

Kohlenstoffreiche Porphyrine

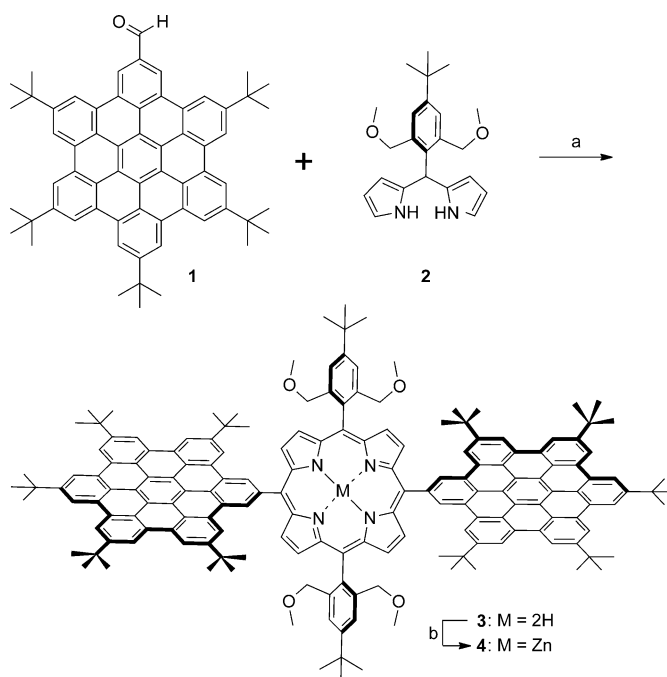
Superbenzol-Porphyrin-Konjugate**

Dominik Lungerich, Jakob F. Hitzenberger, Mario Marcia, Frank Hampel, Thomas Drewello* und Norbert Jux*

Abstract: Ein nichtmetalliertes Porphyrin mit zwei trans-ständigen Hexabenzocoronon(HBC)-Substituenten und der zugehörige Zinkkomplex wurden hergestellt. Die Verbindungen wurden ausführlich untersucht, und es zeigte sich, dass sie in der Gasphase trikationische Dimere bilden. Die Röntgenstrukturanalyse des Zinkkomplexes ergab eine ausgeprägte π -Stapelwechselwirkung, wohingegen beim nichtmetallierten Porphyrin *n*-Heptan interkaliert, was die π -Stapelung weitgehend verhindert. Die Anregung der HBC-Substituenten führt zu einem effizienten Energietransfer zum Porphyrinkern.

In den letzten Jahren wurden zahlreiche Wege eingeschlagen, statt Phenyl- und Arylsubstituenten größere polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs) wie Naphthyl-, Pyrenyl- oder sogar Coronenylreste an den Porphyrinkern zu bringen.^[1] Dabei beobachtete man in der Regel eine bathochrome Verschiebung der Absorption gegenüber der Stammverbindung Tetraphenylporphyrin (TPP). Die Eigenschaften können weiter beeinflusst werden, indem man die Substituenten mit den β -pyrrolischen Positionen des Porphyringerüsts verknüpft.^[2] Nichtsdestotrotz bleibt in diesen Systemen die Porphyrineinheit der dominierende Teil der molekularen Überstruktur und bestimmt deren Eigenschaften. Über kohlenstoffreiche Porphyrine, deren Verhalten von großen PAKs bestimmt wird, ist bislang nur sehr wenig bekannt. Während in TPP die Phenylreste hauptsächlich Löslichkeitsvermittelnd wirken, sind große PAKs dazu prädestiniert, einen enormen Einfluss auf die molekularen Eigenschaften zu haben, und ebnen damit den Weg zu Materialien für die Nanoelektronik. Aufgrund seiner Größe und seiner elektronischen Eigenschaften sollte Hexa-*peri*-hexabenzocoronon (HBC) – auch „Superbenzol“ genannt^[3] – der ideale Kandidat sein, diesen Aspekt zu untersuchen.^[4] Bislang ist aber nur sehr wenig über Superbenzol-Porphyrin-Konjugate bekannt, da deren Synthese einige Schwierigkeiten mit sich bringt.^[5]

