Synthese von Graphenausschnitten mit einer definierten Bandlücke

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

Uliana Beser

geboren in Swetlyi

Mainz, 2016

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 2012 bis Februar 2016 am Max-Planck Institut für Polymerforschung in Mainz unter der Betreuung von Prof. XXXXX XXXXXX durchgeführt.

Dekan:Prof. XXXXXXXXX

1. Berichterstatter: Herr Prof. XXXX XXXXXX
2. Berichterstatter: Herr Prof. XXXXXX XXXXXX

Tag der mündlichen Prüfung:

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung 1

1.1 Graphen 1

1.2 Die Notwendigkeit einer Bandlücke 3

1.3 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) 4

1.4 Graphennanostreifen 6

1.4.1 Synthese von Graphennanostreifen 7

1.4.2 Oberflächengestützte Synthese von GNR 13

1.5 Defekte in Graphen 17

1.6 GNM: Synthese und Eigenschaften 19

1.7 Coronoide Strukturen 21

1.8 Oberflächengestützte „Bottom-up“-Synthese zweidimensionaler Netzwerke 24

2 Motivation und Zielsetzung 27

3 “Bottom-up”-Synthese und Funktionalisierung strukturdefinierter *para*-verknüpfter GNR 33

3.1 Synthese und Charakterisierung eines *para*-verknüpften GNR mit Armlehnenkante 33

3.1.1 Synthese eines dichlorfunktionalisierten Polyphenylens 35

3.1.2 Synthese von Poly-*para*-phenylen **3-17** mit lateraler Ausdehnung unter *Yamamoto*-Bedingungen 39

3.1.3 Photonenkorrelationsspektroskopie 43

3.1.4 Cyclodeyhdrogenierung des Poly-*para*-phenylens zum GNR 47

3.1.5 Charakterisierung der GNR 51

3.1.6 Ultraschnelle Terahertz-Spektroskopie am **GNR2** 58

3.2 Ansätze zur Löslichkeitssteigerung von GNR2 61

3.2.1 Syntheseansätze zur Darstellung eines amphiphilen PAK 62

3.2.2 Synthese von Polyethylenoxid-funktionalisierten GNR 66

3.3 Zusammenfassung 71

4 C216: Nanographen mit definierter Kavität als ausgedehnter Coronoid 73

4.1 Synthese von Coronoid C216 75

4.2 Charakterisierung von **C216** 79

4.3 Chemische Funktionalisierung von **C216** 86

4.3.1 Alkylsubstituiertes **C216**. 87

4.3.2 Perchlorierung des Coronoids **C216** 92

4.4 Synthese eines methylsubstituierten Cyclohexa-*meta*-phenylens 95

4.5 Zusammenfassung 103

5 Entwicklung neuer Monomere für oberflächenbasierte „Bottom-up"-Graphensynthese 105

5.1 Monomersynthese für die Oberflächenpolymerisation 107

5.2 Synthese methylsubsituierter Dibrom-*meta*-terphenylene und der Versuch ihrer Zyklisierung 113

5.2.1 Synthese eines dodecatheylsubstituierten Cyclohexa-*meta*-phenylens 114

5.3 Oberflächengestützte Synthese eines 6,12-Dihydro-indeno-[2,1-b]-fluoren-basierten Polymers 131

5.4 Syntheseansätze zur Darstellung von Circumcoronen 136

5.5 Zusammenfassung 143

6 Zusammenfassung und Ausblick 145

7 Experimenteller Teil 153

7.1 Allgemeine Methoden 153

7.1.1 Chemikalien und Lösungsmitteln 153

7.1.2 Chromatographie 153

7.1.3 Schutzgasatmosphäre 153

7.1.4 Mikrowellenreaktionen 154

7.2 Analytische Methoden 154

7.2.1 Massenspektroskopie (FD-MS, MALDI-TOF-MS, HR-ESI) 154
7.2.2 ^{1}H-, ^{13}C-NMR-Spektroskopie 154
7.2.3 Raman-Spektroskopie 155
7.2.4 GPC-Polymeranalytik 155
7.2.5 IR-Spektroskopie 155
7.2.6 Elementaranalyse 155
7.2.7 Thermische Analyse (TGA) 155
7.2.8 Röntgenkristallstrukturanalyse (XRD) 156
7.2.9 UV-Vis-Spektroskopie 156
7.3 Synthesen 156
8 Literaturverzeichnis 203
9 Publikationsliste 225
10 Lebenslauf 227
11 Danksagung 229

Abkürzungsverzeichnis

a.u.	arbitrary unit (willkürliche Einheit)
br	breit
CVD	*chemical vapour deposition*, chemische Gasphasenabscheidung
d (bei NMR-Daten)	Dublett
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
d_2-TCE	deuteriertes Tetrachlorethan $CDCl_2$
EGMM	Ethylenglycolmonomethylether
FD	Feld-Desorption
GNM	*graphene nanomesh*, poröses Graphen
GNR	*graphene nanoribbon*, Graphennanostreifen
h	Stunden
HBC	Hexa-*peri*-hexabenzocoronen
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital (Höchstes besetztes Molekülorbital)
HPB	Hexaphenylbenzol
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital (Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital)
M	Molare Masse
Mn	Molekulargewicht (Zahlenmittel)
Mw	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)
PAK / PAH	Polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoff (*polycyclic aromatic hydrocarbon*)
PG	Polymerisationsgrad
ppm	parts per million
PS	Polystyrol
q	Quartett
RBLM	*radial-breathing-like mode,*
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
Smp.	Schmelzpunkt

STM	*Scanning Tunneling Microscopy* (Rastertunnelmikroskopie)
t	Triplett
TBAF	Tetra-*n*-butylammoniumfluorid
TCNQ	7,7,8,8-Tetracyanochinodimethan
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
THz	Terrahertz
TIPS	Triisopropylsilyl (Schutzgruppe)
TMS	Trimethylsilyl
UV-Vis	Ultraviolett-Visible
z.B.	zum Beispiel
λ	Wellenlänge [nm]
δ	chemische Verschiebung [ppm]

1 Einleitung

1.1 Graphen

In den letzten Jahrzehnten entwickelte sich Graphen vom Gegenstand der Grundlagenforschung hin zur angewandten Materialforschung. Eine thermische Leitfähigkeit von 3.000 -5.000 W/m·K,[1-2] zusammen mit der mechanischen Zugfestigkeit bis zu 130 GPa,[3] der geringen Dichte von 0,77 mgm^{-2}und der optischen Transparenz, machen es für ein breites Spektrum an Anwendungsgebieten attraktiv. Graphen wurde bereits mit Erfolg als durchsichtige Elektrode in Solarzellen[4-6] oder biegsamen Displays[7] und vor kurzem auch in neuartigen Nanoglühlampen[8] eingesetzt.

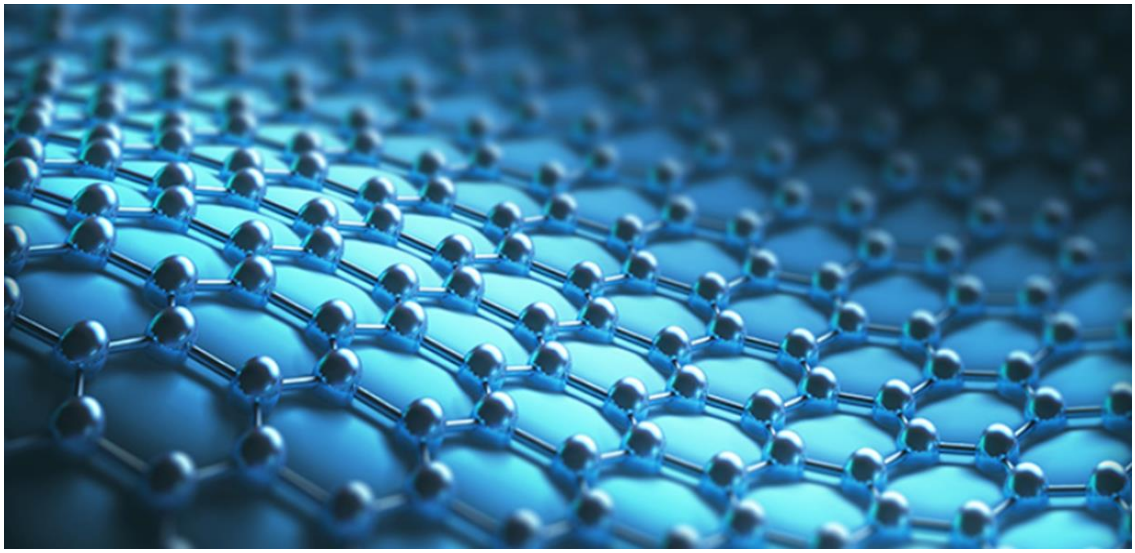


Abbildung 1-1: Struktur von Graphen (Quelle: Graphene Flagship).

Graphen stellt ein zweidimensionales, wabenförmiges Polymer bestehend aus sp^2-hybridisierten Kohlenstoffatomen dar (Abbildung 1-1). In den ersten Berichten wurde Graphen als ein unendlicher 2D-Kristall beschrieben, welcher einer veralteten Theorie nach thermodynamisch nur als Baustein anderer Kohlenstoffmaterialien wie Graphit (3D), Nanoröhren (1D) oder Fullerene (0D) existieren konnte.[9-11] Auch wenn die Bandstruktur von Graphen bereits im Jahr 1947 von *Walace* theoretisch berechnet wurde,[12] gelang die experimentelle Entdeckung von Graphen erst im Jahr 2004, als *Geim* und *Novoselov* hochgeordneten pyrolytischen Graphit (eng. Highly Oriented Pyrolytic

Graphite, HOPG) mittels mechanischer Exfoliation unter Verwendung eines einfachen Tesafilms isolierten.[13] Dieser Durchbruch wurde 2010 mit einem Nobelpreis ausgezeichnet und löste sowohl in der Wissenschaft als auch in der Industrie den Beginn einer „Graphenära“ aus, was unter anderem durch die seit 2004 jährlich gestiegenen Anzahl an Publikationen auf dem Gebiet deutlich wird.

Auf der Suche nach der optimalen Synthesemethode für Graphen steht man vor der Aufgabe, hochqualitatives Material in möglichst großer Quantität herzustellen.[14] Dabei wird zwischen „Top-down“- und „Bottom-up“-Verfahren unterschieden. Das Prinzip des „Top-down“-Ansatzes basiert auf der Ablösung von Graphenmonolagen aus Graphit oder Graphenoxid. Dies kann unter anderem durch mechanisches („Tesafilm“-Methode) oder (elektro)-chemisches Exfoliieren (Einlagerung von Lösemittelmolekülen unter Ultraschalleinwirkung) erfolgen.[15-19] Die Methode liefert Graphen mit einer hohen Qualität, ist jedoch für die Massenproduktion ungeeignet. Weiterhin können einzelne Graphenlagen durch chemische oder thermische Reduktion von Graphenoxid (GO) erhalten werden.[20-21] Zwar ermöglicht das Verfahren den Zugang zu großen Materialmengen, allerdings sind strukturelle Defekte oder Verunreinigungen durch Heteroatome während der Herstellung keine Seltenheit.

Bei der „Bottom-up“-Herangehensweise wird Graphen dagegen aus einer molekularen Vorstufe aufgebaut. Der größte Teil des kommerziell eingesetzten Graphens wird aktuell über chemische Gasphasenabscheidung (*eng*. chemical vapour deposition, CVD)[22-23] hergestellt. Dabei wird eine Kohlenstoffquelle, meistens Methan oder Ethen, auf einer Metalloberfläche (beispielsweise Kupfer[7, 24-25] oder Nickel[26-27]) bei 800-1000 °C adsorbiert und zu Kohlenstoffatomen zersetzt, die schließlich Graphen bilden.[28] Die Methode ist kostengünstig, skalierbar und führt inzwischen zu Graphen mit einer ausreichend hohen Qualität,[29] kritisch bleibt aber die Überführung des Materials von der Metalloberfläche auf ein für die Anwendung geeignetes Substrat.

Trotz der zahlreichen Herstellungsmethoden bleibt die Anwendung von Graphen in den elektronischen Bauelementen beschränkt. Der Grund dafür liegt in der Abwesenheit einer Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband was dafür sorgt, dass ein elektronisches Bauteil keine An-Aus-Funktion besitzen kann. Viele theoretische und experimentelle Studien konzentrieren sich deshalb primär auf die Entwicklung neuer

Methoden, die es ermöglichen dem Material eine definierbare Bandlücke zu verleihen.[30-35]

1.2 Die Notwendigkeit einer Bandlücke

Die Abwesenheit einer Bandlücke in Graphen ist die Konsequenz einer identischen Umgebung der beiden Kohlenstoffatome in der Elementarzelle (Abbildung 1-2 a). Alle Überlegungen zum Öffnen einer Bandlücke basieren somit auf der Symmetriebrechung, die entweder durch chemische oder strukturelle Modifikation erfolgen kann.

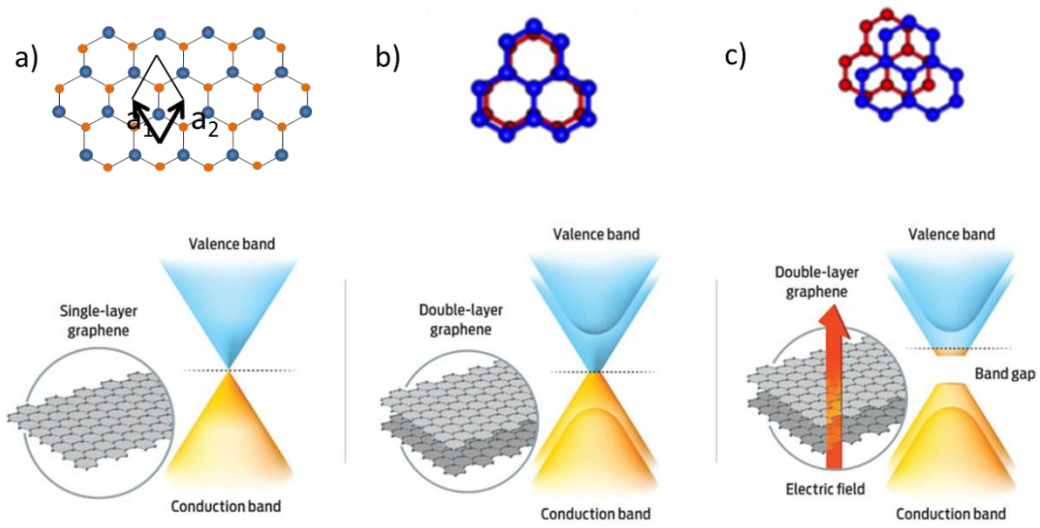


Abbildung 1-2: Elektronische Struktur von Graphen in der Dirac-Zone: a) in einer Graphenmonolage, b) im doppelshichtigen Graphen, c) im doppelschichtigen Graphen infolge der Einwirkung eines elektrischen Feldes.

Eine steuerbare Bandlücke wurde im doppelschichtigen Graphen durch das Anlegen eines elektrischen Feldes beobachtet (Abbildung 1-2).[36-39] Ermöglicht hat dies eine besondere Anordnung der Graphenschichten, die sogenannte Bernal-Stapelung.[40-41] Dabei liegt die Hälfte der Kohlenstoffatome der beiden Schichten übereinander, während die andere Hälfte sich versetzt über dem Zentrum der Hexagonzelle befindet. Wird ein elektrisches Feld senkrecht dazu angelegt, lösen sich auf Grund dieser assymmetrischen Anordnung das obere Valenz- und das untere Leitungsband

voneinander.[42] Eingebaut in einem FET zeigt das Material bei Raumtemperatur eine Bandlücke von über 130 meV mit einem An-Aus-Verhältnis von 100.[32]

Ein weiterer Weg zur Öffnung der Bandlücke führt über Dotierung[43-45] oder kovalente Funktionalisierung, wie am Beispiel von polyfluoriertem Graphen oder Graphan, wo alle π-Bindungen vollständig fluoriert bzw. hydrogeniert sind, gezeigt werden konnte.[46-48] Die Synthese dieser Materialien erreichte aber bis heute nicht die gewünschte Defektfreiheit, sodass die einzigartigen Ladungstransporteigenschaften meistens nicht aufrechterhalten werden können.

Eine endliche Bandlücke wurde ferner in definierten Ausschnitten von Graphen, den polyaromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) oder Graphennanostreifen (GNR, eng. *graphene nanoribbon*) beobachtet. Im Gegensatz zum unendlich ausgedehnten Graphen sind strukturdefinierte PAK und GNR jeglicher Größe und Struktur mit der „Bottom-up"-Methode synthetisch zugänglich, was die Untersuchung ihrer Eigenschaften und Anwendung in Nanoelektronik, Optoelektronik und Spintronik ermöglicht.[49-55]

Ferner steht seit kurzem eine weitere Graphenmodifikation, das poröse Graphen (eng. *graphene nanomesh*, GNM), im Fokus. Das Material mit regelmäßig integrierten Poren zeigte neben einer einstellbaren Bandlücke vielversprechende Perspektiven auf den Gebieten der Energiespeicherung[56], Katalyse[57] oder Gasseparation.[58] Im Folgenden werden die beiden Graphenausschnitte und GNM vorgestellt.

1.3 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

PAK bilden eine außerordentlich große und vielseitige Stoffklasse organischer Verbindungen, welche aus mindestens zwei durch eine gemeinsame Bindung anellierten Benzoleinheiten bestehen. Seit der Entdeckung der PAK im Steinkohlenteer im 19. Jahrhundert wurden zahlreiche Vertreter dieser Klasse sowohl chemisch als auch theoretisch untersucht. Ihre definierte Bandlücke sowie kontrollierbaren supramolekularen Eigenschaften[59-62] führten in den letzten Jahrzehnten zum enormen Fortschritt bei Moleküldesign und Synthesemethoden dieser Verbindungsklasse. Im Arbeitskreis XXXXXX wurden definierte PAK unterschiedlicher Form und Größe hergestellt, um die Veränderung der elektronischen Eigenschaften mit zunehmender

Größe zu untersuchen.[63] Diese werden in erster Linie anhand der Art der Ringverknüpfung bestimmt. Nach dem *Clar'*schen Model sind PAK, in denen alle π-Elektronen in Form eines Sextetts einem Ring zugeordnet werden können, vollbenzoid. Treten dagegen lokalisierte Doppelbindungen auf, spricht man von nicht-vollbenzoiden PAK. Sie unterscheiden sich von ihren vollbenzoiden Analoga durch eine geringere Stabilisierungsenergie und folglich eine erhöhte Reaktivität.

Hexa-*peri*-hexabenzocoronen (HBC) ist einer der bedeutendsten Vertreter der vollbenzoiden PAK mit Armlehnen-Randstruktur (auf die Randstruktur wird im Kapitel 1.4 eingegangen). Auf Grund der intermolekularen π-Stapelung, verursacht durch eine geeignete Substitution der Peripherie, einer erheblichen Stabilität und einem geringen HOMO-LUMO-Abstand von 2,4 eV zeigt HBC ein großes Potential in elektronischen Bauelementen. Abhängig von der angestrebten Symmetrie kann es auf verschiedenen Wegen dargestellt werden.[60, 64-67] Allen gemeinsam ist die Synthese einer löslichen Hexaphenylbenzol-Vorstufe **1-1**, welche in einer intramolekularen Cyclodehydrogenierung zum HBC planarisiert wird. Entdeckt von *R. Scholl* in 1912 handelt es sich hierbei um eine oxidative Aryl-Aryl-Kupplung, welche von einer *Lewis* Säure katalysiert wird.[68-69] Lange Zeit blieb der Mechanismus dieser Reaktion unklar, wobei in der Literatur sowohl eine Arenium-Ion- als auch eine Kation-Radikal-Zwischenstufe diskutiert wurden.[70-71] Mittlerweile gilt der radikalische Mechanismus als bewiesen, bei dem die Bindungsschließung infolge eines Elektronentransfers stattfindet.[72] Neben der Synthese zahlreicher planarer PAK bewährte sich die Reaktion zur Darstellung nicht-planarer Strukturen[73-75] sowie zyklischer Kohlenstoffnanoröhrenfragmente mit 3D Geometrie.[76-77]

Mit der steigenden Anzahl aromatischer Sextette und folglich einer besseren Delokalisierung der π-Elektronen in größeren PAK lassen sich ihre elektronischen Eigenschaften variieren. Speziell für die PAK mit Armlehnenstruktur kann eine Abnahme des HOMO-LUMO-Abstandes beobachtet werden, wie der Vergleich zum größten synthetisch zugänglichen PAK **C222** mit der HOMO-LUMO-Lücke von 1,8 eV verdeutlicht.[78] Analog dem kleinen Vorläufer wird **C222** durch oxidative Cyclodehydrogenierung eines dreidimensionalen Vorläufers **1-1** oder **1-2** erhalten (

Abbildung 1-3).[79-80] Mit zunehmender Größe des π-Systems ist aber eine defektfreie Struktur aufgrund der steigenden Aggregation immer schlechter zugänglich, was ihre Charakterisierung und Anwendung erschwert.

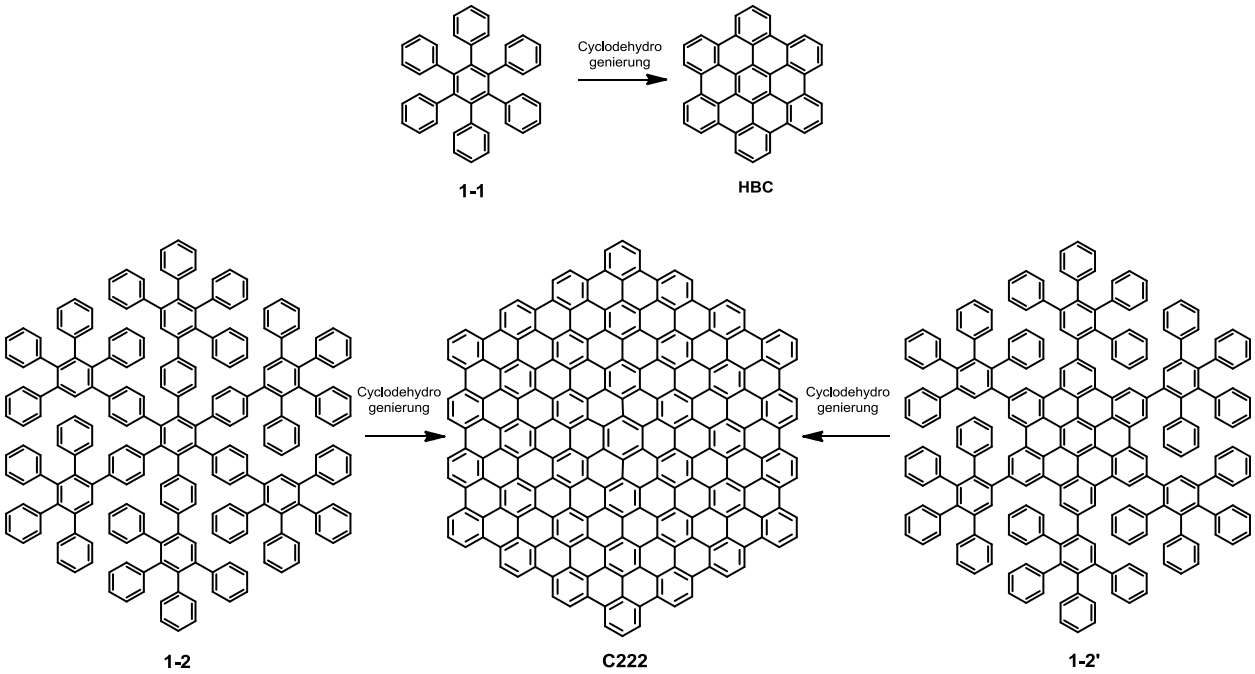


*Abbildung 1-3: Synthese von **HBC** und **C222** ausgehen von der jeweiligen Polyphenylenvorstufe **1-1** (oben) bzw**. 1-2** (unten). Für **C222** ist zusätzlich das Konzept der Vorplanarisierung (von **1-2'**) gezeigt.*

1.4 Graphennanostreifen

Unter dem Begriff Graphennanostreifen (eng. GNR für *graphene nanoribbon*) versteht man zweidimensionale Streifen aus Graphen. Durch die Reduktion der lateralen Ausdehnung innerhalb der Schicht auf unter 20 nm findet eine Veränderung der Bandstruktur statt: Graphen, welches in seiner ausgedehnten, unendlichen Form keine Bandlücke besitzt, wird somit zum Halbleiter.[81] Die Ursache für diese Änderung liegt in dem Quanten-*Confinment*-Effekt, wonach die Elektronenbeweglichkeit durch die Materialdimensionen im GNR eingeschränkt ist. Neben dieser Dimensionsänderung spiegelt sich die Randstruktur in den elektronischen Eigenschaften wider. Generell wird zwischen Zickzack- (**ZGNR**) und Armlehnen-Randstruktur (**AGNR**) unterschieden. Die äußere Kante der ZGNR weist eine Acenstruktur auf. Die höheren Vertreter dieser

Verbindungsklasse verfügen nur über einen *Clar*-Sextett, was ihre geringe Stabilität erklärt. Dagegen liegt den AGNR ein Netzwerk aus isolierten *Clar*-Sextetten vor, welches aus chemischer Sicht besonderes stabil ist. Weitere Randstrukturen, wie z.B. Bucht (eng. *cove*) können in einer gezielten „Bottom-up"-Synthese realisiert werden (Abbildung 1-4).

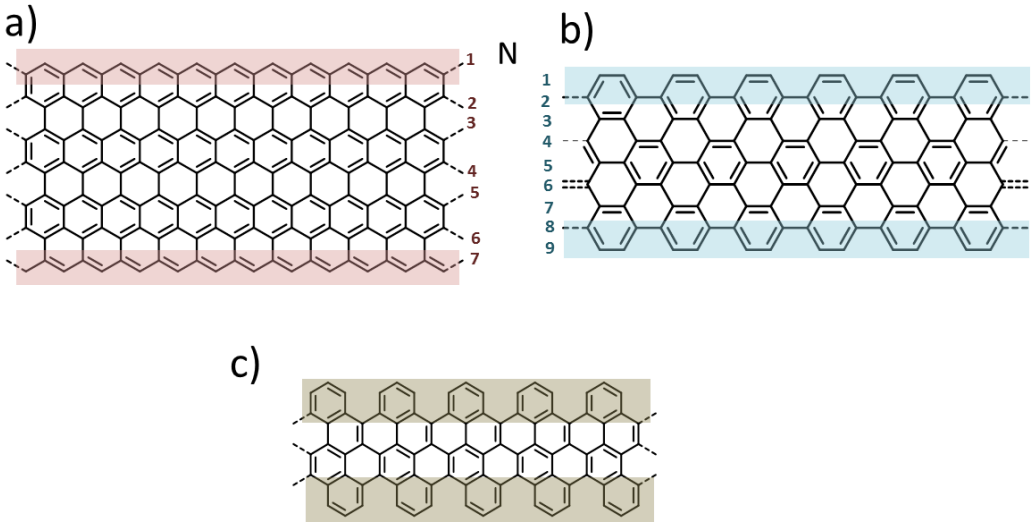


*Abbildung 1-4: Darstellung einiger möglichen Randstrukturen in GNR: a) Zickzack-Struktur, b) Armlehnen-Struktur, c) Bucht. Die Kantenform ist jeweils farblich hinterlegt. Durch die Zahl **N** wird die Breite des GNR definiert.*

Der Zusammenhang zwischen Kantenstruktur, Breite und elektronischen Eigenschaften wurden in theoretischen Studien ermittelt.[82-85] Für die AGNR stellt sich eine umgekehrt proportionale Abhängigkeit der geöffneten Bandlücke zu der Breite heraus: Mit zunehmendem N ändern sich die Eigenschaften von halbleitend zu metallisch.[81, 86-88] ZGNR demonstrieren dagegen metallische Eigenschaften infolge der lokalisierten Kantenzustände (eng. *edge states*).[89-90] Die Ausrichtung dieser Zustände, auch Spins genannt, kann durch ein äußeres magnetisches Feld gesteuert werden, was sie vor allem für die Spintronik[91-93] attraktiv macht.

1.4.1 Synthese von Graphennanostreifen

In Analogie zum Graphen sind GNR auf unterschiedliche Wege zugänglich. Zu den „Top-down"-Methoden zählt das Herausschneiden von GNR aus Graphen mittels

Photolitographie. Auf diese Weise wurden die ersten GNR mit einer Breitenvariation von 15 bis 500 nm fabriziert und der theoretische Zusammenhang zwischen der Bandlücke und Breite experimentell belegt.[31, 81] Eine Optimierung der Methode erfolgte durch den Einsatz von Sauerstoffplasma und einer Schutzmaske,[94-95] sodass GNR mit einer Breite von < 10 nm erhalten wurden. Die Anwesenheit einer Bandlücke von ca. 0,1 eV erlaubte ihren Einsatz als Halbleitermaterial in den FETs.

Als weiteres Rohmaterial für die Herstellung von GNR fanden Graphennanoröhren (CNT, eng. *carbon nanotubes*) einen breiten Einsatz. Zu den meistverwendeten Techniken gehören dabei chemische (Oxidation durch Kaliumpermanganat)[96] und elektrochemische Behandlung sowie Verwendung von Argonplasma.[97]

Trotz der unterschiedlichen Strategien leiden alle „Top-down"-Methoden unter mangelnder Kontrolle der Dimension, Randstruktur und Form des erhaltenen Materials. Wie bereits oben diskutiert, ergibt eine kleine Änderung in der Breite eine erhebliche Veränderung in der Bandlücke.[31] Umso entscheidender für die Anwendung der GNR in den elektronischen Bauelementen sind somit Methoden, welche ihre Synthese mit einer hohen Präzision ermöglichen.

Im Gegensatz zu „Top-down"-Methoden geht man beim „Bottom-up"-Verfahren von einem Monomer bestehend aus einer definierten Anzahl an Benzoleinheiten aus, das die notwendigen Informationen über die Breite, die Anzahl der Weiderholungseinheiten und die Kantenstruktur trägt. Der Baustein wird anschließend in Lösung oder auf einer Metalloberfläche zum Nanostreifen polymerisiert und planarisiert.

Erste Versuche, GNR in Lösung zu synthetisieren, gehen auf die Arbeiten von *U. Scherf* und *K. Müllen* zurück, die 1991 das planarisierte Leiterpolymer **1-5** publizierten. Das Konzept basierte auf der Synthese des funktionalisierten Poly-*para*-phenylens (PPP), welches in einer intramolekularen Friedels-Craft-Alkylierung infolge der Ausbildung von Methylenbrücken in Streifenform gebracht wurden (*Abbildung 1-5*).[98] Im Vergleich zum offenkettigen Derivat **1-3** weist das planare, konjugierte π-System eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums auf. Seine starke Photolumineszenz zusammen mit einer sehr kleinen Stokes-Verschiebung zwischen Absorption und Emission ermöglichen den Einsatz derartiger Leiterpolymere als Emittermaterial in lichtemittierenden Dioden (LEDs) und legten den Grundstein für die nasschemische

Synthese der heutigen GNR. Kurz darauf gelang *Chmil* und *Scherf* über eine Aryl-Aryl-Kupplung nach *Yamamoto*-Protokoll die Synthese eines „gewinkelten Polyacens“, welches nur aus kondensierten Sechsringen bestand.[99] Auf Grund seiner blaugrünen Photolumineszenz fand es Anwendung als Emittermaterial in LEDs[100]. Das gleiche Leiterpolymer mit unterschiedlichen Substituenten wurde ein Jahr später von *Swager* infolge einer intramolekularen elektrophilen elektrophilen Substitution unter Beteiligung von Arylethinylgruppen erhalten.[101]

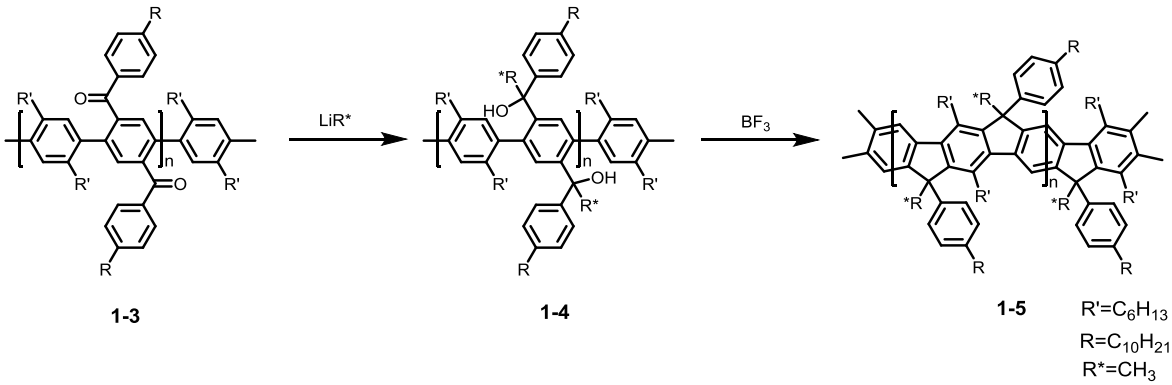


*Abbildung 1-5: Synthese der ersten konjugierten Leitungspolymers **1-5**, den Vorgängern des heutigen GNR.*

Eine Strategie zur lateralen Erweiterung von GNR wurde in der Gruppe von *K. Müllen* entwickelt. Es basiert auf der Cyclodehydrogenierung eines dreidimensionalen Polyphenylenvorläufers mittels eines Oxidationsmittels kombiniert mit einer Lewis-Säure. Die Polymerisation wurde durch metallkatalysierte Kreuzkupplungen realisiert. Die Umsetzung von Diiodo-2,3,5,6-tetraphenylbenzol **1-6** mit dem Boronsäureester **1-7** unter *Suzuki*-Bedingungen führte zur Bildung des Polyphenylens **1-8** mit einem mittleren Molekulargewicht von 14000 $gmol^{-1}$(*Abbildung 1-6*).[102] Der Grund für einen frühzeitigen Abbruch der Polymerisation lag in der starken Abschirmung des Reaktionszentrums, einer sterischen Hinderung der alkylsubstituierten Benzolringe sowie dem starren Rückgrat des Poly-*para*-phenylens. Nach der anschließenden Cyclodehydrogenierung konnte das lineare GNR **1-9** mit der Länge von 12 nm erhalten werden, welches dank der Alkylketten an der Peripherie eine ausreichende Löslichkeit für die eindeutige Charakterisierung mittels STM aufwies. Vor kurzem ist es den Wissenschaftlern in der Gruppe von *G. Dong* gelungen das Molekulargewicht von **1-8** auf 30000 $gmol^{-1}$ zu

steigern.[103] Dafür wurde ein sterisch weniger anspruchsvolles *ortho*-Terphenylmonomer, welches beide Reaktionszentren trug, in einer AB-*Suzuki*-Polymerisation umgesetzt. Die darauffolgende Planarisierung in einer Cyclodehydrogenierung resultierte im GNR **1-9** mit halbleitenden Eigenschaften und einer Bandlücke von 1,1 eV.

Ebenfalls zur Steigerung des Molekulargewichts wurde das Konzept eines gewinkelten Rückgrats entwickelt. Der Polymervorläufer **1-12** wurde dabei in einer mikrowellengestützten *Suzuki*-Polykondensation von *ortho*-Dibromobenzol **1-10** und dem Diboronsäureester **1-11** synthetisiert[104]. Seine selektive Cyclodehydrogenierung ermöglichte die Darstellung des GNR **1-13** mit einer Länge von 25 nm, welche dank Alkylketten eine Löslichkeit von 40 mg mL^{-1} aufwies und mittels MALDI-TOF-MS, IR- und Raman-Spektroskopie eindeutig analysiert wurden.

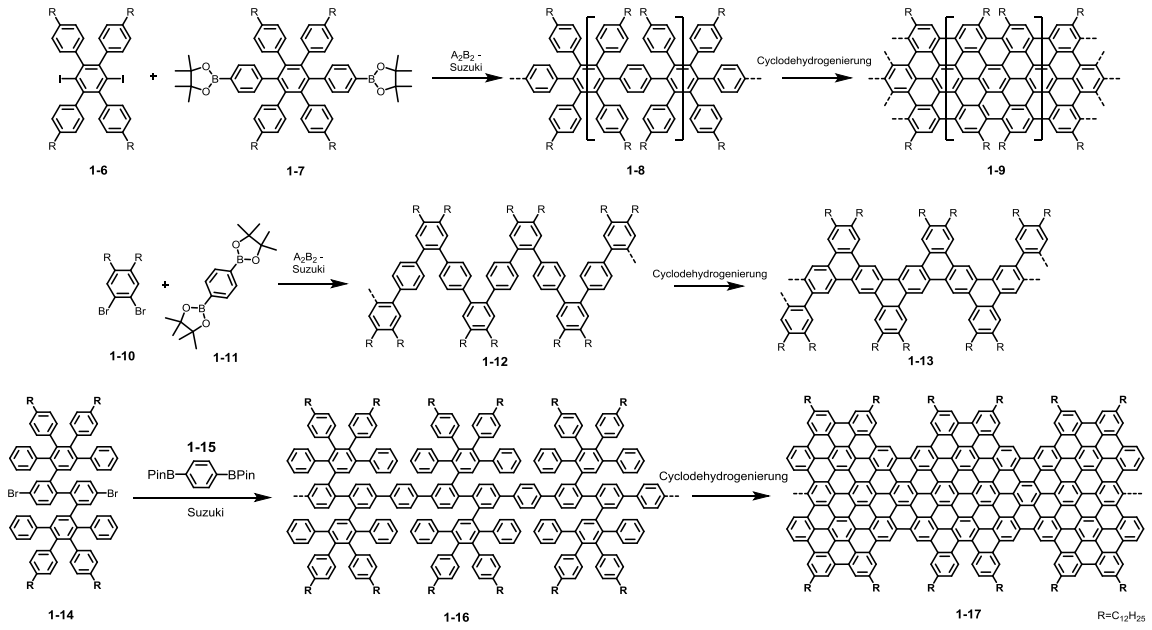


*Abbildung 1-6: Synthese von GNR **1-9** und **1-13** mittels Suzuki-Polykondensation.*

Eine laterale Erweiterung konnte durch die Synthese des Monomers **1-14** erreicht werden. Seine Umsetzung in einer A_2B_2-*Suzuki*-Kupplung mit dem Diboronsäureester **1-15** führte zur Bildung eines *para*-verknüpften Polymer **1-16** welches nach der Cyclodehydrogenierung GNR **1-17** bildete.[105] Gemäß der GPC Analyse von **1-16** wurde die Länge des Nanostreifens auf ca. 13 nm bestimmt, was etwa 10 Wiederholungseinheiten entsprach. Basierend auf der Absorptionskante von 860 nm

wurde die optische Bandlücke von GNR **1-17** auf 1,44 eV bestimmt, was in guter Übereinstimmung mit der theoretisch bestimmten Bandlücke von 1,4 eV stand.[106]

Eine der wenigen metallkatalysierten AA-Polymerisationen zur Darstellung von GNR stellt die *Yamamoto*-Kupplung dar. Neben der Synthese von Poly-*para*-phenylen[107] und seinen Derivaten[108-109] integrierte *M. G. Schwab* die Methode in die „Bottom-up"-Synthese von lateral ausgedehnten GNR. Hierfür Entwickelte er das Monomer **1-18**, welches über zwei Halogenfunktionen an den *meta*-Positionen zum Terphenylenrückgrat verfügt.[110] Daraus resultiert das Poly-*meta*-phenylen **1-19**, welches nach der Cyclodehydrogenierung GNR **1-20** ergab. Im Vergleich **1-17** verfügte **1-20** über ein deutlich breiteres π-System (1,54 bis 1,98 nm).

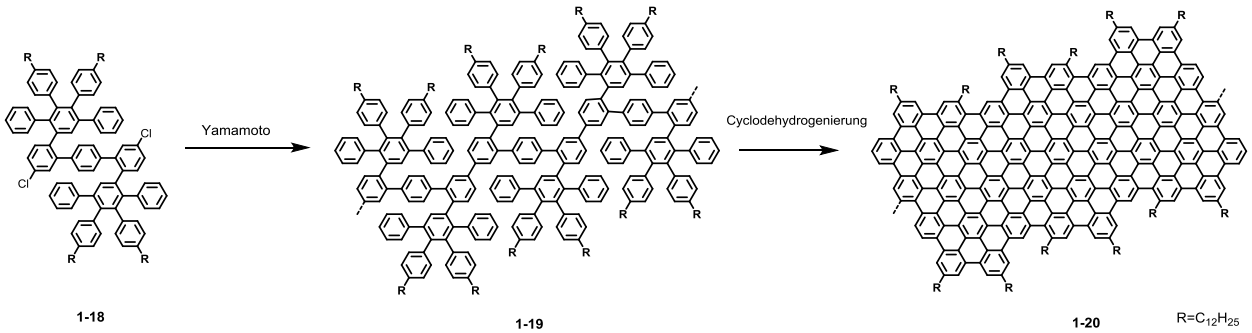


*Abbildung 1-7: Synthese eines lateral erweiterten GNR **1-20** mittels Yamamoto-Polymerisation.*

Diese strukturelle Änderung brachte eine sichtbare Veränderung der elektronischen Eigenschaften mit sich. Die Absorption erfuhr eine Rotverschiebung bis hin zu 1000 nm und resultiert in einer Verkleinerung der optischen Bandlücke auf 1,12 eV (DFT-berechnet 1,08 eV). Der wichtigste Vorteil der *Yamamoto*-Polykondensation gegenüber der *Suzuki*-Polykondensation wird bei der Betrachtung des Molekulargewichtes der beiden Polymer **1-16** und **1-19** deutlich. Der Polymerisationsgrad wurde von 10 auf ca. 24 gesteigert, was zu einer Verdoppelung der GNR-Länge führte.

Der Einsatz einer mikrowellengestützten AB-*Diels-Alder*-Polymerisation revolutionierte die Synthese von GNR in Lösung durch eine enorme Steigerung des Molekulargewichts. Dies wurde durch das Design des Monomers **1-21**, welches gleichzeitig die Dien und Dienophilfunktion trug, möglich. Laut GPC Analyse konnte das Polymer **1-22** mit M_w bis zu 600 kg mol^{-1} isoliert und in den Nanostreifen **1-23** überführt werden, dessen Länge

somit mehr als 600 nm betrug.[111] Dichte Besiedlung der Peripherie mit Dodecylalkylketten steigerte zudem enorm die Löslichkeit von **1-23** in organischen Lösungsmitteln, was die Untersuchung seiner Transporteigenschaften im FET ermöglichte. Im Ein-Zustand zeigte GNR **1-23** einen hohen „Drain"-Strom (70 µA), eine gute Ladungsinjektion von den Kontakten sowie eine Sättigung der Mobilität bei einer Spannung zwischen Gate und Quelle von V_{GS} = -40V.[112] Die optische Bandlücke des ca. 1 nm breiten Nanostreifens wurde zu 1,88 eV bestimmt. Eine laterale Verbreiterung des Polymers auf 2 nm konnte durch den Einbau von zwei weiteren Benzolringen in das Monomer **1-21** realisiert werden. Die Auswirkung dieser strukturellen Veränderung wurden anhand der Vergleiches der optischen Bandlücke der beiden GNR demonstriert: eine Verdoppelung der Streifenbreite resultierte in der Verkleinerung der Bandlücke von 1,88 eV auf 1,24 eV. [113]

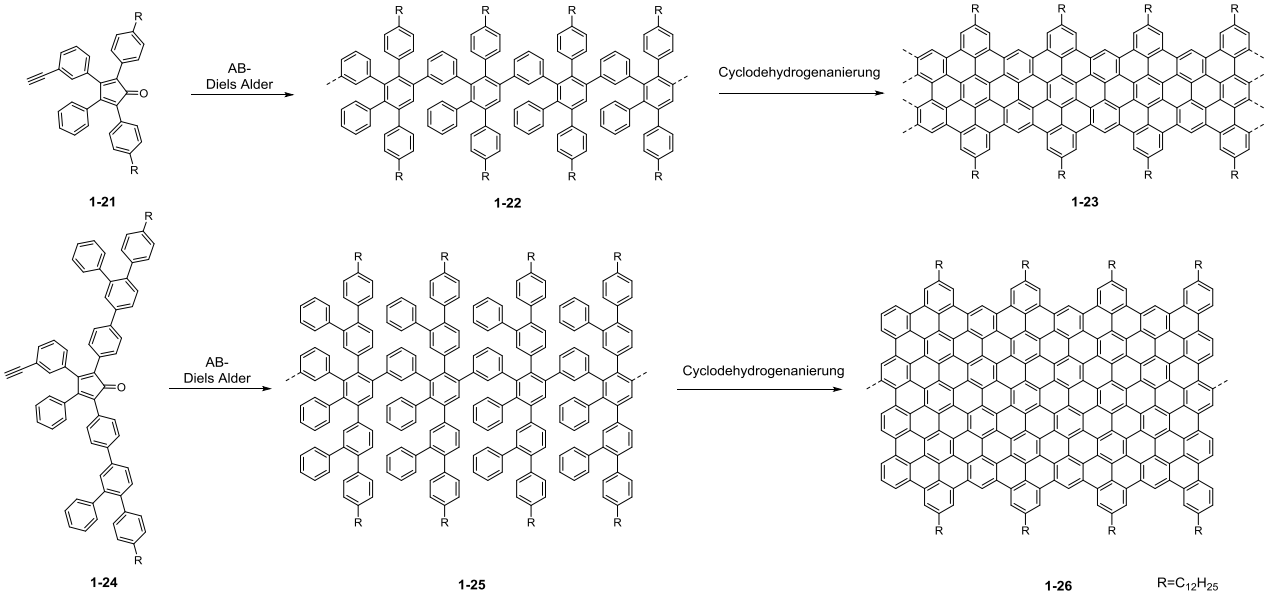


*Abbildung 1-8: Synthese von GNR **1-23** und **1-26** mit Lehnstuhlstruktur mittels Diels-Alder Polymerisation.*

Eine eher ungewöhnliche Synthesestrategie eines GNR mit Armlehnenrand demonstrierte die Gruppe von *Loo* .[114] Als Edukt wurde dabei ein hochmolekulares Poly-*para*-phenylenethinylen **1-27** eingesetzt, welches durch Benzanellierung jeder freistehenden Ethinylengruppe lateral zum Polyphenylen **1-28** erweitert wurde (*Abbildung 1-9*). Die Planarisierung via Cyclodehydrogenierung ergab GNR **1-29**, dessen

Dispergierbarkeit durch Hexaethylenoxid Substituenten gewährleistet wurde. Die elektronischen Eigenschaften von **1-29** wurden durch die temperaturabhängigen elektrischen Messungen demonstriert, wobei ein thermisch initiierter Ladungstransport beobachtet wurde. Die Effizienz der Benzanellierung wurde in der Gruppe um *Chalifoux* an einem weiteren Beispiel belegt.[115]

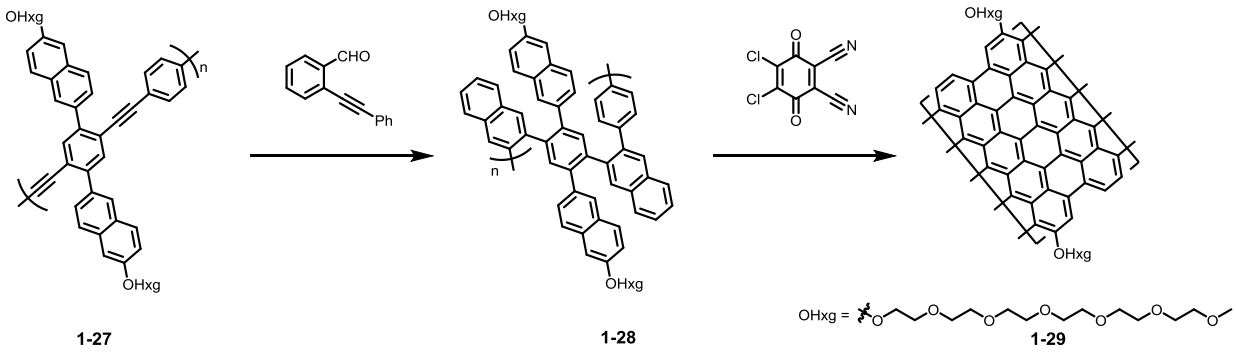


*Abbildung 1-9: Synthese von AGNR **1-29** mittels Benzanellierung.*

Mit dem alkinsubstituierten Poly-*para*-phenylen **1-31** konnten dabei das schmale (ca. 0,5 nm) GNR **1-32** hergestellt werden, deren Struktur mithilfe von NMR-Spektroskopie, UV-Vis-Spektroskopie sowie TEM und STM visualisiert werden konnte (*Abbildung 1-10*).

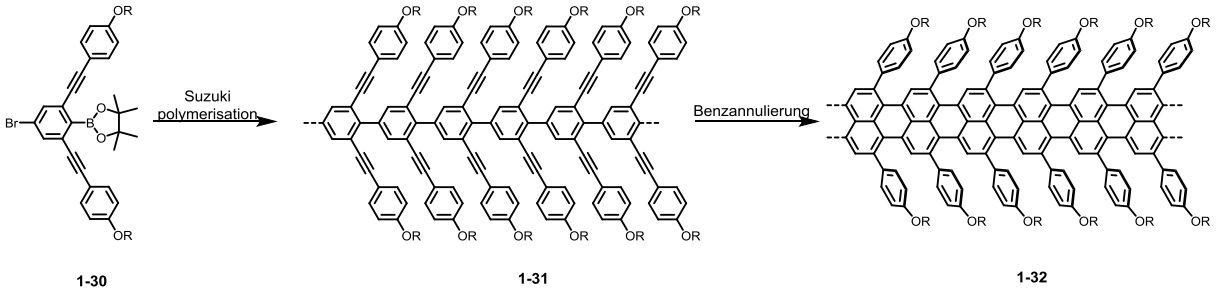


*Abbildung 1-10: Synthese von **1-32** via Benzannelierung.*

1.4.2 Oberflächengestützte Synthese von GNR.

Neben der nasschemischen „Bottom-up"-Synthese der GNR wurde ihre Darstellung auf einer Metalloberfläche gründlich erforscht. Ein Monomer, welches meist eine

Halogenfunktionalität trägt, wird dabei auf eine Metalloberfläche sublimiert. Auf dem Weg zum definierten Nanostreifen durchläuft es drei Prozesse: eine Dehalogenierung (Radikalbildung), Polymerisation und Cyclodehydrogenierung durch thermische Aktivierung, die im Ultrahochvakuum stattfinden.[116-118] Unter diesen Bedingungen ist die Methode besonders sensitiv gegenüber Verunreinigungen, sodass eine hohe Reinheit der verwendeten Monomere eines der Hauptkriterien für das Gelingen der Synthese ist. Das Verhindern der Aggregation sowie eine *in situ* Visualisierung des Prozesses via STM-Mikroskopie bieten zudem eine vollständige Kontrolle über jeden Reaktionsschritt. Die Darstellung von GNR **1-35** mit der Breite von N = 7 und einer Armlehnen-Randstruktur ausgehend von **1-33** war eines der ersten Beispiele für das oberflächengestützte Verfahren.[117] Die STM-Messungen erlaubten neben seiner Visualisierung der Struktur eine Charakterisierung der elektronischen Struktur (*Abbildung 1-11*). Ferner wurden auf eine ähnliche Art und Weise AGNR mit N = 3[119-120], 5[121], 13[122] synthetisiert.

Wie auch im Fall der nasschemischen Synthese können die Form und Randstruktur eines GNR anhand des Monomerstruktur kontrolliert werden. Besonders eindrucksvoll wurde dies am Beispiel eines „chevron"-GNR demonstriert, deren Synthese erstmalig auf einer Au(111) Oberfläche[117] und anschließend in Lösung durchgeführt wurde.[123] In beiden Fällen diente 6,11-Dibromo-1,2,3,4-tetraphenyltriphenylen als Monomer, welches dank seiner Struktur jeweils das GNR mit der gewinkelten Struktur lieferte.

Neulich gelang die erstmalige Synthese und Visualisierung eines Nanostreifen mit der Zickzack-Kante ausgehend von dem Vorläufer **1-36**.[55] Die Kontrolle über die Kantenstruktur geschah durch eine Richtungsänderung der Polymerisation. Diese fand nun nicht mehr entlang des Nanostreifenwachstum, sondern in einem Winkel von 90° dazu statt. Zum ersten Mal wurden für das Design der Randstruktur freistehende Methylgruppen miteinbezogen. Die Existenz von lokalisierten Zuständen mit großer Energieaufspaltung an den Rändern des GNR **1-37** konnte anhand STM- und AFM-Aufnahmen belegt werden (*Abbildung 1-12*). Die Verfügbarkeit solcher GNR ermöglicht die Charakterisierung ihrer vorhergesagten, spinbezogenen Eigenschaften.[88, 124-125] GNR mit einer solchen Randstruktur sind auf Grund ihrer hohen Reaktivität bis heute nicht auf nasschemischem Weg zugänglich, stellen jedoch vielversprechenden Kandidaten für Spintronik dar.[91-92]

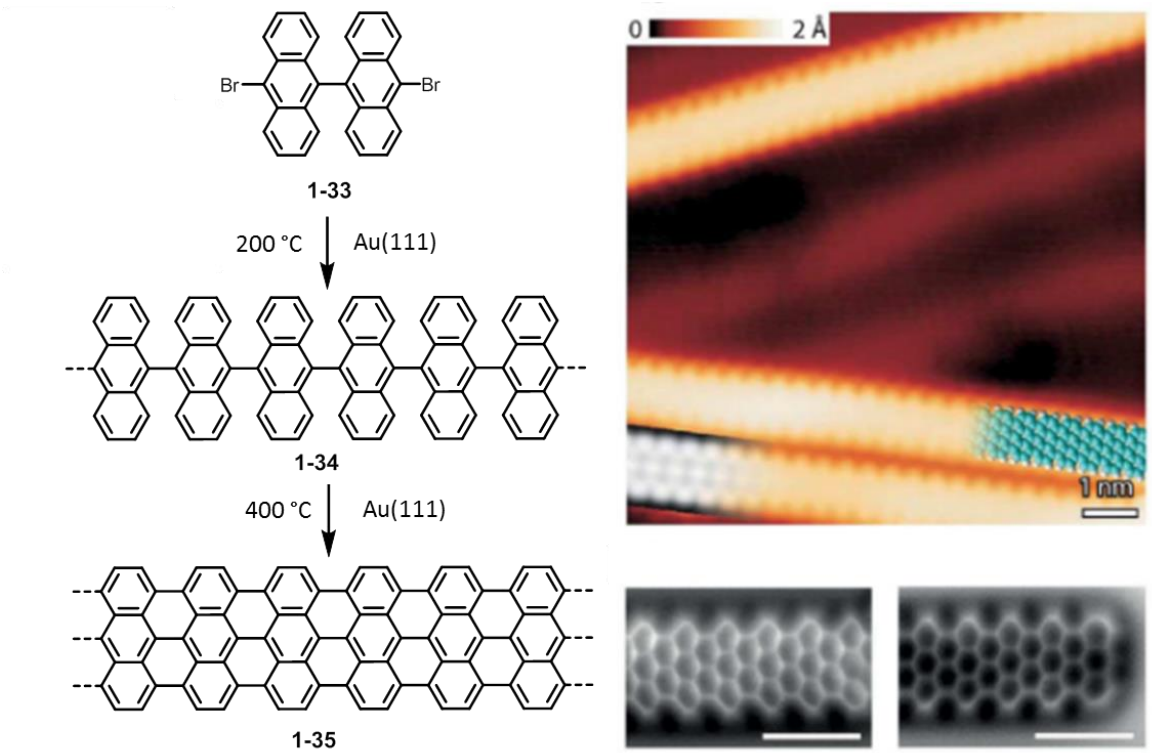


*Abbildung 1-11: Oberflächengestützte Synthese von AGNR **1-35** mit N=7. Die Struktur wurde mittels STM (oben rechts) und nk-AFM (unten rechts) visualisiert.*[117]

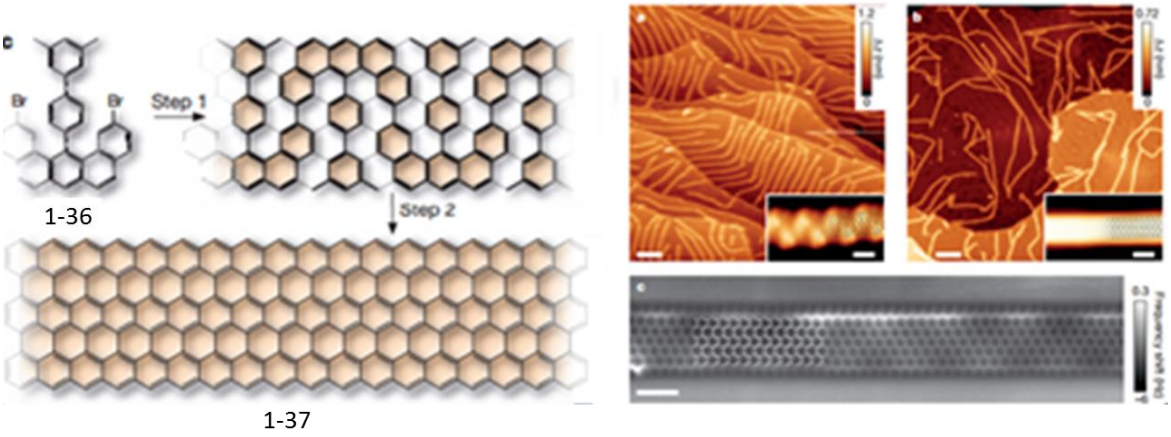


*Abbildung 1-12: Synthese von ZGNR **1-37**, STM Aufnahmen rechts oben, nk-AFM Aufnahmen rechts unten.*[55]

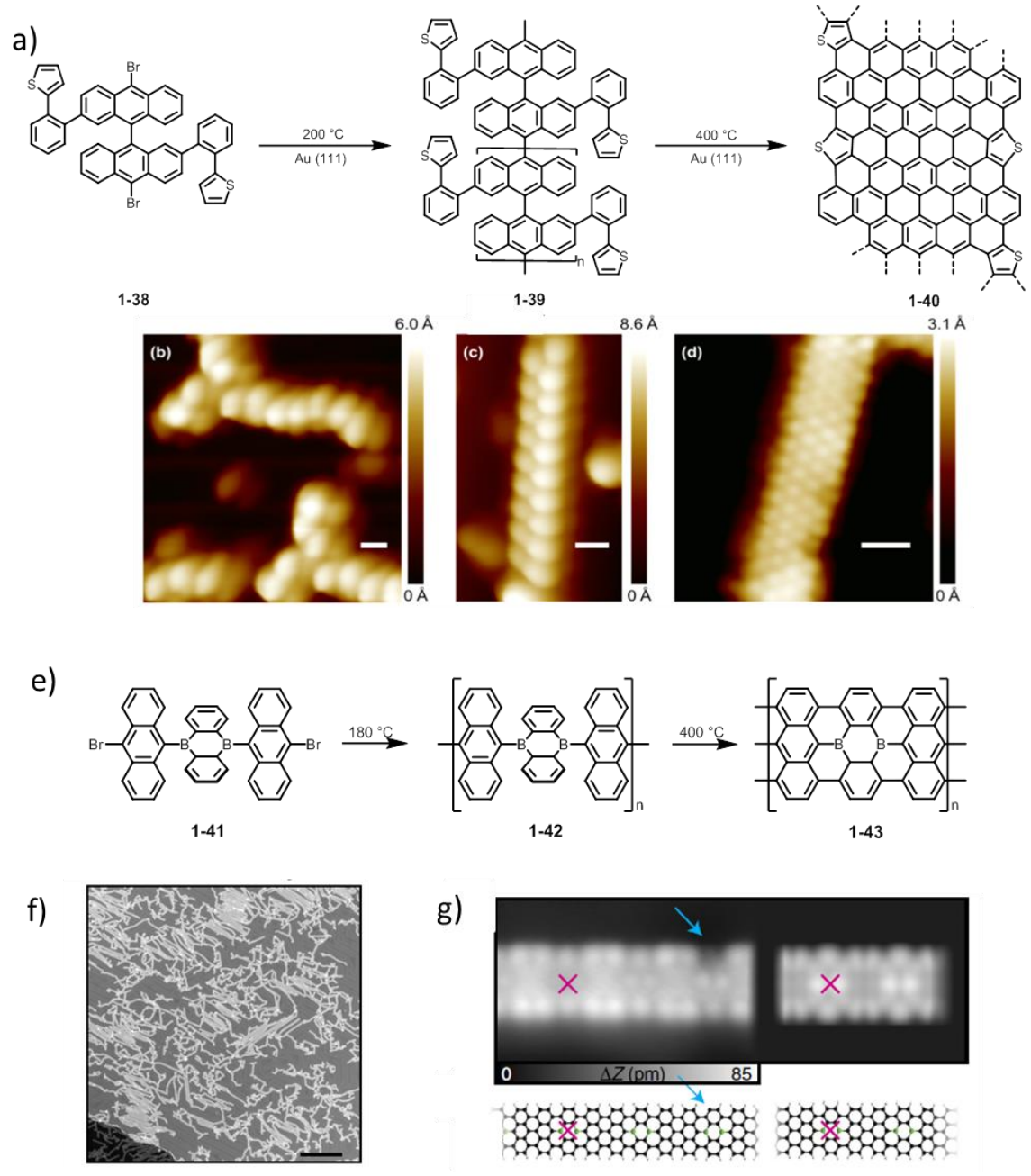


Abbildung 1-13: Synthese von a) Schwefel- und e) Bordotierten GNR auf einer Au(111) Oberfläche; b-d) STM-Aufnahmen der einzelnen Syntheseschritten von dem Schwefeldotierten GNR[122]; f-g) HR-STM-Aufnahmen von B-dotierten GNR.[126]

Ferner wurde die Herstellung von dotierten GNR auf einer Metalloberfläche demonstiert. Der Einbau der Fremdatome bringt nicht nur eine Veränderung der elektronischen Struktur mit sich, sondern bietet zusätzliche Funktionalisierungsmöglichkeiten durch chemische Reaktionen an diesen Zentren. Neben Stickstoffdotierung, wurden Kohlenstoffatome durch Bor- sowie Schwefelatome

substituiert (*Abbildung 1-13*). Die unterschiedliche Elektronegativität von Kohlenstoff und dem jeweiligen Fremdatom bewirkt eine Veränderung der Bandstruktur.[126] Zudem wurde anhand von theoretischen Berechnungen ein zunehmend halbleitender Charakter der GNR mit steigender Anzahl an Fremdatomen gezeigt.[43]

Eine Kombination aus stickstoffdotierten und kohlenstoffhaltigen Monomeren führte erstmalig zu GNR mit einer p-N-Heteroschnittstelle. Die beiden Abschnitte haben zwar unterschiedliche Bandenergien, müssen sich jedoch an der Schnittstelle anpassen, was das Prinzip einer Diode widerspiegelte.[127]

Die oberflächengestützte „Bottom-up"-Synthese bietet gegenüber dem nasschemischen Verfahren einige Vorteile. Ultrahochvakuum-Bedingungen ermöglichen die Synthese von langen, defektfreien Nanostreifen mit einer atomaren Präzision und somit einer Kontrolle über die Bandlücke. Zudem kann auf der Oberfläche das Problem der geringen Löslichkeit und zunehmenden Aggregation umgangen werden. Die integrierte *in-situ*-Visualisierung lässt die Verfolgung einzelnen Syntheseschritte auf einer atomaren Ebene zu.

Für die Anwendung solcher GNR in den elektronischen Bauteilen gilt es als nächstes, ein Verfahren für ihren Transfer von der Metalloberfläche auf ein geeignetes Substrat zu entwickeln. Die ersten Erfolge wurden dabei mit Polymethylmethacrylat (PMMA) erzielt, was den Bau eines FET mit strukturpräzisen GNR ermöglichte.[128] Die Ladungsträgermobilität blieb jedoch infolge einer hohen *Schottky*-Barriere an den Elektroden eingeschränkt.

1.5 Defekte in Graphen

Die meisten seiner hervorragenden physikalischen Eigenschaften verdankt Graphen der perfekten Periodizität seines Wabengitters. Strukturelle Defekte, welche sowohl durch eine äußere Einwirkung als auch infolge der spontanen Umlagerungen im Gitter eingebaut werden, haben einen enormen Einfluss auf die chemischen,[129] elektronischen[130] und mechanischen[131-133] Eigenschaften. Dank der neusten Mikroskopietechniken mit atomarer Auflösung gelang es, die Defekte zu visualisieren, was die Klassifizierung und genaue Untersuchung ihrer Auswirkungen zulässt.[134] In der

Abbildung 1-14 sind einige dieser Defekte illustriert. Ihr unterschiedlicher Einfluss auf die Eigenschaften des Graphens resultiert aus der unterschiedlichen Verzerrungsenergie, dem Energiebeitrag, welcher notwendig ist, um die Abweichung von der energieärmsten, idealen Gitterstruktur zu realisieren. Neben den Leerstellen, erzeugt durch das Fehlen von Kohlenstoffatomen, sind sogenannte Stone–Wales (SW)-Defekte (5-7-7-5) in den kohlenstoffhaltigen Materialen weit verbreitet.[135] Erstmalig von *Stone* und *Wales* für Fulleren C_{60} propagiert, handelt es sich hierbei um eine Kohlenstoffgerüstumlagerung, welche durch die Rotation einer C-C-Bindung um π/2 zum Vertauschen der Sechs- und Fünfringstrukturen führt. Aufgrund einer niedrigeren Chemisorptionsenergie, verglichen mit defektfreiem Graphen,[129, 136] zeigen SW-Defektstellen eine erhöhte Affinität zum Wasserstoff, weswegen Kohlenstoffmaterialien mit SW-Defekten für die Anwendung als Wasserstoffspeicher interessant sind.[137] Weiterhin konnte die Ausbildung einer Bandlücke durch die Anwesenheit von SW-Defekten bis hin zu 0,3 eV beobachtet werden.[138]

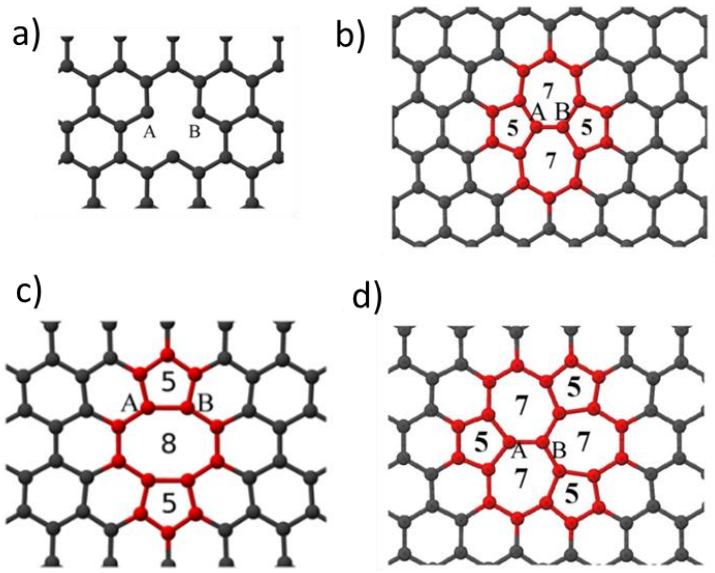


Abbildung 1-14: Bildliche Darstellung einigen im Graphen beobachteten Defekten. a) einfache Leerstelle, b) Stone–Wales-Defekte (5-7-7-5), c) 5-8-5-Defekt, d) T5T7-Defekt.[139]

5-8-5-Defekte entstehen durch das Entfernen von zwei Kohlenstoffatomen[140] und sind energetisch stabiler im Vergleich zu SW-Defekten.[141] Sie können gezielt für die Funktionalisierung von Graphen genutzt werden, und ermöglichen somit seine Verwendung in der Sensortechnologie.[142-143]

Einzelne Defekte lassen sich auch ineinander umwandeln. Infolge einer thermischen Behandlung von 5-8-5-Defektstellen wurde zum Beispiel eine Rekombination in das stabilere 555-777 (T5T7, Abbildung 1-14 d) beobachtet.[140]

Die Untersuchung und Charakterisierung der Defekte werden meist anhand von HR-TEM oder HR-STM durchgeführt. Der Symmetriebruch, welcher aus einem Defekt resultiert, führt zudem zur Aktivierung von zusätzlichen Schwingungsmoden, sodass Raman und IR für die weiteren Studien mitberücksichtigt werden sollen. Durch eine kontrollierte Einführung von Defekten und ihre gleichzeitige Visualisierung lassen sich chemische, elektronische und physikalische Eigenschaften von Graphen gezielt verändern was neue Anwendungsmöglichkeiten bietet.

1.6 GNM: Synthese und Eigenschaften

Lange Zeit wurde die Kontrolle der Breite und Randstruktur in den Graphennanostreifen als einzige Möglichkeit zur Erzeugung einer Bandlücke in graphitischen Materialien

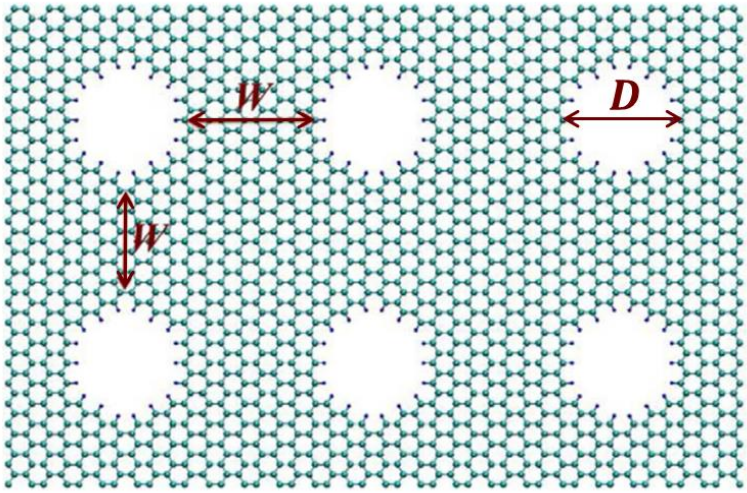


Abbildung 1-15: Struktur von GNM mit den wichtigen Parameter: Diameter der Nanopore D und dem Abstand zwischen zwei Nanoporen W (gibt die Periodizität wieder).[144]

angesehen. Im Jahr 2010 ist es den Wissenschaftlern um *Y.Huang* und *X. Duan*[34] gelungen, eine neue Nanostruktur zu entwickeln, die über eine definierte Bandlücke

verfügt und somit einen gleichmäßigen, dünnen Film mit Halbleitereigenschaften darstellt (Abbildung 1-15). Hierfür wurden in das mono-oder mehrlagige Graphen Perforationen in Form von Nanoporen mit dem Diameter *D* in regelmäßigen Abständen eingebaut. Der Abstand zwischen den zwei Zentren der benachbarten Nanoporen (engl. *neck width W*), welches kleiner als 10 nm ist, zusammen mit dem Porendiameter *D* sind die beiden entscheidenden Kriterien für die Kontrolle der elektronischen Eigenschaften.[145]

Seit der Entdeckung des GNM im Jahr 2010 wurden mehrere Methoden zu seiner Herstellung etabliert. Ein vielseitiges Verfahren stellt dabei die Lithographie dar, welche den Einsatz von Blockcopolymeren oder Polystyrolperlen als Schablone für das Porenmuster vorsieht.[34, 146] Alternativ werden die Poren durch die Reduktion des Graphens mit Kupfernanopartikeln in Gegenwart von Wasserstoff eingebaut. Die Dichte und Größe von Nanoporen korrelieren hierbei mit der Größe von Kupferpartikel. [147] Die Verfahren sind allerdings auf Grund der zahlreichen Syntheseschritte sehr umständlich und verursachen hohe Produktionskosten

Eine weitere Methode sieht den Einsatz von chemisch aktivierenden Reagenzien wie Kaliumhydroxid[148-149], Zinkchlorid[150] oder Phosphorsäure[56] vor, welche die Poren in das aktivierte Graphenoxid „hineinätzen“. Mit der Methode können eine Porenverteilung von 0,6 bis 5 nm und eine hohe Leitfähigkeit (ca. 500 $S\,m^{-1}$) erreicht werden.[148] Langfristig könnten jedoch die ätzenden Chemikalien die Funktionsweise der technischen Einrichtungen beeinträchtigen.

In all den Herstellungsverfahren werden die Porengröße und ihr Abstand zueinander durch die Auswahl der Druckvorlage vorgegeben. Bereits in den früheren theoretischen Studien wurde der Einfluss dieser Parameter auf die elektronischen[145, 151-153,154], mechanischen[155-157] und thermischen[156, 158-159] Eigenschaften diskutiert. Mit dem experimentell erhaltenen GNM konnte bereits die Konstruktion der ersten elektronischen Bauteile realisiert werden. Transistoren, in denen GNM als Halbleiter verbaut wurde, zeigten Mobilität von 870 und 560 $cm^2\,V\,s^{-1}$ für Löcher bzw. Elektronen. Im Vergleich zu einzelnen GNR kann GNM somit hundertmal so viel elektrischen Strom leiten mit einem vergleichbaren Ein/Aus-Verhältnis. Dies wird durch eine größere Anzahl von aktiven Stellen erklärt, welche sich zwischen den Poren ausbilden und die Form

eines Nanostreifen aufweisen. Weitere Anwendung findet GNM als Elektrodenmaterial in den Superkondensatoren wobei eine Kapazität von 294 Fg^{-1} bei 5 m V s^{-1} erreicht werden kann.[160] Die poröse Struktur des GNMs mit Porenabstand von ca. 20 nm erlaubt zudem seinen Einsatz im Bereich der Gasdetektion. So konnte NO_2 und NH_3 mit einer Sensitivität von 4,32% ppm^{-1} bzw. 0,71 % ppm^{-1} detektiert werden. [161] [162]

Um den Einfluss des Defektes systematisch zu untersuchen, bedarf es strukturdefinierter Modellverbindungen mit Defekten bestimmter Form und Größe. In diesem Sinne zeigen einzelnen Nanoporen im GNM eine große Ähnlichkeit mit PAK, welche eine zentrale Kavität tragen. Eine derartige Struktur ist unter dem Namen Coronoid bekannt, wobei nur wenige synthetische Vertreter dieser Verbindungsklasse bis heute zugänglich sind.

1.7 Coronoide Strukturen

Der Begriff Coronoid umfasst PAK mit einer zentralen Kavität.[163-165] Eine spezielle Klasse von Coronoiden stellen die Cycloarene, sogenannte primitive Coronoide, dar. Es handelt sich hierbei um konjugierte Makrozyklen, bestehend aus kreisförmig aneinander kondensierten Benzolringen, welche einen Hohlraum mit nach innen gerichteten Kohlenstoff-Wasserstoffbindungen umschließen.

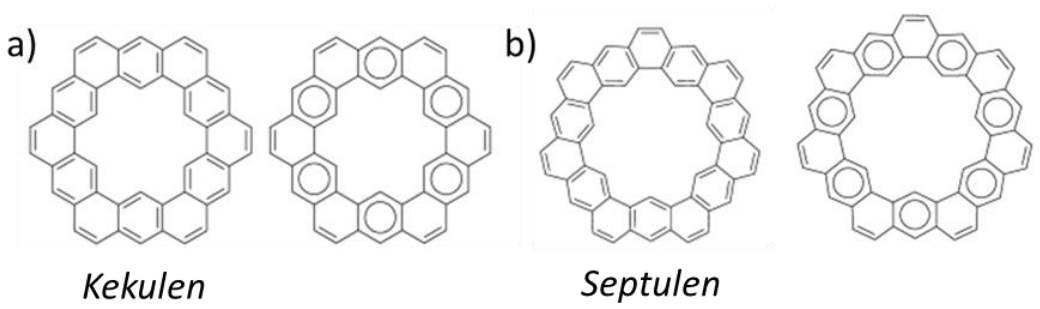


Abbildung 1-16: Resonanzstrukturen von a) Kekulen und b) Septulen. Es ist jeweils eine Kekulé und Clar Struktur abgebildet.

Als erster Vertreter der Cycloarene wurde 1987 das *Kekulen* synthetisiert (Abbildung 1-16).[166-167] Auf Grund seiner potentiellen makrozyklischen Konjugation und planaren D_{6h} Symmetrie wird es als „Superbenzol“ bezeichnet und stellt ein exzellentes Modell für

die Untersuchung des aromatischen Charakters dieser Verbindungsklasse. Der Begriff Aromatizität wurde zum ersten Mal zur Erklärung der Struktur, Stabilität und Reaktivität von Benzol eingeführt. *Kekulé* schlug dafür zwei rasch ineinander umwandelnde Isomere vor.[168] Später etablierte *Robinson* den „Zirkel“ als Symbol für das delokalisierte π-Elektronensextett, welches für die elektronischen Eigenschaften und die daraus resultierende Resonanzenergie sowie hohe chemische Stabilität verantwortlich war.[169-170] *Clar* griff diese Definition der Aromatizität auf und entwickelte es zu einem qualitativen Modell zur generellen Beschreibung der PAKs.[171] Seine Theorie besagt, dass bei gleicher Kohlenstoffanzahl „all-benzoide PAKs“ deutlich weniger reaktiv und thermodynamisch stabiler sind als „nicht all-benzoiden PAKs“ (Abbildung 1-16). Theoretische Berechnungen vieler Parameter an *Kekulen* und *Septulen,* darunter Resonanzenergie, Bindungslänge und aromatischen Stabilisierungsenergie haben eine Lokalisierung der π-Elektronen in die Sextette und dadurch das von *Clar* postulierte Modell bestätigt.

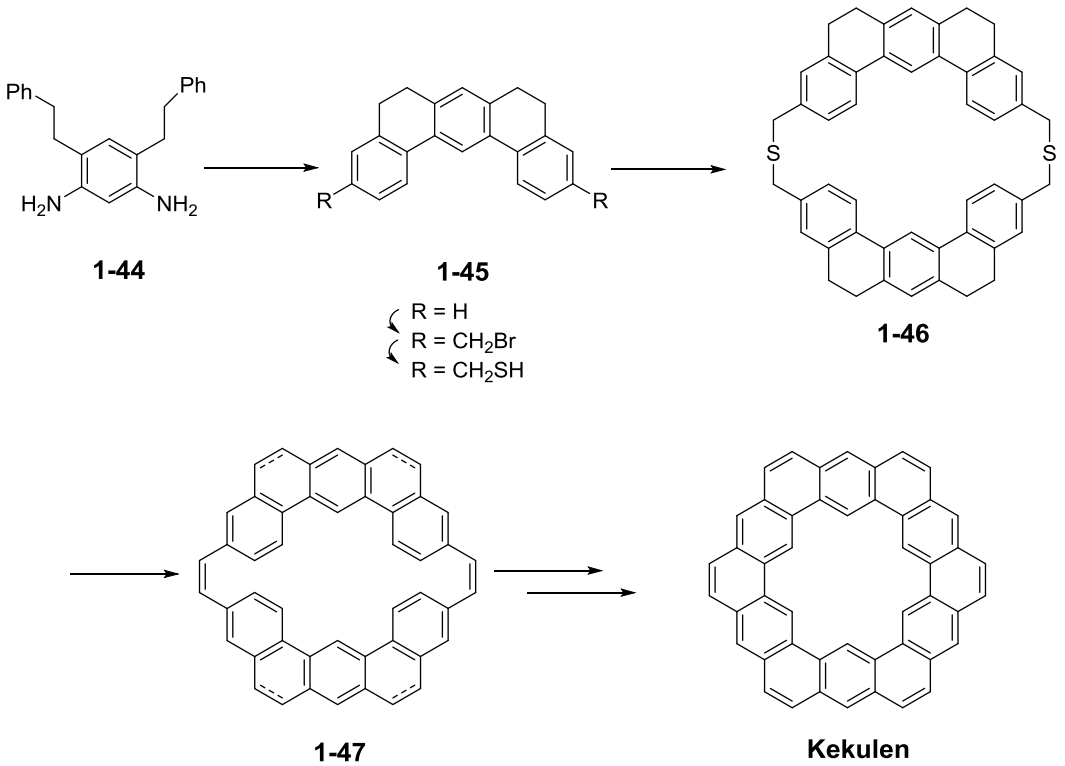


Abbildung 1-17: Synthese von Kekulen.

Der Synthese von *Kekulen* lagen zwei Schlüsselschritte zugrunde (Abbildung 1-17). In einer Cyclisierungsreaktion wurde zunächst ausgehend von Diaminobenzol **1-44** Dithiocyclophan **1-46** erhalten, welches nach der Pyrolyse einem Stilben-zu-Phenanthren Ringschluss unterzogen wurde. Die anschließende Dehydrierung mit DDQ lieferte *Kekulen* als gelbe Kristalle in einer 80 %igen Ausbeute. Dieser synthetische Erfolg erlaubte die Beantwortung der fundamentalen Frage über die Natur der makrozyklischen Konjugation in dem Molekül. Die Tieffeldverschiebung der Protonensignale deutete darauf hin, dass Ringströme in erster Linie in den einzelnen Benzolringen induziert wurden. [172-173]

Erst im Jahr 2012 wurde *Kekulen*s nichtalternierender Analogon, *Septulen*, in einer Sequenz aus *Suzuki*-Zyklisierung und Ringschlussmetathese ausgehend von **1-48** synthetisiert (Abbildung 1-18). Es zeigte vergleichbare elektronische und magnetische Eigenschaften wie *Kekulen* und bestätigte den Befund, dass die beiden Cycloarene aus benzoiden und olefinischen Benzolringen zusammengesetzt sind. [173]

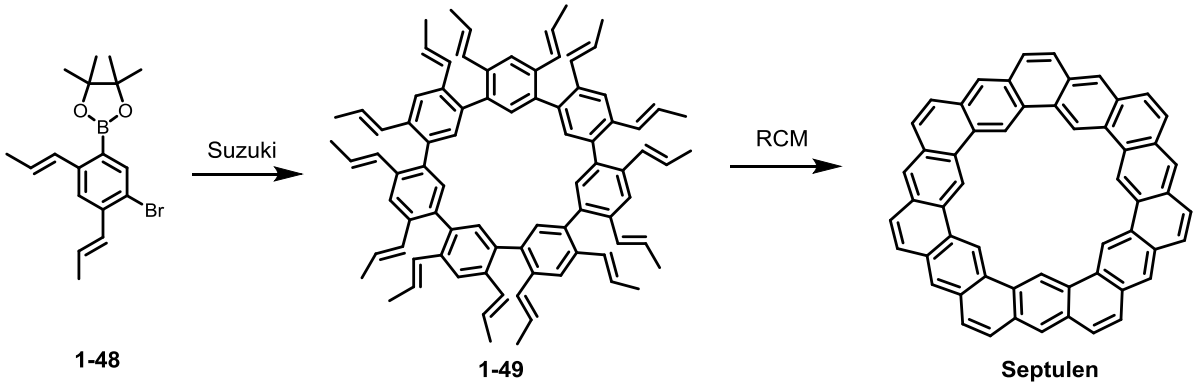


Abbildung 1-18: Synthese von Septulen.

Bis heute bleiben die beiden Vertreter zusammen mit Cyclo-[d,e,d,e,e,d,e,d,e,e]-decakisbenzol,[174] die einzigen synthetisch zugänglichen Coronoide. Dies erklärt auch den enormen Fortschritt in den theoretischen Studien auf dem Gebiet im Vergleich zu dem synthetischen.

Eine Erweiterung des Cycloarens um weitere Schichten aneinander kondensierter Benzolringe führte zu einer neuen Unterklasse, den mehrschichtigen Coronoiden. Die Kavität in dem räumlich ausgedehnten aromatischen System kann dabei als Modell für

Schottky-artige Defekte, einer multiplen Leerstelle, in Graphen und PAH angesehen werden.[163, 175] In der Vergangenheit waren Verbindungen dieser Klasse Gegenstand theoretischer Studien besonders im Hinblick auf das Aromatizitätsmuster. So zeigte *Ohno* in seinen Untersuchungen, dass die Aromatizität in erster Linie von der Anzahl der Schichten abhängt.[176-177] In Anlehnung an das semiempirische *Hartree-Fock*-Modell und DFT-Rechnungen zeigten Coronoide mit gerader Anzahl von Schichten starke Aromatizität besonderes in den inneren Schichten in unmittelbarer Nähe zur Kavität, wohingegen Coronoide mit einer ungeraden Anzahl von Schichten im magnetischen Sinne nur mäßig aromatisch sind. Zudem spiegelt sich die äußere und innere Kantenform in den Eigenschaften wider, wobei die Ringe mit der Armlehnen-Randstruktur den höchsten aromatischen Charakter tragen. [178-180]

Trotz des großen Interesses sind bis heute keine mehrschichtigen Coronoide synthetisiert worden.

1.8 Oberflächengestützte „Bottom-up“-Synthese zweidimensionaler Netzwerke

Die bereits im Kapitel 1.4.2 angesprochene oberflächengestützte Synthese ist bei weitem nicht nur auf die GNR beschränkt. In den letzten Jahren wurde die Methode auf die Darstellung einer Vielzahl von zweidimensionalen Nanostrukturen ausgeweitet, welche vielversprechende Kandidaten für die Anwendungen im Bereich der Gasspeicherung, –trennung, Katalyse, Sensortechnik und Optoelektronik darstellen. Die supramolekulare Anordnung auf der Oberfläche basiert dabei auf verschiedenen Arten von Wechselwirkungen: *Van-der-Waals*-[181] und Dipol-Wechselwirkungen,[182] Wasserstoffbrückenbindungen[183] oder Metall-Ligand Wechselwirkung[184], deren Stärke in der gleichen Reihenfolge zunimmt. Die meisten Studien widmen sich jedoch den kovalent gebunden Bausteinen, die durch ihre irreversible Bindungsbildung eine höhere mechanische Beständigkeit und Ladungstransporteffizienz mit sich bringen.[185-188] Bereits einige Jahre vor der experimentellen Entdeckung des GNM konnten zweidimensionale wabenförmige Netzwerke auf einer Metalloberfläche dargestellt und ihre Struktur mittels STM visualisiert werden. Die Wissenschaftler machten sich dabei verschiedene chemische Reaktionen zunutze. Eins der prominentesten Beispiele ist die *Ullmann*-

Kupplung wobei die C-C-Bindungsknüpfung ausgehend von halogensubstituierten Monomeren in Anwesenheit verschiedener Übergangsmetalle stattfindet. Eindrucksvoll wurde die Methode am hexaiodosubstituierten Cyclohexa-*meta*-phenylen **1-50** (Abbildung 1-19 a) demonstriert.[189] Dabei wurde ein Polyphenylennetzwerk mit einer einheitlichen Porengröße von ca. 0,74 nm erhalten. Weitaus größere Dimension (Porenperiodizität von ca. 2,8 nm) wurde durch die Polymerisation des Triphenylamins **1-52** auf einer Au(111) Oberfläche erreicht.[190] Spätere Untersuchungen photophysikalischer und elektronischer Eigenschaften zusammen mit seiner thermischen Stabilität demonstrierten das Potential des wabenförmigen Netzwerkes als lochleitende Schicht in organischen Bauteilen.[191]

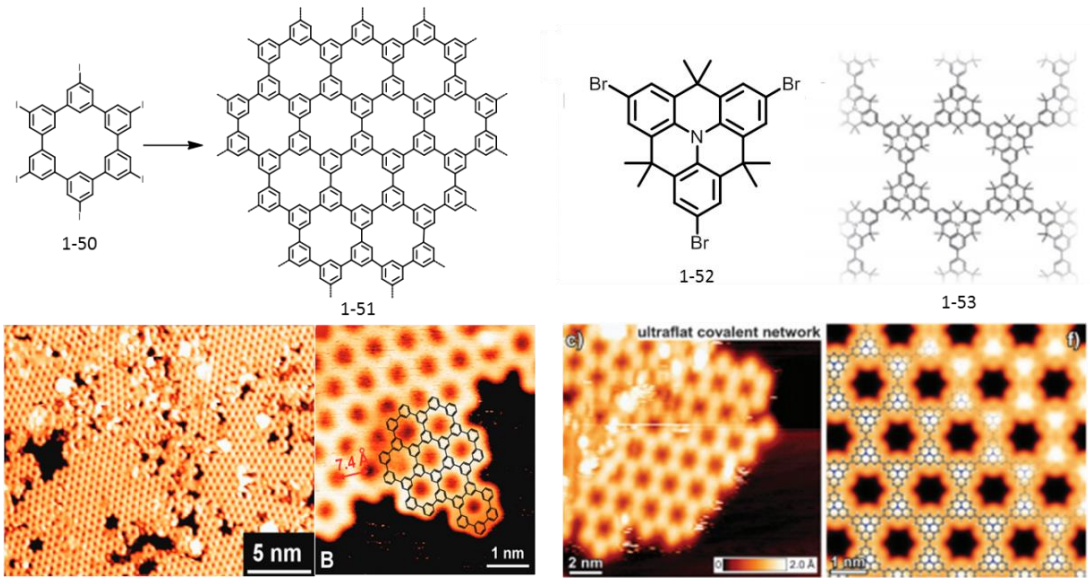


Abbildung 1-19: Beispiele für oberflächengestützte Synthese von wabenförmigen 2-D Netzwerken.

