



Fachbereich Chemie & Biologie  
Studiengang Internationaler Bachelor Angewandte Chemie

Studienort Idstein

**Funktionalisierung und Charakterisierung von Hexa-*peri*-  
hexabenzocoronen und stickstoffdotierten  
Hexaphenylbenzolen**

Genehmigte BACHELORARBEIT  
zur Erlangung des akademischen Grades  
eines Bachelor of Science

Frank Haubrich  
geboren in Limburg a.d. Lahn

1. Gutachter: Prof. Dr. Monika Buchholz
2. Gutachter: Wolfgang Noll

14.6.2013

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom 1. Februar 2013 bis 15. Mai 2013 unter der Betreuung von Herrn Dr. Markus Klapper beim Max-Planck-Institut in Mainz durchgeführt.

---

# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung .....	1
2	Zielstellung .....	2
3	Allgemeiner Teil .....	4
3.1	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe .....	4
3.2	Hexa- <i>peri</i> -hexabenzocoronen .....	6
3.3	Syntheserouten für Hexa- <i>peri</i> -hexabenzocoronen .....	8
3.4	Mechanismen der durchgeführten Reaktionen .....	10
3.4.1	Knoevenagel-Kondensation .....	10
3.4.2	Diels-Alder-Reaktion .....	12
3.4.3	Bromierung von Alkenen .....	13
3.4.4	Dehydrobromierung von Dibromalkanen zu Alkinen .....	14
3.4.5	Oxidative Cyclodehydrierung .....	15
3.4.6	Palladium-katalysierte Kreuzkupplung .....	17
3.4.6.1	Miyaura-Borylierung .....	18
3.4.6.2	Sonogashira-Reaktion .....	19
3.4.6.3	Stille-Reaktion .....	20
3.4.6.4	Suzuki-Reaktion .....	21
4	Ergebnisse und Diskussion .....	23
4.1	Synthese von 2,5-(4-Didodecylphenyl)hexabenzocoronen .....	23
4.2	Synthese von 4,4'-(5',6'-Bis(4-(4-Methylthiophenyl)phenyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-2',3'-diyl)dipyridin .....	30
4.3	Synthese von 5,5'-(5',6'-Bis(4-(4-Methylthiophenyl)phenyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-2',3'-diyl)dipyrimidin .....	37
5	Fazit und Ausblick .....	42
6	Experimenteller Teil .....	44
6.1	Verwendete Geräte .....	44
6.1.1	<sup>1</sup> H- und <sup>13</sup> C-NMR-Spektroskopie .....	44
6.1.2	UV/Vis-Spektroskopie .....	45
6.1.3	Massenspektrometrie .....	45
6.2	Materialien .....	45
6.2.1	Chemikalien und Lösungsmittel .....	45
6.2.2	Chromatographie .....	45
6.2.3	Mikrowellenreaktion .....	46

6.2.4	Schutzgas.....	46
6.3	Synthese .....	46
6.3.1	Synthese von 4,4''-Dibrom-3',4',5',6'-tetraphenyl-1,1':2',1''-terphenyl (3) . .....	46
6.3.2	Synthese von 2,5-Dibromhexabenz[bc,ef,hi,kl,no,qr]coronen (4) .....	47
6.3.3	Synthese von (4-Dodecylphenyl)pinakolboron (5).....	48
6.3.4	Synthese von 2,5-Didodecylhexabenz[bc,ef,hi,kl,no,qr]coronen (6) .....	49
6.3.5	Synthese von 3,4-Bis(4-bromophenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dien-1- on (9) .....	50
6.3.6	Synthese von 1,2-Dibrom-1,2-bis(4-pyridyl)ethan (10a) .....	51
6.3.7	Synthese von 1,2-Bis(pyrimidin-5-yl)ethin (10b).....	52
6.3.8	Synthese von 4,4'-(5',6'-Bis(4-bromphenyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-2',3'- diyl)dipyridin (11) .....	53
6.3.9	Synthese von 4,4'-(5',6'-Bis(4-(4-Methylthiophenyl)phenyl)-[1,1':4',1''- terphenyl]-2',3'-diyl)dipyridin (13) .....	54
6.3.10	Synthese von 1,2-Di(pyrimid-5-yl)ethin (11) .....	55
6.3.11	Synthese von 5,5'-(5',6'-Bis(4-bromphenyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-2',3'- diyl)dipyrimidin (15).....	56
6.3.12	Synthese von 5,5'-(5',6'-Bis(4-(4-Methylthiophenyl)phenyl)-[1,1':4',1''- terphenyl]-2',3'-diyl)dipyrimidin (16).....	57
7	Zusammenfassung.....	58
8	Summary.....	59
9	Literaturverzeichnis .....	60

## Abkürzungsverzeichnis

DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
DDK	Dynamische Differenzkalorimetrie
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon
DME	Ethylenglycoldimethylether
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen
FD	Felddesorption
FET	Feldeffekttransistor
GefStoffV	Gefahrstoffverordnung
HBC	Hexa- <i>peri</i> -hexabenzocoronen
HPB	Hexaphenylbenzol
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
MALDI	Matrix-assistierte Laserdesorptionionisation
MS	Massenspektrometrie
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
OFET	organischer Feldeffekttransistor
OLED	organische Licht-emittierende Dioden
PAK	polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
R <sub>f</sub>	Retentionsfaktor
RT	Raumtemperatur
TCE	Tetrachlorethan
TCNQ	Tetracyanochinodimethan
TMS	Trimethylsilyl
TOF	Time of Flight
UV	Ultraviolet
Vis	visible

# Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Organische Solarzelle .....	1
Abbildung 2: Strukturformel von 2,5-(4-Didodecylphenyl)hexabenzob[bc,ef,hi,kl,no,qr]- coronen.....	3
Abbildung 3: Strukturformel von a) 4,4'-(5',6'-Bis(4-(4-Methylthiophenyl)phenyl)- [1,1':4',1''-terphenyl]-2',3'-diyl)dipyridin und b) 5,5'-(5',6'-Bis(4-(4-Methylthiophenyl)- phenyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-2',3'-diyl)dipyrimidin .....	3
Abbildung 4: Strukturen einiger bekannter PAKs .....	4
Abbildung 5: Thermotrope Phasenübergang anhand eines HBCs .....	5
Abbildung 6: Katalytische Wirkung von stickstoffdotierten Graphenfolien bei der O <sub>2</sub> - Reduktion .....	6
Abbildung 7: Strukturformel und Nummerierung von HBC .....	7
Abbildung 8: a) Strukturformel eines HBC-(PhC <sub>12</sub> ) <sub>6</sub> b) Hexagonale Anordnung der kolumnaren Stapel.....	7
Abbildung 9: Syntheseroute für HBC nach E. Clar .....	8
Abbildung 10: Zwei verschiedene Syntheserouten für HBC nach Halleux.....	8
Abbildung 11: Syntheseroute für HBC nach Schmidt et al. ....	9
Abbildung 12: Generelle Syntheseroute für sechsfachsymmetrische HBC-Derivate .....	9
Abbildung 13: Generelle Syntheseroute für regioselektiv substituierte HBCs.....	10
Abbildung 14: Mechanismus der doppelten Knoevenagel-Kondensation eines Diketons und eines Ketons mit zwei Methylen-Gruppen in α -Position.....	11
Abbildung 15: Diels-Alder-Reaktion eines konjugierten Butadiens mit Ethen .....	12
Abbildung 16: Betrachtung der verschiedenen Diels-Alder-Typen nach dem Grenzorbital- Modell.....	12
Abbildung 17: Diels-Alder-Reaktion eines cyclopenta-2,4-dienons und eines Alkins mit Kohlenstoffmonoxid-Eliminierung.....	13
Abbildung 18: Mechanismus der Bromierung eines a) <i>cis</i> -Alkens und eines b) <i>trans</i> - Alkens.....	14
Abbildung 19: Mechanismus der doppelten Dehydrobromierung eines Dibromalkans zum Alkin.....	14
Abbildung 20: a) Protonentransfer und b) Elektronentransfer als zwei mögliche Mechanis- men für die oxidative Cyclodehydrierung .....	16
Abbildung 21: Stufenweise Oxidative Cyclodehydrierung .....	16
Abbildung 22: Allgemeiner Mechanismus der Palladium-katalysierten Kreuzkupplungen	17
Abbildung 23: Mechanismus der Miyaura-Borylierung .....	19

Abbildung 24: Mechanismus der Sonogashira-Reaktion .....	20
Abbildung 25: Mechanismus der Stille-Reaktion .....	21
Abbildung 26: Mechanismus der Suzuki-Kupplung .....	22
Abbildung 27: Syntheseroute von 2,5-(4-Didodecylphenyl)hexabenz[bc,ef,hi,kl,no,qr]- coronen.....	23
Abbildung 28: <sup>1</sup> H-NMR-Spektrumsausschnitt eines <i>para</i> -substituierten Brombenzols bei 300 MHz .....	24
Abbildung 29: Synthese von <i>para</i> -Dodecylphenylboronsäurepinakolester .....	26
Abbildung 30: MALDI-TOF-Spektrum von 2,5-(4-Didodecylphenyl)hexabenz[bc,ef,hi,kl,no,qr]coronen mit TCNQ als Matrix .....	27
Abbildung 31: <sup>1</sup> H-Spektrum von 2,5-(4-Didodecylphenyl)hexabenz[bc,ef,hi,kl,no,qr]coronen bei 300 MHz in TCE-d <sub>2</sub> mit einer Konzentration von 0,6 mg/ mL .....	28
Abbildung 32: UV/VIS-Spektrum von 2,5-(4-Didodecylphenyl)hexabenz[bc,ef,hi,kl,no,qr]- coronen in Dichlormethan mit einer Konzentration von 13 mg/L .....	29
Abbildung 33: Syntheseroute von 4,4'-(5',6'-Bis(4-(4-Methylthiophenyl)phenyl)- [1,1':4',1''-terphenyl]-2',3'-diyl)dipyridin .....	30
Abbildung 34: a) Bromierung von 1,2-Bis(4-pyridyl)ethylen zu 1,2-Dibrom-1,2-bis(4- pyridyl)ethan und b) anschließende doppelte Dehydrobromierung zu 1,2-Bis(4- pyridyl)acetylen.....	31
Abbildung 35: <sup>1</sup> H-NMR-Spektrumsausschnitt eines 4-substituierten Pyridins bei 300 MHz .....	32
Abbildung 36: MALDI-TOF Massenspektrum von 4,4'-(5',6'-Bis(4-(4-Methylthiophenyl)- phenyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-2',3'-diyl)dipyridin mit Dithranol als Matrix .....	35
Abbildung 37: <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum von 4,4'-(5',6'-Bis(4-(4-Methylthiophenyl)phenyl)- [1,1':4',1''-terphenyl]-2',3'-diyl)dipyridin bei 300 MHz in DCM-d <sub>2</sub> .....	36
Abbildung 38: Syntheseroute von 5,5'-(5',6'-Bis(4-(4-Methylthiophenyl)phenyl)- [1,1':4',1''-terphenyl]-2',3'-diyl)dipyrimidin .....	37
Abbildung 39: Synthese von 1,2-Bis(pyrimidin-5-yl)ethin über doppelte Sonogashira- Reaktion .....	37
Abbildung 40: Synthese von 1,2-Bis(pyrimidin-5-yl)ethin über Stille-Reaktion.....	38
Abbildung 41: MALDI-TOF Massenspektrum von 5,5'-(5',6'-Bis(4-(4-Methylthiophenyl)- phenyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-2',3'-diyl)dipyrimidin mit Dithranol als Matrix.....	40
Abbildung 42: <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum von 5,5'-(5',6'-Bis(4-(4-Methylthiophenyl)phenyl)- [1,1':4',1''-terphenyl]-2',3'-diyl)dipyrimidin bei 300 MHz in DCM-d <sub>2</sub> .....	41

Abbildung 43: a) Darstellung des zone-cast-Verfahren mit HBC-(PhC12)<sub>2</sub> b) Aufbau eines FETs.....43

Abbildung 44: HBC-Pyridin durch *para*-Thiolphenyl-Gruppen gebunden an Goldsubstrat44



## **Danksagung**

An dieser Stelle möchte ich Frau Prof. Dr. Monika Buchholz danken für die Betreuung von Seiten der Hochschule Fresenius.

Weiterhin möchte ich mich auch bei Kathrin Wunderlich für die Betreuung innerhalb des Max-Planck-Instituts bedanken, die immer für mich da war, wenn ich Fragen hatte.

Nicht weniger möchte ich Herrn Dr. Markus Klapper danken, der mir die Bachelorarbeit am Max-Planck-Institut für Polymerforschung ermöglicht hat.

Des Weiteren möchte ich mich auch beim Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz bedanken, an dem ich meine Bachelorarbeit anfertigen durfte.

Zuletzt möchte mich auch bei meiner Familie bedanken, die mich nicht nur finanziell, sondern vor allem auch seelisch unterstützt hat.

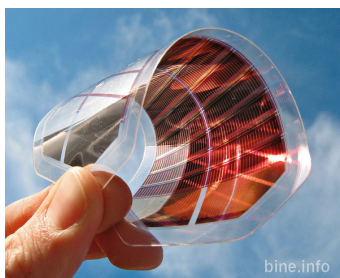
# 1 Einleitung

Leitfähige, makromolekulare Verbindungen wie Graphene und kleinere, leitfähige polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) haben in den letzten Jahren ein erhöhtes Interesse erhalten, da man sie für die organische Elektronik verwenden kann. Die organische Elektronik ist ein großes Forschungsgebiet in der wissenschaftlichen Welt und gewinnt auch für die Industrie zunehmend an Bedeutung. Sie ist eine Überschneidung der organischen Chemie mit der Elektro-Technik. Die praktischen Anwendungen dieser Forschung sind elektronische Bauteile aus organischen Verbindungen.

Die organische Elektronik ist ein relativ junges wissenschaftliches Gebiet, da man die wichtigen Erkenntnisse erst in der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts machte. Anfänge sind bereits im Jahr 1860 zu notieren, als es Letheby gelang leitendes Material auf Anilin-Basis herzustellen.<sup>1</sup> Im Jahr 1976 fanden Heeger, McDiarmid und Shirakawa heraus, dass durch Dotierung von Polyacetylen eine erhöhte Leitfähigkeit erreicht werden kann, und sie erhielten 2000 den Nobelpreis für Chemie.<sup>2</sup> Des Weiteren erfand Tang im Jahr 2010 die Licht emittierenden Dioden (OLED).<sup>3</sup>

Im Vergleich mit der Elektronik aus anorganischen Materialien besitzt die Organo-Elektronik einige Vorteile und neue Eigenschaften. Die organischen Bauteile können günstiger produziert werden. Weiterhin bietet diese Technik eine leichte, flexible Bauweise und in einigen Fällen können Bauteile direkt aus einer Lösung hergestellt oder Leiterbahnen gedruckt werden.<sup>4</sup> Ein weiteres Vorteil, der der organischen Elektronik Zukunftsträchtigkeit verleiht, ist ein deutlich geringerer Energieverbrauch. Jedoch haben organo-elektronische Bauteile auch entscheidende Nachteile gegenüber anorganischen. Zum einen stellen die geringere Lebensdauer und zum anderen eine zu niedrigere Ladungsträgerbeweglichkeit ein Problem dar.<sup>5</sup>

Anwendung findet die organische Elektronik zum Beispiel bei Solarzellen (Abbildung 1)<sup>6</sup>, die einen dreimal höheren Erntefaktor<sup>4</sup> als Solarzellen aus anorganischen Materialien haben, und kostengünstige, und bei organische Feldeffekttransistoren (OFET).



**Abbildung 1: Organische Solarzelle**

Des Weiteren werden auch OLEDs, die 50% weniger Energie benötigen als herkömmliche Energiesparlampen, produziert.<sup>4</sup> Außer in Lampen werden OLEDs für Displays genutzt, die von Firmen wie Sony hergestellt werden.<sup>7</sup>

Geeignete Materialien für organische Elektronik sind Verbindungen mit konjugiertem  $\pi$ -Elektronensystem, da sie dadurch eine hohe Elektronenbeweglichkeit haben. Eine besondere Stellung haben Graphen und polycyclische, aromatische Verbindungen wie Hexa-*peri*-hexabenzocoronen (HBC), weil diese ein großflächiges  $\pi$ -Elektronensystem und somit viele bewegliche Elektronen haben.<sup>8</sup>

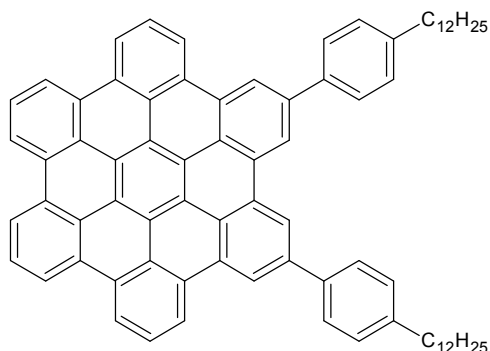
Des Weiteren sind auch stickstoffdotierte HBCs für die Wissenschaft interessant, da es Überlegungen gibt, ob diese auch als Platin-Ersatz in der Brennstoffzellen-Technik einsetzbar sind. Platin wird in der Brennstoffzelle als Beschichtungsmaterial der Elektroden verwendet, um die elektrochemische Reaktion der Sauerstoffreduktion zu katalysieren.<sup>9</sup> Die Synthese und Verarbeitung dieser Verbindungen wäre gegenüber Platin wesentlich kostengünstiger und einfacher.

## 2 Zielstellung

In dieser Arbeit sollen drei neue Verbindungen für unterschiedliche Forschungsgebiete hergestellt werden.

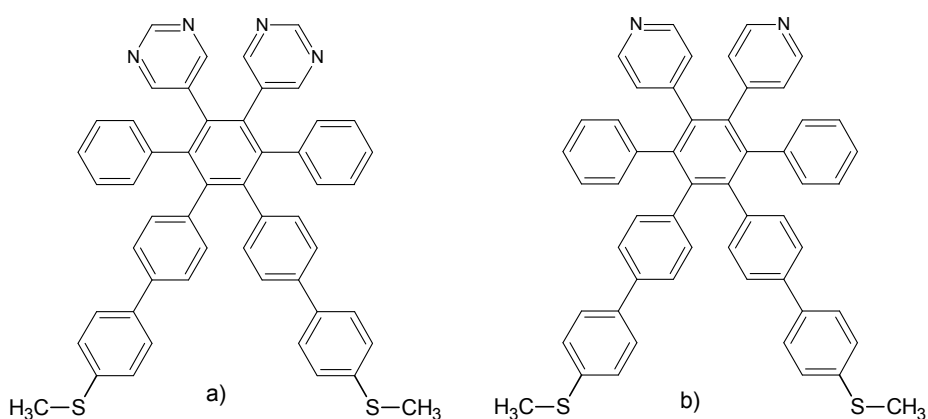
Im ersten Teil dieser Arbeit soll ein HBC mit zwei Dodecylphenyl-Gruppen in 2,5 –Position hergestellt werden (Abbildung 2), das in weiteren Arbeiten für den Bau von OFETs eingesetzt wird. Bereits bekannt ist Hexakis-(4-*n*-dodecylphenyl)-*peri*-hexabenzocoronen in OFETs von Shklyarevskiy.<sup>10</sup> Dieses Molekül kann aufgrund seines HBC-Anteils über  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung kolumnare Stapel bilden, die Elektronen leiten können, und wird durch die *para*-Dodecylphenyl-Gruppen löslich in organische Solventien. Jedoch entstehen innerhalb der kristallinen Struktur aufgrund seiner sechs Dodecyl-Gruppen, die den Grad der Unordnung während der makroskopischen Selbstorganisation erhöhen, Unregelmäßigkeiten bzw. Defekte, die die Ladungsträgerbeweglichkeit einschränken. Um diese Defekte zu verringern, soll die Anzahl der Dodecylphenyl-Gruppen reduziert werden.<sup>8</sup> Dadurch können sich außerdem die kolumnaren Stapel annähern und die Ladungsträgerbeweglichkeit wird somit zusätzlich erhöht. Das HBC-Derivat muss außerdem eine möglichst hohe Reinheit haben, da Fremdstoffe innerhalb der makroskopischen, kristallinen Struktur ebenfalls Defekte auslösen können. Geplant ist eine Syntheseroute ausgehend von einem konjugierten Tetraphenylcyclopentadienon, das über eine Diels-Alder-Reaktion mit einem Tolan-Derivat zu einem HPB-Derivat umgesetzt wird. Das HPB-Derivat wird über eine oxi-

dative Cyclodehydrierung des Scholl-Typs zu einem HBC-Derivat umgesetzt, bei dem über eine Suzuki-Reaktion zwei *para*-Dodecylphenyl-Gruppen eingeführt werden.



**Abbildung 2: Strukturformel von 2,5-(4-Didodecylphenyl)hexabenzocoronen**

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist die Darstellung zweier Hexaphenylbenzol-Derivate (HPB), die statt sechs Phenyl-Gruppen zwei benachbarte Pyridyl-Gruppen (Abbildung 3a)) bzw. Pyrimidyl-Gruppen (Abbildung 3b)) und vier Phenyl-Gruppen tragen. Des Weiteren sollen die Phenyl-Gruppen, die jeweils den Pyridyl- bzw. Pyrimidyl-Gruppen am inneren Benzolring in *para*-Position gegenüberstehen, mit *para*-Methylthiophenyl-Gruppen in *para*-Position funktionalisiert werden. Geplant ist eine Syntheseroute ausgehend von 4,4'-Dibrombenzil, das über eine doppelte Knoevenagel-Kondensation mit Diphenylaceton zu einem konjugierten Tetraphenylcyclopentadienon-Derivat reagiert. Dieses kann mit einem stickstoffhaltigen Tolan-Derivat zu einem stickstoffhaltigen HPB-Derivat umgesetzt werden, bei dem über eine doppelte Suzuki-Reaktion zwei Methylthiophenyl-Gruppen eingeführt werden.



**Abbildung 3: Strukturformel von a) 4,4'-(5',6'-Bis(4-(4-Methylthiophenyl)phenyl)phenyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-2',3'-diyl)dipyridin und b) 4,4'-(5',6'-Bis(4-(4-Methylthiophenyl)phenyl)phenyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-2',3'-diyl)dipyrimidin**

Die stickstoffhaltigen HPBs können mit Hilfe ihrer Thioether-Gruppen, die als Anker-Gruppen wirken, an Substrate wie Gold gebunden werden. Nach einer oxidativen Cyclodehydrierung entstehen stickstoffhaltige HBCs, die hoffentlich bessere katalytische Wirkung bezüglich der Sauerstoffreduktion in Brennstoffzellen zeigen als stickstoffhaltige Graphene.<sup>9</sup> Jedoch sollen die stickstoffhaltigen HPBs nicht innerhalb der Synthese cyclodehydriert werden, da ihre Löslichkeit sonst stark herabgesetzt wird, was eine weitere Verarbeitung aus Lösung erschweren würde, sondern sollen erst in einem Folgeprojekt nach ihrer Verarbeitung cyclodehydriert werden.

Die Endprodukte als auch die Zwischenstufen sollen mit NMR-Spektroskopie und mit MALDI-TOF- bzw. FD-Massenspektrometrie charakterisiert werden.

### 3 Allgemeiner Teil

#### 3.1 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe

Unter polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) versteht man Verbindungen, die aus anellierten, aromatischen Ringsystemen bestehen.<sup>11</sup> PAKs zeichnen sich durch einen großen Anteil an  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen aus und weisen aus diesem Grund auch eine hohe Planarität auf, d.h. man spricht von 2-dimensionalen Molekülen. Bisher sind zwar in der Stoffklasse der PAKs etwa 300 verschiedene Verbindungen bekannt,<sup>12</sup> jedoch gibt es im höhermolekularen Bereich nur wenige Beispiele für funktionalisierte PAKs.<sup>8</sup> Bekannte PAKs sind z.B. Naphthalin, Anthracen, Acenaphthylen, Fluoren, Pyren, Benzo[a]pyren, Chrysen, Coronen, etc. (Abbildung 4).

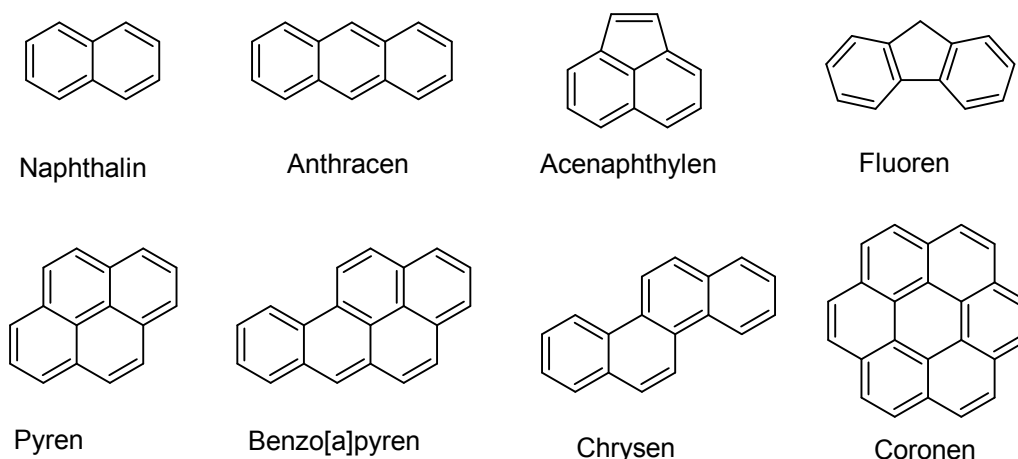
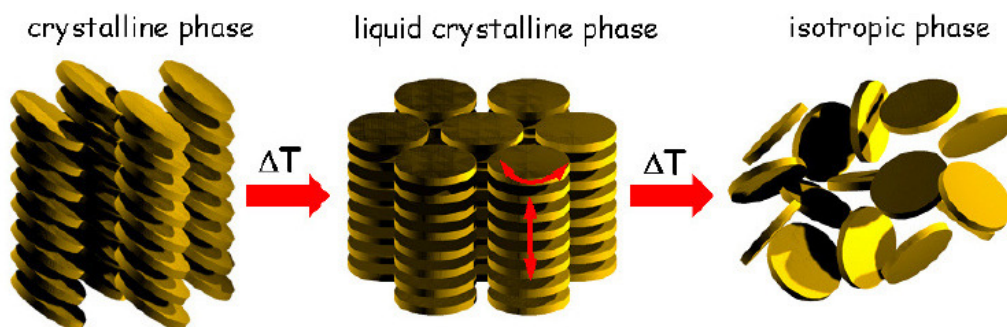


Abbildung 4: Strukturen einiger bekannter PAKs

PAKs sind in der Natur ubiquitär, da sie in den Verbrennungsrückständen bei unvollständige Verbrennungen von Holz, Kohle oder anderen organischen Materialien bei Ausschluss von Sauerstoff zu finden sind, und können sogar im interstellaren Raum gefunden werden.<sup>8</sup> Weitere Quellen für PAKs sind Erdöl oder Zersetzungsreaktionen organischer Verbindung, die oberhalb von 700°C ablaufen.<sup>12</sup>

Da einige dieser Verbindungen erwiesenermaßen karzinogen sind, müssen diese in manchen Zweigen der Lebensmittelindustrie kontrolliert werden bzw. gilt für diese eine technische Richtkonzentration. So gelten nach §35 (3) Gefahrstoffverordnung (GefStoffV) beispielsweise Zubereitungen als karzinogen, wenn der Anteil an Benzo[a]pyren größer als 0,0005% (w/w) ist.<sup>11</sup>

Dank ihres großen konjugierten  $\pi$ -Elektronensystems haben PAKs einzigartige, elektronische Eigenschaften, die neue Möglichkeiten für Anfertigung von organoelektronischen Geräten bieten. Wichtige Prozesse für diese Eigenschaften sind Bildung, Transport und Rekombination von elektrischen Ladungen innerhalb des Moleküls.<sup>8</sup> Dabei spielt besonders die Ladungsträgerbeweglichkeit eine große Rolle für die Leistung eines organoelektronischen Geräts. Die Ladungsträgerbeweglichkeit ist nicht nur von der intramolekularen sondern auch von der intermolekularen Ladungsträgerbeweglichkeit abhängig. Daher hat auch die makroskopische Organisation, die durch intermolekulare Selbstorganisation oder durch physikalische Verarbeitungstechniken wie das zone-casting-Verfahren erreicht wird, einen hohen Stellenwert.<sup>8</sup> Die Verarbeitung wird jedoch mit zunehmender Größe der PAKs schwieriger, da sie durch  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung, auch bekannt als Stapelkräfte, stärker aggregieren, was die Löslichkeit teilweise bis zur Unlöslichkeit herabsetzt. Durch Einführung funktioneller Gruppen wie Alkyl-Gruppen kann die Löslichkeit in organischen Solventien verbessert werden. Dadurch erhalten manche PAKs wie beispielsweise HBCs teilweise auch thermotrope Eigenschaften wie Flüssigkristallinität, da sie bei Erwärmung von der kristallinen Phase häufig mit schräger Anordnung, die in der Literatur auch als „herring bone order“ bezeichnet wird, in eine diskotisch-kolumnare Mesophase übergehen (Abbildung 5)<sup>8</sup>.



