

Dotierte Nanographenstreifen mit definierten Randstrukturen

Dissertation

zur Erlangung des Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

Im Fachbereich Chemie, Pharmazie, und Geowissenschaften
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz und in
Kooperation mit dem Max-Planck-Institut für
Polymerforschung Mainz

vorgelegt von

Reinhard Franz Josef Berger

geboren in Trier

Mainz, 2014

Dekan: Prof.

1. Berichterstatter: Prof.

2. Berichterstatter: Prof.

3. Tag der mündlichen Prüfung:

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2010 bis Dezember 2013 im Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz unter der Betreuung von XXXXXXXX durchgeführt.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1 Graphen	1
1.2 Nanographenstreifen.....	2
1.3 Stickstoffdotierte Graphene (N-G).....	8
1.4 Stickstoffdotierte Nanographene und Nanographenstreifen	11
1.5 Synthetische Organische Spinchemie	14
1.6 Azomethine Ylide	17
2. Motivation und Zielsetzung	25
3. Synthese dotierter Nanographenstreifen	31
3.1 Einleitung	31
3.2 N2-Winkelnanographenstreifen (N2-GNR)	32
3.2.1 Synthese des N2-Monomers.....	32
3.2.2 Oberflächengestützte Synthese und STM-Analyse der N2-GNR	36
3.2.3 Elektronische Charakterisierung der N2-GNR	37
3.3 N 4-Winkelnanographenstreifen (N4-GNR)	38
3.3.1 Synthese des N4-Monomer	38
3.3.2 Untersuchung der Dehydrocyclisierung in Lösung.....	39
3.3.3 Oberflächengestützte Synthese und STM-Analyse der 4N-GNR	41
3.3.4 Elektronische Charakterisierung der N4-GNR	43
3.3.5 Oberflächengestützte Synthese von p-N-Heteroschnittstellen	44
3.4 S2-Winkelnanographenstreifen (S2-GNR).....	47
3.4.1 Synthese der S2-Monomere 3-12 und 3-14	47
3.5 Zusammenfassung	49
3.6 Literaturverzeichnis	50
4. Stickstoffdotierte Zickzack-Kanten	51
4.1 Einleitung	51
4.2 Synthese von Sauerstoff- und Wasserstoff-terminierten, stickstoffdotierten Zickzack-Kanten	53
4.2.1 Synthese des Isochinolino[4,3,2- <i>de</i>]phenanthridin-8,10-dion (4-8).....	54
4.2.2 Synthese des 8,10-Dihydroisochinolino[4,3,2- <i>de</i>]phenanthridin (4-9).....	55

4.2.3	Synthese der 8 <i>H</i> -isochinolino[4,3,2- <i>de</i>]phenanthridin-9-ium-Salze.....	56
4.3	Elektronische Charakterisierungen unterschiedlich terminierter Zickzack-Kanten.....	59
4.4	Synthese der reaktiven stickstoffdotierten Zickzack-Kante.....	63
4.4.1	Diketonroute	63
4.5	Elektronische Charakterisierung der unsubstituierten Modellverbindung.....	69
4.6	Kinetische Stabilisierung der Zickzack-Kante	72
4.6.1	Synthese Aryl-substituierter Modellverbindungen	72
4.6.2	UV-Vis-Untersuchung der Aryl-substituierten Modellverbindung.....	73
4.6.3	NMR-Untersuchung der Aryl-substituierten Modellverbindung.....	75
4.6.4	Synthese Diarylsubstituierter Modellverbindungen.....	76
4.6.5	NMR-Untersuchung der DiPhenyl-substituierten Modellverbindung 4-48a	77
4.6.6	UV-Vis-Untersuchung der DiPhenyl-substituierten Modellverbindung 4-48a	78
4.7	Elektronische und Kinetische Stabilisierung der Zickzack-Kante	78
4.8	Zusammenfassung.....	82
4.9	Literaturverzeichnis	83
5.	Synthese von N-Zickzack-Nanographenstreifen.....	85
5.1	Einleitung	85
5.2	Synthese des <i>meta</i>-Dimers	86
5.2.1	NMR-Charakterisierung des <i>meta</i> -Dimer-Vorläufers 5-20.....	87
5.2.2	IR-Charakterisierung des <i>meta</i> -Dimer-Vorläufers 5-20.....	88
5.3	Synthese des <i>para</i>-Dimers	89
5.3.1	NMR-Spektroskopie des <i>para</i> -Dimer-Vorläufers 5-23.	90
5.3.2	FT-IR-Analyse des <i>para</i> -Dimer-Vorläufers 5-23.....	91
5.3.3	UV-Vis-Spektroskopie des <i>para</i> -Dimers	92
5.4	DFT-Berechnungen der spektroskopischen Eigenschaften.....	94
5.5	Extrapolation auf infinite Nanographenstreifen	95
5.6	Statistische Synthese von <i>para</i>-Oligomeren	101
5.6.1	Oligomerisation.....	101
5.6.3	Charakterisierung des <i>para</i> -Trimer-Vorläufers 5-27.....	103
5.7	Zusammenfassung.....	104
6.	Polycyclische aromatische Azomethinylide	107
6.1	Einleitung	107
6.2	Synthese von 1,2-disubstituierten Dibenzoullazinen.	108

6.2.1	Untersuchung der Cycloaddition	109
6.2.2	Synthese der N-PAHs durch Cycloaddition-Planarisierungs-Sequenz	113
6.2.3	Lineare Dipolarophile.....	114
6.2.4	Fünfgliedrige Dipolarophile.....	114
6.2.6	Doppelte Addition an Chinon	115
6.3	Strukturanalyse	116
6.4	Optoelektronische Untersuchung	117
6.5	Analyse der N-PAHs über DFT-Berechnungen.....	119
6.6	Zusammenfassung	123
6.7	Literaturverzeichnis	123
7.	Zusammenfassung und Ausblick.....	125
7.1	Zusammenfassung	125
7.2	Ausblick	129
7.3	Literatur	132
8.	Experimentalteil	133
8.1.	Allgemeine Information	133
8.1.1.	Lösungsmittel und Chemikalien.....	133
8.1.1.	Chromatographie.....	133
8.1.2.	Inertgas	133
8.2.	Mikrowellenreaktionen.....	134
8.3.	Analysemethoden	134
8.3.1.	Massenspektrometrie (FD MS, MALDI TOF, HR-ESI).....	134
8.3.2.	¹ H, ¹³ C-NMR-Spektroskopie	134
8.3.3.	Elementaranalyse.....	135
8.3.4.	Optische Spektroskopie.....	135
8.3.5.	Röntgenkristallstrukturanalyse (XRD)	135
8.3.6.	Thermogravimetrische Analyse (TGA)	135
8.3.7.	Cyclische Voltammetrie.....	136
8.4.	Synthesen	136
8.4.1.	Dotierte Monomere 3-3, 3-8, 3-12, 3-13.....	136
8.1.2.	Synthese der terminierten, stickstoffdotierten Zickzack-Kanten 4-8, 4-9, 4-20 und 4-18 142	
8.1.3.	Allgemeine Synthese der 8 <i>H</i> -Isochinolino[4,3,2- <i>de</i>]phenanthridinium-Salze 4-33, 4-34 und 4-27 über Cyclisierung und Hydridabstraktion.....	144

8.1.4.	Allgemeine Synthese der 2,6-Di(1'-hydroxymethylphenyl)-aniline 4-17, 4-30 und 4-31	146
8.1.5.	Synthese der Aryl-substituierten stickstoffdotierten Zickzack-Kante am Beispiel des 2-(<i>tert</i> -Butyl)-8-phenyl-8 <i>H</i> -isochinolino[4,3,2- <i>de</i>]phenanthridinium-tetrafluorborat 4-45a	148
8.1.6.	Synthese der Diraryl-substituierten stickstoffdotierten Zickzack-Kante am Beispiel des 2-(<i>tert</i> -Butyl)-8,10-diphenyl-8 <i>H</i> ,10 <i>H</i> -isochinolino[4,3,2- <i>de</i>]phenanthridinium-tetrafluorborat (4-48a)	149
8.1.7.	[2+3]-Dipolare Cycloaddition der in-situ erzeugten, stickstoffdotierten Zickzack-Kante 2-(<i>tert</i> -Butyl)-isochinolino[4,3,2- <i>de</i>]phenanthridin (4-42) mit DMAD	150
8.1.8.	Dimerisierung der in-situ erzeugten, stickstoffdotierten Zickzack-Kante (4-42)	151
8.1.9.	Synthese des <i>para</i> -Dimers (5-23)	152
8.1.10.	Synthese des <i>meta</i> -Dimers (5-20)	156
8.1.11.	Statistische Synthese von <i>para</i> -Oligomeren (5-25)	159
8.1.12.	Planarization of initial cycloaddition product 4-35	160
8.1.13.	Allgemeine Synthesevorschrift zur Synthese der N-PAHs durch Cycloadditions-Planarisations-Sequenz	161
8.1.14.	Eintopf-Synthese von N-PAH 6-25a	166
8.1.15.	Allgemeine Vorschrift für die Synthese der N-PAHs 6-26a – 6-26b	166
8.2.	Literatur	168
	Lebenslauf	169
	Wissenschaftliche Publikationen und Patente	171
	Danksagung	172

Abkürzungsverzeichnis

a.u.	arbitrary unit (willkürliche Einheit)
d (bei NMR-Daten)	Dublett
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
DMAD	Dimethoxyacetylendicarboxylat
CDCl ₃	deutertes Chloroform
CDCl ₂	deutertes Dichlormethan
FD	Feld-Desorption
h	Stunden
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital (Höchstes besetztes Molekülorbital)
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital (Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital)
M	Molare Masse
M _n	Molekulargewicht (Zahlenmittel)
M _w	Molekulargewicht (Gewichtsmittel)
m/z	Masse pro Ladung
MALDI-TOF	Matrix Assisted Laser Desorption/Ionisation - Time Of Flight
Min.	Minuten
MS	Massenspektrometrie
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Kernresonanzspektroskopie)
OFET/FET	(organischer) Feldeffekttransistor
OLED	organische lichtemittierende Diode
OPV	organische Photovoltaik
P3HT	Poly(3-hexyl)thiophen
PAH	Polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoff
ppm	parts per million
PS	Polystyrol
q	Quartett
rpm	Umdrehungen pro Minute (Rounds Per Minute)

RT	Raumtemperatur
s	Singulett
Smp.	Schmelzpunkt
t	Triplet
TEA	Triethylamin
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
THz	Terahertz
TMS	Trimethylsilyl
UV/VIS	Ultraviolett-Visible
z.B.	zum Beispiel
δ	chemische Verschiebung [ppm]
ϵ	molarer dekadischer Extinktionskoeffizient
λ	Wellenlänge [nm]
μ	Ladungsträgermobilität (FET) [$\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$]

1. Einleitung

1.1 Graphen

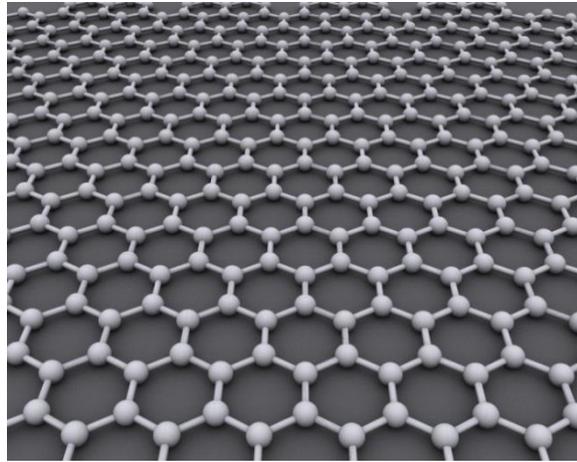


Abbildung 1 Struktur von Graphen, einem wabenförmigen 2D-Kristall aus reinem Kohlenstoff. (Quelle: Wikipedia, Autor: AlexanderAIUS)

Graphen ist ein zweidimensionales, wabenförmiges Kristallgitter aus sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen.¹ Ein solcher unendlicher 2D-Kristall ist zunächst von rein theoretischer Natur und nach dem Mermin-Wagner-Theorem nicht existent. Es ist aber auch eine einzelne Schicht innerhalb der wohl bekanntesten Kohlenstoffmodifikation Graphit und ebenfalls Basis anderer sp^2 -Kohlenstoffallotrope wie der quasi-nulldimensionaler Fullerene² und der quasi-eindimensionalen Kohlenstoffnanoröhren³. Elektronisch gesehen beginnt der Übergang von Graphit zu Graphen unterhalb von drei Lagen. Während drei bis zehn Lagen Graphen besser als „dünnes Graphit“ bezeichnet werden, zeigen zwei Lagen in guter Näherung die Eigenschaft der Monolage, die eines Nulllücken-Halbleiters.¹

Durch mechanisches Abblättern von Graphit gelang es XXXX und XXXXXX tatsächlich, freie monoatomare Kohlenstofflagen darzustellen und physikalisch zu charakterisieren.⁴ Diese Errungenschaft wurde 2010 mit dem Nobelpreis in Physik ausgezeichnet. Genau vor zehn Jahren stand 2004 nun also auch Graphen als Kohlenstoffmodifikation experimentell zur Verfügung und erlangte großes Aufsehen⁵ seitens der Materialwissenschaften auf Grund seiner herausragenden elektronischen und mechanischen Eigenschaften, wie theoretischer Ladungsträgermobilitäten von $200000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ und Zugfestigkeiten bis 130 Gigapascal bei einem Gewicht von 0,77 Milligramm pro Quadratmeter.¹ Graphen blieb aber keineswegs ein rein akademisches Objekt. Im Gegenteil, in nur zehn Jahren entwickelte sich allein in China eine Industrie, die derzeit eine jährliche Produktionskapazität von 400 Tonnen an Graphenflocken und etwa 110000 m^2 an Graphenfilmen besitzt.⁶ Graphenfilme können als

durchsichtige Elektroden zum Beispiel in Touchpads, Bildschirmen und Solarzellen verwendet werden.

1.2 Nanographenstreifen

Trotz seiner erstaunlichen elektronischen Eigenschaften bleibt Graphen als Material für eine Anwendung in der digitalen Elektronik unbrauchbar, da es durch seine fehlende Bandlücke immer einen Strom leitet. Ein An- und Ausschalten, welches für logische Prozesse notwendig ist, ist mit Graphen nicht möglich. Wird die Ausdehnung innerhalb einer Graphenlage einseitig auf unter 10 Nanometer beschränkt, findet eine erhebliche elektronische Veränderung statt. In solchen Streifen aus Graphen, sogenannten Nanographenstreifen (GNR, engl.: graphene nanoribbon), sind die Elektronen in ihrer räumlichen Bewegung gehindert, da sie an den Kanten gestreut werden, beziehungsweise die Elektronenwellen sind senkrecht zur Streifenrichtung in ihrer Ausbreitung gehindert (engl. confinement), wodurch eine Bandlücke auftritt.^{7,8}

1.2.1 Nomenklatur und Aromatizität

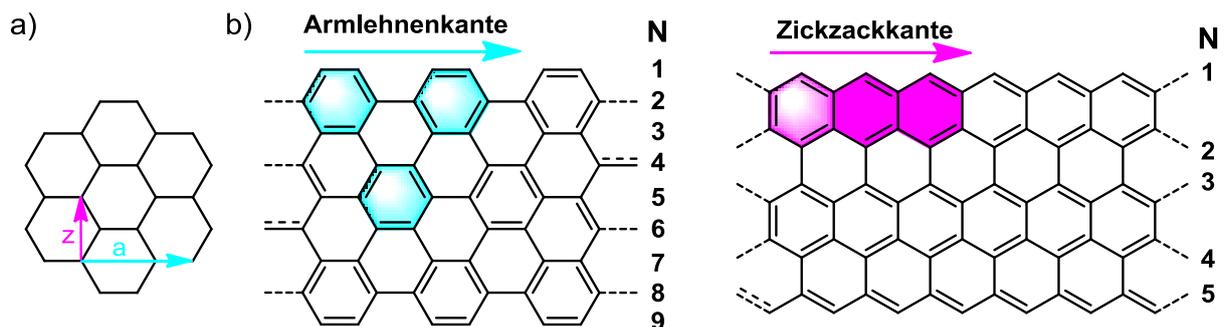


Abbildung 2 Abbildung der zwei Kantentypen in GNR: Links die vollbenzenoide Armlehnenkante und rechts die acenartige Zickzackkante.

Graphen kann aber entlang zwei verschiedener Elementarzellen *a* oder *z* in Abbildung 2a) „geschnitten“ werden, woraus sich GNR mit zwei unterschiedlichen Kanten ergeben (siehe Abbildung 2b). Man unterscheidet armlehnenförmige Kanten (A-GNR) entlang Elementarzelle *a* und zickzackförmige Kanten (Z-GNR) entlang der Elementarzelle *z*. Für beide GNR wird die Breite über die Anzahl *N* gleicher Kohlenstoffpaare definiert.⁹

Chemisch gesehen sind alle A-GNR mit $N = 3M$ (*M* ist ganzzahlig) vollbenzenoid und auch die mit $N = 3M-1$ fast vollbenzenoid. Ihre chemische Struktur ist ein vernetztes Polyphenylengerüst, das chemisch inert und stabil ist. Dies kann über die Aromatizität auf der Basis der Clar-Formeln erklärt werden.¹⁰ Zum Beispiel wird in Abbildung 2b für den A-GNR mit $N = 6$ das Triphenylen (türkis hinterlegt) als wiederkehrendes Motiv gefunden.

Hier kann für jeden Kohlenstoffsechseck ein Clar-Sextett gezeichnet werden, und man spricht man von einer vollbenzenoiden Form.

Ganz anders ist die Situation bei den Z-GNR. Ihre chemische Struktur erinnert an die der Acene oder Periacene. Als Beispiel ist das bekannte Anthracen lila hinterlegt. An sich ist Anthracen stabil, es tritt in Erdöl auf und kann als Fluoreszenzstandard verwendet werden. Aber für höhere Acene ergibt sich bei longitudinaler Ausdehnung kein weiteres Clar-Sextett mehr, wodurch die Stabilität für Tetracen, Pentacen, Hexacen drastisch abnimmt. Weitere Homologe sind ohne umfangreiche Stabilisierung wie Substitution mit sterisch anspruchsvollen Resten oder elektronenziehenden Gruppen nicht bekannt.^{11, 12} Auch wenn das in Abbildung 2 hervorgehobene Anthracen nur einen kleinen Ausschnitt darstellt, so wird erkennbar, dass für die gesamte Länge eines Z-GNRs –bleibt man in einer geschlossenschaligen Kekulé-Form– nur ein einziges Clar-Sextett existiert und nur bei einer Verbreiterung des Z-GNR um 2 ($N = 2, N = 4, \dots$) ein weiteres gebildet werden kann. Aus chemischer Sicht sind solche Strukturen hochreaktiv und sehr instabil.

1.2.2 Bandstrukturen von GNRs

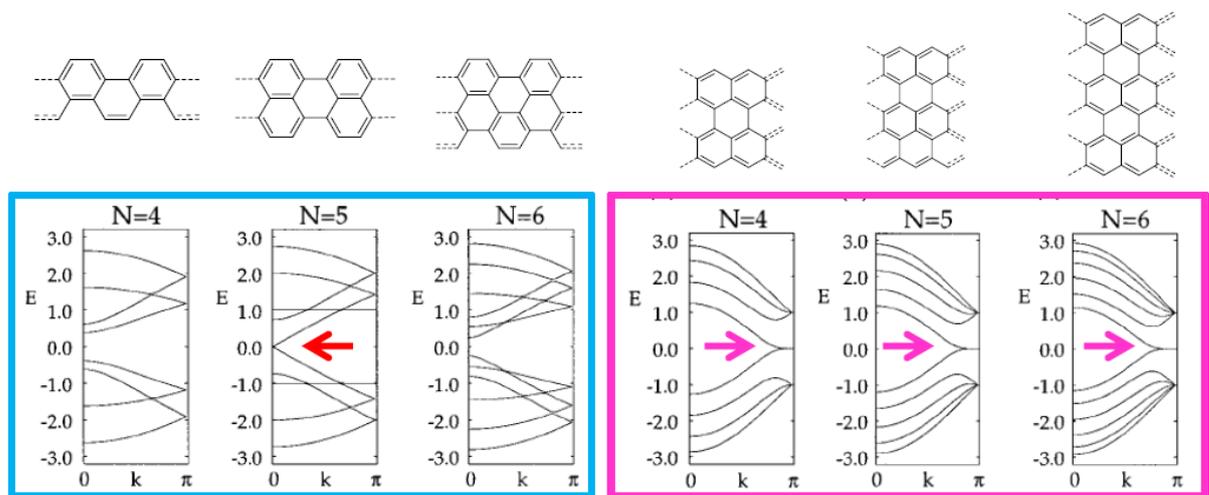


Abbildung 3 Entwicklung der Bandstrukturen (Energie E gegen Wellenzahl k) in Abhängigkeit der Breite (N) für armlehnförmige (blau) und zickzackförmig (pink) terminierte GNR. Der rote Pfeil zeigt das metallische Verhalten für armlehnförmige GNR mit $N = (3M-1)$, die pinken Pfeile hingegen heben die besonderen flachen Banden nahe den Fermienergien für zickzackförmige GNR hervor.⁹

Betrachtet man die Bandstruktur von A-GNR (siehe Abbildung 3), so wird in Abhängigkeit von der Breite ein isolierendes ($N = 2M$) oder ein metallisches Verhalten für ($N = 3M-1$) erkennbar.⁹ Für die isolierenden A-GNR existiert eine Bandlücke, die für zunehmendes N kleiner wird. Aus einem Isolator kann so ein Halbleiter werden. Das metallische Verhalten

für die 3M-1 A-GNR spiegelt sich dadurch wider, dass bei $k = 0$ das Valenzband das Leitungsband berührt (roter Pfeil).

Für die Z-GNR tritt ein ganz besonderer Fall auf. Hier berühren sich Valenzband und Leitungsband, für $2\pi/3 \leq k \leq \pi$, und ergeben sogar eine flache Bande am Fermi-niveau (pinker Pfeil).⁹ Das bedeutet, dass die Dichte an Zuständen an der Fermi-Energie hoch ist. Diese nicht-bindenden Zustände bezeichnet man als Kantenzustände (engl. edge states). Interessanterweise, sind diese Kantenzustände nur das Resultat der besonderen geometrischen, elektronischen Eigenschaften der Z-GNR, denn in Graphen treten sie nicht auf. Bis heute bleibt die theoretische Berechnung von Bandstrukturen von A- und Z-GNRs umstritten. Zum Beispiel, werden Kanteneffekte berücksichtigt, kann bei einer genaueren Betrachtung für beide GNR ein halbleitendes Verhalten vorausgesagt werden, für die die Bandlücke mit der Breite des Systems abnimmt.⁷ Gerade deshalb sind experimentelle Ergebnisse anhand definierter Strukturen von fundamentalem Interesse.

1.2.3 Synthese von Nanographenstreifen

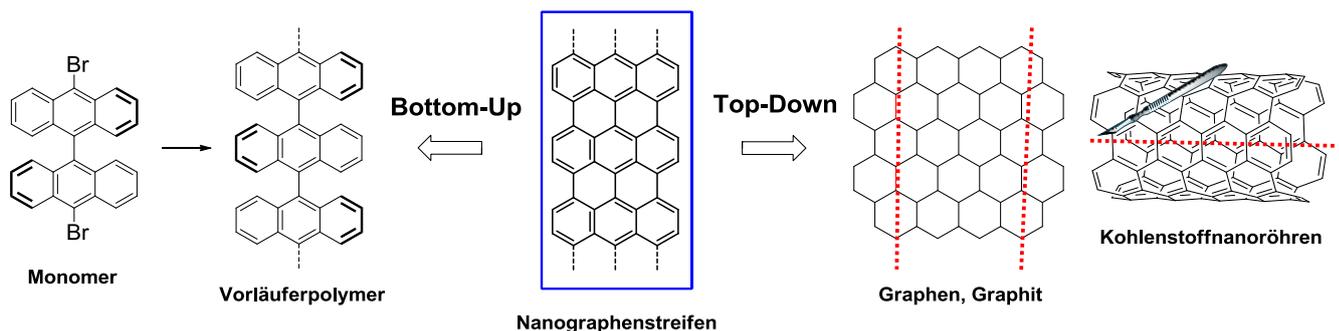


Abbildung 4 Übersicht über die beiden Verfahren zur Gewinnung von GNRs. Links die Bottom-up Synthese aus Molekülen und rechts die Top-Down Darstellung aus höheren Materialien wie Graphen oder Kohlenstoffnanoröhren.

Für Nanographenstreifen existieren zwei grundsätzliche Darstellungsstrategien: Top-Down und Bottom-Up. Bei der Top-Down-Herangehensweise werden, zum Beispiel aus Graphen über Techniken der Photolithographie^{13, 14} oder aus Graphit über Exfolierung,¹⁵ einzelne Streifen herausgeschnitten. So wurden die ersten GNRs, für die ein Zusammenhang zwischen Breite und Bandlücke experimentell bestätigt wurde, über Elektronenstrahlphotolithographie gefolgt von einem Ätzprozess mit Sauerstoffplasma dargestellt.¹⁴ Ein weiteres prominentes Beispiel ist das „chemische Aufschneiden“ von Kohlenstoffnanoröhren.¹⁶ Mit Kaliumpermanganat wird eine Oxidation in Gang gesetzt die vorzugsweise entlang einer Kante der Kohlenstoffnanoröhren verläuft. Nach einer Behandlung mit Hydrazin wird der Großteil der dabei oxidierten Kohlenstoffatome

reduziert und das π -System der jetzt vorliegenden GNR wiederhergestellt. Dennoch bleiben Defekte und Sauerstoffatome an den Kanten zurück.¹⁶

Auf der anderen Seite hat sich die Bottom-up-Methode als diejenige Alternative behaupten können, die es vermag, strukturelle Perfektion auf molekularer Ebene zu erreichen.¹⁷⁻²⁶ Mit struktureller Perfektion ist gemeint, dass die geometrischen Maße der Nanographenstreifen wie Breite, Länge und Verlaufsform einheitlich und fehlerfrei sind. Diese synthetischen Methoden gehen im Prinzip auf Arbeiten zurück, in denen die Konjugation von verdrillten Polyphenylenpolymeren durch Verbrückung erhöht wurde.²⁷⁻³⁰ Parallel dazu entstanden aus dreidimensionalen dendritischen Polyphenylenen durch intramolekulare Vernetzung zweidimensionale Nanographene.^{31, 32} Durch Kombination der Planarisierung dendritischer Polyphenylene und der Vorzugsrichtung der Leiterpolymere erhält man Nanographenstreifen.³³⁻³⁶ Die Planarisierung beziehungsweise die Cyclodehydrogenierung wird klassisch über die Verwendung eines Oxidationsmittels in Kombination mit einer Lewis-Säure durchgeführt und ist unter dem Namen Scholl-Reaktion bekannt.³⁷ In spezielleren Fällen ist es möglich, eine Cyclodehydrogenierung photochemisch oder, wenn auch seltener, reduktiv mit interkalierten Alkalimetallen durchzuführen.

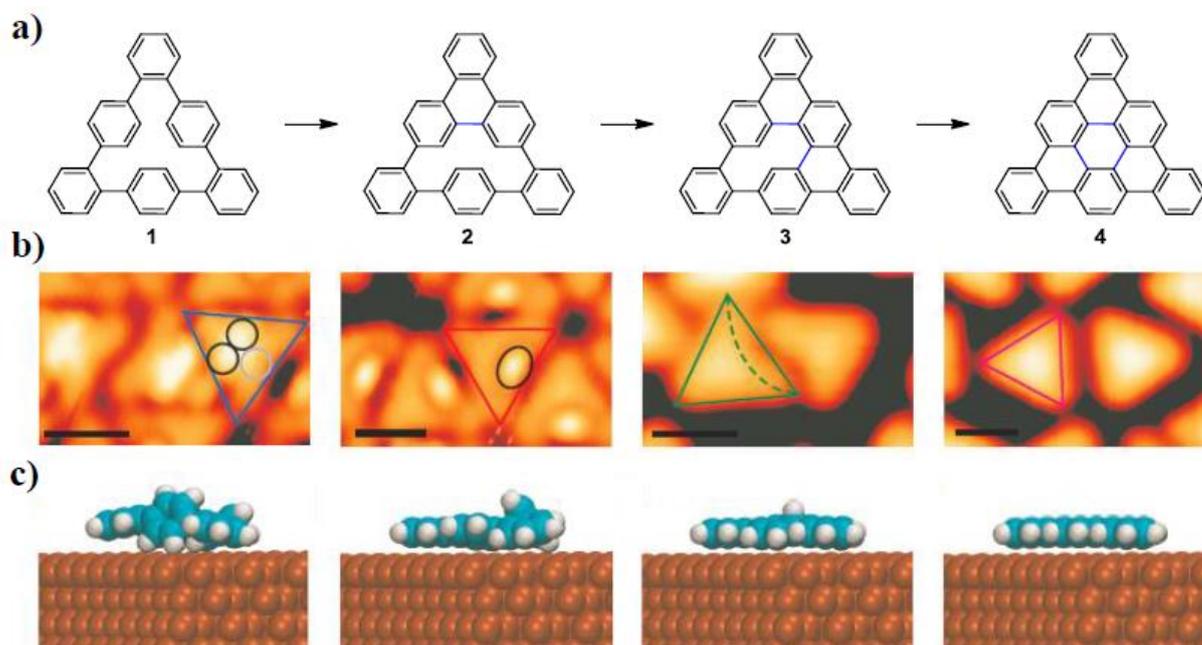


Abbildung 5) Chemische Strukturen der Ausgangsverbindung **1** und zweier Intermediate **2**, **3** während der oberflächengestützten Cyclodehydrogenierung zum planaren Molekül **4**. b) *In-situ* Visualisierung auf Cu(111) über STM der Zwischenstufen, die in c) schematisch in Seitenansicht gezeigt sind.³⁸

Dass die Cyclodehydrogenierung ebenfalls auf einer Oberfläche durchgeführt werden kann und sogar *in-situ* die einzelnen Intermediate visualisiert werden können, war ein weiterer Durchbruch in der atompräzisen Synthese von Nanographenen.³⁸ In Abbildung 5a) ist erkennbar, wie ein Cyclohexa-*o-p-o-p-o-p*-phenylen (CHP, **1**), nachdem es auf eine Cu(111)-Oberfläche sublimiert wurde, unter Ultrahochvakuumbedingungen (UHV) stufenweise thermisch cyclodehydrogeniert wird. Es gelang hierbei auch, die Intermediate über STM zu visualisieren. Die Vorteile der Oberflächenreaktion sind, dass die Reaktion ohne weiteres Reagenz wie eines Oxidationsmittels durchgeführt, und gleichzeitig die Struktur über eine Mikroskopie bewiesen werden kann. Die Beschränkung auf die zweidimensionale Oberfläche verhindert zudem eine Aggregation. Die hohe Planarität des Dreieckmoleküls **4** würde ohne zusätzlichen Alkylketten in Lösung dafür sorgen, dass es sich sofort in π - π -Stapeln organisiert und durch die stark reduzierte Löslichkeit nur schwer über gängige Analysemethoden wie NMR-Spektroskopie charakterisiert werden kann.

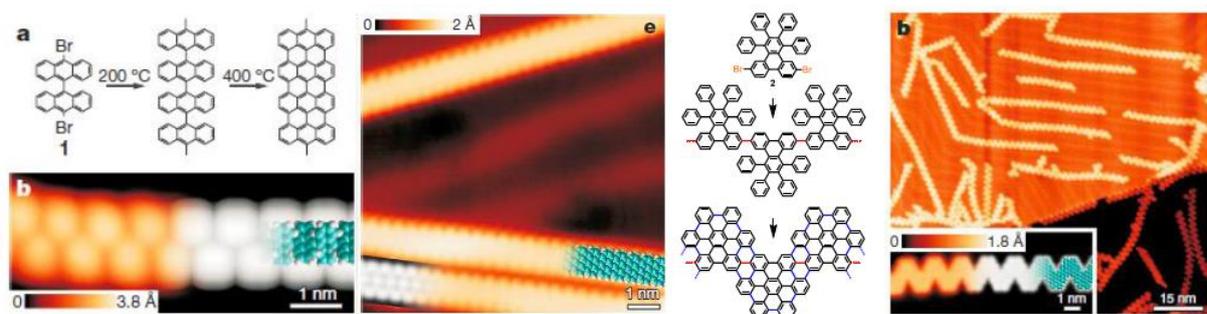


Abbildung 6 Zwei Beispiele der oberflächengestützten GNR-Synthese auf Au(111) mit in-situ Visualisierung über STM.¹⁷

Zusammen mit der oberflächengestützten Aryl-Aryl-Kupplung ist es nicht nur möglich, Polyphenylenstrukturen wie das dreieckige CHP zu planarisieren, sondern auch, verwandte Systeme auf der Oberfläche zu synthetisieren.³⁹⁻⁴¹ Besonders eindrucksvoll gelingt diese Sequenz über eine oberflächengestützte Synthese, bei der dihalogenfunktionalisierte Monomere zunächst auf einem Au(111) Einkristall zu einem Polyphenylenvorläufer polymerisiert werden und dann in einem zweiten thermischen Schritt zu Nanographenstreifen planarisiert werden (siehe Abbildung 6).^{17, 23, 42}

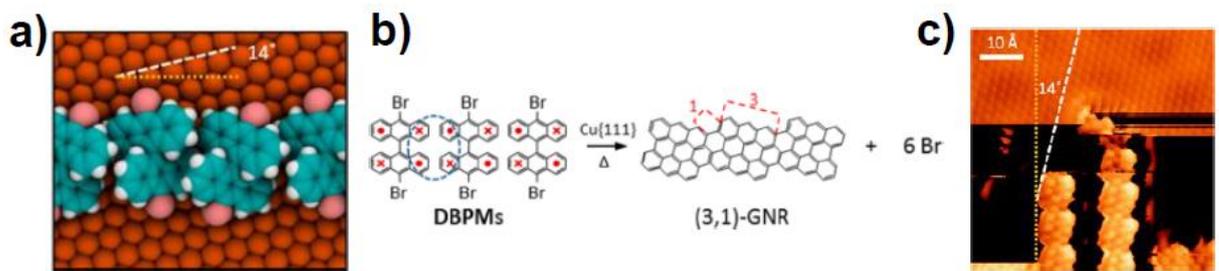


Abbildung 7 a) Synthese von chiralen (3,1)-GNR über oberflächengestützte Synthese auf Kupfer. Interessanterweise werden auch Zickzack-Kanten beobachtet.⁴³

Über die oberflächengestützte Synthese auf Kupfer gelang es vor kurzem ebenfalls chirale Nanographenstreifen zu synthetisieren.⁴³ Das ist möglich wenn die Selbstorganisation des 10,10'-Dibrom-9,9'-dianthryl (**Monomer**, Abbildung 4), welches normalerweise A-GNRs (siehe Abbildung 6) ergibt, auf der Oberfläche genutzt wird, um anschließend GNRs zu erzeugen, die dann teilweise auch Zickzackkanten aufweisen (siehe Abbildung 7).

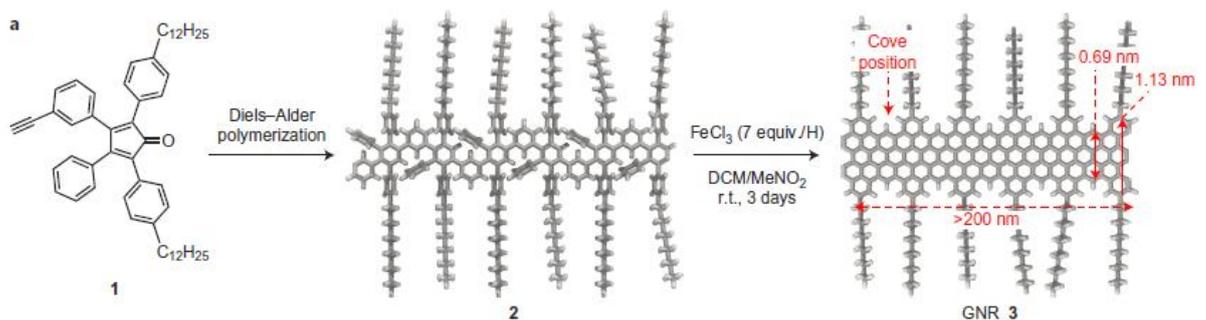


Abbildung 8 Diels-Alder-Polymerisation von Monomer **1** ergibt nach Cyclodehydrogenierung mit FeCl_3 GNR **7** mit einer Länge von bis zu 600 nm.²²

Die Synthese von strukturell perfekten GNRs ist aber keineswegs nur auf die Oberfläche beschränkt. Ebenfalls ist eine Synthese in Lösung möglich. Auch hier bestimmt das Monomer die Breite und Randstruktur des resultierenden GNR. Für die Polymerisation gibt es verschiedene Möglichkeiten: Neben der Suzuki-²⁶ und Yamamoto-Kupplung²⁴ hat sich auch die Diels-Alder-Reaktion²² als hocheffizient erwiesen. Über eine thermisch induzierte Reaktion kann aus dem AB-Monomer **1** (siehe **Abbildung 8**) ein Vorläuferpolymer **2** mit einem hohen Molekulargewicht von $470 \pm 30 \text{ kgmol}^{-1}$ hergestellt werden.²² Nach Cyclodehydrogenierung erhält man GNR **3** mit „Buchten“ (engl. cove position) entlang der Ränder, einer Breite von 1,13 nm und einer Länge bis zu 600 nm.

1.3 Stickstoffdotierte Graphene (N-G)



Abbildung 9 Übersicht über die Herstellung, Charakterisierung und Anwendungen von stickstoffdotiertem Graphen. Zusätzlich sind schematisch die am häufigsten auftretenden „Stickstoffsorten“ quarternärer (blau), pyridinischer (rot) und pyrrolischer (gelb) hervorgehoben.⁴⁴

Die mechanischen und elektronischen Eigenschaften von Graphen können nicht nur über die Morphologie kontrolliert werden sondern, wie auch bei Kohlenstoffnanoröhren,^{45, 46} über Dotierung. So kann man Eigenschaften wie Spindichte und Ladungsverteilung effizient beeinflussen und dadurch neue Anwendungsgebiete zum Beispiel in der Katalyse erschließen.⁴⁷ Bei der Dotierung von Graphen muss man zwischen einer *adsorptiven*, auf der Oberfläche durch zum Beispiel Gas,⁴⁸ Metalle⁴⁹ oder organischen Molekülen⁵⁰ verursachten, und einer *substantiellen*, in der einzelne Kohlenstoffatome durch Heteroatome wie Bor,⁵¹⁻⁵³ Stickstoff, oder Schwefel⁵⁴ ersetzt werden, unterscheiden.^{44, 55} Im Folgenden wird sich auf die substantielle Dotierung von Graphenen mit Stickstoff fokussiert.

1.3.1 Substantielle Dotierung von Graphen mit Stickstoff

In Graphen können verschiedene Positionen durch Stickstoff besetzt werden. Man unterscheidet grob in drei Klassen: quaternärer (rot), pyridinischer (grün) und pyrrolischer (gelb) Stickstoff (siehe Abbildung 9). Quaternärer Stickstoff (rot) tritt dann auf, wenn ein Kohlenstoffatom isoelektronisch im Inneren des Gitters ersetzt wird. Als Konsequenz ist das Stickstoffatom positiv geladen und besitzt vier Bindungen. Wird eine der Bindungen aufgehoben, erhält man den neutral geladenen pyridinischen Stickstoff, der ein π -Elektron zum Gitter beiträgt. Er kann demnach entweder an Fehlstellen innerhalb des Gitters oder an der Peripherie auftreten. Durch sein freies Elektronenpaar tritt er ebenfalls in protonierter oder N-oxidierter Form auf. Pyrrolischer Stickstoff kommt in fünfgliedrigen Fehlstellen innerhalb des Gitters oder an den Gitterkanten vor und ist im Gegensatz zu

quaternären und pyridinischen Zentren sp^3 - nicht sp^2 -hybridisiert. Er trägt sogar zwei Elektronen zum π -System bei.

Der Dotierungsgehalt sowie die Verteilung der verschiedenen Stickstofftypen hängen besonders von der Herstellungsmethode ab. Hier unterscheidet man in zwei Herangehensweisen: Zum einen die Nachbehandlung von Kohlenstoffquellen wie Graphen oder Graphenoxid über thermische Verfahren (bis 1100 °C) unter Verwendung von Stickstoffquellen wie Ammoniak, Melamin oder Cyanamid⁵⁶ oder beispielsweise Ammoniak-Plasma⁵⁷. Zum anderen die direkte Synthese über CVD,⁵⁸ epitaktisches Wachstum auf einem SiO_2/Si Substrat⁵⁹ oder Solvothermalverfahren in denen zum Beispiel Lithiumnitrid und Tetrachlormethan bei 300 °C zur Reaktion zu NG in Schichten gebracht wird. Auch wenn die Verteilung der einzelnen Stickstoffsorten über Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) auf Basis der unterschiedlichen Bindungsenergien zu ihren Kohlenstoffnachbarn bestimmt werden kann, ist die Struktur solcher stickstoffdotierten Graphene keineswegs definiert.

1.3.2 Anwendung von N-G in der Reduktion von Sauerstoff

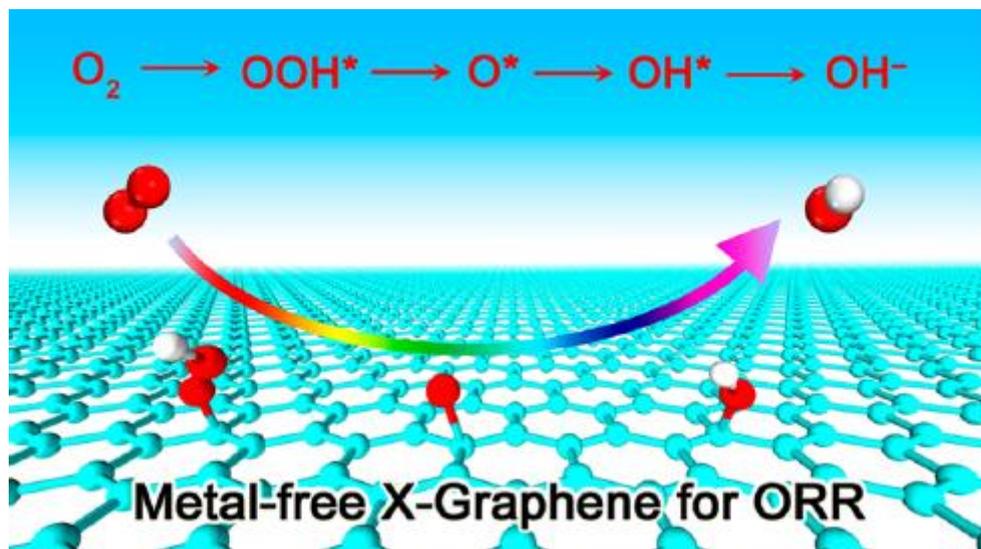


Abbildung 10 Schematische Reduktion von Sauerstoff an einer Graphenoberfläche.⁶⁰

Mit einer der bedeutendsten Anwendungen von stickstoffdotierten Graphenen ist diejenige als Kathodenmaterial in Brennstoffzellen. In einer Brennstoffzelle wird zum einen Wasserstoff oxidiert und zum anderen Sauerstoff reduziert. Die Reduktion von Sauerstoff ist der kinetisch bestimmende Schritt und entscheidet daher über die Leistungsfähigkeit der Brennstoffzelle. Um das Überpotential für die Sauerstoffreaktion an der Kathode zu reduzieren, wird derzeit Platin in Kombination mit einem Kohlenstoffträger verwendet.

Für eine breite kommerzielle Anwendung von Brennstoffzellen ist die Verwendung von Platin auf Grund der Zugänglichkeit und des damit verbunden hohen Preises nicht geeignet. Zusätzlich zeigen platinbasierte Katalysatoren keine Langzeitstabilität und können durch Kohlenmonoxid „vergiftet“ werden.⁴⁴ Stickstoffdotierte Graphene und amorphe Kohlenstoffmaterialien haben erstaunliche katalytische Effizienz in der Reduktion von Sauerstoff gezeigt, und sie gelten daher als vielversprechende kostengünstige Alternative für Platin.^{45, 47, 56, 57, 61-64}

Für die Reduktion von Sauerstoff stehen zwei Wege zur Verfügung. Ein direkter Vierelektronen-Prozess, in dem Sauerstoff zu Wasser reagiert, und ein weniger effizienter, bei dem zunächst Wasserstoffperoxid gebildet wird.⁶⁰ Viele DFT-Berechnungen und Experimente wurden durchgeführt, um die katalytische Aktivität von stickstoffdotierten Graphenen zu rationalisieren.^{47, 54, 60, 65, 66} Dies ist besonders schwierig, da bei stickstoffdotierten Graphenen nicht nur ein Typ Stickstoff vorliegt. Generell gilt aber, dass für stickstoffdotierte Systeme die katalytische Aktivität entweder von einer erhöhten Spindichte oder Ladungsdichte der benachbarten Kohlenstoffatome herrührt.⁴⁴

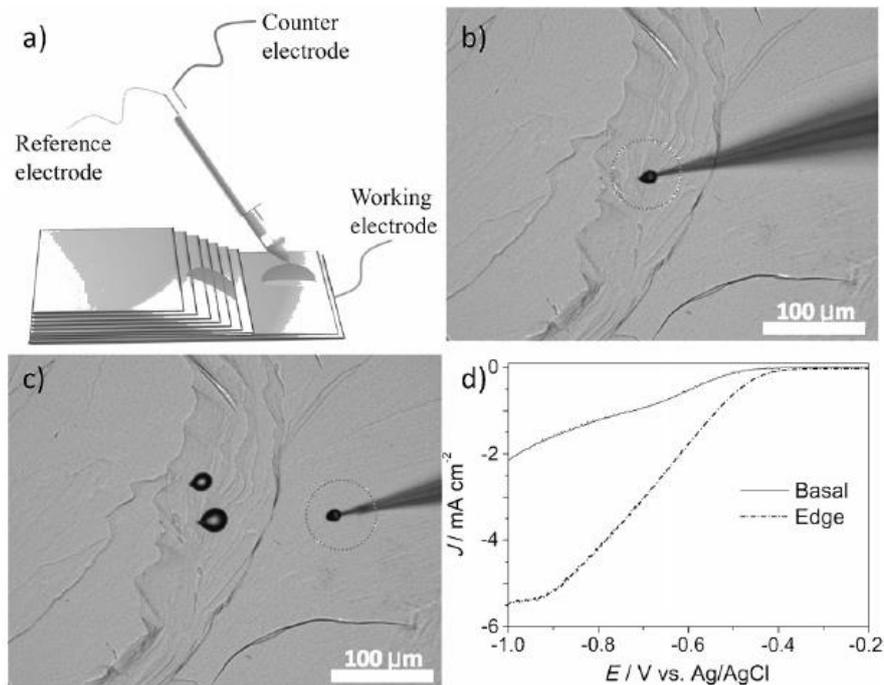


Abbildung 11 a) Experimenteller Mikro-Aufbau zur elektrochemischen ORR-Bestimmung; b) Messung der ORR-Aktivität in einem Tropfen b) an der Kante und c) in der Basalebene. d) LSV Kurven der ORR gemessen an der Kante oder Basalebene.⁶⁷

Zudem konnte vor kurzem experimentell gezeigt werden, dass die Katalyse der Sauerstoffreduktion, gemessen an dem positiveren Überpotential und der höheren

Stromflussdichte J , für HOPG an den Kanten höher ist als in der Basalebene (siehe Abbildung 11).⁶⁷

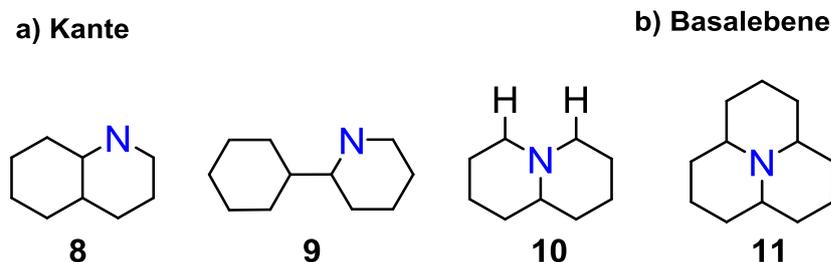


Abbildung 12 Ausgewählte Beispiele, die theoretisch als katalytische Zentren betrachtet wurden. a) Stickstoffatome an der Kante und b) in der Basalebene.

Chai et al.⁶⁸ zogen zuletzt folgende Schlüsse für stickstoffdotiertes Graphen auf der Basis einer Reihe von theoretischen Arbeiten: Zusammengefasst tragen die Stickstofftypen **8** und **9** (siehe Abbildung 12) in ihrer neutralen und protonierten Form ohne weitere Modifikation nicht effizient zu einer katalytischen Aktivität bei.⁶⁶ Ebenso ist der Typ **11** innerhalb der Ebene nicht geeignet und zeigt eine Aktivierungsbarriere von 80 kcal/mol, obwohl dieser Stickstofftyp wohl sehr häufig auftreten sollte.⁶⁹ Der an der Kante anzutreffende Typ **10** gilt als sehr vielversprechend; thermodynamisch gesehen ist er weitaus weniger stabil als **8**, **9** und **11**.⁷⁰

1.4 Stickstoffdotierte Nanographene und Nanographenstreifen

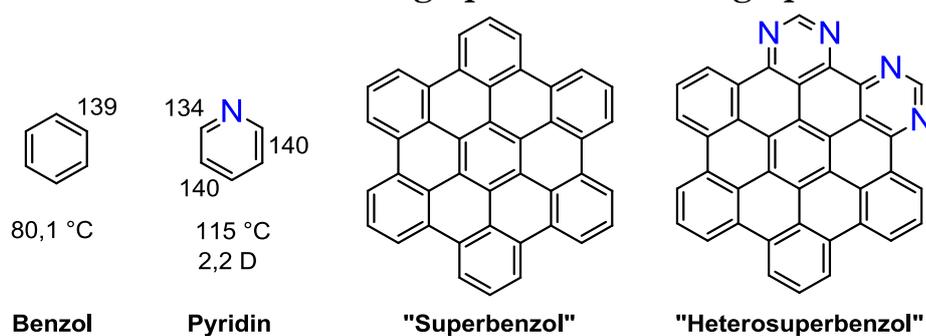


Abbildung 13 Vergleich von Benzol und Pyridin sowie des Superbenzols (HBC) und seines – bislang einzigen – Stickstoffderivat „Heterosuperbenzol“⁷¹.

Wie auch für die reinen Kohlenstoff-Nanographene und Nanographenstreifen sind Synthesemethoden auch zur Darstellung atompräziser stickstoffdotierter Nanographene (N-NG) oder stickstoffdotierter Nanographenstreifen (N-GNR) notwendig. Mit der Einführung eines Stickstoffatoms in ein sp^2 -hybridisiertes Kohlenstoffnetzwerk ändern sich seine chemischen und physikalischen Eigenschaften deutlich. Das einfachste Beispiel hierfür ist der Vergleich zwischen Pyridin und Benzol (siehe Abbildung 13). Im Pyridin sind

die Bindungslängen unterschiedlich, und es existiert ein Dipolmoment von $\mu = 2,2$ D, welches nicht nur den höheren Siedepunkt, sondern auch die vollständige Mischbarkeit in Wasser erklärt. Benzol ist nicht mischbar. Dieser Polaritätsunterschied kann auf die fundamentale Änderung der Orbitalstruktur durch die Einführung des elektronegativeren Stickstoffatoms zurückzuführen, welches die Entartung der beiden höchstbesetzten Grenzorbitale aufhebt. Dieser Unterschied ist nicht zuletzt dafür verantwortlich, dass ein Übertrag der Synthesemethoden, die in der klassischen PAH-Chemie verwendet werden, nicht zur Synthese ihrer Stickstoffanaloge dienen kann.

Tatsächlich besteht eine große zahlenmäßige Diskrepanz zwischen stickstoffdotierten polyzyklischen Kohlenwasserstoffen (N-PAHs) und ihren reinen Kohlenstoffderivaten (PAHs). Das „Superbenzol“ (Hexa-*peri*-hexa-benzocoronene, HBC) existiert in zahlreichen Derivaten, wurde in seiner Ausdehnung deutlich vergrößert und kann als Meilenstein in der Nanographensynthese gezählt werden (mehr als 500 Publikationen mit dem Schlagwort Hexabenzocoronene, Web of Science, Stand Oktober 2014). Von dem stickstoffanalogen „Heterosuperbenzol“ (siehe Abbildung 14) sind bislang nur sehr wenige Derivate bekannt.⁷¹⁻⁷⁴

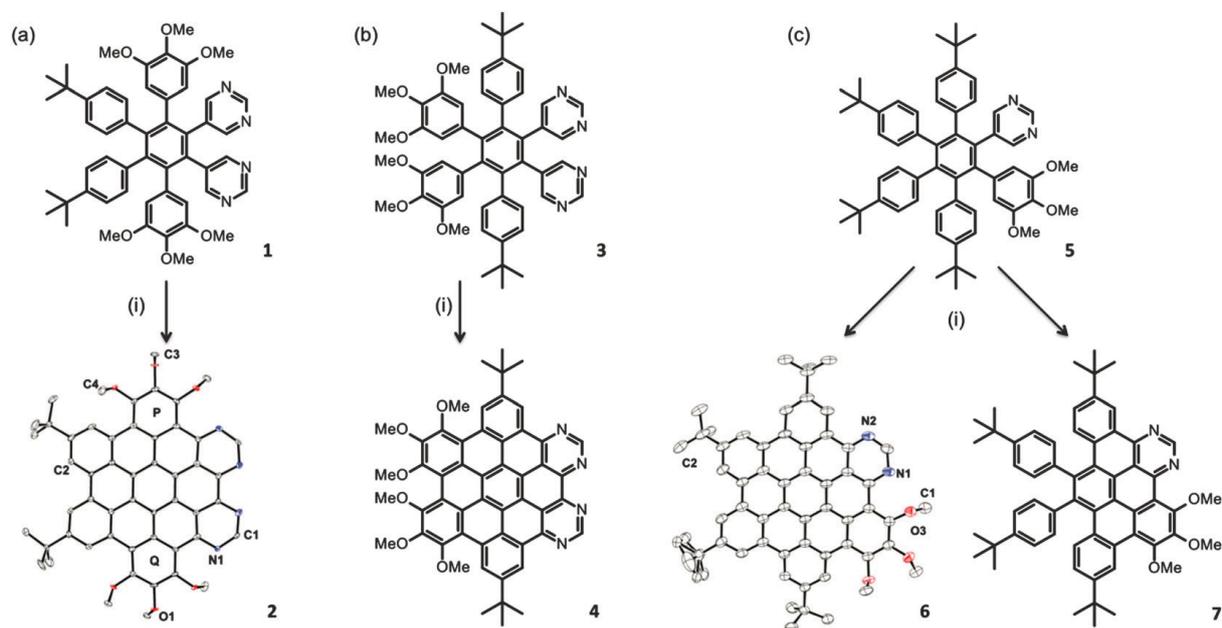


Abbildung 14 Syntheschema der alkoxyfunktionalisierten Heterosuperbenzole a) **2** in 53 %, b) **4** in 35 % und c) **6** in 40 % zusammen mit der halbzyclisierten Form **7** (10 %).

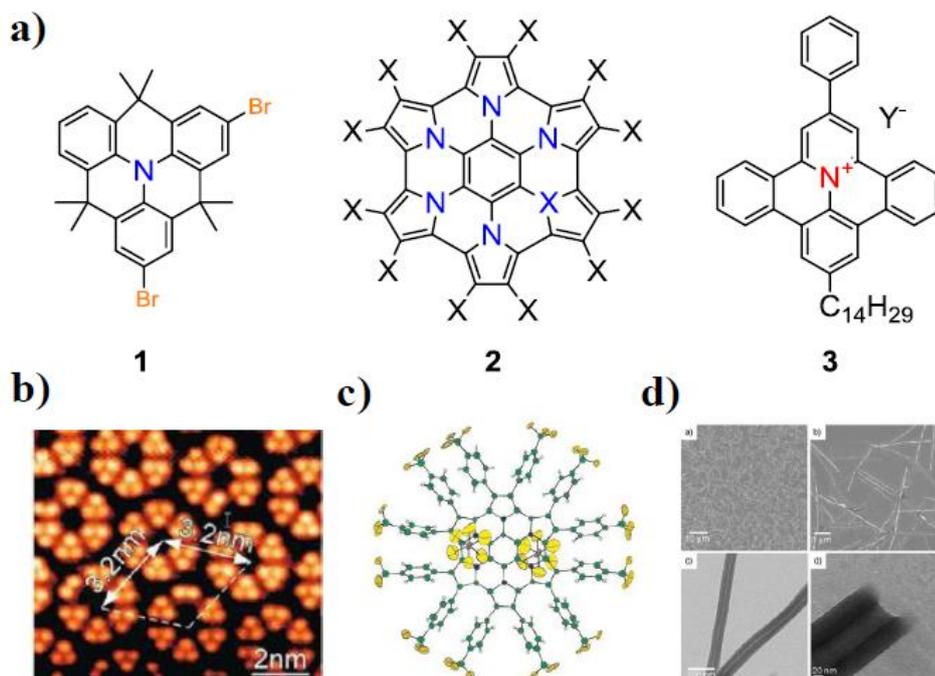


Abbildung 15 a) Chemische Strukturen der im Kern stickstofftragenden Verbindungen DiBr-DTPA (1), HPHAC (2) und des PQPX Salzes (3). b) STM-Aufnahmen von DTAP-basierten Makrozyklen aus 1.⁷⁵ c) Kristallstruktur⁷⁶ des Dikations von 2 und d) SEM bzw. TEM-Abbildungen von linearen Aggregaten von 3.⁷⁷

Heterotriangulen⁷⁸⁻⁸⁰, das die grundlegende Struktur in DTPA 1 (siehe Abbildung 15a) darstellt, ist einer der wenigen Vertreter von N-PAHs die ein Stickstoffatom im Kern besitzen. Auch wenn die Dimethylmethylen-Brücken das sp^2 -Gerüst unterbrechen, werden solche planarisierten Triphenylamine in der Optoelektronik auf Grund ihrer guten Lochleiterfähigkeiten und Zwei-Photonen-Absorption verwendet.^{81, 82} Oligomerisierung von 1 in Lösung oder auf einer Ag(111)-Oberfläche kann eindrucksvoll auch höhere Systeme wie die in Abbildung 15b gezeigten Makrozyklen ergeben.⁷⁵ Im Gegensatz zu 1 besitzt das Hexapyrrolohexaazacoronon (HPAC, 2) sogar sechs Stickstoffatome in seinem Gitter und kann in verschiedenen stabilisierten Oxidationsstufen auftreten, was in Abbildung 15c anhand der Kristallstruktur des Dikations verdeutlicht werden soll.^{76, 83} Das dritte Beispiel zeigt ein Stickstoffatom innerhalb eines vollständig sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffgitter. Solche 9-Alkyl-2-phenylbenzo[8,9]chinolizino[4,5,6,7-fed]phenanthridinylium-Salze (3) besitzen einen graphitischen Stickstoff und zeigen durch ihre Ladung eine starke Tendenz zur geordneten Selbstanordnung, die über das Gegen-Anion gesteuert werden kann. In Abbildung 15c sind zum Beispiel lineare Aggregate in SEM und TEM-Abbildungen dargestellt.^{77, 84}

1.5 Synthetische Organische Spinchemie

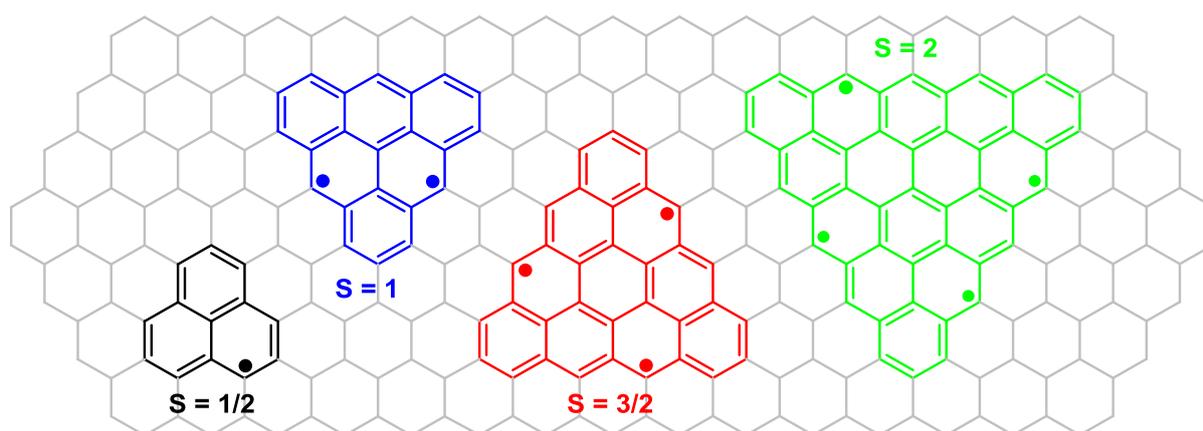


Abbildung 16 Einzelne D_{3h} -symmetrische Graphensegmente mit vollständiger Zickzackkante. Phenalen (schwarz), Triangulen (blau).

Phenalen gilt als Prototyp eines polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffs mit Nicht-Kekulé-Struktur und vollständiger Zickzack-Kante.⁸⁵⁻⁸⁸ Im Gegensatz zum Anthracen, welches ebenfalls aus drei Ringen besteht, besitzt das Phenalen eine ungerade Anzahl an Kohlenstoffatomen und daher in seiner neutralen Form, als organisches Radikal, eine ungerade Anzahl von 13 π -Elektronen.⁸⁶ Wird es reduziert oder oxidiert, so liegt es als ein anionischer (14 π -e) beziehungsweise kationischer (12 π -e) Aromat vor.^{89,90}

Nach Benzol ist es als kleinster D_{3h} -symmetrischer PAK auch die grundlegende Struktureinheit in Graphenen mit vollständigen Zickzack-Kanten. In Abbildung 16 ist ebenfalls das nächst-höhere D_{3h} -symmetrische Triangulen (blau) gezeigt. Durch Streckung des Phenalenmotivs werden weitere Nanographene mit vollständigen Zickzack-Kanten erkennbar. Im Gegensatz zu vollbenzoiden Nanographenen oder GNRs^{21, 22, 24-26, 35, 36, 91-94} treten an den Rändern ungepaarte Elektronen auf.^{9, 95-98} Die Ausrichtung des Spins dieser ungepaarten Elektronen kann, zum Beispiel, über ein äußeres Magnetfeld gesteuert werden, wodurch ebenso die elektrische Leitfähigkeit beeinflusst wird. Daher sind Graphene mit einer solchen Randstruktur vielversprechende Kandidaten für eine Anwendung in der Spintronik, die versucht, komplementär zur Elektronik, neue Konzepte zur Informationsverarbeitung zu schaffen.⁹⁹⁻¹⁰¹ Naturgemäß sind solche Zickzack-Graphene jedoch kinetisch nicht stabil gegenüber Oxidation oder Dimerisierung.^{86, 102} Die Synthese ausgedehnter, monodisperser, offenschaliger Zickzack-Graphene ist eine Herausforderung, die unter dem Begriff „Synthetische Organische-Spin-Chemie“ zusammengefasst wurde („synthetic organic spin chemistry“).^{103,104}

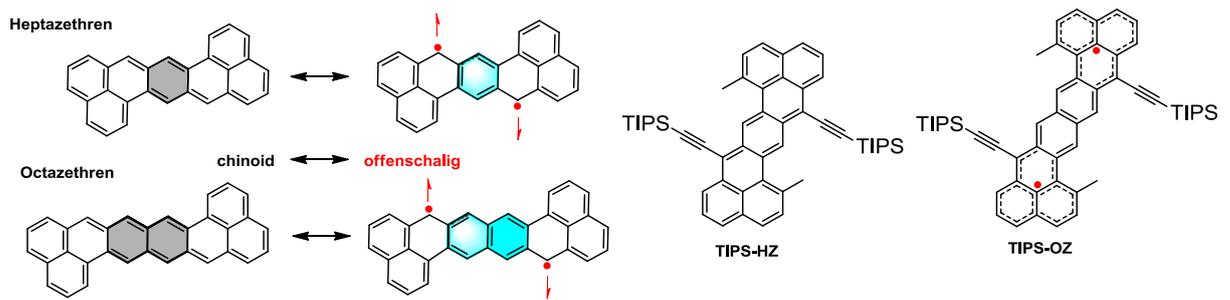


Abbildung 17 Chemische Strukturen von Heptazethren und Oktazethren in ihrer chinoiden und offenschaligen Form. Die Bildung der Clar-Sextette (türkis) ist Triebkraft zur Ausbildung der offenschaligen Form. Zwei Literaturbeispiele bestätigen dies für das geschlossenschalige TIPS-HZ im Vergleich zum offenschaligen TIPS-OZ.¹⁰⁵

Auch durch Wiederholung des Phenalenmotifs können höhere Nanographene oder Nanographenstreifen mit Zickzackkanten erzeugt werden.^{105, 106} Das in Abbildung 17 gezeigte Heptazethren ist beispielsweise ein über einen zentralen Benzolring kondensiertes Diphenalen. Dadurch kann die ungerade Anzahl an Elektronen über eine Chinoidisierung in eine Kekulé-Form kompensiert werden. Doch in der chinoiden Form ist der radikalische Charakter weiterhin konserviert, denn durch den Übergang in die offenschalige Form wird Aromatizität, ersichtlich an dem zusätzlichen Clar-Sextett gewonnen. So kann über die Energiedifferenz zwischen offenschaliger und chinoider Form, die sich über die freiwerdende Aromatizität bestimmen lässt, die Natur des Grundzustands beeinflusst werden. Synthetisch kann dies über die Wahl der Verbrückungseinheit gesteuert werden. Während das Heptazethrenderivat **TIPS-HZ** einen geschlossenschaligen Grundzustand besitzt, ist das Octazethrenderivat **TIPS-OZ** offenschalig.

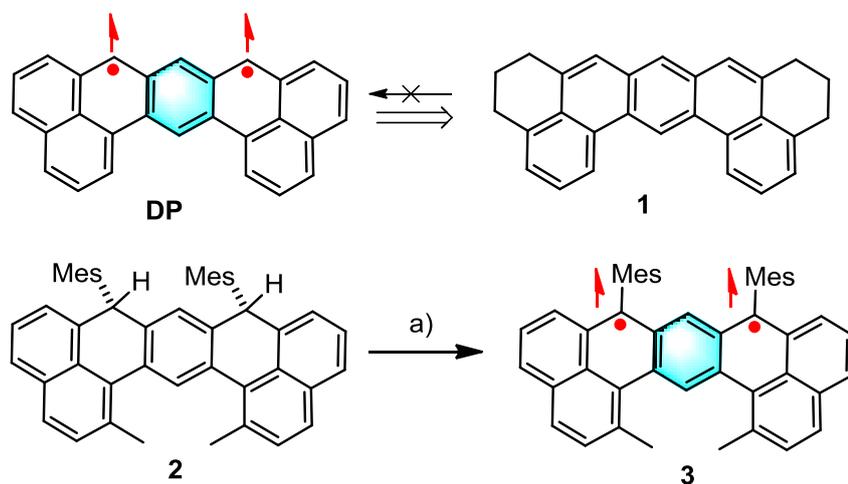


Abbildung 18 Die Synthese von DP aus dem Hexahydroderivat **1** scheiterte. Ausgehend von einem sVorläufer Derivats **2** kann über a) Deprotonierung mit LDA bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und in-situ Oxidation durch Iod **3** synthetisiert werden.¹⁰⁶

Neben dem Zethren existiert aber noch eine weitere Verknüpfungsmethode zweier Phenalene über einen zentralen Benzolring. Im 1,14:11,12-Dibenzopentacen (**DP**, Abbildung 18) stehen die radikalischen Zentren geminal zueinander und können nicht in einer chinoiden Form gespeichert werden. Hier bleibt auch nach Verknüpfung der Nicht-Kekulé-Charakter des Phenalens erhalten. Das bedeutet, dass die beiden Radikale unabhängig und ihre Spins nicht gekoppelt sind. Wie auch für das Triangulen wird ein Triplet-Grundzustand erwartet. Solche Nicht-Kekulé-Verbindungen sind besonders reaktiv, da sie zu Polymerisation oder Oxidation neigen. Die ersten Syntheseveruche von **DP** ausgehend von 4,5,6,10,11,12-hexahydrodibenzo[de,jk]pentacene (**1**) durch Clar scheiterten auf Grund direkter Polymerisation während der Dehydrierung.¹⁰⁷ Erst 2014 konnte ein durch Mesityl-Gruppen stabilisiertes Derivat **3** in-situ aus einem neutralen Vorläufer **2** durch Deprotonierung und milder Oxidation des Dianions mit Iod erzeugt und über EPR nachgewiesen werden.¹⁰⁶

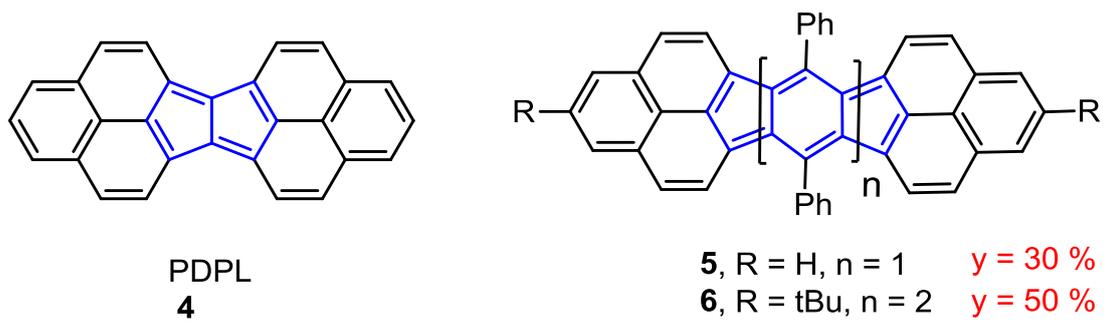


Abbildung 19 Das Kopf-Kopf-verknüpfte Diphenalen **4** sowie seine benzo- (**5**) und naphthochinoverlängerten (**6**) Derivate.

Weiter können Phenalene auch Kopf-Kopf verknüpft werden, wie es in der Synthese des Pentaleno[1,2,3-cd:4,5,6-c'd']diphenalen (**4**, PDPL) erfolgt ist.^{108, 109} Wird die verbrückende Einheit zwischen den beiden Phenaleneinheiten in **5** und **6** erweitert, so nimmt die Beteiligung eines offenschaligen, diradikalischen Zustands prozentual von $y = 30\%$ auf 50% zu.

1.6 Azomethine Ylide

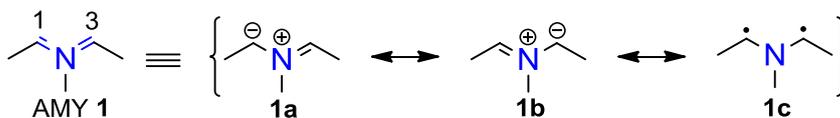


Abbildung 20 Schematische Struktur eines AMY **1** zusammen mit seinen beiden ionischen **1a**, **1b** und der radikalischen **1c** Lewis-Form.