Während sich die Geometrie der Netzwerke in den oberen Beispielen infolge eines einstufigen Polymerisationsmechanismus nicht kontrollieren oder variieren ließ, gelang es der Gruppe um *L. Grill* erstmalig, Monomere mit unterschiedlichen Funktionalitäten selektiv durch aufeinanderfolgende Aktivierung auf einer Metalloberfläche kovalent zu verbinden (*Abbildung 1-20*).[192] Hierfür wurde eine Porphyrineinheit mit je zwei Iod- und Bromsubstituenten entworfen. Die temperaturgesteuerte Reaktivität der beiden Gruppen führt zum einen zu einem stufenartigen Wachstum des Netzwerkes während eines homogenen Prozesses. Zum anderen resultiert die temperaturabhängige

Selektivität der beiden funktionellen Gruppen in einer heterogenen Polymerisation in einer statistisch berechenbaren Umsetzung. Dieser Ansatz erlaubte die Darstellung viel komplexerer, heterogener Architekturen, ohne dabei auf die molekulare Präzision verzichten zu müssen.

Weitere Strategien für die oberflächengestützte „Bottom-up"-Synthese der zweidimensionalen Netzwerke basieren auf Alkinkupplungen[193-194] oder Kondensationen von Boronsäuren. *Zhang et.al* demonstrierten eine Aryl-Aryl-Kupplung durch die *orhto*-C-H Aktivierung, wobei der dirigierende Effekt der Hydroxylgruppe sich auf verschiedenen Oberflächen unterschiedlich auf die Struktur des Netzwerkes auswirkte.[121]

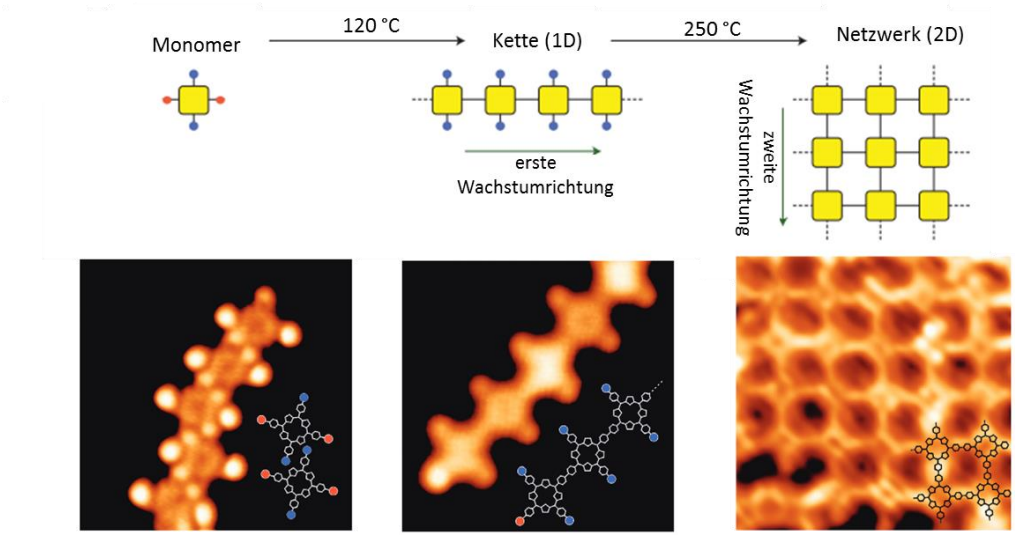


Abbildung 1-20: Selektive Oberflächenpolymerisation am Beispiel von 15-bis(4'-bromophenyl)-10,20-bis(4'-iodophenyl)porphyrin.[192]

Trotz einiger offener Fragen bezüglich des Mechanismus der einzelnen Schritte bietet die oberflächengestützte „Bottom-Up"-Synthese bis heute die beste Kontrolle über die Randstruktur, Größe und Form der graphenverwandten Materialien. Dank den neuentwickelten Monomerstrukturen und der integrierten Visualisierungsmethoden ist eine große Anzahl der kohlenstoffhaltigen Nanostrukturen zugänglich. Es bleibt die spannende Frage einer möglichst defektfreien Übertragung der erhaltenen Architekturen von den leitenden Metalloberflächen auf die für die Untersuchungen und Anwendung geeigneten Substrate.

2 Motivation und Zielsetzung

Der Grund für die intensive Erforschung von strukturdefinierten Ausschnitten von Graphen liegt in ihrer definierten Bandlücke, welche für die Fabrikation von halbleitenden Bauelementen unverzichtbar ist.[195-196] Diese Lücke lässt sich durch die Variation der Breite und der Randstruktur regulieren.[106, 113, 197-199] Eine solche Modellierung gelingt am effektivsten durch die „Bottom-up"-Synthese, wobei die Moleküle ganz nach den gestellten Anforderungen in mehreren Schritten hergestellt werden.

Erstes Ziel dieser Arbeit sind die „Bottom-up"-Synthese und Charakterisierung eines neuen, strukturdefinierten Graphennanostreifen (GNR) mit einer lateralen Ausdehnung. Die zwei wichtigsten Zwischenstufen stellen das Monomer und das entsprechende Polymer dar (Abbildung 2-1). Beim Entwickeln des Monomers werden neben der Breite des zukünftigen Nanostreifens vor allem seine Kantenstruktur und Geometrie „eingespeichert". In der anschließenden Polymerisation unter *Yamamoto*-Konditionen wird dieses Monomer zu einem dreidimensionalen Poly-*para*-phenylenvorläufer umgesetzt. Die Planarisierung des dreidimensionalen Vorläufers erfolgt mittels oxidativer Cyclodehydrogenierung nach dem von der *Müllen*-Gruppe etablierten Protokoll. Laut theoretischen Modellen resultieren breitere Streifen in kleineren Bandlücken. Durch die synthetische Zugänglichkeit und den Vergleich mit bereits dargestellten GNR[105, 110] gilt es, diesen Befund zu bekräftigen.

Auf der anderen Seite spielt auch die Länge des GNR für die Anwendung in elektronischen Bauteilen eine entscheidende Rolle. Eine hohe Ladungsträgermobilität im FET ist nur bei einem guten Kontakt zwischen den Elektroden und dem GNR zu erreichen, was eine Mindestlänge des Materials erfordert. Somit liegt das primäre Ziel daran, das höchst mögliche Molekulargewicht durch die Optimierung der Reaktionsparameter wie Reaktionszeit und –temperatur zu erreichen. Die hier eingesetzte nickelvermittelnde Polykondensation fand bereits in den Arbeiten von *M. G. Schwab* und *L. Dössel*[80, 104] neben der *Suzuki*-Polykondensationen einen breiten Einsatz (Kapitel 1.4.1). Im Vergleich dazu führte die *Yamamoto*-Polymerisation zu einer deutlichen Steigerung des Polymerisationsgrades, was sich gleichzeitig in der Länge des

GNR widerspiegelte. Das Molekulargewicht von **2-2** soll mit GPC ermittelt und anhand von Lichstreuungsexperimenten (absolutes Molekulargewicht) bestätigt werden. Zudem soll anhand der *Kuhn*länge erstmalig die Flexibilität eines derartigen Polymers bestimmt werden. Die Vollständigkeit der Cyclodehydrogenierung des Polymervorläufers soll mit Raman-, IR- und UV-Vis-Spektroskopie bewiesen werden.

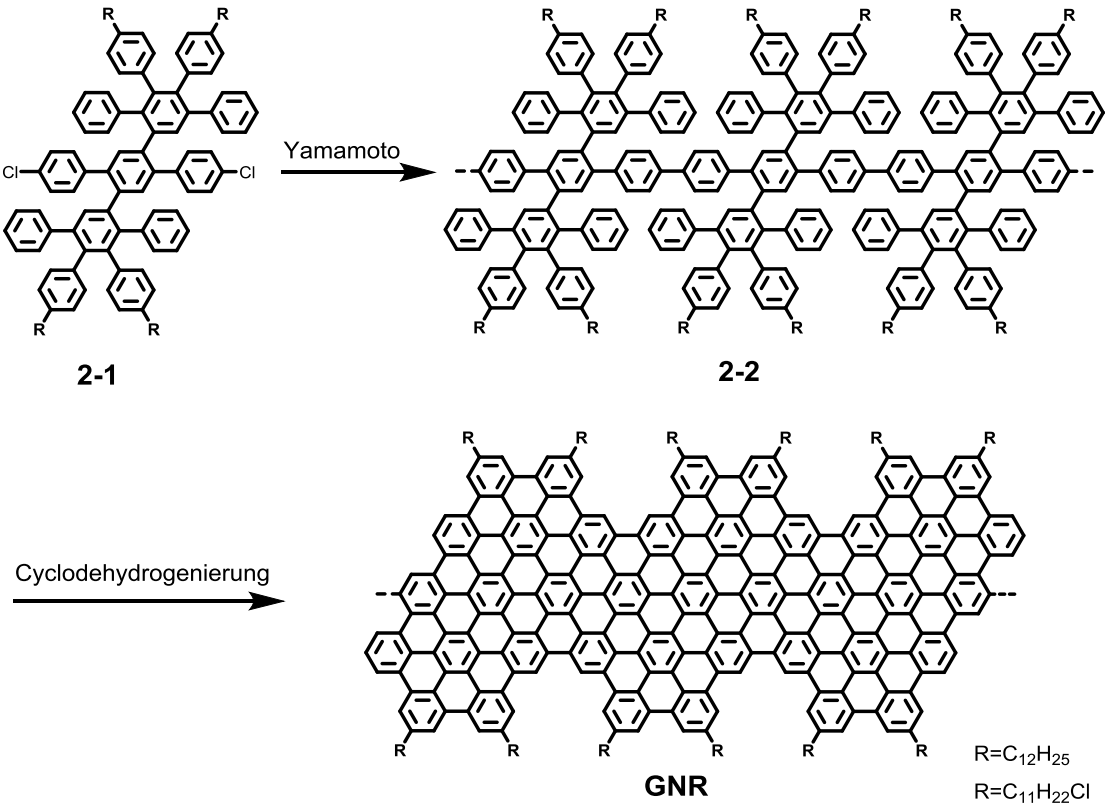


Abbildung 2-1: Das synthetische Konzept von paraverknüpften Graphennanostreifen.

Die Prozessierbarkeit der GNR stellt eine weitere Harausforderung auf dem Weg zu ihrer Anwendung in den elektronischen Bauteilen dar. Der zweite Teil dieses Projektes ist somit der Löslichkeitsproblematik von strukturdefinierten Graphennanostreifen adressiert. In graphen-basierten Materialien kann diese auf unterschiedliche Art gesteigert werden. Beispielsweise wurden hydrophobe Kohlenstoffnanoröhren infolge der kovalenten oder nichtkovalenten Funktionalisierung wasserlöslich gemacht.[200] Bei der nicht-kovalenten Funktionalisierung adsorbieren die Moleküle infolge der *van der Waals*-Kräfte oder π-π-Wechselwirkung entlang der Röhrenwände.[201-202] Eine besondere Effizienz zeigten dabei ionische Tenside, wie Natriumdodecylbenzylsulfonat (SDBS) oder Blockcopolymere auf der Basis von Polyethylenglycol. Auf der anderen Seite können

löslichkeitsvermittelnden Gruppen irreversibel an die C-C-Doppelbindung gebunden werden. Von großer Bedeutung sind dabei sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen, welche mittels Oxidationsmitteln an das sp^2-hybridisierte Netzwerk angebracht werden und der weiteren Funktionalisierung durch hydrophile Polymere wie Poly-*n*-vinylcarbazole oder PEG dienen. [203]

Dank der größeren Beständigkeit gegenüber der thermischen Behandlung sowie ihrer einfacheren Handhabung bei der Charakterisierung hat sich bei der „Bottom-Up"-Synthese von Graphennanostreifen die kovalente Funktionalisierung mittels langer Alkylketten zur Löslichkeitssteigerung durchgesetzt.[113] Trotz der stark verbesserten Löslichkeit gegenüber den unsubstituierten GNR bleibt die Anzahl der geeigneten Lösungsmittel stark eingeschränkt. Zudem liegt die Priorität für die kommerziellen Anwendungen auf leichtflüchtigen, weniger toxischen Lösungsmitteln bis hin zu Wasser für biologischen Gebrauch.

Inspiriert durch den Fortschritt bei den Kohlenstoffnanoröhren wurden die Seitenketten der GNR mit Chlor und Carbonsäureester versehen, was eine nachfolgende Funktionalisierung zulässt. Die Wahl fiel dabei zum einen auf 1-Methylimidazol. Eingesetzt als Lösungsmittel zur Bildung stabiler Graphensuspensionen oder zur Entwirrung der CNT demonstrierte 1-Methylimidazol seine löslichkeitsvermittelnde Wirkung für die kohlenstoffbasierten Materialen.[204-205] Als positiv geladener Substituent an langen Alkylketten wurde 1-Methylimidazol zur kovalenten Funktionalisierung von GNR und kleineren PAH wie HBC eingesetzt. Dank des resultierenden amphiphilen Charakters wurde eine Verbesserung der Löslichkeit sowohl in unpolaren als auch in polaren Lösungsmitteln festgestellt. Im Rahmen dieses Teilprojektes wird versucht, 1-Methylimidazol an die Peripherie von PAH C78 zu bringen mit dem Ziel der Löslichkeitssteigerung und anschließenden Erweiterung des Konzepts auf GNR. Zum anderen ist die Synthese von PEG-substituierten GNR geplant, wobei der löslichkeitsvermittelnde Einfluss der hydrophilen Polymerketten untersucht werden soll.

Im Fokus des zweiten Kapitels stehen die „Bottom-up"-Synthese und Charakterisierung des ersten mehrschichtigen coronoiden PAK **C216**. Dabei handelt es sich um ein Analogon des bis heute größten synthetisch zugänglichen PAK **C222**, mit einer eingebauten Kavität von ca. 0,6 nm (Abbildung 2-2).

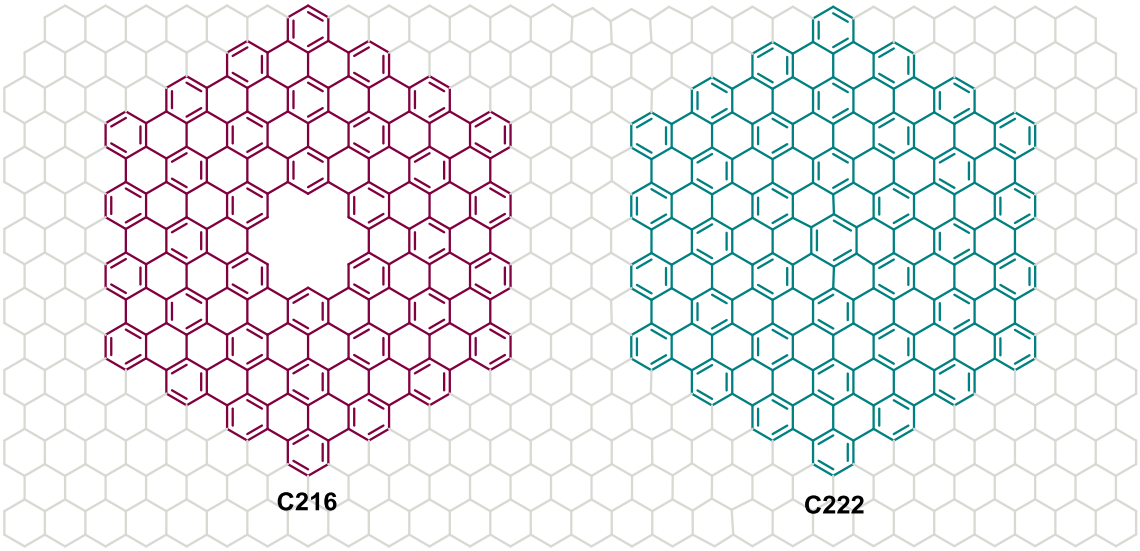


*Abbildung 2-2: **C222** und **C216** als Ausschnitt aus Graphen.*

Entsprechend den räumlich ausgedehnten PAKs, welche als Modellverbindung für das Verständnis der Grapheneigenschaften dienen,[79] wird Nanographen **C216** als ein definierter Ausschnitt aus GNM angesehen. Das Material wurde in den vergangenen Jahren mit besonderem Interesse aufgrund seiner halbleitenden Eigenschaften untersucht.[206] Aufbauend auf den Ergebnissen aus den früheren Arbeiten[207] soll die Synthese von **C216** weiterentwickelt werden. Hier bedarf vorwiegend die Cyclodehydrogenierung des Polyphenylenvorläufers einer Optimierung. Ein weiteres Ziel ist die Charakterisierung der erhaltenen coronoiden Struktur, wobei Festkörper-NMR-Spektroskopie und MALDI-TOF-Spektrometrie zum Einsatz kommen sollen. Aufnahmen von Raman- und FTIR-Spektren sowie ihr Vergleich mit **C222** sollen die strukturelle Veränderung belegen. Der Einfluss des Defektes auf elektronische Eigenschaften wird mittels UV-Vis-Spektroskopie untersucht und durch DFT-Berechnungen unterstützt

Der letzte Teil dieser Arbeit befasst sich mit der Synthese neuer Monomere, welche zukünftig für die oberflächengestützte „Bottom-up“-Synthese graphenverwandter Netzwerke erprobt werden sollen. Einer der größten Nachteile der bisherigen Synthesemethoden liegt in der unzureichenden Kontrolle über die Größe und Randstruktur der erhaltenen Materialien. Ein Fortschritt soll durch die geschickte Kombination der nasschemischen Synthese und der oberflächen-vermittelten Methode erzielt werden. Bei den Zielmolekülen handelt es sich zum einen um das Dodecamethyl-

HBC **2-3** (blau hinterlegt), welches als ein vielversprechendes Vorläufermolekül für das stark begehrte Circumcoronen (grau hinterlegt) dient (Abbildung 2-3). Dem Material wird dank seiner Zickzack-Randstruktur ein großes Potential im Bereich der organischen Spintronik zugeschrieben, es konnte jedoch bis heute trotz einer Reihe herausragender Arbeiten[207-208] synthetisch nicht isoliert werden. Zum Aufbau der Zickzack-Peripherie

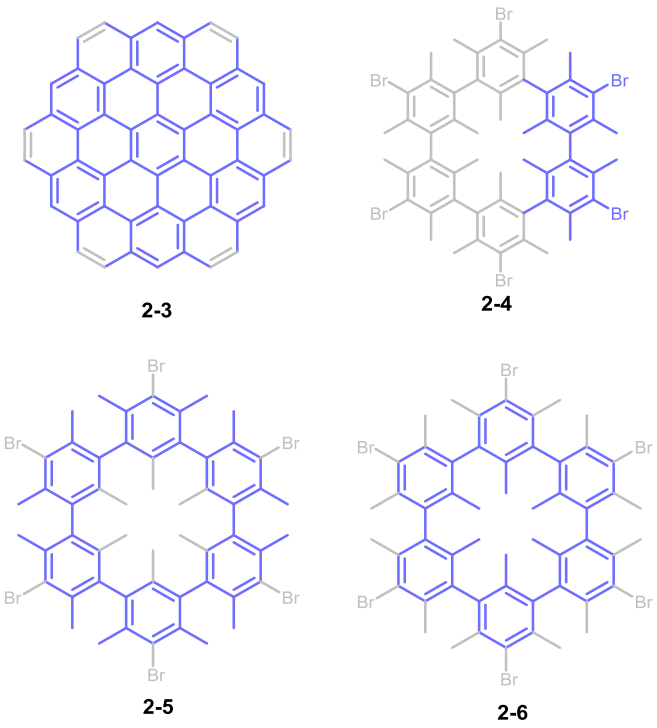


Abbildung 2-3: Modellverbindungen (in blau) für neue Monomere (in grau), welche zukünftig in der „Bottom-up“-Synthese von Graphen eingesetzt werden.

sollen die zwölf Methylsubstituenten miteinbezogen werden. Die neuesten Ergebnisse der oberflächengestützten Synthese von GNR mit Zickzack-Seitenrändern demonstrierten anschaulich die thermische Aktivierung und Cyclodehydrogenierung unter Beteiligung der Methylgruppen. Die Methode soll am Vorläufer **2-3** sowohl auf einer Metalloberfläche als auch nasschemisch erprobt werden. Weiterhin soll im Rahmen dieses Projektes die Synthese der Bausteine **2-4**, **2-5** und **2-6** angegangen werden, welche ein Segment eines substituierten Cyclohexa-*meta*-phenylens (grau hinterlegt) darstellen. Dem Baustein wird das Potential eines universellen Monomers für „Bottom-up“-Synthese von Graphen vorhergesagt. Es vereint in sich zwei wichtige Funktionalitäten: Die Halogenatome sollen der oberflächengestützten Polymerisation

zum 2D-Netzwerk dienen, während die Methylgruppen, nach einer thermischen Cyclodehydrogenierung, zur Ausbildung der fehlenden Benzoleinheit eingesetzt werden sollen. Besonderes aufmerksam wird hierbei die Problematik der sterischen Hinderung der Methylgruppen verfolgt. Unabhängig von dem Projekt, werden einige neue Monomere für die Oberflächensynthese der Leiterpolymere hergestellt.

3 “Bottom-up”-Synthese und Funktionalisierung strukturdefinierter *para*-verknüpfter GNR

3.1 Synthese und Charakterisierung eines *para*-verknüpften GNR mit Armlehnenkante

Die Vielfältigkeit der Synthesestrategien zur Darstellung definierter GNR wurde in Kapitel 1 demonstriert. Häufig wird dabei von einem Polyphenylenmonomer ausgegangen, welches die Breite und Kantenform des angestrebten GNR vorgibt. Als eine der Möglichkeiten, diese Streifen herzustellen, wurde die metallkatalysierte A_2B_2-*Suzuki*-Kupplung eingesetzt, was am Beispiel von GNR **3-2** mit Armlehnstruktur (Abbildung 3-1) demonstriert wurde.[105] Die Polykondensation eines Diboronsäureesters mit einem dihalogensubstituierten Polyphenylenvorläufer resultierte in dem *para*-verknüpften Polymer **3-1** mit einem mittleren Molekulargewicht von 5100 $gmol^{-1}$, was lediglich 10 Wiederholungseinheiten entsprach. Einer der Hauptgründe für die geringe Effizienz der A_2B_2-*Suzuki*-Polymerisation stellte ihre Empfindlichkeit hinsichtlich der Stöchiometrie der beiden Reaktionspartner dar. Der Zusammenhang zwischen dem Umsatz und dem Polymerisationsgrad wurde von *Carothers* beschrieben. Laut dieser Theorie kann eine unendliche Kettenlänge nur erreicht werden, wenn beide Monomere in einem exakten stöchiometrischen Verhältnis 1:1 vorliegen.[209] Dabei können geringe Abweichungen bei der Einwaage der Monomere zu einer drastischen Verringerung des Polymerisationsgrades führen. Entsprechend der Länge des Monomers hatte das resultierende GNR **3-2** eine Länge von ca. 13 nm. Derartige GNR können trotz ihrer halbleitenden Eigenschaften[105] nur schwer in die elektronischen Bauteile integriert werden, da es problematisch ist, den Kontakt zwischen den Elektroden herzustellen.

Eine deutliche Verbesserung des Molekulargewichtes wurde dagegen in einer AA-Kreuzkupplung erreicht, indem eine Monomereinheit entwickelt wurde, die beide Reaktionszentren trug (Abbildung 3-1). Eine der wenigen hierfür geeigneten metallkatalysierten Reaktionen ist die *Yamamoto-K*upplung. Das Stöchiometrieproblem, welches in Fall von A_2B_2-Kupplung den limitierenden Faktor darstellte, wurde durch das

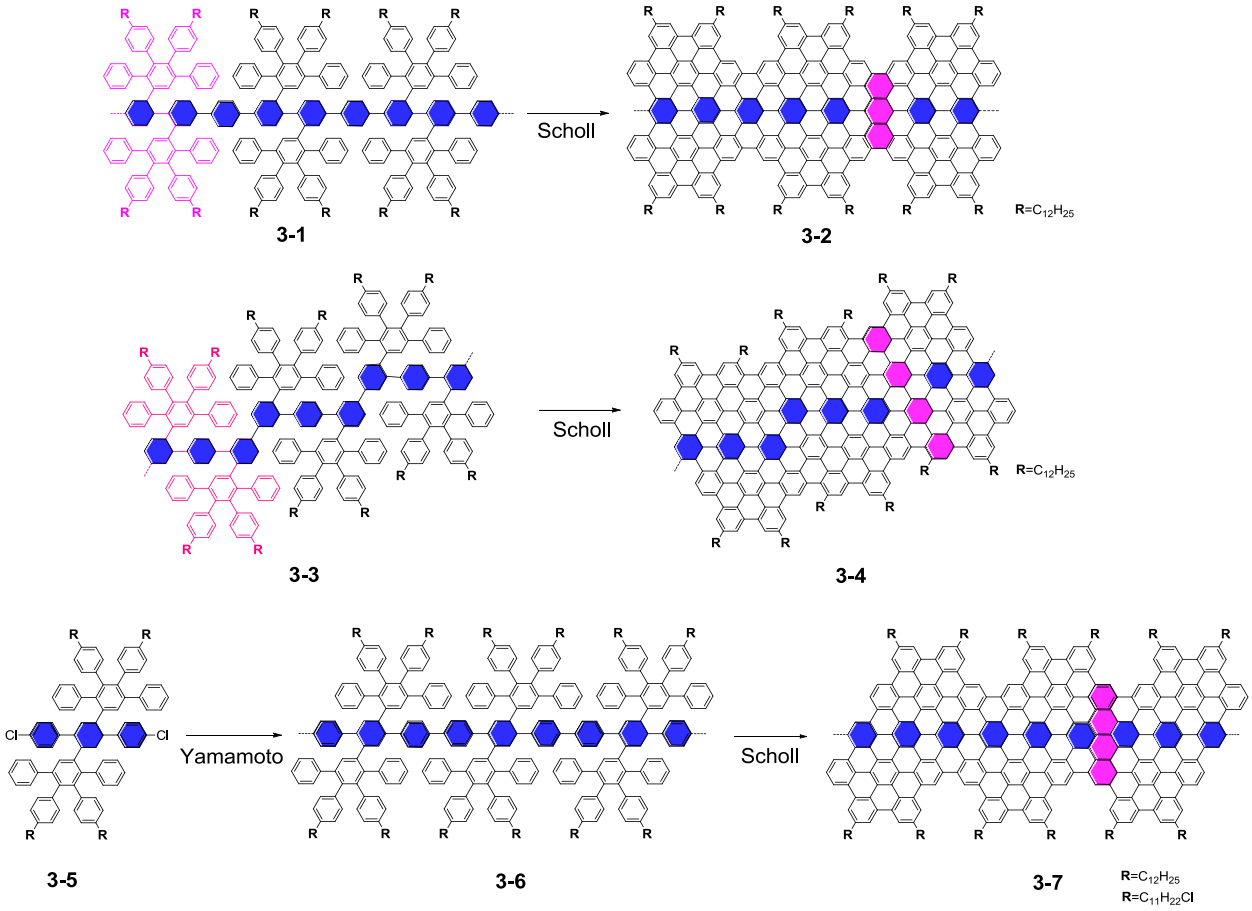


Abbildung 3-1: Synthetische Möglichkeiten zum Aufbau von GNR via „Bottom-up“-Synthese. In violett wird die Graphennanostreifenbreite visualisiert, auf die im späteren Verlauf der Arbeit Bezug genommen wird.

neue Konzept umgangen.[210] Eine besondere Bedeutung gewann dagegen die hohe Symmetrie des Monomers, um Isomerie-bedingte Defekte zu vermeiden. Neben der Synthese von Poly-*para*-phenylen und seinen Derivaten[109, 211] wurde die Methode seit den Arbeiten von *M. G. Schwab* zur nasschemischen Darstellung von GNR ausgehend von lateral ausgedehnten Polyphenylenen eingesetzt. Am Beispiel eines *meta*-verknüpften Polyphenylens **3-3** wurde die Überlegenheit der Methode in Bezug auf das Molekulargewicht (M_w = 52000 g mol^{-1}) und Reproduzierbarkeit gegenüber einer A_2B_2-Kupplung demonstriert.[110]

Darauf aufbauend wurde das Konzept auf ein *para*-verknüpftes Polyphenylen ausgeweitet mit dem Ziel, strukturdefiniertes GNR zu erhalten. Zusätzlich zu der neuen Form und dem Kantenmuster wurden substituierte Alkylketten an die Peripherie

eingefügt, um weitere Funktionalisierung zur Löslichkeitssteigerung zu ermöglichen. Darauf wird im Kapitel 3.2 näher eingegangen.

3.1.1 Synthese eines dichlorfunktionalisierten Polyphenylens

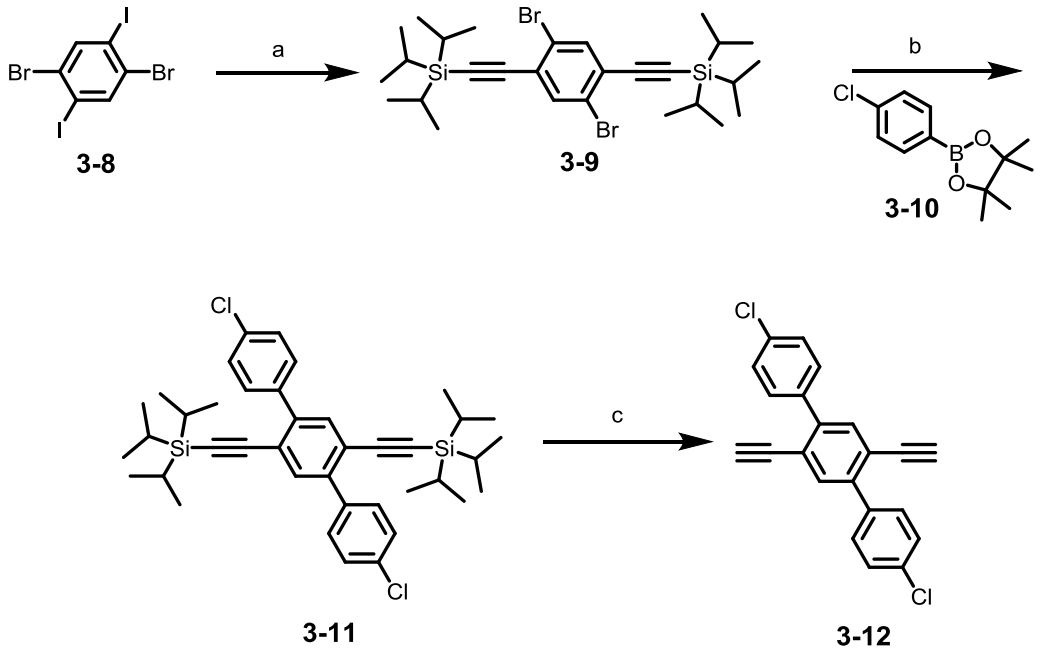
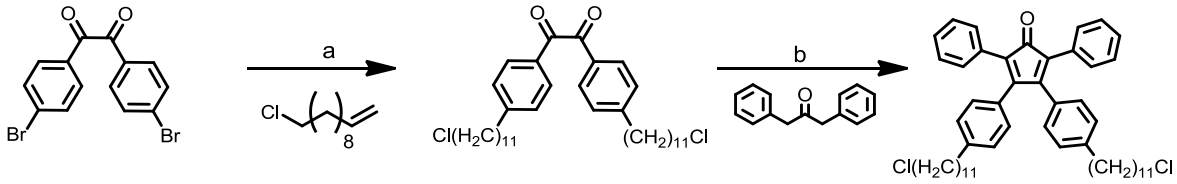


*Abbildung 3-2: Synthese der Zwischenstufe **3-12.** a) TIPS-Acetylen, $PdCl_2(PPh_3)_2$, CuI, DIPA, THF, 25 °C, 89%; b) $Pd(OAc)_2$, SPhos, THF, 65 °C, 80%; c) TBAF, THF, 25 °C, 72%.*

Die Synthese des Poly-*para*-phenylenvorläufers begann mit der Darstellung eines alkinsubstituierten Terphenylens **3-12** (Abbildung 3-2). Ausgehend von dem kommerziell erhältlichen 1,4-Dibrom-2,5-Diiodbenzol (**3-8)** ergab eine zweifache *Sonogashira-Hagihara*-Kupplungsreaktion mit TIPS-Acetylen das 1,4-Dibrom-2,5-di (triisopropylsilylacetylen)benzol (**3-9**). Trotz sorgfältigen, sauerstofffreien Arbeitens konnte die Homokupplung von TIPS-Acetylen nicht komplett unterbunden werden, sodass das Produkt in Ausbeuten von 89 % erhalten wurde. Zum Aufbau der *para*-funktionalisierten Terphenyleneinheit wurde **3-9** in einer *Suzuki*-Kupplung mit dem 4-Chlorphenylboronsäureester (**3-10)** um zwei weitere Benzolringe erweitert. Die beiden Halogenfunktionalitäten sollten *para*-Verknüpfung im späteren Polymer und GNR gewährleisten. In der anschließenden Entschützung der TIPS Gruppen am **3-11** mittels TBAF wurden zwei Ethinyl-Funktionen erhalten. Die Reaktion wurde unter Ausschluss

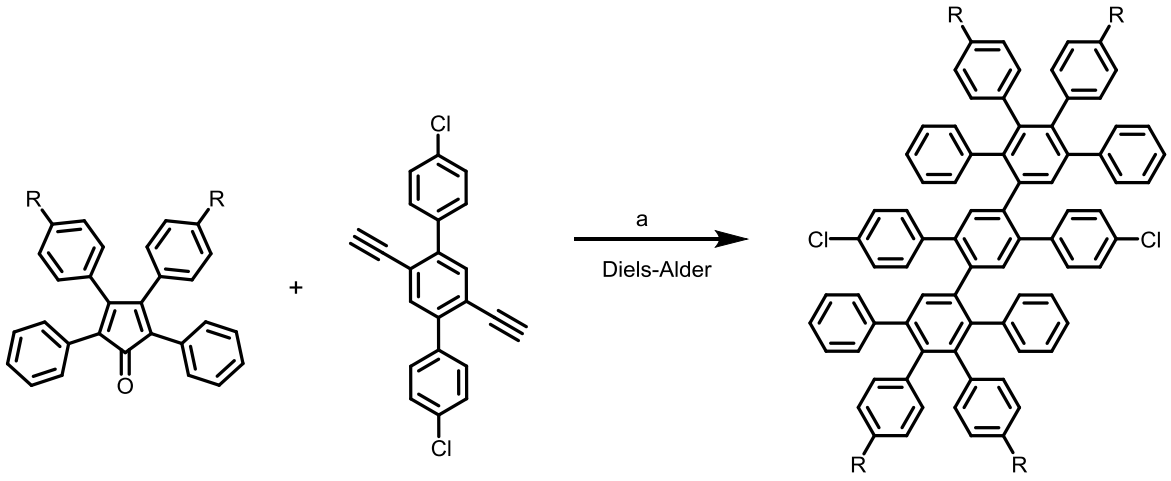
von Licht durchgeführt, um die Polymerisation der freien Dreifachbindung zu unterbinden. Weitere Umsetzung von **3-11** zum Polyphenylenmonomer **3-12** erfolgte in einer zweifachen *Diels-Alder*-Reaktion mit dem alkylfunktionalisierten Tetraphenylcyclopentadienon (Cp) **3-15 a-b**. Neben den lösslichkeitsvermittelnden C_{12}-Ketten fanden dabei auch chlorsubstituierte Alkylketten Einsatz, die für eine weitere Funktionalisierung vorgesehen waren (Kapitel 3.2). Entsprechend der Synthese des literaturbekannten dodecaalkylsubstituierten Cp **3-15 b**[212] wurde **3-15 a** im Rahmen dieser Arbeit neu geplant und synthetisiert (Abbildung 3-3).



3-13 **3-14a** **3-15 a**

*Abbildung 3-3: Synthese des alklysubstituierten Tetraphenylcyclopentadienons **3-15 a**. a) 9-BBN, $PdCl_2$[dppf], NaOH, 25 °C, 72%; b) TBAH, tert-Butanol, 80 °C, 78%.*

Dazu wurde zunächst 1,2-Bis(4-alkylphenyl)ethan-1,2-dion (**3-14**) über eine *Suzuki*-Kupplung von 4,4‘-Dibrombenzil (**3-13)** und 11-Chlor-1-undecen in Gegenwart von 9-BBN hergestellt. Die anschließende zweifache *Knoevenagel*-Kondensation mit 1,3-Diphenylaceton führte zur Bildung des Cp-Bausteines **3-15 a**. Die Mikrowellen-gestützte zweifache *Diels-Alder* Cycloaddition von **3-12** mit dem jeweiligen Cyclopentadienon **3-15 a, b** wurde in sauerstofffreiem Xylol bei 160 °C durchgeführt (Abbildung 3-4). Zu einer vollständigen Umsetzung von **3-12** zum Polyphenylen **3-16 a, b** wurde hierbei ein Überschuss des jeweiligen Cp eingesetzt. Aufgrund der Größendifferenz zwischen Edukt und Produkt konnten die niedermolekularen Nebenprodukte durch präparative Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) abgetrennt werden, sodass in der massenspektroskopischen Untersuchung nur das jeweilige Produktsignal vorgefunden war.



3-15 a R=$(CH_2)_{11}Cl$ **3-12** **3-16 a** R=$(CH_2)_{11}Cl$

3-15 b R=$C_{12}H_{25}$ **3-16 b** R=$C_{12}H_{25}$

*Abbildung 3-4: Synthese der alkylsubstituierten Monomere **3-16 a, b**. a) ortho-Xylol, 160 °C, µW, 300 W, 82% (3-16a), 78% (3-16b).*

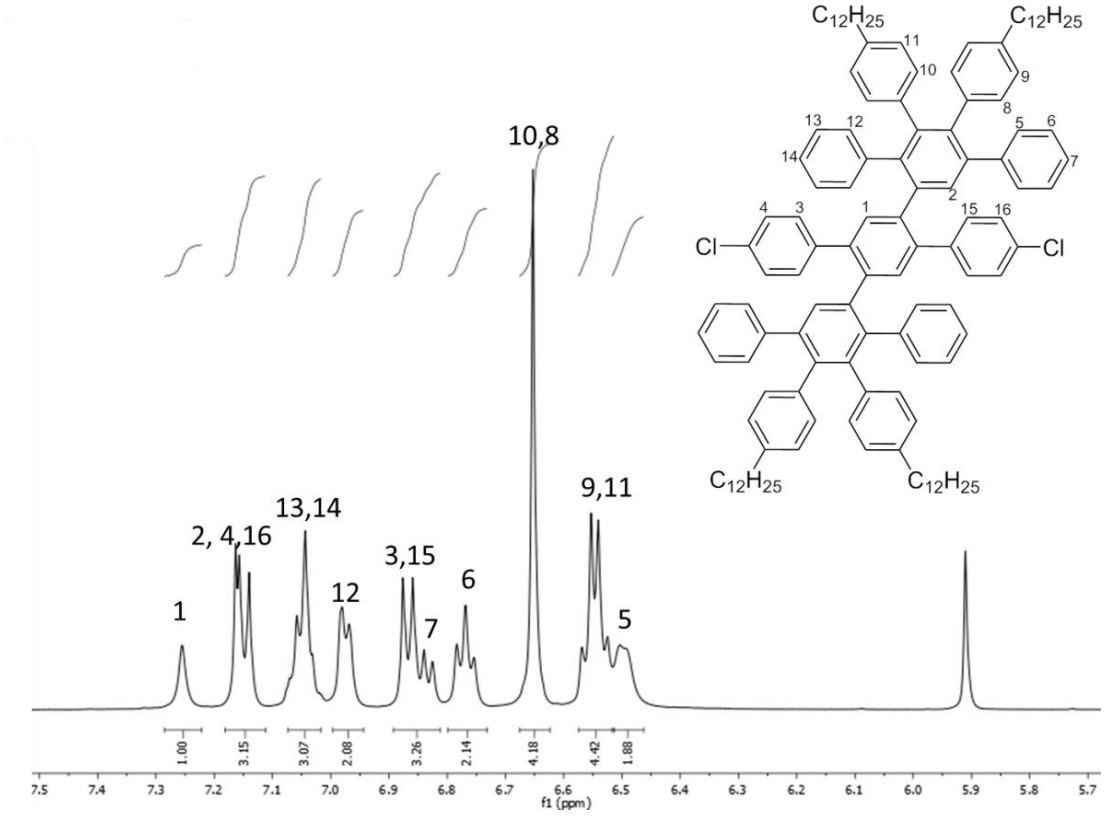


Abbildung 3-5: ^{1}H-NMR-Spektrum der Monomereinheit **3-16 b** *aufgenommen in deuteriertem Tetrachlorethan bei 413 K, 500 MHz.*

Einen Strukturbeweis für **3-16** lieferten ^{1}H-NMR-Spektroskopie sowie HR-MALDI-TOF-Spektrometrie (Abbildung 3-14). Die ^{1}H-NMR Signale von **3-16** konnten erst bei 100 °C genügend aufgelöst werden, sodass die Zuordnung erfolgen konnte. Der entscheidende aromatische Bereich von **3-16 b** ist in der Abbildung 3-5 dargestellt. Für die genaue Zuordnung wurde ein ^{1}H-^{1}H-NOESY-Spektrum, welches die Kopplung der Protonen über den Raum anzeigt, hinzugezogen (*Abbildung 3-6*). Zunächst konnten die Protonen 9 und 11 identifiziert werden, da diese eine Kopplung zu den aliphatischen α-Protonen zeigten. Weiterhin wurden beide Singuletts im Tieffeld mit der Intensität 1 zugeordent. Proton 1 bei 7,25 ppm zeigt keine Kopplung über den Raum, da sowohl der Dendronarm als auch die Cl-substituierten Phenylringe senkrecht zu der Ebene des mittleren Benzolringes stehen.

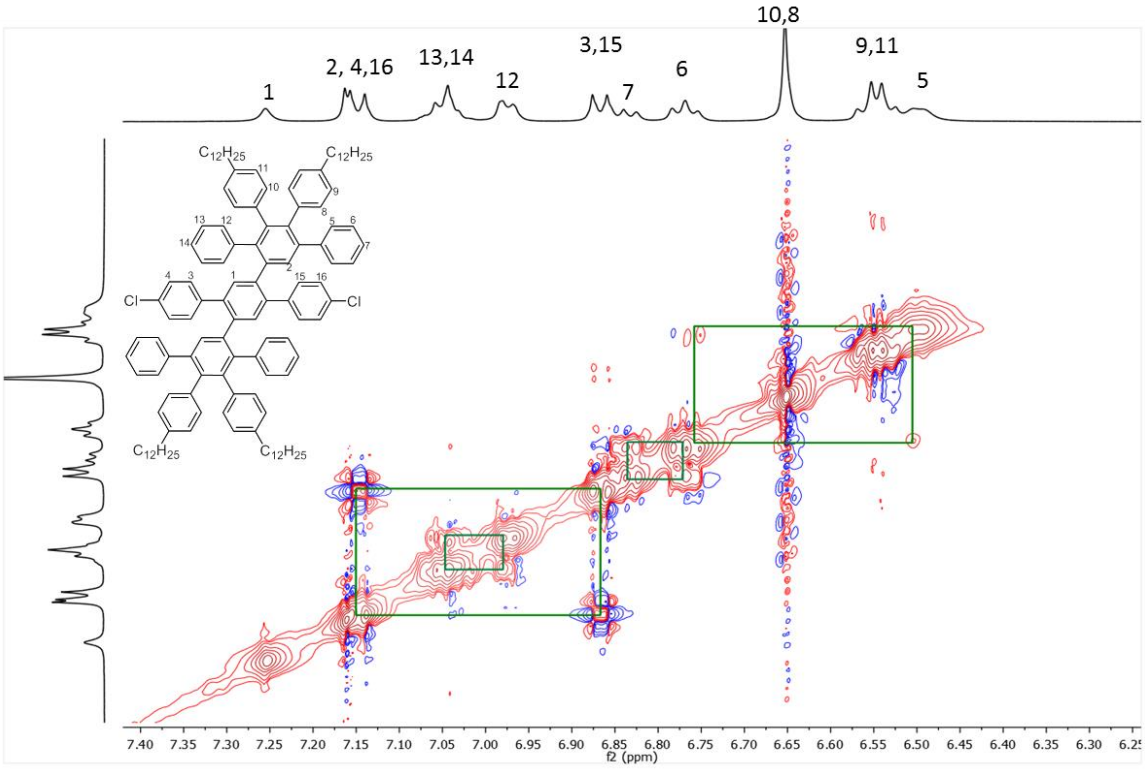


*Abbildung 3-6: ^{1}H-^{1}H-NOESY-Spektrum von **3-16 b** aufgenommen in deuteriertem Tetrachlorethan bei 413 K, 500 Hz.*

Proton 2, welches außen links von dem Multiplett bei 7,16 ppm liegt (seine Positionsänderung konnte anhand von temperaturabhängigen Studien identifiziert werden) zeigt dagegen eine Kopplung über den Raum zum Dublett 3,15 bei 6,9 ppm mit

der Intensität von 2. Die Protonensignale von 4 und 16 sind auf Grund des benachbarten Chloratoms tieffeldverschoben im Vergleich zu Signalen von 3 und 15, zeigen aber eine starke Kopplung zueinander. Weiterhin wurden Protonen 7 und 6 und 5 mit den jeweiligen Intensitäten von 1:2:2 zum selben A_2B_2C-System zugeordnet. Das zweite A_2B_2C-System besteht aus dem Multiplett bei 7,08 ppm (13,14) und Dublett bei 6,97 ppm, die ebenfalls eine Kopplung untereinander zeigen.

3.1.2 Synthese von Poly-*para*-phenylen **3-17** mit lateraler Ausdehnung unter *Yamamoto*-Bedingungen

Im nächsten Schritt wurde das Monomer **3-16** unter *Yamamoto*-Bedingungen polymerisiert. Die Nickel(0)-katalysierte Aryl-Aryl-Kupplung bewährte sich als eine der effizientesten Methoden für die Synthese von lateral ausgedehnten GNR. Besonders eindrucksvoll wurden ihre Möglichkeiten an den Beispielen von sterisch anspruchsvollen Monomeren demonstriert.[213-216] Die *para*-Anordnung der beiden Reaktionszentren am Monomer **3-16** gab die Polymerisationsrichtung vor. Bei der Auswahl der Halogenfunktion wurde bewusst die Chlorfunktionalität den reaktiveren Brom- und Iodfunktionalitäten vorgezogen. Ein frühzeitiger Kettenabbruch kann im Fall der AA-Polykondensation nicht nur durch Verunreinigungen, sondern auch infolge einer thermischen Dehalogenierung des Monomers eintreten. Um das zu verhindern, wurde Chlor, das Halogen mit der am wenigsten polarisierten C-Halogen Bindung, ausgewählt. In der Reihe I>Br>Cl nimmt die C-Halogen-Bindungsstärke mit der sinkenden Größe des Halogens zu. Dies hängt mit der Größe des Halogen-p-Orbitals zusammen, welche in der gleichen Reihenfolge abnimmt, sodass ihre Überlappung mit dem Kohlenstoff-Orbital stärker wird.

Die Polykondensation von **3-16** wurde in einer Mischung aus Toluol:DMF im Verhältnis 3:1 durchgeführt (Abbildung 3-7). Höhere Konzentrationen an Monomer führten zu höheren Molekulargewichten des Polymers während einer intermolekularen Kondensation, sodass die Monomerkonzentration von $1{,}4 * 10^{-2}$ M eingestellt wurde. Der Katalysator, bestehend aus stöchiometrischen Mengen von 1,5-Cyclooctadien, Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0) und 2,2‘-Bipyridin musste aufgrund der großen

Sensibilität des katalytisch aktiven Zentrums zu Wasser und Sauerstoff in der Glovebox hergestellt und anschließend bei 75 °C 30 Minuten lang aktiviert werden. Dieser dunkelvioletten Lösung wurde das Monomer zugegeben und die Mischung unter Ausschluss von Licht weitere drei Tage gerührt. Zum Abbruch der Reaktion wurde ein Überschuss an Chlorbenzol zugegeben und die Lösung weitere zwölf Stunden gerührt.

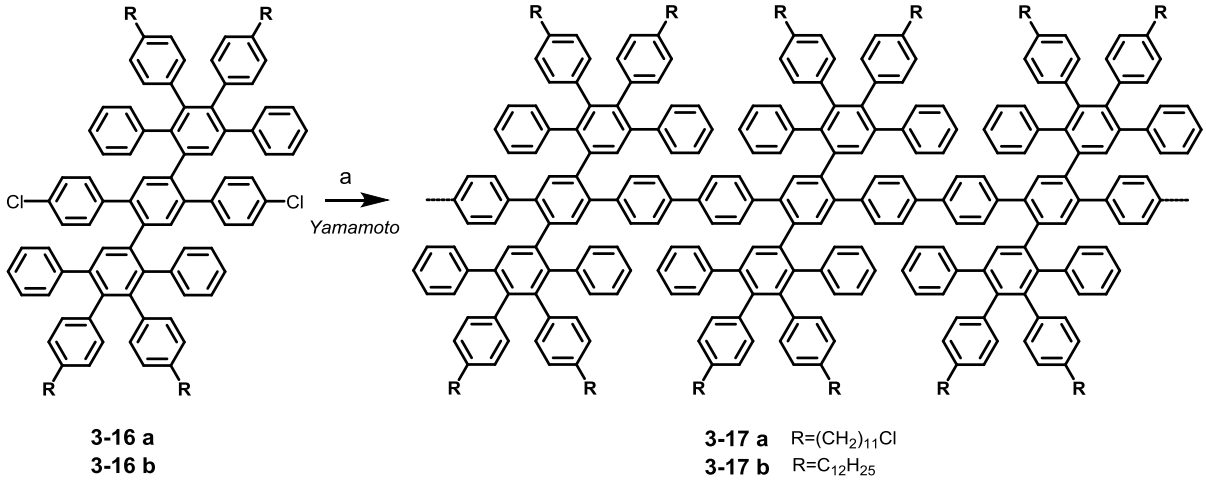


*Abbildung 3-7: Polykondensation von **3-16 a, b** unter Yamamoto-Bedingungen. a) $Ni(cod)_2$, 1,5-Cyclooctadien, 2,2‘-Bipyridin, Toluol/DMF, 75 °C, 84%.*

Eine hohe Reinheit des Polyphenylens ist essenziell für die Qualität des GNR. Es gilt daher, die Metallspuren in dem Vorläufer sorgfältig zu beseitigen. Anorganische Nickelreste wurden durch die Behandlung mit salzsaurem Methanol vernichtet. Ein Indiz für die vollständige Zersetzung war die Entfärbung der Reaktionslösung. Das Rohprodukt wurde durch Ausfällen aus Methanol isoliert. Der Polymerisationsverlauf konnte bereits nach 24 Stunden mittels MALDI-TOF-MS nachverfolgt werden (Abbildung 3-8). Gemessen im linearen Modus wurde eine regelmäßige Oligomerenverteilung mit einem Abstand von 1665 g mol^{-1} erhalten, was dem Molekulargewicht einer Monomereinheit ohne die jeweiligen Chloratome entspricht. Es wurden Molekulargewichte bis zu 25000 g mol^{-1} nachgewiesen, was etwa 13 Wiederholungseinheiten entspricht. Die Intensität der Signale nimmt mit steigendem Molekulargewicht exponentiell ab. Dieser sogenannte Massendiskriminierungseffekt kommt durch die sinkende Ionisierungsbereitschaft der höheren Oligomere zustande, was ihre Detektion im MALDI-Spektrum unmöglich macht.

Eine genauere Ermittlung des Molekulargewichtes wurde mithilfe von GPC Messungen erreicht. Bei dieser relativen Methode werden Moleküle verschiedener Größe auf Grund ihrer unterschiedlichen hydrodymanischen Volumina aufgetrennt. Durch den Vergleich der resultierten Retentionszeit mit der eines Polymers mit einem bekannten Molekulargewicht kann nun die gesuchte Unbekannte ermittelt werden. Für die ausgedehnten Polyphenylenpolymere vom Typ **3-17** existiert bis heute kein passender Standard. In der Praxis haben sich jedoch Polystyrol (PS) und Poly-*para*-phenylen (PPP) als eine akzeptable Referenz etabliert.[104, 110, 113] Die Genauigkeit der Methode wurde in den vorangegangenen Studien durch den Vergleich der Ergebnisse mit dem absoluten Molekulargewicht, welches anhand der Lichtstreuung gemessen wurde, sichergestellt. Das massengewichtete mittlere Molekulargewicht von **3-17 a, b** wurde gegen PS Standard ermittelt und betrug M_w = 99 000 g mol^{-1} (PDI = 3,63) für **3-17 a** und M_w = 59 000 g mol^{-1} (PDI = 2,02) für **3-17 b**. In der Abbildung 3-9 ist das Elugramm für **3-17 b** dargestellt, wobei eine ungleichmäßige Verteilung der nieder- und hochmolekularen Komponenten in dem polydispersen Produkt ersichtlich wird.

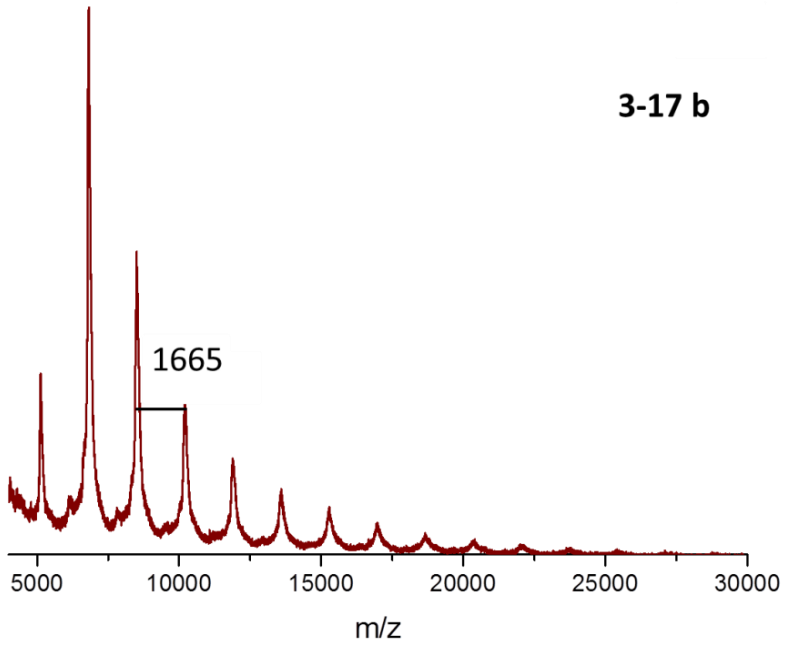


*Abbildung 3-8: MALDI-TOF-Spektrum von **3-17 b**, gemessen im linearen Modus.*

Die Abtrennung der niedermolekularen Oligomere erfolgte unter Verwendung der Recycling GPC. Die einzelnen isolierten Fraktionen mit den zugehörigen

Molekulargewichten und Mengenangaben sind in der Abbildung 3-9 zusammengefasst. Knapp 53 % und somit die größte Fraktion enthielt das Polymer **3-17 b** mit M_w von ca. 76 000 g mol^{-1}, welches im Vergleich zur Rohsubstanz eine viel geringere Dispersität aufwies (PDI = 1,37). Die Abtrennung der niedermolekularen Oligomeren **3-17 b I** ist weiterhin für die Qualität des resultierenden GNRs von großer Bedeutung. Trotz der sorgfältigen Fraktionierung sind die einzelnen Polymerfraktionen nicht monodispers, was aus den von eins abweichenden PDI-Werten hervorgeht. Da das Molekulargewicht proportional zur Länge des GNR ist, bedeutet dies, dass sich nach der Cyclodehydrogenierung in der Probe eine Mischung aus GNR mit unterschiedlichen Längen befinden würde. Die Auswirkung dieser Tatsache spiegelt sich in den optischen Eigenschaften der GNRs wieder und wird in den nachfolgenden Kapiteln diskutiert.

Das M_w von 85 000 g mol^{-1} für die **3-17 a II** und 76 000 g mol^{-1} für die **3-17 b II** entspricht einem Polymerisationsgrad (PG) von 50 bzw. 45 und zeigt eine enorme Verbesserung zu den zuvor berichteten Werten von PG = 10 für **3-1** und PG = 24 **3-3**. Darüber hinaus

	M_w	M_n	PDI	Menge [mg]
3-17 a	99000	2800	3,63	104
3-17 a I	23000	15000	1,55	37
3-17 a II	85000	45000	1,87	59
3-17 b	60000	29000	2,02	86
3-17 b I	13000	9000	1,42	24
3-17 b II	76000	56000	1,37	45
3-17 b III	141000	110000	1,29	4

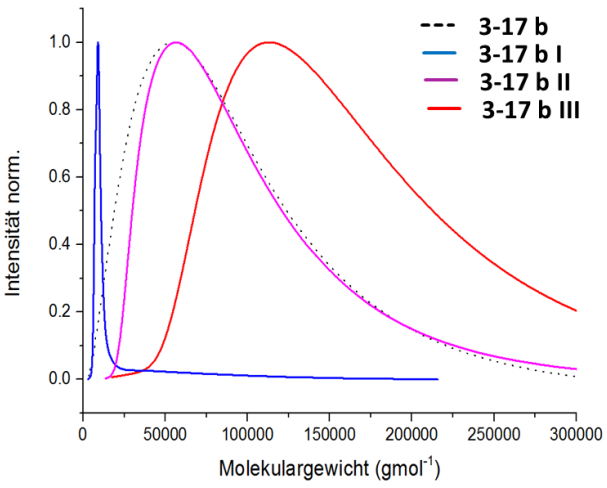


*Abbildung 3-9: Fraktionierung von **3-17 a** und **b**. Kalibrierung gegen PS-Standard.*

konnten die 5 % des Polymers mit dem M_w von 141 000 g mol^{-1} isoliert werden (**3-17 b III**), die einem zuvor für keine der beiden Methoden beobachteten Polymerisationsgrad von 84 entspricht.

3.1.3 Photonenkorrelationsspektroskopie

Bevor die Planarisierung des Polymervorläufers **3-17 b** zum Graphennanostreifen erfolgte, wurden die drei Fraktionen von **3-17 b** mithilfe der Photonen-Korrelationsspektroskopie (bzw. Lichtstreuung) charakterisiert. Die drei isolierten Fraktionen von **3-17 b** wurden in Kooperation mit Prof. XXXXX XXXXX in THF untersucht. Zunächst wurde die Größenverteilung der diffundierenden Spezies in Lösung (THF) mithilfe der dynamischen Lichtstreuung bestimmt. Dabei wurde die Relaxationsfunktion *C(q,t)* für verschiedene Streuvektoren *q* gemessen, wobei ein einziger winkelunabhängiger Diffusionsprozess beobachtet wurde (Abbildung 3-10). Zur Bestimmung des absoluten Molekulargewichtes M_w wurde die Streuintensität R_{vv} in Abhängigkeit von *q* mittels statischer Lichtstreuung gemessen. Die Intensität aller drei Proben ist q-unabhängig, was im verdünnten Bereich bedeutet, dass ihr R_g < 532/20 ist. Die unterschiedliche absolute Intensität heißt, dass alle drei Proben unterschiedliche Molekulargewichte haben, wobei **3-17 b I** das kleinste M_w aufweist und **3-17 b III** das größte M_w. Die Messung der Diffusion gibt einen ähnlichen Trend vor: **3-17 b I** zeigt die schnellste Diffusion und **3-17 b III** die langsamste. Die statische Lichtstreuung ergab laut Gleichung **3-1** ein Molekulargewicht von M_w = 25 000 g mol^{-1} für **3-17 b I**, M_w = 73 000 g mol^{-1}für **3-17 b II** und M_w = 370 000 g mol^{-1} für **3-17 b III**, welches aus dem y-Achsenabschnitt des Insets (unten) in Abbildung 3-10 abgelesen werden kann. Die optische Konstante *K* wurde nach Gleichung 3-2 bestimmt. Hierbei sind *n* der Brechungsindex, N_A die Avogadro Konstante und λ die Wellenlänge des verwendeten Lasers (λ = 632,8 nm). Eine wichtige Größe für die Bestimmung des absoluten M_w stellt das konzentrationsabhängige Brechungsindexinkrement d_n/d_c = 0,1831 ml g^{-1} dar, welches für **3-17 b II** experimentell ermittelt und für die beiden anderen Fraktionen übernommen wurde.

$$\frac{K \cdot c}{R_{vv}} = \frac{1}{M_w}(1 + 2M_w A_2 c)\left(1 + \frac{q^2 {R_g}^2}{3}\right) \qquad 3\text{-}1$$

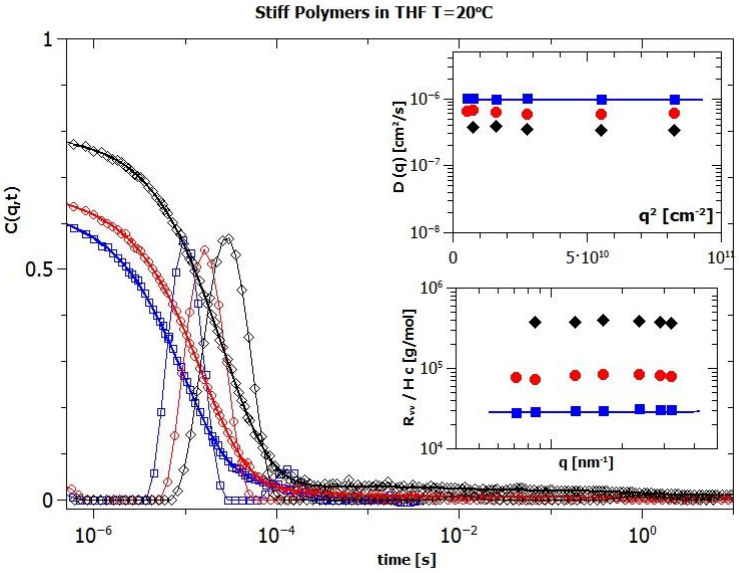


Abbildung 3-10: Relaxationsfunktion C(q,t) für die Translationsdiffusion sowie Relaxationszeitenverteilung H(lnτ) einer verdünnten Lösung von den drei Fraktionen von ***3-17 b*** *für q = 0,032 nm^{-1}. Inset oben: Diffusionskoeffizient D in Abhängigkeit von q für* ***3-17 b****. Inset unten: Streuintensität R_{vv} in Abhängigkeit von q.*

$$K = [2\pi n(\frac{dn}{dc})]^2 / (N_A \lambda^4) \qquad 3\text{-}2$$

Als nächstes wurde die Kuhnlänge von **3-17 b** ermittelt. Es stellt ein übliches Maß für die Flexibilität oder Steifigkeit eines Polymers dar und entspricht für semi-flexible Ketten nach dem *Wormlike-Chain* Modell[217] der doppelten Persistenzlänge $l_{p.}$. Die Bestimmung der Persistenzlänge erlaubt einen Einblick in die Form des Polymers und hilft dadurch, sein Fließverhalten und Dynamik in nicht-verdünnten Lösungen besser zu verstehen. Die Größe und Form eines Polymers wird von mehreren Faktoren beeinflusst, unter anderem von der Natur der Monomereinheit und ihrer Verbindung untereinander, ist aber auch von den intermolekularen Wechslewirkungen, wie π-π-Wechselwirkung, abhängig. Abbildung 3-11 illustriert den Vergleich der bestimmten Kuhnlänge l_k mit den theoretisch erwarteten Werten.[217] Hierfür wurde der aus der dynamischen Lichtstreuung erhaltene Diffusionskoeffizient (Abbildung 3-10 oben) mit den theoretisch berechneten Werten für *D* verglichen. Der Wert steht laut Gleichung **3-3** mit der Kettenlänge L_w eines Polymers in einer Beziehung. Zur seiner Ermittlung wurden die

Massen einer Monomereinheit hinzugezogen: $L_w = (M_w/M_{mon})l_{mon}$. Dabei sind die molare Masse einer Monomereinheit M_{mon}= *1664 g mol*$^{-1}$ und ihre Länge l_{mon} = 1,29 nm. Der theoretisch errechnete Diffusionskoeffizient ist durch die farbigen Geraden für die drei Fraktionen in der Abbildung 3-11 gezeigt.[217] Der experimentell bestimmte Diffusionskoeffizient ist mit den l_k-Werten (bunte Kästchen in Abbildung 3-12) für **3-17 b I** mit 4,8<l_k<6,5 nm, für **3-17 b II** mit 7,0< l_k <8,5 nm und für **3-17 b III** mit 3,7< l_k <4,5 nm am besten repräsentiert, sodass **3-17 b I und II** semi-starre (eng. *semi-rigid*) Konformation annehmen, während **3-17 b III** sich semi-flexibel (eng. *semi-flexible*) in der Lösung verhält. Die Werte sind größer als erwartet für ein Polymer mit flexiblem Rückgrat (beispielsweise Polystyrol mit l_p ca. 1 nm[218]), liegen jedoch unter denen eines sulfonierten PPPs, welches als starres Stäbchen angesehen wird (l_p ca. 25 nm[219]). Die erhöhte Flexibilität gegenüber dem Letzteren wurde bereits für lateral erweitertes Polyphenylen mit einem zick-zack-Rückgrat beobachtet (l_p ca. 9 nm[111]). Die Änderung der Flexibilität von **3-17** kann durch den sterischen Anspruch der voluminösen Dendron-Substituenten erklärt werden, was zu einer Verdrillung der C-C-Bindung zwischen den Monomereinheiten führt. Somit wird die Biegung des Rückgrates außerhalb der Ebene erhöht, was zur Verkleinerung der Persistänzlänge führt.[220]

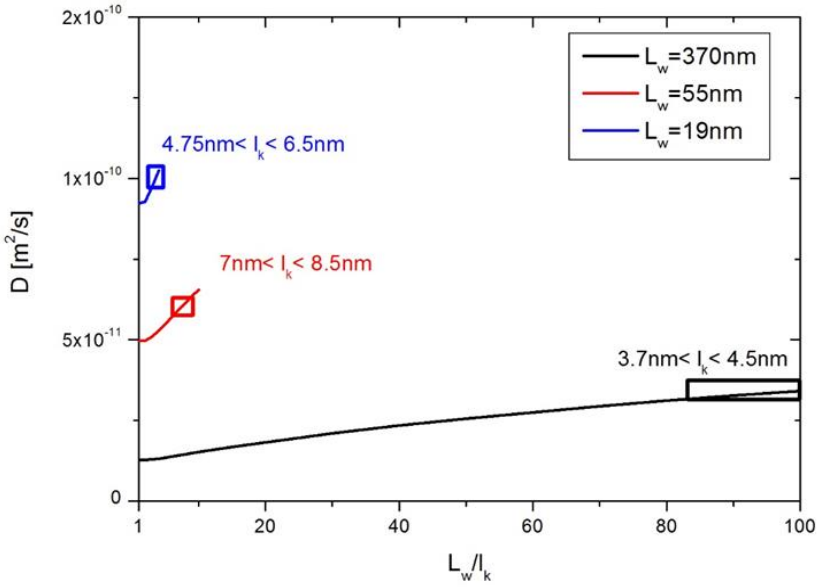


*Abbildung 3-11: Vergleich der bestimmten Kuhnlänge für **3-17 b I** (blau), **3-17 b II** (rot), **3-17 b III** (schwarz) mit den theoretisch erwarteten Werten berechnet aus den jeweiligen Diffusionskoeffizienten.*

$$D = \frac{k_B T}{3\pi\eta\, L_W} * \left(1 + \frac{\sqrt{6}}{\sqrt{\pi}\, L_W} \int_d^{\frac{l_k}{2}} \frac{L_W - s}{\sqrt{a_1}} exp\left(\frac{-3d^2}{2a_1}\right) ds + \int_{\frac{l_k}{2}}^{L_W} \frac{L_W - s}{\sqrt{a_2}} exp\left(\frac{-3d^2}{2a_2}\right) ds\right) \quad \text{3-3}$$

$$p = \frac{1}{l_k},\ a_1 = s^2,\ a_2 = \frac{|s|}{p}$$

Schließlich wurden die absoluten Werte mit den zuvor mittels analytischer GPC ermittelten Werten verglichen. Für die beiden Fraktionen mit den kleineren Molekulargewichten **3-17 b I-II** konnte eine gute Übereinstimmung festgestellt werden (siehe Abbildung 3-11). Die geringfügige Abweichung kommt durch das Fehlen eines geeigneten Standards für die lateral ausgedehnten Polyphenylenpolymere. Nichtdestotrotz lieferte der PS-Standard das akkurateste Ergebnis von den beiden zur Verfügung stehenden Standards. Eine deutlich stärkere Abweichung wurde bei der schwereren Fraktion **3-17 b III** festgestellt. Dies kann auf die Tatsache zurückgeführt werden, dass der Einfluss der räumlichen Konformation mit zunehmender Länge der Polymerkette bei der Bestimmung von M_w immer mehr ins Gewicht fällt. Aus den Ergebnissen wird ersichtlich, dass das Molekulargewicht in der GPC deutlich kleiner erscheint. Somit ist die Zunahme des hydrodynamischen Volumens nicht proportional zur Länge der Polymerkette. Derzeit wird versucht, diesen Befund durch Hinzuziehen theoretischer Studien zu erklären. Dabei wird die Kettenpersistänz in Abhängigkeit von der Konformation der benachbarten Wiederholungseinheiten simuliert, wobei der Einfluss der voluminösen Substituenten am PPP-Rückgrat beleuchtet werden soll.

3.1.4 Cyclodeyhdrogenierung des Poly-*para*-phenylens zum GNR

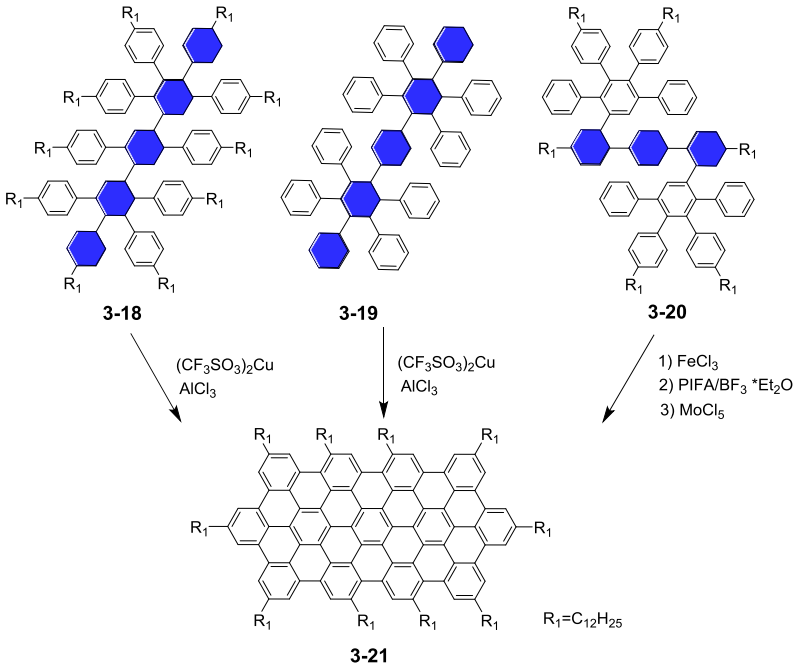


*Abbildung 3-12: Beispiele für die Vorläufer von **3-21** mit unterschiedlichem Substituentenmuster.*

Nachdem es gelungen war, die Molekulargewichte der Polyphenylene zu steigern, wurde im letzten Schritt die Planarisierung des Polyphenylenvorläufers mittels einer intramolekularen oxidativen Cyclodehydrogenierung vorgenommen. Eine vollständige Cyclodehydrogenierung ist die Voraussetzung für ein defektfreies GNR. Die Anwesenheit der offenen Bindungen führt zu Defekten im π-System und hat einen bedeutenden Einfluss auf die Eigenschaften des Materials. Daher ist die Optimierung der Reaktionsbedingungen an einem passenden Modell von besonderer Bedeutung. Die Cyclodehydrogenierung zum **3-21** wurde ausgehend von den Vorläufern mit unterschiedlichen Verknüpfungsmustern in unserer Gruppe erforscht. *M. Müller* ermöglichte den Zugang zum PAK **3-18** ausgehend von den unterschiedlich substituierten Quinquephenylen[221] während *M. G. Schwab* von dem dendronisierten Terphenylen **3-20** ausging (Abbildung 3-12).

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Polyphenylen **3-16** einer Cyclodehydrogenierung unterzogen. Hierfür wurde das Edukt in unstabilisiertem Dichlormethan gelöst und mittels Argonstrom entgast, anschließend erfolgte die Zugabe von 105 Äquivalenten

$FeCl_3$ (je 7,5 pro Bindung) gelöst in Nitromethan. Der Reaktionsverlauf wurde mit MALDI-TOF-Spektrometrie verfolgt. Aus den früheren Arbeiten geht hervor, dass die Cyclodehydrierung stufenweise abläuft.[222-223] Zunächst schließen die dendronischen Arme auf den beiden Seiten des Terphenylens unter Ausbildung von freirotierenden Platten, welche im nächsten Schritt unter Verlust von je acht weiteren Wasserstoffatomen das entsprechende PAK bilden.

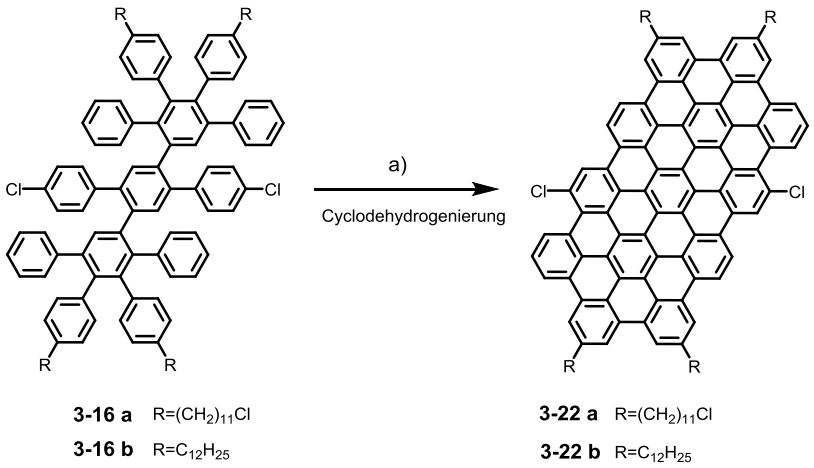
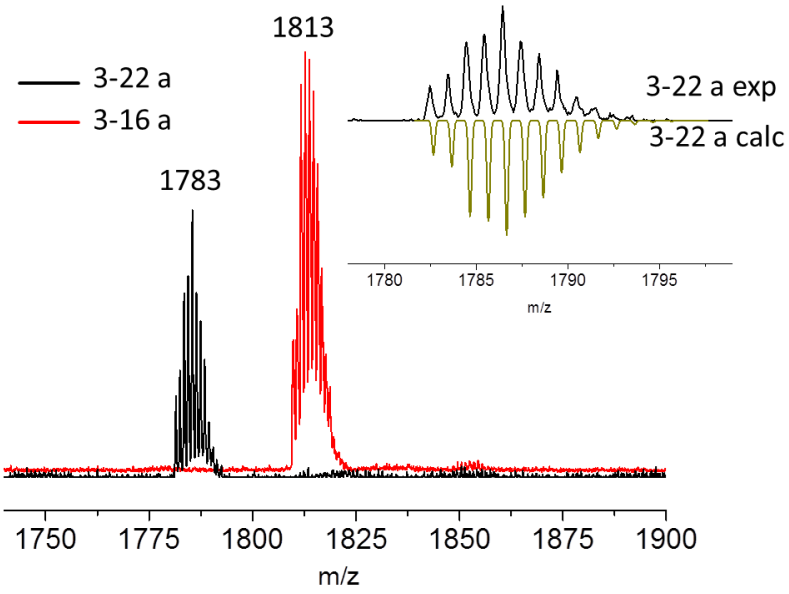


*Abbildung 3-13: Cyclodehydrogenierung von **3-16**. a) $FeCl_3$, DCM/Nitromethan, 25 °C, 24 h, 83-87%.*



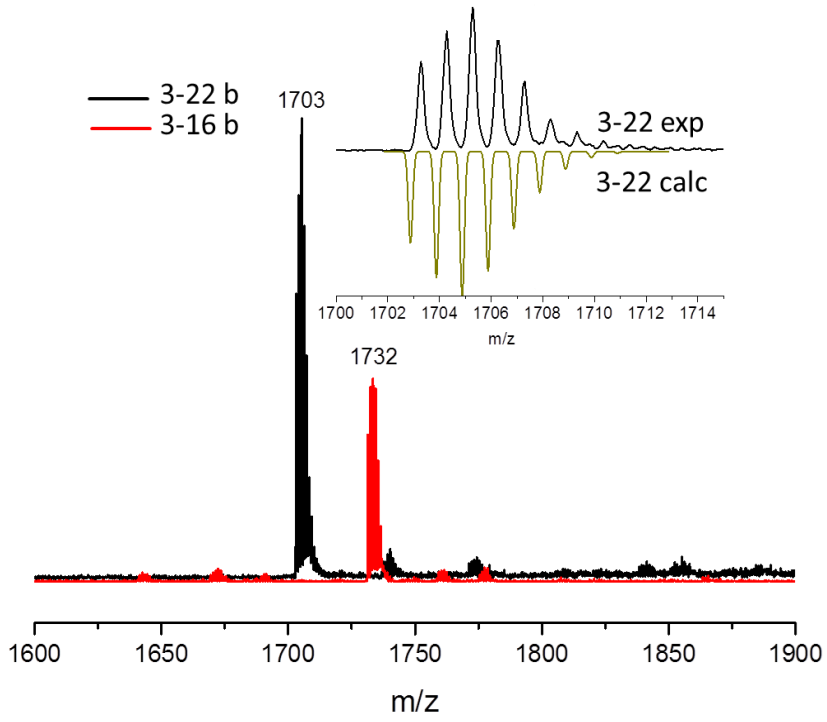


*Abbildung 3-14: MALDI-TOF Spektren vor und nach der Scholl Reaktion an **3-22 a,b** (in schwarz). In rot sind jeweils die Edukte eingezeichnet. Der Inset zeigt die Isotopenaufspaltung von **3-22 a, b** (in grün sind berechneten Werte abgebildet).*

Nach 24 Stunden wurde die Reaktion durch Methanolzugabe abgebrochen und das ausgefallene Produkt **3-22** wurde durch Filtration in Form eines schwarzen, glänzenden Feststoffes isoliert. Wegen seiner schwerlöslichen Natur wurde die Aufreinigung von **3-22** mit den konventionellen Methoden wie Säulenchromatographie oder Umkristallisation erschwert. Durch wiederholtes Waschen des Feststoffes mit Wasser, DCM und Methanol konnten die anorganischen Verunreinigungen und gegebenenfalls nicht vollständig geschlossene Intermediate entfernt werden. Das MALDI-TOF-Spektrum der erhaltenen Feststoffe zeigte für beide PAK ausschließlich das Produktsignal (m/z 1783 und 1703), deren Isotopenmuster zudem in einer guten Übereinstimmung mit den theoretischen Berechnungen für $C_{122}H_{108}Cl_6$ und $C_{126}H_{120}Cl_2$ zeigte (Abbildung 3-14).

3.1.4.1 Cyclodehydrogenierung zu GNR

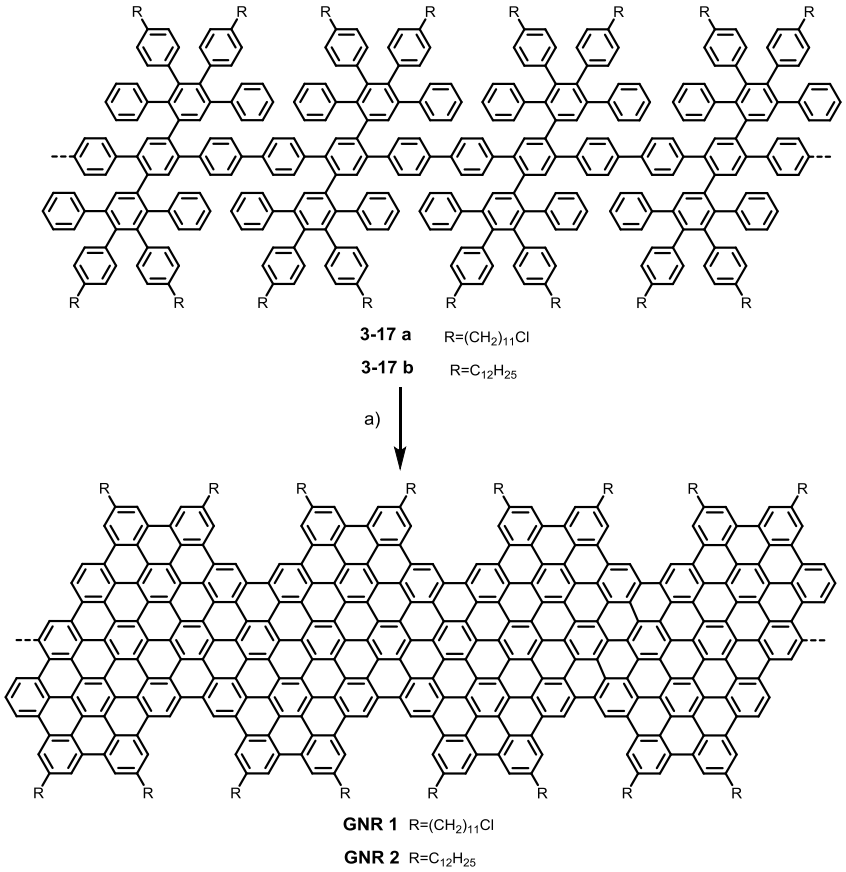


Abbildung 3-15: Cyclodehydrogenierung des Polyphenylenvorläufers 3-17 zum GNR. a) $FeCl_3$, DCM/Nitromethan, 25 °C, 72 h, 75-81%.

Die Optimierung der Reaktionsbedingungen für die Cyclodehydrogenierung der Modellverbindung **3-22** ermöglichte eine vollständige Überführung der Polyphenylenvorläufer **3-17 a, b** in die entsprechenden **GNR1** und **GNR2** (Abbildung 3-15). Die Menge des verwendeten Oxidationsmittels wurde unter Berücksichtigung des Molekulargewichtes des zugrundeliegenden Polymers berechnet. Frühere Studien zur Synthese von GNR’s in unserer Gruppe zeigten, dass eine vollständige Cyclodehydrogenierung erst nach mindestens 72 Stunden eintritt. Nach Ablauf dieser Reaktionszeit wurde die Umsetzung mittels Methanolzugabe gestoppt, wobei das Produkt als schwarzer Feststoff ausfiel. Die Aufreinigung erfolgte durch wiederholtes Waschen des Niederschlags mit Ethanol und Wasser.

3.1.5 Charakterisierung der GNR

Die erhaltenen Graphennanostreifen wurden mittels MALDI-TOF-, UV-Vis-und Raman-Spektroskopie untersucht. Wegen der unlöslichen Natur von **GNR1** und **GNR2** erfolgte die massenspektroskopische Untersuchung am Feststoff. Zur optimalen Probenvorbereitung wurde das feste Produkt mit der TCNQ Matrix homogenisiert. Aufgrund der zu großen Dispersion konnte jedoch kein definiertes Signal beobachtet werden. Die π-π-Wechselwirkungen in ausgedehnten aromatischen Systemen wie GNR sorgten für die verstärkte Aggregation und führten zu erschwerter Ionisierung der Moleküle.

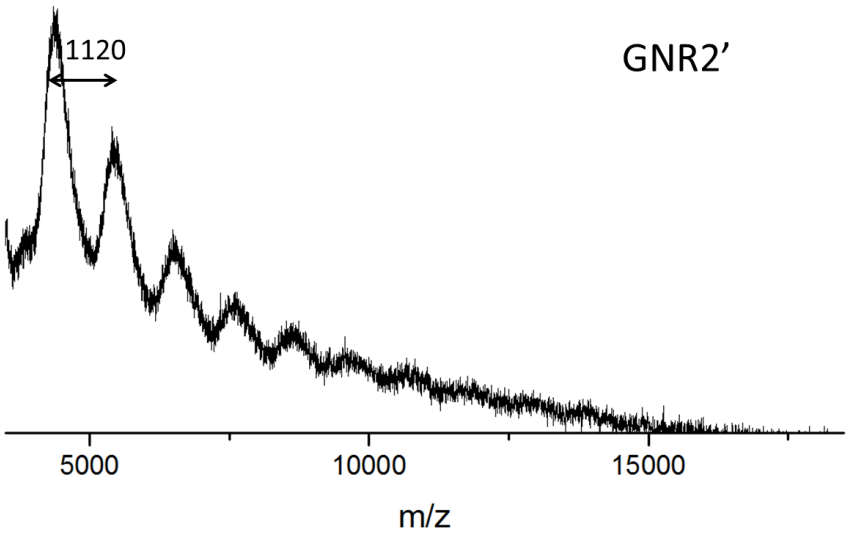


*Abbildung 3-16: MALDI-TOF-Spektrum von **GNR2‘** (von **3-17 b I**), aufgenommen im linearen Modus.*

Massenspektroskopische Untersuchungen der niedermolekularen Fraktion, welche durch die Cyclodehydrogenierung der Fraktion **3-17 b I** erhalten wurde, zeigte ein sich wiederholendes Muster (Abbildung 3-16). Den theoretischen Erwartungen zufolge soll die Differenz der einzelnen Signale dem Molekulargewicht eines cyclodehydrogenierten PAH mit m/z = 1630 entsprechen. In dem Spektrum wurde jedoch ein viel kleinerer Abstand beobachtet. Eine Erklärung dieses Befundes ergab sich aus der Fragmentierung des Moleküls durch den Laser während der Messung. Trotz der erfolgreichen Synthese von **3-22** kam es bei dem Graphennanostreifen zur Abspaltung der Alkylketten durch die viel höhere Laserenergie, die zur Ionisierung eines ausgedehnten GNRs notwendig war.

Die beobachtete Molekulargewichtdifferenz entspricht dem Verlust von jeweils drei Alkylketten pro Monomereinheit. Eine Abspaltung der Alkylketten während der oxidativen Cyclodehydrogenierung wurde bis heute nur beim Einsatz von $AlCl_3$ beobachtet, jedoch nicht mit Eisen(III)chlorid, sodass eine Fragmentierung von GNR unter Verlust von Alkylketten während der Reaktion unwahrscheinlich ist. Das in der Abbildung dargestellte MALDI-TOF-Spektrum demonstrierte anhand des wiederholenden Musters die erfolgreiche Cyclodehydrogenierung am Beispiel der niedermolekularen Oligomere, die eindeutige Analyse war durch das Eintreten der Alkylgruppenfragmentierung während der Messung nicht möglich.

Zur Bestimmung der Nanostreifenlänge wurde das Molekulargewicht des Polymervorläufers hinzugezogen. Verrechnet mit der Länge einer einzelnen Monomereinheit von ca. 1 nm (DFT, B3LYP/6-31G(d,p)), ergibt M_w = 85 000 g mol^{-1} bzw. M_w. = 76 000 g mol^{-1} eine ungefähre Länge von 50 bzw. 45 nm für **GNR1** und **GNR2**. Durch die Planarisierung der Fraktion mit dem M_w = 140 000 g mol^{-1} konnte sogar die Dimension von 84 nm erreicht werden. Das Ergebnis verdeutlicht die Vorteile des neuentwickelten Monomers sowie die gelungene Optimierung der *Yamamoto*-Polykondensation im Vergleich zu den vorangegangenen Studien. Die bemerkenswerte Verdopplung der Länge beweist das große Potential der nickelkatalysierten Kupplung in der nasschemischen „Bottom-up“-Synthese von GNR. Entscheidend für die elektronischen Eigenschaften ist dabei die gebotene Kontrolle über die longitudinale und laterale Ausdehnung der Struktur.

