

Tabelle 2. Berechnung der Valenzsummen für HIS_2O_8 .^[5]

v_{ij}	O1	O2	O3	O4	O5	O6	O7	O8	Σv_{ij}
I	1.11	1.14	0.34	0.43					3.02
S1		1.11	1.58	1.50	1.79				5.98
S2	1.12					1.78	1.87	1.32	6.09
H								0.90	
$\Sigma v_{ij(O)}$	2.23	2.25	1.92	1.93	1.79	1.78	1.87	2.22	

$$R_{ij}(I) = 202.0, R_{ij}(S) = 162.4, R_{ij}(H) = 76.1.$$

(purum p.a. > 99 %, Fluka) in 100 mmol Oleum (purum p.a., Riedl-de-Haen, ca. 20 % SO_3) in einen Spitzkolben eingebracht. In 0.5 h wird die Reaktionsmischung bis zur Freisetzung von Sauerstoff auf 210 °C erhitzt und weitere 0.5 h bei dieser Temperatur gerührt. Zur Kristallisation wird der Ansatz in 2 h ruhig stehend auf Raumtemperatur abgekühlt. Die farblosen Kristalle werden abfiltriert, dreimal mit frisch über P_4O_{10} destillierter Trifluoressigsäure gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Eingegangen am 20. November 1997,
veränderte Fassung am 17. Februar 1998 [Z11181]

Stichwörter: Iod · Nichtmetallchemie · Sauerstoff

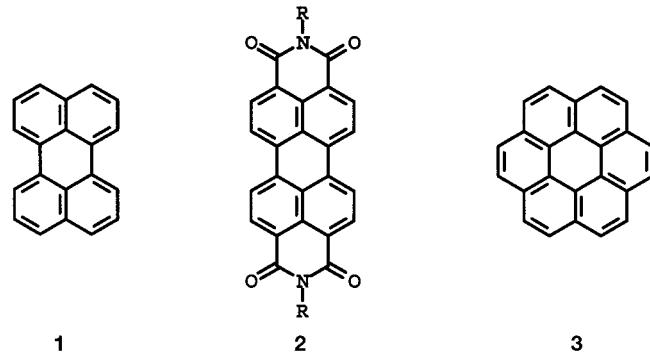
- [1] a) J. Arotsky, H. C. Mishra, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc.* **1962**, 2582–2591; b) J. Masson, C. Argument, *ibid.* **1935**, 1258; c) F. Fichter, H. Kappler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1915**, 91, 134; d) R. J. Gillespie, J. B. Senior, *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 972–977.
- [2] a) M. Jansen, R. Müller, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 255–256; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 255–256; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1055–1060; b) A. Rehr, M. Jansen, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 327–328, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 329–330; A. Rehr, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 608, 159–165; c) S. Furuseth, K. Selte, H. Hope, A. Kjekshus, B. Klewe, *Acta Chem. Scand. A* **1974**, 28, 71–76.
- [3] Physikalische und Kristallstrukturdaten von HIS_2O_8 : monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $a = 1172.0(2)$, $b = 625.7(2)$, $c = 956.0(2)$ pm, $\beta = 106.50(2)$ °, $V = 672.2(3)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 3.162$ g cm⁻³, $Z = 4$, $\mu_{\text{MoK}\alpha} = 5.39$ mm⁻¹, $F(000) = 600$, $\lambda = 0.71073$ Å, Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, Graphitmonochromator, Kristalldimensionen 0.8 × 0.1 × 0.1 mm³, $T = 293$ K, $\omega/2\theta$ -Scan, gemessene Reflexe 1152, 1083 symmetriunabhängige Reflexe, 104 verfeinerte Parameter. Numerische Absorptionskorrektur. Die Strukturlösung gelang durch die Interpretation einer Patterson-Synthese.^[6] Durch nachfolgende Differenz-Fourier-Synthesen ließen sich die Lagen der Schwefel-, Sauerstoff- und Wasserstoffzentren bestimmen. Die Lagen aller Zentren (Wasserstofflage isotrop) konnten frei anisotrop zu $R_1 = 0.037$ und $wR^2 = 0.103$ verfeinert werden. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-407853 angefordert werden.
- [4] R. J. Gillespie, E. A. Robinson, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 539–560, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 474–494.
- [5] N. E. Brese, M. O'Keeffe, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1991**, 192–197.
- [6] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, SHELXL-93, Programs for Crystal Structure Analysis, Göttingen **1986**, **1993**.

Flüssigkristalline Coronenderivate mit außergewöhnlichen Fluoreszenzeigenschaften**

Ulrike Rohr, Peter Schlichting, Arno Böhm, Markus Groß, Klaus Meerholz, Christoph Bräuchle und Klaus Müllen*

Professor Emanuel Vogel zum 70. Geburtstag gewidmet

Perylen **1** und Perylentetracarbonsäurediimide **2** gehören zu den intensiv untersuchten Chromophoren der Farbenchemie.^[1] Das dem Perylen **1** ähnelnde Coronen **3** gilt zwar als klassischer polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoff, es wurde jedoch wegen seiner eingeschränkten präparativen Zugänglichkeit bisher nur wenig chemisch modifiziert.^[2] Wir stellen hier mit den Coronentetracarbonsäurediimiden **8** einen neuen Farbstofftyp vor, der eine Kombination von **2** und **3** ist.