Azomethin Ylide (AMY, **1**) sind Vorzeigbeispiele an 1,3-dipolaren Verbindungen.^{110, 111} Sie sind isoelektronisch zu dem Allylanion, in denen die negative Ladung über beide dem Stickstoff benachbarten Kohlenstoffatome delokalisiert ist. Zusätzlich zu den beiden ionischen Formen **1a** und **1b** existiert eine weitere diradikalische Struktur **1c**.¹¹²⁻¹¹⁵ Der radikalische Anteil kann berechnet und mit der chemischen Reaktivität korreliert werden.^{116, 117} Im allgemeinen sind AMYs hochreaktive Verbindungen, die in-situ hergestellt werden müssen, weshalb nur sehr wenige isolierbare Derivate bekannt sind.¹¹⁸⁻¹²⁵ Aber gerade wegen ihrer hohen Reaktivität sind sie essentiell für die Synthese von fünfgliedrigen Heterocyclen, und viele Methoden wie Deprotonierung, Desyllilierung von Vorläuferderivaten wurden entwickelt.¹²⁶

1.7 Literatur

1. A. K. Geim und K. S. Novoselov, *Nat. Mater.*, 2007, **6**, 183-191.
2. H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl und R. E. Smalley, *Nature*, 1985, **318**, 162-163.
3. S. Iijima, *Nature*, 1991, **354**, 56-58.
4. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov, *Science*, 2004, **306**, 666-669.
5. <http://graphene-flagship.eu/>.
6. W. Ren und H.-M. Cheng, *Nat Nano*, 2014, **9**, 726-730.
7. Y.-W. Son, M. L. Cohen and S. G. Louie, *Physical Review Letters*, 2006, **97**, 216803.
8. M. Fujita, K. Wakabayashi, K. Nakada und K. Kusakabe, *Journal of the Physical Society of Japan*, 1996, **65**, 1920-1923.
9. K. Nakada, M. Fujita, G. Dresselhaus und M. S. Dresselhaus, *Physical Review B*, 1996, **54**, 17954-17961.
10. E. Clar, *The Aromatic Sextet*, 1972.
11. R. Mondal, C. Tönshoff, D. Khon, D. C. Neckers and H. F. Bettinger, *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131**, 14281-14289.
12. J. E. Anthony, *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, **47**, 452-483.
13. L. Tapasztó, G. Dobrik, P. Lambin und L. P. Biro, *Nat Nano*, 2008, **3**, 397-401.
14. M. Y. Han, B. Özyilmaz, Y. Zhang und P. Kim, *Physical Review Letters*, 2007, **98**, 206805.
15. X. Li, X. Wang, L. Zhang, S. Lee and H. Dai, *Science*, 2008, **319**, 1229-1232.
16. D. V. Kosynkin, A. L. Higginbotham, A. Sinitskii, J. R. Lomeda, A. Dimiev, B. K. Price und J. M. Tour, *Nature*, 2009, **458**, 872-876.
17. J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A. P. Seitsonen, M. Saleh, X. Feng, K. Müllen und R. Fasel, *Nature*, 2010, **466**, 470-473.
18. T. H. Vo, M. Shekhirev, D. A. Kunkel, F. Orange, M. J. F. Guinel, A. Enders und A. Sinitskii, *Chemical Communications*, 2014, **50**, 4172-4174.
19. T. H. Vo, M. Shekhirev, D. A. Kunkel, M. D. Morton, E. Berglund, L. Kong, P. M. Wilson, P. A. Dowben, A. Enders und A. Sinitskii, *Nat Commun*, 2014, **5**.
20. H. Sakaguchi, Y. Kawagoe, Y. Hirano, T. Iruka, M. Yano und T. Nakae, *Advanced Materials*, 2014, **26**, 4134-4138.
21. C.-A. Palma, K. Diller, R. Berger, A. Welle, J. Björk, J. L. Cabellos, D. J. Mowbray, A. C. Papageorgiou, N. P. Ivleva, S. Matich, E. Margapoti, R. Niessner, B. Menges,

- J. Reichert, X. Feng, H. J. Räder, F. Klappenberger, A. Rubio, K. Müllen und J. V. Barth, *Journal of the American Chemical Society*, 2014.
22. A. Narita, X. Feng, Y. Hernandez, S. A. Jensen, M. Bonn, H. Yang, I. A. Verzhbitskiy, C. Casiraghi, M. R. Hansen, A. H. R. Koch, G. Fytas, O. Ivasenko, B. Li, K. S. Mali, T. Balandina, S. Mahesh, S. De Feyter und K. Müllen, *Nat Chem*, 2014, **6**, 126-132.
23. C. Bronner, S. Stremlau, M. Gille, F. Brauße, A. Haase, S. Hecht and P. Tegeder, *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, **52**, 4422-4425.
24. M. G. Schwab, A. Narita, Y. Hernandez, T. Balandina, K. S. Mali, S. De Feyter, X. Feng und K. Müllen, *Journal of the American Chemical Society*, 2012, **134**, 18169-18172.
25. L. Chen, Y. Hernandez, X. Feng und K. Müllen, *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, **51**, 7640-7654.
26. L. Dössel, L. Gherghel, X. Feng und K. Müllen, *Angewandte Chemie*, 2011, **123**, 2588-2591.
27. A. J. Berresheim, M. Muller and K. Müllen, *Chemical Reviews*, 1999, **99**, 1747-1785.
28. A. D. Schluter, M. Löffler und V. Enkelmann, *Nature*, 1994, **368**, 831-834.
29. U. Scherf und K. Müllen, *Macromolecules*, 1992, **25**, 3546-3548.
30. U. Scherf und K. Müllen, *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications*, 1991, **12**, 489-497.
31. M. D. Watson, A. Fechtenkotter und K. Müllen, *Chemical Reviews*, 2001, **101**, 1267-1300.
32. A. Stabel, P. Herwig, K. Müllen und J. P. Rabe, *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1995, **34**, 1609-1611.
33. J. Wu, L. Gherghel, M. D. Watson, J. Li, Z. Wang, C. D. Simpson, U. Kolb and K. Müllen, *Macromolecules*, 2003, **36**, 7082-7089.
34. Z. B. Shifrina, M. S. Averina, A. L. Rusanov, M. Wagner und K. Müllen, *Macromolecules*, 2000, **33**, 3525-3529.
35. X. Yang, X. Dou, A. Rouhanipour, L. Zhi, H. J. Räder und K. Müllen, *Journal of the American Chemical Society*, 2008, **130**, 4216-4217.
36. L. Dössel, L. Gherghel, X. Feng und K. Müllen, *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, **50**, 2540-2543.
37. R. Scholl und C. Seer, *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, 1912, **394**, 111-177.
38. M. Treier, C. A. Pignedoli, T. Laino, R. Rieger, K. Müllen, D. Passerone und R. Fasel, *Nat Chem*, 2011, **3**, 61-67.

39. L. Grill, M. Dyer, L. Lafferentz, M. Persson, M. V. Peters and S. Hecht, *Nat Nano*, 2007, **2**, 687-691.
40. M. Bieri, M. Treier, J. Cai, K. Ait-Mansour, P. Ruffieux, O. Gröning, P. Gröning, M. Kastler, R. Rieger, X. Feng, K. Mullen and R. Fasel, *Chemical Communications*, 2009, 6919-6921.
41. M. Bieri, M.-T. Nguyen, O. Gröning, J. Cai, M. Treier, K. Ait-Mansour, P. Ruffieux, C. A. Pignedoli, D. Passerone, M. Kastler, K. Müllen und R. Fasel, *Journal of the American Chemical Society*, 2010, **132**, 16669-16676.
42. J. Cai, C. A. Pignedoli, L. Talirz, P. Ruffieux, H. Söde, L. Liang, V. Meunier, R. Berger, R. Li, X. Feng, K. Müllen and R. Fasel, *Nat Nano*, 2014, **9**, 896-900.
43. P. Han, K. Akagi, F. Federici Canova, H. Mutoh, S. Shiraki, K. Iwaya, P. S. Weiss, N. Asao and T. Hitosugi, *Acs Nano*, 2014, **8**, 9181-9187.
44. H. Wang, T. Maiyalagan and X. Wang, *ACS Catalysis*, 2012, **2**, 781-794.
45. K. Gong, F. Du, Z. Xia, M. Durstock and L. Dai, *Science*, 2009, **323**, 760-764.
46. C. Zhou, J. Kong, E. Yenilmez and H. Dai, *Science*, 2000, **290**, 1552-1555.
47. L. Zhang and Z. Xia, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**, 11170-11176.
48. F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson und K. S. Novoselov, *Nat Mater*, 2007, **6**, 652-655.
49. G. Giovannetti, P. A. Khomyakov, G. Brocks, V. M. Karpan, J. van den Brink und P. J. Kelly, *Physical Review Letters*, 2008, **101**, 026803.
50. W. Chen, S. Chen, D. C. Qi, X. Y. Gao and A. T. S. Wee, *Journal of the American Chemical Society*, 2007, **129**, 10418-10422.
51. L. Zhao, M. Levendorf, S. Goncher, T. Schiros, L. Pálová, A. Zabet-Khosousi, K. T. Rim, C. Gutiérrez, D. Nordlund, C. Jaye, M. Hybertsen, D. Reichman, G. W. Flynn, J. Park and A. N. Pasupathy, *Nano Letters*, 2013, **13**, 4659-4665.
52. L. S. Panchakarla, A. Govindaraj and C. N. R. Rao, *Inorganica Chimica Acta*, 2010, **363**, 4163-4174.
53. Y. A. Kim, K. Fujisawa, H. Muramatsu, T. Hayashi, M. Endo, T. Fujimori, K. Kaneko, M. Terrones, J. Behrends, A. Eckmann, C. Casiraghi, K. S. Novoselov, R. Saito and M. S. Dresselhaus, *Acs Nano*, 2012, **6**, 6293-6300.
54. L. Zhang, J. Niu, M. Li and Z. Xia, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, **118**, 3545-3553.
55. C. N. R. Rao, K. Gopalakrishnan and A. Govindaraj, *Nano Today*, 2014, **9**, 324-343.
56. K. Parvez, S. Yang, Y. Hernandez, A. Winter, A. Turchanin, X. Feng und K. Müllen, *Acs Nano*, 2012, **6**, 9541-9550.

57. R. Imran Jafri, N. Rajalakshmi and S. Ramaprabhu, *Journal of Materials Chemistry*, 2010, **20**, 7114-7117.
58. D. Wei, Y. Liu, Y. Wang, H. Zhang, L. Huang und G. Yu, *Nano Letters*, 2009, **9**, 1752-1758.
59. C. Zhang, L. Fu, N. Liu, M. Liu, Y. Wang und Z. Liu, *Advanced Materials*, 2011, **23**, 1020-1024.
60. Y. Jiao, Y. Zheng, M. Jaroniec and S. Z. Qiao, *Journal of the American Chemical Society*, 2014.
61. X. Zhou, J. Qiao, L. Yang und J. Zhang, *Advanced Energy Materials*, 2014, **4**, n/a-n/a.
62. S. Wang, L. Zhang, Z. Xia, A. Roy, D. W. Chang, J.-B. Baek und L. Dai, *Angewandte Chemie*, 2012, **124**, 4285-4288.
63. W. Wei, H. Liang, K. Parvez, X. Zhuang, X. Feng und K. Müllen, *Angewandte Chemie*, 2014, **126**, 1596-1600.
64. Y. Shao, S. Zhang, M. H. Engelhard, G. Li, G. Shao, Y. Wang, J. Liu, I. A. Aksay und Y. Lin, *Journal of Materials Chemistry*, 2010, **20**, 7491-7496.
65. D. J. Wasylenko, C. Rodríguez, M. L. Pegis and J. M. Mayer, *Journal of the American Chemical Society*, 2014.
66. T. Ikeda, Z. Hou, G.-L. Chai und K. Terakura, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, **118**, 17616-17625.
67. A. Shen, Y. Zou, Q. Wang, R. A. W. Dryfe, X. Huang, S. Dou, L. Dai and S. Wang, *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, n/a-n/a.
68. G.-L. Chai, Z. Hou, D.-J. Shu, T. Ikeda und K. Terakura, *Journal of the American Chemical Society*, 2014, **136**, 13629-13640.
69. T. Ikeda, M. Boero, S.-F. Huang, K. Terakura, M. Oshima und J.-i. Ozaki, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, **112**, 14706-14709.
70. X. Wang, Z. Hou, T. Ikeda, S.-F. Huang, K. Terakura, M. Boero, M. Oshima, M.-a. Kakimoto und S. Miyata, *Physical Review B*, 2011, **84**, 245434.
71. S. M. Draper, D. J. Gregg and R. Madathil, *Journal of the American Chemical Society*, 2002, **124**, 3486-3487.
72. S. M. Draper, D. J. Gregg, E. R. Schofield, W. R. Browne, M. Duati, J. G. Vos und P. Passaniti, *Journal of the American Chemical Society*, 2004, **126**, 8694-8701.
73. D. J. Gregg, E. Bothe, P. Höfer, P. Passaniti und S. M. Draper, *Inorganic Chemistry*, 2005, **44**, 5654-5660.
74. L. P. Wijesinghe, B. S. Lankage, G. M. O. Maille, S. D. Perera, D. Nolan, L. Wang und S. M. Draper, *Chemical Communications*, 2014, **50**, 10637-10640.

75. F. Schlütter, F. Rossel, M. Kivala, V. Enkelmann, J.-P. Gisselbrecht, P. Ruffieux, R. Fasel und K. Müllen, *Journal of the American Chemical Society*, 2013.
76. M. Takase, V. Enkelmann, D. Sebastiani, M. Baumgarten und K. Müllen, *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, **46**, 5524-5527.
77. D. Wu, L. Zhi, G. J. Bodwell, G. Cui, N. Tsao und K. Müllen, *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, **46**, 5417-5420.
78. D. Hellwinkel and M. Melan, *Chemische Berichte*, 1971, **104**, 1001-1016.
79. D. Hellwinkel and M. Melan, *Chemische Berichte*, 1974, **107**, 616-626.
80. D. Hellwinkel, M. Melan und C. R. Degel, *Tetrahedron*, 1973, **29**, 1895-1907.
81. Y. Shirota and H. Kageyama, *Chemical Reviews*, 2007, **107**, 953-1010.
82. N. S. Makarov, S. Mukhopadhyay, K. Yesudas, J.-L. Brédas, J. W. Perry, A. Pron, M. Kivala und K. Müllen, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2012, **116**, 3781-3793.
83. M. Takase, T. Narita, W. Fujita, M. S. Asano, T. Nishinaga, H. Benten, K. Yoza und K. Müllen, *Journal of the American Chemical Society*, 2013, **135**, 8031-8040.
84. D. Wu, R. Liu, W. Pisula, X. Feng und K. Müllen, *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, **50**, 2791-2794.
85. W. Klyne und R. Robinson, *Journal of the Chemical Society*, 1938, 1991-1994.
86. F. Gerson, *Helvetica Chimica Acta*, 1966, **49**, 1463-1467.
87. P. B. Sogo, M. Nakazaki and M. Calvin, *J. Chem. Phys.*, 1957, **26**, 1343-1345.
88. D. H. Reid, *Tetrahedron*, 1958, **3**, 339-352.
89. G. D. O'Connor, T. P. Troy, D. A. Roberts, N. Chalyavi, B. Fückel, M. J. Crossley, K. Nauta, J. F. Stanton und T. W. Schmidt, *Journal of the American Chemical Society*, 2011, **133**, 14554-14557.
90. M. K. Cyrański, R. W. A. Havenith, M. A. Dobrowolski, B. R. Gray, T. M. Krygowski, P. W. Fowler und L. W. Jenneskens, *Chemistry – A European Journal*, 2007, **13**, 2201-2207.
91. S. Xiao, S. J. Kang, Y. Wu, S. Ahn, J. B. Kim, Y.-L. Loo, T. Siegrist, M. L. Steigerwald, H. Li und C. Nuckolls, *Chemical Science*, 2013, **4**, 2018-2023.
92. F. Schlütter, T. Nishiuchi, V. Enkelmann und K. Müllen, *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, **53**, 1538-1542.
93. F. Schlütter, T. Nishiuchi, V. Enkelmann und K. Müllen, *Angewandte Chemie*, 2014, **126**, 1564-1568.
94. L. Chen, Y. Hernandez, X. Feng und K. Müllen, *Angewandte Chemie*, 2012, **124**, 7758-7773.

95. L. Talirz, H. Söde, J. Cai, P. Ruffieux, S. Blankenburg, R. Jafaar, R. Berger, X. Feng, K. Müllen, D. Passerone, R. Fasel und C. A. Pignedoli, *Journal of the American Chemical Society*, 2013, **135**, 2060-2063.
96. A. Konishi, Y. Hirao, K. Matsumoto, H. Kurata, R. Kishi, Y. Shigeta, M. Nakano, K. Tokunaga, K. Kamada und T. Kubo, *Journal of the American Chemical Society*, 2013, **135**, 1430-1437.
97. A. Konishi, Y. Hirao, M. Nakano, A. Shimizu, E. Botek, B. Champagne, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, K. Matsumoto, H. Kurata und T. Kubo, *Journal of the American Chemical Society*, 2010, **132**, 11021-11023.
98. S. Banerjee und D. Bhattacharyya, *Comput. Mater. Sci.*, 2008, **44**, 41-45.
99. J. Ferrer and V. M. Garcia-Suarez, *Journal of Materials Chemistry*, 2009, **19**, 1696-1717.
100. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, **19**, 1670-1671.
101. R. C. Haddon, *Nature*, 1975, **256**, 394-396.
102. P. A. Koutentis, Y. Chen, Y. Cao, T. P. Best, M. E. Itkis, L. Beer, R. T. Oakley, A. W. Cordes, C. P. Brock und R. C. Haddon, *Journal of the American Chemical Society*, 2001, **123**, 3864-3871.
103. Y. Morita, S. Suzuki, K. Sato and T. Takui, *Nature Chemistry*, 2011, **3**, 197-204.
104. Z. Sun, Q. Ye, C. Chi and J. Wu, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 7857-7889.
105. Y. Li, W.-K. Heng, B. S. Lee, N. Aratani, J. L. Zafra, N. Bao, R. Lee, Y. M. Sung, Z. Sun, K.-W. Huang, R. D. Webster, J. T. López Navarrete, D. Kim, A. Osuka, J. Casado, J. Ding und J. Wu, *Journal of the American Chemical Society*, 2012, **134**, 14913-14922.
106. Y. Li, K.-W. Huang, Z. Sun, R. D. Webster, Z. Zeng, W. Zeng, C. Chi, K. Furukawa und J. Wu, *Chemical Science*, 2014.
107. E. Clar, W. Kemp und D. G. Stewart, *Tetrahedron*, 1958, **3**, 325-333.
108. K. Nakasuji, K. Yoshida und I. Murata, *Journal of the American Chemical Society*, 1983, **105**, 5136-5137.
109. K. Ohashi, T. Kubo, T. Masui, K. Yamamoto, K. Nakasuji, T. Takui, Y. Kai und I. Murata, *Journal of the American Chemical Society*, 1998, **120**, 2018-2027.
110. R. Huisgen, *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1963, **2**, 565-598.
111. L. M. Harwood and R. J. Vickers, in *Synthetic Applications of 1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry Toward Heterocycles and Natural Products*, John Wiley & Sons, Inc., 2003, pp. 169-252.
112. L. R. Domingo, E. Chamorro and P. Perez, *Lett. Org. Chem.*, 2010, **7**, 432-439.

113. S. D. Kahn, W. J. Hehre and J. A. Pople, *Journal of the American Chemical Society*, 1987, **109**, 1871-1873.
114. A. Padwa, Y. Y. Chen, W. Dent und H. Nimmegern, *The Journal of Organic Chemistry*, 1985, **50**, 4006-4014.
115. R. Beugelmans, L. Benadjila-Iguertsira und G. Roussi, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1982, 544-545.
116. B. Braida, C. Walter, B. Engels und P. C. Hiberty, *Journal of the American Chemical Society*, 2010, **132**, 7631-7637.
117. D. H. Ess und K. N. Houk, *Journal of the American Chemical Society*, 2008, **130**, 10187-10198.
118. E. Lopez-Calle, M. Keller und W. Eberbach, *European Journal of Organic Chemistry*, 2003, **2003**, 1438-1453.
119. Y. Terao, M. Aono und K. Achiwa, *Heterocycles*, 1988, **27**, 981-1008.
120. R. Grigg, J. F. Malone, T. Mongkolaussavaratana und S. Thianpatanagul, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1986, 421-422.
121. J. J. D'Amico, B. R. Stults, P. G. Ruminiski und K. V. Wood, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 1983, **20**, 1283-1286.
122. L. Toupet and Y. Délugeard, *Acta Crystallographica Section B*, 1979, **35**, 1935-1936.
123. C. Romming und P. Kolsaker, *Acta Chemica Scandinavica Series B-Organic Chemistry and Biochemistry*, 1978, **32**, 679-682.
124. J.-P. Fleury, J.-P. Schoeni, D. Clerin und H. Fritz, *Helvetica Chimica Acta*, 1975, **58**, 2018-2026.
125. S. Takahashi und H. Kanō, *The Journal of Organic Chemistry*, 1965, **30**, 1118-1122.
126. C. Najera und J. M. Sansano, *Curr. Org. Chem.*, 2003, **7**, 1105-1150.

2. Motivation und Zielsetzung

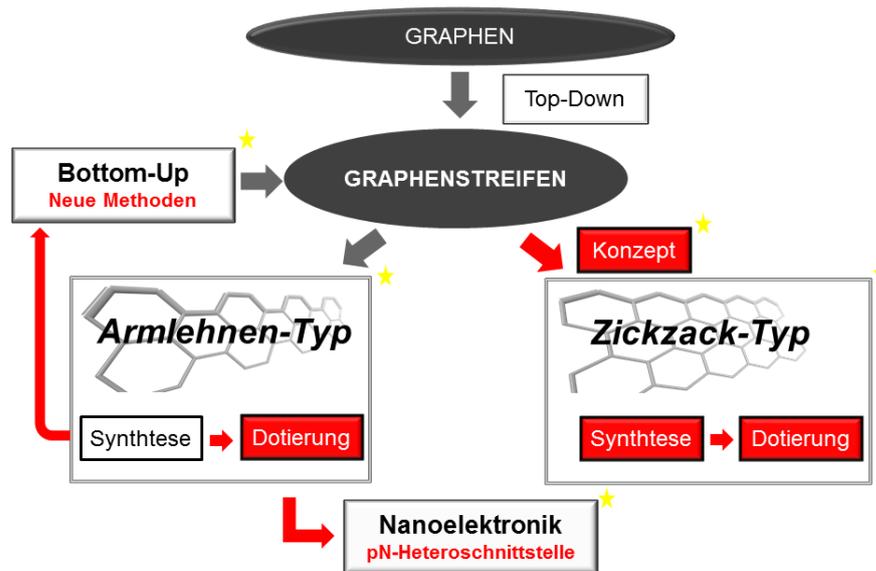


Abbildung 2-1 Übersicht über die Nanographenstreifenforschung: Diese Arbeit bewegt sich in den mit einem Stern gekennzeichneten Rubriken. Innerhalb dieser sollten die rot hinterlegten Konzepte und Methoden entwickelt werden.

Mit der experimentellen Entdeckung von Graphen durch Geim und Novoselov im Jahr 2004 kam es zu einer revolutionären Neuorientierung in der klassischen Chemie der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAKs). Mit dem experimentellen Beweis der Existenz einer monoatomaren Lage von sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffen, konnten polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe als Substrukturen der neuen Kohlenstoffmodifikation Graphen eingeordnet werden. Während für die großflächige/großtechnische Synthese von Graphen Methoden wie Chemische Dampf Abscheidung (CVD) oder Exfoliierung überlegen sind, ist die organisch synthetische Chemie dort überlegen, wo vollkommenen Präzision auf atomarem Niveau unentbehrlich ist. Dies ist zum Beispiel dann der Fall, wenn es um die Betrachtung von Nanographenstreifen geht, da hauptsächlich die chemische Struktur ihrer Ränder für die elektronischen Eigenschaften relevant ist. Hier kann die organische synthetische Chemie einen fundamentalen Beitrag leisten, indem sie die Beziehung von atomarer Struktur und Wirkung über die Synthese von definierten Modellverbindungen aufzeigen kann und dabei in der Lage ist, auf die Erfahrung von fast 100 Jahren Chemie der PAKs zurückzugreifen. Zu Beginn dieser Arbeit waren eindrucksvolle nasschemische oder oberflächengestützte Protokolle zur Darstellung atomar präziser Nanographenstreifen mit Armlehnenform etabliert worden.

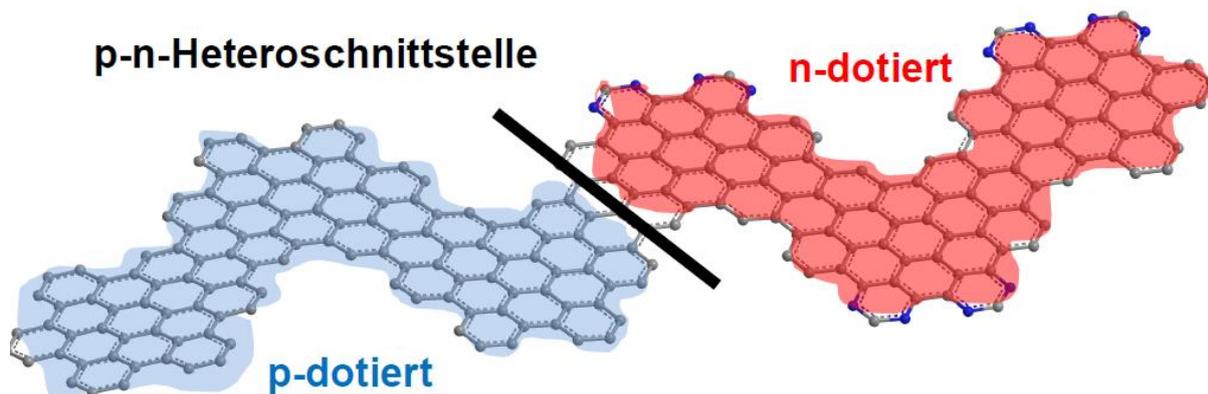


Abbildung 2-2 Schema einer p-n-Heteroschnittstelle innerhalb eines Nanographenstreifen mit p-dotiertem und n-dotiertem Bereich. Die n-Dotierung ist hierbei über die Einführung von Stickstoffatomen (blau) angedeutet.

Hierauf aufbauend sollen in dieser Arbeit diese Protokolle genutzt und auf eine nächste Ebene gebracht werden. Armlehnenförmige Nanographenstreifen sind Halbleiter. Im Kontext der Halbleitertechnologie und einer Anwendung in der Organischen (Nano)Elektronik war ein wichtiger Gesichtspunkt, das Konzept des Dopings, wie es für Silizium unentbehrlich ist, auf die Nanographenstreifen anwenden zu können. Gelingt es in einem Nanographenstreifen, p- und n-dotierte Bereiche zu erzeugen, ist die nanotechnologische Bildung von p-n-Heteroschnittstellen, zum Beispiel bekannt in ihrer Anwendung als Dioden, möglich. Solche Bauteile sind Fundament einer Vielzahl von elektronischen Geräten zum Beispiel Fotodioden oder Solarzellen.

Im Gegensatz zu einer unpräzisen Dotierung über eine Top-Down-Herangehensweise soll hier eine gezielte organische Synthese Stickstoffatome einheitlich in Nanographenstreifen einbauen. Ein wichtiger Teil beschäftigt sich daher mit der Synthese von stickstoff- und schwefeldotierten Nanographenstreifen im Sinne einer n- beziehungsweise p-Dotierung.

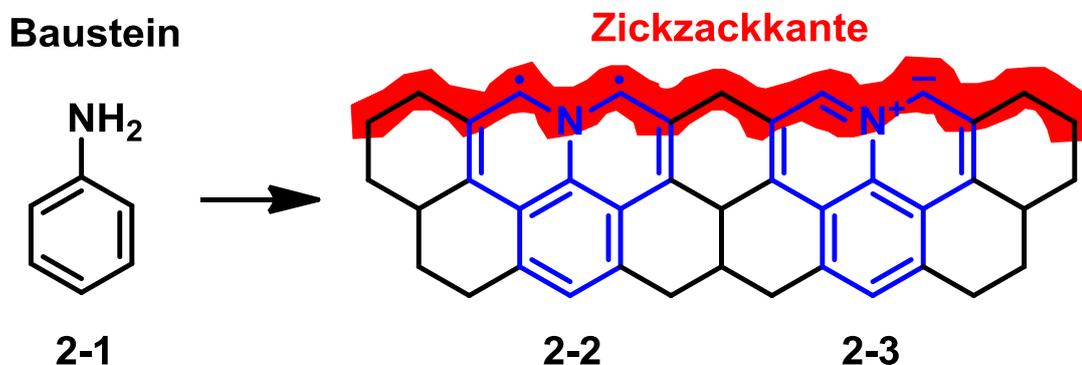


Abbildung 2-3 Ein auf Anilin basierendes Synthesekonzept, welches innerhalb dieser Arbeit zur Darstellung stickstoffdotierter Zickzackränder verwendet wurde.

Doch wie können monomeren Bausteine verwendet werden, um definierte Zickzack-Ränder zu erzeugen? Diese Frage belichtet ein bislang nicht überwundenes Problem der sowohl oberflächen- als auch lösungsbasierten Bottom-Up-Synthese. Der Grund: Nanographene mit Zickzack-Rändern sind besonders empfindlich hinsichtlich Polymerisation und Oxidation; ihre analoge Darstellung, die primär oxidative Methoden benutzt, ist daher nicht möglich. Im Besonderen sind solche Zickzack-Strukturen, die ein Stickstoffatom besitzen, für die Katalyse wichtig, da erkannt worden ist, dass stickstoffdotierte Graphene wie auch stickstoffdotierte Kohlenstoffnanoröhren die Sauerstoffreduktionsreaktion, wie sie an der Kathode von Brennstoffzellen auftritt, katalysieren können. Im Rahmen dieser Arbeit soll erstmals ein auf Anilin basierendes Synthesekonzept vorgestellt werden, um definierte stickstoffdotierte Zickzack-Ränder unter besonders milden Bedingungen zu erzeugen. Fundamentale Motive sind hierbei das in Abbildung 2-3 gezeigte 9*a*-Azaphenalen **2-2** und dessen zwitterionische Resonanzform **2-3**. Über die reine Darstellung hinaus sollen Konzepte zur kinetischen und thermodynamischen Stabilisierung gegeben werden sowie erste Experimente hinsichtlich der katalytischen Aktivität gegenüber Sauerstoff analysiert werden.

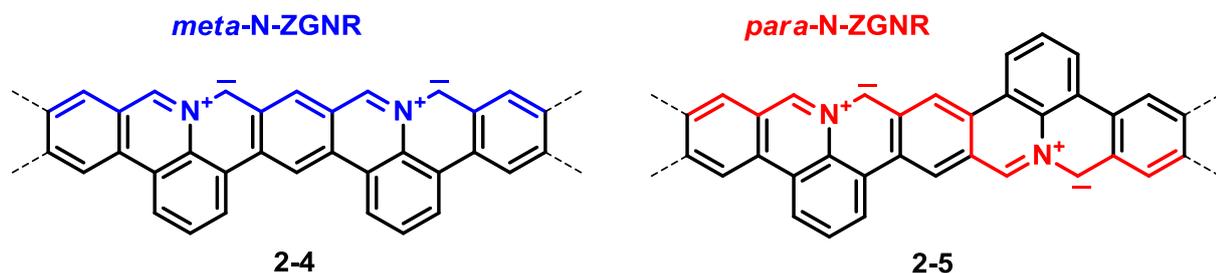


Abbildung 2-4 *Meta*- (**2-4**) und *Para*-(**2-5**)-Verknüpfung der monomeren Bausteine liefern zwei verschiedene Nanographenstreifen mit stickstoffdotierten Zickzack-Rändern.

Hieraus soll sich der Durchbruch in eine bislang nicht zugängliche Kategorie von Nanographenstreifen ergeben, denen mit stickstoffdotierten Zickzack-Rändern. Im Gegensatz zu den voll-benzenoiden Nanographenstreifen des Armlehnen-Typs sind solche Streifen mit einer Zickzack-Peripherie hochreaktiv und über die bislang entwickelten Konzepte nicht erreichbar, obwohl Ihnen ein großes Potential in der Anwendung innerhalb der organischen Spintronik zugesagt wird. In dieser Arbeit wird ein Protokoll vorgestellt wie auch stickstoffdotierte Nanographenstreifen mit Zickzack-Rändern (N-ZGNR) synthetisiert werden können. Hierbei wird anhand von Modellverbindungen die Stickstoffkante über optoelektronische Methoden untersucht und in Kombination mit Berechnungen interpretiert. Tatsächlich soll das Protokoll auf Oligomere und schließlich polymere Nanographenstreifen übertragbar sein und daher durch eine Repetition des Strukturmotivs

getestet werden. Mit den experimentellen und berechneten Daten ist dann eine Extrapolation auf die elektronischen und geometrischen Eigenschaften infiniter Nanographenstreifen gegeben. Vielmehr kann über geschickte Wahl der Reaktionspartner das Verknüpfungsmuster des Wiederholungsmotivs gesteuert werden, die gar in zwei verschiedenen Typen von unterschiedlichster elektronischer Struktur resultieren. Während sich für das *meta*-Derivat **2-4** alle ungepaarten Elektronen auf einer Seite des Streifens befinden, treten sie im Falle des *para*-Derivats **2-5** auf beiden Seiten auf und können sich über eine chinoide Resonanzform stabilisieren. Die beiden Verknüpfungsarten *meta*- und *para* sollen gegenübergestellt und diskutiert werden.

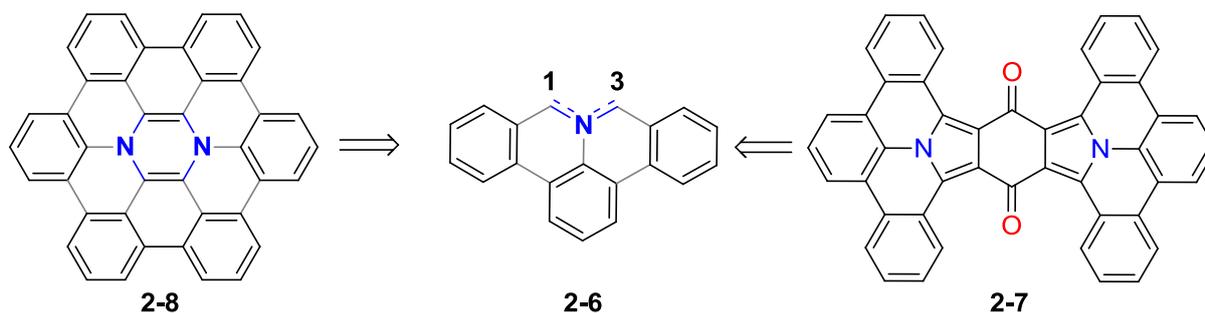


Abbildung 2-5 Konzept der Verwendung von Polycyclischen aromatischen Azomethin-Yliden der allgemeinen Struktur **2-6** in der Synthese von Polycyclischen Heteroaromaten, wie beispielsweise das Pyrazinanaloge HBC **2-8** und ausgedehnte NPAHs wie **2-7**.

Mit der Synthese der stickstoffdotierten Zickzack-Kanten können aber auch rückwirkend neue Wege für die PAH-Chemie erschlossen werden. Die Instabilität der stickstoffdotierten Zickzack-Kanten kann gezielt im Sinne einer hohen chemischen Reaktivität gegenüber ungesättigten Substraten wie Acetylenen oder cyclischen Chinonen genutzt werden, um sonst schwer zugängliche, ausgedehnte polycyclische Stickstoffaromaten (N-PAHs) herzustellen, die Stickstoff innerhalb ihres Gerüsts tragen. Hierzu soll die zwitterionische Natur der stickstoffdotierten Zickzack-Kante der Grundstruktur **2-6** als polycyclisches Azomethinylid (PAMY) interpretiert werden. Im Rahmen dieser Arbeit galt es demnach, PAMYS mit verschiedenen Substituenten aus Vorläuferderivaten zu synthetisieren und ihre Umsetzung zu N-PAHs wie **2-7** zu etablieren. Bildet sich aber auch in Abwesenheit eines Reaktionspartners ein neuer N-PAH **2-8**? Die Dimersierung des PAMY **2-6** würde ein Pyrazinanalog des Hexa-*peri*-hexabenzocoronens (HBC) ergeben, welches bislang unbeschriebene Wege in der Synthese stickstoffhaltiger Nanographene bereitet.

2.1 Literatur

1. K. Gong, F. Du, Z. Xia, M. Durstock und L. Dai, *Science*, 2009, **323**, 760-764.
2. R. L. Liu, D. Q. Wu, X. L. Feng und K. Müllen, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 2010, **49**, 2565-2569.
3. D. Yu, E. Nagelli, F. Du und L. Dai, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2010, **1**, 2165-2173.

3. Synthese dotierter Nanographenstreifen

3.1 Einleitung

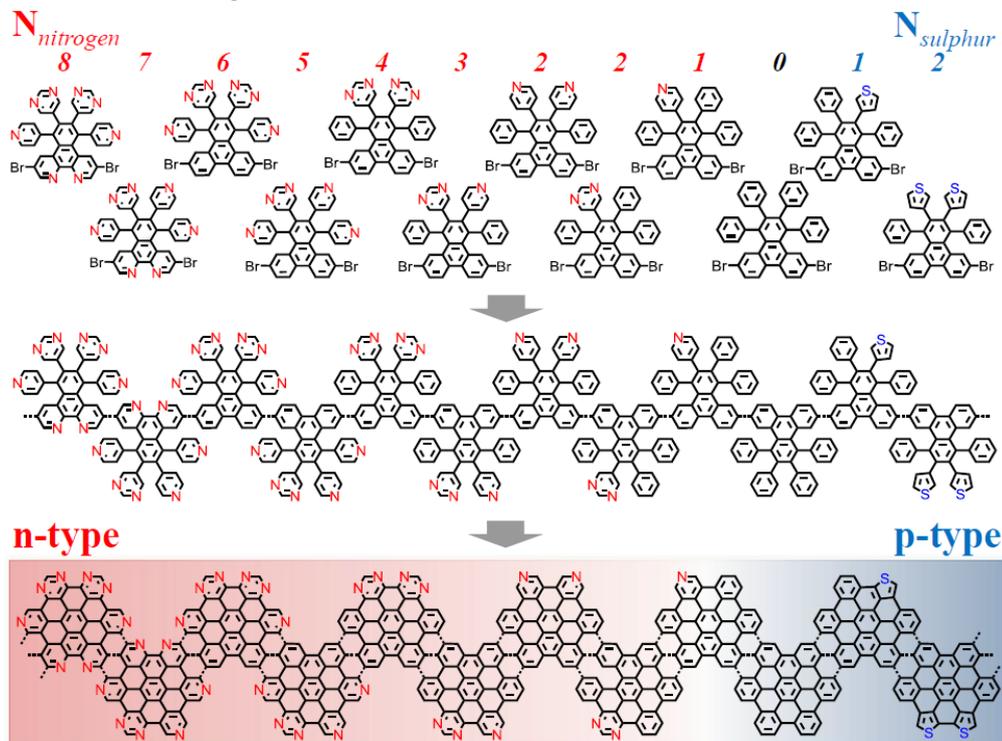


Abbildung 3-1 Schematische Übersicht über die Darstellung von n- oder p-dotierten Nanographenstreifen über das oberflächengestützte Polymersiations/Planarisationsverfahren.

In der Halbleitertechnologie ist es bekannt, dass das Einbringen von Fremdatomen in ein halbleitendes Material eine Änderung der elektronischen Leitfähigkeit oder der Kristallstruktur bewirkt. Werden Elektronendonoren eingebracht, spricht man von einer n-Dotierung, bei Elektronenakzeptoren von einer p-Dotierung. Durch das Zusammenbringen zweier Bereiche mit unterschiedlicher Dotierung erhält man eine sogenannte Heteroschnittstelle (heterojunction), ein fundamentales Element im Bereich der angewandten Elektronik.

Ziel dieser Arbeit war es das Konzept der Dotierung auf Nanographenstreifen zu übertragen und es gegebenenfalls zu nutzen, um elektronische Bauteile auf molekularer Ebene zu verwirklichen. Hierzu sollten aus neu entwickelten Monomeren Nanographenstreifen synthetisiert werden, die Heteroatome an gezielten Positionen enthalten und mit dem Kohlenstoffanalog verglichen werden. Die Darstellung der Nanographenstreifen fand in Kooperation mit Prof. XXXX (XXXX) über die oberflächengestützte Polymerisation/Planarisation statt und wurde dort mittels STM

sowohl visualisiert, als auch in Hinblick auf die elektronische Struktur untersucht. In Abbildung 3-1 ist schematisch dargestellt wie Nanographenstreifen aus Monomeren hergestellt werden können, die sich nicht in ihrer Verlaufsform oder Breite, sondern ausschließlich durch eine verschiedene Anzahl an Heteroatomen in der Peripherie unterscheiden. Die Bandbreite reicht hierbei von n-dotierten Nanographenstreifen durch Austausch einzelner Kohlenstoffatome mit elektronegativeren Heteroatomen, hier Stickstoff, bis hin zu p-dotierten durch Austausch mit elektropositiven Heteroatomen, hier Schwefel.

3.2 N2-Winkelnanographenstreifen (N2-GNR)

3.2.1 Synthese des N2-Monomers

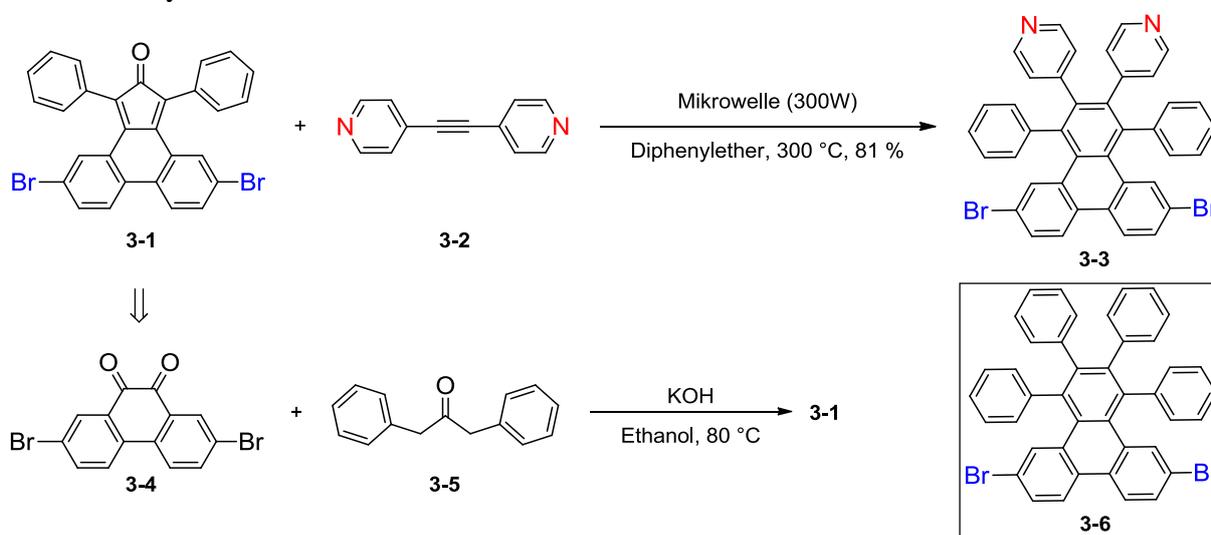


Abbildung 3-2 Synthese des N₂-Monomers **3-3** ausgehend von **3-4** sowie die chemische Struktur des undotierten Monomers **3-6**.

Die Struktur des N₂-Monomers (4,4'-(6,11-Dibrom-1,4-diphenyltriphenylen-2,3-diyl)dipyridin, **3-3**) ist von dem reinen Kohlenstoffmonomer Dibrom-1,2,3,4-tetraphenyltriphenylen **3-6** abgeleitet.¹ Zur atomar präzisen Dotierung wurden in **3-3** die beiden äußeren Phenylsubstituenten in der 2,3-Position durch 4-Pyridiylsubstituenten ersetzt. So wird während einer Polymerisation entlang der Bromatome auf Grund der Spiegelsymmetrie, die durch das Monomer verläuft, ein Vorläuferpolymer bzw. Nanographenstreifen erhalten. Die Stickstoffatome sind dann nur am Rand, an definierten, immer wiederkehrenden Positionen anzutreffen. Aufbauend aus ersten Ergebnissen, die in meiner Diplomarbeit gesammelt werden konnten, sollte eine zuverlässige und effiziente Synthese zur Darstellung des N₂-Monomers entwickelt werden. Die größten Herausforderungen waren hierbei, eine effiziente Reaktion zu entwickeln und eine sehr

hohe Reinheit des Monomers **3-3** zu erhalten. Für die Synthese von **3-3** wurde, wie auch für **3-1**, eine Diels-Alder-Reaktion verwendet.¹ Hauptkomponenten sind hierbei das 5,10-Dibrom-1,3-diphenyl-2H-cyclopenta[*h*]phenanthren-2-on (**3-1**) und das 1,2-Di(pyridin-4-yl)ethin (**3-2**) (Abbildung 3-2). Das Cyclopentadienon **3-1** wird über eine Knoevenagel-Reaktion aus 2,7-Dibromophenanthren-9,10-dion (**3-4**) und Diphenylaceton (**3-5**) synthetisiert. Das Cyclopentadienon **3-1** fällt hierbei als Feststoff aus. Die erhöhte Planarität und Rigidität des Phenanthrenkörpers gegenüber üblichen Tetracyclopentadienonen hat zur Folge, dass eine Aufreinigung über Säulenchromatographie nicht möglich ist. Das Cyclopentadienon **3-1** wurde daher in früheren Arbeiten stets ohne weitere Aufreinigung weiterverwendet.¹ Eine Strukturanalyse über ¹H-NMR-Spektroskopie fehlte bislang. Für eine effiziente Reaktionsoptimierung im nächsten Schritt war es dennoch unabdinglich, eine Methode zu finden, die es ermöglicht **3-1**, in guter Reinheit zu erhalten. Neben Chromatographie ist Umkristallisation in Essigsäureanhydrid eine klassische Methode zur Aufreinigung von Cyclopentadienonen. Im Fall von **3-1** scheiterte jedoch auch dies. Es konnte beobachtet werden, dass während der Temperaturerhöhung das zunächst unlösliche Rohprodukt in eine klare rote Lösung übergeht. Nach der Farbe zu urteilen handelt es sich hierbei um ein ungeschlossenes Cyclopentadienonderivat, welches durch Ringöffnung, eventuell in Folge von Spuren an Essigsäure, entsteht. Dies gab den entscheidenden Hinweis, dass ein basisches, hochsiedendes Lösungsmittel besser geeignet ist. Tatsächlich wurde **3-1** über Umkristallisation aus Pyridin erstmals rein erhalten und erlaubte die Charakterisierung über ¹H-NMR-Spektroskopie. Der zweite Schritt, eine Diels-Alder-Reaktion des Cyclopentadienons **3-1** und des stickstoffdotierten Tolans **3-2**, soll den Schlüsselschritt zur Darstellung des Monomer **3-3** ergeben.

Die Diels-Alder-Reaktion eines Cyclopentadienons mit einem Diphenylacetylen, wie es vielfach in der Synthese von PAHs verwendet wird, findet unter inversem Elektronenbedarf statt. Die Elektronendichte an der Dreifachbindung des Dienophils soll demnach möglichst hoch sein. Im Fall des stickstoffdotierten Tolans **3-2** ist die Elektronendichte jedoch von der zentralen Acetyleneinheit abgezogen. Dies wirkt sich negativ auf die Reaktion mit **3-1** aus. Die Anwendung der klassischen Reaktion bei 220 °C in Diphenylether liefert daher nur sehr geringe Ausbeuten an **3-3** in 3 – 10 % und erfordert die Aufreinigung über Säulenchromatographie. Die hohe Basizität der Stickstoffaromaten erfordert ebenfalls eine Eluation mit polaren Lösungsmitteln wie THF. Tatsächlich ändert sich also bereits die Polarität der Monomere gegenüber den reinen Kohlenstoffderivaten deutlich. Diese können normalerweise in Methanol ausgefällt und mit unpolaren Lösungsmittelgemischen aus Hexan und Dichlormethan eluiert werden. Allein dieser Polaritätsunterschied zeigt den

starken Einfluss einer prozentual geringen Dotierung (ca. 5 %) mit Stickstoffatomen auf die physikochemischen Eigenschaften.

Erstaunlicherweise konnte jedoch die höhere Polarität des Tolans **3-2** während der Reaktion mit Cyclopentadienon **3-1** genutzt werden. Wird die Reaktion in einer Mikrowelle unter Verwendung des Power Max Modus (CEM Discovery), bei dem die Leistung bis zum Erreichen einer voreingestellten Abbruchtemperatur (300 °C) auf 300 W gehalten wird, durchgeführt, ist eine deutliche Verbesserung der Ausbeuten bis zu 81% zu verzeichnen. Es zeigt sich, dass die Temperatur unter Mikrowelleneinstrahlung ungewöhnlich schnell ansteigt und die Abbruchtemperatur von 300 °C innerhalb der ersten zehn Minuten erreicht werden kann. Für nicht polare Tolane kann in Diphenylether ohne Zugabe weiterer polarer Substanzen nur eine Temperatur von ca. 160 °C erreicht werden. Der erhöhte Druck im überhitzten Lösungsmittel erbrachte eine Reduktion der Reaktionszeit von üblicherweise zwölf Stunden auf wenige Minuten und erhöhte die Ausbeute durch verminderte Nebenreaktionen. Die Aufreinigung von **3-1** kann anschließend über Filtration über Silica erreicht werden.

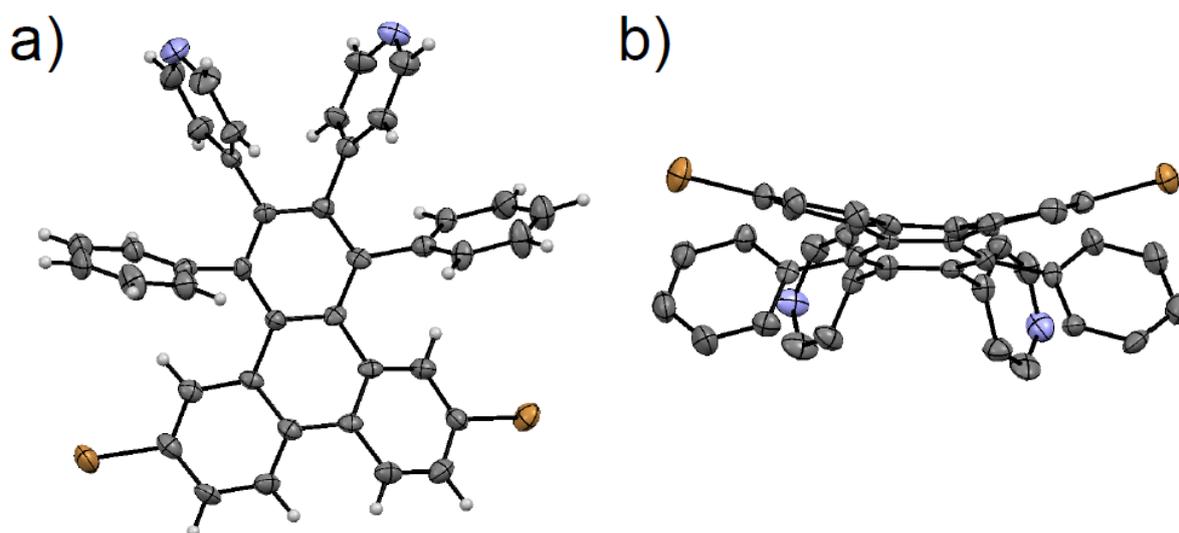


Abbildung 3-3 Kristallstruktur des monomeren Bausteins **3-3**: a) Seitenansicht, b) Vorderansicht.

Die Polymerisation im Ultrahochvakuum (UHV) auf Au(111) unter STM-Kontrolle erfordert eine sehr hohe Reinheit der Edukte. Nicht nur monobromierte Monomere können zu einer Terminierung der wachsenden Polymerketten führen, auch geringste Mengen anderer Verbindungen können im STM zu sehen sein oder verursachen Nebenreaktionen. Eine hohe Reinheit konnte für **3-3** erreicht werden, indem mit Ethanol überschichtete Lösungen in Dichlormethan langsam eingedampft wurden. Hierbei kristallisierte das Monomer **3-3** in farblosen Platten, oftmals Einkristallen aus. Mittels

Röntgendiffraktometrie konnte so die Struktur des molekularen Bausteins **3-1** aufgezeigt werden. In Abbildung 3-3 wird die Spiegelsymmetrie senkrecht zur Molekülebene sichtbar, die dafür sorgt, dass während der Polymerisation entlang den bromierten Positionen keine Isomere gebildet werden können. Interessanterweise ist zu erkennen, dass die Triphenylenebene leicht gekrümmt ist. Die strukturelle Perfektion, die einmal mehr in der Kristallstruktur sichtbar wird, soll später in der Polymerisation und Dehydrocyclisierung zu Nanographenstreifen beibehalten werden.

3.2.2 Oberflächengestützte Synthese und STM-Analyse der N2-GNR

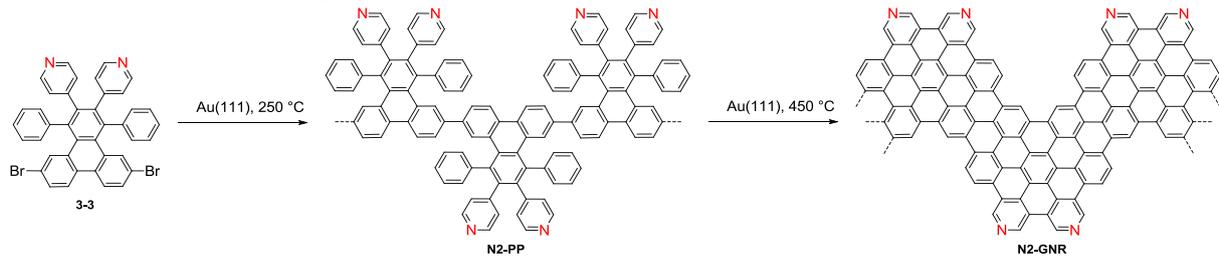


Abbildung 3-4 Synthese des N2-GNR durch Graphitisierung des Vorläuferpolymer N2-PP aus Monomer 15.

Das Konzept der oberflächengestützten Synthese erlaubt es, mit dem monomeren Baustein **3-3** Nanographenstreifen zu erzeugen, in denen pro Wiederholungseinheit zwei Kohlenstoffatome durch Stickstoffatome ersetzt sind. Die hier beschriebenen Ergebnisse wurden in Kooperation mit Prof. XXXX (XXXX) durchgeführt. Hierzu wurde das Monomer **3-3** bei einem Druck von 1×10^{-10} mbar und einer Temperatur von $180 \text{ }^\circ\text{C}$ auf eine Au(111)-Oberfläche aufgedampft.

Wird das Goldsubstrat anschließend auf $250 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt, findet unter homolytischer Spaltung der C-Br-Bindungen eine radikalische Polymerisation zu einem Vorläuferpolymer **N2-PP** statt (siehe Abbildung 3-4). Abschließend wird das Substrat für 30 min auf $450 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt, um die oberflächengestützte thermische Cyclodehydrogenierung zu vollziehen. Die erfolgreiche Synthese atomar präziser Nanographenstreifen der Struktur **N2-GNR** konnten mittels STM visualisiert werden (siehe Abbildung 3-5). Besonders in Abbildung 3-5c), in der die STM-Aufnahmen mit über DFT-basierte Simulation teilweise überlagert sind, zeigt die hohe Übereinstimmung und einmal mehr die strukturelle Perfektion vergleicht man die Ergebnisse der STM-Aufnahmen mit der „gezeichneten“ Strukturformel.

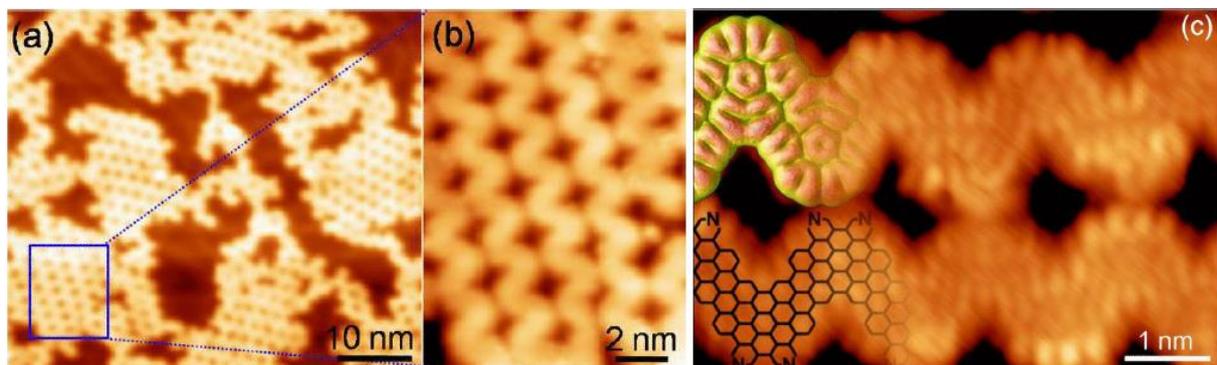


Abbildung 3-5 a) STM-Aufnahmen der N2-GNR nach der thermischen Cyclodehydrogenierung bei $450 \text{ }^\circ\text{C}$. b) Vergrößerte Aufnahme, die die Selbstanordnung der N4-GNR zeigt. Zusätzlich zeigt c) eine hochauflösende STM-Aufnahme überlagert mit DFT-basierter STM-Simulation und Strukturformel.²

3.2.3 Elektronische Charakterisierung der N2-GNR

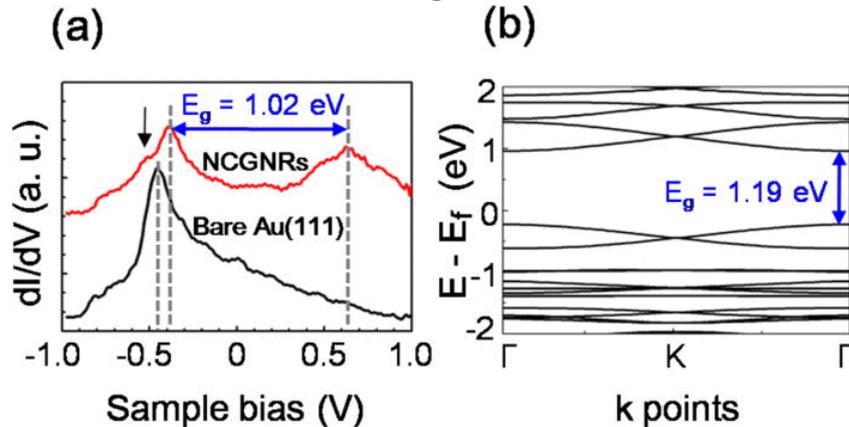


Abbildung 3-6 a) Gemittelte dI/dV Spektren des reinen Au(111)-Substrats (schwarz) und des N2-GNR (rot). Der Peak bei -0,47 eV für das reine Substrat ist dem Shockley-Oberflächenzustand zuzuschreiben. Die beiden Intensitätsmaxima für N2-GNR können dem Valenzbandmaximum und dem Ladungsbandminimum zugeordnet werden. Die durch den schwarzen Pfeil markierte Schulter ist dem Shockley-Oberflächenzustand zuzuordnen. b) DFT-basierte Berechnungen der Bandstruktur des N2-GNR. Das Ladungsband liegt bei $(E_f + 0,96)$ eV, das Valenzband bei $(E_f - 0,23)$ eV.²

Besonders interessant für eine Anwendung in nanoelektronischen Bauteilen ist die Charakterisierung ihrer energetischen Eigenschaften. Hierzu konnten die N2-GNR über STM-Spektroskopie charakterisiert werden. Wird die Änderung des Stromflusses über die angelegte Spannung aufgetragen, kann das in **Abbildung 3-6** gezeigte Profil für das reine Au(111)-Substrat und für die N2-GNR erhalten werden. Für das reine Au(111)-Substrat wird ein klares Maximum bei -0,47 eV beobachtet, das dem Shockley-Oberflächenzustand zugeordnet werden kann. Die Beobachtung dieses nur für die oberste Atomlage auftretenden Zustands ist Zeichen der guten Qualität der STM-Spitze. Für das N2-GNR können zwei charakteristische Intensitätsmaxima bei -0,39 eV und 0,63 eV beobachtet werden. Diese beiden Werte können dem Valenzbandmaximum und dem Ladungsbandminimum zugeordnet werden. Daraus ergibt sich eine Bandlücke $E_G = 1,02 \pm 0,05$ eV. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit aus DFT-Berechnungen erhaltenen Wert von 1.19 eV (siehe **Abbildung 3-6b**). Die Werte der berechneten Bänder betragen am Γ -Punkt $(E_f + 0,96)$ eV für das Ladungsband und $(E_f - 0,23)$ eV für das Valenzband. Parallel zu dieser Arbeit konnte auch die Gruppe um Bronner et al. über Hochauflösende Elektronenenergieverlustspektroskopie den Einfluss von einem oder zwei Stickstoffatomen pro Monomer auf Nanographenbänder zeigen. Sie stellten eine kontinuierliche Senkung von 0,1 eV pro Stickstoffatom fest.³

3.3 N 4-Winkelnanographenstreifen (N4-GNR)

3.3.1 Synthese des N4-Monomer

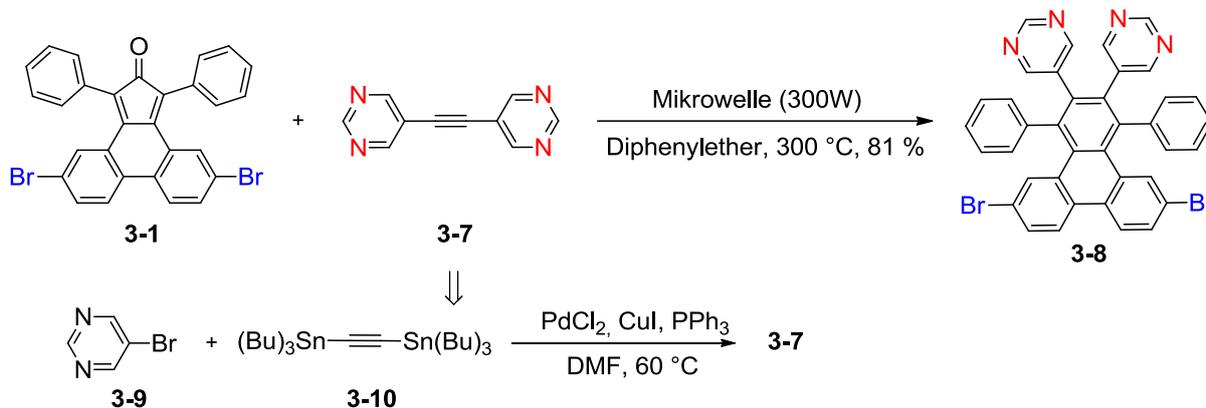


Abbildung 3-7 Mikrowellengestützte Synthese des N4-Monomers **3-8** über Diels-Alder Reaktion von CP **3-1** und Dipyrimidyltolan **3-7**.

Inspiziert von den vorangegangenen Ergebnissen einer sukzessiven Senkung der Bandlücke mit der Einführung von Stickstoffatomen in die GNR war es das Ziel, den Dotierungsgrad deutlich zu erhöhen, ohne aber dabei die Struktur zu ändern oder auf die atomare Präzision zu verzichten. Als Ziel wurde daher das in Abbildung 3-7 gezeigte N4-Monomer **3-8** entwickelt. Hierbei soll der Dotierungsgrad im Vergleich zu dem N2-Monomer **3-3** auf vier Stickstoffatome pro Wiederholungseinheit verdoppelt werden. Das Dipyrimidyltolan **3-7** wurde über eine doppelte Stille-Kupplung des Bis(tributylstannyl)acetylen mit 5-Brompyrimidin in sehr guter Ausbeute von 95 % erhalten. Über die entwickelte mikrowellengestützte Hochtemperatur-Diels-Alder-Reaktion konnte das Zielmolekül **3-8** in guter Ausbeute von 81 % erhalten werden. Auch hier ist die Polarität im Vergleich zum reinen Kohlenstoffderivat **3-6** deutlich erhöht, und eine Aufreinigung mittels fraktionierender Filtration über Silika mit anschließender Kristallisation liefert die besten Ergebnisse. Neben der Strukturaufklärung über ^1H -/ ^{13}C -NMR-Spektroskopie konnten Einkristalle, die aus langsamen Verdampfen von mit Ethanol überschichteten Dichlormethanlösungen gezüchtet wurden, über Röntgendiffraktometrie analysiert werden. In Abbildung 3-8 ist die Kristallstruktur des monomeren Baustein **3-8** gezeigt. Auch hier zeigt sich das gezielte Doping an den peripheren Positionen. Im Gegensatz zu dem N2-Monomer **3-3**, welches in der Vorderansicht eine gebeugte Triphenylebene zeigt (siehe Abbildung 3-3), ist in Abbildung 3-8b eine nahezu planare Struktur zu erkennen.

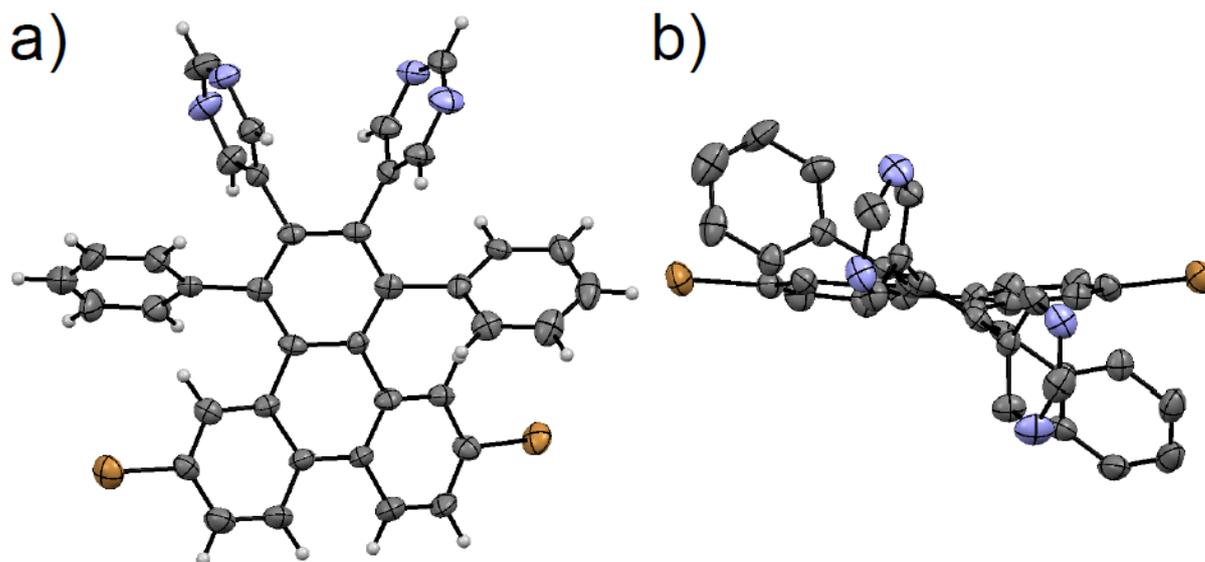


Abbildung 3-8 Kristallstruktur des monomeren Bausteins **3-8**. a) Seitenansicht; b) Vorderansicht.

3.3.2 Untersuchung der Dehydrocyclisierung in Lösung

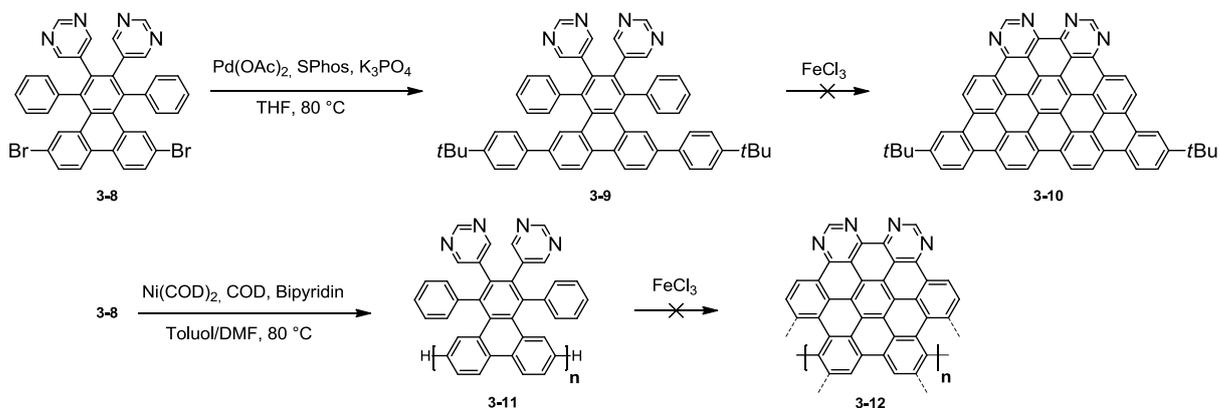


Abbildung 3-9 Synthese der Modellverbindung **3-9** und des Oligomers **3-11** aus **3-8** mit anschließender unvollständiger Dehydrocyclisierung zu **3-10**, beziehungsweise **3-12**.

Über eine Suzuki-Reaktion von **3-8** mit 4-*tert*-Butyl-phenylboronsäure wurde 5,5'-(6,11-Bis(4-*tert*-butyl)phenyl)-1,4-diphenyltriphenylen-2,3-diyl)di-5-pyrimidin (**3-9**) als Modellverbindung, zur Untersuchung einer Planarisierung in Lösung, synthetisiert (siehe Abbildung 3-9). Bei der anschließenden oxidativen Cyclodehydrogenierung mit FeCl_3 , oder $\text{AlCl}_3/\text{CuCl}_2$, konnte über MALDI-TOF-Massenspektrometrie keine vollständige Reaktion zu **3-10** beobachtet werden. Dies kann auf den Einfluss der Stickstoffatome zurückzuführen sein,⁴ aber auch auf die geringe Löslichkeit der entstehenden, planarisierten Verbindungen,

die vor einer vollständigen Reaktion ausfallen. Das Problem ist, dass sich an der 2-Position der Pyrimidine nur schwer zusätzliche, sperrige Alkylketten einbringen lassen, die eine Löslichkeit verbessern könnten. Hinsichtlich einer Erweiterung auf GNR ergab eine Yamamoto-Reaktion von **3-8** zwar Oligomere **3-11**, aber auch hier erschien die geringe Löslichkeit von **3-11** nicht vielversprechend. MALDI-TOF-Massenspektrometrie einer Probe von **3-11** zeigte das Maximum der Massenverteilung bei $n = 4$. Auch wenn am Ende der Reaktion Phenylbromid zugegeben wurde, sind die Endgruppen Wasserstoff-terminiert, was für einen Polymerisationsabbruch durch Ausfallen des Oligomers **3-11** spricht. Zusammenfassend ist eine lösungsbasierte Synthese von stickstoffdotierten Nanographenstreifen mit dem Monomer **3-8** gegenüber der oberflächengestützten Synthese nicht vielversprechend. Es sei aber angemerkt, dass T. H. Vo et. al. eine Synthese von stickstoffdotierten Nanographenstreifen, über ein analoges Monomer mit einer Pyrimidin-Einheit, parallel zu dieser Arbeit veröffentlichten.⁵

3.3.3 Oberflächengestützte Synthese und STM-Analyse der 4N-GNR

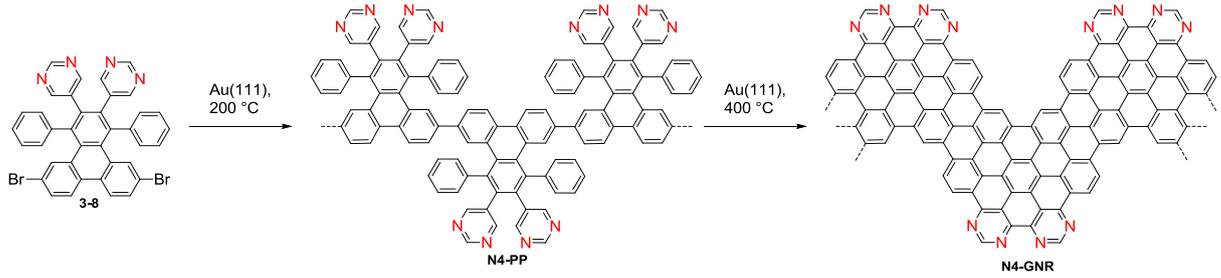


Abbildung 3-10 Synthese des **N4-GNR** durch Graphitisierung des Vorläuferpolymer **N4-PP** aus Monomer **3-8**.

Die erfolgreiche Synthese der **N2-GNR** im vorangegangenen Kapitel zeigte, dass das Konzept einer n-Dotierung von GNR durch den Austausch einzelner Kohlenstoffatome mit Stickstoff möglich ist und hierbei die Bandlagen pro Stickstoffatome um 0.1 eV gesenkt werden.^{2, 3} Die Frage, ob auch eine höhere Dotierung erzielt werden kann, wird in diesem Kapitel beantwortet. Hierzu wurden GNR über die oberflächengestützte Polymerisation in Kooperation mit Prof. XXXX (XXXX) nach dem in Abbildung 3-10 gezeigten Schema hergestellt. Hierzu wurde Monomer **3-3** im UHV auf ein auf 200 °C geheiztes Au(111)-Substrat sublimiert. Während der Adsorption auf der Au(111)-Oberfläche findet eine homolytische Spaltung der C-Br Bindung, statt und die entstehenden Radikale polymerisieren in das Vorläuferpolymer **N4-PP**.