Der Grad der Cyclodehydrierung der Polyphenylenvorläufer kann anhand der Fourier-Transform-Infrarotspektrometrie (FTIR) festgestellt werden. Die Abbildung 3-17 zeigt die Spektren des Polymervorläufers **3-17 b** und der beiden Graphennanostreifen **GNR1** und **GNR2**. Die Strukturen vor und nach der Planarisierung unterscheiden sich im Substitutionsmuster der Phenylringe, was durch die Anwesenheit und Intensität der entsprechenden Banden im FTIR-Spektrum festgehalten wurde. Das Poly-*para*-phenylen **3-17 b** besteht zum größten Teil aus den mono- und di-substituierten Benzolringen deren Deformationsschwingungen die Banden bei 697 cm^{-1} sowie 822 cm^{-1} hervorrufen. Diese beiden „opla“ Banden sind in dem Spektrum von GNR nicht vorhanden was ein Anzeichen für die Vollständigkeit der Planarisierung des Phenylenvorläufers ist. Im Fall

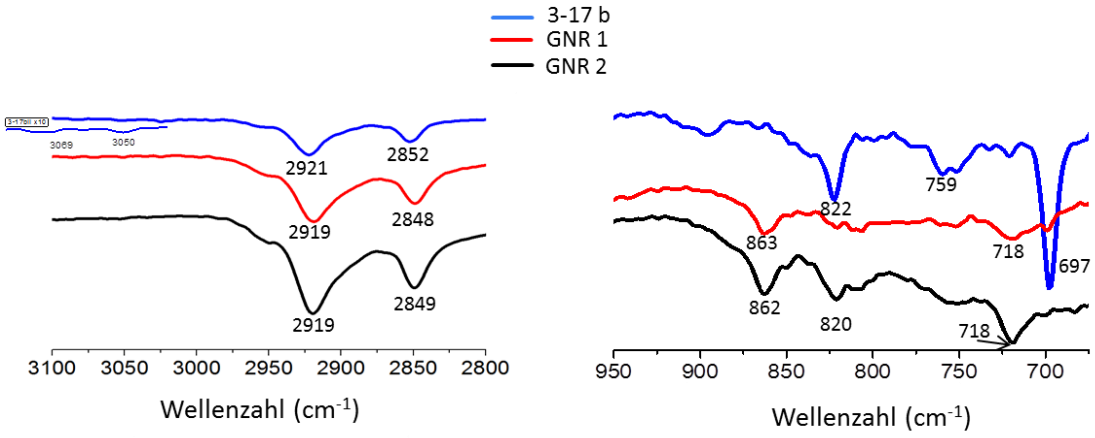


*Abbildung 3-17: Entscheidende FTIR-Spektralbereiche von **3-17 b** und **GNR1** und **GNR2**.*

von Graphennanostreifen ist stattdessen eine neue Bande bei 862 cm^{-1} entstanden, die als SOLO in den PAK identifiziert wird.[224] Die beiden stark ausgeprägten Banden bei 2921 und 2852 cm^{-1} stammen von aromatischen C-H-Valenzschwingungen bzw. aliphatischen C-H-Schwingungen und ändern ihre Position und Intensität vor und nach der Cyclodehydrogenierung nicht. Weitere Banden bei 3050 und 3069 cm^{-1}, welche charakteristisch für die aromatischen C-H-Streckschwingungen sind, werden im planarisierten GNR nicht nachgewiesen. Diese bedeutenden Änderungen, ähnlich zu denen von literaturbekannten GNR,[105] rühren von den strukturellen Modifikationen des Moleküls infolge der Planarisierung her und liefern einen Beweis für die vollständige Planarisierung des Vorläufers zu den strukturdefinierten **GNR1** und **GNR2**.

Eine weitere zuverlässige Methode zur Charakterisierung von Graphit,[225-226] Graphen,[227-231] Kohlestoffnanoröhren[229-230] oder GNR[97, 232] ist die Ramanspektroskopie. Neben den Informationen bezüglich der Anzahl und Ausrichtung der Graphenschichten, Dotierung und Deformation gibt die Methode vor allem Auskunft über die Randstruktur und Defekte und somit die Qualität des Materials. Die Untersuchung von **GNR1** wurde in Kooperation mit XXXXXX XXXXX in unserer Gruppe durchgeführt. Die Messung erfolgte unter Verwendung eines Lasers mit der Wellenlänge von 488 nm und einer Läserstärke von *1 mW*. Die Abbildung 3-18 zeigt das Raman-Spektrum von **GNR1** mit einer für Graphenmaterial typischen Bandstruktur. Die G-Bande, welche ihren Ursprung in C-C-Schwingungen der sp^2-hybridisierten Atome hat, liegt bei 1313 cm^{-1}. Die D-Bande bei

1601 cm^{-1}, die beim Graphen zur Beurteilung des Defektengrades verwendet wird, kommt bei GNR durch die Einschränkung der π-Elektronen[233-235] infolge der Streifengeometrie zustande.

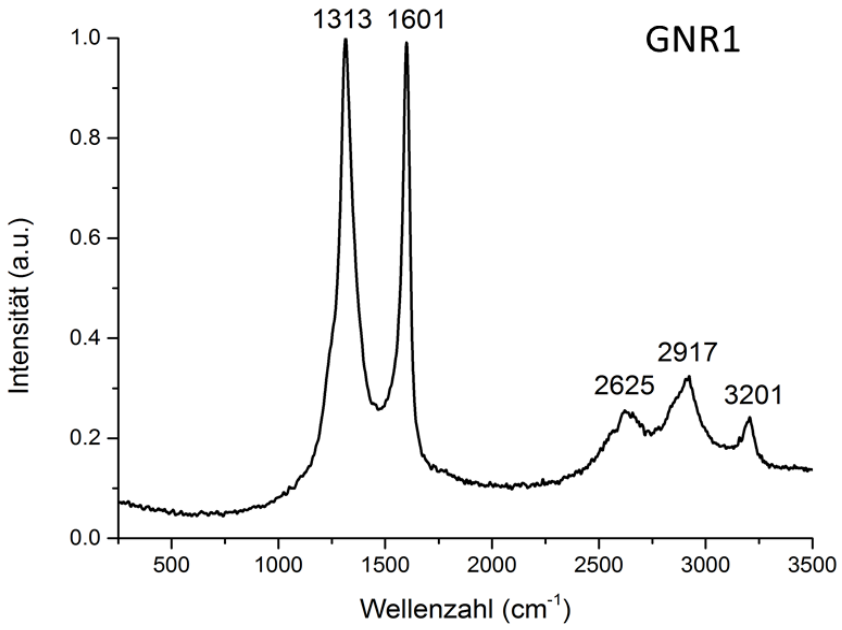


*Abbildung 3-18: Raman-Spektrum von **GNR1.***

Die Lage der beiden Banden stimmt mit den literaturbekannten Werten für verwandte Graphennanostreifen überein.[110,113, 208] In beiden Fällen sind, in Einklang mit der Literatur, bei der vielfachen Wellenzahl die Banden zweiter Ordnung 2D, 2G, 2D+G ersichtlich.[110] Zudem erlaubt die Abwesenheit der Bande bei 994 cm^{-1}, welche durch monosubstituierte Phenylringe verursacht wird,[236] eine Aussage über die Vollständigkeit der Cyclodehydrogenierung zu treffen.

Während die D- und G- Banden die optische Region der meisten sp^2-gebundenen Materialen dominieren, sind in der niederenergetischen Region die individuellen Information der Kohlenstoffallotropen eingespeichert. So erlauben die charakteristischen Signale die Bestimmung des Durchmessers einer Kohlenstoffnanoröhre[237] oder der Größe eines PAKs.[238-239] Individuell für GNR wurde das Signal im Bereich von 80-300 cm^{-1}, der sogenannten *radial-breathing-like mode,* (RBLM) zugewiesen. Seine Position steht in engem Zusammenhang mit der Breite des GNRs,[240-

[243] wie durch die theoretischen und experimentellen Studien für unterschiedliche GNR eindrucksvoll demonstriert wurde.[244]

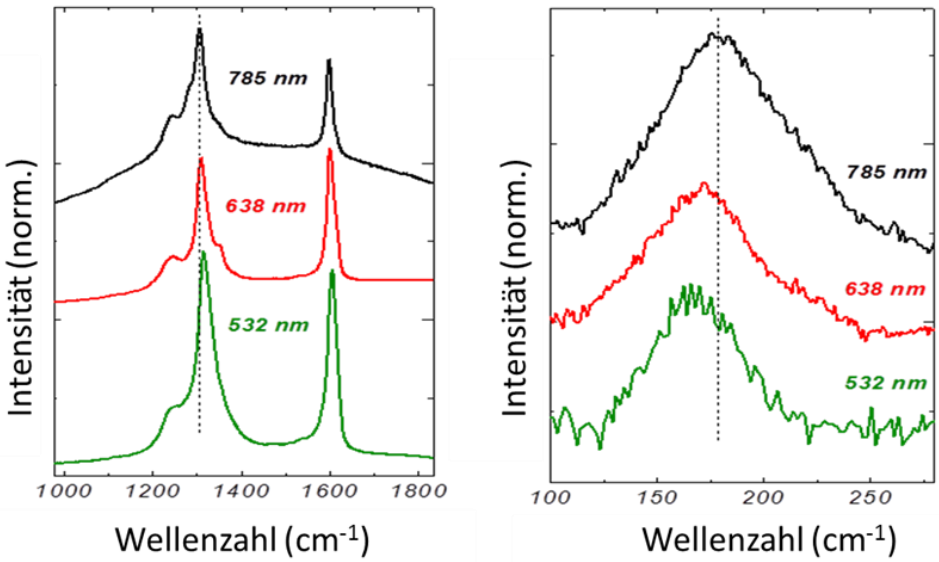


*Abbildung 3-19: Raman-Spektum von **GNR2** gemessen mit drei verschiedenen Laser (links), niederenergetische Region mit dem RBLM Signal (rechts).*

Die Untersuchung der niederenergetischen Region des **GNR2** in Kooperation mit XXXXX XXXXXXX von der XXXXX XXXXXX zeigte die Anwesenheit eines Signals bei 175 cm^{-1} (Abbildung 3-19). Der Ursprung des RBLM liegt in der gleichzeitigen Schwingung aller Atome entlang der longitudinalen Ausdehnungsrichtung im GNR. Das Auftreten des Signals in Spektrum von **GNR2** belegt somit das Vorliegen einer homogenen und definierten Struktur mit einer einheitlichen Breite. In Analogie zu Kohlenstoffnanoröhren[245-246] lässt sich eine inverse Abhängigkeit zwischen GNR-Breite *w* und RBLM-Position vorhersagen[243]:

$$\nu_{RBLM} = \frac{3222 Å cm^{-1}}{w}$$

Die mittlere Breite w von **GNR2** beträgt laut dieser Rechnung 1,8 nm, was in guter Übereinstimmung mit der theoretisch ermittelten lateralen Breite von 1,7 nm liegt. Eine geringfügige Verschiebung des RBLM-Peaks (170 cm^{-1}) infolge der Variation von Substituenten am **GNR3** (vgl. Kapitel 3.2.2) demonstriert die Zuverlässigkeit der

Methode und zeigt eine hohe Effizienz der oxidativen Cyclodehydrogenierung als die Methode zur Darstellung von strukturdefinierten GNR in hoher Qualität.

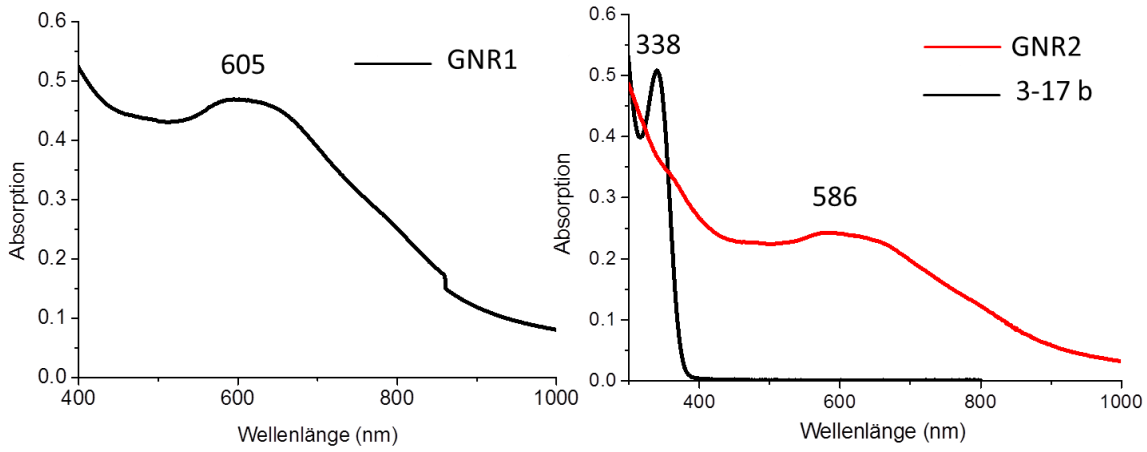


*Abbildung 3-20: UV-Vis Spektren: links **GNR1**(in NMP), rechts **GNR2** (in THF) in rot und Polymer **3-17 b** (in THF) in schwarz.*

Zur Untersuchung der optischen Eigenschaften wurden UV-Vis-Spektren der GNR aufgenommen (Abbildung 3-20). Beide Proben zeigen ein breites und relativ unstrukturiertes Kontinuum mit einem lokalen Absorptionsmaximum bei 605 nm bzw. 586 nm, welches sich über den gesamten sichtbaren Bereich erstreckt. Aus dem Vergleich zu dem offenen Polymervorläufer **3-17b** ist nach der Cyclodehydrogenierung eine starke bathochrome Verschiebung ersichtlich. Die Erklärung dafür ist die starke Ausdehnung des konjugierten π-Systems und somit der Verkleinerung der Bandlücke in dem geschlossenen Graphenanostreifen. Die starke Verbreiterung des Spektrums kommt durch die Tatsache zustande, dass die Polyphenylenvorläufer eine Molmassenverteilung aufweisen, was dem cyclodehydrogenierten Material ebenfalls eine gewisse Poyldispersität verleiht. Auch wenn die Aggregation der GNR in der Lösung nicht vollständig ausgeschlossen sein konnte, ließ das aufgenommene Spektrum die Bestimmung der optischen Bandlücke zu. Die aus dem Spektrum abgeleiteten Absorptionskanten bei 917 nm (**GNR1**) und 913 nm (**GNR2**) entsprechen einer optischen Bandlücke von 1,30 eV bzw. 1,31 eV. Ferner wurden in der Gruppe von XXXXXX XXXX an der XXXXX XXXXX die optischen Eigenschaften für ein *para*-verknüpftes GNR mit Armlehnen-Randstruktur anhand der theoretischen DFT-Berechnungen modelliert.[106]

Die Struktur gleicht dabei der von **GNR1** bzw. **GNR2**, sodass eine Übereinstimmung der experimentellen und theoretischen Ergebnisse als Strukturbeweis für die hergestellten

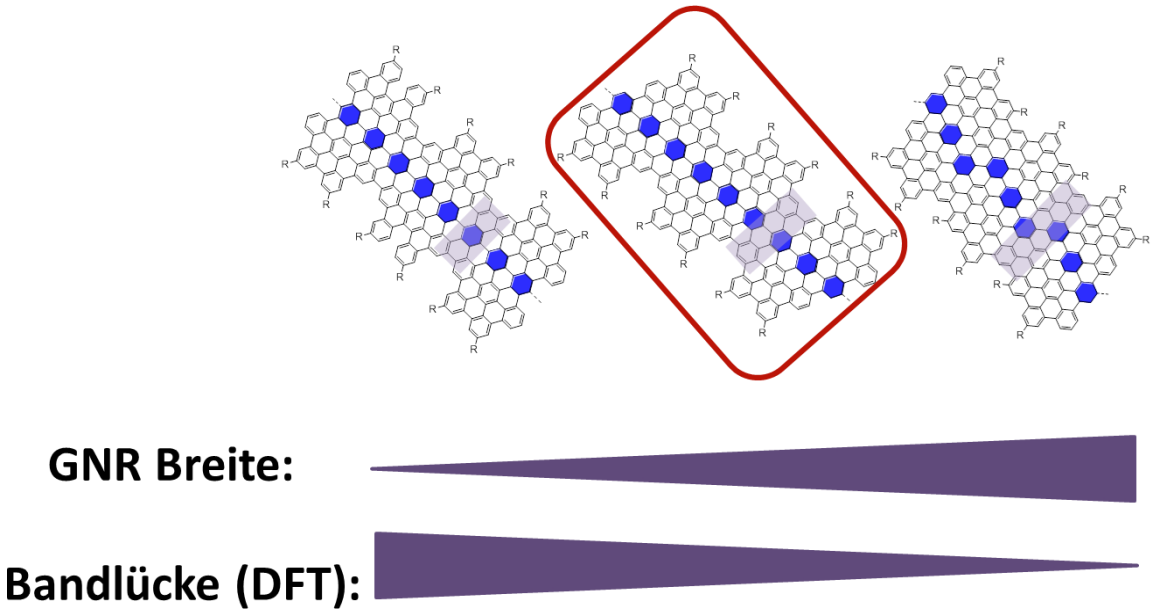


Abbildung 3-21: Bildliche Darstellung der Abhängigkeit der Bandlücke eines GNR von seiner Breite. Hierbei wird Bezug auf den markierten Bereich (minimale Breite) genommen. Die maximale Breite ist in allen Fällen ähnlich und hat auf die Änderung der optischen Eigenschaften nur einen geringfügigen Einfluss.

GNR1 und **GNR2** gedeutet werden kann. Die Lage des Valenzbandes und des Leitungsbandes wurde auf -4,40 eV bzw. -3,06 eV bestimmt, was einer Bandlücke von 1,34 eV entspricht. Der Wert steht in Einklang mit den experimentell ermittelten Werten von 1,30 bzw. 1,31 eV, was die Struktur von **GNR1** und **GNR2** zweifelsfrei belegte.

Die Abbildung 3-21 fasst die Möglichkeiten der nasschemischen „Bottom-up“-Methode hinsichtlich der Modellierung der opto-elektronischen Eigenschaften von GNR zusammen. Es zeigt eine umgekehrt proportionale Abhängigkeit der Bandlücke zu der Breite des GNR. Ein raffiniertes Monomerdesign in Kombination mit der effektiven Polymerisationsmethode sowie optimal angepassten Bedingungen für deren Planarisierung ermöglicht den Zugang zu einer weiten Reihe von GNR mit einer Breite kleiner als 10 nm. Das in diesem Kapitel neu synthetisierte GNR kann mit seiner Breite, welche anhand von Raman-Spektroskopie ermittelt wurde, zwischen die beiden literaturbekannten lateralausgedehnten GNR mit vergleichbaren Geometrie eingeordnet

werden. Somit erlaubt die Variation der Struktur und Seitenrändern eine gezielte Darstellung von Halbleitern auf der atomaren Ebene deren Einsatz in der Nanoelektronik immer mehr an Bedeutung gewinnt. [112, 114]

3.1.6 Ultraschnelle Terahertz-Spektroskopie am **GNR2**

Terahertzstrahlen, deren Frequenzen zwischen denen des infraroten Lichtes (300 GHz) und Mikrowellen (2 THz) liegen, wurden intensiv genutzt, um die Photoleitfähigkeit in Graphen zu erforschen[247-249] und somit die Ladungsträgerdynamik dieses Materials zu verstehen. Die Untersuchung des Ladungstransportes von Graphen auf ultrakurzen Zeitskalen ergab, dass die Leitfähigkeit durch die Umwandlung der Energie des angelegten elektrischen Feldes in die thermische Energie der Ladungsträger – der π–Elektronen - zustande kommt. Die Folge dieser Energieumwandlung ist das Erwärmen des Elektronengases und Verschmieren der *Fermi-Dirac*-Verteilung, was ein Herabsetzen der THz-Frequenz Leitfähigkeit mit sich bringt.[250]

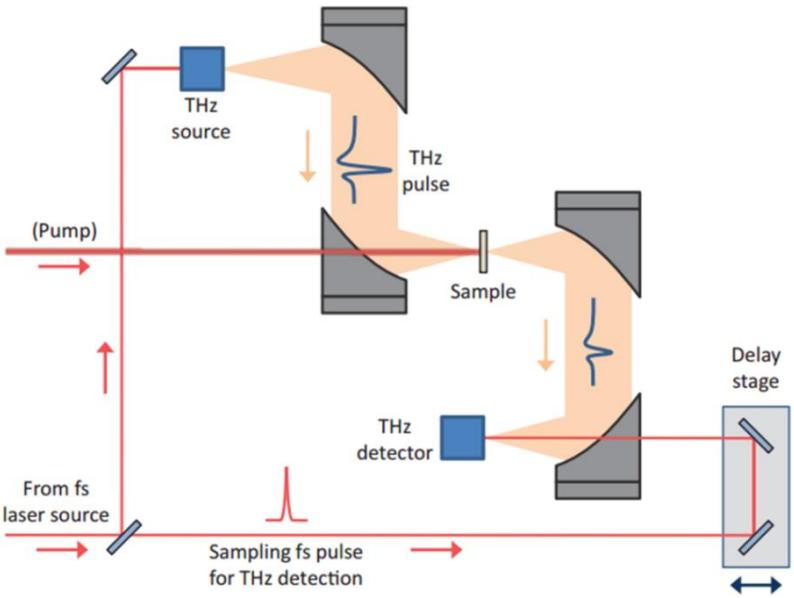


Abbildung 3-22: Das Prinzip von THz-Spektroskopie.[250]

Eine gute Löslichkeit von **GNR2** ermöglichte die Messung der Photoleitfähigkeit mittels Terahertzspektroskopie, die zusammen mit XXXXX XXXXXX in unserem Institut durchgeführt wurde. Die Motivation dieser Untersuchung lag daran, die mikroskopische

Leitfähigkeit innerhlab eines GNR zu untersuchen. Im Gegensatz zu den FET-Messungen, wo die Ladungsträger über die komplete GNR-Länge bewegt werden, ist diese Distanz bei einem THz-Experiment durch die Impulsdauer von einigen Femtosekunden auf ca. 10 nm reduziert. Somit kann der Einfluss der GNR-Ränder auf die Transporteigenschaften der Ladungsträger ausgeschlossen werden.

Für die Untersuchung wurde das Material in Trichlorbenzol (TCB) gelöst und vor dem Gebrauch gefiltert. Zur Mobilisierung der Ladungsträger wurde **GNR2** durch einen 40 fs langen Puls mit der Photonenenergie von 3,1 eV (Wellenlänge von 400 nm) angeregt. Die Bestimmung der Photoleitfähigkeit des Materials erfolgte mithilfe eines weiteren THz-Impulses, der 500 fs nach der Anregung ansetzte. Er besteht aus schnell aufeinanderfolgenden positiven und negativen elektrischen Feldern, die für eine Beschleunigung der mobiliserten Ladung in Nanostreifen sorgen. Die Wechselwirkung des Feldes mit den Ladungsträgern bringt eine Änderung mit sich, welche direkt proportional zu der sogenannten komplexen Leitfähigkeit σ der Elektronen und Löcher steht.[251] In der Abbildung 3-23a ist die zeitliche Änderung der Transmission, welche linear proportional zu σ ist, dargestellt. Diese setzt sich zusammen aus einem Realteil (blau), welcher proportional zu der Größenordnung der Photoleitfächigkeit ist, und einem Imaginärteil (rot), welcher die Polarisierbarkeit des Materials wiedergibt. Die beobachtete Dynamik der zeitabhängigen Leitfähigkeit σ ähnelt stark der, von strukturähnlichen GNR[111, 113]: die anfangs rasant steigende Photoleitfähigkeit klingt exponentiel ab (schneller Abfall nach ca. 1ps gefolgt von einem langsameren Abfall). Der Betrag des imaginären Teils der Leitfähigkeit verbleibt jedoch groß, relativ zu der realen Komponente, was auf das Auftreten einer Rückstellkraft, hervorgerufen durch gebundene Ladung in Form von Exitonen,[252] zurückgeführt wird.[252] Da ein Exiton elektisch neutral ist, weisst es keine reale Leitfähigkeit auf, ist aber stark polarisierbar. Diese Polarisierbarkeit tritt in Abbildung 3-23 a als negative Komponente der Photoleitfähigkeit auf und wird typischerweise für Systeme, in denen Elektronenwellen senkrecht zur ihrer Ausbreitungsrichtung gehindert sind (engl. *coninement*),[253] beobachtet.

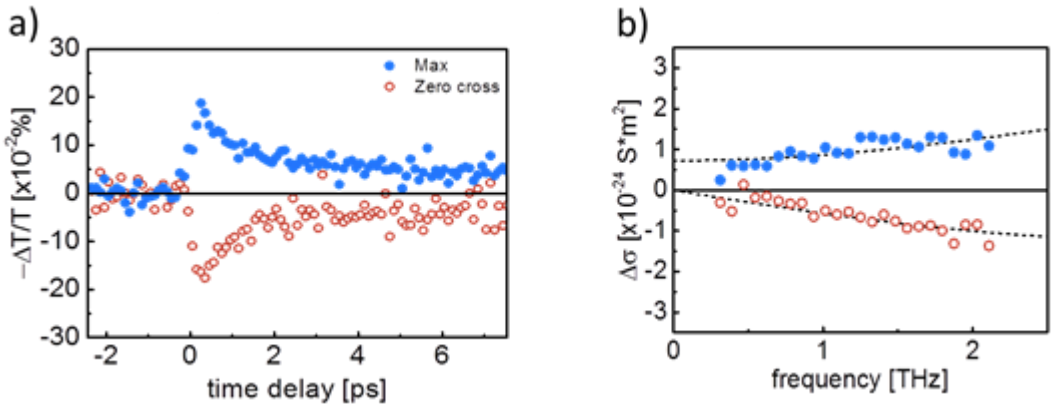


Abbildung 3-23: Die kurzlebige Photoleitfähigkeitsdynamik gemessen in GNR. Es zeigt die zeitliche Änderung des THz-Impulses nach dem Durchlaufen der Probe. Laseranregungsdichte von 1.6 × 10^{19} Photon/m^2.

Die frequenzabhängige komplexe Leitfähigkeit ist in der Abbildung 3-23 b dargestellt und weist ebenfalls die Anwesenheit beiden Komponenten auf (real in blau und imaginär in rot), deren Größenordnung mit steigender Frequenz zunimmt. Dieser Spektrumverlauf weist eine klare Analogie zu den ähnlichen, strukturdefinierten GNR[254] sowie anderen organischen Halbleiterpolymeren wie Poly-phenylenvinylen- (PPV)[252, 255] und Polythiophenderivaten[256-257] auf. Diese zeigen jedoch eine stärkere Frequenzabhängigkeit der Photoleitfähigkeit, welche von der Wechselwirkung der Ladungsträger mit den strukturellen Defekten entlang des Polymerrückgrates resultiert.[255] Bei höheren Frequenzen wird die Leitfähigkeit über eine kurze Distanz untersucht, wobei weniger Defekte vorgefunden werden, was zu einer höheren Leitfähigkeit führt. Die geringe Frequenzabhängigkeit im Fall von GNR ist somit ein Indiz für die relativ defektfreie und planare Struktur des synthetisierten GNR.

Desweiteren stimmt die experimentell bestimmte komplexe Leitfähigkeit σ mit der, mittels des *Drude-Smith*-Modells[258] theoretisch errechneten überein (Abbildung 3-23b, gepunktete Linie). Dieses Modell beschreibt die Leitfähigkeit von freien Ladungsträgern in einem Medium, wo sie bevorzugt Rückstreuung erfahren. Die wichtigste Gröβe dabei ist die Streuzeit des Trägerimpulses τ, die ein Maß für die intrinsische Leitfähigkeit der GNR ist und sich auf die Trägermobilität bezieht. Für **GNR2** beträgt diese Streuzeit 18±4 fs. Ein Vergleich mit den schmaleren GNR (größeren Bandlücke 1,88 eV, τ = 30±3 fs)[254] zeigt ein Herabsetzten des Wertes, was zunächst kontraintuitiv erscheint, da die

Ladungsträgermobilität für GNR mit einer kleineren Bandlücke höher sein sollte. Der Befund kann jedoch durch die Ausrichtung des breiteren **GNR2** in Lösung erklärt werden, das womöglich verdreht vorliegt, sodass an den Knickstellen die Ladungsträgermobilität herabsetzt wird.

Um den Einfluss der Kantenstruktur von den definierten GNR auf die elektronischen Transporteigenschaften zu untersuchen, wurde die Photoleitfähigkeitdynamik des **GNR2** mit Sessel-Randstruktur mit der eines GNR mit Bucht-Randstruktur verglichen. Die gemessenen THz-Photoleitfähigkeiten weisen den gleichen Verlauf auf, sowohl in der zeitabhängigen als auch in der frequenzabhängigen komplexen Leitfähigkeit. Auch die Streuzeit, welche beim Modellieren der gemessenen Leitfähigkeit mittels *Drude-Smith*-Modell erhalten wurde, ist identisch (τ = 19±3 fs für Bucht-GNR). Die Ergebnisse spiegeln die Tatsache wider, dass mikroskopischer Transport innerhalb der GNR robust gegenüber der veränderten Randsturktur ist. Der wahrscheinlichste Grund hierfür liegt in einer starken Lokalisierung der Wellenfunktion entlang des Rückgrates des GNR, was zu einer geringen elektronischen Wechselwirkung an seinen Kanten führt.

3.2 Ansätze zur Löslichkeitssteigerung von GNR2

Einer der größten Vorteile der „Bottom-up“-Synthese von GNR gegenüber den anderen Herstellverfahren liegt in der präzisen Kontrolle der Struktur und Kantenstruktur der resultierenden Nanostreifen. Darüber hinaus lassen die milden Synthesekonditionen eine kovalente Funktionalisierung der GNR zu, was wiederum eine Verbesserung der Löslichkeit mit sich bringt. Die bisher etablierte Alkylkettenfunktionalisierung zeigt eine deutliche Steigerung der Löslichkeit gegenüber den unsubstituierten Nanostreifen, kann aber meistens die Aggregation der GNR nicht unterdrücken. Somit bleiben ihre Charakterisierung und ihr Einsatz bei der Anfertigung von elektronischen Bauelementen infolge der mangelnden Prozessierbarkeit weiterhin begrenzt. In diesem Kapitel werden zwei neue Ansätze zur Verbesserung der Löslichkeit vorgestellt, die auf der sekundären Funktionalisierung der Alkylketten basieren.

3.2.1 Syntheseansätze zur Darstellung eines amphiphilen PAK

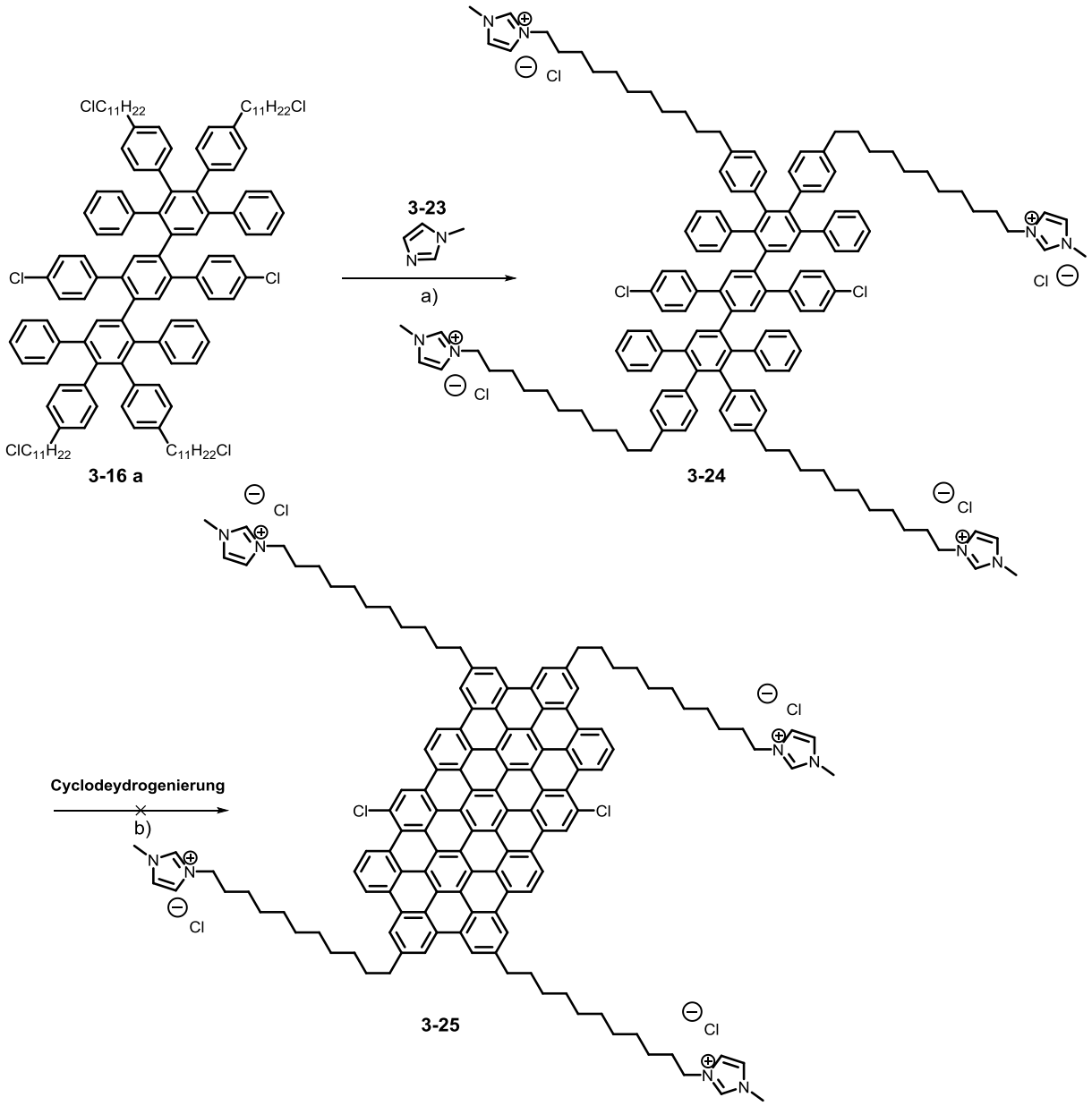


Abbildung 3-24: Syntheseansätze für das amphiphile PAH 3-25 a) 1-Methylimidazol, 130 °C, 83 %; b) $FeCl_3$, DCM/ CH_3NO_2.

Zu Beginn sollen die Alkylketten mit 1-Methylimidazol substituiert werden. Die injizierte positive Ladung des Heterozyklus bringt ein hydrophiles Element an den hydrophoben aromatischen Kern und verleiht dem System dadurch amphiphilen Charakter.[259] Eine derartige Polaritätsänderung wurde am HBC durch das Einbringen von verzweigten Oligoethergruppen oder Triethylenglycol erreicht.[260-261] Die Einführung von ionischen

Methylimidazoleinheiten an das alkylsubstituierte HBC mit C_{2v}-Symmetrie führte zur Verbesserung der Löslichkeit vor allem in polaren Lösungsmitteln.

In diesem Projekt wird die Synthese weiterer, größerer amphiphiler PAK angestrebt mit dem Ziel, das Löslichkeitsverhalten und dadurch die Charakterisierung und Prozessierbarkeit zu verbessern. Für die Untersuchung der möglichen Substitution an den Alkylketten eines PAK wurde die in Kapitel 3.1.1 synthetisierte Modelverbindung **3-16 a** eingesetzt. Zum Zweck der sekundären Funktionalisierung wurden die Chlorgruppen an den jeweiligen Alkylketten vorgesehen. Das Zielmolekül **3-25** kann theoretisch auf zwei verschiedenen Wegen erhalten werden. Zum einen besteht die Möglichkeit, eine vierfache Substitution an den Alkylketten des Polyphenylenvorläufers durchzuführen und das amphiphile Molekül im nachfolgenden Schritt einer Cyclodehydrogenierung zu unterziehen. Alternativ kann die Substitution an dem bereits cyclodehydrogenierten PAK **3-22 a** vorgenommen werden. Mit besonderer Beachtung soll der Einfluss der positiv geladenen Stickstoffatome auf die Cyclodehydrierung untersucht werden. Zwar wurde die oxidative Cyclodehydrierung an stickstoffdotierten Nanographen[262] erforscht jedoch gibt es keine Studien, die sich mit der Stabilität und dem Einfluss von geladenen Imidazolresten an den Alkylketten während eine Cyclodehydrogenierung beschäftigen. Des Weiteren stellen die Größe des π-Systems und die damit verbundene geringere Löslichkeit und starke Aggregation eine Herausforderung für die vierfache Substitution auf dem Weg zum Zielmolekül dar.

Als Modellverbindung zur Synthese ausgedehnter amphiphiler PAK’s wurde zunächst das Polyphenylen **3-16 a** verwendet (Abbildung 3-24). Die Einführung der Imidazoleinheit in die Seitenketten erfolgte über eine vierfache nukleophile Substitution an den Chloratomen. Dafür wurde das Polyphenylen in THF gelöst und mit einem großen Überschuss von 1-Methylimidazol über Nacht bei 130°°C unter Rückfluss gerührt. Das Entfernen des überschüssigen Eduktes erfolgte mittels Destillation. Der verbliebene weiße Feststoff zeigte eine geringe Löslichkeit in den üblichen Lösungsmitteln wie DCM oder THF, konnte jedoch in DMSO gelöst werden. Der Erfolg der vierfachen Substitution wurde mittels ^{1}H-NMR-Analyse bestätigt. In der Abbildung 3-25 sind die ^{1}H-NMR Spektren des Eduktes **3-16 a** und des substituierten amphiphilen Produktes **3-24** dargestellt. Betrachtet man den aliphatischen Teil des Spektrums, so ist eine

Tieffeldverschiebung der α- Protonensignale der Alkylketten von 3,54 ppm nach 4,30 ppm ersichtlich. Ein neues Singulett Signal bei 4,06 ppm mit der relativen Intensität 12 repräsentiert die vier Methylgruppen am 1-Methylimidazol. In dem aromatischen Bereich stammen zwei Singuletts bei 10,03 und 10,08 ppm und ein Multiplett bei 7,27 ppm von dem Heteroaromaten. In Ergänzung zur ^{1}H-NMR Spektroskopie wurden mittels DOSY (Diffusion Ordered Spectroscopy) die Diffusionseigenschaften der Moleküle in der Lösung bestimmt. Die Abbildung 3-26 zeigt eindeutig, dass sämtliche Signale im aromatischen und aliphatischen Bereich zu dem Molekül mit dem gleichen Diffusionskoeffizienten gehören. Massenspektroskopische Charakterisierung (HR-ESI-MS) zeigt hierbei ein Signal bei *m/z* = 500, welches dem vierfach geladenen Produkt (Gegenionen ausgenommen) entspricht.

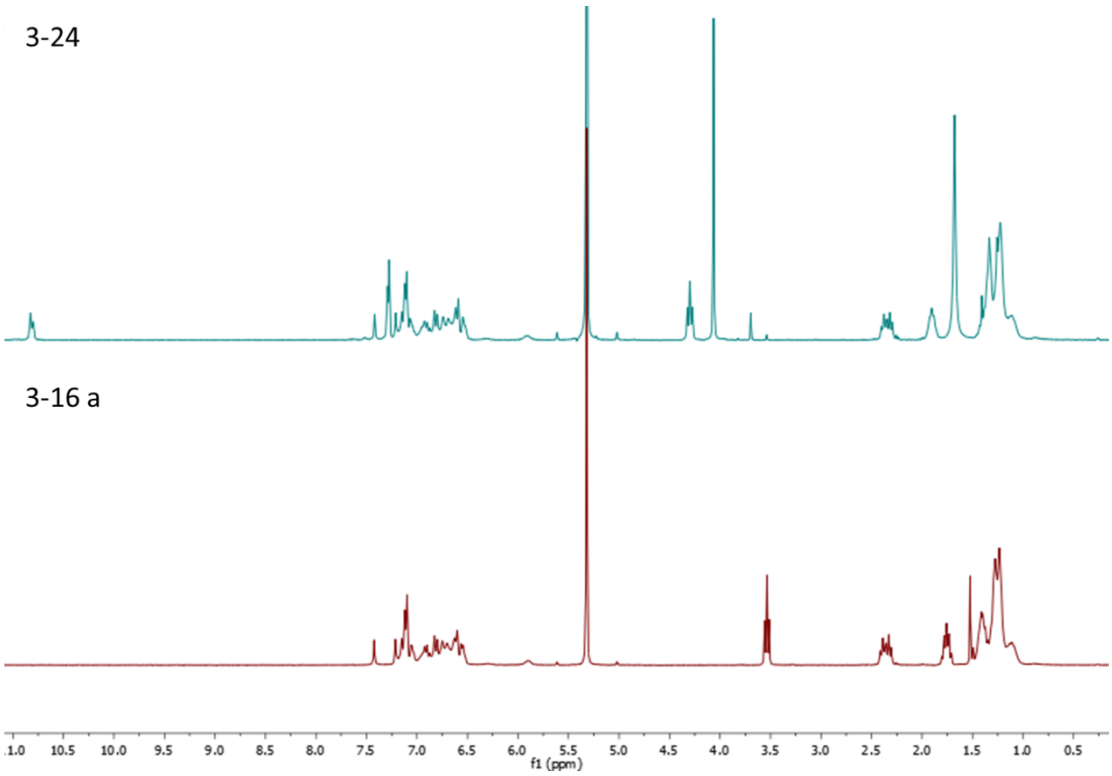


*Abbildung 3-25: ^{1}H-NMR Spektrenvergleich von **3-16 a** (rot) und **3-24** (grün).*

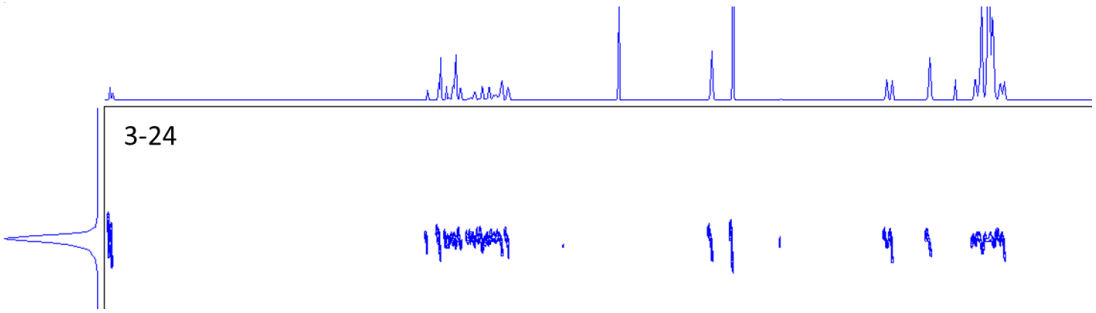
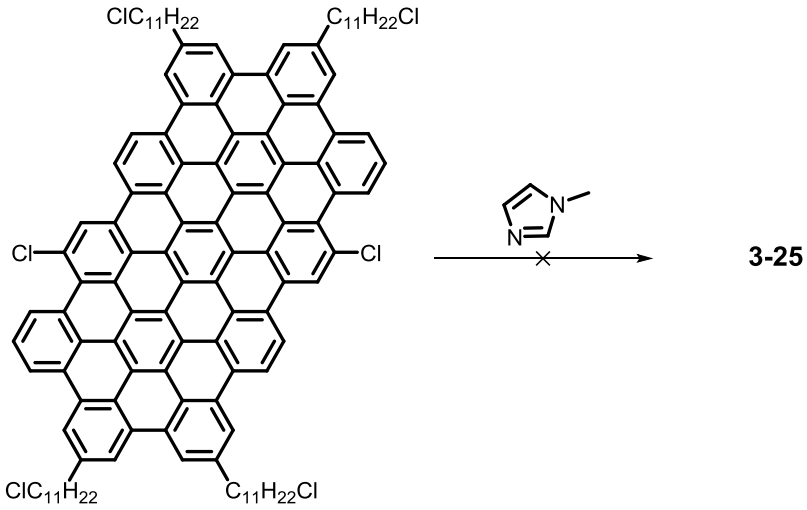


*Abbildung 3-26: DOSY-Spektrum von **3-24**.*

Im nächsten Schritt wurde die Cyclodehydrogenierung des Methylimidazol-substituierten **3-24** mittels Eisen(III)-Chlorid untersucht. Die Reaktion fand in unstabilisiertem Dichlormethan statt. Nach einer Reaktionsdauer von 24 Stunden bei Raumtemperatur wurde die Bildung eines schwarzen Feststoffes beobachtet, welcher via MALDI-TOF-MS und ESI-MS untersucht wurde. Beide Spektren zeigten eine komplette Umsetzung des Eduktes auf, die neuentstandenen Signale konnten jedoch keiner denkbaren Struktur zugewiesen werden. Als eine der Möglichkeiten wäre eine Abspaltung der Methylimidazoleinheiten zu erwarten. Das resultierende PAH $C_{122}H_{112}Cl_2$ hätte ein Signal bei m/z=1646, welches jedoch ebenfalls nicht beobachtet wurde.



3-22 a

*Abbildung 3-27: Direkte Substitution mit 1-Methylimidazol am **3-22 a** bei 130 °C-160 °C.*

Alternativ wurde eine direkte Substitution an den Alkylketten von **3-22 a** durch 1-Methylimidazol untersucht (Abbildung 3-27). Hierfür wurde der Feststoff in

Methylimidazol vorgelegt und unter Inertgasatmosphäre auf 130 °C erwärmt. Nachdem keine Umsetzung des Eduktes festgestellt werden konnte, wurde die Reaktionstemperatur bis auf 160 °C erhöht was jedoch auch nicht die gewünschte Substitution initiierte. Der Einsatz der Mikrowellenstrahlung führte lediglich zu einer Dispersion des Eduktes in dem Reaktionsmedium. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels konnte nur das Edukt zurückgewonnen werden. Als einer der Gründe für das Misslingen der nukleophilen Substitution an den Seitenketten wird eine starke Aggregation des aromatischen Kerns vermutet, die dazu führt, dass die Reaktion nicht stattfinden kann.

3.2.2 Synthese von Polyethylenoxid-funktionalisierten GNR

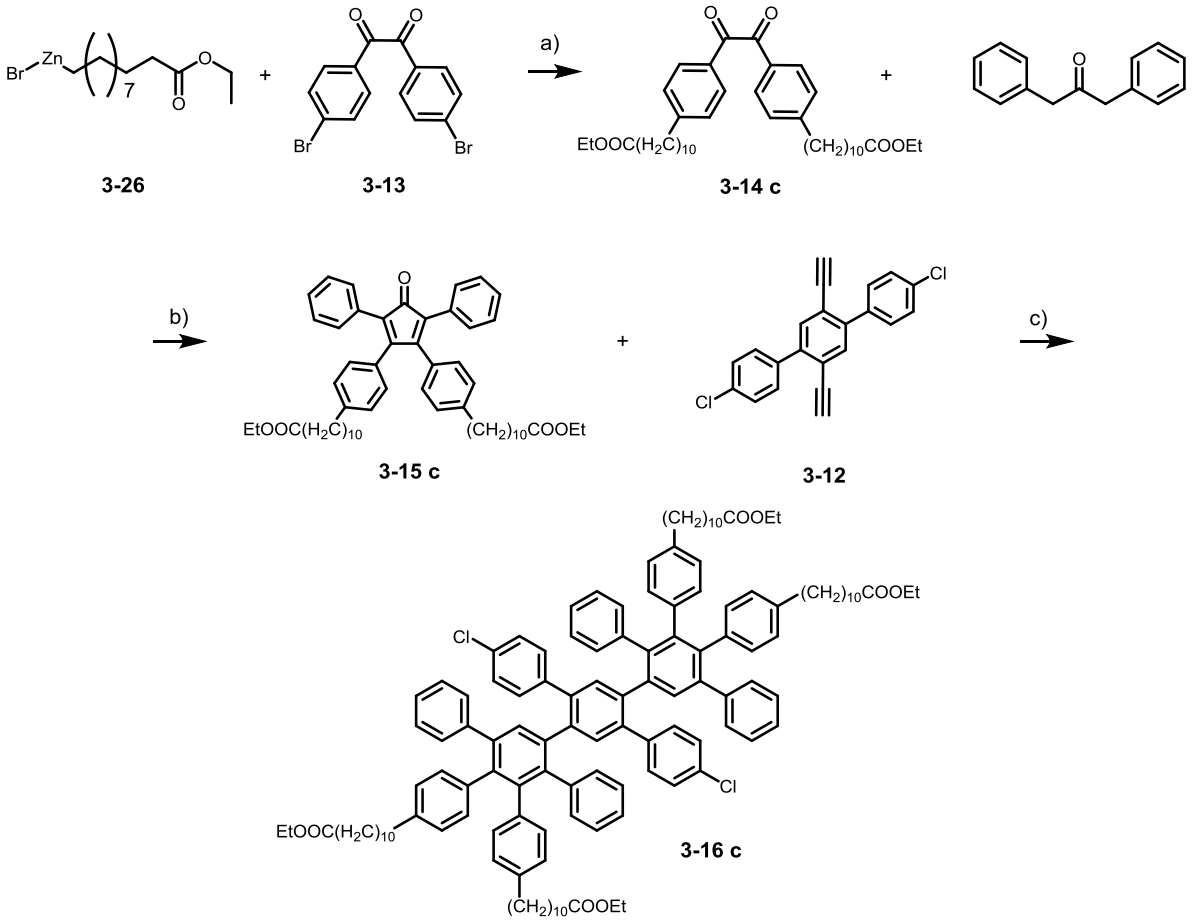


*Abbildung 3-28: Syntheseroute für das Monomer **3-16 c.** a) Pd(dppf)Cl_2, 21 %; b) DBN, Dioxan, 75 °C, 27 %; c) ortho-Xylol, 160 °C, µW, 300 W, 47 %.*

Alternativ zu 1-Methylimidazol wurde Polyethylenglykol (PEG) als eine vielversprechende Funktion zur Steigerung der Löslichkeit in Betracht gezogen. Sein Potential demonstrierte das Polymer bereits anhand der chemischen Oberflächenfunktionalisierung von Kohlenstoffnanoröhren. Über die sauerstoffhaltigen Ankergruppen kuppelten die langen, flexiblen Polymerketten an die Röhrenwände, wobei der hydrophile Charakter der entstandenen PEG-Hülle den Grund für die verbesserte Löslichkeit des an sich hydrophoben Materials darstellt. Auf diese Art lässt sich eine Wasserlöslichkeit von mehreren Zehntel Gramm pro Milliliter erreichen,[263] was eine Weiterverarbeitung der Nanoröhren für medizinische und biologische Anwendungen ermöglicht.[264-266]

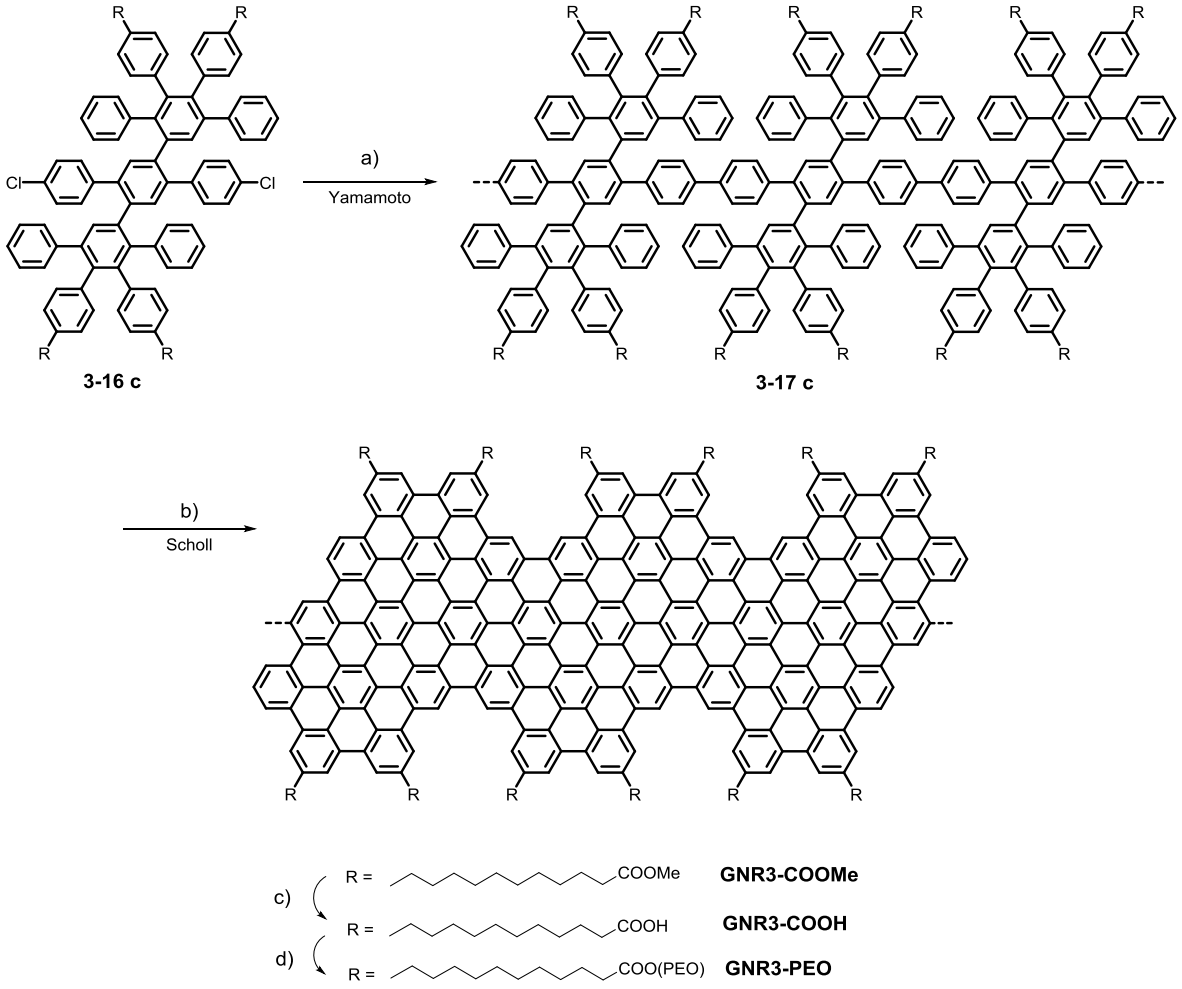


*Abbildung 3-29: Aufbau von **GNR 3** ausgehend von dem Polyphenylenmonomer **3-16c.** a) $Ni(cod)_2$, 1,5-Cyclooctadien, 2,2‘-Bipyridin, Toluol/DMF, 80 °C, 85 %; b) $FeCl_3$,*

DCM/$MeNO_2$, 25 °C, 24 h, 93 %; c) KOH, THF/Ethanol/Wasser, 78 °C, 24 h, 97 %; d) PEO, EDC/DMAP, THF/DMF, 25 °C, 72 h, 91 %.

Die Darstellung des PEG-substituiertes GNR orientierte sich stark an der Syntheseroute aus dem Kapitel 3.1. Zunächst wurde das Monomer **3-16 c** aufgebaut (Abbildung 3-28). An dieser Stelle fand die primäre Funktionalisierung mit Carboxylester-substituierten Alkylketten infolge einer zweifachen *Diels-Alder*-Cycloadditionsreaktion des neusynthetisierten Cyclopentadienons **3-15 c** mit dem Terphenylen **3-12** statt.

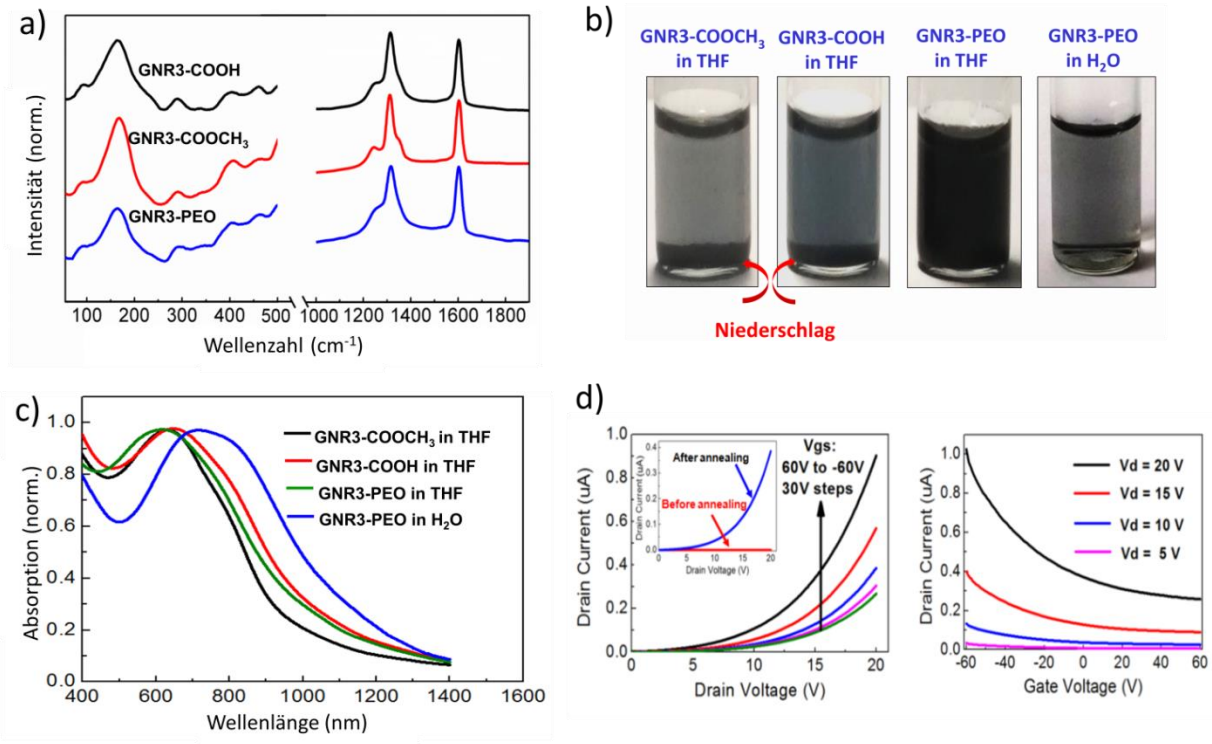


*Abbildung 3-30: a) Raman-Spektren von **GNR3**. Links: die niederenergetische Region mit RBLM; b) Normalisierte UV-Vis-Spektren von **GNR3** in THF und Wasser; c) Fotoaufnahmen der Dispersionen von **GNR3**-COOMe, **GNR3**-COOH, **GNR3**-COO(PEO) in THF, Konzentration 1 mg/mL (von links nach rechts). Rechts: Dispersion von **GNR3**-COO(PEO) in Wasser (0,2 mg/ml); d) Leistungskurven von **GNR3-(PEO)**. Links: Abfluss-Spannung gegen Abfluss-Stromfluss bei verschiedenen Gate-Spannungen. Rechts: Drain-Spannung gegen Abfluss -Stromfluss bei verschiedenen Abfluss-Spannungen.*

Der Aufbau des GNR ausgehend von **3-16 c** wurde anschließend in der Gruppe von XXXXX XXX weitergeführt (Abbildung 3-29). Zunächst wurde das Monomer in das Poly-*para*-phenylen **3-17 c** unter bereits optimierten *Yamamoto*-Konditionen (Kapitel 3.1.2) überführt, welches mittels GPC fraktioniert wurde. Die Abtrennung niedermolekularer Oligomere (M_n = 20000 gmol^{-1}, PDI = 1,06) dient der Reduktion der Polydispersität des Vorläufers und unterbindet die Entstehung von kurzen GNR, welche sowohl die Charakterisierung als auch die Anwendung des Materials erschweren.
Nachfolgend fand die Planarisierung des Polyphenylenvorläufers mit dem mittleren Molekulargewicht von 42000 gmol^{-1} unter Einfluss von Eisen(III)chlorid zum **GNR3**-COOMe statt. Zur Einführung der löslichkeitsvermittelnden PEO-Gruppen wurden Estergruppen durch die Einwirkung von Kaliumhydroxid in die Carbonsäure überführt. Die Zweitfunktionalisierung von **GNR3-**COOH erfolgte schließlich durch die Veresterung mit PEO in Gegenwart von EDC sowie katalytischen Mengen von DMAP.

In der Abbildung 3-30 a sind die Ramanspektren von **GNR3-**COOMe, **GNR3-**COOH und **GNR3-**COO(PEO) illustriert. Alle drei Graphen zeigen die für graphitische Materialien charakteristischen D- und G-Banden, deren Position in sehr guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von **GNR1** und **GNR2** stehen. Zudem wird ersichtlich, dass das Substitutionsmuster keinen Einfluss auf die Banden erster Ordnung ausübt, sondern ihre Position nur von der Struktur des graphitischen Rückgrades abhängt. Ähnlich dem **GNR2** wurde bei allen drei Proben ein deutliches Signal in der niederenergetischen Region bei ca. 170 cm^{-1} detektiert. Das Auftreten dieses Signals ist ein Indiz für die hochgeordnete Struktur des Nanostreifens. Die aus der Position des Peaks bestimmte Breite von ca. 1,9 nm zeigt eine gute Übereinstimmung sowohl mit dem theoretisch bestimmten Wert (1,7 nm) als auch mit der experimentell ermittelten Breite von **GNR2** (1,8 nm; Kapitel 3.1.5). Das eindeutige Ergebnis der Untersuchungen von **GNR3** hebt die Zuverlässigkeit der Ramanspektroskopie als die Methode zum Strukturnachweis von GNR hervor. Gleichzeitig demonstriert es die hohe Effektivität der oxidativen Cyclodehydrogenierung für die Planarisierung der dreidimensionalen Polyphenylenvorläufer.

Um die Frage nach dem Einfluss der neuen Substituenten auf die Löslichkeit des GNR zu beantworten, wurden Löslichkeitsexperimente mit **GNR3-**COOMe, **GNR3-**COOH und **GNR3-**COO(PEO) durchgeführt. Hierfür wurden alle drei Proben in THF für fünf Minuten

mit Ultraschall behandelt. Im Gegensatz zu **GNR3-**COOMe- und **GNR3-**COOH-Dispersionen mit ca. 0,02 bzw. 0,05 mg/ml wurde für das PEO-substituierte **GNR3** eine über Tage stabile Dispersion mit einer Konzentration von ca. 1 mg/ml erhalten (Abbildung 3-30 b). Der Vergleich mit den publizierten alkylsubstituierten GNR[110-111, 113] verdeutlichte weiterhin den löslichkeitsvermittelnden Effekt der PEO-Ketten. Darüber hinaus wurde eine stabile Dispersion von **GNR3-**COO(PEO) in Wasser mit der Konzentration von ca. 0,2 mg/ml erzielt (Abbildung 3-30, rechts). Dabei stellte sich heraus, dass ein Pfropfgrad von 46 % ausreichend zur Ausbildung einer hydrophilen Hülle um den aromatischen Kern ist, sodass erstmalig GNR dieser Dimension in Wasser suspendiert werden konnten. Eine derart hohe Löslichkeit bietet die Gelegenheit für lösungsbasierte physikalische Charakterisierungen. Die UV-Vis-Spektren von **GNR3** in THF zeigen für alle drei Substituenten ein einheitliches Absorptionsmaximum bei ca. 650 nm. Die aus der Absorptionskante experimentell ermittelte Bandlücke von ca. 1,3 eV ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem mittels DFT berechneten Wert von 1,34 eV für *para*-verknüpftes GNR mit Armlehnenstruktur sowie den **GNR1** und **GNR2**.[106] Das in Wasser aufgenommene Spektrum von **GNR3-**COO(PEO) weist ein ähnliches Profil auf, erfährt jedoch infolge der stärkeren Aggregation eine leicht bathochrome Verschiebung (Abbildung 3-30 c). Aufgrund einer stark verbesserten Prozessierbarkeit von **GNR3-**PEO wurde in der Gruppe von XXXX XXXXX ein Dünnschicht-FET hergestellt, um die elektronischen Eigenschaften zu demonstrieren. In der Abbildung 3-30 d sind die Leistungskurven von **GNR3-**PEO gezeigt. Bei einer Spannung von 20 V wurde die maximale Ladungsträgermobilität von ca. 0,3 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ mit einem An-Aus-Verhältnis (I_{on}/I_{off}) von 4 gemessen. Der kleine I_{on}/I_{off} Wert ist das Resultat eines Abschirmeffektes des elektrischen Feldes sowie eines hohen Streifen-zu-Streifen-Grenzwiderstands. Generell ist die Trägermobilität in einem derartigen Dünnschicht-FET von mehreren Faktoren abhängig. Zum einen wird es von der Größe der *Schottky*-Barriere beeinflusst, welche die Ladungsträger an der Grenze GNR-Elektrode durchtunneln müssen. Die Höhe dieser Barriere kann in den GNR mit einer kleineren Bandlücke reduziert werden. Die Gesetzmäßigkeit wurde anhand des Vergleiches der Ladungsträgermobilität von **GNR3-**PEO (Bandlücke 1,3 eV) mit literaturbekannten GNR demonstriert.[114, 267] Zum anderen ist die Mobilität von der Anordnung der einzelnen GNR in dem Film abhängig, da hier die Ladungsträger zwischen den GNR transportiert werden müssen. Diese Ordnung konnte

durch die verbesserte Löslichkeit des PEO-substituierten GNR gesteigert werden. Für einen weiteren Fortschritt auf dem Gebiet der GNR-basierten Elektronik muss die longitudinale Ausdehnung des Materials erhöht werden, sodass der Bau eines FETs mit nur einem GNR ermöglicht wird.

3.3 Zusammenfassung

In diesem Teilprojekt wurden Synthese, Charakterisierung und Anwendung von neuen Poly-*para*-phenylenen demonstriert. Anhand einer neu entwickelten Monomerstruktur und einer Optimierung der Polykondensationsbedingungen gelang es, den Polymerisationsgrad im Vergleich zu vorherigen Studien deutlich zu steigern. Das Molekulargewicht der größten Fraktion (**3-17 b II**) wurde anhand statischer Lichtstreuung auf 73000 $gmol^{-1}$ bestimmt, was umgerechnet einem Polymerisationsgrad von 45 entspricht. Zusätzlich konnte eine Fraktion mit dem Molekulargewicht von 141000 $gmol^{-1}$ und somit einem doppelten Polymerisationsgrad isoliert werden. Dies ist bis heute der höchste in der Literatur berichtete Wert für *Suzuki*- oder *Yamamoto*-Polymerisation der vergleichbaren Poly-*para*-phenylene.[105, 110] Die Bestimmung der Kuhnlänge, die die Steifheit einer Polymerkette angibt, wurde für **3-17 b II** auf ca. 7 nm bestimmt und entspricht einer semistarren Konformation des Polymers. Die geglückte Überführung dieses Vorläufers in das entsprechende GNR wurde anhand der FTIR- und Ramanspektroskopie belegt. Darüber hinaus wurde für **GNR2** in der niederenergetischen Region das RBLM-Signal bei 175 cm^{-1} detektiert. Es trägt individuelle Informationen über die Breite eines GNR, welche für **GNR2** auf 1,8 nm bestimmt wurde und in sehr guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der DFT-Berechnung liegt. Ferner kann das Signal als Indiz für eine einheitliche Struktur und somit vollständige Cyclodehydrogenierung des Polyphenylenvorläufers gedeutet werden. Eine gute Dispergierbarkeit von **GNR1** und **GNR2** erlaubte die Untersuchung ihrer elektronischen Eigenschaften mittels UV-Vis-Spektroskopie. Die Auswertung des aufgenommenen Spektrums erlaubte die Bestimmung der optischen Bandlücke von 1,3 eV deren Wert mit theoretischen Berechnungen übereinstimmte. Die Ergebnisse zeigten den möglichen Einsatz von **GNR1** und **GNR 2** in organischen Halbleitern, bei denen die Bandlücke auf atomarem Niveau

justiert werden kann. Ferner wurde ein neues Konzept für die Verbesserung der Löslichkeit von GNR erarbeitet. Es basiert auf der Einführung von substituierten Alkylketten an die Peripherie des GNR, wodurch eine weitere Funktionalisierung ermöglicht wird. Dies konnte am Beispiel von GNR mit carbonylsubstituierten Alkylketten realisiert werden. Anhand der Funktionalisierung mit PEO wurde in der Gruppe von XXXX XXXX für derartige GNR eine hohe Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln (THF, c = 1 mgmL^{-1}) und sogar in Wasser (c = 0,2 mg mL^{-1}) erreicht. Die damit zusammenhängende verbesserte Prozessierbarkeit ermöglichte den Bau eines Dünnschichttransistors mit einer Trägermobilität von ca. 0,3 cm^{2}V^{-1}s^{-1} und einem An-Aus-Verhältnis von 4, dem bis heute höchsten erreichten Wert unter Verwendung von „Bottom-up“-synthetisierten GNR.

4 C216: Nanographen mit definierter Kavität als ausgedehnter Coronoid

Im letzten Kapitel wurde die Synthese von GNR beschrieben, deren variable Randstruktur und Breite eine enorme Veränderung der elektronischen Eigenschaften mit sich bringen. Vor kurzem wurde eine weitere graphenverwandte Struktur, das GNM, entdeckt.[268] Die Öffnung der Bandlücke erfolgt hierbei in Folge eines kontrollierten Defekteinbaus in Form von dicht aneinander gesiedelten Poren. Um diesen Einfluss genau verstehen zu können, bedarf es Zugang zu definierten Modellverbindungen. Trotz der breiten Variation an PAK, welche mit ihrer definierten Randstruktur ein Modell zum besseren Verständnis von Graphen bieten, existieren bis heute keine Studienobjekte für das GNM. In diesem Projekt wird erneut auf die, durch die nasschemische Synthesestrategie gebotene Möglichkeit einer präzisen Strukturkontrolle zurückgegriffen. Es ermöglicht den Einbau einer Kavität mit definierter Größe in ein PAK. Das hierfür ausgearbeitete Konzept wird in diesem Kapitel diskutiert.

Den Grundbaustein für diese Arbeit bildet die bis heute größte synthetisierte Nanographen-Scheibe **C222**. Denkt man einen Benzolring in der Mitte des Moleküls weg, so entsteht ein mehrschichtiges Coronoid **C216**, welches einen Defekt mit dem Radius von ca. 0,6 nm beinhaltet. Diese scheinbar geringe Modifikation in der Struktur resultiert in einer Änderung der elektronischen Eigenschaften, welche aus dem späteren Vergleich der beiden Moleküle hervorgeht.

Zunächst jedoch soll die synthetische Herausforderung angegangen werden. Im Kapitel 1.3 wurden die zwei möglichen Darstellungsmethoden für **C222** erläutert. Beide gehen von einem dreidimensionalen Polyphenylenvorläufer aus, welcher im letzten Schritt in einer Cyclodehydrogenierungsreaktion planarisiert wird. Der größte Vorteil dieser Herangehensweise liegt in der hohen Löslichkeit der Vorstufe, wodurch eine maximale Kontrolle über die Reinheit und Struktur geboten wird.

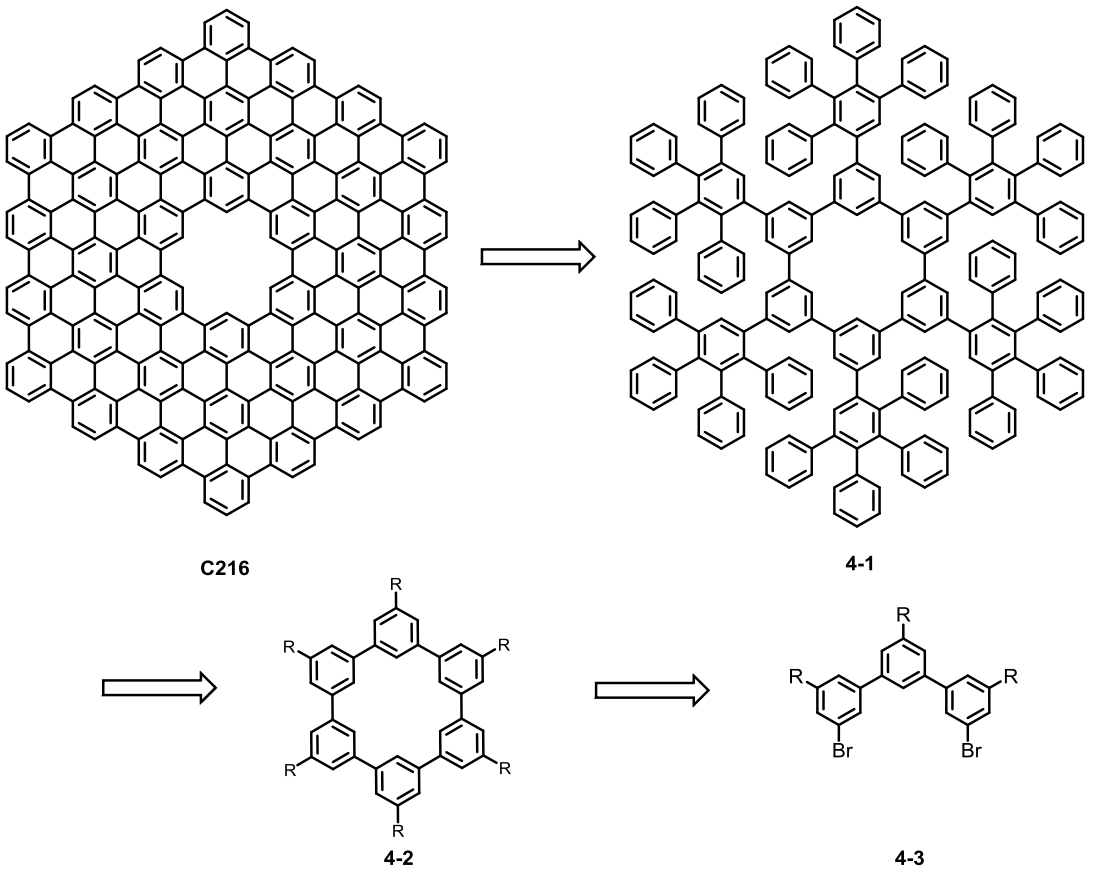


*Abbildung 4-1: Synthesestrategie für **C216**.*

Das gleiche Prinzip wurde bei der Planung der Coronoidsynthese verfolgt (Abbildung 4-1). Der Aufbau des Polyphenylens **4-1** erfolgte durch die Dendrimerisierung des substituierten Cyclohexa-*meta*-phenylens **4-2**. Seine erstmalige Synthese gelang durch die oxidative Kupplung eines Bis-Grignard Reagenzes von 1,3-Dibrombenzol mit einer Ausbeute von lediglich 1%.[269-270] Alternativ untersuchte die Gruppen von *T. M. Swager* Cyclohexa-*meta*-phenylenbildung *via* einer sechsfachen AB-*Suzuki*-Kupplung, wobei eine geringfügige Verbesserung des Umsatzes (13 %) erzielt wurde.[271] *H. Isobe* demonstrierte eine Ein-Topf-Synthese des Zyklus mittels eines nickelvermittelnden *Yamamoto*-Ringschlusses ausgehend von 1,3-Dibrombenzol, wobei neben dem Cyclohexa-*meta*-phenylen auch größere Ringe (bis n=9) gebildet wurden.[272] Neben der geringen Ausbeute macht vor allem die fehlende Funktionalisierungsmöglichkeit diese Synthesestrategien für unsere Zwecke ungeeignet. Stattdessen wurde die Herstellung des Terphenylens **4-3** mit zwei Bromfunktionalitäten angestrebt, welches unter *Yamamoto*-Bedingungen für die Ringbildung vorgesehen ist. Die in dieser Arbeit bisher

nur zur Polymerisation eingesetzte Nickel-katalysierte Aryl-Aryl-Kupplung kann infolge einer ausreichenden Verdünnung gleichermaßen für einen Ringschluss eingesetzt werden, wie die Beispiele von 1,9-Phenanthrolin[273], *ortho*-Triphenylen[274], Terpyrenyl[275] oder Heterotriangulen[191] veranschaulichen. Das Konzept der Dendrimerisierung wurde in der Gruppe von *K. Müllen* entwickelt und bewährte sich bei der Synthese von dreidimensionalen Polyphenylendendrimeren[276-277] sowie zahlreicher ausgedehnter PAK.

4.1 Synthese von Coronoid C216

Zur Darstellung von **C216** wurde zunächst, basierend auf den Arbeiten von *M. Kastler,* Cyclohexa-*meta*-phenylen **4-10** synthetisiert.[278] Der Aufbau erfolgte schrittweise mittels regioselektiver *Suzuki*-Kupplung. Hierfür wurde ausgehend von 1,3-Dibrom-5-TMS-Benzol (**4-5**) zum einen durch einfachen Halogen-Metall-Austausch die 3-Brom-5-TMS-phenylboronsäure (**4-7**), zum anderen durch Austausch der beiden Bromosubstituenten in die reaktiveren Iodgruppen das 1,3-Diiodo-5-TMS-benzol (**4-6**) erhalten. In der folgenden, bei Raumtemperatur selektiven, *Suzuki*-Kupplung dieser beiden Bausteine wurde das bromfunktionalisierte *meta*-Terphenylen (5,3''-Dibromo-3,5',5''-tris-trimethylsilyl-[1,1';3',1'']terphenyl) (**4-8**) gewonnen. Eine Nickel(0)-vermittelte *Yamamoto*-Zyklisierung zum Hexa-TMS-cyclohexa-*meta*-phenylen **4-9** stellte den Schlüsselschritt in der Synthesesequenz dar. Es ist zu beachten, dass das Ergebnis einer solchen Kupplung stark konzentrationsabhängig ist: In einer zu konzentrierten Lösung wird bevorzugt Oligomerbildung beobachtet. Um dies zu unterdrücken wurde die Konzentration der Reaktionslösung auf $3{,}9 * 10^{-3}$ M eingestellt. Der Nickelkatalysator wurde in der Glovebox angesetzt und vor der Reaktion unter Abwesenheit von Licht bei 65 °C aktiviert. Eine tropfenweise Zugabe des Monomers **4-8** in die Katalysatorlösung sorgte zusätzlich für eine pseudo-Verdünnung. Nach der im Kapitel 3.1.2 erläuterten Aufarbeitung zur Beseitigung von anorganischen Rückständen wurde **4-9** säulenchromatographisch isoliert. Die zyklische Struktur wurde vor allem aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum ersichtlich. Der Ringstrom bewirkte eine Tieffeldverschiebung der Signale, welche von den inneren Protonen stammen, und kann beim Terphenylen nicht beobachtet werden (Abbildung 4-3). Nach der Behandlung des Hexatrimethylsilylzyklus

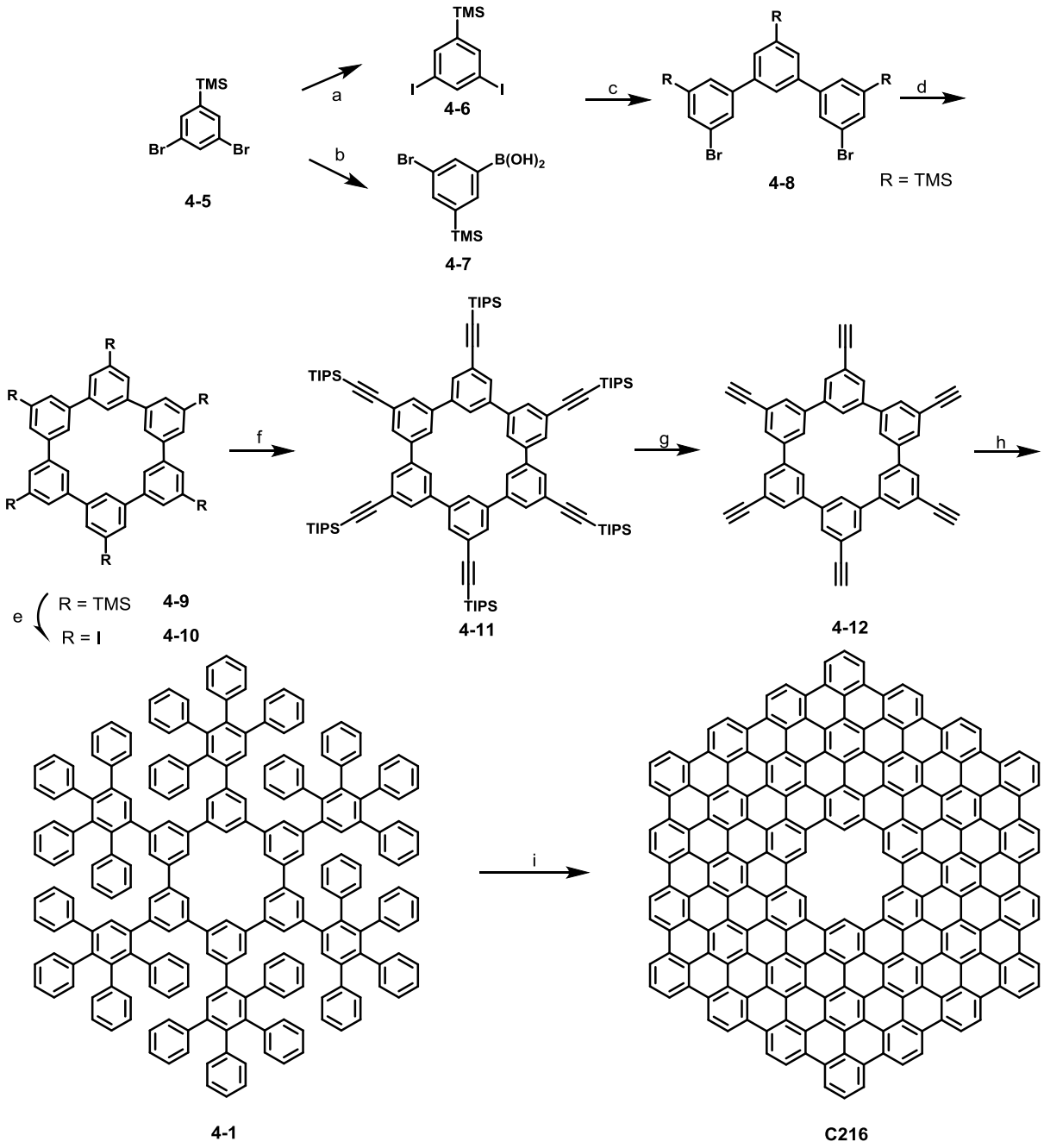


*Abbildung 4-2: Synthese von **C216.** a) t-BuLi, I_2, Et_2O, 90%; b) n-BuLi, $B(OiPr)_3$, Et_2O, 98%; c) K_2CO_3,$Pd(PPh_3)_4$, Toluol/EtOH/H_2O, 76%; d) $Ni(cod)_2$, cod, bipy, Toluol/DMF, 60%; e) ICl, CH_3Cl, 96%; f) CuI, PPh_3, $Pd(PPh_3)_4$, TIPS-Acetylen, Piperidin, 62%; g) TBAF, THF, 78%; h) 2,3,4,5-Tetraphenyl-cyclopenta-2,4-dienon, o-Xylol, µW, 300 W, 250 °C, 66%; i) $FeCl_3$, DCM/CH_3NO_2, 84%.*

4-9 mit Iodmonochlorid konnte Hexaiodo-cyclohexa-*meta*-phenylen **4-10** als weißer, unlöslicher Feststoff isoliert werden. Nach dem Protokoll von *J. Wu*[279] gelang die

Überführung von **4-10** in einer sechsfachen *Hagihara-Sonogashira*-Kupplung mit TIPS-Acetylen in das lösliche Hexa-(TIPS-ethinyl)-cyclohexa-*meta*-phenylen (**4-11**). Es folgte der Aufbau des Dendrimers **4-1**. Die Entschützung der Ethinyl-Gruppen mit TBAF erlaubt die Umsetzung von **4-12** in einer sechsfachen mikrowellengestützten *Diels-Alder*-Reaktion mit dem 2,3,4,5-tetraphenylcyclopenta-2,4,-dienon zum Polyphenylen **4-1**. Die Aufreinigung des dendritischen Polyphenylens **4-1** erfolgte durch die präparative Recycling-GPC mit Chloroform als Laufmittel. Die Strukturaufklärung erfolgte anhand von ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektroskopie und hochauflösender MALDI-TOF-Massenspektrometrie (siehe Abbildung 4-3 a sowie Kapitel 7.3). Die einzelnen Protonen konnten mithilfe von 2D-Experimenten eindeutig zugeordnet werden (^{1}H-^{1}H-COSY, ^{1}H-^{1}H-TOCSY, und ^{1}H-^{1}H-NOESY Spektren befinden sich im Kapitel 7.3).

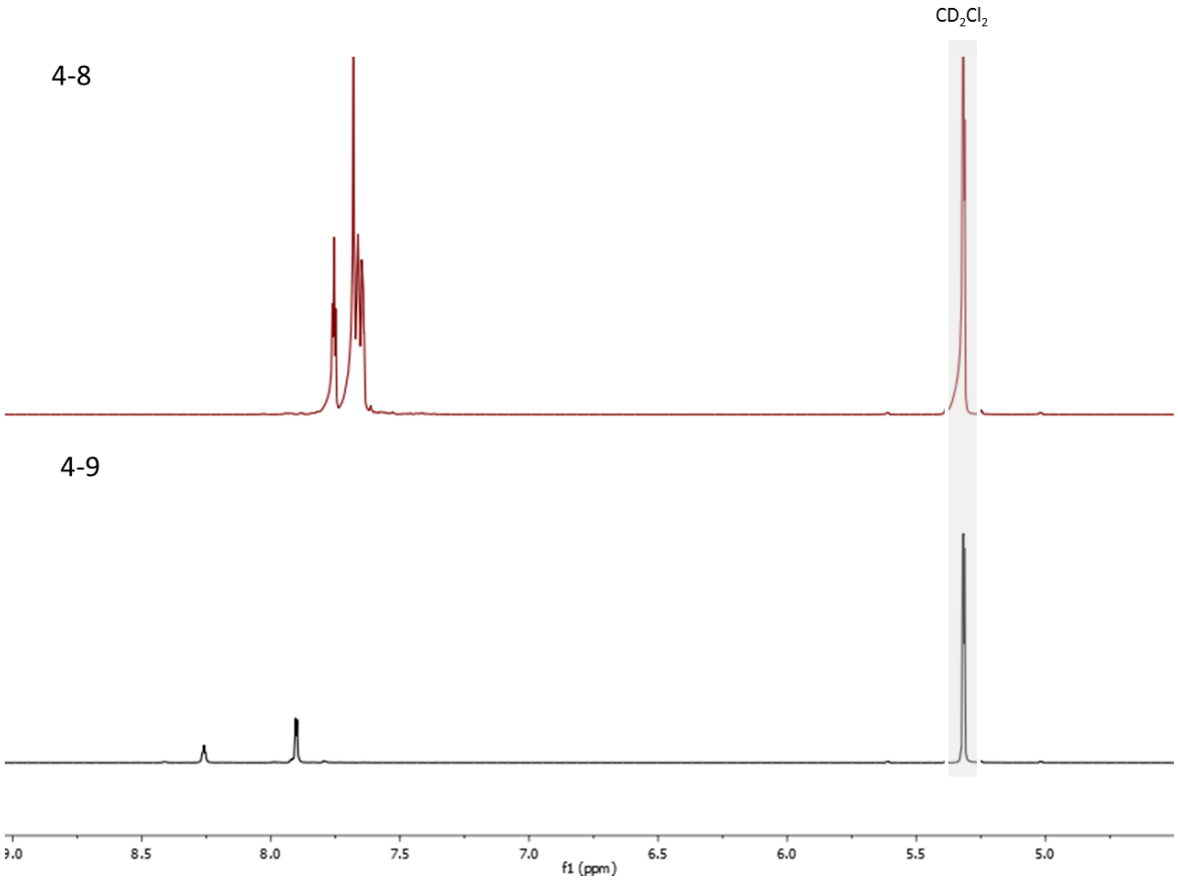


*Abbildung 4-3: ^{1}H-NMR-Spektren von Terphenylen **4-8** (rot) und Cyclohexa-meta-phenylen **4-9** (schwarz).*

In dem letzten Schritt wurde die oxidative Cyclodehydrogenierung der dimensionalen Vorstufe **4-1** untersucht und optimiert. Die Anwendung der Reaktion auf dendritische

Vorläufer wurde innerhalb der letzten zwei Jahrzehnte bereits intensiv in unserer Gruppe erforscht und ermöglichte die Synthese einer Reihe von PAK. Während für kleinere PAK eine vollständige Schließung meist reibungsfrei abläuft,[280-282] führt das ausgedehnte π–System bei den größeren Analoga oft zur Bildung partialgeschlossener

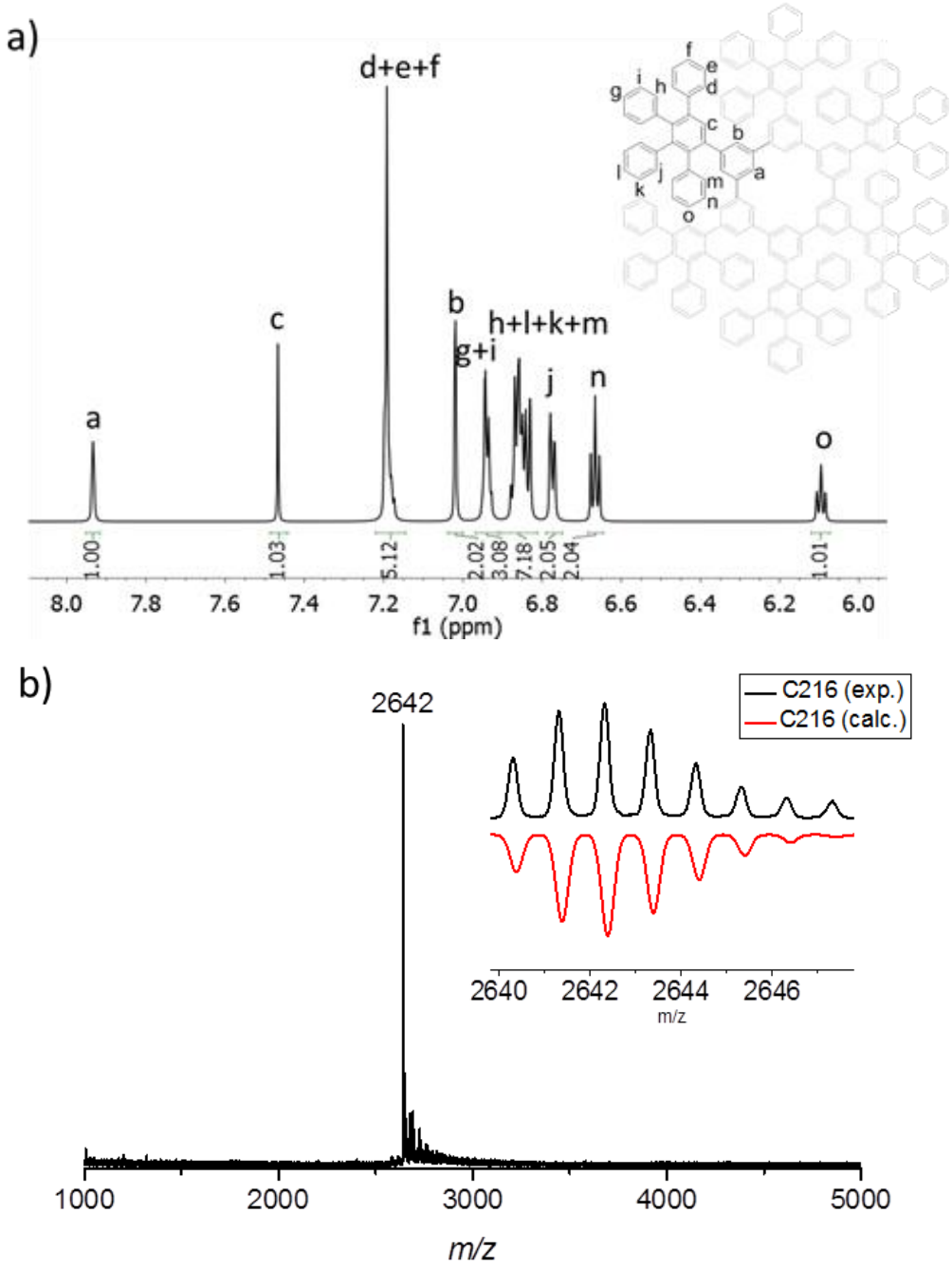


*Abbildung 4-4: ^{1}H-MNR-Spektrum von **4-1** und HR-MALDI-TOF Spektrum von **C216** (die Vergrößerung zeigt die Übereinstimmung des gemessenen Signals mit den theoretisch kalkulierten Werten für $C_{216}H_{48}$).*

Produkte[79], die aufgrund ihrer herabgesetzten Löslichkeit nicht abgetrennt werden können. Die Vorarbeiten von *C. Simpson*, *L. Dössel* und *M. Kastler,* die sich mit der Optimierung der Cyclodehydrogenierung der Nanographene beschäftigten, dienten als Vorlagen für die Planarisierung von **4-1**. Als Oxidationsmittel wurde Eisen(III)chlorid gewählt. Die Planarisierung wurde anfangs mit 5 Äquivalenten Eisen(III)chlorid pro Wasserstoff durchgeführt. Die massenspektroskopische Untersuchung zeigt jedoch nach drei Tagen Reaktionszeit nur partiell geschlossenes Produkt mit drei offenen Bindungen an. Es folgte eine Erhöhung der Menge des Oxidationsmittels auf 7,5 Äquivalente, was zur Abspaltung von 96 Protonen und somit einer vollständigen Schließung zum **C216** führte. Der Analyse des Coronoids **C216** mittels Massenspektrometrie kam durch die Unlöslichkeit des schwarzen Feststoffes die Schlüsselrolle zu. Das Signal bei *m/z* 2642 stimmte sehr gut mit der theoretisch berechneten Isotopenverteilung für $C_{216}H_{48}$ überein (Abbildung 4-4 b). In einem geringen Maße wurde eine partielle Chlorierung von **C216** trotz einer sorgfältigen Optimierung der Reaktionsbedingungen beobachtet. Auch wenn die Massenspektroskopie in der organischen Chemie nicht zu den Methoden für einen Strukturbeweis zählt, ist kein anderes 216-Kohlenstoff-Molekül mit der exakt gleichen Molmasse von 2642 und der Isotopenverteilung denkbar. Eine Wanderung oder Umlagerung der Phenylringe während der Cyclodehydrogenierung hätte eine andere Molmasse zu Folge, die sich in der Isotopenverteilung bemerkbar gemacht hätte. Aus diesem Grund kann die Struktur von **C216** zweifelsfrei bestätigt werden.

