

Design und Synthese von elektronenleitenden Materialien

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln

vorgelegt von
Sonja Hettel
aus Leverkusen

Köln 2009

Berichtersteller:

Prof. Dr. B. Hoge

Prof. Dr. K. Meerholz

Tag der mündlichen Prüfung:

24.11.2009

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 2006 bis September 2009 am Lehrstuhl II des Instituts für Anorganische Chemie der Universität zu Köln angefertigt.

Ich möchte mich besonders bei Herrn Prof. Dr. Berthold Hoge für die interessante Themenstellung und die hervorragende Betreuung bedanken.

Bei Herrn Prof. Dr. Dieter Naumann und Herrn Prof. Dr. Gerd Meyer, sowie dem Institut für Anorganische Chemie möchte ich mich für die großzügige Unterstützung bedanken.

Mein Dank gilt Frau Dipl.-Chem. Nina Rehmann aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Klaus Meerholz vom Institut für Physikalische Chemie der Universität zu Köln für die Anfertigung der Electron-only-Messungen. Herrn Dipl.-Chem. Christoph Patron möchte ich meinen Dank für die Feldeffekttransistor-Messungen und die Anfertigung der Solarzellen aussprechen.

Herrn Dipl.-Chem. André Uthe danke ich für sein großes Engagement bei der Aufnahme der ESR-Spektren sowie der späteren Einweisung für das ESR-Spektrometer.

Frau Ruth Bruker und Herrn Dr. Ronald Alle danke ich für die Aufnahme und Unterstützung bei den cyclovoltammetrischen Messungen.

Für die Durchsicht dieser Arbeit danke ich Herrn Dr. Klaus Glinka und Herrn Dr. Wieland Tyrra, sowie Herrn Rolf Hettel für hilfreiche Anregungen.

Ein ganz besonderer Dank gebührt meinen Eltern und meinem Freund, die mit ihrer steten Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Für meine Eltern

Kurzzusammenfassung

Oligomeres Perfluorphenylenphosphan zeigt in electron-only-Messungen eine, wenn auch schlecht reproduzierbare, Elektronenleitfähigkeit.

Die Synthese von entsprechenden, niedermolekularen Derivaten $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{F}_4\text{PPh}_2$, (**I**), und $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{F}_4\text{H}$, (**II**), gelingt durch Di- bzw. Monolithierung von 2,3,5,6-Tetrafluorbenzol bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$, gefolgt von einer Umsetzung mit zwei bzw. einem Äquivalent Chlor-diphenylphosphan. Die beiden Verbindungen (**I**) und (**II**) konnten vollständig charakterisiert werden. Electron-only-Messungen von (**I**) zeigen eine generelle Elektronenleitfähigkeit der Substanz, auch wenn die über Spin-coating abgeschiedenen Dünnschichtfilme temperaturempfindlich sind und ein Tempern bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ nicht tolerieren.

Durch die Oxidation der Phosphor-Atome in beiden Verbindungen mit Sauerstoff, Schwefel bzw. Selen gelingt es zum einen die Elektronenaffinität zu erhöhen, die für die Elektroneninjektion in das Material von Bedeutung ist. Zum anderen werden die Schmelzpunkte erhöht und die filmbildenden Eigenschaften verbessert. Ein Dünnschichtfilm von $\text{Ph}_2\text{P(S)}\text{C}_6\text{F}_4\text{P(S)}\text{Ph}_2$ ist gegenüber einminütigem Tempern bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ stabil und die electron-only Untersuchung deutet auf elektronenleitende Eigenschaften hin. Durch den Übergang zu sternförmigen Derivaten mit C_3 -Symmetrie, wie $\text{P}(\text{C}_6\text{F}_4\text{PPh}_2)_3$, (**IIIa**), wird die Kristallisationstendenz herabgesetzt und damit die filmbildenden Eigenschaften verbessert. Die Substitution der terminalen Phenyl-Gruppen in (**IIIa**) durch elektronenziehende *s*-Triazinyl- und Tetrafluorpyridyl-Gruppen hat nur einen geringen Einfluss auf die Elektronenaffinität, was schließlich durch die Form der Kohn-Sham-Orbitale erklärt werden konnte. Trotz der geringen Elektronenaffinität belegen die electron-only-Messung, sowie die angefertigte organische Solarzelle mit (**IIIa**) als elektronenleitendes Material, die elektronenleitenden Eigenschaften von (**IIIa**).

Verbindungen mit hoher Elektronenaffinität stellen z. B. literaturbekannten Perfluorphenazine und Perfluorazobenzole dar. Quantenmechanische Betrachtungen sowie ESR-Messungen im Rahmen dieser Arbeit zeigen eine gute Delokalisierung der SOMOs der Radikalanionen über das gesamte Molekül, was für die Elektronenleitung von Vorteil sein sollte. Cyclovoltametrische Messungen belegen die hohen Elektronenaffinitäten. Für das bereits aus der Literatur bekannte Octafluor-4,4'-azopyridin konnte eine Elektronenaffinität gefunden werden, die sogar die von C_{60} überschreitet, das als Elektronenleiter in organischen Solarzellen eingesetzt wird.

Mit der Zielsetzung der Verbesserung der filmbildenden Eigenschaften und der zukünftig angedachten Synthese sternförmiger Azo-Verbindungen wurden asymmetrischen Azo-Verbindungen mit hoher Elektronenaffinität dargestellt und vollständig charakterisiert. $\text{C}_5\text{NF}_4\text{NNC}_6\text{F}_4\text{CN}$ zeigt in organischen n-Kanal Feldeffekttransistoren elektronenleitende Eigenschaften.

Abstract

Oligomeric perfluorophenylene phosphane exhibits in electron-only measurements a principal n-type conductivity, although the measurements were badly reproducible.

The analogous monomeric derivatives $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{F}_4\text{PPh}_2$, (**I**), and $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{F}_4\text{H}$, (**II**), can be achieved by di- and mono- lithiation of 2,3,4,5-tetrafluorobenzene at $-78\text{ }^\circ\text{C}$ and followed by treatment with two and one equivalents of chlorodiphenyl phosphane, respectively. Both compounds have been isolated and fully characterized. Electron-only measurements of (**I**) show principal electron conductivity. But unfortunately the thin films, generated via spin coating techniques, are temperature sensitive and do not tolerate annealing at $100\text{ }^\circ\text{C}$.

Oxidation at the phosphorus atoms of both compounds with oxygen, sulfur and selenium leads on the one hand to enhanced electron affinities, which are important for electron injection into the material and on the other hand to higher melting points and improved film morphology. The substances have been isolated and fully characterized. Thin films of $\text{Ph}_2\text{P(S)}\text{C}_6\text{F}_4\text{P(S)}\text{Ph}_2$ tolerate annealing at $100\text{ }^\circ\text{C}$ for one minute and electron-only measurements indicate n-type conductivity. Star-shaped, C_3 -symmetric molecules, such as $\text{P}(\text{C}_6\text{F}_4\text{PPh}_2)_3$ (**IIIa**), exhibit a lower crystallization tendency. The substitution of the terminal phenyl groups in (**IIIa**) with electron withdrawing *s*-triazinyl- and *p*-tetrafluoropyridyl-groups is little effective to enhance the electron affinities. This fact could be explained considering the shapes of the Kohn-Sham-orbitals. Despite the low electron affinity of (**IIIa**), the electron-only measurement exhibits principal n-type conductivity, which could also be proven by an organic photovoltaic in which (**IIIa**) operated as n-type semiconductor.

Literature known perfluorophenazine and perfluoroazobenzenes derivatives represent compounds with high electron affinities. Quantum chemical calculations, as well as EPR-measurements performed in this work demonstrated the delocalization of the SOMOs of the radical anions over the entire molecule, a fact that should be advantageous for electron conduction. Cyclic voltammographic measurements proved the expected high electron affinities.

Cyclic voltammographic measurement of the literature known octafluor-4,4'-azopyridine showed an electron affinity even exceeding that of C_{60} , one in organic photovoltaics often used n-type material.

With the aim to improve film morphologies and the prospective synthesis of C_3 -symmetric azo-compounds, asymmetric azo-compounds with high electron affinities were synthesized and fully characterized. $\text{C}_5\text{NF}_4\text{NNC}_6\text{F}_4\text{CN}$, showed in organic n-channel field-effect transistors electron conducting properties.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Aufgabenstellung	6
1.1.	Organische Halbleiter.....	6
1.2.	Aufbau organischer Leuchtdioden	11
1.3.	Aufbau organischer Solarzellen	13
2.	Diskussion und Ergebnisse	16
2.1.	Perfluorphenylenphosphane, eine neue Substanzklasse elektronenleitender Materialien	16
2.1.1.	Oligomere Perfluorphenylenphosphane	16
2.1.2.	Darstellung von p-Bis(diphenylphosphanyl)tetrafluorbenzol	21
2.1.3.	Darstellung von p-Bis(diphenylphosphanyl)tetrafluorbenzol-Derivaten	23
2.1.4.	Analytik der p-Bis(diphenylphosphanyl)tetrafluorbenzol-Derivate.....	25
2.1.5.	Electron-only-Messungen von p-Bis(diphenylphosphanyl)tetrafluorbenzol- Derivaten	31
2.1.6.	Darstellung von 1-Diphenylphosphanyl-2,3,5,6-tetrafluorbenzol-Derivaten	32
2.1.7.	Analytik von 1-Diphenylphosphanyl-2,3,5,6-tetrafluorbenzol und -Derivaten ..	36
2.1.8.	Spin-coating von 1-Diphenylphosphanyl-2,3,5,6-tetrafluorbenzol-Derivaten....	38
2.1.9.	Synthese von Tris{p-(diphenylphosphanyl)tetrafluorphenyl}phosphan.....	39
2.1.10.	Kristallstrukturen von $P(C_6F_4H)_3$ und $P(C_6F_4PPh_2)_3$	41
2.1.11.	Electron-only-Messungen von Tris{p-(diphenylphosphanyl)tetrafluorphenyl}- phosphan.....	45
2.1.12.	Einsatz von Tris{p-(diphenylphosphanyl)tetrafluorphenyl}phosphan in OPVs.	47
2.1.13.	Derivatisierung von Tris{p-(diphenylphosphanyl)tetrafluorphenyl}phosphan ..	50
2.2.	Theoretische Betrachtung zum Design elektronenleitender Materialien	60
2.2.1.	Grenzorbitale	60
2.2.2.	Perfluorphenazine	63
2.3.	Azo-Verbindungen als Verbindungen mit hoher Elektronenaffinität	70
2.3.1.	Perfluorazobenzol und 4H,4'H-Octafluorazobenzol.....	70
2.3.2.	Octafluor-4,4'-azopyridin.....	72
2.3.3.	Asymmetrische Azo-Verbindungen ausgehend von 2,3,5,6-Tetrafluorphenyl- hydrazin	75
2.3.4.	Asymmetrische Azo-Verbindungen ausgehend von 4-Tetrafluorpyridylhydrazin	79

2.3.5.	Feldeffekttransistor-Messungen von $C_5NF_4-N=N-C_6F_4CN$ (IVi).....	82
3.	Analyse- und Messmethoden	86
3.1.	NMR-Spektroskopie.....	86
3.2.	ESR-Spektroskopie	86
3.3.	Elementaranalysen	87
3.4.	Massenspektren	87
3.5.	UV/VIS-Spektren	87
3.6.	Infrarot-Spektren	87
3.7.	Röntgeneinkristalluntersuchung.....	87
3.8.	Cyclovoltammetrie	88
3.9.	Quantenmechanische Rechnungen.....	88
4.	Synthese von Ausgangsverbindungen	90
4.1.	Arbeitsmethode und verwendete Chemikalien	90
4.2.	Synthese von Tris(trimethylsilyl)phosphan	91
4.3.	Synthese von Bis(pentafluorphenyl)halogenphosphan	92
4.4.	Synthese von 2,3,5,6-Tetrafluorpyridin	93
4.5.	Synthese von <i>t</i> -BuOCl.....	93
4.6.	Synthese von 4-(Dichloramino)tetrafluorpyridin.....	94
4.7.	Synthese von 2,3,5,6-Tetrafluor-4-hydrazinylpyridin.....	95
4.8.	Synthese von 2-Chlor-4,6-bis(2,2,2-trifluorethoxy)- <i>s</i> -triazin	96
5.	Experimenteller Teil	97
5.1.	Synthese von oligomerem Perfluorphenylenphosphan, PFPP	97
5.2.	Synthese von oligomerem Phenyltetrafluorphenylenphosphan (PTFPP)	98
5.3.	Synthese von 1-Diphenylphosphanyl-2,3,5,6-tetrafluorbenzol $HC_6F_4PPh_2$	99
5.4.	Synthese von 1-Diphenylphosphoryl-2,3,5,6-tetrafluorbenzol	102
5.5.	Synthese von 1-Diphenylthiophosphoryl-2,3,5,6-tetrafluorbenzol.....	104
5.6.	Synthese von 1-Diphenylselenophosphoryl-2,3,5,6-tetrafluorbenzol.....	107
5.7.	Synthese von <i>p</i> -Bis(diphenylphosphanyl)tetrafluorbenzol $Ph_2PC_6F_4PPh_2$	110
5.8.	Oxidation von <i>p</i> -Bis(diphenylphosphanyl)tetrafluorbenzol.....	112
5.9.	Sulfurierung von <i>p</i> -Bis(diphenylphosphanyl)tetrafluorbenzol	114
5.10.	Selenierung von <i>p</i> -Bis(diphenylphosphanyl)tetrafluorbenzol	117
5.11.	Synthese von Tris(2,3,5,6-tetrafluorphenyl)phosphan $P(C_6F_4H)_3$	119
5.12.	Synthese von Tris{ <i>p</i> -(diphenylphosphanyl)tetrafluorphenyl}phosphan $P(C_6F_4PPh_2)_3$	121

5.13.	Synthese von Bis(pentafluorphenyl)-2,3,5,6-tetrafluorphenylphosphan	124
5.14.	Synthese von (Pentafluorphenyl)bis(tetrafluorpyridyl)phosphan $C_6F_5P(C_5NF_4)_2$.	127
5.15.	Synthese von Tris[<i>p</i> -{bis(<i>p</i> -tetrafluorpyridyl)phosphanyl}tetrafluorphenyl]- phosphan.....	129
5.16.	Synthese von Perfluorphenazin.....	132
5.17.	Synthese von Decafluorazobenzol	134
5.18.	Synthese von 2 <i>H</i> ,7 <i>H</i> -Hexafluorphenazin	137
5.19.	Synthese von 4 <i>H</i> ,4' <i>H</i> -Octafluorazobenzol	140
5.20.	Synthese von Octafluor-4,4'-azopyridin	142
5.21.	Synthese von 2,3,5,6-Tetrafluorphenylazo- <i>p</i> -tetrafluorpyridin	145
5.22.	Synthese von 2-(2,3,5,6-Tetrafluorphenylazo)-4,6-dimethoxy- <i>s</i> -triazin	150
5.23.	Synthese von 2-(2,3,5,6-Tetrafluorphenylazo)-4,6-bis(2,2,2-trifluorethoxy)- <i>s</i> -triazin	153
5.24.	Synthese von 2-(2,3,5,6-Tetrafluorpyridylazo)-4,6-dimethoxy- <i>s</i> -triazin.....	157
5.25.	Synthese von 2-(2,3,5,6-Tetrafluorpyridylazo)-4,6-bis(2,2,2-trifluorethoxy)- <i>s</i> -triazin	160
5.26.	Synthese von 4-(4-Cyano-2,3,5,6-tetrafluorphenylazo)-2,3,5,6-tetrafluorpyridin.	163
6.	Zusammenfassung und Ausblick	166
7.	Nummerierung der Verbindungen	173
7.1.	Nummerierung der Perfluorphenylenphosphan-Derivate	173
7.2.	Nummerierung der Perfluorazo- und -phenazin-Derivate	174
8.	Literaturverzeichnis	175

Abkürzungsverzeichnis

Allgemein

NMR	Kernmagnetische Resonanz
ESR	Elektronenspinresonanz
CV	Cyclovoltammetrie
OLED	Organic light-emitting diode
OFET	Organic field-effect transistor
OPV	Organic photovoltaic
PCE	Power conversion efficiency
LCD	Flüssigkristall-Display
RT	Raumtemperatur
<i>o</i>	<i>ortho</i>
<i>p</i>	<i>para</i>
<i>m</i>	<i>meta</i>
<i>s</i>	<i>symmetrisch</i>
<i>n-Bu</i>	<i>unverzweigtes Butan</i>
<i>t</i>	<i>tertiär</i>
HOMO	Highest occupied molecular orbital
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital
SOMO	Single occupied molecular orbital
EA _v /EA _a	Vertikale/adiabatische Elektronenaffinität (Es wird im Folgenden die angelsächsische Vorzeichenkonvention verwendet)
IP _v /IP _a	Vertikales/adiabatisches Ionisierungspotential (Es wird im Folgenden die angelsächsische Vorzeichenkonvention verwendet)
DSC-TG	Dynamische Differenzkalometrie - Thermogravimetrie

Restgruppen und Substanzen

NMR-Spektroskopie

THF	Tetrahydrofuran	s	Singulett
DME	Dimethoxyethan	d	Dublett
DMF	Dimethylformamid	t	Triplett
Ph	Phenyl	q	Quartett
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium	quin.	Quintett
C ₆ F ₄ H	<i>p</i> -Tetrafluorphenyl	sept.	Septett

C ₅ NF ₄	<i>p</i> -Tetrafluorpyridyl
ITO	Indiumzinnoxid
PPV	Poly(<i>p</i> -phenylenvinylen)
PTFPP	Phenyltetrafluorphenylenphosphan
PFPP	Perfluorphenylenphosphan
TBAPF ₆	Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat
P3HT	Poly(3-hexylthiophen)

1. Einleitung und Aufgabenstellung

1.1. Organische Halbleiter

Zur technischen Anwendung gelangen organische Halbleiter schon heute in Form energiesparender Leuchtdioden (OLEDs), organischer Feldeffekttransistoren (OFETs) und Solarzellen (OPVs).

Organische Leuchtdioden werden z. B. bereits als Displays in tragbaren Elektronikgeräten eingesetzt, da sie im Gegensatz zu Flüssigkristall-Displays (LCDs) selbst Licht emittieren und daher keine großflächige Hintergrundbeleuchtung benötigen. Sie sind dadurch energiesparend und besitzen zudem gegenüber LCDs den Vorteil geringer Blickwinkelabhängigkeit (nahezu 180°), hoher Leuchtkraft und schneller Schaltzeiten ^[1]. Durch den Einsatz polymerer Halbleiter- und Emittermaterialien können im Gegensatz zu den herkömmlichen, anorganischen LEDs flexible, sehr flache Bauteile realisiert werden, die eine Spekulation über mögliche Einsatzgebiete geradezu beflügelt haben. Insbesondere durch die Aufbringung der Dünnschichtfilme mittels Spin-coating oder durch Aufdrucken sollen die Kostenvorteile, die von organischen Halbleitern erwartet werden, voll realisiert werden.

Solarzellen basierend auf organischen Dünnschichtfilmen bieten ebenfalls die Möglichkeit, flexible Bauteile zu verwirklichen, was die Breite der Anwendungen vergrößert. Im Gegensatz zu anorganischen Solarzellen sollten die organischen Solarzellen (OPVs) preiswerter zu produzieren sein. Zwar bleiben die Wirkungsgrade noch hinter denen der anorganischen Solarzellen zurück, doch können jetzt schon Wirkungsgrade von $\eta \sim 5\%$ ^[2] erreicht werden. Als elektronenleitendes Material werden meist C_{60} oder C_{60} -Derivate verwendet, die jedoch schwer zu synthetisieren und daher entsprechend teuer sind. Die Suche nach geeigneten Elektronenleitern ist somit von großer Bedeutung.

Die erste Beobachtung von Elektrolumineszenz in organischen Materialien liegt bereits mehr als 50 Jahre zurück ^[3]. Dennoch wurde dieser Entdeckung von A. Bernanose et al. zunächst wenig Bedeutung beigemessen, bis in der Mitte der sechziger Jahre M. Pope et al. ^[4] intensive Untersuchungen an Molekülkristallen des Anthracentyps durchführten. Hinsichtlich möglicher Anwendungsgebiete wurden diese Arbeiten jedoch erst 35 Jahre nach der Entdeckung der Elektrolumineszenz in organischen Materialien in den USA ^[5] und in Japan ^[6] wieder aufgegriffen. Jedoch beschränkten sich diese Untersuchungen damals noch auf niedermolekulare Systeme.

Erst die Entdeckung von R. H. Friend et al. ^[7], dass sich auch π -konjugierte Polymere wie Poly(phenylenvinyl)-Derivate (PPV) für den Einsatz in organischen LEDs eignen, legte den Grundstein für eine rasche Entwicklung auf diesem Gebiet.

Im Jahr 2000 erhielten H. Shirakawa, A. MacDiarmid und A. Heeger den Nobelpreis für Chemie für ihre Entdeckung von leitendem Polyacetylen im Jahre 1977 ^[8]. Sie fanden heraus, dass Polyacetylen nach chemischer oder elektrochemischer p- oder n-Dotierung metallische Leitfähigkeit aufweist. Die Behandlung von *trans*-(CH=CH)_x mit einem Oxidationsmittel wie Iod führte in ihren Experimenten zu einer p-Dotierung und somit einem drastischen Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit.

Um organische Materialien als Halbleiter einsetzen zu können, müssen die Substanzen in der Lage sein, Elektronen oder „Elektronenlöcher“ zu transportieren, um Leitfähigkeit des n-Typs bzw. p-Typs aufzuweisen.

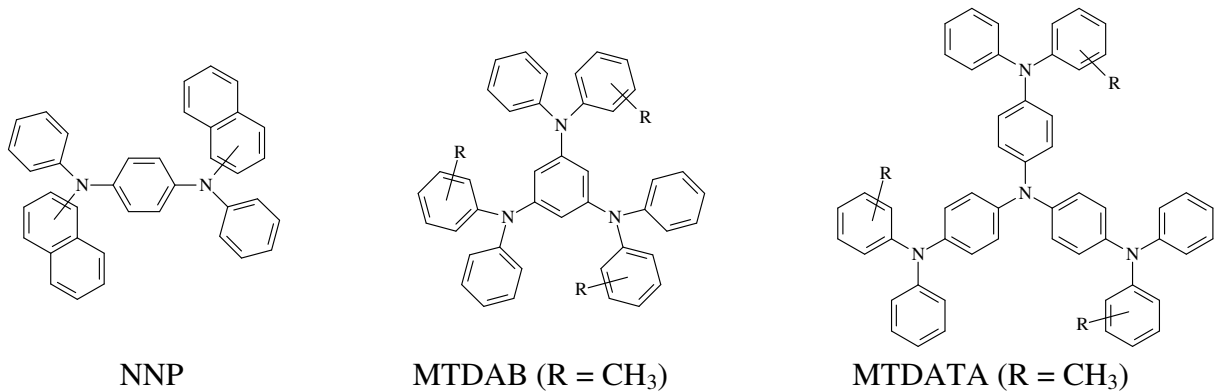


Abb. 1.1: *Triarylamin-Derivate; typische Beispiele lochleitender Verbindungen* ^[10]

Die Ladungsträgermobilitäten der bisher entwickelten vorwiegend elektronenleitenden (n-Typ) Materialien unterschreiten in der Regel die der gängigen lochleitenden (p-Typ) Materialien wie z. B. MTDATA, NNP (vgl. Abb. 1.1). Zur Effizienzsteigerung speziell organischer Solarzellen ist es unumgänglich, die Leistungsfähigkeit der bisher entwickelten elektronenleitenden Materialien zu verbessern. Der der elektrischen Leitung in organischen Halbleitern zugrunde liegende Prozess ist noch nicht vollständig aufgeklärt. Es scheint jedoch, dass der Ladungstransport bei tiefen Temperaturen in einer Anzahl organischer Kristalle und in stark organisierten Dünnschichten wie in anorganischen Halbleitern als Band-artig verstanden werden kann^[9]. Bei steigender Temperatur sowie in amorphen polymeren wie auch niedermolekularen Systemen kann der Ladungstransport über einen Hopping-Prozess beschrieben werden ^[10]. Dieser unterscheidet sich grundsätzlich von dem in anorganischen Halbleitern. In starker Vereinfachung lässt sich dabei der Prozess der p-Leitung als Oxidation des lochleitenden Materials an der Grenzfläche zur Anode verstehen, wobei Radikalkationen gebildet werden. Der anschließende Ladungstransport durch das organische Material erfolgt

in Form eines Redoxprozesses benachbarter Radikalkationen und neutraler Moleküle unter Einbeziehung ihrer höchsten besetzten Molekülorbitale (SOMO bzw. HOMO). Analog kann der Prozess der Elektronenleitung als Reduktion des organischen Materials an der Grenzfläche zur Kathode beschrieben werden. Dabei werden Elektronen aus dem Fermi-Energieniveau des Kathodenmaterials in das tiefste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) des Elektronenleiters übertragen - daher die Bezeichnung einer Ladungsträgerinjektion.

Somit ist es möglich, den Prozess der elektrischen Leitung in organischen Halbleitern in zwei grundlegende Schritte zu unterteilen: (1) die Ladungsträgerinjektion in das Material und (2) den Transport der injizierten Ladung durch das organische Material.

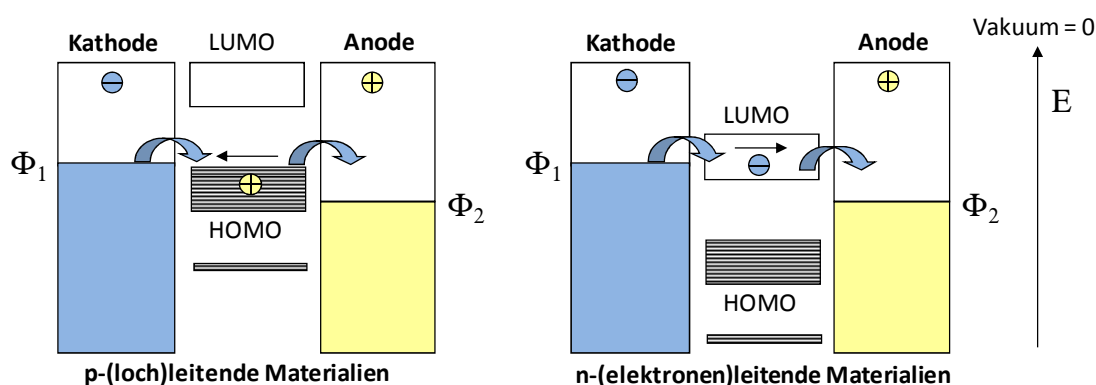


Abb. 1.2: Vereinfachte schematische Darstellung von n- und p-Leitung

Ob ein organischer Halbleiter n- oder p-leitend operiert, wird durch die Art der injizierten Ladungsträger bestimmt und ist somit auch vom Elektrodenmaterial oder der verwendeten Device-Struktur abhängig. Die Unterscheidung in p- und n-leitende Materialien ist daher nicht so strikt wie bei anorganischen Halbleitern, jedoch haben sich bestimmte Substanzen als bevorzugt effiziente Elektronen- bzw. Lochleiter herausgestellt. Materialien mit niedrigen Ionisierungspotentialen in Kombination mit geringen Elektronenaffinitäten weisen vorwiegend p-Leitung auf. Demgegenüber fungieren Substanzen mit hohen Ionisierungspotentialen und hohen Elektronenaffinitäten in erster Linie als n-Leiter. Folglich begünstigen elektronenziehende bzw. -schiebende Substituenten eine n- bzw. p-Leitung der entsprechenden Materialien. Folgt man dieser einfachen Näherung, sollte es möglich sein, durch Einführung elektronenziehender Gruppen und damit einhergehender Absenkung der Molekülorbitale ein effizient p-leitendes Material in einen n-Leiter zu überführen.

Tatsächlich gelingt es durch Modifizierung von p-leitenden Acenen und Oligothiophenen mit stark elektronenziehenden Fluor-/Fluoralkyl-Substituenten, leistungsstarke n-leitende Materialien zu entwickeln. T. Suzuki et al. ^[11] demonstrierten in einer wegweisenden Arbeit, dass perfluoriertes Pentacen (vgl. Abb. 1.3.) in n-Typ OFETs als effizienter n-Leiter eingesetzt werden kann. Um zu zeigen, dass die Perfluorierung wie erwartet in einer

Absenkung der Molekülorbitalenergien und somit einer erleichterten Elektroneninjektion in das Material resultiert, wurden die vertikalen Elektronenaffinitäten (EA_v) und Ionisierungspotentiale (IP_v) von Pentacen und Perfluorpentacen auf B3LYP/6-311+G(2d,p)-Niveau berechnet.

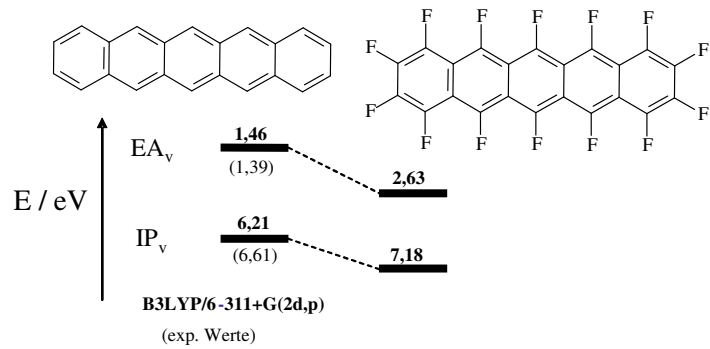


Abb. 1.3 Vertikale Elektronenaffinität und Ionisierungspotential von p-leitendem Pentacen und n-leitendem Perfluorpentacen.

Die berechneten Werte zeigen zum

einen eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten ^[12] und zum anderen konnte gezeigt werden, dass die Perfluorierung tatsächlich eine Absenkung der LUMO-Energie bzw. eine Erhöhung der Elektronenaffinität um ca. 1,2 eV bewirkt. Die berechnete (vertikale) Elektronenaffinität von 2,63 eV des Perfluorpentacens reicht bereits nahe an die experimentelle (adiabatische) Elektronenaffinität von 2,65 eV ^[13] für C₆₀ heran, welches als exzellenter Elektronenleiter in organischen Solarzellen Verwendung findet.

In einem aktuelleren Artikel von M. C. R. Delegado et al. aus dem Jahre 2009 wird der Einfluss der Perfluorierung auf die wichtigsten Ladungstransport-Parameter am Beispiel von Oligoacen-Kristallen ausführlich diskutiert. ^[14]

Die Quantenmechanik bietet hier die Möglichkeit, durch dem Experiment vorausgehende Berechnungen der Elektronenaffinität bzw. LUMO-Energie den Einfluss von elektronenziehenden Substituenten auf bekannte Lochleiter zu untersuchen. So kann die Theorie genutzt werden, um bekannte p-leitende Materialien in effiziente n-Typ Materialien zu überführen.

Auch der zweite Punkt, der Ladungsträgertransport durch das organische Material, kann mittels quantenmechanischer Rechnungen untersucht werden. Bei Vorliegen eines Hopping-Prozesses kann der Ladungstransport in Form einer Elektronentransfer-Selbstaustausch-Reaktion zwischen einem neutralen Molekül M und einem benachbartem Radikalanion M^- (n-Typ) bzw. einem benachbartem Radikalkation M^+ (p-Typ) beschrieben werden:



Die theoretische Grundlage dafür bildet die Marcus-Theorie (z. B. ^{[15],[16]}). Die Geschwindigkeitskonstante für den Elektronentransfer, k_{et} , und damit die Elektronenmobilität, wird dabei durch die vorliegende Gleichung gegeben:

$$k_{\text{et}} = \frac{4 \pi^2}{h} t^2 (4 \pi \lambda k_B T)^{-1/2} \exp\left(\frac{-\lambda}{4 k_B T}\right)$$

t	Transfer-Integral
λ	Reorganisationsenergie
T	Temperatur
k_B	Boltzmann-Konstante
h	Plancksche Konstante

Um Materialien mit hohen Ladungsträgermobilitäten zu generieren, ist es zum einen nötig, das Transferintegral t zu erhöhen und zum anderen die Reorganisationsenergie λ zu verringern.

Das Transferintegral t beschreibt die Stärke der Wechselwirkung zwischen zwei benachbarten Molekülen. Es ist von der Anordnung der Moleküle und ihrer intermolekularen Kopplung im Festkörper abhängig und daher quantenmechanisch nur für solche Verbindungen zu ermitteln, deren Festkörperstrukturen im Dünnschichtfilm bekannt sind.

Die Reorganisationsenergie λ^- für die n-Leitung ist die Summe der Reorganisationsenergien, $\lambda_1 + \lambda_2$, nach einer Elektronenübergabe von einem Radikalanion, \mathbf{M}^- , auf ein benachbartes Molekül, \mathbf{M} (vgl. Abb. 1.4). Dabei ist λ_1 die Energie, die nach der vertikalen Elektronenaufnahme nötig ist, um die Struktur des Neutramoleküls in die des Anions zu überführen. λ_1 ist somit gleich dem Betrag der Differenz zwischen der vertikalen und adiabatischen Elektronenaffinität von \mathbf{M} : $\lambda_1 = |EA_v - EA_a|$. λ_2 gibt entsprechend die Energie an, die nach der vertikalen Elektronenabgabe von \mathbf{M}^- benötigt wird, um die Anion-Struktur in die des Neutramoleküls zu überführen.

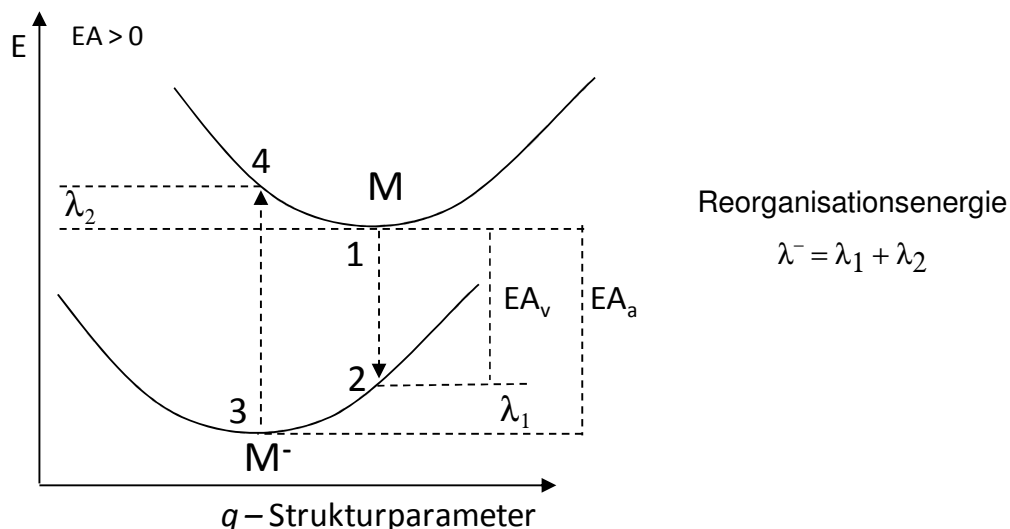


Abb. 1.4: Definition der Reorganisationsenergie für n-Leitung

1.2. Aufbau organischer Leuchtdioden ^[17]

Der schematische Aufbau einer OLED ist in Abb. 1.5 dargestellt. Auf einem Trägermaterial aus Glas ist die für sichtbares Licht transparente Indiumzinnoxid-Anode angebracht. Daran schließt sich eine Lochleiterschicht an, welche je nach Material durch z. B. Aufdampfen, Spin-coating oder Rakeln abgeschieden werden kann. Darauf folgt die Emitterschicht aus einer elektrolumineszierenden Substanz und danach eine n-leitende Schicht. Zuletzt wird die Kathode aus einem unedlen Metall wie beispielsweise Aluminium, Calcium oder Magnesium aufgedampft.

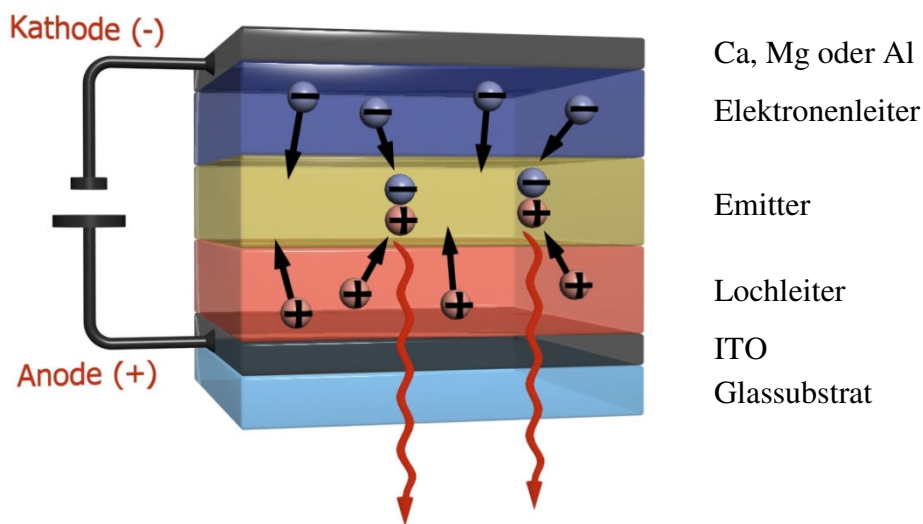


Abb. 1.5: Aufbau einer Mehrschicht-OLED

Beim Anlegen einer Spannung werden Elektronen aus dem Fermi-Niveau der Kathode in das LUMO der n-Leiterschicht und Löcher aus der Anode (ITO) in das HOMO der Lochleiterschicht injiziert (Abb. 1.6). Die Wahl der richtigen Elektroden ist dafür von großer Bedeutung und kann je nach verwendeten loch- bzw. elektronenleitenden Materialien variieren. Allgemein gilt jedoch, dass die Injektion von Löchern durch die hohe Elektronenaustrittsarbeit des ITO erleichtert wird, während bei der Wahl der Kathode ein Metall mit niedriger Elektronenaustrittsarbeit für die Elektroneninjektion von Vorteil ist. Aufgrund der Feuchtigkeitsempfindlichkeit und Reaktivität von Calcium wird oft ein weniger reaktives Metall mit niedriger Austrittsarbeit wie z.B. Aluminium als Kathode bevorzugt ^[18]. Wichtige experimentell zugängliche Größen für das leitende Material sind einerseits die Ionisierungsenergie und die Elektronenaffinität des aktiven Materials (bzw. das Oxidations- und Reduktionspotential).

Der Transport der Ladungsträger erfolgt unter dem Einfluss des elektrischen Feldes. Die bei der OLED erwünschte Elektrolumineszenz kann nur dann auftreten, wenn sich zwei entgegengesetzte Ladungsträger treffen, bevor sie an den Elektroden entladen werden. Die Rekombination der Elektronen und Löcher unter Bildung eines angeregten Zustandes ist daher von zentraler Bedeutung.

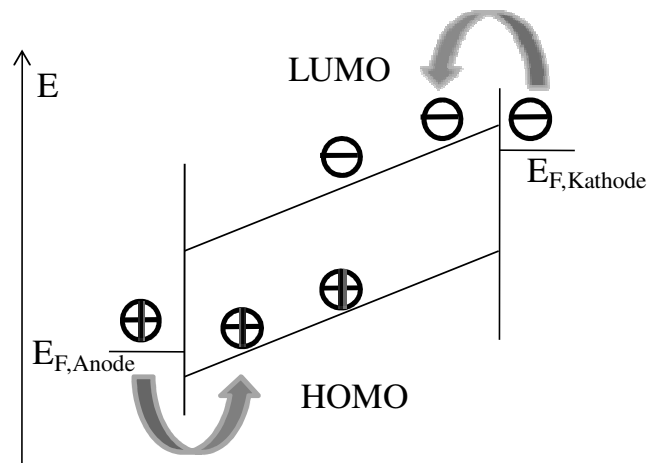


Abb. 1.6: Vereinfachtes Potentialschema einer OLED mit angelegter Betriebsspannung

Der angeregte Zustand kann schließlich unter Lichtaussendung zerfallen: die Diode leuchtet. Zu Verlustprozessen in der OLED zählen dagegen der strahlungslose Übergang in den Grundzustand (internal conversion) und der Übergang in den Triplettzustand (intersystem crossing).

Wird Spannung an eine organische Leuchtdiode angelegt, vergeht nach dem Einschalten der Spannung zunächst eine Verzögerungszeit, bevor Licht emittiert wird. Der langsamste der ablaufenden Prozesse, also die Injektion der Ladungsträger aus den Elektroden, der Ladungstransport durch die organischen Schichten oder die Rekombination unter Bildung des angeregten Zustandes, legt das Ansprechverhalten der OLED fest.

1.3. Aufbau organischer Solarzellen

Abb. 1.7 zeigt den vereinfachten, schematischen Aufbau einer organischen Zwei-Schicht-Solarzelle^[19]. Die Donator- und Akzeptormaterialien sind zwischen einer Indiumzinnoxid-Kathode und einer Anode aus einem Metall mit geringer Austrittsarbeit, wie beispielsweise Aluminium eingebettet.

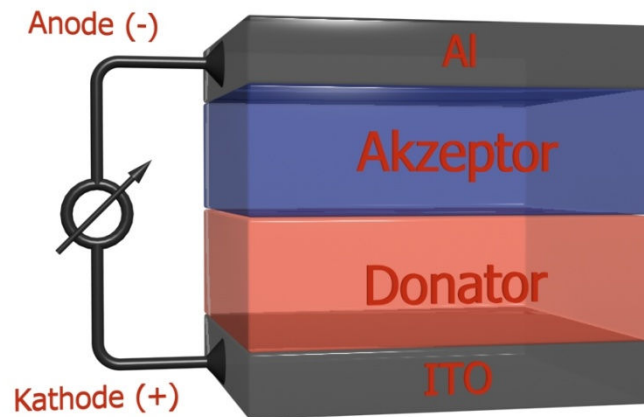


Abb. 1.7: Vereinfachter, schematischer Aufbau einer organischen Zwei-Schicht-Solarzelle

Eine der leitenden Komponenten (meist der Donator) enthält einen Chromophor, welcher durch Einstrahlung mit Licht hinreichend großer Energie einen angeregten Zustand bildet (vgl. Abb. 1.8). Befindet sich dieses sogenannte Exziton in der Nähe einer p-n-Phasengrenzfläche, kann ein Elektronentransfer in das Akzeptormaterial (z. B. C₆₀-Derivate) erfolgen. Der Transfer kann jedoch nur stattfinden, wenn das LUMO des Akzeptormaterials eine niedrigere Energie besitzt als das des Donators. Ein erfolgreicher Elektronentransfer resultiert schließlich in der Bildung eines Radikal-Anion-Kation-Paares. Durch photoinduzierte ESR-Messungen kann die Bildung dieser Radikale bestätigt werden (z. B. ^[20]).

Es wird angenommen, dass der Ladungstransport innerhalb des amorphen p- bzw. n-Typ-Materials über einen „Hopping-Prozess“ erfolgt.

Da die Exziton-Mobilität sehr gering ist, sind nur die in unmittelbarer Nähe zur p-n-Phasengrenzfläche gebildeten Exziton zur Ladungsträgerseparation geeignet. Aus diesem Grund werden in der Anwendung sogenannte bulk hetero-junction Solarzellen verwendet, die aus sich durchdringenden Netzwerken aus Donator- und Akzeptor-Material aufgebaut werden. Die resultierende Mischschicht wird mit zwei Elektroden unterschiedlicher Austrittsarbeit kontaktiert. ^[21]

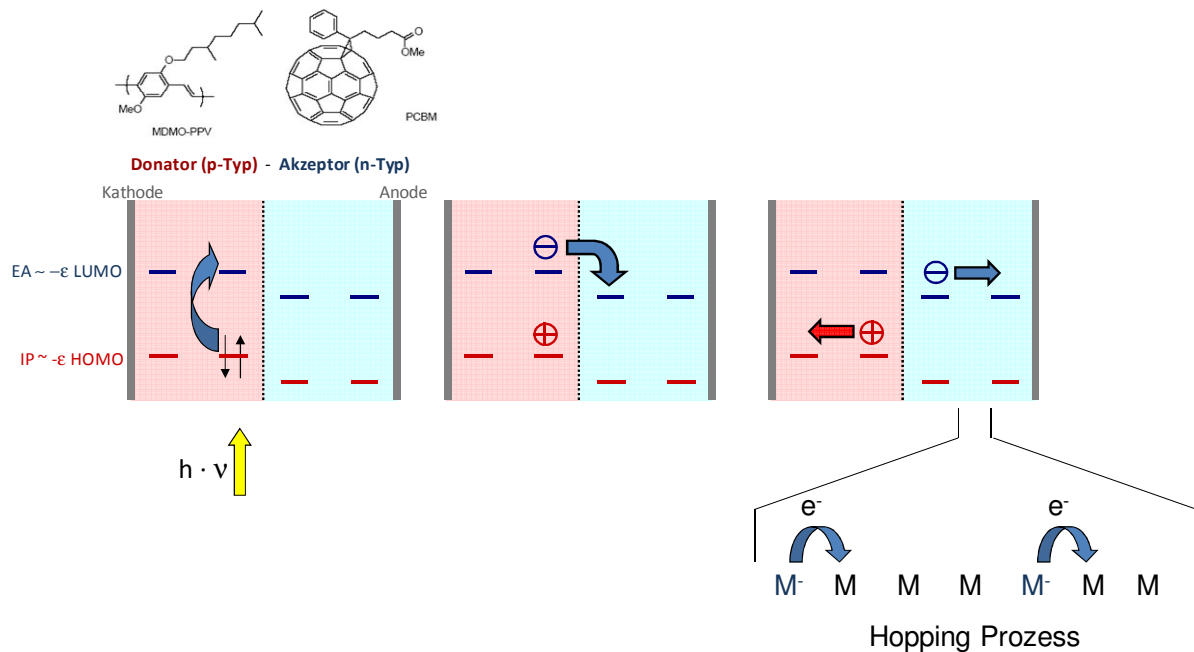


Abb. 1.8: Schematische Darstellung der Bildung eines Exzitons, des Elektronentransfers in das Akzeptormaterial und des Ladungstransportes zu den Elektroden

Für das Design leistungsfähiger elektronenleitender Materialien ist es notwendig, mit Hilfe quantenmechanischer Rechnungen chemische Grundstrukturen zu ermitteln, die zum einen eine hohe Elektronenaffinität von 3 bis 4 eV ^[22] und zum anderen eine möglichst niedrige Reorganisationsenergie aufweisen. Des Weiteren sollten die Substanzen aus Lösung oder der Gasphase in Form homogener Filme prozessiert werden können.

Für C_3 -symmetrische Moleküle wird in der Regel die lösungsprozessierte und somit kostengünstige Abscheidung homogener amorpher Filme beobachtet, die für eine mögliche Anwendung von Interesse wäre.

Als Zielsetzung dieser Arbeit ergeben sich:

- die Synthese verschiedener Triarylphosphan-Derivate und Untersuchungen ihrer Ladungsträgermobilitäten
- die Synthese sternförmiger, C_3 -symmetrischer Elektronenleiter mit verbesserter Filmmorphologie
- die Synthese von Azo-Verbindungen mit elektronenziehenden Substituenten, um die berechneten hohen Elektronenaffinitäten experimentell zu bestätigen und um das

SOMO des korrespondierenden Radikalanions mit Hilfe von ESR-Messungen in Kombination mit quantenmechanischen Rechnungen zu untersuchen

- die Synthese asymmetrischer Azo-Verbindungen mit elektronenziehenden Substituenten als erster Schritt für die Synthese C₃-symmetrischer Azo-Verbindungen mit verbesserter Filmmorphologie

2. Diskussion und Ergebnisse

2.1. Perfluorphenylenphosphane, eine neue Substanzklasse elektronenleitender Materialien

2.1.1. Oligomere Perfluorphenylenphosphane

Durch den Einfluss elektronenziehender Substituenten gelingt es, die LUMO-Energie einer chemischen Verbindung signifikant abzusenken. Dadurch sollte es möglich sein, eine p-leitende Verbindung in eine n-leitende zu überführen, da die Elektroneninjektion erleichtert wird.

Triarylamin-Derivate, wie z. B. NNP (s. Abb. 1.1), repräsentieren effiziente organische Lochleiter. Abb. 2.1 zeigt die quantenmechanisch berechnete vertikale Elektronenaffinität und das vertikale Ionisierungspotential eines einfachen Triarylamin-Derivates.

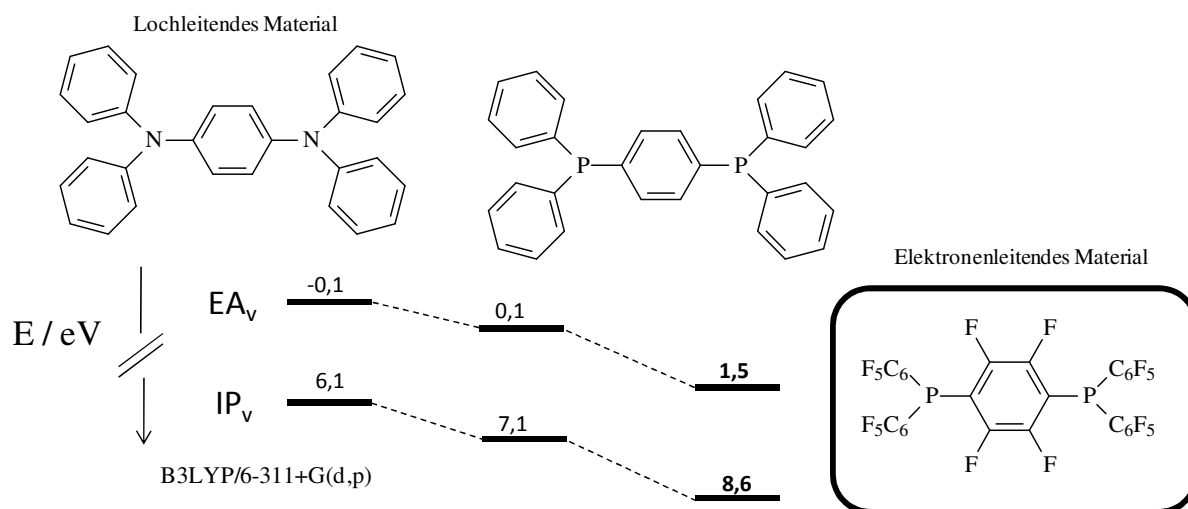
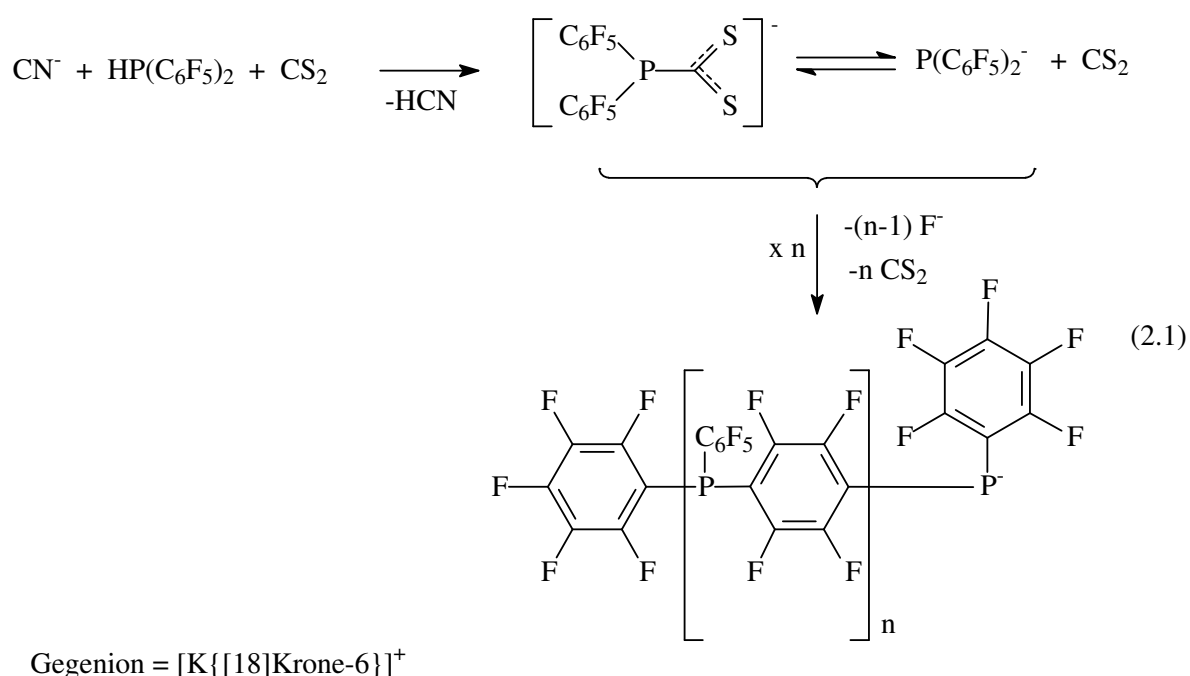


Abb. 2.1: Berechnete vertikale Elektronenaffinitäten und Ionisierungspotentiale

Durch Substitution der Stickstoff-Atome im abgebildeten Diamin-Derivat durch Phosphor-Atome erfolgt eine Erhöhung der Elektronenaffinität und eine damit einhergehende Absenkung der LUMO-Energie. Der Effekt ist jedoch gering gegenüber dem Einfluss einer Perfluorierung. Das in Abb. 2.1 dargestellte Perfluorarylphosphan-Derivat weist eine deutlich höhere Elektronenaffinität auf als ein entsprechendes Diamin-Derivat und könnte somit bereits ein elektronenleitendes Material repräsentieren. Ein oligomeres Perfluorphenylenphosphan-Derivat ist bereits aus der Literatur bekannt.

In einer Veröffentlichung aus dem Jahre 2004 wiesen B. Hoge et al. ^[23] darauf hin, dass bei dem Versuch, ein $\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2^-$ -Ion zu generieren, das Anion aufgrund seiner hohen Nukleophilie sogar bei tiefen Temperaturen einer Kondensation unterliegt. Das Anion wurde durch Reaktion von Bis(pentafluorphenyl)phosphan mit Cyanidsalzen bei tiefer Temperatur generiert.

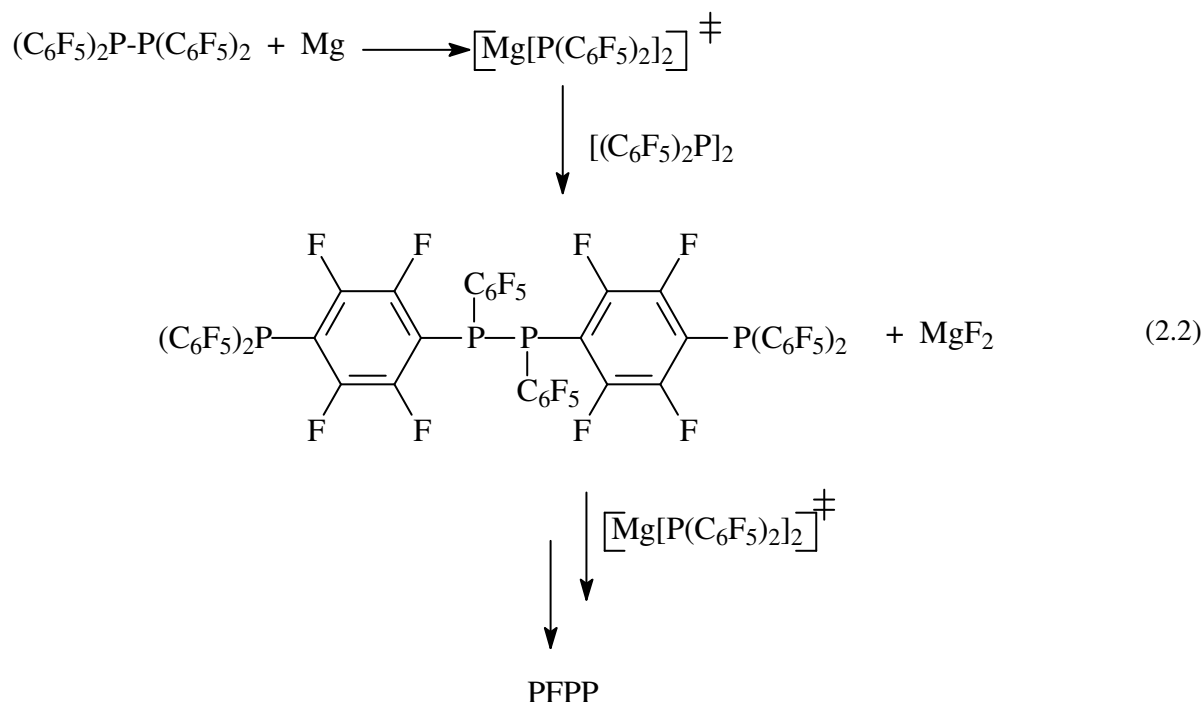
Um ein Synthon des in dieser Form nicht beständigen Bis(pentafluorphenyl)phosphanid-Ions zu generieren und es direkt mit Nukleophilen wie Ethyliodid oder Ph_2PCl umzusetzen, wurde das generierte $\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2^-$ -Ion durch Reaktion mit CS_2 in Form von $\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{CS}_2^-$ abgefangen bzw. stabilisiert. Als $[\text{K}\{[18]\text{Krone-6}\}]$ -Salz kann es, obwohl temperaturempfindlich, in Ausbeuten von 70 % isoliert werden.



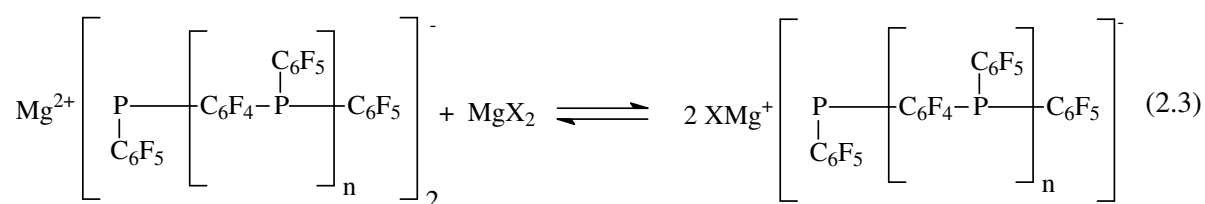
Die in der Literatur beschriebene Oligomerisierung bzw. Kondensation konnte im Rahmen dieser Arbeit auf einfacherem Wege durch die Umsetzung von $\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Br}$ mit einem Überschuss an elementarem Magnesium erreicht werden. Durch Reaktion über den Zeitraum von 12 Tagen in THF bei Raumtemperatur lässt sich gezielt ein oligomeres Perfluorphenylenphosphan (PFPP) synthetisieren.

Wie zeitabhängigen NMR-Spektren der Reaktionsmischung zu entnehmen ist, wird dabei zunächst Tetrakis(pentafluorphenyl)diphosphan gebildet. Die P-P-Bindung wird dann unter dem Einfluss von Magnesium reduktiv gespalten, wobei reaktive Magnesium-Phosphanide gebildet werden. Das negativ polarisierte P-Atom greift im nächsten Reaktionsschritt in einer nukleophilen aromatischen Substitution selektiv am *para*-F-Atom der Pentafluorphenyl-

Gruppe einer weiteren Tetrakis(pentafluorphenyl)diphosphan-Einheit an. Das unten stehende Reaktionsschema zeigt den vermuteten Reaktionsverlauf:



Zwecks Aufreinigung des Reaktionsgemisches wird zunächst die THF-Lösung mehrfach eingengt und die Magnesiumsalze MgX_2 , die nach dem untenstehend abgebildeten Schlenk-Gleichgewicht gebildet werden, abzentrifugiert.



Aus der aufkonzentrierten THF-Lösung werden die restlichen anorganische Salze durch Zugabe von Diethylether ausgefällt und abgetrennt, worauf die Diethylether-Lösung am Rotationsverdampfer eingengt wird. Der erhaltene braune, glasartige Feststoff wird im Hochvakuum getrocknet.

Die Struktur des erhaltenen oligomeren Materials ist bisher noch nicht aufgeklärt. Denkbar wären ein oligomeres Diphosphan (**A**), ein oligomeres Magnesiumphosphanid (**B**) oder ein zyklisches Derivat (**C**) bzw. Gemische aus diesen möglichen Formen, wie sie in Abb. 2.2 dargestellt sind. Verzweigungen sind wahrscheinlich. Eine Aufreinigung mittels GPC (gel

permeation chromatography) war nicht erfolgreich. Der Oligomerisationsgrad n wurde nicht bestimmt.

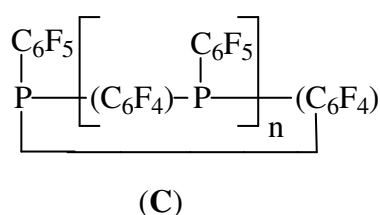
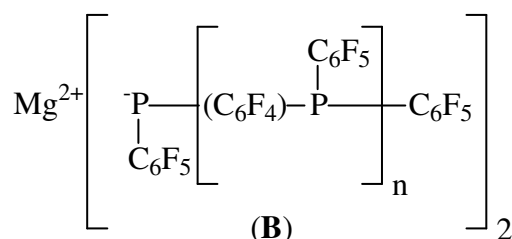
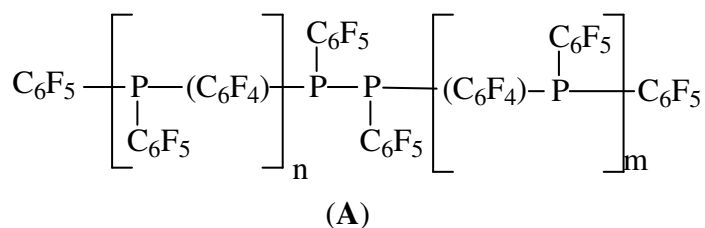
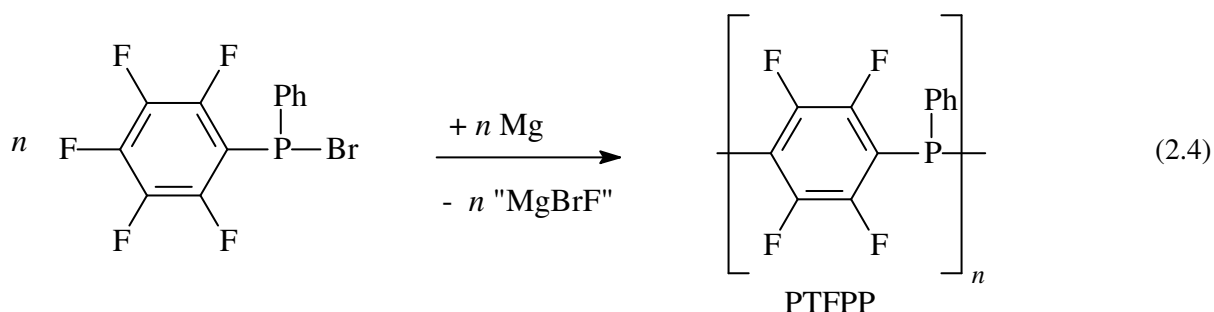


Abb. 2.2: Mögliche Strukturen von PFPP, (A) oligomeres Diphosphan, (B) oligomeres Magnesiumphosphanid, (C) zyklisches Derivat^[24]

Wird statt Brombis(pentafluorphenyl)phosphan, $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PBr}$, Brom(pentafluorphenyl)phenylphosphan, $(\text{C}_6\text{F}_5)\text{PhPBr}$, mit Magnesium in THF bei Raumtemperatur umgesetzt, ist es möglich, ein weniger verzweigtes oligomeres Material zu erhalten, da die Phenylgruppen unter den gegebenen Reaktionsbedingungen als inert angesehen werden können:



Die Reaktion ist nach 2 Tagen Rühren bei Raumtemperatur abgeschlossen, was durch NMR-spektroskopische Untersuchungen belegt werden kann. Das oligomere Phenyltetrafluorphenylenphosphan (PTFPP) zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum eine breite

Resonanz bei -43,3 ppm. Dieses Signal ist schon nach 30 Minuten Reaktionszeit das Hauptsignal im ^{31}P -NMR-Spektrum.

Im ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt PTFPP ein komplexes Multiplett bei -129,6 ppm. Die *para*-orientierten Fluoratome sind praktisch nicht mehr im Spektrum zu erkennen, was einen hauptsächlich zyklischen Aufbau des Oligomers nahe legt.

Obwohl dieses unverzweigte Material einfacher aufzureinigen sein sollte, ist eine analysenreine Auftrennung der Produkte bisher nicht gelungen.

Die erhaltenen oligomeren Perfluorphenylenphosphan-Derivate wurden am Institut für Physikalische Chemie der Universität zu Köln im Arbeitskreis von Prof. Dr. K. Meerholz auf ihre Eignung als elektronenleitende Materialien untersucht. Zu diesem Zweck wurden von Frau Dipl.-Chem. N. Rehmann Electron-only-Messungen mit der in Abb. 2.3 dargestellten Electron-only-device-Struktur durchgeführt.