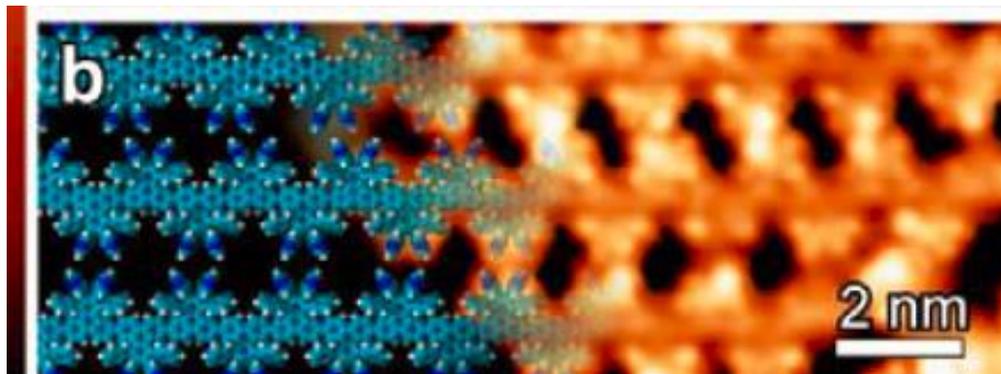


Abbildung 3-11 STM-Aufnahme des dotierten Vorläuferpolymer **N4-PP** überlagert mit einer Computersimulation.⁶

Die lineare, aber nicht planare Struktur dieses Vorläuferpolymers konnte für dieses Beispiel über STM visualisiert werden (Abbildung 3-11). Die überlagerte Computersimulation verdeutlicht hierbei die Übereinstimmung zwischen erwarteter und beobachteter Struktur, was eindrucksvoll die Selektivität der Polymerisation entlang der 6,11-Position demonstriert.

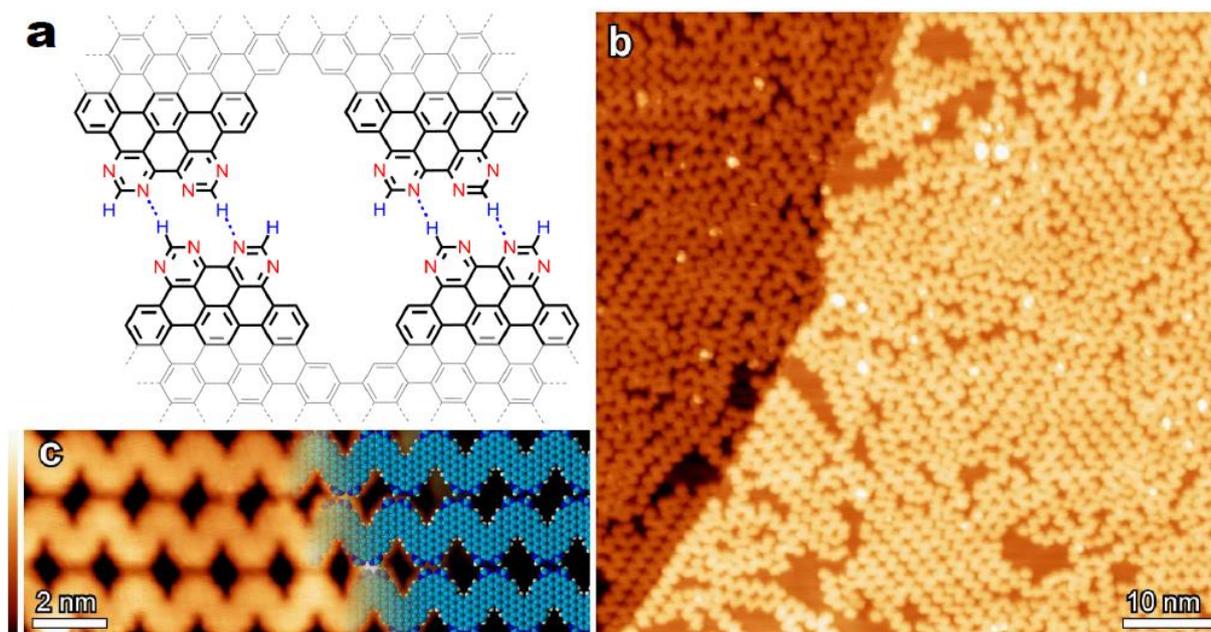


Abbildung 3-12 a) Schematische Darstellung der intermolekularen Wechselwirkung von Bipyrimidineinheiten benachbarter **N4-GNR**; b), c) STM-Aufnahmen der planarisierten **N4-GNR**.⁶

In einem zweiten thermischen Schritt bei 400 °C findet anschließend die Graphitisierung von **N4-PP** zu den **N4-GNR** statt. In Abbildung 3-12 sind die STM-Aufnahmen dieser hochdotierten GNR gezeigt. Auch hier zeigt sich, dass die Strukturen der dotierten **N4-GNR** einheitlich sind. Die Supramolekulare Selbstanordnung, die bereits für die **N2-GNR** beobachtet wurde, ist auch hier sichtbar. Es zeigt sich, dass es zu intermolekularen, attraktiven N-H Wechselwirkungen benachbarter Bipyrimidineinheiten kommt. Das hat zur Folge, dass sich die **N4-GNR** in einem antiparallelen Muster anordnen. In Abbildung 3-12c ist ein vergrößerter Ausschnitt dieses Packungsmotifs gezeigt und zur Verdeutlichung mit einem Computermodell überlagert. Tatsächlich ist die antiparallele Anordnung leicht versetzt. So ist ein Ineinandergreifen der einzelnen Bipyrimidineinheiten gegeben, das eine optimale Stabilisierung liefert. Schematisch kann dies über die vier N-H Wechselwirkungen in Abbildung 3-12a erklärt werden. Daher tendieren die dotierten **N4-GNR**, auch bei einer geringen Belegung auf der Oberfläche, zu einer Aggregation. Im Gegensatz hierzu neigen die reinen Kohlenstoffanaloga auf Grund der Abstoßung untereinander bei geringer Belegung zu einer Anordnung entlang der Au(111)-Oberfläche. Am Beispiel der hier besprochenen Winkelnanographenstreifen kann also auch das unterschiedliche Packungsverhalten zwischen dotierten und undotierten GNR derselben Struktur als indirektes Unterscheidungskriterium dienen. Dass die Dotierung Einfluss auf die supramolekulare Anordnung hat, kann etwa mit der Änderung des Kristallgitters bei der Dotierung von anorganischen Halbleitern verglichen werden.

3.3.4 Elektronische Charakterisierung der N4-GNR

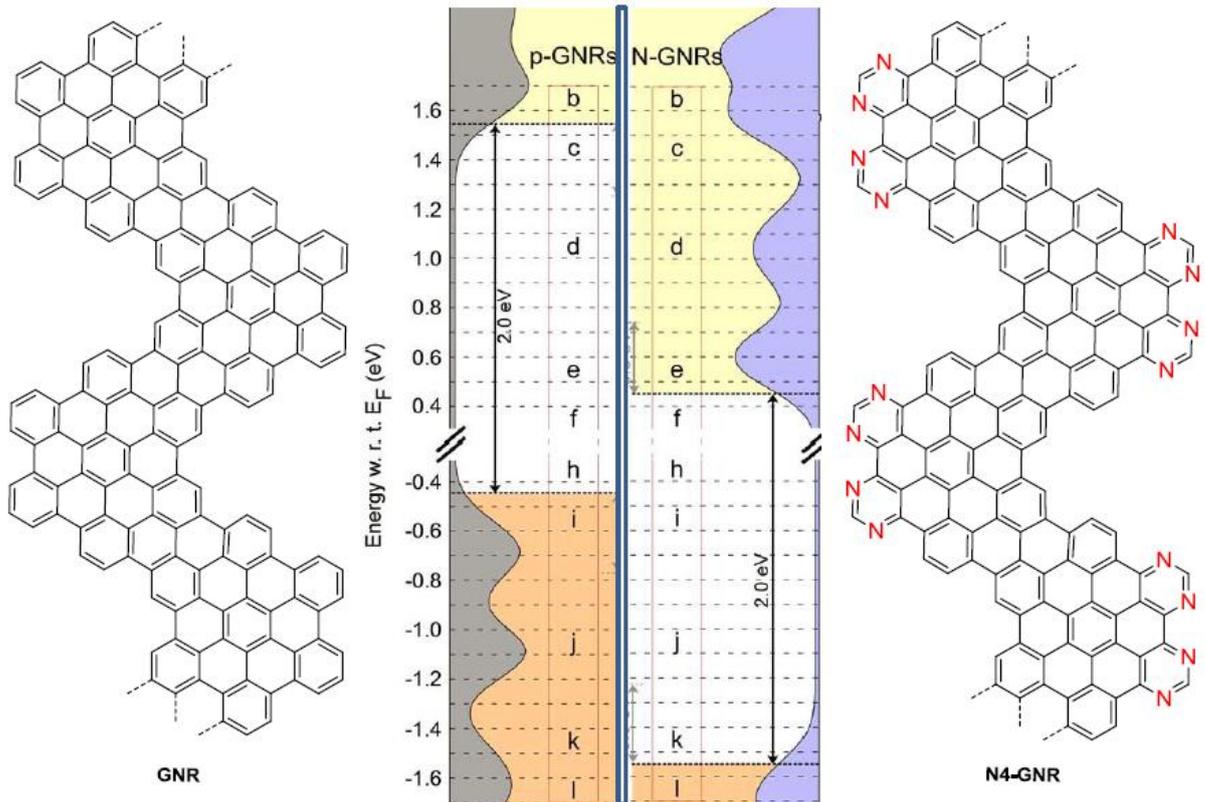


Abbildung 3-13 Zusammenfassende Ergebnisse der dI/dV -Charakterisierung für N4-GNR und GNR.

Neben dem überraschenden Unterschied in der supramolekularen Anordnung der dotierten GNR ist der Einfluss der Dotierung auf die elektronische Struktur von besonderem Interesse für eine mögliche elektronische Anwendung. DFT-Berechnungen ergaben, dass das Maximum des Valenzbandes eines unendlich langen **N4-GNR** eine um 0.6 eV niedrigere Energie besitzt als der reine kohlenstoffhaltige **GNR** und den empirischen Wert für 0.1 eV pro Stickstoffatom noch übertrifft.³ Das Minimum des Leitungsbandes ist im dotierten Fall sogar um 0.7 eV gesenkt. Die Bandlücken bleiben für beide Fälle ähnlich und betragen 1.6 eV und 1.5 eV für den **GNR** und **N4-GNR**. Um diese Werte experimentell bestätigen zu können und die elektronischen Bandlagen der undotierten und dotierten direkt miteinander vergleichen zu können, wurden beide Nanographenstreifen nebeneinander auf einer Au(111)-Oberfläche synthetisiert und untersucht. Tatsächlich ist es möglich, durch sequentielle Synthese der verschiedenen Nanographenstreifen beide auf dem gleichen Au(111)-Substrat zu untersuchen. Über Rastertunnelspektroskopie (STS) eines Bereichs, in dem beide Nanographenstreifen anzutreffen sind, können dI/dV -Karten angelegt werden und Rückschlüsse auf die Bandlagen gegeben werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3-13 zusammengefasst.

Es zeigt sich, dass beide GNR eine ähnliche Bandlücke von ca. 2 eV aufweisen, wobei das Maximum des Valenzbandes und das Minimum des Leitungsbandes für den stickstoffdotierten **N4-GNR** sogar noch deutlicher um 1.1 eV gesenkt sind. Die Abweichungen zu den theoretischen Ergebnissen können aus Wechselwirkungen mit der Au(111)-Oberfläche oder der nicht unendlichen Länge der GNR entstehen. Durch den direkten Vergleich der beiden Nanographenstreifen konnte festgestellt werden, dass die Dotierung einzelner Kohlenstoffpositionen mit Stickstoff einen noch deutlicheren Effekt auf die energetische Lage des Leitungs- und des Valenzbands nimmt als zunächst angenommen. Für die N4-GNR konnte eine Senkung um 0,27 eV pro Stickstoffatom festgestellt werden.

3.3.5 Oberflächengestützte Synthese von p-N-Heteroschnittstellen

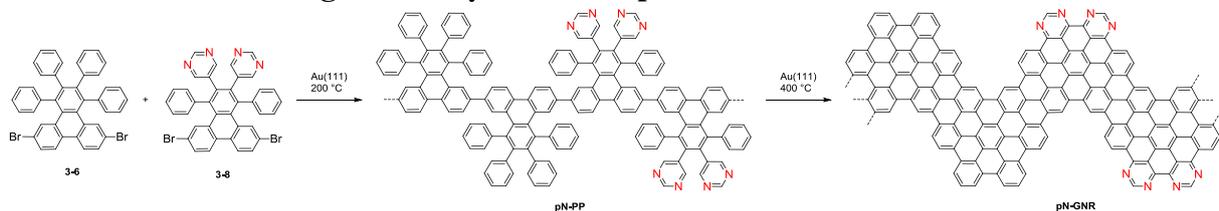


Abbildung 3-14 Synthese der p-N-Heteroschnittstellen über die beiden monomeren Bausteine **3-6** und **3-8**.

Mit der erfolgreichen Synthese von **N4-GNR** wurde ein dotiertes Äquivalent zu dem rein kohlenstoffhaltigen **GNR** gefunden, sodass zwei Nanographenstreifen mit unterschiedlichen Bandenergien hergestellt werden konnten. Dies eröffnete die Möglichkeit, über „Co-Polymere“ eine Schnittstelle („heterojunction“) zwischen beiden Nanographenstreifen zu bilden, an dessen Grenze die beiden Bandlagen aufeinander treffen und sich einander anpassen müssen. Eine solche Heteroschnittstelle ist fundamentales Bestandteil vieler elektronischer Bauteile wie Fotodioden oder Solarzellen. Um eine solche Heteroschnittstelle von zwei unterschiedlichen Nanographenstreifen zu erzeugen, wurde das undotierte Monomere **3-6** abwechselnd mit dem vierfach mit Stickstoff dotierten **3-8** auf eine Au(111)-Oberfläche sublimiert, die auf einer Temperatur von 200 °C gehalten wurde. So konnte zunächst ein Blockcopolymer **pN-PP** synthetisiert werden, das in einem weiteren thermischen Schritt bei 420 °C zu **pN-GNR** planarisiert wurde (siehe Abbildung 3-14).

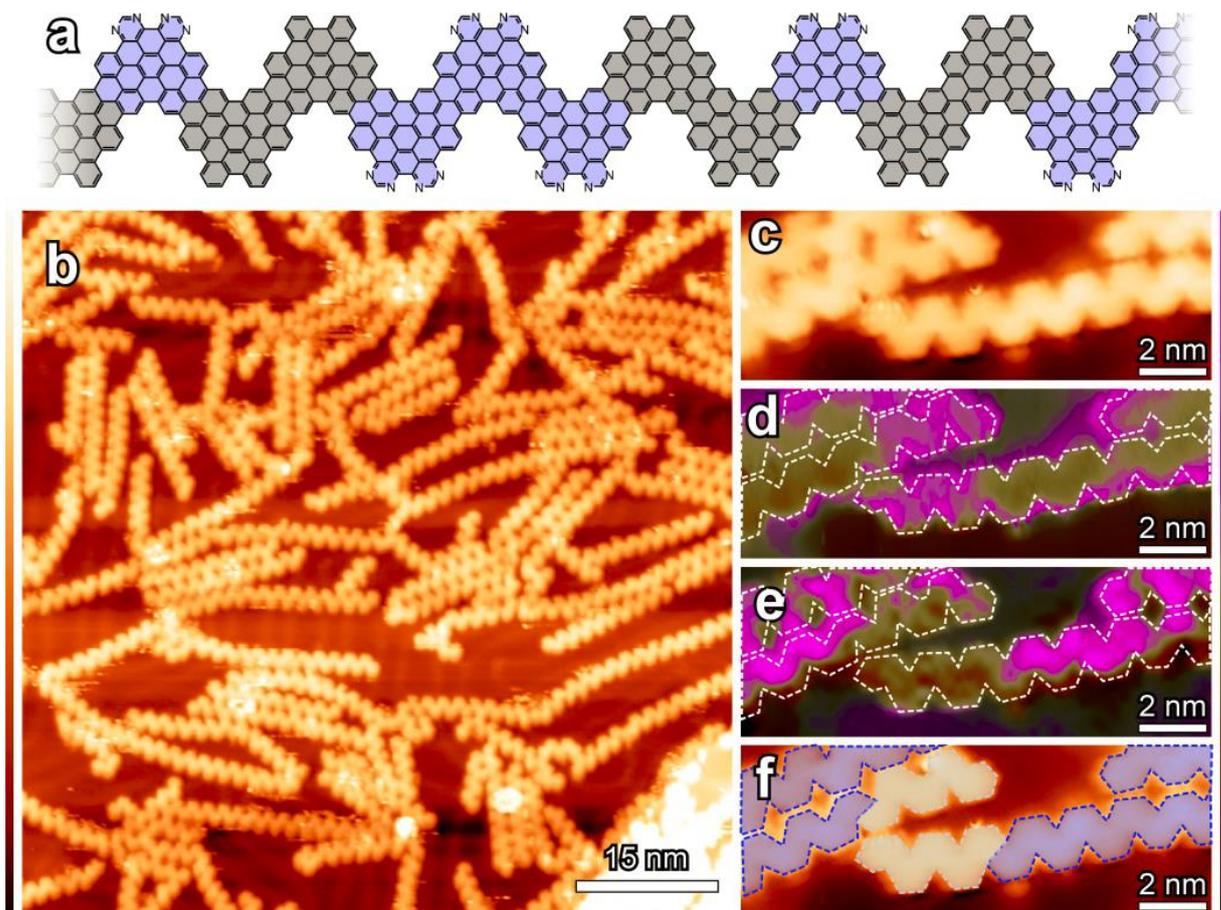


Abbildung 3-15 a) Schematische Struktur der pN-GNR; b) STM-Bilder der p-N-GNR Heterostrukturen auf Au (111) ($T = 35 \text{ K}$, $U = 2,0 \text{ V}$, $I = 0,03 \text{ nA}$); c) Ausschnitt einer STM-Aufnahme, zusammen mit d)-e) den zugehörigen Abbildungen der differentiell gemessenen Leitfähigkeiten (dI / dV) bei $0,35 \text{ V}$ (d) und $-1,65 \text{ V}$ (e); f) Farbliche Hinterlegung der einzelnen Segmente in blau und grau zur besseren Übersicht.

Die STM-Aufnahmen in Abbildung 3-15a zeigen die **pN-GNR** auf der Au(111)-Oberfläche. Die Unterscheidung der dotierten und der undotierten Segmente ist jedoch nicht trivial, da sie isostrukturell sind. Wie es dennoch gelingt, die einzelnen Segment zuzuordnen, ist anhand Abbildung 3-15c-f erläutert. Zunächst zeigen c) – f) alle den gleichen STM-Ausschnitt. In d) und e) wurde zwischen Au-Substrat und STM-Spitze eine unterschiedliche Spannung angelegt. So findet ein klarer Kontrastwechsel für die beiden Aufnahmen in Abhängigkeit der Segmente statt.. In d) wurde die STM-Messung bei einer Spannung von $U = -0,35 \text{ V}$, für e) bei $U = -1,65 \text{ V}$ verwendet. Vergleichbar mit CV-Messungen können so die dotierten und undotierten Bereiche unterschiedlichen Oxidationspotentialen zugeordnet werden. Graphisch sind in Abbildung 3-15f die dotierten von den undotierten Bereichen über die graue bzw. blaue Hinterlegung getrennt. Ein

besonderes Augenmerk liegt auf der Betrachtung der Schnittstelle zwischen beiden Bereichen. Hier befindet sich die sogenannte Raumladungszone.

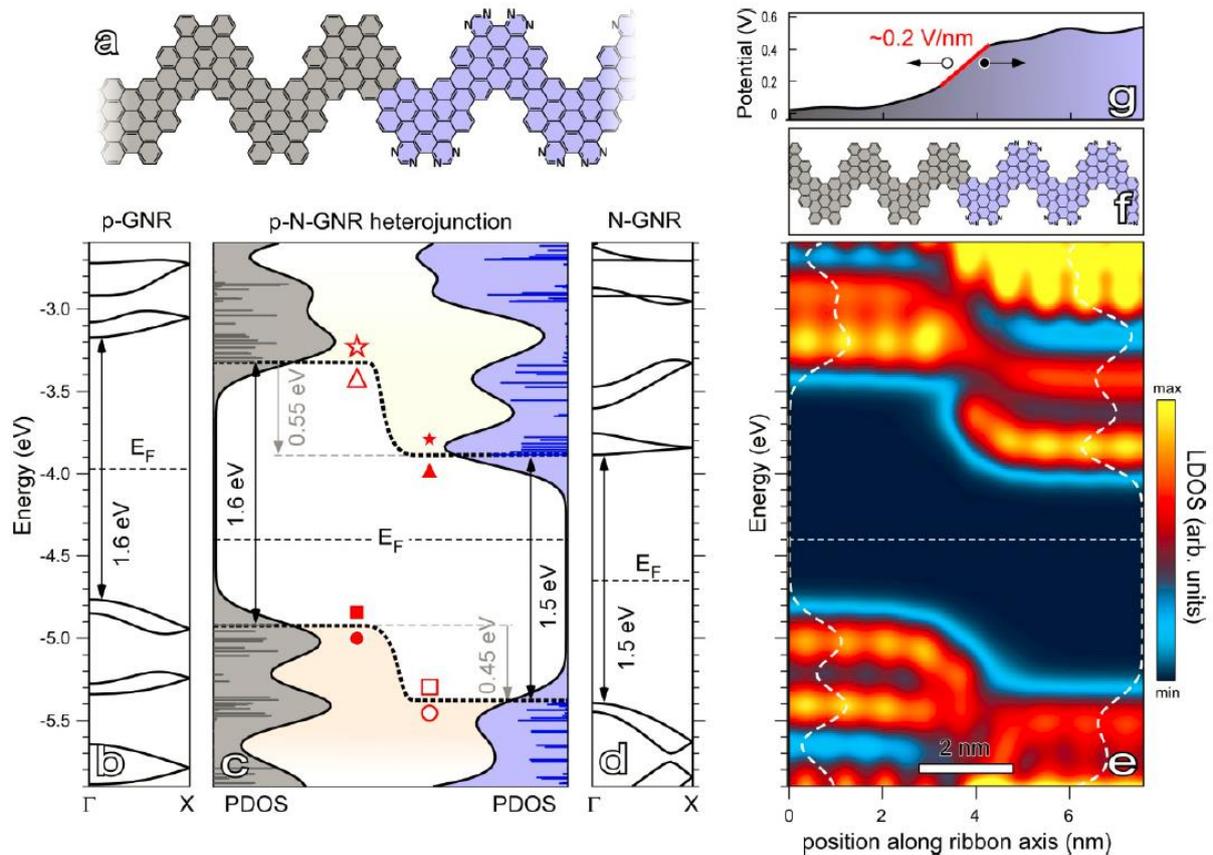


Abbildung 3-16 a) Chemische Struktur am Heteroübergang; Berechnete Bandstrukturen des b) p- und d) n-Bereich und c) die berechneten projizierten Zustandsdichten der beiden Bereiche am Heteroübergang; e) Aufgenommene lokale Zustandsdichten.

Diese entsteht dadurch, dass Elektronen aus dem n- in den p-Bereich diffundieren und Löcher in umgekehrter Richtung. Daraus resultiert ein elektrisches Feld. Im Bandmodell betrachtet bedeutet dies, dass sich an der Grenzfläche die Fermi-niveaus beider Bereiche angleichen und sowohl das Valenzband als auch das Leitungsband eine Krümmung aufweisen.

In Abbildung 3-16 sind die berechneten projizierten Zustandsdichten beider Bereiche gegeben. Hier ist ersichtlich, dass sowohl das Valenzband als auch das Leitungsband im n-dotierten Bereich um ca. 0,5 V gesenkt sind. Zusätzlich ist die lokale Zustandsdichte im Bereich des Übergangs gegeben. Die Struktur des Übergangs ist gestaffelt und vom Typ-II (engl. „type-II staggered gap heterocjunction“). Ein Typ-II Übergang bedeutet, dass die Bandlücken der beiden Bereiche ähnlich groß sind, sie aber zueinander versetzt sind. Die Vermessung der Heteroübergänge in den **pN-GNR** ergab die Visualisierung der lokalen

Zustandsdichten in Abbildung 3-16e). Die Raumladungszone erstreckt sich über einen Bereich von nur 2 nm und erzeugt damit ein hohes elektrisches Feld, welches aus der eingezeichneten Steigung der lokalen Potentialänderung in Abbildung 3-16g auf 2×10^8 V/m bestimmt werden kann. Dieser Wert ist mindestens zwei Größenordnung höher, als der für klassische siliziumbasierte pn-Übergänge. Das bedeutet, dass solche pn-Nanographenstreifen eine sehr effiziente Ladungstrennung bewirken können. Dies ist besonders in der Anwendung von pn-Heterostrukturen in der Photovoltaik interessant.

3.4 S2-Winkelnanographenstreifen (S2-GNR)

3.4.1 Synthese der S2-Monomere 3-12 und 3-14

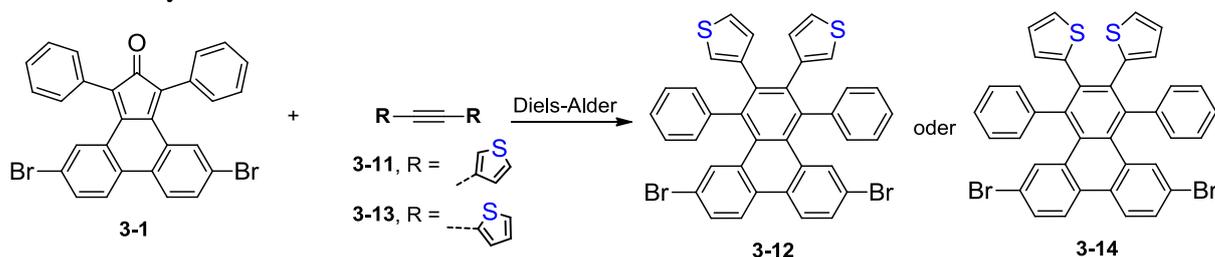


Abbildung 3-17 Synthese der Monomere **3-12** und **3-14** über Diels-Alder-Reaktion von CP **3-1** und Tolan **3-11** beziehungsweise **3-13**.

Analog zu den stickstoffdotierten Monomeren **3-3** und **3-8** sollten ebenfalls schwefeldotierte Monomere zur p-Dotierung synthetisiert werden. Da es keine ungeladenen Schwefelheteroaromaten mit sechs Ringatomen gibt, sollte auf den fünfgliedrigen Schwefelheterocyclus Thiophen zurückgegriffen werden, der schon oft in der organischen Elektronik, zum Beispiel in Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl) (P3HT),⁷ verwendet wurde, und dafür bekannt ist, den p-Charakter, beziehungsweise die Lochleiternmobilität, zu steigern. In den beiden Monomeren 4,4'-(6,11-Dibrom-1,4-diphenyltriphenylen-2,3-diyl)di-3-thiophen (**3-12**) und 4,4'-(6,11-Dibrom-1,4-diphenyltriphenylen-2,3-diyl)di-2-thiophen (**3-14**) sind jeweils zwei Phenylsubstituenten mit Thiophenen ersetzt, die über eine Diels-Alder-Reaktion von **3-1** und 1,2-Di(3-thiophenyl)acetylen (**3-11**), beziehungsweise 1,2-Di(2-thiophenyl)acetylen (**3-13**), synthetisiert wurden (). Auch hier konnten Einkristalle durch langsames Verdampfen von mit Ethanol überschichteten Lösungen in Dichlormethan erhalten werden. In Abbildung 3-18 sind die Kristallstrukturen der beiden Monomere dargestellt.

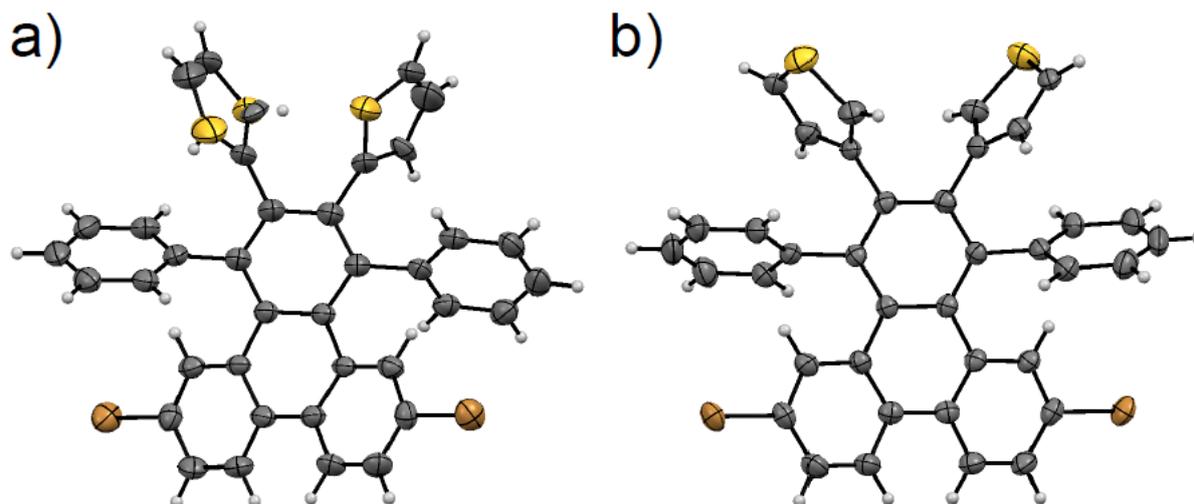


Abbildung 3-18 Kristallstrukturen der schwefeldotierten Monomere a) **3-14** und b) **3-12**.

In Kooperation mit XXXX (XXXX), konnte das Monomer **3-12** analog zu **3-3** unter STM-Kontrolle polymerisiert und graphitisiert werden. In Abbildung 3-19 sind die ersten Ergebnisse visualisiert. Anders als bei den stickstoffdotierten Monomeren **3-3** und **3-8**, können bei der Polymerisation, auf Grund der fehlenden Spiegelsymmetrie, Isomere auftreten. In Abbildung 3-19b sind die in dem S2-GNR auftretenden Isomere den chemischen Strukturen in c) zugeordnet. Derzeit werden elektronische Charakterisierungen durchgeführt, um eine p-Dotierung zu prüfen.

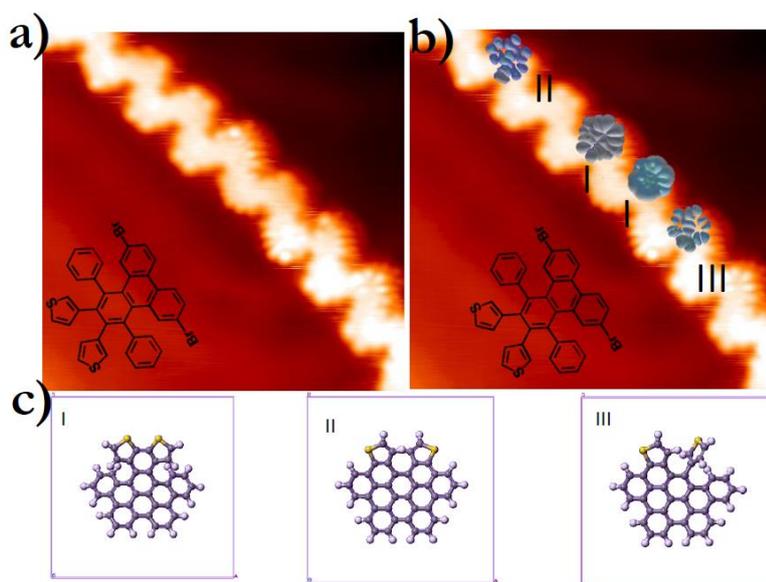


Abbildung 3-19 a) STM-Visualisierung eines S2-GNR hergestellt durch Polymerisation von **3-12**. In b) sind einzelne Segmente des S2-GNR mit den auftretenden Isomeren überlagert, die in c) als chemische Strukturen gezeigt sind.

3.5 Zusammenfassung

Zusammenfassend konnte die effektive Dotierung von Nanographenstreifen auf molekularer Ebene über die Entwicklung sowohl stickstoffhaltiger **3-3** und **3-8**, als auch schwefelhaltiger Monomere **3-12** und **3-14** geschaffen werden. Ihre Anwendung in der oberflächengestützten GNR-Synthese wurde eindeutig über STM-Visualisierung bewiesen. Mit dieser Methode ist es möglich die unvollständige Dehydrocyclisierung von stickstoffhaltigen Polyphenylenvorläufern in Lösung zu umgehen. Die Anzahl der Heteroatome erlaubt hierbei einen kontinuierlichen Einfluss auf die Lage der Valenz- und Leitungsbänder der Nanographenstreifen, was über STM-Spektroskopie analysiert werden konnte. Vielmehr konnte erstmalig eine pn-Heterostruktur über die Bildung eines Block-Co-Nanographenstreifen **pn-GNR** geschaffen werden. Eine solche Struktur ist ein grundlegendes Element einer Vielzahl elektronischer Bauteile, wie Dioden, Fotodioden oder Solarzellen. Die Heterostruktur in **pn-GNR** ist somit ein eindrucksvolles Beispiel eines präzise synthetisierten nanoelektronischen Bauteils.

3.6 Literaturverzeichnis

1. M. Saleh, M. Baumgarten, A. Mavrinskiy, T. Schäfer und K. Müllen, *Macromolecules*, 2009, **43**, 137-143.
2. Y. Zhang, Y. Zhang, G. Li, J. Lu, X. Lin, S. Du, R. Berger, X. Feng, K. Müllen und H.-J. Gao, *Applied Physics Letters*, 2014, **105**, -.
3. C. Bronner, S. Stremmlau, M. Gille, F. Brauße, A. Haase, S. Hecht and P. Tegeder, *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, **52**, 4422-4425.
4. L. P. Wijesinghe, B. S. Lankage, G. M. O. Maille, S. D. Perera, D. Nolan, L. Wang and S. M. Draper, *Chemical Communications*, 2014, **50**, 10637-10640.
5. T. H. Vo, M. Shekhirev, D. A. Kunkel, F. Orange, M. J. F. Guinel, A. Enders und A. Sinitskii, *Chemical Communications*, 2014, **50**, 4172-4174.
6. J. Cai, C. A. Pignedoli, L. Talirz, P. Ruffieux, H. Söde, L. Liang, V. Meunier, R. Berger, R. Li, X. Feng, K. Müllen und R. Fasel, *Nat Nano*, 2014, **9**, 896-900.
7. A. Marrocchi, D. Lanari, A. Facchetti and L. Vaccaro, *Energy & Environmental Science*, 2012, **5**, 8457-8474.

4. Stickstoffdotierte Zickzack-Kanten

4.1 Einleitung

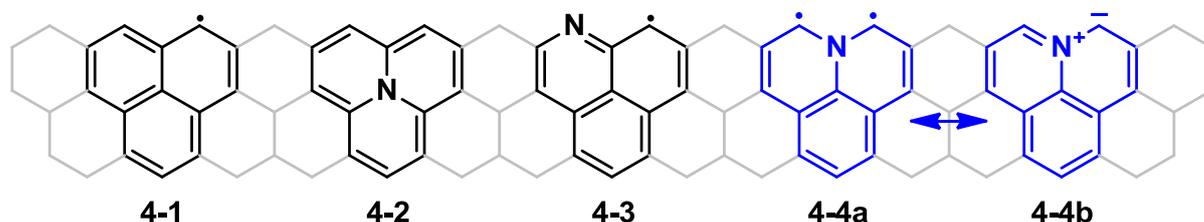


Abbildung 4-1 Übersicht über Phenalen-basierte Motive zur Konstruktion von stickstoffdotierten Nanographenstreifen mit Zickzack-Kanten.

Shen et al. konnten experimentell belegen, dass die katalytische Reduktion von Sauerstoff an den Rändern von Graphit (HOPG) deutlich effektiver ist als an der Basalebene.¹ Für stickstoffdotierte Kohlenstoffnanoröhren soll außerdem „side-on“-gebundener Sauerstoff in der Nähe der Stickstoffzentren am ersten Schritt der Katalyse beteiligt sein.² Und für stickstoffdotiertes Graphen existieren zahlreiche theoretische Modelle, die eine besondere katalytische Aktivität der stickstoffdotierten Zickzack-Kante vorhersagen.^{3,4}

Im Prinzip können diese Punkte in einem chemischen Modell erklärt werden. In Abbildung 4-1 sind schematisch undotierte und stickstoffdotierte Zickzack-Kanten aufgezeigt. Als Modellverbindungen können so Derivate des berühmten Phenalens (**4-1**),⁵⁻⁸ das 9b-Azaphenalen (Cyclazin, **4-2**)^{9,10} und das 1-Azaphenalen (**4-3**),¹¹ erkannt werden. Formal gibt es ein weiteres Derivat **4-4**, welches ein Stickstoffatom an der Brückenkopfsposition der Zickzack-Kante besitzt, das 9a-Azaphenalen. Im Gegensatz zu den vorher genannten Beispielen ist es ein 1,3-Diradiakal **4-4a**, welches über den Stickstoff in einer zwitterionischen Struktur **4-4b** stabilisiert werden kann.

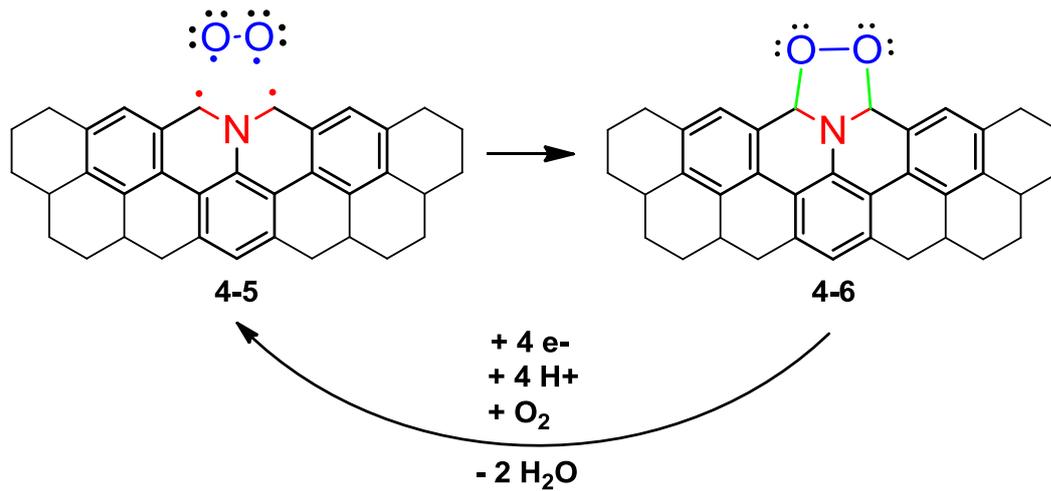


Abbildung 4-2 Lewis-Schema der katalytischen Aktivierung von Sauerstoff während einer Reduktion zu Wasser in Gegenwart von Graphen mit stickstoffdotierten Zickzack-Kanten.

Formal scheint es plausibel, dass mit Sauerstoff eine 1,3-Addition („side-on“-Bindung) stattfinden kann und eventuell genau dieser Typ Stickstoff für die katalytische Aktivität in stickstoffdotiertem Graphen verantwortlich ist (siehe Abbildung 4-2). Hier sollen einfache Synthesen dieses bislang nicht zugänglichen *9a*-Azaphenolens erarbeitet werden. Die so gewonnenen Erkenntnisse, sollen eine gezielte Optimierung metallfreier Materialien für die ORR-Katalyse ermöglichen, die in Zukunft die teuren bislang verwendeten Katalysatoren in Brennstoffzellen ablösen können.

4.2 Synthese von Sauerstoff- und Wasserstoff-terminierten, stickstoffdotierten Zickzack-Kanten

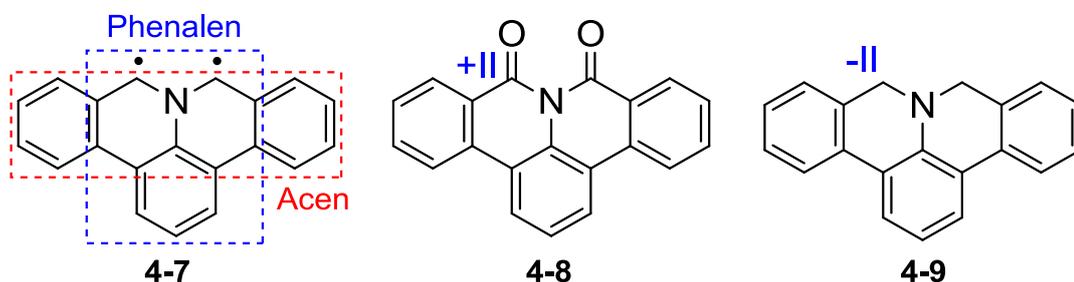


Abbildung 4-3 Die Modellverbindung der reaktiven stickstoffdotierten Zickzack-Kante **4-7** zusammen mit dem Sauerstoff-terminierten (**4-8**) und dem Wasserstoff-terminierten Derivat **4-9**.

Um das elektrochemische und katalytische Verhalten einer stickstoffdotierten Zickzack-Kante zu verstehen, musste zunächst eine Synthesemethode des Isochinolino[4,3,3-*de*]phenanthridin (**4-7**) mit dem zugrundeliegenden 9*a*-Azaphenalen **4-4** Motiv erschlossen werden, welches bislang weder synthetisch noch theoretisch behandelt wurde.

Betrachtet man die Struktur in der diradikalischen Modellverbindung **4-7**, so wird neben der Phenalenstruktur **4-1** eine Parallele zu den Acenen, in diesem Fall Tetracen, sichtbar. Dies wird über die rot gestrichelte Linie in Abbildung 4-3 verdeutlicht. Üblicherweise werden offenschalige PAHs oder höhere Acene, die ebenfalls einen diradikalischen Charakter besitzen,¹² aus weniger konjugierten, meist durch Sauerstoff oder Wasserstoff terminierten Grundkörpern synthetisiert. Zum Beispiel werden Acene, als dessen prominentestes Beispiel das Pentacen gelten kann, meist durch Reduktion aus ihren sehr stabilen oxidierten Formen den Acenchinonen gewonnen.¹³

Eine Herangehensweise zur Darstellung von **4-7** aus einem „Sauerstoff-terminierten“ Diketon wie dem Isochinolino[4,3,2-*de*]phenanthridin-8,10-dion **4-8** sollte daher das Fundament zur Synthese stickstoffdotierter Zickzack-Kanten bilden. Als Alternative zu einer Reduktion der Verbindung **4-8** wurde zudem die Oxidation einer reduzierten, mit Wasserstoffatomen terminierten Form 8,10-Dihydroisochinolino[4,3,2-*de*]phenanthridin **4-9** betrachtet.

4.2.1 Synthese des Isochinolino[4,3,2-*de*]phenanthridin-8,10-dion (4-8)

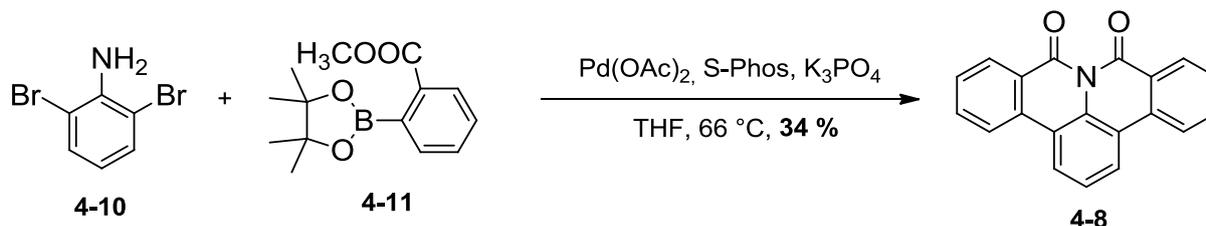


Abbildung 4-4 Direkte Synthese des Diketons **4-8** aus der Suzuki-Reaktion von Dibromanilin **4-10** und dem Boronsäuremethylester **4-11**.

Die durch die Mitte der Modellverbindungen **4-8** verlaufende Spiegelebene erlaubt es die Synthese mit den leicht zugänglichen Anilinen aufzubauen und ebenfalls die Nucleophilie des Stickstoffatoms zu nutzen. In Abbildung 4-4 ist die Synthese der Verbindung **4-8** gezeigt. Nach Optimierung einer Suzuki-Reaktion des 2,6-Dibromanilin **4-10** und Methyl-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzoat **4-11** wurde direkt das geschlossene Isochinolino[4,3,2-*de*]phenanthridin-8,10-dion (**4-8**) erhalten. Durch die erhöhte Temperatur und die basischen Bedingungen kann das Stickstoffatom eine zweifache Imidisierung eingehen. Die Planarität des Diketons **4-8** und die ausgeprägten lokalen Dipolmomente bewirkten eine schlechte Löslichkeit und führt zu einem Ausfallen während der Reaktion. Die Struktur der stickstoffdotierten Zickzack-Kante in **4-8** konnte über NMR-Spektroskopie und Röntgendiffraktion bewiesen werden. Hierzu wurden Einkristalle durch langsames Verdampfen von Lösungen aus **4-8** in THF gezüchtet.

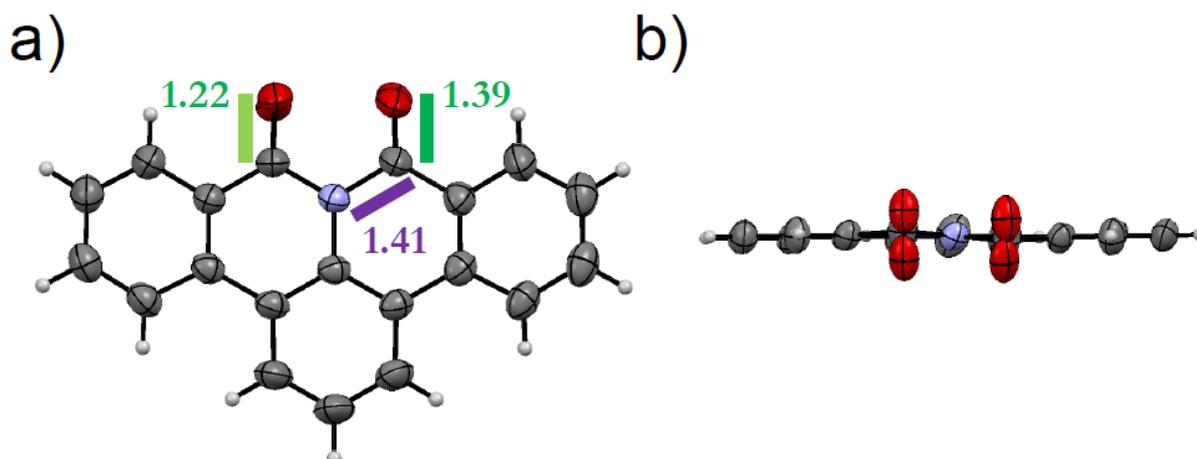


Abbildung 4-5 Kristallstruktur des Diketons **4-8**: Ansicht von a) oben und b) vorne. Neben der Planarität der Hauptebene ist ein Unterschied der Sauerstoffatome zu erkennen, die Bindungslängen von 1,22 bzw. 1,39 Å zum Brücken-C besitzen. Die Bindungslänge zwischen N und beiden Brücken-C beträgt beidseitig 1,41 Å.

In Abbildung 4-5 ist die kristallographische Struktur von **4-8** gezeigt. Wie erwartet ist in der Aufsicht ein symmetrisches Molekül mit klarer Zickzack-Kante zu erkennen. In der Frontansicht wird die hohe Planarität des Grundkörpers erkenntlich. Zunächst verwunderlich erscheinen die unterschiedlichen Bindungslängen der Sauerstoffatome zu den Brückenkohlenstoffen von 1,22 und 1,39 Å, wobei der Abstand des zentralen Stickstoffatoms zu beiden Seiten hin 1,41 Å beträgt und im Vergleich zu Phenanthridinon auf Grund der reduzierten Mesomeriestabilisierung um 0,05 Å verlängert ist.¹⁴ Die Ketobindung liegt bei 1,22 Å und ist für **4-8** nur mit einem Sauerstoffatom identisch. Die deutlich längere Bindung von 1,39 Å könnte aus der Beteiligung der tautomeren C-O Einfachbindung resultieren.

4.2.2 Synthese des 8,10-Dihydroisochinolino[4,3,2-*de*]phenanthridin (**4-9**)

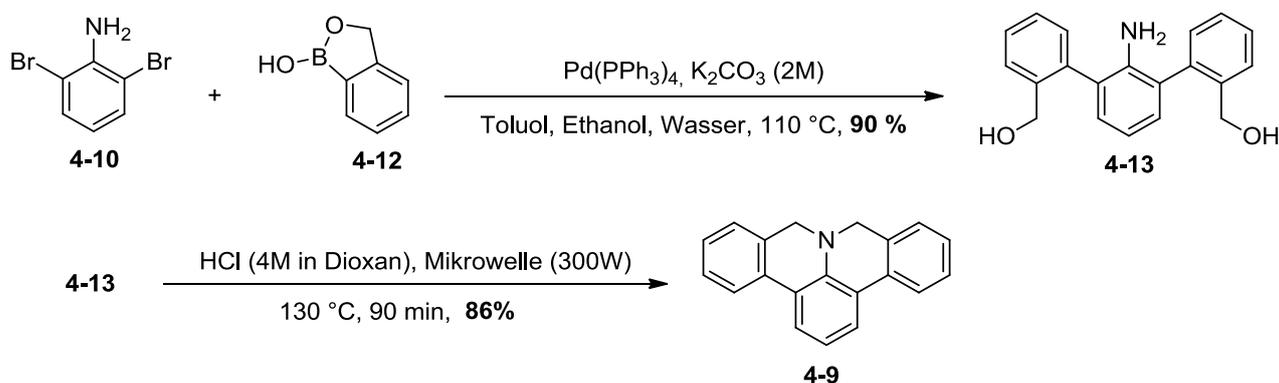


Abbildung 4-6 Synthese der uncyclisierten Zwischenstufe **4-13** und anschließende mikrowellengestützte Cyclisierung zu **4-9**.

Zur Synthese der wasserstoffterminierten Zickzack-Kante konnte eine zweistufige Reaktion etabliert werden. Im ersten Schritt ergibt eine Suzuki-Reaktion des Dibromanilin **4-10** und einem cyclischen Boronsäureester **4-12** das 2,6-Di(1'-hydroxymethylphenyl)-anilin **4-13**. Das Besondere des cyclischen Boronsäureester **4-12** ist, dass mit der Reaktion direkt ein Hydroxymethylsubstituent freigesetzt wird. Dieser erlaubt in einem zweiten Schritt über eine zweifache intramolekulare Kondensation des Amins mit den Hydroxymethylgruppen eine Cyclisierung. Eine direkte Kondensation eines Amins, besonders der weniger basischen aromatischen Amine, mit Alkoholen erfordert normalerweise spezielle Metallkatalysatoren (siehe *borrowing hydrogen* Methode) auf Rh, Ru- oder Ir-Basis.^{15,16}

Hier konnte ein Protokoll entwickelt werden, welches auf Metallkatalysatoren verzichtet. Dazu wurde Verbindung **4-13** in einem Mikrowellengefäß unter Argon in einer

dioxanischen Chlorwasserstofflösung (4M) gelöst und verschlossen. Unter Mikrowelleneinstrahlung bei einer Temperatur von 130 °C und unter dem entstehenden erhöhten Druck von circa 6 bar findet bei einer Reaktionszeit von 90 min die Cyclisierung in einer Ausbeute von 85% statt. Das Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in eine siedende Lösung aus **4-13** in Dioxan hingegen führt nicht zu einer Kondensation, und die Reaktion bleibt auf der Stufe der Amin-Protonierung stehen. Da es sich herausstellte, dass die reduzierte Form der Modellverbindung **4-9** sehr oxidationsempfindlich ist, muss nach dem Ausfällen der Zielverbindung **4-9** auf eine Aufbewahrung unter Inertgasbedingungen geachtet werden. Die Struktur wurde über NMR-Spektroskopie bewiesen.

4.2.3 Synthese der 8*H*-isochinolino[4,3,2-*de*]phenanthridin-9-ium-Salze

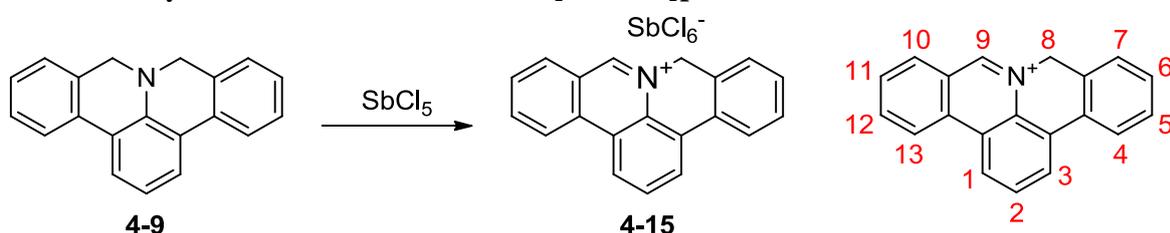


Abbildung 4-7 Hydridabstraktion der Dihydroverbindung **4-9** ergibt selektiv die monohydrierte Zickzack-Kante in **4-15**.

Ausgehend von **4-9** konnte unter der Verwendung von zwei Äquivalenten Antimonpentachlorid (SbCl_5) als Hydridakzeptor selektiv das 8*H*-isochinolino[4,3,2-*de*]phenanthridin-9-ium hexachloroantimonat **4-15** synthetisiert werden (siehe Abbildung 4-7). Verbindung **4-15** stellt ebenfalls einen neuen Typus stickstoffdotierter Zickzack-Kanten dar und kann als monohydriertes Derivat verstanden werden.

Um wichtige physikochemische Parameter der Modellverbindung, wie zum Beispiel Löslichkeit oder Kristallisierbarkeit, zu kontrollieren, sollte ein allgemeines Syntheseprotokoll erarbeitet werden, das es ermöglicht, selektiv Substituenten in der 2-Position der Phenanthridiniumsalze (siehe Abbildung 4-7) einzuführen. Zudem war es der Ansporn, eine gute Skalierbarkeit zu erreichen, die auch eine Synthese der Zielverbindungen im Grammstab ermöglicht.

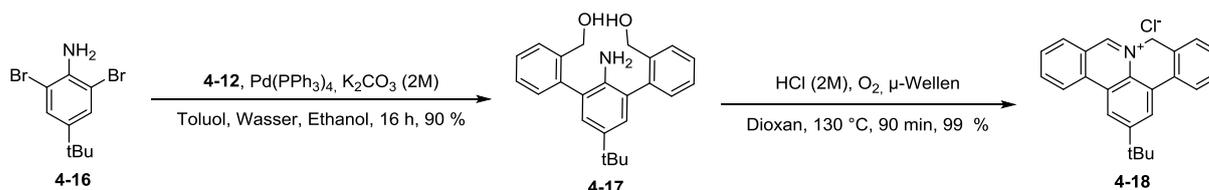


Abbildung 4-8 Zweistufige Synthese der Monohydroverbindung **4-18** über Suzuki-Kupplung des *t*Bu-Dibromanilin **4-16** mit **4-12** und anschließende Cyclisierung mit direkter Oxidation durch Luftsauerstoff.

In Abbildung 4-8 ist der erfolgreiche zweistufige Syntheseweg exemplarisch für 2,6-Dibrom-4-*tert*-butyl-anilin (**4-16**) gezeigt. Wie auch bei der Synthese der Dihydroverbindung **4-9** stellt der erste Schritt eine Suzuki-Kupplung von **4-16** und **4-12** zum 2,6-Di(1'-hydroxymethylphenyl)-4-*tert*-butyl-anilin (**4-17**) dar. Der zweite Schritt ist aufbauend auf den Erfahrungen aus der Dihydroverbindung **4-9** modifiziert und liefert unter Einwirkung von Luftwasserstoff selektiv und in quantitativer Ausbeute 2-(*tert*-Butyl)-8*H*-isochinolino[4,3,2-*de*]phenanthridin-9-iumchlorid (**4-18**).

Diese Modifikation, die eine deutliche Verkürzung und Vereinfachung der Reaktionssequenz darstellt, stützte sich auf die folgenden Beobachtungen: Es war bereits bei der Synthese der unsubstituierten Verbindung **4-9** beobachtet worden, dass im Kontakt mit Luftsauerstoff eine schnelle Oxidation zu einem bis dato nicht identifizierbaren Nebenprodukt stattfindet. Mit der erstmaligen Synthese von **4-15**, als Referenzsubstanz, konnte die auftretende Nebenreaktion als selektive Oxidation von **4-9** zum 8*H*-Isochinolino[4,3,2-*de*]phenanthridin-9-iumchlorid (Abbildung 4-9, **4-19**) über ¹H-NMR-Spektroskopie identifiziert werden.

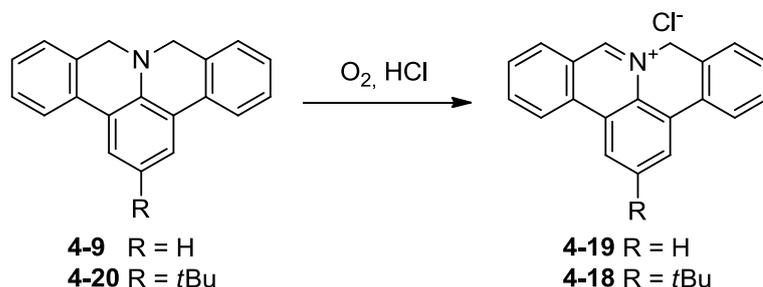


Abbildung 4-9 Beobachtete selektive Oxidation der Dihydroverbindungen **4-9** und **4-20** in Gegenwart von Luftsauerstoff und verbleibendem HCl zu den Phenanthridiniumsalzen **4-19** und **4-18**.

Bei der Cyclisierung des *t*Bu-Derivates **4-17** zu **4-20** trat diese Oxidation noch deutlicher auf. Dies kann dadurch verstanden werden, dass der zusätzliche Alkylrest die

Elektronendichte des Gesamtsystems weiter erhöht und damit die Oxidationsempfindlichkeit steigt.

In den weiteren Experimenten wurde bei der mikrowellengestützten Cyclisierung absichtlich auf eine Inertatmosphäre verzichtet, beziehungsweise der Kontakt mit Sauerstoff gewünscht, um direkt die oxidierte Form **4-18** zu erhalten. Da die Oxidation nach der Cyclisierungsreaktion nicht vollständig war, wurde im Anschluss der Deckel des Mikrowellengefäßes entfernt und über Nacht in Kontakt mit Luftsauerstoff gerührt. Hierbei fällt die Zielverbindung **4-18** als gelbes kristallines Pulver aus und kann über Filtration von der Reaktionslösung abgetrennt werden. Durch diese Modifikation können zusammenfassend die einfach hydrierten Zickzackstrukturen in **4-18** und **4-19** unter der Verwendung der kostengünstigen Chemikalien Chlorwasserstoff und Luftsauerstoff direkt aus den Amindiolen **4-13** und **4-17** erlangt werden. Tatsächlich ist auch eine gute Skalierbarkeit gegeben, und Reaktionsansätze im Grammaßstab können durchgeführt werden.

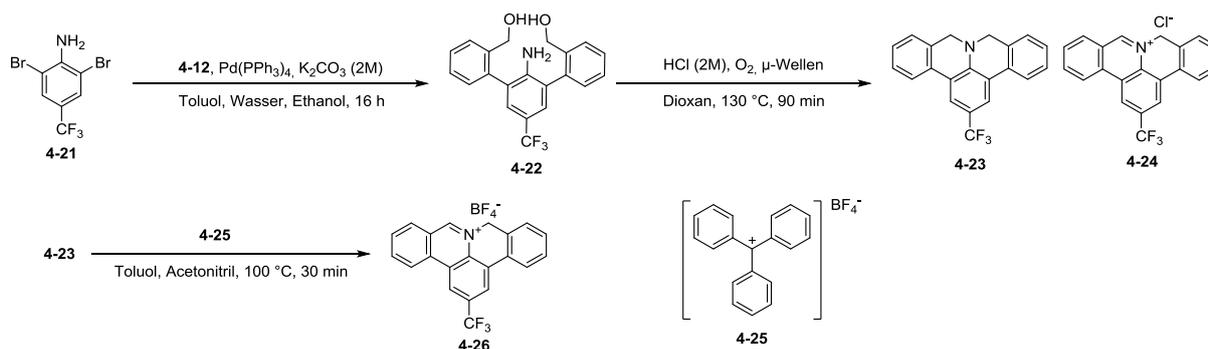


Abbildung 4-10 Synthese des CF₃-substituierten **4-23** als oxidationsstabiles Derivat, sowie die Transformation in die oxidierte Form **4-26** durch Hydridabstraktion mit TrityliumBF₄ (**4-25**).

Da die Oxidationsempfindlichkeit von dem in der *para*-Position zum Stickstoff stehenden Substituenten abzuhängen scheint, sollte zum Vergleich ein Trifluormethylsubstituent dort eingebracht werden. Hierzu wurden analog zu **4-17** aus dem 2,6-Dibrom-4-trifluormethylanilin **4-21** das 2,6-Di(1'-hydroxymethylphenyl)-4-trifluormethylanilin **4-22** synthetisiert. Tatsächlich zeigte sich bei der anschließenden Cyclisierung und nachfolgender Oxidation mit Luftsauerstoff, dass eine vollständige Umsetzung des 2-(Trifluoromethyl)-8,10-dihydroisochinolino[4,3,2-de]phenanthridin (**4-23**) zum 2-(Trifluoromethyl)-8H-isochinolino[4,3,2-de]phenanthridin-9-ium chlorid (**4-24**) auch nach mehreren Tagen nicht erfolgt.

Im Gegensatz zu dem schlechter handhabbaren Antimonpentachlorid wurde daher unter Verwendung von Trityliumtetrafluoroborat (**4-25**) als Hydridakzeptor die Rohmischung aus

4-23 und 4-24 vollständig in die Zielverbindung 2-(Trifluormethyl)-8*H*-isochinolino[4,3,2-*de*]phenanthridin-9-ium tetrafluorborat (4-26) überführt werden.

Der Vorteil der Verwendung von Trityliumtetrafluorborat (4-25) ist neben der schnellen und kompletten Umsetzung die Einführung des Tetrafluorboratanions, welches im Gegensatz zu dem Chloridanion eine bessere Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln besitzt. Werden demnach alle Bedingungen zusammengefasst, so lässt sich ein Syntheseprotokoll erstellen, welches für alle getesteten *para*-Substituenten von elektronenziehenden Trifluormethyl- in 4-26 bis zu elektronenschiebenden Methoxy- in 4-27 anwendbar ist. Das komplette Schema ist in Abbildung 4-11 zusammengefasst.

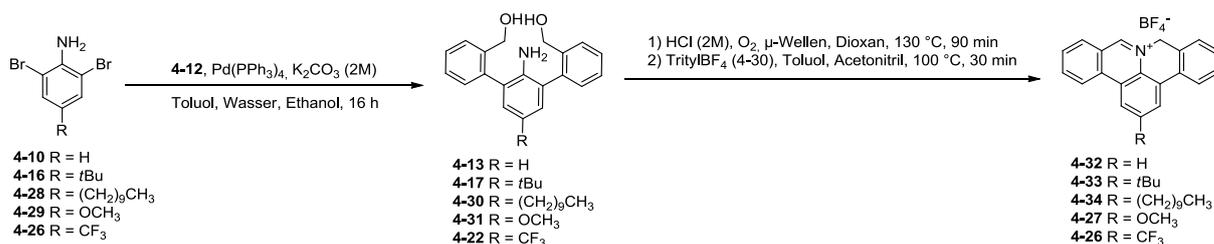


Abbildung 4-11 Allgemein anwendbares Syntheseprotokoll zur Darstellung verschieden substituierter monohydrerter Zickzackverbindungen 4-26, 4-27, 4-32 – 4-35.

4.3 Elektronische Charakterisierungen unterschiedlich terminierter Zickzack-Kanten

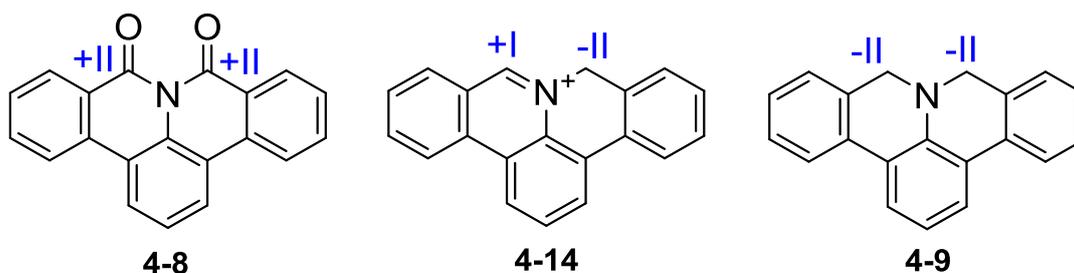


Abbildung 4-12 Übersicht über die verschieden terminierten Zickzack-Kanten von oxidiertem 4-8 bis reduzierter Form 4-9.

Die elektronischen Eigenschaften von Nanographenstreifen sind besonders durch die Art ihrer Kanten beeinflusst. Ebenso sollte in diesem Kapitel untersucht werden, ob dies auch für die stickstoffdotierten Zickzack-Kanten zutrifft. In Abbildung 4-12 ist die Übersicht der bislang beschriebenen terminierten Kanten gegeben. Es ist zu erkennen, dass es sich bei 4-8 um die höchst-oxidierte Form handelt, in der beide Methylengruppen in Nachbarschaft zum Stickstoffatom die formale Oxidationszahl +II tragen. Auf der anderen Seite ist die

Dihydroverbindung **4-9** als vollständig reduzierte Form zu betrachten, und beide Methylengruppen tragen die Oxidationszahl -II. Hierbei ändert sich aber auch die Hybridisierung. Graphen und Nanographenstreifen bestehen ausschließlich aus sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen. Die Terminierung durch Wasserstoffatome führt zu sp^3 -hybridisierten Brückenatomen und unterbricht die Konjugation entlang der Zickzack-Kante.

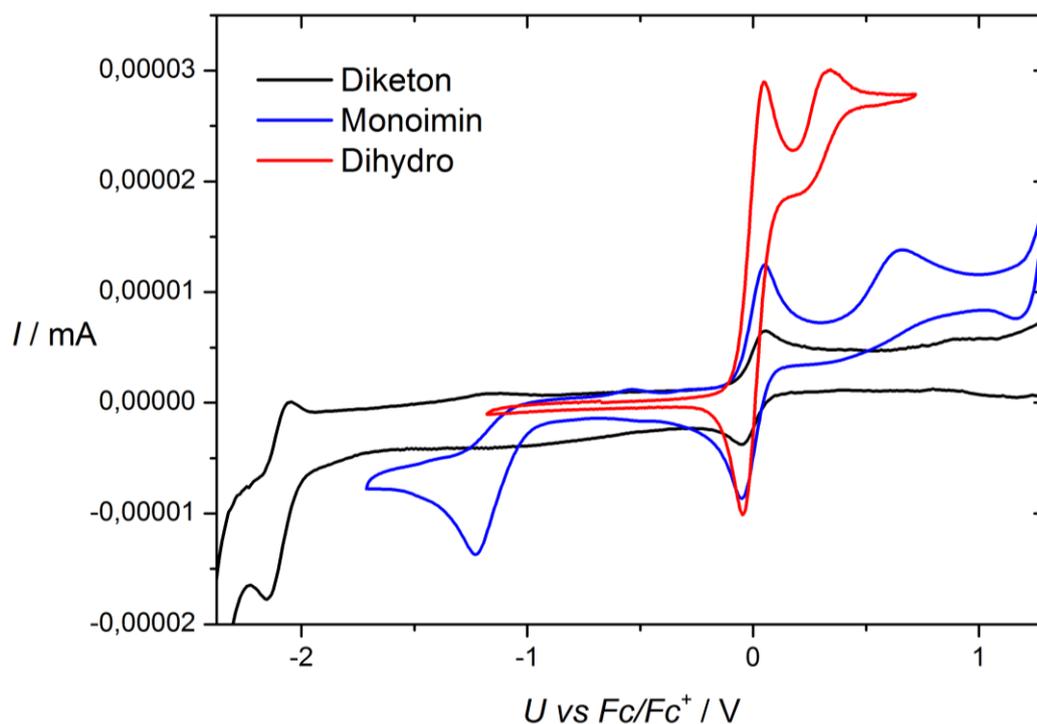


Abbildung 4-13 Cyclische Voltammetrie der Verbindung **4-8**, **4-33** und **4-9** (Acetonitril, Bu_4NPF_6 , 50 mV/s).

In Abbildung 4-13 ist das Ergebnis der Cyclischen Voltammetrie (CV) dargestellt. Wie zu erwarten zeigt die oxidierte Form im Diketon **4-8** auch in der CV keine Oxidation mehr, sondern eine quasi-reversible Reduktion bei -2,10 V vs Fc/Fc^+ . Dass die Reduktion bei einem sehr negativen Potential liegt, spricht für die Stabilität der Verbindung **4-8** und die geringe Tendenz, ein zusätzliches Elektron aufzunehmen, welches das vollaromatische System aufheben würde. Auf der anderen Seite zeigt die vollreduzierte Dihydroverbindung **4-9** eine irreversible Oxidation bei einem positiven Potential von 0,33 V vs Fc/Fc^+ . Dies spricht für eine leichte Oxidation in Übereinstimmung mit der Beobachtung, dass Lösungen der Verbindung **4-9** in eine oxidierte Form **4-14** übergehen. Die monohydro-terminierte stickstoffdotierte Zickzack-Kante in **4-14** zeigt in der CV sowohl eine irreversible Reduktion bei -1,22 V vs Fc/Fc^+ als auch eine irreversible Oxidation bei 0,65 V vs Fc/Fc^+ . Im Vergleich zu der vollreduzierten Verbindung **4-9** ist die Oxidation zu einem höheren

Potential verschoben, was auf den positiv geladenen Stickstoff in der Nachbarschaft der Methylenbrücke und die dadurch gesenkte Elektronendichte erklärt werden kann.

Auf der anderen Seite ist die Iminverbindung gut für die Aufnahme von Elektronen geeignet, was dazu führt, dass die Reduktion bei deutlich positiverem Potential im Gegensatz zur Diketonverbindung **4-8** auftritt.

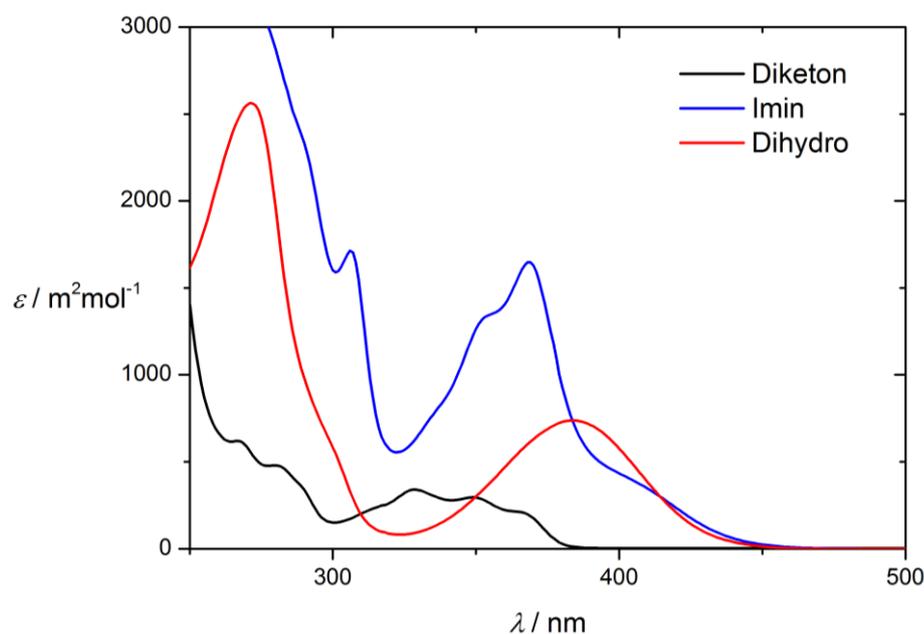


Abbildung 4-14 UV-Vis Spektroskopie des Diketons **4-8**, der *t*Bu-Monohydro Verbindung **4-33** und der *t*Bu-Dihydro-Spezies in **4-20**.

