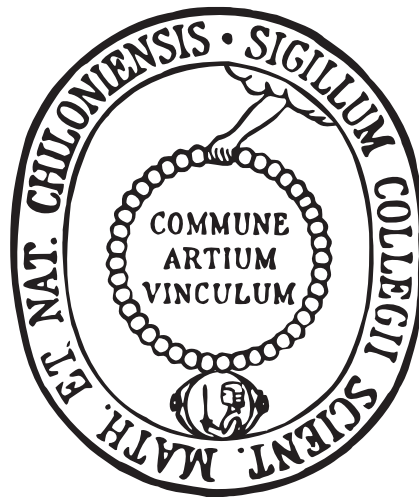


**Schaltbare Moleküle auf Oberflächen -
das Plattform-Konzept**



Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von
Jens Kubitschke

Kiel
2010

Referent: Prof. Dr. R. Herges

Korreferent: Prof. Dr. U. Lüning

Tag der mündlichen Prüfung: 14.12.2010

Zum Druck genehmigt: 14.12.2010

gez. Prof. Dr. L. Kipp, Dekan

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von
Prof. Dr. Rainer Herges
am Otto-Diels-Institut für Organische Chemie
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
in der Zeit von Dezember 2006 bis Dezember 2010 angefertigt.

Teile dieser Arbeit entstanden unter Kooperation im
Sonderforschungsbereich 677 „Funktion durch Schalten“
und wurden veröffentlicht:

B. Baisch, D. Raffa, U. Jung, O. M. Magnussen, C. Nicolas, J. Lacour, J. Kubitschke,
R. Herges, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 442-443.

S. Kuhn, B. Baisch, U. Jung, T. Johannsen, J. Kubitschke, R. Herges,
O. Magnussen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 4481-4487.

J. Kubitschke, C. Näther, R. Herges, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, *26*, 5041-5055.

Hiermit erkläre ich, Jens Kubitschke, an Eides statt, dass ich die vorliegende Doktorarbeit selbständig und nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt habe. Die Arbeit ist nach Inhalt und Form, abgesehen von der Beratung durch meinen Betreuer, durch mich eigenständig erarbeitet und verfasst worden. Die Arbeit entstand unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft. Die Dissertation wird ausschließlich an dieser Stelle zur Promotion vorgelegt. Es wurde noch kein früherer Promotionsversuch von mir unternommen.

Kiel, 15.12.2010

.....
Jens Kubitschke

In liebender Erinnerung an
Erwin Kubitschke und
Elfriede Kubitschke

“There’s plenty of room at the bottom.”

Richard Feynman

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Rainer Herges. Er gab mir die Möglichkeit an diesem interessanten Thema zu arbeiten, hat mir in vielen anregenden Diskussionen zu neuen Ideen verholfen und mich stets in allen Belangen unterstützt.

Die in dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse wären ohne eine Vielzahl an Kooperationen nicht möglich gewesen.

Vor allem der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Olaf Magnussen sei hier sehr herzlich für die enge Zusammenarbeit gedankt: Sonja Kuhn und Belinda Baisch für die STM-Messungen, Olena Filinova für die SPR-Messungen und insbesondere Dr. Ulrich Jung für eine Vielzahl an verschiedenen Messungen, die Beantwortung vieler Fragen und die Durchsicht dieser Arbeit.

Kathrin Barbe und Prof. Dr. Andreas Terfort sei gedankt für die IRRAS- und Ellipsometrie-Messungen sowie die schöne Zeit in Frankfurt.

Stefanie Winkler und Prof. Dr. Christof Wöll gilt der Dank für die Untersuchungen mittels thermischer Desorptionsspektroskopie.

Dr. Vladimir Zaporojtchenko und Dr. Thomas Strunskus aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Franz Faupel sei gedankt für die XPS-Messungen.

Für die Röntgenstrukturanalysen danke ich PD Dr. Christian Näther.

Der Massenspektrometrie- und der NMR-Abteilung danke ich für die Aufnahme zahlreicher Spektren und die gute Zusammenarbeit.

Dem technischen Personal des Instituts für Anorganische Chemie sei gedankt für die Messung der Elementaranalysen und der Raman-Spektren.

Bei meinem Arbeitskreis möchte ich mich für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die freundschaftliche Zusammenarbeit bedanken. Gleiches gilt auch für die anderen Arbeitskreise des Instituts. Es war wirklich eine schöne Zeit und hat immer sehr viel Spaß gemacht.

Ich danke meinen zahlreichen OCF-Praktikanten, insbesondere meinen OCF-3 Praktikanten Steffen Thies, Franziska Otte, Björn Lottes und Sandra Ulrich.

Dr. Dennis Stoltenberg und Dr. Torsten Winkler danke ich für die Behebung jeglicher Computerprobleme.

Meiner gesamten Familie danke ich für ihre langjährige Unterstützung.

Meiner Freundin Janine Ackermann danke ich für ihr Verständnis und die

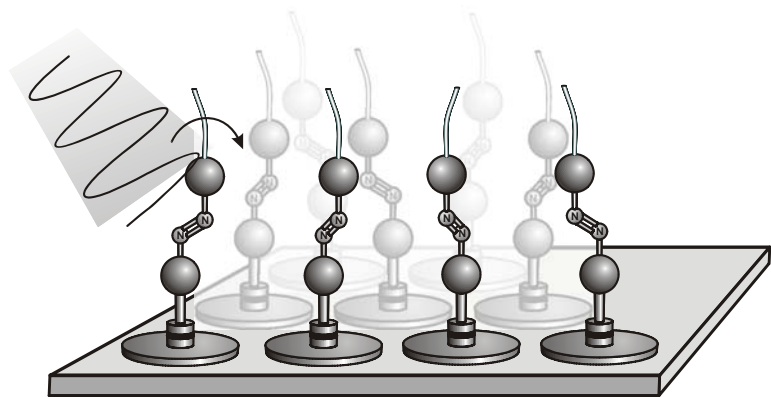
willkommenen Abwechslungen während der Zusammenstellung dieser Arbeit.

Für die Durchsicht dieser Arbeit danke ich Sandra Ulrich, Dr. Ulrich Jung, Dr. Dennis Stoltenberg und Dr. Torsten Winkler.

Kurzdarstellung

Im Rahmen dieser Arbeit konnte ein vollständig neues Konzept zur Funktionalisierung von Goldoberflächen mit schaltbaren Molekülen realisiert werden. Azobenzole, als Prototyp schaltbarer Moleküle, benötigen für die lichtinduzierte *trans/cis*-Isomerisierung auf Oberflächen einen gewissen Freiraum, damit der Schaltprozess stattfinden kann. Bei Verwendung von alkanthioolfunktionalisierten Azobenzolen bilden sich zwar wohlgeordnete, selbstorganisierende Monoschichten (SAMs) aus, jedoch ist der Schaltprozess aufgrund der dichten Packung der Moleküle in der Monoschicht sterisch gehindert. Um dies zu vermeiden, wurde das Plattform-Konzept entwickelt.

Triazatrianguleniumionen wurden als raumgreifende, molekulare Plattformen verwendet, die hexagonal geordnete Monoschichten auf Au(111) bilden. In Lösung lassen sich diese Kationen



leicht durch Angriff eines Nukleophils am zentralen C-Atom funktionalisieren. Es wurde eine Vielzahl an azobenzolsubstituierten Derivaten synthetisiert und ihr Schaltverhalten in Lösung untersucht. Auf Oberflächen bilden diese Derivate ebenfalls wohlgeordnete, hexagonale Monoschichten aus. Dabei stehen die Azobenzol-Substituenten senkrecht zur Ebene und in einem wohldefinierten intermolekularen Abstand zueinander. Durch Variation der Länge der Seitenketten der Plattform kann dieser Abstand eingestellt werden und ist mehr als ausreichend, um den Schaltprozess zu gewährleisten.

Neben STM-Aufnahmen konnten die gebildeten Monoschichten mittels IRRAS-, SERS-, Ellipsometrie- und XPS-Messungen sowie thermischer Desorptionsspektroskopie (TDS) eindeutig charakterisiert werden. Letzteres zeigt, dass die substituierten Triazatriangulene sogar stärker auf der Oberfläche gebunden sind als die bekannten Alkanthiole. Das Schalten auf Oberflächen konnte mittels Cyclovoltammetrie und SPR-Messungen nachgewiesen werden, was verdeutlicht, dass das Plattform-Konzept in der Tat praktikabel ist.

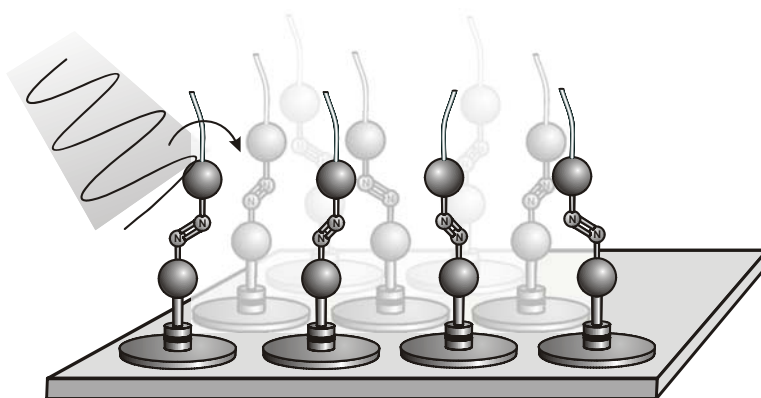
Fernziel der Untersuchungen ist der gerichtete Transport nanoskopischer Teilchen auf Oberflächen mittels Licht. Erste Messungen dieser Art werden zurzeit durchgeführt.

Abstract

In the course of this thesis a completely new concept for the functionalization of gold surfaces with switchable molecules has been developed.

Azobenzenes, as the prototype of switchable molecules, need a certain amount of free volume for the light-induced *trans/cis*-isomerization to take place. Using alkanethiol-substituted azobenzenes, self-assembled monolayers (SAMs) are formed, but the switching process is sterically hindered due to the dense packing. To avoid this problem, a “platform concept” was developed.

Triazatriangulenium ions are used as a large molecular platform, which forms hexagonally ordered monolayers on Au(111). In solution, these cations are easily functionalized by nucleophilic attack at the



central C atom. A multitude of azobenzene-substituted derivatives was synthesized and the switching process in solution was investigated. On gold surfaces, these derivatives also form hexagonally ordered monolayers. The azobenzene substituents are standing perpendicular to the surface and in a well-defined distance to each other. By changing the length of the side chains of the platform, these intermolecular distances can be tuned in such a way that there is sufficient free volume for switching.

In addition to STM measurements, the monolayers were precisely characterized by IRRAS, SERS, ellipsometry and XPS measurements as well as by thermal desorption spectroscopy. The latter experiments showed that the interaction between substituted triazatriangulenes and the gold surface is even stronger than for alkane thiols.

The switching process on surfaces was investigated by cyclic voltammetry and SPR measurements, and the results prove the practicability of the platform concept.

The final aim of the investigations is to observe a directed motion of nanoscopic particles on surfaces using light as the energy source. Preliminary experiments are under way.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Molekulare Motoren und Maschinen	1
1.2	Gerichtete Bewegung auf Oberflächen	1
1.3	Azobenzol als molekularer Schalter	3
1.4	Schaltbare Moleküle auf Oberflächen	5
2	Aufgabenstellung	8
3	Plattformen für die Bildung von SAMs	11
3.1	Triangulene	11
3.2	Synthese der Triazatriangulene	13
3.3	SAMs von TATA-Ionen auf Goldoberflächen	21
3.4	Synthese neuer Plattformen	23
3.4.1	Synthese von langkettigen TATA-Salzen	24
3.4.2	Synthese von TATA-Salzen mit funktionalisierten Seitenketten	24
3.4.3	Synthese von TATA-Salzen mit aromatischen Seitenketten	27
3.4.4	Synthese einer Pyridin-Plattform	30
3.4.5	Synthese von oxaverbrückten Plattformen	32
4	Synthese neuer Azobenzole	37
5	Funktionalisierung von TATA-Plattformen	43
5.1	Synthese von ethinylsubstituierten Plattformen	43
5.2	Synthese von phenylethinylsubstituierten Plattformen	44
5.3	Synthese von azobenzolsubstituierten Plattformen	46
5.4	Direkte Anbindung an die TATA-Plattform	49
5.5	Synthese von triarylamin- und phenothiazinfunktionalisierten Triazatriangulenen	53
5.6	Röntgenstrukturanalyse von zwei 12c-substituierten TATA-Derivaten	54
6	Schalten in Lösung	57
7	Oberflächenanalytik	62
7.1	Rastertunnelmikroskopie (STM)	62
7.2	Oberflächenverstärkte Raman-Streuung (SERS)	66
7.3	Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS)	70
7.4	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	73

7.5	Cyclovoltammetrie (CV)	77
7.6	Ellipsometrie.....	79
7.7	Kontaktwinkelmessungen.....	81
7.8	UV/Vis-Spektroskopie	83
7.9	SAMDI-TOF Massenspektrometrie	85
7.10	Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS).....	85
8	Schalten auf Oberflächen	89
8.1	Nachweis der <i>trans/cis</i> -Isomerisierung mittels Cyclovoltammetrie (CV).....	90
8.2	Nachweis der <i>trans/cis</i> -Isomerisierung mittels Oberflächenplasmonenresonanz-Spektroskopie (SPR)	93
9	Molekulare Drähte und Schalter	96
9.1	Synthese zweifach TATA-substituierter Moleküle für die Untersuchung der Leitfähigkeit.....	96
9.2	Röntgenstrukturanalyse eines zweifach TATA-substituierten Azobenzol-Derivates	100
10	Zusammenfassung und Ausblick.....	102
11	Experimenteller Teil	112
11.1	Verwendete Geräte und Materialien.....	112
11.1.1	NMR-Spektroskopie	112
11.1.2	Massenspektrometrie.....	112
11.1.3	IR-Spektroskopie.....	113
11.1.4	UV/Vis-Spektroskopie	113
11.1.5	Elementaranalysen	113
11.1.6	Röntgenstrukturanalyse	113
11.1.7	Chromatographie	113
11.1.8	Ultraschallgerät	114
11.1.9	UV-Lampen und Bandpassfilter	114
11.1.10	Kontaktwinkelmessungen	114
11.1.11	Gold-Substrate	114
11.1.12	Verwendete Chemikalien und Lösungsmittel	114
11.2	Synthesen der Plattformen.....	115
11.2.1	Synthese von Tris(2,6-dimethoxyphenyl)methanol (7).....	115
11.2.2	Synthese von Tris(2,6-dimethoxyphenyl)carbeniumtetrafluorborat (8)	116

11.2.3	Synthese von 4,8,12-Tri- <i>n</i> -propyl-4,8,12-triazatriangulenium-tetrafluorborat (4b)	117
11.2.4	Synthese von 4,8,12-Tri- <i>n</i> -hexyl-4,8,12-triazatriangulenium-tetrafluorborat (4c)	118
11.2.5	Synthese von 4,8,12-Tri- <i>n</i> -octyl-4,8,12-triazatriangulenium-tetrafluorborat (4d)	119
11.2.6	Synthese von 4,8,12-Tri- <i>n</i> -dodecyl-4,8,12-triazatriangulenium-tetrafluorborat (19)	120
11.2.7	Synthese von 4,8,12-Tris(3-hydroxypropyl)-4,8,12-triazatrianguleniumtetrafluorborat (20)	121
11.2.8	Synthese von 10-(2-Diethylaminoethyl)-9-(2,6-dimethoxyphenyl)-1,8-dimethoxy-9,10-dihydroacridin (22)	123
11.2.9	Synthese von 10-Benzyl-9-(2,6-dimethoxyphenyl)-1,8-dimethoxy-9,10-dihydroacridin (23)	124
11.2.10	Synthese von 4,8,12-Tris-(3-phenylpropyl)-4,8,12-triazatrianguleniumtetrafluorborat (24)	125
11.2.11	Synthese von 4,8-Diphenyl-4,8-diaza-12-oxatriangulenium-tetrafluorborat (25)	127
11.2.12	Synthese von Tris(2,6-difluorphenyl)methanol (27)	128
11.2.13	Synthese von 4,8,12-Triphenyl-4,8,12-triazatriangulenium-tetrafluorborat (29)	130
11.2.14	Synthese von 3,5-Dimethoxypyridin (32)	131
11.2.15	Synthese von Tris(3,5-dimethoxypyridin-4-yl)methanol (33)	132
11.2.16	Synthese von Tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)methanol (37)	133
11.2.17	Synthese von Tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)carbenium-tetrafluorborat (38)	134
11.2.18	Synthese von Tris(4-diethylamin-2,6-dimethoxyphenyl)carbenium-tetrafluorborat (39)	135
11.2.19	Synthese von 2,6,10-Tris(diethylamin)-4,8,12-trioxatriangulenium-tetrafluorborat (40)	136
11.2.20	Synthese von 2,6,10-Tris(diethylamin)-4,8-di- <i>n</i> -octyl-4,8-diaza-12-oxatrianguleniumtetrafluorborat (39)	137
11.3	Synthese der Azobenzole	139
11.3.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV-1) zur Synthese von	

	trimethylsilylethynylsubstituierten Azobenzolen	139
11.3.2	Synthese von (<i>E</i>)-4-Iodazobenzol (44).....	139
11.3.3	Synthese von (<i>E</i>)-1-Phenyl-2-(4-(3-hydroxy-3-methyl-1-butynyl)-phenyl)diazen (46)	140
11.3.4	Synthese von 4-((Trimethylsilyl)ethynyl)anilin (50).....	141
11.3.5	Synthese von (<i>E</i>)-1-Phenyl-2-(4-((trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)-diazen (49)	142
11.3.6	Synthese von (<i>E</i>)-1-Phenyl-2-(4-ethynylphenyl)diazen (47).....	143
11.3.7	Synthese von (<i>E</i>)-1-(4-Iodphenyl)-2-(4-((trimethylsilyl)ethynyl)-phenyl)diazen (54)	145
11.3.8	Synthese von (<i>E</i>)-4-((4-((Trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)diazenyl)-benzonnitril (55)	146
11.3.9	Synthese von (<i>E</i>)-1-(4-Methylphenyl)-2-(4-((trimethylsilyl)ethynyl)-phenyl)diazen (56)	148
11.3.10	Synthese von (<i>E</i>)-1-(4-(Trifluormethyl)phenyl)-2-(4-((trimethylsilyl)-ethynyl)phenyl)diazen (57).....	149
11.3.11	Synthese von (<i>E</i>)-1-(4-Hexylphenyl)-2-(4-((trimethylsilyl)ethynyl)-phenyl)diazen (58)	150
11.3.12	Synthese von (<i>E</i>)-1-(3,5-Dimethylphenyl)-2-(4-((trimethylsilyl)-ethynyl)phenyl)diazen (58).....	152
11.3.13	Synthese von (<i>E</i>)-1-(3,5-Di- <i>tert</i> -butylphenyl)-2-(4-((trimethylsilyl)-ethynyl)phenyl)diazen (60).....	153
11.3.14	Synthese von 1-Methoxy-4-nitrobenzol (67)	154
11.3.15	Synthese von 1-([D ₃]-Methoxy)-4-nitrobenzol (68).....	155
11.3.16	Synthese von 4-Methoxyanilin (62)	156
11.3.17	Synthese von 4-([D ₃]-Methoxy)anilin (63).....	156
11.3.18	Synthese von (<i>E</i>)-1-(4-Methoxyphenyl)-2-(4-((trimethylsilyl)ethynyl)-phenyl)diazen (64)	157
11.3.19	Synthese von (<i>E</i>)-1-(4-([D ₃]-Methoxy)-phenyl)-2-(4-((trimethylsilyl)-ethynyl)phenyl)diazen (65).....	159
11.3.20	Synthese von 4-Iod-4'-nitrobiphenyl (70)	160
11.3.21	Synthese von 4-Amino-4'-iodbiphenyl (71)	161
11.3.22	Synthese von 4-Amino-4'-((trimethylsilyl)ethynyl)biphenyl (72).....	162
11.3.23	Synthese von (<i>E</i>)-1-Phenyl-2-(4-(4-((trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)-	

phenyl)diazen (73)	163
11.4 Synthese der 12c-funktionalisierten TATA-Plattformen.....	165
11.4.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV-2) zur Synthese von azobenzolsubstituierten Triazatriangulenen	165
11.4.2 Synthese von 12c-Ethynyl-4,8,12-tri- <i>n</i> -propyl-4,8,12-triaza- triangulen (76b).....	165
11.4.3 Synthese von 12c-Ethynyl-4,8,12-tri- <i>n</i> -octyl-4,8,12-triazatriangulen (76d)	167
11.4.4 Synthese von 12c-Phenylethynyl-4,8,12-tri- <i>n</i> -propyl-4,8,12-triaza- triangulen (78b).....	168
11.4.5 Synthese von 12c-Phenylethynyl-4,8,12-tri- <i>n</i> -octyl-4,8,12-triaza- triangulen (78d).....	170
11.4.6 Synthese von 4-((Trimethylsilyl)ethynyl)benzonnitril (80).....	171
11.4.7 Synthese von 12c-(4-Cyanophenyl)ethynyl-4,8,12-tri- <i>n</i> -octyl-4,8,12- triazatriangulen (81d)	172
11.4.8 Synthese von (<i>E</i>)-12c-(4-(Phenyldiazenyl)phenyl)ethynyl-4,8,12-tri- <i>n</i> -propyl-4,8,12-triazatriangulen (82b).....	174
11.4.9 Synthese von (<i>E</i>)-12c-(4-(Phenyldiazenyl)phenyl)ethynyl-4,8,12-tri- <i>n</i> -octyl-4,8,12-triazatriangulen (82d)	175
11.4.10 Synthese von (<i>E</i>)-12c-(4-(4-Iodphenyldiazenyl)phenyl)ethynyl- 4,8,12-tri- <i>n</i> -propyl-4,8,12-triazatriangulen (83b).....	177
11.4.11 Synthese von (<i>E</i>)-12c-(4-(4-Iodphenyldiazenyl)phenyl)ethynyl- 4,8,12-tri- <i>n</i> -octyl-4,8,12-triazatriangulen (83d).....	178
11.4.12 Synthese von (<i>E</i>)-12c-(4-(4-Cyanophenyldiazenyl)phenyl)ethynyl- 4,8,12-tri- <i>n</i> -propyl-4,8,12-triazatriangulen (84b).....	180
11.4.13 Synthese von (<i>E</i>)-12c-(4-(4-Cyanophenyldiazenyl)phenyl)ethynyl- 4,8,12-tri- <i>n</i> -octyl-4,8,12-triazatriangulen (84d).....	182
11.4.14 Synthese von (<i>E</i>)-12c-(4-(4-Methylphenyldiazenyl)phenyl)ethynyl- 4,8,12-tri- <i>n</i> -octyl-4,8,12-triazatriangulen (85d).....	184
11.4.15 Synthese von (<i>E</i>)-12c-(4-(4-(Trifluormethyl)phenyldiazenyl)- phenyl)ethynyl-4,8,12-tri- <i>n</i> -octyl-4,8,12-triazatriangulen (86d).....	186
11.4.16 Synthese von (<i>E</i>)-12c-(4-(4-Hexylphenyldiazenyl)phenyl)ethynyl- 4,8,12-tri- <i>n</i> -propyl-4,8,12-triazatriangulen (87b).....	188
11.4.17 Synthese von (<i>E</i>)-12c-(4-(4-Hexylphenyldiazenyl)phenyl)ethynyl-	

4,8,12-tri- <i>n</i> -octyl-4,8,12-triazatriangulen (87d)	190
11.4.18 Synthese von (<i>E</i>)-12c-(4-(4-Methoxyphenyldiazenyl)phenyl)-ethinyl-4,8,12-tri- <i>n</i> -octyl-4,8,12-triazatriangulen (88d)	192
11.4.19 Synthese von (<i>E</i>)-12c-(4-(4-([D ₃]-Methoxy)phenyldiazenyl)phenyl)-ethinyl-4,8,12-tri- <i>n</i> -octyl-4,8,12-triazatriangulen (89d)	194
11.4.20 Synthese von (<i>E</i>)-12c-(4-(3,5-Dimethylphenyldiazenyl)phenyl)-ethinyl-4,8,12-tri- <i>n</i> -propyl-4,8,12-triazatriangulen (90b)	196
11.4.21 Synthese von (<i>E</i>)-12c-(4-(3,5-Di- <i>tert</i> -butylphenyldiazenyl)phenyl)-ethinyl-4,8,12-tri- <i>n</i> -propyl-4,8,12-triazatriangulen (91b)	197
11.4.22 Synthese von (<i>E</i>)-12c-(4-(3,5-Di- <i>tert</i> -butylphenyldiazenyl)phenyl)-ethinyl-4,8,12-tri- <i>n</i> -octyl-4,8,12-triazatriangulen (91d)	199
11.4.23 Synthese von (<i>E</i>)-12c-(4-(4-(Phenyldiazenyl)phenyl)phenyl)-ethinyl-4,8,12-tri- <i>n</i> -octyl-4,8,12-triazatriangulen (92d)	201
11.4.24 Synthese von 12c-Phenyl-4,8,12-tri- <i>n</i> -propyl-4,8,12-triazatriangulen (94b)	202
11.4.25 Synthese von 12c-Phenyl-4,8,12-tri- <i>n</i> -octyl-4,8,12-triazatriangulen (94d)	204
11.4.26 Synthese von <i>N</i> -(Diphenylmethylen)-4-bromanilin (98)	205
11.4.27 Synthese von 4-Trimethylsilylanilin (99)	206
11.4.28 Synthese von (<i>E</i>)-1-Phenyl-2-(4-(trimethylsilyl)phenyl)diazen (100)	207
11.4.29 Synthese von 12c-(4-((<i>N,N</i> -Bis(4-chlorphenyl)-4-aminophenyl)-ethinyl)-2,5-dipropoxyphenyl)ethinyl-4,8,12-tri- <i>n</i> -octyl-4,8,12-triazatriangulen (102)	209
11.4.30 Synthese von 12c-(4-((10- <i>n</i> -Butyl-10H-phenothiazin-3-yl)ethinyl)-2,5-dipropoxyphenyl)ethinyl-4,8,12-tri- <i>n</i> -octyl-4,8,12-triazatriangulen (104)	211
11.5 Belichtungen azobenzolsubstituierter TATA-Derivate	213
11.6 Synthese molekularer Drähte	214
11.6.1 Synthese von 4,4'-Bis((trimethylsilyl)ethinyl)biphenyl (108)	214
11.6.2 Synthese von 4,4'-Bis((4,8,12-tri- <i>n</i> -octyl-4,8,12-triazatriangulen-12c-yl)ethinyl)biphenyl (109)	215
11.6.3 Synthese von (<i>E</i>)-1,2-Bis(4-iodphenyl)diazen (110)	216
11.6.4 Synthese von (<i>E</i>)-1,2-Bis(4-((trimethylsilyl)ethinyl)phenyl)diazen (111)	217

11.6.5	Synthese von (<i>E</i>)-1,2-Bis(4-((4,8,12-tri- <i>n</i> -octyl-4,8,12-triazatriangulen-12c-yl)ethinyl)phenyl)diazen (112)	219
12	Anhang	221
12.1	Abkürzungsverzeichnis	221
12.2	Röntgenstrukturanalysen	223
12.2.1	12c-Phenylethinyl-4,8,12-tri- <i>n</i> -propyl-4,8,12-triazatriangulen (78b) ..	223
12.2.2	12c-Phenyl-4,8,12-tri- <i>n</i> -propyl-4,8,12-triazatriangulen (94b)	230
12.2.3	(<i>E</i>)-1,2-Bis(4-((4,8,12-tri- <i>n</i> -octyl-4,8,12-triazatriangulen-12c-yl)-ethinyl)phenyl)diazen (112)	234
12.3	Bestimmung der Halbwertszeiten der thermischen Rückisomerisierung ..	243
13	Literaturverzeichnis	247

1 Einleitung

1.1 Molekulare Motoren und Maschinen

Motoren und Maschinen haben unser Leben seit der industriellen Revolution auf grundlegende Weise verändert. Im heutigen Informationszeitalter ist eine fortwährende Miniaturisierung derartiger Systeme zu beobachten. Diesem „top-down“-Ansatz sind jedoch naturbedingt Grenzen gesetzt. Ein „bottom-up“-Ansatz, ausgehend von Atomen und Molekülen, ermöglicht dagegen die Darstellung von molekularen Motoren und Maschinen. Diesen funktionellen Nanosystemen wird ein enormes Potential in Bezug auf ihre möglichen Anwendungen eingeräumt.^[1,2] In der Natur werden molekulare Motoren und Maschinen in praktisch jedem biologischen Prozess genutzt, wie beispielsweise die F_1 -ATPase.^[3,4] Eine exakte Nachahmung dieser hochkomplexen und effizienten natürlichen molekularen Maschinen erscheint auf absehbare Zeit nicht möglich. Allerdings konnten in den letzten Jahren diverse künstliche Maschinen^[1,2,5,6] hergestellt werden, z.B. molekulare Shuttle,^[7-9] Rotoren^[10-13] und Aufzüge,^[14] die den natürlichen Vorbildern in ihrer Funktionsweise ähneln.

1.2 Gerichtete Bewegung auf Oberflächen

Ziel dieser Arbeit ist es, ein künstliches Flimmerepithel zu entwickeln, das einen gerichteten Transport von nanoskopischen Teilchen auf Oberflächen ermöglicht. Als natürliches Vorbild dienen hier Cilien, wie sie z.B. in den menschlichen Luftwegen vorkommen und dort für den gerichteten Transport von Schleim und Schmutzpartikeln aus der Lunge heraus verantwortlich sind.^[15]

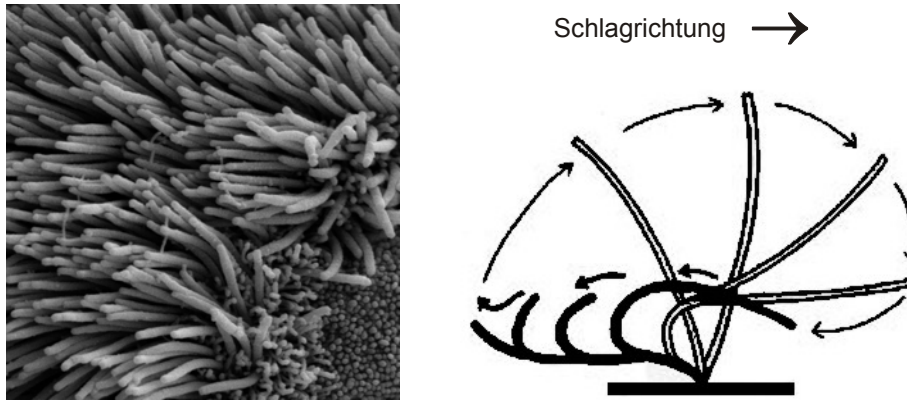


Abb. 1.1: links: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Flimmerepithels der Lungen;^[16] rechts: Schematische Darstellung der schlagenden Bewegung eines Flimmerhärchens.

Um mittels molekularer Maschinen eine gerichtete Bewegung zu erzielen, bedarf es eines Bezugssystems. Zu diesem Zweck wurden bereits verschiedene künstliche Systeme erfolgreich auf Oberflächen verankert, in einigen Fällen gelang der Nachweis einer induzierten Bewegung.^[17-19] Mittels photoschaltbarer Moleküle und einer induzierten einseitigen Änderung der Oberflächenspannung ist es beispielsweise möglich, makroskopische Tropfen verschiedener Flüssigkeiten gezielt in eine bestimmte Richtung zu bewegen.^[20,21]

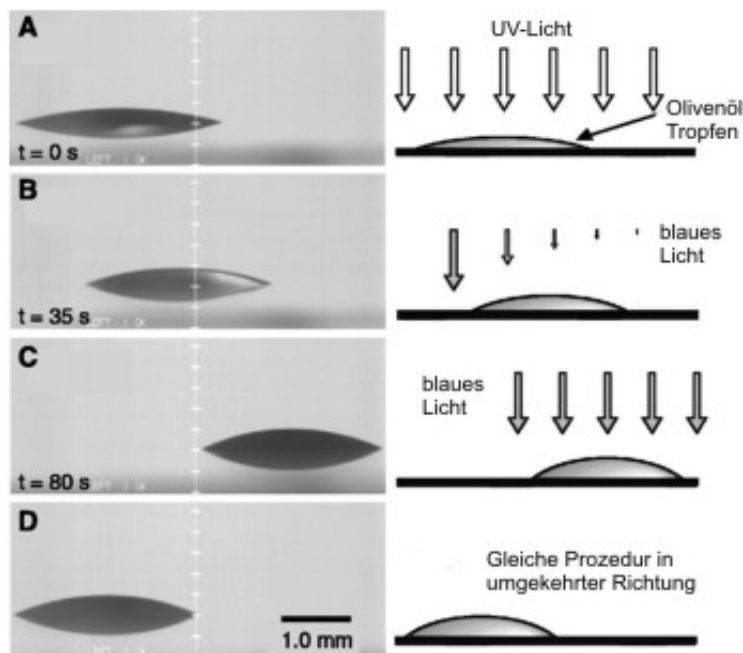


Abb. 1.2: Lichtgetriebene Bewegung von einem Tropfen Olivenöl auf einer mit schaltbaren Molekülen beschichteten Oberfläche.^[20]

Dieses Phänomen kann ebenfalls thermisch,^[22] elektrochemisch^[23] oder durch einen Gradienten der Hydrophobizität der Oberfläche^[24] erfolgen. Letzteres kann durch das Auftreten unterschiedlich starker Kapillarkräfte auch einen Transport von Nanopartikeln bewirken.^[25] Durch das Einbringen eines molekularen Motors in einen Flüssigkristall-Film ist es gelungen, mikroskopische Partikel auf Oberflächen zu rotieren.^[26] Weitere Möglichkeiten des Transports auf Oberflächen stellen z.B. die Nutzung von natürlichen Motor-Proteinen wie Kinesin^[4,27] oder die direkte Manipulation von Objekten mittels STM- oder AFM-Spitze dar.^[28,29]

Für die Verwirklichung eines gerichteten Transports nanoskopischer Teilchen auf Oberflächen bietet sich die Verwendung schaltbarer Moleküle an, die durch äußere Anregung eine möglichst große Änderung ihrer Geometrie eingehen. Durch eine geordnete Fixierung dieser Moleküle auf Oberflächen unter Beibehaltung ihres Schaltvermögens sollte die induzierte strukturelle Änderung eine Bewegung umgebender nanoskopischer Teilchen zur Folge haben.

1.3 Azobenzol als molekularer Schalter

Aus der Vielzahl bekannter molekularer Schalter^[30,31] erscheint Azobenzol als ideal geeignet. Seit der Entdeckung der lichtinduzierten *trans/cis*-Isomerisierung des Azobenzols durch HARTLEY 1937 wurde dieses eingehend untersucht und stellt heute den Prototyp reversibel schaltender Moleküle dar.^[32] Das *trans*-Isomer ist planar, weist ein Dipolmoment von 0 D auf^[32,33] und ist thermodynamisch stabiler (um 56 kJ/mol)^[34] als das *cis*-Isomer. Durch Bestrahlung mit UV-Licht (365 nm) erfolgt die Isomerisierung zum *cis*-Azobenzol. Dieses ist nicht mehr planar und besitzt ein Dipolmoment von 3.2 D.^[33] Durch Bestrahlung mit blauem Licht (440 nm) oder durch thermische Relaxation erfolgt die Rückisomerisierung zum *trans*-Isomer. Der Abstand zwischen den beiden C-Atomen in *para*-Position beträgt 9.0 Å für das *trans*-Isomer und 5.5 Å für das *cis*-Isomer und verdeutlicht die große strukturelle Änderung der molekularen Geometrie (vgl. Abb. 1.3).^[35]

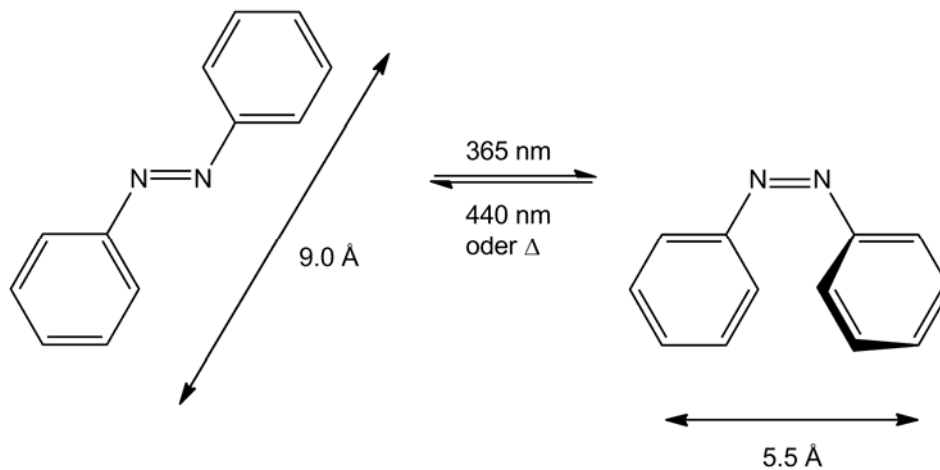


Abb. 1.3: *trans/cis*-Isomerisierung von Azobenzol.

Der Mechanismus der Isomerisierung wird in der Literatur kontrovers diskutiert.^[36-42] Dabei stehen vor allem ein Rotationsmechanismus um die N=N-Doppelbindung sowie ein Inversionsmechanismus über eines der N-Atome im Mittelpunkt der Diskussion. Der Schaltprozess zeichnet sich durch eine hohe Quantenausbeute, eine kurze Schaltzeit (in Pikosekunden), eine große erzielbare Populationsdifferenz zwischen *cis*- und *trans*-Isomer sowie durch ein minimales Photobleaching, d.h. durch minimale Verluste trotz einer Vielzahl an Schaltzyklen, aus.^[35,43] Aufgrund dieser vorteilhaften Eigenschaften wurden bereits vielfältige Anwendungen für azobenzolhaltige Materialien vorgeschlagen, darunter vor allem die optische Datenspeicherung.^[44,45] Einen eindrucksvollen Beweis dafür, dass mittels Azobenzolen Licht- in Bewegungsenergie umgewandelt werden kann und somit mechanische Arbeit verrichtet wird, lieferte IKEDA mit einem lichtgetriebenen Motor aus einem azobenzolhaltigen Polymer.^[46]

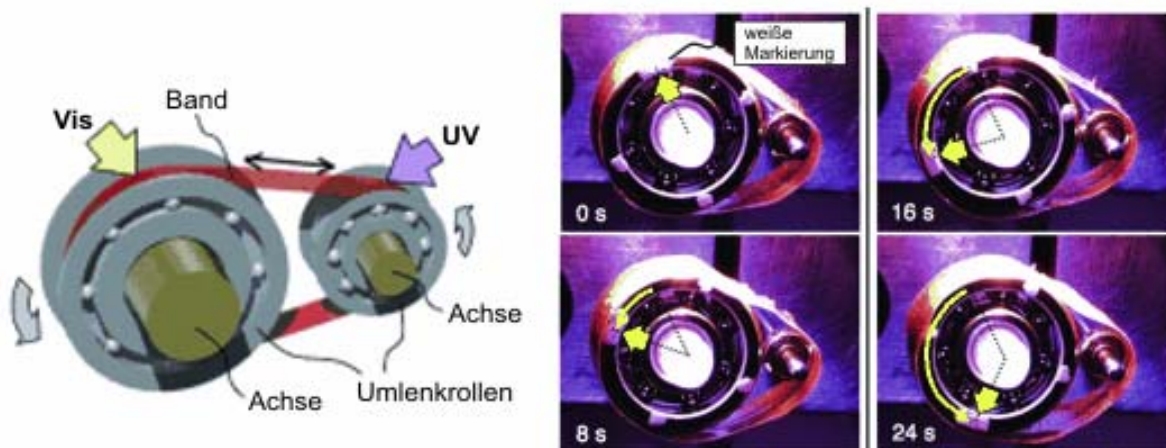


Abb. 1.4: Lichtgetriebener Motor beruhend auf einem azobenzolhaltigen Polymerfilm.^[46]

1.4 Schaltbare Moleküle auf Oberflächen

Voraussetzung für mögliche Anwendungen von molekularen Schaltern wie den Azobenzolen in der molekularen Elektronik bzw. in der Datenspeicherung ist die Fixierung dieser Moleküle in geordneten Monoschichten auf Oberflächen. Nur so wird die Adressierbarkeit einzelner Moleküle gewährleistet.

Mittels Tieftemperatur-STM wurden bereits einzelne direkt auf Goldoberflächen adsorbierte Azobenzolmoleküle untersucht. Während das Schalten mittels Tunnelelektronen nachgewiesen werden konnte,^[47] bedarf es für ein lichtinduziertes Schalten einer Entkopplung des π -Elektronensystems von der Goldoberfläche. Dies ist möglich durch die Verwendung Tetra-*tert*-butyl-substituierter Azobenzole.^[48,49] Nachteil dieser Methode ist jedoch die verhältnismäßig aufwendige Art der Präparation größerer, zusammenhängender Inseln dieser Moleküle und vor allem die geringe Stärke der Anbindung zur Oberfläche bzw. die daraus resultierende geringe thermische Stabilität der physisorbierten Schichten.

Zurzeit gibt es im Wesentlichen zwei Methoden zur Funktionalisierung von Oberflächen, die eine breite Anwendung erfahren: zum einen die Verwendung von Thiolen (insbesondere für Goldoberflächen),^[50-52] zum anderen die Verwendung von Silanen (für hydroxylierte Oberflächen, z.B. Quarz).^[51-54] In beiden Fällen bilden sich selbstorganisierte Monoschichten (self-assembled monolayers, SAMs) auf der Basis kovalenter Bindungen aus. Unter Verwendung von Chlor- oder Alkoxysilanen sind dies Siloxanbindungen (Si-O-R), im Falle der Thiole oder auch Dialkylsulfide bilden sich Thiolatbindungen (Au-S-R) aus. Im Gegensatz zu den thiolbasierten Monoschichten wird bei den silanbasierten Monoschichten im Allgemeinen keine weitreichende Fernordnung beobachtet, da sich lokalisierte Bindungen ausbilden und nicht wie bei den Thiolen ein gewisser Grad an Beweglichkeit der Moleküle auf der Oberfläche bestehen bleibt.^[51,55]

In azobenzolhaltigen Thiolat-SAMs auf atomar ebenen Goldoberflächen konnte, bis auf eine Ausnahme,^[56,57] kein oder nur ein geringes Photoschalten nachgewiesen werden. Grund hierfür ist die dichte Packung der Moleküle in der Monoschicht, die den Isomerisierungsprozess sterisch hindert.^[58-60] Lediglich die schaltbaren Einheiten, die sich nicht in der perfekten Packung befinden, d.h. an Defektstellen,

Stufenkanten, o.ä., besitzen den für die Photoisomerisierung benötigten Raum.^[59,61] Bei der erwähnten Ausnahme^[56] wurden keine Alkanthiole zur Verankerung der Azobenzol-Einheit auf der Goldoberfläche verwendet, sondern ein vollständig konjugiertes, aromatisches Biphenylthiol-Derivat. Aufgrund der π - π -Wechselwirkungen ist diese Monoschicht dicht gepackt und in der Lage ein kooperatives Schalten ganzer Domänen einzugehen.^[56]

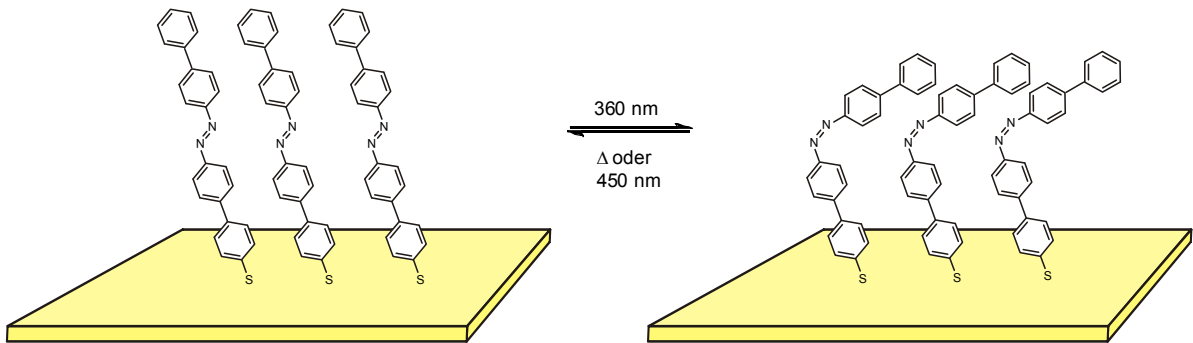


Abb. 1.5: Kooperatives Schalten von einem aromatischen, hoch geordneten Azobenzol-SAM auf Gold.^[56]

Ein verbreiteter Ansatz, um die sterische Hinderung des Schaltens in Azobenzol-SAMs zu vermeiden, ist die Verwendung von gemischten Monoschichten.^[58,62-67] Dabei werden azobenzolhaltige Thiole und kurzkettige Alkanthiole in einem bestimmten Verhältnis gemischt, so dass nach Adsorption auf der Oberfläche die Azobenzol-Einheiten von kurzkettigen Alkanthiolen umgeben sind und somit genügend Raum zum Schalten vorhanden ist.

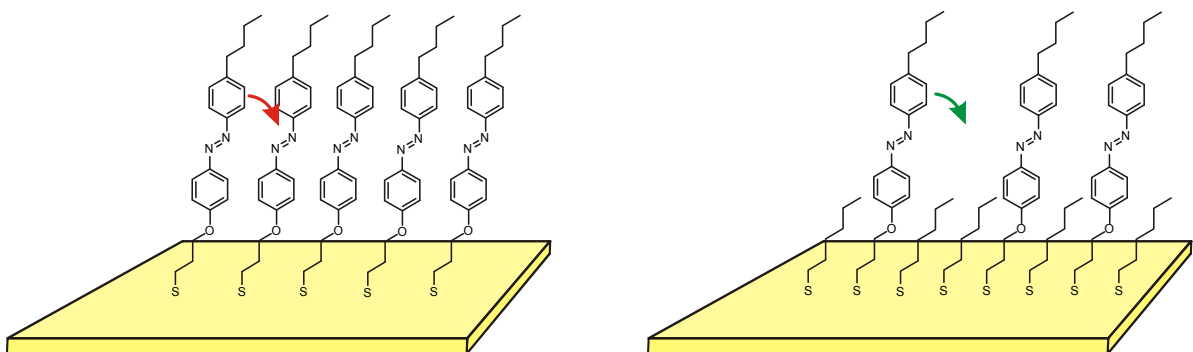


Abb. 1.6: links: Sterische Hinderung in einem dicht gepackten Azobenzol-SAM; rechts: kurze Alkanthiole erzeugen den für das Schalten benötigten Raum in gemischten SAMs.

Zwar konnte durch diesen Ansatz der Koadsorption das Photoschalten nachgewiesen werden,^[58,62-67] jedoch entspricht das Verhältnis der beiden verwendeten Spezies auf der Oberfläche nicht zwangsläufig dem in Lösung.^[59,68-70] Um ein 1:1 Verhältnis auf der Oberfläche zu garantieren, wurden deshalb in einem ähnlichen Ansatz unsymmetrische Disulfide verwendet.^[71-74] Bei beiden Ansätzen stellt neben der stochastischen Verteilung der Azobenzol-Einheiten die auftretende Phasenseparation ein großes Problem dar.^[68,69,75] Es bilden sich bevorzugt Bereiche größerer Ansammlungen von Azobenzol-terminierten Molekülen aus, so dass das Problem der sterischen Hinderung wiederum zum Tragen kommt. Um also geordnete und schaltbare Oberflächen zu erhalten, darf die Monoschicht aus lediglich einer Komponente bestehen. Dementsprechend muss die Grundfläche pro Molekül vergrößert werden, so dass ausreichend Platz für den Isomerisierungsprozess generiert wird. Dies kann beispielsweise durch den direkten Einbau voluminöser Gruppen in die azobenzolhaltigen Thiole realisiert werden. So ist ein deutlicher Unterschied bezüglich des Photoschaltens in SAMs von azobenzolhaltigen Thiolen und entsprechenden Carboran-Derivaten nachgewiesen worden.^[76] Ein weiterer, viel versprechender Ansatz ist die Verwendung molekularer Dreibeine. Hierbei kann die schaltbare Einheit mittels dreifach substituierter Methan-, Silan- oder Adamantan-Derivate, deren Substituenten Thiol-terminiert sind, auf der Goldoberfläche angebracht werden.^[77-87] Für ein Azobenzol-substituiertes Adamantan-Derivat konnte das Photoschalten bereits erfolgreich sowohl für ein einzelnes Molekül^[88] als auch im SAM nachgewiesen werden.^[89]

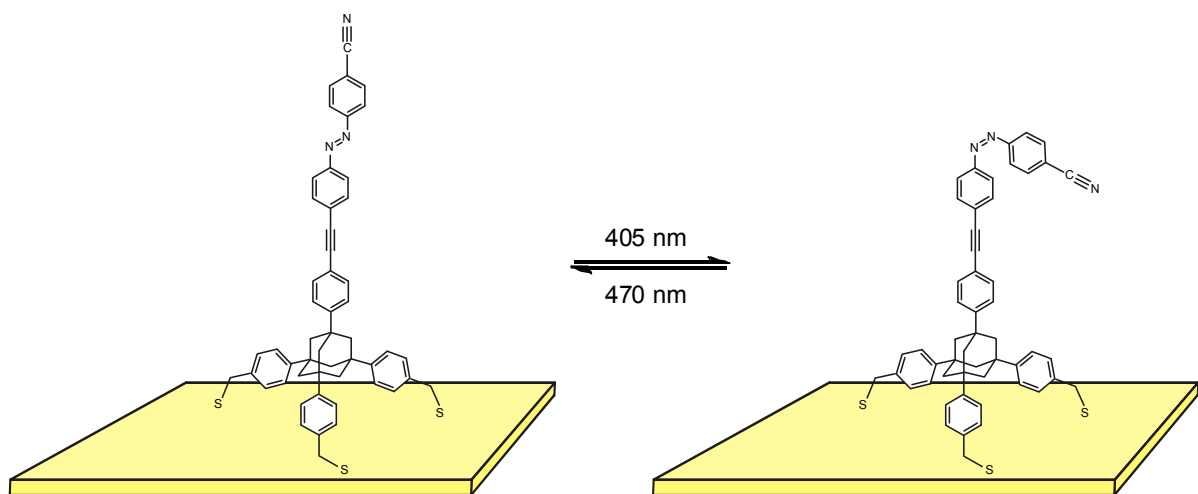


Abb. 1.7: Schalten eines über ein Dreibein mit der Oberfläche verknüpften Azobenzols.^[89]

2 Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Arbeit sollten schaltbare Monoschichten auf Goldoberflächen entwickelt werden, mit dem Ziel eines lichtinduzierten Transports nanoskopischer Teilchen auf Oberflächen.

Hierzu sollte zunächst ein vollständig neues Konzept der Funktionalisierung von Goldoberflächen verwirklicht werden. Durch Verwendung molekularer Plattformen, die SAMs auf Au(111) bilden, soll den darauf befestigten schaltbaren Einheiten genügend Freiraum zur Verfügung stehen, so dass der Schaltprozess keiner sterischen Hinderung wie im Falle der Alkanthiol-SAMs unterliegt.^[58]

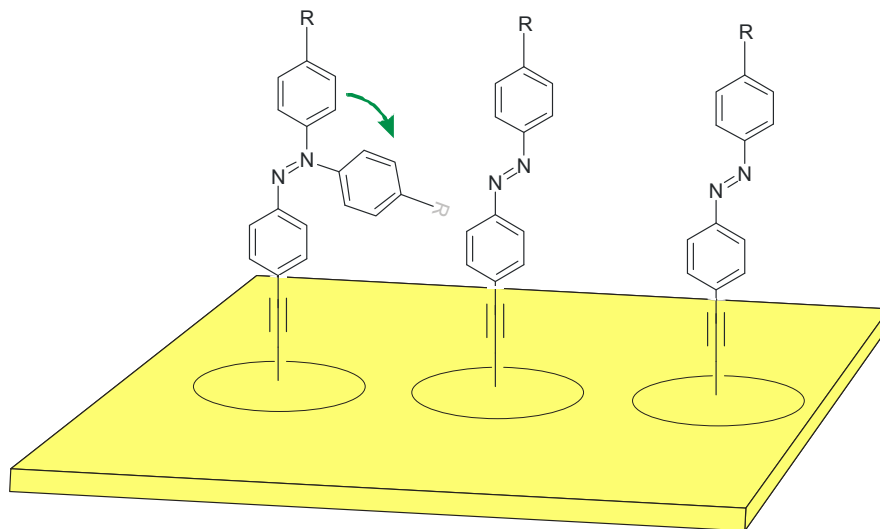


Abb. 2.1: Schematische Darstellung des Plattform-Konzepts. Die *trans/cis*-Isomerisierung der Azobenzol-Funktion bleibt aufgrund des intramolekularen Abstandes der schaltbaren Einheiten voneinander sterisch möglich.

Neben der Bildung von wohl geordneten und gut haftenden Monoschichten sollte die Plattform weiteren Anforderungen gerecht werden. So ist eine möglichst einfache, senkrechte Fixierung der molekularen Funktion an die Plattform unter Beibehaltung der freien Drehbarkeit erforderlich. Der sich daraus ergebende intramolekulare Abstand der schaltbaren Funktionen auf der Oberfläche sollte ausreichend bzw. durch entsprechende Variation der Plattform so einstellbar sein, dass der benötigte Raum für den Schaltvorgang gegeben ist. Ein derartiges modulares und flexibles System wäre von großem Vorteil für die Funktionalisierung von Oberflächen,

insbesondere mit voluminösen molekularen Funktionen, unter Beibehaltung des Schaltverhaltens und gleichzeitiger regelmäßiger Anordnung der funktionellen Gruppen.

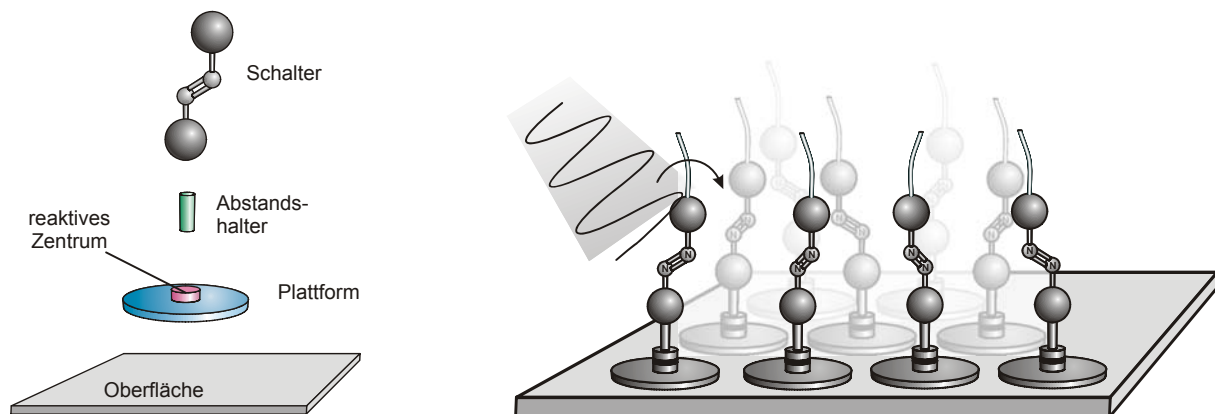


Abb. 2.2: Ein modulares System für die Darstellung schaltbarer SAMs.

Es galt also zunächst eine geeignete molekulare Plattform zu synthetisieren, die den oben genannten Anforderungen genügt. Mittels STM sollte die Bildung von Monoschichten kontrolliert und charakterisiert werden. In der Folge sollten die Plattformen mit schaltbaren Azobenzol-Einheiten funktionalisiert und das Schaltverhalten in Lösung untersucht werden. Schließlich sollten die schaltbaren Monoschichten eindeutig charakterisiert und das Schalten auf der Oberfläche nachgewiesen werden. Sollte dies erfolgreich sein, so sollten Untersuchungen bezüglich eines gerichteten Transports von nanoskopischen Teilchen auf der Oberfläche folgen.

Dieser gerichtete Transport orientiert sich an der Funktionsweise der natürlichen Flimmerhärchen und beruht auf der *trans/cis*-Isomerisierung der Azobenzoleinheiten. Das Azobenzol stellt somit den lichtgetriebenen Motor dieser künstlichen Flimmerhärchen dar. Durch Bestrahlung mit Licht einer Wellenlänge von 365 nm führt der terminale und ggf. substituierte Benzolring eine schlagende Bewegung aus. Die Richtung der Bewegung wird durch den Einfallswinkel und die Polarisationssebene des eingestrahlt Lichtes vorgegeben.^[90] Die Quantenausbeute der *trans/cis*-Isomerisierung ist maximal, wenn der elektrische Feldvektor des polarisierten Lichtes annähernd parallel zur N=N-Bindung bzw. zum Übergangsdipolmoment steht.^[91,92]

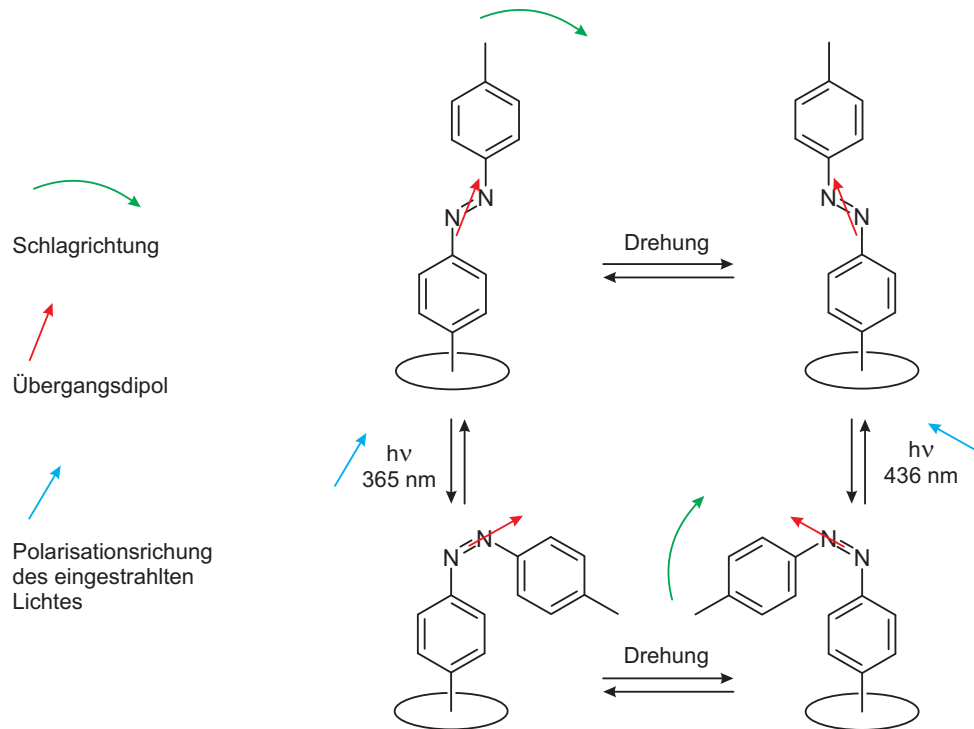


Abb. 2.3: Funktionsweise eines künstlichen Flimmerhärchens.

Aufgrund der frei drehbaren Fixierung der Azobenzol-Einheit auf der Oberfläche kann die Rückisomerisierung zum *trans*-Isomer durch Belichtung mit 440 nm aus einer anderen Richtung erfolgen. Es ergibt sich somit insgesamt eine bevorzugte Schlagrichtung des künstlichen Flimmerhärchens, die einen gerichteten Transport von auf der funktionalisierten Oberfläche aufgetragenen Nanopartikeln zur Folge haben sollte.

3 Plattformen für die Bildung von SAMs

Während es eine Vielzahl organischer, meist aromatischer Moleküle gibt, die zweidimensionale Netzwerke mittels nicht-kovalenter Wechselwirkungen auf Oberflächen bilden,^[93,94] fehlt es an Methoden, diese geordneten Nanostrukturen auf den dreidimensionalen Raum zu erweitern. Viel versprechende Ansätze sind die Verwendung nanoporöser Netzwerke, die eine Einlagerung von Gast-Molekülen erlauben^[94] bzw. die Kombination derartiger Netzwerke mit Alkanthiol-SAMs.^[95] Porphyrine, die mittels eines zentralen Metallatoms in der Lage sind Liganden senkrecht zur Ebene zu binden, bilden zwar ebenfalls geordnete SAMs aus, jedoch ist diese Bindung aufgrund ihres koordinativen Charakters relativ schwach.^[96] Plattformen, die eine kovalente Anbindung molekularer Funktionen senkrecht zur Molekülebene und somit zur Oberfläche erlauben, sind daher für die Darstellung dreidimensionaler Netzwerke bzw. schaltbarer Monoschichten (siehe Kapitel 2) von großem Interesse. Triazatriangulene (TATAs) stellen die ersten geeigneten Moleküle dieser Art dar.

3.1 Triangulene

Als Triangulene werden dreieckige Strukturen bezeichnet, die aus sechs sechsgliedrigen Ringen bestehen. Man kann sie als Triphenylmethane auffassen, die in allen *ortho*-Positionen verbrückt sind. Die Bezeichnung Triangulene beruht auf einer Veröffentlichung von CLAR und STEWART, deren Synthese eines derartigen reinen Kohlenwasserstoffs erfolglos blieb.^[97] Inzwischen konnte ein in 2,6,10-Position mit drei *tert*-Butyl-Gruppen substituiertes Kohlenwasserstoff-Derivat nachgewiesen werden.^[98] Die systematische Benennung der Triangulene als Derivate des Dibenzopyrens findet lediglich vereinzelt in der Literatur Verwendung.^[99]

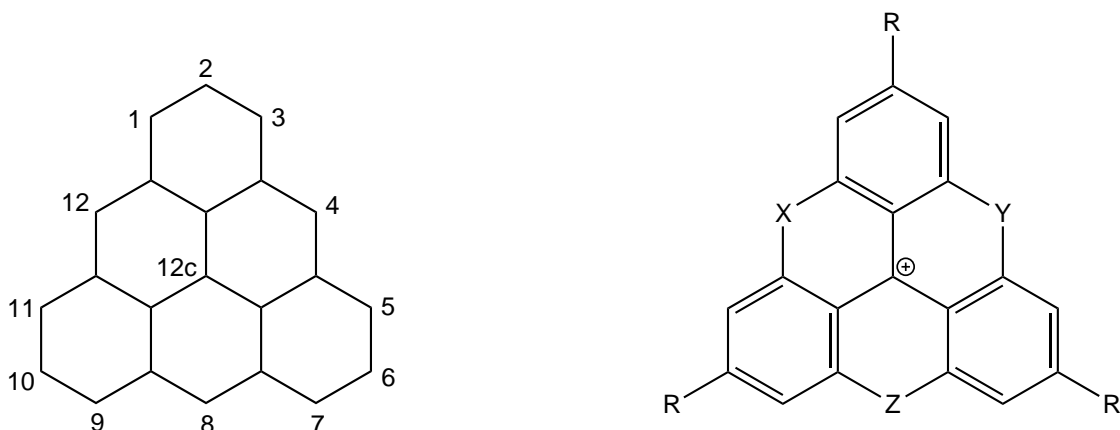


Abb. 3.1: *links:* Nummeriertes Grundgerüst der Triangulene; *rechts:* Struktur der untersuchten Trianguleniumionen (X, Y, Z entsprechen den Heteroatomen O oder N).

Die bekanntesten Vertreter der Triangulene stellen die in 4,8,12-Position mit Heteroatomen verbrückten Trianguleniumionen dar. Dabei handelt es sich vor allem um dreifach mit Sauerstoff verbrückte Derivate^[100-108] sowie seit kürzerem auch dreifach mit Stickstoff^[109,110] oder mit Sauerstoff und Stickstoff verbrückte Derivate.^[110-114] Die Synthese eines dreifach mit Schwefel verbrückten Derivates gelang nicht.^[115]

MARTIN und SMITH gelang 1964 als Ersten die Synthese des dreifach mit Sauerstoff verbrückten 4,8,12-Trioxatrianguleniumions (TOTA) **1**, welches sie als Sesquixanthyliumion bezeichneten.^[100] Die Stabilität dieser Carbokationen ist außerordentlich hoch. Als Maß für die Stabilität wurden pK_{R^+} -Werte, die sich als Gleichgewichtskonstante der Säure-Base-Reaktion zwischen Carbeniumion und Carbinol ergeben, gemessen und verglichen.



Abb. 3.2: Gleichung zur pK_{R^+} -Wert Bestimmung.

Es zeigte sich, dass TOTA **1** mit einem pK_{R^+} -Wert von 9.05 im Bereich des bekannten Kristallvioletts (pK_{R^+} -Wert: 9.36) liegt.^[100] Grund für diese Stabilität ist die Planarität der TOTA-Plattform bzw. die gute Delokalisierung der positiven Ladung. Mit Einführung von Stickstoff- anstatt Sauerstoff-Verbrückungen sowie von elektronenschiebenden Substituenten in 2,6,10-Position nimmt der pK_{R^+} -Wert zu. Für ein Triazatrianguleniumion (TATA) **4** sowie für ein dreifach Amin-substituiertes

Azadioxatrianguleniumion (A_3 -ADOTA) **6** werden sogar pK_{R^+} -Werte von 23.7 bzw. 25 erhalten, wodurch sie zu den stabilsten Carbokationen überhaupt zählen.^[114,116]

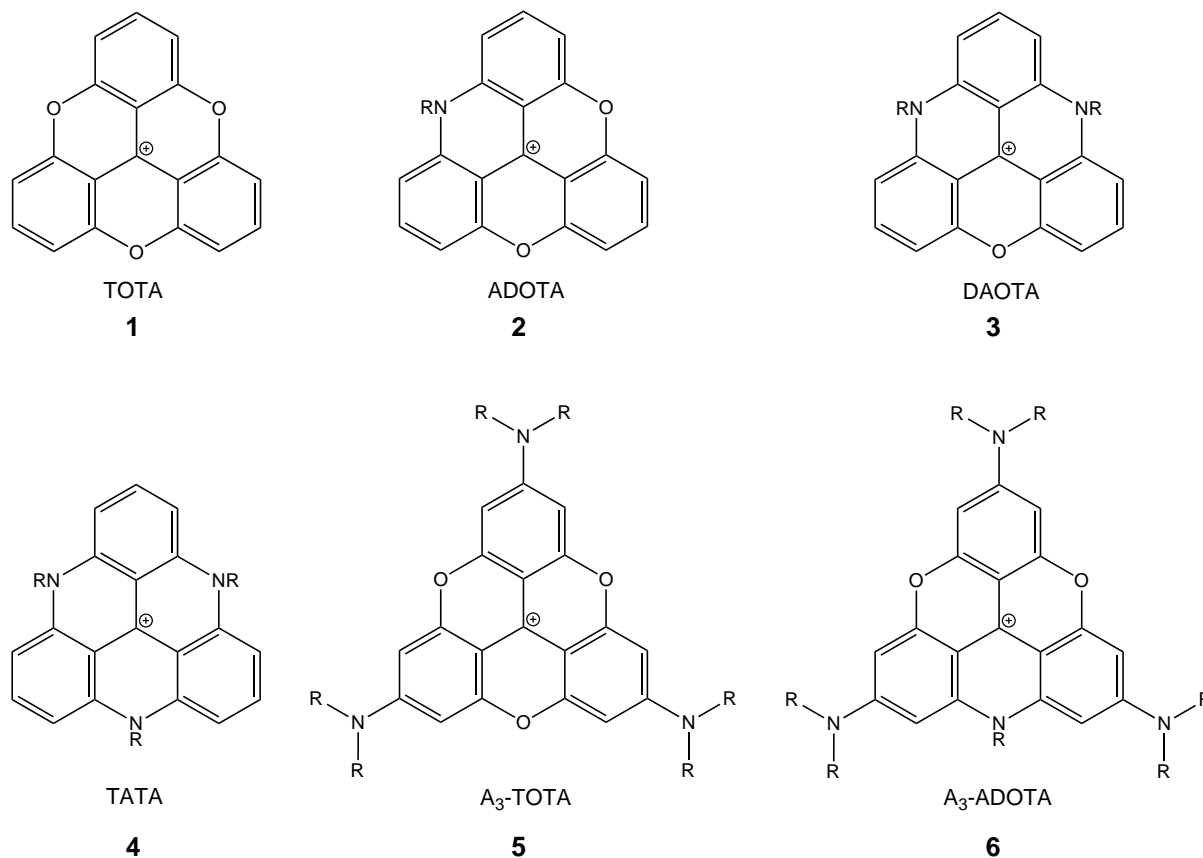


Abb. 3.3: Strukturen der dreifach verbrückten Trianguleniumionen.^[114]

Neben der Stabilität wurden auch andere interessante Eigenschaften dieser Kationen untersucht, so z. B. das Verhalten als Phasentransferkatalysator,^[117] die Chiralität einiger unsymmetrischer Derivate,^[112,118] die Bildung von Metall-Makrocyclophanen,^[106,107] die Bindung an DNA,^[119,120] die säulenartige Packung in Langmuir-Blodgett-Filmen^[105] und vor allem die Fluoreszenz.^[104,113,114,121]

3.2 Synthese der Triazatriangulene

LAURSEN und KREBS gelang es 2000 erstmals, die Triazatrianguleniumionen **4** ausgehend von Tris(2,6-dimethoxyphenyl)carbeniumtetrafluorborat (**8**) herzustellen.^[109] Letzteres kann in nahezu quantitativen Ausbeuten aus Tris(2,6-dimethoxyphenyl)methanol (**7**) erhalten werden.^[110]

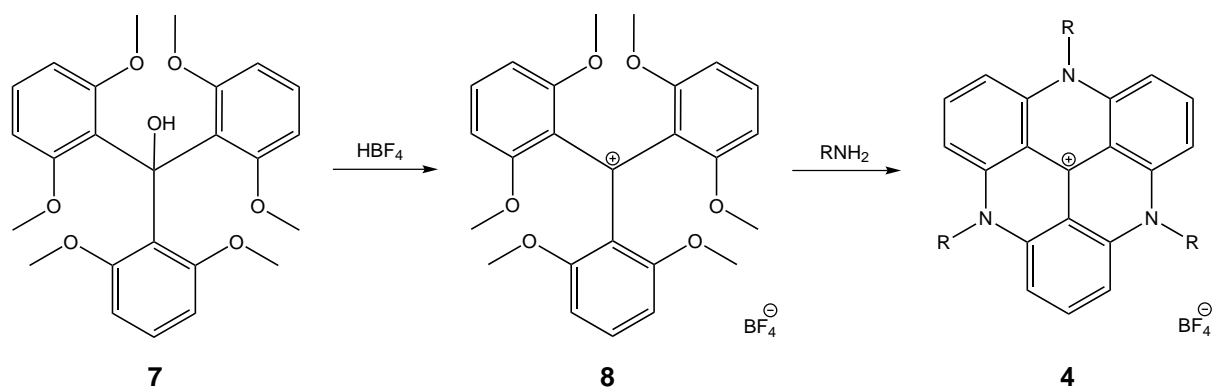


Abb. 3.4: Synthese der Triazatriangulene **4a-d** aus Carbinol **7**, mit **a:** R = CH₃, **b:** R = (CH₂)₂CH₃, **c:** R = (CH₂)₅CH₃, **d:** R = (CH₂)₇CH₃, **e:** R = (CH₂)₂OH.^[109,110,117]

Die Darstellung des Carbinols **7** lehnt sich an eine Methode von MARTIN und SMITH an.^[100] Im Gegensatz zu der beschriebenen Methode wurde in der hier vorliegenden Arbeit *n*-Butyllithium zur *ortho*-Lithiierung von 1,3-Dimethoxybenzol (**9**) sowie Diphenylcarbonat (**10**) anstatt Diethylcarbonat als Elektrophil verwendet. So konnte die Ausbeute von 57 %^[100] auf 85 % erhöht werden. Wie beschrieben ist die Verwendung von Benzol als Lösungsmittel von entscheidender Bedeutung.^[100]

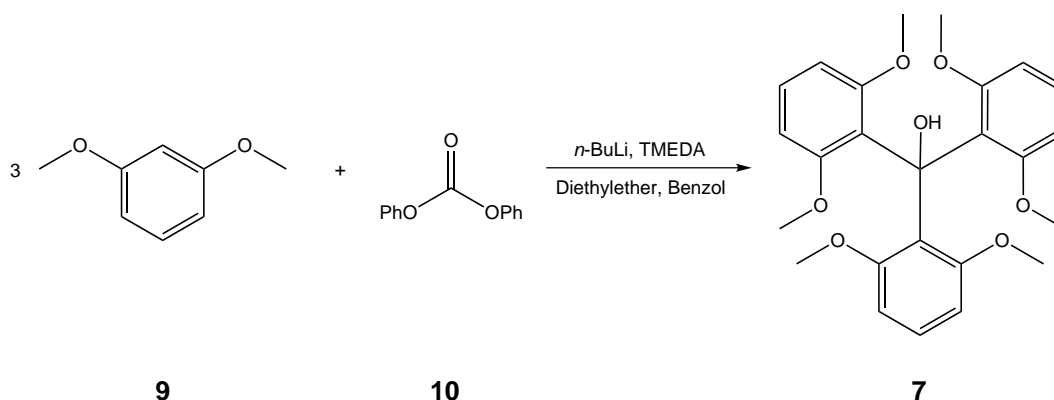


Abb. 3.5: Synthese von Tris(2,6-dimethoxyphenyl)methanol (**7**).

Durch Zugabe von Tetrafluorborsäure entsteht aus dem Alkohol **7** das Kation **8** in nahezu quantitativer Ausbeute.^[110] Die positive Ladung ist mesomeriestabilisiert und aufgrund der propellerartigen Struktur des Moleküls sterisch abgeschirmt.

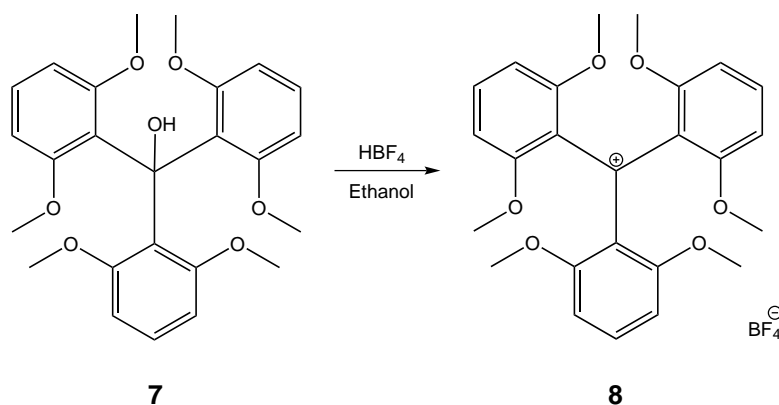


Abb. 3.6: Synthese von Tris(2,6-dimethoxyphenyl)carbeniumtetrafluorborat (**8**).

Die Umsetzung des Carbeniumions **8** mit primären Aminen im Überschuss kann in einer nukleophilen aromatischen Substitution zur Bildung der triazaverbrückten Triangulene **4** führen. Da das zentrale C-Atom aufgrund der propellerartigen Struktur des Kations **8** abgeschirmt ist, findet der nukleophile Angriff des Amins zunächst an einer der sechs methoxysubstituierten *ortho*-Positionen statt und führt zur Abspaltung von Methanol. In einer weiteren intramolekularen nukleophilen Substitution wird die Methoxy-Gruppe eines benachbarten Phenylringes ersetzt und es bildet sich eine Stickstoff-Brücke aus. Nach dem gleichen Mechanismus können zwei weitere Stickstoff-Brücken ausgebildet werden und es entsteht das triazaverbrückte Trianguleniumion **4**. Dies erfordert allerdings drastischere Reaktionsbedingungen. Während die erste Azaverbrückung bei Raumtemperatur stattfindet, bedarf es für die zweite Verbrückung erhöhter Temperaturen von ungefähr 100 °C und für die dritte Verbrückung Temperaturen von über 200 °C, sowie längere Reaktionszeiten.^[122] Polare und hochsiedende Lösungsmittel wie *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) sind erforderlich. Für die Umsetzung mit niedrig siedenden Aminen wie Methylamin oder *n*-Propylamin ist zudem ein Zusatz von Benzoesäure notwendig, um die Siedetemperatur des Reaktionsgemisches zu erhöhen.^[110]

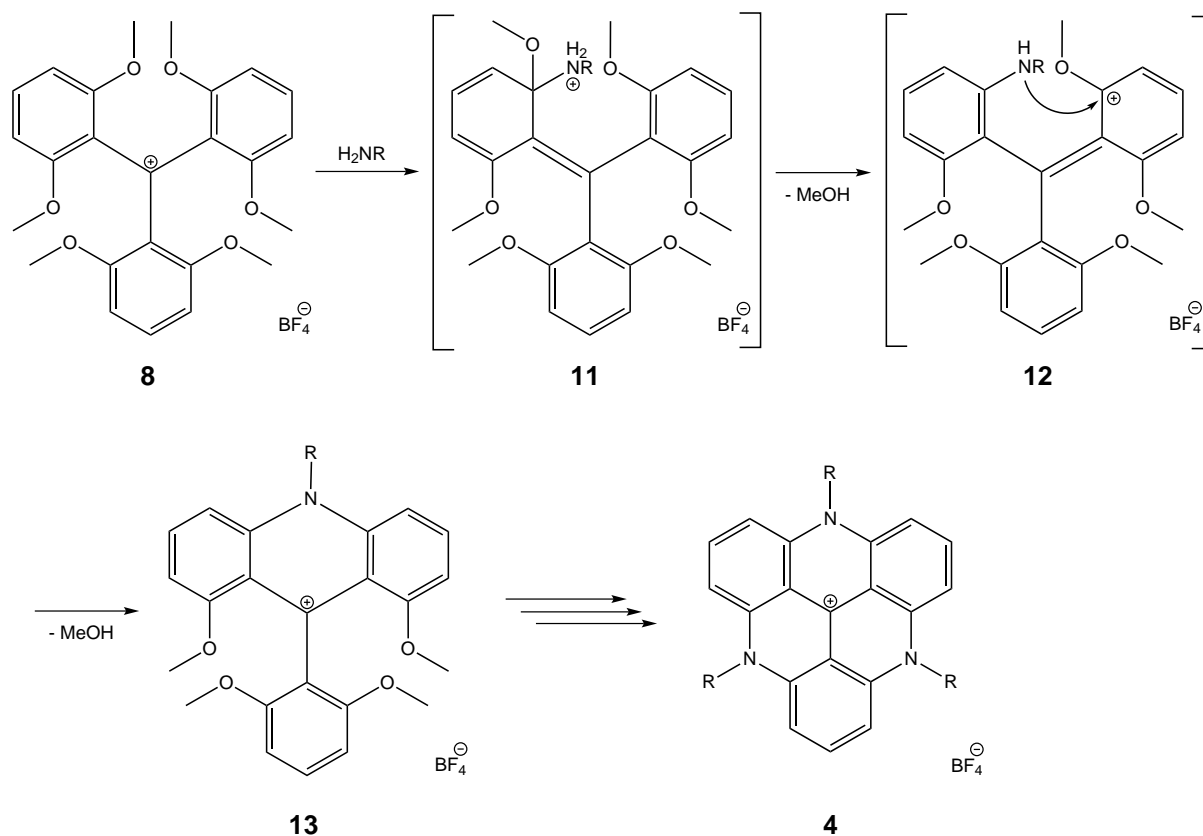


Abb. 3.7: Mechanismus der Synthese von Triazatrianguleniumionen **4**.

Eine Erklärung für die abnehmende Reaktivität mit schrittweiser Einführung der Stickstoff-Brücken liefert die Delokalisierung der positiven Ladung.^[110,122] Die elektronenschiebenden Eigenschaften der eingeführten Alkylamine sind stärker ausgeprägt als bei den Methoxy-Gruppen und mit Vergrößerung des planaren Systems verbessert sich die Delokalisierung der positiven Ladung. Daraus resultiert eine geringere Elektrophilie und dementsprechend eine geringere Reaktivität der verbliebenden methoxysubstituierten *ortho*-Positionen. Um ein dreifach verbrücktes Trianguleniumion **4** zu erhalten, bedarf es demzufolge neben ausreichender Temperaturen und Reaktionszeiten auch einer gewissen Nukleophilie des im Überschuss einzusetzenden Amins. Ansonsten kann es vorkommen, dass trotz hoher Temperaturen eine dritte Azaverbrückung nicht stattfindet. Eine unvollständige Umsetzung sowie eine Vielzahl an möglichen Nebenreaktionen bei der Synthese der triazaverbrückten Triangulene erschwert im Allgemeinen die Isolierung des gewünschten Produktes. So können neben den einfach und zweifach azaverbrückten Kationen auch unvollständig verbrückte Derivate und oxaverbrückte Derivate auftreten.^[122] Unvollständig verbrückte Derivate **14** treten auf, wenn die

Temperaturen für die doppelte nukleophile aromatische Substitution und somit für den Ringschluß nicht ausreichend sind. Trotz der räumlichen Nähe der in einer ersten Substitution eingeführten Amino-Gruppe und der benachbarten Methoxy-Gruppe findet die zweite Substitution bei unzureichender Temperatur nicht statt.^[122]

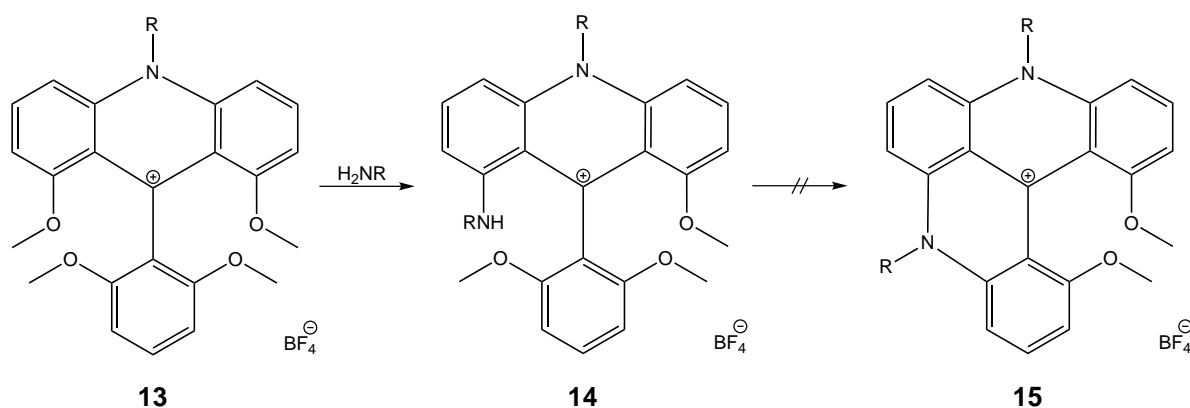


Abb. 3.8: Unvollständig verbrücktes Derivat durch Reaktionsführung bei unzureichender Temperatur.^[122]

Der Reaktionsverlauf über oxaverbrückte Derivate **1**, **2** und **3** wird begünstigt durch eine geringe Konzentration und Nukleophilie des Amins und erfolgt thermisch^[108] oder nukleophil^[100] katalysiert. Die Substitution einer Oxa- durch eine Aza-Brücke ist zwar möglich, jedoch aufgrund der Planarität der vollständig verbrückten Kationen, die somit eine geringere Elektrophilie im Vergleich zu den teilweise verbrückten Methoxy-Derivaten aufweisen, erschwert.^[122]

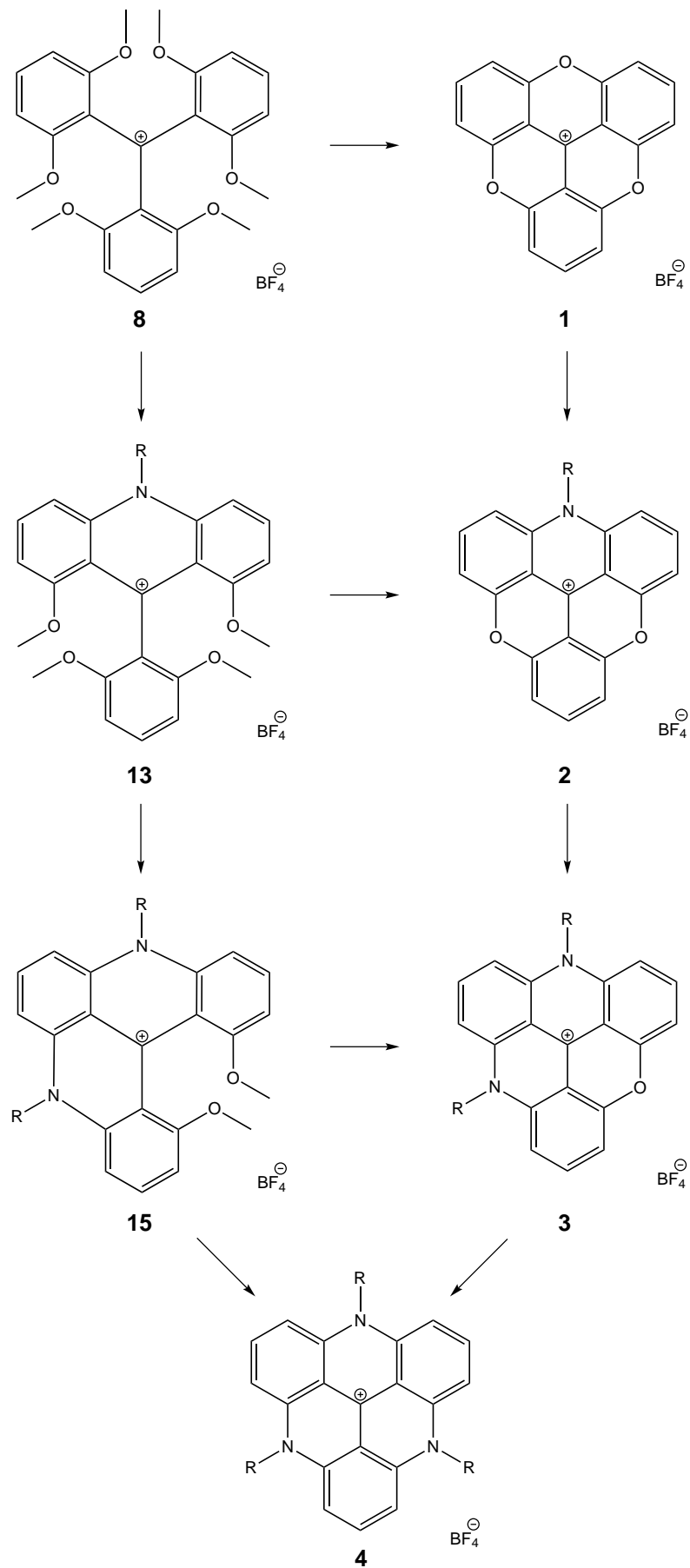


Abb. 3.9: Verschiedene Reaktionsverläufe bei der Synthese von TATA-Salzen 4.

Zudem tritt bei den verbrückten Kationen häufig das *leuko*-Addukt als Nebenprodukt auf.^[122] Während das zentrale C-Atom im Tris(2,6-dimethoxyphenyl)carbenium-tetrafluorborat (**8**) noch durch die sechs Methoxygruppen abgeschirmt ist und nicht von einem Amin angegriffen wird, kann dies bei den teilweise verbrückten Kationen stattfinden. Das unreaktive *leuko*-Addukt **16** steht jedoch im Gleichgewicht mit der kationischen Form, so dass insbesondere bei hohen Temperaturen immer ein gewisser Anteil des Carbeniumions **1** vorliegt und die nukleophile aromatische Substitution weiterhin möglich bleibt.^[122] Die Tendenz zur Bildung des *leuko*-Addukts nimmt mit Zunahme der Stickstoffbrücken, also sinkender Elektrophilie, ab.

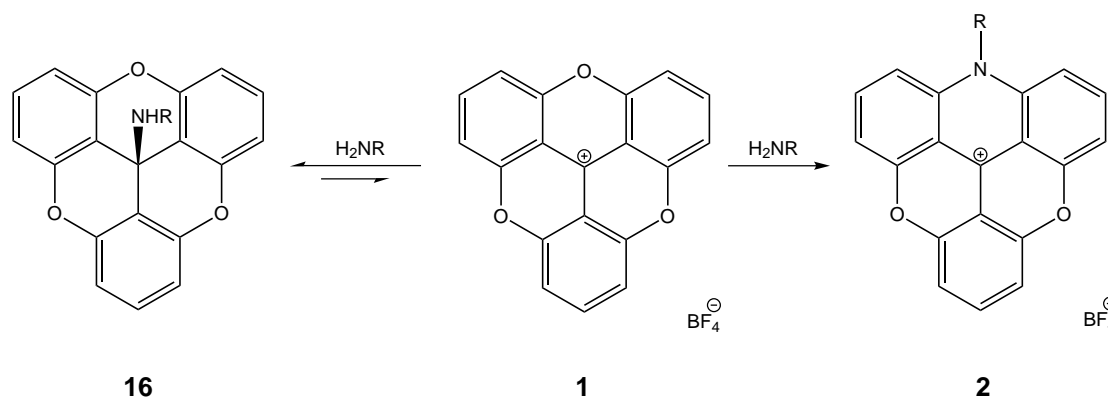


Abb. 3.10: Bildung des *leuko*-Addukts als Nebenreaktion der Umsetzung verbrückter Triangulene mit Aminen.

Als weitere Nebenreaktion der Synthese von TATA-Salzen kann ein reduktiver Ringschluss auftreten, wie durch Nachweis der hydrierten Derivate **17** und **18** belegt wurde.^[122] Vermutlich handelt es sich um eine intramolekulare Wasserstoffübertragung von einer der substituierten Methoxy-Gruppen.^[108] Ein hydriertes Derivat ist nicht mehr in der Lage, eine nukleophile aromatische Substitution einzugehen, jedoch kann dieses durch Luftsauerstoff wieder zum Kation oxidiert werden.^[122] Eine Reaktionsführung unter Schutzgasatmosphäre, wie zum Teil in der Literatur beschrieben,^[109,110] ist daher nicht notwendig, sondern eher kontraproduktiv.

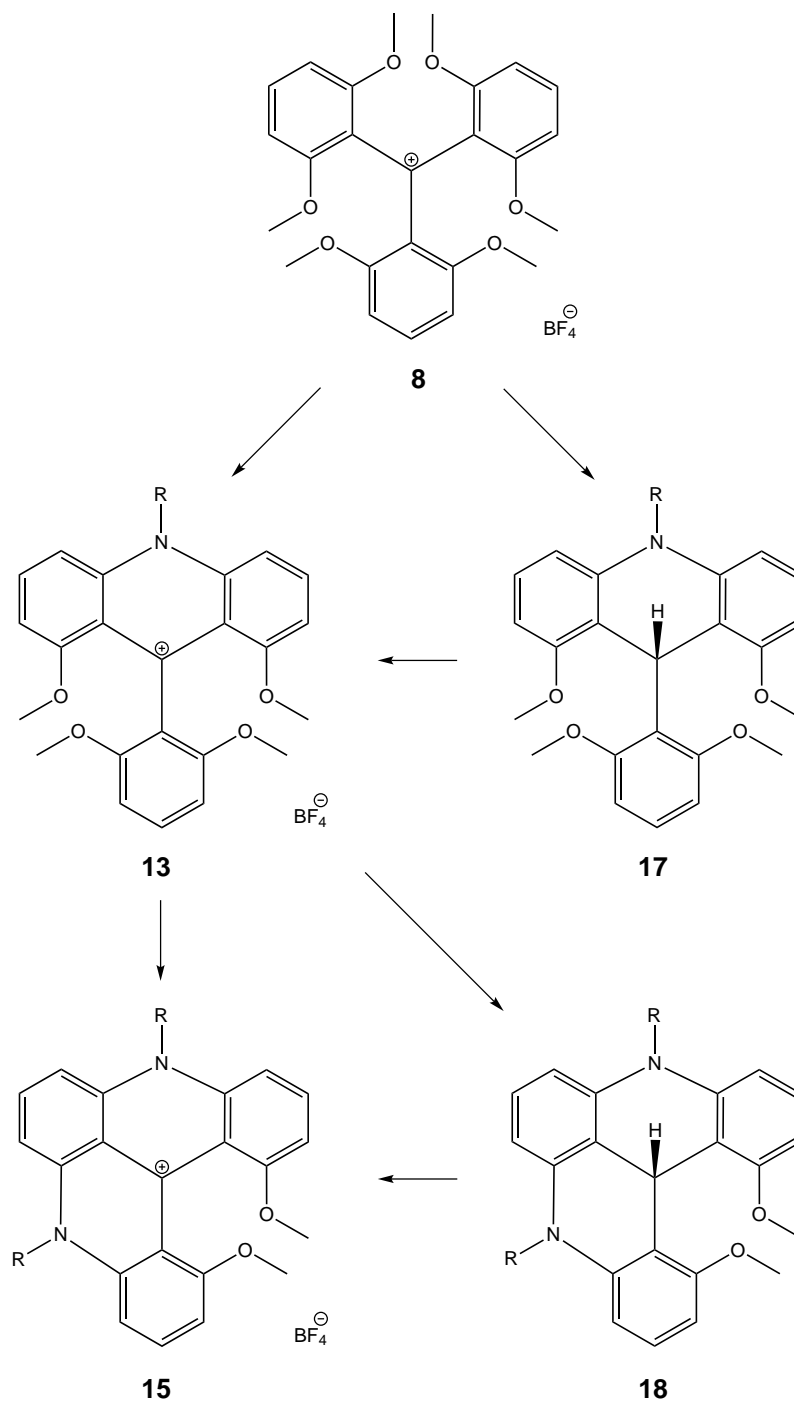


Abb. 3.11: Reduktiver Ringschluss als Nebenreaktion bei der Synthese von TATA-Salzen.

Die Vielzahl der bislang nachgewiesenen Nebenprodukte und Reaktionsverläufe verdeutlicht, dass die Synthese von TATA-Salzen möglichst vollständig und unter optimierten Reaktionsbedingungen ablaufen sollte. Eine chromatographische Trennung der entstandenen Produkte ist in vielen Fällen nicht möglich. Gründe hierfür sind je nach Seitenketten der Kationen die schlechte Löslichkeit und die niedrigen und oftmals sehr ähnlichen R_f -Werte der entstandenen Produkte. Die

Synthesen der bekannten TATA-Verbindungen, insbesondere des Propyl- **4b**, des Hexyl- **4c** und des Octyl-Derivates **4d**, konnten wie in der Literatur beschrieben durchgeführt werden.^[110] Die Aufreinigung der Rohprodukte mittels Umkristallisation war in diesen Fällen ausreichend.

3.3 SAMs von TATA-Ionen auf Goldoberflächen

In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. O. Magnussen konnten adsorbierte Monoschichten der TATA-Derivate mit Propyl- **4b** und Octyl-Seitenketten **4d** auf Au(111)-Oberflächen präpariert und mittels Rastertunnelmikroskopie (scanning tunneling microscopy, STM) charakterisiert werden.

Die Präparation der SAMs erfolgte durch Einlegen gereinigter Goldsubstrate (Au(111)-Einkristalle oder ArrandeesTM) in eine verdünnte Lösung der jeweiligen TATA-Derivate in Ethanol oder Toluol. Die Präparationsbedingungen wurden hinsichtlich Einlegedauer sowie Konzentration und Temperatur der Lösungen optimiert. Typischerweise wurden die gereinigten Au(111)-Substrate für 60 min in einer 1 μ molaren Lösung bei 80 °C eingelegt und anschließend für weitere 30 min in reinem Lösungsmittel bei 80 °C. Für detailliertere Informationen zur Präparation der verschiedenen SAMs sei hier auf die bereits veröffentlichten Ergebnisse verwiesen.^[123-125] Gleiches gilt für die experimentellen Details der STM-Messungen, welche in der Regel bei Raumtemperatur an Luft im constant current mode durchgeführt wurden.

Die STM-Bilder zeigen eine hexagonale Anordnung der planaren, propylsubstituierten Plattformen **4b** auf Au(111)-Oberflächen. Die dreieckige Struktur der TATA-Ionen ist deutlich zu erkennen, wobei die Spitzen der Dreiecke auf die Mitten der Seiten der benachbarten Moleküle zeigen. Die experimentellen Daten weisen eine $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13.9^\circ$ -Überstruktur auf. Der intermolekulare Abstand beträgt 10.7 ± 0.2 Å.

Neben elektrostatischen Wechselwirkungen beruht die Adsorption der TATA-Ionen, ähnlich wie die der Porphyrine,^[96] vor allem auf Wechselwirkungen des π -Elektronensystems sowie der freien Elektronenpaare der Stickstoffatome mit der Goldoberfläche.