Die photostabilen gelben Titelverbindungen **8**

- werden in einem überraschend einfachen Verfahren aus leicht zugänglichen Derivaten von **2** erhalten und eröffnen den Zugang zu weiteren Chromophoren,
- decken bei der Absorption und der Emission interessante Wellenlängenbereiche ab, die zwischen denen von **1** und **2** liegen,
- führen beim Vorhandensein geeigneter Alkylsubstituenten R^1 und R^2 zu diskotischen Mesophasen, wobei die Eigenschaften von Farbstoffen und Flüssigkristallen kombiniert werden,^[3]
- bilden in fester Matrix Aggregat, die sich abhängig vom Temperprozeß in der Wellenlänge ihrer Photolumineszenz unterscheiden. Daher ist **8** eine vielversprechende Verbindung zur Herstellung mehrfarbiger Displays auf der Basis organischer Leuchtdioden.

[*] Prof. Dr. K. Müllen, Dipl.-Chem. U. Rohr, Dipl.-Chem. P. Schlichting
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Ackermannweg 10, D-55128 Mainz
Fax: (+49) 6131-379-350
E-mail: muellen@mpip-mainz.mpg.de

Dr. A. Böhm
BASF AG, Farbenlaboratorium
Carl-Bosch-Straße, D-67056 Ludwigshafen
Dipl.-Chem. M. Groß, Dr. K. Meerholz, Prof. Dr. C. Bräuchle
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Sophienstraße 11, D-80333 München
Fax: (+49) 89-5902-602

[**] Diese Arbeit wurde von der BASF AG und vom Bundesministerium für Bildung und Forschung unterstützt. Wir danken Herrn Dipl.-Chem. C. Kayser für das Aufnehmen der Röntgendiffraktogramme.

Zur Funktionalisierung und Alkylierung von Perylen **1** hat sich die Kupplung von 3,9(10)-Dibromperylen mit unterschiedlichen terminalen Alkinen bewährt, deren Dreifachbindungen anschließend katalytisch hydriert werden.^[4] Es lag nahe, diese Aryl-Ethynyl-Verknüpfung auf die Funktionalisierung von *N,N'*-Dialkyl-1,7-dibrom-3,4;9,10-tetracarbonsäurediimiden **6** zu übertragen. Dabei ergab sich jedoch eine völlig überraschende Reaktionssequenz, die zu den neuen Verbindungen **8** führt (Schema 1). Die im ersten Schritt für die Alkinkupplung benötigten *N,N'*-Dialkyl-1,7-dibrom-3,4;9,10-tetracarbonsäurediimide **6a** und **6b** erhält man in einer zweistufigen Synthese, bei der das käufliche Perylen-3,4;9,10-tetracarbonsäuredianhydrid **4** zunächst in 100proz. Schwefelsäure mit elementarem Brom zweifach bromiert (90–95 %) und anschließend mit Cyclohexylamin bzw. *n*-Octylamin in die Diimide überführt wird (88–95 %).^[5] Die Palladium(0)-katalysierten^[4] Umsetzungen der Dibromide **6** mit 1-Alkinen in Gegenwart von Basen wie Triethylamin lieferten die erwarteten bisalkinylsubstituierten Perylen diimide **7a–e** in hohen Ausbeuten (85–95 %). Beim Behandeln von **7** mit starken, nichtnukleophilen Basen wie 1,8-Diazabi-

cyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) entstehen in einer Cyclisierung, deren Mechanismus noch nicht geklärt ist, nahezu quantitativ die gelben Titelverbindungen **8** mit unterschiedlichen Alkylsubstituenten an den neugebildeten Benzolringen.^[6] Die Strukturen der Coronendiimide **8** konnten durch ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie, UV/Vis-Spektroskopie und FD-Massenspektrometrie belegt werden (Tabelle 1). Durch Verseifen der Imidgruppen unter Standardbedingungen