Um die Konjugation entlang der Zickzack-Kante zu betrachten, wurde ebenfalls UV-Vis-Spektroskopie durchgeführt. In Abbildung 4-14 sind die UV-Vis-Spektren der drei verschiedenen terminierten Zickzack-Kanten **4-8**, **4-33** und **4-20** gezeigt. Überraschenderweise zeigt das Diketon **4-8** die geringste maximale Absorption bei einer Wellenlänge von $\lambda_{\text{max}} = 367 \text{ nm}$ ($\epsilon = 218 \text{ m}^2 \text{mol}^{-1}$), wohingegen die monohydrierte Verbindung **4-33** neben einem charakteristischen Maximum bei 369 nm ($1660 \text{ m}^2 \text{mol}^{-1}$) eine bathochrom-verschobene Absorption bei $\lambda_{\text{max}} = 409 \text{ nm}$ ($\epsilon = 349 \text{ m}^2 \text{mol}^{-1}$) zeigt. Dies ist insofern überraschend als formal **4-33** im Gegensatz zu **4-8** nicht vollständig aus sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen besteht. Die Konjugation sollte eingeschränkt sein. Im Vergleich dazu zeigt die vollständig hydrierte Zickzack-Kante in **4-20** ebenfalls ein bathochrom verschobenes breites Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}} = 385 \text{ nm}$ ($\epsilon = 759 \text{ m}^2 \text{mol}^{-1}$) dessen Ausläufer bis 460 nm reichen. Die Diketogruppen in **4-8** sorgen durch die hohe Elektronegativität des Sauerstoffs für eine hohe Lokalisierung der Elektronendichte. Dies spiegelt sich auch in den klar erkennbaren Absorptionen bei 328, 350 und 367 nm wider. Die Dihydroverbindung **4-20** auf der anderen Seite ist elektronenreicher und kann als

Dialkylamin-substituiertes *m*-Terphenyl gesehen werden, welches zudem über die Methylenbrücken planarisiert ist und dadurch in Konjugation gebracht wird. Die höhere Flexibilität des Moleküls **4-20** gegenüber dem rigiden Diketon **4-8** erlaubt eine höhere Anzahl von spektroskopischen Übergängen, die die Verbreiterung erklärt. Die höhere Polarisierbarkeit des gesamten Systems kann die Ursache der bathochromen Verschiebung sein. Demnach kann **4-33** als ein Donor-Akzeptor-System verstanden werden, das zum einen aus der elektronenreichen hydrierten Hälfte und der elektronenakzeptierenden Iminiumhälfte besteht.

4.4 Synthese der reaktiven stickstoffdotierten Zickzack-Kante

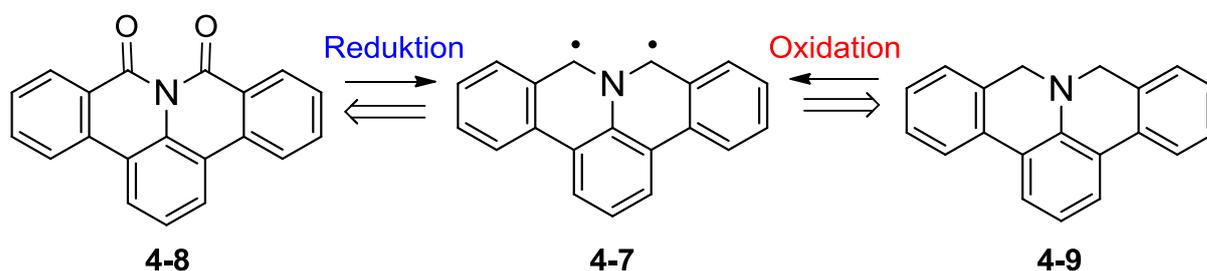


Abbildung 4-15 Retrosynthetische Betrachtung zur Gewinnung der Zickzack-Kante in 4-7

Für die elektronischen und katalytischen Eigenschaften ist die diradikalische Modellverbindung 4-7 von höchstem Interesse, da hier eine vollständige Konjugation entlang der Zickzack-Kante stattfindet. Es ist aber bekannt, dass solche Phenalen-basierten Verbindungen auf Grund ihres radikalischen Charakters zur Oxidation und Dimersierung neigen.^{5, 17}

Daher musste eine synthetische Strategie etabliert werden, die die reaktive Zielstruktur 4-7 aus einem geeigneten Vorläufermolekül unter möglichst milden Bedingungen erlaubt (siehe Abbildung 4-15). Hierfür standen die bereits synthetisierten Zickzack-Kanten in ihren stabilen Oxidationsstufen innerhalb der Diketonverbindung 4-8 sowie die reduzierte Dihydroform 4-9 und der entsprechenden Monohydroform 4-33 zur Verfügung.

4.4.1 Diketonroute

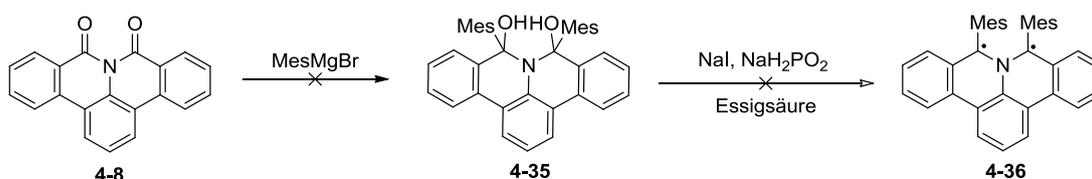


Abbildung 4-16 Die der Acenchinonchemie nachempfundene nicht-erfolgreiche Syntheseroute von 4-36 über die Addition zweier Äquivalente Mesitylgrignard an das Diketon 4-8 zu 4-35 und anschließender reduktiven Dehydroxylierung.

Aufbauend auf den Erfahrungen aus der klassischen Acenchemie sollte zunächst von der stabilen Diketonverbindung 4-8 ausgegangen werden (siehe Abbildung 4-16). Über die zweifache Addition von Mesitylmagnesiumbromid war das Diol 4-35 als stabile Zwischenstufe angestrebt, die in einem zweiten Schritt unter reduktiver Dehydroxylierung das Mesityl-geschützte Zielderivat 4-36 ergeben sollte.¹⁸ Der Vorteil dieser Route ist das Einbringen von sterisch anspruchsvollen Arylsubstituenten an den reaktiven radikaltragenden Kohlenstoffatomen in der Nachbarschaft des Stickstoffatoms.

Für das Diketon **4-8** wurde jedoch auch bei der Verwendung mehrerer Äquivalente des Grignardreagens und Reaktionszeiten über mehrere Tage in einer Massenspektrometrie nur das einfache Addukt 10-Hydroxy-10-mesitylisoquinolino[4,3,2-*de*]phenanthridin-8(10H)-on (**4-37**) und, unter Verlust des Hydroxysubstituenten, **4-38** nachgewiesen (siehe Abbildung 4-16). Auch die Verwendung von Lewis-Säuren wie CeCl_3 zu Transmetallierung ergab keine zweite Addition. Neben der schlechten Löslichkeit von **4-8** kann die geringere Reaktivität im Vergleich zu den Acenchinonen auf das zentrale Stickstoffatom zurückgeführt werden. Sein freies Elektronenpaar steht in der Konjugation mit den beiden Carbonylgruppen und verringert die Carbonylreaktivität. Nach der ersten Addition wird die Reaktivität der zweiten Carbonylgruppe weiter über die Mesomerie in der Amidbindung gesenkt. Zusammenfassend war die Synthese einer substituierten Modellverbindung **4-14** über die Acen-analoge Reaktionssequenz nicht möglich.

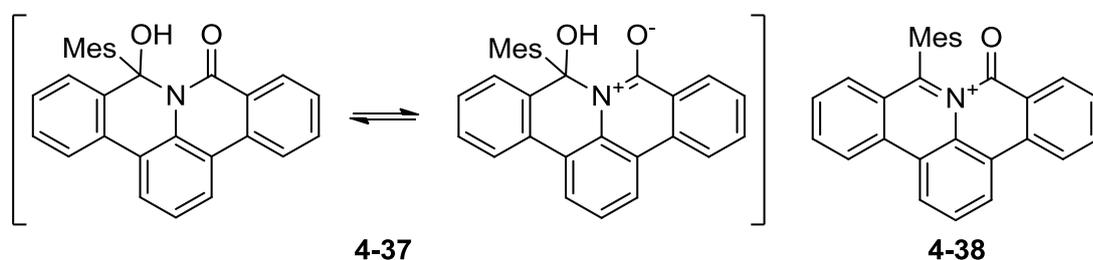


Abbildung 4-17 Die nach der Grignard-Addition in der Massenspektroskopie nachgewiesenen Verbindungen **4-37** und **4-38**. Die geringe Carbonylaktivität nach der ersten Addition kann über die Mesomerie in **4-37** erklärt werden.

4.4.2 Imminiumroute

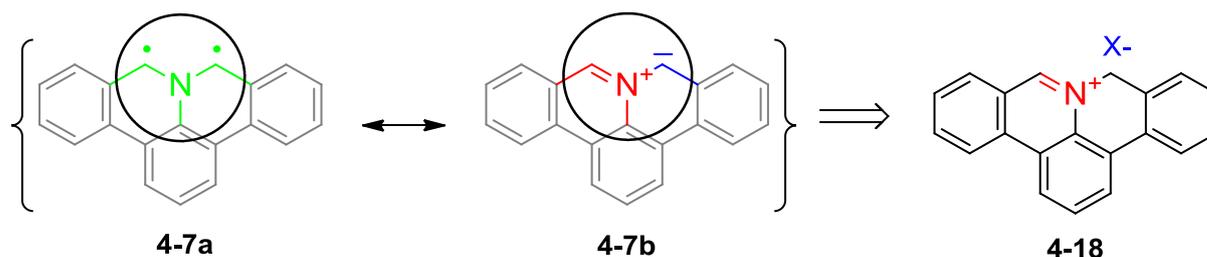


Abbildung 4-18 Retrosynthetische Betrachtung beider Lewisformen **4-7a** und **4-7b** legt die Synthese aus der Iminiumform **4-18** nahe.

Während die Diketonroute (Abbildung 4-16) auf die direkte Synthese der diradikalischen Lewisform in Verbindung **4-7a** (Abbildung 4-18) abzielt, liefert der genaue Blick auf die ionische Form **4-7b** eine Alternative:

Betrachtet man nur die nähere Umgebung des Stickstoffatoms, die in Abbildung 4-18 durch einen Kreis markiert ist, so erkennt man, dass dieser Ausschnitt als Azomethinylid interpretiert werden kann.¹⁹⁻²⁴ Azomethinylide sind prominente Reagenzien in der Synthese von heterocyclischen Verbindungen, und verschiedene Methoden zu ihrer in-situ Herstellung werden bis heute entwickelt.^{25,26} Eine Möglichkeit ist für diese Arbeit besonders relevant, weil die hochreaktive ylidische Spezies aus der Deprotonierung eines stabilen Iminiumvorläufers erfolgen kann. Die negative Ladung in **4-7b** kann also formal aus der Deprotonierung des 8H-Protons in dem 8*H*-Isochinolino[4,3,2-de]phenanthridin-9-ium-Salz (**4-18**, Abbildung 4-18) erhalten werden. Aus retrosynthetischem Gesichtspunkt ist die monohydrierte Form **4-18** ideal geeignet, da der geladene Iminiumstickstoff sowie die sp²-hybridisierten Substituenten an der 8-Position für eine hohe Acidität sorgen, während das gesamte aromatische System eine hohe Stabilität besitzt.

Für die Deprotonierungsexperimente wurde das *t*Bu-Derivat **4-18** verwendet.

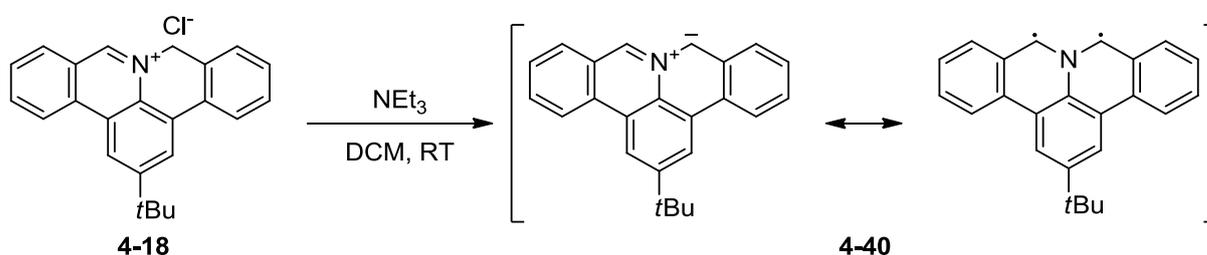


Abbildung 4-19 In-situ Synthese der unsubstituierten stickstoffdotierten Zickzack-Kante in der Modelverbindung **4-40**.

In Abbildung 4-19 ist das Reaktionsschema gegeben. In den ersten Experimenten zeigte sich tatsächlich, dass bei Zugabe einer organischen Base wie Triethylamin (TEA) zu einer Lösung aus **4-18** in DMSO direkt ein Farbumschlag der gelblichen Lösung mit grünlischer Fluoreszenz in eine tief-rot gefärbte Lösung auftrat. Wurde diese Reaktion in einem NMR-Röhrchen vollzogen, konnte zwar festgestellt werden, dass die Signale des Edukts **4-18** nicht mehr vorhanden waren, aber ein definiertes Spektrum konnte nicht erhalten werden. Das ist auf die hohe Reaktivität der Verbindung **4-40** zurückzuführen. Tatsächlich gibt es auch unter den Azomethinyliden nur eine Handvoll isolierbarer Derivate, die über elektronenziehende Gruppen mit meist zusätzlicher Konjugation wie beispielsweise Carbonylgruppen stabilisiert sind.²⁷⁻³⁰

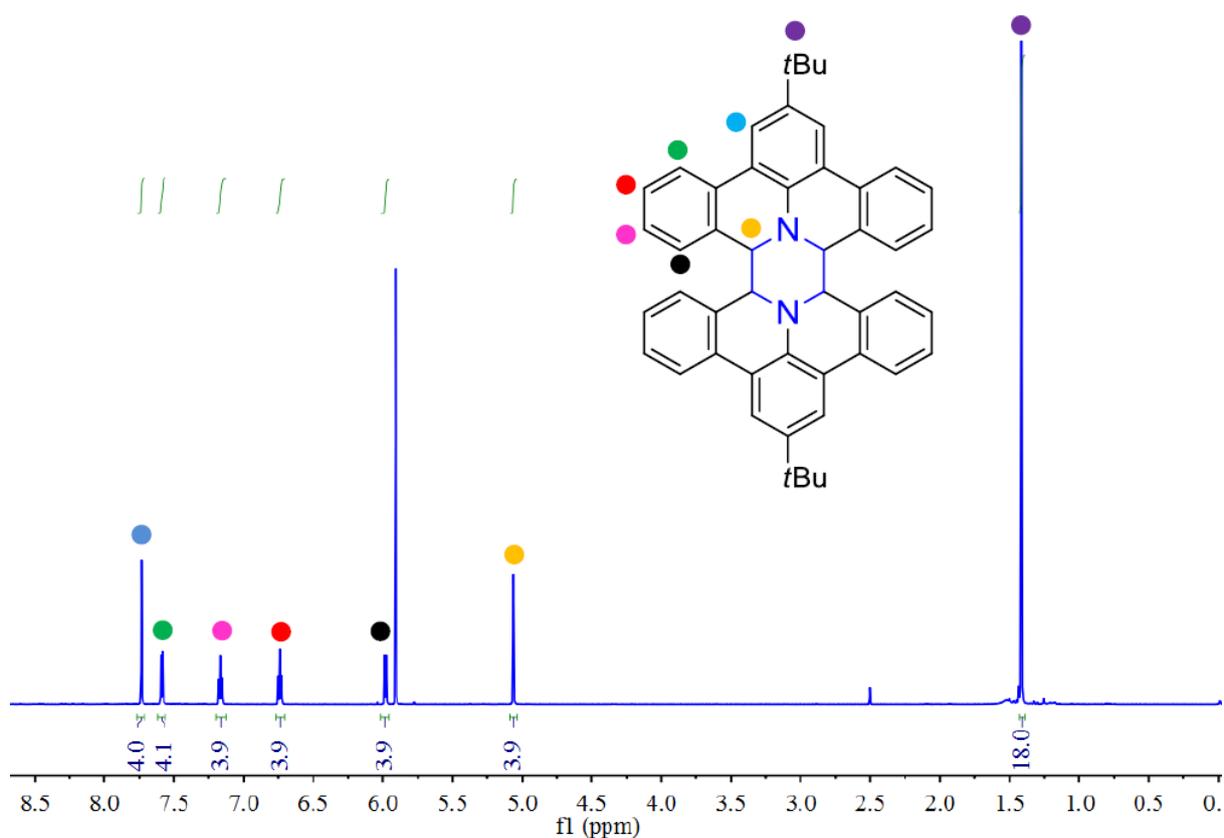


Abbildung 4-20 ¹H-NMR des isolierten Dimers **4-41** in Tetrachlorethan-d₄.

Nach Aufreinigung der entstandene Reaktionsmischung über präperative Säulenchromatographie zeigte sich, dass zu 3 % ein dimerisiertes Produkt entstanden war, dessen Struktur **4-41** über HR-ESI MS sowie NMR belegt werden konnte (siehe Abbildung 4-20).

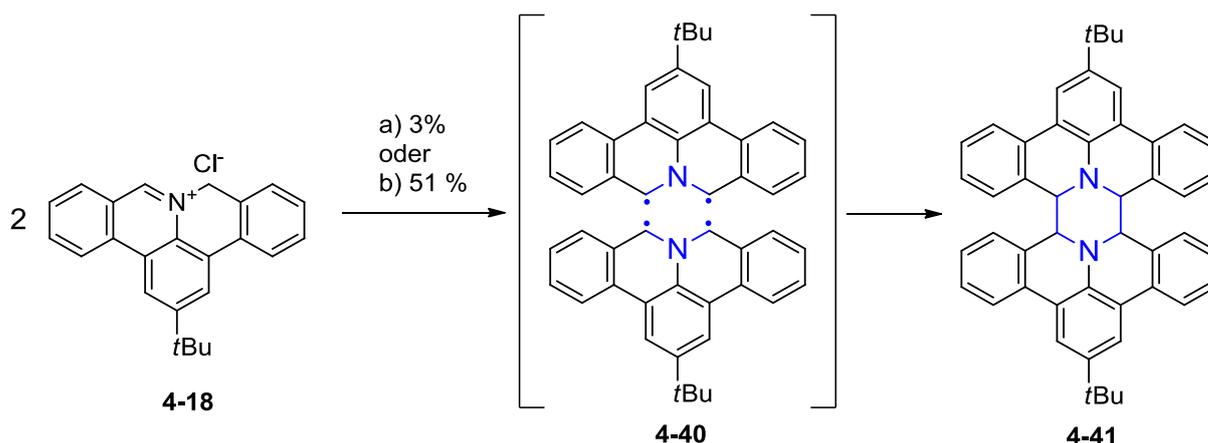


Abbildung 4-21 Dimerisierung der aus **4-33** generierten Zickzackmodellverbindung **4-40** zum Pyrazinderivat **4-41**. A) TEA, DCM, RT; b) TBA, DMSO, 190 °C.

Die Bildung des 8,8^c;10,10^c-Bis(2-(tert-butyl)-isochinolino[4,3,2-de]phenanthridin (**4-41**) kann nur über die intermediäre Zickzackverbindung **4-40** (siehe Abbildung 4-21) verlaufen, und tatsächlich ist die Dimerisierung als Nebenreaktion von Azomethinylden ebenso bekannt.^{24, 31, 32} Wenn die Dimerisierung über das entstehende Ylid stattfindet, kann die geringe Ausbeute auf eine sterische Hinderung oder einen geringen diradikalischen Charakter des ylidischen Spezies **4-40** zurückzuführen sein. Wurde demnach die Reaktionslösung vorgeheizt, konnte in Abhängigkeit von der Temperatur eine sukzessive Verbesserung der Ausbeute an **4-41** beobachtet werden. Bei einer Temperatur von 190 °C in DMSO unter Verwendung von Tributylamin (TBA) als hochsiedender Base konnte **4-41** in 51 % erhalten werden. Die Zickzack-Kante in der Modellverbindung **4-40** kann also auf Grund ihrer hohen Reaktivität zwar nicht direkt ermittelt werden, jedoch indirekt über chemische Reaktion.

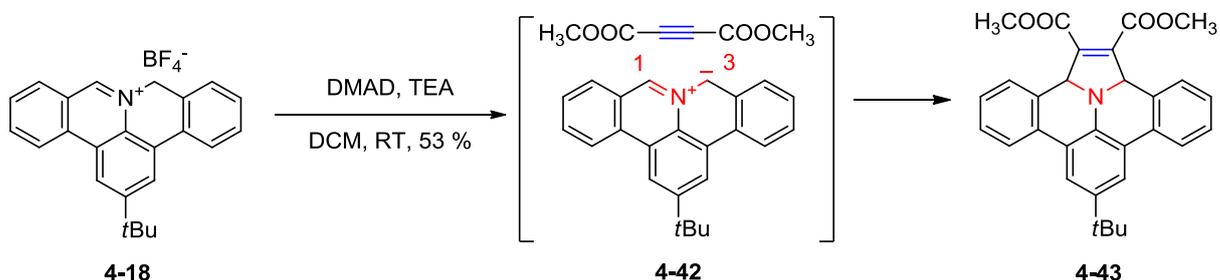


Abbildung 4-22 [2+3] Dipolare Addition der in-situ aus **4-18** erzeugten Zickzack-Kante mit DMAD über den Übergangszustand **4-42** zum Produkt **4-43**.

In einem weiteren Experiment sollte daher die reaktive Spezies **4-40** in Gegenwart von Dimethoxyacetylendicarboxylat (DMAD) erzeugt werden. DMAD ist ein Dipolarophil und

kann **4-40** über eine dipolare Addition gemäß dem Übergangszustand **4-42** in Abbildung 4-22 abfangen. Tatsächlich wird bei der Zugabe der Base zu einer Lösung von **4-18** und DMAD in DCM zunächst ein Farbumschlag nach Tiefrot beobachtet, aber innerhalb weniger Sekunden findet eine Entfärbung zu einer leicht gelblichen Lösung statt. Nach Aufarbeitung über Säulenchromatographie konnte Dimethyl-8-(*tert*-butyl)-2a,13b-dihydrobenzo[7,8]indolizino[6,5,4,3-def]phenanthridin-1,2-dicarboxylat (**4-43**) als Additionsprodukt in 53 % isoliert werden.

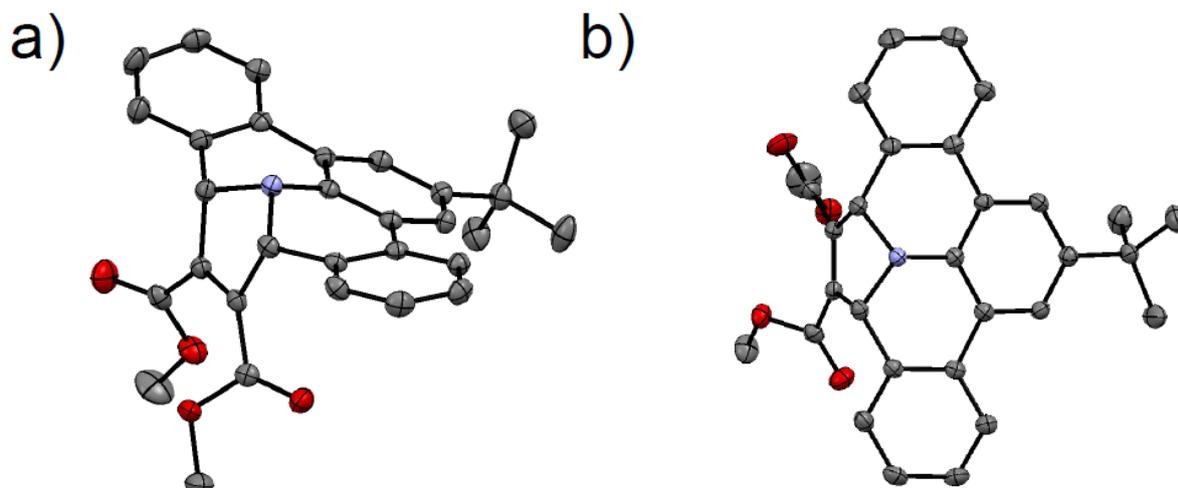


Abbildung 4-23 Kristallstruktur des Additionsprodukts **4-43** in der a) Frontansicht und b) Aufsicht.

Über langsames Verdampfen von Lösungen von **4-43** in DCM konnten Einkristalle gezüchtet und über Röntgendiffraktion analysiert werden. In Abbildung 4-23 ist die ermittelte Struktur aufgezeichnet. Klar ist die selektive Addition an die in Abbildung 4-22 gekennzeichnete 1,3-Positionen in der Nachbarschaft des Stickstoffatoms erkennbar. Durch die Addition wird die Konjugation entlang der Zickzack-Kante unterbrochen, und in der Kristallstruktur ist zu erkennen, wie sich das Stickstoffatom aus der Ebene herausbeugt. In einem 84° -Winkel dazu steht die additierte Ethyleneinheit. Dies kann auf die endo-Selektivität dieser orbitalkontrollierten [2+3]-Cycloaddition zurückgeführt werden.³³ Die stickstoffdotierte Zickzack-Kante ist besonders gut in Abbildung 4-23b zu erkennen.

Über die Dimerisierung und die dipolare Addition konnte effektiv erstmals die Existenz einer stickstoffdotierten Zickzack-Kante des *9a*-Azaphenalentyps beschrieben werden. Dies gelingt durch Deprotonierung eines stabilen Vorläuferderivats mit einer schwachen organischen Base wie TEA unter sehr milden Bedingungen (Raumtemperatur).

4.5 Elektronische Charakterisierung der unsubstituierten Modellverbindung

Mit der entwickelten Iminiumroute konnte erstmals die reaktive stickstoffdotierte Zickzackkante in-situ erzeugt werden. Während der Strukturbeweis indirekt über Abfangreaktionen geführt werden kann, war die nächste Herausforderung, mehr Informationen über den optoelektronischen Charakter der Modellverbindung zu erfahren.

Im Besonderen sollte der Farbumschlag, der bereits mit bloßem Auge zu verfolgen war, mittels UV-Vis-Spektroskopie analysiert werden. Hierzu wurden Lösungen der stabilen Monohydroverbindung **4-33** in trockenem und sauerstofffreiem DCM hergestellt und unter Inertbedingungen in Absorptionsküvetten überführt.

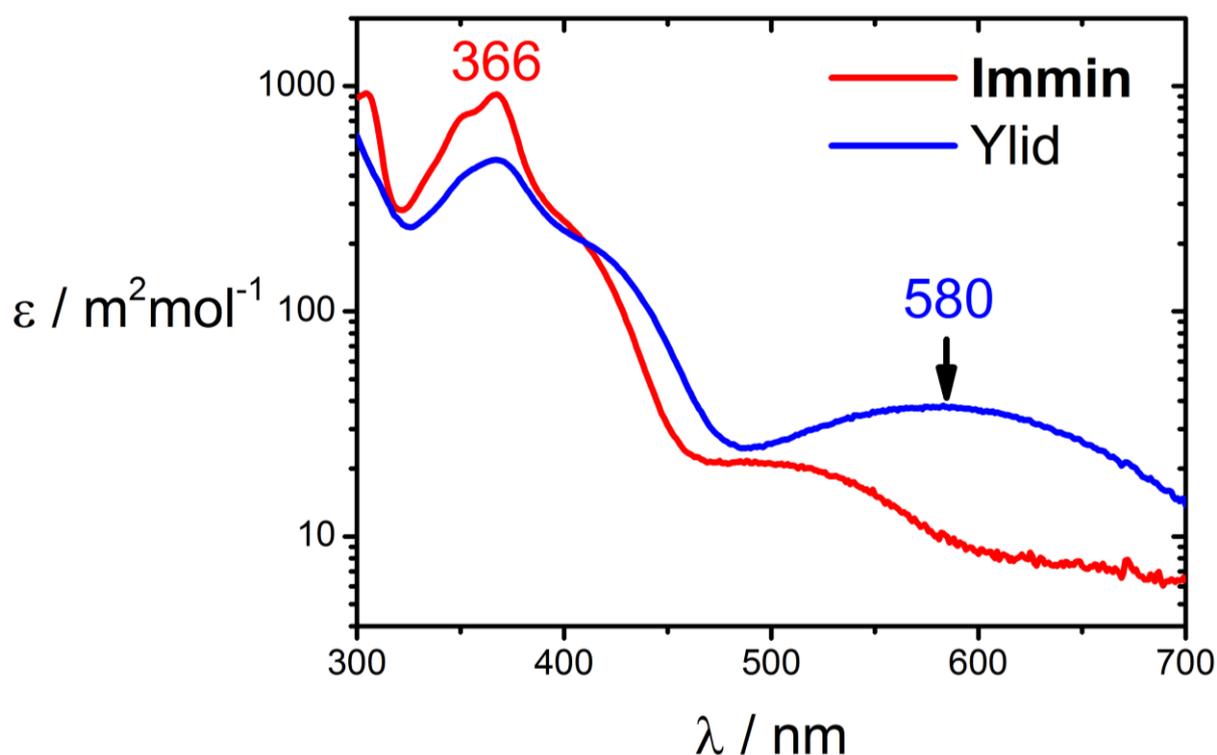


Abbildung 4-24 Logarithmisches Absorptionsspektrum des Vorläuferderivats **4-33** (rot) und des in-situ erzeugten Ylids **4-40** (blau) direkt nach der Zugabe der Base TEA.

In Abbildung 4-24 ist die Veränderung des Absorptionsprofils bei Zugabe von TEA zu einer Lösung der Monohydroverbindung gezeigt. Zur besseren Verdeutlichung sind die Absorptionskoeffizienten logarithmisch aufgetragen. Während die Monohydroverbindung **4-33** ein charakteristisches Maximum bei 366 nm aufzeigt, ist dies nach der Zugabe der Base deutlich verringert, und eine Verbreiterung ist festzustellen. Im längerwelligen Bereich

tritt dafür eine breite Bande von 500 – 700 nm auf, die ihr lokales Maximum bei 580 nm aufweist. Diese breite Bande mit einer deutlichen bathochromen Verschiebung wird auf die Bildung der reaktiven Zickzack-Kante in **4-40** zurückgeführt, die im Gegensatz zu der Monohydroverbindung **4-33** nicht in ihrer Konjugation unterbrochen ist.

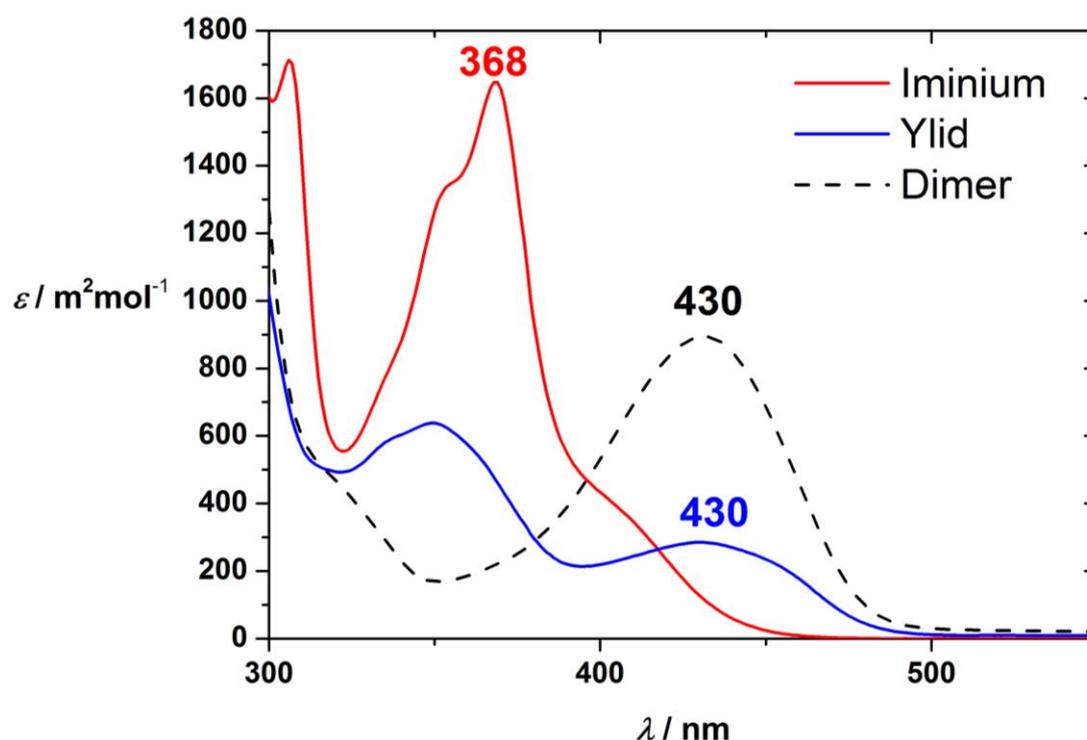


Abbildung 4-25 UV-Vis-Absorption der Zickzack-Kante **4-40** nach wenigen Minuten im Vergleich mit der dimerisierten Verbindung **4-41** (schwarz, gestrichelt).

Jedoch ist zu beobachten, dass bereits nach wenigen Minuten die breite Bande im UV-Vis-Spektrum bei 580 nm verschwindet. Stattdessen ist in Abbildung 4-25 eine neue Absorption bei 430 nm zu erkennen. Da bereits festgestellt worden war, dass die reaktive Zickzack-Kante in Abwesenheit eines Abfangreagens eine Dimerisierung eingeht, wurde das UV-Vis-Spektrum mit demjenigen des separierten Dimers **4-41** verglichen. In der Tat zeigt das Dimer **4-41** sein Absorptionsmaximum λ_{\max} bei 430 nm. Es ist also davon auszugehen, dass über eine Deprotonierung zwar die reaktive Zickzack-Kante unter milden Bedingungen erzeugt werden kann, die Dimerisierung zu **4-41** aber deutlich die Messung beeinflusst.

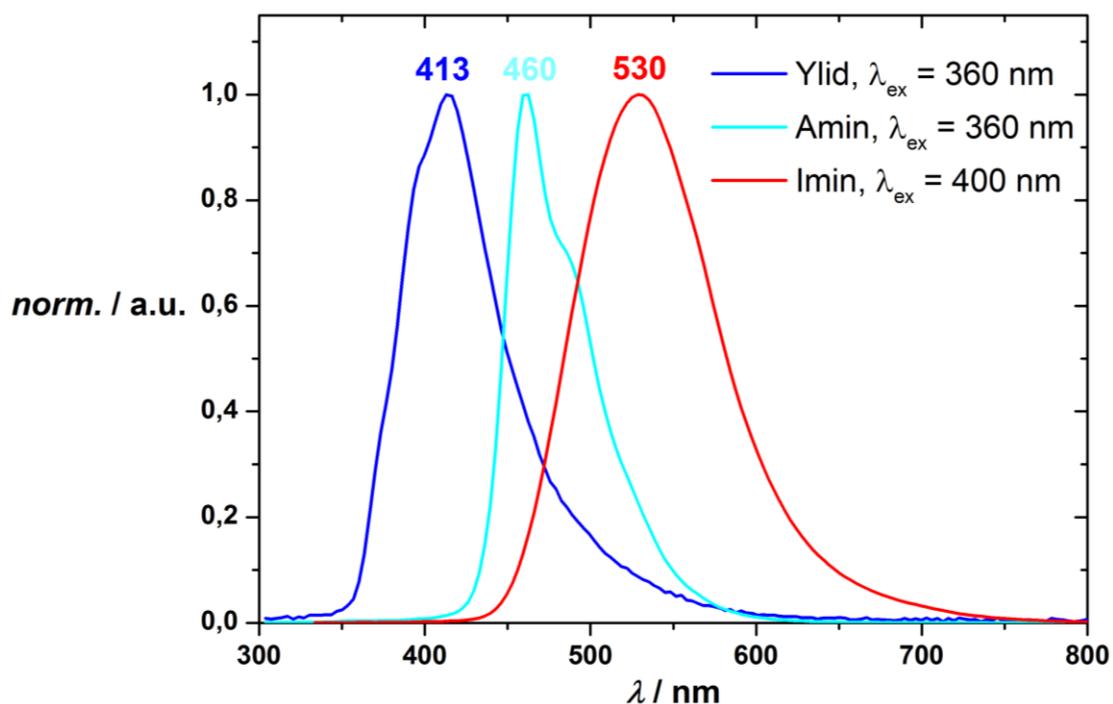


Abbildung 4-26 Fluoreszenzspektren des Ylids **4-40** im Vergleich zu der Dihydro **4-20** und der Monohydrospezies **4-33**.

Ein deutlicher Unterschied nach der Basenzugabe zu der Monohydrospezies **4-33** wurde auch in der Fluoreszenzspektroskopie beobachtet. In **Abbildung 4-26** sind Fluoreszenzmessungen der verschiedenen Zickzack-Kanten gegeben. Besonders auffällig ist die deutliche hypsochrome Verschiebung der Emission von 530 nm für die Monohydroverbindung **4-33** zu 413 nm nach Zugabe der Base. Auch wenn an diesem Punkt nicht gesagt werden kann, ob es sich bei der Emission um diejenige der Verbindung **4-40** handelt, ist der Unterschied offensichtlich. Auch reduziert sich die große Stokes-Verschiebung von 130 nm für **4-33** auf 53 nm für „**4-40**“. Zwischen den beiden liegt die Dihydroverbindung **4-20** mit einer Emission bei 360 nm und einer Stokes-Verschiebung von 100 nm.

4.6 Kinetische Stabilisierung der Zickzack-Kante

4.6.1 Synthese Aryl-substituierter Modellverbindungen

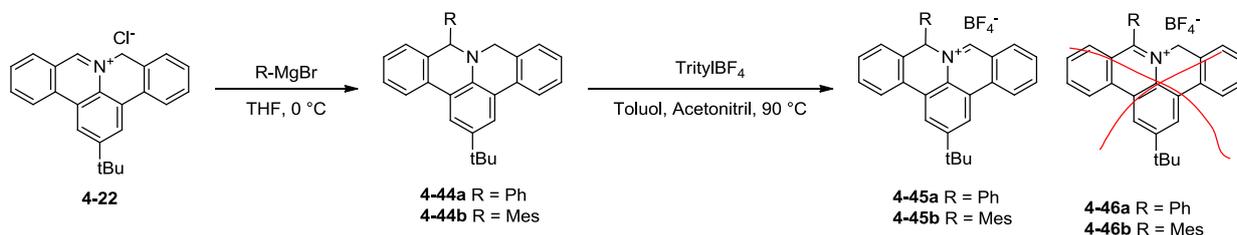


Abbildung 4-27 Synthese der kinetisch stabilisierten Zickzack-Kanten in **4-45a** über selektive Addition von Arylgrignardverbindungen an die α -Position in **4-22** gefolgt von kinetisch kontrollierter Hydridabstraktion der Intermediate **4-44**.

Während den UV-Vis-spektroskopischen Untersuchungen war herausgefunden worden, dass die Dimerisierung eine genaue Messung beeinflusst. Um eine solche Dimerisierung zu verhindern, sollten sterisch anspruchsvolle Arylsubstituenten an die reaktiven Positionen der Zickzack-Kante eingeführt werden. Da sich hierzu die Diketonroute nicht eignete, wurde die Iminiumroute auf synthetische Ansatzpunkte untersucht. In Abbildung 4-27 ist die Synthese der beiden stabilisierten Derivate 2-(*tert*-Butyl)-8-phenyl-8*H*-isochinolino[4,3,2-de]phenanthridin-9-ium-tetrafluoroborat (**4-45a**) und 2-(*tert*-Butyl)-8-mesityl-8*H*-isochinolino[4,3,2-de]phenanthridin-9-ium-tetrafluoroborat (**4-45b**) gezeigt. Die Synthese basiert auf der Monohydroverbindung **4-22**, die eine selektive α -Addition eines Äquivalents Phenylmagnesiumbromid im Fall von **4-44a** oder Mesitylmagnesiumbromid (**4-44b**) erlaubt. Durch die geringe Oxidationsbeständigkeit der elektronenreichen neutralen Verbindungen **4-44a** und **4-44b** wurde die anschließende Hydridabstraktion mit Trityliumtetrafluoroborat ohne eine weitere Aufreinigung der beiden Intermediate durchgeführt.

Wird die Reaktion bei $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt, bilden sich interessanterweise ausschließlich die kinetisch kontrollierten Hofmann-Produkte **4-45** (siehe NMR-Spektrum in Abbildung 4-28). Die thermodynamisch begünstigten Produkte **4-46** wurden nicht beobachtet. Die substituierten Verbindungen **4-45** sind sehr gut in polaren oder chlorierten Lösungsmitteln wie Acetonitril oder DCM löslich und können über mehrfaches Ausfällen in Hexan aufgearbeitet werden. Die Struktur der Zielverbindungen **4-45** konnte über Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie analysiert werden.

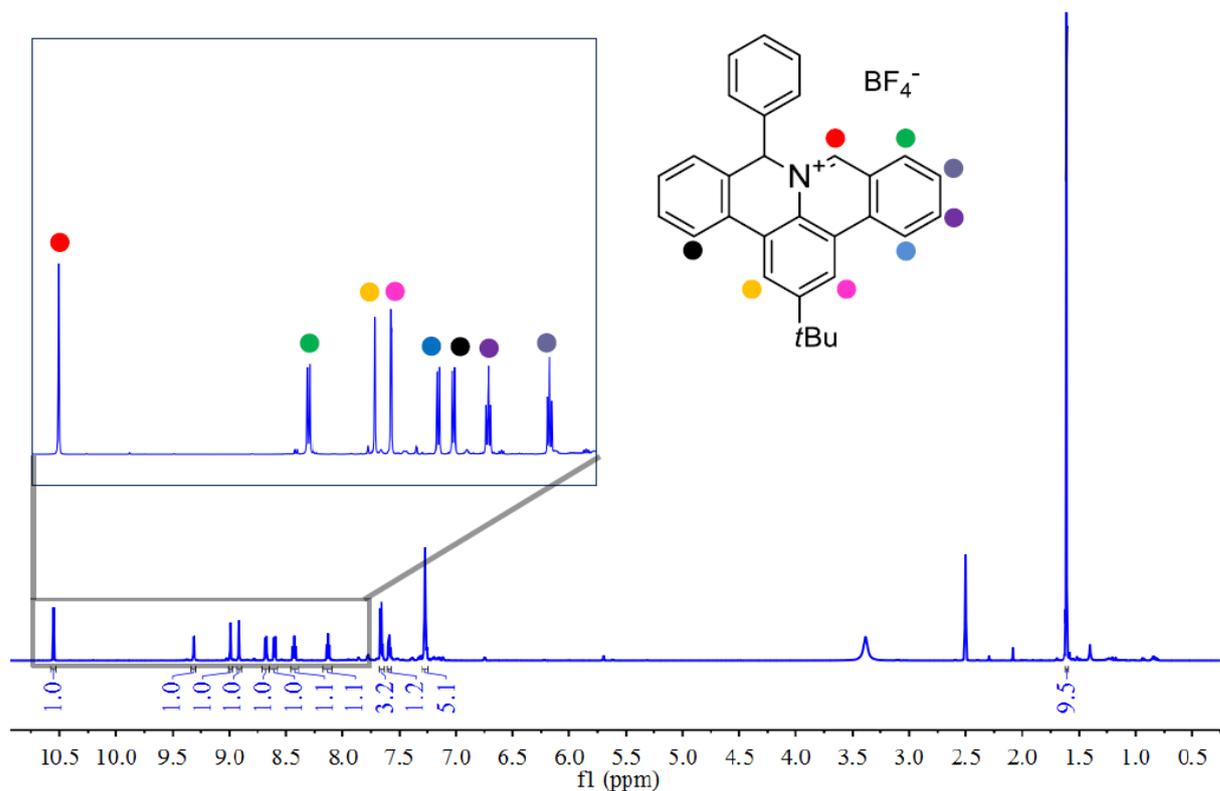


Abbildung 4-28 ^1H -NMR-Spektrum der phenylsubstituierten Monohydroverbindung **4-45a** mit Zuordnung der charakteristischen Protonen. Die chemische Verschiebung bei 10,55 ppm beweist die Struktur des Hofmann-Produkts.

4.6.2 UV-Vis-Untersuchung der Aryl-substituierten Modellverbindung

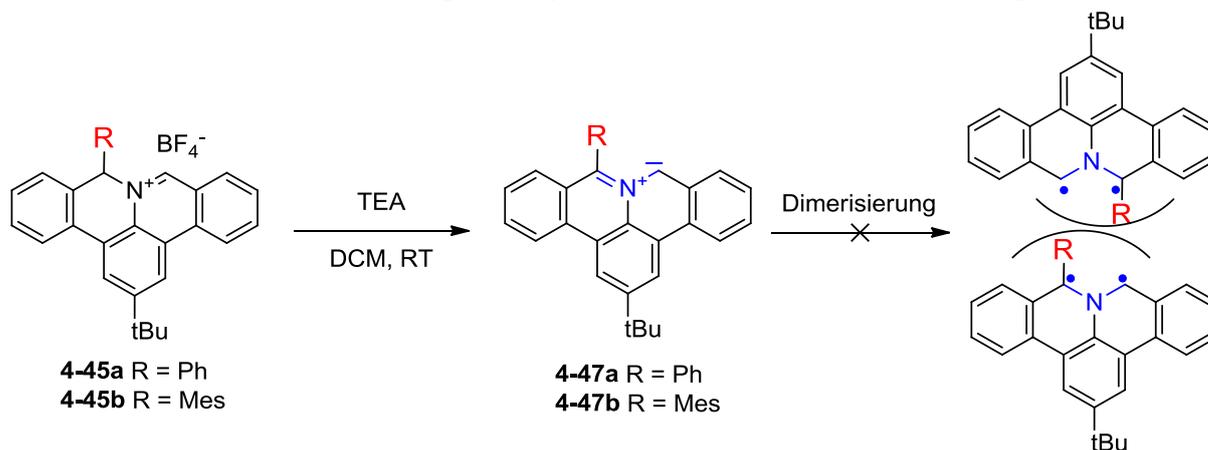


Abbildung 4-29 Erzeugung der substituierten Ylide **4-47a-b**, die eine Dimerisierung über die sterische Repulsion verhindern sollen.

In Abbildung 4-29 ist das Schema aufgezeigt Aryl-substituierte Modellverbindungen **4-47a-b** aus der Deprotonierung der jeweiligen Vorläuferderivate **4-45a-b** herzustellen. Im

Gegensatz zu der unsubstituierten Zickzack-Kante in **4-40** sollen die sterisch anspruchsvollen Arylsubstituenten eine Dimerisierung verhindern.

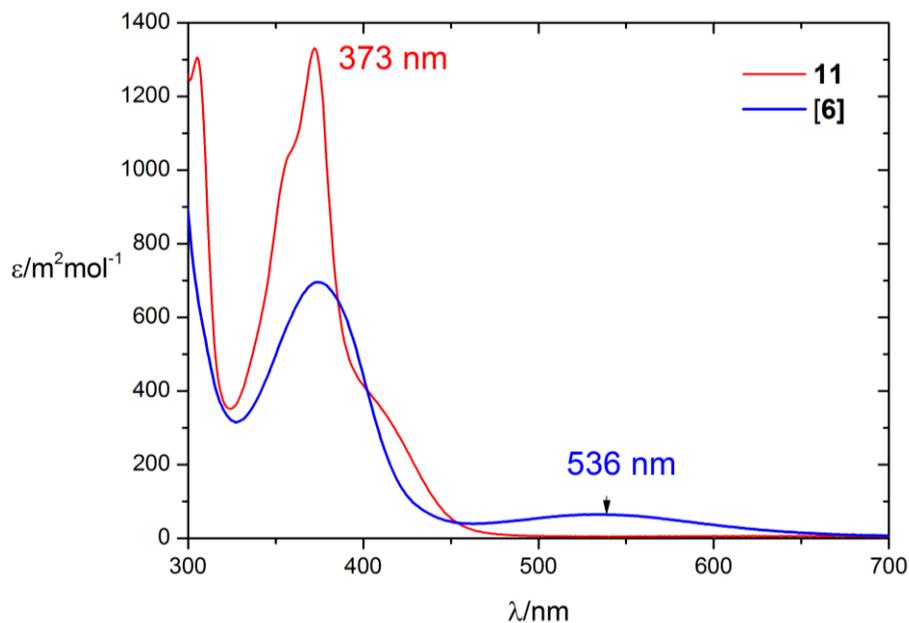


Abbildung 4-30 UV-Vis-Spektrum des Phenyl-substituierten Modellverbinding **4-47**.

Auch hier tritt nach Zugabe von TEA ein schneller Farbumschlag ein, und im UV-Vis-Spektrum ist ebenfalls eine breite Absorption im Bereich 450 – 650 nm zu beobachten. Anders als im unsubstituierten Fall ist aber keine Bildung eines Dimers zu erkennen. Die hypsochrome Verschiebung von 580 zu 536 nm kann über die stärkere Lokalisierung der negativen Ladung an dem Kohlenstoff, der mit dem Phenylrest substituiert, ist erklärt werden.

4.6.3 NMR-Untersuchung der Aryl-substituierten Modellverbindung

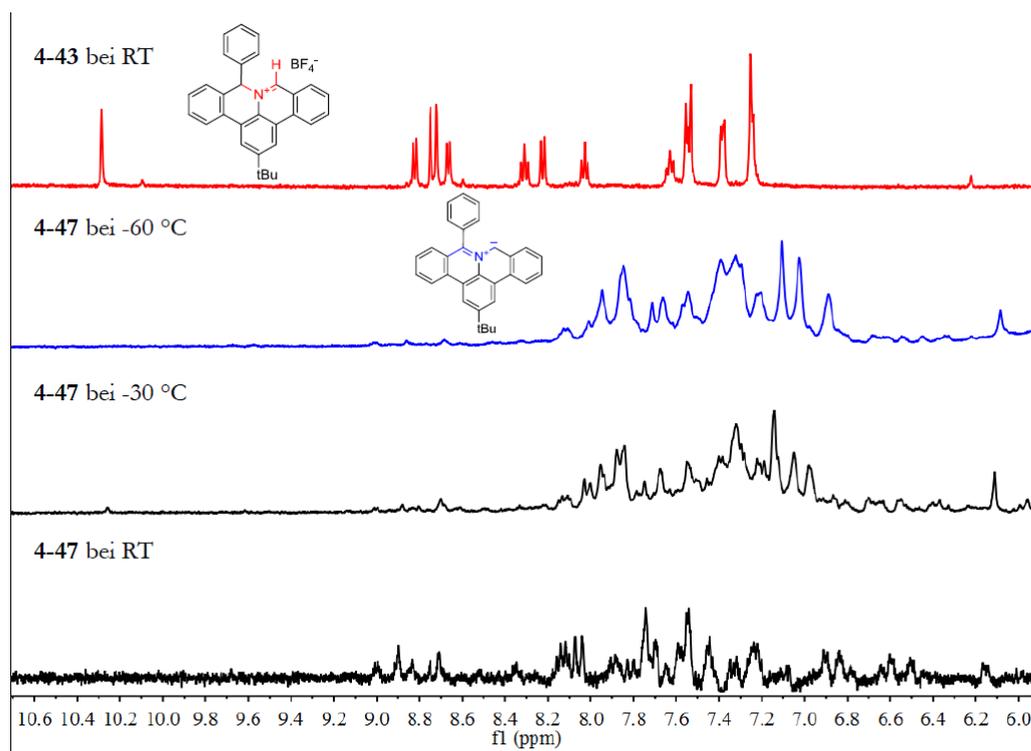


Abbildung 4-31 ¹H-NMR-Spektrum der Phenyl-substituierten Modellverbindung **4-47** erzeugt bei -78 °C und gemessen bei -60, -30 °C und RT in DCM-d₂.

Die Frage nach der Struktur der Modellverbindung ist bislang noch nicht geklärt worden. Daher sollte ein NMR-Spektrum der reaktiven Zickzack-Kante Aufschluss geben. In Abbildung 4-31 ist ein ¹H-NMR-Spektrum der Phenyl-substituierten Verbindung **4-47** gezeigt. Um eine direkte Zersetzung der Zickzack-Kante zu verhindern, wurde zunächst eine Lösung der Vorläuferverbindung **4-43** vermessen, anschließend auf -78 °C gekühlt und mit TEA versetzt. Selbst bei dieser tiefen Temperatur findet ein unmittelbarer Farbumschlag statt und ergibt das bei -60 °C gemessene ¹H-NMR-Spektrum.

Klar ersichtlich ist, dass die sehr gut aufgespaltenen und charakteristischen Verschiebungen der stabilen Vorläuferverbindung (in Rot) nach der Zugabe der Base komplett verschwunden sind. Das neue Spektrum zeigt im aromatischen Bereich von 6,6 bis 8,2 ppm deutlich näherliegende verbreiterte Signale. Dies lässt auf eine höhere Symmetrie schließen. Zudem fehlen die für elektronenarme Aromaten typische Signale im Tieffeldbereich und zeigt den aus der Deprotonierung gewonnenen Elektronengewinn.

Wird die Temperatur von -60 °C auf Raumtemperatur sukzessive erhöht, so sind immer mehr Signale zu beobachten, die bei einem erneuten Abkühlen nicht wieder verschwinden. Das bedeutet, dass auch die Phenyl-substituierte Verbindung zwar keine Dimerisierung eingeht, aber vermutlich über elektronische Transferprozesse bei einer

Temperaturerhöhung zersetzt wird. Ein bedeutendes Ergebnis ist aber, dass bei tiefer Temperatur überhaupt Signale beobachtet werden, denn dies schließt das Vorliegen paramagnetischer Verbindungen aus und belegt erstmals den zwitterionischen Charakter der stickstoffdotierten Zickzack-Kante. In Übereinstimmung zeigten EPR-Messungen des *in situ* gebildeten **4-27** keine Signale, wie es für eine radikalische Spezies zu erwarten wäre.

4.6.4 Synthese Diarylsubstituierter Modellverbindungen

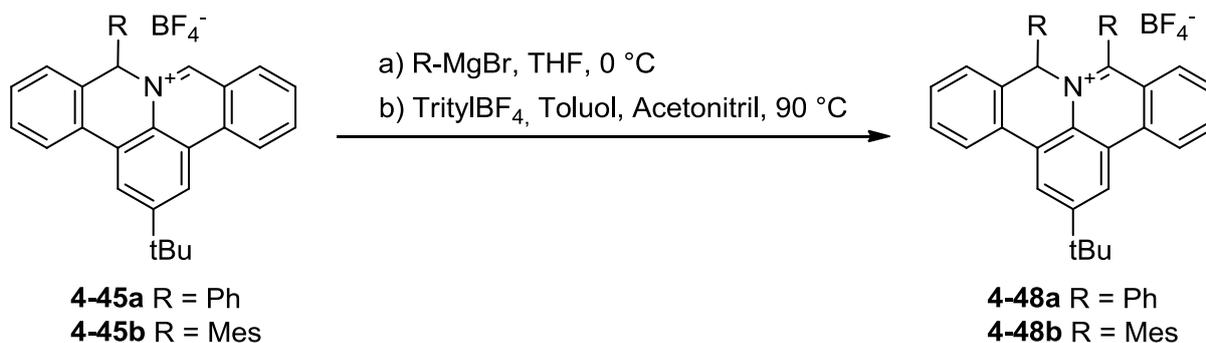


Abbildung 4-32 Synthese der disubstituierten Modellsysteme **4-48a-b**.

Da beide Kohlenstoffatome in Nachbarschaft des Stickstoffatoms radikalische oder ionische Zentren tragen können, sollten auch beide durch sterisch anspruchsvolle Gruppen geschützt werden. Hierbei erlaubt die selektive Bildung des Hofmann-Produkts in der Synthese von **4-45a-b** eine weitere Addition durch eine Arylgrignardverbindung.

In Abbildung 4-32 ist das allgemeine Syntheschema der beiden zweifachgeschützten Derivate **4-48a** und **4-48b** gezeigt. Wieder erfolgen zunächst Addition und dann eine Hydridabstraktion durch Trityliumtetrafluoroborat. Ein Ausfällen in Hexan ergibt die Zielverbindungen **4-48a** und **4-48b**.

4.6.5 NMR-Untersuchung der DiPhenyl-substituierten Modellverbindung 4-48a

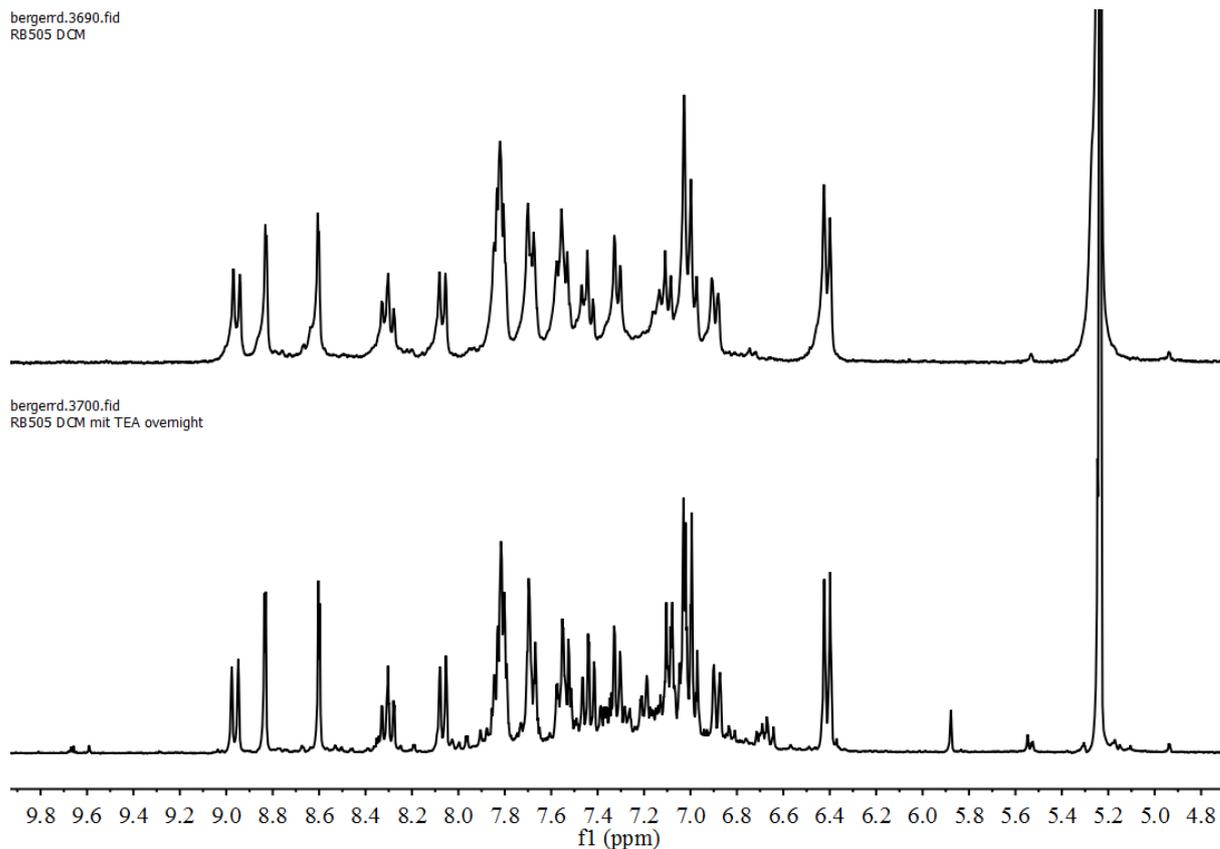


Abbildung 4-33 ^1H NMR-Spektroskopie (300 MHz, CD_2Cl_2) der Verbindung **4-48a** (oben) und 24 Stunden nach Zugabe von TEA (unten).

Die NMR-Spektroskopie sollte Aufschluss darüber geben, ob es mit der zweifachen Blockierung möglich ist, die Reaktivität der stickstoffdotierten Zickzack-Kante derart einzuschränken, dass es bei Raumtemperatur vermessen werden kann. In Abbildung 4-33 (oben) ist das aufgenommene Spektrum zu sehen. Auch wenn die Auflösung gering ist und die Signalintensitäten verbreitert sind, kann es der Struktur des Vorläufermoleküls **4-48a** zugeordnet werden. Überraschenderweise tritt aber bei der Zugabe keine sichtliche Veränderung des Spektrums statt, auch nicht wenn stärkere Basen wie Lithiumdiisopropylamid (LDA) verwendet wurde. Das bedeutet, dass mit der hohen sterischen Abschirmung keine Deprotonierung mehr stattfindet.

4.6.6 UV-Vis-Untersuchung der DiPhenyl-substituierten Modellverbindung 4-48a

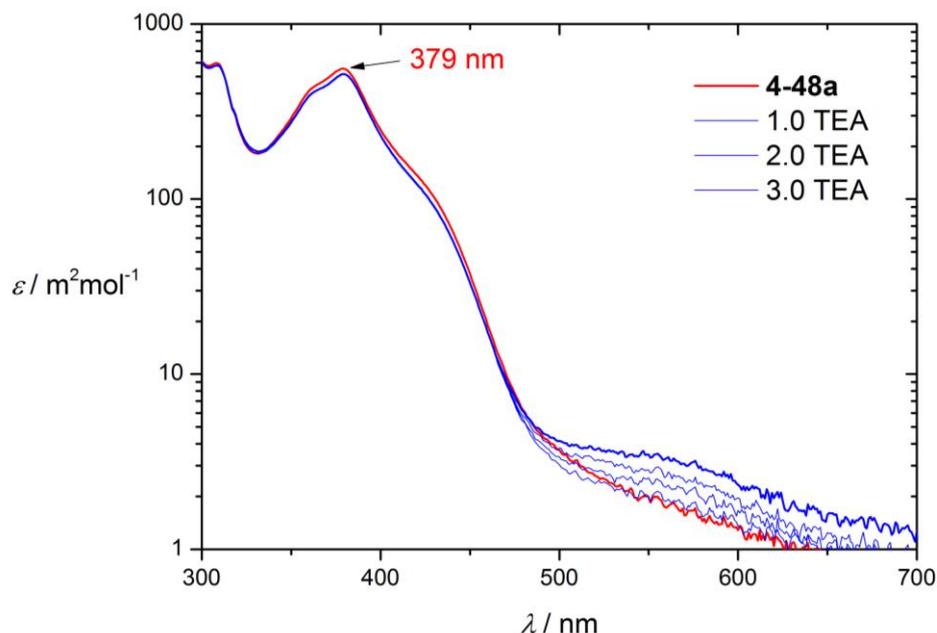


Abbildung 4-34 UV-Vis-Spektrum der Diphenylverbindung **4-48a** und Zugabe von TEA. Im Gegensatz zu den sterisch leichter zugänglichen Zickzack-Kanten ist hier keine deutliche Veränderung erkennbar.

Ebenfalls ist in der UV-Vis-Spektroskopie keine offensichtliche Veränderung erkennbar. Es muss daher ausgegangen werden, dass im Fall der Substitution beider Positionen mit sterisch anspruchsvollen Arylgruppen, auf Grund sterischer Hinderung, keine schnelle Deprotonierung mehr stattfinden kann.

4.7 Elektronische und Kinetische Stabilisierung der Zickzack-Kante

Bislang wurden zur Stabilisierung der Dibenzozaphenalen (DBAPhen) Phenyl- oder Mesitylgruppen eingesetzt. Es konnte anhand der UV-Vis-Messungen gezeigt werden, dass im Vergleich zu dem unsubstituierten DBAPhen **4-40** für **4-43** eine Dimerisierung zu **4-41** unterdrückt werden kann. Der charakteristische Farbumschlag, der bei der Zugabe der Base auftritt und bei Konzentrationen oberhalb 10^{-4} mol/l mit dem Auge gut erkennbar ist, ist unter den Standardbedingungen der UV-Vis-Spektroskopie jedoch auf Grund der hohen chemischen Reaktivität der Verbindung schwer verlässlich zu messen.

Bei der Synthese der unsubstituierten Monohydroverbindungen war bereits aufgefallen, dass ein elektronenziehender CF_3 -Substituent in den *para*-Positionen einen deutlichen Einfluss auf die Oxidationsstabilität der geschlossenen neutralen Verbindungen besitzt. Während die *t*Bu-substituierte Verbindung **4-20** schnell durch Luftsauerstoff in die oxidierte Form **4-18** übergeht, muss die entsprechende CF_3 -substituierte Dihydroverbindung **4-23** über eine Hydridabstraktion in das entsprechende Imin **4-24** überführt werden. Falls die Elektronendichte am Stickstoffatom demnach über den *para*-Substituenten gesteuert werden kann, könnte dies auch zu einer Stabilisierung der dem Stickstoffatom benachbarten Positionen dienen. Die Idee war ob, umgekehrt, eine höhere Elektronendichte am Stickstoff den ionischen Doppelbindungscharakter verstärkt während ein elektronenziehender Substituent die Acidität in den disubstituierten Verbindungen erhöht, um diese in ihre konjugierte Zickzackform zu transformieren.

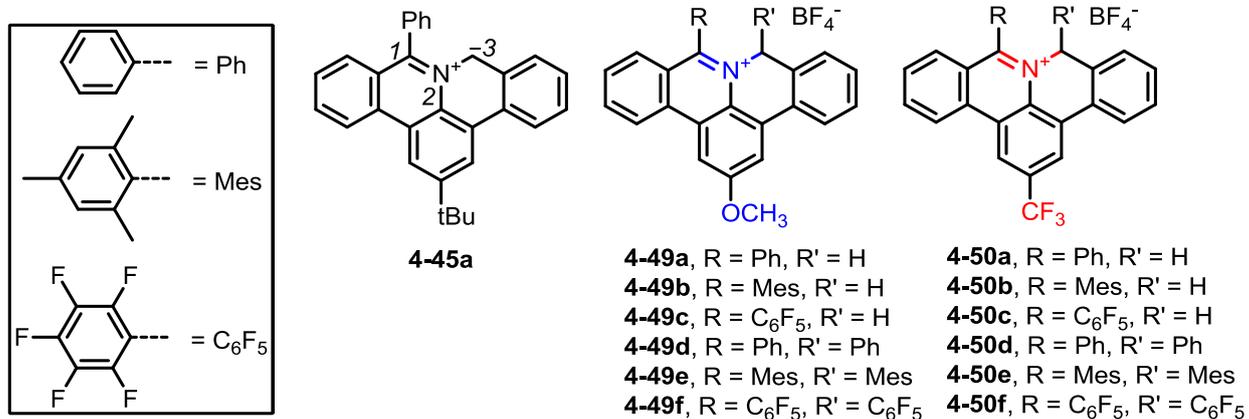


Abbildung 4-35 Serie der in *para*-Position mit elektronenschiebenden **4-49a-f**, sowie elektronenziehenden **4-50a-f** Vorläuferderivaten kinetisch und elektronisch stabilisierte Zickzack-Kanten.

In Zusammenarbeit mit Dr. XXXXX, der die Synthese der substituierten Methoxy-Derivate **4-49a-f** und CF_3 -Derivate **4-50a-f** durchführte, konnte eine vollständige Reihe von 1,3- als auch *para*-substituierten Derivaten analysiert werden (siehe Abbildung 4-35). Für das 1,3-Diphenyl-substituierte Imin **4-48a** war gezeigt worden, dass eine Deprotonierung bei Raumtemperatur nicht möglich ist. Dasselbe Verhalten wurde auch für das 1,3-Diphenyl- bzw. Dimesityl-substituierte Methoxy-Derivat **4-49d-e** beobachtet. Auch wenn für das CF_3 -Derivat **4-50e** durch den acidifizierenden Einfluss des *para*-Substituenten tatsächlich die Bildung der aktiven Zickzack-Kante beobachtet werden kann, sind die 1,3-Dimesitylverbindungen für einen Vergleich der *para*-Substituenten nicht geeignet.

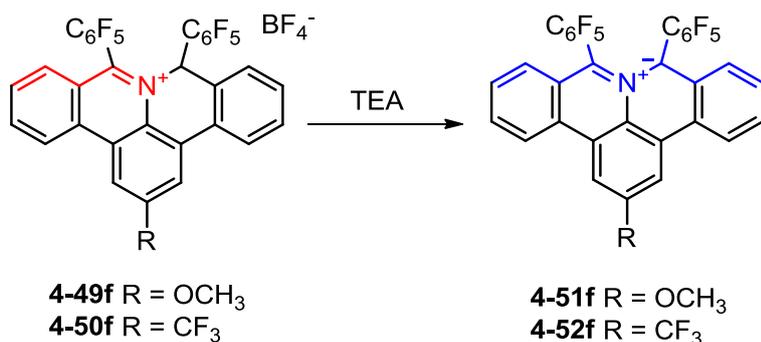


Abbildung 4-36 *in-situ*-Herstellung der elektronisch und kinetisch stabilisierten Zickzack-Kanten mit OCH₃-Gruppe (**4-51f**) und CF₃-Gruppe in **4-52f**.

Die Acifizierung kann aber auch durch die Arylsubstituenten selber erfolgen. In **4-49f** und **4-50f** sind die 1,3-Positionen mit Pentafluorophenylsubstituenten blockiert, und die acidifizierende Wirkung dieser Substituenten erlaubt eine effiziente Deprotonierung zu den stabilisierten Zickzack-Kanten in **4-51f** und **4-52f** (siehe Abbildung 4-36).

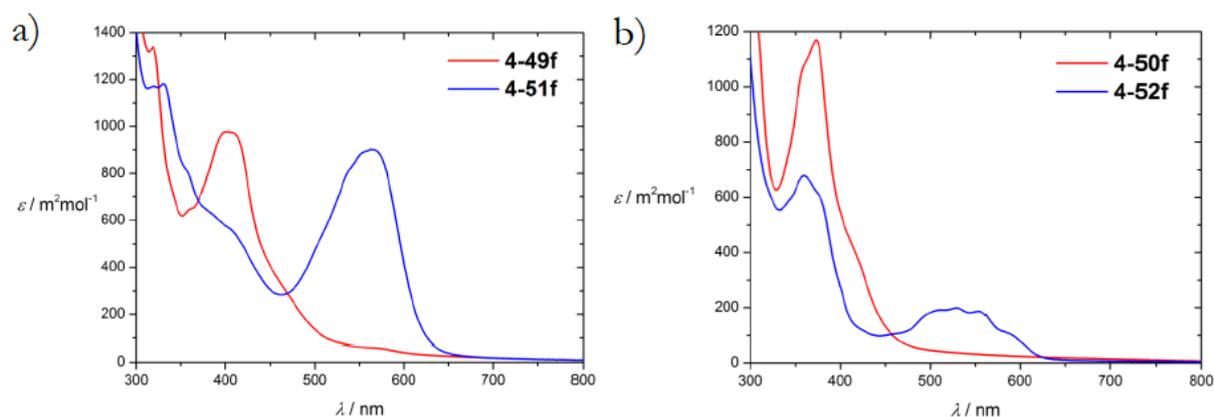


Abbildung 4-37 UV-Vis Absorption der a) p-OCH₃-Zickzack-Kante und b) der p-CF₃-Zickzack-Kante **4-51f** in DCM bei Raumtemperatur.

Für das Methoxy-Derivat **4-51f** bildet sich eine deutliche Absorption mit einem Maximum bei $\lambda_{\max} = 567 \text{ nm}$ ($906 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$) aus, während für das CF₃-Derivat **4-52f** zwar ebenfalls eine Absorption mit $\lambda_{\max} = 590 \text{ nm}$ ($104 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$) beobachtet wird, diese jedoch einen wesentlich geringeren Extinktionskoeffizient besitzt. Viel bedeutender ist jedoch die zeitliche Stabilität unter gleichen Bedingungen. Während für **4-51f** auch noch nach zwei Tagen die charakteristische Bande beobachtet werden kann, verschwindet diese für **4-52f** schon nach wenigen Minuten.