**Abbildung 5: Thermotrope Phasenübergang anhand eines HBCs**

Jedoch gehen sie bei weitere Temperaturerhöhung wieder in eine ungeordnete isotropische Phase über. Für elektronische Anwendung sind besonders die kristalline und flüssigkristalline Phase interessant, da die Ladungsträgerbeweglichkeit deutlich höher ist als im isotropen Zustand z.B. für HBCs zehnfach höher. In diesen beiden Zuständen können Ladungsträger entlang der kolumnaren Stapel von Molekül zu Molekül, was quantenmechanisch auch als electron hopping bekannt ist, transportiert werden.

Darüber hinaus werden stickstoffdotierten PAKs auch katalytische Eigenschaften zugeschrieben, da sie das Potential haben ähnlich wie Platin als Katalysator in Brennstoffzellen zu wirken.<sup>9</sup> Die Gruppe von Müllen stellte beispielsweise stickstoffdotierte Graphen-Nanofolien durch Pyrolyse von Graphen-Nanofolien mit Ethylendiamin bei 800°C her, die in der Lage sind den Reduktionsprozess von Sauerstoff zu katalysieren (Abbildung 6)<sup>9</sup>.

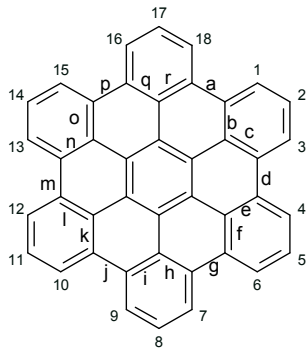


**Abbildung 6: Katalytische Wirkung von stickstoffdotierten Graphenfolien bei der O<sub>2</sub>-Reduktion**

Eine mögliche Begründung für den katalytischen Effekt liefern die Ergebnisse der theoretischen und experimentellen Arbeiten von Sidik et al., in denen nach quantenmechanischen Berechnungen die Graphenkohlenstoffe in direkter Nachbarschaft zum Stickstoff als aktives Zentrum der Katalyse dienen.<sup>13</sup>

### **3.2 Hexa-*peri*-hexabenzocoronen**

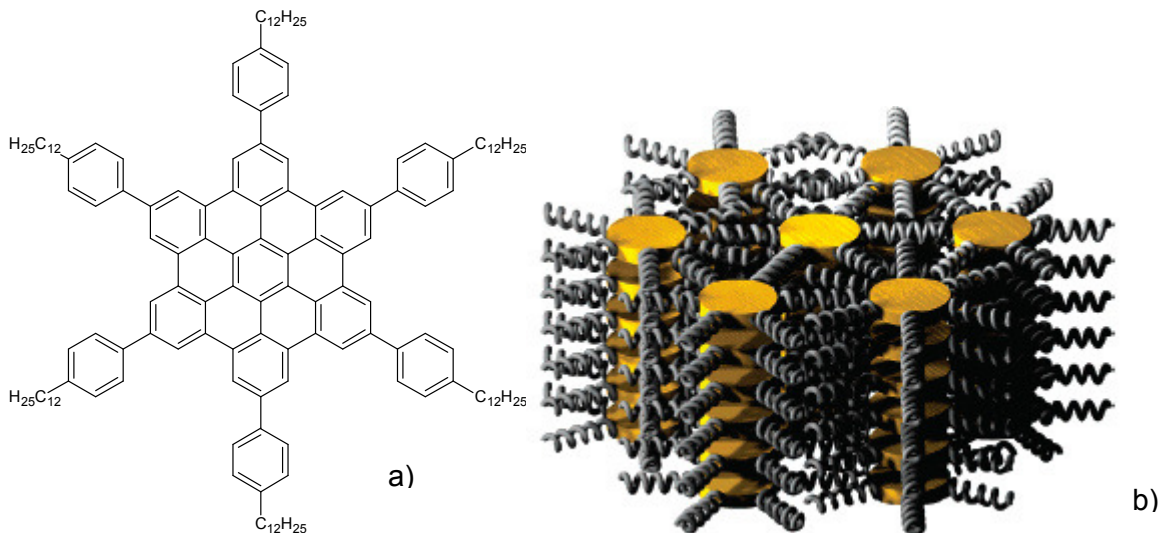
Ein HBC ist ein Coronen, ein Molekül aus 7 kreisförmig anellierten Benzolringen, bei dem sechs weitere Benzolringe innerhalb der Buchten des Coronens anelliert sind. Die genaue Bezeichnung nach IUPAC lautet Hexa-*peri*-hexabenzobenzocoronen, wobei die kleinen lateinischen Buchstaben b,c,e,f etc. die Stellen bezeichnen, an denen die sechs Benzolringe anelliert sind (Abbildung 7).



**Abbildung 7: Strukturformel und Nummerierung von HBC**

Bei Substitution an den äußeren Ringen werden nur die Kohlenstoffe durchnummeriert, an denen eine Substitution möglich ist. Aufgrund seiner  $D_{6h}$ -Symmetrie (sechs Symmetrieachsen) wird HBC häufig auch als „Superbenzol“ bezeichnet.<sup>8</sup>

Bei Substitution mit *para*-Alkylphenyl-Gruppen z.B. *para*-Dodecylphenyl an Positionen 2,5,8,11,14 und 17 (Abbildung 8 a)) kann das Molekül thermotrope Mesophasen ausbilden, in der sich die Moleküle in kolumnaren Stapeln hexagonal anordnen (Abbildung 8 b))<sup>8</sup>.



**Abbildung 8: a) Strukturformel eines HBC-(PhC12)<sub>6</sub> b) Hexagonale Anordnung der kolumnaren Stapel**

Jedoch wird durch die sechsfache Alkylierung auch der Abstand der aromatischen Kerne in der Ebene zu einander größer, was zu einer verminderten Ladungsträgerbeweglichkeit führt, da das electron hopping von Stapel zu Stapel durch den Abstand erschwert wird. Wu et al. nehmen an, dass durch weniger Alkyl-Seitenketten eine höhere Ladungsträgerbeweglichkeit erfolgt, da der Abstand der aromatischen Kerne abnimmt und somit das electron hopping erleichtert wird.



### 3.3 Syntheserouten für Hexa-*peri*-hexabenzocoronen

Für die Synthese von HBC wurden seit dem frühen 20. Jahrhundert einige Syntheserouten beschrieben. Erste analytische und synthetische Pionierarbeit für PAKs leisteten in der ersten Hälfte des zwanzigsten Jahrhunderts E. Clar und R. Scholl.<sup>8</sup> So entwickelte Clar eine Syntheseroute für HBC ausgehend von 2:3-7:8-Dibenzo-*peri*-naphthalin (Abbildung 9). In dieser wird die Ausgangsverbinding zunächst durch Bromierung und anschließender Erhitzung auf 153°C zu Tetrabenzoperopyren umgesetzt.

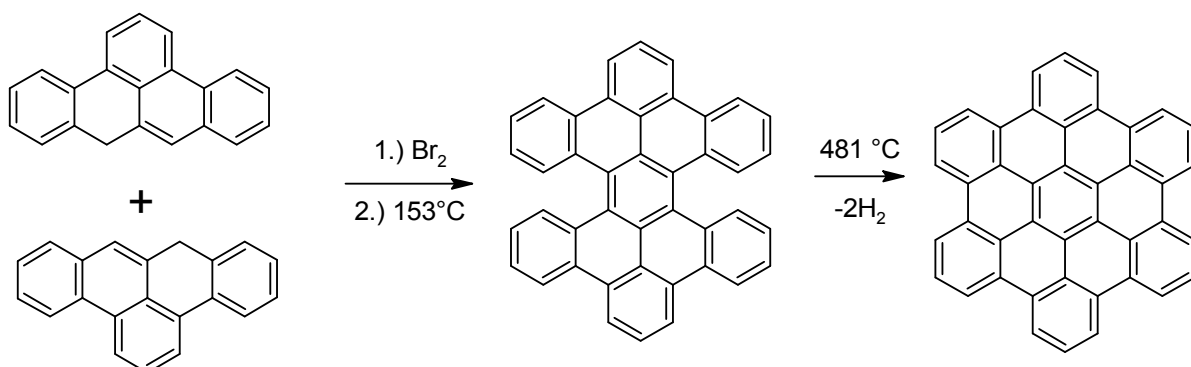


Abbildung 9: Syntheseroute für HBC nach E. Clar

Nach weiterer Erhitzung auf 481°C erfolgt eine Cyclodehydrierung zum HBC. In letzter Zeit wurden weitere Syntheserouten entwickelt. Halleux et al. fand zwei neue Syntheserouten mit unterschiedlichen Ausgangsverbindungen (Abbildung 10).<sup>8</sup> In der ersten Syntheseroute wird ein HPB als Ausgangsverbinding in einer Cyclodehydrierung mit geschmolzenem AlCl<sub>3</sub> und NaCl zu HBC umgesetzt.

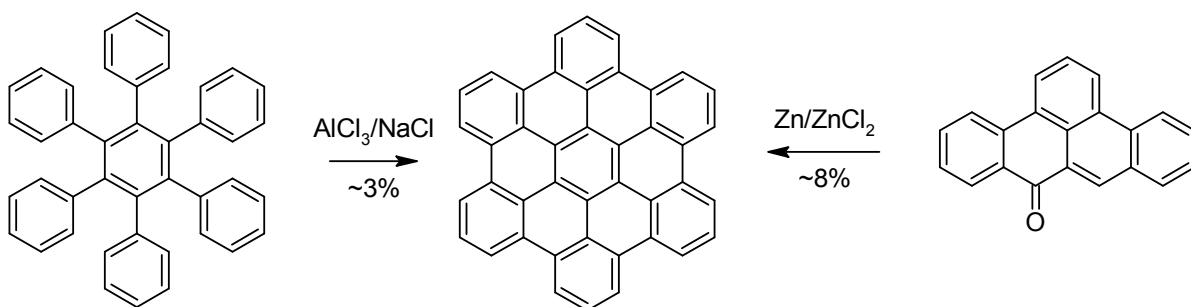
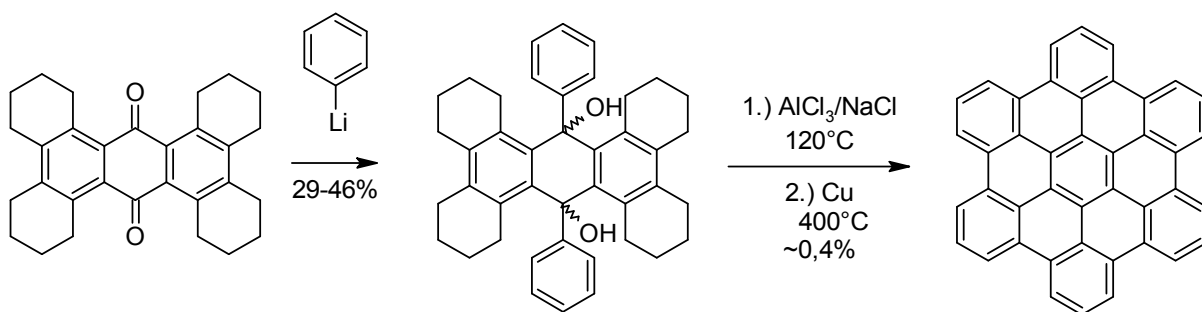


Abbildung 10: Zwei verschiedene Syntheserouten für HBC nach Halleux

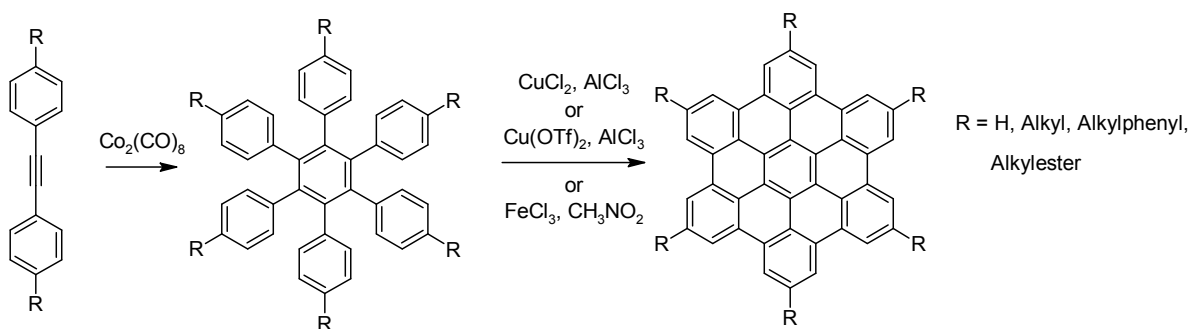
In der zweiten Syntheseroute wird Dibenz-1,9; 2,3-anthron ebenfalls in einer Cyclodehydrierung mit Zn/ZnCl<sub>2</sub> zu HBC umgesetzt. Bei dieser Route werden ein Tetrabenzoperopyren und ein Tetrabenzobisanthen als Nebenprodukte gebildet.

Eine neue Syntheseroute für HBC wurde 1986 von Schmidt et al. entwickelt, die unter milderen Reaktionsbedingungen abläuft als die vorigen Synthesen (Abbildung 11).<sup>8</sup>



**Abbildung 11: Syntheseroute für HBC nach Schmidt et al.**

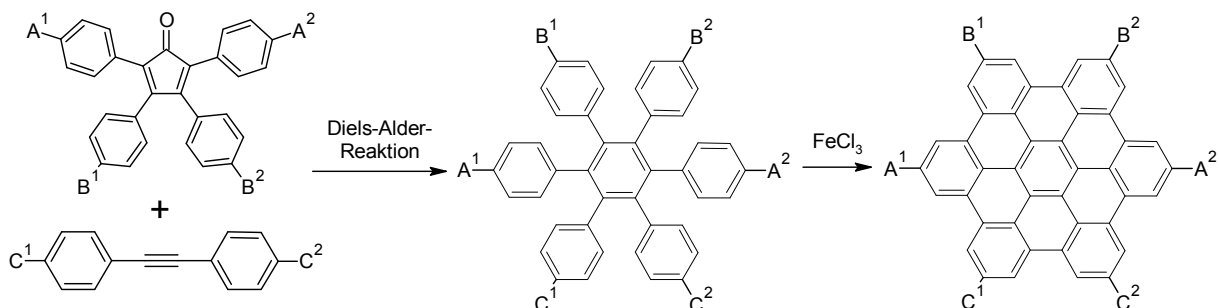
In dieser wird ein Chinon-Derivat mit Phenyllithium zunächst zu einem Diol-Derivat in einer Ausbeute von 29-46% umgesetzt. Das Diol-Derivat wird bei 120°C mit einer Schmelze aus  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{NaCl}$  zunächst cyclisiert und danach bei 400°C mit Kupfer aromatisiert, wobei das HBC in einer Ausbeute von 0,4% erhalten wird. Ein generelles Problem der obigen Syntheserouten für HBC sind geringe Ausbeute und komplizierte Aufarbeitungen. Deswegen entwickelte die Forschungsgruppe von Müllen et al. zwei effiziente Methoden, die ein HBC über ein HPB-Derivat als Zwischenstufe und eine oxidative Cyclodehydrierung nach dem Scholl-Typ liefern.<sup>8</sup> Bei der ersten Synthese werden drei Tolan-Bausteine nach dem Vorbild der Reppe-Synthese zu einem HPB-Derivat trimerisiert (Abbildung 12).



**Abbildung 12: Generelle Syntheseroute für sechsfachsymmetrische HBC-Derivate**

Für die oxidative Cyclodehydrierung können Kupfer(II)salze  $\text{CuCl}_2$  oder  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ , die als Oxidationsmittel wirken, zusammen mit der Lewis-Säure  $\text{AlCl}_3$  eingesetzt werden. Eine weitere Möglichkeit für diesen Schritt ist der Einsatz von  $\text{FeCl}_3$ , das sowohl ein Oxidationsmittel als auch eine Lewis-Säure ist. Mit dieser Methode ist es möglich hochsymmetrische HBC-Derivate herzustellen. Für unsymmetrisch substituierte HBCs

erstellte die Gruppe von Müllen eine weitere Syntheseroute (Abbildung 13). In dieser werden ein Tolan-Derivat und ein konjugiertes Tetraphenylcyclopentadienon-Derivat in einer Diels-Alder-Reaktion zum HPB-Derivat umgesetzt. Auch in dieser Synthese kann  $\text{FeCl}_3$  als Katalysator verwendet werden.



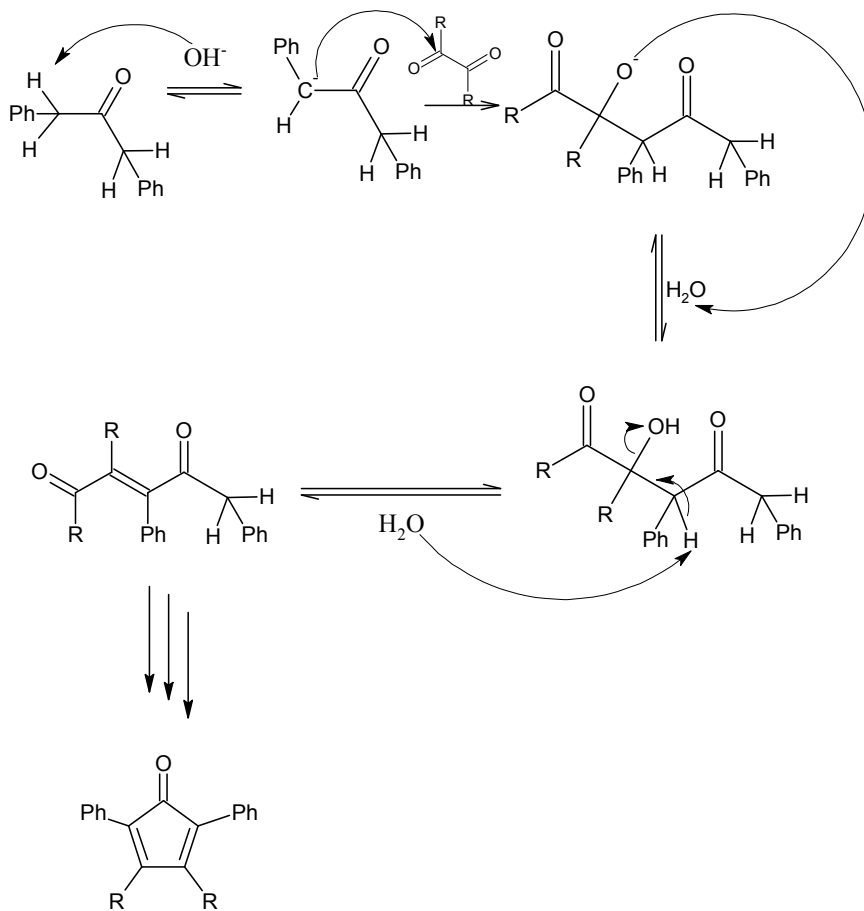
**Abbildung 13: Generelle Syntheseroute für regioselektiv substituierte HBCs**

Die Ausgangsverbindung Tetraphenylcyclopentadienon-Derivat für diese Syntheseroute lässt sich einfach über eine doppelte Knoevenagel-Kondensation herstellen, während sich das Tolan-Derivat über Bromierung und doppelte Dehydrobromierung eines Stilbens oder über eine Sonogashira-Reaktion eines Arylhalogenids und eines Arylacetyls darstellen lässt. Des Weiteren können aber auch durch Palladium-katalysierte Kreuzkupplungen wie die Suzuki-Reaktion auch auf Stufe des HPBs bzw. des HBCs funktionelle Gruppen eingeführt werden.

## 3.4 Mechanismen der durchgeführten Reaktionen

### 3.4.1 Knoevenagel-Kondensation

Die Knoevenagel-Kondensation ist eine Reaktion zwischen einer Carbonyl-Verbindung und einer CH-aciden Verbindung und somit eine Variante der Aldol-Kondensation unter Abspaltung von Wasser. Als Reaktanden dienen bei der Knoevenagel-Kondensation zum einen eine nucleophil angreifbare Carbonyl-Verbindung und zum anderen eine Verbindung mit einer aciden Methylen-Gruppe, die zur Methylen-Gruppe benachbarte Carbonyl-, Nitril-, Nitro- oder auch Phenyl-Gruppen hat. Da bei Ketonen bzw. Aldehyden die Wasserstoffe am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom durch die Keto-Enol-Tautomerie acide sind, können sie durch eine Base abgespalten werden (Abbildung 14). Dadurch kommt es zur Bildung des Enolats. Sie ist für die Knoevenagel-Kondensation ein elementarer Schritt.



**Abbildung 14: Mechanismus der doppelten Knoevenagel-Kondensation eines Diketons und eines Ketons mit zwei Methylen-Gruppen in  $\alpha$ -Position**

Das deprotonierte  $\alpha$ -Kohlenstoffatom kann an einer Carbonyl-Gruppe nucleophil angreifen und es bildet sich eine kovalente Bindung zwischen dem Kohlenstoff der Carbonyl-Gruppe und dem Kohlenstoff in der  $\alpha$ -Position, wodurch sich die negative Ladung zum Sauerstoffatom der Carbonyl-Gruppe verschiebt. Das negativ geladene Sauerstoffatom der Carbonyl-Gruppe wird anschließend protoniert. Durch eine zweite Deprotonierung des  $\alpha$ -Kohlenstoffs und eine Abspaltung von Hydroxid bildet sich eine Doppelbindung aus. Verwendet man für die Knoevenagel-Kondensation ein Keton mit zwei Methylen-Gruppen in  $\alpha$ -Position und ein Diketone, so findet eine doppelte Knoevenagel-Kondensation statt und es bildet sich ein Cyclopentadienon aus.<sup>14</sup>

### 3.4.2 Diels-Alder-Reaktion

Die Diels-Alder-Reaktion ist eine [4+2]-Cycloaddition, bei der die vier  $\pi$ -Elektronen eines konjugierten Diens mit den zwei  $\pi$ -Elektronen eines Dienophils reagieren, indem die  $\pi$ -Orbitale des Dienophils mit denen des Diens überlappen (Abbildung 15). Dabei überlappt immer ein *Highest Occupied Molecular Orbital* (HOMO) mit einem *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* (LUMO).

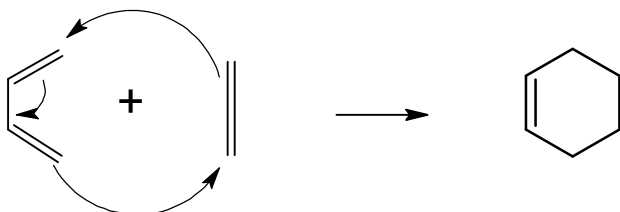


Abbildung 15: Diels-Alder-Reaktion eines konjugierten Butadiens mit Ethen

Durch Ausbildung von zwei kovalenten Bindungen in 1,4-Position des Diens kommt es zur Zyklusbildung. Da bei der Diels-Alder-Reaktion ein Alken mit einem konjugierten Dien [4+2] reagiert, entsteht als Produkt immer ein Sechsring. Die Reaktionsgeschwindigkeit einer Diels-Alder-Reaktion wird durch den Elektronenbedarf der beiden Reaktanden bestimmt. Bei einer normalen Diels-Alder-Reaktion (a) reagiert ein elektronenreiches Dien mit einem elektronenarmen Dienophil, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit näherungsweise vom Abstand  $\text{HOMO}_{\text{Dien}}\text{-LUMO}_{\text{Dienophil}}$  bestimmt wird (Abbildung 16)<sup>15</sup>.

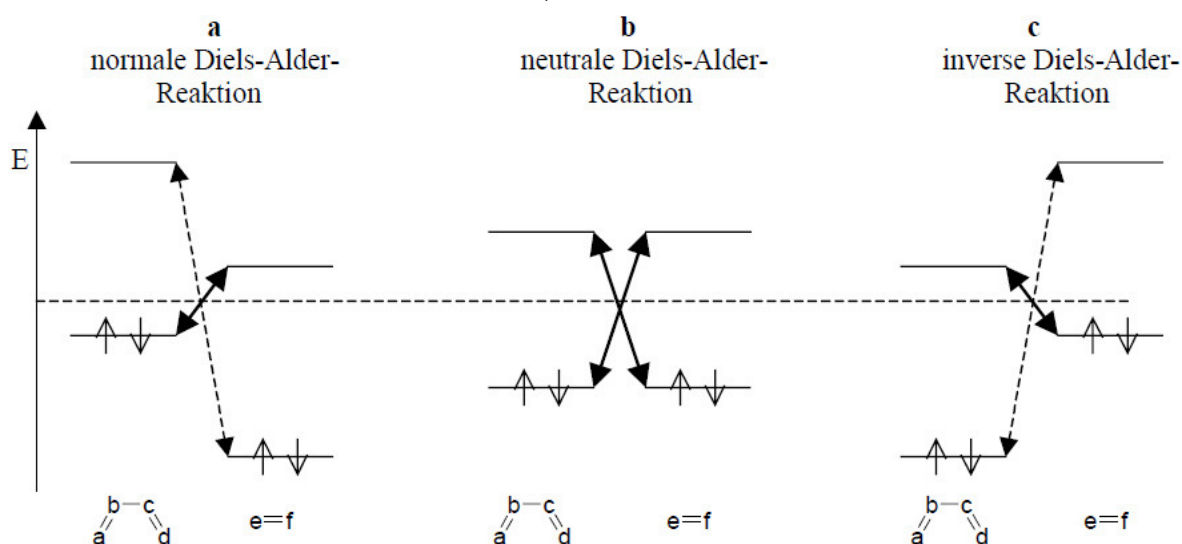
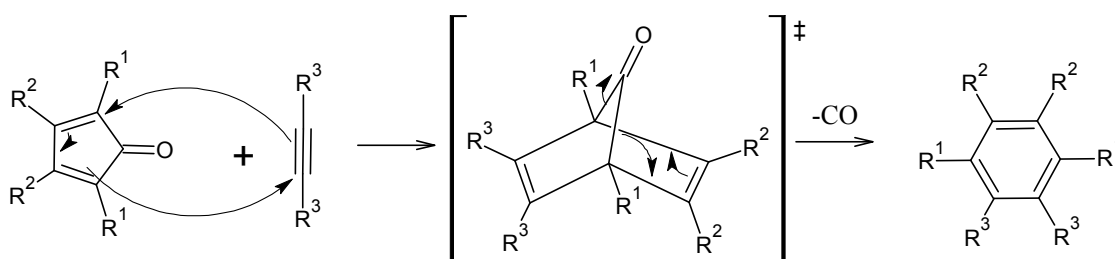


Abbildung 16: Betrachtung der verschiedenen Diels-Alder-Typen nach dem Grenzorbital-Modell

Bei einer neutralen Diels-Alder-Reaktion (**b**) haben die beiden Reaktanden etwa gleichen Elektronenbedarf, d.h. der Abstand des  $\text{HOMO}_{\text{Dien}}\text{-LUMO}_{\text{Dienophil}}$  bzw.  $\text{HOMO}_{\text{Dienophil}}\text{-LUMO}_{\text{Dien}}$  ist etwa gleich groß. Bei einer inversen Diels-Alder-Reaktion (**c**) reagiert ein elektronenarmes Dien mit einem elektronenreichen Dienophil, wobei der Abstand  $\text{HOMO}_{\text{Dienophil}}\text{-LUMO}_{\text{Dien}}$  für die Reaktionsgeschwindigkeit entscheidend ist. Die normale und die inverse Diels-Alder-Reaktion lassen sich meisten ohne Probleme durchführen, während für die neutrale Diels-Alder-Reaktion aufgrund des höheren Abstands von HOMO-LUMO im Energieniveau drastische Reaktionsbedingungen z.B. hohe Temperatur erforderlich sind.<sup>15</sup> Der Elektronenbedarf, d.h. Elektronenreichtum bzw. -armut lässt sich über Substituenteneffekte steuern. Des Weiteren eignen sich für Diels-Alder-Reaktionen auch Alkine.<sup>14</sup> Wenn ein Cyclopenta-2,4-dienon als Dien und ein Alkin als Dienophil verwendet wird, bildet sich zunächst eine 2.2.1-bicyclische Verbindung, die jedoch nur ein instabiles Intermediat darstellt (Abbildung 17).

