

π -System-Dimere als funktionale Einheiten für die organische Photovoltaik

—

Über das Verhalten von
TIPS-ethinyl-substituierten Acenen und
Acenophanen in dichlormethan- und
tetrahydrofuranbasierten Elektrolyten

DISSERTATION

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard Karls Universität Tübingen
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von
Simon Andreas Schundelmeier
aus Karlsruhe

Tübingen
2020

Gedruckt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Eberhard Karls Universität Tübingen.

Tag der mündlichen Qualifikation:	03.07.2020
Dekan:	Prof. Dr. Wolfgang Rosenstiel
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. Bernd Speiser
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. Holger F. Bettinger
3. Berichterstatter:	Prof. Dr. Gunther Wittstock

*"[...]when you have excluded the impossible,
whatever remains, however improbable,
must be the truth"*¹

¹Sherlock Holmes in A. C. DOYLE, *Strand magazine : an illustrated monthly* **1892** 3,
511 – 525.

Die vorliegende Arbeit wurde von 11/2013 – 01/2020 am Institut für Organische Chemie des Fachbereichs Chemie der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Eberhard Karls Universität Tübingen unter der Anleitung von Prof. Dr. Bernd Speiser und Prof. Dr. Holger F. Bettinger angefertigt.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Zunächst möchte ich meinen Doktorvätern Prof. Dr. Speiser und Prof. Dr. Bettinger für die Möglichkeit danken, die vorliegende Arbeit - die Weiterführung meiner Diplomarbeit - im Rahmen eines Kooperationsprojekt anzufertigen. Die hervorragende Betreuung beider ermöglichte es mir auch arbeitsgruppenübergreifend Fragestellungen nachzugehen. Dennoch lag der Schwerpunkt der Arbeit auf dem Gebiet der Organischen Elektrochemie. Deshalb möchte ich besonders Prof. Dr. Bernd Speiser an dieser Stelle herzlich für die vielen Diskussionen und Anregungen danken. Sie waren mir stets eine Bereicherung und Freude.

Zusätzlich möchte ich beiden auch ausdrücklich für die große Freiheit danken, die sie mir bei der Gestaltung meiner Promotion gelassen haben, und mich auch ungewöhnlichste Wege gehen ließen. So konnte ich auch spannenden Fragen nachgehen, die sich erst im Laufe der Arbeit stellten oder ungewöhnliche Lösungen erarbeiten. Meinen herzlichen Dank dafür, dass mir das nicht nur ermöglicht wurde, sondern auch dafür, dass ich dabei immer aktiv Unterstützung erhielt.

Prof. Dr. Wittstock von der Universität Oldenburg danke ich für das Koreferieren der Arbeit.

Danken möchte ich auch den aktuellen und ehemaligen Mitgliedern der Ar-

beitsgruppen Speiser und Bettinger für das angenehme, konstruktive und freundliche Miteinander. Gerade für Doktoranden, die Kooperationsprojekte bearbeiten, ist es nicht immer leicht in beiden Arbeitsgruppen Anschluss zu finden. Doch ich hatte das Glück mich immer bei beiden Gruppen willkommen zu fühlen. Für Synthese der Substanzen und Hilfe bei der Strukturaufklärung danke ich Dr. Ralf Einholz, M. Sc. Michael Fingerle, M. Sc. Thomas Geiger, M. Sc. Andreas Göttler und Florian Reicherter aus der Arbeitsgruppe Bettinger.

Einen ganz besonderen Dank möchte ich Dr. Ralf Einholz aussprechen. Über die letzten zehn Jahre wurde er zu einem wahren Freund, den man nicht missen möchte. Auf dieser Freundschaft aufbauend konnten wir während unserer gemeinsamen Promotionszeit zusammenarbeiten, wie es wohl selten gelingt und ich möchte ihm explizit für alle Hilfe danken, die er mir dabei zukommen ließ – vor, während und nach seiner Promotion.

Ebenfalls möchte ich Tamara Arnold nochmals explizit danken, dass sie die elektrochemischen Untersuchungen an Acenen weiterführt. Es freut mich sehr, dass auf diesem spannenden Feld weiter geforscht wird.

Für die Unterstützung bei Anträgen, Formularen und Eigenheiten der Univerwaltung danke ich Gabriela Widmann. Besonders danken möchte ich hier für die große Hilfe im Zusammenhang mit der Geburt unserer Tochter und der damit verbundenen Bürokratie. Ohne die wunderbare Unterstützung würde ich vermutlich immer noch Formulare ausfüllen.

Ich danke allen Mitarbeiter des Glasladens, der Glasbläserei, der Chemikalienausgabe sowie den Werkstätten für die stets gute und nette Zusammenarbeit, insbesondere den Glasbläsern Thomas Nieß und Karin Rein möchte ich meinen Dank aussprechen für die tadellose Arbeit und die Bereitschaft auch eilige Aufträge stets schnell und einwandfrei zu erfüllen.

Für die hervorragende Messung der ESR- und NMR- Spektren und die stets freundliche Art danke ich dem NMR-Kompetenzzentrum, besonders Paul

Schuler und Dr. Markus Kramer. Ebenfalls für die Unterstützung bei den PGSE-Messungen möchte ich auch Dr. Wolfgang Leis danken.

Einen Dank an Prof. Dr. M. Haley für das vorübergehende Bereitstellen der Dinaphtoindacenprobe.

Der Karl und Anna Buck Stiftung danke ich herzlich für die großzügige Finanzierung des Projekts.

Ein großer Dank gilt meiner Familie. Ihr danke ich für jegliche Unterstützung und den ständigen Rückhalt. Wer die Überraschungen der wissenschaftlichen Forschungsarbeit kennt, weiß auch um die Bedeutung solcher Unterstützung. Meinem Bruder, Jonas Schundelmeier, für die inspirierenden physikalisch-chemischen Diskussionen. Ein "Danke" auch dafür, einen Donnerstag mal Freitag sein zu lassen. Meiner Frau, Mirjam Schundelmeier, danke ich dafür, dass Sie mir trotz Kind und Studium immer den Rücken frei hielt und sie mir damit so manches Wochenende an der Uni ermöglichte. Meinen Eltern und Schwiegereltern danke ich für die vielfältige Unterstützung.

Meinen Eltern möchte ich an dieser Stelle auch dafür danken, dass sie mir das Studium ermöglicht haben. Dadurch war das Promotionsprojekts erst durchführbar.

Danke, ohne euch wäre diese Arbeit nicht entstanden.

Inhaltsverzeichnis

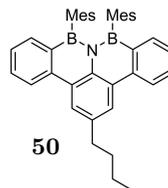
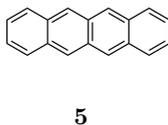
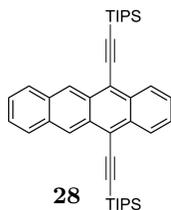
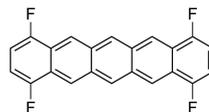
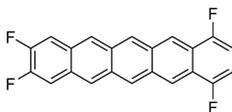
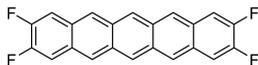
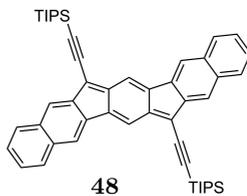
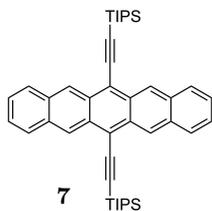
1	Einleitung	1
1.1	Acene und TIPS-ethinyl-Acene	1
1.2	Phane, Cyclophane und Acenophane	7
1.2.1	Acenophane	12
2	Motivation und Zielsetzung	17
3	Grundlagen, Konzepte und Messmethoden	19
3.1	Stabilität der TIPS-ethinyl-substituierten Acene	19
3.1.1	Das CLAR-Sextett und die Stabilität der Acene	19
3.1.2	Der TIPS-ethinyl-Substituent im Zusammenhang mit den Degenerationsprozessen	21
3.2	Singlet Fission	27
3.3	Elektroanalytische Charakterisierung	31
3.3.1	Cyclovoltammetrie	31
3.3.2	Chronoamperometrie	39
3.3.3	Staircase Cyclovoltammetrie	40
3.3.4	Elektrochemilumineszenz	43
3.3.5	Grenzorbitalenergien und Redoxpotentiale	45
3.4	Elektrosynthese	50
3.5	Radikalinduzierte (4+2)-Cycloaddition	53
4	Elektrochemische Redoxreaktionen von Acenen	57
4.1	Pentacene und Indenofluoren	57
4.1.1	6,13-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)pentacen	57
4.1.2	TIPS-ethinyl-Indenofluoren-Analogon	87

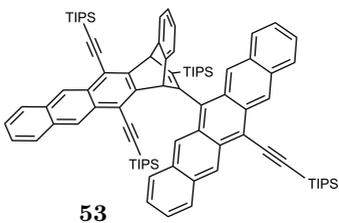
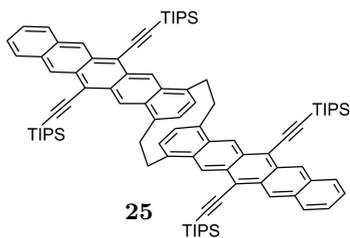
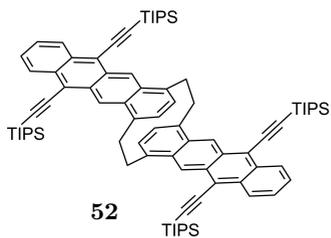
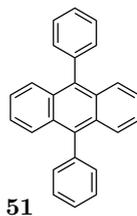
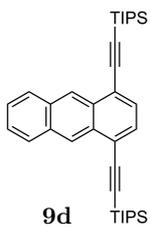
4.1.3	Tetrafluoropentacene	111
4.2	Tetracene: TIPS-ethinyl-Derivat, Stammsystem und ein BNB-Analogon	128
4.2.1	5,12-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)tetracene	128
4.2.2	Tetracene	148
4.2.3	BNB-Benzo[<i>fg</i>]tetracene-Analogon	166
4.3	Anthracenderivate	168
4.3.1	1,4-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)anthracene	168
4.3.2	9,10-Diphenylanthracene	171
4.4	Elektrochemilumineszenz	175
4.4.1	9,10-Diphenylanthracene	175
4.4.2	TIPS-ethinyl-Acene	176
4.5	Vergleichende Diskussion der Resultate dieses Kapitels	180
4.5.1	Vergleich des Verhaltens der TIPS-ethinyl-Acene in CH ₂ Cl ₂ und THF	180
4.5.2	Cyclovoltammogramme der TIPS-ethinyl-Acene im Kontext der Vergleichsverbindungen	185
4.5.3	Abschätzung der Grenzorbitalenergien aus elektrochemischen Daten	189
4.6	Zusammenfassung des Acenkapitels und Weiterführung der Arbeit	192
5	(4+2)-Cycloaddition an TIPS-ethinyl-Pentacene	193
5.1	Motivation	193
5.2	Präparative Elektrosynthese und Strukturaufklärung des Produkts	193
5.2.1	NMR-Spektroskopie	195
5.3	Aufklärung des gelben Zwischenprodukts	202
5.3.1	Cyclovoltametrische Charakterisierung von 53	202
5.3.2	ESR-Spektroelektrochemie von 53 ^{•+}	208
5.4	Mechanistische Überlegungen	210
5.4.1	1. Reaktionsweg: Cycloadditions-Oxidationsmechanismus	212

5.4.2	2. Reaktionsweg: Oxidations-Cycloadditionsmechanismus	213
5.5	Elektronentransferkettenmechanismus	216
5.5.1	Integration der Strom-Zeitkurven	217
5.6	Reduktion bei der Aufarbeitung	219
5.7	Zusammenfassung und Einordnung in die Literatur	219
6	Elektrochemische Redoxreaktionen von Acenophanen	223
6.1	Das TIPS-ethinyl-Pentacenophanderivat	225
6.1.1	Vorangegangene Arbeiten	225
6.1.2	Reproduktion und Erweiterung der bisherigen Erkenntnisse	226
6.1.3	Potentialwerte und Potentialdifferenzen der ersten beiden Oxidations- und Reduktionsprozesse	228
6.1.4	Vergleich mit 6,13-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)pentacen 7	229
6.1.5	Zusammenfassung	231
6.2	Das TIPS-ethinyl-Tetracenophanderivat	232
6.2.1	Cyclovoltammogramme und Interpretation	232
6.2.2	ESR-Spektroelektrochemie	237
6.2.3	Vergleich mit 5,12-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)tetracen 28	239
6.3	Vergleich der Acenophanderivate	243
6.3.1	Elektrochemisches Verhalten	243
6.3.2	Abschätzung des HOMO-LUMO-Gaps	244
6.3.3	Intramolekulare Wechselwirkungen	244
6.3.4	Abschlussbetrachtungen	245
7	Zusammenfassung und Ausblick	247
8	Experimenteller Teil	253
8.1	Allgemeines	253
8.2	Lösemittel und Chemikalien	253
8.2.1	Bezug der Lösemittel und Chemikalien	253

8.2.2	Aufreinigung	254
8.3	Herstellung der Elektrolyten und der Silberperchlorat-Lösung	255
8.4	Cyclovoltammetrie- und Elektrochemilumineszenzexperimente	256
8.4.1	Aufbau und Apparatives	256
8.4.2	Cyclovoltammetrische Datengenerierung, Bearbeitung, Auswertung und Referenzierung	259
8.5	ESR-Spektroskopie	261
8.6	Durchführung der präparativen Elektrolysen	263
8.7	Cyclovoltammetrische Simulationen	265
8.8	NMR-Spektroskopie	265
8.8.1	Strukturaufklärung	265
8.8.2	PGSE-Experimente	265
8.9	Elektrosynthese von 53	266
A	Reduktion von $53^{\bullet+}$ zu 53 bei der Aufarbeitung	269
B	Gleichgewicht der Redoxreaktion von 53, $53^{\bullet+}$, 7 und $7^{\bullet+}$	271
C	Spektrenanhang	275
	Literatur	285
	Publikationen, Tagungsbeiträge, Lebenslauf	313
	Publikationen	313
	Tagungsbeiträge	315
	Lebenslauf	316

Verzeichnis der untersuchten Verbindungen





Symbole

a	ESR-Kopplungskonstante
A	elektroaktive Oberfläche
B	Magnetfeld
β	Substitution des Ausdrucks $nFR^{-1}T^{-1}$
c	Konzentration
δ	chemische Verschiebung
δ	Pulslänge im PGSE-NMR-Experiment
ΔE_p	Peakpotentialdifferenz
Δ	Diffusionszeit in der PGSE-NMR-Spektroskopie
E	Potential
E^0	Formalpotential
E_p	Peakpotential
E_p^{hin}	Peakpotential der Hinreaktion
$E_p^{\text{rück}}$	Peakpotential der Rückreaktion
E_p^{ox}	Oxidationspeakpotential
E_p^{red}	Oxidationspeakpotential
E_λ	Umschaltpotential
η	Viskosität
F	Faraday-Konstante (96 485.34 C mol ⁻¹)
G	Feldgradient
γ	gyromagnetisches Verhältnis
I	Strom
I_p	Peakstrom
I_p^{hin}	Peakstrom der Hinreaktion
$I_p^{\text{rück}}$	Peakstrom der Rückreaktion
$(I_p^{\text{rück}})_0$	Peakstrom der Rückreaktion bezogen auf die Stromnulllinie
I_p^{norm}	normierter Peakstrom ($I_p/c\sqrt{v}$)
I_p^{ox}	Peakstrom der Oxidation
I_p^{red}	Peakstrom der Reduktion
I_λ	Strom am Umschaltpotential
I_g	Integral des Signals in der NMR-Spektroskopie bei angelegtem Feldgradienten

I_0	Integral des Signals in der NMR-Spektroskopie ohne angelegtem Feldgradienten
k	Geschwindigkeitskonstante einer homogenen Elektronentransferreaktion
k_B	Boltzmann-Konstante
k_s	Geschwindigkeitskonstante einer heterogenen Elektronentransferreaktion
K	Gleichgewichtskonstante
m	Masse
m/z	Masse pro Ladung (Massenspektrometrie)
n	Anzahl übertragener Elektronen
N_A	Avogadro-Konstante
R	universelle Gaskonstante ($8.314\ 47\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$)
t	Zeit
T	Temperatur
U	Klemmenspannung
v	Spannungsvorschubgeschwindigkeit
V	Volumen

Abkürzungen

AFM	Rasterkraftmikroskopie
B3LYP	Hybrid-Funktional: Becke, 3-Parameter, Lee-Yang-Parr
CPE	Elektrolyse bei konstantem Potential (<i>constant potential electrolysis</i>)
CV	Cyclovoltammogramm
DET	dissoziativer Elektronentransfer
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DN	Donorzahl
d. Th.	der Theorie
ECL	Elektrochemilumineszenz
ENDOR	Elektron-Kern-Doppelresonanz, spezielle ESR-Spektroskopie (<i>electron nuclear double resonance</i>)
ESI	Elektrosprayionisation
ESR	Elektronenspinresonanz
ETC	Elektronentransportkette (<i>electron transport chain</i>)
Fc	Ferrocen
Fc ⁺	Ferricinium
IUPAC	Internationale Union für reine und angewandte Chemie (<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)
Jh.	Jahrhundert
HOMO	höchstes besetztes Atomorbital (<i>highest occupied molecular orbital</i>)
lat.	lateinisch
LUMO	höchstes unbesetztes Atomorbital (<i>highest unoccupied molecular orbital</i>)
NHE	Normalwasserstoffelektrode
M	Molekül
Me	Methylrest
OFET	organischer Feldeffekttransistor

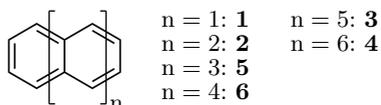
OLED	organische Leuchtdiode
PEEK	Polyetheretherketon
PGSE	NMR-Diffusionsmessung (<i>pulsed gradient spin echo</i>)
Ph	Phenylrest
ppm	<i>parts per million</i>
QCI	<i>quadratic configuration interaction</i>
SCE	gesättigte Kalomelektrode
SET	Einelektronentransfer (<i>single electron transfer</i>)
SF	Singulettspaltung (<i>singlet fission</i>)
TBAHFP	Tetra- <i>n</i> -butylammoniumhexafluorophosphat
THF	Tetrahydrofuran
TIPS	Triisopropylsilyl-Einheit
UPS	Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Acene und TIPS-ethinyl-Acene

Als Acene werden polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe bezeichnet, die aus linear anellierten Benzoleinheiten aufgebaut sind.[1, 2]



Die kleineren Acene sind leicht zugänglich. Naphtalin² **1** und Anthracen **2** werden aus Steinkohlenteer gewonnen.[5] Sie fanden schon früh Verwendung in Mottenkugeln[6] oder als Ausgangsstoff für Farbstoffe.[5] Die Forschung an Acenen hat allerdings in den letzten Jahrzehnten eine gewaltige Dynamik erhalten durch Anwendungsmöglichkeiten in der organischen Elektronik:[3, 7–9] Einige Acene und ihre Derivate finden Verwendung als organische Halbleiter[3, 10, 11] in Feldeffekttransistoren (OFETs),[10, 12–15] Leuchtdioden (OLEDs)[16–18] und in der organischen Photovoltaik (OPV).[13, 19–22] Die Halbleitereigenschaft beruht dabei auf dem energetischen Abstand zwischen dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) und dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO).[23, 24] Neben dem HOMO-LUMO-Gap

²Ob das kurze Naphtalin zu den Acenen zählt, ist durchaus strittig. Während beispielsweise ANTHONY[3] auch das kleine Naphtalin als Acen auffasst, definiert die IUPAC Anthracen als niedrigstes Acen.[4]

macht die hohe Ladungsträgermobilität[3, 10, 16, 25–27] die Acene zu aussichtsreichen Kandidaten als "Nachfolger der traditionellen anorganischen Halbleiter in Solarzellen und Transistoren." [28] Der Abstand der Grenzorbitale nimmt mit der Molekülgröße ab,[23] sodass vor allem die höheren Acene mit ihren hochliegenden HOMOs für organoelektrische Anwendungen interessant sind.[3, 29, 30]

Bei höheren Acenen steigt allerdings mit zunehmender Länge auch die Reaktivität und die Löslichkeit der Verbindungen nimmt ab.[31–33] Deshalb findet schon Hexacen **3** kaum Verwendung in OFETs.[34, 35] Auch Heptacen **4** ist zwar stabiler als erwartet, zeigt aber dennoch eine deutliche Neigung zur Dimerisierung.[36]

Somit sind vor allem Tetracen³ **5** und das etwas größere Pentacen **6** bzw. ihre Derivate für technischen Anwendungen von Interesse.[3, 16] Besonders **6** ist einer der gängigsten organischen p-Halbleiter[7, 38], vornehmlich in dünnen Schichten.

Die Eigenschaften von **5** und **6** variieren zu können war die Motivation für die Synthese einer Vielzahl an Derivaten.[3, 14, 39–42] Die elektronischen Eigenschaften lassen sich mit Heteroatomen beeinflussen.[43, 44] So gelang es unter anderem durch Einführung von Fluorsubstituenten aus dem Pentacengrundgerüst n-Halbleiter zu generieren.[45–47] Der gleiche Effekt konnte auch mit Nitrilsubstituenten erreicht werden.[48] Acaacene zeigen ebenfalls Eigenschaften als n-Halbleiter.[49, 50] Ein weitere Möglichkeit, die elektronischen Eigenschaften der organischen Halbleiter zu variieren, ist es, eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung durch eine isoelektronische Bor-Stickstoff-Bindung zu ersetzen.[51–57]

Eine besonders bedeutendes Pentacenderivat konnten ANTHONY *et al.* 2001 publizieren:[58] Sie schützten den Acenkern an den zentralen und somit reaktivsten Positionen 6 und 13[59, 60] durch sterisch anspruchsvolle Tri-

³Zur Benennung der Acene größer als Anthracen empfahl CLAR 1939[2] auf einen Vorschlag von Philippi[37] aufbauend eine systematische Nomenklatur: Tetracen, Pentacen, Hexacen usw. Insbesondere "...wäre es doch sehr zu begrüßen, wenn wenigstens der 4-kernige Kohlenwasserstoff, für den 3 Bezeichnungen nebeneinander in Gebrauch sind (Naphthacen, *lin.* Benzanthracen, Ruben) mit Tetracen bezeichnet würde." Diese Nomenklatur setzte sich durch, sodass auch der Autor der vorliegenden Arbeit hier die Bezeichnung Tetracen verwendet und nicht das von der IUPAC bevorzugte Naphthacen.

isopropyl-Einheiten (TIPS-Einheiten). Um im Festkörper aber einen ausreichenden intermolekularen Kontakt zwischen den Pentaceneinheiten zu ermöglichen, wurde der Substituent zur TIPS-ethinyl-Einheit⁴ erweitert.[58, 61–63]

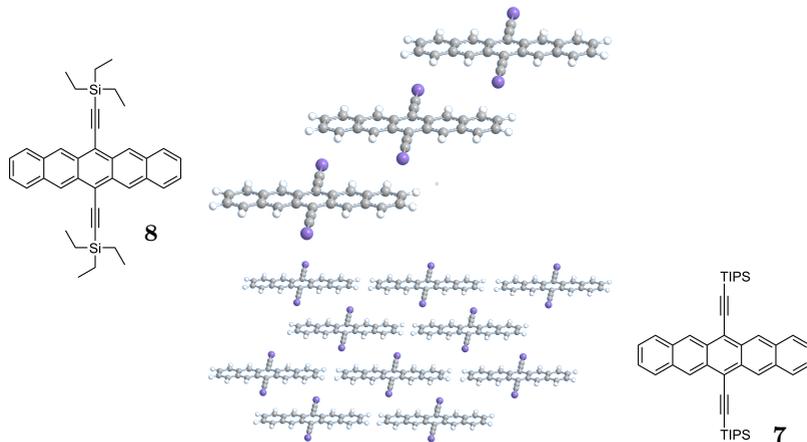


Abbildung 1.1: Die Anordnung von 6,13-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)pentacen **8** und 6,13-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)pentacen **7** im Kristall nach [3]. Abhängig von der Größe des Substituenten bilden sich entweder "slip stacked"- (**8**) oder "brick layer"-Strukturen (**7**) aus. Zugunsten einer klareren Darstellung, wurde bei den Strukturbeispielen auf das Abbilden der Alkylgruppen verzichtet.

Die Substituenten schützen bei 6,13-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)pentacen **7** das aromatische System effektiv vor Degenerationsprozessen. Sie bewirken zudem eine signifikante Zunahme der Löslichkeit. Außerdem beeinflussen sie die Anordnung der Moleküle in dünnen Schichten. Während Pentacen meist in einer Fischgrätenstruktur (*herringbone structure*) kristallisiert, nimmt **7** eine gestapelte Struktur ein.[3, 16] Durch die π -Stapel-Wechselwirkung (π -stacking) kommt es dabei zu einer deutliche Zunahme der intermoleku-

⁴In dieser Arbeit wird der Substituent mit TIPS-ethinyl abgekürzt. Der Ethinyl-Teil der Schutzgruppe wird in der Literatur häufig ignoriert. Da aber für die weitere Arbeit die Ethinyl-Funktion von besonderer Bedeutung ist, verwendet der Autor diese etwas eigenwillig anmutende Abkürzung.

laren Wechselwirkung. Empirisch zeigten ANTHONY und Mitarbeiter, dass die Größe der Trialkylsilylethynylsubstituenten für die Stapelstrukturen entscheidend ist (Abbildung 1.1).[64, 65] Bei einem Verhältnis des Durchmessers der Schutzgruppe zum aromatischen System von 0.5, wie bei **7**, bildet sich eine parallel-versetzte zweidimensionale π -Stapelstruktur (*brick layer*) aus, bei kleineren Substituenten wie in **8** eine entsprechende eindimensionale Anordnung (*slip-stacked arrangement*). Erstere Struktur wird unter technischen Gesichtspunkten aufgrund der guten Leitfähigkeitseigenschaften favorisiert.[3]

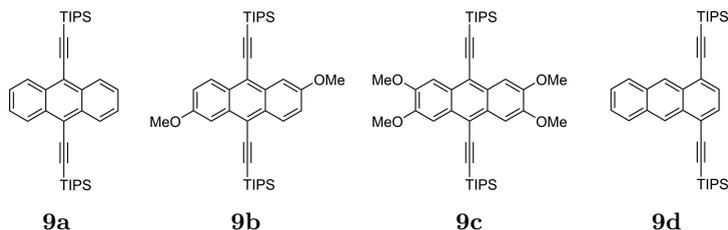
Der große Erfolg von **7** motivierte zur Synthese verschiedener Derivate der Verbindung.[66] Beispielsweise kombinierten ANTHONY und Mitarbeiter die Substitutionen von TIPS-ethinyl an den Position 6 und 13 mit einer Fluorierung der übrigen Positionen.[67] Auch substituierte man Antiaromaten, die über eine ähnliche Größe wie **7** verfügen, mit TIPS-ethinyl-Schutzgruppen. Antiaromaten haben potentiell bessere Leitfähigkeitseigenschaften als Acene.[68–71] Außerdem soll der antiaromatische Charakter bei Verbindungen wie Indeno[1,2-b]fluorenderivaten Umsetzungen wie Diels-Alder-Reaktionen hemmen.[72–74]

Nicht zuletzt motivierte die TIPS-ethinyl-Schutzgruppe aufgrund der durch sie hervorgerufenen positiven Eigenschaften ANTHONY und Mitarbeiter zur Synthese analoger Derivate anderer Acene. Für die nächstgrößeren Acene Hexacen **3** und Heptacen **4** zeigten sie, dass die TIPS-ethinyl-Schutzgruppe nicht mehr ausreicht, um Cycloadditionen zweier Moleküle zu unterbinden.[64, 75, 76] Das Augenmerk von ANTHONY und Mitarbeitern für die Substitution mit TIPS-ethinyl-Einheiten lag damit bei den kürzeren und damit stabileren Vertretern der Verbindungsklasse.

TIPS-ethinyl-substituierte Tetracenderivate wurden aufgrund der Neigung zur Fluoreszenz in Verbindung mit den großen Schutzgruppen zunächst als potentielle Materialien für OLEDs diskutiert,[77] erreichten aber lange nicht die Popularität von **7**. Erst in jüngster Zeit stehen sie im Zusammenhang mit dem Effekt der Singlet Fission (SF, Abschnitt 3.2) im Fokus der Wissenschaft.[78–84]

Zudem wurde die TIPS-ethinyl-Schutzgruppe auch für Anthracenderivate

verwendet. Nach der obigen Darstellung ist Anthracen aufgrund des kleinen π -Systems eigentlich ungeeignet für Anwendung in der organischen Elektronik. Die kleine Orbitalausdehnung, das hohe Oxidationspotential sowie die Neigung zur Fluoreszenz sind hierbei die limitierenden Faktoren.[16] Doch kleine Acene sind sehr stabil. Deshalb finden sie durchaus Verwendung in OFETs.[85] Die Acene werden hierbei allerdings häufig mit aromatischen Gruppen substituiert[85–89] oder als Oligomer eingesetzt.[7, 85, 90, 91] Daneben nutzt man bei Anthracenderivaten die Neigung zur Fluoreszenz im Sinne der Elektrolumineszenz in OLEDs.[16] Dabei sind möglichst geringe Wechselwirkungen zwischen den Chromophoren gewünscht, um ein definiertes Emissionsspektrum und eine hohe Fluoreszenzausbeute zu erhalten.[16] Es gelang ANTHONY und Mitarbeitern Anthracenderivate, deren Chromophore durch die voluminöse TIPS-ethinyl-Schutzgruppe abgeschirmt werden, für einen solchen Einsatz zu synthetisieren und ihre Kristallstruktur sowie die Photolumineszenz in Lösung und Elektrolumineszenz im Festkörper zu untersuchen.[17] Die Abschirmung reichte dabei zwar bei den Derivaten **9a** und **9b** aus,[17] bei **9c** und 1,4-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)anthracen **9d** kommt es jedoch zu intermolekularen Wechselwirkungen im Festkörper.[17]



Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich jedoch nicht mit den technischen Anwendungen der Acene, sondern mit ihrer elektrochemischen Charakterisierung. Im Zuge der Verwendung der Acenderivate in der organischen Elektronik hat sich die Untersuchung der Verbindungen mit den Methoden der organischen Elektrochemie etabliert. Durch die Bestimmung des Onset-Potentials,⁵[39] der Peakpotentiale der Differentialpulsvoltamogram-

⁵Potential in einer elektrochemischen Messkurve, ab dem es zum signifikanten Umsatz

me[92–94] oder der Formalpotentiale aus cyclovoltammetrischen Messungen[39, 95, 96] wurde das HOMO-LUMO-Gap auf elektrochemischem Weg abgeschätzt. Dafür werden die Potentiallagen der Oxidation beziehungsweise der Reduktion der neutralen Acene zu den entsprechenden Radikationen aus Einzelmessungen entnommen. Aus der Potentialdifferenz wird der Abstand der Grenzorbitale bestimmt. Leider werden die meisten Untersuchungen so durchgeführt, dass tiefer gehende Informationen nicht präsentiert und wichtige Schlussfolgerungen nicht belegt werden können.[97] In vielen Publikationen wird dabei beispielsweise weder auf die Stabilität der einzelnen Oxidationsstufen beziehungsweise auf ihre Folgereaktionen, noch auf die Kinetik der zugrunde liegenden Redoxreaktionen eingegangen. Für die Beantwortung derartiger Fragestellungen wären konzentrations- und geschwindigkeitsabhängige Messreihen nötig. Beispielsweise charakterisieren COPPO und YEATS die Oxidation des 6,13-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)pentacen **7** als "fully reversible".[96] Diese Aussage ist nicht nur unpräzise, da die Autoren nicht zwischen elektrochemischer Reversibilität (Kinetik) und chemischer Reversibilität (Thermodynamik) unterscheiden, sie lassen auch einen Nachweis in Form von geschwindigkeitsabhängigen Messreihen vermissen. Angaben über Geschwindigkeitskonstanten oder Gleichgewichtslagen fehlen ebenfalls.

Auch höhere Oxidations- bzw. Reduktionsstufen sind bei Messungen, die zur Abschätzung des HOMO-LUMO-Gaps dienen, nur von untergeordnetem Interesse. Die Bestimmung der Potentiale der ersten Oxidation beziehungsweise Reduktion reicht hier völlig aus. Auf die Oxidations- bzw. Reduktionsstufen zu den zweiwertigen Ionen wird deshalb in der jüngeren Literatur weit weniger intensiv eingegangen: So ist beispielsweise für 6,13-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)pentacen **7** bisher nur das Auftreten einer Oxidationsstufe von der Neutralverbindung hin zum Acenradikalkation publiziert,[39, 96] Mehreren Berichte über unsubstituiertes Pentacen[98] und seine Derivate[99, 100] lässt sich allerdings die Existenz einer weiteren Oxidationsstufe entnehmen. Auch bei TIPS-ethinyl-substituierten Tetracenderivaten wurde bisher nur ein elektrochemischer Oxidationsprozess publiziert.[77] Doch KU-

der Analysesubstanz an der Elektrodenoberfläche kommt.

BOTA und Mitarbeitern gelang bereits 1987 im Rahmen einer vergleichenden Studie[101] die Erzeugung des unsubstituierten Tetracendikations. Es wären also sowohl für 6,13-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)pentacen als auch für 5,12-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)tetracen höhere Oxidationsstufen zu erwarten. Im Gegensatz zur Zweitoxidation wird die Zweitreduktion an Acenen sehr häufig cyclovoltammetrisch beobachtet: Sowohl an den Stammsystemen[101] als auch an den Derivaten[39, 95, 101] oder den verwandten Indenofluorenderivaten[102, 103] sind entsprechenden Beobachtungen gemacht worden. Eine Diskussion der zugrunde liegenden Prozesse erfolgt allerdings in den wenigsten Fällen.

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit soll daher eine detaillierte elektrochemische Studie an einigen weitverbreiteten organischen Halbleitern, insbesondere der TIPS-ethinyl-substituierten Acenderivate, sein. Die Resultate sind allerdings nicht nur für Fragestellungen im Zusammenhang mit den Verbindungen selbst von Interesse, sondern sie ermöglichen auch die Interpretation des Redoxverhaltens komplexerer Systeme mit mehreren Redoxzentren wie den TEMPO-substituierten Pentacenderivaten[104], Acenoligomeren[105–107] oder Acennanotubes[108]. In der vorliegenden Arbeit werden sie herangezogen, um ein Verständnis für das Verhalten einiger Acenophane zu entwickeln.

1.2 Phane, Cyclophane und Acenophane

Eine weitere für die organische Elektronik interessante Verbindungsklasse stellen die Cyclophane dar.[109–112]

Zunächst bezeichneten CRAM und STEINBERG cyclische, über Alkyleneinheiten (Brücken) verknüpfte Phenylene als Cyclophane.[113] Später schlugen VÖGTLE und NEUMANN die Klassendefinition als "Phan" für Moleküle vor, bei denen Arene durch aliphatischen Ketten überbrückt sind.[114–116] Sie prägten den Begriff vor dem Hintergrund, eine eigene Nomenklatur für solche Systeme zu entwickeln. Deshalb geht nicht nur die Bezeichnung der Stoffklasse auf VÖGLTE und NEUMANN zurück. Auch ihre vorgeschlagene Nomenklatur findet immer noch Anwendung.

Bei dieser steht in eckigen Klammern die Länge der einzelnen Brücken.

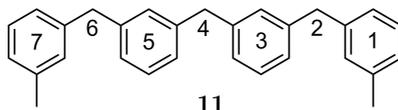
Danach in runden Klammern die Bezifferung der Verknüpfungsstellen und dann der Name des aromatische Grundkörpers. Befinden sich mehrere aromatische Systeme in dem Molekül, findet eine entsprechende Erweiterung statt. Bei der Bezeichnung des aromatischen Grundkörpers war es nötig, ältere und somit bereits verbreitete Nomenklaturvorschläge[113, 117–119] zu beachten. Das führte dazu, dass die Bezeichnung "Benzeno" für einen Benzolkörper häufig durch "Cyclo" ersetzt wurde. Auch wurden die Verknüpfungspositionen häufig durch die Bezeichnung meta, ortho und para definiert.

Erst seit 1998 gibt die IUPAC eine Empfehlung für die Benennung der Phane⁶ heraus.[120, 121] Sie beruht wesentlich auf der Nodalnomenklatur.[122, 123] Nach dieser werden aromatischen Ringsysteme zu "Superatomen" zusammengefasst und für sich einzeln nummeriert. Die Position von Substituenten wird dann als Hochzahl geschrieben. Die IUPAC gab auch dem Begriff "Cyclophan" eine neue Bedeutung. Da sich die Phan-Nomenklatur auch auf ausgedehnte lineare Systeme anwenden lässt, diente das Präfix "Cyclo" dazu anzuzeigen, dass die Arene und Ketten ein Superringsystem bilden.

Die IUPAC-Nomenklatur konnte die bisherige Nomenklatur allerdings nicht verdrängen. So wird in der vorliegenden Arbeit noch die Phandefinition von VÖGTLE und NEUMANN angewendet. Da die linearen Phanverbindungen für die vorliegende Arbeit nicht relevant sind, ist diese Definition völlig ausreichend.

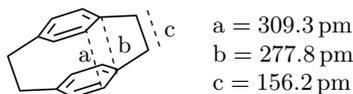
Das akademische Interesse an den Cyclophanen liegt in ihrer einzigartigen Chemie. Schon CRAM hob die transannulare elektronische Wechselwirkung zwischen den aromatischen Ringen, die daraus resultierende Einflüsse im Hinblick auf Substitutionsreaktionen, die Möglichkeit von intramolekularen Charge-Transferkomplexe sowie die hohe Ringspannung hervor.[113] Später konnte gezeigt werden, dass letztere zu einer Verzerrung der aromatischen Strukturen führt, sodass diese häufig nicht mehr wie sonst üblich planar, sondern aus der Ebene herausgebogen sind (Abbildung 1.2)[124, 125] ("Bent and Battered Benzene Rings").[126] Mittels der ESR-Spektroskopie konnte

⁶Der Begriff wird dabei explizit genannt. Er hatte sich mittlerweile durchgesetzt.



Tafel 1.1: Anwendung der IUPAC-Nomenklatur auf die Phane: Das [2.2]Paracyclophan **10** nach VÖGTLE und NEUMANN wird als sechsgliedriger Superring aufgefasst (die Aromaten werden als Superatome durch • dargestellt) und damit als 1,4(1,4)-Dibenzencyclohexaphan benannt. Unten findet sich mit 1³,7³-Dimethyl-1,7(1),3,5(1,3)-tetrabenzenaheptaphan **11** ein Beispiel für ein lineares Phan.

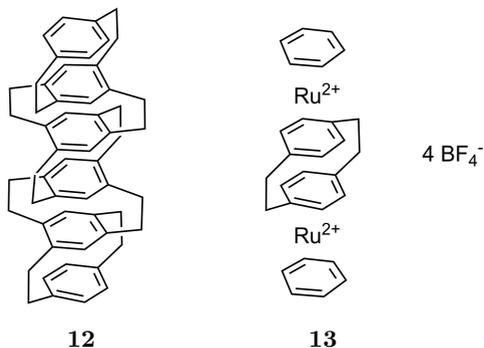
gezeigt werden, dass das freie Elektron im Radikalanion des [2.2]Paracyclophan delokalisiert über beide Phenylene vorliegt.[127]



Tafel 1.2: Atomabstände im [2.2]Paracyclophan.[125]

Im Hinblick auf Anwendungen in der Elektronik synthetisierten MISUMI und OTSUBO 1978 Verbindungen, die aus mehreren miteinander verknüpften Cyclophanschichten bestehen, beispielsweise **12**. Bei diesen Molekülen verschmelzen die einzelnen π -Orbitale durch Überlappung zu einem einzigen Orbital und bilden damit einen eindimensionalen molekularen Leiter.[128] Die Synthesen solcher gestapelter Cyclophaneinheiten ist allerdings sehr aufwendig. BOEKELHEIDE und Mitarbeiter verknüpften deshalb einzelne Cyclophaneinheiten über Übergangsmetallatome zu Sandwichstapelpo-

lymeren, wie **13**.⁷ [133–137]



Auch in aktuellen Arbeiten werden die Cyclophane im Kontext mit der organischen Elektronik diskutiert: Dünne Schichten von [2.2]Paracyclophan **10**, einem der bekanntesten Vertreter dieser Verbindungsklasse, zeigen eine hohe Stabilität gegen Oxidation und Licht, sowie eine Lochmobilität von bis zu $10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei Raumtemperatur.[138] **10** und seine Derivate haben aufgrund der engen Kommunikation der beiden Phenyleinheiten neben der hohen Leitfähigkeit auch interessante optische Eigenschaften.[110–112, 139–142] Sie finden in OLEDs⁸[146–149] und in der OPV Verwendung.[150–154]

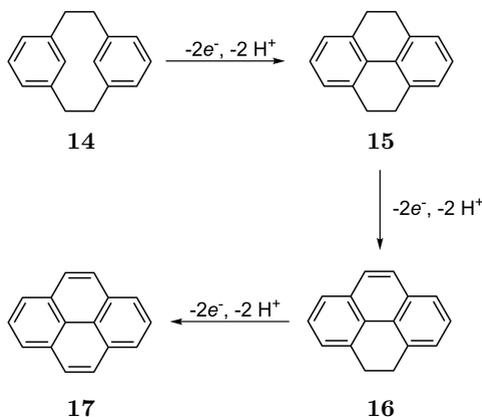
CHANG *et al.* nutzten die enge Kommunikation zwischen den beiden Phenyleinheiten der Paracyclophanderivate, um Chromophoren in einer Solarzelle zwar den elektronischen Kontakt zu ermöglichen, aber diese dabei ausreichend zu trennen, um Rekombinationsprozesse zu vermindern.[150] Ähnliche Überlegungen stellten MORISAKI und CHUJO an. Sie erreichten eine über π -Stacking definierte Wechselwirkung einzelner optisch aktiver Einheiten in ihren leitfähigen Polymeren[140, 155, 156] Ebenso werden Cyclophanbausteine zur Verknüpfung zweier Chromophore im Hinblick auf eine

⁷Vergl. hierzu auch die elektrochemischen Festphasensynthese solcher Verbindungen.[129–132]

⁸Die Paracyclophane eignen sich hier besonders zur Nutzung der thermisch aktivierten verzögerten Fluoreszenz (TADF).[143–146]

Verwendung in der OPV verwendet.[157, 158]

Für die vorliegende Arbeit ist vor allem das elektrochemische Verhalten der Cyclophane in Lösung von Interesse. Durch die hohe Ringspannung und die Wechselwirkung der beiden aromatischen Systeme gehen kleinere Vertreter der Verbindungsklasse wie [2.2]Metacyclophan oder [2.2]Paracyclophan leicht elektrochemisch induzierte Folgereaktionen ein.[159] Die Oxidation des [2.2]Metacyclophans und einiger Derivate führt zunächst zum Radikalkation. Eine anschließende Folgereaktion ist schon in der Zeitskala der Cyclovoltammetrie detektierbar. Als Produkte dieser Reaktion konnten Pyrenderivate isoliert werden.[160, 161] Ebenfalls eine irreversible Oxidation zeigt auch das [2.2]Paracyclophan, auch wenn hier keine Folgeprodukte charakterisiert wurden.[162]



Schema 1.1: Oxidation des [2.2]Metacyclophan.

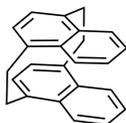
Die Reduktion von [2.2]Paracyclophan gelang JUND *et al.* bei stark negativen Potentialen (ca. -3.0 V vs. SCE in DMF-basierten Elektrolyten an Quecksilber) durch Übertragung zweier Elektronen.[163] Die cyclovoltammetrische Untersuchung zeigte, dass das Produkt nur in kurzen Zeitskalen stabil ist. Eine generelles Ableiten des elektrochemischen Verhaltens der Cyclophane ist allerdings nicht möglich. Beispielsweise durch Substitution der Phenylenringe ändern sich die Eigenschaften dramatisch: NEUGEBAUER und Mitarbeiter konnten durch Substitution mit Methoxygruppen Paracy-

clophanderivate erhalten, deren Kationen sowie Dikationen in der Zeitskala einer cyclovoltammetrischen Messung chemisch reversibel waren.[164]

1.2.1 Acenophane

Bisher konzentrierte sich in diesem Kapitel die Diskussion der Cyclophane vor allem auf überbrückte Phenylene. Werden aber als aromatische Systeme anstatt der benzoiden Ringe, Aceneinheiten eingesetzt, erhält man Zugang zu den Acenophanen.

Lange waren nur die kleineren Acenophane Naphthaleno- und Anthracenophan sowie einige ihrer Derivate bekannt.[165–174] Auch bei diesen Systemen finden wir eine starke transannulare Wechselwirkung zwischen den aromatischen Einheiten: *syn*- **18** und *anti*-[2.2](1,4)Naphthalenophan **19**[175, 176] sowie das *anti*-[2.2](1,4)Anthracenophan **20**[177] zeigen in der Zeitskala des ESR- bzw. ENDOR-Experiments eine Delokalisierung des freien Elektrons zwischen den Aceneinheiten in den entsprechenden Anionen. Auch in Absorptions- und Fluoreszenzspektren dieser Acenophane treten Effekte der transannularen Interaktion auf.[178–181]



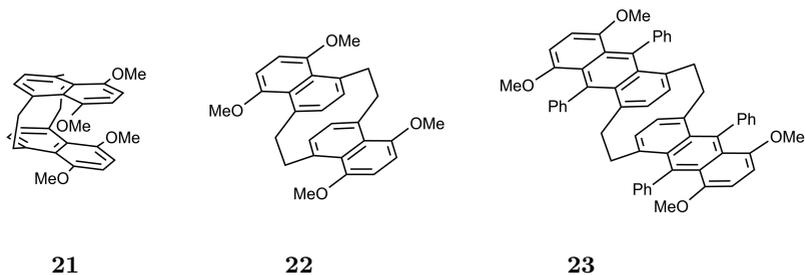
18



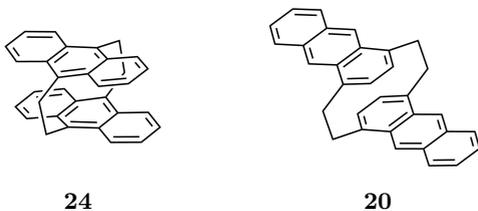
19

Bei elektrochemischen Untersuchungen zeigte sich ebenfalls die transannuläre Wechselwirkung: Durch die Interaktion mit einem zweiten Acenteil wird die erste Oxidation und die erste Reduktion bei den Acenophanen thermodynamisch begünstigt.[173, 174] Sie findet bei betragsmäßig niedrigeren Potentialwerten statt als bei den entsprechenden Acenenderivaten.[173, 174] Die Acenophane mit ihren zwei Aceneinheiten können nochmals in weiteren Prozessen oxidiert oder reduziert werden. Allerdings findet der zweite Oxidationsprozess bei einem deutlich positiveren Potentialwert statt als der erste.[174] Die Oxidation der zweiten Aceneinheit wird also durch die Interaktion mit der ersten bereits oxidierten Aceneinheit thermodyna-

misch erschwert. Die Potentialaufspaltung zwischen dem ersten und dem zweiten Oxidationsprozess ist dabei ein gutes Maß für die Stärke der intramolekularen Wechselwirkung in solchen Systemen. So ist sie beim *syn*-Acenophanderivat **21** größer als beim *anti*-Acenophanderivat **22**.^[174] Vergleicht man die Aufspaltung beim Naphtacenderivat **22** mit dem des Anthracenderivats **23**, so ist der Effekt im kleineren Naphtacenophanderivat größer.^[174] Hier wirkt sich die transannularen Wechselwirkung des Cyclophanbausteins stärker aus.



Für die Reduktionen kommt es zu einem ähnlichen Verhalten wie für die Oxidationen: Auch hier wird die Reduktion der zweiten Aceneinheit thermodynamisch durch die Interaktion mit der bereits reduzierten Aceneinheit erschwert.^[173] Hier nimmt der Effekt mit dem Grad der Überlappung der π -Systeme zu. Die Aufspaltung ist bei **24** größer als bei **20**.^[173]



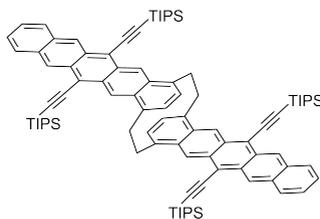
Doch das elektrochemische Verhalten der Acenophane ist nicht vollständig verstanden. In einer Abbildung mit dem Cyclovoltammogramm von **21**, lässt sich neben den Signalen der beiden bisher besprochenen Oxidationsprozessen das Signal eines weiteren Oxidationsprozesses erkennen.^[174] Dessen Stromintensität ist deutlich größer als bei den vorherigen Prozessen. Aller-

dings zeigt das Signal Hinweise, dass das Produkt dieser dritten Oxidation nicht stabil ist und eine Folgereaktion eingeht. Dieser dritte Oxidationsprozess wird in der Arbeit nicht diskutiert.[174] Er könnte sich jedoch mit folgendem Mechanismus erklären lassen: **21** durchläuft drei aufeinanderfolgende Oxidationen. An die dritte schließt sich ein chemischer Reaktionsschritt an. Dessen Produkt kann dann ein weiteres Mal oxidiert werden und es käme dadurch zu der erhöhten Stromintensität beim dritten Oxidationsprozess. Ob dieser Mechanismus allerdings korrekt, lässt sich an dieser Stelle noch nicht beantworten. Ebenfalls lässt sich nicht sagen, ob die dritte Oxidation im Zusammenhang mit den elektrochemischen Folgereaktionen der Cyclophane zu sehen ist, oder ob es sich um eine Reaktion der oxidierten Acene handelt (s. aber Kapitel 6).

Wie schon bei den Acenen und Cyclophanen, bekam auch die Forschung an Acenophanen vor dem Hintergrund der organischen Elektronik einen weiteren Schub: BETTINGER und Mitarbeiter erkannten die potentielle Bedeutung der Acenophanchemie in diesem Kontext:[157] Wie in Abschnitt 1.1 dargelegt, ist für die organische Elektronik die Interaktion der einzelnen Acene von wesentlicher Bedeutung. Besonders im Hinblick auf π - π -Stapelwechselwirkungen ist dabei eine parallele Anordnung wünschenswert. In den Acenophanen erzwingt die Cyclophaneinheit eine solche Orientierung der einzelnen Aceneinheiten zueinander. Die Wechselwirkung zeigt sich, wie oben bereits dargelegt, sowohl bei spektroskopischen als auch elektrochemischen Untersuchungen. Als Modellsysteme können die Acenophane für die Entwicklungen neuer Materialien im Bereich der organischen Elektronik hilfreich sein. Sie ermöglichen die Untersuchung von Ladungstransporteigenschaften im Zusammenhang mit der Interaktion der beiden Aceneinheiten.[157] Doch die Bedeutung geht noch weiter. Interagierende Acendimere sind besonders für die organischen Photovoltaik von Bedeutung:[105] Durch den photophysikalischen Effekt der Singlet Fission kann *ein* Photon *beide* Aceneinheiten gleichzeitig zur Ladungsträgergenerierung anregen. Entscheidend hierfür ist die richtige Stärke der Wechselwirkung zwischen beiden Acenen. Prinzipiell sind durch die Singlet Fission Steigerungen der Effizienz

organischer Solarzellen möglich. Auch in diesem Zusammenhang wird eine parallel-verschobene Anordnung der Aceneinheiten als besonders günstig angesehen.[182–184] Diese liegt in den Acenophanen vor. Die Acenophane könnten also für Fragestellungen im Zusammenhang mit diesem Effekt von großer Bedeutung sein.

Motiviert durch diesen anwendungsbezogenen Hintergrund gelang es 2013 BETTINGER und Mitarbeiter schließlich die Synthese des größten bekannten Acenophanderivats:[157] Sie verknüpften zwei 6,13-Bis((triisopropylsilyl)ethynyl)pentaceneinheiten mit einer Paracyclophaneinheit zu 6,6',13,13'-Tetrakis((triisopropylsilyl)ethynyl)-*anti*-[2.2](1,1',4,4')pentacenophan **25**. 6,13-Bis((triisopropylsilyl)ethynyl)pentacene ist ein Acenderivat, das bereits weite Verbreitung in der organischen Elektronik findet. Durch die Substituenten erhöht sich nicht nur die Löslichkeit der Verbindung. Sie schützen auch den Acenkern vor Degenerationsprozessen. Für **25** wurden die Acene deshalb entsprechend substituiert.[157]

**25**

Im Hinblick auf die Kommunikation der beiden Aceneinheiten wurde **25** spektroskopisch und elektrochemisch untersucht.[157] Erste Resultate cyclovoltammetrischer Untersuchungen zeigten, dass die *Reduktionssignale* der Verbindung nur wenig aufspalten. Die Autoren führen das auf die geringere Wechselwirkung aufgrund der großen Aceneinheiten zurück. Allerdings genügt die Interaktion für eine deutliche Aufspaltung der ersten beiden *Oxidationssignale*. Wie schon beim methoxysubstituierten Derivat des *syn*-[2.2](1,4)Naphacenophans **21** zeigt die elektrochemische Untersuchung allerdings auch das Signal einer dritten Oxidationsstufe. Im Vergleich zu den ersten beiden Signalen, ist das Signal der dritten Oxidation deutlich in-

tensiver. Allerdings ist dessen Oxidationsprodukt instabil. Die Autoren diskutieren, dass das Produkt der dritten Oxidationsstufen eine Folgereaktion eingehen könnte, an die sich ein weiterer Elektronentransfer anschließt. Doch wie schon bei **21**, konnte auch bei **25** die Vorgänge, die dem dritten Oxidationsprozess zugrunde liegen, nicht abschließend erklärt werden.

Auch ein Vergleich mit dem entsprechenden Acenderivat **7** konnte bisher nicht durchgeführt werden. Die bisher bekannten Resultate über das elektrochemische Verhalten von **7** lassen eine solche Diskussion nicht zu. Somit konnte bisher weder der Einfluss der intramolekularen Wechselwirkung auf die erste Potentiallage bestimmt werden, noch die dritte Oxidation des Acenophanderivats im Kontext der Acenelektrochemie diskutiert werden. Eine solche tiefgehende Diskussion des elektrochemischen Verhaltens der TIPS-ethinyl-substituierten *anti*-Acenophane, wird erst im Laufe dieser Arbeit durch eine detaillierte Untersuchung der entsprechenden Acenderivate möglich.

In der vorliegenden Arbeit sollen deshalb die Ergebnisse, die über die Elektrochemie der Acene gewonnen wurden, genutzt werden, um das Verhalten der Acenophane zu verstehen. Vor dem Hintergrund der organischen Elektronik und speziell der organischen Photovoltaik ist ein Ziel dabei die Quantifizierung der Stärke der transannularen Wechselwirkungen. Es soll aber auch die Stabilität der einzelnen Redoxstufen erörtert werden. Insbesondere die dritte Oxidation ist dabei von Interesse. Die elektrochemischen Untersuchung an Vertretern der TIPS-ethinyl-substituierten Acene und der *anti*-Acenophane ist somit das Thema der vorliegenden Arbeit.

Kapitel 2

Motivation und Zielsetzung

Für die Anwendungen der Acene in der organischen Elektronik ist die Kommunikation zwischen den einzelnen aromatischen Systemen entscheidend. Sie hat einen großen Einfluss auf die Leitfähigkeitseigenschaften des Materials. Außerdem könnte bei der entsprechenden Interaktion die Effizienz der organischen Photovoltaik durch den Effekt der Singlet Fission gesteigert werden: Über eine Multi-Exzitonen-Spaltung ermöglicht dieser, zwei Chromophore gleichzeitig zur Ladungsträgergenerierung anzuregen. Daher ist es ein Ziel aktueller Forschung, Verbindungen mit *intramolekular* interagierenden Aceneinheiten zu synthetisieren. Ein Beispiel dafür sind die TIPS-ethinyl-substituierten *anti*-Acenophane.[157]

Dieser anwendungsbezogene Hintergrund ist Motivation für eine intensive Forschung an Acenen und Acenoligomeren. Es gibt eine Vielzahl an Arbeiten auf den Gebieten der Synthese, Oberflächenchemie und Quantenchemie der Acene. Im Gegensatz dazu finden sich nur wenige Arbeiten, deren Schwerpunkt im Bereich der Elektrochemie liegt. Dabei sind für technische Anwendungen Informationen aus elektrochemischen Messungen wie die Lage von Formalpotentialen, die Stabilität und Folgereaktionen von Oxidationsstufen und die Geschwindigkeit eines Elektronentransfers von höchstem Interesse. Zudem erlaubt es die Elektrochemie, den für die Singlet Fission entscheidenden Grad der Wechselwirkung der aromatischen Einheiten in Acenoligomeren zu bestimmen.

In der vorliegenden Arbeit sollen TIPS-ethinyl-substituierte Acen- und Ace-

nophanderivate verschiedener Länge mit Methoden der *molekularen Elektrochemie*[185] unter Nutzung der guten Löslichkeit detailliert untersucht werden. Der Schwerpunkt liegt dabei in einem ersten Schritt auf der Oxidation der TIPS-ethinyl-substituierten Acene. Es werden die Radikalkationen der Acenderivate erzeugt und ihre chemische Stabilität und Folgeprodukte untersucht.

Die Arbeiten an den Acenen erlauben dann eine fundierte Interpretation der Ergebnisse an den untersuchten Acenophanen. Deren Cyclovoltammogramme werden einerseits von den elektrochemischen Eigenschaften der einzelnen Aceneinheiten bestimmt, andererseits auch von den Wechselwirkungen der beiden Systemteile. Der Vergleich mit den Ergebnissen, die an den einfachen Acenderivaten gewonnen worden sind, soll es dann ermöglichen, Effekte, die auf einer Wechselwirkung der beiden Zentren beruhen, herauszuarbeiten.

In der Literatur ist es weit verbreitet, cyclovoltammetrischen Untersuchungen an einer Platinelektrode in einem Elektrolyt aus Dichlormethan und Tetra-*n*-butylammoniumhexafluorophosphat (TBAHFP) durchzuführen.[39, 75, 77, 93, 94, 96] Um die hohe Vergleichbarkeit mit den Literaturresultaten zu ermöglichen, findet dies auch in der vorliegenden Arbeit Verwendung. Zusätzlich sollen die Untersuchungen in einem tetrahydrofuran-basierten Elektrolyten zur Herausarbeitung von Lösemittelleffekten durchgeführt werden.

Um die Ergebnisse in einen größeren Zusammenhang setzen zu können, sollen auch weitere organische Halbleiter untersucht und mit den Ergebnissen der TIPS-ethinyl-substituierten Verbindungen verglichen werden.

Kapitel 3

Grundlagen, Konzepte und Messmethoden

3.1 Stabilität der TIPS-ethinyl-substituierten Acene

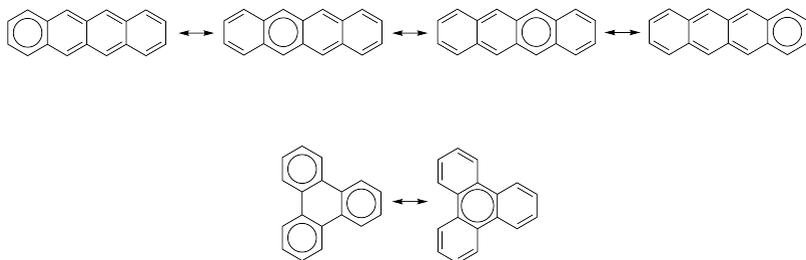
3.1.1 Das Clar-Sextett und die Stabilität der Acene

CLAR gelang es, ein eingängiges Konzept zu entwickeln, um die elektronischen Eigenschaften der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe und somit auch der Acene zu erklären. Er ging dabei zunächst vom einfachsten sechsgliedrigen Aromaten, dem Benzol **26** aus (Schema 3.1 mit $n = 0$). Durch ihre Delokalisierung sind alle π -Elektronen äquivalent und alle Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen haben die gleiche Länge. Um dies zu verdeutlichen, führten ROBINSON und ARMIT eine Schreibweise ein, bei der die π -Elektronen durch einen Ring symbolisiert werden (Schema 3.1 rechts).[186] Die sechs π -Elektronen in diesem System führen zu einer besonderen aromatischen Stabilisierung, dem "aromatic sextett".[186, 187] Die Anwendung des aromatischen Sextetts erlaubt oft Vorhersagen über optische oder chemische Eigenschaften entsprechender Verbindungen.[188–191] Besonders eindrücklich ist das beim Vergleich von Tetracen und Triphenylen. Beide Verbindungen haben die gleiche Summenformel ($C_{18}H_{12}$). Im Gegensatz zu Tetracen lässt sich Triphenylen jedoch auch in konzentrierter Schwefelsäure nicht protonieren oder sulfonieren.[192] Das unterschiedliche



Schema 3.1: Mesomere Stabilisierung der Acene mit CLAR-Sextett.

Reaktionsverhalten lässt sich mit CLARS Konzept erklären (Schema 3.2). Für Tetracen ist es nicht möglich, eine mesomere Struktur aufzuzeichnen, welche mehr als ein CLAR-Sextett enthält. Für Triphenylen hingegen existieren Grenzstrukturen mit drei Sextetten. Außerdem ist noch eine Grenzstruktur möglich, die nur ein Sextett enthält. Damit ist Triphenylen weit mehr stabilisiert als Tetracen.[193, 194]



Schema 3.2: Mesomere Stabilisierung in Tetracen und Triphenylen.

Acene verfügen wohl über ein ausgedehntes π -System, doch nur über ein einziges Sextett (s. Schema 3.1).[195] Dessen aromatischer und damit stabilisierender Charakter wird über Mesomerien auf die übrigen Ringe "verteilt". Je größer das Acen, desto geringer ist der stabilisierende Einfluss des Sextetts. Damit steigt die Reaktivität der Acene mit zunehmender Anzahl der anellierten Ringe und sie verhalten sich mehr und mehr wie cyclische Polyene.[195]

Moderne DFT-Rechnungen unterstützen häufig Aussagen, die aufgrund von CLARS aromatischem Sextett getroffen wurden.[196, 197] Doch sie erlauben auch weitergehende Aussagen. Diese sollen die bisherige Darstellung der Acenreaktivität ergänzen. Der aromatische Charakter eines Acens ist am zentralen Ring lokalisiert und nimmt nach außen hin ab.[60, 198] Rech-

nungen von CHENG und LI zeigen allerdings auch, dass es dabei zwischen Acenen unterschiedlicher Länge nicht zu einer Abnahme der Aromatizität kommt.[198] Mit der höchsten Aromatizität steigt auch die Elektronendichte an den zentralen Ringen eines Acens.[60] Damit geht eine bevorzugte Reaktivität an diesen Positionen einher.

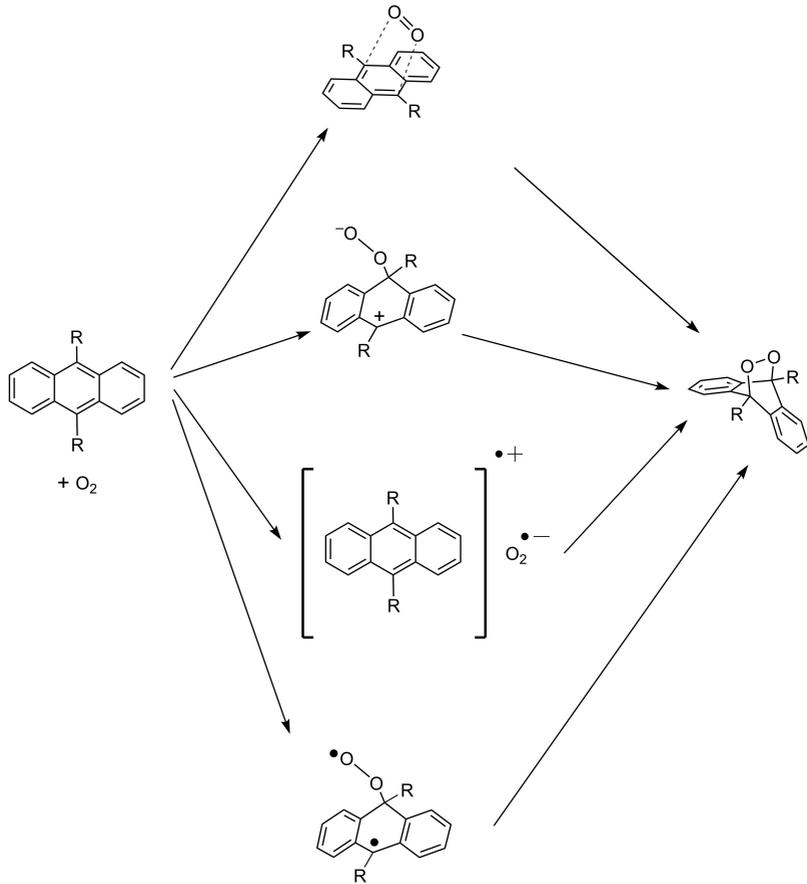
Das CLARSCHE Konzept findet aufgrund seiner leichten Verständlichkeit nach wie vor Anwendung bei entsprechenden Problemstellungen.[20, 196, 197] Auch im Laufe dieser Arbeit wird es insbesondere im Zusammenhang mit Cycloadditionen an verschiedenen Stellen herangezogen.

3.1.2 Der TIPS-ethinyl-Substituent im Zusammenhang mit den Degenerationsprozessen

Photooxidationen

Acene reagieren mit Sauerstoff zu Endoperoxiden. Hierfür werden mehrere Mechanismen diskutiert (Schema 3.3): Ein konzertierter, Diels-Alder-ähnlicher Mechanismus mit Singulett-Sauerstoff ($^1\text{O}_2$)[199–201], eine Reaktion unter Bildung eines Peroxozwitterions mit Singulett-Sauerstoff[201], die Bildung eines Superoxids unter Transfer eines Elektrons vom Acen zum Sauerstoff[202] und ein biradikalischer Mechanismus mit Singulett- und/oder Triplett-Sauerstoff ($^3\text{O}_2$).[199] Das Endoperoxid reagiert dann entweder zu Folgeprodukten wie Chinonen ab oder stellt das ursprüngliche Acen über eine Cycloreversion wieder her, wie RIGAUDY *et al.* für Anthracen **2** zeigten.[203]

Für die Erzeugung von Singulett-Sauerstoff kann das Acen als Sensibilisator wirken, solange dessen Triplettenergie größer ist als die Differenz zwischen Singulett- und Triplettenergie in Sauerstoff (über $22.5 \text{ kcal mol}^{-1}$). Die Bildung von Singulett-Sauerstoff ist damit für die kleineren Acene plausibel. Pentacen **6** jedoch hat eine Triplettenergie von $17.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ und ist damit für einen Sensibilisierungsvorgang nicht geeignet.[201] Für 6,13-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)pentacen **7** ($5.5 \text{ kcal mol}^{-1}$) ist das noch deutlicher.[202] Damit sind die entsprechenden Reaktionswege ausgeschlossen, wenn Singulett-Sauerstoff nicht explizit zugeführt wird.[201] Reaktionswege,



Schema 3.3: Mechanismen für die Reaktion der Acene mit Sauerstoff.

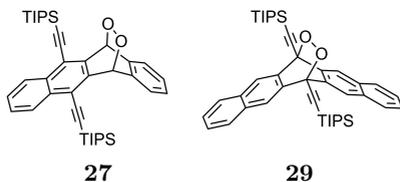
welche nicht über $^1\text{O}_2$ ablaufen, sollten jedoch weiter möglich sein.

Folgerichtig ist **7** deutlich stabiler als **6**, jedoch nicht in dünnen Schichten.[202] MALIAKAL *et al.* führen das auf den größeren Molekülabstand und damit auf die bessere Sauerstoffdiffusion im geschützten Pentacen zurück oder durch Beeinflussung der Lebenszeit angeregter Zustände.[202]

Der Schutz von **7** geht vor allen Dingen auf die Acetyleneinheiten zurück. Zum einen wird die Triplettenergie reduziert und damit die Eignung des Moleküls als Triplett-Sensibilisator geschwächt. Zum anderen wird das LUMO abgesenkt und dadurch die Aktivierungsenergie des Elektronentransfers eines angeregten Moleküls als energetischer Abstand zwischen Übergangszustand und LUMO erhöht.[202]

Im Gegensatz zu den Peroxiden der Stammsysteme können aus dem 5,12-Endoperoxid **27** von 5,12-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)tetracen **28** und dem 6,13-Endoperoxid **29** von 6,13-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)pentacen die Acenderivate wieder thermisch zurückgewonnen werden.[201] Eine solche Reaktion konnte allerdings auch für 6,13-Di(thiophen-2-yl)pentacen bzw. dessen Peroxid beobachtet werden und ist keine spezifische Eigenschaft der TIPS-ethinyl-Schutzgruppe.[41]

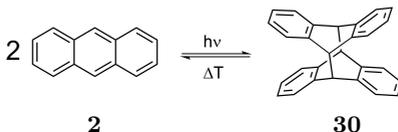
Während 1,4-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)anthracen und 6,13-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)pentacen im wesentlichen nur das Endoperoxid am zentralen Ring bilden, ist bei **28** allerdings die Reaktion an den Positionen 6 und 11 vorherrschend.[201, 204]



Photodimerisierung

Unter Einwirkung von Licht geeigneter Wellenlänge neigen Acene und ihre Derivate zur Bildung eines Dimers.[205, 206] Besonders die Anthracendimerisierung, als eine der ältesten Photoreaktionen, wurde intensiv un-

tersucht.[205, 206] Meist verläuft die Photodimerisierung dabei über eine [4+4]-Cycloaddition.[205, 206] Während diese bei Anthracen **2** [205, 206] und Tetracen **5** [207, 208] unter Hitze umkehrbar ist, ist das für Pentacen **6** [209] nicht möglich.



Schema 3.4: Dimerisierung von Anthracen

Die großen Triisopropylsilylethynylsubstituenten erschweren eine solche photochemische Dimerisierung. Dennoch konnten COPPO und YEATS die Reaktion auch für 6,13-Bis((triisopropylsilyl)ethynyl)pentacen nachweisen, auch wenn sie hierbei nicht am zentralen Ring, sondern an den nächstbenachbarten Positionen stattfindet.[96]

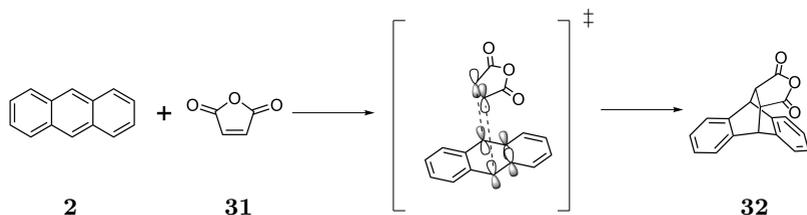
Diels-Alder-Reaktion

Im Zusammenhang mit der Degeneration von Acenen wird häufig die Diels-Alder-Reaktion zitiert.[3, 16, 39]

Die Diels-Alder-Reaktion gehört als [4+2]-Cycloaddition zu den pericyclischen Reaktionen. Sie beschreibt die konzertierte Reaktion zwischen einem Dien und einem Dienophil unter Ausbildung eines cyclischen Übergangszustandes. Klassischer Weise kommt es zur Reaktion zwischen einem elektronenarmen Dienophil und einem elektronenreichen Dien. Dabei liegen das $\text{HOMO}_{\text{Dien}}$ und das $\text{LUMO}_{\text{Dienophil}}$ auf einem ähnlichen energetischen Niveau. Die Reaktion kann dabei auf die Überlappung der Grenzorbitale von Dien und Dienophil zurückgeführt werden⁹.

In Abschnitt 3.1.1 wurde das Reaktionsverhalten der Acene anhand des CLARSCHEX Sextetts unterstützt von DFT-Kalkulationen diskutiert. In Übereinstimmung mit den dort getroffenen Aussagen findet die Diels-Alder-

⁹Die hier dargestellten Prinzipien sollen lediglich das Verständnis der nachfolgenden Kapitel ermöglichen. Eine detaillierte Darstellung der Reaktion sowie ihrer mechanistischen Varianten würde dem Umfang der Arbeit sprengen. Hierfür sei auf die Literatur verwiesen (beispielsweise [210, 211]).



Schema 3.5: [4+2] Cycloaddition zwischen Anthracen **2** und Maleinsäureanhydrid **31**.

Reaktion bevorzugt an den zentralen Ringen der Acene statt.[59] Die Elektronendichte ist an diesen Positionen am höchsten.[60] Die Triebkraft der Reaktion ist dabei die Erzeugung zweier kleinerer Aromaten mit jeweils einem aromatischen Sextett. Ein klassisches Beispiel für die Diels-Alder-Reaktion eines Acens, beispielsweise Anthracen **2**, ist die Reaktion mit Maleinsäureanhydrid (Schema 3.5).[212]

Ebenfalls in Übereinstimmung mit dem Konzept des aromatischen Sextetts steigt die Diels-Alder Reaktivität mit der Größe.[60, 212] Allein beim Übergang von Tetracen zu Pentacen erhöht sich die Reaktionsgeschwindigkeit um den Faktor 17.[212] Anwendung findet die Diels-Alder-Reaktion beispielsweise bei der Verknüpfung von Fullerenen für Anwendungen in der OPV. Durch die Reaktion mit einem Acen stehen zwei Fullerene in einem engen räumlichen Kontakt und sind somit zu starken Wechselwirkungen gezwungen.[213]

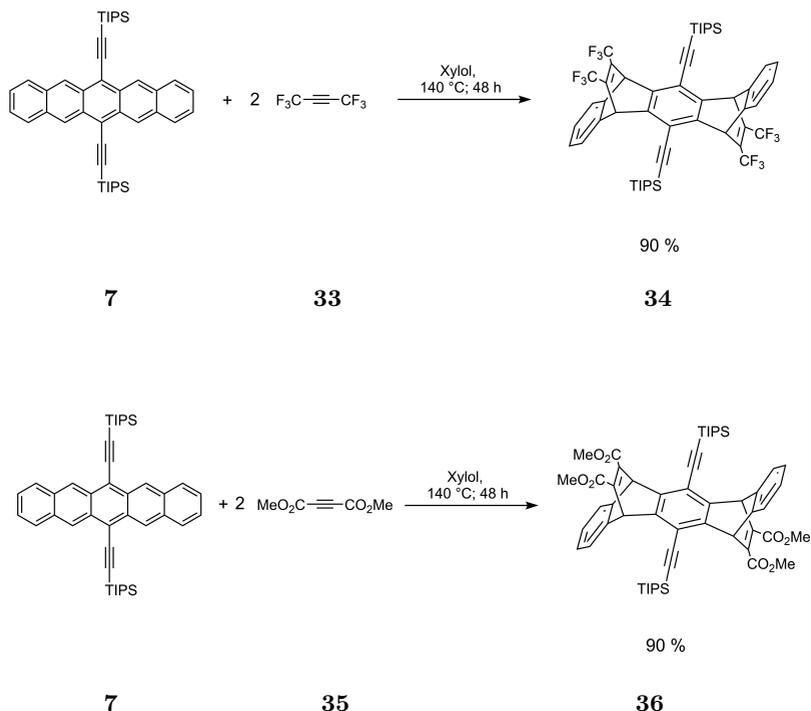
Häufig soll die Reaktion jedoch unterbunden werden. Zunächst wurde der Einsatz von Alkylsilylethinyl-Schutzgruppen an Pentacen im Zusammenhang mit Diels-Alder-Reaktionen publiziert.[214] Die Idee fußt auf vorangegangenen Arbeiten, bei denen die TIPS-Schutzgruppe zum Schutz von Acetylenen[215] vor Diels-Alder-Reaktionen eingesetzt worden waren.¹⁰

Kurz darauf wurde die Synthese von 6,13-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)pentacen **7** durch ANTHONY und Mitarbeiter publiziert (Unterkapitel 1.1).[58] Der TIPS-ethinyl-Substituent wurde zu einer Standardschutzgruppe bei A-

¹⁰Allerdings führt das nicht zu einem vollständigen Schutz. (Triisopropylsilyl)acetylen ist mit ausreichend kleinen Dienen durchaus zu Diels-Alder-Reaktionen fähig.[216]

cenderivaten[64, 76, 77, 104] und Analogen[73]. Es sind allerdings in der Regel zwei Substituenten nötig, um ein Acengerüst zu schützen. Eine einfache TIPS-ethinyl-Substitution schützt nicht ausreichend vor einer Diels-Alder-Reaktion.[217]

Die Abschirmung bei **7** durch die TIPS-ethinyl-Schutzgruppe reicht jedoch bei kleinen Dienophilen nicht mehr aus (Schema 3.6).[218] Allerdings sind für diese Diels-Alder-Reaktionen drastischen Bedingungen und lange Reaktionszeiten nötig. Bei Raumtemperatur ist eine Diels-Alder-Reaktion von **7** bisher nicht beobachtet worden.



Schema 3.6: Diels-Alder-Reaktionen an **7**. [218]

Die größeren TIPS-ethinylsubstituierten Hexa- und Heptacenderivate sind

in Lösung nicht mehr stabil. Es kommt zur Reaktion zwischen dem Acensystem *eines* Moleküls und dem Ethinyl-Spacers eines *anderen*.^[75, 76] Um das zu verhindern, müssen Silylsubstituenten mit noch größeren Resten verwendet werden.^[64]

In diesem Kapitel wurden verschiedene Degenerationsprozesse der Acene dargestellt. Durch die TIPS-ethinyl-Substituenten werden die Verbindungen signifikant stabilisiert. Um Abbaureaktionen dennoch ausschließen zu können, sind die Messungen, die der vorliegenden Arbeit zugrunde liegen, unter entsprechenden Reaktionsbedingungen (17 °C, Lichtausschluss, Schutzgasatmosphäre) durchgeführt worden.

3.2 Singlet Fission

Der Singlet Fission-Prozess ist ein photophysikalischer Effekt: Unter Absorption von Photonen können Halbleiter zur Bildung von Excitonen (Elektron-Loch-Paaren) angeregt werden.^[219] In Solarzellen werden diese Ladungsträgerpaare separiert und so zur Stromerzeugung genutzt. Dabei kann jedoch nur ein Teil der Photonenenergie genutzt werden. Energie, die nicht zur Erzeugung des Excitons genutzt wird, wird thermisch abgegeben.^[219] Bei der Multiexcitongenerierung (MEG) werden unter Adsorption eines Photons mehrere Excitonen erzeugt. Ein im Zusammenhang mit den Acenen bekannter MEG-Prozess ist die Singulett-Spaltung (engl.: *singlet fission*, SF).^[220, 221] Durch den Prozess der SF wird es einem Acen ermöglicht, dass bei der Absorption eines Photons nicht nur das Acen zur Bildung eines Excitons angeregt wird, sondern auch ein weiterer Chromophor.^[220, 221] Das erlaubt einen höheren Teil der Photonenenergie zur Excitongenerierung zu nutzen.^[219, 222]

SINGH und STOICHEFF publizierten 1963 im Zusammenhang mit Belichtungsexperimenten an kristallinem Anthracen die Existenz eines dunklen intermediären Zustandes (*dark state*), welcher in der Lage war, zwei Photonen gleichzeitig aufzunehmen.^[223] Die selben Autoren charakterisierten diesen Zustand 1965 als gekoppelten Triplettzustand^[224] und erklärten über den Prozess der SF die Bildung dieses Zustandes sowie die verminderte Fluores-

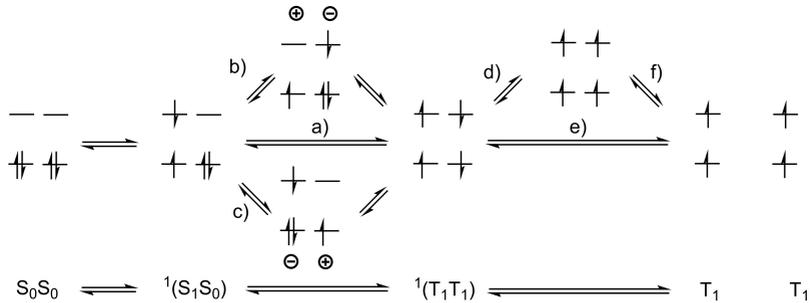
zenz von kristallinem Anthracen. Ergebnisse an Tetracen bekräftigten das Postulat kurze Zeit später.[225–227] Heute ist die SF an vielen weiteren Acenen und Acenderivaten beobachtet worden, daneben aber auch an Polymeren, kristallinem Benzophenon oder auch als exotischeres Beispiel an Carotinoiden.[220, 221] Neuere Acendimere erlauben die detaillierte Untersuchung einer internen SF (iSF) in Lösung.[106]

HANNA und NOZIK erkannten 2006 den Nutzen der SF für die OPV.[222] Die Effizienz einer photoaktiven Grenzschicht in Solarzellen ist durch das sogenannte Shockley-Queisser-Limit beschränkt.[228] Durch Absorptions- und Reemissionsprozessen beträgt der maximale Wirkungsgrad lediglich 33.7% (Bandlücke von 1,34 eV).[229] Es wird bei diesen Überlegungen durch ein auftreffendes Photon höchstens *eine* Ladungsträgerseparation hervorgerufen. Acene erlauben den Zugang zu höheren Wirkungsgraden[222, 230] durch Nutzung des Effekts der Singlet Fission.[220, 221]

Bei dem richtigen Grad an Wechselwirkung zwischen zwei Acenzentren kann das Material durch den Singlet Fission-Prozess bei Adsorption eines Photons nicht nur *eine* Aceneinheit, sondern *beide* Systeme anregen. Zumindest theoretisch sind dadurch signifikante Effizienzsteigerungen der OPV möglich. Deshalb sind SF und ihre zugrundeliegenden Mechanismen Gegenstand aktueller Diskussion. Im Verlauf dieses Abschnitts soll die Grundlage zum Verständnis der Arbeit im Kontext der SF gelegt werden. Für eine detaillierte Darstellung sei auf entsprechende Übersichtsartikel[106, 219, 231–235] verwiesen, besonders auf die Arbeiten[220, 221] von SMITH und MICHL.

Bei dem SF-Phänomen sind zwei interagierende Chromophore beteiligt.[220, 221] Durch Anregung mit einem Photon wird aus dem Grundzustand $^1(S_0S_0)$ heraus ein angeregten Singulettzustand $^1(S_1S_0)$ erreicht (Reaktionsschema 3.7), in welchem ein Chromophor in ein höheres Niveau übergegangen ist. Dieser kann nun unter Erhalt der Spinmultiplizität[220, 234] durch Interaktion mit dem zweiten Chromophor in ein korrelierendes Triplettpaar $^1(T_1T_1)$ übergehen. Für diesen Übergang werden verschiedene Mechanismen diskutiert. Der einfachste Fall - hier mit a) bezeichnet - erlaubt eine direkte innere Umwandlung (*internal conversion*). Daneben sind aber

auch Wege - hier mit b) und c) bezeichnet - über einen Ladungstransferzustand CT (*charge transfer*) möglich. An den über diese Mechanismen gebildeten gekoppelten Triplettzustand $^1(T_1T_1)$ kann sich dann die Bildung eines Quintettzustand $^5(T_1T_1)$ anschließen (Weg d)).[107, 236, 237] Von den Zustand $^5(T_1T_1)$ oder $^1(T_1T_1)$ aus, können dann freie Triplets gebildet werden (Weg e) und f)). Die Bildung dieser freien Triplets erlaubt schlussendlich die Energieumwandlung in einer Solarzelle.[238, 239] Anstatt eines Mechanismus' über die Einzelzustände $^1(S_1S_0)$, CT und schließlich $^1(T_1T_1)$ wird aktuell ein Mechanismus, der auf der Superposition und elektronische Kopplung dieser Zustände basiert, diskutiert (*quantum coherent mechanism*).[233, 240] Der Mechanismus ist noch immer Teil der aktuellen Debatte. Der Superposition wird momentan der Vorzug gegeben.[219]



Schema 3.7: Reaktionsschema für den Singlet Fission-Prozess

Für eine effiziente SF ist die energetische Lage der Triplett- und Singulettzustände entscheidend.[234] Die Summe der Energien der Triplettzustände sollte in etwa der Energie des angeregten Singulettzustandes entsprechen. Ist die Summe kleiner, handelt es sich um eine exotherme SF. Liegt sie jedoch etwas höher wird der Prozess endotherm.

$$1 \cdot E_{S_1} \approx 2 \cdot E_{T_1} \quad (3.1)$$

Eine exotherme SF hat zwar eine thermodynamische Triebkraft, nutzt aber die Energie, die zur Anregung in den $^1(S_1S_0)$ -Zustand genutzt wurde, nur zum Teil aus. Im Falle einer endothermen SF, beispielsweise beobachtet an

Tetracen[241], wird der Prozess zwar thermodynamisch ungünstig, aber es kommt zu einer vollständigen Nutzung der Energie des angeregten Singulettzustandes. Als Triebkraft der endothermen SF wird dabei die Zunahme der Entropie diskutiert.[234] Stand anfangs der exotherme Prozess im Fokus, ist die endotherme SF samt ihrem Mechanismus Teil aktueller Diskussion.[82, 83] Hierbei sind besonders die Tetracene von Interesse.[83] Mit 1.3 eV liegt das Bandgap von 5,12-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)tetracen **28** sehr nahe an dem Gap von Silicium und kann dieses in gewissen Anwendungen möglicherweise ersetzen.[83]

Der Prozess der Singlet Fission steht in Konkurrenz zu Prozessen wie Fluoreszenz, thermische Äquilibrierung, Triplett-Triplett-Auslöschungen oder induzierten Ladungsseparationen.[220, 221, 231] Für einen effizienten SF-Prozess ist zunächst eine starke Wechselwirkung zwischen den beiden Chromophoren nötig, um ihn schnell genug stattfinden zu lassen, sodass Konkurrenzprozesse möglichst nicht zum Tragen kommen.[220, 221, 242] Eine starke Wechselwirkung stabilisiert allerdings den Singulett- mehr als den Triplettzustand, sodass der komplette Prozess endotherm wird.[242] Ebenso wird durch die starke Kopplung die Triplettseparation behindert.[231, 243]

Für den SF-Prozess wird die Stärke der Wechselwirkung zwischen den Chromophoren bei einer parallel-verschobene Anordnung mit π -Stacking (*slipped-stacked*), wie sie von vielen TIPS-ethinyl-substituierten Acenderivaten eingenommen wird, als günstig angesehen.[182–184] Gleichzeitig verhindert die Größe dieses Substituenten zu starke Wechselwirkungen. Zusätzlich erhöht er, wie bereits im Unterkapitel 1.1 diskutiert, die Stabilität und Löslichkeit der Acene. Das macht ihn zu einem häufig verwendeten Substituenten auf dem Gebiet der SF-basierten OPV. So werden auch hier TIPS-ethinyl-substituierte Pentacene[243, 244], Tetracene[78, 82] und Anthracene[245] im Hinblick auf Singlet Fission intensiv untersucht. Doch in einer aktuellen Studie zeigen FOLIE *et al.*, dass die von π -Stacking dominierte Anordnung im 6,13-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)pentacen zu starken Triplett-Triplett-Wechselwirkung führt, sodass die SF behindert wird.[246]

Neben einem intermolekularen Prozess, kann in einem Molekül mit mehreren Chromophoren auch eine interne Singlet Fission (iSF) auftreten. Vor

diesem Hintergrund wurden eine Vielzahl an Tetracen-[247–251] und Pentacendimern untersucht.[79, 105, 106, 252–256] Häufig tragen die Aceneinheiten zum Schutz vor Degeneration und zur Erhöhung der Löslichkeit TIPS-ethinyl-Substituenten. Gerade gutlösliche Dimere erlauben eine detaillierte Untersuchung. *Intramolekular* lässt sich die Stärke der Wechselwirkung der Aceneinheiten gut untersuchen und modifizieren.[106]

Um die Stärke der Wechselwirkungen zu bestimmen, werden neben spektroskopischen Methoden auch elektrochemische Methoden eingesetzt¹¹. HETZER *et al.* vergleichen in einem aktuellen Übersichtsartikel die Cyclovoltammogramme mehrerer Pentacendimere:[106] Analog zur Argumentation aus Kapitel 1.2 weist eine Peakseparation der ersten und zweiten Oxidation auf eine starke elektronische Kopplung zwischen den aromatischen Systemen hin, eine Überlagerung der Peaks der Oxidationsprozesse auf eine schwache Kopplung. Auch wenn die Ergebnisse von weiteren Faktoren wie dem Lösemittel abhängig sind, lassen sich doch Tendenzen erkennen. Während sich eine starke Kopplung in einer kürzeren Lebenszeit des Singulettzustandes widerspiegelt, was die Autoren als Anzeichen für iSF interpretieren, ist eine schwächere Aufspaltung und damit geringere Kopplung günstig für längere Lebenszeiten der Triplettzustände.[106]

3.3 Elektroanalytische Charakterisierung

3.3.1 Cyclovoltammetrie

Die vorliegende Arbeit baut auf die Untersuchung der Moleküle mittels Cyclovoltammetrie auf. Daher sollen in diesem Abschnitt zum besseren Verständnis der nachfolgenden Kapitel wesentliche Begriffe geklärt werden. Für eine detaillierte Erläuterung der Methode sei auf die Literatur verwiesen.[257–261]

Die Cyclovoltammetrie wird an einer meist ebenen Elektrode in der ruhenden Lösung einer Analysesubstanz in einem Elektrolyten durchgeführt. Der

¹¹Der Autor weist auch an dieser Stelle darauf hin, dass der Vergleich zwischen photo- und elektrochemischen Resultaten nur bedingt möglich ist. Sowohl die physikalischen Prozesse als auch deren Zeitskalen unterscheiden sich deutlich.