Für die octylsubstituierten Plattformen **4d** wurden ebenfalls hexagonal geordnete

Monoschichten beobachtet, mit einer $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23.4^\circ$ -Überstruktur. Der intermolekulare Abstand beträgt in diesem Fall $12.6 \pm 0.4 \text{ \AA}$ und ist somit deutlich größer als für die propylsubstituierte Plattform **4b** (10.7 \AA) beobachtet. Bezogen auf die Fläche pro Molekül bedeutet dies einen Unterschied von 40 %. Aufgrund der Länge der Seitenketten und der dichten Packung der Moleküle auf der Oberfläche können die Seitenketten nicht vollständig auf der Oberfläche adsorbiert sein, sondern müssen zumindest teilweise von der Oberfläche wegzeigen. Trotzdem ist der beobachtete Unterschied des intermolekularen Abstandes deutlich und beweist, dass durch einfache Variation der Seitenketten der Plattform auch ihr intermolekularer Abstand auf der Oberfläche einstellbar ist.

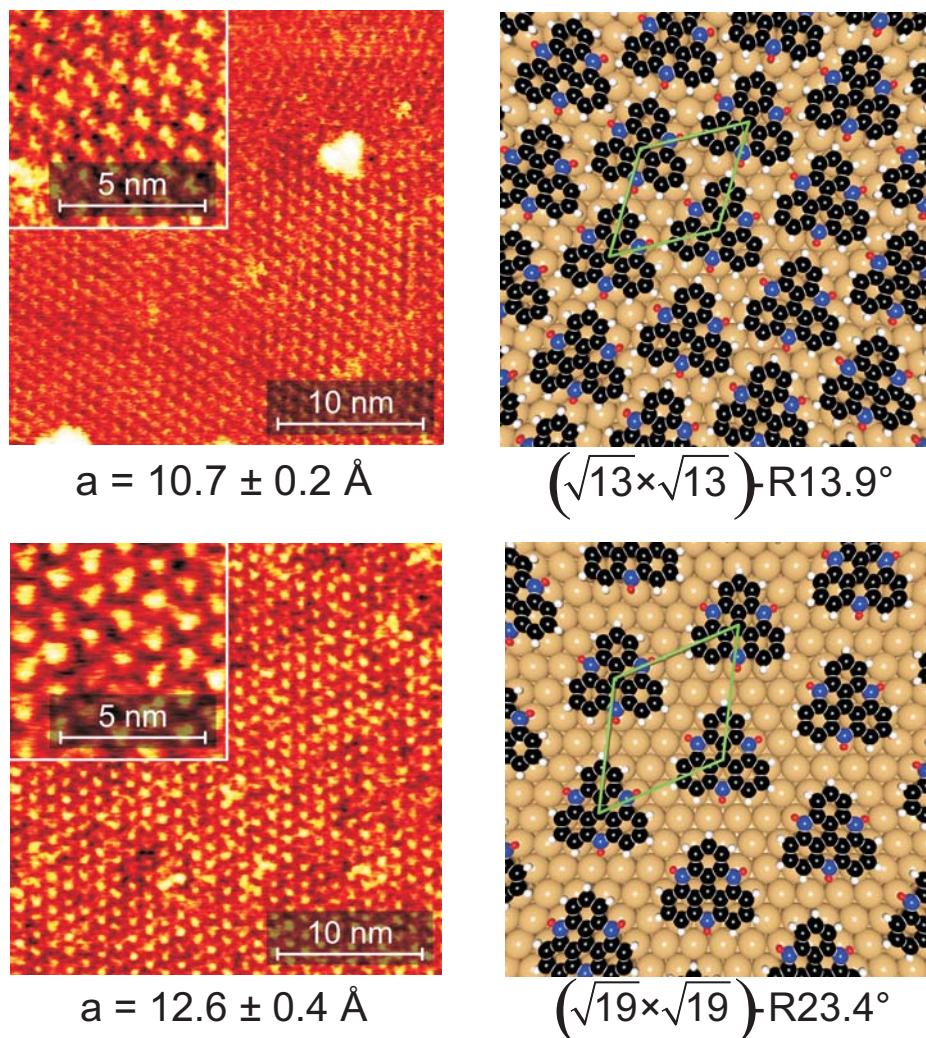


Abb. 3.12: STM-Bilder der propyl- **4b** (*oben*) und octyl- **4d** (*unten*) substituierten TATA-Plattformen auf Au(111)-Oberflächen sowie die dazugehörigen schematischen Modelle der Überstrukturen.^[123,124] Die Seitenketten sind in diesen Modellen weggelassen.

3.4 Synthese neuer Plattformen

Wie im vorigen Kapitel 3.3 gezeigt werden konnte, führt eine Variation der Länge der Seitenketten der TATA-Plattformen bereits zu deutlichen Änderungen im intermolekularen Abstand der Moleküle auf der Oberfläche. Neben den bereits untersuchten propyl- **4b** und octyl- **4d** substituierten Plattformen wären dementsprechend längere Seitenketten von Interesse, um größere Abstände auf der Oberfläche zu realisieren. Da die Seitenketten, wie bereits erwähnt, nicht vollständig auf der Oberfläche adsorbiert sind, ist zu untersuchen, inwieweit dieses Prinzip fortgeführt werden kann. Desweiteren steht neben der besseren Löslichkeit dieser Plattformen auch der Einfluss der Seitenketten auf die laterale Ordnung im Mittelpunkt des Interesses. Ähnlich den Alkanthiolen, die mit zunehmender Kettenlänge und somit zunehmender van-der-Waals-Wechselwirkungen geordnetere SAMs ausbilden,^[50] könnten auch längere Seitenketten der TATA-Plattformen, die teilweise von der Oberfläche wegzeigen, miteinander wechselwirken und so die Ordnung der sich bildenden SAMs beeinflussen. Diese Art von molekularer Erkennung könnte durch die Einführung bekannter Motive verbessert werden, beispielsweise durch Carbonsäuregruppen, die intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können.^[93]

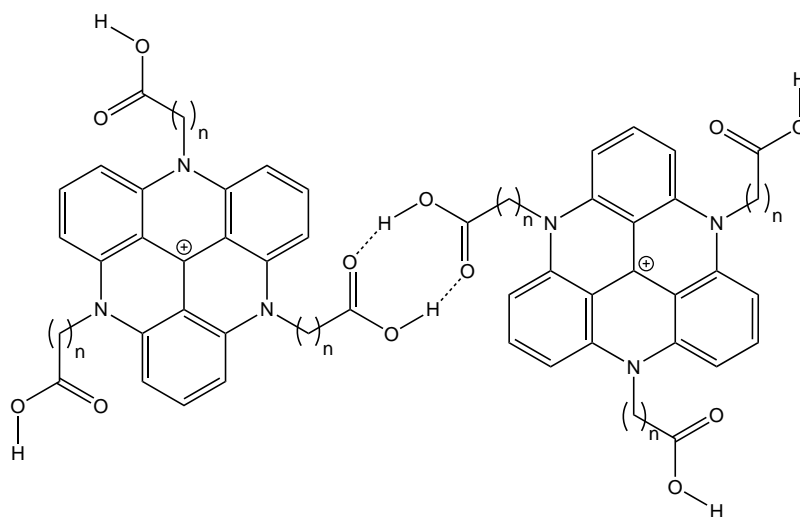


Abb. 3.13: Carbonsäure-funktionalisierte TATA-Plattformen als Beispiel für eine mögliche zweidimensionale Vernetzung auf Oberflächen über Wasserstoffbrückenbindungen.

Ob diese Wechselwirkungen oberhalb oder auf der Oberfläche stattfinden, und somit

möglicherweise andere Anordnungen und Abstände der TATA-Moleküle hervorrufen können, wird zu untersuchen sein. Gleiches gilt insbesondere auch für aromatische bzw. teilweise aromatische Seitenketten der Plattformen. Sofern diese in das TATA-System eingeführt werden können, sollten diese aufgrund von Wechselwirkungen der π -Elektronen und der Goldoberfläche bevorzugt flach auf der Oberfläche liegen und somit größere intermolekulare Abstände gewährleisten.

3.4.1 Synthese von langkettigen TATA-Salzen

In Anlehnung an die Synthesevorschrift der kürzerkettigen TATA-Salze^[110] konnte ein TATA-Derivat mit drei Dodecyl-Seitenketten **19** erfolgreich synthetisiert werden. Aufgrund der geringen Ausbeute (4 %) ist diese Synthese jedoch noch zu optimieren.

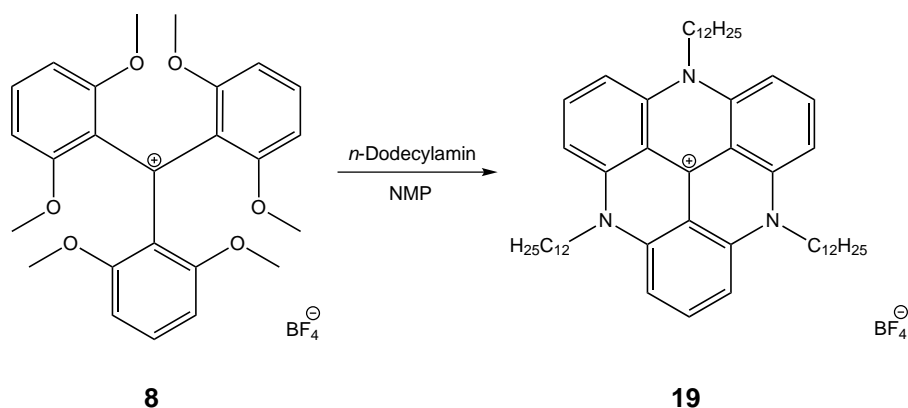


Abb. 3.14: Synthese von 4,8,12-Tri-*n*-dodecyl-4,8,12-triazatrianguleniumtetrafluorborat (**19**).

Das 4,8,12-Tri-*n*-dodecyl-4,8,12-triazatrianguleniumtetrafluorborat (**19**) ist aufgrund seiner langen Seitenketten auch in unpolaren Lösungsmitteln wie Toluol löslich. STM-Untersuchungen dieser dodecylsubstituierten Plattform (**19**) stehen noch aus. Ob die Dodecyl- im Vergleich zu den Octyl-Seitenketten größere intermolekulare Abstände in SAMs zur Folge haben, kann vorerst noch nicht beantwortet werden.

3.4.2 Synthese von TATA-Salzen mit funktionalisierten Seitenketten

Ein TATA-Derivat mit drei Hydroxypropyl-Seitenketten **20** konnte erfolgreich mit einer Ausbeute von 27 % synthetisiert werden. Aufgrund der drei Hydroxy-Gruppen ist dieses Derivat sehr gut in Wasser löslich, was bei der Aufarbeitung der Reaktion zu beachten ist.

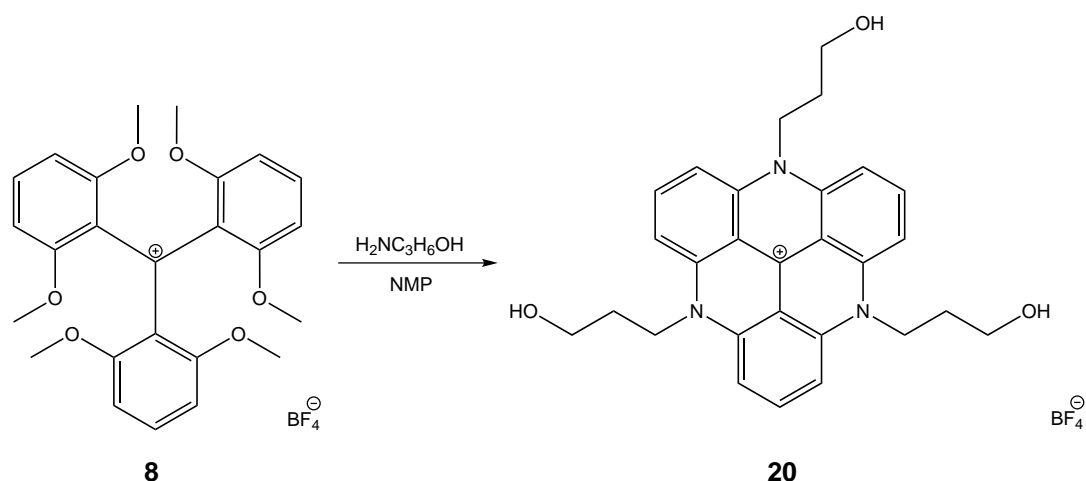


Abb. 3.15: Synthese von 4,8,12-Tris(3-hydroxypropyl)-4,8,12-triazatrianguleniumtetrafluorborat (**20**).

Hinweise auf die Oxidation von 4,8,12-Tris(3-hydroxypropyl)-4,8,12-triazatrianguleniumtetrafluorborat (**20**) mit Kaliumpermanganat zu einem TATA-Derivat mit drei Carbonsäure-Gruppen konnten zwar mittels Massenspektrometrie gefunden werden, jedoch blieb eine Isolierung des gewünschten Produktes erfolglos.

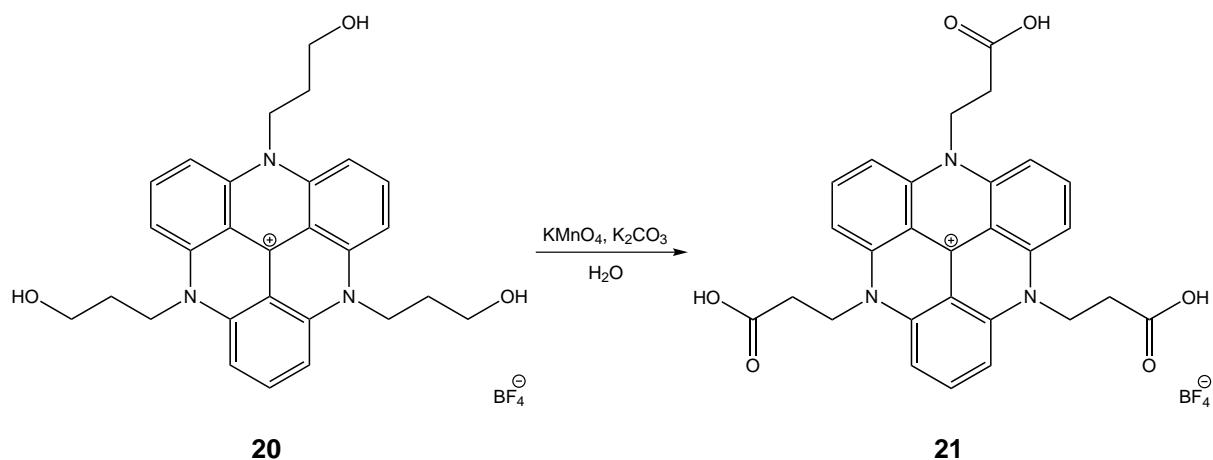


Abb. 3.16: Synthese von 4,8,12-Tris(2-carboxyethyl)-4,8,12-triazatrianguleniumtetrafluorborat (**21**).

Das erhaltene Produktgemisch löste sich lediglich in sehr polaren Lösungsmitteln wie Wasser, Essigsäure und Methanol. Eine säulenchromatographische Reinigung war nicht möglich, ebenso blieben Umkristallisationen aus den genannten Lösungsmitteln erfolglos. Wie mittels Massenspektrometrie (Maldi-TOF) ermittelt werden konnte, handelte es sich um ein Gemisch aus einfach ($m/z = 470 [M^+]$), zweifach ($m/z = 484 [M^+]$) und dreifach ($m/z = 498 [M^+]$) carbonsäurefunktionalisierten Plattformen. Aufgrund der Umkristallisation aus Methanol konnten ebenfalls Hinweise auf methylesterfunktionalisierte Plattformen gefunden werden (Derivat mit zwei

Carbonsäure- und einer Methylestergruppe: $m/z = 512 [M^+]$, Derivat mit einer Carbonsäure- und zwei Methylestergruppen: $m/z = 526 [M^+]$). Eine Isolierung des gewünschten Produktes scheint nur durch vollständige Umsetzung des Eduktes zur dreifach carbonsäurefunktionalisierten TATA-Plattform möglich. Dementsprechend müssen die Reaktionsbedingungen in Bezug auf Reaktionsdauer oder auch durch Wahl eines anderen Oxidationsmittels optimiert werden. Auch die gezielte Synthese eines dreifach methylesterfunktionalisierten TATA-Derivates erscheint in Bezug auf die Möglichkeit der weiteren Funktionalisierung der Plattformen lohnenswert.

Amine sind aufgrund ihres freien Elektronenpaares in der Lage, Wechselwirkungen mit Goldoberflächen einzugehen. Um eine vollständige Adsorption der Seitenketten der Plattformen auf der Oberfläche und somit andere intermolekulare Abstände zu gewährleisten, wurde der Versuch unternommen, ein TATA-Derivat mit drei tertiären Aminogruppen in den Seitenketten zu synthetisieren. Nach Umsetzung von Tris(2,6-dimethoxyphenyl)carbeniumtetrafluorborat (**8**) mit *N,N*-Diethylethylendiamin konnte jedoch lediglich 10-(2-Diethylaminoethyl)-9-(2,6-dimethoxyphenyl)-1,8-dimethoxy-9,10-dihydroacridin (**22**) in 24 % Ausbeute isoliert werden.

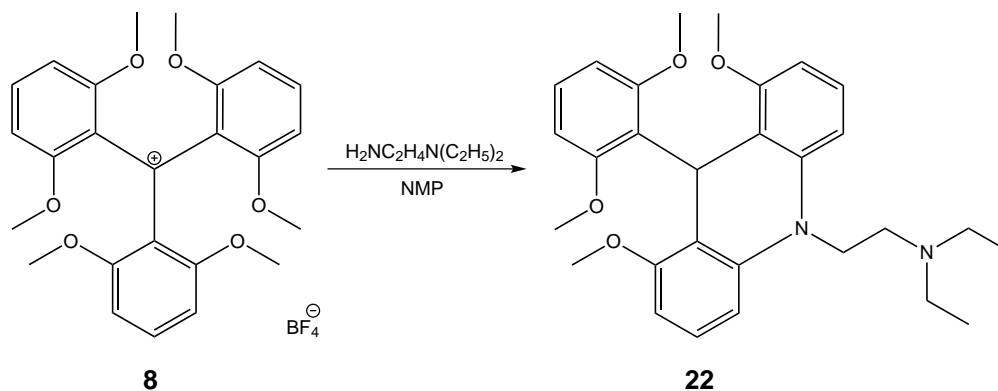


Abb. 3.17: Synthese von 10-(2-Diethylaminoethyl)-9-(2,6-dimethoxyphenyl)-1,8-dimethoxy-9,10-dihydroacridin (**22**).

Es hat ein reduktiver Ringschluss stattgefunden, der, wie bereits in Kapitel 3.2 erwähnt, als Nebenreaktion auftreten kann.^[122] Ohne eine Oxidation zum Kation, beispielsweise durch Luftsauerstoff, kann keine weitere nukleophile aromatische Substitution stattfinden.

3.4.3 Synthese von TATA-Salzen mit aromatischen Seitenketten

Durch Einführung aromatischer Phenylringe in die Seitenketten der Plattform sollten sich andere intermolekulare Abstände der Plattformen auf Goldoberflächen ergeben. Es können Wechselwirkungen der aromatischen π -Systeme mit der Goldoberfläche oder intermolekulare Wechselwirkungen der π -Systeme untereinander auftreten.

Die Umsetzung von Tris(2,6-dimethoxyphenyl)carbeniumtetrafluorborat (**8**) mit Benzylamin lieferte nicht das gewünschte, dreifach substituierte TATA-Derivat. Stattdessen wurde durch einen reduktiven Ringschluss 10-Benzyl-9-(2,6-dimethoxyphenyl)-1,8-dimethoxy-9,10-dihydroacridin (**23**) erhalten. Dieses Acridin-Derivat wurde bereits von LACOUR *et al.* unter anderen Reaktionsbedingungen hergestellt und erwies sich als Katalysator der Photooxidation von primären Benzylaminen.^[126]

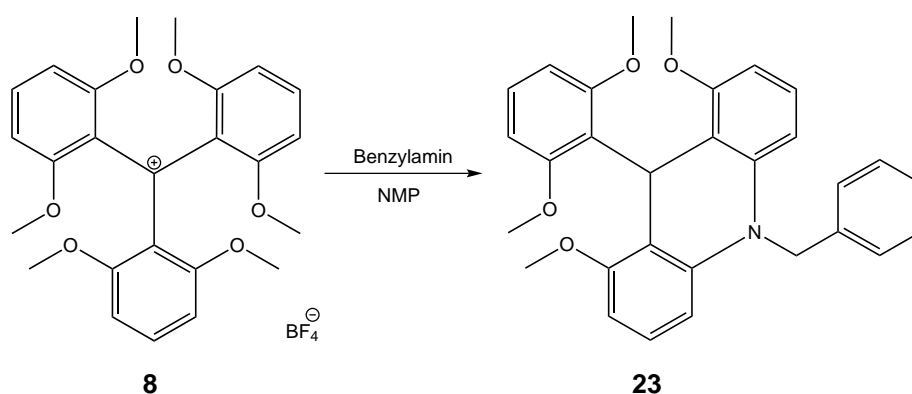


Abb. 3.18: Synthese von 10-Benzyl-9-(2,6-dimethoxyphenyl)-1,8-dimethoxy-9,10-dihydroacridin (**23**).

Die Umsetzung von Tris(2,6-dimethoxyphenyl)carbeniumtetrafluorborat (**8**) mit 3-Phenyl-1-propylamin lieferte das gewünschte, dreifach substituierte TATA-Derivat **24**, wenngleich die Ausbeute mit 9 % noch zu verbessern ist. Während bei der Aufarbeitung mit Wasser lediglich ein dunkles Öl erhalten wurde, konnte durch Verwendung einer 0.2 molaren Kaliumtetrafluorborat-Lösung ein Feststoff erhalten werden, der sich mittels Umkristallisation reinigen ließ. Die STM-Untersuchungen des 4,8,12-Tris-(3-phenylpropyl)-4,8,12-triazatrianguleniumtetrafluorborats (**24**) stehen noch aus.

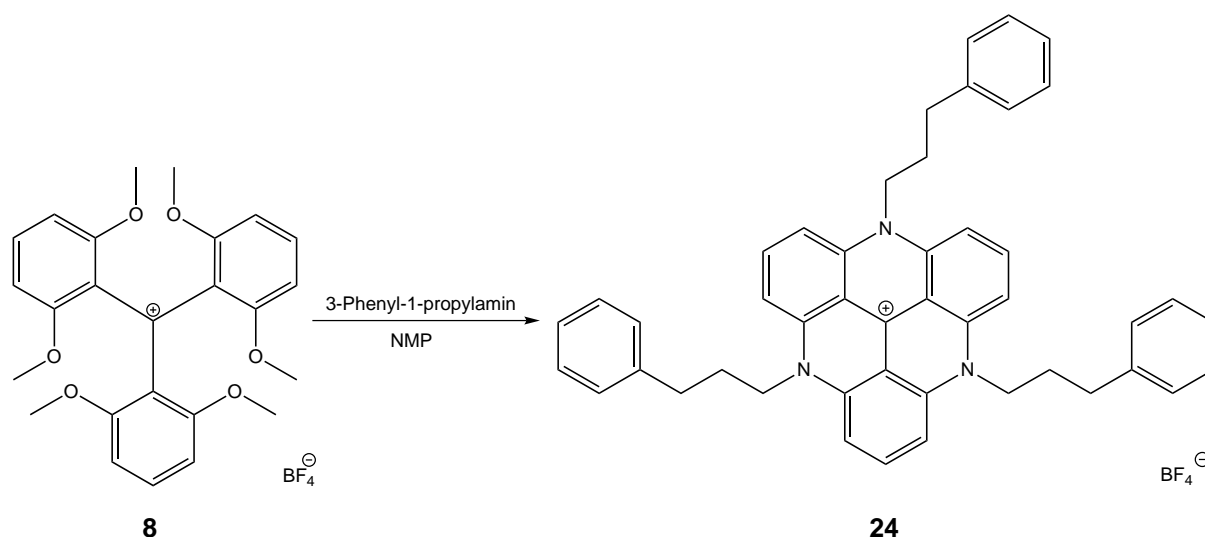


Abb. 3.19: Synthese von 4,8,12-Tris-(3-phenylpropyl)-4,8,12-triazatrianguleniumtetrafluorborat (**24**).

Die Umsetzung von Tris(2,6-dimethoxyphenyl)carbeniumtetrafluorborat (**8**) mit Anilin lieferte nicht das gewünschte 4,8,12-Triphenyl-4,8,12-triazatrianguleniumtetrafluorborat (**29**). Auch durch Erhöhung der Reaktionstemperatur und -dauer konnte lediglich das zweifach azaverbrückte 4,8-Diphenyl-4,8-diaza-12-oxatrianguleniumtetrafluorborat (**25**) isoliert werden. Die Nukleophilie des Anilins scheint trotz hoher Temperaturen nicht ausreichend zu sein, um eine dritte Azaverbrückung einzugehen.

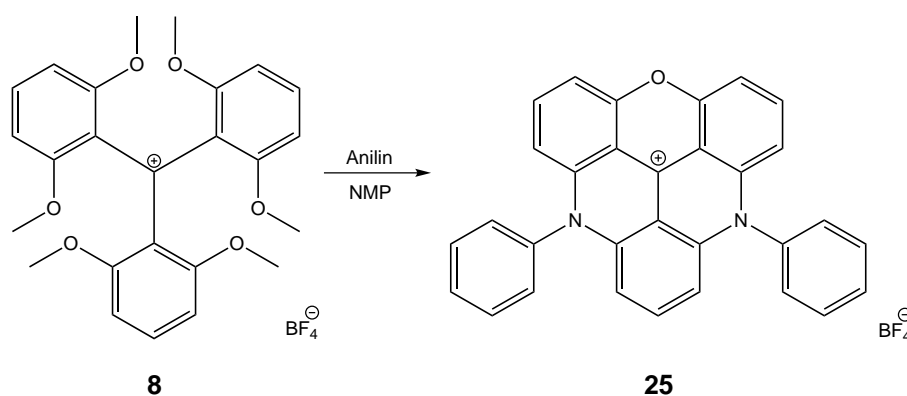


Abb. 3.20: Synthese von 4,8-Diphenyl-4,8-diaza-12-oxatrianguleniumtetrafluorborat (**25**).

Um die Synthese der TATA-Ionen zu verbessern, so dass auch schlechtere Nukleophile eine dreifache Verbrückung eingehen können, bot es sich an, die Methoxy-Gruppen des Tris(2,6-dimethoxyphenyl)carbeniumtetrafluorborats (**8**) durch bessere Abgangsgruppen zu ersetzen. Hierfür schienen Fluor-Substituenten geeignet zu sein.

Analog der Synthese des Carbeniumions **8** wurde zunächst 1,3-Difluorbenzol (**26**) in 2-Position lithiiert, um als Nukleophil mit Diphenylcarbonat (**10**) zu Tris(2,6-difluorphenyl)methanol (**27**) reagieren zu können. Die Lithiierung erfolgte durch langsames Zutropfen einer frisch hergestellten Lithiumdiisopropylamid-Lösung in Diethylether bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$.^[127,128] Eine Verwendung von *n*-Butyllithium wie bei der Darstellung des methoxysubstituierten Carbinols **7** ist in diesem Fall nicht möglich. Die Ausbeute des fluorsubstituierten Carbinols **27** ist mit 10 % recht gering, sollte jedoch aufgrund erhaltener Mischfraktionen bei der säulenchromatographischen Reinigung noch deutlich zu verbessern sein.

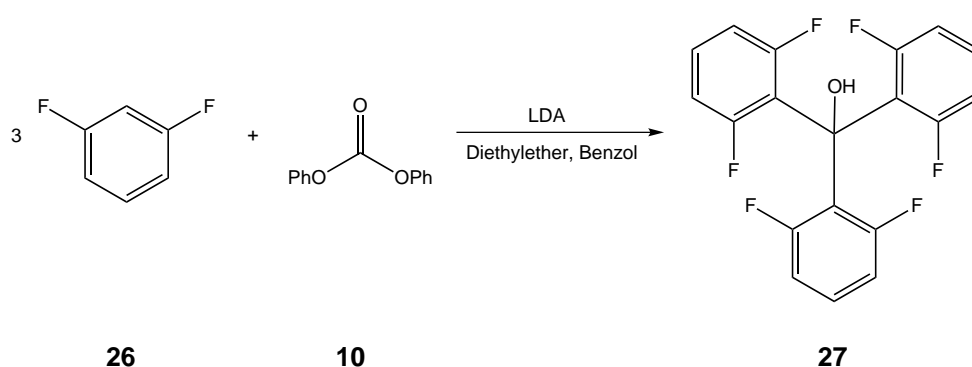


Abb. 3.21: Synthese von Tris(2,6-difluorphenyl)methanol (**27**).

Die Darstellung eines Tris(2,6-difluorphenyl)carbeniumions (**28**) aus Carbinol **27** ist durch Zugabe von Tetrafluorborsäure nicht möglich. Im Vergleich zu dem methoxysubstituierten Carbeniumion **8** ist das Fluor-Derivat aufgrund der elektronenziehenden Eigenschaften der sechs Fluorsubstituenten nicht so gut stabilisiert. Durch Zugabe von Aluminium(III)chlorid zu einer Lösung des fluorsubstituierten Carbinols **27** in Dichlormethan bildet sich das Carbeniumion **28**, das die Lösung deutlich rot färbt. Eine Isolierung des Carbeniumions **28** blieb jedoch erfolglos. Dementsprechend wurde das *in situ* gebildete Carbeniumion **28** direkt mit Anilin umgesetzt. Nachdem das erhaltene Reaktionsgemisch auf eine 0.2 molare Kaliumtetrafluorborat-Lösung gegeben und wie üblich aufgearbeitet wurde, konnte nach säulenchromatographischer Reinigung das dreifach verbrückte 4,8,12-Triphenyl-4,8,12-triazatrianguleniumtetrafluorborat (**29**) erhalten werden.

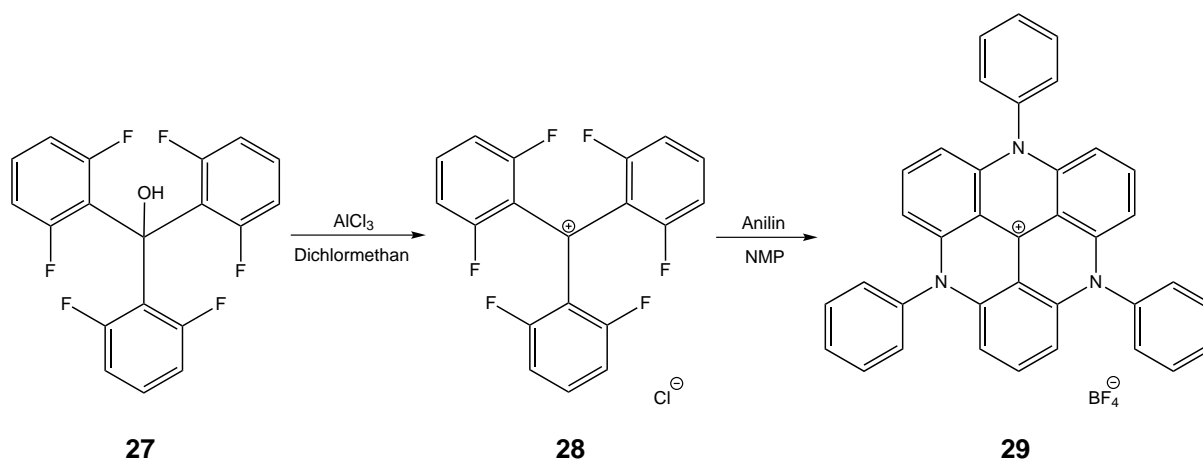


Abb. 3.22: Synthese von 4,8,12-Triphenyl-4,8,12-triazatrianguleniumtetrafluorborat (**29**).

Die Ausbeute ist mit 3 % sehr gering und zeigt, dass Synthese und Aufarbeitung noch optimiert werden müssen. Allerdings konnte das gewünschte Produkt **29** auf diesem Wege erhalten werden, was durch Reaktion des methoxysubstituierten Carbeniumions **8** mit Anilin nicht möglich war. Somit wurde ein neuer Weg zur Synthese der Triazatrianguleniumionen **4** gefunden, welcher nach Optimierung der Reaktionsbedingungen eine vorteilhafte Alternative zum bekannten Syntheseweg darstellen sollte.

3.4.4 Synthese einer Pyridin-Plattform

Da freie Elektronenpaare von Stickstoffatomen Wechselwirkungen mit Goldoberflächen eingehen können, wurde versucht ein Pyridin-Derivat **30** der bekannten Triazatrianguleniumionen **4** zu synthetisieren.

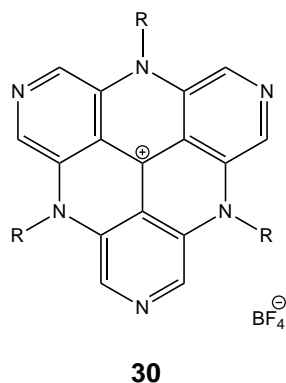


Abb. 3.23: Pyridin-Derivat **30** der TATA-Plattformen **4**.

Für eine optimale Wechselwirkung sollten die freien Elektronenpaare des Stickstoffs

senkrecht zur Oberfläche ausgerichtet sein. Dies ist für eine Pyridin-Plattform bzw. eine 12c-funktionalisierte Pyridin-Plattform zwar offensichtlich nicht der Fall, dennoch sollten diese Wechselwirkungen zu einer stärkeren Adsorption der Plattformen auf Oberflächen beitragen.

Ausgehend von 3,5-Dichlorpyridin (**31**) wurde zunächst 3,5-Dimethoxypyridin (**32**) in 42 % Ausbeute nach einer bekannten Synthesevorschrift hergestellt.^[129]

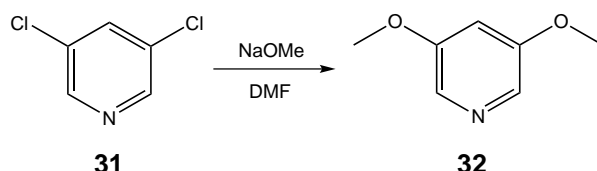


Abb. 3.24: Synthese von 3,5-Dimethoxypyridin (**32**).

Analog der Synthese von Tris(2,6-dimethoxyphenyl)methanol (**7**) konnte Tris(3,5-dimethoxypyridin-4-yl)methanol (**33**) in 50 % Ausbeute dargestellt werden.

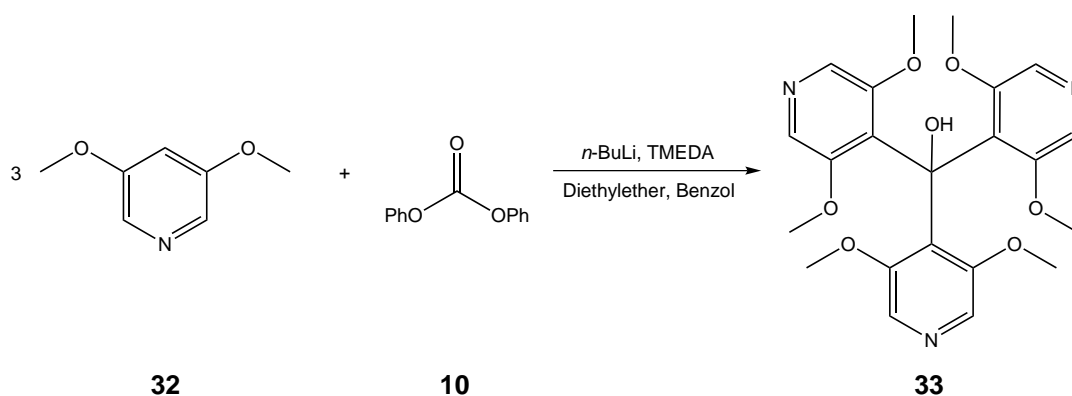


Abb. 3.25: Synthese von Tris(3,5-dimethoxypyridin-4-yl)methanol (**33**).

Eine Abspaltung der OH-Gruppe des Carbinols **33** war nicht möglich. Weder durch Verwendung von Tetrafluorborsäure, bei der vermutlich die Pyridin-Stickstoffatome protoniert wurden, noch durch Verwendung von Aluminium(III)chlorid als Lewis-Säure konnte das Carbeniumion **34** erhalten werden. Dementsprechend konnte auch keine weitere Umsetzung zum Pyridin-Derivat **30** der TATA-Plattform erfolgen.

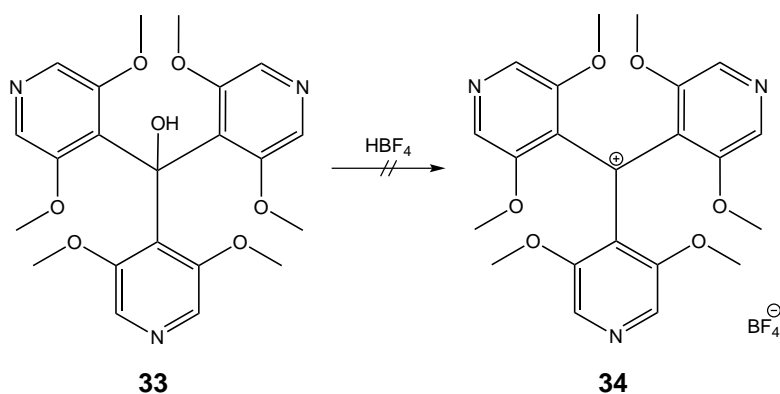


Abb. 3.26: Versuch der Synthese von Tris(3,5-dimethoxy-pyridin-4-yl)carbeniumtetrafluorborat (**34**).

3.4.5 Synthese von oxaverbrückten Plattformen

Im Vergleich zu den untersuchten Triazatrianguleniumionen (TATA) **4** sollten Trioxatrianguleniumionen (TOTA) **1** eine geringere Affinität gegenüber Goldoberflächen aufweisen, da keine Stickstoffatome vorhanden sind, deren freie Elektronenpaare Wechselwirkungen mit der Oberfläche eingehen können. Bei tiefen Temperaturen erscheint eine regelmäßige Adsorption der TOTA-Ionen **1** jedoch als durchaus wahrscheinlich. Interessanter erscheinen die in 2,6,10-Position dreifach aminsubstituierten TOTA-Ionen (A_3 -TOTA) **5**. Diese sollten auch bei Raumtemperatur geordnete SAMs auf Au(111) bilden und je nach Größe der Substituenten unterschiedliche intermolekulare Abstände aufweisen. Noch besser geeignet wären dreifach aminsubstituierte TATA-Ionen (A_3 -TATA) **35**. Bislang ist jedoch nur ein dreifach aminsubstituiertes Azadioxatrianguleniumion (A_3 -ADOTA) **6** bekannt.^[114]

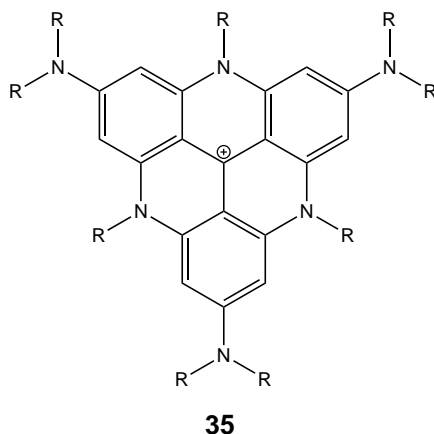


Abb. 3.27: Dreifach aminsubstituiertes Triazatrianguleniumion (A_3 -TATA) **35**.

Die Synthese der A_3 -TOTA-Ionen **5** erfolgte in Anlehnung an die von LAURSEN *et al.* veröffentlichten Synthesevorschriften.^[103]

Ausgehend von 1,3,5-Trimethoxybenzol konnte durch Lithiierung und anschließende Umsetzung mit Diphenylcarbonat das Tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)methanol in 55 % Ausbeute hergestellt werden.

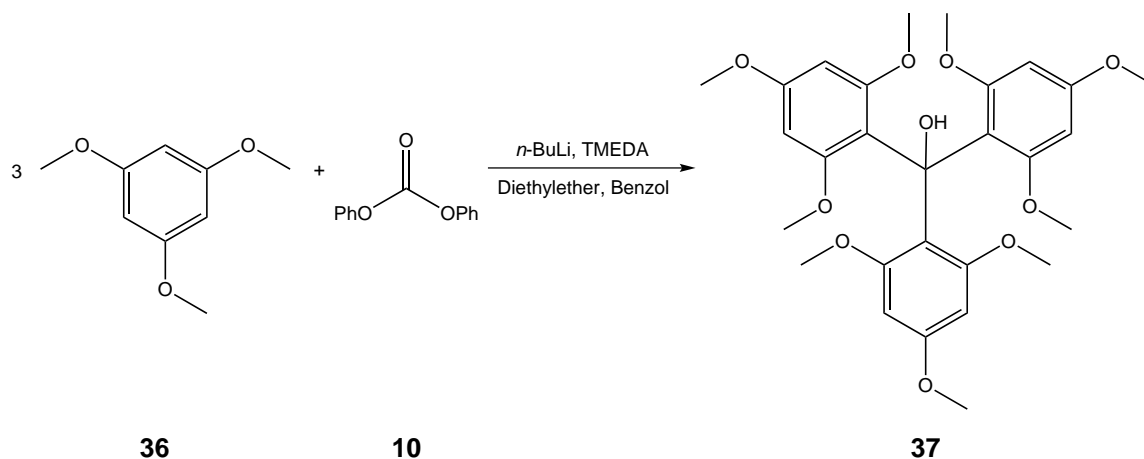


Abb. 3.28: Synthese von Tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)methanol (**37**).

Durch Umsetzung des Carbinols **37** mit Tetrafluorborsäure konnte Tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)carbeniumtetrafluorborat (**38**) in 93 % Ausbeute erhalten werden.

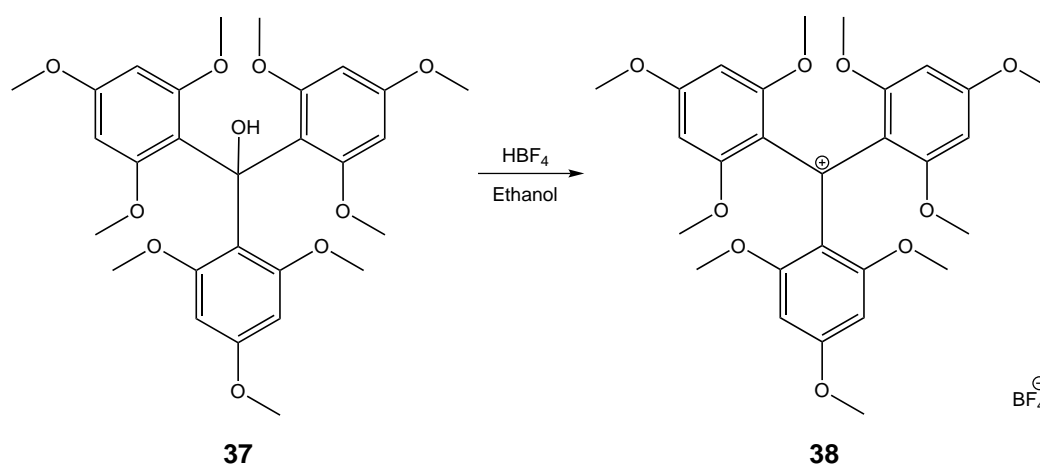


Abb. 3.29: Synthese von Tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)carbeniumtetrafluorborat (**38**).

Durch Reaktionsführung bei Raumtemperatur konnten die Methoxy-Gruppen des Carbeniumions **38** in 4-Position selektiv durch Diethylamin substituiert werden. Das Tris(4-diethylamin-2,6-dimethoxyphenyl)carbeniumtetrafluorborat (**39**) wurde in 67 % Ausbeute erhalten.

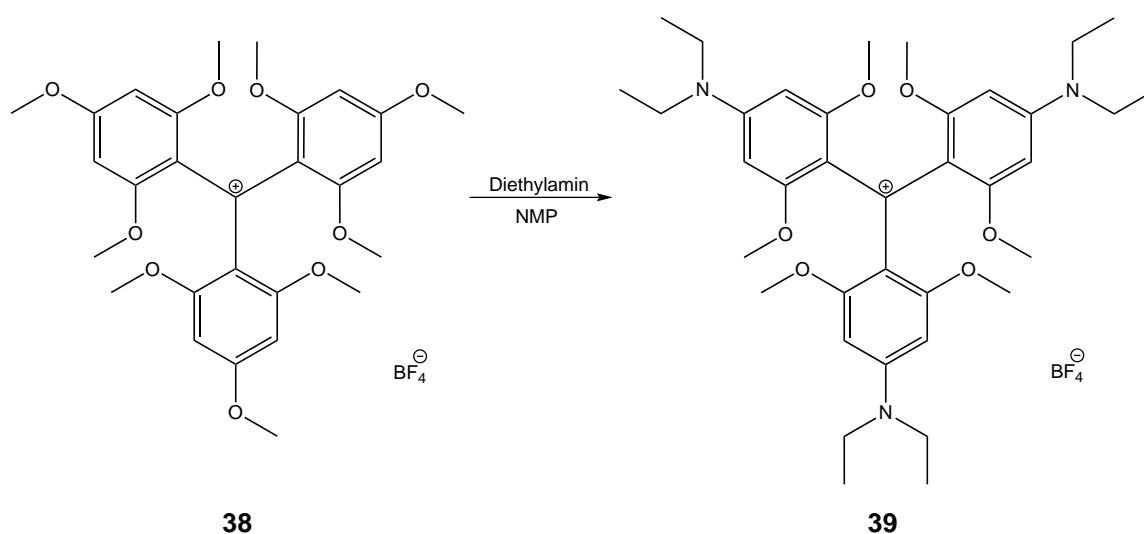


Abb. 3.30: Synthese von Tris(4-diethylamin-2,6-dimethoxyphenyl)carbeniumtetrafluorborat (**39**).

Unter Erhitzen von Carbeniumion **39** mit Lithiumiodid konnte das oxaverbrückte 2,6,10-Tris(diethylamin)-4,8,12-trioxatrianguleniumtetrafluorborat (**40**) in 39 % Ausbeute hergestellt werden. Der Ringschluss kann auch rein thermisch erfolgen, liefert dann jedoch geringere Ausbeuten.^[103] Die Verwendung von Lithiumiodid zur Spaltung von Arylethern ist bekannt.^[130]

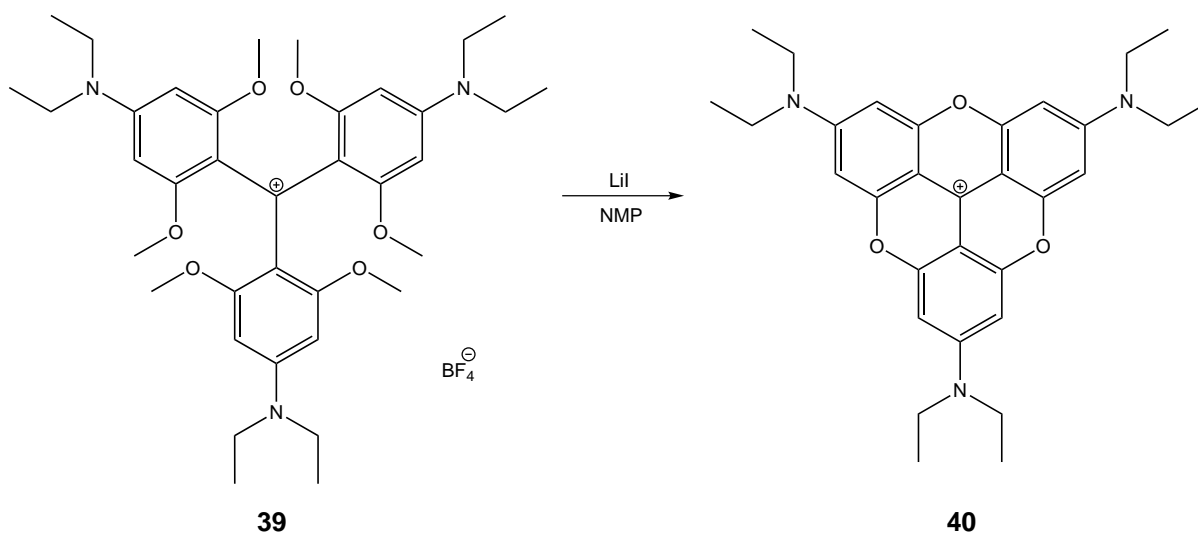


Abb. 3.31: Synthese von 2,6,10-Tris(diethylamin)-4,8,12-trioxatrianguleniumtetrafluorborat (**40**).

Die STM-Untersuchungen von Carbeniumion **40** werden zurzeit durchgeführt, so dass die Bildung von geordneten Monoschichten noch nicht belegt werden kann. Ein großer Vorteil gegenüber den TATA-Ionen **4** ist die einfachere Funktionalisierung in

2,6,10-Position, die bereits bei Raumtemperatur stattfindet und so zu einer größeren Variabilität in Bezug auf die Einstellung intermolekulare Abstände auf Oberflächen führen würde.

Die Synthese eines dreifach aminsubstituierten TATA-Derivates **35** konnte nicht realisiert werden. Die Umsetzung von Tris(4-diethylamin-2,6-dimethoxyphenyl)-carbeniumtetrafluorborat (**39**) mit *n*-Octylamin führte trotz erhöhter Temperatur und Reaktionsdauer nur zu einem zweifach azaverbrückten 2,6,10-Tris(diethylamin)-4,8-di-*n*-octyl-4,8-diaza-12-oxatrianguleniumtetrafluorborat (A_3 -DAOTA, **41**) in 44 % Ausbeute. Im Vergleich zur Synthese der TATA-Ionen **4** ist Kation **39** aufgrund der elektronenschiebenden Amin-Substituenten besser stabilisiert und dementsprechend weniger reaktiv.

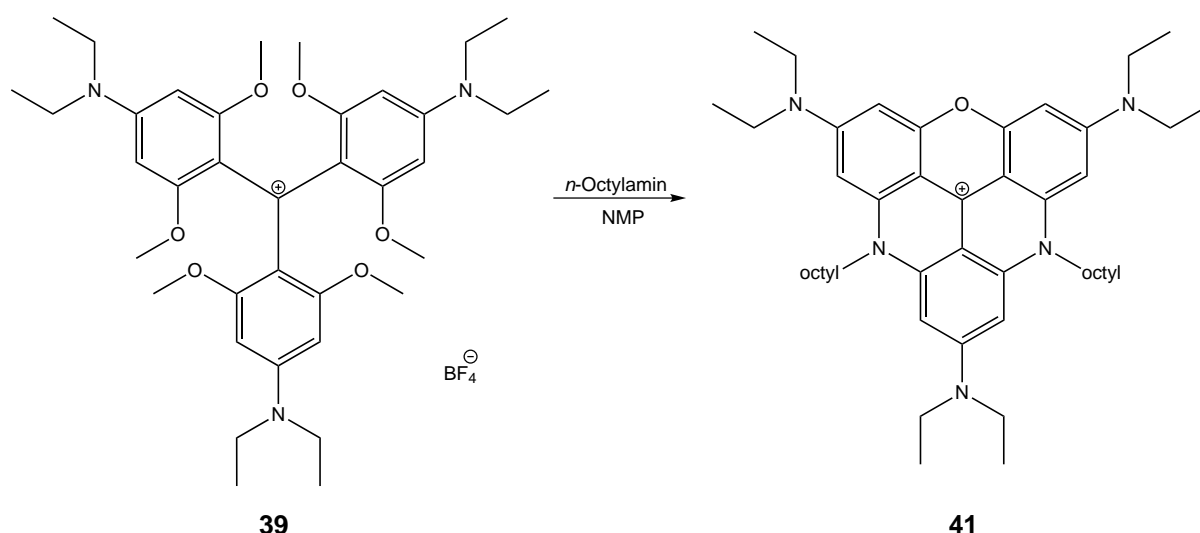


Abb. 3.32: Synthese von 2,6,10-Tris(diethylamin)-4,8-di-*n*-octyl-4,8-diaza-12-oxatrianguleniumtetrafluorborat (**41**).

Im Gegensatz zur Aussage von LAURSEN *et al.*, wonach aufgrund der großen Stabilität des einfach azaverbrückten A_3 -ADOTAs **6** keine weitere Aza-Verbrückung mehr möglich scheint,^[114] konnte zumindest ein zweifach azaverbrücktes Derivat **41** erhalten werden. Bei dem synthetisierten A_3 -DAOTA **41** handelt es sich um eine neue Klasse von Trianguleniumionen, die bereits bekannten Trianguleniumionen sind in Abb. 3.3 dargestellt. Da das Carbeniumion **41** im Vergleich zu A_3 -ADOTA **6** noch eine weitere Aza-Verbrückung aufweisen kann, sollte dieses aufgrund der besseren Delokalisierung der Ladung noch stabiler sein. Wohlgermerkt handelt es sich bei A_3 -ADOTA **6** um die bislang stabilsten Carbokationen mit einem pK_{R^+} -Wert von 25.^[114] Zudem weist Carbeniumion **41** eine ähnlich intensive Fluoreszenz wie

A_3 -ADOTA **6** auf, welches als Fluoreszenzfarbstoff patentiert wurde.^[121] Das Absorptionsmaximum von A_3 -DAOTA **41** in Acetonitril liegt bei 463 nm, das Fluoreszenzmaximum bei 476 nm. Im Vergleich zu A_3 -ADOTA **6** ($\lambda_{\max(\text{Fluoreszenz})} = 486 \text{ nm}$) ist das Fluoreszenzmaximum zu kürzeren Wellenlängen verschoben.^[114]

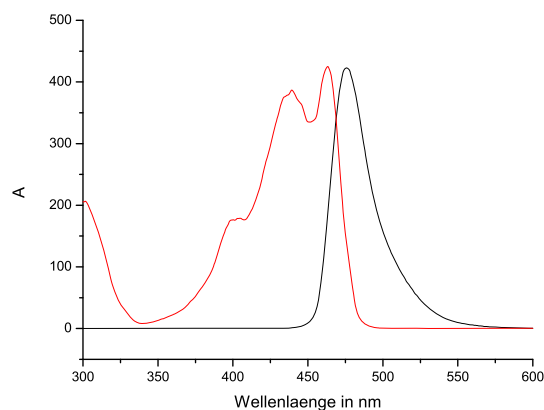


Abb. 3.33: Absorptions- (*rot*) und Fluoreszenzspektrum (*schwarz*) von A_3 -DAOTA **41** in Acetonitril mit einer Konzentration von $2.40 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$.

4 Synthese neuer Azobenzole

Wie bereits in Kapitel 1.3 beschrieben, handelt es sich bei den Azobenzolen um den Prototyp reversibel schaltender Moleküle. Seit der Entdeckung der lichtinduzierten *trans/cis*-Isomerisierung durch HARTLEY wurde das Schaltverhalten intensiv untersucht.^[32]

Für die senkrechte Fixierung von Azobenzolen am zentralen C-Atom der Triazatrianguleniumionen **4** bietet sich die Verwendung ethinylsubstituierter Azobenzole an. Wie in Kapitel 5 beschrieben, ist durch Deprotonierung der terminalen Alkine ein nukleophiler Angriff am reaktiven Zentrum der TATA-Ionen möglich.

Die Einführung der Dreifachbindung in das Azobenzol-System konnte mittels Sonogashira-Kupplung geschützter Acetylene realisiert werden.^[131,132] Hierzu wurden 2-Methylbut-3-in-2-ol^[133,134] (**45**) bzw. Trimethylsilylacetylen^[132] (**48**) verwendet.

Zur Synthese der Azobenzoleinheit wurde die bereits 1874 von BAEYER entdeckte Kondensationsreaktion von Anilin- und Nitrosoderivaten verwendet.^[135] Zunächst wurde 4-Iodazobenzol (**44**) durch Kondensation von 4-Iodanilin (**42**) mit Nitrosobenzol (**43**) in 83 % Ausbeute hergestellt.^[136]

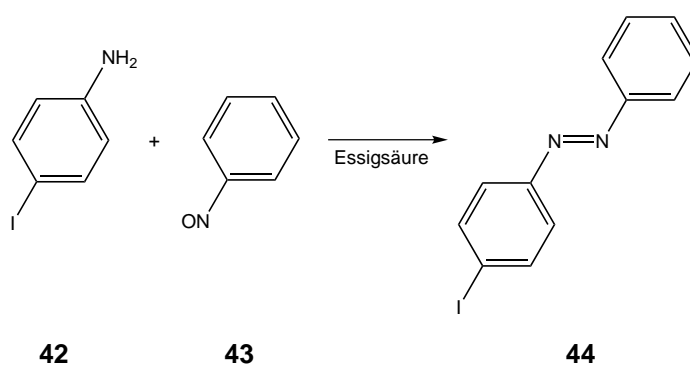


Abb. 4.1: Synthese von 4-Iodazobenzol (**44**).

Die Sonogashira-Kupplung von 4-Iodazobenzol (**44**) mit 2-Methylbut-3-in-2-ol (**45**) ergab (*E*)-1-Phenyl-2-(4-(3-hydroxy-3-methyl-1-butynyl)phenyl)diazon (**46**) in 88 % Ausbeute, während die Umsetzung mit Trimethylsilylacetylen (**48**) das (*E*)-1-Phenyl-2-(4-((trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)diazon (**49**) in 74 % Ausbeute ergab.^[137] Die Entschützung des Diazons **46** mittels Natriumhydroxid ergab (*E*)-1-Phenyl-2-(4-

ethinylphenyl)diazen (**47**) in 33 % Ausbeute. Die Entschützung des trimethylsilylgeschützten terminalen Alkins **49** ergab das ethinylsubstituierte Azobenzol **47** in 67 % Ausbeute.^[137] Aufgrund der besseren Ausbeute bei der Entschützung wurde für die Darstellung weiterer Azobenzol-Derivate Trimethylsilylacetylen (**48**) verwendet.

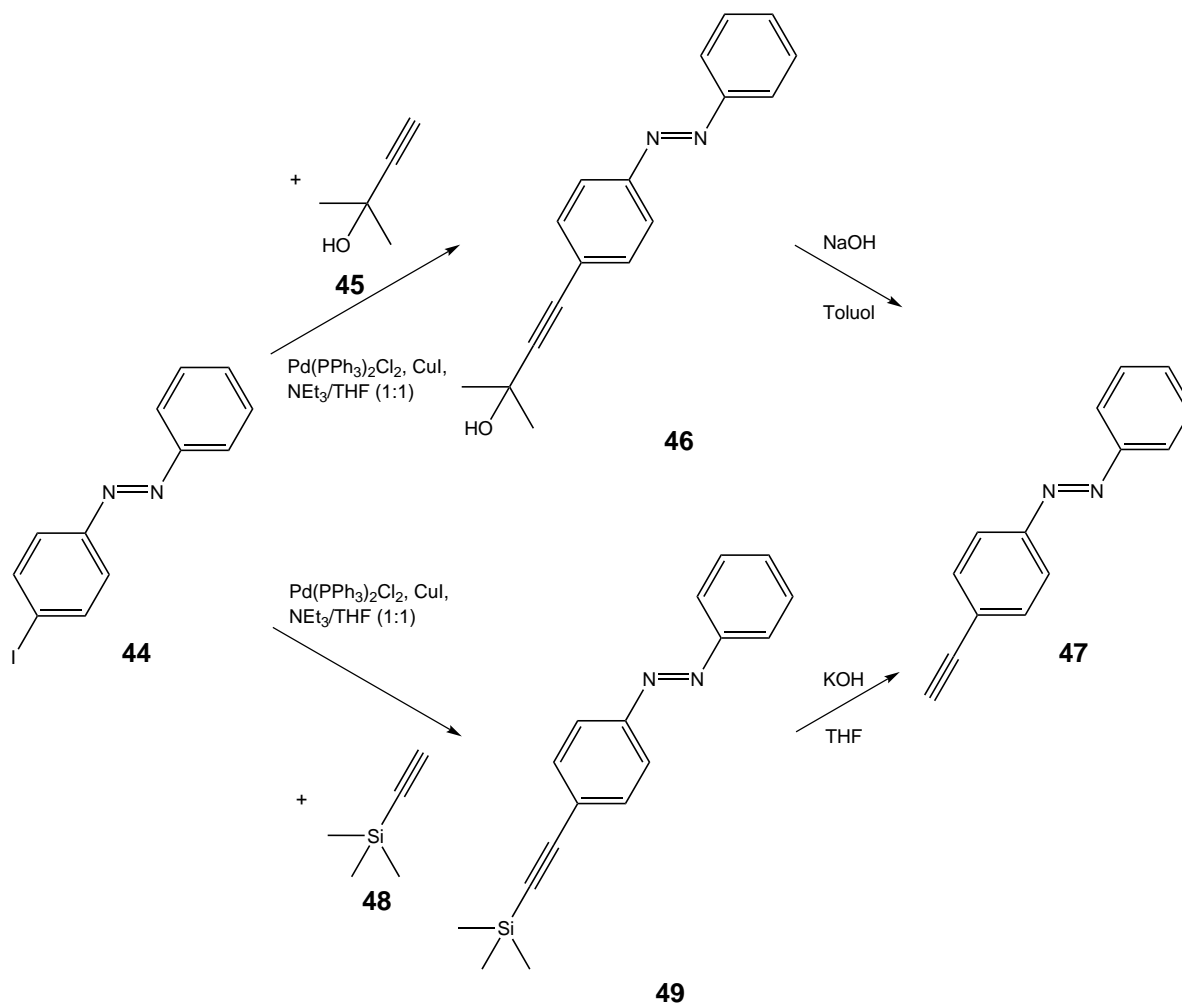


Abb. 4.2: Synthese von (*E*)-1-Phenyl-2-(4-ethinylphenyl)diazen (**47**) auf zwei verschiedenen Reaktionswegen.

Um die Synthese der trimethylsilylethinylsubstituierten Azobenzol-Derivate variabler zu gestalten, wurde zunächst 4-((Trimethylsilyl)ethinyl)anilin (**50**) hergestellt. Dieses konnte in einer Sonogashira-Reaktion von 4-Iodanilin (**42**) mit Trimethylsilylacetylen (**48**) in 63 % Ausbeute synthetisiert werden.^[132] In einer Kondensationsreaktion von 4-((Trimethylsilyl)ethinyl)anilin (**50**) mit dem jeweiligen Nitroso-Derivat **52** konnten schließlich die korrespondierenden trimethylsilylethinylsubstituierten Azobenzol-Derivate **54-60** hergestellt werden.^[138]

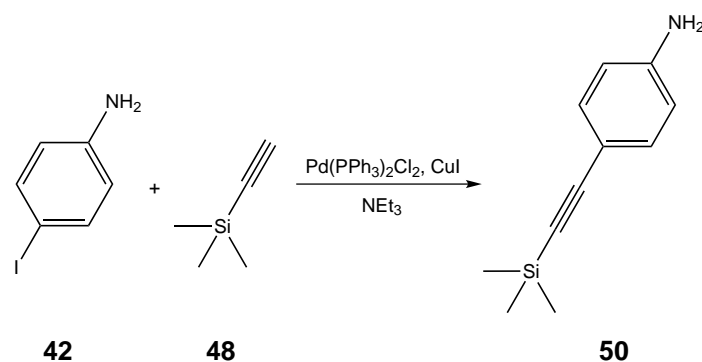


Abb. 4.3: Synthese von 4-((Trimethylsilyl)ethynyl)anilin (**50**).

Die Nitroso-Derivate **52** wurden durch Oxidation kommerziell erhältlicher Anilin-Derivate **51** mittels Oxon[®][139] oder durch Reduktion entsprechender Nitro-Verbindungen **53** mit Zink erhalten.^[140]

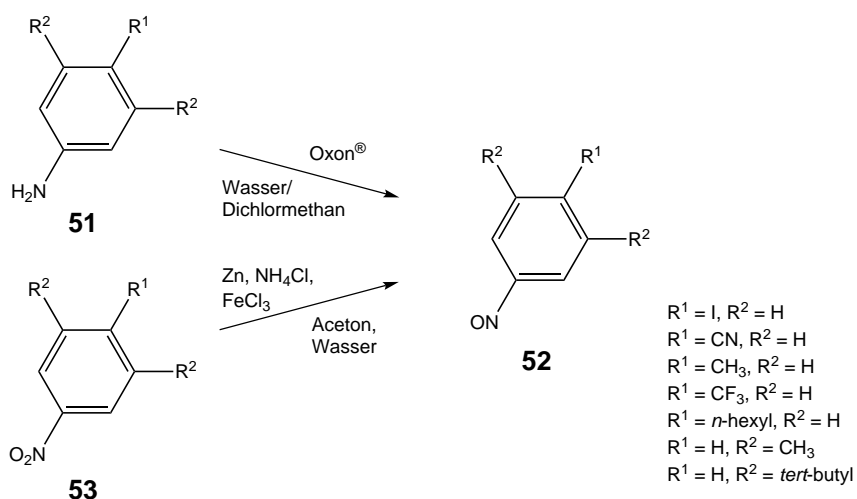


Abb. 4.4: Synthese von Nitrosoderivaten **52** durch Oxidation von Anilin- **51** oder Reduktion von Nitro-Verbindungen **53**.

Gemäß der angegebenen Literatur sind die Ausbeuten der Nitrosoverbindungen **52** recht gering. Da die meisten der Nitrosoverbindungen recht labil sind, wurden sie im Allgemeinen ohne Reinigung direkt mit 4-((Trimethylsilyl)ethynyl)anilin (**50**) zu den korrespondierenden Azobenzolen **54-60** umgesetzt.^[138,139] Die Ausbeuten der Azobenzole liegen meist bei etwa 60 %.

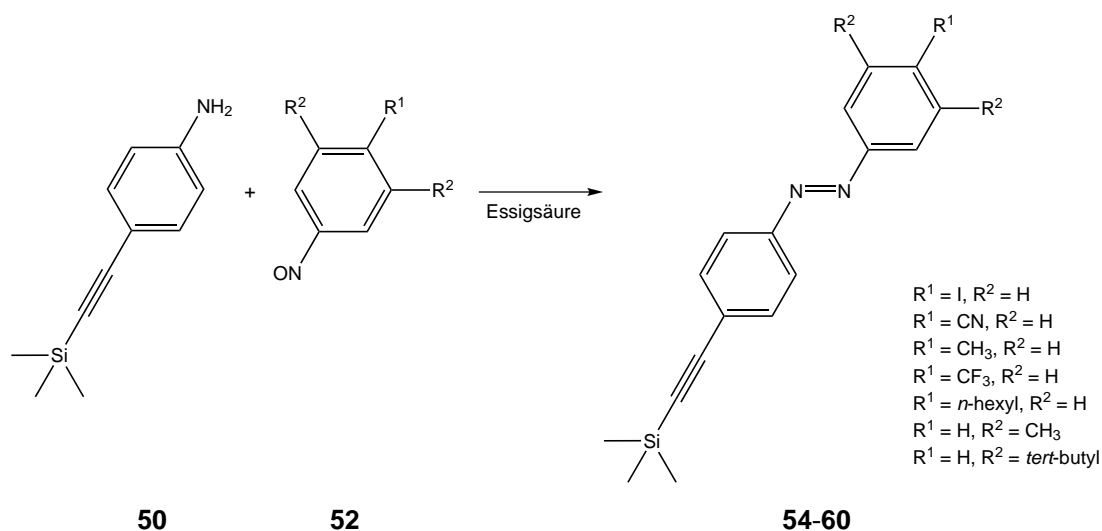


Abb. 4.5: Synthese von trimethylsilylethynylsubstituierten Azobenzolderivaten mit $R^1 = \text{I}, R^2 = \text{H}$ (**54**); $R^1 = \text{CN}, R^2 = \text{H}$ (**55**); $R^1 = \text{CH}_3, R^2 = \text{H}$ (**56**); $R^1 = \text{CF}_3, R^2 = \text{H}$ (**57**); $R^1 = n\text{-hexyl}, R^2 = \text{H}$ (**58**); $R^1 = \text{H}, R^2 = \text{CH}_3$ (**59**); $R^1 = \text{H}, R^2 = \text{tert-butyl}$ (**60**).

Die Oxidation von 4-((Trimethylsilyl)ethynyl)anilin (**50**) zum korrespondierenden Nitroso-Derivat **61** ist ebenfalls möglich.

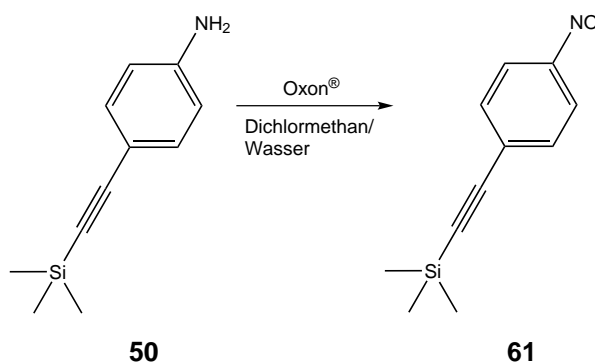


Abb. 4.6: Synthese von 1-Nitroso-4-((trimethylsilyl)ethynyl)benzol (**61**).

Dies bietet sich insbesondere dann an, wenn die einzusetzenden Anilin-Derivate nicht kommerziell erhältlich sind, sondern erst in mehreren Stufen hergestellt werden müssen. So wurden beispielsweise 4-Methoxyanilin (**62**) sowie dessen deuteriertes Derivat **63** mit 1-Nitroso-4-((trimethylsilyl)ethynyl)benzol (**61**) zum entsprechenden Azobenzol **64** bzw. **65** umgesetzt.

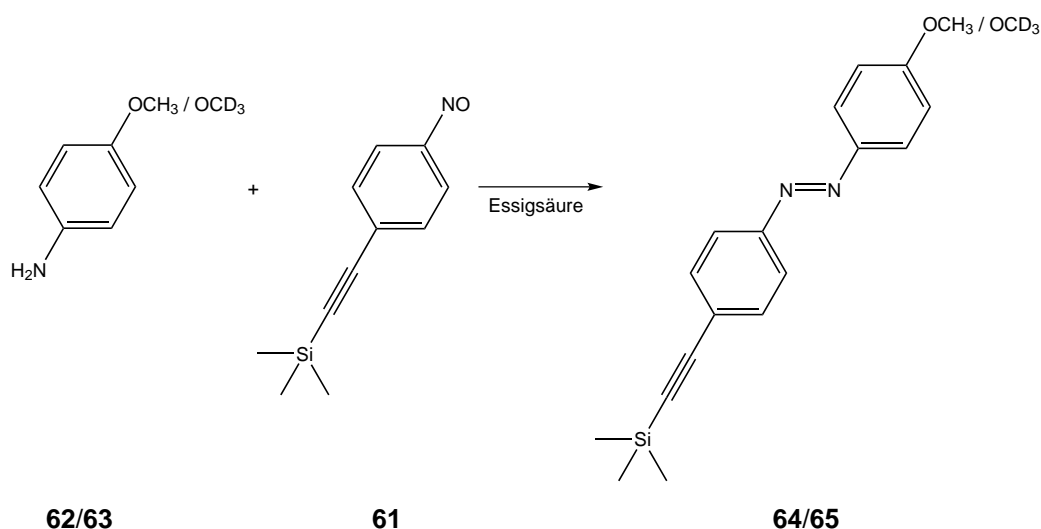


Abb. 4.7: Synthese von (*E*)-1-(4-Methoxyphenyl)-2-(4-((trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)diazen (**64**) und dem deuterierten Derivat **65**.

Ausgehend von 1-Fluor-4-nitrobenzol (**66**) konnten 4-Methoxyanilin (**62**) sowie dessen deuteriertes Derivat **63** in zwei Stufen synthetisiert werden. In einer nukleophilen aromatischen Substitution mit einer basischen Lösung von (deuteriertem) Methanol wurde 1-Methoxy-4-nitrobenzol (**67**) bzw. dessen deuteriertes Derivat **68** in einer Ausbeute von 93 % bzw. quantitativ erhalten.^[141] Reduktion mittels Natriumborhydrid und Kupfer(II)acetylacetonat als Katalysator lieferte die entsprechenden Anilinderivate **62** und **63** in 73 % bzw. 52 % Ausbeute.^[142]

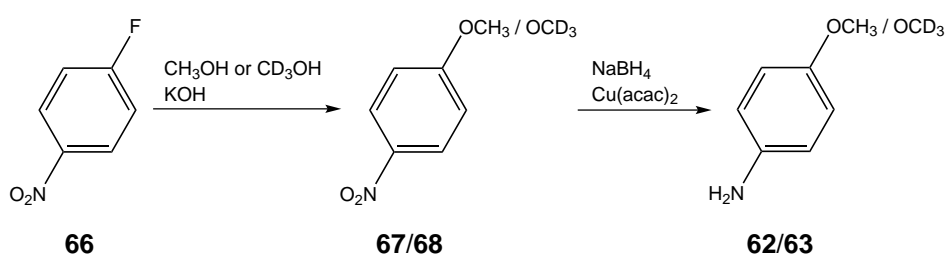
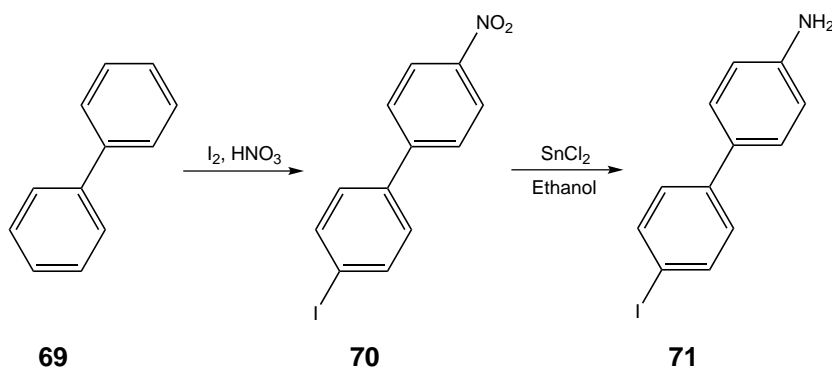


Abb. 4.8: Synthese von 4-Methoxyanilin (**62**) und dessen deuteriertem Derivat **63**.

Zur Untersuchung des Schaltverhaltens in Abhängigkeit des Abstandes zwischen Azofunktion und Plattform bzw. Goldoberfläche wurde ein Azobenzol-Derivat mit zusätzlichem Phenylring zwischen Dreifachbindung und Azofunktion synthetisiert. Ausgehend von Biphenyl (**69**) konnte in nur einem Schritt ein unsymmetrisches Derivat **70** mit einem Nitro- und einem Iod-Substituenten in 4,4'-Position hergestellt werden.^[143] Von entscheidender Bedeutung ist hierbei die Verwendung eines

Unterschusses an Iod, denn anderenfalls entsteht ein nicht trennbares Gemisch aus dem gewünschten 4-Iod-4'-nitrobiphenyl (**70**) und 4,4'-Diiodbiphenyl.^[144] Bezogen auf das Biphenyl (**69**) beträgt die Ausbeute 30 %. Die Reduktion der Nitroverbindung **70** mittels Zinn(II)chlorid lieferte 4-Amino-4'-iodbiphenyl (**71**) in 56 % Ausbeute.^[145]



In einer Sonogashira-Reaktion mit Trimethylsilylacetylen (**48**) konnte 4-Amino-4'-((trimethylsilyl)ethynyl)biphenyl (**72**) in einer Ausbeute von 78 % aus 4-Amino-4'-iodbiphenyl (**71**) erhalten werden.^[146] Anschließende Umsetzung des Amins **72** mit Nitrosobenzol (**43**) lieferte (*E*)-1-Phenyl-2-(4-(4-((trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)phenyl)phenyldiazen (**73**) in 61 % Ausbeute.

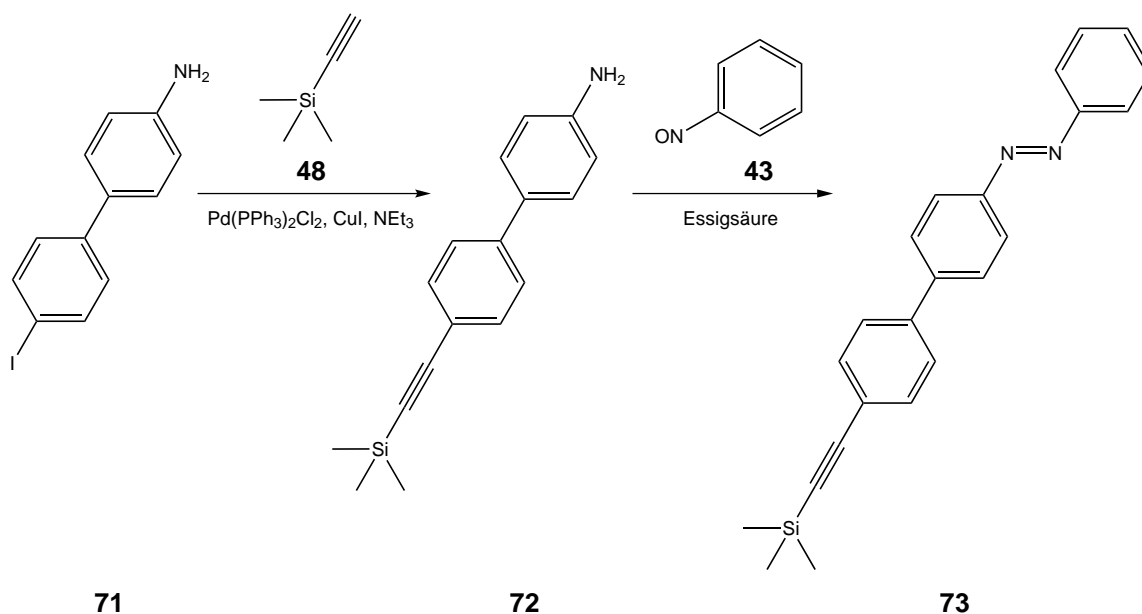


Abb. 4.9: Synthese von (*E*)-1-Phenyl-2-(4-(4-((trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)phenyl)diazen (**73**).

5 Funktionalisierung von TATA-Plattformen

Die Funktionalisierung von TATA-Kationen am zentralen C-Atom, der 12c-Position, wurde bislang nicht gezielt untersucht. Lediglich eine Literaturstelle verwendet ein in β -Position mit einer TATA-Plattform substituiertes Sulfoxid zur Untersuchung der Pummerer-Reaktion.^[147] Dieses Beispiel zeigt jedoch, dass ein nukleophiler Angriff an einer TATA-Plattform prinzipiell möglich ist. Um eine senkrechte Fixierung von molekularen Funktionen, insbesondere von Azobenzolen, auf der Plattform zu gewährleisten, wurde im Rahmen dieser Arbeit die Verwendung eines Ethinyl-Linkers, also eines sp -Carbanions, als auch die direkte Verknüpfung über eine Einfachbindung mittels eines sp^2 -Nukleophils untersucht.

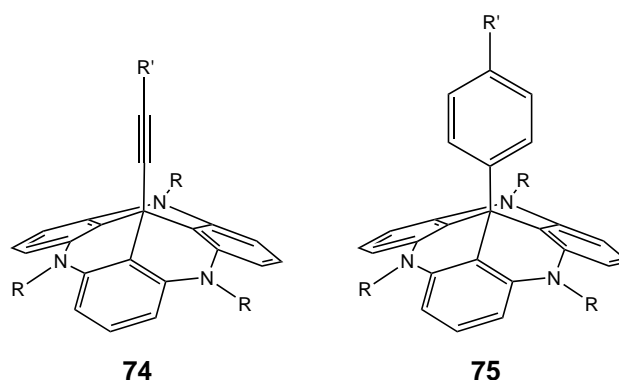


Abb. 5.1: Senkrechte Fixierung molekularer Funktionen (R') auf TATA-Plattformen ($R = n$ -propyl, **4b** oder $R = n$ -octyl, **4d**) mittels Ethinyl-Linker (**74**) oder direkt über eine Einfachbindung (**75**).

5.1 Synthese von ethinylsubstituierten Plattformen

Während die Umsetzungen der TATA-Plattformen **4b** und **4d** mit Grignard-Reagenzien wie Ethynylmagnesiumbromid oder Phenylethynylmagnesiumbromid erfolglos blieben, konnte unter Verwendung von Natriumacetylid in Anisol eine Dreifachbindung am zentralen C-Atom der beiden Plattformen fixiert werden. Die Ausbeuten an 12c-Ethinyl-4,8,12-tri- n -propyl-4,8,12-triazatriangulen (**76b**) und 12c-Ethinyl-4,8,12-tri- n -octyl-4,8,12-triazatriangulen (**76d**) betragen 42 % bzw. 45 %.

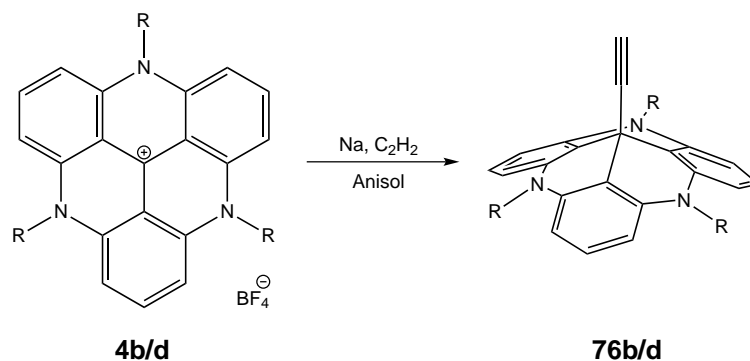


Abb. 5.2: Synthese von 12c-Ethynyl-substituierten TATA-Plattformen mit R = *n*-propyl, **76b** und R = *n*-octyl, **76d**.

Da es sich bei den erhaltenen Produkten um terminale Alkine handelt, sollte eine weitere Funktionalisierung mittels Kupplungsreaktionen möglich sein. Bisherige Untersuchungen zeigten jedoch, dass weder eine Sonogashira-Reaktion^[131] mit 4-Iodazobenzol noch eine Eglinton-Kupplung^[148] mit 4-Ethynylazobenzol das gewünschte Produkt ergaben, sondern das Carbokation **4b** bzw. **4d**. Aufgrund der Koordination der Dreifachbindung an den Palladium- bzw. den Kupfer-Katalysator wird vermutlich die Abspaltung als Acetylid begünstigt. Es gilt daher andere Reaktionen und Reaktionsbedingungen zu finden, die eine weitere Funktionalisierung des terminalen Alkins erlauben. Vielversprechend scheint hier die als Click-Reaktion bezeichnete 1,3-dipolare Cycloaddition mit Aziden zu sein, insbesondere in der unkatalysierten Variante nach Huisgen.^[149]

5.2 Synthese von phenylethynylsubstituierten Plattformen

Durch Deprotonierung von Phenylacetylen (**77**) mittels *n*-Butyllithium als Base konnte ein nukleophiler Angriff an der 12c-Position der TATA-Ionen **4b** und **4d** erfolgen. Es wurde 12c-Phenylethynyl-4,8,12-tri-*n*-propyl-4,8,12-triazatriangulen (**78b**) und 12c-Phenylethynyl-4,8,12-tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen (**78d**) in 65 % bzw. 79 % Ausbeute erhalten. Aufgrund der geringen Löslichkeit der TATA-Plattformen **4** in THF wurde ein Ultraschallfänger verwendet. So konnte die Ausbeute erhöht und die Reaktionsdauer deutlich erniedrigt werden.

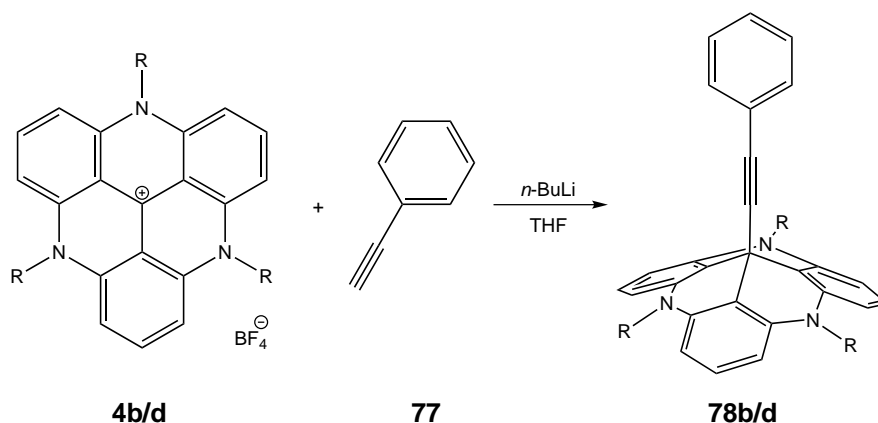


Abb. 5.3: Synthese von 12c-phenylethynylsubstituierten TATA-Plattformen mit R = *n*-propyl, **78b** und R = *n*-octyl, **78d**.

Zur Synthese eines Cyano-Derivates **81** wurde zunächst 4-((Trimethylsilyl)ethynyl)benzonitril (**80**) in einer Sonogashira-Reaktion aus 4-Iodbenzonitril (**79**) und Trimethylsilylacetylen (**48**) in 57 % Ausbeute hergestellt.^[150]

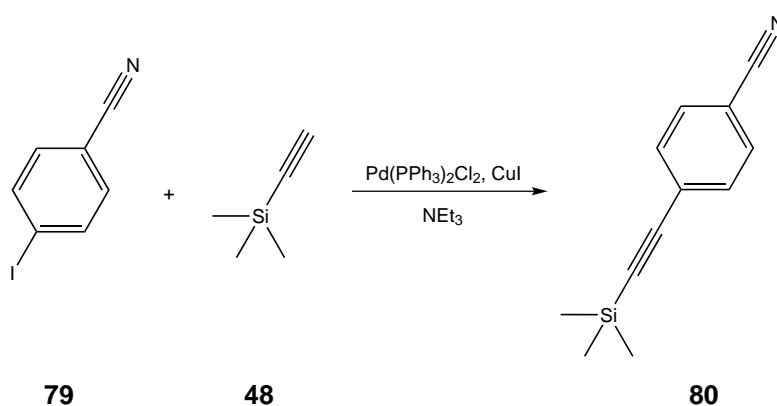


Abb. 5.4: Synthese von 4-((Trimethylsilyl)ethynyl)benzonitril (**80**).

Das TMS-geschützte terminale Alkin **80** wurde *in situ* mit Kaliumhydroxid als Base entschützt und mit der TATA-Plattform **4d** zu 12c-(4-Cyanophenyl)ethynyl-4,8,12-tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen (**81**) umgesetzt. Die Ausbeute betrug 41 %. Die Entschützung TMS-geschützter Alkine und die Umsetzung mit der TATA-Plattform **4** kann somit in einem Schritt erfolgen, eine Isolierung des terminalen Alkins ist nicht notwendig.

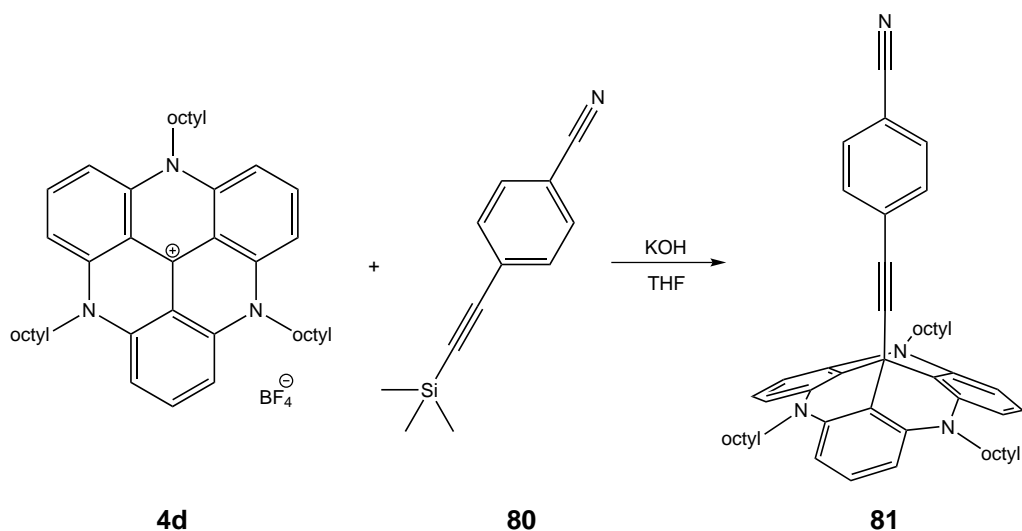


Abb. 5.5: Synthese von 12c-(4-Cyanophenyl)ethynyl-4,8,12-tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen (**81**).

5.3 Synthese von azobenzolsubstituierten Plattformen

Trimethylsilylethynylsubstituierte Azobenzole, deren Herstellung in Kapitel 4 beschrieben wurde, lassen sich durch eine Base entschützen und direkt zum azobenzolsubstituierten Triazatriangulen umsetzen.

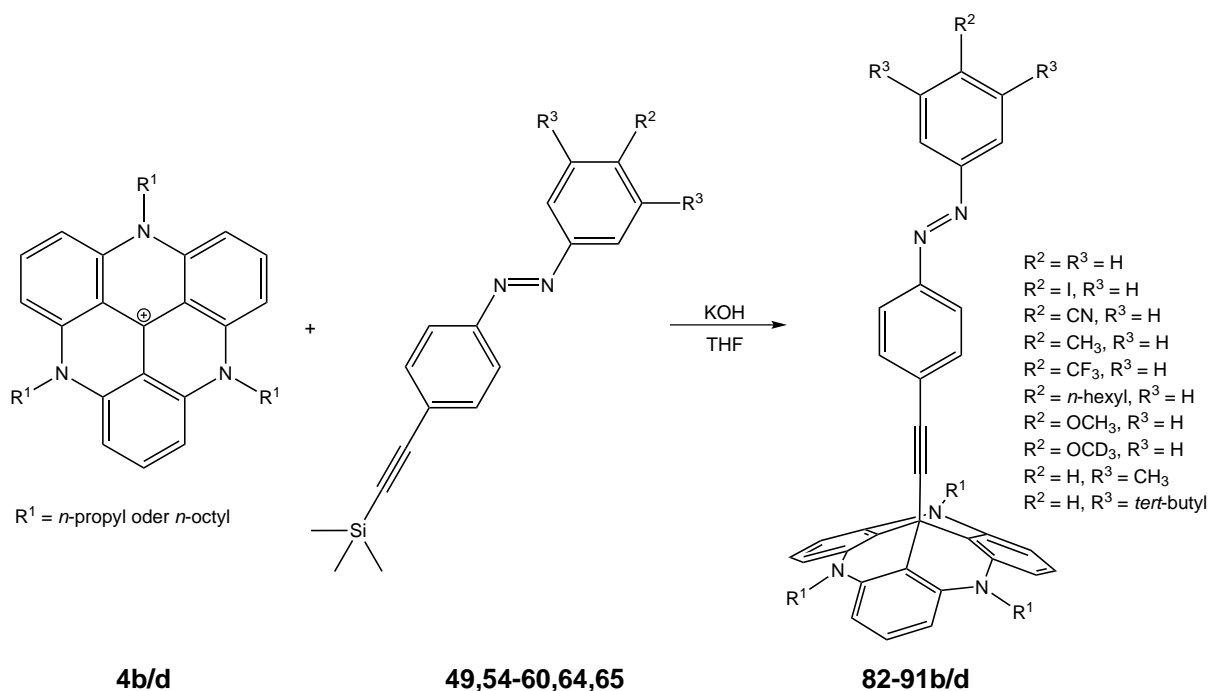


Abb. 5.6: Synthese der in 12c-Position azobenzolsubstituierten Triazatriangulene mit $R^1 = n\text{-propyl}$ **b** oder $n\text{-octyl}$ **d**, $R^2 = R^3 = H$ **82b/d**; $R^2 = I, R^3 = H$ **83b/d**; $R^2 = CN, R^3 = H$ **84b/d**; $R^2 = CH_3, R^3 = H$ **85d**; $R^2 = CF_3, R^3 = H$ **86d**; $R^2 = n\text{-hexyl}, R^3 = H$ **87b/d**; $R^2 = OCH_3, R^3 = H$ **88d**; $R^2 = OCD_3, R^3 = H$ **89d**; $R^2 = H, R^3 = CH_3$ **90b**; $R^2 = H, R^3 = \textit{tert-butyl}$ **91b/d**.

Wie bereits für das 4-Cyanophenylethynyl-Derivat **81** beschrieben, ist die direkte Umsetzung des entschützten terminalen Alkyls mit der TATA-Plattform **4b/d** von Vorteil, da so eine Isolierung des terminalen Alkyls entfällt. Zur Entschützung des terminalen Alkyls sind Kaliumhydroxid, Kaliumhexamethyldisilazan (KHMDs) oder Cäsiumfluorid geeignet. Die besten Ausbeuten an azobenzolsubstituierten Triazatriangulenen wurden mit Kaliumhydroxid in THF unter Verwendung eines Ultraschallfingers erzielt. Zur Reinigung der erhaltenen Rohprodukte bedurfte es lediglich einer Filtration über basischem Aluminiumoxid sowie einer anschließenden Umkristallisation.

Tabelle 1: Ausbeuten der Synthesen von azobenzolsubstituierten Triazatriangulenen.

Substanz	R¹	R²	R³	Ausbeute
82b	<i>n</i> -propyl	H	H	66 %
82d	<i>n</i> -octyl	H	H	70 %
83b	<i>n</i> -propyl	I	H	51 %
83d	<i>n</i> -octyl	I	H	66 %
84b	<i>n</i> -propyl	CN	H	38 %
84d	<i>n</i> -octyl	CN	H	41 %
85d	<i>n</i> -octyl	CH ₃	H	36 %
86d	<i>n</i> -octyl	CF ₃	H	52 %
87b	<i>n</i> -propyl	<i>n</i> -hexyl	H	69 %
87d	<i>n</i> -octyl	<i>n</i> -hexyl	H	38 %
88d	<i>n</i> -octyl	OCH ₃	H	54 %
89d	<i>n</i> -octyl	OCD ₃	H	56 %
90b	<i>n</i> -propyl	H	CH ₃	64 %
91b	<i>n</i> -propyl	H	<i>t</i> -butyl	47 %
91d	<i>n</i> -octyl	H	<i>t</i> -butyl	49 %

Unter Verwendung von Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) konnte kein Produkt erhalten werden. Gleiches gilt für die Verwendung von *n*-Butyllithium als Base. Während für die Deprotonierung und anschließende Umsetzung von Phenylacetylen mit der TATA-Plattform *n*-Butyllithium verwendet werden konnte (vgl. Kapitel 5.2), ist

dieses Reagenz zur Entschützung der Azobenzol-Derivate ungeeignet. Es findet ein nukleophiler Angriff an der Azo-Gruppe statt, so dass *n*-butylsubstituierte Hydrazin-Derivate erhalten werden.^[151,152]

Die Reaktionsführung in THF erfordert die Verwendung eines Ultraschallfingers, da die propyl- und octylsubstituierten TATA-Plattformen **4b/d** nur schlecht in diesem Lösungsmittel löslich sind. Eine Reaktionsführung in *tert*-Butanol ohne Ultraschall mit Kalium-*tert*-butanolat als Base ist ebenfalls möglich. Allerdings ergab die Umsetzung von 4-Ethynylazobenzol (**47**) mit der propylsubstituierten TATA-Plattform **4b** nach einer Reaktionsdauer von 5 d lediglich eine Ausbeute von 9 % an (*E*)-12c-(4-(Phenyldiazenyl)phenyl)ethinyl-4,8,12-tri-*n*-propyl-4,8,12-triazatriangulen (**82b**).

Jedes der Produkte wurde zu einem bestimmten Zweck synthetisiert. So wurden elektronenschiebende und elektronenziehende Substituenten eingeführt, um die Auswirkungen auf das Schaltverhalten zu untersuchen (vgl. Kapitel 6). Sterisch anspruchsvolle Substituenten wurden eingeführt, um die Bildung von Doppel- oder Mehrfachschichten auf Oberflächen zu vermeiden (vgl. Kapitel 7.1). Hydrophile und hydrophobe Substituenten wurden eingeführt, um Unterschiede in der Benetzbarkeit von entsprechend funktionalisierten Oberflächen zu untersuchen (vgl. Kapitel 7.7). Vor allem aber wurden gezielt Substituenten eingeführt, um die sich bildenden SAMs auf Goldoberflächen einwandfrei charakterisieren zu können und gegebenenfalls die *trans/cis*-Isomerisierung nachweisen zu können. Hierzu wurden unter anderem IRRAS-, SERS- und XPS-Messungen durchgeführt, auf die in Kapitel 7 näher eingegangen wird.