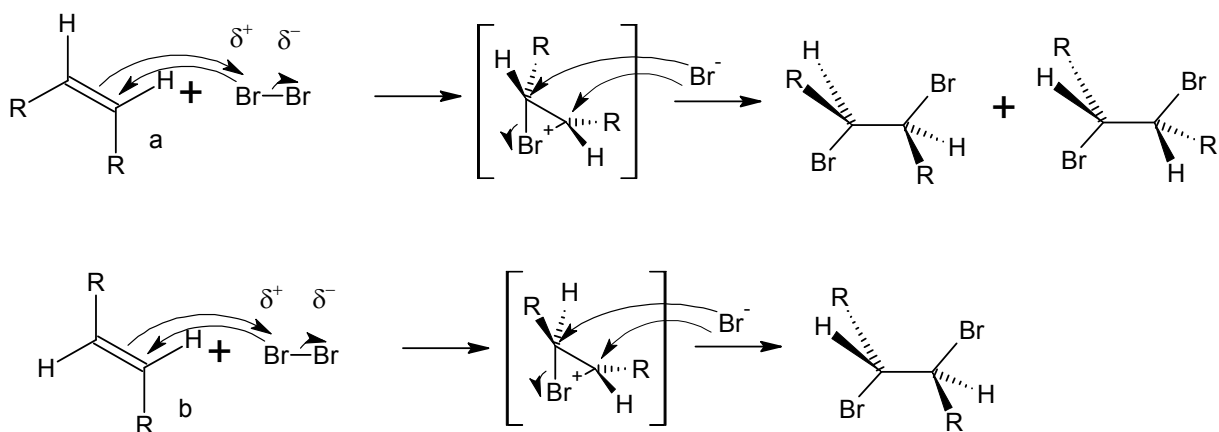


**Abbildung 17: Diels-Alder-Reaktion eines cyclopenta-2,4-dienons und eines Alkins mit Kohlenstoffmonoxid-Eliminierung**

Dann spaltet sich Kohlenstoffmonoxid in einer Eliminierungsreaktion ab und es bildet sich ein Benzolring, der über sein mesomeres System stabilisiert ist.

### 3.4.3 Bromierung von Alkenen

Die Bromierung von Alkenen oder auch allgemein die Halogenierung von Alkenen gehört zu den Additionsreaktionen. Da die Bindung bei elementarem Brom leicht polarisierbar ist, kann das elementare Brom-Molekül mit der Doppelbindung des Alkens einen  $\pi$ -Komplex bilden, in dem das eine Brom-Atom partial positiv und das andere partial negativ geladen ist (Abbildung 18). Im Sigma-Komplex bindet sich das zuvor partial positiv geladene Bromatom an die Doppelbindung des Alkens und bildet ein cyclisches Bromonium-Ion, während das zuvor partial negativ geladene Bromatom nun negativ geladen ist. Da das Bromonium-Ion in dieser Form auf der gegenüberliegenden Seite angegriffen werden kann, nennt man diese Reaktion auch eine *anti*-Addition.

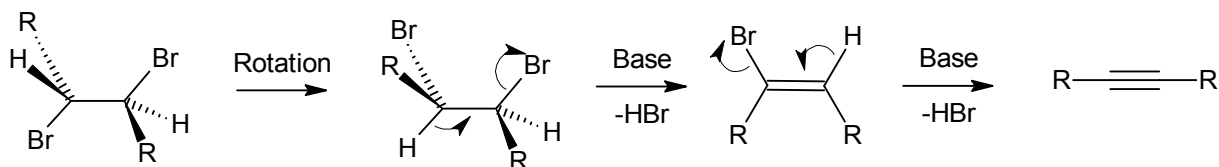


**Abbildung 18: Mechanismus der Bromierung eines a) *cis*-Alkens und eines b) *trans*-Alkens**

Des Weiteren ist auch entscheidend, ob das Alken in *cis*- oder *trans*-Form vorliegt. Bei der *cis*-Form entsteht das R,R- bzw. S,S-Produkt und bei der *trans*-Form das R,S- bzw. S,R-Produkt oder bei gleichen Rest-Gruppen auch ein *meso*-Produkt.<sup>14</sup>

### 3.4.4 Dehydrobromierung von Dibromalkanen zu Alkinen

Die Dehydrobromierung von Dibromalkanen gehört zu den Dehydrohalogenierungs-Reaktionen und verläuft über drei Schritte (Abbildung 19). Im ersten Schritt kann sich durch Rotation die vicinale Wasserstoff-Gruppe in entgegen gesetzte Position zur Brom-Gruppe stellen. Dadurch wird die *anti*-Eliminierung ermöglicht, die wesentlich schneller als die *syn*-Eliminierung verläuft. Je nach Substituent ist die Eliminierung ersten oder zweiten Typs.



**Abbildung 19: Mechanismus der doppelten Dehydrobromierung eines Dibromalkans zum Alkin**

Für Substituenten, die eine positive Ladung beispielsweise über Mesomerie stabilisieren können, findet eine E<sub>1</sub>-Eliminierung statt, wodurch mit der Bildung des Carbokations durch

Abspaltung des Bromids ein zusätzliches Intermediat entsteht. Bei E<sub>2</sub>-Eliminierung werden gleichzeitig Proton und Bromid abgespalten. Je nach Stereokonfiguration des Alkans entsteht als Zwischenprodukt ein *cis*- oder *trans*-Bromalkan, was jedoch keine Auswirkung auf das Endprodukt hat. Im letzten Schritt wird in einer weiteren Eliminierung das zweite Proton und das zweite Bromid entfernt und somit das Alkin gebildet, das keine Isomere hat.<sup>14</sup>

### 3.4.5 Oxidative Cyclodehydrierung

Der Mechanismus der oxidativen Cyclodehydrierung ist in der Literatur der organischen Synthese auch durch seinen namensgebenden Entdecker R.H. Scholl als Scholl-Reaktion bekannt. Durch eine Lewis-Säure und ein Oxidationsmittel kondensieren zwei Aromaten unter Abspaltung von Wasserstoff und Ausbildung einer Bindung zweier aromatischer Kohlenstoffe. Für die Reaktion wird häufig Eisen(III)chlorid gewählt, da dieses den Vorteil hat, dass es zum einen eine Lewis-Säure ist und zum anderen aber auch als Oxidationsmittel eingesetzt werden kann. Des Weiteren werden auch Kupfer(II)triflat-Aluminium(III)chlorid, Molybdän(V)chlorid oder die Kombination aus der Lewis-Säure Methansulfonsäure und 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon (DDQ) als Reagenzien eingesetzt.

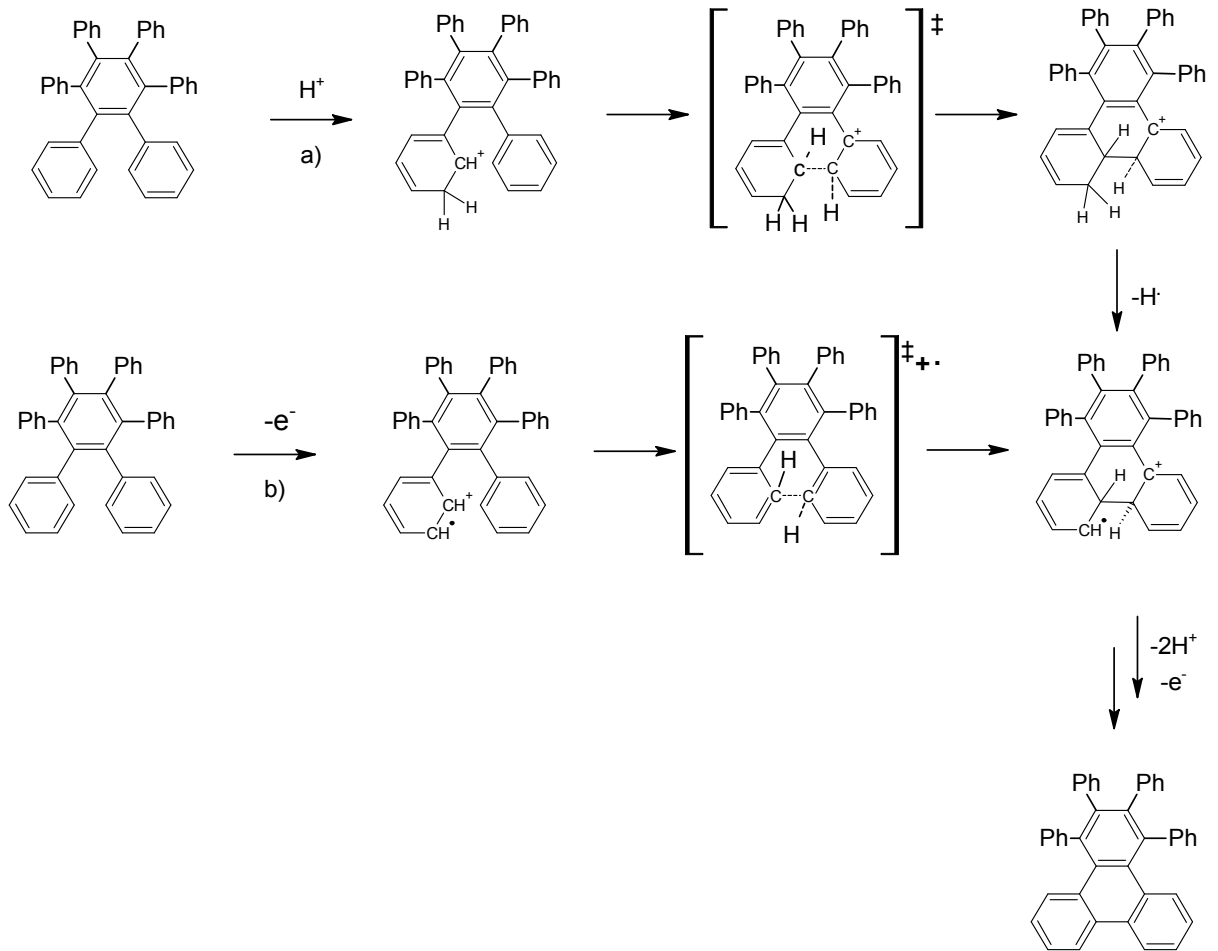
In der Literatur werden zwei mögliche Mechanismen der oxidativen Cyclodehydrierung diskutiert.<sup>16</sup> Anhand der oxidativen Cyclodehydrierung der Struktureinheit *ortho*-Terphenyl innerhalb des Hexaphenylbenzols werden die beiden Varianten erläutert (Abbildung 20).

Im ersten möglichen Mechanismus wird die oxidative Cyclodehydrierung über die Bildung eines Areniumkations erklärt, die durch einen Protonentransfer induziert wurde. Das Areniumkation wiederum kann den Aromaten auf der gegenüberliegenden Seite elektrophil angreifen. Durch Abspaltung eines Protons und durch eine Oxidation, die von einer Abspaltung eines Wasserstoffs begleitet wird, bildet sich eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung aus. So wird aus der Struktureinheit *ortho*-Terphenyl ein Triphenylen.

Im zweiten möglichen Mechanismus wird zunächst durch die Elektronenabgabe während der Oxidation ein Radikalkation gebildet. Nach der darauf folgenden Bildung einer Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung wird das zweite Elektron abgegeben und anschließend werden zwei Protonen abgespalten, was zur Bildung des Triphenylen führt. Viele Diskussionen

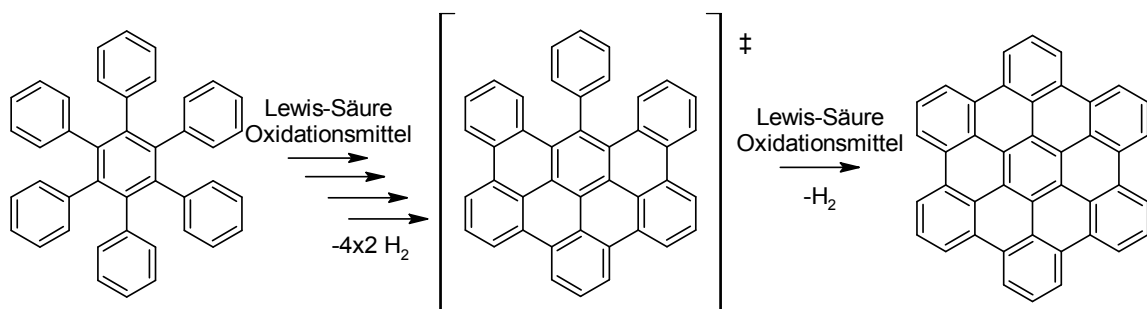


fürten zum Ergebnis, dass der Elektronentransfer-Mechanismus als der wahrscheinlichere gilt.<sup>17</sup>



**Abbildung 20: a) Protonentransfer und b) Elektronentransfer als zwei mögliche Mechanismen für die oxidative Cyclodehydrierung**

Bei der sechsfachen, oxidativen Cyclodehydrierung von Hexaphenylbenzol werden die sechs Phenyl-Ringe nicht simultan, sondern schrittweise nacheinander kondensiert (Abbildung 21), was kalorimetrische Experimente belegen.<sup>16</sup>



**Abbildung 21: Stufenweise Oxidative Cyclodehydrierung**

Bei der Synthese von HBC konnten in Studien von Rempala keine Intermediate, sondern nur das vollständig cyclodehydrierte HBC und das nicht umgesetzte HPB isoliert werden.

### 3.4.6 Palladium-katalysierte Kreuzkupplung

Palladium-katalysierte Kreuzkupplungen sind Reaktion in der organischen Chemie zur Knüpfung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen bzw. Kohlenstoff-Heteroatom-Bindungen.

Bevor der Zyklus der Palladium-katalysierten Kreuzkupplungen beginnt, müssen zur Aktivierung des Palladiumkatalysators zwei Liganden abgespalten werden, um von Oxidationsstufe II auf 0 zu kommen (Abbildung 22). Geeignete Liganden für den Palladiumkatalysator sind Triphenylphosphin, Acetat, etc. Die meisten Palladium-katalysierten Kreuzkupplungen laufen in drei grundlegende Schritten ab: Im ersten Schritt findet immer eine oxidative Addition statt. Bei dieser wird der Palladium(0)-Komplex in die Bindung zwischen einem Halogenid und einer Organo-Gruppe insertiert. Durch die Addition ändert sich auch die Oxidationsstufe des Palladiums von 0 auf II.

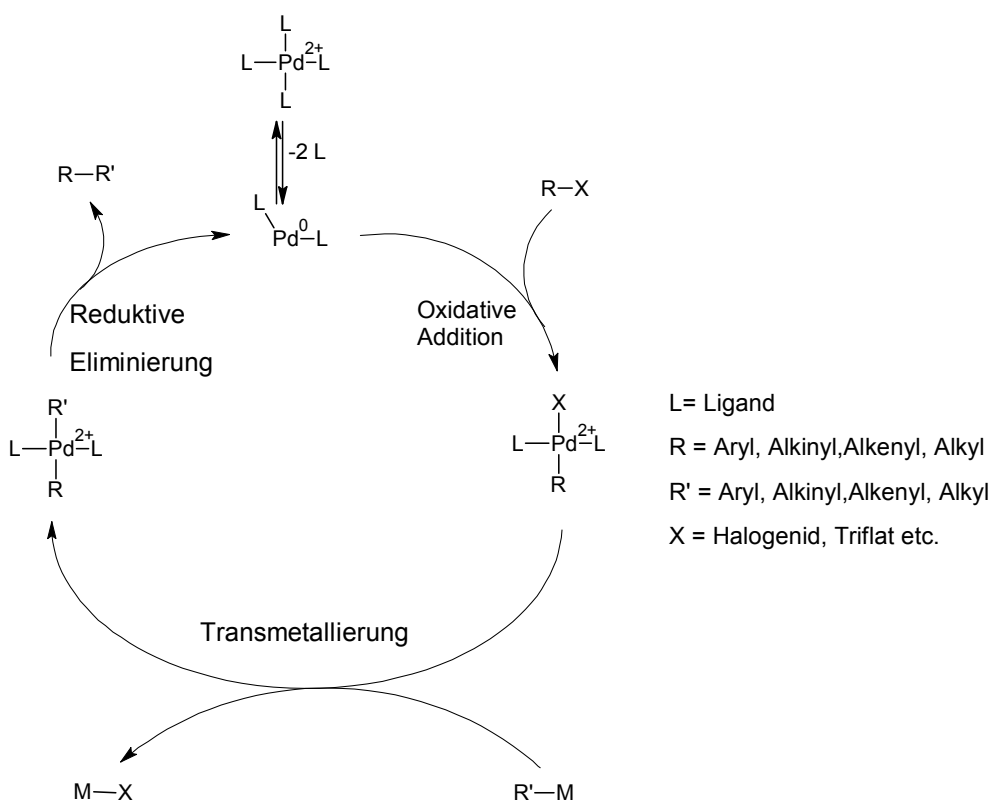


Abbildung 22: Allgemeiner Mechanismus der Palladium-katalysierten Kreuzkupplungen

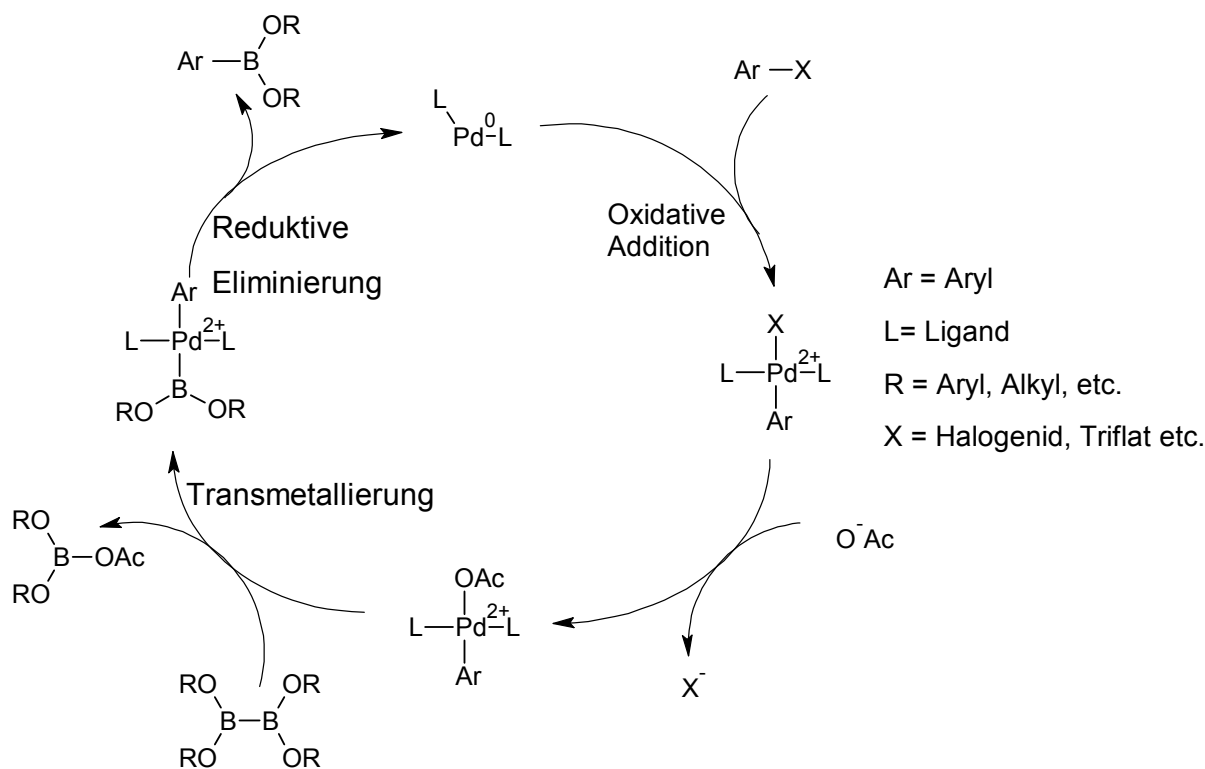
Im zweiten Schritt findet eine Transmetallierung statt. Bei der Transmetallierung reagiert ein Metallorganyl mit einem Metall, indem die Organo-Gruppe auf das Metall übertragen wird. Im dritten Schritt findet in den meisten Fällen die reduktive Eliminierung statt. Eine Ausnahme stellt die Heck-Reaktion dar, da bei dieser die  $\beta$ -Eliminierung, die bei den Palladium-katalysierten Kreuzkupplungen normalerweise unerwünscht ist, der Hauptmechanismus ist. Durch die reduktive Eliminierung verliert der Palladium(II)-Komplex die zwei Organo-Gruppen, die eine Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung ausbilden. Durch die Palladium-katalysierten Kreuzkupplungs-Reaktionen können Einfach-, Doppel- und auch Dreifach-Bindungen zwischen  $sp$ -,  $sp^2$ - und  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffen geknüpft werden. Durch die Buchwald-Hartwig-Reaktion kann sogar eine Bindung zwischen einem Kohlenstoff und dem Stickstoff einer Amino-Gruppe geknüpft werden. Zu den bekanntesten Palladium-katalysierten Kreuzkupplungs-Reaktionen zählen die Kumada-, Suzuki-, Heck-, Sonogashira-, Negishi-, Stille- und Buchwald-Hartwig-Reaktionen.

Im weiteren Verlauf werden folgende Palladium-katalysierte Kreuzkupplungs-Reaktionen, die für diese Arbeit relevant sind, vorgestellt:

- Miyaura-Borylierung
- Sonogashira-Reaktion
- Stille-Reaktion
- Suzuki-Reaktion

#### **3.4.6.1 Miyaura-Borylierung**

In der Miyaura-Borylierung wird ein Arylhalogenid an ein Boron in einer Palladium-katalysierten Kreuzkupplungsreaktion gebunden. Zunächst wird für die Kreuzkupplung typischerweise ein Arylhalogenid oder ein mit einer halogenähnlichen Gruppe versehener Aromat oxidativ an den Palladium(0)-Komplex addiert (Abbildung 23). Im nächsten Schritt wird das Halogenid bzw. die halogenidähnliche Gruppe durch eine Base ersetzt.

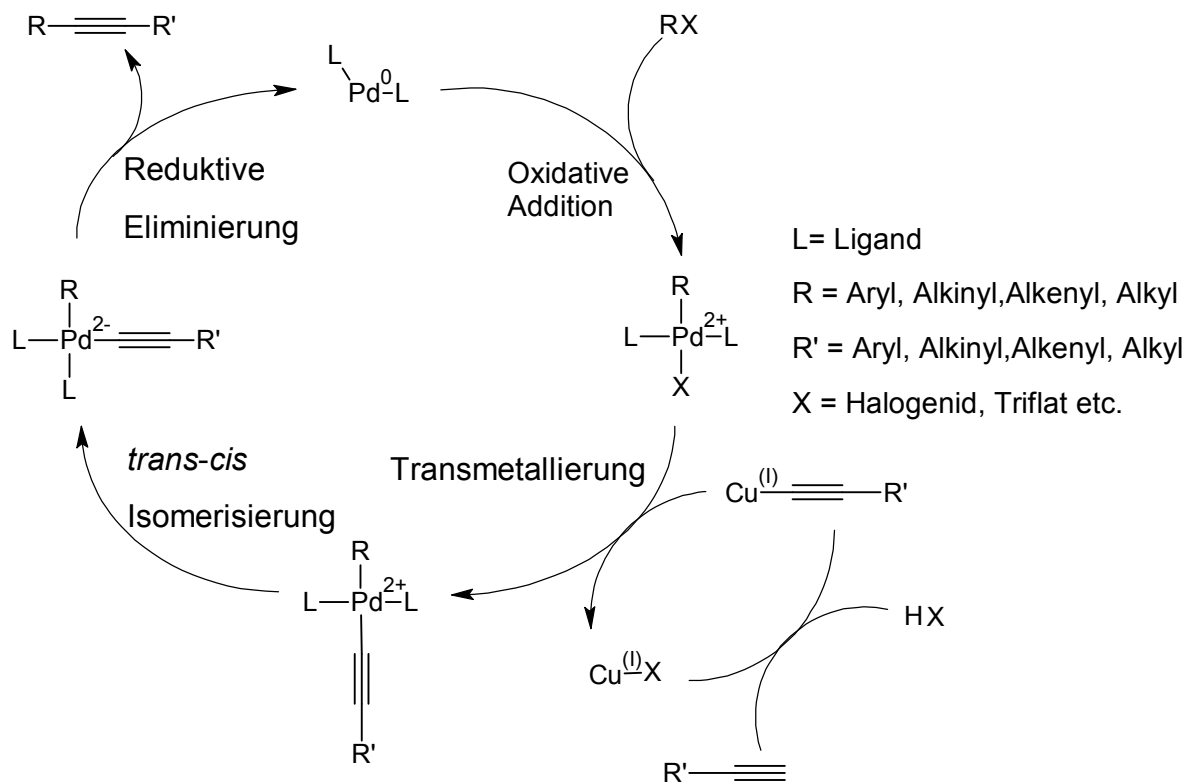


**Abbildung 23: Mechanismus der Miyaura-Borylierung**

Dabei ist die Wahl der richtigen Basenstärke entscheidend, um nicht als Nebenreaktion die zur Borylierung kompetitive Suzuki-Reaktion zu begünstigen. Miyaura hat in Versuchsreihen Kaliumacetat und -phenolat als geeignete Basen entdeckt. Als nächster Schritt findet eine Transmetallierung statt, bei der sich ein Boron des Diborons an den Palladiumkomplex und das zweite Boron an das Acetat bindet. Im letzten Schritt wird in der reduktiven Eliminierung das Boron an die Aryl-Gruppe gebunden.<sup>18</sup>

### 3.4.6.2 Sonogashira-Reaktion

Die Sonogashira-Reaktion ist eine Palladium- und Kupfer-katalysierte Kreuzkupplungsreaktion, in der ein Alkynyl-Kohlenstoff an einen Aryl-, Alkynyl-, Alkenyl- oder Alkyl-Kohlenstoff gebunden wird, und kann als Weiterentwicklung der Stevens-Castro-Kupplung gesehen werden. Im ersten Schritt findet typischerweise die oxidative Addition eines Halogenids oder halogenidähnlichen Organyls statt (Abbildung 24).



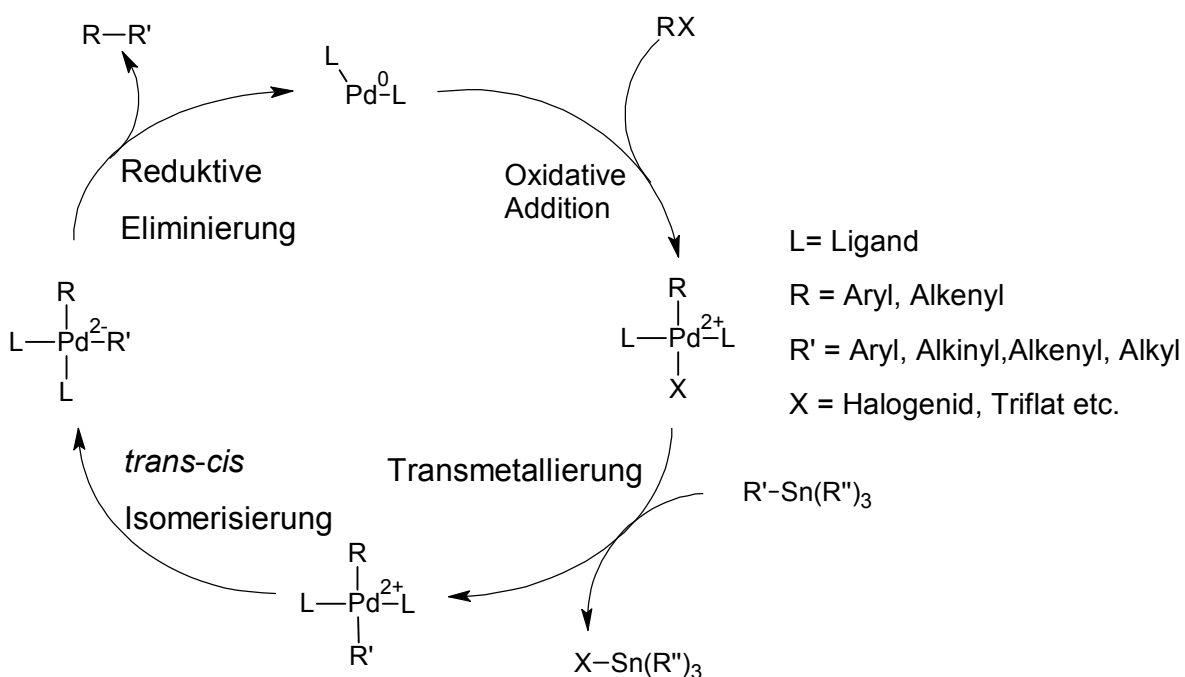
**Abbildung 24: Mechanismus der Sonogashira-Reaktion**

Im zweiten Schritt der Transmetallierung schließt sich ein zweiter Katalysezyklus mit Kupfer(I) an den ersten Palladium-katalysierten an, wobei das benötigte Kupferacetylid durch Acetylen und Kupfer(I)-Ionen gebildet wird. Das Halogenid wird dann in der Transmetallierung durch ein Acetylen substituiert. Als nächster Schritt folgt mit der *trans-cis*-Isomerisierung eine Änderung der Liganden an ihren jeweiligen Koordinationsstellen im Palladium-Komplex. Im letzten Schritt findet wieder eine reductive Eliminierung statt, bei der nach Ausbildung einer neuen Bindung zwischen dem Acetylen-Kohlenstoff und dem Kohlenstoff der Organo-Gruppe eine Abspaltung vom Palladium(II)-Komplex erfolgt.<sup>19</sup>

### 3.4.6.3 Stille-Reaktion

Die Stille-Reaktion ist eine Palladium-katalysierte Kreuzkupplungsreaktion zwischen einem Aryl- bzw. einem Alkenyl-Halogenid und einer Stannyl-Verbindung. Im ersten Schritt erfolgt eine oxidative Addition des organischen Halogenids an den Palladium(0)-Komplex (Abbildung 25), im zweiten Schritt erfolgt die Transmetallierung durch eine Stannyl-Verbindung, die als langsamster Schritt im Katalyse-Zyklus der Stille-Reaktion verläuft. We-

gen der langsamen Transmetallierung führen Edukte mit Wasserstoffen in  $\beta$ -Position zur Halogenid-Gruppe häufig zur  $\beta$ -Eliminierungsreaktion.