Elektrolyt besteht dabei in der Regel aus einem Leitsalz sowie einem wässrigen oder organischen Lösemittel. Besonders in organischen Lösemitteln ist die Verwendung des Leitsalzes nötig, um den Stromtransport zu gewährleisten: Der elektrische Widerstand dieser Lösemittel ist sehr hoch und würde für Messartefakte sorgen. Untersucht man das elektrochemische Verhalten eines Elektrolyten, wird auf die Zugabe einer Analysesubstanz verzichtet. Es wird im *Hinlauf* ("*Hinscan*") mit einer konstanten Vorschubgeschwindigkeit $v = \frac{dE}{dt}$ das Potential der Arbeitselektrode vom Ausgangspotential bis zu einem Umschaltpotential E_λ variiert. Dann wird das Potential im *Rücklauf* mit $v = -\frac{dE}{dt}$ auf einen Endwert zurückgefahren. Die Änderung entspricht dabei betragsmäßig der Änderung des Hinlaufs, hat jedoch ein negatives Vorzeichen. Das Experiment kann je nach Anforderung variiert werden. Auch wenn das Startpotential häufig dem Endpotential entspricht, kann es je nach Fragestellung sinnvoll sein, hierfür verschiedene Werte vorzugeben. Zudem kann sich an die beschriebenen Hin- und Rückläufe eine beliebige Zahl weiterer Durchläufe anschließen. In einzelnen Fällen wird auch nur ein Hinlauf aufgenommen (*linear scan voltammetry*).

Während des Experiments wird die Stromantwort aufgezeichnet. Der Strom lässt sich in verschiedene Anteile zerlegen. Zunächst enthält er immer den sogenannten Grundstrom. Dieser setzt sich aus dem kapazitiven Strom durch Aufladung der Elektrodenoberflächen und je nach Potentialbereich einem FARADAYSCHEN Stromanteil, welcher aus der Umsetzung von Lösemittel, Leitsalz und eventuellen Verunreinigungen herrührt, zusammen.

Wird eine im betrachteten Potentialbereich redoxaktive Substanz zugesetzt, kommt es noch zu einem weiteren FARADAYSCHEN Strom, der aus den Elektrodenreaktionen der Substanz herrührt. Den Zusammenhang zwischen Potential (hier: Elektrodenpotential) und Verhältnis der oxidierten und reduzierten Substanz beschreibt die Nernstgleichung 3.2.¹²

$$E = E_{\text{ox/red}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}} \quad (3.2)$$

¹²Zur Darstellung der Nernst-Gleichung in dieser Form unter Verwendung von Formalpotentialen und Konzentrationen anstatt von Aktivitäten und Standardpotentialen beachte man die Arbeit von PARSONS[262] sowie die Erläuterungen von BARD und FAULKNER.[263]

Durch die Variation des angelegten Potentials kommt es zum Stoffumsatz an der Elektrode und damit zu einem Stromfluss. Der Stoffumsatz an der Elektrodenoberfläche führt zu einem Konzentrationsgefälle für die oxidierte und reduzierte Spezies in die Lösung hinaus. Die Diffusion entlang dieser Gradienten unterstützt den Stoffumsatz. Gleichzeitig kommt es dadurch auch zur Ausdehnung der Diffusionsschicht. Der Betrag des Konzentrationsgradienten wird kleiner. Durch diese Effekte kommt es zunächst zur Zunahme des Stroms in der Nähe von E^0 . Der Strombetrag steigt bis er schließlich einen Extremwert erreicht. Dann jedoch sinkt der Betrag des Stroms mit Zunahme der Dicke der Diffusionsschicht. Man erhält ein peakförmiges Signal. Das Potential, bei dem der Strom den Extremwert annimmt, bezeichnet man dementsprechend als Peakpotential E_p .

Der Grundstrom kann als Messartefakt, das unabhängig von der Analysesubstanz auftritt, das Erkennen der Stromanteile, die aus den Elektrodenreaktionen der Substanz herrühren, erschweren bis unmöglich machen. Für das Verständnis der Prozesse, die der Analysesubstanz zugeordnet werden können, ist ausschließlich der FARADAYSCHER Strom von Interesse, welcher vom Analyten verursacht wird. Um ihn vom Grundstrom abzutrennen, wird zunächst eine Messung des Elektrolyten ohne zugesetzte redoxaktive Untersuchungssubstanz durchgeführt. Anschließend wird in die Lösung die Analysesubstanz gegeben und ein Cyclovoltammogramm mit den gleichen Parametern wie bei der Grundstromaufnahme durchgeführt. Der FARADAYSCHER Strom kann nun durch Subtraktion des Grundstroms von der zweiten Messung erhalten werden. Um den Grundstrom zu reduzieren, ist die Verwendung von hochgereinigten Elektrolytbestandteilen, insbesondere von "supertrockenen" hochreinen Lösemitteln nötig. Eine Beschreibung der Trocknungsmethoden findet sich im experimentellen Teil dieser Arbeit.

Die *Form* eines Cyclovoltammogrammes hängt maßgeblich von der chemischen und elektrochemischen Reversibilität des Elektronentransfers ab (Abbildung 3.1). Bei einem elektrochemisch reversiblen Prozess verläuft der Transfer schnell im Hinblick auf die Diffusion. Empirisch ergibt sich für einen solchen diffusionskontrollierten Prozess mit *einem* übertragenen Elek-

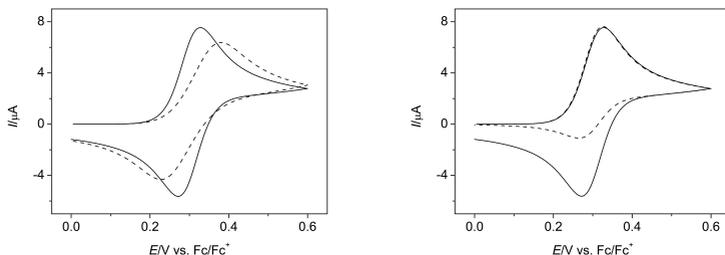


Abbildung 3.1: Elektrochemische und chemische Reversibilität: In der linken Teilabbildung sind Cyclovoltammogramme eines *elektrochemisch* reversiblen (—) und eines *elektrochemisch* quasireversiblen Prozesses (---) abgebildet. In der rechten Teilabbildung sind dagegen Cyclovoltammogramme eines *chemisch* reversiblen (—) und eines *chemisch* irreversiblen Prozesses (---) verglichen.

tron eine Peakpotentialdifferenz ΔE_p von $\approx 0.058 \text{ V}$ (Gleichung 3.3).¹³

$$\Delta E_p \approx \frac{0.058 \text{ V}}{n} \quad (3.3)$$

Dabei wird von planarer Diffusion in einer ruhenden Lösung ausgegangen. Die Peakpotentialdifferenz kann zusätzlich durch Kanteneffekte[264, 265] und Konvektion beeinflusst werden. Diese Effekte machen sich besonders bei sehr langsamen Vorschubgeschwindigkeiten bemerkbar. Bei einem quasireversiblen Prozess spielt sich der Elektronentransfer in einer ähnlichen Zeitdauer ab wie die Diffusion. Es kommt zu einer Zunahme der Peakpotentialdifferenz ΔE_p . Der elektrochemisch irreversible Elektronentransferprozess ist dann ein Extremfall, bei dem der Elektronentransfer deutlich langsamer verläuft als die Diffusionsprozesse.

Davon zu unterscheiden ist die chemische Reversibilität. Bei einer chemisch reversiblen Redoxreaktion gehen die aus der Elektrodenreaktion hervorge-

¹³Der Wert mag überraschen, da man eigentlich beide Peaks am Formalpotential erwarten würde. Die Verzerrung ist in den Diffusionseffekten begründet. Bei einem adsorbierten Teilchen würde die Peakpotentialdifferenz unter bestimmten Bedingungen verschwinden.

gangenen Produkte keine Folgereaktion ein. Beim Zurückfahren des Potentials kommt es zur Ausbildung eines gut detektierbaren Rückpeaks. Schließt sich an den heterogenen Elektronentransfer jedoch eine Folgereaktion an, wird der Prozess chemisch irreversibel. Der Rückpeak verringert sich dann oder verschwindet ganz. Das cyclovoltammetrische Experiment ist zeitskalenabhängig. Bei niedrigen Vorschubgeschwindigkeiten können eventuelle Folgereaktionen gut detektierbar sein. Bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten jedoch kann die kurze Zeitskala des Experiments langsame Reaktionen ausblenden.

Quantitative Auswertung der Voltammogramme eines reversiblen Elektronentransfers

In der vorliegenden Arbeit liegt häufig der Fall chemischer und elektrochemischer Reversibilität bei planarer Diffusion vor. Für diesen sollen hier noch die wesentlichen Auswertungen besprochen werden. Für die Fälle chemischer und/oder elektrochemischer Irreversibilität können die Auswertungen komplex werden und wesentliche physikalische Parameter sind dann nur noch mittels computergestützter Simulationsrechnungen bestimmbar.

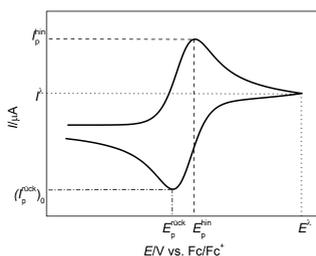


Abbildung 3.2: Cyclovoltammogramm eines chemisch und elektrochemisch reversiblen Elektronentransfers mit den in diesem Kapitel verwendeten Messgrößen.

Das *Formalpotential* eines chemisch und elektrochemisch reversiblen Prozesses lässt sich aus den Peakpotentialen der Hin- und der Rückreaktion berechnen (Abbildung 3.2; Gleichung 3.4).

$$E^0 = \frac{E_p^{\text{hin}} + E_p^{\text{rück}}}{2} \quad (3.4)$$

Die Potentialwerte werden üblicherweise gegen das Formalpotential von Ferrrocen angegeben[266], um Werte verschiedener Autoren und/oder in unterschiedlichen Solventien miteinander vergleichen zu können. Damit wird der Einfluss experimenteller Faktoren wie Diffusionspotentialen in Fritten auf ein Minimum reduziert.

Die chemische Reversibilität lässt sich über die Auswertung der Peakströme nachweisen. Auch hier gelten komplizierte Diffusionsverhältnisse. Deshalb kann der auf die Nulllinie bezogene Peakstrom der Rückreaktion $(I_p^{\text{rück}})_0$ nicht einfach in das Verhältnis zum Strom der Hinreaktion I_p^{hin} gesetzt werden kann. Stattdessen nutzte NICHOLSON eine kompliziertere empirische Gleichung (Gleichung 3.5).[267]

$$\frac{I_p^{\text{rück}}}{I_p^{\text{hin}}} = \frac{(I_p^{\text{rück}})_0}{I_p^{\text{hin}}} + \frac{0.485 \cdot I_\lambda}{I_p^{\text{hin}}} + 0.086 \quad (3.5)$$

Die Randles-Ševčík-Gleichung (Gleichung 3.6, in der Darstellung von NICHOLSON und SHAIN[268]) stellt einen Zusammenhang zwischen den Größen Diffusionskoeffizient D , Elektrodenfläche A und Strom der Hinreaktion I_p^{hin} her.

$$I_p^{\text{hin}} = 0.4463 \cdot n^{3/2} \cdot FAc^0 \sqrt{FvD/RT} \quad (3.6)$$

Sie ermöglicht es, die Elektrodenfläche bei einem bekannten Diffusionskoeffizienten zu bestimmen. In dieser Arbeit wird so die Fläche der Arbeitselektroden elektrochemisch durch Messungen an Fc/Fc^+ bestimmt, da die elektroaktive Fläche von der geometrischen abweichen kann. Bei einer bekannten Fläche wiederum kann mittels der Randles-Ševčík-Gleichung der Diffusionskoeffizient einer unbekannt Substanz bestimmt werden.

Die Gleichung bildet zudem die Grundlage für Geschwindigkeits- oder Konzentrationsnormierungen der Peakströme. Das ist hilfreich bei mechanistischen Überlegungen. Die Division des Stroms durch die Wurzel der Vor-

schubgeschwindigkeit oder durch die Konzentration bewirkt eine Normierung, um mechanistische Effekte, wie sie beispielsweise durch eine Folge-reaktion höherer Ordnung auftreten, herausarbeiten zu können. Eine Normierung durch beide Parameter ergibt den normierten Strom I_p^{norm} . Er hat laut der Randles-Ševčík-Gleichung für alle Geschwindigkeiten und Konzentrationen einer Messreihe einen konstanten Wert. Für die Normierungen ist allerdings das Aufnehmen von Messreihen in Abhängigkeit von v und c nötig.

$$I_p^{\text{norm}} = \frac{I_p^{\text{hin}}}{c \cdot \sqrt{v}} = \text{const.} \quad (3.7)$$

Die Randles-Ševčík-Gleichung gilt jedoch nur für den schnellen, elektrochemisch reversiblen Elektronentransfer diffundierender Teilchen (*Diffusionskontrolle*). Abbildung 3.3 zeigt die Abhängigkeit des Stroms für Fc/Fc^+ von der Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit. Bei kleinen Vorschubgeschwindigkeiten verläuft der Strom proportional zu \sqrt{v} . Die Randles-Ševčík-Gleichung gilt. Bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten zeigt sich der Elektronentransfer als quasireversibel, es kommt zu einer Abweichung von der Proportionalität hin zu kleineren Strömen. Hier unterliegt die Kinetik des Prozess einer gemischten Kontrolle von Diffusion und Elektronentransferreaktion (*gemischte Kontrolle*) Die Gleichung 3.6 gilt in dieser Form nicht mehr.

Bei einem elektrochemisch quasireversiblen Prozess kann die Geschwindigkeitskonstante k_s des Elektronentransfers aus der Definition des dimensionslosen Geschwindigkeitsparameters Ψ nach NICHOLSON[269] (Gleichung 3.8) sowie dessen Abhängigkeit von der Peakpotentialdifferenz bestimmt werden.¹⁴

$$\Psi = \frac{\left(\frac{D_{\text{ox}}}{D_{\text{red}}}\right)^{\alpha/2} k_s}{\sqrt{\pi D_{\text{ox}} \frac{nF}{RT} v}} \quad (3.8)$$

Diese Bestimmung von k_s kann jedoch durch den IR -Drop, ein häufiges Artefakt in der Cyclovoltammetrie, erschwert werden. Er beruht auf dem

¹⁴Annahmen und Näherungsfunktionen unter Berücksichtigung der Temperatur (17 °C): S. Schundelmeier, *Diplomarbeit*, Universität Tübingen, 2013.

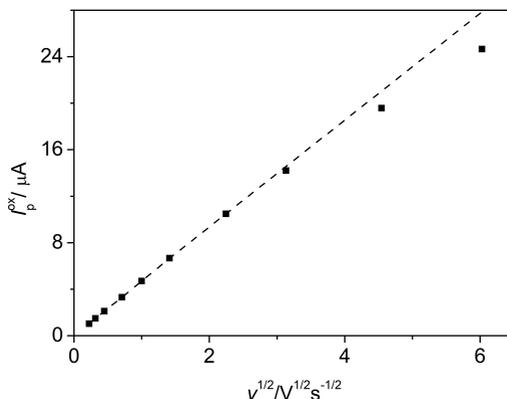


Abbildung 3.3: Abhängigkeit des Peakstroms $I_p^{\text{Ox}}(\text{Fc}/\text{Fc}^+)$ von der Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit.

unkompensierten¹⁵ Widerstand zwischen der Referenzelektrode und der Arbeitselektrode und führt zu einer Zunahme der Peakpotentialdifferenz. Er ist proportional zur Stromstärke. Diese steigt nach Gleichung 3.6 sowohl mit der Konzentration, als auch mit der Vorschubgeschwindigkeit an. Eine Zunahme der Peakpotentialdifferenz ΔE_p mit steigender Vorschubgeschwindigkeit kann somit sowohl auf den Übergang zu einem elektrochemisch quasireversiblen Vorgang zurückgeführt werden, als auch auf den IR -Drop, da bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten höhere Ströme fließen. Er zeigt jedoch aufgrund der Proportionalität zwischen Stromstärke und Konzentration auch eine Abhängigkeit von c . Somit kommt es bei IR -Drop behafteten Messungen zusätzlich auch zu einer signifikanten Zunahme der Peakpotentialdifferenz mit steigenden Konzentrationen.

Bei konzentrations- und vorschubgeschwindigkeitsabhängige Messreihen lässt sich somit erkennen, ob die Zunahme von ΔE_p auf den Übergang zu einem quasireversiblen Elektronentransfer und/oder auf den IR -Drop zurückzuführen ist. Tabelle 3.1 zeigt die Peakpotentialdifferenzen ΔE_p des Peakpaares

¹⁵Moderne Potentiostaten ermöglichen den Widerstand weitestgehend (bis ca. 90%) durch eine elektronische Schaltung zu kompensieren.

Tabelle 3.1: Peakpotentialdifferenzen $\Delta E_p(\text{Fc}/\text{Fc}^+)$ aus einer Beispielmessreihe in 0.1 M TBAHFP/ CH_2Cl_2 .

v/Vs^{-1}	c/mM				
	0.0157	0.0312	0.0465	0.0616	0.0766
0.020	0.068	0.069	0.068	0.068	0.069
0.050	0.066	0.066	0.067	0.066	0.066
0.10	0.066	0.065	0.065	0.066	0.066
0.20	0.066	0.065	0.065	0.066	0.066
0.50	0.066	0.066	0.066	0.066	0.067
1.0	0.066	0.067	0.066	0.068	0.070
2.0	0.066	0.068	0.069	0.070	0.072
5.0	0.070	0.072	0.078	0.076	0.078
10	0.080	0.078	0.081	0.084	0.086

Fc/Fc^+ , die in einer geschwindigkeits- und konzentrationsabhängigen Messreihe in 0.1 M TBAHFP/ CH_2Cl_2 bestimmt wurden. Bis zu einer Vorschubgeschwindigkeit von 1.0 V s^{-1} ist ΔE_p praktisch konstant. Danach nimmt sie mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit jedoch zu. Hier kommt es zum Übergang von einem reversiblen zu einem quasireversiblen System. Allerdings nimmt bei den Vorschubgeschwindigkeiten $v \geq 1.0 \text{ V s}^{-1}$ ΔE_p auch in geringem Maße mit der Konzentration zu. Die Zunahme umfasst dabei zwar nur wenige Millivolt, dennoch ist die Zunahme von ΔE_p hier nicht nur auf den Übergang von einem elektrochemisch reversiblen zu einem quasireversiblen System zurückzuführen. In geringen Maße ist die Messreihe auch durch das Artefakt des IR -Drops behaftet.

3.3.2 Chronoamperometrie

Eine weitere wichtige Methode der organischen Elektrochemie ist die Chronoamperometrie. Wie im vorangegangenen Abschnitt 3.3.1 sei für eine detaillierte Diskussion der Messtechnik auch hier auf die Literatur verwiesen.[270–272]

Wie bei der Cyclovoltammetrie wird auch bei der Chronoamperometrie die Stromantwort auf eine Potentialänderung in einer ruhenden Lösung gemes-

sen. Im Gegensatz zur Cyclovoltammetrie wird das Elektrodenpotential aber nicht mit einer konstanten Vorschubgeschwindigkeit auf ein Endpotential variiert, sondern stufenartig (Abbildung 3.4). Es kommt bei entsprechender Lage der Formalpotentiale einer Verbindung in Folge des Potentialsprungs zu einem Materialumsatz an der Elektrodenoberfläche und in Folge dessen zu einer messbaren Stromantwort des Systems (s. NERNST-Gleichung 3.2). Durch Diffusionsprozesse wird Material nachgeliefert. Mit fortschreitendem Experiment dehnt sich die Diffusionsschicht in die Lösung hinein aus. Der Konzentrationsgradient verläuft zunehmend flacher und der Stromwert strebt einem Grenzwert entgegen. Der Stromverlauf folgt dabei der Cottrellgleichung 3.9[273] und fällt somit mit $t^{-1/2}$ ab.

$$I(t) = \frac{zFAD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (3.9)$$

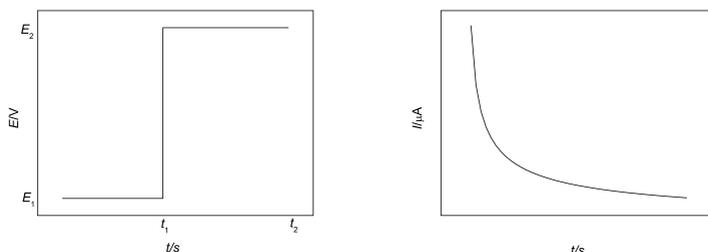


Abbildung 3.4: Potential- und Stromverlauf bei einem Chronoamperometrieexperiment.

3.3.3 Staircase Cyclovoltammetrie

Viele moderne Geräte sind aufgrund der digitalen Steuerung nicht mehr in der Lage das Potential der Arbeitselektrode mit einer konstanten Vorschubgeschwindigkeit *linear* zu variieren. Stattdessen ändern sie E in kleinen Stufen (Abbildung 3.5a).[274, 275] Auch in der vorliegende Arbeit wurde bei elektroanalytischen Experimenten auf diese Staircase-Cyclovoltammetrie zu-

rückgegriffen.

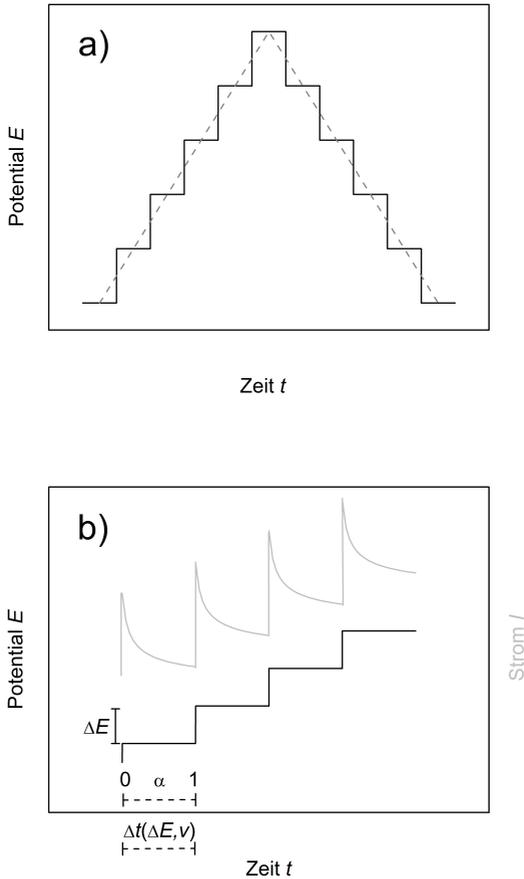


Abbildung 3.5: Potential- und Stromverlauf bei der Staircase-Cyclovoltammetrie.

Auf jeder Potentialstufe wird ein Chronoamperometriexperiment durchgeführt und es kommt zu der typischen Stromantwort des Systems (Abbildung 3.5b)): Im Verlauf der Stufe fällt der Strom proportional zu $t^{-1/2}$ ab (Abbil-

dung 3.4). Um eine Strom-Potentialkurve zu erhalten, wie sie aus den cyclovoltammetrischen Experimenten bekannt ist, wird für jede Stufe *ein* Strom- und Potentialwert entnommen. Die aus diesen Strom-Potentialpaaren resultierenden Cyclovoltammogramme ähneln dann den Ergebnissen der klassischen Cyclovoltammetrie.[275]

Im Gegensatz zu der qualitativen Äquivalenz, können sich allerdings charakteristische Größen wie Stromwert und ΔE_p deutlich unterscheiden (bis zu 10 %).[274, 275] Nur mit der richtigen Auswahl verschiedener Parameter (Abbildung 3.5b)) lassen sich auch bei einer quantitativen Auswertung für die klassische und die Staircase-Cyclovoltammetrie identische Ergebnisse erzielen.[274, 275] Zunächst kann durch ausreichend kleine Stufenhöhen ΔE eine Annäherung an den Potentialverlauf eines klassischen Cyclovoltammogramms erreicht werden. Verschiedene Arbeiten zeigen, dass $\Delta E \leq 0.008 \text{ V}$ sein sollte.[275] In dieser Arbeit wird eine Stufenhöhe von $\leq 0.003 \text{ V}$ gewählt und somit eine ausreichend gute Annäherung des Potentialverlaufs gewährleistet.

Eine weitere Einflussgröße ist die Zeit Δt , über die das Potential konstant gehalten wird. Diese wird jedoch durch die Stufenhöhe und die Vorschubgeschwindigkeit definiert und lässt sich daher nicht direkt variieren.

Außerdem lässt sich noch bestimmen, an welchem Punkt einer Stufe der Stromwert aufgenommen wird.¹⁶ Dies lässt sich über den Parameter α einstellen. α kann Werte zwischen 0 und 1 annehmen. Bei $\alpha = 0$ wird der Stromwert kurz nach dem Potentialsprung am Anfang einer Stufe aufgenommen, bei $\alpha = 1$ wird er am Ende einer Stufe bestimmt.¹⁷ Die größte Übereinstimmung zwischen klassischen Cyclovoltammogrammen und Staircase-Cyclovoltammogrammen wird für einen chemisch und elektrochemisch reversiblen Prozess ohne Adsorptionsprozesse bei $\alpha = 0.25$ erreicht.[274–276, 279, 280] Es ist zu beachten, dass der optimale Wert für α von der ablaufen-

¹⁶Mittlerweile ist es auch technisch möglich pro Stufe eine Serie an Messpunkten aufzunehmen und daraus einen Wert (*nicht* den Mittelwert) zu ermitteln.[276–278] Damit wird eine gute Übereinstimmung der Staircase- mit der klassischen Cyclovoltammetrie erreicht. Das Verfahren geht allerdings mit einem höheren Anspruch an den Analog-Digital-Wandler einher und spielt für die vorliegende Arbeit deshalb noch keine Rolle.

¹⁷Diese Zuordnung wird nicht streng durchgehalten. Bei einigen Autoren beginnt eine Stufe mit einem α -Wert von 1 und endet mit $\alpha = 0$.[274]

den Elektrodenreaktion abhängt. In der Realität ergibt sich dadurch damit je nach Prozess ein optimaler Wert von 0.25 bis 0.5 für α . [274, 279, 280] Dennoch wird häufig mit $\alpha = 1$ gearbeitet. Am Ende einer Stufe ist der Anteil des kapazitiven Stroms am Gesamtstromsignal minimal. Die Aufladung der Oberfläche ist bereits weitestgehend abgeschlossen. Der relative Anteil des FARADAYSCHEN Stroms ist damit größer. Diese Einstellung ist vor allem für Messungen bei sehr hohen und sehr niedrigen Potentialen von Vorteil. Die Einstellung $\alpha = 1$ geht allerdings mit leicht erhöhten Peakpotentialdifferenzen der Cyclovoltammogramme einher, sodass anstatt $\Delta E_p = 0.058$ V nach Gleichung 3.3 Werte von oft 0.060 V bis 0.065 V gemessen werden. [275] Desweiteren wird für große α auch eine Abweichung der Stromwerte gerade bei kleinen und mittleren Vorschubgeschwindigkeiten bis 0.5 V s^{-1} aufgeführt. [274, 275] Das verfälscht zunächst bei Rechnungen nach der Randles-Ševčík-Gleichung 3.6 auch den Diffusionskoeffizienten. [274, 275] Diese Abweichung kommt allerdings nicht zum Tragen, wenn die Elektrodenfläche wie in der vorliegenden Arbeit durch cyclovoltametrische Messungen an Fc/Fc^+ bei bekanntem $D_{\text{Fc}/\text{Fc}^+}$ bestimmt wurde. Der erhöhte Stromwert führt zu einem erhöhten Flächenwert A' . Wird für unbekannte Substanzen nun der Diffusionskoeffizient nach Gleichung 3.6 mit A' bestimmt, wird der systematische Fehler eliminiert.

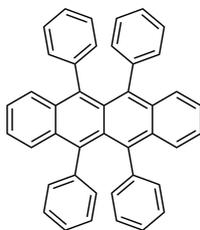
Für die in dieser Arbeit bestimmten Parameter (D , k_s , I^{norm} , ΔE_p) spielt die Wahl von α nur eine geringe Rolle. Gerade bei hohen Potentialen wurde zugunsten eines geringen kapazitiven Stromanteils ein großer Wert für α gewählt.

3.3.4 Elektrochemilumineszenz

Die elektrochemische Charakterisierung von organischen Halbleitern für den Einsatz in Solarzellen ist die Motivation der vorliegenden Arbeit. Aber auch der Einsatz dieser Verbindungen in OLEDs ist von Bedeutung. Hierbei spielen *Lumineszenz*phänomene eine Rolle, bei denen Photonen ausgesandt werden. In organischen LEDs kommt es in dünnen Schichten durch Rekombinationsprozesse negativer und positiver Ladungen zur *Elektrolumineszenz*.

Davon ist unter anderem die *Chemilumineszenz* zu unterscheiden, bei welcher es zur Lichtemission resultierend aus chemischen Reaktionen kommt. Für den Einsatz organischer Halbleiter in OLEDs ist die Stabilität der Oxidationsstufen sowie die Wellenlänge der emittierten Strahlung entscheidend.[281, 282] Die Eignung organischer Halbleiter für den Einsatz in diesem Anwendungsbereich kann durch *Elektrochemilumineszenz*experimenten in Lösung bestimmt werden.[281, 282] Die Resultate dieser Experimente erlauben dabei Rückschlüsse auf das Verhalten in dünnen Schichten.[283, 284]

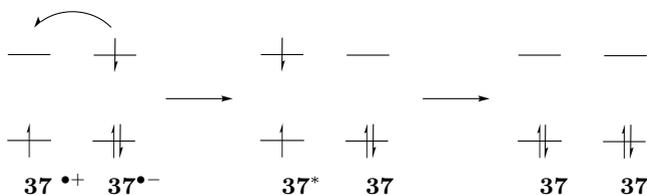
Bei der Elektrochemilumineszenz (ECL) wird die Chemilumineszenz elektrochemisch hervorgerufen. Beispielweise kann Wasserstoffperoxid elektrochemisch erzeugt werden, welches dann mit Luminol reagiert und so eine Lichtemission hervorruft.[285] In dieser Arbeit sind speziell Elektrochemilumineszenzphänomene von Interesse, bei denen es zur Lichtemission in Folge eines homogenen Elektronentransfers zwischen zwei elektrochemisch erzeugten Spezies in Lösung kommt.[286, 287] Ein in diesem Zusammenhang gut untersuchtes Acenderivat ist das Rubren **37**. [288]



37

Zunächst werden elektrochemisch die Radikationen $\mathbf{37}^{\bullet+}$ und $\mathbf{37}^{\bullet-}$ erzeugt. Der anschließende Prozess ist in Schema 3.8 dargestellt. Es kommt zunächst zum Elektronentransfer von einem Radikalanion zu einem Radikalkation. Dabei entsteht ein angeregtes $\mathbf{37}^*$, welches dann unter gelber Lichtemission desaktiviert.

Es gibt eine Vielzahl an Beispielen sowohl für solche Emissionsprozesse, wie sie auch für einen durch Photonenanregung hervorgerufenen Fluores-



Schema 3.8: Elektrochemilumineszenz an Rubren

zenzprozess erwartet würden als auch für Emissionen, wie man sie für eine lichtinduzierte Phosphoreszenz erhält.[287]

Apperativ können solche Experimente durch verschiedene Aufbauten untersucht werden.[289] Im einfachsten Fall wird eine Zweielektrodenanordnung verwendet. Die Acenradikationen, welche zunächst an den Elektroden räumlich getrennt erzeugt werden, diffundieren aufeinander zu und rekombinieren in der Lösung. Ein solcher Prozess lässt sich durch Rühren noch unterstützen. Eine zweite Methode nutzt nur eine Elektrode. Zunächst wird hier ein Potential angelegt, durch welches die neutralen Acenmoleküle vor der Elektrode eine Redoxreaktion eingehen. Die Moleküle werden im Falle einer Oxidation an der Elektrode zu Radikalkationen, welche dann in die Lösung hinaus diffundieren. Nach einiger Zeit wird die Elektrode umgepolt, sodass die vor der Elektrode befindlichen Radikalkationen über die Neutralverbindung zu Radikalanionen reduziert werden. Diese diffundieren nach außen und treffen auf Radikalkationen. Es kommt zur Elektrochemilumineszenz.

3.3.5 Grenzorbitalenergien und Redoxpotentiale

Bestimmung der HOMO-Niveaus

Häufig werden cyclovoltammetrische Messungen zur Bestimmung des HOMO-Niveaus einer Verbindung herangezogen. In einer vergleichenden Studie beschreiben CARDONA *et al.* die verschiedenen gängigen Berechnungsmethoden und überprüfen sie auf ihre Plausibilität.[290] Dabei werden mehrere Referenzsysteme aufeinander bezogen (Abbildung 3.6). Zunächst wird der

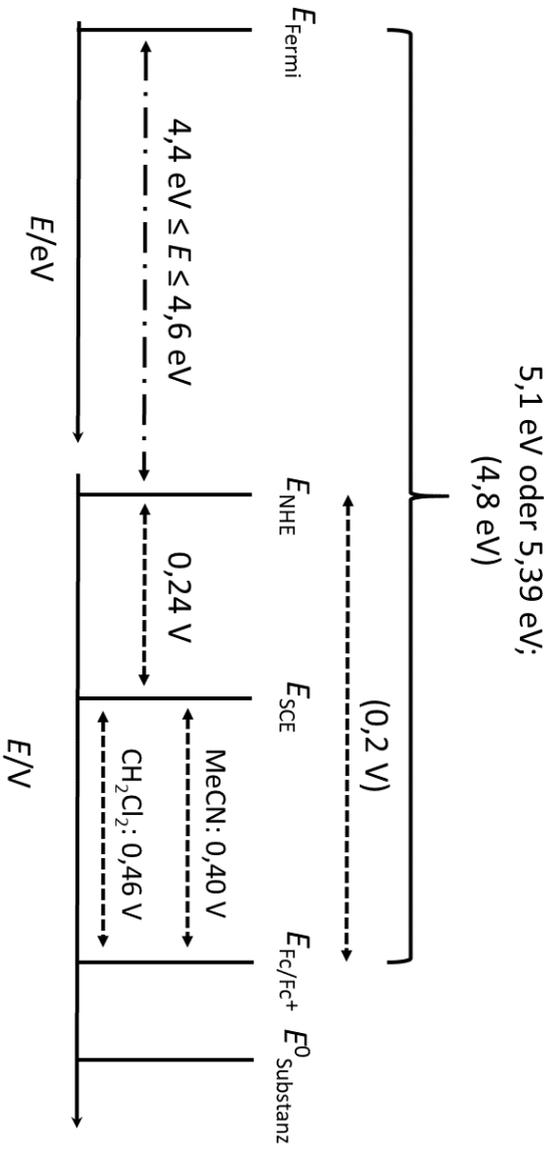


Abbildung 3.6: Berechnung der HOMO-Energien mit ausgewählte Energie- und Potentialdifferenzwerten (nach [290] und darin enthaltenen Quellen). Die Angaben in Klammern beziehen sich auf die weiterverbreitete, aber im Widerspruch zu anderen Autoren stehende Schreibweise von POMMERHNE *et al.* [291]

aus der cyclovoltammetrischen Messung erhaltene Wert auf das Formalpotential des Redoxpaares Fc/Fc^+ referenziert. Dieser Wert wiederum wird auf die gesättigte Kalomelektrode bezogen, um schließlich einen Bezug zur NHE zu erhalten. Somit liegt jetzt ein Potentialwert E^0 vs. E_{NHE} vor. Dem Potential von 0.0 V an der NHE kann eine Fermienergie als physikalische und nicht mehr elektrochemische Größe zugeordnet werden und damit wird dann die Energie des HOMOs berechenbar.

Allerdings unterscheiden sich die Potentialwerte, die für die einzelnen Referenzierungen herangezogen werden, in der Literatur erheblich. Dementsprechend ist das mittlerweile beliebte Angeben von Potentialen, die in organischen Elektrolyten bestimmt worden sind, gegen E_{SCE} [72, 76, 102, 103, 292–294] nicht sehr hilfreich.

Aufgrund der großen Differenzen der literaturbekannten Potentialwerte, haben sich für die Berechnung des E_{HOMO} drei Gleichungen etabliert[290]¹⁸.

$$E_{\text{HOMO}} = - \left(\frac{E_{\text{onset, Ox vs. Fc/Fc}^+}}{1 \text{ V}} + 5.1 \right) \text{ eV} \quad (3.10)$$

$$E_{\text{HOMO}} = - \left(\frac{E_{\text{onset, Ox vs. Fc/Fc}^+}}{1 \text{ V}} + 5.39 \right) \text{ eV} \quad (3.11)$$

$$E_{\text{HOMO}} = - \left(\frac{E_{\text{onset, Ox vs. Fc/Fc}^+}}{1 \text{ V}} + 4.8 \right) \text{ eV} \quad (3.12)$$

Sowohl die Umrechnungsfaktoren von Gleichung 3.10 als auch Gleichung 3.11 sind experimentell belegt. Der Unterschied im Umrechnungssummanden ist möglicherweise auf materialspezifische Effekte zurückzuführen.[290]. Gleichung 3.12 fußt auf Berechnungen von POMMEREHNE *et al.*[291] und ist weit verbreitet.[295–299] Die von ihm verwendeten Werte für die relativen Potentiallagen stehen allerdings im Widerspruch zu den Ergebnissen vieler anderer Autoren.[290] In Abbildung 3.6 sind sie deshalb in Klammern angegeben.

¹⁸In die ansonsten sehr sorgfältig und anschauliche Darlegung in dieser Arbeit hat sich leider ein Fehler eingeschlichen. Die HOMO-Energie wird in dieser Literaturstelle aus der Summe der *Potentiale* und der *Fermienergie* berechnet. Der Autor hat die Einheiten in der vorliegenden Arbeit korrigiert.

Die Berechnungen der HOMO-Energien der untersuchten Moleküle wird im Allgemeinen nach diesen Gleichungen durchgeführt. Allerdings wird bei diesen Gleichungen das "Onset"-Potential, das Potential, bei dem der Strom einer cyclovoltammetrischen Messung sich von der Grundlinie entfernt und beginnt anzusteigen, herangezogen. Dieses Vorgehen fußt auf einer Arbeit von BRÉDAS *et al.* an Polymeren.[300] In der vorliegenden Arbeit werden jedoch Moleküle untersucht. Diese ermöglichen die präzise Messung des Formalpotentials. Deshalb wird dieses zur Bestimmung herangezogen.[290] Die Vergleichbarkeit bleibt erhalten. Der Unterschied zwischen "Onset"-Potential und Formalpotential beträgt ungefähr 0.02 V. Dieser Unterschied ist bei diesen Kalkulationen nicht relevant.

Allerdings soll noch darauf hingewiesen werden, dass die Berechnung des HOMOs aus den Potentiallagen in der Regel den Einfluss des Lösemittels ignoriert. Sie können jedoch nicht als Grenzorbitalenergien eines Moleküls im Vakuum verstanden werden: Die elektrochemischen Untersuchungen werden in flüssigen Elektrolyten durchgeführt, die das Potential beeinflussen.[301] So beträgt der Literaturwert für die Referenzierung des $E_{\text{Fc}/\text{Fc}^+}$ auf das Potential einer SCE bezogen 0.40 V.[290, 302] Dieser Wert ist in einem Acetonitrilelektrolyten bestimmt worden. Im Gegensatz dazu wird beispielsweise für CH_2Cl_2 ein Wert von 0.46 V erhalten.[302] Trotz dieser offensichtlichen Differenz wird in der Literatur der Wert für Acetonitril übernommen. Neben der Referenzierung auf das Potential der NHE ist zudem die Zuordnung der Fermienergie problematisch. Auch hier existiert eine Vielzahl an Werten.

Es zeigt sich die Abhängigkeit vom verwendeten Elektrolyten bei der Bestimmung sowohl eines absoluten Elektrodenpotentials[303] als auch eines absoluten Potentialwertes für das Redoxpaar Fc/Fc^+ .[304] Beide Potentiale sind maßgeblich vom Elektrolyten abhängig. In einer theoretischen Arbeit zeigen NAMAZIAN *et al.* für Ferrocen/Ferrocinium Abweichungen des absoluten Standardreduktionspotentials von über 0.1 V, je nach Lösemittel.[304]

Als weiterer Punkt sei noch auf ein grundlegendes Problem hingewiesen. Während es sich bei den Werten des HOMOs um Energiewerte handelt, erhält man aus cyclovoltammetrischen Messungen Potentiale. Das ist sowohl

deutlich an den verschiedenen Einheiten in den Gleichungen 3.10, 3.11 und 3.12 wie auch in Abbildung 3.6 zu sehen und steht in engem Zusammenhang mit der Tatsache, dass den Größen völlig unterschiedliche Prozesse zugrunde liegen. Während es sich bei der HOMO-Energie um die Eigenschaft eines Teilchens handelt, beschreibt die Potentiallage die relative Stabilität eines Redoxpaares.[290, 303] Das wird aus der Nernst-Gleichung 3.2 ersichtlich. Für $E = E^0$ ergibt sich $c_{\text{ox}} = c_{\text{red}}$.

Damit wird das Potential auf die Lage des Gleichgewichts $\mathbf{M}_{\text{red}} \rightleftharpoons \mathbf{M}_{\text{ox}} + e^-$ zurückgeführt. Dessen Lage ist von der relativen Stabilität der reduzierten und der oxidierten Spezies und somit von einem Redoxpaar abhängig und diese wieder von Lösemittel bzw. der Solvation.

Zusammenfassend ist hier also relevant, dass es zwar möglich ist, eine Grenzorbitalenergie aufgrund von Potentiallagen anzugeben, aber aufgrund der gemachten Annahmen und in Kauf genommenen Unstimmigkeiten sollte ein solcher Wert nur als Schätzwert verstanden werden.

Korrelationen Die absolute Bestimmung eines Potentials ist zwar schwierig und, wie in den vorangegangenen Abschnitten dargelegt, nur bedingt durchführbar, doch prinzipielle qualitative Aussagen sind durchaus möglich: Ein größeres Acen ist sicher leichter zu oxidieren, hat ein höher liegendes HOMO und ist leichter mittels UPS-Spektroskopie in der Gasphase zu ionisieren. Doch die Korrelationen zwischen den Ergebnissen von UPS-Experimenten und cyclovoltametrischen Experimenten können eine signifikante Abweichung der Ergebnisse zeigen, aufgrund von Lösemittelleffekten oder anderen Einflussfaktoren.[305–307]

Für 9,10-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)anthracen **9a**, 5,12-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)tetracen **28** und 6,13-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)pentacen **7** zeigen GRIFFITH *et al.* eine gute Korrelation zwischen den Gasphasenionisationsenergien und den Potentialen in 0.1 M TBAHFP/CH₂Cl₂. Die lineare Korrelation hat dabei eine Steigung von fast 1 (0.89), was die Autoren auf geringe Lösemittelleffekte zurückführen.[93] Allerdings sind die Potentiale mit einer relativ großen Standardabweichung von ± 0.05 V (vergl. Abbildung 3 in [93]) bestimmt worden. Dadurch erscheint eine generelle Aussage

für die TIPS-ethinyl-substituierten Acene in 0.1 M TBAHFP/CH₂Cl₂ nicht möglich.

Bestimmung des HOMO-LUMO-Gaps

Die Differenz der Grenzorbitale (HOMO-LUMO-Gap) ist, wie bereits in Kapitel 1.1 dargelegt, von besonderer Bedeutung für die Verwendung von organischen Halbleitern. Zur elektrochemischen Bestimmung des Gaps wird zunächst die Differenz der Oxidations- und Reduktionsformalpotentiale bestimmt. Dabei wird die Potentialskala nicht verlassen. Erst die erhaltene Potentialdifferenz wird dann in eine Energiedifferenz umgerechnet. Im Abschnitt 3.3.5 wurde dargelegt, dass die Umrechnung eines Potentials in eine Energie problematisch ist, da unter anderem über verschiedene Referenzierungen aus dem Potential eine absolute Energie ermittelt werden musste. Dieses Bezugsproblem entfällt bei der Bestimmung des Gaps, da hier eine Differenz umgerechnet wird. Somit scheint die Bestimmung des HOMO-LUMO-Abstandes zunächst plausibler als die Herleitung der einzelnen Grenzorbitalenergien.

Doch grundsätzliche Schwierigkeiten bleiben bestehen. Aus der Cyclovoltammetrie werden Potentialwerte eines Redoxpaares in Lösung bestimmt und keine Orbitalenergien einzelner Moleküle. Zu dem ist besonders beim Vergleich mit DFT-Rechnungen wichtig, dass die Bestimmung auf einem Vorgang in Lösung und nicht im Vakuum handelt. Unter diesen Gesichtspunkten bleibt die Bestimmung des HOMO-LUMO-Gaps problematisch.

Auch in der vorliegenden Arbeit werden die HOMO-LUMO-Gaps der Verbindungen elektrochemisch ermittelt. Im Bewusstsein, dass nicht nur die Bestimmung der HOMO-Energien, sondern auch das HOMO-LUMO-Gaps sowohl grundsätzlich als auch praktisch schwierig ist, sollen diese aber eher als grobe Abschätzung, denn als exakter Messwert verstanden werden.[301]

3.4 Elektrosynthese

Bei den bisher vorgestellten *elektroanalytischen* Methoden (hier: CV und CA) werden thermodynamische und kinetische Größen bei einem äußerst

geringen Stoffumsatz an der Elektrode bestimmt. Demgegenüber stehen die *elektrosynthetischen* Experimente. Ihr Ziel ist ein makroskopischer Stoffumsatz an der Elektrode.

Auch für die Durchführung einer präparativen Elektrolyse sei auf die gängige Literatur verwiesen.[308–310] Der nachfolgende Abschnitt soll dem Leser lediglich das Verständnis der vorliegenden Arbeit erleichtern.

Apparativ gibt es zwei zentrale Unterschiede zu den elektrochemischen Methoden aus Abschnitt 3.3.1. Zum einen werden sehr viel größere Elektroden verwendet als dies für elektroanalytische Experimente üblich ist. Zudem wird die Lösung gerührt, während CA- und CV-Experimente in ruhenden Lösungen durchgeführt werden. Beides führt zu einem hohen Stoffumsatz.

Die Elektrolyse kann entweder potentiostatisch (*E*-Kontrolle) oder galvanostatisch (*I*-Kontrolle) durchgeführt werden. Galvanostatische Elektrolysen (*constant current electrolysis* - *CCE*) haben zwar geringere instrumentelle Anforderungen und können schneller verlaufen als Elektrolysen bei konstantem Potential. Sie sind aber ungeeignet, wenn man das Folgeprodukt einer bestimmten Oxidationsstufe betrachtet will. Zusätzlich kann es zur Zersetzung der Produkte oder des Elektrolyten kommen. Im Labor werden deshalb präparative Elektrolysen oft bei konstantem Potential (*constant potential electrolysis* - *CPE*) durchgeführt.

Bei der CPE nimmt der Strom im Verlauf der Elektrolyse im Idealfall exponentiell ab (Abbildung 3.7). Der Verlauf lässt sich mit Gleichung 3.13 beschreiben. Der Proportionalitätsfaktor p hängt dabei von der Fläche A , dem Lösungsvolumen V und dem Massentransferkoeffizient m , welcher wiederum von der Rührgeschwindigkeit beeinflusst wird, ab.

$$I(t) = I_0 \cdot e^{-pt} = I_0 \cdot e^{-\left(\frac{mA}{V}\right)t} \quad (3.13)$$

Eine Auftragung von $\ln(I/I_0)$ gegen t ergibt dann eine Gerade.

Die Integration der Strom-Zeit-Kurven (Gleichung 3.14) liefert die übertragene Ladung Q . Setzt man diese in Bezug zur eingesetzten Stoffmenge, erlaubt dies wiederum die Bestimmung der Elektronenstöchiometrie (Anzahl der übertragenen Elektronen pro Molekül).

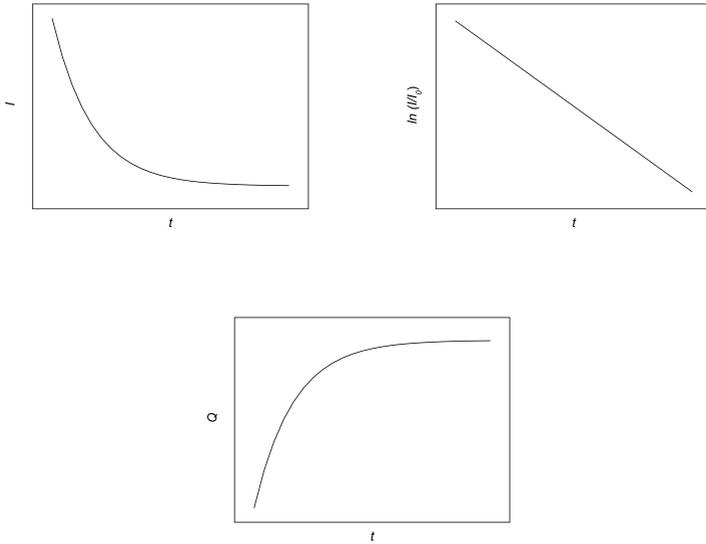


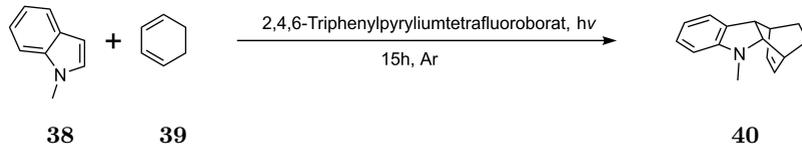
Abbildung 3.7: Potentiostatische Elektrolyse: Zeitabhängigkeit des Stromes und der Ladung.

$$Q(t) = \int_0^t I(t)dt \quad (3.14)$$

Die Elektrosynthese zeichnet sich unter anderem durch ihre milden Reaktionsbedingungen wie Raumtemperatur und neutrale Lösungen aus. Das hat nicht nur Vorteile im Hinblick auf eine nachhaltige und ökologische Chemie, sondern kann auch den Zugang zu komplexen Verbindungen, welche auf klassischem Weg nicht oder nur schwer synthetisierbar wären, eröffnen.[311, 312]

3.5 Radikalinduzierte (4+2)-Cycloaddition

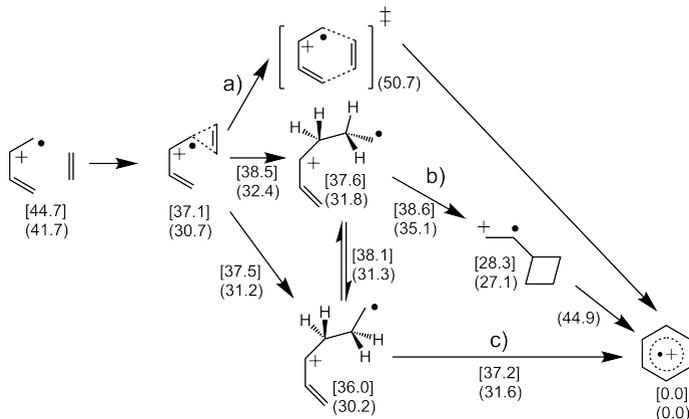
In Abschnitt 3.1.2 wurde bereits die Diels-Alder-Reaktion besprochen. Wie den dort besprochenen Beispielen zu entnehmen ist, benötigt sie teilweise recht drastische thermische Bedingungen. Für die Bildung von Diels-Alder-Produkten existiert jedoch neben dem Reaktionsweg über eine *pericyclische* Cycloaddition auch ein Weg über eine *radikalische* Cycloaddition. Letztere kann auch bei niedrigeren Temperaturen durchgeführt werden, selbst wenn die Edukte einen ähnlichen Elektronenbedarf besitzen.[313] Dafür wird zunächst ein Edukt durch einen Einelektronentransfers (SET) zum Radikal oxidiert. Die Cycloaddition schließt sich dann als Folgereaktion an. Die Erzeugung der Radikalkationen über einen Einelektronentransfer kann elektrochemisch oder photochemisch[294, 314–317] erfolgen. STECKHAN *et al.* konnten Indol durch Oxidation mittels eines Katalysators unter Belichtung oder durch elektrochemische Oxidation zu einem hervorragenden Dienophil umpolen.[318–321] Daneben gibt es weitere Beispiele für eine photochemische[319, 320, 322–324] oder elektrochemische Induktion[324, 325] der Cycloaddition.



Schema 3.9: Durch photochemisch induzierten Elektronentransfer katalysierte (4+2)-Cycloaddition an *N*-Methylindol.[320]

Für die oxidativ induzierte Reaktion zwischen einem Dien und einem Alken werden sowohl ein konzertierter als auch radikalische, stufenweise Mechanismen diskutiert. Dabei wird den Radikalmechanismen sowohl aufgrund experimenteller Befunde[325] als auch theoretischer Rechnungen[326–328] der Vorzug gegeben. Für die Reaktion zwischen dem Butadienradikalkation und Ethylen vergleichen WIEST und Mitarbeiter die Ergebnisse theoretischer Rechnungen für einen konzertierten, sowie zwei stufenweise Reaktionsmechanismen (Schema 3.10). Sowohl der konzertierte Mechanismus a),

als auch der Mechanismus über ein Cyclobutanderivat b) haben eine deutlich höhere Aktivierungsenergie als der Weg c).



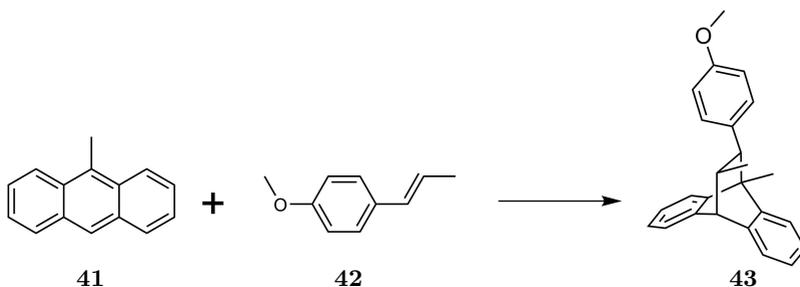
Schema 3.10: Reaktion des Butadienradikalkations mit Ethylen nach [327]. Die Energiewerte sind in kcal/mol relativ zum Produkt angegeben (in runden Klammern: QCISD(T)//QCISD; in eckigen Klammern: B3LYP).

Die radikalinduzierte Cycloaddition wird durch die Oxidation eines Edukts eingeleitet. Literaturbeispiele sind sowohl für die Oxidation des Diens ([3+2]-Cycloaddition)[324, 329, 330] als auch des Dienophils ([4+1]-Cycloaddition) [320, 321, 325] bekannt.¹⁹ Entscheidend ist dabei, welches der beiden Systeme das niedrigere Oxidationspotential hat und dadurch selektiv oxidiert werden kann.

CHIBA und Mitarbeiter untersuchten die radikalinduzierte Cycloaddition zwischen 9-Methylantracen **41** und *trans*-Anethol **42**. [330] Beide Verbindungen haben praktisch das gleiche Oxidationspotential ($|\Delta E_p^{\text{ox}}| =$

¹⁹Es findet in der vorliegenden Arbeit die IUPAC-Empfehlung Verwendung, nach der bei Cycloadditionen in runden Klammern die Anzahl derjenigen Atome der beteiligten Moleküle angegeben wird, zwischen welchen die Cycloaddition abläuft, während in eckigen Klammern die Anzahl der an der Cycloaddition beteiligten Elektronen der einzelnen Moleküle definiert wird. [331] Häufig findet man auch für die radikalinduzierte formalen Diels-Alder-Reaktionen des Typs [3+2] und [4+1] die an die klassische Diels-Alder-Reaktion angelehnte Schreibweise [4+2]. Das kann aber nur als formale Beschreibung aufgefasst werden, da in diesen System nach der Oxidation nur noch fünf Elektronen zur Verfügung stehen.

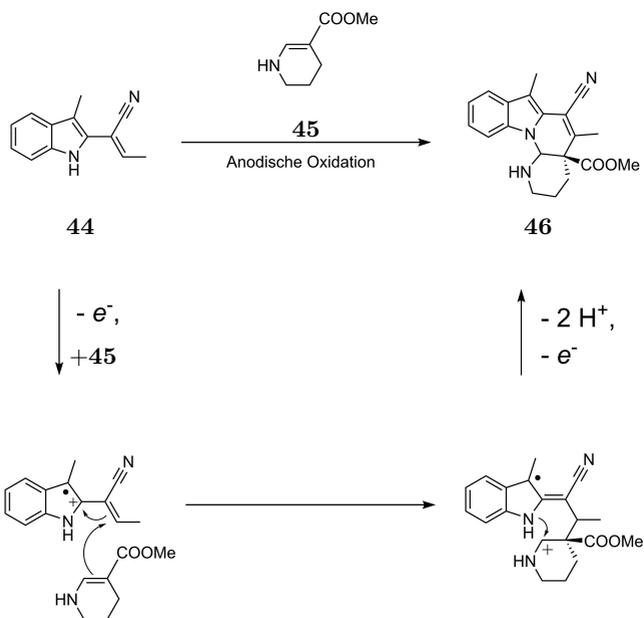
0.03 V).[330] Durch Immobilisierungsexperimente konnten sie gezielt nur eines der beiden Edukte oxidieren. Die (4+2)-Cycloaddition fand in beiden Fällen statt. Ob hier allerdings sowohl eine [4+1]- als auch eine [3+2]-Cycloaddition durchgeführt wurde, lässt sich so nicht beantworten. Bei der ähnlichen Potentiallage kommt es zur Einstellung eines Gleichgewichts zwischen **41** und **42**^{•+} einerseits sowie **41**^{•+} und **42** andererseits. Die Reaktion könnte also durch einen homogenen Elektronentransfer in Lösung in beiden Fällen nach dem gleichen Mechanismus ablaufen. Die Autoren gehen auf ein ein solches Gleichgewicht nicht ein, sodass diese Frage an dieser Stelle nicht beantwortet werden kann.



Schema 3.11: Cycloaddition zwischen 9-Methylantracen **41** und *trans*-Anethol **42**.

Daneben wurde bei einem komplexen Indolderivat ein [4+2]-Cycloadditionsmechanismus diskutiert.[332] Doch auch in diesem Beispiel verläuft der Mechanismus stufenweise und nicht als klassische pericyclische Reaktion (Schema 3.12).

Wie auch bei anderen Elektrosynthesen, ermöglicht die radikalinduzierte (4+2)-Cycloaddition die Herstellung der entsprechenden Produkte auf sehr milde Weise. Das bedeutet jedoch nicht, dass diese nicht auch eventuell unter deutlich drastischeren Bedingungen über eine klassische pericyclische [4+2]-Cycloaddition darstellbar wären.[320, 333, 334]



Schema 3.12: Radikalinduzierte [4+2]-Cycloaddition an einem Derivat des Indols.[332]

Kapitel 4

Elektrochemische Redoxreaktionen von Acenen und Vergleichsverbindungen

4.1 Pentacene und Indenofluoren

4.1.1 6,13-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)pentacen

6,13-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)pentacen **7** wurde in dieser Arbeit sowohl in THF- als auch CH₂Cl₂-basierten Elektrolyten untersucht. Die Cyclovoltammogramme der Verbindung in Abbildung 4.1 zeigen alle in den elektrochemischen Fenstern der Elektrolyten zugänglichen Peaksignale²⁰.

Die Cyclovoltammogramme sind in zwei getrennten Cyclen von einem Startpotential in der Nähe des Ruhepotentials²¹ (-0.21 V ²² in 0.1 M TBAHFP/CH₂Cl₂; -0.25 V in 0.2 M TBAHFP/THF) ausgehend zu den negativen und positiven Umkehrpotentialen hin aufgenommen worden. Die Pfeile geben die Richtung der Hinscans der einzelnen Cyclen an. In CH₂Cl₂ zeigen sich bei positiven Potentialwerten die Peakpaare zweier Oxidationsprozesse OI₇ und

²⁰In THF ist zwar ein Potentialbereich bis rund -3.5 V zugänglich, doch bei diesen stark negativen Potentialwerten treten keine weiteren Signale auf.

²¹Das Ruhepotential ist das Potential, welches eine Elektrode in Lösung einnimmt, wenn der Potentiostat keine Spannung anlegt.

²²Soweit nicht anders angegeben, sind die Potentialwerte in der vorliegenden Arbeit gegen Fc/Fc⁺ referenziert.

OII₇. Prozess OI₇ ist bereits literaturbekannt[39, 96], Prozess OII₇ wurde bisher nicht beschrieben. Der Hinpeak von OII₇ ist intensiver als das entsprechende Signal von OI₇. Im Gegensatz dazu ist der Rückpeak von OI₇ deutlich stärker ausgeprägt, als der Rückpeak von OII₇.

Im gleichen Lösemittel zeigt Abbildung 4.1 bei negativen Potentialwerten neben den Peakpaaren der Reduktionsprozessen RI₇ und RII₇ auch das Signal eines weiteren Prozesses RIIa₇ im Rückscan.

In THF zeigt sich bei positiven Potentialwerten nur das Peakpaar von OI₇. Der zweite Oxidationsprozess kann, abgeleitet aus den Potentialdifferenzen der Prozesse OI₇ und OII₇ in 0.1 M TBAHFP/CH₂Cl₂, rund 0.5 V höher als Prozess OI₇ erwartet werden. Dieser Bereich liegt allerdings selbst in supertrockenem THF (s. Kapitel 8) weit außerhalb des zugänglichen elektrochemischen Fensters, da die Zersetzung des Elektrolyten nur Messungen bis ca. 0.8 V zulässt. Bei negativen Potentialwerten zeigen sich die Peakpaare RI₇ und RII₇. Signal RIIa₇ fehlt jedoch.

Für eine detaillierte Analyse dieser Prozesse sind artefaktfreie Messungen, insbesondere ohne *IR*-Drop (s. Abschnitt 3.3.1), unbedingt erforderlich. In dem weitverbreiteten Elektrolyten 0.1 M TBAHFP/CH₂Cl₂ gelang es, Messreihen zu erhalten, deren Peakpotentialdifferenz praktisch nicht von der Konzentration abhing. Die Messungen wiesen keinen signifikanten *IR*-Drop auf. Im Gegensatz dazu konnte dies in 0.1 M TBAHFP/THF nicht erreicht werden. Erst durch eine Verdopplung der Leitsalzkonzentration konnte der Widerstand so stark gesenkt werden, dass der *IR*-Drop praktisch keinen Einfluss mehr hatte. Allerdings erschwerte das die Vergleichbarkeit der Ergebnisse in den beiden Lösemitteln. Aus diesem Grund wurde die Verbindung auch in einem dritten Elektrolyten, 0.2 TBAHFP/CH₂Cl₂ untersucht, um die logische Lücke zwischen beiden Elektrolyten zu schließen.

Oxidation

Erste Oxidationsstufe Für die quantitative Auswertung der Daten für den Oxidationsprozess OI₇ wurde dieser in CH₂Cl₂ zunächst durch entsprechende Wahl des Potentialbereichs (0.1 V bis 0.6 V) unabhängig von der zweiten Oxidationsstufe untersucht. In THF wurden die Untersuchun-

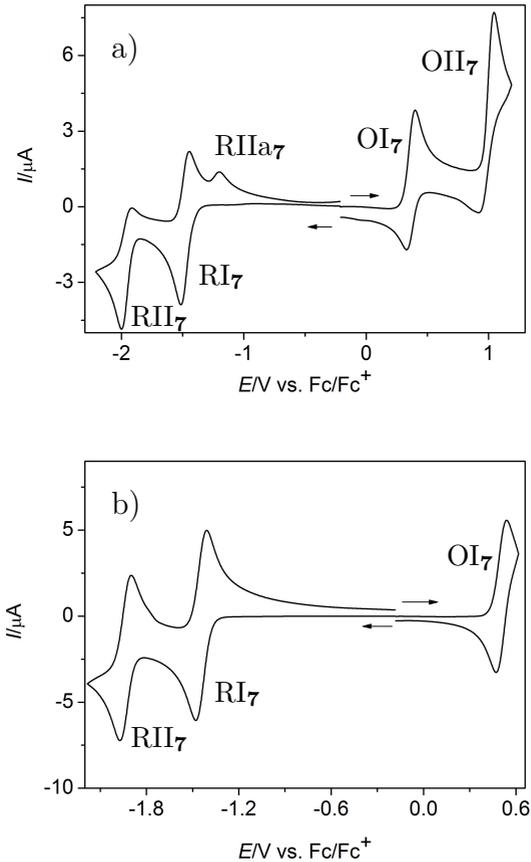


Abbildung 4.1: Cyclovoltammogramme von **7** bei $v = 0.2 \text{ V s}^{-1}$ in a) $0.1 \text{ M TBAHFP/CH}_2\text{Cl}_2$ ($c = 0.17 \text{ mM}$) und in b) 0.2 M TBAHFP/THF ($c = 0.20 \text{ mM}$); Pfeile zeigen die Richtung der Hincans der einzelnen Cyclovoltammogramme an.

gen im Potentialbereich von 0.35 V bis 0.65 V durchgeführt. Dafür wurden über 20 unabhängige Messreihen mit Vorschubgeschwindigkeiten von 0.02 bis 50 V s^{-1} ausgewertet. Jede Messreihe umfasste mindestens vier Konzentrationen im Bereich von 0.034 bis 0.50 mmol.

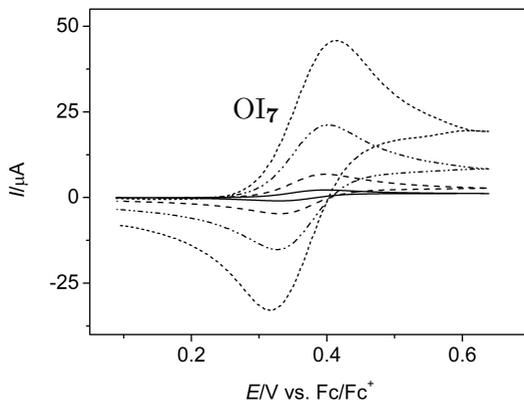


Abbildung 4.2: Cyclovoltammogramme des **7** im Potentialbereich der ersten Oxidation in 0.1 M TBAHFP/ CH_2Cl_2 ($c = 0.31 \text{ mmol}$, $v = 0.02, 0.2, 2$ und 10 V s^{-1}).

Abbildung 4.2 zeigt das Peakpaar des Prozesses OI_7 bei *einer* solchen Konzentration aber verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten. Die Peaks sind bei allen Messungen klar zu erkennen und erlauben eine detaillierte Analyse (Tabelle 4.1). Bei der Auswertung wurden dabei nur Messungen beachtet, bei denen die Vorschubgeschwindigkeit $v \geq 0.050 \text{ V s}^{-1}$ ist. Bei langsameren Vorschubgeschwindigkeiten unterliegen die Messungen dem merklichen Einfluss der Konvektion und des Kanteneffekts. Eine Auswertungen mit den Gleichungen aus Abschnitt 3.3.1 ist dann nicht mehr möglich.

Bei geringen Vorschubgeschwindigkeiten liegen die gemittelten Peakpotentialdifferenzen für Messungen in allen drei Elektrolyten nur knapp über 0.058 V. Nach Gleichung 3.3 wird daraus auf einen elektrochemisch reversiblen *E*inelektronentransfer geschlossen. Das Peakpaar wird somit auf das

Tabelle 4.1: Cyclovoltammetrische Charakterisierung des Elektronentransfers $7/7^{\bullet+}$.

Lösemittel CTBAHFP [M]	0.1	CH ₂ Cl ₂ 0.2	THF 0.2
$E^0(\text{OI}_7)$ [V] ^[a]	0.367 ± 0.003	0.371 ± 0.001	0.522 ± 0.002
$\Delta E_p(\text{OI}_7)$ [V], rev. ^[b]	0.068 ± 0.003	0.065 ± 0.002	0.069 ± 0.007
$\Delta E_p(\text{OI}_7)$ [V], (20 V s ⁻¹)	0.099 ± 0.012	0.095 ± 0.011	0.118 ± 0.013
$I_p^{\text{red}}(\text{OI}_7)/I_p^{\text{ox}}(\text{OI}_7)$ ^[c]	0.98 ± 0.04	0.97 ± 0.03	1.00 ± 0.04
$I_p^{\text{ox}}(\text{OI}_7)/(c \cdot \sqrt{v})$	1.49 ± 0.04	1.40 ± 0.06	1.25 ± 0.11
$\left[\frac{\text{mA}\sqrt{\text{s}}}{\text{M}\cdot\sqrt{\text{mV}}} \right]$ ^[d]			
$DCV \cdot 10^6$ [cm ² s ⁻¹] ^[d]	7.8 ± 0.4	7.0 ± 0.4	5.3 ± 0.02
$k_s(\text{OI}_7)$ [cm ² s ⁻¹] ^[e]	0.06 ± 0.02	0.06 ± 0.01	0.040 ± 0.005

[a] nach Gleichung 3.4 [b] für geringe Vorschubgeschwindigkeiten: $0.05 \leq v \leq 1.0 \text{ V s}^{-1}$. Die Bestimmung erfolgte durch Mittelwertbildung aller Konzentrationen aller Messreihen. [c] nach Gleichung 3.5; $0.05 \leq v \leq 5.0 \text{ V s}^{-1}$ [d] nach Gleichung 3.6; $0.05 \leq v \leq 1.0 \text{ V s}^{-1}$ [e] $v \geq 5.0 \text{ V s}^{-1}$.

Redoxpaar $7/7^{\bullet+}$ zurückgeführt. Bei $v = 20 \text{ V s}^{-1}$ sind die Peakaufspaltungen dagegen deutlich erhöht. Diese Erhöhung von ΔE_p ist dabei von der Vorschubgeschwindigkeit abhängig, jedoch nur wenig von der Konzentration (Tabelle 4.2). Es handelt sich somit nicht um das Artefakt des in Abschnitt 3.3.1 diskutierten *IR*-Drops. Die Zunahme der Peakpotentialdifferenz tritt aufgrund des Übergangs von einem elektrochemisch reversiblen Elektronentransfer bei langsamen Vorschubgeschwindigkeiten hin zu einem quasireversiblen Elektronentransfer bei größeren v auf.

Der Übergang wird in Abbildung 4.3 deutlich. In der Graphik ist der Zusammenhang zwischen den Mittelwerten der Peakpotentialdifferenzen und den Vorschubgeschwindigkeiten dargestellt.²³ Für eine gute Vergleichbarkeit, enthält sie die Werte für die Elektrolyten mit einer Leitsalzkonzentration von 0.2 M TBAHFP. Bei ca. 1.0 V s^{-1} beginnt der Elektronentransfer elektrochemisch quasireversibel zu werden.

In Übereinstimmung mit den Resultaten in Tabelle 4.1 zeigt sich für beide Elektrolyten bis zu Vorschubgeschwindigkeiten von 1000 mV s^{-1} ($-1.5 = \log(1/\sqrt{1000})$), dass die Peakpotentialdifferenzen nahe 0.058 V liegen. Darüber kommt es zum Übergang zu einem quasireversiblen Elektronentrans-

²³Die Abbildung fußt in dieser Form auf einem Vorschlag von NICHOLSON.[269]

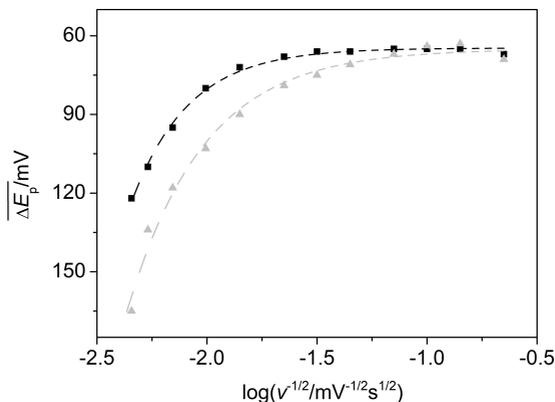


Abbildung 4.3: Abhängigkeit von $\overline{\Delta E_p}(\text{OI}_7)$ von v . Die Ergebnisse aus 0.2 M TBAHFP/CH₂Cl₂ sind durch schwarze Quadrate dargestellt. Die grauen Dreiecke beruhen auf Messungen in 0.2 M TBAHFP/THF. Die gestrichelten Verlaufslinien dienen der Veranschaulichung und beruhen nicht auf physikalischen Grundlagen. Zur Bildung der Mittelwerte wurden für 0.2 M TBAHFP/CH₂Cl₂ Messungen bei 15 Konzentrationen ($0.037 \leq c \leq 0.19 \text{ mM}$) aus drei unabhängigen Messreihen herangezogen. In 0.2 M TBAHFP/THF wurden Messungen bei 33 Konzentrationen ($0.052 \leq c \leq 0.50 \text{ mM}$) aus sieben Messreihen herangezogen.

Tabelle 4.2: Peakpotentialdifferenzen $\Delta E_p(\text{OI}_7)$ einer exemplarischen Messreihe von **7** in 0.1 M TBAHFP/ CH_2Cl_2 .

v [V s^{-1}]	c_7 [mM]			
	0.040	0.080	0.120	0.198
0.02	0.066	0.067	0.068	0.068
0.05	0.065	0.065	0.067	0.067
0.1	0.065	0.065	0.065	0.068
0.2	0.065	0.066	0.067	0.068
0.5	0.065	0.067	0.068	0.069
1.0	0.067	0.067	0.071	0.072
2.0	0.067	0.068	0.071	0.077
5.0	0.074	0.075	0.082	0.087
10	0.078	0.084	0.089	0.092
20	0.085	0.089	0.091	0.098
51	0.118	0.118	0.125	0.130

fer. Bei diesen Vorschubgeschwindigkeiten beginnt die Kinetik des Elektronentransfers die Elektrodenreaktion zu beeinflussen und die Peakpotentialdifferenz nimmt zu. Wird das Verhalten in CH_2Cl_2 und THF verglichen, so kommt es in THF schon bei kleineren v zu einer signifikanten Zunahme von ΔE_p . Zudem ist die Zunahme mit größer werdenden Vorschubgeschwindigkeiten ausgeprägter als in CH_2Cl_2 . In den CH_2Cl_2 -basierten Elektrolyten beträgt ΔE_p bei 20 V s^{-1} rund 0.10 V (Tabelle 4.1). In 0.2 M TBAHFP/THF liegt die Peakpotentialdifferenz unter diesen Bedingungen jedoch um knapp 0.02 V höher. In THF ist der Elektronentransfer somit etwas langsamer als in CH_2Cl_2 . Die Peakpotentialdifferenz für die beiden CH_2Cl_2 -Elektrolyten sind wiederum auch bei hohen v praktisch identisch. Der Konzentrationsunterschied des Leitsalzes hat keine signifikante Auswirkung.

Da es sich bei Prozess OI_7 bei niedrigen Vorschubgeschwindigkeiten um einen elektrochemisch reversiblen Elektronentransfer handelt, lässt sich das Formalpotential des Prozesses über Gleichung 3.4 bestimmen. Auch hier unterscheiden sich die Werte für die CH_2Cl_2 -basierten Elektrolyten kaum (Tabelle 4.1). Das Formalpotential in THF liegt jedoch nach einer Referenzierung gegen Fc/Fc^+ um rund 0.16 V höher als in den anderen beiden Elek-

trolyten. Auch dieser Wert ist praktisch unabhängig von der Leitsalzkonzentration. In 0.1 M TBAHFP/THF wurde ein Wert von 0.517 V gemessen. In einer "extrathermodynamischen Annahme" wird davon ausgegangen, dass das Potential des Redoxpaares Fc/Fc^+ lösemittelunabhängig ist[266] und die Formalpotentiale nach der Referenzierung vergleichbar sein sollten. Der Shift des Formalpotentials muss deshalb durch eine Wechselwirkung von **7** und/oder $\mathbf{7}^{\bullet+}$ mit einem der beiden Lösemittel hervorgerufen werden.

Ein Schlüsselfaktor für die Stabilisierung von Pentacenkationen ist die Polarisierbarkeit der chemischen Umgebung.[92] Allerdings führt ein Vergleich der Polarisierbarkeit α von CH_2Cl_2 ($\alpha = 6.52 \text{ \AA}^3$) und THF ($\alpha = 7.97 \text{ \AA}^3$) zu dem Schluss, dass THF die Radikationen besser stabilisieren sollte.[335] Damit würde in THF ein niedrigeres Formalpotential als in CH_2Cl_2 erwartet werden. Die Differenz der Dielektrizitätskonstante der beiden Lösemittel ($\epsilon_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 9.1$; $\epsilon_{\text{THF}} = 7.6$)[336] ist gering und erklärt deshalb ebenfalls nicht die unterschiedlichen Formalpotentiale. Die Donorzahlen ($\text{DN}_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 0$; $\text{DN}_{\text{THF}} = 10$)[336] sprechen wiederum sogar für eine höher Stabilisierung von $\mathbf{7}^{\bullet+}$ in THF und demzufolge für ein niedrigeres Formalpotential als in CH_2Cl_2 . Allein diese physikalischen Eigenschaften der Lösemittel können die Tatsache, dass das Formalpotential in THF deutlich höher ist, nicht erklären. Die Stabilisierung muss somit durch einen spezifischen Lösemittelfeffekt auf **7** und/oder $\mathbf{7}^{\bullet+}$ in CH_2Cl_2 oder THF hervorgerufen werden, der allerdings in dieser Arbeit nicht geklärt werden konnte.

Das Peakstromverhältnis $I_{\text{p}}^{\text{red}}(\text{OI}_7)/I_{\text{p}}^{\text{ox}}(\text{OI}_7)$ (Tabelle 4.1; Zeile 4) beträgt praktisch 1. Die Oxidation ist damit chemisch reversibel und *in der Zeitskala der cyclovoltammetrischen Experimente* lässt sich keine Folgereaktion ausmachen.

Der normierte Strom ist für kleine Vorschubgeschwindigkeiten in allen Elektrolyten konstant (Tabelle 4.1). Dementsprechend steigt in Abbildung 4.4 der konzentrationsnormierte Oxidationspeakstrom $I_{\text{p}}^{\text{ox}}(\text{OI})c^{-1}$ bis zu einer Vorschubgeschwindigkeit von 1.0 V s^{-1} in Übereinstimmung mit der Randles-Ševčík-Gleichung 3.6 proportional zu \sqrt{v} . Die Steigung ist in THF geringer als in CH_2Cl_2 , was auf einen kleineren Diffusionskoeffizienten hinweist. Bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten nimmt der Strom nicht mehr mit \sqrt{v} zu

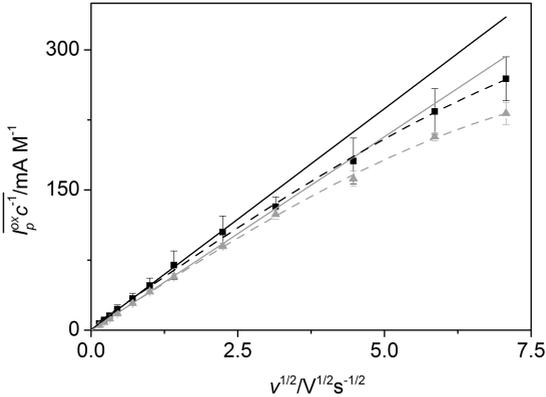


Abbildung 4.4: Abhängigkeit des konzentrationsnormierten Oxidationspeakstroms $I_p^{\text{ox}}(\text{OI}_7)c^{-1}$ von \sqrt{v} (Mittelwerte und Standardabweichungen). Ergebnisse aus 0.2 M TBAHFP/ CH_2Cl_2 sind durch schwarze Quadrate dargestellt. Die grauen Dreiecke beruhen auf Messungen in 0.2 M TBAHFP/THF. Die durchgezogenen Linien zeigen die lineare Abhängigkeit von \sqrt{v} bei niedrigen Vorschubgeschwindigkeiten und ihre Extrapolation. Die gestrichelten Kurvenverlaufslinien dienen der Veranschaulichung und beruhen nicht auf physikalischen Grundlagen. Zur Bildung der Mittelwerte wurden für 0.2 M TBAHFP/ CH_2Cl_2 Messungen bei 15 Konzentrationen ($0.037 \leq c \leq 0.19$ mM) aus drei unabhängigen Messreihen herangezogen. In 0.2 M TBAHFP/THF wurden Messungen bei 12 Konzentrationen ($0.011 \leq c \leq 0.50$ mM) aus drei unabhängigen Messreihen verwendet.

und die Werte weichen von der extrapolierten Geraden nach Gleichung 3.6 nach unten ab. Ursächlich ist dabei der Übergang zu einem quasireversiblen Elektronentransfer, wie er schon bei der Interpretation der Peakpotentialdifferenz diskutiert wurde.

Zusammenfassend wird das Peakpaar des Prozesses I auf die Oxidation von 6,13-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)pentacen zu $7^{\bullet+}$ und die entsprechende Rückreaktion zurückgeführt. In der Zeitskala der CV-Experimente ist die Reaktion chemisch reversibel. Bis zu einer Vorschubgeschwindigkeit von 1.0 V s^{-1} liegt dabei elektrochemische Reversibilität vor. Bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten zeigt sich elektrochemische Quasireversibilität.

Da bei einem chemisch und elektrochemisch reversiblen Einelektronentransfer die Randles-Ševčík-Gleichung gilt, kann bei langsamen v aus den Oxidationspeakströmen der Diffusionskoeffizient berechnet werden. Die aus I_p^{ox} errechneten Diffusionskoeffizienten finden sich in Tabelle 4.1. Der Diffusionskoeffizient ist in THF deutlich kleiner als in den CH_2Cl_2 -Elektrolyten. Zusätzlich lässt sich beim Vergleich der beiden CH_2Cl_2 -Elektrolyten auch ein geringer Effekt der Leitsalzkonzentration ausmachen. Beide Resultate lassen sich durch die Stokes-Einstein-Beziehung 4.1 erklären.[337]

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad (4.1)$$

Sowohl beim Wechsel von CH_2Cl_2 ($\eta = 0.413 \text{ mPa}$ bei 25°C)[338] zu THF ($\eta = 0.456 \text{ mPa}$ bei 25°C)[338] als auch bei Erhöhung der Leitsalzkonzentration steigt die dynamische Viskosität η . Damit sinkt der Diffusionskoeffizient.

Neben den elektrochemischen Methoden ermöglicht auch die NMR-Spektroskopie die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten mittels Puls-Gradient-Spin-Echo-Experimenten (PGSE). Die NMR-Technik bietet hier noch einen zusätzlichen Vorteil. Im Gegensatz zu den elektrochemischen Experimenten kann der Diffusionskoeffizient auch im reinen Lösemittel ohne entsprechende Leitsalzzugabe bestimmt werden. In CH_2Cl_2 ist D_{NMR} bei Verzicht auf die Leitsalzzugabe am höchsten. Mit steigender Leitsalzkonzentration sinkt der Diffusionskoeffizient. Bei einer Leitsalzkonzentration von 0.2 M ist der

Tabelle 4.3: Aus PGSE-NMR-Messungen bestimmte Diffusionskoeffizienten bei unterschiedlichen Leitsalzkonzentrationen.

Lösemittel c_{TBAHFP} [M]	CH ₂ Cl ₂			THF
	0.0	0.1	0.2	0.2
$D_{\text{NMR}} \cdot 10^6$ [cm ² s ⁻¹] ^[d]	8.2	7.7	7.0	5.6

Für die Auswertung wurden die Signale der aromatischen Protonen herangezogen. In den Messungen in Elektrolyten konnten die Signale des Acens klar separiert werden. Der Diffusionskoeffizient von **7** unterscheidet sich um Größenordnungen von dem des Leitsalzes. Außerdem enthält TBAHFP keine aromatischen Protonen und ergibt dementsprechend keine Signale im aromatischen Verschiebungsbereich. So war es möglich, ausschließlich die Signale von **7** auszuwerten.

Diffusionskoeffizient in CH₂Cl₂ größer als in THF.

Die Werte stimmen sehr gut mit den Resultaten der elektrochemischen Messungen überein. Das ist zunächst verwunderlich, da sich die Diffusionsbedingungen in beiden Experimenten wesentlich unterscheiden. Im elektrochemischen Fall verläuft die Diffusion entlang eines Konzentrationsgradienten vor der Elektrode. Im Gegensatz dazu wird im NMR-Experiment die "Selbstdiffusion" in einer homogenen Lösung beobachtet. Doch bei stark verdünnten Lösungen, wie sie auch hier vorliegen, nähern sich die Diffusionsmechanismen einander an[339] und die gute Übereinstimmung der Werte ist plausibel.

Mit den Diffusionskoeffizienten, die aus den Peakströmen bei *langsamen* Vorschubgeschwindigkeiten bestimmt worden sind, können aus den Peakpotentialdifferenzen ΔE_p im quasireversiblen Bereich bei *hohen* Vorschubgeschwindigkeiten die Geschwindigkeitskonstanten des heterogenen Elektronentransfers k_s bestimmt werden (s. Abschnitt 3.3.1). Die bisherige Diskussion zeigte in THF höhere Werte für ΔE_p als in CH₂Cl₂. Der Elektronentransfer ist in THF somit langsamer. Das spiegelt sich auch in den Geschwindigkeitskonstanten (Tabelle 4.1) wieder. Zur Erklärung heterogener und homogener Elektronentransfers entwickelte MARCUS eine umfassende Theorie. Danach ist die heterogene Geschwindigkeitskonstante eines adiabatischen Elektronentransfers hauptsächlich durch die Lösemittelreorganisation kontrolliert. k_s ist dabei inversproportional zur longitudinalen Relaxationszeit τ_L des Lösemittels.[340]

$$k_s \sim \tau_L^{-1} \quad (4.2)$$

Die Literaturwerte für τ_L unterscheiden sich jedoch stark.[341, 342] Eine direkte Auswertung der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten mit Rücksicht auf die MARCUS-Theorie ist so nicht möglich. Allerdings wird eine Proportionalität zwischen τ_L und der Lösemittelviskosität vorgeschlagen.[340, 341] Das deckt sich mit den hier diskutierten Ergebnissen. k_s wird mit steigender Viskosität des Lösemittels kleiner.

ESR-Spektroelektrochemie Der Oxidationsprozess OI₇ wurde durch die Auswertung von ΔE_p auf die Einelektronenoxidation von **7** zu **7^{•+}** zurückgeführt. Allerdings werden aus der Cyclovoltammetrie nur thermodynamische und kinetische Parameter erhalten. Ein Strukturnachweis für **7^{•+}** ist dagegen nicht zu bekommen.

Ein spektroskopischer Beleg für **7^{•+}** ist zwar im Kontext von Experimenten mit der Gasphasenphotoelektronenspektroskopie publiziert worden.[343] Bei den elektrochemischen Experimenten liegen allerdings andere Bedingungen vor. In der Cyclovoltammetrie wird das Radikalkation an einer Elektrode in einem organischen Lösemittel unter Anwesenheit von Leitsalzgegenionen erzeugt.

Die cyclovoltammetrischen Untersuchungen zeigen, dass in der Zeitskala der Experimente chemische Reversibilität vorliegt. Die damit einhergehende relativ lange Lebensdauer der Teilchen könnte den Weg für einen Nachweis von **7^{•+}** ermöglichen: Durch die Kombination der elektrochemischen mit ESR-spektroskopischen Methoden könnten die Radikalkationen *in situ* nachgewiesen werden.

Die Untersuchung wurde in einer Flachzelle mit einer Zweielektrodenanordnung in einem ESR-Spektrometer durchgeführt. Aus den cyclovoltammetrischen Experimenten ist zu entnehmen, dass vor der Oxidation von **7** zu **7^{•+}** keine Redoxprozesse stattfinden. Dadurch reicht die Untersuchung mit einer Zweielektrodenanordnung aus. Die Klemmenspannung wurde während des Experiments erhöht, bis es an der Oberfläche der Arbeitselektrode zur

Oxidation kam.