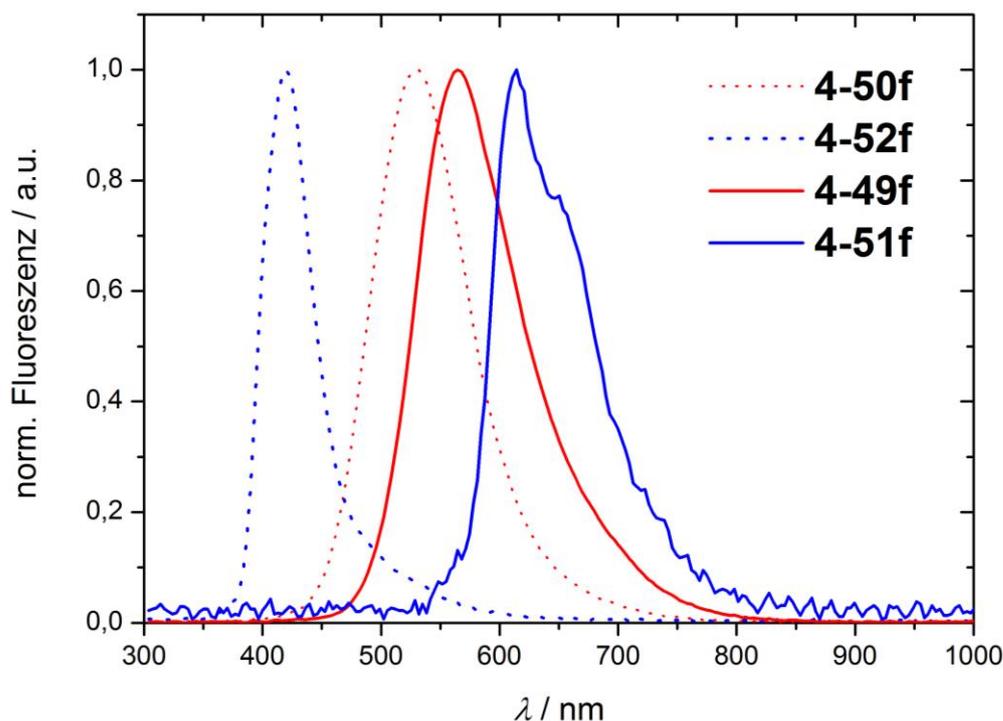


Abbildung 4-38 Normierte Fluoreszenz von **4-50f** und **4-52f** zusammen mit den in-situ generierten Zickzack-Kanten in **4-49f** und **4-51f**.

Werden zusätzlich Emissionsspektren gemessen, so wird der Unterschied noch offensichtlicher: Für das stabile Methoxyderivat **4-51f** kann zum ersten Mal eine Emission im längerwelligen Bereich bei 603 nm ($\lambda_{\text{ex}} = 580$ nm) gemessen werden. Zum Vergleich liegt die Emission des Vorläufers bei 565 nm ($\lambda_{\text{ex}} = 420$ nm). Damit ist die Emission der Zickzack-Kante in **4-51f** bathochrom gegenüber dem Vorläufer verschoben und zeigt eine Stokes-Verschiebung von 36 nm gegenüber der Absorption. Für **4-52f** hingegen wird eine definierte Emission bei 420 nm ($\lambda_{\text{ex}} = 380$ nm) gemessen, die im Vergleich zu der des Vorläufers bei hypsochrom verschoben ist und deutlich unterhalb der Absorption bei 590 nm liegt.

4.8 Zusammenfassung

Im ersten Teil dieses Kapitels konnte ein Syntheseweg zum Aufbau stickstoffdotierter Zickzack-Kanten mit einem 9*a*-Azaphenalen-Kern erschlossen werden. Der Schlüsselschritt ist hierbei eine Kondensation zwischen einem zentralen Anilin und zwei benachbarten, funktionalisierten Methylen-Einheiten. Hierbei können stabile, mit Sauerstoff (**4-8**) oder Wasserstoff-terminierte (**4-9**) Zickzack-Ränder erhalten werden, deren Stabilität entscheidend von der Terminierung abhängt. So ist das Diketon **4-8** stabil, während für die Dihydro-Verbindung (**4-9**) eine rasche Oxidation, besonders in der Anwesenheit von Säuren, in die stabile Monohydro-Form (**4-18**) beobachtet wird. Cyclische Voltammetrie zeigt in Übereinstimmung eine irreversible Oxidation für **4-9**, eine quasi-reversible Reduktion für **4-8** und sowohl eine irreversible Oxidation als auch Reduktion für **4-18**.

Der zweite Teil des Kapitels beschäftigt sich mit der Synthese der formal diradikalischen und hochreaktiven, nicht-terminierten Zickzack-Verbindung **4-40**. Im Gegensatz zu Nanographenen mit voll- oder teil-benzenoiden Grundzuständen, die über oxidative Cyclodehydrogenierung synthetisiert werden können, musste für die Synthese von Zickzack-PAH **4-40** eine spezielle Form der Aromatisierung entwickelt werden. In einer Zwei-Stufen-Sequenz konnte erfolgreich aus **4-9** über **4-18**, **4-40** synthetisiert werden. Dabei kommt die Abfolge von Hydridabstraktion und Deptronierung einer formalen Zwei-Elektronen-Oxidation oder auch Dehydrogenierung gleich, mit dem Vorteil, dass die hochreaktive Zickzack-Struktur in **4-40** *in-situ* unter sehr milden Bedingungen und nur unter der Verwendung von Triethylamin als Base aus dem stabilen **4-18** gebildet werden kann. Die chemische Struktur von **4-40** konnte über eine 1,3-dipolare-Abfangreaktion mit DMAD zu **4-43** sowie über die Dimerisierung in das Pyrazin-Derivat **4-41** mit Hilfe von Kristallstrukturanalyse und NMR-Spektroskopie bewiesen werden.

Durch die milde *in-situ*-Synthese war es zudem möglich, UV-Vis- und CV-Spektroskopie unter Standardbedingungen durchzuführen. Über DFT-Berechnungen konnte eine Zuordnung der beobachteten Absorptionen im UV-Vis gemacht werden und ein geschlossenschaliger, zwitterionischer Grundzustand bestimmt werden, der im Einklang mit den EPR- und NMR-Messungen steht. Eine solche zwitterionische Struktur innerhalb eines PAHs ist einmalig. Insgesamt konnte ein allgemeines, synthetisches Konzept zur Darstellung von stickstoffdotierten Zickzack-Kanten etabliert werden.

4.9 Literaturverzeichnis

1. A. Shen, Y. Zou, Q. Wang, R. A. Dryfe, X. Huang, S. Dou, L. Dai und S. Wang, *Angew Chem Int Ed Engl*, 2014, **53**, 10804-10808.
2. K. Gong, F. Du, Z. Xia, M. Durstock und L. Dai, *Science*, 2009, **323**, 760-764.
3. X. Wang, Z. Hou, T. Ikeda, S.-F. Huang, K. Terakura, M. Boero, M. Oshima, M.-a. Kakimoto und S. Miyata, *Physical Review B*, 2011, **84**, 245434.
4. G.-L. Chai, Z. Hou, D.-J. Shu, T. Ikeda und K. Terakura, *Journal of the American Chemical Society*, 2014, **136**, 13629-13640.
5. F. Gerson, *Helvetica Chimica Acta*, 1966, **49**, 1463-1467.
6. D. H. Reid, *Tetrahedron*, 1958, **3**, 339-352.
7. P. B. Sogo, M. Nakazaki und M. Calvin, *J. Chem. Phys.*, 1957, **26**, 1343-1345.
8. W. Klyne und R. Robinson, *Journal of the Chemical Society*, 1938, 1991-1994.
9. D. Farquhar und D. Leaver, *Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications*, 1969, 24-25.
10. M. J. S. Dewar und N. Trinajstic, *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*, 1969, 1754-1755.
11. S. O'Brien und D. C. C. Smith, *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1963, 2907-2917.
12. M. Bendikov, H. M. Duong, K. Starkey, K. N. Houk, E. A. Carter und F. Wudl, *Journal of the American Chemical Society*, 2004, **126**, 7416-7417.
13. J. E. Anthony, *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, **47**, 452-483.
14. D. Sen, *Acta Crystallographica Section B*, 1970, **26**, 1629-1630.
15. S. Bähn, S. Imm, L. Neubert, M. Zhang, H. Neumann und M. Beller, *ChemCatChem*, 2011, **3**, 1853-1864.
16. M. H. S. A. Hamid, P. A. Slatford und J. M. J. Williams, *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2007, **349**, 1555-1575.
17. P. A. Koutentis, Y. Chen, Y. Cao, T. P. Best, M. E. Itkis, L. Beer, R. T. Oakley, A. W. Cordes, C. P. Brock und R. C. Haddon, *Journal of the American Chemical Society*, 2001, **123**, 3864-3871.
18. I. Kaur, W. Jia, R. P. Kopseski, S. Selvarasah, M. R. Dokmeci, C. Pramanik, N. E. McGruer und G. P. Miller, *Journal of the American Chemical Society*, 2008, **130**, 16274-16286.
19. L. R. Domingo, E. Chamorro und P. Perez, *Lett. Org. Chem.*, 2010, **7**, 432-439.

20. B. Braida, C. Walter, B. Engels und P. C. Hiberty, *Journal of the American Chemical Society*, 2010, **132**, 7631-7637.
21. D. H. Ess und K. N. Houk, *Journal of the American Chemical Society*, 2008, **130**, 10187-10198.
22. S. D. Kahn, W. J. Hehre und J. A. Pople, *Journal of the American Chemical Society*, 1987, **109**, 1871-1873.
23. A. Padwa, W. Dent, H. Nimmegern, M. K. Venkatramanan und G. S. K. Wong, *Chemische Berichte*, 1986, **119**, 813-828.
24. R. Beugelmans, L. Benadjila-Iguertsira und G. Roussi, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1982, 544-545.
25. C. Najera und J. M. Sansano, *Curr. Org. Chem.*, 2003, **7**, 1105-1150.
26. R. Huisgen, *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1963, **2**, 565-598.
27. E. Lopez-Calle, M. Keller und W. Eberbach, *European Journal of Organic Chemistry*, 2003, **2003**, 1438-1453.
28. Y. Kobayashi, I. Kumadaki und T. Yoshida, *Heterocycles*, 1977, **8**, 387-390.
29. J. P. Freeman, *Chemical Reviews*, 1983, **83**, 241-261.
30. H. Seidl, R. Huisgen and R. Knorr, *Chemische Berichte*, 1969, **102**, 904-914.
31. P. V. Guerra und V. A. Yaylayan, *J. Agric. Food Chem.*, 2010, **58**, 12523-12529.
32. F. Freeman und G. Govindarajoo, *Rev. Heteroatom Chem.*, 1995, **13**, 123-147.
33. R. Huisgen, W. Scheer und H. Huber, *Journal of the American Chemical Society*, 1967, **89**, 1753-1755.

5. Synthese von N-Zickzack-Nanographenstreifen

5.1 Einleitung

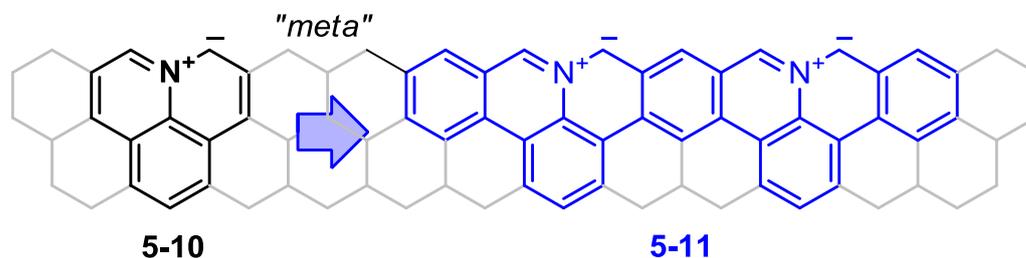


Abbildung 5-1 Wiederholung des Strukturmotifs **5-10** ergibt eine deutlich verlängerte stickstoffdotierte Zickzack-Kante, die die Stickstoffatome auf der gleichen Seite beherbergt.

Im vorangegangenen Kapitel ist die Synthese einer stickstoffdotierten Zickzack-Kante beschrieben worden. Hier soll gezeigt werden, wie diese Synthese auch auf höhere Systeme durch Oligomerisierung ausgedehnt werden kann. Wird das Strukturmotiv in **5-10** verdoppelt und formal über weitere Benzoleinheiten verknüpft, erhält man die deutlich verlängerte stickstoffdotierte Zickzack-Kante in **5-11**. Interessant ist in diesem „*meta*“-Verknüpfungstyp, dass beide Stickstoffzentren auf einer Seite liegen und eine Konjugation der Radikalzentren nicht möglich ist. Im Gegensatz dazu ist es ebenfalls möglich, die Wiederholungseinheiten „*para*“-miteinander zu verknüpfen. In **Abbildung 5-2** ist die daraus resultierende Struktur **5-13** gezeigt. Hierbei sind die Stickstoffzentren abwechselnd angeordnet, und die Zickzack-Kante wechselt ebenfalls die Molekülhälfte. Dadurch ist es möglich, dass die Radikalzentren miteinander wechselwirken können und sich über eine chinoide Resonanzform stabilisieren können.

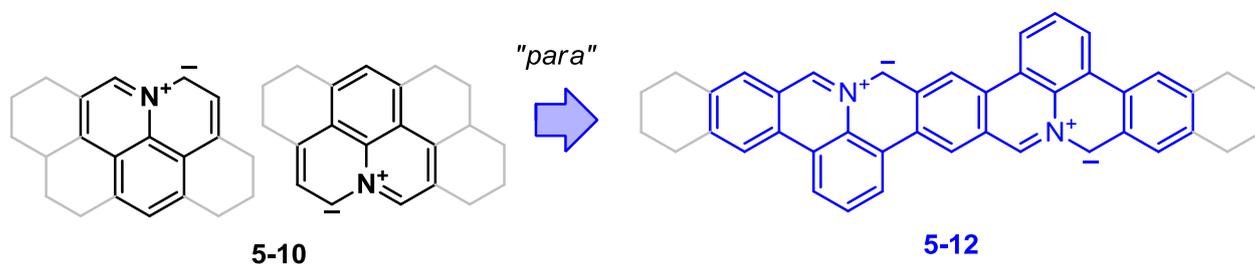


Abbildung 5-2 Wiederholung des Strukturmotifs in **5-10** in *para*-Manier ergibt die Zickzack-Kante in **5-12**.

5.2 Synthese des *meta*-Dimers

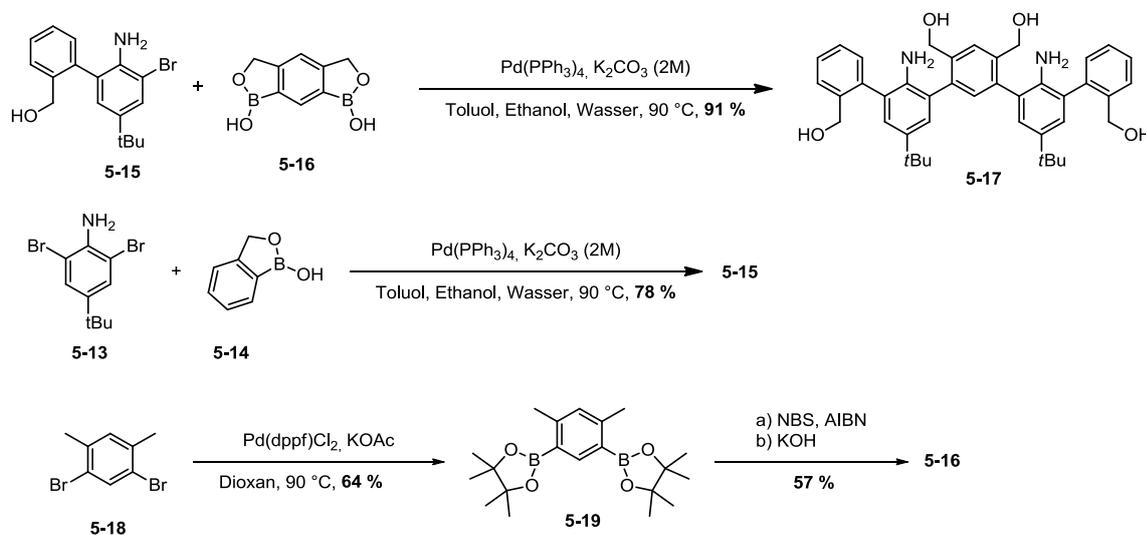


Abbildung 5-3 Synthese des *meta*-Polyphenylenvorläufers **5-17** über eine Suzuki-Reaktion von **5-15** und der Doppelboronsäure **5-16** als Schlüsselschritt.

Die Synthese des *meta*-verknüpften Dimers **5-11** basiert wie auch bei der Modellverbindung **4-40** auf der Deprotonierung eines stabilen Vorläufers **5-20** (Abbildung 5-4) als Schlüsselschritt. Im Falle der Dimere muss aber ein Protokoll entwickelt werden, dass es erlaubt, zwei Stickstoffzentren zu generieren und dabei die Kontrolle über *meta* und *para* zu besitzen. Analog zu dem Amino-substituierten *m*-Terphenylen **4-17** wurde hierzu eine Synthese entwickelt, die ein *meta*-verknüpftes *Penta*-phenylen, das 2,4-Dihydroxymethyl-1,5-phenylen-bis(5-*tert*-butyl-3-(1'-hydroxymethylphenyl)-anilin) (**5-17**), ergibt (siehe Abbildung 5-3).

Über eine Suzuki-Reaktion von 2,6-Dibrom-4-*tert*-butylanilin (**5-13**) mit 2-(Hydroxymethyl)phenylboronsäureester (**5-14**) konnte das monofunktionalisierte 2-Brom-4-*tert*-butyl-6-(1'-hydroxymethylphenyl)-anilin (**5-15**) in 78 % Ausbeute synthetisiert werden. Um eine sich wiederholende Polyphenylenstruktur **5-17** zu erhalten, wird eine doppeltfunktionalisierte Boronsäure, das 1,7-Dibora-2,6-dioxa-sym-hydrindacene-1,7-diol (**5-16**), benötigt. Diese bildet den Kern der Zielverbindung **5-17** und kann über zwei Stufen synthetisiert werden. Im ersten Schritt wird eine doppelte Borylierung des 1,3-Dibrom-2,4-Dimethylbenzols (**5-18**) zum 1,3-Diboronsäurepinacolester-2,4-dimethylbenzol (**5-19**) durchgeführt. Im Anschluss erfolgte eine selektive Wohl-Ziegler-Bromierung der Methylgruppen. Nach Hydrolyse der Methylbromide mit KOH und sauer induzierter Laktonisierung kann die *meta*-Diboronsäure (**5-16**) im Grammmaßstab erhalten werden.

Eine abschließende Suzuki-Reaktion von **5-16** und **5-15**, ergibt das *meta*-Polyphenylen (**5-17**), welches über ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie sowie HR-ESI bewiesen werden konnte.

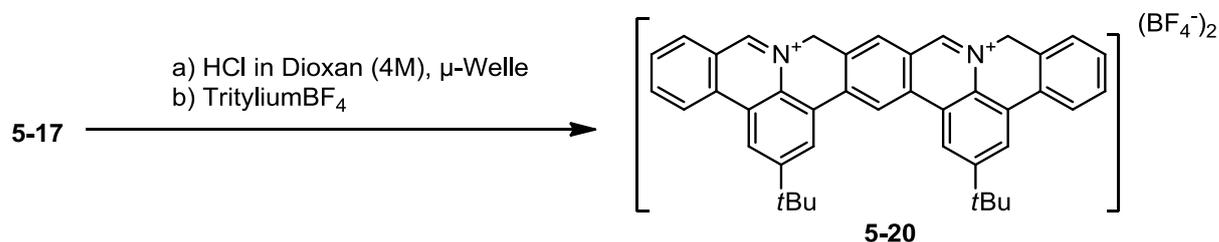


Abbildung 5-4 Ringschluss des Polyphenylenvorläufers **5-17** ergibt das *meta*-verknüpfte Dimer **5-20**.

Analog zu der monomeren Verbindung **4-33** ergab ein HCl-induzierter, mikrowellengestützter Ringschluss mit direkter Hydridabstraktion den *meta*-Dimer-Vorläufer **5-20** als gelben Feststoff (siehe **Abbildung 5-4**).

5.2.1 NMR-Charakterisierung des *meta*-Dimer-Vorläufers **5-20**

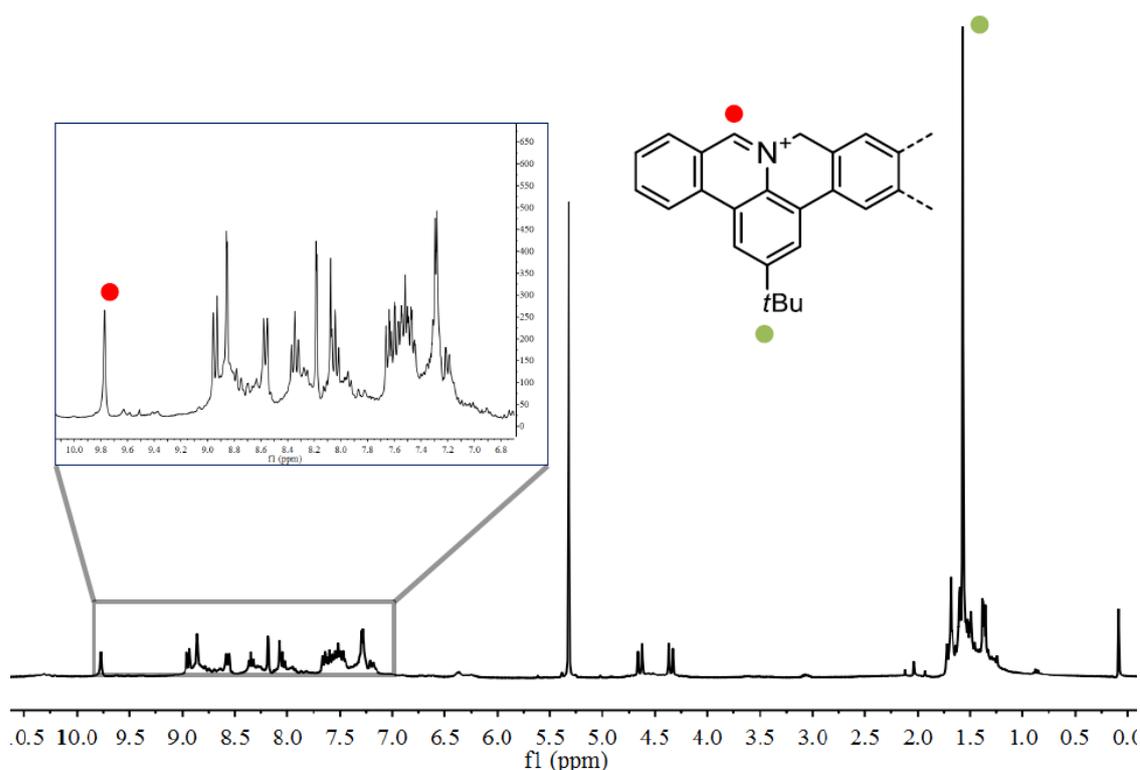


Abbildung 5-5 ^1H -NMR-Spektrum des *meta*-Dimer-Vorläufers **5-20**. Durch die Verbreiterung der Signale war eine vollständige Zuordnung nicht möglich.

In Abbildung 5-5 **Abbildung 5-9** ist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des *meta*-Dimer-Vorläufers **5-20** gezeigt. Ebenso ist hier ein charakteristisches Iminiumproton bei 9,7 ppm zu beobachten. Im Gegensatz zu der monomeren Verbindung **4-43** ist die Basislinie verrauscht und die Signale verbreitert. Dies kann eventuell auf Isomere in der Iminiumbindung zurückgeführt werden. Zusätzlich bestätigt die HR-ESI-Spektrometrie die Struktur von **5-20**.

5.2.2 IR-Charakterisierung des *meta*-Dimer-Vorläufers **5-20**

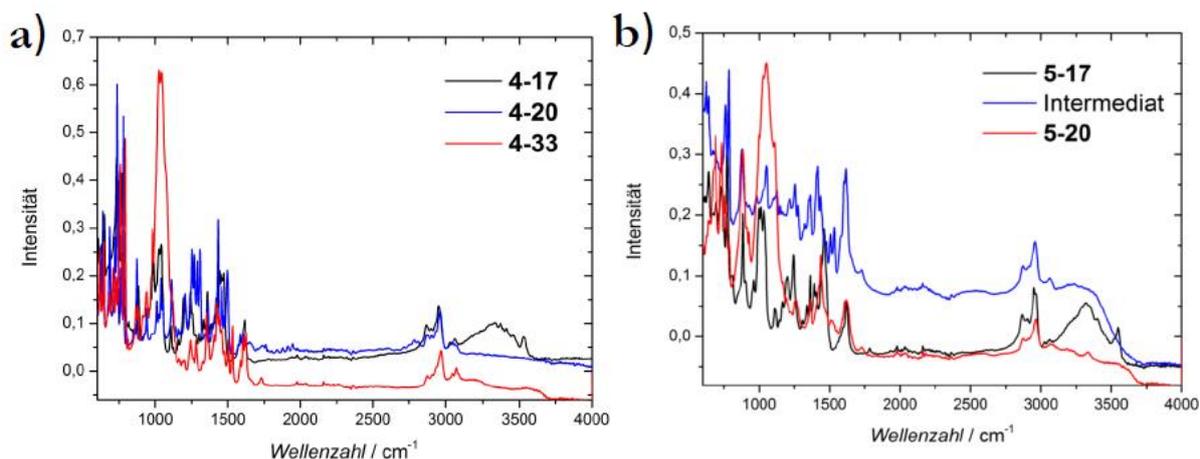


Abbildung 5-6 FTIR-Analyse des a) offenen (**4-17**); geschlossenen (**4-20**) und geschlossenen, oxidierten (**4-33**) Monomeren; b) FTIR-Analyse des offenen (**5-17**), geschlossenen (Intermediat) und oxidierten (**5-20**) *meta*-Dimeren.

In Ergänzung zu der NMR-Spektroskopie sollte eine FTIR-Analyse des *meta*-Dimers Aufschluss über die erfolgreiche Cyclisierung und Hydridabstraktion liefern. Dabei wurden die monomeren Systeme **4-17**, **4-20** und **4-33** als Referenz verwendet. In Abbildung 5-6a sind in den FTIR-Messungen für jede Stufe charakteristische Absorptionen zu erkennen: Das ungeschlossene **4-17** zeigt zwischen 3098 und 3578 cm^{-1} eine breite ($-\text{NH}_2$) und bei 3531 cm^{-1} eine definierte Absorption, die der Hydroxy-Gruppen zugeordnet wird. Nach der Cyclisierung zu **4-20**, verschwinden diese, und nur die drei gemeinsamen Signale bei 2869, 2963 und 3045 cm^{-1} bleiben erhalten. Diese entsprechen den aromatischen C-H-Schwingungen. Nach der Hydridabstraktion, bei der die Iminium-Bindung entsteht ist im charakteristischen Bereich eine deutliche Absorption bei 1025 cm^{-1} zu beobachten, die einer C-N-Valenzschwingung zugeordnet werden kann.

Für das *meta*-Dimere können tatsächlich die gleichen Beobachtungen gemacht werden. Hier zeigt das offene *m*-Pentaphenylen **5-17** eine breite ($-\text{NH}_2$) Absorption zwischen 3084 und 3508 cm^{-1} , neben der sich eine definierte bei 3554 cm^{-1} ($-\text{OH}$) befindet. Nach der Cyclisierung, aber vor der Hydridabstraktion, können diese Absorptionen für das Intermediat wie auch für **4-20** nicht mehr beobachtet werden. Vielmehr bildet sich erst nach

der Hydridabstraktion eine intensive Absorption bei 1052 cm^{-1} aus, die wiederum charakteristisch für die geschlossene oxidierte Form in **5-20** ist. Die leichte Verbreiterung der Signale für das Dimer ist auf die erhöhte Anzahl an möglichen Schwingungen zurückzuführen. Auch wenn die FT-IR-Spektroskopie keine quantitative Aussage erlaubt, kann die erfolgreiche Cyclisierung und Hydridabstraktion zu **5-20** qualitativ bestätigt werden. Der Vorteil der FT-IR-Spektroskopie besteht darin, dass es eine Festkörpermessung ist, die nicht auf eine Löslichkeit der höheren Systeme angewiesen ist.

5.3 Synthese des *para*-Dimers

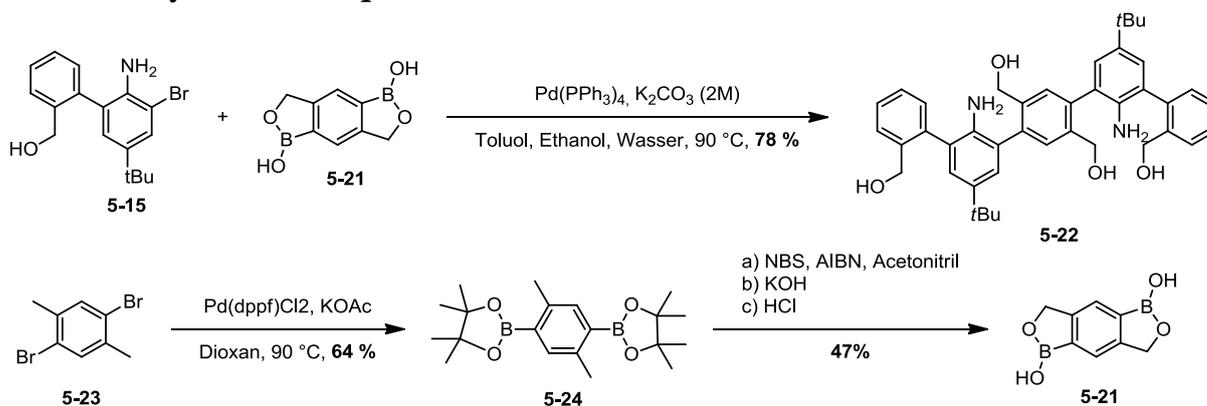


Abbildung 5-7 Synthese des *para*-Polyphenylenvorläufer **5-22** über eine Suzuki-Reaktion von **5-15** und der Doppelboronsäure **5-21**. Die Synthese von **5-21** erfolgt über **5-24** aus **5-23**.

Für das entsprechende *para*-Derivat konnte ebenfalls ein Polyphenylenvorläufer, 2,5-Dihydroxymethyl-1,4-phenylen-bis(5-*tert*-butyl-3-(1'-hydroxymethylphenyl)-anilin) (**5-22**) (siehe Abbildung 5-7) synthetisiert werden. Hierzu ist eine Suzuki-Reaktion des monofunktionalisierten Anilins **5-15** mit der entsprechenden *para*-Dibrononsäure (1,5-Dibora-2,6-dioxa-*sym*-hydrinacen-1,5-diol, **5-21**) der Schlüsselschritt. Die *para*-Diboronsäure **5-21** wird ihrerseits aus der Borylierung von 1,4-Dibrom-2,5-dimethylbenzol (**5-23**) gefolgt von Wohl-Ziegler-Bromierung und anschließender Hydrolyse/Cyclisierung erhalten.

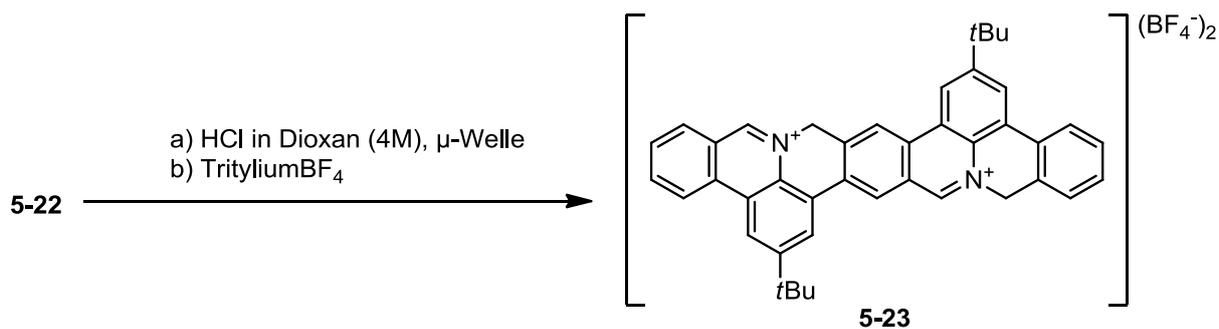


Abbildung 5-8 Ringschluss des Polyphenylenvorläufers **5-22** ergibt das meta-verknüpfte Dimer **5-23**.

Auch für das *para*-Polyphenylen **5-22** ist die HCl-induzierte Cyclisierungs- und Oxidationssequenz erfolgreich und das *para*-Dimer **5-23** kann in einer Ausbeute von 61 % als gelber Feststoff erhalten werden (siehe Abbildung 5-8).

5.3.1 NMR-Spektroskopie des *para*-Dimer-Vorläufers **5-23**.

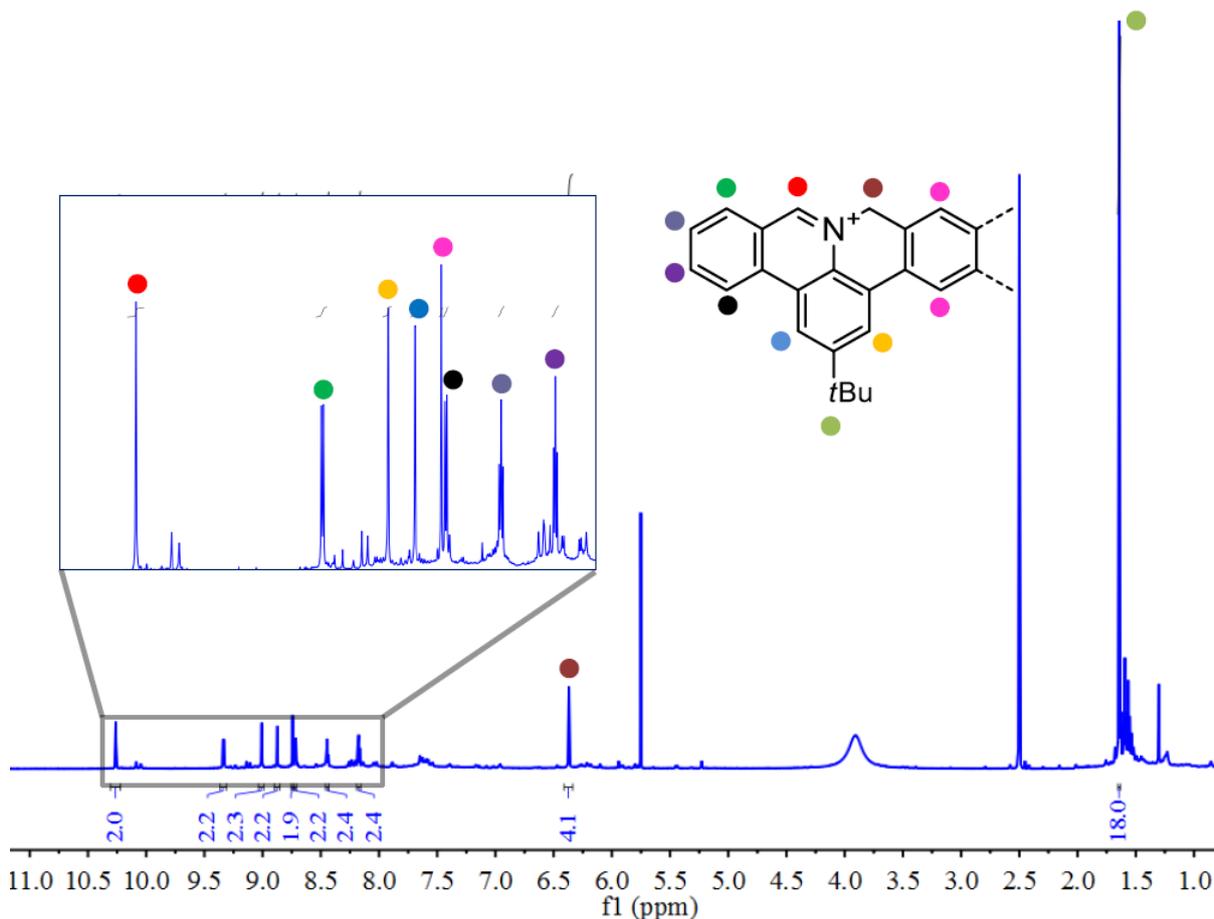


Abbildung 5-9 ^1H -NMR-Spektrum mit Zuordnung der Signale des *para*-Dimer-Vorläufers **5-23**.

In Abbildung 5-9 ist das ^1H -NMR-Spektrum des *para*-Dimer-Vorläufers **5-23** gezeigt. Ebenso wie das Monomere ist auch hier ein charakteristisches Iminiumproton bei 10.26 ppm zu beobachten. Die leicht verrauschte Basislinie kann auf Spuren anderer

Isomere in der Iminiumbindung zurückgeführt werden. Beim wiederholten Ausfällen in Hexan wird aber das symmetrische Isomer **5-23** angereichert. Zusätzlich bestätigt die HR-ESI-Spektrometrie die Struktur von **5-23**.

5.3.2 FT-IR-Analyse des *para*-Dimer-Vorläufers **5-23**

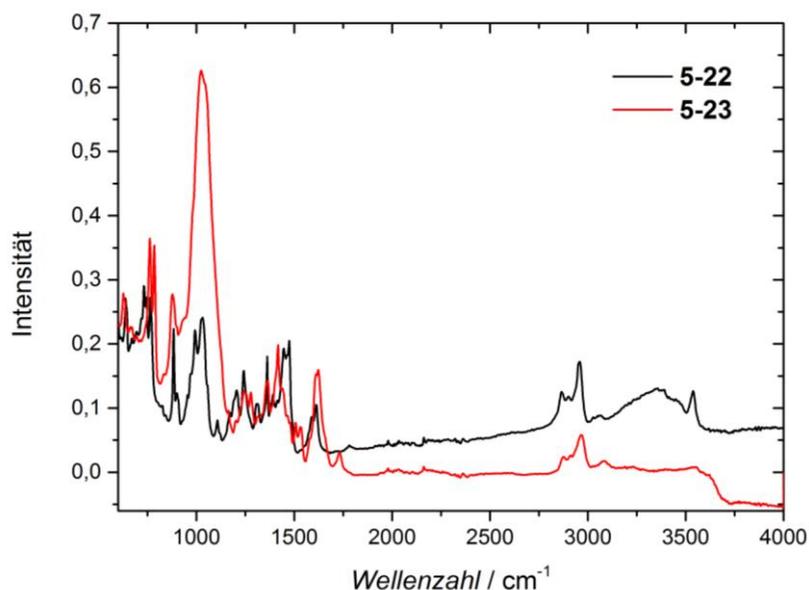


Abbildung 5-10 FT-IR Analyse des ungeschlossenen *para*-Pentaphenylen **5-22** und des geschlossenen *para*-Dimer-Vorläufers **5-23** nach Hydridabstraktion

In Abbildung 5-10 ist die FT-IR-Analyse des *para*-Dimer-Vorläufers **5-23** gezeigt. Wie auch für das Monomere **4-33** und das *meta*-Dimere **4-20** zeigt die definierte und starke Absorption bei 1023 cm⁻¹ die erfolgreiche Bildung der geladenen Phenanthridinium-Struktur. Die für die offene Form **5-22** beobachteten breiten Absorptionen zwischen 3080 und 3522 cm⁻¹ (-NH₂) sowie die definierte bei 3540 cm⁻¹ (-OH) treten nach der Cyclisierung nicht mehr auf. Auch hier erweist sich die FT-IR-Spektroskopie als nützliche Nachweismethode der erfolgreichen Cyclisierung und Oxidation. Da die Struktur der Verbindung **4-23** zweifelsfrei mit ¹H-NMR-Spektroskopie aufgezeigt werden konnte, ist die Übereinstimmung der FT-IR-Ergebnisse mit dem *meta*-Dimer-Vorläufer **4-20**, indirekt, auch eine Bestätigung dessen Struktur.

5.3.3 UV-Vis-Spektroskopie des para-Dimers

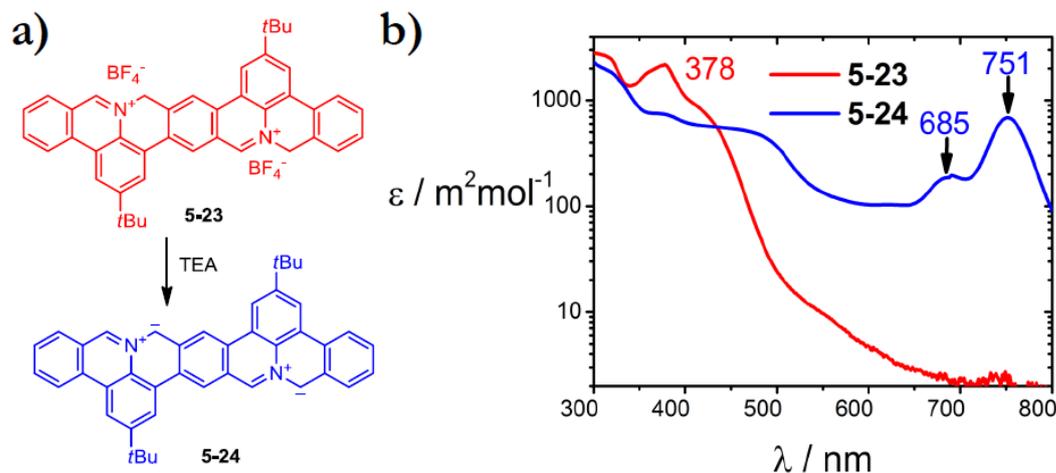


Abbildung 5-11 a) In-Situ Synthese des para-Dimer **5-24** aus **5-23**; b) Logarithmisches Absorptionsspektrum von **5-23** und des *in-situ* erzeugten **5-24** direkt nach der Zugabe der Base TEA

Wie auch für das Monomer **4-40** sollte für das p-Dimer **5-24** eine UV-Vis-Spektroskopie experimentelle Daten über den Einfluss der Strukturwiederholung sowie den Verknüpfungstyp liefern. Hierzu wurden zunächst Lösungen des stabilen Vorläuferderivats **5-23** in Dichlormethan unter Inertbedingungen vermessen. Nachdem TEA hinzugegeben wurde, um die empfindliche stickstoffdotierte Zickzack-Kante zu generieren, wurde erneut ein Spektrum aufgezeichnet. In Abbildung 5-11 ist die deutliche Veränderung des Spektrums vor und nach der Zugabe wiedergegeben. Das Vorläuferderivat zeigt, wie auch das Monomer eine charakteristische Absorption bei 378 nm. Nach der Zugabe von TEA, verschwindet diese und zwei deutliche Absorptionen mit Maxima bei 685 und 751 nm erscheinen. Mit einem Absorptionskoeffizienten von $\epsilon_{(751 \text{ nm})} = 685 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ist diese fast zehnmal intensiver als die unter gleichen Bedingungen für das Monomer gemessene. Zum Vergleich wurde für das wesentlich instabilere Heptacen, in einer Argonmatrix bei 10 K, ein Absorptionsmaximum von 728 nm gefunden.¹

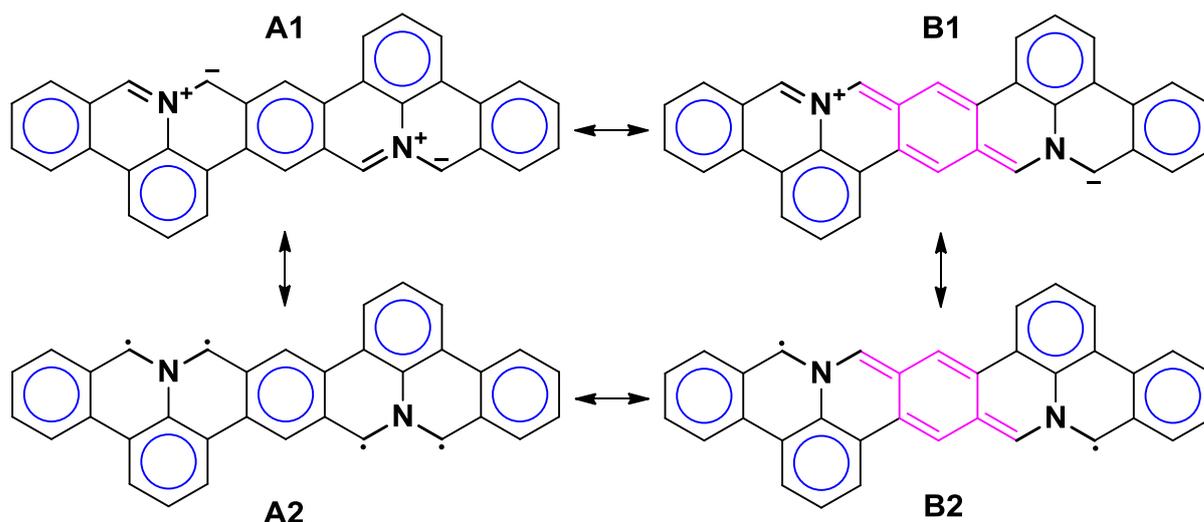


Abbildung 5-12 Chinoide Stabilisierung im Dimer.

Damit geht für die para-verknüpfte Wiederholung des Strukturmotifs eine erstaunliche bathochrome Verschiebung von 171 nm im Vergleich zum unsubstituierten Monomer einher. Zudem verzehnfacht sich der Extinktionskoeffizient. Für eine „reine Verdopplung“ des optisch aktiven Moleküls ist dies nicht zu erklären, denn hierbei sollte sich der Extinktionskoeffizient ungefähr verdoppeln. Die para-Verknüpfung des Strukturmotifs muss daher grundlegende elektronische Veränderungen herbeiführen. Ein einfaches Modell auf der Basis des Clar-Prinzips findet sich in

Abbildung 5-12. Mit jeweils fünf Clar-Sextetten (blaue Kreise) sind die beiden Lewis-Formeln **A1** und **A2** energetisch begünstigt.² Sowohl in der ionischen **A1** als auch in der radikalischen **A2** Form besteht aber die Möglichkeit einer chinoiden Resonanzstabilisierung in **B1** und **B2**. Für den Preis eines Clar-Sextets können zwei der para-stehenden Methylenbrücken in einem p-Chinodimethan (pink) stabilisiert werden. Für beide Formen **B1** und **B2** wird hierbei das delokalisierte π -System vergrößert und merklich verändert. Eine chinoide Resonanzstabilisierung kann die deutliche bathochrome Verschiebung für das para-Dimer gut erklären.

5.4 DFT-Berechnungen der spektroskopischen Eigenschaften

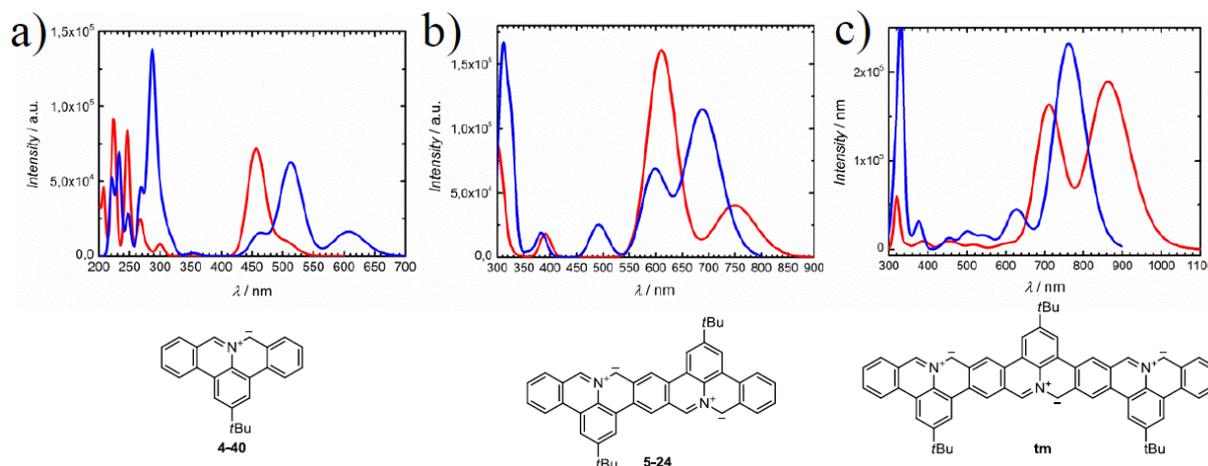


Abbildung 5-13 Berechnetes UV-Vis-Spektren vom unsubstituierten Monomer **4-40**, Dimer **5-24** bis zum hypothetischen Trimer (**tm**) auf TD-DFT- (rot) und AM1/CIS-Level (blau).

Aus den experimentellen spektroskopischen Ergebnissen von **4-40** und **5-24** konnte eine deutliche bathochrome Verschiebung festgestellt werden, die über eine chinoide Resonanzstabilisierung, siehe

Abbildung 5-12, erklärt werden kann. Im Gegensatz zum Monomer **4-40** konnte auch ein circa zehnfacher Anstieg des Extinktionskoeffizienten im längerwelligen Bereich beobachtet werden. Um zu überprüfen, ob dies aus der Verlängerung des Systems resultiert, wurden UV-Vis-Spektren über DFT-Methoden in Kooperation mit Dr. XXXXXX und XXXXXX mittels Gaussian berechnet. In Abbildung 5-13a) und b) ist zu erkennen, dass für **4-40** und **5-24** zwei Gruppen von Absorptionen auftreten. Die eine im kurzwelligen Bereich (~ 300 nm) und die andere im längerwelligen Bereich (~ 450 - 550 nm für **4-40** und 550 - 750 nm für **5-24**). Die beiden gemessenen Absorptionen bei 580 nm (**4-40**) und 751 nm (**5-24**) werden diesen zugeordnet. Für beide Verbindungen sind die AM1/CIS-Berechnungen in besserer Übereinstimmung. Tatsächlich wird auch ein relativer Anstieg der Oszillatorstärke des längerwelligen Übergangs für **5-24** vorhergesagt. Um diesen Effekt eindeutig der Repetition zuzuordnen, wurde ebenfalls das nächst höhere Homologe, das Trimer (**tm**, siehe Abbildung 5-13c) als Referenz berechnet. Hier ergibt sich im längerwelligen Bereich nur noch eine deutliche Absorption bei ~ 750 nm, deren Oszillatorstärke fast gleich derjenigen Absorption im kurzwelligen (~ 300 nm) ist.

Das kann so interpretiert werden, dass für die Oligomere die beiden Hauptabsorptionen im kurz- und langwelligen Bereich aus konstruktiven und destruktiven Kombinationen von

elektronischen Konfigurationen entstehen, die Übergänge vom HOMO in das LUMO und die LUMO+1/+2-Orbitale einschließen. Wird das System ausgedehnt so nimmt die niederenergetische Absorption -für **tm** einen dominanten HOMO-LUMO Übergangscharakter an. Dadurch ergibt sich eine starke bathochrome und auch hyperchrome Verschiebung. Das Dimer liegt theoretisch zwischen Monomer und Trimer.

5.5 Extrapolation auf infinite Nanographenstreifen

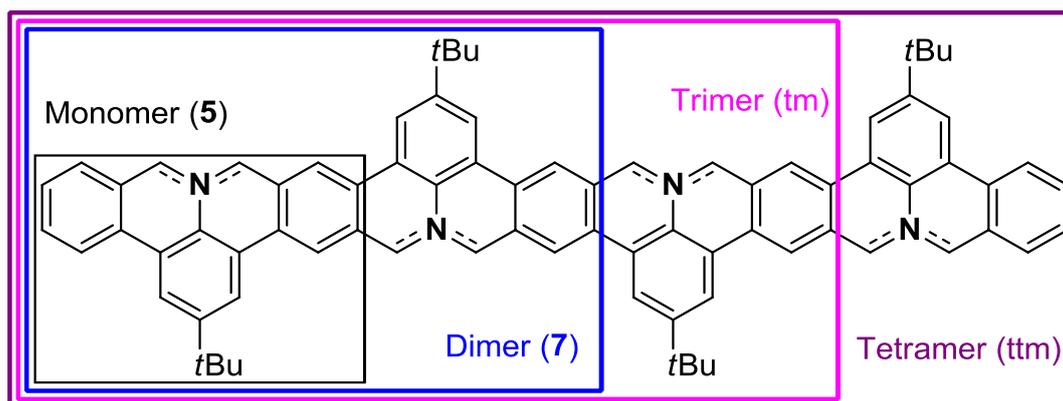


Abbildung 5-14 Chemische Strukturen des Monomeren **5** und dessen Oligomere, bis zum Tetramer (**ttm**), die in den DFT-Berechnungen untersucht wurden.

Da besonders die *para*-Oligomerisierung einen deutlichen Einfluss auf die optischen Eigenschaften nimmt, sollte die Entwicklung der geometrischen und elektronischen Struktur mit der Oligomerisierung des 9a-Azaphenalenmotifs vom Monomeren **5** bis zum Tetrameren (**ttm**) (siehe Abbildung 5-14) in Kooperation mit D. Beljonne und A. Giannakopoulos über DFT-Berechnungen mit dem HSEH1PBE Hybridfunktional und einer 6-31G(d)-Basis analysiert werden. Hierbei sollte aber nicht nur der Singulettgrundzustand, sondern auch der energetisch höherliegende Triplettzustand betrachtet werden.

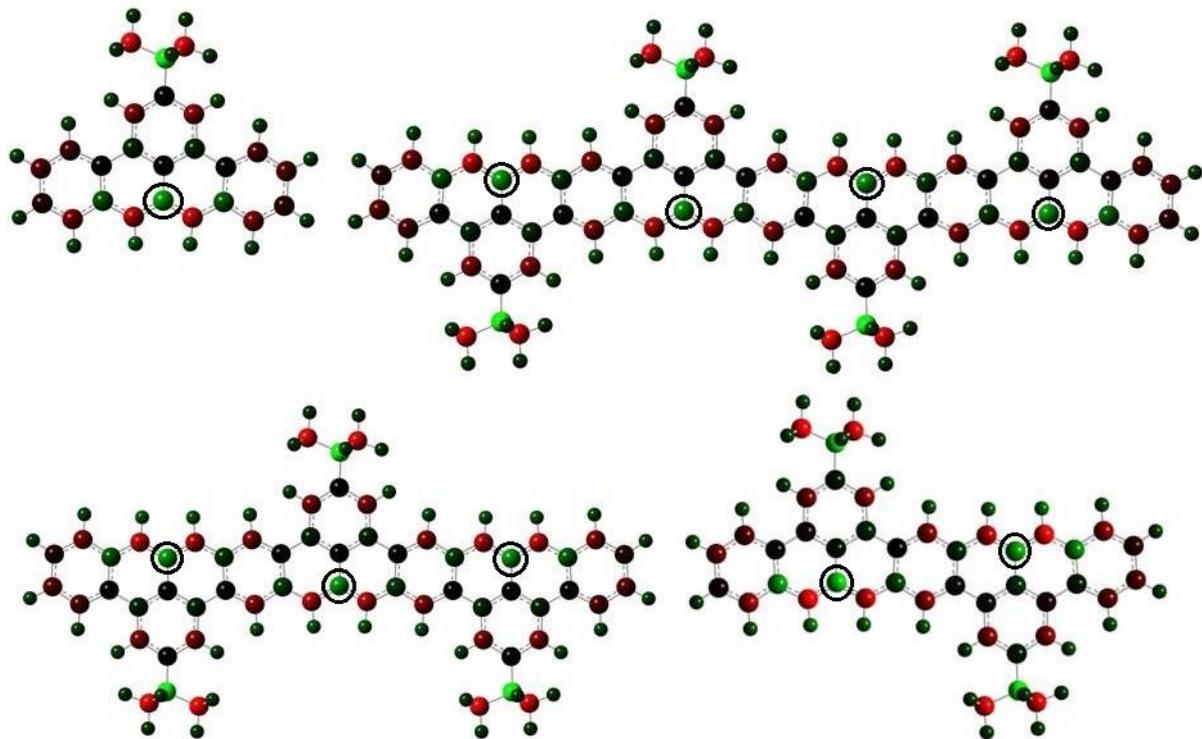


Abbildung 5-15 Darstellung der Ladungsdichteverteilung der ersten Oligomere **5 – ttm**. Die Stickstoffatome sind eingekreist und zeigen alle eine deutliche positive Ladung, während die benachbarten Kohlenstoffatome negative Ladungen besitzen.

Zunächst wurden für die ersten vier Wiederholungseinheiten **5 – ttm** die Ladungsverteilungen bestimmt. In Abbildung 5-15 sind diese graphisch dargestellt. Es ist zu erkennen, dass - unabhängig von der longitudinalen Ausdehnung der Oligomere - die eingekreisten Stickstoffatome eine positive Ladung von $\sim 0,35 |e|$ und die dazu benachbarten Kohlenstoffatome eine negative von $\sim 0,23 |e|$ besitzen. Dies zeigt ganz klar die Beteiligung einer ionischen Lewis-Form im Grundzustand. Was passiert aber mit dem Anteil der diradikalischen Lewis-Form? Hier kann die energetische Lage des Tripletzustands indirekt als Kriterium genommen werden. Die Differenz der Energie im Tripletzustand und der im Singulettgrundzustand gibt einen quantitativen Hinweis.

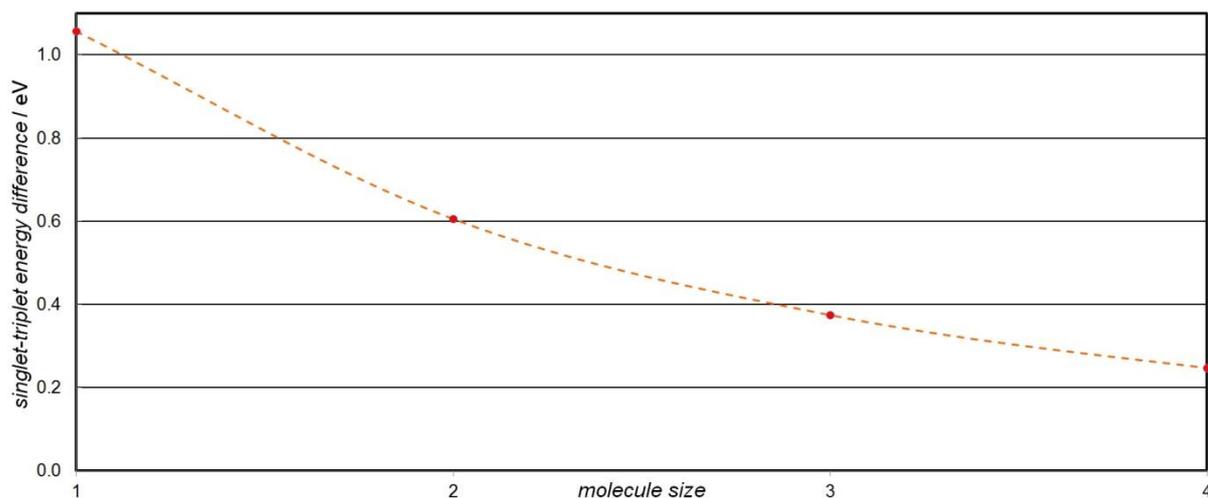


Abbildung 5-16 Auftragung der Singulet-Trplet-Energiedifferenz in Abhängigkeit der longitudinalen Ausdehnung von **5** – **ttm**.

Interessanterweise nimmt diese Energiedifferenz tatsächlich von $\sim 1,0$ eV für das Monomere **5** auf $\sim 0,2$ eV für das Tetramere **ttm** ab. Prinzipiell kann hieraus abgeleitet werden, dass ein radikalischer Zustand für die höheren Oligomere begünstigt ist.

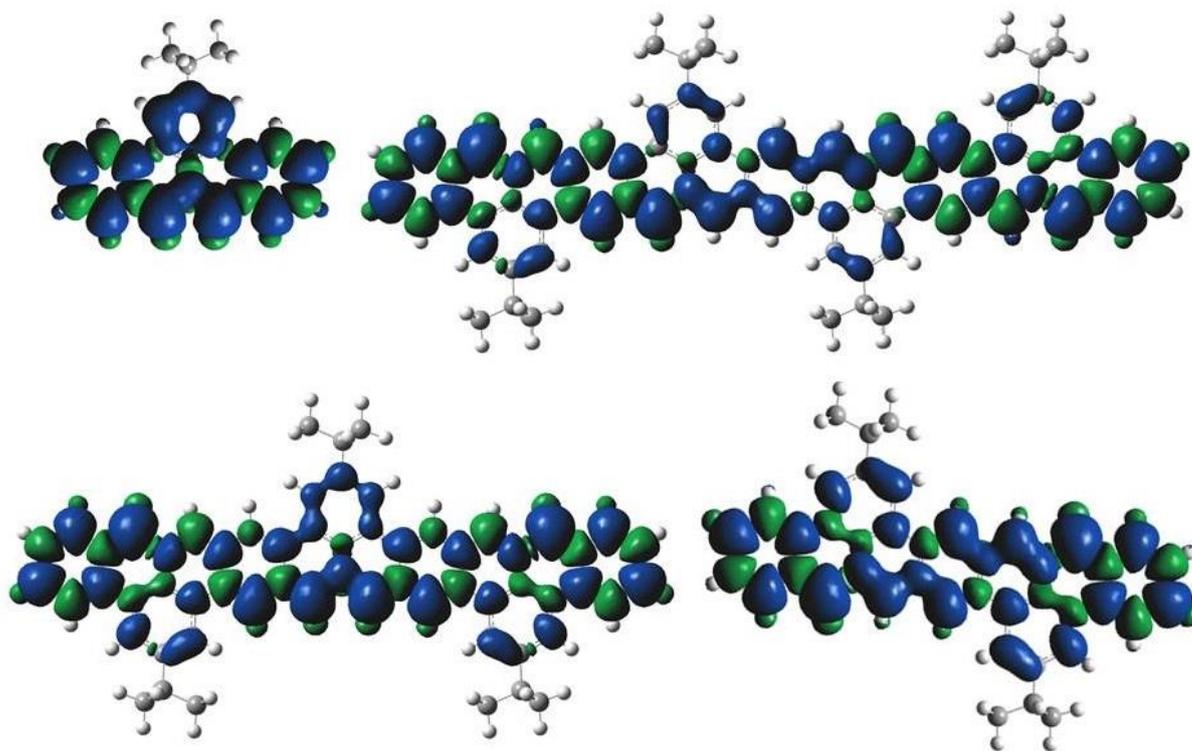


Abbildung 5-17 Graphische Darstellung der Spindichteverteilung im Tripletzustand für die Oligomere von **5** bis **ttm**.

Betrachtet man die Spindichteverteilung im Tripletzustand (siehe Abbildung 5-17), so ist zu erkennen, dass hohe Koeffizienten an den Rändern und besonders in der Nähe der

Stickstoffatome auftreten, so wie es auch für die reinen Kohlenstoff-Zickzackgraphenstreifen der Fall ist.

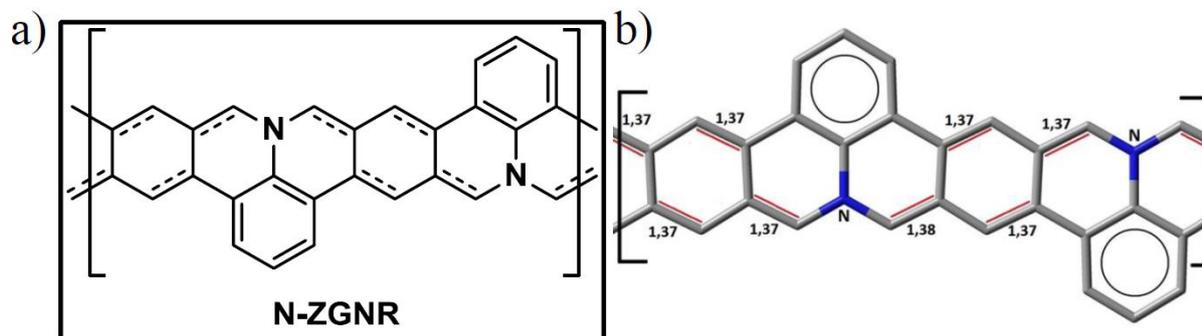


Abbildung 5-18 a) Chemische Struktur des infiniten Zickzackstreifen N-ZGNR und b) die optimierte Geometrie mit berechneten Bindungslängen entlang der Zickzackrichtung.

Ermutigt durch die Ergebnisse der Oligomere, sollte eine Extrapolation auf den infiniten Zickzackgraphenstreifen erfolgen. In Abbildung 5-18 ist die chemische Struktur zusammen mit den Ergebnissen der Geometrieoptimierung gezeigt. Im Gegensatz zu den Oligomeren ist für den infiniten Streifen eine chinoidisierte Form begünstigt. Dies wird durch die in Abbildung 5-18b eingezeichneten Bindungslängen von 1,37 Å erkennbar. Trägt man die HOMO-LUMO-Energiedifferenzen als Funktion der inversen Länge auf, so erhält man für die energetische Bandlücke einen Wert von $\sim 0,23$ eV. Diese ist in guter Übereinstimmung mit dem Wert von $\sim 0,26$ eV aus Berechnungen der elektronischen Bandstruktur mit Hilfe von spinpolarisierten DFT-Rechnungen (siehe Abbildung 5-19).

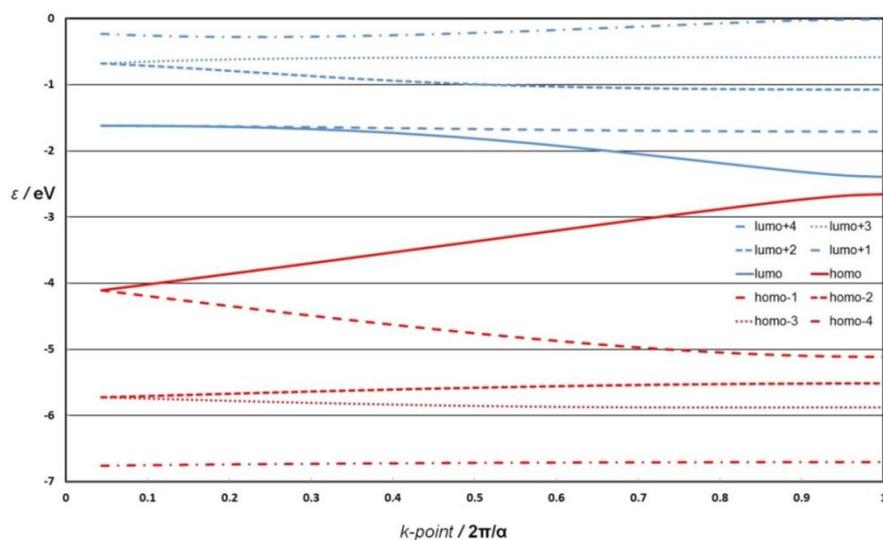


Abbildung 5-19 Bandstruktur des N-ZGNR. Die durchgezogenen Linien entsprechen den Grenzbandern HOCO (rot) und LUCO.

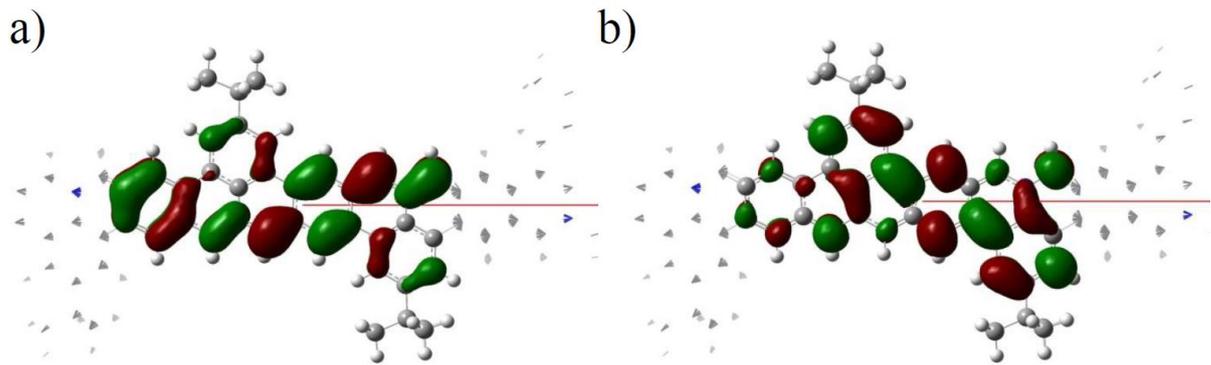


Abbildung 5-20 a) Molekülorbital von N-ZGNR am Ende des Valenz- beziehungsweise Leitungsbands ($k = 2\pi/\alpha$). Links: HOCO; Rechts: LUCO. Die rote Linie repräsentiert die Länge der Einheitszelle.

Die graphische Darstellung der Molekülorbitale an den Enden des Valenz- beziehungsweise Leitungsbandes ist in Abbildung 5-20 gegeben. Das HOCO des N-ZGNR zeigt ein bindend-antibindendes Muster einer vollchinoiden Struktur entlang der Streifenrichtung. Von besonderem Interesse war es daher, den Vergleich mit dem reinen Kohlenstoffderivat herzustellen, dessen Struktur und optimierte Geometrie in Abbildung 5-21 widergegeben ist. Im Gegensatz zu dem stickstoffdotierten Streifen sind entlang des Streifens Variationen in den Bindungslängen von 1,37 – 1,41 Å zu erkennen. Mit den eingezeichneten Clar-Sextetten wird deutlich, dass hier keine vollständige Chinoidisierung entlang der Zickzackrichtung vorhanden ist und der aromatische Charakter der verknüpfenden Benzoleinheiten voll in Takt bleibt.

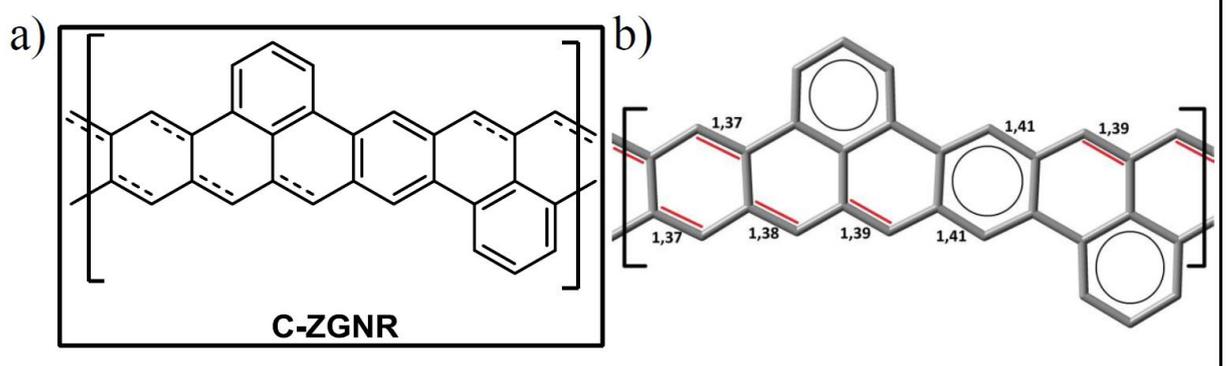


Abbildung 5-21 a) Chemische Struktur des unendlichen Kohlenstoffzickzackstreifens C-ZGNR und b) die optimierte Geometrie mit berechneten Bindungslängen entlang der Zickzackrichtung.

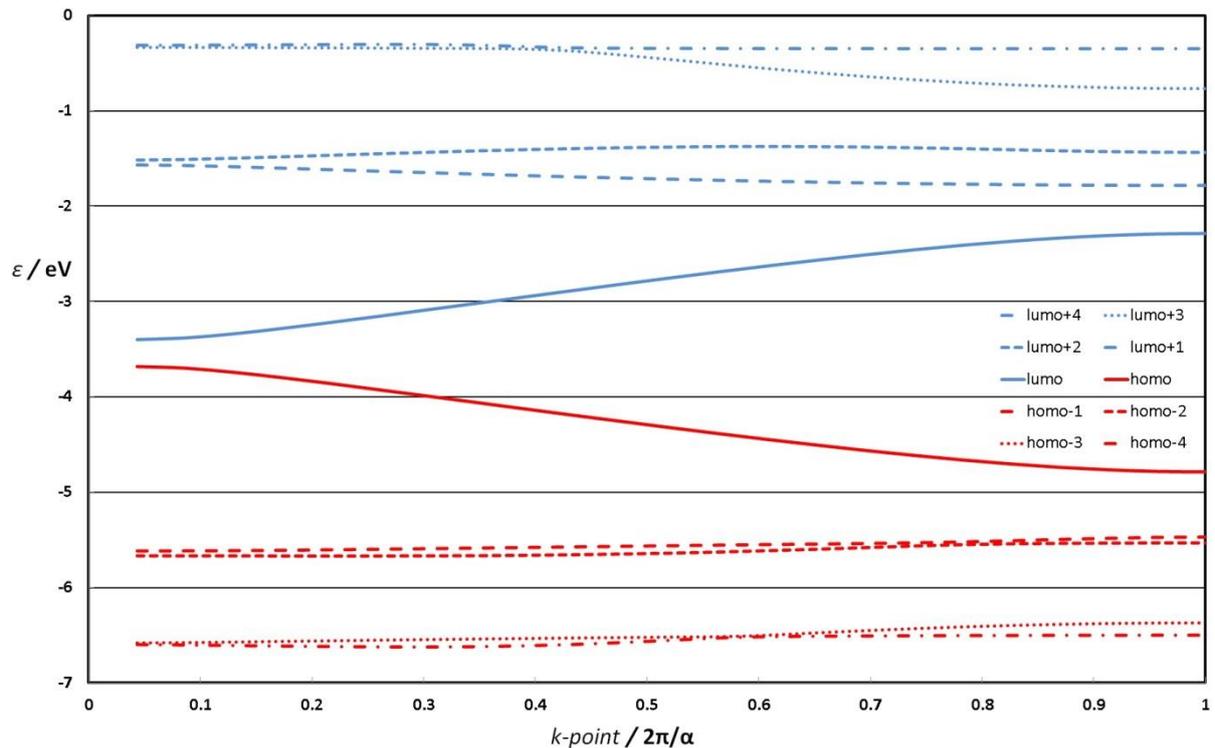


Abbildung 5-22 Bandstruktur des **C-ZGNR**. Die durchgezogenen Linien entsprechen den beiden Grenzbandern HOCO (rot) und LUCO (blau).