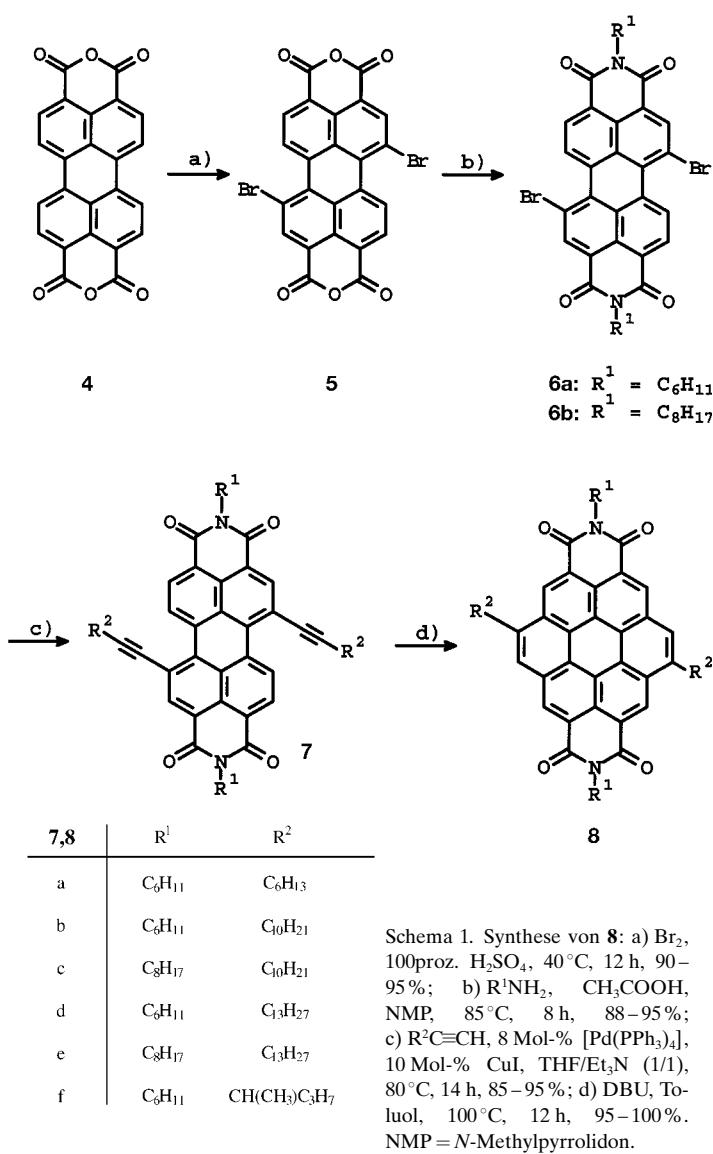
Tabelle 1. Spektroskopische Daten von **8b**.

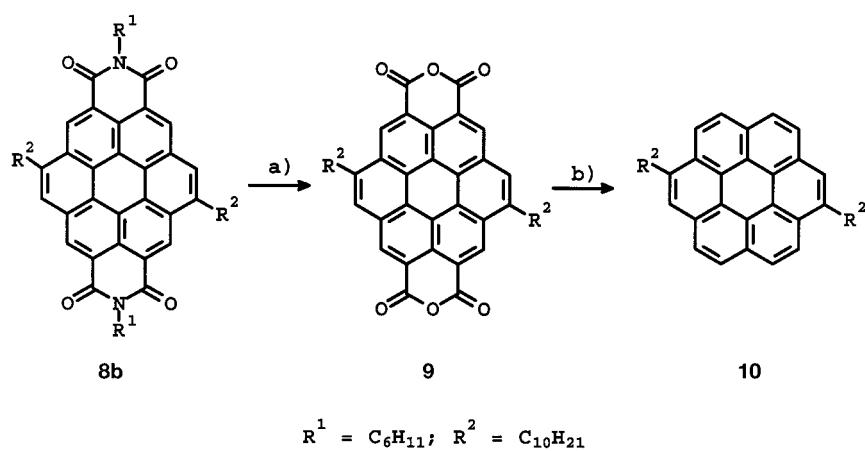
Schmp. (DSC): $T_m = 245^\circ\text{C}$ (Col_{ho}); ¹H-NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.31$ (s, 2H; ArH), 9.06 (s, 2H; ArH), 8.13 (s, 2H; ArH), 5.37–5.31 (m, 2H; NCH), 3.46–3.42 (t, 4H, $^3J = 7.8$ Hz; $\text{CH}_2\equiv$), 2.91–2.85 (m, 4H; cHex), 2.18–2.12 (m, 8H; cHex und CH_2), 2.01–1.90 (m, 6H; cHex), 1.74–1.23 (m, 34H; cHex und CH_2), 0.89–0.86 (t, 6H, $^3J = 7$ Hz; CH_3); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl_3 , Spin-Echo-Experiment): $\delta = 164.86$ (q; C=O), 164.6 (q; C=O), 140.72 (q; arom. C), 128.97 (arom. CH), 128.43 (q; arom. C), 127.79 (q; arom. C), 127.12 (arom. CH), 125.00 (arom. CH), 121.84 (q; arom. C), 121.35 (q; arom. C), 121.27 (q; arom. C), 121.08 (q; arom. C), 120.59 (q; arom. C), 119.19 (q; arom. C), 54.58 (CHN), 33.70 (CH_2), 31.78 (CH_2), 31.37 (CH_2), 31.22 (CH_2), 29.64 (CH_2), 29.53 (CH_2), 26.85 (CH_2), 25.71 (CH_2), 22.74 (CH_2), 14.10 (CH_3); UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} (\varepsilon) = 477$ (9400), 511 (19700), 428 (62100), 404 (30500), 382 (7900), 338 (73200), 334 nm (72800), Felddesorptions(FD)-MS (8 kV): $m/z = 882.5$ (100 %) [M^+]

(KOH in *tert*-Butylalkohol/Wasser) erhält man aus **8b** in hohen Ausbeuten (85–90 %) das Dianhydrid **9** (Schema 2).^[7] Durch die Umsetzung von **9** mit Diaminen ist der Aufbau von Polyimiden auf Coronenbasis analog zu den bekannten Perylenpolyimiden möglich.^[8] Weiterhin bietet die Decarboxylierung von **9** mit Cu/Cu₂O einen Zugang zu dem bisher unbekannten Dialkylcoronen **10**.

