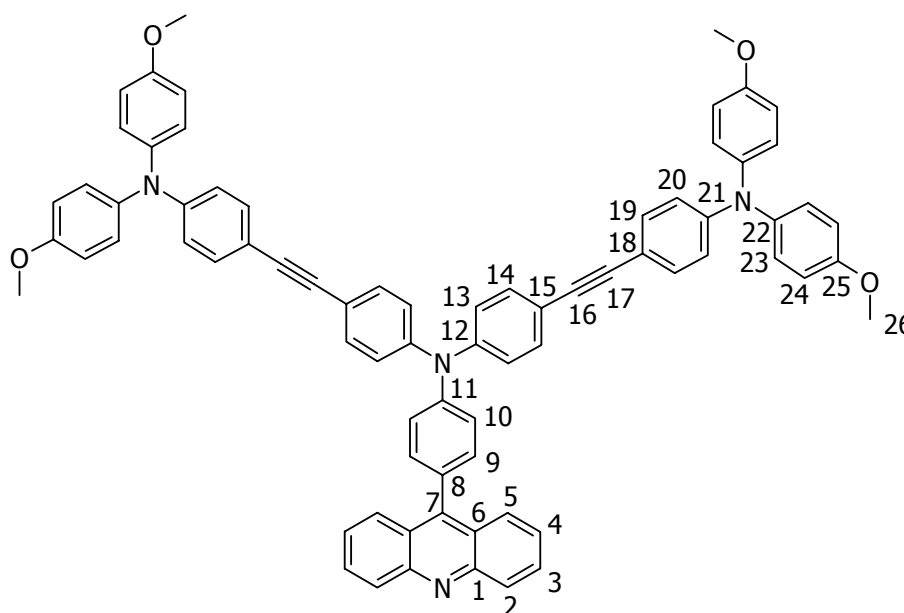
Schmp.: 150 °C (Zers.)

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.24 (ddd, J = 8.7 Hz, J = 1.2 Hz, J = 0.7 Hz, 2H, H2 od. H5), 7.78 (ddd, J = 8.7 Hz, J = 6.5 Hz, J = 1.4 Hz, 2H, H3 od. H4), 7.76 (m, 2H, H4 od. H3), 7.73 (ddd, J = 8.7 Hz, J = 1.4 Hz, J = 0.7 Hz, 2H, H5 od. H2), 7.49 - 7.44 (6H, Phenyl), 7.38 (AA', 2H, Phenyl), 7.28 (AA', 2H, Phenyl), 7.17 (AA', 2H, Phenyl), 7.10 - 7.02 (10H, Phenyl), 6.86 (BB', 4H, H33 od. H34), 6.81 (BB', 2H, Phenyl), 3.79 (s, 6H, OCH₃), 2.36 (s, 3H, CH₃)

¹³C-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂): δ = 157.0, 149.3, 149.2, 148.2, 147.3, 146.6, 144.4, 140.5, 136.1, 135.0, 133.0, 132.6, 132.5, 131.8, 131.1, 130.7, 130.2, 130.1, 127.6, 127.0, 126.5, 126.1, 125.3, 124.2, 123.6, 122.9, 119.2, 118.0, 116.4, 115.2, 114.2, 91.0, 89.8, 88.6, 88.3, 55.8, 21.0

EI-MS (high resolution, PI): ber.: m/z = 863.3512, gef.: m/z = 863.3519, Δ = 0.8 ppm

7.2.5.11 9-(4-(*N,N*-Bis(4-(4-(*N',N'*-di(4-methoxyphenyl)amino)phenyl)ethinylphenyl)-amino)phenyl)acridin (**26**)



Synthese nach AAV4.

Ansatzgröße: 9-(4-(*N,N*-Di(4-ethinylphenyl)amino)phenyl)acridin:

	300 mg	638 μ mol
<i>N</i> -(4-Bromphenyl)- <i>N,N</i> -di(4-methoxyphenyl)amin:		
	588 mg	1.53 mmol
Pd(C ₆ H ₅ CN) ₂ Cl ₂ :	7.3 mg	19 μ mol
P ^t Bu ₃ :	7.7 mg	38 μ mol
Kupfer(I)-iodid:	2.4 mg	13 μ mol
Diisopropylamin:	0.22 ml	1.6 mmol
Dioxan abs.:	15 ml	

Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an neutralem Aluminiumoxid (Akt. V) mit Dichlormethan/Petrolether (1:3) als Laufmittel.

Summenformel: C₇₅H₅₆N₄O₄ (1077.29)

Ausbeute: 232 mg (215 μ mol, 34 %) gelber Feststoff

Schmp.: 145 °C (Zers.)

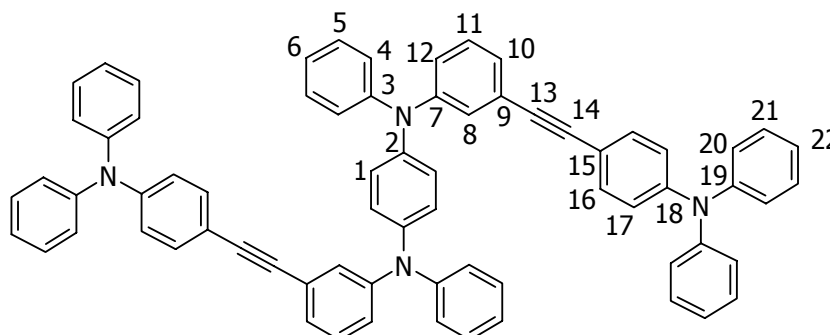
¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.23 (ddd, J = 8.7 Hz, J = 1.1 Hz, J = 0.8 Hz, 2H, H2 od. H5), 7.87 (ddd, J = 8.7 Hz, J = 1.2 Hz, J = 0.6 Hz, 2H, H5 od. H2), 7.79 (ddd, J = 8.7 Hz, J = 6.5 Hz, J = 1.4 Hz, 2H, H3 od. H4), 7.49 (ddd, J = 8.7 Hz, J = 6.6 Hz, J = 1.2 Hz, 2H, H4 od. H3), 7.46 (AA', 4H, Phenyl), 7.38 - 7.35 (AA'BB', 4H, H9 u. H10), 7.30 (AA', 4H, Phenyl), 7.21 (BB', 4H, Phenyl), 7.08 (AA', 8H, H23 od. H24), 6.86 (BB', 8H, H24 od. H23), 6.81 (BB', 4H, Phenyl), 3.79 (s, 12H, OCH₃)

¹³C-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂): δ = 157.0, 149.4, 149.3, 147.4, 147.06, 147.04, 140.5, 132.8, 132.6, 132.2, 131.1, 130.2, 130.1, 127.6, 127.2, 125.9, 125.6, 124.6, 124.4, 119.2, 118.8, 115.2, 114.1, 90.1, 88.2, 55.8

EI-MS (high resolution, PI): ber.: m/z = 1076.4302, gef.: m/z = 1076.4319, Δ = 1.6 ppm

7.2.6 Polymerisierbare Triarylaminderivate

7.2.6.1 *N,N'*-Bis(3-(4-(*N,N'*-diphenylamino)phenyl)ethinylphenyl)-*N,N'*-diphenyl-1,4-phenylendiamin (**27**)



Synthese nach *AAV4*.

Ansatzgröße: *N,N'*-Bis(3-bromphenyl)-*N,N'*-diphenyl-1,4-phenylendiamin:

	200 mg	351 μmol
<i>N,N</i> -Diphenyl- <i>N</i> -(4-ethinylphenyl)amin:	208 mg	772 μmol
$\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{Cl}_2$:	4.0 mg	11 μmol
P^tBu_3 :	4.3 mg	21 μmol
Kupfer(I)-iodid:	1.3 mg	7.0 μmol
Diisopropylamin:	0.12 ml	0.84 mmol
Dioxan abs.:	5 ml	

Die Reinigung erfolgt durch Flash-Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether als Laufmittel. Das Rohprodukt wird anschließend aus Dichlormethan/Methanol umgefällt.