Im Vergleich zum **C-ZGNR**, dessen Bandstruktur in Abbildung 5-22 gezeigt ist, befindet sich bei gleicher Struktur für jedes Stickstoffatom ein zusätzliches Elektron, insgesamt zwei Elektronen für die in Abbildung 5-21b gezeigte Elementarzelle, im **GNR**. Sie sind nicht isoelektronisch. Als Konsequenz liegen für **N-ZGNR** sowohl das Valenz- als auch das Leitungsband um ~ 1 eV höher in ihrer Energie. Ob sich dies auf die Stabilität eines **N-ZGNR** auswirkt, kann an dieser Stelle nicht gesagt werden. Entzieht man dem **N-ZGNR**, beispielsweise über eine milde Oxidation, dieses „zusätzliche“ Elektron, erhält man formal einen geladenen, dem **C-ZGNR**, isoelektronischen, **GNR**, der durch das reduzierte Oxidationspotential stabilisiert sein könnte.

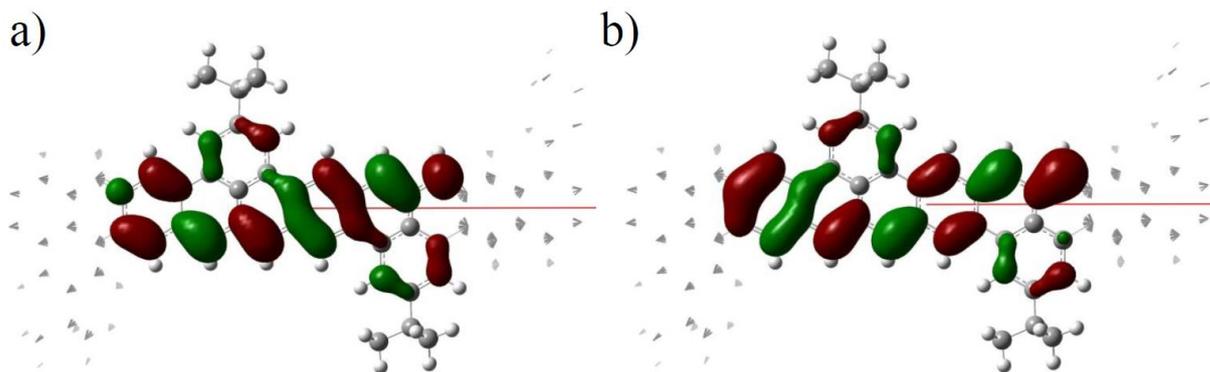


Abbildung 5-23 a) Molekülorbital von C-ZGNR am Ende des Valenz- beziehungsweise Leitungsbands ($k = 2\pi/\alpha$). Links: HOCO, Rechts: LUCO. Die rote Linie repräsentiert die Länge der Einheitszelle.

Betrachtet man die Grenzkristallorbitale des **C-ZGNR** in Abbildung 5-23 so zeigt sich, dass das LUCO dem des HOCO des **N-ZGNR** (Abbildung 5-20) sehr ähnlich ist. Der Anfang des Leitungsbandes des **C-ZGNR** gleicht dem Ende des Valenzbandes des **N-ZGNR**. Eventuell kann daher der N-ZGNR als „angeregter Zustand“ des **C-ZGNR**s betrachtet werden.

5.6 Statistische Synthese von *para*-Oligomeren

5.6.1 Oligomerisation

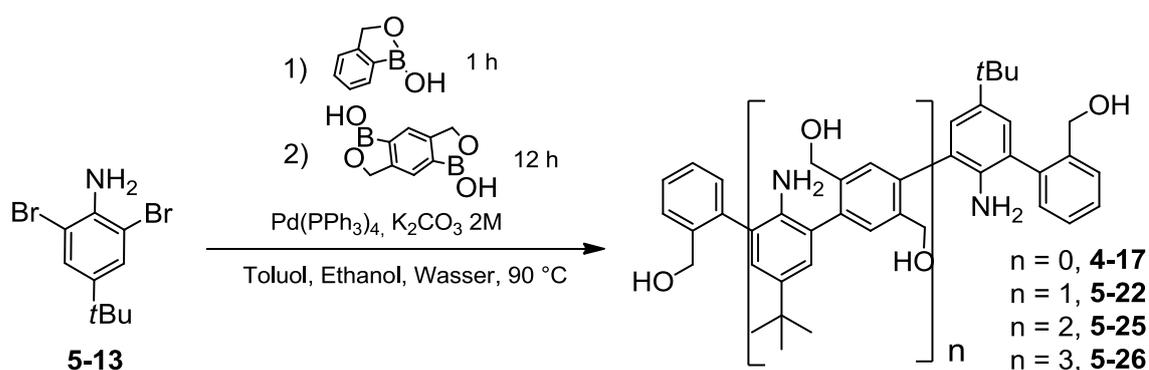


Abbildung 5-24 Statistische Synthese der niedermolekularen Oligomere **5-25** und **5-26**.

Inspiriert durch die erfolgreiche Synthese des *meta*- (**5-20**) und des *para*-Vorläufers **5-23** sollte untersucht werden, ob auch weitere Homologe über ein ähnliches Syntheseprotokoll erreichbar sind. Anstelle einer aufwendigen gerichteten Synthese eines gezielten Oligomeren, zum Beispiel des Trimers, sollte stattdessen eine Oligomerisierung mit den bereits synthetisierten Monomeren am Beispiel des *tert*-Butyl-Anilin (**5-13**) und der *para*-Diborsäure **5-21** getestet werden (siehe Abbildung 5-24). In einer Suzuki-Reaktion

reagierten zunächst das difunktionalisierte Anilin **5-13** mit der *mono*-Boronsäure **4-12**. Nach etwa einer Stunde konnte über FD-MS das mono-gekoppelte Anilin **5-15** als Hauptkomponente bestimmt werden. Zu dieser Reaktionsmischung wurde die *di*-Boronsäure **5-22** gegeben, und die Reaktion wurde über Nacht fortgesetzt. Nach einer wässrigen Aufarbeitung zeigte die FD-MS ein Oligomergemisch mit dem *para*-Dimeren **5-22** als Hauptkomponente, aber auch höhere Massen, zum Beispiel die des Trimers **5-25** und des Tetramers **5-26**. Die höhermolekularen Fraktionen wurden zunächst von den überschüssigen Monomeren über GPC abgetrennt, und anschließend über präperative-rc-GPC aufgetrennt.

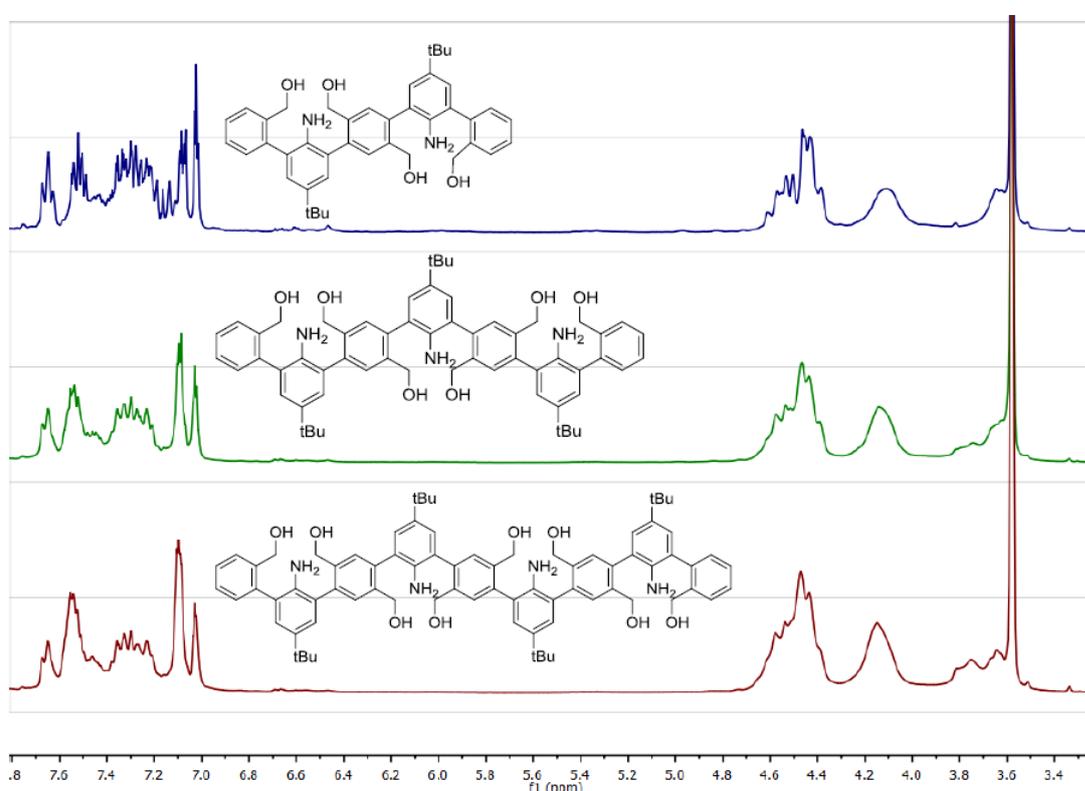


Abbildung 5-25 ^1H -NMR-Spektroskopie der, über präperative rc-GPC, abgetrennten Fraktionen. Von oben nach unten: das Dimer **4-17**, das Trimer **5-25** und das Tetramer **5-26**.

Tatsächlich konnten so auch die höheren Oligomere, wie das Trimer **5-25** und das Tetramer **5-26** erhalten werden und über ^1H -NMR-Spektroskopie und FD-MS analysiert werden (siehe Abbildung 5-25). Für **5-25** und **5-26** werden im ^1H -NMR-Spektrum die gleichen Verschiebungen, wie für **4-17** beobachtet, wenn auch eine leichte Signalverbreiterung für **5-26** beobachtet wird. So konnten zwar nur wenige Milligramm an **5-25** und **5-26** erhalten werden, aber es belegt, dass es möglich ist, mit den hier beschriebenen Monomeren, über

eine Oligomerisation oder Polymerisation, potentiell auch sehr ausgedehnte stickstoffdotierte Ziackzack-Nanographenstreifen zu erzeugen.

5.6.2 Cyclisierung des *para*-Trimer-Vorläufers 5-27

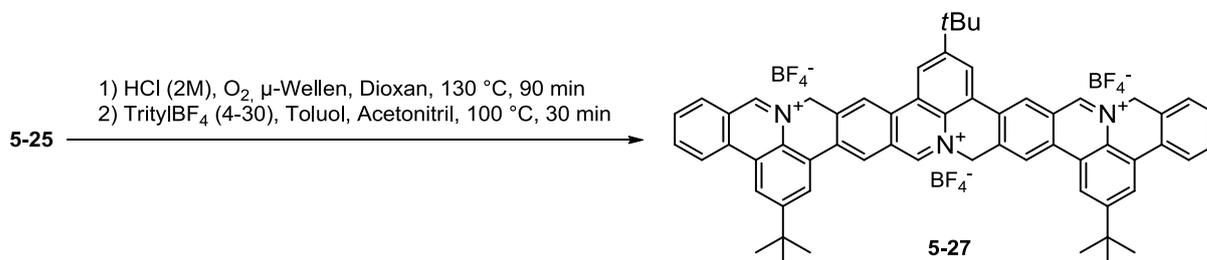


Abbildung 5-26 Synthese des *para*-Trimer-Vorläufers **5-27** durch Cyclisierung und Hydridabstraktion aus **5-25**.

Exemplarisch soll hier die Synthese eines Trimer-Vorläufers **5-27** gezeigt werden (siehe Abbildung 5-26). Hierzu wurden etwa 50 mg des aus der *rc*-GPC erhaltenen **5-25** der entwickelten Cyclisierungs-Reaktion, analog zu **5-22**, unterzogen. Der entstandene Feststoff wurde weiter mit Trityliumtetrafluoroborat behandelt, um eine vollständige Oxidation zu garantieren. Nach Ausfällen in Hexan, wurde ein dunkel-grüner-schwarzer Feststoff erhalten.

5.6.3 Charakterisierung des *para*-Trimer-Vorläufers 5-27

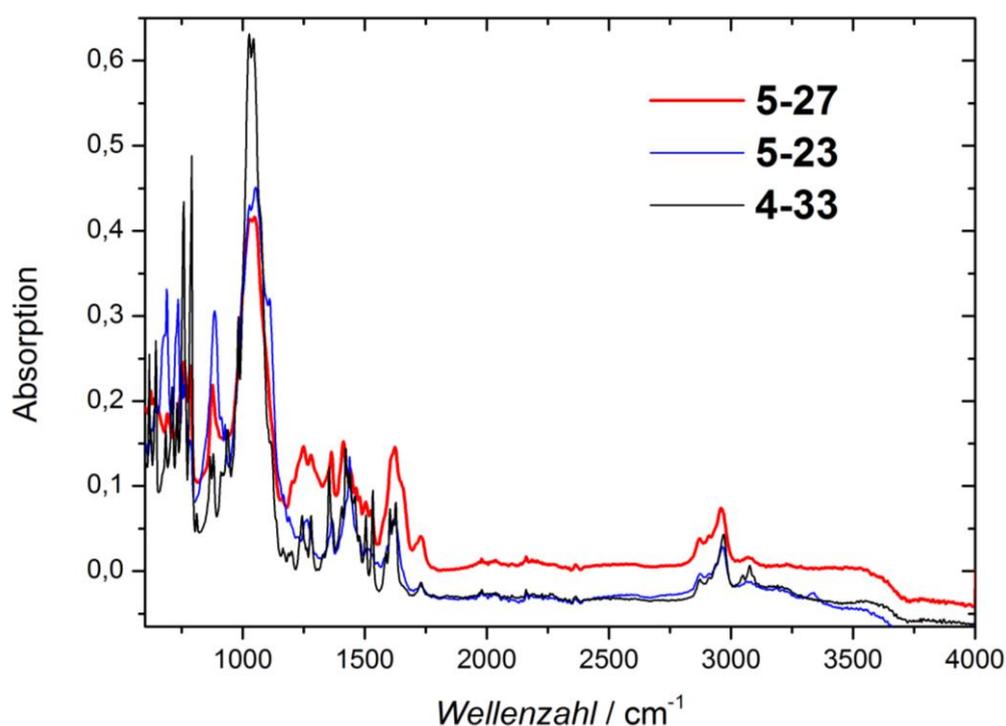


Abbildung 5-27 FT-IR-Charakterisierung des *para*-Trimer-Vorläufers **5-27** im Vergleich zum dimeren **5-23** und monomeren **4-33** Vorläufer.

Das FT-IR-Spektrum des *para*-Trimer-Vorläufers **5-27** zeigt, übereinstimmend mit den Monomeren **4-33** und Dimeren **5-27**, die gleichen charakteristischen Absorptionen bei 2695, 1623 und 1048 cm⁻¹. Damit kann eine vollständige Cyclisierung und Oxidation von **5-25** in **5-27** qualitativ bestätigt werden. Durch die Löslichkeit von **5-27** in DMSO konnte zusätzlich ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen werden. Hierbei treten allerdings nur sehr flache und breite Verschiebungen im Bereich 9,6 – 7,2 ppm. Dennoch ist eine solche Tieffeld-Verschiebung für den geladenen, ausgedehnten Aromaten **5-27** nachvollziehbar und die breiten Banden können durch auftretende Isomere oder Aggregation verstanden werden.

5.7 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde an zwei Beispielen, des *meta*-Dimeren **5-20** und des *para*-Dimeren **5-23**, eine Synthese entwickelt, die es erlaubt die stickstoffdotierten Zickzack-Kante lateral zu erweitern. Entscheiden sind hierbei die verwendeten Diboronsäuren **5-16** und **5-21**, die über eine *meta*- oder *para*-Verknüpfung der synthetisierten Pentaphenylene **5-17**, beziehungsweise **5-22** entscheiden. Die Ringschlussreaktion und die anschließende Hydridabstraktion, können für diese komplexen asymmetrischen Verbindungen über NMR-Spektroskopie oder FT-IR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Über UV-Vis-Spektroskopie des *in-situ* synthetisierten *para*-Dimeren **5-24** wurde der elektronische Effekt der *para*-Verknüpfung besonders offensichtlich. Im Vergleich zu dem im Kapitel 4 behandelten Monomer **4-40**, findet eine deutliche bathochrome Verschiebung von 171 nm zu einem Absorptionsmaximum bei 751 nm statt. Erstaunlich ist, dass diese Messungen unter Standardbedingungen durchgeführt werden, wohingegen höhere Acene, beispielsweise Heptacen, nur in einer Argonmatrix bei 10 K analysiert werden können. Gleichzeitig wird ein deutlicher Anstieg des Extinktionskoeffizienten für die Absorption bei niedriger Energie beobachtet. Die bathochrome und hyperchrome Verschiebung wurde über DFT-Berechnungen bestätigt und erklärt. Hauptsächlich trägt eine chinoide Resonanzstabilisierung zum Grundzustand des *para*-Dimeren **5-24** bei, die sich auf die geometrischen, verkürzte Bindungslängen, und optoelektronischen Eigenschaften auswirkt. Inspiriert durch die Ergebnisse, wurden die theoretischen Ergebnisse auf einen infiniten stickstoffdotierten Zickzack-Nanographenstreifen (**N-ZGNR**) ausgeweitet, die eine erstaunlich geringe Bandlücke von 0,23 eV aufweisen.

Mit den hier gegebenen Monomeren und Syntheseprotokollen ist eine Ausweitung auf solche „infiniten“ **N-ZGNR** durchaus möglich. Als „proof of principle“ wurde eine

statistische Oligomerisierung durchgeführt und am Beispiel des Trimers **5-27** veranschaulicht. Eine ähnliche lösungsbasierte Bottom-Up-Synthesemethode von GNR mit Zickzack-Kanten ist bislang nicht bekannt.

5.8 Literaturverzeichnis

1. R. Mondal, C. Tönshoff, D. Khon, D. C. Neckers and H. F. Bettinger, *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131**, 14281-14289.
2. E. Clar, *The Aromatic Sextet*, 1972.

6. Polycyclische aromatische Azomethinylide

6.1 Einleitung

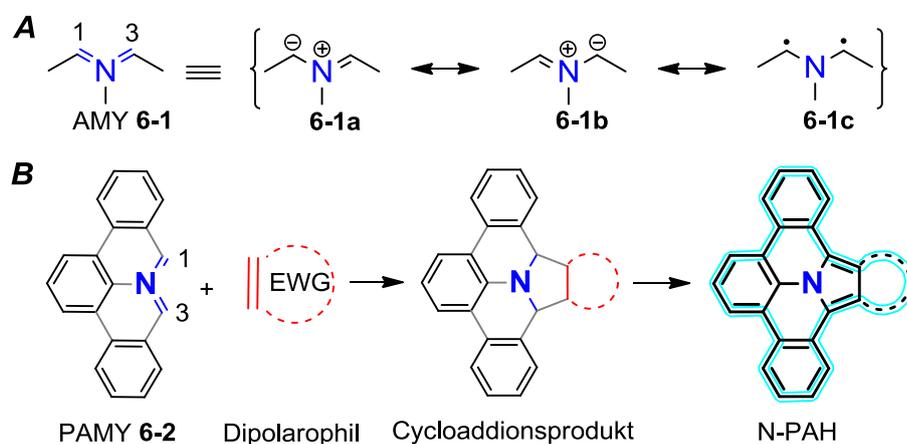


Abbildung 6-1 Vergleich eines AMY 1 und des hier beschriebenen polycyclischen aromatischen PAMY 2, sowie die 1,3-Cycloaddition letzteren zur Synthese von ausgedehnten N-PAHs 4 durch Planarisierung von 3.

Nachdem in den vorangegangenen Kapiteln der Aufbau von stickstoffdotierten Zickzack-Kanten und ihre laterale Ausdehnung beschrieben wurden, soll im letzten Kapitel die Synthese von neuen stickstoffhaltigen polycyclischen Kohlenwasserstoffen (N-PAHs) auf der Basis des hochreaktiven Isochinolino[4,3,2-*de*]phenanthridin (**6-2**) behandelt werden.

Im Kapitel 4 waren bereits die 1,3-dipolare Addition von **4-40** mit DMAD zum Cycloadditionsprodukt **4-35** und die Dimerisierung zu **4-41** zum Beweis der Existenz einer 1,3-diradikalischen beziehungsweise 1,3-dipolaren Struktur herangezogen worden.^{1, 2} Damit erfüllten die stickstoffdotierte Zickzack-Kante **4-40** und ihre allgemeine Form **6-2** die chemischen Voraussetzung, in die Klasse der Azomethinylide (AMY, **6-1**) eingeordnet zu werden. Anders als in den zumeist aliphatischen AMY ist der funktionelle 1,3-Dipol vollständig und symmetrisch in einen polycyclischen Aromaten eingebaut. Daher wird der Name Polycyclisches Azomethinylid (PAMY) für die generelle Struktur von **6-2** verwendet (siehe Abbildung 6-1).³ Zunächst soll ein Konzept vorgestellt werden, das PAMYs für die Synthese von neuen N-PAHs verwendet. Anschließend werden die optoelektronischen Eigenschaften dieser N-PAHs gegeben und abschließend miteinander verglichen werden.

6.2 Synthese von 1,2-disubstituierten Dibenzoullazinen.

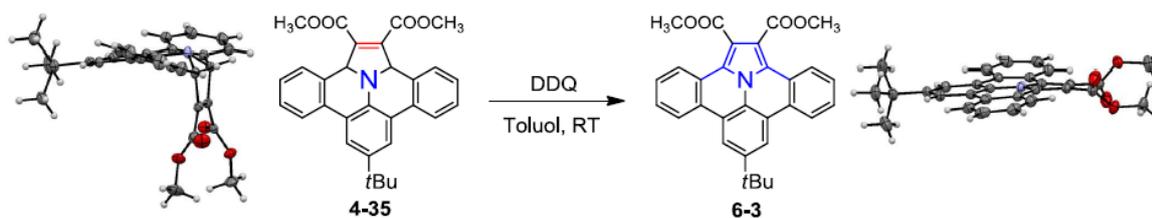


Abbildung 6-2 Planarisierung des Cycloadditionsprodukt **4-35** durch Oxidation mit DDQ in den neuen N-PAH **6-3**.

Ausgangspunkt für die Entwicklung der N-PAH-Synthese war das in einer 1,3-Cycloaddition von **4-40** mit DMAD erhaltene Dimethyl-8-(*tert*-butyl)-2a,13b-dihydrobenzo[7,8]indolizino[6,5,4,3-*def*]phenanthridin-1,2-dicarboxylat (**4-35**). Durch die Cycloaddition bildete sich ein neuer fünfgliedriger *3H*-Pyrolincyclus (siehe Abbildung 6-2). In der Kristallstruktur von **4-35** war ersichtlich, dass die Struktur stark gewinkelt ist und die Konjugation des aromatischen π -Systems unterbrochen ist. Durch Oxidation mit DDQ war es möglich, den vollständig konjugierten, planaren N-PAH 8-*tert*-Butylbenzo[7,8]indolizino[6,5,4,3-*def*]phenanthridin-1,2-dicarboxylat (**6-3**) in einer Ausbeute von 82 % zu synthetisieren. Die Struktur wurde über Röntgendiffraktion bewiesen. Damit konnte gezeigt werden, dass mit DDQ eine vollständige Planarisierung möglich ist, auch wenn das Cycloadditionsprodukt **4-35** nahezu einen rechten Winkel innerhalb seiner Molekülebene besitzt.

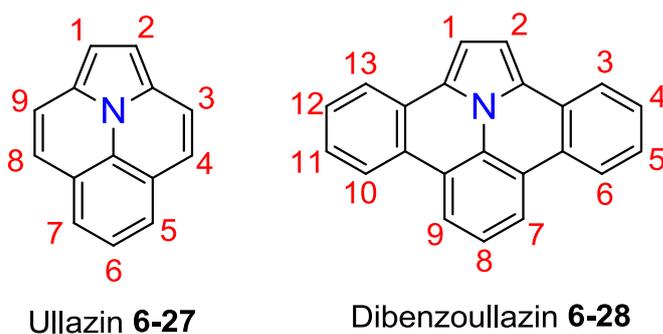


Abbildung 6-3 Chemische Strukturen von Ullazin **6-27** und Dibenzoullazin **6-28**. Die hier verwendete Nomenklatur basiert auf der angegebenen Nummerierung.

Die Grundstruktur in **6-3**, die erstmals von Zhou J. et al in einer Friedel-Crafts-Reaktion dargestellt worden war,⁴ kann als Dibenzoullazin (Benzo[7,8]indolizino[6,5,4,3-*def*]phenanthridin, **6-28**) verstanden werden und leitet sich vom Ullazin⁵⁻⁷ (Indolizino[6,5,4,3-*ij*]chinolin, **6-27**) ab (siehe Abbildung 6-3). Im Folgenden soll die Dibenzoullazin-Nomenklatur verwendet werden.

6.2.1 Untersuchung der Cycloaddition

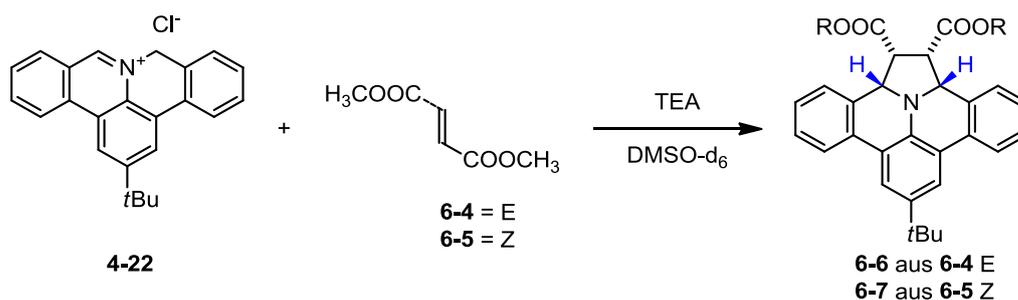


Abbildung 6-4 1,3-Cycloaddition mit 6-4 und 6-5 unter ¹H-NMR-Kontrolle zu 6-6 und 6-7.

Um das Konzept auf weitere Molekülgeometrien ausweiten zu können, wurden verschiedene Dipolarophile getestet. Die dem DMAD nächsten sind das Fumarat (6-4) und das Maleinat (6-5). Hier ist das Dipolarophil jedoch kein Alkin, sondern ein Alken. Da beobachtet worden war, dass die Verbindungen 4-35 während einer Aufarbeitung z.B. über präparative Säulenchromatographie oxidiert, sollten die Cycloadditionsreaktionen direkt in einem NMR-Röhrchen gemessen werden, um einen sicheren Einblick in die Ausbeuten zu erhalten. Dazu wurden jeweils 4-22 und das entsprechende Dipolarophil 6-4-5 in einem NMR-Röhrchen in DMSO-d₆ vorgelegt. Anschließend wurde vor und nach der Zugabe von TEA ein ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen.

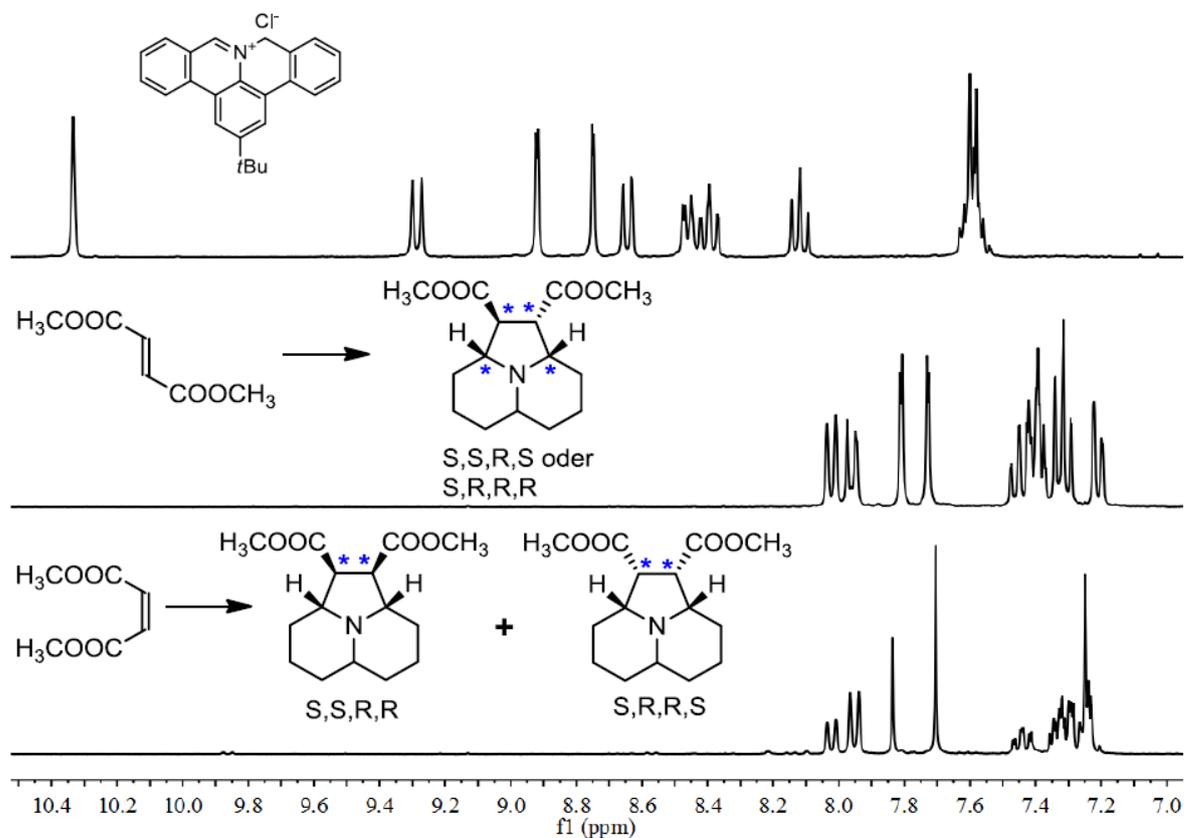


Abbildung 6-5 In-situ ¹H-NMR (T_{D1}=30 s, 16 scans) -Messungen der Cycloadditionsprodukte im Vergleich zum Vorläufersalz (oben).

Das obere Spektrum in Abbildung 6-5 zeigt nur das Iminiumsalz **4-22**. Nach der Zugabe von TEA findet direkte Reaktion statt mit zeitgleicher Entfärbung der leicht gelblichen Reaktionslösung. In beiden Fällen sind die chemischen Verschiebungen deutlich hochfeldverschoben. Im Gegensatz zu **4-35** (DMAD-Addukt) treten für beide Addukte zwei verschiedene Singulets bei 7,8 und 7,7 ppm auf. Da es sich hier um das dem *t*Bu-Substituenten benachbarte Proton handeln muss, spricht dies für die Bildung einer asymmetrischen Verbindung oder die Existenz zweier Isomere. Auch wenn sich beide Spektren sehr ähneln, bestehen Unterschiede in den jeweiligen Signalintensitäten. Für **6-6** sind diese gleich, während in **6-7** das Singulet bei 7,8 ppm überwiegt. Geht man von einem konzertierten Mechanismus für die Cycloaddition aus, erhält man für **6-6** eine asymmetrische Verbindung mit zwei Enantiomeren. Für **6-7** erhält man zwei Diastereomere. Die Intensitätsunterschiede können durch die Bevorzugung der endo-Addition bei der Addition von **6-5** sprechen. Es soll aber nicht weiter auf die Stereochemie eingegangen werden, sondern nur die äußerst effektive Cycloaddition festgehalten werden. Über die quantitative ¹H-NMR-Spektroskopie konnten die Ausbeuten auf 99 % für **6-6** und 94 % für **6-7** bestimmt werden.

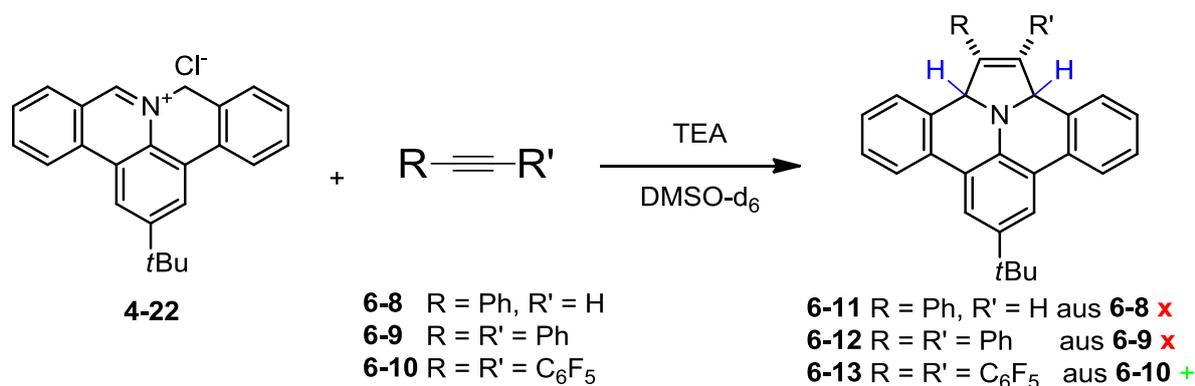


Abbildung 6-6 1,3-Cycloaddition mit **6-8-10** unter ¹H-NMR-Kontrolle. Nur mit **6-10** erfolgte eine Reaktion zu **6-13**.

Nachdem geometrische Faktoren ausgeschlossen waren, sollten elektronische Einflüsse der Dipolarophile auf das PAMY getestet werden. Hierzu wurden Acetylene, wie sie in der Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf verwendet werden, mit einem (**6-8**) oder zwei Phenylsubstituenten (**6-9**) als elektronenreiche und ein perfluoriertes Diphenylacetylen (**6-10**) zum Vergleich getestet werden (siehe Abbildung 6-6).

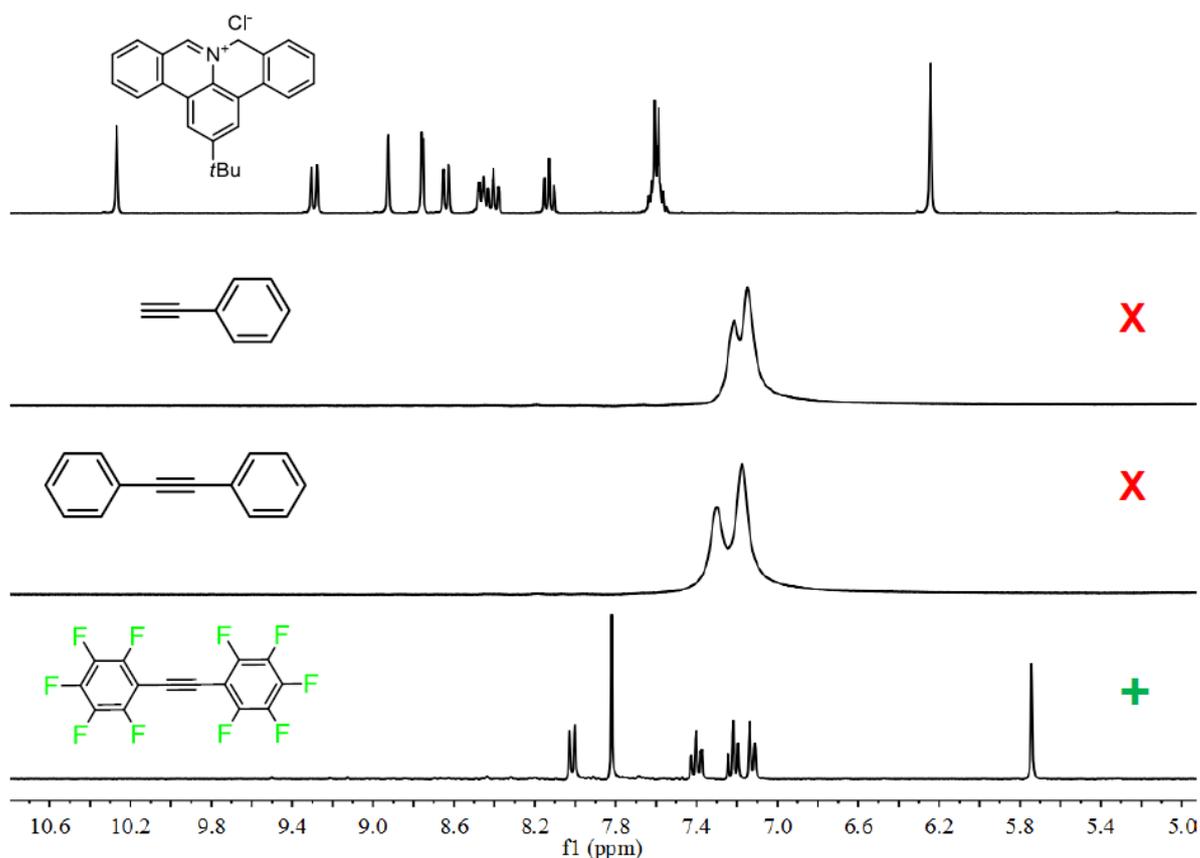


Abbildung 6-7 In-situ $^1\text{H-NMR}$ ($T_{D1}=30$ s, 16 scans) -Messungen der Cycloadditionsprodukte in Abhängigkeit der elektronischen Struktur der Dipolarophile. Von oben nach unten: Vorläufersalz **4-22**; Addition mit **6-8**; **6-9**; **6-10**.

Für **6-8** und **6-9** wurden nach der Zugabe von TEA nur noch sehr verbreiterte Signale beobachtet (siehe Abbildung 6-7). Anders als bei den bislang diskutierten Reaktionen, reagiert hier zwar auch das Iminiumsalz mit der Base, aber es geht keine Reaktion mit den ungesättigten Reagenzien **6-8-9** ein. Eine sterische Hinderung für **6-9** kann ausgeschlossen, da für das leicht zugängliche Phenylacetylen **6-8** die gleiche Beobachtung gemacht wird. Stattdessen sprechen die verbreiterten Signale von **6-8** und **6-9** sowie die Abwesenheit anderer Signale, die dem Vorläufer oder einer verwandten Spezies zugeordnet werden könnten, für die Präsenz radikalischer Abbauprodukte. Über die NMR-Spektroskopie konnte ganz klar gezeigt werden, dass die elektronenreichen Acetylene **6-8** und **6-9** keine dipolarophile Reaktion eingehen. Dies ist in Übereinkunft mit der Erwartung, dass wie die elektronenreichen AMYs auch die PAMYs nur mit elektronenarmen Partnern eine Cycloaddition eingehen. Interessanterweise zeigt sich aber, dass die Reaktion mit einem perfluorierten Tolan **6-10** selektiv die Zielstruktur **6-13** ergibt. Das bedeutet, dass nicht nur Carbonylsubstituenten wie die Methylester in DMAD, **6-4** und **6-5** als elektronenziehende

Gruppen (EWG) eingesetzt werden können, sondern auch perfluorierte Phenylsubstituenten.

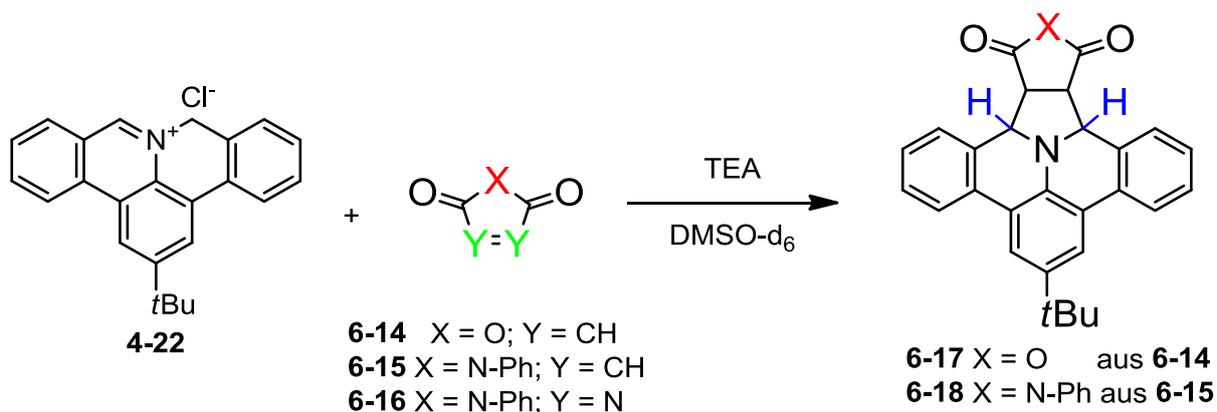


Tabelle 1 Ausbeuten der Cycloaddition verschiedener Dipolarophile bestimmt über ¹H-NMR-Spektroskopie.

Dipolarophil	DMAD	6-4	6-5	6-8	6-9	6-10	6-14	6-15	6-16
Ausbeute (%)	71	99	94	-	-	69	76	73	-

Inspiriert durch diese Ergebnisse wurden als nächstes die cyclischen fünfgliedrigen Dipolarophile Maleinsäureanhydrid (**6-14**), das *N*-Phenylmaleinimid (**6-15**) und das äusserst elektronenarme, reaktive 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (PTAD, **6-16**).

Die Ergebnisse in Tabelle 1 zeigen, dass sowohl **6-14** als auch **6-15** die Cycloaddition in guter Ausbeute eingehen. Überraschenderweise zeigte das Dipolarophil **6-16** zwar eine Reaktion, aber wie auch für **6-8** und **6-9** stark verbreiterte Signale, die ebenfalls für eine Radikalbildung sprechen.

6.2.2 Synthese der N-PAHs durch Cycloaddition-Planarisierungs-Sequenz

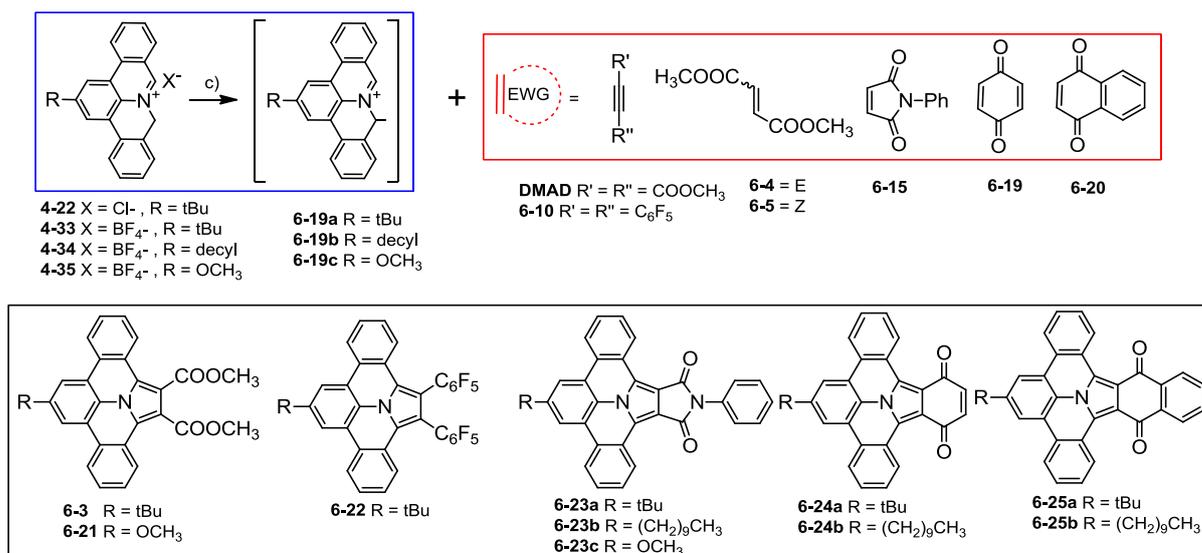


Abbildung 6-8 Übersicht über die durch Cycloaddition von PAMYs **6-19a-c** mit **DMAD**, **6-10**, **6-4-5**, **6-15**, **6-19-20** und anschließende Planarisierung erhaltenen N-PAHs **6-3**, **6-21 - 6-25b**.

Tabelle 2 Zusammengefasste Ausbeuten der N-PAHs in Kombination mit dem verwendeten Iminiumvorläufer (**4-33-35**) und Dipolarophil, nach Planarisierung mit DDQ.

Precursor	Dipolarophile	N-PAH	Yield (%) ^[a]
4-33	DMAD	6-3	82
	6-10	6-22	48
	6-4	6-3	83
	6-5	6-3	95
	6-15	6-23a	64
	6-19	6-24a	78
	6-20	6-25a	90
4-34	6-15	6-23b	91
	6-19	6-24b	69
	6-20	6-25b	89
4-35	DMAD	15	68
	6-15	17c	74

Als nächstes galt es zu prüfen, ob die verwendeten Dipolarophile einen Einfluss auf den Planarisierungsschritt nehmen würden. Hierzu wurden zunächst Cycloadditionsreaktion in trockenem Dichlormethan durchgeführt und das Lösungsmittel sowie überschüssiges TEA unter reduziertem Druck entfernt. Die Additionsprodukte wurden dann ohne weitere Aufarbeitung mit DDQ in Toluol bei Raumtemperatur oxidiert. Die Strukturen befinden sich in Abbildung 6-8 und die Ausbeuten in Tabelle 2.

6.2.3 Lineare Dipolarophile

Die Ethylene **6-4-5**, deren erfolgreiche Cycloaddition bereits über NMR bewiesen worden war, zeigten beide auch eine erfolgreiche Planarisierung zu **6-3**. Das bedeutet, dass sowohl Ethine als auch Ethylene mit unterschiedlichen Konfigurationen addiert und planarisiert werden können.

Auch das aus dem perfluorierten Tolan **6-10** erhaltene Cycloadditionsprodukt ergibt in einer Ausbeute von 48 % das planare 1,2-Perfluorphenyl-8-(*tert*-butyl)-dibenzo[d,k]ullazin (**6-22**). Auch hier war es möglich eine Kristallstruktur durch Eindampfen einer DCM-Lösung zu erhalten und über Röntgendiffraktion zu untersuchen.

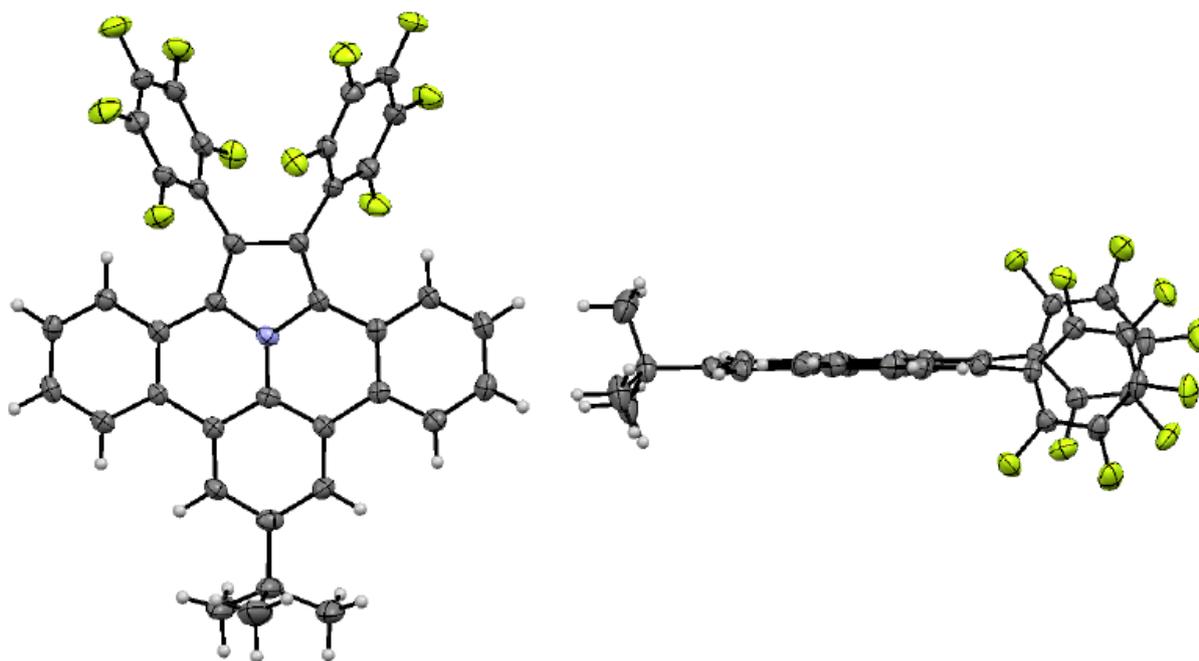


Abbildung 6-9 Kristallstruktur von **6-22** in Auf- und Seitenansicht.

Deutlich ist in Abbildung 6-9 die vollkonjugierte, planare Struktur zu erkennen. Die Kristallstrukturen von **6-3** und **6-22** werden später im Detail diskutiert.

6.2.4 Fünfgliedrige Dipolarophile

Die dipolare Addition mit **6-15** und anschließende Oxidation mit DDQ ergeben analog *N*-Phenyl-8-(*tert*-butyl)-1,2-dibenzo[d,k]ullazinimid (**6-23a**). Damit kann gezeigt werden, dass der fünfgliedrige Ring nach Oxidation weiterhin in takt ist. Auf Grund der erhöhten Planarität und der ausgedehnten Konjugation über den Imidkörper ist die Löslichkeit durch die stärkeren intramolekularen π - π -Wechselwirkungen beschränkt. Wird jedoch Vorläufer **4-34** im Additionsschritt eingesetzt, kann selektiv eine Decylkette in die 8-Position von **6-23b** eingeführt werden. Dadurch kann die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln verbessert werden. Die stärkere Tendenz zur Aggregation kann auf der anderen Seite präparativ

ausgenutzt werden: Nach der Oxidation mit DDQ in Toluol wird die Reaktion üblicherweise nach 30 min durch die Zugabe von Wasser gestoppt. Dabei wird für die ausgedehnten Systeme beobachtet, dass das Rohprodukt quantitativ ausfällt. Es kann gefiltert und aus Ethanol umkristallisiert werden. So konnte das Protokoll hinsichtlich der Aufarbeitung optimiert werden.

6.2.5 Sechsgliedrige Dipolarophile

Um die Konjugation der neuen N-PAHs weiter auszubauen wurden auch das sechsgliedrige Chinon **6-19** und das Naphthochinon **6-20** eingesetzt. Tatsächlich ergaben beide die neuen N-PAHs 8-(*tert*-Butyl)tribenzo[*a,d,k*]ullazin-1,4-dion (**6-24**) und 8-(*tert*-Butyl)dibenzo[*d,k*]naphtha[*a*]ullazine-1,6-dion (**6-25**) in sehr guten Ausbeuten von 78 % und 90 %. Beide wurden aus Ethanol umkristallisiert und als roter (**6-24**) oder orangefarbener (**6-25**) Feststoff erhalten.

6.2.6 Doppelte Addition an Chinon

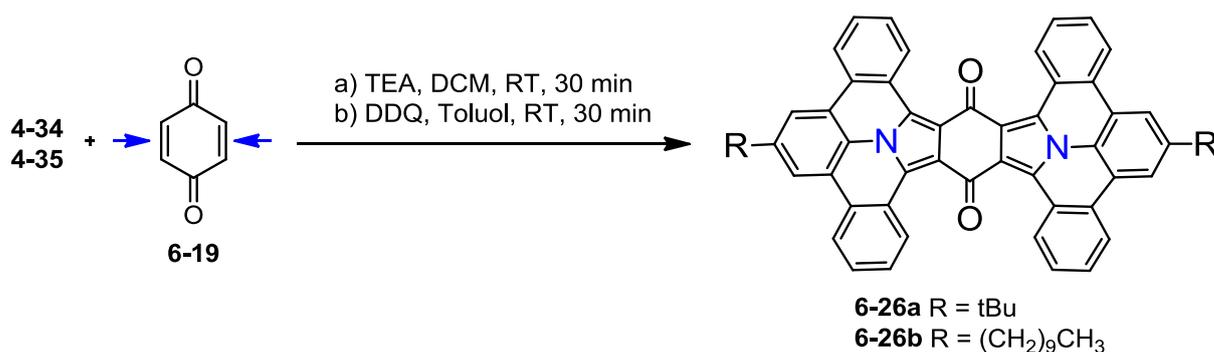


Abbildung 6-10 Doppelte Addition eines PAMY generiert aus **4-34** oder **4-35** an beide Doppelbindungen in **6-19** ergibt nach Oxidation die hochkonjugierten N-PAHs **6-26a-b**.

Besondere Aufmerksamkeit galt der Addition der PAMY an Chinon **6-19**. Im Gegensatz zum Naphthochinon **6-20** kann **6-19** als Doppeldipolarophil angesehen werden, da beide Doppelbindungen unabhängig voneinander reagieren können. Wenn das Verhältnis von PAMY zu Dipolarophil auf 2:1 eingestellt wurde, konnten die hochkonjugierten Verbindungen Benzo[1,2-*a*:4,5-*a'*]-bis(8-(*tert*-butyl)-dibenzo[*d,k*]ullazin) (**6-26a**) und Benzo[1,2-*a*:4,5-*a'*]-bis(8-(*n*-decyl)-dibenzo[*d,k*]ullazin) (**6-26b**) als rote Feststoffe in Ausbeuten von 82 % erhalten werden. Dies ist aus zwei Gründen besonders wichtig: Zum einen besteht es aus einem ausgedehnten konjugierten π -Systems mit 48 delokalisierten π -Elektronen – zum Vergleich HBC besitzt 42⁻⁸⁻¹⁰ zum anderen befinden sich zwei pyrolische Stickstoffatome im Kern des Gerüsts, was im Vergleich zu mehr zugänglichen Positionen in der Peripherie synthetisch anspruchsvoller ist.¹¹ Überraschenderweise sind **6-26a** und **6-26b**

ausreichend in Tetrachlorethan löslich, was eine Strukturaufklärung über gängige $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bei $110\text{ }^\circ\text{C}$ ermöglicht. Die relativ gute Löslichkeit kann auf eine gewisse Verdrillung innerhalb des Moleküls induziert durch die Repulsion zwischen den inneren Carbonylsubstituenten und den benachbarten Arylprotonen zurückgeführt werden.

6.3 Strukturanalyse

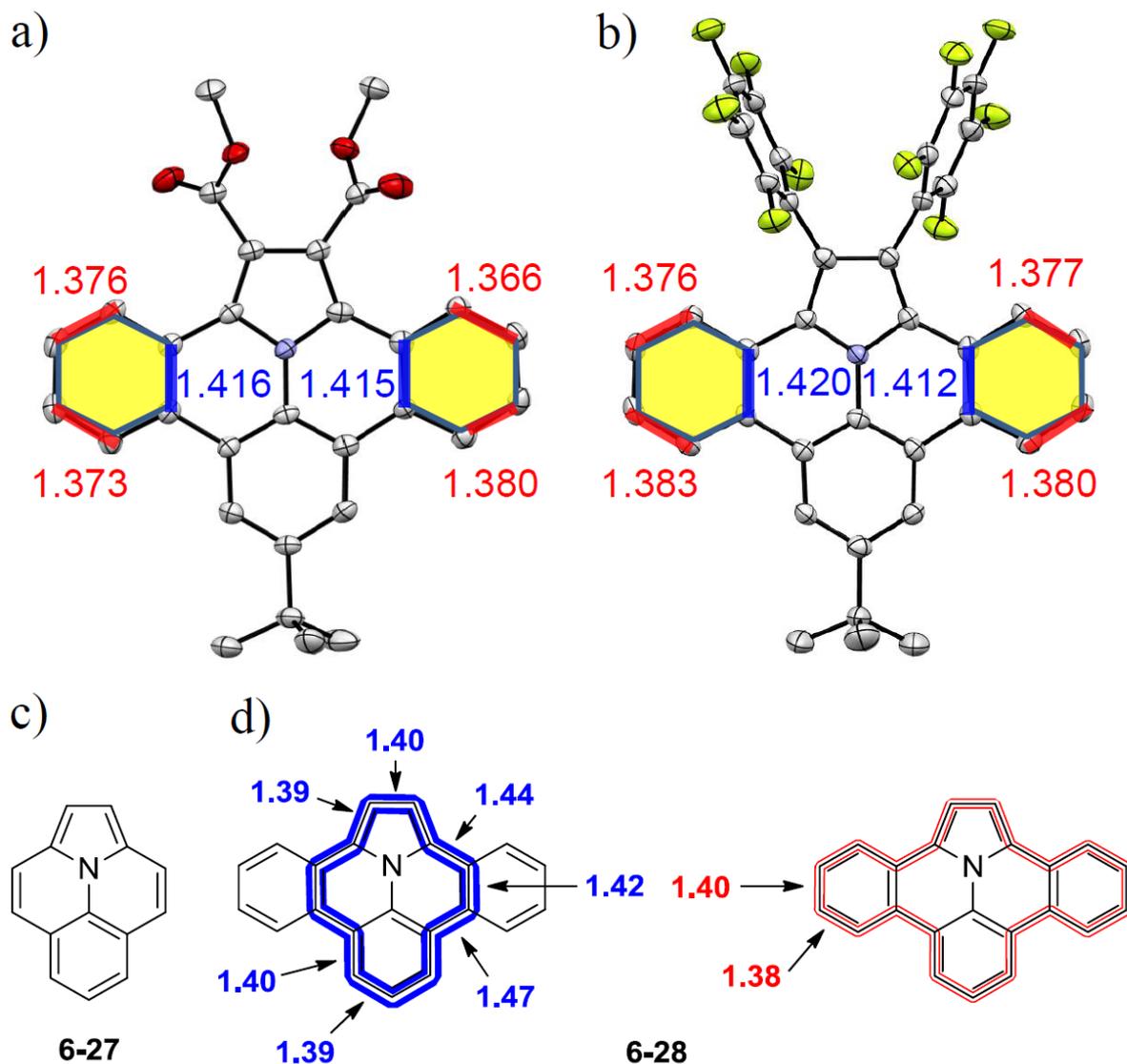


Abbildung 6-11 Kristallstrukturen von a) 6-3 und b) 6-22 mit gekennzeichneten ausgewählten Bindungslängen. Die anellierte Benzoleinheiten sind gelb hinterlegt. Zum Vergleich die chemische Struktur von c) Ullazin 6-27 und d) Dibenzoullazin 6-28 mit Betonung des inneren (blau) und äußeren Perimeter (rot).

Die in Abbildung 6-11 gezeigten Kristallstrukturen konnten von Verbindung 6-3 (a) und 6-22 (b) aufgenommen werden. Beide Verbindungen sind hochplanar und symmetrisch durch die Molekülmitte. Beide Kristallstrukturen zeigen alternierende C-C-Bindungslängen in den

annellierten Benzolringen (gelb hinterlegt). Im Mittel betragen diese 1,37 Å für die Äußeren in **6-3** und 1,38 Å für **6-22**. Im inneren Perimeter (blau hinterlegt) ist die Bindungslänge auf 1,41 Å verlängert. Das bedeutet, dass die Bindungslängen in den annellierten Benzolringen im Gegensatz zu der typischen von 1,39 Å (Benzol) verkürzt und einen leicht stärkeren Doppelbindungscharakter tragen, wohingegen die im Inneren verlängert sind. Eine solche Bindungslängenvariation und Verlängerung sind typisch für heterocyclische Verbindungen zum Beispiel in Pyridin mit 1,40 Å. Die Seitenlängen im Pyrolkern (C2-C2a; C13b-C1) in **6-3** und **6-22** sind ebenfalls leicht um 0,1 Å im Gegensatz zu Pyrol verlängert.¹² Man kann also vermuten, dass eine ausgeprägte Konjugation über den inneren Perimeter stattfindet. In ihm kann das Indolizino[6,5,4,3-aij]chinolin (**6-27**) -besser bekannt als Ullazin⁷ als Basisheterocyclus erkannt werden. Ullazin ist ein isoelektronisches Stickstoffanalog des Pyrens und wurde vor kurzem als vielversprechendes Material für farbstoffsensibilisierte Solarzellen wiederentdeckt.^{5, 6, 13} In den hier beschriebenen Strukturen wird der Ullazinkörper durch die beiden annellierten Benzole stabilisiert, wobei die elektronische Grundstruktur des inneren Perimeters erhalten bleibt. Die neuen N-PAHs basieren alle auf der Struktur **6-28** in Abbildung 6-11d, die hier als Dibenzo[d,k]ullazin bezeichnet wird.

6.4 Optoelektronische Untersuchung

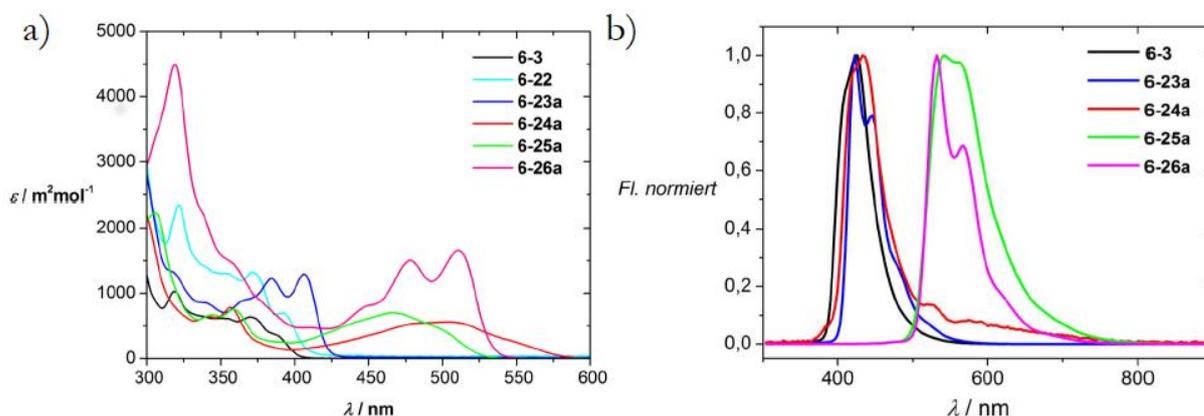


Abbildung 6-12 a) UV-Vis-Spektren der *t*Bu-Derivate der N-PAHs **6-3**, **6-22a** – **6-26a** und b) Normierte Fluoreszenzspektren von **6-3**, **6-23a** – **6-26a** (DCM, $c = 10^{-5} \text{ mol}^{-1}$).

In Abbildung 6-12 sind die UV-Vis-Absorptions und Fluoreszenz-Spektren der *t*-Bu-Derivate **6-3**, **6-22** und **6-23a** – **6-26a** representative für die erstmals synthetisierten N-PAHs gezeigt. Die beiden Derivate **6-3** und **6-22** absorbieren in einem ähnlichen Wellenlängenbereich bis etwa 410 nm. Dabei besitzt **6-3** ein Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}} = 388 \text{ nm}$ und **6-22** bei 394 nm mit Extinktionskoeffizienten um $690 \text{ m}^2 \text{mol}^{-1}$. Mit der Erweiterung um die *N*-Phenylpyrrol-Einheit in **6-23a** wird eine

bathochrome Verschiebung des Maximum auf $\lambda_{\max} = 406 \text{ nm}$ beobachtet. Ein deutlicher Unterschied besteht aber in den drei definierten Absorptionen bei 364 nm ($900 \text{ m}^2\text{mol}^{-1}$), 384 nm ($1240 \text{ m}^2\text{mol}^{-1}$) und 406 nm ($1313 \text{ m}^2\text{mol}^{-1}$).

Eine jedoch wesentlich stärkere bathochrome Verschiebung tritt mit der Erweiterung um eine Chinon- (**6-24a**) beziehungsweise Naphthochiononeinheit (**6-25a**) auf. Hierbei zeigt **6-24a** eine sehr breite Absorption bis etwa 580 nm mit einer Schulter bei $\lambda_{\max} = 555 \text{ nm}$ ($245 \text{ m}^2\text{mol}^{-1}$). Im Gegensatz zu **6-24a** ist das Maximum für **6-25a** zwar bei niedriger Wellenlänge $\lambda_{\max} = 498 \text{ nm}$ ($488 \text{ m}^2\text{mol}^{-1}$), es ist aber definierter und besitzt einen fast doppelt so hohen Extinktionskoeffizienten. Auch im Emissionsspektrum bestehen klare Unterschiede zwischen den beiden. Während **6-25a** eine Emission bei $\lambda_{\text{em}} = 541 \text{ nm}$ besitzt, wird für **6-24a** keine im längerwelligen Bereich beobachtet sondern bei $\lambda_{\text{em}} = 434 \text{ nm}$. Damit ist sie den im niederwelligen Bereich absorbierenden N-PAHs **6-3**, **6-22** und **6-23a** ähnlich (siehe Tabelle 3). Die Emission für **6-24a** kann daher nicht einem $S_1 - S_0$ Übergang zugeschrieben werden, sondern einer Emission aus einem höher angeregten Zustand.

Interessant ist das Absorptionsspektrum des doppeltaddierten N-PAH **6-26a**, welches drei definierte Absorptionen bei 445 nm ($788 \text{ m}^2\text{mol}^{-1}$), 478 nm ($1525 \text{ m}^2\text{mol}^{-1}$) und ein Maximum bei $\lambda_{\max} = 512 \text{ nm}$ mit einem hohen Extinktionskoeffizienten von $1665 \text{ m}^2\text{mol}^{-1}$ zeigt und so an das *N,N'*-Diphenyl-3,4,9,10-perylentetracarbonsäure-3,4:9,10-diimid (PDI) -ein Paradebeispiel der Farbstoffchemie und Pigmentindustrie¹⁴ erinnert. Zusätzlich zeigten alle N-PAHs ohne weitere Modifizierungen gute Fluoreszenzquantenausbeuten bis zu 54% für **6-23a**.

Tabelle 3 Zusammengefasste Optoelektronische Daten der N-PAHs **6-3**, **6-21**, **6-22**, **6-23a**, **6-23c**, **6-24a** – **6-26a**.

	$\lambda_{\max}^{[a]}$ [nm]	$\lambda_{\text{em}}^{[b]}$ [nm]	Φ_{F}	$E_{(0-0)}^{[e]}$ [eV]	$U^{[f]}$ [V]	$E_{\text{HOMO}}^{[g]}$ [eV]	$E_{\text{LUMO}}^{[h]}$ [eV]
6-3	388	424	0.45 ^[c]	3.16	0.75	-5.55	-2.39
6-21	392	427	-	3.12	0.74	-5.54	-2.42
6-22	393	428	0.51 ^[c]	3.14	0.77	-5.57	-2.50
6-23a	407	423	0.54 ^[c]	3.02	0.84	-5.64	-2.50
6-23c	408	423	0.38 ^[c]	3.00	-	-	-
6-24a	555	434	-	3.15	-1.38; 0.89	-5.69	-3.42 ^[k]
6-25a	502	541	0.34 ^[d]	2.45	-1.62; 0.85	-5.65	-3.95 ^[k]
6-26a	512	532	0.14 ^[d]	2.41	-1.86	-5.30 ^[i]	-2.94 ^[k]

[a] λ_{\max} : Absorptionsmaximum bei höchster Wellenlänge; [b] λ_{em} : Emissionswellenlänge; [c] bestimmt durch Vergleichsmethode nach Williams et al., mit 9,10-Diphenylanthracen als Referenz bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{ex}} = 380$ nm oder [d] Rhodamin 6G bei $\lambda_{\text{ex}} = 470$ nm; [e] gemessen am Isobestischen Punkt der normalisierten Absorption und Emission; [f] Redox Potentiale aus CV sind gegen Fc/Fc⁺ normiert (0.1 M nBu₄NPF₆ in CH₃CN), Scangeschwindigkeit 50 mVs⁻¹, [g] HOMO Wert sind aus dem ersten gemessenen Oxidationspotential bestimmt, [h] LUMO Werte wurden durch $E_{\text{LUMO}} = E_{\text{HOMO(CV)}} + E_{(0-0)}$ berechnet; [i] HOMO wurde berechnet durch $E_{\text{HOMO}} = E_{\text{LUMO(CV)}} - E_{(0-0)}$; [k] LUMO Wert wurde aus dem ersten gemessenen Reduktionspotential abgeleitet.

6.5 Analyse der N-PAHs über DFT-Berechnungen

Zur Analyse der optoelektronischen Eigenschaften wurde die Beschaffenheit der Grenzorbitale untersucht. Die aus den Kristallstrukturen gewonnen Geometrien von **6-3** und **6-22** konnten direkt als Ausgangspunkt für DFT-Energie-Berechnungen verwendet werden. Für die Moleküle **6-23a**, **6-24a** und **6-25a**, für die keine Kristallstruktur zur Verfügung stand, wurden die 1,2-Substituenten auf der Basis der Kristallstruktur von **6-22** angepasst. Anschließend wurde die Geometrie auf AM1-Basis optimiert und über DFT berechnet. Die Energie- und Geometrie-Berechnungen erfolgten über DFT durch Gaussian09 mit einem B3LYP (d,p)-Basisatz.^{15,16}

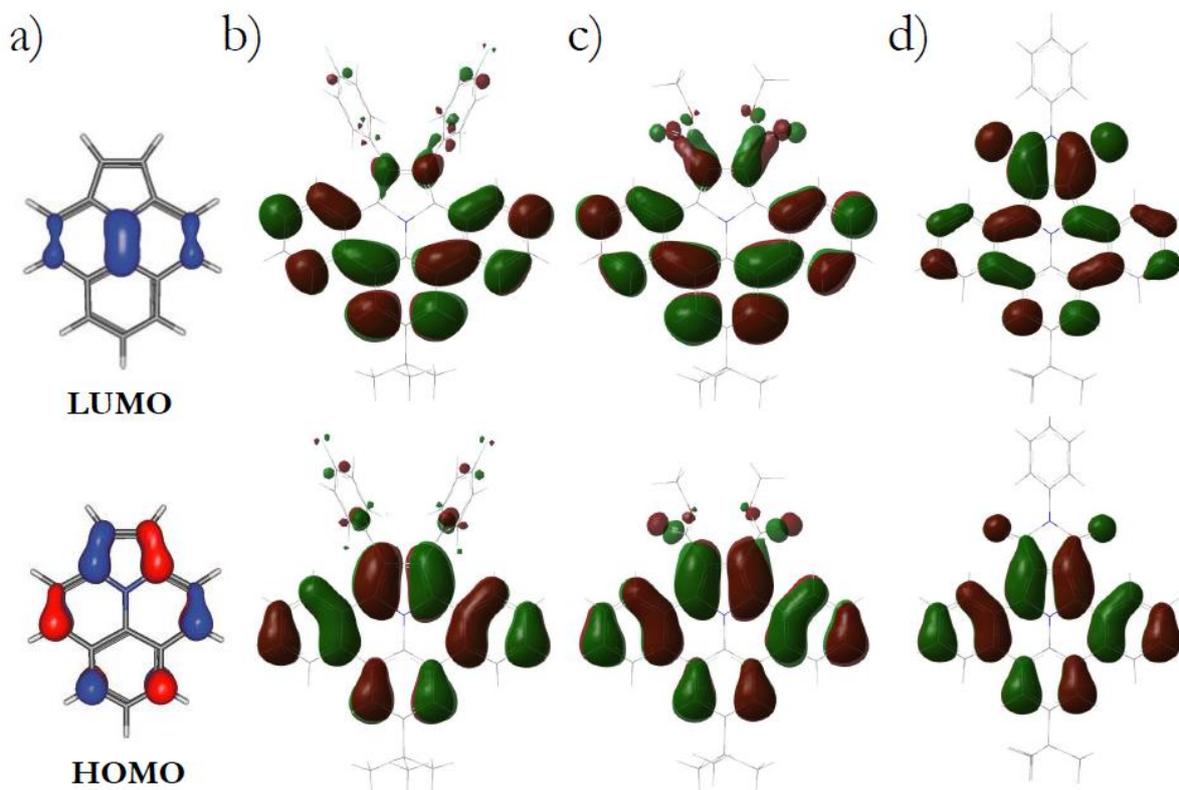


Abbildung 6-13 Graphische Darstellung der Grenzorbitale von a) Ullazin (**6-27**),⁶ b) **6-22**, c) **6-3** und d) **6-23a**. Die höchsten besetzten Molekülorbitale (HOMO) befinden sich unten, die niedrigsten unbesetzten (LUMO) oben.

In Abbildung 6-13 sind die energetisch höchsten besetzten (HOMO) und niedrigsten unbesetzten (LUMO) Molekülorbitale von **6-3**, **6-22** und **6-23a** im Vergleich zum in der Literatur beschriebenen Ullazin (**6-27**) gezeigt.⁶ Betrachtet man die HOMOs von **6-3** und **6-23**, so ist erkennbar, dass diese **6-27** sehr ähnlich sind. Die Konjugation ist aber auf die annelierten Benzoleinheiten ausgedehnt. Alle Derivate besitzen in ihrem HOMO eine Knotenebene, die das Molekül symmetrisch durch die 1,2-Bindung und die 8-Position, entlang des Stickstoffatoms, schneidet. Interessanterweise zeigen die Dibenzoullazine die gleiche Knotenebene auch im LUMO.