Die Absorptionsbanden von **8** sind gegenüber denen von **2** hypsochrom und gegenüber denen von **3** bathochrom verschoben. Die Coronendiimide **8** fluoreszieren intensiv grün-gelb, und das Maximum liegt bei 517 nm (in CHCl_3).^[10] Bei Vorhandensein geeigneter Substituenten R^1 und R^2 gehen die Verbindungen **8** zwischen 177 und 266 °C in die Mesophase über, wie sowohl durch Differentialkalorimetrie (DSC) als auch durch Polarisationsmikroskopie und Röntgendiffraktometrie belegt werden konnte (Übergangstemperaturen siehe Tabelle 2; die Isotropisierung konnte nicht beobachtet werden, Zersetzung trat bei ca. 450 °C ein). Ein Vergleich der Übergangstemperaturen der bisher hergestellten Derivate ermöglicht keine Korrelation der Schmelztemperaturen mit der Art der Flügelketten an den Imidgruppen und dem Coronengerüst; allerdings reichen Hexylsubstituenten am aromatischen Gerüst nicht aus, um eine Mesophase zu bilden (Tabelle 2: Derivat **8a**; $R^1 = \text{C}_6\text{H}_{11}$, $R^2 = \text{C}_6\text{H}_{13}$). Durch Röntgendiffraktometrie lässt sich oberhalb der Übergangstemperatur das Vorliegen einer columnar-diskotischen Mesophase mit hexagonaler Überstruktur (Col_{ho}) nachweisen.^[11] Beim Einsatz der Coronenderivate **8** als Photoleiter ist die Ordnung in der Mesophase für eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit bedeutsam,^[12] jedoch müssen für Anwendungszwecke die Übergangstemperaturen gesenkt werden.

Die Bildung columnarer Mesophasen mit Stapeln scheibenförmiger Chromophore führt zu der Frage, ob sich in der





Schema 2. Synthese von **10**: a) KOH, H_2O , $tBuOH$, $100^\circ C$, 4 h, 90%; b) Decarboxylierung mit Cu, Cu_2O , Chinolin, $220^\circ C$.

Tabelle 2. Schmelztemperaturen von **8**.

R^2	$R^1 = C_6H_{11}$	$R^1 = C_8H_{17}$
	8	8
C_6H_{13}	a > 300	— —
$C_{10}H_{21}$	b $245^{[a]}$	c $192^{[a]}$
$C_{13}H_{27}$	d $266^{[a]}$	e $177^{[a]}$
$CH(CH_3)C_3H_7$	f > 300	— —

[a] Diese Derivate bilden eine Mesophase bei $T > T_m$.

Lösung, in amorphen Filmen der reinen Substanz oder in Gemischen mit Wirkpolymeren Aggregate^[13] bilden und wie das Absorptions- und Emissionsverhalten durch die Art der Aggregatbildung gesteuert werden kann. UV/Vis-Spektren der Lösungen von **8b** in Chloroform sind in einem Bereich von 4×10^{-7} bis $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ konzentrationsunabhängig.^[14] Bei derselben Konzentration ($10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \sim 0.1$ Gewichts-%) von **8b** in einer Polystyrol(PS)-Matrix entspricht das Absorptionsspektrum des Films – abgesehen von der starken Bandenverbreiterung – dem von gelöstem **8b**. Erst bei Konzentrationen $> 1-2$ Gewichts-% entsteht ein neuer Absorptionsausläufer im langwelligen Bereich, der auf eine Adduktbildung hindeutet (Abb. 1). Die mit 1–40 Gewichts-% **8b** dotierten PS-Filme und auch die amorphen

Schichten der reinen Verbindung fluoreszieren orange, und die Spektren sind wenig konzentrationsabhängig (Abb. 2a).

Nach fünfminütigem Tempern dieser PS-Filme und des aus reinem **8b** bestehenden Films in einer Inertgasatmosphäre bei $280^\circ C$, d.h. oberhalb der Schmelztemperatur von $245^\circ C$ in der Mesophase, werden drastisch veränderte Spektren erhalten (Abb. 2b): Die breite Fluoreszenzbande (590 nm) von Filmen, die wenig **8b** enthalten (1–2 Gewichts-%), ist blauverschoben und die Bande bei 510 nm intensiver. Das Emissionsspektrum des getemperten Films mit 1% **8b** stimmt exakt mit dem Spektrum der Lösung überein, was auf das Vorliegen isolierter Coronendiimid-Moleküle hinweist. Wäh-

rend das Tempern von Filmen mit mittleren Konzentrationen an **8b** (5–10 Gewichts-%) kaum Auswirkungen auf die Fluoreszenzspektren hat, wird bei Filmen mit einem **8b**-Gehalt von ungefähr 20 Gewichts-% nach dem Tempern eine Rotverschiebung festgestellt. Der Übergang vom PS-Film mit 40 Massen-% **8b** zu einem Film der reinen Verbindung ist abrupt, wobei die Bande um 25 nm rotverschoben ist (Abb. 2b). Der Film der freien Verbindung fluoresziert rot.