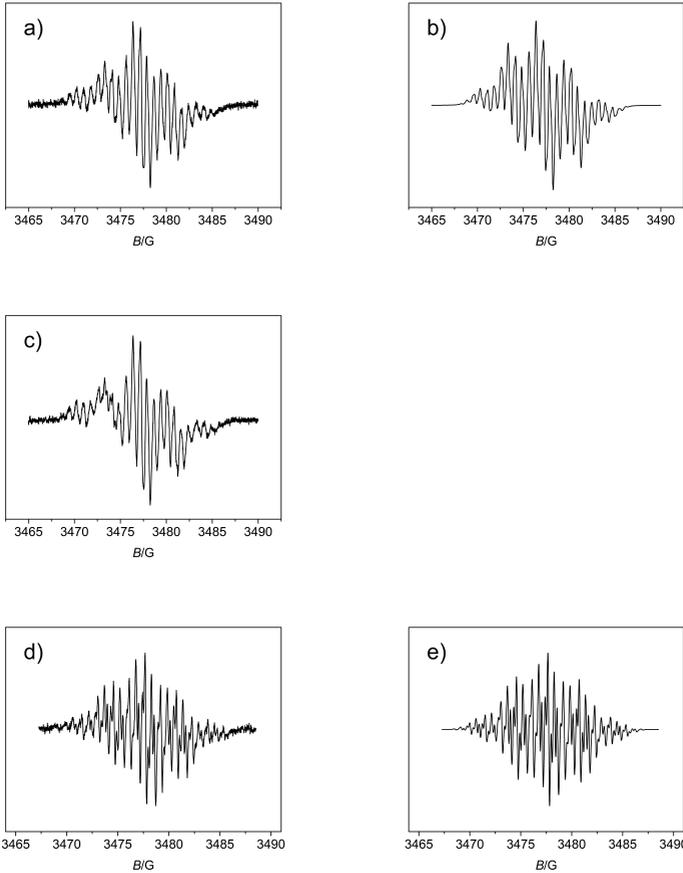


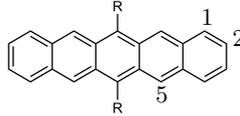
Abbildung 4.5: ESR-Spektren des TIPS-ethinyl-Pentacenradikalkations $7^{\bullet+}$; a) in 0.1 M TBAHFP/CH₂Cl₂ nach 6 min (0.95 mmol, 1.8 V); b) Simulation von a), Parameter siehe Tabelle 4.4; c) in 0.1 M TBAHFP/CH₂Cl₂ nach 9 min (0.95 mmol, 1.8 V); d) in 0.2 M TBAHFP/THF nach 75 min (1.3 mmol, 1.9 V); e) Simulation von d). Parameter siehe Tabelle 4.4.

Die spektroelektrochemischen Experimente wurden sowohl in 0.1 M TBAHFP/CH₂Cl₂ als auch 0.2 M TBAHFP/THF durchgeführt. Die Auswertung der experimentellen Spektren erfolgte durch Simulationen und anschließende Kurvenanpassung. Die angegebenen Kopplungskonstanten wurden den Simulationen, die die größte Übereinstimmung mit den Experimenten haben (Methode der kleinsten Fehlerquadrate), entnommen. Dabei handelt es sich nur um Kopplungen des ungepaarten Elektrons mit den aromatischen Protonen. Die Annahme einer Wechselwirkung mit den Spins der Siliciumatome erhöhte die Qualität der Simulation nicht signifikant. Konsequenterweise wurde deshalb in den hier gezeigten Simulationen auf die Benutzung dieser Kopplung verzichtet. Die durch Simulation bestimmten Werte für a_H stimmen mit computergestützten Rechnungen von BETTINGER praktisch überein²⁴. Die Kopplungskonstanten in beiden Lösemitteln unterscheiden sich nicht signifikant. Wie auch bei **6**^{•+} [345] und dem 6,13-Dimesitylpentacenradikalkation **47**^{•+} [346] handelt es sich dabei um eine große und zwei kleinere Kopplungskonstanten. In Übereinstimmung mit der Literatur wird die größte Kopplungskonstante Wechselwirkungen mit den Spins der innersten Protonen (H⁵, H⁷, H¹², H¹⁴) zugeordnet. Die kleinste Kopplungskonstante wird dementsprechend auf die äußeren Protonen (H², H³, H⁹, H¹⁰) zurückgeführt.

Der g -Faktor entspricht sowohl den Werten, die für das unsubstituierte Pentacenradikalkation **6**^{•+} in konzentrierter Schwefelsäure bestimmt worden sind [347], als auch denen des freien Elektrons. Dies zeigt ebenfalls den vernachlässigbaren Einfluss der Kopplung mit den schweren Siliciumkernen. Die Linienbreite befindet sich in der gleichen Größenordnung wie in den analogen Literaturbeispielen, wobei geringe Verbreiterungen aufgrund von Sauerstoffspuren nicht ausgeschlossen werden können.

Während in THF bei längeren Elektrolysezeiten zwar die Signalintensität zunimmt, sonst aber keine Veränderung im Spektrum zu beobachten ist, lassen sich in CH₂Cl₂ nach rund 10 min Signale einer zweiten paramagnetischen Spezies erkennen. Der zeitliche Ablauf legt nahe, dass es sich um ein Folgeprodukt handelt. Dessen Bildung ist dabei so langsam, dass sie in

²⁴Die Ergebnisse der Rechnungen finden sich in der aus diesem Kapitel hervorgegangenen Publikation.[344]

Tabelle 4.4: ESR-Parameter für **7**^{•+} sowie für Vergleichsverbindungen aus der Literatur.

	7 ^{•+}		6 ^{•+} [a]	47 ^{•+} [b]
	0.1 M TBAHFP/ CH ₂ Cl ₂	0.2 M TBAHFP/ THF		
a_{H^1}/G	0.85	0.89	0.98	1.0
a_{H^2}/G	0.61	0.61	0.76	0.5
a_{H^5}/G	3.04	3.08	3.55	3.5
a_{H^6}/G	-	-	5.08	-
g -Faktor	2.0026	2.0025	2.0061	-
Linienbreite/G	0.263	0.153	0.1	0.65

[a] Kopplungskonstanten in SO₂/BF₃[345], g -Faktor und Linienbreite in konzentrierter Schwefelsäure[347] [b] Durch Oxidation des 6,13 Dimesitylpentacens **47** mit AgSbF₆ in CH₂Cl₂. [346]

der Zeitskala der cyclovoltammetrischen Experimente nicht auftritt. Über längere Zeitskalen ist $\mathbf{7}^{\bullet+}$ jedoch bei Erzeugung in CH_2Cl_2 nicht stabil. Die Details der Folgereaktion werden in Kapitel 5 besprochen.

Dass die Signale eines Folgeprodukts in THF nicht beobachtbar sind, kann zum einen an einem stabilisierenden Effekt des Lösemittels auf $\mathbf{7}$ liegen. Ein weiterer Grund ist der Tatsache geschuldet, dass die Oxidation von $\mathbf{7}$ in einem Potentialbereich abläuft, in der es auch zu einer merklichen Zersetzung des Lösemittels THF kommt. Eventuell reagiert $\mathbf{7}^{\bullet+}$ mit den Produkten der Lösemittelzersetzung zur einem diamagnetischen Produkt, das in der ESR-Spektroskopie nicht nachgewiesen werden kann.

Zweite Oxidationsstufe Im elektrochemischen Fenster von CH_2Cl_2 ist neben dem Oxidationsprozess OI_7 auch noch ein weiterer Prozess OII_7 zugänglich. Bei langsamen Vorschubgeschwindigkeiten weisen die Cyclovoltammogramme, wie schon in der Einleitung zu diesem Abschnitt diskutiert, auf eine nicht triviale Kombination chemischer und elektrochemischer Reaktionen in der Diffusionsschicht vor der Elektrode hin (Abbildung 4.6a)). Dagegen zeigen sich bei Vorschubgeschwindigkeiten von $v \geq 5.0 \text{ V s}^{-1}$ zwei aufeinanderfolgende chemisch reversible Peakpaare (Abbildung 4.6b)). Zur Interpretation der Elektrodenvorgänge wird deshalb zunächst der Fall bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten diskutiert. Diese Resultate werden dann genutzt, um die Cyclovoltammogramme, die bei langsamen Geschwindigkeiten aufgenommen wurden, zu interpretieren.

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse der Untersuchung des zweiten Oxidationsprozesses findet sich in Tabelle 4.5. Bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten beträgt das Peakstromverhältnis $I_p^{\text{ox}}(\text{OII}_7)/I_p^{\text{ox}}(\text{OI}_7)$ praktisch 1. Unter Annahme gleicher Diffusionskoeffizienten für 6,13-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)pentacen $\mathbf{7}$, für das entsprechenden Radikalkation $\mathbf{7}^{\bullet+}$ sowie für das Oxidationsprodukt von $\mathbf{7}^{\bullet+}$ wird hieraus geschlossen, dass bei beiden Oxidationsstufen die gleiche Anzahl an Elektronen übertragen wird. Prozess OI_7 ist aufgrund von elektrochemischen und spektroskopischen Daten auf einen Einelektronentransfer zurückgeführt worden. Damit wird im zweiten Oxidationsschritt ebenfalls *ein* Elektron übertragen. Folglich ist das Pro-

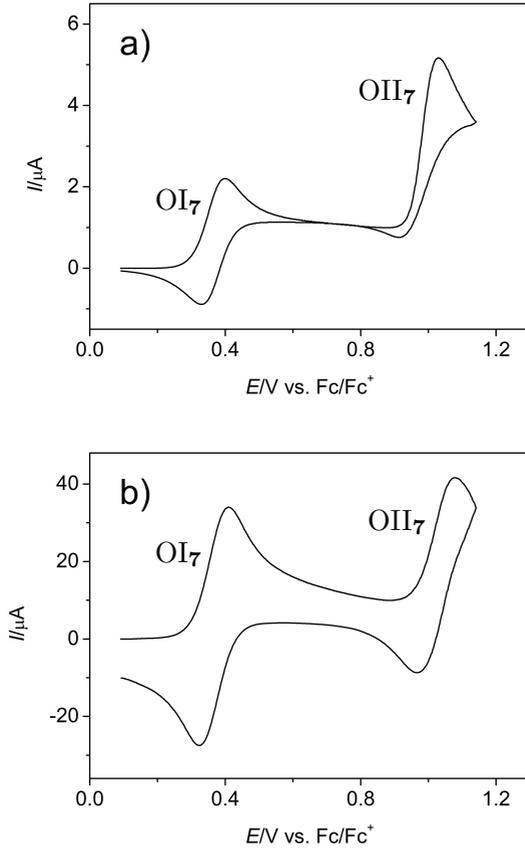


Abbildung 4.6: Cyclovoltammogramme der Prozesse OI_7 und OII_7 in 0.1 M TBAHFP/ CH_2Cl_2 . a) $v = 0.02 \text{ V s}^{-1}$; $c = 0.32 \text{ mM}$ b) $v = 5.0 \text{ V s}^{-1}$; $c = 0.32 \text{ mM}$

Tabelle 4.5: Cyclovoltammetrische Charakterisierung des Elektronentransfers $\mathbf{7}^{\bullet+}/\mathbf{7}^{2+}$.

Lösemittel $c_{\text{TBAHFP}} [\text{M}]$	0.1	CH_2Cl_2 0.2
$E^0(\text{OII}\mathbf{7}) [\text{V}]^{[\text{a}]}$	1.022 ± 0.004	1.022 ± 0.002
$\Delta E_{\text{p}}(\text{OII}\mathbf{7}) [\text{V}]$, quasirev. ^[b]	0.117 ± 0.017	0.088 ± 0.009
$k_{\text{s}}(\text{OII}\mathbf{7}) [\text{cm}^2\text{s}^{-1}]^{[\text{c}]}$	0.04 ± 0.02	0.05 ± 0.02
$I_{\text{p}}^{\text{ox}}(\text{OII}\mathbf{7})/I_{\text{p}}^{\text{ox}}(\text{OI}\mathbf{7})^{[\text{c,d}]}$	0.97 ± 0.06	1.05 ± 0.08

[a] nach Gleichung 3.4; $v \geq 5.0 \text{ V s}^{-1}$, [b] $v = 5.0 \text{ V s}^{-1}$, [c] $v \geq 5.0 \text{ V s}^{-1}$, [d] aus Messungen mit einem Potentialbereich von 0.089 V bis 1.14 V. $I_{\text{p}}^{\text{ox}}(\text{OII}\mathbf{7})$ wurde relativ zu einer Extrapolation des Abfalls von $I_{\text{p}}^{\text{ox}}(\text{OI}\mathbf{7})$ bestimmt.

dukt der zweiten Oxidation $\mathbf{7}^{2+}$. Die Peakpotentialdifferenz $\Delta E_{\text{p}}(\text{OII}\mathbf{7})$ liegt deutlich höher als man es für einen reversiblen Einelektronentransfer (Gleichung 3.3 mit $n = 1$) erwartet. Außerdem steigt $\Delta E_{\text{p}}(\text{OII}\mathbf{7})$ mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit. Wie schon bei Prozess $\text{OI}\mathbf{7}$ ist der Elektronentransfer bei den höheren Vorschubgeschwindigkeiten elektrochemisch quasireversibel. Damit kann aus den Peakpotentialdifferenzen, ebenfalls unter Verwendung von $D_{\mathbf{7}}$, k_{s} bestimmt werden. Auch wenn die Peakpotentialdifferenz bei diesen Vorschubgeschwindigkeiten schon erhöht ist, erlaubt sie doch die Bestimmung des Formalpotentials $E^0(\text{OII}\mathbf{7})$ als Mittelwert aus den Peakpotentialen für Oxidation und Rereduktion. Der zweite Elektronentransfer liegt damit energetisch höher als der erste. Das entspricht der klassischen Reihenfolge.[348] Es gibt allerdings Literaturbeispiele[100], bei denen es zu einer Inversion der Potentiallagen durch Strukturänderungen im Molekül während des Oxidationsprozesses kommt. Solche Effekte sind, wenn überhaupt vorhanden, bei $\mathbf{7}$ jedoch nur gering ausgeprägt.

Der Rückpeak von $\text{OII}\mathbf{7}$ wird mit Verringerung der Vorschubgeschwindigkeit kleiner, bis er bei 0.020 V s^{-1} nahezu vollständig verschwindet (Abbildung 4.6a)). Bei langsamen Vorschubgeschwindigkeiten ist der zweite Oxidationsschritt chemisch nicht mehr reversibel. Es schließt sich eine Folge-reaktion an. Mit Abnahme der Vorschubgeschwindigkeit steigt zudem das Peakstromverhältnis $I_{\text{p}}^{\text{ox}}(\text{OII}\mathbf{7})/I_{\text{p}}^{\text{ox}}(\text{OI}\mathbf{7})$ an und nähert sich bei kleinen Ge-

schwindigkeiten einem Wert von 2 an (Abbildung 4.7a)). Dies wird darauf zurückgeführt, dass sich ein Folgeprodukt **X** bei Potentialen in der Nähe von $E^0(\text{OII}_7)$ ebenfalls oxidieren lässt. Bei mittleren Vorschubgeschwindigkeiten kommt es nur zu einem Teilumsatz von 7^{2+} . Damit stehen für die dritte Oxidation auch weniger Moleküle zur Verfügung und es resultieren für $I_p^{\text{ox}}(\text{OII}_7)/I_p^{\text{ox}}(\text{OI}_7)$ Werte zwischen 1 und 2.

Die Elektrodenereaktion ist also eine Kombination aus chemischen und elektrochemischen Schritten. Zur Unterstützung mechanistischer Überlegungen können normierten Cyclovoltammogramme hilfreich sein. Abbildung 4.7b) enthält Cyclovoltammogramme, die in einer Lösung bei mehreren Vorschubgeschwindigkeiten aber bei einer einzigen Konzentration gemessen wurden. Für eine bessere Vergleichbarkeit der einzelnen Cyclovoltammogramme und damit einer leichteren Interpretation wurden die Peakströme durch \sqrt{v} dividiert.

Durch die Normierung sind die Oxidationsströme des ersten Peakpaares $I_p^{\text{ox}}(\text{OI}_7)$, das der Randles-Ševčík-Gleichung folgt, praktisch deckungsgleich. Bei diesen Vorschubgeschwindigkeiten ist der Elektronentransfer elektrochemisch reversibel. Das stimmt mit den Resultaten aus Abschnitt 4.1.1 überein. Wie im vorliegenden Abschnitt bereits dargelegt, wird das Verhältnis der Oxidationspeakströme der Peakpaare $I_p^{\text{ox}}(\text{OII}_7)/I_p^{\text{ox}}(\text{OI}_7)$ mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit kleiner und nähert sich 1 an. Gleichzeitig wird der Rückpeak des Peakpaares II größer. Beide Phänomene stehen im Einklang mit dem bereits diskutierten Übergang von einem chemisch irreversiblen zu einem chemisch reversiblen Prozess. Die Abbildung ermöglicht jedoch auch Beobachtungen, die über die bisherigen Aussagen hinausgehen. E_p^{ox} und sogar in stärkerem Maße E_p^{red} wandern bei langsamen v hin zu weniger positiven Potentialwerten. Bei geringen Vorschubgeschwindigkeiten reagiert während der Oxidation 7^{*+} bereits weitestgehend ab. Der Rückpeak von OII₇ bei langsamen Vorschubgeschwindigkeiten gehört somit zu dem entstandenen Folgeprodukt. Bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten ist Prozess OII₇ chemisch reversibel. Der Rückpeak ist dann auf die Reduktion von 7^{2+} zurückzuführen. Das Peakpaar von Prozess OII₇ ist somit eine Kombination aus den Peakpaaren zweier Redoxreaktionen. Der Anteil, den

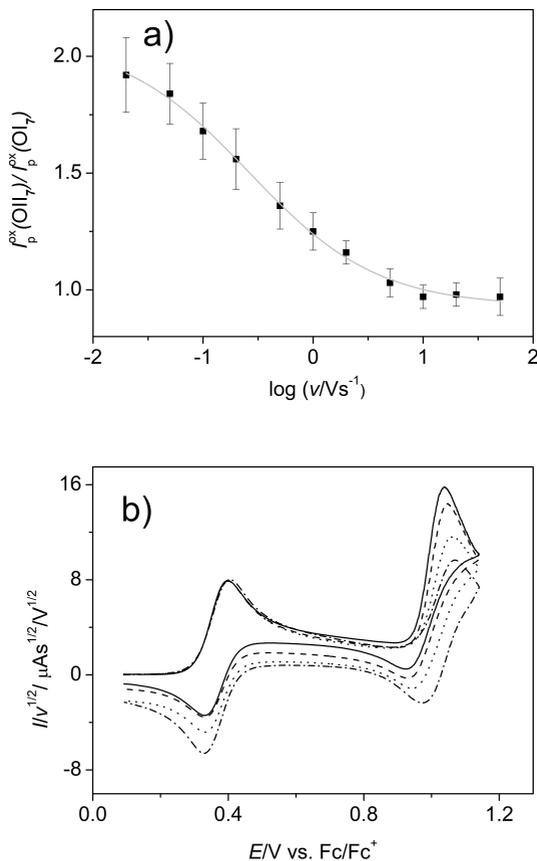
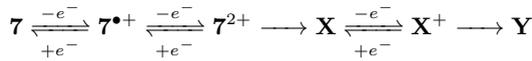


Abbildung 4.7: a) Abhängigkeit des Peakstromverhältnisses $I_p^{\text{ox}}(\text{OII}_7)/I_p^{\text{ox}}(\text{OI}_7)$ von der Vorschubgeschwindigkeit ($0.02 \text{ Vs}^{-1} \leq v \leq 50 \text{ Vs}^{-1}$). Mittelwerte und Standardabweichungen aus vier Messreihen mit insgesamt 24 Konzentrationen von **7** ($0.042 \text{ mM} \leq c \leq 0.44 \text{ mM}$), b) vorschubgeschwindigkeitsnormierte Cyclovoltammogramme $v = 0.05 \text{ Vs}^{-1}$ (—), 0.1 Vs^{-1} (---), 0.5 Vs^{-1} (···), 5.0 Vs^{-1} (- · - ·); $c = 0.16 \text{ mM}$.

beiden Peakpaare beisteuern, ist dabei abhängig von der Vorschubgeschwindigkeit.

Außerdem lässt die geschwindigkeitsabhängige Potentialverschiebung einen weiteren Schluss zu. Das Formalpotential des Redoxprozesses des Folgeprodukts ist etwas geringer als das Formalpotential des Peakpaares $\mathbf{7}^{\bullet+}/\mathbf{7}^{2+}$. Bei langsamen v handelt es sich um den Rückpeak des Folgeprodukts, bei schnelleren Vorschubgeschwindigkeiten um den Rückpeak des Redoxpaares $\mathbf{7}^{\bullet+}/\mathbf{7}^{2+}$ bei höheren Potentialwerten. Zudem schließt sich, aufgrund der Tatsache, dass der Rückpeak bei sehr geringen Geschwindigkeit kaum detektierbar ist, an die Bildung des primären bisher diskutierten Folgeprodukts, eine weitere chemische Folgereaktion an, welche zu einem in diesem Potentialbereich elektrochemisch inaktiven Sekundärprodukt führt.

Insgesamt ergibt sich somit für die oxidative Elektrodenreaktion ein EECCEC-Mechanismus²⁵. Dabei ist es allerdings mittels cyclovoltammetrischen Untersuchungen nicht möglich, Strukturinformationen über die Produkte zu erhalten. Die Methode liefert nur kinetische und thermodynamische Daten. Deshalb werden in Schema 4.1 die unbekanntenen Produkte nur mit **X** und **Y** dargestellt.



Schema 4.1: Gesamte oxidative Elektrodenreaktion des 6,13-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)pentacens **7** in 0.1 M TBAHFP/ CH_2Cl_2 .

Simulationen Auf Basis der numerischen Berechnung der Konzentrationsprofile vor der Elektrode sind Computerprogramme[349, 350] in der Lage, die resultierenden Cyclovoltammogramme zu einem vorgegebenen Reaktionsmechanismus zu simulieren.[351] Ein klassischer Anwendungsbereich solcher Rechnungen ist das Überprüfen eines postulierten Mechanismus. Durch Vergleich der berechneten Cyclovoltammogramme mit den experimentellen Daten ist es möglich, einen postulierten Mechanismus zu stützen oder zu widerlegen.[351] Um eine möglichst große Aussagekraft zu erreichen,

²⁵E = elektrochemischer Schritt; C = chemischer Schritt

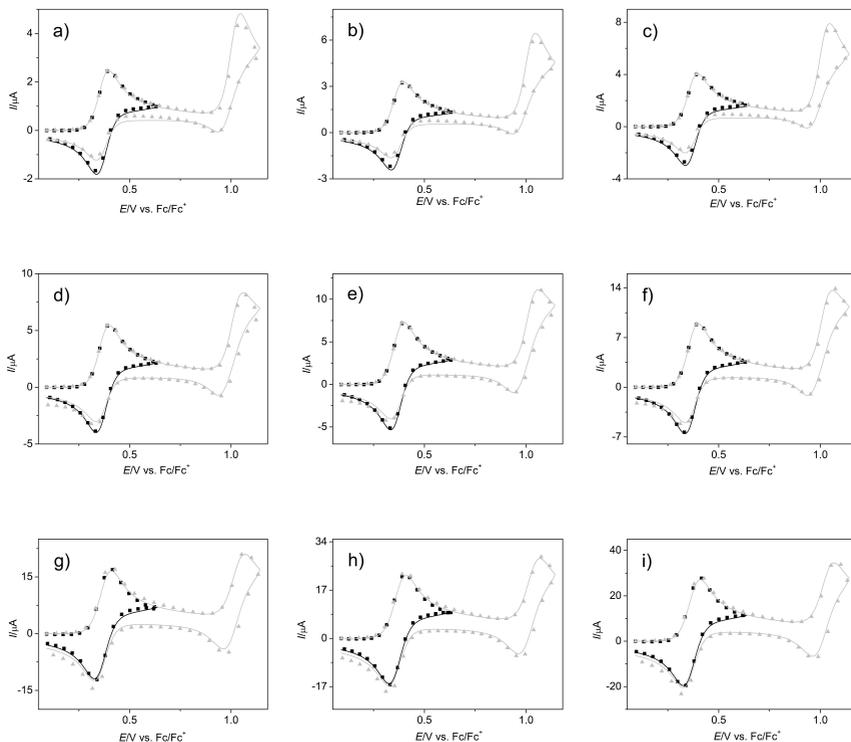


Abbildung 4.8: Simulation der ersten und zweiten Oxidation von **7**. Simulierte Cyclovoltammogramme sind als durchgezogene Linie dargestellt (schwarz: kleiner Potentialbereich; grau: großer Potentialbereich). Einzelne Datenpunkte aus den gemessenen sind als schwarze Quadrate (kleiner Potentialbereich) oder graue Dreiecke (großer Potentialbereich) dargestellt. Für die Simulationen wurden Messungen verschiedener Konzentrationen (a, d, g: 0.16 mmol; b, e, h: 0.22 mmol; c, f, i: 0.27 mmol) und verschiedener Vorschubgeschwindigkeiten (a, b, c: 0.1 V s^{-1} ; d, e, f: 0.5 V s^{-1} ; g, h, i: 5.0 V s^{-1}) herangezogen.

sollte ein solcher Vergleich für eine Serie an Cyclovoltammogrammen unterschiedlicher Konzentration und Vorschubgeschwindigkeiten durchgeführt werden.[351]

Abbildung 4.8 enthält sowohl berechnete als auch experimentelle Daten einer ausgewählten Messreihe in 0.1 M TBAHFP/CH₂Cl₂. Dabei wurden sowohl Cyclovoltammogramme im Potentialbereich des Oxidationsprozesses OI₇, als auch Cyclovoltammogramme, die einen Potentialbereich umfassen, bei dem die Peakpaare der Prozesse OI₇ und OII₇ auftreten, herangezogen. Die für die Rechnungen notwendigen Parameter wurden dabei weitestgehend aus den bisher durchgeführten Analysen entnommen (Tabellen 4.1 und 4.5). Lediglich $E^0(\text{OII}_7)$ musste um 5 mV auf 1.017 V verringert werden. Desweiteren wurde postuliert, dass die Kationen sowie die Dikationen von **7** praktisch den gleichen Diffusionskoeffizienten haben wie die Neutralverbindung. Für die unbekanntes Folgeprodukte wurde ebenfalls vom gleichen Diffusionskoeffizienten ausgegangen.

Zusätzlich zu den elektrochemisch bestimmten Parametern, war die Definition weiterer Konstanten für die Durchführung der Simulationen nötig (Tabelle 4.6). Die Werte der Gleichgewichtskonstanten K der chemischen Reaktionsschritte²⁶, sowie die dazugehörigen Geschwindigkeitskonstanten, wurden so optimiert, dass für einzelne Messungen durchaus geringe Abweichungen auftreten, dass es aber in Summe über alle Cyclovoltammogramme zu einer bestmöglichen Übereinstimmung mit den gemessenen Daten kommt. Für Prozess OI₇ zeigen Simulation und Messung eine gute Übereinstimmung, wenn von einem chemisch und elektrochemisch (quasi)reversiblen Elektronentransfer ausgegangen wird. Für Prozess OII₇ war die Simulation erfolgreich, wenn man von zwei Einelektronentransfers bei ähnlichem Potential ausging. Aufgrund des Potentials des Rückpeaks von OII₇, muss jedoch das Formalpotential des Elektronentransfers des Folgeprodukts etwas niedriger liegen, als das vorherige. Auch das stimmt mit der bisherigen Argumentation überein.

²⁶ In Schema 4.1 sind diese Reaktionen nicht als Gleichgewicht aufgeführt. Für die Simulationen mit dem Programm DigiSim muss allerdings jede chemische Reaktion als Gleichgewichtsreaktion formuliert werden. Man behilft sich hier durch eine Gleichgewichtsreaktion mit einer sehr großen Gleichgewichtskonstante.

Tabelle 4.6: Parameter für die Simulationen

Startpotential	0.091 V
Umkehrpotentiale	0.641 V
	1.141 V
Temperatur	290.2 K
Elektrodenfläche	0.063 cm ²
Diffusionskoeffizienten	7.8×10^{-6} cm ² s ⁻¹
$E_{\tau/\tau^{\bullet+}}^0$	0.367 V
$k_{s,\tau/\tau^{\bullet+}}$	0.06 cm s ⁻¹
$E_{\tau^{\bullet+}/\tau^{2+}}^0$	1.017 V
$k_{s,\tau^{\bullet+}/\tau^{2+}}$	0.04 cm s ⁻¹
$E_{\mathbf{X}/\mathbf{X}^{\bullet+}}^0$	0.966 V
$k_{\mathbf{X}/\mathbf{X}^{\bullet+}}$	0.04 cm s ⁻¹
$K_{\tau^{2+}/\mathbf{X}}^{[a]}$	10 ¹⁰
$k_{\tau^{2+}/\mathbf{X}}$	5.5 s ⁻¹
$K_{\mathbf{X}^+/Y}^{[a]}$	10 ¹⁰
$k_{\mathbf{X}^+/Y}$	0.35 s ⁻¹
Transferkoeffizient α	0.5

[a] fiktive Werte, siehe Fußnote 26.

Der Rückpeak von Prozess OI₇ zeigt eine plausible Abhängigkeit vom durchfahrenen Potentialbereich: Aufgrund der Folgereaktionen nach der Oxidation zu **7**²⁺ bei ca. 1 V stehen in der Diffusionsschicht weniger Moleküle für die Reduktion von **7**^{•+} zur Verfügung. Beim kleineren Potentialbereich werden diese Reaktionen ausgeblendet. Der Rückpeak ist intensiver.

Desweiteren ist der Rückpeak von II bei langsamen Geschwindigkeiten sehr klein und weist damit auf eine Folgereaktion hin, die sich an den letzten Elektronentransfer anschließt. Simulationen ohne diese Folgereaktion zeigten einen Rückpeak mit viel zu großer Intensität. Die Geschwindigkeiten der vorgelagerten Reaktionen sind somit für die geringe Intensität nicht ausschlaggebend. Desweiteren zeigen die Simulationen, dass der Rückpeak von II bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten der Rereduktion von **7**²⁺ zugeordnet werden kann. Bei geringen v wird er jedoch auf die Rereduktion des oxidierten primären Folgeprodukts zurückgeführt.

Die Simulationen stützen die Hypothese eines ECEC-Mechanismus. Ebenso wird die Annahme bestärkt, dass es sich bei den chemischen Reaktionen, um Reaktionen erster Ordnung handelt. Die angenommenen Diffusionskoeffizienten, Geschwindigkeitskonstanten und Gleichgewichtskonstanten liegen aufgrund der guten Übereinstimmung ebenfalls in der Nähe der realen Werte.

Reduktion

THF Bei negativen Potentialwerten zeigen sich die Signale zweier Reduktionsprozesse RI₇ und RII₇. Da die Peakpaare einen Hin- und einen Rückpeak ähnlicher Intensität haben, wird auf einen in der Zeitskala des CV-Experimentes chemisch reversiblen Elektronentransfer geschlossen. Die Peakpotentialdifferenz des Peakpaares von Prozess RI₇ beträgt rund 0.07 V bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 0.2 V s⁻¹. Nach Gleichung 3.3 wird daraus auf einen elektrochemisch reversiblen *Eine*lektronentransfer geschlossen. Die Annahme wird durch die Tatsache, dass der Hinpeak von OI₇ eine ähnliche Intensität hat, bestärkt²⁷. Für Prozess OI₇ war im vorangegangenen Abschnitt ein Einelektronentransfer elektrochemisch und spektrosko-

²⁷ $I_p^{\text{ox}}(\text{OI}_7)/I_p^{\text{red}}(\text{RI}_7) = 0.94$ in Abbildung 4.1b).

Tabelle 4.7: Formalpotentiale der Prozesse RI₇ und RII₇.

Lösemittel CTBAHFP/mM	CH ₂ Cl ₂ 0.1		
	[352]		
$E^0(\text{RI}_7)/\text{V}$	-1.480 ± 0.002	-1.478 ± 0.003	
$E^0(\text{RII}_7)/\text{V}$	-1.971 ± 0.003	-1.972 ± 0.002	
$ \Delta E_{\text{RI}/\text{RII}}^0 /\text{V}$	0.491	0.494	
Lösemittel CTBAHFP/mM	0.2	THF	
		[352]	[353] ^[a]
$E^0(\text{RI}_7)/\text{V}$	-1.427 ± 0.002	-1.430 ± 0.003	-1.45
$E^0(\text{RII}_7)/\text{V}$	-1.918 ± 0.004	-1.919 ± 0.002	-1.93
$ \Delta E_{\text{RI}/\text{RII}}^0 /\text{V}$	0.491	0.489	0.48

[a] als Halbstufenpotential des Hinpeaks bestimmt.

pisch nachgewiesen worden. Das Produkt der ersten Reduktion ist somit das Radikalanion von **7**. Das Formalpotential $E^0(\text{RI}_7)$ wurde als Mittelwert der Peakpotentialwerte bestimmt (Tabelle 4.7).

Bei Prozess RII₇ wird aus der Peakpotentialdifferenz $\Delta E_p(\text{RII}_7)$ (≈ 0.070 V bei 0.2 V s^{-1}) ebenfalls auf einen elektrochemisch reversiblen *E*inelektronen-transfer geschlossen. Der Hinpeak von RII₇ weist, wie auch in einer anderen Arbeit zu **7** in 0.2 M TBAHFP/THF [352] gezeigt, einen Peakstrom auf, der etwas geringer ist als der entsprechende Stromwert von RI₇. Ein ähnliches Verhalten zeigt sich auch bei der Reduktion des Anthracenophans **20** in einem THF-basierten Elektrolyten. Auch hier ist der Peakstrom der zweiten Reduktion geringer als der Peakstrom der ersten Reduktion.[173] Im Rahmen dieser Arbeit konnte für **7** nachgewiesen werden, dass schon geringste Spuren an O₂ im Elektrolyt zu einer Verringerung des Peakstroms $I_p^{\text{red}}(\text{RII}_7)$ führen. Der Prozess RII₇ wird auf die Reduktion des **7**^{•-} und die Reoxidation des **7**²⁻ zurückgeführt.

DCM Abbildung 4.9a) zeigt ein Cyclovoltammogramm von **7** im Potentialbereich von -1.015 V bis -1.815 V in 0.1 M TBAHFP/CH₂Cl₂. Es zeigt ausschließlich das Peakpaar von RI₇. Es handelt sich augenscheinlich um einen chemisch reversiblen Prozess ($I_p^{\text{red}}(\text{RI}_7)/I_p^{\text{ox}}(\text{RI}_7) = 0.96$).

Seine Peakpotentialdifferenz liegt bei rund 0.07 V. Es wird somit nach Gleichung 3.3 wie für den analogen Prozess in THF auf einen Eielektronentransfer geschlossen. Bei niedrigen Vorschubgeschwindigkeiten ist der Prozess elektrochemisch reversibel. Das Verhalten bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht. Das Produkt des Eielektronentransfers ist das Radikalanion $7^{\bullet-}$. Neben den Hinweisen aus der Cyclovoltammetrie, konnte das Produkt der Reduktion auch ESR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

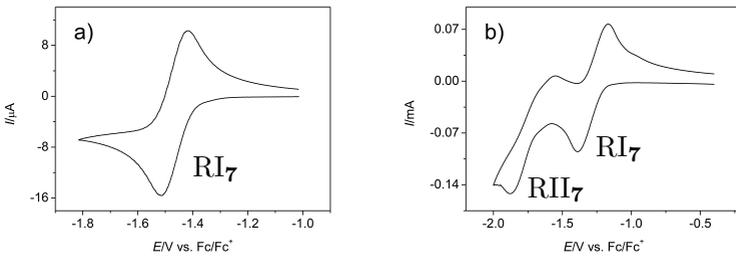


Abbildung 4.9: a) Cyclovoltammogramm im Potentialbereich -1.015 V bis -1.815 V in 0.1 M TBAHFP/ CH_2Cl_2 ($c = 1.1$ mM, $v = 0.05$ V s⁻¹) b) Cyclovoltammogramm im Potentialbereich -0.4 V bis -2.0 V in feuchtem 0.1 M TBAHFP/ CH_2Cl_2 ($c = 8.9$ mM, $v = 0.1$ V s⁻¹).

Abbildung 4.10 zeigt das ESR-Spektrum des Radikalanions, sowie seine Simulation. Wie schon bei $7^{\bullet+}$ wurde auch hier durch die Hinzunahme der Kopplung zwischen dem freien Elektron und den Siliciumkernen keine signifikante Verbesserung der Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation erreicht und daher auf die Berücksichtigung dieser Kopplung in den Simulationsrechnungen verzichtet. Das Radikalanion geht im Gegensatz zum Radikalkation auch über lange Zeit permanenter Elektrolyse keine im ESR detektierbare Folgereaktionen ein.

Das Cyclovoltammogramm in Abbildung 4.1a) zeigt bei negativen Potentialwerten noch ein weiteres Peakpaar des Prozesses RII₇ sowie einen Peak des Prozesses RIIa₇. Bei RII ist der Rückpeak etwas schwächer als der Hinpeak.

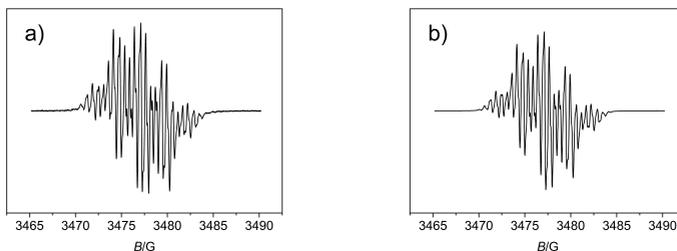


Abbildung 4.10: ESR-Spektrum des $7^{\bullet-}$. a) Experimentelles Spektrum in 0.1 M TBAHFP/ CH_2Cl_2 nach 86 min (0.95 mM; 2.9 V) b), Simulation von a) (2.28 G, 0.71 G, 0.52 G).

Es tritt also eine Folgereaktion ein. Diese ist jedoch so langsam, dass gerade bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten die Bestimmung des Formalpotentials nach Gleichung 3.4 möglich ist (Tabelle 4.7). Der Peakstrom $I_{\text{p}}^{\text{red}}(\text{RII}_7)$ hat einen ähnlichen Betrag wie die Peakströme $I_{\text{p}}^{\text{ox}}(\text{OI}_7)$ und $I_{\text{p}}^{\text{red}}(\text{RI}_7)$ (bei dem Cyclovoltammogramm in Abbildung 4.1a): $I_{\text{p}}^{\text{red}}(\text{RI}_7)/I_{\text{p}}^{\text{red}}(\text{RII}_7) = 0.96$). Es wird deshalb auch im zweiten Reduktionsschritt auf einen *Einelektronentransfer* geschlossen. Der Vergleich von Abbildung 4.1a) und 4.9a) zeigt zudem noch, dass der Peak von RIIa_7 durch ein Folgeprodukt des Dianions hervorgerufen wird. Nur bei Cyclovoltammogrammen, die das Peakpaar von RII_7 zeigen, kann das Signal von RIIa_7 in trockenem 0.1 M TBAHFP/ CH_2Cl_2 detektiert werden. Interessanterweise taucht RIIa nicht bei den veröffentlichten Untersuchungen[39] von **7** in 0.1 M TBAHFP/ CH_2Cl_2 (CH_2Cl_2 , HPLC-grade) auf.

MURRAY führt das Auftreten von RIIa -ähnlichen Peaks verschiedener Pentacenderivate auf eine Reaktion der Pentacendianionen mit Restwasser im Lösemittel (3:1 Benzol/Acetonitril) zurück, allerdings ohne experimentellen Nachweis.[354] Auch PARKER postuliert einen solchen Mechanismus für **2** in 0.1 M TBAHFP/DMSO.[355] Dieser Mechanismus wird auch bei Messungen von Acenderivaten in 0.1 M TBAHFP/ CH_2Cl_2 zitiert.[356]

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde deshalb das Verhalten von **7** in

nicht-trockenem 0.1 M TBAHFP/CH₂Cl₂ im Hinblick auf RIIa untersucht. Die Wasserzugabe ändert das Peakmuster durchaus. Allerdings führt die Zugabe zu einer Verringerung der Signalintensität von RIIa₇. Auf Restwasser ließ sich das Auftreten von RIIa₇ daher nicht zurückführen.

Prozess RIIa könnte auch durch eine intramolekulare Reaktion des **7**²⁻ hervorgerufen werden. Allerdings ist eine solche Reaktion in THF nicht detektierbar. Eine solche Reaktion scheint also ebenfalls unwahrscheinlich.

Ein weiterer Erklärungsansatz beruht auf der Reaktion des **7**²⁻ mit dem Lösemittel. Hier ergeben sich zwei mögliche Mechanismen. Der erste beruht darauf, dass in dem Potentialbereich, in dem Prozess RII₇ abläuft, das Lösemittel nicht mehr stabil ist.²⁸ An der Elektrode wird CH₂Cl₂ bei diesen Potentialen über einen dissoziativen Elektronentransfer (DET)[359] unter Chloridabspaltung umgesetzt. Als Produkte werden dann beispielsweise Chlormethanid [CH₂Cl]⁻ und Methylen CH₂²⁹ diskutiert.[357, 360, 361] Diese Verbindungen sind instabil und neigen zu Folgereaktionen, sodass aus der Reduktion von CH₂Cl₂ schlussendlich Methan gewonnen wird.[357, 358] Bezogen auf die Messungen an 6,13-Bis((triisopropylsilyl)ethynyl)pentacene ist plausibel, dass die reaktiven Zwischenprodukte der Dichlormethanreduktion mit **7** bzw. seiner reduzierten Spezies reagieren könnten.

Der zweite hypothetische Mechanismus geht von einer Reaktion des **7**²⁻ mit dem neutralen Dichlormethan aus. Das **7**²⁻ greift im Sinne einer nukleophilen Substitution ein Lösemittelmolekül an.

Eine tiefergehende Diskussion über die chemischen Folgereaktionen, die sich an die Bildung von **7**²⁻ in CH₂Cl₂ anschließen, kann im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden, da die Struktur möglicher Zwischen- oder Endprodukte nicht aufgeklärt wurden. Erste massenspektrometrische Untersuchungen weisen allerdings auf ein Dimerisierungsprodukt (ESI: 1289 m/z) als Folge der zweimaligen Reduktion von **7** in CH₂Cl₂ hin.

²⁸ Halbstufen- und Peakpotentiale für den Reduktionsprozess von CH₂Cl₂ werden in Acetonitril im Bereich von -2.2 bis -2.5 V vs. SCE[357, 358], also -2.6 bis -2.9 V vs. Fc/Fc⁺[302] angegeben. Doch bei hohen Konzentrationen ist die Reduktion des Dichlormethans schon bei deutlich geringeren Potentialen (ca. -2.2 V vs. Fc/Fc⁺[357]) feststellbar.

²⁹einfachstes Carben

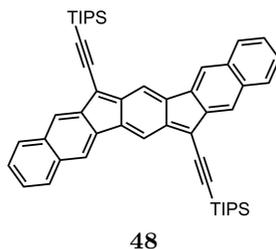
Vergleich der Formalpotentiale von 7 in DCM und THF Beim Wechsel des Elektrolyten zeigte sich für das Formalpotential $E^0(\text{OI}_7)$ eine Verschiebung von ungefähr 0.15 V (Abschnitt 4.1.1). Auch die Formalpotentiale der Reduktionen zeigen eine Abhängigkeit vom Lösemittel. Mit einer Differenz von rund 0.05 V sind die Unterschiede in den verschiedenen Elektrolyten aber deutlich geringer.

Die Differenzen zwischen den Formalpotentialen $E^0(\text{RI}_7)$ und $E^0(\text{RII}_7)$ sind in beiden Lösemitteln weitgehend identisch.

Insgesamt sind im reduktiven Bereich in CH_2Cl_2 alle Peakpaare bei *negativeren* Potentialwerten zu finden als in THF. Die Oxidationen fanden in CH_2Cl_2 bei *weniger positiven* Potentialen als in THF statt. Da die Verschiebung somit sowohl bei der Oxidation als auch bei der Reduktion auftritt, scheint eine spezifische Interaktion der Lösemittelmoleküle mit den Radikationen weniger wahrscheinlich als eine entsprechende Wechselwirkung mit dem neutralen Acen.

4.1.2 7,15-bis(tri(isopropyl)silylethynyl)-benzo[*b*]benzo[5,6]indeno[2,1-*h*]-fluoren

Neben den Acenen und ihren Derivaten kommen auch weitere Verbindungen für den Einsatz in der organischen Elektronik in Betracht. Ein Beispiel hierfür sind die Indeno[1,2-*b*]fluorenderivate[73] (s. Kapitel 1). Für diese Arbeit ist aufgrund der TIPS-ethynyl-Substituenten besonders das 7,15-bis(tri(isopropyl)silylethynyl)-benzo[*b*]benzo[5,6]indeno[2,1-*h*]-fluoren **48** [72] von Interesse. Die identischen Substituenten sowie die ähnliche Ausdehnung der π -Systeme ermöglichen einen Vergleich des elektrochemischen Verhaltens von **48** mit dem von **7**. Die Ergebnisse an **7** waren vom Lösemittel abhängig. Um eine bestmögliche Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu erzielen, werden für die Messungen an **48** die gleichen Elektrolyten wie im vorangegangenen Kapitel verwendet.



Die Cyclovoltammogramme in Teilabbildung 4.11a) zeigen alle in dem elektrochemischen Fenster von 0.1 M TBAHFP/CH₂Cl₂ zugänglichen Peaksignale, die durch **48** hervorgerufen werden. Teilabbildung b) zeigt die entsprechenden Signale in 0.2 M TBAHFP/THF.

Die Cyclovoltammogramme wurden in zwei getrennten Cyclen von einem Startpotential in der Nähe des Ruhepotentials (−0.21 V in 0.1 M TBAHFP/CH₂Cl₂; −0.25 V in 0.2 M TBAHFP/THF) ausgehend zu den negativen und positiven Umkehrpotentialen hin aufgenommen. In CH₂Cl₂ zeigt sich bei positiven Potentialwerten das Peakpaar des Oxidationsprozesses OI₄₈. Bei höheren Potentialwerten zeigt sich das Signal eines weiteren Prozesses OII₄₈. Dieses hat einen Hin-, aber keinen Rückpeak. Zusätzlich zeigt sich bei Cyclovoltammogrammen, die die Signale von Prozess OII₄₈ zeigen, beim

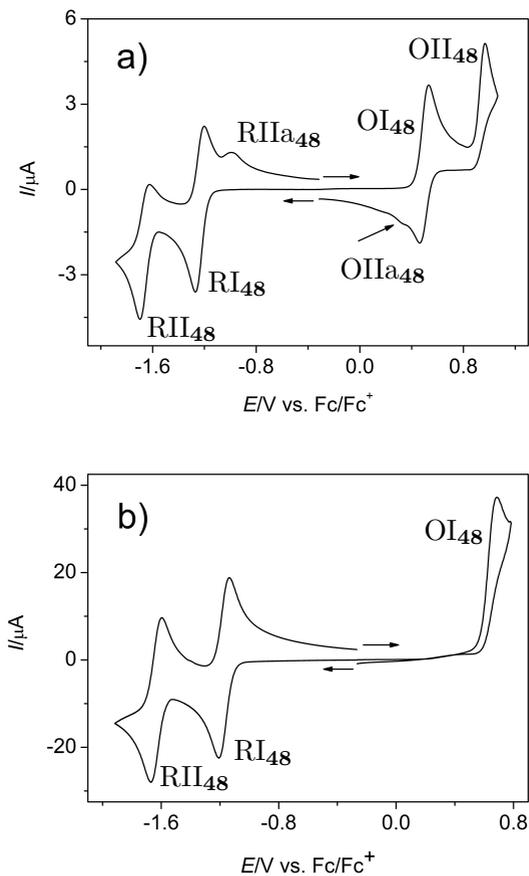


Abbildung 4.11: Cyclovoltammogramme von **48** bei $v = 0.2 \text{ V s}^{-1}$. a) in 0.1 M TBAHFP/ CH_2Cl_2 ($c = 0.23 \text{ mM}$) und b) in 0.2 M TBAHFP/THF ($c = 1.36 \text{ mM}$); Pfeile an den Kurven zeigen die Richtung der Hinscans der einzelnen Cyclovoltammogramme an.

Zurückfahren des Potentials der Peak eines weiteren Prozesses OIIa₄₈. Dieser wird auf die Reduktion eines Produkts einer Folgereaktion, die sich an den Prozess OII₄₈ anschließt, zurückgeführt. Im gleichen Lösemittel zeigt Abbildung 4.1 bei negativen Potentialwerten neben den Peakpaaren der Prozesse RI₄₈ und RII₄₈ auch ein weiteres Signal eines Prozesses RIIa₄₈ im Rückscan.

In THF zeigt sich dagegen bei positiven Potentialwerten nur *ein* Hinpeak des Prozesses OI₄₈. Ein Rückpeak fehlt. Allerdings ist der Peak deutlich intensiver als alle anderen Hinpeaks in der Teilabbildung. Das spricht dafür, dass die oxidierte Form von **48** (beispielsweise **48**^{•+}) chemisch nicht stabil ist und ein Folgeprodukt hervorbringt, welches beim gleichen Potential wiederum oxidiert werden kann. Die Signale von Prozess OII₄₈ werden, abgeleitet aus der Analogie der Potentialdifferenzen von OI₄₈ und OII₄₈ in 0.1 M TBAHFP/CH₂Cl₂, rund 0.4 V höher als das Peakpaar OI₄₈ bei ca. 1 V erwartet. Dieser Bereich liegt allerdings selbst in super-trockenem THF weit außerhalb des zugänglichen elektrochemischen Fensters, da die Zersetzung des Elektrolyten nur Messungen bis ca. 0.8 V zulässt. Bei negativen Potentialwerten zeigen sich die Peakpaare der Prozesse RI₄₈ und RII₄₈ ohne Anzeichen einer chemischen Folgereaktion.

Bisher wurden die Elektrodenreaktionen im oxidativen und reduktiven Potentialbereich in getrennten Experimenten diskutiert. Doch es könnten durch einen Elektrodenprozess bei stark negativen Potentialwerten Folgeprodukte entstehen, die erst bei sehr positiven Potentialwerten Elektrodenreaktionen eingehen. Deshalb wurde vom gleichen Startpotentialen wie zuvor ausgehend die Potentiale in einem einzigen Experiment zunächst zu negativen (CH₂Cl₂: $E_{\lambda} = -1.908$ V; THF: $E_{\lambda} = -1.922$ V) und anschließend zu positiven Potentialen (CH₂Cl₂: $E_{\lambda} = 1.088$ V; THF: $E_{\lambda} = 0.778$ V) hin variiert. In diesem Cyclovoltammogramm traten keine zusätzlichen Peaks auf und auch die Potentiallagen und die relative Intensität der Signale änderten sich nicht. Auch Cyclovoltammogramme, bei denen das Potential zunächst zu positiven und dann zu negativen Potentialwerten variiert wurde, enthalten die selben Signale wie in Abbildung 4.11. Oxidation und Reduktion können somit getrennt untersucht werden.

Die vorliegende Arbeit legt den Fokus auf die Oxidation und die entsprechende Rereduktion der Moleküle. Bei **48** wird in den nächsten Abschnitten detailliert auf das Verhalten in 0.1 M TBAHFP/CH₂Cl₂ eingegangen. Die Arbeit fußt dabei auf cyclovoltammetrischen Messungen aus der vom Autor der vorliegenden Dissertation betreuten Bachelorarbeit von GRAF.[362] Diese Messungen ermöglichen die hier vorgestellten Simulationsrechnungen für die chemischen und elektrochemischen Prozesse und schließlich den Vergleich mit **7**.

Erste Oxidationsstufe Für die quantitative Auswertung des Peakpaares von Prozess OI₄₈ wurde dieses in CH₂Cl₂ durch entsprechende Wahl des Potentialbereichs (0.240 V bis 0.740 V) unabhängig von der zweiten Oxidationsstufe untersucht. Es wurden drei unabhängige Messreihen mit Vorschubgeschwindigkeiten von 0.02 V s⁻¹ bis 50 V s⁻¹ durchgeführt. Jede Messreihe umfasste 5 Konzentrationen im Bereich von 0.018 mmol bis 0.1 mmol.

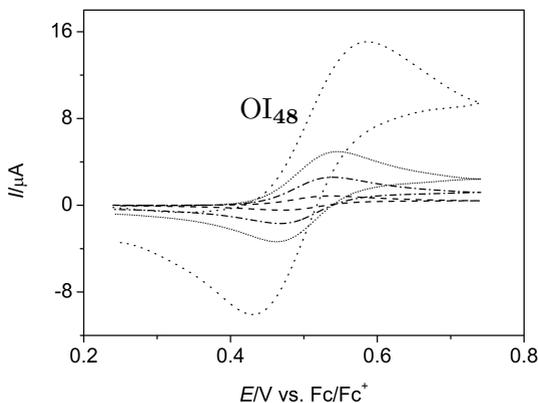


Abbildung 4.12: Cyclovoltammogramme von **48** im Potentialbereich der ersten Oxidation in 0.1 M TBAHFP/CH₂Cl₂ ($c = 0.082$ mM; $v = 0.05, 0.5, 2$ und 35 V s⁻¹).

Abbildung 4.12 zeigt das Peakpaar des Prozesses OI₄₈ bei der gleichen Konzentration, aber verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten. Die Peaks

Tabelle 4.8: Cyclovoltammetrische Charakterisierung des Peakpaares OI₄₈ in 0.1 M TBAHFP/CH₂Cl₂.

$E^0(\text{OI}_{48})$ [V] ^[a]	0.504 ± 0.002
$\Delta E_p(\text{OI}_{48})$ [V], rev. ^[b]	0.068 ± 0.003
$\Delta E_p \text{OI}_{48}$ [V], (20 V s ⁻¹)	0.130 ± 0.002
$I_p^{\text{red}}(\text{OI}_{48})/I_p^{\text{ox}}(\text{OI}_{48})$, (0.05 V s ⁻¹) ^[c]	0.86 ± 0.05
$I_p^{\text{red}}(\text{OI}_{48})/I_p^{\text{ox}}(\text{OI}_{48})$ ^[d]	0.96 ± 0.04
$I_p^{\text{ox}}(\text{OI}_{48})/(c \cdot \sqrt{v})$ [$\frac{\text{mA}\sqrt{\text{s}}}{\text{M}\cdot\sqrt{\text{mV}}}$] ^[e]	1.42 ± 0.06
$D_{CV} \cdot 10^6$ [cm ² s ⁻¹] ^[e]	7.2 ± 0.5
$D_{\text{NMR}} \cdot 10^6$ [cm ² s ⁻¹] ^[f]	7.6
$k_s(\text{OI}_{48})$ [cm ² s ⁻¹] ^[g]	0.04 ± 0.01

[a] nach Gleichung 3.4, $0.05 \leq v \leq 10 \text{ V s}^{-1}$ [b] für geringe Vorschubgeschwindigkeiten: $0.05 \leq v \leq 1.0 \text{ V s}^{-1}$. Die Bestimmung erfolgte durch Mittelwertbildung aller Konzentrationen aller Messreihen. [c] nach Gleichung 3.5 [d] nach Gleichung 3.5; $0.1 \leq v \leq 5.0 \text{ V s}^{-1}$ [e] nach Gleichung 3.6; $0.05 \leq v \leq 1.0 \text{ V s}^{-1}$ [f] Aus PGSE-Experimenten; gemessen in 0.1 M TBAHFP/CH₂Cl₂ [g] $2.0 \text{ V s}^{-1} \leq v \leq 5.0 \text{ V s}^{-1}$.

sind bei allen Messungen klar zu erkennen und erlauben eine quantitative Analyse (Tabelle 4.12). Bei der Auswertung wurden dabei nur Messungen beachtet, bei denen die Vorschubgeschwindigkeit $\geq 0.05 \text{ V s}^{-1}$ ist. Bei langsameren Vorschubgeschwindigkeiten unterliegen die Messungen dem merklichen Einfluss von Konvektion und Kanteneffekt. Eine Auswertungen mit den Gleichungen aus Abschnitt 3.3.1 ist dann nicht mehr möglich.

Bei geringen Vorschubgeschwindigkeiten liegen die gemittelten Peakpotentialdifferenzen nur knapp über 0.058 V. Nach Gleichung 3.3 wird daraus auf einen elektrochemisch reversiblen *Einelektronentransfer* geschlossen. Das Peakpaar wird somit auf das Redoxpaar **48/48^{•+}** zurückgeführt. Bei $v = 20 \text{ V s}^{-1}$ sind die Peakaufspaltungen dagegen deutlich erhöht. Diese Zunahme von ΔE_p ist dabei von der Vorschubgeschwindigkeit abhängig, jedoch praktisch nicht von der Konzentration (Tabelle 4.9). Es handelt sich somit nicht um das Artefakt des in Abschnitt 3.3.1 diskutierten *IR-Drops*. Damit zeigt die Zunahme der Peakpotentialdifferenz den Übergang von einem elektrochemisch reversiblen Elektronentransfer bei langsamen Geschwindigkeiten hin zu einem quasireversiblen Elektronentransfer bei größeren v an. Bis zu einer Vorschubgeschwindigkeit von 1 V s^{-1} ($\log(1/\sqrt{1}) = 0$) liegen

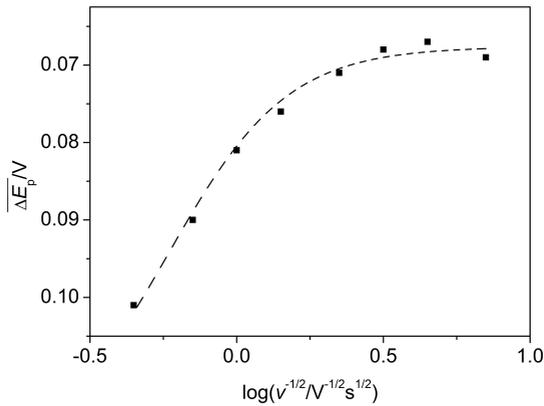


Abbildung 4.13: Abhängigkeit von $\overline{\Delta E_p(\text{OI}_{48})}$ von v in 0.1M TBA-HFP/ CH_2Cl_2 . Die gemittelten Peakpotentialdifferenzen sind durch schwarze Quadrate dargestellt. Die gestrichelte Kennlinie, dient der Veranschaulichung des Verlaufs und beruht nicht auf physikalischen Grundlagen. Zur Bildung der Mittelwerte wurden Messungen bei 15 Konzentrationen ($0.018 \leq c \leq 0.1 \text{ mM}$) aus drei unabhängigen Messreihen herangezogen.

Tabelle 4.9: Peakpotentialdifferenzen ΔE_p einer exemplarischen Messreihe von **48** in 0.1 M TBAHFP/ CH_2Cl_2 .

v [V s^{-1}]	$c_{\mathbf{48}}$ [mM]			
	0.042	0.062	0.082	0.101
0.02	0.069	0.068	0.068	0.068
0.05	0.067	0.066	0.067	0.067
0.1	0.067	0.067	0.067	0.067
0.2	0.067	0.068	0.067	0.068
0.5	0.072	0.071	0.072	0.071
1.0	0.073	0.074	0.076	0.078
2.0	0.080	0.081	0.082	0.085
5.0	0.092	0.093	0.095	0.097
10	0.103	0.105	0.108	0.108
21	0.129	0.129	0.129	0.129
35	0.150	0.153	0.156	0.153
49	0.170	0.170	0.170	0.170

die Peakpotentialdifferenzen nahe 0.058 V. Bei höheren v kommt es durch den Übergang zu einem quasireversiblen Elektronentransfer zu einer kontinuierlichen Zunahme der Werte (Abbildung 4.13). Bei diesen Vorschubgeschwindigkeiten beginnt die Kinetik des Elektronentransfers die Elektrodenreaktion zu beeinflussen. Die geringen ΔE_p -Werte erlauben die Bestimmung des Formalpotentials (Tabelle 4.8). In Abschnitt 4.1.1 wurde für den ersten Oxidationsprozess von **7** eine signifikante Abhängigkeit des Formalpotentials vom Elektrolyten aufgezeigt. Das Formalpotential in CH_2Cl_2 -basierten Elektrolyten war deutlich geringer als im THF-Elektrolyten. Bei **48** zeigt sich eine ähnliche Situation. Auch hier finden die Redoxprozesse in THF erst bei höheren Potentialwerten statt (Abbildung 4.11b): ca. 0.68 V). Die chemisch irreversible Oxidation in 0.2 M TBAHFP/THF macht allerdings eine Bestimmung des Formalpotentials unmöglich, sodass hier das Verhalten zwischen **48** und **7** nur bedingt verglichen werden kann.

Das Peakstromverhältnis $I_p^{\text{red}}(\text{OI}_{\mathbf{48}})/I_p^{\text{ox}}(\text{OI}_{\mathbf{48}})$ würde für einen chemisch reversiblen Prozess einen Wert von 1 annehmen. Laut Tabelle 4.8 ist der Wert bei langsamen Vorschubgeschwindigkeit etwas geringer. Das Radikal-

kation ist in der Zeitskala der cyclovoltammetrischen Messungen nicht stabil und geht eine sehr langsame, aber detektierbare Folgereaktion ein, die mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit an Einfluss verliert.

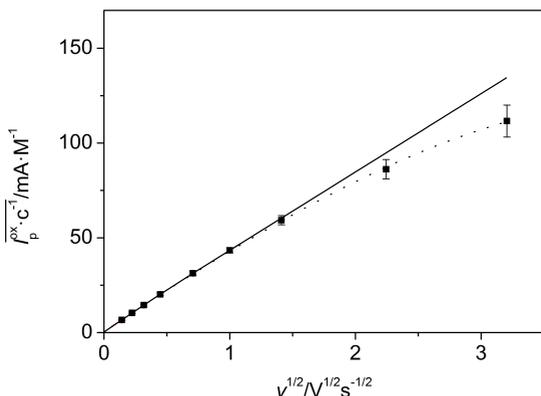


Abbildung 4.14: Abhängigkeit des konzentrationsnormierten Oxidationspeakstroms $I_p^{\text{ox}}(\text{OI}_{48})c^{-1}$ von \sqrt{v} (Mittelwerte und Standardabweichungen). Die durchgezogene Linie zeigt die lineare Abhängigkeit von \sqrt{v} bei niedrigen Vorschubgeschwindigkeiten und ihre Extrapolation. Die gestrichelte Kurvenverlaufslinie dient der Veranschaulichung und beruht nicht auf physikalischen Grundlagen. Zur Bildung der Mittelwerte wurden Messungen bei 15 Konzentrationen ($0.018 \leq c \leq 0.1 \text{ mM}$) in $0.1 \text{ M TBAHFP/CH}_2\text{Cl}_2$ aus drei unabhängigen Messreihen herangezogen.

Der normierte Strom ist nur für kleine Vorschubgeschwindigkeiten in $0.1 \text{ M TBAHFP/CH}_2\text{Cl}_2$ konstant (Tabelle 4.8). Abbildung 4.14 demonstriert, wie es bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten zu einer Abweichung des konzentrationsnormierten Oxidationspeakstrom $I_p^{\text{ox}}(\text{OI}_{48})c^{-1}$ kommt. Bis zu einer Vorschubgeschwindigkeit von 1.0 V s^{-1} steigt der Strom in Übereinstimmung mit der Randles-Ševčík-Gleichung 3.6 proportional zu \sqrt{v} an. Bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten entfällt die Proportionalität und der Strom nimmt geringe Werte an. Ursächlich ist dabei der Übergang zu ei-

nem quasireversiblen Elektronentransfer, wie er schon bei der Interpretation der Peakpotentialdifferenz diskutiert wurde.

Zusammenfassend wird der Prozess OI_{48} in 0.1 M TBAHFP/ CH_2Cl_2 auf die Oxidation von **48** zu $\mathbf{48}^{\bullet+}$ und die entsprechende Rückreaktion zurückgeführt. Schon in der Zeitskala der CV-Experimente zeigt sich der Einfluss einer Folgereaktion. Bis zu einer Vorschubgeschwindigkeit von 1.0 V s^{-1} liegt elektrochemische Reversibilität vor. Bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten zeigt sich elektrochemische Quasireversibilität.

Bei einem chemisch und elektrochemisch reversiblen Elektronentransfer kann über die Randles-Ševčík-Gleichung aus den Oxidationspeakströmen der Diffusionskoeffizient berechnet werden. Für langsame Vorschubgeschwindigkeiten verläuft die Oxidation von **48** zu $\mathbf{48}^{\bullet+}$ *elektrochemisch* reversibel. Auch wenn bei der Oxidation von **48** keine vollständige *chemische* Reversibilität vorliegt, wird die Gleichung zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten herangezogen. Die Folgereaktion verläuft langsam, sodass hier von einer Gültigkeit der Gleichung ausgegangen wird. Der aus I_p^{ox} errechnete Diffusionskoeffizient findet sich in Tabelle 4.8. Analog zum Vorgehen in Abschnitt 4.1.1 wurde der Diffusionskoeffizient auch mittels NMR-PGSE-Experimenten bestimmt, um den aus den elektrochemischen Daten bestimmten Wert zu unterstützen. Die Werte stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit und Reproduzierbarkeit sehr gut überein³⁰. Der über die Randles-Ševčík-Gleichung bestimmte Wert ist trotz der Folgereaktion plausibel. Mit dem Diffusionskoeffizienten wird aus den Peakpotentialdifferenzen ΔE_p im quasireversiblen Bereich bei *hohen* Vorschubgeschwindigkeiten die Geschwindigkeitskonstanten des heterogenen Elektronentransfers k_s bestimmt. Der Wert liegt in der gleichen Größenordnung wie $k_s(\mathbf{7})$.

Zweite Oxidation des 48 In dem großen elektrochemischen Fenster von CH_2Cl_2 sind neben dem Peakpaar von Prozess OI_{48} auch noch Signale eines weiteren Prozesses OII_{48} zugänglich (Abbildung 4.15). Diese wurde in einer Messreihe mit 5 Konzentrationen ($0.021 \text{ mM} \leq c \leq 0.1 \text{ mM}$) bei Vorschubgeschwindigkeiten zwischen 0.02 V s^{-1} und 20 V s^{-1} im Potentialbereich von

³⁰Für eine Diskussion der verschiedenen Diffusionsbedingungen in den elektrochemischen und den NMR-Experimenten: s. Abschnitt 4.1.1

0.24 V bis 1.09 V näher untersucht.

Bei den Cyclovoltammogrammen in Abbildung 4.15 wurden die Stromwerte konzentrations- und geschwindigkeitsnormiert. In Übereinstimmung mit der Diskussion im vorangegangenen Abschnitt über den ersten Oxidationsprozess von **48** unterscheiden sich die normierten Cyclovoltammogramme in den Teilabbildungen 4.15a) und b) im Bezug auf das Peakpaar von OI₄₈ nur geringfügig. Abbildung 4.15a) zeigt allerdings, dass konzentrationsunabhängig bei langsamen Vorschubgeschwindigkeiten (in der Abbildung: $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$) für Peakpaar OII₄₈ praktisch kein Rückpeak auftritt.

Bei den vorschubgeschwindigkeitsnormierten Cyclovoltammogrammen aus Abbildung 4.15b) steigt die Intensität des Rückpeaks mit zunehmendem v . Bei $v \geq 5.0 \text{ V s}^{-1}$ zeigen sich zwei aufeinanderfolgende praktisch chemisch reversible Oxidationsprozesse. Die Folgereaktion wird bei diesen Geschwindigkeiten weitestgehend maskiert.

Die Cyclovoltammogramme in Abbildung 4.15b) zeigen zusätzlich das Signale eines Reduktionsprozesses OIIa₄₈. Dieses trat im vorangegangenen Abschnitt über Prozess OI₄₈ nicht auf. Es resultiert folglich aus Reaktionen im Zusammenhang mit Prozess OII₄₈. Seine relative Intensität ist bei mittleren Vorschubgeschwindigkeiten am höchsten. Bei langsamen Vorschubgeschwindigkeiten (Abbildung 4.15a)) und sehr schnellen (Abbildung 4.15b)) ist es dagegen kaum zu erkennen.

Bei langsamen Vorschubgeschwindigkeiten ist Oxidationsprozess OII₄₈ chemisch irreversibel, doch mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit nimmt der Einfluss der entsprechenden Folgereaktion ab. Die Cyclovoltammogramme nähern sich dem Signalmuster zweier chemisch reversibler Elektronentransfers an (EE-Mechanismus). Zur Interpretation der Elektrodenvorgänge wird zunächst der einfachere Fall bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten diskutiert. Diese Resultate werden dann genutzt, um die Cyclovoltammogramme, die bei langsamen Geschwindigkeiten aufgenommen wurden, zu interpretieren.

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse der Untersuchung des zweiten Oxidationsprozesses findet sich in Tabelle 4.10. Bei allen Vorschubgeschwindig-

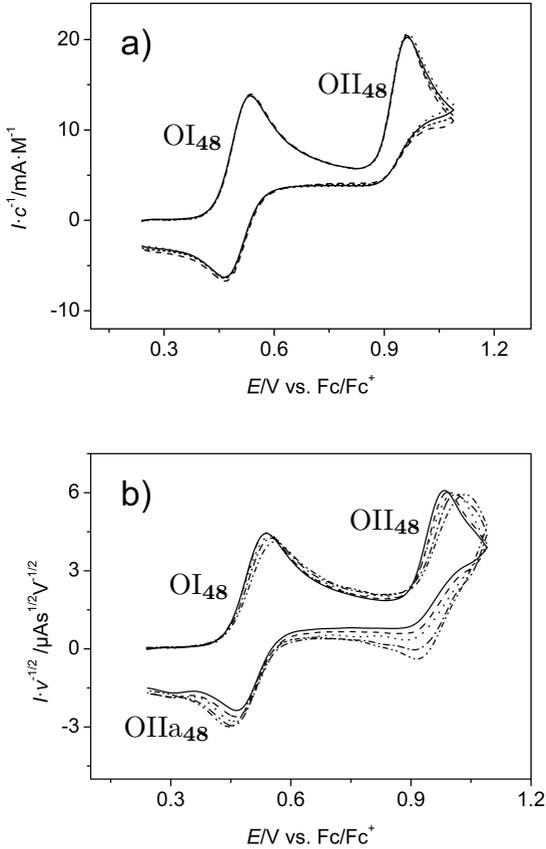


Abbildung 4.15: Cyclovoltammogramme im Potentialbereich der Prozesse OI₄₈ und OII₄₈ in 0.1 M TBAHFP/CH₂Cl₂ mit konzentrations- und vorschubgeschwindigkeitsnormierten Strömen; a) Ströme normiert mit c , $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$; $c = 0.42 \text{ mM}$ (---), 0.062 mM (- - -), 0.082 mM (—), 0.1 mM (⋯); b) Ströme normiert mit \sqrt{v} , $c = 0.10 \text{ mM}$; $v = 0.5 \text{ V s}^{-1}$ (—), 1.0 V s^{-1} (- - -), 2.0 V s^{-1} (⋯), 5.0 V s^{-1} (- · - ·), 10 V s^{-1} (- · - · - ·).

Tabelle 4.10: Cyclovoltammetrische Charakterisierung des Elektronentransfers $48^{\bullet+}/48^{2+}$.

Lösemittel c_{TBAHFP} [M]	CH_2Cl_2 0.1
$E^0(\text{OII}_{48})$ [V] ^[a]	0.972 ± 0.008
$\Delta E_p(\text{OII}_{48})$ [V], quasirev. ^[b]	0.104 ± 0.008
$k_s(\text{OII}_{48})$ [cm^2s^{-1}] ^[c]	0.03 ± 0.01
$I_p^{\text{ox}}(\text{OII}_{48})/I_p^{\text{ox}}(\text{OI}_{48})$ ^[d]	1.1 ± 0.1

[a] nach Gleichung 3.4; $v \geq 10 \text{ V s}^{-1}$ [b] $v = 5.0 \text{ V s}^{-1}$ [c] $v \geq 5.0 \text{ V s}^{-1}$ [d] $I_p^{\text{ox}}(\text{OII}_{48})$ wurde relativ zu einer Extrapolation des Abfalls von $I_p^{\text{ox}}(\text{OI}_{48})$ bestimmt. Angegeben ist der Mittelwert über alle Vorschubgeschwindigkeiten (0.020 V s^{-1} bis 10 V s^{-1}).

keiten beträgt das Peakstromverhältnis $I_p^{\text{ox}}(\text{OII}_{48})/I_p^{\text{ox}}(\text{OI}_{48})$ praktisch 1. Unter Annahme des gleichen Diffusionskoeffizienten für 48 , $48^{\bullet+}$ sowie des Oxidationsprodukts von $48^{\bullet+}$ wird darauf geschlossen, dass bei beiden Oxidationsschritten die gleiche Anzahl an Elektronen übertragen wird. Peakpaar OI_{48} ist auf einen *Einelektronentransfer* zurückgeführt worden. Damit wird im zweiten Oxidationsschritt ebenfalls *ein* Elektron übertragen. Das Produkt der zweiten Oxidation ist somit 48^{2+} .

Die Peakpotentialdifferenz $\Delta E_p(\text{OII}_{48})$ liegt deutlich höher als man es für einen reversiblen *Einelektronentransfer* (Gleichung 3.3 mit $n = 1$) erwartet. Außerdem steigt $\Delta E_p(\text{OII}_{48})$ mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit. Wie schon bei Prozess OI_{48} ist der Elektronentransfer bei den höheren Vorschubgeschwindigkeiten elektrochemisch quasireversibel. Damit kann aus den Peakpotentialdifferenzen, ebenfalls unter Verwendung von $D(48)$, k_s bestimmt werden. Auch wenn die Peakpotentialdifferenz bei diesen Vorschubgeschwindigkeiten schon erhöht ist, erlaubt sie doch die Bestimmung des Formalpotentials $E^0(\text{OII}_{48})$ als Mittelwert aus den Peakpotentialen für Oxidation und Rereduktion. Das Formalpotential des zweiten Elektronentransfers liegt wie bei **7** höher als der erste und folgt damit ebenfalls der klassischen Reihenfolge aufeinander folgender Oxidationsstufen eines Moleküls.[348]

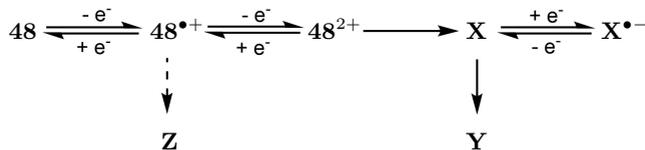
Der Rückpeak von OII_{48} wird mit Verringerung der Vorschubgeschwindigkeit

keit kleiner, bis er bei 0.5 V s^{-1} nahezu vollständig verschwindet (Abbildung 4.15b)). Somit ist der zweite Oxidationsschritt bei langsamen Vorschubgeschwindigkeiten chemisch irreversibel. Es schließt sich eine Folgereaktion an. Das Produkt der Folgereaktion konnte im Falle von **7** ein weiteres Mal oxidiert werden. Der Peakstrom des zweiten Oxidationsprozesses $I_{\text{p}}^{\text{ox}}(\text{OII}_7)$ war dadurch doppelt so hoch wie $I_{\text{p}}^{\text{ox}}(\text{OI}_7)$ des ersten Oxidationsprozesses. Doch bei **48** beträgt das Peakstromverhältnis $I_{\text{p}}^{\text{ox}}(\text{OII}_{48})/I_{\text{p}}^{\text{ox}}(\text{OI}_{48})$ auch bei niedrigen Vorschubgeschwindigkeiten ungefähr 1. Außerdem sind keine weitere Oxidationssignale erkennbar. An die chemische Folgereaktion schließen sich somit keine weiteren *Oxidationsprozesse* an. Aus der Folgereaktion des zweiten Oxidationsprozesses geht jedoch ein Produkt **X** hervor, dass im Rückscan bei ca. 0.3 V wieder *reduziert* werden kann (Prozess OIIa₄₈). Bei geringen Vorschubgeschwindigkeiten hat dieses Produkt allerdings die Diffusionsschicht bereits wieder verlassen und kann nicht mehr detektiert werden. Das Signal ist auch bei mittleren v sehr klein. Zusätzlich muss somit davon ausgegangen werden, dass **X** nicht stabil ist und über chemische Reaktion abgebaut wird. Bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten kann ebenfalls kein Peak beobachtet werden: **X** geht aus einer chemischen Folgereaktion des Oxidationsprozesses OII₄₈ hervor. Diese verläuft so langsam, dass sie bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten ausgeblendet wird. Die Reaktion zu **Z** verläuft sehr langsam und ist nur noch bei Cyclovoltammogrammen mit $v < 0.2 \text{ V s}^{-1}$ detektierbar.

Die gesamte Elektrodenreaktion läuft somit nach Schema 4.2. Da keine Strukturinformationen aus den cyclovoltammetrischen Messungen erhalten werden können, sind die unbekanntenen Produkte nur als **X** und **Y** dargestellt.

Simulationen Wie auch schon im Unterkapitel 4.1.1, soll auch hier der postulierte Mechanismus durch den Vergleich zwischen berechneten und gemessenen Cyclovoltammogrammen unterstützt werden. Dabei wurde die langsame Reaktion zu **Z** vernachlässigt.

Abbildung 4.16 enthält sowohl berechnete als auch experimentelle Daten einer ausgewählten Messreihe in $0.1 \text{ M TBAHFP/CH}_2\text{Cl}_2$. Die für die Rechnungen notwendigen Parameter (Tabelle 4.11) wurden dabei weitgehend



Schema 4.2: Vollständige oxidative Elektrodenreaktion von **48** in 0.1 M TBAHFP/CH₂Cl₂. Die Reaktion zu **Z** verläuft sehr langsam und ist nur noch bei Cyclovoltammogrammen mit $v < 0.2 \text{ V s}^{-1}$ detektierbar.

aus den bisher durchgeführten Analysen entnommen (Tabellen 4.8, 4.10). Lediglich $E^0(\text{OII}_{48})$ musste um 7 mV verringert werden. Des weiteren wurde postuliert, dass das Kation sowie das Dikation von **48** den gleichen Diffusionskoeffizienten haben wie die Neutralverbindung. Für die unbekanntenen Folgeprodukte wurde ebenfalls von gleichen Diffusionskoeffizienten ausgegangen.

Zusätzlich zu den elektrochemisch bestimmten Parametern war die Definition weiterer Konstanten für die Durchführung der Simulationen nötig. Die Werte der Gleichgewichtskonstanten K der chemischen Reaktionsschritte³¹, sowie die der dazugehörigen Geschwindigkeitskonstanten wurden so optimiert, dass für einzelne Messungen durchaus geringe Abweichungen auftreten, dass es aber über alle Cyclovoltammogramme hinweg zu einer bestmögliche Übereinstimmung mit den gemessenen Daten kommt.

Insgesamt stimmen die simulierten Cyclovoltammogramme mit den experimentellen praktisch überein und bestärken somit den postulierten Mechanismus.

Der Rückpeak von OII₄₈ ist bei langsamen Geschwindigkeiten sehr klein und weist damit auf eine Folgereaktion hin, die sich an den zweiten Elektronentransfer anschließt. Simulationen ohne diese Folgereaktion zeigten einen Rückpeak mit viel zu großer Intensität. Desweiteren unterstützen die Simulationen die Annahme, dass der Rückpeak von OII₄₈ bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten der Rereduktion von **48**²⁺ zugeordnet werden kann. Der Prozess wird chemisch reversibel.

³¹s. Fußnote 26

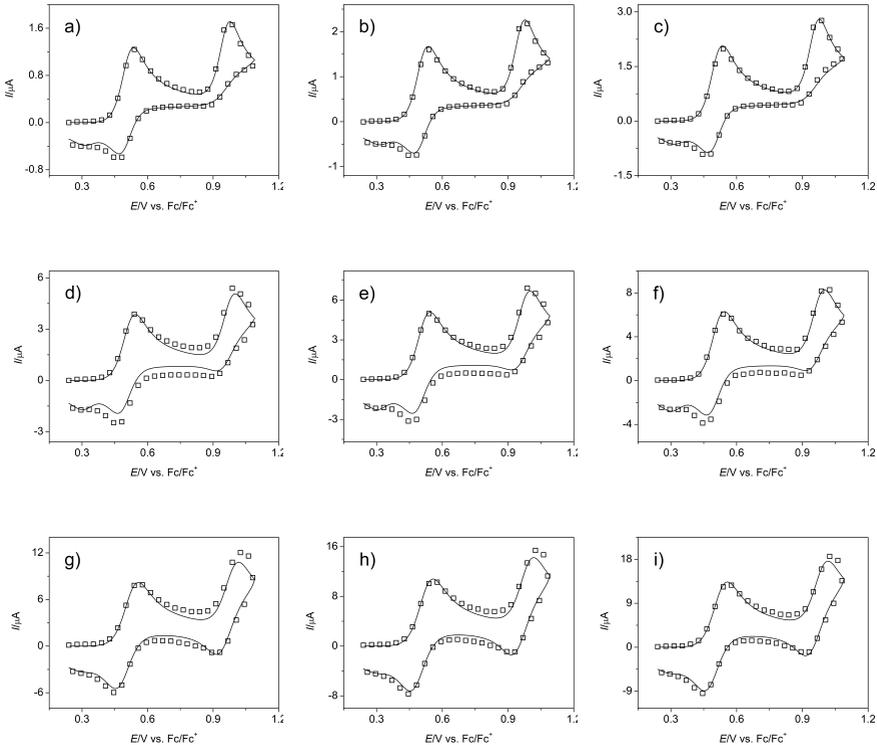


Abbildung 4.16: Simulation der ersten und zweiten Oxidation von **48**. Simulierte Cyclovoltammogramme sind als durchgezogene Linie dargestellt. Einzelne Datenpunkte aus den gemessenen Cyclovoltammogrammen sind als Quadrate dargestellt. Die Simulationen wurden sowohl unter Berücksichtigung verschiedener Vorschubgeschwindigkeiten (a bis c: 0.2 V s^{-1} ; d bis f: 2.0 V s^{-1} ; g bis i: 10.2 V s^{-1}) als auch verschiedener Konzentrationen (a, d, g: 0.062 mM ; b, e, h: 0.082 mM ; c, f, i: 0.101 mM) durchgeführt.

Tabelle 4.11: Parameter für die Simulationen

Startpotential	0.240 V
Umkehrpotential	1.090 V
Temperatur	290.2 K
Elektrodenfläche	0.062 cm ²
Diffusionskoeffizienten	7.6×10^{-6} cm ² s ⁻¹
$E_{48^0/48^{\bullet+}}$	0.504 V
$k_{s,48^{\bullet+}/48^{\bullet+}}$	0.03 cm s ⁻¹
$E_{48^{\bullet+}/48^{2+}}$	0.965 V
$k_{s,48^{\bullet+}/48^{2+}}$	0.03 cm s ⁻¹
$K_{48^{2+}/X}$	10 ⁷
$k_{48^{2+}/X}$	18 s ⁻¹
$K_{X/Y}$	10 ⁷
$k_{X/Y}$	0.2 s ⁻¹
Transferkoeffizienten α	0.5

Die Simulationen stützen die Hypothese eines EECE(C)-Mechanismus. Ebenso wird die Annahme bestärkt, dass es sich bei den chemischen Reaktionen um Reaktionen erster Ordnung handelt. Die in der Simulation verwendeten Diffusionskoeffizienten, Geschwindigkeitskonstanten und Gleichgewichtskonstanten sollten daher aufgrund der großen Übereinstimmung gute Näherungen für die realen Werte darstellen.

Erste Reduktionsstufe Abbildung 4.17 zeigt Cyclovoltammogramme der ersten Reduktion von **48** und der entsprechenden Reoxidation in 0.1 M TBAHFP/CH₂Cl₂ (Prozess RI₄₈). Bei allen Vorschubgeschwindigkeiten sind Hin- und Rückpeak klar zu erkennen und erlauben eine quantitative Auswertung. Für die Analyse sowie die Abbildungen 4.18 und 4.19 wurden 2 Messreihen mit je 5 Konzentrationen herangezogen ($0.02 \text{ mM} \leq c \leq 0.1 \text{ mM}$; $0.02 \text{ V s}^{-1} \leq v \leq 10 \text{ V s}^{-1}$). Das Ergebnis der Analyse ist in Tabelle 4.12 zusammengefasst. Analog der Auswertung des Oxidationsprozesses OI₄₈ wird der Elektronentransfer als chemisch reversibler (Peakstromverhältnis) *Eine*lektronentransfer (Peakpotentialdifferenz) charakterisiert. Bei

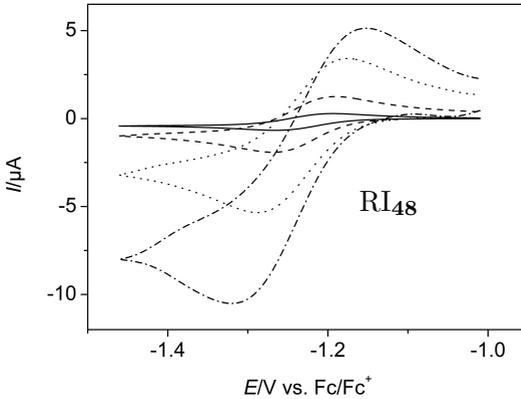


Abbildung 4.17: Cyclovoltammogramme von **48** im Potentialbereich des ersten Reduktionsprozesses VII in 0.1 M TBAHFP/CH₂Cl₂ ($c = 0.096$ mM, $v = 0.02, 0.2, 2, 10$ V s⁻¹).

niedrigen Vorschubgeschwindigkeiten ist der Prozess auch elektrochemisch reversibel. Bei höheren v geht er in einen quasireversiblen Prozess über. Dementsprechend wächst die Peakpotentialdifferenz ab 0.5 V s⁻¹ an (Abbildung 4.18). Der konzentrationsnormierte Peakstrom ist zunächst proportional zu \sqrt{v} . Mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit weicht er aber aufgrund der Kinetik des Elektronentransfers von dieser Proportionalität ab (Abbildung 4.19).

Aus Messungen bei niedriger Vorschubgeschwindigkeit wird der Diffusionskoeffizient bestimmt. Er ist praktisch identisch mit dem Diffusionskoeffizienten, der aus Prozess OI₄₈ (Tabelle 4.8) bestimmt worden ist.

Tabelle 4.12 enthält auch das Formalpotential von Prozess RI₄₈ in 0.2 M TBAHFP/THF. Augenscheinlich handelt es sich nach Abbildung 4.11b) auch in diesem Elektrolyten, um einen elektrochemisch ($\Delta E_p = 0.071$ V bei $v = 0.2$ V s⁻¹) und chemisch ($I_p^{\text{ox}}(\text{RI}_{48})/I_p^{\text{red}}(\text{RI}_{48}) = 1.03$ bei $v = 0.2$ V s⁻¹) reversiblen Einelektronentransfer. Eine detaillierte Auswertung erfolgte allerdings im Rahmen dieser Arbeit nicht. Es wurde lediglich das Formalpotential aus einer Einzelmessung bestimmt.

Tabelle 4.12: Cyclovoltammetrische Charakterisierung des Elektronentransfers $48/48^{\bullet-}$.

	0.1 M TBAHFP/CH ₂ Cl ₂	0.2 M TBAHFP/THF
$E^0(\text{RI}_{48})$ [V] ^[a]	-1.228 ± 0.003	-1.173
$\Delta E_p(\text{RI}_{48})$ [V], rev. ^[b]	0.076 ± 0.006	
$\Delta E_p(\text{RI}_{48})$ [V], (5 V s ⁻¹)	0.121 ± 0.023	
$I_p^{\text{ox}}(\text{RI}_{48})/I_p^{\text{red}}(\text{RI}_{48})$ ^[c]	0.99 ± 0.04	
$I_p^{\text{ox}}(\text{RI}_{48})/(c \cdot \sqrt{v})$	1.5 ± 0.1	
$\left[\frac{\text{mA}\sqrt{\text{s}}}{\text{M}\cdot\sqrt{\text{mV}}} \right]$ ^[d]		
$D_{\text{CV}} \cdot 10^6$ [cm ² s ⁻¹] ^[d]	7.5 ± 0.9	
$k_s(\text{I})$ [cm ² s ⁻¹] ^[e]	0.02 ± 0.01	

[a] nach Gleichung 3.4 [b] für geringe Vorschubgeschwindigkeiten: $0.05 \leq v \leq 0.5 \text{ V s}^{-1}$. Die Bestimmung erfolgte durch Mittelwertbildung aller Konzentrationen aller Messreihen. [c] nach Gleichung 3.5; $0.05 \leq v \leq 5.0 \text{ V s}^{-1}$ [d] nach Gleichung 3.6; $0.05 \leq v \leq 0.5 \text{ V s}^{-1}$ [e] $1 \text{ V s}^{-1} \leq v \leq 5.0 \text{ V s}^{-1}$.

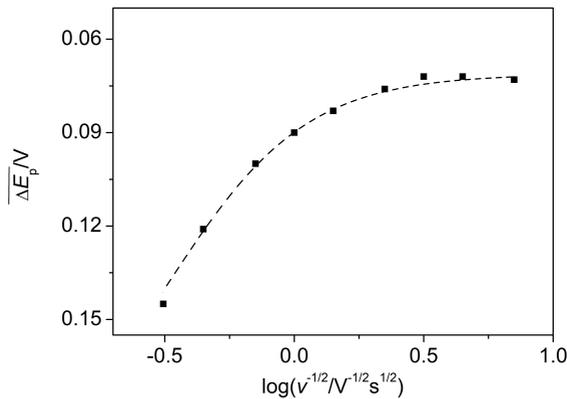


Abbildung 4.18: Abhängigkeit von $\overline{\Delta E_p(\text{RI}_{48})}$ von v . Die gemittelten Peakpotentialdifferenzen sind durch schwarze Quadrate dargestellt. Die gestrichelte Kennlinie dient der Veranschaulichung des Verlaufs und beruht nicht auf physikalischen Grundlagen. Zur Bildung der Mittelwerte wurden Messungen bei 10 Konzentrationen ($0.02 \leq c \leq 0.1 \text{ mM}$) aus zwei unabhängigen Messreihen herangezogen.