Für **6-22** und **6-3** sind das HOMO sowie das LUMO fast ausschließlich auf dem Dibenzoullazin-Körper lokalisiert, und nur geringe Koeffizienten werden auf den frei-rotierbaren Substituenten in den 1,2-Positionen gefunden. In **6-23a** hingegen sind die 1,2-Carbonyl-Substituenten in einem Maleinimid-Cyclus fixiert, so dass eine ausgeprägte Konjugation mit dem Dibenzoullazin-Körper beobachtet wird. Für **6-23a** ändert sich dadurch die Symmetrie des LUMOs deutlich (Abbildung 6-13d), dessen Koeffizienten nun am cyclischen Maleinimid lokalisiert sind.

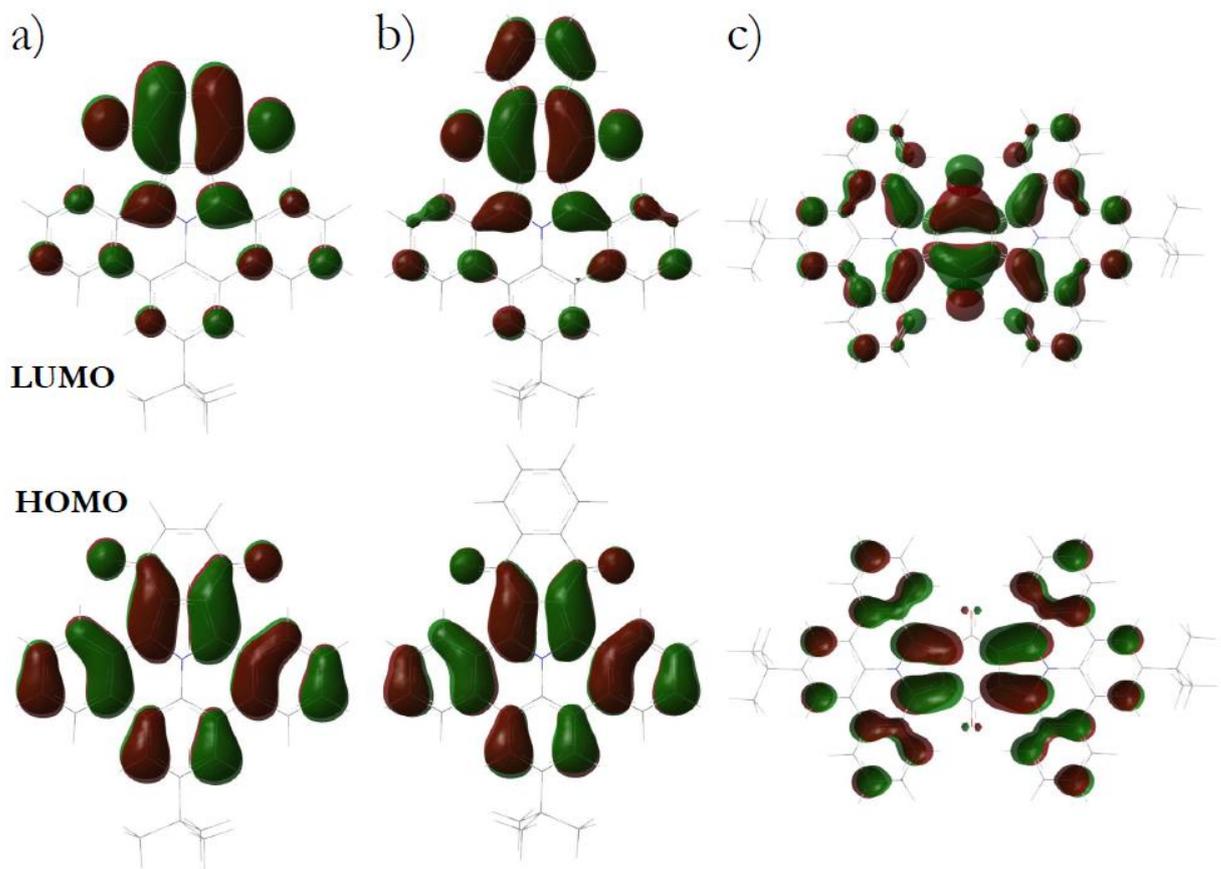


Abbildung 6-14 Graphische Darstellung der Grenzorbitale von a) **6-24a**, b) **6-25a** und c) **6-26a**. Die energetisch höchsten, besetzten Molekülorbitale (HOMO) befinden sich unten, die niedrigsten, unbesetzten (LUMO) oben.

Noch deutlicher ist diese Separation von HOMO und LUMO für die Chinonderivate **6-24a** und **6-25a** ausgeprägt (siehe Abbildung 6-14). Dies kann auf die höhere Akzeptorstärke der Chinoneinheiten erklärt werden. Für das den ausgedehnten N-PAH **6-26a** findet ebenfalls eine Separation von HOMO und LUMO statt. Durch die Spiegel-Symmetrie ist das LUMO jedoch der Mitte des Moleküls lokalisiert.

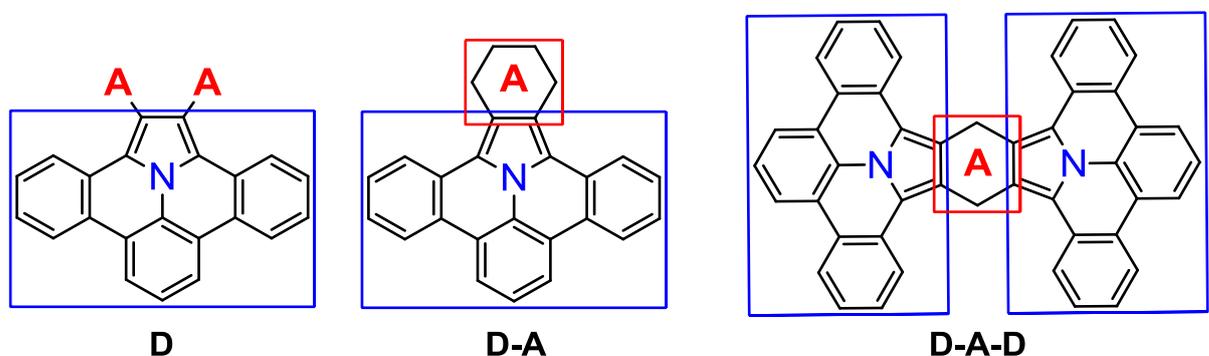


Abbildung 6-15 Schematische Klassifizierung der N-PAHs in drei Klassen. Donoren mit „nicht-konjugierten“ Akzeptoren (D), Donor-Akzeptor-Strukturen (D-A) und Donor-Akzeptor-Donor-Systeme (D-A-D).

Zusammenfassend können die neuen N-PAHs in drei Gruppen eingeteilt werden: Donoren (D) (**6-3**, **6-22**), Donor-Akzeptor-Verbindungen (D-A) (**6-23**, **6-24**, **6-25**) und Donor-Akzeptor-Donor-Verbindungen (D-A-D) (**6-26**) (siehe Abbildung 6-15). Die optischen Eigenschaften können wie folgt erklärt werden:

- Die Knotenebene, die senkrecht durch das Stickstoffatom und die 8-Position verläuft bewirkt, dass eine Änderung des Substituenten in dieser keinen Einfluss auf die optischen Eigenschaften nimmt. So zeigt ein Austausch von t Bu in **6-3**(**6-23a**) gegen OCH_3 in **6-21**(**6-23c**) nur eine minimale Änderung des Absorptionsmaximums um 4 nm (1 nm). Emission und energetische Lage der Grenzorbitale bleiben ebenfalls unbeeinträchtigt (siehe Tabelle 3).
- Die optischen Eigenschaften der Donoren-Gruppe entsprechen hauptsächlich dem Dibenzoullazin (**6-28**). Die Konjugation im planaren, ausgedehnten π -System und die damit verbundene Polarisierbarkeit sorgen für gute Extinktionskoeffizienten bis 400 nm und gute Fluoreszenzquantenausbeuten 51 % (**6-22**).
- In der Donor-Akzeptor-Gruppe sind HOMO und LUMO innerhalb des Moleküls separiert und es tritt durch die Planarität der cyclischen Akzeptoren ein effektiver Charge-Transfer auf, der von einer bathochromen Verschiebung von bis zu 160 nm für **6-24a** im Vergleich zu **6-22** begleitet wird.
- Die Donor-Akzeptor-Donor-Verbindung **6-26** zeigt eine Spiegel-Symmetrie im HOMO und LUMO. Die Extinktionskoeffizienten von bis zu $1665 \text{ m}^2\text{mol}^{-1}$ können hier durch eine gute Überlappung zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand begründet werden.

6.6 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde ein Konzept zur Verwendung von PAMs **6-2** in der zweistufigen Synthese von verschiedenen N-PAHs des Dibenzoullazin-Typs (**6-28**) gegeben. Dabei wird die Struktur der resultierenden Verbindungen nur über das in der 1,3-Cycloaddition verwendete Dipolarophil bestimmt. So kann beispielsweise N-PAH **6-26** in einer Eintopf-Reaktion synthetisiert werden, der hohe Extinktionskoeffizienten von $1665 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$ bei einem Absorptionmaximum von $\lambda_{\text{max}} = 512 \text{ nm}$ besitzt. Zusätzlich wurde über DFT-Berechnungen verdeutlicht, wie sich die Grenzorbitale mit den N-PAH-Strukturen verändern. So soll es zukünftig möglich sein, N-PAHs effektiv zu funktionalisieren. Zum Beispiel konnte gezeigt werden, dass eine Substitution an der 8-Position zwar eine Löslichkeit fördern kann, dabei aber keinen Einfluss auf die optoelektronische Eigenschaft hat, da hier weder für das HOMO noch für das LUMO Koeffizienten auftreten. Die 7- oder 9-Position besitzen hingegen ausgeprägte Koeffizienten. Mit diesem Konzept wurden stickstoffhaltige-PAH-Bausteine erschlossen, die sonst nur schwer zugänglich sind und zum Beispiel in der organischen Photovoltaik angewendet werden könnten.^{6, 13, 17}

6.7 Literaturverzeichnis

1. R. Berger, A. Giannakopoulos, P. Ravat, M. Wagner, D. Beljonne, X. Feng and K. Müllen, *Angewandte Chemie*, 2014, **126**, 10688-10692.
2. R. Berger, A. Giannakopoulos, P. Ravat, M. Wagner, D. Beljonne, X. Feng and K. Müllen, *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, **53**, 10520-10524.
3. R. F. J. Berger, M. Wagner, X. Feng und K. Müllen, *Chemical Science*, 2014.
4. J. Zhou, W. Yang, B. Wang und H. Ren, *Angewandte Chemie-International Edition*, 2012, **51**, 12293-12297.
5. J. Feng, Y. Jiao, W. Ma, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel and S. Meng, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, **117**, 3772-3778.
6. J. H. Delcamp, A. Yella, T. W. Holcombe, M. K. Nazeeruddin und M. Grätzel, *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, **52**, 376-380.
7. H. Balli and M. Zeller, *Helvetica Chimica Acta*, 1983, **66**, 2135-2139.
8. A. Stabel, P. Herwig, K. Müllen und J. P. Rabe, *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1995, **34**, 1609-1611.
9. K. Müllen, *Acs Nano*, 2014, **8**, 6531-6541.

10. R. Rieger and K. Müllen, *Journal of Physical Organic Chemistry*, 2010, **23**, 315-325.
11. P. O. Dral, M. Kivala und T. Clark, *The Journal of Organic Chemistry*, 2012, **78**, 1894-1902.
12. U. Nygaard, J. T. Nielsen, J. Kirchheiner, G. Maltesen, J. Rastrup-Andersen und G. O. Sørensen, *Journal of Molecular Structure*, 1969, **3**, 491-506.
13. A. Dualeh, R. Humphry-Baker, J. H. Delcamp, M. K. Nazeeruddin und M. Graetzel, *Advanced Energy Materials*, 2013, **3**, 496-504.
14. C. Li and H. Wonneberger, *Advanced Materials*, 2012, **24**, 613-636.
15. L. Grill, M. Dyer, L. Lafferentz, M. Persson, M. V. Peters und S. Hecht, *Nat Nano*, 2007, **2**, 687-691.
16. M. Bieri, M. Treier, J. Cai, K. Ait-Mansour, P. Ruffieux, O. Groning, P. Groning, M. Kastler, R. Rieger, X. Feng, K. Mullen und R. Fasel, *Chemical Communications*, 2009, 6919-6921.
17. J. Feng, Y. Jiao, W. Ma, M. K. Nazeeruddin, M. Graetzel und S. Meng, *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, **117**, 3772-3778.

7. Zusammenfassung und Ausblick

7.1 Zusammenfassung

Die in der vorliegenden Dissertation entwickelten organochemischen Konzepte erweitern die Bottom-Up-Synthese von atompräzisen Nanographenstreifen um zwei fundamentale Bereiche, zum einen durch die Dotierung der halbleitenden GNR mit Schwefel oder Stickstoffatomen und zum anderen durch eine lösungsbasierte Synthese von stickstoffdotierten Zickzack-Streifen.

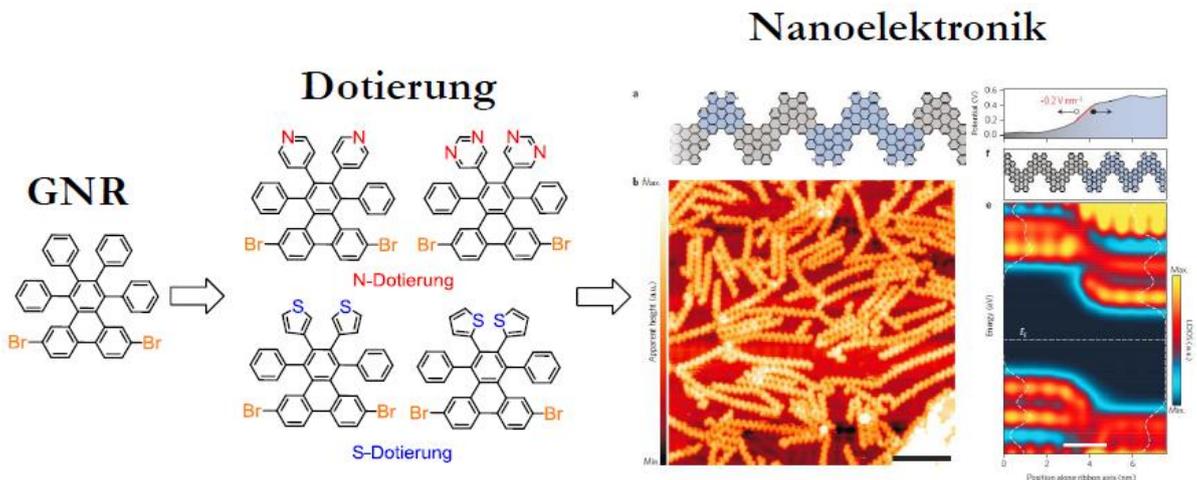


Abbildung 7-1 Einführung der Dotierung in die GNR-Halbleiter und Anwendung als p-N-Heteroschnittstellen für die Nanoelektronik.

Die Dotierung von GNR beinhaltet die Synthese von monomeren Bausteinen, bei denen im Gegensatz zu ihrer reinen Kohlenstoffhomologen **3-6** definierte Positionen am Rand mit zwei (**3-3**) oder vier Stickstoffatomen (**3-8**) (siehe Abbildung 7-1) ersetzt wurden. Die Synthese atompräziser GNR konnte mit verschiedenen experimentellen Methoden analysiert und anschaulich über STM visualisiert werden.^{1,2} Neben der n-Dotierung konnte das Konzept auf die Dotierung mit Schwefelatomen erweitert werden (**3-12**, **3-14**), die erstmals eine Bottom-Up-Synthese von schwefeldotierten GNRs erlaubt. Eine mögliche Anwendung in der Nanoelektronik aufbauend auf dotierten GNR wurde bestätigt indem durch Co-Polymerisation von stickstoffhaltigen (**3-8**) und reinen Kohlenstoffmonomeren (**3-6**) Heteroschnittstellen zwischen dotierten und undotierten Bereichen hergestellt werden

konnten. Solche Heteroschnittstellen sind fundamentale Grundlage von Dioden und damit Basis einer Vielzahl elektronischer Elemente wie Solarzellen oder LEDs.

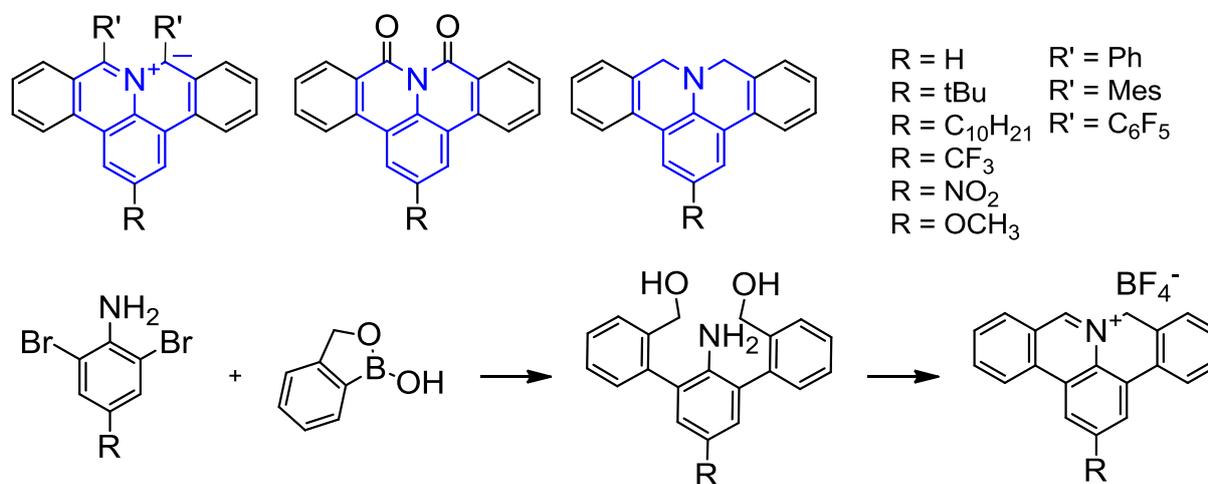


Abbildung 7-2 Die Synthese von stickstoffdotierten Zickzacknanographenen mit 9a-Azaphenalenmotiv konnte über eine neue Bottom-Up-Methode etabliert werden.

Während für halbleitende GNR mit einer Armlehnen-Form ein breites Spektrum an organischen Syntheseprotokollen zur Verfügung stand, existierte zu Beginn dieser Arbeit keines für GNR mit Zickzack-Struktur. Innerhalb dieser Arbeit konnte eine Bottom-Up-Synthese zur Erschließung stickstoffdotierter GNR mit Zickzack-Randstruktur erarbeitet werden. Hierzu wurde zunächst ein Syntheschema entwickelt, das es erlaubt, eine Zickzack-Kante aus einem Polyphenylenvorläufer zu schaffen. Das konventionelle Syntheschema der bisherigen GNR wurde dabei um einen cyclisierenden Kondensationsschritt erweitert (siehe Abbildung 7-2). Durch die Verwendung eines (2-Hydroxymethyl)phenylboronsäureesters (**4-12**) werden Hydroxymethylsubstituenten entlang dem Polyphenylenrückgrat eingebaut, die nach Kondensation mit dem Stickstoffatom eine Zickzack-Kante ergeben. Hierbei wurde auf der einen Seite die Nukleophilie des Stickstoffatoms ausgenutzt sowie seine Fähigkeit, benachbarte 1,3-Diradikale in einer zwitterionischen Struktur zu stabilisieren. Innerhalb der synthetisierten Zielstrukturen (z.B. **4-40**) kann das 9a-Azaphenalen als letztes, bislang nicht erschlossenes, Isomer der Azaphenalene als wiederkehrende Struktur gefunden werden.^{3, 4} Die Reaktivität der Zickzackkante konnte hierbei über eine Reihe von Substitutionsmuster variiert werden und mit Sauerstoff-(**4-8**) oder Wasserstoff-terminierten (**4-9**) Zickzack-Kanten verglichen werden.

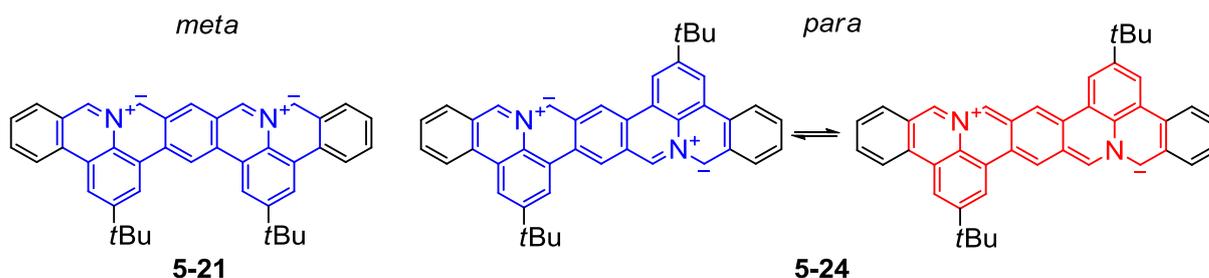


Abbildung 7-3 Die Dimer **5-21** und **5-24** zeigen den Effekt der *meta*- bzw. *para*-Verknüpfung.

Inspiziert durch die erfolgreiche Synthese der stickstoffdotierten Stickstoffkante (**4-40**) wurde die laterale Erweiterung in **5-21** und **5-24** erzielt. Die eigens synthetisierten, difunktionalisierten Boronsäureester (**5-16**, **5-21**) erlauben zwei Verknüpfungsmöglichkeiten, bei der die beiden Stickstoffzentren entweder *meta*- oder *para*-zueinander stehen (siehe Abbildung 7-3. Für das *para*-verknüpfte Dimer (**5-24**) kann in der UV-Vis-Spektroskopie eine deutliche Beteiligung einer chinoiden Resonanzform ausgemacht werden, die im Vergleich zum Monomeren **4-40** neben einer starken bathochromen Verschiebung zu 751 nm auch einen fast zehnfach höheren Extinktionskoeffizienten von $685 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$ aufweist. Hierbei ist zu betonen, dass das die *in situ* UV-Vis-Spektroskopie unter Standardbedingungen durchgeführt werden konnte, was für verwandte Acene nur in einer Argon-Matrix möglich ist.⁵

Mit diesen experimentellen Daten wurde eine Extrapolation auf weitere *para*-Oligomere über DFT-Rechnungen wie dem Trimer (**tm**), dem Tetramer (**ttm**) und letztlich einem infiniten stickstoffdotierten Zickzack-GNR (**N-ZGNR**, siehe Abbildung 7-4) ausgeführt. Für die infiniten Streifen wird dabei ein fast ausschließlich chinoider Zustand ausgemacht, der – je nach Methode – eine Bandlücke von 0,23 – 0,26 eV aufweist. Im Vergleich dazu werden für sehr breite vollbenzenoide GNR, die über eine Bottom-Up-Methode synthetisiert wurden, Bandlücken von $\sim 1,2 \text{ eV}$ gefunden.⁶

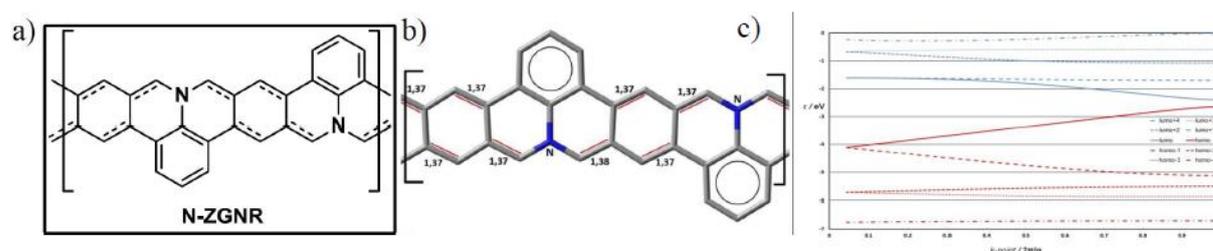


Abbildung 7-4 a) Chemische und b) geometrische Struktur des **N-ZGNR** zusammen mit der Auftragung der Bandstruktur in c).

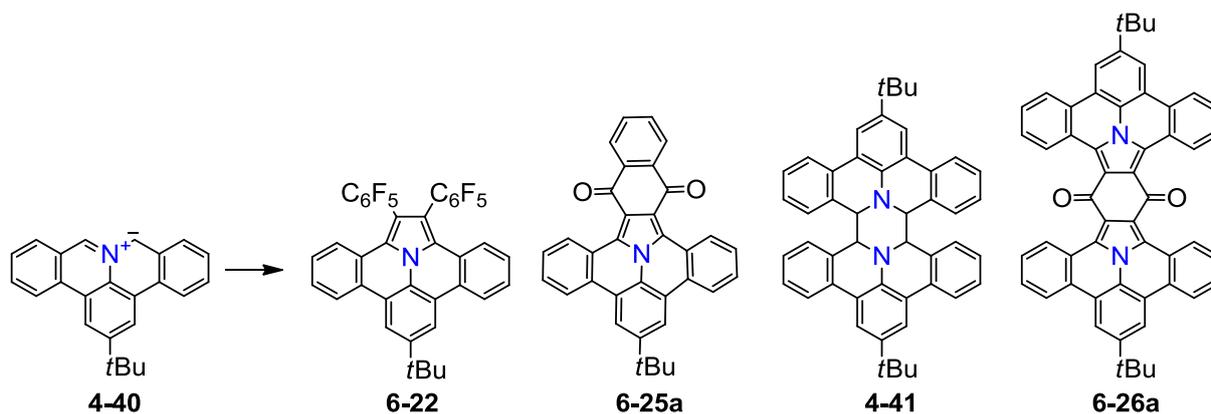


Abbildung 7-5 Die Verwendung des PAMY **4-40** in der Synthese exemplarischer ausgedehnter Stickstoffaromaten.

Die elektronische Struktur der stickstoffdotierten Zickzackkante (**4-40**) ist ein 1,3-dipolares Zwitterion. Diese ylidische Lewis-Form wurde im Konzept der polycyclischen aromatischen Azomethinylide (PAMYS) für die Synthese einer Reihe substituierter Dibenzoullazine genutzt (siehe Abbildung 7-5).⁷ Die Struktur dieser neuen Klasse an stickstoffhaltigen Heteroaromaten wird dabei nur durch die Wahl des Dipolarophils gesteuert. Das Protokoll kommt ohne Metallkatalysatoren aus und kann in einem Eintopfverfahren im beliebigen Maßstab angewandt werden. Die vielversprechenden optoelektronischen Ergebnisse, wie Absorptionsprofile entlang des gesamten sichtbaren Spektrums und Fluoreszenzquantenausbeuten von bis zu 54 %, konnten mit Hilfe der Kristallstrukturen und darauf aufbauenden DFT-Rechnungen verstanden werden.

7.2 Ausblick

Die in dieser Dissertation vorgestellten Konzepte und vor allem die monomeren Bausteine für neue Randstrukturen mit stickstoffdotierter Zickzackkante erlauben die Synthese einer Vielzahl von Nanographenstreifen mit neuartigen Bindungssituationen und Randzuständen. In weiteren Arbeiten soll die laterale Ausdehnung der Zickzackkanten erweitert werden und mit den hier erarbeiteten Methoden zur Stabilisierung vereint werden.

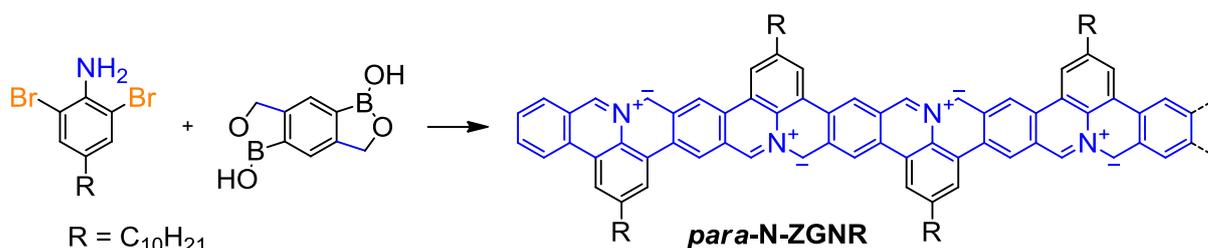


Abbildung 7-6 Synthese des *para*-N-ZGNR mit hohem lateralem Verhältnis.

Für die Synthese von *meta*- und *para*-N-ZGNR soll zunächst ein Polymerisationsprotokoll entwickelt werden, das wichtige Faktoren wie Molekulargewicht, geringe Polydispersität und gute Löslichkeit kontrollieren kann. Mit der Synthese stabiler N-ZGNR können verschiedene Anwendungsfelder erschlossen werden. Das *para*-N-ZGNR mit einer Bandlücke von nur 0,23 eV und der Absorption bis in den Infrarotbereich eignet sich für eine Vielzahl von Anwendungen zum Beispiel in der organischen Photovoltaik. Die zusätzliche Abnahme der Energie des Tripletzustands soll es ermöglichen auch den offenschaligen Zustand zu besetzen. In diesem Tripletzustand sind zwei Spins gleich ausgerichtet, welche über ein äußeres magnetisches oder elektrisches Feld gesteuert werden können.

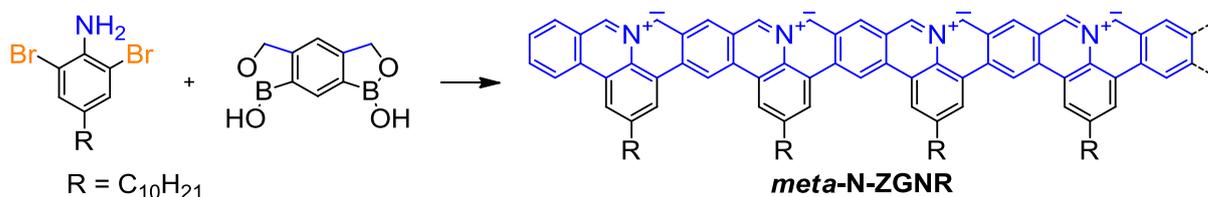


Abbildung 7-7 Synthese des *meta*-N-ZGNR mit hohem lateralem Verhältnis.

Gleiches gilt für das *meta*-N-ZGNR. Hierbei sind die ylidischen Zentren jedoch nicht miteinander gekoppelt. Diese hohe Dichte an ylidischen Stickstoffzentren entlang einer

Zickzackkante ist besonders interessant für eine mögliche Anwendung als Katalysator in der Sauerstoffreduktion. Da die benachbarten Radikalzentren außerdem nicht miteinander gekoppelt sind, können sie entlang eines Magnetfeldes polarisiert werden. Dies erschließt die Verwendung solcher N-Z-GNR für die Spintronik, zum Beispiel zur nicht-flüchtigen Informationsspeicherung unter Nutzung des Riesenmagnetowiderstands (GMR, engl. giant magnetoresistance).

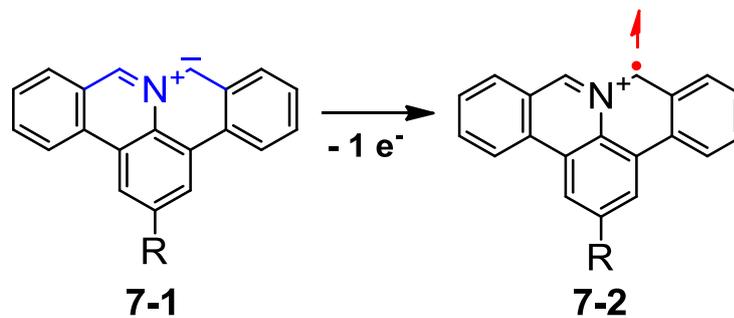


Abbildung 7-8 Durch milde Oxidation der geschlossenschaligen stickstoffdotierten Zickzackkante in **7-1**, kann auch die der Kohlenstoffkante isoelektronische in **7-2** erhalten und untersucht werden.

Aber auch die Grundstruktur birgt weitere Modifikationsmöglichkeiten für die Synthetische Spin-Chemie.⁸ Als Azaderivat kann über milde Oxidation ein dem Kohlenstoff isoelektronisches System **7-2** gebildet werden. Dadurch entsteht ein offenschaliges, delokalisiertes π -Radikal mit Dublet-Grundzustand. Ein weiteres Beispiel kann aus den neuen N-PAH-Bausteinen aus Kapitel 6 synthetisiert werden.

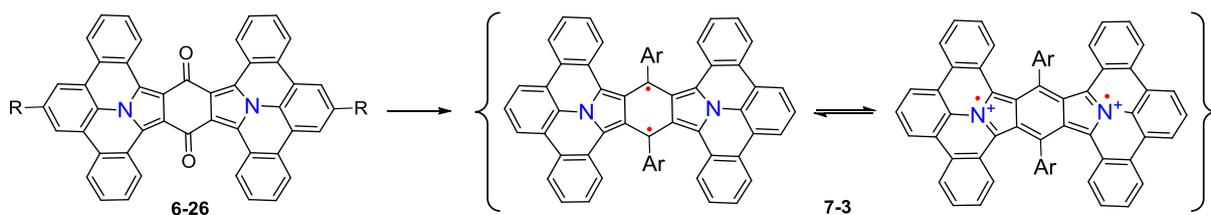


Abbildung 7-9 Synthese eines Diradikals **7-3** mit Aza-Indacen-Struktur ausgehend von N-PAH **6-26**.

So ergibt eine reduktive Aromatisierung von **6-26** einen diradikalischen N-PAH **7-3** mit einer Aza-Indacen-Struktur, der keinen geschlossenschaligen Grundzustand aufweist (siehe Abbildung 7-9).

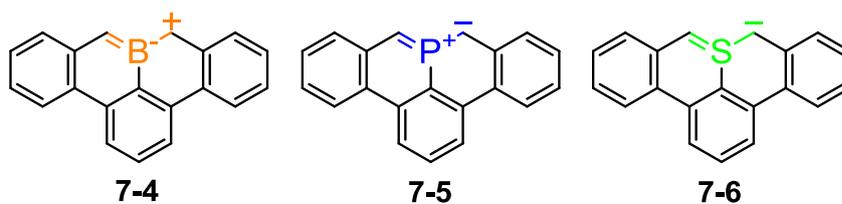


Abbildung 7-10 Zickzack-Kanten mit verschiedenen Heteroatomen: Bor (7-4), Phosphor (7-5) und Schwefel (7-6).

Bislang wurden aber nur die Stickstoffderivate behandelt. Das hier vorgestellte Konzept zum Aufbau der Zickzack-Kante könnte aber ebenso auf weitere Heteroatome übertragen werden, die exemplarisch in Abbildung 7-10 gezeigt sind. Besonders das Homolog des Stickstoffs, der Phosphor ist für seine Ylide im Kontext der Wittig-Horner-Reaktion bekannt und daher als Kandidat sehr gut geeignet.

7.3 Literatur

1. Y. Zhang, Y. Zhang, G. Li, J. Lu, X. Lin, S. Du, R. Berger, X. Feng, K. Müllen und H.-J. Gao, *Applied Physics Letters*, 2014, **105**, -.
2. J. Cai, C. A. Pignedoli, L. Talirz, P. Ruffieux, H. Söde, L. Liang, V. Meunier, R. Berger, R. Li, X. Feng, K. Müllen und R. Fasel, *Nat Nano*, 2014, **9**, 896-900.
3. R. Berger, A. Giannakopoulos, P. Ravat, M. Wagner, D. Beljonne, X. Feng und K. Müllen, *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, **53**, 10520-10524.
4. R. Berger, A. Giannakopoulos, P. Ravat, M. Wagner, D. Beljonne, X. Feng und K. Müllen, *Angewandte Chemie*, 2014, **126**, 10688-10692.
5. R. Mondal, C. Tönshoff, D. Khon, D. C. Neckers und H. F. Bettinger, *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131**, 14281-14289.
6. A. Narita, I. A. Verzhbitskiy, W. Frederickx, K. S. Mali, S. A. Jensen, M. R. Hansen, M. Bonn, S. De Feyter, C. Casiraghi, X. Feng und K. Müllen, *Acs Nano*, 2014.
7. R. Berger, M. Wagner, X. Feng und K. Mullen, *Chemical Science*, 2015.
8. Y. Morita, S. Suzuki, K. Sato und T. Takui, *Nat Chem*, 2011, **3**, 197-204.

8. Experimentaltteil

8.1. Allgemeine Information

8.1.1. Lösungsmittel und Chemikalien

Alle kommerziell verfügbaren Chemikalien und trockene Lösungsmittel wurden ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

8.1.1. Chromatographie

Für die präperative Säulenchromatographie wurde entweder Kieselgel 60 M (Flash, 0,04-0,063 mm) oder Kieselgel 60 (Standard, 0,063-0,2 mm) der Firma Machery Nagel GmbH & Co. KG verwendet. Standardmäßig wurde eine etwa 10 cm hohe Silica-Säule (Durchmesser: 5 cm) mit Flash-Kieselgel in Hexan gepackt und über Nacht sacken gelassen. Das Lösungsmittel wurde abgelassen und mit einer etwa 1 cm hohen Sandschicht bedeckt. Die zu trennende Verbindung wurde dann in Lösung aufgetragen und mit dem angegebenen Lösungsmittelgemisch eluiert.

Für die analytische Dünnschichtchromatographie wurde entweder ALUGRAM SIL G/UV₂₅₄ (0,2 mm Kieselgel mit Fluoreszenzindikator) oder POLYGRAM ALOX N/UV₂₅₄ (0,2 mm Aluminiumoxid mit Fluoreszenzindikator) verwendet.

Präperative recyclingende Gel-Permeationschromatographie (r-GPC) wurde über ein HPLC-System der Firma Shimadzu unter Verwendung einer Kombination einer JAI PS-2.5H und 2.0H Säule durchgeführt.

8.1.2. Inertgas

Standardmäßig wurde unter einer Argonatmosphäre gearbeitet. Hierzu wurde UN 1006 Argon der Westfalen AG verwendet. Für sauerstoffempfindliche Reaktionen wurden die Lösungsmittel mit einem Argonstrom ca. 10 – 20 min gesättigt.

8.2. Mikrowellenreaktionen

Mikrowellenreaktionen wurden in einer CEM Discover-SP w/activent 909155 unter den angegebenen Parametern durchgeführt.

8.3. Analysemethoden

8.3.1. Massenspektrometrie (FD MS, MALDI TOF, HR-ESI)

Feld-desorption Ionisation (FD) MS wurde auf einem VG Instruments ZAB-2SE-FPD Spektrometer ausgeführt.

MALDI-TOF erfolgte auf einem Bruker Reflex II-TOF Spektrometer mit einem 337 nm Laser. Üblicherweise erfolgte die Messung aus dem Feststoff mit TCNQ als Matrix. Proben für die Laserdesorption wurden direkt aus DCM auf dem Probenträger aufgebracht.

HR-ESI ist auf einem QToF Ultima 3 (micromass/Waters) Spektrometer aus Lösungen in Acetonitril oder angegebenen Lösungsmittelmischungen gemessen worden.

8.3.2. ^1H , ^{13}C -NMR-Spektroskopie

^1H -NMR und ^{13}C -NMR wurde auf einem Bruker AVANCE 300, Bruker AVANCE III 500, Bruker AVANCE III 700 oder Bruker AVANCE III 850 Spektrometer in den aufgeführten deuterierten Lösungsmitteln gemessen. Die Temperatur wurde auf 298.3 K eingestellt und über eine ^1H Methanol NMR Probe kalibriert. Die Kontrolle der Temperatur wurde über eine VTU (variable temperature unit) mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1\text{K}$ geregelt, die über die Standard Bruker Topspin 3.1 Software überwacht wurde. Trimethylsilan (δ 0.00 ppm) das deuterierte Lösungsmittel wurden als interner Standard genommen. Für ein übliches ^1H NMR Spektrum wurden 64 Übergänge und eine Relaxationszeit von 5 s gewählt. Die Kohlenstoffspektren wurden mit einem J-modifizierten spin-echo für den ^{13}C -Kern gekoppelt zum ^1H gehalten, um die Anzahl der benachbarten Protonen zu bestimmen bei gleichzeitiger Entkopplung während der Messung. Alle ^{13}C NMR Messungen beinhalteten 4096 Scans.

8.3.3. Elementaranalyse

Elementaranalysen wurden von der Johannes Gutenberg-Universität Mainz auf einem Heraeus Vario El am Institut für Organische Chemie durchgeführt. Vor der Abgabe wurden die Proben über Nacht im Hochvakuum getrocknet, um eingelagerte Lösungsmittelreste zu entfernen. Dennoch kann es zu Abweichungen zu den theoretischen Werten kommen. Dies kann besonders bei geladenen, hygroskopischen Verbindungen oder Verbindungen mit einem Polyphenylen Rückgrat durch Einlagerung von Feuchtigkeit vor der tatsächlichen Messung auftreten.

8.3.4. Optische Spektroskopie

UV-Vis Absorptions- und Emissionsspektren wurden in den angegebenen Konzentrationen bei Raumtemperatur auf einem Perkin-Elmer Lambda 900 Spektrophotometer beziehungsweise J&MTIDAS Spektrofluorometer aufgezeichnet.

Für *in situ* Messungen wurden Küvetten mit einem umgekehrten Septum verschlossen und evakuiert. Unter Argon wurden dann 3 mL der Vorläuferlösung in die Küvette transferiert. Zur *in situ* Erzeugung wurde Triethylamin (100 eq. in 0,1 mL des jeweiligen Lösungsmittels) auf halber Höhe der Küvette durch das Septum injiziert. Die UV-Vis- und Emissionsspektren wurden direkt nach der Zugabe gestartet.

8.3.5. Röntgenkristallstrukturanalyse (XRD)

Alle Kristalle wurden in einem Bruker APEX II Diffraktomer unter Verwendung einer monochromatischen Graphit- Mo K α Strahlung vermessen. Die Strukturen wurden über direkte Methoden mit SIR-97 aufgelöst und über full-matrix least-squares techniques gegen F2 (SHELXL-97) verfeinert. Die Intensitäten wurden über Lorentz- und Polarisations-Effekte korrigiert. Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop, reitend verfeinert. Die Kristallstrukturen wurden über Mercury 3.3 graphisch visualisiert.

8.3.6. Thermogravimetrische Analyse (TGA)

TGA-Messungen wurden auf einem Mettler TGA/SDTA 851e mit einer Heizrate von 10 K/min unter Stickstoffatmosphäre aufgezeichnet.

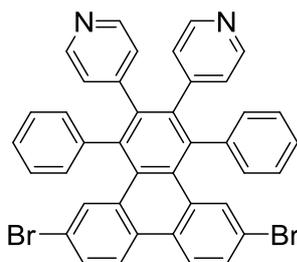
8.3.7. Cyclische Voltammetrie

Die Cyclische Voltammetrie wurde an einem „EG&G Princeton Applied Research Potentiostat“ (Modell 273) Gerät durchgeführt. Zur Messung wurden Lösungen in trockenem Dichlormethan oder Acetonitril angesetzt. Als Leitsalz wurde Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat ($0,1 \text{ mol}^{-1}$) verwendet. Als Standard wurde Ferrocen zugegeben. Als Elektroden dienten eine Glaskohle-Arbeits Elektrode, eine Platin-Gegenelektrode und eine Silber-Referenzelektrode. Orbitalenergien wurden aus den gemessenen RedOx-Potentialen abgeleitet mit der Annahme, dass das Fc/Fc^+ -Potential um 4,8 eV unterhalb des Vakuumlevels liegt.

8.4. Synthesen

8.4.1. Dotierte Monomere 3-3, 3-8, 3-12, 3-13

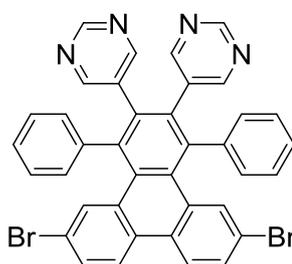
8.1.1.1. 4,4'-(6-11-Dibrom-1,4-diphenyltriphenylen-2,3-diyl)dipyridin (3-3)



In einem 10 mL Mikrowellenrohr wurde 5,10-Dibrom-1,3-diphenyl-2H-cyclopenta[*h*]phenanthren-2-on (**3-1**) (0,40 g, 0,74 mmol) zusammen mit 1,2-Di(pyridin-4-yl)acetylen (**3-2**) (0,13 g, 0,74 mmol) in Diphenylether (3 mL) für zehn Minuten bei 40 °C gerührt, wobei ein Argonstrom durch die Mischung geleitet wurde. Anschließend wurde das Mikrowellenrohr mit einem Septum verschlossen und in einer Mikrowelle auf 300 °C erhitzt (Modus: *Fixed-Power*; Abbruchtemperatur: 300 °C; *Power-Max*: an). Die Temperatur ist hierbei nach etwa zehn Minuten erreicht worden. Die Reaktionsmischung wurde fraktionierend über Silica (Höhe: 3 cm; Durchmesser: 5 cm) filtriert. Dabei wurde zuerst mit einer Hexan-Dichlormethan-Mischung (10:1), dann mit reinem Dichlormethan und zuletzt mit Ethylacetat und THF eluiert. Das Lösungsmittel der polaren Produktfraktion, die über DC überprüft werden muss, wurde entfernt. Das Rohprodukt wird in Dichlormethan gelöst und mit Ethanol überschichtet. Nachdem das Dichlormethan verdampft ist, kann die Zielverbindung als farblose Kristalle aus Ethanol abfiltriert werden (81 %; 0,40 g). Befindet sich nicht reagiertes Tolan **3-2** in der Produktmischung, kann alternativ über r-GPC aufgereinigt werden.

^1H NMR (300 MHz, THF- d_4) δ = 8,52 (d, 2H), 8,12 (d, 2H), 7,63 (m, 4H), 7,27 – 7,17 (m, 6H), 7,14 – 7,04 (m, 4H), 6,82 (d, 4H), ppm; ^{13}C NMR (125 MHz, THF- d_4) δ = 149,42, 148,49, 142,17, 139,23, 138,53, 138,31, 133,53, 132,84, 132,62, 131,86, 130,90, 129,54, 128,30, 127,11 126,00, 121,03 ppm; FD-MS (m/z): berechnet für $\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{Br}_2\text{N}_2$ $[\text{M}]^+$ 692,4, beobachtet 692,9; HR-MS (ESI, m/z): berechnet für $\text{C}_{40}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{Br}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 691,0384, beobachtet 691,0406; Schmelzpunkt: 289,0 °C (unter Verfärbung); R_f = 0,15 (Ethylacetat : Hexan : THF, 4 : 1 : 0,2).

8.1.1.2. 4,4'-(6-11-Dibrom-1,4-diphenyltriphenylen-2,3-diyl)dipyrimidin (3-8)

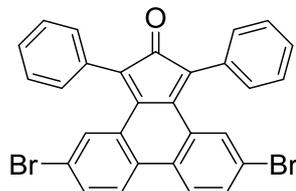


In einem 10 mL Mikrowellenrohr wurde 5,10-Dibrom-1,3-diphenyl-2H-cyclopenta[*h*]phenanthren-2-on (**3-1**) (1,00 g, 1,90 mmol) zusammen mit 1,2-Di(pyrimidin-5-yl)acetylen (**3-7**) (0,37 g, 1,90 mmol) in Diphenylether (8 mL) für zehn Minuten bei 40 °C gerührt, wobei ein Argonstrom durch die Mischung geleitet wurde. Anschließend wurde das Mikrowellenrohr mit einem Septum verschlossen und in einer Mikrowelle auf 300 °C erhitzt (Modus: *Fixed-Power*, Abbruchtemperatur: 300 °C; *Power-Max*: an). Die Temperatur ist hierbei nach etwa 15 Minuten erreicht worden. Die Reaktionsmischung wurde fraktionierend über Silica (Höhe: 3 cm; Durchmesser: 5 cm) filtriert. Dabei wurde zuerst mit einer Hexan-Dichlormethan-Mischung (1:1), anschließend mit reinem Ethylacetat eluiert. Das Lösungsmittel der polaren Produktfraktion, die über DC überprüft werden muss, wurde entfernt. Das Rohprodukt wird in Dichlormethan gelöst und mit Ethanol überschichtet. Nachdem das Dichlormethan verdampft ist, kann die Zielverbindung als farblose Kristalle aus Ethanol abfiltriert werden (25 %; 0,33 g).

^1H NMR (700 MHz, CD_2Cl_2) δ = 8,81 (s, 2H), 8,30 (d, J_a = 8,50, 2H), 8,10 (s, 4H), 7,74 (ds, J_b = 2,00 Hz, 2H), 7,58 (dd, J_a = 8,5, J_b = 2,0, 2H), 7,31 – 7,27 (m, 3H), 7,08 – 7,07 (m, 2H). ^{13}C NMR (176 MHz, CD_2Cl_2) δ = 158,58, 156,74, 141,20, 139,49, 134,47, 134,18, 133,12, 132,29, 132,13, 132,00, 131,02, 130,50, 129,68, 128,33, 125,35, 120,88; FD-MS (m/z): berechnet für $\text{C}_{38}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{N}_4$ $[\text{M}]^+$ 694,0, beobachtet 692,5; MALDI-TOF: 694,42; HR-MS

(ESI, m/z): berechnet für $C_{38}H_{23}N_4Br_2$ $[M+H]^+$ 693,0289, beobachtet 693,0289;
Schmelzpunkt: 349,1 °C (unter Verfärbung); $R_f = 0,6$ (Ethylacetat : Hexan, 3 : 1).

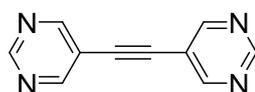
8.1.1.3. 5,10-Dibrom1,3-diphenyl-2*H*-cyclopenta[*l*]phenanthren-2-on (3-1)



In einem trockenen und inerten Schlenkkolben wurden 2,7-Dibromphenanthren-9,10-dion (**3-4**) (5,00 g, 13,70 mmol) und 1,3-Diphenylpropan-2-on (**3-5**) (3,15 g, 15,00 mmol) in Methanol (150 mL) suspensiert. Das Reaktionsgemisch wurde mehrfach entgast und mit Argon gespült. Anschließend wurde langsam eine Lösung aus Kaliumhydroxid (0,76 g, 13,66 mmol) in Methanol (3 mL) zugetropft. Nach Zugabe der Base wurde im vorgeheizten Ölbad eine Stunde bei 80 °C gerührt. Der bei der Reaktion entstandene grüne Niederschlag wurde bei Raumtemperatur abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Nach Umkristallisation (40 mL Pyridin pro Gramm Rohprodukt) und Trocknen im Hochvakuum kann die Zielverbindung **3-1** als dunkelgrüner, kristalliner Feststoff erhalten werden (4,01 g, 7,43 mmol, 54 %).

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 115 °C) δ = 7,65 (s, 2H), 7,56 (d, 2H), 7,45 – 7,35 (m, 12H); FD-MS (m/z): berechnet für $\text{C}_{29}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{O}$ $[\text{M}]^+$ 540,2, beobachtet 539,1; MALDI-TOF: 540,27; R_f = 0,7 (DCM : Hexan, 2 : 1).

8.1.1.4. 1,2-Dipyrimidin-5-yl-acetylen (3-7)

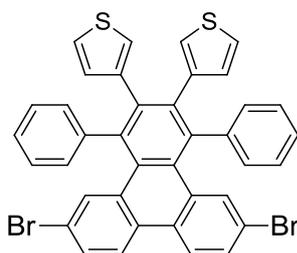


In einem trockenen und inerten Schlenkkolben wurden 5-Brompyrimidin (**3-9**) (11,05 g, 69,52 mmol), 5-mol% $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (0,81 g, 1,15 mmol), 10 mol-% CuI (0,44 g, 2,31 mmol), 10 mol-% PPh_3 (0,60 g, 2,31 mmol) und zwei Äquivalente CsF (7,04 g, 46,34 mmol) in DMF (140 mL, trocken, Argon gesättigt) gelöst. Anschließend wurde Bis(tributylstannyl)acetylen **3-10** (14,00 g, 12 mL (d: 1,147), 23,17 mmol) zugetropft und zwei Tage bei 45 °C gerührt. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von Wasser (80 mL) und DCM (200 mL) gestoppt. Die Reaktionsmischung wurde über *Celite* gefiltert und mit 800 mL an DCM-Ethylacetat (1:1) eluiert. Die organische Phase wurde abgetrennt, über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Rohprodukt über

präparative Säulenchromatographie mit Hexan:Ethylacetat (1.3) als Eluent aufgetrennt, um die Zielverbindung **3-7** als farbloses, kristallines Pulver zu erhalten (4.0 g, 95 %).

^1H NMR (500 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 115 °C) δ = 9,16 (s, 2H), 8,90 (s, 4H). Die gefundenen spektroskopischen Daten sind in Übereinstimmung mit Literaturwerten.¹

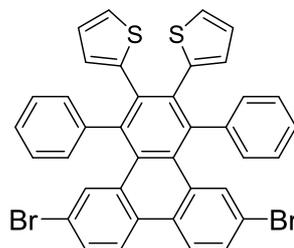
8.1.1.5. 4,4'-(6-11-Dibrom-1,4-diphenyltriphenyl-2,3-diyl)di-3-thiophen (**3-12**)



In einem 10 mL Mikrowellenrohr wurde 5,10-Dibrom-1,3-diphenyl-2H-cyclopenta[*h*]phenanthren-2-on (**3-1**) (1,00 g, 1,90 mmol) zusammen mit 1,2-Di(thiophen-3-yl)acetylen (**3-11**) (0,37 g, 1,90 mmol) in Diphenylether (8 mL) für zehn Minuten bei 40 °C gerührt, wobei ein Argonstrom durch die Mischung geleitet wurde. Anschließend wurde das Mikrowellenrohr mit einem Septum verschlossen und in einer Mikrowelle auf 300 °C erhitzt (Modus: *Fixed-Power*; Abbruchtemperatur: 300 °C; *Power-Max*: an). Die Temperatur ist hierbei nach etwa 15 Minuten erreicht worden. Die Reaktionsmischung wurde fraktionierend über Silica (Höhe: 3 cm; Durchmesser: 5 cm) filtriert. Das Rohprodukt wird in Dichlormethan gelöst und mit Ethanol überschichtet. Nachdem das Dichlormethan verdampft ist, kann die Zielverbindung als farblose Kristalle aus Ethanol abfiltriert werden.

^1H NMR (300 MHz, $\text{DCM}-d_2$) δ = 8,24 (d, 1H), 7,69 (d, 1H), 7,52 (dd, 1H), 7,33 – 7,14 (m, 5H), 7,11 (dd, 1H), 6,68 (dd, 1H), 6,44 (dd, 1H); ^{13}C NMR (75 MHz, $\text{DCM}-d_2$) δ = 158,24, 142,50, 141,39, 139,74, 135,99, 134,22, 133,26, 132,55, 131,85, 131,59, 130,43, 130,30, 129,91, 128,91, 127,68, 126,62, 126,26, 125,19, 120,66; HR-MS (ESI, m/z): berechnet für $\text{C}_{38}\text{H}_{23}\text{Br}_2\text{S}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 700,9608, beobachtet 700,9617; Schmelzpunkt: 306 °C; TGA: 421 °C (-37%).

8.1.1.6. 4,4'-(6,11-Dibrom-1,4-diphenyltriphenylen-2,3-diyl)di-3-thiophen (3-14)

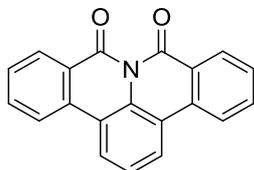


In einem 10 mL Mikrowellenrohr wurde 5,10-Dibrom-1,3-diphenyl-2*H*-cyclopenta[*l*]phenanthren-2-on (**3-1**) (1,00 g, 1,90 mmol) zusammen mit 1,2-Di(thiophen-2-yl)acetylen (**3-13**) (0,37 g, 1,90 mmol) in Diphenylether (8 mL) für zehn Minuten bei 40 °C gerührt, wobei ein Argonstrom durch die Mischung geleitet wurde. Anschließend wurde das Mikrowellenrohr mit einem Septum verschlossen und in einer Mikrowelle auf 300 °C erhitzt (Modus: *Fixed-Power*; Abbruchtemperatur: 300 °C; *Power-Max*: an). Die Temperatur ist hierbei nach etwa 15 Minuten erreicht worden. Die Reaktionsmischung wurde fraktionierend über Silica (Höhe: 3 cm; Durchmesser: 5 cm) filtriert. Das Rohprodukt wird in Dichlormethan gelöst und mit Ethanol überschichtet. Nachdem das Dichlormethan verdampft ist, kann die Zielverbindung als farblose Kristalle aus Ethanol abfiltriert werden.

^1H NMR (300 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ = 8,24 (d, 1H), 7,67 (d, 1H), 7,50 (dd, 1H), 7,29 – 7,16 (m, 3H), 7,09 (d, 2H), 6,95 (dd, 1H), 6,50 (dd, 1H), 6,44 (dd, 1H); ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ = 177,70, 159,21, 142,72, 140,38, 138,64, 137,77, 137,46, 133,20, 132,76, 132,44, 131,96, 130,74, 130,13, 128,94, 127,45, 127,36, 125,19, 125,00, 123,77, 120,56; HR-MS (ESI, m/z): berechnet für $\text{C}_{38}\text{H}_{23}\text{Br}_2\text{S}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 700,9608, beobachtet 700,9598; Schmelzpunkt: 394 °C; TGA: 412 °C (-34%).

8.1.2. Synthese der terminierten, stickstoffdotierten Zickzack-Kanten 4-8, 4-9, 4-20 und 4-18

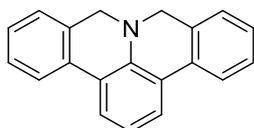
8.1.2.1. Isochinolino[4,3,2-*de*]phenanthridin-8,10-dion (4-8)



In einem trockenen und inerten 25 mL Schlenkkolben wurden 2,6-Dibromanilin (**4-10**) (0,61 g, 2,44 mmol), 2-Methoxycarbonyl-phenylboronsäurepinacolester (**4-11**) (1,45 g, 5,55 mmol), Palladium(II)acetat (5 mg, 0,02 mmol, 1 mol-%), 2-Dicyclohexylphosphino-2',6'-dimethoxybiphenyl (Sphos) (20 mg, 0,04 mmol, 2 mol-%) und Kaliumphosphat (0,21 g, 1,59 mmol) in THF (wasserfrei, Argon gesättigt) gelöst und bei 80 °C über Nacht gerührt. Nachdem die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wurde der entstandene Feststoff abfiltriert und mit Wasser und wenig Diethylether gewaschen, um die Zielverbindung **4-8** als farblosen, amorphen Feststoff zu erhalten (0,25 g, 0,84 mmol, 34 %).

^1H NMR (300 MHz, THF-*d*₈, 60 °C) δ = 8,49 – 8,36 (m, 6H), 7,83 (td, 2H), 7,63 (td, 2H), 7,54 (t, *J* = 8,0 Hz, 1H); ^{13}C -NMR wurde auf Grund der geringen Löslichkeit nicht gemessen; FD-MS (*m/z*): berechnet für C₂₀H₁₁NO₂ [M]⁺ 297,1, beobachtet 297,6; Schmelzpunkt: 255 °C (Zersetzung).

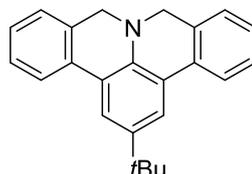
8.1.2.2. 8,10-Dihydroisochinolino[4,3,2-*de*]phenanthridin (4-9)



In einem 10 mL Mikrowellenrohr wurde 2,6-Di(1'-hydroxymethylphenyl)-anilin (**4-13**) (0,20 g, 0,65 mmol) in einer dioxanischen Chlorwasserstofflösung (4 M, 2 mL) gelöst und unter Argon mit einem Septum verschlossen. Anschließend wurde in einer Mikrowelle auf 130 °C für 1,5 Stunden erhitzt (Modus: *Dynamic*; Temperatur: 130 °C; *Power-Max*: an). Nachdem die Reaktionsmischung über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt worden war, konnte der entstandene farblose Feststoff abfiltriert und mit wenig Methanol gewaschen werden, um die Zielverbindung **4-9** als farblosen, amorphen Feststoff zu erhalten (0,15 g, 0,56 mmol, 86 %).

^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ = 7,69 (t, 4H), 7,34 – 7,26 (m, 2H), 7,26 – 7,19 (m, 4H), 6,85 (t, 1H), 4,17 (s, 4H).

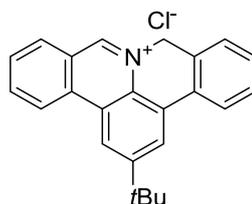
8.1.2.3. 2-(*tert*-Butyl)-8,10-dihydroisochinolino[4,3,2-*de*]phenanthridin (4-20)



In einem 10 mL Mikrowellenrohr wurde 2,6-Di(1'-hydroxymethylphenyl)-4-*tert*-butyl-anilin (**4-17**) (0,20 g, 0,65 mmol) in einer dioxanischen Chlorwasserstofflösung (4 M, 2 mL) gelöst und unter Argon mit einem Septum verschlossen. Anschließend wurde in einer Mikrowelle auf 130 °C für 1,5 Stunden erhitzt (Modus: *Dynamic*; Temperatur: 130 °C; *Power-Max*: an). Nachdem die Reaktionsmischung über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt worden war, konnte der entstandene farblose Feststoff abfiltriert und mit wenig Methanol gewaschen werden, um die Zielverbindung **4-9** als farblosen, amorphen Feststoff zu erhalten (0,15 g, 0,56 mmol, 86 %).

^1H NMR (300 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ = 7,1 – 7,69 (m, 4H), 7,34 (td, J = 7,6, 1,6 Hz, 2H), 7,29 – 7,16 (m, 4H), 4,19 (s, 4H), 1,41 (s, 9H); ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ = 128,30, 128,18, 127,53, 126,35, 122,60, 120,63, 55,79, 33,18, 31,62; HRMS (ESI, m/z): berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}$ $[\text{M}-\text{H}]^+$ 324,1752, beobachtet 324,1764; Schmelzpunkt: 225 °C (Zersetzung).

8.1.2.4. 2-*tert*-Butyl-8*H*-isochinolino[4,3,2-*de*]phenanthridin-9-ium-chlorid (4-18)

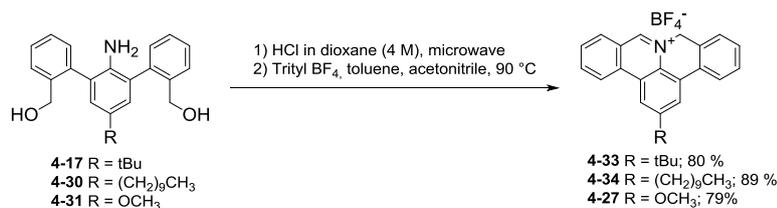


In einem 10 mL Mikrowellenrohr wurde 2,6-Di(1'-hydroxymethylphenyl)-4-*tert*-butyl-anilin (**4-17**) (1,00 g, 2,76 mmol) in einer dioxanischen Chlorwasserstofflösung (4 M, 10 mL) gelöst und mit einem Septum verschlossen. Anschließend wurde in einer Mikrowelle auf 130 °C für 1,5 Stunden erhitzt (Modus: *Dynamic*; Temperatur: 130 °C; *Power-Max*: an;

aktivierte Kühlung). Nachdem die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wurde das Septum entfernt und über Nacht gerührt. Die Reaktionsmischung wurde anschließend in Diethylether gefällt, der entstandene Feststoff abfiltriert, um die Zielverbindung **4-18** als gelben, kristallinen Feststoff zu erhalten (0,94 g, 2,62 mmol, 95%).

^1H NMR (700 MHz, DMSO- d_6) δ 10,25 (s, 1H), 9,29 (d, $J = 8,0$ Hz, 1H), 8,92 (d, $J = 2,0$ Hz, 1H), 8,75 (d, $J = 2,0$ Hz, 1H), 8,67 – 8,60 (d, 1H), 8,46 (d, $J = 8,0$ Hz, 1H), 8,40 (t, $J = 8,0$ Hz, 1H), 8,13 (t, $J = 8,0$ Hz, 1H), 7,63 – 7,55 (m, 3H), 6,24 (s, 2H), 1,58 (s, 9H); ^{13}C NMR (176 MHz, DMSO- d_6) δ 153,98, 153,24, 137,68, 134,00, 132,38, 130,45, 129,82, 129,14, 128,32, 128,16, 127,11, 126,42, 126,21, 125,98, 124,31, 124,04, 123,74, 123,51, 119,85, 66,33, 56,90, 35,85, 30,90; HRMS (ESI, m/z): berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}$ $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ 324,1752, beobachtet 324,1753; Schmelzpunkt: 216 °C.

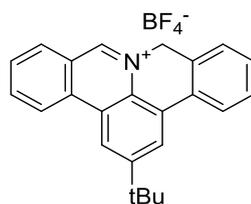
8.1.3. Allgemeine Synthese der 8*H*-Isochinolino[4,3,2-*de*]phenanthridinium-Salze **4-33**, **4-34** und **4-27** über Cyclisierung und Hydridabstraktion



In einem 10 mL Mikrowellenrohr wurde das entsprechende 4-substituierte 2,6-Di(1'-hydroxymethylphenyl)-anilin (**4-17**, **4-30**, **4-31**) (1,46 mmol, 1 Äquivalent) in einer dioxanischen Chlorwasserstofflösung (4 M, 5 mL) gelöst und mit einem Septum verschlossen. Anschließend wurde in einer Mikrowelle auf 130 °C für 1,5 Stunden erhitzt (Modus: *Dynamic*; Temperatur: 130 °C; *Power-Max*: an; aktivierte Kühlung). Nachdem die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wurde sie in einen 50 mL Rundkolben überführt. Anschließend wurde das Dioxan über einen Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand in trockenem Toluol (10 mL) gelöst und unter einer Argon-Atmosphäre auf 90 °C erwärmt. Bei dieser Temperatur wurde über ein Septum eine Lösung von Trityliumtetrafluoroborat (**4-26**, 0,54 g, 1,63 mmol, 1,10 eq.) in trockenem Acetonitril (5 mL) zugetropft und anschließend für 30 Minuten gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt, der Rückstand in DCM gelöst (10 mL) und in Hexan (250 mL) unter starkem Rühren gefällt. Der Niederschlag wurde gefiltert und mit einer Mischung aus DCM und Hexan (1:9) gewaschen, um die Zielverbindungen **4-33** (80 %), **4-34** (89 %), **4-27** (79 %) als gelb-braune, amorphe Feststoffe zu erhalten.

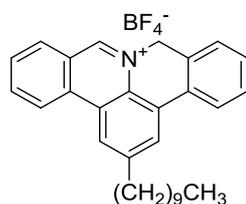
Anmerkung: Die Löslichkeit der Phenanthridinium-Salze in DCM kann variieren. Wenn das Rohprodukt beispielsweise nicht in DCM löslich ist oder ein zähes, rotes Öl beobachtet wird, können sich andere Lösungsmittelkombinationen, zum Beispiel von Acetonitril (gutes Lösungsmittel) und Diethylether (schlechtes Lösungsmittel) besser zur Fällung eignen. Generell sind die Phenanthridinium-Salze sehr gut in DMSO und Acetonitril löslich, aber sehr schlecht in Ethern und Hexan.

8.1.3.1. 2-(*tert*-Butyl)- 8*H*-isochinolino[4,3,2-*de*]phenanthridinium-tetrafluoroborat (4-33)



^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ 10,20 (s, 1H), 9,29 (d, $J = 8,5$ Hz, 1H), 8,93 (s, 1H), 8,76 (s, 1H), 8,62 (d, $J = 7,6$ Hz, 1H), 8,51 – 8,37 (m, 2H), 8,13 (t, $J = 7,5$ Hz, 1H), 7,69 – 7,50 (m, 3H), 6,22 (s, 2H), 1,58 (s, 9H); ^{13}C NMR (126 MHz, DMSO) δ 154,02, 153,25, 137,72, 134,03, 132,40, 130,50, 129,85, 129,18, 128,33, 128,19, 127,13, 126,45, 126,24, 126,01, 124,34, 124,06, 123,77, 123,55, 119,88, 56,93, 35,87, 30,92; Elemental Analysis for chemical formula $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{BF}_4\text{N}$: C, 70,09; H, 5,39; B, 2,63; F, 18,48; N, 3,41; HRMS (ESI, m/z): berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N} [\text{M}-\text{BF}_4]^+$ 324,1752, beobachtet 324,1743; Schmelzpunkt: 289 °C.

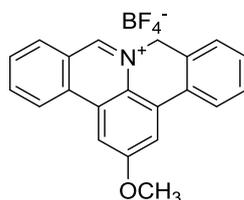
8.1.3.2. 2-(*n*-Decyl)- 8*H*-isochinolino[4,3,2-*de*]phenanthridinium-tetrafluoroborat (4-34)



^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ 10,17 (s, 1H), 9,16 (d, $J = 8,4$ Hz, 1H), 8,92 (s, 1H), 8,66 (s, 1H), 8,61 (d, $J = 7,6$ Hz, 1H), 8,38 (q, $J = 8,0$ Hz, 2H), 8,11 (t, $J = 7,5$ Hz, 1H), 7,71 – 7,49 (m, 3H), 6,22 (s, 2H), 3,09 – 2,94 (t, 2H), 1,83 (q, 2H), 1,31 (m, $J = 36,0$ Hz, 14H), 0,91 – 0,76 (m, 3H); ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO) δ 153,01, 146,08, 137,69, 133,85, 132,32, 130,47, 129,85, 129,13, 128,28, 126,98, 126,43, 126,33, 126,22, 124,07, 123,98, 123,53, 123,12, 56,94, 35,38, 31,28, 30,84, 29,00, 28,99, 28,83, 28,74, 28,68, 22,07, 13,94; Elemental Analysis for $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{BF}_4\text{N}$: C, 72,73; H, 6,92; B, 2,18; F, 15,34; N, 2,83; beobachtet: C, 71,65;

H, 6,32; N, 2,82; HRMS (ESI, m/z): berechnet für $C_{30}H_{34}N [M-BF_4]^+$ 408,2691, beobachtet 408,2700.

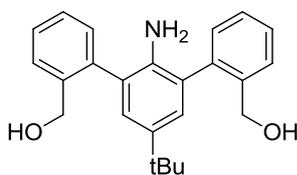
8.1.3.3. 2-Methoxy- 8*H*-isochinolino[4,3,2-*de*]phenanthridinium-tetrafluoroborat (4-27)



1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ 10,07 (s, 1H), 9,22 (d, $J = 8,5$ Hz, 1H), 8,60 (d, $J = 8,0$ Hz, 1H), 8,46 (d, $J = 2,5$ Hz, 1H), 8,42 – 8,32 (m, 3H), 8,12 (t, $J = 7,8$ Hz, 1H), 7,63 – 7,54 (m, 3H), 6,22 (s, 2H), 4,17 (s, 3H); ^{13}C NMR (176 MHz, DMSO) δ 160,77, 150,97, 137,24, 133,43, 132,13, 130,72, 130,20, 129,20, 128,59, 128,47, 128,25, 126,67, 126,40, 124,98, 124,40, 124,15, 123,98, 115,30, 105,22, 56,95, 56,68; Elemental Analysis for chemical formula $C_{21}H_{16}BF_4NO$: C, 65,49; H, 4,19; B, 2,81; F, 19,73; N, 3,64; O, 4,15; beobachtet: C, 65,09; H, 3,86; N, 3,58; HRMS (ESI, m/z): berechnet für $C_{21}H_{16}NO [M-BF_4]^+$ 298,1221, beobachtet 298,1221.

8.1.4. Allgemeine Synthese der 2,6-Di(1'-hydroxymethylphenyl)-aniline 4-17, 4-30 und 4-31

8.1.4.1. 2,6-Di(1'-hydroxymethylphenyl)-4-*tert*-butyl-anilin (4-17)

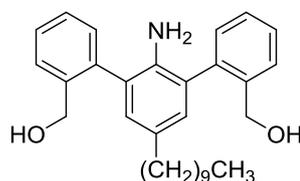


Eine Lösung aus 2,6-dibromo-(4-*tert*-butyl)anilin (**4-16**) (4,00 g, 13,02 mmol, 1,00 eq.) und 1-hydroxy-3*H*-2,1-benzoxaborole (5,20 g, 38,82 mmol, 3,00 eq.) wurde in einer Mischung aus Toluol (320 mL), Ethanol (64 mL) und 2M Kaliumcarbonatlösung (124 mL) für 30 Minuten mit Argon gespült. Nach Zugabe von Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (3,00 g, 0,65 mmol, 20 mol-%) wurde das Gemisch in ein vorgeheiztes Ölbad (110 °C) über Nacht zurückgeleitet. Die Reaktionsmischung konnte Raumtemperatur erreichen und die organische Schicht wurde abgetrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (100 mL, dreifach) extrahiert und die verbundenen, organischen Schichten mit Kochsalzlösung

gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt und der Rückstand durch Säulenchromatographie mit Kieselgel (Hexan: Ethylacetat; 1:1) gereinigt, um die Zielverbindung **4-17** als violetten Feststoff zu erhalten (4,24 g, 11,71 mmol, 90%).