Bei den dotierten Filmen mit kleiner Konzentration an **8b** wurde ähnliches auch bei niedrigeren Temperaturen festgestellt, allerdings muß man wesentlich länger tempern (mehrere Stunden bei $120^\circ C$). Bei reinem **8b** ist dagegen Tempern oberhalb der Übergangstemperatur notwendig, um eine Farbänderung zu erzielen. Zeitabhängige Untersuchungen zeigen, daß der beim Tempern ablaufende Vorgang bei $175^\circ C$ bereits nach wenigen Sekunden so weit fortgeschritten ist, daß dies für eine Pixelierung ausreicht. Besonders erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang, daß im Unterschied zu anderen bekannten Fluorophoren, die zur Aggregatbildung neigen (z.B. Chinacridone^[15]), bei unseren Verbindungen keine vollständige Fluoreszenzauslöschung stattfindet, sondern die Lichtausbeute bei den 40proz. Filmen ihr Maximum erreicht. Allerdings nimmt die Fluoreszenzquantenausbeute mit zunehmender Konzentration ab (Faktor 4 beim Übergang von 1proz. zu 40proz. Filmen).

Wir interpretieren die durchs Tempern hervorgerufene Farbverschiebung wie folgt: Das Spin-Coating führt zu inhomogenen Polymerfilmen mit Mikrodomänen, in denen sich wegen der Scheibenform von **8b** verschiedene große Aggregate (Stapel) gebildet haben. Diese bedingen die breite Excimerfluoreszenz bei ca. 590 nm (Überlagerung verschiedener Übergänge!). Unter der Annahme eines linearen Zusammenhangs zwischen der Energie des Fluoreszenzübergangs und $1/N$,^[16] wobei N die Zahl der Moleküle in einem Aggregat ist, läßt sich N aus den Fluoreszenzspektren der Filme abschätzen (Details sind im Einschub von Abb. 2b gezeigt). In den ungetemperten

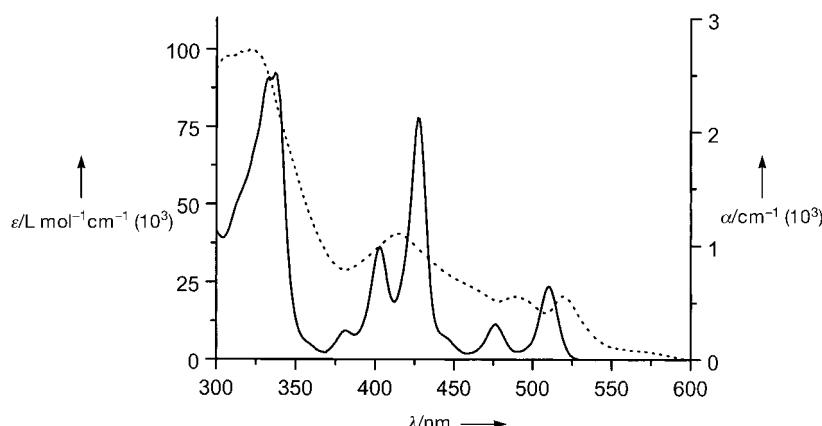


Abb. 1. Absorptionsspektren von **8b** in Lösung (durchgezogene Linie) und in PS-Matrix (10 Gewichts-%) (gestrichelt). ϵ = Extinktionskoeffizient, α = Absorptionskoeffizient.