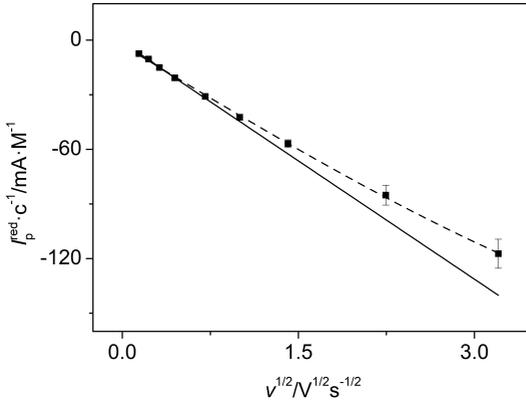


Abbildung 4.19: Abhängigkeit des konzentrationsnormierten Reduktionspeakstroms $I_p^{\text{red}}(\text{RI}_{48})c^{-1}$ von \sqrt{v} (Mittelwerte und Standardabweichungen). Die durchgezogene Linie zeigt die lineare Abhängigkeit von \sqrt{v} bei niedrigen Vorschubgeschwindigkeiten und ihre Extrapolation. Die gestrichelte Kurvenverlaufslinie dient der Veranschaulichung und beruht nicht auf physikalischen Grundlagen. Zur Bildung der Mittelwerte wurden Messungen bei 10 Konzentrationen ($0.02 \leq c \leq 0.1 \text{ mM}$) aus zwei unabhängigen Messreihen herangezogen.

Zweite Reduktionsstufe In den Lösemittelfenstern des THF- und Dichlormethanelektrolyten sind neben den Peaks des Reduktionsprozesses RI₄₈ auch noch Peaks eines zweiten Reduktionsprozesses RII₄₈ zugänglich (Abbildung 4.11). In THF handelt es sich dabei augenscheinlich um einen chemisch und elektrochemisch reversiblen ($\Delta E_p \approx 0.070$ V) Einelektronen-transfer. In 0.1 M TBAHFP/CH₂Cl₂ liegen kompliziertere Elektrodenreaktionen vor. Der Prozess in Abbildung 4.11a) ist nicht vollständig chemisch reversibel. Aus der Folgereaktion geht ein Produkt hervor, dessen Oxidationssignal im Rückscan bei ≈ 1.00 V detektierbar ist. Das Verständnis der zugrunde liegenden chemischen und elektrochemischen Vorgänge bedarf einer intensiveren Diskussion. Dafür wird eine Messreihe, die die Signale der Prozesse RI₄₈, RII₄₈ und RIIa₄₈ enthält, herangezogen. Sie umfasst 5 Konzentrationen ($0.018 \text{ mM} \leq c \leq 0.086 \text{ mM}$) und 9 Vorschubgeschwindigkeiten zwischen 0.02 V s^{-1} und 10 V s^{-1} . Der Potentialbereich erstreckt sich von -0.71 V bis -1.91 V .

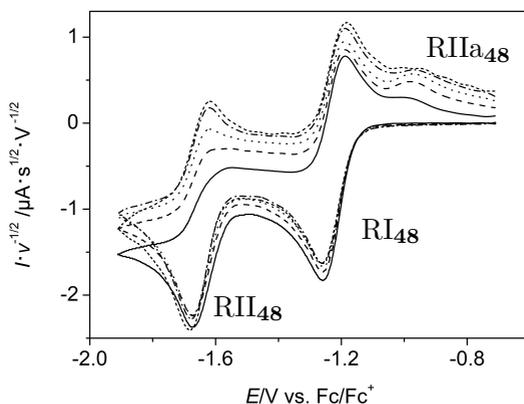


Abbildung 4.20: Geschwindigkeitsnormierte Cyclovoltammogramme von **48** in 0.1 M TBAHFP/CH₂Cl₂ ($c = 0.036 \text{ mM}$; $v = 0.05 \text{ V s}^{-1}$ (—), 0.1 V s^{-1} (---), 0.2 V s^{-1} (.....), 0.5 V s^{-1} (·-·-·); 1 V s^{-1} (- - -)).

Bei den Cyclovoltammogrammen in Abbildung 4.20 wurden die Stromwerte

vorschubgeschwindigkeitsnormiert. In Übereinstimmung mit der Diskussion im vorangegangenen Abschnitt über den ersten Reduktionsprozess unterscheiden sich die Hinpeaks des Prozesses RI₄₈ der normierten Cyclovoltammogramme nur geringfügig. Auch die Hinpeaks des Prozesses RII₄₈ sind praktisch identisch. Die zunehmende Vorschubgeschwindigkeit wirkt sich allerdings auf die Rückscans der Cyclovoltammogramme aus. Mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit wird Prozess RII₄₈ chemisch reversibel. Konsequenterweise wird der Rückpeak von RII₄₈ intensiver. Die Folgereaktion wird ausgeblendet.

Prozess RIIa₄₈ zeigt das Oxidationssignal eines Folgeprodukts des Prozesses RII₄₈. Wird RII₄₈ nicht durchfahren, tritt das Signal nicht auf. Es wird bei zunehmender Vorschubgeschwindigkeit schwächer (Abbildungen 4.20 und 4.21). Es resultiert aus der Redoxreaktion eines Produkts der Folgereaktion, die sich an Prozess RII₄₈ anschließt.

Damit ergibt sich insgesamt ein deutlicher Einfluss der Folgereaktion auf das Cyclovoltammogramm. Damit ist allerdings noch keine Aussage über die Ordnung der Folgereaktion getroffen. Abbildung 4.21 zeigt Cyclovoltammogramme mit konzentrationsnormierten Strömen bei niedriger und hoher Vorschubgeschwindigkeit. Dabei unterscheiden sich die Strom-Potentialkurven praktisch nicht. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass die Folgereaktion erster Ordnung ist. Gleichzeitig wird durch die Normierungen gezeigt, dass die Messung praktisch frei von dem Artefakt des *IR*-Drops ist. Tabelle 4.13 zeigt die Ergebnisse der quantitativen Auswertung der Cyclovoltammogramme. $I_p^{\text{red}}(\text{RII}_{48})/I_p^{\text{red}}(\text{RI}_{48})$ beträgt ungefähr 1. Unter Annahme gleicher Diffusionskoeffizienten für **48**, **48^{•-}**, sowie des Reduktionsprodukts wird darauf geschlossen, dass bei beiden Reduktionsstufen die gleiche Anzahl an Elektronen übertragen wird. Da der Prozess RI₄₈ bereits auf den Transfer *eines* Elektrons zurückgeführt wurde, handelt es sich bei RII₄₈ ebenfalls um einen *Einelektronentransfer*, allerdings mit Folgereaktion. Damit wird **48** zunächst zu **48^{•-}** und schließlich zu **48²⁻** reduziert, welches dann langsam abreagiert.

Bei hohen Geschwindigkeiten ist die Reaktion chemisch reversibel. Elektrochemisch liegt allerdings bereits Quasireversibilität vor. Die Peakpotential-

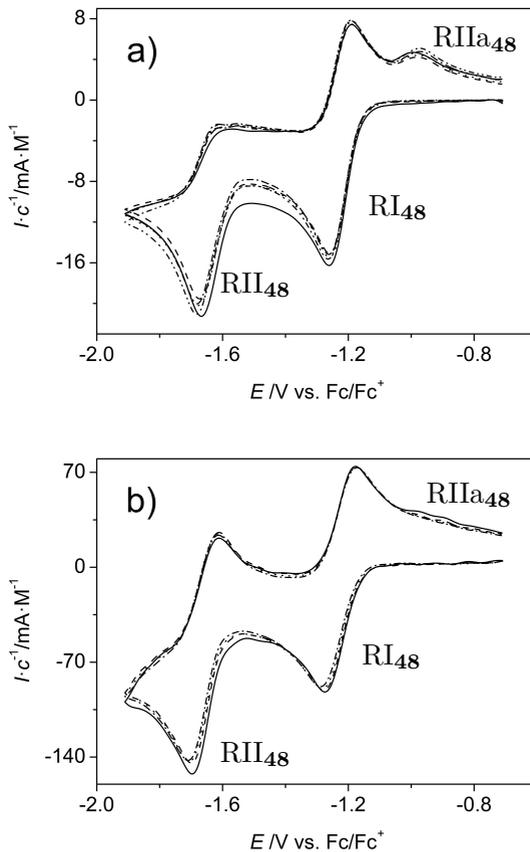


Abbildung 4.21: Konzentrationsnormierte Cyclovoltammogramme von **48** in 0.1 M TBAHFP/ CH_2Cl_2 . a) $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$, $c = 0.018 \text{ mM}$ (—), 0.036 mM (---), 0.054 mM (·····), 0.071 mM (·-·-·-·-·), 0.088 mM (·-·-·-·-·); b) $v = 5 \text{ V s}^{-1}$, $c = 0.036 \text{ mM}$ (—), 0.054 mM (---), 0.071 mM (·····), 0.088 mM (·-·-·-·-·).

Tabelle 4.13: Cyclovoltammetrische Charakterisierung des Elektronentransfers $\mathbf{48}^{\bullet-}/\mathbf{48}^{2-}$.

Lösemittel cTBAHFP [M]	CH ₂ Cl ₂ 0.1	THF ^[a] 0.2
$E^0(\text{RII}_{\mathbf{48}})$ [V] ^[b]	-1.658 ± 0.005	-1.636
$\Delta E_p(\text{RII}_{\mathbf{48}})$ [V], quasirev. ^[c]	0.090 ± 0.004	0.070
$k_s(\text{RII}_{\mathbf{48}})$ [cm ² s ⁻¹] ^[d]	0.04 ± 0.01	-
$I_p^{\text{red}}(\text{RII}_{\mathbf{48}})/I_p^{\text{red}}(\text{RI}_{\mathbf{48}})$ ^[e]	1.1 ± 0.1	0.86

[a] in dem THF-Elektrolyten wurden lediglich einzelne Messungen ausgewertet. Die Werte sind also nur bedingt belastbar. Die Angabe einer Standardabweichung ist nicht möglich. [b] nach Gleichung 3.4; in 0.1 M TBAHFP/CH₂Cl₂: $v \geq 2 \text{ V s}^{-1}$ [c] in 0.1 M TBAHFP/CH₂Cl₂: $v = 5.0 \text{ V s}^{-1}$ [d] in 0.1 M TBAHFP/CH₂Cl₂ für $v = 5.0 \text{ V s}^{-1}$ und $v = 10 \text{ V s}^{-1}$ [e] $I_p^{\text{ox}}(\text{I})$ wurde relativ zu einer Extrapolation des Abfalls von $I_p^{\text{ox}}(\text{I})$ bestimmt. Für 0.1 M TBAHFP/CH₂Cl₂ ist der Mittelwert über alle Vorschubgeschwindigkeiten angegeben (0.020 V s⁻¹ bis 10 V s⁻¹).

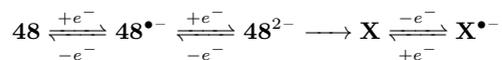
differenz ist im Gegensatz zu den 0.058 V eines elektrochemisch reversiblen Einelektronentransfers (Gleichung 3.3 mit $n = 1$) deutlich erhöht. Wie schon bei Prozess RI₄₈ ermöglicht die vorliegende Quasireversibilität die Bestimmung von k_s .³²

Die geringe Peakpotentialdifferenz sowie der Übergang zur chemischen Reversibilität erlaubt zusätzlich die Bestimmung des Formalpotentials des Prozesses RII₄₈ bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten. Er liegt höher als der erste Reduktionsprozess (keine Potentialinversion).

Die gesamte Elektrodenreaktion läuft somit nach Schema 4.3. Das unbekannten Produkt ist wieder mit **X** dargestellt, da auch hier kein Strukturinformationen vorliegen. Für das Folgeprodukt kommt hier wie auch für den entsprechenden Prozess an **7**²⁻ eine Protonierung des Dianions in Frage.[356] In Abschnitt 4.1.1 wurde daneben noch Reaktionen mit dem Lösemittel beziehungsweise seinen reaktiven Reduktionsprodukten vor der Elektrode diskutiert. Im Potentialbereich von Prozess RII₄₈ wird das Lösemittel allerdings praktisch nicht reduziert. Reaktionen mit Methylen fallen also weg. Eine Reaktion von **48**²⁻ mit dem neutralen CH₂Cl₂ muss hier als Alternative aber durchaus in Betracht gezogen werden.

Trotz der strukturellen Unterschiede zwischen dem Antiaromaten **48** und

³² Annahme wie oben: gleicher Diffusionskoeffizient für **48**, **48**^{•-} und **48**²⁻.



Schema 4.3: Vollständige reduktive Elektrodenreaktion von **48** in 0.1 M TBAHFP/CH₂Cl₂.

dem Aromaten **7**, zeigen beide Verbindungen eine große Ähnlichkeit im Bezug auf ihr elektrochemisches Verhalten. In Unterkapitel 4.5.2 wird dies im Zusammenhang mit den Untersuchungen an weiteren Acenderivaten ausführlich diskutiert.

4.1.3 Tetrafluoropentacene

Für eine Einordnung des elektrochemischen Verhaltens des 6,13-Bis((triisopropylsilyl)ethynyl)pentacens **7** wurden weitere Pentacenderivate cyclovoltammetrisch untersucht. Während sich bei **7** die Schutzgruppen an den zentralen Positionen (6,13) befinden, sind die untersuchten Tetrafluoropentacene an verschiedenen Stellen der äußeren Ringen substituiert. Dies erlaubt somit nicht nur einen Vergleich des elektrochemischen Verhaltens der Tetrafluoropentacene mit dem von **7**, sondern es ermöglicht auch, den Effekt der Substituentenposition herausarbeiten zu können.

Die in diesem Abschnitt diskutierten Tetrafluoropentacenderivate 2,3,9,10-Tetrafluoropentacene **49a**, 1,4,9,10-Tetrafluoropentacene **49b** und 1,4,8,11-Tetrafluoropentacene **49c** sind allerdings in CH_2Cl_2 und THF nicht in einem für cyclovoltammetrische Experimente ausreichendem Maß löslich. Deshalb musste für die Messungen auf einen Elektrolyten aus TBAHFP und 1,2-Dichlorbenzol zurückgegriffen werden.

TBAHFP ist in 1,2-Dichlorbenzol jedoch nur nach langem Rühren löslich (s. Kapitel 8 für experimentelle Details). Einige Messungen an **49a** wurden deshalb in 0.08 M TBAHFP/1,2-Dichlorbenzol durchgeführt. Später wurden alle Derivate in 0.1 M TBAHFP/1,2-Dichlorbenzol untersucht. Die hier angegebenen Resultate beziehen sich, sofern nicht explizit anders angegeben, auf Messungen in 0.1 M TBAHFP/1,2-Dichlorbenzol.

2,3,9,10-Tetrafluoropentacene

Die Cyclovoltammogramme des 2,3,9,10-Tetrafluoropentacene **49a** in Abbildung 4.22 zeigen die Peakpaare zweier augenscheinlich chemisch reversibler Elektronentransferprozesse. Die Peakströme nehmen proportional mit der Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit zu, wie man es für die Umsetzung diffundierender Teilchen erwartet. Die Peakpotentialdifferenz für die Oxidation ΔE_p beträgt ungefähr 0.07 V. Das spricht, wie bereits in den vorangegangenen Abschnitten für **7** und **48** dargelegt, für einen elektrochemisch reversiblen *Eine*lektronentransfer. Auch für die Reduktion wird bei kleinen Vorschubgeschwindigkeiten eine entsprechende Peakpotentialdifferenz erhalten. Diese nimmt jedoch bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten stark zu. Es

handelt sich bei der Reduktion um einen elektrochemisch *quasireversiblen* *Einelektronentransfer*.

Somit wird das Peakpaar bei positiven Potentialwerten durch die Oxidation von **49a** zum Radikalkation und die entsprechende Rereduktion hervorgerufen. Bei dem Peakpaar bei negativen Potentialwerten ist die Reduktion des neutralen **49a** zum entsprechenden Radikalanion und die entsprechende Reoxidation ursächlich. Die Formalpotentiale betragen -1.817 V und 0.402 V .

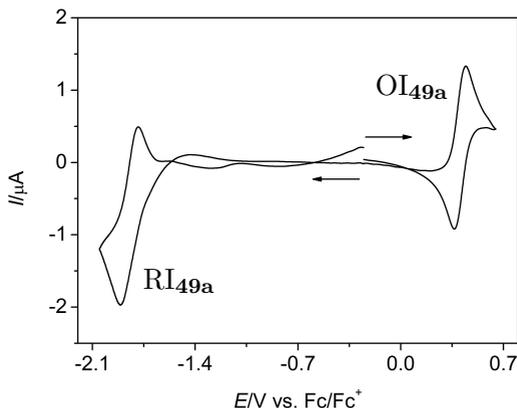


Abbildung 4.22: Cyclovoltammogramme des 2,3,9,10-Tetrafluoropentacens **49a** in 0.08 M TBAHFP/1,2-Dichlorbenzol ($c = 0.4\text{ mM}$; $v = 1\text{ V s}^{-1}$). Das Startpotential beträgt für beide Kurven -0.25 V und liegt in der Nähe des Ruhepotentials. Die Umkehrpotentiale betragen -2.052 V und 0.648 V . Die Pfeile geben die jeweilige Laufrichtung an.

Eine zweite, chemisch irreversible Oxidation (in Abbildung 4.22 nicht dargestellt) ist im Anstieg des Grundstroms zwar bei ca. 1.0 V erkennbar, eine fundierte Analyse scheidet jedoch an der Lösemittelzerersetzung in diesem Potentialbereich. In Analogie zu den Ergebnissen an den TIPS-ethinyl-substituierten Acenen, speziell 6,13-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)pentacen (Abschnitt 4.1), wird auch eine weitere Reduktion des 2,3,9,10-Tetrafluoro-

pentacens erwartet. Da aber bereits der Peak für die Reduktion zu $49a^{\bullet-}$ an der Grenze des Lösemittelfensters auftaucht, ist die zweite Reduktion in dem hier benutzten Elektrolyten wohl nicht zugänglich.

Eine detailliertere Auswertung ist für diese Verbindung nicht möglich. Die extreme Empfindlichkeit der Substanz erfordert die Arbeit in absoluter Dunkelheit. Die Löslichkeit ist sehr gering. Es ist hier durchaus möglich, dass 2,3,9,10-Tetrafluoropentacene nicht vollständig gelöst war. Die hohe Viskosität des Lösemittels und der damit einhergehende niedrige Diffusionskoeffizient von **49a** sowie das kleine elektrochemische Fenster von Dichlorbenzol limitieren die Messung zusätzlich. So war es insbesondere für den stark negativen Potentialbereich erst bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten möglich, grundstromkorrigierte Cyclovoltammogramme mit ausreichend geringen Messartefakten zu erhalten.

1,4,9,10-Tetrafluoropentacene

Die Cyclovoltammogramme in Abbildung 4.23 zeigen die Signale aller im Lösemittelfenster des 1,2-Dichlorbenzols zugänglichen Redoxprozesse des 1,4,9,10-Tetrafluoropentacens **49b**. Es sind die Peakpaare eines Oxidationsprozesses OI_{49b} bei positiven und eines Reduktionsprozesses RI_{49b} bei negativen Potentialwerten zu erkennen. Der Hinpeak des Prozesses OI_{49b} ist bei der gewählten Vorschubgeschwindigkeit deutlich intensiver als dessen Rückpeak. Es liegt offensichtlich kein einfacher chemisch reversibler Elektronentransfer vor. Durch eine Kombination aus chemischen und elektrochemischen Schritten muss der Oxidationsprozess nach einem komplizierteren Mechanismus verlaufen. Im Gegensatz dazu hat das Peakpaar des Reduktionsprozesses RI_{49b} augenscheinlich eine ähnliche Stromintensität. Hier könnte chemische Reversibilität vorliegen. Im Folgenden werden beide Prozesse quantitativ untersucht.

Abbildung 4.24 zeigt vorschubgeschwindigkeitsnormierte Cyclovoltammogramme des Prozesses OI_{49b} . Im Vergleich zum Hinpeak ist der Rückpeak bei kleinen Vorschubgeschwindigkeiten nur schwach ausgeprägt. Das Produkt der Oxidation ist somit nicht stabil, sondern geht eine chemische Folgereaktion ein. Das Peakstromverhältnis $I_p^{red}(OI_{49b})/I_p^{ox}(OI_{49b})$ steigt mit

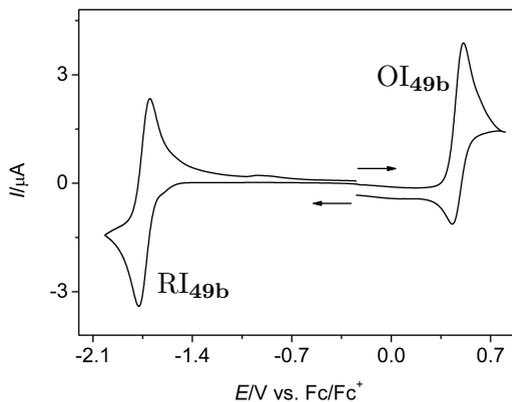


Abbildung 4.23: Cyclovoltammogramme des 1,4,9,10-Tetrafluoropentacens **49b** in 0.1 M TBAHFP/1,2-Dichlorbenzol ($c = 0.38 \text{ mM}$; $v = 0.2 \text{ V s}^{-1}$). Das Startpotential beträgt -0.246 V und liegt in der Nähe des Ruhepotentials. Die Umkehrpotentiale betragen -2.016 V und 0.804 V .

zunehmender Vorschubgeschwindigkeit an, bis schließlich bei 5 V s^{-1} der Einfluss der Folgereaktion praktisch unterbunden ist und chemische Reversibilität vorliegt (Tabelle 4.14).

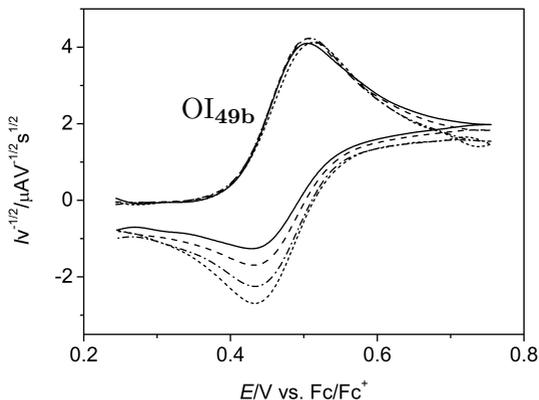


Abbildung 4.24: Vorschubgeschwindigkeitsnormierte Cyclovoltammogramme im Potentialbereich des Prozesses $\text{OI}_{49\text{b}}$ (0.244 V bis 0.754 V). Es sind die Cyclovoltammogramme der Vorschubgeschwindigkeiten 0.1 (—), 0.2 (---), 0.5 (·-·-·) und 2 V s^{-1} (- - -) abgebildet. Die Cyclovoltammogramme sind alle bei $c = 0.17 \text{ mM}$ aufgenommen worden.

Dennoch sind die Rückpeaks schon bei mittleren Vorschubgeschwindigkeiten ab 0.5 V s^{-1} gut zu erkennen und erlauben eine detaillierte Analyse, auch wenn hier die Folgereaktion noch einen messbaren Einfluss hat (Tabelle 4.14, Zeile 4). Für die folgende Diskussion werden Messungen bei diesen hohen Vorschubgeschwindigkeiten herangezogen. Das Formalpotential (Tabelle 4.14) beträgt 0.470 V. Die Peakpotentialdifferenzen bei den Vorschubgeschwindigkeiten 0.5 V s^{-1} und 1.0 V s^{-1} betragen rund 0.070 V. Nach Gleichung 3.3 wird der Prozess $\text{OI}_{49\text{b}}$ damit auf einen Eielektronentransfer zurückgeführt. Bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten nimmt die Peakpotentialdifferenz zu. Das kann, wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln diskutiert, auf den IR -Drop oder aber auf den Übergang zu einem elektro-

Tabelle 4.14: Charakterisierung der Redoxprozesse von **49b** einer Messreihe mit der Konzentration $c = 0.17 \text{ mM}$

$E^0(\text{I}_{49\text{b}}) [\text{V}]^{[\text{a}]}$	0.470 ± 0.001
$\Delta E_{\text{p}}(\text{OI}_{49\text{b}}) [\text{V}], \text{rev.}^{[\text{b}]}$	0.074 ± 0.001
$\Delta E_{\text{p}}(\text{OI}_{49\text{b}}) [\text{V}], 5.0 \text{ V s}^{-1}$	0.095 ± 0.001
$I_{\text{p}}^{\text{red}}(\text{OI}_{49\text{b}})/I_{\text{p}}^{\text{ox}}(\text{OI}_{49\text{b}}), 0.5 \text{ V s}^{-1}$	0.80
$I_{\text{p}}^{\text{red}}(\text{OI}_{49\text{b}})/I_{\text{p}}^{\text{ox}}(\text{OI}_{49\text{b}}), 5 \text{ V s}^{-1}$	0.95
$D_{\text{CV}} \cdot 10^6 [\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}]^{[\text{c}]}$	1.3
$I_{\text{p}}^{\text{ox}}(\text{RI}_{49\text{b}})/I_{\text{p}}^{\text{red}}(\text{RI}_{49\text{b}})^{[\text{c}]}$	≈ 1
$E^0(\text{RI}_{49\text{b}}) [\text{V}]^{[\text{c}]}$	-1.739 ± 0.001
$\Delta E_{\text{p}}(\text{RI}_{49\text{b}}) [\text{V}], \text{rev.}^{[\text{c}]}$	0.083 ± 0.008
$\Delta E_{\text{p}}(\text{RI}_{49\text{b}}) [\text{V}], 5.0 \text{ V s}^{-1}$	0.134 ± 0.001

[a] $v = 0.5 - 5.0 \text{ V s}^{-1}$ [b] 0.5 und 1.0 V s^{-1} [c] $v = 0.05$ bis 1.0 V s^{-1}

chemisch quasireversiblen Prozess zurückgeführt werden. Da **49b** in Lösung nicht stabil ist, war es nur möglich, Messungen mit zwei Konzentrationen durchzuführen. Die Unabhängigkeit der Resultate von c legt nahe, dass die Peakpotentialdifferenzzunahme auf den Übergang zu einem elektrochemisch quasireversiblen Prozess zurückzuführen ist.

Damit wird **49b** im Zuge eines Einelektronentransfer zu **49b^{•+}** oxidiert. Diese Oxidation verläuft bei niedrigen Vorschubgeschwindigkeiten elektrochemisch reversibel. Bei höheren v kommt es zu einem Übergang zu einem quasireversiblen Prozess. Das Oxidationsprodukt **49b^{•+}** geht eine Folgereaktion ein. Diese verläuft so schnell, dass erst bei 5 V s^{-1} chemische Reversibilität vorliegt.

Die Auftragung des Oxidationspeakstroms $I_{\text{p}}^{\text{ox}}(\text{OI}_{49\text{b}})$ gegen die Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit (Abbildung 4.25) verläuft wie auch bei den Verbindungen, die in den vorangegangenen Kapiteln diskutiert worden sind, zunächst linear (Diffusionskontrolle). Mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit weichen die Werte zu niedrigeren Stromwerten hin ab. Im Einklang mit der bei größeren v zunehmenden Peakpotentialdifferenz wird dies auf den Übergang zu einem quasireversiblen Prozess zurückgeführt.

Im Gegensatz zu den $I_{\text{p}}^{\text{red}}(\text{OI}_{49\text{b}})/I_{\text{p}}^{\text{ox}}(\text{OI}_{49\text{b}})$ beträgt das Peakstromverhältnis für den Reduktionsprozess **RI_{49b}** bei allen beobachteten Geschwindigkeiten ungefähr 1. Die Peaks sind somit gut detektierbar. Das erlaubt die

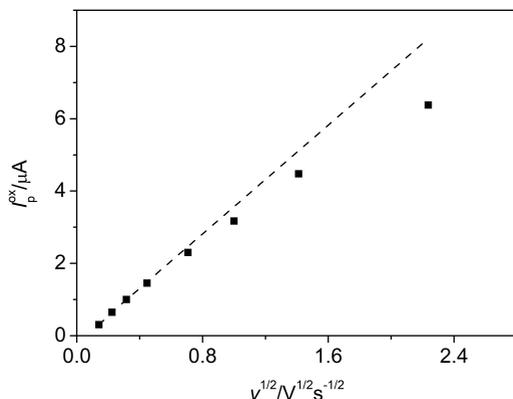


Abbildung 4.25: Abhängigkeit des Oxidationspeakstroms $\text{OI}_{49\text{b}}$ von \sqrt{v} . Die gestrichelte Linie zeigt die lineare Proportionalität bei niedrigen v und ihre Extrapolation.

Ermittlung des Formalpotentials (Tabelle 4.14). Die Peakpotentialdifferenz liegt auch für langsame Geschwindigkeiten mit 0.080 V etwas höher als für die Oxidation. Dennoch wird auch für die Reduktion von einem *Einelektro*nentransfer ausgegangen.

Moderne Simulationsprogramme könnten die Ermittlung weiterer Parameter, beispielsweise der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Folgereaktion, erlauben. Doch die Instabilität der Verbindung **49b** in Lösung macht eine exakte Konzentrationsbestimmung gerade bei längeren Messreihen unmöglich. Zusätzlich ist die hier diskutierte Messreihe von Artefakten der Grundstromsubtraktion behaftet (Abbildung 4.24). Für derartige Untersuchungen wird auf das folgende Unterkapitel der verwandten Verbindung 1,4,8,11-Tetrafluoropentacen verwiesen.

1,4,8,11-Tetrafluoropentacen

Die Cyclovoltammogramme in Abbildung 4.23 zeigen die Signale aller im elektrochemischen Fenster des Elektrolyten zugänglichen Redoxprozesse des

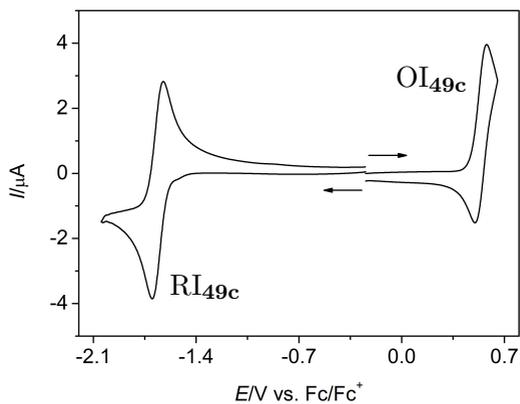


Abbildung 4.26: Cyclovoltammogramme des 1,4,8,11-Tetrafluoropentacens **49c** in 0.1 M TBAHFP/1,2-Dichlorbenzol; $v = 0.2 \text{ V s}^{-1}$. Das Startpotential beträgt -0.246 V und liegt in der Nähe des Ruhepotentials. Die Umkehrpotentiale betragen -2.046 V und 0.654 V . Die Pfeile geben die Laufrichtung an.

1,4,8,11-Tetrafluoropentacens **49c**. Es sind die Peakpaare eines Oxidationsprozesses OI_{49c} bei positiven und eines Reduktionsprozesses RI_{49c} bei negativen Potentialwerten zu erkennen. Der Hinpeak des Prozesses OI_{49c} ist bei der gewählten Vorschubgeschwindigkeit deutlich intensiver als dessen Rückpeak. Das Oxidationsprodukt ist nicht stabil und geht eine Folgereaktion ein. Im Gegensatz dazu hat das Peakpaar des Reduktionsprozesses RI_{49b} augenscheinlich eine ähnliche Stromintensität. Hier könnte chemische Reversibilität vorliegen. Im Folgenden werden beide Prozesse quantitativ untersucht.

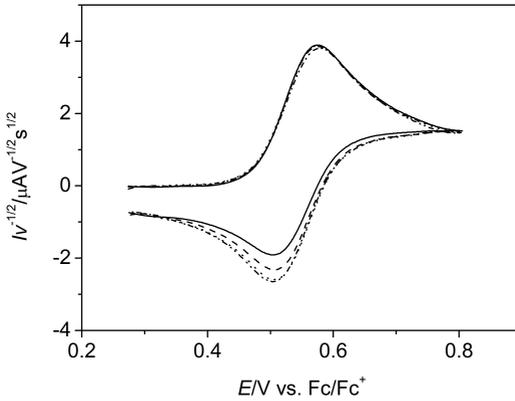


Abbildung 4.27: Vorschubgeschwindigkeitsnormierte Cyclovoltammogramme im Potentialbereich des Prozesses RI_{49c} ; (0.274 V bis 0.804 V). Es sind die Cyclovoltammogramme der Vorschubgeschwindigkeiten 0.2 (—), 0.5 (---), 1.0 (· · ·) und 2 V s^{-1} (- · - ·) abgebildet. Die Cyclovoltammogramme sind alle bei $c = 0.19 \text{ mM}$ aufgenommen worden.

Abbildung 4.27 zeigt vorschubgeschwindigkeitsnormierte Cyclovoltammogramme des Prozesses OI_{49c} . Wie bereits diskutiert, ist der Rückpeak im Vergleich zum Hinpeak bei kleinen Vorschubgeschwindigkeiten aufgrund einer Folgereaktion schwächer ausgeprägt. Mit Erhöhung der Vorschubgeschwindigkeit steigt allerdings die relative Intensität des Rückpeaks immer

Tabelle 4.15: Charakterisierung der Redoxprozesse von **49c** einer Messreihe mit der Konzentration $c = 0.19 \text{ mM}$

$E^0(\text{I}_{49\text{c}}) [\text{V}]^{[\text{a}]}$	0.539 ± 0.001
$\Delta E_{\text{p}}(\text{OI}_{49\text{c}}) [\text{V}], \text{rev.}^{[\text{b}]}$	0.070 ± 0.001
$\Delta E_{\text{p}}(\text{OI}_{49\text{c}}) [\text{V}], 2.0 \text{ V s}^{-1}$	0.074 ± 0.001
$I_{\text{p}}^{\text{red}}(\text{OI}_{49\text{c}})/I_{\text{p}}^{\text{ox}}(\text{OI}_{49\text{c}}) 0.5 \text{ V s}^{-1}$	0.88
$I_{\text{p}}^{\text{red}}(\text{OI}_{49\text{c}})/I_{\text{p}}^{\text{ox}}(\text{OI}_{49\text{c}}) 2 \text{ V s}^{-1}$	0.97
$D_{\text{CV}} \cdot 10^6 [\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}]^{[\text{b}]}$	1.5
$E^0(\text{RI}_{49\text{c}}) [\text{V}]^{[\text{a}]}$	-1.663 ± 0.001
$\Delta E_{\text{p}}(\text{RI}_{49\text{c}}) [\text{V}], \text{rev.}^{[\text{b}]}$	0.078
$\Delta E_{\text{p}}(\text{OI}_{49\text{c}}) [\text{V}], 2.0 \text{ V s}^{-1}$	0.108

[a] $v = 0.2 - 2.0 \text{ V s}^{-1}$ [b] 0.2 und 1.0 V s^{-1} [c] $v = 0.05$ bis 1.0 V s^{-1}

weiter. Eine quantitative Auswertung ergibt, dass das Peakstromverhältnis $I_{\text{p}}^{\text{red}}(\text{OI}_{49\text{c}})/I_{\text{p}}^{\text{ox}}(\text{OI}_{49\text{c}})$ bei 2 V s^{-1} ungefähr 1 beträgt. Der Einfluss der Folgereaktion ist dann praktisch unterbunden und chemische Reversibilität liegt vor (Tabelle 4.15). Dennoch ist der Rückpeak schon bei mittleren Vorschubgeschwindigkeiten ab 0.2 V s^{-1} gut zu erkennen und erlaubt ab dieser Vorschubgeschwindigkeit eine detaillierte Analyse (Tabelle 4.15). Das Formalpotential beträgt 0.539 V . Die Peakpotentialdifferenzen der Vorschubgeschwindigkeiten 0.5 V s^{-1} und 1.0 V s^{-1} betragen rund 0.070 V . Nach Gleichung 3.3 wird der Prozess **OI_{49b}** damit auf einen *Einelektronentransfer* zurückgeführt. Bei den anderen untersuchten Verbindungen konnte über ein Anwachsen der Peakpotentialdifferenz ΔE_{p} mit steigender Vorschubgeschwindigkeit der Übergang von einem elektrochemisch reversiblen zu einem quasireversiblen Prozess beobachtet werden. Eine solche signifikante Zunahme fand bei **49c** im beobachteten Geschwindigkeitsbereich (0.02 V s^{-1} bis 2 V s^{-1}) nicht statt. Es lag immer elektrochemische Reversibilität vor.

Damit wird **49b** im Zuge eines *Einelektronentransfer* zu **49b^{•+}** oxidiert. Diese Oxidation verläuft elektrochemisch reversibel. Eine Auftragung des Oxidationspeakstroms gegen \sqrt{v} zeigt die entsprechende Proportionalität (Abbildung 4.28). Auch bei hohen v kommt es zu keiner signifikanten Abweichung von der extrapolierten Geraden.

Das Oxidationsprodukt **49b^{•+}** geht allerdings eine Folgereaktion ein. Diese verläuft so schnell, dass erst bei 2 V s^{-1} chemische Reversibilität vorliegt.

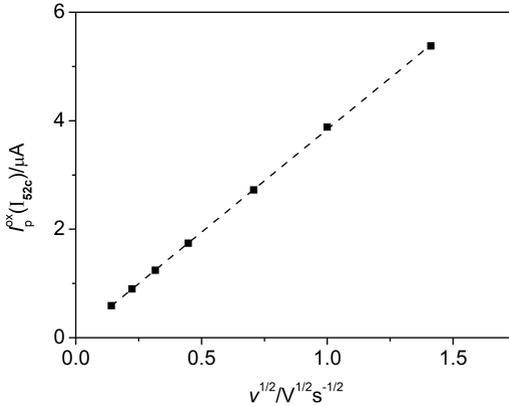


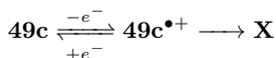
Abbildung 4.28: Abhängigkeit von $I_p^{\text{ox}}(\text{OI}_{49\text{c}})$ von der Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit ($c = 0.19 \text{ mM}$; $v = 0.02 \text{ V s}^{-1}$ bis 2 V s^{-1}).

Wie schon bei vorangegangenen Verbindungen, sollen auch bei **49c** durch Simulation weitere Parameter bestimmt werden. Konkret ist an dieser Stelle vor allem die Geschwindigkeitskonstante der Folgereaktion von Interesse. Bei **49b** im vorangegangenen Abschnitt scheiterten solche Rechnungen jedoch an der Tatsache, dass 1,4,9,10-Tetrafluoropentacene zum einen in Lösung nicht stabil war und somit die Konzentration stetig abnahm, zum anderen an der Tatsache, dass die Cyclovoltammogramme Artefakte der Grundstromkorrektur enthielten. Im Gegensatz dazu war **49c** unter den gegebenen Bedingungen³³ ausreichend stabil und es ließ sich keine Degeneration in der Zeitskala der Messung feststellen.

Über die Produkte der Folgereaktion der fluorierten Pentacene ist nichts bekannt. Es wird für die Simulation als einfachstes Modell von einer Reaktion erster Ordnung ausgegangen (Schema 4.4).

Desweiteren wird angenommen, dass alle an der Reaktion beteiligten Spezies denselben Diffusionskoeffizienten haben. Dieser wurde nach der Randles-

³³Lichtausschluss und Argonatmosphäre



Schema 4.4: EC-Mechanismus für Prozess OI_{49c}.

Ševčík-Gleichung 3.6 aus den bereits diskutierten Stromdaten auf einen Wert von $1.5 \times 10^{-6} \text{ cm s}^{-2}$ bestimmt (Tabelle 4.15). Die Geschwindigkeitskonstante des heterogenen Elektronentransfers wurde aufgrund der Werte, die bei den TIPS-ethinyl-substituierten Verbindungen ermittelt worden sind, abgeschätzt ($k_s = 0.05 \text{ cm s}^{-1}$). Um die Simulationsergebnisse weiter zu stützen, wurden auch Simulationen mit einer deutlich höheren heterogenen Geschwindigkeitskonstante durchgeführt ($k_s = 0.5 \text{ cm s}^{-1}$). Die Ergebnisse waren, wie es aufgrund der bereits nachgewiesenen elektrochemischen Reversibilität bis 2 V s^{-1} erwartet wird, praktisch identisch. Es wird für die Reaktion zu **X** eine Gleichgewichtsreaktion mit großer Gleichgewichtskonstante angenommen. Dies soll eine irreversible Folgereaktion nachbilden, die mit dem Simulationsprogramm DigiSim so nicht formuliert werden kann. Die berechneten Cyclovoltammogramme stimmen mit den gemessenen Daten praktisch überein (Abbildung 4.29). Die beste Übereinstimmung wurde mit einer Geschwindigkeitskonstante von 0.25 s^{-1} für die homogene Folgereaktion erreicht. Nach den integrierten Geschwindigkeitsgesetzen für eine Reaktion erster Ordnung (Gleichung 4.3) folgt daraus eine Halbwertszeit von $\approx 2.8 \text{ s}$.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (4.3)$$

An einer frisch polierten Platinelektrode sind neben den Signalen der Prozesse OI_{49b} und RI_{49b} keine weiteren Peaks detektierbar. Allerdings erfährt die Elektrodenoberfläche während eines Cyclovoltammogramms eine Modifikation. An einer solchen modifizierten Elektrode kommt es beim nochmaligen Durchfahren des entsprechenden Potentialbereichs zu einem weiteren Oxidationsprozess bei ca. 0.9 V (Abbildung 4.30). Die Intensität dieses weiteren Prozesses steigt mit steigender Anzahl der aufgenommenen Cyclovoltammogramme. Ob die Lösung zwischen den Cyclovoltammogrammen

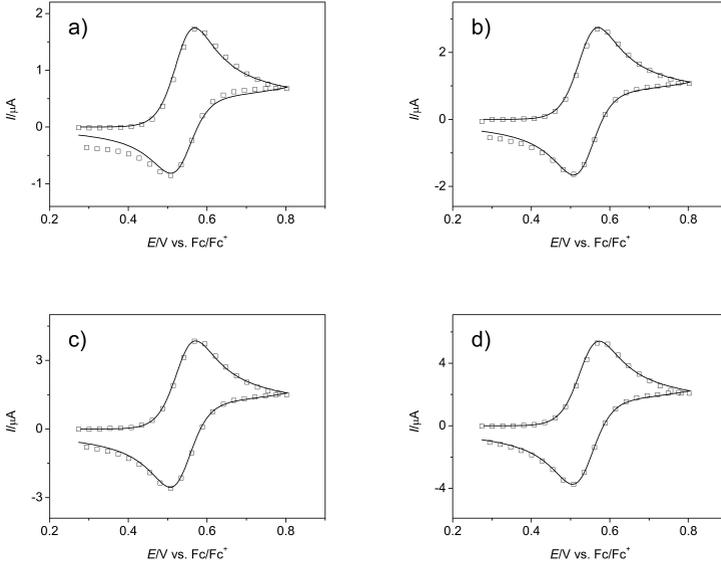


Abbildung 4.29: Simulierte und gemessene Cyclovoltammogramme des Oxidationsprozesses OI_{49c} (c für alle Cyclovoltammogramme: 0.698 mM ; $v_a) = 0.2 \text{ V s}^{-1}$, $v_b) = 0.5 \text{ V s}^{-1}$, $v_c) = 1.0 \text{ V s}^{-1}$, $v_d) = 2.0 \text{ V s}^{-1}$). Simulierte Cyclovoltammogramme sind als durchgezogene Linie dargestellt. Einzelne Datenpunkte aus den gemessenen Kurven sind als Quadrate dargestellt. Als Reaktionen wurden ein Einelektronentransfer (DigiSim-Schreibweise: $B + e = A$) mit anschließender Folgereaktion ($B = C$) vorgegeben. Als Parameter für die Simulation wurden verwendet: $E_{\text{Start}} = 0.274 \text{ V}$, $E_\lambda = 0.804 \text{ V}$, $T = 298 \text{ K}$, $A = 0.062 \text{ cm}$, $\alpha = 0.5$, $k_s = 0.05 \text{ cm s}^{-1}$ $D = 1.5 \times 10^{-6} \text{ cm s}^{-2}$, $K_{B \rightarrow C} = 10^{10}$

gerührt wurde, ist dabei irrelevant. Erst eine neue Politur der Elektrodenoberfläche lässt das Signal wieder verschwinden.

Das Signal entspricht dem eines chemisch irreversiblen Elektronentransfers, da es einen Hin- aber keinen Rückpeak aufweist. Gleichzeitig ist der Oxidationspeakstrom des Signals auch nach dem Durchlaufen vieler Cyclen kleiner als $I_p^{\text{ox}}(\text{OI}_{49\text{c}})$. Um das zu verdeutlichen, wurde in Abbildung 4.30 der simulierte Stromabfall des Oxidationspeaks von $\text{OI}_{49\text{b}}$ eingezeichnet. Auf diesem Verlauf sitzt das zweite Signal auf. Die geringere Stromintensität wird dadurch offensichtlich. Eine schlichte Umsetzung von $49\text{b}^{\bullet+}$ zum Dikation scheidet somit aus. In diesem Falle hätten beide Peakströme den selben Wert. Die zur Verfügung gestellte Probenmenge sowie die schwierigen Messbedingungen ermöglichen hier leider keine weiteren Untersuchungen zu dem zweiten Oxidationsprozess.

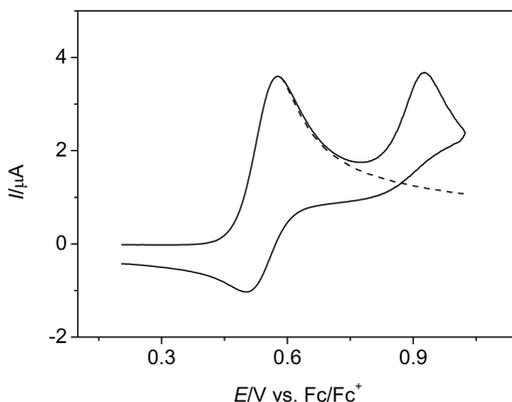


Abbildung 4.30: Cyclovoltammogramm beider Oxidationsprozesse des 1,4,8,11-Tetrafluoropentacens **49c** in 0.1 M TBAHFP/1,2-Dichlorbenzol ($v = 0.2 \text{ V s}^{-1}$; $c = 0.59 \text{ mM}$; Potentialbereich: 0.205 V bis 1.024 V). Es handelt sich um das dritte Cyclovoltammogramm einer Messreihe. Zwischen den einzelnen Aufnahmen wurde die Lösung gerührt. Die gestrichelte Linie zeigt den simulierten Stromabfall des Oxidationsprozesses $\text{OI}_{52\text{c}}$

Bei negativen Potentialwerten findet der Reduktionsprozess RI_{49c} statt. $I_{\text{P}}^{\text{ox}}(\text{RI}_{49\text{c}})/I_{\text{P}}^{\text{red}}(\text{RI}_{49\text{c}})$ betrug bei Vorschubgeschwindigkeiten von 0.05 V s^{-1} bis $1 \text{ V s}^{-1} \approx 1$. Das erlaubt die Ermittlung des Formalpotentials (-1.663 V) über alle Vorschubgeschwindigkeiten (0.05 V s^{-1} bis 1.0 V s^{-1}). Die Peakpotentialdifferenz lag schon bei 0.05 V s^{-1} bei 0.075 V und stieg dann an auf einen Wert von 0.097 V bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 1 V s^{-1} . Die Reduktion wird wie auch die Oxidation auf einen elektrochemisch reversiblen Einelektronentransfer zurückgeführt. Allerdings nimmt die Peakpotentialdifferenz schneller zu als im Falle der Oxidation. Der Elektronentransfer, der zur Bildung des Radikalanions führt, verläuft also langsamer als der Elektronentransfer, der zum Radikalkation führt.

Tetrafluoropentacene im Vergleich

Verbindung 2,3,9,10-Tetrafluoropentacen **49a** zeigt in der beobachteten Zeitskala sowohl einen chemisch reversiblen *Oxidationsprozess* zu **49a^{•+}**, als auch einen entsprechenden *Reduktionsprozess*. Beide Prozesse zeigen eine elektrochemische (Quasi)reversibilität. Die Reduktion verläuft dabei etwas langsamer als der Oxidationsprozess.

Auch 1,4,9,10-Tetrafluoropentacen **49b** und 1,4,8,11-Tetrafluoropentacen **49c** durchlaufen bei positiven Potentialen einen Oxidationsprozess zu den entsprechenden Radikalkationen. Diese gehen allerdings eine detektierbare Folgereaktion ein. Der Prozess wird erst bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten chemisch völlig reversibel. Für **49c** konnte über Simulationsrechnungen eine Geschwindigkeitskonstante für die Folgereaktion von 0.25 s^{-1} bestimmt werden. Für **49b** wurde aufgrund von Messartefakten und der Instabilität der Verbindung auf eine solche Auswertung verzichtet. Durch einen Vergleich der Peakstromverhältnisse in den Tabellen 4.15 und 4.14 lässt sich allerdings entnehmen, dass die Folgereaktion für **49b** etwas schneller ablaufen sollte.

Wie schon **49a**, lassen sich auch **49b** und **49c** bei negativen Potentialen über chemisch reversible *Einelektronentransfers* zu den entsprechenden Radikalanionen reduzieren. Deren Bildung scheint wie schon bei Verbindung **49a** bei negativen Potentialwerten langsamer abzulaufen, als die Bildung

der entsprechenden Radikalkationen bei positiven Potentialwerten.

Die Lage der Formalpotentiale der Redoxprozesse von **49a**, **49b** und **49c** wird in Abbildung 4.31 verglichen. Sowohl das Formalpotential der Oxidation als auch das Formalpotential der Reduktion hängen von den Positionen der Substituenten ab. Je näher an der Mitte des Acenkörpers die Fluorierung stattgefunden hat, desto positiver bzw. weniger negativ sind die Werte. Der Effekt auf das Formalpotential der Reduktion ist dabei etwas höher als der auf das Formalpotential der Oxidation.

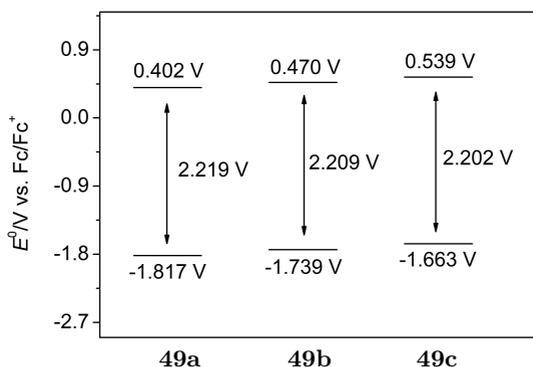


Abbildung 4.31: Potentiellagen und Gaps der tetrafluorierten Pentacenderivate in 0.1 M TBAHFP/1,2-Dichlorbenzol.

Der Einfluss des Fluorierungsgrades wird beim Vergleich mit dem elektrochemischen Verhalten von Pentacen **6** und Perfluoropentacen, ebenfalls in 0.1 M TBAHFP/1,2-Dichlorbenzol untersucht,³⁴ deutlich:

Die Oxidationen aller tetrafluorierten Pentacene liegen über dem von **6**

³⁴Die Substanzen wurden durch eine Differentialpulsvoltammetrie-Messung untersucht. Es ist eine Charakteristik der Methode, dass der DPV-Peak um eine halbe Pulsbreite positiver liegt als das Formalpotential, welches aus CV-Experimenten ermittelt wird. In der Literatur[45] ist aber kein Wert für diesen experimentellen Parameter angegeben. Üblich sind Pulsbreiten von ca. 0.02 V. Der daraus resultierende Fehler von 0.01 V ist für die obige Diskussion allerdings nicht signifikant.

(DPV, Peakpotential: 0.22 V).[45] Das literaturbekannte Perfluoropentacene weist ein noch höheres Oxidationspotential auf (0.79 V).[45] Je höher der Fluorierungsgrad und je näher dieser Substituent am Zentrum des Pentacenkerns positioniert ist, desto höher liegt somit das Oxidationspotential. Die Reduktionspotentiale der tetrafluorierten Pentacenderivate sind deutlich weniger negativ als der entsprechende Potentialwert von unsubstituiertem Pentacene (DPV, Peakpotential: -1.87 V).[45] Perfluoropentacene weist das am wenigste negative Reduktionspotential auf (-1.13 V). Durch die elektronenziehenden Substituenten wird die Reduktion also thermodynamisch günstiger.

Im Gegensatz zu den Potentiallagen unterscheiden sich die Gaps von **49a**, **49b** und **49c** kaum. Auch wenn das Gap kleiner wird je näher die Substituenten am Zentrum des Acensystems positioniert sind, beträgt der Unterschied zwischen den untersuchten Derivaten weniger als 0.02 V und ist damit kaum noch signifikant. Doch die tetrafluorierten Derivate verfügen alle über ein deutlich größeres Gap als das des unsubstituierten Pentacens **6** (2.09 eV).[45] Demzufolge würde man für das Perfluoropentacene ein noch größeres Gap erwarten. Der Abstand der Formalpotentiale des vollständig fluorierten Pentacens (1.92 eV)[45] ist jedoch kleiner als die Gaps der tetrafluorierten Derivate und auch kleiner als das Gap des Pentacens. Qualitativ erschweren Fluorsubstituenten also einen Oxidationsprozess und erleichtern den Reduktionsprozess, die quantitative Bestimmung des Einflusses der Fluorsubstituenten ist allerdings komplexer und lässt sich im Rahmen dieser Arbeit nicht vollständig klären.

4.2 Tetracene: TIPS-ethinyl-Derivat, Stammsystem und ein BNB-Analogon

4.2.1 5,12-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)tetracen

Wie bereits schon 6,13-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)pentacen **7** (Unterkapitel 4.1.1) wurde auch 5,12-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)tetracen **28** in 0.1 M TBAHFP/CH₂Cl₂ und 0.2 M TBAHFP/THF untersucht. Um eventuelle Effekte, die auf die unterschiedliche Leitsalzkonzentration zurückzuführen sind, erkennen zu können, wurden, ebenfalls wie bei **7**, zudem Messungen in 0.2 M TBAHFP/CH₂Cl₂ durchgeführt. Die Cyclovoltammogramme in Abbildung 4.32 zeigen alle in den elektrochemischen Fenstern von THF und CH₂Cl₂ zugänglichen Peaksignale des 5,12-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)tetracens **28**. Zumindest qualitativ ergab sich kein Unterschied zwischen den CH₂Cl₂-Elektrolyten. Es wurden deshalb nur Cyclovoltammogramme, die in 0.1 M TBAHFP/CH₂Cl₂ gemessen worden sind, abgebildet.

Die Cyclovoltammogramme sind in getrennten Cyclen von einem Startpotential in der Nähe des Ruhepotentials (-0.21 V in 0.1 M TBAHFP/CH₂Cl₂; -0.25 V in 0.2 M TBAHFP/THF) ausgehend zu den negativen und positiven Umkehrpotentialen hin aufgenommen worden. In CH₂Cl₂ zeigen sich bei positiven Potentialwerten Peakpaare der Prozesse OI₂₈ und OII₂₈. Prozess OI₂₈ ist bereits literaturbekannt.[77, 81, 93, 363] XU *et al.* charakterisieren ihn als "pseudoreversibel" bei 0.05 V s⁻¹. [363] Allerdings ist der Begriff nicht im allgemeinen Gebrauch und es wird nicht definiert, ob dies in einem chemischen oder elektrochemischen Sinne gemeint ist. Die Cyclovoltammogramme in dieser Literaturstelle zeigen für diesen Prozess eine Peakpotentialdifferenz von rund 0.2 V im Zersetzungsbereich des Elektrolyten. Diese große Differenz spricht hier durchaus für eine eingeschränkte elektrochemische Reversibilität. Allerdings enthält das diskutierte Cyclovoltammogramm auch die Signale des Redoxpaares Fc/Fc⁺ als internen Standard. Dieses eigentlich nahezu reversible Peakpaar verfügt in der Messung über eine Peakpotentialdifferenz von mehreren hundert Millivolt. Eine solche artefaktbelastete Messung lässt sicherlich keine Aussagen über die elektrochemische Reversibilität zu und erschwert auch eine Auswertung im Hinblick auf die chemische

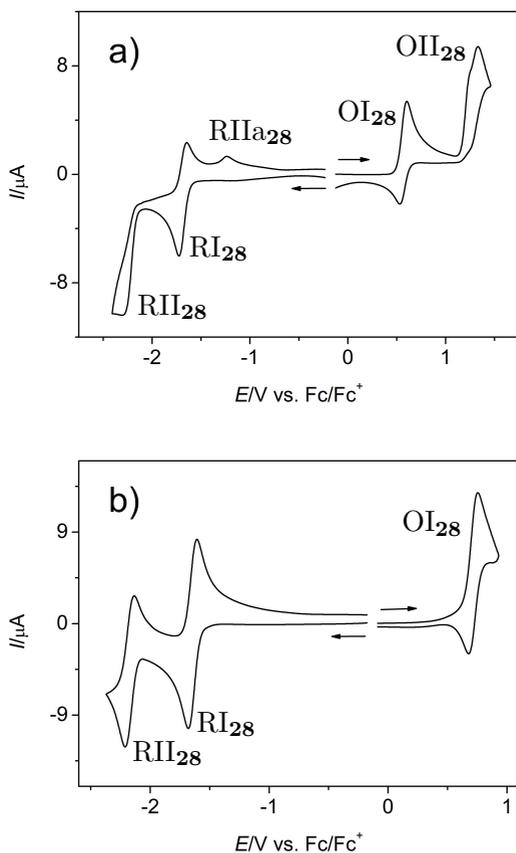


Abbildung 4.32: Cyclovoltammogramme des 5,12-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)tetracens bei $v = 0.2$ V s $^{-1}$. a) in 0.1 M TBAHFP/ CH_2Cl_2 ($c = 0.25$ mM) und b) in 0.2 M TBAHFP/THF ($c = 0.58$ mM); Pfeile zeigen die Richtung der Hinscans der einzelnen Cyclovoltammogramme an.

Reversibilität. Die Aussage wird somit nur bedingt gestützt. Im Gegensatz zu Oxidationsprozess OI_{28} ist Prozess OII_{28} bisher unbekannt. Der Hinpeak von Prozess OII_{28} ist deutlich intensiver als das entsprechende Signal von OI_{28} . Er setzt sich aus mindestens zwei Signalen zusammen.

Im gleichen Lösemittel zeigt Abbildung 4.32 bei negativen Potentialwerten neben den Peakpaaren der Reduktionsprozesse RI_{28} und RII_{28} auch das Signal eines weiteren Prozesses $RIIa_{28}$ im Rückscan.

Abbildung 4.32b) zeigt Cyclovoltammogramme von **28** in THF. Wie schon bei **7** ist in diesem Lösemittel bei positiven Potentialwerten lediglich der erste Oxidationsprozess OI_{28} zugänglich. Dieser befindet sich bereits am äußersten Rand des Lösemittelfensters. Für diesen Prozess wird daher lediglich das Formalpotential bestimmt und auf eine detaillierte Auswertung verzichtet.

Bei negativen Potentialwerten zeigen sich die Peakpaare der Prozesse RI_{28} und RII_{28} . Augenscheinlich handelt es sich um zwei chemisch reversible Vorgänge. Signale, die aus der Umsetzung von Folgeprodukten herrühren, fehlen somit.

Oxidation

Erste Oxidationsstufe Für die quantitative Auswertung des Peakpaares von Prozess OI_{28} in CH_2Cl_2 wurde dieses durch entsprechende Wahl des Potentialbereichs (0.359 V bis 0.739 V) unabhängig von der zweiten Oxidationsstufe untersucht. Zur Ermittlung der Parameter in 0.1 M TBAHFP/ CH_2Cl_2 wurden insgesamt fünf Messreihen mit insgesamt 27 Konzentrationen ($0.043 \text{ mmol} \leq c \leq 0.24 \text{ mmol}$) herangezogen. Die Vorschubgeschwindigkeiten wurden von 0.02 V s^{-1} bis 35 V s^{-1} variiert.

Hin- und Rückpeak des Prozesses sind bei allen Vorschubgeschwindigkeiten gut zu erkennen (Abbildung 4.33) und erlauben eine quantitative Auswertung (Tabelle 4.16). Die Interpretation der cyclovoltametrischen Daten verläuft dabei analog der Diskussion in den Unterkapiteln 4.1.1 und 4.1.2. Die Gedankengänge werden deshalb in diesem Unterkapitel weniger detailliert dargelegt. Es wird statt dessen auf die vorangegangenen Unterkapitel verwiesen.

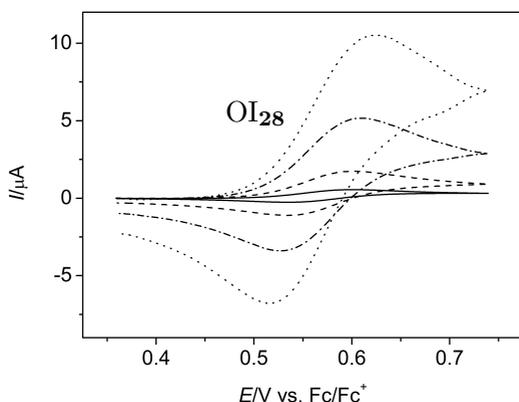


Abbildung 4.33: Cyclovoltammogramme von **28** im Potentialbereich der ersten Oxidation in 0.1 M TBAHFP/CH₂Cl₂ ($c = 0.085$ mmol; $v = 0.02, 0.2, 2$ und 10 V s^{-1})

Bei geringen Vorschubgeschwindigkeiten liegen die gemittelten Peakpotentialdifferenzen aller drei Elektrolyten nur wenig über 0.058 V. Der Prozess wird auf eine elektrochemisch reversible *Einelektronenoxidation* von **28** zu **28**^{•+} zurückgeführt. Die Peakpotentialdifferenz nimmt mit der Vorschubgeschwindigkeit (Abbildung 4.34) zu, aber praktisch nicht mit der Konzentration (Tabelle 4.17). Die Zunahme der Peakpotentialdifferenz zeigt den Übergang von einem elektrochemisch reversiblen Elektronentransfer hin zu einem quasireversiblen Elektronentransfer bei größeren v an.

Tendenziell steigt die Peakpotentialdifferenz bei der höheren Leitsalzkonzentration etwas schneller an und erreicht auch höhere Werte. Doch unter Beachtung der Standardabweichung ist der Effekt marginal und soll hier nicht weiter interpretiert werden.

Die Formalpotentiale unterscheiden sich für die CH₂Cl₂-basierten Elektrolyten kaum (Tabelle 4.16). Sie entsprechen weitgehend der Literatur ($\approx 0.6 \text{ V}$ [81, 93, 363]). Allerdings liegt das Formalpotential in THF nach einer Referenzierung gegen Ferrocen um rund 0.14 V höher als in den anderen bei-

Tabelle 4.16: Cyclovoltammetrische Charakterisierung des Elektronentransfers **28/28^{•+}**.

Lösemittel cTBAHFP [M]	CH ₂ Cl ₂		THF
	0.1	0.2	0.2
$E^0(\text{OI}_{28})$ [V] ^[a]	0.572 ± 0.003	0.574 ± 0.001	0.715
$\Delta E_p(\text{OI}_{28})$ [V], rev. ^[b]	0.067 ± 0.003	0.070 ± 0.003	-
$\Delta E_p(\text{OI}_{28})$ [V], (20 V s ⁻¹)	0.112 ± 0.010	0.128 ± 0.005	-
$I_p^{\text{red}}(\text{OI}_{28})/I_p^{\text{ox}}(\text{OI}_{28})$ ^[c]	0.92 ± 0.03	0.93 ± 0.01	-
$I_p^{\text{red}}(\text{OI}_{28})/I_p^{\text{ox}}(\text{OI}_{28})$ ^[d]	1.00 ± 0.02	0.98 ± 0.02	-
$I_p^{\text{ox}}(\text{OI}_{28})/(c \cdot \sqrt{v})$ $\left[\frac{\text{mA}\sqrt{\text{s}}}{\text{M} \cdot \sqrt{\text{mV}}} \right]$ ^[d]	1.5 ± 0.04	1.40 ± 0.02	-
$D_{\text{CV}} \cdot 10^6$ [cm ² s ⁻¹] ^[e]	7.9 ± 0.4	7.0 ± 0.2	-
$D_{\text{NMR}} \cdot 10^6$ [cm ² s ⁻¹]	7.9	7.3	5.6
$k_s(\text{OI}_{28})$ [cm ² s ⁻¹] ^[f]	0.06 ± 0.02	0.04 ± 0.003	-

[a] nach Gleichung 3.4; $0.05 \text{ V s}^{-1} \leq v \leq 5.0 \text{ V s}^{-1}$ [b] für geringe Vorschubgeschwindigkeiten: $0.05 \leq v \leq 1.0 \text{ V s}^{-1}$. Die Bestimmung erfolgte durch Mittelwertbildung aller Konzentrationen aller Messreihen. [c] nach Gleichung 3.5; $v = 0.05 \text{ V s}^{-1}$ [d] nach Gleichung 3.5; $0.1 \leq v \leq 5.0 \text{ V s}^{-1}$ [e] nach Gleichung 3.6; $0.1 \leq v \leq 1.0 \text{ V s}^{-1}$ [f] $v \geq 5.0 \text{ V s}^{-1}$.

 Tabelle 4.17: Peakpotentialdifferenzen $\Delta E_p(\text{OI}_{28})$ einer exemplarischen Messreihe von **28** in 0.1 M TBAHFP/CH₂Cl₂.

v [V s ⁻¹]	c ₂₈ [mM]			
	0.119	0.154	0.189	0.210
0.02	0.066	0.067	0.067	0.067
0.05	0.065	0.065	0.065	0.065
0.1	0.065	0.066	0.065	0.067
0.2	0.065	0.066	0.067	0.068
0.5	0.068	0.070	0.070	0.072
1.0	0.069	0.073	0.071	0.073
2.0	0.076	0.076	0.078	0.079
5.0	0.082	0.086	0.087	0.089
10	0.095	0.097	0.101	0.103
21	0.109	0.117	0.121	0.121
35	0.131	0.134	0.137	0.140

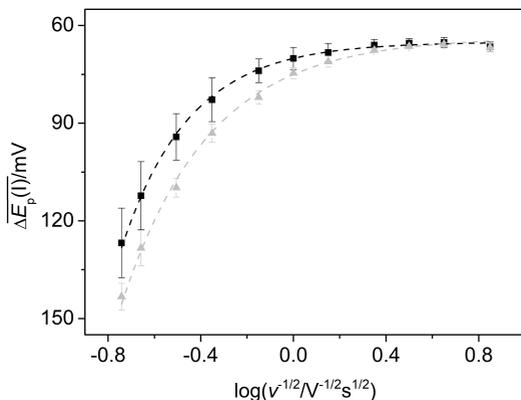


Abbildung 4.34: Abhängigkeit von $\overline{\Delta E_p(OI_{28})}$ von v . Die Ergebnisse für 0.1 M TBAHFP/CH₂Cl₂ sind durch schwarze Quadrate dargestellt. Die grauen Dreiecke zeigen die Abhängigkeit in 0.2 M TBAHFP/CH₂Cl₂. Die gestrichelten Kennlinien dienen der Veranschaulichung und beruhen nicht auf physikalischen Grundlagen. Zur Bildung der Mittelwerte wurden für 0.1 M TBAHFP/CH₂Cl₂ 17 Konzentrationen ($0.043 \leq c \leq 0.24$ mM) aus drei unabhängigen Messreihen herangezogen. Für 0.2 M TBAHFP/CH₂Cl₂ wurden 10 Konzentrationen ($0.034 \leq c \leq 0.21$ mM) aus zwei Messreihen herangezogen.

den Elektrolyten. Analog der Diskussion in Kapitel 4.1.1 wird die Differenz der Formalpotentiale in den verschiedenen Elektrolyten auf einen spezifischen Lösemittelleffekt mit **28** oder **28**^{•+} zurückgeführt.

Das Peakstromverhältnis $I_p^{\text{red}}(\text{OI}_{28})/I_p^{\text{ox}}(\text{OI}_{28})$ beträgt für mittlere und hohe Geschwindigkeiten praktisch 1. Die Oxidation ist chemisch reversibel und es lässt sich keine Folgereaktion ausmachen. Bei 0.05 V s^{-1} nimmt das Peakstromverhältnis allerdings etwas ab (Tabelle 4.16). Bei diesen Geschwindigkeiten kommt es zu einem messbaren Einfluss einer langsamen Folgereaktion. Der normierte Strom ist für kleine Vorschubgeschwindigkeiten in allen Elektrolyten konstant (Tabelle 4.16). Bis zu einer Vorschubgeschwindigkeit von 1.0 V s^{-1} steigt der Strom proportional zu \sqrt{v} (Abbildung 4.35) an. Die Randles-Ševčík-Gleichung 3.6 gilt und es gibt somit keine Hinweise auf die Beteiligung von Adsorptionsprozessen. Bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten nimmt der Strom nicht mehr mit \sqrt{v} zu, sondern nimmt Werte an, welche geringer sind, als mit der linearen Extrapolation erwartet. Ursächlich ist dabei der Übergang zu einem quasireversiblen Elektronentransfer, wie er schon bei der Interpretation der Peakpotentialdifferenz diskutiert wurde.

Zusammenfassend wird Prozess **OI**₂₈ in den CH₂Cl₂-Elektrolyten auf die Oxidation von **28** zu **28**^{•+} und die entsprechende Rückreaktion zurückgeführt. Für langsame Vorschubgeschwindigkeiten ($v \leq 0.05 \text{ V s}^{-1}$) ließ sich eine chemische Folgereaktion nachweisen. Für mittlere Vorschubgeschwindigkeiten ist der Prozess chemisch und elektrochemisch reversibel. Bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten ($v \geq 1 \text{ V s}^{-1}$), bleibt der Prozess zwar chemisch reversibel, es zeigt sich jedoch elektrochemische Quasireversibilität.

Für den mittleren Vorschubgeschwindigkeitsbereich dieses Einelektronentransferprozesses gilt, da chemische und elektrochemische Reversibilität vorliegt, die Randles-Ševčík-Gleichung 3.6. Diese ermöglicht die Bestimmung eines Diffusionskoeffizienten aus dem Oxidationspeakstrom $I_p^{\text{ox}}(\text{OI}_{28})$. Die Diffusionskoeffizienten in den beiden CH₂Cl₂-Elektrolyten (Tabelle 4.16) unterschieden sich geringfügig: Der Diffusionskoeffizient ist bei Verwendung der höheren Leitsalzkonzentration etwas geringer. Das lässt sich durch die

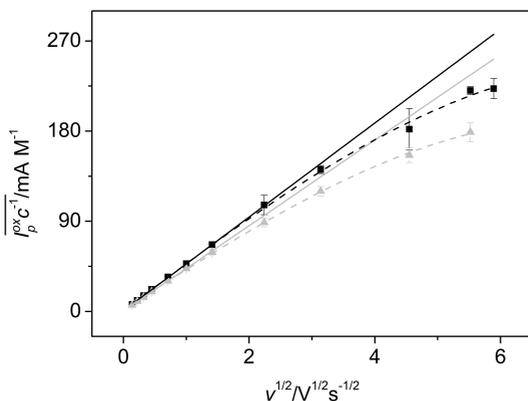


Abbildung 4.35: Abhängigkeit des konzentrationsnormierten Oxidationspeakstroms $I_p^{\text{ox}}(\text{OI}_{28})c^{-1}$ von \sqrt{v} (Mittelwerte und Standardabweichungen). Ergebnisse aus 0.1 M TBAHFP/ CH_2Cl_2 sind durch schwarze Quadrate dargestellt. Die Ergebnisse für 0.2 M TBAHFP/ CH_2Cl_2 sind als grauen Dreiecke dargestellt. Die durchgezogenen Linien zeigen die lineare Abhängigkeit von \sqrt{v} bei niedrigen Vorschubgeschwindigkeiten und ihre Extrapolation. Die gestrichelten Kurvenverlaufslinien dienen der Veranschaulichung und beruhen nicht auf physikalischen Grundlagen. Zur Bildung der Mittelwerte wurden für 0.1 M TBAHFP/ CH_2Cl_2 Messungen bei 17 Konzentrationen ($0.043 \leq c \leq 0.24 \text{ mM}$) aus drei unabhängigen Messreihen herangezogen. Für 0.2 M TBAHFP/ CH_2Cl_2 wurden Messungen bei 10 Konzentrationen ($0.034 \leq c \leq 0.21 \text{ mM}$) aus zwei Messreihen herangezogen.

Stokes-Einstein-Beziehung[337] 4.1 erklären. Durch die Erhöhung der Leit-salzkonzentration steigt die dynamische Viskosität η . Damit sinkt der Dif-fusionskoeffizient.

Wie schon bei 6,13-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)pentacen **7** und 7,15-bis-(tri(isopropyl)silylethinyl)-benzo[*b*]benzo[5,6]indeno[2,1-*h*]-fluoren **48**, wur-den auch bei 5,12-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)tetracen **28** Diffusionskoeff-izienten zusätzlich mittels NMR (Puls-Gradient-Spin-Echo-Experimenten, PGSE-Experimenten) bestimmt (Tabelle 4.16). Die PGSE-Ergebnisse zei-gen für CH₂Cl₂-Elektrolyten eine gute Übereinstimmung mit den Resultaten der elektrochemischen Experimente. Die NMR-Technik erlaubte allerdings im Gegensatz zu den elektrochemischen Methoden auch die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten in 0.2 M TBAHFP/THF. In diesem Elektroly-ten wurde der geringste Wert für D erhalten. Auch das lässt sich auf die Stokes-Einstein-Beziehung zurückführen: THF hat eine wesentlich höhere Viskosität als CH₂Cl₂ (vgl. S. 66). Damit ergibt sich ein kleinerer Diffusi-onskoeffizient in diesem Lösemittel.

Mit den Diffusionskoeffizienten, die aus den Peakströmen bei *langsamen* Vorschubgeschwindigkeiten bestimmt worden sind, können aus den Peak-potentialdifferenzen ΔE_p im quasireversiblen Bereich bei *hohen* Vorschub-geschwindigkeiten die Geschwindigkeitskonstanten des heterogenen Elektro-nentransfers k_s bestimmt werden (Tabelle 4.16). Wie schon bei 6,13-Bis((tri-isopropylsilyl)ethinyl)pentacen **7** diskutiert, sinkt die Geschwindigkeitskon-stante mit Zunahme der Viskosität. Die hier ermittelten Werte folgen diesem Trend. Allerdings liegen sie für die CH₂Cl₂-Elektrolyten unter Beachtung der Standardabweichung so eng beieinander, dass die Ergebnisse nicht weiter interpretiert werden sollen.

ESR-Spektroelektrochemie Für Prozess OI₂₈ wurde im vorangegan-genen Abschnitt eine *Einelektronenreaktion* von **28** zu **28**^{•+} zurückgeführt. Dieses Postulat soll durch den ESR-spektroelektrochemischen Nachweis der Bildung von **28**^{•+} untermauert werden. Mittels der ESR-Spektroelektro-chemie wurde in Unterkapitel 4.1.1 bereits das Radikalkation **7**^{•+} nachge-wiesen. Das Vorgehen sowie die Interpretation der Resultate wurde dort

ausführlich diskutiert. Deshalb werden im vorliegenden Abschnitt die Resultate in komprimierter Form dargelegt. Für eine ausführliche Diskussion sei auf jenes vorangegangenen Unterkapitel (Seite 68 ff.) verwiesen.

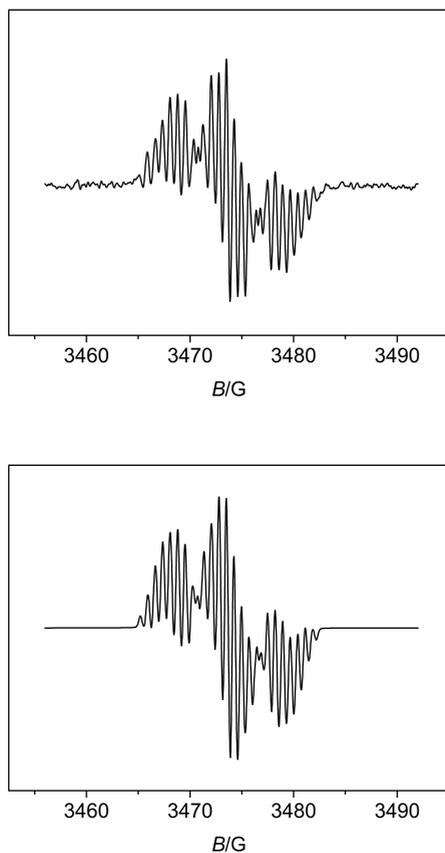


Abbildung 4.36: Experimentelles und simuliertes ESR-Spektrum des $\mathbf{28^{\bullet+}}$ in 0.1 M TBAHFP/ CH_2Cl_2 ($U = 2.2 \text{ V}$; $t = 4 \text{ min}$). Die Simulationsparameter finden sich in Tabelle 4.18.

Die Auswertung der experimentellen Spektren erfolgte durch Simulationen

Tabelle 4.18: ESR-Parameter für einige Tetracenradikalkationen.

	28^{•+}	5^{•+}	5,12-Mesityl- tetracen- radikalkation
	in 0.1 M TBA- HFP/CH ₂ Cl ₂	in H ₂ SO ₄ [364]	in CH ₂ Cl ₂ [346]
$a_{11,6}$ [G]	3.98	5.06	5.0
$a_{1,4,7,10}$ [G]	1.58	1.69	1.85
	1.27		1.6
$a_{2,3,8,9}$ [G]	0.61	1.03	1.0
	0.80		0.8
g -Faktor	2.0026	2.0025[365]	
Linienbreite [G]	0.16		

und anschließende Kurvenanpassung. Es wurden nur die Kopplungen mit den aromatischen Protonen beachtet (Tabelle 4.18). Wie bei **7^{•+}** brachte die Beachtung der Kopplung zu den Siliciumkernen keine signifikante Verbesserung der Simulation und es wurde schlussendlich darauf verzichtet. Es handelt sich um eine große, zwei mittlere und zwei kleinere Kopplungskonstanten. In Übereinstimmung mit der Literatur (Tabelle 4.18) wird die größte Kopplungskonstanten Wechselwirkungen mit den Spins der innersten Protonen (Position 6/11) zugeordnet. Die kleinen Kopplungskonstanten entsprechend den äußeren Protonen. Eine genauere Zuordnung ist hier nicht möglich.

Der g -Faktor unterscheidet sich kaum von den entsprechenden Werten des unsubstituierten Tetracenradikalkations sowie des freien Elektrons. Dies zeigt ebenfalls den vernachlässigbaren Einfluss der Kopplung mit den schweren Siliciumkernen. Die Linienbreite befindet sich in der gleichen Größenordnung wie in den Literaturbeispielen. Geringe Verbreiterungen aufgrund von Sauerstoffspuren können allerdings nicht ausgeschlossen werden können. Die aus den cyclovoltammetrischen Experimenten hergeleitete Bildung des **28^{•+}** wird durch die ESR-Experimente spektroskopisch unterstützt.

Zweite Oxidation In dem in CH_2Cl_2 zugänglichen positiven Potentialbereich ist neben den Peaks des Prozesses OI_{28} auch noch das Signal eines weiteren Prozesses OII_{28} am äußersten Rand des elektrochemischen Fensters detektierbar. Bei langsamen Vorschubgeschwindigkeiten weisen die Cyclovoltammogramme, wie schon in der Einleitung zu diesem Abschnitt diskutiert, auf eine nicht triviale Kombination chemischer und elektrochemischer Reaktionen in der Diffusionsschicht vor der Elektrode hin. Abbildung 4.37a) zeigt das Verhalten bei niedrigen v . Der zweite Oxidationsprozess setzt sich im Hinscan aus mindestens zwei Oxidationspeaks zusammen, die sich zu einem Signal überlagern. Der Peakstrom des Gesamtsignals $I_p^{\text{ox}}(\text{OII}_{28})$ ist deutlich höher als $I_p^{\text{ox}}(\text{OI}_{28})$. Ein Rückpeak ist kaum vorhanden. Bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten (Abbildung 4.37b)) sind die Peaks der Teilprozesse in OII_{28} kaum noch zu erkennen, sondern überlagern sich zu einem intensiven Gesamtsignal. Gleichzeitig nimmt das Peakstromverhältnis $I_p^{\text{ox}}(\text{OII}_{28})/I_p^{\text{ox}}(\text{OI}_{28})$ ab. Ein Rückpeak für Prozess OII_{28} lässt sich erkennen. Für eine quantitative Auswertung ist dieser aber immer noch zu schwach.

Die bisherigen qualitativen Aussagen lassen sich auch quantitativ unterstützen. Tabelle 4.19 zeigt die Abhängigkeit von $I_p^{\text{ox}}(\text{OII}_{28})/I_p^{\text{ox}}(\text{OI}_{28})$ in Abhängigkeit von der Vorschubgeschwindigkeit. Es nimmt für 0.02 V s^{-1} einen Wert von 2 an und wird dann kontinuierlich kleiner.

Abbildung 4.38 zeigt vorschubgeschwindigkeitsnormierte Cyclovoltammogramme der gleichen Konzentration. Der Kurvenverlauf ist im Potentialbereich des Prozesses OI_{28} bei allen Cyclovoltammogrammen praktisch deckungsgleich. Dies ist konsistent mit der bisherigen Annahme, dass der Prozess bei diesen Geschwindigkeiten elektrochemisch reversibel ist.

Wie bereits diskutiert, zeigen die Messungen eine Abnahme des Peakstromverhältnisses $I_p^{\text{ox}}(\text{OII}_{28})/I_p^{\text{ox}}(\text{OI}_{28})$ mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit, sowie das Ausbilden eines schwachen Rückpeaks und das Verschmelzen der Einzeloxidationssignale von Prozess OII_{28} bei größeren v .

Zusätzlich lässt sich auch eine Wanderung von $E_p^{\text{ox}}(\text{OII}_{28})$ zu höheren Potentialen mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit erkennen. Dieser Effekt kann prinzipiell durch den IR -Drop verursacht werden. Durch konzentra-

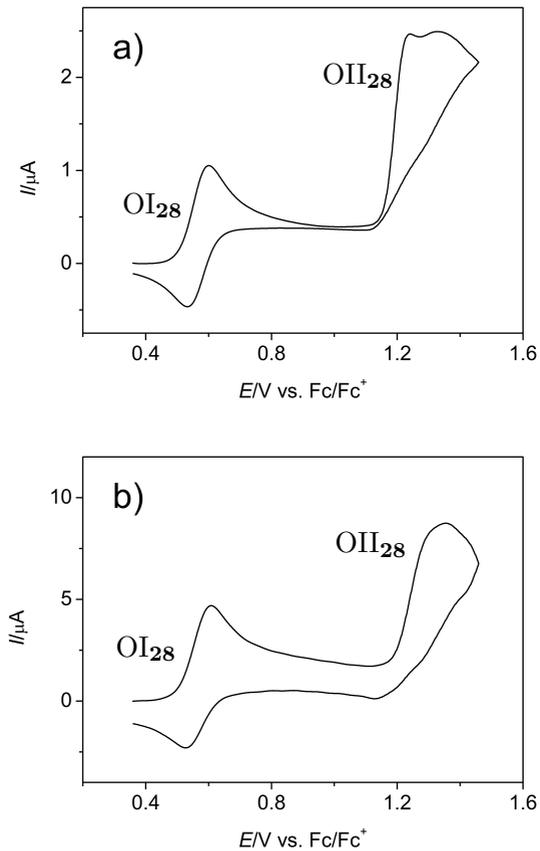


Abbildung 4.37: Cyclovoltammogramme von **28** mit den Signalen der beiden Oxidationsprozessen OI_{28} und OII_{28} in 0.1 M TBAHFP/ CH_2Cl_2 . a) $v = 0.05 \text{ V s}^{-1}$; $c = 0.09 \text{ mM}$ b) $v = 5.0 \text{ V s}^{-1}$; $c = 0.09 \text{ mM}$.

Tabelle 4.19: Peakstromverhältnis $I_p^{\text{ox}}(\text{OII}_{28})/I_p^{\text{ox}}(\text{OI}_{28})$ in 0.1 M TBAHFP/CH₂Cl₂ in Abhängigkeit von der Vorschubgeschwindigkeit. $I_p^{\text{ox}}(\text{OII}_{28})$ wurde relativ zum Stromabfall aus Prozess (OI₂₈) bestimmt. Zur Bestimmung der Mittelwerte wurden zwei Messreihen mit 9 Konzentrationen ($0.031 \text{ mM} \leq c \leq 0.15 \text{ mM}$) herangezogen.

v	$I_p^{\text{ox}}(\text{OII}_{28})/I_p^{\text{ox}}(\text{OI}_{28})$
0.02	2.1 ± 0.1
0.05	1.9 ± 0.1
0.1	1.8 ± 0.1
0.2	1.6 ± 0.1
0.5	1.5 ± 0.1
1.0	1.4 ± 0.1
2.0	1.4 ± 0.1
5.0	1.3 ± 0.1

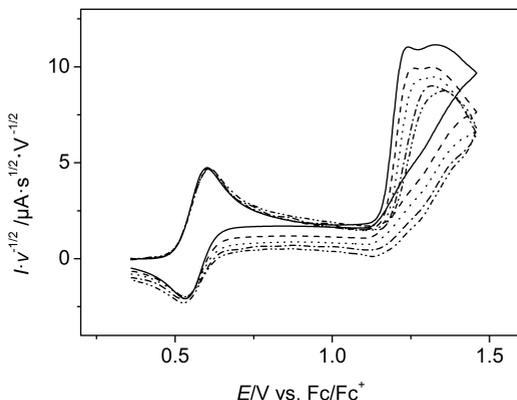
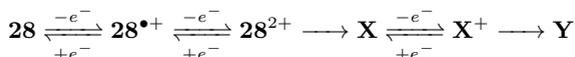


Abbildung 4.38: Vorschubgeschwindigkeitsnormierte Cyclovoltammogramme von **28** im Potentialbereich der Prozesse OI₂₈ und OII₂₈ in 0.1 M TBAHFP/CH₂Cl₂ (v : 0.05 V s^{-1} (—), 0.1 V s^{-1} (---), 0.2 V s^{-1} (···), 0.5 V s^{-1} (-·-·-), 1.0 V s^{-1} (-·-·-·-·-·-); $c = 0.09 \text{ mM}$.)

tionsabhängige Messreihen konnte dieser allerdings ausgeschlossen werden. Damit scheidet diese Begründung aus. Verschiebungen zu positiveren Potentialwerten treten allerdings auch beim Übergang von chemisch irreversiblen zu chemisch reversiblen Elektronentransfers auf.[259] Da es ab 1 V s^{-1} zur Bildung eines Rückpeaks kommt, liegt hier ein solcher Übergang vor. Die Verschiebung der Potentiallage ist also darauf zurückzuführen. Die Potentialverschiebungen chemisch irreversibler Prozesse in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit kann auch die Überlagerung bei höheren Geschwindigkeiten zu erklären: Bei langsamen Geschwindigkeiten kann bei dem Potential, bei welchem der erste Teilprozess von OII_{28} stattfindet, der zweite Teilprozess noch nicht vollständig ablaufen. Bei höheren Geschwindigkeiten kommt es für den ersten Teilprozess aufgrund des Übergangs zu einem reversiblen Prozess zu einer Potentialverschiebung hin zu positiveren Potentialen. Bei diesen kann dann auch der zweite Teilprozess vollständig ablaufen.

Mechanistisch betrachtet (Schema 4.5) wird **28** bei positiven Potentialwerten zunächst zum Radikalkation (Prozess OI_{28}) und dann zum Dikation (Prozess OII_{28}) umgesetzt. An dessen Bildung schließt sich eine chemische Folgereaktion an. Das Produkt **X** dieser Reaktion kann anschließend wieder oxidiert werden, wenn auch bei etwas höheren Potentialen. Abschließend schließt sich eine weitere Folgereaktion zu **Y** an, da auch die Oxidation von **X** chemisch irreversibel ist.

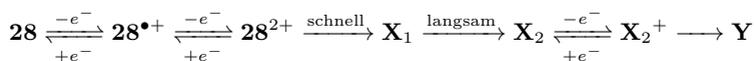


Schema 4.5: Elektrodenreaktion von **28** in 0.1 M TBAHFP/ CH_2Cl_2 nach einem EECEC-Mechanismus. Die langsame Folgereaktion von $\mathbf{28}^{\bullet+}$ wurde zugunsten einer übersichtlicheren Darstellung weggelassen.