Wegen der enormen Größe des π-Systems und somit starken π-π-Wechselwirkungen zwischen den Scheiben konnte es in keinem der gängigen Lösungsmittel gelöst werden. ^{1}H-NMR-Spektroskopie in Lösung oder etwa Kristallzüchtung waren somit ausgeschlossen.

4.2 Charakterisierung von **C216**

Die Strukturaufklärung erfolgte anhand ^{1}H- und ^{13}C-Festkörper-NMR-Spektroskopie. Die Experimente wurden von XXXXX XXXXX an der XXXX XXXX und XXXXX XXXXX an der XXXXXX XXXXXXX durchgeführt. Abbildung 4-5 illustriert die 2D ^{1}H-^{1}H DQ-SQ-NMR und ^{13}C-{^{1}H} REPT-HSCQC-NMR Spektren von **C216**. Diese wurden im Hochmagnetfeld mit der Stärke von 16,45 T und unter Verwendung der *Magic-Angle-Spinning*-Technik (engl.

für Rotation im magischen Winkel, 50 kHz Probenrotationsfrequenz) zur Verbesserung der Signalqualität aufgenommen.

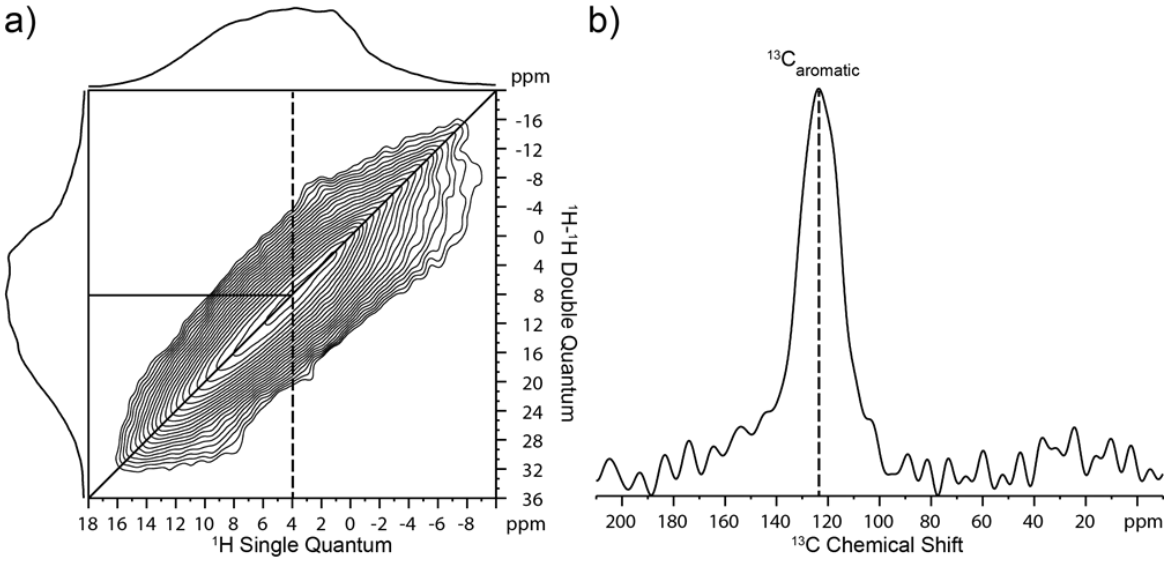


*Abbildung 4-5: 2D ^{1}H DQ-SQ Korrelation und $^{13}C\{^{1}H\}$ REPT-HSCQ NMR-Spektren von **C216**.*

Das ^{1}H-^{1}H-DQ-SQ-NMR-Spektrum in Abbildung 4-5a zeigt eine signifikante Linienverbreiterung und Verschiebung aller ^{1}H-Signale sowohl zu höheren als auch zu den niedrigeren Frequenzen (von -7 bis 16 ppm) verglichen mit dem Spektrum des Vorläufers **4-1** in der Abbildung 4-4a. Das Intensitätsmaximum befindet sich bei 4 ppm in der Einquantendimension, also bei deutlich niedrigeren ppm-Werten als charakteristische aromatische Signale in hochaufgelösten Lösungs-NMR-Spektren. Die signifikante Hochfeldverschiebung wurde durch die aromatischen Ringströme der benachbarten **C216** Scheiben hervorgerufen, welche sich aus der heterogenen co-planaren Packung der π-Orbitale einzelner Moleküle im Material ergeben.[283-284] Eine Unterscheidung der inneren und äußeren Protonen war aufgrund ihrer ähnlichen Verschiebung und der starken Verbreiterung durch die heterogene molekulare Packung nicht möglich.

Weitere Erkenntnisse über die aromatische Natur von **C216** können dem ^{13}C-$\{^{1}H\}$ REPT-HSQC Spektrum entnommen werden (Abbildung 4-5*b*). Durch die verkürzte Kopplungszeit können nur die ^{13}C-Signale, welche von den Kohlenstoffen an den Kanten und ihrer unmittelbaren Nähe stammen, beobachtet werden.[285] Das Spektrum zeigt eine

einzelne, wenngleich breite ^{13}C-Resonanz bei 124 ppm entsprechend den inneren und außenstehenden sp^2-Kohlenstoffatomen. Die Linienbreite des Signals ist vergleichbar mit der für GNR berichteten.[111] Die planare, aromatische Struktur, welche zum größten Teil durch das heterogene Packungsverhalten und die erhebliche intermolekulare π–π-Wechselwirkung beeinflusst wird, konnte mithilfe der Festkörper-NMR-Spektroskopie bewiesen werden. Der Vergleich dieses Ergebnisses mit der Literatur lässt eine große Ähnlichkeit zu den kürzlich untersuchten GNR feststellen.[111, 113]

Einen weiteren strukturellen Nachweis für die coronoide Struktur von **C216** konnte mithilfe eines Vergleichs der experimentellen und den über DFT berechneten IR- und Raman-Spektren erhalten werden. Die Untersuchungen fanden in Kooperation mit XXXX XXXXXX, XXXXXX XXXXXXX und XXXXX XXXXXXX an der XXXXXXX XXXXXXX statt. Das Coronid **C216** verfügt über zwei unterschiedlichen C-H-Bindungen: die im Inneren des Moleküls und die am äußeren Rand. Somit werden zwei verschiedene Schwingungsmoden erwartet. Die Lage der Kavitätsbande konnte anhand eines Vergleichs mit ähnlichen Systemen ermittelt werden. Hierfür wurden das IR-Spektrum für *Kekulen*, *Septulen*, das Coronoid $C_{104}H_{30}$ sowie **C216** theoretisch berechnet (Abbildung 4-6). Allen gemeinsam ist die Bande im Bereich von 890 cm^{-1}. Die ermittelten theoretischen Ergebnisse für *Kekulen*[286] und *Septulen*[173] zeigten eine große Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Werten. In Abbildung 4-7 ist das gemessene IR-Spektrum für **C216** zu finden. Es zeigt drei unterschiedlichen C-H-Deformationsschwingungen. Die Lage der Signalmaxima steht in guter Übereinstimmung mit den DFT-Berechnungen (durchgeführt mit Hilfe von Gaussian09 rev D 0,1 auf der Basis B3LYP/6-31G(d,p)). Die Bande bei 786 cm^{-1} wurde durch die kollektive Deformationsschwingung der C-H-Bindungen aus der Ebene heraus hervorgerufen, welche an den Ecken des Moleküls gelegen sind und wird als TRIO-Mode bezeichnet. Eine weitere Bande bei 802 cm^{-1} stammt von der Schwingung der C-H-Bindungen entlang der sechs äußeren Kanten, der sogenannten DUO-Mode. Die wichtigste Bande bei 857 cm^{-1} kam von den C-H-Schwingungen, welche im Inneren des Ringes stattfinden, und bietet somit ein charakteristisches IR-Merkmal für die Kavität von **C216**.

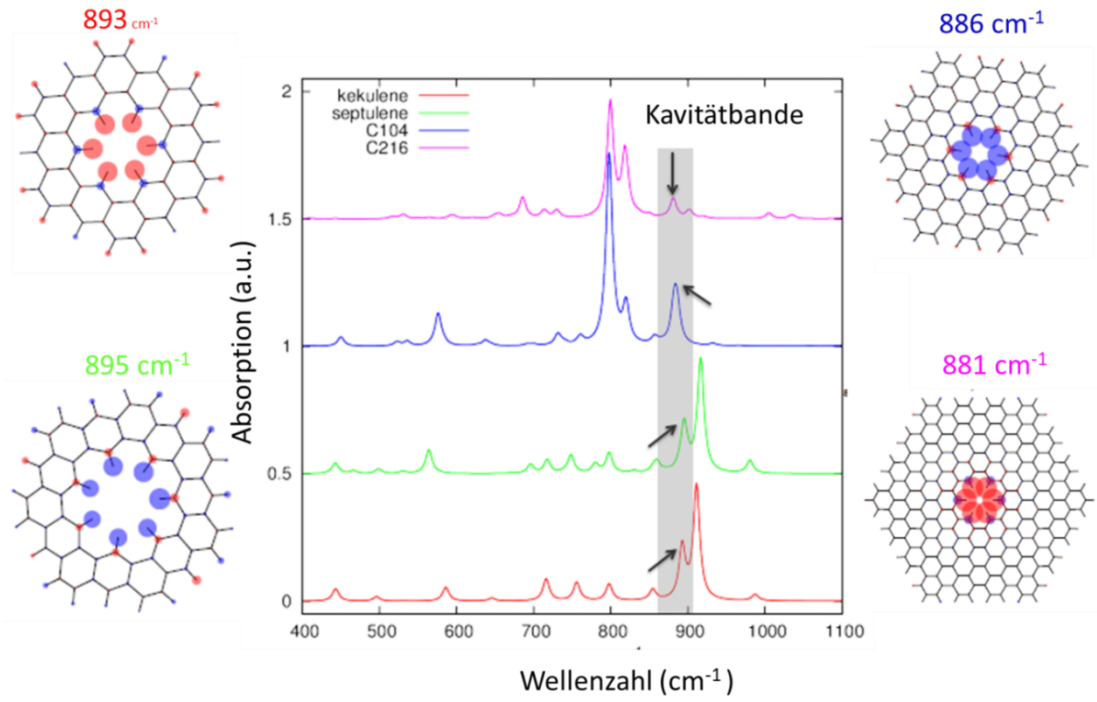


*Abbildung 4-6: Berechnete IR-Spektren für Kekulen, Septulen, $C_{104}H_{30}$ und **C216**. Die gemeinsame Kavitätsbande liegt im Bereich von 890 cm^{-1}.*

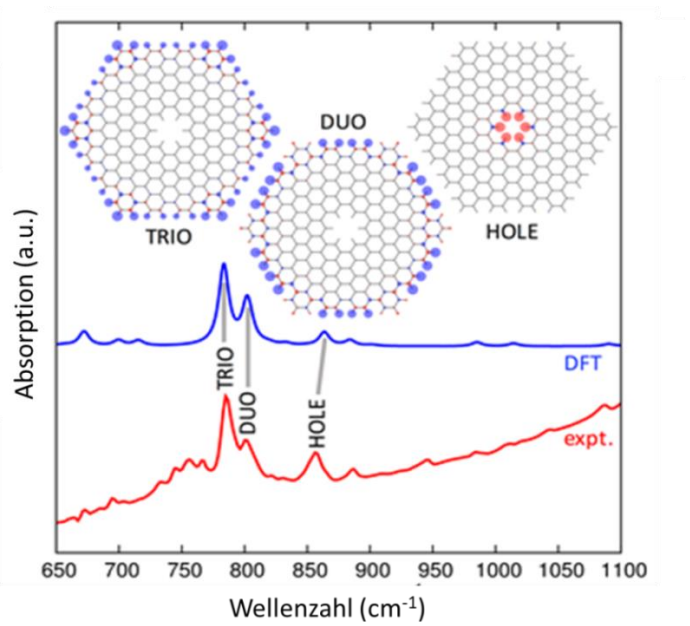


*Abbildung 4-7: IR-Spektrum von **C216** (rot). Zum Vergleich wurde das DFT-berechnete Spektrum (blau) hinzugefügt.*

Das Raman-Spektrum von **C216** wurde am JobinYvon Labram HR8000UV-Spektrometer bei einer Laseranregung von 515 nm aufgenommen. Es zeigt die für die graphitischen

Moleküle charakteristischen D-und G-Banden (Abbildung 4-8 a). Der Vergleich der DFT-Berechnungen für **C216** und **C222** zeigt eine zusätzliche Bande (mit dem Stern gekennzeichnet) in der D-Region. Eine solche Raman-Linie, die auch experimentell beobachtet wurde (blaue Linie), kommt in dem Spektrum für **C222** nicht vor und kann somit als Signatur für die Kavität angesehen werden. Weitere strukturelle Besonderheiten wurden im Bereich der niedrigen Wellenzahlen (LWR: *eng.* low-wavenumber region) erhalten. Bei der Wellenzahl von ca. 390 cm^{-1} wurde eine radiale Schwingungsmode beobachtet. Diese setzt sich zusammen aus der Stauchung der C-C-Bindung am inneren Ring und der daraus resultierende Streckung der benachbarten C-C-Bindungen (Abbildung 4-8 b). Über die Charakterisierung von **C216** hinaus zeigt dies eindrucksvoll den Einsatz von moderner IR- und Raman-Spektroskopie zur Strukturaufklärung auf. Unterstützt von DFT-Rechnungen und durch einen Vergleich mit analogen Coronoiden und **C222** gelang es erstmals, die Anwesenheit einer Kavität im PAK zu belegen.

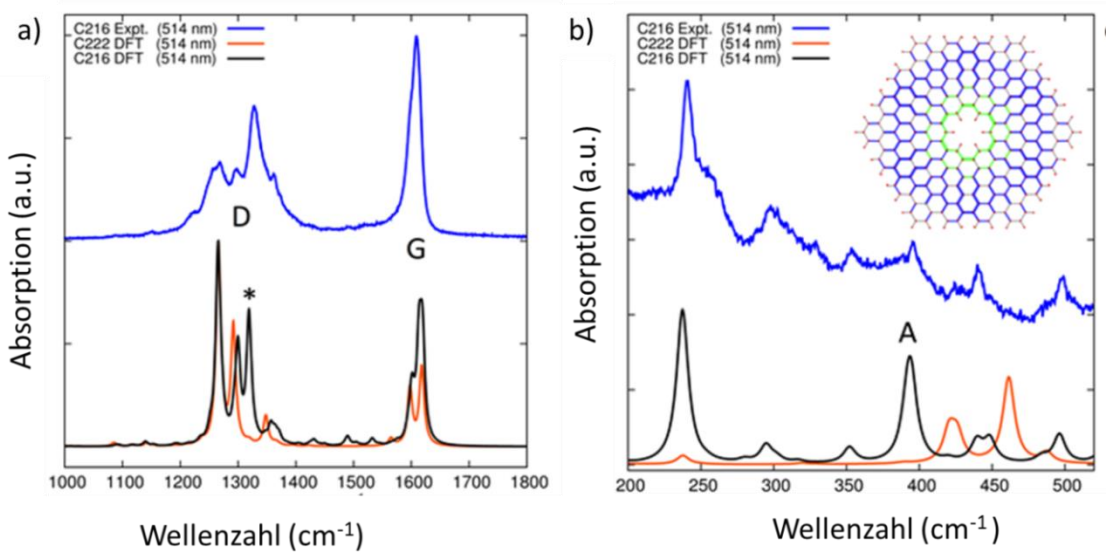


*Abbildung 4-8: Raman-Spektrum von **C216** (blau). Zum Vergleich wurde das berechnete Spektrum für **C216** (schwarz) sowie C222 (rot) abgebildet.*

Wenngleich **C216** unlöslich ist, war es möglich, unter Verwendung einer Ulbrich-Kugel ein UV-Vis-Spektrum von der Suspension in Chlorbenzol aufzunehmen Dieses Bauelement hat eine spezielle Innenfläche, welche reflektiertes Licht vielfach diffus streut, sodass ein isotropes Lichtfeld gebildet und mittels Detektor gemessen wird. In

der *Abbildung 4-9* (links oben) ist das breite und fast strukturlose Spektrum dargestellt. Um die Selektivität zu erhöhen, wurde Derivativ-Spektroskopie (auch Ableitungsspektroskopie genannt) angewandt. Diese Methode arbeitet mit mathematisch transformierten Spektrenwerten[287]. Der normale Spektrenverlauf wird dabei in seine Derivativkurve umgerechnet, sodass man statt Absorption *A* eine Absorptionsänderung pro Nanometer ΔA/nm erfasst. Somit zeigt das Derivatspektrum einen Maximum/Minimum an den Stellen, an denen das Originalspektrum einen Wendepunkt aufweist, und hat einen Wert von Null, wo das Ausgangsspektrum ein Maximum hat. Man erhält somit von einem weniger markanten UV-Vis-Spektrum oben im Bild ein detailreicheres und aussagekräftigeres Derivativspektrum (*Abbildung 4-9*, links unten). Es sind drei feine Änderungen in der Steigung bei 620, 520 und 450 nm zu erkennen, die möglicherweise

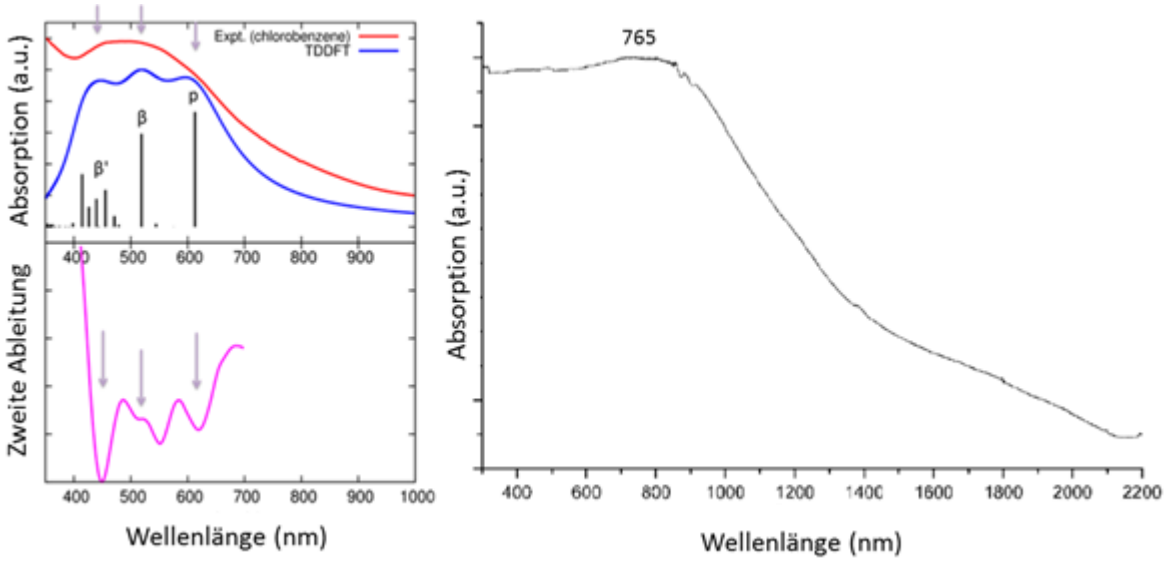


*Abbildung 4-9: UV-Vis-Spektrum von **C216** (links). Die obere Graphik zeigt das in Chlorbenzol aufgenommene Spektrum (rot) gemeinsam mit dem theoretisch berechneten (blau). Im unteren Bild ist die zweite Ableitung dargestellt. Rechts ist das publizierte Absorptionsspektrum von **C222** zum Vergleich illustriert.*[79]

den verschiedenen optischen Übergängen entsprechen. Die TD-DFT Berechnungen weisen in der Tat zweifach entartete Übergänge bei 613 und 519 auf, so wie ein Bündel von Signalen bei 455, 439, 426 und 414 nm. Gemäß der *Clar*-Definition[288] entsprechen diese den *p*-, β-, β'-Banden und stimmen auch mit den experimentell ermittelten Positionen überein.

Die erfolgreiche Darstellung von **C216** ermöglicht den Zugang zu einer neuen Klasse innerhalb der PAK. Im Rahmen dieser Arbeit kann dadurch erstmalig der Einfluss eines strukturdefinierten Defektes auf die elektronischen Eigenschaften eines PAK untersucht werden. Dafür wurde das Absorptionsspektrum von **C222** hinzugezogen. Es zeigt ein breites und, bedingt durch starke Aggregation, strukturloses Maximum bei ca. 750 nm (*Abbildung 4-9* rechts), was um etwa 100 nm rotverschoben ist, im Vergleich zum Coronoid **C216**. Der gleiche Trend lässt sich bei den theoretischen Berechnungen erkennen: Die p-Bande, welche dem HOMO-LUMO-Übergang in PAK entspricht, weist eine Blauverschiebung um 100 nm (0,3 eV) auf, wenn man **C222** (714 nm) mit **C216** (613 nm) vergleicht (Abbildung 4-10).

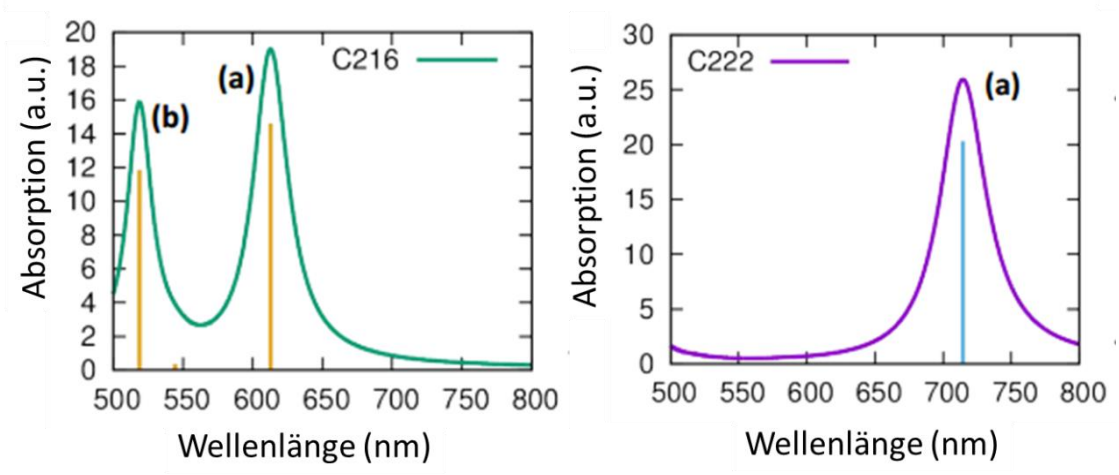


*Abbildung 4-10: Berechnete Absorptionsspektren für **C216** (links) und **C222** (rechts).*

Die HOMO- und LUMO-Niveaus für **C216** wurden auf -4,7 und -2,5 eV mit der daraus resultierenden HOMO-LUMO-Lücke von 2,2 eV bestimmt. Für **C222** wurden die Werte für HOMO und LUMO bei -4,5 und -2,7 eV und somit eine HOMO-LUMO-Lücke von 1,8 eV berichtet.[78] Das Anheben der HOMO-LUMO-Lücke um 0,4 eV spiegelt somit die experimentellen Ergebnisse wider. Für die zukünftigen Studien kann die Einführung einer definierten Kavität als eine der Möglichkeit angesehen werden, die elektronischen Eigenschaften der PAKs besonderes akkurat zu justieren. Betrachtet man weiterhin die PAK als definierte Graphenausschnitte, so bedeutet dieses Ergebnis, dass ein Entfernen eines Benzolringes eine Bandlücke in dem gesamten Material induzieren würde. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit den experimentellen Untersuchungen am

Graphennanomesh, bei dem Nanoporen in regelmäßigen Abständen für die Bandlücke verantwortlich sind.

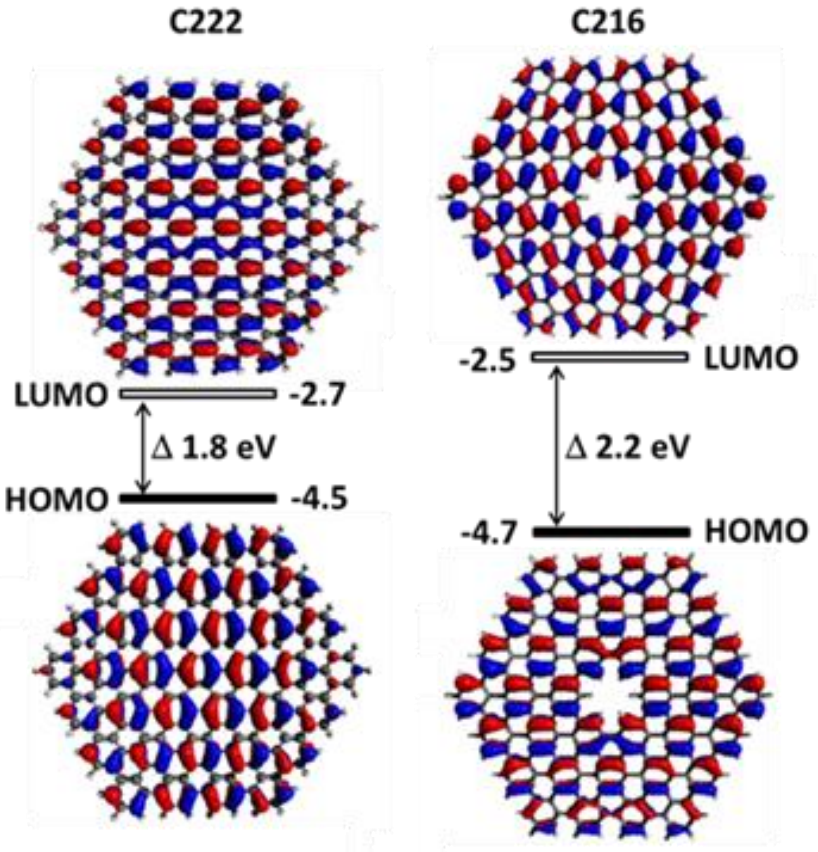


*Abbildung 4-11: HOMO-LUMO Lücke für **C222** und **C216**.*

4.3 Chemische Funktionalisierung von **C216**

Um weitere Einblicke in das Material Graphen und seine Eigenschaften an Hand der PAK zu bekommen, stehen Chemiker vor der synthetischen Herausforderung die Dimensionen dieser Modellverbindungen auszuweiten. Mit steigender Größe nimmt die Löslichkeit der PAK, im Hinblick auf Isolierung der Produkte und ihre Charakterisierung jedoch rapide ab. Für eine Anwendung in elektronischen Bauteilen steht neben der Entwicklung effizienterer Konzepte zur Vergrößerung des aromatischen Kerns, aber auch die Möglichkeit einer Verarbeitbarkeit aus Lösung, und damit bei niedrigen Temperaturen, im Vordergrund. Hierzu ist mindestens eine gewisse Dispergierbarkeit der PAK in organischen Lösungsmitteln notwendig.

Im Laufe der Zeit wurden mehrere Konzepte zur Steigerung der Löslichkeit von Nanographenen ausgearbeitet. Zum einen bewirkt die kovalente Addition an die C-C Doppelbindung innerhalb der Graphenfläche eine Vergrößerung des intramolekularen Abstandes, wodurch die Aggregation unterdrückt wird. Zum anderen kann die Substitution peripherer Wasserstoffatome durch die funktionellen Gruppen zur verbesserten Löslichkeit führen. Als löslichkeitsvermittelnde Gruppen haben sich lange Alkylketten bewährt. Zuerst von *A. D. Schlüter* bei der Synthese von linearen Leiterpolymeren angewandt,[289] wurde dieses Konzept in unserer Gruppe des Öfteren für eine verbesserte Prozessierbarkeit von GNR und PAK eingesetzt und weiterentwickelt, um deren Analyse oder Einsatz in elektrischen Bauteilen zu ermöglichen.[112] Eine neuere Alternative zur Steigerung der Löslichkeit bietet sogenannte Perchlorierung.[290] Hierbei werden Wasserstoffatome durch mehr Raum beanspruchende Chloratome ersetzt, wodurch die äußeren Benzolringe durch deren sterische Abstoßung aus der Ebene gebracht werden. Die Aufhebung der Planarität ist die Ursache für die verbesserte Löslichkeit. Als anschauliches Beispiel gilt die Perchlorierung einer Reihe von Nanographenen, darunter das bis heute größte synthetisch zugänglicher Nanographen **C222**.[290] In den meisten Fällen wurde die Löslichkeit sogar soweit gesteigert, dass Einkristalle aus der Lösung gezüchtet werden konnten und ein Strukturnachweis mittels Röntgenkristallograpie möglich wurde. Die beiden letzten Funktionalisierungskonzepte sollten auf das Nanographen **C216** angewandt werden mit dem Ziel, weitere strukturelle Nachweise der Kavität zu erhalten.

4.3.1 Alkylsubstituiertes **C216**.

Die im Kapitel 4.1 vorgestellte Syntheseroute für **C216** erlaubt eine flexible Substitution der Peripherie des Moleküls. Die Einführung der Dodecylketten konnte dementsprechend im vorletzten Schritt, der sechsfachen *Diels-Alder*-Cycloaddition mit dem dodecylsubstituierten Tetraphenylcyclopentadienon **3-15 b** eingefügt werden (Abbildung 4-12). Das erhaltene Polyphenylen **4-13** wurde mittels Säulenchromatographie vorgereinigt. Das unumgesetzte Cyclopentadienon konnte wegen eines deutlichen Größenunterschieds zum Polyphenylen leicht durch präparative

Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) abgetrennt werden. Auf Grund der hohen Symmetrie des Moleküls eignete sich ^{1}H-NMR-Spektroskopie sehr gut zur Charakterisie-

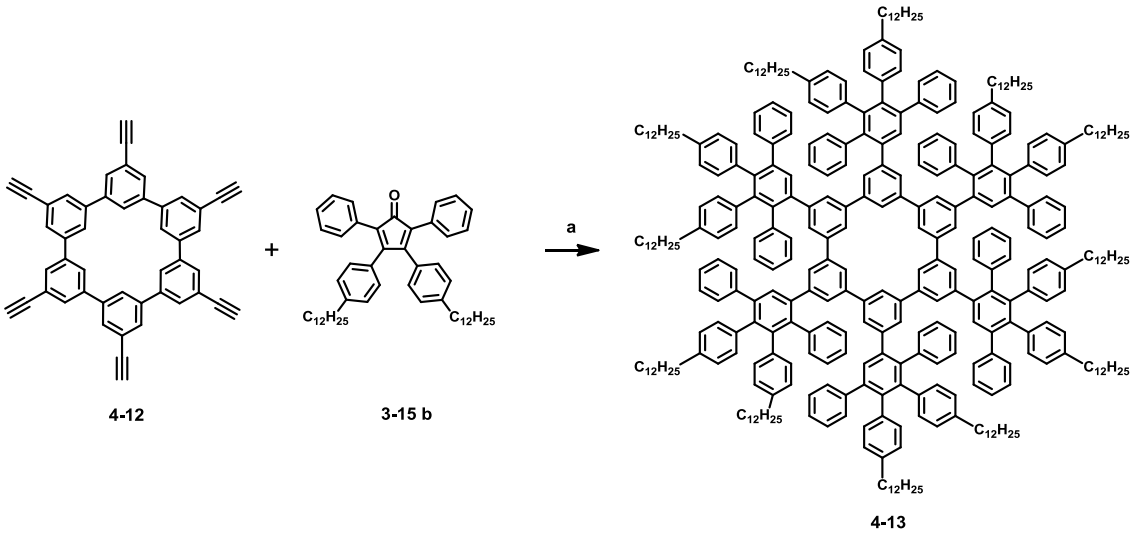


Abbildung 4-12: Synthese des C12-substituierten Polyphenylenvorläufer. a) 2,3,4,5-tetraphenyl-cyclopenta-2,4-dienone, o-Xylol, µW, 300 W, 250 °C, 85%.

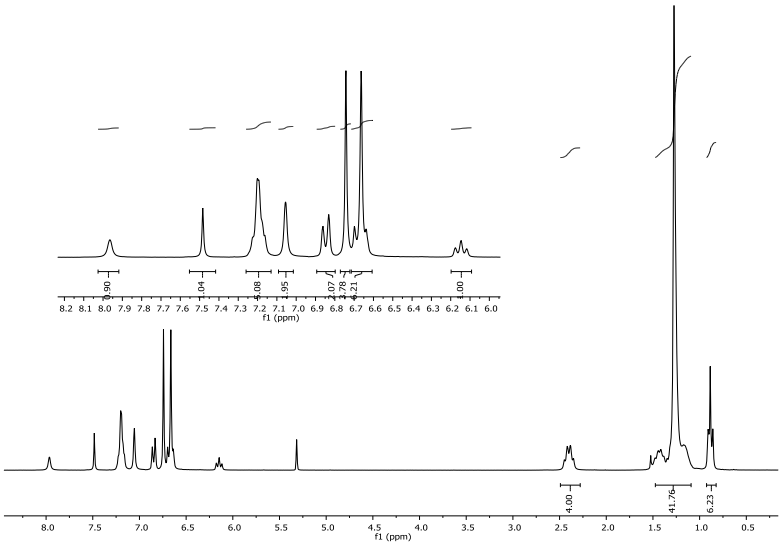


*Abbildung 4-13: ^{1}H-NMR-Spektrum von **4-13**.*

rung von **4-13**. In Analogie zu **4-1** wird für **4-13** eine Tieffeldverschiebung des Singuletts der sechs inneren Protonen bei 7,96 ppm beobachtet. Zudem konnten im Hochfeldbereich die Signale der zwölf Dodecylketten erhalten werden. Neben dem Strukturbeweis lieferte die ^{1}H-NMR-Spektroskopie einen Reinheitsbeweis für die Vorstufe **4-13**. Dies ist auf Grund meist erschwerter Aufreinigung der

cyclodehydrogenierten Produkte von besonderer Bedeutung. Die Abspaltung von 96 Protonen und Knüpfung 48 neuer C-C-Bindungen wurde im Kapitel 4.1 ausführlich diskutiert, wobei das Zielmolekül **C216** durch Verwendung von 7,5 Äquivalenten Oxidationsmittel gewonnen werden konnte.

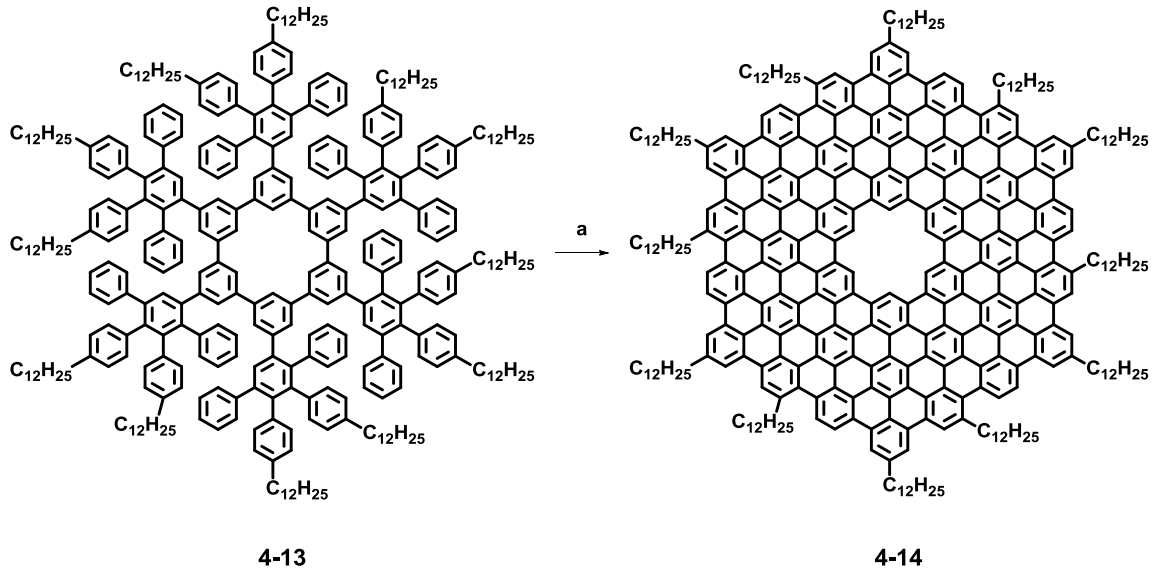


*Abbildung 4-14: Cyclodehydrogenierung von **4-13,** a) $FeCl_3$, DCM/CH_3NO_2.*

Zunächst kamen die gleichen Bedingungen zur Cyclodehydrogenierung des Polyphenylens **4-13** zum Einsatz. Nach drei Tagen Reaktionszeit zeigte sich, dass unter den gewählten Bedingungen in erheblichem Maße teilzyklisierten Intermediate gebildet wurden und das Produkt **4-14** nur in geringer Menge entstand. Gleichzeitig wurde eine bereits eingesetzte Chlorierung im MALDI-TOF-Spektrum beobachtet. Daher wurde der Entschluss gefasst, einen größeren Überschuss des Oxidationsmittels, dafür jedoch kürzere Reaktionszeiten zu testen. Das beste Resultat konnte mit 8 Äquivalenten Eisen(III)chlorid und 66 Stunden Reaktionszeit erzielt werden. Die Abbildung 4-15 zeigt das Massenspektrum des entstandenen braunen Produktes. Es zeigt ein Hauptsignal bei *m*/*z* = 4660, was dem vollständig cyclodehydrogenierten Coronoid **4-14** entspricht. Trotz der verkürzten Reaktionszeit konnte die Chlorierung von **4-14** nicht vollständig unterbunden werden, sodass auch Intensitäten für das mono-und dichlorierte Produkt detektiert wurden (Abbildung 4-15, grüne Linien). Das Spektrum zeigt aber weiterhin einen Peak, welches einem partiell geschlossenen Produkt A (acht Bindungen offen)

entspricht (Abbildung 4-15, pinke Linie). Bei den gegebenen Reaktionsbedingungen trat eine Chlorierung dieses Intermediates vor seiner Überführung zum Produkt **4-14** ein.

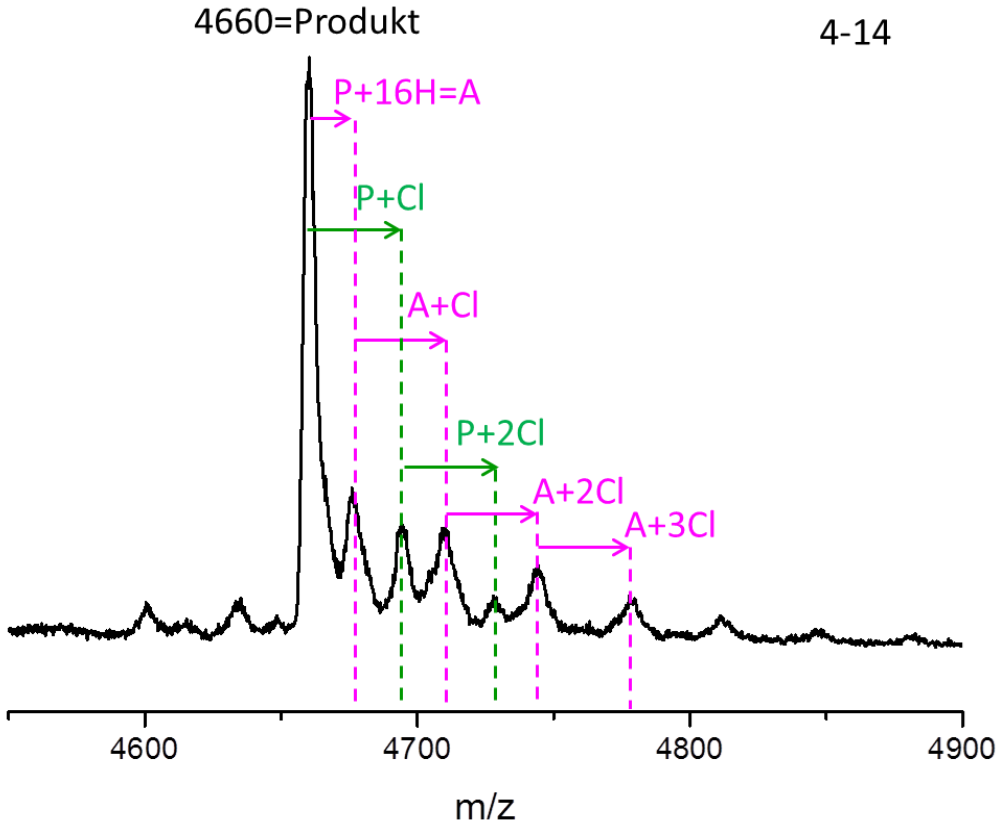


*Abbildung 4-15: MALDI-TOF Spektrum von **4-14**.*

Das erhaltene Rohprodukt zeigte eine verbesserte Löslichkeit in den organischen Lösungsmitteln wie THF oder Toluol. Zur Abtrennung von anorganischen Rückständen und den diskutierten Nebenprodukten wurde erfolglos versucht, **4-14** mit heißem THF und Toluol über eine Kieselgelsäule zu filtrieren. Da das Produkt auf der Säule zurückblieb, beschränkte sich die Aufarbeitung schließlich auf das gründliche Waschen mit Ethanol. Mehrere Versuche wurden unternommen, die Struktur von **4-14** NMR-spektroskopisch zu untersuchen. Als Lösungsmittel kamen THF, Tetrachlorethan und *ortho*- Dichlorbenzol zum Einsatz. Der Feststoff ergab in den genannten Lösungsmitteln eine braune Lösung, die vor der Messung für mindestens 30 Minuten mit Ultraschall behandelt und zusätzlich filtriert wurde. Dennoch waren bei Temperaturen von 120 °C nur schlechtaufgelöste Signale der langen Alkylketten im Hochfeld zu erkennen, während im Tieffeld keine Signale zu sehen waren. Diese Tatsache ist darauf

zurückzuführen, dass es nicht gelang, die Aggregation zwischen den Molekülen aufzubrechen, um ein aufgelöstes Spektrum aufzunehmen. Das Problem konnte auch durch Zugabe von CS_2 nicht überwunden werden.

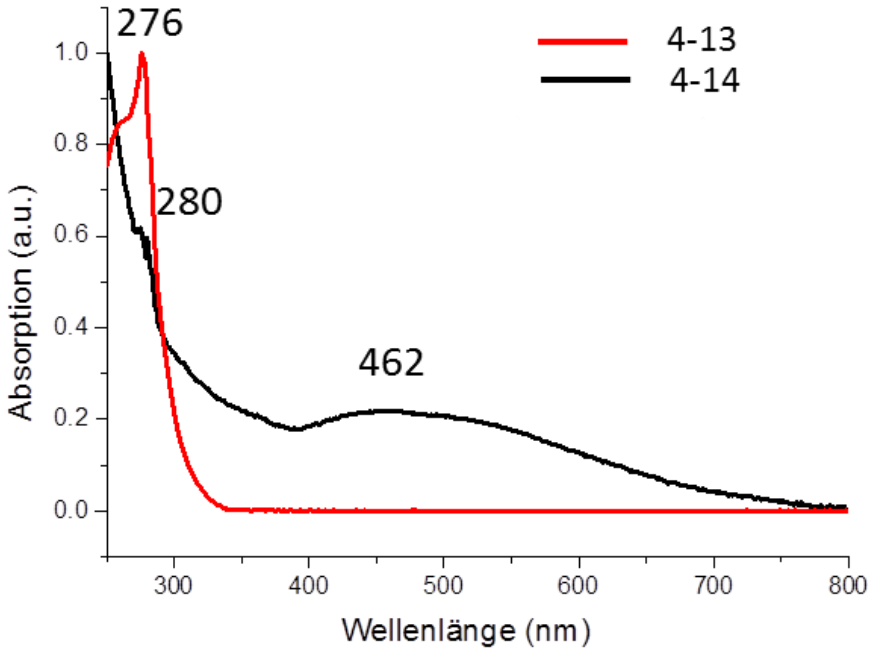


*Abbildung 4-16: Qualitative UV-Vis-Spektren von dem 4-13 (rot), in THF bei einer Konzentration von 5*10^{-5} M und 4-14 (schwarz), in THF.*

In der Abbildung 4-16 sind qualitative UV-Vis-Spektren von **4-14** und seinem Vorläufer **4-13** zur Untersuchung der optischen Eigenschaften dargestellt. Das Absorptionsspektrum des Polyphenylenvorläufers **4-13** zeigt eine scharfe Bande mit einem Maximum bei 276 nm. Dieses verschiebt sich infolge der Ausdehnung des aromatischen π-Systems nach der Cyclodehydrogenierung. Bedingt durch die starke π – π-Wechselwirkung wurde eine breite, strukturlose Absorptionsbande zwischen 400 und 700 nm mit einem Maximum um 462 nm beobachtet, ähnlich dem unsubstituierten **C216** (vgl. *Abbildung 4-9*). Zusätzlich tritt eine Schulter bei 280 nm auf, die zum cyclodehydrogenierten Produkt A korrespondiert.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen demonstrierten, dass eine Steigerung der Löslichkeit von dem Coronoid **C216** durch Einführung von Alkylketten an der Peripherie

des Moleküls nur eingeschränkt realisiert werden kann. Es scheiterte bisher an der Vollständigkeit der oxidativen Cyclodehydrogenierung. Trotz eines Überschusses an Oxidationsmittel konnten die letzten acht Bindungen nicht geschlossen werden, bevor die Chlorierung einsetzte. Alternativ könnte der Ansatz der Vorplanarisierung ausprobiert werden, bei dem die bereits planarisierten Dendronarme an das Cyclohexa-*meta*-phenylen eingebaut werden.

4.3.2 Perchlorierung des Coronoids **C216**

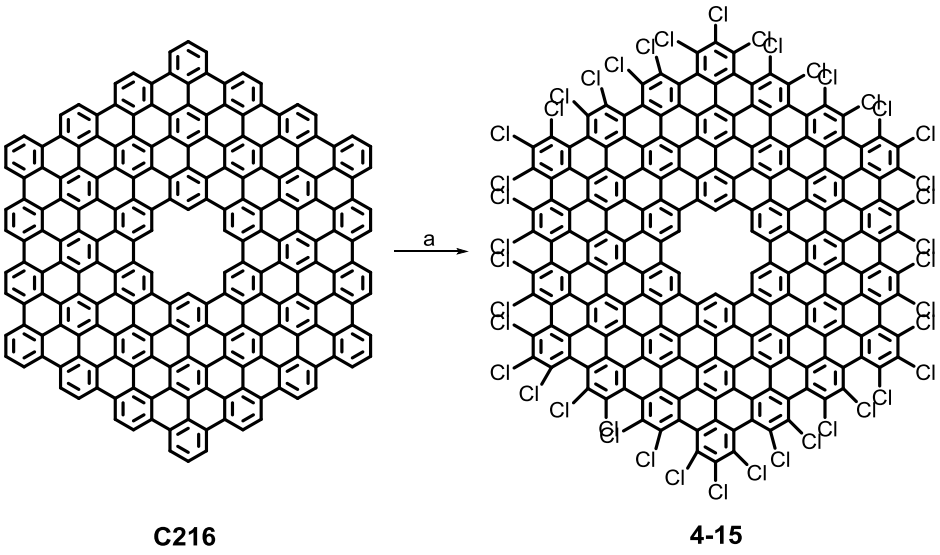


*Abbildung 4-17: Perchlorierung von **C216**. a) ICl, $AlCl_3$, CCl_4, 80 °C.*

Eine zweite Möglichkeit, die Löslichkeit von **C216** zu verbessern, stellt die Perchlorierung dar. Die Substitution von Wasserstoffatomen durch größere Chloratome führt zur Aufhebung der Planarität des Moleküls.[291] In Anlehnung an die Arbeiten von *B. Yang* und *Y. Tan,*[290] die PAK unterschiedlicher Größe sowie GNR an ihrer Peripherie chlorierten, wurde die Methode auf das Coronoid **C216** ausgeweitet. Der schwarze Feststoff wurde dabei mit Iodmonochlorid und Aluminium(III)chlorid in Tetrachlormethan bei 80 °C unter Argonatmosphäre umgesetzt. Nach 48 Stunden Reaktionszeit wurde die Reaktion durch Zugabe von Ethanol abgebrochen, und der entstandene schwarze Feststoff wurde abfiltriert. Das Massenspektrum des entstandenen Produkts ist in der Abbildung 4-18 illustriert und zeigt einen Hauptpeak bei m/z = 4086, welcher dem vollständig

perchlorierten Produkt **4-15** entspricht. Entgegen allen Erwartungen fand die Chlorierung nicht nur am Rand, sondern auch im Inneren des Moleküls statt. Das belegen die drei zusätzlichen Signale a, b, c in der Abbildung 4-18. Der Peak bei *m*/*z* = 4124 entspricht **4-15** mit einem zusätzlichen Chloratom, der bei *m*/*z* = 4158 mit zwei Chloratomen und der bei *m*/*z* = 4193 mit drei zusätzlichen Chloratomen. Eine wiederholte Behandlung dieser Mischung mit hohem Überschuss an Iodmonochlorid führte nicht zu einer definierten Spezies, sondern weiterhin zu einer Mischung.

Trotz des Vorliegens einer Mischung an chlorierten Coronoiden eignete sich das Material um den Einfluss der Substituenten auf die elektronischen Eigenschaften des PAKs anhand von UV-Vis-Spektroskopie zu demonstrieren. Zur Herstellung der Lösung wurde die Probe von **4-15** im Ultraschallbad in Chlorbenzol bei Raumtemperatur gelöst und filtriert. Die Abbildung 4-19 zeigt die normierten UV-Vis-Spektren vor und nach der Chlorierung. Als allererstes fällt eine verbesserte Auflösung bedingt durch die gesteigerte Löslichkeit auf. Während unsubstituiertes **C216** ein breites Kontinuum zeigt, sind bei dem chlorierten Analogon drei Banden zu erkennen. Dank der derivativen Spektroskopie am **C216** bestand auch hier die Möglichkeit, die Lage der Absorptionsmaxima für die beiden Moleküle zu vergleichen. Es wurde für alle drei Maxima eine leichte bathochrome Verschiebung beobachtet. Das Resultat ist die Konsequenz einer asymmetrischen Stabilisierung der Frontorbitale (der Effekt ist beim HOMO aufgrund der elektronenziehenden Wirkung der Chlorsubstituenten weniger ausgeprägt), welches ein Herabsetzten der Bandlücke (Verschiebung zur größeren Wellenzahlen) bewirkt und in Einklang mit dem literaturbekannten Trend steht.[290] Auf Grund einer zu geringen Massendifferenz war die Auftrennung der überchlorierten Komponenten nicht möglich. Ebenfalls kompliziert stellte sich die Steuerung des Reaktionsverlaufs über die Äquivalentenanzahl des Chlorierungsreagenz dar. Dies lag an dem enormen Überschuss von Iodmonochlorid (600 Äquivalente), welcher für die vollständige Substitution der äußeren Wasserstoffatome notwendig war. Als eine Alternative blieb die Unterdrückung der Reaktion infolge der Substitution des Innenraumes.

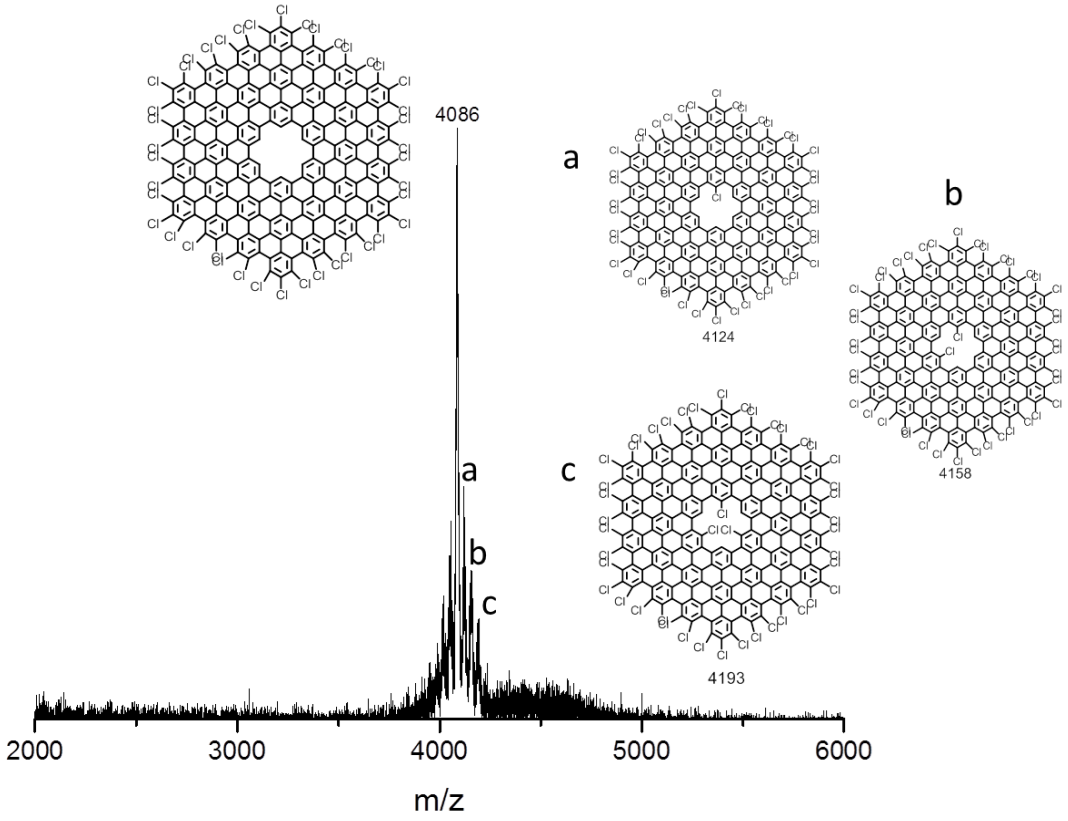


*Abbildung 4-18: MALDI-TOF-MS-Spektrum von perchloriertem **C216**. Gezeigt sind auch die entstandenen überchlorierten Spezies a, b, c.*

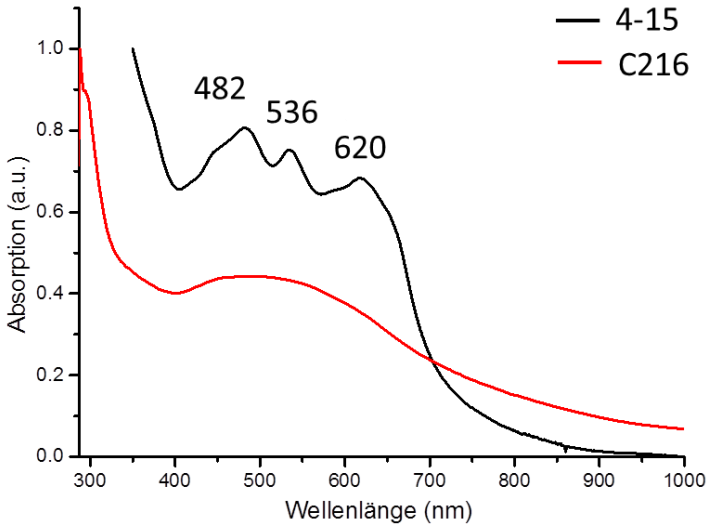
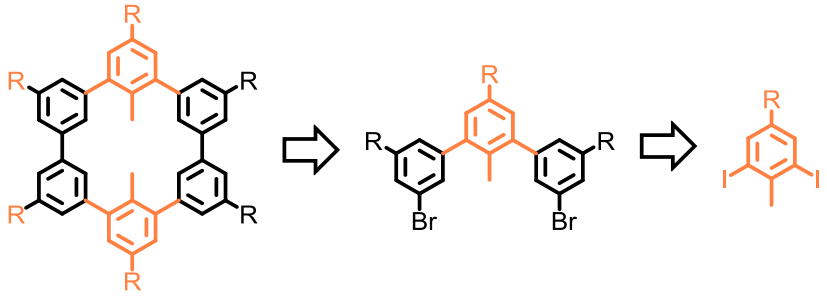


*Abbildung 4-19: Vergleich der UV-Vis-Spektren von **C216** (rot) und **4-15** (schwarz), aufgenommen in 1,2,4-Trichlorbenzol.*

4.4 Synthese eines methylsubstituierten Cyclohexa-*meta*-phenylens



4-16 **4-17** **4-18**

Abbildung 4-20: Retrosynthese eines methylsubstituierten Cyclohexa-meta-phenylens.

Mit der erfolgreichen Synthese des Coronoids **C216** mit perfekter Defektstelle im Sinne eines fehlenden zentralen Benzolrings, ergab sich erstmals die Möglichkeit diese innerhalb eines ausgedehnten Nanographens weiter zu modifizieren. Um beispielsweise eine Chlorierung des Innenraums zu verhindern oder die Kavität zu verkleinern, sollten gezielt weitere Kohlenstoffatome eingebaut werden. Die Wahl fiel dabei auf zwei sich im Ring gegenüberstehende Methylgruppen. Ihre Größe ist ausreichend, um die Substitution innerhalb der Kavität zu unterdrücken, ohne dabei die elektronische Struktur des Coronoides weitläufig zu verändern (Abbildung 4-20). Dank einer Spiegelebene in **4-16** konnte das optimierte synthetische Konzept des *Yamamoto*-Ringschlusses aus dem Kapitel 4.1 auf das Terphenylen **4-17** angewendet werden. Experimentell galt es an dieser Stelle, den Einfluss der beiden neuen Substituenten auf die Ringbildung zu untersuchen. Im Besonderen ist hierbei die Ausbildung eines sterisch stark gehinderten Makrozyklus zu betonen. Um eine weitere Dendrimerisierung zukünftig zu ermöglichen, sollte **4-16** sechs Iodsubstituenten tragen.

An Stelle des 1,3-Dibrom-5-TMS-Benzols (**4-5**), startete die Synthese mit *para*-Nitrotoluol (**4-19**). Da zunächst eine Iodierung mit elementarem Iod auf Grund der geringen Reaktivität nicht für eine Zweitsubstitution am **4-19** ausreichend war, lieferte der Einsatz eines reaktiveren Elektrophils $IOSO_3$[bzw. I+], welches aus I_2, $NaIO_4$ und H_2SO_4 nach der Literaturvorschrift erhalten wurde,[292] nach anschließender Umkristallisation aus Ethanol das dihalogenierte 1,5-Diiod-3-nitrotoluol (**4-20**). Nachfolgend ergab eine selektive *Suzuki*-Kupplung mit **4-21** bei 50 °C das Terphenylen **4-22**. Zahlreiche Versuche eines

direkten nickelkatalysierten *Yamamoto*-Ringschlusses von **4-22** zum Cyclohexa-*meta*-phenylen misslangen. Dies kann auf die desaktivierende Wirkung der elektronenziehen-

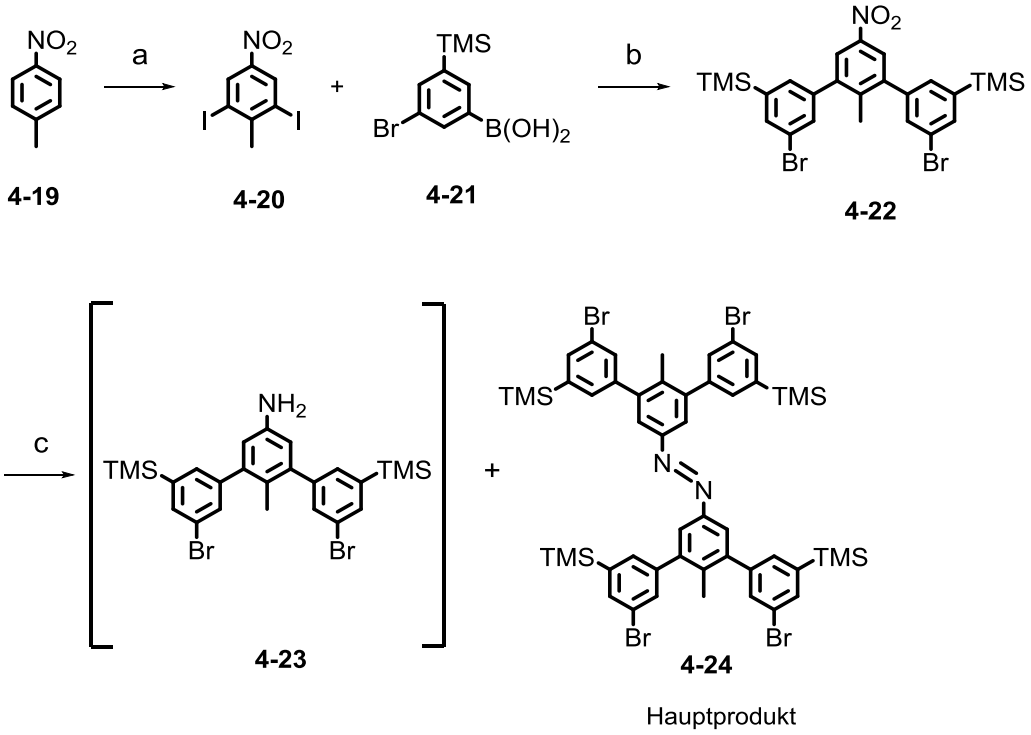


*Abbildung 4-21: Synthese von Cyclohexa-meta-phenylen über das (5,5''-Dibrom-2'-methyl-5'-nitro-[1,1':3',1''-terphenyl]-3,3''-diyl)bis(trimethylsil) (**4-22**). a) $I_2/NaIO_4$, H_2SO_4, RT, 91%; b) Cs_2CO_3, $Pd(PPh_3)_4$, Toluol/EtOH/H_2O, 50 °C, 74%; c) $Na_2S_2O_4$, NaOH, EGMM, 110 °C, 20%.*

den Nitrogruppe in **4-22** zurückgeführt werden. Deshalb sollte die Nitrogruppe in das entsprechende reaktivere Amin **4-23** überführt werden. Die gängigen Methoden unter Einsatz der Mineralsäuren wie *Béchamp*-Reduktion mussten auf Grund der Trimethylsilylgruppe, welche im sauren Medium nicht stabil ist, ausgeschlossen werden. Alternativ bot sich Natriumdithionit als Reduktionsmittel an. Die Umsetzung fand in einem sauerstofffreien, leicht alkalischen Medium statt. Das gewünschte Aminoterphenylen **4-23** konnte nach der säulenchromatographischen Aufarbeitung lediglich mit einer Ausbeute von 20 % erhalten werden. Als Hauptprodukt wurde stattdessen laut massenspektroskopischer Untersuchung der Rohmischung das Azoterphenylen **4-24** mit *m*/*z* = 1119 gebildet. Um dies zu unterbinden, wurde die Syntheseroute modifiziert. Dabei wurde die Nitrogruppe bereits vor der *Suzuki*-Kupplung reduziert. Die Abwesenheit der TMS-Gruppen lässt das Arbeiten unter sauren

Bedingungen zu, wobei die Azobenzenbildung unterdrückt und das Amin **4-25** mit einer Ausbeute von 84 % erhalten wurde (Abbildung 4-22).

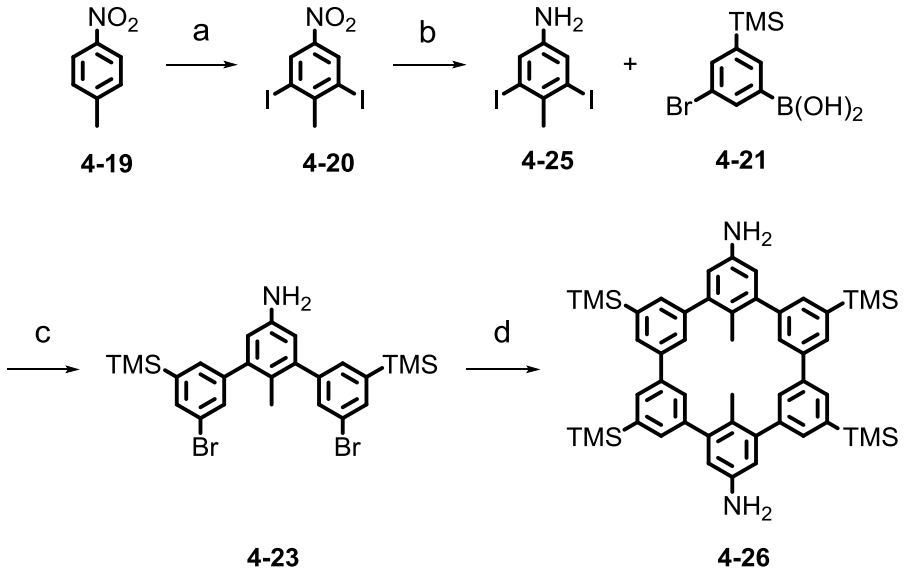


*Abbildung 4-22: Darstellung des methylsubstituierten Cyclohexa-meta-phenylens **4-26**. a) $I_2/NaIO_4$, H_2SO_4, RT, 91%; b) $Na_2S_2O_4$, HCl, EGMM, 110 °C, 84%; c) K_2CO_3, $Pd(PPh_3)_4$, Toluol/EtOH/H_2O, 60 °C, 64%; d) $Ni(cod)_2$, cod, bipy, Toluol/DMF, 75 °C, 58%.*

Das Syntheseprotokoll der nachfolgenden selektiven *Suzuki*-Kupplung zum Terphenylen **4-23**, insbesondere die Reaktionstemperatur, musste sorgfältig optimiert werden, da die Selektivität bei Raumtemperatur nicht mehr gegeben war. Unter Verwendung von 2,1 Äquivalenten von **4-21** konnte die Bildung des gewünschten Terphenylens **4-23** erst bei 60 °C erreicht werden. Gleichzeitig war die Temperatur ausreichend für die Kupplung der Bromkomponente, sodass im MALDI-TOF-Spektrum die Bildung des Quaterphenylens beobachtet wurde. Wegen eines ausreichenden Größenunterschiedes zum Produkt ließ es sich problemlos durch Recycling-GPC abtrennen, sorgte aber für das Herabsetzen der Ausbeute für diesen Reaktionsschritt auf 64 %.

Im nachfolgenden Schritt sollte die nickelkatalysierte Zyklisierung des Amins **4-23** untersucht werden. Um die Beständigkeit der Aminogruppe unter *Yamamoto*-Bedingungen im Vorhinein zu testen, wurde zunächst die Dimerisierung von 4-Bromanilin untersucht. Der Katalysator, bestehend aus $Ni(cod)_2$, Cod und 2,2‘-Bipyridin, wurde separat in der Glovebox angesetzt und das Amin unter Lichtausschluss

dazugegeben. Bereits nach vier Stunden Reaktionszeit bei 75 °C wurden in dem FD-Massenspektrum das Verschwinden des Eduktes und die Bildung des aminsubstituierten Biphenyls mit *m*/*z* = 184 beobachtet. Des Weiteren war es unklar, inwieweit der Innenraum des Ringes ausreichend Platz für die beiden aufeinander zeigenden Methylgruppen bietet. Würden diese einen viel zu großen sterischen Anspruch haben, wäre Ausbildung linearer Oligomere an dieser Stelle bevorzugt.

In Anlehnung an die Synthese des unsubstituierten Zyklus **4-9** wurde der Katalysator für die Zyklisierung von **4-23** in der Glovebox angesetzt. Dieser Schritt ist entscheidend für das Gelingen der Reaktion, und verlangt wegen der hohen Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff und Wasser eine sorgfältige Vorbereitung. Je vier Äquivalente von $Ni(cod)_2$, Cyclooctadien und 2,2‘-Bipyridin wurde in wasserfreiem DMF vorgelegt und bei 60 °C für 30 Minuten aktiviert. Zur dunkel-violetten Lösung wurde das Amin, gelöst in wasserfreiem Toluol, mittels einer Kanüle innerhalb von einer Stunde zugetropft. Bereits nach 24 Stunden Rühren unter Lichtausschluss bei 80 °C zeigte sich ein vollständiger Umsatz des Eduktes, wobei laut FD-MS Kontrolle der gesuchte Zyklus gebildet wurde. Die Reaktion wurde durch Zugabe von salzsaurem Methanol beendet. Die anorganischen Rückstände wurden durch Filtration über Celite abgetrennt und das Produkt säulenchromatographisch isoliert. Die ersten Aufschlüsse über die chemische Struktur von **4-26** konnte mit Hilfe von ^{1}H-NMR-Spektroskopie gewonnen werden. In Abbildung 4-23 sind die überlagerten ^{1}H-NMR Spektren des Terphenylens **4-23** und des Zyklus **4-26** dargestellt. Eindeutig zu erkennen ist eine Tieffeldverschiebung der CH_3-Protonen sowie der Protonen im aromatischen Bereich. Dies ist auf die Eliminierung der beiden Bromatome und somit der fehlenden Abschirmung infolge der Zyklisierung zurückzuführen. Einen Strukturbeweis für **4-26** lieferte weiterhin HR-ESI-Spektrometrie. Durch langsames Verdampfen von Ethylacetat gelang es, Einkristalle von **4-26** zu züchten, die mittels Röntgendiffraktometrie analysiert wurden. Die zyklische Struktur geht aus der Frontansicht hervor (Abbildung 4-24, rechts). Die Elementarzelle enthält zwei zentrosymmetrische, unabhängige Moleküle, welche eine Fehlordnung in den Trimethylsilylgruppen aufweisen und sich somit geringfügig in ihrem Packverhalten unterscheiden. Diese Fehlordnung führt auch zu einem minimalen Bindungslängenunterschied bei den *meta*-verknüpfenden C-C-Bindungen.

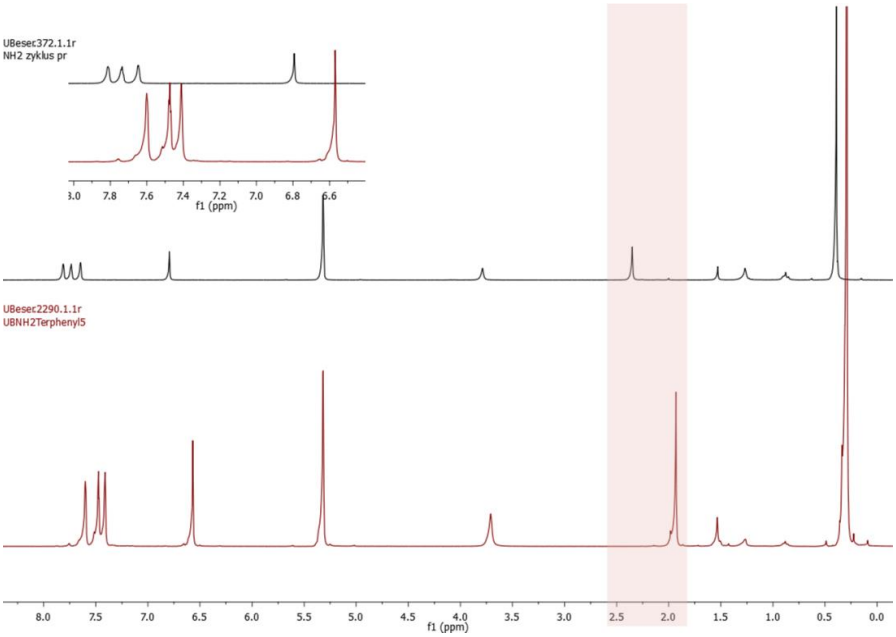


*Abbildung 4-23: ^{1}H-NMR-Spektren vom Terphenylen **4-23** und Zyklus **4-26.** Aufgenommen in d_2-DCM bei RT.*

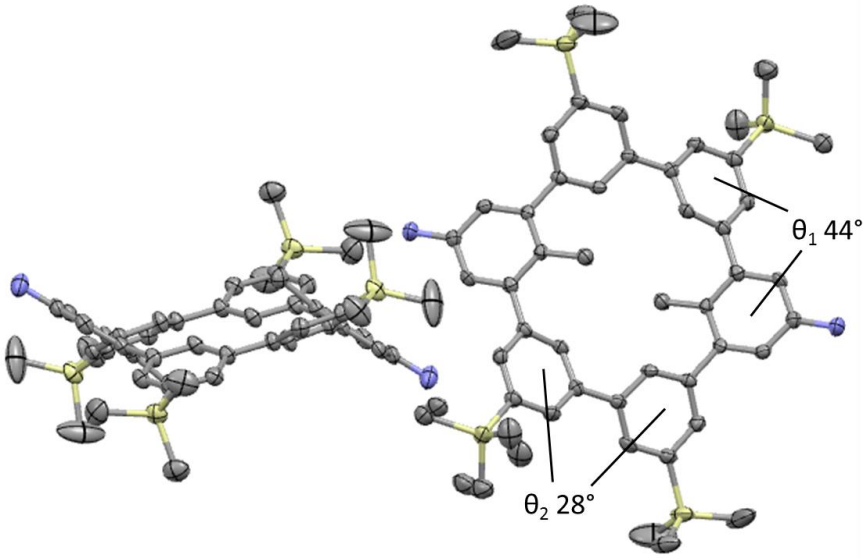


*Abbildung 4-24: Kristallstruktur von **4-26.** Kohlenstoffatome sind in grau, Stickstoffe in lila und Siliciumatome in gelb dargestellt. Wasserstoffatome wurden für eine bessere Übersicht weggelassen.*

Die Vorderansicht (Abbildung 4-24, links) verdeutlicht den Einfluss der Methylgruppen auf die Struktur. Infolge der sterischen Hinderung gehen sich die beiden Substituenten

aus dem Weg, indem sie nach oben und nach unten aus der Ringebene zeigen. Diese Konformation führt dazu, dass sich der methylsubstituierte Benzolring um 44° (Didierwinkel θ_1) zu den benachbarten Benzolringen aus der Ebene herausdreht. Zusätzlich verursacht es einen weiteren Twist zwischen den benachbarten TMS-substituierten Benzolringen um 28° (Didierwinkel θ_2). Demnach nimmt der Zyklus eine sesselartige Form an.

Im Anschluss an die Zyklisierung wurde die Substitution der Amino- und Trimethylsilylgruppen mit Iod angegangen, um nachfolgend eine weitere Dendrimerisierung, ähnlich **C216**, zu ermöglichen. In einer zweistufigen Sequenz bestehend aus Diazotierung und Iodierung konnte **4-26** erhalten werden. Das anfängliche Problem der Abspaltung der TMS-Gruppen infolge der Verwendung von HCl/NaNO wurde durch einen alternativen Syntheseweg gelöst. Hierfür wurde anstelle einer protischen Säure auf Bortrifluoriddiethyletherat, eine starke Lewis-Säure, zurückgegriffen (Abbildung 4-25). In der Kombination mit *tert*-Butylnitrit stellte es die Quelle für das reaktive Nitrosylkation. Das luftstabile Bis-diazoniumsalz **4-27** wurde isoliert und lieferte in einer Reaktion mit Kaliumiodid den Zyklus **4-28** in moderaten Ausbeuten. Als Nebenprodukt wurde an dieser Stelle die Bildung eines Biphenols nach dem Mechanismus einer Phenolverkochung beobachtet. Nach der Aufreinigung von **4-28** mittels Säulenchromatographie wurde die Struktur mit Hilfe von ^{1}H-, ^{13}C-NMR-Spektroskopie sowie HR-ESI-Spektrometrie und Kristallstrukturanalyse belegt. Nachfolgend wurden die restlichen vier Trimethylsilylgruppen in Gegenwart von Iodmonochlorid zum Cyclohexa-*meta*-phenylen **4-29** verwandelt. Die sechs Halogenatome bewirkten nun eine stark reduzierte Löslichkeit im Molekül, weshalb die Struktur nur mittels MALDI-TOF-MS nachgewiesen wurde. Das Substitutionsmuster ermöglicht eine weitere Dendrimerisierung von **4-29** zum Polyphenylen **4-33.** Zur Realisierung sind sechs freistehenden Ethinyl-Gruppen, welche als Dienophil in der *Diels-Alder*-Reaktion agieren, notwendig. Diese wurden in einer Sequenz aus sechsfacher *Sonogashira*-Kupplung zum **4-30** und anschließender Entschützung der TIPS-Gruppen in das Molekül eingeführt. Die vollständige Substitution aller sechs Iodatome konnte anhand ^{1}H-NMR-Spektroskopie und Röntgendiffraktometrie an **4-30** belegt werden.

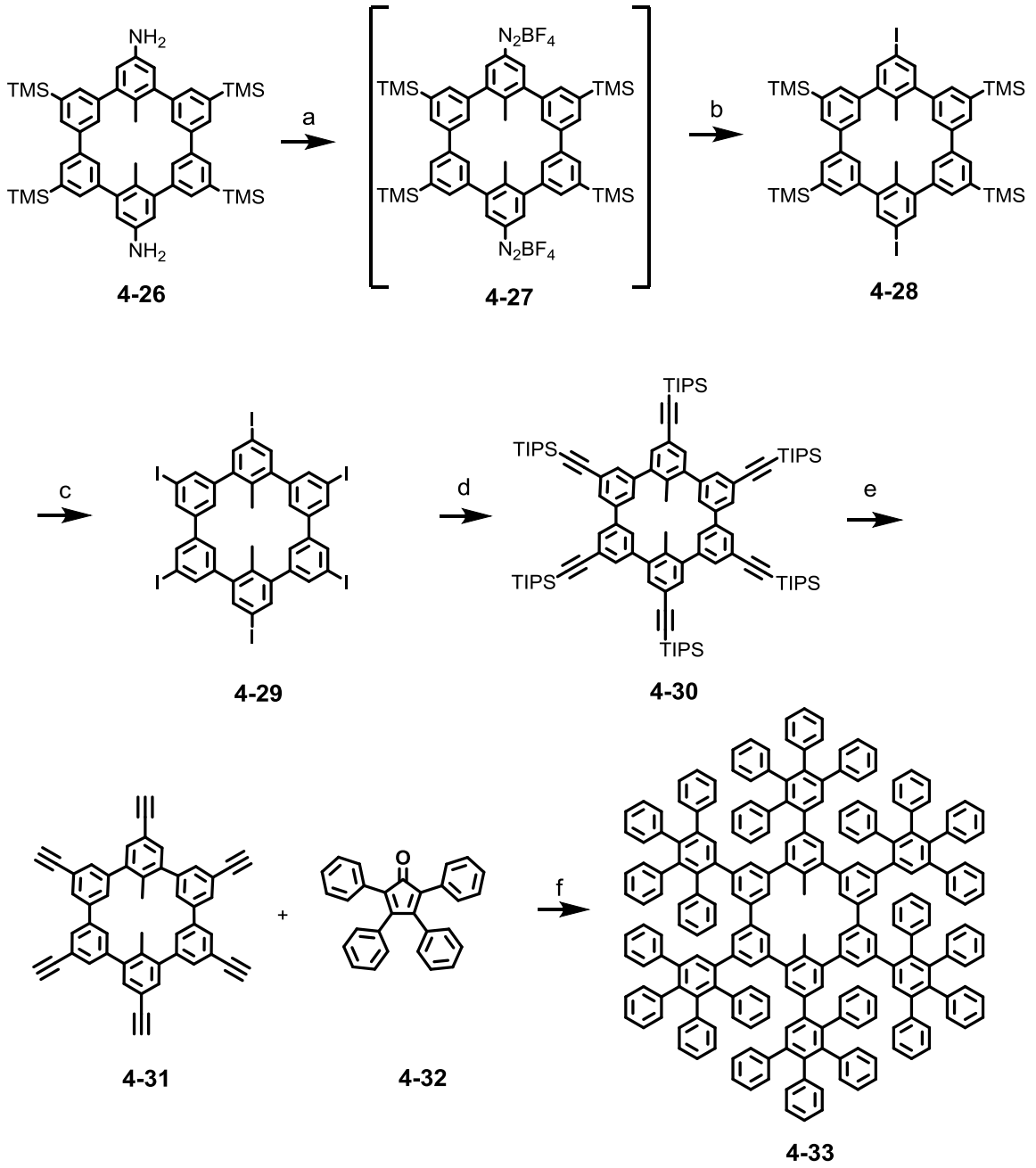


Abbildung 4-25: Syntheseroute für Hexaiod-cyclohexa-meta-phenylen ***4-29.*** *a) BF_3OEt_2, t-$BuNO_2$ THF,-40 °C- 25 °C; b) KI, I_2, CH_3CN, RT-40 °C, 43% (über zwei Schritte); c) ICl, CH_3Cl, RT, 86%; d) CuI, PPh_3, $Pd(PPh_3)_4$, TIPS-Acetylen, Piperidin, 80 °C, 48%; e) TBAF, THF; f) o-Xylol, µW, 300 W, 250 °C.*

In der Abbildung 4-26 sind die Kristallstruktur von **4-28** und **4-30** illustriert. Der Vergleich von Torsionswinkel und Bindungslängen der beiden Moleküle mit dem aminsubstituierten Zyklus **4-26** demonstriert die Auswirkung der Substituenten auf die Struktur.

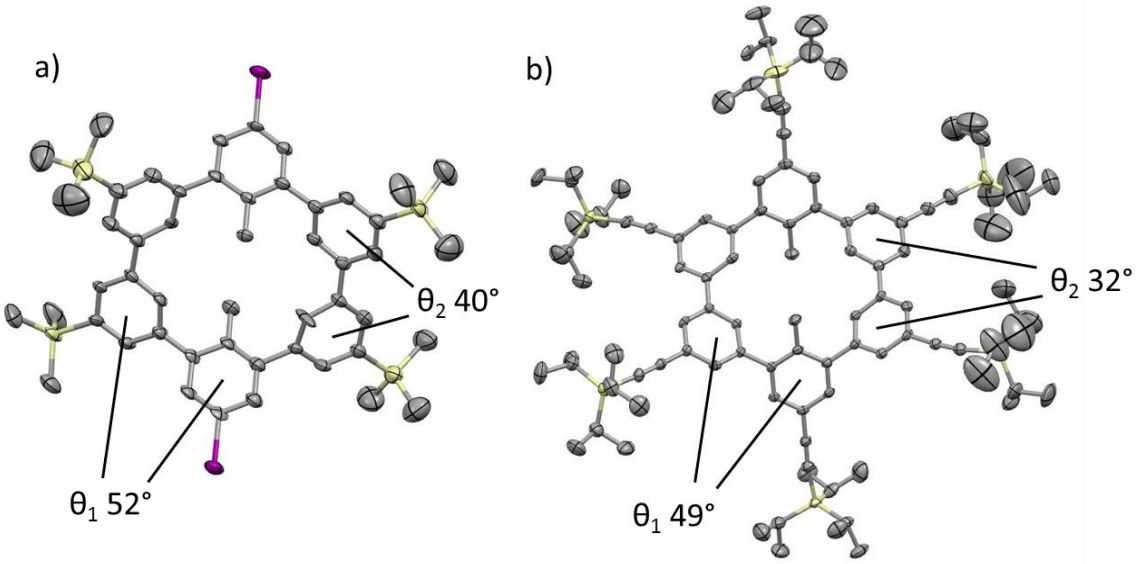


*Abbildung 4-26: Kristallstruktur von a) Diiodo-Cyclohexa-meta-phenylen **4-28** und b) TIPS-Acetylen-cyclohexa-meta-phenylen **4-30**.*

Der Austausch der Aminogruppen durch die voluminöseren Iodatome in **4-28** führt zu einer stärkeren Verdrehung der methylsubstituierten Benzolringe in Bezug auf die benachbarten Benzolringe. Hier beträgt der Didierwinkel θ_1 nun 52° im Vergleich zu 44° bei **4-26**. Die Ebenen der TMS-substituierten Benzolringe werden dementsprechend um θ_2 = 40° gegeneinander verdreht. Die Einführung eines molekularen Abstandshalters in Form der Acetylenbindung führt wiederum zur Abnahme der Torsionsspannung im Ring **4-30**, was sich besonderes am θ_2 = 32° bemerkbar macht.

Eine sechsfache mikrowellenunterstützte *Diels-Alder*-Reaktion am **4-31** lieferte als Hauptprodukt das Polyphenylen **4-33**. Weiterhin wurde die Bildung eines Nebenproduktes mit m/z = 2811 während der massenspektroskopischen Untersuchung beobachtet. Um eine für die anschließende Cyclodehydrogenierung notwendige Reinheit von **4-33** zu erreichen, wurde versucht, das Nebenprodukt mittels Säulenchromatographie und Kristallisation abzutrennen. Anschließende MALDI-TOF-Analyse (Abbildung 4-27) und ^{1}H-NMR-Spektroskopie zeigten weiterhin das Vorliegen einer Mischung. Für die erfolgreiche Cyclodehydrogenierung von **4-33** ist die hohe Reinheit der Polyphenylenvorstufe von besonderer Bedeutung, weswegen die sechsfache Dendrimerisierung von **4-31** einer weiteren Verbesserung bedarf.