**Abbildung 25: Mechanismus der Stille-Reaktion**

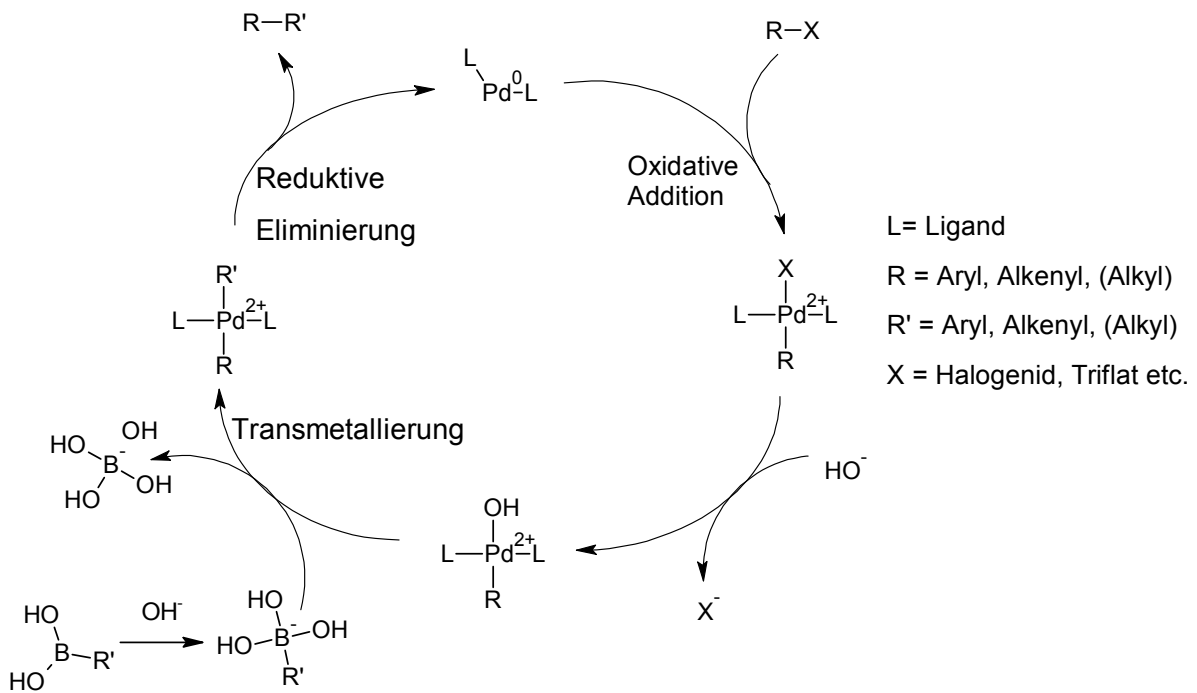
Nach dem Transmetallierungsschritt folgen die *trans-cis*-Isomerisierung und die produktbildende reduktive Eliminierung, bei der die beiden Kohlenstoffe unter Ausbildung einer neuen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung vom Palladium(II)-Komplex abgespalten werden. Die Stille-Reaktion ist im Vergleich zu anderen Kupplungs-Reaktionen vielseitig, da sie die Möglichkeit bietet, eine kovalente Bindung zwischen zwei Kohlenstoffen mit verschiedenen Hybridisierungsstufen auszubilden. Ein großes Problem der Stille-Reaktion ist jedoch die hohe Toxizität der Stannyl-Verbindungen, die diese Reaktion unattraktiv machen.<sup>20</sup>

#### 3.4.6.4 Suzuki-Reaktion

Bei der Suzuki-Reaktion reagieren ein Aryl- bzw. Alkenylhalogenid und eine Organoboronsäure bzw. ein Organoboronsäure-Derivat in einer Palladium-katalysierten Kreuzkupplungsreaktion unter Ausbildung einer Kohlenstoffbindung.

Der erste Schritt ist die oxidative Addierung des Aryl- bzw. Alkenylhalogenid an den Palladium(0)-Komplex, wobei das Halogenid im zweiten Schritt durch ein Hydroxid substituiert

wird (Abbildung 26). Ein weiteres Hydroxid wird für die Bildung eines Organoboronats aus der Organoboronsäure benötigt, bei der das Bor als Lewis-Säure wirkt. Im dritten Schritt findet die Transmetallierung mittels eines Organoboronats statt, in der die Organo-Gruppe die Hydroxid-Gruppe im Palladium(II)-Komplex substituiert und ein Tetrahydroxoborat gebildet wird.



**Abbildung 26: Mechanismus der Suzuki-Kupplung**

Im letzten Schritt erfolgt die reduktive Eliminierung, bei der zwischen den beiden Kohlenstoff-Atomen der Organo-Gruppen, die am Palladium(II)-Komplex hängen, eine kovalente Bindung ausgebildet wird und die so gekuppelte Verbindung vom Palladium-Komplex abgespalten wird.<sup>21</sup>

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Synthese von 2,5-(4-Didodecylphenyl)hexabenzocoronen [bc,ef,hi,kl,no,qr]coronen

Im ersten Teil dieser Arbeit soll 2,5-(4-Didodecylphenyl)hexabenzocoronen (**6**) ausgehend von 2,3,4,5-Tetraphenylcyclopenta-2,4-dien-1-on (**1**) hergestellt werden (Abbildung 27).

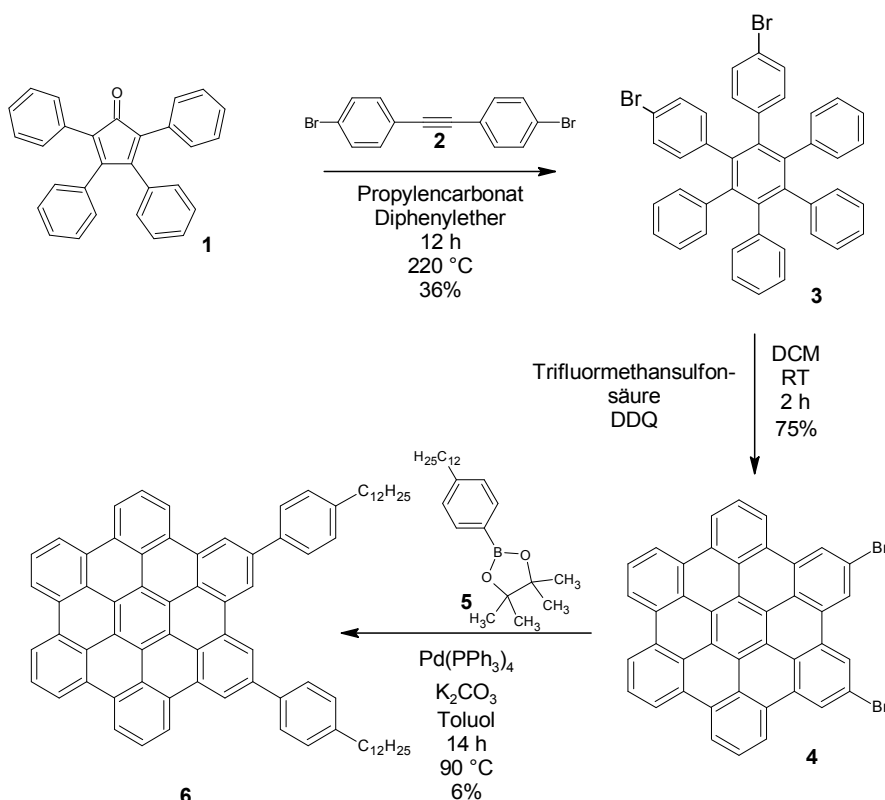


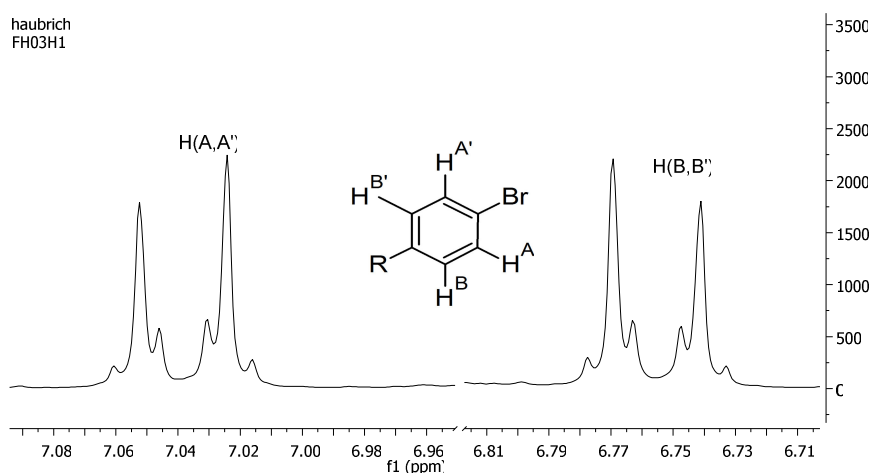
Abbildung 27: Syntheseroute von 2,5-(4-Didodecylphenyl)hexabenzocoronen [bc,ef,hi,kl,no,qr]coronen

Die Ausgangsverbindung 2,3,4,5-Tetraphenylcyclopenta-2,4-dien-1-on (**1**) wurde zunächst mit 4,4'-Dibromtoluol (**2**) über eine Diels-Alder-Reaktion mit Kohlenstoffmonoxidabspaltung und Bildung eines zentralen Benzolrings zu einem HPB-Derivat (**3**) mit zwei benachbarten Phenyl-Gruppen umgesetzt, die in *para*-Position mit Brom substituiert sind. Die Synthese des Dibrom-HPB-Derivats ist bereits bekannt und wird von Wunderlich beschrieben,<sup>22</sup> jedoch wird statt einer Aufreinigung über Chromatographie, wie sie in der Li-



teratur beschrieben wurde, eine zweifache Umfällung des in DCM gelösten HPB-Derivats in Methanol durchgeführt, da diese schneller und einfacher ist.

Die Synthese vom HPB-Derivat gelang in einer Ausbeute von 36%. Ein Indiz für die Entstehung des richtigen Produkts lieferte das Molekülion bei  $m/z$  692,7 im Massenspektrum des FD-MS. Bei 300 MHz im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnten die beiden Signale bei 6,76 bzw. 7,04 ppm den Wasserstoffen der Bromphenyl-Gruppen in *ortho*- bzw. *meta*-Position zugeordnet werden. Das hier auftretende Kopplungsmuster ist ein  $\text{AA}'\text{BB}'$ -Spinsystem. Das ließ sich dadurch begründen, dass  $\text{H}^{\text{A}}$  und  $\text{H}^{\text{A}'}$  bzw.  $\text{H}^{\text{B}}$  und  $\text{H}^{\text{B}'}$  zwar chemisch äquivalent sind, jedoch nicht magnetisch, da sie unterschiedliche Kopplungsverhältnisse zu  $\text{H}^{\text{B}}$  und  $\text{H}^{\text{B}'}$  haben (Abbildung 28).



**Abbildung 28:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrumsausschnitt eines *para*-substituierten Brombenzols bei 300 MHz**

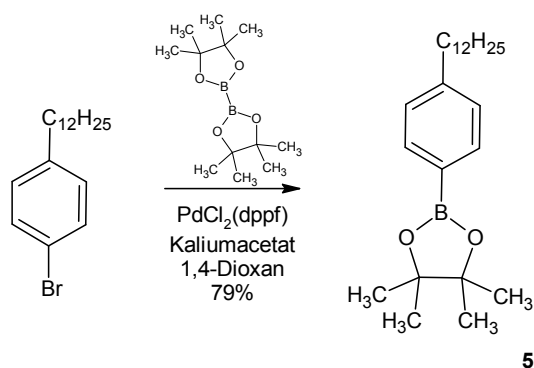
Die Kopplungskonstante konnte nicht über die Liniendifferenz bestimmt werden, sondern ist nur über eine Berechnung des Spin-Systems oder über Spektrensimulation zugänglich. Dies Phänomen trat bei allen Verbindungen auf, die *para*-Bromphenyl-Gruppen besaßen. Anhand des gleichen Kopplungsmusters konnte man die Wasserstoffsignale den *para*-Bromphenyl-Gruppen zuweisen. Die übrigen 20 Wasserstoffe bei 6,83-6,93 ppm konnten den Wasserstoffen der Phenyl-Gruppe zugeordnet werden. Im protonenkoppelten  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum bei 75 MHz fand man nur 14 statt 15 erwartete Kohlenstoffsignale im aromatischen Bereich von 119-141 ppm. Möglicherweise war die Auflösung nicht hoch genug, um alle 15 Signale darzustellen. Im Vergleich zur eigenen Ausbeute von 36% erlangte Wunderlich in ihrer Synthese des HPB-Derivats eine Ausbeute von 45%, was folgende Ursachen haben konnte. Da bei der Synthese das Edukt 2,3,4,5-Tetraphenylcyclopenta-2,4-dien-1-on im Überschuss eingesetzt wurde, musste es entfernt werden. Dazu wurde das Produkt mit nur wenig Xylol gewaschen, wodurch es vermutlich zu hohen Ausbeu-

teverlusten kam, da es selbst in Xylol löslich ist. Ein weiterer Schritt war die zweifache Umfällung der in Dichlormethan gelösten Verbindung in Methanol, bei dem ebenfalls Ausbeuteverluste möglich sind, da sich das HPB-Derivat zum einem gewissen Teil auch in Methanol löste.

Im nächsten Schritt wurde das HPB-Derivat (**3**) in einer oxidativen Cyclodehydrierung zu einem 2,5-Dibromhexabenzob[bc,ef,hi,kl,no,qr]coronen (**4**) umgesetzt, indem alle benachbarten Phenyl-Ringe in *ortho*-Position kondensiert werden (Abbildung 27). Die oxidative Cyclodehydrierung des HPB-Derivats ist ebenfalls bekannt und kann mit der Lewisäure  $\text{AlCl}_3$ , mit DDQ/Trifluormethansulfonsäure oder mit Pyrolyse durchgeführt werden. Jones et al. beschreiben bereits die Synthese eines HBCs mit Brom-Gruppen in Position 2 und 11 aus einem HPB mit zwei *para*-Bromphenyl-Gruppen in *para*-Position am inneren Benzolring, wobei eine 94%ige Ausbeute bei der Kombination DDQ/Trifluormethansulfonsäure erreicht wurde, während durch  $\text{AlCl}_3$  nur eine Ausbeute von 49% erreicht wurde. Anhand der Synthesevorschrift von Jones wird eine neue Synthesevorschrift für das HBC-Derivat mit zwei Bromgruppen in 2- und 5-Position erarbeitet, indem man das HPB-Derivat (**3**) mit zwei *para*-Bromphenyl-Gruppen in *ortho*- statt in *para*-Position am inneren Benzolring mit DDQ/Trifluormethansulfonsäure umsetzt.

So gelang die oxidative Cyclodehydrierung in diesem Schritt in einer Ausbeute von 75%. Aufgrund seiner sehr schlechten Löslichkeit, die durch starke  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung zwischen den Molekül-Scheibchen hervorgerufen wurde, konnte das HBC-Derivat nicht über NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Dennoch wurde es durch eine lösungsmittelfreie Probenvorbereitung mit TCNQ als Molekülion bei  $m/z$  679,83 durch MALDI-TOF-MS detektiert. Im Vergleich mit der Ausbeute von Jones' HBC-Derivat, bei dem sich die Bromgruppen in Position 2 und 11 befinden, war die Ausbeute des hier hergestellten HBC-Derivats um 20% geringer, was verschiedene Gründe haben kann. Es könnte z.B. daran liegen, dass das HPB nicht vollständig umgesetzt wurde und dass das nicht umgesetzte HPB während der Aufreinigung abgetrennt wurde. Des Weiteren war die Einwirkzeit der Reaktanden möglicherweise zu kurz oder deren Konzentration zu schwach. Eine weitere Fehlerquelle könnte die Reinheit der Edukte sein.

Um im weiteren Verlauf eine Suzuki-Reaktion an den Bromphenyl-Ringen des HBC-Derivats durchzuführen, soll zunächst der entsprechende *para*-Dodecylphenylboronsäureepinakolester synthetisiert werden (Abbildung 29).

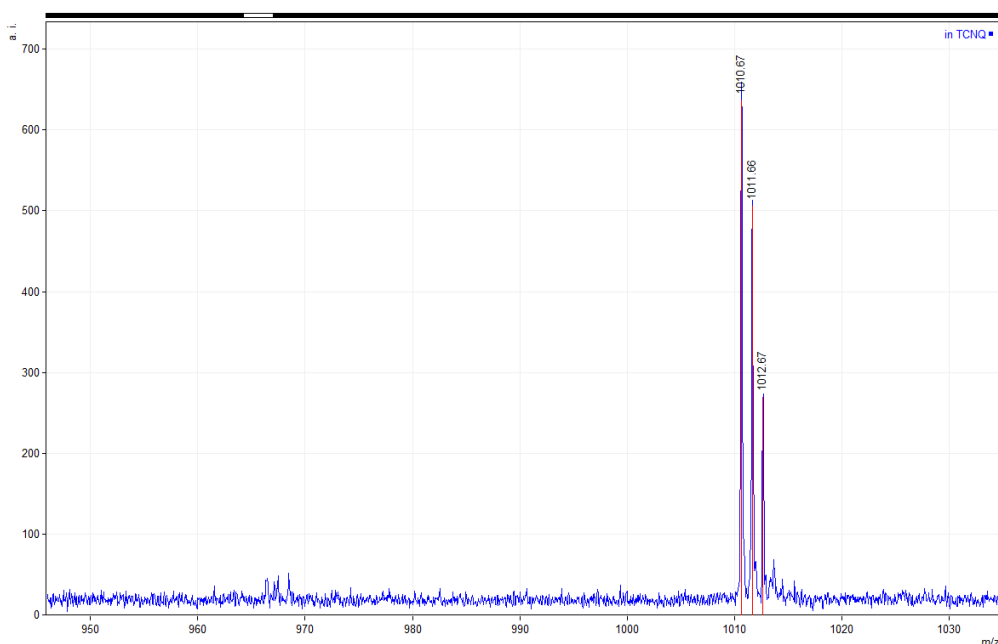


**Abbildung 29: Synthese von *para*-Dodecylphenylboronsäurepinakolester**

Dafür soll *para*-Dodecylbrombenzol mit Bispinacolatodiboron in einer Miyaura-Borylierung zum Dodecylphenylboronsäurepinakolester (**5**) umgesetzt werden. Diese Verbindung wird in der Literatur bisher noch nicht beschrieben, jedoch sind Vorschriften für ähnliche Borylierungen bekannt. Eine solche Miyaura-Borylierung wird auch in Fruths Synthese eines Carbazolboronsäureesters beschrieben.<sup>23</sup> Mit Hilfe von Fruths Synthese wird eine Synthesevorschrift für ein Dodecylphenylboronsäureester erarbeitet, indem statt des 2,7-Dibromcarbazol-Derivats die doppelte Stoffmenge des *para*-Dodecylbrombenzols im gleichen Stoffmengenverhältnis zu den anderen Reaktanden eingesetzt wird. Die Synthese des mit Pinakolboronsäureester borylierten *para*-Dodecylbrombenzols gelang in einer Ausbeute von 79%. Im Massenspektrum des FD-MS konnte das Molekülion bei  $m/z$  371,6 und dessen Dimer bei  $m/z$  744,9 beobachtet werden. Bei 300 MHz im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnten die Wasserstoffe der  $\text{CH}_3$ -Gruppe des Dodecyls bei 0,89 ppm als Triplet vermutet werden. Ein weiteres Triplet bei 2,61 ppm lieferten zwei Wasserstoffe der  $\text{CH}_2$ -Gruppe, die am Benzolring gebunden waren. Bei 7,19 und 7,66 ppm befanden sich im NMR-Spektrum die vier Wasserstoffe des *para*-substituierten Benzolrings. Im Bereich von 1,10-1,65 ppm wurden die restlichen  $\text{CH}_2$ -Gruppen vermutet. Da das Integral dieser Signale aber nicht im richtigen Verhältnis (24 statt erwarteter 22 Wasserstoffe) zu den Integralen der vorigen Signale stand, befanden sich wahrscheinlich Verunreinigungen, Lösungsmittel oder Wasser im Produkt. Im protonenkoppelten  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum bei 75 MHz konnten wie erwartet insgesamt 14 Signale im Alkyl-Bereich und 4 Signale im aromatischen Bereich von 128-147 ppm beobachtet werden. Den beiden Kohlenstoffsignalen bei 14,28 und 23,05 ppm konnten die  $\text{CH}_3$ -Gruppen an der Dodecyl- bzw. an der Pinakol-Gruppe zugeordnet werden. Des Weiteren konnte der quartäre Kohlenstoff der Pinakol-Gruppe dem Signal bei 83,97 zugeordnet werden. Wie schon während der Interpretation des NMR-Spektrums angedeutet wurde, hatte man einen unbekanntem Anteil an Verunreinigung und Lösungsmittel, der sich trotz Aufreinigung über Chromatographie nicht entfer-

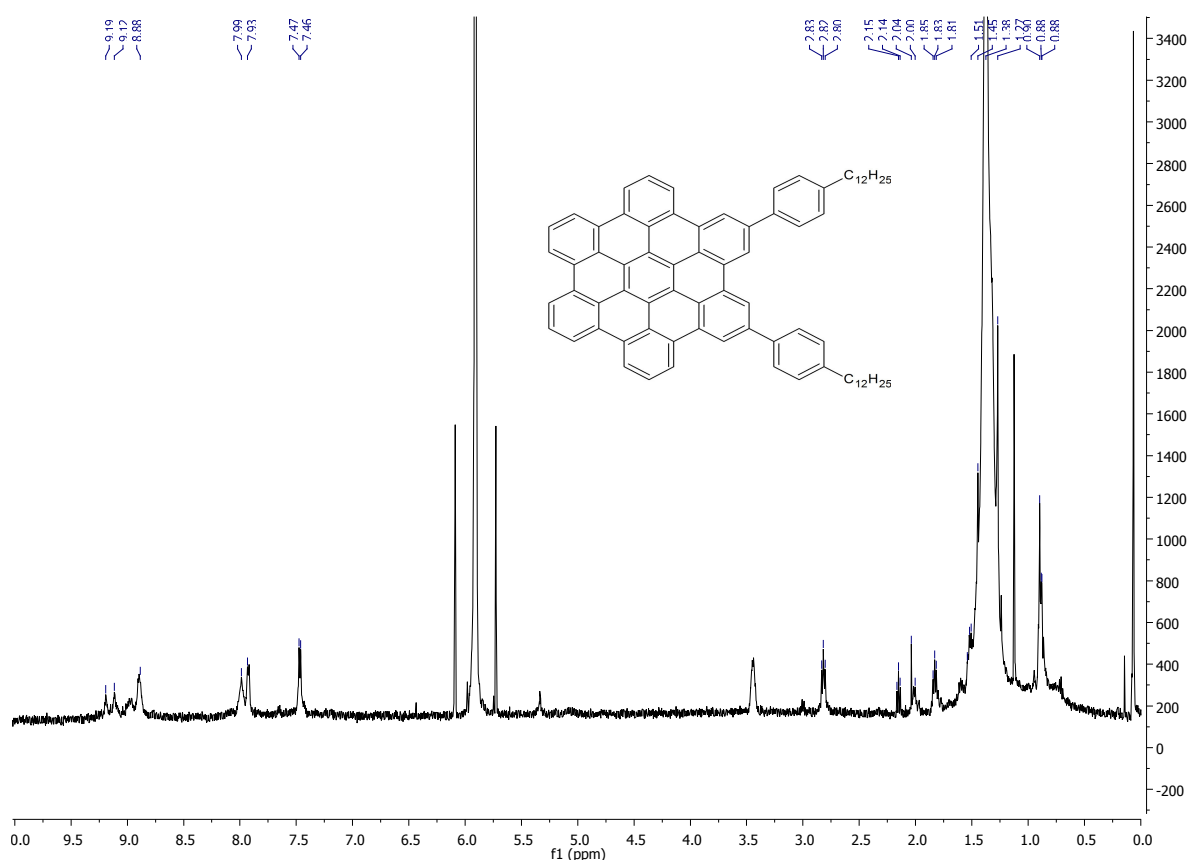
nen ließ. Da bereits das Edukt *para*-Dodecylbrombenzol laut Herstellerangabe nur in 90%iger Reinheit zu Verfügung stand, war es nahe liegend, dass ein Hauptteil der Verunreinigungen daher stammen könnte. Außerdem hat auch die Syntheseprozedur selbst die Schwäche, dass nur durch ein 20 minütiges Entgasen mit Argon der Luftsauerstoff im Lösungsmittel Dioxan entfernt wurde. Da viele Palladium-katalysierten Kreuzkupplungen relativ empfindlich gegenüber Sauerstoff sind, konnte diese Methode vielleicht den Sauerstoff, der während der Kreuzkupplungsreaktionen für die Desaktivierung des Katalysators durch Oxidation des Palladium(0)s sorgt, nicht ausreichend genug entfernen, was zu Ausbeuteverlusten führt. Um die Verunreinigung zu eliminieren, könnte die Säule verlängert werden oder ein anderes Trennprinzip wie z.B. Größenausschlusschromatographie (GPC) angewandt werden.

Im letzten Schritt wurde in einer Suzuki-Reaktion eine *para*-Dodecylphenyl-Gruppe an den Bromphenyl-Ringen des HBC-Derivats (**6**) eingeführt. Diese Verbindung wird ebenfalls noch nicht in der Literatur beschrieben, jedoch ist die Suzuki-Reaktion eines 9,9-Dioctylfluoren-2-boronsäurepinakolesters und eines 2,11-Dibrom-HBC von Jones et al. bekannt.<sup>24</sup> Die Synthesevorschrift kann somit analog zur Synthese von Jones et al. erstellt werden, indem nur die beiden Edukte Dioctylfluoren-2-boronsäurepinakolesters und 2,11-Dibrom-HBC durch *para*-Dodecylphenylboronsäurepinakolester und 2,5-Dibrom-HBC im gleichen Stoffmengenverhältnis zu den anderen Reaktanden ersetzt werden. Der letzte Schritt gelang in einer Ausbeute von 6%. Im Massenspektrum des MALDI-TOF-MS konnte das Molekülion der Verbindung bei  $m/z$  1010,67 gefunden werden (Abbildung 30).