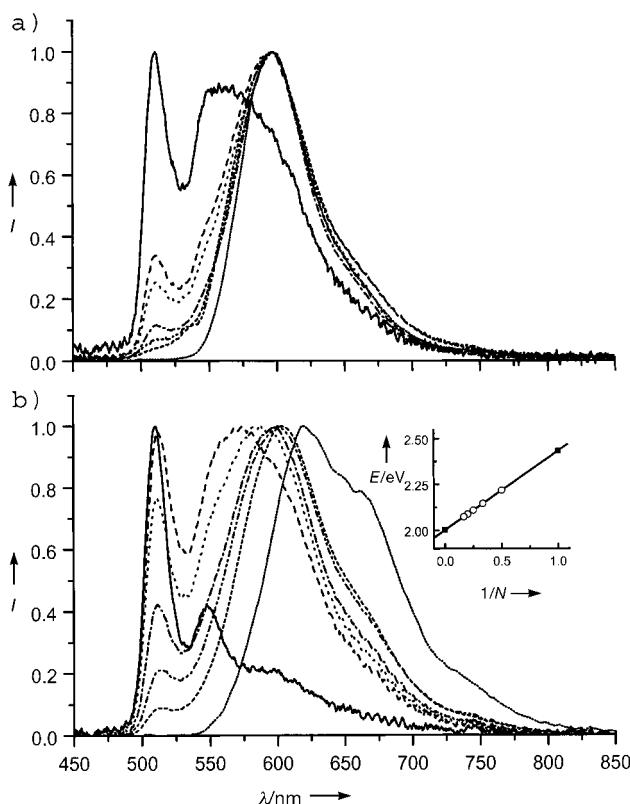


Abb. 2. Normierte Fluoreszenzintensitäten von mit **8b** dotierten PS-Filmen verschiedener Konzentrationen [1 % (durchgezogene Linie), 2 % (breit gestrichelt), 5 % (breit punktiert), 10 % (Strich-Punkt), 20 % (Strich-Punkt-Punkt), 40 % (schmal gestrichelt), 100 % (schmal punktiert)]: a) frisch hergestellte Filme, b) bei 280 °C getemperte Filme. Einschub: E_{II} -1/N-Auftragung (N = Zahl der Coronendiimid-Mesogene in einem Aggregat). Für $N=1$ wurde die Energie der kürzestwelligen Fluoreszenzbande der kleinsten Konzentration (0-0-Schwingungsübergang; 510 nm \equiv 2.43 eV) eingesetzt und für $N=\infty$ die Übergangsgenergie des reinen **8b**-Films (620 nm \equiv 2.00 eV) angenommen. Die folgenden Werte wurden aus der linearen Anpassung berechnet: $N=2$: 560 nm; $N=3$: 578 nm; $N=4$: 588 nm; $N=5$: 594 nm.

Filmen liegen demnach zunächst vorwiegend Tetramere vor. Beim Tempern wird bei kleiner Konzentration (1–2 Gewichts-%) das Material durch Nachlösen der **8b**-Moleküle in der festen PS-Matrix besser homogenisiert; die Zahl der Aggregate geht zugunsten von isolierten Molekülen zurück und die Größe der Aggregate nimmt ab (Mono- bis Trimere). Dagegen bilden sich bei höheren Konzentrationen größere Stapel zwischen den diskotischen Molekülen, die bei längeren Wellenlängen emittieren. Die insgesamt größte bathochrome Verschiebung tritt nach dem Tempern bei den reinen Coronendiimid-Schichten auf, da sich dort sehr lange Stapel bilden können.

Da die Photo- und Elektrolumineszenzeigenschaften der Titelverbindungen qualitativ übereinstimmen – dies werden wir ausführlich in einer anderen Publikation beschreiben –, könnten die Emissionen dieser Aggregate vielfältig genutzt werden: Durch selektives Erhitzen lässt sich die Emissionsfarbe lokal einstellen, so dass sich große Flächen sehr einfach pixelweise färben lassen. Auf dem Weg zu mehrfarbigen Displays wird gegenwärtig neben der Langzeitstabilität der Aggregatbildung untersucht, wie sich durch Wahl der Sub-

stituenten R^1 und R^2 möglichst starke Farbänderungen bei der Aggregatbildung ergeben und damit die Steigung in der E_{max} -1/N-Kurve erhöht werden kann.

Experimentelles

7b: 500 mg (0.7 mmol) des Dibromids **6a** werden in einem sorgfältig getrockneten und mit Argon gefluteten 500 mL-Schlenk-Kolben in 300 mL einer 1:1-Mischung aus wasserfreiem THF und wasserfreiem Triethylamin gelöst. Zu dieser Lösung gibt man 4 Mol-% [Pd(PPh₃)₄] (32 mg; 26 µmol) und 5 Mol-% CuI (6.5 mg; 34 µmol). Nach weiterem zweimaligem Evakuieren und Belüften mit Argon werden 466 mg (2.80 mmol) 1-Dodecin über ein Septum zugespritzt. Der Ansatz wird 10–14 h bei 80 °C gerührt. Wenn kein Edukt mehr nachweisbar ist (DC), wird der Ansatz auf ein Eis/HCl-Gemisch (3/1, dreifaches Ansatzvolumen) gegeben. Man schüttelt mehrmals mit Dichlormethan aus. Die Dichlormethanphase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Dichlormethan chromatographisch gereinigt. Man erhält 555 mg (91 %) rotes **7b**.

8b: 500 mg **7b** werden in 250 mL Toluol gelöst. Man erwärmt auf 100 °C und spritzt über ein Septum 0.5 mL DBU zu. Das Reaktionsgemisch wird 8–12 h bei 100 °C gerührt. Zur Aufarbeitung gibt man den Ansatz auf eiskalte verdünnte HCl und extrahiert mit Chloroform. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Produkt aus Methanol ausgefällt. Man erhält in quantitativer Ausbeute 500 mg orangefarbenes **8b**.

Spektroskopische Untersuchungen: Für die Filmuntersuchungen wurden definierte Mengen an **8b** zusammen mit PS (Aldrich, $M_w = 280\,000$, $T_g = 100^\circ\text{C}$) in Chloroform gelöst und daraus durch Spin-Coating Filme hergestellt.

Für die Fluoreszenzuntersuchungen wurden die Proben bei 413 nm (ca. 10 mW auf einem Beleuchtungskreis von 2 mm Durchmesser) mit einem Krypton-Ionen-Laser angeregt. Die Fluoreszenzspektren wurden unter einem Winkel von 30° mit einer computerintegrierten Spektrometerkarte (Ocean Optics, Modell PC-1000) aufgenommen. Es wurde ein Kantenfilter zur Unterdrückung von Streulicht des Anregungslasers eingesetzt.