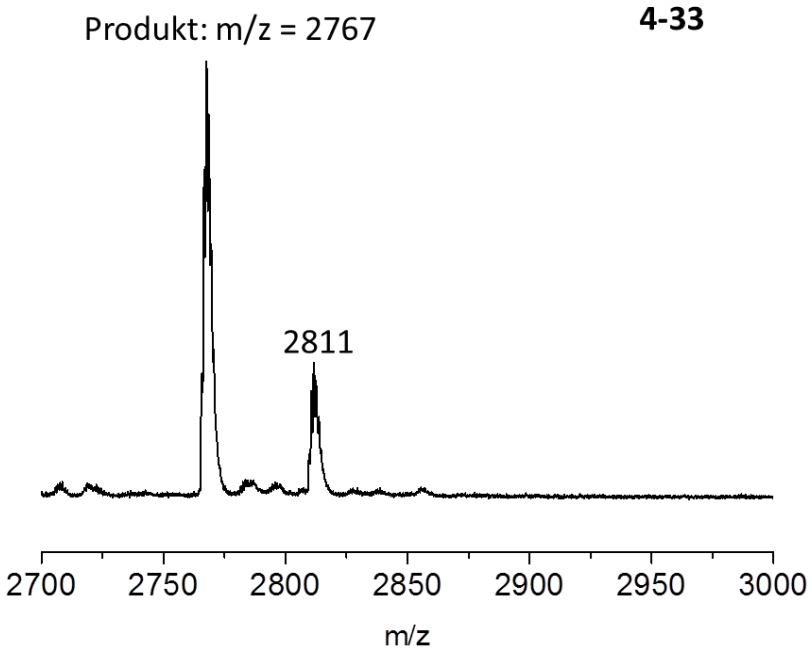


*Abbildung 4-27: MALDI-TOF-Spektrum von **4-33** nach säulenchromatographischer Aufarbeitung in Chloroform.*

Für die zukünftigen Studien zur Optimierung der Cyclodehydrogenierung von **4-33** sind die anhand von Kristallstrukturen von **4-26**, **4-28** und **4-30** gewonnenen Erkenntnisse zur Konformation der Zyklen von großer Bedeutung. Die beobachtete Verdrehung der einzelnen Benzolringe innerhalb des Cyclohexa-*meta*-phenylens führt zur Abstandsvergrößerung zwischen den C-C-Bindungen, welche es während der Planarisierung zu schließen gilt. Somit sind möglicherweise härtere Reaktionsbedingungen zur vollständigen Cyclodehydrogenierung vom **4-33** im Vergleich zu **C216** notwendig.

4.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde erstmalig die „Bottom-up"-Synthese eines Nanographens mit interner Fehlstelle am Beispiel des coronoiden PAK **C216** demonstriert. Dank der optimierten oxidativen Cyclodehydrogenierung des Polyphenylenvorläufers konnte **C216**, ein Analogon des größten synthetisch zugänglichen PAK **C222** sauber isoliert

werden. Die Strukturaufklärung erfolgte anhand von Festkörper-NMR-Spektroskopie und MALDI-TOF-Spektrometrie. Der Nachweis der Kavität konnte mittels FTIR- und Raman-Spektroskopie demonstriert werden. Den Einfluss, welchen eine derartige strukturelle Veränderung auf die elektronischen Eigenschaften ausübt, wurde mithilfe von UV-Vis-Spektroskopie sowie DFT-Berechnungen demonstriert. Im Vergleich zu **C222** mit einer Bandlücke von 1,8 eV bewirkt die Einführung eines strukturellen Defektes eine Vergrößerung um 0,4 eV. Das Ergebnis folgt einem Trend, welcher bereits für GNM, einer Graphenschicht mit regelmäßigen Defekten, beobachtet wurde. Eine hohe Strukturpräzision des Defektes, die mittels „Bottom-up“-Synthese erreicht werden konnte, qualifiziert coronoide PAK als Modellverbindungen für die Untersuchung der Defekte in Graphen. Ferner konnte durch die Einführung von zwei Methylgruppen die Kavität verkleinert werden. Kristallstrukturanalyse lieferte die Informationen über die veränderte Konformation des Cyclohexa-*meta*-phenylens. Dies sind wertvolle Informationen für die anstehenden Studien der Cyclodehydrogenierung dieser neuen Verbindungklasse.

5 Entwicklung neuer Monomere für oberflächenbasierte „Bottom-up“-Graphensynthese

In den vorangegangenen Kapiteln wurde die nasschemische Synthese von Graphenausschnitten, den GNR und PAK mit ihren Vor- und Nachteilen diskutiert. Trotz des Fortschrittes gegenüber der „Top-down“-Methode sind Chemiker weiterhin auf der Suche nach neuen Darstellungsmethoden für strukturdefinierte, aber vor allem räumlich ausgedehnte Nanographene interessiert. Die heutzutage beste Kontrolle über die Randstruktur sowie eine genaue Übersicht über die Längenskalen der graphenverwandten Materialen bietet die oberflächengestützte „Bottom-up“-Synthese. Zu ihren größten Vorteilen gegenüber der nassschemischen Methode gehört die Unterdrückung der Aggregation, die mit steigender Größe die Charakterisierung und Anwendung der Nanographene stark einschränkt. Ihren Erfolg verdankt sie unteranderem der sorgfältig ausgewählten Struktur eingesetzter Bausteine, deren Synthese im Fokus dieses Kapitels steht.

Während bisher die Synthese von GNR und PAK im Vordergrund stand, liegt die Motivation dieses Projektes in der Entwicklung neuer Monomere für die Synthese einer räumlich ausgedehnten, strukturdefinierten Graphenschicht. Schematisch ist das künftige Vorhaben in der Abbildung 5-1 dargestellt. Zunächst soll ein Netzwerk mit Wabenmuster **5-2** erzeugt werden, welches anschließend einer thermisch initiierten Cyclodehydrogenierung unterzogen wird. Die Betrachtung der zweidimensionalen Nanostruktur verdeutlicht die Anforderungen an das Monomer. Für ein möglichst defektfreies Wachstum werden zwei funktionelle Gruppen benötigt: Die Halogenfunktion gibt die Richtung der Polymerisation vor, während die Methylgruppen bei der thermischen Cyclodehydrogenierung zum Aufbau der fehlenden Benzoleinheit miteinbezogen werden sollen. Unabhängig voneinander wurden beide Strategien mit Erfolg in der Oberflächensynthese eingesetzt.[189, 293-295] Die geforderten strukturellen Besonderheiten sind in dem Monomer **5-1** vereint. Dank der sechs Bromsubstituenten kann die maximale Ausdehnung des Netzwerkes garantiert werden.

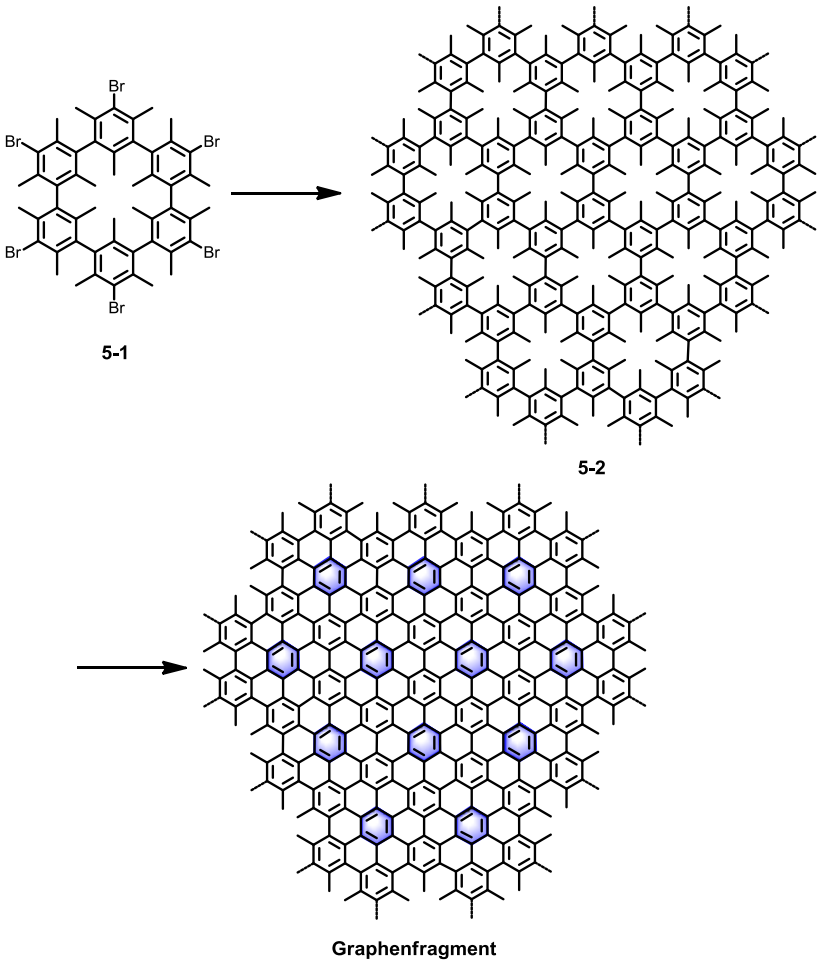


Abbildung 5-1: Konzept einer neuen oberflächenbasierten Darstellungsmethode für Graphenfragmente.

Die jeweils drei Methylsubstituenten an jedem Benzolring sollen bei der erfolgreichen Cyclodehydrogenierung für eine defektfreie Struktur sorgen.

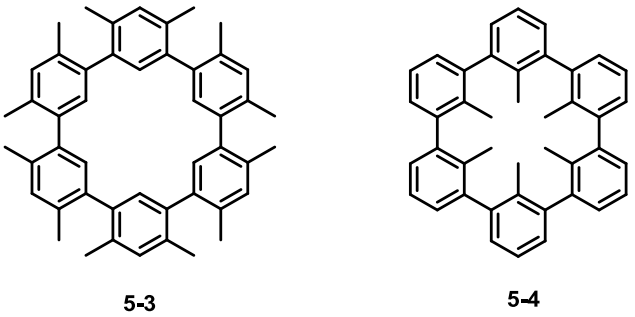


*Abbildung 5-2: Dodecamethyl-Cyclohexa-meta-phenylen **5-3** und Hexamethyl- Cyclohexa-meta-phenylen **5-4.***

Bei der synthetischen Vorgehensweise auf dem Weg zu **5-1** steht der Aspekt der sterischen Hinderung im Vordergrund. Neben den zwölf nach außen zeigenden Methylgruppen sind es vor allem die in das Innere des Moleküls gerichteten Substituenten, welche eine synthetische Herausforderung darstellen. Das primäre Ziel des Projektes war somit, die beiden Ringe **5-3** und **5-4** unabhängig voneinander zu synthetisieren. Gleichzeitig sollte der Aufbau des Zielmoleküls ausgehend von den kleineren Monomeren auf einer Metalloberfläche erprobt werden.

5.1 Monomersynthese für die Oberflächenpolymerisation

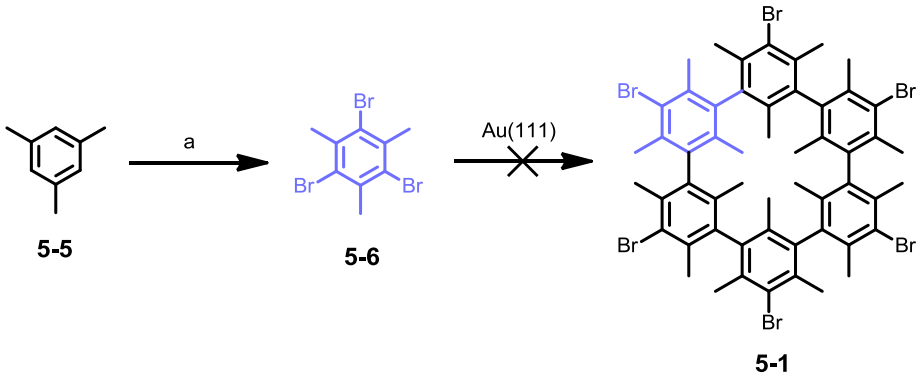


*Abbildung 5-3: Der kleinste Baustein zur Darstellung von **5-1**.*

Die Kupplung vom Halogenbenzol zum Cyclohexa-*meta*-phenylen auf einer Cu(111) Oberfläche wurde bereits von *M. Lackinger* beobachtet.[296] Dabei konnte mittels STM die Bildung des Trimers ausgehend von 1,3-Diiodbenzol detektiert werden, welches unter anderem zu einem Zyklus dimerisiert.

Um das Wachstum in alle drei Richtungen zu ermöglichen, wurde **5-6** mit der C_3-Symmetrie durch die dreifache Bromierung des Mesitylens **5-5** mit elementarem Brom synthetisiert. Das kleinstmögliche Fragment für den Aufbau von **5-1** stellt das Tribromtrimethylbenzol **5-6** dar. Mehrmalige Umkristallisation aus Chloroform lieferte das Produkt mit einer 87%igen Ausbeute. Als nächstes wurde **5-6** einer Oberflächenpolymerisation unterzogen. Trotz der unkomplizierten Synthese bestand die größte Herausforderung darin, das Monomer mit einer sehr hohen Reinheit zu erhalten. Bei der Polymerisation auf Au(111) im Ultrahochvakuum sorgen bereits geringe Spuren

von Verunreinigungen für einen Polymerisationabbruch bzw. eine Defektbildung. Die hohe Reinheit von **5-6** konnte durch Sublimation des Monomers im Hochvakuum (138 °C, $8{,}8*10^{-2}$ bar) gewährleistet werden, sodass die Oberflächenuntersuchungen in Kooperation mit Prof. XXXX XXXXX eingeleitet wurden. Nach der Sublimation von **5-6** bei 100 °C auf eine Au(111) Oberfläche wurde die Ausbildung kleiner Monomerinseln beobachtet (Abbildung 5-4 a). Die Erhöhung der Temperatur auf 200 °C begünstigt allerdings statt der gewünschten Polymerisation zum zweidimensionalen Netzwerk die Ablösung der Monomere von der Metalloberfläche. Die Ursache dafür liegt in der zu schwachen Wechselwirkung zwischen der Metalloberfläche und dem Monomer. Wurde die Sublimation bei 250 °C durchgeführt, so bildeten sich dendritische Strukturen (Abbildung 5-4 b). Der geringe Dampfdruck des Monomers hindert jedoch auch bei diesem Experiment das geplante Wachstum zu einer Graphenmonolage.

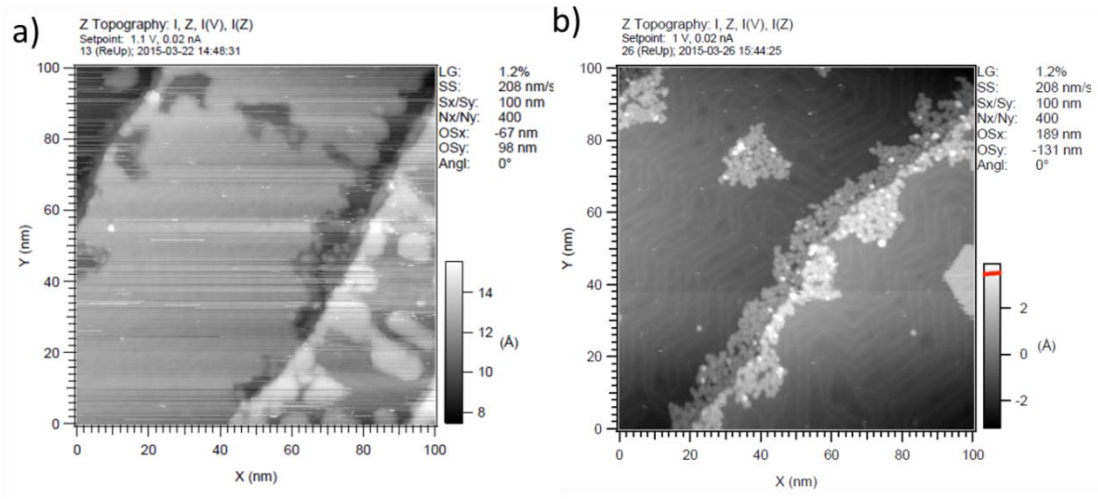


*Abbildung 5-4: STM-Aufnahmen nach dem Aufbringen von Monomer **5-6** auf Au(111).a) bei 100 °C, b) bei 250 °C.*

Um die Wechselwirkung des Monomers mit der Oberfläche zu steigern und dadurch die Polymerisation erfolgreich einzuleiten, wurde das Biphenyl **5-10** designt. Es verfügt über insgesamt vier Halogenfunktionalitäten, wobei zwei davon der oberflächengestützten Trimerisierung zu **5-1** dienen sollen und zwei weitere für die räumliche Ausdehnung zum 2D Netzwerk genutzt werden. Der Synthese von Tetrabrom-biphenyl **5-10** liegt retrosynthetisch betrachtet eine *Suzuki-Miyaura*-Kupplung ausgehend von 2-Iodmesitylen zugrunde (*Abbildung 5-5*).

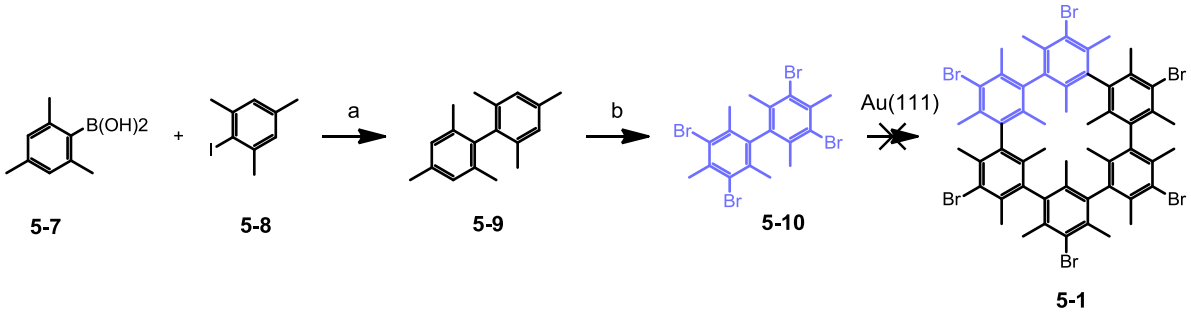


*Abbildung 5-5: Synthese des Biphenyls **5-10** für die oberflächenbaiserte Zyklisierung zum **5-1**. a) L1, t-BuOH, KO-t-butyl, 75 °C, 75%; b) Br_2, Fe, I_2, CH_3Cl, RT, 92%.*

Wegen des großen sterischen Anspruchs der vier *ortho*-Substituenten blieb die Umsetzung mit **5-7** unter Standardbedingungen ohne Erfolg. Die Suche nach Hilfsliganden für eine derart anspruchsvolle Kupplung führte zu Metall-*N*-heterozyklischen Carbenkomplexen (M-NHC). Im Gegensatz zu traditionellen Carbenen haben *N*-heterozyklische Carbene (NHC) eine ausgeprägte σ–Donorstärke und können somit eine stabile M-HNC-Bindung ausbilden.[297] Viel wichtiger war aber der Fakt, dass NHCs die Fähigkeit besitzen thermodynamisch stabile Komplexe mit katalytisch aktiven Metallen wie Palladium zu bilden. Auf Grund der hohen Stabilität gegenüber Hitze, Luft und Feuchtigkeit[298-299] ergänzt durch die einfache Darstellung fanden M-NHC-Komplexe bereits Einsatz in einer großen Bandbreite an C-C-Kupplungsreaktionen.[300-307] Im Jahr 2009 machte *Organ* Gebrauch von einem sterisch anspruchsvollen NHC-$PdCl_2$-**3**-Chlorpyridin Komplex (**L1**) in der Synthese von tetra-*ortho*-substituierten Biphenylen unter milden Bedingungen.[308] Dieser wurde ausgehend von Imidazoliumsalz **5-11** in Gegenwart von $PdCl_2$ und 3-Chlorpyridin im basischen Medium mit 95 %-iger Ausbeute erhalten (Abbildung 5-6).

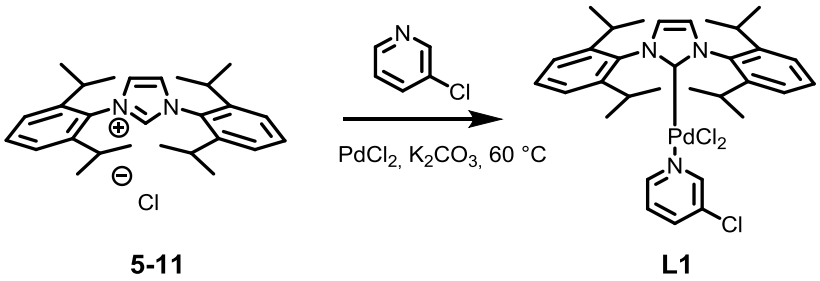


*Abbildung 5-6: Synthese des Pd-NHC-Komplexes (**L1**).*

Tatsächlich zeigte sich bei der anschließenden *Suzuki-Miyaura*-Kupplung des 2-Iodmesitylens (**5-8**) und 2,4,6-Trimethylphenylboronsäure (**5-7**) bei einer Temperatur von 75 °C in *tert*-Butanol/Kalium-*tert*-butanolat die Bildung des 2,2',4,4',6,6'-Hexamethyl-1,1'-biphenyls (**5-9**). Die katalytisch aktive Pd(0)-Spezies entstand dabei *in situ* nach der Dissoziation des Pyridinligands. Das Produkt wurde säulenchromatographisch aufgearbeitet, sodass die Struktur mittels ^{1}H-und ^{13}C-NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden konnte. Die Substitution von Iod durch einen Phenylring resultiert dabei in einer Hochfeld-Verschiebung der benachbarten Methylsignale im Vergleich zum Edukt. Anschließend gelang die vierfache Bromierung des Biphenyls **5-9** mit elementarem Brom in Chloroform als Reaktionsmedium. Die vollständige Umsetzung zu **5-10** wurde anhand der Abwesenheit der aromatischen Signale im ^{1}H-NMR-Spektrum sichergestellt. In Folge der sterischen Hinderung der vier *ortho*-Substituenten wird eine verdrehte Struktur für das Biphenyl erwartet. Diese konnte mittels Röntgendiffraktion bestätigt werden.

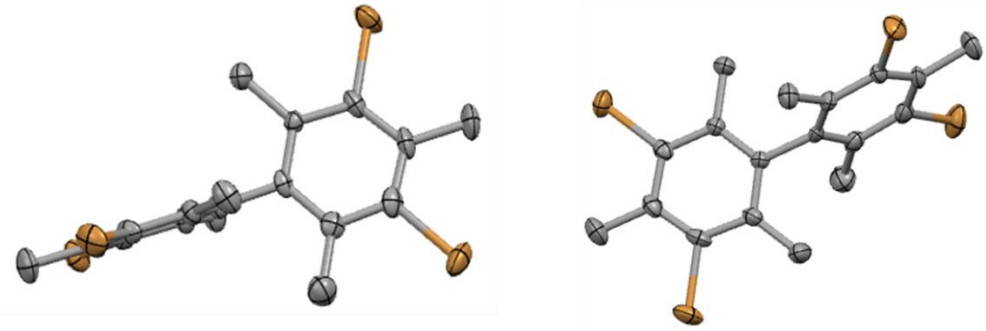


*Abbildung 5-7: Kristallstruktur von **5-10**.*

Die Einkristalle für die Untersuchung wurden durch Verdampfen einer Lösung von **5-10** aus Chloroform gezüchtet. Gemäß der Erwartungen liegen beide Phenylringe nicht in einer Ebene sondern stehen in einem Diederwinkel von 76,5 ° zueinander (Abbildung 5-7). In dieser Anordnung gehen sich die vier Methylgruppen in den *ortho*-Positionen am besten aus dem Weg, sodass die C-C-Bindung zwischen den Benzolringen am wenigsten Spannung erfährt.

Nach der erfolgreichen Darstellung konnte **5-10** zur Realisierung des neuen Konzeptes zwecks Synthese des Makrozyklus **5-1** eingesetzt werden. Der notwendige Reinheitsgrad

wurde, wie bereits bei dem kleinen Analogon, durch die mehrmalige Sublimation im Hochvakuum erreicht. Der Einsatz von unterschiedlichen Metallen als Reaktionsmedium führte in dem vorliegenden Fall zu unterschiedlichen Ergebnissen. Die schwächste Affinität zeigte **5-10** zu Au(111). Zwar konnte das Biphenyl auf Au(111) sublimiert werden, bei dem Versuch der thermischen Aktivierung lösten sich die Moleküle allerdings ab, ehe es zu einer Polymerisation kam. Eine geringfügige Verbesserung wurde auf Cu(111) erreicht. Die STM-Aufnahmen lassen die Ausbildung kovalent gebundener Spezies erahnen, die jedoch stark zerstreut sind und kein definiertes Netzwerk bilden. Schließlich wurde das Experiment auf einer Ag(111) Oberfläche durchgeführt. Auch in diesem Fall wurde eine partielle Desorption der Monomere bei 250 °C beobachtet. Eine genaue Analyse der adsorbierten Moleküle lieferte die Erklärung für die missglückte Polymerisation zum Zyklus **5-1**. Infolge einer Spaltung der Kohlenstoff-Brom-Bindung bei höheren Temperaturen (150 °C) kam es zur Ausbildung von Radikalen. Ein weiterer Anstieg der Temperatur (250 °C) führte anstatt zu einer Polymerisation zur Umlagerung der Methylgruppen (Abbildung 5-8). Der Grund hierfür liegt in der großen sterischen Hinderung der vier *ortho*-Methylgruppen. Während die Spannung im freistehenden Biphenyl durch die orthogonale Stellung der beiden Benzolringe zu einander aufgehoben wird (Abbildung 5-7), besteht für das auf der

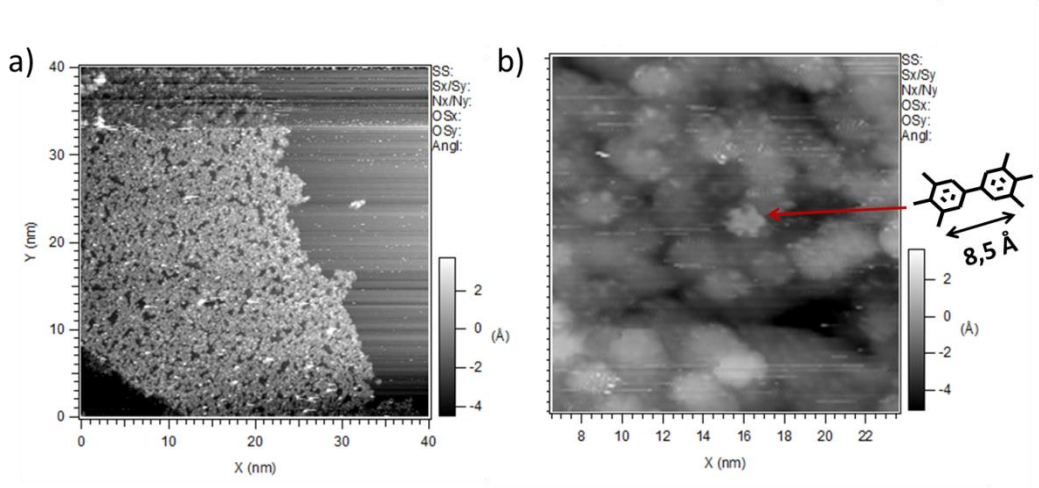


*Abbildung 5-8: STM Aufnahmen nach der versuchten Oberflächenpolymerisation von **5-10** auf Ag(111). a) Adsorption auf der Oberfläche; b) Dehalogenierung und Umlagerung der Methylgruppen infolge der thermischen Behandlung bei 250 °C.*

Metalloberfläche adsorbierte Molekül keine Möglichkeit für die Rotation. Dies führt möglicherweise zu einer Wanderung der *ortho*-Methylgruppen in den beiden Phenylringen an die *meta*-Position, sodass sich nun die Radikale in den *ortho*-Positionen der Benzolringe befinden und mit einem Wasserstoffradikal rekombinieren. Diese Theorie wurde mit experimentellen Beobachtungen unterlegt, wobei der Abstand zwischen den Methylgruppen auf 8,5 Å gemessen wurde, was mit dem theoretisch erwarteten Wert von 7 Å gut übereinstimmt. Die Dimensionen, in denen man dank der Visualisierungsmethoden wie STM die Kontrolle über jeden Zwischenschritt der Oberflächensynthese hat, sind bemerkenswert. Beide Versuche, Cyclohexa-*meta*-phenylen **5-1** ausgehend von den kleinsten Bausteinen, dem 2,4,6-Tribromesitylen (**5-6**) und 3,3',5,5'-Tetrabrom-2,2',4,4',6,6'-hexamethyl-1,1'-biphenyl (**5-10**) aufzubauen, scheiterten jedoch am geringen Dampfdruck der Monomere. Als Resultat fand bei einer Erhöhung der Temperatur, welche für die Polymerisation notwendig ist, entweder eine Desorption oder eine Umlagerung der Methylgruppen als Konsequenz einer zu großen sterischen Hinderung statt. Dieses Ergebnis demonstriert die Notwendigkeit weiterer, größerer Moleküle mit geeigneten Substituenten, die in den nachfolgenden Kapiteln diskutiert werden.

5.2 Synthese methylsubsituierter Dibrom-*meta*-terphenylene und der Versuch ihrer Zyklisierung

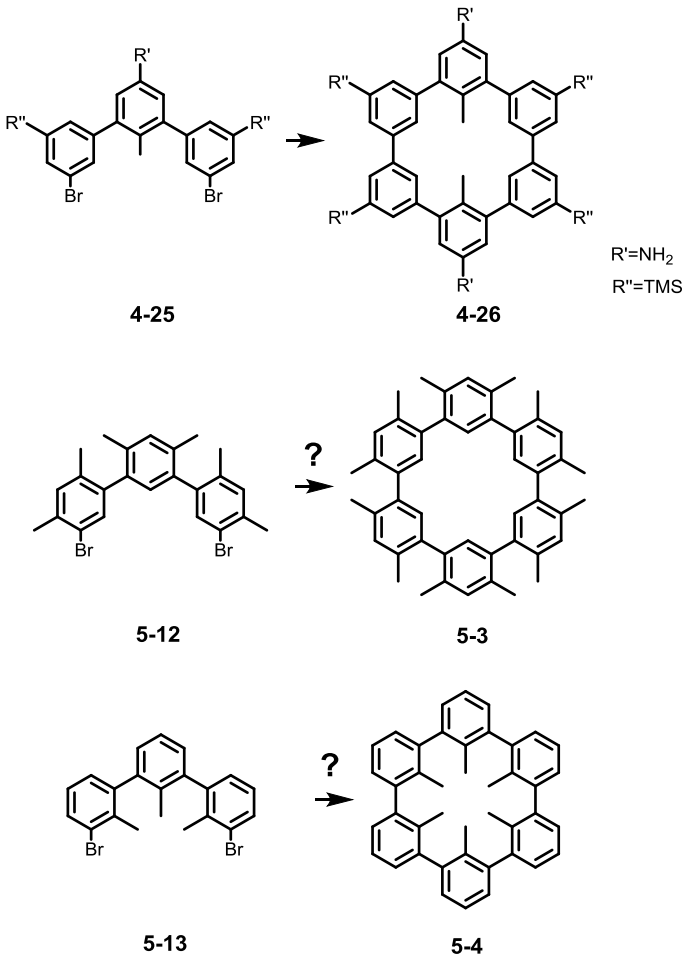


*Abbildung 5-9: Synthesedesign der Cyclohexa-meta-phenylene **5-3** und **5-4**.*

Methylgruppen sind essentielle Substituenten zum Realisieren des neuen Synthesekonzeptes für Graphenausschnitte. Für eine defektfreie Synthese ist ihre Anordnung am Cyclohexa-*meta*-phenylen gleichzeitig eins der größten synthetischen Herausforderungen. Bereits die Einführung der beiden gegenüberliegenden Methylgruppen in das Cyclo-*meta*-Hexaphenylen **4-26** (Kapitel 4.4) gelang nur auf Kosten der Planarität: Die substituierten Phenylringe wurden um bis zu 52° aus der Ebene herausgedreht. Ferner stellte *M. Swager* ein Cyclohexa-*meta*-phenylen her, welches sogar drei Substituenten in der Kavität trug.[271] Darauf aufbauend wurden im Rahmen dieses Teilprojektes zwei neue methylsubstituierte Terphenylene **5-12** und **5-13**

designt und ihre Dimerisierung zu den Cyclohexa-*meta*-phenylenen **5-3** und **5-4** untersucht.

5.2.1 Synthese eines dodecatheylsubstituierten Cyclohexa-*meta*-phenylens

Zur Darstellung des Dodecamethyl-Zyklus **5-3** wurde das endständig bromierte Terphenylen **5-12** eingesetzt (Abbildung 5-10). Ausgehend von dem kommerziell erhältlichen 4,6-Dibromo-*meta*-xylol (**5-14**) wurde zunächst eine zweifache Iodierung zum 2,4-Diiodo-*meta*-xylol (**5-15**) mittels *tert*-Butyllithium vorgenommen. Des Weiteren wurde **5-14** unter Verwendung von *n*-Buthyllithium und Triisopropylborat in die asymmetrische (5-Bromo-2,4-dimethylphenyl)-boronsäure (**5-16**) überführt. Diese beiden Bausteine wurden einer chemoselektiven *Suzuki-Miyaura*-Kupplung zum Terphenylen **5-12** unterzogen. Die unterschiedliche Reaktivität der beiden Halogene in palladiumkatalysierten Reaktionen war hierbei von großem Nutzen. Für gewöhnlich ist die Reaktivität eines iodierten Aromaten bereits bei Raumtemperatur ausreichend für eine palladiumkatalysierte Umsetzung. In dem sterisch anspruchsvollen Fall von **5-12** konnte die Umsetzung erst ab einer Temperatur von 60 °C beobachtet werden. Bei dieser Temperatur war jedoch die Chemoselektivität nicht mehr gegeben, sodass das Terphenylen **5-12** weiter mit der Boronsäure **5-16** reagierte. Nach 18 Stunden wurde das Edukt vollständig umgesetzt, und das Produkt konnte säulenchromatographisch abgetrennt werden. Die Struktur und die Reinheit der Zielverbindung wurden anhand der hochauflösenden MALDI-TOF-Massenspektroskopie und ^{1}H-NMR-Spektroskopie belegt. In dem aliphatischen Bereich des ^{1}H-NMR-Spektrums waren drei Singulettsignale mit dem Intensitätsverhältnis 1:1:1 zu sehen, die den drei unterschiedlichen Methylgruppen entsprechen (Abbildung 5-12 oben). Der aromatische Bereich wies weitere vier Singuletts auf, welche durch die vier Gruppen von Protonen mit jeweils unterschiedlicher Umgebung hervorgerufen wurden. Der *Suzuki-Miyaura*-Kupplung folgte der Ringschluss von **5-12** zum Cyclohexa-*meta*-phenylen **5-3** unter *Yamamoto*-Bedingungen. Hierfür wurden die beiden Bromfunktionalitäten eingefügt. Gemäß den Ergebnissen der früheren *Yamamoto*-Zyklisierungsreaktionen wurde eine Verdünnung von $4*10^{-3}$ M eingehalten, um die Bildung linearer Oligomere zu vermeiden. Die

Umsetzung unter Standardbedingungen in DMF/Toluol Gemisch bei 80 °C zeigte im Fall von **5-12** keinen Umsatz. Die Erhöhung der Reaktionstemperatur führte lediglich zur Dehalogenierung des Eduktes, sodass neue Konditionen erprobt wurden. Die Experimente lehnten sich an die Arbeiten von *S. Höger* an, der sich mit der Synthese von sterisch gespannten Bicyclophanen beschäftigte.[309] Entscheidend für den Erfolg der Umsetzung war dabei der Einsatz der Mikrowellenstrahlung in Kombination mit THF als Reaktionsmedium.

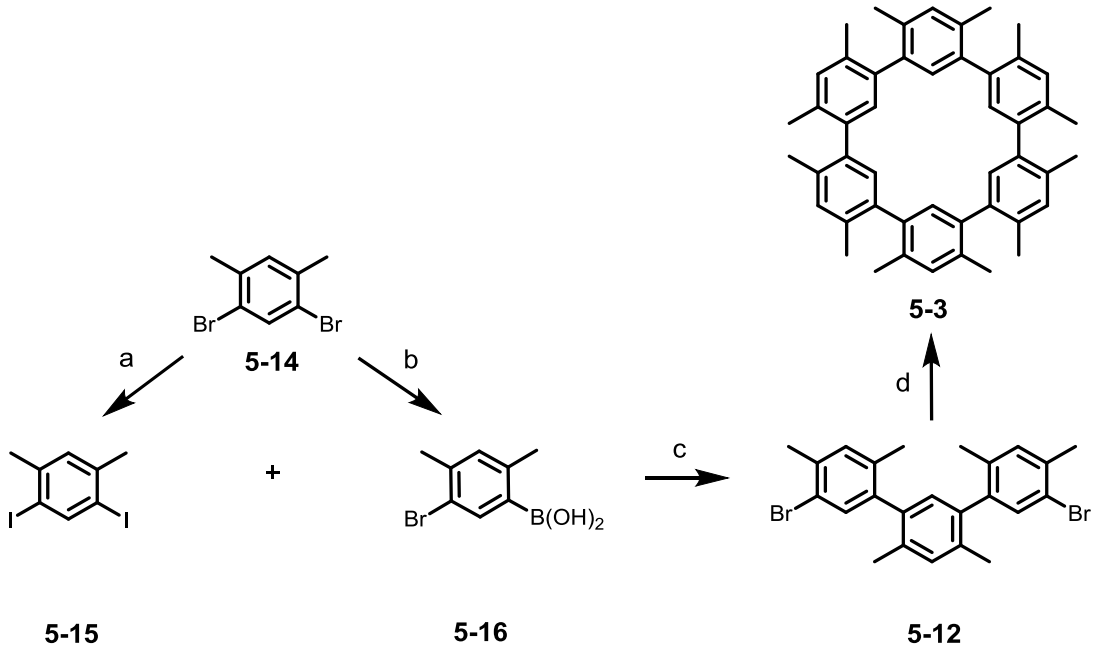


*Abbildung 5-10: Syntheseroute für $1^4,1^6,2^4,2^6,3^4,3^6,4^4,4^6,5^4,5^6,6^4,6^6$-Dodecamethyl-1,2,3,4,5,6(1,3)-hexabenzocyclohexaphan (**5-3**). a) t-BuLi, I_2, Et_2O, 84%; b) n-BuLi, $B(OiPr)_3$, Et_2O, 87%; c) K_2CO_3,$Pd(PPh_3)_4$, Toluol/EtOH/H_2O, 60 °C, 56%; d) $Ni(cod)_2$, cod, bipy, THF, µW, 160 W, 100°C, 6%.*

Das Edukt wurde zusammen mit dem Katalysator in dem Reaktionsgefäß vorgelegt und für zwei Stunden bei 160 W der Mikrowellenstrahlung ausgesetzt. Nach der Aufarbeitung der Reaktion wurden in der Rohmischung mittels MALDI-TOF-Massenspektrometrie neben dem gewünschten Zyklus mit *m*/*z* = 624 die Bildung der größeren Ringe beobachtet. Unter anderem verbanden sich drei Monomereinheiten zu einem Cyclonona-*meta*-phenylen mit *m*/*z* = 936 und vier Monomereinheiten zum einem Cyclododeca-*meta*-phenylen mit *m*/*z* = 1249 (Abbildung 5-11). Die Bildung linearer

Oligomere konnte mit Hilfe von HR-MALDI-TOF-Massenspektrometrie ausgeschlossen werden. Die Auftrennung der Ringe gestaltete sich infolge ihrer schlechten Löslichkeit in

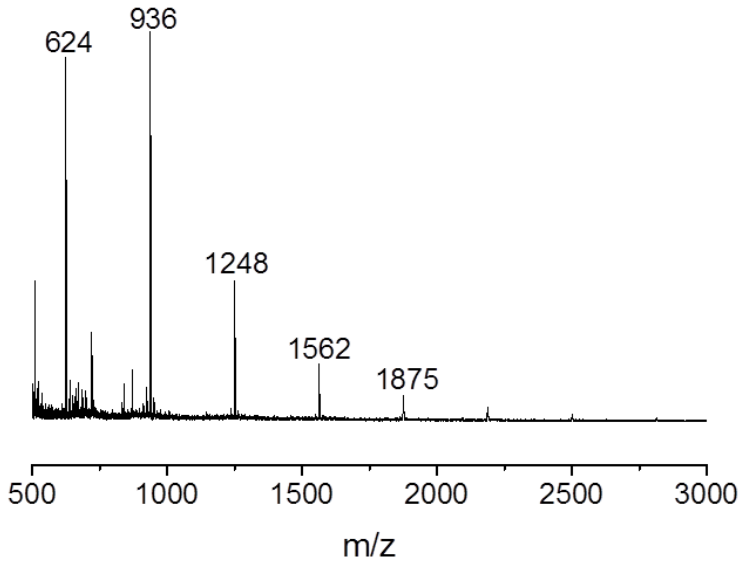


*Abbildung 5-11: MALDI-TOF-Spektrum nach der Yamamoto-Zyklisierung von **5-12**.*

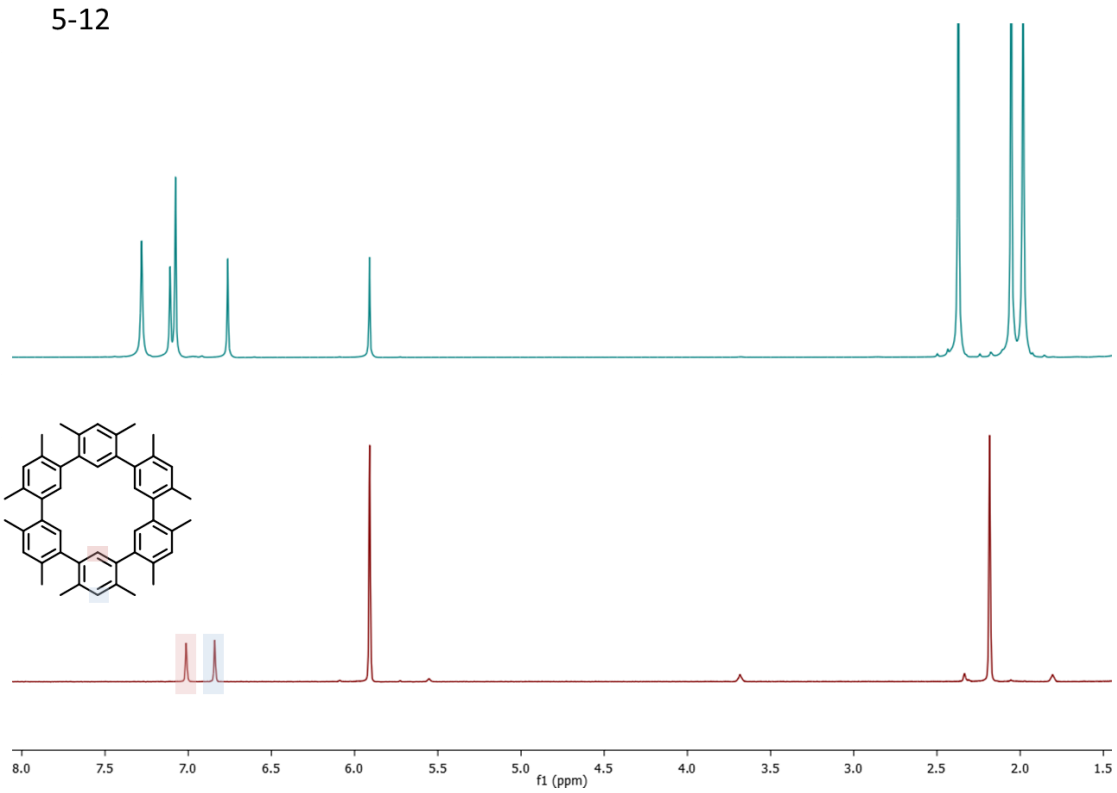


*Abbildung 5-12: ^{1}H-NMR-Spektren von 5,5''-Dibrom-2,2'',4,4',4'',6'-hexamethyl-1,1':3',1''-terphenyl (**5-12**, grün) und dem $1^{4},1^{6},2^{4},2^{6},3^{4},3^{6},4^{4},4^{6},5^{4},5^{6},6^{4},6^{6}$-Dodecamethyl-*

*1,2,3,4,5,6(1,3)-hexabenzocyclohexaphan (**5-3**, rot), aufgenommen in 1,1,2,2-Tetrachlorethan-d_2, 100 °C, 500 MHz.*

gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr mühsam. Es gelang jedoch, das Produkt durch die Soxhlet-Extraktion mit Chloroform zu isolieren. In der Abbildung 5-12 sind die Spektren von dem Monomer **5-12** und dem Zyklus **5-3** aufgenommen in deuteriertem Tetrachlorethan bei 100 °C zum Vergleich gezeigt, woraus die hochsymmetrische Struktur von **5-3** nach der Zyklisierung erkennbar ist. Sowohl die Aufspaltung als auch das Intensitätsverhältnis der drei Signale von 1:1:6 belegen die Synthese des Cyclohexa-*meta*-phenylens **5-3**. Aufnahme eines ^{13}C-Spektrums sowie 2D-Experimente waren bedingt durch starke Aggregation nicht möglich.

Das Züchten der Einkristalle wurde durch die amorphe Natur von **5-3** ausgeschlossen. Nichtsdestotrotz konnten die ersten Einblicke in die Geometrie des Zyklus anhand von quantenmechanischen Berechnungen mit Gaussian 03 (DFT; B3LYP; 6-31G (d,p)) gewonnen werden (Abbildung 5-13). Die Benzolringe sind wegen Methylsubstituenten alternierend aus der Zyklusebene nach oben und nach unten herausgedreht mit einem Diederwinkel von 61°. Verglichen mit zwei Methylgruppen innerhalb der Kavität (Kapitel 4.4) bringen zwölf Methylgruppen an der Peripherie des Zyklus eine deutlich stärkere Änderung in der Konformation des Zyklus mitsich.

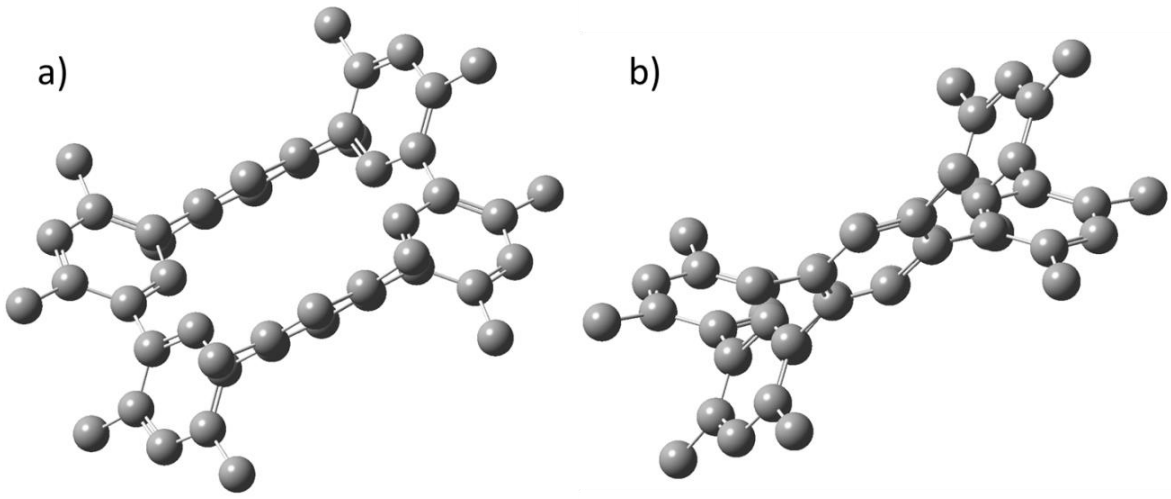


*Abbildung 5-13: DFT-Geometrieoptimierung von **5-3** (Berechnet mit B3LYP, 6-31G**, (d,p)). a) Frontansicht; b) Seitenansicht.*

Dank der gelungenen Abtrennung des Cyclohexa-*meta*-phenylens **5-3** von den höheren Analoga konnten seine elektronischen Eigenschaften untersucht werden. Das in TCB aufgenommene UV-Vis-Spektrum von **5-3**, zeigte ein Absorptionsmaximum bei 274 nm und deckte damit einen ähnlichen Bereich ab wie das literaturbekannte unsubstituierte Cyclohexa-*meta*-phenylen (Absorptionsmaxima 250 nm).[272] Die Absorptionsbande stellt ein breites Kontinuum dar, was auf die starke Aggregation der Moleküle in der Lösung zurückgeführt wird. Die bathochrome Verschiebung im Vergleich zum unsubstituierten Zyklus kommt durch die elektronenschiebenden Effekte der Methylgruppen zustande.
In OLEDs zeigte Cyclo-*meta*-phenylen eine hohe Aktivität sowohl in der Loch- als auch in der Elektronen-Transportschicht. Aufgrund dieses bipolaren Transportverhaltens wird dieser Verbindungsklasse ein großes Potential in der Anwendung innerhalb der organischen Elektronik zugesagt. Weiterhin kann **5-3** dank seiner Geometrie zum besseren Verständnis von Eigenschaften kohlenstoffhaltiger Poren[310-312] herangezogen werden und bildet die Vorstufe für die Synthese von *Kekulen* die in Kooperation mit *R. Fasel* auf einer Metalloberfläche untersucht werden soll.

Nach der Extraktion des Cyclohexa-*meta*-phenylens **5-3** wurden weitere Versuche unternommen, größere Zyklen aus der Mischung zu isolieren. Eine Soxhlet-Extraktion des verbliebenen Gemischs mit CS_2/Chloroform ermöglichte die Abtrennung des $1^4,1^6,2^4,2^6,3^4,3^6,4^4,4^6,5^4,5^6,6^4,6^6$-Dodecamethyl-1,2,3,4,5,6(1,3)-dodecabenzocyclo-phenylens. Die Abbildung 5-14 zeigt das HR-MALDI-TOF-Spektrum des Rings mit dem Molekulargewicht von m/z = 1248. Die Ringstruktur wurde aus dem Vergleich der Isotopenaufspaltung des Signals mit den berechneten Werten ersichtlich (Abbildung 5-14, Inset).
Wesentlich komplizierter gestaltete sich die Abtrennung des $1^4,1^6,2^4,2^6,3^4,3^6,4^4,4^6,5^4,5^6,6^4,6^6,7^4,7^6,8^4,8^6,9^4,9^6$-Octadecamethyl-1,2,3,4,5,6,7,8,9(1,3)-nonabenzocyclo-phenylens. Alle für die Soxhlet-Extraktion verwendeten Lösungmittel ließen keine saubere Abtrennung des Ringes von den höheren Oligomeren zu (Abbildung 5-15). Die zyklische Strukur konnte aber auch für dieses Molekül anhand des Isotopenmusters und dessen Vergleich mit den berechneten Werten (Inset Abbildung 5-15) bestätigt werden.

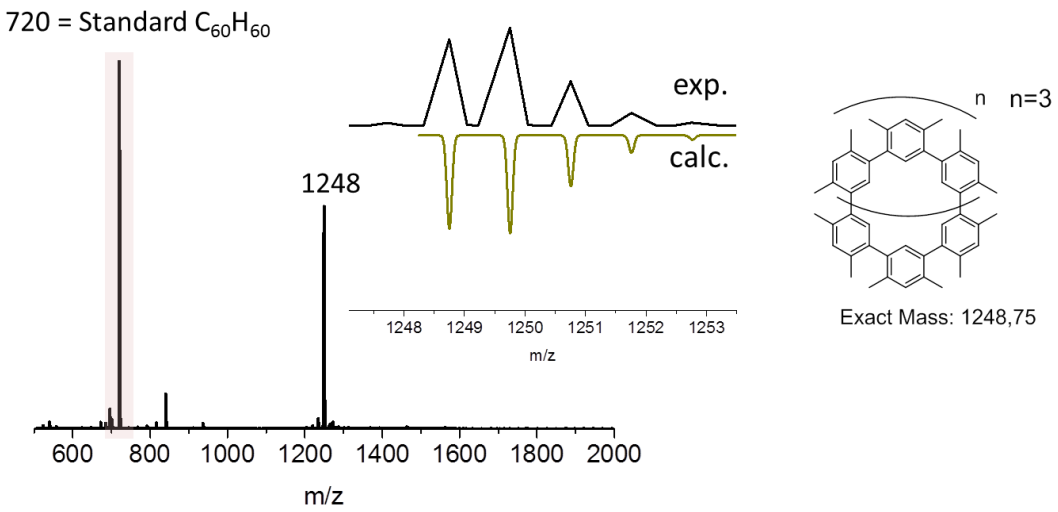


Abbildung 5-14: MALDI-TOF-Spektrum von $1^4,1^6,2^4,2^6,3^4,3^6,4^4,4^6,5^4,5^6,6^4,6^6$-Dodecamethyl-1,2,3,4,5,6(1,3)-dodecabenzocyclo-phenylen.

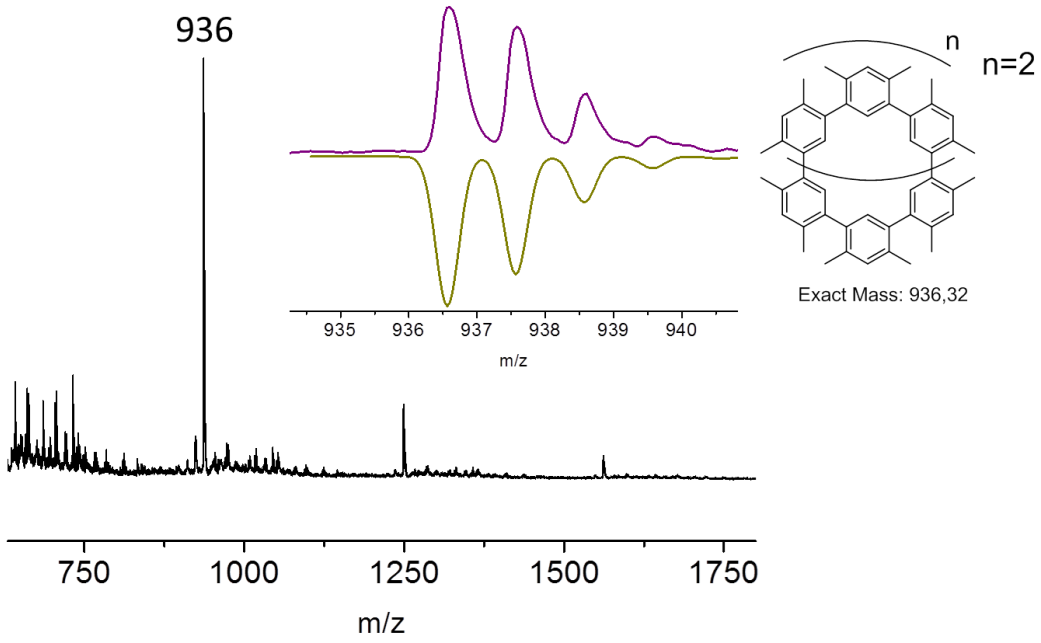


Abbildung 5-15: MALDI-TOF-Spektrum von $1^4,1^6,2^4,2^6,3^4,3^6,4^4,4^6,5^4,5^6,6^4,6^6,7^4,7^6,8^4,8^6,9^4,9^6$-Octadecamethyl-1,2,3,4,5,6,7,8,9(1,3)-nonabenzocyclo-phenylens nach Soxhlet-Extraktion.

5.2.1.1 Ansätze zur Darstellung des Cyclohexa-*meta*-phenylens mit sechs Methylgruppen in der Kavität

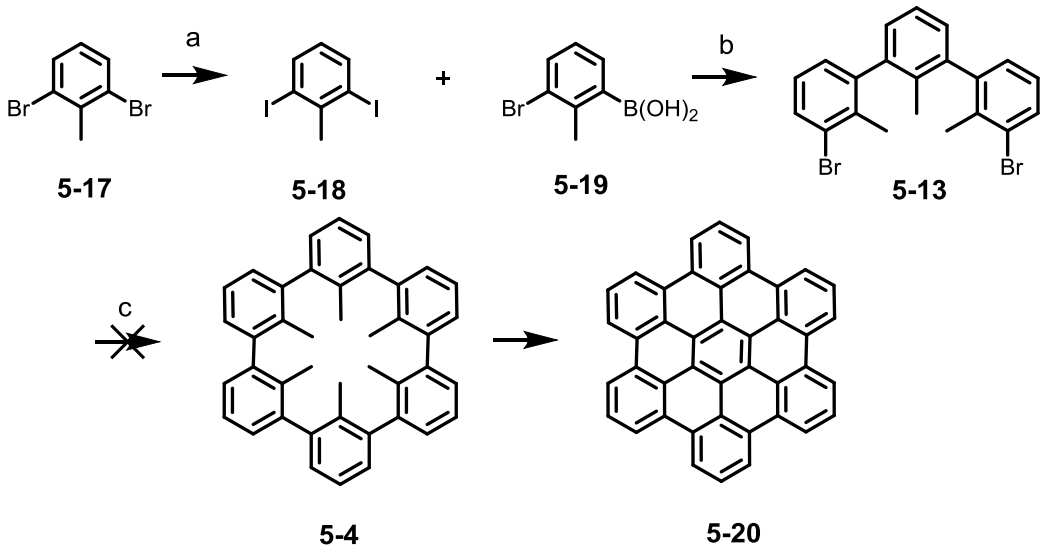


*Abbildung 5-16: Syntheseroute von **5-4** via Yamamoto-Kupplung. a) t-BuLi, I_2, Et_2O, 79%; b) K_2CO_3,$Pd(PPh_3)_4$, Toluol/EtOH/H_2O, 50 °C, 73%; d) $Ni(cod)_2$, cod, bipy, THF, µW, 300 W, 100 °C.*

Der Ringschluss eines Terphenylens unter *Yamamoto*-Bedingungen bewährte sich im Rahmen dieser Arbeit als eine zuverlässige Methode zur Synthese von Cyclohexa-*meta*-phenylens, wobei eine weite Reihe an Substituenten toleriert wurde. Die Synthese von **5-3** sowie Höger’s Bicyclophanen macht das Verfahren ebenfalls für sterisch anspruchsvollere Strukturen attraktiv, welches nun auf Cyclohexa-*meta*-phenylen **5-4** erweitert werden sollte. Das einzigartige Substitutionsmuster, bei dem das Innere des Cyclohexa-*meta*-phenylens dekoriert wird, stellt den Chemiker vor synthetische Herausforderungen. Würde es gelingen, alle sechs Substituenten im Inneren des Zyklus unterzubringen, kann in einer oberflächengestützten Cyclodehydrogenierung die Synthese von HBC **5-20** über die Bildung eines zentralen Benzolringes aus sechs Methylgruppen erprobt werden. Diese Studie ist für das zukünftige Konzept der kontrollierten „Bottom-up“-Synthese von Graphen von entscheidender Bedeutung.

Der Synthese von **5-4** ging die Darstellung des Terphenylens **5-13** voraus. Hierfür wurde am kommerziell erhältlichen 2,6-Dibromtoluol (**5-17**) zum einen ein Halogenaustausch zu **5-18** vorgenommen. Zum anderen ergab die Umsetzung mit Triisopropylborat die

unsymmetrische Boronsäure **5-19**. In der nachfolgenden *Suzuki-Miyaura*-Kupplung der beiden Bausteine konnte erneut Gebrauch von der Chemoselektivität der Arylhalogenide gemacht werden, sodass das Terphenylen **5-13** mit einer Ausbeute von 73% erhalten wurde. Die Struktur von **5-13** wurde nach der säulenchromatographischen Aufreinigung anhand der ^{1}H-NMR-Spektroskopie identifiziert. Bei Raumtemperatur wurden im aliphatischen Bereich vier statt der erwarteten zwei Singulettsignale beobachtet.

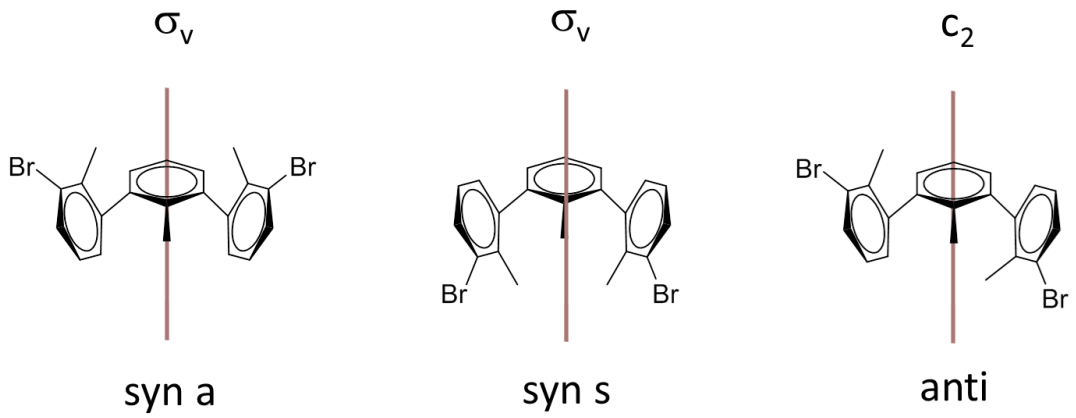


*Abbildung 5-17: Atropisomerie von **5-13**.*

Der Befund wurde bei unterschiedlichen Temperaturen untersucht und konnte anhand der Atropisomerie von **5-13** gedeutet werden. In der Lösung liegt das Molekül in zwei möglichen Komformationen vor: syn und anti (Abbildung 5-17). Beim syn-Konformer geht eine σ_v-Spiegelebene durch die Mitte des Moleküls, wobei die mittlere Methylgruppe entweder zu den beiden äußeren Methylgruppen (syn-s) oder von denen weg (syn-a) gerichtet sein kann. Beim anti-Konformer zeigen hingegen die Methylgruppen entlang der C_2-Symmetrieachse abwechselnd nach oben und unten. Infolge der eingeschränkten Rotation um die Einfachbindung, hervorgerufen durch den sterischen Anspruch der Methylgruppen liegen syn- und anti- Konformere bei Raumtemperatur isoliert vor. Bei einer kontrollierten Temperaturerhöhung kann die Energiebarriere für die Umwandlung der beiden Konformere ineinander schneller überwunden werden, sodass diese nicht mehr als einzelnen Moleküle im Spektrum sichtbar sind und nur zwei Signale mit dem Intensitätsverhältnis 3:6 für die innere bzw.

die beiden äußeren Methylgruppen beobachtet werden. Ein ähnliches Verhalten wurde beispielsweise bei 2,6-Di(o-anisyl)-anisol beobachtet.[313]

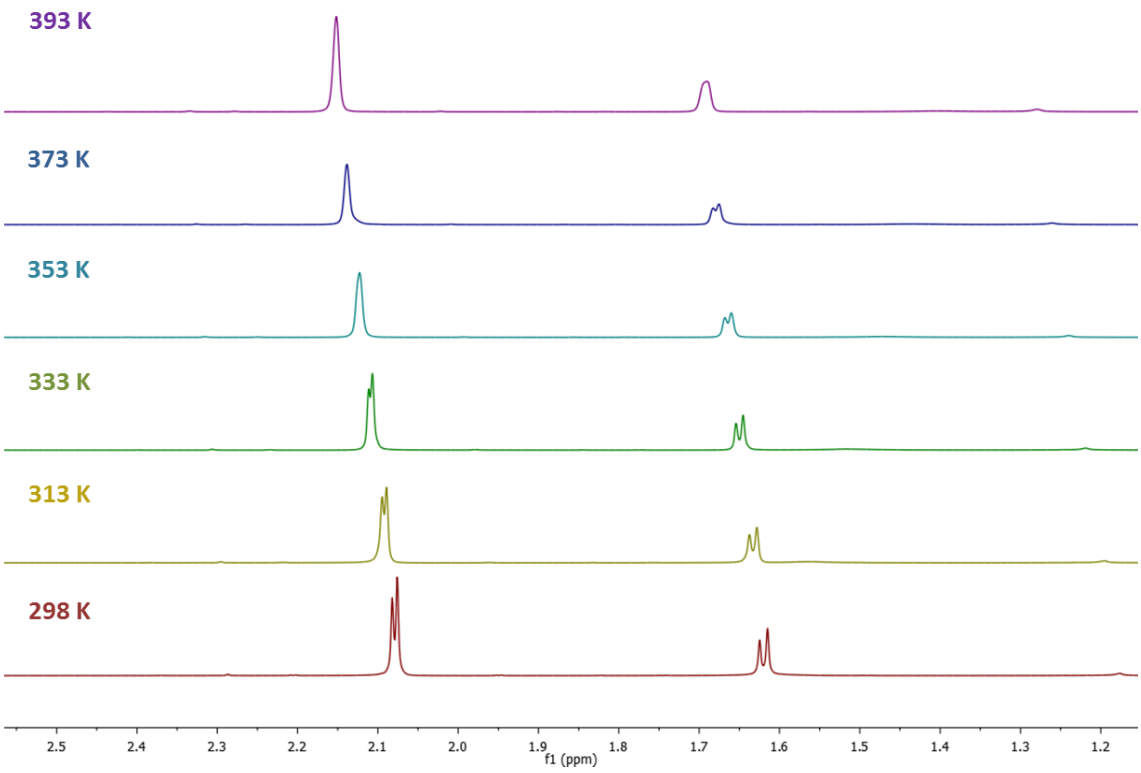


*Abbildung 5-18: Temperaturabhängigen ^{1}H-NMR-Messungen am Terphenylen **5-13**.*

Der Synthese von Terphenylen **5-13** folgte Zyklisierung zur Zielverbindung **5-4** unter *Yamamoto*-Bedingungen. Die Neigung zur Bildung linearer Oligomere, ist für **5-13** besonders ausgeprägt. Der Grund dafür ist eine enorme Ringspannung im Zyklus aufgrund der sechs Methylsubstituenten. Die Kontrolle der Reaktionsbedingungen, wie Temperatur und Konzentration wurde daher mit großer Sorgfalt durchgeführt. Die Umsetzung von **5-13** in einem Toluol/DMF Gemisch als Reaktionsmedium mit $4*10^{-4}$ M Verdünnung bei Temperaturen zwischen 80 und 100 °C führten zu einer Dehalogenierung des Eduktes. Weder die gewünschte Zyklisierung noch eine lineare Polymerisation konnten beobachtet werden.

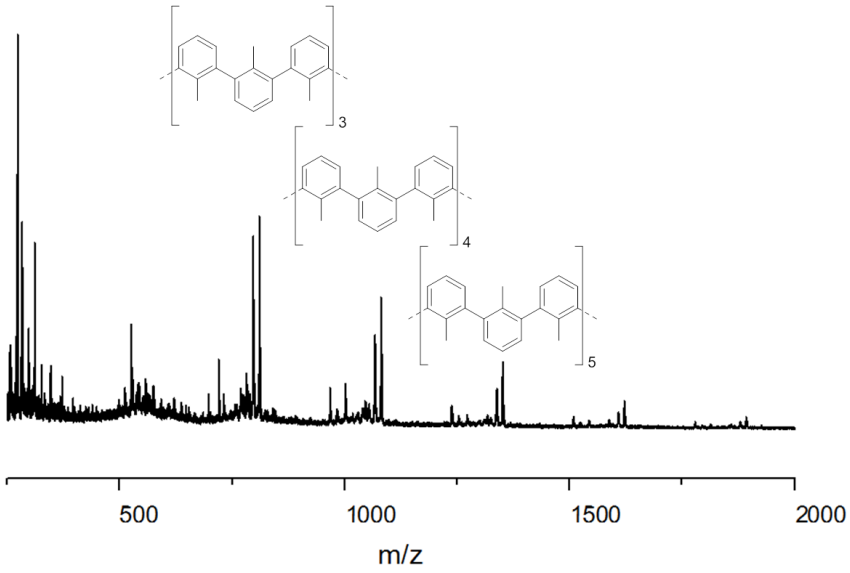


*Abbildung 5-19: MALDI-TOF-Spektrum nach der Yamamoto-Zyklisierung von **5-13**.*

Die ersten Erkenntnisse über die Reaktivität von **5-13** wurden schließlich durch die mikrowellengestützte Yamamoto-Zyklisierung in Analogie zur Synthese von **5-13** gewonnen. Die massenspektroskopische Untersuchung der Rohmischung demonstrierte das Vorliegen eines Oligomerengemisches (Abbildung 5-11), wobei lediglich die Bildung von hochmolekularen Oligomeren mit n = 3–7 (eine Wiederholungseinheit ist hierbei ein Terphenylen) beobachtet wurde und keine lineare oder zyklische Dimerisierung. Wiederholte Durchführung der Reaktion führte zum gleichen Ergebnis.

Eine weitere Zyklisierungsmethode macht sich palladiumkatalysierte C-C-Kupplungen zu Nutze. Darunter weitverbreitet ist die Umsetzung einer Boronsäure mit einem Arylhalogenid in stark verdünnter Lösung unter *Suzuki-Miyaura*-Bedingungen. Die für die Darstellung von **5-4** fehlende pinacolgeschützte Boronsäure **5-21** konnte durch *Miyaura*-Borylierung ausgehend von **5-13** erhalten werden (Abbildung 5-20). Um dem sterischen Anspruch von **5-4** gerecht zu werden, wurde die anschließende *Suzuki*-Zyklisierung unter Verwendung des N-heterozyklischen Carbenliganden **L1** durchgeführt. Die Reaktion fand in einem *tert*-Butanol/Dioxan Gemisch bei einer Verdünnung von $4*10^{-4}$ M statt. Nach 48 Stunden wurde die Reaktion abgebrochen, das Lösungsmittel wurde entfernt und der verbliebene Feststoff massenspektroskopisch untersucht. In dem Spektrum wurde eine breite Verteilung des Molekulargewichtes von 810 bis 5800 $gmol^{-1}$ mit einem Abstand von *m*/*z* = ca. 271 vorgefunden (Abbildung 5-21). Dieser Wert entspricht genau dem

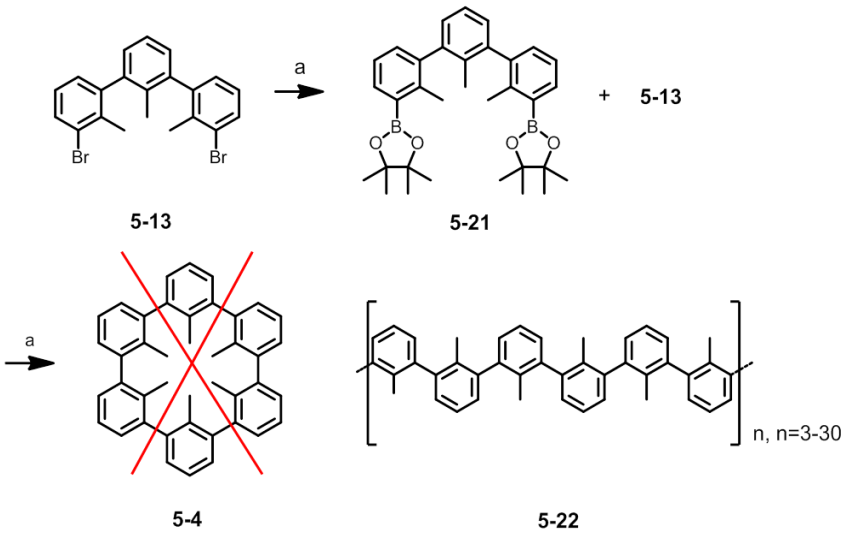


*Abbildung 5-20: Syntheseansatz zur Darstellung von **5-4** via Suzuki-Kupplung. a) Pd(dppf)Cl$_2$, KCH$_3$COO, B$_2$pin$_2$, DMSO, 90 °C, 72 %; b) L1, t-BuOH/1,4-Dioxan, KO-t-butyl, 75 °C, 63%.*

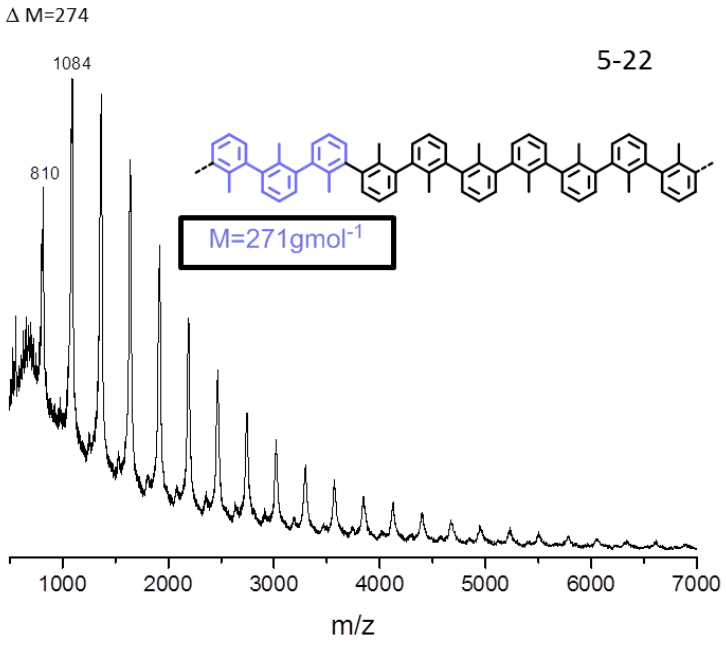


*Abbildung 5-21: MALDI-TOF-Analyse von **5-22**, lösungsfreie Probenvorbereitung mit TCNQ als Matrix.*

Molekulargewicht eines dehalogenierten Terphenylens **5-13**, welches einer Wiederholungseinheit entspricht. Die genauere Bestimmung des Molekulargewichtes erfolgte anhand analytischer GPC. Aufgrund einer sehr schlechten Löslichkeit musste auf

ein hochsiedendes Lösungsmittel wie 1,2,4-Trichlorbenzol zurückgegriffen werden. Es wurde ein M_w von 8400 g mol^{-1} und M_n von 2800 g mol^{-1} mit dem resultierenden PDI = 3 bei 135 °C gemessen. Umgerechnet mit dem Molekulargewicht einer Wiederholungseinheit ergibt sich ein methylsubstituiertes Poly-*meta*-phenylen mit ca. 24 Wiederholungseinheiten.

Die gescheiterten Versuche **5-13** auf nasschemischem Weg zu zyklisieren, gaben Anlass zu weiteren Untersuchungen. In Kooperation mit XXXXX XXXXXX und XXXXXX XXXXXX von XXXXXX wurde Terphenylen **5-13** einer oberflächengestützten Zyklisierung unterzogen. Hierfür wurde **5-13** zunächst auf eine Au(111) Oberfläche bei Raumtemperatur sublimiert. Die Abbildung 5-22 zeigt eine Monolage, welche durch Selbstorganisation von **5-13** entstand. In der Vergrößerung rechts sind einzelne Moleküle zu erkennen, mit einer Höhe zwischen 1,6 und 3,3 Å. Um die Spaltung der Br-C-Bindung zu erreichen und somit Radikalbildung zu initiieren, wurde die Temperatur

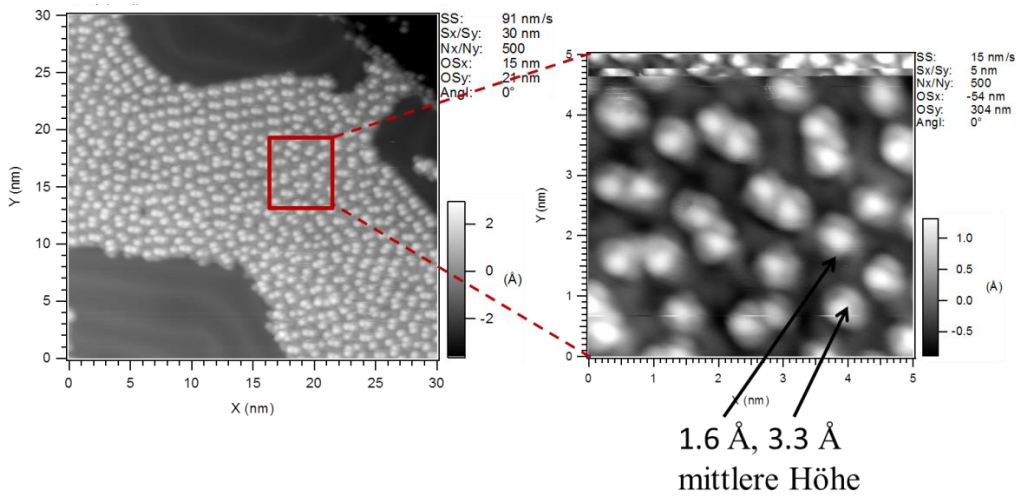


*Abbildung 5-22: STM Aufnahmen nach der Sublimation von **5-13** auf einer Au(111)Oberfläche. Rechts im vergrößerten Bereich sind einzelne Moleküle zu erkennen. Die Höhe der absorbierten Moleküle liegt zwischen 1,6 und 3,3 Å.*

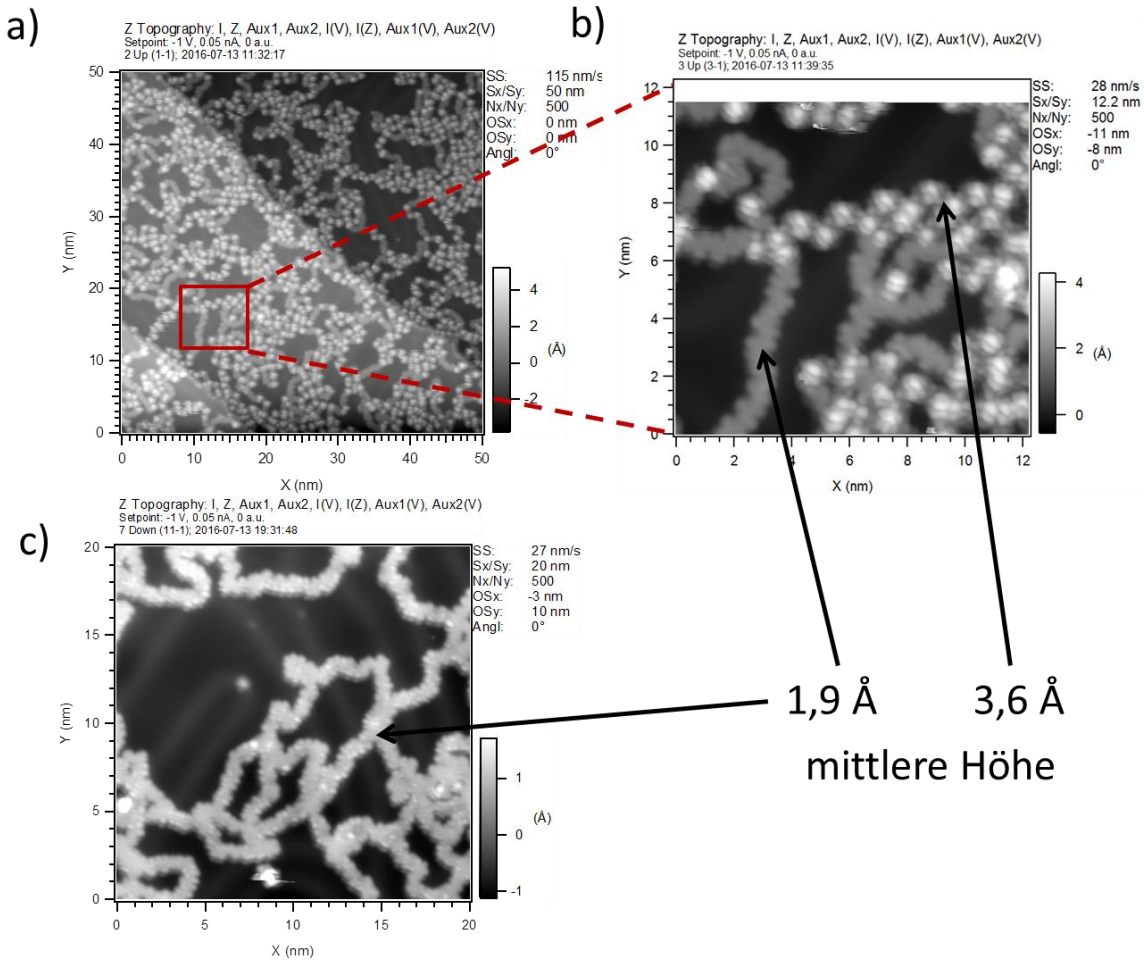


*Abbildung 5-23: a) Polymerisation von **5-13** auf der Au(111) Oberfläche bei 250 °C, b) In der Vergrößerung sind polymere Strukturen mit einer Höhe von 1,9-3,6 Å zu sehen, was auf eine partielle Palnarisierung unter der Beteiligung von Methylgruppen hindeutet, c) thermische Cyclodehydrogenierung bei 350 °C, es sind Polymerketten mit einer Höhe von 1,9 Å zu sehen, was auf die vollständige planarisierung des Polymers infolge der Ausbildung von Methylbrücken hindeutet.*

langsam erhöht. Die entstehenden Radikale sind auf der Oberfläche beweglich und rekombinieren im Idealfall unter Ausbildung einer neuen kovalenten C-C Bindung. Für das Monomer **5-13** wurde ab ca. 250 °C statt der erwarteten Zyklisierung ausschließlich Bildung von Polymerketten in den STM-Aufnahmen beobachtet (*Abbildung 5-23 a*). Zur Erklärung der bevorzugten Polymerbildung kann die Konformation des Terphenylens hinzugezogen werden. Für **5-13** sind drei Anordnungen möglich: syn-s, syn-a, und anti (*Abbildung 5-17*). Nach der Adsorption auf einer Metalloberfläche ist die freie Rotation

der Benzolringe um die C-C-Bindung unterbunden, sodass die Konformation, in der das Molekül auf die Oberfläche sublimiert wird, die Richtung der Verknüpfung der Monomere und dadurch die Geometrie des Zielmoleküls vorgibt. Für die Bildung eines Zyklus muss **5-13** in der syn-s Konformation vorliegen, die von den drei möglichen Anordnungen aufgrund der sterischen Hinderung der Methylgruppen energetisch am ungünstigsten ist. Stattdessen drehen sich die Methylgruppen im Terphenylen voneinander weg, sodass die Methylgruppen abwechselnd nach oben und unten zeigen. In dieser syn-a-Geometrie adsorbierter Terphenyl-Monomer erklärt die Ausbildung von langen Polymerketten (*Abbildung 5-23*b) anstelle des gewünschten Ringes **5-4**.

Neben der Polymerisation findet bei 250 °C bereits Cyclodehydrogenierung unter Beteiligung der freistehenden Methylgruppen statt, was die Änderung der mittleren Höhe des Polymers auf der Metalloberfläche erklärt. In der Abbildung 5-23b ist die partielle Planarisierung durch die Kontraständerung erkennbar: Die hell-leuchtenden Abschnitte repräsentieren das offene Polymer mit einer Höhe von 3,6 Å, während die dunklen Bereiche mit 1,9 Å dem methylenüberbrückten Polyphenylen entsprechen. Die Planarisierung wird bei einer weiteren Erhöhung der Temperatur auf 350 °C vollendet (*Abbildung 5-23*c). Die resultierende Struktur besteht aus alternierenden Fünf- und Sechsringen und ist unter dem Namen Leiterpolymer (eng. ladder polymer) bekannt (*Abbildung 5-24*). π-Konjugierte Leiterpolymere finden Anwendung in einem breiten Spektrum von elektronischen Bauteilen.[314,315,316,317] Insbesondere im Bereich der Displaytechnologie ist sowohl die Forschung aber im besonderen Maß die Industrie an den licht-emittierenden Molekülen, welche eine stabile blaue Emission zeigen, interessiert. Die nasschemische Synthese von strukturdefinierten, löslichen Leiterpolymeren infolge der Planarisierung eines Polyphenylenrückgrats wurde von *U. Schärf* und *K. Müllen* entwickelt.[318] **5-23** gehört der Klasse der sogenannten all-*meta*-Phenylen-Leiterpolymere an, welche durch die *meta*-Verknüpfung eine dreidimensionale, geschraubte Struktur aufweisen. Trotz der löslichkeitsvermittelnden Gruppen ist das Erreichen hoher Molekulargewichte bislang eingeschränkt geblieben. Die oberflächenbasierte Synthesevariante ist von diesem Problem nicht betroffen und ermöglicht eine effiziente Darstellung von hochmolekularen unsubstituierten all-*meta*-Phenylen-Leiterpolymeren, die auf Grund ihrer kleinen Energielücke einen spannenden

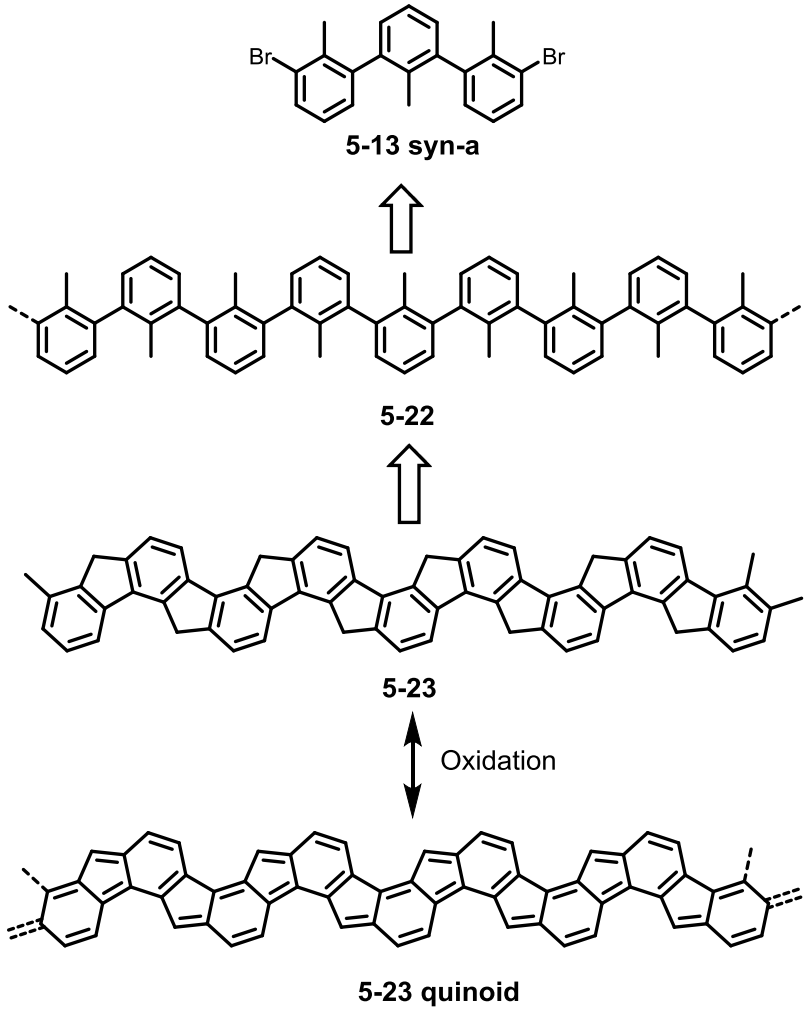


*Abbildung 5-24: Synthese von Leiterpolymer **5-23** ausgehend von der Poly-meta-phenylenvorstufe **5-22** auf einer Au(111)Oberfläche.*

Kandidaten für die organische Elektronik darstellen. Die chinoide Struktur von **5-23** bringt sogar eine weitere Absenkung der Energielücke mit sich.[319-320] Die erhaltenen Polymere werden derzeit in der Gruppe von XXXXXXX XXXXXX im Hinblick auf eine höhere Auflösung mittels bildgebender Verfahren untersucht, was beispielsweise die Stellung der Methylenbrücken zueinander aufklärt.