Wir beschreiben hier eine einfache Synthese solcher kohlenstoffreicher Konjugate, für die die Vorteile löslicher Superbenzolderivate genutzt werden. Die beeindruckend hohe Löslichkeit des fünffach *tert*-butylierten HBC-Aldehyds **1**^[6] in gängigen organischen Lösungsmitteln wie Dichlormethan macht dieses Molekül zu einem vielseitigen Baustein für den Aufbau großer kohlenstoffreicher Architekturen und ist essenziell für eine erfolgreiche Porphyrinsynthese. Das HBC-Porphyrin-Konjugat **3** wurde in hoher Ausbeute erhalten, indem **1** mit Dipyrrromethan **2**,^[7] das eine weitere Möglichkeit zur Funktionalisierung bietet, kondensiert wurde (Schema 1). Mit katalytischen Mengen $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ als Lewis-Säure und 2,3-Dichlor-5,6-dicyanbenzochinon (DDQ) als Oxidans gelang



Schema 1. Synthese des nichtmetallierten Konjugats **3** und seines Zn^{II} -Derivats **4**. a) kat. $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, kat. EtOH , CHCl_3 , RT, danach DDQ ($\text{M} = 2\text{H}$) (10%); b) $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, THF, Rückfluss ($\text{M} = \text{Zn}$) (100%).

die Reaktion unter milden Lindsey-Bedingungen^[8] und lieferte nach säulenchromatographischer Reinigung das Konjugat **3** als dunkelroten Feststoff. Anschließende Metallierung mit $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in siedendem THF ergab quantitativ das Porphyrin **4**. Insbesondere das ^1H -NMR-Spektrum lieferte erste Strukturbelege: eine charakteristische Tieffeldverschiebung der Signale der vier HBC-Protonen, die direkt zum Porphyrinkern zeigen, zu $\delta = 10.18$ ppm, ein breites Multiplett bei $\delta = 9.37$ ppm der verbleibenden zwanzig HBC-Pro-

[*] D. Lungerich, M. Marcia, Dr. F. Hampel, Prof. Dr. N. Jux
Department Chemie und Pharmazie & Interdisciplinary Center for
Molecular Materials (ICMM)
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, 91054 Erlangen (Deutschland)
E-Mail: norbert.jux@fau.de

J. F. Hitzenberger, Prof. Dr. T. Drewello
Department Chemie und Pharmazie
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
Egerlandstraße 3, 91058 Erlangen (Deutschland)
E-Mail: thomas.drewello@fau.de

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 953,
Synthetic Carbon Allotropes) für die finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter
<http://dx.doi.org/10.1002/ange.201407053> zu finden.

tonen, ein Dublett bei $\delta = 9.15$ und 8.83 ppm für die β -pyrrolischen Protonen und die inneren NH-Protonen bei $\delta = -2.11$ ppm. Die scharfen Signale weisen darauf hin, dass keine Aggregation vorliegt.

Die Röntgenstrukturanalyse (Abbildung 1) an einem Einkristall von **3**, der bei Raumtemperatur in einer Mischung aus CH_2Cl_2 , *n*-Heptan und Methanol gezüchtet wurde, repräsentiert die erste kristallographische Charakterisierung