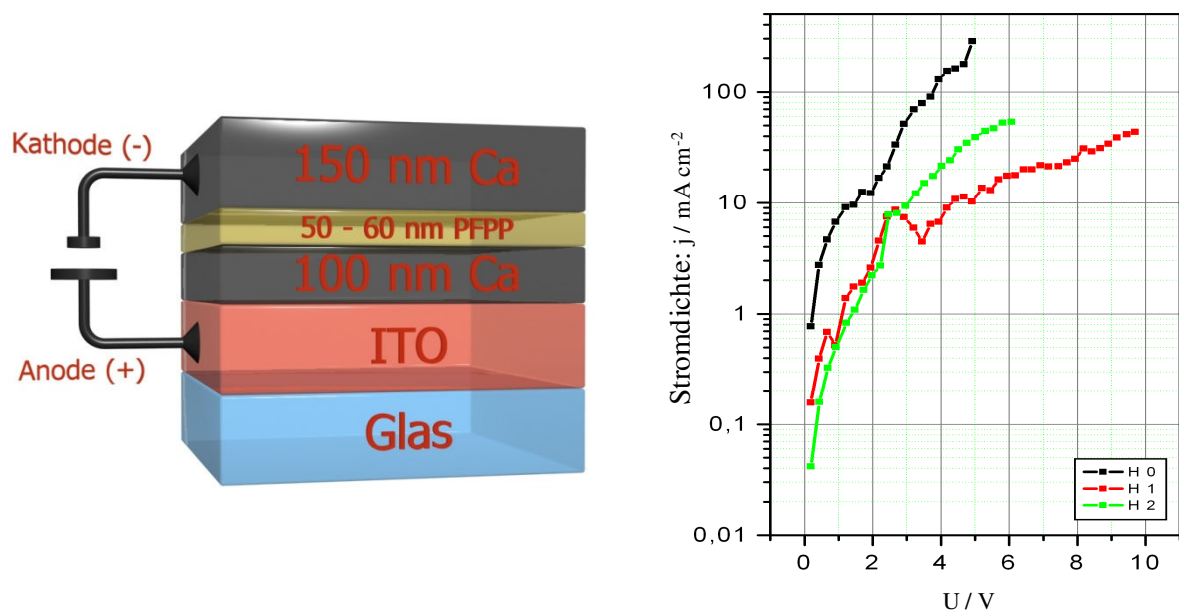


Abb. 2.3: links: Electron-only-Bauelement ; rechts: Electron-only Stromdichte-Spannungskennlinien mit verschiedenen Ansätzen von PFPP (H0), (H1) und von PTFPP (H2)

Für den Aufbau eines Electron-only-Bauteils wird das PFPP bzw. PTFPP-Derivat mittels Spincoating auf einer Calcium-Elektrode abgeschieden und im Vakuum-Ofen eine zweite Calcium-Elektrode auf das organische Material aufgedampft.

Durch die geringe Elektronenaustrittsarbeit des Calciums wird die Injektion von positiven Ladungsträgern behindert, sodass der detektierte Strom ausschließlich von den negativen Ladungsträgern hervorgerufen wird.

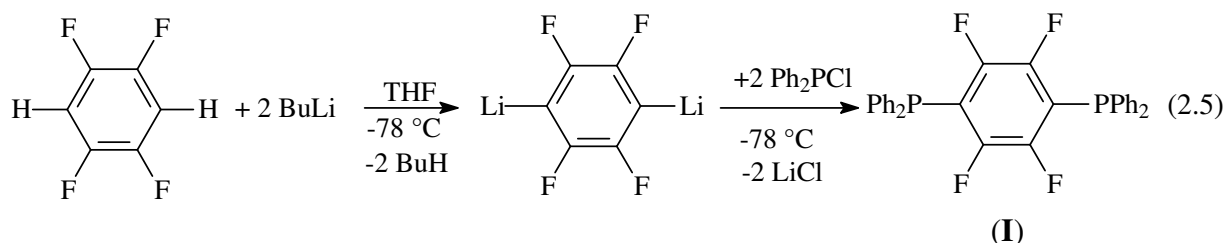
Bei den Messungen wird die am Bauteil anliegende Spannung kontinuierlich erhöht und der durchfließende Strom detektiert. Abb. 2.3 zeigt exemplarisch, dass die erhaltenen Stromdichte-Spannungskennlinien nur wenig reproduzierbar sind. Ursache dieser Störungen sind vermutlich die aufgrund des Schlenk-Gleichgewichtes (vgl. Gl. (2.3)) nur unvollständig abgetrennten Magnesiumsalze sowie die uneinheitliche Zusammensetzung von PFPP.

Obwohl es bisher nicht gelungen ist, ein einheitliches Material zu synthetisieren, das reproduzierbare Stromdichte-Spannungs-Kennlinien zeigt, belegen diese orientierenden Versuche, dass Perfluorphenylenphosphan-Derivate eine neue Substanzklasse elektronenleitender Materialien repräsentieren. ^[24]

2.1.2. Darstellung von *p*-Bis(diphenylphosphanyl)tetrafluorbenzol

Aufgrund der schwierigen Aufreinigung der oligomeren Perfluorphenylenphosphan-Derivate, der auf der anderen Seite aber interessanten elektronischen Eigenschaften dieser Substanzklasse, scheint eine nähere Untersuchung monomerer Derivate vielversprechend. Als einfachster Baustein bietet sich das von Horn und Lindner 1988 erstmals synthetisierte *p*-Bis(diphenylphosphanyl)tetrafluorbenzol, $\text{Ph}_2\text{P-C}_6\text{F}_4\text{-PPh}_2$, an ^[60]. Horn et al. gelangten durch Umsetzung von Trimethylsilyldiphenylphosphan mit Hexafluorbenzol in Toluol unter Rückfluss zum gewünschten Produkt.

Eine effizientere Synthese von $\text{Ph}_2\text{P-C}_6\text{F}_4\text{-PPh}_2$, wie sie im Rahmen dieser Arbeit entwickelt worden ist, ist durch die zweifache Lithiierung von Tetrafluorbenzol in THF bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ und anschließende Umsetzung mit Chlordiphenylphosphan zu realisieren.



Im ^{19}F -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches sind neben dem Signal des Produktes bei $-127,6\text{ ppm}$ (vgl. Abb. 2.4) die Resonanzen des Eduktes bei $-140,1\text{ ppm}$ und die eines monosubstituierten Derivates, $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{F}_4\text{H}$, bei $-128,4$ und $-138,7\text{ ppm}$ mit Intensitäten kleiner 5 % zu beobachten.

Nach zweifacher Umkristallisation aus Dichlormethan wird das Produkt in Form farbloser Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 200 – 202 °C und einem Absorptionsmaximum im UV/VIS-Spektrum bei 300 nm in einer Ausbeute von 64 % erhalten (Lit.: 76 %).

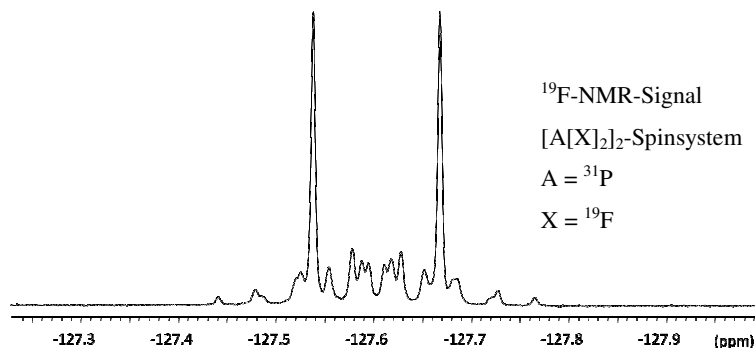


Abb. 2.4: ^{19}F -NMR-Signal von $\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{F}_4\text{-PPh}_2$, (I)

Cyclovoltammetrische Untersuchungen in Dichlormethan bei Raumtemperatur ergeben ein irreversibles erstes Reduktionspotential bei -2,5 V.

Die Electron-only-Messungen (vgl. Abb. 2.5) des ungetemperten Films der Substanz deuten auf eine generelle Elektronenleitfähigkeit hin. Die Messungen zeigten aber auch in diesem Fall eine schlechte Reproduzierbarkeit. Aufgrund des vergleichsweise niedrigen Schmelzpunktes von 200 – 202 °C sind die Dünnschichtfilme „temperaturempfindlich“. Die Filme reißen nach wiederholter Messung, möglicherweise aufgrund der bei der Messung entstehenden Temperaturen. Nach dem Tempern bei 100 °C können die Filme ebenfalls nicht mehr für Messungen herangezogen werden. [25]

Dennoch deuten die Electron-only-Messungen darauf hin, dass sogar dieses kleine, nur zwei Phosphan-Einheiten enthaltende Material prinzipiell bereits elektronenleitende Eigenschaften aufweist.

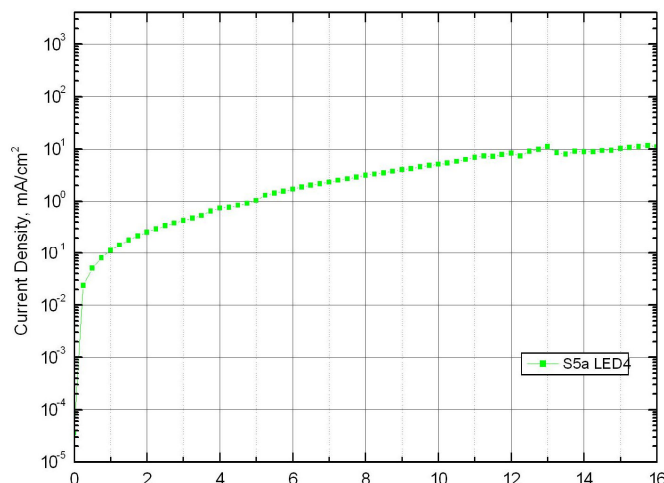


Abb. 2.5: Electron-only-Messung eines ungetemperten Films von $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{F}_4\text{PPh}_2$

2.1.3. Darstellung von *p*-Bis(diphenylphosphanyl)tetrafluorbenzol-Derivaten

Die Oxidation von *p*-Bis(diphenylphosphanyl)tetrafluorbenzol mit Sauerstoff, Schwefel und Selen führt laut quantenmechanischen Rechnungen auf B3LYP/6-311+G(d,p)-Niveau zu Materialien mit erhöhter Elektronenaffinität, wie es experimentell durch cyclovoltammetrische Messungen (vgl. Abb. 2.6) bestätigt werden konnte. Dadurch könnten die elektronenleitenden Eigenschaften der oxidierten Substanzen $\text{Ph}_2\text{P}(\text{E})\text{C}_6\text{F}_4\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2$ mit $\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ im Vergleich zum Phosphan-Derivat, $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{F}_4\text{PPh}_2$, möglicherweise verbessert werden, da die Absenkung der LUMO-Energie die Elektroneninjektion erleichtern sollte.

Ein weiterer Vorteil der Oxidation ist der erhöhte Schmelzpunkt der resultierenden Produkte, der sich auf die Filmeigenschaften positiv auswirken und die Filme gegenüber dem Tempern widerstandsfähiger machen sollte.

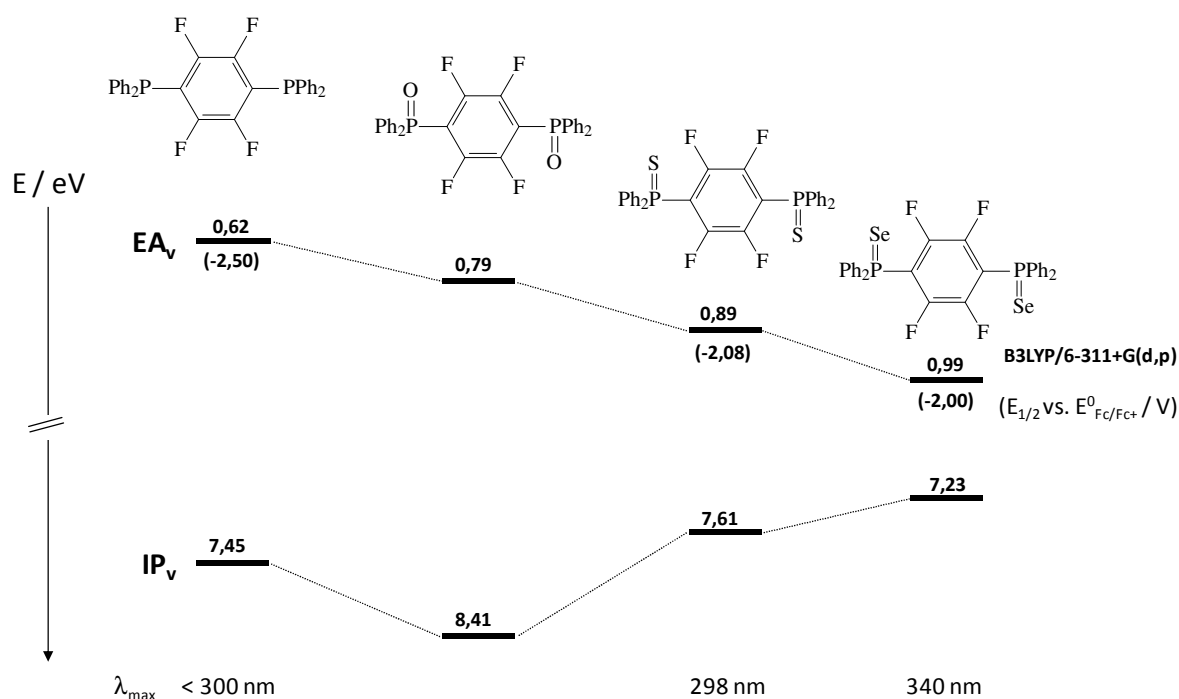
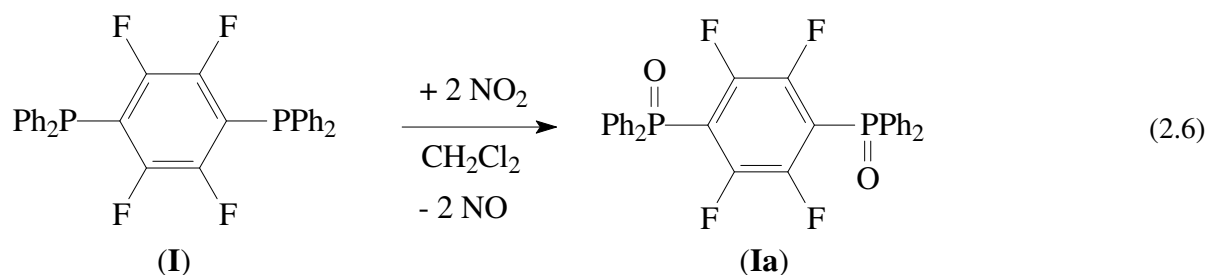


Abb. 2.6: Berechnete Elektronenaffinitäten und cyclovoltammetrisch bestimmte Reduktionspotentiale von *p*-Bis(diphenylphosphanyl)tetrafluorbenzol-Derivaten

Das Dioxid-Derivat (**Ia**) ist durch Einwirkung von NO_2 auf (**I**) zugänglich:

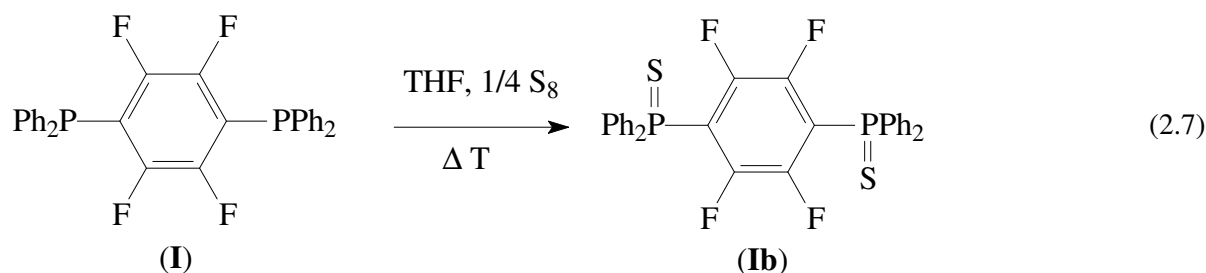


Zu in Dichlormethan vorgelegtem *p*-Bis(diphenylphosphanyl)tetrafluorbenzol wird bei $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ ein Gemisch aus NO und NO_2 -Gas kondensiert. Es wird auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend zur Vervollständigung der Reaktion bei dieser Temperatur gerührt. Im ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektrum werden keine Nebenprodukte detektiert. Das Produkt weist im ^{19}F -NMR-Spektrum ein Signal bei $-126,8\text{ ppm}$ auf, was in etwa der chemischen Verschiebung des Eduktes von $-127,6\text{ ppm}$ entspricht. Im ^{31}P -NMR-Spektrum wird eine gegenüber dem Edukt um ca. 40 ppm zu tiefem Feld verschobene Resonanz bei $21,7\text{ ppm}$ beobachtet.

Nach dem Abtrennen aller flüchtigen Komponenten bei vermindertem Druck wird das Produkt als farbloser Feststoff in Ausbeuten um 95% erhalten.

Alternativ ist die Oxidation von (**I**) auch mit 30% iger Wasserstoffperoxid-Lösung praktisch quantitativ zu realisieren.

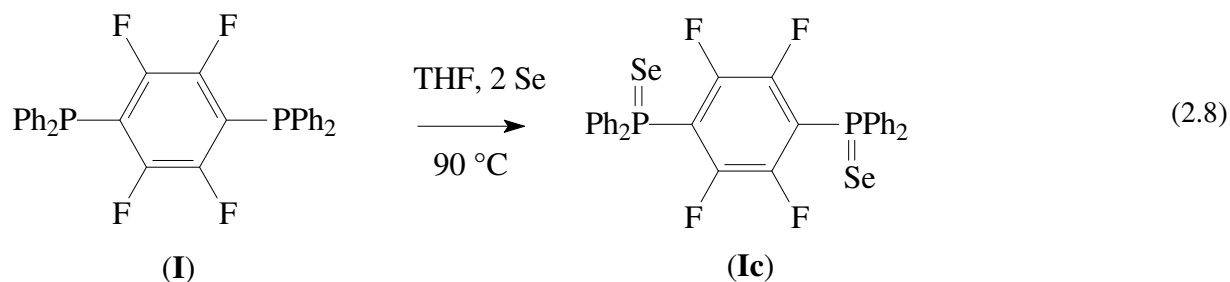
Das Disulfid-Derivat, (**IIb**), ist durch Reaktion von (**I**) mit elementarem Schwefel zugänglich:



p-Bis(diphenylphosphanyl)tetrafluorbenzol wird in THF mit elementarem Schwefel 19 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Der Reaktionsverlauf kann ^{19}F - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch verfolgt werden. Neben dem Disulfid-Derivat, (**IIb**), werden keine weiteren Komponenten beobachtet. Im ^{31}P -NMR-Spektrum weist das Produkt eine Resonanz bei $32,0\text{ ppm}$ auf, die gegenüber dem Dioxid-Derivat, (**IIa**), eine weitergehende Verschiebung zu tiefem Feld erfährt. Die chemisch äquivalenten Fluor-Atome sind im ^{19}F -NMR-Spektrum bei $-125,8\text{ ppm}$ zu beobachten.

Nach dem Entfernen des Lösungsmittels bei vermindertem Druck wird überschüssiger Schwefel bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}\text{ mbar}$ bei einer Ölbadtemperatur von $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ sublimiert. Durch Umkristallisation aus Chloroform werden farblose Kristalle ($\lambda_{\text{max}}\ 298\text{ nm}$) erhalten. Wie zu erwarten wird ein im Vergleich zum Phosphan-Derivat um $134\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhöhter Schmelzpunkt von $335\text{ }^{\circ}\text{C}$ (DSC-TG) ermittelt.

Das analoge Diselenid-Derivat (**Ic**) wird durch Umsetzung von (**I**) mit elementarem Selen erhalten:



In THF gelöstes *p*-Bis(diphenylphosphanyl)tetrafluorobenzol, (**I**), wird unter Rückfluss mit grauem, gemörsertem Selen 6 Stunden erhitzt.

Nach dem Einengen wird der Rückstand in Chloroform aufgenommen und suspendiertes Selen über einen Faltenfilter entfernt. Der nach dem Einengen zurückbleibende Feststoff wird zwei Tage im Vakuum getrocknet, bevor das Chloroform vollständig entfernt ist. Nach dem Trocknen wird das gelbliche Produkt mit einem Absorptionsmaximum im UV/VIS-Spektrum bei 340 nm in einer Ausbeute von 76,7 % erhalten. Der Schmelzpunkt ist mit 312 °C deutlich höher als der des nicht oxidierten Derivates (**I**), liegt aber etwas tiefer als der des Schwefel-Derivates (**Ib**) mit 335 °C (DSC-TG).

Die chemische Verschiebung von $\delta = 22,0$ im ^{31}P -NMR-Spektrum entspricht in etwa der des Sauerstoff-Derivates (**Ia**). Im Unterschied dazu sind Selen-Satelliten mit einer Kopplung von 774 Hz zu beobachten. Die ermittelte $^1\text{J}(^{31}\text{P}^{77}\text{Se})$ -Kopplung liegt im erwarteten Bereich von ca. 700 Hz für literaturbekannte Phosphanselenide^[26].

2.1.4. Analytik der *p*-Bis(diphenylphosphanyl)tetrafluorobenzol-Derivate

In den EI-Massenspektren der Verbindungen (**I**), (**Ib**) und (**Ic**) sind ähnliche Fragmentierungsmuster zu erkennen.

Bei Verbindung (**Ib**) und (**Ic**) sind Fragmente für die Abspaltung von einem wie auch zwei Schwefel- bzw. Selen-Atomen zu beobachten. Das den Verbindungen gemeinsame Radikalkation $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{F}_4\text{PPh}_2^+$ bei 518 m/z zeigt eine weitere Fragmentierung unter Abspaltung von einer und auch zwei Phenyl-Gruppen (m/z: 441 und 364). Das Fragment Ph_2P^+ bei 185 m/z ist ebenfalls bei allen drei Substanzen zu beobachten.

Das Dioxid-Derivat, (**Ia**), zeigt keine Fragmentierung, die auf die Abspaltung von ein oder gar zwei Sauerstoff-Atomen vom Molmassenpeak hindeuten. Dagegen finden sich Fragmente bei 349 m/z für $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{C}_6\text{F}_4^+$ und entsprechend bei 201 von $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})^+$. Ein Verhalten, das die Stärke der P=O-Bindung widerspiegelt.

Es gelang Einkristalle der vier Verbindungen, (**I**) – (**Ic**), zu präparieren und mittels Röntgenkristallstrukturanalyse zu untersuchen. Verbindung (**I**), (**Ia**) und (**Ib**) kristallisierten in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle.

Zum Vergleich der Kristallstrukturdaten der drei isostrukturellen Verbindungen (**I**), (**Ia**) und (**Ib**), zeigt Tab. 2.7 eine Übersicht über die wichtigsten Zelldaten. Das Zellvolumen nimmt mit zunehmender Molmasse der Moleküle von (**I**) nach (**Ib**) hin zu. Der von 90° abweichende Winkel β nimmt von (**I**) nach (**Ib**) von $101,9$ bis $97,7^\circ$ hin ab. Die Gitterparameter a, b, und c besitzen in allen Fällen eine vergleichbare Größenordnung.

Tab. 2.7: *Ausgewählte Kristalldaten von $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{F}_4\text{PPh}_2$ (**I**) und $\text{Ph}_2\text{P}(\text{E})\text{C}_6\text{F}_4\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2$ mit $\text{E} = \text{O}$ (**Ia**) und $\text{E} = \text{S}$ (**Ib**)*

Summenformel	$\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{F}_4\text{PPh}_2$ (I)	$\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{C}_6\text{F}_4(\text{O})\text{PPh}_2$ (Ia)	$\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{C}_6\text{F}_4(\text{S})\text{PPh}_2$ (Ib)
Molmasse (g mol^{-1})	518,42	550,40	582,55
<u>Gitterparameter</u>			
a (pm)	1310,0(2)	1296,0(3)	1317,6(2)
b (pm)	566,96(5)	578,72(8)	643,56(7)
c (pm)	1718,6(3)	1707,6(4)	1663,0(3)
β ($^\circ$)	101,93(2)	99,66(3)	97,70(2)
Zellvolumen ($\cdot 10^6$ pm)	1248,8(5)	1262,6(4)	1397,5(4)
Formeleinheiten	2	2	2
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)	$P2_1/n$ (Nr. 14)	$P2_1/n$ (Nr. 14)

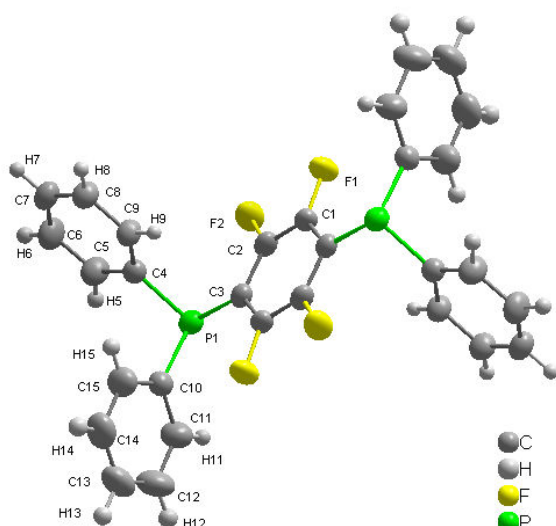


Abb. 2.8: Molekulare Struktur mit thermischen Auslenkungsparametern (50 %) und Nummerierungsschema von *p*-Bis(diphenylphosphanyl)tetrafluorbenzol (**I**)

Bei den drei Verbindungen (**I**), (**Ia**) und (**Ib**) weist das Molekül ein Inversionszentrum auf, so dass in der Kristallstruktur nur ein symmetrieunabhängiges Phosphoratom P1 existiert. In Abb. 2.8 ist das Nummerierungsschema der symmetrieunabhängigen $\text{Ph}_2\text{PC}_3\text{F}_2$ -Einheit von (**I**) wiedergegeben.

Die Phosphoratome in (**I**) zeigen eine trigonal-pyramidale Umgebung mit einer Winkelsumme von $307,3^\circ$. Bei Verbindung (**Ia**) und (**Ib**) ergibt sich mit dem Schwefel bzw. Selen-Atom eine verzerrt tetraedrische Anordnung. Die Winkelsummen der PC_3 -Einheiten von (**Ia**) (**Ib**) und (**Ic**), sind in Übereinstimmung mit den Regeln der VSEPR-Theorie mit $316,3^\circ$, $318,7^\circ$ und $319,9/317,4^\circ$ größer als die des Phosphan-Derivates (**I**). Die beiden Phenylgruppen und die Pentafluorphenyl-Gruppe sind rotorförmig angeordnet.

Tab. 2.9.: Charakteristische Bindungslängen von $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{F}_4\text{PPh}_2$ (**I**) und $\text{Ph}_2\text{P(E)C}_6\text{F}_4\text{P(E)Ph}_2$ mit $E = \text{O}$ (**Ia**), $E = \text{S}$ (**Ib**) und $E = \text{Se}$ (**Ic**) in pm

	(I)	(Ia)	(Ib)	(Ic)
P-C _{Phenyl}	183,8(2); 183,3(2)	182,6(7); 176,4(16)	178,9(11); 179,6(12)	179,6(6) – 181,8(6)
P-C _{Perfluorphenylen}	184,5(2)	180,0(2)	183,3(10)	182,9(5); 184,3(5)
C-F	135,1(2)	133,6(8); 135,0(14)	133,6(12); 133,9(11)	134,4(6) - 134,9(5)
C-C	135,7(4) – 139,6(3)	129,8(19) - 142,0(12)	133(2) - 141,3(17)	135,9(10) - 140,3(8)
P=O	-	149,7(7)	-	-
P=S	-	-	193,2(5)	-
P=Se	-	-	-	211,1(2); 209,7(2)

Die P-C-Abstände zu den terminalen Phenyl-Gruppen betragen in (**I**) 183,8(2) und 183,3(2) pm und erfahren durch die Oxidation mit Sauerstoff (**Ia**), Schwefel (**Ib**) und Selen (**Ic**) eine Verkürzung um 2 – 4 pm (vgl. Tab. 2.9). Auffällig sind die zwei signifikant unterschiedlichen P-C₆H₅-Abstände im Dioxid-Derivat (**Ia**), die zumindest zum Teil durch die schlechte Kristallqualität zu erklären sind.

Die C-F-Bindungslängen in den drei Verbindungen (**I**) – (**Ib**) bewegen sich mit 133,6 bis 135,1 pm in dem zu erwartenden Bereich, wobei wie aus Tab. 2.9 hervorgeht, die Bindungslängen bei Verbindung (**Ia**) und (**Ib**) stärker variieren, was wiederum auf eine schlechte Kristallqualität zurückzuführen ist.

Während die C-C-Bindungslängen für (**I**) mit 135,7(4) – 139,6(3) pm nahe am Erwartungsbereich von 137 und 138 pm liegen, zeigen (**Ia**) und (**Ib**) wiederum eine starke Streuung der Werte. Die große Abweichung lässt sich durch die Schwingungsellipsoide erklären, die an den äußersten Phenyl-Kohlenstoff-Atomen am größten sind. Dort weichen die Bindungslängen entsprechend am meisten von dem Erwartungswert ab.

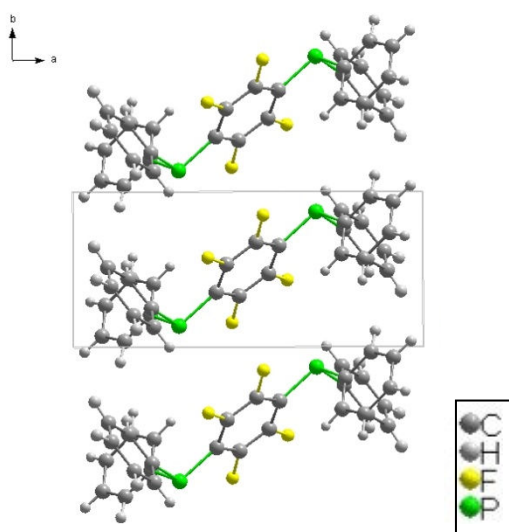


Abb. 2.10: Schichtung entlang der *b*-Achse von $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{F}_4\text{PPh}_2$, (**I**)

Die Verbindungen (**I**), (**Ia**) und (**Ib**) weisen die gleiche Packung im Kristall auf. Die Moleküle sind entlang der *b*-Achse in Schichten angeordnet. Die P-Atome liegen senkrecht übereinander, wobei bei (**I**) die freien Elektronenpaare bzw. bei (**Ia**) und (**Ib**) die Schwefel- und Selen-Atome in die selbe Richtung weisen, so dass sie durch Verschiebung entlang der *b*-Achse ineinander überführt werden könnten. Abb. 2.10 zeigt die Schichtung entlang der *b*-Achse am Beispiel von (**I**). Entsprechend betragen die Abstände zwischen den Aromaten eine Zelllänge *b* und sind somit deutlich außerhalb des Bereichs für π -stacking.

Innerhalb einer Schicht besitzen alle Moleküle die gleiche räumliche Orientierung. Die Bindungen von den Phosphor-Atomen zu der perfluorierten Phenylen-Gruppe sind parallel zur a-Achse ausgerichtet.

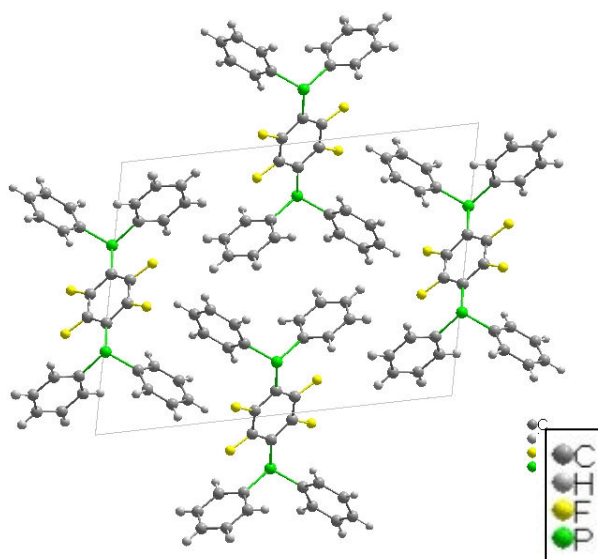


Abb. 2.11: Ausschnitt einer Schicht parallel zur a-c-Ebene von $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{F}_4\text{PPh}_2$ (**I**)

Ein Kristall der Verbindung *p*-Bis(diphenylselenophosphoryl)tetrafluorbenzol (**Ic**) konnte röntgenographisch untersucht werden, jedoch enthielt er noch Lösungsmittelmoleküle in der Elementarzelle. Die Verbindung kristallisierte ebenfalls in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (14) jedoch mit vier Formeleinheiten $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{C}_6\text{F}_4\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2 \cdot \text{CHCl}_3$ pro Elementarzelle. Es ergeben sich die in Tab. 2.12 zusammengefassten Gitterparameter.

Tab. 2.12: Übersicht über ausgewählte Einkristalldaten von (**Ic**)

Summenformel	$\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{C}_6\text{F}_4\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2 \cdot \text{CHCl}_3$
Molmasse (g mol^{-1})	795,72
<u>Gitterparameter</u>	
a (pm)	1273,7(1)
b (pm)	2111,3(3)
c (pm)	1339,7(1)
β (°)	115,69(1)
Zellvolumen ($\cdot 10^6$ pm)	3246,5(1)
Formeleinheiten	4
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)

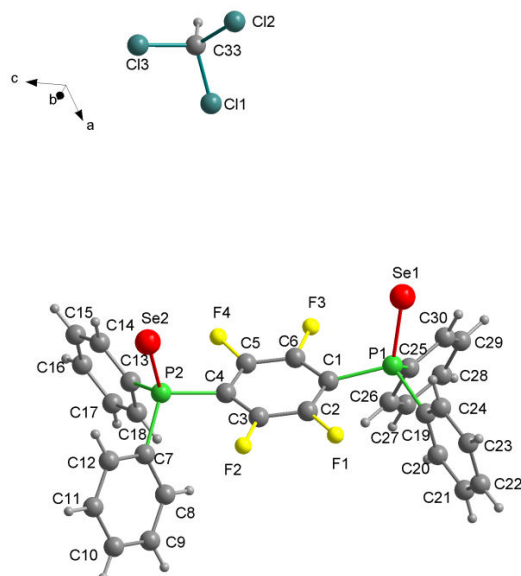


Abb. 2.13: *Molekulare Struktur und Nummerierungsschema von p-Bis(diphenylselenophosphoryl)tetrafluorobenzol (Ic)*

Abb. 2.13 zeigt das Nummerierungsschema der symmetrieunabhängigen $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{C}_6\text{F}_4\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2$ Einheit. Die Phosphor-Selen-Bindungen weisen auf dieselbe Seite der von der C_6F_4 -Gruppe aufgespannten Ebene, jedoch in leicht unterschiedliche Richtungen. Die Phenylgruppen am tetraedrisch koordinierten Phosphor-Atom sind rotorförmig angeordnet. Die C-P, C-F und C-C-Bindungslängen (vgl. Tab. 2.9) sind im Bereich der Erwartungen und variieren weniger stark als die von Verbindungen (**Ia**) und (**Ib**). Die Selen-Phosphorbindungen sind 211,1(2) und 209,7(2) pm lang, was für eine Doppelbindung spricht (vgl. ^[27] P=Se : 207 pm (berechnete kovalente Doppelbindungsradien)).

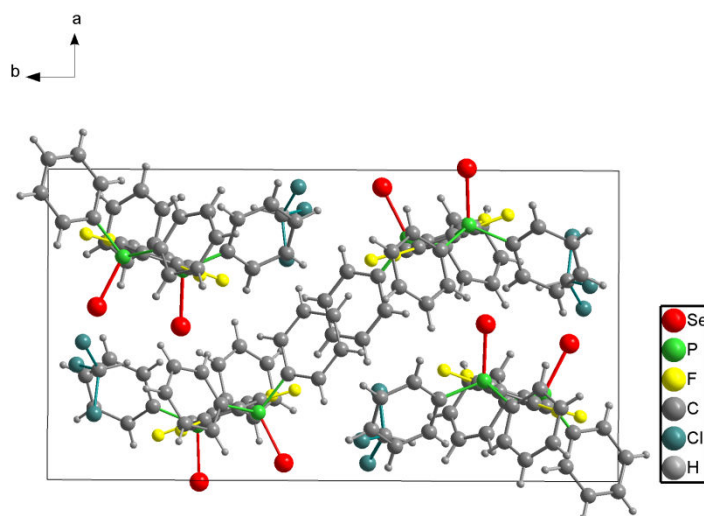


Abb. 2.14: *Ausschnitt parallel zur a-b-Ebene von $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{C}_6\text{F}_4\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2 \cdot \text{CHCl}_3$*

Die Moleküle sind in Schichten entlang der a-Achse geordnet. Die Aufsicht auf die a-b-Ebene (vgl. Abb. 2.15) verdeutlicht, dass die Moleküle entlang a jeweils leicht gegeneinander verdreht sind, wobei die P-Se-Bindungen jedoch auf derselben Seite der Moleküle stehen. Die benachbarten Moleküle entlang b sind in die entgegengesetzte Raumhälfte orientiert.

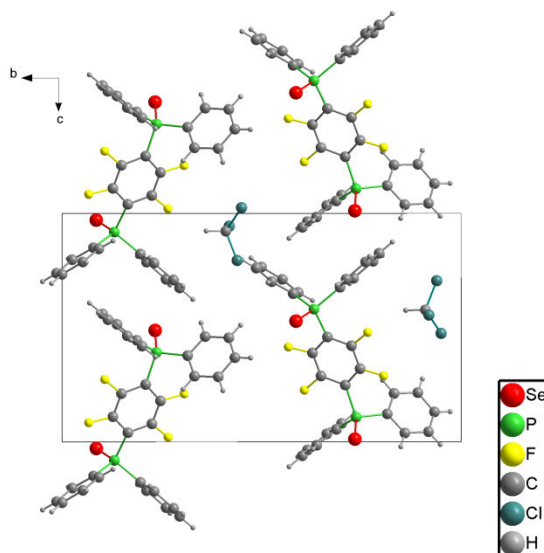


Abb. 2.15: Ausschnitt parallel zur b-c-Ebene von $Ph_2P(Se)C_6F_4P(Se)Ph_2 \cdot CHCl_3$

Abb. 2.14 zeigt die Aufsicht auf die Schicht parallel zur b-c-Ebene. Die Moleküle sind entlang der c-Achse in zwei Reihen geordnet, innerhalb derer die einzelnen Moleküle durch Verschieben um eine Gitterkonstante c ineinander überführt werden können. Die Moleküle der zweiten Reihe sind mit ihren P-Se-Bindungen in entgegengesetzte Raumrichtungen orientiert und auch bezüglich der P-P-Verbindungsachse gegeneinander verdreht.

2.1.5. Electron-only-Messungen von p-Bis(diphenylphosphanyl)tetrafluorbenzol-Derivaten

Die Löslichkeit des Selen-Derivates (**Ic**) in zum Spin-coating geeigneten Lösungsmitteln wie z. B. THF, Toluol etc. ist zu gering, um die Substanz mittels dieses Verfahrens abscheiden zu können. Es konnten daher von dieser Substanz keine electron-only-Messungen durchgeführt werden.

Die Löslichkeit des Schwefel-Derivates (**Ib**) ist mit ca. 20 – 25 mg/ml in THF ausreichend für Messungen mit Schichtdicken bis ~160 nm.

Bei der ersten Messung weist die getemperte Substanz (1 Minute bei 100 °C) eine fast metallische Kennlinie und große „Totströme“ auf, was möglicherweise auf Defektstellen im Film zurückzuführen ist. Nach einer Messpause ergeben die folgenden Messungen eine andere Strom-Spannungskennlinie (vgl. Abb. 2.16).^[25]

Die Messungen sind jedoch noch immer schlecht reproduzierbar und lassen keine Aussage über die genaue elektrische Leitfähigkeit des Materials zu. Es scheint jedoch auch in diesem Fall eine generelle Elektronenleitfähigkeit vorzuliegen. Im Gegensatz zu Verbindung (I) sind die Filme nach dem Tempern mehrfach messbar.^[25]

Wie erwartet, führt demnach eine Oxidation der Diphosphan-Derivate zu einer Erhöhung der Schmelzpunkte und einer damit einhergehenden höheren thermischen Beständigkeit der resultierenden Dünnschichtfilme.

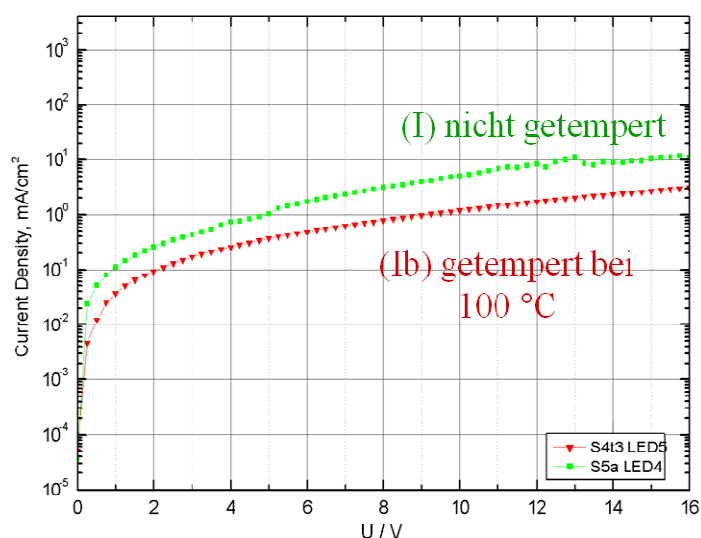


Abb. 2.16: Electron-only-Kennlinien von (I) und dem Schwefel-Derivat (Ib)

2.1.6. Darstellung von 1-Diphenylphosphanyl-2,3,5,6-tetrafluorbenzol-Derivaten

Mit dem Wissen, dass Diphosphan-Derivate wie (I) und (Ib) prinzipiell elektrische Leitfähigkeit aufweisen, stellt sich die Frage, ob bereits die um eine Diphenylphosphan-Gruppe verkleinerte (mono) Phosphan-Einheit elektrische Leitfähigkeit aufweist.

Zu diesem Zweck wurden zunächst Spin-coating-Versuche mit den käuflich zu erwerbenden Verbindungen Ph_3P , $\text{Ph}_3\text{P}(\text{S})$ und $\text{Ph}_3\text{P}(\text{Se})$ sowie den Verbindungen $\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ^[28] und $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{F}_5$ ^[29] unternommen. Die nicht oxidierten Derivate Ph_3P , $\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{F}_5$

kristallisieren beim Spin-coaten unmittelbar aus, so dass keine homogenen Filme erhalten werden können. Die oxidierten Derivate $\text{Ph}_3\text{P}(\text{S})$ und $\text{Ph}_3\text{P}(\text{Se})$ führen in den Experimenten zu homogeneren Filmen. Bei Betrachtung unter dem Lichtmikroskop weisen die Filme nur noch wenige kleine Kristallisationskeime auf, wie in Abb. 2.17 ersichtlich wird.

Oxidierte Derivate des Typs $\text{Ph}_2\text{P}(\text{E})\text{C}_6\text{F}_4\text{H}$ (mit $\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) könnten somit ebenfalls bessere filmbildende Eigenschaften besitzen als das nicht oxidierte Derivat, $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{F}_4\text{H}$.

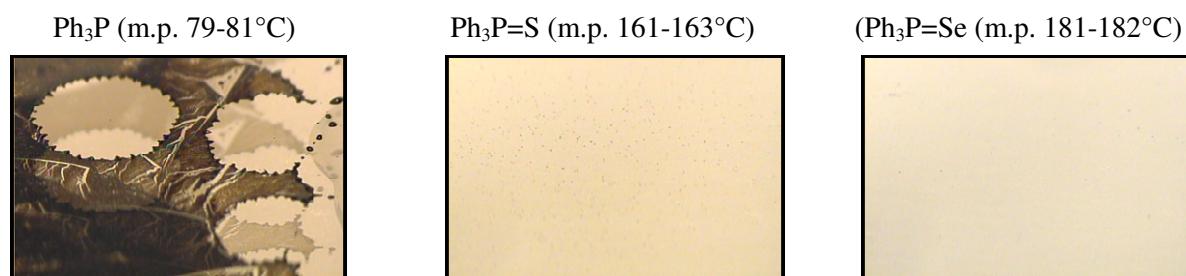
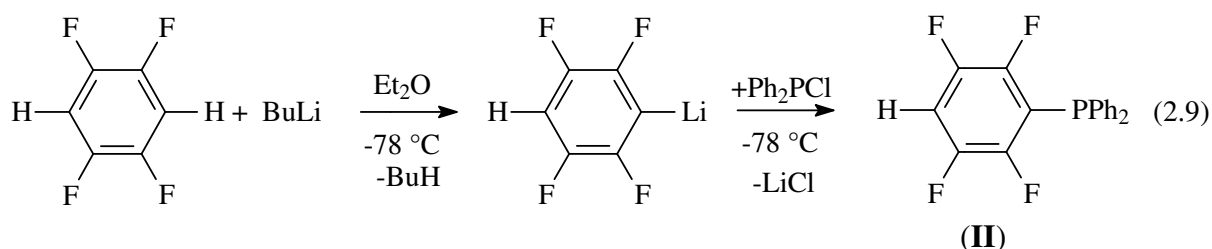


Abb. 2.17: Mikroskop-Aufnahmen mittels Spin-coating aufgetragener Filme von Ph_3P , $\text{Ph}_3\text{P}(\text{S})$ und $\text{Ph}_3\text{P}(\text{Se})$

Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Synthese einer entsprechenden Verbindung, 1-Diphenylphosphanyl-2,3,5,6-tetrafluorbenzol, $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{F}_4\text{H}$, gelingt nach folgendem Reaktionsschema:



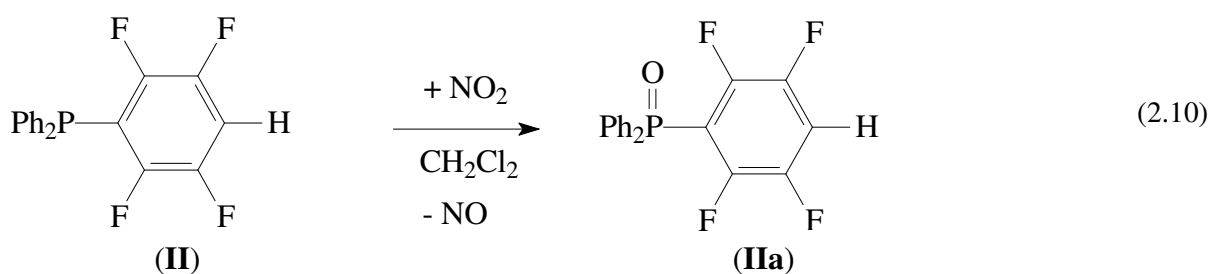
2,3,5,6-Tetrafluorbenzol wird in Diethylether mit einem Äquivalent *n*-Butyllithium bei -78°C umgesetzt. Während die Verwendung von Tetrahydrofuran als Lösungsmittel eine zweifache Lithiierung von 2,3,5,6-Tetrafluorbenzol begünstigt, ist die Verwendung von Diethylether besser geeignet, um eine vorwiegende einfache Lithiierung zu erreichen.

Nach Zugabe von Diphenylchlorphosphan wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt. Die chemische Verschiebung im ^{31}P -NMR-Spektrum bei $-22,7$ ppm entspricht in etwa der des Diphosphan-Derivates (I), welches als Nebenprodukt bei dieser Reaktion gebildet werden kann. Im ^{19}F -NMR-Spektrum sind für das Produkt zwei Resonanzen im Verhältnis 1:1 bei $-128,4$ ppm und $-138,7$ ppm zu beobachten.

Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck entfernt. Nach dem Entfernen der Lithiumsalze wird der kristalline Feststoff bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar und einer Temperatur von 120°C sublimiert und in einer Ausbeute von $84,3\%$ erhalten.

Der Schmelzpunkt des Produktes mit einem Absorptionsmaximum im UV/VIS bei 257 nm liegt bei 71 – 73 °C.

Verbindung (**II**) wird als Feststoff ohne Schutzgasatmosphäre langsam, beim Stehenlassen in Lösung etwas schneller zu dem entsprechenden Phosphanoxid oxidiert. Durch folgende Umsetzung kann Verbindung (**II**) selektiv in das oxidierte Derivat (**IIa**) überführt werden:

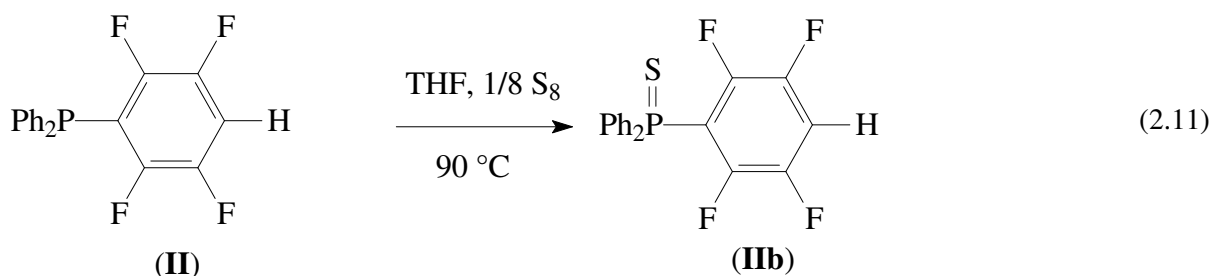


Auf das in Dichlormethan vorgelegte Phosphan (**II**) wird bei -196 °C ein Gemisch aus NO/NO₂-Gas kondensiert. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird 15 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. NMR-Spektren der Reaktionslösung zeigen einen vollständigen Umsatz an. Die ³¹P-NMR-Resonanz des Produkts (**IIa**) ist, wie die des Dioxid-Derivates (**Ia**), bei 21,9 ppm zu beobachten.

Nach dem Einengen wird das Rohprodukt in einer Ausbeute von 98 % erhalten. Nach dem Sublimieren bei einem Druck von 1·10⁻³ mbar und einer Temperatur von 150 °C wird das farblose, kristalline Produkt in einer Ausbeute von 46,5 % erhalten.

Der Schmelzpunkt liegt bei 154 - 156 °C und somit ca. 80 ° höher als der des Phosphan-Derivates (**II**).

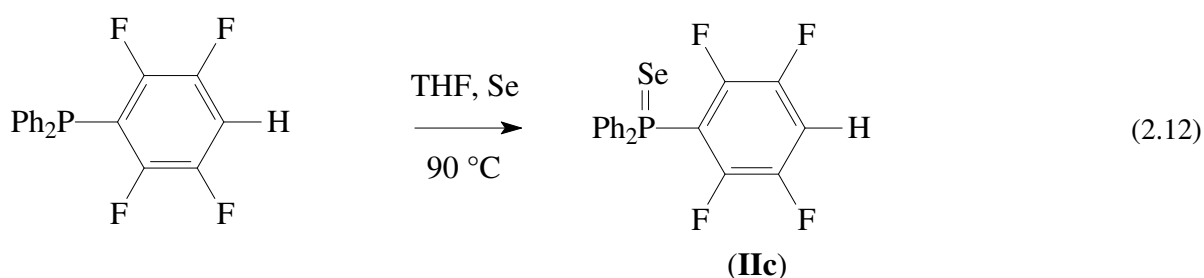
Das Sulfid-Derivat (**IIb**), ist durch folgende Umsetzung von (**II**) mit elementarem Schwefel zugänglich:



1-Diphenylphosphanyl-2,3,5,6-tetrafluorbenzol wird in THF mit einem Überschuss elementaren Schwefels 3 bis 4 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Im ³¹P-NMR-Spektrum weist das Sulfid-Derivat (**IIb**) ebenso wie das entsprechende Disulfid-Derivat (**Ib**) eine Resonanz bei 32,0 ppm auf.

Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird das verbleibende Gemisch aus **(IIb)** und elementarem Schwefel über eine fraktionierte Sublimation getrennt. Bei 90 °C und einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar sublimiert selektiv nur elementarer Schwefel. Das Produkt **(IIb)** sublimiert bei gleichem Druck erst oberhalb von 120 °C und wird so in Form farbloser Kristalle erhalten, die im UV/VIS-Spektrum ein Absorptionsmaximum bei 275 nm aufweisen. Der Schmelzpunkt des Produktes beträgt 136 – 138 °C und ist somit 18 °C niedriger als der von Phosphanoxid **(IIa)**.

Die Synthese des entsprechenden Selenid-Derivates, **(IIc)**, gelingt durch Umsetzung von **(II)** mit elementarem Selen:



Verbindung **(II)** wird mit einem Überschuss von grauem, gemörsertem Selen 12 Stunden in THF unter Rückfluss erhitzt. Der Reaktionsverlauf kann ^{31}P -NMR-spektroskopisch verfolgt werden. Im ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt das Selenid-Derivat, **(IIc)**, eine Resonanz bei 21,1 ppm, ähnlich wie die des entsprechenden Diselenid-Derivates **(Ic)** bei 22,0 ppm. Die Selen-Satelliten sind mit einer $^1\text{J}(\text{PSe})$ -Kopplungskonstante von 772 Hz zu beobachten, die mit der von Verbindung, **(Ic)**, (774 Hz) vergleichbar ist.

Nach dem Abfiltrieren von grauem Selen und dem Einengen wird ein farbloser Feststoff erhalten.

Der Rückstand wird in eine Sublimationsapparatur überführt. Bei einer Temperatur von 140 °C und einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar scheidet sich das Produkt in Form farbloser Kristalle am Kühlfinger ab.

Der Schmelzpunkt des kristallinen Feststoffs beträgt 105 – 107 °C und liegt damit 31 °C unter dem des Schwefel-Derivates **(IIb)**. Das entspricht dem Trend, der bei den Verbindungen $\text{Ph}_2\text{P}(\text{E})\text{C}_6\text{F}_4\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2$ (mit E = S, Se) zu beobachteten ist, in dem die Selen-Verbindung **(Ic)** einen um 23 °C niedrigeren Schmelzpunkt besitzt als die Schwefel-Verbindung **(Ib)**.

2.1.7. Analytik von 1-Diphenylphosphanyl-2,3,5,6-tetrafluorbenzol und -Derivaten

Die beiden Verbindungen (**IIa**) und (**IIb**) kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (14) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Tab. 2.18 zeigt die wichtigsten Kristalldaten im Überblick. Der von 90° verschiedene Winkel β beträgt $97,3$ bzw. $93,1^\circ$ für (**IIa**) bzw. (**IIb**). Die Kristallstrukturen der beiden Verbindungen unterscheiden sich stärker, als die ihrer analogen Verbindungen $\text{Ph}_2\text{P}(\text{E})\text{C}_6\text{F}_4\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2$ mit $\text{E} = \text{O}$, (**Ia**), und mit $\text{E} = \text{S}$, (**Ib**), was sich bereits an den verschiedenen Gitterparametern zeigt.

Tab. 2.18: Ausgewählte Kristalldaten von $\text{Ph}_2\text{P}(\text{E})\text{C}_6\text{F}_4\text{H}$ mit $\text{E} = \text{O}$ (**IIa**) und $\text{E} = \text{S}$ (**IIb**)

Vergleich der Kristallstrukturen		
Summenformel	$\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{C}_6\text{F}_4\text{H}$ (IIa)	$\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{C}_6\text{F}_4\text{H}$ (IIb)
Molmasse (g mol^{-1})	350,25	366,31
<u>Gitterparameter</u>		
a (pm)	855,4(2)	1470,3(2)
b (pm)	1584,7(2)	1011,1(2)
c (pm)	1166,6(2)	1127,0(1)
β ($^\circ$)	97,86(1)	93,153(2)
Zellvolumen ($\cdot 10^6$ pm)	1566,6(3)	1672,8(5)
Formeleinheiten	4	4
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)	$P2_1/c$ (Nr. 14)

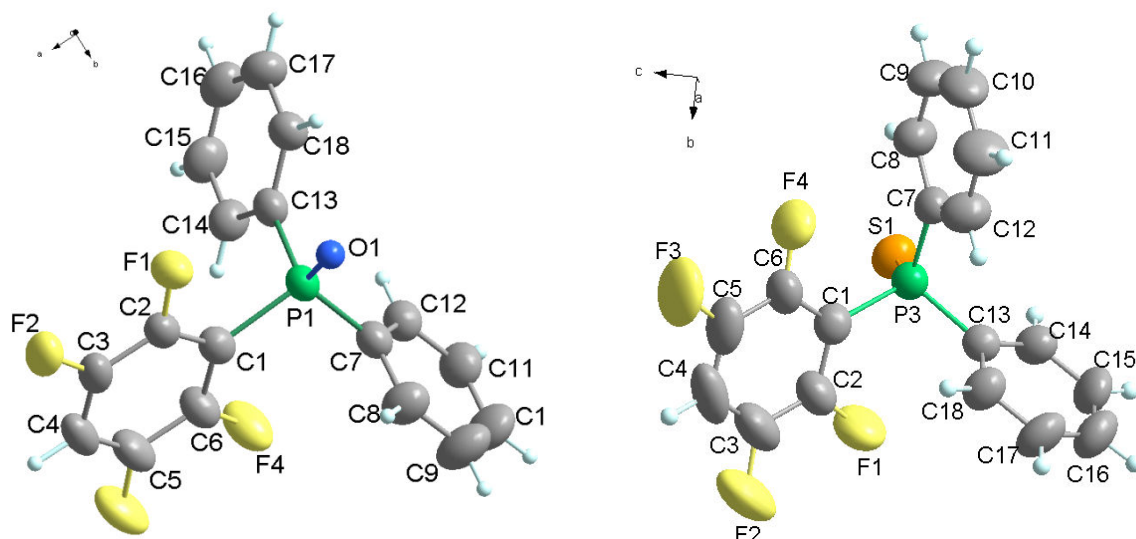


Abb. 2.19: Molekulare Strukturen mit thermischen Auslenkungsparametern (50 %) und Nummerierungsschema von $Ph_2P(E)C_6F_4H$ mit $E = O$ (IIa) links und $E = S$ (IIb) rechts

Es existiert für beide Verbindungen nur eine asymmetrische Formeleinheit. Die drei aromatischen Substituenten am Phosphor-Atom sind rotorförmig angeordnet. Abb. 2.19 gibt das Nummerierungsschema der Moleküleinheiten wieder.

Tab. 2.20: Charakteristische Bindungslängen in pm von $Ph_2P(E)C_6F_4H$ mit $E = O$ (IIa) und $E = S$ (IIb) im Überblick

	(IIa)	(IIb)
P-C _{Phenyl}	179,6(3); 179,5(3)	179,6(5); 180,3(4)
P-C _{Tetrafluorphenyl}	183,4(3)	180,8(4)
C-F	135,0(3); 135,1(3); 135,2(4); 135,4(3)	133,2(5); 134,2(5); 134,9(6); 135,2(6)
C-C	136,6(5) – 140,0(4)	135,4(8); 139,7(6)
P=O	148,1(2)	-
P=S	-	194,3(2)

Die C-P-Bindungslängen der beiden Verbindungen liegen im Bereich zwischen ca. 179 und 180 pm zu den *ipso*-C-Atomen der Phenyl-Gruppen. Die Sauerstoff-Phosphorbindung in (IIa) ist 148,1(2) pm lang und ist somit nur wenig kürzer als die P-O-Bindungslänge in (Ia) mit 149,7(7) pm. Die Schwefel-Phosphorbindung in (IIb) ist mit 194,3(2) pm beinahe gleich der P-S-Bindungslänge in (Ib) mit 193,2(5) pm.

Die starken Schwankungen der C-C-Abstände um etwa 4 pm lassen sich wiederum über die relativ großen Schwingungsellipsoide erklären. Es gibt keine Hinweise auf ein π -stacking der Aromaten.

Während die Molekülstruktur der beiden Verbindungen im Kristall sehr ähnlich ist, unterscheiden sie sich jedoch deutlich in der Packung im Kristall.

Verbindung (**IIb**) weist entlang der b-Achse fluorhaltige Schichten auf, in die die fluorierten Aromaten der Moleküle orientiert sind (vgl. Abb. 2.21). Die Phenyl-Gruppen der Moleküle sind ebenfalls aufeinander zu gerichtet. Bei Verbindung (**IIa**) ist eine entsprechende Anordnung fluorhaltiger Schichten nicht zu beobachten.

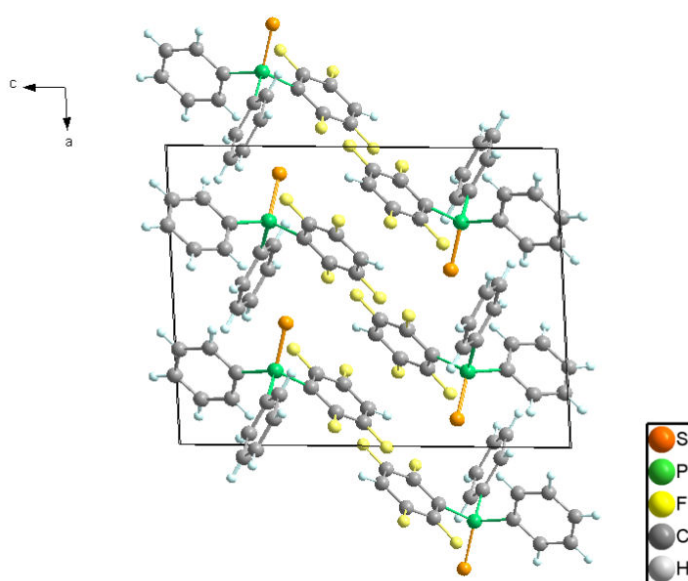


Abb. 2.21: Aufsicht auf die a-c-Ebene von $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{C}_6\text{F}_4\text{H}$ (**IIb**)

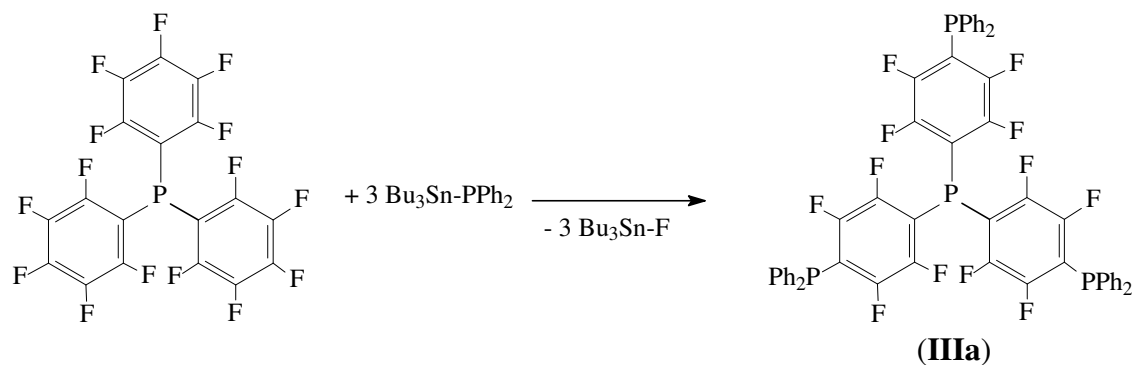
2.1.8. Spin-coating von 1-Diphenylphosphanyl-2,3,5,6-tetrafluorbenzol-Derivaten

Die Kristallisationstendenz der drei 1-Diphenylphosphanyl-2,3,5,6-tetrafluorbenzol-Derivate (**II**), (**IIb**) und (**IIc**) ist leider zu hoch um homogene Filme der Substanz durch Spin-coating zu erhalten. Dies bedeutet, dass der Effekt der Oxidation in diesem Fall nicht groß genug ist, um die Kristallisationstendenz der Substanzen ausreichend zu verringern, wodurch keine Electron-only-Messungen durchgeführt werden konnten.

2.1.9. Synthese von *Tris*{*p*-(diphenylphosphanyl)tetrafluorphenyl}phosphan

Die Untersuchung an den (mono) Phosphan-Derivaten (**II**) – (**IIc**) und den Phosphan-Derivaten (**I**) – (**Ic**) haben gezeigt, dass die Filmmorphologie durch die Oxidation mit Schwefel und Selen zwar prinzipiell verbessert werden kann, aber die Electron-only- bzw. Spin-coating-Experimente haben gezeigt, dass diese Materialien nicht für den Aufbau von elektronischen Bauteilen geeignet sind.

Aus der Literatur ist bekannt, dass C_3 -symmetrische Tetraamin-Derivate wie z. B. $N(C_6H_4NRR')$ ₃, mit R = Phenyl, R' = 3-Methylphenyl (z. B. ^[30]) hervorragende filmbildende Eigenschaften aufweisen. Auf dieser Erfahrung aufbauend können für C_3 -symmetrische Perfluorphenylenphosphan-Derivate, wie z. B. $P(C_6F_4PPh_2)_3$, (**IIIa**), ebenfalls verbesserte filmbildende Eigenschaften erwartet werden.



2.22: Route 1 zur Synthese von $P(C_6F_4PPh_2)_3$, (**IIIa**)

Zur Synthese von (**IIIa**) wird ein Äquivalent Tris(pentafluorphenyl)phosphan mit 4,5 Äquivalenten Tributylstannyldiphenylphosphan in THF umgesetzt und 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Dabei ist der Überschuss an Tributylstannyldiphenylphosphan notwendig, da $\text{Ph}_2\text{PSnBu}_3$ unter diesen Bedingungen einer partiellen Hydrolyse zu Ph_2PH unterliegt. Nach der Reaktion wird die farblose Lösung im Hochvakuum eingedunstet. Der ölige, farblose Rückstand wird in Diethylether aufgenommen und inert über eine mit Glaswolle gefüllte Fritte filtriert, um das polymer anfallende „ Bu_3SnF “ abzutrennen. Der nach dem Einengen der Lösung erhaltene Feststoff wird mit Hexan extrahiert. Der unlösliche Rückstand wird in Diethylether aufgenommen, erneut filtriert und bei -30°C zur Kristallisation gebracht.