Eingegangen am 28. Oktober 1997 [Z 11092]

Stichwörter: Chromophore • Flüssigkristalle • Imide • Photolumineszenz • Polycyclen

- [1] a) H. Zollinger, *Color Chemistry*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, 1991; b) W. Herbst, K. Hunger, *Industrial Organic Pigments*, VCH, Weinheim, 1993.
- [2] F. Vögtle, *Reizvolle Moleküle der Organischen Chemie*, Teubner, Stuttgart, 1989, S. 161.
- [3] Zu flüssigkristallinen Farbstoffen siehe z. B.: C. Göltner, D. Pressner, K. Müllen, H. W. Spiess, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1722–1724; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1660–1662.
- [4] P. Schlichting, U. Rohr, K. Müllen, *Liebigs Ann.* **1997**, 395–407.
- [5] A. Böhm, H. Arms, G. Henning, P. Blaschka (BASF), Offenlegungsschrift DE 19547210.
- [6] Zu analogen Reaktionen von Arylethinylnarenen siehe z.B.: M. B. Goldfinger, K. B. Crawford, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 4578–4598.
- [7] Die direkte Umsetzung von **5** mit Alkinen ist ebenfalls möglich, die anschließende Reaktion mit DBU führt jedoch nicht zu den Verbindungen **9**, weshalb der „Umweg“ über die Imide **6** notwendig ist.
- [8] a) D. Dotcheva, M. Klapper, K. Müllen, *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, 195, 1905–1911; b) G. Karayannidis, D. Stamelos, D. Bikaris, *Makromol. Chem.* **1993**, 194, 2789–2796; c) H. Gassemi, A. S. Hay, *Macromolecules* **1994**, 27, 4410–4412.
- [9] a) W. Neugebauer (I.G. Farben), D.R.P. 486491, **1926** [*Chem. Abstr.* **1930**, 24, 1870]; b) V. I. Rogovik, *Zh. Org. Khim.* **1974**, 10, 1072–1075.
- [10] Die Coronendiimide **8** sind sehr photostabil. So führte die Bestrahlung von 8×10^{-5} M Lösungen von **8b** in Toluol (Quarzküvetten; UV-Lampe mit $\lambda_{max} = 366$ nm) auch nach mehreren Wochen zu keiner signifikanten Abnahme der Extinktion.

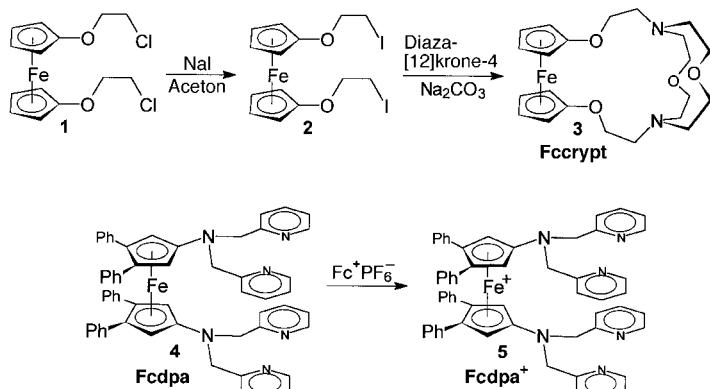
- [11] Im Röntgendiffraktogramm von z.B. **8c** bedingen die Alkylketten einen Reflex bei $2\theta = 17.6^\circ$ (Halo-Reflex). Bei $2\theta = 25.0^\circ$ tritt der (001)-Reflex auf, dessen *d*-Wert den intracolumnaren Abständen (3.6 Å) entspricht. Der sehr intensive (100)-Reflex bei $2\theta = 4.4^\circ$ entspricht einem intercolumnaren Abstand von ca. 20.0 Å ((200)-Reflex) bei $2\theta = 8.9^\circ$. Die hexagonale Überstruktur wird durch den schwachen (110)-Reflex bei $2\theta = 7.7^\circ$ belegt. Die Gitterkonstante *a* ergibt sich aus $a = 1.1547 \times d_{100} = 23.15$ Å.
- [12] a) D. Adam, F. Closs, T. Frey, D. Funhoff, D. Haarer, H. Ringsdorf, P. Schuhmacher, K. Siemensmeyer, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, 70, 457–460; b) D. Adam, P. Schuhmacher, J. Simmerer, L. Häusling, K. Siemensmeyer, K. H. Etzbach, H. Ringsdorf, D. Haarer, *Nature* **1994**, 371, 141–143.
- [13] a) L. Dähne, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12855–12860; b) L. Dähne, A. Horvath, G. Weiser, G. Reck, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 486–490.
- [14] Demgegenüber weisen andere Perylenmesogene zusätzliche Banden bei höheren Wellenlängen auf, die auf die Existenz von Aggregaten in Lösung hinweisen: a) Lit.[3]; b) D. Pressner, C. Göltner, H. W. Spieß, K. Müllen, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1993**, 97, 1362–1365; c) M. A. Biasutti, S. De Feyter, S. De Backer, G. B. Dutt, F. C. De Schryver, M. Ameloot, P. Schlichting, K. Müllen, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 248, 13–19.
- [15] U. Keller, K. Müllen, S. De Feyter, F. C. De Schryver, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 490–493.
- [16] Die Annahme eines linearen Zusammenhangs zwischen der optischen Übergangsentnergie E_{max} und $1/N$ resultiert aus dem Modell eines Teilchens im Kasten. Der Zusammenhang besteht z. B. auch bei π -konjugierten Oligomeren.^[17]
- [17] a) J. Grimme, M. Kreyenschmidt, F. Uckert, K. Müllen, U. Scherf, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 292–295; b) P. Bäuerle, *ibid.* **1992**, 4, 102.