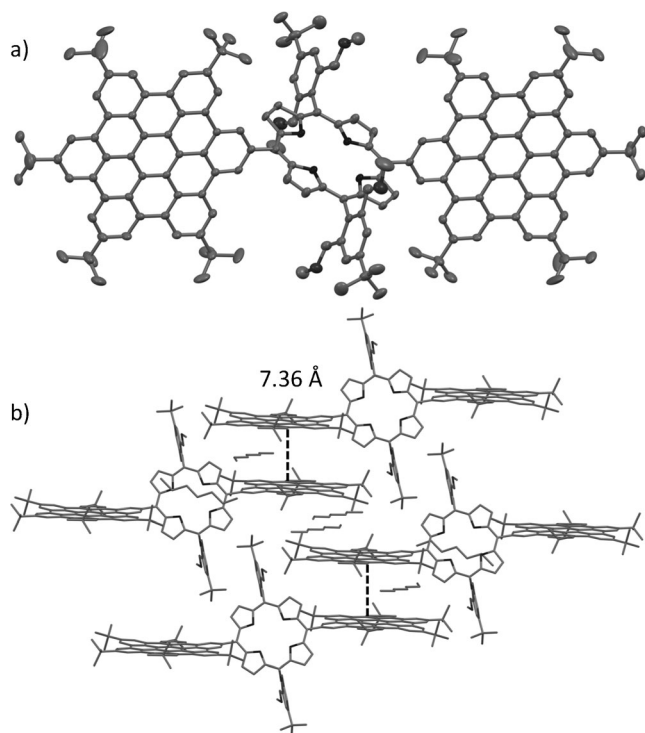


Abbildung 1. Struktur des nichtmetallierten HBC-Porphyrin-Konjugats **3** im Kristall (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen). a) ORTEP-Modell, b) Kristallpackung.

eines Superbenzol-Porphyrin-Derivats und beweist dessen Struktur ohne jeden Zweifel.^[9] Das Molekül kristallisiert in einem triklinen Gitter mit der Raumgruppe $P\bar{1}$ und enthält sechs *n*-Heptanmoleküle in der Elementarzelle. Die beiden HBC-Substituenten sind um 62.2° aus der Porphyrinebene gedreht, die beiden *ortho*-disubstituierten Phenylsubstituenten um 87.7° , sodass sie fast im rechten Winkel zur Porphyrinebene stehen. In der Kristallpackung verlieren sowohl der Porphyrinkern als auch die HBC-Einheiten ihre Planarität. Obwohl die HBC-Substituenten parallel zueinander ausgerichtet sind, liegt ihr durchschnittlicher Abstand bei 7.36 Å; daher können π - π -Wechselwirkungen ausgeschlossen werden. In den relativ großen Kavitäten zwischen den HBC-Ebenen ist *n*-Heptan mithilfe eher ungewöhnlicher Wasserstoff- π -Wechselwirkungen eingeschlossen (Entfernung zu den π -Ebenen 2.9 – 3.0 Å) und wirkt im Wesentlichen als Isolator. Dies steht im Kontrast zu den Ergebnissen aus einer ersten Kristallstrukturuntersuchung des Zink-Komplexes **4**.^[10]

Interessante Resultate zum Aggregationsverhalten von **3** stammen aus massenspektrometrischen Untersuchungen.

MALDI-, LDI- und ESI-Massenspektrometrie wurden angewendet, um **3** zu charakterisieren. In den MALDI-Spektren dominiert das Molekülion, gefolgt von mehreren Clustern des Typs $(\mathbf{3})_n^{+}$, mit $n = 2$ – 6 im Linear- und $n = 2$ im Reflektromodus (Abbildung 2). Das im Reflektromodus aufgenommene Spektrum zeigt, dass ein hoher Anteil an Deaggregation auf dem Weg durch das Massenspektrometer auftritt, da nur noch das Dimer $(\mathbf{3})_2^{+}$, und das nur in geringen Mengen detektiert wurde. Dieses Verhalten ist in Einklang mit der nichtkovalenten Bindung in den $(\mathbf{3})_n^{+}$ -Clustern. In Experimenten, mit denen das Zerfallsverhalten größenselektierter Clusterionen untersucht wird (post source decay, PSD), wurde das Freisetzen mehrerer Einheiten von **3** aus den selektierten Clustern beobachtet, was die Annahme stützt, dass die Moleküle **3** ihre molekulare Integrität innerhalb der Cluster bewahren. Sogar unter direkter Laser-Desorption/Ionisierung (d.h. ohne Matrix, LDI) zeigte **3** die erwartete Stabilität und lieferte reichlich intakte Molekülionen.