Die für eine Reaktion von $P(C_6F_5)_3$ mit $\text{Bu}_3\text{SnPPh}_2$ notwendigen, drastischen Reaktionsbedingungen führen zu zahlreichen Nebenprodukten, die die Ausbeute verringern

und zudem die Aufarbeitung erschweren. Für die Entwicklung einer effizienteren Synthese stehen prinzipiell die in Abb. 2.23 dargestellten Syntheserouten zur Verfügung.

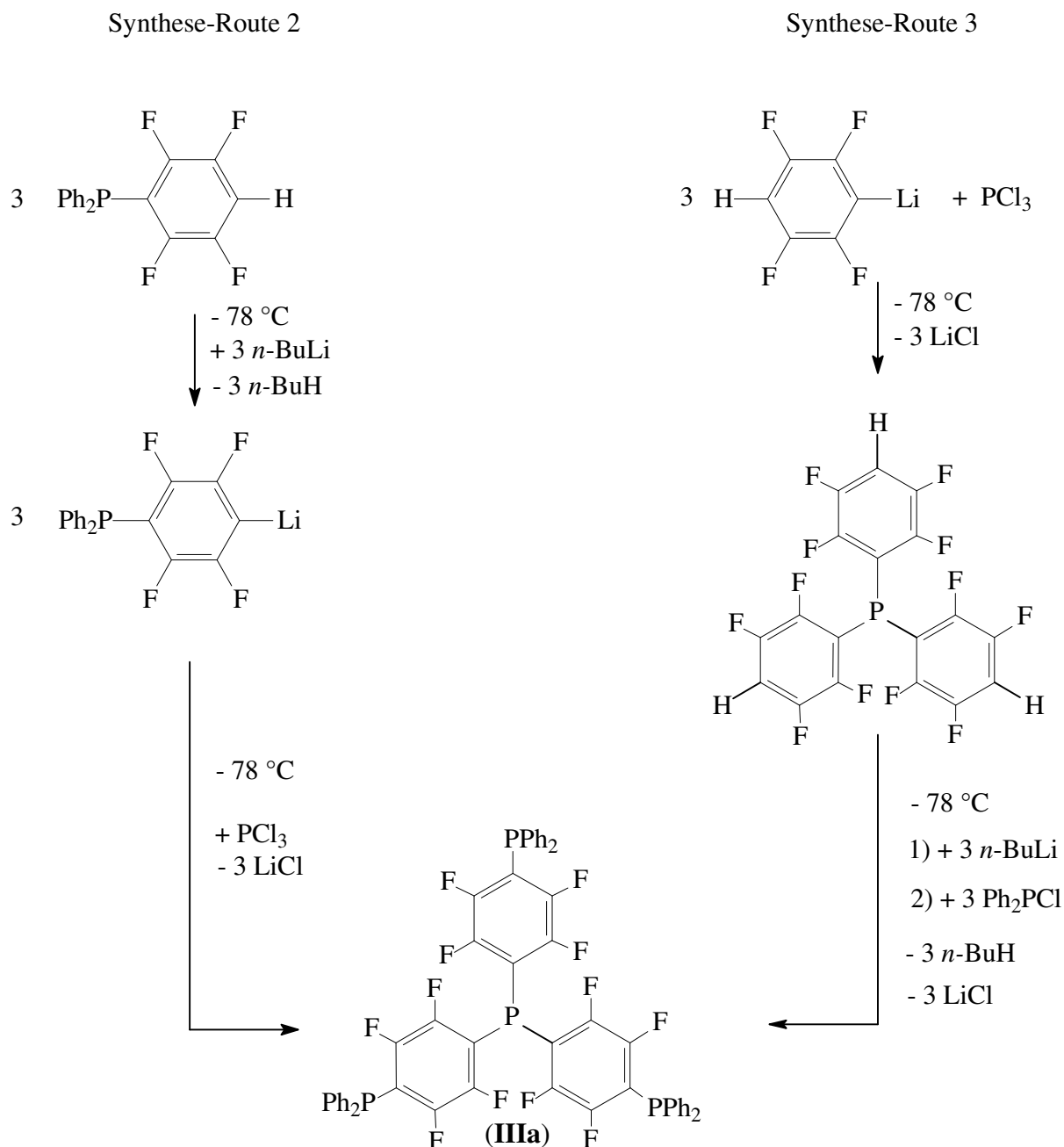


Abb. 2.23: Zwei weitere, mögliche Syntheserouten für Verbindung (IIIa)

Für eine Realisierung von Synthese-Route 2 wird $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{F}_4\text{H}$, (**II**), durch Reaktion mit *n*-Butyllithium bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in Diethylether-Lösung lithiiert und anschließend mit PCl_3 umgesetzt. Eine ^{19}F -NMR-spektroskopische Untersuchung des Reaktionsgemisches belegt die Bildung von $\text{P}(\text{C}_6\text{F}_4\text{PPh}_2)_3$, (**IIIa**). Allerdings kann daneben die Bildung einer Vielzahl von Nebenprodukten beobachtet werden. Unter anderem $\text{Ph}_2\text{C}_6\text{F}_4\text{PPh}_2$, (**I**) und nicht umgesetztes $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{F}_4\text{H}$, (**II**).

Alternativ bietet sich Synthese-Route 3 ausgehend von 2,3,5,6-Tetrafluorbenzol an. Dieses wird bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einem Äquivalent Butyllithium in Diethylether zum monolithiierten $\text{HC}_6\text{F}_4\text{Li}$ umgesetzt. Durch anschließende Reaktion mit Trichlorphosphan ist Tris(*p*-tetrafluorphenyl)phosphan, $\text{P}(\text{C}_6\text{F}_4\text{H})_3$, zugänglich. Das Zwischenprodukt wird - durch Sublimation aufgereinigt - in einer Ausbeute von 35 % erhalten und wurde vollständig charakterisiert. Jedoch ergeben sich keine Nachteile für die weitere Reaktion, wenn das Zwischenprodukt direkt, ohne vorherige Isolierung mit drei Äquivalenten *n*-Butyllithium zum trilithiierten Derivat, $\text{P}(\text{C}_6\text{F}_4\text{Li})_3$, umgesetzt wird. Nach einer halben Stunde Rühren bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird Chlordiphenylphosphan zugegeben und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren des Reaktionsgemisches zeigen die Bildung des gewünschten Produktes (**IIIa**) an. Dennoch liegen neben dem Produkt verschiedene Nebenprodukte, wie u. a. Verbindung (**I**), (**II**) und nicht vollständig umgesetztes Zwischenprodukt $\text{P}(\text{C}_6\text{F}_4\text{H})_3$ vor.

Das über Synthese-Route 3 durch Umsetzung von $\text{P}(\text{C}_6\text{F}_4\text{H})_3$ mit *n*-BuLi und Ph_2PCl erhaltene Rohprodukt von (**IIIa**), wird zunächst durch Filtration in CHCl_3 von Lithiumsalzen befreit. Nach dem Einengen wird der Rückstand mehrere Stunden im Vakuum getrocknet und als Nebenprodukt gebildetes $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{F}_4\text{PPh}_2$, (**I**), in wenig Diethylether bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ kristallisiert. Nach dem Filtrieren in der Kälte und anschließendem Einengen wird das Produkt, (**IIIa**), zweifach durch Zugabe von Methanol aus Dichlormethan-Lösung ausgefällt. Das aufgereinigte Produkt besitzt einen Schmelzpunkt von $181 - 183\text{ }^{\circ}\text{C}$ und wird in einer Ausbeute von 31,1 % (bezogen auf $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}_2$) erhalten.

Die Cyclovoltammetrie in Dichlormethan weist ein irreversibles erstes Reduktionspotential bei $-2,25\text{ V}$ auf.

2.1.10. *Kristallstrukturen von $\text{P}(\text{C}_6\text{F}_4\text{H})_3$ und $\text{P}(\text{C}_6\text{F}_4\text{PPh}_2)_3$*

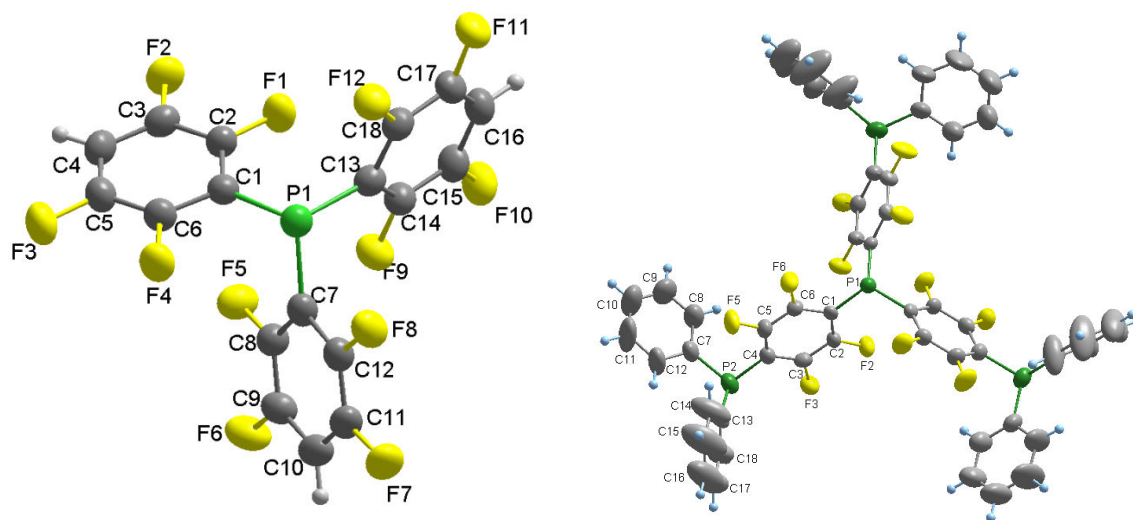
Tris(2,3,5,6-tetrafluorphenyl)phosphan kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle und ist isostrukturell zu $\text{P}(\text{C}_5\text{NF}_4)_3$ ^[59]. Tab. 2.24 gibt einen Überblick über die charakteristischen Kristalldaten.

Die Verbindung $\text{P}(\text{C}_6\text{F}_4\text{PPh}_2)_3$, (**IIIa**), kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}$ (148) mit den in Tab. 2.24 aufgeführten ausgewählten Zelldaten.

Tab. 2.24: Ausgewählte Kristalldaten von $P(C_6F_4H)_3$ und $P(C_6F_4PPh_2)_3$, (**IIIa**)

Summenformel	$P(C_6F_4H)_3$	$P(C_6F_4PPh_2)_3$ (IIIa)
Molmasse (g mol^{-1})	478,17	1030,69
<u>Gitterparameter</u>		
a (pm)	872,1(1)	2261,8(2)
b (pm)	1579,6(2)	
c (pm)	1208,6(2)	1605,6(2)
β	93,203(1)	
Zellvolumen ($\cdot 10^6$ pm)	1663,4(4)	7113,1(1)
Formeleinheiten	4	6
Kristallsystem	monoklin	trigonal
Raumgruppe	$P2_1/c$	$R\bar{3}(148)$

In Abb. 2.25 sind die Molekülstrukturen von $P(C_6F_4H)_3$ und $P(C_6F_4PPh_2)_3$, (**IIIa**), abgebildet. Die Phosphor-Atome sind in beiden Verbindungen trigonal-pyramidal von den rotorförmig angeordneten Aryl-Gruppen koordiniert. Während bei $P(C_6F_4H)_3$ nur eine asymmetrische Einheit existiert, liegt bei $P(C_6F_4PPh_2)_3$ C_3 -Symmetrie vor. Das zentrale Phosphoratom von (**IIIa**), P1, liegt auf der dreizähligen Achse, so dass nur zwei symmetrieunabhängige Phosphor-Atome existieren. Die freien Elektronenpaare von P1 und P2 weisen jeweils in entgegengesetzte Raumrichtungen.

Abb. 2.25: Molekulare Struktur mit thermischen Auslenkungsparametern (50 %) und Nummerierungsschema links von $P(C_6F_4H)_3$ und rechts von $P(C_6F_4PPh_2)_3$, (**IIIa**)

Das Phosphor-Atom in $P(C_6F_4H)_3$ ist trigonal-pyramidal von den drei Tetrafluorphenyl-Gruppen umgeben, wofür auch die Winkelsumme von $308,4^\circ$ spricht, die vergleichbar mit der Winkelsumme im nichtoxidierten Diphosphan-Derivat (**I**) mit $307,3^\circ$ ist. Die Aromaten sind mit ihren Ebenen zueinander verdreht. Die Winkelsummen in $P(C_6F_4PPh_2)_3$, (**IIIa**), sind von vergleichbarer Größenordnung und betragen an P1 $310,5^\circ$ und an P2 $307,9^\circ$.

Tab. 2.26: Übersicht über die Bindungslängen von $P(C_6F_4H)_3$ und $P(C_6F_4PPh_2)_3$, (**IIIa**), in pm

	$P(C_6F_4H)_3$	$P(C_6F_4PPh_2)_3$
P-C _{Phenyl}	-	183,8(4); 185,4(4)
P-C _{Fluorphenyl}	184,5(3); 184,4(3); 183,7(3)	181,3(5); 182,1(5)
C-F	134,7(4) - 136,2(4)	134,0(4) - 135,4(4)
C-C	136,7(5) - 139,7(4)	132,8(9) - 141,4(9)

Die Bindungslängen von $P(C_6F_4H)_3$ und $P(C_6F_4PPh_2)_3$, wie sie in Tab. 2.26 angegeben sind, stimmen mit den Erwartungen überein.

Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungslänge in den Aryl-Gruppen bei $P(C_6F_4H)_3$ variiert nur gering zwischen 136,7(5) und 139,7(4) pm. Die starke Variation der C-C-Bindungslängen bei $P(C_6F_4PPh_2)_3$ im Bereich von 132,8(9) – 141,4(9) pm lässt sich durch die großen Schwingungsellipsoide an den äußersten Kohlenstoffatomen erklären. Dort zeigen die Werte die stärksten Schwankungen (vgl. Abb. 2.25).

Ein Unterschied zwischen den beiden Verbindungen findet sich bei den P-C-Bindungen zu den Fluoraryl-Gruppen. Die Bindungslängen sind in $P(C_6F_4H)_3$ ca. 1 - 2 pm länger und somit in der Größenordnung der P-C_{Phenyl}-Bindungen in $P(C_6F_4PPh_2)_3$.

$P(C_6F_4PPh_2)_3$, (**IIIa**), ist entlang der c-Achse in Schichten angeordnet. Dabei sind die freien Elektronenpaare der Phosphor-Atome und die Fluor-Atome der C_6F_4 -Gruppen näherungsweise oberhalb und unterhalb dieser Schicht angeordnet.

Innerhalb einer Schicht sind die Moleküle so angeordnet, dass die Phenyl-Gruppen von sechs Tris{*p*-(diphenylphosphanyl)tetrafluorphenyl}phosphan-Molekülen kreisförmig aufeinander gerichtet sind. Es entsteht ein Bereich in der Schicht, der in Abb. 2.27. mit „a“ gekennzeichnet ist, in dem sechs Phenyl-Gruppen kreisförmig angeordnet sind. Die Ebene der Aromaten steht praktisch senkrecht zur a-b-Ebene.

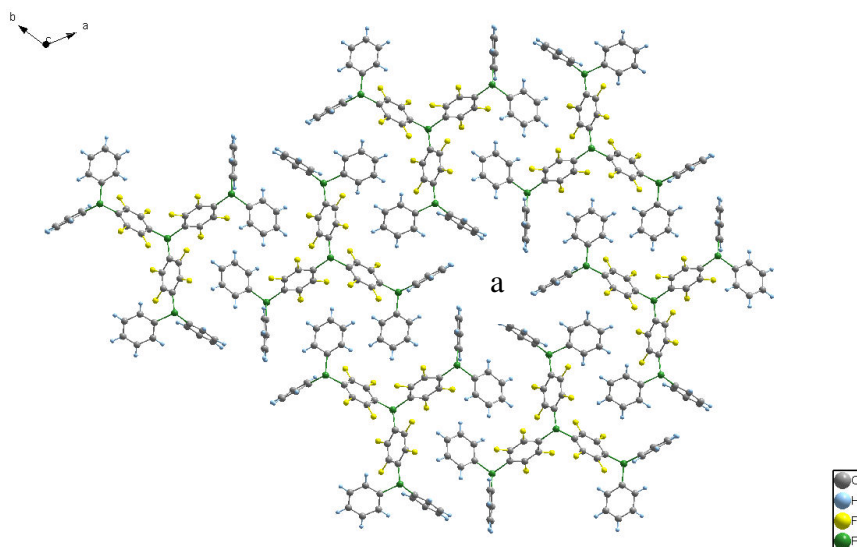


Abb. 2.27: Ausschnitt aus der *a-b*-Ebene von $P(C_6F_4PPh_2)_3$ (IIIa)

Die Schichtung entlang der *c*-Achse erfolgt so, dass ein Molekül aus der 1. Schicht oberhalb eines um 60° gedrehten Moleküls der 2. Schicht liegt (vgl. Abb. 2.28). Die freien Elektronenpaare an den P2-Phosphoratomen sind dabei aufeinander zu gerichtet. In der 3. Schicht trifft die parallel zur *c*-Achse verlaufende Verbindungslinie zwischen den zentralen Phosphoratomen P1 der beiden Moleküle genau auf die mit „a“ bezeichnete Lücke aus Abb. 2.27. An Schicht 3 schließt sich wieder Schicht 1 an usw.

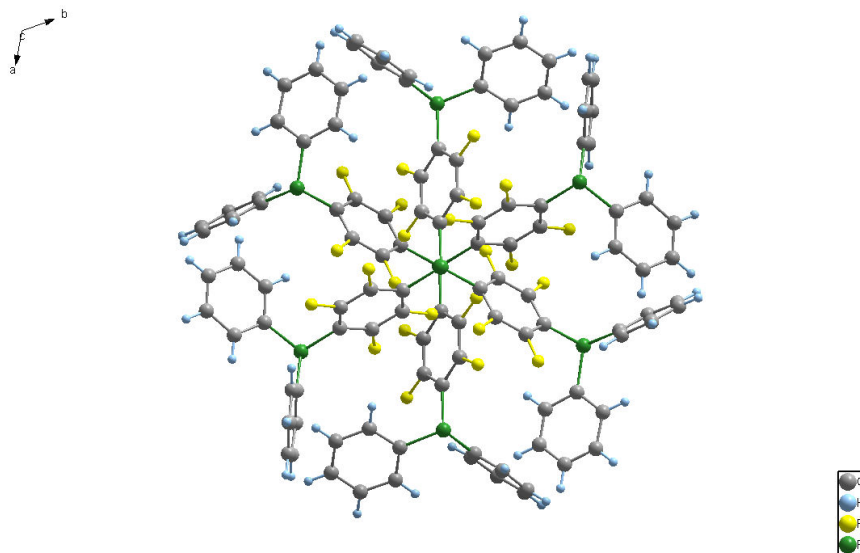


Abb. 2.28: Zwei Moleküle von $P(C_6F_4PPh_2)_3$ (IIIa), entlang der *c*-Achse geschichtet

2.1.11. *Electron-only-Messungen von Tris{p-(diphenylphosphanyl)tetrafluorphenyl}phosphan*

Das vier Phosphan-Einheiten enthaltende Derivat, (**IIIa**), weist, wie erwartet bessere filmbildende Eigenschaften auf, als die zuvor diskutierten (mono) Phosphan-Derivate (**II**) – (**IIc**) sowie die der Diphosphan-Derivate (**I**) – (**Ic**). Spin-coating-Versuche mit (**IIIa**) aus THF, Dichlormethan und Toluol führten zu klaren, farblosen, sehr homogenen Filmen. Selbst bei Schichtdicken von einem mm werden klare, homogene Filme erhalten.

An Verbindung (**IIIa**) wurden von Frau Dipl.-Chem. N. Rehmann aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. K. Meerholz am Institut für Physikalische Chemie der Universität zu Köln electron-only-Messungen durchgeführt. Abb. 2.29 zeigt die Strom-Spannungskennlinien der 1. Messung von Tris{p-(diphenylphosphanyl)tetrafluorphenyl}phosphan, (**IIIa**). Auf der X-Achse ist die Spannung in Volt aufgetragen, auf der logarithmischen Y-Achse der Strom in mA/cm².

Der graue Graph zeigt die zum Vergleich detektierte Kennlinie der polymeren Substanz Super Yellow[®]. (Super Yellow[®] ist der Markenname einer patentierten, in OLEDs verwendeten Substanz auf Basis von Poly(p-phenylenvinyl) ^{[31], [32]}.)

Die schwarze Kurve wurde von einer Probe von Tris{p-(diphenylphosphanyl)tetrafluorphenyl}phosphan aufgenommen (Probe 1, über die Tributylstannyldiphenylphosphan-Route hergestellt). Der Graph ist unregelmäßig und weist „Spikes“ auf.

Der rote Graph gehört zu einer aufgereinigten Probe von Tris{p-(diphenylphosphanyl)tetrafluorphenyl}phosphan (Probe 2, hergestellt über Tributylstannyldiphenylphosphan-Route, durch Kristallisation aufgereinigt). Der Kurvenverlauf ist deutlich glatter.

Nach 1 Minute Tempern bei 100 °C wurde die Messung wiederholt durchgeführt, wobei die in Abb. 2.30 dargestellten Graphen erhalten wurden. Beide Graphen, sowohl der schwarze für die Probe von Tris{p-(diphenylphosphanyl)tetrafluorphenyl}phosphan (Probe 1) als auch der rote für die gereinigte Probe (Probe 2), weisen nun ähnliche Verläufe auf.

Obwohl noch Probleme mit der Reproduzierbarkeit der Messungen vorliegen, die eventuell auf vorhandene Verunreinigungen zurückzuführen sind, deuten die Ergebnisse dieser Untersuchungen doch auf eine prinzipielle Elektronenleitfähigkeit des Materials hin.

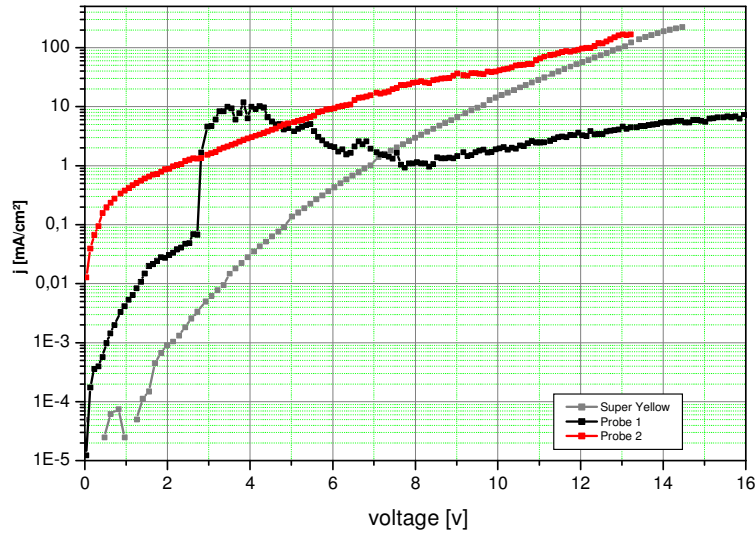


Abb. 2.29: *Electron-only-Messung (grau: Super Yellow[®], schwarz: Tris{p-(diphenylphosphanyl)-tetrafluorphenyl}phosphan, rot: Tris{p-(diphenylphosphanyl)tetrafluorphenyl}phosphan (aufgereinigt))*

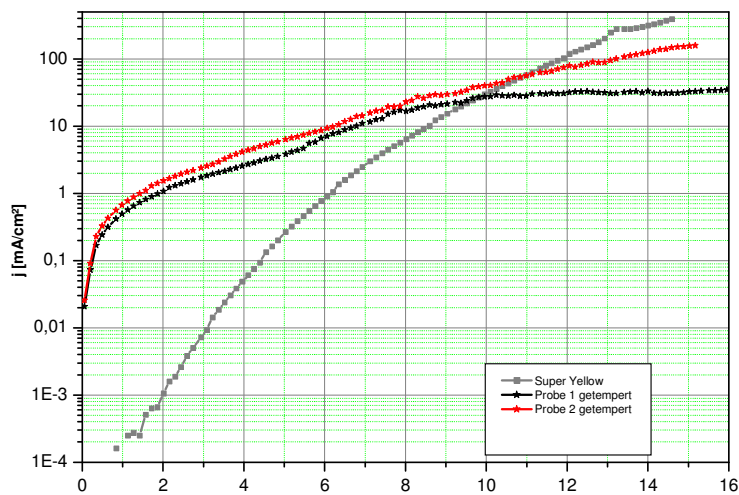


Abb. 2.30: *Messung (grau: Super Yellow, schwarz: Tris{p-(diphenylphosphanyl)-tetrafluorphenyl}phosphan nach dem Tempern, rot: Tris{p-(diphenylphosphanyl)-tetrafluorphenyl}phosphan (aufgereinigt) nach dem Tempern)*

2.1.12. Einsatz von *Tris*{*p*-(diphenylphosphanyl)tetrafluorphenyl}phosphan in OPVs

Um jedoch reproduzierbare Aussagen über die elektronischen Eigenschaften von *Tris*{*p*-(diphenylphosphanyl)tetrafluorphenyl}phosphan, (**IIIa**), zu erhalten, wurde die Substanz am Institut für Physikalische Chemie der Universität zu Köln im Arbeitskreis von Prof. Dr. K. Meerholz von Dipl.-Chem. C. Patron für den Aufbau von organischen bulk hetero-junction Solarzellen getestet.

Zu diesem Zweck wird auf ein mit ITO und PEDOT/PSS (vgl. Abb. 2.31) beschichtetes Glassubstrat ein Gemisch von (**IIIa**) und Poly(3-hexylthiophen) (P3HT) durch Spin-coating aus *o*-Dichlorbenzol-Lösung aufgebracht. P3HT stellt einen gängigen Lochleiter dar (vgl. Abb. 2.31), der häufig in OPVs eingesetzt wird. (**IIIa**) dient in diesem Versuchsaufbau als Elektronenleiter. In einem Vakuumofen wird anschließend die zweite Elektrode aus zunächst einer Calcium-Schicht (4 nm) und anschließender Silber-Schicht (150 nm) auf die P3HT/(**IIIa**)-Schicht aufgedampft.

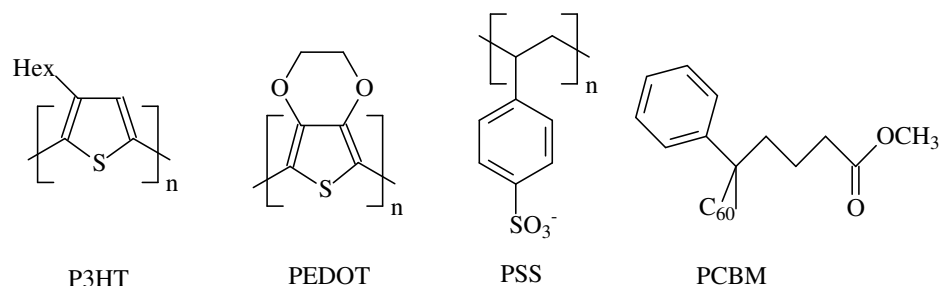


Abb. 2.31: Strukturen von P3HT, PEDOT, PSS und PCBM

Es wurden Solarzellen mit P3HT/(**IIIa**)-Schichtdicken von 101, 78 und 66 nm getestet (s. Abb. 2.33). Für die unterschiedlichen Schichtdicken wurden Solarzellen mit je 0,25; 0,4; 0,5 und 0,6 Gewichtsprozenten P3HT angefertigt. Die Solarzellen wurden ungetempert gemessen. Während der Messung wurden die Strom-Spannungskennlinien der Solarzellen aufgenommen. Zu diesem Zweck wurde die, an die belichtete Solarzelle angelegte Spannung, kontinuierlich variiert und der resultierende Strom detektiert. Dabei wurden die Solarzellen mit dem Standard-Sonnenlichtspektrum auf der Erde (AM1,5G-Spektrum) belichtet, dessen Bestrahlungsstärke 88 mW/cm^2 betrug.

Aus den bei den Messungen erhaltenen Strom-Spannungskennlinien (bzw. Stromdichte-Spannungskennlinien) können die wesentlichen Kenngrößen einer Solarzelle ermittelt werden:

Die Leerlaufspannung, V_{oc} , ist die angelegte Spannung, bei der der durch die Solarzelle fließende Strom gleich Null ist. Da dieser Zustand nicht kontaktierten Elektroden entspricht, wird V_{oc} deswegen auch als Offene-Klemmen-Spannung bezeichnet.

Der Kurzschlussstrom, I_{sc} , ist der Strom, den die Solarzelle liefert, wenn die Kontakte ohne Lastwiderstand kurzgeschlossen sind. Im Kurzschluss ist die Spannung somit gleich Null. ($I_{sc} = I$ (bei $U = 0$)). Entsprechend ist die Kurzschlussstromdichte, J_{sc} , der Kurzschlussstrom, I_{sc} , normiert auf die Fläche der Solarzelle.

Sowohl im Leerlauf, wie auch im Kurzschluss, ist die abgegebene Leistung der Solarzelle Null. Zwischen Leerlauf und Kurzschluss existiert auf der Kennlinie ein Punkt an dem die abgegebene Leistung maximal ist. Dieser Punkt wird als MPP (Maximum Power Point) bezeichnet.

Der Füllfaktor, FF, beschreibt schließlich, wie nahe die gemessene Kennlinie der idealen Kennlinie kommt, die durch die Dioden-Gleichung gegeben wird. Der Füllfaktor ist der Bruchteil der erhaltenen Leistung gegenüber der theoretischen Leistung, was in Abb. 2.32 anschaulich als das Verhältnis der Fläche $I_{MPP} \cdot V_{MPP}$ zur Fläche $I_{sc} \cdot V_{oc}$ dargestellt ist. Der Füllfaktor wird somit durch folgende Gleichung gegeben:

$$FF = \frac{MPP}{I_{sc} \cdot V_{oc}}$$

Als weitere wichtige Kenngröße ist der Wirkungsgrad der Solarzelle in Prozent, PCE (Power Conversion Efficiency), zu nennen. PCE ist das Verhältnis von Maximalem Power Point zur Leistung des eingestrahlteten Lichtes, P_{in} . PCE berechnet sich durch folgende Gleichung:

$$PCE = \frac{MPP}{P_{in}} = \frac{I_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{P_{in}} \cdot 100 \%$$

In Abb. 2.32 ist der Verlauf einer Stromdichte-Spannungskennlinie mit den charakteristischen Kenngrößen schematisch dargestellt.

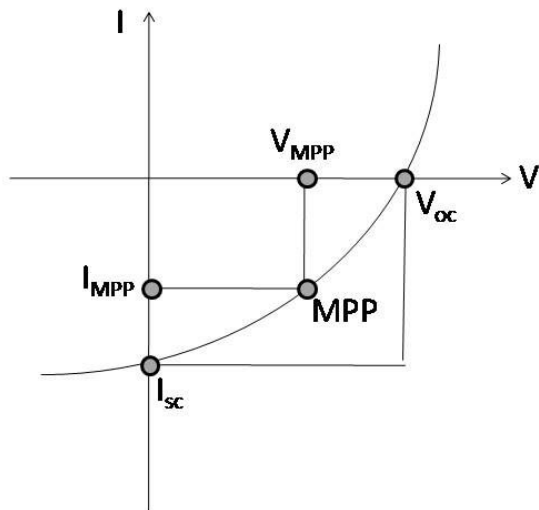


Abb. 2.32: Schematisierte Stromdichte-Spannungskennlinie mit deren Kenngrößen: der Leerlaufspannung, V_{oc} , dem Kurzschlussstrom, I_{sc} , und dem Maximum Power Point, MPP

Aus der Auswertung der Messungen der oben beschriebenen Solarzellen (s. Abb. 2.33) geht hervor, dass die Solarzellen mit einem Verhältnis von **(IIIa)** zu P3HT von 1:1 und einer Schichtdicke von 78 nm (kreisförmige Symbole) bzw. 66 nm (dreieckige Symbole) die besten Ergebnisse liefern.

Es ergibt sich eine Kurzschlussstromdichte, J_{sc} , von $0,019 \text{ mA/cm}^2$. Die Leerlaufspannung, V_{oc} , liegt für die Solarzelle mit einer p/n-Schichtdicke von 78 nm bei 0,77 V für die von 66 nm bei sogar 0,87 V. Der Füllfaktor berechnet sich zu 0,24 bzw. 0,25. Der Wirkungsgrad der beiden Solarzellen lässt sich daraus zu 0,004 % (78 nm) und 0,0038 % (66 nm) ermitteln.

Zum Vergleich wurde unter vergleichbaren Bedingungen eine OPV aus P3HT/PCBM im Gewichtsverhältnis 3:2 hergestellt und gemessen. Die Loch-/Elektronenleiterschicht wurde ebenfalls aus *o*-Dichlorbenzol-Lösung ($c = 25 \text{ mg/ml}$) durch Spin-coating abgeschieden. Die Schichtdicke betrug 80 nm, die Bestrahlungsstärke des eingestrahnten Lichts betrug ebenfalls 88 mW/cm^2 . Die P3HT/PCBM-Solarzelle lieferte mit einer Leerlaufspannung, V_{oc} , von 0,6 V zwar eine geringere Spannung, jedoch lagen die Kurzschlussstromdichte, J_{sc} , mit $7,59 \text{ mA/cm}^2$, der Füllfaktor mit 0,58 und PCE mit 2,64 % erwartungsgemäß deutlich höher. ^[47]

Wenngleich die Werte der P3HT/**(IIIa)**-Solarzelle noch weit hinter den Kenngrößen heute realisierbarer OPVs zurückbleiben, konnte durch die Messung gezeigt werden, dass es prinzipiell möglich ist, **(IIIa)** in organischen Solarzellen einzusetzen. **(IIIa)** weist somit tatsächlich elektronenleitende Eigenschaften auf.

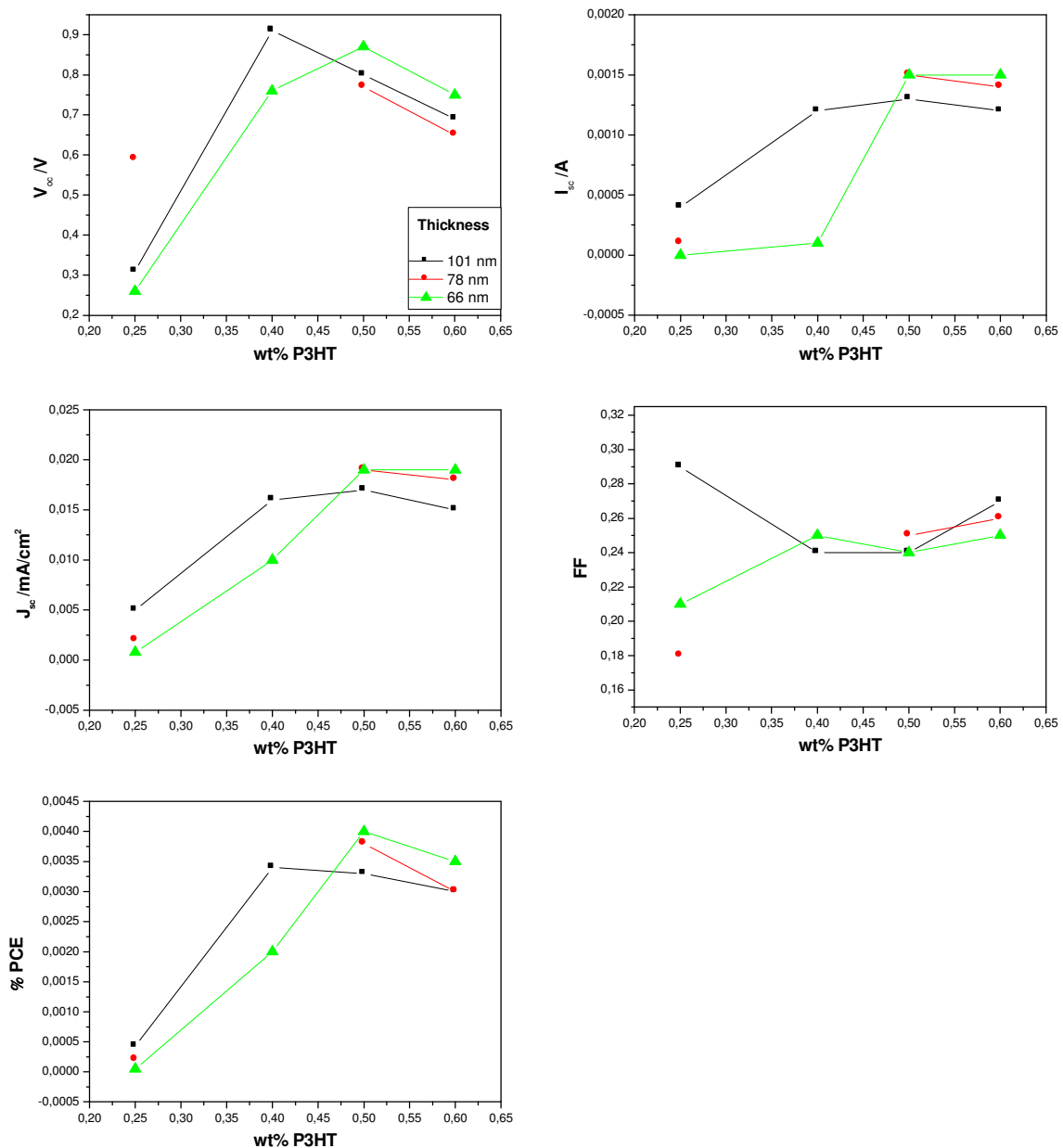


Abb. 2.33: Charakteristische Daten der Solarzellen aus (IIIa) und P3HT mit p/n-Schichtdicken von 101 nm (viereckig), 78 nm (kreisförmig) und 66 nm (dreieckig) mit 0,25; 0,4; 0,5 und 0,6 Gewichtsprozenten P3HT

2.1.13. Derivatisierung von Tris{p-(diphenylphosphanyl)tetrafluorphenyl}phosphan

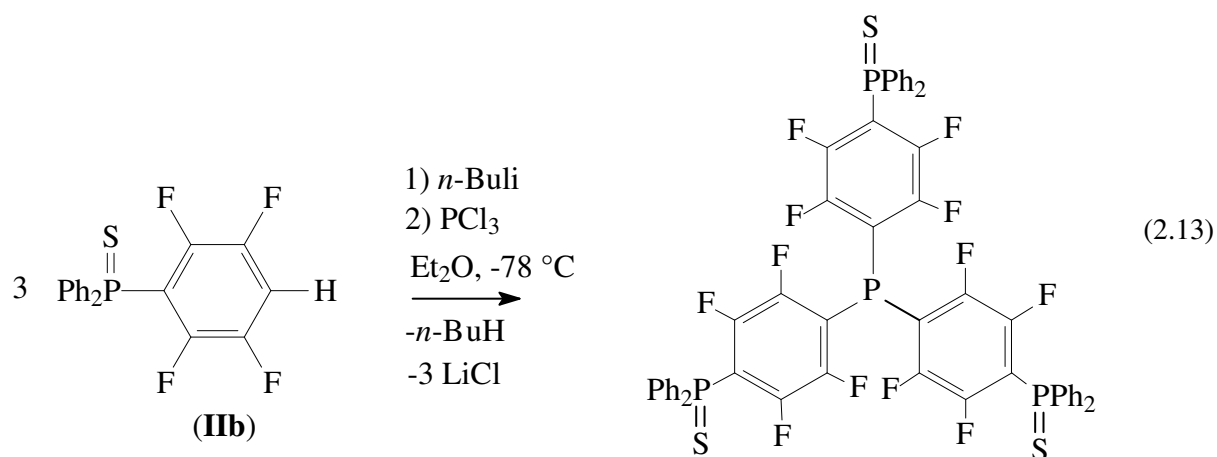
Tris{p-(diphenylphosphanyl)tetrafluorphenyl}phosphan weist elektrische Leitfähigkeit auf und besitzt eine gegenüber den Ph₂PC₆F₄PPh₂- und Ph₂PC₆F₄H-Derivaten deutlich herabgesetzte Kristallisationstendenz. Das erste Reduktionspotential von -2,25 V ist jedoch

noch sehr hoch verglichen mit dem von gängigen Elektronenleitern wie z.B. C₆₀ mit dem ersten Reduktionsschritt bei einem Potential von ca. -0,8 bis -1,0 V, abhängig vom Lösungsmittel ^[33].

Für Tris{*p*-(diphenylphosphanyl)tetrafluorphenyl}phosphan wird damit übereinstimmend eine vertikale Elektronenaffinität von 1,1 eV durch DFT-Rechnungen auf B3LYP/6-311+G(d,p)-Niveau ermittelt. Dieser Wert ist noch zu klein verglichen mit den für Elektronenleiter angestrebten 3 – 4 eV, die nötig sind, um eine ausreichende Elektroneninjektion in das LUMO des Materials zu gewährleisten und die entstehenden Radikalanionen gegenüber Oxidation mit Luftsauerstoff und Hydrolyse zu stabilisieren ^[34].

Um eine Absenkung des LUMOs und damit eine Erhöhung der Elektronenaffinität der Verbindung zu realisieren, bieten sich zwei Möglichkeiten. Zum einen könnten die äußeren Phosphor-Atome von (**IIIa**) mit Sauerstoff, Schwefel oder Selen oxidiert werden und zum anderen wäre eine Substitution der endständigen Phenyl-Gruppen durch elektronenziehende Pentafluorphenyl-, *p*-Tetrafluorpyridyl- oder *s*-Triazinyl-Gruppen vorstellbar.

Ein Trisulfid-Derivat P{C₆F₄P(S)Ph₂}₃ ist ersten orientierenden Versuchen zufolge durch Umsetzung des Sulfid-Derivates, (**IIb**), mit *n*-Butyllithium bei -78 °C in Diethylether und anschließender Zugabe von PCl₃ bei tiefer Temperatur erhältlich.

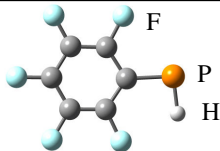
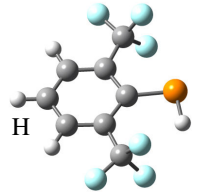
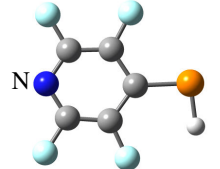
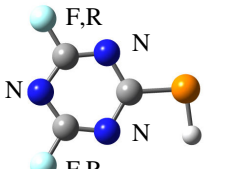


Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur sind im ¹⁹F-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches die Resonanzen des Eduktes (**IIb**) bei -128,0 und -137,9 ppm nur noch schwach zu erkennen. Stattdessen sind Resonanzen bei -126,9 und -128,4 ppm zu beobachten, die dem Produkt zuzuordnen sind. Daneben liegen noch einige unbekannte Verunreinigungen vor.

Im ³¹P-NMR-Spektrum sind die Signale der äußeren Phosphoratome des Produktes sowie das Signal des Eduktes (**IIb**) bei 31,9 ppm zu beobachten. Das zentrale Phosphoratom des

Produktes weist eine Resonanz bei -71,8 ppm auf. Die chemische Verschiebung von ca. -70 ppm ist typisch für ein von drei perfluorierten Aryl-Gruppen umgebenes Phosphor-Atom. Die Aufreinigung des komplexen Reaktionsgemisches war im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich.

Wie bereits zuvor erwähnt, ist die Einführung elektronenziehender Gruppen in die π -Systeme von Elektronenleitern ein weiterer systematischer Ansatz, um die n-leitenden Eigenschaften zu unterstützen. Für präparative Arbeiten mit der Zielsetzung n-leitende Substanzen zu synthetisieren, ist es notwendig, den elektronenziehenden Effekt verschiedener Aryl-Gruppen zu klassifizieren. Zu diesem Zweck wurde im Arbeitskreis B. Hoge ein Modell entwickelt, in dem der P-C-Abstand in Arylphosphanid-Ionen, Ar-P-H^- , mit dem elektronenziehenden Charakter der aromatischen Gruppierung R zu korrelieren ist ^[35].

	d(PC)	
	B3PW91 6-311G(3d,p)	exp
	180.2 pm	
	178.1 pm	179.3(6) pm
	177.8 pm	
	175.8 pm (R = CH ₃)	
	175.7 pm (R = OCH ₃)	
	174.7 pm (R = F)	
	174.2 pm (R = CF ₃)	

Tab. 2.34: P-C-Abstand in Arylphosphanid-Derivaten (berechnet vs. experimentell^[36]).

Quantenmechanische Berechnungen auf B3PW91/6-311G(3d,p)-Niveau zeigen, dass der P-C-Abstand vom $\text{C}_6\text{F}_5\text{-P-H}^-$ -Ion ausgehend, durch einen sukzessiven Austausch von Fluor-Atomen durch CF_3 -Gruppen verkürzt wird. Damit wird z. B. einer 2,6-Bis(trifluormethyl)-Gruppe ein gegenüber einer C_6F_5 -Gruppe erhöhter elektronenziehender Charakter zugeordnet. Eine drastische Zunahme des elektronenziehenden Effektes kann, wieder ausgehend von der

C_6F_5 -Gruppe, durch eine Substitution von C-F-Einheiten durch isolobale Stickstoffatome erzielt werden, vgl. Tab. 2.34 (zum Isolobal-Konzept s. ^[37]). Es ist anzunehmen, dass der elektronenziehende Effekt, der in der Tabelle aufgeführten *s*-Triazinyl-Derivate mit dem einer CF_3 -Gruppe vergleichbar ist.

Von diesen Überlegungen ausgehend, sollte der Einbau von Pentafluorphenyl-, *p*-Tetrafluorpyridyl- und vor allem *s*-Triazinyl-Gruppen statt der Phenyl-Gruppen in (I) oder (IIIa) einen deutlichen Einfluss auf die n-leitenden Eigenschaften der daraus resultierenden Materialien ausüben.

Zu diesem Zweck wurden zunächst durch quantenmechanische DFT-Rechnungen an der kleineren, besser zu berechnenden Verbindung (I) die Elektronenaffinitäten berechnet. Abb. 2.35 zeigt die auf (B3LYP/6-311+G(d,p)-Niveau berechneten vertikalen Elektronenaffinitäten der entsprechenden Derivate. Dabei ist eine deutliche Erhöhung der vertikalen Elektronenaffinität durch Substitution der terminalen Phenyl-Gruppen mit *s*-Triazinyl-Gruppen und stärker noch durch Substitution mit *p*-Tetrafluorpyridyl-Gruppen zu erkennen, die die Erwartungen bestätigt.

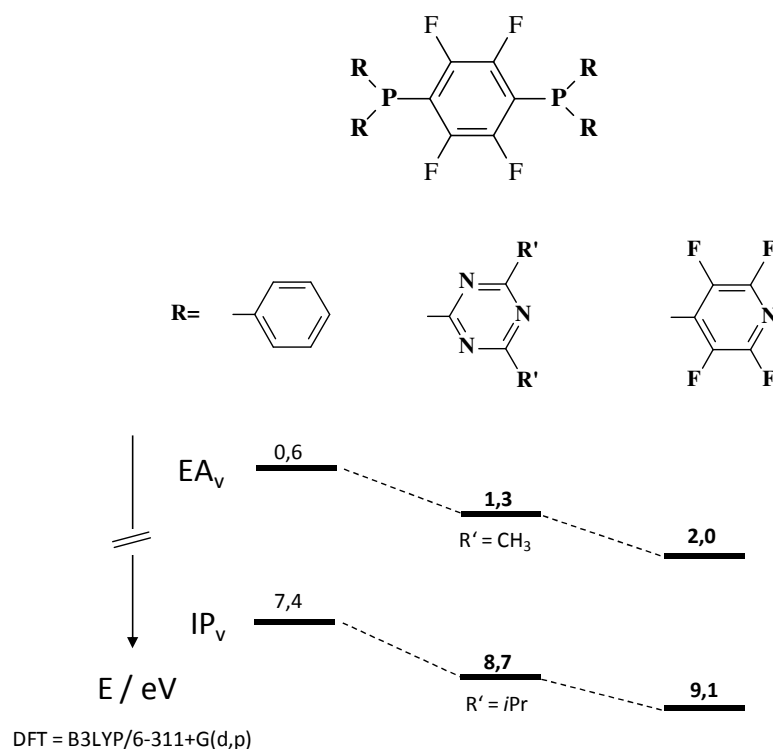
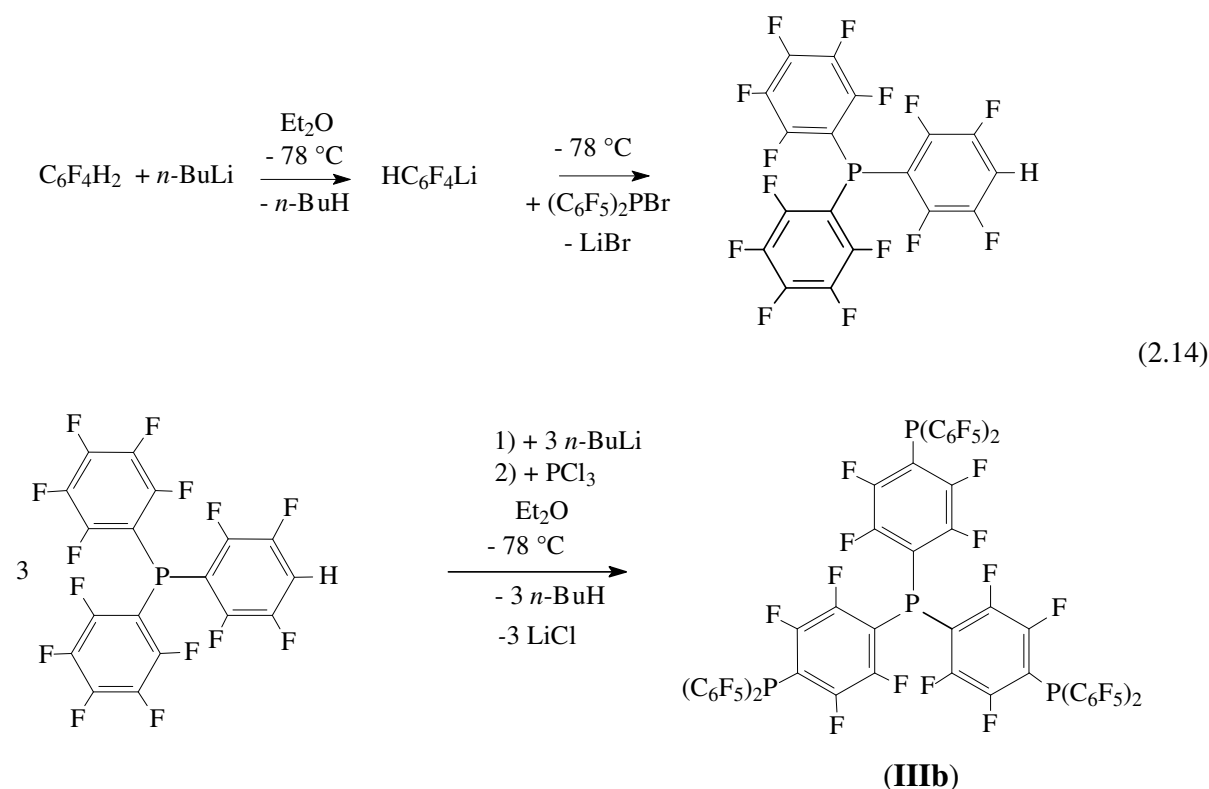


Abb. 2.35: Einfluss verschiedener Substituenten R auf die vertikalen Elektronenaffinitäten (EA_v) und vertikalen Ionisierungspotentiale (IP_v)

Die Synthese eines mit Pentafluorphenyl-Gruppen substituierten Derivates von Tris(*p*-(diphenylphosphanyl)tetrafluorphenyl)phosphan könnte über folgendes Reaktionsschema ausgehend von 2,3,5,6-Tetrafluorbenzol zugänglich sein:



Der erste Reaktionsschritt, die Synthese von $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PC}_6\text{F}_4\text{H}$, gelingt durch Monolithierung von $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}_2$ mit *n*-Butyllithium in Diethylether und anschließender Umsetzung mit Brombis(pentafluorphenyl)phosphan bei -78°C . Die erfolgreiche Bildung des Produktes kann ^{31}P -NMR-spektroskopisch durch die Beobachtung eines Signals bei $-72,7$ ppm verfolgt werden. Das Zwischenprodukt, $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PC}_6\text{F}_4\text{H}$, wird durch Sublimation aufgereinigt. Die farblosen Kristalle mit einem Schmelzpunkt von $94 - 98^\circ\text{C}$ werden in einer Ausbeute von $77,4\%$ erhalten.

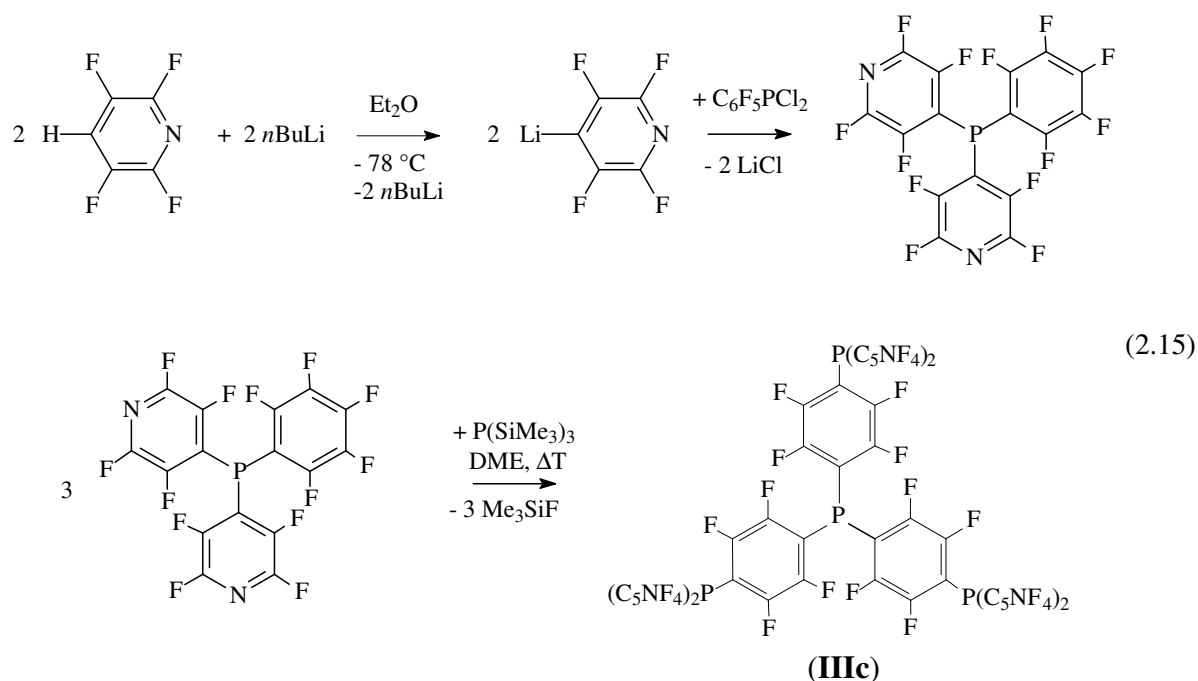
Der zweite Reaktionsschritt besteht in der Bildung von Tris[*p*-{bis(pentafluorphenyl)phosphanyl}tetrafluorphenyl]phosphan, **(IIIb)**. Dazu wird das Zwischenprodukt, $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_4\text{H})$, nach der Aufreinigung mit einem Äquivalent *n*-Butyllithium und einem Drittel Äquivalent Trichlorphosphan bei tiefer Temperatur umgesetzt.

Die Reaktion erwies sich jedoch als zu wenig selektiv. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur zeigt das ^{19}F -NMR-Spektrum eine Vielzahl an Resonanzen. Es finden sich die fünf Resonanzen des Eduktes $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PC}_6\text{F}_4\text{H}$, aber auch neue Signale, besonders intensiv im Bereich von $-129 - (-130)$ ppm. Dieser Bereich der chemischen Verschiebung ist typisch für *ortho*-orientierte Fluor-Atome von Perfluorphenyl- und Perfluorphenylenphosphanen. Daneben sind weitere Fluor-Resonanzen für *meta*- und *para*-orientierte Fluor-Atome zu beobachten. Dies könnte auf die Bildung des gewünschten Produktes, **(IIIb)**, hindeuten.

Aufgrund der zahlreichen Signale in diesen Verschiebungsbereichen scheint jedoch auch ein weiterer nukleophiler Angriff des monolithiierten Zwischenproduktes $(C_6F_5)_2PC_6F_4Li$ in *para*-Position an den perfluorierten C_6F_5 -Endgruppen des gebildeten Produktes, **(IIIb)**, wahrscheinlich.

Um diese Nebenreaktion auszuschließen und zu einer selektiveren Reaktion zu gelangen, ist es möglich, die gegenüber nukleophilem Angriff empfindlichen *para*-orientierten C-F-Einheiten durch isolobale Stickstoffatome zu ersetzen, mit anderen Worten, die Pentafluorphenyl-Gruppen durch Tetrafluorpyridyl-Gruppen zu substituieren.

Eine entsprechende Verbindung, Tris[*p*-{bis(*p*-tetrafluorphenyl)phosphanyl}tetrafluorphenyl]phosphan, **(IIIc)**, ist nach folgendem Reaktionsschema ausgehend von 2,3,5,6-Tetrafluorpyridin zugänglich:



Im ersten Reaktionsschritt wird 2,3,5,6-Tetrafluorpyridin in Diethylether durch Reaktion mit *n*-Butyllithium bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ lithiiert und mit Dichlor(pentafluorphenyl)phosphan umgesetzt. Die Reaktion führt sehr selektiv zum gewünschten Zwischenprodukt $(C_5NF_4)_2PC_6F_5$, was ^{31}P -NMR-spektroskopisch durch das Auftreten einer Resonanz bei $-71,6\text{ ppm}$ belegt wird. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur werden eventuell vorhandene Lithiumorganyle durch Zugabe von wenig destilliertem Wasser hydrolysiert und das Reaktionsgemisch mit Diethylether extrahiert. Nach dem Trocknen und Einengen der organischen Phase wird $(C_5NF_4)_2PC_6F_5$ als farbloser Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 118 ° in einer Ausbeute von 95 % erhalten. Die Substanz konnte vollständig charakterisiert werden.

Die Verbindung (Pentafluorphenyl)bis(tetrafluorpyridyl)phosphan, $(C_5NF_4)_2PC_6F_5$, kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbn2_1$ (33) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die charakteristischen Kristalldaten sind in Tab. 2.36 angegeben.

Tab. 2.36: Ausgewählte Kristalldaten von $(C_5NF_4)_2PC_6F_5$

Summenformel	$(C_5NF_4)_2PC_6F_5$
Molmasse ($g\ mol^{-1}$)	498,14
<u>Gitterparameter</u>	
a (pm)	1056,6(2)
b (pm)	1138,4 (1)
c (pm)	1394,8(2)
Zellvolumen ($\cdot 10^6$ pm)	1677,8(4)
Formeleinheiten	4
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$Pbn2_1$ (33)
BASF	0,35

Es existiert nur ein symmetrieunabhängiges Phosphor-Atom, welches trigonal-pyramidal von den drei Aromaten umgeben ist, was durch die Winkelsumme von $308,1^\circ$ bestätigt wird. Dabei streuen die einzelnen C-P-C-Winkel mit $106,9(2)^\circ$, $102,4(2)^\circ$ und $98,8(2)^\circ$ überraschend stark. Die Aromaten sind rotorförmig gegeneinander verdreht. Abb. 2.37 gibt das Nummerierungsschema der molekularen Einheit wieder.

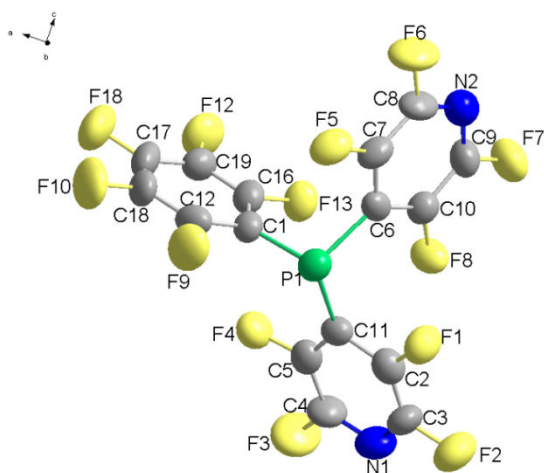


Abb. 2.37: Molekulare Struktur mit thermischen Auslenkungsparametern (50 %) und Nummerierungsschema von $C_6F_5P(C_5NF_4)_2$

Die Bindungslängen sind im Erwartungsbereich (s. Tab. 2.38), obwohl die Kohlenstoff-Fluor-Bindungen mit 131,5(5) bis 134,9(4) pm Länge um ca. 1 – 3 pm kürzer sind als das bei $P(C_6F_4H)_3$ der Fall ist. Die Abweichung kann jedoch mit den großen Schwingungsellipsoiden an den Fluor-Atomen erklärt werden.

Tab. 2.38: Bindungslängen in $C_6F_5P(C_5NF_4)_2$ in pm

$C_6F_5P(C_5NF_4)_2$	
P-C	182,2(4); 185,5(3); 182,7(4)
C-F	131,5(5) - 134,9(4)
C-C	135,1(6) - 138,7(5)
C-N	127,9(5) - 130,0(5)

Im Kristall ist die Verbindung entlang der b-Achse zu Schichten angeordnet. Wie Abb. 2.39 zeigt, sind die Fluor-Atome in die Schichtzwischenräume gerichtet, so dass sich dort die Fluor-Atome konzentrieren.

Die freien Elektronenpaare an den Phosphor-Atomen von benachbarten $C_6F_5P(C_5NF_4)_2$ -Einheiten sind jeweils in die entgegengesetzte Richtung orientiert.

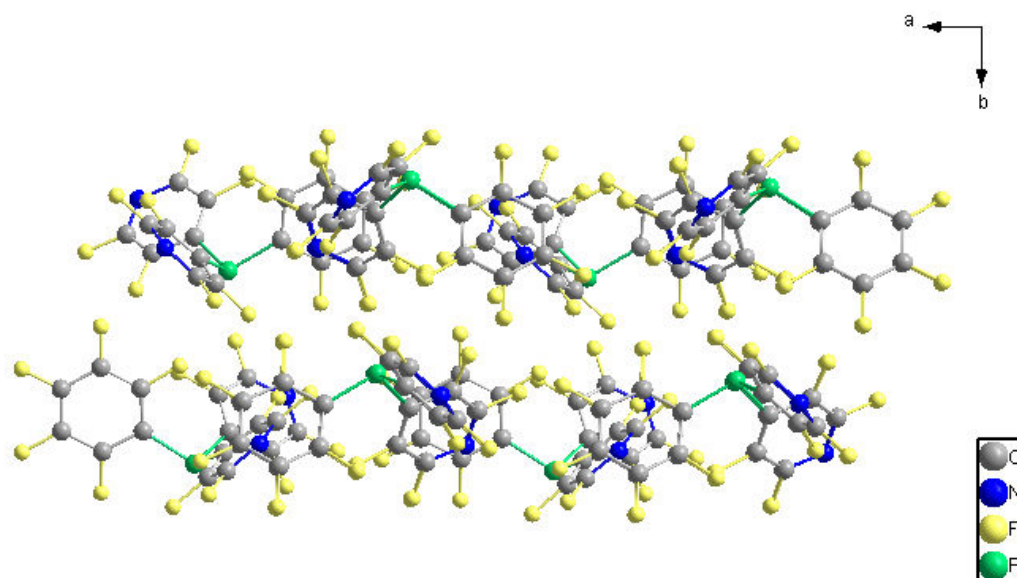


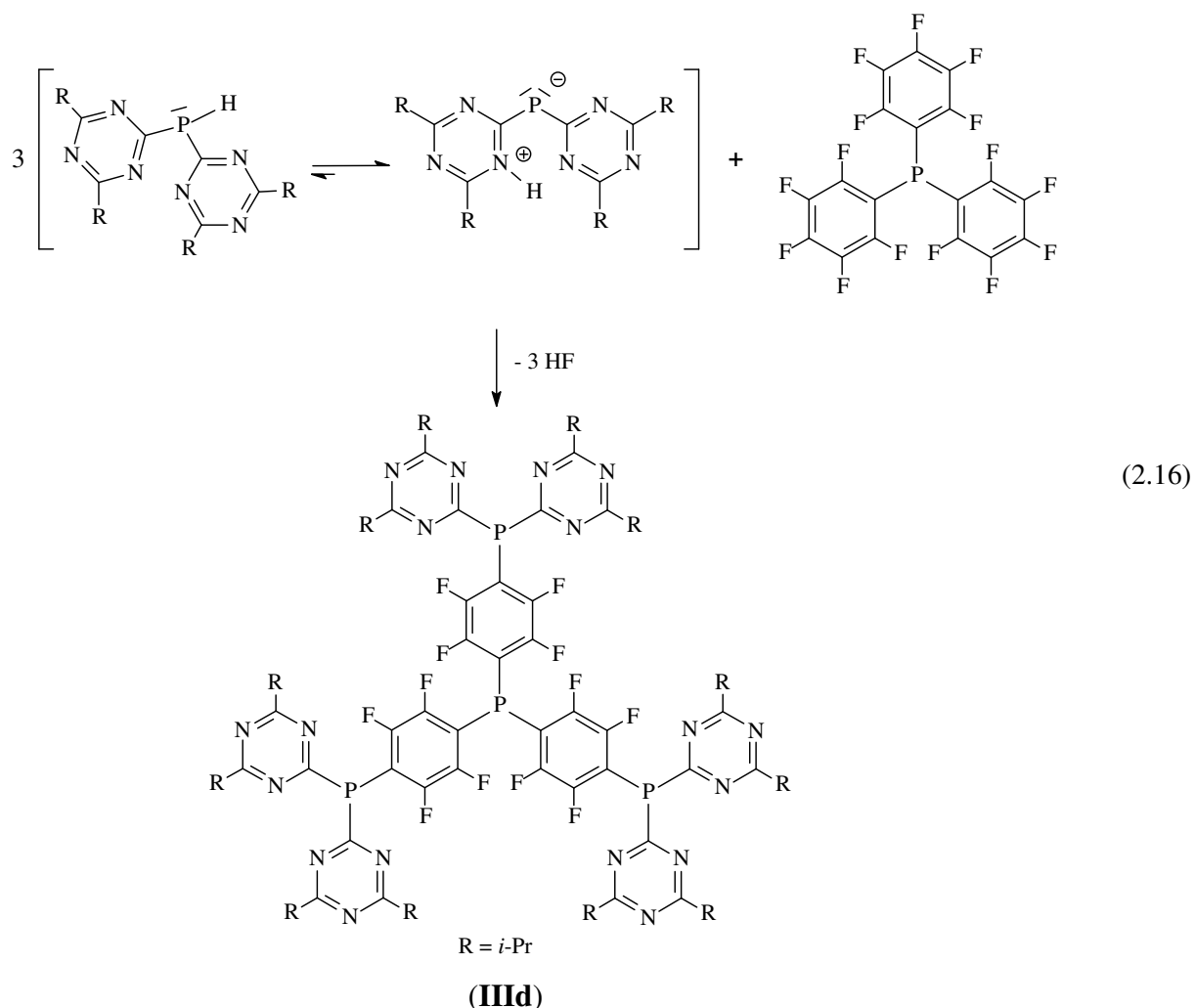
Abb. 2.39: Schichtung entlang der b-Achse von $C_6F_5P(C_5NF_4)_2$

Das Zwischenprodukt, $(C_5NF_4)_2PC_6F_5$, wird im zweiten Reaktionsschritt mit Tris(trimethylsilyl)phosphan mehrere Tage in DME unter Rückfluss erhitzt. Der Reaktionsfortlauf wird ^{31}P -NMR-spektroskopisch verfolgt und falls nötig hydrolysiertes Tris(trimethylsilyl)phosphan

durch eine weitere Zugabe ersetzt. Im ^{19}F -NMR-Spektrum wird die Bildung des Produktes (**IIIc**) durch die Beobachtung von vier Resonanzen bei -91,1 ppm, -127,8 ppm, -129,4 ppm und -132,3 ppm im erwarteten Integrationsverhältnis von 2:1:1:2 angezeigt.