Dieser EECEC-Mechanismus erklärt die Abnahme von $I_p^{\text{ox}}(\text{OII}_{28})/I_p^{\text{ox}}(\text{OI}_{28})$ mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit. Der chemische Zwischenschritt $\mathbf{28}^{2+} \longrightarrow \mathbf{X}$ verläuft in einer ähnlichen Zeitskala wie die cyclovoltammetrischen Experimente. Mit zunehmendem v kann er nicht mehr zur Gänze ablaufen. Es entsteht weniger **X**. Damit kann auch die Oxidation von **X** zu

\mathbf{X}^+ nur in einem geringen Maße ablaufen. Der Gesamtpeakstrom $I_p^{\text{ox}}(\text{OII}_{28})$ sinkt.

Nach diesem Mechanismus würde 28^{2+} jedoch nur zum Teil abreagieren. Ein intensiver Rückpeak wäre die Folge. Allerdings zeigt sich bei hohen Geschwindigkeiten nur ein sehr geringer Rückpeak. Es muss also eine Folgereaktion in einer schnellen Zeitskala beteiligt sein. Deshalb wird der chemische Reaktionschritt in Schema 4.5 modifiziert: Aus 28^{2+} wird zunächst in einem schnellen Reaktionsschritt \mathbf{X}_1 woraus sich in einem langsameren Folgeschritt \mathbf{X}_2 bildet (Schema 4.6). Damit bleibt Prozess OII_{28} auch bei schnellen v irreversibel.



Schema 4.6: Elektrodenreaktion von 28 in 0.1 M TBAHFP/ CH_2Cl_2 nach einem EECCEC-Mechanismus. Die langsame Folgereaktion von 28^{*+} wurde zugunsten einer übersichtlicheren Darstellung weggelassen.

Natürlich könnte man das Fehlen von Rückpeaks auch auf eine Konkurrenzreaktion des Dikations 28^{2+} zurückführen, die zu einem elektrochemisch inaktiven Produkt \mathbf{Z} führt. Wäre aber 28^{2+} so instabil, dass auch bei höheren v nur ein geringer Rückpeak auftaucht, so würde diese Konkurrenzreaktion immer vor der Bildung von \mathbf{X}_1 bevorzugt werden. Bei langsamen Geschwindigkeiten würde \mathbf{X}_1 folglich nicht mehr gebildet werden. Die Peaks der Prozesse OI_{28} und OII_{28} hätten somit auch bei geringen v ähnliche Oxidationspeakströme. Ein solcher Mechanismus kann also ausgeschlossen werden.

Die außerordentlich hohe Potentiallage der Oxidationsprozesse macht eine intensivere Diskussion der ablaufenden Elektrodenreaktion unmöglich: Bei hohen Geschwindigkeiten nimmt der Grundstrom stark zu, sodass eine saubere Subtraktion nicht mehr möglich ist. Außerdem wird in diesem Potentialbereich bereits 0.1 M TBAHFP/ CH_2Cl_2 elektrolysiert. Daraus kann eine Vielzahl an reaktiven Produkten entstehen, die mit den verschiedenen Oxidationsstufen von 28 reagieren könnten. Ebenso fehlen spektroskopische Da-

ten der Verbindungen **X** und **Y**, mit denen ein detaillierterer Mechanismus belegbar wäre. Deshalb wird im nächsten Kapitel 4.2.2 das unsubstituierte Tetracen untersucht. Seine Zweitoxidation findet bei niedrigeren Potentialen statt.

Reduktion

In Abbildung 4.32 sind für beide Elektrolyten die Signale zweier Elektrodenprozesse für **28** bei negativen Potentialwerten zu erkennen.

Aufgrund der Peakpotentialdifferenz ($\Delta E_p(\text{RI}_{28}) \approx 0.070 \text{ V}$), sowie der Tatsache, dass die Beträge der Peakströme $I_p^{\text{red}}(\text{RI}_{28})$ in beiden Lösemitteln in etwa den Peakströmen $I_p^{\text{ox}}(\text{OI}_{28})$ entsprechen, wird Prozess **RI**₂₈ auf einen reversiblen Einelektronentransfer zurückgeführt. Der spektroskopische Nachweis gelang in CH_2Cl_2 mittels ESR-Spektroelektrochemie (Tabelle 4.20 und Abbildung 4.39). Das Peakpaar wird also durch das Redoxpaar **28/28**^{•-} hervorgerufen.

Das Vorgehen und die Auswertung erfolgten dabei analog der Diskussion für **28**^{•+} auf Seite 136. Auch für das Radikalanion werden die größten Kopplungen auf Wechselwirkungen mit den Protonen an den zentralen Positionen 6 und 11 zurückgeführt. Die äußeren Protonen des Acenkerns weisen die schwächsten Kopplungen auf. Auf die Berücksichtigung der Interaktion des freien Elektrons mit den Siliciumkernen konnte wieder verzichtet werden.

Bei noch negativeren Potentialen kommt es in beiden Elektrolyten zu einem weiteren Reduktionsprozess **RII**₂₈. In THF wird dieser aufgrund der Peakpotentialdifferenz ($< 0.070 \text{ V}$) und der Tatsache, dass $|I_p^{\text{red}}(\text{RII}_{28})|$ in etwa den Peakströmen $|I_p^{\text{ox}}(\text{OI}_{28})|$ entspricht, auf das Redoxpaar **28**^{•-}/**28**²⁻ zurückgeführt. In 0.1 M TBAHFP/ CH_2Cl_2 ist der Betrag des Peakstroms $I_p^{\text{red}}(\text{RII}_{28})$ deutlich größer als der Betrag des Peakstroms $I_p^{\text{red}}(\text{RI}_{28})$. Bei hohen Geschwindigkeiten weisen die Reduktionspeakströme der beiden Prozesse allerdings ähnliche Werte auf. Bei geringen Vorschubgeschwindigkeiten nimmt das Signal von Prozess **RII**₂₈ die Form einer S-Kurve ohne Rücksignal an. Die Potentiallage des Prozesses befindet sich in einem Bereich, in dem es auch zur Reduktion des CH_2Cl_2 kommt. Das erhöhte Stromsignal

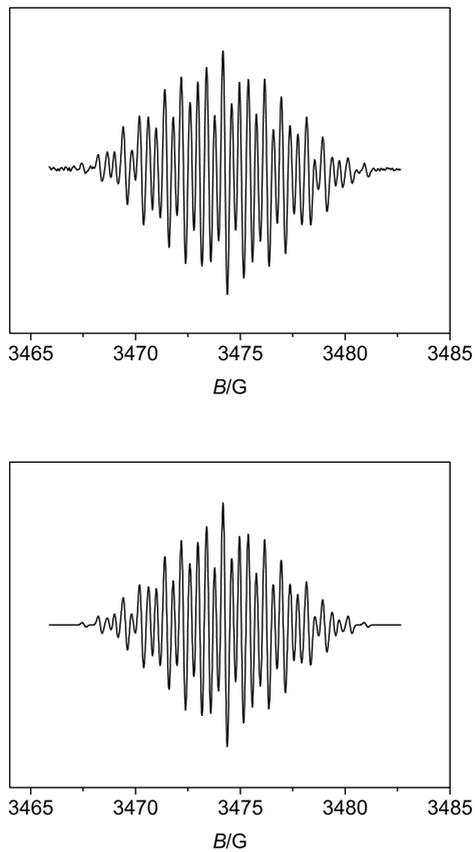
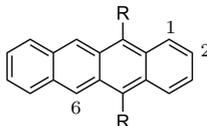


Abbildung 4.39: Experimentelles und simuliertes ESR-Spektrum des $28^{\cdot -}$ in 0.1 M TBAHFP/ CH_2Cl_2 ($U = 2.9 \text{ V}$; $t = 14 \text{ min}$).

Tabelle 4.20: ESR-Parameter für Tetracenradikalanionen.

	$28^{\bullet-}$ in 0.1 M TBAHFP/ CH_2Cl_2 ; elektrochemisch erzeugt	$5^{\bullet-}$ [366, 367]	$5^{\bullet-}$ in DMF; elektrochemisch erzeugt [368]
$a_{11,6}$ [G]	2.78	4.25	4.20
$a_{1,4,7,10}$ [G]	1.25	1.55	1.48
$a_{2,3,8,9}$ [G]	0.76	1.15	1.21
g -Faktor	2.0027		
Linienbreite [G]	0.080		



wird auf die durch **28** *medierte* Reduktion des Lösemittels (vergl. S. 85) zurückgeführt. Damit im Einklang ist die Kurvenform. Solche Mediatorprozesse sind für Anthracen bzw. dessen Radikalanion bekannt. Sie werden in dieser Arbeit folglich im Unterkapitel 4.3 ausführlicher diskutiert. Zudem reagiert 28^{2-} zu einem Folgeprodukt ab, welches in Prozess RIIa**28** wieder oxidiert werden kann. Eine ähnliche Folgereaktion des Dianions ist auch für **7** diskutiert worden (Abschnitt 4.1.1). Für eine ausführliche Diskussion sei darauf verwiesen.

 Tabelle 4.21: Formalpotentiale der Prozesse RI**28** und RII**28** in THF und CH_2Cl_2 . Die Potentialwerte wurden den Cyclovoltammogrammen in Abbildung 4.32 entnommen.

	0.1 M TBA- HFP/ CH_2Cl_2	0.2 M TBAHFP/THF
$E^0(\text{RI}_{28})$ [V]	-1.689	-1.643
$E^0(\text{RII}_{28})$ [V]	-2.240 ^[a]	-2.174

[a] als Halbstufenpotential des Hinpeaks bestimmt.

Die Potentiallagen der Reduktionsprozesse (Tabelle 4.21) folgen dem bereits

im Zusammenhang mit der Cyclovoltammetrie an **7** diskutierten Muster: Im Vergleich mit den Werten in THF finden die Reduktionen in CH_2Cl_2 bei einem negativeren Potentialwert statt. Für den Oxidationsprozess OI_{28} konnte gezeigt werden, dass dieser in CH_2Cl_2 bei weniger positiven Potentialen abläuft. Ebenfalls wie bei **7** ist auch bei **28** der Effekt für die Oxidation größer als die Reduktion. Bei **7** wurde für diesen Effekt auf eine spezifische Wechselwirkung der Lösemittelmoleküle mit dem neutralen Acenderivat postuliert. Da für **28** in THF und CH_2Cl_2 die gleiche Abhängigkeit der Potentiallagen vom Lösemittel beobachtet wurde, wird vom selben zugrunde liegenden Effekt ausgegangen.

4.2.2 Tetracen

Die Verwendung von TIPS-ethinyl-substituierten Acenen hat verglichen mit den Stammsystemen verschiedene Vorteile (Kapitel 1 und 3.1.2). Sie sind deshalb auf dem Gebiet der organischen Elektronik weit verbreitet. Ein entscheidender Faktor für eine Verwendung von Acenen und Acenderivaten in der organischen Elektronik ist allerdings die Lage der Grenzorbitale. Es stellt sich die Frage, ob der Substituent die energetische Lage von HOMO und LUMO beeinflusst. Aus diesem Grund verglichen GRIFFITH *et al.* Acene mit ihren TIPS-ethinyl-substituierten Derivaten.[92, 93, 343] UPS-Untersuchungen ergaben, dass das Ionisierungspotential in der Gasphase bei den substituierten Acenen durch *intramolekulare* Effekte etwas geringer liegt als bei den unsubstituierten Stammsystemen. Im Festkörper wiederum sind die unsubstituierten Verbindungen leichter zu ionisieren. Dies wird auf *intermolekulare* Polarisierungseffekte zurückgeführt, die durch die große Schutzgruppe behindert werden. Die Autoren verglichen auch das Verhalten von Pentacen **6** und 6,13-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)pentacen **7** in Lösung. GRIFFITH *et al.* geben zwar an, dass die Oxidation im unsubstituierten Acen leichter vonstatten geht, doch sie führen in der Arbeit für beide Substanzen das gleiche Formalpotential von 0.3 V an. Das Verhalten in Lösung wird auf die Überlagerung der *inter-* und *intramolekularen* Effekte zurückgeführt. Für weitere Acene ist so ein Vergleich nicht durchgeführt worden. Eine generelle Aussage für alle Acene ist deshalb nur eingeschränkt ableitbar. Zudem ist die Aussagekraft im Hinblick auf die in der vorliegenden Arbeit diskutierten Ergebnisse durch die Wahl des Lösemittels eingeschränkt. Das in der Literatur verwendete Dichlorbenzol ist aufgrund seines aromatischen Charakters mit den hier benutzten Lösemitteln THF und CH₂Cl₂ kaum vergleichbar.

Für eine Bestimmung des Einflusses der TIPS-ethinyl-Einheit wird in der vorliegenden Arbeit Tetracen **5** untersucht und dann mit dem elektrochemischen Verhalten von 5,12-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)tetracen **28** verglichen. Andere Acene eignen sich für einen solchen Vergleich nicht: Aufgrund der schlechten Löslichkeit von Pentacen in CH₂Cl₂ und THF wird auf eine Untersuchung dieser Verbindung verzichtet. Anthracen wiederum ist zwar

ausreichend löslich, doch seine extremen Potentiallagen am Rand des Lösemittelfensters erschweren detaillierte Experimente. Bei Tetracene dagegen erlauben sowohl die Potentiallagen als auch die Löslichkeit (≈ 0.44 mM in 0.1 M TBAHFP/ CH_2Cl_2) eine solche Untersuchung.

Auch wenn der Schwerpunkt dieser Arbeit auf der Oxidation liegt, wird dennoch der Einfluss der Schutzgruppe auf die erste Reduktionsstufe besprochen. Wie im Kapitel 1 dargelegt, wird in dem substituierten Derivat ein deutlich höheres LUMO und somit ein geringeres *Reduktionspotential* als im entsprechenden unsubstituierten Acen erwartet.

Cyclovoltammetrische Untersuchungen an Tetracene sind bereits literaturbekannt. KUBOTA *et al.* beschrieben 1987 in DMF-basierten Elektrolyten zwei chemisch³⁵ reversible Reduktionsstufen, sowie eine reversible und eine irreversible Oxidationsstufe.[101] Diese Literaturergebnisse sind allerdings für einen direkten Vergleich mit den in der vorliegenden Arbeit diskutierten Resultaten von **28** in 0.1 M TBAHFP/ CH_2Cl_2 und 0.2 M TBAHFP/THF nicht verwendbar. Das vorangegangene Kapitel 4.1 zeigt, dass das Lösemittel des Elektrolyten einen großen Einfluss auf die chemische Stabilität sowie auf die thermodynamischen (E^0) und kinetischen (k_s) Parameter haben kann. In CH_2Cl_2 -basierten Elektrolyten sind zwar durchaus Messungen literaturbekannt, jedoch mit einem anderen Leitsalz (NBu_4ClO_4): Von BARD und Mitarbeitern wurde eine chemisch irreversible Oxidation beschrieben.[369] Bei -70 °C wird die Oxidation chemisch reversibel.[370] Tetracene wurde zudem auch bereits in THF untersucht. PERICHON und BUVET haben in 0.1 M NBu_4ClO_4 /THF neben dem ersten auch einen zweiten Oxidationsprozess beschrieben.[371] Dieser findet bei einem Potential statt, das 0.35 V positiver als das Potential der ersten Oxidation liegt. Das ist erstaunlich, da eigentlich CH_2Cl_2 das größere elektrochemische Fenster aufweist, in diesem Lösemittel allerdings keine zweite Oxidation publiziert ist. Für einen fundierten Vergleich war deshalb eine Untersuchung von Tetracene in den hier verwendeten Elektrolyten nötig.

³⁵Die Autoren unterscheiden leider nicht zwischen chemischer und elektrochemischer Reversibilität. Dass es sich um chemische Reversibilität handelt, wurde aus dem Kontext der Arbeit (Fußnote zur dortigen Tabelle 2 und Abbildung 5) geschlossen.

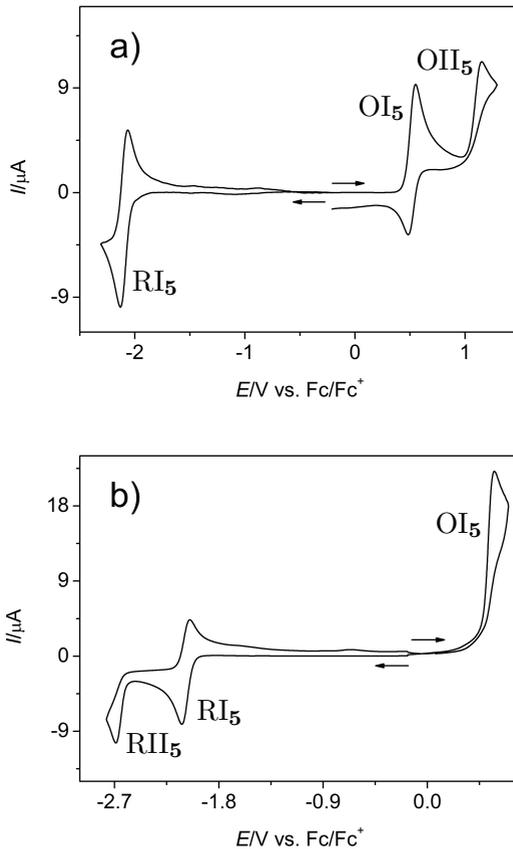


Abbildung 4.40: Cyclovoltammogramme von Tetracen **5**. a) in 0.1 M TBAHFP/ CH_2Cl_2 ($c = 0.19 \text{ mM}$, $v = 0.5 \text{ V s}^{-1}$) und b) in 0.2 M TBAHFP/THF ($c = 0.27 \text{ mM}$, $v = 0.2 \text{ V s}^{-1}$); Pfeile zeigen die Richtung der Hinscans der einzelnen Cyclovoltammogramme an.

Abbildung 4.40 zeigt das elektrochemische Verhalten von Tetracen **5** sowohl in THF- als auch CH_2Cl_2 -basierten Elektrolyten. Die Cyclovoltammogramme sind in getrennten Cyclen von einem Startpotential in der Nähe des Ruhepotentials (-0.21 V in $0.1\text{ M TBAHFP}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, -0.25 V in $0.2\text{ M TBAHFP}/\text{THF}$) ausgehend zu den negativen und positiven Umkehrpotentialen hin aufgenommen worden. Die Pfeile geben die Richtung der Hinscans der einzelnen Cyclen an. In CH_2Cl_2 sind bei positiven Potentialwerten die Oxidationsprozesse OI_5 und OII_5 zugänglich, bei negativen Potentialwerten Prozess RI_5 .

In THF zeigt sich bei positiven Potentialwerten für OI_5 das intensive Signal eines chemisch irreversiblen Elektrodenprozesses am Rande des elektrochemischen Fensters. Im reduktiven Potentialbereich zeigen sich zwei Elektrodenprozesse (RI_5 und RII_5). Im Gegensatz zu den Verhältnissen bei **28** verfügt dabei allerdings nur Prozess RI_5 über einen Rückpeak.

Der Argumentation auf Seite 58 folgend wird auch für die Untersuchung von Tetracen, auf die Elektrolyten $0.1\text{ M TBAHFP}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $0.2\text{ M TBAHFP}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ und $0.2\text{ M TBAHFP}/\text{THF}$ zurückgegriffen.

Oxidation

Erste Oxidationsstufe Für die quantitative Auswertung der Daten für den Oxidationsprozess OI_5 wurde dieser in CH_2Cl_2 zunächst durch entsprechende Wahl des Potentialbereichs (0.288 V bis 0.781 V) unabhängig von der zweiten Oxidationsstufe untersucht. In THF fand die Untersuchung im Potentialbereich von 0.382 V bis 0.702 V statt. 10 unabhängige Messreihen mit Vorschubgeschwindigkeiten von 0.02 V s^{-1} bis 35 V s^{-1} wurden dafür ausgewertet. Jede Messreihe umfasste mindestens vier Konzentrationen im Bereich von 0.086 mmol bis 0.27 mmol .

Abbildung 4.2 zeigt das Peakpaar des Prozesses OI_5 bei der gleichen Konzentration, aber verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten in $0.1\text{ M TBAHFP}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$. Die Peaks sind bei allen Messungen klar zu erkennen und erlauben eine quantitative Analyse (Tabelle 4.22). Die Interpretation der Resultate erfolgte dabei analog den Diskussionen in den Unterkapiteln 4.1

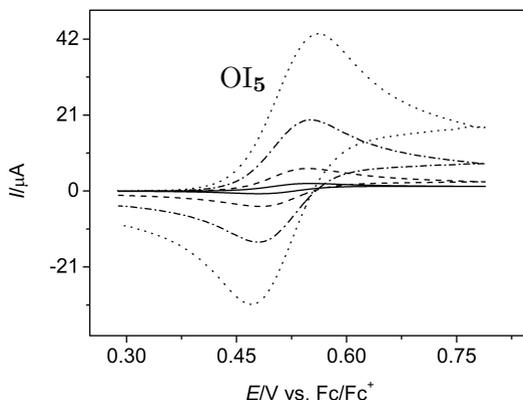


Abbildung 4.41: Cyclovoltammogramme des Tetracens im Potentialbereich der ersten Oxidation in 0.1 M TBAHFP/ CH_2Cl_2 ($c = 0.19$ mmol, $v = 0.02, 0.2, 2.0$ und 10 V s^{-1})

und 4.1.2. Für eine ausführliche Darlegung sei darauf verwiesen. Die Ergebnisse für das hier diskutierte Tetracene sind hier zusammengefasst dargelegt. Der Prozess wird auf einen *Einelektronentransfer* zurückgeführt, von **5** zu **5**^{•+} (ΔE_p bei geringen v). Dieser ist frei von Adsorptionseinflüssen (Abbildung 4.43). Er verläuft bei niedrigen Vorschubgeschwindigkeiten elektrochemisch reversibel. Bei hohen v geht er in einen quasireversiblen Prozess über (Tabelle 4.23, Abbildung 4.42: Übergang ab ca. 1 V s^{-1}). Bei niedrigen v zeigt sich der Einfluss einer Folgereaktion ($I_p^{\text{red}}(\text{OI}_5)/I_p^{\text{ox}}(\text{OI}_5)$). Bei mittleren und hohen v wird der Prozess chemisch reversibel. Prozess OI_5 zeigt dabei keine signifikante Abhängigkeit von der Leitsalzkonzentration.

Die aus $I_p^{\text{ox}}(\text{OI}_5)$ errechneten Diffusionskoeffizienten sind deutlich höher als in allen anderen Verbindungen dieser Arbeit (Tabelle 4.22). Das Tetracene ist durch das Fehlen von Schutzgruppen sicherlich kleiner als die anderen Moleküle in dieser Arbeit. Damit sinkt auch sein hydrodynamischer Radius. Nach Gleichung 4.1 steigt folglich der Diffusionskoeffizient. Das Ergebnis ist somit plausibel. In den vorangegangenen Kapiteln konnten auch geringe

Tabelle 4.22: Cyclovoltammetrische Charakterisierung des Elektronentransfers **5**/**5**^{•+}.

Lösemittel CTBAHFP [M]	0.1	CH ₂ Cl ₂ 0.2
$E^0(\text{OI}_5)$ [V] ^[a]	0.518 ± 0.001	0.521 ± 0.001
$\Delta E_p(\text{OI}_5)$ [V], rev. ^[b]	0.067 ± 0.001	0.066 ± 0.001
$\Delta E_p(\text{OI}_5)$ [V], (20 V s ⁻¹)	0.109 ± 0.008	0.096 ± 0.008
$I_p^{\text{red}}(\text{OI}_5)/I_p^{\text{ox}}(\text{OI}_5)$, 0.05 V s ⁻¹ ^[c]	0.88 ± 0.05	0.87 ± 0.07
$I_p^{\text{red}}(\text{OI}_5)/I_p^{\text{ox}}(\text{OI}_5)$ ^[c,d]	0.98 ± 0.02	0.98 ± 0.02
$I_p^{\text{ox}}(\text{OI}_5)/(c \cdot \sqrt{v})$ [$\frac{\text{mA}\sqrt{\text{s}}}{\text{M}\cdot\sqrt{\text{mV}}}$] ^[d,e]	2.39 ± 0.02	2.40 ± 0.03
$D_{\text{CV}} \cdot 10^6$ [cm ² s ⁻¹] ^[d,e]	20.0 ± 0.4	20.0 ± 0.4
$k_s(\text{OI}_5)$ [cm ² s ⁻¹] ^[f]	0.09 ± 0.02	0.13 ± 0.05

[a] nach Gleichung 3.4; $0.1 \leq v \leq 1.0 \text{ V s}^{-1}$ [b] für geringe Vorschubgeschwindigkeiten: $0.05 \leq v \leq 1.0 \text{ V s}^{-1}$. Die Bestimmung erfolgte durch Mittelwertbildung aller Konzentrationen aller Messreihen. [c] nach Gleichung 3.5 [d] $0.1 \leq v \leq 1.0 \text{ V s}^{-1}$ [e] nach Gleichung 3.6 [f] $v \geq 10 \text{ V s}^{-1}$.

Einflüsse der Leitsalzkonzentration auf D nachgewiesen werden. Im Falle von D_5 , welcher eine Größenordnung höher liegt als die bisher diskutierten TIPS-ethinyl-substituierten Verbindungen, waren diese Einflüsse jedoch nicht messbar. Allerdings ist die Verbindung in den verwendeten Elektrolyten nur schlecht löslich. Dies erschwert die Konzentrationsbestimmung und schränkt somit die Aussagekraft über die Parametern I_5^{norm} und D_5 ein, sodass über die Wirkung von CTBAHFP auf den Diffusionskoeffizienten keine belastbare Aussage getroffen werden kann.

Mit den Diffusionskoeffizienten, die aus den Peakströmen bei *langsamen* Vorschubgeschwindigkeiten bestimmt worden sind, können aus den Peakpotentialdifferenzen ΔE_p im quasireversiblen Bereich bei *hohen* Vorschubgeschwindigkeiten die Geschwindigkeitskonstanten des heterogenen Elektronentransfers k_s bestimmt werden. Die heterogene Geschwindigkeitskonstante von **5** liegt etwas höher als die von **28**. Der Substituent scheint den Elektronentransfer zu behindern.

Die Cyclovoltammogramme von **5** in 0.2 M TBAHFP/THF (Abbildung 4.44) zeigen bei langsamen Vorschubgeschwindigkeiten das Signal eines che-

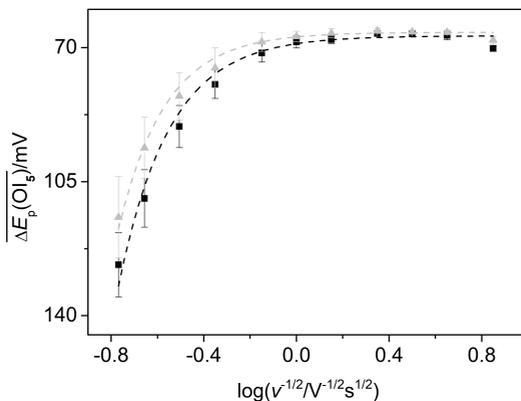


Abbildung 4.42: Abhängigkeit von $\overline{\Delta E_p(OI_5)}$ von v in CH_2Cl_2 -Elektrolyten (0.1 M TBAHFP/ CH_2Cl_2 : schwarze Quadrate; 0.2 M TBAHFP/ CH_2Cl_2 : graue Dreiecke). Die gestrichelten Verlaufslinien dienen der Veranschaulichung und beruhen nicht auf physikalischen Grundlagen. Zur Bildung der Mittelwerte wurden für 0.1 M TBAHFP/ CH_2Cl_2 14 Konzentrationen ($0.12 \leq c \leq 0.22 \text{ mM}$) aus drei unabhängigen Messreihen herangezogen. Für 0.2 M TBAHFP/ CH_2Cl_2 wurden Messungen bei 19 Konzentrationen ($0.13 \leq c \leq 0.26 \text{ mM}$) aus vier Messreihen herangezogen.

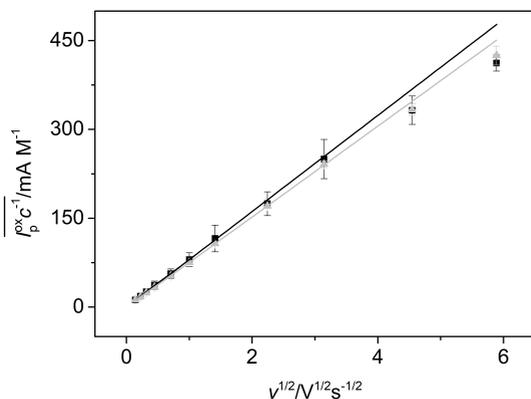


Abbildung 4.43: Abhängigkeit des konzentrationsnormierten Oxidationspeakstroms $I_p^{\text{ox}}(\text{OI}_5)c^{-1}$ von \sqrt{v} (Mittelwerte und Standardabweichungen). Ergebnisse aus 0.1 M TBAHFP/ CH_2Cl_2 sind durch schwarze Quadrate dargestellt. Die grauen Dreiecke beruhen auf Messungen in 0.2 M TBAHFP/ CH_2Cl_2 . Die durchgezogenen Linien zeigen die lineare Abhängigkeit von \sqrt{v} bei niedrigen Vorschubgeschwindigkeiten und ihre Extrapolation. Zur Bildung der Mittelwerte wurden für 0.1 M TBAHFP/ CH_2Cl_2 Messungen bei 14 Konzentrationen ($0.12 \leq c \leq 0.22 \text{ mM}$) aus drei unabhängigen Messreihen herangezogen. Für 0.2 M TBAHFP/ CH_2Cl_2 wurden Messungen bei 19 Konzentrationen ($0.13 \leq c \leq 0.26 \text{ mM}$) aus vier Messreihen herangezogen.

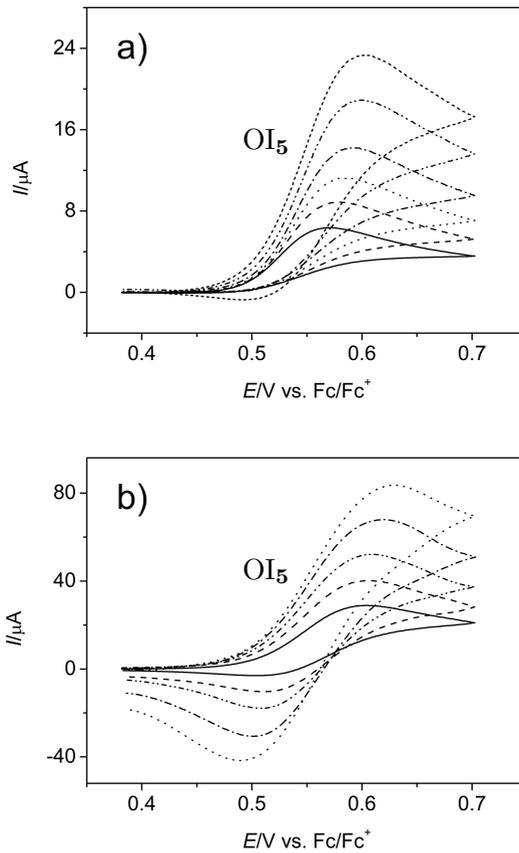


Abbildung 4.44: Cyclovoltammogramme des Tetracens im Potentialbereich der ersten Oxidation in 0.2M TBAHFP/THF ($c = 0.24 \text{ mmol}$, v mit zunehmendem Peakstrom: a) 0.02, 0.2, 0.5 und 1.0 V s^{-1} b) 2.0, 5.0, 10, 21 und 36 V s^{-1})

Tabelle 4.23: Peakpotentialdifferenzen $\Delta E_p(\text{OI}_5)$ einer exemplarischen Messreihe von **5** in 0.1 M TBAHFP/ CH_2Cl_2 .

v [V s^{-1}]	c_{48} [mM]			
	0.159	0.185	0.206	0.222
0.02	0.070	0.071	0.071	0.071
0.05	0.067	0.066	0.066	0.066
0.1	0.066	0.066	0.066	0.066
0.2	0.066	0.066	0.066	0.066
0.5	0.068	0.068	0.068	0.068
1.0	0.068	0.068	0.070	0.070
2.0	0.071	0.071	0.072	0.074
5.0	0.078	0.079	0.082	0.083
10	0.086	0.090	0.095	0.095
21	0.103	0.107	0.113	0.113
34	0.122	0.128	0.134	0.134

misch irreversiblen Prozesses. Mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit allerdings verschiebt sich E_p^{ox} hin zu höheren Potentialen. Zudem kommt es zur Ausbildung eines Rückpeaks. Beides spricht für den Übergang von einem chemisch irreversiblen zu einem chemisch reversiblen Elektrodenprozess.[259] Mechanistisch liegt ein EC-Mechanismus vor, bei dem der Einfluss der Folgereaktion bei hohen v nicht signifikant ist. Für eine detailliertere Diskussion wurden die Cyclovoltammogramme entsprechend normiert.

Die Oxidationspeakströme der vorschubgeschwindigkeitsnormierten Cyclovoltammogramme in Abbildung 4.45a) nehmen mit abnehmender Vorschubgeschwindigkeit zu. Das kann durch die Oxidation des Folgeprodukts erklärt werden: Bei hohen v wird die Folgereaktion ausgeblendet. Ihr Produkt kann somit kaum gebildet und folglich auch nicht oxidiert werden. Bei niedrigen v kann das Folgeprodukt entstehen. Es kann beim angelegten Potential selbst eine Oxidationsreaktion eingehen und der Strom steigt. Damit schließt sich an den bereits diskutierten EC-Mechanismus ein weiterer Schritt an. Das Produkt kann ein weiteres Mal oxidiert werden. Damit handelt es sich mindestens um einen ECE-Mechanismus. Der Verlauf des normierten Stromes in Abhängigkeit von der Vorschubgeschwindigkeit lässt sich Abbildung 4.45b)

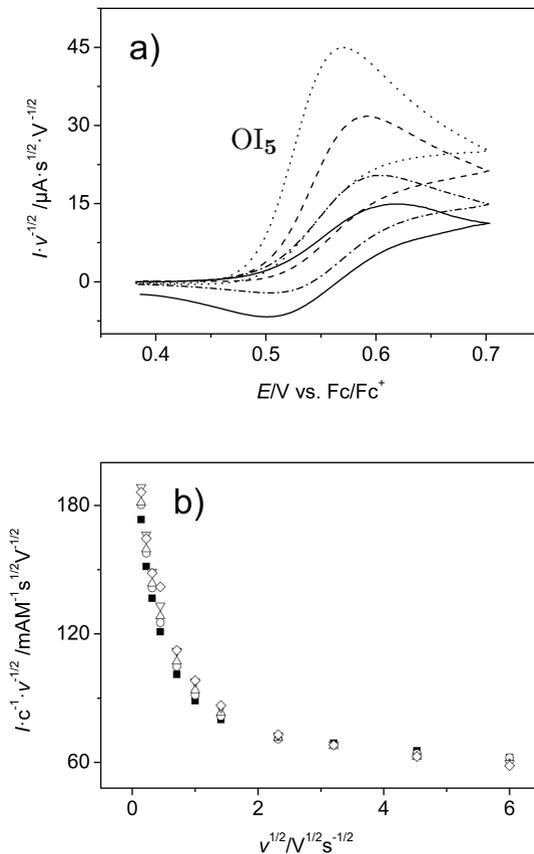


Abbildung 4.45: Normierte Cyclovoltammogramme und Oxidationspeakströme von **5** in 0.2 M TBAHFP/THF. a) vorschubgeschwindigkeitsnormierte Cyclovoltammogramme ($c = 0.24 \text{ mM}$, $v = 0.02 \text{ V s}^{-1}$ (···), 0.2 V s^{-1} (---), 2.0 V s^{-1} (- · - ·), 21 V s^{-1} (—)) b) vorschubgeschwindigkeitsnormierte Oxidationspeakströme v : 0.02 V s^{-1} bis 36 V s^{-1} , $c = 0.14 \text{ mM}$ (■), 0.18 mM (○), 0.22 mM (Δ), 0.24 mM (∇), 0.26 mM (□).

Tabelle 4.24: Quantitative Auswertung des Oxidationsprozesses (OI₅) in 0.2 M TBAHFP/THF.

$J_p^{\text{red}}(\text{XV})/J_p^{\text{ox}}(\text{OI}_5)$, 21 V s ⁻¹ [a]	0.89 ± 0.04
$J_p^{\text{red}}(\text{XV})/J_p^{\text{ox}}(\text{OI}_5)$, 36 V s ⁻¹ [a]	0.98 ± 0.04
$E^0(\text{OI}_5)$ [V] ^[b]	0.553 ± 0.018
$\Delta E_p(\text{OI}_5)$ [V], (36 V s ⁻¹)	0.132 ± 0.008

[a] nach Gleichung 3.5 [b] nach Gleichung 3.4; $v = 36 \text{ V s}^{-1}$.

entnehmen. Je geringer v , desto mehr Elektronen werden übertragen. Im Gegensatz zu dem ähnlichen Fall, welcher bei für Prozess OII₇ diskutiert wurde (72 ff), strebt der Stromwert bei niedrigen v keinem Grenzwert entgegen: Bei einem ECE-Mechanismus würden maximal zwei Elektronen übertragen werden. Der normierte Strom würde ausgehend von einem konstanten Wert bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten stetig ansteigen und sich schließlich bei niedrigen Vorschubgeschwindigkeiten stabilisieren (ca. das Doppelte des Wertes bei hohen v , s. Abbildung 4.7a)). Bei niedrigen v ist eine solche "Stabilisierung" hier jedoch nicht zu erkennen. Im beobachteten Vorschubgeschwindigkeitsbereich steigt I^{norm} stetig auf das Dreifache des Wertes bei hohen v an. Dies bedeutet, dass sich an den ECE-Mechanismus weitere Schritte mit *mindestens* einem Elektronentransfer anschließen. Da bei langsamen v kein Stromgrenzwert erreicht wird, sind natürlich noch weitere Elektronentransfers möglich.

Aufgrund der komplizierten Elektrodenreaktion, wird auf die Bestimmung von thermodynamischen und kinetischen Parametern bei kleinen und mittleren Vorschubgeschwindigkeiten verzichtet. Bei hohen Geschwindigkeiten im Bereich chemischer Reversibilität kann jedoch eine quantitative Auswertung erfolgen.

Tabelle 4.24 zeigt, dass *chemische* Reversibilität in THF erst bei 36 V s⁻¹ vorliegt. Die Peakpotentialdifferenz liegt bei diesem v allerdings bereits bei 0.132 V. Für den Prozess wurde zuvor in CH₂Cl₂ ein Einelektronentransfer postuliert. Für einen Einelektronentransfer würde man allerdings einen deutlich geringeren Wert erwarten (Gleichung 3.4). Die Messung wurde aber bei einer hohen Vorschubgeschwindigkeit durchgeführt. Es wird davon ausgegangen, dass die hohe Peakpotentialdifferenz bei großen v wie in CH₂Cl₂

auf einen elektrochemisch quasireversiblen Prozess zurückzuführen ist und es sich wie in dem anderen Elektrolyten um einen Einelektronentransfer handelt. Das Formalpotential liegt 0.03 V über dem Formalpotential, das in 0.1 M TBAHFP/CH₂Cl₂ bestimmt wurde. Wie schon in den vorangegangenen Unterkapiteln 4.1.1 und 4.2.1 diskutiert, könnte für die Differenz eine spezifische Wechselwirkungen mit dem Lösemittel ursächlich sein. Sie ist aber deutlich geringer als bei den TIPS-ethinyl-substituierten Verbindungen **7** und **28**.

Da angenommen wird, dass bei Vorschubgeschwindigkeiten, bei denen chemische Reversibilität vorliegt, der Prozess bereits elektrochemisch quasireversibel ist, kann D nicht bestimmt werden: Gleichung 3.6 gilt nur für einen chemisch und elektrochemisch reversiblen Prozess. Damit ist auch k_s nicht bestimmbar. Eine detailliertere Auswertung nach Unterkapitel 3.3.1 entfällt also.

Zweiter Oxidationsprozess des Tetracens 5 In dem großen elektrochemischen Fenster von CH₂Cl₂ ist bei positiven Potentialen neben den Peaks des Redoxprozesses OI₅ auch noch das Signal eines weiteren Prozesses OII₅ am Rand des elektrochemischen Fensters zugänglich. Bei langsamen Vorschubgeschwindigkeiten weisen die Cyclovoltammogramme, wie schon in der Einleitung zu diesem Abschnitt diskutiert, auf eine nicht triviale Kombination chemischer und elektrochemischer Reaktionen an und in der Diffusionsschicht vor der Elektrode hin. Abbildung 4.46a) zeigt das Verhalten bei niedrigen v . Der Peakstrom des zweiten Oxidationsprozesses $I_p^{\text{ox}}(\text{OII}_5)$ ist deutlich höher als $I_p^{\text{ox}}(\text{OI}_5)$. Ein Rückpeak ist nicht vorhanden. Bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten nimmt das Peakstromverhältnis $I_p^{\text{ox}}(\text{OII}_5)/I_p^{\text{ox}}(\text{OI}_5)$ ab. Ein Rückpeak tritt für Prozess (OII₅) auch bei hohen v (Abbildung 4.46b) nicht auf. Tabelle 4.25 zeigt quantitativ die Abhängigkeit des Peakstromverhältnisses $I_p^{\text{ox}}(\text{OII}_5)/I_p^{\text{ox}}(\text{OI}_5)$ von der Vorschubgeschwindigkeit. Es hat für 2 V s⁻¹ einen Wert von 1, steigt dann mit Abnahme von v im beobachteten Vorschubgeschwindigkeitsbereich auf ca. 2 an. Im Gegensatz zu Prozess OII₇ kann allerdings keine Annäherung an einen Grenzwert erkannt werden. Das Peakstromverhältnis nimmt mit Ab-

nahme der Vorschubgeschwindigkeit lediglich konstant größere Werte an.

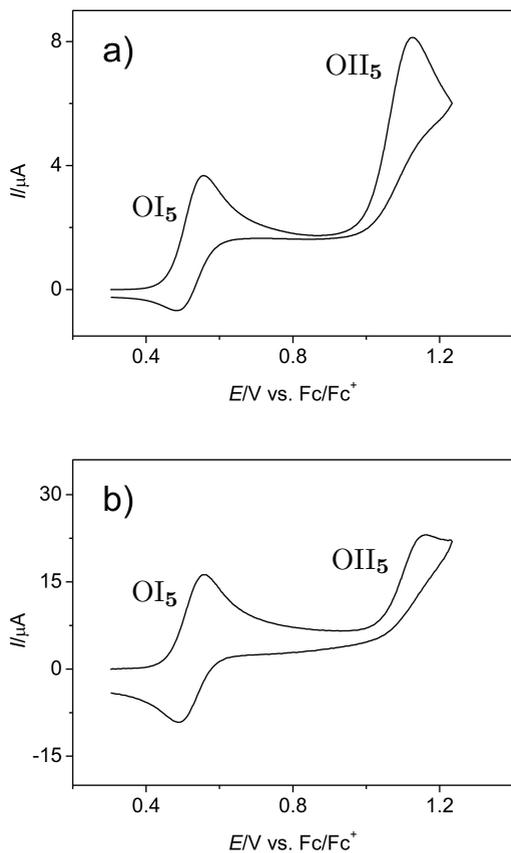


Abbildung 4.46: Cyclovoltammogramme der der Oxidationsprozesse OI_5 und OII_5 in 0.2 M TBAHFP/ CH_2Cl_2 . a) $v = 0.05 \text{ V s}^{-1}$; $c = 0.22 \text{ mM}$ b) $v = 1.0 \text{ V s}^{-1}$; $c = 0.22 \text{ mM}$

Abbildung 4.47 zeigt vorschubgeschwindigkeitsnormierte Cyclovoltammogramme bei gleicher Konzentration. Der Kurvenverlauf ist im Potentialbereich des Prozesses OI_5 bei allen Cyclovoltammogrammen praktisch de-

Tabelle 4.25: Peakstromverhältnis $I_p^{ox}(OII_5)/I_p^{ox}(OI_5)$ in Abhängigkeit von der Vorschubgeschwindigkeit.

v/Vs^{-1}	0.1 M TBAHFP/ CH_2Cl_2	0.2 M TBAHFP/ CH_2Cl_2
0.05	1.9 ± 0.03	1.9 ± 0.06
0.1	1.7 ± 0.05	1.7 ± 0.05
0.2	1.6 ± 0.09	1.5 ± 0.06
0.5	1.3 ± 0.05	1.3 ± 0.09
1	1.1 ± 0.07	1.1 ± 0.12
1.993	1.0 ± 0.09	1.0 ± 0.10
5	–	1.0 ± 0.12

Für die Berechnung der Werte in 0.1 M TBAHFP/ CH_2Cl_2 wurden zwei Messreihen mit insgesamt 8 Konzentrationen ($0.17\text{ mM} \leq c \leq 0.32\text{ mM}$) herangezogen, für die Berechnung der Werte in 0.2 M CH_2Cl_2 dagegen zwei Messreihen mit insgesamt 10 Konzentrationen ($0.04\text{ mM} \leq c \leq 0.26\text{ mM}$).

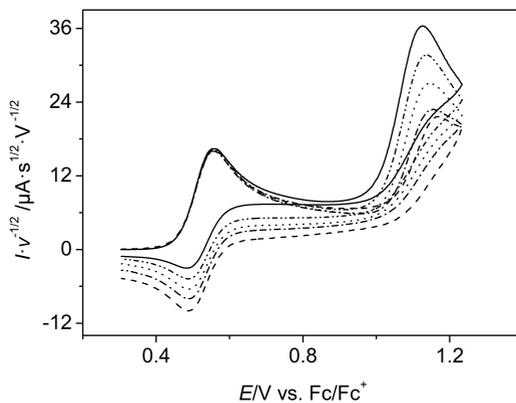


Abbildung 4.47: Vorschubgeschwindigkeitsnormierte Cyclovoltammogramme von Tetracene im Potentialbereich der Prozesse OI_5 und OII_5 in 0.2 M CH_2Cl_2 (v : 0.05 V s^{-1} (—), 0.1 V s^{-1} (---), 0.2 V s^{-1} (····), 0.5 V s^{-1} (-.-.-), 2.0 V s^{-1} (— — —); $c = 0.22\text{ mM}$.)

ckungsgleich. Bei den diskutierten Vorschubgeschwindigkeiten ist der Elektronentransfer elektrochemisch reversibel. Das stimmt mit den bisherigen Resultaten überein. Außerdem zeigen die Messungen im betrachteten Geschwindigkeitsbereich keinen Einfluss des IR -Drops.

Für Prozess OII₅ zeigt die Abbildung 4.47 die bereits diskutierte Zunahme des normierten Peakstroms mit Verringerung der Vorschubgeschwindigkeit. Zusätzlich lässt sie allerdings auch eine Wanderung von $E_p^{\text{ox}}(\text{OII}_5)$ zu niedrigeren Potentialen erkennen. Dieser Effekt wurde bereits für Prozess OII₂₈ im Unterkapitel 4.2.1 beobachtet.

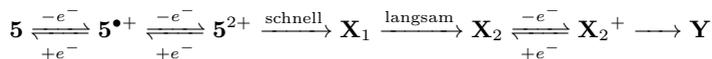
Der Oxidationsprozess OI₅ wurde bereits auf die Oxidation von Tetracene zum Radikalkation zurückgeführt. Für Oxidationsprozess OII₅ wird aufgrund des Peakstromverhältnisses $I_p^{\text{ox}}(\text{OII}_5)/I_p^{\text{ox}}(\text{OI}_5)$ von 1 bei hohen Geschwindigkeiten auf die Bildung des Dikations geschlossen. Die Zunahme des Peakstromverhältnisses $I_p^{\text{ox}}(\text{OII}_5)/I_p^{\text{ox}}(\text{OI}_5)$ bei langsameren Vorschubgeschwindigkeiten ist durch einen chemischen Zwischenschritt erklärbar (Schema 4.7). An die Bildung des $\mathbf{5}^{2+}$ schließt sich eine chemische Folgereaktion an. Daraus resultiert das Produkt \mathbf{X} . Dieses kann bei dem vorliegenden Potential dann ebenfalls oxidiert werden. Damit erscheint der Oxidationspeak OII₅ bis zu doppelt so hoch wie Oxidationspeak OI₅. Das Oxidationsprodukt \mathbf{X}^+ wird schließlich chemisch irreversibel umgesetzt. Die Abnahme von $I_p^{\text{ox}}(\text{OII}_5)/I_p^{\text{ox}}(\text{OI}_5)$ resultiert aus der Tatsache, dass bei schnellen Vorschubgeschwindigkeiten der chemische Zwischenschritt zur Bildung von \mathbf{X} teilweise oder vollständig ausgeblendet wird. Damit kann auch weniger \mathbf{X} oxidiert werden. Es wird ein EECEC-Mechanismus postuliert .



Schema 4.7: Elektrodenreaktion nach einem EECEC-Mechanismus des $\mathbf{5}$ in 0.1 M TBAHFP/ CH_2Cl_2 .

Jedoch würde bei diesem Mechanismus $\mathbf{5}^{2+}$ bei mittleren und hohen Geschwindigkeiten nur zum Teil chemisch abreagieren. Ein intensiver Rückpeak bei schnellen Vorschubgeschwindigkeiten wäre die Folge. Analog der Diskussion für den Prozess OII₂₈ des 5,12-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)tetracens

(s. S. 143) wird der chemische Zwischenschritt zur Bildung von **X** in einen schnellen und einen langsamen Schritt unterteilt (Schema 4.8). Während sich für **28** bei schnellen Vorschubgeschwindigkeiten ein kleiner Rückpeak erkennen lässt, ist dies bei **5** nicht der Fall. Bei hohen v kann also $\mathbf{28}^{2+}$ wieder rereduziert werden. Bei Tetracen konnte das nicht beobachtet werden. Der schnelle Zwischenschritt, der zur Bildung von \mathbf{X}_1 führt, verläuft für **5** somit etwas schneller als bei **28**.



Schema 4.8: Elektrodenreaktion nach einem EECCEC-Mechanismus des **5** in 0.1 M TBAHFP/CH₂Cl₂.

Reduktion

Abbildung 4.40b) zeigt, dass Tetracen in THF in zwei aufeinanderfolgende Prozessen reduziert werden kann. Diese wurden in 7 unabhängigen *E*inzelmessungen ($0.05 \text{ V s}^{-1} \leq v \leq 0.5 \text{ V s}^{-1}$; $0.47 \text{ mM} \leq c \leq 0.78 \text{ mM}$) untersucht.

Für Prozess RI₅ lassen sich Hin- und Rückpeak klar erkennen. Das spricht entweder für einen chemisch reversiblen Prozess oder für einen chemisch irreversiblen Prozess, bei dem aber das Reduktionsprodukt in der Zeitskala der Experimente nur zum Teil durch eine Folgereaktion umgesetzt wird. Aus der Peakpotentialdifferenz ($\Delta E_p = (0.068 \pm 0.002) \text{ V}$) wird auf einen *E*inelektronentransfer und somit auf die Bildung des Radikalanions $\mathbf{5}^{\bullet-}$ geschlossen. Das Formalpotential $E^0(\mathbf{5}/\mathbf{5}^{\bullet-})$ beträgt $(-2.086 \pm 0.001) \text{ V}$. Bei noch negativeren Potentialen (ca. -2.7 V) findet ein weiterer Reduktionsprozess RII₅ statt. Dieser ist auch bei mittleren Vorschubgeschwindigkeiten ($v = 0.5 \text{ V s}^{-1}$) vollständig chemisch irreversibel.

In 0.1 M TBAHFP/CH₂Cl₂ ist nur der Reduktionsprozess RI₅ erreichbar. Dieser scheint in Abbildung 4.40a) chemisch reversibel zu sein. Zur quantitativen Auswertung des Prozesses wurden 5 unabhängige Messungen her-

4.2 Tetracene: TIPS-ethinyl-Derivat, Stammsystem und ein BNB-Analogon

angezogen ($v = 0.5 \text{ V s}^{-1}$, $0.47 \text{ mM} \leq c \leq 0.78 \text{ mM}$). Der Prozess wird aufgrund der Peakpotentialdifferenz $\Delta E_p(\text{RI}_5) = 0.072 \text{ V}$ sowie der Tatsache, dass die Ströme $I_p^{\text{red}}(\text{RI}_5)$ und $I_p^{\text{ox}}(\text{OI}_5)$ der abgebildeten Cyclovoltammogramme ungefähr den gleichen Betrag haben ($|I_p^{\text{red}}(\text{RI}_5)/I_p^{\text{ox}}(\text{OI}_5)| = 1.05$) auf die Reduktion des Tetracens zum entsprechenden Radikalanion zurückgeführt. Das Formalpotential beträgt dann $E^0 = (-2.102 \pm 0.001) \text{ V}$.

Bei langsameren Geschwindigkeiten ist der Prozess chemisch vollständig irreversibel (Abbildung 4.48). Das $5^{\bullet-}$ wird also in einer Folgereaktion umgesetzt. Wie schon für die Dianionen 28^{2-} und 7^{2-} besteht auch hier die Möglichkeit, dass die Folgereaktion im Zusammenhang mit der Reduktion des Lösemittels über einen DET (s. S. 85) steht. Wie schon für 28^{2-} diskutiert könnte das Tetracenradikalanion als Mediator (s. Unterkapitel 4.3) wirken. Allerdings nehmen die Cyclovoltammogramme von **5** auch bei niedrigen v nicht die für medierte Prozesse erwartete S-förmige Kurvenform an.

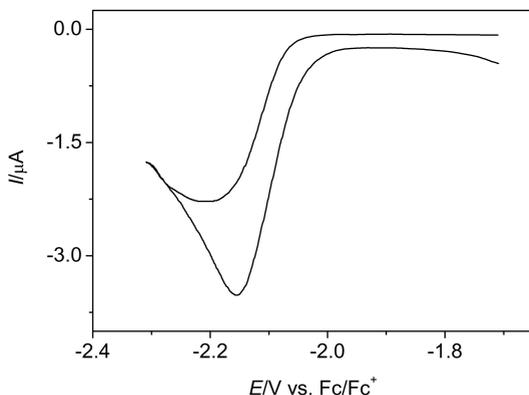


Abbildung 4.48: Cyclovoltammogramm des Tetracens in 0.1 M TBAHFP/ CH_2Cl_2 bei einer langsamen Vorschubgeschwindigkeit ($v = 0.02 \text{ V s}^{-1}$, $c = 0.19 \text{ mM}$).

4.2.3 BNB-Benzo[fg]tetracen-Analogon

Neben der Verwendung von Substituenten oder Variation der Größe, stellt das Einführen von Heteroatomen eine weitere Möglichkeit dar, das HOMO-LUMO-Gap eines organischen Halbleiters zu variieren. Neben den klassischen Acenen, sind für die organische Elektronik deshalb unter anderem Verbindungen von Interesse, die anstatt einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung über eine isoelektronische Bor-Stickstoff-Bindung verfügen. Eine Frage, die sich dabei allerdings stellt, lautet, ob sich solche Verbindungen ähnlich einem Acen Verhalten. Die vorliegende Arbeit mit ihrer ausführlichen Diskussion über das elektrochemische Verhalten von Tetracen und seinem TIPS-ethinyl-substituierten Derivat erlaubt zumindest unter elektrochemischen Gesichtspunkten einen solchen Vergleich für das entsprechende BNB-Benzo[fg]tetracen-Analogon **50**. Für eine gute Vergleichbarkeit wurde dabei wieder auf den Elektrolyten 0.1 M TBAHFP/CH₂Cl₂ zurückgegriffen.

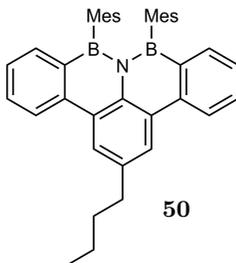


Abbildung 4.49 zeigt bei $E^0 = 1.012$ V das Peakpaar von Oxidationsprozess OI_{50} . Hin- und Rückpeak haben eine ähnliche Intensität. Das spricht für ein in der Zeitskala des Experiments stabiles Oxidationsprodukt des Substrats. In Analogie zu den bisherigen Untersuchungen wird aus $\Delta E_p \approx 0.080$ V für den Prozess die *Einelektronenoxidation* von **50** zu **50**^{•+} postuliert. Eine weitergehende quantitative Analyse scheitert jedoch, da der Oxidationsprozess mit Adsorptionseffekten einhergeht. Für die Variation des Potentials vom Ausgangspotential hin zu negativen Werten wurde ein CV erhalten, das bei sehr negativen Potentialen einen äußerst intensiveren Hinpeak für

4.2 Tetracene: TIPS-ethinyl-Derivat, Stammsystem und ein BNB-Analagon

die Reduktion der Verbindung ($E_p(\text{RI}_{50}) = -2.705 \text{ V}$, $v = 0.2 \text{ V s}^{-1}$) zeigt, jedoch keinen Rückpeak. Das postulierte Produkt $\mathbf{50}^{\bullet-}$ ist hier nicht stabil und geht eine Folgereaktion ein, aus welcher eine Spezies hervorgeht, welche wieder reduziert werden kann. Eine durch $\mathbf{50}^{\bullet-}$ medierte Reduktion des Lösemittels, welche sich an die Reduktion des "Acens" anschließt, würde im Einklang mit einer solchen Interpretation stehen. Ein solcher Mechanismus wurde bereits für Tetracene und 5,12-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)tetracene diskutiert. Er ist außerdem für Anthracen bekannt und wird im Unterkapitel 4.3 erläutert.

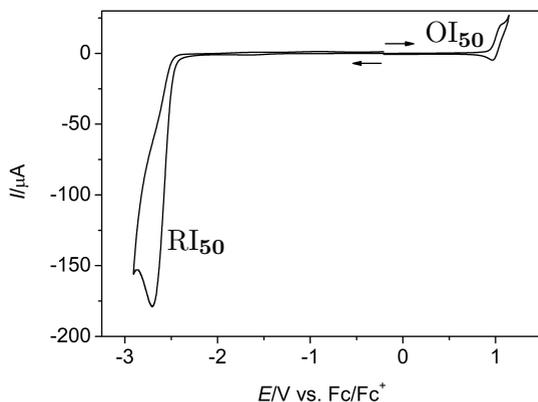


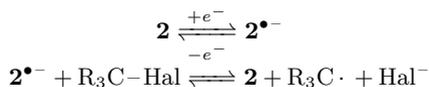
Abbildung 4.49: Cyclovoltammogramme des BNB-Benzo[fg]tetracens $\mathbf{50}$ in 0.1 M TBAHFP/ CH_2Cl_2 ohne Grundstromkorrektur ($c = 0.66 \text{ mM}$; $v = 0.2 \text{ V s}^{-1}$). Das Startpotential beträgt -0.209 V und liegt in der Nähe des Ruhepotentials. Die Umkehrpotentiale betragen -2.909 V und 1.146 V . Die Pfeile geben die jeweilige Laufrichtung der Hinscans an.

Im Vergleich zu Tetracene und seinen Derivaten scheint sich $\mathbf{50}$ elektrochemisch deutlich anders zu verhalten. Dass sich $\mathbf{50}$ dennoch analog einem Acen verhält, wird erst durch die Diskussion an Anthracenen im Folgekapitel deutlich. Für einen abschließenden Vergleich sei auf Unterkapitel 4.5 verwiesen.

4.3 Anthracenderivate

Die Anthracenderivate sind die kleinsten der in dieser Arbeit untersuchten Acene. Das geht zwar mit einer verhältnismäßig guten Löslichkeit einher, führt aber auch zu betragsmäßig großen Reduktions- und Oxidationspotentialen. Die Radikationen der Anthracenderivate neigen deshalb dazu, Folgereaktionen einzugehen - entweder mit Elektrolyseprodukten am Rande des Lösemittelfensters oder aber mit Verunreinigungen wie Restwasser.[372, 373] THEFE *et al.* geben beispielsweise für den Oxidationsprozess von 9,10-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)anthracen in 0.1 M TBAHFP/MeCN ein Peakstromverhältnis $I_p^{\text{rück}}/I_p^{\text{hin}}$ von 0.4 an.[293, 373]

Im Zusammenhang mit halogenierten Lösemitteln ist ein Mediatorprozess des Anthracenradikalanions von besonderer Bedeutung: Es ist bekannt, dass der dissoziative Elektronentransfer (DET)[359] einer Kohlenstoff-Halogenbindung durch Anthracen **2** als Mediator unterstützt werden kann.[374, 375] Dabei wird an einer Elektrode zunächst der Mediator **2** reduziert, diffundiert dann in die Lösung hinaus und reduziert dort ein Halogenalkan. Da **2**^{•-} dabei zu **2** reoxidiert wird, steht es für einen weiteren Cyclus bereit.



Schema 4.9: Durch Anthracen mediierter DET eines Halogenalkans.

4.3.1 1,4-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)anthracen

Die ölige, hochviskose Verbindung 1,4-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)anthracen **9d** ist zwar literaturbekannt,[17, 292] cyclovoltammetrische Messungen wurden daran allerdings bislang nicht durchgeführt. Dabei sind diese aufgrund der guten Löslichkeit in CH₂Cl₂ leicht zugänglich: Die Cyclovoltammogramme in Abbildung 4.50 zeigen die Peakpaare zweier Redoxprozesse (Prozess OI_{9d} und RI_{9d}) am Rande des Lösemittelfensters (ungefähr -2.2 V bis 1.4 V).

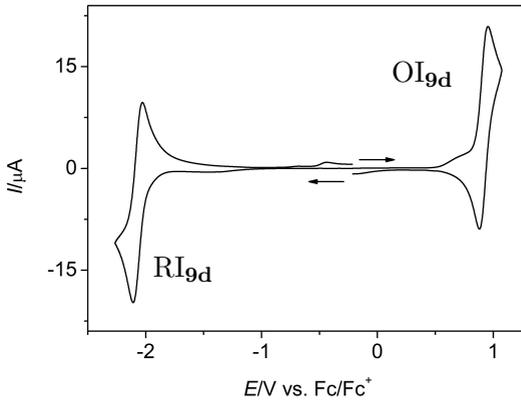


Abbildung 4.50: Cyclovoltammogramme von 1,4-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)anthracen **9d** in 0.1 M TBAHFP/ CH_2Cl_2 ($c = 0.83 \text{ mM}$; $v = 0.2 \text{ V s}^{-1}$). Das Startpotential beträgt -0.215 V und liegt in der Nähe des Ruhepotentials. Die Umkehrpotentiale betragen -2.265 V und 1.075 V . Die Pfeile geben die Laufrichtung an.

Das Auftreten der Peakpaare wird auf die Oxidation bzw. Reduktion des neutralen 1,4-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)anthracens zu den entsprechenden Radikationen und deren Rückreaktion zur Neutralverbindung zurückgeführt. Für die Annahme eines Einelektronentransfers spricht zum einen die Analogie zu den Verbindungen 5,12-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)tetracen und 6,13-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)pentacen, zum anderen legen auch die Peakpotentialdifferenzen der Prozesse $\text{OI}_{9\mathbf{d}}$ und $\text{RI}_{9\mathbf{d}}$ ($\Delta E_{\text{p}}(\text{OI}_{9\mathbf{d}}) = 0.069 \text{ V}$, $\Delta E_{\text{p}}(\text{RI}_{9\mathbf{d}}) = 0.076 \text{ V}$) ein solches Verhalten nahe. Die Peakpotentialdifferenzen sprechen zudem für einen elektrochemisch reversiblen Prozess (Gleichung 3.3). Eine geringe Erhöhung der Werte ist hier möglicherweise der Tatsache geschuldet, dass die Redoxprozesse am Rande des Lösemittelfensters stattfinden und es so leicht zu Abscheidungsprozessen auf der Elektrodenoberfläche kommen kann, die den heterogenen Elektronentransfer behindern und so zu einer Vergrößerung der Peakaufspaltung führen könnten.

Die Radikationen $9\mathbf{d}^{\bullet+}$ und $9\mathbf{d}^{\bullet-}$ sind in der Zeitskala der Experimente stabil. Auch bei niedrigen Vorschubgeschwindigkeiten (0.05 V s^{-1} und 0.1 V s^{-1}) lag das Peakstromverhältnis für beide Peakpaare $I_{\text{p}}^{\text{rück}}/I_{\text{p}}^{\text{hin}}$ zwischen 0.95 und 0.98. Da chemische Reversibilität vorlag, konnten die Formalpotentiale bestimmt werden ($E^0(\text{OI}_{9\mathbf{d}}) = 0.919 \text{ V}$ und $E^0(\text{RI}_{9\mathbf{d}}) = -2.069 \text{ V}$).

Zusammenfassend wurden die Prozesse im beobachteten Vorschubgeschwindigkeitsbereich auf zwei chemisch und elektrochemisch reversible Einelektronentransfers zu den Radikationen zurückgeführt. Das ist zunächst verwunderlich, wurde doch für das an den zentralen Positionen substituierte 9,10-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)anthracen für den Oxidationsprozess in Acetonitril ein Peakstromverhältnis von $I_{\text{p}}^{\text{rück}}/I_{\text{p}}^{\text{hin}} = 0.4$ angeführt. [293, 373] Die unterschiedlichen Resultate könnten hier durch die unterschiedlichen verwendeten Lösemittel verursacht sein. Auch Verunreinigungen, welche in den in dieser Arbeit verwendeten hochreinen Lösemitteln nicht enthalten sind, könnten eine Folgereaktion verursachen.

4.3.2 9,10-Diphenylanthracen

9,10-Diphenylanthracen **51** wurde im Kontext von Elektrochemilumineszenz[376–378] und Elektrolumineszenz[379] intensiv untersucht.

Die cyclovoltammetrischen Untersuchungen zeigten dabei eine große Abhängigkeit vom Lösemittel: Beispielsweise zeigen Cyclovoltammogramme in 0.1 M TBAHFP/MeCN die Peakpaare zweier Oxidationsprozesse, sowie eines Reduktionsprozesses.[380] In DMF wiederum ist nur ein Oxidationsprozess bekannt. Das entstehende Radikalkation ist allerdings nicht stabil und geht eine Folgereaktion zu einem elektrochemisch inaktiven Folgeprodukt ein.[377] Im gleichen Lösemittel kann **51** über einen chemisch und elektrochemisch reversiblen Prozess zum Anion reduziert werden.[377]

In den exemplarischen Cyclovoltammogrammen von 9,10-Diphenylanthracen **51** in 0.1 M TBAHFP/CH₂Cl₂ in Abbildung 4.51 wurde das Potential von einem Potential nahe dem Ruhepotential ausgehend in zwei getrennten Cyclen sowohl zu einem positiven als auch zum negativen Umkehrpotential hin variiert. Bei positiven Potentialwerten zeigt sich das Signal eines typischen chemisch ($I_p^{\text{rück}}/I_p^{\text{hin}} = 0.99$) und elektrochemisch ($\Delta E_p = 67$ mV) reversiblen *Einelektronentransfers* (Prozess OI₅₁). Das Formalpotential beträgt für diesen Prozess 0.971 V. Bei negativen Potentialwerten zeigt sich für Prozess RI₅₁ ein sehr intensiver Hinpeak, jedoch kein Rückpeak. Diese Ergebnisse wurden durch drei weitere Messungen sowohl qualitativ als auch quantitativ reproduziert.

Beide Signale befinden sich bereits am Rande des Lösemittelfensters. Vor allem eine potentielle zweite Oxidationsstufe dürfte nicht erreicht werden. Bei höheren Potentialen kann das Molekül zwar ein zweites Mal oxidiert werden[380, 381], doch im Hinblick auf einen Vergleich mit den Ergebnissen an 1,4-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)anthracen sowie auf die in Abschnitt 4.4 folgenden Elektrochemilumineszenzexperimente ist in dieser Arbeit lediglich das Potential der ersten Oxidation von Interesse. Auf die Untersuchung des Diphenylanthracendikations wird deshalb verzichtet.

Das Fehlen eines Rückpeaks für den Reduktionsprozess des 9,10-Diphenylanthracen lässt sich mit einer Folgereaktion erklären. Es schließt sich an die

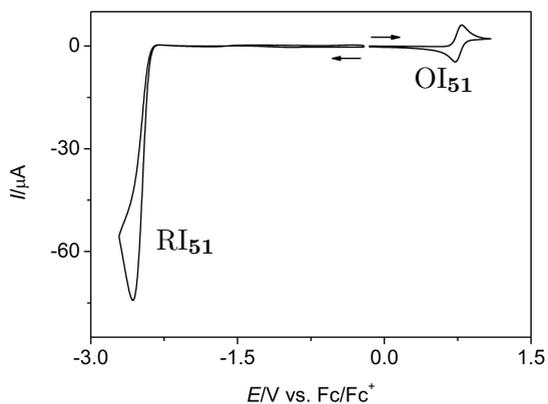
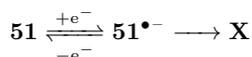


Abbildung 4.51: Cyclovoltammogramm von 9,10-Diphenylanthracen in 0.1 M TBAHFP/ CH_2Cl_2 ($c = 0.24 \text{ mM}$; $v = 0.2 \text{ V s}^{-1}$). Das Startpotential beträgt -0.212 V ; die Umkehrpotentiale -2.712 V und 1.088 V . Die Pfeile geben die Laufrichtung an.

Reduktion zum Radikalanion (Schema 4.10) eine weitere Reaktion an.



Schema 4.10: Reduktion von **51**.

Der Hinpeak von Prozess RI₅₁ ist um das fünf- bis sechsfache intensiver als das Hinsignal der Oxidation. Das spricht für einen katalysierten Prozess. Wie schon auf Seite 168 für Anthracen formuliert, wird auch für 9,10-Diphenylanthracen ein mediierter DET an CH₂Cl₂ postuliert. **51** wird zunächst zum Radikalanion reduziert, dieses reagiert mit CH₂Cl₂ unter Spaltung der C-Cl-Bindung und steht dann wieder für eine weitere Reduktion zur Verfügung.

Das elektrochemische Fenster des hier benutzten Elektrolyten ermöglicht Messungen bis ungefähr -2.2 V. Bei negativeren Potentialen kommt es zu einem Anstieg des Grundstroms aufgrund der Lösemittelersetzung. Diesem intensiver werdenden Strom überlagert liegt das Signal der Reduktion des 9,10-Diphenylanthracens bei ungefähr -2.58 V. Auch CH₂Cl₂ wird in diesem Potentialbereich reduziert (vgl. Fußnote 28, S. 85). Damit ist die Reduktion des Dichlormethans durch das 9,10-Diphenylanthracenradikalanion thermodynamisch jedenfalls nicht ausgeschlossen.

Da im hier verwendeten Elektrolyten Dichlormethan im Überschuss vorliegt, ist auch das ungewöhnliche Intensitätsverhältnis plausibel. Ein 9,10-Diphenylanthracen-Molekül kann den Mediatorzyklus mehrfach durchlaufen, bis es selbst Folgereaktionen eingeht^[375] oder aber der Fortschritt des Cyclovoltammtrieexperimentes und die damit einhergehende Potentialvariation des Elektrodenpotentials eine weitere Reduktion des Acens unterbindet. Im qualitativen Vergleich mit den Cyclovoltammogramm des 1,4-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)anthracens **9d** überrascht das Resultat für 9,10-Diphenylanthracen **51** in CH₂Cl₂ zunächst. Während bei **9d** nur chemisch und elektrochemisch reversible Prozesse beobachtet worden sind, ist der entsprechende Prozess von **51** irreversibel und der Peak sehr intensiv. Letzterer tritt allerdings bei einem deutlich negativeren Potential auf als der von **9d**. In diesem stark negativen Potentialbereich kommt es zur Lösemittelersetzung,

nicht jedoch bei den Potentialen von $\text{RI}_{\mathbf{9d}}$. Damit ist ein analoger Prozess für $\mathbf{9d}^{\bullet-}$ ausgeschlossen und die unterschiedlichen Resultate für 9,10-Diphenylanthracen und $\mathbf{9d}$ sind plausibel.

4.4 Elektrochemilumineszenz

In Abschnitt 3.3.4 wurde bereits die Bedeutung der Elektrochemilumineszenz (ECL) für die Studien an potentiellen OLED-Materialien³⁶ dargelegt. Es stellt sich die Frage, ob die hier untersuchten Acenderivate 6,13-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)pentacen und 5,12-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)tetracen ebenfalls ECL-Phänomene zeigen.

Zum Überprüfen der Messanordnung wurden zunächst Elektrochemilumineszenzexperimente an 9,10-Diphenylanthracen **51** durchgeführt: Bereits 1964[382, 383] wurde an **51** dieses Phänomen beobachtet und in den Folgejahren intensiv untersucht.[377] Damit liegen viele Resultate von **51** im Zusammenhang mit der ECL vor und die Substanz eignet sich gut für derartige Vorversuche.

4.4.1 9,10-Diphenylanthracen

Die Experimente wurden in 0.1 M TBAHFP/CH₂Cl₂ durchgeführt. Als Elektrode wurde eine Platinwendel verwendet. An diese wurde zunächst ein Potential angelegt, das ausreichte, um **51** zu *oxidieren* (Abschnitt 4.3.2). Dann wurde das Elektrodenpotential verändert, sodass **51** nun an der Elektrode *reduziert* wurde. Dabei kam es zu einer kurzzeitigen intensiven fahlblauen Lichtemission, die bald wieder erlosch.

Das erklärt sich folgendermaßen: An der Elektrode wird bei positivem Potentialwert **51** zum Radikalkation oxidiert. **51**^{•+} diffundiert in die Lösung hinaus. Auch nach dem Potentialsprung befinden sich somit *in der Diffusionsschicht* vor der Elektrode noch Radikalkationen **51**^{•+}. Doch an der Elektrodenoberfläche werden nun, bedingt durch das neue Elektrodenpotential, Radikalanionen **51**^{•-} erzeugt, die ebenfalls in die Lösung hinein diffundieren. Dort treffen beide Spezies aufeinander. Durch Elektronentransfer zwischen ihnen entsteht zunächst ein **51** im Grundzustand und ein angeregtes **51**^{*}, welches dann unter Aussenden eines Photons deaktiviert wird (Abschnitt 3.3.4).

³⁶Man beachte allerdings den Unterschied zwischen Elektrolumineszenz- und Elektrochemilumineszenzphänomenen.

Wurde die Elektrode durch eine weitere Potentialänderung wieder zur Anode, konnte keine Lichtemission beobachtet werden. Erst bei einer anschließenden Änderung auf ein kathodisches Elektrodenpotential kam es wieder zu einem fahlblauen Strahlen.

Das scheint zunächst widersprüchlich. Warum sollte es beim Umschalten von einem positiven zu einem negativen Elektrodenpotential zu einem ECL-Phänomen kommen, beim Umschalten von einem negativen zu einem positiven Potential jedoch nicht? Eine Erklärung für dieses Verhalten geben die cyclovoltammetrischen Untersuchungen (Abschnitt 4.3.2): Der Prozess der Oxidation des Diphenylanthracens und die anschließende Rereduktion wird in der cyclovoltammetrischen Untersuchung in CH_2Cl_2 als chemisch reversibler Elektronentransfer charakterisiert. Damit sind die Radikalkationen stabil. Diese können in die Lösung hinaus diffundieren und dann, nach dem Wechsel des Elektrodenpotentials, mit den Radikalanionen reagieren. Die Radikalanionen sind jedoch schon in der Zeitskala der cyclovoltammetrischen Experimente nicht stabil. Sie gehen schnelle Folgereaktionen ein. Werden sie an der Elektrode erzeugt, diffundieren sie prinzipiell natürlich auch in die Lösung hinaus. Sie werden aber gleichzeitig durch die Folgereaktion umgesetzt und es stehen kaum noch Radikalanionenteilchen für die Elektrochemilumineszenz zur Verfügung.

Zusammenfassend ist die verwendete Apparatur also zur Durchführung von Elektrochemilumineszenzexperimenten geeignet. Es zeigte sich, dass die Resultate der ECL im Zusammenhang mit den cyclovoltammetrischen Experimenten erklärbar sind. Die Formalpotentiale für die Oxidation bzw. Reduktion sowie die Stabilität der Radikationen sind entscheidende Faktoren.

4.4.2 TIPS-ethinyl-Acene

Das Radikalanionen von 5,12-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)tetracen und 6,13-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)pentacen sind in der Zeitskala der cyclovoltammetrischen Experimente stabil (Unterkapitel 4.2.1 und 4.1.1). Für die Radikalkationen zeigen sich zwar Folgereaktionen, diese verlaufen jedoch so langsam, dass die ECL-Experimente davon nicht signifikant beeinflusst



Abbildung 4.52: Elektrochemilumineszenz von 9,10-Diphenylanthracen **51** in 0.1 M TBAHFP/ CH_2Cl_2 an einer Platinwendel nach einem Potentialsprung von einem positiven zu einem negativen Elektrodenpotential ($c = 1.4 \text{ mM}$; $E^1 = 1.389 \text{ V}$, $t^1 = 1 \text{ s}$, $E^2 = -3.711 \text{ V}$, $t^2 = 1 \text{ s}$).

werden dürften. Elektrochemilumineszenzexperimente wurden in der bereits geschilderten Anordnung auch an 5,12-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)tetracen **28** und 6,13-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)pentacen **7** durchgeführt.



Abbildung 4.53: Elektrochemilumineszenz von 5,12-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)tetracen in 0.1 M TBAHFP/CH₂Cl₂ beim Umpolen einer Platinwendel von einer Anode zu einer Kathode ($c = 3.4 \text{ mM}$; $E^1 = 0.889 \text{ V}$, $t^1 = 1 \text{ s}$, $E^2 = -2.011 \text{ V}$, $t^2 = 1 \text{ s}$).

Für **28** konnte sowohl beim Umschalten von der Arbeitselektrode von der Anode zur Kathode als auch beim umgekehrten Prozess eine orangefarbige Lichtemission beobachtet werden. Dafür sind schon Konzentrationen unter einem Millimol pro Liter ausreichend.

Die emittierte Farbe steht dabei im Einklang mit literaturbekannten Experimenten: Sowohl in Photo- wie auch in Elektrolumineszenzexperimenten wird eine "helle orangefarbige" Emission von **28** bei 543 nm beschrieben.[77] Insgesamt sind die Ergebnisse konsistent mit den Resultaten der cyclovoltammetrischen Untersuchung: Dort sind beide Radikationen stabil und aus dem Abstand der Formalpotentiale (2.261 V) kann eine emittierte Wellen-

länge von 548 nm abgeschätzt werden.

An 6,13-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)pentacen **7** konnte hingegen keine Elektrochemilumineszenz beobachtet werden. Die Lösung selbst ist tiefblau bis schwarz. Selbst wenn Photonen erzeugt würden, sollten diese durch die Lösung absorbiert werden (Reabsorption durch "inneren Filtereffekt"[384]).

Zumindest für 5,12-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)tetracen und 9,10-Diphenylanthracen konnten die ECL-Experimente erfolgreich durchgeführt werden. Eine quantitative Auswertung der emittierten Strahlung (Wellenlänge, Intensität usw.) war allerdings in diesen Aufbauten nicht möglich. Nichtsdestotrotz gelang durch die Elektrolumineszenzexperimente eine makroskopische Demonstration der Anwendung der Resultate der cyclovoltammetrischen Untersuchungen.

4.5 Vergleichende Diskussion der Resultate dieses Kapitels

In dieser Arbeit werden mit 6,13-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)pentacen **7**, 5,12-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)tetracen **28** und 1,4-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)anthracen **9d** Acene unterschiedlicher Größe untersucht, die aber alle den gleichen Substituenten tragen. Das erlaubt den Einfluss der Länge des π -Systems auf das elektrochemische Verhalten herauszuarbeiten. Außerdem wurden einige weitere Verbindungen aus dem Gebiet der organischen Halbleiter untersucht, um die erhaltenen Ergebnisse auf eine breitere Basis stellen zu können. Dies ermöglicht es, den Einfluss der Schutzgruppe zu diskutieren. Für die Bestimmung des Substituenteneffekts bietet sich dabei vor allem ein Vergleich der Cyclovoltammogramme des TIPS-ethinyl-Tetracens **28** sowie seines unsubstituierten Stammsystems Tetracen **5** an.

4.5.1 Vergleich des Verhaltens der TIPS-ethinyl-Acene in CH_2Cl_2 und THF

In der vorliegenden Arbeit wurde das Verhalten der TIPS-ethinyl-substituierten Acene **28**, **7** und **9d** sowohl in THF als auch in CH_2Cl_2 untersucht. Aus Messungen in CH_3CN (Oxidationen) und DMF (Reduktionen) konnten KUBOTA *et al.* ein Motiv für das cyclovoltametrische Verhalten verschiedener Acene (Naphthalin, Anthracen, Tetracen und Pentacen) ableiten.[101] Die Verbindungen können in zwei aufeinanderfolgenden Schritten oxidiert werden. Der erste Oxidationsprozess ist dabei chemisch reversibel. An den zweiten Oxidationsprozess schließt sich eine chemische Folgereaktion an. Bei negativen Potentialen, findet man zunächst eine chemisch reversible Reduktion, gefolgt von einer chemisch irreversiblen Zweitreduktion. Das Verhalten in verschiedenen Lösemitteln lässt sich allerdings nicht ohne weiteres übertragen. In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass die TIPS-ethinyl-substituierten Acene in den untersuchten Elektrolyten diesem Muster nur teilweise folgen.

Verhalten in CH₂Cl₂-Elektrolyten

1. Oxidationsprozess In CH₂Cl₂ erfolgt bei positiven Potentialen bei allen Acenderivaten zunächst ein erster Oxidationsschritt zum Radikalkation. Für **7** und **28** konnte gezeigt werden, dass der erste Oxidationsprozess nur bedingt *chemisch* reversibel ist. Bei **52**^{•+} zeigte sich die Folge-reaktion schon in langsamen CV-Experimenten. Das größere **7**^{•+} ist zwar in den CV-Experimente stabil, doch in der langsamen Zeitskala der ESR-Spektroelektrochemie zeigte sich schon nach wenigen Minuten das Signal eines Folgeprodukts. Uneingeschränkte *elektrochemische* Reversibilität lag ebenfalls nicht vor. Für die beiden größeren Verbindungen konnte der Übergang von einem elektrochemisch reversiblen Prozess bei geringen Vorschubgeschwindigkeiten hin zu einen quasireversiblen Prozess bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten gezeigt werden. Die Geschwindigkeitskonstante des Elektronentransfers sowie der Diffusionskoeffizient von **28** und **7** waren in den gleichen CH₂Cl₂-Elektrolyten sehr ähnlich. Hier ist der große Substituent dominierend.

2. Oxidationsprozess Bei **9d** konnte keine weitere Oxidation beobachtet werden. **28** und **7** gehen in CH₂Cl₂ jedoch einen zweiten Oxidationsprozess ein. Die zweite Oxidation konnte in allen untersuchten Fällen auf die Oxidation zum Dikation zurückgeführt werden. Daran schließt sich eine Folge-reaktion an, die allerdings bei hohen *v* ausgeblendet werden konnte. Die Folgeprodukte von **28**²⁺ und **7**²⁺ wiederum werden ein weiteres Mal oxidiert.

1. Reduktionsprozess Die TIPS-ethinylsubstituierten Verbindungen lassen sich auch reduzieren. Eine erste Reduktionsstufe zum Radikalanion ist chemisch reversibel. Für **28**^{•-} und **7**^{•-} konnten in spektroelektrochemischen ESR-Experimenten auch nach 30 Minuten keine Signale eines paramagnetischen Folgeprodukts detektiert werden. Die ESR-Signale waren bereits nach kurzer Elektrolysedauer sehr intensiv und wuchsen mit fortschreitender Elektrolyse weiter an, sodass auch die Bildung eines diamagnetischen Folgeprodukts unwahrscheinlich ist.

2. Reduktionsprozess Wie schon für die Oxidation ist auch im Falle der Reduktion der zweite Redoxprozess nur für 5,12-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)tetracen **28** und 6,13-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)pentacen **7** nicht jedoch für 1,4-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)anthracen erreichbar. Die Dianionen der beiden größeren Acenderivate gehen allerdings schon in der Zeitskala der cyclovoltammetrischen Experimente eine Folgereaktion ein: **7**²⁻ reagiert zu einem oxidierbaren Folgeprodukt. Ursächlich hierfür könnte zwar eine Reaktion mit Restwasser sein. Es kommt aber auch eine Reaktion mit dem Lösemittel in Betracht. Auch **28**²⁻ reagiert zu einem oxidierbaren Folgeprodukt. Zusätzlich wird eine Beteiligung dieses Dianions an einem Mediatorprozess, der zur Lösemittelzerersetzung führt, diskutiert.

Zusammenfassend lassen sich das Tetracenderivat und das Pentacenderivat in CH₂Cl₂ zunächst zu den Radikationen und dann zu den zweifachgeladenen Ionen umsetzen. Das Anthracenderivat konnte jedoch im zugänglichen Potentialbereich nur zum Radikalkation oxidiert und zum Radikalanion reduziert werden.

Vergleich der Lage der Formalpotentiale Ein entscheidender Faktor für die Verwendung eines organischen Halbleiters ist der Abstand der Grenzorbitale. Dieser ist in einer Näherung (Kapitel 3.3.5) proportional zum Abstand der ersten Oxidations- und Reduktionspotentiale. Die Untersuchung in CH₂Cl₂ erlaubt hier einen Vergleich der TIPS-ethinyl-substituierten Acene.

Abbildung 4.54 zeigt die Lage der Formalpotentiale für die erste Oxidation und erste Reduktion sowie das daraus resultierende Gap in Abhängigkeit von der Anzahl der annelierten Ringe der Aceneinheiten. Mit der Zunahme der Acengröße wird das Gap zwischen den Formalpotentialen der ersten Oxidation und Reduktion kleiner und folgt dem Verlauf für die unsubstituierten Acene.[23] Auf den Substituenteneffekt wird beim Vergleich von Tetracen und 5,12-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)tetracen eingegangen.

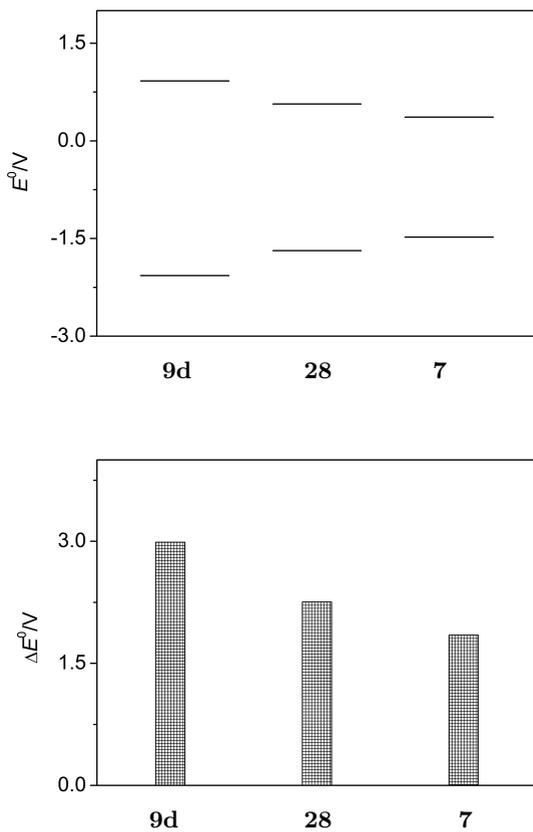


Abbildung 4.54: Formalpotentiale in 0.1 M TBAHFP/ CH_2Cl_2 und daraus resultierende Potentialdifferenzen in Abhängigkeit von der Länge des π -Systems. Die Potentialwerte sind den Unterkapiteln 4.1, 4.2 und 4.3 entnommen.

Verhalten in THF-Elektrolyten

Oxidationsprozess Der zugängliche Potentialbereich bei positiven Potentialwerten ist in THF deutlich kleiner als in CH_2Cl_2 . Dementsprechend konnten nur die ersten Oxidationsprozesse von 5,12-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)tetracen und 6,13-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)pentacen beobachtet werden. Der entsprechende Prozess von 1,4-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)anthracen sowie mögliche weitere Oxidationsprozesse von **28** und **7** waren hingegen nicht zugänglich. Der erste Oxidationsprozess wurde durch eine quantitative Auswertung mehrerer konzentrations- und vorschubgeschwindigkeitsabhängiger Messreihen auf einen chemisch reversiblen Einelektronentransfer zurückgeführt. Dieser ist zunächst elektrochemisch reversibel, wird dann aber bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten elektrochemisch quasireversibel. Einzelmessungen zeigen, dass auch für **28** in einem chemisch reversiblen Einelektronentransfer zu $\mathbf{28}^{\bullet+}$ oxidiert werden kann. Zumindest bei langsamen Vorschubgeschwindigkeiten ist der Prozess elektrochemisch reversibel.

Reduktionsprozesse Wie schon in CH_2Cl_2 lassen sich **28** und **7** auch in THF in zwei aufeinanderfolgenden Prozessen reduzieren. Auch in diesem Lösemittel handelt es sich um zwei Einelektronentransfers zum Radikalanion und schließlich zum Dianion. Im Gegensatz zum Verhalten in CH_2Cl_2 sind in THF nicht nur die Radikalanion stabil, sondern auch die Dianionen. Dies unterstützt die Hypothese, dass die Dianionen mit dem halogenierten Lösemittel reagieren. Die Reaktion der zweifachgeladenen Acenderivat-Ionen mit Restwasser[354, 355] ist davon unabhängig.