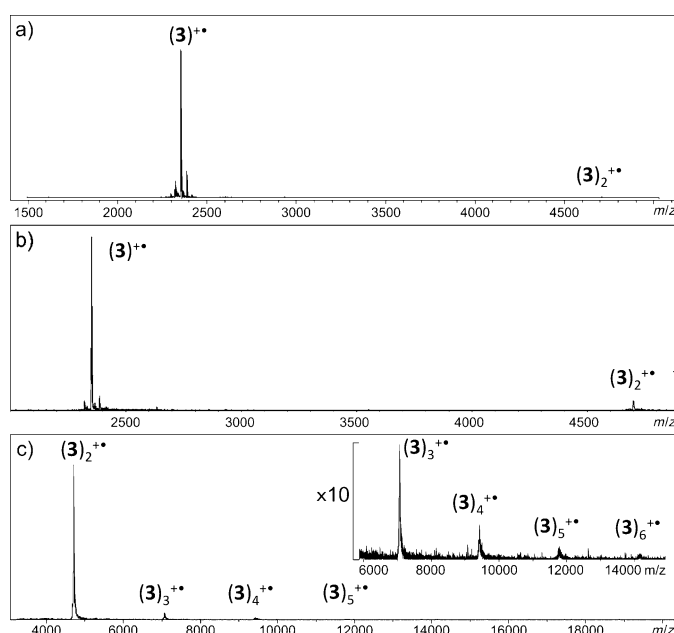
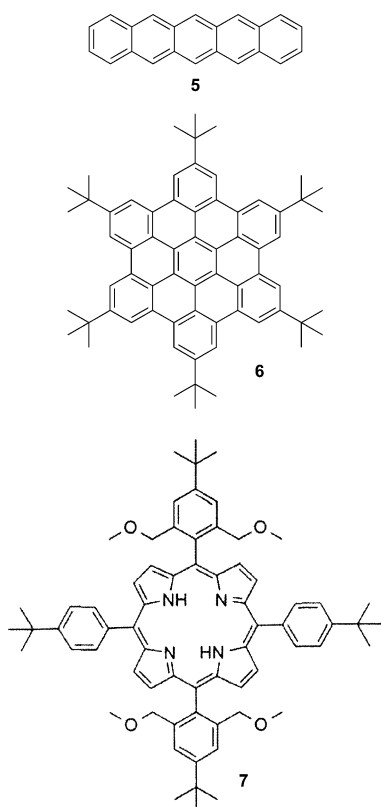


Abbildung 2. MALDI-TOF-Massenspektrum von **3** mit *trans*-2-[3-(4-*tert*-Butylphenyl)-2-methyl-2-propenyliden]malononitril (DCTB) als Matrix im Positiv-Ionen-Modus; Radikalkationen sind als $(\mathbf{3})_n^{+}$ gekennzeichnet. a) Detektion im Reflektromodus, b) Detektion im Linearmodus, c) wie (b) mit Vergrößerung der größeren Cluster.

Die Fähigkeit von **3**, unter diesen Bedingungen Cluster zu bilden, ist bemerkenswert, vor allem im direkten Vergleich mit dem Clusterverhalten von Pentacen (**5**) und Hexakis-*tert*-butyl-hexa-*peri*-hexabenzocoronon (**6**). Pentacen (**5**) wurde bereits in einem Hochdruck-MALDI-Experiment, das Ion/Molekül-Reaktionen induziert, zum Aggregieren gebracht, wobei Cluster des Typs $(\mathbf{5})_n^{+}$ mit n maximal 5 entstanden.^[11] Unter den von uns genutzten Bedingungen zeigte aber weder **5** noch **6** Anzeichen von Aggregation, wohingegen **3** effizient Cluster bildete, was die hohe Neigung von **3** zur Clusterbildung betont.

In ESI-MS-Messungen findet sich das quasi-Molekülionensignal des protonierten Konjugats **3** ($\mathbf{3H}^+$), dessen



Identität durch sein Isotopenmuster bestätigt wurde, das zugleich auch die Bildung des zweifach protonierten Dimers $3_2H_2^{2+}$ belegt. Neben der Protonierung tritt auch noch die Oxidation von **3** als ein weiterer ionisierender Prozess auf.^[12] Die Oxidation von **3** generiert das Dikation 3^{2+} , das Trikation 3^{3+} und das Trikation des Dimers von **3**, $(3)_2^{3+}$. Daneben werden kleine Mengen des Dikations $(3)_2^{2+}$ detektiert (Abbildung 3). Das Entstehen eines sehr selten nachgewiesenen trikationischen Dimers ist dabei besonders hervorzuheben. Hierzu müssen die supramolekularen Bindungen zwischen

den HBC-Porphyrin-Konjugaten stärker sein als die abstoßenden Coulomb-Kräfte der Ladungen. Die Ladungen sind dabei als 3^{2+} – 3^+ verteilt, denn bei einer kollisionsinduzierten Dissoziation zerfällt das Dimer in das monomere Di- und das monomere Radikalkation. An der Ladungsverteilung könnten die HBC-Reste beteiligt sein, sodass die Coulomb-Abstoßung aufgrund weitestmöglicher Ladungsseparierung minimiert würde.