Summenformel: $\text{C}_{70}\text{H}_{50}\text{N}_4$ (947.19)

Ausbeute: 180 mg (190 μmol , 54 %) bräunlicher Feststoff

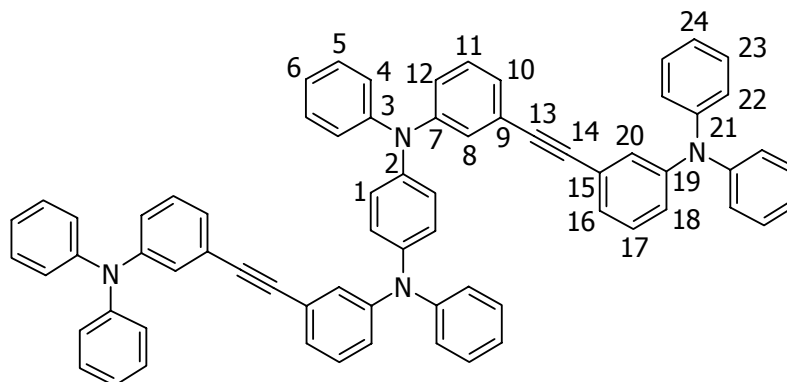
Schmp.: 134 °C (Zers.)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.32 (AA', 4H, H16 od. H17), 7.30 - 7.26 (12H), 7.23 - 7.20 (4H), 7.13 - 7.01 (22H), 7.02 (s, 4H, H1), 6.95 (BB', 4H, H17 od. H16)

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CD_2Cl_2): δ = 148.44, 148.42, 147.9, 147.5, 143.3, 132.8, 129.8, 129.7, 129.6, 126.2, 126.0, 125.7, 125.5, 124.8, 124.6, 124.0, 123.6, 123.4, 122.4, 116.1, 90.0, 88.7

Elementaranalyse: ber.: C 88.76, H 5.32, N 5.92, gef.: C 88.96, H 5.64, N 5.73

7.2.6.2 *N,N'*-Bis(3-(3-(*N'',N''*-diphenylamino)phenyl)ethinylphenyl)-*N,N'*-diphenyl-1,4-phenylendiamin (**28**)



Synthese nach *AAV4*.

Ansatzgröße: *N,N'*-Bis(3-bromphenyl)-*N,N'*-diphenyl-1,4-phenylendiamin:

	189 mg	351 μmol
<i>N,N</i> -Diphenyl- <i>N</i> -(3-ethinylphenyl)amin:	208 mg	772 μmol
$\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{Cl}_2$:	4.0 mg	11 μmol
P^tBu_3 :	4.3 mg	21 μmol
Kupfer(I)-iodid:	1.3 mg	7.0 μmol
Diisopropylamin:	0.12 ml	0.84 mol
Dioxan abs.:	5 ml	

Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Aluminiumoxid (neutral, Akt. V) mit Petrolether als Laufmittel. Anschließend wird das Rohprodukt aus Dichlormethan/Methanol umgefällt.

Summenformel: $\text{C}_{70}\text{H}_{50}\text{N}_4$ (947.19)

Ausbeute: 173 mg (183 μmol , 52 %) bräunlicher Feststoff

Schmp.: 120 °C (Zers.)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.29 - 7.24$ (12H), $7.22 - 7.17$ (8H), $7.13 - 7.01$ (26 H), 6.98 (s, 4H, H1)

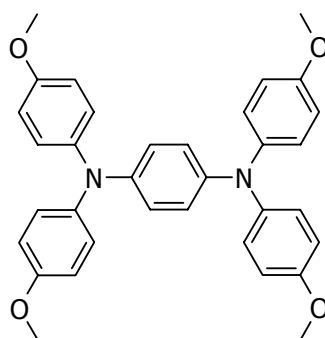
$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 148.5, 148.4, 147.89, 147.86, 143.2, 129.72, 129.72$ (sh), $129.64, 129.64$ (sh), 126.6, 126.3, 126.0, 125.9, 125.8, 124.9, 124.6, 124.4, 124.3, 124.2, 124.0, 123.6, 123.4, 89.5, 89.4

EI-MS (high resolution, PI): ber.: $m/z = 946.4035$, gef.: $m/z = 946.4016$, $\Delta = 2.0$ ppm

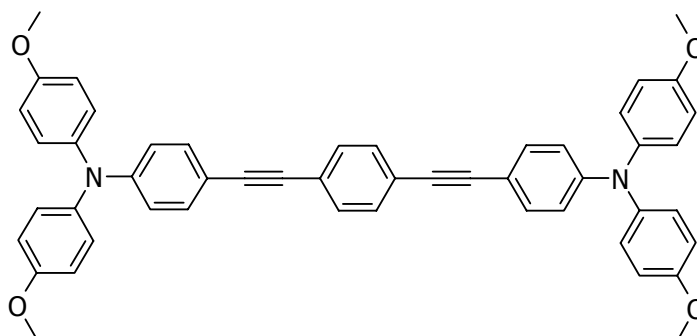
7.3 Sonstige Verbindungen

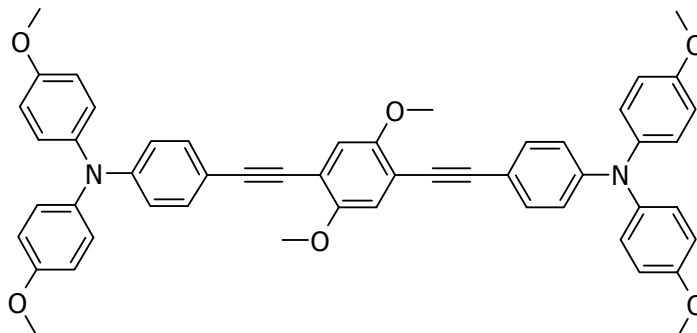
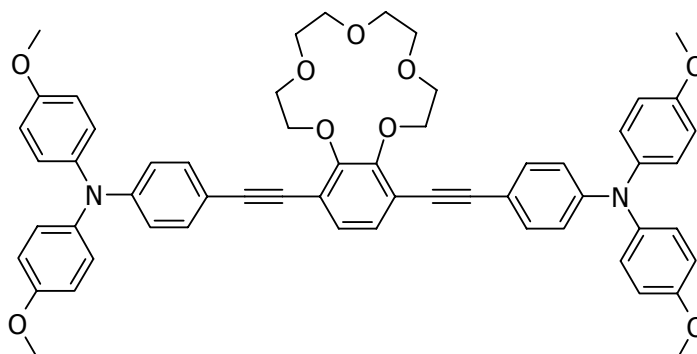
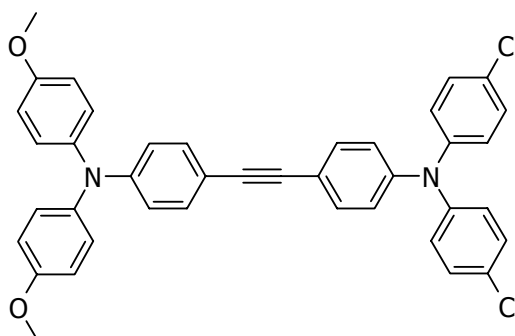
Folgende Verbindungen wurden bereits von Gilbert Nöll synthetisiert und teilweise spektroskopisch und elektrochemisch charakterisiert.^[8] Für weitergehende Untersuchungen wurden mir die vorhandenen Daten bzw. die Verbindungen freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

7.3.1 *N,N,N',N'*-Tetra(4-methoxyphenyl)-1,4-phenyldiamin (1)

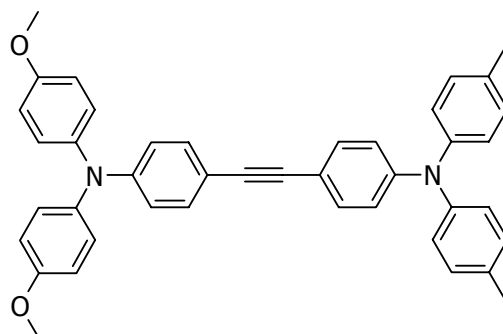


7.3.2 1,4-Bis(4-(*N,N*-di(4-methoxyphenyl)amino)phenylethynyl)benzol (5)



7.3.3 1,4-Bis(4-(*N,N*-di(4-methoxyphenyl)amino)phenylethynyl)-2,5-dimethoxybenzol (10)**7.3.4 3,6-Bis(4-(*N,N*-di(4-methoxyphenyl)amino)phenylethynyl)benzo-15-krone-5 (11)****7.3.5 *N,N*-Di(4-chlorophenyl)-*N',N'*-di(4-methoxyphenyl)-4,4'-tolandiamin (21)**

7.3.6 *N,N*-Di(4-methoxyphenyl)-*N',N'*-di(4-methylphenyl)-4,4'-tolandiamin (22)



7.4 Daten der Röntgenstrukturanalyse

Röntgenstruktur von 2

Durch Eindampfen einer Lösung in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ bei Raumtemperatur konnte von **2** ein Kristall für die Röntgenstrukturanalyse gezüchtet werden. Untersucht wurde ein Zwillings. Zur Bestimmung der Elementarzelle wurden diejenigen Reflexe mit dem Programm RLATT gelöscht, die durch den aufgewachsenen Kristall verursacht wurden. Die einzelnen Runs wurden anschließend mit dieser resultierenden Matrix integriert.