Zur Untersuchung des Schaltverhaltens in Abhängigkeit vom Abstand zwischen Azo-Funktion und Oberfläche wurde zudem ein weiteres azobenzolsubstituiertes Triazatriangulen **92d** synthetisiert. Dieses besitzt im Vergleich zu (*E*)-12c-(4-(Phenyldiazenyl)phenyl)ethinyl-4,8,12-tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen (**82d**) einen weiteren Phenylring zwischen Azo-Funktion und Dreifachbindung. Analog der Synthese der o.a. azobenzolsubstituierten TATA-Verbindungen, konnte (*E*)-12c-(4-(4-(Phenyldiazenyl)phenyl)phenyl)ethinyl-4,8,12-tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen (**92d**) durch Umsetzung des Azobenzols **73** mit der octylsubstituierten TATA-Plattform **4d** in 69 % Ausbeute erhalten werden.

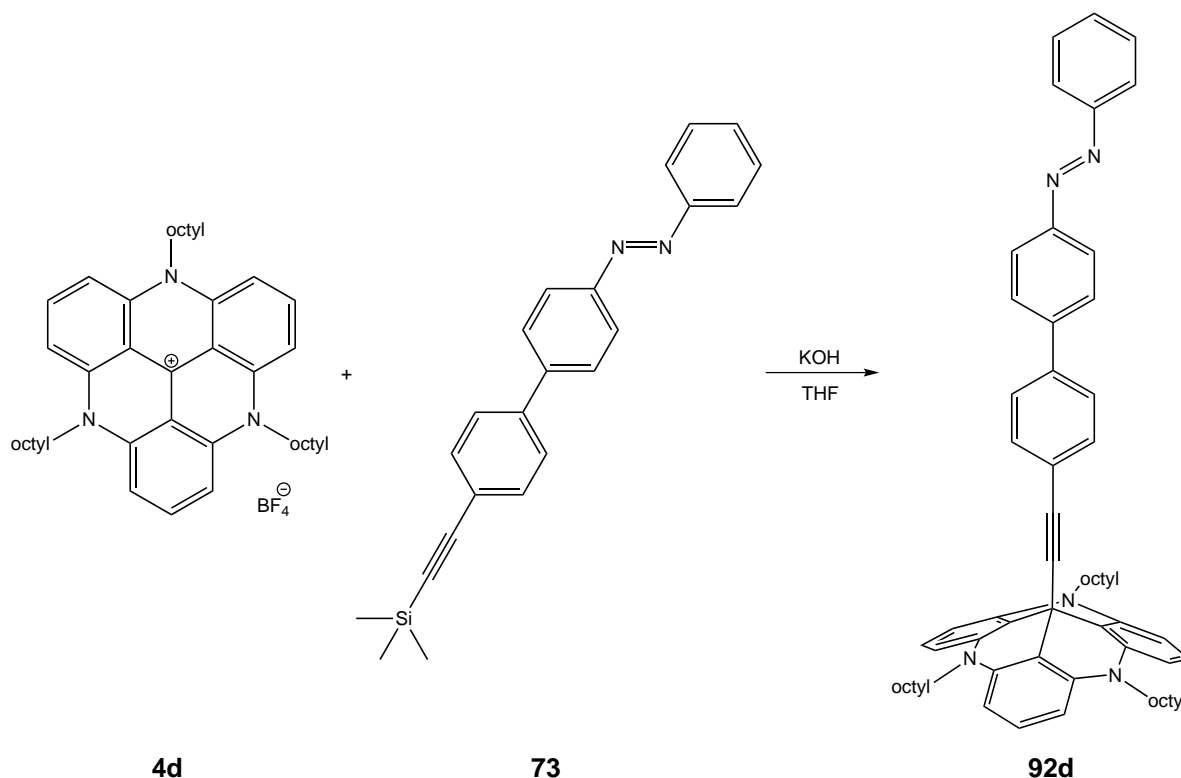


Abb. 5.7: Synthese von (*E*)-12c-(4-(4-(Phenyldiazenyl)phenyl)phenyl)ethynyl-4,8,12-tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen (**92d**).

5.4 Direkte Anbindung an die TATA-Plattform

Zur direkten Anbindung von aromatischen molekularen Funktionen an die TATA-Plattform über eine Einfachbindung bot sich zunächst die Umsetzung mit lithiierten Reagenzien an. Aus Brombenzol (**93**) und *n*-Butyllithium wurde eine Lösung von Phenyllithium hergestellt und mit den TATA-Plattformen **4b** und **4d** umgesetzt. Die in 12c-Position phenylsubstituierten TATA-Derivate **94b** und **94d** wurden in 47 % bzw. 28 % Ausbeute erhalten.

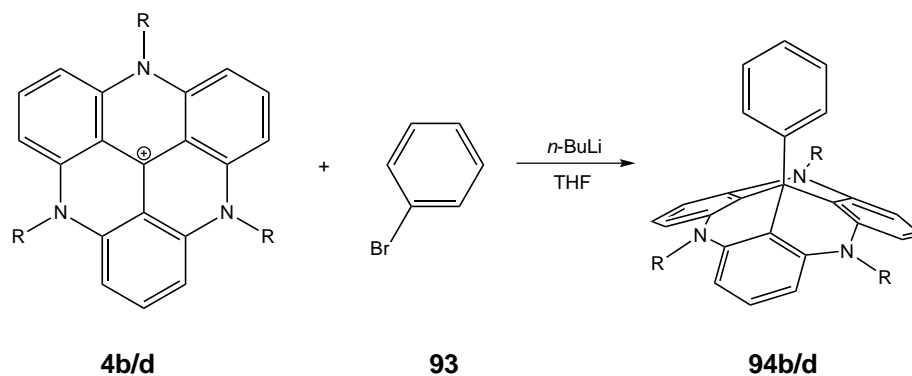


Abb. 5.8: Synthese von 12c-phenylsubstituierten TATA-Plattformen mit R = *n*-propyl, **94b** und R = *n*-octyl, **94d**.

Die Lithiierung und anschließende Umsetzung eines Brom- oder Iodazobenzols mit der TATA-Plattform **4** gelang jedoch nicht. Wie in der Literatur bekannt, entstehen durch einen Angriff des Lithierungsreagenzes an der Azo-Funktion bevorzugt Hydrazin-Derivate.^[151,152] Eine Literaturstelle gibt jedoch an, dass bei Temperaturen von $-105\text{ }^{\circ}\text{C}$ Bromazobenzole lithiiert und mit verschiedenen Elektrophilen in moderaten Ausbeuten abgefangen werden können.^[153] Auch bei derart tiefen Temperaturen und unter Verwendung verschiedener Lithierungsreagenzien wie *n*-, *sek*- und *tert*-Butyllithium sowie Lithiumdiisopropylamid (LDA) konnte kein azobenzolsubstituiertes Triazatriangulen **96** erhalten werden. Entweder das lithiierte Azobenzol ist nicht entstanden oder es hat nicht mit der TATA-Plattform reagiert. Die Löslichkeit der TATA-Plattform in THF ist bei tiefen Temperaturen trotz Ultraschallbehandlung äußerst gering, so dass dies eine mögliche Erklärung darstellen könnte. Andere polare Lösungsmittel, in denen die TATA-Ionen gut löslich sind, sind nicht für Lithierungsreaktionen geeignet oder liegen, wie z.B. DMPU, bei diesen Temperaturen bereits als Feststoff vor.

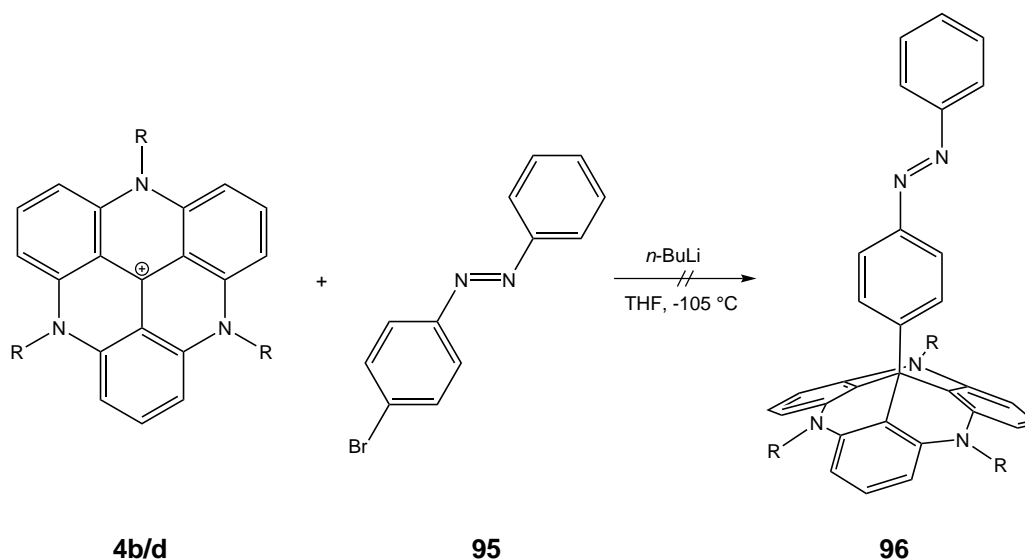


Abb. 5.9: Versuch der Synthese eines über eine Einfachbindung mit einem Azobenzol funktionalisierten Triazatriangulens (**96**).

Eine weitere Möglichkeit Phenyl-Nukleophile zu erzeugen, ist die Verwendung von trimethylsilylsubstituierten Aromaten. Die Silyl-Gruppe kann basenkatalysiert abgespalten und das entstehende sp^2 -Nukleophil mit einem Elektrophil abgefangen

werden.^[154] Die Verwendung der Phosphazen-Base *t*-Bu-P4 (1-*tert*-Butyl-4,4,4-tris(dimethylamin)-2,2-bis(tris(dimethylamin)phosphoranylidenamin)-2 Λ^5 ,4 Λ^5 -catenadi(phosphazen)) liefert dabei sehr gute Ausbeuten, insbesondere wenn die Aromaten mit elektronenziehenden Substituenten versehen sind, die das entstehende Nukleophil stabilisieren.^[155]

Während die palladiumkatalysierte Umsetzung von 4-Bromazobenzol mit Hexamethyldisilan erfolglos blieb,^[156] konnte ein trimethylsilylsubstituiertes Azobenzol über das literaturbekannte 4-Trimethylsilylanilin^[157] (**99**) synthetisiert werden. Ausgehend von 4-Bromanilin (**97**) wurde zunächst die Amino-Gruppe durch Umsetzung mit Benzophenon über Molsieb geschützt. Die Ausbeute betrug nur 12 %, was vermutlich auf das verwendete Molsieb zurückzuführen ist. Das entstandene *N*-(Diphenylmetylen)-4-bromanilin (**98**) wurde mit *n*-Butyllithium lithiiert, mit Chlortrimethylsilan umgesetzt und schließlich unter Verwendung von Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat entschützt. Das 4-Trimethylsilylanilin (**99**) wurde in 42 % Ausbeute erhalten.

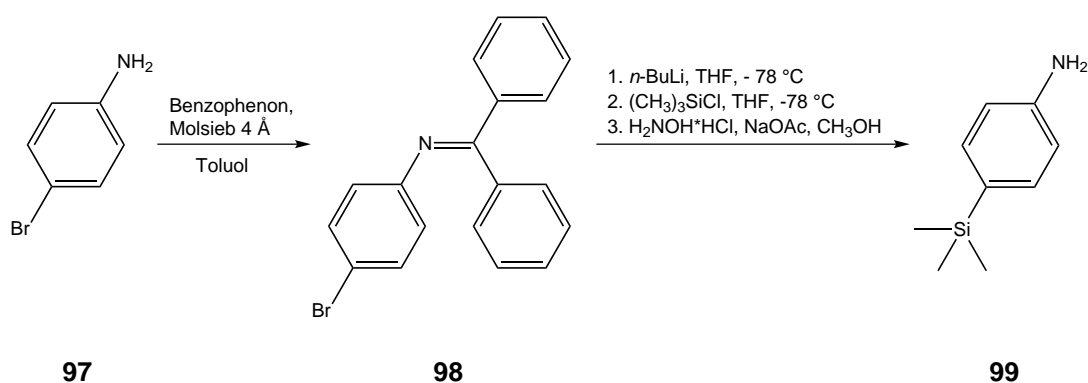


Abb. 5.10: Synthese von 4-Trimethylsilylanilin (**99**).

Säurekatalysierte Umsetzung von 4-Trimethylsilylanilin (**99**) mit Nitrosobenzol (**43**) lieferte 4-Trimethylsilylazobenzol (**100**) in 47 % Ausbeute.

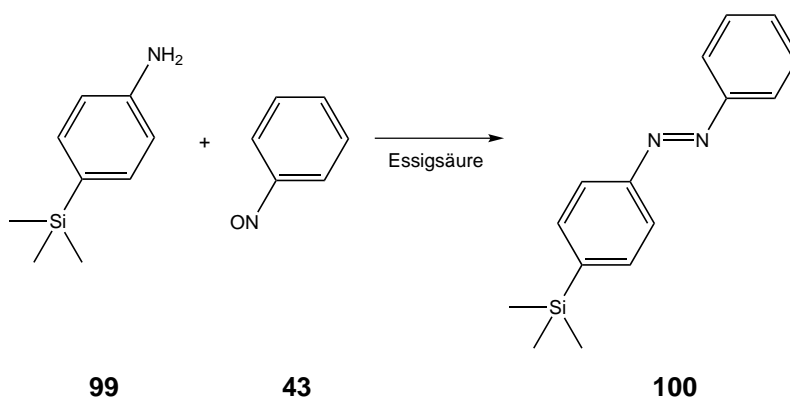


Abb. 5.11: Synthese von 4-Trimethylsilylazobenzol (**100**).

Trotz Variation der Temperatur und des Lösungsmittels blieb die Umsetzung von 4-Trimethylsilylazobenzol (**100**) mit der TATA-Plattform **4d** erfolglos. Anstelle eines azobenzolsubstituierten Triazatriangulens **96** konnte lediglich das Edukt sowie reines Azobenzol erhalten werden.

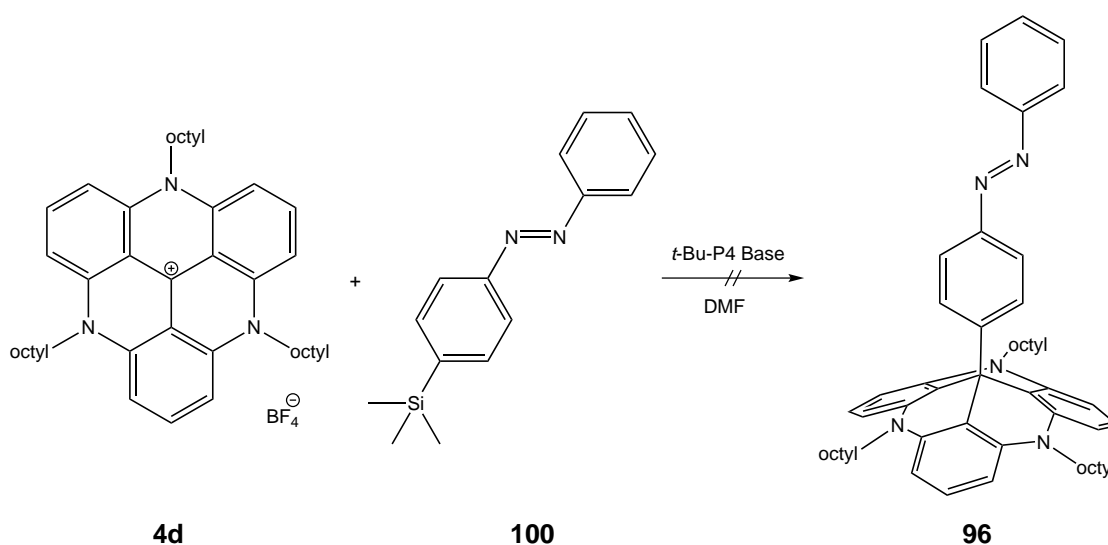


Abb. 5.12: Versuch der Synthese eines azobenzolsubstituierten TATA-Derivates **96** ohne Dreifachbindung als Spacer.

Die Synthese eines direkt über eine Einfachbindung mit der TATA-Plattform verknüpften Azobenzols gelang bisher nicht. Um die Auswirkungen dieser direkten Anbindung auf das Schaltverhalten des Azobenzols auf Oberflächen untersuchen zu können, bedarf es anderer Synthesewege. Eine Möglichkeit wäre die Lithierung und Umsetzung eines geschützten Anilin-Derivates, z.B. *N*-(Diphenylmethyl)-4-bromanilin (**98**) mit der TATA-Plattform. Nachfolgende Entschützung und Umsetzung mit Nitrosobenzol könnte das gewünschte Produkt liefern.

5.5 Synthese von triarylamin- und phenothiazinfunktionalisierten Triazatriangulenen

Zur Untersuchung des Elektronentransfers auf Oberflächen^[158-160] wurden ein triarylamin- **102** und ein phenothiazin- **104** funktionalisiertes Triazatriangulen synthetisiert. Die alkinfunktionalisierten Triarylamine **101** und Phenothiazine **103** wurden aus der Arbeitsgruppe von Prof. C. Lambert, Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg, erhalten. Ähnlich der Synthese der Azobenzol-substituierten TATAs wurde das jeweilige terminale Alkin **101** bzw. **103** *in situ* mittels Kaliumhydroxid deprotoniert und mit der octylsubstituierten TATA-Plattform **4d** umgesetzt. Das Triarylamin-Derivat **102** wurde in 55 % Ausbeute, das phenothiazinsubstituierte TATA-Derivat **104** in 60 % Ausbeute erhalten.

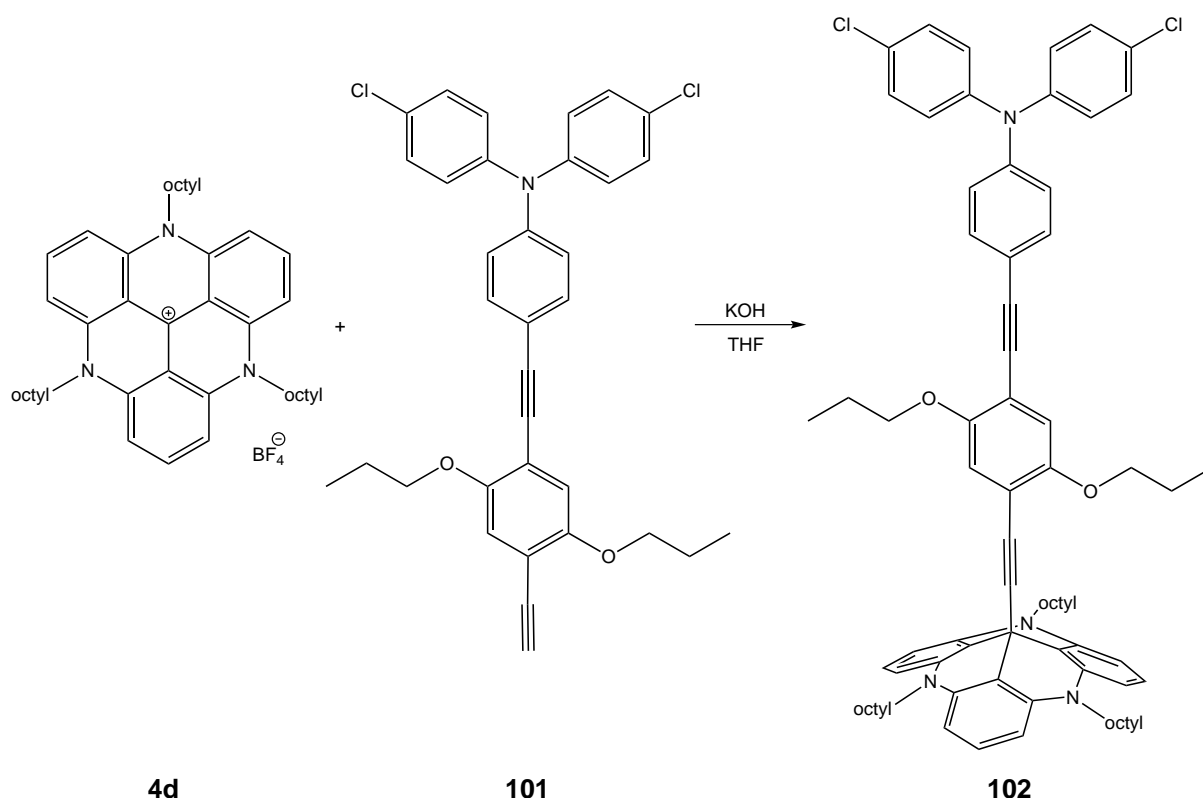


Abb. 5.13: Synthese von 12c-(4-((*N,N*-Bis(4-chlorphenyl)-4-aminophenyl)ethinyl)-2,5-dipropoxyphenyl)ethinyl-4,8,12-tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen (**102**).

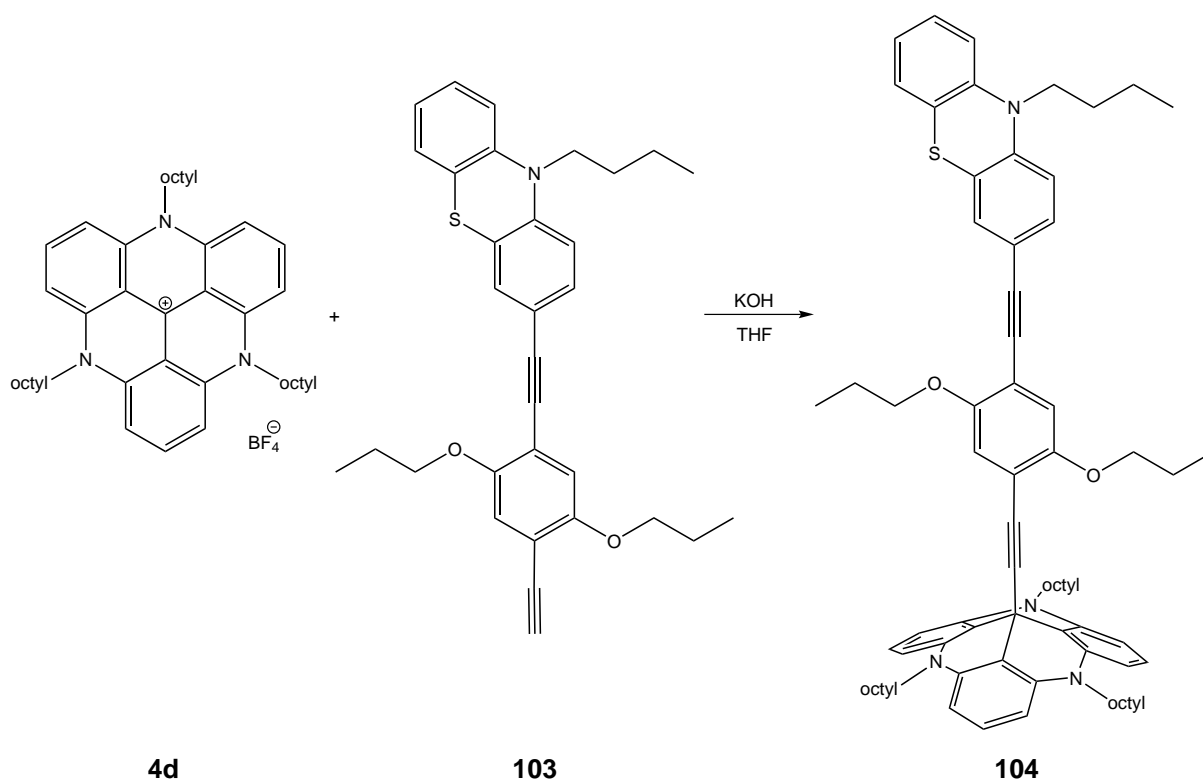


Abb. 5.14: Synthese von 12c-(4-((10-*n*-Butyl-10H-phenothiazin-3-yl)ethynyl)-2,5-dipropoxyphenyl)-ethynyl-4,8,12-tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen (**104**).

Somit konnte gezeigt werden, dass auch komplexere, alkinterminierte Funktionen auf der TATA-Plattform angebracht werden können. Ob diese Moleküle ebenfalls hexagonal geordnete SAMs bilden, kann vorerst noch nicht bestätigt werden. Untersuchungen bezüglich des Elektronentransfers auf Oberflächen werden derzeit im Arbeitskreis von Prof. C. Lambert durchgeführt.

5.6 Röntgenstrukturanalyse von zwei 12c-substituierten TATA-Derivaten

Durch Umkristallisation aus Diethylether konnten Einkristalle des phenylethynyl- **78b** und des phenylsubstituierten **94b** Triazatriangulens erhalten werden. Mittels Röntgenstrukturanalyse wurden die Kristallstrukturen der Triazatriangulene ermittelt. Im Falle des phenylethynylsubstituierten Derivates **78b** handelt es sich um ein monoklines Kristallsystem mit der Raumgruppe $C2/c$. Im Gegensatz zum unsubstituierten TATA-Kation ist das zentrale C-Atom sp^3 -hybridisiert. Dementsprechend ist die Plattform nicht mehr planar. Das zentrale C-Atom befindet

sich 0.998 Å oberhalb einer Ebene, die von den drei Stickstoffatomen und den benachbarten drei Phenylringen aufgespannt wird. Der Phenylethynyl-Substituent ist nahezu senkrecht zur Plattform orientiert. Der Diederwinkel beträgt 84.7°. Zudem ist der Phenylethynyl-Substituent ekliptisch zu einem der Propyl-Substituenten angeordnet. Diese Anordnung beruht auf Packungseffekten im Kristall, die Rotationsbarriere des Phenylethynyl-Substituenten dürfte trotzdem recht gering sein.

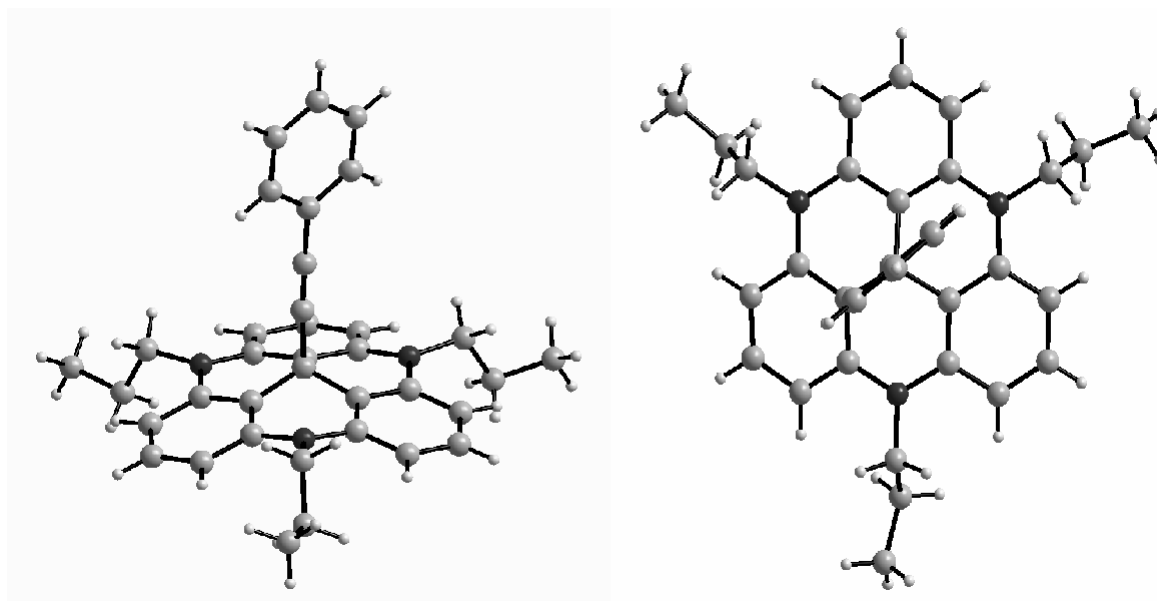


Abb. 5.15: Röntgenstruktur von 12c-Phenylethynyl-4,8,12-tri-*n*-propyl-4,8,12-triazatriangulen (**78b**) mit Blickrichtung entlang (*links*) und auf (*rechts*) die TATA-Plattform.

Die Kristallstruktur weist eine schichtartige Anordnung der Moleküle auf. Dabei liegen die Phenylethynyl-Substituenten zweier benachbarter Schichten ineinander verzahnt vor.

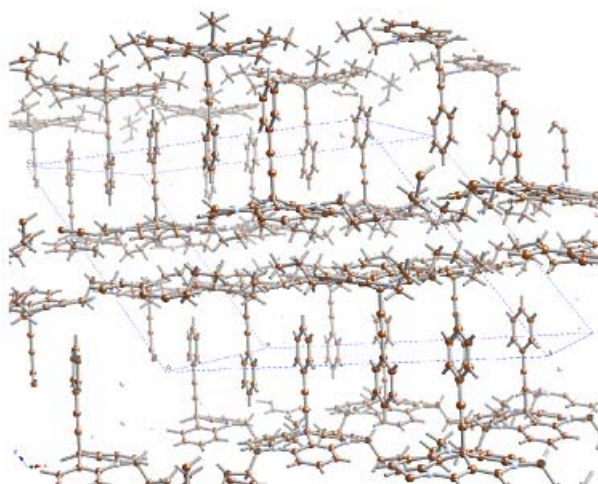


Abb. 5.16: Schichtenartige Anordnung der Moleküle des Phenylethynyl-Derivates **78b** im Kristall.

Die Kristallstruktur des phenylsubstituierten Derivates **94b** weist ein orthorhombisches Kristallsystem mit der Raumgruppe *Pnma* auf. Die Abweichung des zentralen C-Atoms aus der Ebene beträgt 0.740 Å. Der Phenylring steht exakt senkrecht auf der Plattform (Diederwinkel: 90°) und ekliptisch zu einem der Propyl-Substituenten.

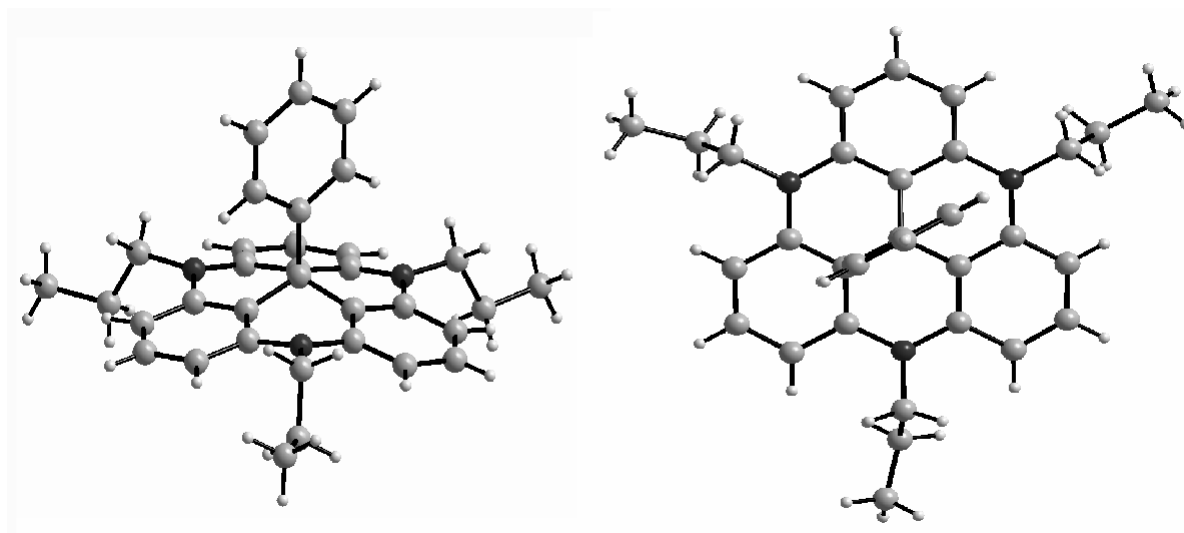


Abb. 5.17: Röntgenstruktur von 12c-Phenyl-4,8,12-tri-*n*-propyl-4,8,12-triazatriangulen (**94b**) mit Blickrichtung entlang (*links*) und auf (*rechts*) die TATA-Plattform.

6 Schalten in Lösung

In Lösung kann das Schaltverhalten der synthetisierten azobenzolsubstituierten Triazatriangulene mittels NMR- und UV/Vis-Spektroskopie verfolgt werden. Zur Belichtung wurde eine Quecksilber-Hochdrucklampe und ein Bandpassfilter (365 nm bzw. 440 nm) verwendet. Die Belichtungszeit betrug 30 min, damit sich das photostationäre Gleichgewicht einstellen konnte. Toluol stellte sich in Bezug auf den erhaltenen Anteil an *cis*-Isomer sowie in Bezug auf die Löslichkeit der untersuchten Verbindungen als das am besten geeignete Lösungsmittel heraus.

Im NMR-Spektrum ergibt sich nach Belichtung mit 365 nm ein vollständig neuer Satz an Signalen (vgl. Abb. 6.1). Durch Integration und Vergleich der Signale lässt sich der Anteil an erhaltenem *cis*-Isomer bestimmen. Es wurden bis zu 80 % *cis*-Isomer erhalten.

Durch Beobachtung der Abnahme der Signale des *cis*-Isomers über mehrere Tage konnte die Halbwertszeit der thermischen Rückisomerisierung bei Raumtemperatur ermittelt werden. Gemäß der Literatur^[161,162] handelt es sich bei der thermischen Rückisomerisierung um eine Reaktion erster Ordnung nach:

$$C_t = C_0 \cdot e^{-kt}$$

mit C_t = Konzentration zur Zeit t ,

C_0 = Anfangskonzentration zum Zeitpunkt $t = 0$,

k = Geschwindigkeitskonstante.

Durch Auftragung von $\ln(C_t/C_0)$ gegen die Zeit t ergibt sich dementsprechend eine Gerade, deren negative Steigung der Geschwindigkeitskonstanten k entspricht. Die Halbwertszeit $t_{1/2}$ ergibt sich nach:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Die logarithmischen Auftragungen zur Bestimmung der Halbwertszeiten befinden sich im Anhang (Kapitel 12.3).

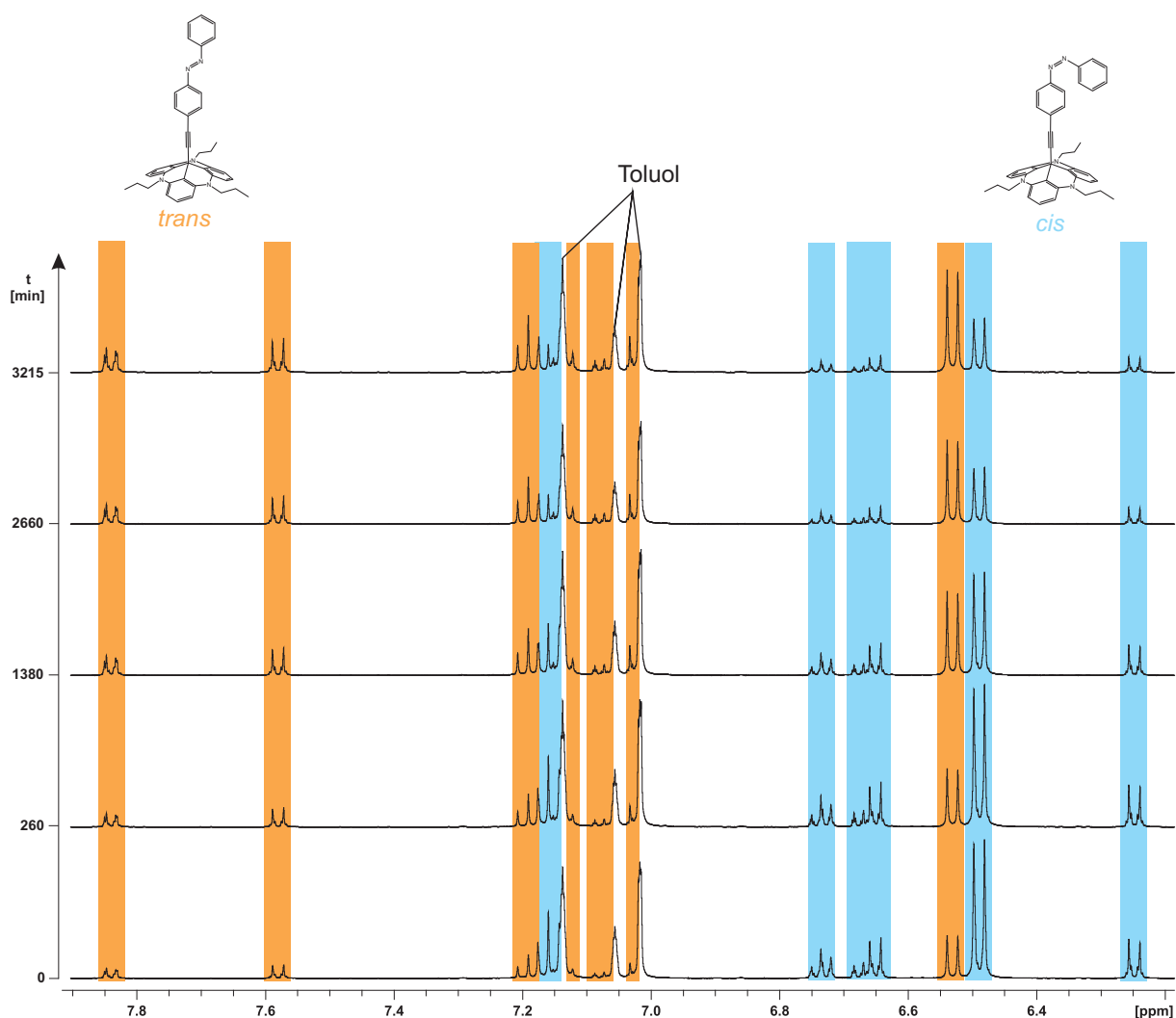


Abb. 6.1: Aromatischer Bereich eines $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums einer mit 365 nm belichteten Probe von (*E*)-12c-(4-(Phenyldiazenyl)-phenyl)ethinyl-4,8,12-tri-*n*-propyl-4,8,12-triazatriangulen (**82b**) in deuteriertem Toluol. Die Signale des *trans*- (orange) und *cis*-Isomers (türkis) sind farblich markiert. Die Abnahme der Intensität der Signale des *cis*-Isomers mit der Zeit ist deutlich zu erkennen.

Wie erwartet, führt sowohl die Einführung elektronenziehender als auch elektronenschiebender Substituenten zu einer Erhöhung der Geschwindigkeit der thermischen Rückisomerisierung (siehe Tabelle 2).^[161-167] Unabhängig davon, ob die Isomerisierung über einen Rotations- oder Inversionsmechanismus verläuft, wird der jeweilige Übergangszustand durch die Substituenten stabilisiert. Aufgrund der Art der Substituenten und deren Position sowie der Verwendung von Toluol als unpolarem Lösungsmittel scheint ein Inversionsmechanismus in den vorliegenden Fällen wahrscheinlicher.^[162-164] Ein signifikanter Unterschied des Schaltverhaltens der propyl- und octylsubstituierten Plattformen ist nicht zu beobachten. Mit Einführung eines zusätzlichen Phenylrings zwischen Azo-Funktion und Dreifachbindung im

Derivat **92d** erhöht sich die Halbwertszeit der thermischen Rückisomerisierung um ca. 4 h. Dieser Unterschied dürfte auf Oberflächen im Verhältnis noch stärker ausgeprägt sein.

Tabelle 2: Anteil der durch Belichtung mit 365 nm erhaltenen *cis*-Isomere und Halbwertszeit der thermischen Rückisomerisierung zum *trans*-Isomer bei Raumtemperatur in deuteriertem Toluol.

	12c-Substituent	<i>cis</i>_{max}	t_{1/2} [min]
82b	(4-(Phenyldiazenyl)phenyl)ethinyl	73 %	2771
82d	(4-(Phenyldiazenyl)phenyl)ethinyl	80 %	2999
83d	(4-(4-Iodphenyldiazenyl)phenyl)ethinyl	80 %	1486
84b	(4-(4-Cyanophenyldiazenyl)phenyl)ethinyl	42 %	1135
84d	(4-(4-Cyanophenyldiazenyl)phenyl)ethinyl	37 %	910
85d	(4-(4-Methylphenyldiazenyl)phenyl)ethinyl	74 %	1437
88d	(4-(4-Methoxyphenyldiazenyl)phenyl)ethinyl	72 %	942
91d	(4-(3,5-Di- <i>tert</i> -butylphenyldiazenyl)phenyl)ethinyl	47 %	2047
92d	(4-(4-(Phenyldiazenyl)phenyl)phenyl)ethinyl	59 %	3278

Auf Goldoberflächen kann sich aufgrund der elektronischen Kopplung zwischen Azo-Funktion und Gold-Substrat ein gänzlich anderes Schaltverhalten ergeben. Allgemein ist mit kürzeren Halbwertszeiten der thermischen Rückisomerisierung zu rechnen. Da aufgrund eines zusätzlichen Phenylringes der Abstand der Azo-Funktion zur Oberfläche in Monoschichten des 12c-(4-(4-(Phenyldiazenyl)phenyl)phenyl)ethinyl-4,8,12-tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulens (**92d**) im Vergleich zum 12c-(4-(Phenyldiazenyl)phenyl)ethinyl-4,8,12-tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulens (**82d**) größer ist, sollten sich deutliche Unterschiede bezüglich der Halbwertszeit der thermischen Rückisomerisierung ergeben.

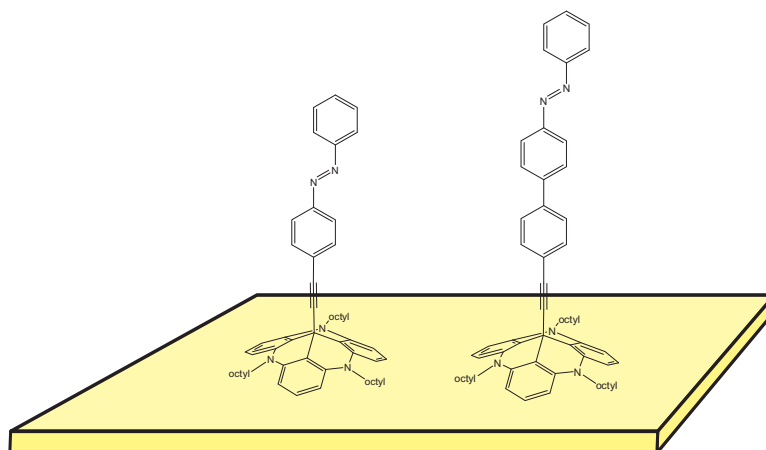


Abb. 6.2: Darstellung von zwei azobenzolsubstituierten TATA-Derivaten **82d** und **92d** auf Gold. Mit Einführung eines zusätzlichen Phenylringes vergrößert sich der Abstand der Azo-Funktion zur Oberfläche, was aufgrund der unterschiedlichen elektronischen Kopplung mit der Oberfläche ein anderes Schaltverhalten hervorrufen sollte.

Eine lichtinduzierte Rückisomerisierung vom *cis*- zum *trans*-Isomer ist durch Belichtung mit einer Wellenlänge von 440 nm möglich. Aufgrund des sich einstellenden photostationären Gleichgewichtes ist die lichtinduzierte Rückisomerisierung nicht vollständig. Im Falle des (*Z*)-12c-(4-(Phenyldiazenyl)-phenyl)ethinyl-4,8,12-tri-*n*-propyl-4,8,12-triazatriangulens (**82b**) beträgt der erhaltene Anteil des *trans*-Isomers 70 %.

Dieses Ergebnis konnte mittels UV/Vis-Spektroskopie bestätigt werden. Infolge der Bildung des *cis*-Isomers zeigen die UV/Vis-Spektren nach Belichtung der Probe mit 365 nm eine deutliche Abnahme der Absorption des π - π^* -Übergangs und eine leichte Zunahme der Absorption des n - π^* -Übergangs.^[35] Durch Belichtung mit 440 nm bildet sich das *trans*-Isomer zurück. Das Verhältnis von *trans*- zu *cis*-Isomer in diesem photostationären Gleichgewicht hängt von der eingestrahlten Wellenlänge und der Art der Substituenten des Azobenzols, die eine leichte Verschiebung der Lage der Absorptionsbanden zur Folge haben, ab.^[168] Die Reversibilität des Schaltprozesses konnte durch Aufnahme mehrerer Schaltzyklen bestätigt werden.

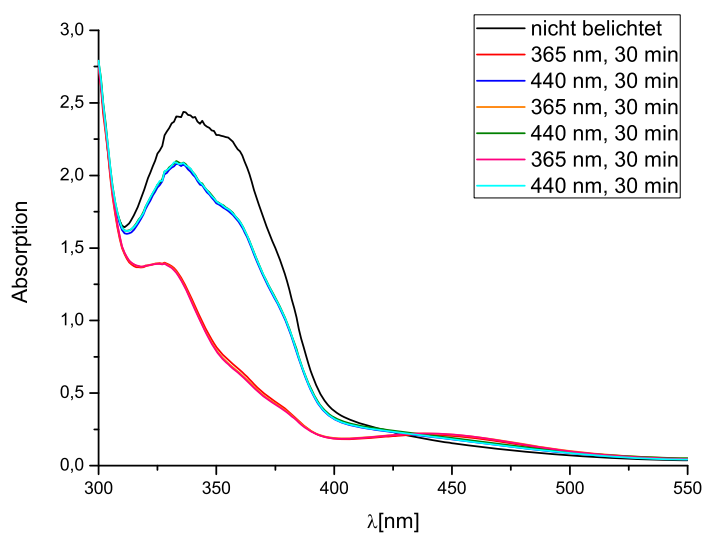


Abb. 6.3: UV/Vis-Spektren von 12c-(4-(Phenyldiazenyl)phenyl)ethinyl-4,8,12-tri-*n*-propyl-4,8,12-triazatriangulen (**82b**) in Toluol, vor und nach Belichtung mit 365 nm und 440 nm.

7 Oberflächenanalytik

Vor dem Hintergrund der Entwicklung von SAMs und ihrer Vielzahl an potentiellen Anwendungen hat sich während der letzten 20 Jahre auch eine Vielzahl von experimentellen Methoden zur Charakterisierung dieser organischen Monoschichten entwickelt.^[169-172] Zur Charakterisierung der Triazatriangulene auf Oberflächen wurden einige komplementäre Methoden angewendet, deren Ergebnisse im Folgenden erläutert werden sollen. Diese Ergebnisse wurden im Rahmen mehrerer Kooperationen erzielt und werden hier lediglich zusammenfassend dargestellt. In den bereits erschienenen und demnächst erscheinenden Veröffentlichungen können nähere Informationen erhalten werden.^[123-125] Für die theoretischen Hintergründe der verschiedenen Messmethoden sei auf die eingängige Literatur verwiesen.

Im Gegensatz zu den bereits gut untersuchten Alkanthiolen auf Goldoberflächen stellen die Triazatriangulene eine gänzlich neue Klasse von SAMs dar. Der wesentliche Unterschied liegt neben der Art der Adsorption in der Anzahl funktioneller Einheiten pro Fläche. Während SAMs von Alkanthiolen ungefähr $4.6 \cdot 10^{14}$ Moleküle pro cm^2 aufweisen,^[169] sind es bei den Triazatriangulenen lediglich $0.7 \cdot 10^{14}$ Moleküle pro cm^2 .^[123] Dies verdeutlicht den enormen Anspruch an die Sensitivität der Charakterisierungsmethoden. Bei einigen der verwendeten Methoden wurde in der Nähe der Nachweisgrenze gearbeitet.

Die Präparation der SAMs erfolgte durch Einlegen geeigneter Goldsubstrate in eine verdünnte Lösung der jeweiligen Substanz in Toluol und anschließendem Einlegen in reinem Lösungsmittel, meist bei erhöhter Temperatur. Für weitere Details der Probenpräparation sei hier auf Kapitel 3.3 bzw. die bereits veröffentlichten Ergebnisse verwiesen.^[123-125]

7.1 Rastertunnelmikroskopie (STM)

Wie bereits in Kapitel 3.3 beschrieben, wurden die SAMs der synthetisierten Triazatriangulene von Sonja Kuhn und Belinda Baisch in der Arbeitsgruppe von Prof. O. Magnussen, Institut für Experimentelle und Angewandte Physik der Universität Kiel, mittels STM untersucht. Die Messungen wurden im constant current

mode an der Luft durchgeführt. Für weitere Details der experimentellen Durchführung sei auf die bereits veröffentlichten Ergebnisse verwiesen.^[123,124]

Die in 12c-Position funktionalisierten TATA-Derivate weisen ein ähnliches Adsorptionsverhalten wie die nicht funktionalisierten TATA-Kationen auf (vgl. Kapitel 3.3). Die hexagonalen Anordnungen sowie die jeweiligen intermolekularen Abstände lassen darauf schließen, dass sich die TATA-Einheit annähernd flach auf der Oberfläche befindet und der jeweilige Substituent senkrecht zur Oberfläche steht. Wenngleich dieser Substituent nicht direkt sichtbar ist, weisen die Unterschiede in den STM-Bildern deutlich auf eine unterschiedliche Substitution hin.

Die intermolekularen Abstände der funktionalisierten Derivate stimmen mit denen der reinen TATA-Kationen überein. Die Unterschiede im intermolekularen Abstand zwischen den propyl- und octylsubstituierten TATA-Derivaten von ca. 2 Å lassen sich auch für die in 12c-Position funktionalisierten Triazatriangulene bestätigen. Der Abstand ist demnach unabhängig von der Art des Substituenten in der 12c-Position. Es ist also möglich, durch einfache Variation der Seitenketten der Plattformen, den intermolekularen Abstand der senkrecht stehenden molekularen Funktionen einzustellen.

Tabelle 3: Intermolekularer Abstand der TATA-Derivate auf Au(111).

	Seitenkette	12c-Substituent	intermolekularer Abstand
4b	Propyl		10.7 ± 0.2
78b	Propyl	Phenylethynyl	10.7 ± 0.9
82b	Propyl	(4-(Phenyldiazenyl)phenyl)ethynyl	11.7 ± 0.8
4d	Octyl		12.6 ± 0.4
78b	Octyl	Phenylethynyl	12.6 ± 0.5
82d	Octyl	(4-(Phenyldiazenyl)phenyl)ethynyl	12.5 ± 0.1
84d	Octyl	(4-(4-Cyanophenyldiazenyl)phenyl)ethynyl	12.0 ± 0.1
83d	Octyl	(4-(4-Iodphenyldiazenyl)phenyl)ethynyl	12.7 ± 0.5

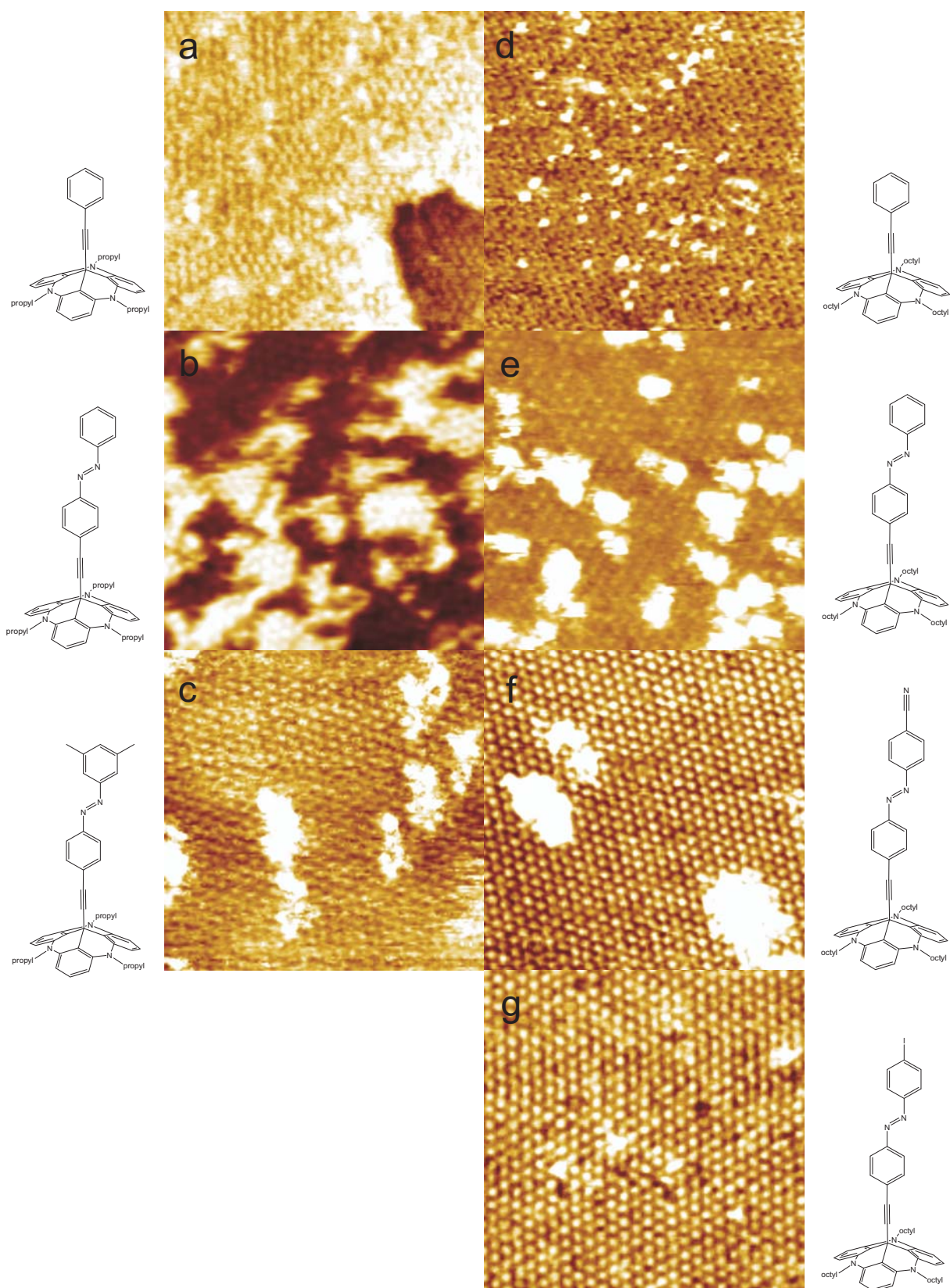


Abb. 7.1: STM-Bilder ($30 \times 30 \text{ nm}^2$) der verschiedenen TATA-Derivate auf Au(111): a) **78b**, b) **82b**, c) **90b**, d) **78d**, e) **82d**, f) **84d**, g) **83d**.

Bei den phenylethynyl- und den azobenzolsubstituierten TATA-Derivaten **78b/d** bzw. **82b/d** ist eine Tendenz zur Bildung von Doppelschichten zu beobachten.^[124] Dies ist auch der Grund für den höheren Fehler bei der Bestimmung der intermolekularen Abstände und liefert eine mögliche Erklärung für die Abweichung des intermolekularen Abstands des azobenzolsubstituierten TATA-Derivates **82b**. Wie in Abb. 7.2 für das Azobenzol-Derivat **82d** gezeigt, kann die Tendenz zur Bildung von Doppelschichten durch Variation der Präparationsbedingungen zwar verringert, jedoch nicht vollständig verhindert werden. Während für eine 10^{-4} molare Lösung und eine Einlegezeit von 22.5 h bei Raumtemperatur fast vollständig ausgebildete Doppelschichten erhalten werden, liefert die Präparation mit einer 10^{-6} molaren Lösung und einer Einlegezeit von 30 min bei 80 °C deutlich weniger stark ausgebildete Doppelschichten.^[124]

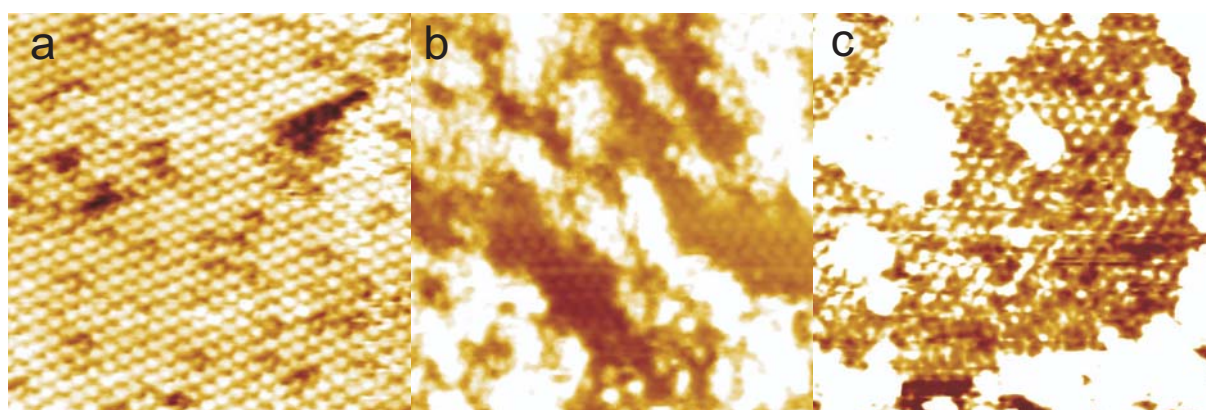


Abb. 7.2: Bildung von Doppelschichten in Abhängigkeit von den Präparationsbedingungen am Beispiel des azobenzolfunktionalisierten TATA-Derivates **82d**: a) $c = 10^{-4}$ mol/l, $t = 22.5$ h; b) $c = 10^{-4}$ mol/l, $t = 1$ h; c) $c = 10^{-6}$ mol/l, $t = 30$ min, Temp.: 80 °C.

Analog der Kristallstruktur des Phenylethynyl-Derivates **78b** ist eine ineinander verzahnte Struktur der Doppelschichten wahrscheinlich (vgl. Kapitel 5.6). Dabei zeigt der Substituent der zweiten Schicht in den Freiraum zwischen die senkrecht auf der Oberfläche stehenden Substituenten der ersten Schicht. Diese Struktur ist höchstwahrscheinlich durch Wechselwirkungen der π -Elektronen der aromatischen Phenylringe der Substituenten stabilisiert. Die Tendenz zur Bildung von Doppelschichten mag ein generelles Problem der „nach oben offenen“ Monoschichten der Triazatriangulene sein. Die Freiräume zwischen den senkrecht stehenden Substituenten sind jedoch für die Ausübung der Funktion der angebrachten Substituenten von essentieller Bedeutung. Durch Verwendung von

substituierten Azobenzol-Derivaten (I- oder CN-substituiert in *para*-Position sowie dimethylsubstituiert in *meta*-Position, siehe Abb. 7.1) kann die Bildung von Doppelschichten nahezu vollständig verhindert werden. Eine Erklärung hierfür liefern sterische sowie elektrostatische Wechselwirkungen, die eine Anlagerung einer zweiten Schicht erschweren. Wie in Abb. 7.3 gezeigt, können unter optimalen Präparationsbedingungen sehr große, hexagonal geordnete Bereiche mit einem Durchmesser von mehr als 200 nm erhalten werden, die keine Doppelschichten aufweisen. Bei den kleinen dunklen Flächen handelt es sich um Vertiefungen im Gold-Substrat, hervorgerufen durch die Aufhebung der Rekonstruktion der Goldoberfläche.^[173]

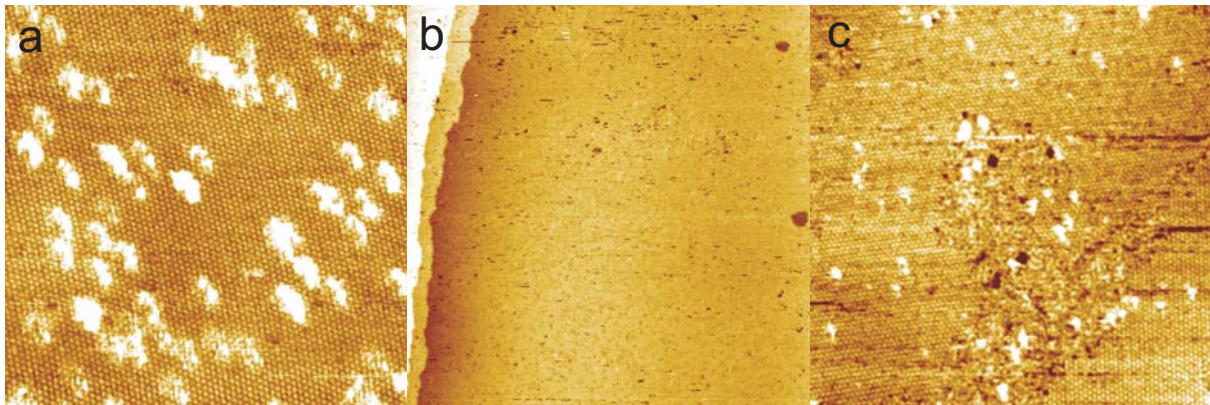


Abb. 7.3: STM-Bilder des a) cyanosubstituierten TATA-Derivates **84d** (80 x 80 nm²), b) iodsubstituierten TATA-Derivates **83d** (200 x 200 nm²), c) iodsubstituierten TATA-Derivates **83d** (100 x 100 nm²).

7.2 Oberflächenverstärkte Raman-Streuung (SERS)

Die oberflächenverstärkte Raman-Streuung (surface enhanced Raman scattering, SERS) erlaubt die Aufnahme von Vibrationsspektren von SAMs auf Goldoberflächen.^[174-177] Voraussetzung hierfür ist jedoch eine gewisse Rauigkeit des Substrats (10 - 100 nm). Für SAMs auf atomar flachen Goldsubstraten, wie hier verwendet, bedarf es einer besonderen Technik, um die notwendige Verstärkung zu erzielen. Mittels Gap-Mode SERS ist dies möglich.^[178-181] Dabei werden Gold-Kolloide auf der Monoschicht der organischen Moleküle abgeschieden. Durch Anregung lokalisierter Plasmonen zwischen Gold-Oberfläche und Nanopartikeln wird das elektromagnetische Feld und somit die gestreute Raman-Strahlung verstärkt.

Die Messungen der im Folgenden beschriebenen Ergebnisse wurden von Dr. Ulrich Jung, Arbeitskreis Prof. O. Magnussen, Institut für Experimentelle und Angewandte Physik der Universität Kiel, in Zusammenarbeit mit U. Cornelissen, Arbeitskreis Prof. F. Tuczek, Institut für Anorganische Chemie der Universität Kiel, durchgeführt.

Zur Abscheidung der Gold-Kolloide wurden frisch präparierte SAMs auf Goldsubstraten für 48 - 72 h in eine wässrige Lösung von Gold-Kolloiden gelegt. Die Gold-Kolloide wurden nach einer literaturbekannten Vorschrift aus Tetrachlorgold(III)säure (HAuCl_4) in einer Natriumcitrat-Lösung hergestellt.^[182]

Die Gap-Mode SERS-Spektren der präparierten SAMs wurden mit einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{ex}} = 647.1 \text{ nm}$ aufgenommen. Zum Vergleich wurden Raman-Spektren der reinen Substanzen mit einer Anregungswellenlänge von 1064.0 nm aufgenommen. Wie in Abb. 7.4 dargestellt, ist die Übereinstimmung der Raman-Spektren mit den Gap-Mode SERS-Spektren im Wesentlichen sehr gut. Da in den Gap-Mode SERS-Spektren keine Signale im Bereich von 2800 bis 3150 cm^{-1} aufgelöst werden konnten, wurde dieser Bereich weggelassen.

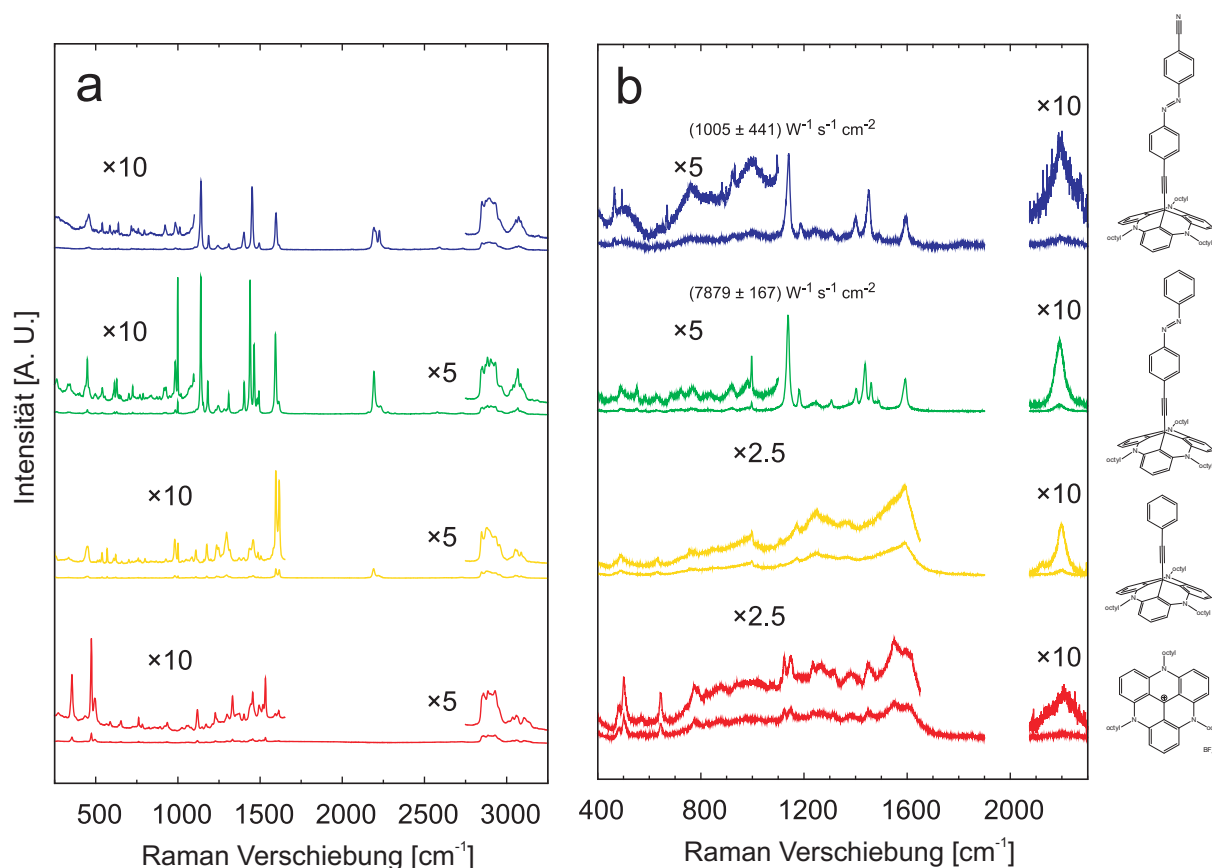


Abb. 7.4: a) Raman-Spektren der TATA-Derivate **4d** (rot), **78d** (gelb), **82d** (grün), **84d** (blau) und b) Gap-Mode SERS-Spektren von SAMs dieser Derivate.

Für die reine TATA Plattform **4d** können im Raman-Spektrum im Bereich von 450 bis 1650 cm^{-1} mehrere Signale identifiziert werden, die hauptsächlich den C=C-Deformationsschwingungen der TATA-Plattform zugeordnet werden können. Bei höheren Wellenzahlen können Banden der CH-Streckschwingungen der Alkylketten ($2800 - 3000\text{ cm}^{-1}$) sowie der aromatischen CH-Streckschwingungen der TATA-Plattform ($3000 - 3150\text{ cm}^{-1}$) beobachtet werden. Die Banden im Gap-Mode SERS-Spektrum weisen eine gute Übereinstimmung mit den Banden im Raman-Spektrum auf, wenngleich die Auflösung bzw. das Signal-Rausch-Verhältnis nicht so gut ist. Das Maximum des Untergrundes bei 2200 cm^{-1} beruht auf Messartefakten.

Das Raman-Spektrum des phenylethynylsubstituierten TATA-Derivates **78d** weist ähnliche Banden wie die reine TATA-Plattform **4d** auf. Im Vergleich sind die relativen Intensitäten der Spektrallinien bei 450 cm^{-1} und 490 cm^{-1} verringert, die bei 1595 cm^{-1} und 1615 cm^{-1} verstärkt. Zusätzlich können Signale bei 2200 cm^{-1} und 2220 cm^{-1} beobachtet werden, die den Streckschwingungen der Ethinyl-Einheit zugeordnet werden können. Die im Gap-Mode SERS-Spektrum erhaltenen Banden stimmen mit denen des Raman-Spektrums überein. Auch die Bande für die Ethinyl-Gruppe bei 2220 cm^{-1} kann beobachtet werden. Dies zeigt somit, dass die Moleküle intakt auf der Oberfläche adsorbieren.

Die Spektren der azobenzolsubstituierten TATA-Derivate **82d** und **84d** weisen wesentliche Unterschiede im Vergleich zu den bereits beschriebenen Spektren auf. Im Raman-Spektrum sind im Bereich von 1100 bis 1650 cm^{-1} sehr intensive Signale zu beobachten, die hauptsächlich auf die aromatischen Gerüstschwingungen der Azobenzol-Einheiten zurückzuführen sind. Die Spektrallinien bei 1140 cm^{-1} und 1180 cm^{-1} beruhen auf C-N-Streckschwingungen, die zwischen 1400 cm^{-1} und 1500 cm^{-1} weisen Beiträge der N=N-Streckschwingungen auf. Wenngleich die Spektren der verschiedenen azobenzolsubstituierten TATA-Derivate recht ähnlich sind, so ist eine Unterscheidung je nach Substitutionsmuster anhand der Signale im Bereich von 1400 bis 1500 cm^{-1} möglich. Die Signale in den Gap-Mode SERS-Spektren stimmen sehr gut mit denen der Raman-Spektren überein, was die intakte Adsorption der Moleküle auf Goldoberflächen beweist.

Ein Vergleich von berechneten Raman-Spektren (mittels DFT) eines *cis*- und eines *trans*-Azobenzol-Derivates mit den gemessenen Werten zeigt deutlich, dass es sich um das *trans*-Isomer handelt. Die Spektrallinien eines *cis*-Isomers wären verschoben und von deutlich geringerer Intensität. Zudem fehlt die für das *cis*-Isomer

charakteristische Bande der N=N-Deformationsschwingung bei 602 cm^{-1} , die für das *trans*-Isomer symmetrieverboten ist.

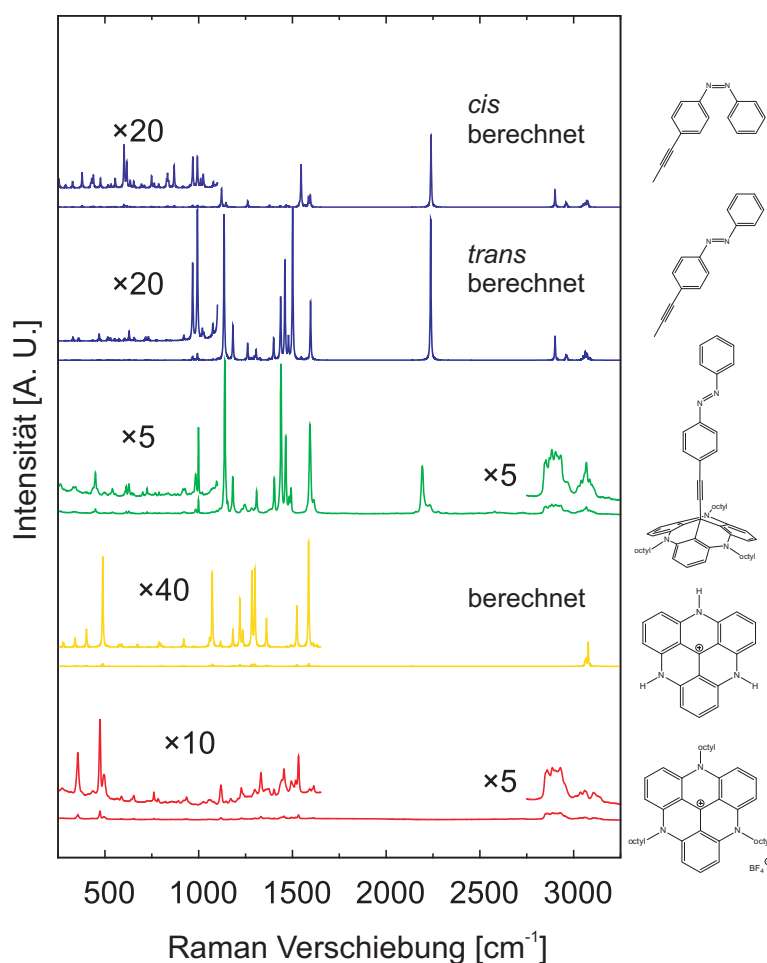


Abb. 7.5: Vergleich der gemessenen Raman-Spektren der TATA-Plattform **4d** (rot) und des azobenzolsubstituierten TATA-Derivates **82d** (grün) mit berechneten Spektren eines TATA-Derivates und eines *trans*- sowie *cis*-Azobenzol-Derivates.

Die Signale der Azobenzol-Einheiten sind bei weitem intensiver als die der TATA-Einheit. Dennoch treten in jedem Spektrum charakteristische Banden der TATA-Einheit auf (z.B. bei 490 cm^{-1}). Eine Unterscheidung von Propyl- oder Octyl-Seitenketten der Plattform ist im Raman-Spektrum zwar möglich (CH-Streckschwingungen bei $2800 - 3000\text{ cm}^{-1}$), im Gap-Mode SERS-Spektrum jedoch nicht.

Das azobenzolsubstituierte TATA-Derivat **82d** weist im Gap-Mode SERS-Spektrum charakteristische Banden bei $1000, 1403, 1439, 1464, 1482$ und 1493 cm^{-1} auf. Das Spektrum des Azobenzol-Derivates mit zusätzlichem Phenylring zwischen Dreifachbindung und Azobenzol-Einheit **92d** ist diesem sehr ähnlich ($1000, 1398,$

1416, 1442, 1465, 1480 und 1490 cm^{-1}).

Die in *para*-Position substituierten Azobenzol-Derivate weisen wesentliche Unterschiede auf. So ist das Signal bei 1000 cm^{-1} von deutlich geringerer Intensität und die Anzahl der zwischen 1400 cm^{-1} und 1500 cm^{-1} zu beobachtenden Signale ist ebenfalls geringer. Das iodsubstituierte Derivat **83d** weist Signale bei 1392, 1405, 1450, 1476 und 1494 cm^{-1} auf. Das CF_3 -substituierte Derivat **86d** sowie das CN-substituierte Derivat **84d** besitzen lediglich drei charakteristische Signale in diesem Bereich: 1404, 1457 und 1494 cm^{-1} bzw. 1402, 1452 und 1495 cm^{-1} . Die Unterscheidung dieser beiden Derivate ist dementsprechend schwierig. Bei dem CN-substituierten Derivat **84d** ist die Intensität des Signals bei 2220 cm^{-1} im Vergleich zu den übrigen TATA-Derivaten deutlich erhöht, was der Streckschwingung der CN-Gruppe zugeschrieben werden kann.

Das Spektrum des in *meta*-Position mit zwei Methyl-Gruppen substituierten Derivates **90b** zeigt wiederum klare Unterschiede auf. Die charakteristischen Banden liegen bei 1122, 1147, 1204, 1401, 1435, 1472, 1494 und 1595 cm^{-1} .

Eine Unterscheidung von azobenzolsubstituierten TATA-Derivaten auf Oberflächen mittels Gap-Mode SERS ist hinsichtlich eines unterschiedlichen Substitutionsmusters also offensichtlich praktikabel. Eine Unterscheidung verschiedener Substituenten in *para*-Position ist je nach Art des Substituenten durch Vergleich mit dem jeweiligen Raman-Spektrum vereinzelt möglich.

7.3 Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS)

Die Infrarot-Reflexion-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS) ist eine häufig verwendete Methode zur Identifizierung organischer Moleküle auf Oberflächen.^[50,76,183-186]

Aufgrund der geltenden Auswahlregel auf Oberflächen ist zudem eine Aussage zur Orientierung der Moleküle möglich. Danach werden nur diejenigen Schwingungen verstärkt, die eine Komponente des induzierten Übergangsdipolmomentes senkrecht zur Oberfläche besitzen. Diejenigen Schwingungen, die lediglich ein parallel zur Oberfläche ausgerichtetes Dipolmoment besitzen, können nicht angeregt werden. Im Vergleich zum IR-Spektrum der reinen Substanzen werden im IRRAS-Spektrum also im Allgemeinen weniger Banden beobachtet.

Die hier dargestellten Ergebnisse beruhen auf IRRAS-Messungen, die von Kathrin

Barbe im Arbeitskreis von Prof. A. Terfort, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Frankfurt, durchgeführt wurden.

Es wurden SAMs der reinen octylsubstituierten TATA-Plattform **4d**, sowie der Phenylethynyl- **78d**, (4-(Phenyldiazenyl)phenyl)ethynyl- **82d**, (4-(4-Iodphenyldiazenyl)phenyl)ethynyl- **83d** und (4-(4-Cyanophenyldiazenyl)phenyl)ethynyl- **84d** funktionalisierten TATA-Derivate vermessen.

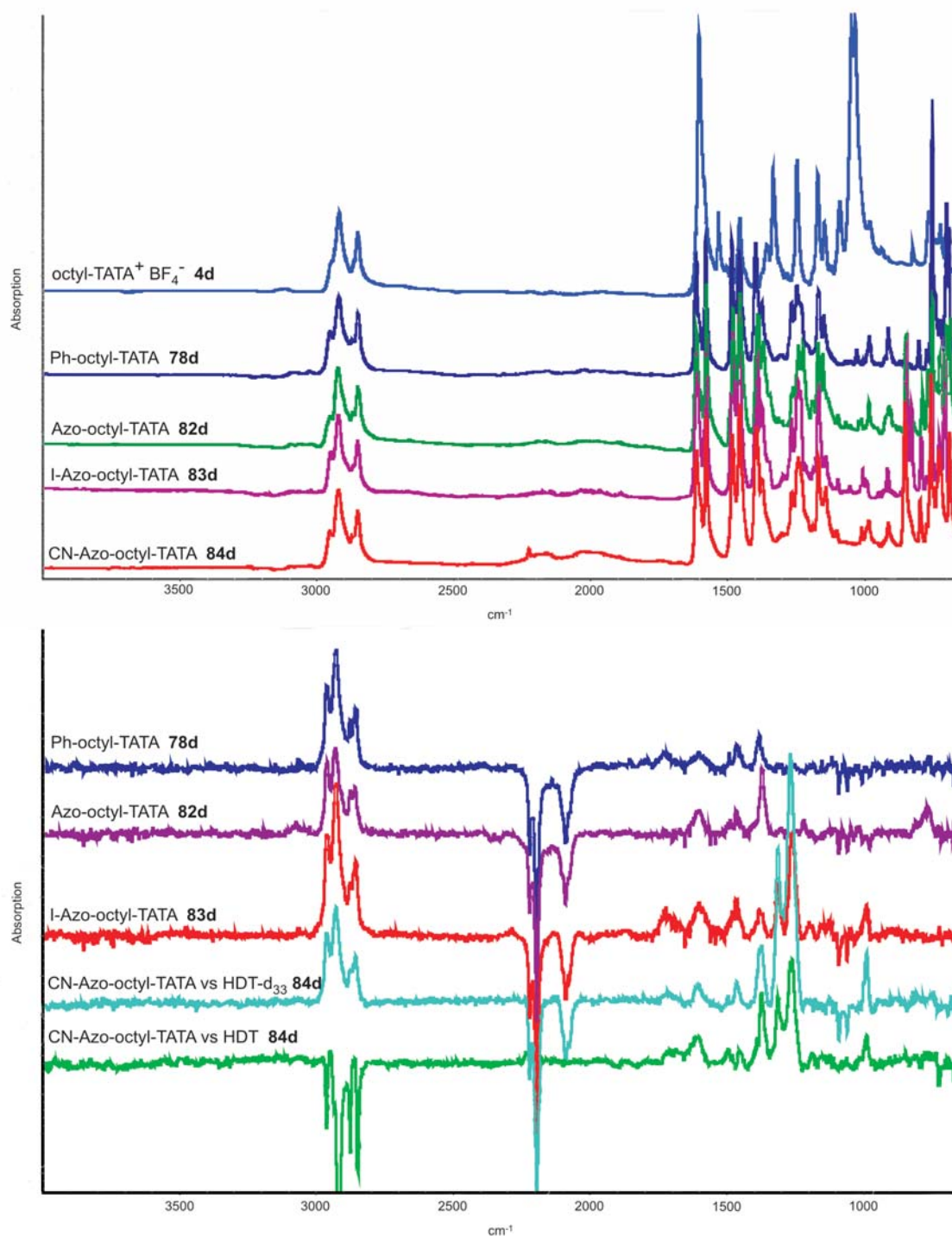


Abb. 7.6: IR(ATR)-Spektren der reinen Substanzen (*oben*) und IRRAS-Spektren von SAMs der verschiedenen TATA-Derivate **4d**, **78d**, **82d**, **83d**, **84d** (*unten*).

Alle Spektren weisen eine gute Übereinstimmung untereinander und mit den jeweiligen IR-Spektren der reinen Substanzen auf. So sind in allen IRRAS-Spektren die Banden der aliphatischen CH-Streckschwingungen zu beobachten (2962, 2932, 2878 und 2861 cm^{-1}). Die Banden der aromatischen CH-Schwingungen bei Wellenzahlen über 3000 cm^{-1} sind ähnlich wie in den IR-Spektren von sehr geringer Intensität. Die im Bereich von 2200 bis 2000 cm^{-1} in den IRRAS-Spektren auftretenden Banden sind auf Schwingungen des Kohlendioxids aus der Umgebungsluft zurückzuführen. Im Bereich von 1800 bis 1400 cm^{-1} treten in allen Spektren vier ähnliche Signale bei ungefähr 1708 , 1600 , 1493 und 1455 cm^{-1} auf, die hauptsächlich den aromatischen Gerüstschwingungen zuzuschreiben sind. Das Signal bei 1708 cm^{-1} tritt nicht in den IR-Spektren der reinen Substanzen auf. Für die funktionalisierten TATA-Derivate tritt zusätzlich ein charakteristisches Signal unterschiedlicher Intensität bei 1370 cm^{-1} auf. Für die *para*-substituierten Azobenzol-Derivate werden zudem sehr intensive Signale bei 1378 , 1311 und 988 cm^{-1} beobachtet, was somit einen deutlichen Unterschied zu den übrigen Derivaten darstellt. Im Bereich von 900 bis 700 cm^{-1} können außerdem für das unsubstituierte Azobenzol-Derivat **82d** zwei Signale, für die reine TATA-Plattform **4d** drei Signale beobachtet werden. Für das cyanosubstituierte Azobenzol-Derivat **84d** tritt zudem ein sehr charakteristisches Signal bei 2234 cm^{-1} auf, wenngleich die Intensität dieses Signals wie im IR-Spektrum relativ gering ist. Dieses Signal kann der Streckschwingung der Cyano-Gruppe zugeordnet werden und beweist aufgrund seiner Existenz, dass diese Gruppe und somit der gesamte Azobenzol-Substituent senkrecht zur Oberfläche steht.

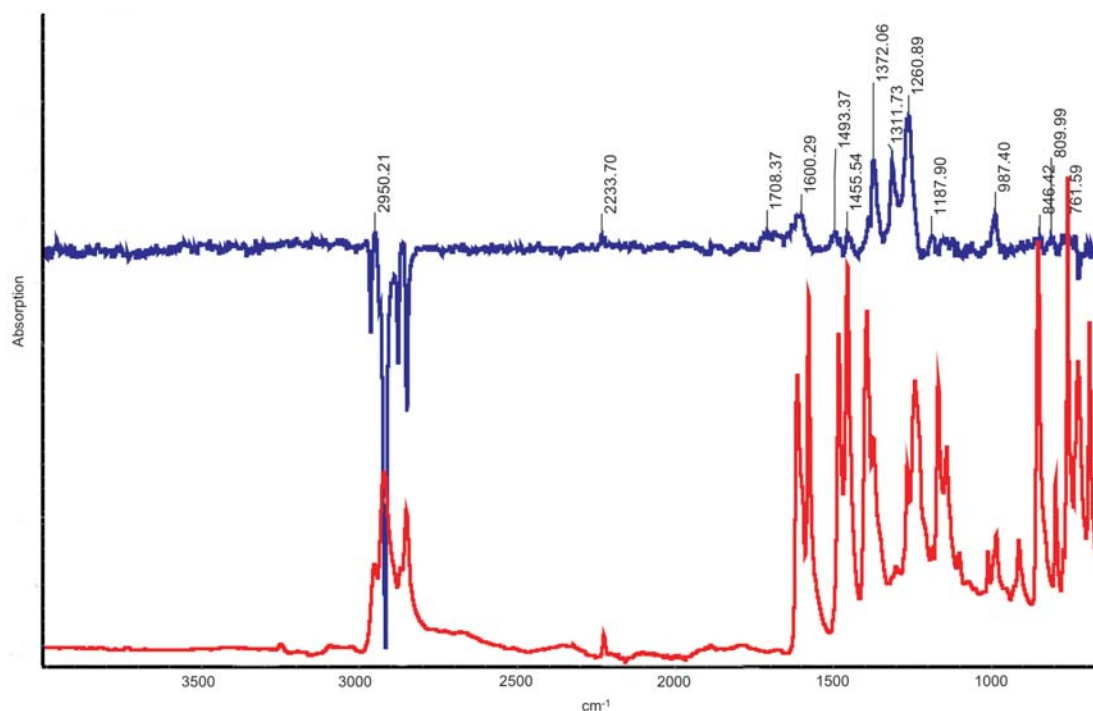


Abb. 7.7: IRRAS-Spektrum des cyanofunktionalisierten TATA-Derivates **84d** gegen Hexadecanthiol als Referenz (*blau*) und IR-Spektrum des Cyano-Derivates **84d** (*rot*).

7.4 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Zur Untersuchung der Elementzusammensetzung von SAMs ist die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) die Methode der Wahl. Im Ultrahochvakuum (UHV) werden durch Röntgenstrahlen Elektronen emittiert, deren kinetische Energie Aufschluss über die Bindungsenergien und dementsprechend die Elementzusammensetzung der SAMs liefert.^[169] Desweiteren kann die Schichtdicke von SAMs bestimmt werden. Dies geschieht durch einen Vergleich der Abschwächung der Signale des Gold-Substrates in Bezug auf die Abschwächung dieser Signale in einem SAM bekannter Schichtdicke.^[169]

Die Messungen der im Folgenden beschriebenen Ergebnisse wurden in Zusammenarbeit von Dr. U. Jung, Arbeitskreis Prof. O. Magnussen, Institut für Experimentelle und Angewandte Physik der Universität Kiel, mit Dr. V. Zaporojtchenko und Dr. T. Strunskus, Arbeitskreis Prof. F. Faupel, Technische Fakultät der Universität Kiel, durchgeführt.

Als Gold-Substrate wurden ArrandeesTM verwendet, die aus einer 250 nm Gold-Schicht auf einer 2.5 nm Chromschicht auf Borosilikatglas bestehen. Da die

gemessenen Signalintensitäten während der Messungen von ca. 5 h konstant blieben, können Schäden der SAMs, die auf Röntgenstrahlung beruhen, weitestgehend ausgeschlossen werden.

Die intensivsten Signale wurden erwartungsgemäß für das Gold erhalten (Au: 5d bei 4 eV, 5p_{3/2} bei 57 eV, 5p_{1/2} bei 74 eV, 4f_{7/2} bei 84 eV, 4f_{5/2} bei 87 eV, 5s_{1/2} bei 111 eV, 4d_{5/2} bei 335 eV, 4d_{3/2} bei 353 eV, 4p_{3/2} bei 547 eV, 4p_{1/2} bei 643 eV, 4s_{1/2} bei 761 eV). Desweiteren wurden Signale für Silicium (Si: 2p_{3/2} bei 103 eV), Sauerstoff (O: 1s_{1/2} bei 531 eV) und Chrom (Cr: 3s_{1/2} bei 74 eV, 2p_{3/2} bei 577 eV, 2p_{1/2} bei 586 eV, 2s_{1/2} bei 697 eV) erhalten, die ebenfalls auf das Substrat zurückgeführt werden können.

Die Intensität der für die SAMs erhaltenen Signale ist im Vergleich zu den Substrat-Signalen deutlich geringer. Qualitativ stimmen die Signale gut mit der chemischen Struktur der vermessenen Proben überein. Für die reine octylsubstituierte TATA-Plattform **4d** und das azobenzolfunktionalisierte TATA-Derivat **82d** wurden lediglich Signale des Kohlenstoffs und des Stickstoffs beobachtet. Für das iodsubstituierte Azobenzol-Derivat **83d** wurden zusätzliche Signale des Iods (I: 3d_{5/2} bei 619.4 eV, 3d_{3/2} bei 630.9 eV) und für das trifluormethylsubstituierte Azobenzol-Derivat **86d** wurde ein zusätzliches Signal des Fluors (F: 1s_{1/2} bei 687.7 eV) beobachtet.

Die unterschiedlichen C-Atome der verschiedenen TATA-Derivate konnten anhand der durchgeführten Messungen nicht unterschieden werden. Für alle Substanzen wurde das C 1s-Signal bei 285 ± 0.2 eV beobachtet. Allerdings sind die erwarteten Werte der Bindungsenergien auch sehr ähnlich ($C_{\text{aliphatisch}}$: 284.6 eV, $C_{\text{aromatisch}}$: 284.9 eV, $C_{\text{Iod-Derivat}}$: 285.1 eV, $C_{\text{CN-Derivat}}$: 285.4 eV, $C_{\text{CF}_3\text{-Derivat}}$: 286.6 eV).^[187] Auch die unterschiedlichen N-Atome der TATA-Einheit und der Azobenzol-Einheit konnten nicht unterschieden werden. In allen Messungen wurde ein N 1s-Signal bei 400.4 ± 0.3 eV beobachtet.

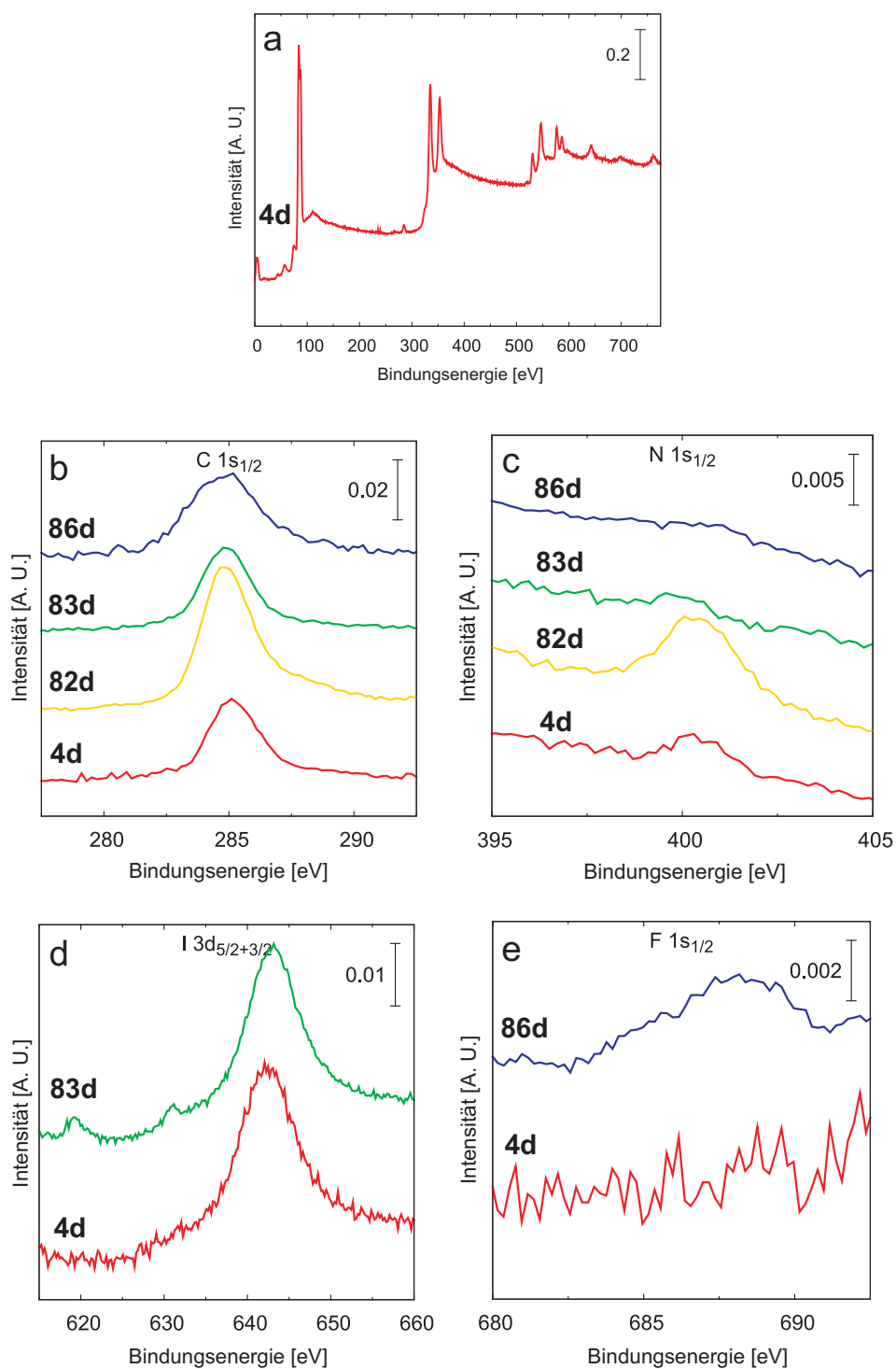


Abb. 7.8: XPS-Daten verschiedener TATA-Derivate auf Au(111). a) Übersichtsspektrum eines SAMs von TATA-Derivat **4d**, b) C 1s_{1/2} Peak, c) N 1s_{1/2} Peak, d) I 3d_{5/2, 3/2} Peaks neben dem Au 4p_{1/2} Peak, e) F 1s_{1/2} Peak.

Für die quantitative Analyse der Elemente wurden die integrierten Intensitäten der Signale bezüglich des Photoionisationsquerschnittes^[188] korrigiert und auf das C 1s-Signal normiert. Für alle vermessenen Substanzen war der Kohlenstoffanteil höher als erwartet. Ursache hierfür sind vermutlich kohlenstoffhaltige Kontaminationen auf

den SAMs. Dafür spricht, dass auch auf einem reinen Gold-Substrat, welches als Referenz verwendet wurde, Kohlenstoff nachgewiesen werden konnte. Da die Probenpräparation nicht im UHV erfolgen konnte, wurden die Proben an der Luft aufbewahrt, so dass derartige Kontaminationen durchaus wahrscheinlich sind. Desweiteren stimmen die Intensitäten der anderen Elemente untereinander im Allgemeinen mit der jeweiligen chemischen Struktur überein. Für das iodsubstituierte Derivat **83d** war der Gehalt an Stickstoff und Iod verhältnismäßig gering. Die Werte waren jedoch reproduzierbar. Für das azobenzolsubstituierte TATA-Derivat **82d** war der Gehalt an Stickstoff und Kohlenstoff verhältnismäßig hoch. Dies ist auf die Art der Präparation der SAMs zurückzuführen, die in diesem Fall gezielt Doppelschichten ergeben sollte (vgl. Kapitel 7.1).

Die Schichtdicke der SAMs wurde auf Grundlage der integrierten Intensitäten der Signale von Au $4f_{7/2}$ und C 1s nach folgender Gleichung berechnet:

$$\frac{I_{C,s}/I_{Au,s}}{I_{C,r}/I_{Au,r}} = \frac{1 - e^{-d_s/\lambda_C}}{e^{-d_s/\lambda_{Au}}} \cdot \frac{e^{-d_r/\lambda_{Au}}}{1 - e^{-d_r/\lambda_C}}$$

Darin beschreibt I die integrierte Intensität der Signale von Au $4f_{7/2}$ und C 1s, d die Schichtdicke und λ die Austrittstiefe der Photoelektronen bei der entsprechenden kinetischen Energie ($\lambda_{Au} = 20.2 \text{ \AA}$, $\lambda_C = 30.2 \text{ \AA}$)^[188] für die jeweilige Substanz s und die Referenz r . Als Referenz wurde ein SAM von n -Dodecanthiol mit einer bekannten Schichtdicke von 17 \AA verwendet.^[189] Wie Tabelle 4 zu entnehmen ist, beträgt die Schichtdicke des azobenzolfunktionalisierten TATA-Derivates **82d** 18 \AA , die der übrigen Derivate $11 - 13 \text{ \AA}$. Diese höhere Schichtdicke ist mit der gezielten Bildung von Doppelschichten (s.o.) zu erklären und entspricht den Erwartungen. Die erhaltenen Schichtdicken der azobenzolsubstituierten Derivate sind geringer als mittels DFT berechnet, da der Freiraum zwischen den senkrecht stehenden Funktionen mit in eine durchschnittliche Schichtdicke einbezogen werden muss. Die gemessene Schichtdicke der kationischen TATA-Plattform **4d** (mit Tetrafluorborat als Gegenion) ist selbst unter der Annahme, dass die Octyl-Seitenketten nicht auf der Oberfläche adsorbiert sind, sondern von der Oberfläche weg zeigen (berechnet: 10.4 \AA), deutlich zu hoch. Etwaige Verunreinigungen der SAMs können nicht ausgeschlossen werden, zumal die Proben an der Luft aufbewahrt wurden. Zudem ist fraglich, inwiefern die Abschwächung der Signale des Goldsubstrates in einem

Alkanthiol-SAM (Dodecanthiol, 17 Å) zur Schichtdickenbestimmung der TATA-SAMs herangezogen werden kann. Aufgrund der „nach oben offenen“ Struktur der TATA-SAMs besteht ein deutlicher, struktureller Unterschied zu den dicht gepackten Alkanthiol-SAMs, der Auswirkungen auf die Abschwächung des Gold-Signals haben dürfte.