Wir nehmen an, dass das Dimer im Elektrosprayprozess aus dem Aggregat zweier neutraler Moleküle oder durch die Clusterbildung eines neutralen mit einem bereits geladenen Molekül entsteht. Diesem Prozess könnte eine weitere Oxidation zum beobachteten Trikation folgen. Die Dimerbildung aus zwei bereits geladenen Molekülen schließen wir aus, weil hier die Coulomb-Abstoßung überwunden werden müsste. Unter den angewendeten Sprühbedingungen scheint der hohe Oxidationszustand des Dimers bevorzugt zu sein, da das Monomer ebenfalls nur in den Ladungszuständen 2^+ und 3^+ vorliegt und das Radikalkation komplett fehlt. Die Tatsache, dass sowohl im MALDI- als auch im ESI-Experiment Aggregate aus **3** entstehen, belegt die effektive nichtkovalente Wechselwirkung innerhalb des Clusters. In Anbetracht der Struktur von **3** scheinen π - π -Radikalkationwechselwirkungen eine wahrscheinliche Quelle für anziehende Kräfte in der Gasphase zu sein, wohingegen Röntgenstruktur- und NMR-Analyse für den Festkörper und in Lösung gänzlich andere Schlussfolgerungen nahelegen. Das Lösungsmittel spielt demnach eine signifikante strukturbestimmende Rolle, die bei den Resultaten der jeweiligen Charakterisierungsmethoden offensichtlich wird.

Die elektronischen Wechselwirkungen zwischen den beiden HBC-Substituenten und dem Porphyrinkern in Lösung wurden gründlich mittels Absorptions- und Emissionsspektroskopie untersucht. Die Spektren und spektroskopischen Details sind Abbildung 4 bzw. Tabelle 1 zu entnehmen. Im Absorptionsspektrum des Porphyrins **3** sind die Charakteristika der beiden Untereinheiten, Porphyrin und HBC, deutlich erkennbar. Das gleiche gilt für das metallierte Derivat **4**. Das Absorptionsverhalten der Konjugate wird auch durch die elektronische intramolekulare Kommunikation zwischen der HBC-Peripherie und dem Porphyrinkern beeinflusst. Die optischen Eigenschaften der Konjugate lassen sich besser verstehen, wenn man ihre Spektren mit denen des Referenzmoleküls **6** und des Referenzporphyrins **7**^[7] vergleicht.

Beim Vergleich mit **6** fällt zunächst auf, dass sowohl die β - und als auch die p -Bande der HBC-Substituenten in **3** und **4** leicht hypsochrom verschoben ist (ca. 2 nm). Bedenkt man, dass im Konjugat zwei HBC-Reste vorliegen, so sind die Extinktionskoeffizienten (ϵ) für den λ_{\max} -Wert der HBC-Region in **3** und **4** gegenüber der Referenz erniedrigt. Für **3** beträgt die ϵ_{\max} -Abnahme ca. 34 %, für **4** sogar ca. 52 %. Weiterhin ist die Soret-Bande (B-Bande) der Porphyrineinheit bei **3** und – wenn auch