Triklin, Raumgruppe: $P\bar{1}$; Dimension der Elementarzelle: $a = 9.986(4) \text{ \AA}$, $b = 16.333(7) \text{ \AA}$, $c = 19.364(8) \text{ \AA}$, $\alpha = 101.062(7)^\circ$, $\beta = 93.063(8)^\circ$, $\gamma = 90.053(7)^\circ$; $V = 3095(2) \text{ \AA}^3$; $Z = 4$, berechnete Dichte: $\rho = 1.250 \text{ g/cm}^3$; Kristallgröße: $0.2 \text{ mm} \times 0.15 \text{ mm} \times 0.15 \text{ mm}$; Scanbereich: $1.07^\circ < \theta < 25.07^\circ$; Anzahl der gesammelten Reflexe: 59752, davon unabhängig: 10949; Goodness-of-fit für F^2 : 1.281; $R1 = 0.1242$, $wR2 = 0.3017$ für $I > 2\sigma(I)$; $R1 = 0.1283$, $wR2 = 0.3039$ für alle Reflexe; minimale und maximale Restelektronendichte: $-0.440/0.495 \text{ e\AA}^{-3}$; die Absorptionskorrektur erfolgte numerisch.

Tabelle 10-1: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der asymmetrischen Einheit von **2**. $U(\text{eq})$ ist als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors definiert.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> (eq)
C(1)	-244(6)	9456(3)	8665(3)	39(1)
C(2)	-246(6)	9709(3)	8014(3)	38(1)
C(3)	675(5)	9409(3)	7535(3)	32(1)
C(4)	1648(5)	8824(3)	7687(2)	25(1)
C(5)	1637(5)	8558(3)	8345(3)	25(1)
C(6)	653(5)	8878(3)	8823(3)	32(1)

C(7)	2572(5)	7937(3)	8491(2)	26(1)
C(8)	3410(5)	7595(3)	7983(3)	28(1)
C(9)	3447(6)	7868(3)	7336(3)	31(1)
C(10)	2605(5)	8492(3)	7187(3)	26(1)
C(11)	3432(5)	9032(3)	9790(3)	27(1)
C(12)	3639(5)	9615(3)	10413(3)	28(1)
C(13)	3319(5)	9414(3)	11042(3)	28(1)
C(14)	2810(6)	8624(3)	11050(3)	35(1)
C(15)	2559(6)	8061(3)	10425(3)	36(1)
C(16)	2885(5)	8251(3)	9785(3)	27(1)
C(17)	2844(5)	6799(3)	9132(2)	26(1)
C(18)	3957(6)	6551(3)	9492(3)	38(1)
C(19)	4205(6)	5708(4)	9440(3)	47(2)
C(20)	3351(6)	5122(3)	9040(3)	44(2)
C(21)	2238(6)	5359(3)	8684(3)	38(1)
C(22)	1984(6)	6210(3)	8740(3)	32(1)
C(23)	1879(5)	7535(3)	5763(3)	27(1)
C(24)	1961(5)	6941(3)	5145(3)	29(1)
C(25)	2936(6)	7017(3)	4680(3)	35(1)
C(26)	3825(6)	7678(3)	4826(3)	38(1)
C(27)	3753(6)	8263(3)	5442(3)	36(1)
C(28)	2792(5)	8206(3)	5913(3)	29(1)
C(29)	3834(5)	10066(3)	7176(3)	28(1)
C(30)	4262(5)	10890(3)	7215(3)	30(1)
C(31)	3989(6)	11277(3)	6651(3)	37(1)
C(32)	3274(7)	10853(4)	6065(3)	49(2)
C(33)	2825(7)	10044(3)	6035(3)	46(2)
C(34)	3117(5)	9642(3)	6595(3)	28(1)
C(35)	7757(5)	6517(3)	7781(3)	29(1)
C(36)	8669(6)	7119(3)	7680(3)	31(1)
C(37)	8619(5)	7417(3)	7042(3)	29(1)
C(38)	7702(5)	7120(3)	6513(3)	26(1)
C(39)	6701(5)	6523(3)	6604(3)	26(1)
C(40)	6744(5)	6225(3)	7254(3)	28(1)
C(41)	5728(6)	5658(3)	7353(3)	35(1)
C(42)	4764(6)	5389(4)	6844(3)	45(1)
C(43)	4736(6)	5666(4)	6200(3)	45(1)
C(44)	5677(5)	6230(3)	6091(3)	34(1)
C(45)	6946(5)	8826(3)	6333(3)	31(1)
C(46)	7082(6)	9685(3)	6439(3)	37(1)

C(47)	8106(6)	10038(3)	6128(3)	32(1)
C(48)	8972(5)	9533(3)	5717(3)	30(1)
C(49)	8843(5)	8666(3)	5626(3)	31(1)
C(50)	7829(5)	8308(3)	5930(3)	28(1)
C(51)	8482(5)	6089(3)	5225(3)	27(1)
C(52)	7941(5)	6875(3)	5225(3)	28(1)
C(53)	7586(6)	7076(3)	4579(3)	38(1)
C(54)	7780(6)	6542(3)	3960(3)	39(1)
C(55)	8317(5)	5754(3)	3964(3)	29(1)
C(56)	8669(5)	5533(3)	4596(3)	27(1)
C(57)	8835(6)	4898(3)	7849(3)	30(1)
C(58)	8144(6)	5336(3)	8386(3)	32(1)
C(59)	7744(8)	4936(4)	8911(3)	53(2)
C(60)	8020(7)	4100(4)	8880(4)	54(2)
C(61)	8671(6)	3653(3)	8321(3)	36(1)
C(62)	9105(6)	4051(3)	7807(3)	33(1)
C(63)	8925(6)	6713(4)	9592(3)	38(1)
C(64)	8991(6)	7271(4)	10220(3)	43(1)
C(65)	8066(6)	7912(3)	10341(3)	36(1)
C(66)	7106(6)	7986(3)	9829(3)	36(1)
C(67)	7042(6)	7418(3)	9194(3)	32(1)
C(68)	7956(6)	6771(3)	9073(3)	33(1)
C(69)	2871(10)	3679(4)	8601(5)	79(3)
C(70)	3752(6)	10793(3)	11690(3)	40(1)
C(71)	2317(7)	5727(3)	3937(3)	47(2)
C(72)	8753(6)	4397(3)	3296(3)	38(1)
C(73)	7324(7)	9114(4)	11118(3)	54(2)
C(74)	9605(8)	2350(4)	7791(4)	59(2)
C(75)	9093(7)	11293(3)	5920(3)	46(2)
C(76)	5385(8)	12461(4)	7137(4)	59(2)
N(1)	7835(5)	6198(2)	8418(2)	38(1)
N(2)	7688(5)	7422(2)	5866(2)	30(1)
N(3)	2583(5)	7673(2)	9148(2)	30(1)
N(4)	2680(5)	8797(2)	6554(2)	31(1)
O(1)	8198(5)	8422(3)	10993(2)	49(1)
O(2)	8889(5)	2821(2)	8338(2)	50(1)
O(3)	8445(4)	5257(2)	3310(2)	35(1)
O(4)	8150(5)	10902(2)	6272(2)	49(1)
O(5)	3080(5)	6470(2)	4053(2)	47(1)
O(6)	4380(5)	12080(2)	6629(2)	50(1)
O(7)	3477(4)	9939(2)	11690(2)	37(1)

O(8) 3700(6) 4299(3) 9031(3) 70(2)

Röntgenstruktur von 3

Verbindung **3** wurde durch Eindampfen einer Lösung in CD₂Cl₂ im NMR-Probenröhrchen bei Zimmertemperatur kristallisiert.