**Abbildung 30: MALDI-TOF-Spektrum von 2,5-(4-Didodecylphenyl)hexabenzocoronene mit TCNQ als Matrix**

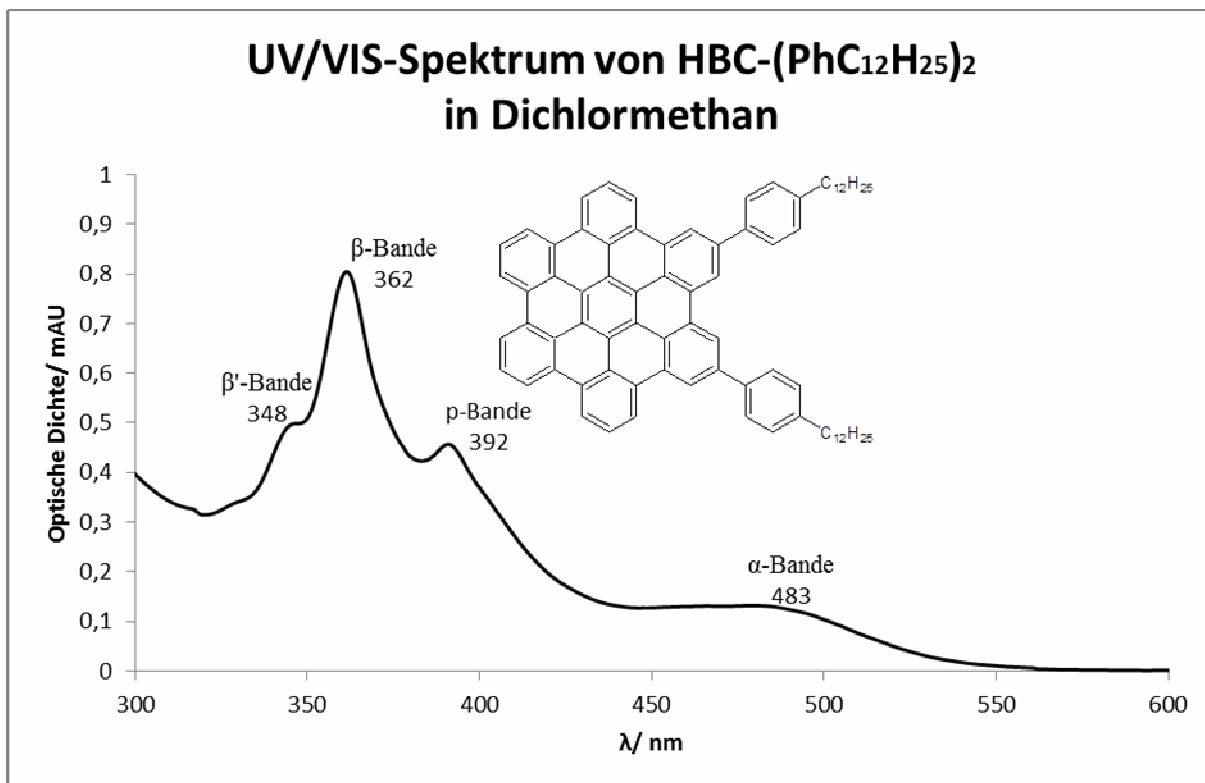
Die Verbindung war trotz der beiden eingeführten *para*-Dodecylphenyl-Gruppen, die u.a. auch die Löslichkeit des HBC verbessern sollten, immer noch wenig löslich, da die  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung zwischen den HBC-Anteilen der Moleküle die Löslichkeit immer noch stark beeinflussten. Als Folge dessen konnte im NMR-Spektrum bei erhöhter Konzentration die Aggregation der Verbindung zum einen durch Verbreiterung der Peaks zum anderen durch Änderung der chemischen Verschiebung beobachtet werden. Dies stellte ein Problem dar, da nur von stark verdünnter Lösung ein  $^1\text{H}$ -Spektrum aufgenommen werden konnte und außerdem eine sinnvolle Integration der Signale wegen zu geringer Intensität, Überlagerung und Verunreinigung nicht möglich war (Abbildung 31).



**Abbildung 31:  $^1\text{H}$ -Spektrum von 2,5-(4-Didodecylphenyl)hexabenzocoronene bei 300 MHz in TCE-d<sub>2</sub> mit einer Konzentration von 0,6 mg/ mL**

In diesem Spektrum konnte man bei 0,90 ppm die Wasserstoffe der  $\text{CH}_3$ -Gruppen in Form eines Triplets sehen. Des Weiteren konnte das Triplet bei 2,82 ppm als  $\text{CH}_2$ -Gruppe, die in *para*-Position an der Phenyl-Gruppe hing, interpretiert werden. Die übrigen Signale der  $\text{CH}_2$ -Gruppen der Dodecyl-Gruppe konnte bei den sich teilweise überlagernden Signalen im Bereich von 1,24-1,60, 1,83, 2,02 und 2,15 ppm gefunden werden. Ein weiteres Problem stellte das Signal von Wasser bei etwa 1,5 ppm dar, das sich innerhalb der sich

überlagernden Signale bei 1,24-1,60 befinden konnte. Für den HBC-Anteil des Moleküls fand man im tieffeldverschobenen, aromatischen Bereich des Spektrums Signale bei 7,47, 7,96 und 8,89-9,19 ppm. Des Weiteren wurde das HBC-Derivat in Dichlormethan über UV/Vis-Spektroskopie im Wellenlängenbereich von 300-600 nm charakterisiert. Wie für polycyclische Aromaten typisch ist, konnten drei scharfe Banden bei 392, 362 und 348 nm beobachtet werden. Diese werden von Clar als  $p$ -,  $\beta$ - und  $\beta'$ -Banden bezeichnet.<sup>8</sup> Außerdem war auch noch eine weniger scharfe Bande bei 483 nm erkennbar, welche in der Literatur auch als  $\alpha$ -Bande bezeichnet wird (Abbildung 32).



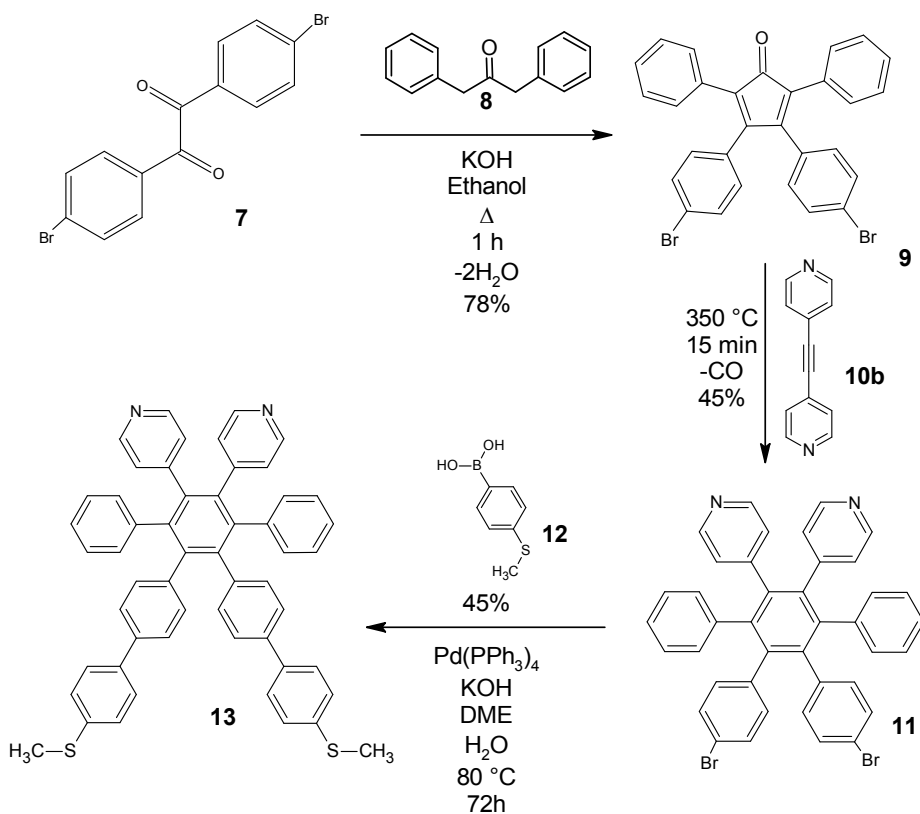
**Abbildung 32: UV/VIS-Spektrum von 2,5-(4-Didodecylphenyl)hexabenzob[bc,ef,hi,kl,no,qr]coronen in Dichlormethan mit einer Konzentration von 13 mg/L**

Verglich man die 89%ige Ausbeute in der verwendeten Referenzliteratur mit der hier nur 6%igen, so stellte sich die Frage, warum die Suzuki-Reaktion in diesem Ansatz so schlecht verlief. Eine mögliche Ursache konnte darin liegen, dass die Reaktion nicht in Lösung, sondern in einem Zwei-Phasen-System aus festem HBC-Derivat und aus in Toluol gelösten *para*-Dodecylphenylboronsäurepinakolester durchgeführt wurde. Dies erschwerte die oxidative Addition an den Palladium-Katalysator. Des Weiteren könnte auch die Wahl eines anderen Liganden für den Palladium-Katalysator eine Rolle spielen, da er die oxidative Addition erleichtern könnte. Es folgten keine weiteren Optimierungsversuche, da

es nicht das Ziel war die Syntheseroute zu optimieren, sondern die hier erreichte Menge von etwa 10 mg für weiterführende Studien herzustellen.

## 4.2 Synthese von 4,4'-(5',6'-Bis(4-(4-Methylthiophenyl)phenyl)-phenyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-2',3'-diyl)dipyridin

Im zweiten Teil der Arbeit wurde ein 4,4'-(5',6'-Bis(4-(4-Methylthiophenyl)phenyl)-phenyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-2',3'-diyl)dipyridin (**13**) hergestellt, das zum einen mit zwei Thioethern als Ankergruppen, zum anderen aber auch mit Pyridyl-Gruppen funktionalisiert ist (Abbildung 33).

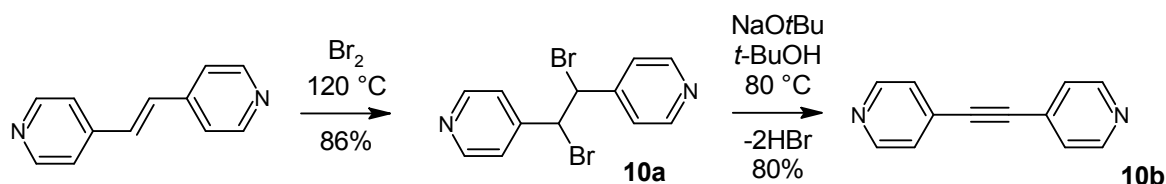


**Abbildung 33: Syntheseroute von 4,4'-(5',6'-Bis(4-(4-Methylthiophenyl)phenyl)-phenyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-2',3'-diyl)dipyridin**

Im ersten Schritt wurde über eine doppelte Knoevenagel-Kondensation 4,4'-Dibrombenzil (**7**) mit Diphenylaceton (**8**) zu 3,4-Bis(4-bromphenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dien-1-on (**9**) umgesetzt. Die Synthesevorschrift wird für diese Verbindung von Maly et al. bereits beschrieben und sie kann somit direkt übernommen werden.<sup>25</sup> Im ersten Schritt gelang die doppelte Knoevenagel-Kondensation von Dibrombenzil und Diphenylaceton in einer

Ausbeute von 78%. Im Massenspektrum von MALDI-TOF-MS konnte man das Molekülion der Zielverbindung bei  $m/z$  541,13 sehen. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei 300 MHz konnte man zwei Signale bei 6,83 und 7,19 ppm beobachten, die den vier Wasserstoffen der *para*-Bromphenyl-Gruppe in *ortho*- bzw. den vier Wasserstoffen der *para*-Bromphenyl-Gruppe in *meta*-Position zugeordnet werden konnten. Das Signal bei 7,19-7,23 ppm konnte den vier Wasserstoffen in *meta*-Position und das Signal bei 7,26-7,30 ppm den sechs Wasserstoffen der Phenyl-Gruppen in *ortho*- und *para*-Position zugeordnet werden. Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum bei 75 MHz konnte man bei 123 – 133 ppm neun Signale beobachten, die von Kohlenstoffen der Phenyl- bzw. *para*-Bromphenyl-Gruppen sowie vom Kohlenstoff eines Cyclopentadienons in  $\alpha$ -Position stammten. Des Weiteren konnte man das Signal eines Kohlenstoffs des Cyclopentadienons in  $\beta$ -Position bei 153,25 ppm und das Signal des Carbonyl-Kohlenstoffs bei 199,98 ppm beobachten. Beim Vergleich mit der Ausbeute von Maly wurde hier nur 78 statt 85% erreicht. Dieser Ausbeuteverlust stammte vermutlich nicht von der Reaktion selbst, sondern trat während der Aufreinigung durch eventuell zu schnelles oder zu kurzes Auskristallisieren aus dem Reaktionsgemisch ein. Weitere Ausbeuteverluste konnten einerseits durch eine unvollständige Reaktion z.B. einfache statt doppelte Knoevenagel-Kondensation, andererseits aber auch während des Auskristallisierens auftreten, da sich die Verbindung auch in geringen Mengen Ethanol löst.

Zur Darstellung des Tolan-Derivat (**10b**) wurde eine zweistufige Synthese durchgeführt. Zunächst sollte *trans*-1,2-Bis(4-Pyridyl)ethylen bromiert (**10a**), und anschließend in einer Dehydrobromierung zu 1,2-Bis(4-pyridyl)acetylen (**10b**) umgesetzt werden (Abbildung 34).

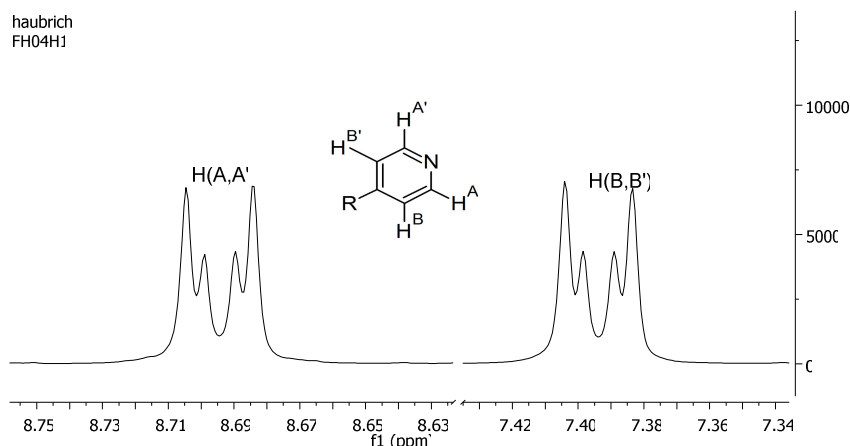


**Abbildung 34:** a) Bromierung von 1,2-Bis(4-pyridyl)ethylen zu 1,2-Dibrom-1,2-bis(4-pyridyl)ethan und b) anschließende doppelte Dehydrobromierung zu 1,2-Bis(4-pyridyl)acetylen

Die Synthese des 1,2-Bis(4-pyridyl)acetylen über Bromierung und anschließender Dehydrobromierung wird von Coe et al. beschrieben und wurde im kleineren Maßstab wiederholt.<sup>26</sup> Die Bromierung von 1,2-Bis(4-pyridyl)acetylen (**10a**) gelang in einer Ausbeute von 86%. Im Massenspektrum eines FD-MS konnte das Molekülion bei  $m/z$  341,9 beobachtet werden. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei 300 MHz konnte man zum einen zwei Wasserstoffe der Dibromethyl-Gruppe bei 5,27 ppm beobachten, zum anderen bei 7,40 und 8,69 ppm je-



weils 2 Wasserstoffe der Pyridyl-Gruppe in *ortho*- bzw. *meta*-Position. Das hier auftretende Kopplungsmuster wird durch ein AA'BB'-Spinsystem verursacht und somit kann die Kopplungskonstante nur durch Berechnung des Spin-Systems oder durch Spektrensimulation ermittelt werden (Abbildung 35).



**Abbildung 35:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektromausschnitt eines 4-substituierten Pyridins bei 300 MHz**

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum konnte bei 51,83 ppm ein Kohlenstoffsignal der Dibrommethyl-Gruppe beobachtet werden, während die Kohlenstoffsignale bei 122,53, 147,54 und 150,52 ppm der Pyridyl-Gruppe zugeordnet werden konnten. Während die Ausbeute laut Literatur bei 61% lag, war die hier erlangte Ausbeute von 86% deutlich besser. Das konnte zum einen daran liegen, dass die Wärmezufuhr bei einem kleineren Ansatz besser als bei Coe war, zum anderen konnte es sein, dass das Abkühlen auf 0°C in Coes Ansatz nicht nötig war.

Anschließend gelang die Dehydrobromierung des 1,2-Dibrom-1,2-bis(4-pyridyl)ethan zum Tolan-Derivat (**10b**) in einer 80%igen Ausbeute. Das entstandene Tolan-Derivat war im Spektrum des FD-MS als Molekülion bei  $m/z$  180,1 zu beobachten. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei 300 MHz konnten wie erwartet nur zwei Signale beobachtet werden. Das Signal bei 7,42 ppm konnte den vier Wasserstoffen in *ortho*-Position und das Signal bei 8,62 ppm den vier in *meta*-Position zugeordnet werden. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum war das Signal des Acetylen-Kohlenstoffs bei 90,74 ppm sichtbar. Außerdem konnten drei Signale für die Kohlenstoffe der Pyridin-Gruppe gefunden werden. Das Signal bei 125,85 ppm konnte dem Kohlenstoff in *ortho*-Position, das Signal bei 130,40 ppm dem Kohlenstoff, der mit dem Acetylen verbunden war, und das Signal bei 150,36 ppm dem Kohlenstoff in *meta*-Position zugeordnet werden. Im Gegensatz zur Literaturausbeute von 95% war die hier erlangte Ausbeute von 80% geringer, was folgende Ursachen haben konnte: Für die Aufreinigung wurde eine Extraktion aus einer wässrigen, ethanolischen Lösung mit Chloro-

form durchgeführt. Zum einen wurde hier nach Augenmaß die Entfärbung der wässrigen Phase beurteilt und zum anderen konnte das Ethanol phasenvermittelnd gewirkt haben, was durch weitere Extraktionen behoben werden könnte. Des Weiteren könnte man die Ausbeute auch erhöhen, indem man während der Filtration des Trockenmittels das Extrakt durch den Filter saugt oder nach der Filtration mit Lösungsmittel nachwäscht, um die Extraktausbeute zu verbessern.

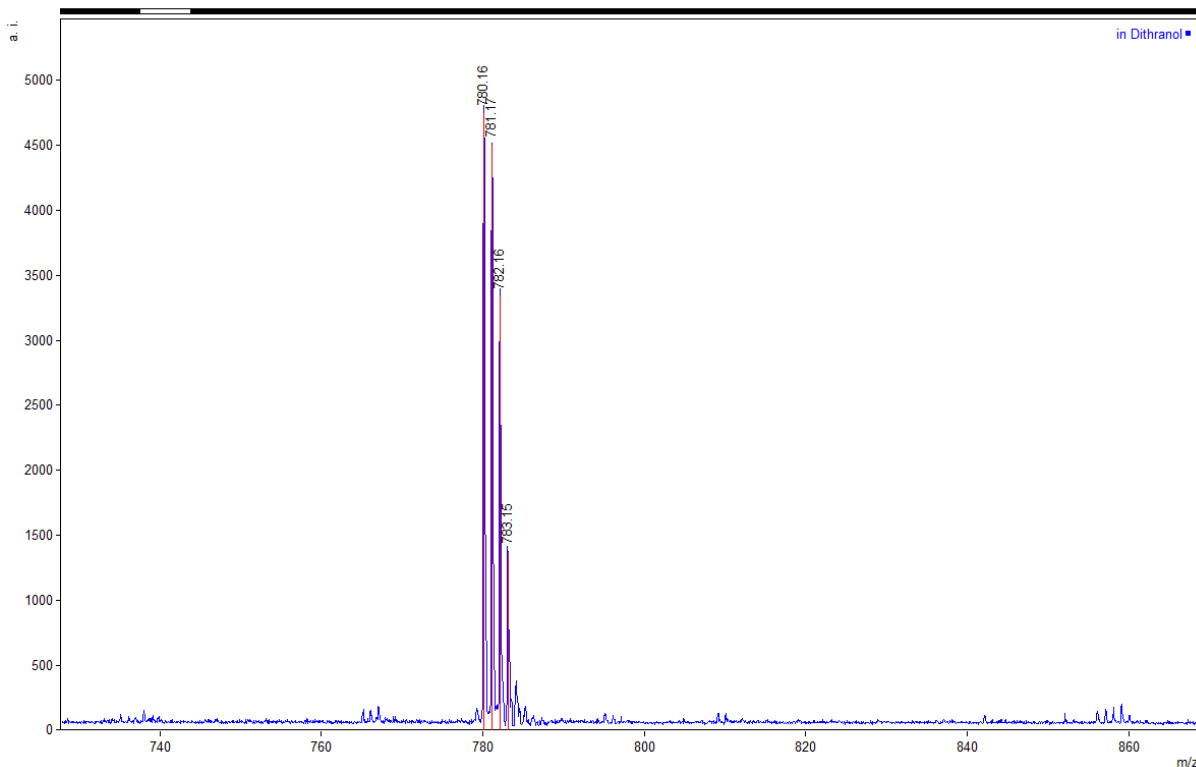
Das Cyclopentadienon-Derivat (**9**) und das 1,2-Bis(4-pyridyl)acetylen (**10b**), die zuvor synthetisiert worden sind, wurden in einer Diels-Alder-Reaktion mit Kohlenstoffmonoxidabspaltung und Bildung eines zentralen Benzolrings zu einem HPB-Derivat mit zwei benachbarten *para*-Pyridyl-Gruppen (**11**) und diesen gegenüberliegend zwei *para*-Bromphenyl-Gruppen umgesetzt. Da sowohl ein elektronenarmes Dien als auch ein elektronenarmes Dienophil als Edukte verwendet wurden, könnte hier eine neutrale Diels-Alder-Reaktion vorliegen. Neutrale Diels-Alder-Reaktionen benötigen mehr Energie als Diels-Alder-Reaktionen mit normalem oder inversem Elektronenbedarf. Die zu synthetisierende Verbindung wird in der Literatur noch nicht beschrieben. Für die Synthese wurde zunächst die zuvor für das Dibrom-HPB-Derivat (**3**) verwendete Vorschrift von Wunderlich verwendet, wobei statt des konjugierten Tetraphenylcyclopentadienons das konjugierte Dibromtetraphenylcyclopentadienon-Derivat und statt des Dibromtolans das Pyridintolan-Derivat in gleichen Stoffmengenverhältnis zu den anderen Reaktanden eingesetzt wurde. Zu erwarten war, dass die Synthese eines HPB-Derivats mit elektronenarmen Pyridin-Gruppen mehr Wärmeenergie benötigen würde als die Synthese eines HPB. Es waren mehrere Versuche nötig, bis die Synthese soweit optimiert war, bis eine ausreichend hohe Ausbeute erreicht wurde.

Zunächst wurde in mikrowellenassistierten Synthesen mit Diphenylether als Lösungsmittel kombiniert mit Propylencarbonat als Absorbtionsmittel für Mikrowellen, dann mit dem höher siedenden Benzophenon gearbeitet. Jedoch erreichte die Mikrowelle bei diesen Synthesen nur eine Maximaltemperatur von 260°C bei einer maximalen Mikrowellenleistung von 300 Watt. Ein weiteres Problem bestand zusätzlich darin, dass sich einer der Edukte oder der Reaktanden bei Temperaturen über 200°C über einen längeren Zeitraum langsam zersetzte und als unlöslicher, schwarzer Feststoff zurückblieb. Dennoch war das Molekül der gewünschten Verbindung im FD-Massenspektrum bei  $m/z$  695,8 zu sehen, wobei ein Peak bei 694,0 erwartet wurde. Eine mögliche Erklärung dafür könnte Messungenauigkeit und schlechte Kalibrierung des Massenspektrometers sein und könnte durch eine weitere Messung mit MALDI-TOF-MS überprüft werden. Jedoch nach chromatographischer Auftrennung mit Kieselgel und Hexan/Ethylacetat (1:1;v/v) befand sich das erwartete HPB-Derivat in keiner der chromatographischen Fraktionen. Einen weiteren Ansatz lie-

ferte die Synthese von Newcome et al., der ein Dipyridyl-Cyclopentadienon-Derivat mit Tolan lösungsmittelfrei in einer Diels-Alder-Reaktion bei Reaktionstemperaturen von 300-350 bei nur 15 min Reaktionszeit umsetzte.<sup>27</sup> Daher wurde der Mikrowellenofen durch einen Heißluftföhn, der auf 350°C eingestellt war, ersetzt und die Reaktionszeit auf 15 Minuten verkürzt. Erst mit dieser Methode gelang die Synthese des HPB-Derivats in einer Ausbeute von 45%, wobei dieses mal kein Zersetzungsprozess einsetzte. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei 300 MHz waren die Signale bei 6,79 und 8,10 ppm der jeweils vier Wasserstoffe der *para*-Bromphenyl-Gruppen in *ortho*- bzw. in *meta*-Position zu sehen. Außerdem konnten bei 6,79 und 8,10 ppm die jeweils vier Wasserstoffe der Pyridyl-Gruppe in *ortho*- bzw. *meta*-Position beobachtet werden. Die zwei Signale bei 6,85 und 6,95 ppm konnten den zehn Wasserstoffen der Phenyl-Gruppen zugeordnet werden, wobei ersteres den vier Wasserstoffen in *meta*-Position und letzteres als ein gemeinsames Signal denen in *ortho*- und *para*-Position entsprach. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum sah man wie erwartet 14 Kohlenstoffsignale im aromatischen Bereich von 120-149 ppm. Vergleich man die Ausbeute eines ähnlichen HPB mit 2 Pyridyl-Gruppen, bei denen sich der Stickstoff in *ortho*- statt in *para*-Position befand, so erkannte man, dass bei diesen mit 95% eine deutlich höhere Ausbeute erreicht wurde. Eine Begründung dafür könnte die Tatsache liefern, dass bei der Synthese die Pyridyl-Gruppen sich im Cyclopentadienon-Derivat befanden statt im Tolan-Derivat. So könnte als alternative Syntheseroute ein Cyclopentadienon-Derivat mit Pyridyl-Gruppen und einem Dibromtolan verwendet werden, wobei das Edukt Dibromtolan käuflich erhältlich ist und das Cyclopentadienon-Derivat synthetisiert werden müsste. Des Weiteren konnte es auch bei der Wärmeverteilung zu Problemen kommen, da die Wärmeleitung über die Glaswand per Heißluftföhn erfolgte. Um die Temperatur noch besser zu führen und Temperaturschwankungen zu verhindern, könnte man für die Wärmezufuhr ein Sandbad verwenden. Ein zusätzliches Problem bestand darin, dass die Menge des bei 220°C geschmolzenen Cyclopentadienon-Derivats während der Reaktion abnahm und das Reaktionsgemisch viskoser wurde. Dies führte zu einer schlechteren Durchmischung durch den Magnetrührer, wodurch sich Feststoff an die Gefäßwände setzte und eine Kruste bildete. Wenn das Tolan auf diese Weise eingeschlossen wurde, konnte es nicht reagieren und dies führte somit zu Ausbeuteverlusten.

Als letzter Schritt wurde in einer Suzuki-Reaktion zwei *para*-Methylthiophenylgruppen, die als Ankergruppen dienten, bei den *para*-Bromphenyl-Gruppen eingeführt (**13**). Die Synthese der Verbindung ist in der Literatur noch nicht beschrieben. Es wurde analog zu Gallardo-Godoys Synthesevorschrift der Suzuki-Reaktion zwischen einem 4-Brompyridin und einer *para*-Thiomethylphenylboronsäure (**12**) eine Synthesevorschrift zur Einführung einer Methylthiophenyl-Gruppe erarbeitet, indem statt des 4-Brompyridins das HPB-Derivat in

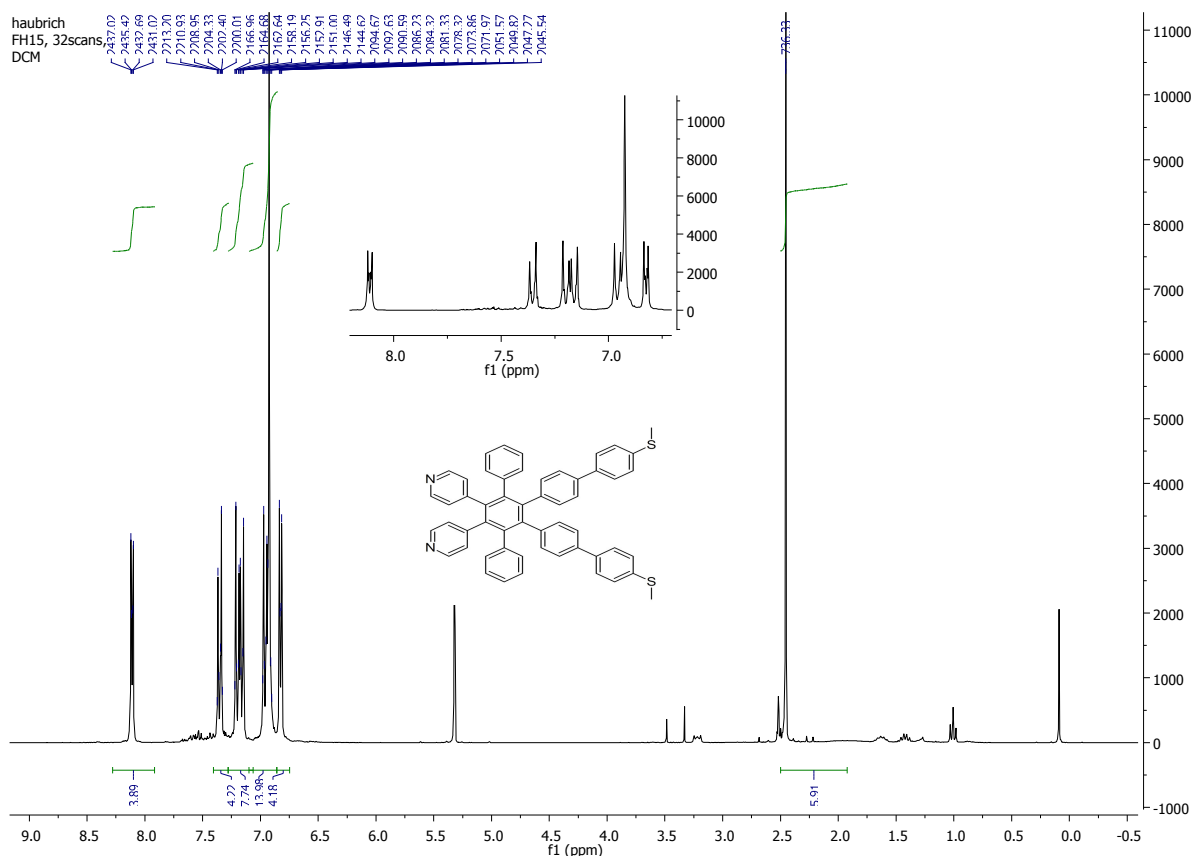
gleichen Stoffmengenverhältnissen zu den anderen Reaktanden eingesetzt wurde.<sup>28</sup> Der Ansatz von Gallardo-Godoy wurde gewählt, da in diesem ähnlich wie in der eigenen Suzuki-Reaktion eine pyridinhaltige Verbindung mit einer *para*-Thiomethylphenyl-Gruppe gekuppelt wurde. Im letzten Schritt gelang die Suzuki-Reaktion des HPB-Derivats mit *para*-Methylthiophenylboronsäure in einer Ausbeute von 44%. Im Spektrum des FD-MS sah man das Molekülion bei  $m/z$  780,16 (Abbildung 36).