um so das Verhalten einer Regulationsfunktion imitieren zu können. Es soll hier gezeigt werden, daß ein redoxaktives, chelatisierendes Aminoferrocen, ein redoxschaltbarer Oxaferrocencryptand, ein Zn^{2+} - und ein Na^+ -Salz sowie ein Azamakrocyclus zusammen in der Lage sind, die Verfügbarkeit von Na^+ -Ionen zu steuern.

Die Bausteine, die dem hier beschriebenen künstlichen Regulationssystem zugrunde liegen, sind zwei Typen redoxaktiver, chelatisierender Liganden auf Ferrocenbasis. Chelatisierende Aminoferrocene können stabile Komplexe mit weichen Metallionen bilden; die Einlagerung eines Kations führt zu einer anodischen Verschiebung des Redoxpotentials des Ferrocens.^[18] Komplexe der Oxaferrocencryptanden mit Alkali- und Erdalkalimetallionen hingegen werden bei der Oxidation der Ferroceneinheit wesentlich destabilisiert (Redoxschalter).^[19, 20] Die Effizienz solcher redoxaktiver Liganden hängt jedoch ganz entscheidend von der elektronischen Kommunikation zwischen den beteiligten Metallzentren ab.^[21] Wir konnten kürzlich zeigen, daß es vorteilhaft ist, wenn Donoratome des chelatisierenden Liganden direkt an das Ferrocen gebunden sind.^[22]

Unser künstliches Regulationssystem bedarf mehrerer, in ihren Eigenschaften genau aufeinander abgestimmter Einzelbausteine: Dies sind ein redoxaktiver Ligand (chelatisierendes Aminoferrocen), ein Cofaktor (Zn^{2+} -Salz), ein redoxschaltbarer Ligand (Oxaferrocencryptand), ein Mediator (Redoxäquivalent) und ein Deaktivator (Cyclam = 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan). Die einzelnen Aufgaben, die von diesen Komponenten erfüllt werden, sind im Folgenden kurz geschildert. Ein redoxaktiver Ligand wird durch die Anlagerung eines Cofaktors (Zn^{2+} -Ion) zu einem Oxidationsmittel und stellt ein Redoxäquivalent zur Verfügung, welches als Mediator wirkt und so einen Redoxschalter betätigt, dessen Affinität für Na^+ -Ionen daraufhin stark abnimmt. Das Entfernen des Cofaktors durch einen hinzugefügten Desaktivator bewirkt durch Rückübertragung des Mediators die Umkehr des Schaltvorgangs, d.h. die erneute Bindung von Na^+ -Ionen. Insgesamt läßt sich in diesem Prozeß, der durch Zn^{2+} -Ionen indirekt (über einen Elektronentransfer) ausgelöst wird, die Verfügbarkeit von Na^+ -Ionen steuern.

Die Synthese der beiden Ferrocene, die für diesen Prozeß benötigt werden, ist in Schema 1 dargestellt. Aus dem



Schema 1. Synthese der redoxaktiven, chelatisierenden Ferrocene. $Fc^+ = [Fe(C_6H_5)_2]^+$.

Ein künstliches Regulationssystem durch Kopplung molekularer Schalter**

Herbert Plenio* und Clemens Aberle

Die Überlebensfähigkeit von Organismen beruht auf regulatorischen Mechanismen, die in komplexer Weise vernetzt sind und es den Lebewesen erlauben, flexibel auf Veränderungen ihrer Lebensbedingungen zu reagieren.^[1] In den vergangenen Jahren versuchten Chemiker, einige der diesen Mechanismen zugrundeliegenden Funktionen zu imitieren. Als Ergebnisse dieser Arbeiten konnten viele komplexe Systeme hergestellt werden, z.B. molekulare Schalter,^[2–9] Sensoren,^[10] Sperräder^[11] und Drähte,^[12] künstliche Enzyme^[13] oder selbstorganisierte Verbindungen,^[14] um nur einige zu nennen.^[15]

Wir haben uns die Aufgabe gestellt, die Komplexität solcher Systeme dadurch zu erhöhen, daß mehrere molekulare Schaltfunktionen aufeinander abgestimmt werden,^[16, 17]

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Plenio, Dipl.-Chem. C. Aberle
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Albertstraße 21, D-79104 Freiburg
Fax: (+49) 761-203-5987
E-mail: plenio@uni-freiburg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Graduiertenkolleg „Ungepaarte Elektronen in Chemie und Biologie“), vom Fonds der Chemischen Industrie sowie durch ein Heisenberg-Stipendium (H.P.) gefördert. Wir danken Dr. D. Burth für Diskussionen und einem Gutachter für seine konstruktive Kritik.