Tabelle 4: Gemessene und berechnete Schichtdicken der verschiedenen SAMs der TATA-Derivate. Die Berechnungen erfolgten mittels DFT unter Annahme, dass sich die N-Atome der TATA-Einheit 2 Å über den Goldatomen befinden und die Octyl-Seitenketten im 45°-Winkel zur Oberfläche stehen. In Klammern die berechnete Schichtdicke einer Doppelschicht.

12c-Substituent	berechnete Schichtdicke [Å]	gemessene Schichtdicke [Å]
4d	10.4	12.7
82d (4-(Phenyldiazenyl)phenyl)ethinyl	17.1 (21.6)	17.9
83d (4-(4-Iodphenyldiazenyl)phenyl)ethinyl	18.2	11.3
86d (4-(4-(Trifluormethyl)phenyldiazenyl)phenyl)ethinyl	18.2	10.9

7.5 Cyclovoltammetrie (CV)

Die elektrochemischen Untersuchungen wurden von Dr. Ulrich Jung im Arbeitskreis von Prof. O. Magnussen, Institut für Experimentelle und Angewandte Physik der Universität Kiel, durchgeführt. In der elektrochemischen Zelle wurden eine (beschichtete) Au(111)-Arbeitselektrode, eine Platin-Gegenelektrode und eine gesättigte Kalomel-Elektrode als Referenz verwendet. Die Elektrolyt-Lösung bestand aus 0.1 M H₂SO₄ oder 0.1 M NaClO₄ mit einem Britton-Robinson-Puffer (pH = 5).

Wie die Cyclovoltammogramme in Abb. 7.9 zeigen, besteht zwischen der reinen TATA-Plattform **4d** und den azobenzolfunktionalisierten TATA-Derivaten ein wesentlicher Unterschied.

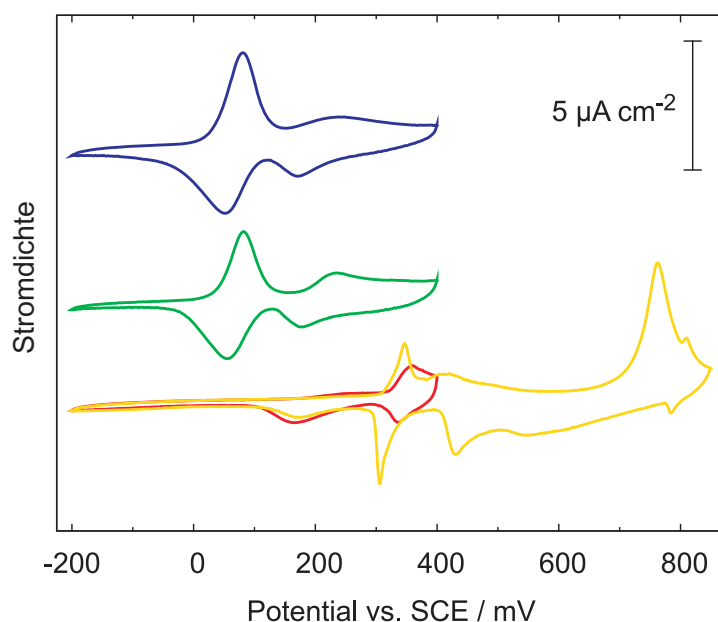


Abb. 7.9: Cyclovoltammogramme der verschiedenen TATA-SAMs der TATA-Plattform **4d** (rot bzw. gelb), Azobenzol-Derivat **82d** (grün) und cyanosubstituiertes Azobenzol-Derivat **84d** (blau).

Während für die reine TATA-Plattform **4d** zwischen -200 und 400 mV lediglich die Signale der elektrochemischen Doppelschicht beobachtet werden können, wird für die azobenzolfunktionalisierten TATA-Derivate ein zusätzliches Paar von Redox-Peaks erhalten. Dieses kann, der Literatur entsprechend,^[190-194] der reduktiven Protonierung des Azobenzols bzw. der oxidativen Deprotonierung des Hydrazobenzols zugeordnet werden und zeigt somit, dass die azobenzolfunktionalisierten TATA-Derivate intakt auf der Goldoberfläche adsorbiert sind.

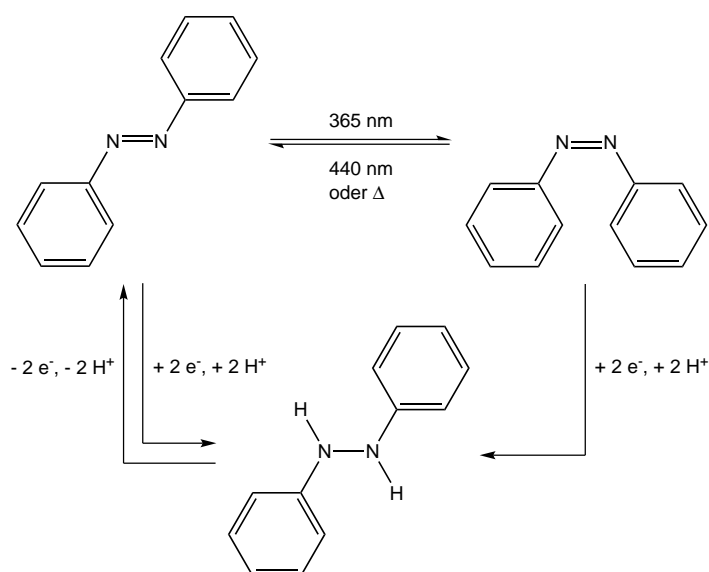


Abb. 7.10: In azobenzolfunktionalisierten TATA-SAMs ablaufender Redox-Prozess.

Die integrierte Ladungsdichte des Oxidations-Peaks ist für alle Azobenzol-Derivate ähnlich ($5 - 9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) und um ein Vielfaches kleiner als für ein azobenzolfunktionalisiertes Alkanthiol ($65.2 \pm 4.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$).^[190] Diese Tendenz stimmt mit der geringeren Anzahl an funktionellen Gruppen pro Fläche in den SAMs der TATA-Derivate überein. Für eine perfekte Monoschicht (Fläche pro octyl-TATA-Molekül: 136.86 \AA^2) würde man jedoch unter Annahme eines Zwei-Elektronen-Transfer-Prozesses eine Ladungsdichte von $23.41 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ erwarten. Ein möglicher Grund für diese Abweichung könnte eine unvollständige Belegung der Gold-Elektroden mit dem jeweiligen TATA-Derivat sein. Da die Redox-Peaks aller azobenzolfunktionalisierten TATA-Derivate in einem ähnlichen Potential-Bereich auftreten, kann daraus geschlossen werden, dass die verschiedenen Substituenten (I, CN, CF_3) keine großen Auswirkungen auf das Redox-Verhalten der Azobenzol-Einheit haben. Im Gegensatz dazu wird das Redox-Verhalten in den dicht gepackten SAMs der azobenzolsubstituierten Alkanthiole deutlich von den jeweiligen Substituenten beeinflusst.^[192] Zudem sind die Differenzen zwischen den jeweiligen Reduktions- und Oxidationspeaks (mit Ausnahme des Iod-Derivates **83d**) im Vergleich zu den azobenzolsubstituierten Alkanthiolen deutlich geringer ($30 - 45 \text{ mV}$ gegenüber $102.4 \pm 10 \text{ mV}$).^[190] Dies lässt auf eine deutlich verbesserte Reversibilität des Redox-Prozesses in den SAMs der TATA-Derivate schließen. Für azobenzolsubstituierte Alkanthiole konnte hingegen eine sterische Hinderung des Protonentransfers nachgewiesen werden.^[190]

7.6 Ellipsometrie

Die Ellipsometrie ist eine häufig verwendete Methode, um Schichtdicken zu bestimmen.^[195-197] Hierfür wird die Änderung des Polarisationszustandes von polarisiertem Licht bei der Reflexion an einer Oberfläche gemessen. Für die Bestimmung der Schichtdicke von adsorbierten Monoschichten muss der Brechungsindex der Probe bekannt sein. Dabei wird angenommen, dass der Brechungsindex des SAMs dem der reinen Substanz entspricht.^[195] Im Falle der dicht gepackten Alkanthiole auf Oberflächen konnten mithilfe dieser Annahme Genauigkeiten von unter einem Ångström erzielt werden.

Die Messungen zur Bestimmung der Schichtdicke wurden von Kathrin Barbe und Prof. A. Terfort, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Frankfurt, durchgeführt.

Da der Brechungsindex der TATA-Derivate nicht bekannt war, wurde dieser für die reine TATA-Plattform **4d** und das iodsubstituierte Azobenzol-Derivat **83d** bestimmt. Für die anderen TATA-Derivate wurde aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit der Brechungsindex des Iod-Derivates **83d** angenommen. Zunächst wurde eine kompakte Probe der jeweiligen Substanz mit einer reflektierenden Oberfläche mittels einer Presse erzeugt. Über einen optischen Zweikreisgoniometer-Aufbau wurde bei einer Wellenlänge von 632.8 nm der Brewster-Winkel (61.32° bzw. 59.72°) bestimmt. Daraus ergab sich ein Brechungsindex von 1.83 für die octylsubstituierte TATA-Plattform **4d** und von 1.71 für das Iod-Azobenzol-Derivat **83d**.

Nach Präparation der SAMs wurden diese 2 h im Ölpumpenvakuum getrocknet, um etwaige Reste an Lösungsmittel zu entfernen.

Die Ergebnisse der Ellipsometrie-Messungen sind in Tabelle 5 dargestellt. Für die azobenzolsubstituierten Derivate **82d**, **83d** und **84d** ergibt sich eine ähnliche Schichtdicke von 9 Å. Die Schichtdicken des phenylethynylsubstituierten Derivates **78d** und der reinen TATA-Plattform **4d** sind erwartungsgemäß geringer. Für alle substituierten TATA-Derivate ergibt sich eine Schichtdicke, die deutlich niedriger als die eigentliche Molekülhöhe ist. Dies ist durch die Freiräume zwischen den senkrecht stehenden Funktionen zu erklären. Es wird also im Wesentlichen eine mittlere Schichtdicke gemessen. Im Vergleich zu den aus XPS-Daten ermittelten Schichtdicken sind die hier erhaltenen Werte etwas geringer (ca. 2 Å).

Tabelle 5: Bestimmung der Schichtdicken verschiedener TATA-Derivate mittels Ellipsometrie.

12c-Substituent	Molekülhöhe [Å]	gemessene Schichtdicke [Å]
4d	3.7 ^[198]	3.9
78d Phenylethynyl-	10.0	6.3
82d (4-(Phenyldiazenyl)phenyl)ethynyl	16.2	9.2
83d (4-(4-Iodphenyldiazenyl)phenyl)ethynyl	17.1	9.1
84d (4-(4-Cyanophenyldiazenyl)phenyl)ethynyl	17.8	8.8

Die Annahme, dass der Brechungsindex des SAMs dem der reinen Substanz entspricht, hat sich im Falle der dicht gepackten Alkanthiole bewährt. Im Falle der hier vorliegenden „nach oben offenen“ Struktur der Monoschichten, mit Freiräumen zwischen den senkrecht stehenden Funktionen, ist diese Annahme etwas weiter von den realen Verhältnissen entfernt. Trotzdem zeigt das stimmige Verhältnis der Schichtdicken der verschiedenen TATA-Derivate untereinander, dass eine derartige Annahme gerechtfertigt ist.

7.7 Kontaktwinkelmessungen

Durch Messungen des Kontaktwinkels können Aussagen zum Benetzungsverhalten von Oberflächen getroffen werden. So ergeben sich je nach Funktionalisierung der SAMs für hydrophile Substituenten kleinere und für hydrophobe Substituenten größere Kontaktwinkel.^[199-201] Da das *cis*-Isomer des Azobenzols ein größeres Dipolmoment besitzt als das *trans*-Isomer, ist im Prinzip auch das Schaltverhalten der Azobenzole über eine Änderung des Kontaktwinkels zu verfolgen.^[20,184,202,203] Diese Änderung ist jedoch meist gering (4 - 8°). Ein größerer Unterschied des Kontaktwinkels ist durch Verwendung von Cyclodextrin/Azobenzol-Komplexen zu erzielen.^[64] Ein Schalten zwischen superhydrophob und superhydrophil ist nur durch speziell strukturierte Oberflächen möglich.^[204,205]

Die statischen Kontaktwinkel der verschiedenen SAMs sind in Tabelle 6 dargestellt. Es wurden jeweils mindestens 6 Tropfen pro Substrat gemessen, der Mittelwert ist angegeben. Die Abweichungen betragen jeweils $\pm 2^\circ$. Für das reine Gold-Substrat wurden größere Abweichungen von $\pm 4^\circ$ gemessen, was auf Verunreinigungen des Goldsubstrates schließen lässt. Generell ist der Kontaktwinkel stark von der Struktur des Substrates und eventueller Verunreinigungen und Beschädigungen abhängig. Es wurden drei verschiedene Flüssigkeiten zur Messung des Kontaktwinkels verwendet: Wasser, Diiodmethan und Hexadecan. Letztere ergab für alle SAMs Kontaktwinkel von unter 10° und ist dementsprechend nicht angegeben. Für Diiodmethan wurden für alle TATA-Derivate sowie für das reine Gold-Substrat sehr ähnliche Kontaktwinkel gemessen (43 - 45°). Lediglich für das azobenzolfunktionalisierte TATA-Derivat **92d**, mit einem zusätzlichen Phenylring zwischen Azo-Funktion und Dreifachbindung, konnte ein deutlich abweichender Kontaktwinkel von 22° erhalten werden.

Anscheinend wirken sich die unterschiedlichen Höhen der senkrecht stehenden Funktionen und der dazwischenliegenden Freiräume stark auf den Kontaktwinkel des Diiodmethans aus. Für die Kontaktwinkel des Wassers ergibt sich ein deutlich uneinheitlicheres Bild, wenngleich die Unterschiede zwischen den unterschiedlich funktionalisierten TATA-Derivaten nicht so hoch wie erwartet ausfallen. So liegen beispielsweise die Kontaktwinkel der unfunktionalisierten TATA-Plattform **4d** sowie des CF₃-substituierten Azobenzol-Derivates **86d** und des Biphenyl-Derivates **92d** im Bereich von 70 - 72°. Der Kontaktwinkel des iodsubstituierten Azobenzol-Derivates **83d** ist mit 66° etwas geringer. Durch Variation der Präparationsbedingungen (Raumtemperatur, 100 µmolare Lösung), die zu ungeordneteren SAMs führen sollte, wurde der Kontaktwinkel auf 72° erhöht. Dies entspricht den Erwartungen. Unerwartet ist jedoch der Kontaktwinkel des hexylsubstituierten Azobenzol-Derivates **87d**. Obwohl es sich bei der Hexylgruppe um einen hydrophoben Substituenten handelt, liegt der Kontaktwinkel mit 59° deutlich niedriger als für alle übrigen TATA-Derivate. Dies konnte durch Messungen mehrerer Substrate bestätigt werden. Die Ursache hierfür kann eigentlich nur in sehr ungeordneten Schichten des Hexyl-Derivates **87d** liegen. STM-Aufnahmen der SAMs dieses Derivates, die diese Annahme bestätigen könnten, liegen derzeit noch nicht vor.

Allgemein ist für alle vermessenen SAMs der TATA-Derivate zu erwähnen, dass die Kontaktwinkel der jeweils ersten 1 - 2 Tropfen eines jeden Substrates etwas über den hier angegebenen Werten lagen. Es ist nicht auszuschließen, dass durch Spülen des Substrates mit dem jeweiligen Lösungsmittel und trotz anschließendem Trocknen des Substrates im Stickstoffstrom Lösungsmittelmoleküle in den Freiräumen zwischen den senkrecht stehenden Funktionen verbleiben. Dies würde folglich den jeweiligen Kontaktwinkel beeinflussen. Gestützt wird diese Annahme durch die Schichtdickenbestimmung mittels Ellipsometrie. Durch Trocknung des Substrates im Ölpumpenvakuum wurden andere Schichtdicken erhalten als ohne diese Maßnahme. Erste Messungen des Kontaktwinkels nach Trocknung des beschichteten Substrates im Ölpumpenvakuum bestätigen die Annahme und weisen höhere Kontaktwinkel auf. Systematische Untersuchungen stehen noch aus.

Insgesamt scheint der Einfluss der Freiräume zwischen den senkrecht stehenden Funktionen recht groß zu sein. Die unterschiedlichen Substituenten der TATA-Derivate haben nicht so große Auswirkungen wie in den dicht gepackten Monoschichten der Alkanthiole.^[184,200]

Tabelle 6: Kontaktwinkel der SAMs verschiedener TATA-Derivate.

12c-Substituent	H ₂ O	Diiodmethan
Au	60°	45°
4d	72°	44°
83d (4-(4-Iodphenyldiazenyl)phenyl)ethinyl	66°	44°
83d (4-(4-Iodphenyldiazenyl)phenyl)ethinyl (RT, 100 µm)	72°	43°
87d (4-(4-Hexylphenyldiazenyl)phenyl)ethinyl	59°	43°
86d (4-(4-(Trifluormethyl)phenyldiazenyl)phenyl)ethinyl	71°	43°
92d (4-(4-(Phenyldiazenyl)phenyl)phenyl)ethinyl	70°	22°

Eine reversible Änderung des Kontaktwinkels durch Belichtung mit 365 nm bzw. 440 nm konnte nicht beobachtet werden. Ein Nachweis der *trans/cis*-Isomerisierung der azobenzolfunktionalisierten TATA-Derivate kann mittels Kontaktwinkelmessungen im Gegensatz zur Literatur^[20,184,202,203] folglich nicht erbracht werden. Es wurde lediglich eine Abnahme des Kontaktwinkels mit der Zeit beobachtet, welcher auf Verdunstungseffekte zurückzuführen ist. Durch Belichtung eines Tropfens Diiodmethan konnte eine Bewegung des Tropfens entgegen der Einstrahlrichtung mit bloßem Auge verfolgt werden. Dies ist jedoch sowohl für azobenzolfunktionalisierte Substrate als auch für das reine Goldsubstrat zu beobachten und dementsprechend auf thermische Effekte zurückzuführen.^[22] Für eine mögliche lichtinduzierte Bewegung eines Tropfens gemäß Literatur^[20] muss die thermische Komponente ausgeschlossen werden. Es bedarf also einer weniger intensiven Lichtquelle bzw. eines gut durchdachten Kühlungssystems, um derartige Messungen durchführen zu können.

7.8 UV/Vis-Spektroskopie

UV/Vis-Absorptionsspektren von organischen Monoschichten auf Oberflächen können in Reflektion^[71,184] oder in Transmission^[56,60,73,183,194,206,207] aufgenommen werden. Letzteres ist möglich durch Verwendung sehr dünner Goldschichten (< 10 nm), die eine gewisse Transparenz aufweisen.

Für die hier durchgeführten Messungen wurden entsprechend gereinigte

Goldsubstrate gemäß der Literatur^[207] verwendet. Die SAMs der TATA-Derivate wurden wie üblich präpariert.^[124]

Ein Vergleich der erhaltenen UV/Vis-Spektren (siehe Abb. 7.11) zeigt eine deutlich unterschiedliche Absorption der TATA-Derivate **4d** und **83d** im Gegensatz zum reinen Goldsubstrat auf. Die Absorption im Bereich von 400 nm ist für die funktionalisierten Goldoberflächen geringer, im Bereich von 650 nm tritt für die TATA-SAMs eine zusätzliche Absorption auf. Diese Ergebnisse stehen im direkten Gegensatz zu den in der Literatur^[207] beschriebenen Spektren. Demnach ist eine Vertauschung der Spektren in der Literatur^[207] wahrscheinlich. Eine Zuordnung der Absorption bei 650 nm als Oberflächenplasmonenresonanz der 5d Elektronen der Goldschicht wäre somit hinfällig. Die Unterschiede der UV/Vis-Spektren der reinen TATA-Plattform **4d** und des Iod-Azobenzol-funktionalisierten Derivates **83d** sind sehr gering. Die direkte Beobachtung des π - π^* -Übergangs des Azobenzol-Derivates ist aufgrund der starken Absorption des Goldsubstrates nicht möglich.

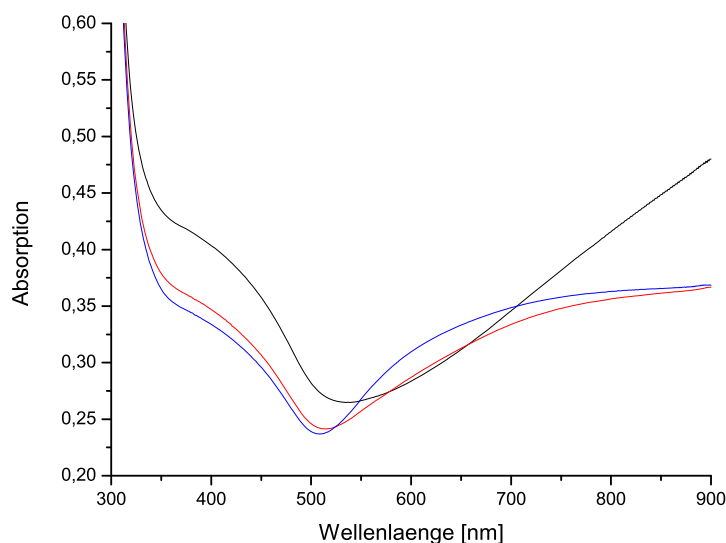


Abb. 7.11: Vergleich der UV/Vis-Absorptionsspektren von einem unbeschichtetem Gold-Substrat (10 nm, schwarz), und den SAMs von TATA-Plattform **4d** (rot) und Iodazobenzol-funktionalisiertem TATA-Derivat **83d** (blau) auf Gold.

Eine Belichtung der azobenzolfunktionalisierten SAMs mit 365 nm führte zu keiner sichtbaren Änderung im UV/Vis-Spektrum, wie dies in Lösung der Fall ist (vgl. Kapitel 6). Grund hierfür könnte eine starke elektronische Kopplung zwischen Azo-Funktion und Gold-Substrat sein (vgl. Kapitel 8). Auch die in der Literatur^[207] dargestellten Änderungen der Absorption durch Belichtung sind äußerst gering.

Somit stellt die UV/Vis-Spektroskopie in diesem Fall keinen aussagekräftigen Nachweis für eine *trans/cis*-Isomerisierung der azobenzolfunktionalisierten Oberflächen dar. Die Verwendung anderer Substrate oder anderer experimenteller Methoden der Vermessung und Belichtung könnte jedoch von Vorteil sein.^[183,194]

7.9 SAMDI-TOF Massenspektrometrie

Die massenspektrometrische Untersuchung von Thiol-Monoschichten auf Goldoberflächen ist mittels SAMDI-TOF möglich.^[208-210] SAMDI-TOF beschreibt die Kombination der bekannten und routinemäßig ausgeführten MALDI-TOF Massenspektrometrie mit SAMs. Durch Behandlung der SAMs mit einer Matrix, die standardmäßig in der MALDI-TOF Massenspektrometrie verwendet wird, können Massenspektren der Alkanthiole, Disulfide und deren Fragmente erhalten werden. Insbesondere für Oberflächenreaktionen, wie z.B. die Funktionalisierung von bereits adsorbierten TATA-Plattformen, wäre dies eine einfache Methode, um entstandene Produkte nachzuweisen.

In den durchgeführten Untersuchungen wurden SAMs der azobenzolfunktionalisierten TATA-Derivate **83d** und **87d** präpariert und die Substrate mittels einer speziellen Vorrichtung auf der Trägerplatte fixiert. Nach Behandlung der SAMs mit 4-Chlor- α -cyanozimtsäure als Matrix wurden die Spektren aufgenommen.

Für alle durchgeführten Messungen der verschiedenen TATA-Derivate konnte lediglich das Fragment der TATA-Plattform ($m/z = 619$) in geringen Konzentrationen detektiert werden. Auch bei den MALDI-MS Messungen der reinen Substanzen tritt dieses Fragment neben dem Massenpeak des gesamten Moleküls auf. Letzterer konnte in den SAMDI-MS Messungen jedoch nicht beobachtet werden. Eine Möglichkeit diese Fragmentierung zu verhindern, bestünde in der Verwendung einer anderen, basischen Matrix. Derartige Untersuchungen stehen zum jetzigen Zeitpunkt noch aus.

7.10 Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS)

Mittels thermischer Desorptionsspektroskopie (TDS) können Aussagen zur thermischen Stabilität bzw. zur Bindungsenergie von Adsorbaten auf Oberflächen

getroffen werden. Hierzu wird das beschichtete Substrat im UHV langsam erhitzt und die desorbierten Fragmente werden mittels Massenspektrometrie analysiert.

Die Messungen der nachfolgenden Ergebnisse wurden von Stefanie Winkler im Arbeitskreis von Prof. C. Wöll, Lehrstuhl für Physikalische Chemie der Universität Bochum, durchgeführt.

Untersucht wurden SAMs des phenylethynylsubstituierten TATA-Derivates **78d**. Die SAMs wurden auf zwei unterschiedliche Weisen präpariert. Als Oberflächen dienten mit 140 nm Gold bedampfte Mica-Substrate. Diese wurden zunächst in einer Butan/Sauerstoff-Flamme auf 2200 °C erhitzt und anschließend für 90 s im Wasserstoff-Plasma gereinigt. Nach Einlegen der Substrate in eine 1 µmolare Lösung des TATA-Derivates **78d** in Toluol für 1 h bei 80 °C wurde Substrat **A** 15 min bei 80 °C in reines Toluol gegeben. Substrat **B** wurde 18 h im Soxhlet-Extraktor mit Toluol behandelt, um Multilagungen zu vermeiden.

In den TD-Spektren wurde das Fragment der TATA-Plattform **106** ($C_{35}H_{42}N_3^{2+}$, 252 amu) sowie des Phenylethynyl-Substituenten **105** ($C_8H_6^+$, 102 amu) untersucht.

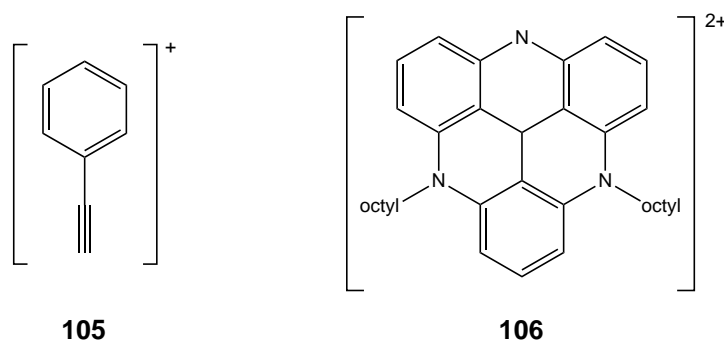


Abb. 7.12: In den TD-Spektren untersuchte Fragmente des phenylethynylsubstituierten TATA-Derivates **78d**.

Für Substrat **A** weist das TD-Spektrum ein scharfes Maximum von Fragment **105** bei 655.5 K und ein weiteres bei 443.7 K auf. Letzteres kann durch einen Vergleich mit einem aufgenommenen Pulver-TD-Spektrum Multischichten zugeordnet werden. Fragment **106** weist ebenfalls ein Maximum im Bereich der Multischichten auf. Bei 655.5 K ist die Intensität so gering, dass aufgrund des hohen Signal-Rausch-Verhältnisses kein Maximum zu beobachten ist.

Für das nach optimierten Präparationsbedingungen beschichtete Substrat **B** ist der Peak der Multischichten vollständig verschwunden. Die Lage des zweiten Peaks ist nahezu unverändert. Sowohl für das Phenylethynyl-Fragment **105** als auch für das

Fragment der TATA-Plattform **106** tritt in diesem Bereich ein Maximum auf. Aufgrund der stärkeren Anbindung an das Gold-Substrat im Vergleich zu den Multilagen wird dieser Peak der Monoschicht zugeordnet.

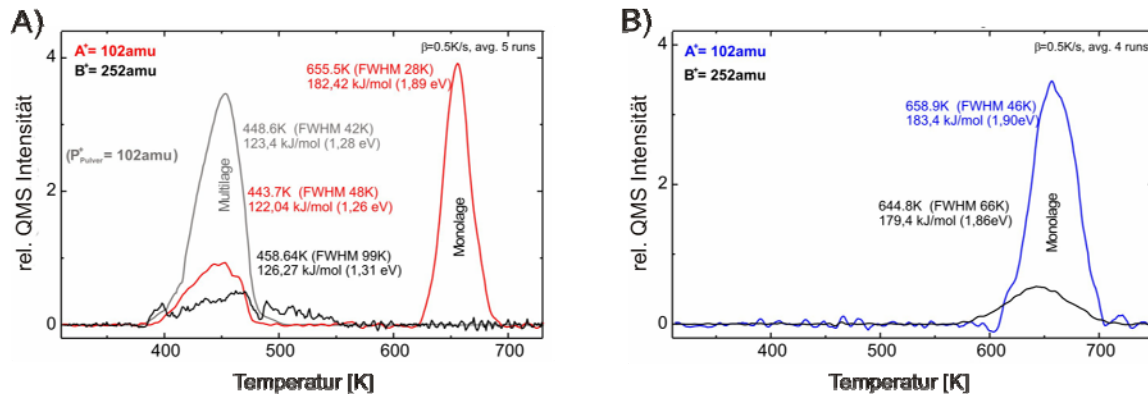


Abb. 7.13: TD-Spektren des Substrates **A** und des nach optimierten Präparationsbedingungen beschichteten Substrates **B**.

Unter Annahme eines präexponentiellen Faktors $k_{0,1} = 1 \cdot 10^{13}$ können die entsprechenden Aktivierungsenergien des Desorptionsprozesses mit Hilfe der Readhead-Gleichung bestimmt werden.^[211]

$$E_{\text{des}} = RT_{\text{max}} \left[\ln \left(\frac{k_{0,1} T_{\text{max}}}{\beta} \right) - 3,64 \right]$$

Die ermittelten Aktivierungsenergien des Desorptionsprozesses betragen 120 - 125 kJ/mol für die Multilagen und 180 kJ/mol für die Monoschicht. Dieser Wert ist deutlich höher als für die bekannten Alkanthiole (126 - 148 kJ/mol)^[211,212] und belegt, dass TATA-Derivate stärker mit Goldoberflächen wechselwirken. Die Summe der Wechselwirkungen des Triazatriangulens mit der Goldoberfläche ist hier der entscheidende Faktor. Es treten sowohl Wechselwirkungen der π -Elektronen als auch Wechselwirkungen der freien Elektronenpaare des Stickstoffs mit der Goldoberfläche auf. Entsprechend ist, wie in Abb. 7.14 dargestellt, eine Anordnung des Triazatriangulens wahrscheinlich, in der die freien Elektronenpaare des Stickstoffs senkrecht in Richtung Oberfläche zeigen.

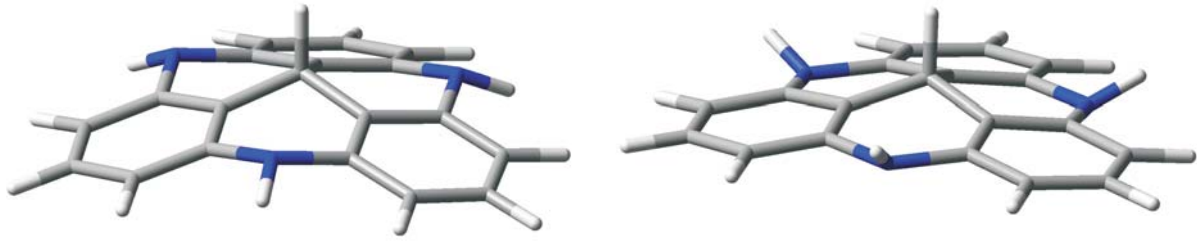


Abb. 7.14: Darstellung der verschiedenen Positionen der freien Elektronenpaare des Stickstoffs (*links*: nach oben, *rechts*: nach unten in Richtung Oberfläche) in Triazatriangulenen.

8 Schalten auf Oberflächen

Während die *trans/cis*-Isomerisierung der Azobenzole in Lösung leicht mittels UV/Vis- und NMR-Spektroskopie nachweisbar ist (vgl. Kapitel 6), so ist der Nachweis des Schaltprozesses in azobenzolhaltigen SAMs auf molekular ebenen Oberflächen deutlich anspruchsvoller. Dennoch kann ein derartiger Schaltprozess mittels verschiedener, oberflächensensitiver Methoden bewiesen werden.

Eine verhältnismäßig einfache Methode stellt die Messung des Kontaktwinkels dar. Diese Methode ist zwar weniger aussagekräftig als spektroskopische Methoden, jedoch lässt sich eine reversible Änderung der Oberflächeneigenschaften durch Messung des jeweiligen Kontaktwinkels belegen.^[20,61,64,184,202,203,213-215] Wie bereits in Kapitel 7.7 erläutert, war dies für SAMs der azobenzolfunktionalisierten TATA-Derivate nicht möglich.

Eine weitere Methode stellt die UV/Vis-Spektroskopie dar, die zum Nachweis des Schaltens in Lösung standardmäßig verwendet wird. Die Messung der UV/Vis-Spektren von Oberflächen kann in Transmission oder Reflektion erfolgen. In Reflektion konnten jedoch bislang keine Unterschiede zwischen *trans*- und *cis*-Isomer beobachtet werden.^[184] Absorptionsmessungen in Transmission sind für transparente Substrate wie beschichtete Quarzglas-Oberflächen^[213] problemlos möglich. Für Goldoberflächen ist dies ebenfalls möglich,^[56,73,183,194,206,207] allerdings muss die Schichtdicke des Goldes unter 10 nm betragen, um die notwendige Transparenz aufzuweisen. Trotzdem bleibt die Absorption des Goldsubstrates recht hoch, so dass für SAMs der azobenzolfunktionalisierten TATA-Derivate keine Unterschiede in den Absorptionsspektren der belichteten und unbelichteten Substrate auszumachen waren (vgl. Kapitel 7.8). Erwähnenswert seien hier die Arbeiten von WANG *et al.*,^[183] die deutliche Unterschiede in den UV/Vis-Spektren für *trans*- und *cis*-Isomer eines Azopyridins aufweisen. Dies ist erstaunlich, da es sich hier um funktionalisierte Ein-Komponenten-SAMs von Alkanthiolen handelt, in denen das Schalten aufgrund ihrer dichten Packung eigentlich sterisch gehindert sein sollte.^[58]

IRRAS^[183,216] und Gap-Mode SERS^[181] stellen weitere interessante und aussagekräftige Möglichkeiten für den Nachweis des Schaltprozesses dar. In den Spektren beider Methoden konnten charakteristische Signale eindeutig den

Azobenzol-Funktionen der TATA-SAMs zugeordnet werden (vgl. Kapitel 7.2 und 7.3). Die Isomerisierung der Azobenzol-Einheiten zu den *cis*-Isomeren sollte eine deutliche Änderung in den jeweiligen Spektren zur Folge haben. Dementsprechend erscheint der Nachweis der *trans/cis*-Isomerisierung mittels Gap-Mode SERS und IRRAS vielversprechend und wird zurzeit untersucht.

Andere Methoden zum Nachweis des Schaltens stellen die Ellipsometrie,^[61,214] die Photoelektronenspektroskopie,^[63,217] AFM,^[88,214,215,218] STM,^[56,65,66] Messungen des Oberflächenpotentials^[219] und der Magnetisierung^[207] dar. Die Summenfrequenzschwingungsspektroskopie (sum frequency generation, SFG) konnte ebenfalls erfolgreich angewendet werden^[89] und wird zurzeit für die Untersuchung der azobenzolfunktionalisierten TATA-SAMs verwendet.

Bereits verhältnismäßig häufig wurde die Cyclovoltammetrie^[67,73,183,216] und die Oberflächenplasmonenresonanz (surface plasmon resonance, SPR)^[58,67,71,74,76,220] zum Nachweis der *trans/cis*-Isomerisierung in SAMs verwendet. Beide Methoden konnten erfolgreich auf SAMs der azobenzolfunktionalisierten TATA-Derivate angewendet werden und belegen das photoinduzierte Schalten dieser Monoschichten. Das Plattform-Konzept, also die Bereitstellung des zum Schalten notwendigen Freiraumes, kann somit als bewiesen gelten, wenngleich weitere Untersuchungen zur Verifizierung sinnvoll sind.

Die Cyclovoltammetrie- und SPR-Messungen, deren Ergebnisse im Folgenden erläutert werden sollen, wurden von Dr. Ulrich Jung und Olena Filinova, Arbeitskreis Prof. O. Magnussen, Institut für Experimentelle und Angewandte Physik der Universität Kiel, durchgeführt.

8.1 Nachweis der *trans/cis*-Isomerisierung mittels Cyclovoltammetrie (CV)

Wie bereits in Kapitel 7.5 beschrieben, tritt für die azobenzolfunktionalisierten TATA-Derivate in den Cyclovoltammetrie-Messungen ein typisches Paar von Redox-Peaks auf, das der reduktiven Protonierung des Azobenzols bzw. der oxidativen Deprotonierung des Hydrazobenzols zugeordnet werden kann.

In Abb. 8.1 sind die unterschiedlichen photoelektrochemischen Experimente zur Untersuchung des Schaltverhaltens des azobenzolfunktionalisierten TATA-Derivates

82b aufgeführt. Üblicherweise wurde die Probe vor jeder Messung im Dunkeln aufbewahrt oder für 5 min mit UV-Licht (365 nm) oder blauem Licht (435 nm) bestrahlt. Die Belichtung wurde während der Messung fortgesetzt.

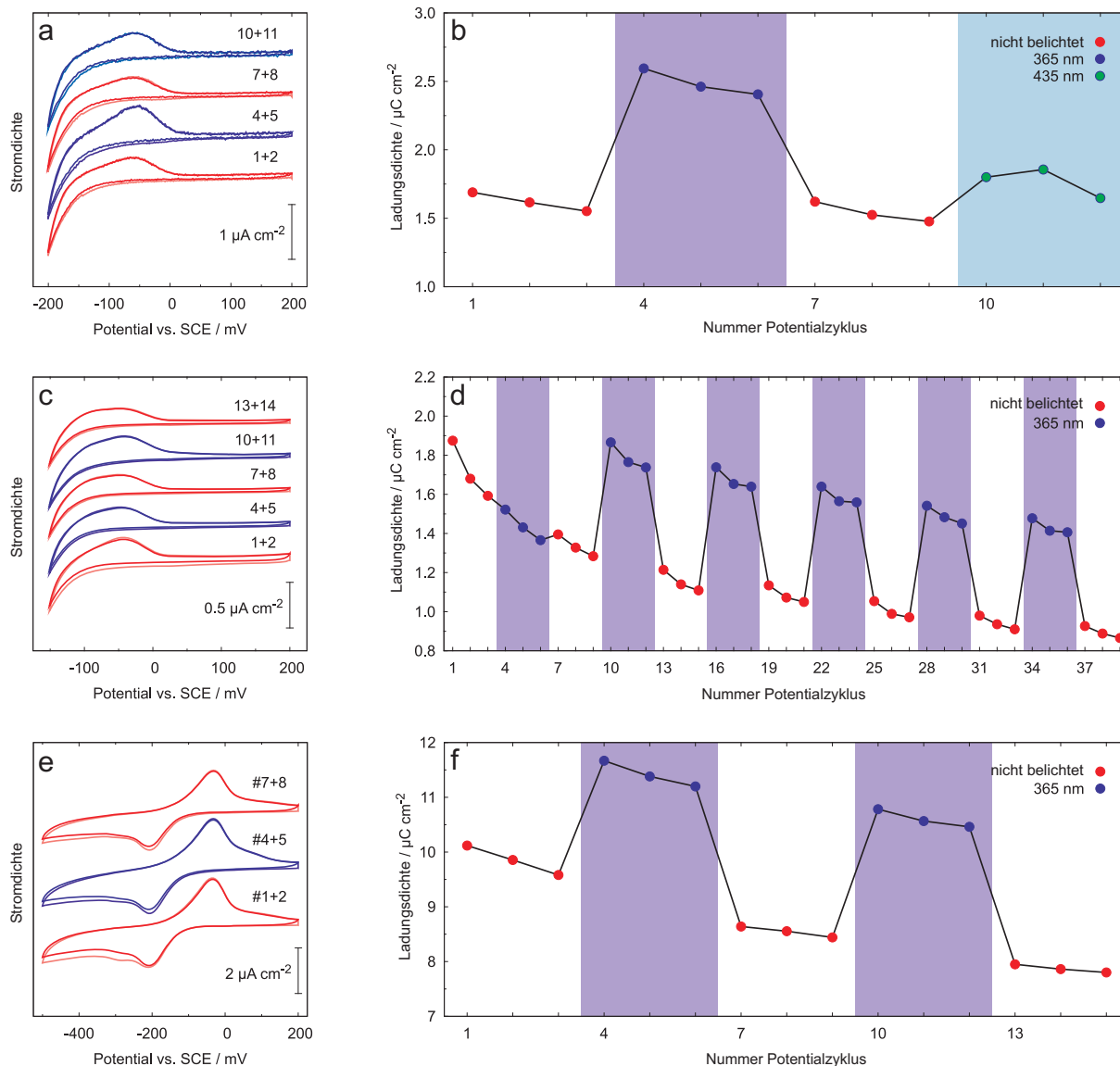


Abb. 8.1: Photoelektrochemische Messungen von SAMs des azobenzolfunktionalisierten TATA-Derivates **82b**.

In Abb. 8.1a und b wurde in einem Potentialbereich gemessen, der nur teilweise den Bereich der Reduktion des Azobenzols umfasst. Im Vergleich zur unbelichteten Probe sind die Redox-Peaks während der Belichtung mit UV-Licht zu weniger negativen Potentialen verschoben, was mit einer Erhöhung der Ladungsdichte des Oxidationspeaks um $1.04 \mu\text{C/cm}^2$ einhergeht. Während der Messung im Dunkeln wurde der ursprüngliche Zustand fast vollständig wiederhergestellt ($-0.78 \mu\text{C/cm}^2$).

Dies kann der lichtinduzierten *trans/cis*-Isomerisierung bzw. der thermischen *cis/trans*-Rückisomerisierung zugeschrieben werden. Durch Belichtung mit blauem Licht ergab sich keine Verschiebung des Redox-Potentials, allerdings eine Erhöhung der Ladungsdichte von $0.32 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. In den in Abb. 8.1c-f dargestellten Experimenten wurde die Probe abwechselnd 5 min mit UV-Licht bestrahlt und 5 min im Dunkeln aufbewahrt. In 8.1c und d wurde wiederum in einem Potentialbereich gemessen, der nur teilweise den Bereich der Reduktion des Azobenzols umfasst, in 8.1e und f wurde über den gesamten Potentialbereich gemessen. Durch Belichtung mit UV-Licht ergab sich wiederum eine Verschiebung der Redox-Peaks zu weniger negativen Potentialen, einhergehend mit einer Erhöhung der Ladungsdichte des Oxidationspeaks um $0.59 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Im Dunkeln wurde der ursprüngliche Zustand annähernd vollständig wiederhergestellt. Im ersten Zyklus betrug die Abnahme der Ladungsdichte $-0.40 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, in den darauf folgenden Zyklen $-0.54 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Dies zeigt, dass die thermische Rückisomerisierung zum *trans*-Isomer in den 5 min zwischen den Messungen annähernd vollständig stattgefunden hat.

Zur Bestimmung der Halbwertszeit der thermischen Rückisomerisierung wurde die Probe zunächst 5 min mit UV-Licht bestrahlt. Anschließend wurden nach 0, 1, 3, 6, 10 und 30 s Cyclovoltammogramme zu je zwei Zyklen aufgenommen. Unter der Annahme, dass der erste Zyklus dem *cis*-Isomer und der zweite dem *trans*-Isomer entspricht, wurden die Ladungsdichten des Oxidationspeaks normiert. Anhand der Differenzen der Ladungsdichten wurde für die thermische Rückisomerisierung eine Reaktion erster Ordnung ermittelt. Die Halbwertszeiten betragen für die azobenzolfunktionalisierten TATA-Derivate **82b** und **82d** $0.84 \pm 0.33 \text{ s}$ bzw. $0.83 \pm 0.04 \text{ s}$.

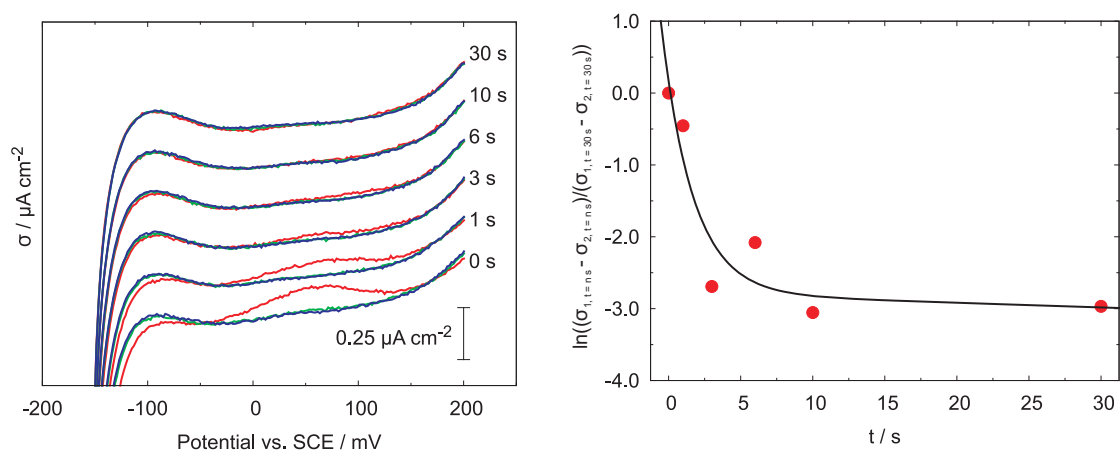


Abb. 8.2: Kinetik der thermischen Rückisomerisierung von SAMs des azobenzolfunktionalisierten TATA-Derivates **82b**.

8.2 Nachweis der *trans/cis*-Isomerisierung mittels Oberflächenplasmonenresonanz-Spektroskopie (SPR)

Durch p-polarisiertes Licht einer bestimmten Wellenlänge können auf metallischen Oberflächen in Abhängigkeit vom Einfallswinkel Oberflächenplasmonen angeregt werden, was zu einer Änderung der Reflektivität der Probe führt. Die Plasmonenresonanz ist sehr empfindlich gegenüber Modifikationen der Oberfläche. Da die *trans/cis*-Isomerisierung von Azobenzol-Einheiten zu einer Änderung der optischen Dicke bzw. des Brechungsindex führt,^[220] ist es möglich, diesen Schaltprozess der azobenzolfunktionalisierten SAMs in Echtzeit zu verfolgen.^[58,67,71,74,76,220] Für die durchgeführten Messungen wurde ein Aufbau nach KRETSCHMANN verwendet.^[221] Auf der Probe wurde eine Flusszelle mit zwei Reaktionskanälen installiert, die mit Ethanol befüllt wurden. Nur einer dieser Kanäle wurde während der Messungen belichtet. Das SPR-Signal wurde bei einer Rate von 0.5 Hz als Differenz des Brechungsindex Δn zwischen beiden Kanälen aufgenommen.

In Abb. 8.3 ist das SPR-Spektrum eines SAMs des azobenzolfunktionalisierten TATA-Derivates **82d** dargestellt. Das Signal der unbelichteten Probe ist annähernd konstant. Die geringe Drift ist durch Temperatur- und Druckschwankungen zu erklären. Unter Belichtung mit UV-Licht (365 nm) ist ein deutlicher Abfall des Signals bis zu einem photostationären Gleichgewicht zu beobachten. Nach Ausschalten der Lichtquelle steigt das Signal wieder bis zum ursprünglichen Niveau an. Wie durch Aufnahme mehrerer Zyklen bestätigt werden konnte, sind diese Änderungen reversibel. Sie können eindeutig der *trans/cis*- bzw. der thermischen *cis/trans*-Isomerisierung zugeordnet werden. Beide Prozesse folgen einer Kinetik erster Ordnung. Die *trans/cis*-Isomerisierung ist der schnellere Prozess mit einer Halbwertszeit von 22.2 ± 4.5 s für **82d** und 31.7 ± 12.1 s für **82b**. Dies entspricht einer Quantenausbeute von $3.0 \cdot 10^{-4} \pm 4.3 \cdot 10^{-4}$. Die Halbwertszeiten der thermischen Rückisomerisierung betragen 88.7 ± 21.3 s für **82d** und 60.8 ± 37.7 s für **82b**.

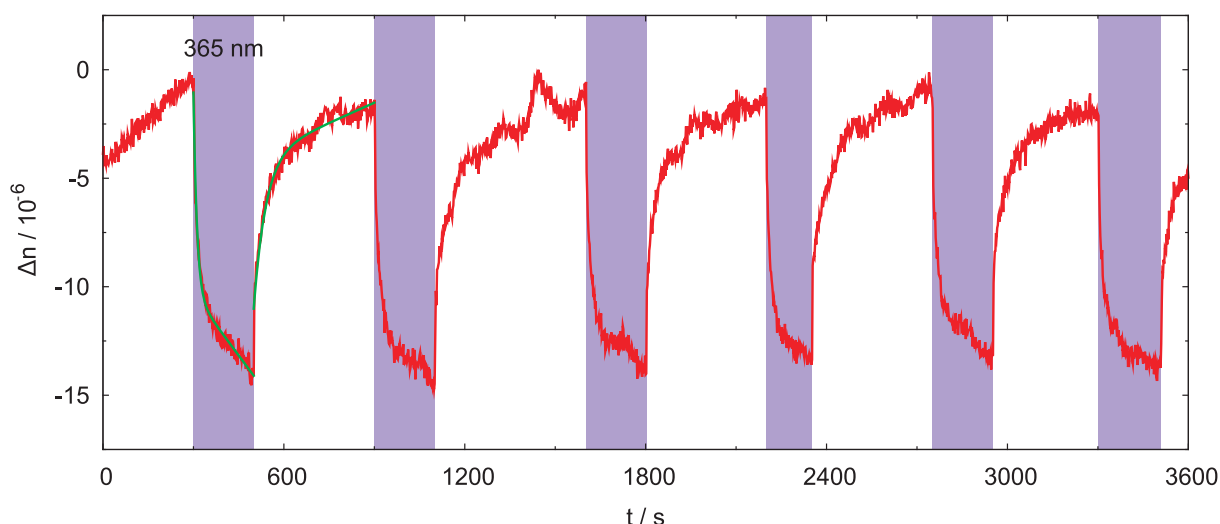


Abb. 8.3: Aufnahme der lichtinduzierten Änderungen des Brechungsindex eines SAMs des azobenzolfunktionalisierten TATA-Derivates **82d** mittels SPR-Spektroskopie.

Die Halbwertszeit der thermischen Rückisomerisierung von azobenzolfunktionalisierten TATA-SAMs ist um ein Vielfaches geringer als für die jeweilige Substanz in Lösung (**82d** in Lösung: ca. 3000 min, in SAM: ca. 1.5 min). Die schnellere Rückisomerisierung ist nur durch eine starke elektronische Kopplung der Azo-Funktion mit der Goldoberfläche zu erklären. Erste Untersuchungen des Schaltverhaltens der azobenzolfunktionalisierten Triazatriangulene auf Gold-Nanopartikeln bestätigen diese Tendenz.^[222] Die mittels UV/Vis-Spektroskopie ermittelte Halbwertszeit der thermischen Rückisomerisierung von **82d** beträgt 13 min und ist somit ebenfalls deutlich kleiner als in Lösung. Im Falle der azobenzolfunktionalisierten Alkanthiole befinden sich mehrere „isolierende“ CH₂-Gruppen zwischen Azo-Funktion und Oberfläche. Im Gegensatz dazu befindet sich bei den azobenzolfunktionalisierten TATA-Derivaten lediglich eine konjugierte Dreifachbindung zwischen der Azo-Funktion und der auf der Oberfläche fixierten Plattform. Dies verdeutlicht, dass die elektronische Kopplung in den SAMs der TATA-Derivate durchaus stärker sein sollte und dementsprechend das Schaltverhalten beeinflusst wird. Da mit einer starken Abnahme der elektronischen Kopplung mit Zunahme des Abstands der Azo-Funktion von der Oberfläche zu rechnen ist, werden derzeit Untersuchungen des TATA-Derivates **92d** durchgeführt. Dieses besitzt einen zusätzlichen Phenylring zwischen Azo-Funktion und Dreifachbindung und sollte dementsprechend eine höhere Halbwertszeit als das azobenzolfunktionalisierte TATA-Derivat **82d** auf Goldoberflächen aufweisen. Noch größere Unterschiede sind für TATA-Derivate zu erwarten, in denen das Azobenzol „isolierend“, d.h. nicht

konjugiert mit der Plattform verbunden ist. Unter Aufrechterhaltung der senkrechten Fixierung des Azobenzols stellt dies ein anspruchsvolles Synthesziel dar, welches sich zurzeit in Bearbeitung befindet.

9 Molekulare Drähte und Schalter

Für die Anwendung in elektrischen Schaltkreisen auf Nanometerebene werden in der molekularen Elektronik konjugierte, aromatische Moleküle hinsichtlich ihrer Eignung als molekulare Drähte untersucht.^[223-226] Mittels STM und mechanisch kontrollierter Bruchkontakte ist es inzwischen möglich, die Leitfähigkeit einzelner Moleküle zu bestimmen.^[227-230] Der elektrische Widerstand des Kontaktes zwischen Elektrode und leitfähigem Molekül ist dabei eine der wesentlichen Beschränkungen, denen die Leitfähigkeit unterliegt.^[225,231] Während bislang hauptsächlich Thiole und Amine als Kontakt zum Metall, im allgemeinen Gold, untersucht wurden, könnte die Verwendung von Triazatriangulenen zu einer besseren elektronischen Kopplung zwischen Elektrode und Molekül und somit zu einer verbesserten Leitfähigkeit der molekularen Drähte führen. Zu diesem Zweck wurden sowohl ein mit zwei TATA-Plattformen versehenes Biphenyl- als auch ein Azobenzol-Derivat synthetisiert.

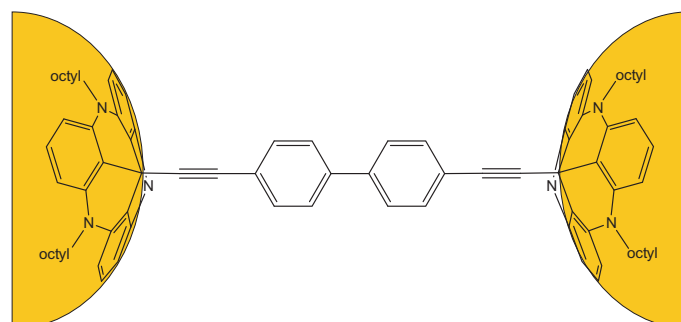


Abb. 9.1: Mit zwei TATA-Plattformen substituiertes Biphenyl-Derivat **109** zwischen zwei Goldelektroden zur Bestimmung der Leitfähigkeit.

9.1 Synthese zweifach TATA-substituierter Moleküle für die Untersuchung der Leitfähigkeit

Ausgehend von 4,4'-Diiodbiphenyl (**107**) wurde in einer Sonogashira-Reaktion mit Trimethylsilylacetylen (**48**) das 4,4'-Bis((trimethylsilyl)ethinyl)biphenyl (**108**) in 92 % Ausbeute hergestellt.^[232]

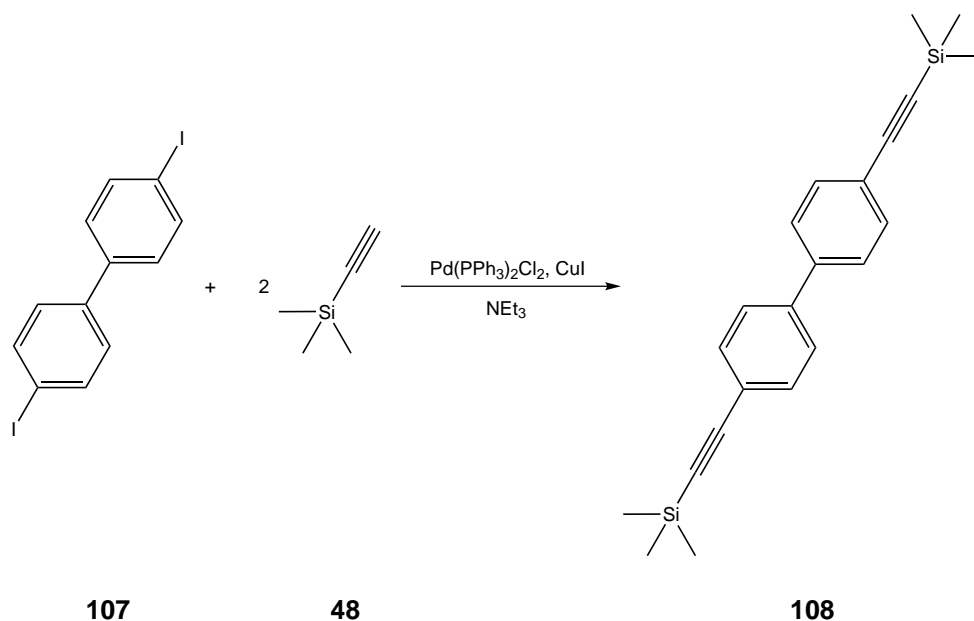


Abb. 9.2: Synthese von 4,4'-Bis((trimethylsilyl)ethynyl)biphenyl (**108**).

Durch Umsetzung des geschützten Biphenyl-Derivates **108** mit Kaliumhydroxid und zwei Äquivalenten der octylsubstituierten TATA-Plattform **4d** wurde 4,4'-Bis((4,8,12-tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen-12c-yl)ethynyl)biphenyl (**109**) in 54 % Ausbeute erhalten.

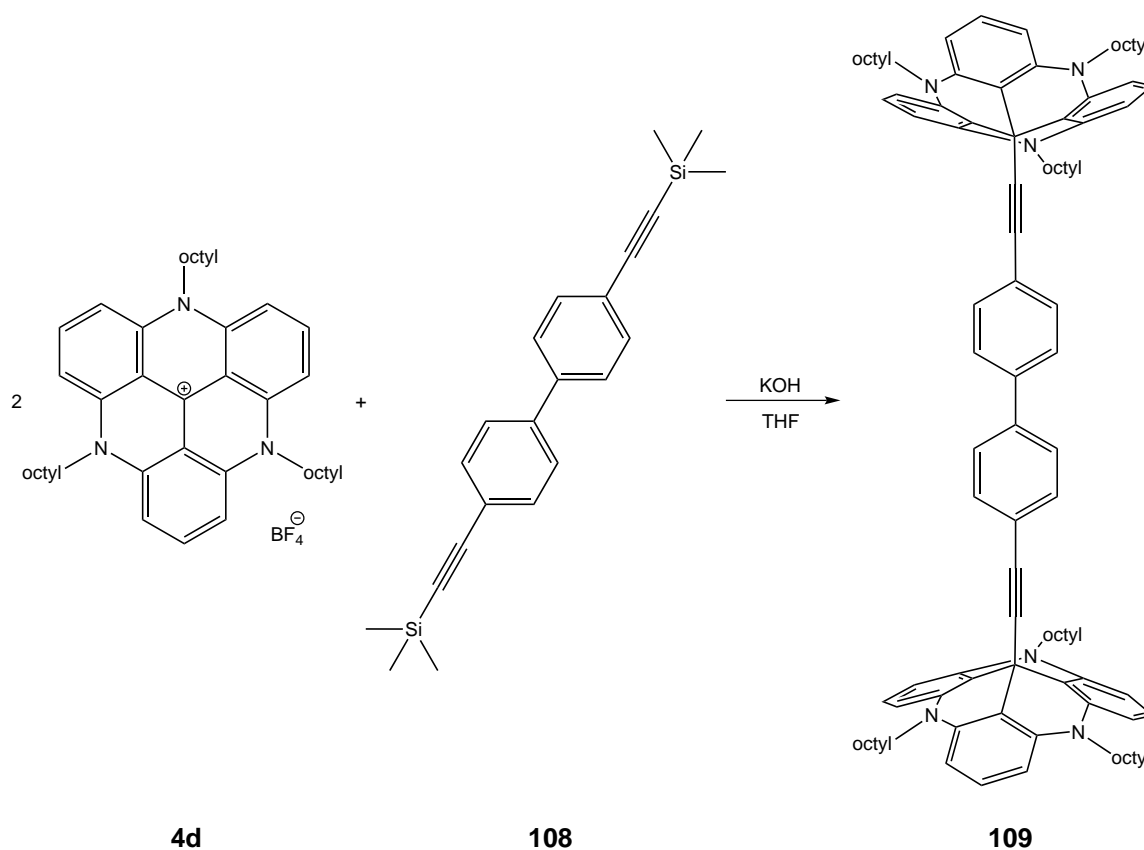


Abb. 9.3: Synthese von 4,4'-Bis((4,8,12-tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen-12c-yl)ethynyl)biphenyl (**109**).

Zur Synthese eines mit zwei TATA-Plattformen substituierten Azobenzol-Derivates **112** wurde zunächst 4,4'-Diiodazobenzol (**110**) aus 4-Iodanilin (**42**) hergestellt. In einer Kupfer(II)-katalysierten Kupplungsreaktion in Anlehnung an eine literaturbekannte Synthesevorschrift^[233] wurde das 4,4'-Diiodazobenzol (**110**) in 47 % Ausbeute erhalten. In einer anschließenden Sonogashira-Reaktion mit Trimethylsilylacetylen (**48**) wurde das 4,4'-Bis((trimethylsilyl)ethinyl)azobenzol (**111**) in 13 % Ausbeute erhalten. Die schlechte Ausbeute ist auf eine unvollständige Umsetzung und daraus resultierende Schwierigkeiten bei der säulenchromatographischen Trennung des erhaltenen Produktgemisches zurückzuführen.

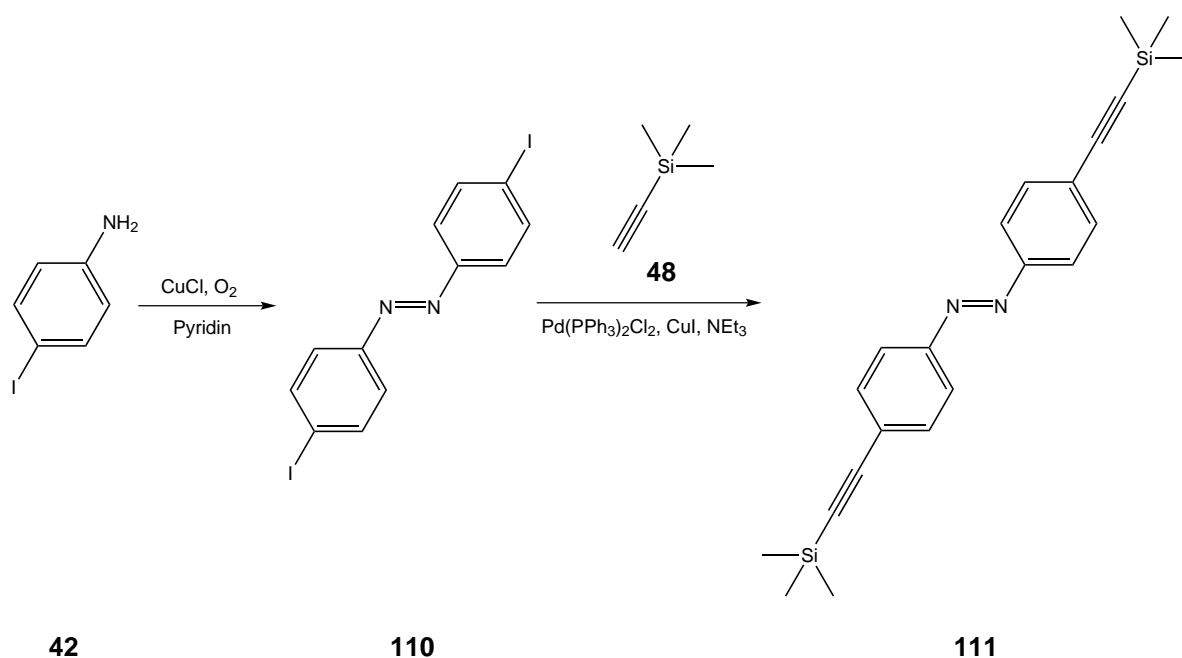


Abb. 9.4: Synthese von 4,4'-Bis((trimethylsilyl)ethinyl)azobenzol (**111**).

Das geschützte Azobenzol-Derivat **111** wurde *in situ* mit Kaliumhydroxid entschützt und mit zwei Äquivalenten der octylsubstituierten TATA-Plattform **4d** umgesetzt. Es wurde das (*E*)-1,2-Bis(4-((4,8,12-tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen-12c-yl)ethinyl)-phenyl)diazen (**112**) in 27 % Ausbeute erhalten.

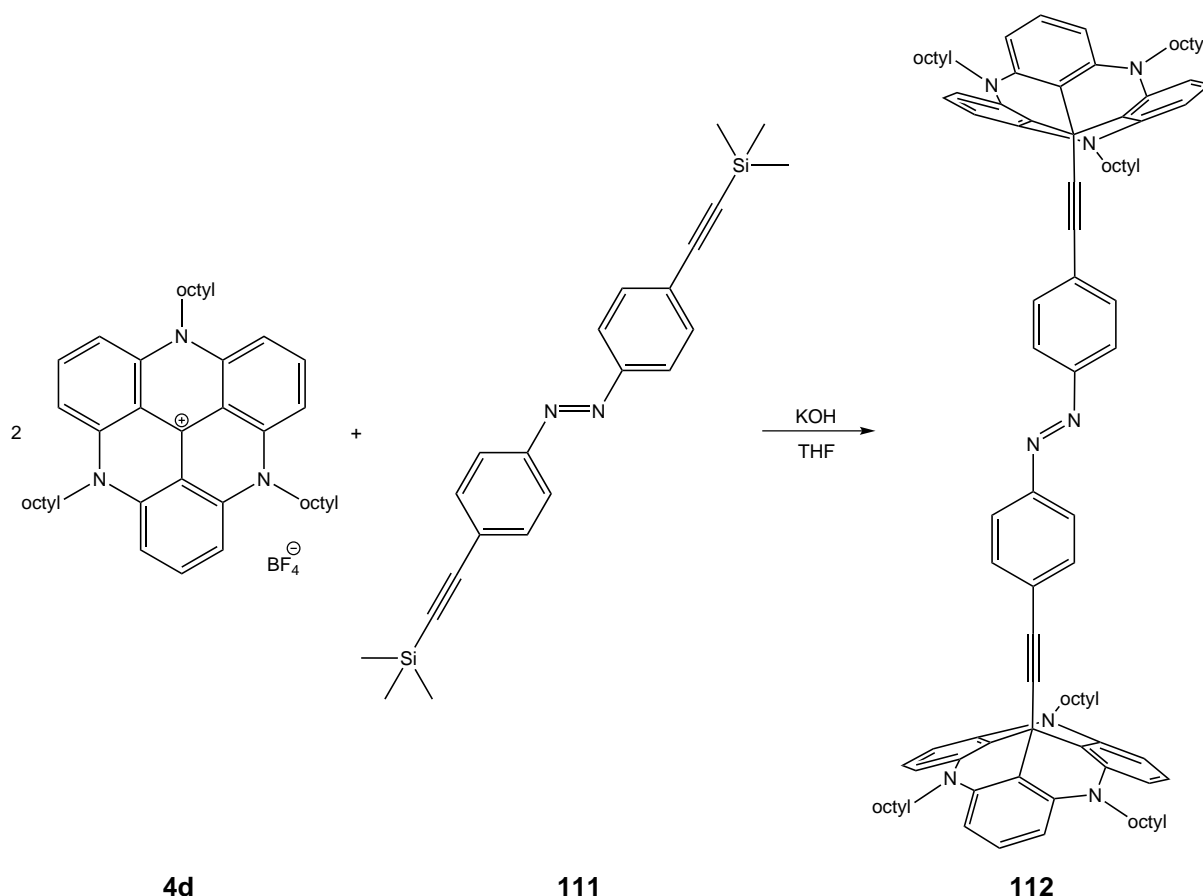


Abb. 9.5: Synthese von (*E*)-1,2-Bis(4-((4,8,12-tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen-12c-yl)ethinyl)phenyl)-diazan (**112**).

Da eine direkte Anbindung an die TATA-Plattform, ohne Verwendung einer Dreifachbindung als Spacer, andere Leitfähigkeiten zur Folge haben sollte, wurde versucht, ein derartiges Biphenyl-Derivat zu synthetisieren. Die Lithiierung von 4,4'-Diiodbiphenyl (**107**) und anschließende Umsetzung mit der octylsubstituierten TATA-Plattform **4d** blieb jedoch erfolglos. Weder die Verwendung von verschiedenen Lithiierungsreagenzien (*n*-Butyllithium, *tert*-Butyllithium, Lithium) noch die Reaktionsführung bei tiefen Temperaturen von -78 °C führte zum gewünschten Produkt. Auch die Verwendung von 1,3-Dimethyltetrahydropyrimidin-2(1*H*)-on (DMPU) als Kosolvens, welches als polares, aprotisches Lösungsmittel die TATA-Plattform löst und als Ersatz von Hexamethylphosphoramid (HMPA) dient,^[234] blieb erfolglos. Massenspektrometrisch (Maldi-TOF) konnten zwar Hinweise auf das Zielmolekül **113** ($m/z = 1389\text{ [M}^+]$) sowie ein einfach TATA-substituiertes Biphenyl ($m/z = 771\text{ [M}^+]$) gefunden werden, Hauptprodukt war jedoch die eingesetzte TATA-Plattform **4d**. Als ein Nebenprodukt konnte 4,4'-Di-*n*-butylbiphenyl ($m/z = 266\text{ [M}^+]$) nachgewiesen werden. Dieses entsteht durch Reaktion des lithiierten Biphenyls mit

n-Butyliodid, welches bei der Lithiierung mit *n*-Butyllithium entstanden ist.^[235] Um dies zu vermeiden, sollte die Reaktionstemperatur sowie die Reaktionsdauer verringert werden. Wiederum sollte das *n*-Butyllithium vollständig mit 4,4'-Diiodbiphenyl (**107**) reagiert haben, bevor die TATA-Plattform **4d** hinzugegeben wird, denn auch diese kann von *n*-Butyllithium angegriffen werden.

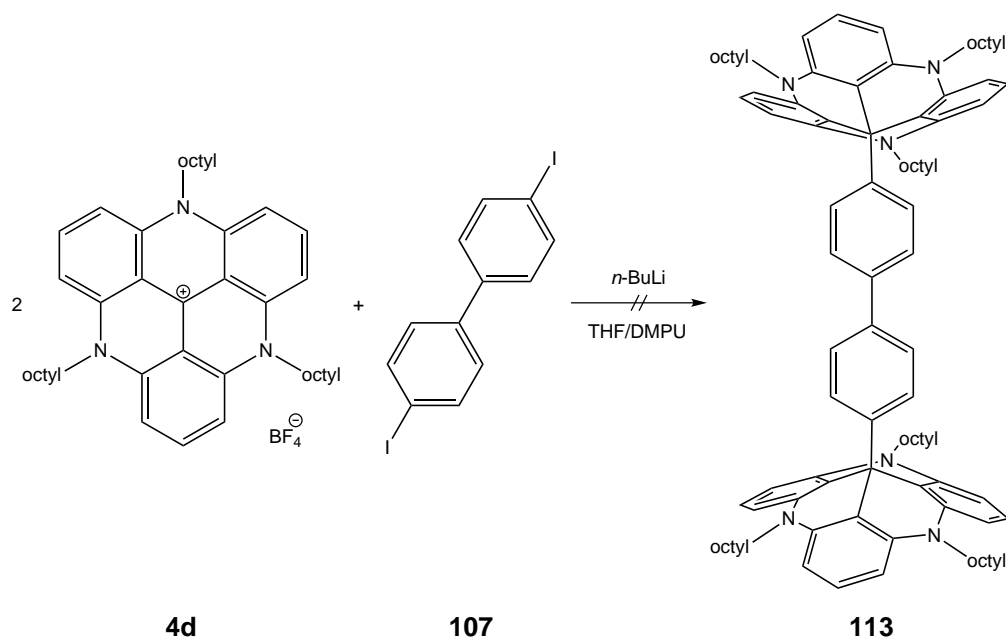


Abb. 9.6: Versuch der Synthese eines zweifach TATA-substituierten Biphenyl-Derivates **113** ohne Dreifachbindung als Spacer.

Die Untersuchungen der Leitfähigkeit der beiden synthetisierten Zielmoleküle **109** und **112** werden zurzeit in der Arbeitsgruppe von Prof. M. Mayor am Departement Chemie der Universität Basel durchgeführt. Neben einem Vergleich der Leitfähigkeiten mit denen der bekannten Dithiole, ist auch eine mögliche Änderung der Leitfähigkeit des Azobenzolderivates **112** durch Belichtung von Interesse.

9.2 Röntgenstrukturanalyse eines zweifach TATA-substituierten Azobenzol-Derivates

Einkristalle von (*E*)-1,2-Bis(4-((4,8,12-tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen-12c-yl)-ethinyl)phenyl)diazen (**112**) konnten durch langsames Verdunsten einer Lösung der Substanz in Dichlormethan/Ethanol (1:1) erhalten werden. Mittels Röntgenstrukturanalyse wurde die Kristallstruktur des Azobenzol-Derivates (**112**)

ermittelt. Es handelt sich um ein triklinisches Kristallsystem mit der Raumgruppe $P-1$. Die beiden Triazatriangulen-Einheiten des Moleküls stehen gestaffelt zueinander. Der Abstand der beiden zentralen C-Atome der TATA-Einheiten beträgt 17.31 Å. Zur Einstellung der mechanisch kontrollierten Bruchkontakte ist dieser Abstand hilfreich. Da die beiden zentralen C-Atome sp^3 -hybridisiert sind und somit vermutlich nicht direkt auf einer Goldoberfläche aufliegen werden, entspricht dieser Abstand jedoch nicht vollständig dem der zu verwendenden Goldelektroden.

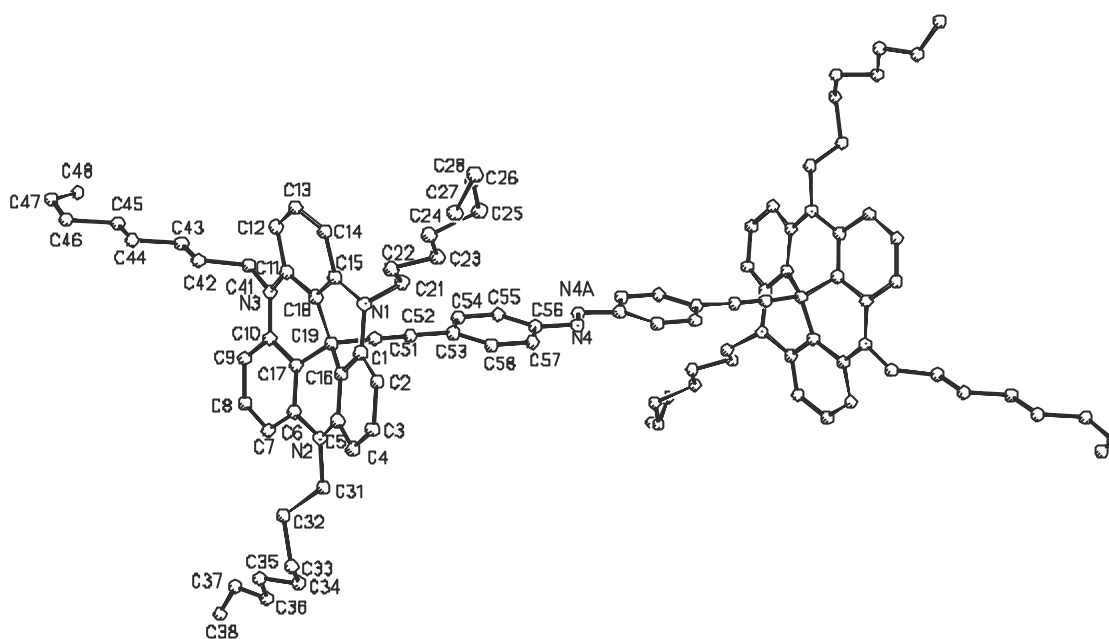


Abb. 9.7: Röntgenstruktur von (*E*)-1,2-Bis(4-((4,8,12-tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen-12c-yl)ethynyl)phenyl)diazen (**112**).

10 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit sollte ein gänzlich neues Konzept zur Funktionalisierung von Oberflächen mit schaltbaren Molekülen verwirklicht werden. Die Verwendung von Alkanthiolen zur Funktionalisierung von Goldoberflächen ist bereits seit über 20 Jahren bekannt und stellt die am häufigsten verwendete Methode dar.^[50,236] Für schaltbare Moleküle, wie die Azobenzole, weist diese Methode jedoch einen erheblichen Nachteil auf. Die Azobenzol-Funktionen sind in den Alkanthiol-SAMs auf Gold so dicht gepackt, dass die lichtinduzierte *trans/cis*-Isomerisierung sterisch gehindert ist.^[58] Deshalb wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit das sogenannte Plattform-Konzept entwickelt.^[123,237] Mittels einer molekularen Plattform von ausreichender Größe, die geordnete SAMs auf Goldoberflächen bildet, sollten Azobenzole senkrecht und in einem wohldefinierten Abstand zueinander auf der Oberfläche fixiert werden, um somit genügend Freiraum für den Schaltprozess zu generieren.

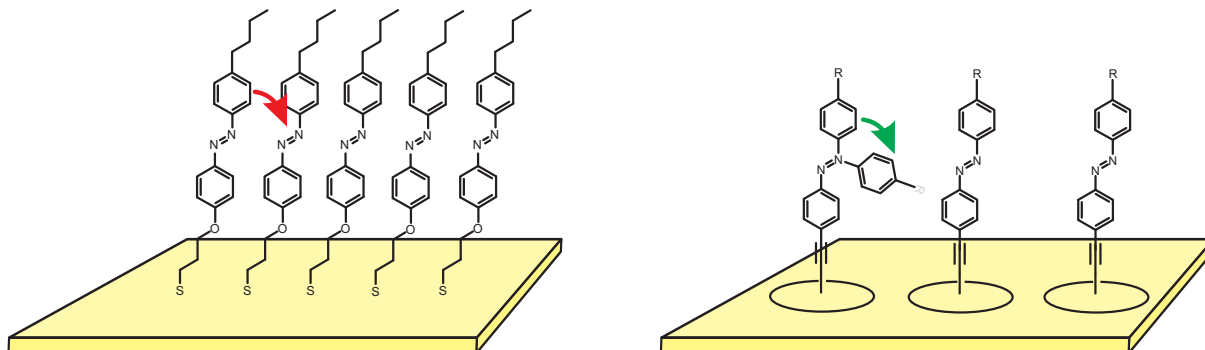


Abb. 10.1: Sterische Hinderung der *trans/cis*-Isomerisierung der Azobenzol-Einheiten in dicht gepackten Alkanthiol-SAMs (*links*). Molekulare Plattformen generieren genügend Freiraum, damit der Schaltprozess stattfinden kann (*rechts*).

Als geeignete Plattformen stellten sich die Triazatriangulenium (TATA)-Ionen heraus. Propyl- und octylsubstituierte TATA-Derivate **4b** und **4d** konnten gemäß der Literatur^[110] synthetisiert werden und wurden eingehend bezüglich der Bildung von SAMs auf Goldoberflächen untersucht. Mittels STM-Aufnahmen wurde herausgefunden, dass diese Plattform-Derivate hexagonal geordnete Monoschichten auf Au(111) bilden, mit einer $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13.9^\circ$ -Überstruktur für die Propyl-

substituierte Plattform **4b** und einer $(\sqrt{19}\times\sqrt{19})R23.4^\circ$ -Überstruktur für die Octyl-substituierte Plattform **4d**. Der intermolekulare Abstand beträgt 10.7 bzw. 12.6 Å, weist also je nach Seitenkette der Plattform deutliche Unterschiede auf (vgl. Kapitel 3.3).^[123]

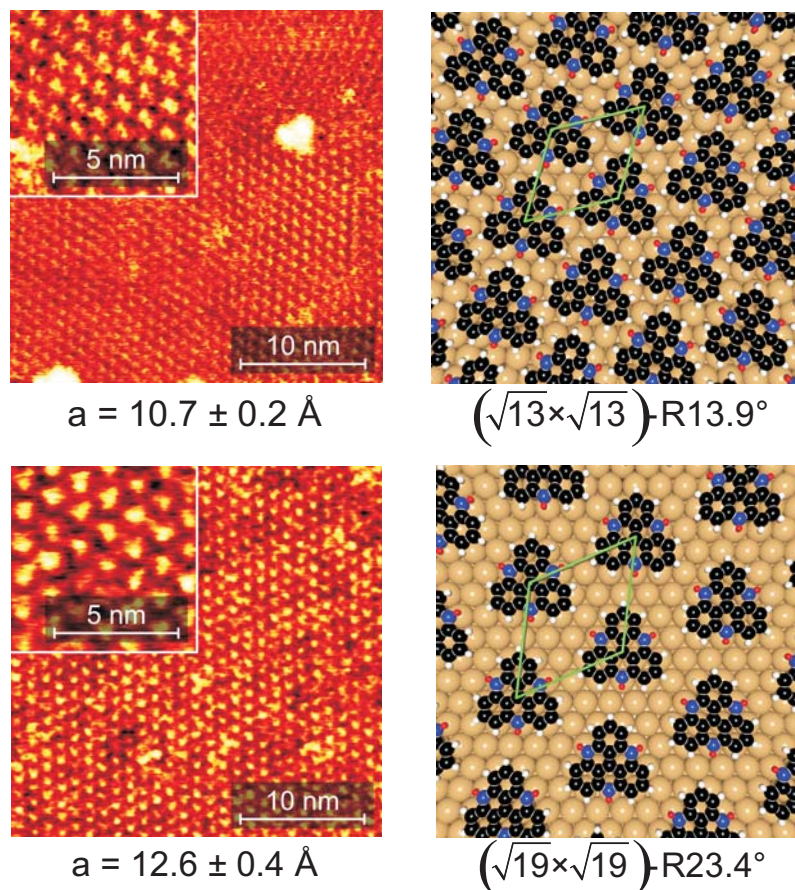


Abb. 10.2: STM-Bilder der propyl- **4b** (*oben*) und octyl- **4d** (*unten*) substituierten TATA-Plattformen auf Au(111)-Oberflächen sowie die dazugehörigen schematischen Modelle der Überstrukturen. Die Seitenketten sind in diesen Modellen weggelassen.

Neben den literaturbekannten TATA-Ionen^[109,110,117] konnten einige neue Plattformen synthetisiert werden, deren Adsorptionsverhalten auf Goldoberflächen zurzeit untersucht wird. Darunter eine TATA-Plattform mit drei Dodecyl-Seitenketten **19**. Diese weist eine bessere Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln auf und sollte aufgrund der Länge der Seitenketten größere intermolekulare Abstände auf Goldoberflächen zur Folge haben. Die Einführung von aromatischen Phenylringen in den Seitenketten sollte ebenfalls einen anderen intermolekularen Abstand zur Folge haben. Zudem sollte das Adsorptionsverhalten aufgrund der Wechselwirkungen der Phenylringe mit der Oberfläche verbessert sein. Hierzu wurden zum einen ein TATA-

Derivat mit drei Phenylpropyl-Seitenketten **24**, zum anderen ein TATA-Derivat mit drei Phenylringen als Seitenketten **29** synthetisiert.

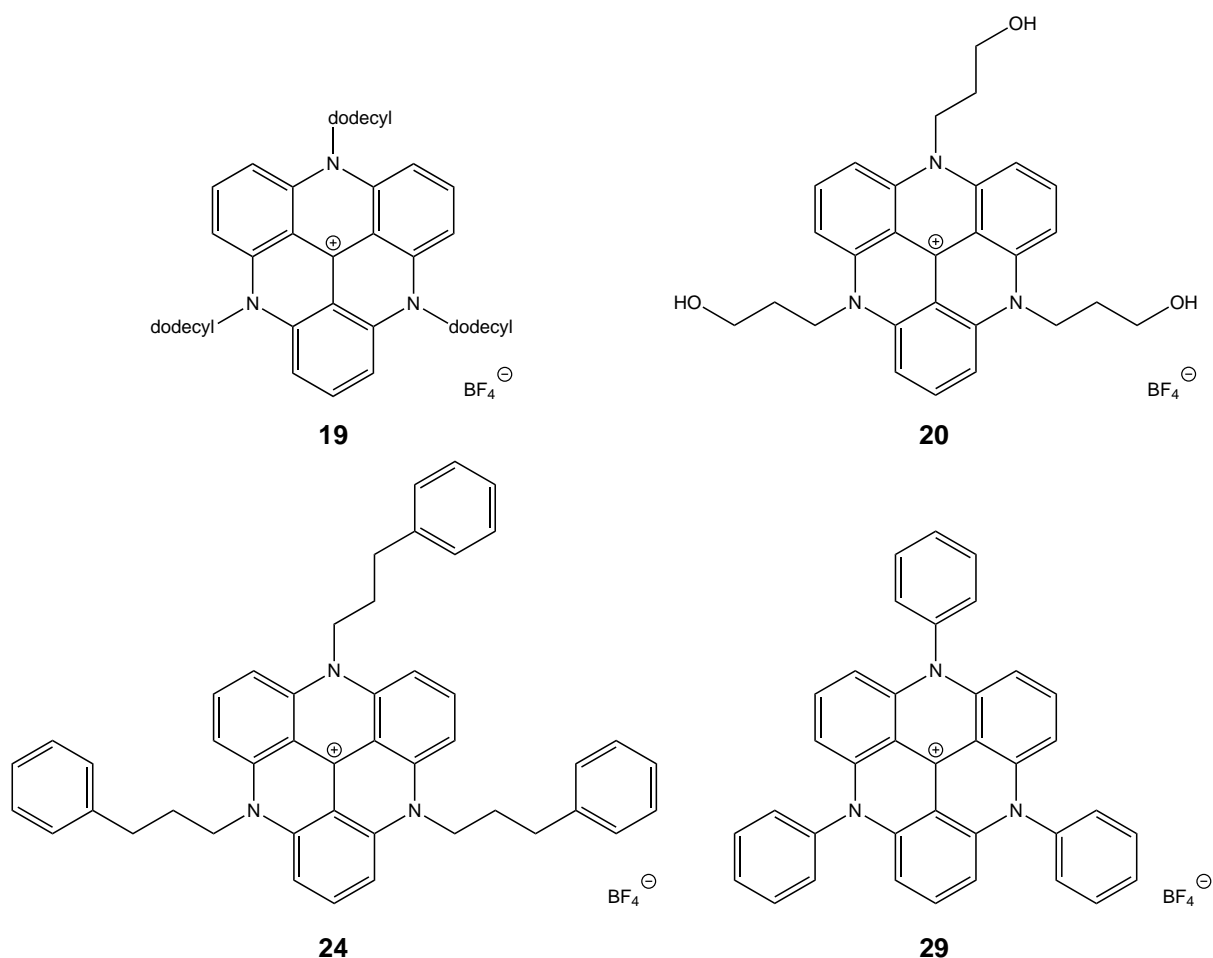


Abb. 10.3: Übersicht der neu synthetisierten TATA-Plattformen.

Da Anilin eine geringere Nukleophilie als ein Alkylamin besitzt, konnte das Phenylsubstituierte TATA-Derivat **29** nicht wie üblich in einer nukleophilen aromatischen Substitution der methoxysubstituierten Vorstufe **8** erhalten werden. Auf diesem Wege wurde lediglich ein zweifach azaverbrücktes Derivat **25** erhalten. Es konnte jedoch ein neuer Syntheseweg, der Fluor als bessere Abgangsgruppe nutzt, gefunden werden (siehe Abb. 10.4). Wenngleich die Ausbeuten noch optimiert werden müssen, bietet dieser Weg eine gute Alternative zur Synthese der TATA-Plattformen, die auch die Umsetzung mit weniger reaktiven Aminen erlaubt.

Die Einführung anderer, funktioneller Gruppen in die Seitenketten der TATA-Plattformen ist aufgrund der entstehenden Nebenprodukte schwierig. Eine säulenchromatographische Trennung ist in den meisten Fällen nicht möglich. Zwar war es möglich, OH-terminierte Seitengruppen einzuführen (TATA-Derivat **20**), eine

Umsetzung zur Säurefunktion gelang jedoch noch nicht. Hierzu bedarf es einer weiteren Optimierung der Reaktionsbedingungen bzw. der Aufarbeitung. Carbonsäuren sind aufgrund ihrer Fähigkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen von Interesse. Dieses einfache Motiv wird bereits zur Darstellung von zweidimensionalen Netzwerken auf Oberflächen genutzt^[93] und könnte auch im Falle der TATA-Derivate andere Oberflächenstrukturen hervorrufen.

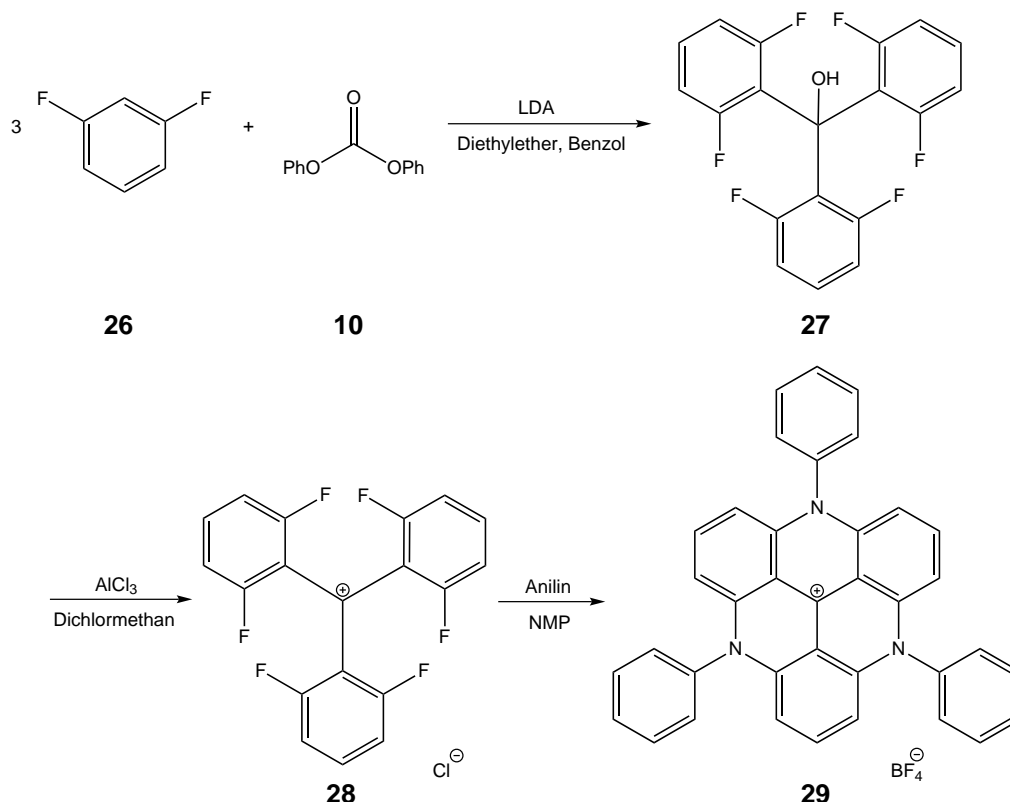


Abb. 10.4: Neuer Syntheseweg für die Darstellung der TATA-Plattformen. Das synthetisierte 4,8,12-Triphenyl-4,8,12-triazatrianguleniumtetrafluorborat (**29**) ist auf dem literaturbekannten Weg^[110] nicht darstellbar.

Die Synthese von Trioxatriangulenium (TOTA)-Ionen **40**, die in den drei *para*-Positionen mit Aminen funktionalisiert sind, konnte wie in der Literatur^[103] beschrieben durchgeführt werden. Die Ergebnisse der STM-Untersuchungen stehen zum jetzigen Zeitpunkt noch aus. Sollten diese Moleküle ebenfalls geordnete Monoschichten auf Goldoberflächen bilden, wäre dies aufgrund der einfachen, bereits bei Raumtemperatur stattfindenden Funktionalisierung in *para*-Position von Vorteil für die Darstellung anderer Oberflächenstrukturen.

Die Synthese von dreifach Amino-funktionalisierten TATA-Ionen **35** gelang nicht. Lediglich ein zweifach azaverbrücktes Derivat **41** konnte hergestellt werden. Zur

zukünftigen Darstellung eines dreifach azoverbrückten Derivates **35** bietet sich, wie bereits für das phenylsubstituierte TATA-Derivat **29** beschrieben, eine fluorsubstituierte Vorstufe an. Ein dreifach aminofunktionalisiertes TATA-Ion **35** dürfte zu den stabilsten Carbokationen überhaupt zählen^[114] und wäre aufgrund der zusätzlichen Amino-Gruppen wahrscheinlich bestens für die Darstellung geordneter SAMs geeignet.

Die senkrechte Fixierung molekularer Funktionen, insbesondere von Azobenzolen, am zentralen C-Atom der TATA-Plattformen ist über eine Dreifachbindung als Linker möglich. Hierzu wurde eine Vielzahl neuer, trimethylsilylethynylsubstituierter Azobenzole synthetisiert (vgl. Kapitel 4).^[138]

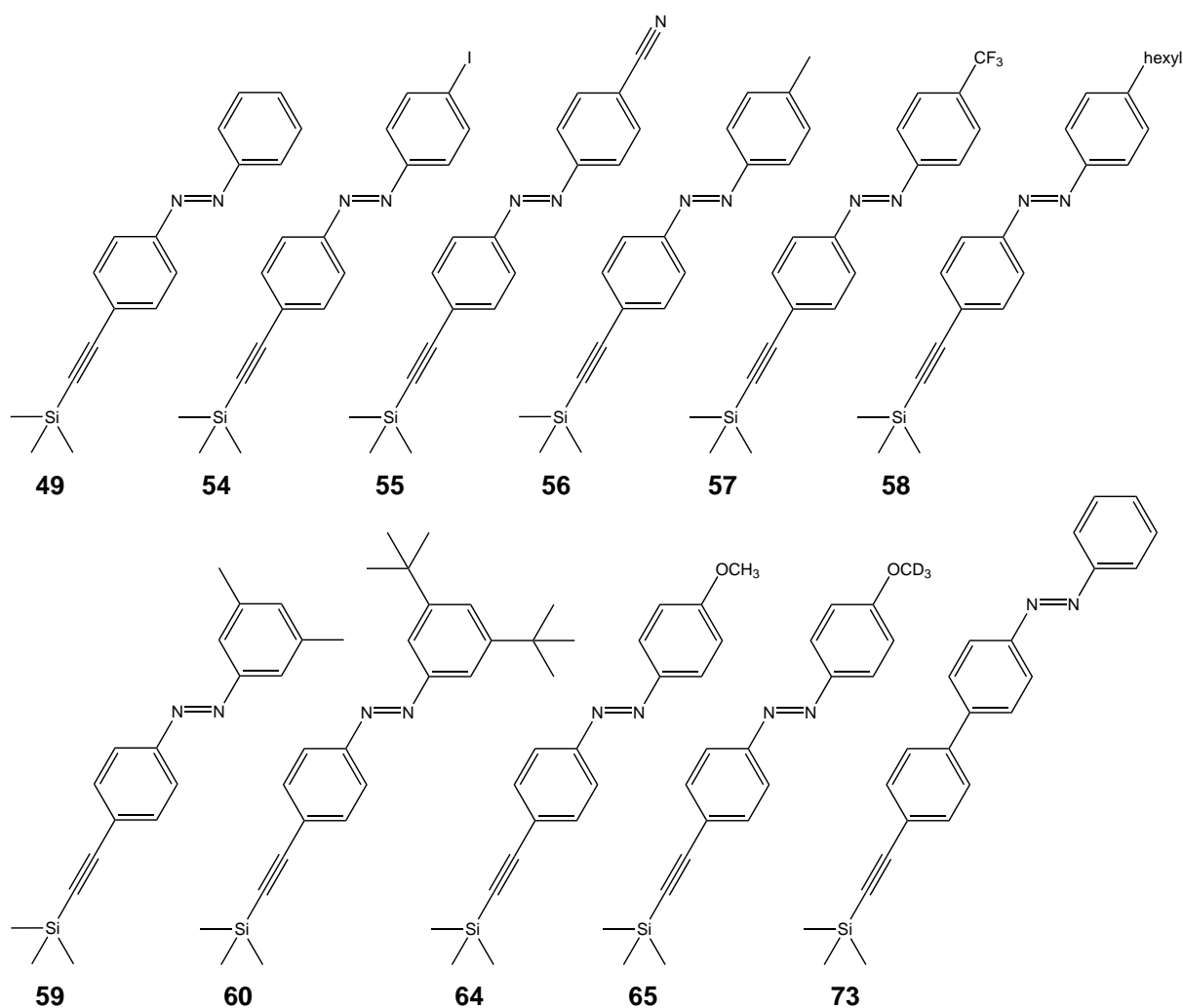


Abb. 10.5: Übersicht der neu synthetisierten, trimethylsilylethynylsubstituierten Azobenzole.