Monoklin, Raumgruppe: P2₁/n; Dimension der Elementarzelle: $a = 11.1633(18)$ Å, $b = 10.7657(18)$ Å, $c = 13.605(2)$ Å, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 90.146(3)^\circ$; $V = 1635.0(3)$ Å³; $Z = 2$, berechnete Dichte: $\rho = 1.285$ g/cm³; Kristallgröße: 0.4 mm × 0.2 mm × 0.2 mm; Scanbereich: $2.36^\circ < \theta < 25.57^\circ$; Anzahl der gesammelten Reflexe: 12080, davon unabhängig: 3044; Goodness-of-fit für F²: 1.062; R1 = 0.0506, wR2 = 0.1214 für I > 2σ(I); R1 = 0.0582, wR2 = 0.1263 für alle Reflexe; minimale und maximale Restelektronendichte: -0.175/0.176 eÅ⁻³; die Absorptionskorrektur erfolgte numerisch.

Tabelle 10-2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) der asymmetrischen Einheit von **3**. $U(\text{eq})$ ist als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors definiert.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
C1	9467(2)	1852(2)	3886(1)	44(1)
C2	8849(2)	1069(2)	3240(2)	58(1)
C3	9457(2)	263(2)	2637(2)	60(1)
C4	10698(2)	226(2)	2633(1)	52(1)
C5	11318(2)	994(2)	3267(2)	55(1)
C6	10701(2)	1782(2)	3895(1)	51(1)
C7	7670(2)	2509(2)	4814(1)	37(1)
C8	7317(2)	1335(2)	5125(1)	44(1)
C9	6156(2)	1115(2)	5423(1)	44(1)
C10	5320(1)	2063(2)	5432(1)	35(1)
C11	5667(2)	3234(2)	5147(2)	46(1)
C12	6835(2)	3449(2)	4836(1)	47(1)
C13	9440(1)	3865(2)	4739(1)	41(1)
C14	9592(1)	4796(2)	4027(1)	41(1)
C15	9197(2)	4637(2)	3030(1)	45(1)
C16	9345(2)	5554(2)	2356(1)	48(1)
C17	9870(2)	6703(2)	2621(1)	49(1)
C18	10259(2)	6898(2)	3558(1)	46(1)
C19	10150(1)	5954(2)	4288(1)	41(1)
C20	12481(2)	623(3)	1962(2)	88(1)

C21	3279(2)	2640(2)	5674(2)	63(1)
N1	8862(1)	2722(2)	4488(1)	44(1)
O1	11211(1)	586(2)	1977(1)	62(1)
O2	4187(1)	1741(1)	5730(1)	47(1)

Röntgenstruktur von 17

Verbindung **17** wurde durch Eindampfen einer Lösung in CH₂Cl₂/MeOH bei Raumtemperatur kristallisiert.

Monoklin, Raumgruppe: P2₁/c; Dimension der Elementarzelle: $a = 8.3516(19) \text{ \AA}$, $b = 30.307(7) \text{ \AA}$, $c = 9.825(2) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 92.697(4)^\circ$; $V = 2484.1(10) \text{ \AA}^3$; $Z = 4$, berechnete Dichte: $\rho = 1.290 \text{ g/cm}^3$; Kristallgröße: $0.2 \text{ mm} \times 0.2 \text{ mm} \times 0.2 \text{ mm}$; Scanbereich: $1.34^\circ < \theta < 25.58^\circ$; Anzahl der gesammelten Reflexe: 43467, davon unabhängig: 4627; Goodness-of-fit für F²: 1.048; R1 = 0.0366, wR2 = 0.0961 für $I > 2\sigma(I)$; R1 = 0.0399, wR2 = 0.0984 für alle Reflexe; minimale und maximale Restelektronendichte: $-0.217/0.167 \text{ e\AA}^{-3}$; die Absorptionskorrektur erfolgte numerisch.

Tabelle 10-3: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der asymmetrischen Einheit von **17**. $U(\text{eq})$ ist als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors definiert.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
C1	4710(2)	8818(1)	5789(2)	45(1)
C2	3477(2)	8682(1)	4941(1)	40(1)
C3	5846(2)	8510(1)	6338(1)	43(1)
C4	5733(2)	8077(1)	6001(1)	36(1)
C5	4466(1)	7919(1)	5105(1)	30(1)
C6	3299(1)	8229(1)	4580(1)	31(1)
C7	4299(1)	7474(1)	4734(1)	28(1)
C8	2987(1)	7350(1)	3870(1)	28(1)
C9	1886(1)	7688(1)	3396(1)	30(1)
C10	584(1)	7566(1)	2476(1)	38(1)
C11	383(2)	7142(1)	2064(1)	41(1)
C12	1443(2)	6807(1)	2559(1)	38(1)
C13	2705(1)	6908(1)	3427(1)	33(1)
C14	5495(1)	7137(1)	5241(1)	28(1)
C15	6923(1)	7069(1)	4594(1)	32(1)
C16	7993(1)	6743(1)	5020(1)	32(1)
C17	7674(1)	6473(1)	6132(1)	27(1)

C18	6278(1)	6556(1)	6826(1)	30(1)
C19	5212(1)	6880(1)	6372(1)	31(1)
C20	10009(1)	5993(1)	5738(1)	30(1)
C21	11569(1)	6082(1)	6165(1)	31(1)
C22	12843(1)	5916(1)	5463(1)	31(1)
C23	12540(1)	5665(1)	4303(1)	30(1)
C24	10971(1)	5587(1)	3838(1)	38(1)
C25	9719(1)	5748(1)	4559(1)	38(1)
C26	8536(1)	5907(1)	7807(1)	30(1)
C27	7912(2)	5485(1)	7814(1)	35(1)
C28	7764(2)	5255(1)	9025(1)	35(1)
C29	8244(1)	5455(1)	10244(1)	30(1)
C30	8884(1)	5878(1)	10243(1)	32(1)
C31	9024(1)	6104(1)	9033(1)	32(1)
C32	7679(2)	4816(1)	11557(2)	50(1)
C33	15325(2)	5565(1)	3982(2)	49(1)
N1	2042(1)	8114(1)	3746(1)	33(1)
N2	8713(1)	6135(1)	6542(1)	37(1)
O1	13707(1)	5484(1)	3538(1)	40(1)
O2	8127(1)	5268(1)	11504(1)	39(1)

Röntgenstruktur von 24

Verbindung **24** wurde durch Eindampfen einer Lösung in CH₂Cl₂/MeOH bei Raumtemperatur kristallisiert.

Triklin, Raumgruppe: $P\bar{1}$; Dimension der Elementarzelle: $a = 9.773(4)$ Å, $b = 13.210(5)$ Å, $c = 15.502(6)$ Å, $\alpha = 65.971(6)^\circ$, $\beta = 86.341(6)^\circ$, $\gamma = 69.669(6)^\circ$; $V = 1707.0(11)$ Å³; $Z = 2$, die Elementarzelle enthält vier Moleküle Methanol, wobei jeweils zwei Methanolköle vermutlich eine Wasserstoffbrücke zu jeweils einem Acridinstickstoffatom ausbilden, die Orientierung der übrigen beiden Methanolköle ist dagegen nicht fest, wodurch sich die schlechten wR2-Werte für die Verfeinerung der Röntgenstruktur erklären lassen, berechnete Dichte: $\rho = 1.258$ g/cm³; Kristallgröße: 0.2 mm × 0.2 mm × 0.2 mm; Scanbereich: $1.44^\circ < \theta < 25.12^\circ$; Anzahl der gesammelten Reflexe: 28823, davon unabhängig: 6050; Goodness-of-fit für F²: 1.138; R1 = 0.1167, wR2 = 0.3641 für $I > 2\sigma(I)$; R1 = 0.1437, wR2 = 0.3771 für alle Reflexe; minimale und maximale Restelektronendichte: -0.433/0.881 eÅ⁻³; die Absorptionskorrektur erfolgte numerisch.

Tabelle 10-4: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) der asymmetrischen Einheit von **24**. $U(\text{eq})$ ist als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors definiert.