Potentialverschiebungen gegenüber den Dichlormethan elektrolyten Sowohl bei 6,13-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)pentacen als auch bei 5,12-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)tetracen liegen die Potentiale der Oxidation zu den Radikalkationen in THF deutlich höher als in Dichlormethan. Gleichzeitig haben die Potentiale des Reduktionsprozesses ein weniger negatives Formalpotential. Das spricht für eine spezifische Wechselwirkung der Neutralstufen beider Acenderivate. Diese werden in THF besser stabilisiert

als in CH_2Cl_2 .

Dennoch sind die hier beobachteten Lösemittleffekte beim Oxidationspotential stärker ausgeprägt als beim Reduktionspotential. Die Potentialgaps der Verbindungen sind somit in THF ca. 0.1 V größer als in CH_2Cl_2 .

4.5.2 Cyclovoltammogramme der TIPS-ethinyl-Acene im Kontext der Vergleichsverbindungen

Indenofluoren- und Pentacenderivate Das Indenofluorenderivat **48** zeigt in CH_2Cl_2 qualitativ nahezu das gleiche Cyclovoltammogramm wie das 6,13-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)pentacen **7**. Bei **48** ist das Folgeprodukt der zweiten Oxidation allerdings nicht mehr redoxaktiv. Ob dies am antiaromatische Charakter der Verbindung liegt oder an anderen Ursachen, bleibt hier ohne Strukturaufklärung des Folgeprodukts Spekulation. Für die Bildung der Folgeprodukte wird in der Literatur die Protonierung der Dianionen angeführt.[354, 355] Daneben wurde in der vorliegenden Arbeit die gleichberechtigte These aufgeführt, dass eine solche Reaktion auch auf eine Reaktion mit dem Lösemittel bzw. seiner Reduktionsprodukte in Frage kommen könnte.

In THF zeigen beiden Verbindungen zwei reversible Elektronentransfers bei negativen Potentialen. Bei positiven Potentialen kann **7** reversibel oxidiert werden, **48** jedoch nicht. Durch die geänderte Geometrie könnte die sterische Abschirmung in **48** weniger effektiv sein.

Auch die tetrafluorierten Pentacene **49a**, **49b** und **49c** lassen sich mit den Ergebnissen an **7** in Einklang bringen. Durch die elektronenziehenden Substituenten sind hier nur die ersten Redoxprozesse zu den Radikalkationen in dem elektrochemischen Fenster des Elektrolyten auf Dichlorbenzolbasis zugänglich. Das Radikalkation ist im Gegensatz zum Radikalanion nicht stabil. Auch das stimmt mit den Resultaten an **7** überein: Nach wenigen Minuten zeigten ESR-spektroelektrochemische Experimente Signale eines Folgeprodukts. Bei den untersuchten tetrafluorierten Pentacene tritt dieser Effekt bereits in der Zeitskala der cyclovoltammetrischen Experimente auf. Die unterschiedlichen Zeitskalen, in denen die Folgereaktionen stattfinden, können verschiedene Ursachen haben. Zum einen wurde mit unterschiedlichen

Elektrolyten gearbeitet. Lösemittelleffekte können das Radikalkationen stabilisieren bzw. destabilisieren. Zum anderen sind die Fluorsubstituenten deutlich kleiner als die TIPS-ethinyl-Substituenten und das unterschiedliche Verhalten könnte durch sterische Effekte verursacht werden. Außerdem befinden sich die Substituenten an verschiedenen Positionen. Bei **7** wurden gezielt die reaktiven Positionen 6 und 13 geschützt. Die Fluorsubstituenten befinden sich an anderen Positionen und können somit das reaktive Molekülzentrum weniger effektiv schützen.

Insgesamt ähnelt sich das elektrochemische Verhalten von den tetrafluorierten Pentacenderivate, **7** und **48** und sie folgen einem ähnlichen Reaktionsmuster.

Tetracen und 5,12-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)tetracen Die Verbindungen Tetracen **5** und 5,12-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)tetracen **28** zeigen in CH_2Cl_2 bei positiven Potentialen einen ähnlichen Reaktionsmechanismus. Sie unterscheiden sich lediglich in den thermodynamischen und kinetischen Parametern. Die voluminöse Schutzgruppe führt sowohl zu einem kleineren Diffusionskoeffizienten als auch zu einem kleineren k_s . Das Formalpotential der ersten Oxidation liegt in CH_2Cl_2 bei Tetracen etwas niedriger als das von 5,12-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)tetracen **28** (Abbildung 4.55). Das verwundert zunächst, würde man doch durch die elektronenschiebende Schutzgruppe[343] einen gegenteiligen Effekt erwarten. Doch GRIFFITH *et al.* konnten in mehreren Arbeiten über Acene und ihre TIPS-ethinyl-substituierten Derivate zeigen, dass die Polarisierungseffekte der Umgebung einen maßgeblichen Einfluss auf die Ionisierungsenergie haben.[92–94, 343] Diese Wechselwirkungen werden allerdings durch die sterische Abschirmung der großen Schutzgruppe geschwächt. Somit kann das Radikalkation des unsubstituierten Acens durch Lösemittelmoleküle besser stabilisiert werden. In den substituierten Derivaten hingegen wird der Acenkern sterisch abgeschirmt. Die Stabilisierung fällt weg. Diese Verbindung ist dann schwerer zu oxidieren.

Die sterisch anspruchsvolle Schutzgruppe kann allerdings die Folgereaktion in CH_2Cl_2 , die sich an die Oxidation zum Radikalkation anschließt, nicht

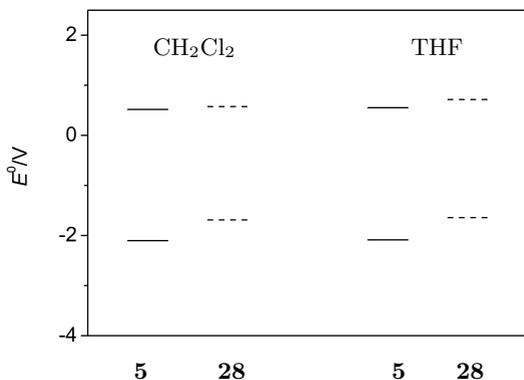


Abbildung 4.55: Formalpotentiale von Tetracen **5** und 5,12-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)tetracen **28** in 0.1 M TBAHFP/ CH_2Cl_2 und 0.2 M TBAHFP/THF. Die Potentialwerte sind dem Unterkapitel 4.2 entnommen.

unterbinden. Beim Vergleich von **5** und **28** zeigt sich, dass beide eine langsame Folgereaktion ähnlicher Geschwindigkeit für den ersten Oxidationsprozess aufweisen. Für die chemische Reversibilität in der Zeitskala der cyclovoltammetrischen Experimente ist der sterische Einfluss der Substituenten also nicht ausschlaggebend.

Durch die TIPS-ethinyl-Substitution wird das LUMO eines Acens abgesenkt.[92, 202, 385] Das resultiert in weniger negativen Reduktionspotentialen der substituierten Acenderivate verglichen mit ihren Stammsystemen: Während sich **28** im zugänglichen Potentialbereich in zwei Stufen zum Dianion reduzieren lässt, zeigt **5** lediglich die Reduktion zum Radikalanion am Rande des Lösemittelfensters. Diese Reduktion ist chemisch irreversibel. Das kann zunächst auf die Potentiallage zurückgeführt werden: Tetracen wird im Bereich der Lösemittelzersetzung reduziert: $\mathbf{5}^{\bullet-}$ kann somit mit CH_2Cl_2 oder dessen Elektrolyseprodukten reagieren. Zudem könnte der Substituent in **28** auch eine abschirmende Wirkung haben.

Die zweite Reduktion von **28** ist deutlich intensiver als die übrigen Signale. Auch das BNB-Analogon **50** zeigt ein solches Verhalten, welches auf einen Mediatorprozess zurückgeführt wird. Er ist im Folgenden bei den Anthracenen genauer diskutiert (S. 188).

5,12-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)tetracen **28** und Tetracen **5** wurden nicht nur in CH_2Cl_2 , sondern auch in THF vermessen. Bei positiven Potentialen zeigt die substituierte Verbindung in THF einen chemisch reversiblen Prozess. **5** jedoch geht eine schnelle Folgereaktion ein. Da die Potentiallagen der Verbindungen vergleichbar sind, wird hier von einem sterischen Effekt ausgegangen und nicht von einem elektronischen.

In THF sind Tetracen **5** und 5,12-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)tetracen **28** chemisch reversibel zum Radikalanion reduzierbar. Durch den Substituenten ist bei **28** sogar die zweite Stufe chemisch reversibel reduzierbar, das Dianion von **5** geht dagegen eine Folgereaktion ein.

In THF ist die erste Oxidation von **28** im Vergleich zu CH_2Cl_2 um ca. 0.150 V hin zu positiveren Potentialen verschoben. Bei **5** fällt der Potentialunterschied deutlich kleiner aus (≈ 0.030 V). Die Verschiebung selbst wurde auf eine spezifische Wechselwirkung mit dem Lösemittel zurückgeführt. Aus dem Vergleich von Tetracen und **28** folgt, dass diese Wechselwirkung hauptsächlich die Schutzgruppe und nicht die Aceneinheit der substituierten Derivate betrifft. Führt man die verschiedenen Oxidationspotentiale wieder (s. S. 186) auf Polarisationswechselwirkungen[92–94, 343] zurück, so kann folglich die TIPS-ethinyl-Einheit den Acenkern gegen die großen THF-Moleküle abschirmen, während bei den kleineren Lösemittelmolekülen des CH_2Cl_2 der sterische Schutz nicht mehr ausreicht.

Anthracenderivate Die Verbindung 1,4-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)anthracen **9d** durchläuft bei positiven und negativen Potentialen je einen augenscheinlich chemisch und elektrochemisch reversiblen Redoxprozess. Beim Diphenylderivat **51** dagegen kommt es bei negativen Potentialen zu einem sehr intensiven Stromsignal. Für analoge Reduktionen wurde ein Mediator-

prozess postuliert,[375, 386, 387] der auch hier zum Tragen kommen könnte. Das Acenion könnte also CH_2Cl_2 über einen dissoziativen Elektronentransfer umsetzen, steht dann aber wieder für eine Elektrodenreaktion zur Verfügung.

Zusammenfassung Aus dem Vergleich der TIPS-ethinyl-substituierten Acene mit den Vergleichsverbindungen lassen sich somit die folgenden Resultate entnehmen. Der Substituent verschiebt die Reduktionsprozesse zu weniger negativen Potentialwerten. Er erschwert aber die Oxidationsprozesse. In CH_2Cl_2 können bei stark negativen Potentialen medierte DET-Mechanismen auftreten. Diese können von dem großen Substituenten nicht unterbunden werden. Die Oxidationspotentiale der TIPS-ethinyl-substituierten Verbindungen liegen in THF über 0.100 V höher als in CH_2Cl_2 .

4.5.3 Abschätzung der Grenzorbitalenergien aus elektrochemischen Daten

Lage der HOMO-Niveaus Beim Vergleich mit quantenchemischen Resultaten werden die cyclovoltammetrischen Ergebnisse oft für die Berechnung der HOMO-Energien aus den Formalpotentialen des Oxidationsprozesses herangezogen. In Tabelle 4.26 sind nach den Gleichungen aus Abschnitt 3.3.5 berechnete Werte für die HOMO-Energie der untersuchten Verbindungen angegeben.

Für **28** und **7** wurden die Formalpotentiale des ersten Oxidationsprozesses in zwei verschiedenen Elektrolyten benutzt. Sie weichen, wie in den Unterkapitel 4.1.1 und 4.2.1 diskutiert, signifikant voneinander ab. Dies führt zur Berechnung unterschiedlicher Orbitalenergien in beiden Lösemitteln. Die Diskrepanz führt die Schwierigkeiten für die Energieabschätzung aus Abschnitt 3.3.5 vor Augen: Die errechneten Energiewerte sind vom Elektrolyten abhängig. Die Diskrepanz umfasst dabei bis zu 0.15 eV. Somit ist dann ein Vergleich mit Ionisationsenergien eines Moleküls im Vakuum oder entsprechenden theoretisch berechneten Orbitalenergien nicht oder nur sehr eingeschränkt möglich.

Außerdem variieren die Energiewerte in den Gleichungen aus Abschnitt 3.3.5

Tabelle 4.26: Aus dem Formalpotential des ersten Oxidationsprozess berechnete HOMO-Energie-Level der TIPS-ethinyl-substituierten Acene.

	E^0 (Oxidation 1) [V]	HOMO-Energielevel in eV		
		nach Gleichung 3.10	nach Gleichung 3.11 ^[a]	nach Gleichung 3.12
		in 0.1 M TBAHFP/CH ₂ Cl ₂		
9d	0.919	-6.0	-6.31	-5.7
28	0.572	-5.7	-5.96	-5.4
7	0.367	-5.5	-5.76	-5.2
		in 0.2 M TBAHFP/THF		
28	0.715	-5.8	-6.11	-5.5
7	0.522	-5.6	-5.91	-5.3

[a] Die Gleichungen 3.10, 3.11 und 3.12 unterschieden sich nur in der Größe eines Summanden. Dementsprechend müsste die Differenz der berechneten HOMO-Werte zwischen zwei Spalten konstant sein. Die Schwankungen in dieser Spalte sind der Tatsache geschuldet, dass der Summand in Gleichung 3.11 über eine geltende Stelle mehr verfügt und dementsprechend auf zwei Nachkommastellen gerundet wird.

aufgrund der zugrunde liegenden Annahmen so stark, dass eine sinnvolle HOMO-Bestimmung auch unter Verwendung des gleichen Elektrolyten nicht möglich ist. Die HOMO-Energien von 1,4-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)anthracen nach Gleichung 3.12 und 6,13-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)pentacen nach Gleichung 3.11 in 0.1 M TBAHFP/CH₂Cl₂ führen praktisch zu gleichen Werten. Das kleine Anthracengrundgerüst sollte natürlich ein deutlich tieferes HOMO besitzen als **7**.^[23]

Die absolute Berechnung der HOMO-Lagen gestaltet sich somit nicht nur aufgrund theoretischer Bedenken (Abschnitt 3.3.5) schwierig. Auch die literaturbekannten Umrechnungen von Potential- in Energiewerte (Gleichung 3.10, 3.11 und 3.12) variieren in einem Maß, dass zum aktuellen Stand eine fundierte Aussage hier nicht möglich ist.

HOMO-LUMO-Gap Für die TIPS-ethinyl-substituierten Acenderivate **7**, **28** und **9d** konnten aus cyclovoltammetrischen Messungen in 0.1 M TBAHFP/CH₂Cl₂ ein HOMO-LUMO-Gap ermittelt werden (Tabelle 4.27). In Abschnitt 4.5.1 wurde bereits dargelegt, dass die Potentiallagen dieser Acenderivate den Grenzorbniveau der unsubstituierten Acene folgen. Somit

Tabelle 4.27: Aus den Formalpotentialen bestimmte HOMO-LUMO-Gaps für die hier untersuchten TIPS-ethinyl-substituierten Acenderivate.

	7	28	9d
$\Delta E_{\text{CH}_2\text{Cl}_2}$ [eV]	1.846	2.261	2.988
ΔE_{THF} [eV]	1.949	2.358	-

nimmt auch das aus den Potentialen bestimmte Energie-Gap mit abnehmender Länge der Acensysteme zu. Die hier ermittelten Energiewerte zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Resultaten theoretischer Rechnungen und spektroskopischen Ergebnissen. Für **7** steht der ermittelte Wert im Einklang mit den Ergebnis quantenchemischer Rechnungen (≈ 1.9 eV[202]). Für **28** findet sich eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Resultat spektroskopischer Untersuchungen (2.27 eV[363]). Das Gap des hier untersuchten 1,4-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)anthracen **9d** unterscheidet sich nur wenig von berechneten HOMO-LUMO-Gap des 9,10-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)anthracen (2.90 eV[88])

Tabelle 4.27 zeigt auch HOMO-LUMO-Gaps, die aus Messungen in THF-Elektrolyten bestimmt worden sind. Der bereits diskutierte Einfluss des Lösemittels auf die Lage der Redoxpotentiale der TIPS-ethinyl-substituierten Acene führt zu Abweichungen von ca. 0.1 V zu den Werten, die in CH_2Cl_2 bestimmt wurden. Die gleiche Abweichung wurde teils auch schon bei der Bestimmung der HOMO-Lagen gefunden. Wie auch schon für die elektrochemisch bestimmten HOMO-Energien diskutiert, ist also auch beim Vergleich des elektrochemisch bestimmten HOMO-LUMO-Gaps mit den Ergebnissen theoretischer Rechnungen und spektroskopischer Untersuchungen ein potentieller Lösemitteleffekt zu beachten. Nichtsdestotrotz kommt es häufig zu überraschend guten Einklang mit den Resultaten der verschiedenen Methoden. In Publikationen über **50** und die fluorierten Pentacene, in die Ergebnisse dieser Arbeit einfließen, konnten eine gute Übereinstimmung gefunden werden.

4.6 Zusammenfassung des Acenkapitels und Weiterführung der Arbeit

Im Kapitel 4 wurde eine Charakterisierung des elektrochemischen Verhaltens von TIPS-ethinyl-substituierten Acenen unterschiedlicher Größe in THF und CH_2Cl_2 durchgeführt. Es wurde dabei sowohl auf Lösemittel- wie auch auf Substituenteneffekte eingegangen. Auch die Stabilität der Oxidationsstufen und beteiligte Folgereaktionen wurden diskutiert. Allerdings wurde auch aufgezeigt, wo eine Grenze dieser Methode im Hinblick auf materialwissenschaftliche Untersuchungen einer Substanz für die Verwendung in der organischen Elektronik liegt: Für die Berechnung von absoluten Orbitalenergien sind die elektrochemischen Daten nicht nur wegen theoretischer Bedenken sondern auch aufgrund praktischer Schwierigkeiten nur äußerst eingeschränkt nutzbar. HOMO-LUMO-Gaps können dagegen abgeschätzt werden. Doch auch sie unterliegen einem signifikanten Lösemittelinfluss.

Die Folgereaktionen der Radikalkationen ist möglicherweise von Interesse für zukünftige Synthesen und die Stabilität organischer Halbleiter. Es wird deshalb im folgenden Kapitel exemplarisch die Folgereaktion, die das 6,13-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)pentacenradikalkation eingeht, diskutiert.

Desweiteren diente die Untersuchung an den Acenderivaten dem Verständnis des Verhaltens der Acenophanderivate in cyclovoltammetrischen Experimenten. Eine Untersuchung dieser Verbindung sowie ein Vergleich mit den hier besprochenen Resultaten wird in Kapitel 6 durchgeführt.

Kapitel 5

(4+2)-Cycloaddition an 6,13-Bis- ((triisopropylsilyl)ethinyl)pentacen

5.1 Motivation

Wird die Oxidation des 6,13-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)pentacens **7** zu **7^{•+}** in 0.1 M TBAHFP/CH₂Cl₂ ESR-spektroskopisch verfolgt, so zeigt sich zunächst ein Signal, das dem Radikalkation zugeordnet werden kann (s. Abschnitt 4.1). Mit der Zeit wird jedoch das intensive Signal eines von **7^{•+}** verschiedenen, stabilen, paramagnetischen Folgeprodukts erhalten. Es hat offensichtlich eine chemische Umsetzung stattgefunden. **7** ist in der OPV sehr weit verbreitet. Für die vielfältigen Anwendungen ist dabei auch die Stabilität des Radikalkations der Verbindung relevant. Unter diesem Gesichtspunkt ist die Aufklärung des Ablaufs der Folgereaktion von hohem aktuellen Interesse.

5.2 Präparative Elektrosynthese und Strukturaufklärung des Produkts

Zunächst sollte die Struktur des Folgeprodukts aufgeklärt werden. Um die für die Analytik nötigen Stoffmengen zu erhalten, wurde **7** in 0.1 M TBAHFP/CH₂Cl₂ bei 0.49 V in einer präparativen Elektrolyse umgesetzt. Dabei ändert sich der für Pentacenderivate typische blaue Farbton[65] der Lö-

sung (Abbildung 5.1): Nach dem Abklingen des Stroms auf unter 1 % des Ausgangswertes erscheint die Lösung dunkelbraun opak. Verdünnt nimmt sie einen gelben Farbton an. Ein ESR-Spektrum dieser Lösung zeigte ausschließlich die Signale des bereits in den ESR-spektroelektrochemischen Experimenten beobachteten Folgeprodukts. Die Synthese dieser Spezies gelang somit auch im präparativen Maßstab. Unter Ausschluss von Licht, Luft und Feuchtigkeit ist sie über mehrere Stunden stabil.

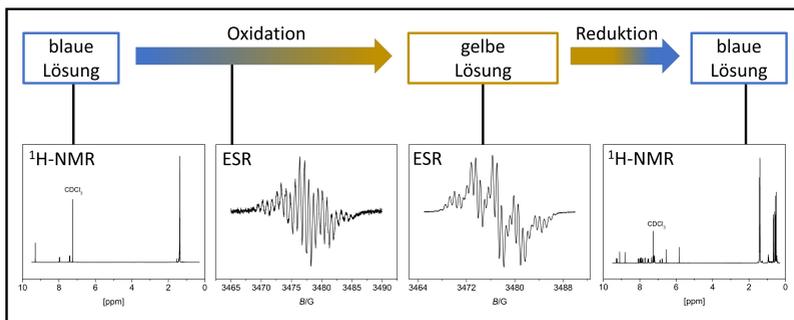
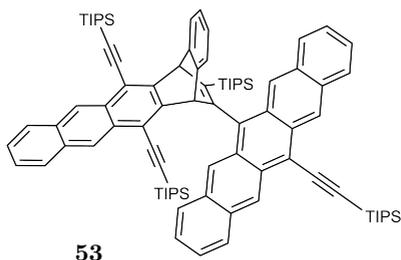


Abbildung 5.1: Farbverlauf sowie ESR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Elektrolyse von **7**.

Damit ist allerdings noch nichts über den Aufbau der radikalischen Verbindung bekannt. Strukturinformationen könnten zwar prinzipiell aus den ESR-Spektren erhalten werden, doch ist die Aufklärung mittels NMR-Spektroskopie in Verbindung mit massenspektrometrischen Untersuchungen deutlich erfolgversprechender. Deshalb wurde an die bisher beschriebene Elektrolyse eine weitere elektrochemische Umsetzung angeschlossen. Das Folgeprodukt wurde dabei präparativ reduziert. Nach dem Abklingen des Stroms unter 1 % des Ausgangswertes hatte die Lösung wieder den für Pentacene typischen blauen Farbton. Eine weitere Untersuchung mittels ESR-Spektroskopie zeigte keine Signale mehr. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung und Entfernung des Lösemittels wurde ein dunkelblauer Feststoff als Endprodukt **53** erhalten.

5.2 Präparative Elektrosynthese und Strukturaufklärung des Produkts

EINHOLZ untersuchte **53** massenspektrometrisch.[388] Es zeigte sich, dass die molare Masse des Endprodukts dem Doppelten der molaren Masse des 6,13-Bis((triisopropylsilyl)ethynyl)pentacens **7** entsprach. Er führte zudem auch UV/Vis-spektroskopische Experimente durch. Daraus war zu entnehmen, dass **53** sowohl eine Anthracen- als auch eine Pentaceneinheit enthält. Erste, vorläufige NMR-Experimente waren nicht interpretierbar. EINHOLZ postulierte schließlich aufgrund der spektrometrischen und spektroskopischen Ergebnisse folgenden Strukturvorschlag für Verbindung **53**.



COPPO und YEATS[96] beschrieben die Bildung eines Nebenprodukts der Synthese von **7** mit der Struktur **53** in der "Supporting information". Sie unterstützten den Strukturvorschlag durch spektroskopische Resultate, enthalten sich aber der Spekulation über den Bildungsmechanismus.

5.2.1 NMR-Spektroskopie

Im Laufe dieser Arbeit erfolgte die Untermauerung des Strukturvorschlags durch verschiedene NMR-Experimente.

Im ^1H -NMR-Spektrum konzentrieren sich die Signale auf zwei Bereiche der chemischen Verschiebung (Abbildung 5.2). Zum einen können Peaks im Verschiebungsbereich von ca. 5.8 ppm bis 9.3 ppm detektiert werden. Dieser Bereich ist typisch für die Protonensignale aromatischer Struk/-tur/-ein/-heiten. Zum anderen finden sich Signale zwischen 0.4 ppm und 1.45 ppm. In diesem Bereich erwartet man die Protonensignale von Methylen- und Methyleinheiten.

Qualitativ steht das Ergebnis in Einklang mit dem obigen Strukturvor-

Spektrum zeigt sieben erkennbare Singulets, ein weiteres Singulett ist bei 7.95 ppm ist von einem Duplett überlagert. Die Dupletts und Dupletts von Dupletts überlagern meist und sind nur zum Teil im ^1H -Spektrum zu erkennen. Ihre Zuordnung wird im weiteren Verlauf diskutiert.

Für die Zuordnung der einzelnen Singulets wurde HMBC-Spektren aufgenommen. Bei diesen Spektren wird die chemische Verschiebung von Protonen mit skalar koppelnden Kohlenstoffatomen korreliert. Es sind in der Regel Kopplungen über drei Bindungen hinweg sichtbar. Das erlaubte die Zuordnung einzelner Singulets. Die Singulets bei 6.54 ppm und 5.82 ppm können den Protonen an den Brückenköpfen zugeordnet werden. Über Kopplungen zu den TIPS-ethinyl-substituierten Kohlenstoffatomen ist dann das Zurückführen der Singulets bei 9.10 ppm und 8.81 ppm zu den entsprechenden Protonen der Anthraceneinheit möglich. Die übrigen Singulets können somit der Pentaceneinheit zugeordnet werden.

Häufig wird eine Struktur durch die Kombination der HMBC-Spektren mit einer weiteren 2D-NMR-Methode aufgeklärt. Bei HSQC-Spektren werden Kopplungen zwischen den Protonen und den Kohlenstoffen, an die sie gebunden sind, sichtbar. Doch eine Zuordnung aufgrund der Kombination der beiden Methoden war hier nicht möglich. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum liegen viele Signale der Kohlenstoffatome sehr eng beieinander (s. Anhang C.4). Das erschwert die Auswertung mit HMBC- und HSQC-Spektren deutlich.

Zur weiteren Strukturaufklärung wurden deshalb zusätzliche NMR-Experimente durchgeführt. In $^1\text{H}^1\text{H}$ -COSY-Experimenten werden vicinale Kopplungen der Protonen, die im ^1H -Spektrum ein Duplett oder ein Duplett von Dupletts zeigten, bestimmt. Die Kerne können nach dieser Überlegung allerdings noch nicht den einzelnen aromatischen Systemen zugeordnet werden. Diesen konnten bisher nur Singulets zugeordnet werden (s.o.).

Doch die Dupletts befinden sich in dem Strukturvorschlag in enger Nachbarschaft zu den Singulets. In einem $^1\text{H}^1\text{H}$ -NOESY-Spektrum sind Kopplungen durch den Raum³⁷ zwischen nahe gelegenen Atomkernen detektierbar. Damit gelingt es schlussendlich die Duplettsignale und die Singuletsignale in einen Kontext zu setzen und die Signale des Spektrums einzelnen Proto-

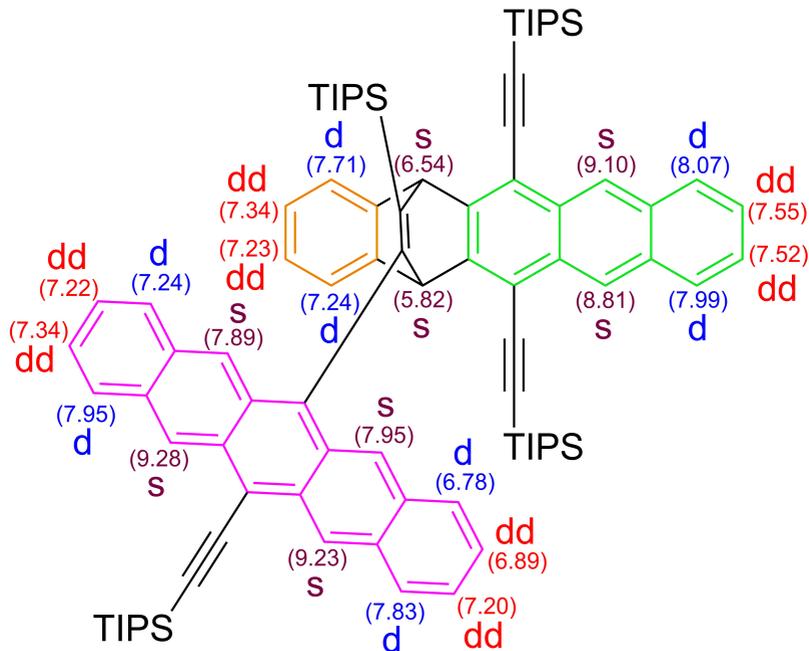
³⁷und eben nicht über Bindungen

nen zuzuordnen. Das Ergebnis ist in Tafel 5.1 dargestellt.

Die Signale im Hochfeld (hier: 0.4 ppm und 1.45 ppm) werden den Substituenten zugeordnet. Die Integration der Peaks stimmt mit dem Strukturvorschlag überein. Die Auswertung der HMBC-Spektren erlaubte die Zuordnung des Multipletts bei 0.94 ppm zu Protonen der Isopropyleinheiten des verbrückenden TIPS-*ethinyl*-Teils. Abbildung 5.4 zeigt, dass Protonen der Substituenten zu dem gleichen Kohlenstoffatom hin koppeln wie eines der Brückenkopfprotonen (bei 5.82 ppm, s. Tafel 5.1). Die verbleibenden drei TIPS-ethinyl-Gruppen können nicht unterschieden werden.

Insgesamt sind die NMR-Spektren mit dem Strukturvorschlag in Einklang. Unter Beachtung von Kopplungen, Verschiebungen und Multiplizität können die Signale auf die entsprechenden Protonen zurückgeführt werden.

GÖTTLER und SCHUBERT gelang es schließlich mittels Kristallstrukturanalyse die Struktur zu bestätigen.[389] Damit kann insgesamt von der Richtigkeit des obigen Struktur für das blaue Endprodukt ausgegangen werden.



Tafel 5.1: Strukturformel von **53**. Die drei aromatischen Systeme sind farblich hervorgehoben (Phenylen – orange; Anthracen – grün; Pentalen – magenta). Zudem sind die Kopplungsmuster der Aromatenprotonen eingezeichnet (s – Singulett; d – Duplett und dd – Duplett von Duplett). In Klammern sind die chemischen Verschiebungen der Protonensignale in ppm angegeben.

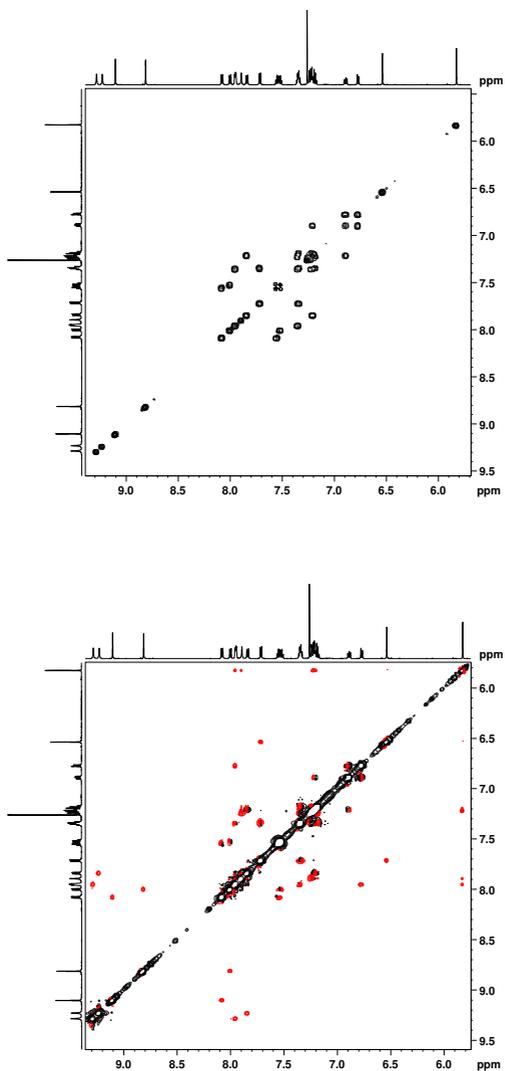


Abbildung 5.3: ^1H - ^1H -COSY-NMR-Spektrum und ^1H - ^1H -NOESY-NMR-Spektrum von **53** in CDCl_3 .

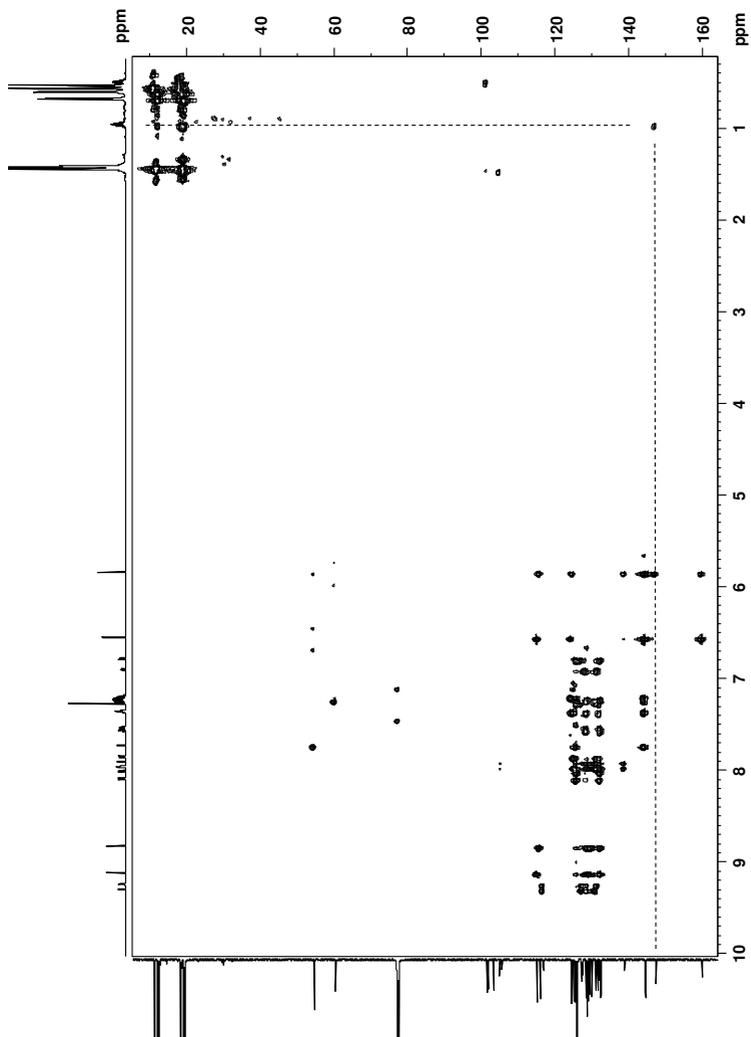


Abbildung 5.4: HMBC-NMR-Spektrum der Verbindung **53** in CDCl_3 ; 3J -Kopplungen eines Brückenkoppprottons und eines Protons des umgesetzten Substituenten sind durch die gestrichelte Linie hervorgehoben.

5.3 Aufklärung des gelben Zwischenprodukts

53 wurde aus einer Umsetzung von $7^{\bullet+}$ zu einem gelben Zwischenprodukt und dessen anschließender Reduktion gewonnen. Die Struktur von **53** enthält eine potentiell leicht zu oxidierende Pentaceneinheit. Bei dem gelben paramagentischen Zwischenprodukt könnte es sich deshalb um das Radikal-kation $53^{\bullet+}$ handeln. Um diese These zu überprüfen, wurde **53** cyclovoltammetrisch und ESR-spektroelektrochemisch untersucht.

5.3.1 Cyclovoltammetrische Charakterisierung von **53**

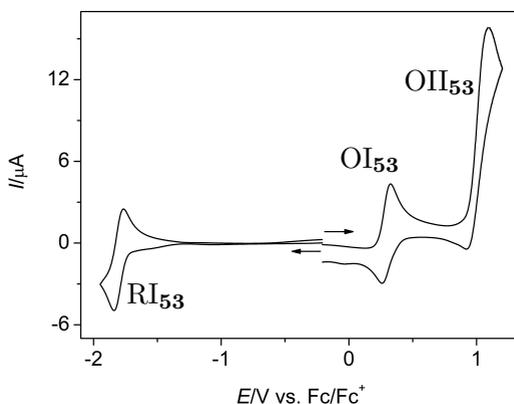


Abbildung 5.5: Cyclovoltammogramme des Produkts **53** ($v = 0.2 \text{ V s}^{-1}$, $c = 0.29 \text{ mM}$). Das Startpotential lag in der Nähe des Ruhepotentials. Die Pfeile zeigen die Richtung der Hincans der einzelnen Cyclovoltammogramme an.

Das Produkt der präparativen Elektrolyse **53** besitzt zwei Aceneinheiten. Indirekte Hinweise auf diese Strukturelemente lassen sich durch Vergleich mit den TIPS-ethinyl-substituierten Acenen auch über die Interpretation von Cyclovoltammogrammen gewinnen. Die Cyclovoltammetrie der substituierten Acene ist in Kapitel 4 bereits ausführlich diskutiert worden.

Abbildung 5.5 zeigt Cyclovoltammogramme des Produkts **53** in 0.1 M TBAHFP/CH₂Cl₂. Bei negativen Potentialwerten zeigt sich das Peakpaar eines Reduktionsprozesses RI₅₃. Bei positiven Potentialwerten zeigen sich die Peakpaare zweier Oxidationsprozesse OI₅₃ und OII₅₃. Während die Hinpeaks der Prozesse RI₅₃ und OI₅₃ eine ähnliche Intensität aufweisen, ist das Hin-signal von OII₅₃ deutlich intensiver.

Prozess RI₅₃ bei negativen Potentialwerten

Zunächst wird der Prozess RI₅₃ bei negativen Potentialen besprochen. Vier Messungen zeigen, dass $I_p^{\text{rück}}/I_p^{\text{hin}}$ bei 0.2 V s⁻¹ 0.97 ± 0.02 beträgt. Es liegt chemische Reversibilität vor. Aus $\Delta E_p = (0.068 \pm 0.003)$ V wird auf einen elektrochemisch reversiblen Einelektronentransfer geschlossen.

Zum Verständnis der Potentiallage von $E_{\text{RI}_{53}}^0 = (-1.803 \pm 0.003)$ V, wird mit den Formalpotentialen der Reduktionsprozesse aus den Unterkapiteln über 1,4-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)anthracen **9d** (Unterkapitel 4.3.1) und 6,13-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)pentacen **7** (Unterkapitel 4.1) verglichen (Abbildung 5.6), da **53** sowohl eine Pentacen- als auch eine Anthraceneinheit besitzt. Es kommt bei Prozess RI₅₃ nur zur Reduktion des größeren π -Systems:

Aufgrund des Vergleichs mit **9d** sollte die Reduktion der Anthraceneinheit erst unterhalb 2.0 V erwartet werden. Ein entsprechender Prozess an **53** kann daher unter den Bedingungen der durchgeführten Cyclovoltammetrie nicht beobachtet werden. Die Potentiallage der Reduktion von **53** ist weiterhin auch um ungefähr 0.4 V negativer als das Signal der ersten Reduktion von **7**. Dieser Potentialunterschied kann durch den Substituenteneffekt der Schutzgruppe erklärt werden. Laut MALIAKAL *et al.* liegt das LUMO von **7** energetisch deutlich niedriger als das entsprechende Orbital von Pentacen. Die HOMOs beider Verbindungen bleiben jedoch auf einem vergleichbaren Niveau.[202] Zu einem ähnlichen Ergebnis kommen auch MALLOCI *et al.*[385] und GRIFFITH *et al.*[92] Das abgesenkte LUMO führt dann zu einem weniger negativen Formalpotential der Reduktion. Im Gegensatz zu **7** kann in **53** nur noch eine TIPS-ethinyl-Schutzgruppe mit dem Acenkern wechselwirken. Der zweite Substituent, an welchem die Reaktion stattgefunden hat, steht

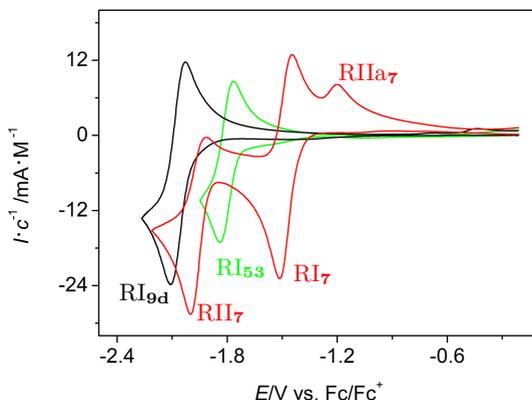


Abbildung 5.6: Konzentrationsnormierte Cyclovoltammogramme der Verbindungen **7** (rot, 0.17 mM), **9d** (schwarz, 0.83 mM) und **53** (grün, 0.29 mM) bei 0.2 V s^{-1} im negativen Potentialbereich.

nun als Vinyl-Einheit nicht mehr mit dem Acengerüst in einer Ebene und kann somit nur noch wenig zur Stabilisierung beitragen. Das Formalpotential der Reduktion von **53** sollte also im Vergleich zu **7** zu einem negativeren Wert hin verschoben sein, wie es auch beobachtet wird.

Prozess OI_{53} bei positiven Potentialwerten

Abbildung 5.7 zeigt die Peakpaare der Oxidationsprozesse der Verbindungen **9d**, **7** und **53** bei positiven Potentialen im Vergleich.

Der Prozess OI_{53} zeigt eine Peakpotentialaufspaltung ΔE_p von ca. 0.070 V . Das spricht für einen elektrochemisch reversiblen *Einelektronentransfer*. Das Peakstromverhältnis $I_p^{\text{rück}}/I_p^{\text{hin}}$ beträgt 0.97 ± 0.02 (eine Messreihe, $0.1 \text{ V s}^{-1} \leq v \leq 5 \text{ V s}^{-1}$, $c = 0.29 \text{ mM}$). Es liegt zumindest im betrachteten Vorschubgeschwindigkeitsbereich auch chemische Reversibilität vor. Für das Peakpaar wurde ein Formalpotential $E^0(\text{OI}_{53}) = (0.293 \pm 0.001) \text{ V}$ (3 unabhängigen Messreihen á fünf Vorschubgeschwindigkeiten von 0.1 V s^{-1} bis 5 V s^{-1}) bestimmt. Das Formalpotential liegt nur um 0.074 V unter dem For-

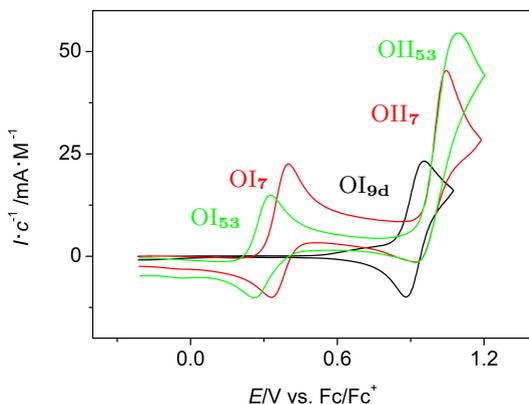


Abbildung 5.7: Konzentrationsnormierte Cyclovoltammogramme der Verbindungen **7** (rot, 0.17 mM), **9d** (schwarz, 0.83 mM) und **53** (grün, 0.29 mM) bei 0.2 V s^{-1} im positiven Potentialbereich.

malpotential des Peakpaares von Prozess OI_7 . Die Oxidation von **9d** liegt dagegen über 0.6 V positiver. Das Peakpaar von Prozess OI_{53} wird somit der Oxidation und Rereduktion der Pentaceneinheit zugeordnet.

Die Potentialunterschiede zwischen **7** und **53** für Reduktion und Oxidation stehen im Einklang mit der bereits zitierten Literatur: Im Gegensatz zum LUMO wird das HOMO durch die Substituenten kaum beeinflusst.[92, 202, 385] Damit wirken sie sich auch nur wenig auf die Formalpotentiale der Oxidation aus.

Prozess OII_{53} am Rande des Lösemittelfensters

Der Prozess OII_{53} hat in Abbildung 5.7 bei 0.2 V s^{-1} einen deutlich intensiveren Hinpeak als der Oxidationsprozess OI_{53} ($I_p^{\text{ox}}(\text{OII}_{53})/I_p^{\text{ox}}(\text{OI}_{53}) \approx 3$). Der Rückpeak ist allerdings nur schwach ausgeprägt.

Die zweite Oxidationsprozess von **53** wird als Überlagerung der entsprechenden Oxidationsprozesse der Anthraceneinheit und der Pentaceneinheit interpretiert. Das Potential des zweiten Peaks im Dimer ist zwar etwas hö-

her als das Potential des 1,4-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)anthracens. Allerdings liegt bei dieser Potentiallage die Pentaceneinheit in **53** bereits oxidiert vor. Durch intramolekulare, elektrostatische Wechselwirkungen könnte dies die Oxidation der Anthraceneinheit thermodynamisch erschweren.

Die Pentaceneinheit verhält sich sehr ähnlich dem 6,13-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)pentacen **7** aus Abschnitt 4.1. Das Pentacendikation geht eine Folgereaktion ein, welche ein Produkt liefert, das nochmals oxidiert werden kann. Insgesamt erhält man somit $I_p^{\text{ox}}(\text{OII}_{53})/I_p^{\text{ox}}(\text{OI}_{53}) = 3$.

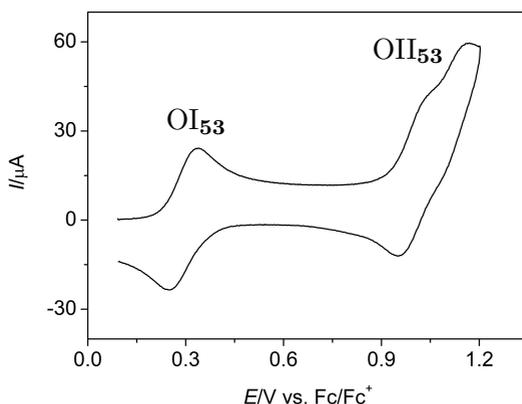


Abbildung 5.8: Cyclovoltammogramm von **53** bei hoher Vorschubgeschwindigkeit ($v = 5.038 \text{ V s}^{-1}$, $c = 0.29 \text{ mM}$).

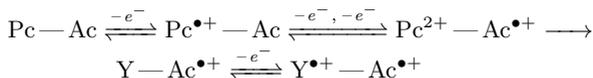
Die bisherige Argumentation wird durch das Verhalten von **53** bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten unterstützt (Abbildung 5.8): Das Peakpaar von OII₅₃ spaltet in die Signale zweier Prozesse auf und das Peakstromverhältnis zwischen $I_p^{\text{ox}}(\text{OI}_{53})$ und dem Peakstrom des aufgespaltenen Signals fällt auf einen Wert von 2. Außerdem steigt bei diesen Vorschubgeschwindigkeit die Intensität des Rückpeaks.

Auch diese Beobachtungen lassen sich mit den Resultaten der cyclovoltammetrischen Untersuchungen an den Acenderivaten erklären: Die Folgereaktion, die sich an die zweite Oxidation von **7** anschließt, hatte bei hohen

Geschwindigkeit keinen merklichen Einfluss auf die Cyclovoltammogramme (Abschnitt 4.1.1). Somit sinkt die Stromintensität des Hinpeaks bei gleichzeitiger Ausbildung eines Rückpeaksignals. Der zweite Elektronentransfer wird chemisch und elektrochemisch reversibel. Mit dem Übergang zu einem chemisch reversiblen Prozess verschieben sich auch die Peakpotentiale des zweiten Oxidationsprozesses von **7** hin zu positiveren Werten. 1,4-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)anthracen hingegen zeigt in diesem Potentialbereich sowohl bei langsamen als auch bei schnellen Vorschubgeschwindigkeiten die Signale eines chemisch reversiblen *Eine*lektronentransfers.

Das Cyclovoltammogramm von **53** bei hohen v (Abbildung 5.8) wird nun durch die Redoxprozesse an beiden Aceneinheiten hervorgerufen: Die Pentaceneinheit wird zunächst oxidiert (Prozess OI₅₃), dann kommen im aufgespaltenen Peakpaar des Prozesses OII₅₃ zwei bei diesen Vorschubgeschwindigkeiten reversible Elektronentransfers. Einer resultiert aus der Oxidation der Anthraceneinheit, einer aus der zweiten Oxidation der Pentaceneinheit. Die Aufspaltung in zwei Signale erklärt sich durch den Übergang einer chemisch irreversiblen zu einer chemisch reversiblen Oxidation der Pentaceneinheit und den damit verbunden Potentialverschiebungen.

Damit lassen sich die Elektrodenreaktionen von **53** auf die Redoxreaktionen der Teilstrukturen von **53** zurückführen. Schema 5.1 zeigt eine Zusammenfassung der Elektrodenvorgänge. Um den Vergleich mit den Acenen zu erleichtern wird **53** als Pc-Ac geschrieben. An die zweite Oxidation der Pentaceneinheit schließt sich bei langsamen v eine Folgereaktion zu einem oxidierbaren Folgeprodukt, an. Es wird hier mit **Y**, symbolisiert.



Schema 5.1: Elektrodenreaktion von **53**.

Die elektrochemischen Resultate lassen sich somit auf die Redoxvorgänge der Pentacen- und der Anthraceneinheit zurückführen. Die elektrochemische Charakterisierung der Verbindung unterstützt somit den aus analytischen Resultaten abgeleiteten Strukturvorschlag zusätzlich.

Rückschlüsse auf das Zwischenprodukt

Durch eine Folgereaktion wird aus $7^{\bullet+}$ ein stabiles paramagnetisches Zwischenprodukt erhalten. Wird dieses reduziert, erhält man **53**. Eingangs dieses Unterkapitels wurde postuliert, dass es sich bei dem gelben Zwischenprodukt um $53^{\bullet+}$ handeln könnte.

Die cyclovoltammetrischen Untersuchungen unterstützen diese These. Aus ihnen geht hervor, dass **53** bei einem Formalpotential von 0.293 V in einem — zumindest in den Zeitskalen der Cyclovoltammetrie — elektrochemisch und chemisch reversiblen Einelektronentransfer zum Radikalkation $53^{\bullet+}$ oxidiert wird (Peakpaar OI_{53} aus den Abbildungen 5.5, 5.7 und 5.8). Die Oxidation findet dabei an der Pentaceneinheit statt. Beim Potential der Elektrolyse sollte $53^{\bullet+}$ auch stabil sein, denn **7** wird bei höherem Potential oxidiert als **53**.

Im nächsten Schritt soll nun **53** in einer spektroelektrochemischen Untersuchung zu $53^{\bullet+}$ oxidiert und letzteres mittels ESR-Technik untersucht werden. Das erhaltene Spektrum wird dann mit dem des Zwischenprodukts verglichen.

5.3.2 ESR-Spektroelektrochemie von $53^{\bullet+}$

Bei den substituierten Acenderivaten **28** und **7** konnte in den vorangegangenen Kapiteln die Oxidation zu den entsprechenden Acenradikalkationen ESR-spektroelektrochemisch beobachtet werden. Auch für die Oxidation von **53** wurde ein solches Experiment durchgeführt (Abbildung 5.9). Die Klemmenspannung, die zur Erzeugung der Radikalkationen nötig war, entsprach dabei der Spannung, die auch für die Oxidation des **7** zu $7^{\bullet+}$ notwendig war. Das steht im Einklang mit den Ergebnissen der entsprechenden cyclovoltammetrischen Untersuchungen. Die entsprechenden Peakpaare haben ähnliche Formalpotentiale, wobei $E^0(OI_{53})$ etwas weniger positiv liegt als $E^0(OI_7)$.

Das resultierende Spektrum zeigte dabei keinen signifikanten Unterschied zu dem des bei der präparativen Elektrolyse erhaltenen Zwischenproduktes. Auch eine chemische Oxidation mit Methylsulfonsäure[388] von **53** liefert

ein nahezu identisches ESR-Spektrum. Bei dem Zwischenprodukt der präparativen Elektrolyse handelt es sich um $53^{\bullet+}$.

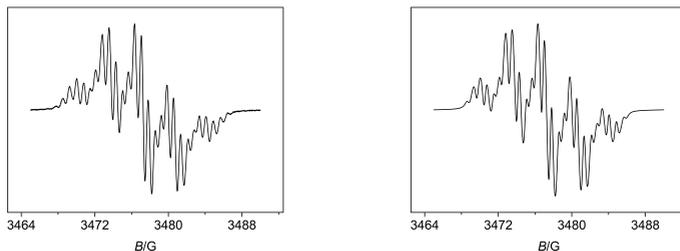


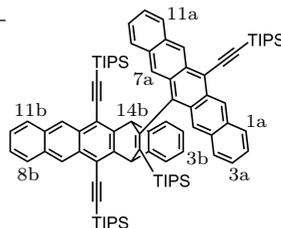
Abbildung 5.9: ESR-Spektrum von $53^{\bullet+}$ ($c = 1.3 \text{ mM}, U = 1.8 \text{ V}$) und dessen Simulation.

Unter der Annahme, dass sich das ungepaarte Elektron im leichter zu oxidierenden Pentacenteil von 53 befindet und dass die Protonen der Schutzgruppe wenig zum Kopplungsmuster beitragen (Unterkapitel 4.1), können die experimentellen Daten auch mit den Ergebnissen von Simulationsrechnungen verglichen werden. Unabhängig ob die Oxidation chemisch oder elektrochemisch durchgeführt wurde, zeigen die experimentellen ESR-Spektren von $53^{\bullet+}$ eine gute Übereinstimmung mit den simulierten Daten (Abbildung 5.9). Die Kopplungskonstanten, die aus den Simulationen mit der größten Übereinstimmung mit dem Experiment entnommen wurden, stimmen auch mit den Ergebnissen quantenchemischer Rechnungen überein (Tabelle 5.1).[390]. Die hohe Anzahl koppelnder Kerne erschwert allerdings die Simulation erheblich. Deshalb kommt es bei dem Vergleich der quantenchemischen Ergebnisse mit den aus den Experimenten bestimmten Daten zu größeren Abweichungen als im Abschnitt 4.1.1.

Insgesamt konnte das Zwischenprodukt sowohl aufgrund elektrochemischer als auch spektroskopischer Daten auf das Radikalkation $53^{\bullet+}$ zurückgeführt werden. Das ungepaarte Elektron befindet sich dabei im Wesentlichen in der Pentacenteilstruktur.

Tabelle 5.1: ESR-Kopplungskonstanten von $53^{\bullet+}$ (g -Faktor: 2.0025; Linenbreite: 0.276 G).

Kopplungskonstanten a [G]			
	$a_{\text{berechnet}}$ [390]	$a_{\text{experimentell}}$	Differenz
1a	0.57	0.479	0.091
2a	0.9	0.809	0.091
3a	0.19	0.111	0.079
4a	1.17	0.884	0.286
5a	3.62	3.599	0.021
7a	3.53	3.594	-0.064
8a	1.1	0.836	0.264
9a	0.24	0.155	0.085
10a	0.83	0.741	0.089
11a	0.58	0.707	-0.127
12a	2.29	2.670	-0.38
14a	2.26	2.664	-0.404



5.4 Mechanistische Überlegungen

Im vorangegangenen Abschnitt wurde gezeigt wie aus 6,13-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)pentacen **7** unter oxidativen Bedingungen das Radikalkation $53^{\bullet+}$ erhalten wird. Für die Bildung können verschiedene Reaktionswege postuliert werden (Schema 5.2):

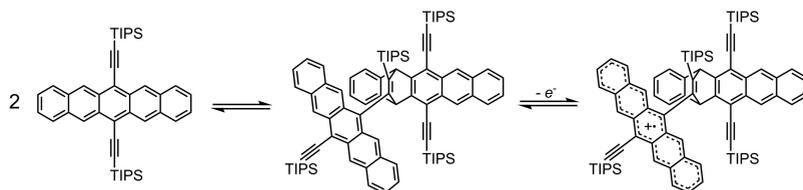
1. **53** könnte durch eine klassische Diels-Alder-Reaktion zwischen der Acetyleneinheit eines Moleküls und dem Acensystem eines zweiten Moleküls entstanden sein. **53** würde dann zum Radikalkation oxidiert werden (Cycloadditions-Oxidationsmechanismus).
2. $53^{\bullet+}$ könnte auch über eine radikalische Cycloaddition entstanden sein (Abschnitt 3.5). Dabei würde **7** zunächst an der Elektrode zu $7^{\bullet+}$ oxidiert werden. Dieses könnte dann mit einem neutralen **7** zu $53^{\bullet+}$ reagieren (Oxidations-Cycloadditionsmechanismus).

Außerdem wird bei Cycloadditionen anderer TIPS-ethinyl-substituierter Acene häufig auch ein photochemischer Mechanismus vorgeschlagen.[391, 392] Da die hier diskutierte Reaktion allerdings im Dunkeln stattfindet, wird ein solcher Mechanismus ausgeschlossen.

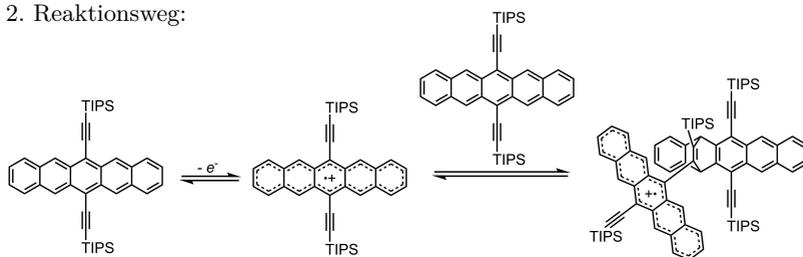
Außerdem wäre es natürlich auch denkbar, dass $53^{\bullet+}$ aus der Folgereaktion resultiert, die sich an die Bildung des Dikations von **7** anschließt (Abschnitt 4.1.1). Da für die Erzeugung von 7^{2+} das bei der präparativen Elektrolyse benutzte Elektrodenpotential jedoch nicht ausreicht, kann der entsprechende Weg ebenfalls ausgeschlossen werden.

Damit wird die Bildung von $53^{\bullet+}$ auf eine (4+2)-Cycloaddition nach einem Cycloadditions-Oxidationsmechanismus oder einem Oxidations-Cycloadditionsmechanismus zurückgeführt. Im Folgenden werden diese beiden Mechanismen weiter diskutiert.

1. Reaktionsweg:



2. Reaktionsweg:



Schema 5.2: Postulierte Reaktionswege zur Bildung von $53^{\bullet+}$.

5.4.1 1. Reaktionsweg:

Cycloadditions-Oxidationsmechanismus

Der erste Reaktionsweg postuliert die Bildung von **53** über eine Diels-Alder-Reaktion zwischen der Acetyleneinheit eines und dem Acensystem eines zweiten Moleküls. **53**^{•+} wäre dann durch die Oxidation des neutralen Produkts zum Radikalkation erhalten worden.

Um zu überprüfen, ob der erste Schritt dieses Mechanismus, die Cyclisierung, unter den gegebenen Bedingungen stattfindet, wurden Lösungen von **7** in 0.1 M TBAHFP/CD₂Cl₂ und in CD₂Cl₂ NMR-spektroskopisch verfolgt. Auch nach einer Woche bei Raumtemperatur konnten keine Signale von **53** detektiert werden.

Allerdings könnte **53** in Spuren gebildet worden sein, die nicht im NMR-Spektrum zu sehen sind. Damit würde ein Gleichgewicht vorliegen zwischen **7** und **53**. Das Gleichgewicht läge dann weit auf der Seite der Edukte. Dieses Gleichgewicht könnte nun durch die Oxidation von **53** zu **53**^{•+} gestört werden. Das Elektrodenpotential reicht aus, um **53**^{•+} praktisch vollständig zu oxidieren. Es würde folglich zu einem nahezu vollständigen Umsatz von **7** zu **53**^{•+} kommen.

Unter Beachtung dieser Gleichgewichtsverschiebung könnte **53** über eine Diels-Alder-Reaktion gebildet worden sein. Diese thermisch erlaubte Reaktion ist bei den hier gewählten milden Reaktionsbedingungen (17 °C, Lichtausschluss, Schutzgasatmosphäre) nicht zu erwarten.

Dies ist im Einklang mit der Aussage von COPPO und YEATS: Ihnen erschien nicht plausibel, dass **53** als Produkt einer thermisch oder photochemischen Reaktion von **7** aufgefasst werden kann (s. "Supporting information" zu [96]).

Insgesamt kann dieser Cyclisierungs-Oxidationsmechanismus zwar nicht ausgeschlossen werden, er scheint allerdings aus den genannten Gründen unwahrscheinlich.

5.4.2 2. Reaktionsweg:

Oxidations-Cycloadditionsmechanismus

Neben dem Cyclisierungs-Oxidationsmechanismus kommt auch ein Mechanismus in Frage, bei dem zuerst die Oxidation erfolgt und es sich dann die Cyclisierung anschließt (Abschnitt 3.5). Nach diesem Mechanismus wird durch die Elektrodenreaktion 7^{*+} erzeugt. Dieses reagiert dann mit einem weiteren Molekül **7** zu **53**.

Diese radikalisch induzierten Cycloadditionen können unter sehr milden Bedingungen ablaufen (Abschnitt 3.5). Die hier gewählten Reaktionsbedingungen, besonders die niedrige Temperatur stehen einem solchen Mechanismus also nicht entgegen.

DFT-Rechnungen von BETTINGER[390] zeigen zudem, dass der Übergangszustand bei der hier betrachteten Reaktion im Falle einer *radikalischen* Cycloaddition geringer ist als der Übergangszustand bei einer klassischen Diels-Alder-Reaktion. Die Rechnungen zeigen, dass der konzertierte Übergangszustand der Cycloaddition bei Beteiligung eines Radikalkations (also nur 5 cyclisch delokalisierte Elektronen) um ca. 20 kcal niedriger liegt. Doch in Anlehnung an die Diskussion in Unterkapitel 3.5 könnte die radikalinduzierte Cycloaddition auch über andere, nicht konzertierte Übergangszustände verlaufen (Abbildung 3.10[327]). Entsprechend der Argumentation von WIEST und Mitarbeitern würden diese energetisch noch niedriger liegen.[327] Insgesamt wird der zweite Reaktionsweg also auch aufgrund von Rechnungen bevorzugt.

Mechanismen der radikalinduzierten (4+2)-Cycloaddition

Bei der radikalinduzierten Cycloaddition des 6,13-Bis((triisopropylsilyl)ethynyl)pentacens kommt es zur Reaktion des Acenkerns eines Moleküls mit der Ethynyl-Einheit des Substituenten eines zweiten Moleküls. Die Ethynyleinheit fungiert dabei als Dienophil. Das Acensystem ist in diesem Fall das Dien.³⁸ Für die Reaktion kommen drei Mechanismen in Frage:

³⁸Die Begriffe "Dien" und "Dienophil" erscheinen im Zusammenhang mit radikalinduzierten Reaktionen zunächst unpassend. Abgeleitet von den klassischen Diels-Alder-Reaktionen finden die Begriffe aber auch im Zusammenhang mit radikalinduzierten (4+2)-Cycloadditionen in der Literatur Verwendung.[325, 329, 330]

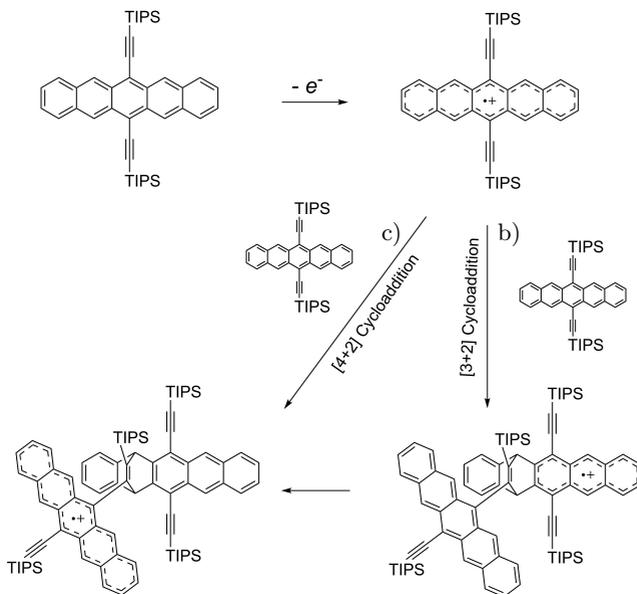
- a) Es kommt zur Oxidation des Dienophils und dann zu einer radikalischen [4+1]-Cycloaddition. Das kann erreicht werden, wenn die Ethinyleinheit eines Molekül oxidiert wird und anschließend mit dem Acensystem eines zweiten Moleküls reagiert.
- b) Es kommt zur Oxidation des Diens (Aceneinheit) und es folgt eine ebenfalls radikalische [3+2]-Cycloaddition.
- c) Es kann sogar ein hypothetischer konzertierter Mechanismus nach [4+2] konstruiert werden. Die Elektronendichte einer Acetyleneinheit wird durch Oxidation des Kernsystems elektronenärmer und es kommt anschließend zur Produktbildung über einen konzertierten Mechanismus.

Literaturbeispiele gibt es für alle Mechanismen, auch wenn die Interpretation als [3+2]-Variante vorherrscht, da größere π -Systeme in der Regel leichter zu oxidieren sind und in den meisten Systemen ein [4+2]-Mechanismus ausscheidet (Unterkapitel 3.5).

In der Regel wird die mechanistische Diskussion dadurch erleichtert, dass durch das Elektrodenpotential selektiv entweder das Dien oder das Dienophil oxidiert werden kann.[329] Da die Pentaceneinheit und die Acetyleneinheit in **7** aber ein einziges konjugiertes π -System bilden, scheidet diese Möglichkeit hier aus. Dennoch kann zwischen den drei Mechanismen eine gewisse Abwägung getroffen werden.

In Kapitel 4.1 konnten für das Radikalkation **7**^{•+} zwar Kopplungen zwischen dem ungepaarten Elektron und den Protonen am Acen nachgewiesen werden. Rechnungen zeigen allerdings zudem, dass auch eine große Kopplung zu einem Kohlenstoffatom der Ethinyleinheit besteht.[390] Es wird deshalb auf eine große Spindichte in den Schutzgruppen geschlossen.[393] Das macht eine [4+1]-Cycloaddition nach Mechanismus a) möglich.

Die Mechanismen b) und c) sind in Schema 5.3 dargestellt. Bei beiden Mechanismen wird zunächst die Pentaceneinheit eines ersten Moleküls zum Radikalkation oxidiert. Das gebildete **7**^{•+} diffundiert von der Elektrode weg, in die Lösung hinaus, um dann mit noch nicht oxidiertem **7** zu reagieren. Bei Mechanismus b) kommt es zu einer [3+2]-Cycloaddition zwischen der



Schema 5.3: Hypothesen für die Bildung von $53^{\bullet+}$ über eine [3+2] oder eine [4+2]-Cycloaddition.

oxidierten Pentaceneinheit des ersten Moleküls und dem Substituenten des zweiten neutralen Moleküls. Dabei wird die oxidierte Aceneinheit nach erfolgtem Angriff zu einer Anthraceneinheit gekürzt. Diese hat jedoch ein deutlich höheres Oxidationspotential (Abschnitt 4.3.1) als die bisher uneteiligte Pentaceneinheit des angegriffenen Moleküls (Unterkapitel 4.1). Es kommt daher nach der Cycloaddition zu einem *intramolekularen* Elektronentransfer von der leichter oxidierbaren Pentaceneinheit hin zur leichter reduzierbaren Anthraceneinheit, wodurch ein Teilchen mit dem ungepaarten Elektron in der Pentaceneinheit entsteht. Somit sind diese Überlegungen im Einklang mit den experimentellen Ergebnissen der ESR-Spektroskopie, wo gezeigt wurde, dass sich das ungepaarte Elektron im Pentacensystem aufhält.

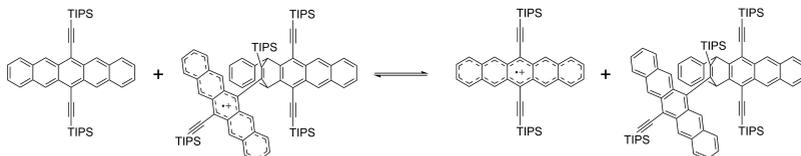
Die konzertierte Diels-Alderreaktion nach c) wird auf die verringerte Elektronendichte im Substituenten durch die Oxidation der Aceneinheit zurückgeführt. Nach diesem Mechanismus reagiert die Ethinyl-Einheit von **7**^{•+} mit dem Acensystem des neutralen **7**. Eine solche thermisch erlaubte Reaktion scheint allerdings bei den gegebenen sehr milden Reaktionsbedingungen eher unwahrscheinlich.

Insgesamt sind somit alle drei diskutierten Reaktionswege möglich. Die Frage nach dem Mechanismus kann somit nicht endgültig geklärt werden.

5.5 Elektronentransferkettenmechanismus

In den vorherigen Abschnitten wurde gezeigt, wie aus **7**^{•+} elektrochemisch durch die Reaktion eines Radikalkations **7**^{•+} mit einem neutralen **7** das Produkt **53**^{•+} erhalten wird. Dabei wurde angenommen, dass die Oxidation des 6,13-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)pentacens **7** durch einen heterogenen Elektronentransfer an der Elektrode stattfindet. Folglich würde die Hälfte der eingesetzten Stoffmenge an **7** zu **7**^{•+} umgesetzt und entsprechend würde pro Mol **7** eine Ladungsmenge fließen, die 0.5 mol Elektronen entspricht. Es sind jedoch radikalinduzierte Cycloadditionen bekannt, bei denen die an der Elektrode übergegangenen Ladungen nur wenige der Eduktmoleküle an der Elektrode (heterogen) direkt umsetzen.[394] Eine geringere als stöchiometrisch erwartete Ladungsmenge würde benötigt, wenn Produktmoleküle

Elektronentransferreaktionen mit Eduktmolekülen in der Reaktionslösung (homogen) eingehen. Im vorliegenden Fall müsste das aus der Cyclisierung hervorgehende $53^{\bullet+}$ in einem Folgeschritt **7** oxidieren (Schema 5.4). Das Gleichgewicht der Reaktion würde bei diesem Elektronentransferkettenmechanismus (ETC-Mechanismus) dann rechts liegen.



Schema 5.4: Elektronentransfer zwischen $53^{\bullet+}$ und **7**.

5.5.1 Integration der Strom-Zeitkurven

Um die Frage zu beantworten, ob ein ETC-Prozess vorliegt, muss die Elektronenstöchiometrie (n_e/n_{Edukt}) der Reaktion bestimmt werden. Über die Integration der Strom-Zeit-Kurven einer (präparativen) Elektrolyse lässt sich die umgesetzte Ladungsmenge Q ermitteln (Gleichung 3.14).

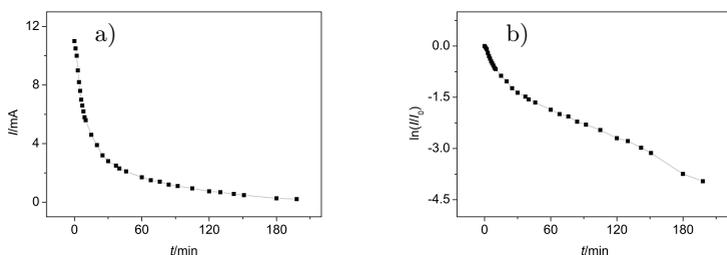


Abbildung 5.10: Stromverlauf der Elektrolyse von **7**: a) Strom-Zeitverlauf b) logarithmische Auftragung der auf den Anfangsstrom I_0 normierten Ströme.

Es wurden fünf unabhängige Elektrolysen des 6,13-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)pentacens **7** bei einem Potentialwert von 0.49 V durchgeführt. Der Zeitverlauf des Stroms zeigt den typischen (Abschnitt 3.4) exponentiellen Abfall (Abbildung 5.10). Die Integration der Stromzeitkurve liefert eine Elektronenstöchiometrie von 0.5 ± 0.1 . Die Integration der Strom-Zeitkurve der sich anschließenden Reduktion ergibt nahezu identische Werte für die an den Elektroden übertragene Ladungsmenge.

$$\left| \frac{Q^{\text{ox}}}{Q^{\text{red}}} \right| = 0.9 \quad (5.1)$$

Das spricht gegen einen elektrokatalytischen Prozess: Das 6,13-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)pentacen **7** wird zu $\mathbf{7}^{\bullet+}$ oxidiert und geht eine Folgereaktion mit einem neutralen **7** ein, welches somit nicht mehr für eine Oxidationsreaktion zur Verfügung steht. Deshalb kommt es zu einer Elektronenstöchiometrie von 0.5. Aus jedem an der Elektrode übertragenen Elektron resultiert *ein* Radikalkation $\mathbf{53}^{\bullet+}$. Dieses ist beim benutzten Potential *stabil*. Seine Stoffmenge entspricht der Hälfte der ursprünglichen Stoffmenge an **7**. Für die Reduktion ist die Elektronenstöchiometrie 1. Deshalb wird für die präparative Reduktion die gleiche Ladungsmenge wie für die Oxidation benötigt.

Die umgesetzte Ladungsmenge der präparativen Oxidation und der anschließenden Reduktion sprechen also gegen einen ECT-Prozess. Dann müsste allerdings das Gleichgewicht für die Reaktion in Schema 5.4 auf der linken Seite liegen. In den cyclovoltammetrischen Untersuchungen von **53** und **7** wurden die Formalpotentiale für die Oxidation zu den jeweiligen Radikalkationen bestimmt. $E_{\mathbf{53}/\mathbf{53}^{\bullet+}}^0$ liegt um 0.074 V niedriger als $E_{\mathbf{7}/\mathbf{7}^{\bullet+}}^0$. Unter Verwendung der Nernst-Gleichung lässt sich aus den Formalpotentialen die Gleichgewichtskonstante für Schema 5.4 bestimmen (Herleitung und Rechnung in Anhang B).

$$K = \frac{c_{\mathbf{7}^{\bullet+}} \cdot c_{\mathbf{53}}}{c_{\mathbf{7}} \cdot c_{\mathbf{53}^{\bullet+}}} = 0.052 \quad (5.2)$$

das Gleichgewicht liegt damit tatsächlich auf der linken Seite. Ein ETC-Mechanismus scheidet also sowohl unter dem Gesichtspunkt der Elektro-

nenstöchiometrie als auch unter Beachtung der Potentiallagen aus.

5.6 Reduktion bei der Aufarbeitung

In den bisher beschriebenen präparativen Elektrolysen, wurde auf elektrochemischem Wege **7** zu **53**^{•+} umgesetzt, welches anschließend ebenfalls elektrochemisch zu **53** reduziert wird. Abschließend erfolgte dann die säulenchromatographische Aufarbeitung zur Abtrennung von Leitsalz und potentiellen Nebenprodukten, um schließlich **53** als Feststoff in hoher Reinheit zu erhalten.

Doch die Reduktion von **53**^{•+} zu **53** auf elektrochemischem Wege ist nicht zwingend nötig: Es wurde beobachtet, dass die Reduktion von **53**^{•+} zu **53** auch bei der säulenchromatographischer Aufarbeitung erfolgen kann. Dieser Prozess stand allerdings nicht im Fokus der vorliegenden Arbeit. Erste Ergebnisse hierzu finden sich in Anhang A.

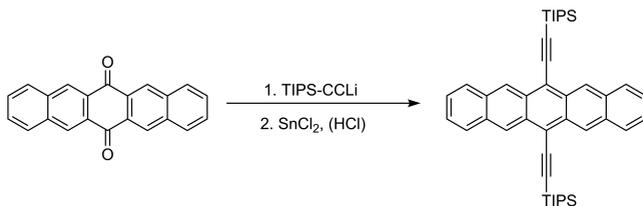
5.7 Zusammenfassung und Einordnung in die Literatur

In diesem Kapitel wurde die Folgereaktion von **7**^{•+} in 0.1 M TBAHFP/CH₂Cl₂ auf eine radikalinduzierte (4+2)-Cycloaddition mit neutralem **7** zurückgeführt. Die elektrochemischen Experimente zeigten zudem, dass es sich dabei um eine stöchiometrische Reaktion handelt. Ein Elektronentransferkettenmechanismus findet nicht statt. Aufgrund der milden Bedingungen stellt die hier durchgeführte Cycloadditionsreaktion einen potentiellen Synthesebaustein für weitere Verbindungen dar. Besonders für Acendimere und damit für potentielle Singlet-Fission-Materialien könnte sie den Syntheseweg zu sehr interessanten Verbindungen eröffnen.

Doch die intermolekulare (4+2)-Cycloaddition zwischen einem Acenkern und der TIPS-ethinyl-Einheit eines Substituenten ist auch im Zusammenhang von Degenerationsprozessen der TIPS-ethinyl-substituierten Acene von Bedeutung. Solche Reaktionen sind bereits an einer Reihe von Derivaten beobachtet worden. Diese sollen im Folgenden vorgestellt und im Zusammenhang mit den Resultaten dieses Kapitels diskutiert werden.

Bei den großen Hepta- und Hexacenderivaten wird diese Cycloaddition auf eine thermisch erlaubte Diels-Alder-Reaktion zurückgeführt.[75, 76] Auch für die Cycloaddition zwischen entsprechend großen Diaminoarenderivaten scheint ein solcher Mechanismus plausibel.[395]

Für das kleinere Pentacen reicht die Größe der TIPS-ethinyl-Schutzgruppe hingegen meist aus, um eine solche Reaktion zu unterbinden (Abschnitt 3.1.2). Zudem ist die Reaktivität des Pentacens kleiner, sodass zumindest eine solche pericyclische Reaktion hier nicht erwartet wird (Kapitel 3.1.2). Gezielte [4+2]-Cycloadditionen wurden an **7** bisher nur mit sehr kleinen Dienophilen durchgeführt.[218] COPPO und YEATS[96] erhielten allerdings bei der Synthese von **7** nach ANTHONY (Schema 5.5).[58, 64–67] ein Nebenprodukt, das als **53** formuliert wurde. Diese Synthese geht vom Acenchinon aus. Nach Umsetzen mit einem Lithiumorganyl erfolgt die *Reduktion* mit SnCl_2 in salzsaurer Lösung.

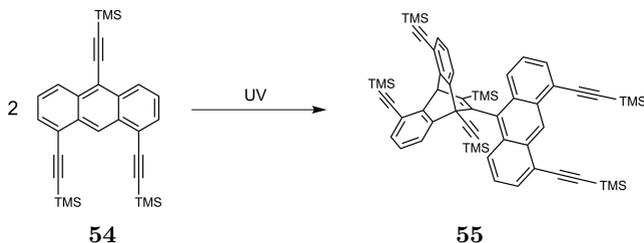


Schema 5.5: Synthese des 6,13-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)pentacens **7** nach Anthony[58, 64–67].

Es stellt sich die Frage, wie die Ergebnisse der Literatur mit den Resultaten der vorliegenden Arbeit in Einklang zu bringen sind. Eine klassische Diels-Alder-Reaktion schließen die Autoren mit dem Hinweis, dass die Bildung nicht auf photochemische und thermische Prozesse zurückzuführen ist, aus.[96] Die Bildung von **53** könnte allerdings über eine radikalinduzierte Cycloaddition abgelaufen sein: Die Oxidation zum $\mathbf{7}^{\bullet+}$ könnte durch eine Verunreinigung verursacht worden sein. Dass das Verhältnis zwischen **7** als Haupt- und **53** als Nebenprodukt bei COPPO und YEATS signifikant variierte,[96] könnte darauf zurückzuführen sein, dass die Konzentration dieser Verunreinigung schwankte.[96] $\mathbf{7}^{\bullet+}$ würde dann eine radikalinduzierte Cyc-

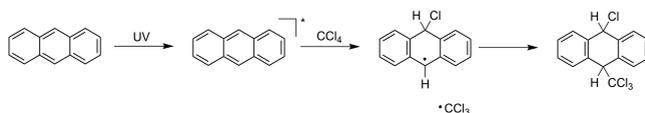
loadaddition eingehen. Das daraus resultierende $53^{\bullet+}$ würde wie im Anhang der vorliegenden Arbeit beschrieben bei der Aufarbeitung über eine Silica-gelsäule mit CH_2Cl_2 /Hexan[96] reduziert werden.

MITZEL und Mitarbeiter beobachteten die Bildung von Diels-Alder-ähnlichen Produkten bei der Belichtung von ethinylsubstituierten Anthracenderivaten, z.B. **54**, in Chloroform (Schema 5.6).[391, 392] Sie beschreiben das als "non-classical $[4\pi+2\pi]$ photodimer", lassen aber den Mechanismus offen.



Schema 5.6: Dimerisierung eines ethinyl-substituierten Acenderivates nach NIERMEIER[391, 392].

Auch Verbindung **55** könnte über eine eine radikalische (4+2)-Cycloaddition gebildet worden sein. Dafür wäre allerdings die Bildung des $54^{\bullet+}$ nötig. Für das unsubstituierte Anthracen ist bekannt, dass es unter Belichtung Tetrachlormethan zum Trichlormethylradikal umsetzt (Schema 5.7).[396] Auch wenn die mechanistischen Details für diese Reaktion nicht aufgeklärt sind, scheint hier ein photoinduzierter DET von **2** hin zum Lösemittel höchst wahrscheinlich. Die daraus entstehenden Intermediate (Cl^- und $2^{\bullet+}$) reagieren dann zu einem chlorierten Anthracenradikal. Dieses wiederum reagiert mit dem Trichlormethylradikal.

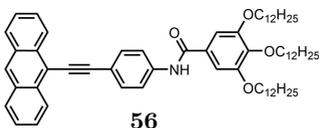


Schema 5.7: Belichtungsreaktion von Anthracen in CCl_4 [396].

Übertragen auf die Resultate von MITZEL könnte dann folgender Mecha-

nismus ablaufen: **54*** wirkt als Photosensibilisator und setzt das chlorierte Lösemittel in einem DET um. Somit liegt dieses Acenderivat als Radikalkation vor und kann mit einem zweiten neutralen **54** eine (4+2)-Cycloaddition durchlaufen.

Die photochemisch induzierte (4+2)-Cycloaddition wurde auch an einem weiteren ethinyl-substituierten Anthracendeirvat **56** beobachtet.[397] Für die Anwendung in der organischen Photovoltaik kombinierten DAS *et al.* einen Acenkern mit einem Rest, der die entstandenen Ladungen transportieren soll. Auch bei **56** könnte die Reaktion durch einen photochemisch induzierten Elektronentransfer verursacht worden sein: Der durch Licht angeregte Anthracenkern könnte ein Elektron an den Substituenten abgeben und nun als Radikalkation eine Cycloaddition eingehen.



BECKER und ANDERSSON beobachteten auch bei Belichtungsexperimenten in Benzol an 9-Phenylethylanthracen eine *intermolekulare* (4+2)-Cycloaddition zwischen Acenkern und Ethinyl-Einheit.[398] Ein photochemisch induzierter Elektronentransfer zwischen dem Acenderivat und dem nicht-halogenierten Lösemittel scheint hier im Gegensatz zu den Experimenten in CHCl_3 unwahrscheinlich. Benzol lässt sich nur sehr schwer reduzieren. Damit existiert für die (4+2)-Cycloaddition der ethinyl-substituierten Acene neben dem radikalisch induzierten Reaktionsweg auch mindestens eine weitere photochemischen induzierte Reaktionsmöglichkeit.

Möglicherweise lassen sich viele der hier zitierten nicht klassischen Reaktionen auf eine radikalinduzierte Cycloaddition zurückführen. Auch lassen die Produkte nicht direkt den Schluss zu, dass sie durch eine pericyclische Diels-Alderreaktion entstanden sind. Dies unterstreicht nochmals die Bedeutung der in diesem Kapitel dargelegten Resultate.

Kapitel 6

Elektrochemische Redoxreaktionen von Acenophanen

Wie in Kapitel 1 dargelegt, ist für Anwendungen der Acene auf dem Gebiet der organischen Photovoltaik die Kommunikation zwischen den einzelnen aromatischen Systemen entscheidend: Zum einen hängen die Ladungstransporteigenschaften solcher Materialien von den intermolekularen Wechselwirkungen ab. Zum anderen können kommunizierende Acenpaare bei geeigneter Stärke der Wechselwirkung über den Effekt der Singlet Fission sehr effizient Ladungsträger generieren.

Zur Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Acensystemen, wurden bereits verschiedenste Acenoligomere als Modellsysteme synthetisiert (Unterkapitel 3.2). Die Wechselwirkung zwischen den Aceneinheiten wurde dabei sowohl mit spektroskopischen Methoden als auch elektrochemisch quantifiziert.

Beispiele hierfür sind die in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen 6,6',13,13'-Tetrakis((triisopropylsilyl)ethinyl)-*anti*-[2.2](1,1',4,4')pentacenophan **25** sowie 6,6',11,11'-Tetrakis((triisopropylsilyl)ethinyl)-*anti*-[2.2](1,1',4,4')tetracenophan **52**. Bei diesen Molekülen sind die Aceneinheiten mittels eines [2.2]Paracyclophanbausteins verknüpft. Die elektrochemische Untersuchung im Hinblick auf die intramolekulare Wechselwirkung ist ein weiteres Ziel dieser Arbeit.

6,6',13,13'-Tetrakis((triisopropylsilyl)ethinyl)-*anti*-[2.2](1,1',4,4')pentaceno-

phan **25** ist bereits in vorangegangenen Arbeiten elektrochemisch untersucht worden.[157, 399] Diese Ergebnisse wurden reproduziert und ergänzt. Anschließend werden Effekte, die auf die Wechselwirkung zwischen den aromatischen Einheiten zurückzuführen sind, herausgearbeitet. Außerdem werden die Resultate mit denen verglichen, die in der vorliegenden Arbeit für 6,13-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)pentacen **7** (Abschnitt 4.1.1) gewonnen worden sind, ebenfalls im Hinblick auf einer Interaktion der Aceneinheiten.

Das elektrochemische Verhalten von 6,6',11,11'-Tetrakis((triisopropylsilyl)ethinyl)-*anti*-[2.2](1,1',4,4')tetracenophan wurde bisher nicht diskutiert. Hier werden zunächst die Ergebnisse cyclovoltammetrischer Messungen vorgestellt. Wie auch für **25** werden die Wechselwirkungseffekte auch durch einen Vergleich mit den Resultaten, die für 5,12-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)tetracen (Unterkapitel 4.2.1) **28** erhalten wurden, diskutiert.

Die elektrochemischen Experimente an **25** wurden in der Literatur[157, 399] ausschließlich in 0.1 M TBAHFP/CH₂Cl₂ mit einer Platinelektrode durchgeführt. In der vorliegenden Arbeit wurde dies für **25** und **52** aufgegriffen. Auf Untersuchungen des Verhaltens in THF wurde aufgrund der geringen vorhandenen Probenmengen verzichtet.

6.1 6,6',13,13'-Tetrakis((triisopropylsilyl)ethinyl)- *anti*-[2.2](1,1',4,4')pentacenophan 25

6.1.1 Vorangegangene Arbeiten

Die ersten elektrochemischen Untersuchungen an 6,6',13,13'-Tetrakis((triisopropylsilyl)ethinyl)-*anti*-[2.2](1,1',4,4')pentacenophan wurden von RUFF durchgeführt.[157] Die von ihm publizierten Cyclovoltammogramme zeigen die Signale dreier aufeinanderfolgende Oxidationsprozesse OI_{25} , OII_{25} und $OIII_{25}$. Die ersten beiden Prozesse führt RUFF auf chemisch reversible *Einelektronentransfers* zum Radikalkation und dann zum Dikation zurück. Der dritte Prozess $OIII_{25}$ hat bei ihren Messungen einen sehr intensiven Hinpeak, jedoch nur einen sehr schwache Rückpeak. Hier liegen kompliziertere Verhältnisse vor, als bei den vorangegangenen Oxidationsprozessen. RUFF postuliert für ihn aufgrund des schwachen Rückpeaks die Beteiligung einer chemischen Folgereaktion. Bei negativen Potentialen (ca. -1.6 V), sind den Cyclovoltammogrammen die Peakpaare zweier Reduktionsprozesse RI_{25} und RII_{25} zu entnehmen. Diese überlagern sich.

Weitere Untersuchungen der Prozesse OI_{25} und OII_{25} wurden von GIUNTA durchgeführt.[399] Aus seiner Arbeit geht hervor, dass die Elektrodenoberfläche während der Aufnahme von Cyclovoltammogrammen modifiziert wird: Wird eine Serie dieser elektrochemischen Experimente im Potentialbereich der ersten beiden Oxidationsstufen durchgeführt, so ist die erste Strom-Potentialkurve von Adsorptionsartefakten behaftet, während die folgenden Cyclovoltammogramme die Signale zweier diffusionskontrollierter Prozesse zeigen. GIUNTA konnte zudem zeigen, dass dieser Effekt besonders bei hohen Konzentrationen und langsamen Vorschubgeschwindigkeiten auftritt. Bei niedrigen c und hohen v konnte hingegen kein signifikanter Unterschied zwischen den einzelnen Cyclovoltammogrammen einer solchen Serie ausgemacht werden.