**Abbildung 36: MALDI-TOF Massenspektrum von 4,4'-(5,6'-Bis(4-(4-Methylthiophenyl)phenyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-2',3'-diyl)dipyridin mit Dithranol als Matrix**

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei 300 MHz konnte das Signal bei 2,45 ppm den sechs Wasserstoffen in den Thiomethyl-Gruppen zugeordnet werden (Abbildung 37). Des Weiteren waren die Signale bei 6,83 und 8,11 ppm der jeweils vier Wasserstoffe der Pyridyl-Gruppen in *ortho*- bzw. in *meta*-Position zu erkennen. Bei 6,94 ppm konnte das überlagerte Signal der zwölf Wasserstoffe der Phenyl-Gruppen und der *para*-substituierten Phenyl-Gruppen in *ortho*-Position und das der zwei Wasserstoffe der Phenyl-Gruppen in *para*-Position beobachtet werden. Ebenso waren die beiden Signale bei 7,18 und 7,35 ppm den acht Wasserstoffen der Phenyl-Gruppen und der *para*-substituierten Phenyl-Gruppen in *meta*-Position zuzuweisen. Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum sah man wie erwartet 18 Kohlenstoffsignale im aromatischen Bereich von 120-142 ppm und bei 15,25 ppm konnte das Signal des Thiomethyl-Kohlenstoffs gefunden werden.

Die Ausbeuteverluste die zur Ausbeute von nur 44% führten, konnten folgende Ursachen haben: Zum einen bestand die Möglichkeit, dass die doppelte Suzuki-Reaktion teilweise nicht vollständig war, sodass nur eine *para*-Methylthiophenyl-Gruppe eingeführt wurde.



**Abbildung 37:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 4,4'-(5',6'-Bis(4-(4-Methylthiophenyl)phenyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-2',3'-diyl)dipyridin bei 300 MHz in DCM-d<sub>2</sub>**

Zum anderen enthielt das verwendete Edukt aus dem vorigen Syntheseschritt einen unbekanntem Anteil des Cyclopentadienon-Derivats, der nicht zur gewünschten Zielverbindung umgesetzt werden konnte und automatisch zu weniger Ausbeute führte. Zusätzlich konnte auch die zweifache Aufreinigung über Chromatographie zu Ausbeuteverlusten führen.

### 4.3 Synthese von 5,5'-(5',6'-Bis(4-(4-Methylthiophenyl)phenyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-2',3'-diyl)dipyrimidin

Im letzten Teil dieser Arbeit sollte alternativ zum zweifach stickstoffdotierten HPB-Derivat mit Methylthiophenyl-Gruppen ein vierfach stickstoffdotiertes (**16**) hergestellt werden. Dazu wurden auf Stufe des Tolans statt Pyridyl-Gruppen Pyrimidyl-Gruppen verwendet. Wie in der vorigen Synthese des zweifach stickstoffdotierten HPBs kann auch hier das Cyclopentadienon-Derivat als Ausgangsverbindung zur Herstellung der Zielverbindung verwendet werden (Abbildung 38).

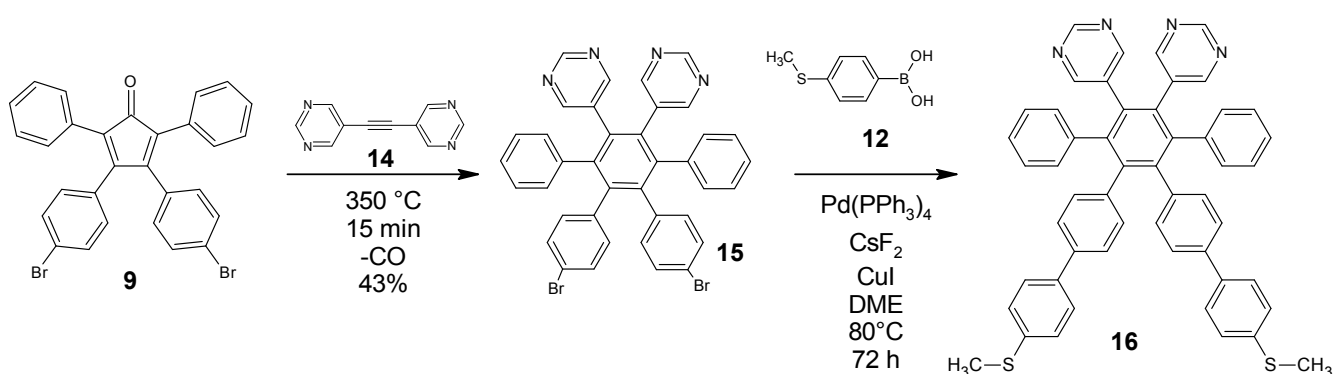


Abbildung 38: Syntheseroute von 5,5'-(5',6'-Bis(4-(4-Methylthiophenyl)phenyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-2',3'-diyl)dipyrimidin

Das Tolan-Derivat (**14**) wurde ausgehend von einem 5-Brompyrimidin dargestellt werden, wofür zwei verschiedene Ansätze getestet wurden. Im ersten Ansatz sollte zunächst über eine Sonogashira-Reaktion ein TMS-Acetylen an das 5-Brompyrimidin geknüpft werden (Abbildung 39).

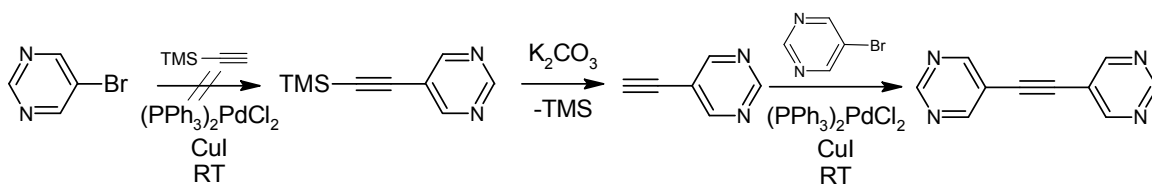
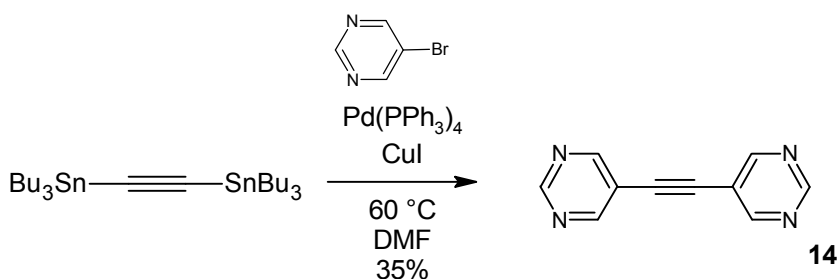


Abbildung 39: Synthese von 1,2-Bis(pyrimidin-5-yl)ethin über doppelte Sonogashira-Reaktion

Danach sollte die TMS-Schutzgruppe entfernt und über eine weitere Sonogashira-Reaktion an das zweite Ende der Acetylen-Gruppe eine 5-Pyrimidyl-Gruppe gebracht werden. Dieser Ansatz misslang jedoch schon bei der ersten Sonogashira-Reaktion, da weder im Massenspektrum ein entsprechendes Ion bei  $m/z$  182 beobachtet werden, noch im  $^1\text{H}$ -

bzw.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum nach chromatographischer Auftrennung des Reaktionsgemischs eine Fraktion isoliert werden konnte, die auf die Bildung des 5-[(Trimethylsilyl)ethinyl]pyrimidins hinwies. Stattdessen war im MS-Spektrum bei  $m/z$  194,5 ein Molekülion zu sehen, das ein Hinweis für die Bildung des homogekuppelten Dimers zwischen zwei Trimethylsilylacetylenen sein könnte. Dieses unerwünschte Produkt war vermutlich in einer Nebenreaktion u.a. auch bei nicht vollständigem Ausschluss von Sauerstoff oder durch Kupfer-Katalyse gebildet worden. Sie ist in der Literatur als Glaser-Reaktion bekannt.

Alternativ wurden über eine doppelte Stille-Reaktion zwei 5-Brompyrimidine mit einem Bis(tributylstannyl)acetylen zum Tolan-Derivat umgesetzt (**14**) (Abbildung 40).



**Abbildung 40: Synthese von 1,2-Bis(pyrimidin-5-yl)ethin über Stille-Reaktion**

Die Synthesevorschrift für das Tolan-Derivat wird in Bergers Diplomarbeit beschrieben und konnte übernommen werden,<sup>29</sup> was in einer Ausbeute von 35% gelang. Im Massenspektrum des FD-MS fand man das Molekülion bei  $m/z$  182,4 und im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei 300 MHz wurden die Signale der Wasserstoffe der Pyrimidyl-Gruppen bei 8,92 und 9,22 ppm als Singulets gefunden, wobei das Signal bei 8,92 ppm den vier Wasserstoffen in *ortho*-Position und das bei 9,22 ppm den zwei in *meta*-Position zuzuweisen war. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum waren wie erwartet drei Kohlenstoffsignale im aromatischen und eines im nicht-aromatischen Bereich zu sehen. Bei 89,06 ppm konnte das Signal des Acetylen-Kohlenstoffs beobachtet werden. Das Signal bei 118,61 ppm konnte dem Kohlenstoff, der mit dem Acetylen verbunden war, das Signal bei 157,52 dem Kohlenstoff in *ortho*-Position und das Signal bei 158,76 ppm dem Kohlenstoff in *para*-Position zugeordnet werden. Im Vergleich mit der Literatursausbeute von 51% war die hier erlangte Ausbeute deutlich niedriger, was folgende Ursache haben konnte: Zum einen wurde dort fünfmal evakuiert und mit Argon geflutet, was eine effektivere Entgasungsmethode darstellt als das Durchspülen mit Argon als Inertgas, wie sie in dieser Arbeit angewandt wurde, da das DMF beim Versuch zu Evakuieren anfang zu sieden. Dadurch war das eigene Reaktionsgemisch möglicherweise nicht ausreichend genug von Sauerstoff befreit, der dann bei der Stille-Reaktion zu unerwünschten Nebenreaktionen und somit zu Ausbeuteverlusten führte. Des

Weiteren wurde das Lösungsmittel abdestilliert, um eine Aufkonzentrierung zu erreichen. Aus dieser aufkonzentrierten Lösung wurde die Zielverbindung bei  $-16^{\circ}\text{C}$  auskristallisiert, wobei es bei diesem Schritt zu Ausbeuteverlusten kommen konnte, da ein Teil der Verbindung noch in der Lösung verblieb. An dieser Stelle könnte von Bergers Synthesevorschrift abgewichen werden, indem statt über die Auskristallisierung die Verbindung über Chromatographie des Reaktionsgemischs aufgereinigt wird, um die Ausbeuteverluste niedrig zu halten.

Dann wurde analog zur vorigen Diels-Alder-Reaktion mit einem Pyridyltolan diese Reaktion mit einem Pyrimidyltolan durchgeführt, um ein HPB-Derivat mit Pyrimidyl-Gruppen (**15**) darzustellen. Auch bei bekanntem Reaktionstyp entstand eine noch nicht von der Literatur beschriebene Verbindung. Wie bei der vorigen Diels-Alder-Reaktion mit dem Pyridyltolan lag auch bei der mit Pyrimidyltolan vermutlich ein neutraler Elektronenbedarf vor, da die Pyrimidyl-Gruppe zwar elektronenreicher als eine Pyridyl-Gruppe aber dennoch elektronenärmer als eine Phenyl-Gruppe ist und einen elektronenziehenden Effekt auf die Alkin-Gruppe ausübt. Von daher war zu erwarten, dass auch hier ein erhöhter Wärmeenergiebedarf nötig sein würde, um diese Reaktion zu aktivieren. Die Synthese des HPB-Derivats gelang in einer Ausbeute von 46%. Im Massenspektrum des FD-MS konnte das Molekül bei  $m/z$  698,7 trotz des erwarteten  $m/z$  696,0 beobachtet werden, was auch hier auf eine Messungenauigkeit oder einen Kalibrierfehler des Massenspektrometers hindeuten könnte. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei 300 MHz fand man die Signale der jeweils vier Wasserstoffe der Bromphenyl-Gruppen in *ortho*- und *meta*-Position bei 6,77 bzw. 7,08 ppm. Des Weiteren waren die beiden Signale von den Wasserstoffen der Phenyl-Gruppe bei 6,87 und 7,01 ppm beobachtbar, wobei das Signal bei 6,87 ppm den vier Wasserstoffen in *ortho*-Position, das Signal bei 7,01 ppm den vier Wasserstoffen in *meta*- und den zwei in *para*-Position zuzuordnen war. Das Signal bei 8,22 ppm entsprach den vier Wasserstoffen der Pyrimidyl-Gruppe in *ortho*-Position und das Signal bei 8,71 ppm den beiden Wasserstoffen in *para*-Position. Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum konnte man, wie erwartet, 14 aromatische Kohlenstoffsignale im Bereich von 120-159 ppm beobachten. Analog zu den Pyrimidin-Kohlenstoffsignalen im Spektrum des Tolan-Derivats konnte man die Signale bei 156,60 und 158,15 ppm ebenfalls den Kohlenstoffen der Pyrimidyl-Gruppe in *ortho*- bzw. *para*-Position zuweisen.

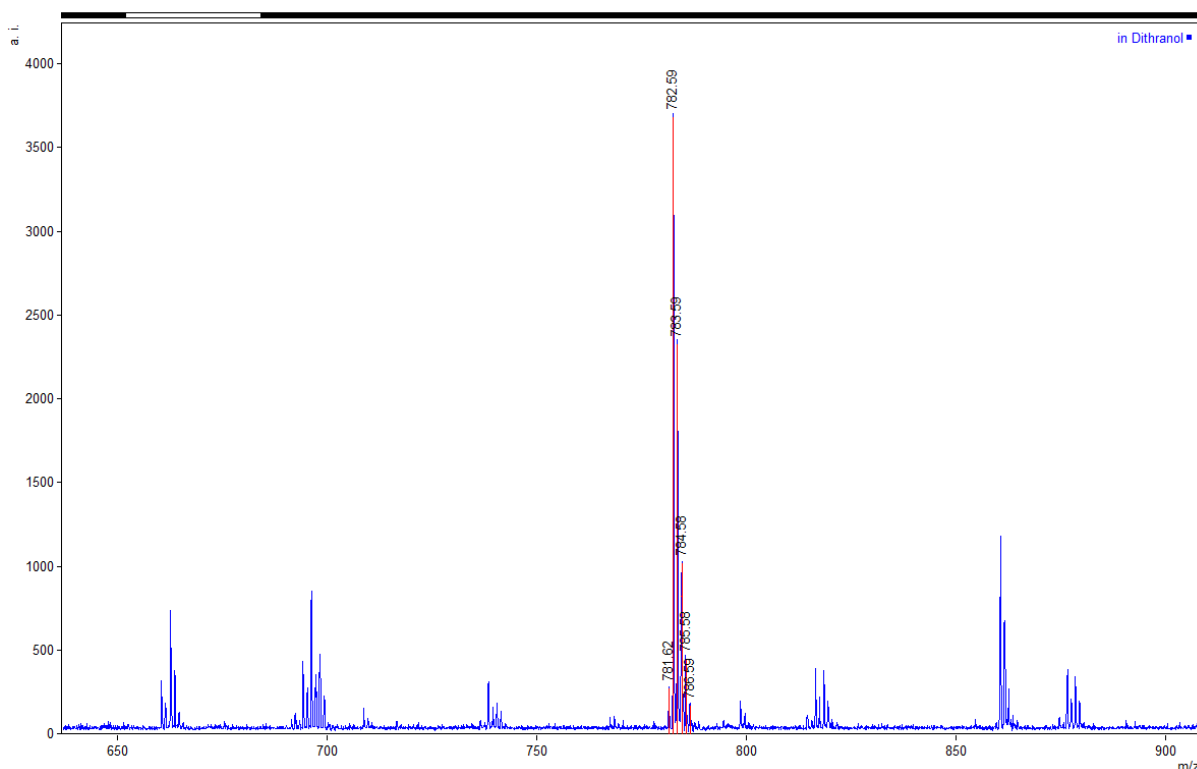
Die verwendete Methode zeigte eine schlechte Reproduzierbarkeit, als sie in einem 2,5-fach größeren Ansatz nachgezogen wurde, da nur eine Ausbeute von 27% erreichte wurde. Ebenso wie bei der Synthese des HPB-Derivats mit Pyridyl-Gruppen bestand scheinbar allgemein bei der lösungsmittelfreien Synthese das Problem, dass sich während der



Reaktion eine Kruste an den Gefäßwänden bildete, in der auch das Edukt Tolan-Derivat zurückblieb.

Im letzten Schritt sollten in einer Suzuki-Reaktion ebenfalls zwei *para*-Methylthiophenyl-Gruppen am HPB-Derivat eingeführt (**16**). Auch bei dieser Reaktion entstand eine in der Literatur noch nicht beschriebene Verbindung. Die Synthesevorschrift wurde analog zur Synthesevorschrift des HPB-Derivats mit Pyridyl-Gruppen im halben Maßstab hergestellt, indem statt Pyridyl-HPB-Derivat das Pyrimidyl-HPB-Derivat im gleichen Stoffmengenverhältnis zu den anderen Reaktanden eingesetzt wurde.

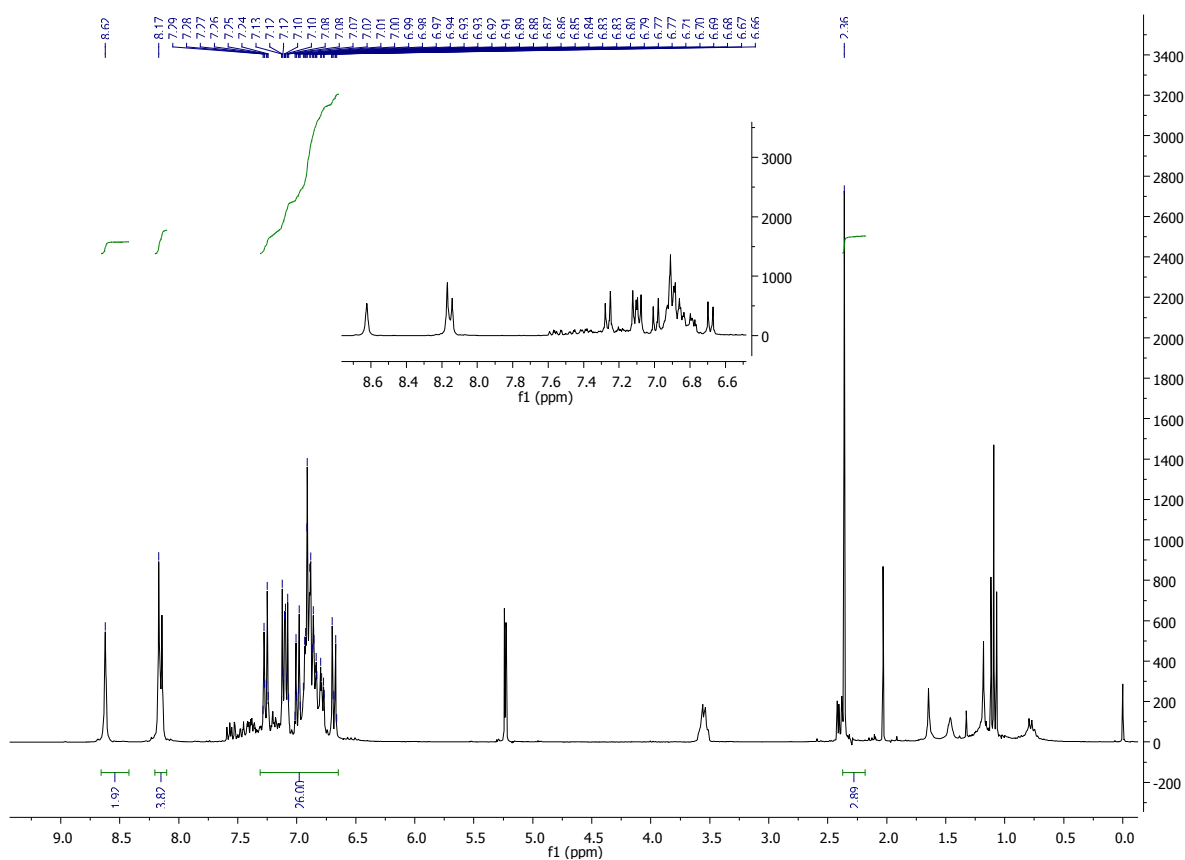
Über den Erfolg des letzten Schritts konnte keine eindeutige Aussage gemacht werden, da nicht sicher war, ob die zweifache Suzuki-Reaktion vollständig war. Im Massenspektrum des MALDI-TOF-MS fand man den Hauptpeak bei  $m/z$  782,59, was dem Moleküllion der Zielverbindung der vollständigen, doppelten Suzuki-Reaktion entsprach (Abbildung 41).



**Abbildung 41: MALDI-TOF Massenspektrum von 5,5'-(5',6'-Bis(4-(4-Methylthiophenyl)phenyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-2',3'-diyl)dipyrimidin mit Dithranol als Matrix**

Im  $^1\text{H}$ -Spektrum war jedoch zu erkennen, dass sich trotz der Aufreinigung über eine Chromatographie mit Ethanol als Eluent immer noch sehr viele Verunreinigungen im gewünschten Produkt befanden. Dies konnte man anhand der Signale im hochfeldverschobenen Bereich erkennen, da nur ein Signal für die Wasserstoffe der Thiomethyl-Gruppe in

diesem Bereich erwartet wurde. Weiterhin waren auch durch Verunreinigung erzeugte Signale im tieffeldverschobenen Bereich zu erkennen, die vermutlich unter den Signalen der Zielverbindungen lagen und deren Intensität verfälschten. Somit war eine sinnvolle Integration nur möglich, wenn der Bereich von 6,65-7,30 ppm als ein Integral gesehen und mit 26 für die 26 Wasserstoffe der Phenyl-Gruppen normiert wurde. Ausgehend von dieser Normierung konnte das Signal bei 8,17 ppm den vier Wasserstoffen der Pyrimidyl-Gruppen in *ortho*-Position zugewiesen werden. Das Signal bei 8,62 ppm hatte das normierte Integral zwei und konnte den zwei Wasserstoffen in *para*-Position zugeordnet werden (Abbildung 42).



**Abbildung 42: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 5,5'-(5',6'-Bis(4-(4-Methylthiophenyl)phenyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-2',3'-diyl)dipyrimidin bei 300 MHz in DCM-d<sub>2</sub>**

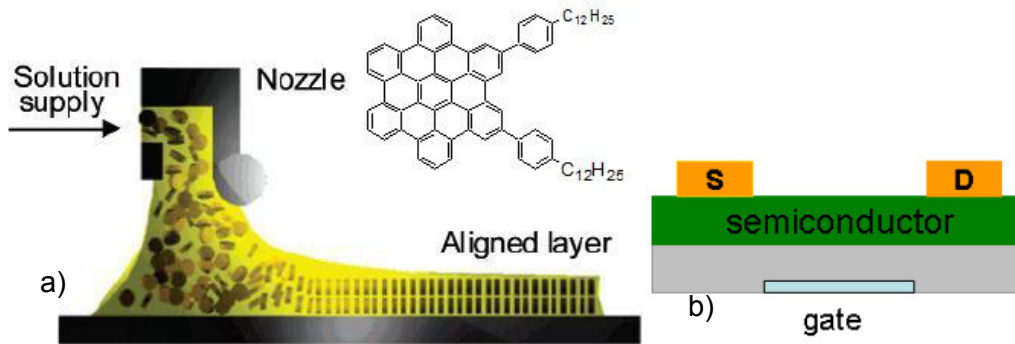
Problematisch wurde es jedoch bei der Zuordnung des Signal bei 2,36 ppm, das aufgrund seiner chemischen Verschiebung nur den Wasserstoffen der Thiomethyl-Gruppe zugeordnet werden konnte, da das normierte Integral drei statt wie erwartet sechs war. Dies konnte theoretisch bedeuten, dass sich in der Verbindung nur eine Methyl-Gruppe befand, die an einem Schwefelatom hing, jedoch musste diese Überlegung mit Vorsicht bedacht werden, da aufgrund von Überlagerungen der Signale die Verhältnisse der Integrale zueinander

der verfälscht worden sein konnten. Ursache für das Fehlen einer Methyl-Gruppe konnte eine Abspaltung durch Instabilität des Thioethers oder eine unvollständige Suzuki-Reaktion sein. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum konnte im Alkyl-Bereich 3 Signale und im aromatische Bereich 35 Signale, was insgesamt doppelt so viele Signale war, wie erwartet wurden. Vermutlich wurde dies von einer Verbindung ausgelöst, die der Zielverbindung ähnlich ist z.B. das Produkt der unvollständigen Suzuki-Reaktion.

## 5 Fazit und Ausblick

Im ersten Teil dieser Arbeit gelang die Funktionalisierung des HBCs mit zwei *para*-Dodecylphenyl-Gruppen in Position 2 und 5 in einer vierstufigen Synthese. Die Gesamtausbeute von 1,5% ausgehend von Tetraphenylcyclopentadienon war jedoch relativ niedrig. Die größten Ausbeuteverluste entstanden bei der Synthese von HPB und der Funktionalisierung des HBCs in der doppelten Suzuki-Reaktion. Des Weiteren waren trotz Umfällung und Aufreinigung über Chromatographie vermutlich immer noch andere Stoffe im Produkt vorhanden. Um diese zu entfernen, könnte eine längere Kieselgelsäule eingesetzt werden oder man könnte ein anderes Trennprinzip wie beispielsweise Größenausschluss für kleinere Verunreinigungen wie vielleicht das aus der Synthese stammende Tetraethylammoniumbromid einsetzen. Ein weiterer Ansatz wäre, die Edukte aus den vorigen Synthesestufen besser aufzureinigen. Da aufgrund der schlechten Löslichkeit keine optimalen NMR-Spektren aufgenommen wurden, könnte dieses Problem über die Festkörper-NMR behoben werden.

In diesem Projekt wurden keine Untersuchungen der Materialeigenschaften des funktionalisierten HBC gemacht. Mittels *dynamischer Differenzkalorimetrie* (DDK) könnten beispielsweise typische Phasenübergänge wie der Übergang von der kristallinen in die flüssigkristalline Phase beobachtet werden. Außerdem könnte man mit der DDK auch die thermische Stabilität des hergestellten HBC-Derivats überprüfen. Für die Untersuchung der elektronischen Eigenschaften wird das HBC-Derivat von der Forschungsgruppe von Pisula für die Halbleiterschicht eines OFET verwendet (Abbildung 43)<sup>8</sup>.