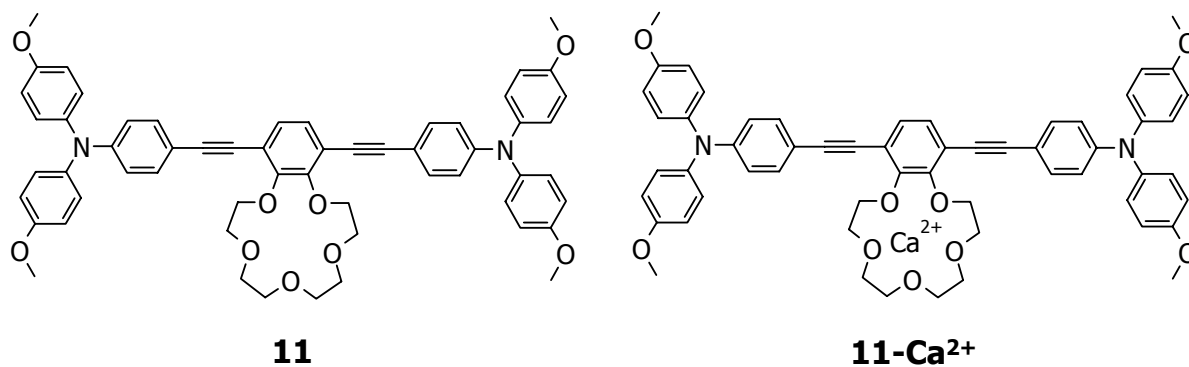
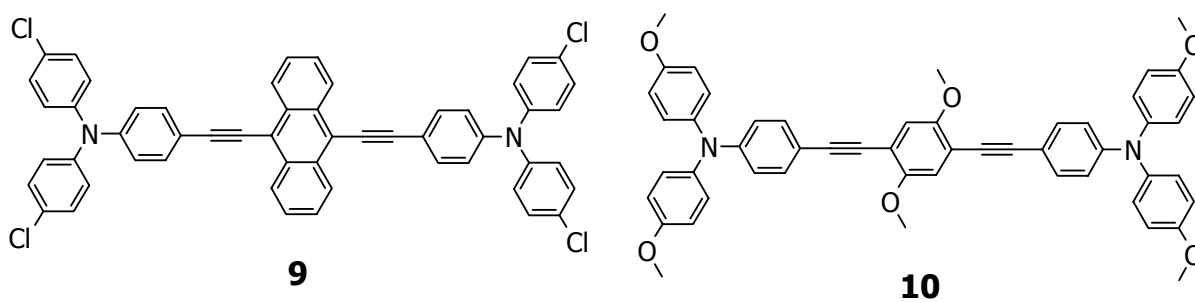
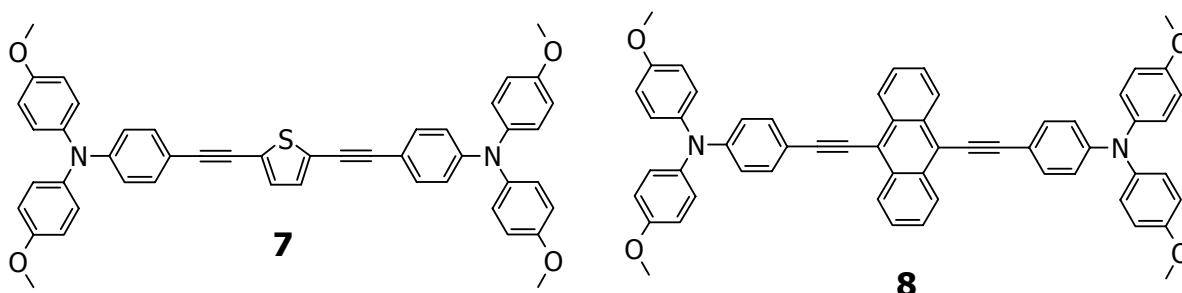
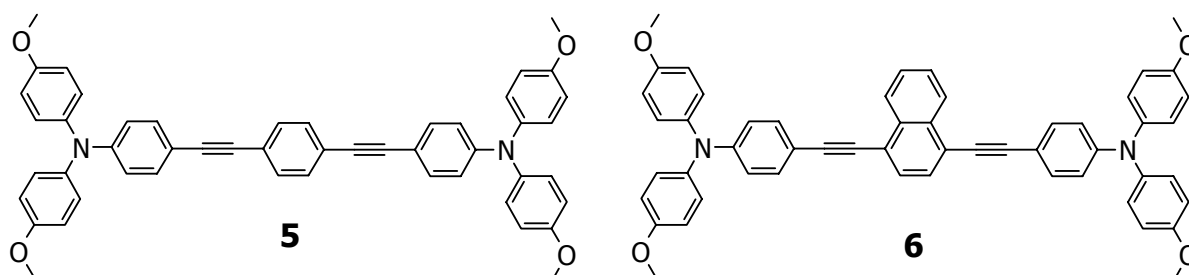
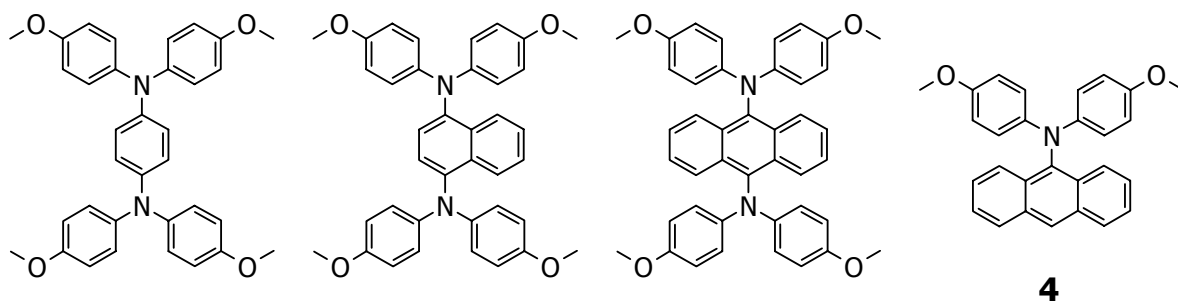
	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(1)	7437(7)	-1606(6)	-4939(5)	43(2)
C(2)	6990(7)	-821(6)	-4484(5)	41(2)
C(3)	7544(6)	-1163(5)	-3586(4)	35(1)
C(4)	8600(6)	-2314(5)	-3082(4)	33(1)
C(5)	9099(6)	-3086(5)	-3566(4)	33(1)
C(6)	8456(7)	-2702(6)	-4490(4)	38(1)
C(7)	9232(6)	-2719(5)	-2151(4)	34(1)
C(8)	10341(6)	-3837(5)	-1754(4)	33(1)
C(9)	10783(7)	-4513(5)	-2310(4)	37(1)
C(10)	11940(8)	-5643(6)	-1916(5)	48(2)
C(11)	12599(8)	-6078(6)	-1034(5)	56(2)
C(12)	12149(7)	-5423(6)	-475(5)	48(2)
C(13)	11056(6)	-4348(6)	-824(4)	41(2)
C(14)	8735(6)	-1961(5)	-1611(4)	31(1)
C(15)	9711(7)	-1581(6)	-1325(5)	43(2)
C(16)	9265(7)	-865(7)	-843(5)	50(2)
C(17)	7808(6)	-518(6)	-620(4)	36(1)
C(18)	6836(6)	-922(5)	-887(4)	31(1)
C(19)	7299(6)	-1631(5)	-1379(4)	32(1)
C(22)	6621(6)	1475(5)	920(4)	31(1)
C(23)	6710(6)	882(5)	1903(4)	31(1)
C(24)	6379(6)	1492(5)	2475(4)	34(1)
C(25)	5930(6)	2721(5)	2088(4)	32(1)
C(26)	5836(6)	3321(5)	1091(4)	35(1)
C(27)	6181(6)	2714(5)	525(4)	34(1)
C(28)	6264(6)	2796(5)	3602(4)	32(1)
C(29)	7764(6)	2268(5)	3796(4)	32(1)
C(30)	8432(7)	1737(6)	4711(4)	39(1)
C(31)	7565(7)	1769(6)	5456(4)	39(1)
C(32)	6082(8)	2280(6)	5273(4)	44(2)
C(33)	5416(7)	2791(6)	4364(5)	43(2)
C(34)	4423(6)	4461(5)	2379(4)	35(1)
C(35)	3114(7)	4668(6)	1939(5)	43(2)
C(36)	1961(7)	5737(6)	1716(5)	55(2)
C(37)	2105(9)	6592(6)	1952(6)	59(2)
C(38)	3381(9)	6406(7)	2373(6)	64(2)
C(39)	4547(8)	5352(6)	2591(5)	53(2)
C(40)	-335(13)	7768(10)	1751(9)	112(4)