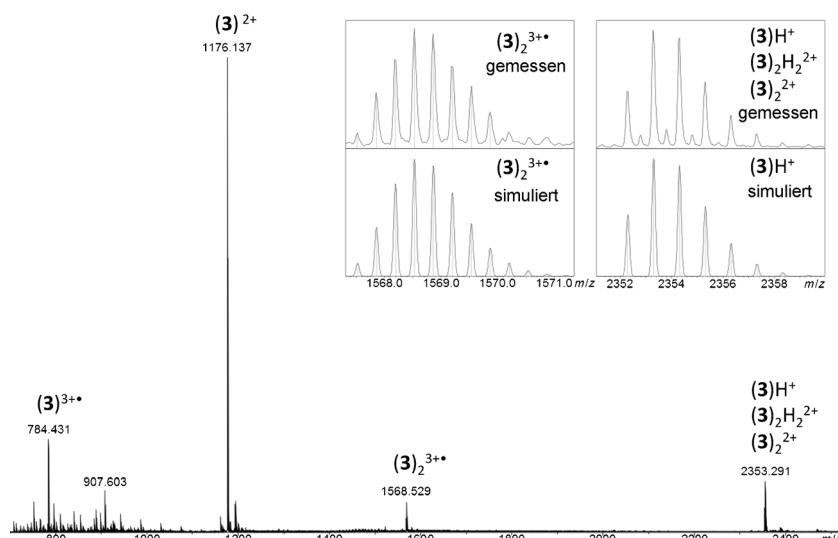


Abbildung 3. ESI-TOF-Massespektrum von **3** im Positiv-Ionen-Modus; die Einschübe zeigen gemessene und simulierte Isotopenmuster.

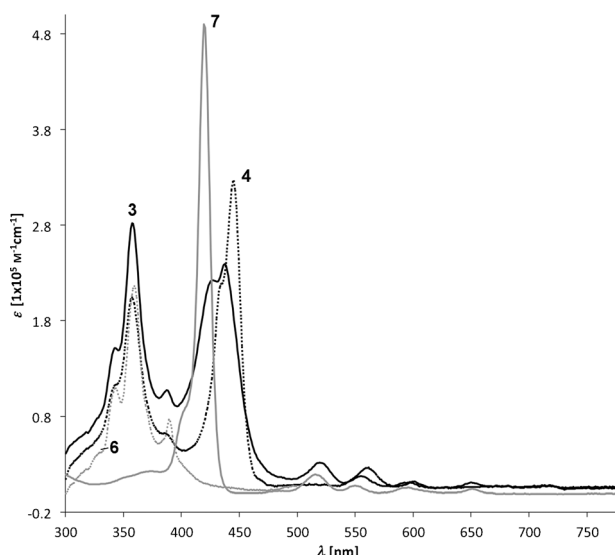


Abbildung 4. Absorptionsspektren von **3**, **4**, dem Referenz-HBC **6** und dem Referenzporphyrin **7**; $c = 2.5 \times 10^{-7}$ M in THF.

Tabelle 1: Optische Charakterisierung in THF (siehe die Hintergrundinformationen).

| | λ_{HBC} [nm] (lg ϵ_{max}) [M ⁻¹ cm ⁻¹] | λ_{Porph} [nm] (lg ϵ_{max}) [M ⁻¹ cm ⁻¹] | $\lambda_{\text{Fluo+HBC}}$ [nm] (Φ_{β}) ^[a] | $\lambda_{\text{Fluo+Porph}}$ [nm] (Φ_{Soret}) ^[a] |
|----------|---|---|---|--|
| 6 | 344, 360 (5.33), 389 | – | 474 (0.586), 483, 492, 517 | – |
| 7 | – | 419 (5.69), 515, 549, 592, 650 | – | 652 (0.033), 718 |
| 3 | 342, 358 (5.45), 388 | 426, 438 (5.39), 519, 555, 594, 650 | 469, 483 (0.073), ^[b] 493, 516 | 653 (0.059), 720 |
| 4 | 342, 357 (5.31), 386 | 434, 444 (5.52), 561, 600 | 469, 484 (0.111), 495 | 606 (0.076), 658 |

[a] Mit Fluorescein in 0.1 M NaOH als Referenz ($\Phi = 0.925$).^[14] [b] Wegen einer Interferenz mit der Lampe unterschätzt.