5.2.1.2 Berechnung der Ringspannungsenergie zur Erklärung der bevorzugten Polymersiation von **5-13** gegenüber einer Zyklisierung

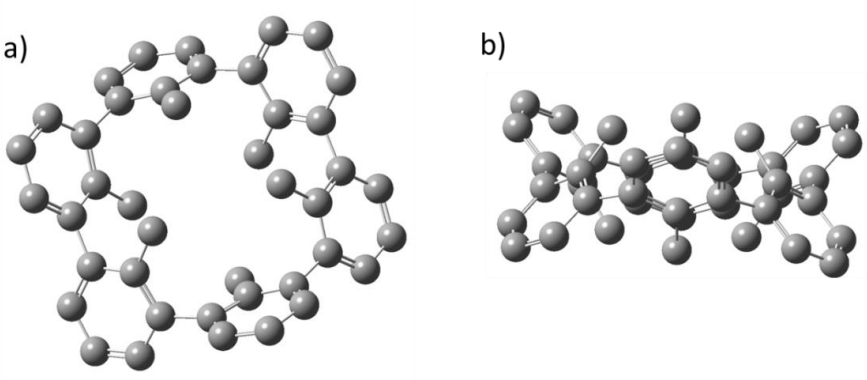


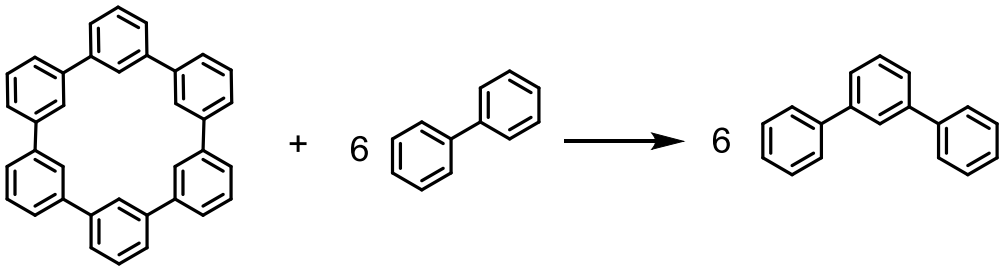
*Abbildung 5-25: DFT-Geometrieoptimierung von **5-4** (Berechnet mit B3LYP, 6-31G (d,p)). Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht weggelassen.*

Die beiden unterschiedlichen Ansätze für die Zyklisierung des 3,3''-Dibrom-2,2',2''-trimethyl-1,1':3',1''-terphenylens **5-13** zum Hexamethyl-cyclohexa-*meta*-phenylen **5-4** führten zum selben Ergebnis: die Oligomerbildung wurde gegenüber der Zyklisierung bevorzugt. Der Grund dafür liegt in der sterischen Hinderung, welche die Folge des Substitutionsmusters darstellt. Ein in der Literatur häufig verwendetes Modell, um die Spannung und somit die Stabilität von Cyclophenylenen einzuschätzen, basiert auf der Berechnung der sogenannten Ringspannungsenergie (RSE).[321-323] Sie ist durch die Enthalpieänderung *ΔH* nach einer homodesmotischen Reaktion[324-325] gegeben und kann anhand der Gleichung in der Abbildung 5-26 ermittelt werden.

Da sich der Zyklus **5-4** weder in einer nasschemischen Synthese noch mithilfe der oberflächengestützten Verfahren darstellen ließ, wurde seine Struktur mittels DFT-Berechnungen modelliert (Abbildung 5-25). Die Konformation mit der niedrigsten Energie beinhaltet sechs Benzolringe, die abwechselnd um einen Diederwinkel von 74° verdreht sind, was als Ergebnis der alternierend nach oben und unten zeigenden Methylgruppen gedeutet werden kann.
Um einen Vergleich mit weniger gespannten Vertreter der Cyclophenylenklasse zu gestatten, wurden der unsubstituierte Cyclohexa-*meta*-phenylen (Kapitel 4.1) sowie

Dodecamethyl-cyclo-meta-phenalen **5-3**, beide synthetisch zugänglich, für die quantenchemischen Rechnungen hinzugezogen.

In Anlehnung an beschriebene Systeme wurde die Enthalpie *H* mit Gaussian 03 (B3LYP, 6-31G (d,p)) für die drei Komponenten der homodesmotischen Reaktion, das Biphenyl, das Terphenylen sowie den Zyklus selbst kalkuliert. Die Ringspannungsenergie setzte sich aus den einzelnen Enthalpien des Biphenylens und Terphenylens zusammen



$$RSE = H(Zyklus) + 6 * H(Biphenyl) - 6 * H(Terphenyl)$$

Abbildung 5-26: Homodesmotische Reaktion zur Berechnung der Ringspannungsenergie RSE für Cyclohexa-meta-phenylen.

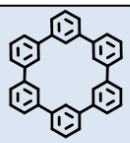
	***H* Biphenyl [kcalmol^{-1}]**	***H* Terphenyl [kcalmol^{-1}]**	***H* Zyklus [kcalmol^{-1}]**	**RSE [kcalmol^{-1}]**
	-435555.0	-290615.0	-869636.2	3.8
	-583480.1	-389233.5	-1165465.6	13.7
	-509513.1	-339922.8	-1017517.9	24.1

*Abbildung 5-27: Ermittlung der Ringspannungsenergie für **5-3**, **5-4** und unsubstituiertes Cyclohexa-meta-phenylen.*

Die errechneten Werte für den unsubstituierten Cyclohexa-*meta*-phenylen sowie die Zyklen **5-3** und **5-4** sind in der Abbildung 5-27 zusammengefasst. Es ist ein eindeutiger Trend zuerkennen, bei dem die Ringspannungsenergie in der gleichen Reihenfolge zunimmt. Im Vergleich zum dodecamethyl-substituierten Cyclohexa-*meta*-phenylen ist die Spannung in dem hexamethylsubstituierten Zyklus fast doppelt so groß, was die Hinderung der Zyklisierungsreaktion und die stattdessen eintretende Polymerisation erklärt.

5.3 Oberflächengestützte Synthese eines 6,12-Dihydro-indeno-[2,1-b]-fluoren-basierten Polymers

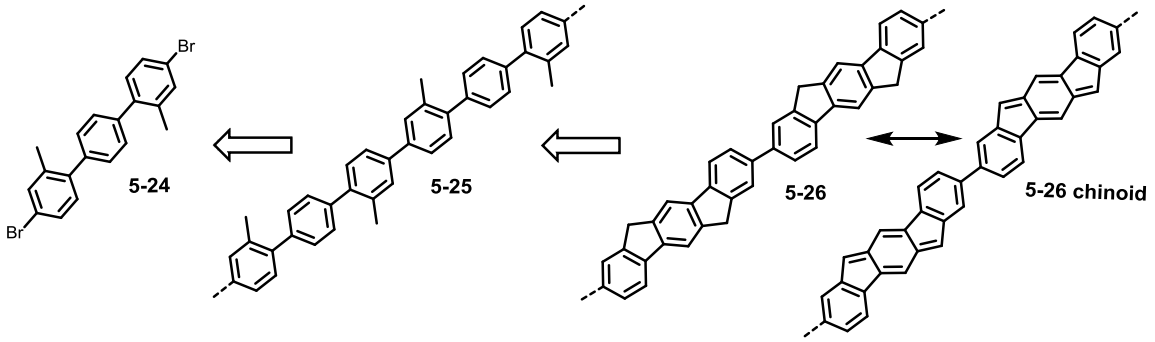
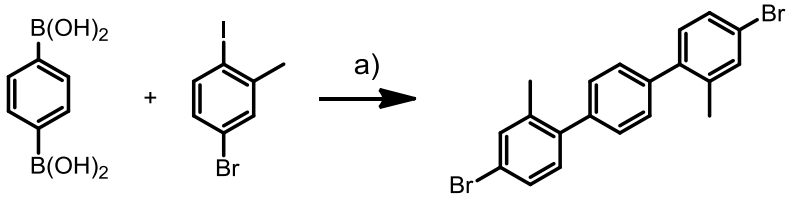


*Abbildung 5-28: Oberflächengestützte Synthese von Poly-indeno[2,1-a]fluoren-para-phenylen **5-26**.*

Wird das *meta*-Terphenylen **5-13** in dem oben beschrieben Oberflächenexperiment durch das methylsubstituierte *para*-Terphenylen **5-24** ersetzt, gelangt man zum Poly-*para*-phenylen (PPP) **5-25** (*Abbildung 5-28*). PPP‘s stehen im Fokus des Interesses der Materialwissenschaftler als organische Emittermaterialien dank ihrer für die blaue Emission notwendigen HOMO-LUMO-Energielücke.[326] Bei der nasschemischen Synthese hat sich vor allem die *Suzuki*-Kupplung durchgesetzt. Die nicht nur zur Verarbeitung sondern auch zum Erreichen eines hohen Molekulargewichtes erforderliche Löslichkeit kann dabei nur durch das Einfügen der Alkylketten gewährleistet werden. Im Gegensatz dazu kann bei der oberflächengestützten Methode das Löslichkeitsproblem umgangen werden. Abgesehen von den Reaktionsparametern muss die Reinheit des verwendeten Monomers gewährleistet werden, um lange und defektfreie Polymere zu erhalten. In einer *Ullmann*-Kupplung von 4,4”-Dibromo-*para*-terphenylen auf Au(111) wurden vor

kurzer Zeit PPP’s mit einer durchschnittlichen Länge von 70 nm synthetisiert, in Ausnahmefällen wurden sogar Längen von 200 nm erreicht.[119-120]

Das Dimethyl-*para*-terphenylen **5-24**, welches dem Konzept zu Grunde liegt, wurde ausgehend von Phenyl-1,4-diboronsäure (**5-27**) und 5-Brom-2-iodtoluol (**5-28**) in einer *Suzuki-Miyaura*-Kupplung erhalten. Neben den beiden für die *Ullmann*-Kupplung vorgesehenen Bromatomen verfügt das Molekül über zwei Methylgruppen, die zur Ausbildung einer Dihydro-indenofluoreneinheit (DInF), dem Strukturbaustein des resultierenden Polymers **5-26**, vorgesehen sind.



5-27 **5-28** **5-24**

*Abbildung 5-29: Suzuki-Kupplung zum Dimethyl-para-terphenylen **5-24**. a) $Pd(PPh_3)_4$, K_2CO_3, Dioxan/H_2O, 100 °C, 86%.*

In seiner Reaktivität und chemischem Verhalten ähnelt DInF sehr dem Fluoren: Es zeigt eine hohe CH-Azidität und chemische Stabilität.[327-328] Aufgrund seiner nahezu planaren aromatischen Struktur[329] und den daraus folgenden elektronischen Eigenschaften wie der hohen thermischen Stabilität sowie einer erhöhten Stabilität zur Photo- und Elektrooxidation stellt es einen vielversprechenden Kandidaten für organische Elektronik dar. So wurden bereits Licht-emittierende Dioden,[330-332] Solarzellen[333] und Feldeffekttransistoren[334-335] mit dem Baustein hergestellt. Die Synthese der Dihydro-indenofluoren und verwandten Polymere erfordert oftmals eine komplizierte, mehrstufige Synthese.[330, 335] Infolge der oberflächengestützten Polymerisation von **5-24** mit der nachfolgenden Planarisierung *via* Methylenüberbrückung soll eine elegante und effiziente Alternative zur Darstellung dieser wichtiger Verbindungsklasse bieten.

Das Experiment wurde in Kooperation mit XXXX XXXXXX und XXXXX XXXXX vom XXXXX durchgeführt. Analog zum *meta*-Terphenylen **5-13** wurde **5-24** zunächst im UHV auf das Substrat aufgedampft, sodass sich die Moleküle auf der Metalloberfläche

selbstorganisierten (Abbildung 5-31 a). Erneut können zwei verschiedene Konformationen, anti und syn unterschieden werden, wobei die Ausrichtung der Methylgruppen einen entscheidenden Einfluss auf die zukünftige Struktur im Polymer hat (Abbildung 5-30).

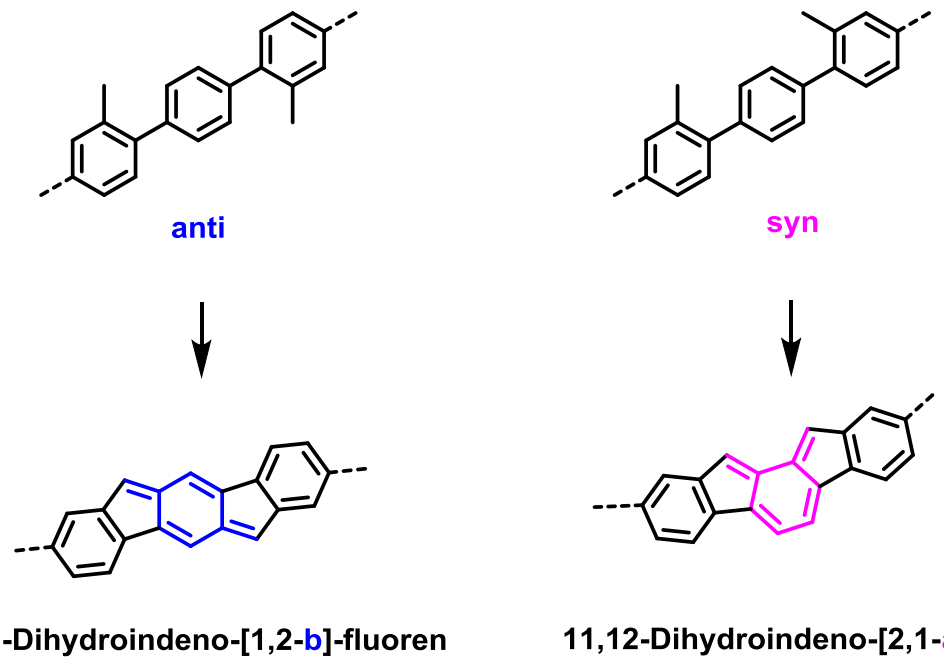


*Abbildung 5-30: Schematische Darstellung zwei möglicher Konformere von **5-24** und der daraus resultierenden Dihydro-indenofluorene.*

Die Temperaturerhöhung auf 150 °C führte zum Aufbrechen der Halogen-Kohlenstoff-Bindungen, sodass die entstehenden Terphenylenradikale sich zunächst zu Oligomeren verbunden haben (Abbildung 5-31 b). Bei 250 °C zeigten Oligomere eine erhöhte Beweglichkeit, was zur Ausbildung längerer Poly-*para*-phenylenketten führte (Abbildung 5-31 c, d). In beiden Fällen wurden Monomereinheiten mit *syn*-angeordneten Methylgruppen beobachtet. Schließlich fand bei 300 °C eine thermisch initiierte Cyclodehydrogenierung des Polymers unter Einbezug der freistehenden Methylgruppen statt. Die erfolgreiche Planarisierung konnte eindrucksvoll durch AFM-Aufnahmen im *non-contact*-Modus (nc-AFM) belegt werden (Abbildung 5-32). Es ist die Ausbildung einer Zickzack-Kante entlang der Polymerkette zu erkennen, wobei, entgegen den Erwartungen, sowohl *anti* - Konfiguration (A in der Abbildung 5-32) als auch *syn* – Konfiguration (B in der Abbildung 5-32) der planarisierten Monomereinheit im Polymer

erhalten wurden. Vorbehaltlich der Tatsache, dass in dem offenen Polymer die Methylgruppen fast ausschließlich in der *syn* – Konformation zueinander stehen, liegt die Vermutung nah, dass bei höheren Temperaturen eine Umwandlung des Konformers stattfand. In der Literatur wurde bereits die Auswirkung der beiden Ausrichtungen auf die Eigenschaften der Dihydro-indenofluorene untersucht.[336-337] So führt die *anti*-Geometrie der Methylenbrücken in 6,12-Dihydroindeno-[1,2-b]-fluoren zu einer Schrumpfung des Kerns und resultiert in einer schwächeren Delokalisierung der π-Elektronen, was sich in einer größeren HOMO-LUMO-Energielücke widerspiegelt.[338] Dagegen weist 6,12-Dihydroindeno-[1,2-a]-fluoren einen diradikalischen Charakter auf[339] und ist auf Grund des *s-cis*-Dien-Motivs höchst reaktiv.[340]

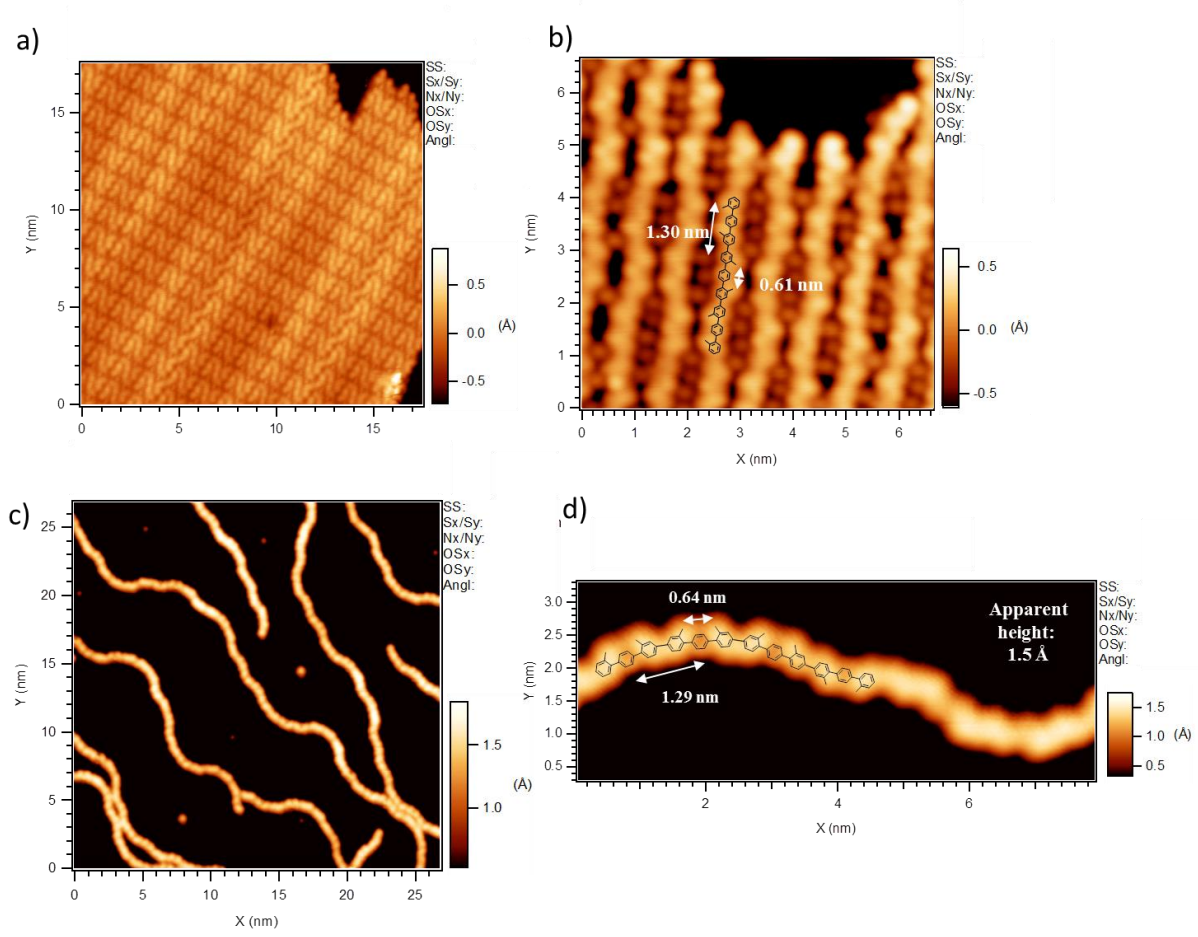


Abbildung 5-31: STM-Aufnahmen von der oberflächengestützten Polymerisation von ***5-24****.*

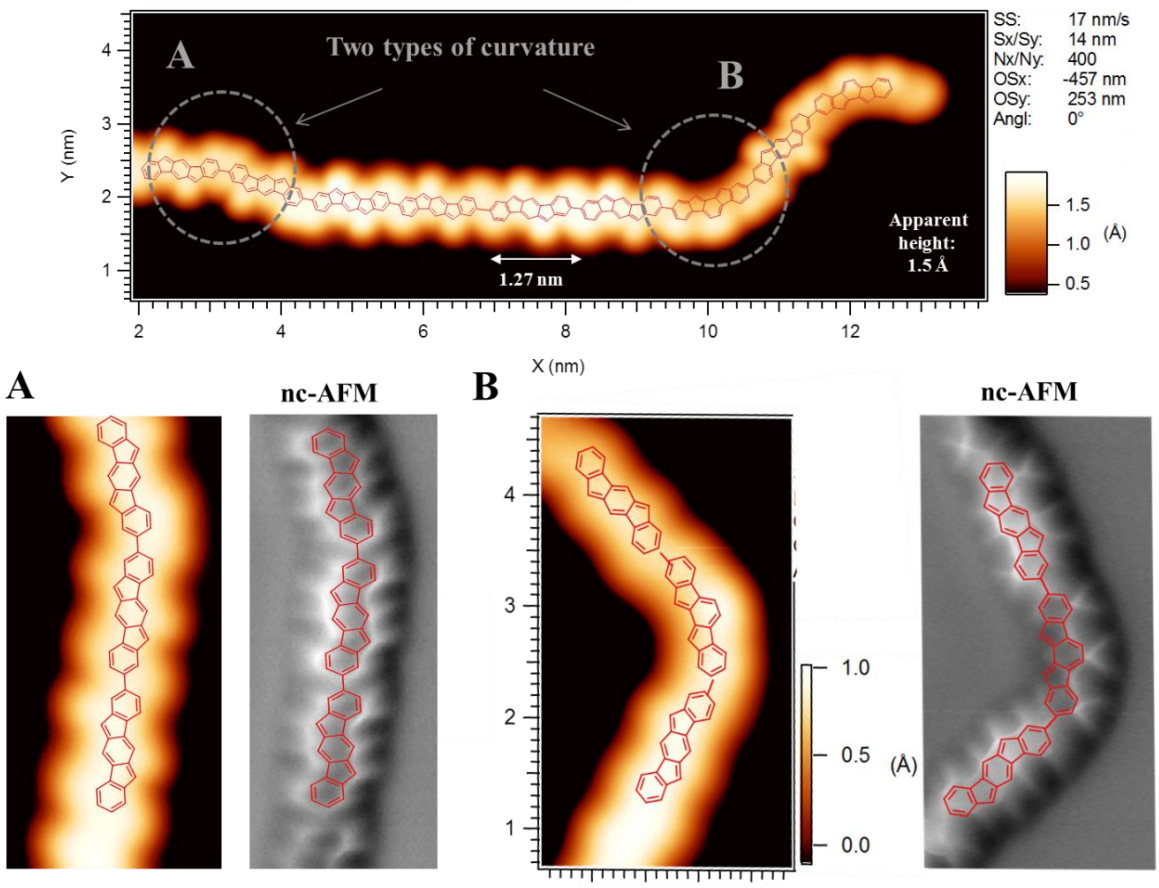


Abbildung 5-32: STM- und nc-AFM-Aufnahmen des 6,12-Dihydro-indeno-[2,1]-fluoren-basierten Polymers nach der Cyclodehydrogenierung bei 300 °C.

Um die Ursache der Konformationsänderung zu erklären, werden derzeit die Energiebarrieren sowohl für die Cyclodehydrogenierung als auch für die beobachtete Geometrieänderung berechnet.

Basierend auf den Erkenntnissen der oberflächengestützten Polykondensation von methylsubstituierten *meta*- und *para*-Terphenylene mit anschließender thermischer Cyclodehydrogenierung könnte die hier erarbeitete Strategie künftig für die Synthese weiterer spannender Kohlenwasserstoffe mit einem Fluorenfragment in Betracht gezogen werden. Die erhaltenen defektfreien und hochmolekularen Leiterpolymere, welche auf nasschemischem Weg bis heute nur schwer zugänglich sind, haben ein großes Potential für den Einsatz in der organischen Elektronik.

5.4 Syntheseansätze zur Darstellung von Circumcoronen

PAK, zweidimensionale Graphenausschnitte mit einer endlichen Bandlücke, entwickelten sich zu den begehrten Bausteinen auf dem Gebiet der kohlenstoffhaltigen Nanomaterialien. Infolge einer starken Abhängigkeit ihrer Eigenschaften von der Ausdehnung des π-Systems sowie Form und Randstruktur bleiben neue „Bottom-up“-Methoden zur kontrollierten Synthese einheitlicher Strukturen weiterhin erstrebenswert. Die im letzten Kapitel vorgestellten Resultate zur erfolgreichen Ausbildung einer Fluorenstruktur durch die oberflächengestützte Cyclodehydrogenierung gaben Anlass zur Weiterentwicklung der Methode. Betrachtet man ein *ortho*-methylbisubstituiertes Biphenyl in seiner syn-Konformation, so erkennt man eine Vorlage zur Ausbildung einer K-Region (Abbildung 5-33). Die daraus folgende Phenanthreneinheit ist ein häufiges Strukturmotiv in den PAK oder Graphennanostreifen, sodass ihrem kontrollierten Aufbau eine wichtige Rolle bei der Modellierung der Randstruktur zugewiesen wird.

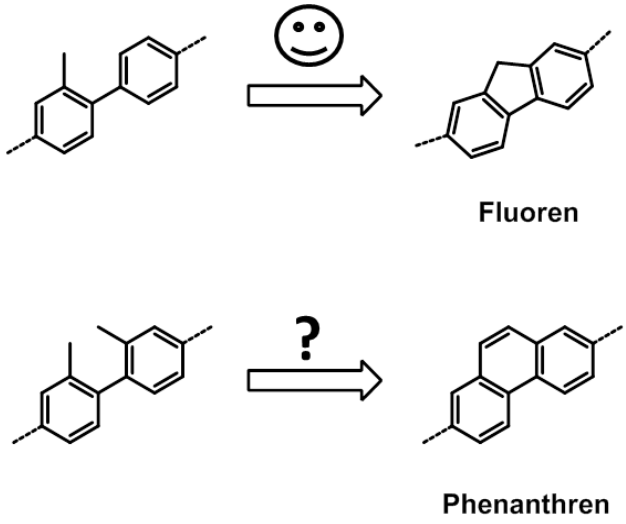


Abbildung 5-33: Schematische Darstellung für den Aufbau einer Fluoren- und Phenanthreneinheit unter Beteiligung der Methylgruppen.

Ein prominentes Beispiel stellt das Circumcoronen dar. Dem Molekül liegt ein benzoides HBC-Grundgerüst zu Grunde (Abbildung 5-34, schwarz hinterlegt), welches zusätzlich sechs K-Regionen trägt (in violett dargestellt). Diese strukturelle Variation bringt enorme Veränderungen der Eigenschaften in Form einer herabgesetzten Energielücke und

Erhöhung der Reaktivität mit sich. Für die Reihe der mono- bis hin zu tetraüberbrückten HBC konnte der Zusammenhang zwischen der Symmetrie und optoelektronischen Eigenschaften experimentell hergestellt werden.[341,342,63,295]

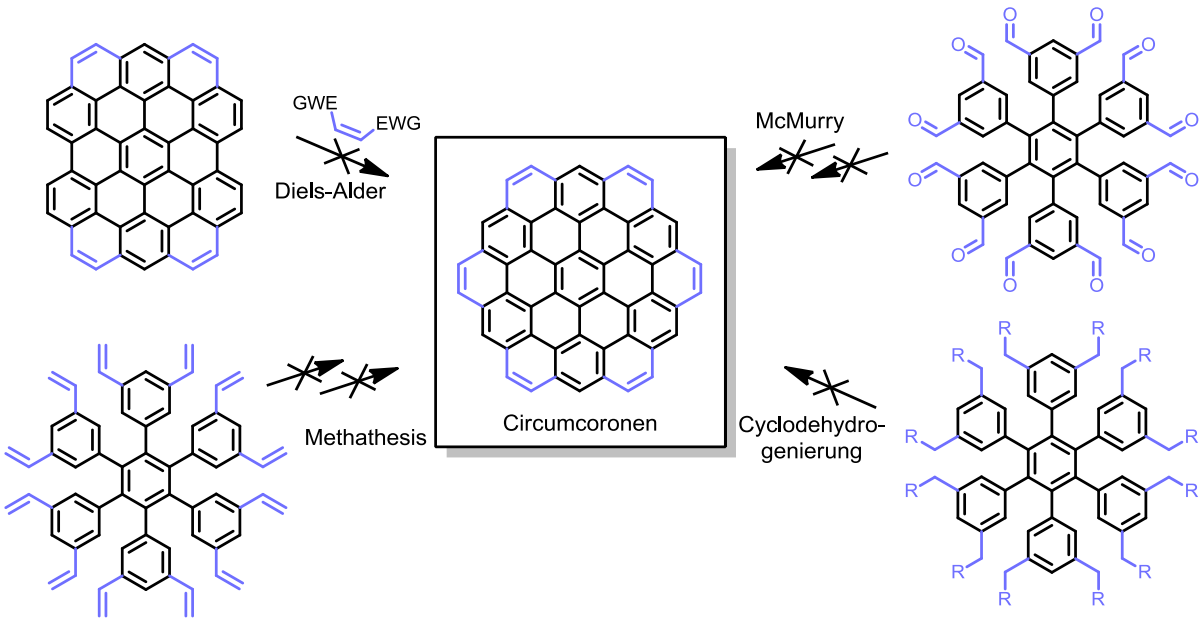


Abbildung 5-34: Bereits erfolglos getestete Synthesemethoden für Circumcoronen.

Die Synthese von Circumcoronen blieb jedoch bis heute, trotz zahlreicher Anläufe, erfolglos (Abbildung 5-34). Theoretische Studien konzentrierten sich überwiegend auf die Bestimmung der Bindungsenergie[343-345] im Molekül sowie seine magnetische Eigenschaften,[346] seiner Aromatizität[344, 347-348] und der damit verbundenen Stabilität.[349] Den Kern des neuen Konzepts stellt das zwölffach methyl-substituiertes HBC **5-32** dar. Es wurde nach der in der Abbildung 5-35 dargestellten Route aus dem 1-Iod-3,5-dimethylbenzol (**5-29**) in drei Schritten synthetisiert. In einer *Stille*-Kupplung wurde **5-29** zum Tolan **5-30** umgesetzt. Die Verfügbarkeit dieser Zwischenstufe bietet zwei unterschiedliche Konzepte auf der Suche nach der geeigneten Methode zur Darstellung von Circumcoronen, die im Folgenden diskutiert werden. Beide Vorgehensweisen erfordern eine hohe Reinheit des Eduktes, die durch säulenchromatographische Auftrennung und anschließende Sublimation im Hochvakuum erreicht werden konnte.

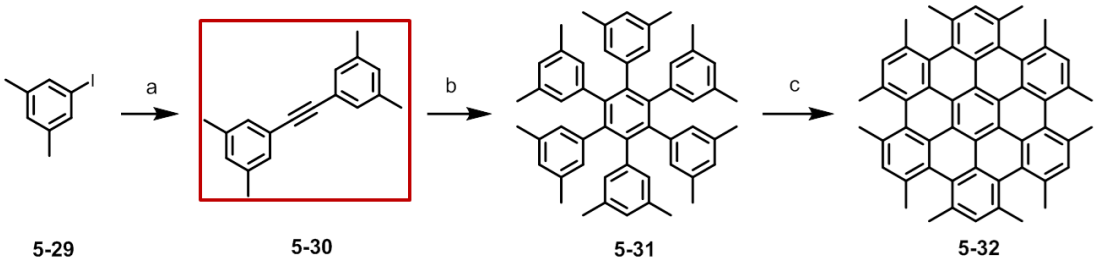


Abbildung 5-35: Syntheseroute zur nasschemischen Darstellung von Dodecamethyl-HBC ***5-32.*** *a) $[CH_3(CH_2)_3]_3SnC{\equiv}CSn[(CH_2)_3CH_3]_3$, $Pd[(C_6H_5)_3P]_4$, 1,4-Dioxan, 100 °C, 85%, b) Co_2CO_8, 1,4-Dioxan, 100 °C, 28%, $FeCl_3$, DCM/CH_3NO_2, 88%.*

Nasschemisch wurde mit der Cyclotrimerisierung von **5-30** fortgefahren. Unter Einsatz von katalytischen Mengen an Dicobaltoctacarbonyl konnte das Hexakis(3,5-dimethylphenyl)benzol (**5-31**) in Chloroform als Reaktionsmedium erhalten werden. Das Produkt war bereits während der Reaktion ausgefallen und zeigte eine geringe Löslichkeit in den gängigen Lösungsmitteln. Dies schloss die Aufreinigung mittels Säulenchromatographie oder Umkristallisation aus. Um die für den nächsten Schritt notwendige Reinheit zu gewährleisten, wurde die Rohmischung durch Soxhlet-Extraktion in Kohlenstoffdisulfid von den Verunreinigungen befreit. Die Abbildung 5-36 zeigt das ^{1}H-NMR-Spektrum von **5-31** mit zwei Singulettsignalen im aromatischen Bereich sowie einem Singulettsignal im aliphatischen Bereich mit den relativen Intensitäten von 12:6:36, was auf ein symmetrisches Molekül hindeutet. Die anschließende Planarisierung *via Scholl*-Reaktion unter Einsatz von Eisen(III)-Chlorid lieferte das Dodecamethyl-HBC **5-32**. Die Struktur und vollständige Schließung des Produktes wurde mittels MALDI-TOF-Massenspektrometrie belegt. In der Abbildung 5-37 ist das MALDI-TOF-Spektrum von Hexakis(3,5-dimethylphenyl)benzol (**5-31**) vor und nach der Cyclodehydrogenierung gezeigt. Die Abspaltung von zwölf Protonen und die Ausbildung von sechs neuen C-C-Bindungen gehen aus der Isotopenverteilung des Produktsignals hervor, die mit den berechneten Werten übereinstimmt (Abbildung 5-37, inset).

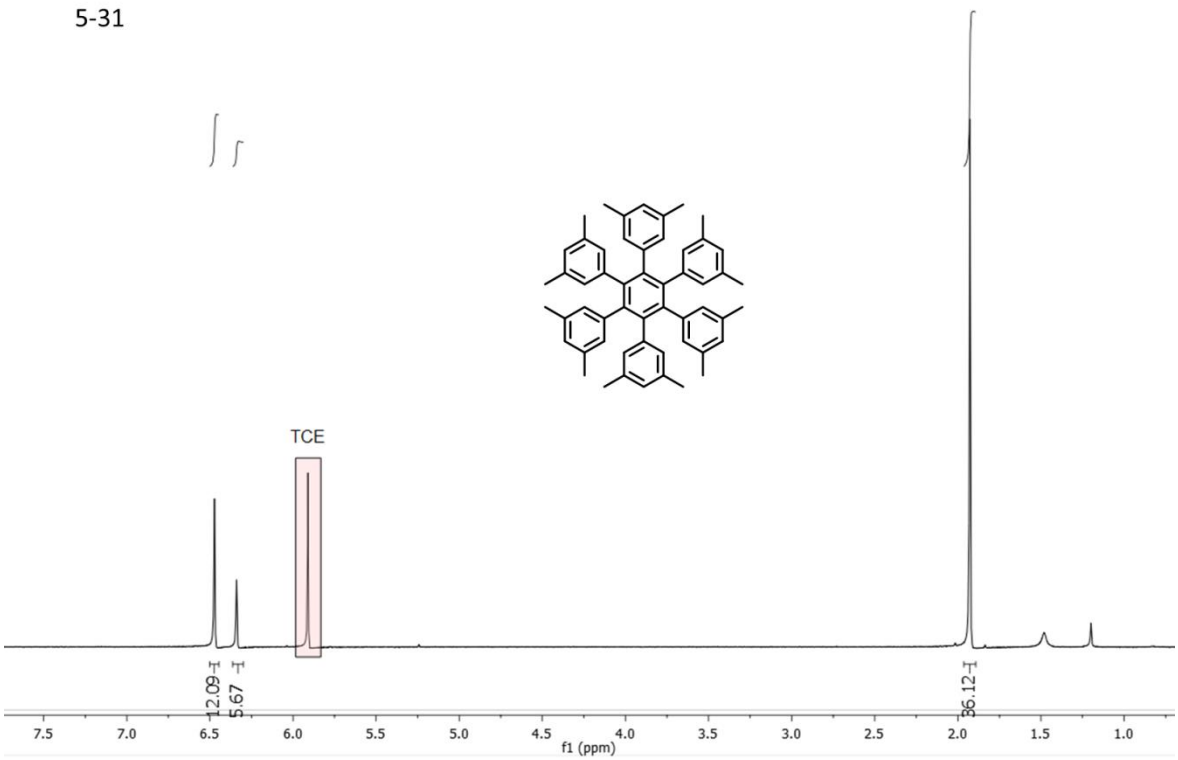


*Abbildung 5-36: ^{1}H-NMR-Spektrum von Hexakis(3,5-dimethylphenyl)benzol (**5-31**), aufgenommen in deuteriertem Tetrachlorethan bei 373 K, 500 MHz.*

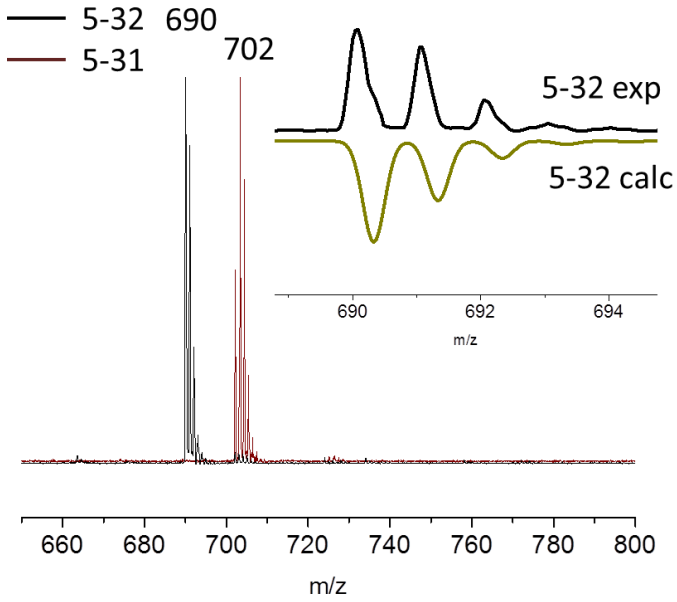
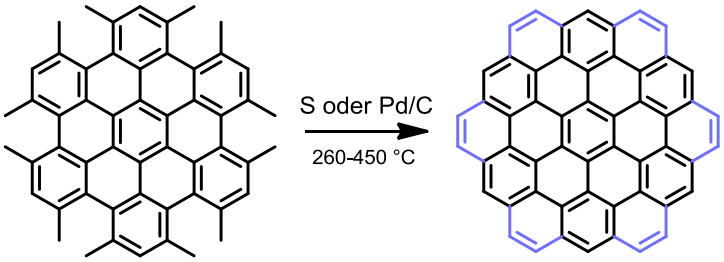


*Abbildung 5-37: MALDI-TOF-Spektrum von Hexakis(3,5-dimethylphenyl)benzol (**5-31**) vor der Cyclodehydrogenierung (blua) und nach der Cyclodehydrogenierung (grün).*

Weitere Charakterisierung von **5-31** erwies sich auf Grund der schlechten Löslichkeit als problematisch. Infolge der Planarisierung und der somit unterbundenen Rotation sind die zwölf Methylgruppen in einer Position fixiert und haben die optimale Lage für die Bildung einer Phenanthreneinheit. Eine analoge Reaktion wurde an einem Biphenyl realisiert, wobei die oxidative Zyklisierung der beiden Methylgruppen von Di-*n*-butylzirkonium-bis-ethanolat vorangetrieben wurde.[350] Die Anwendung der Methode ist jedoch durch die unlösliche Natur von **5-32** eingeschränkt. In seinen früheren Arbeiten zeigte *H. Berger* am Beispiel von 2,2‘-Diimethylbiphenyl eine weitere C-H-Aktivierungsmethode, der thermische bzw. katalytische intramolekulare Wasserstoffabspaltung zu Grunde liegt. Das Edukt wird dabei in Gegenwart von Schwefel bei 450 °C behandelt wobei Phenanthren entsteht.[351] Die extrem hohen Temperaturen forderten den Einsatz eines Rohrofens. Um jedoch eine maximale Durchmischung beider Edukte zu gewährleisten wurden diese kurz vor der Umsetzung gründlich mittels eines Mörsers homogenisiert.



5-32 **5-33**

Abbildung 5-38: Syntheseansatz für Circumcoronen infolge der thermischen CH-Aktivierung.

Die anschließende thermische Behandlung der Rohmischung dauerte sechs Stunden und fing bei 260 °C an. Nachdem massenspektroskopische Untersuchungen keinen Umsatz zeigten, wurden die Reaktionskonditionen verschärft. Die Erhöhung der Reaktionsdauer auf zwölf Stunden und der Temperatur auf 300 °C führte zum Verschwinden des Eduktsignals und Auftreten einer Reihe neuer Peaks (Abbildung 5-39). Auffällig dominant war das Signal bei m/z = 682 welches bei wiederholter Durchführung der Reaktion immer wieder beobachtet wurde. Eines der denkbaren Produkte kann mit den Strukturformeln in der Abbildung 5-39 beschrieben werden. Eine ausführlichere

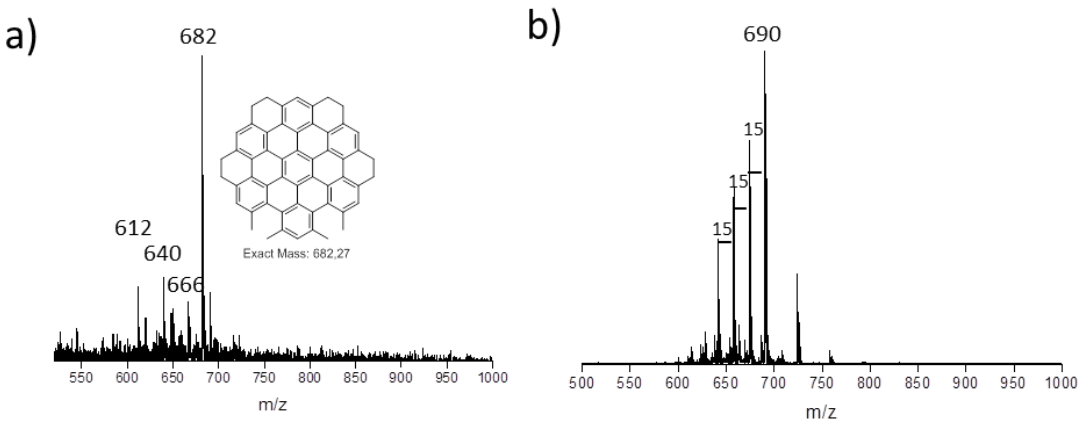


*Abbildung 5-39: MALDI-TOF Spektren von **5-32** nach der Behandlung mit a) Schwefel und b) Pd/C.*

Charakterisierung war an dem unlöslichen PAH nicht möglich. Der Versuch, die restlichen vier Bindungen zu schließen, endete in der Zersetzung der partiell geschlossenen Spezies. Alternativ wurde **5-32** mit einem Überschuss an Palladium auf Kohle behandelt. Ähnlich dem vorherigen Fall konnte auch bei dieser Variante nach zwölf Stunden bei niedrigen Temperaturen (250-300 °C) keine Umsetzung beobachtet werden, sodass im MALDI-TOF-Spektrum weiterhin das Eduktsignal dominierte. Die Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 450 °C führte lediglich zur Fragmentierung von **5-32**, wobei im MALDI-TOF-Spektrum Verlust von bis zur fünf Methylgruppen (-15 Wasserstoffatome) beobachtet wurde (Abbildung 5-39 b).

Eine vielversprechende Alternative zum nasschemischen Protokoll stellt die oberflächengestützte Circumcoronensynthese dar, welche in Kooperation mit XXXX XXXXX erfolgte. Es basiert, ähnlich der Synthese in Lösung, auf der Cyclotrimerisierung des Tolans **5-30,** die nun auf einer Au(111) Oberfläche stattfand und mittels STM untersucht wurde. Die Reaktivität der Alkine auf Metalloberflächen wie Ag(111)[194, 352] und Cu(111)[353] unter Ausbildung von 1- und 2-dimensionalen Netzwerken steht seit längerem im Fokus der Wissenschaft. Vor kurzem wurden weitere Beispiele für die Cyclotrimerisierung auf einer Au(111) Oberfläche publiziert.[193, 352] In Analogie dazu wurde Tolan **5-30** bei einer Temperatur von 100 °C auf die Au(111) Oberfläche aufgedampft. Dabei organisierten sich einzelne Moleküle zunächst zu einer Monoschicht

(Abbildung 5-41 a). Das Erhitzen der Oberfläche auf 200 °C hat Ausbildung hexagonaler Strukturen mit einer Breite von 2,2 nm und einer Höhe von 0,12 nm zur Folge. Theoretisch wäre eine hexagonale Struktur mit der Breite von 1,3 nm zu erwarten.

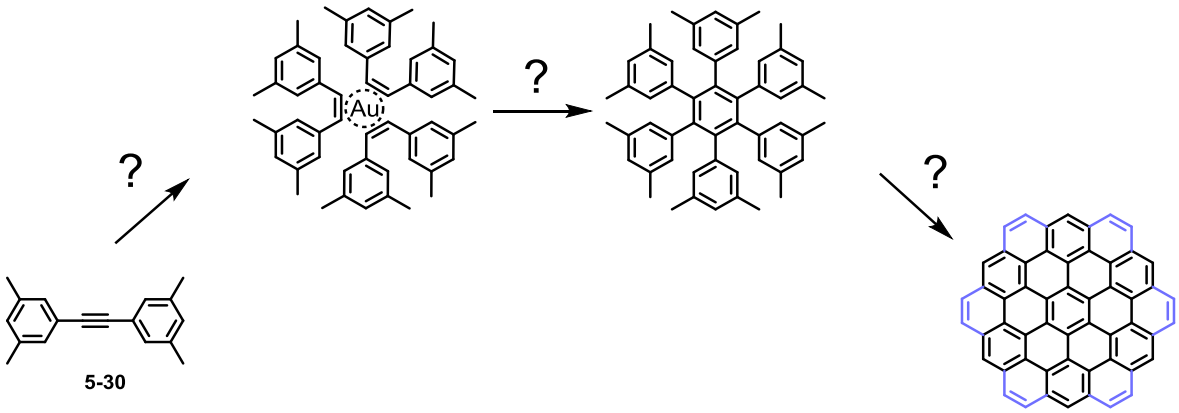


*Abbildung 5-40: Oberflächenbasierte Synthese von Circumcoronen ausgehend von **5-30**.*

Die Verbreiterung wird dem sogenannten Faltungseffekt zugeschrieben, der auf die endliche Spitzengröße zurückgeführt wird.[354-356] Ein tiefgreifendes Verständnis des Mechanismus wurde mit Hilfe von theoretischen Berechnungen möglich. Neben der An-

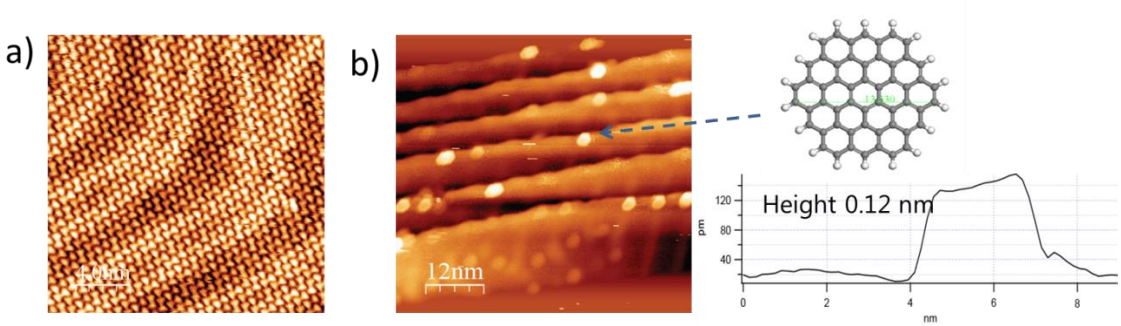


*Abbildung 5-41: STM Aufnahmen nach der Oberflächentrimerisierung und Cyclodehydrogenierung von **5-30**.*

nahme, die Reaktion laufe nach dem Mechanismus einer homogenen Trimerisierung ab,[357-358] belegte *H.-J. Gao* durch die DFT-Berechnungen in seinen Arbeiten, dass die Reaktion eine zweistufige [2+2+2] heterogene Zyklisierung ist.[359] Drei Alkinbindungen werden an der Goldoberfläche thermisch aktiviert und reagieren miteinander unter Ausbildung eines neuen Benzolringes. Gleichzeitig erfolgt die Cyclodehydrierung, wobei durch die Abspaltung elementaren Wasserstoffes die benachbarten C-C Bindungen

geschlossen werden. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass nasschemische Darstellung eines Circumcoronenes weiterer Optimierung bedarf. Zwar lässt die thermisch initiierte Cyclodehydrogenierung eines Dodecamethyl-HBC in Gegenwart von Schwefel die Schließung von acht Methylgruppen festhalten, die partiell geschlossene Verbindung konnte aber infolge ihrer schlechten Löslichkeit von den weiteren Nebenprodukten (darunter fragmentiertes Edukt) nicht abgetrennt werden. Oberflächengestützte Cyclotrimerisierung mit anschließender Cyclodehydrogenierung zeigte dagegen viel größeres Potential für die Synthese des hochreaktiven Circumcoronens. Von besonderem Vorteil ist hierbei die Möglichkeit einer *in situ* STM-Visualisierung einzelnen Zwischenstufen und Charakterisierung der instabilen Endverbindung im Ultrahochvakuum.

5.5 Zusammenfassung

In diesem kurzen Kapitel wurde ein neuer Ansatz für die oberflächenbasierte Synthese räumlich ausgedehnter Nanographene vorgestellt. Zu seiner Realisierung wurden die ersten Monomere synthetisiert und auf der Metalloberfläche getestet. 2,4,6-Tribromesitylen (**5-6**) und 3,3',5,5'-Tetrabrom-2,2',4,4',6,6'-hexamethyl-1,1'-biphenyl (**5-10**) konnten auf der Metalloberfläche auf Grund eines geringen Dampfdrucks nicht polymerisiert werden. Dies führte zu der Desorption der Monomere, ehe ihre Polymerisation stattfinden konnte. Nasschemisch wurde die Zyklisierung der methylsubstituierten Terphenylene **5-12** und **5-13** untersucht. Die Umsetzung eines 5,5''-Dibromo-2,2'',4,4',4'',6'-hexamethyl-1,1':3',1''-terphenylens (**5-12**) unter *Yamamoto*-Bedingungen resultierte in einem zyklischen Produkt, während 3,3''-Dibrom-2,2',2''-trimethyl-1,1':3',1''-terphenylen (**5-13**) lediglich ein lineares Polymer bildete. Die unterschiedliche Reaktivität konnte anhand der berechneten Ringspannungsenergie erklärt werden, welche für den hexamethyl-substituierten Zyklus den höchsten Wert hat. Der Versuch **5-13** auf Au(111) Oberfläche zu zyklisieren führte zur Bildung eines Poly-*meta*-phenylens, dessen Cyclodehydrogenierung einen unsubstituierten all-*meta*-Phenylen-Leiterpolymer ergab. Diese Klasse der konjugierten Polymere findet dank seiner stabilen blauen Emission eine breite Anwendung in der organischen Elektronik.

Die Oberflächenpolymerisation des *para*-verknüpften Terpehynlens **5-24** mit der anschließenden Cyclodehydrogenierung der Methylgruppen resultierte in dem Indenofluoren-Polymer **5-25**, das dank seinen elektronischen, optischen und magnetischen Eigenschaften ein vielversprechender Kandidat für Spintronik und Nanoelektronik darstellt.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit konzentrierte sich auf die Synthese und Charakterisierung von Graphenausschnitten mit einer definierten Bandlücke, welche durch ihre Geometrie und Randstruktur erreicht wurde.

Im ersten Teil dieser Arbeit konnte eine neue „Bottom-up"-Strategie zur Darstellung eines *para*-verknüpften GNR entwickelt werden (Abbildung 6-1). Hierfür wurde zunächst das Vorläuferpolymer **3-17** in einer *Yamamoto*-Polykondensation ausgehend von dem speziell für diese Arbeit entwickelten Monomer (Abbildung 6-1, rot hinterlegt) erhalten. Seine Funktionalisierung an den *para*-Positionen führte zu einer reduzierten sterischen Hinderung der Monomereinheiten während der Umsetzung und führte somit, zusammen mit der verlängerten Reaktionszeit und einer erhöhten Temperatur, zu einer Steigerung des Molekulargewichtes des *para*-verknüpften Polyphenylens. Im Vergleich zum *meta*-verknüpften Analogon mit M_w = 52 000 g mol^{-1} wurde für **3-17** ein M_w = 75 000 g mol^{-1} (**3-17 b II**) bzw. M_w = 140 000 g mol^{-1} (**3-17 b III**) mittels GPC Analyse ermittelt. Dies entspricht einer enormen Erhöhung des PG auf 45 bzw. 84 im Vergleich zu den literaturbekannten, lateral ausgedehnten Polyphenylenen mit Polymerisationsgrad von 10 bzw. 24.[105, 110] Bestätigt wurde das Ergebnis anhand der Messung des absoluten Molekulargewichtes mittels Lichtstreuungsexperimenten. Die hierbei ermittelte Persistenzlänge von ca. 7 nm deutete zudem auf ein semi-flexibles Verhalten des Poly-*para*-phenylenrückgrats in THF-Lösung.

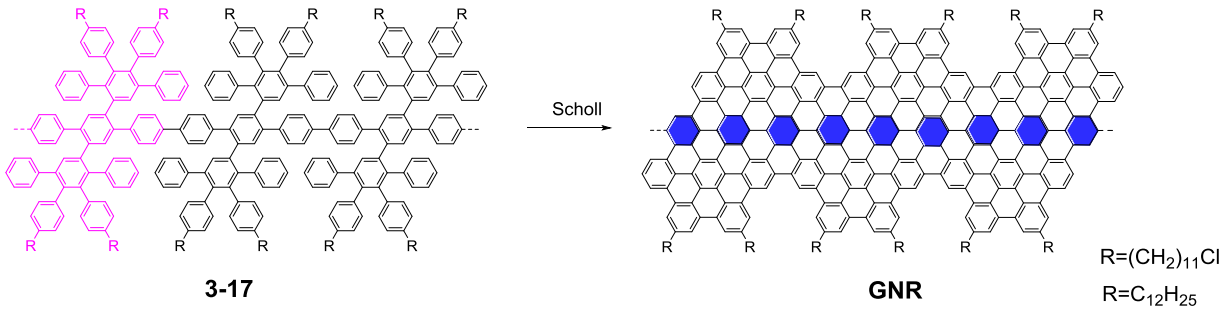


*Abbildung 6-1: Cyclodehydrogenierung eines lateral ausgedehnten Poly-para-phenylens zum **GNR1** und **GNR2**.*

Die vollständige Überführung des Polyphenylenvorläufers in die entsprechenden **GNR1** und **GNR2** via oxidativen Cyclodehydrogenierung wurde anhand von Raman-Spektroskopie belegt. Das Auftreten des Signals in der niederenergetischen Region erlaubte die experimentelle Bestimmung der Breite des GNR welche bei 1,8 nm lag. Dieser Wert zeigte eine hohe Übereinstimmung mit den DFT-Berechnungen für ein GNR gleicher Form (1,7 nm) und kann als Strukturbeweis für **GNR1** und **GNR2** gedeutet werden. Alkylsubstituenten an der Peripherie der GNR sorgten für eine gute Dispergierbarkeit in gängigen Lösungsmitteln und ermöglichten die Untersuchung ihrer elektronischen Eigenschaften mittels UV-Vis-Spektroskopie. Die optische Bandlücke von 1,3 eV, welche aus der Steigung des Absorptionsspektrums ermittelt wurde, stimmte ebenfalls mit den berechneten Werten überein und lieferte einen weiteren strukturellen Beweis für die synthetisierten GNR. Der Vergleich mit den strukturanalogen, zuvor dargestellten GNR (**3-2**, **3-4**) verdeutlicht den größten Vorteil der „Bottom-up"-Synthese gegenüber den „Top-down"-Verfahren: Die elektronischen Eigenschaften von GNR können durch eine kontrollierte Strukturänderung justiert werden.

Weiterhin wurde ein Konzept zur Steigerung der Löslichkeit von GNR entwickelt, welches auf eine sekundäre Funktionalisierung ihrer Peripherie zurückging. Dafür wurde das Polyphenylen **3-16c** mit ester-substituierten Alkylketten hergestellt. In Zusammenarbeit mit den Wissenschaftlern von der Hochschule für Chemie und Chemieingenieurwessen in Shanghai wurde dieses Monomer unter den im Kapitel 3.1 vorgestellten Reaktionsbedingungen zum **GNR3** umgesetzt und anschließend mit hochmolekularem PEO substituiert. Der funktionalisierte GNR zeigte eine hohe Löslichkeit sowohl in organischen Lösungsmitteln (1 mg ml^{-1} in THF) als auch in Wasser (0,2 mg ml^{-1}). Die enorme Verbesserung in der Verarbeitbarkeit von **GNR3** ermöglichte den Bau eines FETs, welcher die bis heute höchste Ladungsträgermobilität von 0,3 $cm^2 V^{-1} s^{-1}$ für „Bottom-up"-synthetisierte GNR demonstrierte.

Für die weiterführenden Arbeiten wäre eine Dotierung der synthetisierten GNR mittels Heteroatomen denkbar. Die vorangegangenen Studien demonstrierten eine Änderung der elektronischen Eigenschaften mit der Einführung elektronegativerer Stickstoffatome.[127, 360-361] Das hier vorgestellte Synthese-Konzept, bei dem der Aufbau des GNR stufenweise erfolgte, aber auch oberflächengestützte Synthese von N-GNR ausgehend von einem stickstoffmodifizierten Baustein würde einen kontrollierten

Einbau von Fremdatomen in das strukturdefinierte GNR und den Vergleich ihrer Eigenschaften mit denen eines rein kohlenstoffhaltigen Analogons ermöglichen. Die effiziente AA-Polymerisation unter *Yamamoto*-Bedingungen könnte außerdem auf die Synthese von GNR unterschiedlicher Form und Randstruktur ausgeweitet werden.

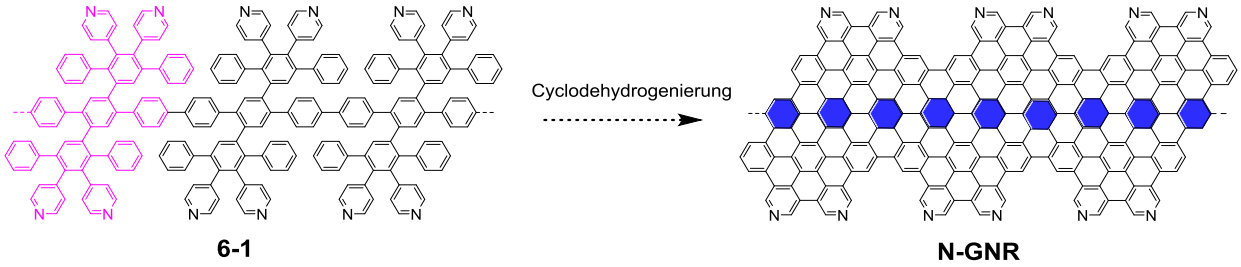


Abbildung 6-2: Ausblick: Stickstoffdotierung am GNR.

Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigte sich mit der Synthese und Charakterisierung eines neuartigen PAK **C216**. Seine Struktur leitete sich von dem größten synthetisch zugänglichen PAK **C222** ab, wobei eine Kavität mit der Größe eines Benzolringes eingebaut wurde. Von entscheidender Bedeutung war dabei die Darstellung des löslichen Polyphenylenvorläufers **6-4**, welcher in einer Sequenz aus *Yamamoto*-Zyklisierung und Dendrimerisierung erhalten wurde. Die Planarisierung der dreidimensionalen Vorstufe infolge einer Abspaltung von 96 Protonen und gleichzeitigen Ausbildung von 48 neuen C-C-Bindungen wurde durch Einwirkung von Eisen(III)chlorid realisiert (Abbildung 6-3). Die Charakterisierung des unlöslichen Produktes erfolgte mittels HR-MALDI-TOF-Massenspektroskopie und Festkörper-NMR-Spektroskopie. Um die coronoide Struktur von **C216** belegen zu können, wurden FTIR- und Raman-Spektroskopie eingesetzt und die Ergebnisse mit denen bereits synthetisierter Coronoide *Kekulen* und *Septulen* sowie **C222** verglichen. Der Kavität konnte somit eine charakteristische Bande zugeordnet werden, deren Position anhand der DFT-Berechnungen bestätigt wurde. Die erfolgreiche Darstellung und Charakterisierung von **C216** ermöglichte erste Erkenntnisse hinsichtlich des Einflusses der Kavität auf die opto-elektronischen Eigenschaften des PAK. Die UV-Vis-Messungen am **C216** demonstrierten Blauverschiebung des Absorptionsmaximums um ca. 0,3 eV gegenüber dem defektfreien **C222**. Diese experimentelle Beobachtung folgte dem theoretisch ermittelten Trend, bei

dem eine Vergrößerung der HOMO-LUMO-Energielücke von 1,8 eV auf 2,2 eV vorhergesagt wurde.

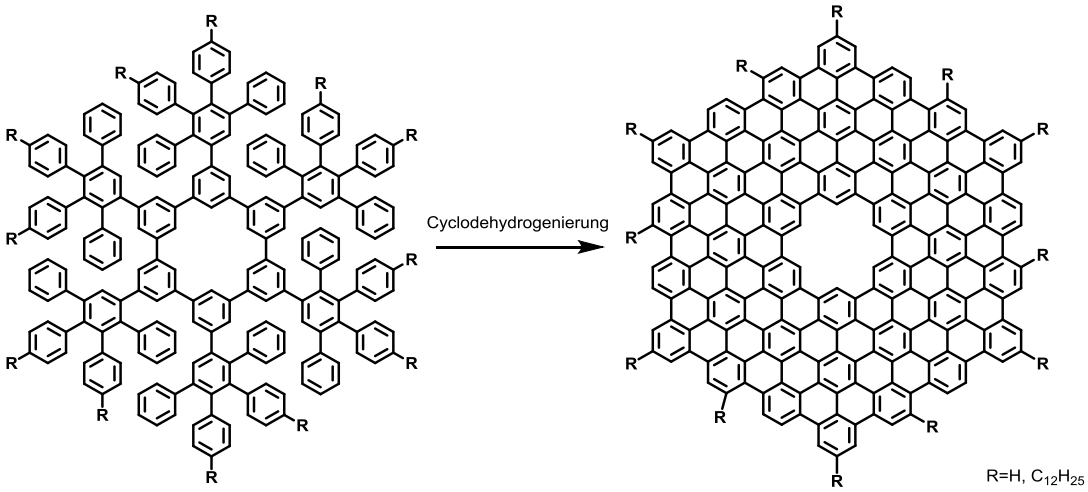


Abbildung 6-3: Synthese von C216 ausgehend von der Polyphenylenvorstufe.

Zur Verbesserung der Löslichkeit wurde ein Versuch unternommen, Alkylketten an die Peripherie von **C216** einzuführen. Das Ziel dabei bestand in der Verbesserung der Prozessierbarkeit räumlich ausgedehnter PAK, was für ihre Visualisierung und Anwendung von entscheidender Bedeutung wäre. Die Cyclodehydrogenierung des alkylsubstituierten Polyphenylens führte zu einer Mischung aus vollständig cyclodehydrogeniertem Produkt und partiell geschlossenen Spezies, sodass dieser Schritt weiterer Optimierung bedarf. Alternativ könnte das Konzept der Vorplanarisierung des Polyphenylenvorläufers angewandt werden.

Um den Einfluss der Defekte in Graphen systematisch zu untersuchen, bedarf es einer Variation der Form und Größe der Kavität. Hierfür müssen Syntheserouten für weitere coronoide Modellverbindungen entwickelt werden. Zur Verkleinerung des Defektes konnten im Rahmen dieser Arbeit zwei Methylgruppen in das Innere des Cyclohexa-*meta*-phenylens eingebaut werden, wobei anhand von Röntgenstrukturanalyse die hervorgerufene sterische Hinderung innerhalb des Ringes eingeschätzt werden konnte. Eine Vergrößerung des Defektes kann im Rahmen weiteren Studien mit der Synthese von **6-5** realisiert werden (*Abbildung 6-4*). Es basiert auf der *Suzuki*-Zyklisierung zweier Polyphenylene **6-2** und **6-3** zum vorplanarisierten Zyklus **6-4**, welcher letztendlich, analog zum **C216,** cyclodehydrogeniert werden könnte.

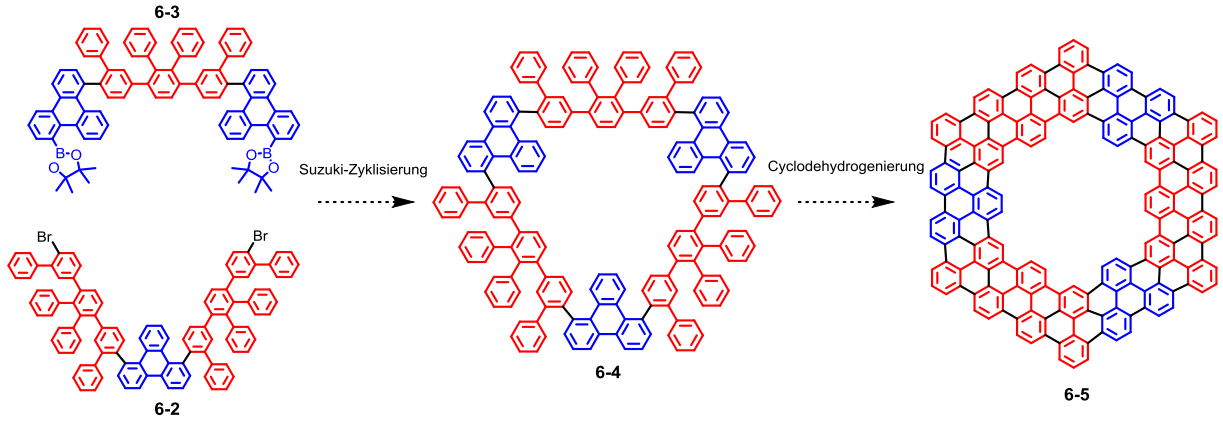


Abbildung 6-4: Ausblick: Syntheseschema für die Darstellung eines coronoiden PAK mit einer größeren Kavität.

In dem dritten Teil lag der Fokus auf der Darstellung neuer Monomerbausteine mit dem Ziel, diese zukünftig im Rahmen einer oberflächengestützten „Bottom-up"-Synthese von Graphen einsetzen zu können. Die neue Strategie impliziert die Bildung des zyklischen Bausteines **5-1**, der infolge seiner Funktionalisierung mittels Halogenatome und Methylgruppen ein ausgedehntes sp^2-Netzwerk ausbilden könnte (Kapitel 5). Eine wichtige Rolle wurde dabei dem sterischen Einfluss der Methylgruppen zugeschrieben, welche anhand der beiden Modellverbindungen **5-3** und **5-4** untersucht wurde (*Abbildung 6-5*). Das dodecamethylsubstituierte Cyclohexa-*meta*-phenylen **5-3** konnte *via Yamamoto*-Zyklisierung erhalten und durch HR-MALDI-TOF-Spektromertie und ^{1}H-NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Unter den gleichen Reaktionsbedingungen erfolgte die Bildung größerer Ringe mit n = 3 und n = 4, wobei der letztere isoliert und mittels HR-MADLI-TOF-Spektrometrie charakterisiert werden konnte.

Der Versuch, sechs Methylgruppen auf nasschemischem Weg in das Innere des Cyclohexa-*meta*-phenylens zu integrieren, endete auf Grund einer viel zu großen Ringspannungsenergie (RSE) in **5-4** in einer Polymerisation (Abbildung 6-5, ermittelt anhand der DFT-Berechnungen). Oberflächengestützte Zyklisierung des gleichen Monomers führte ebenfalls zur Bildung eines Poly-*meta*-phenylens. Dessen anschließende Cyclodehydrogenierung auf der Au(111)-Oberfläche bei 250 °C ergab das all-*meta*-Phenylen-Leiterpolymer, ein Material welches dank seiner stabilen blauen Emission eine breite Anwendung in den elektronischen Bauteilen findet.

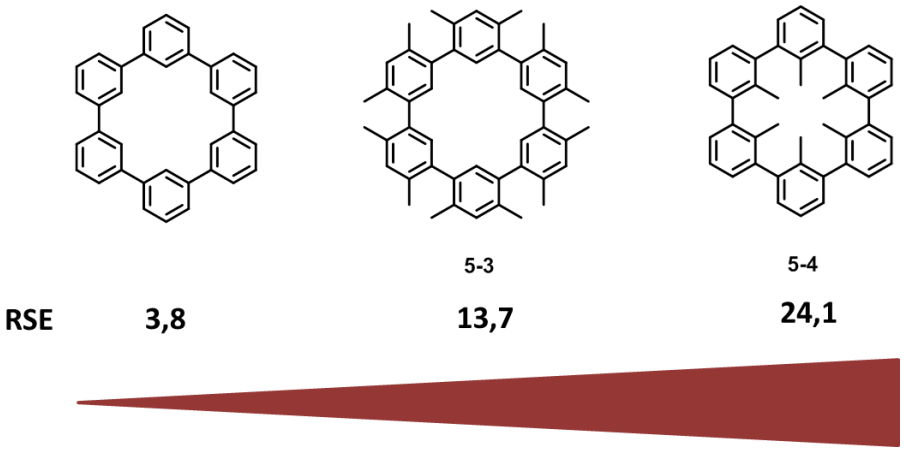


Abbildung 6-5: Dargestellte Monomere zur Untersuchung der sterischen Hinderung von Methylgruppen.

Anhand der im Rahmen dieser Studien gewonnenen Erkenntnisse kann zukünftig die Struktur der Monomereinheit optimiert werden. Die C_3-Symmetrie in Kombination mit der durch Methylgruppen gehinderten Rotation könnte **6-8** zu einem besseren Baustein für die Zyklisierung machen. Die Synthese wäre ausgehend von dem kommerziell erhältlichen 2,4,6-Triiodmesitylen **6-6** durch eine dreifache *Suzuki*-Reaktion mit **6-7** in Gegenwart von **L1** denkbar.

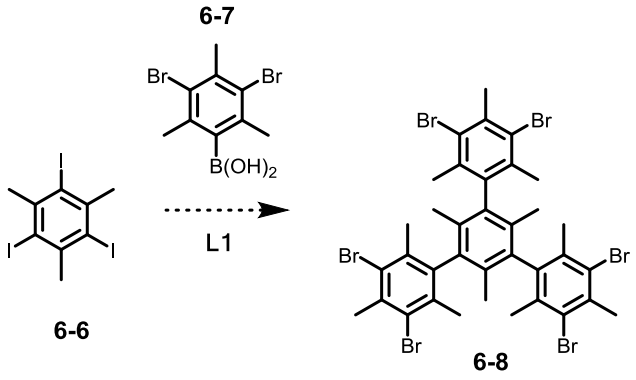


*Abbildung 6-6: Ausblick: Syntheseschema für Monomer **6-8** mit C_3-Symmetrie.*

Entwicklungen von neuen Synthesekonzepten sind von großer Bedeutung, um Graphenmaterialien für die Anwendung in der organischen Elektronik zu etablieren. Durch das Einstellen der Bandlücke mittels unterschiedlichen, hier gezeigten Ansätzen wurden Halbleitermaterialien erzeugt, die sich durch ihre strukturelle Perfektion

auszeichnen. Mit diesen Ergebnissen können in Zukunft komplexere Systeme dargestellt werden.

7 Experimenteller Teil

7.1 Allgemeine Methoden

7.1.1 Chemikalien und Lösungsmitteln

Die Reagenzien und Lösungsmittel wurden von den Firmen ABCR, Acros Organics, Fluka, Merck, Sigma-Aldrich, Strem, Combi-Blocks und TCI Europe bezogen und ohne weitere Reinigung verwendet, sofern nicht anders angegeben. Zur Aufnahme von NMR-Spektren wurden deuterierte Lösungsmittel der Firma Deutero GmbH bezogen.

7.1.2 Chromatographie

Für die präparative 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 eingesetzt. Für die analytische Dünnschichtchromatographie wurde entweder ALUGRAM SIL G/UV_{254} (0,2 mm Kielgel mit Fluoreszenzindikator) oder POLYGRAM ALOX N/UV_{254} (0,2 mm Aluminiumoxid mit Fluoreszenzindikator) verwendet. Die Detektion der Substanzen erfolgte anhand der Eigenfarbe durch Fluoreszenzlöschung bei 254 nm und durch Eigenfluoreszenz bei 366 nm. Für die präparative Gel-Permeations-Chromatographie wurde das Gel „Bio-Beads S-X1 Beads, 200-400 Mesh“ der Firma Bio-Rad Laboratories Inc. verwendet, das vor der Verwendung mehrfach mit dem jeweiligen Laufmittel extrahiert wurde. Präparative recyclierende Gel-Permeations-Chromatographie wurde über ein System der Firma Shimadzu unter Verwendung einer Kombination einer JAI PS-2.5H und 2.0H Säule durchgeführt.

7.1.3 Schutzgasatmosphäre

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.

7.1.4 Mikrowellenreaktionen

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

7.2 Analytische Methoden

7.2.1 Massenspektroskopie (FD-MS, MALDI-TOF-MS, HR-ESI)

FD-Massenspektren wurde auf einem VG Instruments ZAB 2-SE-FPD mit 8 kV aufgenommen. 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. Hochauflösende MALDI Massenspektrometrie wurde auf einem Solarix ESI-/MALDI-ICR (9.4T) System (Bruker Daltonics, Germany) mit einem SmartBeam Laser II aufgenommen. Das System wurde intern im positiv Modus kalibriert, unter Verwendung von Natrium Perfluorheptanoate (Fluka, >99%) oder Trifluoracetat (Fluka, >99%) und einem quadratischen Kalibrierungsmodus. Proben wurden, wenn nicht anders angegeben, mit trans-2-[**3**-(4-*tert*Butylphenyl)-2-Methyl-2-Propenyliden]-Malononitrile (DCTB; Aldrich, >99%) als Matrix versetzt.
HR-ESI wurde auf einem QTof Ultima 3 (micromass/Waters) Spektrometer aus Lösungen in Acetonitril oder angegebenen Lösungsmittelmischungen gemessen worden. HR-MALDI erfolgte auf einem Synapt G2-Si Ionen-Mobilitäts-Massenspektrometer (Water Inc.UK). Die Messung wurde direkt am Feststoff mit TCNQ als Matrix durchgeführt.

7.2.2 ^{1}H-, ^{13}C-NMR-Spektroskopie

^{1}H-, ^{13}C-, H-H-COSY-, C-H-COSY, DOESY- und NOESY-NMR-Spektren wurden an den Geräten 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. Die Kontrolle der Temperatur wurde über eine VTU (variable temperature unit) mit einer Genauigkeit von +/- 0,1K geregelt, die über die Standard Bruker Topspin 3.1 Software überwacht wurde. Für ein übliches ^{1}H-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 ^{1}H gehalten, um die Anzahl der benachbarten Protonen bei gleichzeitiger Entkopplung während der Messung zu bestimmen.

7.2.3 Raman-Spektroskopie

Raman-Spektren wurden auf einem Bruker RFS 100/S FT-Raman Spektrometer mit einer YAG:Nd Laserquelle (1064 nm, 500mW) aufgenommen. Für die Messung wurden die Proben als dünner Film auf einen Aluminium-Probenhalter aufgebracht.

7.2.4 GPC-Polymeranalytik

Analytische GPC wurde in THF mit dem Säulenmaterial SD+ (PPS) 0,8x30 cm mit 10 µm Partikelgröße und einer Flussrate von 1 mL/min bei 30 °C gemessen. Die Auftragung der Proben erfolgte mittels eines „Waters 717plus“ Autosamplers und das System arbeitete mit einer „Water 515“ Pumpe und einer Kombination aus ERC RI-101 und UV S-3702 (SOMA) Detektoren. Als Referenz wurden Polystyrol oder Poly-*para*-phenylen verwendet.

7.2.5 IR-Spektroskopie

Die Messung wurde am Thermo-Nicolet Continum Infrarot Mikroskop aufgenommen, welches zusätzlich mit Nicolet Nexus Zubehör und einem gekühlten MCT Detektor (77 K) ausgestattet war.

7.2.6 Elementaranalyse

Die Elementaranalyse von Festkörperproben wurde an der Johannes Gutenberg Universität Mainz mittels eines „Foss Heraeus Vario El“ ermittelt. Proben, welche eine ölige Konsistenz hatten, wurden nicht analysiert, da es kaum möglich war, Reste von Lösungsmitteln oder Gasen vollständig zu entfernen.

7.2.7 Thermische Analyse (TGA)

Für die thermische Charakterisierung der Proben wurde thermogravimetrische Analyse (TGA) mithilfe einer Mettler TGA-851 durchgeführt. Die Messung erfolgte unter einer Stickstoffatmosphäre mit einer Heizrate von 5 K/min.

7.2.8 Röntgenkristallstrukturanalyse (XRD)

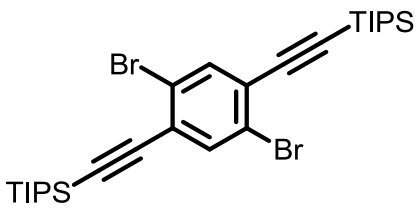
Alle Kristallstrukturen wurden in einem Bruker APEX II Diffraktomer unter Verwendung einer monochromatischen Graphit-Mo-Kα Strahlung analysiert. Die Auflösung der Strukturen erfolgte über direkte Methoden mit SIR-97 und wurde über full-matrix least-squares techniques gegen F2 (SHELXL-97) verfeinert. Die graphische Visualisierung der Kristallstrukturen erfolgte mittels Mercury 3.3.

7.2.9 UV-Vis-Spektroskopie

UV-Vis-Spektren wurden bei Raumtemperatur in den angegebenen Konzentrationen auf einem Perkin-Elmer Lambda 900 Spektrophotometer aufgezeichnet. Die Messung erfolgte in Küvetten aus Quarzglas mit 1 cm Dicke (Hellma) in den angegebenen Lösungsmitteln.

7.3 Synthesen

Synthese von 1,4-Dibrom-2,5-di (triisopropylsilylacetylen)benzol (3-9)

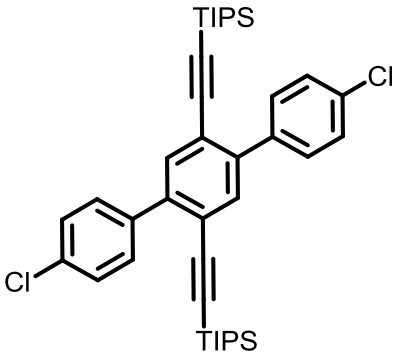


15 g 1,4-Dibrom-2,5-diiodbenzol (30,7 mmol), 0,88g Kupfer(I)iodid (4,6 mmol) und 0,8 g Triphenylphosphin (3,07 mmol) wurden in 30 mL wasserfreiem THF und 20 mL Triethylamin gelöst und für 15 Minuten mit Argon gespült. Anschließend wurden 1,51 g Bis-(triphenylphosphin)-palladium(II)-chlorid (2,1 mmol, 7 mol%) und 11,2 g (Triisopropylsilyl)acetylen (13,8 mL, 61,5 mmol) zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt und über Celite filtriert. Die Lösung wurde mit 30 mL Diethylether verdünnt und zwei Mal mit Ammoniumchlorid-Lösung gewaschen. Die organischen Phasen wurden vereinigt, mit $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel, Laufmittel Hexan),

um 16,27 g des gewünschten Produktes als weißer Feststoff zu erhalten (89 %, 27 mmol).

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 7,71 (s, 2 H), 1,15 (s, 42 H); **^{13}C-NMR** (75 MHz, CD_2Cl_2) δ 137,15, 127,20, 124,19, 103,74, 100,52, 18,98, 11,85; **Schmelzpunkt** 132 °C; **FD-MS** (m/z, 8kV) berechnet für $C_{28}H_{44}Br_2Si_2$ $[M]^+$ 596,1328, beobachtet 596,1298; **Elementaranalyse** C: 56,29, H: 7,36 (berechnet:C:56,37; H:7,43; Br:26,79; Si: 9,41).

Synthese von 4,4''-Dichlor-2,5'-di(triisopropylsilylacetylen)-1,4':4,1''-terphenyl (3-11)

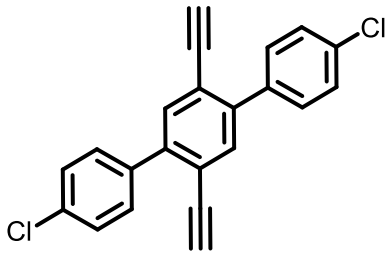


15 g 1,4-Dibrom-2,5-di(triisopropylsilylacetylen)benzol **(3-9)** (25 mmol), 7,9 g 4-Chlorphenylboronsäure (50 mmol), 8,2 mg 2-Dicyclohexylphosphin-2',6'-dimethoxybiphenyl (0,8 mmol%) und 23 g K_3PO_4 (100 mmol) wurden in 150 mL wasserfreiem THF suspendiert und für 15 Minuten mit Argonstrom gespült. Anschließend wurden 22,5 mg Palladium(II)-acetat (0,4 mol%, 0,1 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung bei 65 °C gerührt. Nach 24 Stunden wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt und die organische Phase zwei Mal mit je 60 mL NaCl-Lösung gewaschen. Die organischen Phasen wurden vereinigt, mit $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel, Laufmittel Hexan:DCM, 20:1), um 13 g des gewünschten Produktes als weißer Feststoff zu erhalten (80 %, 20 mmol).

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ 7,59 (d, *J* = 2,0 Hz, 2H), 7,57 (d, *J* = 1,0 Hz, 4H), 7,40 (d, *J* = 8,6 Hz, 4H), 1,02 (s, 21H); **^{13}C-NMR** (75 MHz, CD_2Cl_2) δ 142,40, 138,43, 134,78, 134,28,

131,22, 128,78, 122,66, 105,87, 97,49, 18,89, 11,84; **Schmelzpunkt** 89 °C; **MS-FD** (8kV, m/z): berechnet für $C_{40}H_{52}Cl_2Si_2$ 659,926, gefunden 659,917; **Elementaranalyse** C: 72,65; H: 7,90; (berechnet: C:72,80; H: 7,94; Cl:10,74; Si:8,51).

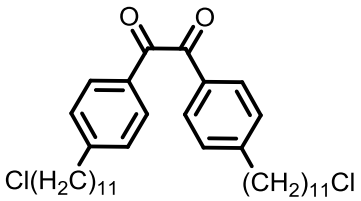
Synthese von 4,4-Dichlor-2‘,5‘-diethinyl-1,1‘:4‘:1‘‘-terphenyl (3-12)



1,2 g 4,4''-Dichlor-2',5'-di(triisopropylsilylacetylen)-1,1',4',1''-terphenyl **(3-11)** (1,8 mmol) wurden in 14 mL wasserfreiem THF gelöst und für 15 Minuten mit Argonstrom gespült. Unter Lichtausschluss wurden 12 mL TBAF (10 Eq) zugetropft. Die Reaktion wurde nach zwei Stunden durch Zugabe von Wasser gestoppt. Der ausgefallene weiße Feststoff wurde abfiltriert und wiederholt mit THF und Wasser gewaschen, um 0,5 g (72 %, 1,3 mmol) des gewünschten Produktes als gelblicher Feststoff zu erhalten.

^{1}H-NMR (250 MHz, CD_2Cl_2) δ 7,62 (s, 2H), 7,59-7,54 (m,4H), 7,45-7,41 (m, 4H), 3,24 (s, 2H); **^{13}C-NMR** (100 MHz, CD_2Cl_2) δ 137,39, 134,95, 134,39, 130,64, 128,61, 121,39, 82,63, 82,26; **Schmelzpunkt** 142 °C; **FD-MS** (8kV, m/z) berechnet für $C_{22}H_{12}Cl_2$: 346,034 [M^+], beobachtet 345,955; **HR-MS** (MALDI-TOF, m/z) berechnet für $C_{22}H_{12}Cl_2$ $[M]^+$ 346,0316, beobachtet: 345,7992.

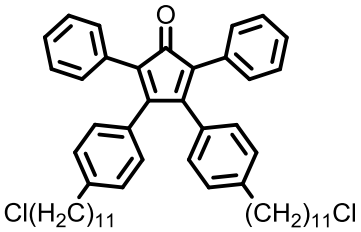
Synthese von 1,2-Bis(4-(11-chlorundecyl)phenyl)ethan-1,2-dion (3-14a)



In einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten Schlenkkolben wurden 10,7 g 11-Chlorundec-1-en (11,9 mL, 56,5 mmol) und 15,7 g 9-BBN (0,5M, 124 mL, 62,2 mmol) 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 100 mL einer 3 M Natriumhydroxyd-Lösung hinzugegeben, gefolgt von 5,20 g 4,4‘-Dibrombenzil (14,1 mmol) und 576 mg (dppf)$PdCl_2$ (706 μmol, 5 mol-%). Die Reaktionsmischung wurde weitere sechs Stunden gerührt und mit 40 mL DCM verdünnt. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen und mit $MgSO_4$ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel, Laufmittel Hexan:DCM, 5:1) um 5,98 g des gewünschten Produktes als weißen Feststoff zu erhalten (72 %, 10,2 mmol).

^{1}H-NMR (250 MHz, CD_2Cl_2) δ 7,85 (d, *J* = 8.3 Hz, 4H), 7,33 (d, *J* = 8.3 Hz, 4H), 3,53 (t, *J* = 6.8 Hz, 4H), 2,74 – 2,63 (m, 4H), 1,75 (p, *J* = 6.7 Hz, 4H), 1,62 (t, *J* = 7.5 Hz, 4H), 1,42 – 1,15 (m, 31H); **^{13}C-NMR** (75 MHz, CD_2Cl_2) δ 195,15, 151,77, 131,39, 130,43, 129,64, 45,90, 36,72, 33,27, 31,59, 30,06, 30,01, 29,97, 29,80, 29,44, 27,44; **Schmelzpunkt** 61 °C; **HR-MS** (MALDI-TOF,m/z) berechnet für $C_{36}H_{52}Cl_2O_2$ $[M]^+$ 586,3345, beobachtet: 586,3421; **Elementaranalyse** C: 73,59, H: 8,82 (berechnet: C:73,57; H:8,92; Cl: 12,06; O: 5,44).

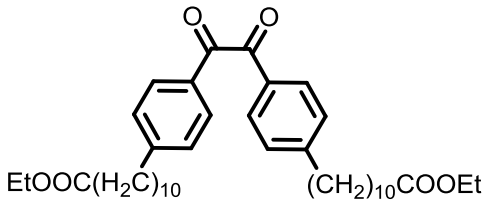
Synthese von 3,4-Bis(4-(11-chlorundecyl)phenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dien-1-on (3-15a)



In einem Zweihalskolben wurden 500 mg 1,2-Bis(4-(11-chlorundecyl)phenyl)ethan-1,2-dion **(3-14)** (0,85 mmol) und 179 mg 1,3-Diphenylpropan-2-on (0,85 mmol) in 15 mL *tert*-Butylethanol gelöst. Nach der Zugabe von 44,2 mg Tetrabutylammoniumhydroxid (0,17 mL, 179 μmol) wurde die Reaktionslösung für 45 Minuten bei 80 °C gerührt und anschließend in ein Kühlfach gestellt. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Laufmittel Hexan:EE, 7:1) wurden 506 mg eines roten Öls (663 μmol, 78 %) erhalten.

^{1}H NMR (250 MHz, CD_2Cl_2) δ 7,23 (m, 10H), 6,99 (d, *J* = 8.2 Hz, 4H), 6,83 (d, *J* = 8.2 Hz, 4H), 3,54 (t, *J* = 6.8 Hz, 4H), 2,63 – 2,48 (m, 4H), 1,82 – 1,69 (m, 4H), 1,60 (d, *J* = 14.4 Hz, 8H), 1,29 (m, 31H); **^{13}C-NMR** δ 197,15, 152,77, 141,62, 133,39, 131,81, 131,62 128,53, 128,28, 127,87, 128,51, 126,02, 45,90, 36,72, 33,27, 31,59, 30,37, 30,18, 29,95, 29,78, 29,38, 27,73; **HR-MS**(MALDI-TOF, *m/z*) berechnet für $C_{51}H_{62}Cl_2O$ $[M]^+$ 760,4178, beobachtet: 760,3846; **Elementaranalyse** siehe 7.2.6.

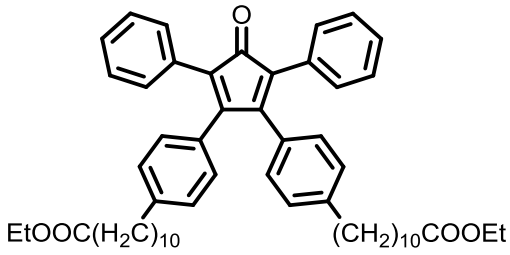
Synthese von Diethyl-11,11'-(oxalylbis(4,1-phenylen))di-undecanoat (3-14c)



In einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten Schlenkkolben wurden 3,41 g (11-Ethoxy-11-oxoundecyl)zink(II)-bromid (0,5 M, 19,0 mL, 9,51 mmol) zu einer Mischung aus 1,00 g 4,4‘-Dibrombenzil (2,72 mmol) und 99,4 mg $Pd(dppf)Cl_2$ (136 μmol) zugetropft. Die Reaktionslösung wurde bei Raumtemperatur 72 Stunden unter Argonatmosphäre gerührt bevor es mit 15 mL Salzsäure (2M) gequencht wurde. Die wässrige Phase wurde mit 40 mL DCM gewaschen und die vereinigten organischen Phasen wurden mit $MgSO_4$ getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel, Laufmittel Hexan:DCM, 5:1) um 362 mg des gewünschten Produktes als gelblicher Feststoff zu erhalten (21 %, 570 μmol).