Durch Entschützung der Dreifachbindung *in situ* und anschließende Umsetzung mit der TATA-Plattform **4b** bzw. **4d** sind die azobenzolsubstituierten Triazatriangulene in guten Ausbeuten zugänglich.^[138] Auch komplexere Funktionen wie Phenothiazin- und

Triarylamin-Derivate lassen sich einfach durch Deprotonierung einer Dreifachbindung mit der TATA-Plattform verknüpfen.

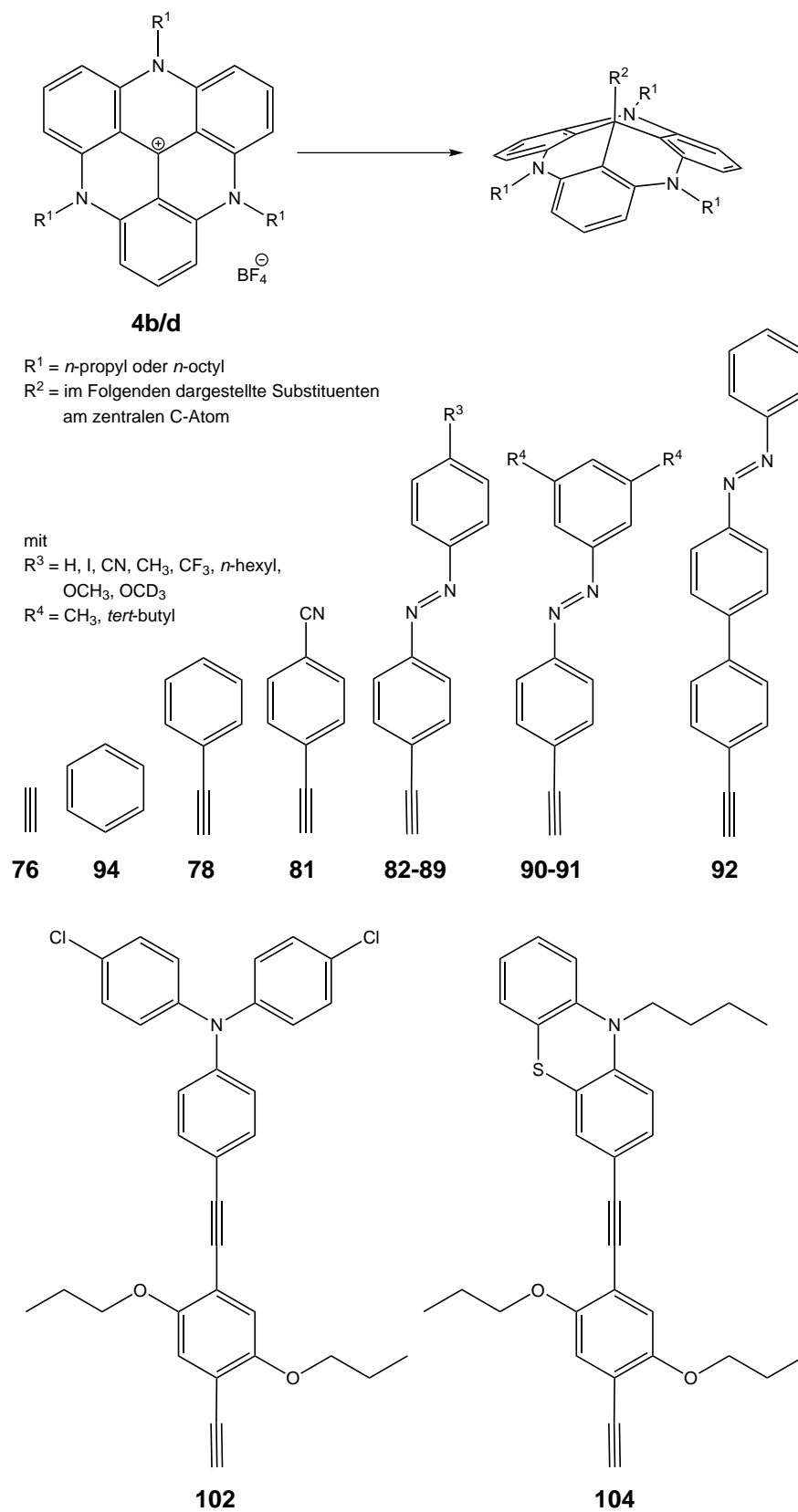


Abb. 10.6: Übersicht aller in 12c-Position funktionalisierter Triazatriangulene.

Die direkte Anbindung eines Azobenzols an die TATA-Plattform, ohne eine Dreifachbindung als Linker, gelang nicht. Lediglich ein phenylsubstituiertes TATA-Derivat **94b/d** konnte durch Umsetzung der TATA-Plattform mit einer Phenyllithium-Lösung synthetisiert werden.

Wie durch mehrere STM-Aufnahmen bestätigt werden konnte, bilden auch die am zentralen C-Atom, der 12c-Position, funktionalisierten Triazatriangulene hexagonal geordnete SAMs aus.^[123,124] Der intermolekulare Abstand entspricht dem der nicht funktionalisierten TATA-Plattformen **4b** (10.7 Å) bzw. **4d** (12.6 Å). Dementsprechend ist der intermolekulare Abstand unabhängig von den verschiedenen Aufbauten, sondern wird durch die jeweiligen Seitenketten bestimmt. Der intermolekulare Abstand der senkrecht stehenden Funktionen kann also durch einfache Variation der Seitenketten der Plattform eingestellt werden.

Die phenylethynyl- und azobenzolfunktionalisierten TATA-Derivate **78b/d** und **82b/d** weisen eine Tendenz zur Bildung von Doppelschichten auf. Dabei zeigt die Funktion der zweiten Schicht in die Freiräume zwischen den senkrecht auf der Oberfläche stehenden Funktionen der ersten Schicht. Diese Tendenz kann zwar durch Optimierung der Präparationsbedingungen minimiert, jedoch nicht vollständig verhindert werden. Die in *para*- oder *meta*-Position substituierten Azobenzol-Derivate weisen diese Tendenz nicht mehr auf. So können, z.B. für das Iod-substituierte Derivat **83d**, wohlgeordnete Bereiche mit einem Durchmesser von 200 nm beobachtet werden.^[124]

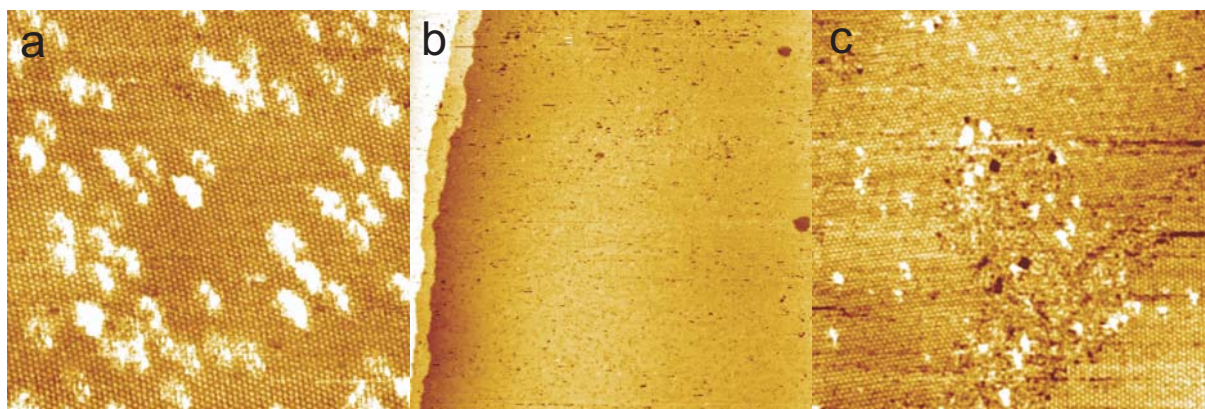


Abb. 10.7: STM-Bilder des a) cyanosubstituierten TATA-Derivates **84d** (80 x 80 nm²), b) iodsubstituierten TATA-Derivates **83d** (200 x 200 nm²), c) iodsubstituierten TATA-Derivates **83d** (100 x 100 nm²).

Obwohl die Anzahl der funktionellen Gruppen pro Fläche um fast eine Größenordnung geringer als in Alkanthiol-SAMs ist, konnten die SAMs der Triazatriangulene mittels mehrerer, komplementärer Methoden charakterisiert werden (vgl. Kapitel 7). Hervorzuheben sind hier die IRRAS- sowie die Gap-Mode SERS-Messungen. In Spektren beider Methoden traten Signale auf, die eindeutig den Azobenzol-Funktionen zugeordnet werden können und zudem eine senkrechte Orientierung der Azobenzol-Einheiten auf der Oberfläche belegen. Mittels XPS-Messungen konnten auch die Iod- und Fluor-Substituenten der jeweiligen TATA-Derivate **83d** und **86d** nachgewiesen werden. Wie mittels thermischer Desorptionsspektroskopie (TDS) bewiesen wurde, sind die Triazatriangulene zudem deutlich stärker an die Goldoberfläche gebunden als Alkanthiole. Die ermittelte Aktivierungsenergie des Desorptionsprozesses von Monoschichten des phenylethynylsubstituierten TATA-Derivates **78d** beträgt 180 kJ/mol. Dieser Wert ist deutlich höher als für die bekannten Alkanthiole (126 - 148 kJ/mol)^[211,212] und zurückzuführen auf die Summe der Wechselwirkungen der Triazatriangulene mit der Goldoberfläche. Neben den Wechselwirkungen der π -Elektronen sind vermutlich die Wechselwirkungen der freien Elektronenpaare der Stickstoffatome von entscheidender Bedeutung.

Das Schalten der azobenzolfunktionalisierten TATA-Derivate wurde zunächst in Lösung mittels NMR- und UV/Vis-Spektroskopie untersucht (vgl. Kapitel 6). In Toluol beträgt der Anteil an *cis*-Isomer nach Belichtung mit 365 nm bis zu 80 %. Die Halbwertszeiten der thermischen Rückisomerisierung wurden für verschiedene Derivate bestimmt und weisen, wie erwartet, für elektronenziehende und elektronenschiebende Substituenten geringere Werte auf.

Auf Oberflächen konnte das Schalten der azobenzolfunktionalisierten TATA-SAMs mittels Cyclovoltammetrie und SPR-Messungen nachgewiesen werden (vgl. Kapitel 8). Ein möglicher Nachweis mittels IRRAS und Gap-Mode SERS wird zurzeit untersucht.

In den Cyclovoltammogrammen wurde unter Belichtung mit 365 nm eine reversible Verschiebung der Redox-Peaks zu weniger negativen Potentialen bzw. eine reversible Erhöhung der Ladungsdichten des Oxidationspeaks beobachtet.

In den SPR-Messungen konnte unter Belichtung mit 365 nm ein deutlicher Abfall des Signals bis zu einem photostationären Gleichgewicht festgestellt werden. Dieses steigt ohne Belichtung wieder zum ursprünglichen Niveau an. Wie durch Aufnahme

mehrerer Zyklen bestätigt werden konnte, sind diese Änderungen reversibel. Sie können eindeutig der *trans/cis*- bzw. der thermischen *cis/trans*-Isomerisierung zugeordnet werden.

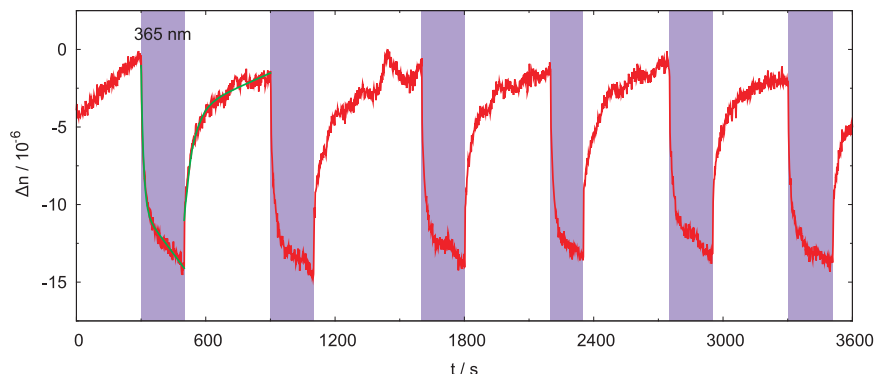


Abb. 10.8: Aufnahme der lichtinduzierten Änderungen des Brechungsindex eines SAMs des Azobenzol-funktionalisierten TATA-Derivates **82d** mittels SPR-Spektroskopie.

Die Halbwertszeit der thermischen Rückisomerisierung in den SAMs ist um ein Vielfaches geringer als für die jeweilige Substanz in Lösung. Für das azobenzolsubstituierte TATA-Derivat **82d** beträgt die Halbwertszeit im SAM nur knapp 90 s, in Lösung dagegen fast 3000 min. Dies ist nur durch eine starke elektronische Kopplung der Azo-Funktion mit der Goldoberfläche zu erklären. Da diese Kopplung mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche geringer werden sollte, wird zurzeit das azobenzolsubstituierte TATA-Derivat **92d** untersucht, welches einen zusätzlichen Phenylring zwischen Azo-Funktion und Dreifachbindung aufweist. Für dieses Derivat ist eine höhere Halbwertszeit zu erwarten. Noch höhere Halbwertszeiten sind für Derivate zu erwarten, in denen die Azo-Funktion nicht über eine konjugierte Dreifachbindung mit der TATA-Plattform verbunden ist. Die Synthese derartiger Moleküle unter Aufrechterhaltung der senkrechten Fixierung des Azobenzols ist jedoch nicht trivial und stellt ein interessantes Synthesziel für die Zukunft dar.

Für Anwendungen in der molekularen Elektronik werden zurzeit die Leitfähigkeiten einzelner Moleküle in mechanisch kontrollierten Bruchkontakten untersucht.^[228,230]

Eine wesentliche Beschränkung der Leitfähigkeit beruht dabei auf dem elektrischen Widerstand des Kontaktes zwischen Elektrode und Molekül.^[225,231] Die Triazatriangulene könnten hier vorteilhaftere Eigenschaften als die bislang verwendeten Thiole aufweisen. Zu diesem Zweck wurden ein Biphenyl- **109** und ein

Azobenzol-Derivat **112** synthetisiert, welche mit jeweils zwei TATA-Plattformen verknüpft sind. Die Leitfähigkeitsmessungen dieser Moleküle werden zurzeit durchgeführt.

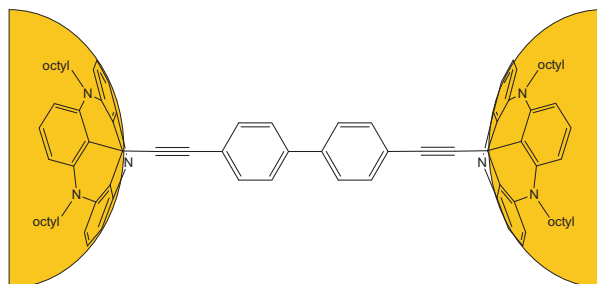


Abb. 10.9: Mit zwei TATA-Plattformen substituiertes Biphenyl-Derivat **109** zwischen zwei Goldelektroden zur Bestimmung der Leitfähigkeit.

In dieser Arbeit konnten erstmals am zentralen C-Atom funktionalisierte Triazatriangulene synthetisiert und erfolgreich zur Darstellung geordneter SAMs auf Goldoberflächen genutzt werden. Die Verwendung von Triazatriangulenen stellt eine vollständig neue Methode der Oberflächenfunktionalisierung dar, welche in einigen Aspekten deutliche Vorteile gegenüber den standardmäßig verwendeten Alkanthiolen aufweist. Insbesondere für größere Substituenten, die zur Ausübung ihrer Funktion einen gewissen Freiraum erfordern, stellt die Verwendung der TATA-Plattformen die Lösung der in dicht gepackten Alkanthiol-SAMs auftretenden Probleme dar. Im Gegensatz zu den „verdünnten“ Zwei-Komponenten-SAMs geschieht dies unter Aufrechterhaltung geordneter Monoschichten mit wohldefinierten bzw. einstellbaren intermolekularen Abständen. Dieser Freiraum ermöglicht das Schalten der azobenzolfunktionalisierten TATA-SAMs, welches eindeutig belegt werden konnte. Das Fernziel dieser Arbeit, der gerichtete Transport von nanoskopischen Teilchen auf Oberflächen, ist somit nicht mehr weit entfernt. Erste Transportversuche werden zurzeit durchgeführt.

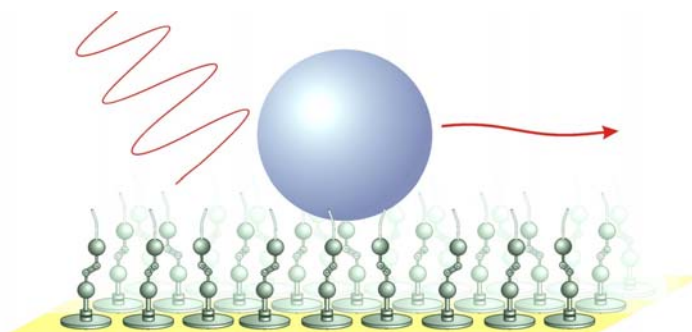


Abb. 10.10: Transport nanoskopischer Teilchen auf azobenzolfunktionalisierten TATA-SAMs.

11 Experimenteller Teil

11.1 Verwendete Geräte und Materialien

11.1.1 NMR-Spektroskopie

Sofern nicht anders vermerkt, wurden die NMR-Spektren bei 300 K in Deuteriochloroform mit Tetramethylsilan (TMS) als internem Standard gemessen. Bei den Messungen in deuteriertem Toluol wurde das Toluolsignal bei 2.05 ppm als Referenz verwendet, bei den Messungen in deuteriertem Acetonitril dessen Signal bei 1.94 ppm.

Für die Multiplizitäten sind folgende Abkürzungen verwendet worden: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quint. = Quintett, sext. = Sextett, sept. = Septett, m = Multiplett.

Zur Zuordnung der Signale wurden mehrdimensionale NMR-Techniken (COSY, HSQC, HMBC) verwendet.

Folgende Spektrometer wurden verwendet:

Bruker AC 200: ^1H -NMR (200.1 MHz), ^{13}C -NMR (50.3 MHz).

Bruker ARX 300: ^1H -NMR (300.1 MHz), ^{13}C -NMR (75.5 MHz).

Bruker DRX 500: ^1H -NMR (500.1 MHz), ^{13}C -NMR (125.8 MHz).

Bruker AV 600: ^1H -NMR (600.1 MHz), ^{13}C -NMR (150.9 MHz).

11.1.2 Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden an einem der folgenden Geräte aufgenommen:

Massenspektrometer MAT 8200, Fa. Finnigan.

Massenspektrometer MAT 8230, Fa. Finnigan.

Elektrospray-Massenspektrometer Mariner™ 5280, Fa. Applied Biosystems.

MALDI-TOF-Massenspektrometer Biflex III, Fa. Bruker-Daltonics (Beschleunigungsspannung: 19 kV, Wellenlänge des Ionisationslasers: 337 nm). Als Matrix wurde 4-Chlor- α -cyanozimtsäure (Cl-CCA) verwendet.

11.1.3 IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden mit einem 1600 Series FT-IR-Spektrometer der Fa. Perkin-Elmer unter Verwendung eines MKII Golden Gate™ Single Reflection ATR A-531-G Systems der Fa. Specac aufgenommen.

Die Abkürzungen w, m, s und vs stehen für die Signalintensitäten schwach (**w**ea**k**), mittel (**m**edium), stark (**s**t**r**ong) und sehr stark (**v**ery **s**t**r**ong).

11.1.4 UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-Spektren wurden mit einem UV/Vis-Spektrometer Lambda 14 der Fa. Perkin-Elmer mit einer Temperiereinheit (25.0 ± 0.1 °C) der Fa. Büchi aufgenommen. Es wurden Quarzglas-Küvetten mit einem Durchmesser von 1 cm verwendet.

11.1.5 Elementaranalysen

Die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel wurden quantitativ mit einem CHNS-O-Elementaranalysator Euro EA 3000 Series der Fa. Euro Vector am Institut für Anorganische Chemie der Universität Kiel bestimmt.

Die Elementaranalysen der TATA-Salze liefern aufgrund der Gegenwart des Tetrafluorborat-Anions einen niedrigeren Kohlenstoff-Gehalt.^[103] In allen vermessenen Proben beträgt diese Abweichung 1 - 2 %.

11.1.6 Röntgenstrukturanalyse

Die Röntgenstrukturen wurden auf einem Image Plate Diffraction System (IPDS) der Fa. STOE & CIE mit Molybdän- K_{α} -Strahlung der Wellenlänge 71.073 pm am Institut für Anorganische Chemie der Universität Kiel aufgenommen. Die Auswertung der Daten erfolgte mit dem Programm SHELXS-97.

11.1.7 Chromatographie

Für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel der Fa. Merck (Korngröße 0.04 - 0.063 mm) oder basisches Aluminiumoxid (pH = 9.5) der Fa. Fluka (Korngröße 0.05 - 0.15 mm) verwendet. Die Dünnschichtchromatographie wurde mit DC-Aluminiumfolien (Kieselgel 60 F254) der Fa. Merck durchgeführt.

11.1.8 Ultraschallgerät

Für die Ultraschallbehandlung wurde ein Sonifier[®] W-450 der Fa. Branson verwendet.

11.1.9 UV-Lampen und Bandpassfilter

Für die Belichtungsexperimente wurde eine Quecksilberhochdrucklampe UV-P 250 C der Fa. Panacol-Elosol verwendet. Die verwendeten Bandpassfilter LC-365BP20-25 und LC-440BP10-25 stammen von der Fa. Laser Components.

11.1.10 Kontaktwinkelmessungen

Die statischen Kontaktwinkel wurden mit einem Easy Drop Tropfenkonturanalyse-System der Krüss GmbH aufgenommen und über das Kreissegmentverfahren der dazugehörigen Drop Shape Analysis Software DSA2 ausgewertet.

11.1.11 Gold-Substrate

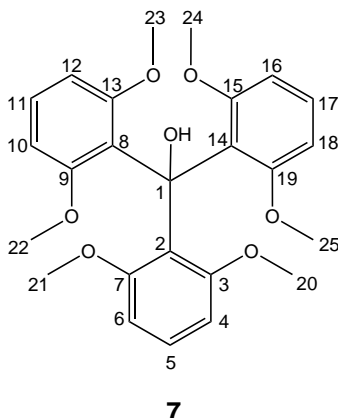
Für die STM-Untersuchungen wurden Au(111)-Einkristalle mit einem Durchmesser von 10 mm der MaTeck GmbH verwendet. Für die UV/Vis-Absorptionsmessungen wurden gold coated glass cover slips der Fa. Aldrich mit einer 10 nm Goldschicht verwendet. Für die übrigen Untersuchungen wurden Gold Arrandees[™] verwendet. Diese bestehen aus Borosilikatglas mit einer 2.5 nm Chrom- und einer 250 nm Goldschicht.

11.1.12 Verwendete Chemikalien und Lösungsmittel

Die in den Synthesen verwendeten Chemikalien wurden von den Firmen Sigma-Aldrich, Acros, Fluka, VWR oder Merck kommerziell erworben und ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden mit den üblichen Methoden gereinigt und getrocknet.^[238]

11.2 Synthesen der Plattformen

11.2.1 Synthese von Tris(2,6-dimethoxyphenyl)methanol (**7**)^[100]



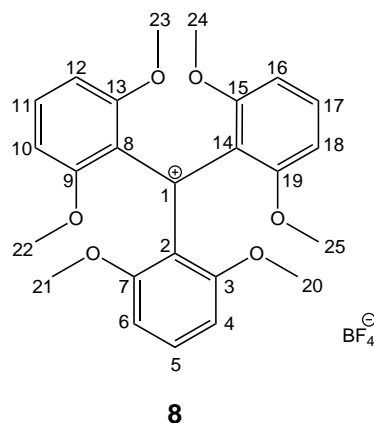
Unter Stickstoffatmosphäre wurden 13.2 mL 1,3-Dimethoxybenzol (**9**) (100 mmol) in 100 mL Diethylether vorgelegt und 0.40 mL TMEDA (2.70 mmol) hinzugegeben. Bei 0 °C wurden 40.0 mL einer 2.5 molaren Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (100 mmol) zugegeben und 30 min gerührt. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wurden 200 mL Benzol zugegeben. Nach Zugabe von 7.28 g Diphenylcarbonat (**10**) (34.0 mmol) wurde das Reaktionsgemisch 48 h unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mehrmals mit Wasser gewaschen. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde aus Diethylether umkristallisiert. Es wurden 12.7 g (28.8 mmol, 85 %, Lit.^[100]: 57 %) farblose Kristalle erhalten.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 7.04 (t, ³J = 8.2 Hz, 3 H, H-5, H-11, H-17), 6.82 (s, 1 H, OH), 6.49 (d, ³J = 8.2 Hz, 6 H, H-4, H-6, H-10, H-12, H-16, H-18), 3.44 (s, 18 H, H-20, H-21, H-22, H-23, H-24, H-25) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 158.61 (C-3, C-7, C-9, C-13, C-15, C-19), 127.02 (C-2, C-8, C-14), 126.21 (C-5, C-11, C-17), 106.12 (C-4, C-6, C-10, C-12, C-16, C-18), 78.30 (C-1), 56.31 (C-20, C-21, C-22, C-23, C-24, C-25) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 440 (15) [M]⁺, 303 (49), 275 (8), 165 (100), 151 (13).

11.2.2 Synthese von Tris(2,6-dimethoxyphenyl)carbenium-tetrafluorborat (**8**)^[110]



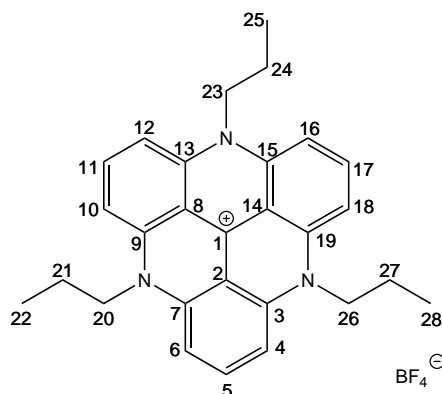
Zu einer Lösung von 12.7 g Tris(2,6-dimethoxyphenyl)methanol (**7**) (28.8 mmol) in 300 mL Ethanol wurden 6.00 mL einer 50 %igen, wässrigen Tetrafluorborsäure-Lösung (96.0 mmol) gegeben. Nach Zugabe von 600 mL Diethylether wurde der entstandene Niederschlag abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Es wurden 14.2 g (27.9 mmol, 97 %, Lit.^[110]: 97 %) grün-schwarze Kristalle erhalten.

¹H-NMR (500.1 MHz, CD₃OD): δ = 7.64 (t, ³J = 8.4 Hz, 3 H, H-5, H-11, H-17), 6.66 (d, ³J = 8.4 Hz, 6 H, H-4, H-6, H-10, H-12, H-16, H-18), 3.58 (s, 18 H, H-20, H-21, H-22, H-23, H-24, H-25) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CD₃OD): δ = 185.99 (C-1), 164.28 (C-3, C-7, C-9, C-13, C-15, C-19), 143.42 (C-5, C-11, C-17), 126.94 (C-2, C-8, C-14), 106.13 (C-4, C-6, C-10, C-12, C-16, C-18), 57.26 (C-20, C-21, C-22, C-23, C-24, C-25) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 423 (58) [M]⁺, 377 (13), 331 (10), 151 (100).

11.2.3 Synthese von 4,8,12-Tri-*n*-propyl-4,8,12-triazatriangulenium-tetrafluorborat (**4b**)^[110]



4b

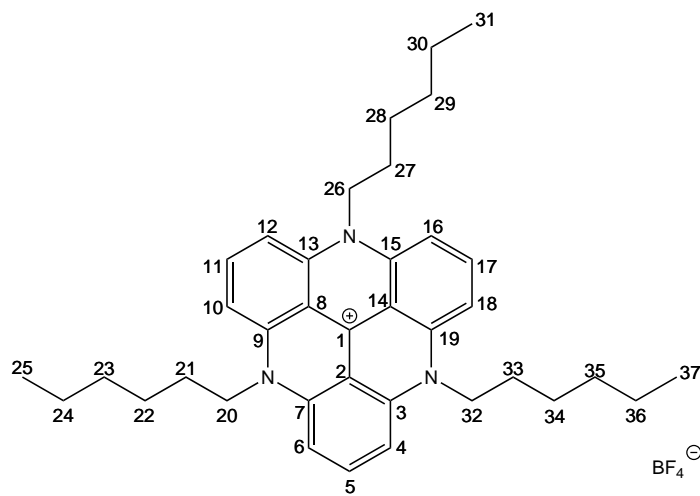
Unter Stickstoffatmosphäre wurden 2.00 g Tris(2,6-dimethoxyphenyl)carbenium-tetrafluorborat (**8**) (3.92 mmol) in 30 mL NMP vorgelegt. Nach Zugabe von 10.4 g Benzoesäure (85.2 mmol) und 12.0 mL *n*-Propylamin (146 mmol) wurde das Reaktionsgemisch für 24 h auf 200 °C erhitzt. Nachdem das Reaktionsgemisch abgekühlt war, wurde es auf 100 mL Eiswasser gegeben. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und nacheinander mit Wasser und Diethylether gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde aus Acetonitril umkristallisiert. Es wurden 758 mg (1.53 mmol, 39 %, Lit.^[110]: 32 %) eines roten Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (600.1 MHz, CD₃CN): δ = 7.93 (t, ³J = 8.5 Hz, 3 H, H-5, H-11, H-17), 7.09 (d, ³J = 8.5 Hz, 6 H, H-4, H-6, H-10, H-12, H-16, H-18), 4.03 (t, ³J = 8.4 Hz, 6 H, H-20, H-23, H-26), 1.79 (sext., ³J = 8.4 Hz, 6 H, H-21, H-24, H-27), 1.13 (t, ³J = 7.4 Hz, 9 H, H-22, H-25, H-28) ppm.

¹³C-NMR (150.9 MHz, CD₃CN): δ = 140.95 (C-3, C-7, C-9, C-13, C-15, C-19), 140.71 (C-1), 138.50 (C-5, C-11, C-17), 110.89 (C-2, C-8, C-14), 105.95 (C-4, C-6, C-10, C-12, C-16, C-18), 49.88 (C-20, C-23, C-26), 18.87 (C-21, C-24, C-27), 10.93 (C-22, C-25, C-28) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 408 (38) [M]⁺, 365 (100), 323 (21), 293 (33), 280 (22), 98 (12).

11.2.4 Synthese von 4,8,12-Tri-*n*-hexyl-4,8,12-triazatriangulenium-tetrafluorborat (**4c**)^[117]



4c

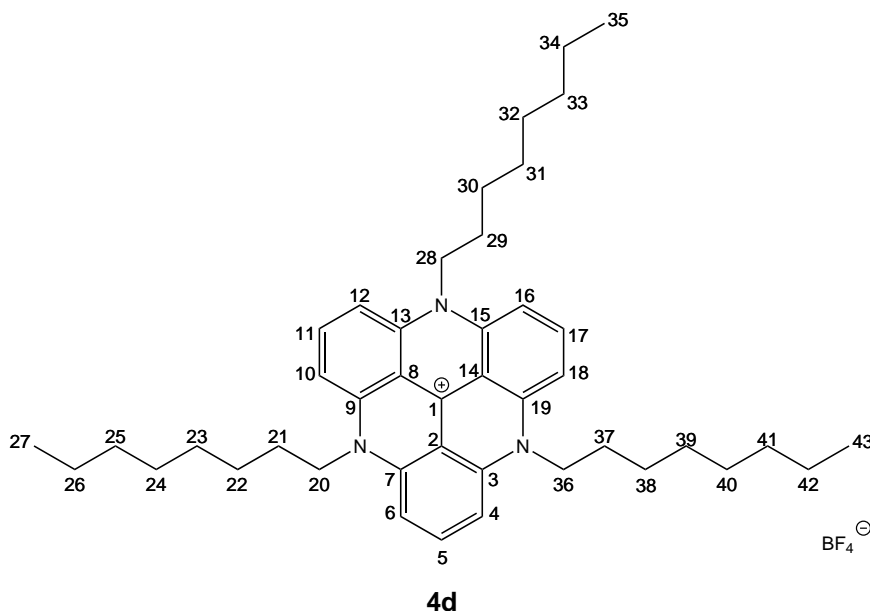
Unter Stickstoffatmosphäre wurden 2.00 g Tris(2,6-dimethoxyphenyl)carbenium-tetrafluorborat (**8**) (3.92 mmol) in 30 mL NMP vorgelegt. Nach Zugabe von 12.0 mL *n*-Hexylamin (90.8 mmol) wurde das Reaktionsgemisch für 24 h auf 200 °C erhitzt. Nachdem das Reaktionsgemisch abgekühlt war, wurde es auf 100 mL Eiswasser gegeben. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und nacheinander mit Wasser und Diethylether gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde aus Acetonitril umkristallisiert. Es wurden 321 mg (0.517 mmol, 13 %, Lit.^[117]: 44 %) eines roten Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (600.1 MHz, CD₃CN): δ = 7.91 (t, ³J = 8.5 Hz, 3 H, H-5, H-11, H-17), 7.06 (d, ³J = 8.5 Hz, 6 H, H-4, H-6, H-10, H-12, H-16, H-18), 4.03 (t, ³J = 7.9 Hz, 6 H, H-20, H-26, H-32), 1.75 (quint., ³J = 7.2 Hz, 6 H, H-21, H-27, H-33), 1.56 (quint, ³J = 7.2 Hz, 6 H, H-22, H-28, H-34), 1.46-1.35 (m, 12 H, H-23, H-24, H-29, H-30, H-35, H-36), 0.96 (t, ³J = 7.1 Hz, 9 H, H-25, H-31, H-37) ppm.

¹³C-NMR (150.9 MHz, CD₃CN): δ = 140.89 (C-3, C-7, C-9, C-13, C-15, C-19), 140.58 (C-1), 138.53 (C-5, C-11, C-17), 110.88 (C-2, C-8, C-14), 105.91 (C-4, C-6, C-10, C-12, C-16, C-18), 48.59 (C-20, C-26, C-32), 32.07 (C-23, C-29, C-35), 26.79 (C-22, C-28, C-34), 25.33 (C-21, C-27, C-33), 23.29 (C-24, C-30, C-36), 14.22 (C-25, C-31, C-37) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 534 (100) $[M]^+$, 449 (97), 366 (15), 294 (13), 280 (14), 97 (12).

11.2.5 Synthese von 4,8,12-Tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulenium-tetrafluorborat (**4d**)^[110]



In 10 mL NMP wurden 2.00 g Tris(2,6-dimethoxyphenyl)carbeniumtetrafluorborat (**8**) (3.92 mmol) vorgelegt. Nach Zugabe von 30.7 mL *n*-Octylamin (186 mmol) wurde das Reaktionsgemisch für 24 h auf 200 °C erhitzt. Nachdem das Reaktionsgemisch abgekühlt war, wurden 50 mL Diethylether hinzugegeben. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und nacheinander mit Wasser und Diethylether gewaschen. Es wurden 1.78 g (2.53 mmol, 64 %, Lit.^[110]: 44 %) eines roten Feststoffes erhalten.

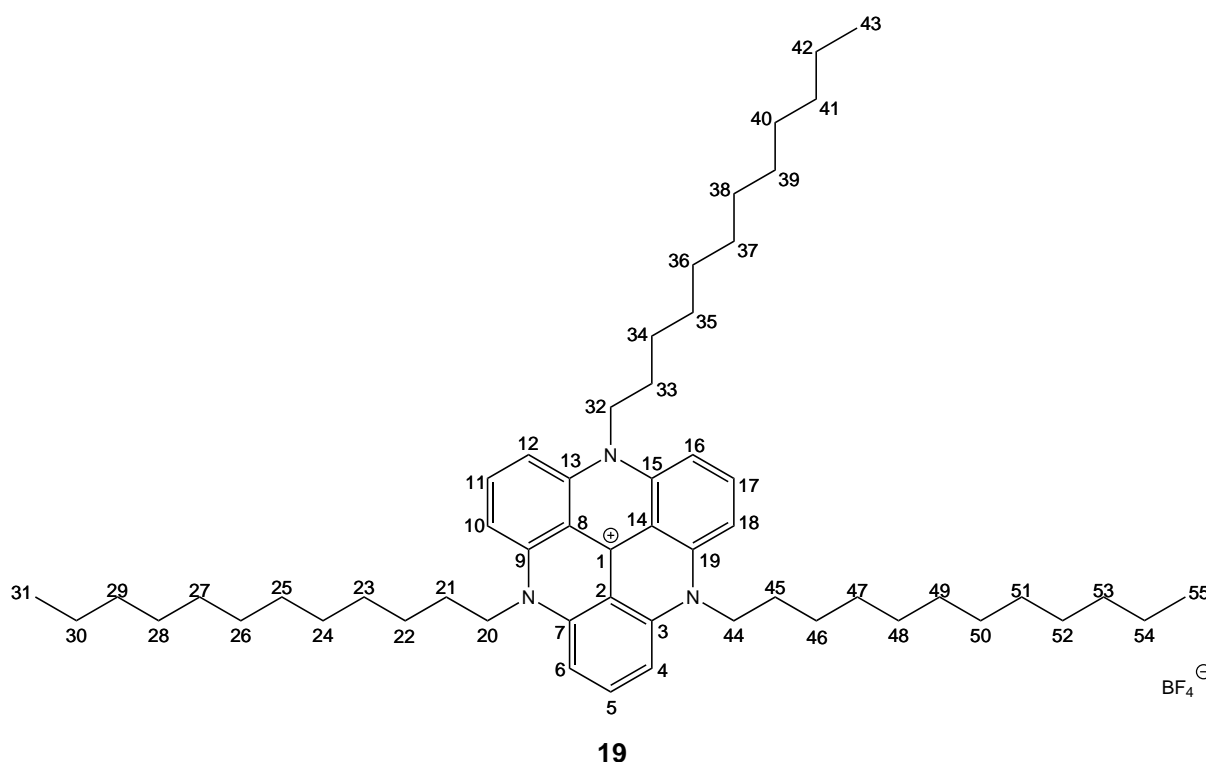
¹H-NMR (600.1 MHz, CD₃CN): δ = 7.92 (t, 3J = 8.5 Hz, 3 H, H-5, H-11, H-17), 7.08 (d, 3J = 8.5 Hz, 6 H, H-4, H-6, H-10, H-12, H-16, H-18), 4.06 (t, 3J = 8.2 Hz, 6 H, H-20, H-28, H-36), 1.77 (quint., 3J = 7.9 Hz, 6 H, H-21, H-29, H-37), 1.56 (quint., 3J = 7.7 Hz, 6 H, H-22, H-30, H-38), 1.45 (quint., 3J = 7.6 Hz, 6 H, H-23, H-31, H-39), 1.41-1.32 (m, 18 H, H-24, H-25, H-26, H-32, H-33, H-34, H-40, H-41, H-42), 0.93 (t, 3J = 7.0 Hz, 9 H, H-27, H-35, H-43) ppm.

¹³C-NMR (150.9 MHz, CD₃CN): δ = 141.02 (C-3, C-7, C-9, C-13, C-15, C-19), 140.71 (C-1), 138.55 (C-5, C-11, C-17), 111.00 (C-2, C-8, C-14), 105.97 (C-4, C-6, C-10,

C-12, C-16, C-18), 48.68 (C-20, C-28, C-36), 32.48 (C-25, C-33, C-41), 29.96 (C-23, C-31, C-39), 29.88 (C-24, C-32, C-40), 27.17 (C-22, C-30, C-38), 25.44 (C-21, C-29, C-37), 23.32 (C-26, C-34, C-42), 14.33 (C-27, C-35, C-43) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 618 (25) $[M]^+$, 505 (100), 393 (8), 294 (11), 280 (30), 111 (30), 98 (25).

11.2.6 Synthese von 4,8,12-Tri-*n*-dodecyl-4,8,12-triazatriangulenium-tetrafluorborat (19)



In 10 mL NMP wurden 2.00 g Tris(2,6-dimethoxyphenyl)carbeniumtetrafluorborat (**8**) (3.92 mmol) vorgelegt. Nach Zugabe von 30.7 mL *n*-Dodecylamin (186 mmol) wurde das Reaktionsgemisch für 20 h auf 200 °C erhitzt. Nachdem das Reaktionsgemisch abgekühlt war, wurde es auf 200 mL Diethylether gegeben. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und nacheinander mit Wasser und Diethylether gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde zweimal aus Acetonitril umkristallisiert. Es wurden 132 mg (0.151 mmol, 4 %) eines roten Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 8.04 (t, 3J = 8.4 Hz, 3 H, H-5, H-11, H-17), 7.15 (d, 3J = 8.4 Hz, 6 H, H-4, H-6, H-10, H-12, H-16, H-18), 4.29 (t, 3J = 7.8 Hz, 6 H, H-20,

H-32, H-44), 1.93-1.83 (m, 6 H, H-21, H-33, H-45), 1.64-1.55 (m, 6 H, H-22, H-34, H-46), 1.49-1.40 (m, 6 H, H-23, H-34, H-46), 1.39-1.17 (m, 21 H, H-24 - H-30, H-35 - H-42, H-47 - H-54), 0.88 (t, $^3J = 6.9$ Hz, 9 H, H-31, H-43, H-55) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 140.38$ (C-3, C-7, C-9, C-13, C-15, C-19), 138.08 (C-5, C-11, C-17), 110.43 (C-2, C-8, C-14), 105.05 (C-4, C-6, C-10, C-12, C-16, C-18), 48.10 (C-20, C-32, C-44), 31.92 (C-29, C-41, C-53), 29.65, 29.63, 29.59, 29.44, 29.41, 29.35 (C-23-C-28, C-35-C-40, C-47-C-52), 26.75 (C-22, C-34, C-46), 25.02 (C-21, C-33, C-45), 22.70 (C-30, C-42, C-54), 14.13 (C-31, C-43, C-55) ppm.

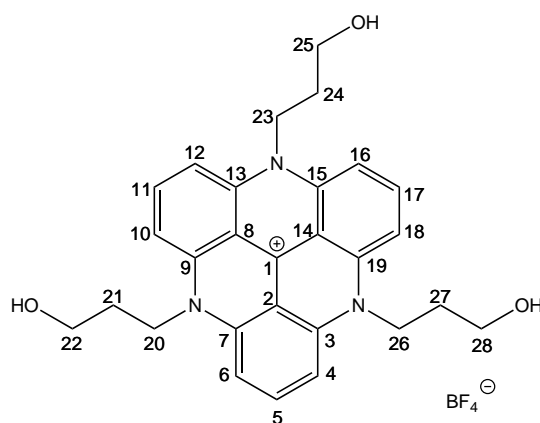
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 786 (83) $[\text{M}]^+$, 617 (100), 449 (23), 393 (13), 294 (19), 281 (23), 111 (21), 97 (33).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3230$ (w), 3143 (w), 2918 (s), 2850 (s), 1608 (s), 1533 (m), 1466 (m), 1455 (m), 1335 (m), 1248 (m), 1172 (m), 1147 (m), 1091 (m), 1049 (s), 1035 (s), 823 (m), 765 (s), 720 (m) cm^{-1} .

UV (Toluol): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 555 (3.96), 509 (3.86), 364 (3.84), 350 (3.88) nm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{55}\text{H}_{84}\text{N}_3\text{BF}_4$ (873.67), ber. C 75.58; H 9.69; N 4.81; gef. C 73.86; H 10.20; N 5.21 %.

11.2.7 Synthese von 4,8,12-Tris(3-hydroxypropyl)-4,8,12-triazatrianguleniumtetrafluorborat (20)



20

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 2.00 g Tris(2,6-dimethoxyphenyl)carbenium-

tetrafluorborat (**8**) (3.92 mmol) in 30 mL NMP vorgelegt. Nach Zugabe von 12.0 mL 3-Aminopropanol (157 mmol) wurde das Reaktionsgemisch für 24 h auf 200 °C erhitzt. Nachdem das Reaktionsgemisch abgekühlt war, wurde es auf 100 mL Eiswasser gegeben. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether und Dichlormethan extrahiert. Das Lösungsmittel der wässrigen Phase wurde i. Vak. entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde aus Methanol und aus Acetonitril umkristallisiert. Es wurden 593 mg (1.09 mmol, 27 %) eines roten Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (600.1 MHz, CD₃CN): δ = 7.95 (t, ³J = 8.5 Hz, 3 H, H-5, H-11, H-17), 7.22 (d, ³J = 8.5 Hz, 6 H, H-4, H-6, H-10, H-12, H-16, H-18), 4.27 (t, ³J = 7.8 Hz, 6 H, H-20, H-23, H-26), 3.76 (t, ³J = 5.5 Hz, 6 H, H-22, H-25, H-28), 2.01-1.96 (m, 6 H, H-21, H-24, H-27) ppm.

¹³C-NMR (150.9 MHz, CD₃CN): δ = 141.17 (C-3, C-7, C-9, C-13, C-15, C-19), 140.44 (C-1), 138.52 (C-5, C-11, C-17), 111.07 (C-2, C-8, C-14), 105.90 (C-4, C-6, C-10, C-12, C-16, C-18), 59.43 (C-22, C-25, C-28), 45.95 (C-20, C-23, C-26), 28.45 (C-21, C-24, C-27) ppm.

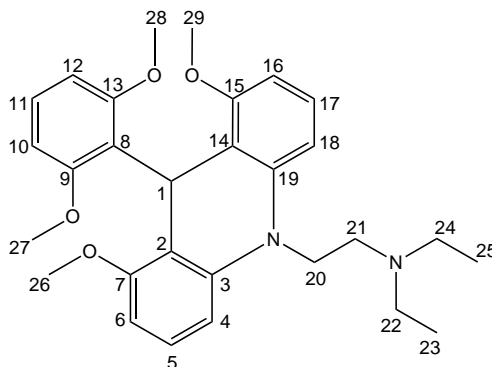
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 456 (2) [M]⁺, 397 (100), 340 (70), 295 (31), 281 (41), 148 (10).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3336 (m), 3107 (w), 2943 (w), 2884 (w), 1614 (vs), 1532 (m), 1487 (w), 1456 (m), 1363 (m), 1337 (s), 1253 (s), 1171 (s), 1049 (vs), 930 (w), 874 (w), 821 (m), 766 (s) cm⁻¹.

UV (Acetonitril): λ_{\max} (lg ε) = 522 (4.25), 505 (4.19), 489 (4.15), 392 (3.37), 352 (3.95), 340 (3.91), 273 (4.71) nm.

Elementaranalyse: C₂₈H₃₀N₃O₃BF₄ (543.23), ber. C 61.89; H 5.57; N 7.73; gef. C 59.96; H 5.42; N 7.61 %.

11.2.8 Synthese von 10-(2-Diethylaminoethyl)-9-(2,6-dimethoxyphenyl)-1,8-dimethoxy-9,10-dihydroacridin (22)



22

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 2.00 g Tris(2,6-dimethoxyphenyl)carbenium-tetrafluorborat (**8**) (3.92 mmol) in 30 mL NMP vorgelegt. Nach Zugabe von 12 mL *N,N*-Diethylethylendiamin (85.4 mmol) wurde das Reaktionsgemisch für 24 h auf 200 °C erhitzt. Nachdem das Reaktionsgemisch abgekühlt war, wurden 100 mL Diethylether und 100 mL Wasser zugegeben. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde aus Methanol umkristallisiert. Es wurden 447 mg (0.939 mmol, 24 %) eines farblosen Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 7.04 (t, ³J = 8.2 Hz, 2 H, H-5, H-17), 6.99 (t, ³J = 8.2 Hz, 1 H, H-11), 6.54 (d, ³J = 8.3 Hz, 2 H, H-6, H-16), 6.44 (d, ³J = 8.2 Hz, 2 H, H-10, H-12), 6.30 (d, ³J = 8.0 Hz, 2 H, H-4, H-18), 6.21 (s, 1 H, H-1), 4.07 (t, ³J = 8.1 Hz, 2 H, H-20), 3.68 (s, 6 H, H-27, H-28), 3.60 (s, 6 H, H-26, H-29), 2.86 (t, ³J = 8.1 Hz, 2 H, H-21), 2.72 (q, ³J = 7.1 Hz, 4 H, H-22, H-24), 1.15 (t, ³J = 7.1 Hz, 6 H, H-23, H-25) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 158.96 (C-9, C-13), 157.95 (C-7, C-15), 142.62 (C-3, C-19), 126.78 (C-5, C-17), 126.31 (C-11), 124.35 (C-8), 113.57 (C-2, C-14), 104.65 (C-4, C-18, C-10, C-12), 102.71 (C-6, C-16), 56.05 (C-27, C-28), 55.62 (C-26, C-29), 49.36 (C-21), 47.72 (C-22, C-24), 47.27 (C-20), 26.72 (C-1), 11.96 (C-23, C-25) ppm.

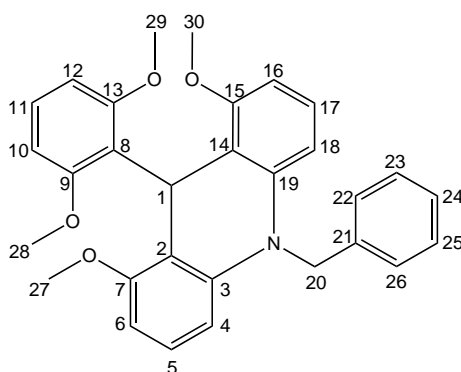
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 476 (31) [M]⁺, 390 (47), 151 (100).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3095 (w), 2963 (m), 2932 (m), 2830 (m), 1614 (m), 1589 (s), 1468 (vs), 1435 (s), 1381 (m), 1319 (w), 1287 (w), 1246 (s), 1225 (s), 1162 (s), 1108 (s), 1080 (s), 885 (m), 815 (m), 783 (m), 765 (s), 752 (m), 732 (s), 647 (m), 574 (m) cm^{-1} .

UV (Acetonitril): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 315 (4.16), 288 (3.97) nm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{29}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_4$ (476.27), ber. C 73.08; H 7.61; N 5.88; gef. C 72.58; H 7.41; N 5.92 %.

11.2.9 Synthese von 10-Benzyl-9-(2,6-dimethoxyphenyl)-1,8-dimethoxy-9,10-dihydroacridin (**23**)^[126]



23

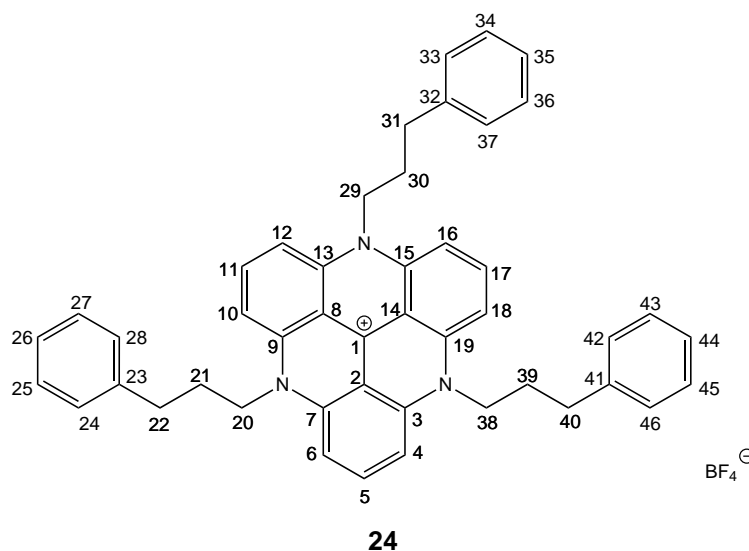
Unter Stickstoffatmosphäre wurden 2.00 g Tris(2,6-dimethoxyphenyl)carbenium-tetrafluorborat (**8**) (3.92 mmol) in 40 mL NMP vorgelegt. Nach Zugabe von 12 mL Benzylamin (110 mmol) wurde das Reaktionsgemisch für 72 h auf 200 °C erhitzt. Nachdem das Reaktionsgemisch abgekühlt war, wurde es auf 100 mL Eiswasser gegeben und 200 mL Diethylether wurden hinzugegeben. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und aus Dichlormethan umkristallisiert. Es wurden 323 mg (0.692 mmol, 18 %, Lit.^[126]: 60 %) eines farblosen Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl_3): δ = 7.37-7.30 (m, 4 H, H-22, H-23, H-25, H-26), 7.29-7.26 (m, 1 H, H-24), 7.02 (t, $^3J = 8.2$ Hz, 1 H, H-11), 6.91 (t, $^3J = 8.2$ Hz, 2 H, H-5, H-17), 6.48 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 2 H, H-10, H-12), 6.31 (s, 1 H, H-1), 6.30 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 2 H, H-6, H-16), 6.27 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2 H, H-4, H-18), 5.21 (s, 2 H, H-20), 3.74 (s, 6 H, H-28, H-29), 3.62 (s, 6 H, H-27, H-30) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): δ = 159.08 (C-9, C-13), 157.78 (C-7, C-15), 143.35 (C-3, C-19), 138.48 (C-21), 128.78 (C-23, C-25), 126.78 (C-5, C-17, C-24), 126.40 (C-11), 126.07 (C-22, C-26), 124.06 (C-8), 114.09 (C-2, C-14), 105.88 (C-4, C-18), 104.66 (C-10, C-12), 103.12 (C-6, C-16), 56.15 (C-28, C-29), 55.63 (C-27, C-30), 53.29 (C-20), 26.84 (C-1) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 467 (36) $[\text{M}]^+$, 376 (11), 330 (100), 239 (18).

11.2.10 Synthese von 4,8,12-Tris-(3-phenylpropyl)-4,8,12-triazatrianguleniumtetrafluorborat (**24**)



In 5 mL NMP wurden 1.00 g Tris(2,6-dimethoxyphenyl)carbeniumtetrafluorborat (**8**) (1.96 mmol) vorgelegt. Nach Zugabe von 13.2 mL 3-Phenyl-1-propylamin (92.9 mmol) wurde das Reaktionsgemisch für 20 h auf 200 °C erhitzt. Nachdem das Reaktionsgemisch abgekühlt war, wurde es auf 100 mL einer 0.2 M wässrigen Kaliumtetrafluorborat-Lösung gegeben. Nach Zugabe von 20 mL Diethylether entstand ein Niederschlag, welcher abfiltriert und nacheinander mit Wasser und Diethylether gewaschen wurde. Der erhaltene Feststoff wurde in einem Gemisch aus Cyclohexan und Dichlormethan (1:1) bei Raumtemperatur gelöst. Nach langsamen Verdunsten des Lösungsmittels entstand ein Niederschlag, welcher abfiltriert wurde. Es wurden 123 mg (0.170 mmol, 9 %) eines roten Feststoffes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_3CN): δ = 7.68 (t, $^3J = 8.5$ Hz, 3 H, H-5, H-11, H-17), 7.46-7.42 (m, 6 H, H-25, H-27, H-34, H-36, H-43, H-45), 7.37-7.32 (m, 9 H, H-24,

H-26, H-28, H-33, H-35, H-37, H-42, H-44, H-46), 6.71 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 6 H, H-4, H-6, H-10, H-12, H-16, H-18), 3.83 (t, $^3J = 7.2$ Hz, 6 H, H-20, H-29, H-38), 2.89 (t, $^3J = 7.2$ Hz, H-22, H-31, H-40), 2.03-1.96 (m, 6 H, H-21, H-30, H-39) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150.9 MHz, CD_3CN): $\delta = 141.69$ (C-23, C-32, C-41), 140.58 (C-3, C-7, C-9, C-13, C-15, C-19), 140.14 (C-1), 138.37 (C-5, C-11, C-17), 129.59 (C-24, C-28, C-33, C-37, C-42, C-46), 129.51 (C-25, C-27, C-34, C-36, C-43, C-45), 127.36 (C-26, C-35, C-44), 110.50 (C-2, C-8, C-14), 105.65 (C-4, C-6, C-10, C-12, C-16, C-18), 47.61 (C-20, C-29, C-38), 32.83 (C-22, C-31, C-40), 26.56 (C-21, C-30, C-39) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 636 (14) $[\text{M}]^+$, 517 (100), 293 (15), 280 (11), 133 (14), 119 (10), 97 (22).

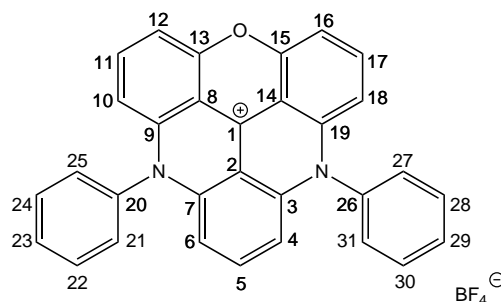
HR-MS: $\text{C}_{46}\text{H}_{42}\text{N}_3^+$, ber. 636.3379, gef. 636.3377.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3128$ (w), 3025 (w), 2942 (w), 2867 (w), 1611 (vs), 1532 (m), 1496 (m), 1454 (m), 1363 (m), 1335 (s), 1248 (s), 1167 (s), 1088 (m), 1048 (vs), 1035 (s), 822 (m), 754 (s), 701 (s) cm^{-1} .

UV (Acetonitril): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 523 (4.35), 491 (4.24), 352 (4.00), 340 (3.93), 292 (4.42), 272 (4.97) nm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{46}\text{H}_{42}\text{N}_3\text{BF}_4$ (723.34), ber. C 76.35; H 5.85; N 5.81; gef. C 75.49; H 5.76; N 5.77 %.

11.2.11 Synthese von 4,8-Diphenyl-4,8-diaza-12-oxatriangulenium-tetrafluorborat (25)



25

In 10 mL NMP wurden 2.00 g Tris(2,6-dimethoxyphenyl)carbeniumtetrafluorborat (**8**) (3.92 mmol) vorgelegt. Nach Zugabe von 17.0 mL Anilin (187 mmol) wurde das Reaktionsgemisch für 48 h auf 250 °C erhitzt. Nachdem das Reaktionsgemisch abgekühlt war, wurden 100 mL Diethylether hinzugegeben. Das entstandene dunkelrote Öl wurde mit Wasser und Diethylether gewaschen und mit Acetonitril aufgenommen. Durch Zugabe von Diethylether bildete sich ein dunkelroter Niederschlag. Dieser wurde abfiltriert und zweimal aus Acetonitril umkristallisiert. Es wurden 202 mg (0.387 mmol, 10 %) eines roten Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (600.1 MHz, CD₃OD): δ = 7.97 (t, ³J = 8.5 Hz, 2 H, H-11, H-17), 7.92-7.88 (m, 4 H, H-22, H-24, H-28, H-30), 7.87-7.81 (m, 3 H, H-5, H-23, H-29), 7.60-7.57 (m, 4 H, H-21, H-25, H-27, H-31), 7.44 (d, ³J = 8.2 Hz, 2 H, H-12, H-16), 6.72 (d, ³J = 8.7 Hz, 2 H, H-10, H-18), 6.59 (d, ³J = 8.5 Hz, 2 H, H-4, H-6) ppm.

¹³C-NMR (150.9 MHz, CD₃OD): δ = 154.25 (C-13, C-15), 143.77 (C-3, C-7), 143.00 (C-9, C-19), 140.04 (C-5), 139.67 (C-11, C-17), 138.94 (C-20, C-26), 133.27 (C-22, C-24, C-28, C-30), 132.15 (C-23, C-29), 129.61 (C-21, C-25, C-27, C-31), 112.52 (C-2), 111.64 (C-10, C-18), 109.99 (C-12, C-16), 109.19 (C-8, C-14), 108.45 (C-4, C-6) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 435 (35) [M]⁺, 358 (100), 281 (33), 238 (19), 225 (20), 178 (22), 111 (22), 105 (29), 97 (62).

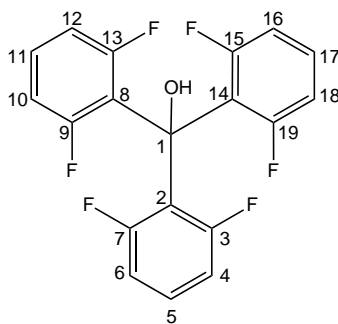
HR-MS: C₃₁H₁₉N₂O⁺, ber. 435.1496, gef. 435.1498.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3070 (w), 1614 (vs), 1586 (s), 1543 (m), 1524 (m), 1488 (m), 1456 (m), 1340 (s), 1323 (m), 1304 (m), 1276 (m), 1257 (s), 1214 (m), 1176 (m), 1088 (m), 1046 (vs), 1034 (s), 1002 (m), 977 (m), 821 (m), 796 (m), 770 (s), 759 (s), 699 (s) cm^{-1} .

UV (Acetonitril): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 559 (4.30), 527 (4.13), 452 (3.93), 358 (3.80), 301 (4.50), 268 (4.72) nm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{31}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{OBF}_4$ (522.15), ber. C 71.29; H 3.67; N 5.36; gef. C 69.44; H 3.74; N 5.80 %.

11.2.12 Synthese von Tris(2,6-difluorphenyl)methanol (**27**)



27

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 4.24 g Diisopropylamin (41.9 mmol) in 50 mL Diethylether vorgelegt. Bei $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden 16.8 mL einer 2.5 molaren Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (42.0 mmol) zugegeben und 1 h gerührt. Die Lithiumdiisopropylamid-Lösung wurde langsam zu einer Lösung von 4.79 g 1,3-Difluorbenzol (**26**) (42.0 mmol) in 20 mL Diethylether bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ getropft. Nach 1.5 h Rühren bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden 100 mL Benzol und 3.00 g Diphenylcarbonat (**10**) (14.0 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt und 48 h unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 300 mL Wasser gegeben und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde mittels zweimaliger Säulenchromatographie (Kieselgel, Cyclohexan/Diethylether, 1:1 bzw. 9:1) und anschließender Umkristallisation aus Cyclohexan gereinigt. Es wurden 504 mg (1.37 mmol, 10 %) eines farblosen Feststoffes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.29\text{-}7.23$ (m, 3 H, H-5, H-11, H-17), 6.89-6.82 (m, 6 H, H-4, H-6, H-10, H-12, H-16, H-18), 4.59 (sept., $^5J_{\text{H-F}} = 3.7$ Hz, 1 H, OH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 160.57$ (d, $^1J_{\text{C-F}} = 250.8$ Hz, C-3, C-7, C-9, C-13, C-15, C-19), 129.60 (C-5, C-11, C-17), 120.39 (C-2, C-8, C-14), 112.23 (d, $^2J_{\text{C-F}} = 27.3$ Hz, C-4, C-6, C-10, C-12, C-16, C-18), 74.07 (C-1) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (470.59 MHz, CDCl_3): $\delta = -109.95$ ppm.

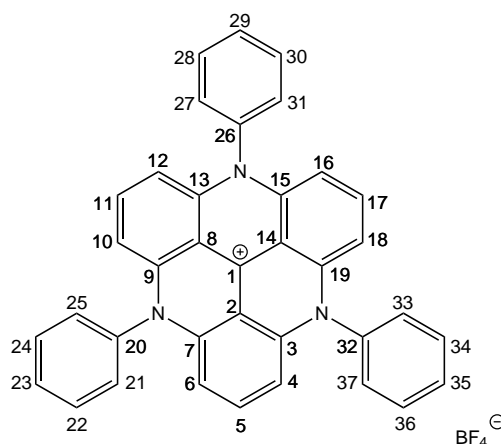
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 368 (18) $[\text{M}]^+$, 255 (100), 141 (63), 113 (12).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3611$ (m), 3103 (w), 3069 (w), 1619 (m), 1575 (m), 1456 (s), 1341 (m), 1293 (m), 1258 (m), 1232 (s), 1070 (w), 998 (m), 970 (s), 907 (m), 891 (m), 785 (s), 746 (m), 731 (m), 711 (m), 564 (m), 554 (m), 518 (m), 492 (m) cm^{-1} .

UV (Acetonitril): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 270 (3.50), 264 (3.52) nm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{F}_6\text{O}$ (368.06), ber. C 61.97; H 2.74; gef. C 62.22; H 2.69 %.

11.2.13 Synthese von 4,8,12-Triphenyl-4,8,12-triazatriangulenium-tetrafluorborat (29)



29

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 420 mg Tris(2,6-difluorphenyl)methanol (**27**) (1.14 mmol) in 5 mL Dichlormethan vorgelegt. Nach Zugabe von 152 mg Aluminium(III)chlorid (1.14 mmol) färbte sich das Reaktionsgemisch rot. Das Lösungsmittel wurde nach 5 min Rühren bei Raumtemperatur i. Vak. entfernt.

Nach Zugabe von 3 mL NMP und 17.0 mL Anilin (186 mmol) wurde das Reaktionsgemisch für 24 h auf 200 °C erhitzt. Nachdem das Reaktionsgemisch abgekühlt war, wurde es auf 100 mL einer 0.2 M wässrigen Kaliumtetrafluorborat-Lösung gegeben. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether und Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Methanol) gereinigt. Es wurden 20.0 mg (0.034 mmol, 3 %) eines roten Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (500.1 MHz, CD₃CN): δ = 7.89-7.84 (m, 6 H, H-22, H-24, H-28, H-30, H-34, H-36), 7.81-7.77 (m, 3 H, H-23, H-29, H-35), 7.64 (t, ³J = 8.5 Hz, 3 H, H-5, H-11, H-17), 7.55-7.52 (m, 6 H, H-21, H-25, H-27, H-31, H-33, H-37), 6.40 (d, ³J = 8.5 Hz, 6 H, H-4, H-6, H-10, H-12, H-16, H-18) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CD₃CN): δ = 143.22 (C-1), 142.98 (C-3, C-7, C-9, C-13, C-15, C-19), 138.91 (C-20, C-26, C-32), 138.18 (C-5, C-11, C-17), 133.08 (C-22, C-24, C-28, C-30, C-34, C-36), 131.46 (C-23, C-29, C-35), 129.47 (C-21, C-25, C-27, C-31, C-33, C-37), 111.12 (C-2, C-8, C-14), 107.87 (C-4, C-6, C-10, C-12, C-16, C-18) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 510 (100) $[M]^+$, 433 (33), 355 (11), 255 (26), 97 (16).

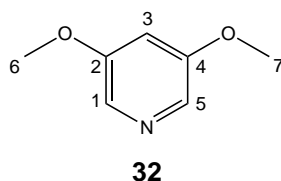
HR-MS: $C_{37}H_{24}N_3^+$, ber. 510.1970, gef. 510.1970.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3257 (w), 3161 (w), 3048 (w), 3014 (w), 1607 (vs), 1593 (s), 1524 (m), 1488 (m), 1451 (m), 1335 (s), 1267 (s), 1182 (s), 1108 (w), 1064 (m), 1024 (m), 1002 (m), 840 (w), 820 (m), 786 (m), 767 (s), 741 (m), 700 (s) cm^{-1} .

UV (Acetonitril): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 529 (4.40), 506 (4.32), 492 (4.30), 352 (4.18), 340 (4.10), 291 (4.57), 273 (5.00) nm.

Elementaranalyse $C_{37}H_{24}N_3BF_4$ (597.20), ber. C 74.39; H 4.05; N 7.03; gef. C 76.04; H 4.52; N 7.40 %.

11.2.14 Synthese von 3,5-Dimethoxypyridin (**32**)^[129]



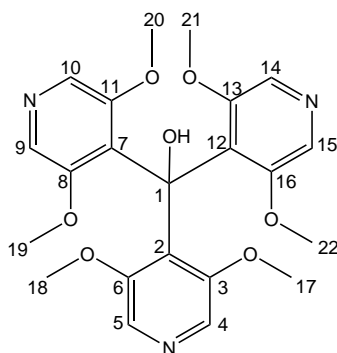
Unter Stickstoffatmosphäre wurden 29.6 g 3,5-Dichlorpyridin (**31**) (200 mmol) in 800 mL DMF vorgelegt. Nach Zugabe von 86.4 g Natriummethanolat (1.57 mol) wurde das Reaktionsgemisch 38 h bei 80 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 600 mL Wasser gegeben und mit Dichlormethan extrahiert. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das erhaltene Öl wurde mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Cyclohexan/Essigsäureethylester, 1:1) gereinigt. Es wurden 11.7 g (84.4 mmol, 42 %, Lit.^[129]: 59 %) eines leicht gelblichen Öls erhalten.

¹H-NMR (200.1 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.95 (d, 4J = 2.4 Hz, 2 H, H-1, H-5), 6.74 (t, 4J = 2.4 Hz, 1 H, H-3), 3.85 (s, 6 H, H-6, H-7) ppm.

¹³C-NMR (50.3 MHz, $CDCl_3$): δ = 156.52 (C-2, C-4), 129.50 (C-1, C-5), 106.81 (C-3), 55.69 (C-6, C-7) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 139 (100) $[M]^+$, 109 (9).

11.2.15 Synthese von Tris(3,5-dimethoxyppyridin-4-yl)methanol (**33**)



33

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 5.56 g 3,5-Dimethoxyppyridin (**32**) (40.0 mmol) in 60 mL Diethylether vorgelegt und 0.20 mL TMEDA (1.40 mmol) hinzugegeben. Bei 0 °C wurden 16.0 mL einer 2.5 molaren Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (40.0 mmol) zugegeben und 30 min gerührt. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wurden 100 mL Benzol zugegeben. Nach Zugabe von 2.85 g Diphenylcarbonat (**10**) (14.0 mmol) wurde das Reaktionsgemisch 48 h unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mehrmals mit Wasser gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether extrahiert. Der in der wässrigen Phase entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Es wurden 3.12 g (7.04 mmol, 50 %) farblose Kristalle erhalten.

¹H-NMR (600.1 MHz, CDCl₃): δ = 7.95 (s, 6 H, H-4, H-5, H-9, H-10, H-14, H-15), 6.74 (s, 1 H, OH), 3.62 (s, 18 H, H-17, H-18, H-19, H-20, H-21, H-22) ppm.

¹³C-NMR (150.9 MHz, CDCl₃): δ = 153.59 (C-3, C-6, C-8, C-11, C-13, C-16), 130.32 (C-2, C-7, C-12), 129.21 (C-4, C-5, C-9, C-10, C-14, C-15), 76.80 (C-1), 56.90 (C-17, C-18, C-19, C-20, C-21, C-22) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 443 (39) $[M]^+$, 305 (46), 166 (100).

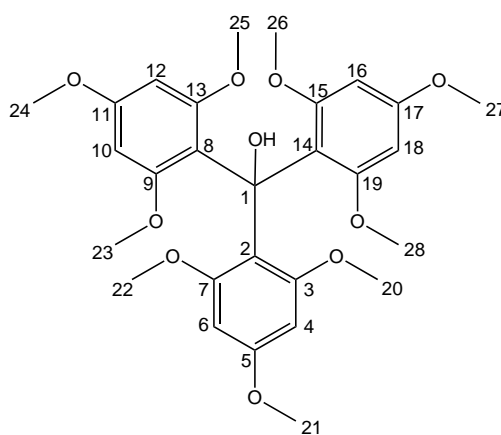
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3638 (w), 3573 (w), 3486 (m), 3375 (m), 3194 (m), 3082 (m), 3015 (m), 2968 (m), 2942 (m), 2842 (m), 1628 (w), 1557 (s), 1447 (s), 1426 (s), 1300 (m),

1271 (s), 1128 (s), 1106 (s), 1016 (s), 935 (m), 853 (m), 773 (w), 717 (m), 610 (m) cm^{-1} .

UV (Acetonitril): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 289 (4.20) nm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_7$ (443.17), ber. C 59.59; H 5.68; N 9.48; gef. C 54.59; H 5.85; N 8.64.

11.2.16 Synthese von Tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)methanol (**37**)^[103]



37

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 16.8 g 1,3,5-Trimethoxybenzol (**36**) (100 mmol) in 100 mL Diethylether vorgelegt und 0.40 mL TMEDA (2.70 mmol) hinzugegeben. Bei 0 °C wurden 40.0 mL einer 2.5 molaren Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (100 mmol) zugegeben und 45 min gerührt. Nach weiteren 45 min Rühren bei Raumtemperatur wurden 200 mL Benzol zugegeben. Nach Zugabe von 7.28 g Diphenylcarbonat (**10**) (34.0 mmol) wurde das Reaktionsgemisch 48 h unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mehrmals mit Wasser gewaschen. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde aus Diethylether umkristallisiert. Es wurden 9.86 g (18.6 mmol, 55 %, Lit.^[103]: nicht isoliert) farblose Kristalle erhalten.

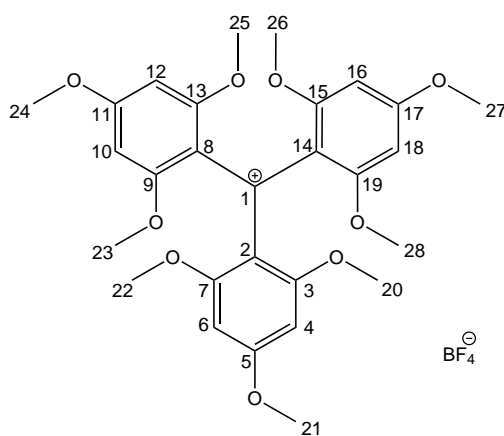
¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl_3): δ = 6.66 (s, 1 H, OH), 6.06 (s, 6 H, H-4, H-6, H-10, H-12, H-16, H-18), 3.76 (s, 9 H, H-21, H-24, H-27), 3.46 (s, 18 H, H-20, H-22, H-23, H-25, H-26, H-28) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl_3): δ = 159.15 (C-3, C-7, C-9, C-13, C-15, C-19), 158.26

(C-5, C-11, C-17), 120.32 (C-2, C-8, C-14), 92.46 (C-4, C-6, C-10, C-12, C-16, C-18), 77.79 (C-1), 56.42 (C-20, C-22, C-23, C-25, C-26, C-28), 55.13 (C-21, C-24, C-27) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 530 (2) $[M]^+$, 512 (40), 497 (19), 466 (17), 362 (42), 195 (100), 181 (53).

11.2.17 Synthese von Tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)carbenium-tetrafluorborat (**38**)^[103]



38

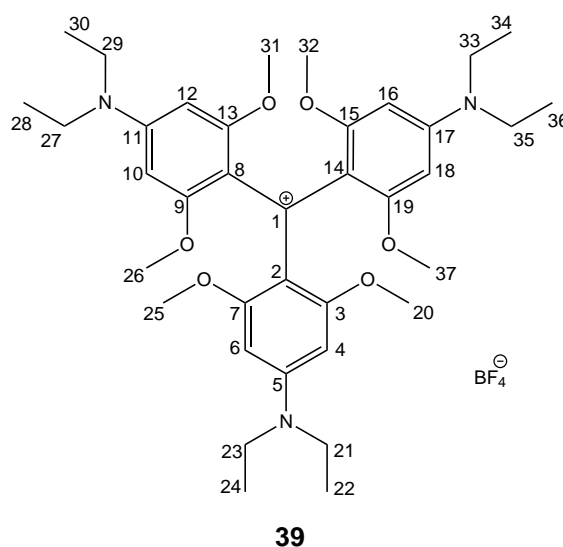
Zu einer Lösung von 9.65 g Tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)methanol (**37**) (18.2 mmol) in 600 mL Ethanol wurden 4.00 mL einer 50 %igen, wässrigen Tetrafluorborsäure-Lösung (64.0 mmol) gegeben. Nach Zugabe von 400 mL Diethylether wurde der entstandene Niederschlag abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Es wurden 10.2 g (17.0 mmol, 93 %, Lit.^[103]: 70 % über 2 Stufen) eines gold glänzenden Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 6.05 (s, 6 H, H-4, H-6, H-10, H-12, H-16, H-18), 3.99 (s, 9 H, H-21, H-24, H-27), 3.59 (s, 18 H, H-20, H-22, H-23, H-25, H-26, H-28) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 169.85 (C-5, C-11, C-17), 166.48 (C-1), 164.07 (C-3, C-7, C-9, C-13, C-15, C-19), 118.72 (C-2, C-8, C-14), 91.63 (C-4, C-6, C-10, C-12, C-16, C-18), 56.65 (C-20, C-22, C-23, C-25, C-26, C-28), 56.51 (C-21, C-24, C-27) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 513 (61) $[M]^+$, 498 (15), 483 (21), 467 (21), 421 (11), 346 (46), 331 (11), 315 (23), 301 (17), 181 (100), 173 (36), 167 (16), 151 (17), 121 (14).

11.2.18 Synthese von Tris(4-diethylamin-2,6-dimethoxyphenyl)-carbeniumtetrafluorborat (**39**)^[103]



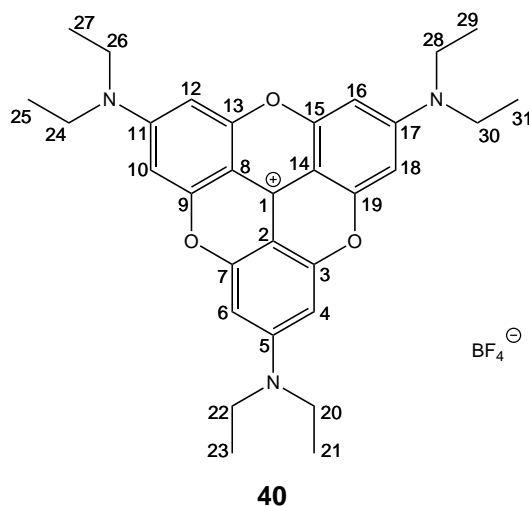
In 40 mL NMP wurden 4.00 g Tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)carbeniumtetrafluorborat (**38**) (6.67 mmol) vorgelegt. Nach Zugabe von 80 mL Diethylamin (0.77 mol) wurde das Reaktionsgemisch 9 d bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf 400 mL Wasser gegeben. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und mit Wasser und Diethylether gewaschen. Es wurden 3.26 g (4.51 mmol, 67 %, Lit.^[103]: 71 %) eines rotbraunen, metallisch glänzenden Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 5.73 (s, 6 H, H-4, H-6, H-10, H-12, H-16, H-18), 3.53 (s, 18 H, H-20, H-25, H-26, H-31, H-32, H-37), 3.49 (q, ³J = 7.1 Hz, 12 H, H-21, H-23, H-27, H-29, H-33, H-35), 1.26 (t, ³J = 7.1 Hz, 18 H, H-22, H-24, H-28, H-30, H-34, H-36) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 163.28 (C-3, C-7, C-9, C-13, C-15, C-19), 153.92 (C-5, C-11, C-17), 115.14 (C-2, C-8, C-14), 88.62 (C-4, C-6, C-10, C-12, C-16, C-18), 56.03 (C-20, C-25, C-26, C-31, C-32, C-37), 45.19 (C-21, C-23, C-27, C-29, C-33, C-35), 12.94 (C-22, C-24, C-28, C-30, C-34, C-36) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 636 (100) $[M]^+$, 590 (9), 318 (15), 310 (18), 194 (8).

11.2.19 Synthese von 2,6,10-Tris(diethylamin)-4,8,12-trioxa-trianguleniumtetrafluorborat (**40**)^[103]



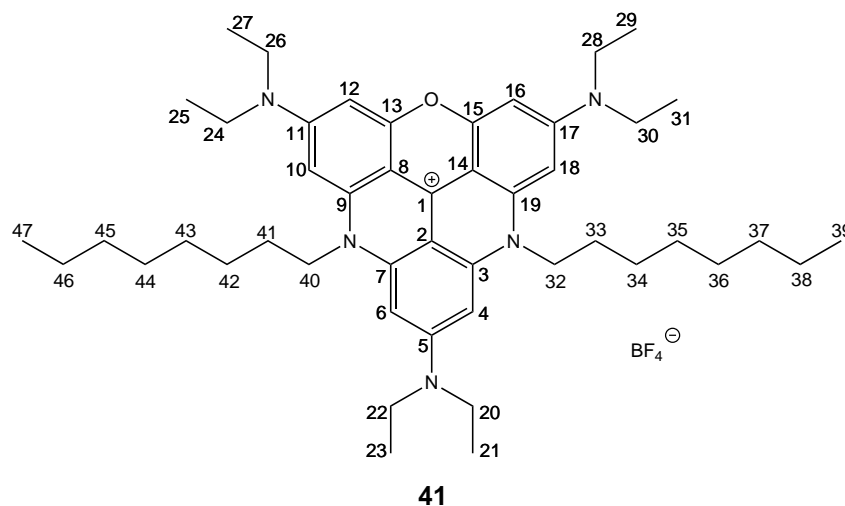
Unter Stickstoffatmosphäre wurden 1.00 g Tris(4-diethylamin-2,6-dimethoxyphenyl)-carbeniumtetrafluorborat (**39**) (1.38 mmol) in 70 mL NMP vorgelegt. Nach Zugabe von 2.00 g Lithiumiodid (14.9 mmol) wurde das Reaktionsgemisch 4.5 h unter Rückfluss erhitzt. Nachdem das Reaktionsgemisch abgekühlt war, wurde es auf 300 mL einer 0.2 M wässrigen Kaliumtetrafluorborat-Lösung gegeben. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan extrahiert. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Dichlormethan/Essigsäureethylester, 2:1) gereinigt. Es wurden 318 mg (0.544 mmol, 39 %, Lit.^[103]: 41 %) eines orangen Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 6.45 (s, 6 H, H-4, H-6, H-10, H-12, H-16, H-18), 3.55 (q, ³J = 7.2 Hz, 12 H, H-20, H-22, H-24, H-26, H-28, H-30), 1.31 (t, ³J = 7.2 Hz, 18 H, H-21, H-23, H-25, H-27, H-29, H-31) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 155.85 (C-5, C-11, C-17), 154.04 (C-3, C-7, C-9, C-13, C-15, C-19), 131.02 (C-2, C-8, C-14), 94.39 (C-4, C-6, C-10, C-12, C-16, C-18), 94.25 (C-1), 46.08 (C-21, C-23, C-27, C-29, C-33, C-35), 12.40 (C-22, C-24, C-28, C-30, C-34, C-36) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 498 (100) $[M]^+$, 468 (19), 454 (62), 410 (12), 241 (26).

11.2.20 Synthese von 2,6,10-Tris(diethylamin)-4,8-di-*n*-octyl-4,8-diaza-12-oxatrianguleniumtetrafluorborat (**39**)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 1.00 g Tris(4-diethylamin-2,6-dimethoxyphenyl)-carbeniumtetrafluorborat (**39**) (1.38 mmol) in 10 mL NMP vorgelegt. Nach Zugabe von 15.4 mL *n*-Octylamin (92.9 mmol) wurde das Reaktionsgemisch für 40 h auf 250 °C erhitzt. Nachdem das Reaktionsgemisch abgekühlt war, wurden 50 mL Diethylether zugegeben und das Reaktionsgemisch auf 100 mL Wasser gegeben. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und nacheinander mit Wasser und Diethylether gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde aus Acetonitril und Dichlormethan umkristallisiert. Es wurden 493 mg (0.611 mmol, 44 %) eines gelben Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 6.28 (s, 2 H, H-12, H-16), 6.10 (s, 2 H, H-10, H-18), 6.03 (s, 2 H, H-4, H-6), 4.07-3.98 (m, 4 H, H-32, H-40), 3.61-3.49 (m, 12 H, H-20, H-22, H-24, H-26, H-28, H-30), 1.79 (quint., ³J = 7.4 Hz, 4 H, H-33, H-41), 1.55 (quint., ³J = 7.5 Hz, 4 H, H-34, H-42), 1.44-1.36 (m, 4 H, H-35, H-43), 1.36-1.23 (m, 12 H, H-36, H-37, H-38, H-44, H-45, H-46), 1.30 (t, ³J = 7.3 Hz, 18 H, H-21, H-23, H-25, H-27, H-29, H-31), 0.88 (t, ³J = 6.9 Hz, 6 H, H-39, H-47) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 154.00 (C-13, C-15), 153.89 (C-5), 153.51 (C-11, C-17), 141.95 (C-3, C-7), 140.68 (C-9, C-19), 100.62 (C-2), 96.98 (C-8, C-14), 92.41

(C-12, C-16), 89.34 (C-10, C-18), 88.62 (C-4, C-6), 46.45 (C-32, C-40), 45.69 (C-20, C-22), 45.50 (C-24, C-26, C-28, C-30), 31.82 (C-37, C-45), 29.54 (C-35, C-43), 29.22 (C-36, C-44), 26.93 (C-34, C-42), 25.57 (C-33, C-41), 22.65 (C-38, C-46), 14.11 (C-39, C-47), 12.84 (C-21, C-23), 12.67 (C-25, C-27, C-29, C-31) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 720 (69) $[M]^+$, 676 (15), 607 (100), 360 (11), 353 (10), 296 (12), 289 (12), 281 (10).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2962 (m), 2924 (m), 2850 (m), 1587 (vs), 1540 (s), 1483 (s), 1466 (s), 1430 (s), 1375 (m), 1349 (s), 1276 (s), 1231 (m), 1203 (m), 1137 (s), 1046 (vs), 805 (s), 782 (s) cm^{-1} .

UV (Acetonitril): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 463 (4.93), 437 (4.92), 404 (4.56), 302 (4.75), 269 (5.08) nm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{47}\text{H}_{70}\text{N}_5\text{OBF}_4$ (807.56), ber. C 69.87; H 8.73; N 8.67; gef. C 69.66; H 8.73; N 8.56 %.

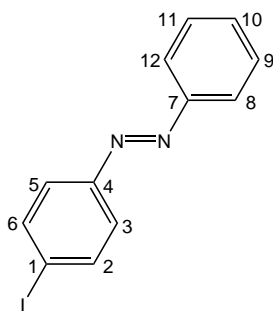
11.3 Synthese der Azobenzole

11.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV-1) zur Synthese von trimethylsilylethynylsubstituierten Azobenzolen^[139]

Zu einer Lösung des jeweiligen Anilins (1 Äquiv.) in Dichlormethan wurde eine wässrige Lösung von Oxon[®] (2 Äquiv.) gegeben. Nach 0.5 bis 5 h (DC-Kontrolle) Rühren bei Raumtemperatur wurden die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit 1 N Salzsäure, ges. Natriumhydrogencarbonat₃-Lösung, Wasser, und ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das erhaltene, meist grüne Nitroso-Derivat wurde ohne weitere Reinigung im nächsten Schritt verwendet.

Eine äquimolare Menge des entsprechenden Anilin-Derivates wurde in 40 mL Essigsäure gelöst. Nach Zugabe des Nitroso-Derivates wurde die Reaktionsmischung 2 bis 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Der resultierende orange Niederschlag wurde abfiltriert und aus Ethanol umkristallisiert.

11.3.2 Synthese von (*E*)-4-Iodazobenzol (**44**)^[136]



44

Zu einer Lösung von 4.38 g 4-Iodanilin (**42**) (20.0 mmol) in 100 mL Essigsäure wurden 2.14 g Nitrosobenzol (**43**) (20.0 mmol) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und aus Ethanol umkristallisiert. Es wurden 5.14 g (16.7 mmol, 83 %, Lit.^[139]: 85 %) eines orangen Festoffs erhalten.

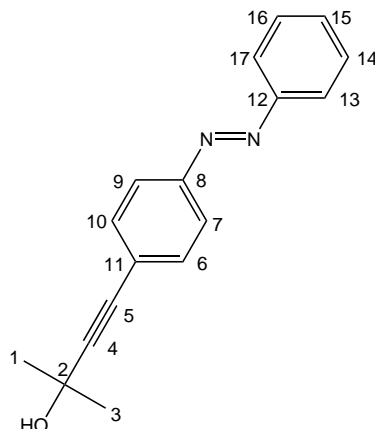
¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 7.91 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 2 H, H-8, H-12),

7.86 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2 H, H-2, H-6), 7.65 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2 H, H-3, H-5), 7.54-7.46 (m, 3 H, H-9, H-10, H-11) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 152.52, 152.00$ (C-4, C-7), 138.38 (C-2, C-6), 131.35 (C-10), 129.16 (C-9, C-11), 124.48 (C-3, C-5), 122.98 (C-8, C-12), 97.60 (C-1) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 308 (100) $[\text{M}]^+$, 231 (8), 203 (39), 152 (36), 105 (23).

11.3.3 Synthese von (*E*)-1-Phenyl-2-(4-(3-hydroxy-3-methyl-1-butynyl)-phenyl)diazen (**46**)^[134]



46

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 1.50 g 4-Iodazobenzol (**44**) (4.87 mmol) in 30 mL eines Gemisches von Triethylamin und THF (1:1) vorgelegt. Nach Zugabe von 71.0 mg Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid (0.100 mmol), 19.0 mg Kupfer(I)iodid (0.100 mmol) und 0.57 mL 2-Methylbut-3-in-2-ol (**45**) (5.90 mmol) wurde das Reaktionsgemisch 2 h bei 40 °C gerührt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde i. Vak. entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde mit Diethylether aufgenommen und mit Wasser extrahiert. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde aus Diethylether umkristallisiert. Es wurden 1.13 g (4.28 mmol, 88 %) eines orangen Feststoffes erhalten.

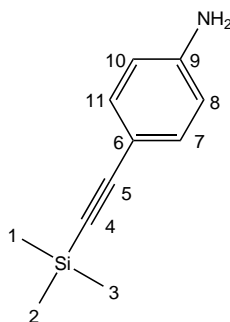
$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.92$ (dd, $^3J = 8.3$ Hz, $^4J = 1.4$ Hz, 2 H, H-13,

H-17), 7.87 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2 H, H-7, H-9), 7.55 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2 H, H-6, H-10), 7.54-7.46 (m, 3 H, H-14, H-15, H-16), 2.07 (s, 1 H, OH), 1.65 (s, 6 H, H-1, H-3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 152.64$ (C-12), 151.86 (C-8), 132.48 (C-6, C-10), 131.27 (C-15), 129.14 (C-14, C-16), 125.43 (C-11), 122.96 (C-13, C-17), 122.83 (C-7, C-9), 96.18 (C-4), 81.94 (C-5), 65.72 (C-2), 31.46 (C-1, C-3) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 264 (100) $[\text{M}]^+$, 249 (15), 206 (21), 187 (13), 159 (84), 144 (39), 115 (10), 105 (26), 101 (25).

11.3.4 Synthese von 4-((Trimethylsilyl)ethynyl)anilin (**50**)^[132]



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 12.40 g 4-Iodanilin (**42**) (56.62 mmol) in 200 mL Triethylamin vorgelegt. Nach Zugabe von 820 mg Bis(triphenylphosphin)-palladium(II)chlorid (1.17 mmol), 228 mg Kupfer(I)iodid (1.20 mmol) und 8.87 mL Trimethylsilylacetylen (**48**) (62.3 mmol) wurde das Reaktionsgemisch 3 h bei 40 °C gerührt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde i. Vak. entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde mit Diethylether aufgenommen und mit Wasser extrahiert. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde zweimal aus Cyclohexan umkristallisiert. Es wurden 6.78 g (35.9 mmol, 63 %, Lit.^[132]: 83 %) eines farblosen Feststoffes erhalten.

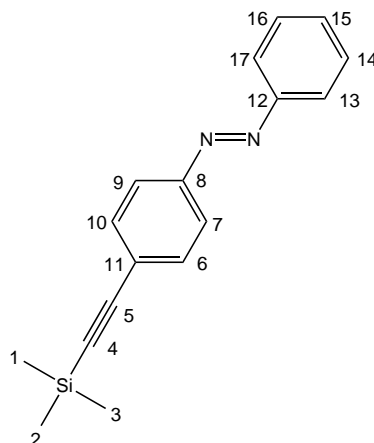
$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.27$ (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2 H, H-7, H-11), 6.57 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2 H, H-8, H-10), 3.81 (s, 2 H, NH_2), 0.23 (s, 9 H, H-1, H-2, H-3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 146.81$ (C-9), 133.40 (C-7, C-11), 114.55 (C-8,

C-10), 112.63 (C-6), 106.05 (C-5), 91.40 (C-4), 0.16 (C-1, C-2, C-3) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 189 (52) $[M]^+$, 174 (100).

11.3.5 Synthese von (*E*)-1-Phenyl-2-(4-((trimethylsilyl)ethinyl)phenyl)-diazen (**49**)^[137]



49

A) Unter Stickstoffatmosphäre wurden 2.00 g 4-Iodazobenzol (**44**) (6.49 mmol) in 40 mL eines Gemisches aus THF und Triethylamin (1:1) gelöst. Nach Zugabe von 94.0 mg Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid (0.130 mmol), 26.0 mg Kupfer(I)iodid (0.130 mmol) und 1.00 mL Trimethylsilylacetylen (**48**) (7.04 mmol) wurde das Reaktionsgemisch 2 h bei 40 °C gerührt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde i. Vak. entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde mit Diethylether aufgenommen und mit Wasser extrahiert. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde aus Ethanol umkristallisiert. Es wurden 1.33 g (4.80 mmol, 74 %, Lit.^[137]: 67 %) eines orangen Feststoffes erhalten.

B) Zu einer Lösung von 1.89 g 4-((Trimethylsilyl)ethinyl)anilin (**50**) (10.0 mmol) in 40 mL Essigsäure wurden 1.07 g Nitrosobenzol (**43**) (10.0 mmol) gegeben und 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Der erhaltene Niederschlag wurde abfiltriert und aus Ethanol umkristallisiert. Es wurden 1.66 g (5.97 mmol, 60 %) eines orangen Feststoffes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, CDCl_3): δ = 7.92 (d, 3J = 8.1 Hz, 2 H, H-13, H-17), 7.86 (d, 3J = 8.8 Hz, 2 H, H-7, H-9), 7.60 (d, 3J = 8.8 Hz, 2 H, H-6, H-10), 7.46-7.55 (m, 3 H, H-14, H-15, H-16), 0.28 (s, 9 H, H-1, H-2, H-3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): δ = 152.63 (C-12), 151.91 (C-8), 132.81 (C-6, C-10), 131.27 (C-15), 129.14 (C-14, C-16), 125.76 (C-11), 122.96 (C-13, C-17), 122.79 (C-7, C-9), 104.64 (C-5), 97.04 (C-4), -0.08 (C-1, C-2, C-3) ppm.

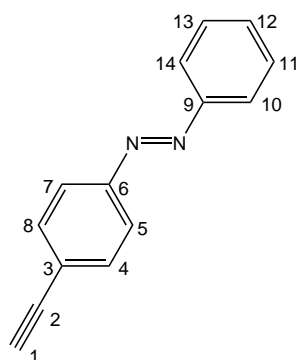
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 278 (93) $[\text{M}]^+$, 263 (17), 201 (16), 173 (100), 158 (50), 143 (23), 105 (22).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3057 (w), 2960 (m), 2903 (m), 2149 (s), 1594 (m), 1492 (m), 1482 (m), 1396 (m), 1298 (m), 1247 (s), 1220 (s), 1151 (s), 1105 (m), 1000 (m), 837 (vs), 759 (s), 683 (s), 664 (s), 563 (s), 536 (s), 505 (s) cm^{-1} .

UV (Toluol): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 451 (3.09), 344 (4.44) nm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Si}$ (278.12), ber. C 73.33; H 6.52; N 10.06; gef. C 73.23; H 6.75; N 9.83 %.

11.3.6 Synthese von (*E*)-1-Phenyl-2-(4-ethinylphenyl)diazen (**47**)^[137]



47

A) In 15 mL Toluol wurden 1.10 g (*E*)-1-Phenyl-2-(4-(3-hydroxy-3-methyl-1-butinyl)phenyl)diazen (**46**) (4.17 mmol) zusammen mit 1.75 g Natriumhydroxid (43.8 mmol) 3.5 h unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats i. Vak. entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde aus Pentan/Diethylether (3:1) umkristallisiert. Es wurden 288 mg (1.40 mmol, 33 %) eines

orangen Feststoffes erhalten.