Eine geeignete Aufarbeitung für größere Mengen des Produktes konnte bisher nicht gefunden werden. Eine saubere Fraktion des Produktes (**IIIc**) konnte aber durch folgendes Vorgehen erhalten werden: das Reaktionsgemisch wurde eingengt, der braune Rückstand mit Methanol extrahiert und die Lösung erneut zur Trockne eingengt. Der Rückstand wurde in Acetonitril aufgenommen und das Produkt mit Wasser ausgefällt.

Die Synthese eines entsprechenden Derivates von (**IIIa**) mit *s*-Triazinyl-Endgruppen, Verbindung (**IIIId**), wurde von W. Wiebe ^[59] beschrieben:



Das ebenfalls von W. Wiebe synthetisierte Bis(triazinyl)phosphan, zeigt ein lösungsmittelabhängiges Gleichgewicht mit einem zwitterionischen Tautomer, in welchem der Wasserstoff an ein Ring-Stickstoff-Atom gebunden ist. Es stellt das erste Literaturbeispiel einer Bis(triazinyl)phosphor-Verbindung dar. ^[38]

Bis(triazinyl)phosphan reagiert mit Tris(pentafluorphenyl)phosphan unter Bildung des gewünschten Produktes (**III d**), wobei Hexamethyldisilazan zum Abfangen des freigesetzten HF eingesetzt wird. Das Produkt stellt einen farblosen Feststoff dar, der in Ausbeuten von 80 % erhalten wurde. ^[59]

Von den drei Derivaten (**III a**), (**III c**) und (**III d**) mit Phenyl-, *p*-Tetrafluorpyridyl- und *s*-Triazinyl-Gruppen konnten cyclovoltammetrische Messungen durchgeführt werden (vgl. Abb. 2.40).

Basierend auf quantenmechanischen Berechnungen an den Diphosphan-Derivaten (**I**) auf B3LYP/6-311+G(d,p)-Niveau, bei denen sich eine signifikante Erhöhung der Elektronenaffinität durch die Substitution der Phenyl-Gruppen mit elektronenziehenden Gruppen ergibt (vgl. Abb. 2.40), wäre ein ähnlich deutlicher Einfluss auch bei den Tetraphosphan-Derivaten zu erwarten. Wider Erwarten lässt sich ein solcher Trend jedoch nur schwach erkennen. Verbindung (**III a**) weist ein erstes Reduktionspotential von -2,25 V auf. Die Verbindungen (**III d**) und (**III c**) zeigen mit -2,2 V und -1,9 V nur eine geringe Veränderung der Reduktionspotentiale verursacht durch die Substitution der terminalen Phenyl- durch elektronenziehende *s*-Triazinyl- und *p*-Tetrafluorpyridyl-Gruppen an.

Auf den ersten Blick mag diese Tatsache überraschen, eine Erklärung dafür findet sich jedoch bei der Betrachtung der Form der LUMO und SOMO-Orbitale der Neutalmoleküle und Radikalanionen, wie sie im nächsten Kapitel erfolgt.

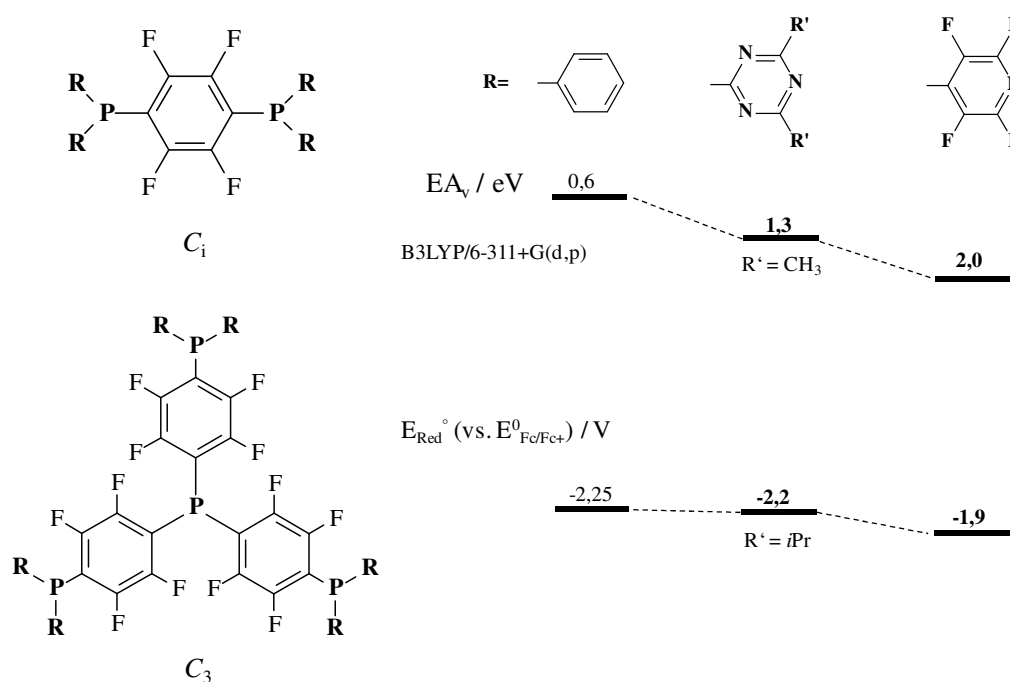


Abb. 2.40: Berechnete Elektronenaffinitäten der Derivate der Verbindungen, $R_2PC_6F_4PR_2$ mit $R = C_6H_5$, $s-C_3N_3(CH_3)_2$, $p-C_5NF_4$ und experimentell bestimmte Reduktionspotentiale der Verbindungen $P(C_6F_4PR_2)_3$ mit $R = C_6H_5$, $s-C_3N_3(iPr)_2$, $p-C_5NF_4$

2.2. Theoretische Betrachtung zum Design elektronenleitender Materialien

2.2.1. Grenzorbitale

Ein wesentlicher Unterschied zwischen den Derivaten von Verbindung **(I)** und denen von Verbindung **(III)** wird durch Betrachtung der Form der Kohn-Sham-LUMOs bzw. Kohn-Sham-SOMOs der Radikalanionen ersichtlich (vgl. Abb. 2.41).

Bei den Derivaten von Verbindung **(I)** sind die LUMOs der Neutramoleküle, bzw. die SOMOs der entsprechenden Radikalanionen über die zentrale Perfluorophenylen-Einheit und je zwei der vier terminalen Aryl-Gruppen delokalisiert. In diesem Beispiel ist es daher möglich, durch die Substitution der terminalen Aryl-Gruppen Einfluss auf die energetische Lage des LUMOs bzw. SOMOs auszuüben.

Die Derivate von Verbindung **(III)** besitzen jeweils ein zweifach entartetes LUMO. Die beiden Orbitale erstrecken sich jeweils nur über zwei der drei zentralen Perfluorophenyl-Gruppen während die terminalen Aryl-Gruppen nahezu komplett ausgeschlossen sind. Das erklärt, warum eine Substitution der terminalen Phenyl-Gruppen durch stärker elektronenziehende Gruppen wenig effektiv ist, um die Elektronenaffinität der Tetraphosphan-Derivate zu erhöhen. Die schwächer ausgeprägte Erhöhung der Elektronenaffinität in den Derivaten von **(III)** mit $R = s\text{-C}_3\text{N}_3(i\text{Pr})_2$ und $p\text{-C}_5\text{NF}_4$, wie sie experimentell gefunden wurde, wird dadurch verständlich.

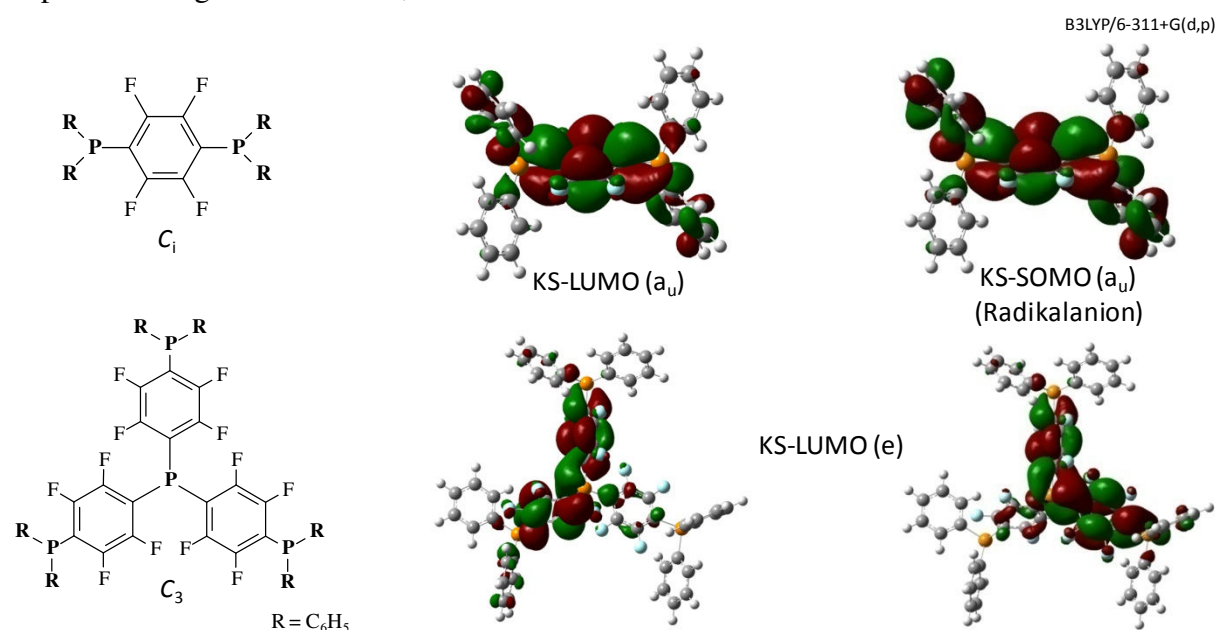


Abb. 2.41: Kohn-Sham-Orbitale von Verbindung $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{F}_4\text{PPh}_2$, **(I)**, und $\text{P}(\text{C}_6\text{F}_4\text{PPh}_2)_3$, **(III)**

Aus der Form der LUMOs von Verbindung (III) geht jedoch auch hervor, dass am Zentrum des Moleküls variiert werden muss, um eine höhere Elektronenaffinität zu erzielen.

Das unten stehende Schema zeigt, wie eine solche Variierung an der zentralen Phosphoreinheit zu Derivaten mit erhöhten Elektronenaffinitäten führen könnte:

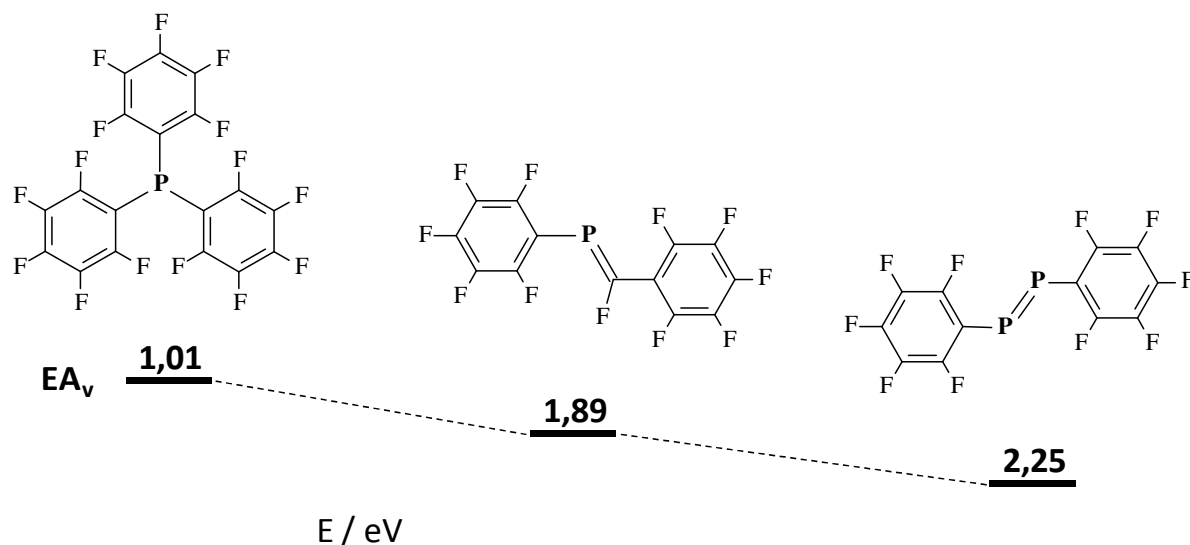


Abb. 2.42: Berechnete Elektronenaffinitäten von $P(C_6F_5)_3$, $C_6F_5P=CC_6F_5$, und $C_6F_5P=PC_6F_5$

Quantenmechanische Rechnungen auf B3LYP/6-311+G(d,p)-Niveau sagen für die Einführung einer P=C- oder mehr noch einer P=P-Doppelbindung eine starke Absenkung der Orbitalenergien voraus. Für die Berechnung wird dabei von einer planaren Molekülstruktur ausgegangen, so dass ein LUMO erhalten wird, welches über das gesamte Molekül delokalisiert ist. Ein Zustand, der für die Elektronenleitung ideal sein sollte.

Aus den Arbeiten von Yoshifuji et al. ^[39] geht jedoch hervor, dass Diphosphene nur durch sterisch anspruchsvolle Substituenten in *ortho*-Position stabilisiert werden können, wie z.B. 2,4,6-Tri-*t*-butylphenyl-Substituenten. Solche sperrigen Substituenten führen allerdings dazu, dass keine planare Anordnung des Moleküls resultiert. Die Aryl-Substituenten sind beinahe orthogonal zur P=P-Doppelbindung orientiert, wodurch ein LUMO bzw. SOMO resultiert, welches nur über die zentrale P=P-Bindung delokalisiert ist.

Wird entsprechend des Hopping-Prozesses in einem Elektronenleiter ein Elektron in dieses sehr „lokalisierte“ LUMO übertragen und somit ein Radikalanion erzeugt, so wird sich die Struktur des Moleküls verändern. Im Fall des Diphosphens findet eine Aufweitung der P=P-Doppelbindung statt. Bei Abgabe des radikalen Elektrons auf ein Nachbarmolekül wird das Neutalmolekül zurück gebildet und die Bindung wieder verkürzt. Diese Reorganisation der Molekülstruktur verlangsamt den Ladungstransport durch das Material (vgl. Marcus Theorie, Kapitel 1.1). Die Energie die für diese Reorganisation benötigt wird, entspricht in Vereinfachung etwa dem Zweifachen der Differenz zwischen adiabatischer und vertikaler

Elektronenaffinität. Quantitativ kann die Reorganisationsenergie verlässlich durch quantenmechanische Rechnungen bestimmt werden (s. Kap. 3.9).

Die Reorganisationenergie λ wird im Fall einer n-Leitung (p-Leitung) durch die Form des LUMOs (HOMOs) beeinflusst. Dabei führen zunehmend delokalisierte Orbitale zu verringerten Reorganisationsenergien. Dieser Effekt rührt daher, dass die Aufnahme eines Elektrons in ein stark delokalisiertes Orbital die Gestalt des resultierenden Radikalanions im Vergleich zum neutralen Molekül kaum beeinflusst. Zudem sollte durch eine Delokalisierung über das gesamte Molekül eine bessere Wechselwirkung mit Nachbarmolekülen ermöglicht werden und somit das Transfer-Integral t erhöht werden.

Für die Entwicklung von elektronenleitenden Materialien ist es folglich von Vorteil, Grundstrukturen mit möglichst delokalisierten LUMOs einzusetzen. In den bisher betrachteten Phosphan-Derivaten ist dies nur eingeschränkt der Fall. In den Perfluorphenylenphosphanen ergibt sich eine tetraedrische Anordnung am Phosphor-Atom, die eine Delokalisierung der Grenzorbitale über sämtlich Arylreste nicht ermöglicht.

Anders sieht die Situation in den entsprechenden Perfluorarylaminen aus. Das Stickstoff-Atom ist hier planar umgeben, wodurch stärker delokalisierte Grenzorbitale vorliegen. Auch bei diesen Verbindungen kann, wie in Abb. 2.43 gezeigt, durch Einführung von C=N-Doppelbindungen eine Erhöhung der Elektronenaffinität erreicht werden. Mit einer hohen Elektronenaffinität und einer starken Delokalisierung der Grenzorbitale könnten Perfluorphenazine mögliche Grundstrukturen für Elektronenleiter darstellen.

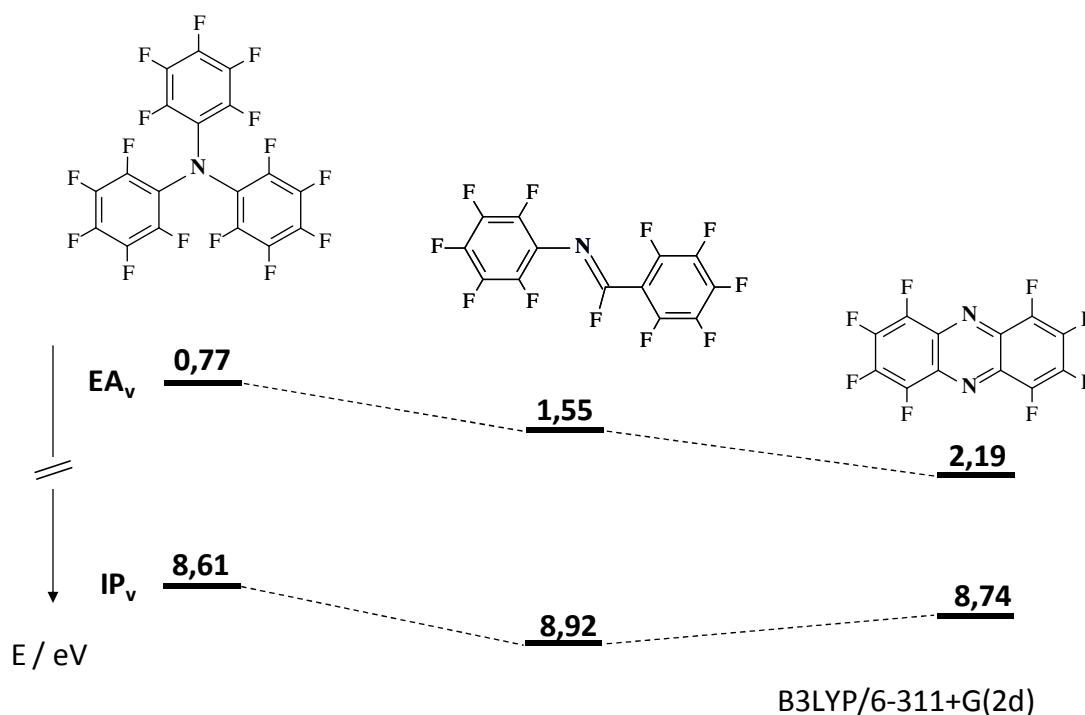
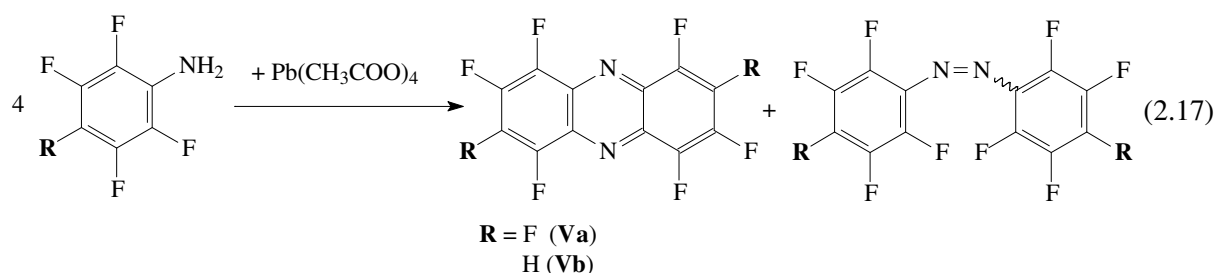


Abb. 2.43: Berechnete Elektronenaffinitäten und Ionisierungsenergien verschiedener Stickstoff-Verbindungen

2.2.2. Perfluorphenazine

Die untenstehend abgebildeten Phenazin-Derivate, Perfluorphenazin (**Va**) und 2*H*,7*H*-Hexafluorphenazin (**Vb**), sind bereits seit langem literaturbekannt ^[61]. Sie können als Nebenprodukte bei der Synthese der analogen Azo-Verbindungen durch Umsetzung der entsprechenden Aniline mit Bleitetraacetat erhalten werden:



Zur Synthese von Perfluorphenazin (**Va**) werden $\text{C}_6\text{F}_5\text{NH}_2$ und Bleitetraacetat 12 Stunden in Toluol bei Raumtemperatur umgesetzt, wohingegen die Synthese von 2*H*,7*H*-Hexafluorphenazin (**Vb**) in Chloroform unter 1 – 2- stündigem Erhitzen zum Rückfluss erfolgt. Der Reaktionsverlauf kann in beiden Fällen ^{19}F -NMR-spektroskopisch verfolgt werden. In Übereinstimmung mit der Literatur sind für Perfluorphenazin, (**Va**), zwei Fluorresonanzen bei $-148,1$ und $-150,4$ ppm im erwarteten Integrationsverhältnis 1:1 zu beobachten; für 2*H*,7*H*-Hexafluorphenazin, (**Vb**), ergeben sich drei Signale bei $-122,3$, $-128,0$ und $-152,6$ ppm im erwarteten Integrationsverhältnis von 1:1:1.

Durch ihre starke Fluoreszenz in Lösung unter UV-Licht können die Phenazin-Derivate einfach über eine Kieselgelsäule (Hexan/Toluol 2:1) von den anderen Produkten getrennt werden. Perfluorphenazin, (**Va**), und 2*H*,7*H*-Hexafluorphenazin, (**Vb**), stellen gelbe, kristalline Feststoffe dar.

Über die bereits literaturbekannte Charakterisierung hinausgehend, konnten Einkristalle der beiden Verbindungen präpariert und röntgenographisch analysiert werden.

Perfluorphenazin, (**Va**), und 2*H*,7*H*-Hexafluorphenazin, (**Vb**), kristallisieren in Form gelber Kristalle in der monoklinen Raumgruppe Nr. 14 mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die wichtigsten Daten zur Kristallstruktur sind in Tab. 2.45 aufgeführt, wobei zu beachten ist, dass Perfluorphenazin, (**Va**), in der nicht-Standardaufstellung $P2_1/n$ von $P2_1/c$ gerechnet wurde.

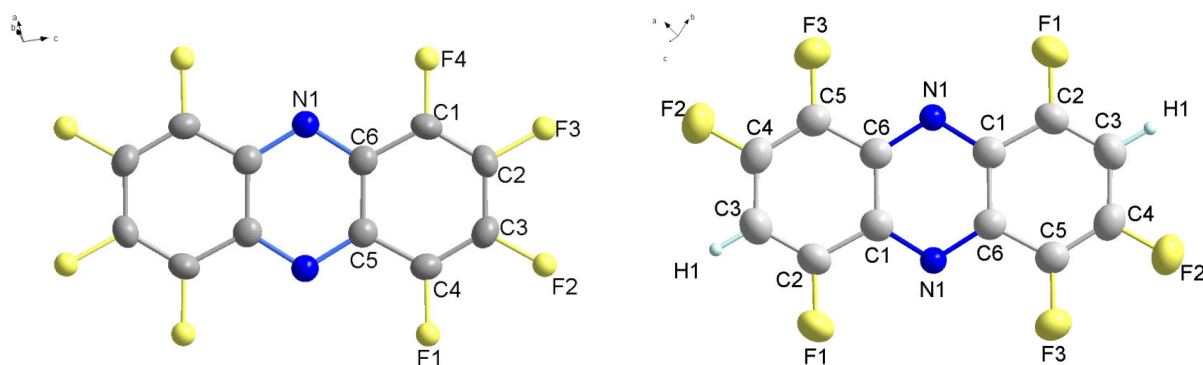


Abb. 2.44: Molekulare Struktur mit thermischen Auslenkungsparametern (50 %) und Nummerierungsschema von Perfluorphenazin (**Va**) (links) und 2H,7H-Hexafluorphenazin (**Vb**) (rechts)

Die Molekulare Struktur von (**Va**) und (**Vb**) weist je ein Inversionszentrum in der Mitte zwischen den beiden N-Atomen auf, so dass nur ein symmetrieunabhängiges Stickstoffatom N1 existiert (vgl. Abb. 2.44). Wie zu erwarten, sind die drei Ringsysteme planar angeordnet.

Tab. 2.45: Wichtigste Kristalldaten von Perfluorphenazin (**Va**) und 2H,7H-Hexafluorphenazin (**Vb**)

Vergleich der Kristallstrukturen		
	(Va)	(Vb)
Summenformel	$C_{12}N_2F_8$	$C_{12}N_2F_6H_2$
Molmasse ($g\ mol^{-1}$)	324,13	288,15
<u>Gitterparameter</u>		
a (pm)	564,2(1)	577,5(2)
b (pm)	901,3(2)	1290,8(3)
c (pm)	1049,9(2)	729,9(2)
β ($^\circ$)	99,64(2)	111,17(2)
Zellvolumen ($\cdot 10^6$ pm)	526,3(2)	507,4(4)
Formeleinheiten	2	2
Kristallsystem	monoklin	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)	$P2_1/c$ (Nr. 14)

Die charakteristischen Bindungslängen in Perfluorphenazin, (**Va**), und 2H,7H-Hexafluorphenazin, (**Vb**), bewegen sich in der gleichen Größenordnung. Die C-F-

Bindungslängen sind in beiden Verbindungen (**Va**) und (**Vb**) mit ca. 134 pm genau im Erwartungsbereich (s. Tab. 2.46) und auch die C-N-Bindungslängen sind in beiden Verbindungen mit ca. 134 pm gleich lang. Die quantenmechanisch berechneten C-F- und C-N-Bindungslängen ((B3LYP/6-311+G(2,d)) sind um ca. 1 pm kürzer.

Die C-C-Bindungslängen in den Kristallen streuen um ca. 9 pm relativ stark zwischen 134 und 143 pm. Es ergibt sich auch hier eine gute Übereinstimmung mit den berechneten Bindungslängen, welche um etwa 8 pm zwischen 136 und 144 pm variieren.

Tab. 2.46: Übersicht über die charakteristischen Bindungslängen von Perfluorphenazin (**Va**) und 2H,7H-Hexafluorphenazin (**Vb**) aus der Kristallstruktur (exp.) und berechnet auf (B3LYP/6-311+G(2,d))-Niveau (ber.)

	(Va) exp.	(Va) ber.	(Vb) exp.	(Vb) ber.
C-F	133,6(2) - 134,1(3)	132,9; 133,0	134,0(3) – 134,3(3)	133,3 – 133,8
C-C	133,9(3) – 143,1(3)	136,3 – 144,5	134,4(3) – 143,1(3)	135,8 – 144,4
C-N	134,0(3); 134,2(2)	133,1	133,5(3); 134,5(3)	133,0 – 133,2

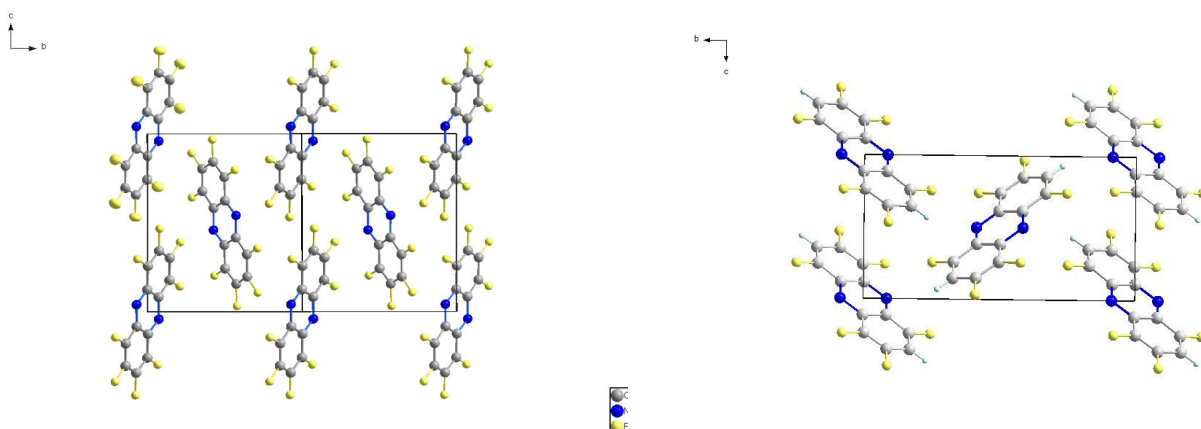


Abb. 2.47: Aufsicht auf die b-c-Ebene links von Perfluorphenazin (**Va**), rechts von 2H,7H-Hexafluorphenazin (**Vb**)

Entlang der b-Achse ist Verbindung (**Va**) in Reihen geordnet (vgl. Abb. 2.47) Dabei sind die Molekülebenen der Moleküle einer Reihe parallel zueinander orientiert. Der Abstand zwischen den Molekülen beträgt dabei eine Länge b der Elementarzelle, also 901,3 pm. In jeder zweiten Reihe wiederholt sich diese Anordnung.

In (**Vb**) sind die Moleküle entlang der c-Achse in Reihen geordnet. Der Abstand zwischen den parallel orientierten Molekülen beträgt entsprechend eine Zelllänge c, also 729,9 pm. In

der benachbarten Reihe sind die Moleküle anders orientiert. Abb. 2.48 verdeutlicht die gegenseitige Anordnung der Molekülebenen im Raum.

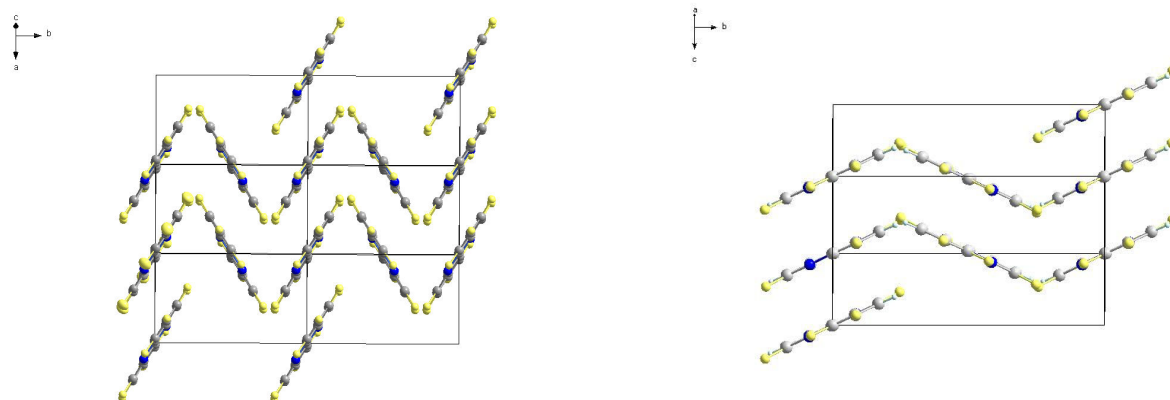


Abb. 2.48: Anordnung der Molekülebenen zueinander, links bei Perfluorphenazin (**Va**) und rechts bei 2H,7H-Hexafluorphenazin (**Vb**)

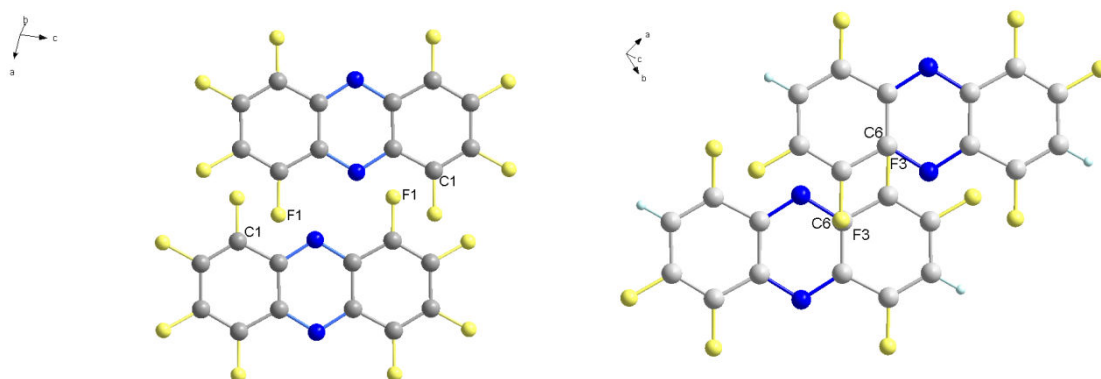


Abb. 2.49: Kürzeste Abstände zwischen benachbarten Molekülen, links von Perfluorphenazin, (**Va**), zwischen C und F1 mit 310 pm und rechts von 2H,7H-Hexafluorphenazin, (**Vb**), zwischen C6 und F3 mit 309 pm

Abb. 2.49 zeigt die kürzesten Abstände zwischen benachbarten Molekülen. In der Kristallstruktur von Perfluorphenazin, (**Va**), nähern sich die Atome C1 und F1 mit etwa 310 pm am nächsten an, während bei 2H,7H-Hexafluorphenazin, (**Vb**), die Atome C6 und F3 mit einem Abstand von etwa 309 pm die nächste Annäherung erfahren.

Obwohl die beiden Verbindungen (**Va**) und (**Vb**) bereits seit längerem in der Literatur bekannt sind, fand bisher keine Untersuchung ihrer elektronischen Eigenschaften statt.

Cyclovoltammetrische Messungen im Rahmen dieser Arbeit ergeben ein reversibles erstes und ein teilweise reversibles zweites Reduktionspotential von $E_1^0 = -1,11$ V und $E_2^0 = -1,95$ V für (**Va**). Für Verbindung (**Vb**), in welcher zwei Fluor-Atome durch Wasserstoff ersetzt sind,

ergeben sich ein reversibles erstes und ein teilweise reversibles zweites Reduktionspotential von $E_1^0 = -1,19$ V und $E_2^0 = -2,12$ V. Wie zu erwarten wird bei Verbindung (**Vb**) etwas mehr Energie zur Reduktion benötigt.

Die lange Lebensdauer der elektrochemisch generierten Radikalanionen der beiden Phenazin-Derivate ermöglicht eine ESR-spektroskopische Charakterisierung.

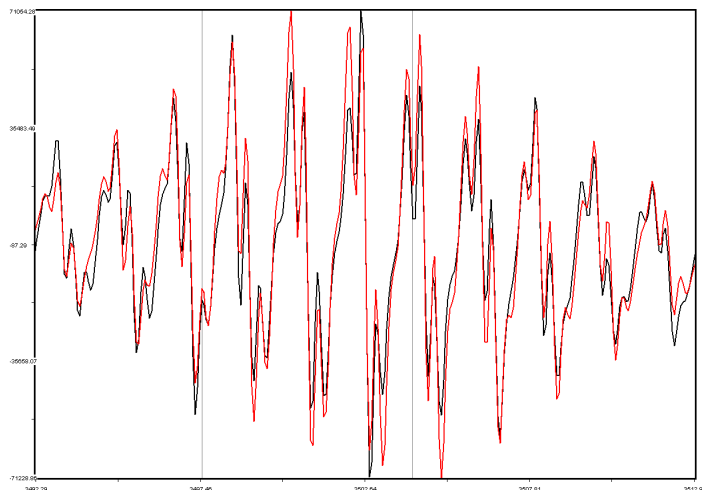


Abb. 2.50: Experimentell bestimmtes ESR-Spektrum von Perfluorphenazin, (**Va**), als Radikalanion (rot) sowie das iterierte Spektrum (schwarz).

Das Radikalanion von Perfluorphenazin, (**Va**), wurde bei Raumtemperatur durch Elektrolyse (2 Stunden) bei 5 V generiert. Das Signal weist einen g-Faktor von 2,0039 auf. Die Breite des Signals beträgt etwa 46 G. Das ESR-Spektrum von Verbindung (**Va**) ist in Abb. 2.50 abgebildet (rotes Spektrum). Das iterierte Spektrum (schwarzes Spektrum) zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum.

Durch Iteration des experimentellen Spektrums lassen sich die Hyperfeinkopplungskonstanten zu $a(\text{N}) = 3,7$ G, $a(\text{F}_1) = 1,8$ G und $a(\text{F}_2) = 2,2$ G bestimmen. Dem gegenüber stehen die durch DFT-Rechnungen erhaltenen Werte von $a(\text{N}) = 3,7$ G, $a(\text{F}_1) = 1,9$ G und $a(\text{F}_2) = 2,4$ G. Es ergibt sich auch hier eine sehr gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Hyperfeinkopplungskonstanten, die die Verlässlichkeit der berechneten Spindichte beweist. Der Vergleich der Form der Spindichte mit der Form des Kohn-Sham-SOMOs belegt wiederum die Aussagekraft der Kohn-Sham-SOMO-Form (vgl. Abb. 2.51). Mit anderen Worten, sowohl die experimentellen Daten als auch die Rechnung belegen ein über das gesamte Molekül delokalisiertes SOMO, was für den Ladungstransport ideal sein sollte.

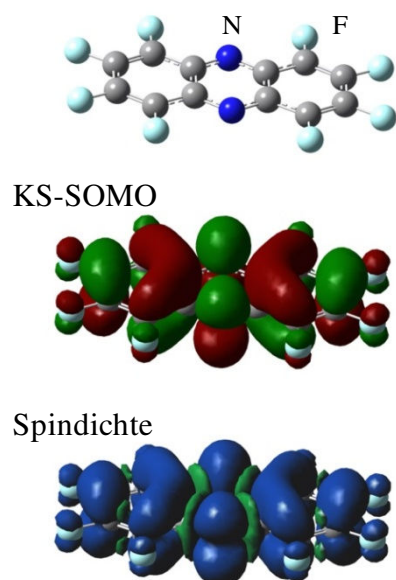


Abb. 2.51: *Kohn-Sham-SOMO und berechnete Spindichte vom Perfluorphenazin (Va)-Radikalanion*

Mit Hilfe quantenmechanischer Rechnungen wurde die Reorganisationsenergie λ^- (für die n-Leitung) von Perfluorphenazin zu 396 meV berechnet (B3LYP/6-311+G(2d)). Zum Vergleich zeigt Tris(8-hydroxyquinolino)aluminium, Alq, ein bekannter Elektronenleiter, eine Reorganisationsenergie, λ^- , von 276 meV^[40].

In einem Artikel von M. Winkler und K. N. Houk^[15] sind die Reorganisationsenergien verschiedener stickstoffreicher Oligoacene berechnet worden. Dabei nimmt die Reorganisationsenergie mit ansteigender Länge der Acene ab und die Acene ohne N-Atome weisen die niedrigsten Reorganisationsenergien auf (vgl. Abb. 2.52). Die berechneten Reorganisationsenergien für Anthracen, (A), und das stickstoffhaltige Anthracen-Derivat, (B), sind mit

195 bzw. 263 meV kleiner als die von Perfluorphenazin, (Va). Dies ist jedoch im Bereich der Erwartungen. So ist z. B. für Perfluorpentacene und Perfluortetracene bekannt, dass ihre Reorganisationsenergien höher sind als die der analogen unsubstituierten Acene^[14]. Die Einführung von CN-Gruppen dagegen führt zu einer Erniedrigung der Reorganisationsenergien^{[15],[41]}. Für das in Abb. 2.52 dargestellte Pentacen-Derivat, (E), ergibt sich eine Reorganisationsenergie λ^- die in etwa der von Pentacene entspricht. Die Substitution von Fluor-Atomen in Perfluorphenazin, (Va), durch CN-Funktionen könnte ein zukünftiger, vielversprechender Ansatz zur Verbesserung der Reorganisationsenergie sein.

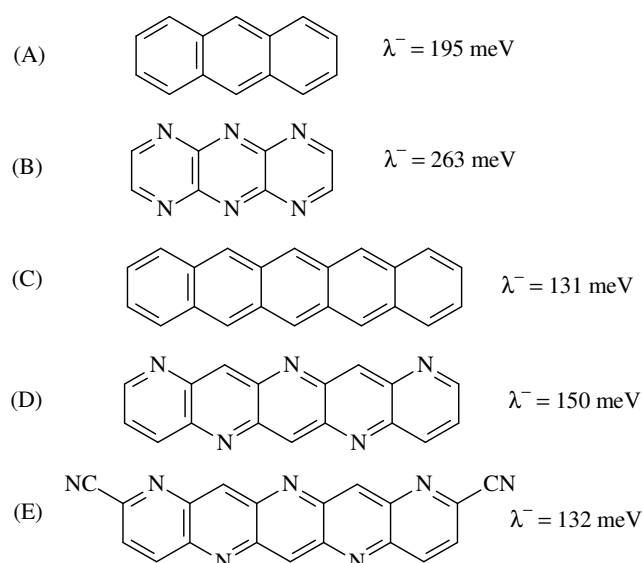


Abb. 2.52: *Reorganisationsenergien für die n-Leitung (B3LYP/6-311+G(d,p) bzw. /6-31G(d))^[15]*

Das ESR-Spektrum des Radikalanions von 2*H*,7*H*-Hexafluorphenazin, (**Vb**), bei Raumtemperatur ist in Abb. 2.53 dargestellt. Das Anion wurde durch Zugabe von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ generiert.

Der g-Faktor ist 2,0038. Die Signalbreite beträgt etwa 70 G. Die ausgeprägte Hyperfeinaufspaltung des resultierenden Radikalanions zeigt auch in diesem Fall, dass das ungepaarte Elektron über weite Teile des Moleküls delokalisiert sein muss.

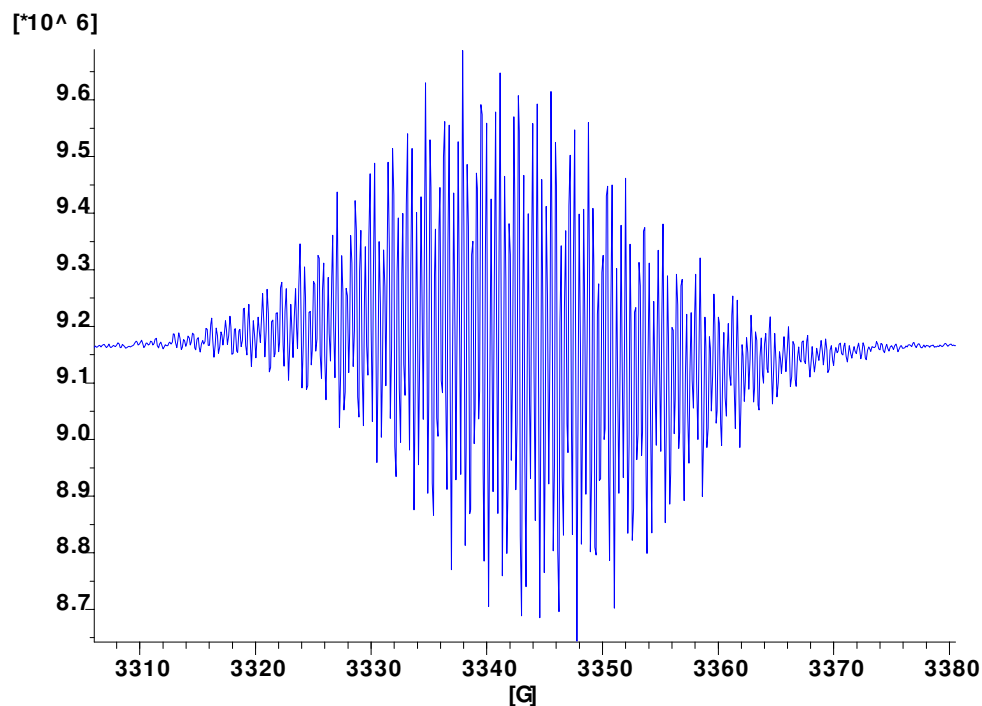


Abb. 2.53: ESR-Spektrum eines Reaktionsgemisches von 2*H*,7*H*-Hexafluorphenazin, (**Vb**), und $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (Toluol)

2.3. Azo-Verbindungen als Verbindungen mit hoher Elektronenaffinität

2.3.1. Perfluorazobenzol und 4H,4'H-Octafluorazobenzol

Eine weitere Grundstruktur mit hoher Elektronenaffinität stellt Perfluorazobenzol dar, wie in Abb. 2.54 ersichtlich wird. Zwar bleibt die berechnete Elektronenaffinität von 2,06 eV hinter der von Perfluorphenazin mit 2,19 eV zurück, doch könnte durch geeignete Substitution oder Variation der Endgruppen eine weitergehende Erhöhung der Elektronenaffinität erreicht werden.

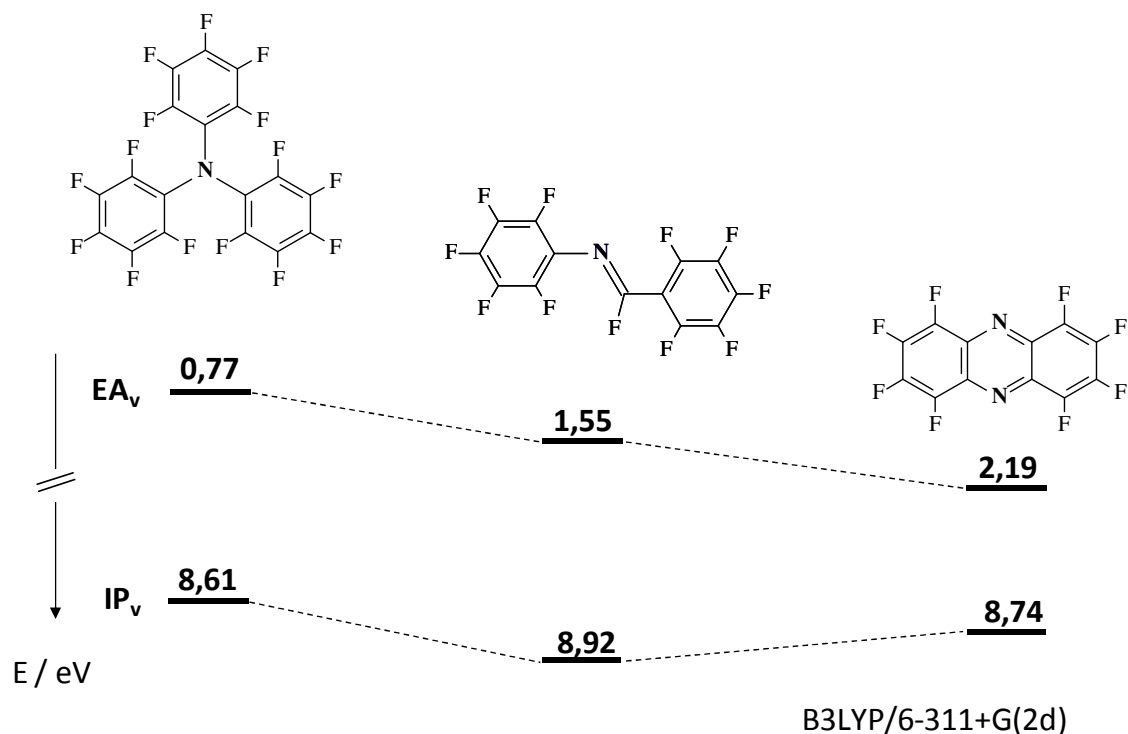
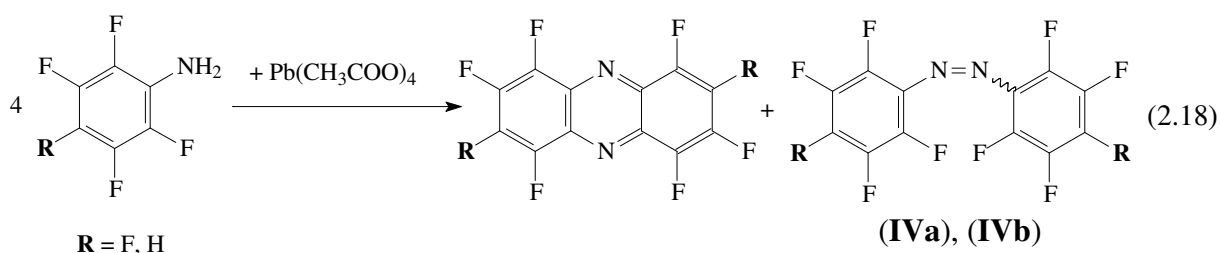


Abb. 2.54: Berechnete Elektronenaffinitäten und Ionisierungspotentiale (B3LYP/6-31+G(2d))

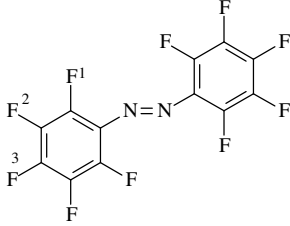
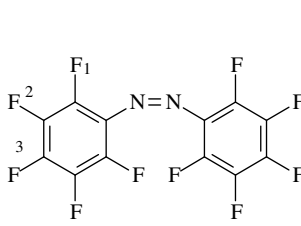
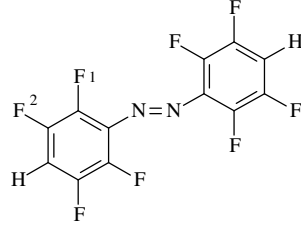
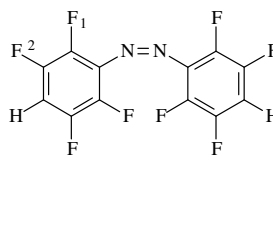
Perfluorazobenzol, (IVa), und das entsprechende Derivat 4H,4'H-Octafluorazobenzol, (IVb), können als Hauptprodukte durch die Oxidation der entsprechenden Aniline mit Bleitetraacetat erhalten werden ^[61]. Sie werden durch säulenchromatographische Aufarbeitung von den entsprechenden Phenazin-Derivaten getrennt.



Die Verbindungen repräsentieren orange-farbene Feststoffe. In Lösung unterliegen sie einer Photoisomerisation zwischen *cis*- und *trans*-Derivat. Unter Ausschluss von Licht gelagert, liegt das stabilere *trans*-Isomer vor. Durch Bestrahlung einer NMR-Probe (in CHCl_3) mit Sonnenlicht wird zusätzlich die *cis*-Verbindung gebildet. Eine genaue Untersuchung dieser Isomerisation am Beispiel von Perfluorazobenzol wurde von A. M. J. Ali et al. durchgeführt [42].

In den ^{19}F -NMR-Spektren beider Verbindungen (**IVa**) und (**IVb**) in Toluol weisen die Fluor-Atome F1 und F2 der *cis*-Isomere um 2 – 3 ppm zu tiefem Feld verschobene Resonanzen auf (vgl. Tab. 2.55). Bei den *para*-orientierten Fluor-Atomen F3 von (**IVa**) ist der Trend schwächer und entgegengesetzt, so dass die Signale des *trans*-(*cis*)-Derivates bei -148,4 ppm (-150,4 ppm) zu beobachten sind.

Tab. 2.55: ^{19}F -NMR-Verschiebungen [ppm] der *cis*- und *trans*-Isomere von (**IVa**) und (**IVb**) im Vergleich

				
	(IVa) <i>trans</i>	(IVa) <i>cis</i>	(IVb) <i>trans</i>	(IVb) <i>cis</i>
	-161,2 (F1)	-158,5 (F1)	-149,6 (F1)	-147,3 (F1)
	-148,2 (F2)	-146,6 (F2)	-138,0 (F2)	-136,1 (F2)
	-148,4 (F3)	-150,4 (F3)	-	-

Die cyclovoltammetrischen Messungen ergeben in Übereinstimmung mit den quantenmechanischen Berechnungen für die fluorierten Azobenzol-Derivate leicht niedrigere Elektronenaffinitäten als für die analogen Phenazin-Derivate. Für Perfluorazobenzol, (**IVa**), ist ein reversibler erster Reduktionsspek bei -1,28 V zu beobachten. 4*H*,4'*H*-Octafluorazobenzol, (**IVb**), weist ein vergleichbares reversibles erstes Reduktionspotential von -1,29 V auf. In Übereinstimmung mit quantenmechanischen Rechnungen ergeben sich demnach um 0,1 – 0,17 V niedrigere Elektronenaffinitäten.

Das Anion von Perfluorazobenzol (**IVa**) wurde durch 12-minütige Elektrolyse mit einer Spannung von 5 V generiert. Das ESR-Spektrum ist in Abb. 2.56 dargestellt. Der g-Faktor ist

2,0047. Die Signalbreite beträgt etwa 55 G. Das abgebildete Spektrum zeigt trotz der schlechten Auflösung die gute Delokalisierung des ungepaarten Elektrons über das Molekül. Die Reorganisationsenergie für die n-Leitung, λ^- , für Perfluorazobenzol wurde zu 527 meV berechnet (B3LYP/6-311+G(2d)) und ist somit etwas höher als die Reorganisationsenergie von Perfluorphenazin mit 396 meV.

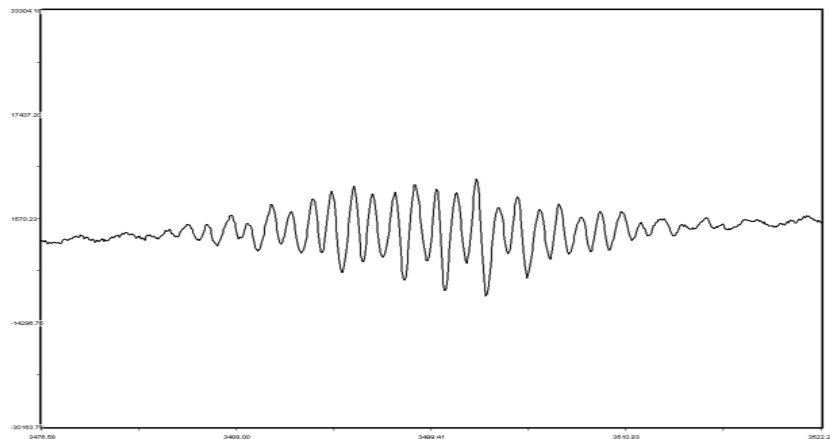
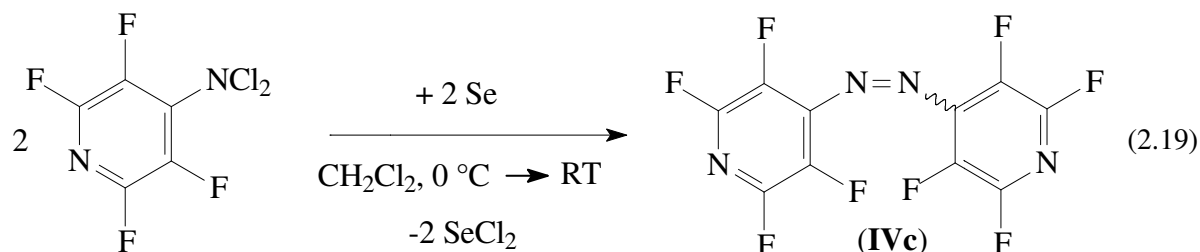


Abb. 2.56: ESR-Spektrum einer Lösung von Perfluorazobenzol, (IVa), in Toluol nach 12-minütiger Elektrolyse (5 V)

2.3.2. Octafluor-4,4'-azopyridin

Durch Substitution der Perfluorphenyl- bzw. *p*-Tetrafluorphenyl-Gruppen durch die elektronenziehendere *p*-Tetrafluorpyridin-Gruppe sollte die Elektronenaffinität der resultierenden Azo-Verbindung noch erhöht werden.

Octafluor-4,4'-azopyridin, (IVc), ist ebenfalls bereits seit langem literaturbekannt. So veröffentlichten G. N. Dolenko et al. ^[63] 1981 eine Synthese ausgehend von einem Dichlorarylamin, $C_5NF_4NCl_2$ mit Ausbeuten von 94 %:



Das durch Umsetzung von $C_5NF_4NH_2$ mit *t*-Butylhypochlorit erhaltene und frisch destillierte $C_5NF_4NCl_2$ wird in Dichlormethan bei 0 °C mit elementarem Selen zur Reaktion gebracht.

Die Azo-Verbindung wird durch anschließende säulenchromatographische Aufreinigung erhalten.

Der Versuch, anstelle des giftigen Selens, elementares Zink unter Verwendung von Ultraschall einzusetzen, gelang im Rahmen dieser Arbeit. Allerdings ist die Reaktionszeit mit 3 Tagen länger und die Ausbeute mit 35,5 % geringer.

Im ^{19}F -NMR-Spektrum des aufgereinigten Produktes sind zwei Verbindungen zu beobachten, die erste bei -84,6 und -148,0 ppm, die zweite bei -86,7 und -150,5 ppm. Die Resonanzen werden von den *cis*-/*trans*-Isomeren verursacht. Durch Bestrahlung einer NMR-Probe mit Tageslicht ist ^{19}F -NMR-spektroskopisch eine Veränderung des Verhältnisses zwischen den *cis*-/*trans*-Isomeren zu beobachten. Die Resonanzen bei -84,6 und -148,0 ppm werden intensiver. Wird die NMR-Probe mehrere Tage unter Lichtausschluss gelagert und anschließend ein NMR-Spektrum gemessen, sind im ^{19}F -NMR-Spektrum fast ausschließlich die Signale bei -86,7 und -150,5 ppm zu beobachten. Diese Photoisomerisierung entspricht der von Perfluorazobenzol. Dementsprechend sind die Resonanzen bei -86,7 und -150,5 vermutlich dem *trans*-Isomer zuzuordnen und die bei -84,6 und -148,0 ppm vermutlich dem *cis*-Isomer zugehörig.

Die berechnete vertikale Elektronenaffinität von Octafluor-4,4'-azopyridin ist mit 2,72 eV sehr hoch. Diese vertikale Elektronenaffinität übersteigt sogar die experimentell bestimmte adiabatischen Elektronenaffinität von C_{60} mit 2,65 eV^[43]. Die cyclovoltammetrische Messung stimmt mit der Berechnung überein. Es ergibt sich ein reversibles erstes Reduktionspotential von -0,75 V, welches das erste Reduktionspotential von C_{60} mit ca. -0,9 V^[33] unterschreitet. Bei einem Potential von -1,35 V weist Octafluor-4,4'-azopyridin einen zweiten reversiblen Reduktionsschritt auf.

Zur Übersicht sind in Abb. 2.57 die experimentell bestimmten elektrochemischen ersten Reduktionspotentiale ausgewählter Substanzen gegen die berechneten vertikalen Elektronenaffinitäten aufgetragen. Es ergibt sich eine gute, lineare Korrelation zwischen den berechneten Elektronenaffinitäten und den experimentell bestimmten ersten Reduktionspotentialen.

Dabei wird ersichtlich, dass die vertikalen Elektronenaffinitäten bzw. Reduktionspotentiale der anfangs diskutierten Perfluorphenylenphosphan-Derivate bei weitem noch nicht an die Werte von C_{60} heranreichen.

Erst durch den Übergang zu den Perfluorphenazin- und -azo-Derivaten gelingt es, die Elektronenaffinität deutlich zu erhöhen. Durch Einführung der noch stärker elektronenziehenden *p*-Tetrafluorpyridyl-Gruppe in die Azo-Verbindungen gelingt es schließlich, die Elektronenaffinität von C₆₀ zu übertreffen und somit eine Annäherung an den Zielwert von 3 eV zu verwirklichen.

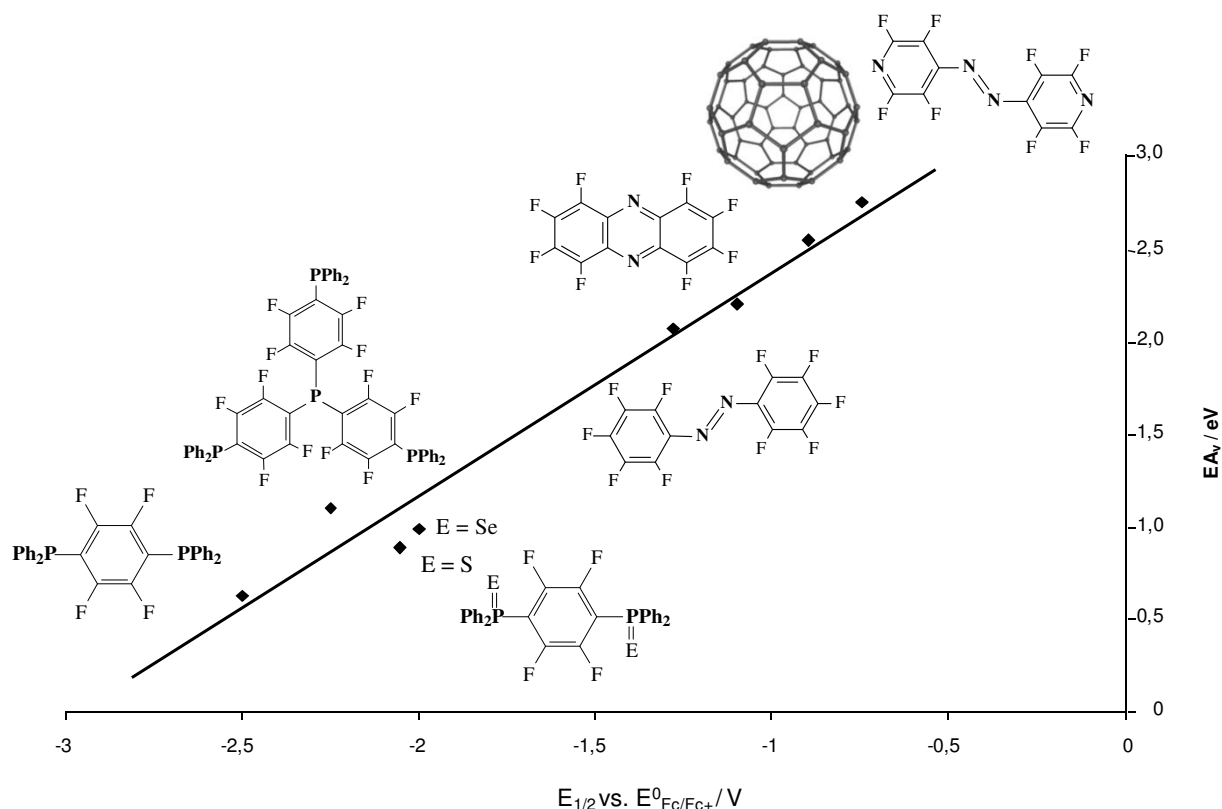


Abb. 2.57: *Auftragung der experimentell bestimmten elektrochemischen Reduktionspotentiale gegen die berechneten vertikalen Elektronenaffinitäten*

Das ESR-Spektrum von Octafluor-4,4'-azopyridin, (**IVc**), als Radikalanion bei Raumtemperatur ist in Abb. 2.58 abgebildet. Das Anion wurde chemisch durch Zugabe von (Me₂N)₂C=C(NMe₂)₂ generiert. Das Signal ist bei einem g-Faktor von 2,0048 zu beobachten. Die Signallbreite beträgt etwa 46 - 50 G. Die starke Hyperfeinaufspaltung weist wiederum auf eine starke Delokalisierung des ungepaarten Elektrons über das gesamte Molekül hin.

Die Reorganisationsenergie λ für dieses Molekül wurde auf B3LYP/6-311+G(2d)-Niveau zu 619 meV berechnet.