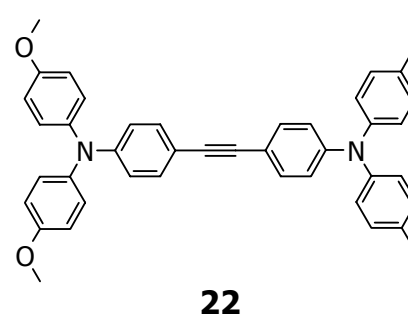
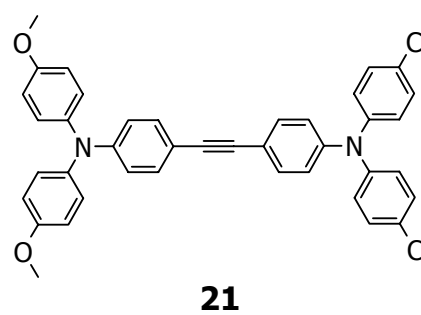
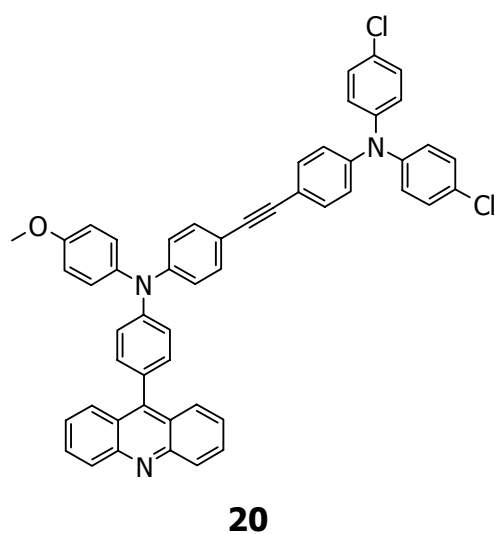
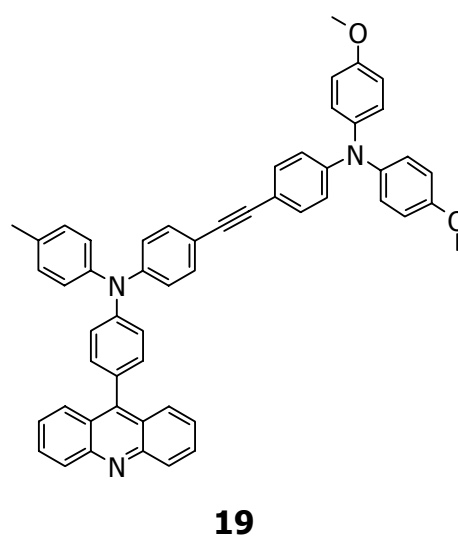
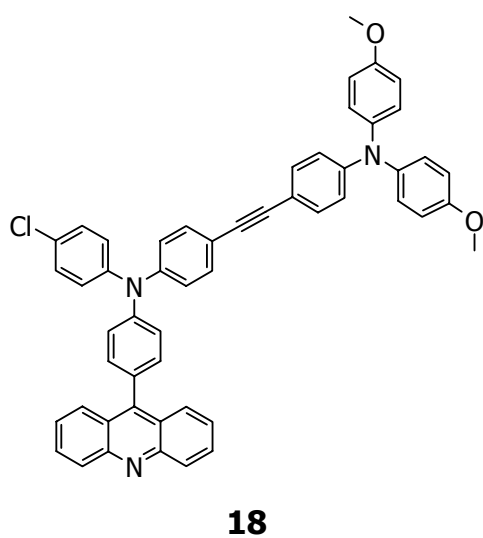
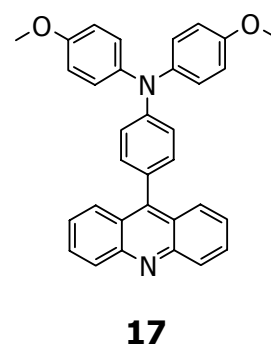
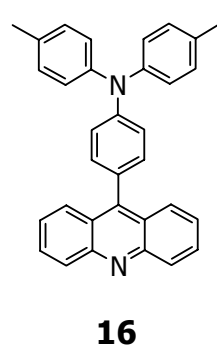
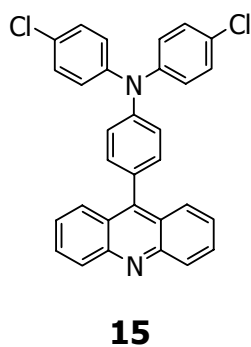
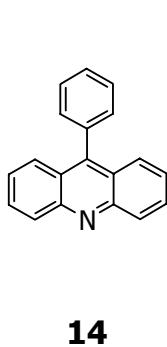
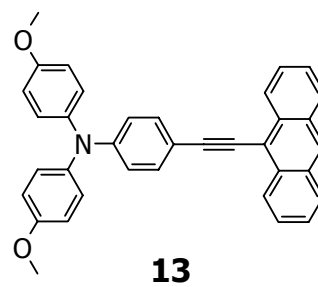
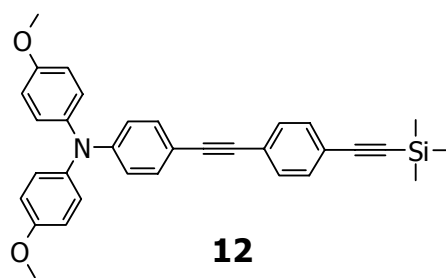
C(41)	9644(11)	855(11)	6573(6)	102(4)
N(1)	10160(6)	-4154(4)	-3185(4)	37(1)
N(2)	5601(5)	3358(4)	2654(4)	38(1)
O(1)	1009(7)	7678(6)	1773(6)	106(3)
O(2)	8106(6)	1302(5)	6383(3)	61(1)
C(46)	7339(7)	225(6)	-109(5)	41(2)
C(47)	6991(6)	818(6)	334(5)	39(1)
O(9)	6862(6)	7960(4)	3183(4)	61(1)
O(10)	1665(7)	4432(4)	5837(4)	70(2)
C(50)	5857(9)	8154(7)	2483(5)	62(2)
C(51)	2233(12)	5149(8)	5078(7)	86(3)