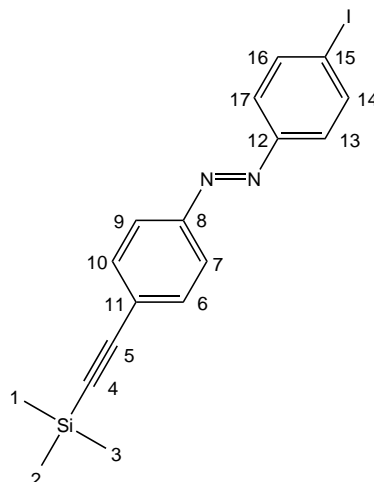
B) In 20 mL THF wurden 800 mg (*E*)-1-Phenyl-2-(4-((trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)-diazen (**49**) (2.88 mmol) vorgelegt. Nach Zugabe von 500 mg Kaliumhydroxid (8.93 mmol) wurde das Reaktionsgemisch 40 min bei 0 °C mit dem Ultraschallfinger behandelt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 100 mL Wasser gegeben und mit Diethylether extrahiert. Die org. Phase wurde mit Ammoniumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der erhaltene Feststoff mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Cyclohexan/ Dichlormethan, 3:1) gereinigt. Es wurden 397 mg (1.93 mmol, 67 %, Lit.^[137]: 96 %) eines orangen Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (200.1 MHz, CDCl₃): δ = 7.92 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 2 H, H-10, H-14), 7.88 (d, ³J = 8.6 Hz, 2 H, H-5, H-7), 7.63 (d, ³J = 8.6 Hz, H-4, H-8), 7.54-7.46 (m, H-11, H-12, H-13), 3.22 (s, 1 H, H-1) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 152.61 (C-9), 152.22 (C-6), 133.00 (C-4, C-8), 131.37 (C-12), 129.15 (C-11, C-13), 124.68 (C-3), 123.01 (C-10, C-14), 122.85 (C-5, C-7), 83.31 (C-2), 79.44 (C-1) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 206 (100) [M]⁺, 176 (7), 101 (43).

11.3.7 Synthese von (*E*)-1-(4-Iodphenyl)-2-(4-((trimethylsilyl)ethinyl)phenyl)diazen (**54**)

**54**

In 50 mL Aceton wurden 6.72 g 1-Iod-4-nitrobenzol (27.0 mmol) und 2.00 g Ammoniumchlorid (37.4 mmol) suspendiert. Nach Zugabe von 5.00 g Zinkstaub (76.5 mmol) wurde das Reaktionsgemisch auf $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Nach vorsichtiger Zugabe von 10 mL Wasser wurde das Reaktionsgemisch auf 150 mL Eiswasser gegeben und filtriert. Zum Filtrat wurde eine Lösung von 3.00 g Eisen(III)chlorid (18.5 mmol) in 10 mL Wasser gegeben und 5 min gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Es wurden 969 mg (4.16 mmol, 15 %) eines leicht grünen Feststoffes erhalten.^[140]

Nach AAV-1 wurden 885 mg des erhaltenen 1-Iod-4-nitrosobenzols (3.80 mmol) zu einer Lösung von 718 mg 4-((Trimethylsilyl)ethinyl)anilin (**50**) (3.80 mmol) in 40 mL Essigsäure gegeben und 16 h gerührt. Der erhaltene Feststoff wurde aus Ethanol umkristallisiert. Es wurden 1.00 g (2.48 mmol, 65 %) eines orangen Feststoffes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3): δ = 7.86 (d, 3J = 8.5 Hz, 2 H, H-14, H-16), 7.85 (d, 3J = 8.4 Hz, 2 H, H-7, H-9), 7.64 (d, 3J = 8.5 Hz, 2 H, H-13, H-17), 7.60 (d, 3J = 8.4 Hz, 2 H, H-6, H-10), 0.28 (s, 9 H, H-1, H-2, H-3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): δ = 152.02 (C-12), 151.81 (C-8), 138.52 (C-14, C-16), 132.95 (C-6, C-10), 126.26 (C-11), 124.62 (C-13, C-17), 122.99 (C-7, C-9), 104.66 (C-5), 98.12 (C-15), 97.51 (C-4), 0.00 (C-1, C-2, C-3) ppm.

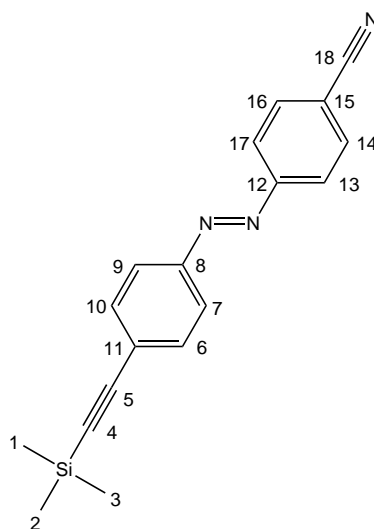
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 404 (89) $[M]^+$, 389 (16), 231 (24), 203 (53), 201 (25), 173 (100), 158 (55), 145 (24), 143 (29).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3082 (w), 2957 (m), 2898 (m), 2159 (m), 1593 (m), 1566 (m), 1491 (m), 1473 (m), 1393 (m), 1251 (s), 1225 (s), 1154 (m), 1100 (m), 1050 (m), 1002 (s), 834 (vs), 759 (s), 556 (s) cm^{-1} .

UV (Toluol): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 448 (3.23), 360 (4.53) nm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{IN}_2\text{Si}$ (404.02), ber. C 50.50; H 4.24; N 6.93; gef. C 49.68; H 3.89; N 6.71 %.

11.3.8 Synthese von (*E*)-4-((4-((Trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)diazenyl)benzonitril (**55**)



55

Nach AAV-1 wurde zu einer Lösung von 2.00 g 4-Aminobenzonitril (16.9 mmol) in 40 mL Dichlormethan eine Lösung von 20.8 g Oxon (33.9 mmol) in 150 mL Wasser gegeben und 2.5 h gerührt. Das erhaltene Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Dichlormethan) gereinigt. Es wurden 1.12 g (8.47 mmol, 50 %) eines gelben Feststoffes erhalten.

Zu einer Lösung von 945 mg 4-((Trimethylsilyl)ethynyl)anilin (**50**) (5.00 mmol) in 30 mL Essigsäure wurden 660 mg des erhaltenen 4-Nitrosobenzonitrils (5.00 mmol) gegeben und 3.5 h gerührt. Der erhaltene Feststoff wurde aus Ethanol umkristallisiert. Es wurden 987 mg (3.26 mmol, 65 %) eines orangen Feststoffes

erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3): δ = 7.98 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2 H, H-13, H-17), 7.90 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2 H, H-7, H-9), 7.81 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2 H, H-14, H-16), 7.62 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 2 H, H-6, H-10), 0.28 (s, 9 H, H-1, H-2, H-3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): δ = 154.49 (C-12), 151.60 (C-8), 133.25 (C-14, C-16), 132.93 (C-6, C-10), 127.15 (C-11), 123.43 (C-13, C-17), 123.25 (C-7, C-9), 118.40 (C-18), 114.23 (C-15), 104.35 (C-5), 98.19 (C-4), -0.13 (C-1, C-2, C-3) ppm.

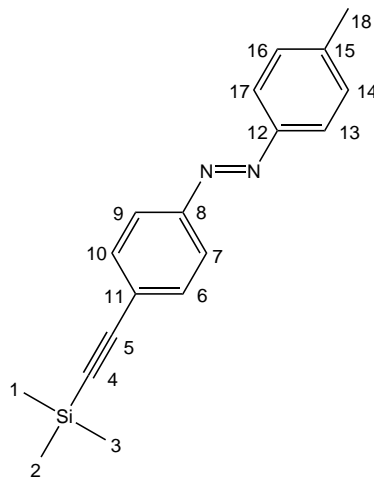
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 303 (67) $[\text{M}]^+$, 288 (19), 260 (9), 201 (11), 173 (100), 158 (65), 145 (15), 143 (28), 102 (33).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3095 (w), 3050 (w), 2959 (m), 2906 (w), 2228 (m), 2158 (m), 1594 (m), 1489 (m), 1449 (m), 1407 (m), 1250 (s), 1227 (s), 1152 (m), 1135 (m), 1101 (m), 1007 (m), 834 (vs), 756 (s), 637 (s), 564 (s), 473 (s) cm^{-1} .

UV (Toluol): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 457 (3.19), 360 (4.52) nm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{Si}$ (303.12), ber. C 71.25; H 5.65; N 13.85; gef. C 71.04; H 5.72; N 14.16 %.

11.3.9 Synthese von (*E*)-1-(4-Methylphenyl)-2-(4-((trimethylsilyl)ethinyl)phenyl)diazen (**56**)

**56**

Nach AAV-1 wurde zu einer Lösung von 2.14 g *p*-Toluidin (20.0 mmol) in 60 mL Dichlormethan eine Lösung von 24.6 g Oxon (40.0 mmol) in 120 mL Wasser gegeben und 30 min gerührt. Es wurden 696 mg (5.75 mmol, 29 %) eines grünen Feststoffes erhalten.

Zu einer Lösung von 945 mg 4-((Trimethylsilyl)ethinyl)anilin (**50**) (5.00 mmol) in 40 mL Essigsäure wurden 605 mg des erhaltenen 1-Methyl-4-nitrosobenzols (5.00 mmol) gegeben und 36 h gerührt. Der erhaltene Feststoff wurde aus Ethanol umkristallisiert. Es wurden 332 mg (1.14 mmol, 23 %) eines orangen Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 7.84 (d, ³J = 8.5 Hz, 2 H, H-7, H-9), 7.82 (d, ³J = 8.6 Hz, 2 H, H-13, H-17), 7.59 (d, ³J = 8.3 Hz, 2 H, H-6, H-10), 7.31 (d, ³J = 8.6 Hz, 2 H, H-14, H-16), 2.43 (s, 3 H, H-18), 0.27 (s, 9 H, H-1, H-2, H-3) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 152.10 (C-8), 150.86 (C-12), 142.00 (C-15), 132.86 (C-6, C-10), 129.87 (C-14, C-16), 125.50 (C-11), 123.05 (C-13, C-17), 122.73 (C-7, C-9), 104.80 (C-5), 96.89 (C-4), 21.61 (C-18), 0.00 (C-1, C-2, C-3) ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 292 (100) [M]⁺, 277 (17), 173 (84), 158 (49), 143 (24), 119 (40).

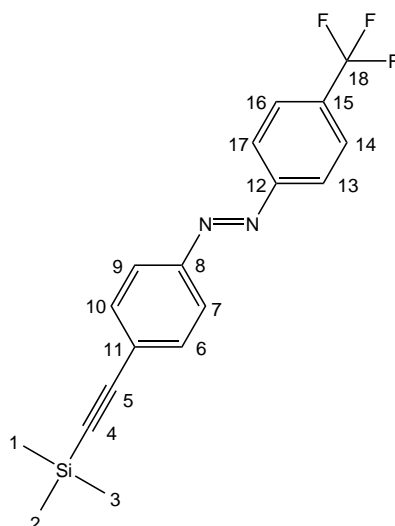
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3034 (w), 2957 (m), 2900 (w), 2151 (m), 1602 (m), 1491 (m), 1409 (m),

1247 (s), 1225 (m), 1156 (m), 1107 (m), 1011 (m), 839 (vs), 760 (s), 644 (s), 556 (s), 504 (s) cm^{-1} .

UV (Toluol): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 447 (3.30), 355 (4.60) nm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Si}$ (292.14), ber. C 73.92; H 6.89; N 9.58; gef. C 74.10; H 6.98; N 9.79 %.

11.3.10 Synthese von (*E*)-1-(4-(Trifluormethyl)phenyl)-2-(4-((trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)diazen (**57**)



57

Nach AAV-1 wurde zu einer Lösung von 3.22 g 4-(Trifluormethyl)anilin (20.0 mmol) in 40 mL Dichlormethan eine Lösung von 24.6 g Oxon (40.0 mmol) in 150 mL Wasser gegeben und 1.5 h gerührt.

Das erhaltene Rohprodukt wurde zu einer Lösung von 2.60 g 4-((Trimethylsilyl)ethynyl)anilin (**50**) (13.7 mmol) in 40 mL Essigsäure gegeben und 2 h gerührt. Der erhaltene Feststoff wurde aus Ethanol umkristallisiert. Es wurden 2.24 g (6.48 mmol, 32 % über zwei Stufen) eines orangen Feststoffes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3): δ = 7.99 (d, 3J = 8.7 Hz, 2 H, H-13, H-17), 7.89 (d, 3J = 8.7 Hz, 2 H, H-7, H-9), 7.78 (d, 3J = 8.7 Hz, 2 H, H-14, H-16), 7.62 (d, 3J = 8.7 Hz, 2 H, H-6, H-10), 0.28 (s, 9 H, H-1, H-2, H-3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): δ = 154.37 (C-12), 151.62 (C-8), 132.90 (C-6, C-10),

132.30 (C-15), 126.68 (C-11), 126.36 (C-14, C-16), 124.98 (C-18), 123.11 (C-7, C-9, C-13, C-17), 104.43 (C-5), 97.79 (C-4), -0.09 (C-1, C-2, C-3) ppm.

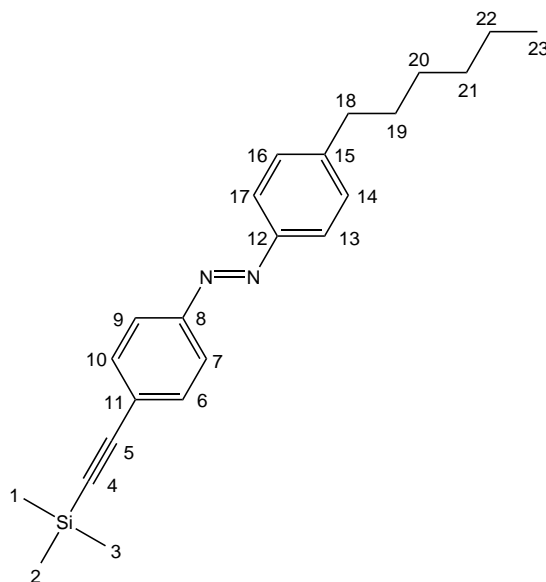
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 346 (70) $[M]^+$, 331 (17), 201 (19), 173 (100), 158 (32), 145 (41), 143 (15), 126 (11).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3056 (w), 2965 (m), 2904 (m), 2162 (m), 1594 (m), 1490 (m), 1409 (m), 1317 (s), 1255 (s), 1223 (s), 1165 (s), 1128 (s), 1102 (s), 1063 (s), 1011 (s), 837 (vs), 763 (s), 674 (s), 601 (s), 553 (s) cm^{-1} .

UV (Toluol): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 453 (3.14), 346 (4.49) nm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{F}_3\text{N}_2\text{Si}$ (346.11), ber. C 62.41; H 4.95; N 8.09; gef. C 62.82; H 5.20; N 8.10 %.

11.3.11 Synthese von (*E*)-1-(4-Hexylphenyl)-2-(4-((trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)diazen (**58**)



58

Nach AAV-1 wurde zu einer Lösung von 3.00 g 4-((Trimethylsilyl)ethynyl)anilin (**50**) (15.9 mmol) in 60 mL Dichlormethan eine Lösung von 19.5 g Oxon (31.7 mmol) in 160 mL Wasser gegeben und 5 h gerührt. Das erhaltene Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Cyclohexan/Dichlormethan, 3:1) gereinigt. Es wurden 1.01 g (4.94 mmol, 31 %) eines grünen Feststoffes erhalten.

Zu einer Lösung von 220 mg 4-Hexylanilin (90 %, 1.12 mmol) in 20 mL Essigsäure wurden 227 mg des erhaltenen 4-((Trimethylsilyl)ethinyl)-1-nitrosobenzols (**61**) (1.12 mmol) gegeben und 16 h gerührt. Der erhaltene Feststoff wurde mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Cyclohexan/Dichlormethan, 5:1) gereinigt. Es wurden 227 mg (0.627 mmol, 56 %) eines orangen Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 7.84 (d, ³J = 8.3 Hz, 2 H, H-7, H-9), 7.83 (d, ³J = 8.3 Hz, 2 H, H-13, H-17), 7.59 (d, ³J = 8.3 Hz, 2 H, H-6, H-10), 7.31 (d, ³J = 8.2 Hz, 2 H, H-14, H-16), 2.68 (t, ³J = 7.7 Hz, 2 H, H-18), 1.65 (quint., ³J = 7.5 Hz, 2 H, H-19), 1.39-1.33 (m, 2 H, H-20), 1.33-1.26 (m, 4 H, H-21, H-22), 0.89 (t, ³J = 7.0 Hz, 3 H, H-23), 0.27 (s, 9 H, H-1, H-2, H-3) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 152.14 (C-8), 151.03 (C-12), 147.04 (C-15), 132.85 (C-6, C-10), 129.22 (C-14, C-16), 125.48 (C-11), 123.05 (C-13, C-17), 122.72 (C-7, C-9), 104.81 (C-5), 96.87 (C-4), 36.01 (C-18), 31.77 (C-21), 31.30 (C-19), 29.02 (C-20), 22.67 (C-22), 14.15 (C-23), 0.00 (C-1, C-2, C-3) ppm.

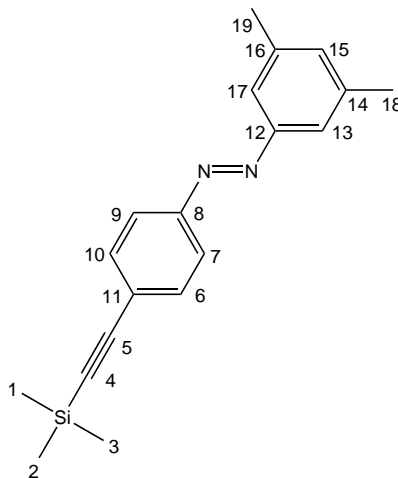
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 362 (60) [M]⁺, 350 (34), 173 (37), 161 (100), 105 (9).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3024 (w), 2958 (m), 2921 (s), 2852 (m), 2150 (s), 1601 (m), 1490 (m), 1447 (m), 1411 (m), 1245 (s), 1221 (s), 1155 (m), 1008 (m), 835 (vs), 753 (s), 645 (s), 571 (s), 506 (s) cm⁻¹.

UV (Toluol): λ_{max} (lg ε) = 449 (3.26), 355 (4.57) nm.

Elementaranalyse: C₂₃H₃₀N₂Si (362.22), ber. C 76.19; H 8.34; N 7.73; gef. C 76.52; H 8.85; N 7.87 %.

11.3.12 Synthese von (*E*)-1-(3,5-Dimethylphenyl)-2-(4-((trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)diazen (**58**)



59

In 10 mL Aceton wurden 1.61 g 1,3-Dimethyl-5-nitrobenzol (10.7 mmol) und 790 mg Ammoniumchlorid (14.7 mmol) suspendiert. Nach Zugabe von 1.98 g Zinkstaub (30.3 mmol) wurde das Reaktionsgemisch auf $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Nach vorsichtiger Zugabe von 10 mL Wasser wurde das Reaktionsgemisch auf 100 mL Eiswasser gegeben und filtriert. Zum Filtrat wurde eine Lösung von 1.19 g Eisen(III)chlorid (7.34 mmol) in 4 mL Wasser gegeben und 5 min gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Es wurden 400 mg (2.96 mmol, 28 %) eines gelben Feststoffes erhalten.^[140]

Nach AAV-1 wurden 351 mg des erhaltenen 1,3-Dimethyl-5-nitrosobenzols (2.60 mmol) zu einer Lösung von 491 mg 4-((Trimethylsilyl)ethynyl)anilin (**50**) (2.60 mmol) in 20 mL Essigsäure gegeben und 14 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Cyclohexan/Dichlormethan, 3:1) gereinigt. Es wurden 325 mg (1.06 mmol, 41 %) eines orangen Öls erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3): δ = 7.84 (d, 3J = 8.7 Hz, 2 H, H-7, H-9), 7.59 (d, 3J = 8.7 Hz, 2 H, H-6, H-10), 7.53 (s, 2 H, H-13, H-17), 7.13 (s, 1 H, H-15), 2.41 (s, 6 H, H-18, H-19), 0.27 (s, 9 H, H-1, H-2, H-3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): δ = 152.87 (C-12), 152.02 (C-8), 138.82 (C-14, C-16), 133.01 (C-15), 132.80 (C-6, C-10), 125.55 (C-11), 122.68 (C-7, C-9), 120.75 (C-13, C-17), 104.70 (C-5), 96.90 (C-4), 21.26 (C-18, C-19), -0.07 (C-1, C-2, C-3) ppm.

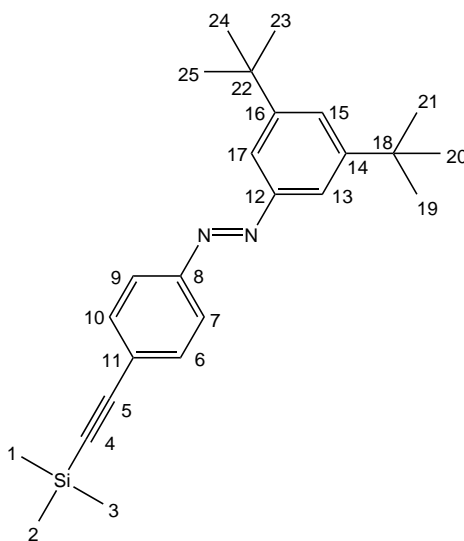
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 306 (96) $[M]^+$, 291 (10), 263 (9), 201 (11), 173 (77), 158 (29), 143 (12), 133 (14), 105 (100).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3041 (w), 3009 (w), 2954 (m), 2919 (m), 2858 (w), 2159 (m), 1611 (m), 1492 (m), 1442 (m), 1401 (m), 1246 (s), 1148 (m), 838 (vs), 760 (s), 679 (s), 531 (s) cm^{-1} .

UV (Toluol): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 450 (3.19), 346 (4.53) nm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Si}$ (306.16), ber. C 74.46; H 7.24; N 9.14; gef. C 74.24; H 7.78; N 9.19 %.

11.3.13 Synthese von (*E*)-1-(3,5-Di-*tert*-butylphenyl)-2-(4-((trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)diazen (**60**)



60

Nach AAV-1 wurde zu einer Lösung von 3.00 g 4-((Trimethylsilyl)ethynyl)anilin (**50**) (15.9 mmol) in 60 mL Dichlormethan eine Lösung von 19.5 g Oxon (31.7 mmol) in 160 mL Wasser gegeben und 5 h gerührt. Das erhaltene Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Cyclohexan/Dichlormethan, 3:1) gereinigt. Es wurden 1.01 g (4.94 mmol, 31 %) eines grünen Feststoffes erhalten.

Zu einer Lösung von 349 mg 3,5-Di-*tert*-butylanilin (1.70 mmol) in 20 mL Essigsäure wurden 345 mg des erhaltenen 4-((Trimethylsilyl)ethynyl)-1-nitrosobenzols (**61**)

(1.70 mmol) gegeben und 16 h gerührt. Der erhaltene Feststoff wurde aus Ethanol umkristallisiert. Es wurden 406 mg (1.04 mmol, 61 %) eines orangen Feststoffes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3): δ = 7.86 (d, 3J = 8.6 Hz, 2 H, H-7, H-9), 7.78 (d, 4J = 1.8 Hz, 2 H, H-13, H-17), 7.61 (d, 3J = 8.6 Hz, 2 H, H-6, H-10), 7.58 (d, 4J = 1.8 Hz, 1 H, H-15), 1.40 (s, 18 H, H-19, H-20, H-21, H-23, H-24, H-25), 0.28 (s, 9 H, H-1, H-2, H-3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): δ = 152.59 (C-12), 152.16 (C-8), 151.89 (C-14, C-16), 132.79 (C-6, C-10), 125.65 (C-15), 125.35 (C-11), 122.66 (C-7, C-9), 117.43 (C-13, C-17), 104.76 (C-5), 96.77 (C-4), 35.13 (C-18, C-22), 31.46 (C-19, C-20, C-21, C-23, C-24, C-25), -0.04 (C-1, C-2, C-3) ppm.

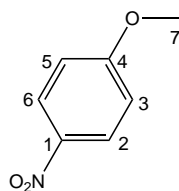
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 390 (61) $[\text{M}]^+$, 375 (8), 347 (7), 189 (100), 180 (19), 173 (47), 158 (27), 143 (10), 133 (22).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3076 (w), 2961 (m), 2900 (m), 2868 (m), 2157 (m), 1604 (m), 1476 (m), 1458 (m), 1363 (m), 1250 (s), 1221 (m), 1170 (m), 839 (vs), 759 (s), 697 (s), 538 (s) cm^{-1} .

UV (Toluol): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 348 (4.52) nm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{Si}$ (390.25), ber. C 76.87; H 8.77; N 7.17; gef. C 76.50; H 9.13; N 7.20 %.

11.3.14 Synthese von 1-Methoxy-4-nitrobenzol (**67**)^[141]



67

In 20.0 mL Methanol (494 mmol) wurden 3.00 g Kaliumhydroxid (53.6 mmol) vorgelegt. Bei 0 °C wurden 7.00 g 1-Fluor-4-nitrobenzol (**66**) (49.6 mmol) zugegeben

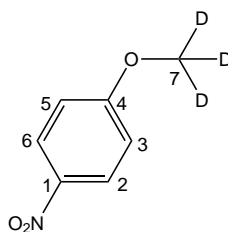
und das Reaktionsgemisch wurde 10 min bei 0 °C, 30 min bei Raumtemperatur und 2 h bei 40 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der entstandene Niederschlag abfiltriert. Es wurden 7.15 g (46.7 mmol, 93 %, Lit.^[141]: 93 %) farblose Kristalle erhalten.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 8.21 (d, ³J = 9.3 Hz, 2 H, H-2, H-6), 6.96 (d, ³J = 9.3 Hz, 2 H, H-3, H-5), 3.91 (s, 3 H, H-7) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 164.61 (C-4), 141.60 (C-1), 125.94 (C-2, C-6), 114.04 (C-3, C-5), 55.99 (C-7) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 153 (100) [M]⁺, 123 (22).

11.3.15 Synthese von 1-([D₃]-Methoxy)-4-nitrobenzol (**68**)^[141]



68

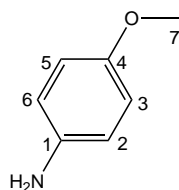
In 5.00 mL deuteriertem Methanol (113 mmol) wurden 1.50 g Kaliumhydroxid (26.8 mmol) vorgelegt. Bei 0 °C wurden 3.50 g 1-Fluor-4-nitrobenzol (**66**) (24.8 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde 15 min bei Raumtemperatur und 1.5 h bei 40 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der entstandene Niederschlag abfiltriert. Es wurden 3.86 g (24.8 mmol, quantitativ, Lit.^[141]: 93 %) farblose Kristalle erhalten.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 8.21 (d, ³J = 9.2 Hz, 2 H, H-2, H-6), 6.96 (d, ³J = 9.2 Hz, 2 H, H-3, H-5) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 164.62 (C-4), 141.58 (C-1), 125.95 (C-2, C-6), 114.03 (C-3, C-5), 55.01 (C-7) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 156 (100) [M]⁺, 140 (6), 126 (71), 110 (14), 98 (24).

11.3.16 Synthese von 4-Methoxyanilin (**62**)^[142]

**62**

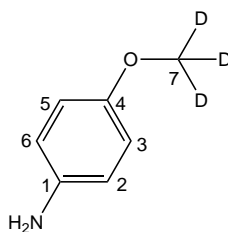
Unter Stickstoffatmosphäre wurden 1.57 g Kupfer(II)acetylacetonat (6.00 mmol) in 100 mL Ethanol vorgelegt. Nach Zugabe von 3.42 g Natriumborhydrid (90.4 mmol) und 4.59 g 1-Methoxy-4-nitrobenzol (**67**) (30.0 mmol) erhitzte sich das Reaktionsgemisch von selbst zum Sieden. Nach 2 h Rühren wurde der Feststoff abfiltriert und das Filtrat auf 100 mL Wasser gegeben. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde aus Cyclohexan/Diethylether (1:1) umkristallisiert. Es wurden 2.68 g (21.8 mmol, 73 %, Lit.^[142]: 90 %) farblose Nadeln erhalten.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 6.74 (d, 3J = 8.9 Hz, 2 H, H-3, H-5), 6.65 (d, 3J = 8.9 Hz, 2 H, H-2, H-6), 3.74 (s, 3 H, H-7), 3.13 (s, 2 H, NH₂) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 152.88 (C-4), 139.90 (C-1), 116.49 (C-2, C-6), 114.86 (C-3, C-5), 55.79 (C-7) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 123 (**67**) [M]⁺, 108 (100).

11.3.17 Synthese von 4-([D₃]-Methoxy)anilin (**63**)^[142]

**63**

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 1.05 g Kupfer(II)acetylacetonat (4.00 mmol) in 120 mL Ethanol vorgelegt. Nach Zugabe von 2.28 g Natriumborhydrid (60.3 mmol)

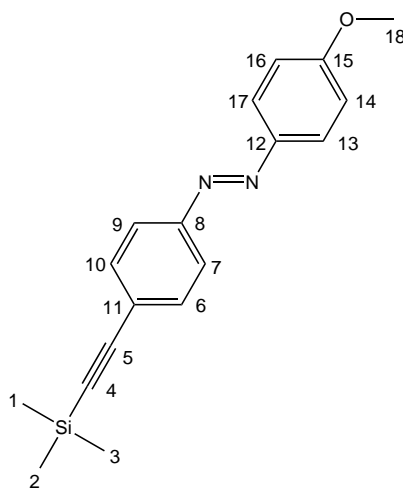
und 3.12 g 1-([D₃]-Methoxy)-4-nitrobenzol (**68**) (20.0 mmol) erhitzte sich das Reaktionsgemisch von selbst zum Sieden. Nach 1 h Rühren wurde der Feststoff abfiltriert und das Filtrat auf 100 mL Wasser gegeben. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde aus Cyclohexan/Diethylether (1:1) umkristallisiert. Es wurden 1.32 g (10.5 mmol, 52 %, Lit.^[142]: 90 %) farblose Nadeln erhalten.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 6.74 (d, ³J = 8.8 Hz, 2 H, H-3, H-5), 6.64 (d, ³J = 8.8 Hz, 2 H, H-2, H-6), 3.19 (s, 2 H, NH₂) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 152.88 (C-4), 139.80 (C-1), 116.51 (C-2, C-6), 114.81 (C-3, C-5), 55.03 (C-7) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 126 (90) [M]⁺, 108 (100), 105 (43).

11.3.18 Synthese von (*E*)-1-(4-Methoxyphenyl)-2-(4-((trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)diazen (**64**)



64

Nach AAV-1 wurde zu einer Lösung von 3.00 g 4-((Trimethylsilyl)ethynyl)anilin (**50**) (15.9 mmol) in 60 mL Dichlormethan eine Lösung von 19.5 g Oxon (31.7 mmol) in 160 mL Wasser gegeben und 5 h gerührt. Das erhaltene Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Cyclohexan/Dichlormethan, 3:1) gereinigt. Es wurden 1.01 g (4.94 mmol, 31 %) eines grünen Feststoffes erhalten.

Zu einer Lösung von 522 mg 4-Methoxyanilin (**62**) (4.24 mmol) in 40 mL Essigsäure wurden 860 mg des erhaltenen 4-((Trimethylsilyl)ethinyl)-1-nitrosobenzols (**61**) (4.24 mmol) gegeben und 16 h gerührt. Der erhaltene Feststoff wurde aus Ethanol umkristallisiert. Es wurden 342 mg (1.11 mmol, 26 %) eines orangen Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 7.92 (d, ³J = 9.0 Hz, 2 H, H-13, H-17), 7.82 (d, ³J = 8.6 Hz, 2 H, H-7, H-9), 7.58 (d, ³J = 8.6 Hz, 2 H, H-6, H-10), 7.01 (d, ³J = 9.0 Hz, 2 H, H-14, H-16), 3.89 (s, 3 H, H-18), 0.27 (s, 9 H, H-1, H-2, H-3) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 162.33 (C-15), 152.09 (C-8), 147.06 (C-12), 132.78 (C-6, C-10), 125.04 (C-11), 124.93 (C-13, C-17), 122.50 (C-7, C-9), 114.29 (C-14, C-16), 104.81 (C-5), 96.62 (C-4), 55.61 (C-18), -0.06 (C-1, C-2, C-3) ppm.

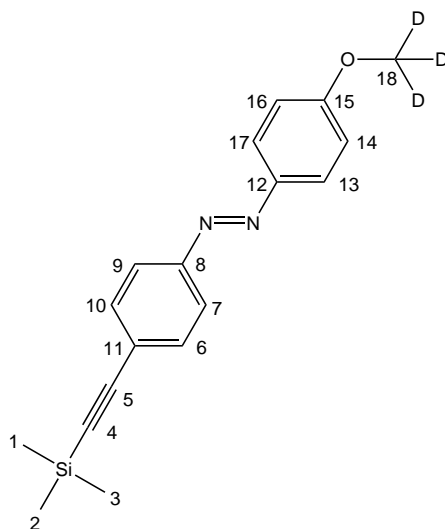
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 308 (74) [M]⁺, 293 (9), 173 (26), 158 (29), 143 (16), 135 (54), 107 (100).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3076 (w), 2995 (m), 2955 (m), 2897 (m), 2838 (m), 2156 (m), 1599 (m), 1582 (m), 1497 (m), 1461 (m), 1439 (m), 1414 (m), 1323 (m), 1298 (m), 1244 (s), 1178 (m), 1151 (m), 1140 (m), 1106 (m), 1031 (s), 1010 (m), 835 (vs), 756 (s), 560 (s) cm⁻¹.

UV (Toluol): λ_{max} (lg ε) = 365 (4.67) nm.

Elementaranalyse: C₁₈H₂₀N₂OSi (308.13), ber. C 70.09; H 6.54; N 9.08; gef. C 70.35; H 6.75; N 9.07 %.

11.3.19 Synthese von (*E*)-1-(4-([D₃]-Methoxy)-phenyl)-2-(4-((trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)diazen (**65**)

**65**

Nach AAV-1 wurde zu einer Lösung von 3.00 g 4-((Trimethylsilyl)ethynyl)anilin (**50**) (15.9 mmol) in 60 mL Dichlormethan eine Lösung von 19.5 g Oxon (31.7 mmol) in 160 mL Wasser gegeben und 5 h gerührt. Das erhaltene Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Cyclohexan/Dichlormethan, 3:1) gereinigt. Es wurden 1.01 g (4.94 mmol, 31 %) eines grünen Feststoffes erhalten.

Zu einer Lösung von 610 mg 4-([D₃]-Methoxy)anilin (**63**) (4.93 mmol) in 40 mL Essigsäure wurden 1.00 g des erhaltenen 4-((Trimethylsilyl)ethynyl)-1-nitrosobenzols (**61**) (4.93 mmol) gegeben und 16 h gerührt. Der erhaltene Feststoff wurde aus Ethanol umkristallisiert. Es wurden 690 mg (2.22 mmol, 45 %) eines orangen Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 7.91 (d, ³J = 9.0 Hz, 2 H, H-13, H-17), 7.82 (d, ³J = 8.6 Hz, 2 H, H-7, H-9), 7.58 (d, ³J = 8.6 Hz, 2 H, H-6, H-10), 7.01 (d, ³J = 9.0 Hz, 2 H, H-14, H-16), 0.27 (s, 9 H, H-1, H-2, H-3) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 162.39 (C-15), 152.15 (C-8), 147.10 (C-12), 132.84 (C-6, C-10), 125.09 (C-11), 124.99 (C-13, C-17), 122.55 (C-7, C-9), 114.33 (C-14, C-16), 104.87 (C-5), 96.67 (C-4), 54.86 (C-18), 0.00 (C-1, C-2, C-3) ppm.

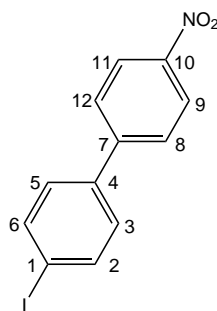
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 311 (69) [M]⁺, 296 (8), 173 (27), 158 (27), 143 (16), 138 (61), 110 (100).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3073 (w), 3054 (w), 2955 (m), 2897 (m), 2250 (m), 2155 (m), 2071 (m), 1597 (m), 1580 (m), 1491 (m), 1414 (m), 1322 (m), 1298 (m), 1249 (s), 1153 (m), 1142 (m), 1103 (s), 992 (m), 954 (m), 836 (vs), 758 (s), 560 (s) cm^{-1} .

UV (Toluol): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 367 (4.61) nm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{D}_3\text{N}_2\text{OSi}$ (311.15), ber. C 69.41; H 7.44; N 8.99; gef. C 69.69; H 6.65; N 9.11 %.

11.3.20 Synthese von 4-Iod-4'-nitrobiphenyl (**70**)^[143]



70

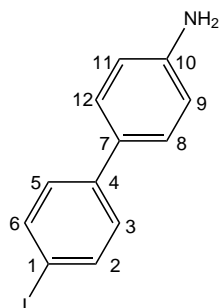
Ein festes Gemisch von 15.0 g Biphenyl (**69**) (97.4 mmol) und 7.50 g Iod (29.6 mmol) wurde auf 100 °C erhitzt. Innerhalb 1 h wurden 38 mL einer 65 %igen Salpetersäure (0.55 mol) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei 100 °C gerührt und nach Abkühlen der Lösung auf 100 mL Wasser gegeben. Der entstandene Feststoff wurde mit Wasser gewaschen und dreimal mit je 30 mL Ethanol erhitzt und die heiße Lösung abdekantiert. Der Feststoff wurde aus Toluol umkristallisiert. Es wurden 9.44 g (29.0 mmol, 30 % bezogen auf Biphenyl, Lit.^[143]: 30 %) gelbe, nadelförmige Kristalle erhalten.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl_3): δ = 8.30 (d, 3J = 8.9 Hz, 2 H, H-9, H-11), 7.84 (d, 3J = 8.5 Hz, 2 H, H-2, H-6), 7.70 (d, 3J = 8.9 Hz, 2 H, H-8, H-12), 7.36 (d, 3J = 8.5 Hz, 2 H, H-3, H-5) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl_3): δ = 147.33 (C-7/10), 146.47 (C-7/10), 138.33 (C-2, C-6), 138.26 (C-4), 129.09 (C-3, C-5), 127.62 (C-8, C-12), 124.27 (C-9, C-11), 95.20 (C-1) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 325 (100) $[M]^+$, 295 (9), 152 (44).

11.3.21 Synthese von 4-Amino-4'-iodbiphenyl (**71**)^[145]



71

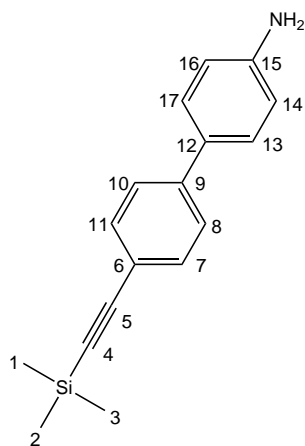
Unter Stickstoffatmosphäre wurden 4.25 g 4-Iod-4'-nitrobiphenyl (**70**) (13.1 mmol) in 120 mL Ethanol vorgelegt. Nach Zugabe von 20.65 g Zinn(II)chlorid Dihydrat (91.54 mmol) wurde das Reaktionsgemisch 3 h unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 600 mL Eiswasser gegeben und durch Zugabe einer 5 %igen Natriumhydrogencarbonat-Lösung auf einen pH-Wert von 9 gebracht. Nach 30 min Rühren wurde mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit Natriumchlorid-Lösung und Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der erhaltene Feststoff aus Toluol umkristallisiert. Es wurden 2.17 g (7.36 mmol, 56 %, Lit.^[239]: 70 %) eines farblosen Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 7.69 (d, 3J = 8.4 Hz, 2 H, H-2, H-6), 7.36 (d, 3J = 8.5 Hz, 2 H, H-8, H-12), 7.26 (d, 3J = 8.4 Hz, 2 H, H-3, H-5), 6.73 (d, 3J = 8.5 Hz, 2 H, H-9, H-11), 3.74 (s, 2 H, NH₂) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 146.24 (C-10), 140.65 (C-4), 137.67 (C-2, C-6), 130.20 (C-7), 128.25 (C-3, C-5), 127.79 (C-8, C-12), 115.38 (C-9, C-11), 91.53 (C-1) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 295 (100) $[M]^+$, 246 (4), 167 (22), 139 (7), 147 (9), 110 (16).

11.3.22 Synthese von 4-Amino-4'-((trimethylsilyl)ethynyl)biphenyl (**72**)^[146]

**72**

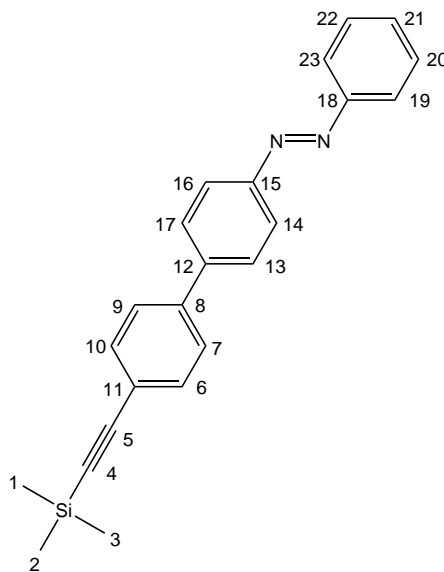
Unter Stickstoffatmosphäre wurden 2.00 g 4-Amino-4'-iodbiphenyl (**71**) (6.78 mmol) in 60 mL Triethylamin vorgelegt. Nach Zugabe von 98.0 mg Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid (0.140 mmol), 27.0 mg Kupfer(I)iodid (0.140 mmol) und 0.99 mL Trimethylsilylacetylen (**48**) (7.00 mmol) wurde das Reaktionsgemisch 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde i. Vak. entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde mit Diethylether aufgenommen und mit Wasser extrahiert. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Dichlormethan) gereinigt. Es wurden 1.39 g (5.26 mmol, 78 %, Lit.^[146]: 85 %) eines farblosen Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 7.50-7.45 (m, 4 H, H-7, H-8, H-10, H-11), 7.42 (d, ³J = 8.3 Hz, 2 H, H-17, H-13), 6.74 (d, ³J = 7.7 Hz, 2 H, H-16, H-14), 3.46 (s, 2 H, NH₂), 0.26 (s, 9 H, H-1, H-2, H-3) ppm.

¹³C-NMR (150.9 MHz, CDCl₃): δ = 145.50 (C-15), 140.99 (C-9), 132.29 (C-7, C-11), 130.80 (C-12), 127.81 (C-13, C-17), 125.96 (C-8, C-10), 120.80 (C-6), 115.66 (C-14, C-16), 105.25 (C-5), 94.29 (C-4), 0.00 (C-1, C-2, C-3) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 265 (100) [M]⁺, 250 (93), 220 (7), 125 (30).

11.3.23 Synthese von (*E*)-1-Phenyl-2-(4-(4-((trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)phenyl)diazen (73)



73

Zu einer Lösung von 700 mg 4-Amino-4'-((trimethylsilyl)ethynyl)biphenyl (**72**) (2.64 mmol) in 40 mL Essigsäure wurden 282 mg Nitrosobenzol (**43**) (2.64 mmol) gegeben und 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Der erhaltene Niederschlag wurde abfiltriert und aus Ethanol umkristallisiert. Es wurden 567 mg (1.60 mmol, 61 %) eines orangen Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 8.00 (d, ³J = 8.6 Hz, 2 H, H-14, H-16), 7.94 (d, ³J = 8.2 Hz, 2 H, H-19, H-23), 7.74 (d, ³J = 8.6 Hz, 2 H, H-13, H-17), 7.61 (d, ³J = 8.5 Hz, 2 H, H-7, H-9), 7.56 (d, ³J = 8.5 Hz, 2 H, H-6, H-10), 7.55-7.46 (m, 3 H, H-20, H-21, H-22), 0.28 (s, 9 H, H-1, H-2, H-3) ppm.

¹³C-NMR (150.9 MHz, CDCl₃): δ = 152.73 (C-18), 151.94 (C-15), 142.74 (C-12), 140.08 (C-8), 132.51 (C-6, C-10), 131.07 (C-21), 129.12 (C-20, C-22), 127.67 (C-13, C-17), 126.92 (C-7, C-9), 123.45 (C-14, C-16), 122.90 (C-19, C-23), 122.69 (C-11), 104.81 (C-5), 95.44 (C-4), -0.01 (C-1, C-2, C-3) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 354 (77) [M]⁺, 339 (9), 249 (100), 234 (41), 169 (6), 117 (8), 105 (14).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3064 (w), 3040 (w), 2956 (m), 2897 (w), 2153 (m), 1594 (m), 1487 (m),

1399 (m), 1245 (s), 1196 (m), 1154 (m), 1071 (m), 1018 (m), 1002 (m), 825 (vs), 757 (s), 687 (s), 542 (s) cm^{-1} .

UV (Toluol): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 355 (4.63) nm.

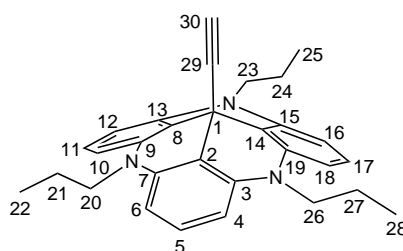
Elementaranalyse: $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Si}$ (354.16), ber. C 77.92; H 6.25; N 7.90; gef. C 77.88; H 6.64; N 8.11 %.

11.4 Synthese der 12c-funktionalisierten TATA-Plattformen

11.4.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV-2) zur Synthese von azobenzolsubstituierten Triazatriangulenen

Unter Stickstoffatmosphäre wurde das jeweilige trimethylsilylethynylsubstituierte Azobenzol (1 Äquiv.) in 20 bis 40 mL THF vorgelegt. Bei 0 °C wurde frisch gemörseretes Kaliumhydroxid (im Überschuss) zugegeben und das Reaktionsgemisch 20 bis 60 min mit einem Ultraschallfinger behandelt. Nach Zugabe von 4,8,12-Tri-*n*-propyl-4,8,12-triazatrianguleniumentetrafluorborat (**4b**) (1 Äquiv.) oder 4,8,12-Tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatrianguleniumentetrafluorborat (**4d**) (1 Äquiv.) wurde das Reaktionsgemisch für weitere 1.5 bis 5 h bei 0 °C mit dem Ultraschallfinger behandelt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 100 mL Wasser gegeben, die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde mit Dichlormethan aufgenommen und über basisches Aluminiumoxid filtriert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der erhaltene orange Feststoff aus Ethanol oder Diethylether umkristallisiert.

11.4.2 Synthese von 12c-Ethynyl-4,8,12-tri-*n*-propyl-4,8,12-triazatriangulen (**76b**)



76b

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 200 mg Natrium (8.70 mmol) in 50 mL Anisol suspendiert und auf 110 °C erhitzt. Acetylen wurde für 2 h eingeleitet, bis eine weiße Suspension entstanden war. Nach Zugabe von 300 mg 4,8,12-Tri-*n*-propyl-4,8,12-triazatrianguleniumentetrafluorborat (**4b**) (0.606 mmol) wurde für weitere 4 h Acetylen eingeleitet. Nach 14 h Rühren bei 110 °C wurde die Reaktionsmischung vorsichtig

auf 100 mL Eiswasser gegeben. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde aus Diethylether umkristallisiert. Es wurden 110 mg (0.254 mmol, 42 %) eines leicht rosa Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 7.19 (t, ³J = 8.2 Hz, 3 H, H-5, H-11, H-17), 6.52 (d, ³J = 8.3 Hz, 6 H, H-4, H-6, H-10, H-12, H-16, H-18), 3.86 (t, ³J = 8.0 Hz, 6 H, H-20, H-23, H-26), 2.32 (s, 1 H, H-30), 1.84 (sext., ³J = 7.9 Hz, 6 H, H-21, H-24, H-27), 1.05 (t, ³J = 7.4 Hz, 9 H, H-22, H-25, H-28) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 140.35 (C-3, C-7, C-9, C-13, C-15, C-19), 128.47 (C-5, C-11, C-17), 109.45 (C-2, C-8, C-14), 104.94 (C-4, C-6, C-10, C-12, C-16, C-18), 87.55 (C-29), 71.82 (C-30), 48.18 (C-20, C-23, C-26), 27.31 (C-1), 19.01 (C-21, C-24, C-27), 11.15 (C-22, C-25, C-28) ppm.

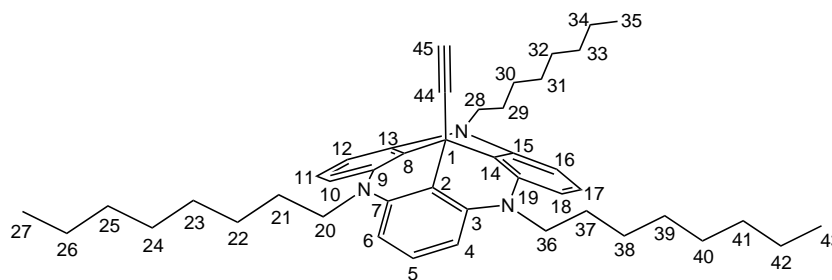
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 433 (33) [M]⁺, 408 (100), 390 (17), 365 (13), 293 (20), 280 (19).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3292 (m), 3098 (w), 3028 (w), 2963 (m), 2911 (m), 2874 (m), 1609 (s), 1576 (s), 1478 (s), 1454 (s), 1388 (s), 1362 (s), 1270 (s), 1226 (s), 1164 (m), 1145 (s), 1100 (m), 975 (m), 919 (m), 888 (m), 764 (s), 709 (s), 656 (s), 637 (m) cm⁻¹.

UV (Toluol): λ_{\max} (lg ϵ) = 330 (4.03), 296 (4.56) nm.

Elementaranalyse: C₃₀H₃₁N₃ (433.25), ber. C 83.10; H 7.21; N 9.69; gef. C 82.68; H 7.39; N 9.60 %.

11.4.3 Synthese von 12c-Ethynyl-4,8,12-tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen (76d)



76d

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 600 mg Natrium (26.1 mmol) in 150 mL Anisol suspendiert und auf 110 °C erhitzt. Acetylen wurde für 3 h eingeleitet, bis eine weiße Suspension entstanden war. Nach Zugabe von 900 mg 4,8,12-Tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatrianguleniumtetrafluorborat (**4d**) (1.28 mmol) wurde für weitere 1.5 h bei 110 °C Acetylen eingeleitet. Das Reaktionsgemisch wurde vorsichtig auf 200 mL Eiswasser gegeben. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde mit Dichlormethan aufgenommen und über basisches Aluminiumoxid filtriert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der erhaltene Feststoff aus Diethylether umkristallisiert. Es wurden 370 mg (0.575 mmol, 45 %) eines leicht rosa Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 7.19 (t, ³J = 8.2 Hz, 3 H, H-5, H-11, H-17), 6.53 (d, ³J = 8.3 Hz, 6 H, H-4, H-6, H-10, H-12, H-16, H-18), 3.90 (t, ³J = 7.9 Hz, 6 H, H-20, H-28, H-36), 2.31 (s, 1 H, H-45), 1.81 (quint., ³J = 7.4 Hz, 6 H, H-21, H-29, H-37), 1.46 (quint., ³J = 7.3 Hz, 6 H, H-22, H-30, H-38), 1.38 (quint., ³J = 7.5 Hz, 6 H, H-23, H-31, H-39), 1.35-1.25 (m, 18 H, H-24, H-25, H-26, H-32, H-33, H-34, H-40, H-41, H-42), 0.89 (t, ³J = 6.8 Hz, 9 H, H-27, H-35, H-43) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 140.26 (C-3, C-7, C-9, C-13, C-15, C-19), 128.48 (C-5, C-11, C-17), 109.24 (C-2, C-8, C-14), 104.84 (C-4, C-6, C-10, C-12, C-16, C-18), 87.50 (C-44), 71.83 (C-45), 46.57 (C-20, C-28, C-36), 31.85 (C-25, C-33, C-41), 29.39 (C-23, C-31, C-39), 29.37 (C-24, C-32, C-40), 27.26 (C-1), 27.02 (C-22, C-30, C-38), 25.60 (C-21, C-29, C-37), 22.68 (C-26, C-34, C-42), 14.13 (C-27, C-35, C-43) ppm.

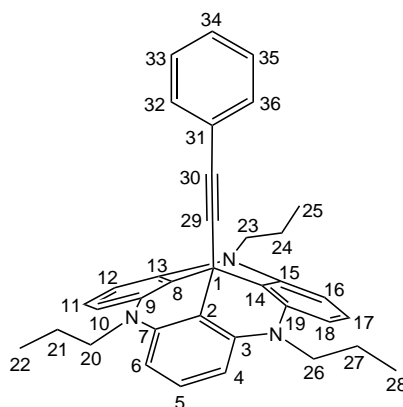
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 643 (100) $[M]^+$, 618 (91), 530 (24), 505 (25), 393 (11), 321 (20), 294 (22), 280 (15), 97 (15).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3263 (m), 3096 (w), 3028 (w), 2950 (m), 2921 (s), 2851 (m), 1614 (s), 1578 (vs), 1482 (s), 1457 (vs), 1397 (vs), 1372 (m), 1272 (m), 1246 (s), 1169 (s), 1148 (m), 974 (m), 910 (m), 766 (s), 748 (m), 715 (vs), 666 (m), 649 (m) cm^{-1} .

UV (Toluol): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 332 (4.06), 296 (4.56) nm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{45}\text{H}_{61}\text{N}_3$ (643.49), ber. C 83.93; H 9.55; N 6.53; gef. C 84.34; H 9.82; N 6.42 %.

11.4.4 Synthese von 12c-Phenylethynyl-4,8,12-tri-*n*-propyl-4,8,12-triazatriangulen (78b)



78b

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 124 mg Phenylacetylen (1.22 mmol) in 50 mL THF vorgelegt. Bei 0 °C wurden 0.480 mL einer 2.5 molaren Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (1.22 mmol) zugegeben und 3 h gerührt. Bei Raumtemperatur wurden 250 mg 4,8,12-Tri-*n*-propyl-4,8,12-triazatriangulenium-tetrafluorborat (**4b**) (0.505 mmol) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch 3 d gerührt. Nachdem das Reaktionsgemisch auf 100 mL Eiswasser gegeben wurde, wurden die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde aus Diethylether umkristallisiert. Es wurden 168 mg (0.330 mmol, 65 %) leicht rosa Kristalle erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3): δ = 7.17 (t, 3J = 8.2 Hz, 3 H, H-5, H-11, H-17), 7.08-7.10 (m, 5 H, H-32, H-33, H-34, H-35, H-36), 6.53 (d, 3J = 8.3 Hz, 6 H, H-4, H-6, H-10, H-12, H-16, H-18), 3.88 (t, 3J = 7.8 Hz, 6 H, H-20, H-23, H-26), 1.86 (sext., 3J = 7.7 Hz, 6 H, H-21, H-24, H-27), 1.04 (t, 3J = 7.4 Hz, 9 H, H-22, H-25, H-28) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): δ = 140.58 (C-3, C-7, C-9, C-13, C-15, C-19), 131.54 (C-32, C-36), 128.12 (C-5, C-11, C-17), 127.69 (C-33, C-35), 127.22 (C-34), 124.08 (C-31), 110.44 (C-2, C-8, C-14), 104.99 (C-4, C-6, C-10, C-12, C-16, C-18), 93.53 (C-29), 83.56 (C-30), 48.09 (C-20, C-23, C-26), 27.99 (C-1), 19.24 (C-21, C-24, C-27), 11.19 (C-22, C-25, C-28) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 509 (66) $[\text{M}]^+$, 466 (29), 408 (100), 365 (32), 293 (15), 280 (13), 102 (57).

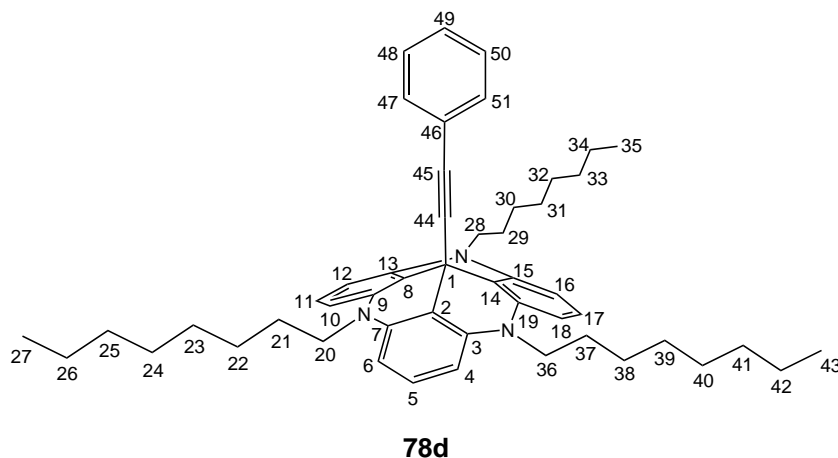
HR-MS: $\text{C}_{36}\text{H}_{35}\text{N}_3$, ber. 509.2831, gef. 509.2831.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3028 (w), 2953 (m), 2868 (m), 2186 (w), 1900 (w), 1612 (s), 1576 (s), 1482 (s), 1453 (s), 1394 (s), 1229 (s), 1143 (s), 1115 (m), 917 (m), 891 (m), 751 (s), 687 (s), 657 (m) cm^{-1} .

UV (Toluol): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 335 (4.05) nm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{36}\text{H}_{35}\text{N}_3$ (509.28), ber. C 84.83; H 6.92; N 8.24; gef. C 84.54; H 7.12; N 8.19 %.

11.4.5 Synthese von 12c-Phenylethynyl-4,8,12-tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen (78d)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 132 mg Phenylacetylen (1.29 mmol) in 10 mL THF vorgelegt. Bei 0 °C wurden 0.500 mL einer 2.5 molaren Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (1.25 mmol) zugegeben und 30 min gerührt. Nach Zugabe von 300 mg 4,8,12-Tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatrianguleniumtetrafluorborat (**4d**) (0.426 mmol) wurde das Reaktionsgemisch 3 h bei 0 °C mit dem Ultraschallfingerring behandelt. Nachdem das Reaktionsgemisch auf 100 mL Eiswasser gegeben wurde, wurden die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde mit Dichlormethan aufgenommen und über basisches Aluminiumoxid filtriert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der erhaltene Feststoff wurde aus Diethylether umkristallisiert. Es wurden 241 mg (0.335 mmol, 79 %) leicht rosa Kristalle erhalten.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 7.18 (t, ³J = 8.2 Hz, 3 H, H-5, H-11, H-17), 7.12-7.07 (m, 5 H, H-47, H-48, H-49, H-50, H-51), 6.53 (d, ³J = 8.3 Hz, 6 H, H-4, H-6, H-10, H-12, H-16, H-18), 3.91 (t, ³J = 7.8 Hz, 6 H, H-20, H-28, H-36), 1.82 (quint., ³J = 7.3 Hz, 6 H, H-21, H-29, H-37), 1.45 (quint., ³J = 7.2 Hz, 6 H, H-22, H-30, H-38), 1.36 (quint., ³J = 7.1 Hz, 6 H, H-23, H-31, H-39), 1.33-1.22 (m, 18 H, H-24, H-25, H-26, H-32, H-33, H-34, H-40, H-41, H-42), 0.88 (t, ³J = 6.8 Hz, 9 H, H-27, H-35, H-43) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 140.48 (C-3, C-7, C-9, C-13, C-15, C-19), 131.60 (C-47, C-51), 128.13 (C-5, C-11, C-17), 127.64 (C-48, C-50), 127.23 (C-49), 124.01

(C-46), 110.21 (C-2, C-8, C-14), 104.87 (C-4, C-6, C-10, C-12, C-16, C-18), 93.42 (C-44), 83.60 (C-45), 46.53 (C-20, C-28, C-36), 31.87 (C-25, C-33, C-41), 29.42 (C-23, C-31, C-39), 29.34 (C-24, C-32, C-40), 27.91 (C-1), 27.03 (C-22, C-30, C-38), 25.86 (C-21, C-29, C-37), 22.66 (C-26, C-34, C-42), 14.13 (C-27, C-35, C-43) ppm.

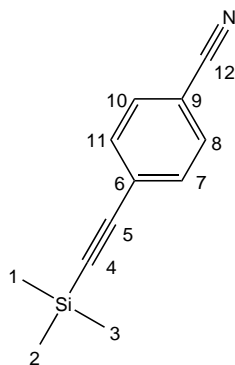
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 719 (58) $[M]^+$, 618 (100), 606 (13), 505 (78), 359 (14), 309 (12), 293 (10), 280 (9), 202 (12), 102 (77).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3078 (w), 3027 (w), 2953 (m), 2921 (s), 2851 (m), 1615 (s), 1579 (s), 1484 (s), 1457 (s), 1395 (s), 1373 (m), 1266 (m), 1246 (s), 1166 (s), 1148 (m), 912 (m), 753 (vs), 722 (m), 701 (s), 690 (s), 658 (m) cm^{-1} .

UV (Toluol): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 335 (4.07) nm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{51}\text{H}_{65}\text{N}_3$ (719.52), ber. C 85.07; H 9.10; N 5.84; gef. C 85.23; H 9.41; N 5.93 %.

11.4.6 Synthese von 4-((Trimethylsilyl)ethynyl)benzonitril (**80**)^[150]



80

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 1.00 g 4-Iodobenzonitril (**79**) (4.37 mmol) in 40 mL Triethylamin vorgelegt. Nach Zugabe von 63.0 mg Bis(triphenylphosphin)-palladium(II)chlorid (0.090 mmol), 18.0 mg Kupfer(I)iodid (0.090 mmol) und 0.71 mL Trimethylsilylacetylen (**48**) (0.500 mmol) wurde das Reaktionsgemisch 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde i. Vak. entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde mit Diethylether aufgenommen und mit Wasser extrahiert. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das

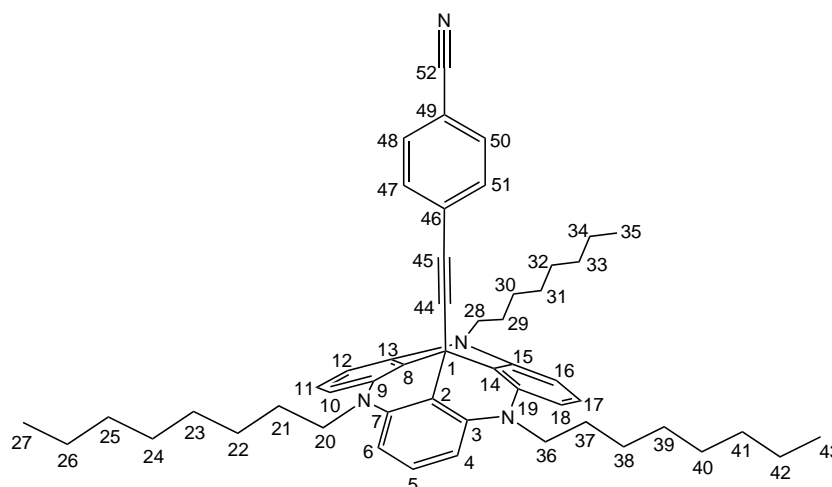
Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde aus Ethanol umkristallisiert. Es wurden 492 mg (2.47 mmol, 57 %, Lit.^[132]: 82 %) farblose, nadelförmige Kristalle erhalten.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 7.59 (d, ³J = 8.2 Hz, 2 H, H-8, H-10), 7.53 (d, ³J = 8.0 Hz, 2 H, H-7, H-11), 0.26 (s, 9 H, H-1, H-2, H-3) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 132.71 (C-7, C-11), 132.20 (C-8, C-10), 128.28 (C-6), 118.71 (C-12), 112.04 (C-9), 103.24 (C-5), 99.84 (C-4), 0.00 (C-1, C-2, C-3) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 199 (21) [M]⁺, 184 (100).

11.4.7 Synthese von 12c-(4-Cyanophenyl)ethinyl-4,8,12-tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen (81d)



81d

Nach AAV-2 wurden 300 mg Kaliumhydroxid (5.36 mmol) zu einer Lösung von 86.0 mg 4-((Trimethylsilyl)ethinyl)benzonitril (0.430 mmol) in 30 mL THF gegeben und das Reaktionsgemisch 20 min mit Ultraschall behandelt. Nach Zugabe von 300 mg 4,8,12-Tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatrianguleniumtetrafluorborat (**4d**) (0.426 mmol) wurde das Reaktionsgemisch weitere 5 h mit Ultraschall behandelt. Der erhaltene Feststoff wurde aus Diethylether umkristallisiert. Es wurden 129 mg (0.173 mmol, 41 %) eines leicht rosa Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 7.37 (d, ³J = 8.3 Hz, 2 H, H-48, H-50), 7.20 (t, ³J = 8.2 Hz, 3 H, H-5, H-11, H-17), 7.16 (d, ³J = 8.3 Hz, 2 H, H-47, H-51), 6.54 (d, ³J = 8.3 Hz, 6 H, H-4, H-6, H-10, H-12, H-16, H-18), 3.91 (t, ³J = 7.9 Hz, 6 H, H-20, H-28, H-36), 1.81 (quint., ³J = 7.5 Hz, 6 H, H-21, H-29, H-37), 1.44 (quint., ³J = 7.7 Hz, 6 H, H-22, H-30, H-38), 1.36 (quint., ³J = 7.3 Hz, 6 H, H-23, H-31, H-39), 1.32-1.20 (m, 18 H, H-24, H-25, H-26, H-32, H-33, H-34, H-40, H-41, H-42), 0.88 (t, ³J = 6.9 Hz, 9 H, H-27, H-35, H-43) ppm.

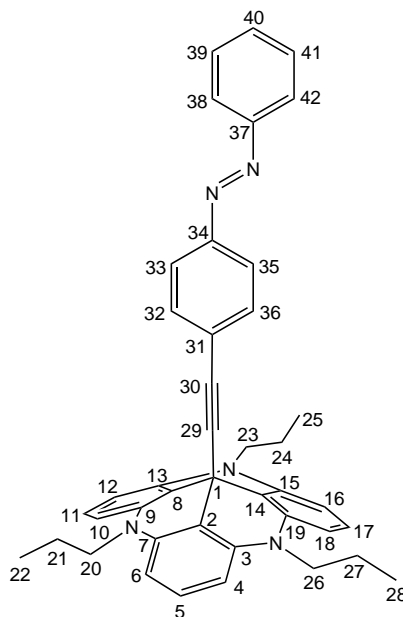
¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 140.47 (C-3, C-7, C-9, C-13, C-15, C-19), 132.13 (C-47, C-51), 131.38 (C-48, C-50), 128.97 (C-46), 128.44 (C-5, C-11, C-17), 118.67 (C-52), 110.46 (C-49), 109.43 (C-2, C-8, C-14), 104.97 (C-4, C-6, C-10, C-12, C-16, C-18), 98.20 (C-44), 82.37 (C-45), 46.47 (C-20, C-28, C-36), 31.83 (C-25, C-33, C-41), 29.38 (C-23, C-31, C-39), 29.32 (C-24, C-32, C-40), 28.36 (C-1), 26.98 (C-22, C-30, C-38), 25.77 (C-21, C-29, C-37), 22.65 (C-26, C-34, C-42), 14.11 (C-27, C-35, C-43) ppm.

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): m/z = 744 [M]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3095 (w), 3025 (w), 2952 (m), 2922 (s), 2851 (m), 2226 (m), 1615 (s), 1579 (vs), 1483 (s), 1456 (vs), 1396 (vs), 1374 (s), 1267 (s), 1246 (s), 1166 (s), 1147 (m), 983 (m), 840 (m), 767 (s), 721 (s), 657 (m), 554 (m) cm⁻¹.

Elementaranalyse: C₅₂H₆₄N₄ (744.51), ber. C 83.82; H 8.66; N 7.52; gef. C 83.54; H 8.84; N 7.42 %.

11.4.8 Synthese von (*E*)-12c-(4-(Phenyldiazenyl)phenyl)ethinyl-4,8,12-tri-*n*-propyl-4,8,12-triazatriangulen (82b)



82b

Nach AAV-2 wurden 300 mg Kaliumhydroxid (5.36 mmol) zu einer Lösung von 169 mg (*E*)-1-Phenyl-2-(4-((trimethylsilyl)ethinyl)phenyl)diazen (**49**) (0.608 mmol) in 40 mL THF gegeben und das Reaktionsgemisch 20 min mit Ultraschall behandelt. Nach Zugabe von 300 mg 4,8,12-Tri-*n*-propyl-4,8,12-triazatriangulenium-tetrafluorborat (**4b**) (0.606 mmol) wurde das Reaktionsgemisch weitere 5 h mit Ultraschall behandelt. Der erhaltene Feststoff wurde aus Diethylether umkristallisiert. Es wurden 246 mg (0.401 mmol, 66 %) eines orangen Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 7.84 (d, ³J = 8.2 Hz, 2 H, H-38, H-42), 7.68 (d, ³J = 8.7 Hz, 2 H, H-33, H-35), 7.49-7.41 (m, 3 H, H-39, H-40, H-41), 7.23 (d, ³J = 8.8 Hz, 2 H, H-32, H-36), 7.19 (t, ³J = 8.2 Hz, 3 H, H-5, H-11, H-17), 6.55 (d, ³J = 8.3 Hz, 6 H, H-4, H-6, H-10, H-12, H-16, H-18), 3.90 (t, ³J = 7.8 Hz, 6 H, H-20, H-23, H-26), 1.87 (sext., ³J = 7.7 Hz, 6 H, H-21, H-24, H-27), 1.05 (t, ³J = 7.4 Hz, 9 H, H-22, H-25, H-28) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 152.68 (C-37), 151.18 (C-34), 140.60 (C-3, C-7, C-9, C-13, C-15, C-19), 132.32 (C-32, C-36), 130.98 (C-40), 129.05 (C-39, C-41), 128.27 (C-5, C-11, C-17), 126.94 (C-31), 122.82 (C-38, C-42), 122.37 (C-33, C-35), 110.17 (C-2, C-8, C-14), 105.07 (C-4, C-6, C-10, C-12, C-16, C-18), 96.28 (C-29), 83.50 (C-30), 48.09 (C-20, C-23, C-26), 28.28 (C-1), 19.24 (C-21, C-24, C-27), 11.18

(C-22, C-25, C-28) ppm.

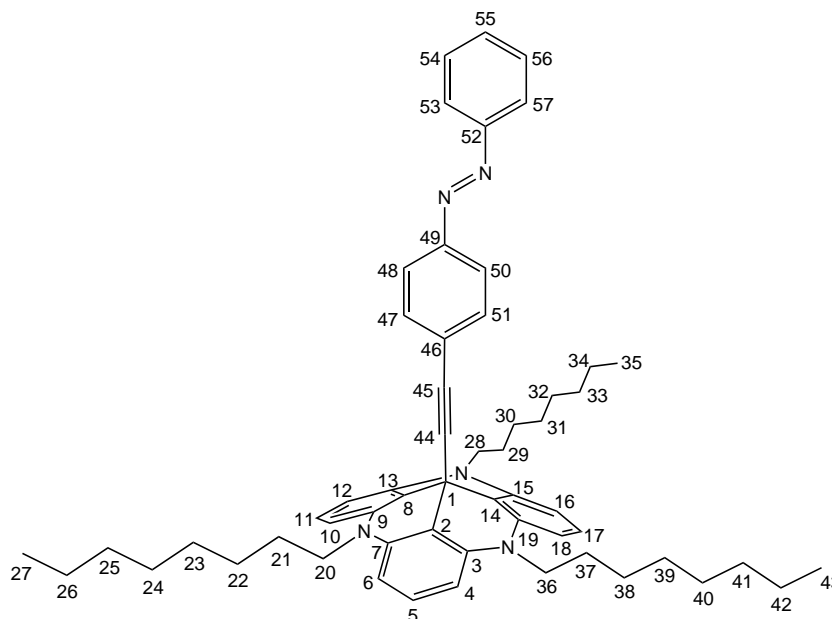
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 613 (10) $[M]^+$, 408 (63), 365 (100), 323 (19), 293 (23), 280 (20), 206 (66), 129 (24), 105 (20), 101 (78).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3014 (w), 2956 (m), 2922 (m), 2867 (m), 1608 (s), 1577 (s), 1480 (s), 1453 (s), 1377 (s), 1227 (s), 1167 (s), 1132 (s), 987 (m), 918 (m), 841 (m), 748 (s), 698 (s), 682 (s), 550 (m) cm^{-1} .

UV (Toluol): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 356 (4.54), 336 (4.59) nm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{42}\text{H}_{39}\text{N}_5$ (613.32), ber. C 82.19; H 6.40; N 11.41; gef. C 82.11; H 6.75; N 11.17 %.

11.4.9 Synthese von (*E*)-12c-(4-(Phenyldiazenyl)phenyl)ethinyl-4,8,12-tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen (**82d**)



82d

Nach AAV-2 wurden 300 mg Kaliumhydroxid (5.36 mmol) zu einer Lösung von 167 mg (*E*)-1-Phenyl-2-(4-((trimethylsilyl)ethinyl)phenyl)diazen (**49**) (0.601 mmol) in 30 mL THF gegeben und das Reaktionsgemisch 30 min mit Ultraschall behandelt. Nach Zugabe von 423 mg 4,8,12-Tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatrianguleniumtetrafluorborat (**4d**) (0.600 mmol) wurde das Reaktionsgemisch weitere 4 h mit Ultraschall

behandelt. Der erhaltene Feststoff wurde aus Diethylether umkristallisiert. Es wurden 344 mg (0.418 mmol, 70 %) eines orangen Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 7.84 (d, ³J = 8.4 Hz, 2 H, H-53, H-57), 7.67 (d, ³J = 8.4 Hz, 2 H, H-48, H-50), 7.49-7.40 (m, 3 H, H-54, H-55, H-56), 7.23 (d, ³J = 8.4 Hz, 2 H, H-47, H-51), 7.20 (t, ³J = 8.3 Hz, 3 H, H-5, H-11, H-17), 6.55 (d, ³J = 8.3 Hz, 6 H, H-4, H-6, H-10, H-12, H-16, H-18), 3.93 (t, ³J = 7.7 Hz, 6 H, H-20, H-28, H-36), 1.83 (quint., ³J = 7.2 Hz, 6 H, H-21, H-29, H-37), 1.46 (quint., ³J = 7.4 Hz, 6 H, H-22, H-30, H-38), 1.37 (quint., ³J = 7.0 Hz, 6 H, H-23, H-31, H-39), 1.33-1.22 (m, 18 H, H-24, H-25, H-26, H-32, H-33, H-34, H-40, H-41, H-42), 0.87 (t, ³J = 6.8 Hz, 9 H, H-27, H-35, H-43) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 152.66 (C-52), 151.14 (C-49), 140.53 (C-3, C-7, C-9, C-13, C-15, C-19), 132.41 (C-47, C-51), 130.99 (C-55), 129.06 (C-54, C-56), 128.29 (C-5, C-11, C-17), 126.95 (C-46), 122.82 (C-53, C-57), 122.36 (C-48, C-50), 109.97 (C-2, C-8, C-14), 104.97 (C-4, C-6, C-10, C-12, C-16, C-18), 96.24 (C-44), 83.54 (C-45), 46.53 (C-20, C-28, C-36), 31.88 (C-25, C-33, C-41), 29.44 (C-23, C-31, C-39), 29.36 (C-24, C-32, C-40), 28.24 (C-1), 27.04 (C-22, C-30, C-38), 25.87 (C-21, C-29, C-37), 22.68 (C-26, C-34, C-42), 14.15 (C-27, C-35, C-43) ppm.

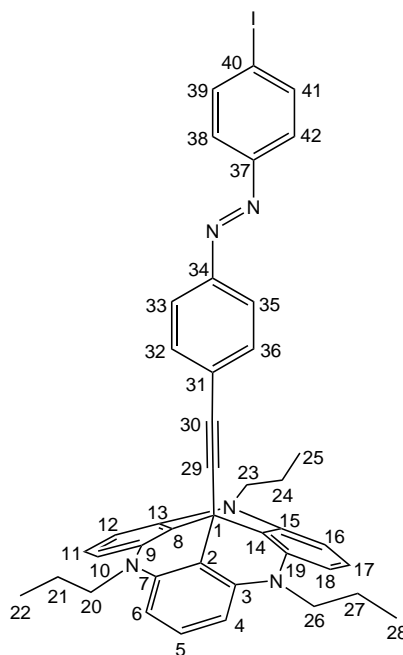
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 823 (4) [M]⁺, 618 (10), 505 (9), 206 (100), 176 (22), 151 (18), 129 (67), 105 (25), 101 (97).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3102 (w), 3028 (w), 2951 (m), 2924 (s), 2852 (m), 1613 (s), 1577 (s), 1480 (s), 1455 (s), 1388 (s), 1368 (s), 1242 (s), 1224 (s), 1168 (s), 1151 (s), 847 (s), 767 (m), 752 (s), 724 (m), 701 (m), 685 (s), 629 (m), 555 (m) cm⁻¹.

UV (Toluol): λ_{max} (lg ε) = 352 (4.51), 336 (4.55), 297 (4.68) nm.

Elementaranalyse: C₅₇H₆₉N₅ (823.56), ber. C 83.06; H 8.44; N 8.50; gef. C 83.37; H 8.78; N 8.59 %.

11.4.10 Synthese von (*E*)-12c-(4-(4-Iodphenyldiazenyl)phenyl)ethinyl-4,8,12-tri-*n*-propyl-4,8,12-triazatriangulen (**83b**)

**83b**

Nach AAV-2 wurden 300 mg Kaliumhydroxid (5.36 mmol) zu einer Lösung von 246 mg (*E*)-1-(4-Iodphenyl)-2-(4-((trimethylsilyl)ethinyl)phenyl)diazen (**54**) (0.609 mmol) in 40 mL THF gegeben und das Reaktionsgemisch 20 min mit Ultraschall behandelt. Nach Zugabe von 300 mg 4,8,12-Tri-*n*-propyl-4,8,12-triazatrianguleniumtetrafluorborat (**4b**) (0.606 mmol) wurde das Reaktionsgemisch weitere 3 h mit Ultraschall behandelt. Der erhaltene Feststoff wurde aus Diethylether umkristallisiert. Es wurden 232 mg (0.314 mmol, 51 %) eines orangen Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 7.82 (d, ³J = 8.8 Hz, 2 H, H-39, H-41), 7.67 (d, ³J = 8.8 Hz, 2 H, H-33, H-35), 7.57 (d, ³J = 8.8 Hz, 2 H, H-38, H-42), 7.23 (d, ³J = 8.8 Hz, 2 H, H-32, H-36), 7.19 (t, ³J = 8.2 Hz, 3 H, H-5, H-11, H-17), 6.55 (d, ³J = 8.3 Hz, 6 H, H-4, H-6, H-10, H-12, H-16, H-18), 3.90 (t, ³J = 7.8 Hz, 6 H, H-20, H-23, H-26), 1.87 (sext., ³J = 7.7 Hz, 6 H, H-21, H-24, H-27), 1.05 (t, ³J = 7.4 Hz, 9 H, H-22, H-25, H-28) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 151.99 (C-37), 151.01 (C-34), 140.62 (C-3, C-7, C-9, C-13, C-15, C-19), 138.35 (C-39, C-41), 132.40 (C-32, C-36), 128.30 (C-5, C-11, C-17), 127.38 (C-31), 124.43 (C-38, C-42), 122.50 (C-33, C-35), 110.14 (C-2,

C-8, C-14), 105.09 (C-4, C-6, C-10, C-12, C-16, C-18), 101.10 (C-40), 96.63 (C-29), 83.49 (C-30), 48.10 (C-20, C-23, C-26), 28.90 (C-1), 19.25 (C-21, C-24, C-27), 11.19 (C-22, C-25, C-28) ppm.

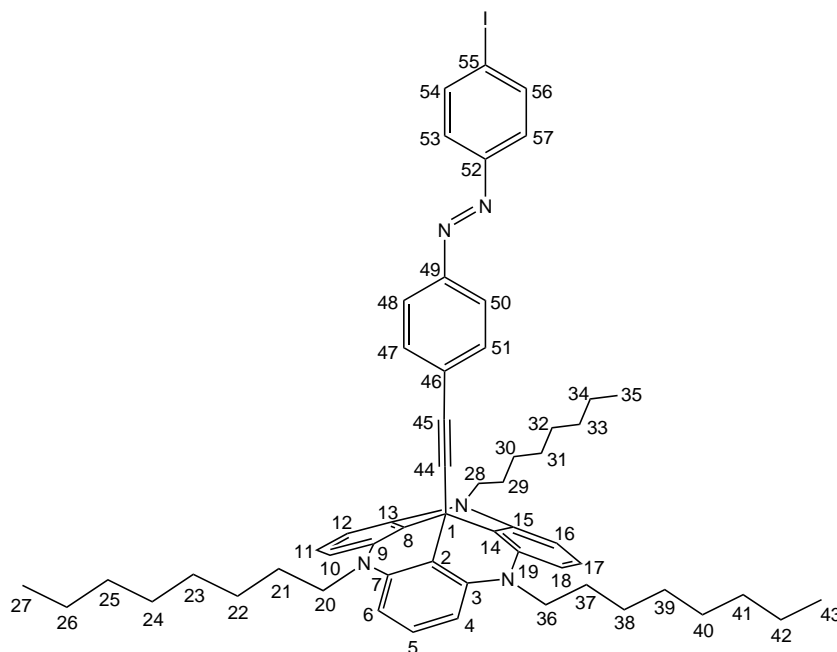
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 739 (8) $[M]^+$, 696 (5), 408 (46), 365 (69), 332 (82), 323 (14), 293 (17), 280 (15), 231 (23), 203 (48), 129 (44), 101 (100).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3018 (w), 2955 (m), 2864 (m), 1607 (s), 1577 (s), 1479 (s), 1451 (s), 1376 (s), 1227 (s), 1166 (s), 1131 (s), 1003 (m), 918 (m), 840 (s), 750 (s), 700 (s), 654 (m), 547 (m) cm^{-1} .

UV (Toluol): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 364 (4.50), 339 (4.45) nm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{N}_5\text{I}$ (739.22), ber. C 68.20; H 5.18; N 9.47; gef. C 68.10; H 5.10; N 9.37 %.

11.4.11 Synthese von (*E*)-12c-(4-(4-Iodphenyldiazenyl)phenyl)ethinyl-4,8,12-tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen (83d)



83d

Nach AAV-2 wurden 300 mg Kaliumhydroxid (5.36 mmol) zu einer Lösung von 242 mg (*E*)-1-(4-Iodphenyl)-2-(4-((trimethylsilyl)ethinyl)phenyl)diazen (**54**)

(0.600 mmol) in 30 mL THF gegeben und das Reaktionsgemisch 20 min mit Ultraschall behandelt. Nach Zugabe von 423 mg 4,8,12-Tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatrianguleniumtetrafluorborat (**4d**) (0.600 mmol) wurde das Reaktionsgemisch weitere 4 h mit Ultraschall behandelt. Der erhaltene Feststoff wurde aus Diethylether umkristallisiert. Es wurden 377 mg (0.397 mmol, 66 %) eines orangen Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 7.81 (d, ³J = 8.7 Hz, 2 H, H-54, H-56), 7.66 (d, ³J = 8.6 Hz, 2 H, H-48, H-50), 7.57 (d, ³J = 8.7 Hz, 2 H, H-53, H-57), 7.22 (d, ³J = 8.6 Hz, 2 H, H-47, H-51), 7.20 (t, ³J = 8.2 Hz, 3 H, H-5, H-11, H-17), 6.55 (d, ³J = 8.3 Hz, 6 H, H-4, H-6, H-10, H-12, H-16, H-18), 3.93 (t, ³J = 7.9 Hz, 6 H, H-20, H-28, H-36), 1.83 (quint., ³J = 7.5 Hz, 6 H, H-21, H-29, H-37), 1.46 (quint., ³J = 7.5 Hz, 6 H, H-22, H-30, H-38), 1.36 (quint., ³J = 7.1 Hz, 6 H, H-23, H-31, H-39), 1.31-1.21 (m, 18 H, H-24, H-25, H-26, H-32, H-33, H-34, H-40, H-41, H-42), 0.87 (t, ³J = 6.9 Hz, 9 H, H-27, H-35, H-43) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 151.94 (C-52), 150.93 (C-49), 140.51 (C-3, C-7, C-9, C-13, C-15, C-19), 138.32 (C-54, C-56), 132.45 (C-47, C-51), 128.30 (C-5, C-11, C-17), 127.34 (C-46), 124.41 (C-53, C-57), 122.46 (C-48, C-50), 109.90 (C-2, C-8, C-14), 104.96 (C-4, C-6, C-10, C-12, C-16, C-18), 97.65 (C-55), 96.55 (C-44), 83.51 (C-45), 46.52 (C-20, C-28, C-36), 31.87 (C-25, C-33, C-41), 29.43 (C-23, C-31, C-39), 29.35 (C-24, C-32, C-40), 28.26 (C-1), 27.03 (C-22, C-30, C-38), 25.85 (C-21, C-29, C-37), 22.67 (C-26, C-34, C-42), 14.13 (C-27, C-35, C-43) ppm.

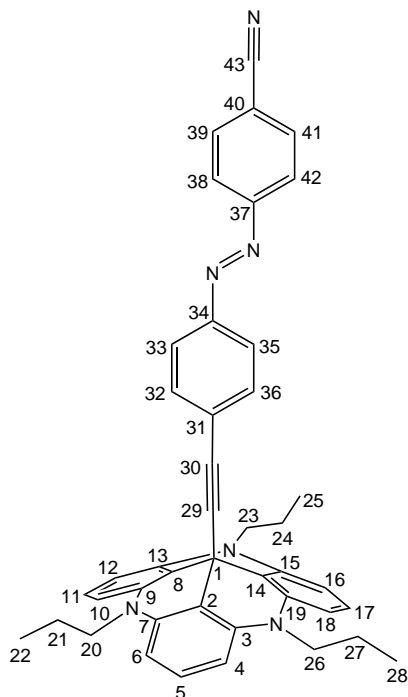
MS (MALDI-TOF, Cl-CCA): m/z = 949 [M]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3098 (w), 3025 (w), 2951 (m), 2922 (s), 2852 (m), 1613 (s), 1579 (s), 1482 (s), 1456 (s), 1392 (s), 1372 (s), 1266 (m), 1243 (s), 1166 (s), 1005 (m), 844 (m), 792 (m), 751 (s), 705 (s), 551 (m) cm⁻¹.

UV (Toluol): λ_{max} (lg ε) = 365 (4.60), 337 (4.56), 296 (4.74) nm.

Elementaranalyse: C₅₇H₆₈N₅I (949.45), ber. C 72.06; H 7.21; N 7.37; gef. C 71.61; H 7.58; N 7.64 %.

11.4.12 Synthese von (*E*)-12c-(4-(4-Cyanophenyldiazenyl)phenyl)ethinyl-4,8,12-tri-*n*-propyl-4,8,12-triazatriangulen (84b)



84b

Nach AAV-2 wurden 300 mg Kaliumhydroxid (5.36 mmol) zu einer Lösung von 185 mg (*E*)-4-((4-((Trimethylsilyl)ethinyl)phenyl)diazenyl)benzonitril (**55**) (0.611 mmol) in 30 mL THF gegeben und das Reaktionsgemisch 20 min mit Ultraschall behandelt. Nach Zugabe von 300 mg 4,8,12-Tri-*n*-propyl-4,8,12-triazatriangulenium-tetrafluorborat (**4b**) (0.606 mmol) wurde das Reaktionsgemisch weitere 5 h mit Ultraschall behandelt. Der erhaltene Feststoff wurde aus Ethanol umkristallisiert. Es wurden 229 mg (0.359 mmol, 59 %) eines roten Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 7.90 (d, ³J = 8.7 Hz, 2 H, H-39, H-41), 7.75 (d, ³J = 8.7 Hz, 2 H, H-38, H-42), 7.70 (d, ³J = 8.7 Hz, 2 H, H-33, H-35), 7.25 (d, ³J = 8.7 Hz, 2 H, H-32, H-36), 7.20 (t, ³J = 8.3 Hz, 3 H, H-5, H-11, H-17), 6.55 (d, ³J = 8.3 Hz, 6 H, H-4, H-6, H-10, H-12, H-16, H-18), 3.90 (t, ³J = 7.8 Hz, 6 H, H-20, H-23, H-26), 1.87 (sext., ³J = 7.7 Hz, 6 H, H-21, H-24, H-27), 1.05 (t, ³J = 7.4 Hz, 9 H, H-22, H-25, H-28) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 154.47 (C-37), 150.82 (C-34), 140.55 (C-3, C-7, C-9, C-13, C-15, C-19), 133.16 (C-39, C-41), 132.47 (C-32, C-36), 128.34 (C-5,

C-11, C-17), 126.33 (C-31), 123.29 (C-38, C-42), 122.84 (C-33, C-35), 118.40 (C-43), 113.85 (C-40), 109.88 (C-2, C-8, C-14), 105.05 (C-4, C-6, C-10, C-12, C-16, C-18), 97.26 (C-29), 83.39 (C-30), 48.06 (C-20, C-23, C-26), 28.40 (C-1), 19.14 (C-21, C-24, C-27), 11.19 (C-22, C-25, C-28) ppm.

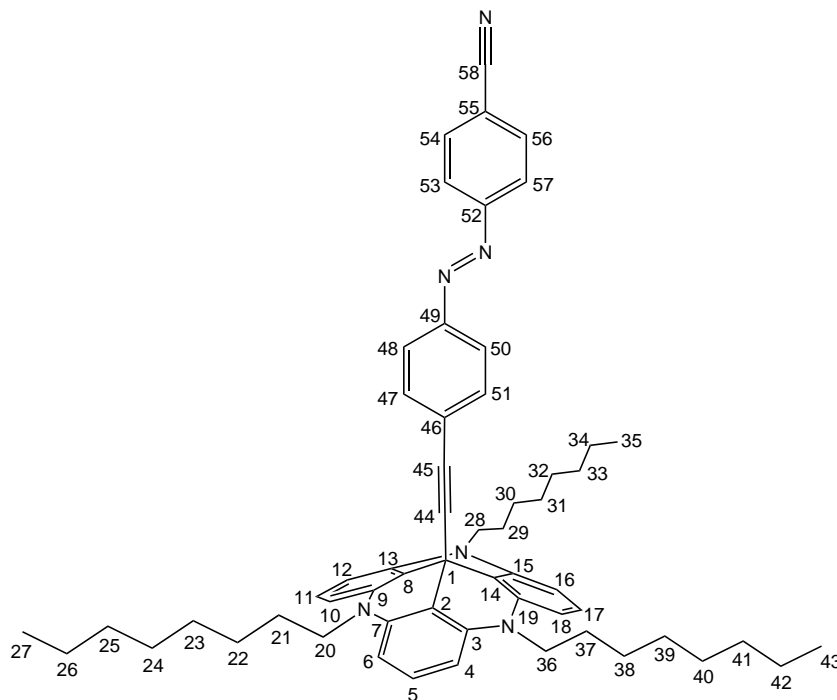
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 638 (3) $[M]^+$, 596 (2), 408 (21), 365 (22), 231 (49), 129 (24), 118 (41), 101 (100).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3101 (w), 3024 (w), 2960 (m), 2930 (m), 2873 (m), 2229 (m), 1613 (s), 1578 (s), 1482 (s), 1455 (s), 1393 (s), 1271 (m), 1230 (s), 1173 (m), 1142 (s), 1100 (m), 918 (m), 858 (s), 756 (s), 726 (m), 687 (m), 566 (s) cm^{-1} .

UV (Toluol): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 368 (4.21), 336 (4.19), 296 (4.39) nm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{43}\text{H}_{38}\text{N}_6$ (638.32), ber. C 80.85; H 6.00; N 13.16; gef. C 80.39; H 6.36; N 13.15 %.

11.4.13 Synthese von (*E*)-12c-(4-(4-Cyanophenyldiazenyl)phenyl)ethinyl-4,8,12-tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen (84d)



84d

Nach AAV-2 wurden 300 mg Kaliumhydroxid (5.36 mmol) zu einer Lösung von 130 mg (*E*)-4-((4-((Trimethylsilyl)ethinyl)phenyl)diazenyl)benzonnitril (**55**) (0.429 mmol) in 30 mL THF gegeben und das Reaktionsgemisch 20 min mit Ultraschall behandelt. Nach Zugabe von 300 mg 4,8,12-Tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatrianguleniumtetrafluorborat (**4d**) (0.426 mmol) wurde das Reaktionsgemisch weitere 4 h mit Ultraschall behandelt. Der erhaltene Feststoff wurde aus Ethanol/Dichlormethan (1:1) umkristallisiert. Es wurden 151 mg (0.178 mmol, 41 %) eines roten Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 7.90 (d, ³J = 8.7 Hz, 2 H, H-53, H-57), 7.76 (d, ³J = 8.7 Hz, 2 H, H-54, H-56), 7.69 (d, ³J = 8.7 Hz, 2 H, H-48, H-50), 7.25 (d, ³J = 8.0 Hz, 2 H, H-47, H-51), 7.20 (t, ³J = 8.2 Hz, 3 H, H-5, H-11, H-17), 6.55 (d, ³J = 8.3 Hz, 6 H, H-4, H-6, H-10, H-12, H-16, H-18), 3.93 (t, ³J = 7.8 Hz, 6 H, H-20, H-28, H-36), 1.83 (quint., ³J = 7.5 Hz, 6 H, H-21, H-29, H-37), 1.46 (quint., ³J = 7.7 Hz, 6 H, H-22, H-30, H-38), 1.36 (quint., ³J = 7.4 Hz, 6 H, H-23, H-31, H-39), 1.32-1.21 (m, 18 H, H-24, H-25, H-26, H-32, H-33, H-34, H-40, H-41, H-42), 0.87 (t, ³J = 6.9 Hz, 9 H, H-27, H-35, H-43) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): δ = 154.50 (C-52), 150.83 (C-49), 140.52 (C-3, C-7, C-9, C-13, C-15, C-19), 133.17 (C-54, C-56), 132.53 (C-47, C-51), 128.34 (C-5, C-11, C-17), 128.30 (C-46), 123.28 (C-53, C-57), 122.81 (C-48, C-50), 118.48 (C-58), 113.86 (C-55), 109.82 (C-2, C-8, C-14), 104.98 (C-4, C-6, C-10, C-12, C-16, C-18), 97.26 (C-44), 83.41 (C-45), 46.50 (C-20, C-28, C-36), 31.86 (C-25, C-33, C-41), 29.41 (C-23, C-31, C-39), 29.33 (C-24, C-32, C-40), 28.34 (C-1), 27.02 (C-22, C-30, C-38), 25.86 (C-21, C-29, C-37), 22.65 (C-26, C-34, C-42), 14.11 (C-27, C-35, C-43) ppm.

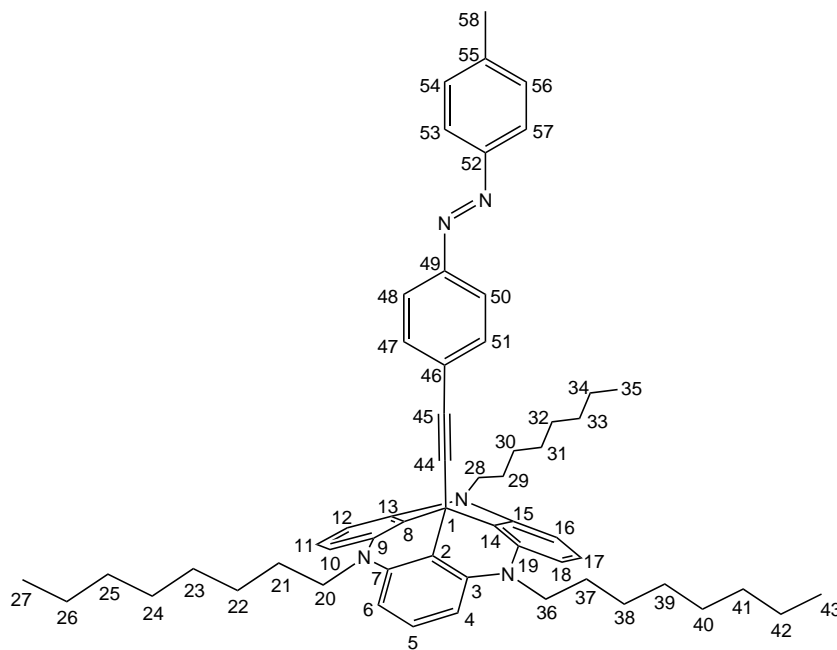
MS (MALDI-TOF, CI-CCA): m/z = 848 $[\text{M}]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3097 (w), 3028 (w), 2953 (m), 2922 (s), 2852 (m), 2227 (m), 1614 (s), 1579 (s), 1482 (s), 1455 (s), 1393 (s), 1373 (s), 1266 (m), 1242 (s), 1167 (s), 1141 (m), 851 (s), 758 (s), 726 (s), 688 (s), 564 (s) cm^{-1} .

UV (Toluol): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 368 (4.56), 338 (4.52), 296 (4.71) nm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{58}\text{H}_{68}\text{N}_6$ (848.55), ber. C 82.03; H 8.07; N 9.90; gef. C 82.16; H 8.45; N 9.99 %.