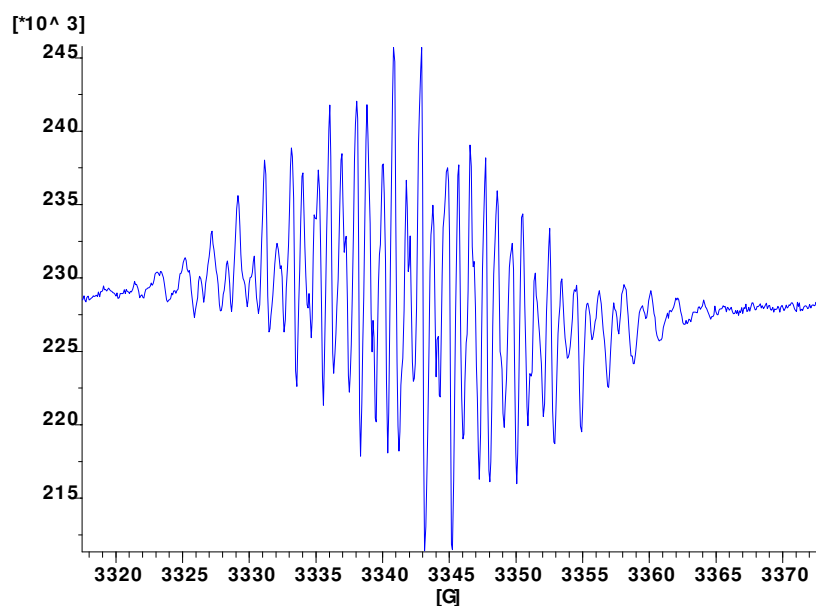


Abb. 2.58: *ESR-Spektrum eines Reaktionsgemisches von Octafluor-4,4'-azopyridin, (IVc), und $(Me_2N)_2C=C(NMe_2)_2$ (Toluol)*

Basierend auf der hohen Elektronenaffinität und der guten Delokalisierung der Kohn-Sham-Orbitale über das Molekül, könnte Octafluor-4,4'-azopyridin eine ausgezeichnete Grundstruktur für die Entwicklung potentieller Elektronenleiter sein. Diese Verbindung, wie auch die übrigen diskutierten Azo- und Phenazin-Verbindungen, besitzen eine hohe Kristallisationstendenz. Um die Abscheidung homogener Filme über Lösungsprozesse zu gewährleisten, müssten die filmbildenden Eigenschaften dieser Materialien verbessert werden.

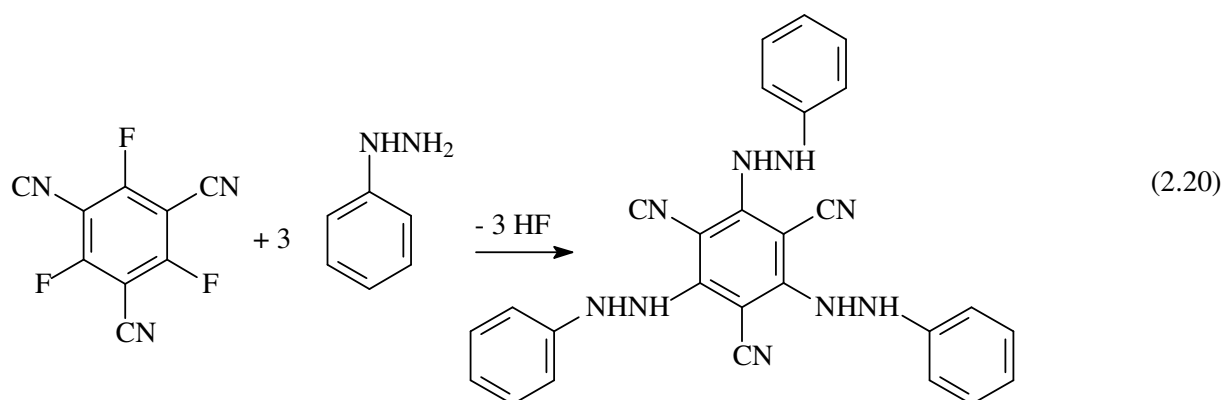
2.3.3. Asymmetrische Azo-Verbindungen ausgehend von 2,3,5,6-Tetrafluorphenylhydrazin

Anstelle linearer Derivate, wären C_3 -symmetrische Systeme denkbar, um die Kristallisationstendenz zu verringern, wie dies bereits aus der Literatur bekannt ist und im Fall der Perfluorphenylen-Phosphan-Derivate erfolgreich angewandt wurde.

Der erste Schritt in diese Richtung ist die Synthese fluorhaltiger, unsymmetrischer Azo-Verbindungen mit zwei elektronenziehenden Gruppen. Ein Beispiel für eine solche Verbindung stellt Tetrafluor-4-(pentafluorphenylazo)pyridin, $C_5NF_4-N=N-C_6F_5$ dar, das 1975 von E. Banks et al. ^[44] beschrieben wurde und das erste Beispiel eines polyfluorierten Azopyridins darstellte. Die Autoren setzten bei der Synthese 4-Azidotetrafluorpyridin

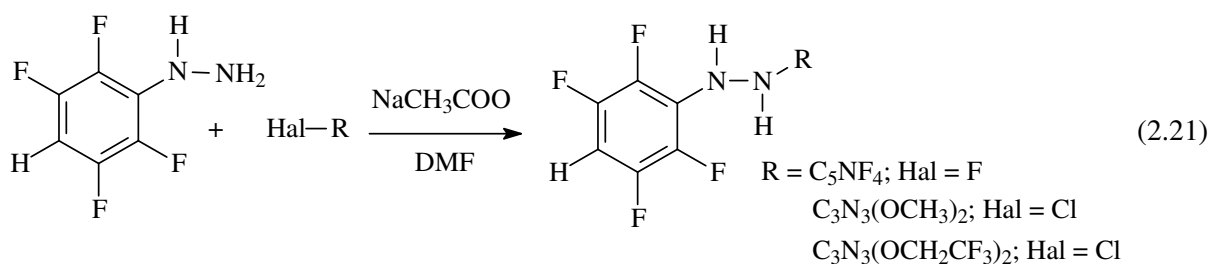
mehrere Stunden bei 165 °C in Pentafluoranilin um und konnten das Produkt nach der Aufreinigung in einer Ausbeute von 24 % isolieren.

Um die Handhabung solcher Azide zu umgehen, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine andere Darstellung in Anlehnung an die Synthese von J. Rieser et al. ^[45] entwickelt. Die Autoren beschreiben in ihrer Arbeit die nukleophile Substitution von Phenylhydrazin mit ein, zwei oder drei Fluor-Atomen des 2,4,6-Trifluor-1,3,5-tricarbonitrilbenzol (vgl. Gl. (2.21)) für die Trisubstitution). Als Lösungsmittel wurden dabei meist Acetonitril, Diethylenglycol-dimethylether oder Dimethylformamid benutzt und gegebenenfalls Triethylamin zugesetzt.

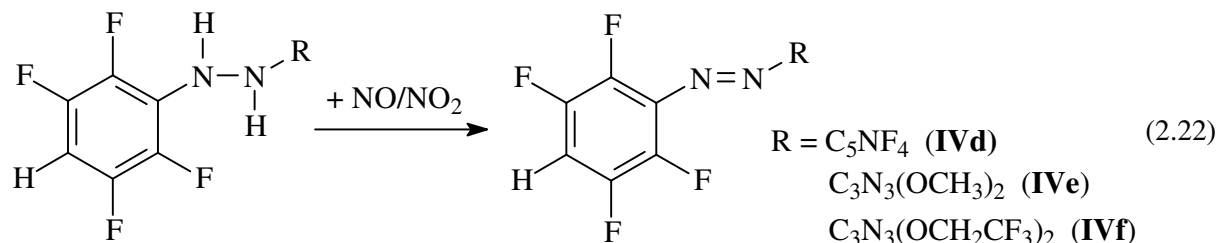


Die gebildeten Hydrazin-Derivate wurden anschließend mit Bleidioxid zu den entsprechenden Azo-Verbindungen oxidiert.

Anstelle des von J. Rieser et al. verwendeten Phenylhydrazins wurde im Rahmen dieser Arbeit mit dem käuflich erhältlichen 2,3,5,6-Tetrafluorphenylhydrazin, $\text{HC}_6\text{F}_4\text{NHNH}_2$, ein weiterer elektronenziehender Substituent eingeführt. Für die Umsetzung dieses Hydrazins mit Pentafluorpyridin, 2-Chlor-4,6-dimethoxy-*s*-triazin und 2-Chlor-4,6-bis(2,2,2-trifluorethoxy)-*s*-triazin stellte sich Dimethylformamid als besonders gut geeignetes Lösungsmittel heraus. Als Base wird Natriumacetat zugegeben. Die Reaktionszeit beträgt zwischen einem und zwei Tagen Rühren bei Raumtemperatur. Das folgende Reaktionsschema zeigt die Bildung der Hydrazin-Derivate:



Nach dem Einengen des Reaktionsgemisches wird das Hydrazin-Derivat in Dichlormethan vorgelegt. Für die anschließende Oxidation zur Azo-Verbindung wird ein Gemisch aus NO/NO₂-Gas verwendet, das bei -196 °C aufkondensiert wird. Anschließend wird auf Raumtemperatur erwärmt und einige Stunden bei dieser Temperatur gerührt.



Im ¹⁹F-NMR-Spektrum weist die Tetrafluorphenyl-Gruppe der drei Verbindungen, (IVd), (IVe) und (IVf), eine vergleichbare chemische Verschiebung auf. Es ergeben sich Resonanzen bei -137 – (-140) ppm für die Fluor-Atome in *ortho*-Position zum Proton und bei -147 – (-150) ppm für die Fluor-Atome in *ortho*-Position zur Azo-Funktion. Gegenüber den nichtoxidierten Hydrazin-Derivaten, die im ersten Reaktionsschritt gebildet werden, ist das ein Unterschied von 1 – 3 ppm für die Fluor-Atome in *ortho*-Position zum Proton und eine Verschiebung von 9 – 10 ppm zu tiefem Feld für die Fluor-Atome in *ortho*-Position zum Stickstoff.

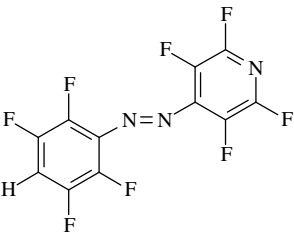
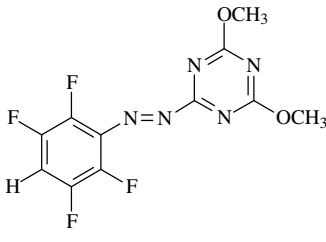
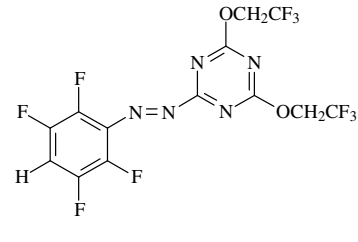
Die drei Azo-Verbindungen werden als orange-farbene, kristalline Feststoffe erhalten.

Die berechneten Elektronenaffinitäten von (IVd) und (IVf) auf B3LYP/6-311+G(2d,p)-Niveau weisen für (IVd) eine leicht höhere vertikale Elektronenaffinität auf (vgl. Tab. 2.59). Die cyclovoltammetrischen Messungen in Dichlormethan dagegen ergeben eine Erniedrigung des ersten Reduktionspotentials von (IVd) zu (IVf). Diese Unstimmigkeit zwischen dem Trend der berechneten Elektronenaffinitäten (eines isolierten Moleküls in der Gasphase) und dem der experimentellen Reduktionspotentiale (in Lösung), könnte eventuell auf Lösungsmiteleinflüsse bei der Cyclovoltammetrie zurückzuführen sein.

Das Cyclovoltammogramm von HC₆F₄-N=N-C₅NF₄, (IVd), weist einen reversiblen ersten Reduktionspeak bei -0,99 V auf und liegt dementsprechend zwischen dem Reduktionspotential von Pentafluorazobenzol, (IVa), mit -1,28 V und dem von Octafluor-4,4'-azopyridin, (IVc), mit -0,75 V.

Aus der Cyclovoltammetrie von HC₆F₄-N=N-C₃N₃(OCH₂CF₃)₂, (IVf), mit der elektronenziehenden *s*-Triazinyl-Gruppe ergibt sich ein reversibles erstes Reduktionspotential von -0,85 V, welches niedriger ist als das von (IVd).

Tab. 2.59: Verbindung (IVd) – (IVf) in der Übersicht

			
	(IVd)	(IVe)	(IVf)
Schmp.:	139 – 141 °C	179 – 181 °C	179 – 181 °C
E_1^0 :	-0,99 V	-	-0,85 V
EA_v :	2,36 eV	-	2,25 eV
Ausbeute:	68,3 %	51,2 %	57,0 %

Das ESR-Spektrum von $HC_6F_4-N=N-C_5NF_4$, (IVd), als Radikalanion in Toluol-Lösung bei Raumtemperatur ist in Abb. 2.60 dargestellt. Das Radikalanion wurde durch Zugabe von $(Me_2N)_2C=C(NMe_2)_2$ generiert. Der g-Faktor beträgt 2,0035. Die Signalbreite beträgt etwa 72 - 74 G. Das ESR-Spektrum weist eine starke Hyperfeinaufspaltung auf, die eine Delokalisierung des ungepaarten Elektrons über weite Teile des Moleküls vermuten lässt.

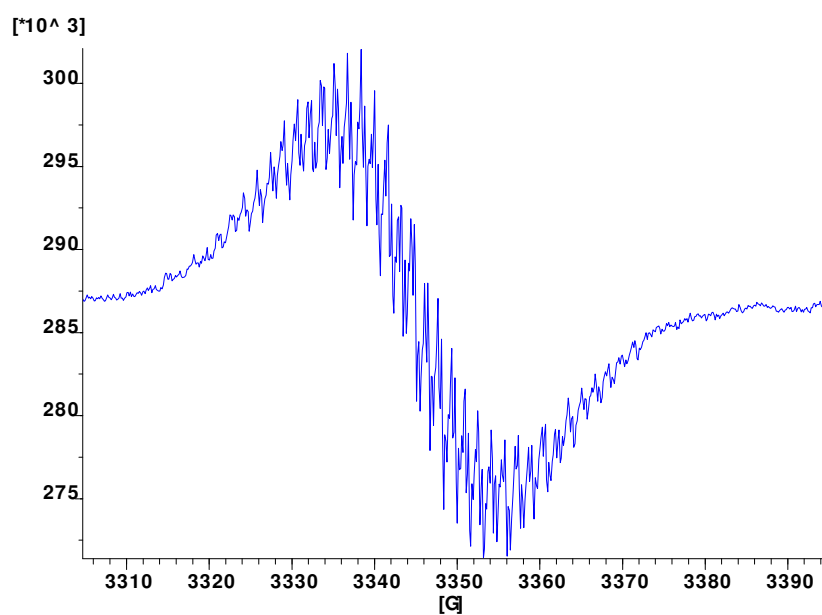
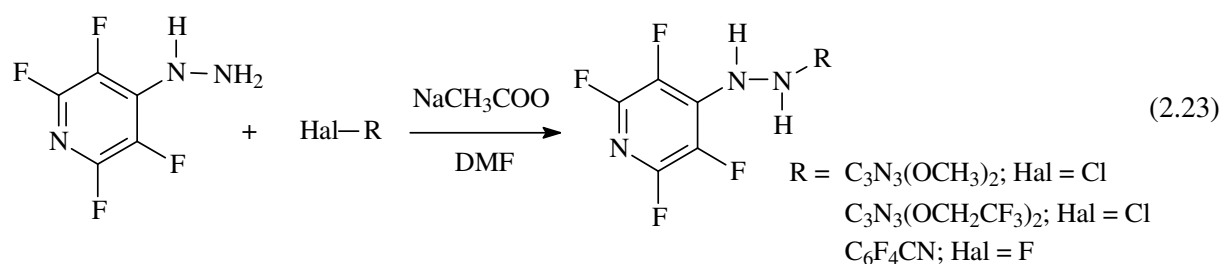


Abb. 2.60: ESR-Spektrum eines Reaktionsgemisches von $HC_6F_4-N=N-C_5NF_4$, (IVd), und $(Me_2N)_2C=C(NMe_2)_2$ (Toluol)

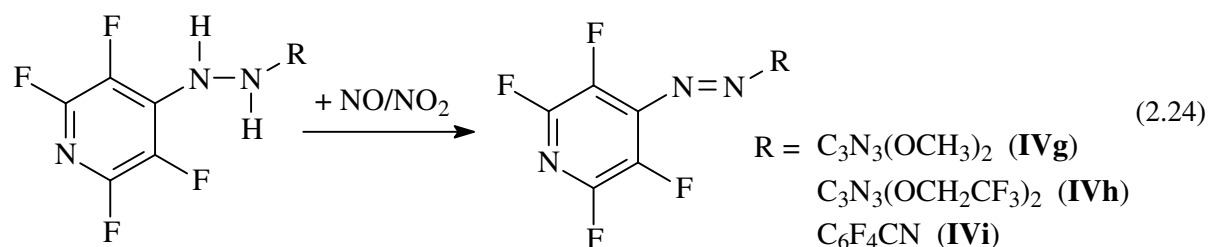
2.3.4. Asymmetrische Azo-Verbindungen ausgehend von 4-Tetrafluorpyridylhydrazin

Asymmetrische Azo-Verbindungen ausgehend von *p*-Tetrafluorpyridylhydrazin, $C_5NF_4NHNH_2$, anstelle von $HC_6F_4NHNH_2$ sind durch analoge Umsetzungen zugänglich. *p*-Tetrafluorpyridylhydrazin wird in Dimethylformamid mit den entsprechenden Arylhalogeniden Chlordimethoxytriazin, $ClC_3N_3(OMe)_2$, Chlorbis(2,2,2-trifluorethoxy)triazin, $ClC_3N_3(OCH_2CF_3)_2$, oder Pentafluorbenzonnitril, C_6F_5CN , unter Zugabe von Natriumacetat umgesetzt.



Die Reaktionsdauer für die nukleophile Substitution beträgt 2 Tage.

In einem zweiten Reaktionsschritt wird das Zwischenprodukt nach dem Einengen in Dichlormethan vorgelegt und bei $-196^\circ C$ NO/NO_2 -Gas im Überschuss aufkondensiert. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird noch einige Stunden bei Raumtemperatur gerührt, um die Reaktion zu vervollständigen.

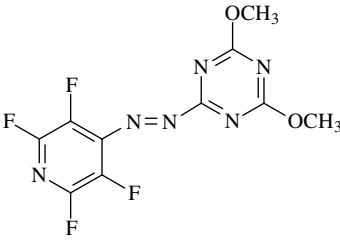
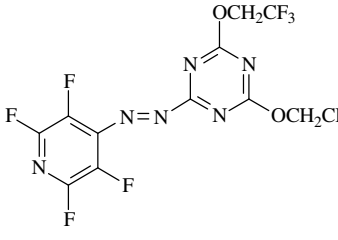
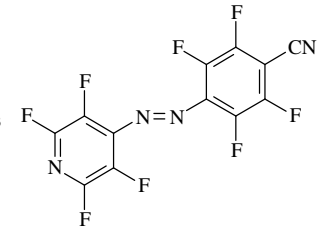


Die ^{19}F -NMR-Spektren zeigen für die drei Verbindungen (**IVg**), (**IVh**) und (**IVi**) gemeinsame *p*-Tetrafluorpyridyl-Gruppe nahezu die gleiche chemische Verschiebung, ähnlich wie das bereits für die Tetrafluorphenyl-Gruppe in den Azo-Derivaten (**IVd**), (**IVe**) und (**IVf**) der Fall war. Es ergeben sich ^{19}F -NMR-Signale bei -87 ppm und $-150 - (-151)$ ppm für (**IVg**), (**IVh**) und (**IVi**). Bei Verbindung (**IVd**) und (**IVe**) stellt dies gegenüber den entsprechenden Hydrazin-Derivaten eine Verschiebung von $7 - 8$ ppm bzw. 13 ppm zu tiefem Feld dar.

Aus Tab. 2.61 geht hervor, dass die *p*-Cyanotetrafluorphenyl-Gruppe eine noch stärkere Erhöhung der Elektronenaffinität zur Folge hat als eine *s*-Triazinyl- oder *p*-Tetrafluorpyridyl-Gruppe. Die quantenmechanische Berechnung der vertikalen Elektronenaffinität bestätigt diesen Trend. Für $C_5NF_4-N=N-C_3N_3(OCH_3)_2$, (**IVg**), (B3LYP/6-311+G(2d,p)) wird eine vertikale Elektronenaffinität von 2,17 eV berechnet, für $C_5NF_4-N=N-C_6F_4CN$, (**IVi**), (B3LYP/6-311+G(2d)) ergibt sich eine hohe vertikale Elektronenaffinität von 2,93 eV, die sogar noch oberhalb der von Octafluor-4,4'-azopyridin, (**IVc**), liegt (vgl. Abb. 2.62).

Im Cyclovoltammogramm von $C_5NF_4-N=N-C_3N_3(OCH_3)_2$, (**IVg**), ist ein reversibles erstes Reduktionspotential von -0,78 V und ein zweites nur teilweise reversibles Reduktionspotential von -1,31 V zu beobachten. Für $C_5NF_4-N=N-C_6F_4CN$, (**IVi**), ergibt die cyclovoltametrische Untersuchung, übereinstimmend mit den quantenmechanischen Rechnungen, bereits ein reversibles erstes Reduktionspotential von -0,72 V und ein reversibles zweites Reduktionspotential von -1,28 V, welches die Reduktionspotentiale von Octafluor-4,4'-azopyridin, (**IVc**), mit -0,75 bzw. -1,35 V übertrifft.

Tab. 2.61: Verbindung (**IVg**) – (**IVi**) in der Übersicht

			
	(IVg)	(IVh)	(IVi)
Schmp.:	142 – 143 °C	154 – 156 °C	184 – 186 °C
E_1^0 :	-0,78 V	-	-0,72 V
EA_v :	2,17 eV	-	2,93 eV
Ausbeute:	30,9 %	50,9 %	39,8 %

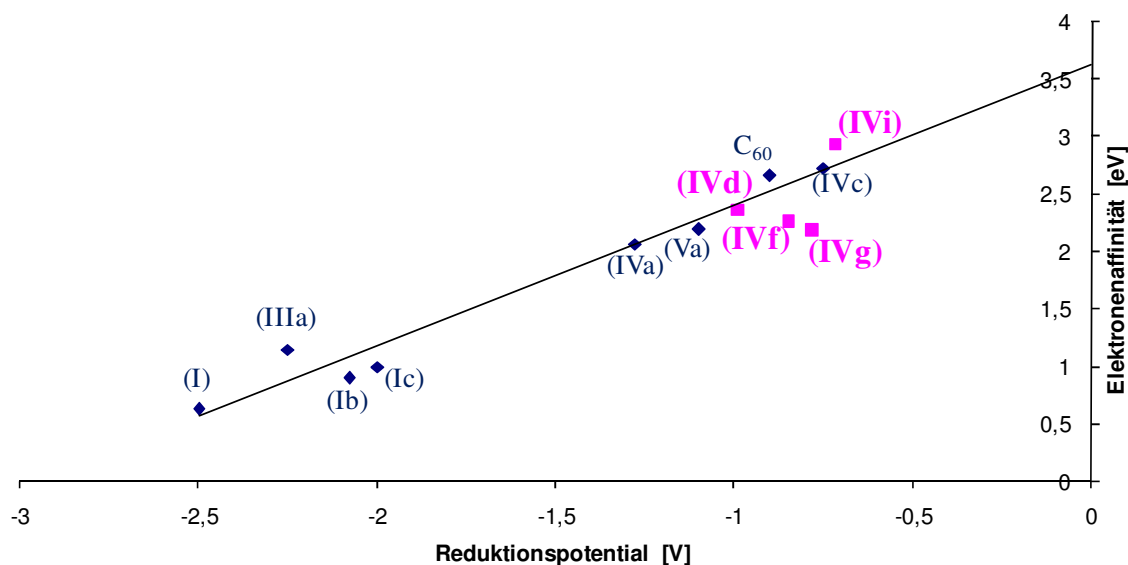


Abb. 2.62: *Erweiterte Auftragung des ersten Reduktionspotentials gegen die Elektronenaffinität*

Die Einführung von C-CN-Gruppen anstelle von C-F-Einheiten oder isolobalen N-Atomen in die aromatischen Ringe sollte nicht nur, wie beobachtet, in einer Absenkung der LUMO-Energie resultieren, sondern auch Einfluss auf die Reorganisationsenergie haben. In ihrem Artikel aus dem Jahr 2007 beschreiben M. – Y. Kuo et al. ^[41] den Einfluss von Cyanierung auf die Reorganisationsenergie von z. B. Pentacen-Derivaten. Sie fanden dabei, dass einige der cyaniierten Derivate Reorganisationsenergien für den Elektronentransfer, λ^- , aufweisen, die geringer sind als die von Pentacen. In einigen Fällen waren die Werte für λ^- sogar in der selben Größenordnung, wie die Reorganisationsenergie für den Lochtransfer, λ^+ , von Pentacen, welches einen Wert aufweist, den bisher wenige organische Verbindungen unterschreiten.

Tatsächlich liegt die auf B3LYP/6-311+G(2d)-Niveau berechnete Reorganisationsenergie, λ^- , von C₅NF₄-NN-C₆F₄CN, (**IVi**), mit 517 meV unter der von Perfluorazobenzol (**IVa**) mit 527 meV und von Octafluor-4,4'-azopyridin, (**IVd**), mit 619 meV.

Ausgehend von den hohen Elektronenaffinitäten, die vergleichbar mit der von C₆₀ sind, und der guten Delokalisation der Molekülorbitale über das gesamte Molekül, könnten diese asymmetrischen Azo-Verbindungen eine Grundstruktur für elektronenleitende Materialien darstellen.

Die gewonnenen synthetischen Erkenntnisse sollen in Zukunft eingesetzt werden, um entsprechende sternförmige Azo-Verbindungen ausgehend von z. B. Cyanurfluorid oder 2,4,6-Trifluor-1,3,5-tricarbonitrilbenzol mit *p*-Tetrafluorpyridylhydrazin oder 4-Cyano-

2,3,5,6-tetrafluorphenylhydrazin darzustellen. Durch die Einführung von CN-Gruppen könnte zum einen die Elektronenaffinität erhöht werden und zum anderen auch die Reorganisationsenergien der Verbindungen erniedrigt werden. Der sternförmige Aufbau der Verbindungen sollte zudem zu einer Verringerung der Kristallisationstendenz führen, so dass ein Spin-coaten der Substanz zu homogenen Filmen ermöglicht wird.

Alternativ wäre es denkbar, die Substanzen über die Gasphase abzuscheiden und ihre Leitfähigkeiten z. B. in Feldeffekttransistor-Bauteilen zu untersuchen, um quantitative Aussagen über die Leitfähigkeit der Materialien zu erhalten. In Feldeffekttransistoren zeigen stark geordnete polykristalline Filme meist höhere Ladungsträgermobilitäten als amorphe oder zufällig angeordnete kristalline Filme, so dass die starke Kristallisationstendenz der Azo-Verbindungen sogar von Vorteil sein kann.

2.3.5. Feldeffekttransistor-Messungen von $C_5NF_4-N=N-C_6F_4CN$ (IVi)

$C_5NF_4-N=N-C_6F_4CN$, (IVi), wurde in n-Kanal-OFETs (organischen Feldeffekttransistoren) getestet. Dabei wurde der in Abb. 2.63 skizzierte, sogenannte „bottom gate, bottom-contact-Aufbau“ verwendet:

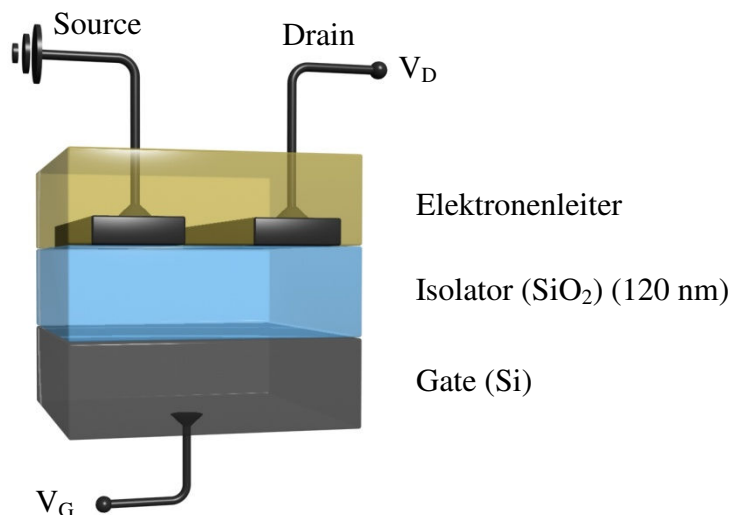


Abb. 2.63: Schematischer Aufbau eines Feldeffekt-Transistors (bottom gate, bottom contact)

Das idealisierte Energieniveau-Diagramm eines n-Kanal OFET ist in Abb. 2.64 dargestellt. Die Graphik zeigt das HOMO und LUMO-Niveau des organischen Elektronenleiters relativ zu den Fermi-Energien der Source- und Drain-Elektroden. Die angelegte Gate-Spannung ist zunächst gleich Null (vgl. 1. in Abb. 2.64). Bisher liegen im Elektronenleiter noch keine

beweglichen Ladungsträger vor, so dass bei einer angelegten, niedrigen Source-Drain-Spannung kein Strom zwischen den Kontakten fließt.

Bei der Verwendung eines n-Kanal-Feldeffekttransistors wird deswegen am Gate eine positive Spannung, V_G , angelegt, die ein starkes elektrisches Feld an der Grenzfläche Isolator/Elektronenleiter generiert. Dieses Feld bewirkt, dass HOMO und LUMO-Energien des Elektronenleiters bezogen auf die Fermi-Energie der Metall-Kontakte abgesenkt werden (vgl. 2. in Abb. 2.64). Wenn die Gate-Spannung hoch genug ist und sich die LUMO-Energie der Fermi-Energie des Metalls angleicht, können Elektronen von dem Kontakt in das LUMO injiziert werden, wodurch negative Ladungsträger im Elektronenleiter angereichert werden. Es befinden sich nun mobile Elektronen an der Grenzfläche von Elektronenleiter und Isolator, die bei Anlegen einer Drain-Spannung, V_D , in einem elektrischen Strom zwischen Source und Drain resultieren. ^[46]

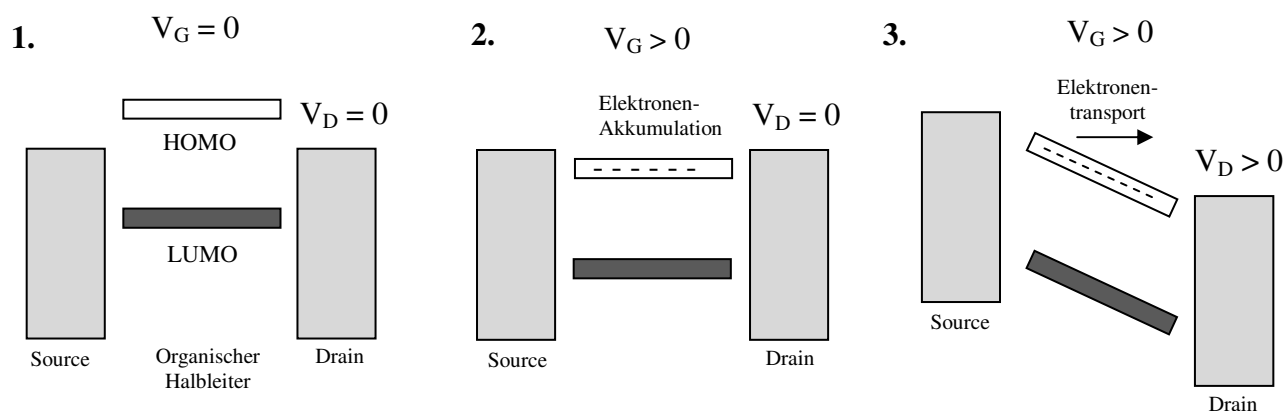


Abb. 2.64: Vereinfachtes Energie-Diagramm für die Funktionsweise eines organischen n-Kanal-Feldeffekttransistors, bei 1.: $V_G = 0$ und $V_D = 0$, 2.: Elektronenanreicherung, 3.: Elektronentransport. ^[46]

Die Verwendung von $C_5NF_4-N=N-C_6F_4CN$, (**IVi**), in organischen n-Feldeffekttransistoren wurde von Dipl.-Chem. C. Patron aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. K. Meerholz am Institut für Physikalische Chemie der Universität Köln untersucht.

Für die Messung wurde das vorgefertigte Bauteil bestehend aus Gate, Isolator und Source- und Drain-Kontakten gewaschen und ozonisiert, jedoch nicht silanisiert. Source und Drain bestanden aus Gold. Die Schicht des Elektronenleiters, in diesem Fall $C_5NF_4-N=N-C_6F_4CN$, wurde anschließend mittels Spin-coating aus Chlorbenzol-Lösung aufgetragen (8,2 $\mu\text{g/ml}$). Das Bauteil wurde ungetempert gemessen.

Bei der Messung des Transistors wurde bei verschiedenen Gate-Spannungen (0, 20, 40, 60, 80, 100 und 120 V) die Drain-Spannung, V_D , kontinuierlich durchlaufen. Die Drain-Spannung, V_D , wurde als Funktion des zwischen Source und Drain fließenden Stroms, I_D , aufgetragen. Es ergeben sich die, in Abb. 2.65 (links) dargestellten, Ausgangskennlinien. Den Kennlinien gemeinsam ist, wie zu erwarten, der zunächst lineare Verlauf ($V_D < V_{D\text{ sat}}$) und der anschließende Sättigungsbereich ($V_D > V_{D\text{ sat}}$). Es wurden Transistoren mit einer Kanallänge von je 5 μm , 10 μm und 20 μm gemessen.

In einer zweiten Auftragung in Abb. 2.65 (rechts) ist die Gate-Spannung V_G gegen die Mobilität dargestellt. Dabei resultiert der rote Graph aus einer Drain-Spannung von 10 V (linearer Bereich), der schwarze Graph aus einer Drain-Spannung von 80 V (gesättigter Bereich).

Aus den Transistoren mit einer Kanallänge von 20 μm , 10 μm , 5 μm ergibt sich eine errechnete Mobilität μ_{sat} von $4,14 \cdot 10^{-6}$, $8,20 \cdot 10^{-6}$ bzw. $1,20 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Die Threshold-Spannungen, V_{th} , wurde aus einer Auftragung der angelegten Gate-Spannung gegen die Wurzel des Stroms durch lineare Extrapolation der Kennlinie bestimmt. Auf diese Weise ergeben sich Threshold-Spannungen von 50, 52,5 bzw. 54,5 V. ^[47]

Basierend auf diesen Messungen stellt $\text{C}_5\text{NF}_4\text{-N=N-C}_6\text{F}_4\text{CN}$, (**IVi**), ein Beispiel für einen Elektronenleiter dar, wenngleich die Stabilität der Filme noch nicht optimal ist und die Threshold-Spannung sehr hoch ist.

Durch eine weitere Optimierung des Aufbaus des Feldeffekt-Transistors, z. B. durch Verwendung von Elektroden mit niedriger Elektronenaustrittsarbeit, wie z. B. Aluminium oder Calcium anstelle von Gold oder durch einen top-contact-Aufbau könnte eine Verbesserung der Mobilität resultieren. Zudem ist die Art der Aufbringung der Elektronenleiter-Schicht (z. B. über spin-coating, drop-coating, dip-coating usw.) von entscheidender Bedeutung, so dass sich in diesem Punkt weitere Variationsmöglichkeiten ergeben.

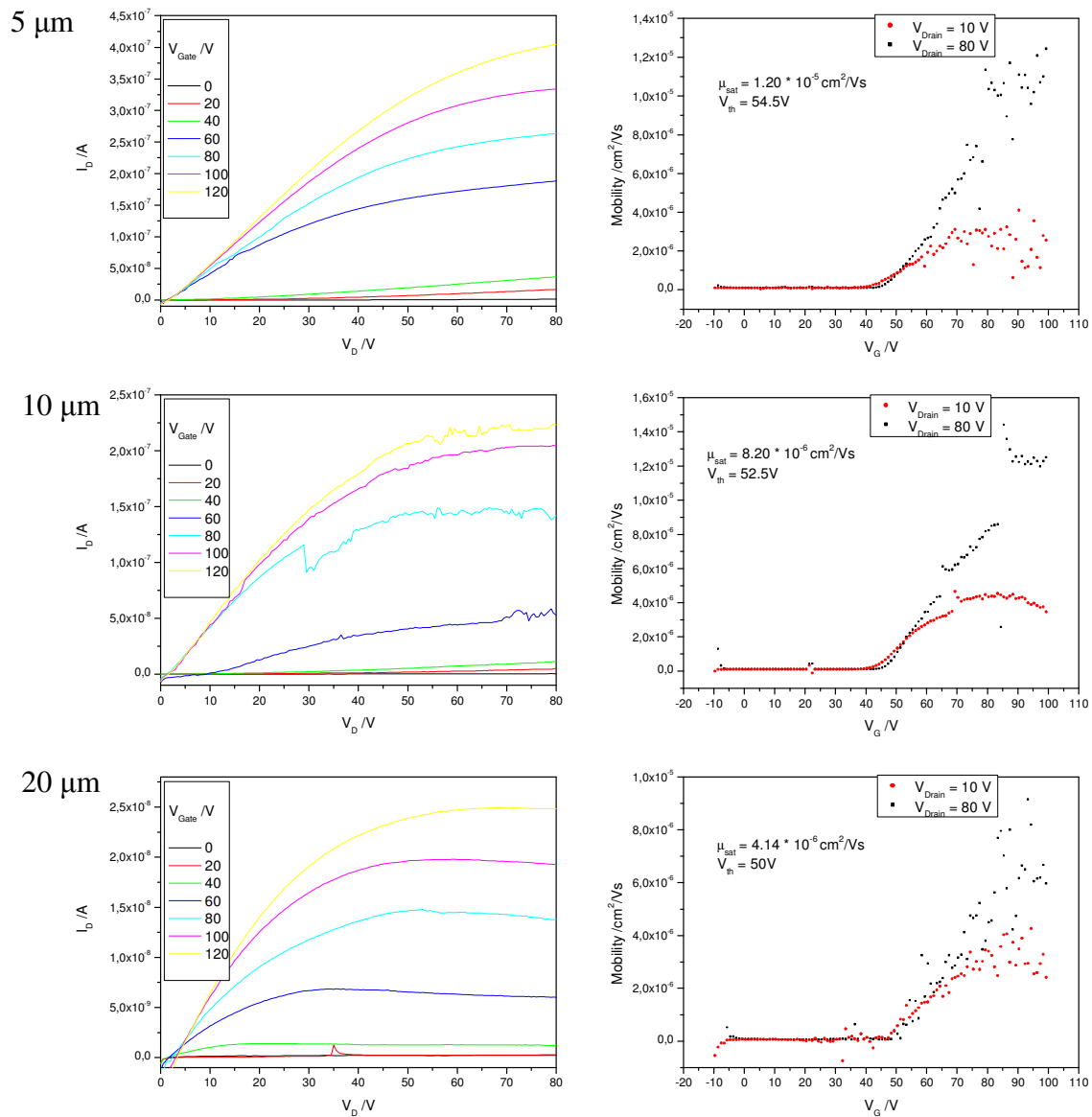


Abb. 2.65: Transistor-Messungen (links: V_D gegen I_D , rechts: V_G gegen Elektronenmobilität) von oben nach unten mit steigender Kanallänge 5 μm ; 10 μm und 20 μm

3. Analyse- und Messmethoden

3.1. NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden mit den Spektrometern AC 200 und Avance II 300 der Firma Bruker Analytische Messtechnik, Karlsruhe Rheinstetten, aufgenommen. Die Geräte sind mit PFT-Technik und Deuterium-Lock ausgestattet. Die Messfrequenzen und die als Standard verwendeten Substanzen sind in Tab. 3.1 aufgeführt.

Sofern nicht anders erwähnt, wurde bei Raumtemperatur gemessen und Aceton-d₆ in einer Kapillare als Locksubstanz verwendet. Relativ zum externen Standard sind hochfeldverschobene Signale mit negativem, tieffeldverschobene Signale mit positivem Vorzeichen angegeben. Alle Kopplungskonstanten sind ohne Berücksichtigung des Vorzeichens angegeben.

Zur Bearbeitung der Spektren wurden die Programme 1D-WIN-NMR und TopSpin der Firma Bruker verwendet.

Tab. 3.1: Messfrequenz und Standardsubstanz

Kern	Messfrequenz [MHz]	Messfrequenz [MHz]	Standardsubstanz
	AC 200	Avance II 300	
¹ H	200,13	300,13	Me ₄ Si
¹³ C	50,32	75,47	Me ₄ Si
¹⁹ F	188,31	282,40	CCl ₃ F
³¹ P	81,01	121,50	H ₃ PO ₄

3.2. ESR-Spektroskopie

Die ESR-Spektren wurden mit einem Bruker ELEXSYS 500E-Spektrometer (X-Band) aufgenommen. Die Messtemperatur wurde mittels einer Bruker Variable Temperature Unit ER4131VT (500 bis 100 K) eingestellt. Die g-Faktoren wurden durch die Messung einer Probe von 1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl (dpph) referenziert.

Ausgewertet wurden die ESR-Spektren mit der Software OriginPro 8 der Firma Originlab. Simuliert wurden die Spektren mit WINEPR SimFonia.

3.3. Elementaranalysen

Die CHNS-Analysen wurden mit dem Euro EA-CHNS Elementaranalysator der Firma HEKAtech GmbH, Wegberg, durchgeführt. Als Trägergas wurde Helium verwendet.

3.4. Massenspektren

Die Massenspektren wurden mit einem Massenspektrometer Thermo Quest Finnigan MAT 95 der Firma Finnigan MAT GmbH, Bremen, aufgenommen. Für alle Massenspektren wurde das Elektronenstoßionisationsverfahren mit 20 eV verwendet. Die Quelltemperatur betrug 200 °C.

3.5. UV/VIS-Spektren

Für die UV/VIS-Spektren wurde das Einstrahlspektrometer Specord 50 der Firma Analytik Jena AG benutzt.

3.6. Infrarot-Spektren

Die Infrarot-Spektren wurden mit einem FT-IR-Spektrometer Typ 5 der Firma Nicolet aufgenommen. Als Lichtquelle diente ein 4 mW Laser mit einer Wellenlänge von 632,8 nm.

3.7. Röntgeneinkristalluntersuchung

Die Sammlung der Röntgenbeugungsdaten erfolgte mit einem Flächenzähler-Diffraktometer (IPDS II, Stoe & Cie., Mo $K\alpha$, $\lambda = 71,073$ pm, 50 kV, 40 mA, Graphitmonochromator (002)). Die Datenreduktion schließt eine numerische Absorptionskorrektur ein (Optimierung mit XSHAPE, Absorptionskorrektur mit XRED).

Die Lösung der Struktur erfolgte mit SIR97^[48] und die Verfeinerung mit SHELX-97^[49].

Die Lagen der Wasserstoffatome wurden berechnet und „reitend“ verfeinert.

3.8. Cyclovoltammetrie

Die cyclovoltammetrischen Messungen wurden in CH_2Cl_2 mit TBAPF_6 (Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat) durchgeführt. Als Arbeitselektrode wurde eine Platin-Scheibe mit einem Durchmesser von $d = 0,5$ mm oder $d = 1,0$ mm (in Glas eingeschmolzener Platindraht von 0,5 mm bzw. 1,0 mm Durchmesser; freiliegendes Drahtende mit $0,25 \mu$ Diamantpaste poliert) verwendet. Als Gegenelektrode (Hilfselektrode) diente ein Platin-Draht (ca. 2 cm Länge), als Referenzelektrode wurde ein Ag-Draht eingesetzt (Pseudoreferenzelektrode : Ag/Ag⁺-Elektrode unbekanntes Potential, Kalibrierung im Anschluss an die eigentliche Messung mit Redoxsystem Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc⁺) oder Cobaltocenium/Cobaltocen(Cc/Cc⁺)).

Alle Potentialwerte beziehen sich, unabhängig vom verwendeten Referenzsystem auf das Redoxpotential, E^0 , des Ferrocen/Ferrocenium-Paares Annahme: $E^0_{\text{Cc/Cc}^+} = -1,32$ vs. $E^0_{\text{Fc/Fc}^+}$.

3.9. Quantenmechanische Rechnungen

Die quantenmechanischen Berechnungen wurden von B. Hoge^[50] mit dem Programm Gaussian 03^[51] durchgeführt.

Die adiabatischen Elektronenaffinitäten wurden als Differenz der Energien des neutralen Moleküls $E(\text{M}_{\text{optimiert}})$ und des Anions $E(\text{M}_{\text{optimiert}}^-)$ berechnet.

Für die vertikalen Elektronenaffinitäten wurde die Differenz der Energien des neutralen Moleküls und des Anions berechnet, wobei in beiden Fällen die Geometrie des neutralen Moleküls zugrunde gelegt wurde.

Die Reorganisationsenergie λ^- für die Elektronenleitung berechnet sich aus der Differenz der vier Zustände, wie sie in Abb. 3.2 abgebildet sind: $\lambda^- = \lambda_1 + \lambda_2 = 2 - 3 + 4 - 1$.

Dabei entspricht der Punkt 1 der Energie des optimierten Neutramoleküls. Punkt 2 entspricht einer single point Energie-Berechnung des Anions, wobei die optimierte Geometrie des Neutramoleküls zugrunde gelegt wurde. Punkt 3 repräsentiert die Energie des optimierten Radikalanions (unrestricted). Punkt 4 resultiert aus einer single point Energie-Berechnung des Neutramoleküls mit der Struktur des optimierten Anions.

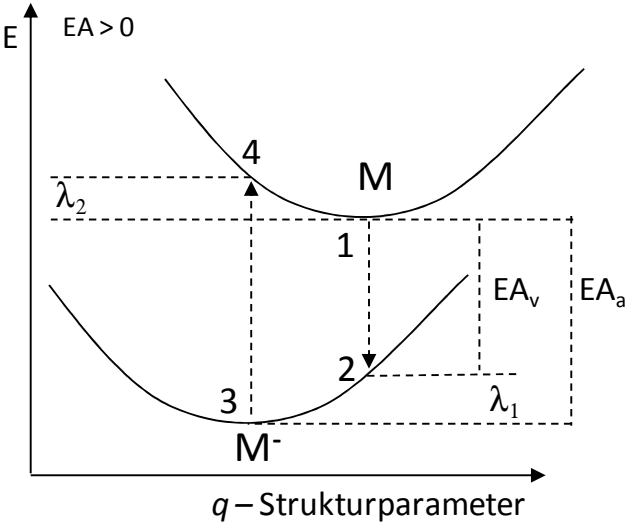


Abb. 3.2: Berechnung der Reorganisationsenergie ^[15]

4. Synthese von Ausgangsverbindungen

4.1. Arbeitsmethode und verwendete Chemikalien

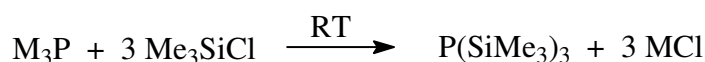
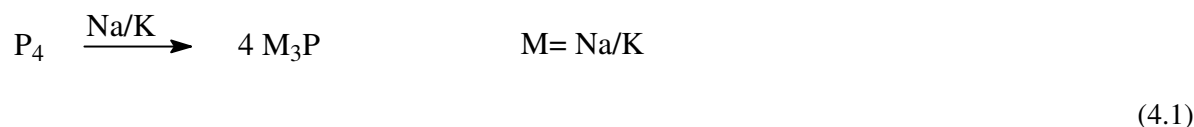
Sofern nicht anders erwähnt, wurden alle Reaktionen mit Ausnahme der Synthesen der Phenazin- und Azo-Verbindungen unter Zuhilfenahme der Schlenk-Technik ^[52] in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Der Stickstoff wurde vor Verwendung durch einen mit Sicapent[®] gefüllten Trockenturm geleitet.

Käuflich erworbene Substanzen wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt, sofern nicht anders erwähnt.

Tab. 4.1: Käuflich erworbene Substanzen

Substanz	Herkunft
PCl ₃	Merck Schuchardt, Hohenbrunn
Ph ₂ PCl	Acros, Geel, Belgien
Pentafluorpyridin	ABCR, Karlsruhe
1,2,4,5-Tetrafluorbenzol	ABCR, Karlsruhe
<i>n</i> -Butyllithium (1,6 M in Hexan)	Sigma-Aldrich, Taufkirchen
Selen	Alfa Aesar, Karlsruhe
Pentafluorbenzotrinitril	Sigma-Aldrich, Taufkirchen
Bleitetraacetat	Fluka
4-Amino-2,3,5,6-tetrafluorpyridin	FluoroChem
2,3,4,5,6-Pentafluoranilin	FluoroChem
2,3,5,6-Tetrafluoranilin	FluoroChem
4-Amino-2,3,5,6-Tetrafluorpyridin	FluoroChem
4-Amino-Pentafluorphenylhydrazin	Sigma-Aldrich, Taufkirchen
2,3,4,5,6-Pentafluorphenylhydrazin	Sigma-Aldrich, Taufkirchen
2,3,5,6-Tetrafluorphenylhydrazin	Alfa Aesar, Karlsruhe
Hydrazin (1 M in THF)	Sigma-Aldrich, Taufkirchen
C ₆ F ₅ Br	ABCR, Karlsruhe
2-Chlor-4,6-dimethoxy-1,3,5-triazin	Acros, Geel, Belgien
Cyanursäurechlorid	Riedel-de Haën AG, Seelze
Hexamethyldisilazan	Fluka Chemika
Hexafluorbenzol	TCI-G. R. (Japan)

4.2. Synthese von Tris(trimethylsilyl)phosphan^[53]



14,6 g (0,47 mol) weißer Phosphor werden in 400 ml DME in einem 1 l 3-Hals-Kolben mit Rückflusskühler, Tropftrichter und KPG-Rührer im Stickstoffgegenstrom vorgelegt und bei ca. 60 °C Ölbadtemperatur geschmolzen.

In einem separaten Schlenkkolben werden im Stickstoffgegenstrom 18,0 g (0,78 mol) Natrium und 24,8 g (0,65 mol) Kalium vorgelegt und mit dem Heißluftfön geschmolzen. Die entstandene Na/K-Legierung wird nach dem Abkühlen inert in den Tropftrichter dekantiert, und zwar derart, dass die feste Haut auf der Oberfläche im Kolben verbleibt. Anschließend wird die Legierung unter starkem Rühren langsam zur Phosphor-Suspension getropft.

Es bildet sich unter starker Wärmeentwicklung zunächst ein rot-brauner, später schwarzer Feststoff.

Nach Beendigung der Zugabe wird 2 h bei 90 °C Ölbadtemperatur erhitzt. Anschließend werden 185 ml (1,46 mol) Chlortrimethylsilan in 200 ml DME unter Rühren bei RT zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wird 12 h bei 90 °C Ölbadtemperatur gerührt.

Nach dem Erkalten wird die breiige Masse mit Hilfe eines leichten Stickstoffüberdrucks inert über eine Glasfritte filtriert. Es wird eine gelbe, klare Lösung erhalten.

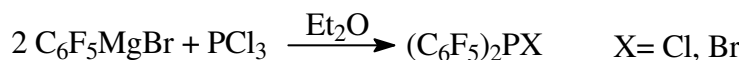
Das Lösungsmittel wird über einen Liebigkühler bei Normaldruck und einer Ölbadtemperatur von 80 – 90 °C destilliert. Die verbleibende orange-rote Lösung wird anschließend fraktioniert in eine eisgekühlte Vorlage destilliert. Der Druck beträgt dabei $1 \cdot 10^{-3}$ mbar, die Ölbadtemperatur 90 - 100 °C.

Das farblose, klare Produkt destilliert bei einer Kopftemperatur von 50 - 62 °C über.

Ausbeute: 48,7 g (41,3 %)

³¹P-NMR: $\delta = -251,7$

4.3. Synthese von Bis(pentafluorphenyl)halogenphosphan^[54]



In einem 500 ml 3-Hals-Kolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter werden im N₂-Gegenstrom 20,0 g (823 mmol) Mg-Späne in ca. 300 ml Diethylether vorgelegt. 80,0 g (324 mmol) C₆F₅Br werden langsam zugetropft.

Es wird 1,5 h bei 50 °C Wasserbadtemperatur gerührt, dann wird die trübe, braune Lösung von überschüssigem Mg dekantiert.

Bei 0 °C werden 22,3 g (162 mmol) PCl₃ in Diethylether vorgelegt und das Grignard-Reagenz über einen 500 ml Tropftrichter zugetropft. Die Eiskühlung wird entfernt und es wird 30 Minuten unter Rückfluss erhitzt.

Nach zwei Tagen Rühren wird der Ether bei Normaldruck abdestilliert. Anschließend wird im Vakuum (1 · 10⁻³ mbar) über einen Liebigkühler in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Vorlage destilliert.

Die gelbliche, klare Lösung wird bei einem Druck von 1 · 10⁻³ mbar fraktioniert destilliert. Die 1. Fraktion (C₆F₅PX₂) ist klar und farblos und destilliert bei 34 °C Kopftemperatur über. Die 2. Fraktion, das Produkt, ist klar und gelb und siedet bei einer Kopftemperatur von 75 - 80 °C.

Die Ausbeute beträgt 32,3 g (C₆F₅)₂PBr, mit geringem Anteil (C₆F₅)₂PCl (Ausbeute: 45 %)

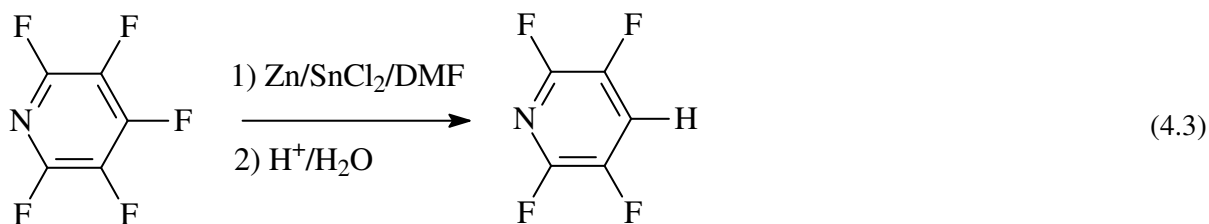
Tab. 4.2: ³¹P-NMR-spektroskopische Daten (THF)

chem. Verschiebung [ppm]	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung	Integral
11,6	quin	³ J(PF) 37,5	(C ₆ F ₅) ₂ PBr	1

Tab. 4.3: ¹⁹F-NMR-spektroskopische Daten (THF)

chem. Verschiebung [ppm]	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung	Integral
-129,3	m		<i>o</i> -F (C ₆ F ₅) ₂ PBr	1
-148,1	m		<i>p</i> -F (C ₆ F ₅) ₂ PBr	0,5
-161,0	m		<i>m</i> -F (C ₆ F ₅) ₂ PBr	1

4.4. Synthese von 2,3,5,6-Tetrafluorpyridin ^[55]



3,44 g (0,020 mol) Pentafluorpyridin werden in DMF bei RT vorgelegt und 3,33 g (0,051 mol) Zink und eine Spatelspitze SnCl₂ zugegeben. Es wird 1 Tag bei Raumtemperatur gerührt.

Die Reaktionslösung wird von überschüssigem Zink filtriert und mit verd. Salzsäure hydrolysiert (20 ml) bis die Lösung klar erscheint. Anschließend wird das Produkt destillativ aufgereinigt.

Ausbeute: 1,04 g (34,5 %)

Tab. 4.4: ¹⁹F-NMR-spektroskopische Daten (CHCl₃)

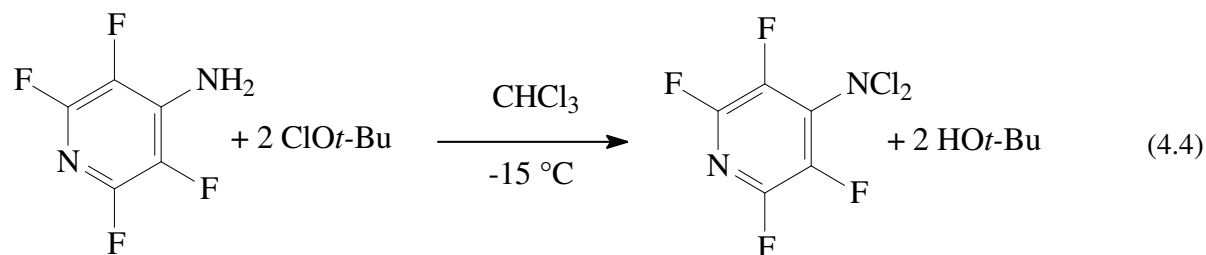
chem. Verschiebung [ppm]	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung	Integral
-90,6	m		F <i>meta</i> zu H	1,00
-139,6	m		F <i>ortho</i> zu H	0,96

4.5. Synthese von *t*-BuOCl ^[56]

150 ml 10%ige Natriumhypochlorit-Lösung werden mit 20 ml *t*-Butanol heftig gerührt. Es wird Trockeneis zugefügt, ohne das System auszufrieren. Es bilden sich ein farbloser Feststoff und ein gelbes Öl. Das gelbe Öl wird abpipettiert und über Magnesiumsulfat getrocknet.

Ausbeute: 9,7 g (42,7 %) (Lit.: 50 %)

4.6. Synthese von 4-(Dichloramino)tetrafluorpyridin ^[57]



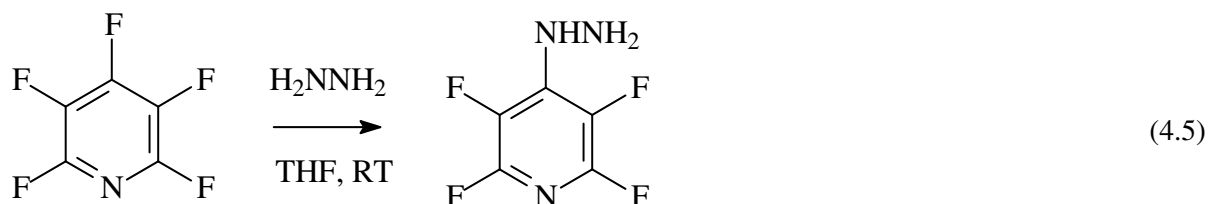
4,71 g (0,043 mol) *t*-Butylhypochlorit werden in Chloroform bei -15 °C vorgelegt und 3,00 g (0,018 mol) in Chloroform gelöstes C₅NF₄NH₂ zugetropft. Es wird 2 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt und das erhaltene gelbe Öl bei einem Druck von 1·10⁻³ mbar fraktioniert destilliert (Kopftemperatur : 27 °C). Es wird ein gelbes Öl erhalten, das bei -28 °C gelagert wird.

Ausbeute: 2,83 g (66,8 %) (Lit.: 59 %)

Tab. 4.5: ¹⁹F-NMR-spektroskopische Daten (CHCl₃)

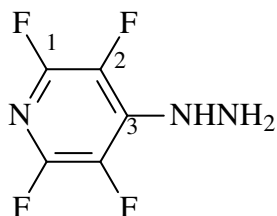
chem. Verschiebung [ppm]	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung	Integral
-88,3	m		F <i>meta</i> zu NH ₂	1,00
-143,9	m		F <i>ortho</i> zu NH ₂	1,03

4.7. Synthese von 2,3,5,6-Tetrafluor-4-hydrazinylpyridin ^[58]



1,00 g (5,90 mmol) Pentafluorpyridin wird in THF vorgelegt und anschließend werden 17,8 ml 1 M Hydrazin-Lösung in THF (17,8 mmol) zugegeben. Es wird 3 Stunden bei RT gerührt und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Der Feststoff wird bei $1 \cdot 10^{-3}$ mbar und einer Ölbadtemperatur von 60 - 65 °C sublimiert. Es werden farblose Kristalle erhalten, die im Kühlschrank bei -29 °C gelagert werden.

Ausbeute: 0,53 g (49,5 %)



Tab. 4.6: ¹⁹F-NMR-spektroskopische Daten (CDCl₃)

chem. Verschiebung [ppm]	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung	Integral
-93,4	m		F1	1,00
-163,9	m		F2	1,02

Tab. 4.7: ¹H-NMR-spektroskopische Daten (CDCl₃)

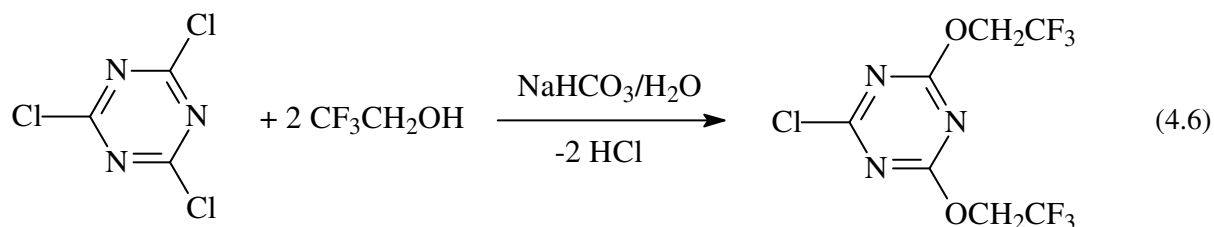
chem. Verschiebung [ppm]	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung	Integral
6,1	s (breit)		-NH-	1.00
4,2	s (breit)		-NH ₂	2,00

Tab. 4.8: ¹³C{¹⁹F}-NMR-spektroskopische Daten (CDCl₃)

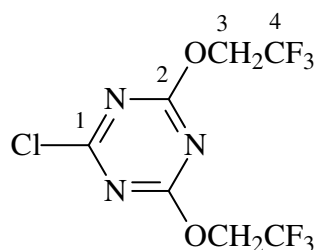
chem. Verschiebung [ppm]	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung
144,0			C1
139,8	s		C3
130,7			C2

4.8. Synthese von 2-Chlor-4,6-bis(2,2,2-trifluorethoxy)-s-triazin

[59]



9,24 g (50,2 mmol) Cyanursäurechlorid werden mit 8,45 g (50,3 mmol) Natriumhydrogencarbonat in einem 100 ml Schlenkcolben vorgelegt. Es werden 27,5 ml (197,6 mmol) Trifluorethanol und 3,5 ml Wasser zugegeben und es wird 90 Minuten lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird für weitere 1,5 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen werden ca. 50 ml Wasser zugegeben und es wird dreimal mit Diethylether extrahiert. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen und über Celite filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird ein farbloser, öliger Rückstand erhalten.



Tab. 4.9: ^{19}F -NMR-spektroskopische Daten (CDCl_3)

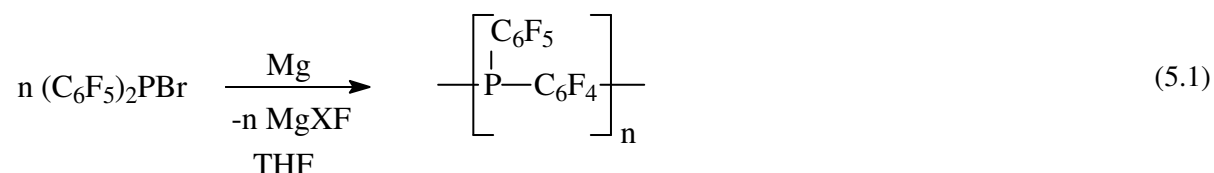
chem. Verschiebung [ppm]	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung	Integral
-74,7	s		-CF ₃	1

Tab. 4.10: ^{13}C (APT)-NMR- spektroskopische Daten (CDCl_3)

chem. Verschiebung (ppm)	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung
171,6			C1
170,2			C2
121,4	q	277	C4
63,0	q	37	C3

5. Experimenteller Teil

5.1. Synthese von oligomerem Perfluorphenylenphosphan, PFPP



4,6 g (10,3 mmol) $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PBr}$ werden im N_2 -Gegenstrom und unter Wasserbadkühlung (RT) zu 1,5 g Magnesiumspänen (60 mmol) in 300 ml THF getropft. Nach ca. 45 Minuten beginnt sich die Lösung bräunlich zu verfärben und nach Rühren über Nacht färbt sich das Reaktionsgemisch braun-schwarz mit gleichfarbigem Niederschlag.

Nach 12 Tagen Rühren wird das Reaktionsgemisch aufgearbeitet. Es wird von ausgefallenem Feststoff abgetrennt. Die Lösung wird eingeeengt und der Rückstand mit wenig THF aufgenommen. Die Magnesiumsalze werden mit einer Zentrifuge abgetrennt.

Nach dem Einengen und Aufnehmen in THF wird das Rohprodukt durch Zugabe von Diethylether ausgefällt und mit einer Zentrifuge abgetrennt. Der braune Feststoff wird ein weiteres Mal mit Diethylether aus THF gefällt und im Hochvakuum getrocknet. Es werden 1,1 g einer bräunlichen, stärker verunreinigten Fraktion erhalten.

Die vereinigten Diethylether-Lösungen werden am Rotationsverdampfer eingeeengt und im Hochvakuum getrocknet. Es werden 1,7 g eines braunen festen Produkts erhalten.