**Abbildung 43: a) Darstellung des zone-cast-Verfahrens mit HBC-(PhC12)<sub>2</sub> b) Aufbau eines FETs**

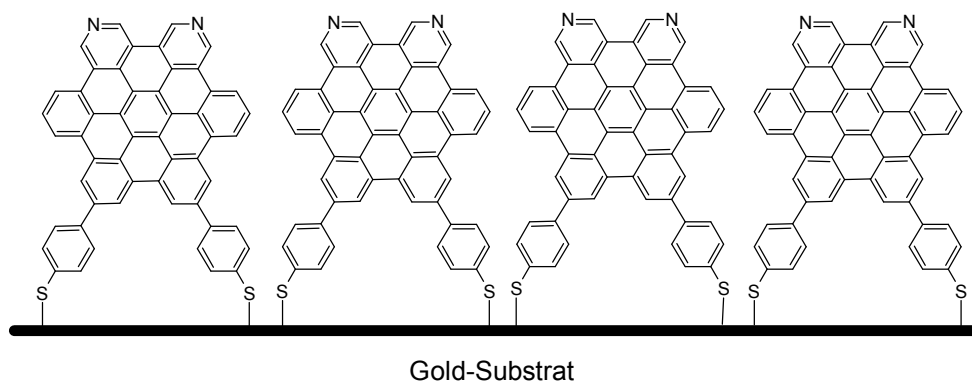
Ein geeignetes Verfahren für die Verarbeitung stellt das zone-cast-Verfahren dar, in dem die Lösung des HBC-Derivats durch Bewegung des Substrats dünn auf diesem verteilt wird. Dadurch können sich die HBC-Moleküle in Schichten anordnen, die edge-on (auf der Kante) stehen. Über diesen OFET kann dann die Ladungsträgerbeweglichkeit ermittelt werden. Aus diesem Projekt lässt sich dann bestimmen, ob das HBC-Derivat als Halbleitermaterial geeignet ist.

Im zweiten Teil dieser Arbeit gelang es, in einer fünfstufigen Synthese ein HPB-Derivat herzustellen, das zwei 4-Pyridyl-Gruppen in Position 1 und 2 am zentralen Benzolring hat und zwei *para*-(*para*-Thiomethylphenyl)phenyl-Gruppen in Position 4 und 5 am zentralen Benzolring hat. Die Gesamtausbeute ausgehend vom Dibrombenzil lag bei 15%, wobei die höchsten Ausbeuteverluste durch die Diels-Alder-Reaktion (45%) und Suzuki-Reaktion (44%) verursacht wurden. Auch hier waren im NMR-Spektrum noch andere Stoffe im Produkt enthalten, die durch ein anderes Trennprinzip wie Größenausschlusschromatographie oder mehrfache Umkristallisierung der Zwischenstufen oder Endstufen entfernt werden könnten.

Im dritten Teil dieser Arbeit sollte in einer fünfstufigen Synthese ein HPB-Derivat dargestellt werden, das zwei 5-Pyrimidyl-Gruppen in Position 1 und 2 am zentralen Benzolring hat und zwei *para*-(*para*-Thiomethylphenyl)phenyl-Gruppen in Position 4 und 5 am zentralen Benzolring hat. Für den Erfolg dieser Synthese sprach die Beobachtung des Molekülions dieser Verbindung im MALDI-TOF-MS-Spektrum, während im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum hingegen nur eine Thiomethyl-Gruppe -statt wie erwartet zwei- zu sehen war, was für eine unvollständige Suzuki-Reaktion sprechen könnte. In diesem Fall könnte die Substituierung durch eine weitere Suzuki-Reaktion vervollständigt werden. Weiterhin erkennt man anhand des NMR-Spektrums, dass sich noch viele fremde Stoffe im Produkt befinden, die

durch ein anderes Trennprinzip wie Ionenaustauschchromatographie oder mehrfache Umkristallisierung der Zwischenstufen oder Endstufen entfernt werden könnten.

Die beiden stickstoffhaltigen HPBs können in einem weiteren Projekt nach der Entschützung der Thioether-Gruppen über die Thiol-Gruppen an ein Goldsubstrat gebunden werden (Abbildung 44).



**Abbildung 44: HBC-Pyridin durch *para*-Thiolphenyl-Gruppen gebunden an Goldsubstrat**

Die beiden gebundenen HPB-Derivate müssen, bevor sie auf ihre katalytischen Eigenschaften getestet werden, noch cyclodehydriert werden. Eine geeignete Methode für die oxidative Cyclodehydrierung stellt die Elektronenbestrahlung dar, die bereits Turchanin für Biphenylthiole beschreibt.<sup>30</sup> Bei Erfolg könnte man so den Platin-freien Brennstoffzellen einen Schritt näher kommen.

## 6 Experimenteller Teil

### 6.1 Verwendete Geräte

#### 6.1.1 <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie

Mit Hilfe des 250 MHz NMR-Spektrometers Bruker Avance 250, des 300 MHz NMR-Spektrometers Bruker AMX 300 und des 500 MHz NMR-Spektrometers Bruker AMX 500 wurden von den synthetisierten Verbindungen, die im jeweils angegebenen Lösungsmittel gelöst waren, <sup>1</sup>H- und <sup>1</sup>H-entkoppelte <sup>13</sup>C-NMR-Spektren aufgenommen. Das Protonensignal und das Kohlenstoffsignal des Lösungsmittels werden als interner Standard verwendet.

## **6.1.2 UV/Vis-Spektroskopie**

Für die Aufnahme von UV/Vis-Spektren wurde das „Lambda 15 – Spektrometer“ der Firma Perkin Elmer genutzt. Die verwendeten Suprasil-Quarzglasküvetten mit einer Schichtdicke von 1 cm stammen von der Firma Hellma.

## **6.1.3 Massenspektrometrie**

Die Felddesorptions-Massenspektren wurden am „ZAB 2-SE-FPD – Instrument“ der Firma VG Instruments im Messbereich von  $m/z$  110-3300 aufgenommen.

Die MALDI-TOF-Massenspektren wurden am Bruker Reflex, bzw. Bruker Reflex II aufgenommen. Zur Kalibrierung wurde eine Fulleren-Mischung (CAS 131159-39-2) von Sigma-Aldrich verwendet.

## **6.2 Materialien**

### **6.2.1 Chemikalien und Lösungsmittel**

Die verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel stammten von den Firmen Alfa Aesar, Aldrich, Fischer, Acros, Merck, Fluka, Roth, Strem, VWR und TCI-Europe. Die Chemikalien wurden, sofern es nicht anders beschrieben wurde, ohne vorherige Aufreinigung verwendet.

### **6.2.2 Chromatographie**

Für die analytische Dünnschichtchromatographie wurden kieselgelbeschichtete (Kieselgel 60) Aluminiumfolien mit Indikator  $F_{254}$  für Fluoreszenz der Firma Macherey-Nagel eingesetzt. Die Detektion der Spots wurde anhand der Eigenfarbe der untersuchten Verbindungen bzw. durch Fluoreszenzlöschung bei Anregung mit 254 nm sowie durch Eigenfluoreszenz bei 360 nm durchgeführt.

Für die präparative Säulenchromatographie wurde als stationäre Phase Kieselgel 60 der Firma Macherey-Nagel mit einer Korngrößenverteilung von 0.063-0.200 mm genutzt.

Als mobile Phase wurden Lösungsmittel mit den Reinheiten „analytical grade“ oder „HPLC grade“ eingesetzt.

### 6.2.3 Mikrowellenreaktion

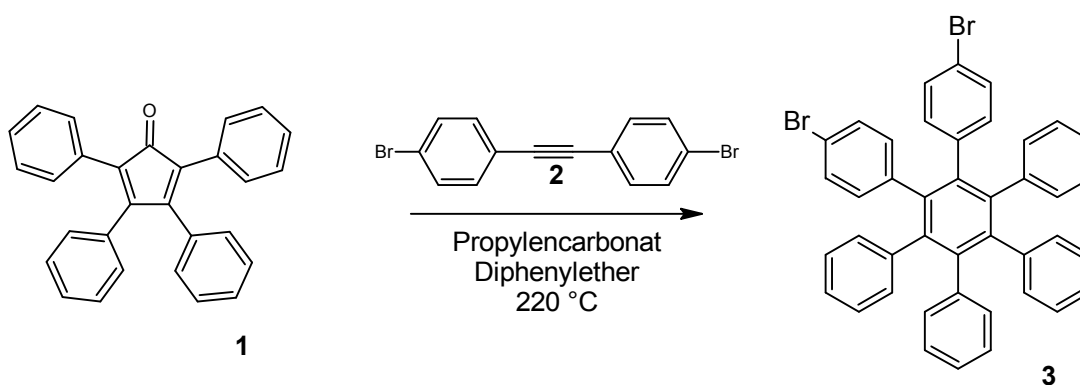
Für mikrowellenassistierte Reaktionen wurde die Discovery SP Labormikrowelle mit Luftkühlung der Firma CEM eingesetzt.

### 6.2.4 Schutzgas

Als inertes Schutzgas wurde Argon der Firma Linde verwendet, welches mit Hydrosorb- und Oxysorbfiltern der Firma Messer-Griesheim von Wasser- und Sauerstoffspuren befreit wurde.

## 6.3 Synthese

### 6.3.1 Synthese von 4,4''-Dibrom-3',4',5',6'-tetraphenyl-1,1':2',1''-terphenyl (3)



2,08 g (5,42 mmol) 2,3,4,5-Tetraphenylcyclopenta-2,4-dien-1-on (1) und 1,51 g (4,47 mmol) Bis(4-bromphenyl)acetylen (2) wurden in einem 35 mL Mikrowellenrohr eingewogen. Es wurden 12 mL Diphenylether und 2 mL Propylencarbonat hinzugegeben. Das Gemisch wurde für 30 Minuten mit Argon entgast und in einer Mikrowelle 12 h bei einer maximalen Leistung von 300 Watt auf 220°C unter 7 bar erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der braune Feststoff abfiltriert und mit wenig Xylol gewaschen, wodurch die Färbung des

Feststoffs verschwand. Der farblose Feststoff wurde mit der Ölpumpe im Vakuum getrocknet, danach in 10 mL Dichlormethan gelöst und durch Zugabe dieser Lösung zu 100 mL Methanol ausgefällt. Anschließend wurde der Feststoff abfiltriert und ein zweites Mal in Dichlormethan gelöst, durch Zugabe der Lösung zu Methanol gefällt und abfiltriert. Abschließend wurde das verbleibende Lösungsmittel im Vakuum mit einer Ölpumpe entfernt, um 1,10 g (1,59 mmol, 36%) des Zielprodukts (**3**) zu erhalten.

$R_f$  (Kieselgel, Hexan) = 0,38

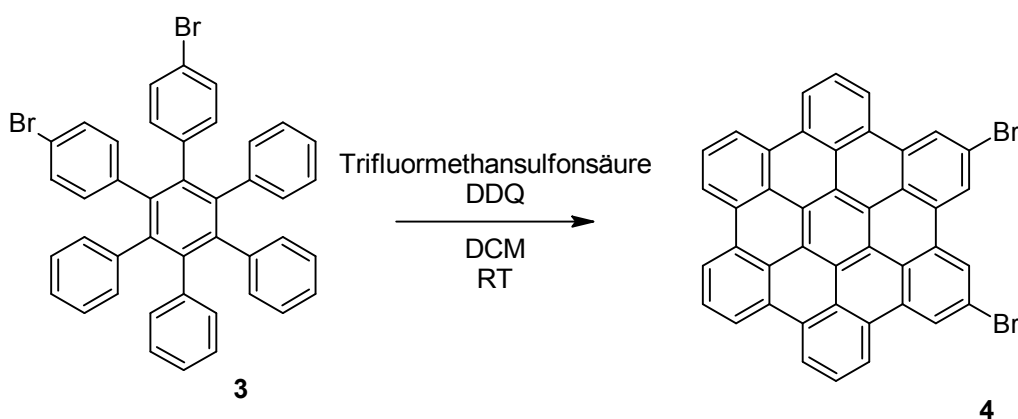
FD-MS:  $m/z$  = 692,7 als  $M^+$  (erwartet: 692,1) in DCM

NMR:

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  [ppm] = 6,76 (m, 4H,  $\text{C}^2\text{H}(\text{Bromphenyl})$ ), 6,83-6,93 (m, 20 H,  $\text{CH}(\text{Phenyl})$ ), 7,04 (m, 4H,  $\text{C}^3\text{H}(\text{Bromphenyl})$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  [ppm] = 119,93, 125,68, 125,86, 126,92, 127,11, 130,25, 131,60, 133,36, 139,21, 139,94, 140,61, 140,73, 140,79, 141,16.

### 6.3.2 Synthese von 2,5-Dibromhexabenzob[bc,ef,hi,kl,no,qr]coronen (**4**)



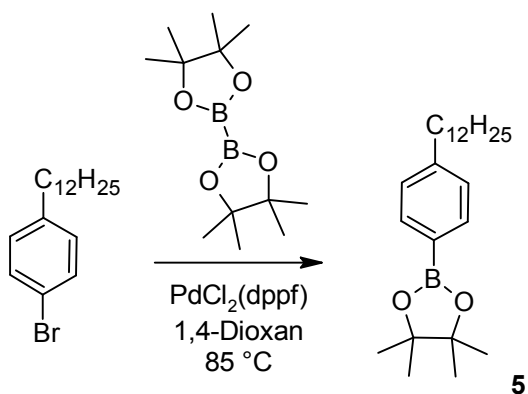
Unter Argon wurden in einem 250 mL Schlenkkolben 252 mg (0,365 mmol) 1,2-Dibromhexaphenylbenzol (**3**) und 492 mg (2,16 mmol) 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon in 30 mL Dichlormethan gelöst. Danach wurden langsam 324 mg (2,15 mmol) Trifluormethansulfonsäure hinzugegeben, wobei ein schwarzer Niederschlag entstand. Dann wurde das Reaktionsgemisch für 2 h mit einem Magnetrührer bei Raumtemperatur nachgerührt und zum Neutralisieren der Säure in eine gesättigte, wässrige Kaliumcarbonatlösung gegeben. Der Niederschlag wurde abgefiltert und mit 100 mL Wasser, 100 mL Methanol, 50 mL Dichlormethan und mit 50 mL Chloroform gewaschen. Danach wurde das verbleiben-



de Lösungsmittel mit einer Ölpumpe unter Vakuum entfernt, um 185 mg (0,272 mmol, 75%) der braunen Zielverbindung (**4**) zu erhalten.

MALDI-TOF-MS:  $m/z = 679,83$  als  $M^+$  (erwartet: 679,96) in TCNQ

### 6.3.3 Synthese von (4-Dodecylphenyl)pinakolboron (**5**)



In einem ausgeheizten 250 mL Schlenkkolben wurden 101 mg (0,123 mmol) (1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen)palladium(II)dichlorid, 2,71 g (27,6 mmol) Kaliumacetat und 1,62 g (6,37 mmol) Bispinacolatodiboron unter Argongegenstrom gefüllt. Danach wurden unter Argon 40 mL 1,4-Dioxan und unter Argongegenstrom 2,22 g (6,14 mmol) *para*-Dodecylphenylbromid (90%, w/w) zugegeben. Anschließend wurde das Gemisch mit Argon für 20-30 Minuten entgast und für 24 h bei  $85\text{ }^\circ C$  gerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur gekühlt und mittels Kieselgel 60 DC mit n-Hexan als Laufmittel kontrolliert. Das Reaktionsgemisch wurde dreimal mit einem Gemisch aus 50 mL Dichlormethan und 100 mL Wasser extrahiert, die wässrige Phase wurde verworfen und aus der organischen Phase wurde Wasser mit Magnesiumsulfat entfernt. Danach wurde das Lösungsmittel der organischen Phase mit einem Rotationsverdampfer und das danach verbleibende Lösungsmittel über eine Ölpumpe durch Vakuum entfernt. Der viskose Rückstand wurde in 5 mL Hexan gelöst.

Über präparative Chromatographie mit Kieselgel 60 wurde das Gemisch aufgetrennt. Als Eluent wurde n-Hexan verwendet. Das Lösungsmittel wurde über einen Rotationsverdampfer entfernt und man erhielt 1,80 g (4,83 mmol, 79%) der farblosen, viskosen Zielverbindung (**5**). Diese wurde mit einer Ölpumpe im Vakuum getrocknet.

$R_f$  (Kieselgel, Hexan) = 0,33

FD-MS:  $m/z = 371,6$  als  $M^+$  (erwartet: 372,3)

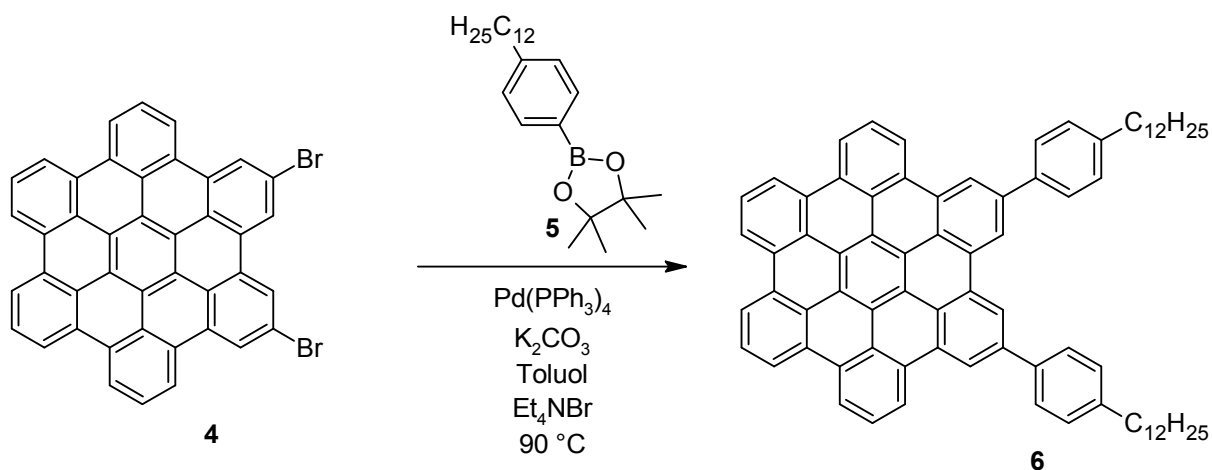
Dimer:  $m/z = 744,9$  (erwartet: 744,6)

NMR:

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  [ppm] = 0,89 (t,  $^3J = 6,45$  Hz, 3 H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 1,10-1,65 (m, 24 H,  $\text{CH}_3$  u.  $\text{CH}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ), 2,61 (t,  $^3J = 7,42$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 7,19 (d,  $^3J = 7,93$  Hz, 2 H,  $\text{CH}(\text{Phenyl})$ ), 7,66 (d,  $^3J = 7,89$  Hz, 2 H,  $\text{CH}(\text{Phenyl})$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  [ppm] = 14,28, 23,09, 25,05, 29,71, 29,75, 29,89, 29,99, 30,07, 31,52, 31,79, 32,33, 36,24, 36,50, 83,97, 128,24, 135,01, 136,20, 146,89.

### 6.3.4 Synthese von 2,5-Didodecylhexabenzo[bc,ef,hi,kl,no,qr]coronen (6)



In einem 25 mL Schlenkrohr wurden 149 mg (0,219 mmol) 2,5-Dibromhexabenzo[bc,ef,hi,kl,no,qr]coronen (**4**) und 163 mg (0,439 mmol) (4-Dodecylphenyl)pinakolboron (**5**) in ein Gemisch aus 4 mL Toluol und 0,650 mL 1M Tetraethylammoniumbromid-Lösung gegeben. Das Gemisch wurde für 20 min mit Argon entgast. Dann wurden unter Argongegenstrom 25,0 mg (0,216 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)Palladium(0) hinzugegeben und anschließend wurde das Gemisch für 14 h bei  $90^\circ\text{C}$  gerührt. Der braune Feststoff wurde vom Gemisch abfiltriert und mit viel Wasser und 1 mL Aceton gereinigt. Danach wurde der Feststoff in 150 mL Dichlormethan gelöst und zweimal mit 200 mL Wasser im Scheidetrichter ausgeschüttelt, wobei die wässrige Phase anschließend entfernt wurde. Das Lösungsmittel der organischen Phase wurde mit einem Rotationsverdampfer einrotiert. Anschließend wurde der Feststoff in wenig Dichlormethan gelöst, in zehnfachem Volumen eisgekühltem Methanol umgefällt und bei 7000 rpm für 20 min zentrifugiert. Das Methanol wurde dekantiert und der braune Feststoff wurde getrocknet. Anschließend wur-

de das Rohprodukt über Chromatographie mit einem Gemisch aus Dichlormethan und Hexan (1:1;v/v) aufgereinigt und nach Entfernen des Lösungsmittels über einen Rotationsverdampfer wurde der braune Feststoff im Vakuum getrocknet, um 13,1 mg (0,0132 mmol, 6%) des Zielprodukts (**6**) zu erhalten.

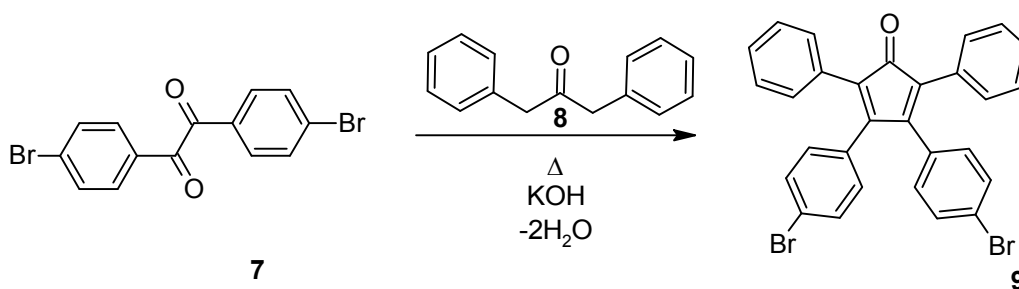
$R_f$  (Kieselgel, Hexan/DCM 1:1 (v/v)) = 0,78

MALDI-TOF-MS:  $m/z$  = 1010,67 als  $M^+$  (erwartet: 1010,57)

NMR:

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):  $\delta$  [ppm] = 0,90 ( $\text{CH}_3$ ), 1,24-1,60 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ), 1,83, 2,02, 2,15 ( $\text{CH}_2$ ), 2,82 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 7,47 ( $\text{CH}(\text{Aromat})$ ), 7,96 ( $\text{CH}(\text{Aromat})$ ), 8,89-9,19 ( $\text{CH}(\text{Aromat})$ ).

### 6.3.5 Synthese von 3,4-Bis(4-bromophenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dien-1-on (**9**)



In einem 100 mL Kolben wurden 3,88 g (10,6 mmol) 4,4-Dibrombenzil (**7**) und 2,10 g (9,99 mmol) Diphenylacetone (**8**) zugegeben. In 5 mL Ethanol wurden 319 mg (5,69 mmol) Kaliumhydroxid gelöst und die Lösung in den 100 mL Kolben mit 4,4-Dibrombenzil und Diphenylacetone zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rückfluss erhitzt und für 1 h gerührt, wobei violette Kristalle ausfielen. Um die Ausfällung zu optimieren, wurde das Reaktionsgemisch auf 0°C abgekühlt, der kristalline Niederschlag abfiltriert und durch eine Ölpumpe im Vakuum getrocknet, um 4,23 g (7,80 mmol, 78%) des violett, kristallinen Zielprodukts (**9**) zu erhalten.

$R_f$  (Kieselgel, Hexan/Ethylacetat 4:1 (v/v)) = 0,67

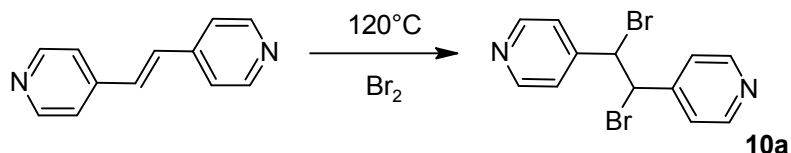
MALDI-TOF-MS:  $m/z$  = 541,13 als  $M+\text{H}^+$  (erwartet: 541,97)

NMR:

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  [ppm] = 6,83 (m, 4 H,  $\text{C}^2\text{H}(\text{Bromphenyl})$ ), 7,19-7,23 (m, 4 H,  $\text{C}^3\text{H}(\text{Phenyl})$ ), 7,26-7,30 (m, 6 H,  $\text{C}^{2,4}\text{H}(\text{Phenyl})$ ), 7,36 (m, 4 H,  $\text{CH}(\text{Bromphenyl})$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  [ppm] = 123,32, 126,37, 128,14, 128,51, 130,45, 130,83, 131,35, 131,78, 132,21, 153,25, 199,98.

### 6.3.6 Synthese von 1,2-Dibrom-1,2-bis(4-pyridyl)ethan (**10a**)



In einem 250 mL Rundkolben wurden 2,00 g (11,0 mmol) trans-1,2-Bis(4-Pyridyl)ethylen eingewogen und in 27 mL 48%igen (w/w) Bromwasserstofflösung gelöst. Danach wurden 1,00 mL (38,7 mmol) Brom zugetropft und nach Kühlung auf  $0^\circ\text{C}$  wurde wieder 1,00 mL Brom zugetropft. Das Gemisch wurde unter Rückfluss bei  $120^\circ\text{C}$  für 2 h gerührt, wobei ein oranger Niederschlag entstand. Das Reaktionsgemisch ließ man auf Raumtemperatur abkühlen und vervollständigte die Ausfällung durch eine 30 minütige Eisbadkühlung. Danach wurde der orange Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen und portionsweise in 70 mL 2 molare Natronlauge zugegeben. Das Gemisch wurde für 30 Minuten gerührt, wobei der Niederschlag entfärbt wurde. Danach wurde der farblose Feststoff gefiltert und mit viel Wasser gewaschen und durch das von einer Ölpumpe erzeugte Vakuum getrocknet, um 3,24 g (9,46 mmol, 86%) der farblosen Zielverbindung (**10a**) zu erhalten.

$R_f$  (Kieselgel, Ethylacetat) = 0,53

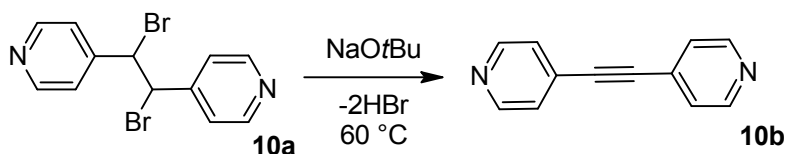
FD-MS:  $m/z$  = 341,9 als  $\text{M}^{+\cdot}$  (erwartet: 341,9)

NMR:

$^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 5,27 (s, 2 H,  $\text{CHBrCHBr-Ar}$ ), 7,40 (m, 4 H,  $\text{C}^3\text{H(Phenyl)}$ ), 8,69 (m, 4 H,  $\text{C}^2\text{H(Phenyl)}$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 51,83, 122,53, 147,54, 150,52.

### 6.3.7 Synthese von 1,2-Bis(pyrimidin-5-yl)ethin (**10b**)



Es wurde 3,75 g (39,0 mmol) Natrium*tert*butanolat in 52 mL *tert*-Butanol gegeben und die Lösung wurde für 30 min mit Argon entgast. Dann wurde portionsweise 3,02 g (8,79 mmol) 1,2-Dibrom-1,2-bis(4-pyridyl)ethan (**10a**) im Argongegenstrom hinzugegeben. Die Lösung wurde für 4 h bei 80°C gerührt, wodurch sich die zuvor orange Lösung zu gelbbraun verdunkelte. Danach wurde die Lösung auf 40°C abgekühlt und 20 mL Ethanol und 15 mL Wasser zugegeben. Die Lösung wurde sechsmal mit 50 mL Chloroform extrahiert, bis die wässrige Phase farblos war. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet, das anschließend durch Filtration wieder entfernt wurde. Über Chromatographie mit Kieselgel 60 und mit Diethylether/Tetrahydrofuran (85:15, v/v) als Eluent wurde die Zielverbindung isoliert. Das Lösungsmittel wurde mit einem Rotationsverdampfer entfernt und die entstehenden gelben Kristalle wurden im Vakuum getrocknet, um 1,27 g (7,06 mmol, 80%) der gelben, kristallinen Zielverbindung (**10b**) zu erhalten.