11.4.14 Synthese von (*E*)-12c-(4-(4-Methylphenyldiazenyl)phenyl)ethinyl-4,8,12-tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen (85d)



85d

Nach AAV-2 wurden 300 mg Kaliumhydroxid (5.36 mmol) zu einer Lösung von 126 mg (*E*)-1-(4-Methylphenyl)-2-(4-((trimethylsilyl)ethinyl)phenyl)diazen (**56**) (0.432 mmol) in 30 mL THF gegeben und das Reaktionsgemisch 20 min mit Ultraschall behandelt. Nach Zugabe von 300 mg 4,8,12-Tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatrianguleniumentetrafluorborat (**4d**) (0.426 mmol) wurde das Reaktionsgemisch weitere 4 h mit Ultraschall behandelt. Der erhaltene Feststoff wurde zweimal aus Diethylether umkristallisiert. Es wurden 130 mg (0.155 mmol, 36 %) eines orangenen Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 7.75 (d, ³J = 8.3 Hz, 2 H, H-53, H-57), 7.65 (d, ³J = 8.7 Hz, 2 H, H-48, H-50), 7.26 (d, ³J = 8.3 Hz, 2 H, H-54, H-56), 7.22 (d, ³J = 8.7 Hz, 2 H, H-47, H-51), 7.20 (t, ³J = 8.2 Hz, 3 H, H-5, H-11, H-17), 6.55 (d, ³J = 8.3 Hz, 6 H, H-4, H-6, H-10, H-12, H-16, H-18), 3.93 (t, ³J = 7.8 Hz, 6 H, H-20, H-28, H-36), 2.40 (s, 3 H, H-58), 1.83 (quint., ³J = 7.5 Hz, 6 H, H-21, H-29, H-37), 1.46 (quint., ³J = 7.6 Hz, 6 H, H-22, H-30, H-38), 1.37 (quint., ³J = 7.4 Hz, 6 H, H-23, H-31, H-39), 1.32-1.22 (m, 18 H, H-24, H-25, H-26, H-32, H-33, H-34, H-40, H-41, H-42), 0.87 (t, ³J = 6.9 Hz, 9 H, H-27, H-35, H-43) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 151.20 (C-49), 150.76 (C-52), 141.57 (C-55),

140.50 (C-3, C-7, C-9, C-13, C-15, C-19), 132.41 (C-47, C-51), 129.71 (C-54, C-56), 128.25 (C-5, C-11, C-17), 126.59 (C-46), 122.80 (C-53, C-57), 122.21 (C-48, C-50), 109.96 (C-2, C-8, C-14), 104.93 (C-4, C-6, C-10, C-12, C-16, C-18), 96.00 (C-44), 83.55 (C-45), 46.51 (C-20, C-28, C-36), 31.86 (C-25, C-33, C-41), 29.41 (C-23, C-31, C-39), 29.34 (C-24, C-32, C-40), 28.19 (C-1), 27.02 (C-22, C-30, C-38), 25.84 (C-21, C-29, C-37), 22.66 (C-26, C-34, C-42), 21.49 (C-58), 14.18 (C-27, C-35, C-43) ppm.

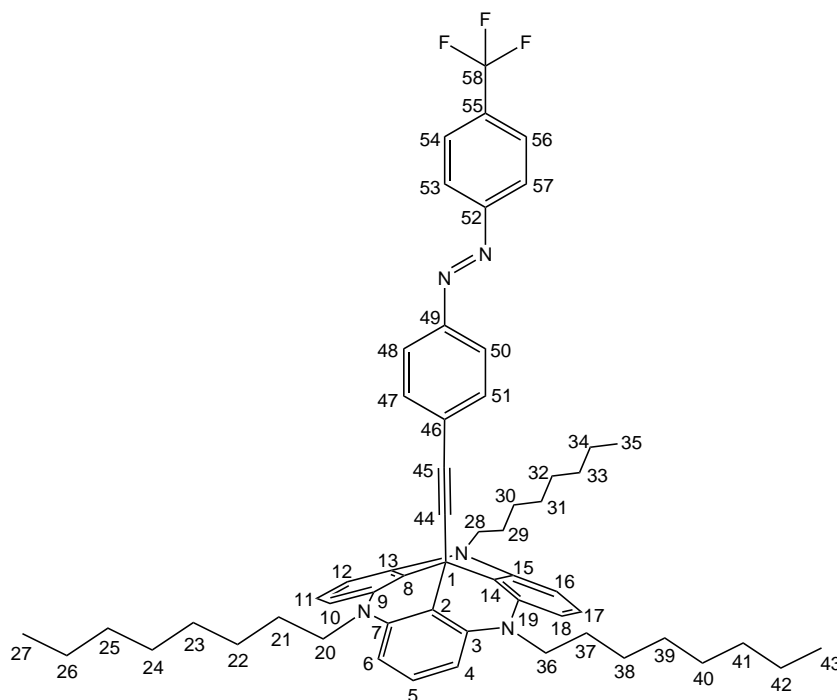
MS (MALDI-TOF, CI-CCA): $m/z = 837 [M]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3098$ (w), 3026 (w), 2952 (m), 2922 (s), 2851 (m), 1613 (s), 1579 (vs), 1480 (s), 1455 (vs), 1393 (s), 1370 (s), 1244 (s), 1168 (s), 1153 (s), 848 (m), 768 (m), 751 (m), 725 (m), 696 (m), 555 (m) cm^{-1} .

UV (Toluol): $\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 355$ (4.53), 337 (4.54), 296 (4.70) nm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{58}\text{H}_{71}\text{N}_5$ (837.57), ber. C 83.11; H 8.54; N 8.36; gef. C 82.85; H 8.78; N 8.39 %.

11.4.15 Synthese von (*E*)-12c-(4-(4-(Trifluormethyl)phenyldiazenyl)-phenyl)ethinyl-4,8,12-tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen (**86d**)

**86d**

Nach AAV-2 wurden 300 mg Kaliumhydroxid (5.36 mmol) zu einer Lösung von 149 mg (*E*)-1-(4-(Trifluormethyl)phenyl)-2-(4-((trimethylsilyl)ethinyl)phenyl)diazen (**57**) (0.431 mmol) in 30 mL THF gegeben und das Reaktionsgemisch 15 min mit Ultraschall behandelt. Nach Zugabe von 300 mg 4,8,12-Tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatrianguleniumtetrafluorborat (**4d**) (0.426 mmol) wurde das Reaktionsgemisch weitere 3 h mit Ultraschall behandelt. Der erhaltene Feststoff wurde aus Ethanol umkristallisiert. Es wurden 200 mg (0.224 mmol, 52 %) eines orangen Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 7.92 (d, ³J = 8.3 Hz, 2 H, H-53, H-57), 7.73 (d, ³J = 8.5 Hz, 2 H, H-54, H-56), 7.70 (d, ³J = 8.7 Hz, 2 H, H-48, H-50), 7.25 (d, ³J = 8.0 Hz, 2 H, H-47, H-51), 7.20 (t, ³J = 8.2 Hz, 3 H, H-5, H-11, H-17), 6.55 (d, ³J = 8.3 Hz, 6 H, H-4, H-6, H-10, H-12, H-16, H-18), 3.93 (t, ³J = 7.8 Hz, 6 H, H-20, H-28, H-36), 1.83 (quint., ³J = 7.5 Hz, 6 H, H-21, H-29, H-37), 1.46 (quint., ³J = 7.7 Hz, 6 H, H-22, H-30, H-38), 1.37 (quint., ³J = 7.5 Hz, 6 H, H-23, H-31, H-39), 1.32-1.22 (m, 18 H, H-24, H-25, H-26, H-32, H-33, H-34, H-40, H-41, H-42), 0.87 (t, ³J = 6.9 Hz, 9 H, H-27, H-35, H-43) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): δ = 154.41 (C-52), 150.88 (C-49), 140.51 (C-3, C-7, C-9, C-13, C-15, C-19), 132.48 (C-47, C-51), 131.99 (C-55), 128.31 (C-5, C-11, C-17), 127.84 (C-46), 126.25 (C-54, C-56), 122.94 (C-53, C-57), 122.65 (C-48, C-50), 109.85 (C-2, C-8, C-14), 104.96 (C-4, C-6, C-10, C-12, C-16, C-18), 96.86 (C-44), 83.42 (C-45), 46.50 (C-20, C-28, C-36), 31.86 (C-25, C-33, C-41), 29.42 (C-23, C-31, C-39), 29.34 (C-24, C-32, C-40), 28.28 (C-1), 27.02 (C-22, C-30, C-38), 25.84 (C-21, C-29, C-37), 22.66 (C-26, C-34, C-42), 14.12 (C-27, C-35, C-43) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 891 (0.4) $[\text{M}]^+$, 618 (2), 505 (4), 274 (43), 145 (38), 129 (29), 101 (100).

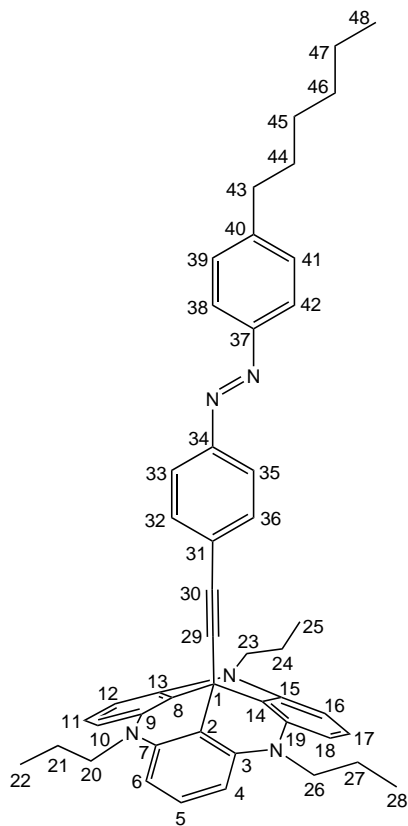
MS (MALDI-TOF, CI-CCA): m/z = 891 $[\text{M}]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3102 (w), 3028 (w), 2954 (m), 2923 (s), 2852 (m), 1614 (s), 1579 (s), 1481 (s), 1456 (s), 1393 (s), 1320 (vs), 1244 (s), 1166 (vs), 1128 (vs), 1101 (s), 1064 (s), 1012 (m), 852 (s), 763 (s), 751 (s), 703 (s), 598 (m) cm^{-1} .

UV (Toluol): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 362 (4.44), 337 (4.47), 297 (4.63) nm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{58}\text{H}_{68}\text{N}_5\text{F}_3$ (891.54), ber. C 78.08; H 7.68; N 7.85; gef. C 77.90; H 7.98; N 8.02 %.

11.4.16 Synthese von (*E*)-12c-(4-(4-Hexylphenyldiazenyl)phenyl)ethinyl-4,8,12-tri-*n*-propyl-4,8,12-triazatriangulen (87b)



87b

Nach AAV-2 wurden 200 mg Kaliumhydroxid (5.36 mmol) zu einer Lösung von 90 mg (*E*)-1-(4-Hexylphenyl)-2-(4-((trimethylsilyl)ethinyl)phenyl)diazen (**58**) (0.25 mmol) in 30 mL THF gegeben und das Reaktionsgemisch 30 min mit Ultraschall behandelt. Nach Zugabe von 124 mg 4,8,12-Tri-*n*-propyl-4,8,12-triazatriangulenium-tetrafluorborat (**4b**) (0.251 mmol) wurde das Reaktionsgemisch weitere 4 h mit Ultraschall behandelt. Der erhaltene Feststoff wurde aus Diethylether umkristallisiert. Es wurden 120 mg (0.172 mmol, 69 %) eines orangen Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 7.76 (d, ³J = 8.4 Hz, 2 H, H-38, H-42), 7.65 (d, ³J = 8.7 Hz, 2 H, H-33, H-35), 7.27 (d, ³J = 8.5 Hz, 2 H, H-39, H-41), 7.22 (d, ³J = 8.7 Hz, 2 H, H-32, H-36), 7.19 (t, ³J = 8.3 Hz, 3 H, H-5, H-11, H-17), 6.54 (d, ³J = 8.3 Hz, 6 H, H-4, H-6, H-10, H-12, H-16, H-18), 3.90 (t, ³J = 7.8 Hz, 6 H, H-20, H-23, H-26), 2.65 (t, ³J = 7.7 Hz, 2 H, H-43) 1.87 (sext., ³J = 7.7 Hz, 6 H, H-21, H-24, H-27), 1.63 (quint., ³J = 7.3 Hz, 2 H, H-44), 1.36-1.27 (m, 6 H, H-45, H-46, H-47), 1.05 (t, ³J = 7.4 Hz, 9 H, H-22, H-25, H-28), 0.87 (t, ³J = 7.0 Hz, 3 H, H-48) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): δ = 151.26 (C-34), 150.92 (C-37), 146.64 (C-40), 140.56 (C-3, C-7, C-9, C-13, C-15, C-19), 132.31 (C-32, C-36), 129.08 (C-39, C-41), 128.25 (C-5, C-11, C-17), 126.57 (C-31), 122.82 (C-38, C-42), 122.23 (C-33, C-35), 110.09 (C-2, C-8, C-14), 105.03 (C-4, C-6, C-10, C-12, C-16, C-18), 96.04 (C-29), 83.54 (C-30), 48.08 (C-20, C-23, C-26), 35.89 (C-43), 31.69 (C-46), 31.22 (C-44), 28.93 (C-45), 28.23 (C-1), 22.59 (C-47), 19.17 (C-21, C-24, C-27), 14.08 (C-48), 11.20 (C-22, C-25, C-28) ppm.

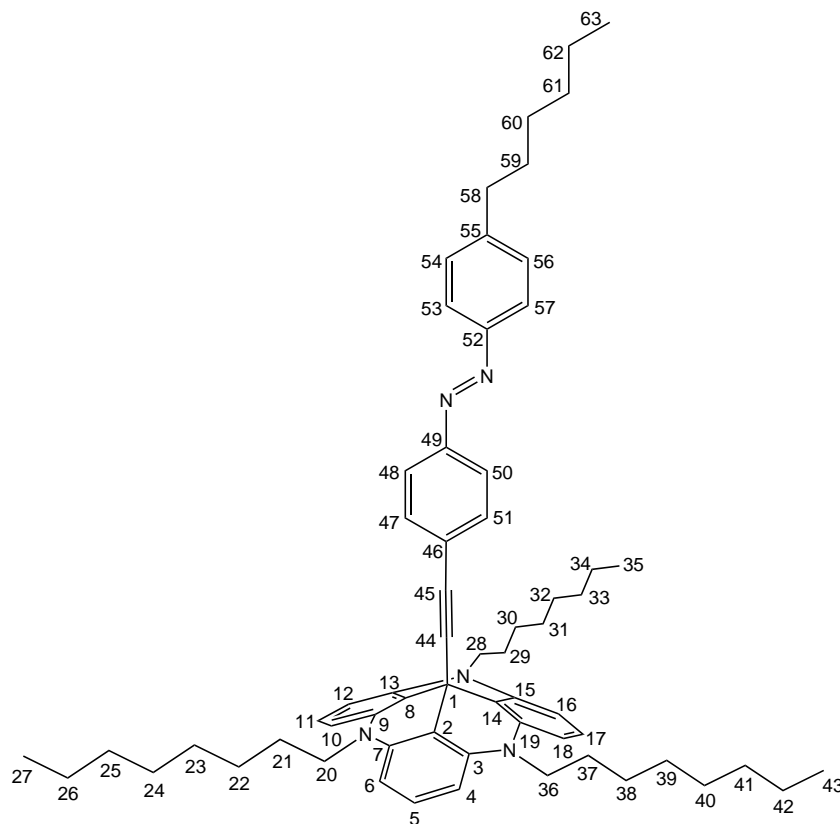
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 697 (1) $[\text{M}]^+$, 408 (54), 365 (71), 290 (74), 161 (100), 101 (71).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3017 (w), 2950 (m), 2922 (m), 2854 (m), 2360 (s), 1608 (s), 1578 (s), 1480 (s), 1453 (s), 1389 (s), 1229 (s), 1132 (s), 844 (s), 749 (s), 695 (s), 557 (m) cm^{-1} .

UV (Toluol): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 346 (4.61) nm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{48}\text{H}_{51}\text{N}_5$ (697.41), ber. C 82.60; H 7.37; N 10.03; gef. C 82.53, H 7.51, N 10.12 %.

11.4.17 Synthese von (*E*)-12c-(4-(4-Hexylphenyldiazenyl)phenyl)ethinyl-4,8,12-tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen (87d)



87d

Nach AAV-2 wurden 300 mg Kaliumhydroxid (5.36 mmol) zu einer Lösung von 156 mg (*E*)-1-(4-Hexylphenyl)-2-(4-((trimethylsilyl)ethinyl)phenyl)diazen (**58**) (0.431 mmol) in 30 mL THF gegeben und das Reaktionsgemisch 20 min mit Ultraschall behandelt. Nach Zugabe von 300 mg 4,8,12-Tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatrianguleniumtetrafluorborat (**4d**) (0.426 mmol) wurde das Reaktionsgemisch weitere 4 h mit Ultraschall behandelt. Der erhaltene Feststoff wurde aus Ethanol umkristallisiert. Es wurden 150 mg (0.165 mmol, 38 %) eines orangen Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 7.76 (d, ³J = 8.4 Hz, 2 H, H-53, H-57), 7.65 (d, ³J = 8.6 Hz, 2 H, H-48, H-50), 7.27 (d, ³J = 8.5 Hz, 2 H, H-54, H-56), 7.22 (d, ³J = 8.6 Hz, 2 H, H-47, H-51), 7.20 (t, ³J = 8.3 Hz, 3 H, H-5, H-11, H-17), 6.55 (d, ³J = 8.3 Hz, 6 H, H-4, H-6, H-10, H-12, H-16, H-18), 3.94 (t, ³J = 7.8 Hz, 6 H, H-20, H-28, H-36), 2.65 (t, ³J = 7.7 Hz, 2 H, H-58), 1.83 (quint., ³J = 7.5 Hz, 6 H, H-21, H-29, H-37), 1.63 (quint., ³J = 7.4 Hz, 2 H, H-59), 1.45 (quint., ³J = 7.7 Hz, 6 H, H-22, H-30, H-38), 1.40-1.33 (m, 6 H, H-23, H-31, H-39), 1.33-1.22 (m, 24 H, H-24, H-25,

H-26, H-32, H-33, H-34, H-40, H-41, H-42, H-60, H-61, H-62), 0.87 (t, $^3J = 6.8$ Hz, 12 H, H-27, H-35, H-43, H-63) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 151.27$ (C-49), 150.96 (C-52), 146.60 (C-55), 140.52 (C-3, C-7, C-9, C-13, C-15, C-19), 132.36 (C-47, C-51), 129.11 (C-54, C-56), 128.25 (C-5, C-11, C-17), 126.59 (C-46), 122.81 (C-53, C-57), 122.21 (C-48, C-50), 110.02 (C-2, C-8, C-14), 104.95 (C-4, C-6, C-10, C-12, C-16, C-18), 96.02 (C-44), 83.57 (C-45), 46.53 (C-20, C-28, C-36), 35.90 (C-58), 31.86 (C-25, C-33, C-41), 31.69 (C-61), 31.22 (C-59), 29.41 (C-23, C-31, C-39), 29.34 (C-24, C-32, C-40), 28.93 (C-60), 28.22 (C-1), 27.03 (C-22, C-30, C-38), 25.87 (C-21, C-29, C-37), 22.66 (C-26, C-34, C-42), 22.59 (C-62), 14.12 (C-27, C-35, C-43), 14.07 (C-63) ppm.

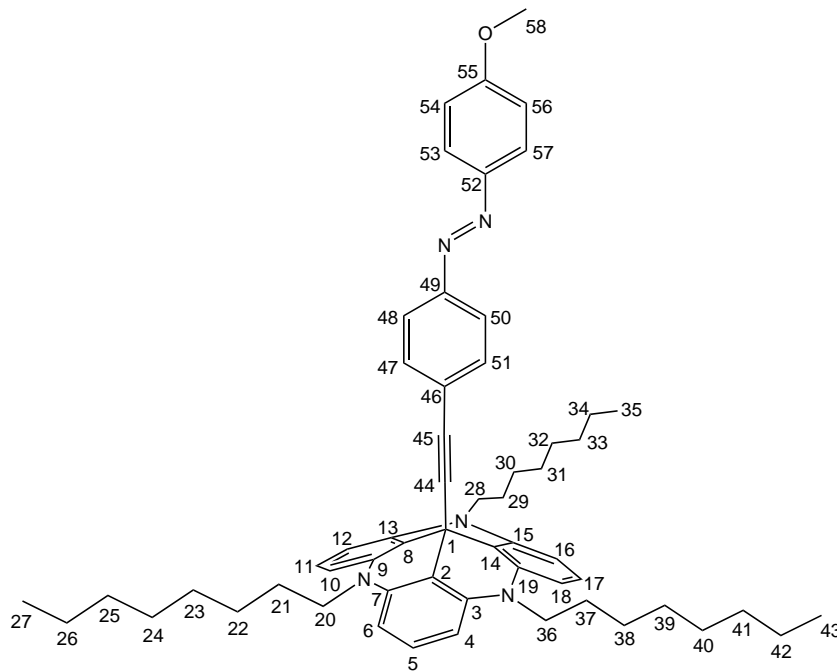
MS (MALDI-TOF, CI-CCA): $m/z = 907$ $[\text{M}]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3031$ (w), 2954 (m), 2923 (s), 2852 (m), 1614 (s), 1579 (vs), 1481 (s), 1456 (vs), 1393 (s), 1371 (s), 1264 (m), 1244 (s), 1168 (s), 1153 (s), 849 (s), 753 (s), 723 (s), 697 (s), 563 (m) cm^{-1} .

UV (Toluol): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 357 (4.62), 345 (4.62), 296 (4.72) nm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{63}\text{H}_{81}\text{N}_5$ (907.65), ber. C 83.30; H 8.99; N 7.71; gef. C 83.26; H 9.53; N 7.79 %.

11.4.18 Synthese von (*E*)-12c-(4-(4-Methoxyphenyldiazenyl)phenyl)-ethinyl-4,8,12-tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen (88d)



88d

Nach AAV-2 wurden 600 mg Kaliumhydroxid (10.7 mmol) zu einer Lösung von 265 mg (*E*)-1-(4-Methoxyphenyl)-2-(4-((trimethylsilyl)ethinyl)phenyl)diazen (**64**) (0.860 mmol) in 40 mL THF gegeben und das Reaktionsgemisch 20 min mit Ultraschall behandelt. Nach Zugabe von 600 mg 4,8,12-Tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatrianguleniumtetrafluorborat (**4d**) (0.852 mmol) wurde das Reaktionsgemisch weitere 4 h mit Ultraschall behandelt. Der erhaltene Feststoff wurde aus Ethanol umkristallisiert. Es wurden 397 mg (0.465 mmol, 54 %) eines orangen Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 7.84 (d, ³J = 9.1 Hz, 2 H, H-53, H-57), 7.62 (d, ³J = 8.6 Hz, 2 H, H-48, H-50), 7.21 (d, ³J = 8.7 Hz, 2 H, H-47, H-51), 7.19 (t, ³J = 8.3 Hz, 3 H, H-5, H-11, H-17), 6.96 (d, ³J = 9.1 Hz, 2 H, H-54, H-56), 6.55 (d, ³J = 8.3 Hz, 6 H, H-4, H-6, H-10, H-12, H-16, H-18), 3.93 (t, ³J = 7.8 Hz, 6 H, H-20, H-28, H-36), 3.86 (s, 3 H, H-58), 1.83 (quint., ³J = 7.6 Hz, 6 H, H-21, H-29, H-37), 1.46 (quint., ³J = 7.6 Hz, 6 H, H-22, H-30, H-38), 1.36 (quint., ³J = 7.5 Hz, 6 H, H-23, H-31, H-39), 1.32-1.21 (m, 18 H, H-24, H-25, H-26, H-32, H-33, H-34, H-40, H-41, H-42), 0.87 (t, ³J = 6.7 Hz, 9 H, H-27, H-35, H-43) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): δ = 162.08 (C-55), 151.28 (C-49), 147.06 (C-52), 140.52 (C-3, C-7, C-9, C-13, C-15, C-19), 132.35 (C-47, C-51), 128.24 (C-5, C-11, C-17), 126.23 (C-46), 124.72 (C-53, C-57), 122.05 (C-48, C-50), 114.20 (C-54, C-56), 110.05 (C-2, C-8, C-14), 104.95 (C-4, C-6, C-10, C-12, C-16, C-18), 95.84 (C-44), 83.61 (C-45), 55.57 (C-58), 46.53 (C-20, C-28, C-36), 31.86 (C-25, C-33, C-41), 29.42 (C-23, C-31, C-39), 29.34 (C-24, C-32, C-40), 28.20 (C-1), 27.03 (C-22, C-30, C-38), 25.88 (C-21, C-29, C-37), 22.66 (C-26, C-34, C-42), 14.12 (C-27, C-35, C-43) ppm.

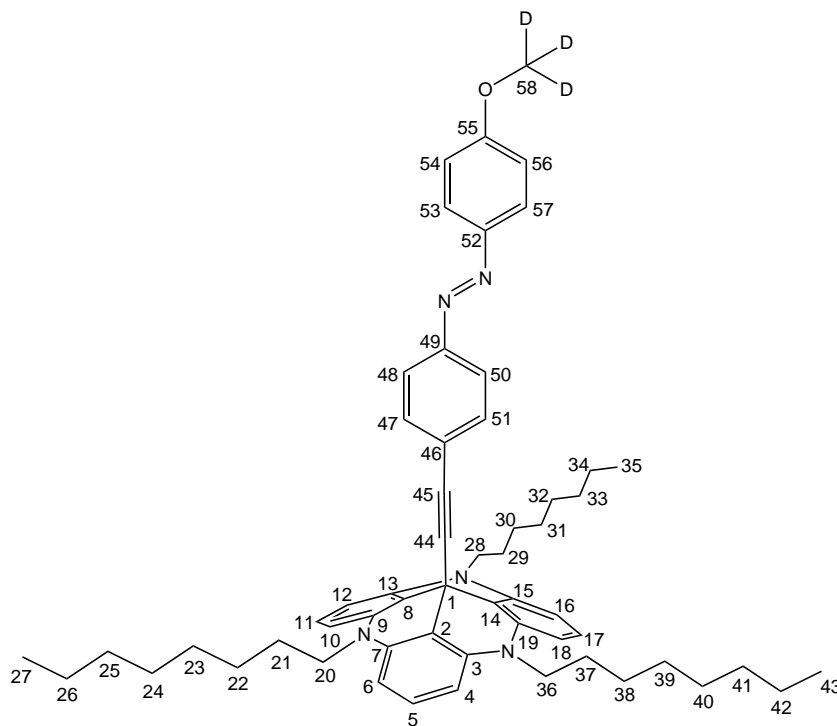
MS (MALDI-TOF, CI-CCA): m/z = 853 $[\text{M}]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3095 (w), 3025 (w), 2954 (m), 2923 (s), 2851 (s), 1613 (s), 1579 (vs), 1481 (s), 1455 (vs), 1391 (s), 1370 (s), 1245 (vs), 1168 (s), 1149 (s), 1138 (s), 1103 (m), 1028 (m), 848 (s), 836 (m), 748 (s), 731 (m), 695 (m), 603 (m), 556 (s) cm^{-1} .

UV (Toluol): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 368 (4.54), 336 (4.46), 296 (4.70) nm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{58}\text{H}_{71}\text{N}_5\text{O}$ (853.57), ber. C 81.55; H 8.38; N 8.20; gef. C 81.00; H 8.85, N 8.37 %.

11.4.19 Synthese von (*E*)-12c-(4-(4-([D₃]-Methoxy)phenyldiazenyl)phenyl)ethinyl-4,8,12-tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen (89d)



89d

Nach AAV-2 wurden 600 mg Kaliumhydroxid (10.7 mmol) zu einer Lösung von 268 mg (*E*)-1-(4-([D₃]-Methoxy)phenyl)-2-(4-((trimethylsilyl)ethinyl)phenyl)diazen (**65**) (0.862 mmol) in 40 mL THF gegeben und das Reaktionsgemisch 20 min mit Ultraschall behandelt. Nach Zugabe von 600 mg 4,8,12-Tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatrianguleniumtetrafluorborat (**4d**) (0.852 mmol) wurde das Reaktionsgemisch weitere 4 h mit Ultraschall behandelt. Der erhaltene Feststoff wurde zweimal aus Ethanol umkristallisiert. Es wurden 413 mg (0.482 mmol, 56 %) eines orangen Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 7.84 (d, ³J = 9.0 Hz, 2 H, H-53, H-57), 7.62 (d, ³J = 8.5 Hz, 2 H, H-48, H-50), 7.21 (d, ³J = 8.6 Hz, 2 H, H-47, H-51), 7.19 (t, ³J = 8.3 Hz, 3 H, H-5, H-11, H-17), 6.96 (d, ³J = 9.0 Hz, 2 H, H-54, H-56), 6.55 (d, ³J = 8.3 Hz, 6 H, H-4, H-6, H-10, H-12, H-16, H-18), 3.93 (t, ³J = 7.7 Hz, 6 H, H-20, H-28, H-36), 1.83 (quint., ³J = 7.0 Hz, 6 H, H-21, H-29, H-37), 1.46 (quint., ³J = 7.3 Hz, 6 H, H-22, H-30, H-38), 1.37 (quint., ³J = 7.5 Hz, 6 H, H-23, H-31, H-39), 1.32-1.21 (m, 18 H, H-24, H-25, H-26, H-32, H-33, H-34, H-40, H-41, H-42), 0.87 (t, ³J = 6.7 Hz, 9 H, H-27, H-35, H-43) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): δ = 162.08 (C-55), 151.28 (C-49), 147.04 (C-52), 140.52 (C-3, C-7, C-9, C-13, C-15, C-19), 132.35 (C-47, C-51), 128.25 (C-5, C-11, C-17), 126.22 (C-46), 124.73 (C-53, C-57), 122.05 (C-48, C-50), 114.19 (C-54, C-56), 110.03 (C-2, C-8, C-14), 104.95 (C-4, C-6, C-10, C-12, C-16, C-18), 95.84 (C-44), 83.62 (C-45), 46.53 (C-20, C-28, C-36), 31.87 (C-25, C-33, C-41), 29.42 (C-23, C-31, C-39), 29.35 (C-24, C-32, C-40), 28.19 (C-1), 27.03 (C-22, C-30, C-38), 25.88 (C-21, C-29, C-37), 22.67 (C-26, C-34, C-42), 14.13 (C-27, C-35, C-43) ppm.

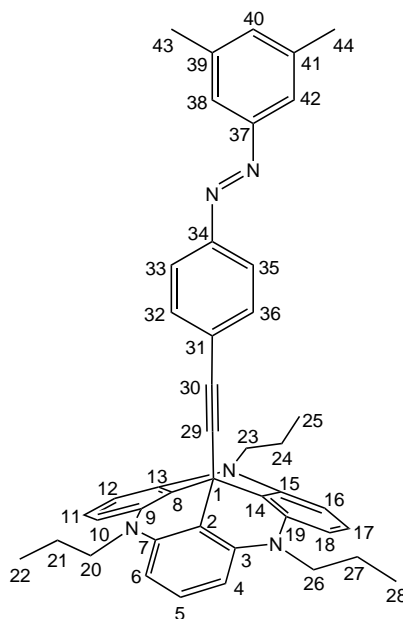
MS (MALDI-TOF, CI-CCA): m/z = 856 $[\text{M}]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3079 (w), 3031 (w), 2954 (m), 2924 (s), 2852 (m), 2069 (w), 1614 (s), 1579 (vs), 1482 (vs), 1455 (vs), 1392 (s), 1266 (s), 1244 (s), 1168 (s), 1150 (s), 1101 (s), 990 (m), 847 (s), 797 (m), 759 (m), 746 (m), 729 (s), 693 (m), 598 (m), 554 (m) cm^{-1} .

UV (Toluol): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 367 (4.58), 336 (4.51), 296 (4.78) nm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{58}\text{H}_{68}\text{D}_3\text{N}_5\text{O}$ (856.58), ber. C 81.26; H 8.70; N 8.17; gef. C 80.79; H 8.79; N 8.37 %.

11.4.20 Synthese von (*E*)-12c-(4-(3,5-Dimethylphenyldiazenyl)phenyl)-ethinyl-4,8,12-tri-*n*-propyl-4,8,12-triazatriangulen (**90b**)



90b

Nach AAV-2 wurden 200 mg Kaliumhydroxid (3.57 mmol) zu einer Lösung von 187 mg (*E*)-1-(3,5-Dimethylphenyl)-2-(4-((trimethylsilyl)ethinyl)phenyl)diazen (**59**) (0.611 mmol) in 20 mL THF gegeben und das Reaktionsgemisch 60 min mit Ultraschall behandelt. Nach Zugabe von 300 mg 4,8,12-Tri-*n*-propyl-4,8,12-triazatrianguleniumtetrafluorborat (**4b**) (0.606 mmol) wurde das Reaktionsgemisch weitere 5 h mit Ultraschall behandelt. Der erhaltene Feststoff wurde aus Diethylether umkristallisiert. Es wurden 250 mg (0.390 mmol, 64 %) eines orangen Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 7.65 (d, ³J = 8.6 Hz, 2 H, H-33, H-35), 7.46 (s, 2 H, H-38, H-42), 7.22 (d, ³J = 8.6 Hz, 2 H, H-32, H-36), 7.19 (t, ³J = 8.2 Hz, 3 H, H-5, H-11, H-17), 7.08 (s, 1 H, H-40), 6.54 (d, ³J = 8.3 Hz, 6 H, H-4, H-6, H-10, H-12, H-16, H-18), 3.90 (t, ³J = 7.8 Hz, 6 H, H-20, H-23, H-26), 2.37 (s, 6 H, H-43, H-44), 1.87 (sext., ³J = 7.6 Hz, 6 H, H-21, H-24, H-27), 1.05 (t, ³J = 7.4 Hz, 9 H, H-22, H-25, H-28) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 152.86 (C-37), 151.24 (C-34), 140.56 (C-3, C-7, C-9, C-13, C-15, C-19), 138.72 (C-39, C-41), 132.73 (C-40), 132.32 (C-32, C-36), 128.26 (C-5, C-11, C-17), 126.72 (C-31), 122.26 (C-33, C-35), 120.61 (C-38, C-42), 110.08 (C-2, C-8, C-14), 105.03 (C-4, C-6, C-10, C-12, C-16, C-18), 96.13 (C-29),

83.52 (C-30), 48.09 (C-20, C-23, C-26), 28.23 (C-1), 21.22 (C-43, C-44), 19.17 (C-21, C-24, C-27), 11.19 (C-22, C-25, C-28) ppm.

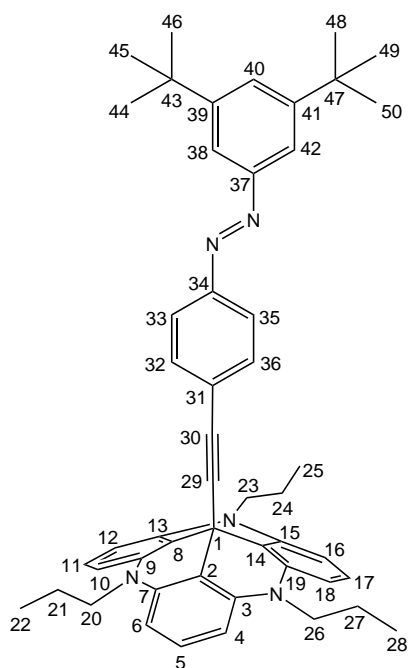
MS (MALDI-TOF, CI-CCA): $m/z = 641 [M]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3018$ (w), 2956 (m), 2864 (m), 1611 (s), 1578 (s), 1482 (s), 1455 (s), 1390 (s), 1228 (s), 1168 (s), 1143 (s), 986 (m), 918 (m), 840 (m), 752 (s), 707 (s), 684 (m), 659 (s), 531 (m) cm^{-1} .

UV (Toluol): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 358 (4.55), 336 (4.58) nm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{44}\text{H}_{43}\text{N}_5$ (641.35), ber. C 82.34; H 6.75; N 10.91; gef. C 82.63; H 6.94; N 10.75 %.

11.4.21 Synthese von (*E*)-12c-(4-(3,5-Di-*tert*-butylphenyldiazenyl)phenyl)ethynyl-4,8,12-tri-*n*-propyl-4,8,12-triazatriangulen (**91b**)



91b

Nach AAV-2 wurden 300 mg Kaliumhydroxid (5.36 mmol) zu einer Lösung von 238 mg (*E*)-1-(3,5-Di-*tert*-butylphenyl)-2-(4-((trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)diazen (**60**) (0.610 mmol) in 30 mL THF gegeben und das Reaktionsgemisch 20 min mit Ultraschall behandelt. Nach Zugabe von 300 mg 4,8,12-Tri-*n*-propyl-4,8,12-

triazatrianguleniumtetrafluorborat (**4b**) (0.606 mmol) wurde das Reaktionsgemisch weitere 3.5 h mit Ultraschall behandelt. Der erhaltene Feststoff wurde aus Diethylether umkristallisiert. Es wurden 206 mg (0.284 mmol, 47 %) eines orangen Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 7.71 (d, ⁴J = 1.8 Hz, 2 H, H-38, H-42), 7.67 (d, ³J = 8.5 Hz, 2 H, H-33, H-35), 7.53 (t, ⁴J = 1.8 Hz, 1 H, H-40), 7.23 (d, ³J = 8.5 Hz, 2 H, H-32, H-36), 7.19 (t, ³J = 8.3 Hz, 3 H, H-5, H-11, H-17), 6.55 (d, ³J = 8.3 Hz, 6 H, H-4, H-6, H-10, H-12, H-16, H-18), 3.90 (t, ³J = 7.8 Hz, 6 H, H-20, H-23, H-26), 1.87 (sext., ³J = 7.7 Hz, 6 H, H-21, H-24, H-27), 1.36 (s, 18 H, H-44, H-45, H-46, H-48, H-49, H-50), 1.05 (t, ³J = 7.4 Hz, 9 H, H-22, H-25, H-28) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 152.59 (C-37), 151.79 (C-39, C-41), 151.37 (C-34), 140.57 (C-3, C-7, C-9, C-13, C-15, C-19), 132.32 (C-32, C-36), 128.26 (C-5, C-11, C-17), 126.53 (C-31), 125.37 (C-40), 122.24 (C-33, C-35), 117.29 (C-38, C-42), 110.10 (C-2, C-8, C-14), 105.04 (C-4, C-6, C-10, C-12, C-16, C-18), 95.98 (C-29), 83.54 (C-30), 48.10 (C-20, C-23, C-26), 35.08 (C-43, C-47), 31.43 (C-44, C-45, C-46, C-48, C-49, C-50), 28.23 (C-1), 19.18 (C-21, C-24, C-27), 11.21 (C-22, C-25, C-28) ppm.

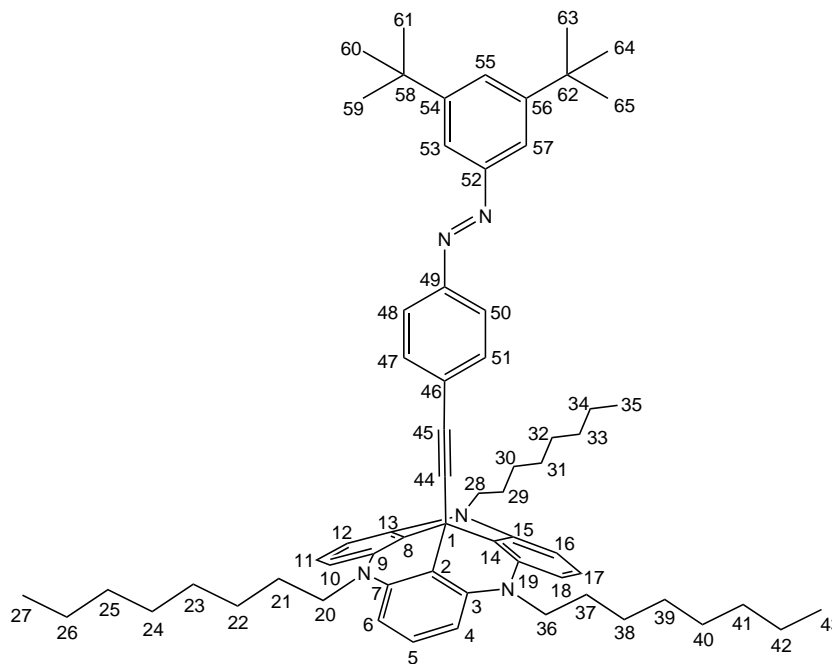
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 725 (3) [M]⁺, 408 (7), 365 (3), 318 (39), 189 (100), 133 (32), 101 (42).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3098 (w), 3028 (w), 2962 (m), 2873 (m), 1614 (s), 1579 (s), 1482 (s), 1456 (s), 1392 (s), 1364 (m), 1270 (m), 1230 (s), 1170 (s), 1145 (s), 1098 (m), 988 (m), 918 (m), 889 (m), 843 (m), 754 (s), 710 (s), 654 (m), 539 (m) cm⁻¹.

UV (Toluol): λ_{\max} (lg ϵ) = 352 (4.50), 336 (4.53), 296 (4.71) nm.

Elementaranalyse: C₅₀H₅₅N₅ (725.45), ber. C 82.72; H 7.64; N 9.65; gef. C 82.63; H 7.46; N 9.82 %.

11.4.22 Synthese von (*E*)-12c-(4-(3,5-Di-*tert*-butylphenyldiazenyl)phenyl)-ethinyl-4,8,12-tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen (91d)



91d

Nach AAV-2 wurden 300 mg Kaliumhydroxid (5.36 mmol) zu einer Lösung von 157 mg (*E*)-1-(3,5-Di-*tert*-butylphenyl)-2-(4-((trimethylsilyl)ethinyl)phenyl)diazen (**60**) (0.429 mmol) in 30 mL THF gegeben und das Reaktionsgemisch 20 min mit Ultraschall behandelt. Nach Zugabe von 300 mg 4,8,12-Tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatrianguleniumtetrafluorborat (**4d**) (0.426 mmol) wurde das Reaktionsgemisch weitere 4 h mit Ultraschall behandelt. Der erhaltene Feststoff wurde aus Diethylether umkristallisiert. Es wurden 196 mg (0.210 mmol, 49 %) eines orangen Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 7.70 (d, ⁴J = 1.8 Hz, 2 H, H-53, H-57), 7.67 (d, ³J = 8.6 Hz, 2 H, H-48, H-50), 7.52 (t, ⁴J = 1.8 Hz, 1 H, H-55), 7.23 (d, ³J = 8.7 Hz, 2 H, H-47, H-51), 7.20 (t, ³J = 8.3 Hz, 3 H, H-5, H-11, H-17), 6.55 (d, ³J = 8.3 Hz, 6 H, H-4, H-6, H-10, H-12, H-16, H-18), 3.93 (t, ³J = 7.8 Hz, 6 H, H-20, H-28, H-36), 1.87 (quint., ³J = 7.6 Hz, 6 H, H-21, H-29, H-37), 1.46 (quint., ³J = 7.9 Hz, 6 H, H-22, H-30, H-38), 1.36 (s, 18 H, H-59, H-60, H-61, H-63, H-64, H-65), 1.33-1.22 (m, 24 H, H-23, H-24, H-25, H-26, H-31, H-32, H-33, H-34, H-39, H-40, H-41, H-42), 0.87 (t, ³J = 6.9 Hz, 9 H, H-27, H-35, H-43) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): δ = 152.60 (C-52), 151.76 (C-54, C-56), 151.35 (C-49), 140.51 (C-3, C-7, C-9, C-13, C-15, C-19), 132.34 (C-47, C-51), 128.25 (C-5, C-11, C-17), 126.52 (C-46), 125.32 (C-55), 122.21 (C-48, C-50), 117.25 (C-53, C-57), 110.01 (C-2, C-8, C-14), 104.94 (C-4, C-6, C-10, C-12, C-16, C-18), 95.93 (C-44), 83.57 (C-45), 46.52 (C-20, C-28, C-36), 35.06 (C-58, C-62), 31.87 (C-25, C-33, C-41), 31.41 (C-59, C-60, C-61, C-63, C-64, C-65), 29.41 (C-23, C-31, C-39), 29.34 (C-24, C-32, C-40), 28.23 (C-1), 27.02 (C-22, C-30, C-38), 25.86 (C-21, C-29, C-37), 22.66 (C-26, C-34, C-42), 14.12 (C-27, C-35, C-43) ppm.

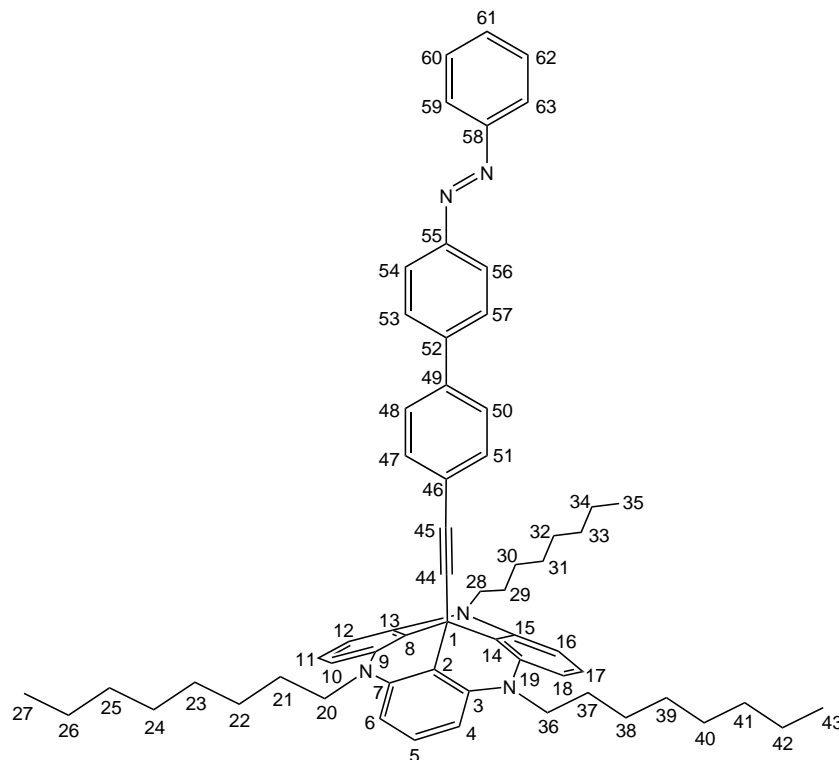
MS (MALDI-TOF, CI-CCA): m/z = 935 $[\text{M}]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3098 (w), 3028 (w), 2955 (m), 2922 (s), 2852 (m), 1615 (s), 1579 (vs), 1480 (s), 1456 (vs), 1393 (s), 1372 (s), 1262 (m), 1244 (s), 1212 (m), 1168 (s), 1144 (m), 848 (m), 757 (s), 713 (s), 699 (m), 654 (m) cm^{-1} .

UV (Toluol): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 352 (4.52), 337 (4.55), 296 (4.68) nm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{65}\text{H}_{85}\text{N}_5$ (935.68), ber. C 83.37; H 9.15; N 7.48; gef. C 82.89; H 9.53; N 7.65 %.

11.4.23 Synthese von (*E*)-12c-(4-(4-(Phenyldiazenyl)phenyl)phenyl)ethinyl-4,8,12-tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen (92d)



92d

Nach AAV-2 wurden 300 mg Kaliumhydroxid (5.36 mmol) zu einer Lösung von 152 mg (*E*)-1-Phenyl-2-(4-(4-((trimethylsilyl)ethinyl)phenyl)phenyl)diazen (**73**) (0.429 mmol) in 30 mL THF gegeben und das Reaktionsgemisch 20 min mit Ultraschall behandelt. Nach Zugabe von 300 mg 4,8,12-Tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatrianguleniumtetrafluorborat (**4d**) (0.426 mmol) wurde das Reaktionsgemisch weitere 5 h mit Ultraschall behandelt. Der erhaltene Feststoff wurde aus Ethanol umkristallisiert. Es wurden 269 mg (0.299 mmol, 69 %) eines orangen Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 7.93 (d, ³J = 8.5 Hz, 2 H, H-54, H-56), 7.91 (d, ³J = 8.2 Hz, 2 H, H-59, H-63), 7.63 (d, ³J = 8.5 Hz, 2 H, H-53, H-57), 7.53-7.44 (m, 3 H, H-60, H-61, H-62), 7.40 (d, ³J = 8.3 Hz, 2 H, H-48, H-50), 7.20 (t, ³J = 8.2 Hz, 3 H, H-5, H-11, H-17), 7.19 (d, ³J = 8.2 Hz, 2 H, H-47, H-51), 6.55 (d, ³J = 8.3 Hz, 6 H, H-4, H-6, H-10, H-12, H-16, H-18), 3.93 (t, ³J = 7.8 Hz, 6 H, H-20, H-28, H-36), 1.84 (quint., ³J = 7.5 Hz, 6 H, H-21, H-29, H-37), 1.46 (quint., ³J = 7.7 Hz, 6 H, H-22, H-30, H-38), 1.37 (quint., ³J = 7.4 Hz, 6 H, H-23, H-31, H-39), 1.33-1.23 (m, 18 H, H-24, H-25, H-26, H-32, H-33, H-34, H-40, H-41, H-42), 0.87 (t, ³J = 6.9 Hz, 9 H,

H-27, H-35, H-43) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150.9 MHz, CDCl_3): δ = 152.73 (C-58), 151.73 (C-55), 143.00 (C-52), 140.49 (C-3, C-7, C-9, C-13, C-15, C-19), 138.78 (C-49), 132.13 (C-47, C-51), 130.97 (C-61), 129.08 (C-60, C-62), 128.18 (C-5, C-11, C-17), 127.48 (C-53, C-57), 126.35 (C-48, C-50), 123.71 (C-46), 123.34 (C-54, C-56), 122.85 (C-59, C-63), 110.14 (C-2, C-8, C-14), 104.91 (C-4, C-6, C-10, C-12, C-16, C-18), 94.72 (C-44), 83.39 (C-45), 46.51 (C-20, C-28, C-36), 31.87 (C-25, C-33, C-41), 29.42 (C-23, C-31, C-39), 29.34 (C-24, C-32, C-40), 28.07 (C-1), 27.03 (C-22, C-30, C-38), 25.86 (C-21, C-29, C-37), 22.66 (C-26, C-34, C-42), 14.11 (C-27, C-35, C-43) ppm.

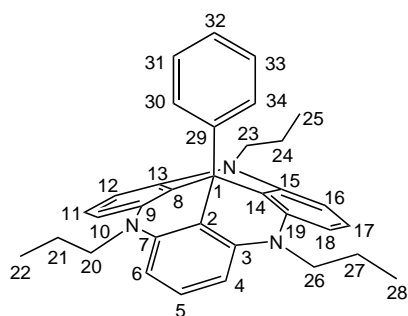
MS (MALDI-TOF, CI-CCA): m/z = 899 $[\text{M}]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3028 (w), 2953 (m), 2919 (s), 2850 (s), 1612 (s), 1579 (vs), 1483 (vs), 1455 (vs), 1392 (s), 1368 (s), 1265 (m), 1244 (s), 1165 (s), 1139 (m), 991 (m), 915 (m), 822 (s), 761 (vs), 721 (s), 686 (s), 542 (m) cm^{-1} .

UV (Toluol): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 355 (4.65) nm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{63}\text{H}_{73}\text{N}_5$ (899.59), ber. C 84.05; H 8.17; N 7.78; gef. C 84.08; H 8.68; N 7.94 %.

11.4.24 Synthese von 12c-Phenyl-4,8,12-tri-*n*-propyl-4,8,12-triazatriangulen (**94b**)



94b

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 231 mg Brombenzol (**93**) (1.47 mmol) in 30 mL THF vorgelegt. Bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ wurden 0.59 mL einer 2.5 molaren Lösung von

n-Butyllithium in Hexan (1.47 mmol) zugegeben und 1 h gerührt. Bei 0 °C wurden 300 mg 4,8,12-Tri-*n*-propyl-4,8,12-triazatrianguleniumtetrafluorborat (**4b**) (0.606 mmol) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch 1.5 h mit dem Ultraschallfinger behandelt. Nachdem das Reaktionsgemisch auf 100 mL Eiswasser gegeben wurde, wurden die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde mit Dichlormethan aufgenommen und über basisches Aluminiumoxid filtriert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der erhaltene Feststoff aus Diethylether umkristallisiert. Es wurden 140 mg (0.289 mmol, 47 %) eines farblosen Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 7.16 (t, ³J = 8.2 Hz, 3 H, H-5, H-11, H-17), 7.00-6.91 (m, 3 H, H-31, H-32, H-33), 6.86 (dd, ³J = 8.4 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 2 H, H-30, H-34), 6.52 (d, ³J = 8.2 Hz, 6 H, H-4, H-6, H-10, H-12, H-16, H-18), 3.78 (t, ³J = 8.1 Hz, 6 H, H-20, H-23, H-26), 1.81 (sext., ³J = 7.7 Hz, 6 H, H-21, H-24, H-27), 0.96 (t, ³J = 7.4 Hz, 9 H, H-22, H-25, H-28) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 148.99 (C-29), 140.86 (C-3, C-7, C-9, C-13, C-15, C-19), 127.98 (C-31, C-33), 127.79 (C-5, C-11, C-17), 125.91 (C-32), 125.50 (C-30, C-34), 112.95 (C-2, C-8, C-14), 104.67 (C-4, C-6, C-10, C-12, C-16, C-18), 48.28 (C-20, C-23, C-26), 36.81 (C-1), 19.04 (C-21, C-24, C-27), 11.10 (C-22, C-25, C-28) ppm.

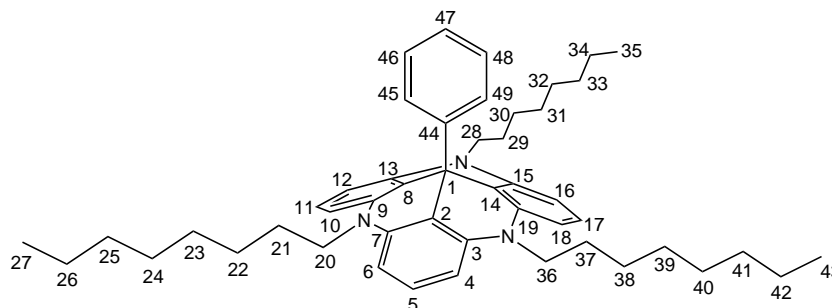
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 485 (2) [M]⁺, 408 (100), 365 (5), 293 (7), 280 (7), 204 (8).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3098 (w), 3054 (w), 3014 (w), 2960 (m), 2870 (m), 1614 (s), 1579 (s), 1482 (s), 1455 (s), 1395 (s), 1270 (m), 1251 (m), 1230 (s), 1167 (m), 1143 (s), 897 (m), 760 (s), 715 (s), 692 (s), 656 (m), 638 (m) cm⁻¹.

UV (Toluol): λ_{max} (lg ε) = 327 (3.98), 298 (4.39) nm.

Elementaranalyse: C₃₄H₃₅N₃ (485.28), ber. C 84.08; H 7.26; N 8.65; gef. C 84.19; H 7.21; N 8.72 %.

11.4.25 Synthese von 12c-Phenyl-4,8,12-tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen (94d)



94d

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 270 mg Brombenzol (**93**) (1.72 mmol) in 30 mL THF vorgelegt. Bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden 0.69 mL einer 2.5 molaren Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (1.72 mmol) zugegeben und 1.5 h gerührt. Bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden 600 mg 4,8,12-Tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatrianguleniumtetrafluorborat (**4d**) (0.851 mmol) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch 4 h mit dem Ultraschallfinger behandelt. Nachdem das Reaktionsgemisch auf 100 mL Eiswasser gegeben wurde, wurden die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde mit Dichlormethan aufgenommen und über basisches Aluminiumoxid filtriert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der erhaltene Feststoff aus Diethylether umkristallisiert. Es wurden 170 mg (0.245 mmol, 28 %) eines farblosen Feststoffes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3): δ = 7.16 (t, 3J = 8.2 Hz, 3 H, H-5, H-11, H-17), 6.99-6.89 (m, 3 H, H-46, H-47, H-48), 6.87-6.83 (m, 2 H, H-45, H-49), 6.52 (d, 3J = 8.3 Hz, 6 H, H-4, H-6, H-10, H-12, H-16, H-18), 3.82 (t, 3J = 7.9 Hz, 6 H, H-20, H-28, H-36), 1.78 (quint., 3J = 7.3 Hz, 6 H, H-21, H-29, H-37), 1.39-1.24 (m, 30 H, H-22, H-23, H-24, H-25, H-26, H-30, H-31, H-32, H-33, H-34, H-38, H-39, H-40, H-41, H-42), 0.89 (t, 3J = 6.9 Hz, 9 H, H-27, H-35, H-43) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): δ = 149.01 (C-44), 140.81 (C-3, C-7, C-9, C-13, C-15, C-19), 127.97 (C-46, C-48), 127.76 (C-5, C-11, C-17), 125.93 (C-47), 125.46 (C-45, C-49), 112.91 (C-2, C-8, C-14), 104.60 (C-4, C-6, C-10, C-12, C-16, C-18), 46.59 (C-20, C-28, C-36), 36.78 (C-1), 31.88 (C-25, C-33, C-41), 29.39 (C-23, C-31, C-39),

29.36 (C-24, C-32, C-40), 27.07 (C-22, C-30, C-38), 25.73 (C-21, C-29, C-37), 22.70 (C-26, C-34, C-42), 14.15 (C-27, C-35, C-43) ppm.

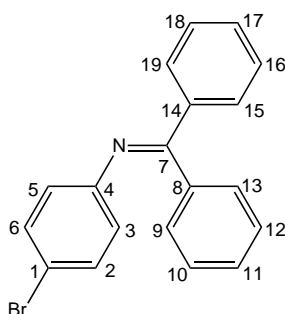
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 695 (1) $[M]^+$, 618 (100), 505 (5), 393 (1), 348 (3), 309 (10), 280 (2).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3053 (w), 3024 (w), 2951 (m), 2921 (s), 2869 (m), 2851 (m), 1613 (s), 1580 (vs), 1483 (s), 1456 (vs), 1397 (vs), 1374 (s), 1268 (s), 1247 (s), 1166 (s), 1147 (m), 896 (m), 762 (vs), 716 (vs), 694 (s), 657 (m), 640 (m) cm^{-1} .

UV (Toluol): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 328 (4.04), 294 (4.62) nm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{49}\text{H}_{65}\text{N}_3$ (695.52), ber. C 84.55; H 9.41; N 6.04; gef. C 84.68; H 9.69; N 6.09 %.

11.4.26 Synthese von *N*-(Diphenylmethyl)-4-bromanilin (**98**)^[157]



98

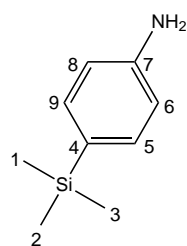
Unter Stickstoffatmosphäre wurden 15.8 g 4-Bromanilin (**97**) (91.7 mmol) und 15.2 g Benzophenon (83.3 mmol) in 40 mL Toluol vorgelegt. Nach Zugabe von 42.0 g Molekularsieb (4 Å) wurde das Reaktionsgemisch 24 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches wurde das Molekularsieb abdekantiert und mit Diethylether gewaschen. Das Lösungsmittel der vereinigten org. Phasen wurde i. Vak. entfernt. Mittels Sublimation konnte Benzophenon aus dem erhaltenen Rückstand entfernt werden. Der Rückstand wurde mittels zweimaliger Säulenchromatographie (Kieselgel, Cyclohexan/Diethylether, 3:1) und anschließender Umkristallisation aus Methanol gereinigt. Es wurden 3.34 g (9.96 mmol, 12 %, Lit.^[157]: 90 %) gelbe Kristalle erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3): δ = 7.73 (d, 3J = 7.8 Hz, 2 H, H-9, H-13), 7.47 (tt, 3J = 7.3 Hz, 4J = 2.0 Hz, 1 H, H-11), 7.42-7.38 (m, 2 H, H-10, H-12), 7.33-7.25 (m, 3 H, H-16, H-17, H-18), 7.24 (d, 3J = 8.7 Hz, 2 H, H-2, H-6), 7.09 (dd, 3J = 8.1 Hz, 4J = 1.7 Hz, 2 H, H-15, H-19), 6.60 (d, 3J = 8.6 Hz, 2 H, H-3, H-5) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): δ = 169.00 (C-7), 150.17 (C-4), 139.33 (C-8), 135.84 (C-14), 131.55 (C-2, C-6), 131.03 (C-11), 129.45 (C-9/15, C-13/19), 129.42 (C-9/15, C-13/19), 128.89 (C-17), 128.29 (C-10/16, C-12/18), 128.13 (C-10/16, C-12/18), 122.82 (C-3, C-5), 116.31 (C-1) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 337 (100), 335 (99) $[\text{M}]^+$, 260 (67), 258 (65), 165 (72), 157 (20), 155 (21), 128 (22).

11.4.27 Synthese von 4-Trimethylsilylanilin (**99**)^[157]



99

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 3.00 g *N*-(Diphenylmethyl)-4-bromanilin (**98**) (8.93 mmol) in 50 mL THF vorgelegt. Bei -78°C wurden 3.60 mL einer 2.5 molaren Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (9.00 mmol) zugegeben und 30 min gerührt. Nach langsamen Zutropfen von 1.15 mL Chlortrimethylsilan (9.00 mmol) wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und 45 min gerührt. Nacheinander wurden zweimal je 2 mL Triethylamin und 4 mL Methanol hinzugegeben. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der erhaltene Rückstand in Diethylether aufgenommen und mit Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether extrahiert und die vereinigten org. Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde ein gelbes Öl erhalten.

Dieses wurde in 40 mL Methanol aufgenommen und unter Rühren mit 2.93 g Natriumacetat (35.7 mmol) und 1.86 g Hydroxylaminhydrochlorid (26.8 mmol) versetzt. Nach 5 min Rühren wurden 2.68 g Kaliumhydrogencarbonat (26.8 mmol)

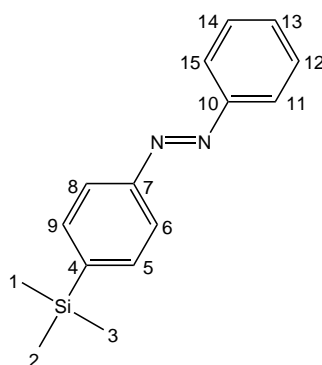
zugegeben und 30 min gerührt. Nach Zugabe von 30 mL Diethylether wurde der entstandene Niederschlag abfiltriert, in Wasser gelöst und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde in 4 mL Dichlormethan aufgenommen und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Diese Prozedur wurde dreimal wiederholt. Das erhaltene Öl wurde mittels Kugelrohrdestillation ($120\text{ }^{\circ}\text{C}$, 10 mbar) gereinigt. Es wurden 623 mg (3.78 mmol, 42 %, Lit.^[157]: 85 %) eines farblosen Öls erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3): δ = 7.31 (d, 3J = 8.3 Hz, 2 H, H-5, H-9), 6.67 (d, 3J = 8.3 Hz, 2 H, H-6, H-8), 3.69 (s, 2 H, NH_2), 0.22 (s, 9 H, H-1, H-2, H-3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): δ = 147.06 (C-7), 134.57 (C-5, C-9), 128.43 (C-4), 114.59 (C-6, C-8), -0.87 (C-1, C-2, C-3) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 165 (23) $[\text{M}]^+$, 150 (100), 106 (11).

11.4.28 Synthese von (*E*)-1-Phenyl-2-(4-(trimethylsilyl)phenyl)diazen (**100**)



100

In 20 mL Essigsäure wurden 500 mg 4-Trimethylsilylanilin (**99**) (3.03 mmol) vorgelegt. Nach Zugabe von 324 mg Nitrosobenzol (**43**) (3.03 mmol) wurde das Reaktionsgemisch 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde mittels zweimaliger Säulenchromatographie (Kieselgel, Cyclohexan/Dichlormethan, 1:1 bzw. 5:1) gereinigt. Es wurden 361 mg (1.42 mmol, 47 %) eines orangen Öls erhalten.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 7.93-7.90 (m, 2 H, H-11, H-15), 7.88 (d, ³J = 8.2 Hz, 2 H, H-6, H-8), 7.67 (d, ³J = 8.2 Hz, 2 H, H-5, H-9), 7.53-7.49 (m, 2 H, H-12, H-14), 7.48-7.44 (m, 1 H, H-13), 0.31 (s, 9 H, H-1, H-2, H-3) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 152.99 (C-7), 152.82 (C-10), 144.53 (C-4), 134.13 (C-5, C-9), 130.99 (C-13), 129.11 (C-12, C-14), 122.90 (C-11, C-15), 121.93 (C-6, C-8), -1.10 (C-1, C-2, C-3) ppm.

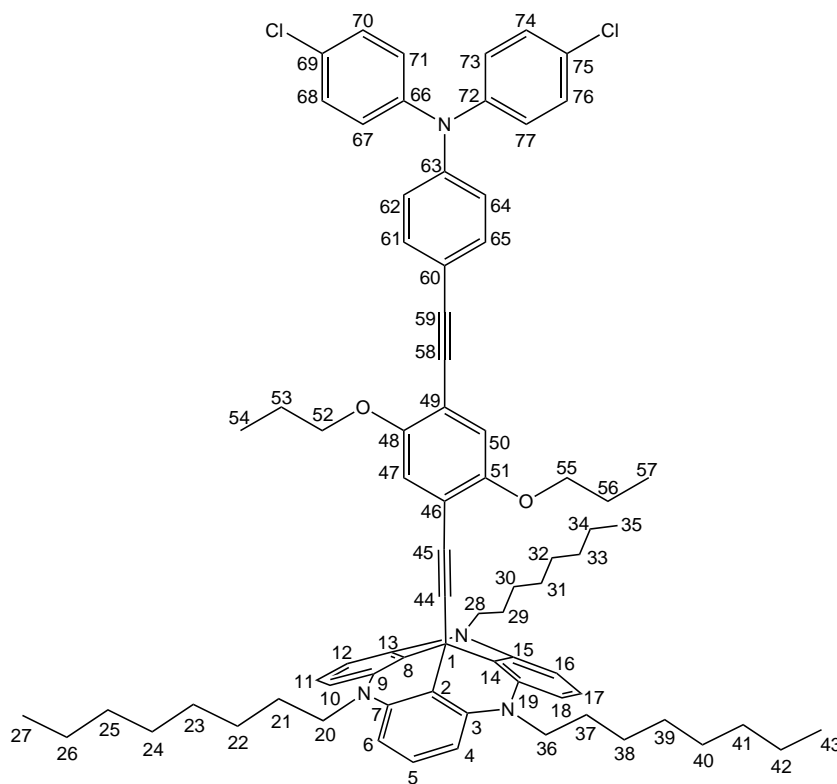
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 254 (85) [M]⁺, 239 (23), 149 (100), 134 (16), 119 (13), 105 (16).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3072 (w), 3023 (w), 2954 (m), 2895 (w), 1588 (w), 1564 (w), 1484 (w), 1444 (w), 1383 (m), 1306 (w), 1248 (s), 1225 (m), 1155 (m), 1106 (s), 1070 (m), 1019 (m), 838 (vs), 824 (vs), 766 (s), 715 (s), 685 (s) cm⁻¹.

UV (Toluol): λ_{max} (lg ε) = 447 (3.04), 357 (4.02), 328 (4.37) nm.

Elementaranalyse: C₁₅H₁₈N₂Si (254.12), ber. C 70.82; H 7.13; N 11.01; gef. C 71.01; H 7.10; N 11.11 %.

11.4.29 Synthese von 12c-(4-((*N,N*-Bis(4-chlorphenyl)-4-aminophenyl)ethinyl)-2,5-dipropoxyphenyl)ethinyl-4,8,12-tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen (102)



102

Nach AAV-2 wurden 30 mg Kaliumhydroxid (0.54 mmol) zu einer Lösung von 26 mg 4-((*N,N*-Bis(4-chlorphenyl)-4-aminophenyl)ethinyl)-2,5-dipropoxy-1-ethinylbenzol (**101**) (0.047 mmol) in 30 mL THF gegeben und das Reaktionsgemisch 20 min mit Ultraschall behandelt. Nach Zugabe von 33 mg 4,8,12-Tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatrianguleniumtetrafluorborat (**4d**) (0.047 mmol) wurde das Reaktionsgemisch weitere 5 h mit Ultraschall behandelt. Der erhaltene Rückstand wurde aus Ethanol/Dichlormethan (1:1) umkristallisiert. Es wurden 30 mg (0.026 mmol, 55 %) eines farblosen Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 7.32 (d, ³J = 8.8 Hz, 2 H, H-61, H-65), 7.21 (d, ³J = 8.9 Hz, 4 H, H-68, H-70, H-74, H-76), 7.17 (t, ³J = 8.3 Hz, 3 H, H-5, H-11, H-17), 6.99 (d, ³J = 8.8 Hz, 4 H, H-67, H-71, H-73, H-77), 6.93 (d, ³J = 8.8 Hz, 2 H, H-62, H-64), 6.75 (s, 1 H, H-47/50), 6.58 (s, 1 H, H-47/50), 6.52 (d, ³J = 8.3 Hz, 6 H, H-4, H-6, H-10, H-12, H-16, H-18), 3.90 (t, ³J = 8.0 Hz, 6 H, H-20, H-28, H-36), 3.81 (t, ³J = 6.5 Hz, 2 H, H-52/55), 3.60 (t, ³J = 6.4 Hz, 2 H, H-52/55), 1.82 (quint., ³J = 7.5 Hz, 6 H, H-21, H-29, H-37), 1.75 (sext., ³J = 7.4 Hz, 2 H, H-53/56), 1.49-1.41

(m, 2 H, H-53/56), 1.45 (quint., $^3J = 7.0$ Hz, 6 H, H-22, H-30, H-38), 1.36 (quint., $^3J = 7.5$ Hz, 6 H, H-23, H-31, H-39), 1.33-1.23 (m, 18 H, H-24, H-25, H-26, H-32, H-33, H-34, H-40, H-41, H-42), 1.01 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 3 H, H-54/57), 0.88 (t, $^3J = 6.9$ Hz, 9 H, H-27, H-35, H-43), 0.79 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 3 H, H-54/57) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 153.61$ (C-48/51), 153.44 (C-48/51), 146.83 (C-63), 145.53 (C-66, C-72), 140.45 (C-3, C-7, C-9, C-13, C-15, C-19), 132.61 (C-61/65), 129.58 (C-68, C-70, C-74, C-76), 128.69 (C-69, C-75), 128.13 (C-5, C-11, C-17), 125.76 (C-67, C-71, C-73, C-77), 122.78 (C-62, C-64), 118.18 (C-47/50), 117.75 (C-60), 117.22 (C-47/50), 115.40 (C-46/49), 113.05 (C-46/49), 109.79 (C-2, C-8, C-14), 104.77 (C-4, C-6, C-10, C-12, C-16, C-18), 98.78 (C-44), 93.96 (C-59), 85.89 (C-45/58), 80.15 (C-45/58), 71.47 (C-52/55), 71.05 (C-52/55), 46.61 (C-20, C-28, C-36), 31.86 (C-25, C-33, C-41), 29.39 (C-23, C-31, C-39), 29.34 (C-24, C-32, C-40), 28.23 (C-1), 27.04 (C-22, C-30, C-38), 25.63 (C-21, C-29, C-37), 22.72 (C-53/56), 22.71 (C-53/56), 22.66 (C-26, C-34, C-42), 14.12 (C-27, C-35, C-43), 10.76 (C-54/57), 10.55 (C-54/57) ppm

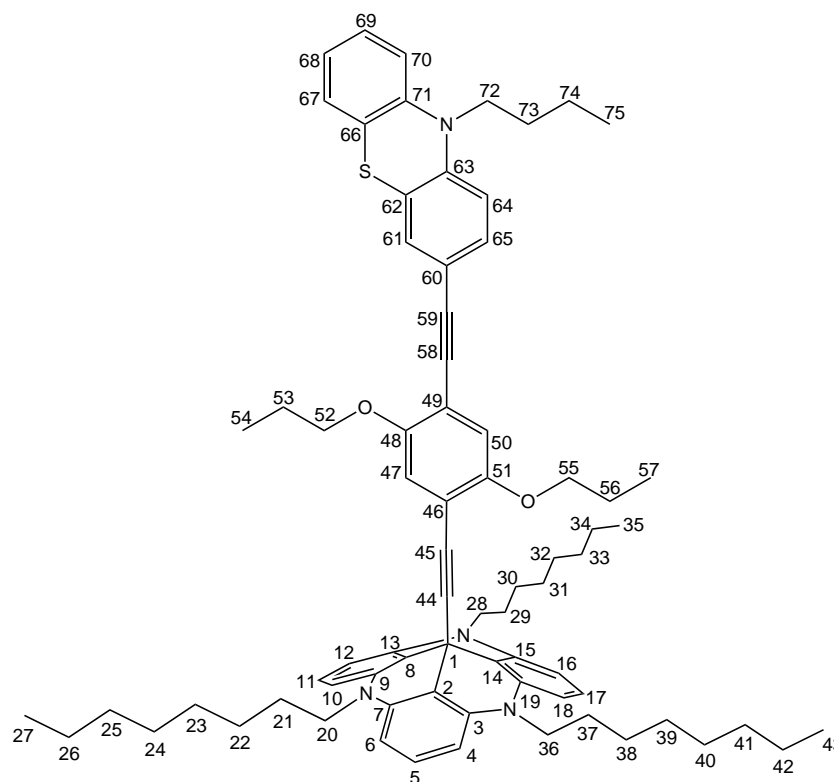
MS (MALDI-TOF, CI-CCA): $m/z = 1171$ $[\text{M}]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3095$ (w), 2956 (m), 2924 (s), 2853 (m), 1617 (s), 1580 (s), 1509 (m), 1485 (s), 1456 (s), 1395 (s), 1312 (m), 1268 (s), 1246 (m), 1218 (s), 1170 (s), 1149 (m), 1090 (s), 1062 (w), 1046 (w), 1010 (m), 826 (s), 753 (m), 714 (s) cm^{-1} .

UV (Toluol): $\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 376$ (4.64) nm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{77}\text{H}_{88}\text{N}_4\text{O}_2\text{Cl}_2$ (1170.63), ber. C 78.88; H 7.57; N 4.78; gef. C 78.81; H 7.66; N 4.72 %.

11.4.30 Synthese von 12c-(4-((10-*n*-Butyl-10H-phenothiazin-3-yl)ethynyl)-2,5-dipropoxyphenyl)ethynyl-4,8,12-tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen (104)



104

Nach AAV-2 wurden 300 mg Kaliumhydroxid (5.36 mmol) zu einer Lösung von 230 mg 4-((10-*n*-Butyl-10H-phenothiazin-3-yl)ethynyl)-2,5-dipropoxy-1-ethynylbenzol (**103**) (0.464 mmol) in 30 mL THF gegeben und das Reaktionsgemisch 20 min mit Ultraschall behandelt. Nach Zugabe von 327 mg 4,8,12-Tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatrianguleniumtetrafluorborat (**4d**) (0.463 mmol) wurde das Reaktionsgemisch weitere 5 h mit Ultraschall behandelt. Der erhaltene Rückstand wurde aus Ethanol/Dichlormethan (1:1) umkristallisiert. Es wurden 305 mg (0.274 mmol, 60 %) eines gelben Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 7.22 (dd, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 1 H, H-65), 7.20 (d, ⁴J = 1.9 Hz, 1 H, H-61), 7.17 (t, ³J = 8.2 Hz, 3 H, H-5, H-11, H-17), 7.12 (dt, ³J = 7.6 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1 H, H-69), 7.08 (dd, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1 H, H-67), 6.89 (dt, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 0.9 Hz, 1 H, H-68), 6.83 (d, ³J = 8.1 Hz, 1 H, H-70), 6.74 (d, ³J = 8.1 Hz, 1 H, H-64), 6.73 (s, 1 H, H-47/50), 6.57 (s, 1 H, H-47/50), 6.52 (d, ³J = 8.3 Hz, 6 H, H-4, H-6, H-10, H-12, H-16, H-18), 3.90 (t, ³J = 7.9 Hz, 6 H, H-20, H-28, H-36), 3.81 (t, ³J = 7.1 Hz, 2 H, H-72), 3.80 (t, ³J = 6.4 Hz, 2 H, H-52/55), 3.60

(t, $^3J = 6.4$ Hz, 2 H, H-52/55), 1.86-1.79 (m, 6 H, H-21, H-29, H-37), 1.79-1.72 (m, 4 H, H-53/56, H-73), 1.48-1.40 (m, 10 H, H-22, H-30, H-38, H-53/56, H-74), 1.40-1.32 (m, 6 H, H-23, H-31, H-39), 1.32-1.22 (m, 18 H, H-24, H-25, H-26, H-32, H-33, H-34, H-40, H-41, H-42), 1.02 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 3 H, H-54/57), 0.92 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 3 H, H-75), 0.88 (t, $^3J = 6.9$ Hz, 9 H, H-27, H-35, H-43), 0.79 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 3 H, H-54/57) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 153.63$ (C-48/51), 153.37 (C-48/51), 145.15 (C-63), 144.69 (C-71), 140.46 (C-3, C-7, C-9, C-13, C-15, C-19), 130.65 (C-65), 130.02 (C-61), 128.13 (C-5, C-11, C-17), 127.45 (C-67/69), 127.28 (C-67/69), 124.64 (C-62), 124.26 (C-66), 122.63 (C-68), 118.15 (C-47/50), 117.38 (C-60), 117.28 (C-47/50), 115.47 (C-70), 115.28 (C-46/49), 114.96 (C-64), 113.18 (C-46/49), 109.82 (C-2, C-8, C-14), 104.78 (C-4, C-6, C-10, C-12, C-16, C-18), 98.71 (C-44), 93.59 (C-59), 85.91 (C-45/58), 80.18 (C-45/58), 71.44 (C-52/55), 71.11 (C-52/55), 47.25 (C-72), 46.62 (C-20, C-28, C-36), 31.87 (C-25, C-33, C-41), 29.40 (C-23, C-31, C-39), 29.35 (C-24, C-32, C-40), 28.93 (C-73), 28.22 (C-1), 27.05 (C-22, C-30, C-38), 25.64 (C-21, C-29, C-37), 22.73 (C-53/56), 22.71 (C-53/56), 22.67 (C-26, C-34, C-42), 20.13 (C-74), 14.13 (C-27, C-35, C-43), 13.79 (C-75), 10.77 (C-54/57), 10.57 (C-54/57) ppm.

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): $m/z = 1112$ $[\text{M}]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3094$ (w), 2955 (m), 2927 (s), 2871 (m), 2852 (m), 1615 (s), 1579 (s), 1505 (m), 1484 (s), 1456 (s), 1395 (s), 1366 (s), 1268 (s), 1245 (s), 1215 (s), 1167 (s), 1145 (s), 1106 (m), 1064 (w), 1040 (m), 1016 (m), 982 (m), 911 (m), 866 (m), 906 (m), 763 (m), 742 (s), 720 (s) cm^{-1} .

UV (Toluol): $\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 380$ (4.58), 366 (4.57), 343 (4.51) nm.

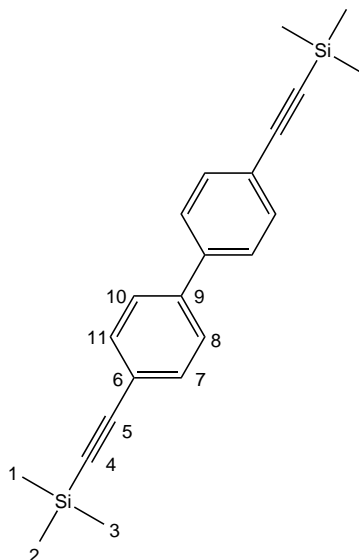
Elementaranalyse: $\text{C}_{75}\text{H}_{92}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ (1112.69), ber. C 80.89; H 8.33; N 5.03; S 2.88; gef. C 80.24; H 8.32; N 5.06; S 2.79 %.

11.5 Belichtungen azobenzolsubstituierter TATA-Derivate

Lösungen der azobenzolsubstituierten TATA-Derivate in deuteriertem Toluol wurden in einem Quarz-NMR-Rohr mit einer Quecksilberhochdrucklampe unter Verwendung eines Bandpassfilters (365 nm) für 30 min belichtet. Zur Ermittlung des Anteils an gebildetem *cis*-Isomer wurden direkt im Anschluss ^1H -NMR-Messungen durchgeführt. Zur Ermittlung der Halbwertszeit der thermischen Rückisomerisierung wurden die Proben für mehrere Tage im Dunkeln bei Raumtemperatur aufbewahrt und weitere ^1H -NMR-Messungen durchgeführt (Auswertung: siehe Kapitel 6 und 12.3). Zum Nachweis der Reversibilität des lichtinduzierten Schaltprozesses wurden Lösungen der azobenzolsubstituierten TATA-Derivate in Toluol in einer Quarzglas-UV-Küvette belichtet. Die Belichtungen dauerten je 30 min und wurden unter abwechselnder Verwendung eines Bandpassfilters von 365 nm bzw. 440 nm durchgeführt. Zwischen den Belichtungen wurde je ein UV/Vis-Spektrum aufgenommen.

11.6 Synthese molekularer Drähte

11.6.1 Synthese von 4,4'-Bis((trimethylsilyl)ethynyl)biphenyl (**108**)^[232]



108

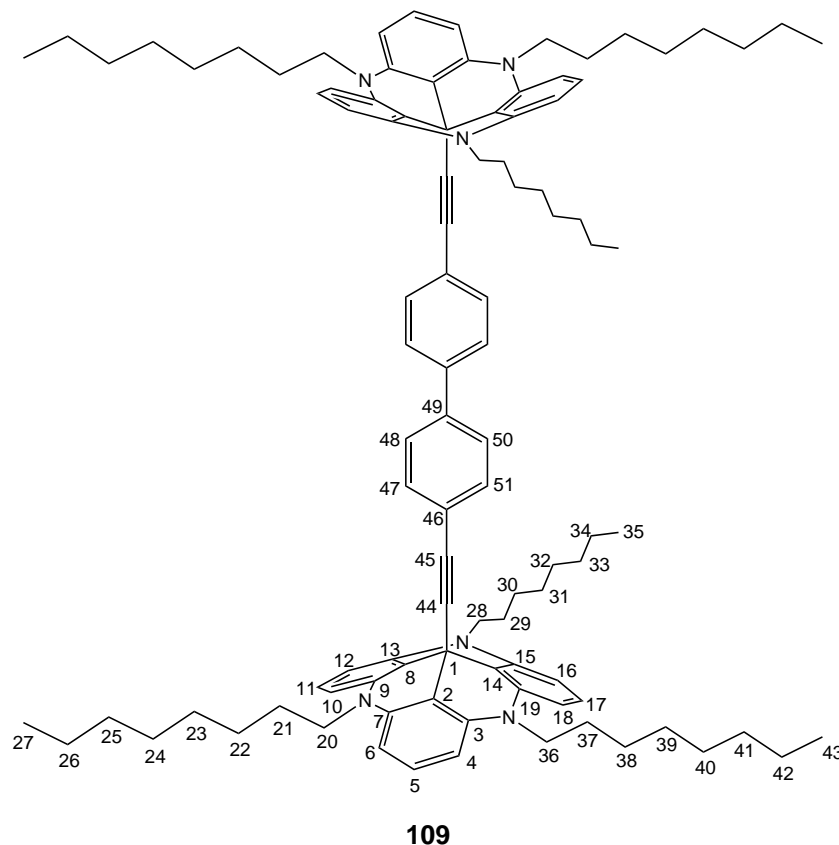
Unter Stickstoffatmosphäre wurden 2.03 g 4,4'-Diiodbiphenyl (**107**) (5.00 mmol) in 40 mL Triethylamin gelöst. Nach Zugabe von 140 mg Bis(triphenylphosphin)-palladium(II)chlorid (0.199 mmol), 38.0 mg Kupfer(I)iodid (0.200 mmol) und 1.41 mL Trimethylsilylacetylen (**48**) (10.0 mmol) wurde das Reaktionsgemisch 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde i. Vak. entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde mit Diethylether aufgenommen und mit Wasser extrahiert. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Cyclohexan/Dichlormethan, 5:1) gereinigt. Es wurden 1.60 g (4.61 mmol, 92 %, Lit.^[232]: 63 %) eines farblosen Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 7.53 (s, 8 H, H-7, H-8, H-10, H-11), 0.27 (s, 18 H, H-1, H-2, H-3) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 140.22 (C-9), 132.47 (C-7, C-11), 126.74 (C-8, C-10), 122.46 (C-6), 104.86 (C-5), 95.25 (C-4), 0.15 (C-1, C-2, C-3) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 346 (90) $[M]^+$, 331 (100), 158 (37).

11.6.2 Synthese von 4,4'-Bis((4,8,12-tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen-12c-yl)ethinyl)biphenyl (**109**)



Nach AAV-2 wurden 600 mg Kaliumhydroxid (10.7 mmol) zu einer Lösung von 149 mg 4,4'-Bis((trimethylsilyl)ethinyl)biphenyl (**108**) (0.431 mmol) in 30 mL THF gegeben und das Reaktionsgemisch 20 min mit Ultraschall behandelt. Nach Zugabe von 600 mg 4,8,12-Tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatrianguleniumtetrafluorborat (**4d**) (0.851 mmol) wurde das Reaktionsgemisch weitere 5 h mit Ultraschall behandelt. Der erhaltene Feststoff wurde aus Ethanol/Dichlormethan umkristallisiert. Es wurden 332 mg (0.231 mmol, 54 %) eines farblosen Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 7.20 (d, 3J = 8.6 Hz, 4 H, H-48, H-50), 7.17 (t, 3J = 8.2 Hz, 6 H, H-5, H-11, H-17), 7.08 (d, 3J = 8.6 Hz, 4 H, H-47, H-51), 6.52 (d, 3J = 8.3 Hz, 12 H, H-4, H-6, H-10, H-12, H-16, H-18), 3.90 (t, 3J = 7.8 Hz, 12 H, H-20, H-28, H-36), 1.81 (quint., 3J = 7.5 Hz, 12 H, H-21, H-29, H-37), 1.44 (quint., 3J = 7.7 Hz, 12 H, H-22, H-30, H-38), 1.34 (quint., 3J = 7.5 Hz, 6 H, H-23, H-31, H-39), 1.30-1.20 (m, 36 H, H-24, H-25, H-26, H-32, H-33, H-34, H-40, H-41, H-42),

0.85 (t, $^3J = 6.9$ Hz, 18 H, H-27, H-35, H-43) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 140.51$ (C-3, C-7, C-9, C-13, C-15, C-19), 139.20 (C-49), 131.96 (C-47, C-51), 128.14 (C-5, C-11, C-17), 126.03 (C-48, C-50), 123.10 (C-46), 110.27 (C-2, C-8, C-14), 104.91 (C-4, C-6, C-10, C-12, C-16, C-18), 94.33 (C-44), 83.45 (C-45), 46.52 (C-20, C-28, C-36), 31.88 (C-25, C-33, C-41), 29.43 (C-23, C-31, C-39), 29.34 (C-24, C-32, C-40), 28.06 (C-1), 27.04 (C-22, C-30, C-38), 25.91 (C-21, C-29, C-37), 22.67 (C-26, C-34, C-42), 14.13 (C-27, C-35, C-43) ppm.

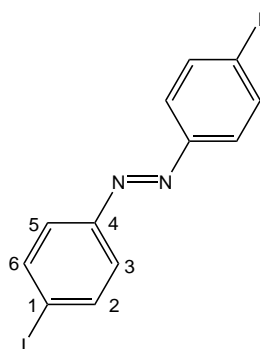
MS (MALDI-TOF, CI-CCA): $m/z = 1438$ $[\text{M}]^+$.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3098$ (w), 3073 (w), 3027 (w), 2922 (s), 2852 (s), 1614 (s), 1578 (s), 1482 (s), 1455 (s), 1391 (s), 1265 (m), 1242 (m), 1165 (m), 990 (w), 914 (w), 820 (m), 753 (m), 701 (m) cm^{-1} .

UV (Toluol): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 350 (4.30), 320 (4.78) nm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{102}\text{H}_{128}\text{N}_6$ (1437.02), ber. C 85.19; H 8.97; N 5.84; gef. C 84.59; H 9.04; N 5.96 %.

11.6.3 Synthese von (*E*)-1,2-Bis(4-iodphenyl)diazen (**110**)^[233]



110

In 35 mL Pyridin wurden 3.45 g Kupfer(I)chlorid (34.8 mmol) vorgelegt. Die Suspension wurde 15 min bei Raumtemperatur gerührt und filtriert. Zur grünen Lösung wurden 10.3 g 4-Iodanilin (**42**) (47.0 mmol), gelöst in 60 mL Pyridin, gegeben. In das Reaktionsgemisch wurde für 12 h Luft eingeleitet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde mit 50 mL

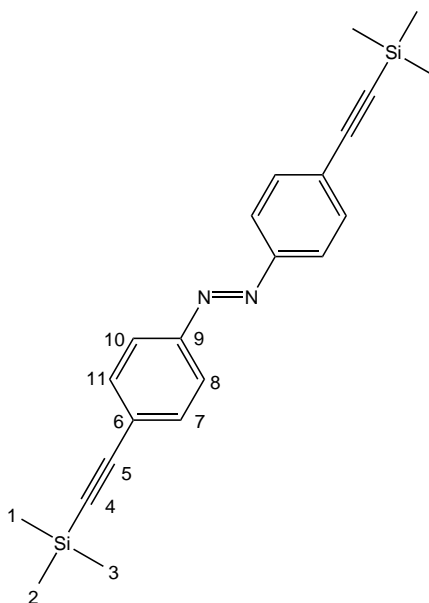
1 N Salzsäure und 50 mL Dichlormethan aufgenommen. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde aus Ethanol umkristallisiert. Es wurden 4.82 g (11.1 mmol, 47 %, Lit.^[240]: 87 %) eines orangen Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 7.87 (d, ³J = 8.4 Hz, 4 H, H-2, H-6), 7.64 (d, ³J = 8.4 Hz, 4 H, H-3, H-5) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 151.75 (C-4), 138.43 (C-2, C-6), 124.52 (C-3, C-5), 98.10 (C-1) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 434 (71) [M]⁺, 231 (56), 203 (100).

11.6.4 Synthese von (*E*)-1,2-Bis(4-((trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)-diazen (111)



111

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 2.00 g (*E*)-1,2-Bis(4-iodphenyl)diazen (**110**) (4.61 mmol) in 60 mL eines Gemisches aus Triethylamin und THF (1:1) vorgelegt. Nach Zugabe von 250 mg Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid (0.356 mmol), 67.8 mg Kupfer(I)iodid (0.356 mmol) und 1.63 mL Trimethylsilylacetylen (**48**) (11.5 mmol) wurde das Reaktionsgemisch 3 h bei 40 °C gerührt. Der entstandene

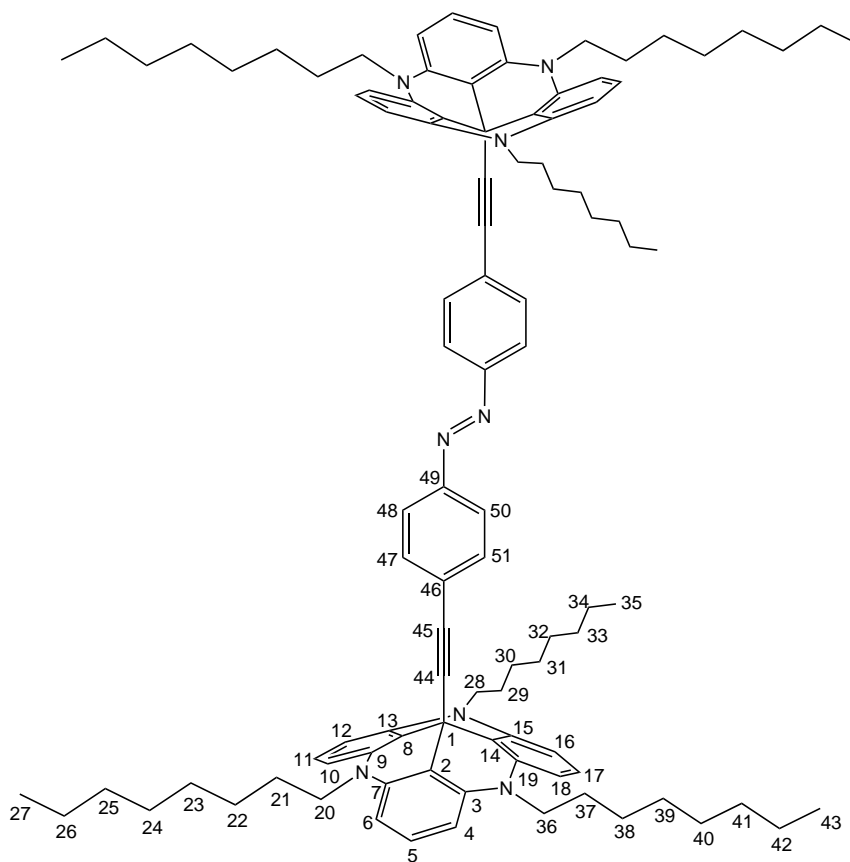
Feststoff wurde abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde i. Vak. entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde mit Diethylether aufgenommen und mit Wasser extrahiert. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Cyclohexan/Dichlormethan, 9:1) gereinigt. Es wurden 223 mg (0.596 mmol, 13 %) eines orangen Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 7.86 (d, ³J = 8.6 Hz, 4 H, H-8, H-10), 7.60 (d, ³J = 8.6 Hz, 4 H, H-7, H-11), 0.28 (s, 18 H, H-1, H-2, H-3) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 151.87 (C-9), 132.82 (C-7, C-11), 126.03 (C-6), 122.86 (C-8, C-10), 104.59 (C-5), 97.32 (C-4), -0.11 (C-1, C-2, C-3) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 374 (67) [M]⁺, 173 (100), 158 (42).

11.6.5 Synthese von (*E*)-1,2-Bis(4-((4,8,12-tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen-12c-yl)ethinyl)phenyl)diazen (**112**)



112

Nach AAV-2 wurden 600 mg Kaliumhydroxid (10.7 mmol) zu einer Lösung von 158 mg (*E*)-1,2-Bis(4-((trimethylsilyl)ethinyl)phenyl)diazen (**111**) (0.422 mmol) in 30 mL THF gegeben und das Reaktionsgemisch 20 min mit Ultraschall behandelt. Nach Zugabe von 600 mg 4,8,12-Tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatrianguleniumtetrafluorborat (**4d**) (0.851 mmol) wurde das Reaktionsgemisch weitere 4 h mit Ultraschall behandelt. Der erhaltene Feststoff wurde aus Diethylether umkristallisiert. Es wurden 169 mg (0.115 mmol, 27 %) eines orangen Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 7.59 (d, ³J = 8.7 Hz, 4 H, H-48, H-50), 7.18 (d, ³J = 8.7 Hz, 4 H, H-47, H-51), 7.18 (t, ³J = 8.2 Hz, 6 H, H-5, H-11, H-17), 6.53 (d, ³J = 8.3 Hz, 12 H, H-4, H-6, H-10, H-12, H-16, H-18), 3.91 (t, ³J = 7.8 Hz, 12 H, H-20, H-28, H-36), 1.83 (quint., ³J = 7.5 Hz, 12 H, H-21, H-29, H-37), 1.44 (quint., ³J = 7.7 Hz, 12 H, H-22, H-30, H-38), 1.35 (quint., ³J = 7.5 Hz, 6 H, H-23, H-31, H-39), 1.31-1.21 (m, 36 H, H-24, H-25, H-26, H-32, H-33, H-34, H-40, H-41, H-42), 0.85 (t, ³J = 6.9 Hz, 18 H, H-27, H-35, H-43).

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 151.16 (C-49), 140.51 (C-3, C-7, C-9, C-13, C-15, C-19), 132.37 (C-47, C-51), 128.27 (C-5, C-11, C-17), 126.92 (C-46), 122.31 (C-48, C-50), 109.98 (C-2, C-8, C-14), 104.96 (C-4, C-6, C-10, C-12, C-16, C-18), 96.35 (C-44), 83.56 (C-45), 46.53 (C-20, C-28, C-36), 31.87 (C-25, C-33, C-41), 29.42 (C-23, C-31, C-39), 29.35 (C-24, C-32, C-40), 28.24 (C-1), 27.03 (C-22, C-30, C-38), 25.88 (C-21, C-29, C-37), 22.67 (C-26, C-34, C-42), 14.13 (C-27, C-35, C-43) ppm.

MS (MALDI-TOF, CI-CCA): m/z = 1466 [M]⁺.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3095 (w), 3032 (w), 2954 (m), 2920 (s), 2851 (m), 1615 (s), 1579 (s), 1484 (s), 1456 (s), 1396 (s), 1373 (m), 1269 (m), 1246 (s), 1166 (m), 1149 (s), 1098 (w), 986 (w), 911 (w), 853 (m), 786 (m), 748 (s), 732 (m), 685 (s), 658 (w), 563 (m) cm⁻¹.