Tab. 5.1: ^{19}F -NMR-Daten des erhaltenen Produktes (THF)

chem. Verschiebung [ppm]	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung	Integral
-131,3	m		<i>o</i> -F (PFPP)	0,5
-133,1	m		<i>o</i> -F (PFPP)	0,5
-138,3	m			0,13
-151,8	m		<i>p</i> -F (Endgruppen PFPP)	0,11
-161,8	m		<i>m</i> -F (Endgruppen PFPP)	0,45

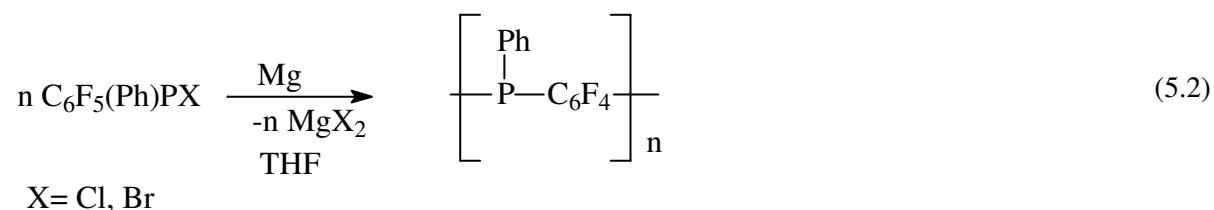
Tab. 5.2: ^{31}P -NMR-Daten des erhaltenen Produktes (THF)

chem. Verschiebung [ppm]	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung	Integral
-73,3	m		$(\text{C}_6\text{F}_5\text{PC}_6\text{F}_4)_n$	1

Tab. 5.3: Elementaranalyse (berechnet: für $(\text{C}_6\text{F}_5\text{PC}_6\text{F}_4)_n$)

	C	H
berechnet	42,0	-
gefunden	43,9	2,5

5.2. Synthese von oligomerem Phenyltetrafluorphenylphosphan (PTFPP)



5 g (14,4 mmol) $\text{C}_6\text{F}_5(\text{Ph})\text{PX}$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (17%), Br (83 %)) werden im N_2 -Gegenstrom und unter Wasserbadkühlung (Raumtemperatur) zu 1,5 g (60 mmol) Mg in 400 ml THF getropft. Bereits nach wenigen Minuten tritt eine Trübung und Braunfärbung des Reaktionsgemisches ein.

Nach zwei Tagen Rühren bei Raumtemperatur wird die Lösung vom gebildeten Feststoff abgetrennt, die braune Flüssigkeit eingengt und nach dem Aufnehmen in THF ein zweites Mal von ausgefallenem Feststoff getrennt.

Der eingengte Rückstand wird in wenig THF gelöst und unter intensivem Rühren wird langsam Methanol zugetropft. Es fällt ein beigefarbener Niederschlag, der sich gut absetzt. Der Feststoff wird mittels einer Zentrifuge abgetrennt und die überstehende braune Lösung eingengt, wobei ein beigefarbener Feststoff gewonnen wird (Feststoff 1).

Der abgetrennte Feststoff wird in THF gelöst und wiederholt durch Zugabe von Methanol ausgefällt und im Vakuum getrocknet (Feststoff 2).

Tab. 5.4: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten des erhaltenen Produktes (Feststoff 1)^a (THF)

chem. Verschiebung [ppm]	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung
-43,3	(breit)		(PhPC ₆ F ₄) _n

Tab. 5.5: ^{19}F -NMR-Daten des erhaltenen Produktes (Feststoff 1)^a (THF)

chem. Verschiebung [ppm]	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung	Integral
-104,5	m			0,08
-124,5	m			0,14
-129,6	m		F von (PhPC ₆ F ₄) _n	1
-133,5	m			0,13
-138,5	m			0,16

^a Die NMR-Daten von Feststoff 2 entsprechen weitestgehend denen von Feststoff 1.

Tab. 5.6: Elementaranalyse von Feststoff 1 (berechnet für (PhPC₆F₄)_n)

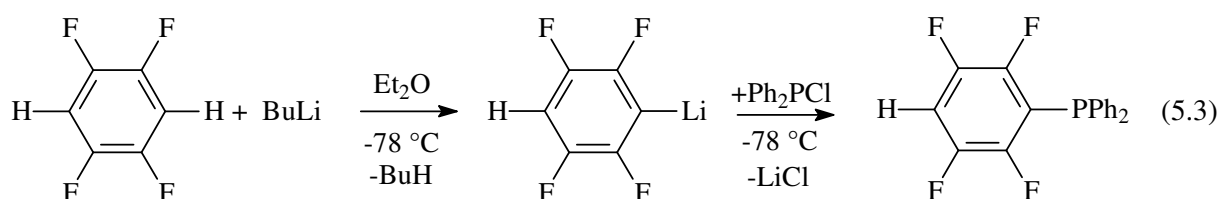
	C	H
berechnet	56,2	2,0
gefunden	55,2	2,8

Tab. 5.7: Elementaranalyse von Feststoff 2 (berechnet für (PhPC₆F₄)_n)

	C	H
berechnet	56,2	2,0
gefunden	56,3	2,5

5.3. Synthese von 1-Diphenylphosphanyl-2,3,5,6-tetrafluorbenzol

HC₆F₄PPh₂

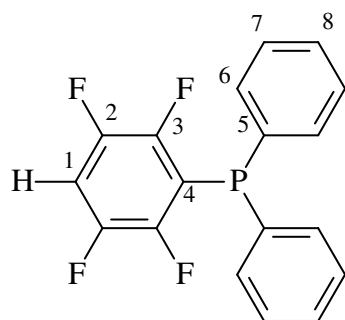


Zu 2,00 g (12,8 mmol) in Diethylether bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ vorgelegtem $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}_2$ werden 8 ml (12,8 mmol) 1,6 molare *n*-Butyllithium-Lösung getropft. Bei der Zugabe färbt sich die Lösung leicht gelb. Es wird 90 Minuten bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und anschließend 2,82 g (12,8 mmol) Diphenylchlorphosphan zugetropft. Nach zwei Stunden Rühren wird das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmt.

Zur Aufreinigung wird das Reaktionsgemisch im Vakuum eingengt und der Rückstand in Chloroform suspendiert. Nach dem Abfiltrieren von Lithiumsalzen wird das Filtrat wiederum eingengt. Der erhaltene leicht gelbe Feststoff wird anschließend bei $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar sublimiert. Es werden 3,61 g (84,3 %) eines farblosen Feststoffs erhalten.

Schmp.: $71 - 73\text{ }^{\circ}\text{C}$

UV/VIS: $\lambda_{\text{max}} = 257\text{ nm}$



Tab. 5.8: ^{31}P -NMR- spektroskopische Daten (CDCl_3)

chem. Verschiebung (ppm)	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung
-22,7	m		$\text{HC}_6\text{F}_4\text{PPh}_2$

Tab. 5.9: ^{19}F -NMR- spektroskopische Daten (CDCl_3)

chem. Verschiebung (ppm)	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung	Integral
-128,4	m		F3	1
-138,7	m		F2	1,02

Tab. 5.10: ^1H -NMR- spektroskopische Daten (CDCl_3)

chem. Verschiebung (ppm)	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung	Integral
7,3 – 7,9	m		Phenyl-H	9,3
7,1	m		H an C1	1

Tab. 5.11: ^{13}C -NMR- spektroskopische Daten (CDCl_3)

chem. Verschiebung (ppm)	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung
147,8 ^a	t	9	Perfluoraromat
146,0 ^a	d	7	Perfluoraromat
133,5 ^b	d	10	Phenyl-C
132,9 ^b	d	22	Phenyl-C
129,1 ^b	s		Phenyl-C
128,5 ^b	d	8	Phenyl-C
117,2 ^a	d	$^1\text{J}(\text{CP})$ 37	C4
108,8	d ^a /t ^b	$^1\text{J}(\text{CH})$ 168 $^3\text{J}(\text{CF})$ 22	C1

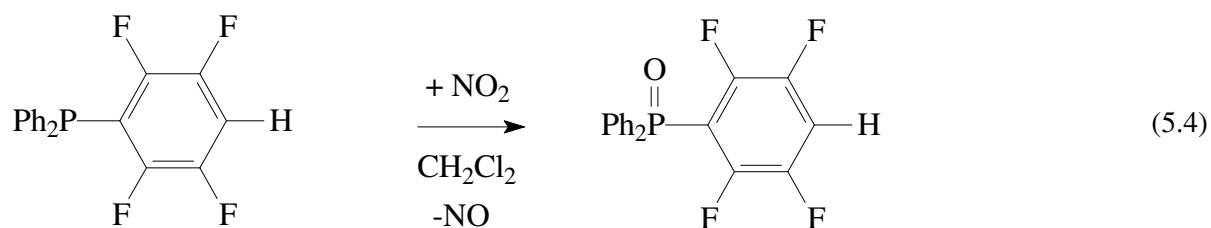
^a $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ ^b $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ **Tab. 5.12:** Elementaranalyse

	C	H
berechnet	64,6	3,3
gefunden	65,0	3,7

Tab. 5.13: EI-Massenspektrum (20 eV)

m/z	rel. Intensität [%]	Fragment
334	100	M^{*+}
257	2	$\text{PhPC}_6\text{F}_4\text{H}^+$
237	2	
183	6	
154	11	
108	5	PhP^{*+}
18	6	

5.4. Synthese von 1-Diphenylphosphoryl-2,3,5,6-tetrafluorbenzol

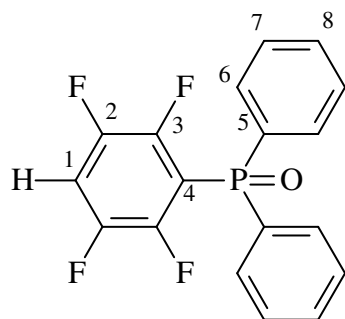


1,34 g (40,2 mmol) $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{F}_4\text{H}$ werden in Dichlormethan vorgelegt. Anschließend wird ein Überschuss NO/NO_2 -Gas bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$ über die Vakuumlinie aufkondensiert. Es wird auf Raumtemperatur erwärmt und 2 - 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck entfernt und ein farbloser Feststoff in einer Rohausbeute von 1,39 g (98 %) erhalten.

Nach dem Sublimieren des Rohproduktes bei $150\text{ }^\circ\text{C}$ Ölbadtemperatur und einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar wird ein farbloser, kristalliner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0,66 g (46,5 %)

Schmp.: $154 - 156\text{ }^\circ\text{C}$



Tab. 5.14: ^{19}F -NMR- spektroskopische Daten (CDCl_3)

chem. Verschiebung (ppm)	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung	Integral
-129,3	m		F3	1,0
-136,6	m		F2	0,99

Tab. 5.15: ^{31}P -NMR- spektroskopische Daten (CDCl_3)

chem. Verschiebung (ppm)	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung
21,9	s		$\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{C}_6\text{F}_4\text{H}$

Tab. 5.16: $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Daten (CDCl_3)

chem. Verschiebung (ppm)	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung
7,1 – 7,4	m		$\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{C}_6\text{F}_4\text{H}$
7,4 – 7,7	m		$\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{C}_6\text{F}_4\text{H}$
7,7 – 7,9	m		$\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{C}_6\text{F}_4\text{H}$

Tab. 5.17: $^{13}\text{C-NMR}$ -spektroskopische Daten (CDCl_3)

chem. Verschiebung [ppm]	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung
110,7	t^b/d^a	$^3\text{J}(\text{CF})$ 21 $^1\text{J}(\text{CH})$ 171	C1
114,1 ^b	d, t	$^1\text{J}(\text{CP})$ 86 $^3\text{J}(\text{CF})$ 18	C4
128,9 ^b	d	14	Ph-Gruppe
131,2 ^b	d	10	Ph-Gruppe
131,5 ^b	d	113	Ph-Gruppe
132,8 ^b	d	3	Ph-Gruppe
146,2 ^a	m		Fluoraromat
146,9 ^a	d	9	Fluoraromat

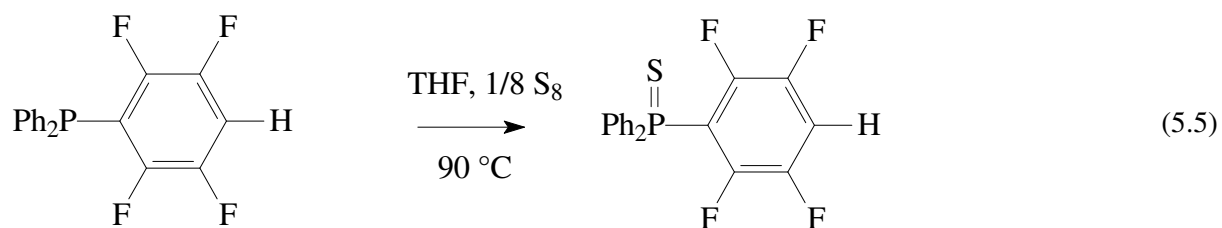
^a $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ ^b $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ **Tab. 5.18:** Elementaranalyse

	C	H
berechnet	61,7	3,2
gefunden	61,8	3,4

Tab. 5.19: EI-Massenspektrum (20 eV)

m/z	Intensität	Zuordnung
349	100	M ⁺
330	9	(M - F) ⁺
310	4	
283	20	
257	4	PhPC ₆ F ₄ H ⁺
237	4	
219	10	
201	9	Ph ₂ P(O) ⁺
185	5	Ph ₂ P ⁺
132	3	
18	2	

5.5. Synthese von 1-Diphenylthiophosphoryl-2,3,5,6-tetrafluorbenzol

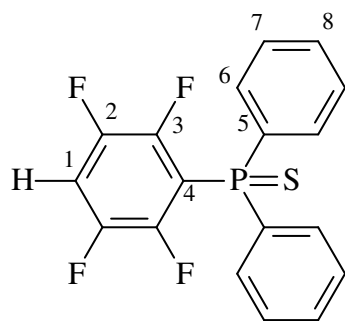


0,20 g (0,6 mmol) Ph₂PC₆F₄H werden in THF gelöst und mit einem Überschuss elementaren Schwefels 3 - 4 Stunden unter Rückfluss erhitzt.

Der Reaktionsansatz wird im Vakuum zur Trockne eingengt und anschließend überschüssiger Schwefel bei einer Ölbadtemperatur von 90 °C und einem Druck von 1·10⁻³ mbar sublimiert. Das Produkt sublimiert bei einer Ölbadtemperatur von 120 °C in Form eines farblosen, kristallinen Feststoffs.

Schmp.: 136 – 138 °C

UV/VIS: λ_{max} = 275 nm



Tab. 5.20: ^{19}F -NMR- spektroskopische Daten (CDCl_3)

chem. Verschiebung (ppm)	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung	Integral
-129,8	m		F3	1
-138,1	m		F2	0,99

Tab. 5.21: ^{31}P -NMR- spektroskopische Daten (CDCl_3)

chem. Verschiebung (ppm)	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung
32,0	s		$\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{C}_6\text{F}_4\text{H}$

Tab. 5.22: ^{13}C -NMR- spektroskopische Daten (CDCl_3)

chem. Verschiebung (ppm)	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung
146,3 ^a	m		Perfluoraromat
146,4 ^a	m		Perfluoraromat
132,5 ^b	m		Phenyl-C
132,1 ^b	d	4	Phenyl-C
131,3 ^b	d	13	Phenyl-C
128,8 ^b	d		Phenyl-C
116,3 ^a	d	$^1\text{J}(\text{CP})$ 71	C4
109,8 ^a	d	$^1\text{J}(\text{CH})$ 169	C1

^a $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$

^b $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

Tab. 5.23: $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Daten (CDCl_3)

chem. Verschiebung [ppm]	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung	Integral
7,24	m		$\text{Ph}_2\text{P(S)C}_6\text{F}_4\text{H}$	0,29
7,5 – 7,62	m		$\text{Ph}_2\text{P(S)C}_6\text{F}_4\text{H}$	1,53
7,9 – 8,01	m		$\text{Ph}_2\text{P(S)C}_6\text{F}_4\text{H}$	1

Tab. 5.24: Elementaranalyse

	C	H	S
berechnet	59,0	3,0	8,7
gefunden	59,2	3,0	8,9

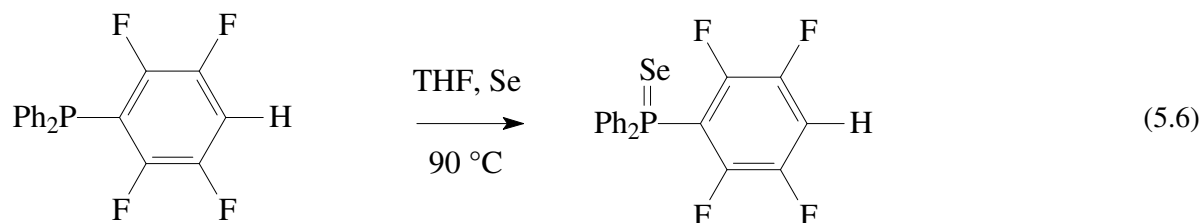
Tab. 5.25: EI-Massenspektrum (20 eV)

m/z	Intensität	Zuordnung
366	100	M^{++}
334	10	$\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{F}_4\text{H}^{++}$
257	9	$\text{PhPC}_6\text{F}_4\text{H}^+$
237	6	
185	52	Ph_2P^+

Tab. 5.26: $\text{IR-Schwingungsspektrum}$

$\text{IR}_{\text{KBr-Pressling}} [\text{cm}^{-1}]$	$\text{IR}_{\text{KBr-Pressling}} [\text{cm}^{-1}]$	$\text{IR}_{\text{KBr-Pressling}} [\text{cm}^{-1}]$
~3050 (w)	1184 (m)	715 (s)
~3070 (vw)	1131 (vw)	697 (w)
1605 (w)	1103 (m)	687 (m)
1484 (vs)	1096 (m)	647 (s)
1436 (m)	999 (vw)	614 (vw)
1371 (w)	921 (m)	531 (s)
1319 (vw)	871 (w)	496 (w)
1250 (m)	747 (m)	489 (m)
1235 (m)	725 (s)	450 (vw)

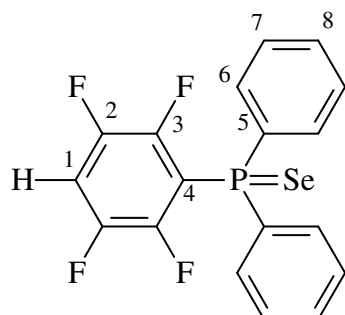
5.6. Synthese von 1-Diphenylselenophosphoryl-2,3,5,6-tetrafluorbenzol



0,2 g (0,6 mmol) $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{F}_4\text{H}$ werden in THF gelöst und mit einem Überschuss von grauem, gemörsertem Selen 12 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wird überschüssiges Selen über einen Faltenfilter entfernt. Das Filtrat wird im Vakuum getrocknet. Es wird ein farbloser Feststoff erhalten.

Ein kristalliner Feststoff wird durch Überführen des Produktes in eine Sublimationsapparatur und anschließendem Erhitzen auf 140 °C bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar am Kühlfinger abgeschieden.

Schmp.: 105 – 107 °C



Tab. 5.27: ^{19}F -NMR- spektroskopische Daten (CDCl_3)

chem. Verschiebung (ppm)	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung	Integral
-128,9	m		F3	1
-137,9	m		F2	0,99

Tab. 5.28: ^{31}P -NMR- spektroskopische Daten (CDCl_3)

chem. Verschiebung (ppm)	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung
21,1	s		$\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{C}_6\text{F}_4\text{H}$
	d	$^1\text{J}(\text{PSe})$ 772	Se-Satelliten

Tab. 5.29: ^{13}C -NMR- spektroskopische Daten (CDCl_3)

chem. Verschiebung (ppm)	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung
147,8 ^b	m		Perfluoraromat
144,5 ^b	m		Perfluoraromat
132,2 ^b	d	3	Phenyl-C
131,9 ^b	d	11	Phenyl-C
130,4 ^b	d	80	Phenyl-C
128,7 ^b	d	13	Phenyl-C
115,3 ^a	d	$^1\text{J}(\text{CP})$ 63	C4
109,7	t ^b /d ^a	$^3\text{J}(\text{CF})$ 22 $^1\text{J}(\text{CH})$ 169	C1

^a $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ ^b $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ **Tab. 5.30:** ^1H -NMR spektroskopische -Daten (CDCl_3)

chem. Verschiebung [ppm]	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung	Integral
7,24	m		$\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{C}_6\text{F}_4\text{H}$	0,11
7,4 – 7,65	m		$\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{C}_6\text{F}_4\text{H}$	1
7,75 – 8,05	m		$\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{C}_6\text{F}_4\text{H}$	0,67

Tab. 5.31: ^{77}Se -NMR- spektroskopische Daten (CDCl_3)

chem. Verschiebung (ppm)	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung
-261,9	d	$^1\text{J}(\text{PSe})$ 772	$\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{C}_6\text{F}_4\text{H}$

Tab. 5.32: Elementaranalyse

	C	H
berechnet	52,3	2,7
gefunden	53,2	3,3

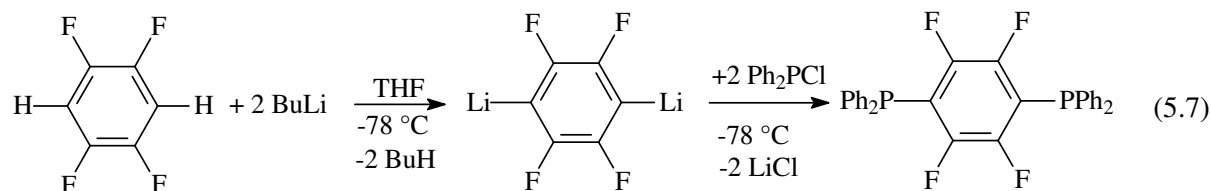
Tab. 5.33: *EI-Massenspektrum (20 eV)*

m/z	Intensität	Zuordnung
414	70	M ⁺
349	34	Ph ₂ POC ₆ F ₄ ⁺
334	100	M ⁺ - Se
283	7	
257	26	PhPC ₆ F ₄ H ⁺
237	24	
201	5	
185	76	PPh ₂ ⁺
154	16	
127	14	
108	7	PPh ⁺
77	5	Ph ⁺

Tab. 5.34: *IR-Schwingungsspektrum*

IR _{KBr-Pressling} [cm ⁻¹]	IR _{KBr-Pressling} [cm ⁻¹]	IR _{KBr-Pressling} [cm ⁻¹]
~3040 (vw)	1244 (m)	730 (w)
~3020 (vw)	1204 (w)	713 (m)
~2980 (vw)	1179 (w)	691 (m)
~2959 (vw)	1118 (w)	675 (w)
~2900 (vw)	1094 (m)	619 (vw)
1637 (vw)	1072 (vw)	572 (m)
1603 (w)	1027 (vw)	555 (w)
1575 (vw)	998 (w)	526 (m)
1480 (vs)	917 (m)	485 (w)
1438 (m)	882 (w)	429 (vw)
1369 (w)	856 (w)	
1312 (vw)	749 (w)	

5.7. Synthese von *p*-Bis(diphenylphosphanyl)tetrafluorbenzol $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{F}_4\text{PPh}_2$ ^[60]



1,97 g (13,1 mmol) $\text{C}_6\text{F}_4\text{H}_2$ werden in THF bei -78 °C vorgelegt. Dazu werden 16,4 ml (26,2 mmol) 1,6 molare *n*-Butyllithium-Lösung getropft. Bei der Zugabe färbt sich die Lösung leicht gelb. Es wird 90 Minuten bei -78 °C gerührt und anschließend werden 5,78 g (26,2 mmol) Diphenylchlorphosphan zugetropft. Nach zwei Stunden Rühren wird das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmt.

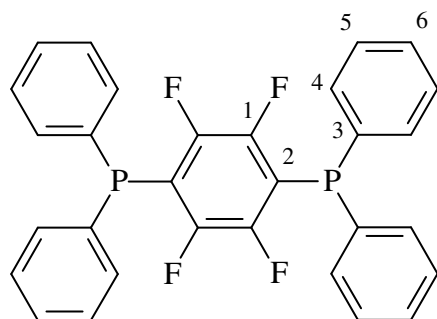
Zur Aufreinigung wird das Reaktionsgemisch im Vakuum eingengt und der Rückstand in Chloroform suspendiert. Nach dem Abfiltrieren der Lithiumsalze wird das Filtrat wiederum eingengt, der erhaltene Feststoff wird in möglichst wenig Dichlormethan in der Hitze gelöst und anschließend zum Auskristallisieren auf -78 °C gekühlt. Es bilden sich farblose Kristalle, die abfiltriert, mit wenig Diethylether gewaschen und aus Dichlormethan umkristallisiert werden.

Ausbeute: 4,35 g (64 %)

Schmelzpunkt: $200 - 202\text{ °C}$

UV/VIS: $\lambda_{\text{max}} = 300\text{ nm}$

CV: $E_{\text{Red}}^0 = -2,5\text{ V}$



Tab. 5.35: ^{19}F -NMR spektroskopische Daten (CDCl_3)

chem. Verschiebung (ppm)	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung
-127,6	m		$\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{F}_4\text{PPh}_2$

Tab. 5.36: ^{31}P -NMR- spektroskopische Daten (CDCl_3)

chem. Verschiebung (ppm)	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung
-22,8	m		$\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{F}_4\text{PPh}_2$

Tab. 5.37: ^{13}C -NMR-Daten des Produktes (in CDCl_3)

chem. Verschiebung (ppm)	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung
118,7 ^a	d	39	C2
127,6 ^b	d	8	Phenyl-C
129,8 ^b	s		Phenyl-C
133,2 ^b	d	20	Phenyl-C
133,6 ^b	(verdeckt)		Phenyl-C
147,8 ^a	d	9	C1

^a $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ ^b $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ **Tab. 5.38:** ^1H -NMR- spektroskopische Daten (CDCl_3)

chem. Verschiebung (ppm)	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung
7,35 – 7,52	m		$\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{F}_4\text{PPh}_2$

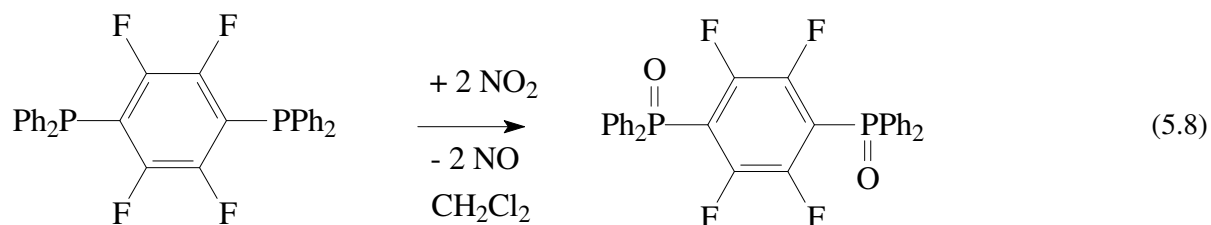
Tab. 5.39: Elementaranalyse

	C	H
berechnet	69,4	3,9
gefunden	67,0	4,0

Tab. 5.40: *EI-Massenspektrum (20 eV)*

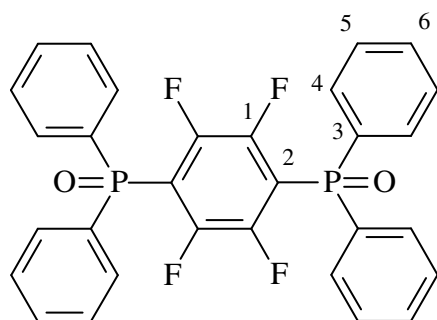
m/z	rel. Intensität [%]	Fragment
518	100	M ⁺
410	2	
364	2	Ph ₂ PC ₆ F ₄ P ⁺
334	10	Ph ₂ PC ₆ F ₄ H ⁺
313	4	
185	4	Ph ₂ P ⁺
108	2	PhP ⁺
84	3	
49	3	
18	2	

5.8. Oxidation von *p*-Bis(diphenylphosphanyl)tetrafluorbenzol



1,00 g Ph₂PC₆F₄PPh₂ (1,93 mmol) wird in Dichlormethan vorgelegt. An der Vakuumlinie wird ein Überschuss NO/NO₂-Gas bei -196 °C aufkondensiert. Es wird zunächst bei -78 °C gerührt und dann langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wird anschließend bei vermindertem Druck entfernt. Es wird ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1,01 g (95,4 %)



Tab. 5.41: ^{31}P -NMR- spektroskopische Daten (CDCl_3)

chem. Verschiebung [ppm]	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung
21,7	m		$\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{C}_6\text{F}_4\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$

Tab. 5.42: ^{19}F -NMR- spektroskopische Daten (CDCl_3)

chem. Verschiebung [ppm]	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung
-126,8	s		$\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{C}_6\text{F}_4\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$

Tab. 5.43: ^{13}C -NMR- spektroskopische Daten (CDCl_3)

chem. Verschiebung [ppm]	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung
147,1 ^a	d	9	C1
133,9 ^b	d	3	Phenyl-C
131,2 ^b	d	12	Phenyl-C
131,1 ^b	d	112	Phenyl-C
128,9 ^b	d	14	Phenyl-C
118,1 ^a	d	82	C2

^a $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ ^b $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ **Tab. 5.44:** ^1H -NMR- spektroskopische Daten (CDCl_3)

chem. Verschiebung [ppm]	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung
7,3 – 8,0	mehrere Signale		$\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{C}_6\text{F}_4\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$

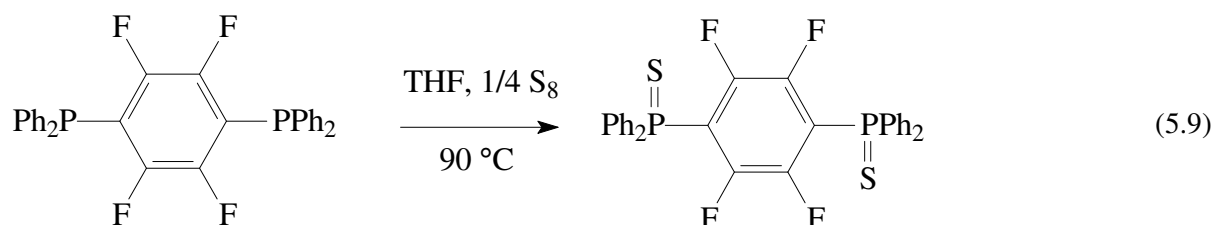
Tab. 5.45: Elementaranalyse

	C	H
berechnet	65,5	3,7
gefunden	64,3	3,6

Tab. 5.46: *EI-Massenspektrum (20 eV)*

m/z	Intensität	Zuordnung
550	100	M ⁺
529	23	
510	5	
483	4	
463	6	
417	5	
349	16	Ph ₂ P(O)C ₆ F ₄ ⁺
283	4	
219	20	
201	13	Ph ₂ P(O) ⁺
185	12	Ph ₂ P ⁺

5.9. Sulfurierung von *p*-Bis(diphenylphosphanyl)tetrafluorbenzol



Zu 5,06 g (9,76 mmol) in THF gelöstem Ph₂PC₆F₄PPh₂ werden 2,08 g (8,03 mmol) S₈ gegeben. Anschließend wird 19 Stunden unter Rückfluss erhitzt.

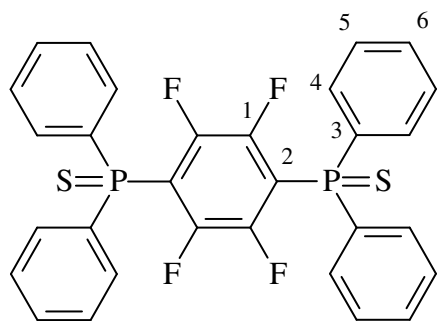
Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der überschüssige Schwefel bei einem Druck von 1·10⁻³ mbar und einer Ölbadtemperatur von 105 °C durch Sublimation entfernt.

Ausbeute: 5,16 g (90,7 %)

Schmp.: 335 °C (DSC-TG)

UV/VIS: λ_{max} = 298 nm

CV: E_{Red}⁰ = -2,08 V



Tab. 5.47: ^{19}F -NMR- spektroskopische Daten (CDCl_3)

chem. Verschiebung (ppm)	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung
-125,8	s		$\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{C}_6\text{F}_4(\text{S})\text{PPh}_2$

Tab. 5.48: ^{31}P -NMR-spektroskopische Daten (CDCl_3)

chem. Verschiebung (ppm)	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung
32,0	s		$\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{C}_6\text{F}_4(\text{S})\text{PPh}_2$

Tab. 5.49: ^{13}C -NMR- spektroskopische Daten (CDCl_3)

chem. Verschiebung (ppm)	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung
119,0 ^a	d	68	C2
128,8 ^b	d	14	Phenyl-C
131,2 ^b	d	91	Phenyl-C
131,4 ^b	d	12	Phenyl-C
132,3 ^b	d	4	Phenyl-C
146,4 ^a	d	9	C1

^a $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$

^b $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

Tab. 5.50: ^1H -NMR- spektroskopische Daten (CDCl_3)

chem. Verschiebung [ppm]	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung
7,46 – 7,62	m		$\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{C}_6\text{F}_4\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2$
7,88 – 8,00	m		$\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{C}_6\text{F}_4\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2$

Tab. 5.51: Elementaranalyse

	C	H	S
berechnet	61,8	3,5	10,9
gefunden	60,9	3,4	9,9

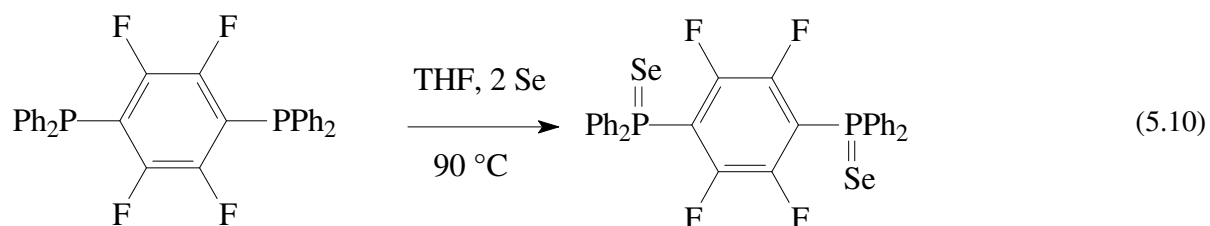
Tab. 5.52: EI-Massenspektrum (20 eV)

m/z	Intensität	Zuordnung
582	100	M ⁺
550	13	M ⁺ - S
518	26	M ⁺ - 2 S
441	2	(M - 2 S - Ph) ⁺
217	50	
185	29	PPh ₂ ⁺

Tab. 5.53: IR-Schwingungsspektrum

IR _{KBr-Pressling} [cm ⁻¹]	IR _{KBr-Pressling} [cm ⁻¹]	IR _{KBr-Pressling} [cm ⁻¹]
~3050	1184 (w)	715 (s)
~2950	1098 (s)	692 (s)
~2850	1026 (w)	652 (vs)
1480 (w)	998 (w)	614 (w)
1445 (vs)	960 (s)	597 (w)
1437 (vs)	847 (vw)	528 (vs)
1388 (w)	790 (w)	493 (s)
1335 (vw)	752 (m)	470 (w)
1310 (w)	747 (m)	447 (w)
1249 (vs)	722 (vs)	

5.10. Selenierung von *p*-Bis(diphenylphosphanyl)tetrafluorbenzol



5,96 g (0,011 mol) $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{F}_4\text{PPh}_2$ werden in THF gelöst und 3,63 g (0,046 mol) gemörsertes graues, amorphes Selen zugegeben. Anschließend wird 6 Stunden zum Rückfluss erhitzt.

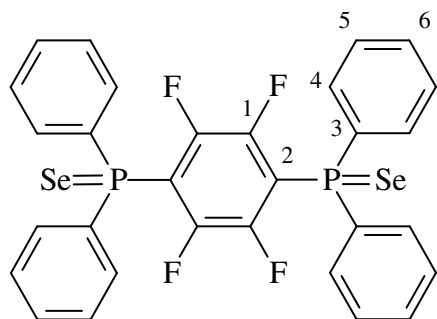
Nach dem Einengen der Lösung im Vakuum wird der Rückstand in Chloroform gelöst und suspendiertes Selen über einen Faltenfilter entfernt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels verbleibt ein gelber Feststoff, der 2 Tage im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 5,69 g (76,6 %)

Schmp.: 312 °C (DSC-TG)

UV/VIS: $\lambda_{\text{max}} = 340 \text{ nm}$

CV: $E_{\text{Red}}^0 = -2,00 \text{ V}$



Tab. 5.54: ^{19}F -NMR- spektroskopische Daten (CDCl_3)

chem. Verschiebung (ppm)	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung
-128,0	s		$\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{C}_6\text{F}_4(\text{Se})\text{PPh}_2$

Tab. 5.55: ^{31}P -NMR- spektroskopische Daten (CDCl_3)

chem. Verschiebung (ppm)	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung
22,0	s		$\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{C}_6\text{F}_4(\text{Se})\text{PPh}_2$
	d	$^1\text{J}(\text{PSe}) 774$	Se-Satelliten

Tab. 5.56: ^{13}C -NMR- spektroskopische Daten (CDCl_3)

chem. Verschiebung (ppm)	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung
118,1 ^a	61		C2
128,8 ^b	14		Phenyl-C
129,5 ^b	81		Phenyl-C
132,1 ^b	12		Phenyl-C
132,3 ^b	3		Phenyl-C
146,2 ^a	9		C1

^a $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ ^b $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ **Tab. 5.57:** ^1H -NMR- spektroskopische Daten (CDCl_3)

chem. Verschiebung [ppm]	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung	Integral
7,44 – 7,65	m	-	$\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{C}_6\text{F}_4(\text{Se})\text{PPh}_2$	1
7,90 – 8,06	m	-	$\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{C}_6\text{F}_4(\text{Se})\text{PPh}_2$	0,64

Tab. 5.58: ^{77}Se -NMR- spektroskopische Daten (CDCl_3)

chem. Verschiebung (ppm)	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung
-263	d	$^1\text{J}(\text{PSe})$ 774	$\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{C}_6\text{F}_4(\text{Se})\text{PPh}_2$

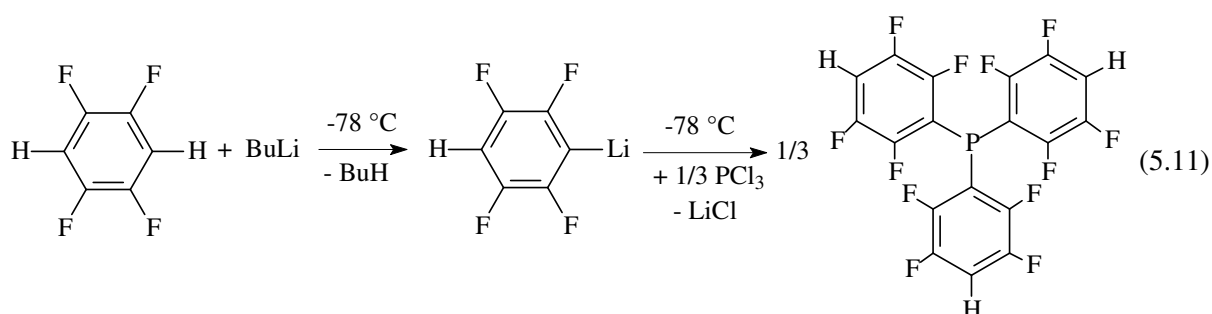
Tab. 5.59: Elementaranalyse

	C	H
berechnet	53,3	3,0
gefunden	53,8	3,7

Tab. 5.60: *EI*-Massenspektrum (20 eV)

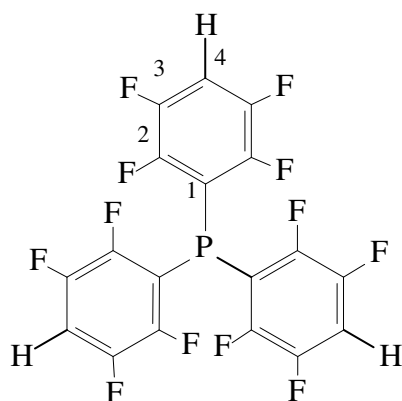
m/z	Intensität	Zuordnung
678	4	M ⁺
598	32	M ⁺ - Se
518	100	M ⁺ - 2 Se
441	9	(M - 2 Se - Ph) ⁺
410	4	
364	1	M ⁺ - 2 Se - 2 Ph
313	3	
185	20	PPh ₂ ⁺

5.11. Synthese von Tris(2,3,5,6-tetrafluorphenyl)phosphan P(C₆F₄H)₃



2,49 g (16,6 mmol) Tetrafluorbenzol werden bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in Diethylether vorgelegt und 10 ml (16,6 mmol) *n*-Butyllithium zugetropft. Nach 45 Minuten Rühren bei dieser Temperatur werden 0,72 g (5,2 mmol) Trichlorphosphan zugetropft. Es wird etwa 1 Stunde bei dieser Temperatur gerührt und dann langsam auf Raumtemperatur erwärmt.

Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand in Chloroform suspendiert und über eine Fritte von Lithiumsalzen befreit. Nach dem Einengen wird der Feststoff bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar und einer Ölbadtemperatur von $120 - 130\text{ }^\circ\text{C}$ sublimiert. Die abgeschiedenen, farblosen Kristalle werden in einer Ausbeute von 0,87 g (35 %) erhalten.



Tab. 5.61: ^{19}F -NMR- spektroskopische Daten (CDCl_3)

chem. Verschiebung (ppm)	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung
-130,6	m		F2
-137,3	m		F3

Tab. 5.62: ^{31}P -NMR- spektroskopische Daten (CDCl_3)

chem. Verschiebung (ppm)	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung
-71,3	sept.	$^3\text{J}(\text{PF})$ 36	$\text{P}(\text{C}_6\text{F}_4\text{H})_3$

Tab. 5.63: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- spektroskopische Daten (CDCl_3)

chem. Verschiebung (ppm)	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung
148,9	m		
147,5	m		
145,6	m		
144,2	m		
111,2; 108,9 (verdeckt)	d, m		
108,9	m		

Tab. 5.64: ^1H -NMR- spektroskopische Daten (CDCl_3)

chem. Verschiebung (ppm)	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung
7,20	m		$\text{P}(\text{C}_6\text{F}_4\text{H})_3$

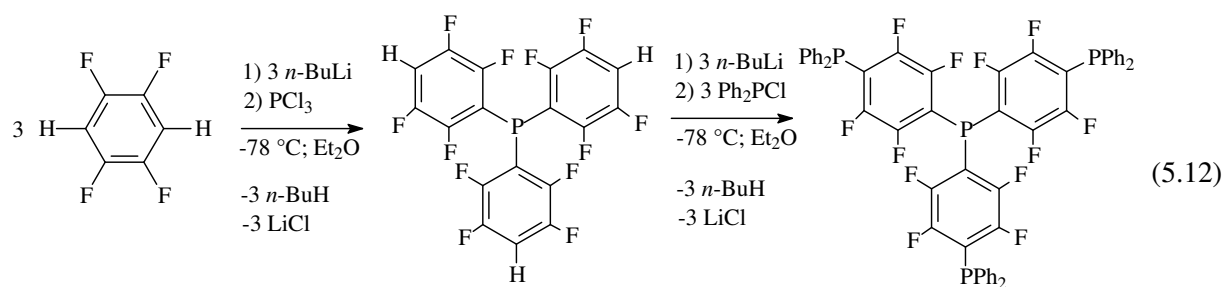
Tab. 5.65: Elementaranalyse

	C	H
berechnet	45,2	0,6
gefunden	44,8	0,5

Tab. 5.66: EI-Massenspektrum (20 eV)

m/z	Intensität	Zuordnung
478	100	M ⁺
459	2	(M - F) ⁺
346	5	
329	12	(M - C ₆ F ₄ H) ⁺
260	3	
180	2	M ⁺ - 2 C ₆ F ₄ H

5.12. Synthese von Tris{*p*-(diphenylphosphanyl)tetrafluorphenyl}-phosphan P(C₆F₄PPh₂)₃



4,01 g (26,7 mmol) C₆F₄H₂ werden in ca. 250 ml Diethylether bei -78 °C vorgelegt und 16,7 ml (26,7 mmol) 1,6 molare *n*-Butyllitium-Lösung zugegeben. Nach 30 Minuten Rühren bei -78 °C werden 1,21 g (8,91 mmol) Trichlorphosphan zugegeben. Es wird zunächst 90 Minuten bei -78 °C Temperatur gerührt und anschließend langsam auf Raumtemperatur erwärmt.

Dann wird erneut auf -78 °C gekühlt und 16,7 ml (26,7 mmol) 1,6 molare *n*-Butyllitium-Lösung werden zugegeben. Nach 30 Minuten werden 5,88 g (26,7 mmol)

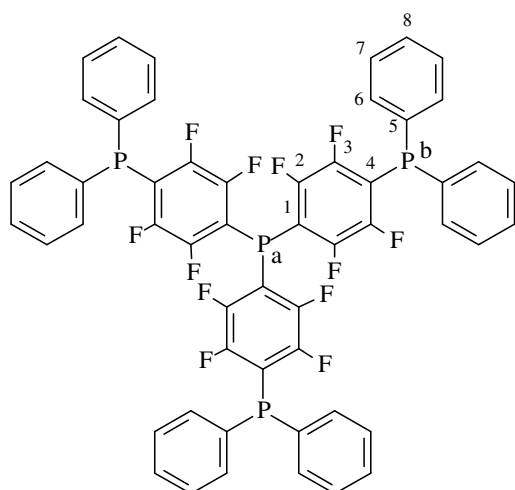
Diphenylchlorphosphan zugegeben. Nach 90 Minuten wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt.

Das Reaktionsgemisch wird im Vakuum zur Trockne eingengt und der Rückstand in Chloroform suspendiert. Es wird über eine Fritte filtriert, anschließend das Filtrat im Vakuum zur Trockne eingengt und über Nacht getrocknet. Der Rückstand wird in Diethylether suspendiert und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Anschließend wird in der Kälte von kristallinem $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{F}_4\text{PPh}_2$ filtriert.

Das Filtrat wird wiederum eingengt und der Rückstand in wenig Dichlormethan aufgenommen. Unter heftigem Rühren wird mit Methanol ein heller Feststoff gefällt. Der Feststoff wird abgetrennt und nochmals mit Methanol aus Dichlormethan gefällt. Es werden 2,87 g (31,1 %) eines farblosen Produkts erhalten.

Schmp.: 181 – 183 $^{\circ}\text{C}$

CV: $E_{\text{Red}}^0 = -2,25\text{ V}$



Tab. 5.67: ^{19}F -NMR- spektroskopische Daten (CDCl_3)

chem. Verschiebung [ppm]	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung	Integral
-127,3	m		F an C2	1,00
-129,7	m		F an C3	1,05

Tab. 5.68: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR- spektroskopische Daten (CDCl_3)

chem. Verschiebung [ppm]	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung	Integral
-22,4	t	$^3\text{J}(\text{PF})$ 34	P_b	1,00
-72,6	sept.	$^3\text{J}(\text{PF})$ 34	P_a	0,25

Tab. 5.69: $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Daten (CDCl_3)

chem. Verschiebung [ppm]	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung
7,35 – 7,51	m		$\text{P}(\text{C}_6\text{F}_4\text{PPh}_2)_3$

Tab. 5.70: $^{13}\text{C-NMR}$ -spektroskopische Daten (CDCl_3)

chem. Verschiebung [ppm]	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung
111,9 ^a	d	$^3\text{J}(\text{PF})$ 28	C1 oder C4
120,3 ^a	d	$^3\text{J}(\text{PF})$ 44	C1 oder C4
128,3 ^b	d	8	Phenyl-C
129,5 ^b	s		Phenyl-C
133,0 (geringe Intensität) ^b	m		Phenyl-C
133,3 ^b	d	21	Phenyl-C
147,4 ^a	d	11	C2 oder C3
147,6 ^a	d	9	C2 oder C3

^a $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ ^b $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ **Tab. 5.71:** Elementaranalyse

	C	H
berechnet	62,9	2,9
gefunden	62,1	3,1

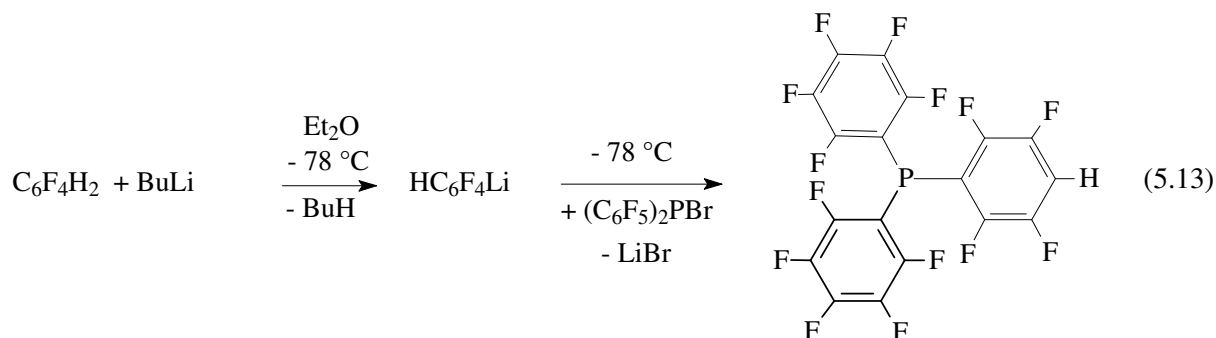
Tab. 5.72: EI-Massenspektrum (20 eV)

m/z	Intensität	Zuordnung
1031	29	$\text{M}^{+\bullet}$
847	100	$\text{P}(\text{C}_6\text{F}_4\text{PPh}_2)_2\text{C}_6\text{F}_4\text{H}^{+\bullet}$
755	3	

Tab. 5.73: IR-Schwingungsspektrum

IR _{KBr-Pressling} [cm ⁻¹]	IR _{KBr-Pressling} [cm ⁻¹]	IR _{KBr-Pressling} [cm ⁻¹]
~3150 (w)	1328 (vw)	847 (vw)
~2900 (vw)	1309 (vw)	782 (vw)
1957 (vw)	1238 (s)	745 (m)
1895 (vw)	1185 (vw)	736 (m)
1812 (vw)	1159 (vw)	726 (w)
1625 (vw)	1119 (vw)	693 (m)
1586 (vw)	1091 (vw)	613 (w)
1480 (m)	1026 (vw)	551 (vw)
1446 (vs)	1000 (vw)	503 (m)
1401 (w)	955 (s)	441 (vw)
1361 (vw)	920 (vw)	

5.13. Synthese von Bis(pentafluorphenyl)-2,3,5,6-tetrafluorphenylphosphan

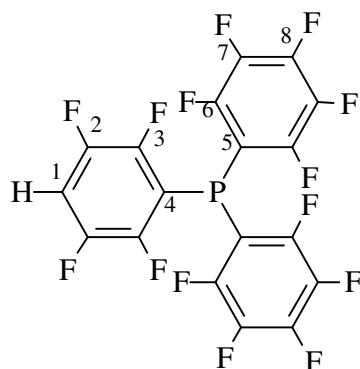


0,99 g (6,6 mmol) 2,3,5,6-Tetrafluorbenzol werden in -78°C in Diethylether vorgelegt und 4,1 ml (6,6 mmol) *n*-Butyllithium zugetropft. Es wird 1 Stunde bei dieser Temperatur gerührt und anschließend werden 2,94 g (6,6 mmol) Brombis(pentafluorphenyl)phosphan langsam zugetropft. Zunächst wird 1 Stunde bei dieser Temperatur weitergerührt und dann langsam auf Raumtemperatur erwärmen gelassen. Die Lithiumsalze werden durch Suspendieren in Chloroform und anschließendem Filtrieren entfernt. Der nach dem Einengen des Filtrats erhaltene Feststoff wird bei 100°C Ölbadtemperatur und einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar sublimiert.

Ausbeute: 2,63 g (77,4 %)

Schmelzpunkt: 94 - 98 °C

UV/VIS: $\lambda_{\max} = 253 \text{ nm}$



Tab. 5.74: ^{31}P -NMR-spektroskopische Daten (CDCl_3)

chem. Verschiebung (ppm)	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung
-72,7	Sept.	$^3\text{J}(\text{PF})$ 36	$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PC}_6\text{F}_4\text{H}$

Tab. 5.75: ^{19}F -NMR-spektroskopische Daten (CDCl_3)

chem. Verschiebung (ppm)	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung	Integral
-130,3	m		F6	1,04
-131,8	m		F3	0,50
-137,6	m		F2	0,49
-148,9	m		F8	0,50
-160,8	m		F7	1

Tab. 5.76: $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-spektroskopische Daten (CDCl_3)

chem. Verschiebung (ppm)	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung
104,8	d	33	
109,0	d	$^1\text{J}(\text{CH})$ 169	C1
110,7	d	32	
137,6			C7
143,2			C8
145,9			C2
147,0			C3
147,9			C6

Tab. 5.77: $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Daten (CDCl_3)

chem. Verschiebung (ppm)	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung
7,2	m		$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PC}_6\text{F}_4\text{H}$

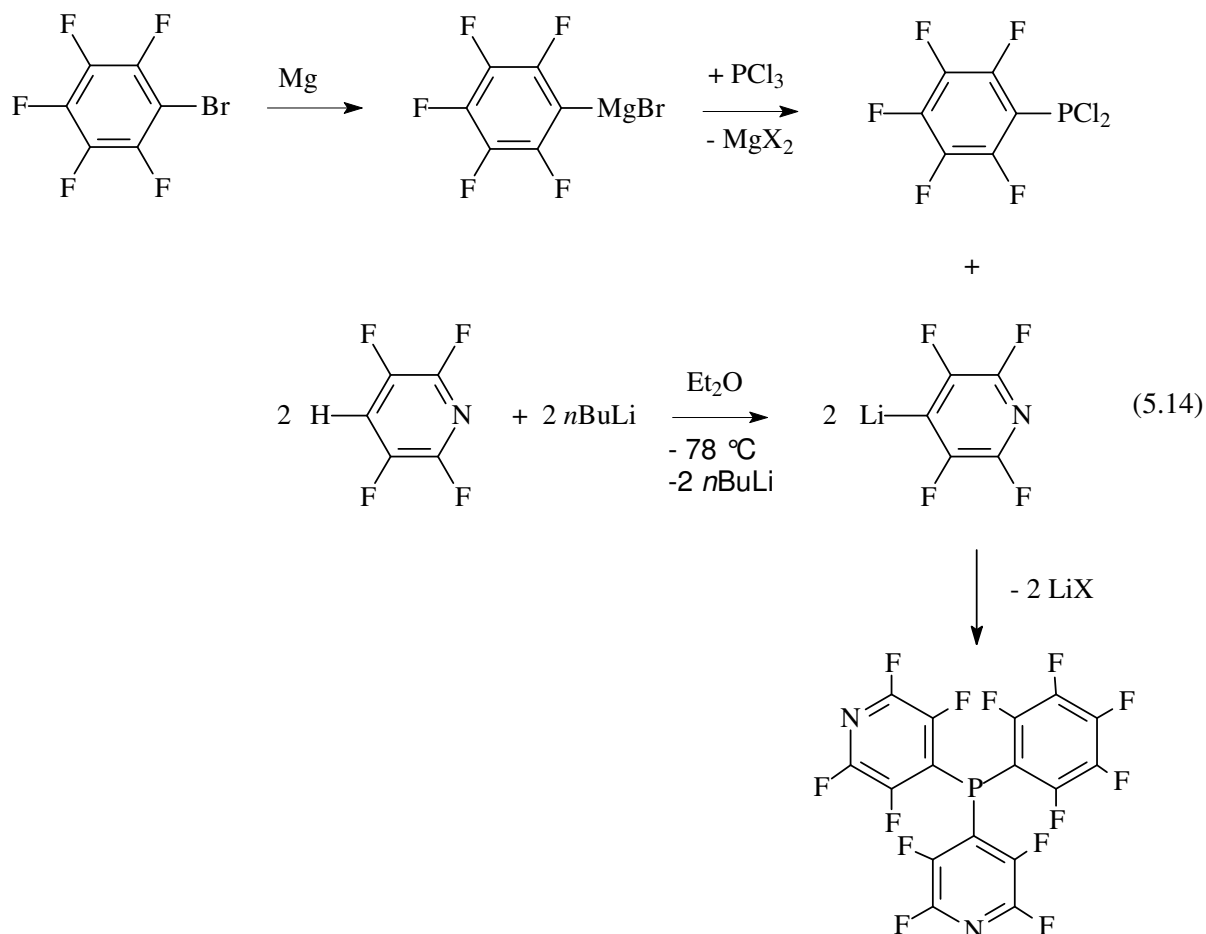
Tab. 5.78: Elementaranalyse

	C	H
berechnet	42,0	0,2
gefunden	41,8	0,1

Tab. 5.79: EI -Massenspektrum (20 eV)

m/z	Intensität	Zuordnung
532	10	$\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^{*\dagger}$
514	100	$\text{M}^{*\dagger}$
496	13	$(\text{C}_6\text{F}_5)\text{P}(\text{C}_6\text{F}_4\text{H})_2^{*\dagger}$
365	9	$\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2^+$
347	10	$(\text{C}_6\text{F}_4\text{H})\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)^+$
278	2	

5.14. Synthese von (Pentafluorphenyl)bis(tetrafluorpyridyl)-phosphan $C_6F_5P(C_5NF_4)_2$

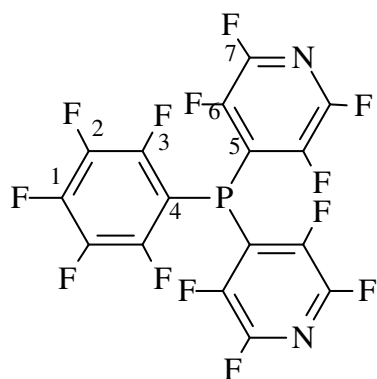


0,50 g (3,31 mmol) C_5NF_4H werden in Diethylether bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ vorgelegt und 2,1 ml (3,31 mmol) einer 1,6 molaren *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan zugetropft. Nach 90 Minuten Rühren bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ werden 1,65 mmol $C_6F_5PX_2$ ($X = \text{Br}, \text{Cl}$) zugetropft. Es wird noch eine Stunde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und dann langsam im Kältebad auf Raumtemperatur erwärmt. Es fällt ein farbloser Niederschlag.

Das Reaktionsgemisch wird mit 50 ml mit 2 – 3 Tropfen HCl angesäuertem Wasser hydrolysiert und anschließend dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden im Vakuum eingengt. Der erhaltene farblose Feststoff wird im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,78 g (95 %)

Schmelzpunkt: $118\text{ }^\circ\text{C}$



Tab. 5.80: ^{31}P -NMR-spektroskopische Daten (CDCl_3)

chem. Verschiebung (ppm)	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung
-71,6	m		$\text{C}_6\text{F}_5\text{P}(\text{C}_5\text{NF}_4)_2$

Tab. 5.81: ^{19}F -NMR-spektroskopische Daten (CDCl_3)

chem. Verschiebung (ppm)	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung	Integral
-89,6	m		F7	2
-127,4	m		F3	1
-133,1	m		F6	2
-145,2	m		F1	0,5
-159,3	m		F2	1

Tab. 5.82: $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-spektroskopische Daten (CDCl_3)

chem. Verschiebung (ppm)	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung
101,4	d	29	
124,3	d	36	
137,8	d		C2
142,1	d		C6
143,5	s		C7
144,6	s		C1
148,4	d	13	C3

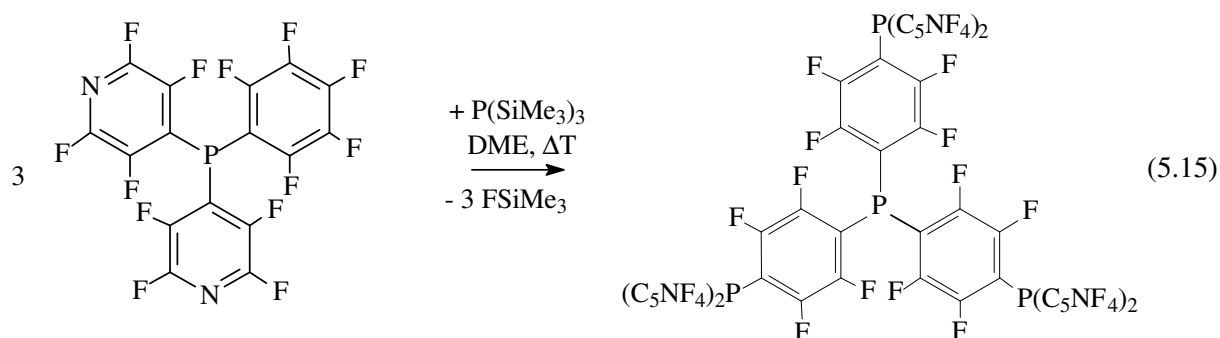
Tab. 5.83: Elementaranalyse

	C	H	N
berechnet	38,6	0	5,6
gefunden	38,6	0,3	5,1

Tab. 5.84: EI-Massenspektrum (20 eV)

m/z	Intensität	Zuordnung
515	12	$C_5NF_4P(C_6F_5)_2^{*+}$
498	100	M^{*+}
481	4	$P(C_5NF_4)_3^{*+}$
403	3	
365	4	$(C_6F_5)_2P^+$
348	13	$C_6F_5PC_5NF_4^+$
305	22	
260	1	
249	3	

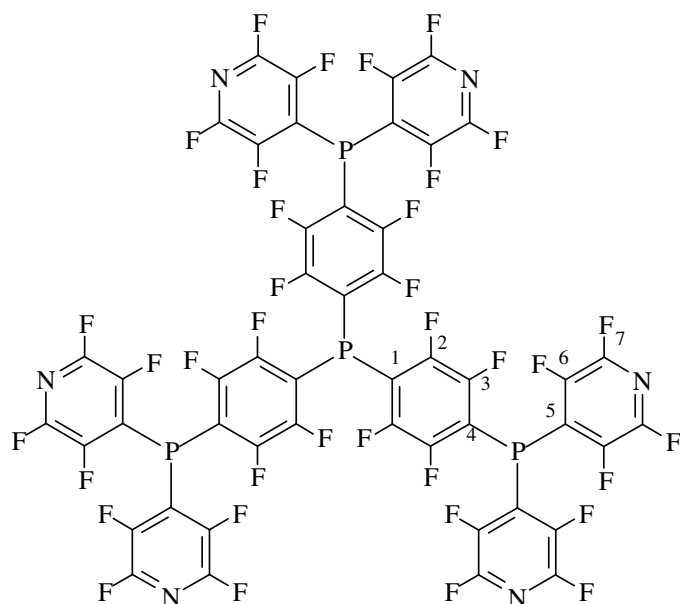
5.15. Synthese von Tris[*p*-{bis(*p*-tetrafluorpyridyl)phosphanyl}-tetrafluorphenyl]phosphan



1,97 g (3,93 mmol) $C_6F_5P(C_5NF_4)_2$ werden in DME vorgelegt und 0,50 g (2,00 mmol) Tris(trimethylsilyl)phosphan zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 3 Tage auf 90 °C erhitzt.

Das Reaktionsgemisch wird anschließend eingengt und der braune Rückstand mit Methanol extrahiert und die Lösung erneut zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird in Acetonitril aufgenommen und ein Feststoff mit Wasser ausgefällt.

CV: $E_{\text{Red}}^0 = -1,9 \text{ V}$



Tab. 5.85: ^{19}F -NMR-spektroskopische Daten (THF- d_8)

chem. Verschiebung [ppm]	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung	Integral
-91,1	m		F7	2,1
-127,8	m		F3	1,0
-129,4	m		F2	1,0
-132,5	m		F6	2,1

Tab. 5.86: ^{31}P -NMR-spektroskopische Daten (THF- d_8)

chem. Verschiebung (ppm)	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung
-70,6	sept.	$^3\text{J}(\text{PF})$ 34	zentrales P
-71,9	m		äußere 3 P

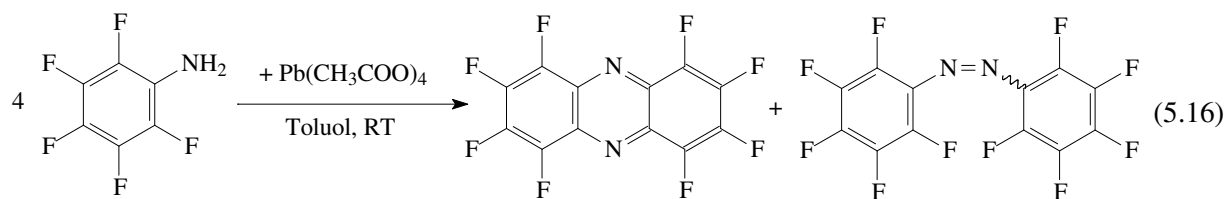
Tab. 5.87: $^{13}\text{C}\{^1\text{F}\}$ -NMR-spektroskopische Daten (THF- d_8)

chem. Verschiebung (ppm)	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung
147,3			C3
147,2			C2
143,1			C7
142,0			C6
123,7	d	36	
114,5	d	35	
111,9	d	31	

Tab. 5.88: EI-Massenspektrum (20 eV)

m/z	Intensität	Zuordnung
1486	8	
1469	100	M ⁺
1288	4	
1156	5	
1140	40	
959	3	
828	4	
810	16	
712	11	
564	2	
496	3	
480	15	
383	5	
332	2	
252	2	
151	5	
81	2	
36	2	

5.16. Synthese von Perfluorphenazin ^[61]



0,50 g (2,73 mmol) Pentafluoranilin $C_6F_5NH_2$ werden in Toluol vorgelegt und 3,03 g (6,83 mmol) festes Bleitetraacetat zugegeben. Die farblose Suspension färbt sich bei der Zugabe orange. Es wird 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

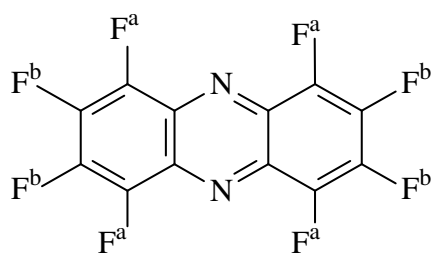
Das Reaktionsgemisch wird mit ca. 50 %iger Essigsäure im Schütteltrichter geschüttelt. Die organische Phase wird im Vakuum getrocknet. Der rötliche Rückstand wird über eine Kieselgelsäule getrennt.