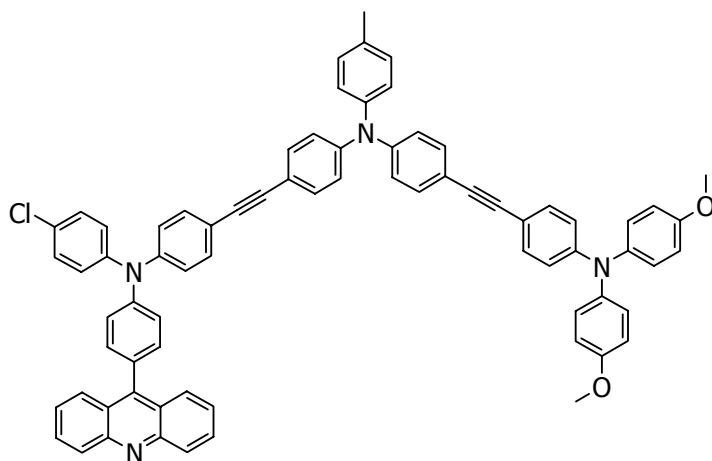
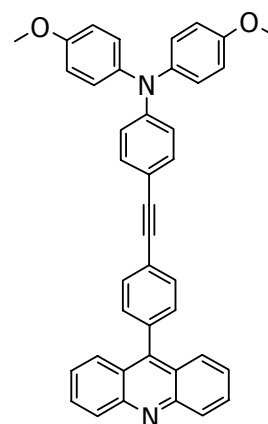
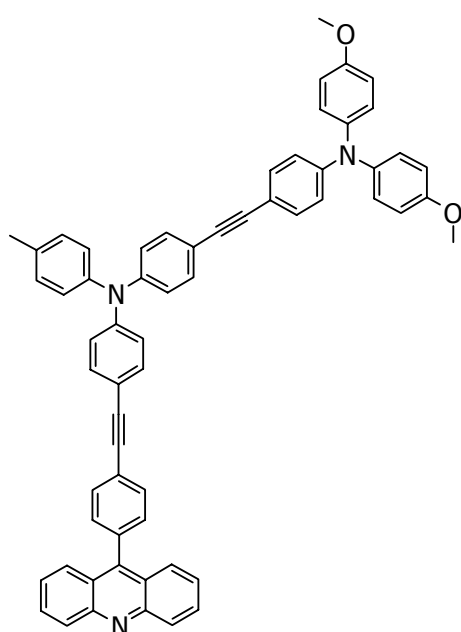
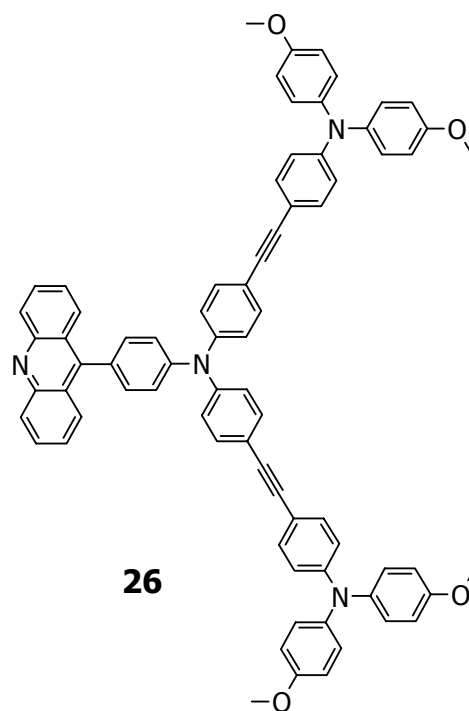
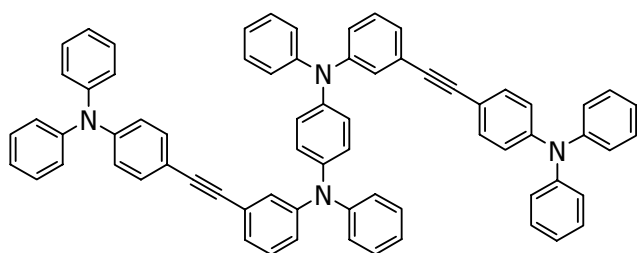
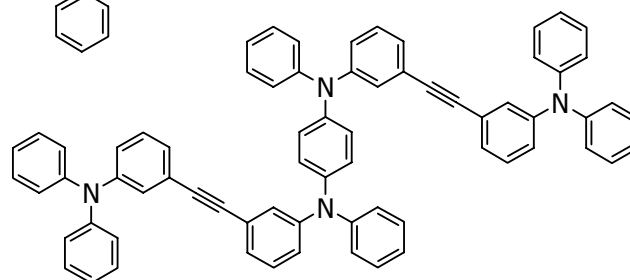
7.5 Literatur

- [1] J. N. Demas, G. A. Crosby, *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 991.
- [2] R. Carlier, J. Simonet, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1988**, *5*, 831.
- [3] H. Kiesele, *Anal. Chem.* **1980**, *52*, 2230.
- [4] J. Salbeck, *Dissertation*, Universität Regensburg, **1988**.
- [5] M. Rudolph, S. W. Feldberg, *DigiSim 3.03a*, Bioanalytical Systems Inc., West Lafayette, IN, USA, **1994-2000**.
- [6] J. Salbeck, *Diplomarbeit*, Universität Regensburg, **1985**.
- [7] J. Salbeck, *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 2169.
- [8] G. Nöll, *Dissertation*, Universität Regensburg, **2001**.
- [9] Autorenkollektiv, *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1988**.
- [10] J. F. Hartwig, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2154.
- [11] J. F. Hartwig, *Synlett* **1997**, 329.
- [12] T. Yamamoto, M. Nishiyama, Y. Koie, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2367.
- [13] M. Nishiyama, T. Yamamoto, Y. Koie, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 617.
- [14] S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis* **1980**, 627.
- [15] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467.
- [16] T. Hundertmark, A. F. Littke, S. L. Buchwald, G. C. Fu, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1729.
- [17] T. W. Greene, P. G. M. Wuts, *Protective Groups in Organic Synthesis, 2nd Edition*, John Wiley & Sons, New York, **1991**.
- [18] M. G. Steinmetz, C. Yu, L. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 932.
- [19] S. Anderson, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4706.
- [20] G. Y. Li, G. Zheng, A. F. Noonan, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 8677.

-
- [21] M. M. Chen, A. F. D'Adamo, R. I. Walter, *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 2721.
- [22] W. Goodall, J. A. G. Williams, *Chem. Commun.* **2001**, 2514.
- [23] S. C. Creason, J. Wheeler, R. F. Nelson, *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 4440.
- [24] E. Grimley, D. H. Collum, E. G. Alley, B. Layton, *Org. Magn. Reson.* **1981**, 15, 296.
- [25] R. J. Bushby, D. R. McGill, K. M. Ng, N. Taylor, *Perkin Trans. 2* **1997**, 1405.
- [26] G. Nöll, *Diplomarbeit*, Universität Regensburg, **1998**.
- [27] A. E. Dunstan, J. A. Stubbs, *Chem. Ber.* **1906**, 39, 2402.
- [28] A. Bernthsen, *Chem. Ber.* **1883**, 16, 767.
- [29] A. Bernthsen, *Liebigs Ann. Chem.* **1884**, 224, 1.
- [30] C. W. N. Cumper, R. F. A. Ginman, A. I. J. Vogel, *J. Chem. Soc.* **1962**, 4518.

8 Formeltafel



**23****24****25****26****27****28**

Summary

In this work electron transfer processes in systems containing triphenylamine redox centres were studied by spectroscopic and electrochemical as well as spectroelectrochemical methods.

In the first part of this work bistriarylamine systems in analogy to *N,N,N',N'*-tetra(4-methoxyphenyl)-1,4-phenylenediamine (**1**) were investigated. The radical cations of the studied compounds show broad and especially in the case of **1** highly asymmetric intervalence charge transfer absorptions that are typical for the mixed valence systems. The analysis of these IVCT bands according to *Hush* and a modified model related to the vibronic coupling theory shows that by substitution of the central phenylene spacer with naphthalene (**2**) or anthracene (**3**) respectively steric hindrance is increased. At the same time the *Marcus* reorganisational energy λ decreases by increasing the size of the spacer's π -system. In general all three studied systems show very similar behaviour which can be seen from the relation of the energy of the IVCT band maximum to twice the value of the electronic coupling element. Especially within the modified vibronic coupling model this relation is very close to 1 for **1**⁺, **2**⁺ and **3**⁺ which suggests that all three systems lie very near the *Robin-Day* class II to III borderline.

Furthermore bistriarylamine systems connected via a 1,4-diethynylphenylene spacer have been investigated. Variation of the central spacer unit (1,4-diethynylphenylene (**5**), 1,4-diethynyl-naphthalene (**6**), 1,4-diethynyl-2,5-dimethoxyphenylene (**10**)) allows for the stepwise decrease of the energy of a bridge oxidised state relative to the energy of states where the radical cation is localised at a triarylamine redox centre. The implied electron transfer processes could be described by a three state model with two independent electron transfer coordinates. In the case of electron deficient spacers like in **5**⁺ electron transfer proceeds via a superexchange mechanism. With electron rich dimethoxy substituted bridges (**10**⁺) electron transfer occurs via superexchange as well as by a hopping mechanism. In systems containing a 9,10-diethynylanthracene spacer the bridge oxidised state is energetically favoured over the states with an oxidised triphenylamine redox centre.

In the second part directed electron transfer processes were studied in redox cascades and dendrimers based on triarylamine redox centres. The possibility to modify the redox potential of triphenylamine centres with substituents allows for the synthesis of cascades containing a specific redox potential gradient. Within a cascade which constitutes of an acridine fluorophore, a 4-chloro substituted triphenylamine as well as a 4-methoxy substituted triphenylamine redox

centre (**18**) it is possible to obtain a charge separated state after excitation of the acridine chromophore in polar solvents as has been shown by time dependent fluorescence measurements as well as transient absorption investigations. The lifetime of the charge separated state can be increased dramatically by enlargement of the redox cascade with a further triphenylamine redox centre. In contrast no charge separation over the whole cascade could be observed in non-polar solvents. Also no charge separation occurs in **20** (a cascade containing acridine, a 4-methoxy substituted triphenylamine and a 4-chloro substituted amine redox centre) because here the redox potential gradient is directed contrary to **18**.