etwas weniger – bei **4** aufgespalten: Für **3** liegen die beiden Peaks bei 426 und 438 nm, für **4** bei 434 und 444 nm. Die B-Bande von **3** ist zusätzlich relativ zu der des Referenzporphyrins **7** bathochrom verschoben (im Schnitt 12 nm), und ihre Intensität ist ca. 50 % niedriger. Auch die Q-Banden sind rotverschoben (um etwa 5 nm). Zudem hat die An- oder Abwesenheit des zentralen Metallatoms einen enormen Einfluss auf die Position/Intensität der B- und Q-Banden der Porphyrineinheit. Vergleicht man die Spektren von **3** und **4**, wird deutlich, dass nach Metallinsertion $\lambda_{\text{max,Porph}}$ von 438 zu 444 nm rotverschoben ist – höchstwahrscheinlich wegen der Koordination von THF an das Zn-Zentrum. Des Weiteren ist der Extinktionskoeffizient des höheren Peaks der B-Bande des metallierten Derivats **4** ($331\,000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) gegenüber dem der freien Base **3** ($245\,000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) drastisch erhöht (etwa 26 %). Die Q-Banden werden durch die Metallinsertion ebenfalls beeinflusst. In unserem Fall enthält das Absorptionsspektrum von **3** vier Q-Banden mit abnehmender Intensität bei 519, 555, 594 und 650 nm, wohingegen bei **4** nur zwei Banden bei 561 und 600 nm sichtbar sind.

Zur Verdeutlichung der elektronischen Kommunikation zwischen HBC- und Porphyrineinheiten enthalten die Hintergrundinformationen (Abbildungen S3, S7 und S11) Farbkonturdarstellungen von Anregung vs. Emission für beide Konjugate. In den Superbenzol-Porphyrin-Konjugaten ist die HBC-Emission gegenüber Referenz **6** weitgehend gelöscht. Stattdessen tritt nach Anregung bei λ_{max} der β -Bande der HBC-Einheiten im Konjugat eine starke Fluoreszenz aus den Porphyrin-Q-Banden auf. Anregung bei $\lambda_{\text{max,Porph}}$ liefert hingegen keine Emission der HBC-Einheiten, sondern es wird nur die von den Porphyrin-Q-Banden verursachte Fluoreszenz beobachtet. Eine mögliche Erklärung für das Löschen der HBC-Emission ist ein Elektronen-/Energietransfer von der HBC-Einheit zum Porphyrinkern, wie er bereits in strukturell ähnlichen Porphyrinkonjugaten beobachtet wurde.^[13] Interessanterweise ist die Emissionsintensität von **3** und **4** nach Anregung bei $\lambda_{\text{max,HBC}}$ signifikant höher als nach Anregung bei $\lambda_{\text{max,Porph}}$. Zusätzlich kann gesagt werden, dass die Emission nach Anregung bei $\lambda_{\text{max,Porph}}$ beim metallierten Derivat **4** höher ist. Weitere Untersuchungen, z. B. auch die Bestimmung der Redox Eigenschaften,^[15] sind nötig, um einen genaueren Einblick in das Verhalten dieser Moleküle zu gewinnen.

Wir haben hier die Synthese der neuen Porphyrinderivate **3** und **4** mithilfe des HBC-Aldehydbausteins **1** beschrieben. Eine Röntgenstrukturanalyse des HBC-Porphyrin-Konjugats **3** gab einen Einblick in das Packungsverhalten solcher kohlenstoffreicher Porphyrinkonjugate. MALDI-Messungen von **3** belegten dessen starke Neigung zur Bildung von Clustern aus bis zu sechs Einheiten (**3**₆⁺). Des Weiteren zeigten ESI-Experimente, dass **3** eine bemerkenswerte Dimerisierung zur Spezies **3**₂³⁺ eingeht, deren anziehende Kräfte (wahrscheinlich π - π -, oder π -CH-Wechselwirkungen) stark genug sind, um die Coulomb-Abstoßung zu überwinden. Absorptions- und Emissionsspektroskopie lieferten Hinweise auf einen starken Elektronen-/Energietransfer zwischen den beiden starken Chromophoren, der wiederum in einzigartigen Absorptions- und Emissionseigenschaften resultiert. Die Kombination der besonderen Teileinheiten Porphyrin und HBC öffnet die Tür für weitere optische Untersuchungen, wie Ultrakurzzeitspektroskopie und Spektroelektrochemie. Darüber hinaus könnten solche Derivate den Weg zur maßgeschneiderten Konstruktion kohlenstoffreicher supramolekularer Architekturen mit möglicher Anwendung in der molekularen Elektronik ebnen. Weitere HBC-Substitutionsmuster sowie weitere HBC-Porphyrin-Konjugate werden zurzeit untersucht.