Zunächst wird Hexan als Laufmittel verwendet und damit Decafluorazobenzol erhalten. Anschließend wird ein Lösungsmittelgemisch aus Hexan/Toluol (2:1) verwendet. Damit wird die im UV-Licht (366 nm) blau fluoreszierende Fraktion von Perfluorphenazin eluiert. Es werden intensiv gelbe Kristalle erhalten.

Ausbeute: 31,9 % (Lit.: 28 %)^[61]

UV/VIS-Fluoreszenz-Spektrum : $\lambda_{\max \text{ abs}} = 370$ (255) nm; $\lambda_{\max \text{ em}} = 470$ nm (Lit.: vgl.^[61])

UV/VIS: $\lambda_{1, \max} = 256$ nm, $\lambda_2 = 349, 357, \underline{366}, 390, 414$ nm)



Tab. 5.89: ¹⁹F-NMR-spektroskopische Daten (Toluol-d₈)

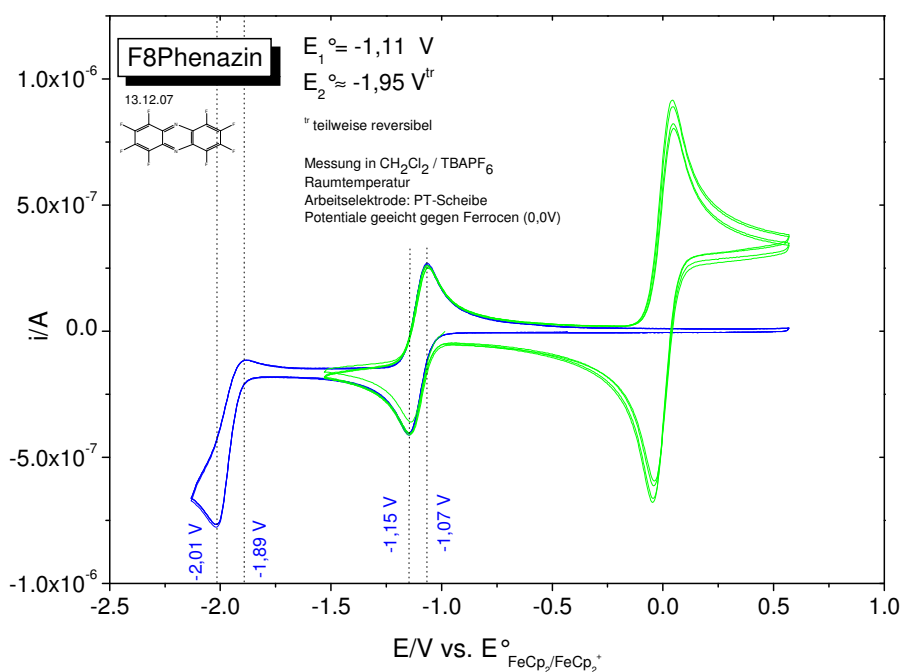
chem. Verschiebung [ppm]	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung	Integral
-148,1	m		F ^b	1
-150,4	m		F ^a	1,05

Tab. 5.90: $^{13}\text{C}\{^1\text{F}\}$ -NMR-spektroskopische Daten (CDCl_3)

chem. Verschiebung [ppm]	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung
142,3	s		C an F ^b
140,9	s		C an F ^a
131,1	s		<i>ipso</i> -C

Tab. 5.91: EI-Massenspektrum (20 eV)

m/z	Intensität	Zuordnung
324	100	M ⁺
305	5	(M - F) ⁺

Abb. 5.1: Cyclovoltammogramm (CH_2Cl_2)

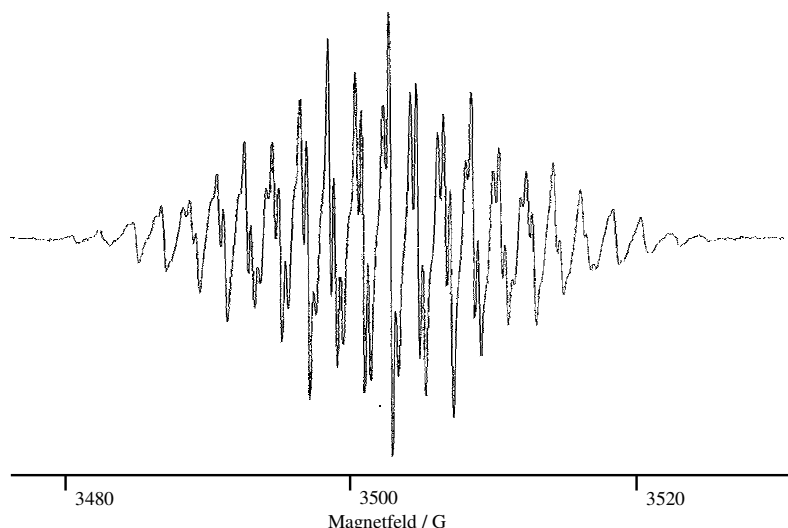
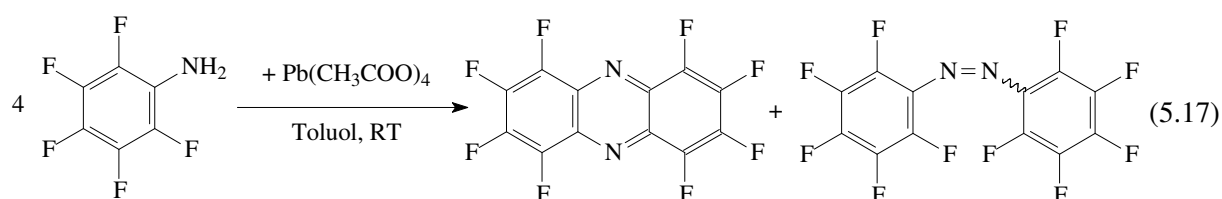


Abb. 5.2: ESR-Spektrum einer Lösung von Perfluorphenazin in Toluol nach 2-stündiger Elektrolyse (5 V)

5.17. Synthese von Decafluorazobenzol ^[61]



0,50 g (2,73 mmol) Pentafluoranilin $\text{C}_6\text{F}_5\text{NH}_2$ werden in Toluol vorgelegt und 3,03 g (6,83 mmol) festes Bleitetraacetat zugegeben. Die farblose Suspension färbt sich bei der Zugabe orange. Es wird 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Das Reaktionsgemisch wird mit ca. 50 %iger Essigsäure im Schütteltrichter geschüttelt. Die organische Phase wird im Vakuum getrocknet. Der rötliche Rückstand wird über eine Kieselgelsäule getrennt.

Zunächst wird Hexan als Laufmittel verwendet und damit Decafluorazobenzol erhalten. Nach dem Einengen werden orangefarbene Kristalle erhalten. Anschließend wird ein Lösungsmittelgemisch aus Hexan/Toluol (2:1) verwendet, um die im UV-Licht (366 nm) blau fluoreszierende Fraktion, Perfluorphenazin, zu eluieren.

Ausbeute: 37,6 % (Lit.: 48 %) ^[61]

Schmp.: 140 – 144 °C (Lit.: 142 – 143 °C) ^[62]

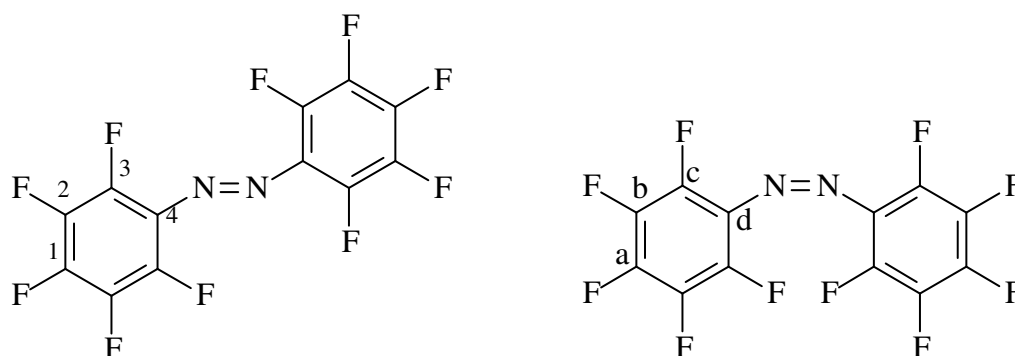
UV/VIS: $\lambda_{1,\text{max}} = 307 \text{ nm}$, $\lambda_2 = 459 \text{ nm}$

Tab. 5.92: ^{19}F -NMR-spektroskopische Daten von *trans*-Decafluorazobenzol (*Toluol-d*₈)

chem. Verschiebung [ppm]	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung	Integral
-148,2	m		F2	F1 und F2:
-148,4	m		F1	6,21
-161,2	m		F3	4,29

Tab. 5.93: ^{19}F -NMR-spektroskopische Daten *cis*-Decafluorazobenzol (*Toluol-d*₈)

chem. Verschiebung [ppm]	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung	Integral
-146,6	m		F _b	1,00
-150,4	m		F _a	0,53
-158,5	m		F _c	1,21

Tab. 5.94: $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-spektroskopische Daten von *trans*- und *cis*-Decafluorazobenzol (*Toluol-d*₈)

chem. Verschiebung [ppm]	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung
142,8	s		C1- <i>trans</i> Decafluorazobenzol
141,6	s		C _a - <i>cis</i> -Decafluorazobenzol
141,3	s		C2- <i>trans</i> Decafluorazobenzol
138,1	s		C3- <i>trans</i> Decafluorazobenzol
137,8	s		C _c - <i>cis</i> -Decafluorazobenzol
136,6	s		C _b - <i>cis</i> -Decafluorazobenzol
128,27	s		C4- <i>trans</i> Decafluorazobenzol
128,24	s		C _d - <i>cis</i> -Decafluorazobenzol

Tab. 5.95: Elementaranalyse

	C	H	N
berechnet	39,8	0	7,7
gefunden	40,7	< 0,1	7,2

Tab. 5.96: EI-Massenspektrum (20 eV)

m/z	Intensität	Zuordnung
362	100	M^{*+}
195	49	$(M-C_6F_5)^+$
167	58	$C_6F_5^+$

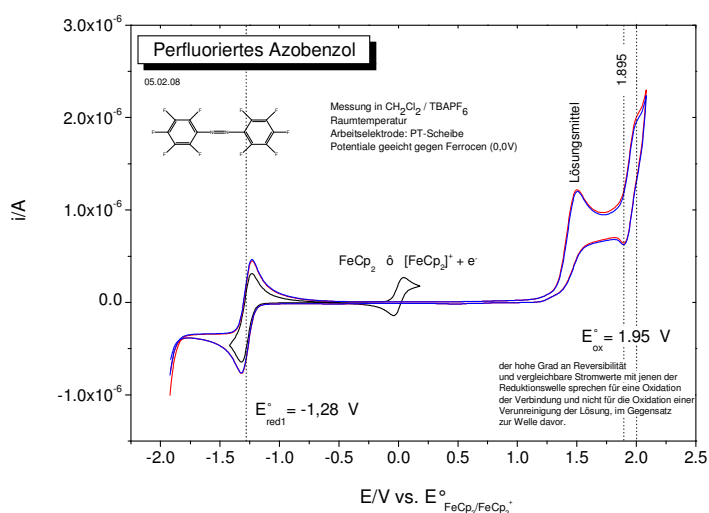
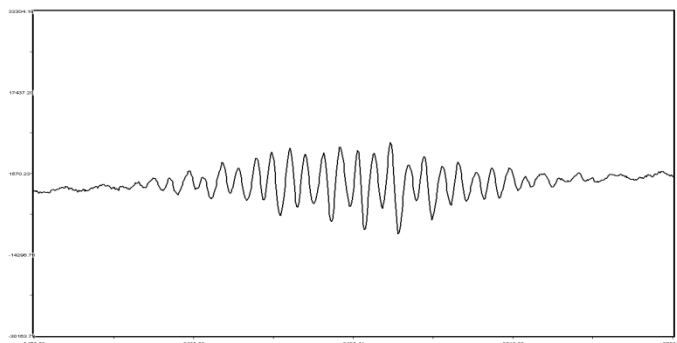
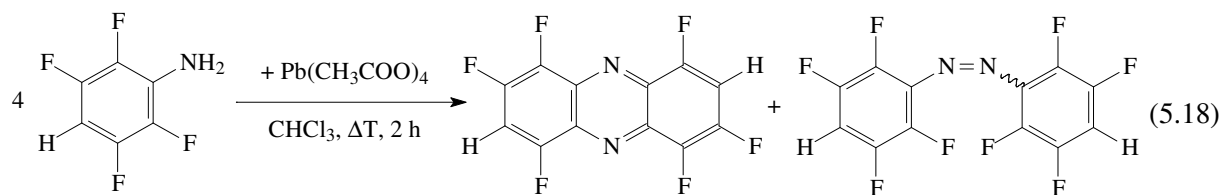
Abb. 5.3: Cyclovoltammogramm (CH_2Cl_2)

Abb. 5.4: ESR-Spektrum einer Lösung von Decafluorazobenzol in Toluol nach 12-minütiger Elektrolyse (5 V)

5.18. Synthese von 2*H*,7*H*-Hexafluorphenazin ^[61]



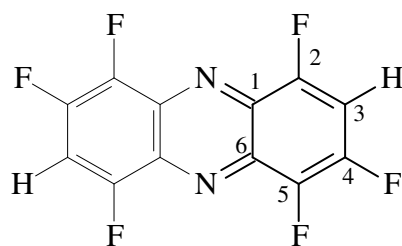
0,50 g (3,03 mmol) 2,3,5,6-Tetrafluoranilin $\text{HC}_6\text{F}_4\text{NH}_2$ werden in Chloroform vorgelegt und 2,70 g (6,05 mmol) festes Bleitetraacetat zugegeben. Die farblose Suspension färbt sich bei der Zugabe orange. Es wird 1 - 2 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch im Vakuum zur Trockne eingengt und in Toluol suspendiert.

Das Reaktionsgemisch wird mit ca. 50 %iger Essigsäure im Schütteltrichter geschüttelt. Die organische Phase wird im Vakuum getrocknet. Der rötliche Rückstand wird über eine Kieselgelsäule getrennt.

Nebenprodukte werden zunächst mit Hexan von der Säule gewaschen, anschließend wird das Produkt mit einem Lösungsmittelgemisch aus Hexan/Toluol 2:1 getrennt. Die Produktfraktion ist gut erkennbar an ihrer starken blauen Fluoreszenz im UV-Licht (366 nm).

Ausbeute 0,20 g; 46,1 % (Lit.: 23 %) ^[61]

UV/VIS: $\lambda_{1,\text{max}} = 258 \text{ nm}$, $\lambda_2 = 343, \underline{359}, 385, \underline{407}, 411, \underline{432}, 439 \text{ nm}$ ^[61]



Tab. 5.97: ¹⁹F-NMR-spektroskopische Daten (Toluol-*d*₈)

chem. Verschiebung [ppm]	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung	Integral
-122,3	m		F4	0,95
-128,0	m		F2	1,00
-152,6	m		F5	1,06

Tab. 5.98: ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten (Toluol- d_8)

chem. Verschiebung [ppm]	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung
152,8 ^a	d		C5
148,5 ^a	d		C2
140,1 ^a	d		C4
129,0 ^b			C3
109,4 ^a	s		C1 oder C6
107,1 ^a	s		C1 oder C6

^a $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ ^b $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ **Tab. 5.99:** Elementaranalyse

	C	H	N
berechnet	50,0	0,7	9,7
gefunden	48,5	0,7	8,8

Tab. 5.100: EI-Massenspektrum (20 eV)

m/z	Intensität	Zuordnung
288	100	$\text{M}^{+\bullet}$
269	4	
212	8	
149	10	
122	4	
105	34	
91	4	
77	3	

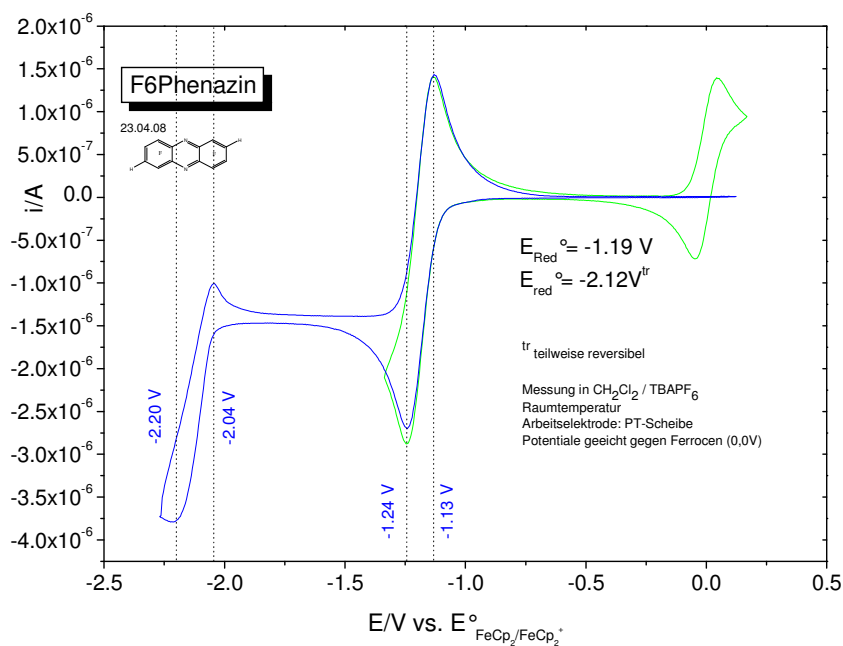


Abb. 5.5: Cyclovoltammogramm (CH_2Cl_2)

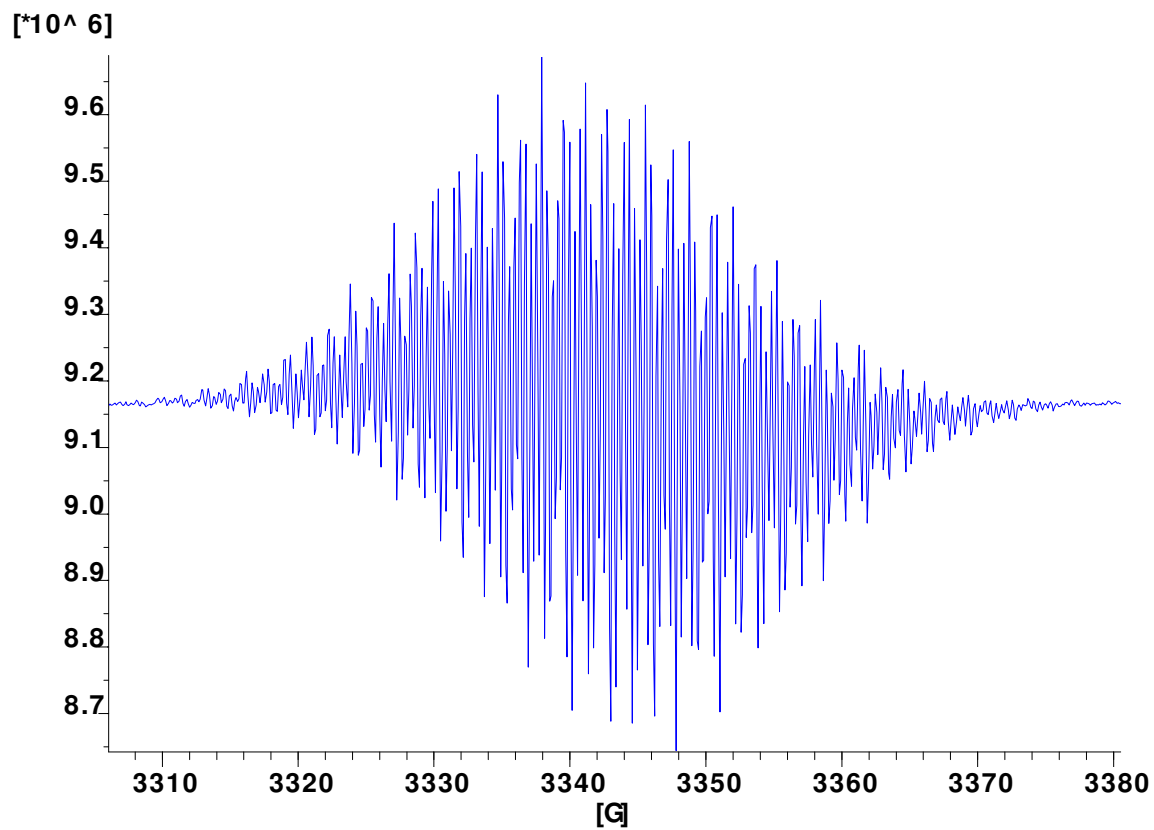
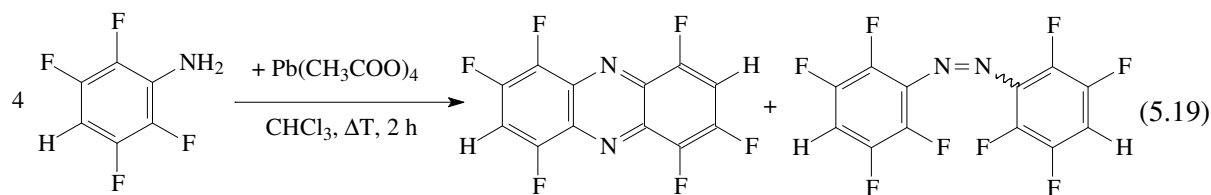


Abb. 5.6: ESR-Spektrum eines Reaktionsgemisches von 2H,7H-Hexafluorphenazin und $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (Toluol)

5.19. Synthese von 4*H*,4'*H*-Octafluorazobenzol ^[61]



0,50 g (3,03 mmol) 2,3,5,6-Tetrafluoranilin $\text{HC}_6\text{F}_4\text{NH}_2$ werden in Chloroform vorgelegt und 2,70 g (6,05 mmol) festes Bleitetraacetat zugegeben. Die farblose Suspension färbt sich bei der Zugabe orange. Es wird 1 - 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch im Vakuum zur Trockne eingengt und in Toluol suspendiert.

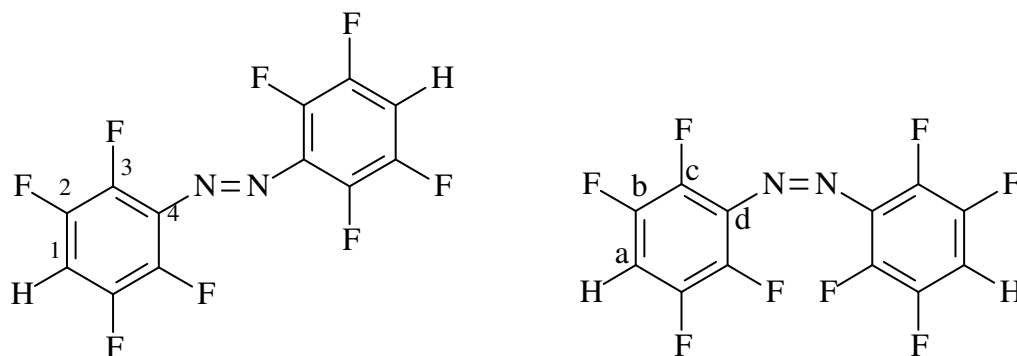
Das Reaktionsgemisch wird mit ca. 50 %iger Essigsäure im Schütteltrichter geschüttelt. Die organische Phase wird im Vakuum getrocknet. Der rötliche Rückstand wird über eine Kieselgelsäule getrennt.

Das Produkt wird mit Hexan über Kieselgel gesäut. Es werden orange Kristalle erhalten.

Ausbeute: 0,16 g; 32,4 % (Lit.: 42 %) ^[61]

Schmp.: 123 – 125 °C (Lit.: 119 – 120 °C) ^[61]

UV/VIS: $\lambda_{1,\text{max}} = 300 \text{ nm}$ (Schulter bei 260 nm), $\lambda_2 = 454 \text{ nm}$



Tab. 5.101: ¹⁹F-NMR-spektroskopische Daten von trans- und cis-4*H*,4'*H*-Octafluorazobenzol (CDCl_3)

chem. Verschiebung [ppm]	Multiplizität J [Hz]	Zuordnung	Integral
-136,1	m	F_b cis-4 <i>H</i> ,4' <i>H</i> -Octafluorazobenzol	0,31
-138,0	m	F_2 trans 4 <i>H</i> ,4' <i>H</i> -Octafluorazobenzol	1,00
-147,3	m	F_c cis-4 <i>H</i> ,4' <i>H</i> -Octafluorazobenzol	0,31
-149,6	m	F_3 trans-4 <i>H</i> ,4' <i>H</i> -Octafluorazobenzol	1,02

Tab. 5.102: ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten von *trans*- und *cis*-4H,4'H-Octafluorazobenzol (CDCl_3)

chem. Verschiebung [ppm]	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung
146,0 ^a	d	8	C2- <i>trans</i> 4H,4'H-Octafluorazobenzol
145,9 ^a	d	7	C _b - <i>cis</i> -4H,4'H-Octafluorazobenzol
140,3 ^a	d	9	C3- <i>trans</i> 4H,4'H-Octafluorazobenzol
136,1 ^a	d	9	C _c - <i>cis</i> -4H,4'H-Octafluorazobenzol
133,3 ^a	m		C _d - <i>cis</i> -4H,4'H-Octafluorazobenzol
132,9 ^a	m		C4- <i>trans</i> 4H,4'H-Octafluorazobenzol
		$^3\text{J}(\text{CF})$ 23	
107,9 ^b (^a)	t (d)	($^1\text{J}(\text{CH})$ 169)	C1- <i>trans</i> 4H,4'H-Octafluorazobenzol
		$^3\text{J}(\text{CF})$ 23	
106,4 ^b (^a)	t (d)	($^1\text{J}(\text{CH})$ 169)	C _a - <i>cis</i> -4H,4'H-Octafluorazobenzol

^a $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ ^b $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ **Tab. 5.103:** ^1H -NMR-spektroskopische Daten von *trans*- und *cis*-4H,4'H-Octafluorazobenzol (CDCl_3)

chem. Verschiebung [ppm]	Multiplizität	Zuordnung	Integral
7,3	m	<i>trans</i> 4H,4'H-Octafluorazobenzol	1,00
7,1	m	<i>cis</i> -4H,4'H-Octafluorazobenzol	0,24

Tab. 5.104: Elementaranalyse

	C	H	N
berechnet	44,2	0,6	8,6
gefunden	45,0	0,6	8,1

Tab. 5.105: EI-Massenspektrum (20 eV)

m/z	Intensität	Zuordnung
326	100	$\text{M}^{+\bullet}$
177	73	$(\text{M} - \text{HC}_6\text{F}_4)^+$
149	94	HC_6F_4^+

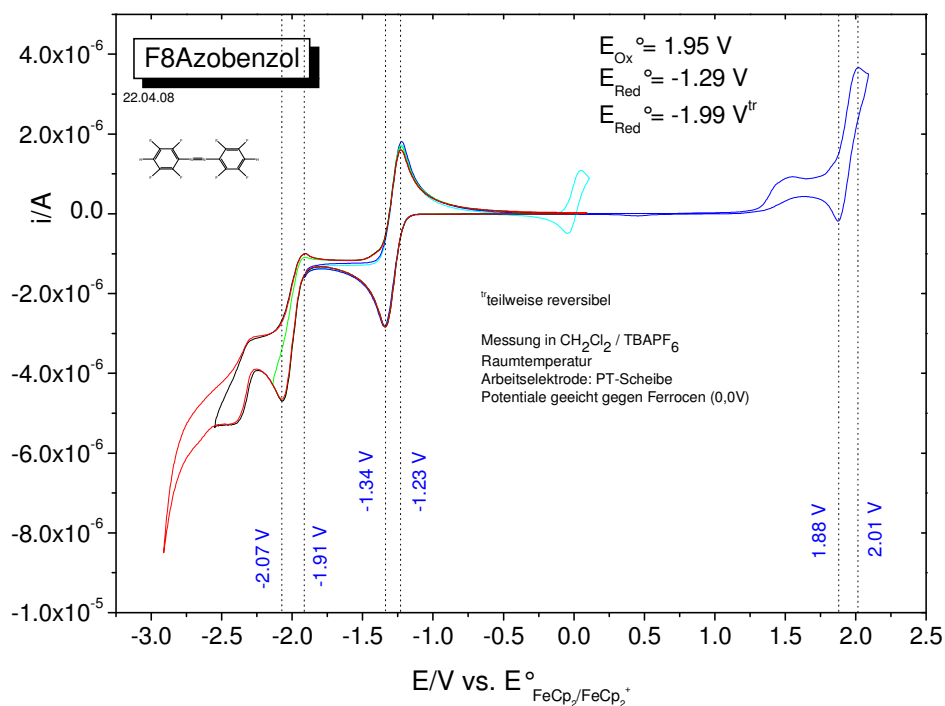
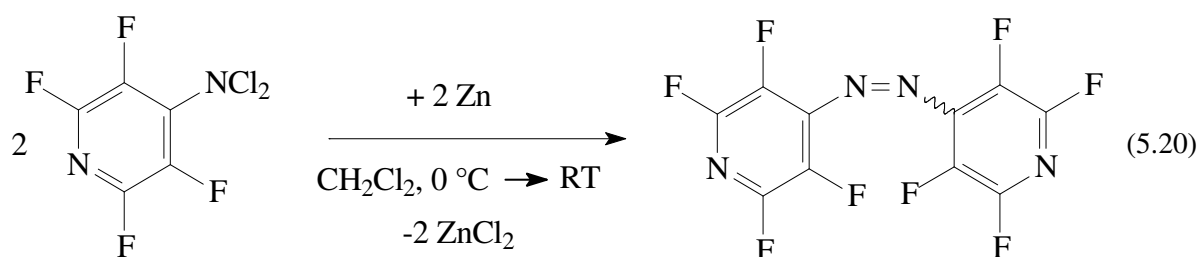


Abb. 5.7: Cyclovoltammogramm (CH_2Cl_2)

5.20. Synthese von Octafluor-4,4'-azopyridin ^[63]



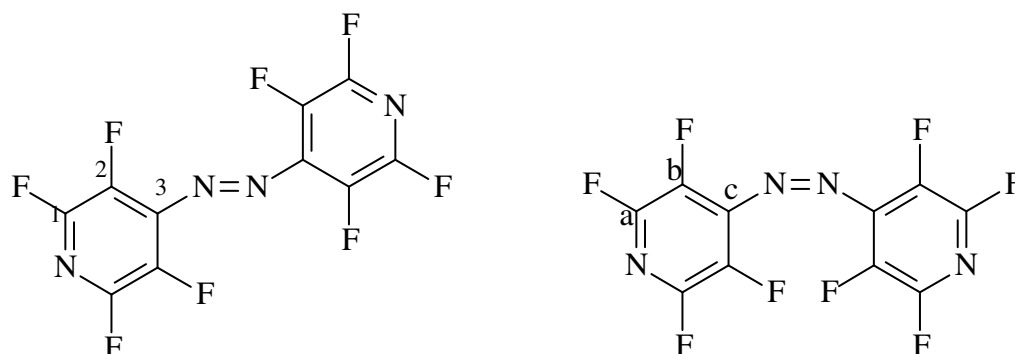
2,67 g (0,011 mol) frisch destilliertes $\text{C}_5\text{NF}_4\text{NCl}_2$ werden in Dichlormethan bei 0°C vorgelegt und 2,24 g (0,028 mol) Selen zugegeben. Es wird für 30 Minuten bei 0°C gerührt und dann auf Raumtemperatur erwärmen gelassen. Nach 8 Stunden wird das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird über Celite filtriert, um das Selen zu entfernen. Anschließend wird das Rohprodukt mit einem Laufmittelgemisch aus

Toluol/Hexan (1:2) über Kieselgel gereinigt. Nach dem Einengen werden orange-rote Kristalle erhalten.

Ausbeute: 1,28 g (35,5 %) (Lit.: mit Se statt Zn.: 94 %)

Schmp.: 154 – 156 °C Lit.: (147 – 148 °C) ^[63]

UV/VIS: $\lambda_{1,max} = 270$ nm (Schulter bei 315 nm), $\lambda_2 = 340$ nm



Tab. 5.106: Vorläufige Zuordnung der ¹⁹F-NMR-spektroskopische Daten von trans- und cis-Octafluor-4,4'-azopyridin (CDCl₃)

chem. Verschiebung [ppm]	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung
-84,56	m		F1 Cis
-86,71	m		F1 Trans
-147,98	m		F2 Cis
-150,49	m		F2 Trans

Tab. 5.107: Vorläufige Zuordnung der ¹³C-NMR-spektroskopische Daten von vermutlich trans-Octafluor-4,4'-azopyridin (in CDCl₃)

chem. Verschiebung [ppm]	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung
144,0 ^a	s		C1
140,5 ^a	s		C3
134,4 ^a	s		C2

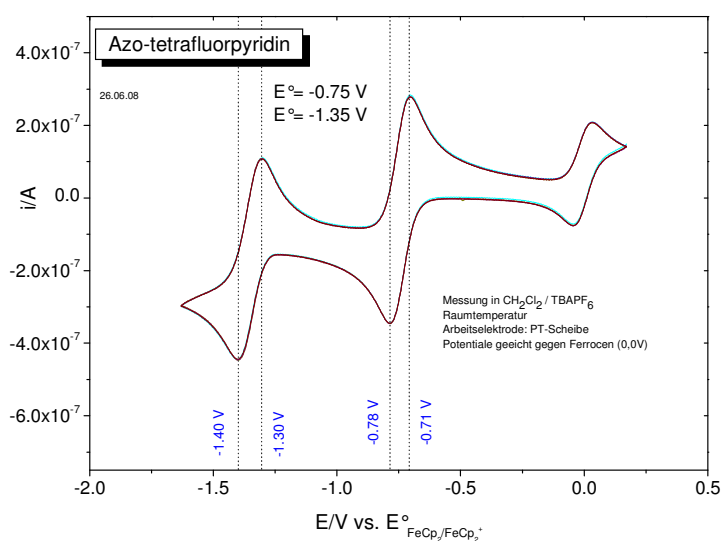
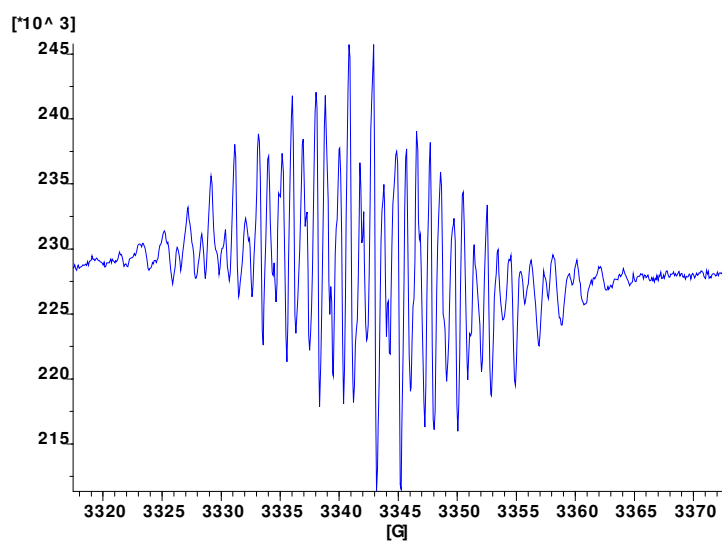
^a ¹³C{¹⁹F}

Tab. 5.108: Elementaranalyse

	C	H	N
berechnet	36,6	-	17,1
gefunden	36,2	-	16,8

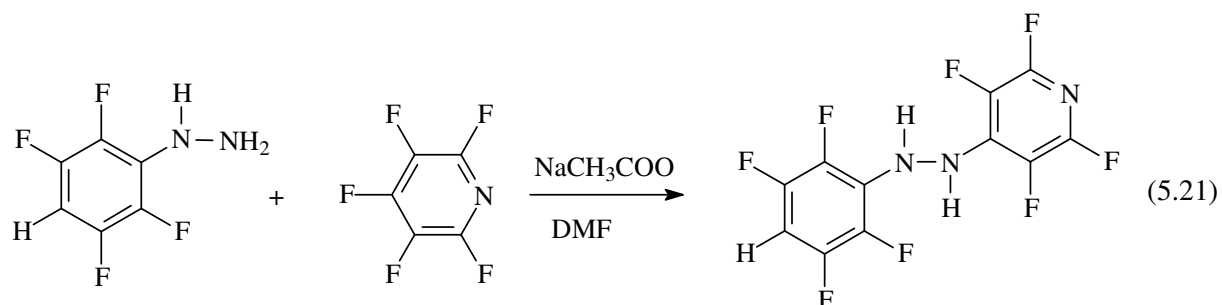
Tab. 5.109: *EI-Massenspektrum (20 eV)*

m/z	Intensität	Zuordnung
328	100	M ⁺
178	93	(M-C ₅ NF ₄) ⁺
150	49	C ₅ NF ₄ ⁺
100	2	

Abb. 5.8: *Cyclovoltammogramm (CH₂Cl₂)*Abb. 5.9: *ESR-Spektrum eines Reaktionsgemisches von Octafluor-4,4'-azopyridin und (Me₂N)₂C=C(NMe₂)₂ (Toluol)*

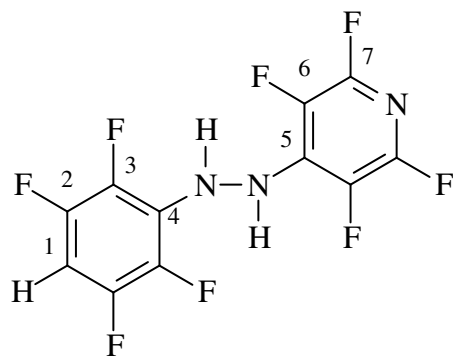
5.21. Synthese von 2,3,5,6-Tetrafluorphenylazo-*p*-tetrafluorpyridin

A) 2,3,5,6-Tetrafluorphenylhydrazo-*p*-tetrafluorpyridin



0,25 g (0,14 mmol) $\text{HC}_6\text{F}_4\text{NHNH}_2$ werden in mit 0,18 g (0,92 mmol) C_5NF_5 in DMF vorgelegt. Es werden 0,11 g (1,34 mmol) Natriumacetat zugegeben, worauf ein Tag bei Raumtemperatur gerührt wird. Anschließend wird dem Reaktionsgemisch das doppelte Volumen destilliertes Wasser zugegeben und im Schütteltrichter dreimal mit je 30 ml Diethylether extrahiert. Die vereinten organische Phase wird dreimal mit je 50 ml destilliertem Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Schmp.: 87 – 89 °C



Tab. 5.110: ^{19}F -NMR-spektroskopische Daten (CDCl_3)

chem. Verschiebung [ppm]	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung	Integral
-91,4	m		F7	1,08
-138,7	m		F2	1,00
-158,7	m		F3	1,05
-161,8	m		F6	1,07

Tab. 5.111: ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten (CDCl_3)

chem. Verschiebung [ppm]	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung
146,2 ^a	m		C2
143,9 ^a	m		C7
137,6 ^a	m		C3
137,1 ^a	m		C5
131,3 ^a	m		C6
126,5 ^a	m		C4
98,5 ^a	d	$^1\text{J}(\text{CH})$ 171	C1

^a $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ **Tab. 5.112:** ^1H -NMR-spektroskopische Daten (CDCl_3)

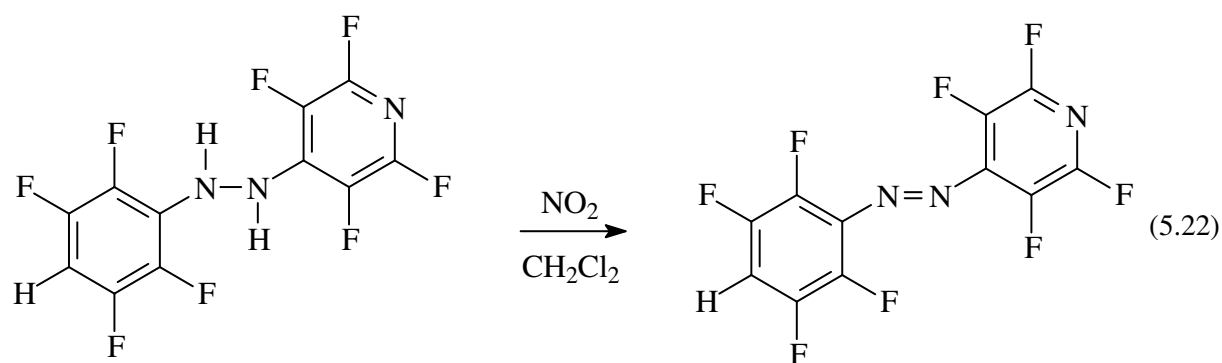
chem. Verschiebung [ppm]	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung	Integral
6,72	m		H an C1 + -NH-	1,91
6,35	m		-NH-	1,00

Tab. 5.113: Elementaranalyse

	C	H	N
berechnet	40,1	0,9	12,8
gefunden	40,5	0,9	12,6

Tab. 5.114: EI-Massenspektrum (20 eV)

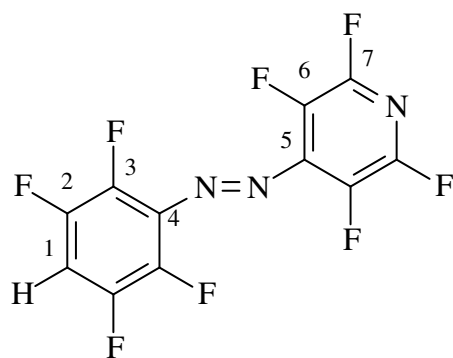
m/z	rel. Intensität [%]	Fragment
329	100	M^{++}
222	10	
180	15	$\text{C}_5\text{NF}_4\text{NHNH}^+$
164	43	$\text{C}_5\text{NF}_4\text{N}^{*+}$
137	5	

B) 2,3,5,6-Tetrafluorphenylazo-*p*-tetrafluorpyridin

Das Rohprodukt aus A), $\text{HC}_6\text{F}_4\text{-NHNH-C}_5\text{NF}_4$, wird in Dichlormethan vorgelegt und an der Vakuumlinie bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$ NO/NO_2 -Gas im Überschuss aufkondensiert. Anschließend wird auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich das Gemisch orange-rot färbt. Es wird 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel anschließend bei vermindertem Druck entfernt. Der orange-rote Feststoff wird anschließend aus Diethylether-Lösung bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ umkristallisiert. Das Produkt wird in Form orangefarbener Kristalle erhalten.

Ausbeute: 0,21 g (68,3 % über beide Reaktionsschritte A + B)

Schmp.: $139 - 141\text{ }^\circ\text{C}$



Tab. 5.115: ^{19}F -NMR-spektroskopische Daten (Aceton- d_6)

chem. Verschiebung [ppm]	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung	Integral
-91,1	m		F7	1,00
-139,6	m		F2	0,89
-149,8	m		F3	1,05
-153,5	m		F6	0,93

Tab. 5.116: ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten (Aceton- d_6)

chem. Verschiebung [ppm]	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung
146,4 ^a	m		C2
144,1 ^a	m		C7
141,0 ^a	m		C3
135,9 ^a	m		C5
135,0 ^a	m		C6
131,8 ^a	m		C4
110,4 ^a	d	$^1\text{J}(\text{CH})$ 172	C1

^a $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ **Tab. 5.117:** ^1H -NMR-spektroskopische Daten (Aceton- d_6)

chem. Verschiebung [ppm]	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung
7,98	m		H an C1

Tab. 5.118: Elementaranalyse

	C	H	N
berechnet	41,1	0,3	12,8
gefunden	40,4	0,1	12,4

Tab. 5.119: EI-Massenspektrum (20 eV)

m/z	rel. Intensität [%]	Fragment
327	100	M^{++}
315	12	
177	98	$\text{HC}_6\text{F}_4\text{NN}^+$
149	95	HC_6F_4^+
74	2	
59	4	
18	42	

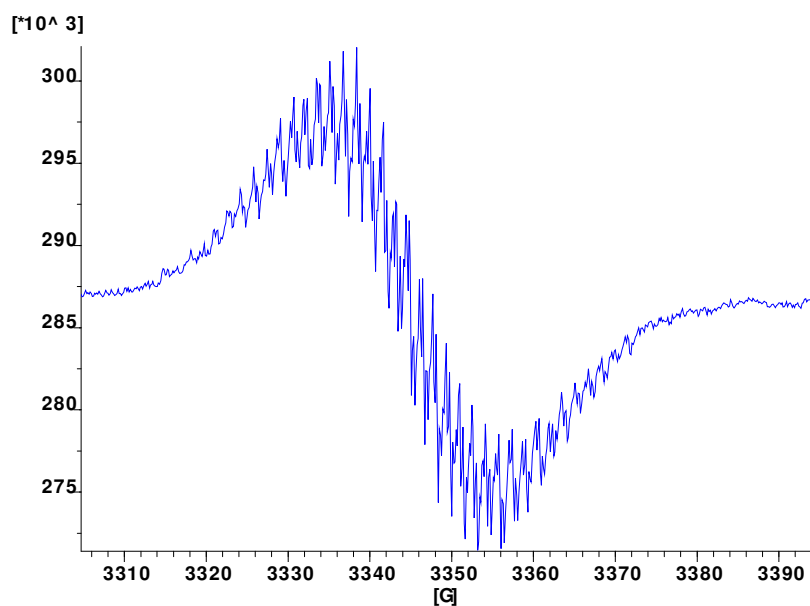


Abb. 5.10: ESR-Signal eines Reaktionsgemisches von $HC_6F_4-N=N-C_5NF_4$ und $(Me_2N)_2C=C(NMe_2)_2$ (Toluol)

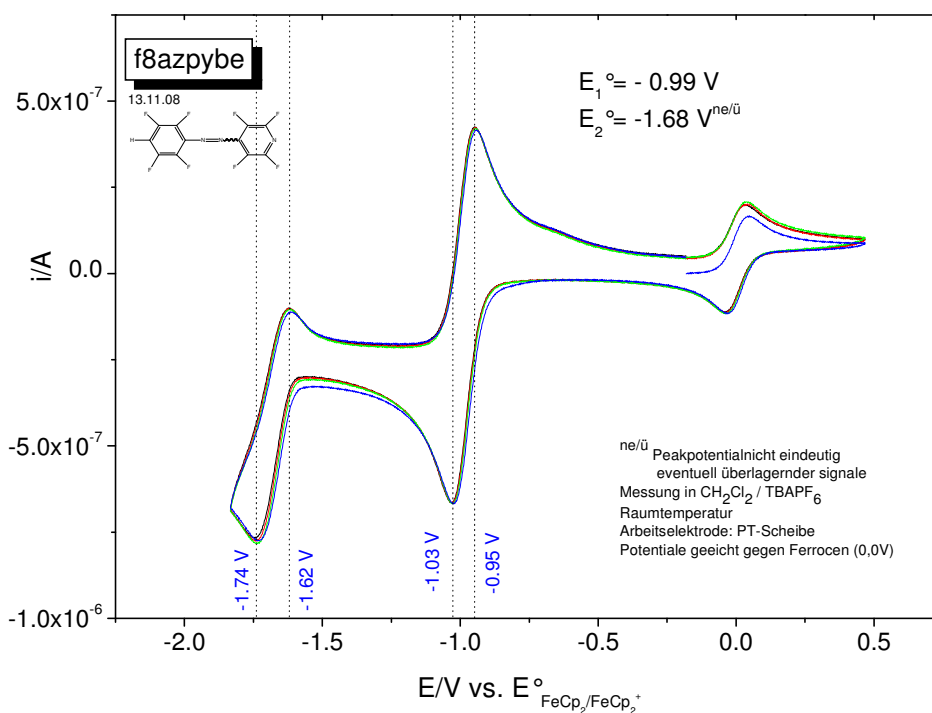
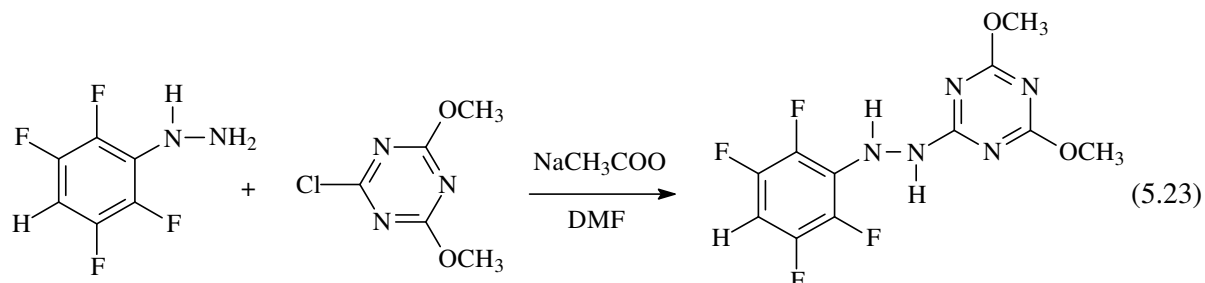


Abb. 5.11: Cyclovoltammogramm (CH_2Cl_2)

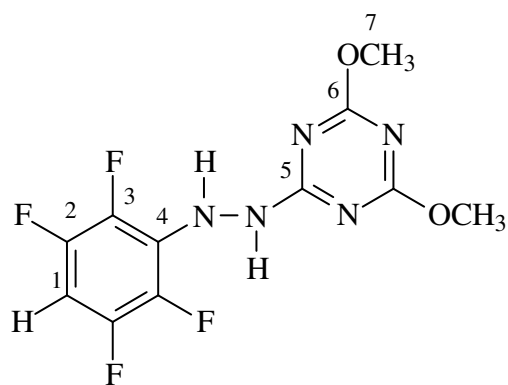
5.22. Synthese von 2-(2,3,5,6-Tetrafluorphenylazo)-4,6-dimethoxy-s-triazin

A) 2-(2,3,5,6-Tetrafluorphenylhydrazo)-4,6-dimethoxy-s-triazin



0,50 g (2,90 mmol) $\text{ClC}_3\text{N}_3(\text{OMe})_2$ werden mit 0,78 g (4,33 mmol) $\text{HC}_6\text{F}_4\text{NHNH}_2$ in DMF vorgelegt. Es werden 0,36 g (4,39 mmol) Natriumacetat zugegeben und es wird zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird dem Reaktionsgemisch das doppelte Volumen (mit HCl angesäuertes) Wasser ($\text{pH} \approx 2$) zugegeben und im Schütteltrichter dreimal mit je 30 ml Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird dreimal mit je 50 ml (mit HCl angesäuertem) Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Es wird ein beiger Feststoff erhalten.



Tab. 5.120: ^{19}F -NMR-spektroskopische Daten (CDCl_3)

chem. Verschiebung [ppm]	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung	Integral
-140,2	m		F2	1,00
-156,8	m		F3	1,14

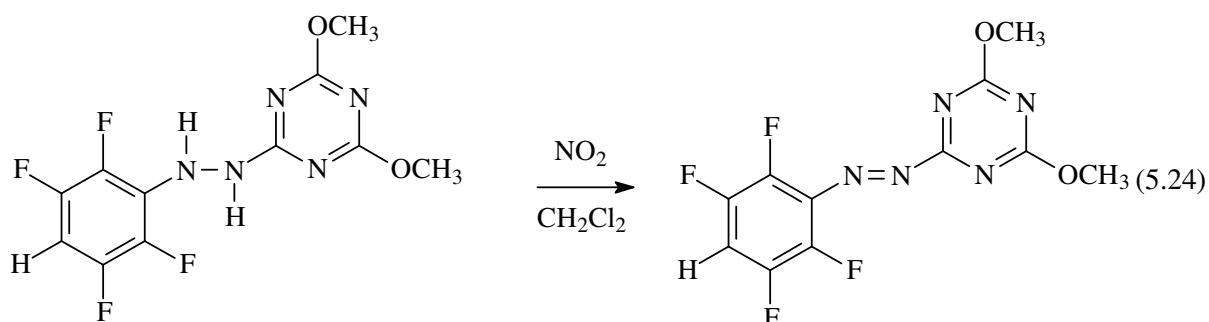
Tab. 5.121: ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten (CDCl_3)

chem. Verschiebung [ppm]	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung
172,7 ^a	s		C5
169,5 ^a	s		C6
146,1 ^a	s		C2
138,5 ^a	s		C3
128,3 ^a	s		C4
98,3 ^a	d	$^1\text{J}(\text{CH})$ 170	C1
55,0 ^b	s		C7

^a $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ ^b $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ Tab. 5.122: ^1H -NMR-spektroskopische Daten (CDCl_3)

chem. Verschiebung [ppm]	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung	Integral
7,65	breit		-NH-	0,91
6,69	m		H an C1	1,00
6,42	breit		-NH-	0,96
3,93	m		H an C7	5,46

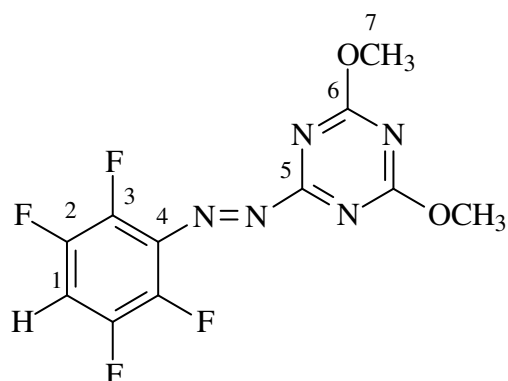
B) 2-(2,3,5,6-Tetrafluorphenylazo)-4,6-dimethoxy-s-triazin



Das Rohprodukt aus A), $\text{HC}_6\text{F}_4\text{-NHNH-C}_3\text{N}_3(\text{OMe})_2$, wird in Dichlormethan vorgelegt und an der Vakuumlinie bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$ NO/NO_2 -Gas im Überschuss aufkondensiert. Anschließend wird auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich das Gemisch orange-rot färbt. Es wird 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel dann bei vermindertem Druck entfernt. Der orange-rote Feststoff wird in wenig Dichlormethan suspendiert. Anschließend

wird über eine dicke Schicht Kieselgel filtriert und das Filtrat eingengt. Es werden 0,46 g (51,2 % über beide Reaktionsschritte zusammen) orange-roter Feststoff erhalten.

Schmp.: 179 – 181 °C



Tab. 5.123: ^{19}F -NMR-spektroskopische Daten (CDCl_3)

chem. Verschiebung [ppm]	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung	Integral
-137,7	m		F2	1,00
-147,7	m		F3	1,02

Tab. 5.124: ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten (CDCl_3)

chem. Verschiebung [ppm]	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung
176,1 ^b	s		C5
173,8 ^b	q	$^3\text{J}(\text{CH})$ 4	C6
146,2 ^a	d	8	C2
140,7 ^a	d	9	C3
132,0 ^a	s		C4
108,9 ^a	d	$^1\text{J}(\text{CH})$ 170	C1
56,1 ^a	q	$^1\text{J}(\text{CH})$ 148	C7

^a $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$

^b $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

Tab. 5.125: ^1H -NMR-spektroskopische Daten (CDCl_3)

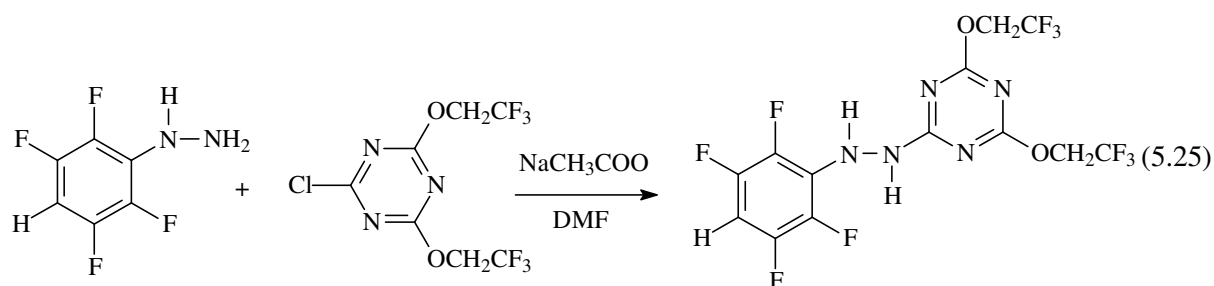
chem. Verschiebung [ppm]	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung
7,30	m		H an C1
4,2	s (breit)		H an C7

Tab. 5.126: Elementaranalyse

	C	H	N
berechnet	41,7	2,2	22,1
gefunden	40,9	2,2	21,4

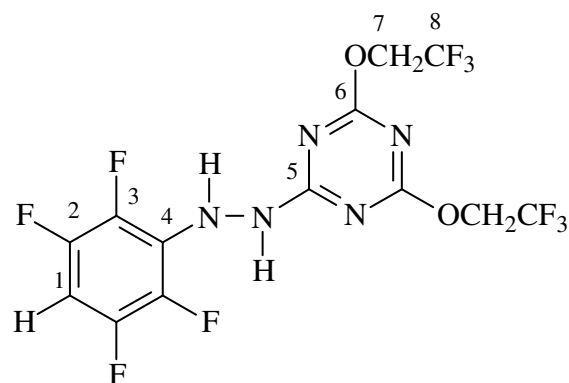
5.23. Synthese von 2-(2,3,5,6-Tetrafluorphenylazo)-4,6-bis(2,2,2-trifluorethoxy)-s-triazin

A) 2-(2,3,5,6-Tetrafluorphenylhydrazo)-4,6-bis(2,2,2-trifluorethoxy)-s-triazin



0,50 g (1,62 mmol) $\text{ClC}_3\text{N}_3(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2$ werden mit 0,44 g (2,44 mmol) $\text{HC}_6\text{F}_4\text{NHNH}_2$ in DMF vorgelegt. Nach Zugabe von 0,20 g (2,44 mmol) Natriumacetat wird ein Tag bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird dem Reaktionsgemisch das doppelte Volumen (mit HCl angesäuertem) Wasser ($\text{pH} \approx 2$) zugegeben und im Schütteltrichter dreimal mit je 30 ml Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird dreimal mit je 50 ml (mit HCl angesäuertem) Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Es wird ein beiger Feststoff erhalten.



Tab. 5.127: ^{19}F -NMR-spektroskopische Daten (CDCl_3)

chem. Verschiebung [ppm]	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung	Integral
-73,7	m		F8	1,00
-139,3	m		F2	0,24
-156,6	m		F3	0,4

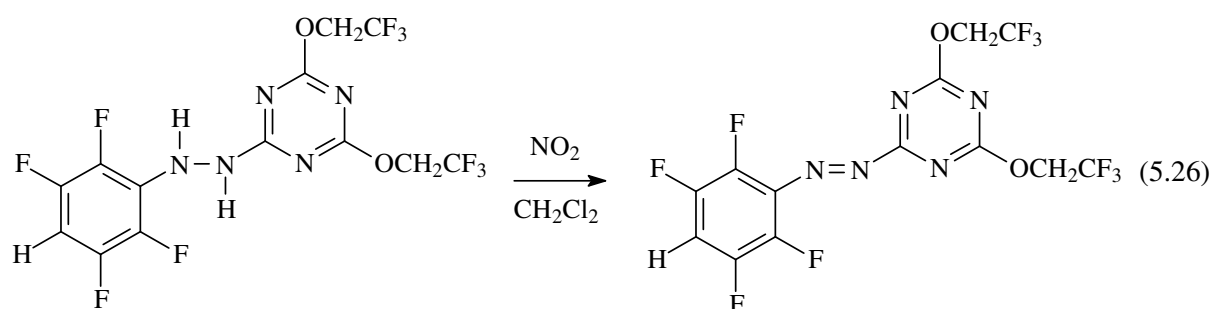
Tab. 5.128: ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten (CDCl_3)

chem. Verschiebung [ppm]	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung
171,5			C5
169,5			C6
146,2 ^a	s		C2
138,6 ^a	s		C3
127,4			C4
120,9			C8
99,8 ^a	d	$^1\text{J}(\text{CH})$ 170	C1
63,9			C7

^a $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ ^b $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ **Tab. 5.129:** ^1H -NMR-spektroskopische Daten (CDCl_3)

chem. Verschiebung [ppm]	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung
7,91			-NH-
6,73			H an C1
6,36			-NH-
4,75			H an C7

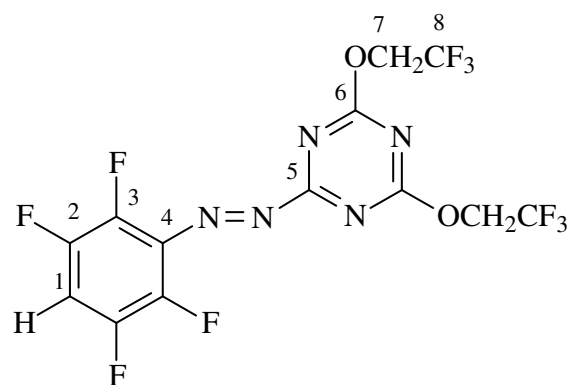
B) 2-(2,3,5,6-Tetrafluorphenylazo)-4,6-bis(2,2,2-trifluorethoxy)-s-triazin



Das Rohprodukt aus A), $\text{HC}_6\text{F}_4\text{-NHNH-C}_3\text{N}_3(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2$, wird in Dichlormethan vorgelegt und an der Vakuumlinie wird bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$ NO/NO_2 -Gas im Überschuss aufkondensiert. Anschließend wird auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich das Gemisch rot färbt. Es wird 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel anschließend bei vermindertem Druck entfernt. Der rote Feststoff wird in wenig Dichlormethan suspendiert und über Kieselgel filtriert. Das Filtrat wird bei vermindertem Druck zur Trockne eingengt, wobei ein orange-farbener Feststoff zurückbleibt.

Ausbeute über beide Schritte: 0,42 g (57,0 %)

Schmp.: $179 - 181\text{ }^\circ\text{C}$



Tab. 5.130: ^{19}F -NMR-spektroskopische Daten (CDCl_3)

chem. Verschiebung [ppm]	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung	Integral
-73,6	t	$^3\text{J}(\text{HF})$ 8	F8	1,00
-137,3	m		F2	0,31
-146,8	m		F3	0,32

Tab. 5.131: ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten (CDCl_3)

chem. Verschiebung [ppm]	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung
176,4 ^a	s		C5
172,6 ^a	t	3	C6
146,7 ^a	d	9	C2
140,8 ^a	d	9	C3
131,8 ^a	s		C4
122,8 ^b	q	$^1\text{J}(\text{CF})$ 278	C8
109,6	t ^b	$^3\text{J}(\text{CF})$ 23	C1
	d ^a	$^1\text{J}(\text{CH})$ 170	
65,4 ^b	q	$^2\text{J}(\text{CF})$ 37	C7

^a $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ ^b $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ **Tab. 5.132:** ^1H -NMR-spektroskopische Daten (CDCl_3)

chem. Verschiebung [ppm]	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung	Integral
7,4	m		H an C1	1
5,0	q	$^3\text{J}(\text{HF})$ 8	H an C7	3,9

Tab. 5.133: Elementaranalyse

	C	H	N
berechnet	34,5	1,1	15,5
gefunden	35,3	1,1	15,0

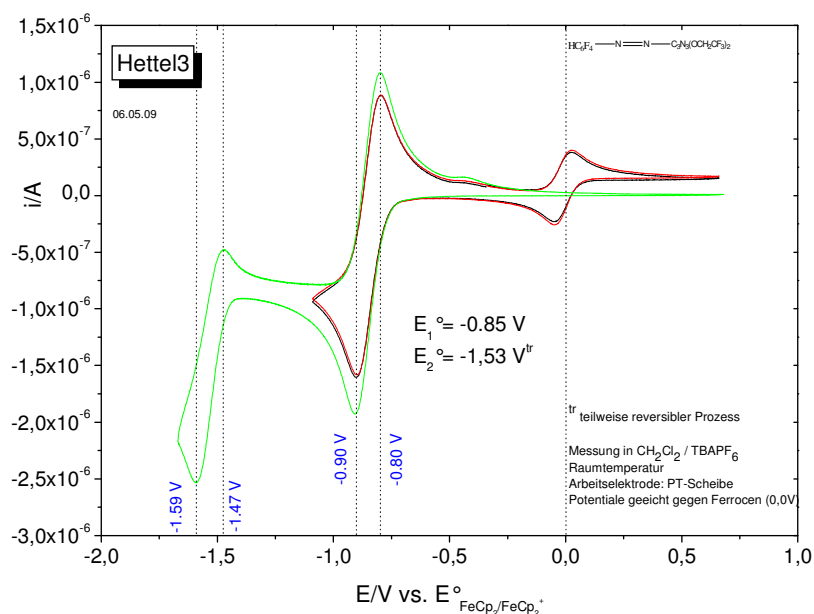
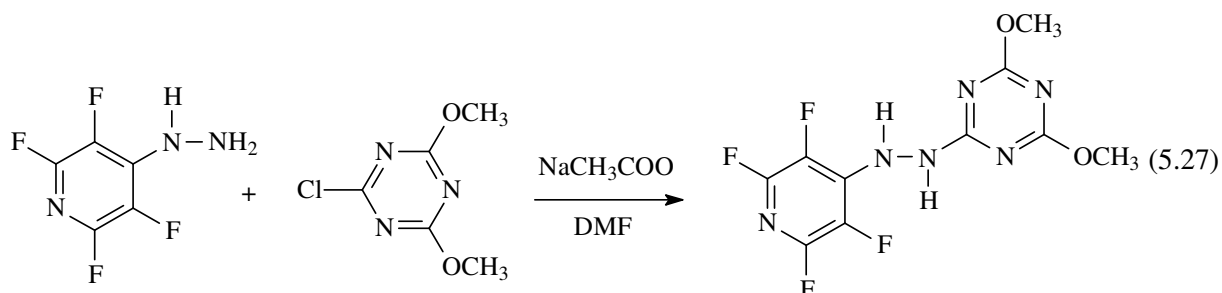


Abb. 5.12: Cyclovoltammogramm (CH_2Cl_2)

5.24. Synthese von 2-(2,3,5,6-Tetrafluorpyridylazo)-4,6-dimethoxy-s-triazin

A) 2-(2,3,5,6-Tetrafluorpyridylhydrazo)-4,6-dimethoxy-s-triazin



0,50 g (2,76 mmol) $\text{C}_5\text{NF}_4\text{NHNH}_2$ werden in DMF vorgelegt und 0,32 g (1,84 mmol) $\text{Cl-C}_3\text{N}_3(\text{OCH}_3)_2$ und 0,23 g (2,76 mmol) Natriumacetat zugegeben. Es wird 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung mit HCl-saurem Wasser ($\text{pH} \approx 2$) versetzt und dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden dreimal mit HCl-saurem Wasser gewaschen und anschließend bei vermindertem Druck eingengt.