In the third part of this work electrochemically polymerisable systems containing 1,4-phenylenediamine units and unsubstituted and triphenylamines were studied. The properties of the doped redox active polymers are dominated by the *p*-phenylenediamine and benzidine substructures, a fact that can be explained mainly by the very weak interaction of the single redox centres. Electrochemical impedance measurements show an increase of the conductance of the doped polymer films. Charge transfer probably proceeds via hopping between the *p*-phenylenediamine and benzidine units.

Publikationen

A model system for flavoenzyme activity - binding of flavin and modulation of its redox potentials through coordination to a Lewis-acidic azamacrocyclic zinc(II) complex, B. König, M. Pelka, R. Reichenbach-Klinke, J. Schelter, J. Daub, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 2297.

Bridge-mediated hopping or superexchange electron-transfer processes in bis(triarylamine) systems, C. Lambert, G. Nöll, J. Schelter, *Nat. Mater.* **2002**, 1, 69.

Photoinduced electron transfer processes along triarylamine redox cascades, C. Lambert, J. Schelter, T. Fiebig, D. Mank, A. Trifonov, in Vorbereitung.

From valence trapped to valence delocalised by bridge state modification: evaluation of coupling matrix elements in three level systems based on bis(triarylamine) radical cations, C. Lambert, S. Amthor, J. Schelter, in Vorbereitung.

Lebenslauf

Name: Jürgen Schelter
geboren am: 06. Dezember 1973 in Weiden i. d. Opf.
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig

Hochschulausbildung

seit 01/2000 Dokorarbeit bei Prof. Dr. C. Lambert am Institut für Organische Chemie
der Universität Würzburg
01 - 09/1999 Diplomarbeit bei Prof. Dr. J. Daub am Institut für Organische Chemie der
Universität Regensburg
10/1996 - 09/1999 Hauptstudium der Chemie, Universität Regensburg
10/1994 - 09/1996 Grundstudium der Chemie, Universität Regensburg

Schulausbildung

09/1985 - 07/1994 Kepler-Gymnasium in Weiden i. d. Opf.
09/1984 - 07/1985 Teilhauptschule Pirk/Schirmitz
09/1980 - 07/1984 Josef-Faltenbacher Schule Pirk (Grundschule)

Berufserfahrung

01/2000 - 11/2003 Angestellter am Institut für Organische Chemie der Universität
Würzburg

Würzburg, den

Danksagung

Nicht zuletzt sei all denen gedankt, die großen Anteil am Gelingen dieser Arbeit hatten:

Herrn Dr. M. Grüne, Frau E. Ruckdeschel und Frau H. Herold, für die Einweisung in die NMR-Geräte und die Aufnahme von NMR-Spektren.

Herrn C.-P. Kneis, für die „gewissenhafte“ Durchführung der Elementaranalysen, die doch manchmal zu recht lustigen Ergebnissen geführt hat. Aber was soll's, spätestens nach der fünften Abgabe haben die Werte ja gepaßt.

Frau Dr. G. Lange und Herrn F. Dadrich, für die Aufnahme der Massenspektren und die Bestimmung der exakten Massen.

Herrn Dr. K. Mayer, Herrn W. Söllner und Herrn J. Kiermaier in der Zentralen Analytik der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Universität Regensburg, für die Bestimmung der exakten Masse in einigen schwierigen Fällen.

Herrn Dr. T. Fiebig, Frau D. Mank und Herrn A. Trifonov für die Messung von Transientenabsorptionsspektren, ohne die manche meiner Ergebnisse nur halb so viel wert gewesen wären.

Allen Angestellten des Instituts für organische Chemie, vor allem *Herrn Dr. Behr, Herrn Dr. Stadler, Frau Kempf, Frau Wilhelm, Frau Dreher, Herrn Ludwig, Herrn Müller, Herrn Heilmann, Herrn Wendinger und Herrn Brunner*.

Besonderer Dank gebührt natürlich allen Mitgliedern des Arbeitskreis Lambert für das entspannte Arbeitsklima, sowie die lustigen Grillfeiern im Sommer und die sonstigen Abfüll- und Freßaktionen. Danke auch für die großzügige Versorgung des Arbeitskreises mit Kuchen.

Gilbert Nöll, für die Einweisung in die Cyclovoltammetrie und Spektroelektrochemie und das Video von Deinem Zieleinlauf beim Regensburg-Marathon.

Volker Kriegisch, dem heimlichen Chef dieses Arbeitskreises, für die Messung meiner Röntgenstrukturen und für den Einblick in die Welt der Ammoniten, Urpferdchen und versteinerten Hölzer. Und auch für das Photo der solvatochromen Fluoreszenz.

Stephan Amthor, für die hervorragende Weinprobe und damit eine Reise in absolutes Neuland für einen totalen Laien in Sachen Wein. Danke auch für die Verbesserung des Programms zum Fit der Emissionsspektren.

Rainer Stahl, für die Kopie von Jagged Alliance 2 und das damit verbundene endlose Geballer mit schallgedämpften Scharfschützengewehren aus dem Hinterhalt und für zahlreiche Diskussionen über das Leben eines gelbhäutigen Familienvaters („D’oh!“). Und natürlich für die Optimierung von Lösungsmitteltrocknungsverfahren für die Cyclovoltammetrie und für so manches Gramm an Leitsalz.

Der guten Seele unseres Arbeitskreises, *Roswitha Scheblein*, für all die kleinen und großen Dinge, ohne die der AK wohl als Saustall enden würde.

Kristina Hartner, für die Bestimmung vieler Schmelzpunkte.

Unserem stets skeptischen ehemaligen Lehramtskandidaten *Marco Holzappel*, der sich nun doch besonnen hat und lieber promoviert als in einer „Verwahranstalt“ zu enden, für die nette und sehr angenehme Zeit im Labor.

Dirk Rausch („Good news everyone!“), der es tatsächlich geschafft hat, seine Diplomarbeit innerhalb von zwei Wochen zu schreiben (Hast Du dafür „Timestop“ benutzt?), auch wenn mich (und andere) das Korrekturlesen seiner Arbeit beinahe zur Verzweiflung gebracht hätte (ist nicht böse gemeint). Vielen Dank für die Fußball- und Rollenspielabende, und natürlich die Skatrunden.

Barbara Geiß, für die Organisation von so mancher Fete, die oft in einem schlimmen Besäufnis endete und für’s heimbringen, falls ich mal wieder nicht geradeaus gehen konnte. Und natürlich auch für’s Zocken (Lotto, Skat, Baldur’s Gate). Übrigens sind Deine Käseplatten toll gemacht.

Unserer neuen Lehrämterin *Simone Krakert* (Du mußt noch viel lernen!), für die erheiternden Gespräche über so manches sonderbare Verhalten einzelner AK-Mitglieder.

Sascha Heckmann, für den etwas anderen Blick auf das Verhältnis von Männern und Frauen und auch sonst für den großen Unterhaltungsfaktor. Manche Verhaltensformen sind wirklich amüsan („uh uh uh uh uh!“).

Thomas Pfeuffer (AK Würthner), dem es an diesem AK wohl viel besser gefallen würde, für diverse Skatrunden und einige Stunden in den „Forgotten Realms“.

Alexander Murso (AK Stalke), für die Hilfe beim Lösen und bei der Verfeinerung der Röntgenstrukturen.

Dank gilt auch allen, die sich gegen Ende dieser Arbeit dazu bereit erklärt haben, das eine oder andere Kapitel dieser Arbeit Korrektur zu lesen.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und der *Volkswagen-Stiftung* danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Den größten Dank hat natürlich meine Familie verdient, ohne deren Unterstützung ich nie so weit gekommen wäre.

Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, daß ich die Dissertation „Elektronentransferprozesse in gemischtvalenten Systemen, Redoxkaskaden und Polymeren auf Basis von Triarylaminredoxzentren“ selbständig angefertigt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ich erkläre außerdem, daß diese Dissertation weder in gleicher oder anderer Form bereits in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegen hat.

Ich habe früher außer den mit dem Zulassungsgesuch urkundlich vorgelegten Graden keine weiteren akademischen Grade erworben oder zu erwerben versucht.

Würzburg, den

Jürgen Schelter

*So eine Arbeit wird eigentlich nie fertig, man muß sie für
fertig erklären, wenn man nach Zeit und Umständen das
möglichste getan hat.*

Johann Wolfgang von Goethe (1749-1832, Dichter)

Nicht Kunst und Wissenschaft allein,

Geduld will bei dem Werke sein.

Johann Wolfgang von Goethe (1749-1832, Dichter)