^{1}H-NMR (250 MHz, CD_2Cl_2) δ 7,85 (d, *J* = 8,3 Hz, 4H), 7,33 (d, *J* = 8,3 Hz, 4H), 4,08 (q, *J* = 7,1 Hz, 4H), 2,68 (dd, *J* = 8,7, 6,7 Hz, 4H), 2,26 (t, *J* = 7,5 Hz, 4H), 1,59 (m, 8H), 1,33 – 1,26 (m, 23H), 1,22-1,19 (m,6H); **^{13}C-NMR** (75 MHz, CD_2Cl_2) δ 173,99, 130,46, 128,98, 60,39, 36,39, 34,65, 31,48, 29,83, 29,78, 29,61, 29,47, 25,34, 14,43; **Schmelzpunkt** 76 °C; **HR-MS** (ESI, *m/z*) berechnet für $C_{40}H_{58}O_6$ $[M]^+$ 634,4234, gefunden 634,4185; **Elementaranalyse** C: 75,60, H: 9,44 (berechnet: C: 75,67; H: 9,21; O:15,12).

Synthese von Diethyl-11,11'-((4-oxo-3,5-diphenylcyclopenta-2,5-dien-1,2-diyl)bis(4,1-phenylen))diundecanoat (3-15c)



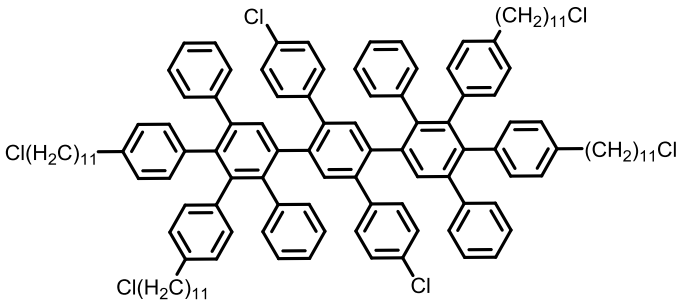
In einem Zweihalskolben wurden 0,30 g Diethyl-11,11'-(oxalylbis(4,1-phenylen))di-undecanoat **(3-14c)** (472 µmol) und 150 mg 1,3-Diphenylpropan-2-on (709 µmol) in 30 mL Dioxan gelöst. Nach der Zugabe von 58,7 mg (0,06 mL, 473 µmol) von DBU wurde die Reaktionslösung für 45 Minuten bei 75 °C gerührt und anschließend in ein Kühlfach gestellt. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Laufmittel Hexan:EE, 7:1) wurden 103 mg eines roten Öls (128 µmol, 27 %) erhalten.

^{1}H-NMR (250 MHz, CD_2Cl_2) δ 7,23 (m, 10H), 6,99 (d, *J* = 8,3 Hz, 4H), 6,83 (d, *J* = 8,2 Hz, 4H), 4,08 (q, *J* = 7,1 Hz, 4H), 2,56 (t, *J* = 7,7 Hz, 4H), 2,26 (t, *J* = 7,5 Hz, 4H), 1,61-1,53 (m, 8H), 1,36–1,15 (m, 32H); **^{13}C-NMR** (75 MHz, CD_2Cl_2) δ 200,03, 173,95, 155,38, 144,05, 131,70, 130,79, 130,51, 129,63, 128,26, 127,63, 125,43, 60,38, 36,04, 34,65, 31,51, 29,95, 29,84, 29,68, 29,54, 29,52, 25,36, 14,45; **HR-MS** (ESI, *m/z*): berechnet für $C_{55}H_{68}O_5$ $[M]^+$ 808,5111, gefunden 808,5228, **Elementaranalyse** siehe 7.2.6.

Allgemeine Vorschrift zur Synthese eines alkylsubstituierten Quinquephenylens durch zweifache Diels-Alder-Addition

In einem Mikrowellengefäß wurden 4,4-Dichlor-2‘,5‘-diethinyl-1,1‘:4‘:1‘‘-terphenyl **(3-12)** und das entsprechende Cyclopentadienon **3-15** in *ortho*-Xylol vorgelegt und mittels Argonstrom 15 Minuten entgast. Das Mikrowellengefäß wurde verschlossen und die Reaktionsmischung bei 160 °C für 24 Stunden in der Mikrowelle gerührt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch vorgereinigt (Kieselgel, Laufmittel Hexan:Ethylacetat, 9:1). Nach einer weiteren Aufreinigung mittels Recycling GPC (Laufmittel Chloroform) konnte das Produkt sauber isoliert werden.

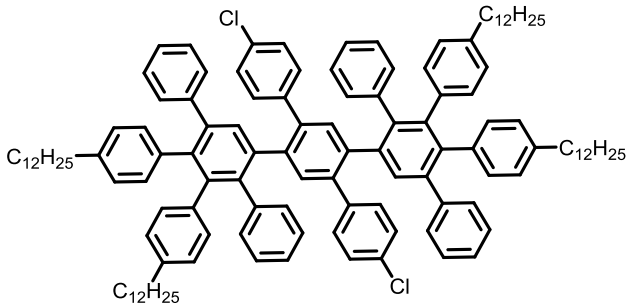
3,3'-((2'',5''-Bis(4-chlorphenyl)-3''',6'-bis((11-chlorundecyl)benzol)-2',2''',5',5'''-tetraphenyl-[1,1':3',1'':4'',1''':4''',1''''-quinquephenyl]-4,4''''-diyl)bis((11-chlorundecyl) (3-16a)



0,29 g **3-12** (0,84 mmol), 2,55 g 3,4-Bis(4-(11-chlorundecyl)phenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dien-1-on (3,34 mmol) (**3-15a**) in 8 mL *ortho*-Xylol. Das Produkt: 1,24 g eines farblosen Öls (82 %, 0,68 mmol).

^{1}H-NMR (500 MHz, $C_2Cl_4D_2$, 393 K): δ 7,27 (s, 2H), 7,15 (s, 2H), 7,12 (d, *J* = 8.2 Hz, 4H), 7,04 (d, *J* = 6.8 Hz, 6H), 6,96 (d, *J* = 6.8 Hz, 4H), 6,81 (d, *J* = 8.1 Hz, 6H), 6,74 (t, *J* = 7.6 Hz, 4H), 6,63 (s, 8H), 6,55 – 6,47 (m, 8H), 6,42 (s, 2H), 3,48 (td, *J* = 6,7, 2,4 Hz, 8H), 2,32 (dt, *J* = 28.9, 7.5 Hz, 8H), 1,74 (td, *J* = 7,3, 2,9 Hz, 8H), 1,37 – 1,34 (m, 10H), 1,07 – 1,28 (m, 56H); **^{13}C-NMR** (176 MHz, CD_2Cl_2): 141,93; 141,89; 141,89; 140,07; 139,81; 139,68; 139,49; 139,29; 139,18; 138,96; 138,20; 137,64; 137,64; 137,34; 133,60; 132,35; 131;50; 131,34; 131,23; 131,04; 130,93; 129,87; 127,65; 127,40; 126,78; 126,46; 126,05; 125,15; 45,35; 35,26;35,18; 32,70; 31,21; 29,59; 29,49; 29,46; 28,91; 28,86; 28,78, 26,90; **FD-MS** (8kV): m/z berechnet für $C_{122}H_{136}Cl_6$ [M^+] 1815,130, beobachtet 1812,741; **HR-MS** (MALDI, *m/z*) berechnet für $C_{122}H_{136}Cl_6$ [$M]^+$ 1813,8777, beobachtet 1813,7305; **Elementaranalyse** siehe 7.2.6.

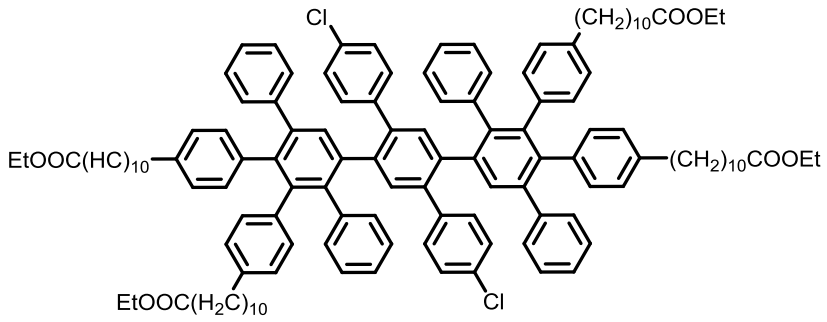
3,3'-((2'',5''-Bis(4-chlorphenyl)-3''',6'-bis(4-(dodecylbenzol)-2',2''',5',5'''-tetraphenyl-[1,1':3',1'':4'',1''':4''',1''''-quinquephenyl]-4,4''''-diyl)bis(4-(dodecyl)) (3-16b)



0,20 g **3-12** (0,58 mmol), 1,66 g 3,4-Bis(4-dodecylphenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dien-1-on (**3-15b**) (2,30 mmol) in 8 mL *ortho*-Xylol. Das Produkt: 0,78 g eines farblosen Öls, welches nach längerem Stehen fest wird (78 %, 0,45 mmol).

^{1}H-NMR (500 MHz, $C_2Cl_4D_2$, 393 K) δ 7,27 (bs, 2H), 7,16-7,12 (m, 6H), 7,05 (d, *J* = 7,0 Hz, 6H), 6,97 (d, *J* = 6,9 Hz, 4H), 6,83 (dd, *J* = 8,0, 5,5 Hz, 6H), 6,76 (t, *J* = 7,6 Hz, 4H), 6,64 (s, 8H), 6,53 (q, *J* = 8,0 Hz, 8H), 6,45 (bs, 2H), 2,36 (t, *J* = 7,4 Hz, 4H), 2,30 (t, *J* = 7,4 Hz, 4H), 1,40 (dq, *J* = 23,7, 7,4 Hz, 8H), 1,27 (s, 86H), 0,88 (t, *J* = 6,7 Hz, 12H); **^{13}C-NMR** (126 MHz, $C_2Cl_4D_2$) δ 142,18, 140,02, 139,95, 139,70, 139,33, 139,03, 138,62, 138,17, 137,57, 137, 29, 133, 52, 132,44, 132,17, 131,04, 129,93, 127,59, 127,27, 126,66, 126,50, 126,37, 125,90, 125,37, 125,12, 59,96, 35,31, 35,23, 34,43, 30,95, 30,93, 30,56, 29,62, 29,45, 29,39, 29,33, 29,17, 29,13, 28,77, 28,71, 25,00, 21,19, 14,26, **FD-MS** (8kV, m/z) berechnet für $C_{126}H_{148}Cl_2$ [M^+] 1731,0958, beobachtet 1733,4686; **HR-MS** (MALDI, *m/z*): berechnet für $C_{126}H_{148}Cl_2$ [M^+] 1731,0958, beobachtet 1732,0954; **Elementaranalyse** siehe 7.2.6.

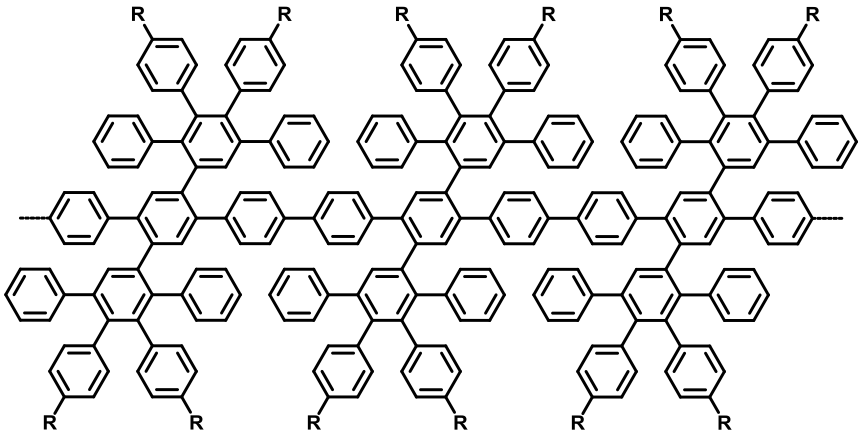
3,3'-((2'',5''-Bis(4-chlorphenyl)-3''',6'-bis(4-(11-phenyl-laurinsäureethylester)-2',2''',5',5'''-tetraphenyl-[1,1':3',1'':4'',1''':4''',1''''-quinquephenyl]-4,4''''-diyl-bis(4-(laurinsäureethylester)) (3-16c)



61,0 mg **3-12** (176 μmol), Diethyl-11,11'-((4-oxo-3,5-diphenylcyclopenta-2,5-dien-1,2-diyl)bis(4,1-phenylen))diundecanoat (**3-15c**) 569 mg (703 μmol) in 8 mL *ortho*-Xylol. Das Produkt: 158 mg eines farblosen Öls, welches nach längerem Stehen fest wird (47 %, 82,6 μmol).

^{1}H-NMR (500 MHz, $C_2Cl_4D_2$, 393 K) δ 7,32 (s, 2H), 7,21 – 7,14 (m, 6H), 7,08 (d, *J* = 6,7 Hz, 6H), 7,00 (s, 4H), 6,85 (d, *J* = 8,1 Hz, 6H), 6,78 (s, 4H), 6,67 (s, 8H), 6,56 (t, *J* = 9,3 Hz, 8H), 6,46 (s, 2H), 4,12 (q, *J* = 7,1 Hz, 8H), 2,38 (t, *J* = 7,4 Hz, 8H), 2,32 (t, *J* = 7,5 Hz, 8H), 1,62 (t, *J* = 7,4 Hz, 8H), 1,37 - 1,18 (m, 68H); **^{13}C-NMR** (126 MHz, $C_2Cl_4D_2$) δ 173,67, 142,40, 142,24, 140,56, 140,18, 139,94, 139,83, 139,56, 138,84, 138,39, 137,80, 137,52, 136,48**,** 133,74, 132,66,132,40, 131,62, 131,59, 131,27, 130,15, 127,81, 127,49, 126,89, 126,72, 126,59, 126,12, 125,59, 60,17, 35,52, 35,45, 34,65, 31,15, 30,77, 29,83, 29,67, 29,61, 29,55, 29,53, 29,39, 29,34, 28,99, 28,93, 25,22, 14,47; **HR-MS** (ESI, *m/z*) berechnet für $C_{130}H_{148}Cl_2O_8$ $[M+Na+H]^+$ 1932,0562, beobachtet 1932,0460; **Elementaranalyse** siehe 7.2.6.

Allgemeine Vorschrift für die Yamamoto-Polymerisation von 3-16



$R=(CH_2)_{11}Cl$ **3-17a**
$R=C_{12}H_{25}$ **3-17b**

In einer Glovebox wurden Cyclooctadien, [2,2']-Bipyridin und Bis-(1,5-cyclooctadien-)nickel(0) in einem ausgeheizten Schlenkkolben in 0,7 mL DMF und 2,8 mL Toluol gelöst und für 30 Minuten bei 75 °C unter Ausschluss von Licht gerührt. Das entsprechende Quinquephenylen **3-16** gelöst in 1,4 mL wasserfreiem Toluol und 0,7 mL DMF wurden hinzugegeben und die resultierende Mischung bei 80 °C drei Tage lang gerührt. Schließlich wurden der Reaktion 2 mL Chlorbenzol hinzugegeben und die Reaktionsmischung weitere zwölf Stunden gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden der Reaktion 15 mL 10 %iger Salzsäure zugegeben und bis zum Entfärben der Lösung bei Raumtemperatur gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase wurde mit Ethylacetat zweifach extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und abfiltriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter reduziertem Druck wurde das Rohprodukt in DCM gelöst und durch langsames Zutropfen in Methanol ausgefällt und durch Filtration gesammelt. Das Polymer wurde mittels Recycling-GPC fraktioniert.

3-17a: 0,03 mL Cyclooctadien (36,1 mg 231 μmol), 36,1 mg [2,2']-Bipyridin (231 μmol) und 63,7 mg Bis-(1,5-cyclooctadien-)nickel(0)) (231 μmol) in 0,7 mL DMF und 2,8 mL Toluol, 140 mg **3-16a** (77,1 μmol)

GPC: in THF, M_w = 99000 $gmol^{-1}$ (gegen PS-Standard)

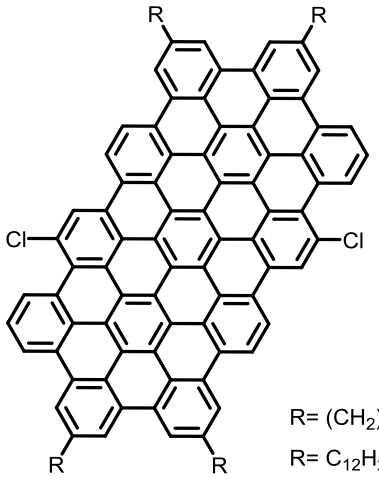
Absorptionsmaximum: 340 nm

3-17b: 0,03 mL Cyclooctadien (26,2 mg, 242 μmol), 37,8 mg [2,2']-Bipyridin (242 μmol) und 66,6 mg Bis-(1,5-cyclooctadien-)nickel(0) (242 μmol) in 0,7 mL DMF und 2,8 mL Toluol, 140 mg **3-16b** (80,8 μmol).

GPC: in THF, M_w = 60000 $gmol^{-1}$ (gegen PS-Standard)

Absorptionsmaximum: 338 nm.

Cyclodehydrogenierung von 3-16 / C78-Scheibe (3-22)



R= $(CH_2)_{11}Cl$ **3-22 a**

R= $C_{12}H_{25}$ **3-22 b**

Quinquephenylen **3-16** wurde in 20 mL DCM vorgelegt und für zehn Minuten durch Argonstrom entgast. Eisen(III)chlorid, gelöst in 2 mL Nitromethan, wurden zugetropft. Während der Reaktion wurde durch die Reaktionslösung ein Argonstrom geleitet. Nach 24 Stunden Reaktionszeit wurde die Reaktion durch Zugabe von Methanol gestoppt. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert und wiederholt mit Methanol und Wasser gewaschen.

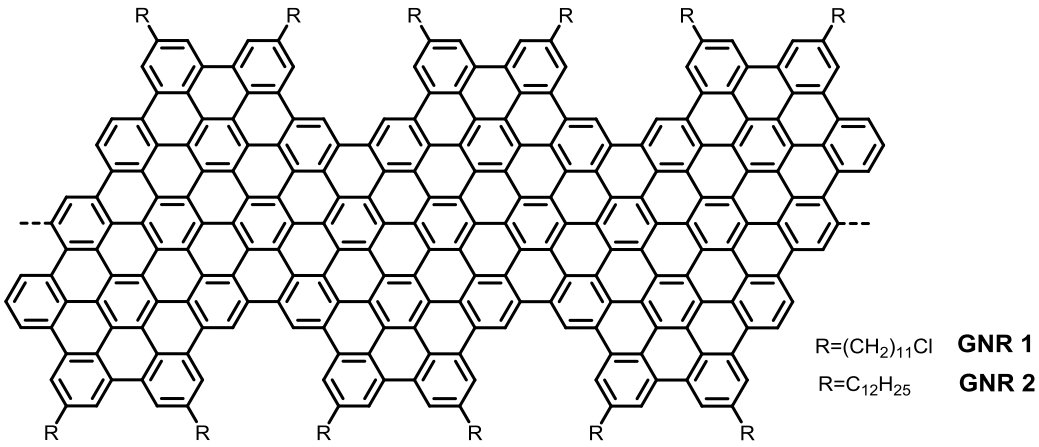
3-22a: 10,0 mg Quinquephenylen **3-16a** (5,51 μmol) und 188 mg Eisen(III)chlorid (1,16 mmol). Nach dem Trocknen im Hochvacuum wurden 8,17 mg (83 %, 4,57 μmol) eines schwarzen glänzenden Feststoffes isoliert.

HR-MS (MALDI, *m/z*) berechnet für $C_{126}H_{120}Cl_2$ [M^+] 1782,6246, beobachtet 1782,5052.

3-22b: 16,0 mg Quinquephenylen **3-16b** (9,23 μmol) und 314 mg Eisen(III)chlorid (1,94 mmol). Nach dem Trocknen im Hochvacuum wurden 13,7 mg (87 %, 8,03 μmol) eines braunen Feststoffes isoliert.

HR-MS (MALDI, *m/z*): berechnet für $C_{126}H_{120}Cl_2$ [M^+] 1702,8922, beobachtet 1703,1892.

Allgemeine Vorschrift für die Cyclodehydrogenierung des Poly-para-phenylenvorläufers 3-17 zum GNR



20,0 mg des Polymers **3-17** wurden in 25 mL DCM gelöst. Eisen(III)chlorid (7 Äquivalente/H) gelöst in Nitromethan wurde zu der Reaktionslösung zugetropft. Während der Reaktion wurde durch die Lösung ein mit DCM gesättigter Argonstrom geleitet. Nach drei Tagen Rühren bei Raumtemperatur wurde die Reaktion durch Zugabe von Methanol gestoppt. Der gebildete Niederschlag wurde abfiltriert und wiederholt mit Methanol gewaschen.

GNR1: 425 mg Eisen(III)chlorid (2,20 mmol, 7 Äquivalente/H). Nach dem Trocknen wurden 14,8 mg eines schwarz glänzenden Pulvers in einer Ausbeute von 75 % isoliert

FTIR: 2919, 2849, 1601, 1587, 1462, 1451, 1443, 1206, 1151, 1079, 863, 717, 699.

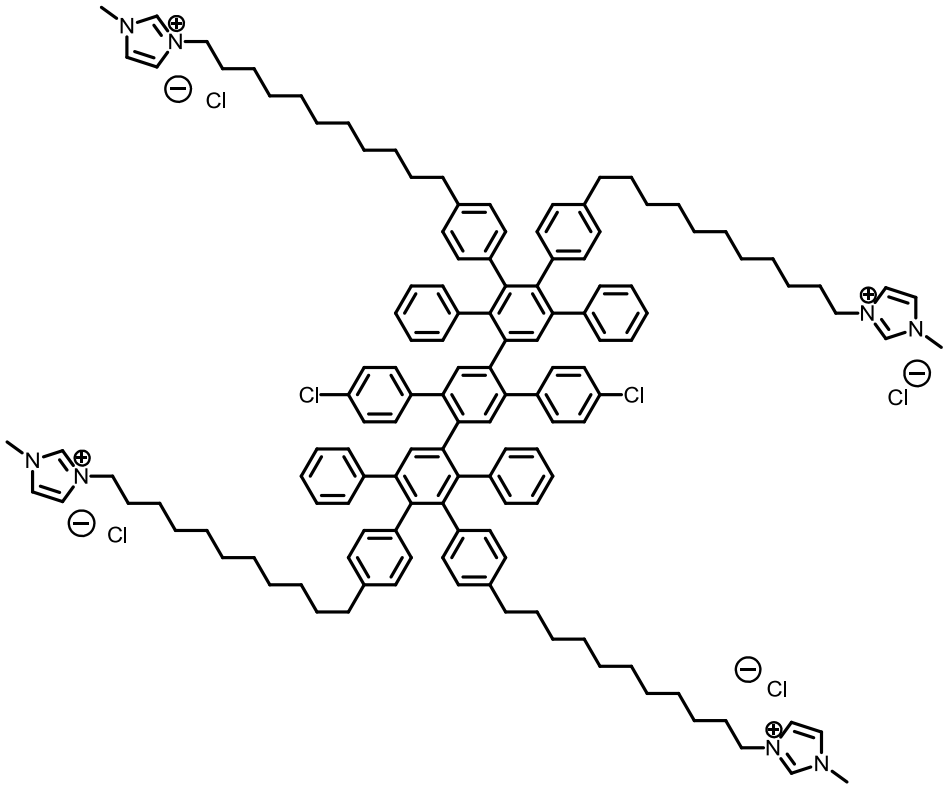
Raman: 1316, 1599, 2630, 2913, 3196.

GNR2: 445 mg Eisen(III)chlorid (2,75 mmol, 7 Äquivalente/H). Nach dem Trocknen wurden 16,2 mg eines schwarz glänzenden Pulvers in einer Ausbeute von 81 % isoliert.

FTIR: 2923, 2851, 1726, 1599, 1584, 1463, 1449, 1211, 1153, 1100, 1077, 862, 820, 718, 698.

Raman: 175, 1315, 1606, 2633, 2923, 3210.

Synthese von 3,3'-((2'',5''-Bis(4-chlorphenyl)-3''',6'-bis(4-(ω-1-methyl-imidazol)undecyl-phenyl)-2',2''',5',5'''-tetraphenyl-[1,1':3',1'':4'',1''':4''',1''''-quinquephenyl]-4,4''''-diyl)bis(undecyl)bis(1-methyl-imidazol-3-ium-4-ide) (3-24)

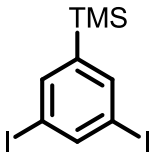


In einem trockenen und mit Argon befüllten Zweihalskolben wurden 100 mg Quinquephenylen **3-22a** (55,1 µmol) in 3 mL wasserfreiem THF gelöst. Zu der Lösung wurden 5 mL 1-Methylimidazol zugegeben und die Reaktionslösung wurde bei 130 °C 18 Stunden gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel destillativ entfernt und der verbliebene weiße Feststoff mit geringen Mengen von DCM gewaschen. Nach dem

Trocknen im Hochvakuum konnten 102 mg eines farblosen Feststoffes isoliert werden (86 %, 47,4 μmol).

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ 10,81 (d, *J* = 8,2 Hz, 4H), 7,42 (s, 2H), 7,29-7,27 (m, 8H), 7,21 (s, 2H), 7,15 – 7,10 (m, 12H), 7,08-7,06 (m, 4H), 6,93-6,87 (m, 5H), 6,81 (d, *J* = 8,3 Hz, 6H), 6,79-6,69 (d, *J* = 16,8 Hz, 8H), 6.60 (d, *J* = 8.1 Hz, 8H), 6.54 (s, 4H), 4.30 (t, *J* = 7,3 Hz, 8H), 4,06 (s, 15H), 2,33 (dd, *J* = 16,6, 8,2 Hz, 8H), 1,90 (m, 74H); **HR-MS** (ESI, m/z) berechnet für $C_{138}H_{160}Cl_2N_8$ [M^{4+}] 499,8036 (vier Chlorid-Gegenionen ausgenommen), $C_{138}H_{160}Cl_4N_8$ [M^{2+}] 1034,5760 (zwei Chlorid-Gegenionen ausgenommen), beobachtet 499,8023 für [M^{4+}], 1034,5934 für [M^{2+}].

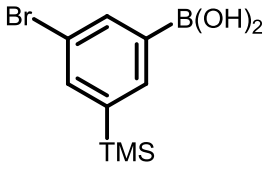
Synthese von 1,3-Diiod-5-(trimethylsilyl)benzol (4-6)



In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurden 5,00 g 1,3-Dibrom-5-(trimethylsilyl)benzol (16,2 mmol) in 130 mL wasserfreiem Diethylether gelöst. Die Lösung wurde auf -78 °C gekühlt und 4,21 g *tert*-Butyllithium (1,7 M, 38,7 mL, 65,7 mmol) wurden langsam zugetropft. Nach 30 Minuten wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt und eine weitere Stunde gerührt, bevor sie wieder auf -78 °C runtergekühlt wurde. 17,5 g Iod (69,0 mmol) gelöst in 100 mL wasserfreiem Diethylether wurden innerhalb von 30 Minuten über eine Kanüle zugetropft und die Reaktionslösung über Nacht bei Raumtemperatur unter Argonatmosphäre gerührt. Anschließend wurde die organische Phase mit wässrigen Lösung Natriumhydrogensulfit und Ammoniumchlorid gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt und das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel, Laufmittel Hexan) um 5,77 g des gewünschten Produktes als weißer kristalliner Stoff zu erhalten (90 %, 14,6 mmol) [Lit[278]: 82 %].

^{1}H-NMR (250 MHz, CD_2Cl_2) δ 8,05 (t, J = 1,6 Hz, 1H), 7,78 (d, J = 1,7 Hz, 2H), 0,25 (s, 9 H); **^{13}C-NMR** (75 MHz, CD_2Cl_2) δ 147,63, 145,70, 141,55, 96,16, 1,19; **MS** (FD, 8kV) berechnet für $C_9H_{12}I_2Si$ 402,09 [$M]^+$, gefunden 402, 29; **TGA**: 208 °C;

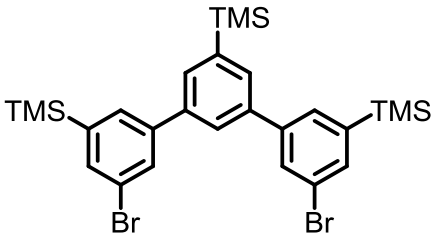
Synthese von 3-Brom-5-(trimethylsilyl)phenylboronsäure (4-7)



In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurden 10,0 g 1,3-Dibrom-5-(trimethylsilyl)benzol (32,5 mmol) in 150 mL wasserfreiem Diethylether gelöst. Die Lösung wurde auf -78 °C gekühlt und 2,08 g *n*-Butyllithium (1,6 M, 20,3 mL, 32,5 mmol) wurden langsam zugetropft. Nach 30 Minuten wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt und eine weitere Stunde gerührt, bevor sie wieder auf -78 °C runtergekühlt wurde. 12,2 g Triisopropylborat (64,9 mmol) wurden innerhalb von 30 Minuten zugetropft und die Reaktionslösung über Nacht bei Raumtemperatur unter Argonatmosphäre gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 10%ger Salzsäure abgebrochen. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt, sodass 8,68 g Produkt als ein farbloser, amorpher Feststoff erhalten wurden (98 %, 31,8 mmol) [Lit[278]: 97 %].

Auswertung des ^{1}H-NMR-Spektrums war auf Grund der Oligomerisierung erschwert; **MS** (FD, 8kV) berechnet für $C_9H_{14}BBrO_2Si$ 273,01 $[M]^+$, gefunden 273,03 $[M]^+$, 383,6 Trimer-$[M]^{2+}$, 767,4 Trimer-$[M]^+$.

Synthese von 5,3''-Dibrom-3,5',5''-tris-trimethylsilyl-1,1';3',1''-terphenyl (4-8)

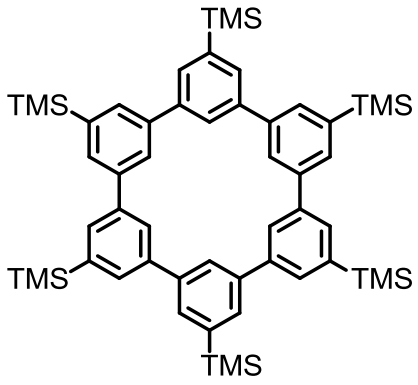


5,88 g 1,3-Diiod-5-(trimethylsilyl)benzol (**4-6**) (14,6 mmol), 8 g 3-Brom-5-(trimethylsilyl)phenylboronsäure (**4-7**) (29,3 mmol) und 40,4 g Kaliumcarbonat wurden in einem Dreihalskolben vorgelegt, evakuiert und mit Argon wieder befüllt. 480 mL

Toluol, 36 mL Ethanol und 200 mL Wasser wurden zugegeben und die Lösung mit Argonstrom entgast. Anschließend wurden 0,68 g Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (584,9 μmol, 2 mol% pro Iod) zugegeben und die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur unter Argonatmosphäre für 48 Stunden gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt und das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel, Laufmittel Hexan) um 6,72 g des gewünschten Produktes als weißer kristalliner Stoff zu erhalten (76 %, 11,11 mmol) [Lit[278]: 81%].

^{1}H-NMR (250 MHz, CD_2Cl_2) δ 7,76 (t, *J* = 1,9 MH, 2H), 7,68 (s, 3H), 7,67-7,64 (m, 4H), 0,36 (s, 9H), 0,32 (s, 18H); **^{13}C-NMR** (75 MHz, CD_2Cl_2) δ 144,99, 143,51, 142,91, 140,66, 135,46, 132,28, 131,48, 131,17, 127,43, 123, 69, -0,80, -0,95; **Schmelzpunkt** 162 °C; **HR-MS** (ESI, *m/z*) berechnet für $C_{27}H_{36}Br_2Si_3$ $[M]^+$ 602,0492, beobachtet 602,0487; **TGA** 340 °C; **Elementaranalyse** C: 53,58; H 5,97 (berechnet: C: 53,63; H: 6,00; Br: 26,43; Si: 13,43).

Synthese von 5,5',5'',5''',5'''',5'''''-Hexatrimethylsilylhexa-m-phenylen (4-9)

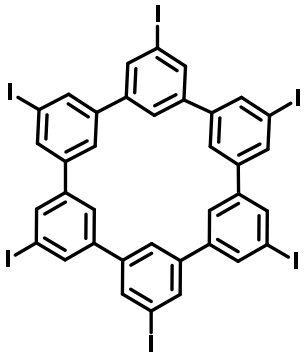


0,34 mL Cyclooctadien (302 mg, 2,80 mmol), 437 mg [2,2']-Bipyridin (2,80 mmol) und 770 mg Bis-(1,5-cyclooctadien-)nickel(0) (2,80 mmol) wurden in einem ausgeheizten Schlenkkolben in 30 mL wasserfreiem DMF gelöst und für 30 Minuten bei 80 °C unter Ausschluss von Licht gerührt. 423 mg (700 μmol) 5,3''-Dibrom-3,5',5''-tris-trimethylsilyl-1,1';3',1''-terphenyl (**4-8**) gelöst in 150 mL wasserfreiem Toluol wurden hinzugetropft

und die resultierende Mischung bei 80 °C drei Tage lang gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden der Reaktion 50 mL 10 %iger Salzsäure zugegeben und bis zum Entfärben der Lösung bei Raumtemperatur gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase wurde mit je 40 mL Ethylacetat zweifach extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und abfiltriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter reduziertem Druck wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel, Hexan: Ethylacetat, 7:1) um 373 mg der Zielverbindung als farblosen Feststoff zu erhalten (60 %, 420 μmol) [Lit[278]: 58%].

^{1}H-NMR (250 MHz, CD_2Cl_2) *δ* 8,30 (s, 6H), 7,94 (d, *J* = 1.7 Hz, 12H), 0,46 (s, 54H); **^{13}C-NMR** (75 MHz, CD_2Cl_2) δ 142,75, 141,42, 131,06, 128,60, -0,72; **Schmelzpunkt** 390 °C; **HR-MS** (ESI, *m/z*) berechnet für $C_{57}H_{72}Si_6$ 924,4249, beobachtet 924,4398; **TGA** 435 °C; **Elementaranalyse** C: 71,23, H: 8,01 (berechnet: C:72,90; H: 8,16; Si: 18,94).

Synthese von 5,5',5'',5''',5'''',5'''''-Hexaiodohexa-m-phenylen (4-10)

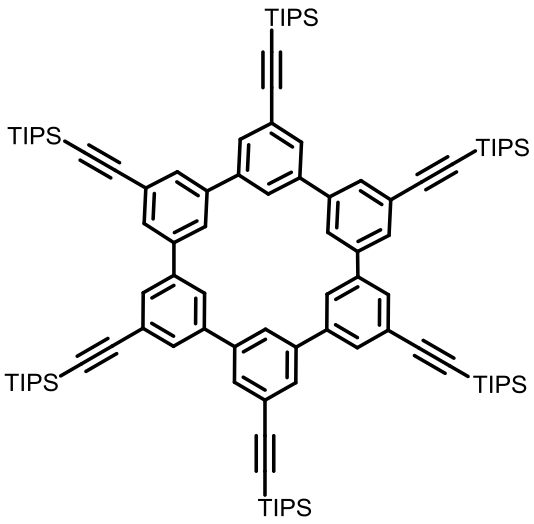


Zu einer Lösung von 138 mg 5,5',5'',5''',5'''',5'''''-Hexatrimethylsilylhexa-m-phenylen (135 μmol) in 20 mL wasserfreiem Chloroform wurden 262 mg Iodmonochlorid (1,62 mmol) gelöst in 1 mL wasserfreiem Chloroform zugetropft. Die Reaktionslösung wurde bei Raumtemperatur für 16 Stunden gerührt bevor es durch Zugabe von 5 mL konzentrierter Natriumthiosulfat Lösung gestoppt wurde. Der ausgefallene weiße Feststoff wurde abfiltriert und mit Chloroform, THF und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum wurden 157 mg eines farblosen, schwerlöslichen Feststoffes

erhalten (129 μmol, 96 %). Die Verbindung wurde ohne Aufarbeitung im nächsten Schritt eingesetzt.

HR-MS (MALDI-TOF, *m/z*) berechnet für $C_{36}H_{18}I_6$ 1211,97 $[M]^+$, gefunden 1212,28. Weitere Charakterisierung von **4-10** war aufgrund seiner Unlöslichkeit nicht möglich.

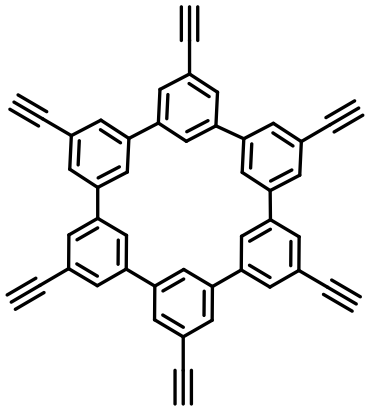
Synthese von 5,5,5,5,5,5- Hexa (tri-iso-propylsylylethinyl)-cyclohexa-meta-phenylen (4-11)



100 mg 5,5',5'',5''',5'''',5'''''-Hexa-iodo-hexa-*meta*-phenylens (**4-10**) (83,0 μmol), 211 mg (Triisopropylsilyl)acetylen (0,26 mL, 1,16 mmol), 3,14 mg Kupfer-(I)-iodid (16,5 μmol) und 4,33 mg Tripehylphosphin (16,5 μmol) wurden in 16 mL wasserfreiem Piperidin suspendiert und durch drei "freeze-pump-thaw"-Zyklen entgast. Schließlich wurden 23,8 mg von Tetrakis- (triphenylphosphino)-palladium(0) (20,6 μmol) zugegeben und die Reaktionsmischung bei 80 °C drei Tage unter Argonatmosphäre gerührt. Nach Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch mit 40 mL Ethylacetat aufgenommen und mit je 30 mL Wasser drei Mal gewaschen. Die organischen Phasen wurden vereinigt, mit Magnesiumsulfat getrocknet und abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde bei reduziertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel, Laufmittel Hexan) um 78,7 mg des gewünschten Produktes als weißer kristalliner Stoff zu erhalten (62 %, 51,2 μmol).

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ 8,23 (s, 6H), 7,88 (s, 12H), 1,19 (s, 126H); **^{13}C-NMR** (75 MHz, CD_2Cl_2) δ 140,37, 129,26, 126,64, 124,89, 106,39, 91,68, 18,35, 11,26; **HR-MS** (ESI, *m/z*) berechnet für $C_{102}H_{144}Si_6$ 1536,9884 [M^+], beobachtet 1536,9782; **Elementaranalyse** C: 78,86, H: 9,39 (berechnet: C:79,62, H: 9,43, Si: 10,95).

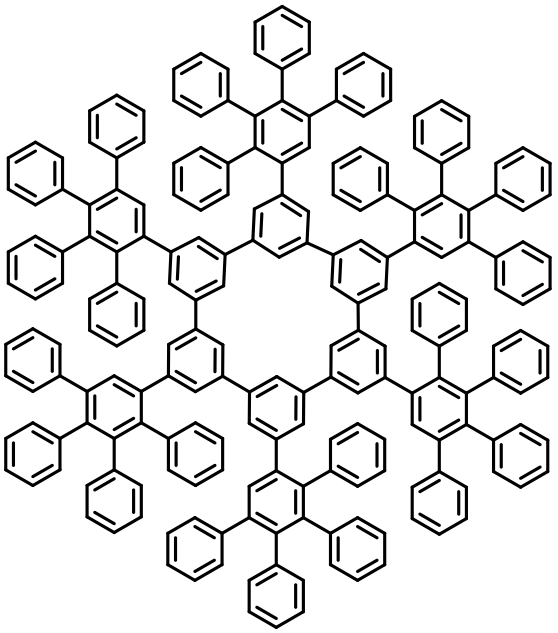
Synthese von 5,5',5'',5''',5'''',5'''''-Hexa-ethinyl-cyclohexa-meta-phenylen (4-12)



0,03 g 5,5',5'',5''',5'''',5'''''-Hexa (tri-iso-propylsilylethinyl)-cyclohexa-*meta*-phenylen (**4-11**) (19,5 μmol) wurden in 4 mL wasserfreiem THF gelöst und durch vier "freeze-pump-thaw"-Zyklen entgast. Anschließend wurden 0,12 mL einer 1 M Lösung Tetra-*n*-butylammoniumfluorid (0,12 μmol) in THF unter Lichtausschluss zugetropft. Nach eriner Stunde Reaktionszeit wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser gestoppt. Der ausgefallene weiße Feststoff wurde abfiltriert und wiederholt mit THF, DCM und Wasser gewaschen, sodass 9,1 mg des gewünschten Produktes erhalten wurden (78%, 15,21 μmol). Die Substanz wurde wegen der starken Unlöslichkeit ohne Aufreinigung im nächsten Schritt umgesetzt.

MS (MALDI-TOF, *m/z*) berechnet für $C_{48}H_{24}$ 600,1878 [M] $^+$, gefunden 600,0919. Weitere Charakterisierung von **4-12** war aufgrund seiner Unlöslichkeit nicht möglich.

Synthese von 5,5',5'',5''',5'''',5'''''-Hexa-((2,3,4,5-tetraphenyl)phenyl)-cyclohexa-meta-phenylen (4-1)



15,0 mg 5,5',5'',5''',5'''',5'''''-Hexa-ethinyl-cyclohexa-*meta*-phenylen (**4-12**) (25,0 μmol) und 172 mg 2,3,4,5-tetraphenyl-cyclopenta-2,4-dienon wurden in einem Mikrowellengefäß vorgelegt. 1 mL *ortho*-Xylol wurde zugegeben und durch die Reaktionsmischung wurde zehn Minuten ein Argonstrom geleitet. Die Reaktionsmischung wurde in einem Mikrowellenreaktor bei 160 °C für 24 Stunden gerührt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch vorgereinigt (Kieselgel, Laufmittel Hexan:Ethylacetat, 3:1). Anschließend wurde das Lösungsmittel zu THF gewechselt, sodass das Produkt isoliert werden konnte. Durch Ausfällen in Methanol wurden schließlich 45,2 mg eines weißen Feststoffes (66 %, 16,5 μmol) erhalten.

^{1}H-NMR (700 MHz, CD_2Cl_2/CS_2 1:1): δ 7,93 (s, 1H), 7, 7.47 (s, 1H), 7.21–7.16 (m, 5H), 7.02 (d, *J* = 1.7 Hz, 2H), 6.96 –6.91 (m, 3H), 6.89 –6.82 (m, 7H), 6.79 –6.75 (m, 2H), 6.67 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 6.10 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H); **^{13}C-NMR** (176 MHz, CD_2Cl_2) δ 143,13, 142,38, 142,34, 141,48, 140,92, 140,70, 140,60, 140,54, 140,00, 139,64, 132,27, 132,17, 132,09, 131,98, 130,48, 128,36, 127,86, 127,81, 127,53, 127,25, 126,99, 126,33, 126,22, 125,97, 124,69; **HR-MS** (MALDI-TOF, *m/z*) berechnet für $C_{216}H_{144}$ $[M]^+$ 2737,1268, gefunden 2737,1599; **Schmelzpunkt** >300 °C.

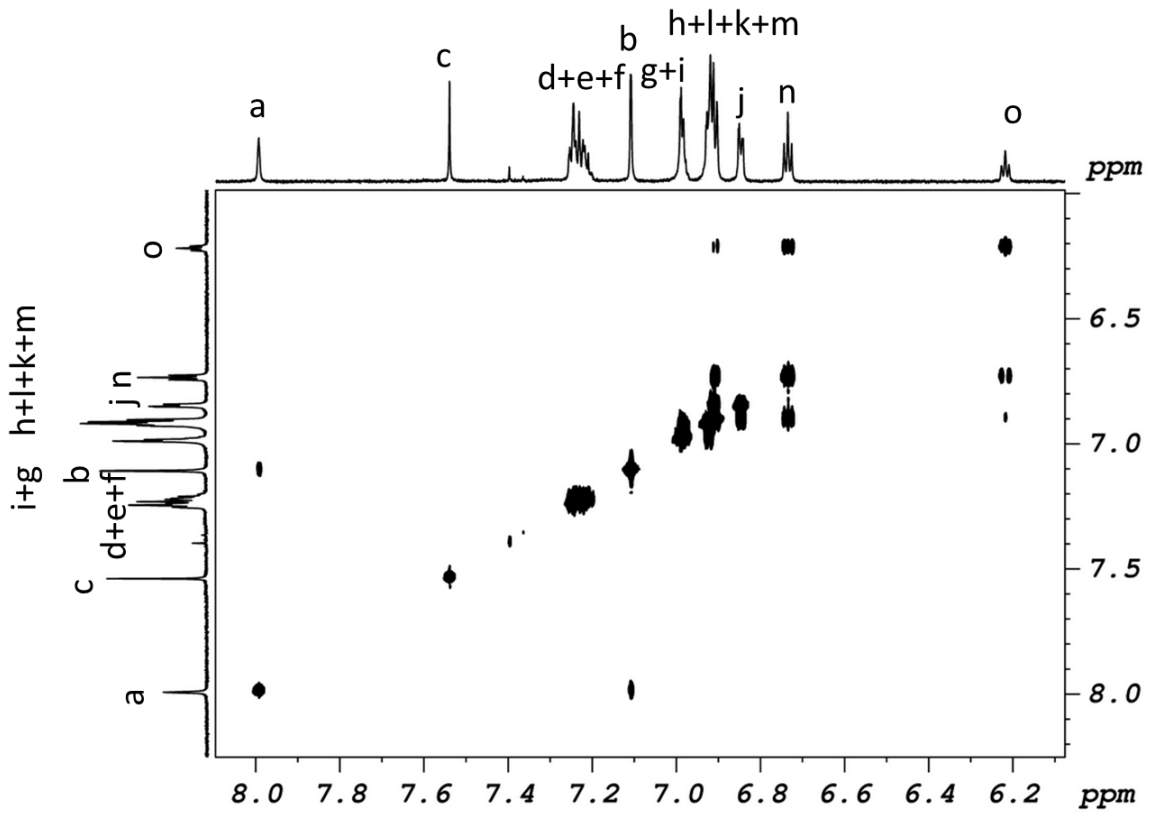


Abbildung 7-1: $^{1}H,^{1}H$-COSY-Spektrum von 4-1 (850 MHz, CD_2Cl_2 : CS_2, 1 : 1, 298 K).

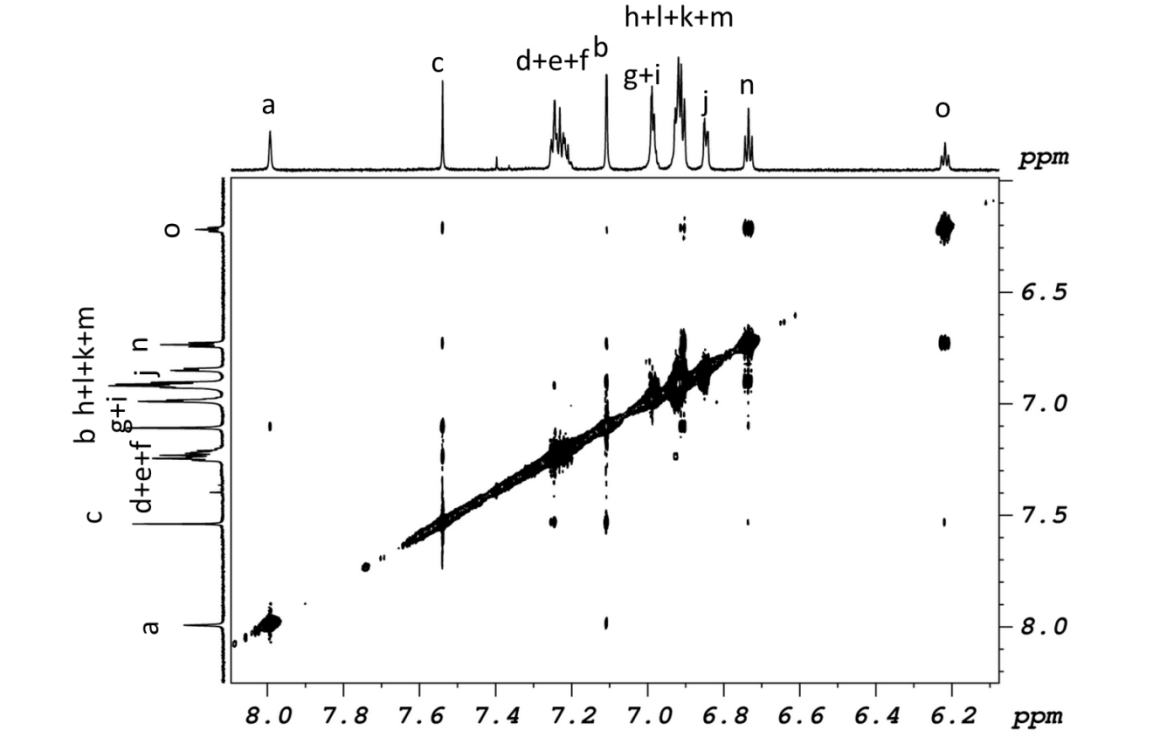


Abbildung 7-2: $^{1}H,^{1}H$-NOESY-Spektrum von 4-1 (850 MHz, CD_2Cl_2 : CS_2 1 : 1, 298 K).

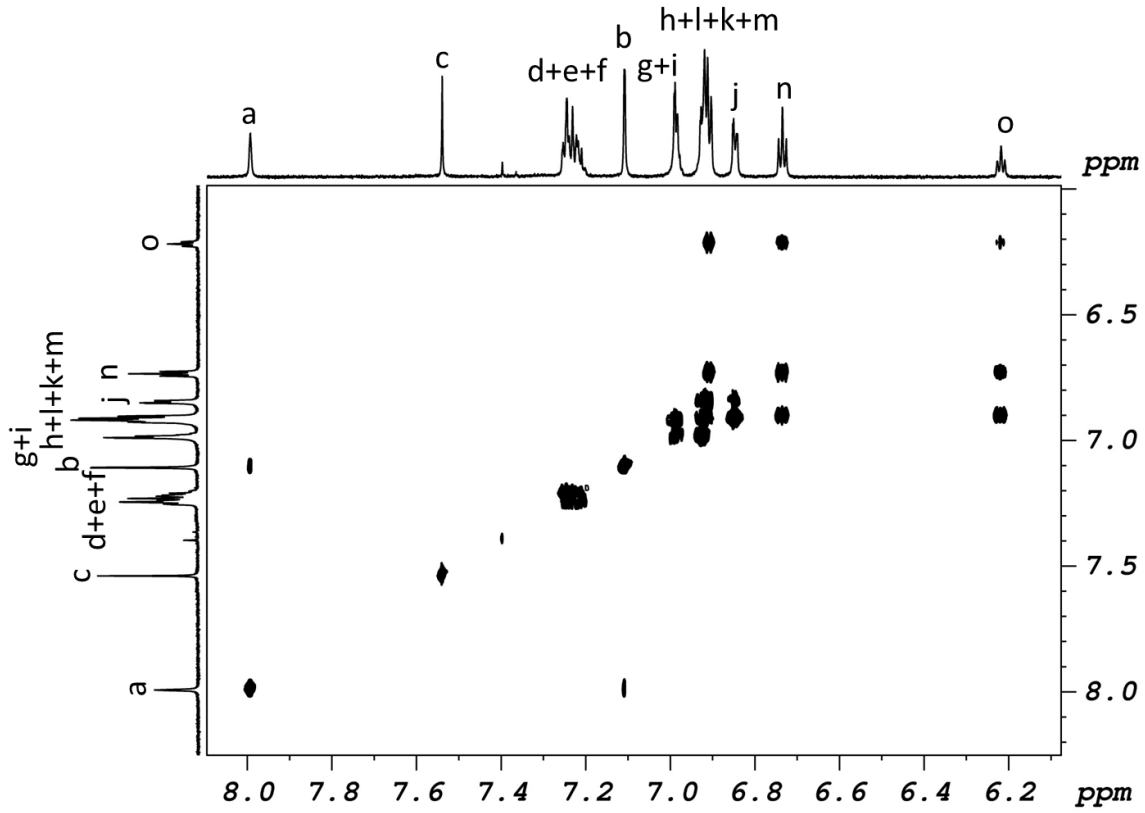
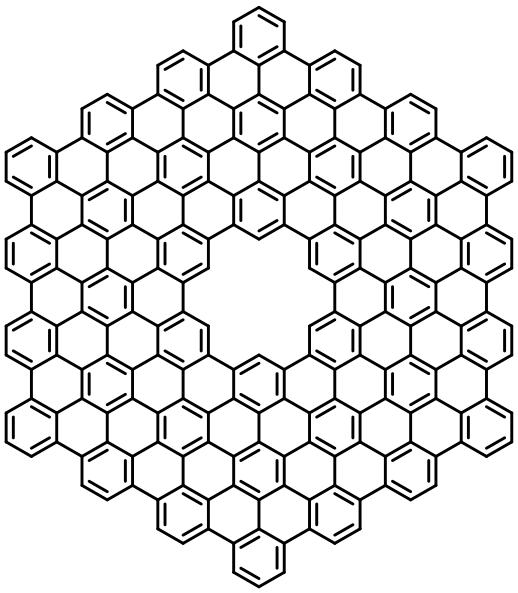


Abbildung 7-3: $^{1}H,^{1}H$-TOCSY-Spektrum von 4-1 (850 MHz, CD_2Cl_2 : CS_2, 1 : 1, 298 K).

Synthese von Coronoid C216

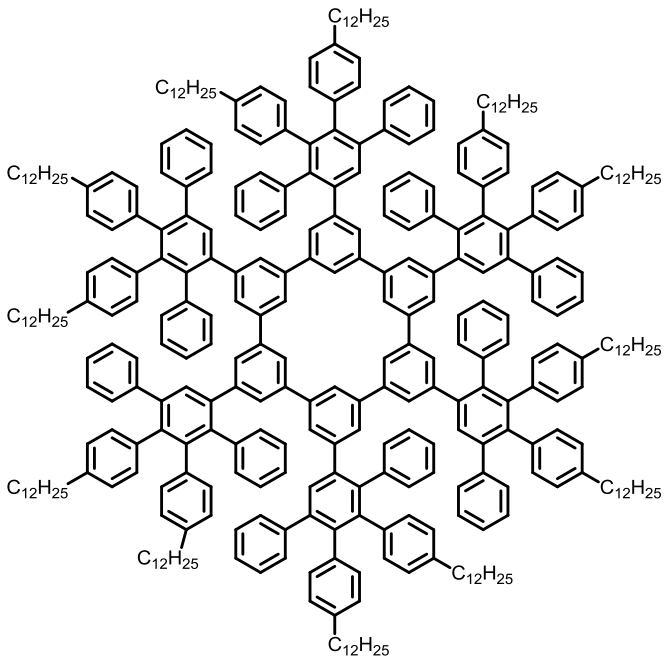


60 mg 5,5',5'',5''',5'''',5''''',5'''''-Hexa-((2,3,4,5-tetraphenyl)phenyl)-cyclohexa-*meta*-phenylen (**4-1**) (22 µmol) wurden in 70 mL DCM gelöst. 2,4 g Eisen(III)chlorid (9,8 mmol, 7,5

Äquivalente/H), gelöst in 2,5 mL Nitromethan wurden zugetropft. Während der Reaktion wurde durch die Reaktionslösung ein Argonstrom geleitet, um Chlorierung zu vermeiden. Nach drei Tagen Rühren bei Raumtemperatur wurde die Reaktion durch Zugabe von Methanol gestoppt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und der Rückstand wiederholt mit Methanol, THF und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen wurden 49 mg eines schwarz glänzenden Pulvers isoliert (84%, 18 μmol,).

HR-MS (MALDI, *m/z*): berechnet für $C_{216}H_{48}$ $[M]^+$ 2640,3756, beobachtet 2640,4359. Weitere Charakterisierung von **C216** war aufgrund seiner Unlöslichkeit nicht möglich.

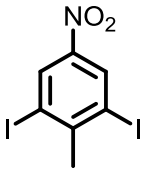
Synthese von 5,5',5'',5''',5'''',5'''''-Hexa((5',6'-bis(4-dodecylphenyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-2'-yl))-cyclohexa-meta-phenylen (4-13)



9,0 mg 5,5',5'',5''',5'''',5'''''-Hexa-ethinyl-cyclohexa-*meta*-phenylen (**4-12**) (15 μmol) und 357 mg 3,4-bis(4-dodecylphenyl)-2,5-diphenylcyclopenta-2,4-dien-1-on (494 μmol) wurden in einem Mikrowellengefäß vorgelegt. 1 mL *ortho*-Xylol wurde zugegeben und durch die Reaktionsmischung wurde 10 Minuten ein Argonstrom geleitet. Das Mikrowellengefäß wurde verschlossen und in einem Mikrowellenreaktor bei 250 °C für vier Stunden gerührt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch vorgereinigt (Kieselgel, Laufmittel Hexan:Ethylacetat, 3:1). Durch Ausfällen aus Methanol wurden schließlich 61 mg eines weißen Feststoffes (85 %, 12,7 μmol) erhalten.

^{1}H-NMR (700 MHz, CD_2Cl_2) δ 7,95 (s, 6H), 7,48 – 7,47 (m, 6H), 7,18 (m, 30H), 7,05 (d, *J* = 6.0 Hz, 12H), 6,83 (d, *J* = 6,9 Hz, 12H), 6,73 – 6,74 (m, 24H), 6,63-6,68 (m, 36H), 6,16 (t, *J* = 7,3 Hz, 1H), 2,46 – 2,31 (m, 24H), 1,45 – 1,38 (m, 192H), 0,88 (t, *J* = 7.6 Hz, 36H); **^{13}C-NMR** (176 MHz, CD_2Cl_2) δ 143,39, 142,71, 142,55, 141,38, 140,69, 140,42, 140,23, 137,98, 132,29, 131,97, 131,92, 131,83, 130,52, 128,18, 127,75, 127, 68, 127,45, 127,15, 35,89, 35,79, 32,52, 31,86, 30,30, 30,27, 30,21, 30,10, 29,97, 29,47, 29,37, 23,28; **HR-MS** (MALDI, *m/z*) berechnet für $C_{360}H_{432}$ $[M+H]^+$ 4756,3837, beobachtet 4756,3794; **Schmelzpunkt** > 300 °C.

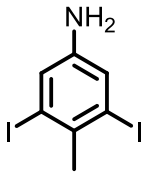
Synthese von 1,3-Diiod-2-methyl-5-nitrobenzol (4-20)



2,38 g Iod (9,38 mmol) und 668 mg Natriumperiodat (3,13 mmol) wurden in 20 mL Schwefelsäure gelöst und bei Raumtemperatur 45 Minuten gerührt. 1,00 g 4-Nitrotoluol (7,29 mmol) wurde in einer Portion zugefügt Nach einer Stunde Reaktionszeit wurde die Mischung langsam in Eiswasser gegeben und das ausgefallene Rohprodukt mittels Filtration gesammelt. Nach Umkristallisation aus Ethanol und Trocknen im Hochvakuum wurden 737 mg der Zielverbindung als weißer, kristalliner Feststoff erhalten (91%, 1,90 mmol) [Lit[292]: 87%].

^{1}H-NMR (250 MHz, CD_2Cl_2) δ 8,66 (s, 2H), 2,85 (s, 3H); **^{13}C-NMR** (75 MHz, CD_2Cl_2) δ 151,39, 146,18, 134,41, 97,93, 53,12; **FD-MS** (8kV, m/z) berechnet für $C_7H_5I_2NO_2$ $[M]^+$ 388,841, beobachtet 388,931; **Schmelzpunkt** 117 °C [Lit: 117-118 °C]; **Elementaranalyse** C: 21,48, H: 1,22, N: 3,57 (berechnet: C: 21,62, H: 1,30, I: 65,26, N: 3,60, O: 8,23).

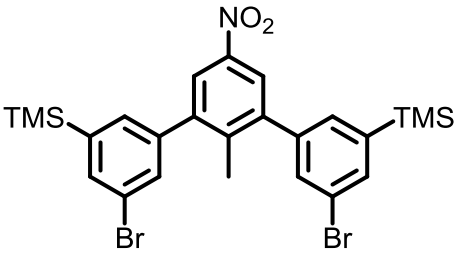
Synthese von 1,3-Diiodo-2-methyl-5-aminobenzol (4-25)



In einem 500 mL Rundkolben wurde 8,0 g Natriumdithionit (46 mmol) in 250 mL 2-Methoxyethanol gelöst. 4,5 g 1,3-Diiod-2-methyl-5-nitrobenzol (12 mmol) wurde in kleinen Portionen hinzugegeben und die Reaktionsmischung anschließend für drei Stunden refluxiert. Nachdem die leicht gelbe Lösung auf Raumtemperatur herruntergekühlt wurde, wurden je 100 mL Salzsäure und Wasser vorsichtig zugetropft und die resultierende Lösung für eine weitere Stunde unter Rückfluss gerührt. Nach dem erneuten Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung in eine eiskalte gesättigte Natriumcarbonat Lösung gegeben und der ausgefallene Feststoff abfiltriert. Das Produkt wurde aus Ethanol umkristallisiert, sodass 3,5 g (9,7 mmol, 84 %) eines weißen Feststoffes erhalten wurden.

^{1}H-NMR (500 MHz, $C_2Cl_4D_2$) δ 7.13 (s, 2H), 2.55 (s, 3H); **^{13}C-NMR** (126 MHz, $C_2Cl_4D_2$) δ 146,51, 132,50, 126,35, 99,45, 33,91; **Schmelzpunkt** 155 °C (Lit[362]: 156 °C) **HR-MS** (ESI, *m/z*): berechnet für $C_7H_7I_2N$ $[M+H]^+$ 359,8668, gefunden 359,8751; **TGA** 219 °C.

Synthese von (5,5''-Dibrom-2'-methyl-5'-nitro-[1,1':3',1''-terphenyl]-3,3''-diyl)bis(trimethylsil) (4-22)

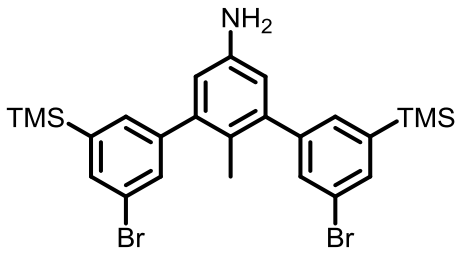


300 mg 1,3-Diiod-2-methyl-5-nitrobenzol (**4-22**) (771 mmol), 432 mg 3-Brom-5-(trimethylsilyl)phenylboronsäure (1,58 mmol) und 1,51 g Cäsiumcarbonat (4,63 mmol) wurden in einem Dreihalskolben vorgelegt, evakuiert und mit Argon wieder befüllt. 50 mL Toluol, 10 mL Ethanol und 25 mL Wasser wurden zugegeben und die Lösung mit Argonstrom entgast. Anschließend wurden 44,1 mg

Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (54,0 μmol, 7 mol-%) zugegeben und die Reaktionsmischung bei 50 °C unter Argonatmosphäre für 48 Stunden gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel, Laufmittel Hexan:DCM, 8:1), um 338 mg des gewünschten Produktes als farbloser Feststoff zu erhalten (74 %, 571 μmol).

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ 8,08 (s, 2H), 7,70 (dd, *J* = 2,0, 0,9 Hz, 2H), 7,51 (t, *J* = 1,8 Hz, 2H), 7,42 (dd, *J* = 1,7, 0,9 Hz, 2H), 2,15 (s, 3H), 0,31 (s, 19H); **^{13}C-NMR** (176MHz, CD_2Cl_2) δ 146,09, 144,93, 143,59, 142,05, 141,90, 135,94, 132,96, 132,65, 124,14, 123,19, 19,55, -1,05; **HR-MS** (ESI, *m/z*) berechnet für $C_{25}H_{29}Br_2NO_2Si_2$ $[M]^+$ 589,0104, beobachtet 589,0089; **TGA** 337 °C; **Elementaranalyse** C: 51,26, H: 4,83, N: 2,32 (berechnet: C: 50,77, H: 4,94, N: 2,37).

Synthese von 3,3''-Dibrom-2'-methyl-5,5''-bis(trimethylsilyl)-[1,1':3',1''-terphenyl]-5'-amin (4-23)

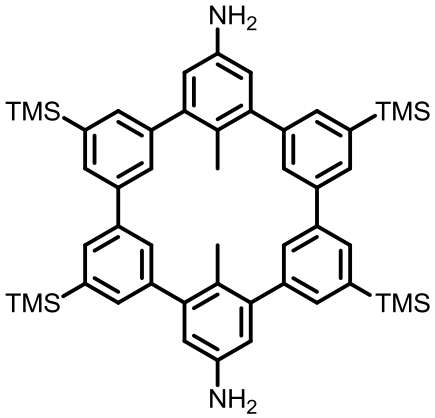


4,47 g 1,3-Diiod-2-methyl-5-aminobenzol (**4-25**) (12,5 mmol), 6,80 g 3-Brom-5-(trimethylsilyl)phenylboronsäure (**4-7**) (24,9 mmol) und 34,4 g Kaliumcarbonat (249 mmol) wurden in einem Dreihalskolben vorgelegt, evakuiert und mit Argon wieder befüllt. 150 mL Toluol, 30 mL Ethanol und 75 mL Wasser wurden zugegeben und die Lösung mit Argonstrom entgast. Anschließend wurden 720 mg Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (622 μmol, 5 mol-%) zugegeben und die Reaktionsmischung bei 77 °C unter Argonatmosphäre für 48 Stunden gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt

und das Rohprodukt unter Zusatz von Triethylamin säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel, Laufmittel Hexan:EE, 8:1) um 4,48 g des gewünschten Produktes als farbloser Feststoff zu erhalten (64%, 7,97 mmol).

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.60 (d, *J* = 2.3 Hz, 2H); 7.48 (t, *J* = 1.9 Hz, 2H); 7.41 (s, 2H); 6.57 (s, 2H); 3.71 (s, 2H); 1.93 (s, 1H), 0.29 (s, 9H); **^{13}C-NMR** (126 MHz, CD_2Cl_2) δ 144,67, 144,55, 144,11, 143,11, 134,77, 133,28, 132,81, 122,79, 116,49, 114,94, 17,89, -0,99; **HR-MS** (ESI, *m/z*) berechnet für $C_{25}H_{31}Br_2NSi_2$ $[M]^+$ 561,0341, gefunden 561,0438; **TGA**: 341 °C; **Elementaranalyse** C: 53,63, H: 5,46, N: 2,37 (beobachtet: C: 53,48, H: 5,57; Br: 28,46; N: 2,49; Si: 10,00).

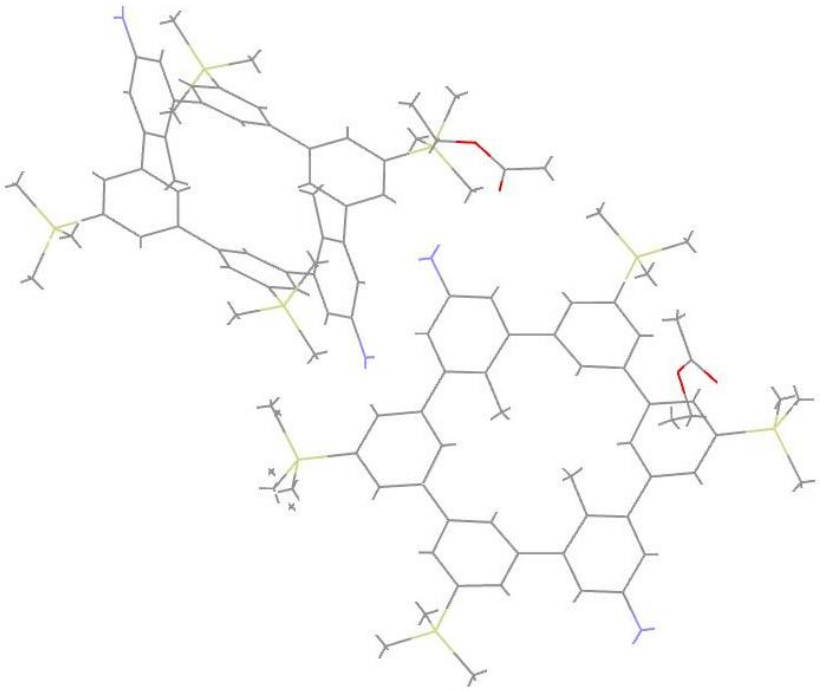
Synthese von 1‘,4‘-Dimethyl-2‘‘‘‘,3‘‘‘‘,5‘‘‘‘,6‘‘‘‘-tetrakis(trimethylsilyl)-1,2,3,4,5,6(1,3)-hexabenzolcyclohexaphan-1‘‘‘‘,4‘‘‘‘-diamin (4-26)



0,88 mL Cyclooctadien (154 mg, 1,42 mmol), 223 mg [2,2’]-Bipyridin (1,42 mmol) und 392 mg Bis-(1,5-cyclooctadien-)nickel(0) (1,42 mmol) wurden in einem ausgeheizten Schlenkkolben in 30 mL wasserfreiem DMF gelöst und für 30 Minuten bei 80 °C unter Ausschluss von Licht gerührt. Eine Lösung von 200 mg 3,3''-Dibrom-2'-methyl-5,5''-bis(trimethylsilyl)-[1,1':3',1''-terphenyl]-5'-amin (**4-25**) (0,36 mmol) in 150 mL wasserfreiem Toluol wurde hinzugetropft und die resultierende Mischung bei 80 °C 3 Tage lang gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden der Reaktion 50 mL 10-%iger Salzsäure zugegeben und bis zum Entfärben der Lösung bei Raumtemperatur gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase wurde mit Ethylacetat zweifach extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mittels Magnesiumsulfat getrocknet und abfiltriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter reduziertem Druck wurde das Rohprodukt unter Zusatz von Triethylamin

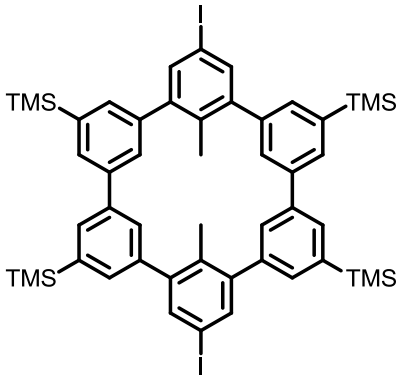
säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel, Hexan: Ethylacetat, 7:1), um 166 mg der Zielverbindung als farblosen Feststoff zu erhalten (0,21 mmol, 58 %).

^{1}H-NMR (250 MHz, CD_2Cl_2) δ 7,82 (m, 4H), 7,74 (t, *J* = 1.9 Hz, 4H), 7,65 (m, 4H), 6,80 (s, 4H), 3,70 (br, 4H), 2,36 (s, 6H), 0,40 (s, 36H); **^{13}C-NMR** (126 MHz, CD_2Cl_2) δ 145,91, 145,12, 142,45, 142,11, 140,41, 134,10, 131,54, 129,91, 123,74, 115,12, 30,27; **Schmelzpunkt**: > 400 °C; **HR-MS** (MALDI-TOF, *m/z*) berechnet für $C_{50}H_{62}N_2Si_4$ $[M+H]^+$ 803,4069; beobachtet 803,4083; **TGA** 463 °C; **Elementaranalyse** C: 73,63, H: 7,72, N: 3,40 (berechnet: C: 74,75, H: 7,78, N: 3,49, Si: 13,98).



Kristallstruktur $C_{50}H_{62}N_2Si_4$, 803,4069 g/mol, monoklin, Raumgruppe P $2_{1/c}$, a = 25.077(4) Å, b = 15.319(2) Å, c = 15.994(2) Å, β = 105.752(5) °, V = 5914(2) Å^3 , Z = 4, $d_{rön}$ = 1.100 g/cm^3 , μ = 0.14 mm^{-1} (Korrektur mit Multi scans), 2θ_max = 56 °, 58761 gemessene Reflexe, 13985 unabhängig, 6294 beobachtet, R_{int} = 0,1445, R = 0,0766, R_W = 0,2119.

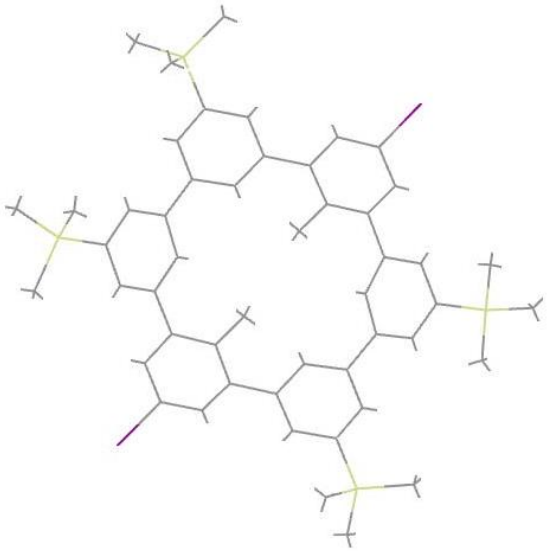
Synthese von (3‘‘‘‘,6‘‘‘‘-Diiodo-3“,6“-dimethyl-1,2,3,4,5,6(1,3)-hexabenzolcyclohexaphane-1‘‘‘‘,2‘‘‘‘,4‘‘‘‘,5‘‘‘‘-tetrayl)tetrakis(trimethylsilan) (4-28)



In einem ausgeheizten Kolben wurden 240 mg von 1‘‘,4‘‘-dimethyl-2‘‘‘‘,3‘‘‘‘,5‘‘‘‘,6‘‘‘‘-tetrakis(trimethylsilyl)-1,2,3,4,5,6(1,3)-hexabenzocyclohexaphan-1‘‘‘‘,4‘‘‘‘-diamin (**4-26**) (0,29 mmol) in 50 mL wasserfreiem THF gelöst. Nach dem die Reaktionslösung auf -45 °C herruntergekühlt wurde, wurden 1,34 mL Bortrifluoriddiethyletharat (190,8 mg, 1,34 mmol, 50 %) und 0,86 mL *tert*-Butylnitrit (184 mg, 1,79 mmol) nach einander zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde für 14 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 200 mL Diethylether zugegeben. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und getrocknet. In einem Rundkolben wurden 198 mg Kaliumiodid (1,19 mmol) und 152 mg Iod (0,59 mmol) in 30 mL trockenem Acetonitril suspendiert. Das Salz wurde in kleinen Portionen zugegeben und die Reaktionsmischung für fünf Stunden unter Rückfluss gerührt. Die Reaktion wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und der verbliebe Feststoff mit Chloroform aufgenommen. Die Lösung wurde mit Natriumthiosulfatlösung gewaschen, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase wurde mit Chloroform zweifach extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und abfiltriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter reduziertem Druck wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel, Hexan:Chloroform, 5:1), um 162 mg der Zielverbindung als farblosen Feststoff zu erhalten (53 %, 0,16 mmol).

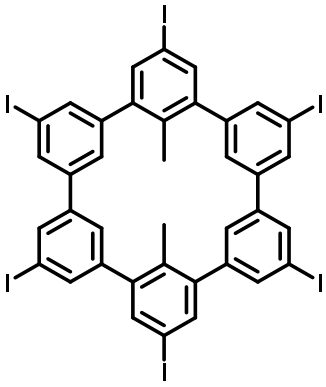
^{1}H-NMR (250 MHz, CD_2Cl_2) δ 7,84 (t, *J* = 1.3 Hz, 4H), 7,78 (s, 4H), 7,67 – 7,60 (m, 8H), 2,39 (s, 6H), 0,39 (s, 36H); **^{13}C-NMR** (126 MHz, CD_2Cl_2) δ 147,12, 143,11, 140,48, 140,40, 136,85, 134,39, 133,76, 131,56, 130,58, 91,16, 23,77, -0,68; **Schmelzpunkt** > 300 °C; **HR-**

MS (ESI, *m/z*) berechnet für $C_{50}H_{58}I_2Si_4$ $[M]^+$ 1024,1705; beobachtet 1024,1726; **TGA** 340 °C; **Elementaranalyse** C: 57,98, H: 5,32 (berechnet: C: 58,58, H: 5,70, I: 24,76, Si: 10,96).



Kristallstruktur $C_{50}H_{58}I_2Si_4$, 1024,1705 g/mol, triklin, Raumgruppe P -1, a = 10.202(4) Å, b = 12.897(5) Å, c = 25.017(9) Å, α = 91.362(10)° β = 98.638(10)°, γ = 91.446(10)°, V = 3252(3) $Å^3$, Z = 2, $d_{rön}$ = 1.047 g/cm^3 , μ = 1.06 mm^{-1} (Korrektur mit Multi scans), 2θ_max = 56 °, 53976 gemessene Reflexe, 15339 unabhängig, 5541 beobachtet, R_{int} = 0.1707, R = 0,1097, R_W = 0.3481.

Synthese von 1‘‘‘‘‘,2‘‘‘‘‘,3‘‘‘‘‘,4‘‘‘‘‘,5‘‘‘‘‘,6‘‘‘‘‘-Hexaiod-1‘‘,4‘‘-dimethyl-1,2,3,4,5,6(1,3)-hexabenzacyclohexaphan (4-29)

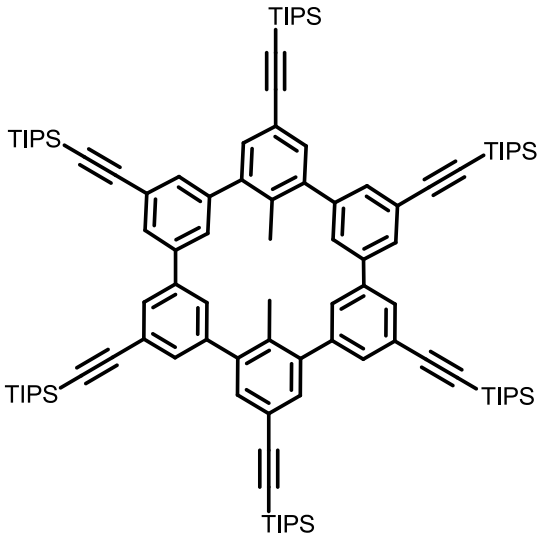


Zu einer Lösung von 40,0 mg (3‘‘‘‘‘,6‘‘‘‘‘-Diiod-3‘‘,6‘‘-dimethyl-1,2,3,4,5,6(1,3)-hexabenzolcyclohexaphane-1‘‘‘‘‘,2‘‘‘‘‘,4‘‘‘‘‘,5‘‘‘‘‘-tetrayl)tetrakis(trimethylsilan) (**4-28**)

(0,04 mmol) in 20 mL wasserfreiem Chloroform wurden 50,7 mg Iodmonochlorid (0,32 mmol) gelöst in 1 mL wasserfreiem Chloroform zugetropft. Die Reaktionslösung wurde bei Raumtemperatur für 16 Stunden gerührt bevor die Reaktion durch Zugabe von 5 mL konzentrierter Natriumthiosulfat Lösung gestoppt wurde. Der ausgefallene farblose Feststoff wurde abfiltriert und mit Chloroform, THF und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum wurden 170 mg (72 %, 0,14 mmol) eines farblosen, schwerlöslichen Feststoffes isoliert, welcher im nächsten Schritt ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt wurde.

HR-MS (MALDI-TOF, *m/z*) berechnet für $C_{38}H_{22}I_6$ $[M]^+$ 1239,5990; beobachtet 1239,5872. Weitere Charakterisierung von **4-29** war aufgrund seiner Unlöslichkeit nicht möglich.

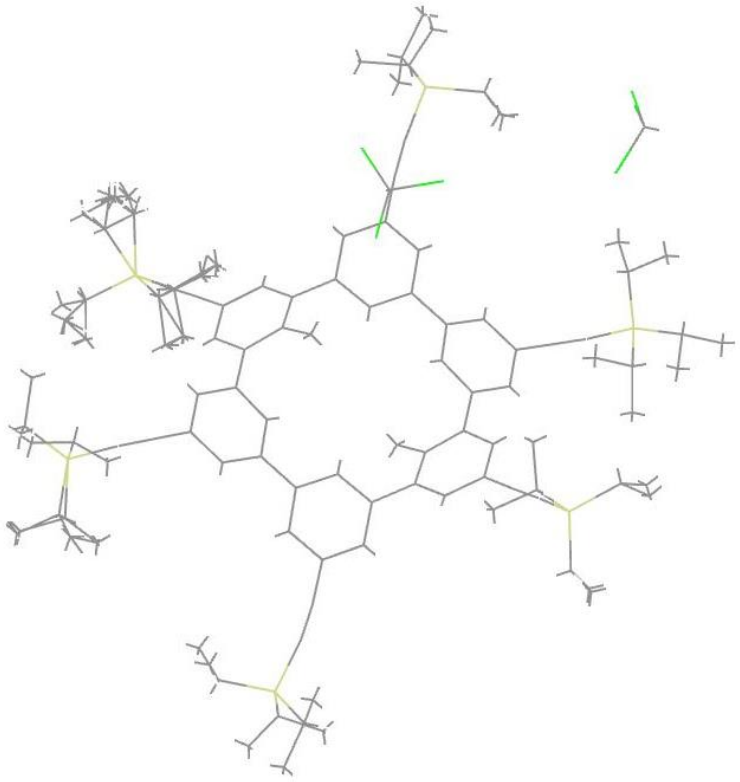
Synthese von ((1‘‘,4‘‘-Dimethyl-1,2,3,4,5,6(1,3)-hexabenzocyclohexaphan-1‘‘‘‘,2‘‘‘‘,3‘‘‘‘,4‘‘‘‘,5‘‘‘‘,6‘‘‘‘-hexayl)hexakis(ethin-2,1-diyl))hexakis(triisopropylsilan) (4-30)



40,0 mg Synthese des 1‘‘‘‘,2‘‘‘‘,3‘‘‘‘,4‘‘‘‘,5‘‘‘‘,6‘‘‘‘-Hexaiod-1‘‘,4‘‘-dimethyl-1,2,3,4,5,6(1,3)-hexabenzacyclohexaphan (**4-29**) (32,3 μmol), 88,3 mg (Triisopropylsilyl)acetylen (0,11 mL, 484 μmol), 3,69 mg Kupfer-(I)-iodid (19,4 μmol) und 1,69 mg Tripehylphosphin (6,45 μmol) wurden in 15 mL wasserfreiem Piperidin suspendiert und durch drei “freeze-pump-thaw“-Zyklen entgast. Schließlich wurden 22,4 mg von Tetrakis-(triphenylphosphino)-palladium(0) (19,4 μmol) zugegeben und die Reaktionsmischung bei 80 °C drei Tage unter Argonatmosphäre gerührt. Nach Abkühlen

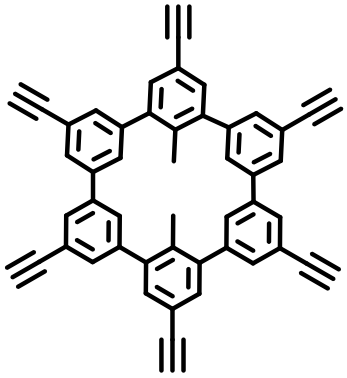
wurde das Reaktionsgemisch mit 40 mL Ethylacetat aufgenommen und mit je 30 mL Wasser drei Mal gewaschen. Die organischen Phasen wurden vereinigt und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde bei reduziertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel, Laufmittel Petrolether), um 78,7 mg des gewünschten Produktes als farbloser kristalliner Stoff zu erhalten (48 %, 15,5 μmol).

^{1}H-NMR (300 MHz, C_4D_8O) δ 7,94 (s, 4H), 7,77 (s, 4H), 7,70 (d, *J* = 1,9 Hz, 4H), 7.62 (s, 4H), 2.49 (s, 6H), 1.23 (s, 84H), 1.19 (s, 42H); **^{13}C-NMR** (126 MHz, $CDCl_3$) δ 143,63, 141,38, 139,95, 134,13, 132,60, 131,69, 128,79, 125,09, 121,51, 106,80, 91,78, 29,86, 18,86, 11,53; **HR-MS** (MALDI-TOF, *m/z*) berechnet für $C_{104}H_{148}Si_6$ $[M]^+$ 1565,0197; beobachtet 1565,0054.



Kristallstruktur $C_{104}H_{148}Si_6$, 1805,49 g/mol, triklin, Raumgruppe P -1, a = 12.5345(12) Å, b = 15.0827(14) Å, c = 31.080(3) Å, α = 95.717(6)° β = 101.540(7)°, γ = 94.579(6)°, V = 5698.3(10) Å^3, Z = 2, $d_{rön}$ = 1.052 g/cm^3 , μ = 1.254 mm^{-1} (Korrektur mit SADABS), 2θ_max = 56 °, 80073 gemessene Reflexe, 26926 unabhängig, 12538 beobachtet, R_{int} = 0.1036, R = 0.1096, R_W = 0.3657.

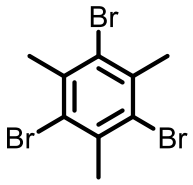
Synthese von 1‘‘‘‘,2‘‘‘‘,3‘‘‘‘,4‘‘‘‘,5‘‘‘‘,6‘‘‘‘-Hexaethin-1‘‘,4‘‘-dimethyl-1,2,3,4,5,6(1,3)-hexabenzocyclohexaphan (4-31)



33,0 mg ((1‘‘,4‘‘-Dimethyl-1,2,3,4,5,6(1,3)-hexabenzocyclohexaphan-1‘‘‘‘,2‘‘‘‘,3‘‘‘‘,4‘‘‘‘,5‘‘‘‘,6‘‘‘‘-hexayl)hexakis(ethin-2,1-diyl))hexakis(triisopropylsilan) (**4-30**) (21,1 μmol) wurden in 4 mL wasserfreiem THF gelöst und durch vier “freeze-pump-thaw“-Zyklen entgast. Anschließend wurden 0,12 mL einer 1 M Lösung Tetra-*n*-butylammoniumfluorid (0,117 μmol) in THF unter Lichtausschluss zugetropft. Nach einer Stunde wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser gestoppt. Der ausgefallene farblose Feststoff wurde abfiltriert und wiederholt mit THF, DCM und Wasser gewaschen, sodass 71,5 mg des gewünschten Produktes erhalten wurden (81%, 17,1 μmol). Die Substanz wurde ohne weitere Aufreinigung im nächsten Schritt umgesetzt.

HR-MS (MALDI-TOF, m/z): berechnet für $C_{50}H_{28}$ [M^+] 628,2191, beobachtet 628,2073. Weitere Charakterisierung von **4-31** war aufgrund ihrer Unlöslichkeit nicht möglich.

Synthese von 1,3,5-Tribrom-2,4,6-trimethylbenzol (5-6)

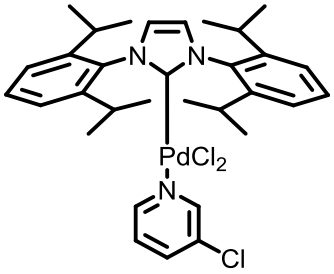


In einem 500 mL Dreihalskolben wurden 133 mg Aluminiumbromid (499 μmol) und 47,9 g Brom (15 mL, 300 mmol) vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. 6,00 g 1,3,5-Trimethylbenzol (6,90 mL, 50 mmol) wurden innerhalb von 1,5 Stunden zugetropft, wobei die entstehende Bromwasserstoffsäure zum Neutralisieren in eine wässrige

Natronlauge-Lösung eingeleitet wurde. Nach der vollständigen Zugabe wurde die Mischung auf Raumtemperatur erwärmt und weitere zwei Stunden gerührt. Anschließend wurden 25 mL Wasser zugegeben und das ausgefallenen Rohprodukt mittels Filtration gesammelt. Nach dem Umkristallisieren aus Chloroform und Trocknen im Hochvakuum konnten 11,2 g der Zielverbindung als kristalliner Feststoffe erhalten werden (63%, 31,5 mmol) [Lit[363]: 65%].

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ 2,65 (s, 9H); Die gefundenen spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein; **TGA**: 241 °C.

Synthese von NHC-$PdCl_2$-3-chlorpyridin Komplexes (L-1)

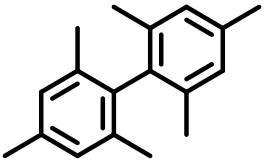


Ein trockener Schlenkkolben gefüllt mit 177 mg Palladium(II)-chlorid (1,00 mmol), 470 mg 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1H-imidazol-3-ium-chlorid (1,12 mmol) und 691 mg Kaliumcarbonat (5,00 mmol) wurde evakuiert und dreimal mit Argon wieder befüllt. Nachdem 4 mL 3-Chlorpyridin zugegeben wurden, wurde die Reaktionsmischung 16 Stunden bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung mit 30 mL DCM verdünnt, über Celite gefiltert und mit DCM eluiert. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt und 3-Chlorpyridin unter Vakuum abdestilliert. Der verbliebene Feststoff wurde mit wenig Hexan gewaschen, sodass nach dem Trocknen im Hochvakuum 675 mg Zielverbindung als gelber Feststoff erhalten werden konnte (90 %, 0,99 mmol) [Lit[364]: 97 %].

^{1}H-NMR (250 MHz, CD_3Cl) δ 8,59 (d, *J* = 2,3 Hz, 1H), 8,52 (dd, *J* = 5,5, 1,4 Hz, 1H), 7,60 – 7,44 (m, 3H), 7,35 (d, *J* = 8,2 Hz, 4H), 7,14 (s, 2H), 7,10 – 7,02 (m, 1H), 3,24 – 3,06 (m,

4H), 1,48 (d, *J* = 6,6 Hz, 12H), 1,12 (d, *J* = 6,8 Hz, 12H); Die gefundenen spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.