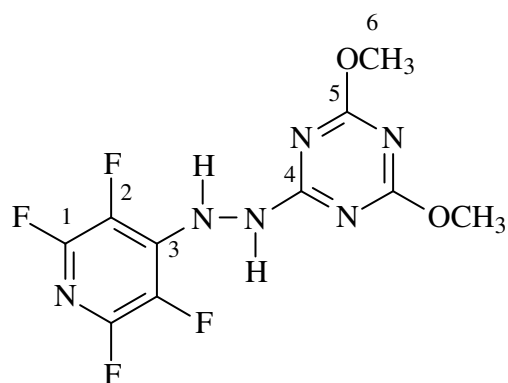
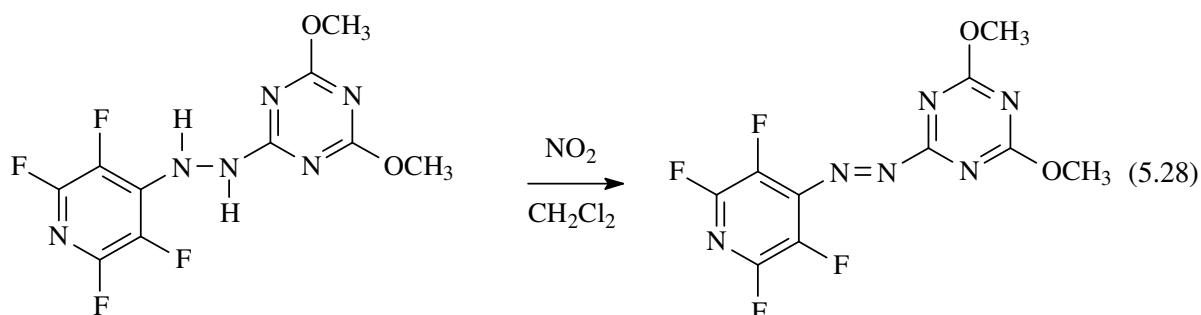


Abb.5.134: ^{19}F -NMR-spektroskopische Daten (CHCl_3)

chem. Verschiebung [ppm]	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung
-95,7	m		F1
-163,6	m		F2

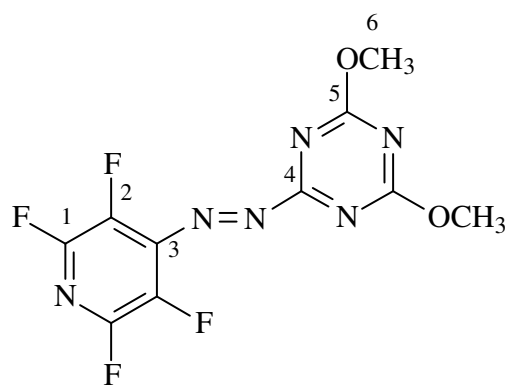
B) 2-(2,3,5,6-Tetrafluorpyridylazo)-4,6-dimethoxy-s-triazin



Das Rohprodukt aus A), $\text{C}_5\text{NF}_4\text{-NHNH-C}_3\text{N}_3(\text{OMe})_2$, wird in Dichlormethan vorgelegt und bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$ NO/NO_2 -Gas im Überschuss an der Vakuumlinie aufkondensiert. Es wird auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich die Lösung rot verfärbt. Es wird noch 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Der orange Rückstand wird in Dichlormethan suspendiert und über Kieselgel filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels werden orange-farbene Kristalle erhalten.

Ausbeute über beide Schritte: 0,18 g (30,9 %)

Schmp.: $142 - 143\text{ }^\circ\text{C}$



Tab. 5.135: ^{19}F -NMR-spektroskopische Daten (CDCl_3)

chem. Verschiebung [ppm]	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung	Integral
-87,3	m		F1	1,01
-150,4	m		F2	1,00

Tab. 5.136: $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-spektroskopische Daten (CDCl_3)

chem. Verschiebung [ppm]	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung
175,5	s		C4
173,9	s		C5
143,9			C1
140,8			C3
134,5			C2
56,3	q	$^1\text{J}(\text{CH})$ 149	C6

Tab. 5.137: ^1H -NMR-spektroskopische Daten (CDCl_3)

chem. Verschiebung [ppm]	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung
4,18	s (breit)		H an C6

Tab. 5.138: Elementaranalyse

	C	H	N
berechnet	37,8	1,9	26,4
gefunden	37,7	1,9	25,9

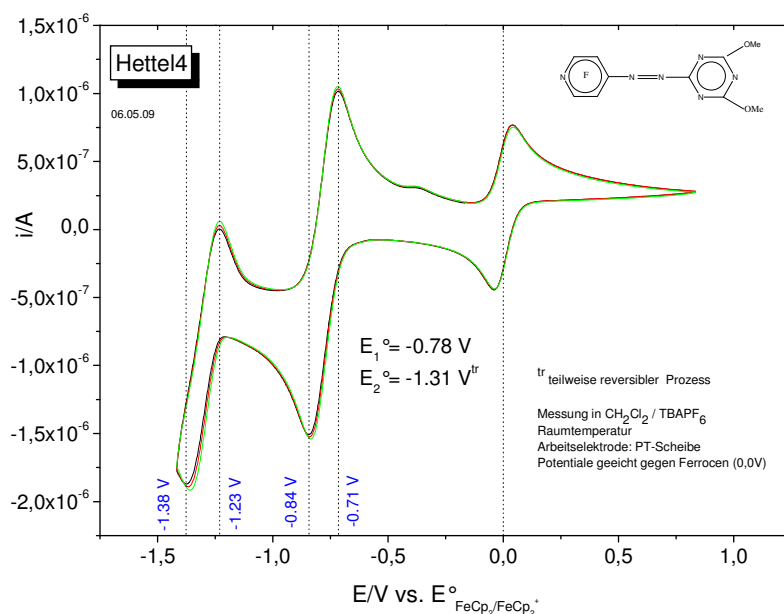
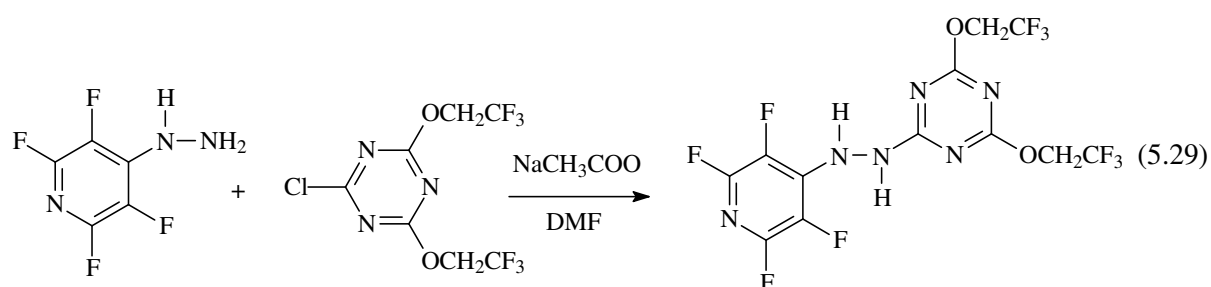


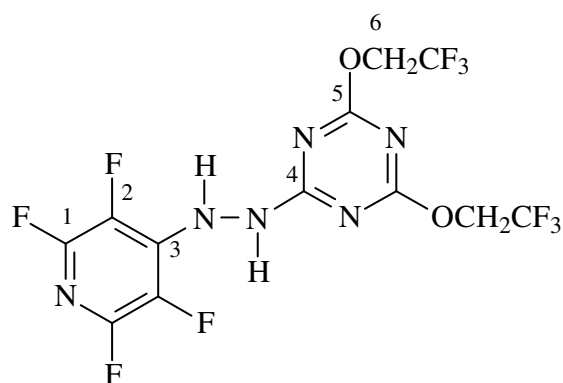
Abb. 5.13: Cyclovoltammogramm (CH_2Cl_2)

5.25. Synthese von 2-(2,3,5,6-Tetrafluorpyridylazo)-4,6-bis(2,2,2-trifluorethoxy)-s-triazin

A) 2-(2,3,5,6-Tetrafluorpyridylhydrazo)-4,6-bis(2,2,2-trifluorethoxy)-s-triazin



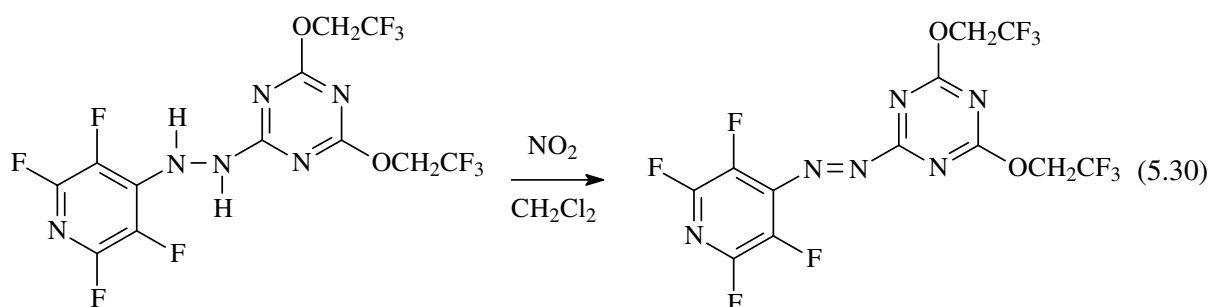
0,50 g (2,76 mmol) $\text{C}_5\text{NF}_4\text{NHNH}_2$ werden in DMF vorgelegt und 0,57 g (1,84 mmol) $\text{Cl-C}_3\text{N}_3(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2$ und 0,32 g (3,90 mmol) Natriumacetat zugegeben. Es wird 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung mit HCl-saurem Wasser ($\text{pH} \approx 2$) versetzt und dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden dreimal mit HCl-saurem Wasser gewaschen und anschließend bei vermindertem Druck eingengt.



Tab. 5.139: ^{19}F -NMR-spektroskopische Daten des Produkts (CDCl_3)

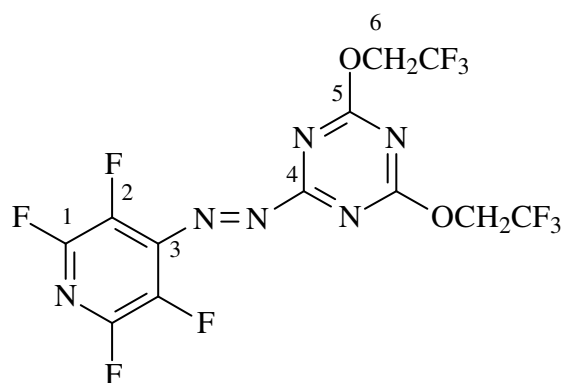
chem. Verschiebung [ppm]	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung	Integral
-74,3	t		F7	2,65
-94,5	m		F1	1,00
-163,1	m		F2	0,71

B) 2-(2,3,5,6-Tetrafluorpyridylazo)-4,6-bis(2,2,2-trifluorethoxy)-s-triazin



1,20 g des Rohproduktes aus A), $\text{C}_5\text{NF}_4\text{-NHNH-C}_3\text{N}_3(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2$, werden in Dichlormethan vorgelegt und bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$ werden ca. 50 mmol NO/NO_2 -Gas an der Vakuumlinie aufkondensiert. Es wird auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich die Lösung rot verfärbt. Es wird noch $5\frac{1}{2}$ Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Der orange Rückstand wird in Dichlormethan suspendiert und über Kieselgel filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels werden 0,70 g (59,3 % über beide Reaktionsschritte) oranger, kristalliner Feststoff erhalten.

Schmp.: $154 - 156\text{ }^\circ\text{C}$



Tab. 5.140: ^{19}F -NMR-spektroskopische Daten des Produkts (CDCl_3)

chem. Verschiebung [ppm]	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung	Integral
-73,6	t		F an C7	2,65
-86,7	m		F an C1	1,00
-149,9	m		F an C2	0,71

Tab. 5.141: $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-spektroskopische Daten des Produkts (CDCl_3)

chem. Verschiebung [ppm]	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung
175,8	s		C4
172,7	s		C5
144,1	s		C1
140,2	s		C3
134,8	s		C2
122,3	t	$^1\text{J}(\text{CH})$ 442	C6
64,7	s		C7

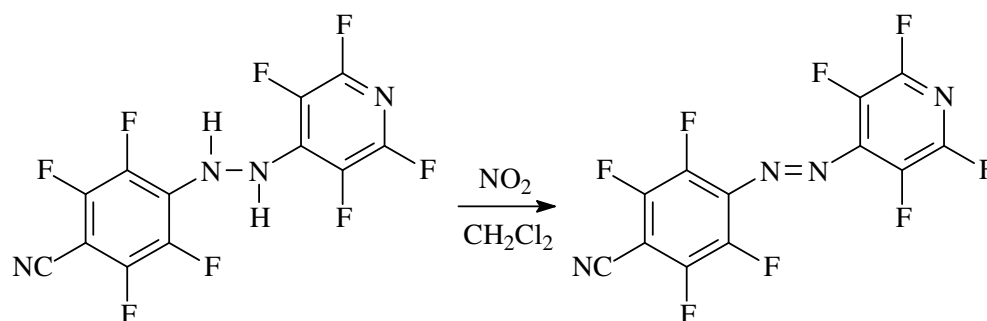
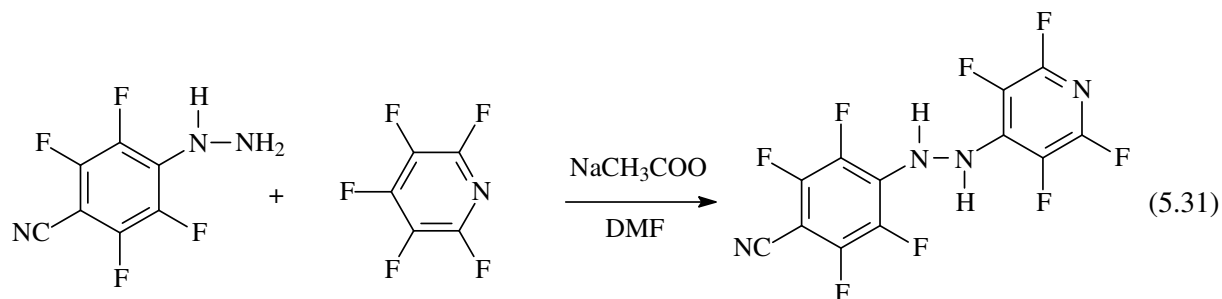
Tab. 5.142: ^1H -NMR-spektroskopische Daten des Produkts (CDCl_3)

chem. Verschiebung [ppm]	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung
4,97	q	$^3\text{J}(\text{HF})$ 8	H an C6

Tab. 5.143: Elementaranalyse

	C	H	N
berechnet	31,7	0,9	18,5
gefunden	31,7	0,9	18,0

5.26. Synthese von 4-(4-Cyano-2,3,5,6-tetrafluorphenylazo)-2,3,5,6-tetrafluorpyridin

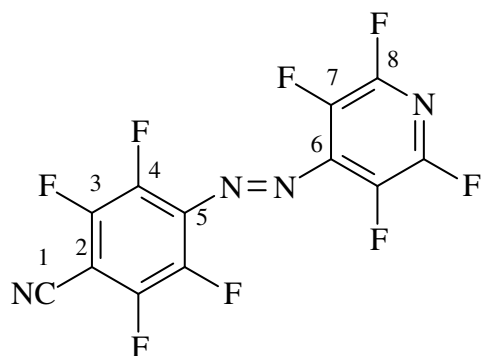


1,26 g (5,64 mmol) $\text{NC-C}_6\text{F}_4\text{NHNH}_2$ werden in DMF vorgelegt und anschließend 1,43 g (8,46 mmol) Pentafluorpyridin und 0,7 g (8,54 mmol) Natriumacetat zugegeben. Die braune Lösung wird bei Raumtemperatur 2 Tage gerührt. Zum Reaktionsgemisch wird Wasser gegeben und dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden dreimal mit Wasser gewaschen und eingengt.

Der Rückstand wird in Dichlormethan suspendiert und an der Vakuumlinie ein Überschuss NO/NO_2 -Gas bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$ aufkondensiert. Anschließend wird auf Raumtemperatur erwärmt und ca. 4 h gerührt. Nach dem Einengen wird der orange Feststoff aus Diethylether bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ kristallisiert.

Ausbeute über beide Reaktionsschritte: 0,79 g (39,8 %)

Schmp.: $184 - 186\text{ }^\circ\text{C}$



Tab. 5.144: ^{19}F -NMR-spektroskopische Daten (CDCl_3)

chem. Verschiebung [ppm]	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung	Integral
-86,9	m		F an C8	1,1
-130,4	m		F an C3	1,0
-145,5	m		F an C4	1,0
-150,7	m		F an C7	1,1

Tab. 5.145: $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-spektroskopische Daten (CDCl_3)

chem. Verschiebung [ppm]	Multiplizität	J [Hz]	Zuordnung
147,6	s		C3
144,0	s		C8
140,6	s		C6
140,2	s		C4
135,2	s		C5
134,5	s		C7
106,5	s		
96,8	s		

Tab. 5.146: Elementaranalyse

	C	H	N
berechnet	40,9	-	15,9
gefunden	41,0	-	15,7

Tab. 5.147: EI-Massenspektrum (20 eV)

m/z	rel. Intensität [%]	Fragment
352	100	M^{++}
328	7	
202	81	$\text{NCC}_6\text{F}_4\text{NN}^+$
178	30	$\text{C}_5\text{NF}_4\text{NN}^+$
174	47	NCC_6F_4^+
150	23	C_5NF_4^+
18	71	

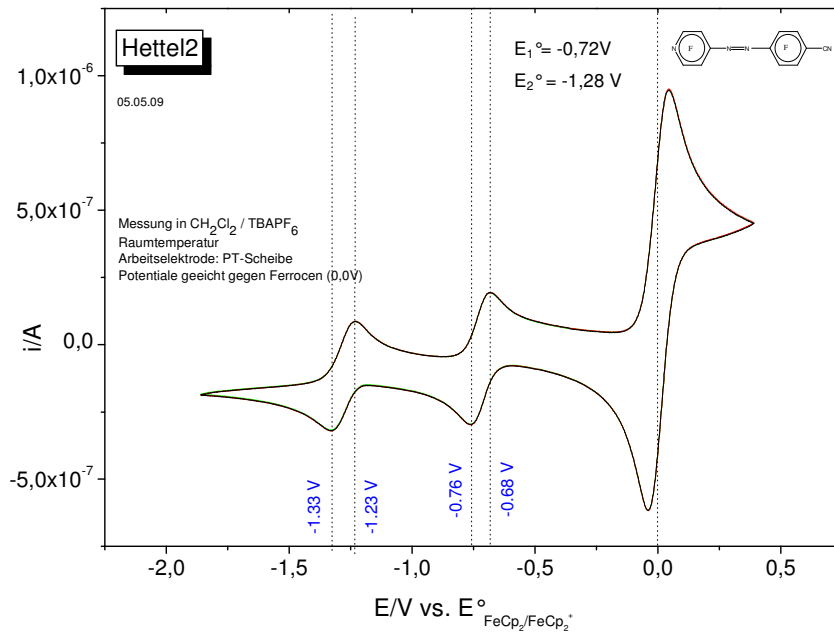


Abb. 5.14: Cyclovoltammogramm (CH_2Cl_2)

6. Zusammenfassung und Ausblick

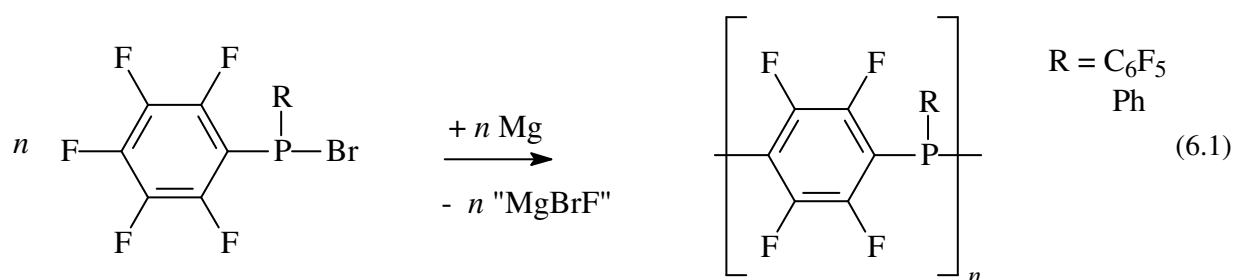
Die Zielsetzung dieser Arbeit bestand in der Synthese und Charakterisierung verschiedener Triarylphosphan-Derivate und der Untersuchung ihrer Eignung als n-leitende Materialien.

Zur Verbesserung der filmbildenden Eigenschaften, wie sie zur Aufbringung homogener Filme mittels Spin-coating-Technik notwendig sind, sollten sternförmige Derivate synthetisiert werden und der Einfluss verschiedener elektronenziehender Substituenten auf die Elektronenaffinitäten der Verbindungen untersucht werden.

Als zweite Substanzklasse für mögliche elektronenleitende Systeme sollten verschiedene Azo-Verbindungen mit elektronenziehenden Substituenten synthetisiert werden, um die zuvor berechneten hohen Elektronenaffinitäten experimentell zu verifizieren. Eine Untersuchung der SOMOs der entsprechenden Radikalanionen sollte experimentell mittels ESR-spektroskopischer Messungen erfolgen.

Als ersten Schritt zur Synthese sternförmiger Azo-Verbindungen, mit herabgesetzter Kristallisationstendenz und verbesserter Filmmorphologie, sollten asymmetrisch substituierte Azo-Verbindungen mit hohen Elektronenaffinitäten dargestellt werden.

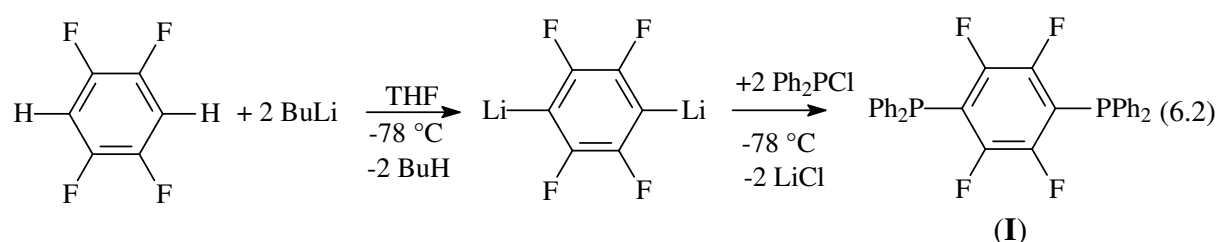
Ausgangspunkt für die Untersuchung und Synthese von Perfluorarylphosphan-Derivaten ist das literaturbekannte oligomere Perfluorphenylenphosphan (PFPP) ^[23], welches nach den Ergebnissen eigener Arbeiten leicht durch Umsetzung von Brombis(pentafluorphenyl)-phosphan mit elementarem Magnesium zugänglich ist:



Die Verbindung zeigt in electron-only-Messungen eine prinzipielle, wenn auch schlecht reproduzierbare Elektronenleitfähigkeit, die eine nähere Untersuchung wohl definierter, monomerer Derivate dieser Verbindung interessant erscheinen ließ.

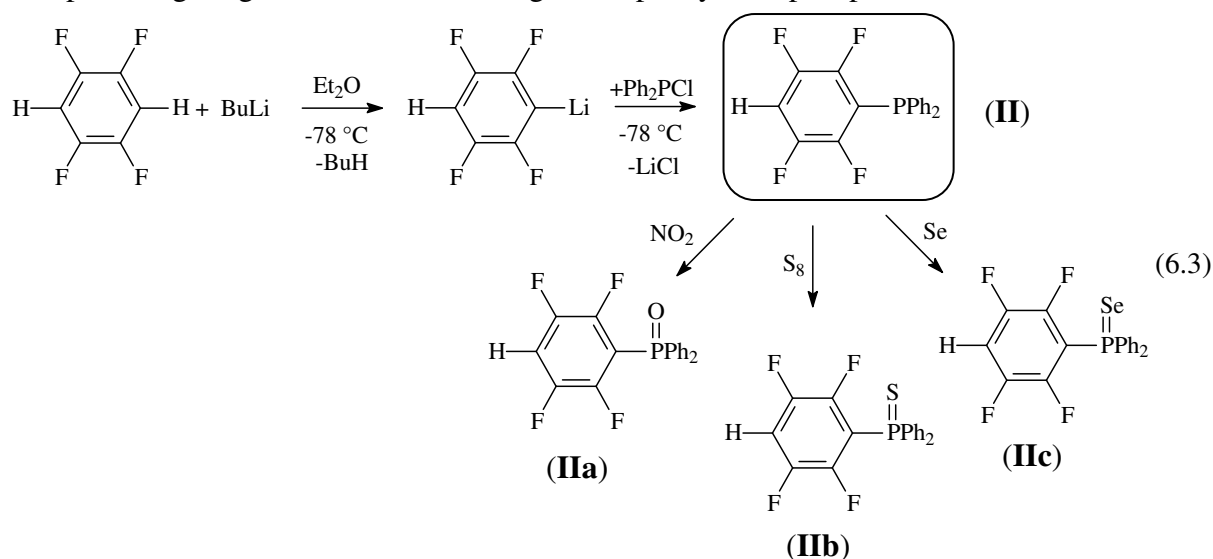
NNP (s. 7 Abb. 1.1) ist ein Beispiel für einen bekannten Lochleiter. Durch die Substitution der Stickstoffatome durch Phosphor und teilweise Fluorierung sollte die Elektronenaffinität erhöht und dadurch die Elektroneninjektion in das Material erleichtert werden, um so die p-

leitende Verbindung in einen n-Leiter zu überführen. Die resultierende Verbindung (**I**) ist zwar literaturbekannt ^[60], jedoch erforderte die eingehendere Untersuchung der chemischen, strukturellen und elektronischen Eigenschaften die Entwicklung einer effizienteren Synthese. Die neu entwickelte Synthese der Verbindung erfolgte durch die Umsetzung von 2,3,5,6-Tetrafluorbenzol mit Butyllithium, gefolgt von der Reaktion des gebildeten Lithiumorganyls mit Diphenylchlorphosphan bei tiefer Temperatur:



Electron-only-Messungen der Substanz waren schlecht reproduzierbar. Obwohl die hergestellten Dünnschichtfilme temperaturempfindlich sind und bei wiederholter Messung Risse bilden, deuten die erhaltenen Stromdichte-Spannungs-Kennlinien auf eine prinzipielle Elektronenleitfähigkeit hin. Ein Tempern der elektronischen Bauteile bei 100 °C führt zum Zusammenbruch des Elektronenstroms.

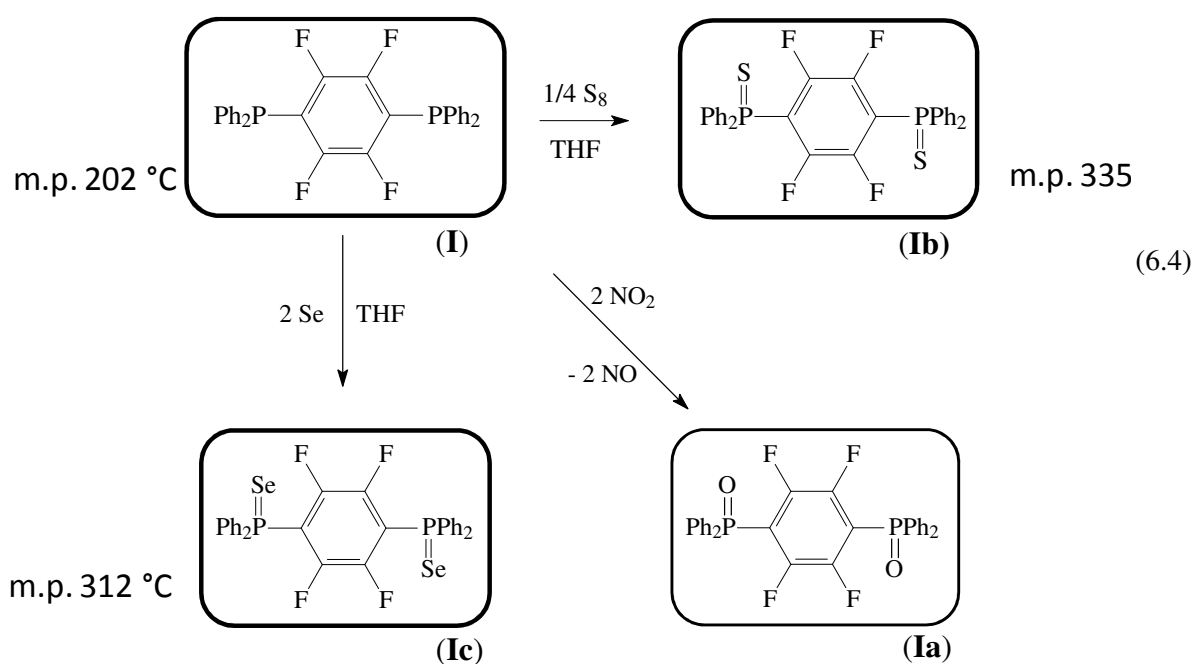
Die Frage, ob sogar noch kleinere, nur eine Phosphan-Einheit enthaltende, Derivate elektrische Leitfähigkeit aufweisen, sollte an Verbindung (**II**) und den mit Sauerstoff, Schwefel und Selen oxidierten Derivaten untersucht werden. Die Synthese von Verbindung (**II**) erfolgte durch Monolithierung von 2,3,5,6-Tetrafluorbenzol in Diethylether bei tiefer Temperatur, gefolgt von einer Umsetzung mit Diphenylchlorphosphan:



Verbindung (**II**) konnte vollständig charakterisiert und die Kristallstruktur aufgeklärt werden. In orientierenden Spin-coating-Experimenten mit den käuflich erhältlichen Verbindungen Ph_3P , $\text{Ph}_3\text{P}(\text{S})$ und $\text{Ph}_3\text{P}(\text{Se})$ sowie mit $\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ und $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{F}_5$ offenbarten die Phosphane eine

hohe Kristallisationstendenz, weshalb durch Spin-coating keine homogenen Filme erhalten werden konnten. Die mit Schwefel und Selen oxidierten Verbindungen $\text{Ph}_3\text{P}(\text{S})$ und $\text{Ph}_3\text{P}(\text{Se})$ dagegen bildeten beim Spin-coaten nahezu homogene Filme, die selbst unter dem Licht-Mikroskop eine hohe Homogenität aufweisen. Zusätzlich besitzen die Verbindungen einen höheren Schmelzpunkt, der für die thermische Stabilität der Dünnschichtfilme ebenfalls von Bedeutung ist.

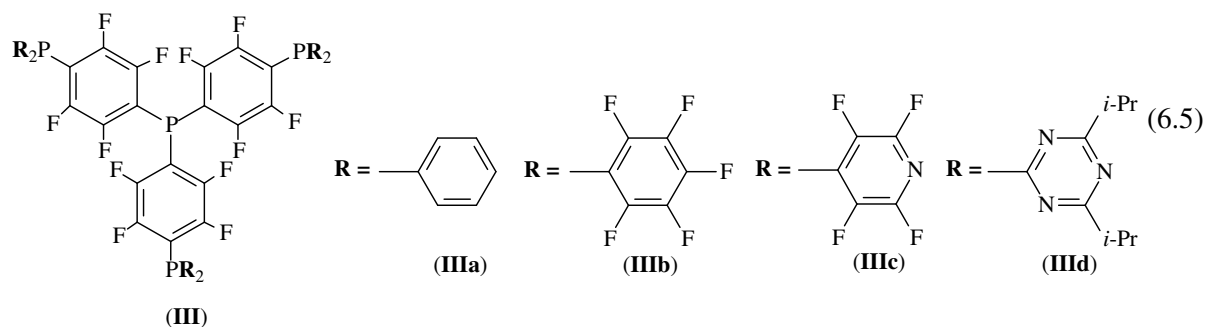
Die Synthese der Oxidationsprodukte ausgehend von Verbindung **(I)** und **(II)** erfolgte durch Umsetzung mit elementarem Schwefel und Selen, bzw. mit gasförmigem NO_2 .



Die Verbindungen **(Ia)** – **(Ic)** und **(IIa)** – **(IIc)** konnten vollständig charakterisiert werden und für die Verbindungen **(Ia)** - **(Ic)** sowie **(IIa)** und **(IIb)** konnten die Kristallstrukturen aufgeklärt werden. Die filmbildenden Eigenschaften der Verbindungen **(IIa)** – **(IIc)** sowie **(Ic)** waren jedoch nicht ausreichend für eine Untersuchung der elektronischen Eigenschaften mittels electron-only Bauelementen.

Die Dünnschichtfilme von Verbindung **(Ib)** mit einem Schmelzpunkt von 335 °C waren gegenüber dem Tempern bei 100 °C beständig und die electron-only-Messungen deuteten auf eine generelle Elektronenleitfähigkeit hin, auch wenn Probleme bei der Reproduzierbarkeit auftraten.

Aufbauend auf Erfahrungswerten aus der Literatur, sollte durch den Übergang zu sternförmigen Derivaten mit vier Phosphan-Einheiten eine weitere Verbesserung der filmbildenden Eigenschaften erzielt werden.



Verbindung **(IIIa)** konnte in reiner Form synthetisiert und vollständig charakterisiert werden. Cyclovoltammetrische Messungen ergeben ein erstes Reduktionspotential von -2,25 V, welches mit einer berechneten Elektronenaffinität von 1,1 eV korreliert.

Die electron-only-Messungen von Verbindung **(IIIa)** deuteten auf Elektronenleitfähigkeit hin. Durch anschließende Versuche, **(IIIa)** als Elektronenleiter in organischen Solarzellen zusammen mit P3HT als Lochleiter einzusetzen, konnte bestätigt werden, dass es sich bei der Substanz um ein elektronenleitendes Material handelt.

Es wurden Versuche unternommen, durch den Ersatz der terminalen Phenyl-Gruppen durch elektronenziehende Pentafluorphenyl- und *p*-Tetrafluorpyridyl-, sowie *s*-Triazinyl-Gruppen die Elektronenaffinität der Verbindung zu erhöhen, und so die Elektroneninjektion in das Material zu erleichtern. Die cyclovoltammetrischen Messungen ergaben ein erstes Reduktionspotential von -2,2 V für Verbindung **(IIIId)**^[38] und -1,9 V für Verbindung **(IIIc)**. Durch die Betrachtung der Form der zweifach entarteten Kohn-Sham-LUMOs (vgl. Abb. 2.41) wird ersichtlich, dass die Grenzorbitale nur über die zentralen Perfluorphenylen-Einheiten delokalisiert sind. Die terminalen Gruppen sind nahezu vollständig ausgeschlossen. Eine weitere Absenkung der Orbitalenergien und damit Erhöhung der Elektronenaffinität kann somit nur durch eine Variation der Verbindung direkt am zentralen Phosphor-Atom erfolgen, z. B. durch Substitution des pyramidalen Phosphors durch planaren Stickstoff und durch die Einführung von Doppelbindungen. Derartigen Überlegungen folgend konnten Perfluorphenazin- und Perfluorazobenzol-Derivate als vielversprechende Grundstrukturen für den Aufbau elektronenleitender Verbindungen mit hoher Elektronenaffinität und stark delokalisierten LUMOs bzw. SOMOs der entsprechenden Radikalanionen ermittelt werden.

Die literaturbekannten Verbindungen Decafluor- und 4*H*,4'*H*-Octafluorazobenzol (**IVa,b**) sowie Octafluor- und 2*H*,7*H*-Hexafluorphenazin (**Va,b**)^[61] sind durch Oxidation der entsprechenden Aniline mit Bleitetraacetat erhältlich. Für die Phenazin-Derivate konnten erstmals Kristallstrukturanalysen durchgeführt werden. Cyclovoltammetrische Untersuchungen ergeben für die beiden Phenazin-Derivate (**Va**) und (**Vb**) erste

Reduktionspotentiale von -1,11 und -1,19 V. Die Perfluorazobenzole (**IVa**) und (**IVb**) weisen erste Reduktionspotentiale von -1,28 und -1,29 V auf.

Die gebildeten Radikalanionen sind hinreichend stabil, um sie ESR-spektroskopisch zu charakterisieren. Die ESR-Signale der vier Verbindungen weisen jeweils eine ausgeprägte Hyperfeinaufspaltung auf, die die Delokalisierung der ungepaarten Elektronen über das gesamte Molekülgerüst bestätigt. Im Fall von Perfluorphenazin gelang eine Iteration des ESR-Spektrums. Die ermittelten Kopplungskonstanten der Hyperfeinaufspaltung sind in guter Übereinstimmung mit den durch DFT-Rechnungen erhaltenen Daten und belegen somit die Zuverlässigkeit der ermittelten Spindichten und der Kohn-Sham-Orbitale.

Durch den Einsatz der noch stärker elektronenziehenden *p*-Tetrafluorpyridyl-Gruppe in den Azo-Verbindungen ^[63] konnte die Elektronenaffinität noch weiter erhöht werden und schließlich die von C₆₀ sogar überschritten werden (vgl. Abb. 6.1).

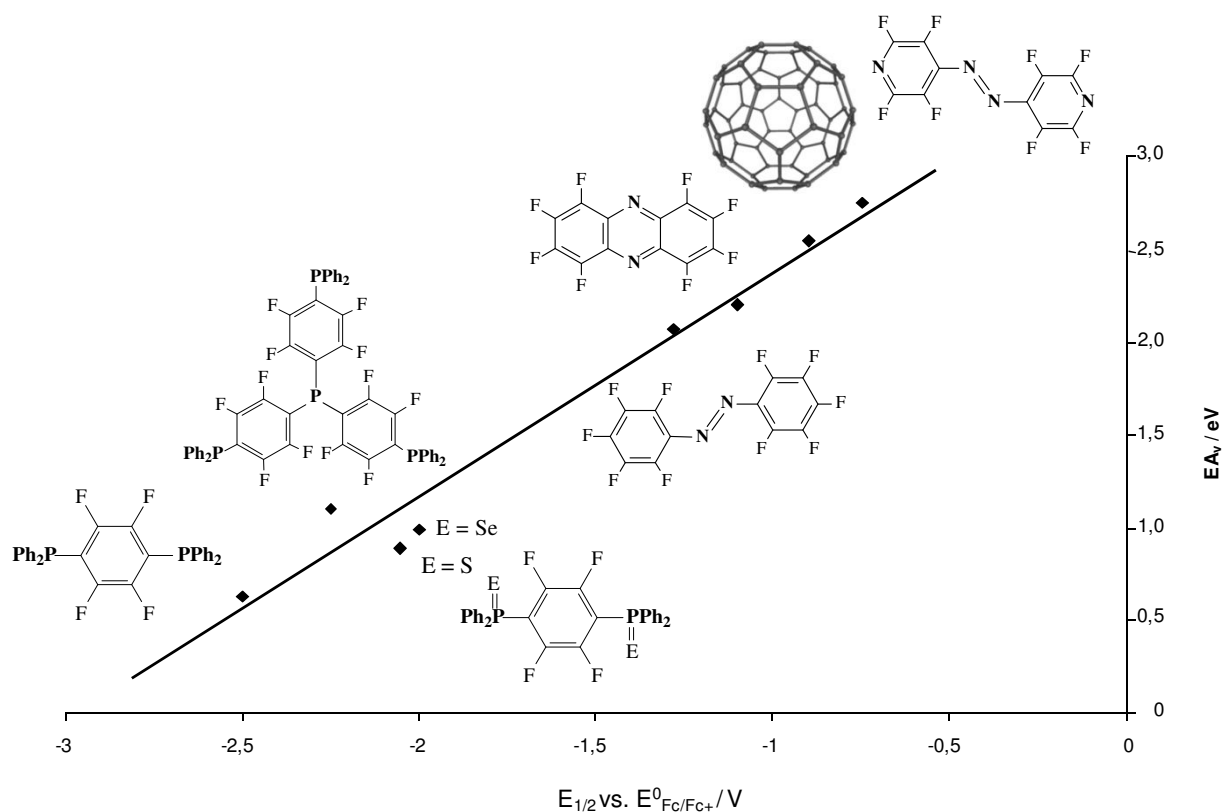
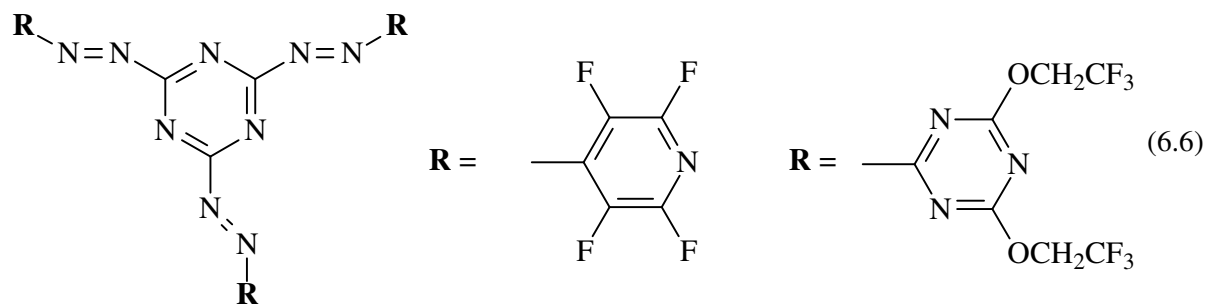


Abb. 6.1: Experimentelle Reduktionspotentiale aufgetragen gegen berechnete vertikale Elektronenaffinitäten

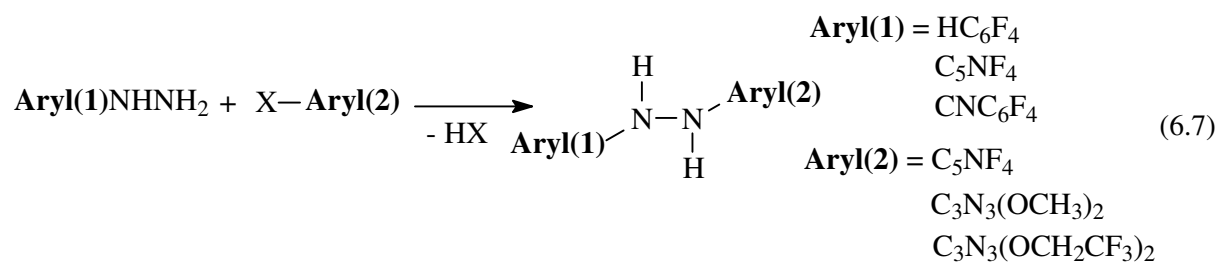
Basierend auf der hohen Elektronenaffinität und der geringen Reorganisationsenergie könnte Octafluor-4,4'-azopyridin eine neue n-leitende Verbindung darstellen. Die Substanz besitzt jedoch eine deutliche Kristallisationstendenz, die die Abscheidung homogener Filme mittels Spin-coating-Technik verhindert. Das nächste Ziel besteht daher in der Verbesserung der filmbildenden Eigenschaften der Materialien.

Zu diesem Zweck sollen statt linearen, sternförmige Moleküle hergestellt werden. Insbesondere von *s*-Triazinyl-Derivaten mit 2,2,2-Trifluorethoxy-Gruppen wird eine verminderte Kristallisationstendenz erwartet. Durch eine geeignete Variation des Substituenten wäre auch eine Einflussnahme auf die Lösungseigenschaften der Verbindung denkbar, was insbesondere für Filmabscheidungen via Spin-coating von entscheidender Bedeutung ist.

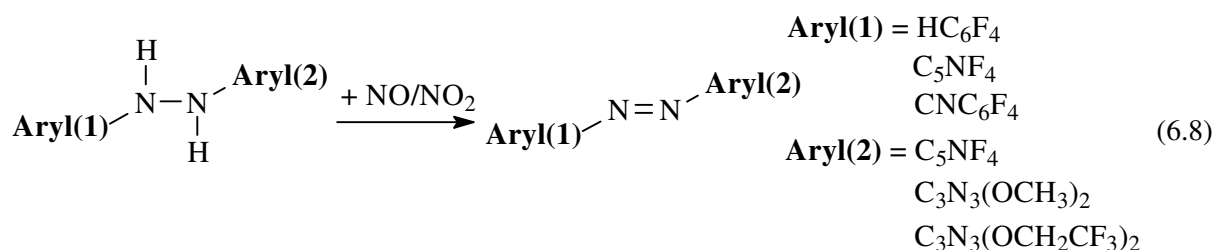


Der erste Schritt zur Synthese sternförmiger Derivate bestand in der Entwicklung einer geeigneten Synthese von asymmetrischen Azo-Verbindungen mit zwei elektronenziehenden Substituenten.

Ausgehend von dem Hydrazin-Derivat des weniger stark elektronenziehenden Substituenten Aryl(1) kann durch Umsetzung mit Halogenarylen X-Aryl(2) über eine nukleophile Substitutionsreaktion das entsprechende, zweifach substituierte Hydrazin-Derivat erhalten werden:



Durch anschließende Oxidation der Hydrazin-Derivate Aryl(1)-NHNH-Aryl(2) mit NO₂ sind die entsprechenden Azo-Verbindungen in guten Ausbeuten zugänglich.



Die Verbindungen 4-(2,3,5,6-Tetrafluorphenylazo)-*p*-tetrafluorpyridin, (**IVd**), 2-(2,3,5,6-Tetrafluorphenylazo)-4,6-dimethoxy-*s*-triazin, (**IVe**), 2-(2,3,5,6-Tetrafluorphenylazo)-4,6-bis(2,2,2-trifluorethoxy)-*s*-triazin, (**IVf**), 2-(2,3,5,6-Tetrafluorpyridylazo)-4,6-dimethoxy-*s*-triazin, (**IVg**), 2-(2,3,5,6-Tetrafluorpyridylazo)-4,6-bis(2,2,2-trifluorethoxy)-*s*-triazin (**IVh**) und 4-(4-Cyano-2,3,5,6-tetrafluorphenylazo)-*p*-tetrafluorpyridin, (**IVi**) konnten auf diese Weise dargestellt und eindeutig charakterisiert werden.

Durch Spin-coating abgeschiedenes $C_5NF_4-N=N-C_6F_4CN$, (**IVi**), wies in n-Kanal OFETs eine generelle Elektronenmobilität auf. Eine weitere Optimierung des Transistoraufbaus und die Variation der Art der Substanzauftragung könnten für zukünftige Messungen möglicherweise eine weitere Verbesserung der Mobilität bewirken.

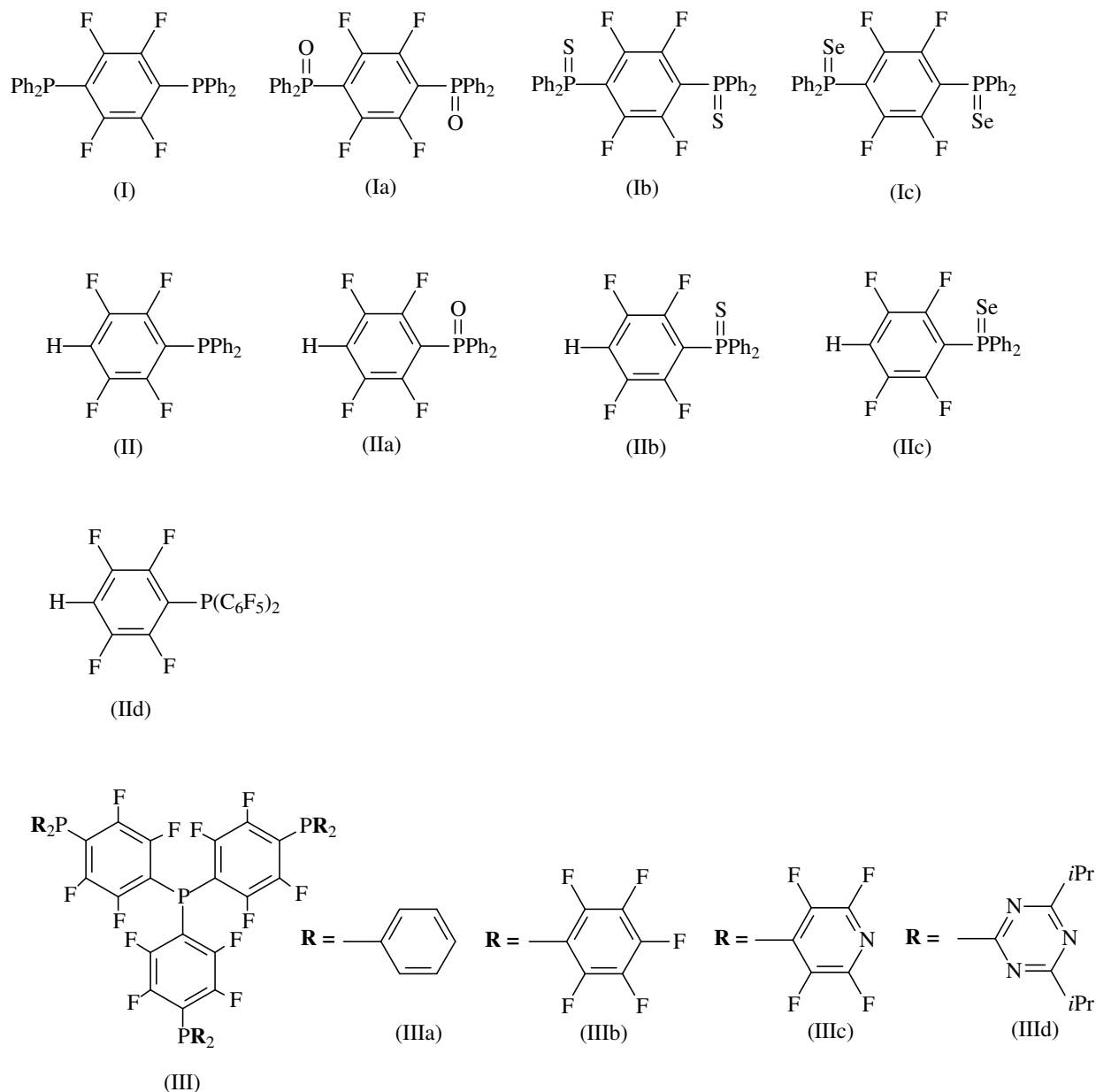
Als zukünftige Herausforderung verbleibt die Anwendung der gewonnenen synthetischen Kenntnisse zur Darstellung von sternförmigen Azo-Derivaten und die Untersuchung der filmbildenden sowie elektronischen Eigenschaften.

Des Weiteren soll geklärt werden, ob auch im Fall dieser Verbindungen die teilweise Substitution der Fluor-Atome durch CN-Gruppen einen günstigen Einfluss auf die Reorganisationsenergien ausübt (vgl. ^[41]).

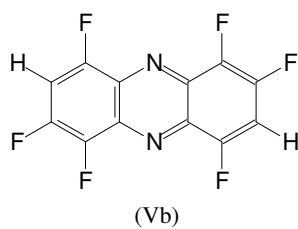
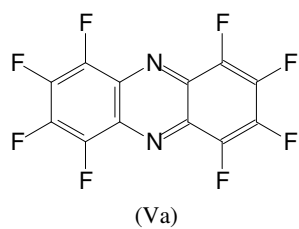
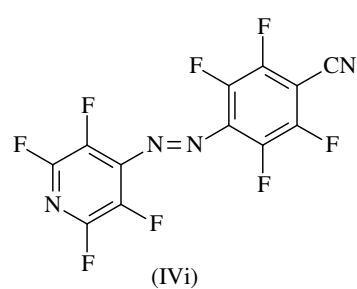
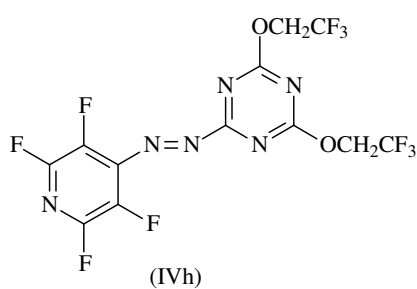
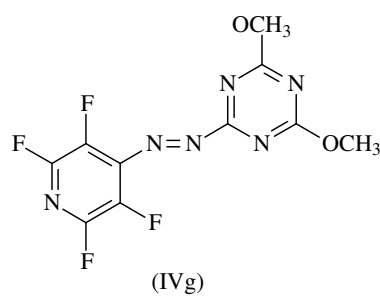
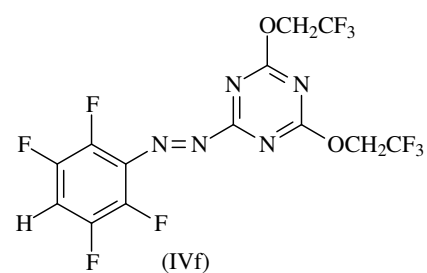
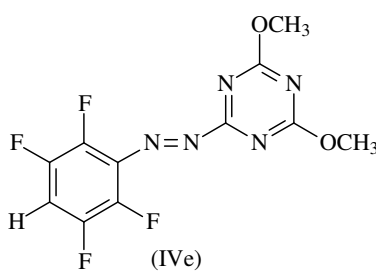
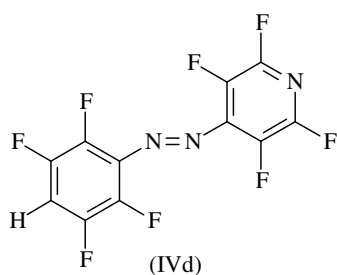
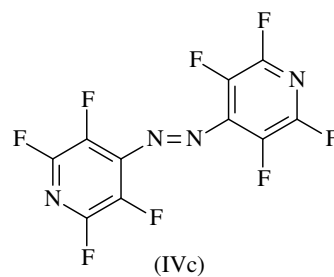
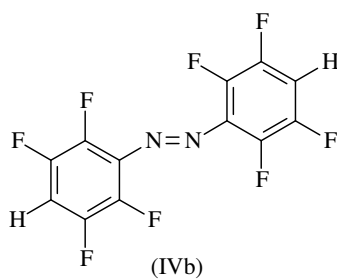
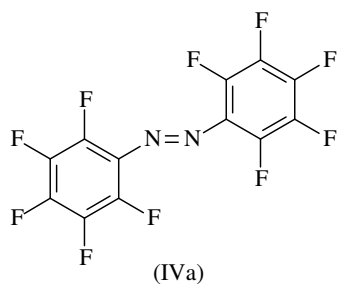
Eine weitere Charakterisierung und eine quantitative Bestimmung der Elektronenleitfähigkeit der synthetisierten Phosphane, Phenazine und Azo-Verbindungen steht noch aus. Insbesondere die Messung von über die Gasphase oder durch spin-coating abgeschiedenen (teil)kristallinen Schichten, z. B. in Feldeffekttransistoren wie dies für (**IVi**) bereits geschehen ist, wäre von großem Interesse, um genauere und zuverlässigere Aussagen über die n-Typ-Eigenschaften der Materialien zu erhalten.

7. Nummerierung der Verbindungen

7.1. Nummerierung der Perfluorphenylenphosphan-Derivate



7.2. Nummerierung der Perfluorazo- und -phenazin-Derivate



8. Literaturverzeichnis

- ¹ K. Meerholz, *Phys. in unserer Zeit*, 3 (2003) 105.
- ² W. Ma, D. Wang, H. Möhwald, *Adv. Funct. Mat.*, 15 (2005) 10 1617.
- ³ A. Bernanose, M. Compte, P. Vounaux, *J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol.*, 50 (1953) 64.
- ⁴ M. Pope, H. Kallmann, P. Magnante, *J. Chem. Phys.*, 38 (1963) 2042.
- ⁵ C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, 51 (1987) 913.
- ⁶ C. Adachi, T. Tsutsui, S. Saito, *Appl. Phys. Lett.*, 55 (1989) 1489.
- ⁷ R. H. Friend, J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. MacKay, P. L. Burn, A. B. Holmes, *Nature*, 347 (1990) 539.
- ⁸ H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1977) 578. ; A. G. MacDiarmid, *Angew. Chem.*, 113 (2001) 2649.
- ⁹ J. H. Schön, C. Kloc, B. Batlogg, *Phys. Rev. Lett.*, 86 (2001) 3843.
- ¹⁰ Y. Shirota, H. Kageyama, *Chem. Rev.*, 107 (2007) 953; J. Zaumseil, H. Sirringhaus, *Chem. Rev.*, 107 (2007) 1296.
- ¹¹ Y. Sakamoto, T. Suzuki, M. Kobayashi, Y. Gao, Y. Fukai, Y. Inoue, F. Sato, S. Tokito, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 8138.
- ¹² IP: K. B. Yoon, J. K. Kochi, *J. Phys. Chem.*, 95 (1991) 3780; EA: L. Crocker, T. Wang, P. Kebarle, *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (1993) 7818.
- ¹³ L.-S. Wang, J. Conceicao, C. Jin, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Letters*, 182 (1991) 5.
- ¹⁴ M. C. R. Delegado, K. R. Pigg, D. A. da Silva Filho, N. E. Gruhn, Y. Sakamoto, T. Suzuki, R. M. Osuna, J. Casado, V. Hernández, J. T. López-Navarrete, N. G. Martinelli, J. Cornil, R. S. Sánchez-Carrera, V. Coropceanu, J.-L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (2009) 4 1502.
- ¹⁵ M. Winkler, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.*, 129 (2007) 1805.
- ¹⁶ J. L. Brédas, J. P. Calbert, D. A. da Silva Filho, *PNAS*, 99 (2002) 9, 5804.
- ¹⁷ M. Deußen, H. Bässler, *Chemie in unserer Zeit*, (1997) 2, 76.
- ¹⁸ A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem.*, 110 (1998) 416.
- ¹⁹ C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, 48 (1986) 2, 183.
- ²⁰ N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl, *Science*, 258 (1992) 1474.
- ²¹ G. Yu, J. G. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, *Science*, 270 (1995) 1789.
- ²² C. R. Newman, C. D. Frisbie, D. A. da Silva Filho, J. L. Brédas, P. C. Ewbank, K. R. Mann, *Chem. Mater.*, 16 (2004) 4436.

-
- ²³ B. Hoge, C. Thösen, T. Herrmann, P. Panne, I. Pantenburg, *J. Fluorine Chem.*, 125 (2004) 831.
- ²⁴ N. Rehmman, Universität zu Köln, Diplomarbeit (2005).
- ²⁵ Electron-only-Messung: N. Rehmman, persönliche Mitteilung
- ²⁶ D. W. Allen, I. W. Nowell, B. F. Taylor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1985) 2505.
- ²⁷ C. Romming, J. Songstad, *Acta Chem. Scand.*, A33 (1979) 187.
- ²⁸ Synthese: L. A. Wall, R. E. Donadio, W. J. Pummerer, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 4846.
- ²⁹ Synthese: G. G. Furin, S. A. Krupoder, A. I. Rezvukhin, T. M. Kilina, G. G. Yakobson, *J. Fluorine Chem.*, 22 (1983) 345.
- ³⁰ J. Drechsel, M. Pfeiffer, X. Zhou, A. Nollau, K. Leo, *Synthetic Metals*, 127 (2002) 201 und dort zitierte Lit.
- ³¹ Merck OLED Materials GmbH.
- ³² H. Becker, H. Spreitzer, W. Kreuder, E. Kluge, H. Schlenk, I. Parker, Y. Cao, *Adv. Mater.*, 12 (2000) 42.
- ³³ C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, L. Isaacs, H. L. Anderson, R. Faust, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta*, 78 (1995) 1334.
- ³⁴ C. R. Newman, C. D. Frisbie, D. A. da Silva Filho, J.-L. Brédas, P. C. Ewbank, K. R. Mann, *Chem. Mater.*, 16 (2004) 4436.
- ³⁵ B. Hoge, J. Bader, *J. Fluorine Chem.*, 128 (2007) 857.
- ³⁶ Experimentelle Werte: V. L. Rudzevich, H. Gornitzka, K. Miqueu, J.-M. Sotiropoulos, G. Pfister-Guillouzo, V. D. Romanenko, G. Bertrand, *Angew. Chem.*, 114 (2002) 1241.
- ³⁷ R. Hoffmann, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 725.
- ³⁸ B. Hoge, W. Wiebe, *Angew. Chem.*, 120 (2008) 8236; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47 (2008) 8116.
- ³⁹ M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 4587.
- ⁴⁰ B. C. Lin, C. P. Cheng, Z. – Q. C. – P. Hsu, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005), 66.
- ⁴¹ M. – K. Kuo, H. –Y. Chen, I. Chao, *Chem. Eur. J.*, 13 (2007), 4750.
- ⁴² A. M. J. Ali, Z. Y. Al-Saigh, *Indian J. Chem.*, 16b (1978) 910.
- ⁴³ L.-S. Wang, J. Conceicao, C. Jin, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, 182 (1991) 5.
- ⁴⁴ R. E. Banks, T. J. Noakes, *J. Chem. Soc. Perkin I*, (1975) 1419.
- ⁴⁵ J. Rieser, N. Ismail, G. Abou-Elenien, K. Wallenfels, *Liebigs Ann. Chem.* (1981) 1586.

-
- ⁴⁶ C. R. Newman, C. D. Frisbie, D. A. da Silva Filho, J. – B. Brédas, P. C. Ewbank, K. R. Mann, *Chem. Mater.*, 16 (2004) 4436.
- ⁴⁷ C. Patron, persönliche Mitteilung.
- ⁴⁸ SIR97 a program for automatic solution and refinement of crystal structure : A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. Cascarano, S. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *Acta Cryst.*, (1996) A52, C-79.
- ⁴⁹ G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Programs for Crystal Structure Analysis, University of Göttingen, Göttingen, Germany, (1997).
- ⁵⁰ B. Hoge, mündliche Mitteilung
- ⁵¹ *Gaussian 03, Revision C.02*, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2004).
- ⁵² W. A. Herrmann, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, (1996) 1.
- ⁵³ G. Becker, W. Hölderich, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 2484.
- ⁵⁴ M. Field, O. Glemser, I. Hollenberg, *Z. Naturforsch.*, 21b, (1966) 920.
- ⁵⁵ A. O. Miller, V. I. Krasnov, D. Peters, V. E. Platanov, R. Mietchen, *Tetrahedron Lett.*, 41 (2000) 3817.
- ⁵⁶ J. Vit, S. J. Barer, *Synth. Commun.*, 6, (1976) 1.
- ⁵⁷ R. E. Banks, T. J. Noakes, *J. Chem. Soc. Perkin I*, (1975), 1419.
- ⁵⁸ R. D. Chambers, J. Hutchinson, W. R. Musgrave, *J. Chem. Soc.*, (1964); 3736.
- ⁵⁹ W. Wiebe, Dissertation: *Über den Einfluss elektronenziehender Substituenten auf die Chemie des Phosphors*, Köln (2007).
- ⁶⁰ erstmals synthetisiert von: H.-G. Horn, H. J. Lindner, *Chem.-Ztg.*, 112, (1988) 195.

⁶¹ z.B.: J. M. Birchall, R. N. Haszeldine, J. E. G. Kemp; *J. Chem. Soc. C*, (1970) 449.

⁶² J. Burdon, C. J. Morton, D. F. Thomas, *J. Chem. Soc.*, (1965) 2621.

⁶³ G. N. Dolenko, A. V. Zibarev, S. A. Krupoder, L. N. Mazalov, O. Ch. Poleshchuk, G. G. Furin, G. F. Khudorozhko, G. G. Yakobson, *J. Fluorine Chem.*, 17, (1981); 1.

Erklärung

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbstständig angefertigt habe, keine außer den von mir angegebenen Hilfsmittel und Quellen dazu verwendet habe und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Des Weiteren versichere ich, dass die Dissertation keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat und nicht veröffentlicht worden ist. Eine solche Veröffentlichung werde ich vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen.

Die Bestimmungen der geltenden Promotionsordnung sind mir bekannt.

Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. Berthold Hoge betreut worden.

Köln, September 2009

Sonja Hettel

Teilpublikationen:

B. Hoge, S. Neufeind, S. Hettel, W. Wiebe, C. Thösen, *J. Organomet. Chem.*, 690 (2005) 2382 – 2387.

Y. Ren, Y. Dienes, S. Hettel, M. Parvez, B. Hoge, T. Baumgartner, *Organometallics*, 28, 3 (2009) 734 – 740.