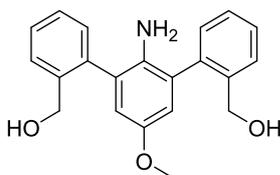
^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6 , 298 K) δ 7,64-7,61 (br, 2H), 7,43-7,28 (br, 4H), 7,21-7,17 (br, 2H), 6,93 (br, 2H), 5,10-5,01 (br, 2H), 4,43-4,27 (br, 4H), 3,53-3,49 (br, 2H); ^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6 , 373 K) δ 7,64 (d, $J = 7,5$ Hz, 2H), 7,39 (t, $J = 7,5$ Hz, 2H), 7,33 (t, $J = 7,5$ Hz, 2H), 7,20 (d, $J = 7,5$ Hz, 2H), 6,96 (s, 2H), 4,60 (s, 2H), 4,38 (s, 4H), 3,42 (s, 2H), 1,28 (s, 9H); ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6 , 298 K) δ 140,90, 140,65, 139,01, 138,92, 138,89, 137,26, 137,06, 129,75, 129,55, 127,40, 127,12, 126,86, 126,66, 125,86, 125,74, 125,14, 60,54, 60,31, 33,57, 31,44; ^{13}C NMR (126 MHz, DMSO- d_6 , 373 K) δ 140,30, 138,71, 138,37, 137,02, 129,05, 126,75, 126,26, 125,28, 125,10, 60,24, 32,98, 30,86. (Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Amino- und Hydroxylsubstituenten verhindern die freie Rotation der Phenylsubstituenten. Dies verursacht Isomerbildung und erklärt die komplexen ^1H - and ^{13}C -Spektren bei Raumtemperatur); HRMS (ESI, m/z): berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{NO}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 362,2120, beobachtet 362,2120; Schmelzpunkt: 144 °C.

8.1.4.2. 2,6-Di(1'-hydroxymethylphenyl)-4-*n*-decyl-anilin (4-30)



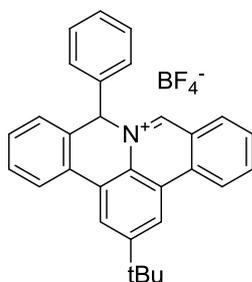
^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ 7,62 (d, 2H), 7,42-7,29 (br, 4H), 7,18-7,14 (br, 2H), 6,73 (s, 2H), 5,10-5,01 (br, 2H), 4,50-4,27 (br, 4H), 3,50-3,47 (br, 2H), 1,54 (t, 2H), 1,32-1,16 (br, 16H), 0,84 (t, 3H); ^{13}C -NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ 140,91, 140,64, 139,20, 139,12, 136,97, 136,77, 130,43, 130,24, 129,66, 129,47, 128,88, 128,81, 127,41, 127,02, 126,81, 126,61, 125,59, 60,51, 60,30, 34,15, 31,27, 31,12, 31,07, 29,00, 28,97, 28,82, 28,68, 28,56, 22,07 (Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Amino- und Hydroxylsubstituenten verhindern die freie Rotation der Phenylsubstituenten. Dies verursacht Isomerbildung und erklärt die komplexen ^1H - and ^{13}C -Spektren bei Raumtemperatur); HRMS (ESI, m/z): berechnet für $\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{NO}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 446,3059, beobachtet 446,3062.

8.1.4.3. 2,6-Di(1'-hydroxymethylphenyl)-4-methoxy-anilin (4-30)



^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6 , 298 K) δ 7,61 (d, $J = 7,6$ Hz, 2H), 7,41 (t, $J = 7,4$ Hz, 2H), 7,33 (t, $J = 7,4$ Hz, 2H), 7,17 (d, $J = 7,4$ Hz, 2H), 6,55 (s, 2H), 5,17 – 5,01 (br, 2H), 4,50 – 4,24 (br, 4H), 3,67 (s, 3H), 3,28 (br, $J = 8,1$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO) δ 140,81, 140,52, 136,80, 136,60, 135,20, 129,63, 129,42, 127,60, 126,94, 126,82, 114,70, 114,64, 60,54, 60,34, 55,22; (Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Amino- und Hydroxylsubstituenten verhindern die freie Rotation der Phenylsubstituenten. Dies verursacht Isomerbildung und erklärt die komplexen ^1H - und ^{13}C -Spektren bei Raumtemperatur); HRMS (ESI, m/z): berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{NO}_3$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 336,1600, beobachtet 336,1599.

8.1.5. Synthese der Aryl-substituierten stickstoffdotierten Zickzack-Kante am Beispiel des 2-(*tert*-Butyl)-8-phenyl-8H-isochinolino[4,3,2-*de*]phenanthridinium-tetrafluoroborat 4-45a

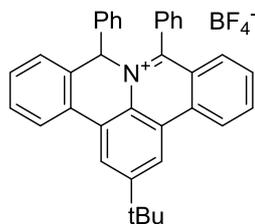


In einem trockenen und inerten 25 mL Schlenkrohr wurden 2-(*tert*-Butyl)-8,10-dihydroisochinolino[4,3,2-*de*]phenanthridinium-chlorid **4-18** (0,10 g, 0,28 mmol, 1,00 eq.) in trockenem THF (4 mL, Argon gesättigt) gelöst und auf 0 °C im Eisbad runtergekühlt. Phenylmagnesiumbromid-Lösung (1M in THF, 0,80 mL, 0,80 mmol, 3,00 eq.) wurde tropfenweise hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch durfte Raumtemperatur annehmen und wurde kontinuierlich gerührt, bis eine klare Lösung mit blauer Fluoreszenz vorlag. Anschließend wurde die Reaktion mit Wasser gestoppt und mit Diethylether (10 mL, dreifach) extrahiert. Die verbundenen, organischen Schichten wurden mit Kochsalzlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Toluol (2 mL, trocken, Argon

gesättigt) nochmals gelöst und auf 90 °C in einem 25 mL Schlenkrohr erhitzt. Eine Lösung aus Trityltetrafluoroborat (0,10 g, 0,30 mmol, 1,10 eq.) in Acetonitril (1 mL, trocken, Argon gesättigt) wurde tropfenweise mit einer Spritze hinzugefügt. Das Gemisch wurde 30 Minuten gerührt und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in einer minimalen Menge an DCM (~1-2 mL) gelöst und in Hexan (50 mL) unter schnellem Rühren gefällt. Das Rohprodukt wurde abfiltriert und erneut gefällt, um die Zielverbindung **12** als gelbes Pulver zu erhalten (0,09 g, 1,85 mmol, 66% über zwei Schritte).

¹H NMR (700 MHz, DMSO-d₆) δ 10,55 (s, 1H), 9,31 (d, J = 8,4 Hz, 1H), 8,99 (s, 1H), 8,91 (s, 1H), 8,68 (d, J = 8,0 Hz, 1H), 8,60 (d, J = 8,0 Hz, 1H), 8,43 (t, J = 7,5 Hz, 1H), 8,13 (t, J = 7,5 Hz, 1H), 7,65 (m, 3H), 7,59 (t, 1H), 7,27 (s, H), 1,61 (s, 9H); ¹³C NMR (176 MHz, DMSO-d₆) δ 154,44, 153,74, 140,91, 138,53, 134,35, 132,84, 131,66, 130,68, 130,23, 129,55, 129,50, 129,36, 127,75, 126,92, 126,26, 126,21, 126,18, 125,54, 124,77, 124,33, 124,16, 123,91, 120,46, 69,96, 35,97, 30,90; Elemental Analysis for C₄₇H₄₆BBrF₄N₂O: C, 73,94; H, 5,38; B, 2,22; F, 15,59; N, 2,87; beobachtet: C, 73,75; H, 6,01; N, 2,65; HRMS (ESI, *m/z*): berechnet für C₃₀H₂₆N [M-BF₄]⁺ 400,2065, beobachtet 400,2052.

8.1.6. Synthese der Diraryl-substituierten stickstoffdotierten Zickzack-Kante am Beispiel des 2-(*tert*-Butyl)-8,10-diphenyl-8*H*,10*H*-isochinolino[4,3,2-*de*]phenanthridinium-tetrafluoroborat (**4-48a**)

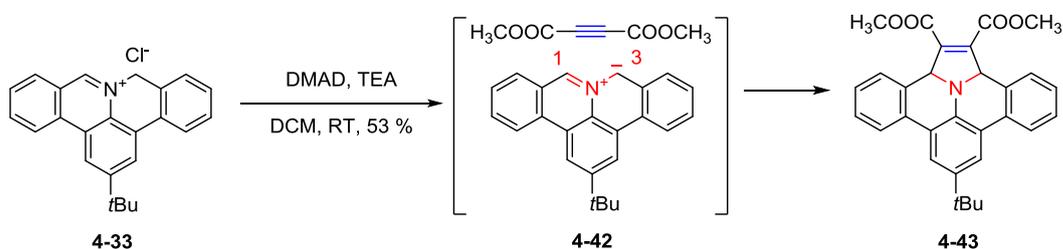


In einem trockenen 25 mL Schlenkrohr wurde 2-(*tert*-Butyl)-8-phenyl-8*H*-isochinolino[4,3,2-*de*]phenanthridinium-tetrafluoroborat (**4-45a**) (0,05 g, 0,10 mmol, 1,00 eq.) in trockenem THF (2 mL, Argon gesättigt) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurde eine Phenylmagnesiumbromidlösung (1M in THF, 0,30 mL, 0,30 mmol, 3,00 eq.) zugetropft. Es wurde so lange gerührt bis eine klare, blau fluoreszierende Lösung vorliegt. Die Reaktion wurde dann durch die Zugabe von Wasser unterbrochen und die Reaktionslösung mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wurde mit Kochsalzlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde entfernt. Der Rückstand wurde in wasserfreiem Toluol (2 mL, Argon-gesättigt) gelöst und auf 90 °C erwärmt. Bei dieser Temperatur wurde, über ein Septum, eine Lösung von Trityliumtetrafluoroborat (**4-26**, 0,03 g, 0,11 mmol, 1,10 eq.) in trockenem Acetonitril (1

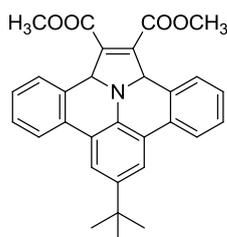
mL) zugetropft und anschließend für 30 Minuten gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt, der Rückstand in DCM gelöst (2 mL) und in Hexan (50 mL) unter starkem Rühren gefällt. Der Niederschlag wurde gefiltert und mit einer Mischung aus DCM und Hexan (1:9) gewaschen, um die Zielverbindungen **4-48a** als gelb-braunen, amorphen Feststoff zu erhalten.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, Dichlormethan- d_2) δ = 9,04 (d, 1H), 8,91 (sd, 1H), 8,69 (sd, 1H), 8,39 (t, 1H), 8,15 (d, 1H), 7,91 (m, 3H), 7,77 (d, 2H), 7,63 (t, 2H), 7,53 (t, 1H), 7,40 (d, 2H), 7,19 (d, 1H), 7,14 – 7,02 (m, 3H), 6,98 (d, 1H), 6,50 (d, 2H), 1,66 (s, 9H).

8.1.7. [2+3]-Dipolare Cycloaddition der in-situ erzeugten, stickstoffdotierten Zickzack-Kante 2-(*tert*-Butyl)-isochinolino[4,3,2-de]phenanthridin (**4-42**) mit DMAD



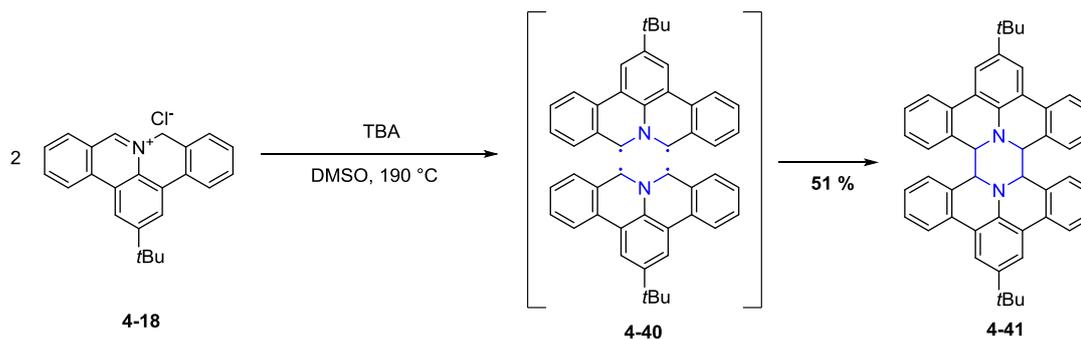
8.1.7.1. Dimethyl-8-(*tert*-butyl)-2a,13b-dihydrobenzo[7,8]indolizino[6,5,4,3-def]phenanthridin-1,2-dicarboxylat (**4-43**)



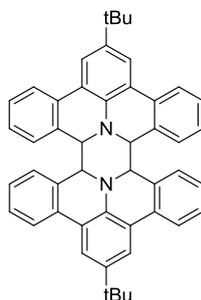
In einem trockenen und inerten 25 mL Schlenkrohr wurden 2-*tert*-Butyl-8*H*-isochinolino[4,3,2-de]phenanthridin-9-ium-chlorid (**4-18**) (0,25 g, 0,69 mmol, 1,00 eq.) und Dimethyl acetylenedicarboxylat (0,11 g, 0,77 mmol, 1,11 eq.) in Chloroform (trocken, Argon gesättigt, 2,5 mL) gelöst. Unter kräftigem Rühren wurde Triethylamin (trocken, Argon gesättigt, 4,30 mmol, 0,6 mL, 6,00 eq) schnell hinzugegeben. Das Gemisch wurde für einige Minuten gerührt. Lösungsmittel sowie restliches Triethylamin wurden unter reduziertem Druck entfernt und das Rohprodukt von Ethanol rekristallisiert, um die Zielverbindung **17** (0,17 g, 0,37 mmol, 53%) in Form eines weißen Pulvers zu erhalten.

^1H NMR (300 MHz, DCM-d_2) δ 7,85 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H), 7,75 (s, 2H), 7,52 – 7,26 (m, 6H), 5,37 (s, 2H), 3,58 (s, 6H), 1,42 (s, 9H). ^{13}C NMR (75 MHz, DCM-d_2) δ 162,93, 144,70, 141,50, 131,80, 129,70, 129,67, 128,63, 127,78, 122,92, 122,86, 121,39, 100,59, 68,49, 52,54, 39,96, 31,71; HRMS (ESI, m/z): berechnet für $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{NO}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 466,2018, beobachtet 466,2021.

8.1.8. Dimerisierung der in-situ erzeugten, stickstoffdotierten Zickzack-Kante (4-42)



8.1.8.1. 8,8';10,10'-Bis(2-(*tert*-butyl)-isochinolino[4,3,2-de]phenanthridin) (4-41)



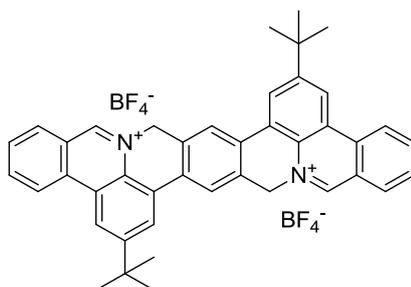
In einem trockenen und inerten 25 mL Schlenkrohr wurde der Präkursor **11** (0,20 g, 0,56 mmol, 1,00 eq.) in Dimethylsulfoxid (trocken, Argon gesättigt, 3,0 mL) gelöst und auf 190 °C erhitzt. Nach schneller Zugabe von Tributylamin (trocken, Argon gesättigt, 3,46 mmol, 0,5 mL, 6,00 eq) wurde das Gemisch für weitere fünf Minuten gerührt. Nachdem die Reaktionsmischung Raumtemperatur erreichte, wurde sie in Ethanol (50 mL) geschüttet und über Nacht in einem Kühlschrank gekühlt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und mit kaltem Ethanol gewaschen, um die Zielverbindung **18** als hellgelbes Pulver zu erhalten (0,09 g, 0,143 mmol, 51%).

^1H NMR (700 MHz, $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{D}_2$) δ 7,74 (s, 4H), 7,60 (d, $J = 7,5$ Hz, 4H), 7,17 (t, $J = 8,0$ Hz, 4H), 6,75 (t, $J = 7,5$ Hz, 4H), 5,99 (d, $J = 8,0$ Hz, 4H), 5,07 (s, 4H), 1,42 (s, 18H); ^{13}C NMR (176 MHz, $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{D}_2$) δ 141,56, 138,35, 131,13, 129,47, 128,89, 128,06, 126,34, 121,99,

121,73, 120,53, 60,91, 34,38, 31,71; HR-MS (ESI, m/z): berechnet für $C_{48}H_{43}N_2$ $[M+H]^+$ 647,3426, beobachtet 647,3409.

8.1.9. Synthese des para-Dimers (5-23)

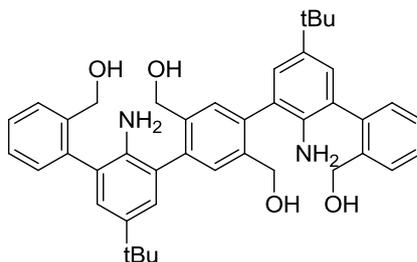
8.1.9.1. Synthese des para-Dimer (5-23) über Cyclisierung und Hydridabstraktion



In einem trockenen Mikrowellenrohr wurde Verbindung **15** (0,2 g, 0,31mmol, 1,00 eq.) zu einer trockenen Hydrogenchlorid-Lösung (4M in Dioxan, 4 mL) hinzugefügt. Das Mikrowellenrohr wurde verschlossen in einem Mikrowellenreaktor gestellt. Für die Mikrowellenreaktion wurde ein dynamisches Programm (300 W, power max: an, aktiviertes Kühlen, pre-stirring: 10 Sekunden, Temperatur: 130 °C) für 90 Minuten ausgewählt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Verschluss geöffnet und das Reaktionsgemisch in Diethylether (100 mL) gefällt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und vorsichtig mit Diethylether gewaschen. Das Rohprodukt wurde in Toluol (trocken, 10 mL) suspendiert und unter Argon auf 90 °C erwärmt. Im Anschluss wurde eine Lösung aus Triphenylcarbeniumtetrafluoroborat (0,23 g, 0,68 mmol, 2,20 eq.) in Acetonitril (trocken, 5 mL) tropfenweise hinzugegeben und eine Stunde kontinuierlich gerührt. Die Lösungsmittel wurden anschließend entfernt und die Rückstände in DCM gelöst und in Hexan (100 mL) gefällt. Das Rohprodukt wurde mit einer Mischung aus Hexan und DCM (100 mL, 5:1) gewaschen und erneut gefällt, um die Zielverbindung **16** in Form eines gelben Feststoffs zu erhalten (0,12 g, 0,19 mmol, 61%).

1H NMR (850 MHz, DMSO- d_6) δ 10,26 (s, 2H), 9,34 (d, 2H), 9,01 (s, 2H), 8,87 (s, 2H), 8,74 (s, 2H), 8,72 (d, 2H), 8,45 (t, 2H), 8,17 (t, 2H), 6,37 (s, 4H), 1,64 (s, 18H); ^{13}C NMR (214 MHz, DMSO- d_6) δ 154,55, 154,20, 138,42, 134,50, 133,04, 131,12, 129,74, 128,72, 126,60, 125,78, 124,58, 124,53, 124,31, 122,70, 121,09, 57,29, 55,37, 36,44, 31,45; HRMS (ESI, m/z): berechnet für $C_{42}H_{38}N_2$ $[M-B_2F_8]^{2+}$ 285,1518, beobachtet 285,1509.

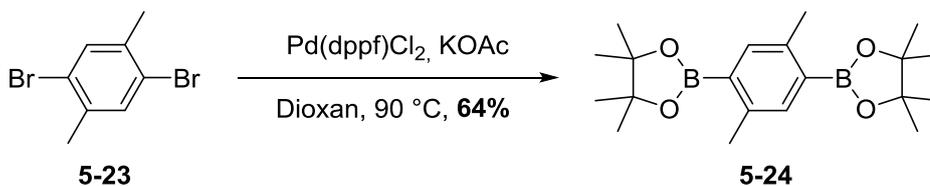
8.1.9.2. Synthese des 2,5-Di-hydroxymethyl-1,4-phenylenbis(5-*tert*-butyl-3-(1'-hydroxymethylphenyl)-anilin) (5-22)



Eine Lösung aus Verbindung **13** (2,27 g, 6,80 mmol, 3,00 eq.) und Verbindung **14** (0,43 g, 2,26 mmol, 1,00 eq.) wurde in einer Mischung aus Toluol (82 mL), Ethanol (22 mL) und 2M Kaliumcarbonat-Lösung (34 mL) für 30 Minuten mit Argon gespült. Nach Hinzugabe von Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (0,26 g, 0,23 mmol, 10 mol-%) wurde das Gemisch über Nacht in ein vorgeheiztes Ölbad (110 °C) zurückgeleitet. Nach Abkühlen des Reaktionsgemischs auf Raumtemperatur wurde die organische Schicht abgetrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (50 mL, dreifach) extrahiert und die verbundenen organischen Schichten mit Kochsalzlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat anschließend getrocknet. Die Lösung wurde auf 20 mL konzentriert. Der gebildete Niederschlag wurde abfiltriert und mit DCM gewaschen, um Zielverbindung **5-22** als weißes Pulver zu gewinnen (0,85 g, 1,32 mmol, 58%).

^1H NMR (700 MHz, DMSO- d_6 , 298 K) δ 7,65 – 7,59 (br, 2H), 7,45 – 7,29 (br, 6H), 7,26 – 7,10 (br, 3H), 7,01 – 6,97 (br, 2H), 6,95– 6,89 (br, 2H), 5,11 – 4,98 (br, 4H), 4,48 – 4,28 (br, 8H), 3,77 – 3,56 (br, 4H), 1,29 – 1,21 (br, 18H); ^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6 , 373 K) δ 7,65 (d, $J = 7,5$ Hz, 2H), 7,46 (s, 2H), 7,40 (t, $J = 7,5$ Hz, 2H), 7,34 (t, $J = 7,0$ Hz, 2H), 7,22 (d, $J = 7,5$ Hz, 2H), 7,04 (s, 2H), 6,97 (d, $J = 2,0$ Hz, 2H), 4,68 – 4,52 (m, 4H), 4,40 (s, 9H), 3,56 (s, 4H), 1,30 (s, 18H); ^{13}C NMR (176 MHz, DMSO- d_6 , 298K) δ 140,91, 140,88, 140,66, 140,61, 139,31, 139,28, 139,20, 139,16, 139,11, 139,05, 138,96, 138,85, 138,65, 138,57, 138,41, 137,46, 137,34, 137,28, 137,16, 136,25, 136,21, 136,03, 129,78, 129,59, 128,88, 128,42, 128,37, 128,28, 128,18, 128,08, 127,98, 127,92, 127,40, 127,38, 127,35, 127,13, 127,10, 126,88, 126,76, 126,71, 125,86, 125,83, 125,80, 125,73, 125,22, 125,18, 125,13, 125,00, 60,58, 60,54, 60,48, 60,37, 60,33, 60,28, 60,25, 33,59, 33,57, 31,48. (hydrogen bonds between amino and hydroxyl substituents hinder free rotation of the phenyl substituents. This results in isomer formation and cause the complex ^1H - and ^{13}C -spectra); Elemental analysis for $\text{C}_{42}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_4$: C, 78,23; H, 7,50; N, 4,34; O, 9,92; beobachtet: C, 78,08; H, 7,36; N, 4,06; HRMS (ESI, m/z): berechnet für $\text{C}_{42}\text{H}_{49}\text{N}_2\text{O}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 645,3692, beobachtet 645,3691.

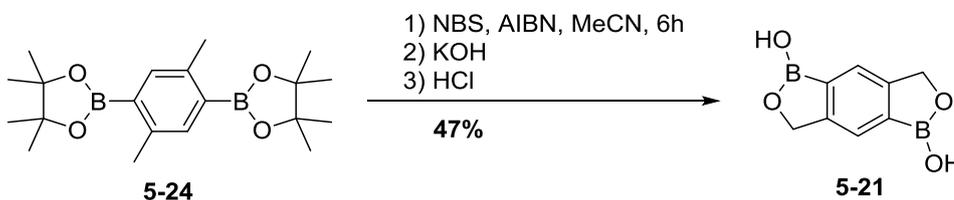
8.1.9.3. Synthese des 2,2'-(2,5-Dimethyl-1,4-phenylen)bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane) (5-24)



Ein trockener und inerter 100 mL Schlenkkolben befüllt mit 1,4-dibromo-2,5-dimethylbenzol (**5-23**) (1,39 g, 5,26 mmol, 1,00 eq), Bis(pinacolato)diboron (4,00 g, 15,78 mmol, 3,00 eq.), Pd(dppf)Cl₂ (0,80 g, 1,05 mmol, 20 mol-%) und Kaliumacetat (1,54 g, 15,78 mmol, 3,00 eq.) wurde evakuiert und dreimal mit Argon wieder aufgefüllt. Nach Dioxan-Zugabe (50 mL) wurde das Reaktionsgemisch bei 90 °C über Nacht kontinuierlich gerührt und anschließend durch Wasser mit Raumtemperatur abgekühlt. Die organische Schicht wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether dreifach extrahiert. Die verbundenen organischen Schichten wurden mit Kochsalzlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und abfiltriert. Die Lösungsmittel wurden unter reduziertem Druck entfernt, Ethanol (200 mL) wurde hinzugegeben und danach in einen Kühlschrank gestellt. Nach 24 Stunden wurde das kristalline Material gesammelt, um Zielverbindung **5-24** zu erhalten (1,20 g, 3,35 mmol, 64%).

¹H NMR (300 MHz, THF-*d*₈) δ 7,50 (s, 2H), 2,44 (s, 6H), 1,32 (s, 24H); ¹³C-NMR (75 MHz, THF-*d*₈) δ 141,22, 138,18, 84,21, 25,40, 21,99; HRMS (ESI, m/z): berechnet für C₂₀H₃₃B₂O₄[M+H]⁺ 357,2638, beobachtet 357,2647; Die spektroskopischen Daten sprechen mit den Literaturwerten überein.²

8.1.9.4. Synthese des 1,5-Dibora-2,6-dioxa-*sym*-hydrindacen-1,5-diol (5-21)

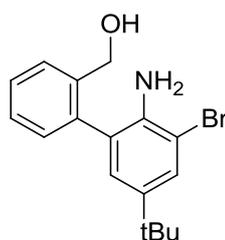


Ein trockener und inerter 250 mL Schlenkkolben befüllt mit Verbindung **5-24** (5,00 g, 13,96 mmol, 1,00 eq), *N*-Bromsuccinimid (5,46 g, 30,72 mmol, 2,20 eq.) und 2,2'-azo-bis(2-methylpropionitril) (0,09, 0,55 mmol, 4 mol-%) wurde evakuiert und dreimal mit Argon wieder aufgefüllt. Nach Zugabe von Acetonitril (50 mL) wurde die Reaktionsmischung für 6 Stunden in einem vorgeheizten Ölbad bei 90 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde

durch Zugabe von Kaliumhydroxid-Lösung (30 g in 20 mL) bei Raumtemperatur hydrolysiert. Die wässrige Schicht wurde abgetrennt und Salzsäure wurde unter schnellem Rühren vorsichtig hinzugegeben bis kein weiterer Niederschlag mehr erkennbar war. Nach 24 Stunden wurde der Niederschlag abfiltriert und mit Wasser sowie Diethylether gewaschen. Nach Rekristallisation durch Ethanol wurde die Zielverbindung **5-21** als farbloses, kristallines Material gewonnen (1,25 g, 6,58 mmol, 47%).

^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ 9,24 (s, 2H), 7,71 (s, 2H), 5,03 (s, 4H); ^{13}C -NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ 152,26, 123,05, 69,88; In der HR-MS/FD-MS wurde kein Signal mit Acetonitril als Lösungsmittel beobachtet.

8.1.9.5. Synthese des 2-Bromo-4-*tert*-butyl-6-(1'-hydroxymethylphenyl)-anilin (**5-15**)



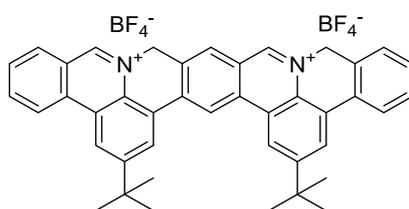
Eine Lösung aus 2,6-dibrom-(4-*tert*-butyl)anilin (2,00 g, 6,49 mmol, 1,50 eq.) und 1-hydroxy-3H-2,1-benzoxaborole (0,58 g, 4,32 mmol, 1,00 eq.) wurde in einer Mischung aus Toluol (100 mL), Ethanol (20 mL) und 2M Kaliumcarbonat-Lösung (30 mL) mit Argon für 30 Minuten gespült. Nachdem Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (0,50 g, 0,43 mmol, 10 mol-%) hinzugefügt wurde, wurde das Gemisch über Nacht in ein vorgeheiztes Ölbad (110 °C) zurückgeleitet. Nach Abkühlen des Reaktionsgemischs auf Raumtemperatur wurde die organische Schicht abgetrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (50 mL, dreifach) extrahiert und die verbundenen organischen Schichten mit Kochsalzlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat anschließend getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rückstandes erfolgte durch Säulenchromatographie mit Kieselgel (Hexan:Ethylacetate; 1:1), um Zielverbindung **13** als weißen Feststoff zu erhalten (1,12 g, 3,35 mmol, 78%).

^1H NMR (700 MHz, DMSO- d_6) δ 7,62 (d, $J = 7,5$ Hz, 1H), 7,42 (t, $J = 7,5$ Hz, 1H), 7,37 (d, $J = 2,0$ Hz, 1H), 7,33 (t, $J = 7,5$ Hz, 1H), 7,13 (d, $J = 7,5$ Hz, 1H), 6,91 (d, $J = 2,0$ Hz, 1H),

5,04 (s, 1H), 4,32 – 4,20 (m, 4H), 1,22 (s, 9H); ^{13}C NMR (176 MHz, DMSO- d_6) δ 140,46, 140,32, 139,76, 136,51, 129,45, 128,03, 127,78, 127,26, 127,00, 126,37, 126,28, 108,30, 60,38, 33,63, 31,17; Elemental analysis for $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{BrNO}$: C, 61,09; H, 6,03; N, 4,19; beobachtet: C, 61,65; H, 6,55; N, 4,13; HRMS (ESI, m/z): berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NOBr}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 334,0807, beobachtet 334,0813.

8.1.10. Synthese des meta-Dimers (5-20)

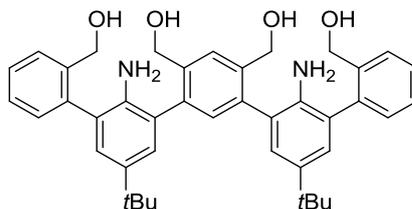
8.1.10.1. Synthese des meta-Dimers (5-20) über Cyclisierung und Hydridabstraktion



In einem trockenen Mikrowellenrohr wurde Verbindung **5-17** (0,2 g, 0,31 mmol, 1,00 eq.) zu einer trockenen Hydrogenchlorid-Lösung (4M in Dioxan, 4 mL) hinzugegeben. Das Mikrowellenrohr wurde verschlossen und in den Mikrowellenreaktor platziert. Für die Mikrowellenreaktion wurde ein dynamisches Programm (300 W, power max: an, aktiviertes Kühlen, pre-stirring: 10 Sekunden, Temperatur: 130 °C) für 90 Minuten ausgewählt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Verschluss geöffnet und das Reaktionsgemisch in Diethylether (100 mL) gefällt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und vorsichtig mit Diethylether gewaschen. Das Rohprodukt wurde in Toluol (trocken, 10 mL) suspendiert und unter Argonatmosphäre auf 90 °C erwärmt. Dann wurde eine Lösung aus Triphenylcarbenium tetrafluoroborat (0,23 g, 0,68 mmol, 2,20 eq.) in trockenem Acetonitril (5 mL) tropfenweise hinzugefügt. Das Rühren des Gemischs wurde für eine Stunde fortgesetzt. Die Lösungsmittel wurden anschließend entfernt und der Rückstand in DCM gelöst und in Hexan (100 mL) gefällt. Das Rohprodukt wurde mit einer Mischung aus Hexan und DCM (100 mL, 5:1) gewaschen und nochmals gefällt, um Zielverbindung **16** in Form eines gelben Feststoffs zu erhalten (0,12 g, 0,19 mmol, 61%).

HR-MS (ESI, m/z): berechnet für $\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{N}_2$ $[\text{M}-\text{B}_2\text{F}_8]^{2+}$ 285,1518, beobachtet 285,1512.

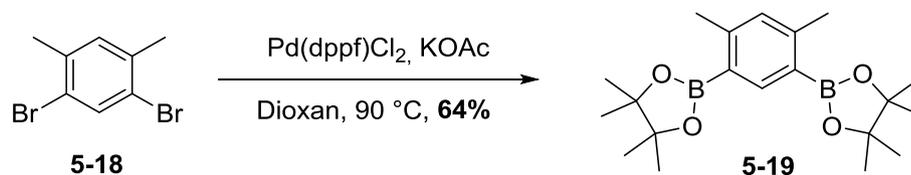
8.1.10.2. Synthese des 2,5-Di-hydroxymethyl-1,4-phenylenbis(5-*tert*-butyl-3-(1'-hydroxymethylphenyl)-anilin) (5-22)



Eine Lösung aus Verbindung **5-15** (1,50 g, 4,48 mmol) und Verbindung **5-16** (0,42 g, 2,24 mmol) wurde in einer Mischung aus Toluol (67 mL), Ethanol (25 mL) und 2M Kaliumcarbonat-Lösung (34 mL) mit Argon für 30 Minuten gespült. Nach Hinzugabe von Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (0,52 g, 0,04 mmol, 10 mol-%) wurde das Reaktionsgemisch über Nacht in ein vorgeheiztes Ölbad (110 °C) zurückgeleitet. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die organische Schicht des Reaktionsgemischs abgetrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (50 mL, dreifach) extrahiert und die verbundenen organischen Schichten mit Kochsalzlösung gewaschen und im Anschluss über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Lösung wurde auf 20 mL konzentriert. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und mit DCM gewaschen, um die Zielverbindung **5-22** als weißes Pulver zu gewinnen.

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6) δ = 7,93 (s, 1H), 7,63 (d, 3H), 7,35 (dt, 4H), 7,20 (d, 2H), 7,03 (d, 3H), 6,96 (d, 2H), 4,60 – 4,28 (m, 12H), 3,54 (s, 4H), 1,29 (s, 18H); $^{13}\text{C NMR}$ = (126 MHz, DMSO) δ = 140,24, 139,18, 138,61, 138,49, 137,08, 135,73, 131,08, 130,84, 130,77, 130,17, 128,96, 128,96, 127,92, 127,82, 126,81, 126,60, 126,13, 125,39, 125,39, 125,15, 125,09, 124,83, 60,38, 60,25, 32,88, 30,75; FD-MS (m/z): berechnet für $\text{C}_{42}\text{H}_{49}\text{N}_2\text{O}_4$ $[\text{M}]^+$ 644,3, beobachtet 643,3.

8.1.10.3. Synthese des 2,2'-(2,5-Dimethyl-1,4-phenylen)bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane) (5-24)

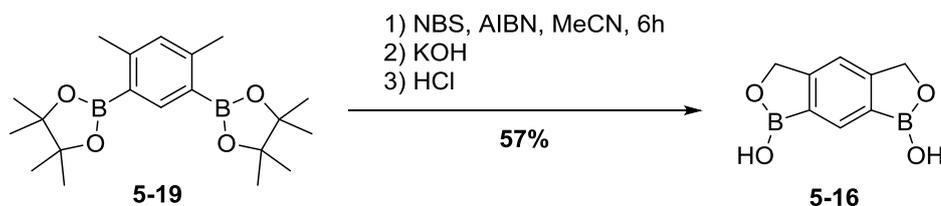


Ein trockener und inerter 100 mL Schlenkkolben gefüllt mit 1,5-dibromo-2,4-dimethylbenzol (**5-18**) (5,00 g, 22,01 mmol), Bis(pinacolato)diboron (8,38 g, 33,01 mmol), Pd(dppf)Cl₂ (1,61 g, 2,20 mmol) und Kaliumacetat (3,24 g, 33,01 mmol) wurde evakuiert und dreimal mit Argon wieder befüllt. Nachdem Dioxane (100 mL) hinzugefügt wurde,

wurde die Reaktionsmischung über Nacht bei 90 °C gerührt. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von Wasser (Raumtemperatur) gestoppt und die organische Phase wurde abgetrennt. Die wässrige Phase wurde dreifach durch Diethylether extrahiert. Die verbundenen organischen Schichten wurden mit Kochsalzlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Die Lösungsmittel wurden unter reduziertem Druck entfernt, Ethanol (150 mL) wurde hinzugegeben und anschließend in einen Kühlschrank gestellt. Ein kristallines Material wurde nach 24 Stunden gesammelt, um die Zielverbindung **5-19** zu erhalten (1,20 g, 3,35 mmol, 64%).

^1H NMR (300 MHz, Chloroform- d_1) δ = 8,13 (s, 1H), 6,98 (s, 1H), 2,50 (s, 6H), 1,34 (s, 25H); ^{13}C NMR (75 MHz, Chloroform- d_1) δ = 147,84, 143,83, 131,66, 83,31, 25,05, 22,48.

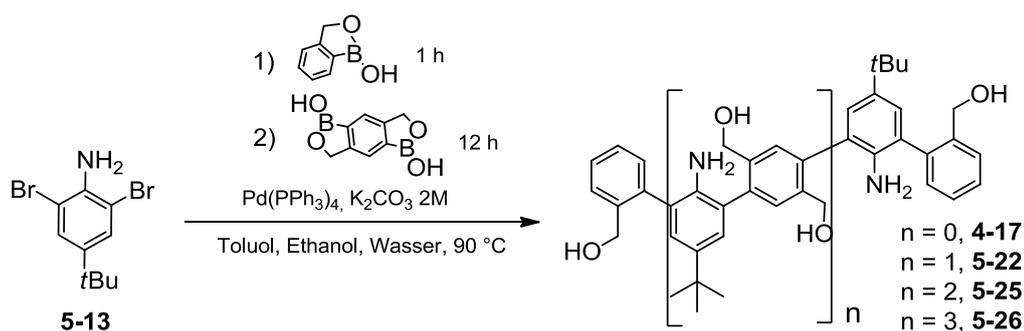
8.1.10.4. Synthese des 1,5-Dibora-2,6-dioxa-*sym*-hydrindacen-1,5-diol (**5-16**)



Ein trockener und inerter 250 mL Schlenkkolben befüllt mit Verbindung **5-19** (5,00 g, 13,96 mmol, 1,00 eq), *N*-bromsuccinimid (5,46 g, 30,72 mmol, 2,20 eq.) und 2,2'-azobis(2-methylpropionitril) (0,09 g, 0,55 mmol, 4 mol-%) wurde evakuiert und dreimal mit Argon wieder befüllt. Nach Zugabe von Acetonitril (190 mL) wurde die Reaktionsmischung für zwei Stunden bei 90 °C in einem vorgeheizten Ölbad kontinuierlich umgerührt. Es wurde anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt, Wasser (50 mL) zugegeben und drei Stunden im Kühlschrank kristallisieren lassen. Der gebildete Feststoff (bromiertes Intermediat, FD-MS: 515,2) wurde filtriert und in einer Lösung aus Wasser (160 mL) und Acetonitril (10 mL) suspensiert. Unter Rühren wurde Kaliumhydroxid (18 g) hinzugegeben und anschließend mit konzentrierter Salzsäure pipettenweise auf pH = 1 eingestellt. Hierbei entfärbte sich die Lösung und der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und aus Ethanol umkristallisiert. Die Zielverbindung **5-16** konnte als farbloser, amorpher Feststoff erhalten werden (1,52 g, 8,00 mmol, 57%).

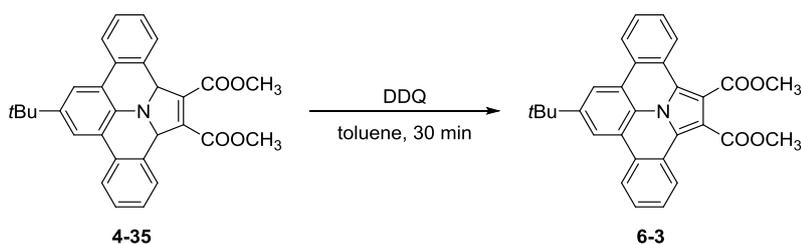
^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ = 9,21 (s, 2H), 8,09 (s, 1H), 7,39 (s, 1H), 5,01 (s, 4H); ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ = 156,63, 133,27, 114,24, 69,84; No signal was detected in HRMS/FDMS using acetonitrile as the solvent.

8.1.11. Statistische Synthese von *para*-Oligomeren (5-25)



Eine Lösung aus 2,6-dibromo-(4-*tert*-butyl)anilin (**5-13**) (1,22 g, 3,98 mmol, 1,00 eq.) und 1-hydroxy-3H-2,1-benzoxaborole (0,53 g, 3,98 mmol, 1,00 eq.) wurde in einer Mischung aus Toluol (80 mL), Ethanol (16 mL) und 2M Kaliumcarbonatlösung (31 mL) für 30 Minuten mit Argon gespült. Nach Zugabe von Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (0,46 g, 0,39 mmol, 10 mol-%) wurde das Gemisch in einem vorgeheizten Ölbad (110 °C) gerührt. Nach einer Stunde (FD-Kontrolle), wurde die *para*-Diboronsäure (**5-21**) (0,37 g, 1,99 mmol, 0,5 eq.) zugegeben und die Reaktion über Nacht fortgesetzt. Die Reaktionsmischung wurde dann auf Raumtemperatur abgekühlt und die organische Schicht abgetrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (50 mL, dreifach) extrahiert und die verbundenen, organischen Schichten mit Kochsalzlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und über Celite filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt und der Rückstand über eine kurze präperative GPC fraktioniert. Anschließend wurden die Oligomerfraktionen über rc-GPC mit Chloroform als Eluent getrennt.

8.1.12. Planarization of initial cycloaddition product 4-35

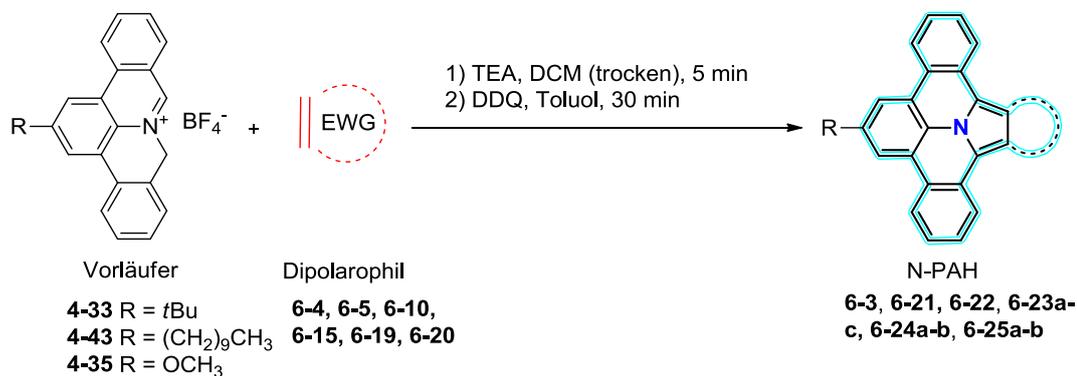


8.1.12.1. Synthese des 8-*tert*-Butyl-benzo[7,8]indolizino[6,5,4,3-*def*]phenanthridin-1,2-dicarboxylat (**6-3**)

In einem trockenen und inerten Schlenk-Rohr wurde **4-35** (0,10 g, 0,21 mmol, 1,00 eq.) und DDQ (0,06 g, 0,28 mmol, 1,30 eq.) vorgelegt, mit einem Septum verschlossen, evakuiert und mit Argon geflutet. Über eine Spritze wurde Toluol (2 mL, trocken, Argon gesättigt) zu gegeben und für 30 Minuten gerührt. Die Reaktionsmischung wurde über Alox filtriert und solange mit Ethylacetat:DCM (2:1) und Ethylacetat gewaschen bis keine blaue Fluoreszenz des Filtrats mehr zu beobachten war. Das Lösungsmittel der vereinigten Filtrate wurde entfernt, um die Zielverbindung **6-3** als gelben amorphen Feststoff zu erhalten (0,081 g, 0,17 mmol, 82%).

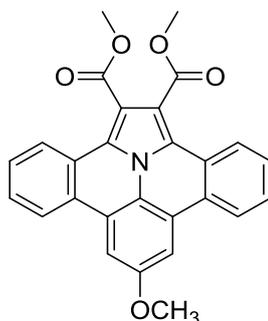
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DCM- d_2) δ 8,72 – 8,62 (m, 2H), 8,46 (s, 2H), 8,46 – 8,40 (m, 2H), 7,64 – 7,51 (m, 4H), 4,02 (s, 4H), 1,57 (s, 9H); $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, DCM- d_2) δ 167,62, 148,53, 129,11, 128,57, 127,52, 125,77, 125,22, 124,58, 123,35, 123,03, 118,89, 113,50, 53,03, 35,89, 32,00; HRMS (ESI, m/z): berechnet für $\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{NO}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 486,1681, beobachtet 486,1682.

8.1.13. Allgemeine Synthesevorschrift zur Synthese der N-PAHs durch Cycloadditions-Planarisations-Sequenz



In einem trockenen und inerten Schlenk-Rohr wurde das jeweilige Vorläufer-Molekül (0,10 mmol, 1 eq.) und das entsprechende Dipolarophil (0,12 mmol, 1,2 eq.) in trockenem DCM (4 mL) unter Argon gelöst/suspensiert. Unter schnellem Rühren wurde Triethylamin (0,25 mL, ca. 12 eq., trocken, Argon gesättigt) in einer Portion hinzugegeben. Die Reaktion wurde für 5 Minuten gerührt und in einen Rundkolben überführt. Das Lösungsmittel und überschüssiges Triethylamin wurden unter reduziertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde zusammen mit DDQ (30 mg, 0,13 mmol, 1,30 eq.) in einem Kolben mit einem Septum verschlossen, evakuiert und mit Argon geflutet. Über eine Spritze wurde Toluol (4 mL, trocken, Argon gesättigt) zu gegeben. Die Reaktion wurde nach 30 Minuten durch die Zugabe von Wasser (10 mL) beendet und entweder durch Filtration über Alox (**6-3, 6-22**) oder durch Umkristallisation des Niederschlags aus Ethanol aufgereinigt.

8.1.13.1. Dimethyl 8-methoxy-benzo[7,8]indolizino[6,5,4,3-def]phenanthridin-1,2-dicarboxylat (Dimethyl-8-methoxy-dibenzo[d,k]ullazin-1,2-dicarboxylat, 6-21)

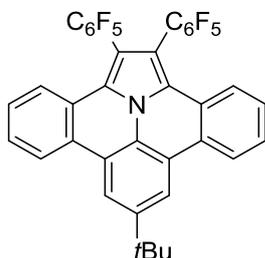


Umkristallisiert aus Ethanol.

¹H NMR (300 MHz, Chloroform-d) δ 8,67 – 8,57 (m, 2H), 8,20 – 8,05 (m, 3H), 7,62 (s, 2H), 7,53 – 7,43 (m, 4H), 4,05 (s, 6H), 3,95 (s, 3H); ¹³C NMR (75 MHz, C₂D₂Cl₄) δ 167,38,

157,04, 129,29, 128,39, 126,42, 125,40, 124,82, 124,46, 123,89, 123,18, 112,90, 106,75, 56,11, 53,05; HRMS (ESI, m/z): berechnet für $C_{27}H_{19}NO_5$ $[M+H]^+$ 460,1161, beobachtet 460,1164.

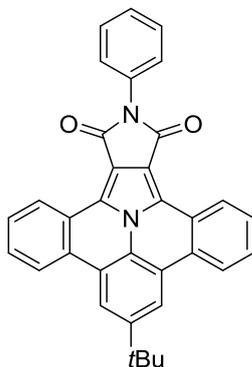
8.1.13.2. 1,2-Perfluorphenyl-8-(*tert*-butyl)-dibenzo[d,k]ullazin (6-22)



Über Alox filtriert

1H NMR (700 MHz, CD_2Cl_2) δ 8,52 (s, 2H), 8,50 (d, 2H), 7,56 (t, 2H), 7,47 (2H), 7,41 (t, 2H), 1,60 (s, 9H); ^{13}C NMR (176 MHz, CD_2Cl_2) δ 148,32, 146,45, 145,04, 139,15, 137,79, 129,36, 127,98, 127,87, 127,23, 125,78, 123,98, 123,88, 122,89, 122,69, 118,95, 110,60, 105,30, 35,91, 32,03.

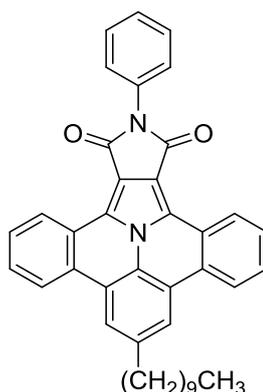
8.1.13.3. *N*-phenyl-8-(*tert*-butyl)-1,2-dibenzo[d,k]ullazin imide (6-23a)



Umkristallisiert aus Ethanol

1H NMR (300 MHz, $C_2D_2Cl_4$) δ 9,02 (dt, $J = 7,3, 3,2$ Hz, 2H), 8,37 (s, 2H), 8,32 (dd, $J = 6,4, 2,9$ Hz, 2H), 7,63 (dt, $J = 6,2, 3,3$ Hz, 4H), 7,49 (d, $J = 3,1$ Hz, 4H), 7,44 – 7,33 (m, 1H), 1,50 (s, 9H); ^{13}C NMR (176 MHz, $C_2D_2Cl_4$) δ 164,27, 149,10, 133,20, 130,04, 129,73, 129,29, 128,01, 127,83, 127,57, 127,53, 127,33, 124,74, 124,24, 123,01, 122,94, 119,19, 114,45, 35,74, 32,01; Elemental Analysis for Chemical Formula $C_{34}H_{24}N_2O_2$: C, 82,91; H, 4,91; N, 5,69; O, 6,50; beobachtet: C, 82,82; H, 4,83; N, 5,6; HRMS (ESI, m/z): berechnet für $C_{34}H_{25}N_2O_2$ $[M+H]^+$ 493,1916, beobachtet 493,1924.

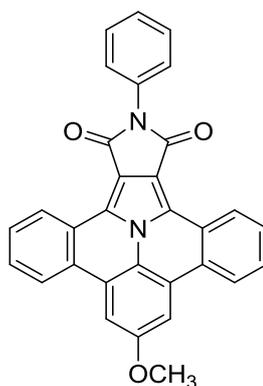
8.1.13.4. *N*-phenyl-8-(*n*-decyl)-1,2-dibenzo[*d,k*]ullazinimid (6-23b)



Umkristallisiert aus Ethanol

^1H NMR (500 MHz, 393 K) δ 9,21 (d, $J = 7,9$ Hz, 2H), 8,38 (d, $J = 8,1$ Hz, 2H), 8,24 (s, 2H), 7,68 (br, 4H), 7,61 – 7,47 (m, 4H), 2,98 (t, $J = 7,8$ Hz, 2H), 1,87 (br, 2H), 1,35 – 1,21 (m, 14H), 0,93 – 0,82 (m, 3H); ^{13}C NMR (126 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) δ 164,09, 151,60, 144,57, 142,58, 142,26, 141,04, 129,74, 129,64, 128,95, 128,01, 127,48, 124,69, 124,65, 123,65, 122,93, 121,98, 115,10, 36,79, 32,00, 31,69, 29,71, 29,71, 29,63, 29,53, 29,37, 22,69, 13,99; HRMS (ESI, m/z): berechnet für $\text{C}_{40}\text{H}_{37}\text{N}_2\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 577,2855, beobachtet 577,2840.

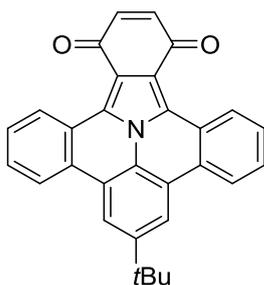
8.1.13.5. *N*-Phenyl-8-methoxy-1,2-dibenzo[*d,k*]ullazinimid (6-23c)



Umkristallisiert aus Ethanol

^1H NMR (500 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) δ 9,12 (d, $J = 7,8$ Hz, 2H), 8,23 (d, $J = 8,1$ Hz, 2H), 7,84 (s, 2H), 7,64 (m, 4H), 7,56 (d, $J = 7,9$ Hz, 2H), 7,51 (t, $J = 7,6$ Hz, 2H), 7,38 (t, $J = 7,4$ Hz, 1H), 4,04 (s, 3H); ^{13}C NMR (126 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) δ 164,05, 158,07, 133,75, 129,87, 129,69, 129,01, 127,93, 127,65, 127,45, 126,98, 124,99, 124,09, 122,92, 122,92, 114,94, 107,90, 56,36; HRMS (ESI, m/z): berechnet für $\text{C}_{31}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_3$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 467,1396, beobachtet 467,1383; Due to the low solubility of **17c** in acetonitrile, chloroform and TFA had to be added for HRMS.

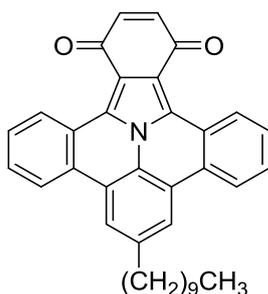
8.1.13.6. 8-(*tert*-Butyl)tribenzo[*a,d,k*]ullazin-1,4-dion (6-24a)



Umkristallisiert aus Ethanol

^1H NMR (300 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ 10,02 (d, $J = 7,1$ Hz, 2H), 8,35 (s, 2H), 8,31 (d, $J = 7,5$ Hz, 2H), 7,65 (t, $J = 7,5$ Hz, 2H), 7,57 (t, $J = 7,7$ Hz, 2H), 6,72 (s, 2H), 1,50 (s, 9H). ^{13}C NMR (176 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) δ 182,67, 149,49, 140,18, 130,80, 130,27, 129,03, 128,82, 128,32, 126,30, 124,63, 123,30, 122,65, 119,18, 117,32, 35,67, 31,93.

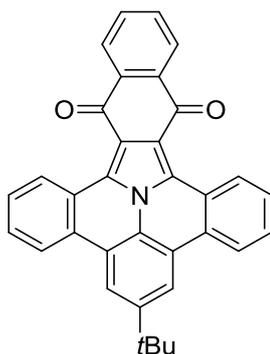
8.1.13.7. 8-(*n*-Decyl)tribenzo[*a,d,k*]ullazine-1,4-dion (6-24b)



Umkristallisiert aus Ethanol

^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ 9,85 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H), 8,03 (d, $J = 7,7$ Hz, 2H), 7,82 (s, 2H), 7,59 – 7,42 (m, 4H), 6,64 (s, 2H), 2,80 – 2,67 (m, 3H), 1,78 – 1,65 (m, 2H), 1,46 – 1,23 (m, 29H), 0,95 – 0,83 (m, 3H); ^{13}C NMR (176 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) δ 182,44, 141,24, 140,00, 130,59, 129,98, 128,87, 128,67, 127,82, 126,10, 124,32, 123,32, 122,53, 121,78, 117,12, 99,78, 36,73, 32,22, 32,06, 29,97, 29,88, 29,80, 29,67, 23,05, 14,57; Elementaranalyse für $\text{C}_{36}\text{H}_{33}\text{NO}_2$: C, 84,51; H, 6,50; N, 2,74; O, 6,25; beobachtet: C, 83,50; H, 6,20; N, 2,89; HRMS (ESI, m/z): berechnet für $\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{NO}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 512,2590, beobachtet 512,2612; Wegen der geringen Löslichkeit in Acetonitril wurde THF und TFA für die HR-MS-Messung zugegeben.

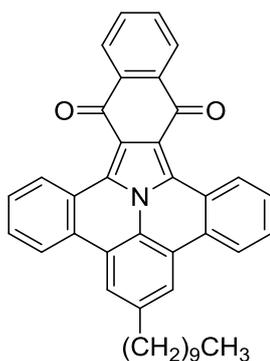
8.1.13.8. 8-(*tert*-Butyl)dibenzo[d,k]naphtha[a]ullazine-1,6-dion (6-25a)



Umkristallisiert aus Ethanol

^1H NMR (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) δ 10,17 – 10,12 (m, 2H), 8,42 (s, 2H), 8,40 – 8,33 (m, 2H), 8,38 – 8,35 (m, 2H), 7,80 – 7,59 (m, 6H), 1,52 (s, 9H); ^{13}C NMR (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) δ 180,73, 149,24, 135,74, 133,24, 130,27, 129,91, 129,04, 128,73, 128,07, 127,21, 124,70, 123,33, 122,40, 118,89, 118,61, 74,57, 74,46, 74,20, 73,92, 73,83, 35,64, 31,93. Elemental analysis for chemical formula $\text{C}_{34}\text{H}_{23}\text{NO}_2$: C, 85,51; H, 4,85; N, 2,93; O, 6,70; beobachtet: C, 85,08; H, 4,84; N, 2,95; HRMS (ESI, m/z): berechnet für $\text{C}_{34}\text{H}_{24}\text{NO}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 478,1807, beobachtet 478,1816. Wegen der geringen Löslichkeit von **19a** in Acetonitril, wurden THF und TFA zugegeben für die HR-MS Messung.

8.1.13.9. 8-(*n*-Decyl)dibenzo[d,k]naphtha[a]ullazin-1,6-dion (6-25b)

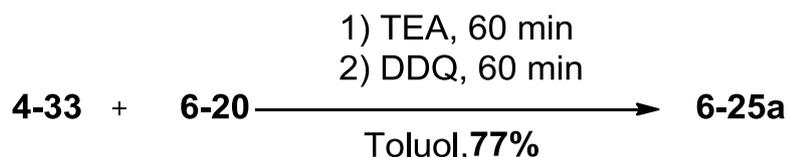


Umkristallisiert aus Ethanol

^1H NMR (700 MHz,) δ 10,11 – 10,05 (m, 2H), 8,26 (dd, $J = 5,5, 3,4$ Hz, 2H), 8,22 (dd, $J = 6,5, 2,4$ Hz, 2H), 8,04 (s, 2H), 7,69 (dd, $J = 5,8, 3,1$ Hz, 2H), 7,60 – 7,53 (m, 4H), 2,80 (t, $J = 8,0$ Hz, 2H), 1,73 (p, $J = 7,7$ Hz, 2H), 1,39 (p, $J = 7,4$ Hz, 2H), 1,34 (p, $J = 6,7$ Hz, 2H), 1,30 – 1,16 (m, 10H), 0,82 (t, $J = 6,9$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (176 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) δ 180,86, 141,29, 135,96, 133,22, 130,21, 129,95, 129,09, 128,78, 127,89, 127,27, 126,46, 124,79, 123,73, 122,51, 121,70, 120,62, 118,76, 36,71, 32,17, 31,91, 29,90, 29,81, 29,72, 29,59, 22,96,

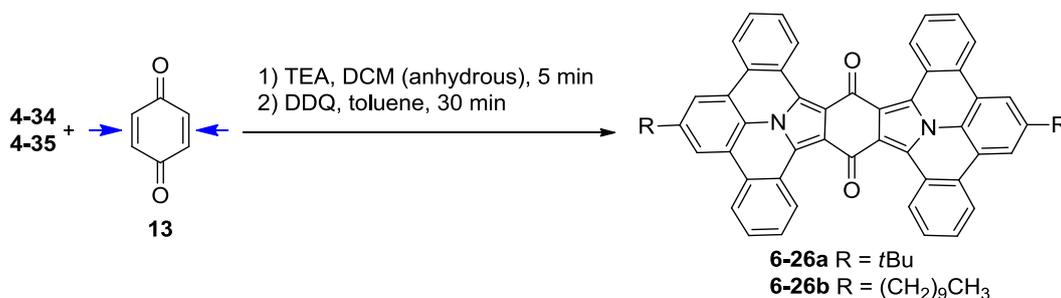
14,44; HRMS (ESI, m/z): berechnet für $C_{40}H_{36}NO_2$ $[M+H]^+$ 562,2746, beobachtet 562,2748. Wegen der geringen Löslichkeit von **19b** in Acetonitril, wurden THF und TFA zugegeben für die HR-MS Messung.

8.1.14. Eintopf-Synthese von N-PAH 6-25a



In einem trockenen 25 mL Schlenk-Rohr wurde 4-33 (0.05 g, 0.12 mmol, 1.00 eq.) und das Dipolarophil **6-20** (0,02 g, 0,12 mmol, 1.00 eq.) in trockenem Toluol (4 ml) suspensiert. Unter schnellem Rühren wurde Triethylamine (80 μ L, 4.80 eq) in einer Portion zugegeben und anschließend für 60 Minuten gerührt. Nachdem DDQ (83 mg, 0.37 mmol, 3.00 eq.) zugegeben wurde erneut 60 Minuten gerührt. Abschließend wurde mit Wasser (10 mL) verdünnt und das Rohprodukt abfiltriert und aus Ethanol umkristallisiert, um die Titelverbindung 6-25a zu erhalten (0.05 g, 0.10 mmol, 77% yield).

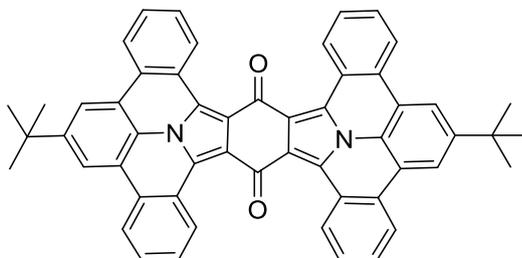
8.1.15. Allgemeine Vorschrift für die Synthese der N-PAHs 6-26a – 6-26b



In einem trockenen und inerten Schlenk-Rohr wurde das jeweilige Vorläufer-Molekül (0,24 mmol, 2,00 eq.) und Chinon **13** (0,013 g, 0,12 mmol, 1,00 eq) in trockenem DCM (5 mL) unter Argon gelöst. Unter schnellem Rühren wurde Triethylamin (0,25 mL, trocken, Argon gesättigt) in einer Portion hinzugegeben. Die Reaktion wurde für 5 Minuten gerührt und in einen Rundkolben überführt. Das Lösungsmittel und überschüssiges Triethylamin wurden unter reduziertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde zusammen mit DDQ (0,13 mmol, 2,60 eq.) in einem Kolben mit einem Septum verschlossen, evakuiert und mit Argon geflutet. Über eine Spritze wurde Toluol (4 mL, trocken, Argon gesättigt) zugegeben.

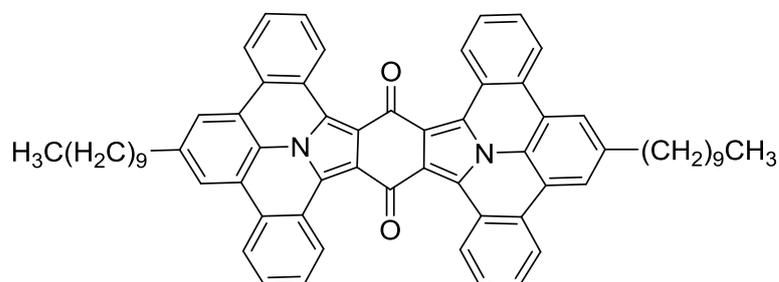
Die Reaktion wurde nach 30 Minuten durch die Zugabe von Wasser (10 mL) beendet und der entstandene Niederschlag aus Ethanol umkristallisiert, um die Zielverbindung **6-26a/b** als roten, amorphen Feststoff zu erhalten.

8.1.15.1. Benzo[1,2-a:4,5-a']-bis(8-(*tert*-butyl)-dibenzo[d,k]ullazin) (6-26a)



^1H NMR (500 MHz, 403 K) δ 10,26 (s, 4H), 8,48 (br, 4H), 8,40 (br, 4H), 7,77 – 7,63 (br, 8H), 1,62 (s, 18H); ^{13}C NMR (126 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 403 K) δ 180,21, 129,32, 129,13, 128,38, 128,07, 125,67, 123,64, 123,62, 122,21, 122,18, 120,44, 118,43, 118,40, 35,39, 31,69 (The observed peaks in NMR experiments were significantly broadened due to the low solubility of **23a** even at 403 K); Elementaranalyse für die chemische Formel: $\text{C}_{54}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_2$: C, 86,84; H, 5,13; N, 3,75; O, 4,28; beobachtet: C, 86,17; H, 5,16; N, 3,84; HRMS (ESI, m/z): berechnet für $\text{C}_{54}\text{H}_{39}\text{N}_2\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 747,3029, beobachtet 747,3012. Wegen der geringen Löslichkeit von **21a** in Acetonitril, wurden THF und TFA zugegeben für die HR-MS Messung.

8.1.15.2. Benzo[1,2-a:4,5-a']-bis(8-(*n*-decyl)-dibenzo[d,k]ullazin) (6-26b)



^1H NMR (500 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 403 K) δ 10,27 (d, $J = 8,3$ Hz, 4H), 8,39 (d, $J = 7,9$ Hz, 4H), 8,23 (s, 4H), 7,74 (t, $J = 7,6$ Hz, 4H), 7,66 (t, $J = 7,5$ Hz, 4H), 2,99 (s, 4H), 1,90 (p, $J = 7,4$, 6,6 Hz, 4H), 1,38 – 1,19 (m, 38H), 0,89 (t, $J = 6,8$ Hz, 9H); ^{13}C NMR (126 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) δ 180,16, 149,34, 140,55, 129,17, 129,10, 128,41, 128,18, 127,74, 126,73, 125,52, 123,91, 122,28, 122,07, 121,25, 111,25, 101,68, 36,51, 31,81, 31,46, 29,55, 29,52, 29,47, 29,40, 29,19,

22,51, 13,82; Elementaranalyse für die chemische Formel $C_{66}H_{62}N_2O_2$: C, 86,61; H, 6,83; N, 3,06; O, 3,50; beobachtet: C, 85,39; H, 7,38; N, 3,03; HRMS (ESI, m/z): berechnet für $C_{66}H_{63}N_2O_2$ $[M+H]^+$ 915,4890, beobachtet 915,4902.

8.2. Literatur

1. S. M. Draper, D. J. Gregg and R. Madathil, *Journal of the American Chemical Society*, 2002, **124**, 3486-3487.
2. S. Cao, Y. Wang and X. Peng, *Chemistry – A European Journal*, 2012, **18**, 3850-3854.

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Berger, Reinhard Franz Josef

Geboren 1986 in Trier



Ausbildungsdaten

10/2010 – 02/2015

Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz
*Doktorand (Arbeitskreis Synthetische Chemie, Prof. XXXX
XXXXX)*

- Synthese stickstoffdotierter Zickzackkanten als Modellsysteme zum Verständnis katalytischer Prozesse in Brennstoffzellen, gefördert durch den Fond der Chemischen Industrie
- Erfolgreiche Patentierung, sowie Publikation der Forschungsergebnisse
- Aktive Betreuung der Forschungsarbeiten von Studenten und Postdoktoranden, auch über ihre sehr guten Abschlussarbeiten hinaus
- Regelmäßige Teilnahme an internationalen Konferenzen mit Vorträgen und Postern zur wissenschaftlichen Diskussion und Pflege bestehender Kooperationen
- Wartung und Reparatur der Recycling-HPLC/GPC Systeme in Abstimmung mit dem Hersteller zu Sicherung der stetigen Verfügbarkeit und Unterweisung der Anwendenden

03/2010 – 09/2010

Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz
*Diplomarbeit (Arbeitskreis Synthetische Chemie, Prof. XXXX
XXXXX)*

- Synthese von Nanographenstreifen; ausgezeichnet mit dem Adolf-Todt-Stipendium für exzellente Abschlussarbeiten

- 10/2005 – 03/2010
 Johannes Gutenberg-Universität, Mainz
Studiengang: Diplom Chemie
 - Schwerpunkte: Anorganische, Organische, Physikalische und Makromolekulare Chemie
- 08/2008 – 03/2009
 Cornell University, Ithaca, NY, Vereinigte Staaten
Auslandssemester (Department of Materials Science and Engineering)
 - Synthese und Verarbeitung von Polymeren für die Organische Elektronik mit erfolgreicher Publikation, gefördert durch die Karl-Gückinger-Stiftung
- 04/2005 – 10/2005
 Universität Trier
Magisterstudiengang: Archäologie
 - Nebenfächer: Ägyptologie und Klassische Philologie
- 08/1996 – 03/2005
 Friedrich-Wilhelm-Gymnasium, Trier
Abitur
 - Leistungsfächer: Chemie, Geschichte, Altgriechisch

Nebentätigkeiten

- 10/2011 – 12/2011
 Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz
Veranstaltungsmanagement
 - Organisation, Leitung und Moderation der Weihnachtsfeier für Institutsangehörigen und – ehemalige (ca. 500 Personen)
- 05/2005 – 09/2005
 Herres Sekt, Trier
Aushilfskraft
 - Unterstützung am Fließband sowie Betreuung eines Prototyps zur Mischung und Verpackung von Glasflaschen

Sprachkenntnisse

Englisch	Verhandlungssicher
Französisch	Grundkenntnisse

Wissenschaftliche Publikationen und Patente

- R. Berger, R. Rajesh, M. Wagner, X. Feng und K. Müllen, Captodative Stabilisation of Dibenzo-9a-Azaphenalene, in Vorbereitung
- R. Rajesh, R. Berger, M. Wagner, X. Feng und K. Müllen, Bottom-up Synthesis of Nitrogen Doped ZigZag-Graphene Nano Ribbons, in Vorbereitung
- R. Berger, X. Feng und K. Müllen, Oxygen- and Hydrogen-terminated Nitrogen Doped ZigZag-Edge Peripheries, *Chemistry-An Asian Journal*, in Vorbereitung
- R. Berger, M. Wagner, X. Feng und K. Müllen, Polycyclic Aromatic Azomethine Ylides: A Unique Entry to Extended Polycyclic Heteroaromatics, *Chemical Science* **2015**, online.
- R. Berger, A. Giannakopoulos, P. Ravat, M. Wagner, D. Beljonne, X. Feng, K. Müllen, Synthesis of Nitrogen Doped ZigZag-Edge Peripheries: Dibenzo-9a-azaphenalene as Repeating, *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53*, 10520-10524
- J. Cai, C. A. Pignedoli, L. Talirz, P. Ruffieux, H. Söde, L. Liang, V. Meunier, R. Berger, X. Feng, K. Müllen, R. Fasel, *Nature Nanotechnology*, 2014, **9**, 896-900.
- Y. Zhang, Y. Zhang, G. Li, J. Lu, X. Lin, S. Du, R. Berger, X. Feng, K. Müllen, H. Gao, *Applied Physical Letters* **2014**, *105*, 023101
- C. Palma, K. Diller, R. Berger, A. Welle, J. Björk, J. Cabellos, D. Mowbray, A. Papageorgiou, N. Ivleva, S. Matich, E. Margapoti, R. Niessner, B. Menges, J. Reichert, X. Feng, H. Rader, F. Klappenberger, A. Rubio, K. Müllen, J. Barth, Photoinduced C–C Reactions on Insulators toward Photolithography of Graphene Nanoarchitectures **2014**, *Journal of the American Chemical Society*, *136*, 4651–4658
- R. Fasel, P. Ruffieux, K. Müllen, J. Cai, X. Feng, R. Berger, WO2013175342 A1, **2013**
- L. Talirz, H. Söde, J. Cai, P. Ruffieux, S. Blankenburg, R. Jafaar, R. Berger, X. Feng, K. Müllen, D. Passerone, R. Fasel, C. Pignedoli, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 2060–2063
- L. Zöphel, R. Berger, P. Gao, V. Enkelmann, M. Baumgarten, M. Wagner, K. Müllen, Toward the *peri*-Pentacene Framework, *Chemistry A European Journal* **2013**, *19*, 17821 – 17826
- J. Lee, M. Gwinner, R. Berger, C. Newby, R. Zentel, R. H. Friend, H. Sirringhaus, C. Ober, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 9949–9951

Danksagung

Zu guter Letzt möchte ich denen danken ohne deren fortwährende Hilfe, Liebe und Unterstützung es nicht zu dieser Danksagung gekommen wäre: meiner Familie, meiner Freundin und meinen Freunden.