GIUNTA konnte bei artefaktfreien Messungen durch Auswertung der Peakpotentialdifferenzen der Prozesse OI_{25} und OII_{25} , zeigen, dass es sich bei diesen Prozessen, um elektrochemisch quasireversible *Einelektronentransfers* handelt und so das entsprechende Postulat von BULA *et al.* untermauern.[399]

6.1.2 Reproduktion und Erweiterung der bisherigen Erkenntnisse

Während GIUNTA sehr detailliert Adsorptionsprozesse diskutiert, geht RUFF auf solche Phänomene nicht ein. Durch eigene Untersuchungen wollte der Autor der vorliegenden Arbeit diese Resultate in Einklang bringen.

Des Weiteren ist Ziel dieser Arbeit, die elektronischen Wechselwirkungen der einzelnen Aceneinheiten in **25** zu untersuchen. Das lässt sich aus den Potentialwerten bestimmen. Da sich allerdings die Potentialangaben verschiedener Autoren aufgrund apparativer Faktoren durchaus unterscheiden können, waren auch unter diesem Gesichtspunkt eigene Untersuchungen nötig.

Qualitative cyclovoltammetrische Untersuchung

Die Cyclovoltammogramme von **25** in Abbildung 6.1 zeigen alle Peaksignale in dem Potentialbereich, der in 0.1 M TBAHFP/CH₂Cl₂ zugänglich sind. Das Ergebnis stimmt weitgehend mit den Ergebnissen von BULA *et al.* überein. Es sind die Peakpaare zweier nahe beieinanderliegender Reduktionsprozesse (Prozess RI₂₅ und RII₂₅) erkennbar sowie die Peakpaare zweier aufeinanderfolgender Oxidationsprozesse (Prozess OI₂₅ und OII₂₅). Zudem ist ein weiteres intensives Signal am Rande des Lösemittelfensters zu erkennen, das einen nur geringen Rückpeak aufweist (Prozess OIII₂₅). Im Gegensatz zu den Resultaten von RUFF zeigt dieses allerdings eine Aufspaltung in zwei sich überlagernde Peaks.

Die Messungen unterliegen einem deutlichen Einfluss einer Elektrodenmodifikation durch das Substrat. Diese tritt bereits auf, wenn sich die Elektrode ca. 15 s in der Lösung befindet. Werden nach dieser Zeit Cyclovoltammogramme aufgenommen, so zeigen sich für die Prozesse RI₂₅ und RII₂₅ zunehmend breitere Signale. Diese sind schließlich nach ca. einer Minute nicht mehr vom Grundstrom zu unterscheiden. Auch die Signale bei positiven Potentialwerten ändern sich durch die Elektrodenmodifikation (Abbildung 6.2). Die relative Intensität $I_p^{\text{ox}}(\text{OI}_{25})$ nimmt ab. Für Prozess OII₂₅ ist kein klar erkennbarer Hinpeak mehr vorhanden. Der Strom nimmt während

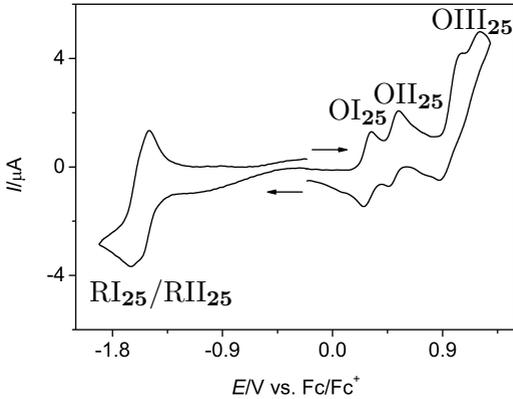


Abbildung 6.1: Cyclovoltammogramme von **25** (0.5 V s^{-1} ; 0.093 mmol) im zugänglichen elektrochemischen Fenster in $0.1 \text{ M TBAHFP/CH}_2\text{Cl}_2$ an einer *frisch polierten* Platinelektrode (Startpotential: -0.21 V ; Umkehrpotentiale 1.29 V und -1.91 V).

dieses Prozesses zwar zu, dann aber nach Durchlaufen von E_p^{ox} kaum ab und strebt einem Grenzwert entgegen (Stufenform). Bei Prozess OIII_{25} ist keine Aufspaltung in zwei Hinpeaks mehr erkennbar. Zudem fällt das Stromsignal für Prozess OIII_{25} nach dem Durchlaufen des Maximums nicht mehr mit $t^{1/2}$ ab. Letzteres könnte allerdings auch ein Artefakt der Grundstromkorrektur sein.

Unter Beachtung der Elektrodenmodifikation durch das Substrat können die qualitativen Resultate von RUFF auch im Hinblick auf Signal OIII_{25} reproduziert werden. Wahrscheinlich hatte bei ihren Messungen die Modifikation bereits begonnen, sodass eine Aufspaltung dieses Signals nicht mehr erkennbar war.

Die in dieser Arbeit gemachten Beobachtungen, lassen auf eine zeitabhängige Modifikation der Elektrode unabhängig vom angelegten Potential schließen. Das widerspricht der Hypothese von GIUNTA dass die Modifikation erst durch elektrochemischen Experimente hervorgerufen wird (s. Abschnitt

6.1.1).

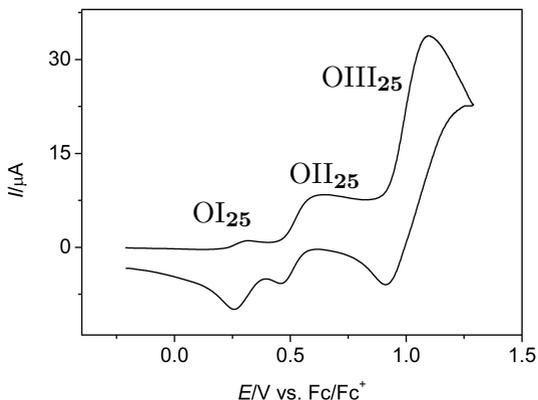


Abbildung 6.2: Cyclovoltammogramm von **25** bei positiven Potentialwerten ($v = 0.5 \text{ V s}^{-1}$; $c = 0.093 \text{ mmol}$) an einer *modifizierten* Platinelektrode.

6.1.3 Potentialwerte und Potentialdifferenzen der ersten beiden Oxidations- und Reduktionsprozesse

Wie in Abschnitt 3.2 dargelegt, sind Differenzen der Formalpotentiale der Oxidationen oder Reduktionen der einzelnen aromatischen Einheiten ein Maß für den Grad der Wechselwirkung der π -Systeme. Die Stärke der Interaktion ist wiederum ein wesentlicher Einflussfaktor für einen Singlet-Fission-Prozess (Abschnitt 3.2).

Tabelle 6.1 enthält die Potentialwerte sowie deren Differenzen für die Oxidationsprozesse OI_{25} und OII_{25} aller Autoren. Die Werte zeigen eine gute Übereinstimmung: Die Abweichungen für das Potential des ersten Oxidationsprozesses betragen weniger als 0.010 V. Für den Prozess OII_{25} weichen die Werte zwar um bis zu 0.024 V voneinander ab, diese Abweichung lässt sich aber durch die Adsorptionseffekte erklären.

Die daraus resultierenden Peakpotentialdifferenzen zwischen erstem und

Tabelle 6.1: Formal- bzw. Mittelwertspotentiale^[a] der Prozesse OI₂₅ und OII₂₅ in 0.1 M TBAHFP/CH₂Cl₂.

	BULA <i>et al.</i> [157]	GIUNTA[399]	SCHUNDEL-MEIER ^[b]
E^0 (OI ₂₅) [V]	0.285	0.277 ± 0.005	0.287 ± 0.003
E^0 (OII ₂₅) [V]	0.515	0.491 ± 0.011	0.502 ± 0.004
ΔE^0 [V]	0.230	0.214	0.215

[a] BULA *et al.* führen die Prozesse zwar auf Einelektronentransfers zurück, belegen das allerdings nicht quantitativ. Sie geben deshalb für die Prozesse kein Formalpotential, sondern lediglich ein Mittelwertpotential an.[b] aus drei unabhängigen Messungen bestimmt ($v = 0.5 \text{ V s}^{-1}$; $c = 0.093 \text{ mmol}$)

zweitem Oxidationsprozess betragen 0.214 - 0.230 V. Obwohl die Stärke der transannularen Wechselwirkungen in den Acenophanen mit zunehmender Ausdehnung der π -Systeme abnimmt und es sich bei **25** um den größten bekannten Vertreter dieser Verbindungsklasse handelt, kommt es bei dieser Verbindung immer noch in einem merklichen elektronischen Kontakt zwischen den Aceneinheiten. Die Potentialaufspaltung ist beispielsweise größer als beim deutlich kleineren methoxy-substituierten Anthracenophanderivat **23** (S. 13, 0.1 V).[174]

Im Gegensatz zu der Potentialdifferenz zwischen den Oxidationsprozessen, ist die Potentialdifferenzen zwischen den Reduktionsprozessen deutlich geringer. Sie wurde von BULA *et al.* auf ca. 0.1 V abgeschätzt. Der Wert konnte im Laufe dieser Arbeit reproduziert werden.

Damit kommt es sowohl beim Radikalanion als auch beim Radikalkation zu einer Interaktion mit der anderen Aceneinheit. Diese ist allerdings im Falle des Radikalkations deutlich stärker ausgeprägt.

6.1.4 Vergleich mit 6,13-

Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)pentacen **7**

Die beiden *Reduktionsprozesse* des 6,6',13,13'-Tetrakis((triisopropylsilyl)ethinyl)-*anti*-[2.2](1,1',4,4')pentacenophans **25** (RI₂₅ und RII₂₅) erfolgen bei einem Potential ($\approx -1.6 \text{ V}$), das etwas negativer als das Formalpotential

der ersten Reduktion des Acenderivats **7** (≈ -1.427 V) liegt. Somit wird die Reduktion einer Aceneinheit in **25** durch die zusätzliche Elektronendichte, die das zweite Acensystem zur Verfügung stellt, thermodynamisch erschwert. Der erste *Oxidationsprozess* OI₂₅ des 6,6',13,13'-Tetrakis((triisopropylsilyl)ethinyl)-*anti*-[2.2](1,1',4,4')pentacenophans läuft bei einem um ca. 0.070 V niedrigeren Potentialen ab, als der entsprechende Prozess von **7** (Tabelle 6.2). Auch hier wird das auf die Interaktion mit dem zweiten π -System zurückgeführt. Das kann einerseits wieder mit der zusätzlichen Elektronendichte, die die zweite Aceneinheit zur Verfügung stellt, begründet werden. Andererseits konnten WARTINI *et al.* bei Anthracenophanderivaten zeigen, dass das ungepaarte Elektron der Radikationen über die Cyclophaneneinheit von einem Acenteil in den anderen delokalisieren kann.[174] Dadurch erfährt das Radikalkation in diesen Systemen eine Stabilisierung. Beim vorliegenden Pentacenophanderivat wird ein analoger Effekt angenommen.

Durch die Anwesenheit einer positiven Ladung ist dann die Zweitoxidation allerdings erschwert, sodass die zweite Oxidation erst bei einem Potential erfolgt, das 0.150 V höher liegt als das Formalpotential der Erstoxidation von **7**.

Außerdem kann **25** noch ein drittes Mal oxidiert werden. Dieses Signal ist deutlich intensiver als die Signale der vorangegangenen Oxidationsprozesse. Außerdem hat es keinen Rückpeak (Folgereaktion). Diese Oxidation ist im Zusammenhang mit dem zweiten Oxidationsprozess von **7** am Rande des elektrochemischen Fensters zu sehen (Abschnitt 4.1.1). **7**²⁺ ist aber nicht stabil, sondern geht eine Folgereaktion zu einem Produkt ein, welches wieder oxidiert werden kann. Das Resultat dieses Mechanismus' ist ein intensives Oxidationssignal ohne Rückpeak.

Für **25** wird angenommen, dass an mindestens einer Aceneinheit zu einem analogen Prozess kommt. Möglich wäre es auch, dass beide Aceneinheiten diese Folgereaktion eingehen: In Abbildung 6.1 ist der Oxidationspeakstrom $I_p^{ox}(OIII_{25})$ (5.210 μ A) um das Vierfache größer als $I_p^{ox}(OI_{25})$ (1.295 μ A). Durch den hohen Grundstrom in diesem Potentialbereich von OIII₂₅ und vor allem durch die Adsorptionsphänomene sind Auswertungen der Peakströme allerdings nur bedingt belastbar.

Tabelle 6.2: Formal- bzw Mittelwertspotentiale von **7** und **25** in 0.1 M TBAHFP/CH₂Cl₂.

	7	25
$E_{M/M^{\bullet+}}^0$ [V]	0.367 ± 0.003	0.287 ± 0.003
$E_{M^{\bullet+}/M^{2+}}^0$ [V]	1.022 ± 0.004	0.502 ± 0.004
$\bar{E}_{M^{2+}/M^{3+}}$ [V]	-	≈ 1.040

Prozess OIII₂₅ und OII₇ laufen bei einem ähnlichen Mittelwerts- bzw. Formalpotential ab. Durch die mit der Modifikation einhergehende Peakverbreiterung sind diese Daten allerdings schwer zu reproduzieren. Ein Vergleich der Potentiallagen von OIII₂₅ und OII₇ im Hinblick auf einen möglichen Wechselwirkungseffekt der Aceneinheiten in **25** wird deshalb nicht durchgeführt.

6.1.5 Zusammenfassung

Das elektrochemische Verhalten von **25** kann auf die elektronische Interaktion der beiden Aceneinheiten zurückgeführt werden. Auch das intensive Oxidationssignal am Rande des Lösemittelfensters ist aus den Untersuchungen der Acene bekannt. Allerdings sind die Messungen artefaktbehaftet.

6.2 6,6',11,11'-Tetrakis((triisopropylsilyl)ethynyl)-*anti*-[2.2](1,1',4,4')tetracenophan **52**

6.2.1 Cyclovoltammogramme und Interpretation

Die Elektrochemie von 6,6',11,11'-Tetrakis((triisopropylsilyl)ethynyl)-*anti*-[2.2](1,1',4,4')tetracenophan **52** wurde mit Hilfe der Cyclovoltammetrie untersucht (Abbildung 6.3). Bei positiven Potentialwerten zeigen sich die Signale dreier getrennter Oxidationsprozesse. Während im Hinscan die Oxidationspeakströme der ersten beiden Prozesse OI₅₂ und OII₅₂ ungefähr die gleiche Intensität aufweisen, ist der Peakstrom des dritten Prozesses OIII₅₂ wesentlich größer (ca. Faktor 1.8). Im Rücksan ist für jeden Prozess auch ein Signal der Rereduktion zu erkennen. Für die ersten beiden Prozesse zeigt sich ein Rereduktionssignal, dessen Intensität ungefähr der des Oxidationssignals entspricht. Das Rücksignal für die dritte Oxidation ist allerdings deutlich kleiner. Bei negativen Potentialwerten zeigen sich die überlappenden Peakpaare zweier Reduktionsprozesse.

Für die ersten beiden Oxidationsprozesse OI₅₂ und OII₅₂ konnte eine quantitative Auswertung durchgeführt werden. Die Peakpotentialdifferenzen liegen jeweils bei ≈ 0.070 V und damit nah an den 0.058 V, welche für einen reversiblen Einelektronentransfer angenommen werden. Es erfolgt somit zunächst die Oxidation zum Radikalkation **52**^{•+} und anschließend zum Dikation **52**²⁺. Das Peakstromverhältnis $I_p^{\text{red}}/I_p^{\text{red}}$ von OI₅₂ beträgt nach Gleichung 3.5 0.98 ± 0.01 (eine Messreihe: $c = 0.020$ mM, $0.1 \leq v \leq 2.0$ V s⁻¹). Das spricht für einen chemisch reversiblen Prozess. Für den zweiten Oxidationsprozess ist eine quantitative Auswertung nach Gleichung 3.5 zwar aufgrund des FARADAYSCHEN Stroms, der aus dem vorherigen Prozess resultiert, in dieser Form nicht möglich, aber es wird auch für Prozess OII₅₂ ebenfalls von chemischer Reversibilität ausgegangen. Das Formalpotential beträgt für die Oxidation zum Radikalkation $E_{52^0/52^{\bullet+}}^0 = 0.452$ V und für die Oxidation zum Dikation $E_{52^{\bullet+}/52^{2+}}^0 = 0.735$ V. Zwischen 0.05 V s⁻¹ und 2.0 V s⁻¹ zeigte sich eine lineare Abhängigkeit des Peakstroms der ersten Oxidation von der Quadratwurzel der Vorschubgeschwindigkeit (Abbildung 6.4). Das Molekül befindet sich somit während des Oxidationsvorganges in

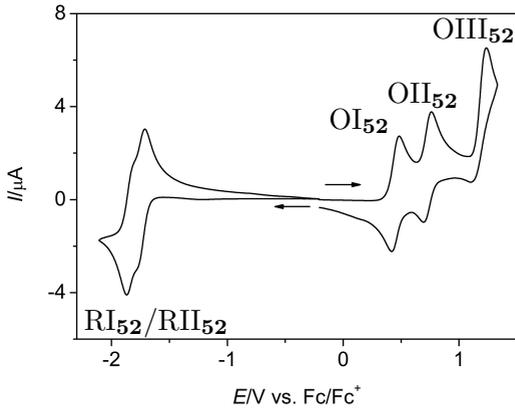


Abbildung 6.3: Cyclovoltammogramme des 6,6',11,11'-Tetrakis((triisopropylsilyl)ethinyl)-*anti*-[2.2](1,1',4,4')tetracenophans in 0.1 M TBAHFP/CH₂Cl₂ ($c = 0.20$ mM; $v = 0.2$ V s⁻¹). Das Startpotential beträgt -0.209 V und liegt in der Nähe des Ruhepotentials. Die Umkehrpotentiale betragen -2.109 V und 1.331 V. Die Pfeile geben die Laufrichtung der Hinscans an.

Lösung.

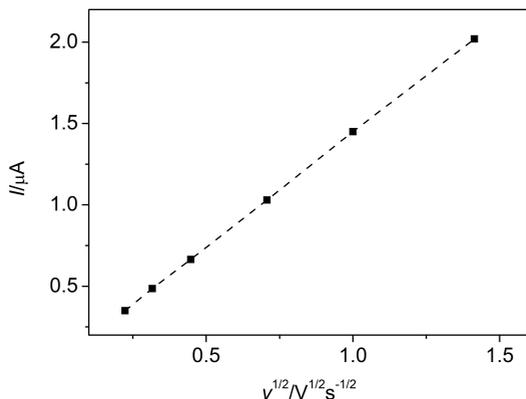
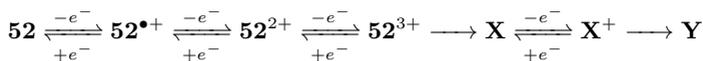


Abbildung 6.4: Abhängigkeit des konzentrationsnormierten Oxidationspeakstroms $I_p^{\text{ox}}(\text{OI}_{52})$ von \sqrt{v} . Die gestrichelte Linie zeigt die lineare Abhängigkeit von \sqrt{v} . Zur Auswertung wurden die Cyclovoltammogramme einer Messreihe bei $c = 0.066 \text{ mM}$ verwendet.

Für den dritten Oxidationsprozess ist eine quantitative Auswertung der Peakpotentialdifferenz nicht möglich, da der schwache Rückpeak keine entsprechende Bestimmung erlaubt. Folglich kann auch das Formalpotential nur abgeschätzt werden ($E_{52^{2+}/52^{3+}}^{\text{ox}} \approx 1.168 \text{ V}$). Die Intensität des dritten Peaks nimmt bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten ab und nähert sich den Peakströmen der vorderen beiden Oxidationsprozesse an. Das Molekül geht hier nach der Oxidation zum Triation eine Folgereaktion ein, welche wiederum eine oxidierbare Spezies hervorbringt (EEEECEC-Mechanismus: Schema 6.1).



Schema 6.1: Elektrodenreaktion von $\mathbf{52}$ nach einem EEECEC-Mechanismus.

Das Potential der Peakpaare der Reduktionsprozesse RI₅₂ und RII₅₂ unterscheidet sich nur wenig. In dem Gesamtsignal ist der Hinpeak von RI₅₂ nur als Schulter zu erkennen. Ebenso verhält es sich für den Rückpeak von RII₅₂. Das macht ein Herausarbeiten der Formalpotentiale beider Prozesse schwierig. Trotz der geringe Differenz der Formalpotentiale der Reduktionen wurden diese auf einen Wert von ($E_{52/52\bullet}^0 = -1.730$ V und $E_{52\bullet-/52^2-}^0 = -1.842$ V) abgeschätzt. Für die erste Oxidation des neutralen Moleküls konnte oben über die Peakpotentialdifferenz auf einen *Einelektronentransfer* geschlossen werden. Aufgrund der ähnlichen Intensität der Peakströme für die erste Oxidation sowie der Schulter im Hinpeak des Reduktionssignals wird auch für die beiden Reduktionsschritte je ein *Einelektronentransfer* angenommen. Zur Unterstützung der Aussagen über die Reduktionsprozesse wurden Simulationsrechnungen durchgeführt. Dabei wurden die beiden Reduktionen sowie die ersten beiden Oxidationen sowie die entsprechenden Rückreaktionen betrachtet. Es wurde sowohl für die Reduktion als auch für die Oxidation ein EE-Mechanismus angenommen. Die dritte Oxidation lässt aufgrund der Folgereaktion eine solche Simulation nicht ohne Kenntnisse weiterer Parameter zu. In der Simulation wurde sie deshalb nicht berücksichtigt.

Für die Simulation wurde ein Diffusionskoeffizient aus den Peakströmen der ersten Oxidation von $4.1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ über die Randles-Ševčík-Gleichung 3.6 abgeschätzt. Es wird die Annahme zugrunde gelegt, dass alle Oxidationsstufen des Moleküls den gleichen Diffusionskoeffizienten haben. Für die Geschwindigkeiten der heterogenen Elektronentransfers wurde ein Wert angenommen, welcher in der Nähe der k_s -Werte der TIPS-ethinyl-substituierten Acene liegt und dieser dann auf eine bestmögliche Übereinstimmung zwischen experimentellen und simulierten Kurven hin optimiert. Die Formalpotentiale für die Simulation entsprachen den bereits diskutierten Werten. Für die Simulation wurde eine Vorschubgeschwindigkeit von 0.2 V s^{-1} gewählt.

In Abbildung 6.5 stimmen die simulierten und gemessenen Cyclovoltammogramme weitgehend überein. Die Abweichung der Kurven bei sehr negativen Potentialen ist einem Artefakt der Grundstromsubtraktion geschuldet. Bei Potentialwerten $< -2.2 \text{ V}$ wird CH_2Cl_2 zersetzt. Der daraus resultierende

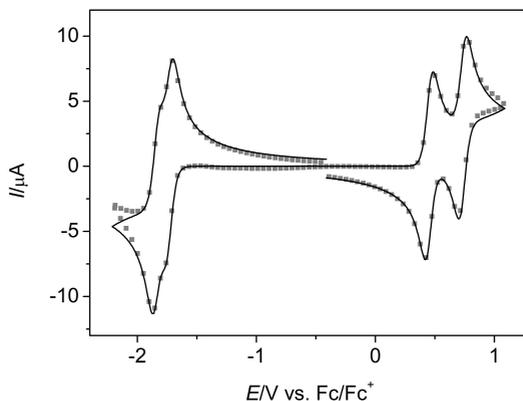


Abbildung 6.5: Vergleich eines experimentellen und eines simulierten Cyclovoltammogramms des 6,6',11,11'-Tetrakis((triisopropylsilyl)ethinyl)-*anti*-[2.2](1,1',4,4')tetracenophans **52** in 0.1 M TBAHFP/CH₂Cl₂. Die experimentellen Daten sind durch Symbole dargestellt. Zur Übersichtlichkeit wurden jeweils 45 Datenpunkte zwischen den einzelnen Symbolen übersprungen. Simulationsmodell: jeweils zwei stufenweise *Eine*lektronentransfers für die Oxidation und die Reduktion; Parameter: $c = 0.49$ mM, $v = 0.2$ V s⁻¹, Formalpotentiale und Diffusionskoeffizient im Text, Geschwindigkeitskonstanten des heterogenen Elektronentransfers: $k_{s(52/52^{•+})} = k_{s(52^{•+}/52^{2+})} = 0.022$ cm s⁻¹, $k_{s(52/52^{•-})} = k_{s(52^{•-}/52^{2-})} = 0.015$ cm s⁻¹, $\alpha = 0.5$, Elektrodenfläche: $A = 0.062$ cm².

zusätzliche FARADAYSCHER Strom erschwert die Grundstromsubtraktion und führt so zu einer entsprechenden Abweichung der Kurven.

Das Modell der sukzessiven *Einelektronentransfers* sowie die Potentiallagen im betrachteten Potentialbereich wird durch die Simulation gestützt. Allerdings ist ihre Aussagekraft dadurch eingeschränkt, dass es sich um ein einzelnes Simulationsergebnis handelt. Die Unabhängigkeit der Parameter von Konzentration und Vorschubgeschwindigkeit wie in den Abschnitten 4.1.1, 4.1.2 und 4.2.1 wurde nicht überprüft. Auf die dafür nötigen reproduzierbaren Messreihen wurde im Hinblick auf die zur Verfügung stehende Substanzmenge an **52** verzichtet.

6.2.2 ESR-Spektroelektrochemie

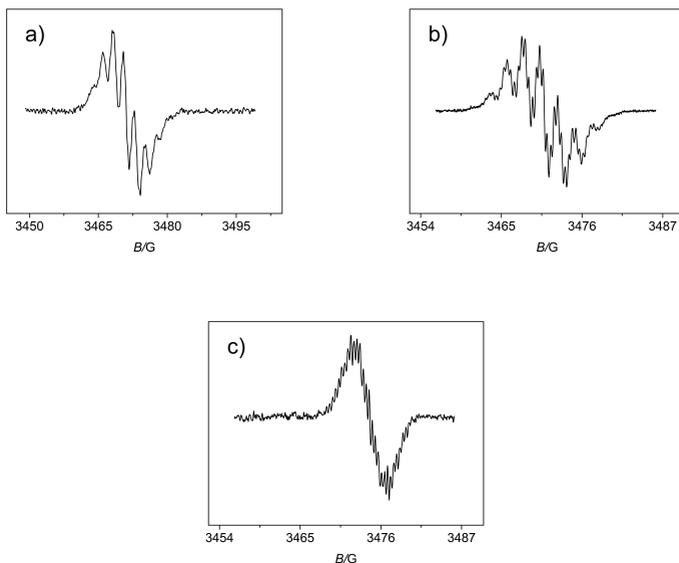


Abbildung 6.6: ESR-Spektren ($c = 1.1 \text{ mM}$) der Oxidations- (a) $U = 1.8 \text{ V}$, b) $U = 3 \text{ V}$) und Reduktionsprodukte (c) $U = 3.7 \text{ V}$ von **52** in $0.1 \text{ M TBAHFP/CH}_2\text{Cl}_2$.

Wie schon bei den Acenen, wurde auch bei 6,6',11,11'-Tetrakis((triisopropylsilyl)ethinyl)-*anti*-[2.2](1,1',4,4')tetracenophan versucht, die Radikalionen spektroelektrochemisch nachzuweisen, um die bisherige Interpretation der Cyclovoltammogramme zu untermauern. In Abbildung 6.6a) zeigt sich ein Spektrum, das aufgrund der angelegten Klemmenspannung (Vergleiche hierzu die Klemmenspannungen, die für die Erzeugung von $7^{\bullet+}$ und $28^{\bullet+}$) sowie der entsprechenden Lage der Formalpotentiale $E_{7/7^{\bullet+}}^0$, $E_{28/28^{\bullet+}}^0$ und $E_{52/52^{\bullet+}}^0$ dem Radikalkation $52^{\bullet+}$ zugeordnet wird. Die im vorangegangenen Abschnitt 6.2.1 aufgestellte Hypothese zur Bildung der radikalischen und somit paramagnetischen Produkte wird so weiter gestützt. In dem vorangegangenen Kapitel 4 wurden die Spektren simuliert, um so die Strukturvorschläge der Produkte zu erhärten und Kopplungskonstanten zu ermitteln. Die Auflösung des Spektrums in 6.6a) reicht allerdings für solche Rechnungen nicht aus. Deutlich besser aufgelöst ist das Spektrum in 6.6b). Es scheint ein besser aufgelöstes Spektrum der gleichen Spezies zu sein. Hier wurde allerdings ein deutlich höheres Potential angelegt, sodass das Spektrum sowohl $52^{\bullet+}$ als auch 52^{2+} zugeordnet werden kann.

Für die Radikalkationen von Naphtacenophan- und Anthracenophanderivaten erhielten WARTINI *et al.* ebenfalls hochaufgelöste Spektren.[174] Das unterstützt zunächst die hier diskutierten Resultate für $52^{\bullet+}$. Allerdings geht aus der Arbeit auch hervor, dass die Kopplungsverhältnisse des ungepaarten Elektrons in den Acenophanen kompliziert ist. Eine Zuordnung der Kopplungen gelang erst unter zu Hilfenahme von Resultaten aus ENDOR-Experimenten. In der vorliegenden Arbeit wird deshalb, da weder theoretische Rechnungen noch ENDOR-Experimente vorliegen, auf eine Simulation der Spektren verzichtet.

Das Spektrum der Anionen (Abbildung 6.6c)) scheint im Vergleich zu den Spektren der Kationen deutlich schlechter aufgelöst zu sein. Es wurde allerdings in den gleichen Lösungen aufgenommen, die auch für die Aufnahme der Kationenspektren Verwendung fanden. Auch wurden durch Umpolen der Elektrode in derselben Lösung Spektren sowohl von Kat- wie auch von Anionen aufgenommen. Das schließt klassische experimentelle Faktoren, die zu einer erhöhten Linienbreite (Sauerstoffverunreinigungen, hohe Konzen-

trationen) führen, aus. Eine Erklärung für das Verhalten kann den Cyclovoltammogrammen in Abbildung 6.3 und 6.5 entnommen werden. Die Formalpotentiale für die Reduktionsprozesse unterscheiden sich im Gegensatz zu den Formalpotentialen für die Oxidationsprozesse kaum. Während es also an der Anode noch prinzipiell möglich ist, ausschließlich die Radikalkationen zu erzeugen, liegen die Radikalanionen immer in einem Gleichgewicht mit den Dianionen vor. Die Peakverbreiterung könnte daher auf eine inter- oder intramolekulare Wechselwirkung der ungepaarten Spins zurückgeführt werden.[400]

6.2.3 Vergleich mit 5,12-

Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)tetracen **28**

Verbindung **52** enthält zwei Aceneinheiten, die über die Cyclophaneinheit in einem elektronischen Kontakt zueinander stehen. Das elektrochemische Verhalten ist somit sowohl von dem Redoxverhalten beider Einheiten als auch von ihren intramolekularen Wechselwirkungen bestimmt. Folglich zeigen die Cyclovoltammogramme von **52** Signale einer Folge mehrerer elektrochemischer und chemischer Reaktionsschritte. Um die bisherige Interpretation zu stützen und zu erweitern, werden die Resultate der Untersuchung von **28** herangezogen. Der Vergleich mit der isolierten Untereinheit erlaubt hier weitere Aussagen. Für eine gute Vergleichbarkeit werden dabei nur Resultate aus Messungen, bei denen 0.1 M TBAHFP/CH₂Cl₂ als Elektrolyt verwendet wurde, herangezogen.

Abbildung 6.7 zeigt Cyclovoltammogramme des Tetracenophans **52** und des entsprechenden Acenderivats **28**. Die Ströme sind jeweils auf den Oxidationspeakstrom I_p^{ox} des ersten Prozesses normiert. Sowohl das Acenophanderivat **52** als auch das entsprechende Acenderivat **28** kann in einem ersten Schritt chemisch und elektrochemisch (quasi)reversibel oxidiert werden. Für **28** konnte für diesen Oxidationsprozess zwar eine Folgereaktion ausgemacht werden (Abschnitt 4.2.1), diese ist allerdings so langsam, dass sie nur bei niedrigen Vorschubgeschwindigkeiten ($v \leq 0.05 \text{ V s}^{-1}$) nachgewiesen werden konnte. Für **52** liegen keine Messungen in diesem Geschwindigkeitsbereich vor. Ein Vergleich der Stabilität der Radikalkationen kann deshalb nur bei

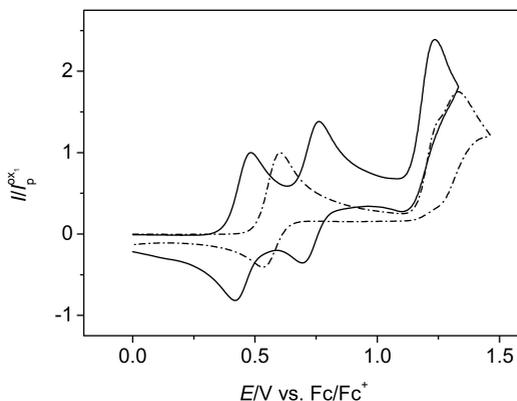


Abbildung 6.7: Cyclovoltammogramme von **28** (· - · -) und **52** (—) bei positiven Potentialwerten ($v = 0.2 \text{ V s}^{-1}$; $c_{\mathbf{28}} = 0.25 \text{ mM}$; $c_{\mathbf{52}} = 0.20 \text{ mM}$) Die Stromwerte wurden auf den Peakströme $I_p^{\text{ox}_1}$ der ersten Oxidationsprozesse normiert.

mittleren Vorschubgeschwindigkeiten durchgeführt werden. Hier sind beide Oxidationsprozesse chemisch reversibel. Die Formalpotentiale dieser Oxidationen unterscheiden sich aber signifikant. Durch die Anwesenheit des zweiten aromatischen Systems liegt die Oxidation von **52** bei um 0.120 V niedrigeren Potentialen als das Formalpotential des entsprechenden Prozesses in **28**. Die Begründung verläuft dabei analog der Diskussion für **25** (S. 230): Sowohl die zusätzliche Elektronendichte, die durch das zweite System bereit gestellt wird, als auch die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons können die thermodynamisch erleichterte Oxidation erklären.

52 kann ein weiteres Mal augenscheinlich chemisch und elektrochemisch reversibel oxidiert werden. Das Formalpotential dieser Oxidation liegt 0.163 V höher als der reversible Oxidationsprozess des Acenderivats. Das lässt sich durch die Tatsache begründen, dass sich schon eine positive Ladung im System befindet, die die Zweitoxidation erschwert.

Außerdem zeigen die Cyclovoltammogramme beider Verbindungen am Rande des Lösemittelfensters noch einen weiteren Oxidationsprozess. Die zuge-

hörigen Peakströme sind dabei deutlich höher als die Peakströme der vorangegangenen Oxidationen. Gleichzeitig ist dieser Prozess chemisch irreversibel. In den Abschnitten 4.2.1 und 6.2.1 wurde dieser Prozess jeweils auf einen ECE-Mechanismus zurückgeführt. Die Oxidation des Folgeprodukts führt zur Zunahme der Peakströme.

Im Falle der Verbindung **28** ist die Aufspaltung der Signale des dritten Prozesses noch zu erkennen. Bei **52** überlagern sich die Signale, sodass sie nicht mehr unterscheidbar sind. Dennoch ist die Entsprechung für die intensive dritte Oxidation auch in den Cyclovoltammogrammen des Acenderivates zu finden. Sie ist also keine Eigenheit des Acenophans, sondern liegt in der Elektrochemie der Acene begründet.

Dieser dritte Oxidationsprozess findet im Falle von **52** bei niedrigeren Potentialen statt als bei **28**. Auch hier wird die Oxidation durch die intramolekulare Interaktion der π -Systeme begünstigt. Da die Cyclovoltammetrie keine Strukturinformationen des Folgeprodukts liefert, kann an dieser Stelle allerdings keine tiefer gehende Interpretation erfolgen.

Durch den Vergleich lässt sich das Cyclovoltammogramm von **52** folgendermaßen interpretieren: Es kommt zunächst zur stufenweise Oxidation beider aromatischer Einheiten. Eine Einheit wird dann ein weiteres Mal oxidiert. Ähnlich dem Verhalten der substituierten und unsubstituierten Acene geht die zweifach oxidierte Einheit eine Folgereaktion ein. Das daraus resultierende Produkt kann wiederum oxidiert werden. Die Cyclovoltammogramme von **25** bei positiven Potentialen werden somit als Überlagerung von den Cyclovoltammogrammen zweier interagierender Aceneinheiten aufgefasst.

Der erste *Reduktionsprozess* des 6,6',11,11'-Tetrakis((triisopropylsilyl)ethinyl)-*anti*-[2.2](1,1',4,4')tetracenophans RI₅₂ erfolgt bei einem Potential (≈ -1.730 V), das leicht negativer als das Formalpotential der ersten Reduktion des Acenderivats **7** (1.689 V) liegt. Somit wird die Reduktion einer Aceneinheit in **25** durch die zusätzliche Elektronendichte, die das zweite Acensystem in **25** zur Verfügung stellt, thermodynamisch erschwert. Durch den Vergleich macht sich somit auch für den Reduktionsprozess die zweite

Aceneinheit bemerkbar. Der Potentialunterschied der ersten Reduktionen von Acen- und Acenophanderivat ist allerdings deutlich kleiner als bei der Oxidation.

6.3 Vergleich der Elektrochemie der untersuchten Acenophanderivate im Kontext der organischen Photovoltaik

6.3.1 Elektrochemisches Verhalten

Qualitativ ähneln die Cyclovoltammogramme für 6,6',11,11'-Tetrakis((triisopropylsilyl)ethynyl)-*anti*-[2.2](1,1',4,4')tetracenophan **52** in Abbildung 6.3 denen für 6,6',13,13'-Tetrakis((triisopropylsilyl)ethynyl)-*anti*-[2.2](1,1',4,4')pentacenophan in Abbildung 6.1. In beiden Fällen liegen bei negativen Potentialwerten die Peakpaare zweier chemisch reversibler Reduktionsprozesse vor, die sich aufgrund der geringen Differenz ihrer Formalpotentiale ΔE^0 überlagern. Die beiden Prozesse werden auf die schrittweise Reduktion der beiden kommunizierenden Aceneinheiten zum Radikalanion und schließlich zum Dianion zurückgeführt.

Im oxidativen Bereich liegen zwei getrennte Peakpaare für die Oxidation zum Radikalkation und dann zum Dikation vor. Bei sehr positiven Signalen - am Rande des elektrochemischen Fensters - kommt es zu einem chemisch irreversiblen Prozess, dessen Hinpeak bei langsamen Vorschubgeschwindigkeiten intensiver ist als die entsprechenden vorherigen Signale. Bei schnellen Vorschubgeschwindigkeiten nimmt seine relative Intensität jedoch ab. Bei diesem Prozess wird eine Aceneinheit zum Dikation oxidiert. Dieses wird in einer Folgereaktion zu einem Folgeprodukt umgesetzt, welches in diesem Potentialbereich wieder oxidiert werden kann. Eine solche dritte Oxidation mit Folgereaktion findet sich in der Literatur für auch methoxy-substituierte Anthracenophane.[174] Sie wird deshalb auf eine Reaktion des Acenkerns und nicht der Substituenten zurückgeführt. Gestützt wird diese These durch die cyclovoltametrischen Untersuchungen des unsubstituierten Tetracens sowie der TIPS-ethynyl-substituierten Derivate **7** und **28** in dieser Arbeit. Bei diesen drei Verbindungen schließt sich in CH_2Cl_2 ³⁹ an die Oxidation zum Dikation ebenfalls eine Folgereaktion an, aus welcher ein oxidierbares Produkt hervorgeht.

³⁹Man beachte auch hier das Lösemittel. In Schwefelsäure ist beispielsweise selbst das Dikation des Heptacens außerordentlich stabil.[36]

6.3.2 Abschätzung des HOMO-LUMO-Gaps

Ein entscheidender Faktor für den Einsatz organischer Halbleiter in der Elektronik ist der Abstand der Grenzorbitale. Eine quantitative Auswertung der Potentialwerte für Oxidation und Reduktion zeigt, dass die Formalpotentiale des Pentacenophanderivates **25** betragsmäßig geringer sind, als die des Tetracenophanderivates **52**. Das steht in Einklang mit der geringeren Stabilisierung der (Radikal)ionen beim Übergang von größeren zu kleineren Aromaten. Das aus den Formalpotentialen der ersten Oxidation sowie der ersten Reduktion abgeschätzte HOMO-LUMO-Gap ≈ 2.18 eV des Tetracenophans ist dementsprechend auch größer als das Gap des Pentacenophanderivats (≈ 1.98 eV).

6.3.3 Intramolekulare Wechselwirkungen

Für die vorliegende Arbeit war vor allem die intramolekulare Wechselwirkung von Interesse. Auf diese lassen sich mehrere Effekte in den Cyclovoltammogrammen zurückführen: In Abschnitt 1.2.1 wurde gezeigt, dass die erste Oxidation der Acenophanderivate bei einem niedrigeren Potential abläuft als der erste Oxidationsprozess der Vergleichsacenderivate. Aufgrund der starken Wechselwirkungen kommt es zudem zu einer Formalpotentialdifferenz zwischen dem ersten und dem zweiten Oxidationsprozess der Acenophane.

Beide Effekte konnten an den hier untersuchten Verbindungen festgestellt werden. Die erste Oxidation von 6,6',13,13'-Tetrakis((triisopropylsilyl)ethynyl)-*anti*-[2.2](1,1',4,4')pentacenophan findet bei einem Potential statt, das 0.080 V weniger positiv liegt als das entsprechende Formalpotential von 6,13-Bis((triisopropylsilyl)ethynyl)pentacen. Für 6,6',11,11'-Tetrakis((triisopropylsilyl)ethynyl)-*anti*-[2.2](1,1',4,4')tetracenophan beträgt die Potentialverschiebung hingegen 0.120 V. Die Differenz zwischen dem Formalpotential der ersten und der zweiten Oxidation nimmt beim Übergang von Pentacenophan ($\Delta E^0 = 0.230$ V) hin zum Tetracenophan ($\Delta E^0 = 0.283$ V) ebenfalls zu.

Der Einfluss der durch das [2.2]Paracyclophan-Motiv bedingten elektroni-

schen Wechselwirkung nimmt also wie auch in der Literatur (Abschnitt 1.2.1) mit Verkürzung der π -Systeme zu.

Die Wechselwirkung zeigt sich auch bei den Reduktionen, bei denen die E^0 aber näher beieinander liegen. Da allerdings deren Potentialwerte für **25** nicht exakt bestimmt werden konnten, wird hier auf einen entsprechenden Vergleich verzichtet.

6.3.4 Abschlussbetrachtungen

Bei beiden Acenophanderivaten konnte in den cyclovoltammetrischen Experimenten eine elektronische Wechselwirkung zwischen den Aceneinheiten nachgewiesen werden. Diese ist im Falle des Tetracenophans **52** stärker als im Falle des Pentacenophans **25**.

Die ersten beiden Reduktions- und Oxidationsstufen sind dabei auch in der Zeitskala der elektrochemischen Experimente stabil. Als Modellsysteme für die Kommunikation zweier Acene im Hinblick auf die organische Elektronik sind diese Verbindungen somit sehr interessant.

Aufgrund der engen Kommunikation zwischen den Aceneinheiten könnten die Verbindungen auch den Effekt der Singlet Fission aufweisen. Hierbei ist allerdings zu bedenken, dass photochemische und elektrochemische Untersuchungen nur sehr eingeschränkt vergleichbar sind. Nicht nur, dass die Prozesse auf völlig verschiedenen Zeitskalen ablaufen, auch die physikalischen und chemischen Vorgänge selbst unterscheiden sich. Ein direkter Rückschluss ist also nicht möglich. Dennoch beweisen die elektrochemischen Ergebnisse, dass die beiden Aceneinheiten in **25** und **52** jeweils miteinander interagieren, womit eine Grundvoraussetzung für SF erfüllt ist.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, das Verhalten zweier TIPS-ethinyl-substituierte Acenophanderivate (6,6',11,11'-Tetrakis((triisopropylsilyl)ethinyl)-*anti*-[2.2]-(1,1',4,4')tetracenophan **52** und 6,6',13,13'-Tetrakis((triisopropylsilyl)ethinyl)-*anti*-[2.2]-(1,1',4,4')pentacenophan **25**) elektrochemisch als Modellsysteme für eine fortschrittliche organischen Photovoltaik zu vergleichen. Für potentielle Anwendungen waren dabei die Potentiallagen sowie die Stabilität und Folgereaktionen der einzelnen Oxidations- und Reduktionsstufen von Interesse. In einem Acenophan stehen außerdem zwei Aceneinheiten in einem elektronischen Kontakt. Die Stärke dieser Wechselwirkungen war ebenfalls von hohem Interesse. Bei einer entsprechenden intramolekularen Kommunikation könnten diese Verbindungen den Effekt der Singlet Fission zeigen und so die Entwicklung der Photovoltaik weiter unterstützen.

Doch die elektrochemischen Resultate dieser Verbindungen sind komplex. Für eine fundierte Interpretation war es deshalb nötig, zunächst Acenderivate, speziell 6,13-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)pentacen **7** und 5,12-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)tetracen **28**, zu untersuchen. Diese Verbindungen finden bereits Anwendung in der organischen Elektronik und auch in der OPV. Dementsprechend waren bereits elektrochemische Untersuchungen zur Bestimmung von Potentialwerten an diesen Verbindungen durchgeführt worden. Doch weitere für die Anwendung wichtige Aspekte, wie Stabilität der einzelnen Oxidationsstufen, Folgereaktionen oder aber Geschwindigkeitskonstanten einzelner Redoxprozesse waren bisher nicht bekannt. Damit war

die Untersuchung an den Acenderivaten nicht nur für das Verständnis der Acenophane von Nöten. Auch für die Verwendung dieser Substanzen in der OPV können die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen nützlich sein.

Intensiv wurden die beiden Acenderivate 5,12-Bis((triisopropylsilyl)ethynyl)-tetracen und 6,13-Bis((triisopropylsilyl)ethynyl)pentacen untersucht. Um Lösemittleffekte erkennen zu können, wurde hierbei sowohl THF als auch CH_2Cl_2 als Solvent verwendet. Beide Verbindungen zeigen ein ähnliches Muster: Sie lassen sich in beiden Lösemitteln in zwei getrennten Prozessen zum Radikalanion und Dianion reduzieren. In THF gibt es dabei keine Anzeichen für eine Folgereaktion. In CH_2Cl_2 ist zwar der erste Reduktionsprozess für beide Moleküle chemisch reversibel, an den zweiten Reduktionsprozess schließen sich weitere Folgereaktionen und Mediatorprozesse an. In THF lassen sich beide Verbindungen chemisch reversibel zum Radikalkation oxidieren. In CH_2Cl_2 können nicht nur die Radikalkationen, sondern auch die Dikationen erzeugt werden. Allerdings gehen in CH_2Cl_2 beide Oxidationsstufen Folgereaktionen ein. Im Falle von $\mathbf{7}^{\bullet+}$ handelt es sich dabei um eine radikalinduzierten Cycloaddition zwischen $\mathbf{7}^{\bullet+}$ und dem ethynyl-Substituenten eines weiteren neutralen Moleküls **7**. Für $\mathbf{28}^{\bullet+}$ wäre die gleiche Reaktion plausibel. Beide Dikationen $\mathbf{28}^{2+}$ und $\mathbf{7}^{2+}$ wiederum gehen Reaktionen zu Produkten ein, welche ebenfalls oxidiert werden können.

Die Potentiallagen werden häufig zur Bestimmung der Grenzorbinaleenergien herangezogen. Diese unterscheiden sich in dieser Arbeit allerdings stark zwischen den beiden Lösemitteln. Somit zeigen die hier dargelegten Resultate sehr anschaulich, dass die Potentiallagen aus elektrochemischen Experimenten in Lösung nur eingeschränkte Aussagekraft für technische Anwendungen im Festkörper haben. Auch die Stabilität der Oxidations- und Reduktionsstufen zeigen eine signifikante Abhängigkeit vom Lösemittel. Die Resultate dieser Arbeit könnten möglicherweise beim Verständnis der Degenerationsprozesse helfen. Besonders die Aufklärung der Folgereaktion, die $\mathbf{7}^{\bullet+}$ eingeht, könnte in diesem von Bedeutung sein: Diese radikalinduzierte (4+2)-Cycloaddition eröffnet einen potentiellen Weg zur Synthese neuer Acendimere.

Um das Verhalten von **28** und **7** in einen breiteren Kontext setzen zu können wurden weitere Verbindungen untersucht.

Dies zeigt, dass viele Effekte, die an **7** und **28** beobachtet worden waren, übertragbar sind. So sind beispielsweise die Radikalkationen fluorsubstituierter Acene ebenfalls nicht stabil, ähnliches gilt für die Radikalkationen eines Indenofluorenderivats.

Durch einen Vergleich zwischen **28** und Tetracen **5** konnte der Einfluss der Schutzgruppe auf das elektrochemische Verhalten herausgearbeitet werden. Der Substituent verschiebt die Reduktionssignale zu weniger negativen Potentialwerten. Auch die Oxidationspotentiale werden, wenn auch in einem deutlich geringeren Maß, zu weniger positiven Potentialwerten verschoben. Die Abhängigkeit der Potentiale vom Lösemittel ist bei Tetracen deutlich geringer als beim substituierten Derivat. Der Substituent hatte allerdings im Vergleich zwischen beiden Verbindungen einen stabilisierenden Effekt auf das Radikalkation. $5^{\bullet+}$ geht in THF eine schnelle Folgereaktion ein.

Um auch auf einen möglichen Effekt der Molekülgröße eingehen zu können, wurde zudem 1,4-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)anthracen zusammen mit weiteren Anthracenderivaten untersucht. Aber die aufgrund des kleinen aromatischen Systems betragsmäßig hohen Potentialwerte ermöglichte keine so detaillierte Untersuchung wie sie an den beiden größeren Vertretern der TIPS-ethinyl-substituierten Acene durchgeführt worden war.

Insgesamt war in CH_2Cl_2 eine größere Zahl von Redoxprozesse untersuchbar als in THF. Allerdings zeigen die Acenderivate in diesem Lösemittel eine Vielzahl an Folgereaktionen. Lediglich die Radikalanionen waren in der Zeitskala der Experimente völlig stabil. Für die Untersuchung der Acenophane wurde dennoch auf dieses Lösemittel zurückgegriffen.

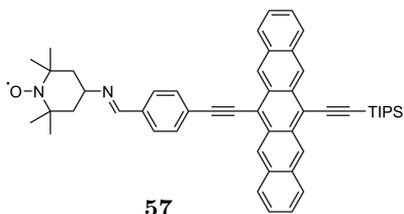
Die Acenophanderivate 6,6',11,11'-Tetrakis((triisopropylsilyl)ethinyl)-*anti*-[2.2](1,1',4,4')tetracenophan **52** und 6,6',13,13'-Tetrakis((triisopropylsilyl)ethinyl)-*anti*-[2.2](1,1',4,4')pentacenophan **25** zeigen zwei Reduktionsprozesse. Der Potentialunterschied dieser beiden Einelektronentransfers beträgt nur ca. 0.1 V. Außerdem konnten die Verbindungen auch in drei getrennten Prozessen oxidiert werden. Der erste Prozess fand dabei bei einem niedri-

geren Potentialwert statt als bei den entsprechenden Acenderivaten. Dies wurde auf die Kommunikation der beiden Aceneinheiten in den Acenophanen zurückgeführt. Bei einem deutlich höheren Potential erfolgt dann der zweite Prozess. Die große Potentialaufspaltung zwischen diesen beiden Eielektronentransferprozessen lässt sich auf die Kommunikation der beiden Aceneinheiten zurückführen. Bei sehr hohen Potentialwerten zeigen die Acenophane, wie auch schon bereits die Acene, einen chemisch irreversiblen Oxidationsprozess, aus dem ein Produkt hervorgeht, das wieder oxidiert werden kann. Diese Oxidationsstufe wurde zwar bereits in früheren Arbeiten beobachtet[157, 174], wurde aber bisher nicht kommentiert. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass es sich bei diesen Oxidationsstufen nicht um eine Eigenschaft der Acenophane handelt, sondern um die der Acene. Sie steht dabei nicht im Zusammenhang mit dem Substituenten.

Insgesamt verhalten sich die Acenophane unter elektrochemischen Gesichtspunkten wie zwei kommunizierende Acene. Der Cyclophanbaustein selbst geht keine Redoxreaktionen ein. Die Kommunikation stellt eine Voraussetzung für das Auftreten der SF dar.

Die Resultate dieser Arbeit sind jedoch nicht nur für das Verständnis der Acenophanderivate von Bedeutung. Besonders die Studien an den Acenderivaten ermöglichen das Verständnis für das teils komplexe elektrochemische Verhalten weiterer Verbindungen. Die Substitution eines Acens mit einem stabilen Radikal liefert ein potentielles Ausgangsmaterial für die *Spintronics*. Die hier durchgeführten Arbeiten an 6,13-Bis((triisopropylsilyl)ethynyl)pentacen bilden die Grundlage für eine Interpretation der Cyclovoltammogramme von TEMPO-substituierten Pentacenen, z.B. **57**. [104] In diesen Molekülen kommt es zu einer intensiven *intramolekularen* Wechselwirkung zwischen den beiden elektrochemisch aktiven Einheiten (Pentacen, TEMPO). Zum Verständnis sind sowohl Kenntnisse über die Elektrodenreaktion des Pentacens als auch die des Radikalsubstituenten nötig. Aufbauend auf den Resultaten der vorliegenden Arbeit werden diese Verbindungen von ARNOLD in ihrem Promotionsvorhaben untersucht.

Die Elektrochemilumineszenzexperimente in dieser Arbeit haben den Cha-



rakter einer Machbarkeitsuntersuchung und sollen ebenfalls den Weg bereiten für analoge Arbeiten an den radikalsubstituierten Pentacenen. Abschließend gelang es somit nicht nur, ein Verständnis für das elektrochemische Verhalten der Acenophanderivate **52** und **25** zu entwickeln. Die hier präsentierten Resultate erlauben auch die elektroanalytischen Ergebnisse an weiteren Verbindungen zu interpretieren. Außerdem konnte über die Aufklärung der Cycloaddition an **7^{•+}** ein schonender Syntheseweg aufgezeigt werden, der es ermöglicht unter milden Bedingungen Diels-Alder-Produkte von TIPS-ethinyl-substituierten Acenen zu erhalten. Das könnte den synthetischen Zugang zu neuen Verbindungen für die organische Photovoltaik ebnet.

Kapitel 8

Experimenteller Teil

8.1 Allgemeines

Soweit nicht anders angegeben, wurden alle Arbeiten unter Schutzgasatmosphäre unter Verwendung der Schlenktechnik im Dunkeln durchgeführt. Mit einer Drehschieberpumpe konnte dafür ein Vakuum von unter 10^{-3} mbar erreicht werden. Argon 5.0 wurde als Schutzgas verwendet. Seine Aufreinigung erfolgte mittels eines Säulensystems über Phosphorpentoxid, Calciumchlorid, BTS-Katalysator und KOH-Plätzchen. Für cyclovoltammetrische und chronoamperometrische Experimente wurde das Argon zur Trocknung über Blaugel geleitet.

8.2 Lösemittel und Chemikalien

8.2.1 Bezug der Lösemittel und Chemikalien

Lösemittel

Es wurde amylenfreies CH_2Cl_2 , HPLC grade, verwendet, welches entweder keinen Stabilisator enthielt (Carl Roth) oder mit Ethanol (VWR, Th. Geyer) stabilisiert war.⁴⁰ Ebenfalls in der Reinheitsstufe HPLC grade wur-

⁴⁰ CH_2Cl_2 wird häufig mit Amylen stabilisiert (meist 100 ppm, also ca. 0.2 mM). Allerdings kann ein solches Lösemittel nicht für elektrochemische Experimente verwendet werden: Die Substanz ist in dem zugänglichen Potentialbereich der gängigen Lösemittel oxidierbar.[401] Außerdem reagiert es mit organischen Radikalkationen unter

de Acetonitril von J.T. Baker verwendet, sowie THF, Methanol, *n*-Hexan und Cyclohexan von Sigma-Aldrich/Merck. 1,2-Dichlorbenzol (99 %, wasserfrei) sowie Dichlormethan- d_2 stammte ebenfalls von Sigma-Aldrich. THF- d_8 wurde von euriso-top bezogen. Aceton und Ethanol wurden aus dem Chemikalienlager der Universität Tübingen erhalten.

Feststoffe

Diphenylanthracen und Tetracen wurden mit einer Reinheit von über 98 % von TCI bezogen und ohne Aufreinigung verwendet. Alle übrigen Acene und Acenophane wurden von der Arbeitsgruppe BETTINGER freundlicherweise zur Verfügung gestellt und ebenfalls ohne weitere Aufreinigung verwendet. Auch beim Dinaphthoindacen, bereitgestellt durch die Gruppe HALEY/Oregon, wurde so verfahren.

Wasserfreies Silberperchlorat, TBAHFP und Ferrocen wurden von Alfa-Aesar mit einer Reinheit von 98 % oder höher bezogen. α - Al_2O_3 (0.3 μm , Micropolish) als Poliermittel stammte von Buehler.

Trockenmittel wurden aus dem Chemikalienlager der Universität Tübingen bezogen.

8.2.2 Aufreinigung

Dichlormethan, Acetonitril, *n*-Hexan und Tetrahydrofuran wurden durch Destillation unter Argonatmosphäre aufgereinigt. Die Aufreinigung von Dichlormethan und Acetonitril erfolgten nach einer Vorschrift von DÜMMLING.[405] Für THF und *n*-Hexan mussten eigene Methoden entwickelt werden.

CH_2Cl_2 wurde zunächst vier Stunden lang über P_2O_5 unter Rückfluss erhitzt und dann abdestilliert. Anschließend wurde es weitere vier Stunden lang über K_2CO_3 unter Rückfluss erhitzt und ebenfalls abdestilliert. Es wurde über basischem Al_2O_3 (aktiviert bei 240 °C und 3 mbar über drei Tage) unter Argon gelagert und innerhalb von vier Wochen verbraucht.

anderem in Cycloadditionreaktionen.[402] Amylen lässt sich dabei aufgrund des ähnlichen Siedepunktes[403, 404] nicht destillativ von Dichlormethan abtrennen.

8.3 Herstellung der Elektrolyten und der Silberperchlorat-Lösung

Acetonitril wurde in drei Schritten über P_2O_5 , CaH_2 und nochmals über P_2O_5 jeweils vier Stunden lang unter Rückfluss erhitzt und anschließend abdestilliert. Die Lagerung erfolgte über Molekularsieb (3 Å; aktiviert bei 170 °C, 3 mbar, 3 d).

n-Hexan wurde über Natrium/Benzophenon bis zur Blaufärbung unter Rückfluss erhitzt und anschließend abdestilliert. Es wurde innerhalb eines Tages verbraucht.

THF wurde zunächst eine Woche lang über KOH getrocknet. Anschließend wurde das Lösemittel über Natrium/Benzophenon einen Tag lang unter Rückfluss erhitzt und anschließend, nach Eintreten der Blaufärbung, abdestilliert. Für weitere ein bis zwei Tage wurde das THF über Kalium getrocknet und nochmals abdestilliert. Das aufgereinigte Lösemittel konnte in den folgenden zwei Tagen ohne Anzeichen von Degeneration verwendet werden.

1,2-Dichlorbenzol wurde vor der Durchführung der elektrochemischen Experimente über eine Säule mit basischem aktivierten Aluminiumoxid geleitet und direkt verwendet.

Auch TBAHFP wurde nach DÜMMLING[405] aufgereinigt. Es wurde an Luft in Ethanol/Wasser (3:1) mindestens viermal umkristallisiert. Die Überprüfung der Reinheit erfolgte mittels 1H -, ^{13}C -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie.⁴¹ Anschließend wurde das Leitsalz bei 3 mbar und 105 °C getrocknet. Die Lagerung erfolgte in Pulverflaschen bei Raumtemperatur ohne Schutzgasatmosphäre. Auch nach einem Jahr war keine Degeneration der Substanz feststellbar.

8.3 Herstellung der Elektrolyten und der Silberperchlorat-Lösung

Als Elektrolyten wurden ausschließlich Lösungen des Leitsalzes TBAHFP in organischen Lösemitteln verwendet. Es wurde mit Konzentrationen von 0.08 M (1,2-Dichlorbenzol), 0.1 M (CH_2Cl_2 , Acetonitril und 1,2-Dichlorben-

⁴¹Besonders die ^{19}F -NMR-Spektroskopie zeigt hierbei Verunreinigungen unabhängig vom Trocknungsgrad an.

zol⁴²) und 0.2M (CH₂Cl₂ und THF) gearbeitet. Dabei wurde Leitsalz in einen Schutzgaskolben eingewogen und nach dreimaligem Evakuieren und Fluten des Kolbens mit Argon die entsprechende Lösemittelmenge unter Verwendung einer Einwegspritze zugegeben. Die Lösung wurde anschließend mittels der freeze-pump-thaw-Technik oder durch Spülen mit Argon von letzten Sauerstoffspuren befreit. Die Elektrolytlösungen wurden innerhalb von zwei Tagen verbraucht.

Zur Herstellung der Silberperchloratlösung wurde die entsprechende Menge wasserfreies Silberperchlorat in einen Messkolben eingewogen und anschließend mit Acetonitrilelektrolyt aufgefüllt.

8.4 Cyclovoltammetrie- und Elektrochemilumineszenzexperimente

8.4.1 Aufbau und Apparatives

Für diese Experimente wurde ein ECO-Autolab PGSTAT 100 Potentiostaten mit der Steuerungssoftware GPES 4.9.007 von Metrohm (Filderstadt) verwendet.

Fotos der Glaszelle, in der die elektrochemischen Experimente stattfanden, sind in den Abbildungen 8.1 und 8.2 gezeigt. Die Konstruktion basiert auf einem Entwurf von DÜMMLING.[406] Dieser wurde allerdings erweitert, um unter sauerstofffreien Bedingungen arbeiten zu können⁴³. Wie die ursprüngliche Zelle auch, verfügt sie über mehrere Schriffe (NS 14.5) zum Einsetzen der Elektroden. Zirkulär um den Schliff für die Arbeitselektrode sind die Schriffe für die Referenz- und Gegenelektrode angeordnet. Die Zelle verfügt über einen GU-Hahn mit Olive für den Anschluss an die Argon- bzw. Vakuumleitung. Zusätzlich wurde die Zelle mit einem Schraubgewinde mit Siliconseptum ausgestattet, welches das Zuführen von Lösungen mittels Spritzen ermöglicht.

⁴²Das Leitsalz ist in diesem Lösemittel nur schwer löslich. Erst nach langem Rühren (≈ 15 min) waren keine Feststoffpartikel mehr zu erkennen. Von der Verwendung des Ultraschallbades ist auf jeden Fall abzusehen, da es hierbei zur Chlorabspaltung beim Lösemittel kommt.

⁴³Die Optimierung der Zellkonstruktion erfolgte in Zusammenarbeit mit A. SCHANK.

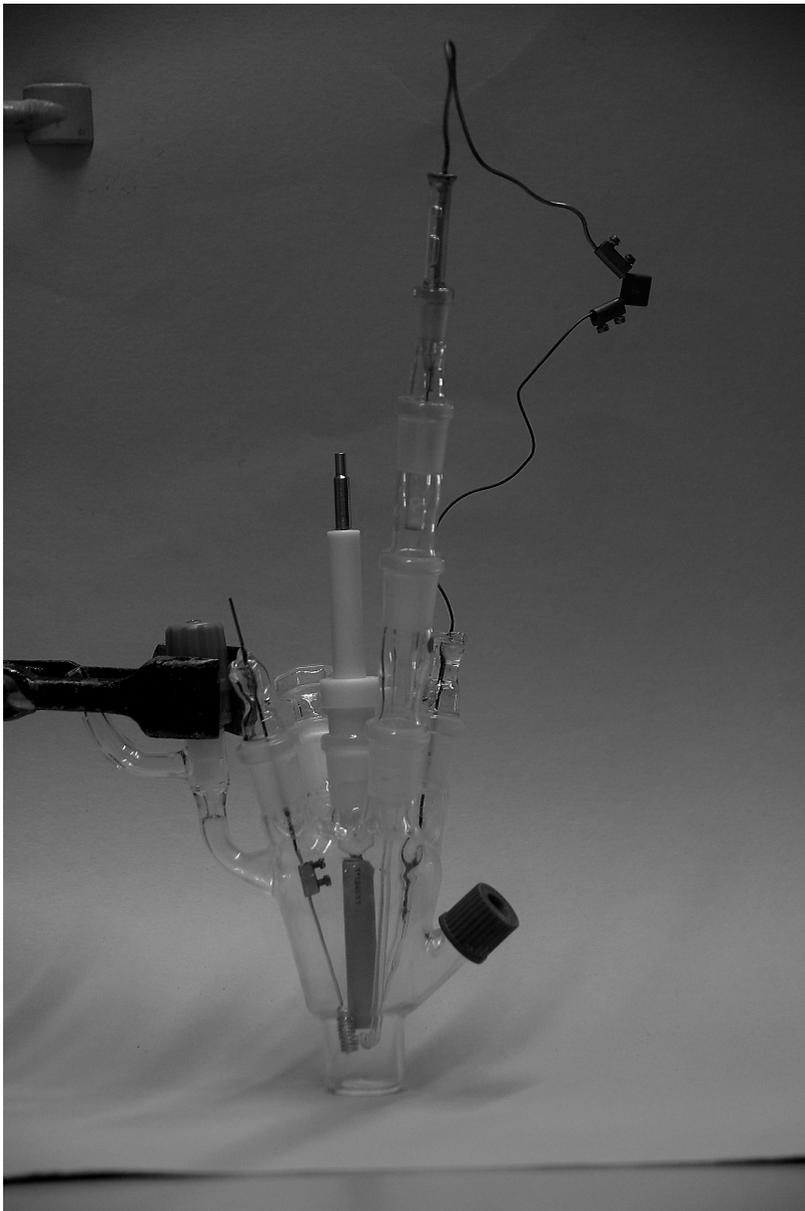


Abbildung 8.1: Messzelle für elektroanalytische Experimente.

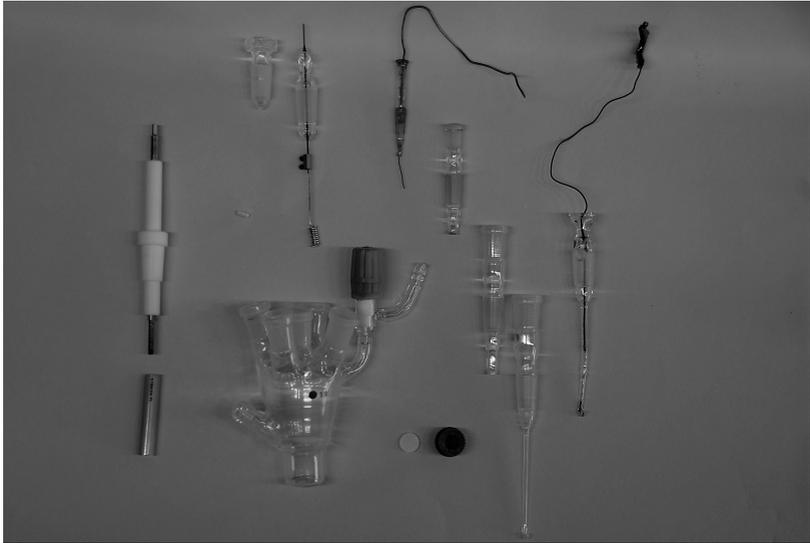


Abbildung 8.2: Detailansicht der analytischen Messzelle. Oben: Einzelteile der analytischen Messzelle. Unten: Detailansicht des Messraums.

Als Arbeitselektrode für die Cyclovoltammetrieexperimente wurde eine Scheibenelektrode aus Platin in einem PEEK-Mantel verwendet (Metrohm; Modell 6.1204.310; nomineller Durchmesser: 3 mm). Der Halter bestand aus einem teflonummanteltem Edelstahlstab mit Gewinde, welcher in eine Halterung, ebenfalls aus Teflon, gesteckt wurde, die die Positionierung in dem Glasschliff erlaubte.

Die Scheibenelektrode wurde vor jeder Messreihe mit α -Aluminiumoxid (0.3 μm ; Buehler Micropolish) mit vollentsalztem Wasser oder Methanol auf Polierpads (MF-1040; BASi-Instruments, West Lafayette, IN/USA) gereinigt. Bei Arbeiten im Potentialbereich am Rand des Lösemittelfensters, wurde vor jeder Zugabe poliert, um die Oberfläche von Produkten der Lösemittelzersetzung zu befreien.

Als Arbeitselektrode für die Elektrochemilumineszenzexperimente wurde eine Platinwendel ($d = 1 \text{ mm}$) verwendet. Diese wurde über eine Lüsterklemme an einem Wolframdraht ($d = 1 \text{ mm}$) fixiert, welcher in einen Schliffstopfen eingeschmolzen worden war.

Als Gegenelektrode diente in allen Experimenten ebenfalls eine Platinwendel ($d = 1 \text{ mm}$). Als Referenzelektrode wurde eine Haber-Luggin-Doppelreferenzelektrode verwendet.[407] Das Potential wurde gegen das Redox-System Ag/Ag^+ (0.01 M AgClO_4 in 0.1 M TBAHFP/ CH_3CN) bestimmt. Das Ende der Haber-Luggin-Kapillare wurde 2 mm unter der Arbeitselektrode positioniert, um eine möglichst exakte Potentialbestimmung zu ermöglichen, ohne die Diffusion hin zur Elektrode zu behindern.

Die Messungen wurden in einem geerdeten FARADAYSCHEN Käfig in einem Eis-Wasserbad (17 °C) durchgeführt. Alle elektrischen Kontakte der Zelle wurden regelmäßig von Oxidschichten befreit.

8.4.2 Cyclovoltammetrische Datengenerierung, Bearbeitung, Auswertung und Referenzierung

Vor jeder Messung wurde die Lösung zur Zerstörung eventueller Diffusionsschichten gerührt. Die Messungen selbst wurden in ruhenden Lösungen durchgeführt. Der *IR*-Drop wurde durch die *positive feedback*-Option der GPES-Software kompensiert. Die Schrittweite des Potentials betrug 1 mV.

Die Messungen wurden als Staircase Cyclovoltammetrie durchgeführt. α hatte den Wert 1.

Zu Beginn einer Messreihe wurden zunächst für alle zu untersuchenden Vorschubgeschwindigkeiten der Grundstrom des Elektrolyten ohne Zusatz eines Substrats aufgenommen. Dann wurden dem Elektrolyten definierten Volumina einer Stammlösung (Substrat im entsprechenden Elektrolyten) zugesetzt und die cyclovoltammetrischen Untersuchungen mit Substrat durchgeführt.

Bei den TIPS-ethinyl-substituierten Verbindungen war die Löslichkeit ausreichend, sodass die Stammlösung keiner besonderen Behandlung bedurfte und mit einer gasdichten 100 μ L-Glasspritze (HAMILTON) in die Zelle transferiert werden konnte. Bei schwerlöslichen Verbindungen wurde zur Herstellung der Stammlösung die Substanz bis zur Sättigungsgrenze⁴⁴ im Ultraschallbad im Elektrolyten gelöst. Aufgrund der Chlorabspaltung des Lösemittels unter Ultraschallbedingungen wurde bei Elektrolyten auf Basis von 1,2-Dichlorbenzol auf diese Methode verzichtet und die Lösung stattdessen ausreichend lange gerührt. Die Zugabe erfolgt dann mit einer 2 mL-Einwegspritze, um eine ausreichende Konzentration des Substrats zu erhalten.

Für jede Konzentration wurden Cyclovoltammogramme bei den entsprechenden Vorschubgeschwindigkeiten aufgenommen. Die Cyclovoltammogramme wurden dann grundstromkorrigiert und durch Ausfiltern höherer Frequenzen (GPES-Software; Smooth-Funktion FFT: Fast Fourier Transformation) geglättet. Die Ergebnisse einzelner Messreihen wurden mindestens dreimal reproduziert, wenn nicht anders angegeben. Mittelwert und Standardabweichung wurden dann aus allen Messreihen bestimmt.

Die Potentialwerte der vorliegenden Arbeit sind gegen den Referenzwert für Fc/Fc^+ [266] angegeben. Hierfür wurde Ferrocen extern in derselben Zelle in regelmäßigen Abständen vermessen (Mittelwerte vs. Ag/Ag^+ : $E_{\text{Fc}/\text{Fc}^+}^0 = 0.211\text{-}0.215\text{ V}$ in 0.1 M TBAHFP/ CH_2Cl_2 , 0.199 V in 0.2 M TBAHFP/ CH_2Cl_2 , 0.162 V in 0.2 M TBAHFP/THF, 0.246 V in 0.1 M TBAHFP/1,2-Dichlorbenzol).

⁴⁴bei Tetracen etwa 0.1 g L⁻¹

Zusätzlich wurden die Ferrocenmessungen genutzt, um die elektroaktive Elektrodenfläche über den Oxidationspeakstrom zu bestimmen (Abschnitt: 3.3.1; Gleichung 3.6) Der Diffusionskoeffizient von Ferrocen in 0.1 M TBAHFP/CH₂Cl₂ war bei Raumtemperatur bekannt.[408] Er wurde unter Nutzung der Stokes-Einstein-Gleichung[337] unter Beachtung von Temperatureffekten[409] korrigiert. Es wurde ein Wert von $D_{\text{Fc}/\text{Fc}^+}^{17^\circ\text{C}} = 2.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ erhalten. Die Elektrodenfläche wurde mit diesem Wert bestimmt ($(0.063 \pm 0.003) \text{ cm}^2$). Mit der Fläche wurden dann die Diffusionskoeffizienten der untersuchten Substanzen berechnet.

8.5 ESR-Spektroskopie

X-Band-ESR-spektroskopische Messungen wurden an einem ESP 300E Spektrometer (Bruker) bei Raumtemperatur unter Schutzgas durchgeführt.

Für die ESR-Spektroelektrochemie wurde eine Dünnschichtzelle aus Quarz mit einer Zweielektrodenanordnung verwendet (Abbildung 8.3).[410] Als Arbeitselektrode diente ein Platinnetz (Maschenweite: 0.2 bis 0.4 mm). Als Gegenelektrode wurde ein Platindraht ($d = 0.5 \text{ mm}$) verwendet.

Die Zelle wurde zunächst mit Argon gespült (ca. 15 min). Dann wurde eine Lösung des Substrats ($c \approx 1 \text{ mM}$) in 0.1 M TBAHFP/CH₂Cl₂ oder 0.2 M TBAHFP/THF im Argongegenstrom eingefüllt. Alle Schiffe wurden zusätzlich zur Fixierung und Abdichtung mit Teflonband umwickelt.

Im Spektrometer wurden die Elektroden mit der internen Spannungsquelle des Spektrometers verbunden. Es wurde die Klemmenspannung in Abständen von 5 min in 0.1 V-Schritten erhöht, bis die Signale der Radikationen detektierbar waren. Danach wurde die Klemmenspannung konstant gehalten, um die Erzeugung höher geladener Ionen zu vermeiden.

Für die Simulation der ESR-Spektren wurde die P.E.S.T. Winsim Software (<https://www.niehs.nih.gov/research/resources/software/tox-pharm/tools/index.cfm>; Versionen 0.964, v0.98 oder 1.02002) verwendet. Der g -Faktor wurde relativ zum Wert des "Strong Pitch" ($g = 2.0028$)[411] bestimmt.

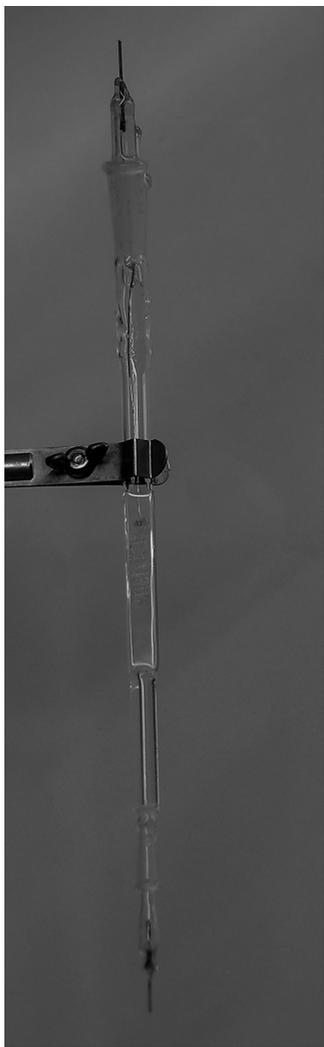


Abbildung 8.3: Elektrolyseflachzelle für ESR-Spektroelektrochemie

8.6 Durchführung der präparativen Elektrolysen

Als Potentiostat für präparative Elektrolysen wurde ein 1001 T-NC (Jaisle) verwendet.

Die Glaselektrolysezelle[412, 413] (Abbildung 8.4) bestand aus einem Fußteil mit zwei Kammern, getrennt durch eine Glasfritte Por. 4⁴⁵ und einem Kopfteil mit mehreren Schlifflöchern zum Einsetzen der Elektroden sowie einem Schutzgashahn mit Olive als Zugang zur Vakuum- bzw. Argonquelle. Beide Teile werden über einen Planschliff mit einer Dichtung aus Fluorelastomer (DuPont Performance Elastomere: Viton[®]) verbunden. Als Arbeits- und Gegenelektrode werden Netze aus Platin/Iridium 90:10 (Degussa) verwendet. Die Kontaktierung erfolgte über in Schliffstopfen eingeschmolzene Wolframdrähte ($d = 1 \text{ mm}$). Als Referenzelektrode diente eine Haber-Luggin-Doppelreferenzelektrode.[407] Das Potential wurde gegen ein Ag/Ag^+ -Redox-System (0.01 M AgClO_4 in $0.1 \text{ M TBAHFP}/\text{CH}_3\text{CN}$) bestimmt. Die Elektrolysen wurden bei 17°C im Dunkeln unter Rühren durchgeführt.

Die Bestimmung der übertragenen Ladungsmenge (Unterkapitel 3.4) erfolgte mit der Integrationsfunktion des Programms Origin 7.0.

Die Elektrolysezelle wurde regelmäßig in engem zeitlichen Abstand zu den Acenexperimenten mit Ferrocen kalibriert: In einem cyclovoltammetrischen Experiment erfolgte nach Absatz 8.4 die Bestimmung des Standardreduktionspotentials des Ferrocens gegen Ag/Ag^+ ($(0.21 \pm 0.01) \text{ V vs. Ag}/\text{Ag}^+$)⁴⁶. Präparative Elektrolysen von 200 mg Ferrocen bei $0.19 \text{ V vs. Fc}/\text{Fc}^+$ ergaben eine Elektronenstöchiometrie von (1.00 ± 0.04) .

⁴⁵Por. 3 lässt einen signifikanten Materialfluss vom Arbeitselektroden- zum Gegenelektrodenraum zu. Bei einer Fritte mit Por. 5 steigt der Widerstand der Zelle an, sodass sie sich massiv erwärmt und der Stromfluss nicht mehr aufrecht erhalten werden kann.

⁴⁶Die hohe Stromstärke bedingt durch die großen Netzelektroden und der damit hohe IR -Drop lassen eine genauere Bestimmung nicht zu.



Abbildung 8.4: Zelle für die präparative Elektrolyse.

8.7 Cyclovoltammetrische Simulationen

Die Simulationen der Cyclovoltammogramme wurden mit dem Programm DigiSim, Version 2.1 (BASi-Instruments, West Lafayette, IN/USA) durchgeführt. Die eingestellten Parameter waren: Potential step size: 0.5 mV; planar electrode geometry; diffusion type: semi-infinite; "pre-equilibrium enabled for chemical equilibria only".

8.8 NMR-Spektroskopie

8.8.1 Strukturaufklärung

Die NMR-Spektren wurden mit einem einem Bruker Avance III HD 400 oder einem Bruker Avance III HDX 600 aufgenommen. Als interner Standard diente das ^1H -Signal des verwendeten Lösemittels.[414, 415] Die Prozessierung und Auswertung der Spekten erfolgte mit TopSpin 4.0.3 (Bruker). Es wurde in deuterierten Lösemitteln gemessen.

8.8.2 PGSE-Experimente

Die Experimente wurden in Elektrolyten aus TBAHFP und dem jeweiligen deuterierten Lösemittel durchgeführt. Die Leitsalzkonzentration entsprach dabei der Konzentration der CV-Experimente. Die TIPS-ethinyl-substituierten Derivate wurden in einer Konzentration ≥ 10 mM vermessen. Tetracen wurde in einer gesättigten Lösung vermessen.

Alle PGSE-NMR-Experimente wurden an einem Avance III HDX Spektrometer (Bruker) durchgeführt (^1H -Resonanzfrequenz: 700.37 MHz), das mit einem TCI-Prodigy-Cryoprobekopf mit einer Z-Gradienten-Einheit ausgestattet war. Die Gradientenstärke wurde durch Messungen der Diffusion von HDO in D_2O (Diffusionskoeffizient HDO: $D = 1.91 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [416]) kalibriert (1% H_2O in D_2O mit Spuren an CuSO_4). Die Diffusionsmessungen nutzten eine modifizierte BPP-LED-Sequenz (bipolar gradient pulse pair-stimulated echo sequence - longitudinal eddy current delay). Bei der Erhöhung der Gradientenstärke wurden die Pulslänge des Gradienten δ (2 ms) und die Diffusionszeit Δ (50 ms) konstant gehalten. Der LED betrug 5 ms.

Der sinusförmige Gradientenpuls wurde in 32 konstanten Schritten zwischen 1 und 52 G/cm (2-98 %) verändert. Für jeden Schritt wurden 32 Spektren aufgenommen. Für jede Probe wurden fünf Messungen bei 17 °C (Bruker; Temperatureinstellungseinheit: BCU II) durchgeführt. Die Daten wurden mit dem T_1/T_2 -Modul der Software TopSpin 3.5 (Bruker) ausgewertet. Die Signalintegrale wurden gegen die Gradientenstärke aufgetragen und aus den besten Fits wurde mit der Stejskal-Tanner-Gleichung (Gleichung 8.1; Diffusionskoeffizient D in [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$]; gyromagnetisches Verhältnis γ in [Hz G^{-1}], Gradientenstärke G in [G cm^{-1}], Gradientenpulslänge δ in [ms], Diffusionszeit Δ (Interval zwischen Gradientenpulsen) in [ms], Integrale der Signale I_g und Signaleintensität bei G=0 % I_0) der Diffusionskoeffizient D erhalten. Für jede Probe wurde der Mittelwert der Diffusionskoeffizienten gebildet.

$$I_g = I_0 \cdot \exp[-4\pi^2\gamma^2\delta^2G^2(\Delta - \delta/3)]D \quad (8.1)$$

8.9 Elektrosynthese von 53

230 mg 6,13-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)pentacen (0.36 mmol) werden in 45 mL entgastem 0.1 M TBAHFP/ CH_2Cl_2 gelöst. Die Lösung wird unter Schutzgas in den Arbeitselektrodenraum der Elektrolysezelle gegeben. Der Gegenelektrodenraum wird mit reinem Elektrolyt gefüllt. Die Elektrolyse wird bei 0.49 V durchgeführt. Eine Stromzeitkurve wird aufgezeichnet. Die Lösung verändert die Farbe von blau nach dunkelbraun-opak. Sobald die Stromstärke auf einen Wert kleiner 1 % der Ausgangsstromstärke abgefallen ist, erfolgt die Reduktion bei -0.14 V. Anschließend wird der Elektrolyt des Arbeitselektrodenraums entnommen und bis zur Trockenheit bei vermindertem Druck eingeengt. Das Leitsalz wird säulenchromatographisch mittels MPLC (medium pressure liquid chromatography) entfernt. Als Laufmittel dient Hexan/ CH_2Cl_2 9:1. Es wird ein blaues Produkt erhalten (185 mg, 0.14 mmol, 80.4 %).

^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz): 9.28 (s, 1H), 9.23 (s, 1H), 9.10 (s, 1H), 8.81 (s, 1H), 8.07 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.99 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.95 (m, 2H), 7.89 (s, 1H), 7.83 (d, $J = 9.08$ Hz, 1H), 7.71 (d, 7.42 Hz, 1H), 7.54 (m, 2H), 7.34 (m, 2H), 7.21 (m, 5H), 6.89 (m, 1H), 6.78 (d, $J = 8.71$, 1H), 6.54 (s, 1H),

5.82 (s, 1H), 1.40 (m, 42H), 0.94 (m, 3H), 0.66 (d, $J = 7.4$ Hz, 9H), 0.59 (d, $J = 7.4$ Hz, 9H), 0.54 (d, $J = 6.8$ Hz, 9H), 0.51 (m, 12H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 151 MHz): 159.8, 147.2, 144.7, 144.4, 144.3, 144.2, 138.8, 132.4, 132.3, 132.3, 132.0, 131.44, 131.41, 131.03, 130.96, 129.8, 129.3, 128.8, 128.70, 128.66, 128.6, 128.5, 128.2, 127.4, 127.24, 127.15, 127.0, 125.98, 125.96, 125.91, 125.86, 125.83, 125.78, 125.7, 125.6, 125.3, 125.2, 124.6, 124.3, 116.7, 115.8, 115.1, 105.4, 104.8, 103.1, 101.8, 101.5, 101.4, 60.2, 54.5, 19.4, 19.20, 19.17, 19.1, 19.0, 18.2, 18.1, 12.3, 11.90, 11.88, 11.1.

Anhang A

Reduktion von $53^{\bullet+}$ zu 53 bei der Aufarbeitung

In Kapitel 5 wurde gezeigt, wie aus 6,13-Bis((triisopropylsilyl)ethinyl)pentacen **7** durch eine präparative Elektrolyse bei positiven Potentialwerten zunächst $53^{\bullet+}$ erhalten werden kann. Durch eine anschließende ebenfalls elektrochemisch durchgeführte Reduktion wurde schließlich **53** erhalten. Diese Reduktion ist allerdings nicht zwingend nötig, um aus $53^{\bullet+}$ das neutrale **53** zu erhalten:

Bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung einer Lösung von $53^{\bullet+}$ in 0.1 M TBAHFP/ CH_2Cl_2 über Silicagel mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan 9:1 als Laufmittel beobachtet man einen schnellen Farbumschlag von gelb zu blau. Offenbar wird das gelbe $53^{\bullet+}$ zum blauen **53** reduziert. **53** wurde spektroskopisch charakterisiert. Auch auf einer Silicagel-Dünnschichtplatte findet der Farbumschlag ebenfalls statt, sobald die Laufmittelfront einen Auftragungspunkt von $53^{\bullet+}$ erreicht hat. Es stellt sich allerdings die Frage nach dem Reduktionsmittel: Als solches kommen zunächst TBAHFP, CH_2Cl_2 , Silicagel oder n -Hexan in Betracht. Zudem können in diesem Zusammenhang auch Wasserspuren nicht ausgeschlossen werden.

Um das Reduktionsmittel zu finden, wurde eine Lösung von $53^{\bullet+}$ in 0.1 M TBAHFP/ CH_2Cl_2 auf mehrere Reagenzgläser verteilt. Im ersten Gefäß wurde lediglich der Einfluss von 0.1 M TBAHFP/ CH_2Cl_2 auf das Radikalkation beobachtet. Es kam zu einer sehr langsamen (10-15 Minuten) Blaufärbung.

In einem zweiten Reagenzglas wurde Wasser bis zur Ausbildung zweier Phasen hinzugegeben. Das führte zwar zu einem Ausfallen des Leitsalzes, doch das gelbe Radikalkation färbte sich auch nach 15 Minuten an Luft nicht blau. Die Zugabe von Silicagel - sowohl trocken als auch nass - zu in 0.1 M TBAHFP/ CH_2Cl_2 gelöstem $53^{\bullet+}$ führte nicht zu einem schnellen Farbumschlag.