$R_f$  (Kieselgel, Hexan/Ethylacetat 4:1 (v/v)) = 0,04

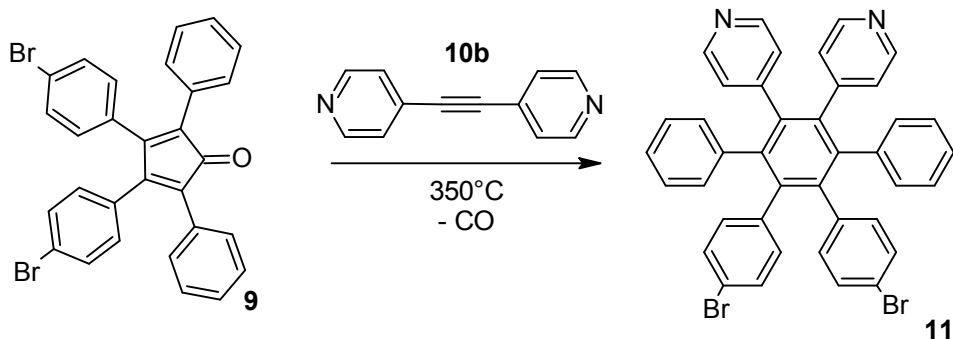
FD-MS:  $m/z = 180,1$  als  $M^+$  (erwartet: 180,1)

NMR:

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  [ppm] = 7,42 (m, 4 H,  $\text{C}^2\text{H}(\text{Pyridyl})$ ), 8,62 (m, 4 H,  $\text{C}^3\text{H}_2(\text{Pyridyl})$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  [ppm] = 90,74, 125,85, 130,40, 150,36.

### 6.3.8 Synthese von 4,4'-(5',6'-Bis(4-bromphenyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-2',3'-diyl)dipyridin (**11**)



Es wurden 810 mg (4,49 mmol) 1,2-Bis(pyrid-5-yl)ethin (**10b**) und 2,91 g (5,37 mmol) Bis-3,4-(4-bromphenyl)-2,5-diphenylpentadi-2,4-en-1-on (**9**) in einem 35 mL Mikrowellenröhrchen eingewogen und unter Argonatmosphäre gebracht. Das Gemisch wurde mit einem Heißluftföhn bei 350°C erhitzt und für 15 min gerührt. Das Bis-3,4-(4-bromphenyl)-2,5-diphenylpentadi-2,4-en-1-on schmolz und man beobachtete Gasentwicklung. Der entstandene Feststoff wurde über Kieselgel 60 zuerst mit einem Gemisch aus Diethylether und Ethylacetat (1:1, v/v) und dann mit wenig Dichlormethan gewaschen. Danach wurde der farblose, kristalline Feststoff in Ethanol gelöst und aus dem Kieselgel eluiert. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Feststoff im Vakuum getrocknet, um 1,39 g (2,00 mmol, 45%) der farblosen, kristallinen Zielverbindung (**11**) zu erhalten.

$R_f$  (Kieselgel, Diethylether/Ethylacetat 1:1 (v/v)) = 0,13

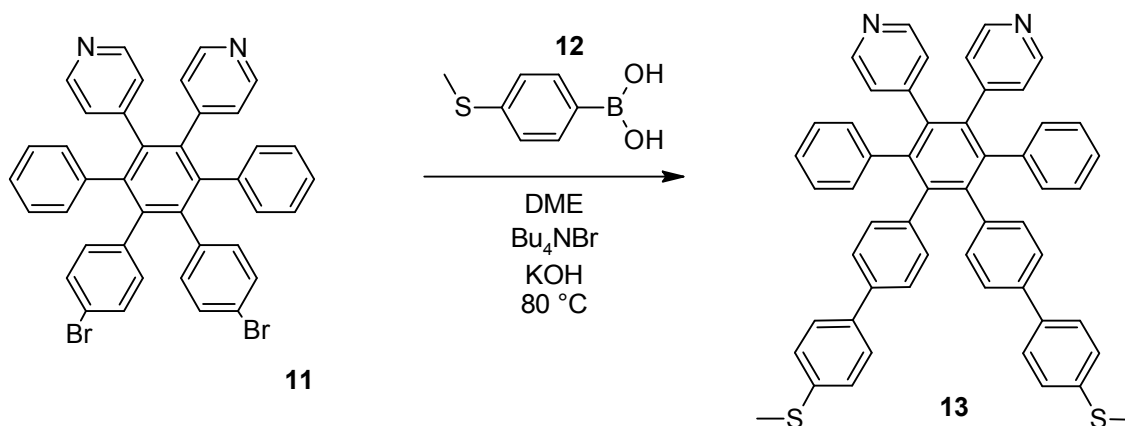
FD-MS:  $m/z = 695,8$  vermutlich als  $[M+2H]^+$  (erwartet: 694,0)

NMR:

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  [ppm] = 6,74 (m, 4 H,  $\text{C}^2\text{H}$ (Bromphenyl)), 6,79 (m, 4 H,  $\text{C}^2\text{H}$ (Pyridyl)), 6,85 (m, 4 H,  $\text{C}^3\text{H}$ (Phenyl)), 6,95 (m, 6 H,  $\text{C}^{2,4}\text{H}$ (Phenyl)), 7,05 (m, 4 H,  $\text{C}^3\text{H}$ (Bromphenyl)), 8,10 (m, 4 H,  $\text{C}^2\text{H}$ (Pyridyl)).

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  [ppm] = 120,33, 126,35, 126,58, 127,52, 130,43, 131,31, 133,12, 138,00, 139,15, 139,36, 140,34, 140,52, 148,21, 148,83.

### 6.3.9 Synthese von 4,4'-(5',6'-Bis(4-(4-Methylthiophenyl)phenyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-2',3'-diyl)dipyridin (**13**)



In einem 25 mL Schlenkrohr wurden 103 mg (0,613 mmol) *para*-Methylthiophenylboronsäure (**12**), 200 mg (0,287 mmol) 4,4'-(5',6'-Bis(4-bromphenyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-2',3'-diyl)dipyridin (**11**) und 23,5 mg (0,112 mmol) Tetrabutylammoniumbromid in 2,4 mL Ethylenglycoldimethylether gelöst. Außerdem wurde 86,5 mg (1,54 mmol) Kaliumhydroxid in 1,4 mL Wasser gelöst und diese Lösung wurde zur ersten Lösung zugegeben. Das entstandene Gemisch wurde für 20 min mit Argon entgast und im Argongegenstrom wurde 24,2 mg (0,0209 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) hinzugegeben. Das Gemisch wurde für 3 Tage bei 80°C gerührt und es bildete sich ein grauer Niederschlag. Dann wurde Wasser hinzugegeben und der graue Niederschlag wurde abfiltriert und getrocknet. Über Chromatographie wurde die Zielverbindung durch Dichlormethan als Eluent von Verunreinigungen befreit und mit Ethanol von der Säule eluiert. Zur Aufreinigung wurde die Zielverbindung über eine weitere Chromatographie mit Ethylacetat isoliert. Das Lösungsmittel wurde mit einem Rotationsverdampfer entfernt und der graue Niederschlag wurde im Vakuum getrocknet, um 86,9 mg (0,125 mmol, 44%) der grauen Zielverbindung (**13**) zu erhalten.

$R_f$  (Kieselgel, Ethylacetat) = 0,20

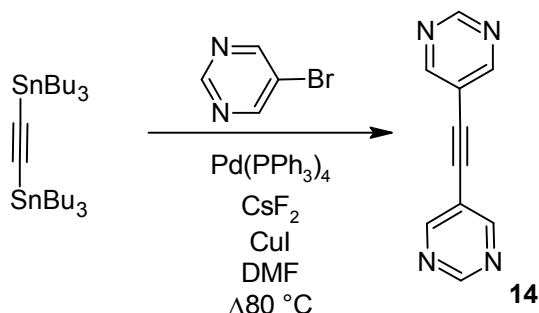
MALDI-TOF-MS:  $m/z$  = 780,10 als  $M^+$  (erwartet: 780,26)

NMR:

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  [ppm] = 2,45 (s, 6 H,  $\text{SCH}_3$ ), 6,83 (m, 4 H,  $\text{C}^2\text{H}(\text{Pyridyl})$ ), 6,94 (m, 14 H,  $\text{C}^{2,4}\text{H}(\text{Phenyl})$ ), 7,18 (m, 8 H,  $\text{C}^3\text{H}(\text{Phenyl})$ ), 7,35 (m, 4 H,  $\text{C}^3\text{H}(\text{Phenyl})$ ), 8,11 (m, 4 H,  $\text{C}^2\text{H}(\text{Pyridyl})$ )

$^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  [ppm] = 15,89, 125,17, 126,35, 126,52, 126,94, 127,21, 127,37, 131,49, 132,09, 137,26, 137,57, 137,68, 138,02, 139,40, 139,85, 140,59, 141,42.

### 6.3.10 Synthese von 1,2-Di(pyrimid-5-yl)ethin (**11**)



1,33 g (8,38 mmol) 5-Brompyrimidin, 2,33 g (3,86 mmol) Bis(tributylstannyl)acetylen, 1,04 g (6,85 mmol) Caesiumfluorid und 72,0 mg (0,378 mmol) Kupferiodid wurden in 15 mL trockenem N,N-Dimethylformamid gelöst. Die Lösung wurde für 30 min mit Argon entgast und zu dieser 219 mg (0,190 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)Palladium(0) im Argongegenstrom zugegeben. Das Gemisch wurde für 12 h bei  $60^\circ\text{C}$  gerührt und danach wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser unterbrochen. Es wurden 40 mL Ethylacetat und 200 mL Dichlormethan zugegeben und dann wurde das Gemisch über Celit gefiltert und über einen Scheidetrichter von der wässrigen Phase befreit. Die organische Phase wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet, das anschließend über Filtration wieder entfernt wurde, und durch Einrotieren aufkonzentriert. Dann fielen bei 14 h Kühlung bei  $-16^\circ\text{C}$  gelbe Kristalle aus, die mit kaltem n-Hexan gewaschen wurden, um 242 mg (1,33 mmol, 35%) der gelben, kristallinen Zielverbindung (**14**) zu erhalten.

FD-MS:  $m/z = 182,4$  als  $\text{M}^+$  (erwartet: 182,1)

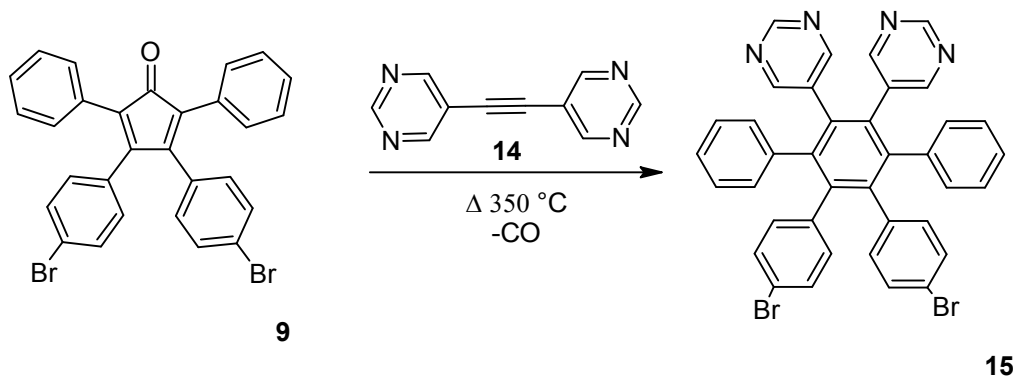
NMR:

$^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 8,92 (s, 4 H,  $\text{C}^4\text{H}(\text{Pyrimidyl})$ ), 9,22 (s, 2 H,  $\text{C}^2\text{H}(\text{Pyrimidyl})$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 89,06, 118,61, 157,52, 158,76.



### 6.3.11 Synthese von 5,5'-(5',6'-Bis(4-bromphenyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-2',3'-diyl)dipyrimidin (15)



Es wurden 150 mg (0,277 mmol) 1,2-Bis(pyrimidin-5-yl)ethin (**14**) und 50,3 mg (0,277 mmol) Bis-3,4-(4-bromphenyl)-2,5-diphenylpentadi-2,4-en-1-on (**9**) in einem 35 mL Mikrowellenröhrchen eingewogen und unter Argonatmosphäre gebracht. Das Gemisch wurde mit einem Heißluftföhn bei 350°C erhitzt und für 15 min gerührt. Das Bis-3,4-(4-bromphenyl)-2,5-diphenylpentadi-2,4-en-1-on schmolz und man beobachtete Gasentwicklung. Die Zielverbindung wurde über Chromatographie mit Diethylether und Ethylacetat (1:1, v/v) isoliert und anschließend wurde das Lösungsmittel über einen Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wurde im Vakuum getrocknet, um 82,3 mg (0,118 mmol, 43%) der farblosen Zielverbindung (**15**) zu erhalten.

$R_f$  (Kieselgel, Hexan/Ethylacetat 1:3 (v/v)) = 0,45

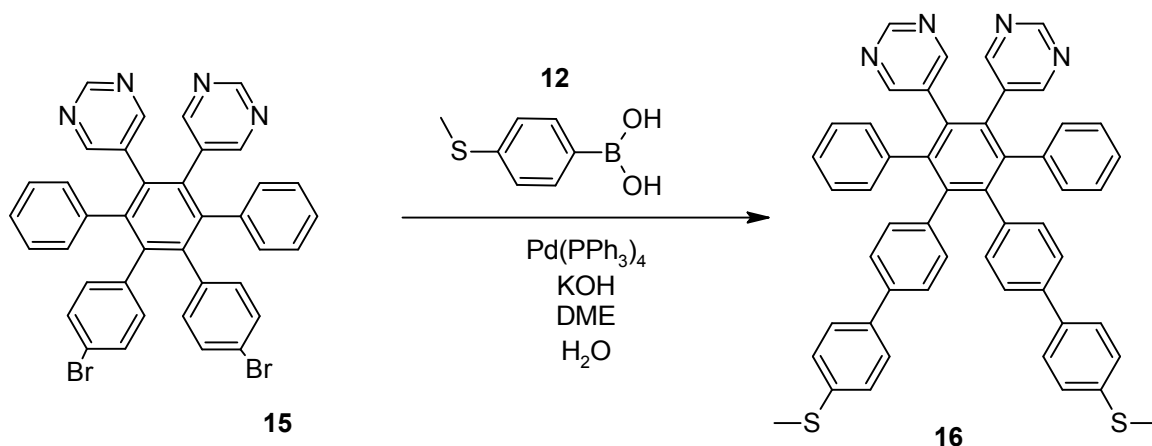
FD-MS:  $m/z = 698,7$  vermutlich als  $[M+3H]^+$  (erwartet: 696,0)

NMR:

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  [ppm] = 6,77 (m, 4 H,  $\text{C}^2\text{H}$ (Bromphenyl)), 6,87 (m, 4 H,  $\text{C}^3\text{H}$ (Phenyl)), 7,01 (m, 6 H,  $\text{C}^{2,4}\text{H}$ (Phenyl)), 7,08 (m, 4 H,  $\text{C}^3\text{H}$ (Bromphenyl)), 8,22 (s, 4 H,  $\text{C}^4\text{H}$ (Pyrimidyl)), 8,71 (s, 2 H,  $\text{C}^2\text{H}$ (Pyrimidyl)).

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  [ppm] = 120,62, 127,00, 128,01, 130,58, 131,30, 132,91, 133,91, 134,29, 138,70, 138,80, 141,35, 141,99, 156,60, 158,15.

### 6.3.12 Synthese von 5,5'-(5',6'-Bis(4-(4-Methylthiophenyl)phenyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-2',3'-diyl)dipyrimidin (**16**)



In einem 25 mL Schlenkrohr wurden 53,0 mg (0,315 mmol) *para*-Methylthiophenylboronsäure (**12**), 100 mg (0,144 mmol) 5,5'-(5',6'-Bis(4-bromphenyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-2',3'-diyl)dipyrimidin (**15**) und 12,0 mg (0,0372 mmol) Tetrabutylammoniumbromid in 1,4 mL Ethylenglycoldimethylether gelöst. Außerdem wurde 41,3 mg (0,736 mmol) Kaliumhydroxid in 0,7 mL Wasser gelöst und diese Lösung wurde zur ersten zugegeben. Das entstandene Gemisch wurde für 20 min mit Argon entgast und im Argongegenstrom wurde 12,1 mg (0,0106 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) hinzugegeben. Das Gemisch wurde für 3 Tage bei 80°C gerührt und es bildete sich ein brauner Niederschlag. Dann wurde Wasser hinzugegeben und der braune Niederschlag abfiltriert. Über Chromatographie mit Ethanol als Eluent wurde die Zielverbindung aufgereinigt, das Lösungsmittel mit einem Rotationsverdampfer entfernt und der braune Niederschlag im Vakuum getrocknet, um 87,5 g eines noch zu undefinierten Produkts (**16**) zu erhalten. Inwieweit die Verbindung entstand, wurde im Ergebnisteil (4.3) diskutiert.

R<sub>f</sub> (Kieselgel, Ethanol) = 0,82

MALDI-TOF-MS: m/z = 782,59 als M<sup>+</sup> (erwartet: 782,3)

NMR:

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ [ppm] = 2,36 (s, SCH<sub>3</sub>), 6,65-7,30 (m, 26 H), 8,17 (d, 4 H, C<sup>4</sup>H(Pyrimidyl)), 8,62 (s, 2 H, C<sup>2</sup>H(Pyrimidyl)).

<sup>13</sup>C-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ [ppm] = 15,87, 18,68, 54,55, 120,65, 125,31, 126,78, 126,93, 127,03, 127,25, 127,88, 128,04, 128,81, 128,96, 130,60, 131,31, 131,43, 131,50,

131,91, 132,26, 132,38, 132,93, 133,93, 134,24, 137,16, 137,85, 138,14, 138,70, 138,80, 138,94, 139,30, 141,39, 142,01, 142,06, 142,46, 156,50, 156,61, 158,18, 158,30.

## 7 Zusammenfassung

Die polycyclischen aromatischen Verbindungen (PAK) zeichnen sich durch ihre elektronischen Eigenschaften und stickstoffhaltige, graphenähnliche PAKs durch katalytische Wirkung bezüglich der Sauerstoffreduktion aus.

In dieser Arbeit wurden drei verschiedene Verbindungen für verschiedene Forschungsgebiete hergestellt. Im ersten Teil dieser Arbeit wurde ein 2,5-Didodecylhexabenzocoronon in einer vierstufigen Synthese mit einer Gesamtausbeute von 1,5% dargestellt. Ein konjugiertes Tetraphenylcyclopentadienon als Ausgangsverbindung reagiert in einer Diels-Alder-Reaktion mit einem Tolan-derivat zu einem Hexaphenylbenzol-Derivat (HPB), das in einer oxidativen Cyclodehydrierung zum Hexabenzocoronon-Derivat (HBC) reagiert. Über eine doppelte Suzuki-Reaktion konnten zwei *para*-Dodecylphenyl-Gruppen in Position 2 und 5 am HBC-Derivat eingeführt werden. Die entsprechende Boronverbindung wurde in einem Zwischenschritt über eine Miyaura-Borylierung hergestellt. Das hergestellte HBC-Derivat kann als Halbleitermaterial Anwendung in der Technik der organischen Feldeffekttransistoren finden.

Im zweiten und dritten Teil dieser Arbeit wurden zwei verschiedene stickstoffhaltige HPBs, die zwei vicinale 4-Pyridyl- bzw. 5-Pyrimidyl-Gruppen am zentralen Benzolring tragen, mit zwei *para*-Methylthiophenylgruppen hergestellt, die in *para*-Position an den Phenylgruppen binden, die jeweils am inneren Benzolring in *para*-Position zu den Pyridyl- bzw. Pyrimidyl-Gruppen stehen. 4,4'-Dibrombenzil als Ausgangsverbindung reagierte in einer doppelten Knoevenagel-Kondensation zu einem konjugiertem Cyclopentadienon-Derivat, das mit einem 4,4'-Bispyridyl- bzw. 5,5'-Bispyrimidylacetylen in einer Diels-Alder-Reaktion reagierte. Das 4,4'-Bispyridylacetylen wurde zweistufig über Bromierung eines 4,4'-Bispyridylethylen und anschließender Dehydrobromierung hergestellt, während das 5,5'-Bispyrimidylacetylen durch eine doppelten Stille-Reaktion von einem Bisstannylacetylen mit 5-Brompyrimidin hergestellt wurde. Anschließend sollten bei den HPB-Derivaten mit Pyridyl- bzw. Pyrimidyl-Gruppen über eine doppelte Suzuki-Reaktion zwei Methylthiophenylgruppen eingeführt werden, was nur beim Pyridyl-HPB-Derivat sicher in einer 15%igen Gesamtausbeute gelang, während beim Pyrimidyl-HPB-Derivat keine sicheren Aussagen über die Entstehung des richtigen Produkts gemacht werden konnten. Die beiden herge-

stellten stickstoffhaltigen HPBs können nach einer oxidativen Cyclodehydrierung zum HBC als Katalysatoren in Brennstoffzellen Anwendung finden.

## 8 Summary

Polycyclic aromatic compounds (PAH) are characterized by their electronic properties and nitrogen-containing graphene-like PAHs are characterized by catalytic activity regarding to the oxygen reduction.

In this work, three different compounds were established for different research areas. In the first part of this work 2,5-didodecylhexabenzob[bc,ef,hi,kl,no,qr]coronene was prepared in a four-step synthesis giving 1,5% overall yield. A conjugated tetraphenylcyclopentadienone as starting compound reacted in a Diels-Alder reaction with a tolan derivative to a hexaphenylbenzene (HPB) derivative. The HPB derivative reacted in an oxidative cyclodehydrogenation to a hexa-*peri*-hexabenzoronene derivative (HBC). Two *para*-dodecylphenyl groups were attached to the HBC derivative in position 2 and 5 by a Suzuki-reaction. The boronic compound for the Suzuki-reaction was prepared in an intermediary step of a Miyaura borylation. The HBC derivative may be used as a semiconductor material of organic field effect transistors (OFET).

The second and third part of this work were the preparation of two different nitrogen doped HPB derivatives carrying two vicinal 4-pyridyl group givin and respectively 5-pyrimidyl group on the inner benzene ring giving. Furthermore there were two *para*-Methylthiophenyl groups attached to the phenyl groups, which were attached to the inner benzene ring in *para*-postion to the two hetero cycles, in *para*-position. 4,4'-dibromobenzil as a starting compound reacted in a double Knoevenagel condensation to a conjugated teraphenylcyclopentadienone derivative. The teraphenylcyclopentadienone derivative reacted with 4,4'-bispyridyl acetylene and 5,5'-bispyrimidyl acetylene in a Diels-Alder reaction to the corresponding HPB derivative. The 4,4'-bispyridyl acetylene was prepared in two steps via bromination of 4,4'-Bispyridylethylen and via subsequent dehydrobromination, while the 5,5'-bispyrimidyl acetylene was prepared by a double Stille reaction of a bisstannyl acetylene and 5-bromopyrimidine. Subsequently, two *para*-methylthiophenyl groups should be attached to the HPB derivatives via a double Suzuki reaction. Only the Suzuki reaction for the HPB derivative with pyridyl groups succeeded giving 15% overall yield while the success of Suzuki reaction for the HPB derivative with pyrimidyl groups was not certain. After the oxidative cyclodehydration of the two nitrogen-containing HPB derivatives to HBCs, they can be used as catalysts in fuel cells.

## 9 Literaturverzeichnis

1. Naarmann, H.: "Polymers, Electrically Conducting", in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
2. "The Nobel Prize in Chemistry 2000",  
[http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/2000/](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/), (2.6.2013)
3. "Third-Generation Organic Light Emitting Materials",  
<http://www.kodak.com/US/en/corp/researchDevelopment/productFeatures/oled2003P.shtml>, (2.6.2013)
4. "Was ist organische Elektronik?",  
<http://www.innovationlab.de/de/forschung/spitzencluster-organische-elektronik/was-ist-organische-elektronik/#c359>, (27.5.2013)
5. Dössel, L.: "Nanographene als funktionale Materialien und synthetische Herausforderung", Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2011.
6. "Solarzellen von der Rolle",  
[http://www.pressrelations.de/presseservice\\_material/pressemitteilungen/pics/465252\\_20119863155092593.jpg](http://www.pressrelations.de/presseservice_material/pressemitteilungen/pics/465252_20119863155092593.jpg), (27.5.2013)
7. "Sony setzt auf OLEDs", <http://www.heise.de/newsticker/meldung/Sony-setzt-auf-OLEDs-181255.html>, (6.2.2013)
8. Wu, J.; Pisula, W.; Müllen, K.: "Graphenes as Potential Material for Electronics", *Chemical Reviews* 2007, 107, 718-747.
9. Yang, S.; Feng, X.; Wang, X.; Müllen, K.: "Graphene-Based Carbon Nitride Nanosheets as Efficient Metal-Free Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reactions", *Angewandte Chemie Internationale Edition* 2011, 50, 5339–5343.
10. Shklyarevskiy, I. O. et al.: "High Anisotropy of the Field-Effect Transistor Mobility in Magnetically Aligned Discotic Liquid-Crystalline Semiconductors", *Journal of the American Chemical Society* 2005, 127, 16233-16237
11. "Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)",  
<http://www.schadstoffberatung.de/pak.htm>, (27.5.2013)
12. Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs). In Praktikumsskript Universität Bremen, 2008.
13. Sidik, R. A. et al.: "O<sub>2</sub> Reduction on Graphite and Nitrogen-Doped Graphite: Experiment and Theory", *Journal of Physical Chemistry* 2006, 110, (4), 1787-1793
14. Peter, K.; Vollhardt, C.; Schore, N. E.: "*Organische Chemie*", 4 Ed.; Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2005; p 573-575 ,643-644.

15. Lüers, S.: "Kobalt(I)-katalysierte neutrale Diels-Alder-Reaktionen von funktionalisierten Alkinen mit 1,3-Dienen", Dissertation, Philipps-Universität Marburg, 2004.
16. Rempala, P.; Kroulík, J.; King, B. T.: "A Slippery Slope: Mechanistic Analysis of the Intramolecular Scholl Reaction of Hexaphenylbenzene", *Journal of the American Chemical Society* 2004, 126, 15002-15003.
17. Stefano, M. D.; Negri, F.; Carbone, P.; Müllen, K.: "Oxidative cyclodehydrogenation reaction for the design of extended 2D and 3D carbon nanostructures: A theoretical study", *Chemical Physics* 2005, 314, 85-99.
18. "Miyaura-Borylierung", <http://www.organische-chemie.ch/OC/Namen/miyaura-borylierung.htm>, (2.6.2013)
19. "Sonogashira-Kupplung", <http://www.organische-chemie.ch/OC/Namen/Sonogashira.htm>, (27.5.2013)
20. "Stille-Kupplung", <http://www.organische-chemie.ch/OC/Namen/Stille-Kupplung.htm>, (27.5.2013)
21. "Suzuki-Kupplung", <http://www.organische-chemie.ch/OC/Namen/Suzuki.htm>, (27.5.2013)
22. Wunderlich, K.: "Selbstorganisation von amphiphilen Hexaphenylbenzolen und Hexa-*peri*-hexabenzocoronenen", unverteidigte Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2013.
23. Fruth, A.: "Amphiphile Kammpolymere von Poly(2,7-carbazol)", Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2009.
24. Jones, D. J. et al.: "Synthesis of electron-poor hexa-*peri*-hexabenzocoronenes", *Chemical Communications* 2012, 48, 8066-8068.
25. Maly, K. E.; Gagnon, E.; Maris, T.; Wuest, J. D.: "Engineering Hydrogen-Bonded Molecular Crystals Built from Derivatives of Hexaphenylbenzene and Related Compounds", *Journal of the American Chemical Society* 2007, 129, 4306-4322.
26. Coe, B. J. et al.: "Syntheses, spectroscopic and molecular quadratic nonlinear optical properties of dipolar ruthenium(II) complexes of the ligand 1,2-phenylenebis(dimethylarsine)", *Dalton Transactions* 2004, (18), 2935-2942.
27. Newkome, G. R.; Islam, N. B.; Robinson, J. M.: "Chemistry of Heterocyclic Compounds. 21. Synthesis of Hexa(2-pyridyl) benzene and the Related Phenyl(2-pyridyl) benzenes. Characterization of Corresponding Substituted Cyclopentenolone Intermediates", *Journal of Organic Chemistry* 1975, 40, (24), 3514-3518.

28. Gallardo-Godoy, A. et al.: "1-Methylpyridinium-4-(4-phenylmethanethiosulfonate) iodide, MTS-MPP+, a novel scanning cysteine accessibility method (SCAM) reagent for monoamine transporter studies", *Bioorganic Medical Chemistry* 2007, 15, 305-311.
29. Berger, R. R.: "Monomere Bausteine für die Synthese von Nanographenstreifen", Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2010.
30. Turchanin, A. et al.: "Conversion of Self-Assembled Monolayers into Nanocrystalline Graphene: Structure and Electric Transport", *ACS Nano* 2011, 5, (5), 3896–3904.

## **Eidesstattliche Versicherung**

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel Funktionalisierung und Charakterisierung von Hexa-*peri*-hexabenzocoronen und stickstoffdotierten Hexaphenylbenzolen selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe.

Die Stellen der Arbeit, einschließlich der Tabellen und Abbildungen, die anderen Werken dem Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, habe ich in jedem einzelnen Fall kenntlich gemacht und die Herkunft nachgewiesen.

Die Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner anderen Prüfungsbehörde oder Hochschule vorgelegen und wurde auch noch nicht veröffentlicht.

Limburg, 14.6.2013

Frank Haubrich