UV (Toluol): λ_{max} (lg ε) = 374 (4.65), 335 (4.62), 296 (4.93) nm.

Elementaranalyse: C₁₀₂H₁₂₈N₈ (1465.03), ber. C 83.56; H 8.80; N 7.64; gef. C 83.02; H 8.79; N 7.69 %.

12 Anhang

12.1 Abkürzungsverzeichnis

AAV: Allgemeine Arbeitsvorschrift

ADOTA: Azadioxatriangulen(ium)

AFM: Atomic Force Microscopy

Äquiv.: Äquivalent

ATR: Attenuated Total Reflection

ber.: berechnet

n-BuLi: *n*-Butyllithium

t-Bu-P4: 1-*tert*-Butyl-4,4,4-tris(dimethylamin)-2,2-bis[tris(dimethylamin)phosphoranylidenamin]-2 Λ^5 ,4 Λ^5 -catenadi(phosphazen)

Cl-CCA: 4-Chlor- α -cyanozimtsäure

CV: Cyclovoltammetrie

d: Tag oder Dublett

DAOTA: Diazaoxatriangulen(ium)

DC: Dünnschichtchromatographie

DMF: *N,N*-Dimethylformamid

DMPU: 1,3-Dimethyltetrahydropyrimidin-2(1*H*)-on

EI: Elektronenstoßionisation

gef.: gefunden

ges.: gesättigt

h: Stunde

HR: High Resolution

IR: Infrarot

IRRAS: Infrarot-Reflexion-Absorptions-Spektroskopie

i. Vak.: im Vakuum

KHMDS: Kaliumhexamethyldisilazan

LDA: Lithiumdiisopropylamid

Lit.: Literatur

m: Multiplett oder medium

MALDI-TOF: Matrix Assisted Laser Desorption/Ionisation-Time Of Flight

min: Minute

MS: Massenspektrometrie

NMP: *N*-Methyl-2-pyrrolidon

NMR: Nuclear Magnetic Resonance

org.: organisch

quint.: Quintett

R_f : Retentionsfaktor

s: Singulett oder strong

SAM: Self-Assembled Monolayer

SAMDI-TOF: zusammengesetztes Wort aus SAM und MALDI-TOF

sept: Septett

SERS: Surface Enhanced Raman Scattering

sext.: Sextett

SFG: Sum Frequency Generation

SPR: Surface Plasmon Resonance

STM: Scanning Tunneling Microscopy

t: Triplett

$t_{1/2}$: Halbwertszeit

TATA: Triazatriangulen(ium)

TBAF: Tetrabutylammoniumfluorid

TDS: Thermische Desorptionsspektroskopie

THF: Tetrahydrofuran

TMEDA: *N,N,N,N*-Tetramethylethyldiamin

TMS: Tetramethylsilan

TOTA: Trioxatriangulen(ium)

UV: Ultraviolett

VIS: Visible

vs: very strong

w: weak

wässr.: wässrig(e)

XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy

12.2 Röntgenstrukturanalysen

12.2.1 12c-Phenylethynyl-4,8,12-tri-*n*-propyl-4,8,12-triazatriangulen (78b)

Table 1. Crystal data and structure refinement for herges34.

Identification code	herges34	
Empirical formula	C ₃₆ H ₃₅ N ₃	
Formula weight	509.67	
Temperature	170(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 26.175(2) Å	α = 90°.
	b = 15.0958(7) Å	β = 124.147(7)°.
	c = 18.6254(14) Å	γ = 90°.
Volume	6090.8(7) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.112 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.065 mm ⁻¹	
F(000)	2176	
Crystal size	0.3 x 0.2 x 0.2 mm ³	
Theta range for data collection	2.63 to 26.02°.	
Index ranges	-29 ≤ h ≤ 32, -18 ≤ k ≤ 17, -22 ≤ l ≤ 22	
Reflections collected	18150	
Independent reflections	5978 [R(int) = 0.0391]	
Completeness to theta = 26.02°	99.4 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5978 / 0 / 353	
Goodness-of-fit on F ²	1.021	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0486, wR2 = 0.1226	
R indices (all data)	R1 = 0.0681, wR2 = 0.1307	
Extinction coefficient	0.0067(8)	
Largest diff. peak and hole	0.281 and -0.225 e.Å ⁻³	

Comments:

All non-hydrogen atoms were refined anisotropic. The C-H hydrogen atoms were located in difference map but were positioned with idealized geometry and refined using a riding model. The crystal contains a small amount of solvent which is disordered around a center of

inversion and no reasonable structure model can be found. Therefore, the data were corrected for disordered solvent using the SQUEEZE option in PLATON.

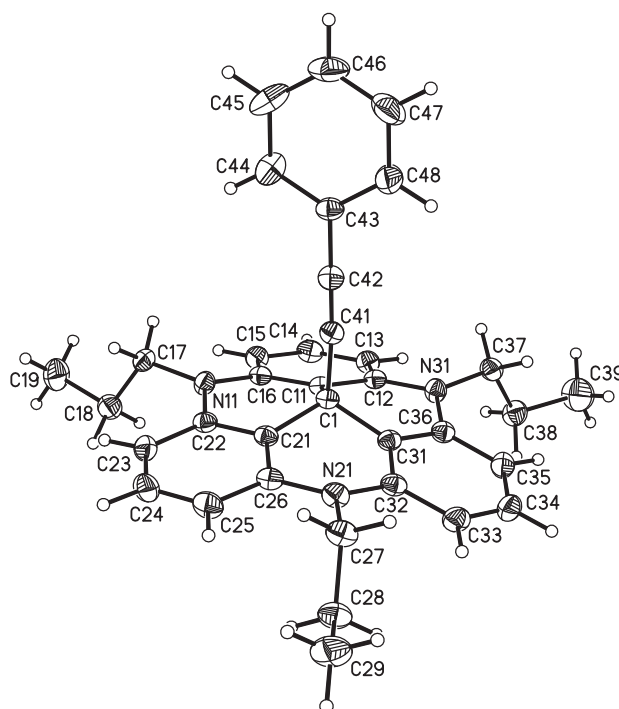


Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(1)	2773(1)	6779(1)	8056(1)	19(1)
C(11)	2675(1)	7658(1)	8359(1)	20(1)
C(12)	2219(1)	7725(1)	8532(1)	20(1)
C(13)	2083(1)	8555(1)	8722(1)	24(1)
C(14)	2397(1)	9297(1)	8724(1)	26(1)
C(15)	2853(1)	9240(1)	8562(1)	25(1)
C(16)	2998(1)	8408(1)	8383(1)	21(1)
N(11)	3456(1)	8316(1)	8212(1)	23(1)
C(17)	3706(1)	9107(1)	8065(1)	25(1)
C(18)	4251(1)	9547(1)	8880(1)	29(1)
C(19)	4401(1)	10433(1)	8652(1)	44(1)
C(21)	3433(1)	6718(1)	8306(1)	20(1)
C(22)	3733(1)	7490(1)	8313(1)	21(1)
C(23)	4303(1)	7418(1)	8406(1)	27(1)

C(24)	4549(1)	6590(1)	8472(1)	31(1)
C(25)	4268(1)	5826(1)	8493(1)	30(1)
C(26)	3705(1)	5885(1)	8421(1)	23(1)
N(21)	3404(1)	5128(1)	8446(1)	25(1)
C(27)	3629(1)	4248(1)	8417(1)	27(1)
C(28)	4163(1)	3878(1)	9282(1)	32(1)
C(29)	4406(1)	3032(1)	9125(1)	44(1)
C(31)	2645(1)	6025(1)	8470(1)	20(1)
C(32)	2945(1)	5208(1)	8608(1)	23(1)
C(33)	2775(1)	4487(1)	8909(1)	29(1)
C(34)	2324(1)	4598(1)	9070(1)	30(1)
C(35)	2032(1)	5403(1)	8952(1)	27(1)
C(36)	2194(1)	6127(1)	8649(1)	22(1)
N(31)	1909(1)	6958(1)	8509(1)	23(1)
C(37)	1336(1)	7022(1)	8469(1)	26(1)
C(38)	1405(1)	7125(1)	9341(1)	31(1)
C(39)	799(1)	6960(2)	9240(2)	59(1)
C(41)	2350(1)	6739(1)	7087(1)	21(1)
C(42)	2034(1)	6747(1)	6309(1)	24(1)
C(43)	1648(1)	6778(1)	5373(1)	24(1)
C(44)	1772(1)	7375(1)	4921(1)	35(1)
C(45)	1385(1)	7431(1)	4022(1)	46(1)
C(46)	878(1)	6881(2)	3566(1)	45(1)
C(47)	760(1)	6285(2)	4001(1)	50(1)
C(48)	1136(1)	6231(1)	4901(1)	41(1)

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$].

C(1)-C(41)	1.4977(18)	N(21)-C(32)	1.400(2)
C(1)-C(31)	1.515(2)	N(21)-C(27)	1.4664(19)
C(1)-C(21)	1.5183(19)	C(27)-C(28)	1.528(2)
C(1)-C(11)	1.518(2)	C(28)-C(29)	1.525(2)
C(11)-C(16)	1.400(2)	C(31)-C(36)	1.403(2)
C(11)-C(12)	1.404(2)	C(31)-C(32)	1.405(2)
C(12)-C(13)	1.400(2)	C(32)-C(33)	1.406(2)

C(12)-N(31)	1.401(2)	C(33)-C(34)	1.382(2)
C(13)-C(14)	1.388(2)	C(34)-C(35)	1.385(2)
C(14)-C(15)	1.388(2)	C(35)-C(36)	1.401(2)
C(15)-C(16)	1.405(2)	C(36)-N(31)	1.407(2)
C(16)-N(11)	1.4080(19)	N(31)-C(37)	1.4636(19)
N(11)-C(22)	1.4010(19)	C(37)-C(38)	1.536(2)
N(11)-C(17)	1.4610(19)	C(38)-C(39)	1.511(3)
C(17)-C(18)	1.534(2)	C(41)-C(42)	1.201(2)
C(18)-C(19)	1.519(2)	C(42)-C(43)	1.4429(19)
C(21)-C(22)	1.401(2)	C(43)-C(48)	1.389(2)
C(21)-C(26)	1.402(2)	C(43)-C(44)	1.390(2)
C(22)-C(23)	1.406(2)	C(44)-C(45)	1.391(2)
C(23)-C(24)	1.379(2)	C(45)-C(46)	1.380(3)
C(24)-C(25)	1.381(3)	C(46)-C(47)	1.359(3)
C(25)-C(26)	1.404(2)	C(47)-C(48)	1.389(2)
C(26)-N(21)	1.405(2)		
C(41)-C(1)-C(31)	110.88(11)		
C(41)-C(1)-C(21)	108.18(11)	C(25)-C(26)-N(21)	121.61(14)
C(31)-C(1)-C(21)	109.74(12)	C(32)-N(21)-C(26)	120.22(13)
C(41)-C(1)-C(11)	108.50(11)	C(32)-N(21)-C(27)	119.92(13)
C(31)-C(1)-C(11)	109.60(11)	C(26)-N(21)-C(27)	119.34(13)
C(21)-C(1)-C(11)	109.92(12)	N(21)-C(27)-C(28)	116.19(12)
C(16)-C(11)-C(12)	120.71(13)	C(29)-C(28)-C(27)	109.67(13)
C(16)-C(11)-C(1)	119.53(13)	C(36)-C(31)-C(32)	120.68(14)
C(12)-C(11)-C(1)	119.48(13)	C(36)-C(31)-C(1)	119.65(13)
C(13)-C(12)-N(31)	121.54(13)	C(32)-C(31)-C(1)	119.50(13)
C(13)-C(12)-C(11)	119.43(14)	N(21)-C(32)-C(31)	119.67(14)
N(31)-C(12)-C(11)	119.03(13)	N(21)-C(32)-C(33)	121.40(14)
C(14)-C(13)-C(12)	119.36(14)	C(31)-C(32)-C(33)	118.93(14)
C(13)-C(14)-C(15)	121.87(14)	C(34)-C(33)-C(32)	119.48(15)
C(14)-C(15)-C(16)	119.18(14)	C(33)-C(34)-C(35)	122.32(15)
C(11)-C(16)-C(15)	119.43(14)	C(34)-C(35)-C(36)	118.86(15)
C(11)-C(16)-N(11)	119.21(13)	C(35)-C(36)-C(31)	119.72(14)

C(15)-C(16)-N(11)	121.35(13)	C(35)-C(36)-N(31)	121.39(14)
C(22)-N(11)-C(16)	120.03(12)	C(31)-C(36)-N(31)	118.89(13)
C(22)-N(11)-C(17)	119.91(12)	C(12)-N(31)-C(36)	119.58(12)
C(16)-N(11)-C(17)	119.36(12)	C(12)-N(31)-C(37)	120.37(12)
N(11)-C(17)-C(18)	115.72(12)	C(36)-N(31)-C(37)	119.42(13)
C(19)-C(18)-C(17)	110.27(13)	N(31)-C(37)-C(38)	116.33(12)
C(22)-C(21)-C(26)	120.75(13)	C(39)-C(38)-C(37)	111.07(15)
C(22)-C(21)-C(1)	119.15(13)	C(42)-C(41)-C(1)	175.78(16)
C(26)-C(21)-C(1)	119.63(13)	C(41)-C(42)-C(43)	178.55(17)
C(21)-C(22)-N(11)	119.57(13)	C(48)-C(43)-C(44)	118.14(14)
C(21)-C(22)-C(23)	119.11(14)	C(48)-C(43)-C(42)	121.25(15)
N(11)-C(22)-C(23)	121.31(14)	C(44)-C(43)-C(42)	120.59(14)
C(24)-C(23)-C(22)	119.46(15)	C(43)-C(44)-C(45)	120.64(17)
C(23)-C(24)-C(25)	121.92(15)	C(46)-C(45)-C(44)	120.16(17)
C(24)-C(25)-C(26)	119.48(15)	C(47)-C(46)-C(45)	119.61(16)
C(21)-C(26)-C(25)	119.13(15)	C(46)-C(47)-C(48)	120.87(18)
C(21)-C(26)-N(21)	119.25(13)	C(43)-C(48)-C(47)	120.55(17)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(1)	19(1)	20(1)	17(1)	0(1)	9(1)	2(1)
C(11)	21(1)	19(1)	17(1)	1(1)	9(1)	3(1)
C(12)	20(1)	21(1)	18(1)	2(1)	10(1)	3(1)
C(13)	24(1)	25(1)	27(1)	1(1)	16(1)	5(1)
C(14)	28(1)	21(1)	28(1)	-1(1)	14(1)	7(1)
C(15)	25(1)	18(1)	28(1)	0(1)	13(1)	0(1)
C(16)	19(1)	22(1)	18(1)	2(1)	9(1)	3(1)
N(11)	25(1)	20(1)	27(1)	3(1)	17(1)	1(1)
C(17)	27(1)	23(1)	26(1)	5(1)	16(1)	1(1)
C(18)	27(1)	29(1)	30(1)	0(1)	15(1)	-1(1)
C(19)	42(1)	38(1)	49(1)	-3(1)	24(1)	-15(1)
C(21)	19(1)	24(1)	16(1)	-1(1)	9(1)	3(1)
C(22)	22(1)	24(1)	18(1)	1(1)	11(1)	3(1)

C(23)	25(1)	30(1)	29(1)	3(1)	18(1)	1(1)
C(24)	25(1)	38(1)	35(1)	2(1)	20(1)	6(1)
C(25)	27(1)	28(1)	34(1)	1(1)	17(1)	9(1)
C(26)	23(1)	24(1)	19(1)	0(1)	10(1)	3(1)
N(21)	25(1)	18(1)	29(1)	-1(1)	14(1)	4(1)
C(27)	28(1)	20(1)	28(1)	-4(1)	13(1)	5(1)
C(28)	31(1)	28(1)	30(1)	1(1)	13(1)	8(1)
C(29)	46(1)	36(1)	49(1)	10(1)	26(1)	21(1)
C(31)	21(1)	19(1)	16(1)	-1(1)	8(1)	-1(1)
C(32)	22(1)	22(1)	19(1)	-2(1)	8(1)	1(1)
C(33)	29(1)	20(1)	30(1)	2(1)	13(1)	1(1)
C(34)	32(1)	24(1)	31(1)	3(1)	16(1)	-4(1)
C(35)	27(1)	27(1)	28(1)	-1(1)	16(1)	-3(1)
C(36)	22(1)	21(1)	19(1)	-2(1)	10(1)	0(1)
N(31)	23(1)	22(1)	28(1)	1(1)	17(1)	2(1)
C(37)	21(1)	29(1)	27(1)	2(1)	14(1)	3(1)
C(38)	32(1)	35(1)	33(1)	3(1)	23(1)	4(1)
C(39)	45(1)	94(2)	56(1)	13(1)	39(1)	10(1)
C(41)	22(1)	19(1)	22(1)	-1(1)	12(1)	2(1)
C(42)	25(1)	24(1)	23(1)	-1(1)	14(1)	1(1)
C(43)	25(1)	26(1)	20(1)	1(1)	12(1)	5(1)
C(44)	51(1)	26(1)	34(1)	-5(1)	29(1)	-5(1)
C(45)	74(1)	38(1)	35(1)	11(1)	38(1)	11(1)
C(46)	40(1)	69(1)	21(1)	5(1)	15(1)	18(1)
C(47)	28(1)	86(2)	27(1)	-10(1)	10(1)	-12(1)
C(48)	37(1)	56(1)	26(1)	0(1)	16(1)	-15(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U(eq)
H(13)	1780	8609	8847	29
H(14)	2296	9861	8840	31
H(15)	3064	9757	8573	30
H(17A)	3370	9548	7753	30
H(17B)	3840	8946	7679	30

H(18A)	4147	9638	9310	35
H(18B)	4617	9155	9144	35
H(19A)	4749	10707	9178	66
H(19B)	4040	10822	8398	66
H(19C)	4509	10341	8233	66
H(23)	4517	7935	8423	32
H(24)	4923	6544	8503	37
H(25)	4453	5265	8556	36
H(27A)	3762	4274	8013	32
H(27B)	3280	3827	8171	32
H(28A)	4499	4322	9576	38
H(28B)	4020	3749	9663	38
H(29A)	4748	2797	9681	66
H(29B)	4550	3164	8752	66
H(29C)	4074	2592	8841	66
H(33)	2969	3927	9001	34
H(34)	2210	4105	9268	36
H(35)	1727	5462	9075	32
H(37A)	1087	6484	8179	31
H(37B)	1098	7535	8099	31
H(38A)	1718	6700	9765	37
H(38B)	1552	7731	9568	37
H(39A)	856	7028	9804	89
H(39B)	656	6357	9023	89
H(39C)	491	7387	8828	89
H(44)	2123	7749	5230	41
H(45)	1471	7847	3720	55
H(46)	614	6920	2952	53
H(47)	415	5899	3687	60
H(48)	1042	5817	5195	49

12.2.2 12c-Phenyl-4,8,12-tri-*n*-propyl-4,8,12-triazatriangulen (94b)

Table 1. Crystal data and structure refinement for herges47.

Identification code	herges47	
Empirical formula	C ₃₈ H ₄₅ N ₃ O	
Formula weight	559.77	
Temperature	170(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	orthorhombic	
Space group	Pnma	
Unit cell dimensions	a = 14.4731(10) Å	α = 90°.
	b = 14.7343(8) Å	β = 90°.
	c = 14.8936(10) Å	γ = 90°.
Volume	3176.1(4) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.171 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.070 mm ⁻¹	
F(000)	1208	
Crystal size	0.5 x 0.4 x 0.4 mm ³	
Theta range for data collection	2.40 to 28.09°.	
Index ranges	-19 ≤ h ≤ 19, -19 ≤ k ≤ 16, -19 ≤ l ≤ 19	
Reflections collected	25196	
Independent reflections	3981 [R(int) = 0.0495]	
Completeness to theta = 28.09°	99.0 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3981 / 0 / 212	
Goodness-of-fit on F ²	1.034	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0428, wR2 = 0.1149	
R indices (all data)	R1 = 0.0520, wR2 = 0.1217	
Extinction coefficient	0.046(4)	
Largest diff. peak and hole	0.267 and -0.227 e.Å ⁻³	

Comments:

All non-hydrogen atoms were refined anisotropic. All H atoms were located in difference map but were positioned with idealized geometry and refined isotropic using a riding model.

The molecule and the diethyl ether are located on a crystallographic mirror plane.

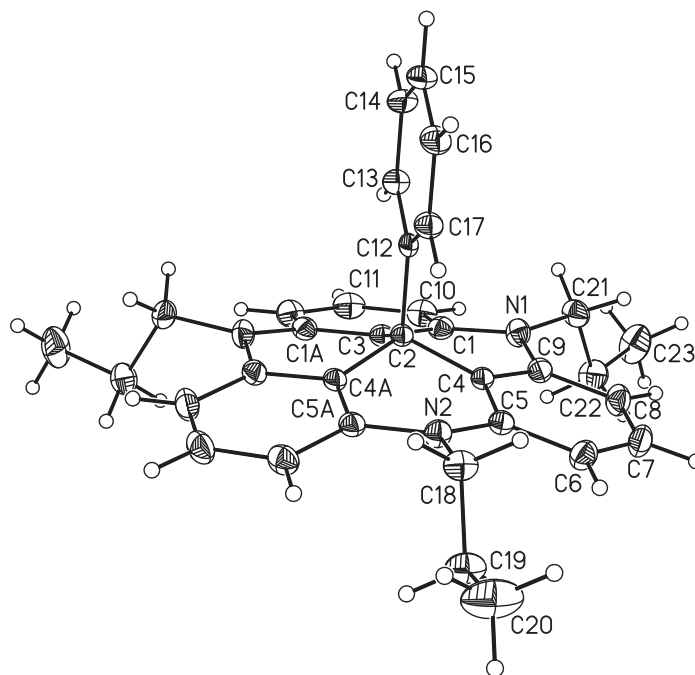


Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
N(1)	5489(1)	5860(1)	3519(1)	21(1)
N(2)	2983(1)	7500	4930(1)	19(1)
C(1)	5846(1)	6673(1)	3172(1)	19(1)
C(2)	5487(1)	7500	3481(1)	16(1)
C(3)	4848(1)	7500	4282(1)	14(1)
C(4)	4242(1)	6659(1)	4254(1)	16(1)
C(5)	3348(1)	6674(1)	4623(1)	18(1)
C(6)	2845(1)	5863(1)	4691(1)	23(1)
C(7)	3238(1)	5060(1)	4395(1)	26(1)
C(8)	4106(1)	5036(1)	4004(1)	24(1)
C(9)	4611(1)	5846(1)	3919(1)	19(1)
C(10)	6582(1)	6677(1)	2555(1)	24(1)
C(11)	6937(1)	7500	2270(1)	26(1)
C(12)	5434(1)	7500	5159(1)	15(1)
C(13)	6399(1)	7500	5143(1)	21(1)
C(14)	6902(1)	7500	5939(1)	26(1)
C(15)	6457(1)	7500	6763(1)	26(1)
C(16)	5497(1)	7500	6786(1)	24(1)
C(17)	4991(1)	7500	5993(1)	20(1)
C(18)	2158(1)	7500	5498(1)	22(1)
C(19)	1230(1)	7500	5004(1)	27(1)
C(20)	436(1)	7500	5670(1)	49(1)
C(21)	5955(1)	5007(1)	3308(1)	24(1)
C(22)	5719(1)	4601(1)	2389(1)	29(1)
C(23)	6399(1)	3855(1)	2148(1)	39(1)
O(1)	3734(1)	7500	994(1)	47(1)

C(31)	4032(1)	6702(1)	1437(1)	50(1)
C(32)	3679(1)	5895(2)	929(1)	71(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°].

N(1)-C(9)	1.4029(13)	C(6)-C(7)	1.3843(15)
N(1)-C(1)	1.4032(13)	C(7)-C(8)	1.3850(15)
N(1)-C(21)	1.4614(12)	C(8)-C(9)	1.4052(14)
N(2)-C(5)	1.4041(11)	C(10)-C(11)	1.3836(13)
N(2)-C(5)#1	1.4041(11)	C(11)-C(10)#1	1.3836(13)
N(2)-C(18)	1.4628(17)	C(12)-C(13)	1.3964(19)
C(1)-C(2)	1.4022(11)	C(12)-C(17)	1.3981(18)
C(1)-C(10)	1.4061(14)	C(13)-C(14)	1.3917(19)
C(2)-C(1)#1	1.4022(11)	C(14)-C(15)	1.385(2)
C(2)-C(3)	1.5097(17)	C(15)-C(16)	1.390(2)
C(3)-C(4)	1.5182(11)	C(16)-C(17)	1.3897(18)
C(3)-C(4)#1	1.5182(11)	C(18)-C(19)	1.5315(19)
C(3)-C(12)	1.5567(17)	C(19)-C(20)	1.518(2)
C(4)-C(9)	1.4044(13)	C(21)-C(22)	1.5316(14)
C(4)-C(5)	1.4060(14)	C(22)-C(23)	1.5178(15)
C(5)-C(6)	1.4030(14)		
C(9)-N(1)-C(1)	120.22(8)	C(6)-C(5)-C(4)	119.54(9)
C(9)-N(1)-C(21)	119.77(8)	N(2)-C(5)-C(4)	119.11(9)
C(1)-N(1)-C(21)	118.99(8)	C(7)-C(6)-C(5)	119.44(9)
C(5)-N(2)-C(5)#1	120.28(11)	C(6)-C(7)-C(8)	121.90(9)
C(5)-N(2)-C(18)	119.70(6)	C(7)-C(8)-C(9)	119.20(9)
C(5)#1-N(2)-C(18)	119.70(6)	N(1)-C(9)-C(4)	118.82(8)
C(2)-C(1)-N(1)	118.96(9)	N(1)-C(9)-C(8)	121.48(9)
C(2)-C(1)-C(10)	119.42(9)	C(4)-C(9)-C(8)	119.69(9)
N(1)-C(1)-C(10)	121.55(9)	C(11)-C(10)-C(1)	119.05(10)
C(1)-C(2)-C(1)#1	120.66(12)	C(10)-C(11)-C(10)#1	122.39(13)
C(1)-C(2)-C(3)	119.10(6)	C(13)-C(12)-C(17)	118.22(12)
C(1)#1-C(2)-C(3)	119.10(6)	C(13)-C(12)-C(3)	122.05(12)
C(2)-C(3)-C(4)	109.38(7)	C(17)-C(12)-C(3)	119.73(11)
C(2)-C(3)-C(4)#1	109.38(7)	C(14)-C(13)-C(12)	120.65(13)
C(4)-C(3)-C(4)#1	109.33(11)	C(15)-C(14)-C(13)	120.69(14)
C(2)-C(3)-C(12)	109.26(10)	C(14)-C(15)-C(16)	119.19(13)
C(4)-C(3)-C(12)	109.74(7)	C(17)-C(16)-C(15)	120.30(14)
C(4)#1-C(3)-C(12)	109.74(7)	C(16)-C(17)-C(12)	120.96(13)
C(9)-C(4)-C(5)	120.10(8)	N(2)-C(18)-C(19)	115.97(11)
C(9)-C(4)-C(3)	119.11(8)	C(20)-C(19)-C(18)	110.45(13)
C(5)-C(4)-C(3)	120.60(8)	N(1)-C(21)-C(22)	115.15(9)
C(6)-C(5)-N(2)	121.34(9)	C(23)-C(22)-C(21)	110.46(10)
O(1)-C(31)	1.4161(18)	C(31)-C(32)	1.499(3)
O(1)-C(31)#1	1.4161(18)		
C(31)-O(1)-C(31)#1	112.27(15)	O(1)-C(31)-C(32)	108.60(13)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: A: x, -y+3/2, z

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
N(1)	24(1)	16(1)	22(1)	-3(1)	1(1)	3(1)
N(2)	17(1)	19(1)	20(1)	0	2(1)	0
C(1)	20(1)	21(1)	16(1)	-2(1)	-2(1)	1(1)
C(2)	17(1)	18(1)	13(1)	0	-1(1)	0
C(3)	16(1)	14(1)	13(1)	0	-1(1)	0
C(4)	19(1)	14(1)	14(1)	0(1)	-3(1)	-1(1)
C(5)	20(1)	18(1)	15(1)	1(1)	-3(1)	-1(1)
C(6)	22(1)	23(1)	25(1)	1(1)	0(1)	-5(1)
C(7)	31(1)	18(1)	28(1)	1(1)	-2(1)	-8(1)
C(8)	32(1)	16(1)	26(1)	-3(1)	-1(1)	-1(1)
C(9)	23(1)	17(1)	16(1)	-1(1)	-2(1)	0(1)
C(10)	25(1)	28(1)	19(1)	-5(1)	2(1)	4(1)
C(11)	22(1)	37(1)	17(1)	0	3(1)	0
C(12)	20(1)	10(1)	16(1)	0	-3(1)	0
C(13)	20(1)	22(1)	20(1)	0	-2(1)	0
C(14)	21(1)	26(1)	30(1)	0	-9(1)	0
C(15)	33(1)	24(1)	22(1)	0	-13(1)	0
C(16)	34(1)	25(1)	15(1)	0	-4(1)	0
C(17)	23(1)	22(1)	16(1)	0	-1(1)	0
C(18)	20(1)	29(1)	16(1)	0	3(1)	0
C(19)	19(1)	42(1)	21(1)	0	2(1)	0
C(20)	23(1)	90(2)	33(1)	0	8(1)	0
C(21)	27(1)	20(1)	26(1)	-4(1)	-2(1)	7(1)
C(22)	33(1)	24(1)	29(1)	-9(1)	0(1)	4(1)
C(23)	38(1)	29(1)	49(1)	-14(1)	14(1)	2(1)
O(1)	34(1)	72(1)	34(1)	0	-9(1)	0
C(31)	33(1)	76(1)	42(1)	7(1)	-6(1)	-1(1)
C(32)	65(1)	79(1)	70(1)	0(1)	-13(1)	-10(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U(eq)
H(6)	2240	5864	4938	28
H(7)	2903	4510	4462	31
H(8)	4356	4478	3795	29
H(10)	6831	6123	2337	29
H(11)	7443	7500	1864	31
H(13)	6714	7500	4584	25
H(14)	7558	7500	5918	31
H(15)	6804	7500	7304	32
H(16)	5185	7500	7348	29
H(17)	4335	7500	6018	24

H(18A)	2182	8042	5891	26
H(19A)	1188	8044	4616	33
H(20A)	-152	7500	5344	73
H(20B)	474	8043	6048	73
H(21A)	5797	4557	3777	29
H(21B)	6631	5109	3336	29
H(22A)	5085	4350	2402	34
H(22B)	5741	5083	1926	34
H(23A)	6240	3604	1559	58
H(23B)	6369	3373	2601	58
H(23C)	7025	4106	2130	58
H(31A)	3792	6692	2059	60
H(31B)	4715	6687	1463	60
H(32A)	3881	5338	1229	107
H(32B)	3923	5908	315	107
H(32C)	3002	5913	910	107

12.2.3 (*E*)-1,2-Bis(4-((4,8,12-tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen-12c-yl)ethinyl)phenyl)diazene (112)

Table 1. Crystal data and structure refinement for herges71.

Identification code	Herges71	
Empirical formula	C ₁₀₂ H ₁₂₈ N ₈	
Formula weight	1466.12	
Temperature	170(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 8.0910(5) Å	α = 85.543(8)°.
	b = 14.7806(10) Å	β = 81.228(8)°.
	c = 18.4102(13) Å	γ = 83.567(8)°.
Volume	2158.1(2) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.128 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.065 mm ⁻¹	
F(000)	796	
Crystal size	0.3 x 0.2 x 0.2 mm ³	
Theta range for data collection	2.24 to 22.50°.	
Index ranges	-8 ≤ h ≤ 8, -15 ≤ k ≤ 15, -19 ≤ l ≤ 19	
Reflections collected	10410	
Independent reflections	5376 [R(int) = 0.0543]	
Completeness to theta = 22.50°	95.3 %	

Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	5376 / 9 / 508
Goodness-of-fit on F^2	0.996
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0625, wR2 = 0.1479
R indices (all data)	R1 = 0.1147, wR2 = 0.1728
Extinction coefficient	0.007(4)
Largest diff. peak and hole	0.288 and -0.210 e.Å ⁻³

Comments:

All non-hydrogen atoms except some of the disordered alkyl C atoms were refined anisotropic. All H atoms were positioned with idealized geometry and refined isotropic using a riding model. Several C atoms of the alkyl chain are disordered and were refined isotropic using a split model.

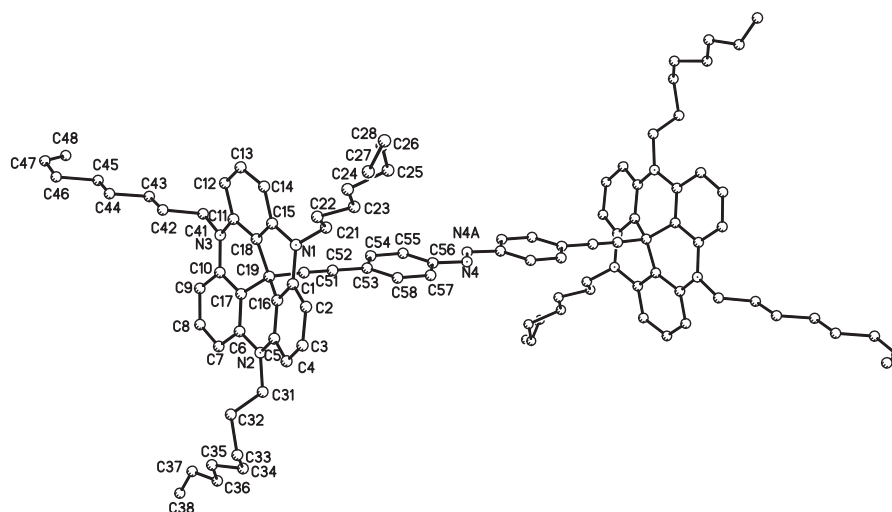


Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
N(1)	2660(4)	6112(2)	2565(2)	45(1)
C(1)	3809(5)	5865(2)	3067(2)	42(1)
C(2)	3497(5)	6158(3)	3784(2)	51(1)
C(3)	4681(5)	5902(3)	4246(2)	55(1)
C(4)	6155(5)	5368(3)	4031(2)	48(1)
C(5)	6495(5)	5081(2)	3317(2)	42(1)
N(2)	8017(4)	4578(2)	3048(2)	43(1)
C(6)	8150(5)	4084(2)	2421(2)	41(1)
C(7)	9473(5)	3404(3)	2251(2)	47(1)
C(8)	9561(5)	2946(3)	1619(2)	53(1)
C(9)	8351(5)	3119(3)	1161(2)	48(1)

C(10)	7025(5)	3790(2)	1320(2)	41(1)
N(3)	5761(4)	3982(2)	870(2)	43(1)
C(11)	4225(5)	4487(2)	1127(2)	41(1)
C(12)	2787(5)	4472(3)	792(2)	47(1)
C(13)	1347(5)	5021(3)	1043(2)	50(1)
C(14)	1269(5)	5567(3)	1620(2)	47(1)
C(15)	2682(5)	5572(2)	1969(2)	40(1)
C(16)	5312(4)	5329(2)	2838(2)	38(1)
C(17)	6972(4)	4296(2)	1936(2)	38(1)
C(18)	4161(4)	5035(2)	1715(2)	37(1)
C(19)	5746(4)	5141(2)	2034(2)	36(1)
C(21)	1530(5)	6957(3)	2649(2)	48(1)
C(22)	-179(5)	6890(3)	3110(2)	52(1)
C(23)	-1036(5)	7836(3)	3284(2)	61(1)
C(24)	-2851(6)	7837(3)	3642(2)	70(1)
C(25)	-3747(19)	8862(10)	3624(8)	66(4)
C(26)	-5697(19)	8887(11)	3890(8)	79(4)
C(27)	-5950(20)	8523(12)	4628(10)	95(5)
C(28)	-8230(50)	9070(30)	4950(20)	172(14)
C(25A)	-3920(20)	8584(10)	3913(8)	55(4)
C(26A)	-5854(18)	8533(10)	4216(11)	60(4)
C(27A)	-6610(30)	9302(15)	4632(12)	106(6)
C(28A)	-8130(40)	8720(20)	4929(19)	146(13)
C(25B)	-3340(30)	8900(17)	3894(15)	75(7)
C(26B)	-5060(40)	8990(20)	4237(17)	106(8)
C(27B)	-6640(60)	9610(30)	4190(30)	181(16)
C(28B)	-8450(60)	9500(30)	4530(20)	175(16)
C(31)	9386(5)	4443(3)	3503(2)	49(1)
C(32)	9275(5)	3624(3)	4063(2)	55(1)
C(33)	10539(6)	3599(3)	4594(2)	73(1)
C(34)	12364(7)	3542(3)	4261(3)	79(2)
C(35)	13014(7)	2696(4)	3896(3)	92(2)
C(36)	14908(8)	2614(5)	3609(4)	121(2)
C(37)	15590(30)	1901(16)	3089(15)	193(9)
C(38)	17280(20)	1361(12)	3020(10)	159(6)
C(37A)	15520(20)	1569(9)	3463(9)	125(5)
C(38A)	15530(50)	1710(30)	2625(13)	316(19)
C(41)	5996(5)	3554(2)	165(2)	47(1)
C(42)	5575(5)	2574(2)	186(2)	49(1)
C(43)	6318(5)	2153(3)	-533(2)	53(1)
C(44)	6084(6)	1153(3)	-565(2)	64(1)
C(45)	6837(7)	764(3)	-1293(3)	85(2)
C(46)	6332(15)	-264(6)	-1226(5)	69(3)
C(47)	6965(18)	-654(8)	-1992(6)	90(3)
C(48)	7980(30)	-249(17)	-2581(12)	131(8)
C(46A)	7012(14)	-200(6)	-1421(5)	60(3)
C(47A)	8072(19)	-580(8)	-2116(6)	92(3)
C(48A)	9490(20)	-469(11)	-2397(9)	146(6)
C(48B)	6550(70)	-1530(20)	-1960(30)	200(20)
C(51)	6527(4)	5954(2)	1652(2)	36(1)
C(52)	7112(4)	6639(2)	1390(2)	39(1)

C(53)	7763(4)	7482(2)	1102(2)	37(1)
C(54)	8669(4)	7560(2)	397(2)	41(1)
C(55)	9265(4)	8371(2)	120(2)	41(1)
C(56)	8977(4)	9123(2)	546(2)	37(1)
C(57)	8082(5)	9055(2)	1249(2)	46(1)
C(58)	7471(5)	8240(2)	1526(2)	45(1)
N(4)	9568(4)	9991(2)	314(1)	40(1)

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$].

N(1)-C(15)	1.402(5)	C(26)-C(27)	1.42(2)
N(1)-C(1)	1.410(4)	C(27)-C(28)	1.95(4)
N(1)-C(21)	1.467(5)	C(25A)-C(26A)	1.58(2)
C(1)-C(2)	1.398(5)	C(26A)-C(27A)	1.45(2)
C(1)-C(16)	1.401(5)	C(27A)-C(28A)	1.58(4)
C(2)-C(3)	1.380(5)	C(25B)-C(26B)	1.43(4)
C(3)-C(4)	1.376(5)	C(26B)-C(27B)	1.49(5)
C(4)-C(5)	1.391(5)	C(27B)-C(28B)	1.53(5)
C(5)-C(16)	1.399(5)	C(31)-C(32)	1.530(5)
C(5)-N(2)	1.407(5)	C(32)-C(33)	1.514(6)
N(2)-C(6)	1.399(5)	C(33)-C(34)	1.505(7)
N(2)-C(31)	1.474(4)	C(34)-C(35)	1.472(7)
C(6)-C(17)	1.398(5)	C(35)-C(36)	1.537(8)
C(6)-C(7)	1.400(5)	C(36)-C(37)	1.483(17)
C(7)-C(8)	1.378(5)	C(36)-C(37A)	1.601(13)
C(8)-C(9)	1.377(5)	C(37)-C(38)	1.494(17)
C(9)-C(10)	1.390(5)	C(37A)-C(38A)	1.540(19)
C(10)-C(17)	1.399(5)	C(41)-C(42)	1.522(5)
C(10)-N(3)	1.404(4)	C(42)-C(43)	1.516(5)
N(3)-C(11)	1.412(5)	C(43)-C(44)	1.517(5)
N(3)-C(41)	1.466(4)	C(44)-C(45)	1.514(6)
C(11)-C(18)	1.392(5)	C(45)-C(46A)	1.450(9)
C(11)-C(12)	1.400(5)	C(45)-C(46)	1.608(10)
C(12)-C(13)	1.383(5)	C(46)-C(47)	1.557(13)
C(13)-C(14)	1.373(5)	C(47)-C(48)	1.396(19)
C(14)-C(15)	1.395(5)	C(46A)-C(47A)	1.536(13)
C(15)-C(18)	1.398(5)	C(47A)-C(48A)	1.206(16)
C(16)-C(19)	1.507(5)	C(51)-C(52)	1.201(5)
C(17)-C(19)	1.510(5)	C(52)-C(53)	1.439(5)
C(18)-C(19)	1.518(5)	C(53)-C(54)	1.393(5)
C(19)-C(51)	1.497(5)	C(53)-C(58)	1.393(5)
C(21)-C(22)	1.518(5)	C(54)-C(55)	1.375(5)
C(22)-C(23)	1.524(5)	C(55)-C(56)	1.388(5)
C(23)-C(24)	1.515(6)	C(56)-C(57)	1.385(5)
C(24)-C(25A)	1.400(14)	C(56)-N(4)	1.430(4)
C(24)-C(25)	1.604(14)	C(57)-C(58)	1.385(5)
C(24)-C(25B)	1.66(2)	N(4)-N(4)#1	1.257(5)
C(25)-C(26)	1.58(2)		

C(15)-N(1)-C(1)	119.4(3)	C(21)-C(22)-C(23)	110.7(3)
C(15)-N(1)-C(21)	121.1(3)	C(24)-C(23)-C(22)	113.8(4)
C(1)-N(1)-C(21)	119.4(3)	C(25A)-C(24)-C(23)	127.1(8)
C(2)-C(1)-C(16)	119.4(3)	C(25A)-C(24)-C(25)	23.9(7)
C(2)-C(1)-N(1)	121.5(3)	C(23)-C(24)-C(25)	109.4(7)
C(16)-C(1)-N(1)	119.1(3)	C(25A)-C(24)-C(25B)	24.4(10)
C(3)-C(2)-C(1)	118.6(4)	C(23)-C(24)-C(25B)	103.1(10)
C(4)-C(3)-C(2)	122.6(4)	C(25)-C(24)-C(25B)	22.7(9)
C(3)-C(4)-C(5)	119.4(3)	C(26)-C(25)-C(24)	111.4(12)
C(4)-C(5)-C(16)	119.0(3)	C(27)-C(26)-C(25)	108.5(13)
C(4)-C(5)-N(2)	122.4(3)	C(26)-C(27)-C(28)	100.2(16)
C(16)-C(5)-N(2)	118.6(3)	C(24)-C(25A)-C(26A)	123.3(12)
C(6)-N(2)-C(5)	120.8(3)	C(27A)-C(26A)-C(25A)	113.7(13)
C(6)-N(2)-C(31)	119.2(3)	C(26A)-C(27A)-C(28A)	87.5(18)
C(5)-N(2)-C(31)	119.2(3)	C(26B)-C(25B)-C(24)	109(2)
C(17)-C(6)-N(2)	119.3(3)	C(25B)-C(26B)-C(27B)	139(3)
C(17)-C(6)-C(7)	119.0(3)	C(26B)-C(27B)-C(28B)	130(4)
N(2)-C(6)-C(7)	121.6(3)	N(2)-C(31)-C(32)	114.2(3)
C(8)-C(7)-C(6)	119.3(3)	C(33)-C(32)-C(31)	112.2(4)
C(9)-C(8)-C(7)	121.8(4)	C(34)-C(33)-C(32)	116.6(4)
C(8)-C(9)-C(10)	119.9(4)	C(35)-C(34)-C(33)	115.2(4)
C(9)-C(10)-C(17)	119.0(3)	C(34)-C(35)-C(36)	114.7(5)
C(9)-C(10)-N(3)	121.6(3)	C(37)-C(36)-C(35)	118.1(11)
C(17)-C(10)-N(3)	119.4(3)	C(37)-C(36)-C(37A)	30.2(12)
C(10)-N(3)-C(11)	120.7(3)	C(35)-C(36)-C(37A)	108.6(8)
C(10)-N(3)-C(41)	118.2(3)	C(36)-C(37)-C(38)	128(2)
C(11)-N(3)-C(41)	120.8(3)	C(38A)-C(37A)-C(36)	93.8(18)
C(18)-C(11)-C(12)	119.5(3)	N(3)-C(41)-C(42)	116.9(3)
C(18)-C(11)-N(3)	118.8(3)	C(43)-C(42)-C(41)	110.1(3)
C(12)-C(11)-N(3)	121.7(3)	C(42)-C(43)-C(44)	115.4(3)
C(13)-C(12)-C(11)	118.9(4)	C(45)-C(44)-C(43)	113.5(4)
C(14)-C(13)-C(12)	122.2(4)	C(46A)-C(45)-C(44)	123.8(6)
C(13)-C(14)-C(15)	119.4(4)	C(46A)-C(45)-C(46)	22.7(5)
C(14)-C(15)-C(18)	119.3(3)	C(44)-C(45)-C(46)	105.0(5)
C(14)-C(15)-N(1)	121.5(3)	C(47)-C(46)-C(45)	106.0(8)
C(18)-C(15)-N(1)	119.1(3)	C(48)-C(47)-C(46)	127.0(14)
C(5)-C(16)-C(1)	120.9(3)	C(45)-C(46A)-C(47A)	121.7(9)
C(5)-C(16)-C(19)	120.1(3)	C(48A)-C(47A)-C(46A)	130.8(14)
C(1)-C(16)-C(19)	118.5(3)	C(52)-C(51)-C(19)	175.3(4)
C(6)-C(17)-C(10)	120.8(3)	C(51)-C(52)-C(53)	177.3(4)
C(6)-C(17)-C(19)	119.3(3)	C(54)-C(53)-C(58)	119.0(3)
C(10)-C(17)-C(19)	119.5(3)	C(54)-C(53)-C(52)	121.0(3)
C(11)-C(18)-C(15)	120.7(3)	C(58)-C(53)-C(52)	120.0(3)
C(11)-C(18)-C(19)	120.4(3)	C(55)-C(54)-C(53)	120.8(3)
C(15)-C(18)-C(19)	118.6(3)	C(54)-C(55)-C(56)	119.9(3)
C(51)-C(19)-C(16)	106.9(3)	C(57)-C(56)-C(55)	119.9(3)
C(51)-C(19)-C(17)	110.0(3)	C(57)-C(56)-N(4)	115.8(3)
C(16)-C(19)-C(17)	110.5(3)	C(55)-C(56)-N(4)	124.3(3)
C(51)-C(19)-C(18)	108.8(3)	C(58)-C(57)-C(56)	120.2(3)
C(16)-C(19)-C(18)	110.1(3)	C(57)-C(58)-C(53)	120.2(3)
C(17)-C(19)-C(18)	110.5(3)	N(4)#1-N(4)-C(56)	113.6(3)

N(1)-C(21)-C(22) 117.3(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x+2,-y+2,-z

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
N(1)	39(2)	52(2)	44(2)	1(1)	-10(1)	-3(2)
C(1)	40(2)	44(2)	43(2)	7(2)	-9(2)	-12(2)
C(2)	50(3)	58(2)	43(2)	-5(2)	-4(2)	1(2)
C(3)	61(3)	68(3)	37(2)	-2(2)	-9(2)	-8(2)
C(4)	48(3)	60(2)	38(2)	0(2)	-12(2)	-5(2)
C(5)	39(2)	47(2)	40(2)	6(2)	-7(2)	-9(2)
N(2)	41(2)	49(2)	39(2)	5(1)	-15(1)	-3(2)
C(6)	38(2)	42(2)	41(2)	7(2)	-7(2)	-8(2)
C(7)	40(2)	53(2)	48(2)	6(2)	-13(2)	-2(2)
C(8)	43(3)	56(2)	57(3)	2(2)	-5(2)	-1(2)
C(9)	47(3)	52(2)	46(2)	-4(2)	-5(2)	-9(2)
C(10)	38(2)	44(2)	42(2)	8(2)	-7(2)	-11(2)
N(3)	45(2)	48(2)	38(2)	0(1)	-10(1)	-12(2)
C(11)	38(2)	45(2)	40(2)	9(2)	-7(2)	-15(2)
C(12)	49(3)	46(2)	49(2)	4(2)	-15(2)	-18(2)
C(13)	35(2)	58(2)	59(3)	9(2)	-14(2)	-15(2)
C(14)	35(2)	56(2)	50(2)	7(2)	-11(2)	-8(2)
C(15)	39(2)	44(2)	38(2)	9(2)	-8(2)	-14(2)
C(16)	38(2)	36(2)	39(2)	6(2)	-7(2)	-7(2)
C(17)	34(2)	41(2)	37(2)	8(2)	-5(2)	-9(2)
C(18)	38(2)	38(2)	38(2)	10(2)	-9(2)	-11(2)
C(19)	34(2)	39(2)	36(2)	8(1)	-9(2)	-12(2)
C(21)	44(2)	47(2)	52(2)	1(2)	-9(2)	-2(2)
C(22)	45(3)	54(2)	53(2)	1(2)	-7(2)	0(2)
C(23)	54(3)	63(3)	66(3)	-9(2)	-14(2)	5(2)
C(24)	61(3)	78(3)	65(3)	-7(2)	-3(2)	14(3)
C(31)	49(3)	57(2)	46(2)	6(2)	-19(2)	-9(2)
C(32)	55(3)	64(3)	44(2)	11(2)	-15(2)	0(2)
C(33)	81(4)	80(3)	61(3)	4(2)	-34(3)	7(3)
C(34)	87(4)	71(3)	89(3)	6(3)	-45(3)	-10(3)
C(35)	85(4)	95(4)	98(4)	-18(3)	-7(3)	-18(3)
C(36)	90(5)	130(6)	143(6)	-16(4)	-7(4)	-12(4)
C(41)	52(3)	49(2)	39(2)	3(2)	-7(2)	-9(2)
C(42)	51(3)	52(2)	49(2)	0(2)	-18(2)	-11(2)
C(43)	46(3)	53(2)	63(3)	-8(2)	-25(2)	4(2)
C(44)	71(3)	54(3)	74(3)	-5(2)	-41(2)	6(2)
C(45)	104(4)	71(3)	88(4)	-32(3)	-48(3)	26(3)
C(51)	30(2)	40(2)	38(2)	7(2)	-12(2)	-6(2)
C(52)	31(2)	44(2)	43(2)	8(2)	-15(2)	-7(2)

C(53)	30(2)	36(2)	46(2)	10(2)	-13(2)	-10(2)
C(54)	41(2)	34(2)	46(2)	2(2)	-4(2)	-8(2)
C(55)	39(2)	40(2)	41(2)	2(2)	-1(2)	-7(2)
C(56)	37(2)	35(2)	38(2)	5(2)	-10(2)	-8(2)
C(57)	58(3)	41(2)	41(2)	0(2)	-8(2)	-13(2)
C(58)	48(2)	48(2)	38(2)	7(2)	-5(2)	-14(2)
N(4)	43(2)	33(2)	44(2)	5(1)	-8(1)	-8(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U(eq)
H(2)	2491	6526	3949	61
H(3)	4471	6102	4733	66
H(4)	6932	5197	4368	58
H(7)	10302	3259	2567	57
H(8)	10481	2499	1497	64
H(9)	8423	2780	738	58
H(12)	2802	4091	398	56
H(13)	380	5019	809	60
H(14)	263	5938	1780	56
H(21A)	1348	7214	2151	58
H(21B)	2113	7399	2867	58
H(22A)	-42	6525	3575	62
H(22B)	-892	6576	2840	62
H(23A)	-400	8108	3616	73
H(23B)	-993	8228	2822	73
H(24A)	-2898	7584	4158	84
H(24B)	-3445	7449	3375	84
H(24C)	-3438	7587	3280	84
H(24D)	-2841	7375	4061	84
H(24E)	-2961	7394	4074	84
H(24F)	-3574	7690	3288	84
H(25A)	-3243	9226	3947	79
H(25B)	-3549	9142	3116	79
H(26A)	-6229	9522	3857	95
H(26B)	-6212	8521	3573	95
H(27A)	-5135	8717	4919	114
H(27B)	-5890	7849	4657	114
H(28A)	-8564	8904	5468	259
H(28B)	-9007	8856	4655	259
H(28C)	-8263	9739	4873	259
H(25C)	-3870	9073	3514	66
H(25D)	-3414	8800	4315	66
H(26C)	-6469	8499	3795	72
H(26D)	-5978	7966	4534	72
H(27C)	-6925	9856	4324	127
H(27D)	-5971	9445	5018	127
H(28D)	-8992	9087	5243	219

H(28E)	-7719	8176	5216	219
H(28F)	-8605	8534	4513	219
H(25E)	-2599	9036	4243	90
H(25F)	-3187	9334	3458	90
H(26E)	-4947	8996	4765	128
H(26F)	-5423	8390	4180	128
H(27E)	-6676	9729	3654	217
H(27F)	-6411	10199	4363	217
H(28G)	-9188	10036	4391	262
H(28H)	-8532	9421	5064	262
H(28I)	-8806	8954	4342	262
H(31A)	9376	5001	3769	59
H(31B)	10473	4364	3173	59
H(32A)	8128	3650	4344	66
H(32B)	9475	3056	3798	66
H(33A)	10280	4154	4875	88
H(33B)	10377	3068	4949	88
H(34A)	12528	4065	3897	95
H(34B)	13043	3606	4655	95
H(35A)	12396	2656	3477	111
H(35B)	12773	2170	4249	111
H(36A)	15183	3211	3366	146
H(36B)	15516	2507	4041	146
H(36C)	15529	2825	3977	146
H(36D)	15128	2999	3147	146
H(37A)	15504	2196	2593	232
H(37B)	14768	1442	3171	232
H(38A)	17256	825	2741	239
H(38B)	17553	1164	3511	239
H(38C)	18128	1741	2761	239
H(37C)	16655	1373	3597	150
H(37D)	14710	1146	3702	150
H(38D)	15876	1132	2396	474
H(38E)	16320	2157	2421	474
H(38F)	14399	1944	2525	474
H(41A)	7185	3573	-60	56
H(41B)	5297	3930	-166	56
H(42A)	6034	2215	600	59
H(42B)	4340	2561	265	59
H(43A)	7537	2221	-624	63
H(43B)	5804	2503	-937	63
H(44A)	6608	798	-166	77
H(44B)	4867	1081	-474	77
H(45A)	8074	769	-1376	102
H(45B)	6368	1121	-1706	102
H(45C)	6171	1075	-1666	102
H(45D)	7978	967	-1416	102
H(46A)	6873	-631	-838	83
H(46B)	5098	-269	-1103	83
H(47A)	7561	-1262	-1888	108
H(47B)	5941	-768	-2190	108

H(48A)	8180	-645	-2995	196
H(48B)	9059	-160	-2429	196
H(48C)	7421	343	-2732	196
H(46C)	5863	-378	-1406	71
H(46D)	7469	-528	-993	71
H(47C)	8071	-1250	-2035	111
H(47D)	7380	-398	-2512	111
H(48D)	9770	-804	-2845	219
H(48E)	10272	-695	-2051	219
H(48F)	9574	182	-2521	219
H(48G)	6871	-1572	-2493	295
H(48H)	5599	-1887	-1789	295
H(48I)	7503	-1769	-1708	295
H(54)	8878	7046	104	49
H(55)	9874	8417	-364	49
H(57)	7888	9569	1541	55
H(58)	6850	8197	2007	54

12.3 Bestimmung der Halbwertszeiten der thermischen Rückisomerisierung

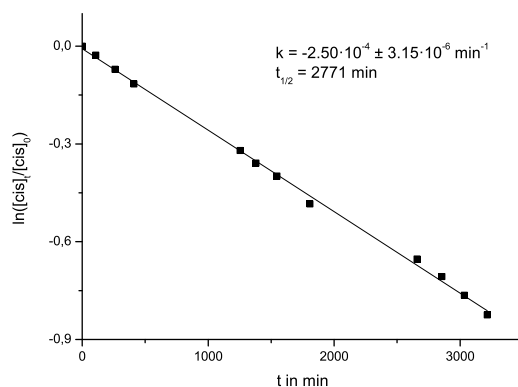


Abb. 12.1: Halbwertszeit der thermischen Rückisomerisierung von (*Z*)-12c-(4-(Phenyldiazenyl)phenyl)ethinyl-4,8,12-tri-*n*-propyl-4,8,12-triazatriangulen (**82b**).

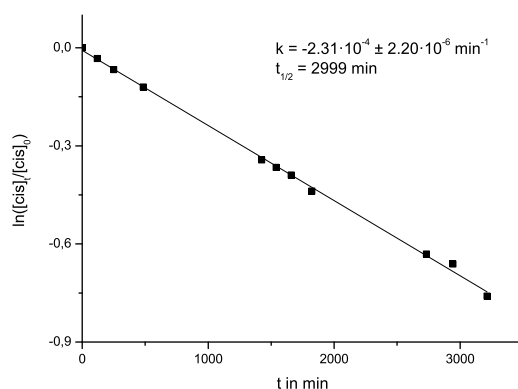


Abb. 12.2: Halbwertszeit der thermischen Rückisomerisierung von (*Z*)-12c-(4-(Phenyldiazenyl)phenyl)ethinyl-4,8,12-tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen (**82d**).

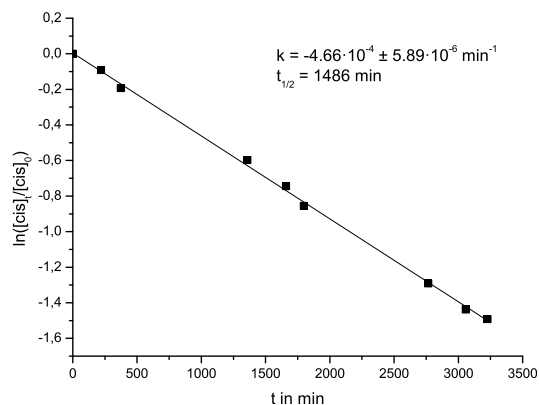


Abb. 12.3: Halbwertszeit der thermischen Rückisomerisierung von (*Z*)-12c-(4-(4-Iodphenyldiazenyl)-phenyl)ethinyl-4,8,12-tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen (**83d**).

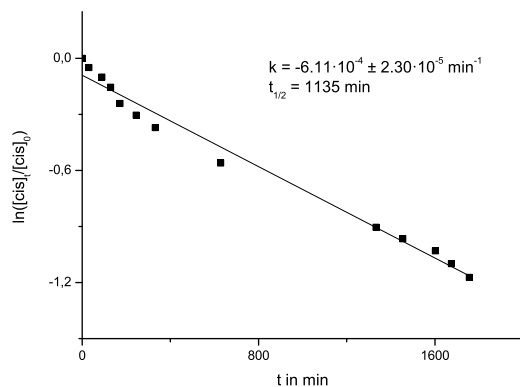


Abb. 12.4: Halbwertszeit der thermischen Rückisomerisierung von (*Z*)-12c-(4-(4-Cyanophenyldiazenyl)phenyl)ethinyl-4,8,12-tri-*n*-propyl-4,8,12-triazatriangulen (**84b**).

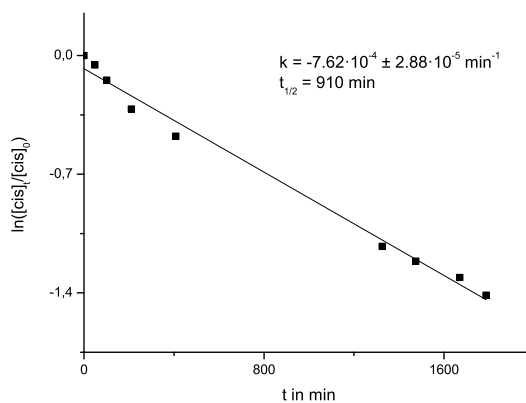


Abb. 12.5: Halbwertszeit der thermischen Rückisomerisierung von (*Z*)-12c-(4-(4-Cyanophenyldiazenyl)phenyl)ethinyl-4,8,12-tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen (**84d**).

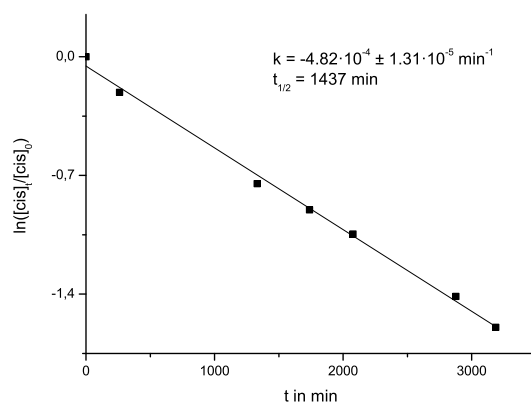


Abb. 12.6: Halbwertszeit der thermischen Rückisomerisierung von (Z)-12c-(4-(4-Methylphenyl-diazenyl)phenyl)ethinyl-4,8,12-tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen (**85d**).

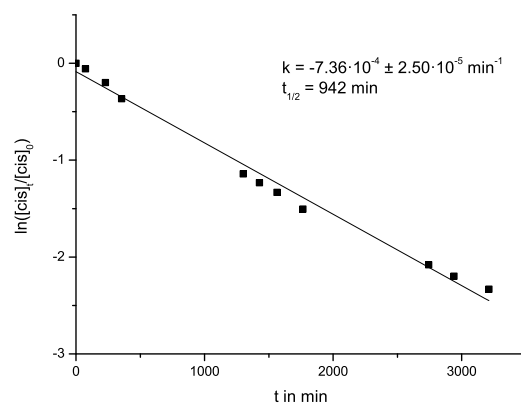


Abb. 12.7: Halbwertszeit der thermischen Rückisomerisierung von (Z)-12c-(4-(4-Methoxyphenyl-diazenyl)phenyl)ethinyl-4,8,12-tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen (**88d**).

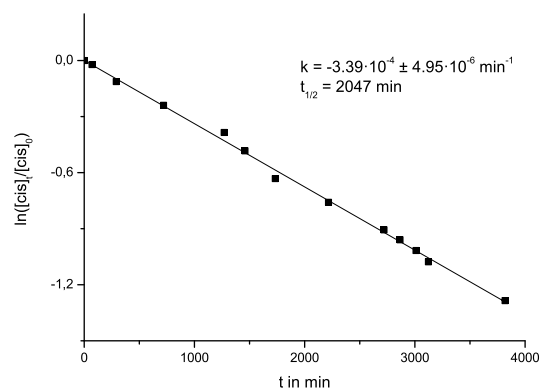


Abb. 12.8: Halbwertszeit der thermischen Rückisomerisierung von (Z)-12c-(4-(3,5-Di-*tert*-butylphenyl-diazenyl)phenyl)ethinyl-4,8,12-tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen (**91d**).

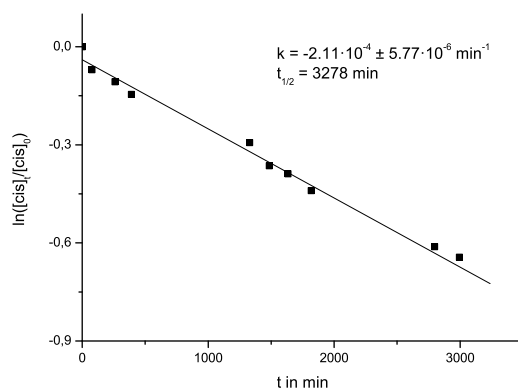


Abb. 12.9: Halbwertszeit der thermischen Rückisomerisierung von (Z)-12c-(4-(4-(Phenyldiazenyl)-phenyl)phenyl)ethinyl-4,8,12-tri-*n*-octyl-4,8,12-triazatriangulen (**92d**).

13 Literaturverzeichnis

- [1] V. Balzani, A. Credi, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3484-3530; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3348-3391.
- [2] E. R. Kay, D. A. Leigh, F. Zerbetto, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 72-196; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 72-191.
- [3] H. Noji, R. Yasuda, M. Yoshida, K. Kinosita, *Nature* **1997**, *386*, 299-302.
- [4] K. Kinbara, T. Aida, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1377-1400.
- [5] M. V. V. Balzani, A. Credi, *Molecular Devices and Machines: Concepts and Perspectives for the Nanoworld*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [6] G. S. Kottas, L. I. Clarke, D. Horinek, J. Michl, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1281-1376.
- [7] G. Bottari, D. A. Leigh, E. M. Pérez, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13360-13361.
- [8] A. M. Brouwer, C. Frochot, F. G. Gatti, D. A. Leigh, L. Mottier, F. Paolucci, S. Roffia, G. W. H. Wurpel, *Science* **2001**, *291*, 2124-2128.
- [9] V. Balzani, M. Clemente-Leon, A. Credi, B. Ferrer, M. Venturi, A. H. Flood, J. F. Stoddart, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2006**, *103*, 1178-1183.
- [10] T. R. Kelly, H. De Silva, R. A. Silva, *Nature* **1999**, *401*, 150-152.
- [11] N. Koumura, R. W. J. Zijlstra, R. A. van Delden, N. Harada, B. L. Feringa, *Nature* **1999**, *401*, 152-155.
- [12] N. Koumura, E. M. Geertsema, A. Meetsma, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12005-12006.
- [13] D. A. Leigh, J. K. Y. Wong, F. Dehez, F. Zerbetto, *Nature* **2003**, *424*, 174-179.
- [14] J. D. Badjic, V. Balzani, A. Credi, S. Silvi, J. F. Stoddart, *Science* **2004**, *303*, 1845-1849.
- [15] A. B. H. Lodish, S. L. Zipursky, P. Matsudait, D. Baltimore, J. E. Darnell,

Molekulare Zellbiologie, Spektrum Verlag, Heidelberg, **2001**.

- [16] <http://remf.dartmouth.edu/images/mammalianLungSEM/source/13.html>,
28.10.2010.
- [17] X. Zheng, M. E. Mulcahy, D. Horinek, F. Galeotti, T. F. Magnera, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4540-4542.
- [18] R. A. van Delden, M. K. J. ter Wiel, M. M. Pollard, J. Vicario, N. Koumura, B. L. Feringa, *Nature* **2005**, *437*, 1337-1340.
- [19] Y. Liu, A. H. Flood, P. A. Bonvallet, S. A. Vignon, B. H. Northrop, H.-R. Tseng, J. O. Jeppesen, T. J. Huang, B. Brough, M. Baller, S. Magonov, S. D. Solares, W. A. Goddard, C.-M. Ho, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9745-9759.
- [20] K. Ichimura, S.-K. Oh, M. Nakagawa, *Science* **2000**, *288*, 1624-1626.
- [21] J. Berna, D. A. Leigh, M. Lubomska, S. M. Mendoza, E. M. Perez, P. Rudolf, G. Teobaldi, F. Zerbetto, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 704-710.
- [22] A. M. Cazabat, F. Heslot, S. M. Troian, P. Carles, *Nature* **1990**, *346*, 824-826.
- [23] B. S. Gallardo, V. K. Gupta, F. D. Eagerton, L. I. Jong, V. S. Craig, R. R. Shah, N. L. Abbott, *Science* **1999**, *283*, 57-60.
- [24] M. K. Chaudhury, G. M. Whitesides, *Science* **1992**, *256*, 1539-1541.
- [25] R. Walder, A. Honciuc, D. K. Schwartz, *Langmuir* **2009**, *26*, 1501-1503.
- [26] R. Eelkema, M. M. Pollard, J. Vicario, N. Katsonis, B. S. Ramon, C. W. M. Bastiaansen, D. J. Broer, B. L. Feringa, *Nature* **2006**, *440*, 163-163.
- [27] H. Hess, J. Clemmens, D. Qin, J. Howard, V. Vogel, *Nano Lett.* **2001**, *1*, 235-239.
- [28] Y. Shirai, A. J. Osgood, Y. Zhao, K. F. Kelly, J. M. Tour, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 2330-2334.
- [29] L. M. Demers, D. S. Ginger, S.-J. Park, Z. Li, S.-W. Chung, C. A. Mirkin, *Science*

- 2002**, 296, 1836-1838.
- [30] B. L. Feringa, *Molecular Switches*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [31] W. R. Browne, B. L. Feringa, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2009**, *60*, 407-428.
- [32] G. S. Hartley, *Nature* **1937**, *140*, 281.
- [33] G. Füchsel, T. Klamroth, J. Dokic, P. Saalfrank, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 16337-16345.
- [34] F. Hamelmann, U. Heinzmann, U. Siemeling, F. Bretthauer, J. Vor der Brüggen, *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *222*, 1-5.
- [35] G. S. Kumar, D. C. Neckers, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1915-1925.
- [36] T. Ikegami, N. Kurita, H. Sekino, Y. Ishikawa, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 4555-4562.
- [37] N. Tamai, H. Miyasaka, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1875-1890.
- [38] H. Rau, E. Lueddecke, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1616-1620.
- [39] A. Cembran, F. Bernardi, M. Garavelli, L. Gagliardi, G. Orlandi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3234-3243.
- [40] T. Schultz, J. Quenneville, B. Levine, A. Toniolo, T. J. Martinez, S. Lochbrunner, M. Schmitt, J. P. Shaffer, M. Z. Zgierski, A. Stolow, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8098-8099.
- [41] T. Fujino, S. Y. Arzhantsev, T. Tahara, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 8123-8129.
- [42] E. Wei-Guang Diao, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 950-956.
- [43] C. Renner, L. Moroder, *ChemBioChem* **2006**, *7*, 868-878.
- [44] S. Kawata, Y. Kawata, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1777-1788.
- [45] T. Ikeda, O. Tsutsumi, *Science* **1995**, *268*, 1873-1875.
- [46] M. Yamada, M. Kondo, J.-i. Mamiya, Y. Yu, M. Kinoshita, C. J. Barrett, T. Ikeda,

- Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5064-5066; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4986-4988.
- [47] B.-Y. Choi, S.-J. Kahng, S. Kim, H. Kim, H. W. Kim, Y. J. Song, J. Ihm, Y. Kuk, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 156106.
- [48] M. J. Comstock, N. Levy, A. Kirakosian, J. Cho, F. Lauterwasser, J. H. Harvey, D. A. Strubbe, J. M. J. Fréchet, D. Trauner, S. G. Louie, M. F. Crommie, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 038301.
- [49] S. Hagen, F. Leyssner, D. Nandi, M. Wolf, P. Tegeder, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *444*, 85-90.
- [50] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103-1170.
- [51] F. Schreiber, *J. Phys.: Condens. Matter* **2004**, *16*, R881-R900.
- [52] A. Ulman, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533-1554.
- [53] J. Sagiv, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 92-98.
- [54] P. Silberzan, L. Leger, D. Ausserre, J. J. Benattar, *Langmuir* **1991**, *7*, 1647-1651.
- [55] G. E. Poirier, M. J. Tarlov, H. E. Rushmeier, *Langmuir* **1994**, *10*, 3383-3386.
- [56] G. Pace, V. Ferri, C. Grave, M. Elbing, C. von Hänisch, M. Zharnikov, M. Mayor, M. A. Rampi, P. Samori, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2007**, *104*, 9937-9942.
- [57] V. Ferri, M. Elbing, G. Pace, M. D. Dickey, M. Zharnikov, P. Samori, M. Mayor, M. A. Rampi, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3455-3457; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3407-3409.
- [58] S. D. Evans, S. R. Johnson, H. Ringsdorf, L. M. Williams, H. Wolf, *Langmuir* **1998**, *14*, 6436-6440.
- [59] T. Weidner, F. Bretthauer, N. Ballav, H. Motschmann, H. Orendi, C. Bruhn, U. Siemeling, M. Zharnikov, *Langmuir* **2008**, *24*, 11691-11700.
- [60] R. Wang, T. Iyoda, L. Jiang, D. A. Tryk, K. Hashimoto, A. Fujishima, *J.*

- Electroanal. Chem.* **1997**, *438*, 213-219.
- [61] U. Siemeling, C. Bruhn, F. Bretthauer, M. Borg, F. Trager, F. Vogel, W. Azzam, M. Badin, T. Strunskus, C. Wöll, *Dalton Trans.* **2009**, *40*, 8593-8604.
- [62] P. Ahonen, T. Laaksonen, D. J. Schiffrin, K. Kontturi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 4898-4901.
- [63] R. Weber, B. Winter, I. V. Hertel, B. Stiller, S. Schrader, L. Brehmer, N. Koch, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 7768-7775.
- [64] P. Wan, Y. Jiang, Y. Wang, Z. Wang, X. Zhang, *Chem. Commun.* **2008**, *44*, 5710-5712.
- [65] S. Yasuda, T. Nakamura, M. Matsumoto, H. Shigekawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 16430-16433.
- [66] A. S. Kumar, T. Ye, T. Takami, B.-C. Yu, A. K. Flatt, J. M. Tour, P. S. Weiss, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 1644-1648.
- [67] U. Jung, O. Filinova, S. Kuhn, D. Zargarani, C. Bornholdt, R. Herges, O. Magnussen, *Langmuir* **2010**, *26*, 13913-13923.
- [68] S. J. Stranick, A. N. Parikh, Y. T. Tao, D. L. Allara, P. S. Weiss, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 7636-7646.
- [69] K. Tamada, M. Hara, H. Sasabe, W. Knoll, *Langmuir* **1997**, *13*, 1558-1566.
- [70] C. D. Bain, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7164-7175.
- [71] K. Tamada, H. Akiyama, T. X. Wei, *Langmuir* **2002**, *18*, 5239-5246.
- [72] M. Suda, N. Kameyama, A. Ikegami, Y. Einaga, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *131*, 865-870.
- [73] Z. Wang, A.-M. Nygård, M. J. Cook, D. A. Russell, *Langmuir* **2004**, *20*, 5850-5857.
- [74] K. Tamada, H. Akiyama, T.-X. Wei, S.-A. Kim, *Langmuir* **2003**, *19*, 2306-2312.
- [75] B. Lüssem, L. Müller-Meskamp, S. Karthäuser, R. Waser, M. Homberger, U.

- Simon, *Langmuir* **2006**, *22*, 3021-3027.
- [76] M. Ito, T. X. Wei, P.-L. Chen, H. Akiyama, M. Matsumoto, K. Tamada, Y. Yamamoto, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 478-483.
- [77] E. Galoppini, W. Guo, W. Zhang, P. G. Hoertz, P. Qu, G. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7801-7811.
- [78] S. Thyagarajan, A. Liu, O. A. Famoyin, M. Lamberto, E. Galoppini, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 7550-7559.
- [79] Q. Li, A. V. Rukavishnikov, P. A. Petukhov, T. O. Zaikova, C. Jin, J. F. W. Keana, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 4862-4869.
- [80] T. Kitagawa, Y. Idomoto, H. Matsubara, D. Hobarra, T. Kakiuchi, T. Okazaki, K. Komatsu, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 1362-1369.
- [81] S. Katano, Y. Kim, H. Matsubara, T. Kitagawa, M. Kawai, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2511-2515.
- [82] S. Zarwell, K. Rück-Braun, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 4020-4025.
- [83] L. Wei, K. Padmaja, W. J. Youngblood, A. B. Lysenko, J. S. Lindsey, D. F. Bocian, *J. Org. Chem.* **2003**, *69*, 1461-1469.
- [84] D. Hirayama, K. Takimiya, Y. Aso, T. Otsubo, T. Hasobe, H. Yamada, H. Imahori, S. Fukuzumi, Y. Sakata, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 532-533.
- [85] Y. Shirai, L. Cheng, B. Chen, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13479-13489.
- [86] H. Jian, J. M. Tour, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 5091-5103.
- [87] T. Weidner, N. Ballav, U. Siemeling, D. Troegel, T. Walter, R. Tacke, D. G. Castner, M. Zharnikov, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 19609-19617.
- [88] D. Takamatsu, Y. Yamakoshi, K.-i. Fukui, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 1968-1970.
- [89] S. Wagner, F. Leyssner, C. Kordel, S. Zarwell, R. Schmidt, M. Weinelt, K. Rück-

- Braun, M. Wolf, P. Tegeder, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 6242-6248.
- [90] Y. Yu, M. Nakano, T. Ikeda, *Nature* **2003**, *425*, 145-145.
- [91] R. Wang, T. Iyoda, K. Hashimoto, A. Fujishima, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 3352-3356.
- [92] R. Wang, L. Jiang, T. Iyoda, D. A. Tryk, K. Hashimoto, A. Fujishima, *Langmuir* **1996**, *12*, 2052-2057.
- [93] J. V. Barth, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2007**, *58*, 375-407.
- [94] J. A. A. W. Elemans, S. Lei, S. De Feyter, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7434-7469;
Angew. Chem. Int. Ed. **2009**, *48*, 7298-7332.
- [95] R. Madueno, M. T. Raisanen, C. Silien, M. Buck, *Nature* **2008**, *454*, 618-621.
- [96] C. M. Drain, A. Varotto, I. Radivojevic, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 1630-1658.
- [97] E. Clar, D. G. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 2667-2672.
- [98] K. Fukui, J. Inoue, T. Kubo, S. Nakazawa, T. Aoki, Y. Morita, K. Yamamoto, K. Sato, D. Shiomi, K. Nakasuji, T. Takui, *Synth. Met.* **2001**, *121*, 1824-1825.
- [99] D. Hellwinkel, G. Aulmich, M. Melan, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 86-108.
- [100] J. C. Martin, R. G. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2252-2256.
- [101] M. Lofthagen, R. VernonClark, K. K. Baldrige, J. S. Siegel, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 61-69.
- [102] A. Faldt, F. C. Krebs, N. Thorup, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1997**, *11*, 2219-2227.
- [103] B. W. Laursen, F. C. Krebs, M. F. Nielsen, K. Bechgaard, J. B. Christensen, N. Harrit, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12255-12263.
- [104] B. W. Laursen, J. Reynisson, K. V. Mikkelsen, K. Bechgaard, N. Harrit, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2005**, *4*, 568-576.
- [105] J. B. Simonsen, K. Kjær, P. Howes, K. Nørgaard, T. Bjørnholm, N. Harrit, B. W.

- Laursen, *Langmuir* **2009**, *25*, 3584-3592.
- [106] M. Lofthagen, J. S. Siegel, M. Hackett, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 6195-6208.
- [107] M. Lofthagen, R. Chadha, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8785-8790.
- [108] P. Huszthy, K. Lempert, G. Simig, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1985**, *9*, 1351-1354.
- [109] B. W. Laursen, F. C. Krebs, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3574-3576; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3432-3434.
- [110] B. W. Laursen, F. C. Krebs, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 1773-1783.
- [111] F. C. Krebs, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 17-21.
- [112] P. Mobian, C. Nicolas, E. Francotte, T. Bürgi, J. Lacour, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6507-6514.
- [113] T. J. Sørensen, B. W. Laursen, R. Luchowski, T. Shtoyko, I. Akopova, Z. Gryczynski, I. Gryczynski, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *476*, 46-50.
- [114] B. W. Laursen, T. J. Sørensen, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 3183-3185.
- [115] G. D. Figuly, C. K. Loop, J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 654-658.
- [116] S. Ito, S. Kikuchi, N. Morita, T. Asao, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 5815-5821.
- [117] C. Nicolas, J. Lacour, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4343-4346.
- [118] B. Laleu, C. Herse, B. W. Laursen, G. Bernardinelli, J. Lacour, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 6304-6308.
- [119] J. Reynisson, G. B. Schuster, S. B. Howerton, L. D. Williams, R. N. Barnett, C. L. Cleveland, U. Landman, N. Harrit, J. B. Chaires, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2072-2083.
- [120] A. Pothukuchy, C. L. Mazzitelli, M. L. Rodriguez, B. Tuesuwan, M. Salazar, J. S. Brodbelt, S. M. Kerwin, *Biochemistry* **2005**, *44*, 2163-2172.

- [121] B. W. Laursen, R. Michael, S. F. Christensen, WO **2005**/012436 A1.
- [122] B. W. Laursen, *Ph. D. thesis*, University of Copenhagen, **2001**.
- [123] B. Baisch, D. Raffa, U. Jung, O. M. Magnussen, C. Nicolas, J. Lacour, J. Kubitschke, R. Herges, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *131*, 442-443.
- [124] S. Kuhn, B. Baisch, U. Jung, T. Johannsen, J. Kubitschke, R. Herges, O. Magnussen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 4481-4487.
- [125] U. Jung, *Dissertation*, Universität Kiel, **2008**.
- [126] C. Nicolas, C. Herse, J. Lacour, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 4605-4608.
- [127] P. L. Coe, A. J. Waring, T. D. Yarwood, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1995**, *21*, 2729-2737.
- [128] D. Casarini, L. Lunazzi, M. Mancinelli, A. Mazzanti, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 998-1004.
- [129] L. Testaferri, M. Tiecco, M. Tingoli, D. Bartoli, A. Massoli, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 1373-1384.
- [130] I. T. Harrison, *J. Chem. Soc. D, Chem. Commun.* **1969**, *11*, 616.
- [131] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467-4470.
- [132] S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis* **1980**, *8*, 627-630.
- [133] M. I. Bardamova, Z. P. Trotsenko, I. L. Kotlyarevskii, *Russ. Chem. Bull.* **1982**, *31*, 1057-1059.
- [134] R. Tripier, M. Hollenstein, M. Elhabiri, A. S. Chauvin, G. Zucchi, C. Piguet, J. C. Bünzli, *Helv. Chim. Acta* **2002**, *85*, 1915-1929.
- [135] A. Baeyer, *Chem. Ber.* **1874**, *7*, 1638-1640.
- [136] W. F. Little, A. K. Clark, *J. Org. Chem.* **1960**, *25*, 1979-1982.

- [137] Y. Shirai, T. Sasaki, J. M. Guerrero, B.-C. Yu, P. Hodge, J. M. Tour, *ACS Nano* **2007**, *2*, 97-106.
- [138] J. Kubitschke, C. Näther, R. Herges, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, *26*, 5041-5055.
- [139] B.-C. Yu, Y. Shirai, J. M. Tour, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 10303-10310.
- [140] D. A. Fletcher, B. G. Gowenlock, K. G. Orrell, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1997**, *11*, 2201-2206.
- [141] M. J. Rarick, R. Q. Brewster, F. B. Dains, *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *55*, 1289-1290.
- [142] K. Hanaya, T. Muramatsu, H. Kudo, Y. L. Chow, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1979**, 2409-2410.
- [143] J. Harley-Mason, F. G. Mann, *J. Chem. Soc.* **1940**, 1379-1385.
- [144] Y. Zhang, P. Starynowicz, J. Christoffers, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, *20*, 3488-3495.
- [145] F. D. Bellamy, K. Ou, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 839-842.
- [146] J. Xie, C. T. Seto, *Bioorg. Med. Chem.* **2007**, *15*, 458-473.
- [147] B. Laleu, M. S. Machado, J. Lacour, *Chem. Commun.* **2006**, *26*, 2786-2788.
- [148] I. D. Campbell, G. Eglinton, *Org. Synth.* **1965**, *45*, 39; *Org. Synth.* **1973**, *Coll. Vol. 5*, 517.
- [149] R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 604-637; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1963**, *2*, 565-598.
- [150] Y. Yamaguchi, T. Ochi, T. Wakamiya, Y. Matsubara, Z.-i. Yoshida, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 717-720.
- [151] A. R. Katritzky, J. Wu, S. V. Verin, *Synthesis* **1995**, *6*, 651-653.
- [152] P. F. Holt, B. P. Hughes, *J. Chem. Soc.* **1954**, 764.
- [153] T. Kozlecki, L. Syper, K. A. Wilk, *Synthesis* **1997**, *6*, 681-684.

- [154] F. Effenberger, W. Spiegler, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 3872-3899.
- [155] M. Ueno, C. Hori, K. Suzawa, M. Ebisawa, Y. Kondo, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, *10*, 1965-1968.
- [156] E. Shirakawa, T. Kurahashi, H. Yoshida, T. Hiyama, *Chem. Commun.* **2000**, *19*, 1895-1896.
- [157] J. P. Sadighi, R. A. Singer, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4960-4976.
- [158] V. Kriegisch, C. Lambert, *Top. Curr. Chem.* **2005**, *258*, 257-313.
- [159] C. Lambert, V. Kriegisch, *Langmuir* **2006**, *22*, 8807-8812.
- [160] C. Lambert, V. Kriegisch, A. Terfort, B. Zeysing, *J. Electroanal. Chem.* **2006**, *590*, 32-36.
- [161] G. S. Hartley, *J. Chem. Soc.* **1938**, 633-642.
- [162] N. Nishimura, S. Kosako, Y. Sueishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 1617-1625.
- [163] N. Nishimura, T. Sueyoshi, H. Yamanaka, E. Imai, S. Yamamoto, S. Hasegawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, *49*, 1381-1387.
- [164] J. Dokic, M. Gothe, J. Wirth, M. V. Peters, J. Schwarz, S. Hecht, P. Saalfrank, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 6763-6773.
- [165] D. Fanghänel, G. Timpe, V. Orthmann, *Organic Photochromes*, Consultants Bureau, New York, **1990**.
- [166] R. J. W. Le Fevre, J. Northcott, *J. Chem. Soc.* **1953**, 867-870.
- [167] D. Schulte-Frohlinde, *Liebigs Ann. Chem.* **1958**, *612*, 138-152.
- [168] E. Fischer, M. Frankel, R. Wolovsky, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1367-1367.
- [169] M. Kind, C. Wöll, *Prog. Surf. Sci.* **2009**, *84*, 230-278.
- [170] M. Zharnikov, M. Grunze, *J. Phys.: Condens. Matter* **2001**, *13*, 11333-11365.

- [171] C. Vericat, M. E. Vela, G. A. Benitez, J. A. Martin Gago, X. Torrelles, R. C. Salvarezza, *J. Phys.: Condens. Matter* **2006**, *18*, 867-900.
- [172] G. E. McGuire, M. L. Swanson, N. R. Parikh, S. Simko, P. S. Weiss, J. H. Ferris, R. J. Nemanich, D. R. Chopra, A. R. Chourasia, *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 199-220.
- [173] K. Edinger, A. Goelzhaeuser, K. Demota, C. Woell, M. Grunze, *Langmuir* **1993**, *9*, 4-8.
- [174] M. Fleischmann, P. J. Hendra, A. J. McQuillan, *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *26*, 163-166.
- [175] M. G. Albrecht, J. A. Creighton, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5215-5217.
- [176] J. E. Pemberton, *Surface Enhanced Raman Scattering*, VCH Publisher Inc., New York, **1991**.
- [177] K. Keipp, M. Moskovits, H. Kneipp, *Surface-Enhanced Raman Scattering - Physics and Applications*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **2006**.
- [178] W.-W. Zhang, X.-M. Ren, H.-F. Li, J.-L. Xie, C.-S. Lu, Y. Zou, Z.-P. Ni, Q.-J. Meng, *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *268*, 173-180.
- [179] K. Ikeda, N. Fujimoto, H. Uehara, K. Uosaki, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *460*, 205-208.
- [180] K. Ikeda, J. Sato, N. Fujimoto, N. Hayazawa, S. Kawata, K. Uosaki, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 11816-11821.
- [181] U. Jung, M. Müller, N. Fujimoto, K. Ikeda, K. Uosaki, U. Cornelissen, F. Tuczec, C. Bornholdt, D. Zargarani, R. Herges, O. Magnussen, *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *341*, 366-375.
- [182] P. C. Lee, D. Meisel, *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 3391-3395.
- [183] Z. Wang, M. J. Cook, A.-M. Nygard, D. A. Russell, *Langmuir* **2003**, *19*, 3779-3784.
- [184] H. Akiyama, K. Tamada, J. Nagasawa, K. Abe, T. Tamaki, *J. Phys. Chem. B*

- 2002**, 107, 130-135.
- [185] J. Zhang, J. Zhao, H. L. Zhang, H. L. Li, Z. F. Liu, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 271, 90-94.
- [186] H.-Z. Yu, H.-L. Zhang, Z.-F. Liu, S. Ye, K. Uosaki, *Langmuir* **1998**, 14, 619-624.
- [187] NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database - NIST Standard Reference Database 20, Version 3.5, <http://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx>, 28.10.2010.
- [188] J. H. Scofield, *Theoretical Photoionization Cross Sections from 1 to 1500 keV*, Lawrence Livermore National Laboratory Report UCRL-51326, **1973**.
- [189] T. Kondo, M. Yanagida, K. Shimazu, K. Uosaki, *Langmuir* **1998**, 14, 5656-5658.
- [190] U. Jung, B. Baisch, D. Kaminski, K. Krug, A. Elsen, T. Weineisen, D. Raffa, J. Stettner, C. Bornholdt, R. Herges, O. Magnussen, *J. Electroanal. Chem.* **2008**, 619-620, 152-158.
- [191] H.-Z. Yu, S. Ye, H.-L. Zhang, K. Uosaki, Z.-F. Liu, *Langmuir* **2000**, 16, 6948-6954.
- [192] Y.-Q. Wang, H.-Z. Yu, J.-Z. Cheng, J.-W. Zhao, S.-M. Cai, Z.-F. Liu, *Langmuir* **1996**, 12, 5466-5471.
- [193] I. Willner, V. Pardo-Yissar, E. Katz, K. T. Ranjit, *J. Electroanal. Chem.* **2001**, 497, 172-177.
- [194] M. Elbing, A. Błaszczuk, C. von Hänisch, M. Mayor, V. Ferri, C. Grave, M. A. Rampi, G. Pace, P. Samorì, A. Shaporenko, M. Zharnikov, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, 18, 2972-2983.
- [195] D. L. Allara, R. G. Nuzzo, *Langmuir* **1985**, 1, 45-52.
- [196] W. B. Caldwell, D. J. Campbell, K. Chen, B. R. Herr, C. A. Mirkin, A. Malik, M. K. Durbin, P. Dutta, K. G. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6071-6082.
- [197] B. Schüpbach, M. Bolte, M. Zharnikov, A. Terfort, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 16, 3041-3048.

- [198] J. F. Joliet, *Compt. rend.* **1961**, *252*, 116-118.
- [199] C. D. Bain, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3665-3666.
- [200] S.-W. Tam-Chang, H. A. Biebuyck, G. M. Whitesides, N. Jeon, R. G. Nuzzo, *Langmuir* **1995**, *11*, 4371-4382.
- [201] J. Drelich, J. L. Wilbur, J. D. Miller, G. M. Whitesides, *Langmuir* **1996**, *12*, 1913-1922.
- [202] L. M. Siewierski, W. J. Brittain, S. Petrash, M. D. Foster, *Langmuir* **1996**, *12*, 5838-5844.
- [203] N. Delorme, J. F. Bardeau, A. Bulou, F. Poncin-Epaillard, *Langmuir* **2005**, *21*, 12278-12282.
- [204] H. S. Lim, D. Kwak, D. Y. Lee, S. G. Lee, K. Cho, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4128-4129.
- [205] T. Sun, G. Wang, L. Feng, B. Liu, Y. Ma, L. Jiang, D. Zhu, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 361-364; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 357-360.
- [206] M. J. Cook, A.-M. Nygard, Z. Wang, D. A. Russell, *Chem. Commun.* **2002**, *10*, 1056-1057.
- [207] M. Suda, N. Kameyama, A. Ikegami, Y. Einaga, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 865-870.
- [208] M. Mrksich, *ACS Nano* **2008**, *2*, 7-18.
- [209] J. Su, M. Mrksich, *Langmuir* **2003**, *19*, 4867-4870.
- [210] T. K. Ha, H. B. Oh, J. Chung, T. G. Lee, S. Y. Han, *Langmuir* **2009**, *25*, 3692-3697.
- [211] D. J. Lavrich, S. M. Wetterer, S. L. Bernasek, G. Scoles, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 3456-3465.
- [212] M. Onoue, M. R. Han, E. Ito, M. Hara, *Surf. Sci.* **2006**, *600*, 3999-4003.
- [213] S.-K. Oh, M. Nakagawa, K. Ichimura, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2262-2269.

- [214] S. Karpe, M. Ocafrain, K. Smaali, S. Lenfant, D. Vuillaume, P. Blanchard, J. Roncali, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 3657-3659.
- [215] X. Zhang, Y. Wen, Y. Li, G. Li, S. Du, H. Guo, L. Yang, L. Jiang, H. Gao, Y. Song, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 8288-8293.
- [216] T. Kondo, T. Kanai, K. Uosaki, *Langmuir* **2001**, 17, 6317-6324.
- [217] L. F. N. A. Qune, H. Akiyama, T. Nagahiro, K. Tamada, A. T. S. Wee, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 93, 083109.
- [218] J. M. Mativetsky, G. Pace, M. Elbing, M. A. Rampi, M. Mayor, P. Samori, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 9192-9193.
- [219] I. Muzikante, L. Gerca, E. Fonavs, M. Rutkis, D. Gustina, E. Markava, B. Stiller, L. Brehmer, G. Knochenhauer, *Mater. Sci. Eng. C* **2002**, 22, 339-343.
- [220] Z. Sekkat, J. Wood, Y. Geerts, W. Knoll, *Langmuir* **1996**, 12, 2976-2980.
- [221] E. Kretschmann, H. Reather, *Z. Naturf. A* **1968**, 23, 2135-2136.
- [222] C. Klinkowski, *Diplomarbeit*, Universität Kiel, **2010**.
- [223] J. R. Heath, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2009**, 39, 1-23.
- [224] C. Joachim, J. K. Gimzewski, A. Aviram, *Nature* **2000**, 408, 541-548.
- [225] J. M. Tour, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 791-804.
- [226] D. James, J. Tour, *Top. Curr. Chem.* **2005**, 257, 33-62.
- [227] Z. J. Donhauser, B. A. Mantooth, K. F. Kelly, L. A. Bumm, J. D. Monnell, J. J. Stapleton, D. W. Price Jr., A. M. Rawlett, D. L. Allara, J. M. Tour, P. S. Weiss, *Science* **2001**, 292, 2303-2307.
- [228] M. A. Reed, C. Zhou, C. J. Muller, T. P. Burgin, J. M. Tour, *Science* **1997**, 278, 252-254.
- [229] J. Reichert, R. Ochs, D. Beckmann, H. B. Weber, M. Mayor, H. v. Löhneysen, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 88, 176804.

- [230] D. Vonlanthen, A. Mishchenko, M. Elbing, M. Neuburger, T. Wandlowski, M. Mayor, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9048-9052; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8886-8890.
- [231] K. Moth-Poulsen, T. Bjornholm, *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4*, 551-556.
- [232] L. Liu, Z. Liu, W. Xu, H. Xu, D. Zhang, D. Zhu, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 3813-3817.
- [233] B. Jusselme, P. Blanchard, N. Gallego-Planas, E. Levillain, J. Delaunay, M. Allain, P. Richomme, J. Roncali, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 5297-5306.
- [234] T. Mukhopadhyay, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 385-391.
- [235] M. S. Kharasch, D. W. Lewis, W. B. Reynolds, *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, *65*, 498-500.
- [236] R. G. Nuzzo, D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4481-4483.
- [237] C. Wöll, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8556-8558; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8406-8408.
- [238] J. Leonard, B. Lygo, G. Procter, *Praxis der Organischen Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1996**.
- [239] A. Y. Makarov, I. Y. Bagryanskaya, Y. V. Gatilov, T. V. Mikhalina, M. M. Shakirov, L. N. Shchegoleva, A. V. Zibarev, *Heteroat. Chem.* **2001**, *12*, 563-576.
- [240] N. A. Noureldin, J. W. Bellegarde, *Synthesis* **1999**, *6*, 939-942.

LEBENS LAUF

Jens Kubitschke

Dipl.-Chem.

Geburtsdatum: 16.02.1981

Geburtsort: Gifhorn

Staatsangehörigkeit: deutsch

Adresse: Saarbrückenstrasse 44, 24114 Kiel

Telefon: 0431/2068000

Email: jkubitschke@oc.uni-kiel.de

Studium

seit 12/2006 Promotion am Otto-Diels-Institut für Organische Chemie der Christian-Albrechts-Universität Kiel, Titel: „Schaltbare Moleküle auf Oberflächen - das Plattform-Konzept“ bei Prof. Dr. R. Herges

10/2001-07/2006 Studium der Chemie an der Technischen Universität Braunschweig, Abschluss: Diplom, Diplomarbeit: „Über das photochemische Verhalten von Alkynyl[2.2]paracyclophanen“ bei Prof. Dr. H. Hopf

Wehrdienst

07/2000-04/2001 5./Fallschirmjägerbataillon 314, Oldenburg

Schulbildung

08/1993-06/2000 Otto-Hahn-Gymnasium Gifhorn, Abschluss: Abitur

Praktika

09/2006-10/2006 Industriepraktikum, BASF AG, Ludwigshafen

Kiel, 01.11.2010