Anders verhielt es sich allerdings bei der Zugabe von *n*-Hexan. Nach der Zugabe wurde die Lösung innerhalb einer Minute blau. Das Radikalkation wurde also reduziert. Das gleiche Verhalten kann auch bei Zugabe anderer organischer Lösemittel beobachtet werden. Cyclohexan, Petrolether 60/90 und noch deutlicher die aromatischen Verbindungen Benzol oder Toluol rufen den Farbumschlag von gelb nach blau hervor. Am schnellsten findet dieser bei der Zugabe von Methanol statt. Wasser/*n*-Hexan-Mischungen reduzieren deutlich langsamer. *n*-Hexan mit Silicagel kombiniert führt zu einer deutlichen Erhöhung der Reduktionsgeschwindigkeit.

n-Hexan verfügt als einfacher Kohlenwasserstoff über keine nennenswerten Redox Eigenschaften. Es wird allerdings in der verwendeten Reinheitsstufe (HPLC grade) mit einer Reinheit von 97% verkauft. Eine der Verunreinigungen ist laut Hersteller Methanol. Dieses könnte als primärer Alkohol sehr wohl als Reduktionsmittel dienen. Doch auch *n*-Hexan, welches zuvor über Natrium/Benzophenon unter Rückfluss erhitzt und anschließend abdestilliert wurde, reduziert $53^{\bullet+}$ und zwar in einer ähnlichen Geschwindigkeit wie das ungereinigte Lösemittel (HPLC grade). Methanol scheint als Reduktionsmittel somit eher unwahrscheinlich.

Nun könnte die Reduktion natürlich auch durch andere Verunreinigungen hervorgerufen werden. Deshalb wurde das aufgereinigte Hexan auch cyclovoltammetrisch untersucht. Es konnte dabei aber weder bei positiven noch bei negativen Potentialwerten Signale einer redoxaktiven Verunreinigung gefunden werden.

Insgesamt kann die Reduktion von $53^{\bullet+}$ zu 53 auf die Anwesenheit von *n*-Hexan zurückgeführt werden. Der Effekt wird durch Silicagel verstärkt. Eine mechanistische Diskussion ist aber aufgrund der vorliegenden Ergebnisse noch nicht möglich.

Anhang B

Gleichgewichtslage für die Redoxreaktion zwischen **53**, **7** und ihren Radikalkationen

In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, dass 6,13-Bis((triisopropylsilyl)ethynyl)pentacen **7** bei positiven Potentialen zum Radikalkation $\mathbf{7}^{\bullet+}$ oxidiert werden kann (Kapitel 5 und Abschnitt 4.1.1). Dieses ist in CH_2Cl_2 instabil und $\mathbf{7}^{\bullet+}$ reagiert mit einem neutralen **7** zum Radikalkation $\mathbf{53}^{\bullet+}$. Dieses könnte nun wiederum ein neutrales **7** zu $\mathbf{7}^{\bullet+}$ oxidieren und dabei selbst zu **53** reduziert werden. $\mathbf{7}^{\bullet+}$ könnte dann eine weitere Cycloadditionsreaktion eingehen. In diesem Falle würde also ein Elektronentransferkettenmechanismus vorliegen.

Um zu erörtern, ob hier ein solcher Mechanismus vorliegt, wird im Folgenden die Lage des Gleichgewichts in Reaktion B.1 diskutiert.



Die Lage des Gleichgewichts wird durch das Massenwirkungsgesetz B.2 charakterisiert.

$$K = \frac{c_{\mathbf{7}^{\bullet+}} \cdot c_{\mathbf{53}}}{c_{\mathbf{7}} \cdot c_{\mathbf{53}^{\bullet+}}} = \frac{c_{\mathbf{7}^{\bullet+}}}{c_{\mathbf{7}}} \cdot \frac{c_{\mathbf{53}}}{c_{\mathbf{53}^{\bullet+}}} \quad (\text{B.2})$$

Die elektrochemischen Daten erlauben eine Bestimmung der Gleichgewichts-

konstante K . Über die Nernst-Gleichungen 3.2 ist der Zusammenhang zwischen den Konzentrationen und den Formalpotentialen zugänglich:

$$E = E_{7/7^{\bullet+}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{7^{\bullet+}}}{c_7} \quad (\text{B.3})$$

$$E = E_{53/53^{\bullet+}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{53^{\bullet+}}}{c_{53}} \quad (\text{B.4})$$

Durch Auflösen nach den Konzentrationsverhältnissen werden aus den Nernstgleichungen B.3 und B.4 die Gleichungen B.5 und B.6 unter Beachtung der Substitution $\beta = \frac{nF}{RT}$ erhalten.

$$\frac{c_{7^{\bullet+}}}{c_7} = e^{\beta(E - E_{7/7^{\bullet+}}^0)} \quad (\text{B.5})$$

$$\frac{c_{53^{\bullet+}}}{c_{53}} = e^{\beta(E - E_{53/53^{\bullet+}}^0)} \quad (\text{B.6})$$

Durch Einsetzen in Gleichung B.2 ist dann die Bestimmung der Gleichgewichtslage aus den Potentialen möglich.

$$K = e^{\beta(E - E_{7/7^{\bullet+}}^0)} \cdot e^{-\beta(E - E_{53/53^{\bullet+}}^0)} \quad (\text{B.7})$$

$$= e^{\beta(E_{53/53^{\bullet+}}^0 - E_{7/7^{\bullet+}}^0)} \quad (\text{B.8})$$

$$= e^{\beta \Delta E^0} \quad (\text{B.9})$$

Der Faktor β wird aus der Temperatur $T = 290 \text{ K}$, der allgemeinen Gaskonstante $R = 8.31447 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 8.31447 \text{ C V mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, der Anzahl der übertragenen Elektronen $n = 1$ und der Faradaykonstante $F = 96485.34 \text{ C mol}^{-1}$ bestimmt.

$$\beta = \frac{nF}{RT} = \frac{1 \cdot 96485.34 \text{ C mol}^{-1}}{8.31447 \text{ C V mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 290 \text{ K}} = 40.0155 \text{ V}^{-1} \quad (\text{B.10})$$

Haben beide Produkte das gleiche Formalpotential, so gilt $\Delta E^0 = 0$ und aus Gleichung B.9 folgt $K = 1$. Für die Formalpotentialdifferenz $\Delta E^0 = E_{53/53^{\bullet+}}^0 - E_{7/7^{\bullet+}}^0 = 0.293 \text{ V} - 0.367 \text{ V} = -0.074 \text{ V}$ folgt eine Gleichgewichtskonstante von $K = 0.052$. Das Gleichgewicht liegt damit auf der lin-

ken Seite. Ein ETC-Mechanismus ist also aus thermodynamischen Gründen ungünstig.

Anhang C

Spektrenanhang: NMR-Spektren des Diels-Alder-Produkts

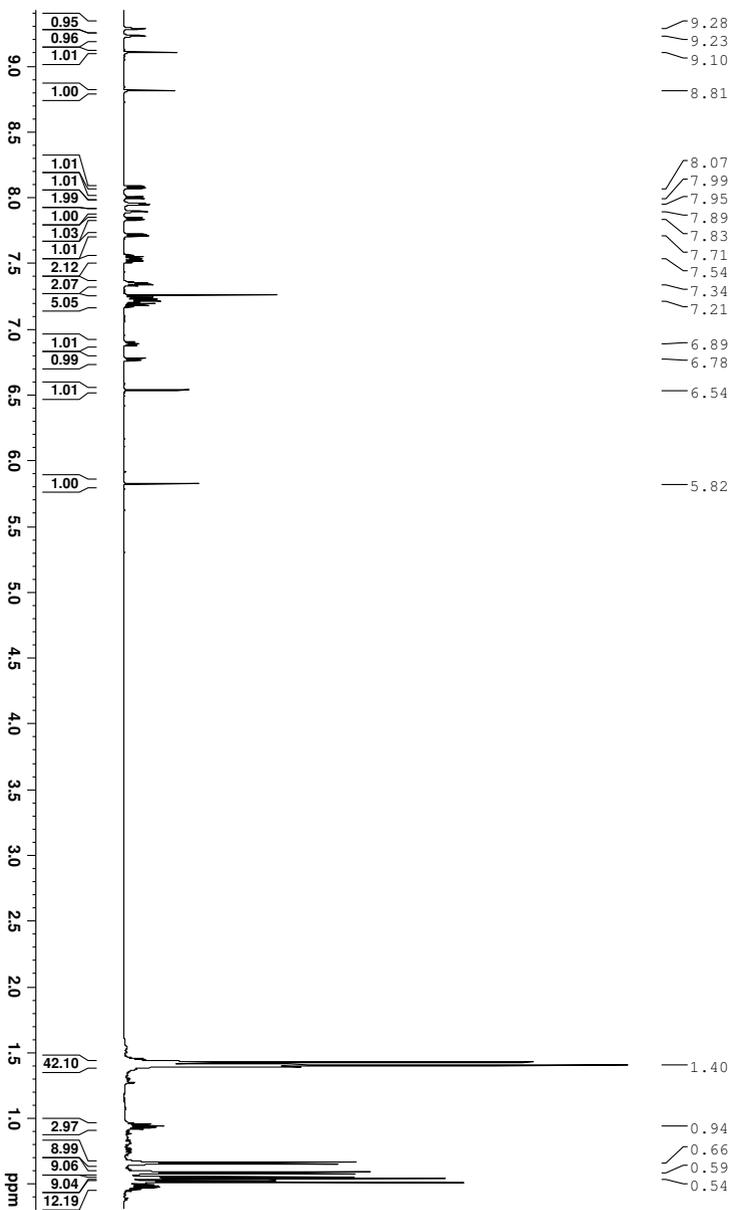


Abbildung C.1: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **53** in CDCl_3 : gesamter Bereich der chemischen Verschiebung von 9,43 ppm bis 0,30 ppm (Vergrößerung von Abbildung 5.2).

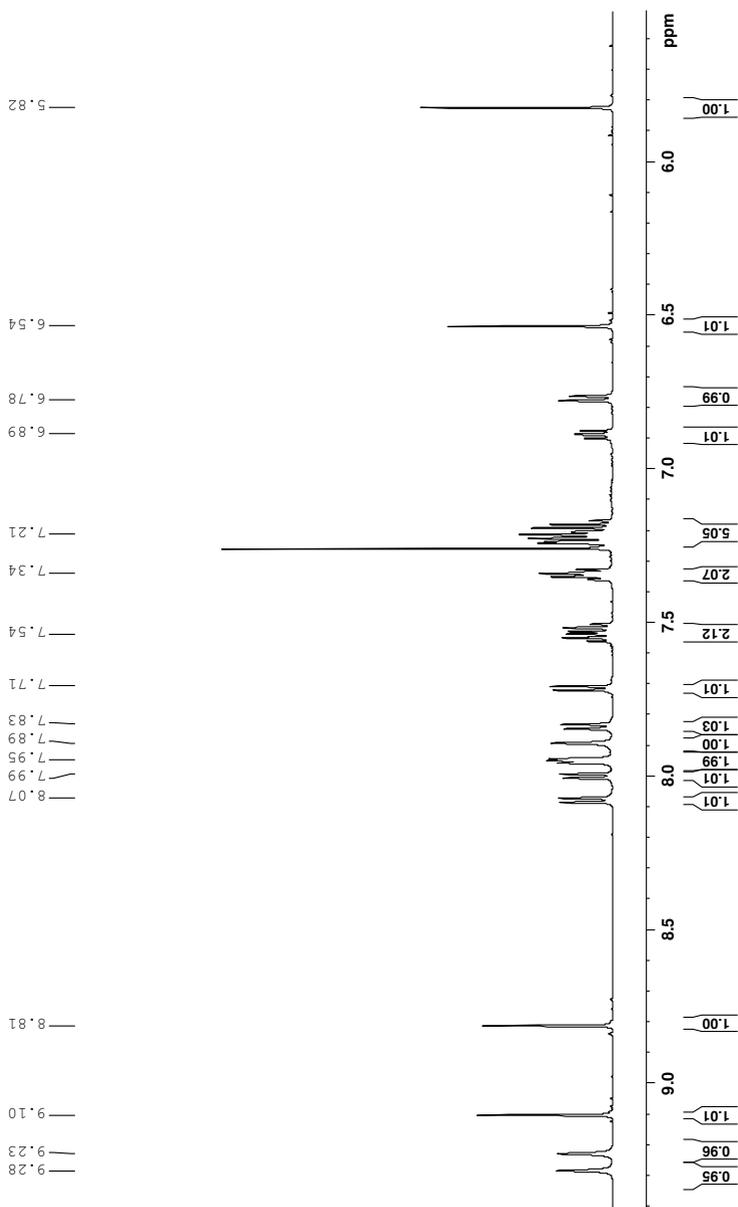
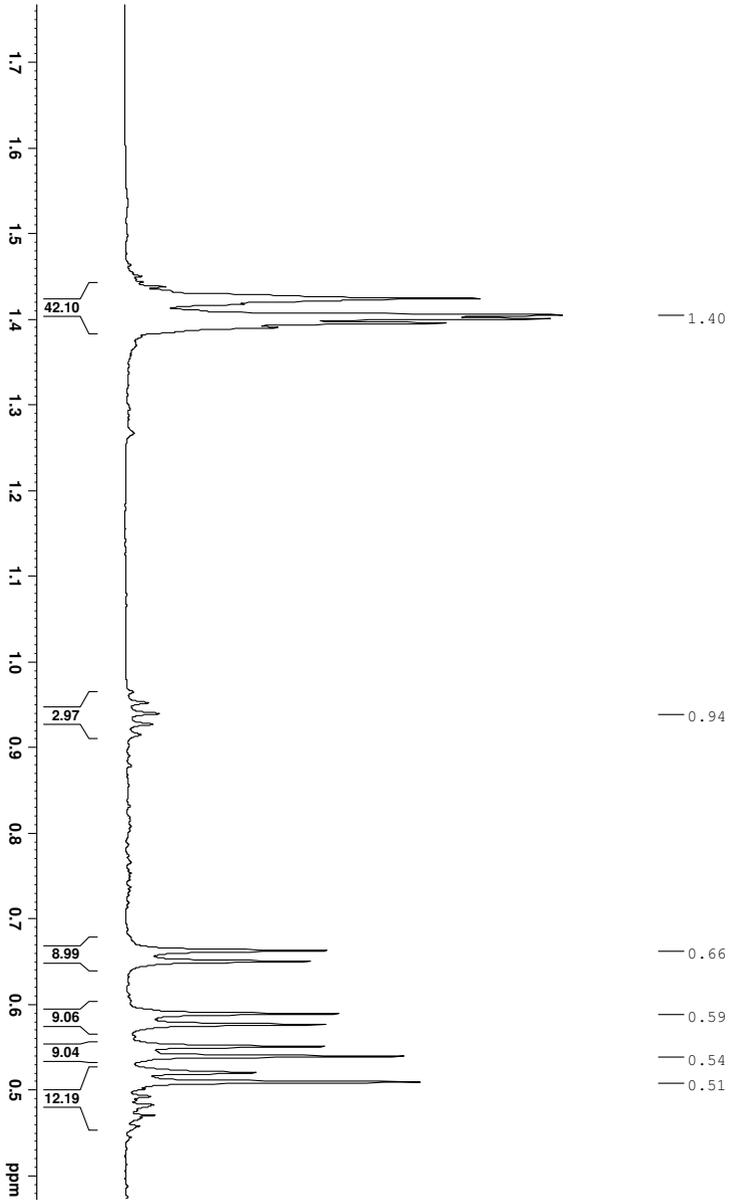


Abbildung C.2: ¹H-NMR-Spektrum von **53** in CDCl₃: Ausschnitt, Bereich von 9.41 ppm bis 5.51 ppm.

Abbildung C.3: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **53** in CDCl_3 : Ausschnitt, Bereich von 1.77 ppm bis 0.37 ppm.



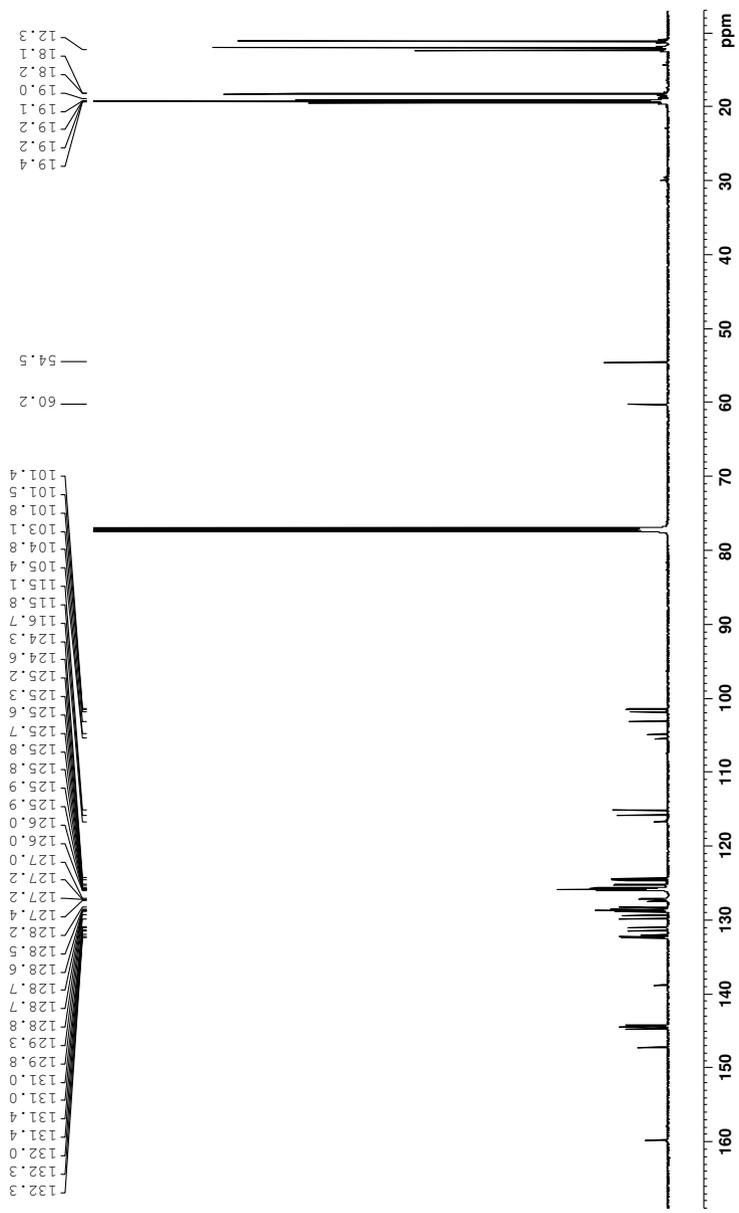
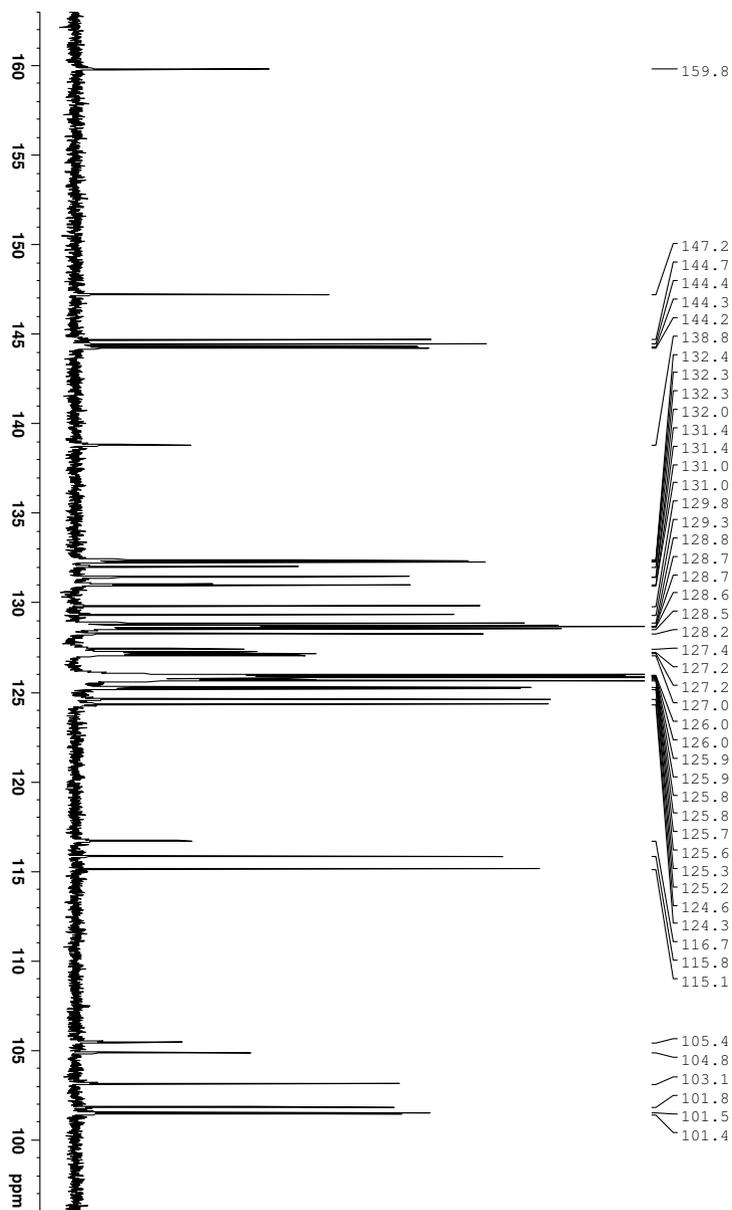


Abbildung C.4: ^{13}C -NMR-Spektrum von **53** in CDCl_3 ; gesamter Bereich der chemischen Verschiebung 169.0 ppm bis 7.0 ppm.

Abbildung C.5: ^{13}C -NMR-Spektrum von **53** in CDCl_3 : Ausschnitt, Bereich von 163.0 ppm bis 96.0 ppm.



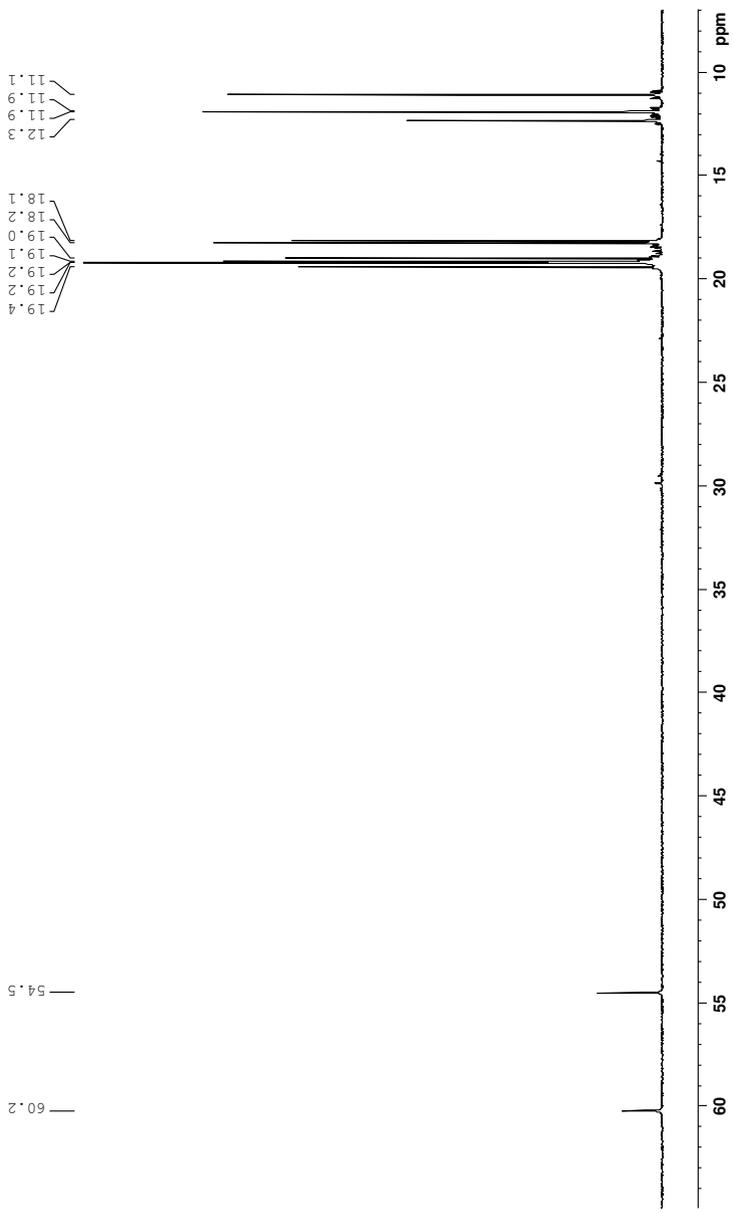


Abbildung C.6: ^{13}C -NMR-Spektrum von **53** in CDCl_3 : Ausschnitt, Bereich von 65.0 ppm bis 7.0 ppm.

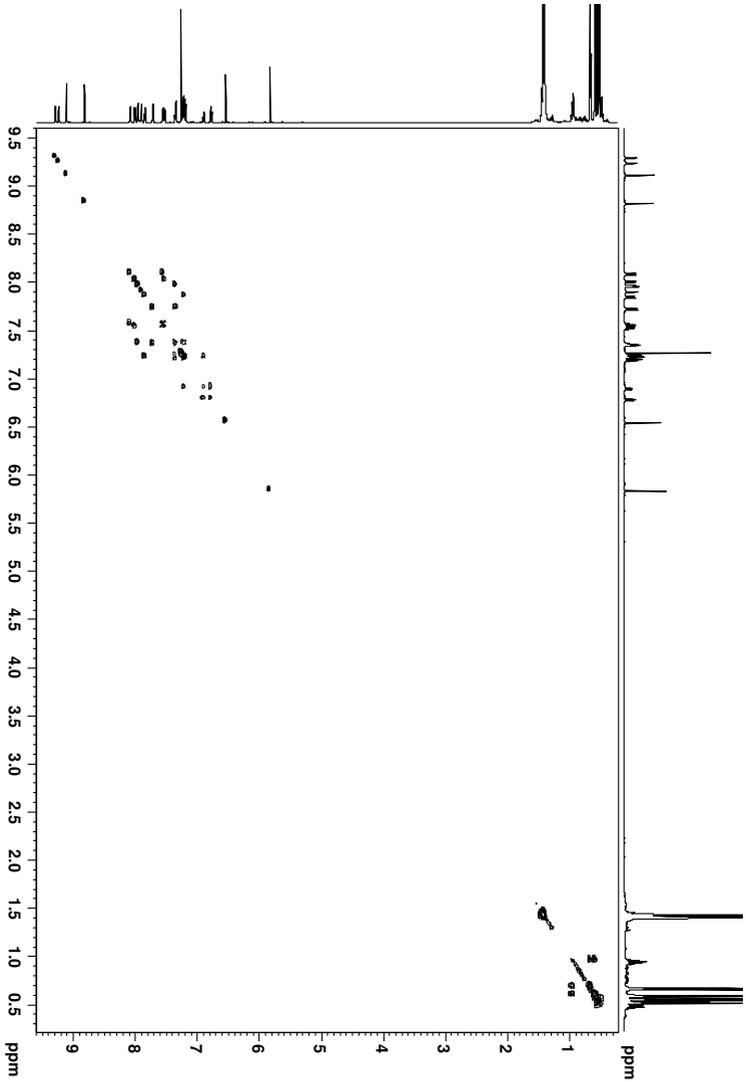


Abbildung C.7: HH-COSY-NMR-Spektrum von **53** in CDCl_3

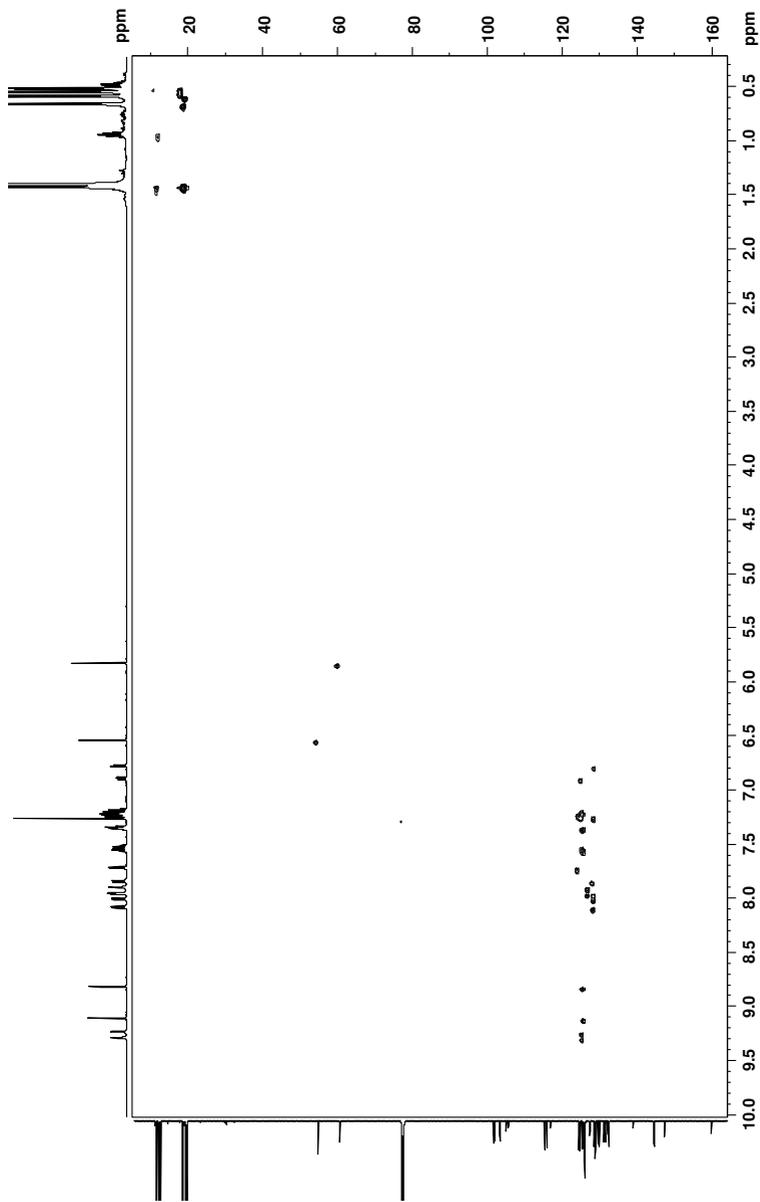


Abbildung C.8: HSQC-NMR-Spektrum von **53** in CDCl_3

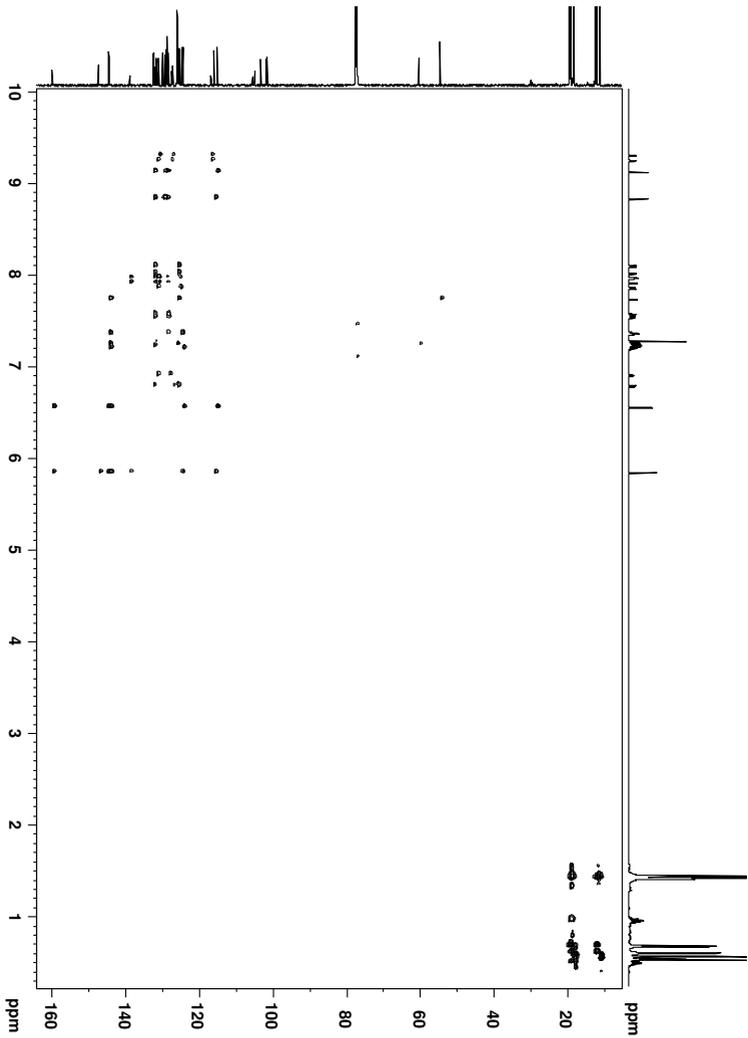


Abbildung C.9: HMBC-NMR-Spektrum von **53** in CDCl₃

Literatur

- [1] E. Clar, *Polycyclic Hydrocarbons, Bd. 1*, Academic Press, London, **1964**, S. 4.
- [2] E. Clar, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1939**, *72*, 2137–2139.
- [3] J. Anthony, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 452–483; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 460–492.
- [4] G. P. Moss, P. A. S. Smith, D. Tavernier, *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67*, 1307–1375.
- [5] G. Collin, M. Zander, *Chem. Unserer Zeit* **1983**, *17*, 181–189.
- [6] D. Kokel, Y. Li, J. Qin, D. Xue, *Nat. Chem. Biol.* **2006**, *2*, 338–345.
- [7] E. K. Lee, M. Y. Lee, C. H. Park, H. R. Lee, J. H. Oh, *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1703638.
- [8] Q. Ye, C. Chi, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 4046–4056.
- [9] C. Müller, L. Ouyang, A. Lund, K. Moth-Poulsen, M. M. Hamed, *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1807286.
- [10] M. Watanabe, K.-Y. Chen, Y. J. Chang, T. J. Chow, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1606–1615.
- [11] F. Würthner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1037–1039; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1069–1071.
- [12] H. Sirringhaus, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 1319–1335.
- [13] J. Yang, D. Yan, T. S. Jones, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 5570–5603.
- [14] Q. Miao, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 5541–5549.

Literatur

- [15] D. J. Gundlach, J. A. Nichols, L. Zhou, T. N. Jackson, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 2925–2927.
- [16] J. E. Anthony, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5028–5048.
- [17] C. A. Landis, S. R. Parkin, J. E. Anthony, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2005**, *44*, 3921–3922.
- [18] Z. L. Zhang, X. Y. Jiang, W. Q. Zhu, X. Y. Zheng, Y. Z. Wu, S. H. Xu, *Synth. Met.* **2003**, *137*, 1141–1142.
- [19] S. Yoo, B. Domercq, B. Kippelen, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 5427–5429.
- [20] L. Zhang, Y. Cao, N. S. Colella, Y. Liang, J.-L. Brédas, K. N. Houk, A. L. Briseno, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 500–509.
- [21] G. Senadeera, P. Jayaweera, V. Perera, K. Tennakone, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2002**, *73*, 103–108.
- [22] J. Roncali, P. Leriche, P. Blanchard, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 3821–3838.
- [23] M. Bendikov, H. M. Duong, K. Starkey, K. N. Houk, E. A. Carter, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7416–7417.
- [24] M. Bendikov, F. Wudl, D. F. Perepichka, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4891–4946.
- [25] D. J. Gundlach, J. E. Royer, S. K. Park, S. Subramanian, O. D. Jurchescu, B. H. Hamadani, A. J. Moad, R. J. Kline, L. C. Teague, O. Kirillov, C. A. Richter, J. G. Kushmerick, L. J. Richter, S. R. Parkin, T. N. Jackson, J. E. Anthony, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 216–221.
- [26] Y.-Y. Lin, D. J. Gundlach, S. F. Nelson, T. N. Jackson, *IEEE Electron Device Lett.* **1997**, *18*, 606–608.
- [27] C. Goldmann, S. Haas, C. Krellner, K. P. Pernstich, D. J. Gundlach, B. Batlogg, *J. Appl. Phys.* **2004**, *96*, 2080–2086.

- [28] Y. S. Park, D. J. Dibble, J. Kim, R. C. Lopez, E. Vargas, A. A. Gorodetsky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 3352–3355; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 3413–3416.
- [29] K. Takimiya, M. Nakano, H. Sugino, I. Osaka, *Synth. Met.* **2016**, *217*, 68–78.
- [30] H. Dong, X. Fu, J. Liu, Z. Wang, W. Hu, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 6158–6183.
- [31] C. Tönshoff, H. F. Bettinger, „Beyond Pentacenes: Synthesis and Properties of Higher Acenes“ in *Top. Curr. Chem.* *349*, (Hrsg.: J. S. Siegel, Y.-T. Wu), Springer Berlin Heidelberg, **2014**, S. 1–30.
- [32] H. F. Bettinger, C. Tönshoff, *Chem. Rec.* **2015**, *15*, 364–369.
- [33] S. S. Zade, M. Bendikov, *J. Phys. Org. Chem.* **2012**, *25*, 452–461.
- [34] M. Watanabe, Y. J. Chang, S.-W. Liu, T.-H. Chao, K. Goto, M. M. Islam, C.-H. Yuan, Y.-T. Tao, T. Shinmyozu, T. J. Chow, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 574–578.
- [35] M. Watanabe, T. Miyazaki, T. Matsushima, J. Matsuda, C.-T. Chein, M. Shibahara, C. Adachi, S.-S. Sun, T. J. Chow, T. Ishihara, *RSC Adv.* **2018**, *8*, 13259–13265.
- [36] R. Einholz, T. Fang, R. Berger, P. Grüniger, A. Früh, T. Chassé, R. F. Fink, H. F. Bettinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 4435–4442.
- [37] E. Philippi, *Monatsh. Chem.* **1929**, *53*; *54*, 638–642.
- [38] S. Lee, B. Koo, J. Shin, E. Lee, H. Park, H. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 162109.
- [39] I. Kaur, W. Jia, R. P. Kopeski, S. Selvarasah, M. R. Dokmeci, C. Pramanik, N. E. McGruer, G. P. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16274–16286.
- [40] M. L. Tang, Z. Bao, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 446–455.

- [41] K. Ono, H. Totani, T. Hiei, A. Yoshino, K. Saito, K. Eguchi, M. Tomura, J.-i. Nishida, Y. Yamashita, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 9699–9704.
- [42] T. Okamoto, M. Senatore, M.-M. Ling, A. Mallik, M. Tang, Z. Bao, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3381–3384.
- [43] W. Jiang, Y. Li, Z. Wang, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 6113–6127.
- [44] M. Stepień, E. Gońka, M. Żyła, N. Sprutta, *Chem. Rev.* **2016**, *117*, 3479–3716.
- [45] Y. Sakamoto, T. Suzuki, M. Kobayashi, Y. Gao, Y. Fukai, Y. Inoue, F. Sato, S. Tokito, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8138–8140.
- [46] Y. Sakamoto, T. Suzuki, M. Kobayashi, Y. Gao, Y. Inoue, S. Tokito, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2006**, *444*, 225–232.
- [47] Y. Inoue, Y. Sakamoto, T. Suzuki, M. Kobayashi, Y. Gao, S. Tokito, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2005**, *44*, 3663–3668.
- [48] M.-Y. Kuo, H.-Y. Chen, I. Chao, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4750–4758.
- [49] U. H. F. Bunz, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1676–1686.
- [50] J. Li, Q. Zhang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 28049–28062.
- [51] P. G. Campbell, A. J. V. Marwitz, S.-Y. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6074–6092; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6178–6197.
- [52] Z. Liu, T. Marder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 242–244; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 248–250.
- [53] X.-Y. Wang, J.-Y. Wang, J. Pei, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 3528–3539.
- [54] D. Bonifazi, F. Fasano, M. M. Lorenzo-Garcia, D. Marinelli, H. Oubaha, J. Tasseroul, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 15222–15236.
- [55] H. Helten, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 12972–12982.
- [56] A. N. Brown, B. Li, S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8932–8935.
- [57] M. J. Bosdet, W. E. Piers, *Can. J. Chem.* **2009**, *87*, 8–29.

- [58] J. E. Anthony, J. S. Brooks, D. L. Eaton, S. R. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9482–9483.
- [59] Z. Jia, K. Nakajima, K.-i. Kanno, Z. Song, T. Takahashi, *Chemistry-Select* **2018**, *3*, 4298–4302.
- [60] P. von Ragué Schleyer, M. Manoharan, H. Jiao, F. Stahl, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3643–3646.
- [61] A. M. Boldi, J. Anthony, V. Gramlich, C. B. Knobler, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 779–796.
- [62] J. Anthony, A. M. Boldi, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, P. Seiler, C. B. Knobler, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 797–817.
- [63] J. Anthony, A. M. Boldi, Y. Rubin, M. Hobi, V. Gramlich, C. B. Knobler, P. Seiler, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 13–45.
- [64] M. M. Payne, S. R. Parkin, J. E. Anthony, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8028–8029.
- [65] J. E. Anthony, D. L. Eaton, S. R. Parkin, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 15–18.
- [66] M. M. Payne, J. H. Delcamp, S. R. Parkin, J. E. Anthony, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1609–1612.
- [67] C. R. Swartz, S. R. Parkin, J. E. Bullock, J. E. Anthony, A. C. Mayer, G. G. Malliaras, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3163–3166.
- [68] R. Breslow, S. T. Schneebeli, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 10171–10178.
- [69] R. Breslow, J. Frank W Foss, *J. Phys.: Condens. Matter* **2008**, *20*, 374104.
- [70] W. Chen, H. Li, J. R. Widawsky, C. Appayee, L. Venkataraman, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 918–920.
- [71] A. Mahendran, P. Gopinath, R. Breslow, *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 4833–4835.
- [72] C. K. Frederickson, L. N. Zakharov, M. M. Haley, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 16827–16838.

- [73] D. T. Chase, B. D. Rose, S. P. McClintock, L. N. Zakharov, M. M. Haley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1127–1130; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1159–1162.
- [74] D. T. Chase, A. G. Fix, B. D. Rose, C. D. Weber, S. Nobusue, C. E. Stockwell, L. N. Zakharov, M. C. Lonergan, M. M. Haley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11103–11106; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11299–11302.
- [75] B. Purushothaman, S. R. Parkin, J. E. Anthony, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2060–2063.
- [76] M. M. Payne, S. A. Odom, S. R. Parkin, J. E. Anthony, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3325–3328.
- [77] S. A. Odom, S. R. Parkin, J. E. Anthony, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4245–4248.
- [78] H. L. Stern, A. J. Musser, S. Gelinias, P. Parkinson, L. M. Herz, M. J. Bruzek, J. Anthony, R. H. Friend, B. J. Walker, *Proc. Natl Acad. Sci. USA* **2015**, *112*, 7656–7661.
- [79] S. N. Sanders, E. Kumarasamy, A. B. Pun, K. Appavoo, M. L. Steigerwald, L. M. Campos, M. Y. Sfeir, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 7289–7297.
- [80] H. L. Stern, A. Cheminal, S. R. Yost, K. Broch, S. L. Bayliss, K. Chen, M. Tabachnyk, K. Thorley, N. Greenham, J. M. Hodgkiss, J. Anthony, M. Head-Gordon, A. J. Musser, A. Rao, R. H. Friend, *Nat. Chem.* **2017**, *9*, 1205–1212.
- [81] J. D. Cook, T. J. Carey, D. H. Arias, J. C. Johnson, N. H. Damrauer, *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121*, 9229–9242.
- [82] C. B. Dover, J. K. Gallaher, L. Frazer, P. C. Tapping, A. J. Petty, M. J. Crossley, J. E. Anthony, T. W. Kee, T. W. Schmidt, *Nat. Chem.* **2018**, *10*, 305–310.
- [83] A. Thampi, H. L. Stern, A. Cheminal, M. J. Y. Tayebjee, A. J. Petty, J. E. Anthony, A. Rao, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *140*, 4613–4622.

- [84] N. A. Pace, D. H. Arias, D. B. Granger, S. Christensen, J. E. Anthony, J. C. Johnson, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 3004–3013.
- [85] M. Chen, L. Yan, Y. Zhao, I. Murtaza, H. Meng, W. Huang, *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 7416–7444.
- [86] J.-H. Park, D. S. Chung, J.-W. Park, T. Ahn, H. Kong, Y. K. Jung, J. Lee, M. H. Yi, C. E. Park, S.-K. Kwon, H.-K. Shim, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2573–2576.
- [87] J.-H. Park, D. H. Lee, H. Kong, M.-J. Park, I. H. Jung, C. E. Park, H.-K. Shim, *Org. Electron.* **2010**, *11*, 820–830.
- [88] L. Wang, P. Li, B. Xu, H. Zhang, W. Tian, *Org. Electron.* **2014**, *15*, 2476–2485.
- [89] H. Meng, F. Sun, M. B. Goldfinger, G. D. Jaycox, Z. Li, W. J. Marshall, G. S. Blackman, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2406–2407.
- [90] K. Ito, T. Suzuki, Y. Sakamoto, D. Kubota, Y. Inoue, F. Sato, S. Tokito, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1159–1162; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1191–1194.
- [91] S. Ando, J.-i. Nishida, E. Fujiwara, H. Tada, Y. Inoue, S. Tokito, Y. Yamashita, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1261–1264.
- [92] O. L. Griffith, J. E. Anthony, A. G. Jones, D. L. Lichtenberger, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 580–586.
- [93] O. L. Griffith, A. G. Jones, J. E. Anthony, D. L. Lichtenberger, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 13838–13845.
- [94] O. L. Griffith, J. E. Anthony, A. G. Jones, Y. Shu, D. L. Lichtenberger, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14185–14194.
- [95] J. Jiang, B. R. Kaafarani, D. C. Neckers, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2155–2158.
- [96] P. Coppo, S. G. Yeates, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 3001–3005.
- [97] J.-E. Park, S. Song, I.-S. Shin, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2016**, 5891–5899.

Literatur

- [98] S. Enengl, C. Enengl, S. Pluczyk, E. D. Glowacki, M. Lapkowski, E. Ehrenfreund, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 10265–10278.
- [99] A. R. Waterloo, A.-C. Sale, D. Lehnherr, F. Hampel, R. R. Tykwinski, *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, *10*, 1692–1705.
- [100] A. Ito, M. Uebe, K. Takahashi, H. Ishikawa, D. Sakamaki, H. Sato, T. Matsumoto, K. Tanaka, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 2165–2170.
- [101] T. Kubota, K. Kano, B. Uno, T. Konse, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, *60*, 3865–3877.
- [102] J. L. Marshall, K. Uchida, C. K. Frederickson, C. Schütt, A. M. Zeidell, K. P. Goetz, T. W. Finn, K. Jarolimek, L. N. Zakharov, C. Risko, R. Herges, O. D. Jurchescu, M. M. Haley, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 5547–5558.
- [103] J. L. Marshall, N. J. O’Neal, L. N. Zakharov, M. M. Haley, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 3674–3680.
- [104] E. T. Chernick, R. Casillas, J. Zirzmeier, D. M. Gardner, M. Gruber, H. Kropp, K. Meyer, M. R. Wasielewski, D. M. Guldi, R. R. Tykwinski, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 857–863.
- [105] J. Zirzmeier, D. Lehnherr, P. B. Coto, E. T. Chernick, R. Casillas, B. S. Basel, M. Thoss, R. R. Tykwinski, D. M. Guldi, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2015**, *112*, 5325–5330.
- [106] C. Hetzer, D. M. Guldi, R. R. Tykwinski, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 8245–8257.
- [107] B. S. Basel, J. Zirzmeier, C. Hetzer, B. T. Phelan, M. D. Krzyaniak, S. R. Reddy, P. B. Coto, N. E. Horwitz, R. M. Young, F. J. White, F. Hampel, T. Clark, M. Thoss, R. R. Tykwinski, M. R. Wasielewski, D. M. Guldi, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 15171.
- [108] K. Kuroda, K. Yazaki, Y. Tanaka, M. Akita, H. Sakai, T. Hasobe, N. V. Tkachenko, M. Yoshizawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 1115–1119; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 1127–1131.
- [109] A. Marrocchi, I. Tomasi, L. Vaccaro, *Isr. J. Chem.* **2012**, *52*, 41–52.

- [110] G. C. Bazan, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 8615–8635.
- [111] S. P. Jagtap, D. M. Collard, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12208–12209.
- [112] E. Elacqua, L. R. MacGillivray, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, *2010*, 6883–6894.
- [113] D. J. Cram, H. Steinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 5691–5704.
- [114] F. Vögtle, *Tetrahedron Lett.* **1969**, *10*, 3193–3196.
- [115] F. Vögtle, P. Neumann, *Tetrahedron Lett.* **1969**, *10*, 5329–5334.
- [116] F. Vögtle, P. Neumann, *Tetrahedron* **1970**, *26*, 5847–5873.
- [117] *Cyclophanes, Bd. 1*, (Hrsg.: P. M. Keehn, S. M. Rosenfeld), Academic Press, New York, London, **1983**.
- [118] W. M. Schubert, W. A. Sweeney, H. K. Latourette, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 5462–5466.
- [119] B. H. Smith, *Bridged Aromatic Compounds*, Academic Press, New York, **1964**.
- [120] W. H. Powell, *Pure Appl. Chem.* **1998**, *70*, 1513–1545.
- [121] H. A. Favre, D. Hellwinkel, W. H. Powell, H. A. Smith, S. S.-C. Tsay, *Pure Appl. Chem.* **2002**, *74*, 809–834.
- [122] N. Lozac'h, A. L. Goodson, W. H. Powell, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 887–899; *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 951–964.
- [123] N. Lozac'h, A. L. Goodson, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 33–46; *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 1–15.
- [124] F. Vögtle, G. Hohner, *Top. Curr. Chem.* **1978**, *1*–29.
- [125] F. Vögtle, *Cyclophan-Chemie*, Vieweg+Teubner Verlag, **1990**, S. 90–93.
- [126] D. J. Cram, J. M. Cram, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 204–213.
- [127] F. Gerson, W. B. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 1883–1891.
- [128] S. Misumi, T. Otsubo, *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 251–256.

Literatur

- [129] B. Gollas, B. Speiser, J. Sieglen, J. Strähle, *Organometallics* **1996**, *15*, 260–271.
- [130] B. Gollas, B. Speiser, I. Zagors, C. Maichle-Mössmer, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *602*, 75–90.
- [131] B. Gollas, I. Hesse, R. Lotz, H. Pasch, B. Speiser, I. Zagors, *Liebigs Ann./Recueil* **1997**, *1997*, 2255–2264.
- [132] B. Speiser, S. Dümmling in *GDCH-Monographien, Band 14*, (Hrsg.: G. Sandstede, R. Staab), **1999**, S. 33–39.
- [133] V. Boekelheide, *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 1–6.
- [134] R. T. Swann, A. W. Hanson, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3324–3334.
- [135] E. D. Laganis, R. H. Voegeli, R. T. Swann, R. G. Finke, H. Hopf, V. Boekelheide, *Organometallics* **1982**, *1*, 1415–1420.
- [136] E. D. Laganis, R. G. Finke, V. Boekelheide, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1981**, *78*, 2657–2658.
- [137] E. Laganis, R. Finke, V. Boekelheide, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 4405–4408.
- [138] W. Hu, B. Gompf, J. Pflaum, D. Schweitzer, M. Dressel, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 4720–4722.
- [139] G. P. Bartholomew, I. Ledoux, S. Mukamel, G. C. Bazan, J. Zyss, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13480–13485.
- [140] Y. Morisaki, Y. Chujo, *Macromolecules* **2004**, *37*, 4099–4103.
- [141] M. Takizawa, A. Kimoto, J. Abe, *Dyes Pigm.* **2011**, *89*, 254–259.
- [142] G. P. Bartholomew, G. C. Bazan, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 30–39.
- [143] T. J. Penfold, F. B. Dias, A. P. Monkman, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 3926–3935.
- [144] R. Czerwieniec, K. Kowalski, H. Yersin, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 9826–9830.
- [145] R. Czerwieniec, H. Yersin, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 4322–4327.

- [146] E. Spuling, N. Sharma, I. Samuel, E. Zysman-Colman, S. Bräse, *Chem. Commun.* **2018**, 9278–9281.
- [147] R. Grykien, B. Luszczynska, I. Glowacki, L. Puntus, I. Pekareva, K. Lyssenko, F. Kajzar, I. Rau, C. A. Lazar, *Opt. Mater.* **2016**, *57*, 114–119.
- [148] J. P. Chen, K. Ueno, K. Suzuki, US 20040110027 A1, **2004**.
- [149] H.-H. Johannes, W. Kowalsky, S. Schaumburg, M. Debeaux, M. Boettger, H. Hopf, B. Wiegmann, A. Cichosch, WO 2011107491 A1, **2011**.
- [150] Y. J. Chang, M. Watanabe, P.-T. Chou, T. J. Chow, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 726–728.
- [151] M. P. Eng, S. Shoaee, A. Molina-Ontoria, A. Gouloumis, N. Martín, J. R. Durrant, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 3721–3729.
- [152] L. Valentini, A. Marrocchi, M. Seri, F. Mengoni, F. Meloni, A. Taticchi, J. Kenny, *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 7193–7198.
- [153] Y. Yang, G. Zhang, C. Yu, J. Yao, Z. Liu, D. Zhang, *New J. Chem.* **2015**, *39*, 6421–6427.
- [154] Y. Yang, G. Zhang, C. Yu, C. He, J. Wang, X. Chen, J. Yao, Z. Liu, D. Zhang, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 9939–9942.
- [155] Y. Morisaki, Y. Chujo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2019**, *92*, 265–274.
- [156] Y. Morisaki, Y. Chujo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2009**, *82*, 1070–1082.
- [157] R. Bula, M. Fingerle, A. Ruff, B. Speiser, C. Maichle-Mössmer, H. F. Bettinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11647–11650; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 11861–11864.
- [158] C.-S. Wang, Y.-C. Wei, K.-H. Chang, P.-T. Chou, Y.-T. Wu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 10158–10162; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 10264–10268.
- [159] B. Speiser, „Molecular Electrochemistry of Cyclophanes“ in *Modern Cyclophane Chemistry*, (Hrsg.: R. Gleiter, H. Hopf), Wiley-VCH, **2004**, Kap. 14, S. 359–379.

Literatur

- [160] T. Sato, M. Kamada, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1977**, 384–388.
- [161] T. Sato, K. Torizuka, R. Komaki, H. Atobe, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1980**, 561–568.
- [162] T. Sato, K. Torizuka, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1978**, 1199–1204.
- [163] R. Jund, P. Lemoine, M. Gross, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 305–306; *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 312–313.
- [164] A. R. Wartini, J. Valenzuela, H. A. Staab, F. A. Neugebauer, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, *1998*, 139–148.
- [165] T. Toyoda, I. Otsubo, T. Otsubo, Y. Sakata, S. Misumi, *Tetrahedron Lett.* **1972**, *13*, 1731–1734.
- [166] A. Iwama, T. Toyoda, T. Otsubo, S. Misumi, *Tetrahedron Lett.* **1973**, *14*, 1725–1728.
- [167] A. Iwama, T. Toyoda, T. Otsubo, S. Misumi, *Chem. Lett.* **1973**, *2*, 587–590.
- [168] A. Iwama, T. Toyoda, M. Yoshida, T. Otsubo, Y. Sakata, S. Misumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, *51*, 2988–2994.
- [169] H. H. Wasserman, P. M. Keehn, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2770–2772.
- [170] G. Kaupp, I. Zimmermann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 441–442; *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 482–482.
- [171] G. Kaupp, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 442–443; *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 482–484.
- [172] R. Gleiter, K. Staub, H. Irngartinger, T. Oeser, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7644–7649.
- [173] B. Becker, A. Bohnen, M. Ehrenfreund, W. Wohlfarth, Y. Sakata, W. Huber, K. Muellen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1121–1127.
- [174] A. R. Wartini, H. A. Staab, F. A. Neugebauer, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, *1998*, 1161–1170.

- [175] F. Gerson, W. B. Martin, C. Wydler, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1318–1320.
- [176] J. Bruhin, F. Gerson, W. B. Martin, C. Wydler, *Helv. Chim. Acta* **1977**, *60*, 1915–1923.
- [177] F. Nemoto, K. Ishizu, T. Toyoda, Y. Sakata, S. Misumi, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 654–656.
- [178] J. Ferguson, R. J. Robbins, G. J. Wilson, *Aust. J. Chem.* **1989**, *42*, 2201.
- [179] A. K. Wisor, P. Kus, L. Czuchajowski, *Monatsh. Chem.* **1983**, *114*, 1213–1222.
- [180] S.-i. Ishikawa, J. Nakamura, S. Iwata, M. Sumitani, S. Nagakura, Y. Sakata, S. Misumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, *52*, 1346–1350.
- [181] M. Morita, T. Kishi, M. Tanaka, J. Tanaka, J. Ferguson, Y. Sakata, S. Misumi, T. Hayashi, N. Mataga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, *51*, 3449–3457.
- [182] K. Kolata, T. Breuer, G. Witte, S. Chatterjee, *ACS Nano* **2014**, *8*, 7377–7383.
- [183] L. Wang, Y. Olivier, O. V. Prezhdo, D. Beljonne, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 3345–3353.
- [184] Z. Havlas, J. Michl, *Isr. J. Chem.* **2015**, *56*, 96–106.
- [185] J.-M. Savéant, *Pure Appl. Chem.* **1997**, *69*, 269–272.
- [186] J. W. Armit, R. Robinson, *J. Chem. Soc., Trans.* **1925**, *127*, 1604–1618.
- [187] R. Waack, *J. Chem. Educ.* **1962**, *39*, 469–472.
- [188] E. Clar, *Tetrahedron* **1959**, *5*, 98.
- [189] E. Clar, *Tetrahedron* **1959**, *6*, 355–357.
- [190] E. Clar, C. Ironside, M. Zander, *Tetrahedron* **1959**, *6*, 358–363.
- [191] E. Clar, A. McCallum, *Tetrahedron* **1960**, *10*, 171–174.

- [192] J. R. Dias, K. K. Koehler, *Polycyclic Aromat. Compd.* **1995**, *5*, 79–86.
- [193] J. W. Richardson, G. S. Parks, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 3543–3546.
- [194] A. Magnus, H. Hartmann, F. Becker, *Z. Phys. Chem.* **1951**, *197*, 75–91.
- [195] E. Clar, *Polycyclic Hydrocarbons, Bd. 1*, Academic Press, London, **1964**.
- [196] R. Einholz, H. F. Bettinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9818–9820; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 10000–10003.
- [197] M. Solà, *Front. Chem.* **2013**, *1*, 1–22.
- [198] M.-F. Cheng, W.-K. Li, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *368*, 630–638.
- [199] A. R. Reddy, M. Bendikov, *Chem. Commun.* **2006**, 1179–1181.
- [200] A. G. Leach, K. N. Houk, *Chem. Commun.* **2002**, 1243–1255.
- [201] W. Fudickar, T. Linker, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15071–15082.
- [202] A. Maliakal, K. Raghavachari, H. Katz, E. Chandross, T. Siegrist, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4980–4986.
- [203] J. Rigaudy, J. Baranne-Lafont, A. Defoin, N. K. Cuong, *Tetrahedron* **1978**, *34*, 73–82.
- [204] J. Zhang, S. Sarrafpour, T. E. Haas, P. Müller, S. W. Thomas, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 6182–6189.
- [205] H. Bouas-Laurent, A. Castellan, J.-P. Desvergne, R. Lapouyade, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 43–55.
- [206] H. Bouas-Laurent, A. Castellan, J.-P. Desvergne, R. Lapouyade, *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 248–263.
- [207] J. Reichwagen, H. Hopf, A. D. Guerzo, J.-P. Desvergne, H. Bouas-Laurent, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1899–1902.
- [208] H. Bouas-Laurent, H. Dürr, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 639–665.

- [209] O. Berg, E. L. Chronister, T. Yamashita, G. W. Scott, R. M. Sweet, J. Calabrese, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 2451–2459.
- [210] J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 779–807; *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 773–801.
- [211] K. C. Nicolaou, S. A. Snyder, T. Montagnon, G. E. Vassilikogiannakis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1668–1698; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1742–1773.
- [212] D. Biermann, W. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3163–3173.
- [213] J. B. Briggs, G. P. Miller, *C. R. Chim.* **2006**, *9*, 916–927.
- [214] G. P. Miller, J. Mack, J. Briggs, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3983–3986.
- [215] F. Morgenroth, A. J. Berresheim, M. Wagner, K. Müllen, *Chem. Commun.* **1998**, 1139–1140.
- [216] G. Larson, *Synthesis* **2018**, *50*, 2433–2462.
- [217] R. R. Tykwinski, *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 2056–2069.
- [218] Y. Kim, J. E. Whitten, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12122–12130.
- [219] K. Bhattacharyya, A. Datta, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 19257–19268.
- [220] M. B. Smith, J. Michl, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6891–6936.
- [221] M. B. Smith, J. Michl, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2013**, *64*, 361–386.
- [222] M. C. Hanna, A. J. Nozik, *J. Appl. Phys.* **2006**, *100*, 074510.
- [223] S. Singh, B. P. Stoicheff, *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2032–2033.
- [224] S. Singh, W. J. Jones, W. Siebrand, B. P. Stoicheff, W. G. Schneider, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 330–342.
- [225] C. Swenberg, W. Stacy, *Chem. Phys. Lett.* **1968**, *2*, 327–328.
- [226] R. E. Merrifield, P. Avakian, R. P. Groff, *Chem. Phys. Lett.* **1969**, *3*, 386–388.
- [227] N. Geacintov, M. Pope, F. Vogel, *Phys. Rev. Lett.* **1969**, *22*, 593–596.

- [228] W. Shockley, H. J. Queisser, *J. Appl. Phys.* **1961**, *32*, 510–519.
- [229] S. Rühle, *Sol. Energy* **2016**, *130*, 139–147.
- [230] M. W. B. Wilson, A. Rao, B. Ehrler, R. H. Friend, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1330–1338.
- [231] D. Casanova, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 7164–7207.
- [232] S. Ito, T. Nagami, M. Nakano, *J. Photochem. Photobiol. C* **2018**, *34*, 85–120.
- [233] N. Monahan, X.-Y. Zhu, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2015**, *66*, 601–618.
- [234] G. B. Piland, J. J. Burdett, R. J. Dillon, C. J. Bardeen, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 2312–2319.
- [235] T. Minami, M. Nakano, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 145–150.
- [236] M. J. Y. Tayebjee, S. N. Sanders, E. Kumarasamy, L. M. Campos, M. Y. Sfeir, D. R. McCamey, *Nat. Phys.* **2016**, *13*, 182–188.
- [237] L. R. Weiss, S. L. Bayliss, F. Kraffert, K. J. Thorley, J. E. Anthony, R. Bittl, R. H. Friend, A. Rao, N. C. Greenham, J. Behrends, *Nat. Phys.* **2016**, *13*, 176–181.
- [238] J. Lee, P. Jadhav, P. D. Reusswig, S. R. Yost, N. J. Thompson, D. N. Congreve, E. Hontz, T. V. Voorhis, M. A. Baldo, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1300–1311.
- [239] A. B. Pun, S. N. Sanders, E. Kumarasamy, M. Y. Sfeir, D. N. Congreve, L. M. Campos, *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1701416.
- [240] W.-L. Chan, T. C. Berkelbach, M. R. Provorse, N. R. Monahan, J. R. Tritsch, M. S. Hybertsen, D. R. Reichman, J. Gao, X.-Y. Zhu, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1321–1329.
- [241] J. J. Burdett, D. Gosztola, C. J. Bardeen, *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 214508.
- [242] J. C. Johnson, A. Akdag, M. Zamadar, X. Chen, A. F. Schwerin, I. Paci, M. B. Smith, Z. Havlas, J. R. Miller, M. A. Ratner, A. J. Nozik, J. Michl, *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 4680–4695.

- [243] R. D. Pensack, A. J. Tilley, C. Grieco, G. E. Purdum, E. E. Ostroumov, D. B. Granger, D. G. Oblinsky, J. C. Dean, G. S. Doucette, J. B. Asbury, Y.-L. Loo, D. S. Seferos, J. E. Anthony, G. D. Scholes, *Chem. Sci.* **2018**, 915–923.
- [244] B. J. Walker, A. J. Musser, D. Beljonne, R. H. Friend, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 1019–1024.
- [245] K. Bhattacharyya, A. Datta, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 1412–1420.
- [246] B. D. Folie, J. B. Haber, S. Refaely-Abramson, J. B. Neaton, N. S. Ginsberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 2326–2335.
- [247] N. V. Korovina, J. Joy, X. Feng, C. Feltenberger, A. I. Krylov, S. E. Bradforth, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 10179–10190.
- [248] N. V. Korovina, S. Das, Z. Nett, X. Feng, J. Joy, R. Haiges, A. I. Krylov, S. E. Bradforth, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 617–627.
- [249] A. M. Müller, Y. S. Avlasevich, K. Müllen, C. J. Bardeen, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *421*, 518–522.
- [250] A. M. Müller, Y. S. Avlasevich, W. W. Schoeller, K. Müllen, C. J. Bardeen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14240–14250.
- [251] J. D. Cook, T. J. Carey, N. H. Damrauer, *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 4473–4481.
- [252] J. K. G. Karlsson, A. Atahan, A. Harriman, S. Tojo, M. Fujitsuka, T. Majima, *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 3934–3938.
- [253] S. N. Sanders, E. Kumarasamy, A. B. Pun, M. T. Trinh, B. Choi, J. Xia, E. J. Taffet, J. Z. Low, J. R. Miller, X. Roy, X.-Y. Zhu, M. L. Steigerwald, M. Y. Sfeir, L. M. Campos, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8965–8972.
- [254] S. Lukman, A. J. Musser, K. Chen, S. Athanasopoulos, C. K. Yong, Z. Zeng, Q. Ye, C. Chi, J. M. Hodgkiss, J. Wu, R. H. Friend, N. C. Greenham, *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 5452–5461.

- [255] J. Zirzmeier, R. Casillas, S. R. Reddy, P. B. Coto, D. Lehnherr, E. T. Chernick, I. Papadopoulos, M. Thoss, R. R. Tykwinski, D. M. Guldi, *Nanoscale* **2016**, 8, 10113–10123.
- [256] E. G. Fuemmeler, S. N. Sanders, A. B. Pun, E. Kumarasamy, T. Zeng, K. Miyata, M. L. Steigerwald, X.-Y. Zhu, M. Y. Sfeir, L. M. Campos, N. Ananth, *ACS Cent. Sci.* **2016**, 2, 316–324.
- [257] B. Speiser, *Chem. Unserer Zeit* **1981**, 15, 62–67.
- [258] J. Heinze, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 831–847; *Angew. Chem.* **1984**, 96, 823–840.
- [259] O. Hammerich, B. Speiser, „Techniques for Studies of Electrochemical Reactions in Solution“ in *Organic Electrochemistry, Fifth Edition*, (Hrsg.: O. Hammerich, B. Speiser), Taylor & Francis, **2016**, Kap. 2, S. 97–168.
- [260] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, 2. Aufl., Wiley, New York, **2001**, Kap. 6, S. 226–260.
- [261] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, J. L. Dempsey, *J. Chem. Educ.* **2018**, 95, 197–206.
- [262] R. Parsons, *Pure Appl. Chem.* **1974**, 37, 499–516.
- [263] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Wiley, **2001**, Kap. 2, S. 52–53.
- [264] K. Ngamchuea, S. Eloul, K. Tschulik, R. G. Compton, *J. Solid State Electrochem.* **2014**, 18, 3251–3257.
- [265] J. C. Myland, K. B. Oldham, *J. Solid State Electrochem.* **2014**, 18, 3259–3269.
- [266] G. Gritzner, J. Kùta, *Pure Appl. Chem.* **1984**, 56, 461–466.
- [267] R. S. Nicholson, *Anal. Chem.* **1966**, 38, 1406–1406.
- [268] R. S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.* **1964**, 36, 706–723.
- [269] R. S. Nicholson, *Anal. Chem.* **1965**, 37, 1351–1355.

- [270] B. Speiser, *Chem. Unserer Zeit* **1981**, *15*, 21–26.
- [271] O. Hammerich, B. Speiser, „Techniques for Studies of Electrochemical Reactions in Solution“ in *Organic Electrochemistry, Fifth Edition*, (Hrsg.: O. Hammerich, B. Speiser), Taylor & Francis, **2016**, Kap. 2, S. 141–142.
- [272] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Wiley, **2001**, Kap. 5, S. 156–225.
- [273] F. G. Cottrell, *Z. Phys. Chem.* **1903**, *42U*, 385–343.
- [274] A. W. Bott, *Curr. Sep.* **1997**, *16*, 23–26.
- [275] C. Batchelor-McAuley, M. Yang, E. M. Hall, R. G. Compton, *J. Electroanal. Chem.* **2015**, *758*, 1–6.
- [276] C. Montella, *J. Electroanal. Chem.* **2018**, *808*, 348–361.
- [277] C. Montella, *J. Electroanal. Chem.* **2018**, *817*, 73–88.
- [278] B. Hai, Y. V. Tolmachev, K. A. Loparo, C. Zanelli, D. Scherson, *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158*, F15.
- [279] C. Montella, *J. Electroanal. Chem.* **2017**, *796*, 96–107.
- [280] C. Montella, *J. Electroanal. Chem.* **2017**, *799*, 194–205.
- [281] K.-T. Wong, T.-H. Hung, T.-C. Chao, T.-I. Ho, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 855–858.
- [282] U. Mitschke, P. Bäuerle, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **2001**, 740–753.
- [283] E. M. Gross, J. D. Anderson, A. F. Slaterbeck, S. Thayumanavan, S. Barlow, Y. Zhang, S. R. Marder, H. K. Hall, M. F. Nabor, J.-F. Wang, E. A. Mash, N. R. Armstrong, R. M. Wightman, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4972–4979.
- [284] E. M. Gross, N. R. Armstrong, R. M. Wightman, *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, E137.
- [285] *Electrochemical Dictionary*, (Hrsg.: A. J. Bard, G. Inzelt, F. Scholz), Springer Berlin Heidelberg, **2008**, S. 197.

- [286] M. M. Richter, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3003–3036.
- [287] R. J. Forster, P. Bertocello, T. E. Keyes, *Annu. Rev. Anal. Chem.* **2009**, *2*, 359–385.
- [288] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Wiley, **2001**, Kap. 18, S. 736–738.
- [289] D. M. Hercules, *Science* **1964**, *145*, 808–809.
- [290] C. M. Cardona, W. Li, A. E. Kaifer, D. Stockdale, G. C. Bazan, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2367–2371.
- [291] J. Pommerehne, H. Vestweber, W. Guss, R. F. Mahrt, H. Bässler, M. Porsch, J. Daub, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 551–554.
- [292] A. J. McNeil, P. Müller, J. E. Whitten, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12426–12427.
- [293] M.-A. Tehfe, J. Lalevée, F. Morlet-Savary, B. Graff, N. Blanchard, J.-P. Fouassier, *Macromolecules* **2012**, *45*, 1746–1752.
- [294] K. L. Skubi, T. R. Blum, T. P. Yoon, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10035–10074.
- [295] L. J. Purvis, X. Gu, S. Ghosh, Z. Zhang, C. J. Cramer, C. J. Douglas, *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 1828–1841.
- [296] E. Kırmaçlı, H. Dinçalp, G. M. Saltan, M. Kiran, C. Zafer, *Synth. Met.* **2018**, *236*, 8–18.
- [297] L. Bucher, N. Desbois, P. D. Harvey, C. P. Gros, G. D. Sharma, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 992–1004.
- [298] Y. Liang, D. Feng, Y. Wu, S.-T. Tsai, G. Li, C. Ray, L. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7792–7799.
- [299] Y. Liang, Y. Wu, D. Feng, S.-T. Tsai, H.-J. Son, G. Li, L. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 56–57.
- [300] J. L. Bredas, R. Silbey, D. S. Boudreaux, R. R. Chance, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6555–6559.
- [301] R. Holze, *Organometallics* **2014**, *33*, 5033–5042.

- [302] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877–910.
- [303] S. Trasatti, *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 955–966.
- [304] M. Namazian, C. Y. Lin, M. L. Coote, *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6*, 2721–2725.
- [305] J. Sworakowski, K. Janus, *Org. Electron.* **2017**, *4*, 46–52.
- [306] J. Sworakowski, *Synth. Met.* **2018**, *235*, 125–130.
- [307] J. Sworakowski, J. Lipiński, K. Janus, *Org. Electron.* **2016**, *3*, 300–310.
- [308] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Wiley, **2001**, Kap. 11, S. 417–470.
- [309] T. Fuchigami, M. Atobe, S. Inagi, *Fundamentals and Applications of Organic Electrochemistry: Synthesis, Materials, Devices*, Wiley, **2014**.
- [310] J. Jörissen, B. Speiser, „Preparative Electrolysis on the Laboratory Scale“ in *Organic Electrochemistry, Fifth Edition*, (Hrsg.: O. Hammerich, B. Speiser), Taylor & Francis, **2016**, Kap. 7, S. 263–343.
- [311] A. Wiebe, T. Gieshoff, S. Möhle, E. Rodrigo, M. Zirbes, S. R. Waldvogel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 5594–5619; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 5694–5721.
- [312] S. Möhle, M. Zirbes, E. Rodrigo, T. Gieshoff, A. Wiebe, S. R. Waldvogel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 6018–6041; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 6124–6149.
- [313] H. J. Schäfer, „Oxidative Coupling“ in *Organic Electrochemistry, Fifth Edition*, (Hrsg.: O. Hammerich, B. Speiser), Taylor & Francis, **2016**, Kap. 18, S. 705–773.
- [314] C. K. Prier, D. A. Rankic, D. W. C. MacMillan, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322–5363.
- [315] D. M. Schultz, T. P. Yoon, *Science* **2014**, *343*, 1239176–1239176.
- [316] M. D. Kärkäs, J. A. Porco, C. R. J. Stephenson, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 9683–9747.

Literatur

- [317] J. M. R. Narayanam, C. R. J. Stephenson, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 102–113.
- [318] T. Peglow, S. Blechert, E. Steckhan, *Chem. Commun.* **1999**, 433–434.
- [319] O. Wiest, E. Steckhan, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 6391–6394.
- [320] A. Gieseler, E. Steckhan, O. Wiest, F. Knoch, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 1405–1411.
- [321] A. Gieseler, E. Steckhan, O. Wiest, *Synlett* **1990**, *1990*, 275–277.
- [322] H. D. Roth, M. L. M. Schilling, C. J. Abelt, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 6157–6166.
- [323] H. D. Roth, M. L. M. Schilling, C. J. Abelt, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6098–6099.
- [324] C. F. Gürtler, S. Blechert, E. Steckhan, *Synlett* **1994**, *1994*, 141–142.
- [325] R. Shimizu, Y. Okada, K. Chiba, *Beilstein J. Org. Chem.* **2018**, *14*, 704–708.
- [326] J. S. J. Tan, V. Hirvonen, R. S. Paton, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 2821–2825.
- [327] N. J. Saettel, J. Oxgaard, O. Wiest, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, *2001*, 1429–1439.
- [328] N. A. Valley, O. Wiest, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 559–566.
- [329] J. Mlcoch, E. Steckhan, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 1081–1084.
- [330] A. Ozaki, Y. Yamaguchi, Y. Okada, K. Chiba, *ChemElectroChem* **2017**, *4*, 1852–1855.
- [331] P. Muller, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1077–1184.
- [332] C. F. Gürtler, E. Steckhan, S. Blechert, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 4136–4143.
- [333] E. Wenkert, P. D. R. Moeller, S. R. Piettre, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7188–7194.

- [334] G. A. Kraus, D. Bougie, R. A. Jacobson, Y. Su, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2425–2428.
- [335] R. Bosque, J. Sales, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2002**, *42*, 1154–1163.
- [336] P. Cassoux, R. Dartiguepeyron, P.-L. Fabre, D. D. Montauzon, *Electrochim. Acta* **1985**, *30*, 1485–1490.
- [337] A. Einstein, *Ann. Physik* **1906**, *324*, 289–306.
- [338] D. R. Lide, *Handbook of Organic Solvents (Handbook of Data of Organic Compounds)*, CRC Press, Boca Raton, FL, **1995**.
- [339] J. Kärger, *ChemPhysChem* **2014**, *16*, 24–51.
- [340] C. L. Bentley, J. Li, A. M. Bond, J. Zhang, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 16516–16525.
- [341] G. Grampp, W. Harrer, W. Jaenicke, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1987**, *83*, 161.
- [342] H. Fernández, M. A. Zón, *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *332*, 237–255.
- [343] O. L. Griffith, N. E. Gruhn, J. E. Anthony, B. Purushothaman, D. L. Lichtenberger, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 20518–20524.
- [344] S. Schundelmeier, B. Speiser, H. F. Bettinger, R. Einholz, *ChemPhysChem* **2017**, *18*, 2266–2278; Corrigendum: *ChemPhysChem* **2017**, *18*, 3083.
- [345] J. R. Bolton, *J. Chem. Phys.* **1967**, *46*, 408–409.
- [346] M. Uebe, K. Kawashima, K. Takahashi, A. Ito, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 278–281.
- [347] B. G. Segal, M. Kaplan, G. K. Fraenkel, *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 4191–4200.
- [348] D. H. Evans, K. Hu, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, *92*, 3983–3990.
- [349] M. Rudolph, D. P. Reddy, S. W. Feldberg, *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 589A–600A.

- [350] A. W. Bott, S. W. Feldberg, M. Rudolph, *Curr. Sep.* **1995**, *13*, 108–112.
- [351] B. Speiser, „Application of Digital Simulation“ in *Organic Electrochemistry, Fifth Edition*, (Hrsg.: O. Hammerich, B. Speiser), Taylor & Francis, **2016**, Kap. 5, S. 205–227.
- [352] T. Arnold, Wissenschaftliche Arbeit, Universität Tübingen, **2017**.
- [353] S. Guo, S. K. Mohapatra, A. Romanov, T. V. Timofeeva, K. I. Hardcastle, K. Yesudas, C. Risko, J.-L. Brédas, S. R. Marder, S. Barlow, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 14760–14772.
- [354] A. H. Murray, Diss., University of Alberta, **2013**, S. 115.
- [355] V. D. Parker, M. Tilset, O. Hammerich, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7905–7906.
- [356] J. F. Petersen, C. K. Frederickson, J. L. Marshall, G. E. Rudebusch, L. N. Zakharov, O. Hammerich, M. M. Haley, M. B. Nielsen, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 13120–13130.
- [357] A. Kotsinaris, G. Kyriacou, C. Lambrou, *J. Appl. Electrochem.* **1998**, *28*, 613–616.
- [358] S. Rondinini, A. Vertova, *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 4035–4046.
- [359] C. Costentin, M. Robert, J.-M. Savéant, „Dissociative Electron Transfers“ in *Organic Electrochemistry, Fifth Edition*, (Hrsg.: O. Hammerich, B. Speiser), Taylor & Francis, **2016**, Kap. 14, S. 511–530.
- [360] S. Wawzonek, R. C. Duty, *J. Electrochem. Soc.* **1961**, *108*, 1135.
- [361] H. P. Fritz, W. Kornrumpf, *Liebigs Ann. Chem.* **1978**, *1978*, 1416–1423.
- [362] H. G. Graf, Bachelorarbeit, Universität Tübingen, **2016**.
- [363] X. Xu, B. Shan, S. Kalytchuk, M. Xie, S. Yang, D. Liu, S. V. Kershaw, Q. Miao, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 12828–12831.
- [364] J. S. Hyde, H. W. Brown, *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 368–378.
- [365] J. E. Wertz, J. R. Bolton, *Electron Spin Resonance*, Springer Netherlands, **1986**, S. 465.

- [366] J. P. Colpa, J. R. Bolton, *Mol. Phys.* **1963**, *6*, 273–282.
- [367] N. L. Holy, *Chem. Rev.* **1974**, *74*, 243–277.
- [368] J. M. Fritsch, T. P. Layloff, R. N. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1724–1726.
- [369] J. Phelps, K. S. V. Santhanam, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1752–1753.
- [370] L. Byrd, L. Miller, D. Pletcher, *Tetrahedron Lett.* **1972**, *13*, 2419–2422.
- [371] J. Perichon, R. Buvet, *Bull. Chem. Soc. Fr.* **1968**, 1282–1292.
- [372] S. Okazaki, M. Oyarna, S. Nomura, *Electroanalysis* **1997**, *9*, 1242–1246.
- [373] M.-A. Tehfe, J. Lalevée, F. Morlet-Savary, B. Graff, N. Blanchard, J.-P. Fouassier, *ACS Macro Lett.* **2011**, *1*, 198–203.
- [374] K. Chiba, Y. Okada, „Electron Transfer-Catalyzed Reaktionen“ in *Organic Electrochemistry, Fifth Edition*, (Hrsg.: O. Hammerich, B. Speiser), Taylor & Francis, **2016**, Kap. 15, S. 552.
- [375] S. U. Pedersen, T. Lund, K. Daasbjerg, M. Pop, I. Fussing, H. Lund, K. V. Mikkelsen, A. Senning, *Acta Chem. Scand.* **1998**, *52*, 657–671.
- [376] S. Tsuneyasu, T. Ichikawa, K. Nakamura, N. Kobayashi, *ChemElectroChem* **2017**, *4*, 1731–1735.
- [377] A. J. Bard, *L'Act. Chim.* **1974**, *14*, 5–13.
- [378] K. S. V. Santhanam, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 2669–2675.
- [379] G.-W. Kang, Y.-J. Ahn, D. Y. Park, C. Lee in *Organic Light-Emitting Materials and Devices VI*, (Hrsg.: Z. H. Kafafi, H. Antoniadis), Proc. SPIE, **2003**.
- [380] J. F. Tannaci, M. Noji, J. McBee, T. D. Tilley, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 5567–5573.
- [381] F. Mahlendorf, J. Heinze, *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *352*, 119–130.

Literatur

- [382] R. E. Visco, E. A. Chandross, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 5350–5351.
- [383] E. A. Chandross, F. I. Sonntag, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3179–3180.
- [384] S. K. Panigrahi, A. K. Mishra, *J. Photochem. Photobiol. C* **2019**, *41*, 100318.
- [385] G. Mallocci, G. Cappellini, G. Mulas, A. Mattoni, *Thin Solid Films* **2013**, *543*, 32–34.
- [386] C. Andrieux, J. Dumas-Bouchiat, J. Saveant, *J. Electroanal. Chem.* **1978**, *87*, 39–53.
- [387] C. Andrieux, J. Dumas-Bouchiat, J. Saveant, *J. Electroanal. Chem.* **1978**, *87*, 55–65.
- [388] R. Einholz, *unveröffentlichte Arbeiten* **2016**.
- [389] A. Göttler, H. Schubert, *unveröffentlichte Arbeiten* **2017**.
- [390] H. F. Bettinger, *unveröffentlichte Arbeiten* **2018**.
- [391] P. Niermeier, J.-H. Lamm, J.-H. Peters, B. Neumann, H.-G. Stamm-ler, N. Mitzel, *Synthesis* **2019**, *51*, 1623–1632.
- [392] J.-H. Lamm, P. Niermeier, L. Körte, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. Mitzel, *Synthesis* **2018**, *50*, 2009–2018.
- [393] H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 764–766.
- [394] H. J. Schäfer, „Oxidative Coupling“ in *Organic Electrochemistry, Fifth Edition*, (Hrsg.: O. Hammerich, B. Speiser), Taylor & Francis, **2016**, Kap. 18, S. 743.
- [395] J. U. Engelhart, B. D. Lindner, O. Tverskoy, F. Rominger, U. H. F. Bunz, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 15089–15092.
- [396] K. Iwata, H.-o. Hamaguchi, *J. Mol. Struct.* **1997**, *413-414*, 101–106.
- [397] S. Das, N. Okamura, S. Yagi, A. Ajayaghosh, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 5635–5639.
- [398] H.-D. Becker, K. Andersson, *J. Photochem.* **1984**, *26*, 75–77.

- [399] D. Giunta, Wissenschaftliche Arbeit, Universität Tübingen, **2015**.
- [400] K. Scheffler, H. B. Stegmann, *Organische Chemie in Einzeldarstellungen, Elektronenspinresonanz, Bd. 12*, (Hrsg.: H. Bredereck, K. Hafner, E. Müller), **1970**, Kap. D, S. 227–262.
- [401] S. Dümmling, Diss., Universität Tübingen, **2000**.
- [402] K. Hirose, S. Kim, K. Chiba, *Electrochemistry* **2008**, *76*, 871–873.
- [403] C. M. Hill, L. Haynes, D. E. Simmons, M. E. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 5408–5409.
- [404] R. E. Buckles, N. A. Meinhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 1171–1175.
- [405] S. Dümmling, Einführung in die Arbeitstechniken der Elektroanalytik im AK Speiser, **1996**.
- [406] S. Dümmling, E. Eichhorn, S. Schneider, B. Speiser, M. Würde, *Curr. Sep.* **1996**, *15*, 53–56.
- [407] B. Gollas, B. K. B. Speiser, H. Stahl, *Curr. Sep.* **1994**, *13*, 42–44.
- [408] J. Janisch, A. Ruff, B. Speiser, C. Wolff, J. Zigelli, S. Benthin, V. Feldmann, H. A. Mayer, *J. Solid State Electrochem.* **2011**, *15*, 2083–2094.
- [409] T. W. Phillips, K. P. Murphy, *J. Chem. Eng. Data* **1970**, *15*, 304–307.
- [410] A. Ruff, Diss., Universität Tübingen, **2013**.
- [411] J. Jiang, R. T. Weber, Technical report, Techn. Ber., Bruker BioSpin Corporation, MA, USA, **2001**.
- [412] N. Kuhn, H. Kotowski, M. Steimann, B. Speiser, M. Würde, G. Henkel, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2000**, 353–363.
- [413] S. Buchmann, H. A. Mayer, B. Speiser, M. Seiler, H. Bertagnolli, S. Steinbrecher, E. Plies, *Electrochim. Acta* **2001**, *46*, 3207–3217.
- [414] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.

Literatur

- [415] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512–7515.
- [416] W. S. Price, *Concepts Magn. Reson.* **1998**, *10*, 197–237.

Publikationen, Tagungsbeiträge, Lebenslauf

Publikationen

- H. F. Bettinger, R. Einholz, A. Göttler, M. Junge, M.-S. Sättele, A. Schnepf, C. Schrenk, S. Schundelmeier und B. Speiser, *6,6',11,11'-Tetra((triisopropylsilyl)ethynyl)-anti-[2.2]-(1,4)tetracenophane: A Covalently Coupled Tetracene Dimer and its Structural, Electrochemical and Photophysical characterization*, Org.Chem.Front **2017**, *4*, 853-860; DOI: 10.1039/c7qo00117g.
- S. Schundelmeier, B. Speiser, H. F. Bettinger und R. Einholz, *(Electro)chemical Oxidation of 6,13-Bis[tri(isopropyl)silylethynyl]pentacene to its Radical Cation and Dication*, ChemPhysChem **2017**, *18*, 2266-2278; DOI: 10.1002/cphc.201700435; Corrigendum: ChemPhysChem **2017**, *18*, 3083; DOI: 10.1002/cphc.201701008.
- M. Fingerle, C. Maichle-Mössmer, S. Schundelmeier, B. Speiser und H. F. Bettinger, *Synthesis and Characterization of a BNB Zigzag-Edged Benzo[fg]tetracene Motif*, Org.Lett. **2017**, *19*, 4428-4431; DOI: 10.1021/acs.orglett.7601873.
- B. Shen, T. Geiger, R. Einholz, F. Reicherter, S. Schundelmeier, C. Maichle-Mössmer, B. Speiser und H. F. Bettinger, *Bridging the Gap between Pentacene and Perfluoropentacene: Synthesis and Characterization*

of 2,3,9,10-Tetrafluoropentacene in the Neutral, Cationic and Dicationic State, *J.Org.Chem.* **2018**, *83*, 3149 – 3158; DOI: 10.1021/acs.joc.7b03241.

- T. Geiger, S. Schundelmeier, T. Hummel, M. Ströbele, W. Leis, M. Seitz, C. Zeiser, L. Moretti, M. Maiuri, G. Cerullo, K. Broch, J. Vahland, K. Leo, C. Maichle-Mössmer, B. Speiser, H. F. Bettinger, *Modulating the electronic and solid state structure of organic semiconductors by site-specific substitution: the case of tetrafluoropentacenes*, *Chem.Eur.J.* **2020**, akzeptiert; DOI: 10.1002/chem.201905843.

Tagungsbeiträge

- 11th ECHEMS, 2015, Bad Zwischenahn, Deutschland, Poster, "*Electrochemical Oxidation and Reduction of Pentacene Derivatives.*"
- 14th ECME, 2017, Dresden, Deutschland, Poster, "*Interaction Between Pentacene and TEMPO — Inter/Intra Molecular Regimes by Photo- and Electrochemistry.*"

Lebenslauf

Aus Datenschutzgründen ist der Lebenslauf in der Onlineversion der Arbeit nicht enthalten.

Meine akademische Ausbildung genoss ich bei:

K. Albert; B. Casu; T. Chassé; D. Christen; K. Eichele; G. Gauglitz;
S. Grond; J. Ihringer; W. Jäger; S. Keppeler; N. Kuhn; D. Kunz; H. G.
Mack; M. E. Maier; H. A. Mayer; A. J. Meixner; H.-J. Meyer; U. Nagel; C.
Ochsenfeld; H. Peisert; M. Schwarz; E. Schweda; B. Speiser; U. Weimar; L.
Wesemann; D. Wistuba; D. Zhang; K.-P. Zeller; T. Ziegler.