Eingegangen am 9. Juli 2014

Online veröffentlicht am 22. September 2014

Stichwörter: Arene · Cluster · Organische Synthese · Porphyrinoide · Strukturaufklärung

[1] V. V. Diev, C. W. Schlenker, K. Hanson, Q. Zhong, J. D. Zimmerman, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 143–159.

[2] J. P. Lewtak, D. T. Gryko, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10069–10086.

- [3] a) S. Ito, P. T. Herwig, T. Böhme, J. P. Rabe, W. Rettig, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7698–7706; b) J. Wu, M. D. Watson, N. Tchegotareva, Z. Wang, K. Müllen, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 8194–8204.
- [4] J. Wu, W. Pisula, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 718–747.
- [5] J. M. Englert, J. Malig, V. A. Zamolo, A. Hirsch, N. Jux, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 4827–4829.
- [6] A. Hirsch, A. J. Kratzer, D. Lungerich, J. M. Englert, F. W. Heinemann, N. Jux, *Faraday Discuss.* **2014**, DOI: 10.1039/C4FD00069B.
- [7] N. Jux, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2129–2132.
- [8] J. S. Lindsey, I. C. Schreiman, H. C. Hsu, P. C. Kearney, A. M. Marguerettaz, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 827–836.
- [9] Verfeinerte Formel: $C_{214}H_{260}N_4O_4$, $M_r = 2952.26$, Kristallabmessungen: $0.2878 \times 0.0858 \times 0.0451 \text{ mm}^3$, triklin, Raumgruppe $P1$, Zellabmessungen: $a = 16.7770(7)$, $b = 16.7834(7)$, $c = 20.4679(8) \text{ \AA}$, $\alpha = 101.505(4)$, $\beta = 95.831(3)$, $\gamma = 119.864(4)^\circ$, $V = 4758.7(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber}} = 1.030 \text{ mg mm}^{-3}$, linearer Absorptionskoeffizient $\mu = 0.448 \text{ mm}^{-1}$, Strahlung/Wellenlänge: $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}/0.15418 \text{ nm}$, Messtemperatur $173.0(2)^\circ\text{C}$, $2\theta_{\text{max}} = 6.26\text{--}117.86^\circ$, Zahl der gemessenen Reflexe 28484, der unabhängigen 13628, $R_{\text{int}} = 0.0494$, endgültige R -Indices [$I \geq 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.0806$, $wR_2 = 0.2516$, endgültige R -Indices [alle Daten]: $R_1 = 0.0957$, $wR_2 = 0.2728$, Restelektronendichten $0.98\text{--}0.31 \text{ e \AA}^{-3}$.
- CCDC 945391 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [10] Die Röntgenstrukturanalyse eines Nicht-Einkristalls von **4**, erhalten aus CH_2Cl_2 , ergibt einen π - π -Wechselwirkungsabstand der HBC-Ebenen von $3.5\text{--}3.9 \text{ \AA}$; siehe die Abbildungen S12 und S13 in den Hintergrundinformationen.
- [11] S. V. Shcherbina, D. K. Bohme, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2006**, *17*, 222–229.
- [12] a) T. Drewello, H. Frauendorf, R. Herzschuh, A. A. Goryunkov, S. H. Strauss, O. V. Boltalina, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *405*, 93–96; b) M. P. Barrow, X. Feng, J. I. Wallace, O. V. Boltalina, R. Taylor, P. J. Derrick, T. Drewello, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *330*, 267–274.
- [13] C. Aurisicchio, R. Marega, V. Corvaglia, J. Mohanraj, R. Delamare, D. A. Vlad, C. Kusko, C. A. Dutu, A. Minoia, G. Deshayes, O. Coulembier, S. Melinte, P. Dubois, R. Lazzaroni, N. Armaroli, D. Bonifazi, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 3209–3222.
- [14] D. Magde, R. Wong, P. G. Seybold, *Photochem. Photobiol.* **2002**, *75*, 327–334.
- [15] Für erste Ergebnisse sei auf die Abbildungen S19 und S20 in den Hintergrundinformationen verwiesen.