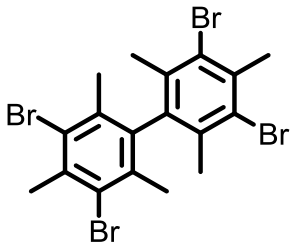
Synthese von 2,2',4,4',6,6'-Hexamethyl-1,1'-biphenyl (5-9)



In einem trockenen Schlenkkolben wurden 1,90 g Mesitylboronsäure (11,6 mmol), 2,60 g Kaliumtertbutanolat (23,2 mmol), 105 mg NHC-$PdCl_2$-3-chloropyridin Komplexes **L-1** (154 µmol, 2 mol-%) und Molekularsieb 4 Å in 25 mL *tert*-Butanol suspendiert. Anschließend wurden 1,90 g 2-Iod-1,3,5-trimethylbenzol (7,72 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung bei 75 °C 48 Stunden gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 30 mL Diethylether zugegeben, die Mischung über Celite gefiltert und mit Diethylether eluiert. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel, Hexan:EE, 7:3), sodass 1,38 g der Zielverbindung als farbloser kristalliner Feststoff isoliert werden konnten (75%, 5,79 mmol) [Lit[365]: 34 %].

^{1}H-NMR (250 MHz, CD_2Cl_2) δ 6,96 (s, 2H); 2,33 (s, 3H); 1,85 (s, 6H); **Schmelzpunkt** 97 °C, (Lit: 99-100 °C). Die gefundenen spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.

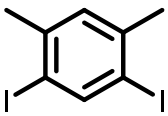
Synthese von 3,3',5,5'-Tetrabromo-2,2',4,4',6,6'-hexamethyl-1,1'-biphenyl (5-10)



989 mg Brom (0,32 mL, 6,19 mmo) wurden zu einer Mischung aus 365 mg 2,2',4,4',6,6'-Hexamethyl-1,1'-biphenyl (**5-9**) (1,53 mmol), 3,89 mg Iod (15,3 μmol) und 7,30 mg Eisenpulver (131 μmol) in 20 mL Chloroform innerhalb von zwei Stunden zugetropft. Nach zwei weiteren Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser gestoppt. Die organische Phase wurde mit Natriumthiosulfatlösung (20 mL, dreifach) und Wasser (15 mL) gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt und das Rohprodukt aus Ethanol umkristallisiert. Nach dem Trocknen im Hochvakuum konnten 780 mg der Zielverbindung als farbloser kristalliner Feststoff isoliert werden (92%, 1,41 mmol).

^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$) δ 2,73 (s, 3H), 1,97 (s, 6H); **^{13}C-NMR** (75 MHz, $CDCl_3$) δ 139,97, 137,27, 135,05, 126,33, 26,08, 21,65; **Schmelzpunkt** 250 °C; **HR-MS** (MALDI-TOF, *m/z*) berechnet für $C_{18}H_{18}Br_4$ $[M]^+$ 549,8142; beobachtet 549,8138; **TGA** 289 °C; **Elementaranalyse** C: 38,65, H: 3, 16 (berechnet: C: 39,03; H: 3,28; Br: 57,70); **Kristallstruktur** $C_{18}H_{18}Br_4$, 553.96 g/mol, monoklin, Raumgruppe P $2_{1/c}$, a = 11.4126(6) Å, b = 13.3911(9) Å, c = 11.8968(6) Å, β = 90.223 (4)°, V = 1818.14(18) Å^3, Z = 4, $d_{rön}$ = 2.024 g/cm^3 , μ = 8.848 mm^{-1} (Korrektur mit 6 Kristallflächen), 2θ_max = 56 °, 9427 gemessene Reflexe, 4448 unabhängig, 3253 beobachtet, R_{int} = 0.0452, R = 0,0531, R_W = 0,1420.

Synthese von 1,5-Diiod-2,4-dimethylbenzol (5-15)

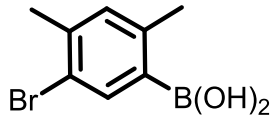


In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurden 5,70 g 1,5-Dibrom-2,4-dimethylbenzol (21,6 mmol) in 120 mL wasserfreiem Diethylether gelöst. Die Lösung wurde auf -78 °C gekühlt und 5,53 g *tert*-Butyllithium (1,7 M, 50,8 mL, 86,4 mmol) wurden langsam zugetropft. Nach 30 Minuten wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt und eine weitere Stunde gerührt, eher wieder auf -78 °C heruntergekühlt wurde. 23,0 g Iod (90,7 mmol) gelöst in 100 mL wasserfreiem Diethylether wurden

innerhalb von 30 Minuten über eine Kanüle zugetropft und die Reaktionslösung über Nacht bei Raumtemperatur unter Argonatmosphäre gerührt. Anschließend wurde die organische Phase mit wässriger Natriumhydrogensulfitlösung und Ammoniumchloridlösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt und das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel, Laufmittel Hexan) um 6,49 g des gewünschten Produktes als farbloser kristalliner Stoff zu erhalten (84 %, 18,1 mmol).

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ 8,20 (s, 1H), 7,15 (s, 1H), 2,34 (s, 6H); **^{13}C-NMR** (75 MHz, CD_2Cl_2) δ 147,65, 142,20, 131,31, 98,15, 27,71; **Schmelzpunkt** 71 °C; **Elementaranalyse** 26,79, H: 2,16 (berechnet: C: 26,84; H: 2,25; I: 79,90).

Synthese von (5-Brom-2,4-dimethylphenyl)boronsäure (5-16)

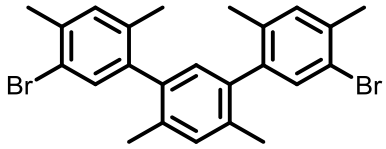


In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurden 11,2 g 1,5-Dibrom-2,4-dimethylbenzol (32,5 mmol) in 150 mL wasserfreiem Diethylether gelöst. Die Lösung wurde auf -78 °C gekühlt und 2,70 g *n*-Butyllithium (1,6 M, 26,3 mL, 42,1 mmol) wurden langsam zugetropft. Nach 30 Minuten wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt und eine weitere Stunde gerührt, eher sie wieder auf -78 °C heruntergekühlt wurde. 15,9 g Triisopropylborat (20 mL, 84,3 mmol) wurden innerhalb von 30 Minuten zugetropft und die Reaktionslösung über Nacht bei Raumtemperatur unter Argonatmosphäre gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 10%ger Salzsäure abgebrochen. Die organische Phase wurde abgetrennt mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt, sodass 8,39 g Produkt als ein farbloser, amorpher Feststoff erhalten wurden (87 %, 36,7 mmol).

^{1}H-NMR (500 MHz, THF-d_8) δ 7,66 (s, 1H), 7,03 (s, 1H), 2,40 (s, 3H), 2,31 (s, 3H); **^{13}C-NMR** (126 MHz, THF-d_8) δ 143,16, 141,13, 138,97, 138,40, 133,35, 122,06, 22,92, 22,15;

Schmelzpunkt 215 °C; **Elementaranalyse** C: 42,03, H: 4,43 (berechnet: C: 41,98; H: 4,40; B: 4,72; Br: 34,91; O: 13,98).

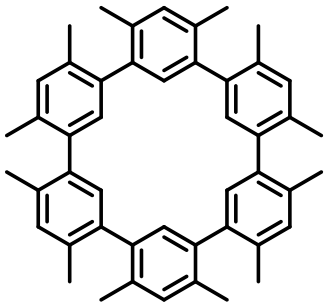
Synthese von 5,5''-Dibrom-2,2'',4,4',4'',6'-hexamethyl-1,1':3',1''-terphenyl (5-12)



4,50 g 1,5-Diiod-2,4-dimethylbenzol (**5-15**) (12,6 mmol), 6,33 g (5-Bromo-2,4-dimethylphenyl)boronsäure (**5-16**) (27,7 mmol) und 13,9 g Kaliumcarbonat wurden in einem Dreihalskolben vorgelegt, evakuiert und mit Argon wieder befüllt. 300 mL Toluol, 60 mL Ethanol und 150 mL Wasser wurden zugegeben und die Lösung mit Argonstrom für 30 Minuten entgast. Anschließend wurden 290 mg Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (251,4 μmol, 2 mol-%) zugegeben und die Reaktionsmischung bei 60 °C unter Argonatmosphäre für 48 Stunden gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt und das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel, Laufmittel Hexan) um 3,32 g des gewünschten Produktes als farbloser kristalliner Stoff zu erhalten (56 %, 7,04 mmol).

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ 7,29 (d, J = 3,5 Hz, 2H), 7,18-7,15 (m, 3H), 6,76 (d, J = 1,9 Hz, 1H), 2,39 (s, 6 H), 2,07 (s, 6H), 2,00 (d, J = 7,4 Hz; 6 H); **^{13}C-NMR** (75 MHz, CD_2Cl_2) δ 141,06, 137,85, 137,75, 136,67, 135,83, 135,77, 135,31, 135,27, 133,17, 133,09, 132,56, 131,84, 131,78, 130,54, 130,39, 121,60, 121,55, 22,57, 19,56, 19,44, 19,40 (Anmerkung: durch Antropisomerie kommt es bei Raumtemperatur zur Verdoppelung der Signale); **Schmelzpunkt** 96 °C; **HR-MS** (MALDI-TOF, *m/z*) berechnet für $C_{24}H_{24}Br_2$ $[M]^+$ 470,0245; beobachtet 470,0416; **Elementaranalyse** C: 60,96, H: 5,15 (berechnet: C: 61,04; H: 5,12; Br: 33,84).

Synthese von $1^4,1^6,2^4,2^6,3^4,3^6,4^4,4^6,5^4,5^6,6^4,6^6$-Dodecamethyl-1,2,3,4,5,6(1,3)-hexabenzocyclohexaphan (5-3)

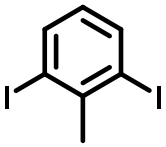


In einem trockenen Mikrowellenrohr wurden 15,0 mg 5,5''-Dibrom-2,2'',4,4',4'',6'-hexamethyl-1,1':3',1''-terphenyl (32,0 μmol), 19,8 mg [2,2']-Bipyridin (127 μmol), 34,9 mg Bis-(1,5-cyclooctadien-)nickel(0) (127 μmol) in einer Mischung aus THF (17,6 mL) und Cyclooctadien (0,4 mL) suspendiert. Das verschlossene Mikrowellenrohr wurde in einen Mikrowellenreaktor platziert und die Reaktionsmischung bei 100 °C und 160 W für zwei Stunden gerührt. Anschließend wurden der Reaktionslösung 20 mL salzsaures Methanol zugegeben und bis zum Entfärben der Lösung bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt und der verbliebene Feststoff mit THF und Chloroform gewaschen. Nach dem Trocknen im Hochvakuum konnte 1,2 mg der Zielverbindung als farbloser amorpher Feststoff erhalten werden (6%, 1,91 μmol).

Anmerkung: Eine Vergrößerung des Ansatzes war durch das Volumen des Mikrowellengefäßes und die notwendige Verdünnung limitiert, somit wurde die Reaktion mehrmals wiederholt, um eine ausreichende Menge der Zielverbindung zu erhalten.

^{1}H-NMR (500 MHz, $C_2Cl_4D_2$) δ 7,01 (s, 6H); 6,84 (s, 6H); 2,18 (s, 6H); Aufnahme des ^{13}C-Spektrums war auf Grund der geringen Löslichkeit nicht möglich; **HR-MS** (MALDI-TOF, *m/z*) berechnet für $C_{48}H_{48}$ $[M]^+$ 624,3756; beobachtet 624,3813.

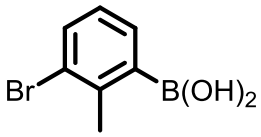
Synthese von 1,3-Diiod-2-methylbenzol (5-18)



In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurden 3,0 g 1,3-Dibrom-2-methylbenzol (1,7 mL, 12 mmol) in 70 mL wasserfreiem Diethylether gelöst. Die Lösung wurde auf -78 °C gekühlt und 3,08 g *tert*-Butyllithium (1,7 M, 28,2 mL, 48,0 mmol) wurden langsam zugetropft. Nach 30 Minuten wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt und eine weitere Stunde gerührt, eher wieder auf -78 °C heruntergekühlt wurde. 12,5 g Iod (49,2 mmol) gelöst in 20 mL wasserfreiem Diethylether wurden innerhalb von 30 Minuten über eine Kanüle zugetropft und die Reaktionslösung über Nacht bei Raumtemperatur unter Argonatmosphäre gerührt. Anschließend wurde Reaktionslösung mit wässrigen Natriumhydrogensulfitlösung und Ammoniumchloridlösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel, Laufmittel Hexan), um 3,26 g des gewünschten Produktes als weißer kristalliner Stoff zu erhalten (79 %, 9,48 mmol).

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ 7,83 (d, *J* = 7,8 Hz, 2H), 6,51 (t, *J* = 7,9 Hz, 1H), 2,75 (s, 3H); **^{13}C-NMR** (75 MHz, CD_2Cl_2) δ 144,08, 138,13, 128,91, 99,82, 49,72; **Schmelzpunkt** 89 °C; **HR-MS** (MALDI-TOF, *m/z*) berechnet für $C_7H_6I_2[M]^+$ 343,8559; beobachtet 343,8547.

Synthese von (3-Brom-2-methylphenyl)boronsäure (5-19)

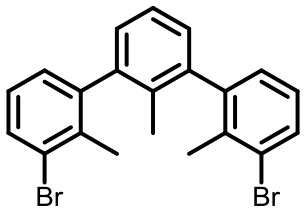


In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurden 10,1 g 1,3-Dibrom-2-methylbenzol (5,97 mL, 43,2 mmol) in 150 mL wasserfreiem Diethylether gelöst. Die Lösung wurde auf -78 °C gekühlt und 5,54 g *n*-Butyllithium (1,6 M, 54,0 mL, 86,4 mmol) wurden langsam

zugetropft. Nach 30 Minuten wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt und eine weitere Stunde gerührt, ehe es wieder auf -78 °C heruntergekühlt wurde. 17,9 g Triisopropylborat (21,9 mL, 95,1 mmol) wurden innerhalb von 30 Minuten zugetropft und die Reaktionslösung über Nacht bei Raumtemperatur unter Argonatmosphäre gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 10%ger Salzsäure abgebrochen. Die organische Phase wurde abgetrennt mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt, sodass 7,80 g Produkt als ein farbloser, amorpher Feststoff erhalten wurden (84 %, 36,3 mmol).

^{1}H-NMR (250 MHz, CD_2Cl_2) δ 8,12 (dd, *J* = 7,5, 1,4 Hz, 1H), 7,76 (dd, *J* = 7,9, 1,4 Hz, 1H), 7,19 (t, *J* = 7,7 Hz, 1H), 2,86 (s, 3H); **^{13}C-NMR** (126 MHz, THF-d_8) δ 144,59, 141,31, 133,65, 132,84, 127,59, 127,37, 22,63; **MS** (FD-MS, *m/z*) berechnet für $C_7H_8BBrO_2[M]^+$ 213,9801; beobachtet 213,8992.

Synthese von 3,3''-Dibrom-2,2',2''-trimethyl-1,1':3',1''-terphenyl (5-13)

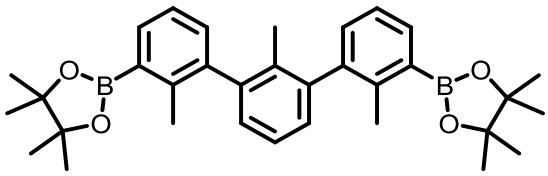


1,00 g 1,3-Diiod-2-methylbenzol (**5-18**) (2,91 mmol), 2,07 g (3-Brom-2-methylphenyl)boronsäure (**5-19**) (6,02 mmol) und 8,04 g Kaliumcarbonat wurden in einem Dreihalskolben vorgelegt, evakuiert und mit Argon wieder befüllt. 50 mL Toluol, 10 mL Ethanol und 25 mL Wasser wurden zugegeben und die Lösung mit Argonstrom für 30 Minuten entgast. Anschließend wurden 168 mg Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (145 μmol, 5 mol-%) zugegeben und die Reaktionsmischung bei 50 °C unter Argonatmosphäre für 48 Stunden gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt und das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel, Laufmittel

Hexan), um 913 mg des gewünschten Produktes als farbloser kristalliner Stoff zu erhalten (73 %, 2,12 mmol).

^{1}H-NMR (500 MHz, $C_2Cl_4D_2$, 353 K) δ 7,52 (d, *J* = 7,6 Hz, 2H), 7,25-7,21 (m, 1H), 7,10-7,03 (m, 6 H), 2,12 (s, 6H), 1,66 (d, *J* = 4,1 Hz, 3H); **^{13}C-NMR** (126 MHz, CD_2Cl_2) δ 144,25, 144,23, 142,41, 142,35, 136,46, 136,41, 134,30, 134,10, 132,01, 131,98, 129,30, 129,08, 129,06, 127,48, 127,43, 126, 28, 126, 25, 126,08, 125,93, 20,75, 20,61, 17,51, 17,42 (Anmerkung: durch Antropisomerie kommt es bei Raumtemperatur zur Verdoppelung der Signale); **Schmelzpunkt**: 143 °C; **HR-MS** (MALDI-TOF, *m/z*) berechnet für $C_{21}H_{18}Br_2[M]^+$ 427,9775; beobachtet 427,9728; **TGA** 277 °C; **Elementaranalyse** C: 58,71, H: 4,23 (berechnet: C: 58,63; H: 4,22; Br: 37,15).

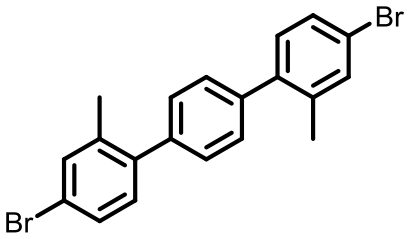
Synthese von 2,2'-(2,2',2''-trimethyl-[1,1':3',1''-terphenyl]-3,3''-diyl)bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) (5-21)



Ein trockener Schlenkkolben befüllt mit 500 mg 3,3''-Dibrom-2,2',2''-trimethyl-1,1':3',1''-terphenyl **(5-13)** (1,16 mmol), 885 mg Bis(pinacolato)diboron (3,49 mmol), 913 mg Kaliumacetat (9,30 mmol) und 94,9 mg $Pd(dppf)Cl_2$ (116 μmol, 10 mol-%) wurde evakuiert und dreimal mit Argon wieder befüllt. Nach Zugabe von 5 mL Dimethylsulfoxid wurde die Reaktionsmischung für 14 Stunden bei 90 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die Reaktionsmischung mit 50 mL DCM verdünnt und dreimal mit je 30 mL Wasser gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt und das Rohprodukt wurde über eine kurze Säule eluiert (Kieselgel, Laufmittel DCM) um 439 mg der Zielverbindung als einen weißen, amorphen Feststoff zu erhalten (72%, 837 μmol).

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) δ 7,71 (t, *J* = 4.5 Hz, 2H), 7,26 (q, *J* = 7.1 Hz, 1H), 7,22 (dd, *J* = 4.2, 1.6 Hz, 4H), 7,07 (dd, *J* = 7.6, 3.0 Hz, 2H), 2,25 (d, *J* = 3.1 Hz, 6H), 1,67 (d, *J* = 5.2 Hz, 3H), 1,35 (s, 24H); **^{13}C-NMR** (126 MHz, CD_2Cl_2) δ 143,18, 143,11, 142,76, 142,72, 142,63, 135,27, 134,63, 134,38, 132,50, 132,21, 128,75, 128,74, 125,82, 125,64, 125,21, 125,15, 84,11, 25,26, 25,23, 19,55, 19,41, 17,59, 17,51; **HR-MS** (MALDI-TOF, *m/z*) berechnet für $C_{33}H_{42}B_2O_4$ $[M]^+$ 522,3342; gefunden 522,4026; **Elementaranalyse** C: 74,87, H: 8,14 (berechnet: C: 75,60, H: 8,07; B: 4,12; O: 12,21).

Synthese von 4,4''-Dibrom-2,2''-dimethyl-1,1':4',1''-terphenyl (5-24)

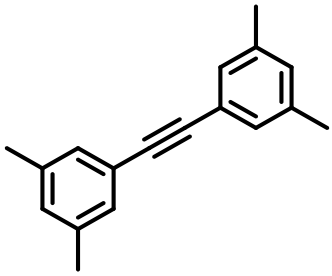


4,00 g 1,4-Phenyldiboronsäure (24,1 mmol), 14,7 g 4-Brom-1-iod-2-methylbenzol (49,5 mmol) und 33,4 g Kaliumcarbonat wurden in einem Zweihalskolben vorgelegt, evakuiert und mit Argon wieder befüllt. Nach Zugabe von 60 mL Dioxan und 30 mL Wasser wurde die Reaktionslösung mit Argonstrom für 30 Minuten entgast. Anschließend wurden 837 mg Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (724 μmol, 3 mol-%) zugegeben und die Reaktionsmischung bei 100 °C unter Argonatmosphäre für 14 Stunden gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die organische Phase abgetrennt, mit Magnesiumsulfat getrocknet und abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt und das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel, Laufmittel Hexan:DCM 9:1) um 8,64 g des gewünschten Produktes als weißer kristalliner Stoff zu erhalten (86 %, 20,8 mmol).

^{1}H-NMR (700 MHz, CD_2Cl_2) δ 7,46 (s, 2H), 7,39 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7,35 (s, 4H), 7,16 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 2,30 (s, 6H); **^{13}C-NMR** (176 MHz, CD_2Cl_2) δ 141,12, 140,13, 138,46, 133,60, 131,91, 129,46, 129,36, 121,54, 20,72; **Schmelzpunkt** 173 °C; **HR-MS** (MALDI-TOF, m/z):

berechnet für $C_{20}H_{16}Br_2$ 415,9598; gefunden 415,9576; **TGA** 305 °C.; **Elementaranalyse** C: 57,64, H: 3,75 (berechnet: C: 57,72; H: 3,88; Br: 38,40).

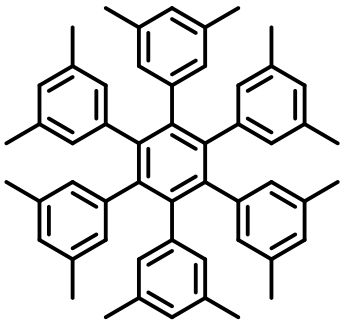
Synthese von 1,2-Bis(3,5-dimethylphenyl)acetylen (5-30)



In einem trockenen Schlenkkolben wurden 4,03 g 1-Iod-3,5-dimethylbenzol (2,52 mL, 17,4 mmol) in 60 mL 1,4-Dioxan vorgelegt und für 30 Minuten durch Argonstrom entgast. Anschließend wurden 383 mg Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (331 μmol, 4 mol-%) und 5 g 1,2-Bis(tributylstannyl)acetylen (4,35 mL, 8,28 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung bei 100 °C für fünf Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel, Laufmittel Hexan) sodass 1,65 g der Zielverbindung als farbloser kristalliner Feststoff erhalten werden konnte (85 %, 7,03 mmol) [Lit[366]: 75 %].

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ 7,14 (s,4H), 6,99 (s, 2H), 2.31 (s,12H); **^{13}C-NMR** (176 MHz, CD_2Cl_2) δ 143,06, 139,64, 129,05, 99,28, 53,76, 53,60, 53,45, 53,29, 53,14, 34,90; **Schmelzpunkt** 124 °C [Lit: 123 °C]; **HR-MS** (MALDI-TOF, m/z): berechnet für $C_{20}H_{16}Br_2$ $[M^+]$ 234,1409, beobachtet 234,1303.

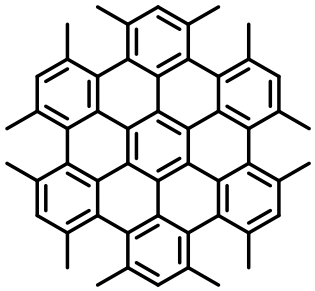
Synthese von Hexakis(3,5-dimethylphenyl)benzol (5-31)



500 mg 1,2-Bis(3,5-dimethylphenyl)acetylen **(5-30)** (2,13 mmol) wurden in 20 mL wasserfreiem 1,4-Dioxan gelöst und mit Argon für 30 Minuten entgast. 109 mg Dicobaltoctacarbonyl (320 μmol, 15 mol-%) wurden im Argongegenstrom zugegeben und die Reaktionslösung wurde unter Argonatmosphäre für 15 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der entstandene Feststoff durch Filtration gesammelt und mit Hexan und Ethanol gewaschen. Die Aufreinigung des Produktes erfolgte durch Soxhlet-Extraktion mittels Kohlenstoffdisulfid, sodass 420 mg eines farblosen, glänzenden Pulvers erhalten wurden (28%, 597 μmol).

^{1}H-NMR (700 MHz, $C_2Cl_4D_2$, bei 373 K) δ 6,47 (s, 12H), 6,34 (s, 6H), 1,93 (s, 36H); **^{13}C-NMR** (126 MHz, $C_2Cl_4D_2$, bei 373 K) δ 141,07, 140,07, 135,17, 129,85, 126,19, 21,01; **Schmelzpunkt** >300 °C; **HR-MS** (MALDI-TOF, m/z) berechnet für $C_{54}H_{54}$ [M^+] 702,4226; beobachtet 702,4185; **TGA** 361 °C; **Elementaranalyse** C: 91,89; H: 7,71 (berechnet C:92,26, H: 7,74).

Synthese von 1,3,4,6,7,9,10,12,13,15,16,18-Dodecamethylhexabenzo[bc,ef,hi,kl,no,qr]coronen (5-32)



12,0 mg Hexakis(3,5-dimethylphenyl)benzol **(5-31)** (17,1 μmol) wurden in 20 mL stabilisator-freiem DCM gelöst. 83,1 mg Eisen(III)chlorid (512 μmol, 2,5 Äquivalente/H) gelöst in Nitromethan wurden zugetropft. Während der Reaktion wurde durch die Reaktionslösung ein mit DCM gesättigter Argonstrom geleitet. Nach einer Stunde wurde die Reaktion durch Zugabe von Methanol gestoppt. Die Reaktionsmischung wurde abfiltriert und der Rückstand wiederholt mit Methanol, THF und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen wurden 10,4 mg eines gelben amorphen Pulvers isoliert (88%, 15,0 μmol,).

MS (MALDI-TOF, m/z) berechnet für $C_{54}H_{42}$ [M^+] 690,3286, beobachtet 690,0882. Weitere Charakterisierung wurde durch die unlösliche Natur von **5-32** verhindert.

8 Literaturverzeichnis

1. Balandin, A. A.; Ghosh, S.; Bao, W.; Calizo, I.; Teweldebrhan, D.; Miao, F.; Lau, C. N., *Nano Letters* **2008,** *8* (3), 902-907.

2. Ghosh, S.; Calizo, I.; Teweldebrhan, D.; Pokatilov, E. P.; Nika, D. L.; Balandin, A. A.; Bao, W.; Miao, F.; Lau, C. N., *Applied Physics Letters* **2008,** *92* (15), 151911.

3. Geim, A. K.; Novoselov, K. S., *Nat Mater* **2007,** *6* (3), 183-191.

4. Wang, X.; Zhi, L.; Tsao, N.; Tomović, Ž.; Li, J.; Müllen, K., *Angewandte Chemie International Edition* **2008,** *47* (16), 2990-2992.

5. Eda, G.; Lin, Y.-Y.; Miller, S.; Chen, C.-W.; Su, W.-F.; Chhowalla, M., *Applied Physics Letters* **2008,** *92* (23), 233305.

6. Wang, X.; Zhi, L.; Müllen, K., *Nano Letters* **2008,** *8* (1), 323-327.

7. Bae, S.; Kim, H.; Lee, Y.; Xu, X.; Park, J.-S.; Zheng, Y.; Balakrishnan, J.; Lei, T.; Ri Kim, H.; Song, Y. I.; Kim, Y.-J.; Kim, K. S.; Ozyilmaz, B.; Ahn, J.-H.; Hong, B. H.; Iijima, S., *Nat Nano* **2010,** *5* (8), 574-578.

8. Kim, Y. D.; Kim, H.; Cho, Y.; Ryoo, J. H.; Park, C.-H.; Kim, P.; Kim, Y. S.; Lee, S.; Li, Y.; Park, S.-N.; Shim Yoo, Y.; Yoon, D.; Dorgan, V. E.; Pop, E.; Heinz, T. F.; Hone, J.; Chun, S.-H.; Cheong, H.; Lee, S. W.; Bae, M.-H.; Park, Y. D., *Nat Nano* **2015,** *10* (8), 676-681.

9. Venables, J. A.; Spiller, G. D. T.; Hanbucken, M., *Reports on Progress in Physics* **1984,** *47* (4), 399.

10. Evans, J. W.; Thiel, P. A.; Bartelt, M. C., *Surface Science Reports* **2006,** *61* (1–2), 1-128.

11. Landau, L. D., *Phys. Z. Sowjetunion* **1937,** *11*, 26-35.

12. Wallace, P. R., *Physical Review* **1947,** *71* (9), 622-634.

13. Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A., *Science* **2004,** *306* (5696), 666-669.

14. Zurutuza, A.; Marinelli, C., *Nat Nano* **2014,** *9* (10), 730-734.

15. Hernandez, Y.; Nicolosi, V.; Lotya, M.; Blighe, F. M.; Sun, Z.; De, S.; McGovern, I. T.; Holland, B.; Byrne, M.; Gun'Ko, Y. K.; Boland, J. J.; Niraj, P.; Duesberg, G.; Krishnamurthy, S.; Goodhue, R.; Hutchison, J.; Scardaci, V.; Ferrari, A. C.; Coleman, J. N., *Nat Nano* **2008,** *3* (9), 563-568.

16. Cai, M.; Thorpe, D.; Adamson, D. H.; Schniepp, H. C., *Journal of Materials Chemistry* **2012,** *22* (48), 24992-25002.

17. Parvez, K.; Wu, Z.-S.; Li, R.; Liu, X.; Graf, R.; Feng, X.; Müllen, K., *Journal of the American Chemical Society* **2014,** *136* (16), 6083-6091.

18. Matsumoto, M.; Saito, Y.; Park, C.; Fukushima, T.; Aida, T., *Nat Chem* **2015,** *7* (9), 730-736.

19. Torrisi, F.; Hasan, T.; Wu, W.; Sun, Z.; Lombardo, A.; Kulmala, T. S.; Hsieh, G.-W.; Jung, S.; Bonaccorso, F.; Paul, P. J.; Chu, D.; Ferrari, A. C., *ACS Nano* **2012,** *6* (4), 2992-3006.

20. Eda, G.; Fanchini, G.; Chhowalla, M., *Nat Nano* **2008,** *3* (5), 270-274.

21. Stankovich, S.; Dikin, D. A.; Piner, R. D.; Kohlhaas, K. A.; Kleinhammes, A.; Jia, Y.; Wu, Y.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S., *Carbon* **2007,** *45* (7), 1558-1565.

22. Choi, J. S.; Choi, H.; Kim, K.-C.; Jeong, H. Y.; Yu, Y.-J.; Kim, J. T.; Kim, J.-S.; Shin, J.-W.; Cho, H.; Choi, C.-G., *Scientific Reports* **2016,** *6*, 24525.

23. Zhang, Y.; Zhang, L.; Zhou, C., *Accounts of Chemical Research* **2013,** *46* (10), 2329-2339.

24. Li, X.; Cai, W.; An, J.; Kim, S.; Nah, J.; Yang, D.; Piner, R.; Velamakanni, A.; Jung, I.; Tutuc, E.; Banerjee, S. K.; Colombo, L.; Ruoff, R. S., *Science* **2009,** *324* (5932), 1312-1314.

25. Wei, D.; Liu, Y.; Wang, Y.; Zhang, H.; Huang, L.; Yu, G., *Nano Letters* **2009,** *9* (5), 1752-1758.

26. Reina, A.; Jia, X.; Ho, J.; Nezich, D.; Son, H.; Bulovic, V.; Dresselhaus, M. S.; Kong, J., *Nano Letters* **2009,** *9* (1), 30-35.

27. Kim, K. S.; Zhao, Y.; Jang, H.; Lee, S. Y.; Kim, J. M.; Kim, K. S.; Ahn, J.-H.; Kim, P.; Choi, J.-Y.; Hong, B. H., *Nature* **2009,** *457* (7230), 706-710.

28. Bartelt, N. C.; McCarty, K. F., *MRS Bulletin* **2012,** *37* (12), 1158-1165.

29. Banszerus, L.; Schmitz, M.; Engels, S.; Dauber, J.; Oellers, M.; Haupt, F.; Watanabe, K.; Taniguchi, T.; Beschoten, B.; Stampfer, C., *Science Advances* **2015,** *1* (6).

30. Dvorak, M.; Oswald, W.; Wu, Z., *Scientific Reports* **2013,** *3*, 2289.

31. Son, Y.-W.; Cohen, M. L.; Louie, S. G., *Physical Review Letters* **2006,** *97* (21), 216803.

32. Xia, F.; Farmer, D. B.; Lin, Y.-m.; Avouris, P., *Nano Letters* **2010,** *10* (2), 715-718.

33. Chen, L.; Hernandez, Y.; Feng, X.; Müllen, K., *Angewandte Chemie International Edition* **2012,** *51* (31), 7640-7654.

34. Bai, J.; Zhong, X.; Jiang, S.; Huang, Y.; Duan, X., *Nat Nano* **2010,** *5* (3), 190-194.

35. Ma, L.; Wang, J.; Ding, F., *ChemPhysChem* **2013,** *14* (1), 47-54.

36. Zhang, Y.; Tang, T.-T.; Girit, C.; Hao, Z.; Martin, M. C.; Zettl, A.; Crommie, M. F.; Shen, Y. R.; Wang, F., *Nature* **2009,** *459* (7248), 820-823.

37. Min, H.; Sahu, B.; Banerjee, S. K.; MacDonald, A. H., *Physical Review B* **2007,** *75* (15), 155115.

38. Ju, L.; Shi, Z.; Nair, N.; Lv, Y.; Jin, C.; Velasco Jr, J.; Ojeda-Aristizabal, C.; Bechtel, H. A.; Martin, M. C.; Zettl, A.; Analytis, J.; Wang, F., *Nature* **2015,** *520* (7549), 650-655.

39. Schultz, B. J.; Dennis, R. V.; Lee, V.; Banerjee, S., *Nanoscale* **2014,** *6* (7), 3444-3466.

40. Sun, Z.; Raji, A.-R. O.; Zhu, Y.; Xiang, C.; Yan, Z.; Kittrell, C.; Samuel, E. L. G.; Tour, J. M., *ACS Nano* **2012,** *6* (11), 9790-9796.

41. Johansson, L. I.; Armiento, R.; Avila, J.; Xia, C.; Lorcy, S.; Abrikosov, I. A.; Asensio, M. C.; Virojanadara, C., *Scientific Reports* **2014,** *4*, 4157.

42. Avouris, P., *Nano Letters* **2010,** *10* (11), 4285-4294.

43. Rani, P.; Jindal, V. K., *RSC Advances* **2013,** *3* (3), 802-812.

44. Zhang, S. J.; Lin, S. S.; Li, X. Q.; Liu, X. Y.; Wu, H. A.; Xu, W. L.; Wang, P.; Wu, Z. Q.; Zhong, H. K.; Xu, Z. J., *Nanoscale* **2016,** *8* (1), 226-232.

45. Bekyarova, E.; Itkis, M. E.; Ramesh, P.; Berger, C.; Sprinkle, M.; de Heer, W. A.; Haddon, R. C., *Journal of the American Chemical Society* **2009,** *131* (4), 1336-1337.

46. Withers, F.; Dubois, M.; Savchenko, A. K., *Physical Review B* **2010,** *82* (7), 073403.

47. Nair, R. R.; Ren, W.; Jalil, R.; Riaz, I.; Kravets, V. G.; Britnell, L.; Blake, P.; Schedin, F.; Mayorov, A. S.; Yuan, S.; Katsnelson, M. I.; Cheng, H.-M.; Strupinski, W.; Bulusheva, L. G.; Okotrub, A. V.; Grigorieva, I. V.; Grigorenko, A. N.; Novoselov, K. S.; Geim, A. K., *Small* **2010,** *6* (24), 2877-2884.

48. Elias, D. C.; Nair, R. R.; Mohiuddin, T. M. G.; Morozov, S. V.; Blake, P.; Halsall, M. P.; Ferrari, A. C.; Boukhvalov, D. W.; Katsnelson, M. I.; Geim, A. K.; Novoselov, K. S., *Science* **2009,** *323* (5914), 610-613.

49. Yan, X.; Li, L.-s., *Journal of Materials Chemistry* **2011,** *21* (10), 3295-3300.

50. Baldridge, K. K.; Siegel, J. S., *Angewandte Chemie International Edition* **2013,** *52* (21), 5436-5438.

51. Ball, M.; Zhong, Y.; Wu, Y.; Schenck, C.; Ng, F.; Steigerwald, M.; Xiao, S.; Nuckolls, C., *Accounts of Chemical Research* **2015,** *48* (2), 267-276.

52. Sun, Z.; Zeng, Z.; Wu, J., *Chemistry – An Asian Journal* **2013,** *8* (12), 2894-2904.

53. Pisula, W.; Feng, X.; Müllen, K., *Chemistry of Materials* **2011,** *23* (3), 554-567.

54. Morita, Y.; Suzuki, S.; Sato, K.; Takui, T., *Nat Chem* **2011,** *3* (3), 197-204.

55. Ruffieux, P.; Wang, S.; Yang, B.; Sánchez-Sánchez, C.; Liu, J.; Dienel, T.; Talirz, L.; Shinde, P.; Pignedoli, C. A.; Passerone, D.; Dumslaff, T.; Feng, X.; Müllen, K.; Fasel, R., *Nature* **2016,** *531* (7595), 489-492.

56. Zhao, X.; Hayner, C. M.; Kung, M. C.; Kung, H. H., *ACS Nano* **2011,** *5* (11), 8739-8749.

57. Peng, W.; Liu, S.; Sun, H.; Yao, Y.; Zhi, L.; Wang, S., *Journal of Materials Chemistry A* **2013,** *1* (19), 5854-5859.

58. Zeng, Z.; Huang, X.; Yin, Z.; Li, H.; Chen, Y.; Li, H.; Zhang, Q.; Ma, J.; Boey, F.; Zhang, H., *Advanced Materials* **2012,** *24* (30), 4138-4142.

59. van de Craats, A. M.; Warman, J. M., *Advanced Materials* **2001,** *13* (2), 130-133.

60. Iyer, V. S.; Wehmeier, M.; Brand, J. D.; Keegstra, M. A.; Müllen, K., *Angewandte Chemie International Edition in English* **1997,** *36* (15), 1604-1607.

61. Simpson, C. D.; Wu, J.; Watson, M. D.; Mullen, K., *Journal of Materials Chemistry* **2004,** *14* (4), 494-504.

62. Brand, J. D.; Kübel, C.; Ito, S.; Müllen, K., *Chemistry of Materials* **2000,** *12* (6), 1638-1647.

63. Feng, X.; Wu, J.; Ai, M.; Pisula, W.; Zhi, L.; Rabe, J. P.; Müllen, K., *Angewandte Chemie International Edition* **2007,** *46* (17), 3033-3036.

64. Dilthey, W.; Thewalt, I.; Trösken, O., *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* **1934,** *67* (12), 1959-1964.

65. Dilthey, W.; Hurtig, G., *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* **1934,** *67* (12), 2004-2007.

66. Dou, X.; Pisula, W.; Wu, J.; Bodwell, G. J.; Müllen, K., *Chemistry – A European Journal* **2008,** *14* (1), 240-249.

67. Wu, J.; Baumgarten, M.; Debije, M. G.; Warman, J. M.; Müllen, K., *Angewandte Chemie International Edition* **2004,** *43* (40), 5331-5335.

68. Scholl, R.; Seer, C., *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1912,** *394* (2), 111-177.

69. Scholl, R.; Seer, C.; Weitzenböck, R., *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1910,** *43* (2), 2202-2209.

70. Zhai, L.; Shukla, R.; Wadumethrige, S. H.; Rathore, R., *The Journal of Organic Chemistry* **2010,** *75* (14), 4748-4760.

71. Rempala, P.; Kroulík, J.; King, B. T., *The Journal of Organic Chemistry* **2006,** *71* (14), 5067-5081.

72. Rempala, P.; Kroulík, J.; King, B. T., *Journal of the American Chemical Society* **2004,** *126* (46), 15002-15003.

73. Kawasumi, K.; Zhang, Q.; Segawa, Y.; Scott, L. T.; Itami, K., *Nat Chem* **2013,** *5* (9), 739-744.

74. Liu, J.; Narita, A.; Osella, S.; Zhang, W.; Schollmeyer, D.; Beljonne, D.; Feng, X.; Müllen, K., *Journal of the American Chemical Society* **2016,** *138* (8), 2602-2608.

75. Liu, J.; Osella, S.; Ma, J.; Berger, R.; Beljonne, D.; Schollmeyer, D.; Feng, X.; Müllen, K., *Journal of the American Chemical Society* **2016,** *138* (27), 8364-8367.

76. Quernheim, M.; Golling, F. E.; Zhang, W.; Wagner, M.; Räder, H.-J.; Nishiuchi, T.; Müllen, K., *Angewandte Chemie International Edition* **2015,** *54* (35), 10341-10346.

77. Golling, F. E.; Quernheim, M.; Wagner, M.; Nishiuchi, T.; Müllen, K., *Angewandte Chemie International Edition* **2014,** *53* (6), 1525-1528.

78. Moran, D.; Stahl, F.; Bettinger, H. F.; Schaefer, H. F.; Schleyer, P. v. R., *Journal of the American Chemical Society* **2003,** *125* (22), 6746-6752.

79. Simpson, C. D.; Brand, J. D.; Berresheim, A. J.; Przybilla, L.; Räder, H. J.; Müllen, K., *Chemistry – A European Journal* **2002,** *8* (6), 1424-1429.

80. Dössel, L. Nanographene als Funktionale Materialien und Synthetische Herausforderung. Johannes Gutenberg Universität, Mainz, 2011.

81. Han, M. Y.; Özyilmaz, B.; Zhang, Y.; Kim, P., *Physical Review Letters* **2007,** *98* (20), 206805.

82. Miyamoto, Y.; Nakada, K.; Fujita, M., *Physical Review B* **1999,** *59* (15), 9858-9861.

83. Nakada, K.; Fujita, M.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S., *Physical Review B* **1996,** *54* (24), 17954-17961.

84. Kawai, T.; Miyamoto, Y.; Sugino, O.; Koga, Y., *Physical Review B* **2000,** *62* (24), R16349-R16352.

85. Sasaki, K.-i.; Murakami, S.; Saito, R., *Journal of the Physical Society of Japan* **2006,** *75* (7), 074713.

86. Wakabayashi, K.; Fujita, M.; Ajiki, H.; Sigrist, M., *Physical Review B* **1999,** *59* (12), 8271-8282.

87. Ezawa, M., *Physical Review B* **2006,** *73* (4), 045432.

88. Son, Y.-W.; Cohen, M. L.; Louie, S. G., *Nature* **2006,** *444* (7117), 347-349.

89. Radovic, L. R.; Bockrath, B., *Journal of the American Chemical Society* **2005,** *127* (16), 5917-5927.

90. Oeiras, R. Y.; Araújo-Moreira, F. M.; da Silva, E. Z., *Physical Review B* **2009,** *80* (7), 073405.

91. Ferrer, J.; Garcia-Suarez, V. M., *Journal of Materials Chemistry* **2009,** *19* (12), 1696-1717.

92. Haddon, R. C., *Nature* **1975,** *256* (5516), 394-396.

93. Han, W.; Kawakami, R. K.; Gmitra, M.; Fabian, J., *Nat Nano* **2014,** *9* (10), 794-807.

94. Bai, J.; Duan, X.; Huang, Y., *Nano Letters* **2009,** *9* (5), 2083-2087.

95. Wang, X.; Dai, H., *Nat Chem* **2010,** *2* (8), 661-665.

96. Kosynkin, D. V.; Higginbotham, A. L.; Sinitskii, A.; Lomeda, J. R.; Dimiev, A.; Price, B. K.; Tour, J. M., *Nature* **2009,** *458* (7240), 872-876.

97. Jiao, L.; Zhang, L.; Wang, X.; Diankov, G.; Dai, H., *Nature* **2009,** *458* (7240), 877-880.

98. Scherf, U.; Müllen, K., *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications* **1991,** *12* (8), 489-497.

99. Chmil, K.; Scherf, U., *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications* **1993,** *14* (4), 217-222.

100. S. Kirstein , G. C., D. Davidov , U. Scherf , M. Klapper , K. Chmil , K. Müllen *Synthetic Metals* **1995,** *69* (1-3), 415-418.

101. Goldfinger, M. B.; Swager, T. M., *Journal of the American Chemical Society* **1994,** *116* (17), 7895-7896.

102. Yang, X.; Dou, X.; Rouhanipour, A.; Zhi, L.; Räder, H. J.; Müllen, K., *Journal of the American Chemical Society* **2008,** *130* (13), 4216-4217.

103. Li, G.; Yoon, K.-Y.; Zhong, X.; Zhu, X.; Dong, G., *Chemistry – A European Journal* **2016,** *22* (27), 9116-9120.

104. Dössel, L.; Gherghel, L.; Feng, X.; Müllen, K., *Angewandte Chemie International Edition* **2011,** *50* (11), 2540-2543.

105. Schwab, M. G.; Narita, A.; Osella, S.; Hu, Y.; Maghsoumi, A.; Mavrinsky, A.; Pisula, W.; Castiglioni, C.; Tommasini, M.; Beljonne, D.; Feng, X.; Müllen, K., *Chemistry – An Asian Journal* **2015,** *10* (10), 2134-2138.

106. Osella, S.; Narita, A.; Schwab, M. G.; Hernandez, Y.; Feng, X.; Müllen, K.; Beljonne, D., *ACS Nano* **2012,** *6* (6), 5539-5548.

107. Chmil, K.; Scherf, U., *Acta Polymerica* **1997,** *48* (5-6), 208-211.

108. Kanbara, T.; Saito, N.; Yamamoto, T.; Kubota, K., *Macromolecules* **1991,** *24* (21), 5883-5885.

109. Yamamoto, T., *Progress in Polymer Science* **1992,** *17* (6), 1153-1205.

110. Schwab, M. G.; Narita, A.; Hernandez, Y.; Balandina, T.; Mali, K. S.; De Feyter, S.; Feng, X.; Müllen, K., *Journal of the American Chemical Society* **2012,** *134* (44), 18169-18172.

111. Narita, A.; Feng, X.; Hernandez, Y.; Jensen, S. A.; Bonn, M.; Yang, H.; Verzhbitskiy, I. A.; Casiraghi, C.; Hansen, M. R.; Koch, A. H. R.; Fytas, G.; Ivasenko, O.; Li, B.; Mali, K. S.; Balandina, T.; Mahesh, S.; De Feyter, S.; Müllen, K., *Nat Chem* **2014,** *6* (2), 126-132.

112. Zschieschang, U.; Klauk, H.; Müeller, I. B.; Strudwick, A. J.; Hintermann, T.; Schwab, M. G.; Narita, A.; Feng, X.; Müellen, K.; Weitz, R. T., *Advanced Electronic Materials* **2015,** *1* (3), n/a-n/a.

113. Narita, A.; Verzhbitskiy, I. A.; Frederickx, W.; Mali, K. S.; Jensen, S. A.; Hansen, M. R.; Bonn, M.; De Feyter, S.; Casiraghi, C.; Feng, X.; Müllen, K., *ACS Nano* **2014,** *8* (11), 11622-11630.

114. Gao, J.; Uribe-Romo, F. J.; Saathoff, J. D.; Arslan, H.; Crick, C. R.; Hein, S. J.; Itin, B.; Clancy, P.; Dichtel, W. R.; Loo, Y.-L., *ACS Nano* **2016,** *10* (4), 4847-4856.

115. Yang, W.; Lucotti, A.; Tommasini, M.; Chalifoux, W. A., *Journal of the American Chemical Society* **2016,** *138* (29), 9137-9144.

116. Gourdon, A., *On-Surface Synthesis*. Springer: Switzerland, 2016.

117. Cai, J.; Ruffieux, P.; Jaafar, R.; Bieri, M.; Braun, T.; Blankenburg, S.; Muoth, M.; Seitsonen, A. P.; Saleh, M.; Feng, X.; Mullen, K.; Fasel, R., *Nature* **2010,** *466* (7305), 470-473.

118. Talirz, L.; Ruffieux, P.; Fasel, R., *Advanced Materials* **2016,** *28* (29), 6222-6231.

119. Lipton-Duffin, J. A.; Ivasenko, O.; Perepichka, D. F.; Rosei, F., *Small* **2009,** *5* (5), 592-597.

120. Basagni, A.; Sedona, F.; Pignedoli, C. A.; Cattelan, M.; Nicolas, L.; Casarin, M.; Sambi, M., *Journal of the American Chemical Society* **2015,** *137* (5), 1802-1808.

121. Zhang, H.; Lin, H.; Sun, K.; Chen, L.; Zagranyarski, Y.; Aghdassi, N.; Duhm, S.; Li, Q.; Zhong, D.; Li, Y.; Müllen, K.; Fuchs, H.; Chi, L., *Journal of the American Chemical Society* **2015,** *137* (12), 4022-4025.

122. Nguyen, G. D.; Toma, F. M.; Cao, T.; Pedramrazi, Z.; Chen, C.; Rizzo, D. J.; Joshi, T.; Bronner, C.; Chen, Y.-C.; Favaro, M.; Louie, S. G.; Fischer, F. R.; Crommie, M. F., *The Journal of Physical Chemistry C* **2016,** *120* (5), 2684-2687.

123. Vo, T. H.; Shekhirev, M.; Lipatov, A.; Korlacki, R. A.; Sinitskii, A., *Faraday Discussions* **2014,** *173* (0), 105-113.

124. Wimmer, M.; Adagideli, İ.; Berber, S.; Tománek, D.; Richter, K., *Physical Review Letters* **2008,** *100* (17), 177207.

125. Topsakal, M.; Sevinçli, H.; Ciraci, S., *Applied Physics Letters* **2008,** *92* (17), 173118.

126. Kawai, S.; Saito, S.; Osumi, S.; Yamaguchi, S.; Foster, A. S.; Spijker, P.; Meyer, E., *Nature Communications* **2015,** *6*, 8098.

127. Cai, J.; Pignedoli, C. A.; Talirz, L.; Ruffieux, P.; Söde, H.; Liang, L.; Meunier, V.; Berger, R.; Li, R.; Feng, X.; Müllen, K.; Fasel, R., *Nat Nano* **2014,** *9* (11), 896-900.

128. Bennett, P. B.; Pedramrazi, Z.; Madani, A.; Chen, Y.-C.; de Oteyza, D. G.; Chen, C.; Fischer, F. R.; Crommie, M. F.; Bokor, J., *Applied Physics Letters* **2013,** *103* (25), 253114.

129. Boukhvalov, D. W.; Katsnelson, M. I., *Nano Letters* **2008,** *8* (12), 4373-4379.

130. Rutter, G. M.; Crain, J. N.; Guisinger, N. P.; Li, T.; First, P. N.; Stroscio, J. A., *Science* **2007,** *317* (5835), 219-222.

131. Sammalkorpi, M.; Krasheninnikov, A.; Kuronen, A.; Nordlund, K.; Kaski, K., *Physical Review B* **2004,** *70* (24), 245416.

132. Mielke, S. L.; Troya, D.; Zhang, S.; Li, J.-L.; Xiao, S.; Car, R.; Ruoff, R. S.; Schatz, G. C.; Belytschko, T., *Chemical Physics Letters* **2004,** *390* (4–6), 413-420.

133. Ding, F.; Jiao, K.; Wu, M.; Yakobson, B. I., *Physical Review Letters* **2007,** *98* (7), 075503.

134. Lahiri, J.; Lin, Y.; Bozkurt, P.; Oleynik, I. I.; Batzill, M., *Nat Nano* **2010,** *5* (5), 326-329.

135. Stone, A. J.; Wales, D. J., *Chemical Physics Letters* **1986,** *128* (5), 501-503.

136. Yadav, S.; Zhu, Z.; Singh, C. V., *International Journal of Hydrogen Energy* **2014,** *39* (10), 4981-4995.

137. Letardi, S.; Celino, M.; Cleri, F.; Rosato, V., *Surface Science* **2002,** *496* (1–2), 33-38.

138. Peng, X.; Ahuja, R., *Nano Letters* **2008,** *8* (12), 4464-4468.

139. Riccardo, D.; Emiliano, C.; Luciano, C., *Journal of Physics: Condensed Matter* **2012,** *24* (10), 104020.

140. Lee, G.-D.; Wang, C. Z.; Yoon, E.; Hwang, N.-M.; Kim, D.-Y.; Ho, K. M., *Physical Review Letters* **2005,** *95* (20), 205501.

141. Borisova, D.; Antonov, V.; Proykova, A., *International Journal of Quantum Chemistry* **2013,** *113* (6), 786-791.

142. Banhart, F.; Kotakoski, J.; Krasheninnikov, A. V., *ACS Nano* **2011,** *5* (1), 26-41.

143. Sanyal, B.; Eriksson, O.; Jansson, U.; Grennberg, H., *Physical Review B* **2009,** *79* (11), 113409.

144. Philippe, D.; Viet Hung, N.; Jérôme, S.-M., *Journal of Physics: Condensed Matter* **2015,** *27* (13), 133204.

145. Şahin, H.; Ciraci, S., *Physical Review B* **2011,** *84* (3), 035452.

146. Sinitskii, A.; Tour, J. M., *Journal of the American Chemical Society* **2010,** *132* (42), 14730-14732.

147. Liu, J.; Cai, H.; Yu, X.; Zhang, K.; Li, X.; Li, J.; Pan, N.; Shi, Q.; Luo, Y.; Wang, X., *The Journal of Physical Chemistry C* **2012,** *116* (29), 15741-15746.

148. Zhu, Y.; Murali, S.; Stoller, M. D.; Ganesh, K. J.; Cai, W.; Ferreira, P. J.; Pirkle, A.; Wallace, R. M.; Cychosz, K. A.; Thommes, M.; Su, D.; Stach, E. A.; Ruoff, R. S., *Science* **2011,** *332* (6037), 1537-1541.

149. Zhang, L.; Zhang, F.; Yang, X.; Long, G.; Wu, Y.; Zhang, T.; Leng, K.; Huang, Y.; Ma, Y.; Yu, A.; Chen, Y., *Scientific Reports* **2013,** *3*, 1408.

150. Wang, X.; Jiao, L.; Sheng, K.; Li, C.; Dai, L.; Shi, G., *Scientific Reports* **2013,** *3*, 1996.

151. Jungthawan, S.; Reunchan, P.; Limpijumnong, S., *Carbon* **2013,** *54*, 359-364.

152. Sako, R.; Hasegawa, N.; Tsuchiya, H.; Ogawa, M., *Journal of Applied Physics* **2013,** *113* (14), 143702.

153. Petersen, R.; Pedersen, T. G.; Jauho, A.-P., *ACS Nano* **2011,** *5* (1), 523-529.

154. Naumov, I. I.; Bratkovsky, A. M., *Physical Review B* **2012,** *85* (20), 201414.

155. Sun, Y. J.; Ma, F.; Xu, K. W., *Integrated Ferroelectrics* **2011,** *128* (1), 118-124.

156. Braga Mostério, N. C.; Fonseca, A. F., *MRS Online Proceedings Library Archive* **2013,** *1505*, mrsf12-1505-w07-81 (6 pages).

157. Carpenter, C.; Christmann, A. M.; Hu, L.; Fampiou, I.; Muniz, A. R.; Ramasubramaniam, A.; Maroudas, D., *Applied Physics Letters* **2014,** *104* (14), 141911.

158. Mostério, N. C. B.; Fonseca, A. F., *Physical Review B* **2014,** *89* (19), 195437.

159. Gunst, T.; Markussen, T.; Jauho, A.-P.; Brandbyge, M., *Physical Review B* **2011,** *84* (15), 155449.

160. Jiang, L.; Sheng, L.; Long, C.; Fan, Z., *Nano Energy* **2015,** *11*, 471-480.

161. Paul, R. K.; Badhulika, S.; Saucedo, N. M.; Mulchandani, A., *Analytical Chemistry* **2012,** *84* (19), 8171-8178.

162. Cagliani, A.; Mackenzie, D. M. A.; Tschammer, L. K.; Pizzocchero, F.; Almdal, K.; Bøggild, P., *Nano Research* **2014,** *7* (5), 743-754.

163. Dias, J. R., *The Journal of Physical Chemistry A* **2008,** *112* (47), 12281-12292.

164. Cyvin, S. J.; Brunvoll, J.; Cyvin, B. N., Coronoids and Coronoid-Like Systems. In *Theory of Coronoid Hydrocarbons*, Springer Berlin Heidelberg: 1991; Vol. 54, pp 13-20.

165. S.J. Cyvin, J. B., B.N. Cyvin *Theory of Coronoid Hydrocarbons* Springer-Venag Berlin Heidelberg 1991.

166. Staab, H. A.; Diederich, F., *Chemische Berichte* **1983,** *116* (10), 3487-3503.

167. Staab, H. A.; Diederich, F.; Krieger, C.; Schweitzer, D., *Chemische Berichte* **1983,** *116* (10), 3504-3512.

168. Kekulé, A., *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1872,** *162* (1), 77-124.

169. Armit, J. W.; Robinson, R., *Journal of the Chemical Society, Transactions* **1925,** *127* (0), 1604-1618.

170. Hückel, E., *Zeitschrift für Physik* **1931,** *70* (3), 204-286.

171. Clar, E. E., *Polycyclic Hydrocarbons*. London and Berlin, 1964.

172. Hauptmann, S., *Zeitschrift für Chemie* **1973,** *13* (5), 200-200.

173. Kumar, B.; Viboh, R. L.; Bonifacio, M. C.; Thompson, W. B.; Buttrick, J. C.; Westlake, B. C.; Kim, M.-S.; Zoellner, R. W.; Varganov, S. A.; Mörschel, P.; Teteruk, J.; Schmidt, M. U.; King, B. T., *Angewandte Chemie International Edition* **2012,** *51* (51), 12795-12800.

174. Funhoff, D. J. H.; Staab, H. A., *Angewandte Chemie International Edition in English* **1986,** *25* (8), 742-744.

175. Dias, J. R.; Aihara, J.-i., *Molecular Physics* **2009,** *107* (1), 71-80.

176. Hajgató, B.; Ohno, K., *Chemical Physics Letters* **2004,** *385* (5–6), 512-518.

177. Hajgató, B.; Deleuze, M. S.; Ohno, K., *Chemistry – A European Journal* **2006,** *12* (22), 5757-5769.

178. Aihara, J.-i.; Makino, M.; Ishida, T.; Dias, J. R., *The Journal of Physical Chemistry A* **2013,** *117* (22), 4688-4697.

179. Aihara, J.-i.; Makino, M.; Sakamoto, K., *The Journal of Physical Chemistry A* **2013,** *117* (40), 10477-10488.

180. Aihara, J.-i.; Makino, M., *The Journal of Physical Chemistry A* **2014,** *118* (7), 1258-1266.

181. RABE, J. P.; BUCHHOLZ, S., *Science* **1991,** *253* (5018), 424-427.

182. Yokoyama, T.; Yokoyama, S.; Kamikado, T.; Okuno, Y.; Mashiko, S., *Nature* **2001,** *413* (6856), 619-621.

183. Slater, A. G.; Beton, P. H.; Champness, N. R., *Chemical Science* **2011,** *2* (8), 1440-1448.

184. Lin, N.; Stepanow, S.; Ruben, M.; Barth, J. V., Surface-Confined Supramolecular Coordination Chemistry. In *Templates in Chemistry III*, Broekmann, P.; Dötz, K.-H.; Schalley, C. A., Eds. Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2009; pp 1-44.

185. Sakamoto, J.; van Heijst, J.; Lukin, O.; Schlüter, A. D., *Angewandte Chemie International Edition* **2009,** *48* (6), 1030-1069.

186. Champness, N. R., *Nat Nano* **2007,** *2* (11), 671-672.

187. Zwaneveld, N. A. A.; Pawlak, R.; Abel, M.; Catalin, D.; Gigmes, D.; Bertin, D.; Porte, L., *Journal of the American Chemical Society* **2008,** *130* (21), 6678-6679.

188. Perepichka, D. F.; Rosei, F., *Science* **2009,** *323* (5911), 216-217.

189. Bieri, M.; Treier, M.; Cai, J.; Ait-Mansour, K.; Ruffieux, P.; Groning, O.; Groning, P.; Kastler, M.; Rieger, R.; Feng, X.; Mullen, K.; Fasel, R., *Chemical Communications* **2009,** (45), 6919-6921.

190. Bieri, M.; Blankenburg, S.; Kivala, M.; Pignedoli, C. A.; Ruffieux, P.; Mullen, K.; Fasel, R., *Chemical Communications* **2011,** *47* (37), 10239-10241.

191. Schlütter, F.; Rossel, F.; Kivala, M.; Enkelmann, V.; Gisselbrecht, J.-P.; Ruffieux, P.; Fasel, R.; Müllen, K., *Journal of the American Chemical Society* **2013,** *135* (11), 4550-4557.

192. LafferentzL; EberhardtV; DriC; AfrichC; ComelliG; EschF; HechtS; GrillL, *Nat Chem* **2012,** *4* (3), 215-220.

193. Liu, J.; Ruffieux, P.; Feng, X.; Mullen, K.; Fasel, R., *Chemical Communications* **2014,** *50* (76), 11200-11203.

194. Zhang, Y.-Q.; Kepčija, N.; Kleinschrodt, M.; Diller, K.; Fischer, S.; Papageorgiou, A. C.; Allegretti, F.; Björk, J.; Klyatskaya, S.; Klappenberger, F.; Ruben, M.; Barth, J. V., *Nature Communications* **2012,** *3*, 1286.

195. Obradovic, B.; Kotlyar, R.; Heinz, F.; Matagne, P.; Rakshit, T.; Giles, M. D.; Stettler, M. A.; Nikonov, D. E., *Applied Physics Letters* **2006,** *88* (14), 142102.

196. Wang, J.; Zhao, R.; Yang, M.; Liu, Z.; Liu, Z., *The Journal of Chemical Physics* **2013,** *138* (8), 084701.

197. Narita, A.; Feng, X.; Müllen, K., *The Chemical Record* **2015,** *15* (1), 295-309.

198. Huang, H.; Wei, D.; Sun, J.; Wong, S. L.; Feng, Y. P.; Neto, A. H. C.; Wee, A. T. S., *Scientific Reports* **2012,** *2*, 983.

199. Liu, J.; Li, B.-W.; Tan, Y.-Z.; Giannakopoulos, A.; Sanchez-Sanchez, C.; Beljonne, D.; Ruffieux, P.; Fasel, R.; Feng, X.; Müllen, K., *Journal of the American Chemical Society* **2015,** *137* (18), 6097-6103.

200. Sadegh, H.; Shahryari-ghoshekandi, R., *Nanomedicine Journal* **2015,** *2* (4), 231-248.

201. Di Crescenzo, A.; Ettorre, V.; Fontana, A., *Beilstein Journal of Nanotechnology* **2014,** *5*, 1675-1690.

202. Bilalis, P.; Katsigiannopoulos, D.; Avgeropoulos, A.; Sakellariou, G., *RSC Advances* **2014,** *4* (6), 2911-2934.

203. Meuer, S.; Braun, L.; Zentel, R., *Chemical Communications* **2008,** (27), 3166-3168.

204. Di Crescenzo, A.; Cambré, S.; Germani, R.; Di Profio, P.; Fontana, A., *Langmuir* **2014,** *30* (14), 3979-3987.

205. Shang, N. G.; Papakonstantinou, P.; Sharma, S.; Lubarsky, G.; Li, M.; McNeill, D. W.; Quinn, A. J.; Zhou, W.; Blackley, R., *Chemical Communications* **2012,** *48* (13), 1877-1879.

206. Lopata, K.; Thorpe, R.; Pistinner, S.; Duan, X.; Neuhauser, D., *Chemical Physics Letters* **2010,** *498* (4–6), 334-337.

207. Kastler, M. Discotic Materials for Organic Electronics. 2006.

208. Yang, B. Bottom-Up Synthesis of Graphene Nanoribbons and Nanographene Molecules with New Types of Periphery. Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, 2016.

209. Carothers, W. H., *Transactions of the Faraday Society* **1936,** *32* (0), 39-49.

210. Odian, G., *Principles of Polymerization*. Wiley: 2004.

211. Yamamoto, T.; Hayashida, N.; Maruyama, T., *Macromolecular Chemistry and Physics* **1997,** *198* (2), 341-351.

212. Loi, S.; Wiesler, U.-M.; Butt, H.-J.; Müllen, K., *Macromolecules* **2001,** *34* (11), 3661-3671.

213. Lee, J.; Cho, H.-J.; Jung, B.-J.; Cho, N. S.; Shim, H.-K., *Macromolecules* **2004,** *37* (23), 8523-8529.

214. Setayesh, S.; Grimsdale, A. C.; Weil, T.; Enkelmann, V.; Müllen, K.; Meghdadi, F.; List, E. J. W.; Leising, G., *Journal of the American Chemical Society* **2001,** *123* (5), 946-953.

215. Yamamoto, T.; Maruyama, T.; Zhou, Z.-H.; Ito, T.; Fukuda, T.; Yoneda, Y.; Begum, F.; Ikeda, T.; Sasaki, S., *Journal of the American Chemical Society* **1994,** *116* (11), 4832-4845.

216. G. Grem, V. M., F. Meghdadi, C. Paar, J. Stampfl, J. Sturm, S. Tasch, G. Leising, *Synthetic Metals* **1995,** *71* (1-3), 2193-2194.

217. Yamakawa, H.; Fujii, M., *Macromolecules* **1973,** *6* (3), 407-415.

218. Brûlet, A.; Boué, F.; Cotton, J. P., *J. Phys. II France* **1996,** *6* (6), 885-891.

219. Petekidis, G.; Vlassopoulos, D.; Fytas, G.; Rülkens, R.; Wegner, G.; Fleischer, G., *Macromolecules* **1998,** *31* (18), 6139-6147.

220. Wegner, G., *Macromolecular Symposia* **2003,** *201* (1), 1-10.

221. Müller, M.; Iyer, V. S.; Kübel, C.; Enkelmann, V.; Müllen, K., *Angewandte Chemie International Edition in English* **1997,** *36* (15), 1607-1610.

222. Dötz, F. Von zwei- zu dreidimensionalen Graphitausschnitten. Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, 2000.

223. Dötz, F.; Brand, J. D.; Ito, S.; Gherghel, L.; Müllen, K., *Journal of the American Chemical Society* **2000,** *122* (32), 7707-7717.

224. Tommasini, M.; Lucotti, A.; Alfè, M.; Ciajolo, A.; Zerbi, G., *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2016,** *152*, 134-148.

225. Reich, S.; Thomsen, C., *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **2004,** *362* (1824), 2271-2288.

226. Ferrari, A. C., *Solid State Communications* **2007,** *143* (1–2), 47-57.

227. Ferrari, A. C.; Basko, D. M., *Nat Nano* **2013,** *8* (4), 235-246.

228. Ferrari, A. C.; Meyer, J. C.; Scardaci, V.; Casiraghi, C.; Lazzeri, M.; Mauri, F.; Piscanec, S.; Jiang, D.; Novoselov, K. S.; Roth, S.; Geim, A. K., *Physical Review Letters* **2006,** *97* (18), 187401.

229. Dresselhaus, M. S.; Jorio, A.; Hofmann, M.; Dresselhaus, G.; Saito, R., *Nano Letters* **2010,** *10* (3), 751-758.

230. Saito, R.; Hofmann, M.; Dresselhaus, G.; Jorio, A.; Dresselhaus, M. S., *Advances in Physics* **2011,** *60* (3), 413-550.

231. Malard, L. M.; Pimenta, M. A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S., *Physics Reports* **2009,** *473* (5–6), 51-87.

232. Campos-Delgado, J.; Cançado, L. G.; Achete, C. A.; Jorio, A.; Raskin, J.-P., *Nano Research* **2013,** *6* (4), 269-274.

233. Negri, F.; Castiglioni, C.; Tommasini, M.; Zerbi, G., *The Journal of Physical Chemistry A* **2002,** *106* (14), 3306-3317.

234. Castiglioni, C.; Tommasini, M.; Zerbi, G., *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **2004,** *362* (1824), 2425-2459.

235. Castiglioni, C.; Mapelli, C.; Negri, F.; Zerbi, G., *The Journal of Chemical Physics* **2001,** *114* (2), 963-974.

236. Shifrina, Z. B.; Averina, M. S.; Rusanov, A. L.; Wagner, M.; Müllen, K., *Macromolecules* **2000,** *33* (10), 3525-3529.

237. Rao, A. M.; Richter, E.; Bandow, S.; Chase, B.; Eklund, P. C.; Williams, K. A.; Fang, S.; Subbaswamy, K. R.; Menon, M.; Thess, A.; Smalley, R. E.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S., *Science* **1997,** *275* (5297), 187-191.

238. Maghsoumi, A.; Brambilla, L.; Castiglioni, C.; Müllen, K.; Tommasini, M., *Journal of Raman Spectroscopy* **2015,** *46* (9), 757-764.

239. Di Donato, E.; Tommasini, M.; Fustella, G.; Brambilla, L.; Castiglioni, C.; Zerbi, G.; Simpson, C. D.; Müllen, K.; Negri, F., *Chemical Physics* **2004,** *301* (1), 81-93.

240. Zhou, J.; Dong, J., *Applied Physics Letters* **2007,** *91* (17), 173108.

241. Yamada, M.; Yamakita, Y.; Ohno, K., *Physical Review B* **2008,** *77* (5), 054302.

242. Vandescuren, M.; Hermet, P.; Meunier, V.; Henrard, L.; Lambin, P., *Physical Review B* **2008,** *78* (19), 195401.

243. Gillen, R.; Mohr, M.; Maultzsch, J., *Physical Review B* **2010,** *81* (20), 205426.

244. Verzhbitskiy, I.; De Corato, M.; Ruini, A.; Molinari, E.; Narita, A.; Hu, Y.; Schwab, M. G.; Bruna, M.; Yoon, D.; Milana, S.; Feng, X.; Müllen, K.; Ferrari, A. C.; Casiraghi, C.; Prezzi, D., *Nano Letters* **2016**.

245. G Dresselhaus, M. S. D., Riichiro Saito, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press: 1998.

246. Stephanie Reich, C. T., Janina Maultzsch *Carbon Nanotubes: Basic Concepts and Physical Properties*. Wiley-VCH: 2004.

247. Mics, Z.; Tielrooij, K.-J.; Parvez, K.; Jensen, S. A.; Ivanov, I.; Feng, X.; Müllen, K.; Bonn, M.; Turchinovich, D., *Nature Communications* **2015,** *6*, 7655.

248. Ren, L.; Zhang, Q.; Yao, J.; Sun, Z.; Kaneko, R.; Yan, Z.; Nanot, S.; Jin, Z.; Kawayama, I.; Tonouchi, M.; Tour, J. M.; Kono, J., *Nano Letters* **2012,** *12* (7), 3711-3715.

249. Docherty, C. J.; Johnston, M. B., *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves* **2012,** *33* (8), 797-815.

250. Ivan, I.; Mischa, B.; Zoltán, M.; Dmitry, T., *EPL (Europhysics Letters)* **2015,** *111* (6), 67001.

251. Ulbricht, R.; Hendry, E.; Shan, J.; Heinz, T. F.; Bonn, M., *Reviews of Modern Physics* **2011,** *83* (2), 543-586.

252. Wang, F.; Shan, J.; Islam, M. A.; Herman, I. P.; Bonn, M.; Heinz, T. F., *Nat Mater* **2006,** *5* (11), 861-864.

253. Ando, T.; Uryu, S., *physica status solidi (c)* **2009,** *6* (1), 173-180.

254. Jensen, S. A.; Ulbricht, R.; Narita, A.; Feng, X.; Müllen, K.; Hertel, T.; Turchinovich, D.; Bonn, M., *Nano Letters* **2013,** *13* (12), 5925-5930.

255. Hendry, E.; Koeberg, M.; Schins, J. M.; Nienhuys, H. K.; Sundström, V.; Siebbeles, L. D. A.; Bonn, M., *Physical Review B* **2005,** *71* (12), 125201.

256. Cunningham, P. D.; Hayden, L. M., *The Journal of Physical Chemistry C* **2008,** *112* (21), 7928-7935.

257. Ai, X.; Beard, M. C.; Knutsen, K. P.; Shaheen, S. E.; Rumbles, G.; Ellingson, R. J., *The Journal of Physical Chemistry B* **2006,** *110* (50), 25462-25471.

258. Smith, N. V., *Physical Review B* **2001,** *64* (15), 155106.

259. El Hamaoui, B.; Zhi, L.; Pisula, W.; Kolb, U.; Wu, J.; Mullen, K., *Chemical Communications* **2007,** (23), 2384-2386.

260. Jin, W.; Yamamoto, Y.; Fukushima, T.; Ishii, N.; Kim, J.; Kato, K.; Takata, M.; Aida, T., *Journal of the American Chemical Society* **2008,** *130* (29), 9434-9440.

261. Lee, M.; Kim, J.-W.; Peleshanko, S.; Larson, K.; Yoo, Y.-S.; Vaknin, D.; Markutsya, S.; Tsukruk, V. V., *Journal of the American Chemical Society* **2002,** *124* (31), 9121-9128.

262. Vo, T. H.; Shekhirev, M.; Kunkel, D. A.; Orange, F.; Guinel, M. J. F.; Enders, A.; Sinitskii, A., *Chemical Communications* **2014,** *50* (32), 4172-4174.

263. Shiral Fernando, K. A.; Lin, Y.; Sun, Y.-P., *Langmuir* **2004,** *20* (11), 4777-4778.

264. Smart, S. K.; Cassady, A. I.; Lu, G. Q.; Martin, D. J., *Carbon* **2006,** *44* (6), 1034-1047.

265. Li, X.; Wang, L.; Fan, Y.; Feng, Q.; Cui, F.-z., *Journal of Nanomaterials* **2012,** *2012*, 19.

266. Tan, J. M.; Arulselvan, P.; Fakurazi, S.; Ithnin, H.; Hussein, M. Z., *Journal of Nanomaterials* **2014,** *2014*, 20.

267. Abbas, A. N.; Liu, G.; Narita, A.; Orosco, M.; Feng, X.; Müllen, K.; Zhou, C., *Journal of the American Chemical Society* **2014,** *136* (21), 7555-7558.

268. Sako, R.; Hasegawa, N.; Tsuchiya, H.; Ogawa, M. In *Electronic band structures of graphene nanomeshes*, Silicon Nanoelectronics Workshop (SNW), 2012 IEEE, 10-11 June 2012; 2012; pp 1-2.

269. Heinz A. Staab, F. B., *Tetrahedron Letters* **1964,** *Volume 5* (Issue 7), 319-321.

270. Chang, H.-I.; Huang, H.-T.; Huang, C.-H.; Kuo, M.-Y.; Wu, Y.-T., *Chemical Communications* **2010,** *46* (38), 7241-7243.

271. Chan, J. M. W.; Swager, T. M., *Tetrahedron Letters* **2008,** *49* (33), 4912-4914.

272. Xue, J. Y.; Ikemoto, K.; Takahashi, N.; Izumi, T.; Taka, H.; Kita, H.; Sato, S.; Isobe, H., *The Journal of Organic Chemistry* **2014,** *79* (20), 9735-9739.

273. Schwab, M. G.; Takase, M.; Mavrinsky, A.; Pisula, W.; Feng, X.; Gámez, J. A.; Thiel, W.; Mali, K. S.; de Feyter, S.; Müllen, K., *Chemistry – A European Journal* **2015,** *21* (23), 8426-8434.

274. Schwab, M. G.; Qin, T.; Pisula, W.; Mavrinskiy, A.; Feng, X.; Baumgarten, M.; Kim, H.; Laquai, F.; Schuh, S.; Trattnig, R.; W. List, E. J.; Müllen, K., *Chemistry – An Asian Journal* **2011,** *6* (11), 3001-3010.

275. Lorbach, D.; Keerthi, A.; Figueira-Duarte, T. M.; Baumgarten, M.; Wagner, M.; Müllen, K., *Angewandte Chemie International Edition* **2016,** *55* (1), 418-421.

276. Hammer, B. A. G.; Moritz, R.; Stangenberg, R.; Baumgarten, M.; Mullen, K., *Chemical Society Reviews* **2015,** *44* (12), 4072-4090.

277. Hammer, B. A. G.; Müllen, K., *Chemical Reviews* **2016,** *116* (4), 2103-2140.

278. Pisula, W.; Kastler, M.; Yang, C.; Enkelmann, V.; Müllen, K., *Chemistry – An Asian Journal* **2007,** *2* (1), 51-56.

279. Wu, J.; Watson, M. D.; Zhang, L.; Wang, Z.; Müllen, K., *Journal of the American Chemical Society* **2004,** *126* (1), 177-186.

280. Kubel, C.; Eckhardt, K.; Enkelmann, V.; Wegner, G.; Mullen, K., *Journal of Materials Chemistry* **2000,** *10* (4), 879-886.

281. Feng, X.; Liu, M.; Pisula, W.; Takase, M.; Li, J.; Müllen, K., *Advanced Materials* **2008,** *20* (14), 2684-2689.

282. Tomović, Ž.; Watson, M. D.; Müllen, K., *Angewandte Chemie International Edition* **2004,** *43* (6), 755-758.

283. Sebastiani, D., *ChemPhysChem* **2006,** *7* (1), 164-175.

284. Ochsenfeld, C.; Brown, S. P.; Schnell, I.; Gauss, J.; Spiess, H. W., *Journal of the American Chemical Society* **2001,** *123* (11), 2597-2606.

285. Saalwächter, K.; Schnell, I., *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **2002,** *22* (2–3), 154-187.

286. Balm, S. P.; Kroto, H. W., *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* **1990,** *245* (2), 193-197.

287. Hellmann, H., *Acta hydrochimica et hydrobiologica* **1995,** *23* (3), 121-130.

288. Clar, E. E., *Polycyclic Hydrocarbons*. London, 1964.

289. Schluter, A. D.; Loffler, M.; Enkelmann, V., *Nature* **1994,** *368* (6474), 831-834.

290. Tan, Y.-Z.; Yang, B.; Parvez, K.; Narita, A.; Osella, S.; Beljonne, D.; Feng, X.; Müllen, K., *Nat Commun* **2013,** *4*.

291. Conti, S.; del Rosso, M. G.; Ciesielski, A.; Weippert, J.; Böttcher, A.; Shin, Y.; Melinte, G.; Ersen, O.; Casiraghi, C.; Feng, X.; Müllen, K.; Kappes, M. M.; Samorì, P.; Cecchini, M., *ChemPhysChem* **2015**, n/a-n/a.

292. Kraszkiewicz, L.; Sosnowski, M.; Skulski, L., *Synthesis* **2006,** *2006* (07), 1195-1199.

293. El Garah, M.; MacLeod, J. M.; Rosei, F., *Surface Science* **2013,** *613*, 6-14.

294. Walch, H.; Gutzler, R.; Sirtl, T.; Eder, G.; Lackinger, M., *The Journal of Physical Chemistry C* **2010,** *114* (29), 12604-12609.

295. Dumslaff, T.; Yang, B.; Maghsoumi, A.; Velpula, G.; Mali, K. S.; Castiglioni, C.; De Feyter, S.; Tommasini, M.; Narita, A.; Feng, X.; Müllen, K., *Journal of the American Chemical Society* **2016,** *138* (14), 4726-4729.

296. Rastgoo Lahrood, A.; Bjork, J.; Heckl, W. M.; Lackinger, M., *Chemical Communications* **2015,** *51* (68), 13301-13304.

297. Öfele, K.; Kreiter, C. G., *Chemische Berichte* **1972,** *105* (2), 529-540.

298. Douthwaite, R. E.; Green, M. L. H.; Silcock, P. J.; Gomes, P. T., *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **2002,** (7), 1386-1390.

299. McGuinness, D. S.; Mueller, W.; Wasserscheid, P.; Cavell, K. J.; Skelton, B. W.; White, A. H.; Englert, U., *Organometallics* **2002,** *21* (1), 175-181.

300. Herrmann, W. A.; Elison, M.; Fischer, J.; Köcher, C.; Artus, G. R. J., *Angewandte Chemie International Edition in English* **1995,** *34* (21), 2371-2374.

301. Kantchev, E. A. B.; O'Brien, C. J.; Organ, M. G., *Angewandte Chemie International Edition* **2007,** *46* (16), 2768-2813.

302. A. Herrmann, W.; Reisinger, C.-P.; Spiegler, M., *Journal of Organometallic Chemistry* **1998,** *557* (1), 93-96.

303. Yang, C.; Nolan, S. P., *Organometallics* **2002,** *21* (6), 1020-1022.

304. Grasa, G. A.; Nolan, S. P., *Organic Letters* **2001,** *3* (1), 119-122.

305. Böhm, V. P. W.; Herrmann, W. A., *Angewandte Chemie* **2000,** *112* (22), 4200-4202.

306. Lee, S.; Hartwig, J. F., *The Journal of Organic Chemistry* **2001,** *66* (10), 3402-3415.

307. Türkmen, H.; Pape, T.; Hahn, F. E.; Çetinkaya, B., *European Journal of Inorganic Chemistry* **2008,** *2008* (34), 5418-5423.

308. Organ, M. G.; Calimsiz, S.; Sayah, M.; Hoi, K. H.; Lough, A. J., *Angew Chem Int Ed Engl* **2009,** *48* (13), 2383-7.

309. Ohlendorf, G.; Mahler, C. W.; Jester, S.-S.; Schnakenburg, G.; Grimme, S.; Höger, S., *Angewandte Chemie International Edition* **2013,** *52* (46), 12086-12090.

310. Xia, J.; Bacon, J. W.; Jasti, R., *Chemical Science* **2012,** *3* (10), 3018-3021.

311. Zabula, A. V.; Filatov, A. S.; Xia, J.; Jasti, R.; Petrukhina, M. A., *Angewandte Chemie International Edition* **2013,** *52* (19), 5033-5036.

312. Golder, M. R.; Wong, B. M.; Jasti, R., *Chemical Science* **2013,** *4* (11), 4285-4291.

313. Yamamoto, T.; Chen, P.-Y.; Lin, G.; Błoch-Mechkour, A.; Jacobsen, N. E.; Bally, T.; Glass, R. S., *Journal of Physical Organic Chemistry* **2012,** *25* (10), 878-882.

314. Kraft, A.; Grimsdale, A. C.; Holmes, A. B., *Angewandte Chemie* **1998,** *110* (4), 416-443.

315. Mitschke, U.; Bauerle, P., *Journal of Materials Chemistry* **2000,** *10* (7), 1471-1507.

316. Dimitrakopoulos, C. D.; Malenfant, P. R. L., *Advanced Materials* **2002,** *14* (2), 99-117.

317. Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Hummelen, J. C., *Advanced Functional Materials* **2001,** *11* (1), 15-26.

318. Scherf, U.; Bohnen, A.; Müllen, K., *Die Makromolekulare Chemie* **1992,** *193* (5), 1127-1133.

319. Roncali, J., *Chemical Reviews* **1997,** *97* (1), 173-206.

320. Lee, Y. S.; Kertesz, M., *The Journal of Chemical Physics* **1988,** *88* (4), 2609-2617.

321. Takaba, H.; Omachi, H.; Yamamoto, Y.; Bouffard, J.; Itami, K., *Angewandte Chemie International Edition* **2009,** *48* (33), 6112-6116.

322. Segawa, Y.; Omachi, H.; Itami, K., *Organic Letters* **2010,** *12* (10), 2262-2265.

323. Golder, M. R.; Colwell, C. E.; Wong, B. M.; Zakharov, L. N.; Zhen, J.; Jasti, R., *Journal of the American Chemical Society* **2016,** *138* (20), 6577-6582.

324. Yamago, S.; Watanabe, Y.; Iwamoto, T., *Angewandte Chemie International Edition* **2010,** *49* (4), 757-759.

325. Jasti, R.; Bhattacharjee, J.; Neaton, J. B.; Bertozzi, C. R., *Journal of the American Chemical Society* **2008,** *130* (52), 17646-17647.

326. Leising, G.; Grem, G.; Leditzky, G.; Scherf, U. In *Electroluminescence devices with poly(paraphenylene) and derivatives as the active material*, 1993; pp 70-77.

327. Streitwieser, A.; Swanson, J. T., *Journal of the American Chemical Society* **1983,** *105* (8), 2502-2503.

328. Streitwieser, A.; Guibe, F., *Journal of the American Chemical Society* **1978,** *100* (14), 4532-4534.

329. Burns, D. M.; Iball, J., *Nature* **1954,** *173* (4405), 635-635.

330. Grimsdale, A. C.; Müllen, K., *Macromolecular Rapid Communications* **2007,** *28* (17), 1676-1702.

331. Chi, L.-C.; Hung, W.-Y.; Chiu, H.-C.; Wong, K.-T., *Chemical Communications* **2009,** (26), 3892-3894.

332. Poriel, C.; Liang, J.-J.; Rault-Berthelot, J.; Barrière, F.; Cocherel, N.; Slawin, A. M. Z.; Horhant, D.; Virboul, M.; Alcaraz, G.; Audebrand, N.; Vignau, L.; Huby, N.; Wantz, G.; Hirsch, L., *Chemistry – A European Journal* **2007,** *13* (36), 10055-10069.

333. Zheng, Q.; Jung, B. J.; Sun, J.; Katz, H. E., *Journal of the American Chemical Society* **2010,** *132* (15), 5394-5404.

334. Usta, H.; Risko, C.; Wang, Z.; Huang, H.; Deliomeroglu, M. K.; Zhukhovitskiy, A.; Facchetti, A.; Marks, T. J., *Journal of the American Chemical Society* **2009,** *131* (15), 5586-5608.

335. Chase, D. T.; Fix, A. G.; Kang, S. J.; Rose, B. D.; Weber, C. D.; Zhong, Y.; Zakharov, L. N.; Lonergan, M. C.; Nuckolls, C.; Haley, M. M., *Journal of the American Chemical Society* **2012,** *134* (25), 10349-10352.

336. Romain, M.; Tondelier, D.; Vanel, J.-C.; Geffroy, B.; Jeannin, O.; Rault-Berthelot, J.; Métivier, R.; Poriel, C., *Angewandte Chemie International Edition* **2013,** *52* (52), 14147-14151.

337. Romain, M.; Thiery, S.; Shirinskaya, A.; Declairieux, C.; Tondelier, D.; Geffroy, B.; Jeannin, O.; Rault-Berthelot, J.; Métivier, R.; Poriel, C., *Angewandte Chemie International Edition* **2015,** *54* (4), 1176-1180.

338. Shimizu, A.; Tobe, Y., *Angewandte Chemie International Edition* **2011,** *50* (30), 6906-6910.

339. Shimizu, A.; Kishi, R.; Nakano, M.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Hisaki, I.; Miyata, M.; Tobe, Y., *Angewandte Chemie* **2013,** *125* (23), 6192-6195.

340. Segura, J. L.; Martín, N., *Chemical Reviews* **1999,** *99* (11), 3199-3246.

341. Wang, Z.; Tomović, Ž.; Kastler, M.; Pretsch, R.; Negri, F.; Enkelmann, V.; Müllen, K., *Journal of the American Chemical Society* **2004,** *126* (25), 7794-7795.

342. Kastler, M.; Schmidt, J.; Pisula, W.; Sebastiani, D.; Müllen, K., *Journal of the American Chemical Society* **2006,** *128* (29), 9526-9534.

343. Popov, I. A.; Boldyrev, A. I., *European Journal of Organic Chemistry* **2012,** *2012* (18), 3485-3491.

344. Dias, J. R., *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **2002,** *581* (1–3), 59-69.

345. Medeiros, P. V. C.; Gueorguiev, G. K.; Stafström, S., *Carbon* **2015,** *81*, 620-628.

346. Forse, A. C.; Griffin, J. M.; Presser, V.; Gogotsi, Y.; Grey, C. P., *The Journal of Physical Chemistry C* **2014,** *118* (14), 7508-7514.

347. Popov, I. A.; Bozhenko, K. V.; Boldyrev, A. I., *Nano Research* **2012,** *5* (2), 117-123.

348. Disch, R. L.; Schulman, J. M.; Peck, R. C., *The Journal of Physical Chemistry* **1992,** *96* (10), 3998-4002.

349. Ivan Gutman, S. J. C., Vesna Ivanov-Petrović1, *Zeitschrift für Naturforschung A, A Journal of Physical Sciences* **1998,** *53a*, 699-703.

350. Eisch, J. J.; Dutta, S., *Organometallics* **2004,** *23* (18), 4181-4183.

351. Berger, H., *Journal für Praktische Chemie* **1932,** *133* (11-12), 331-349.

352. Gao, H.-Y.; Wagner, H.; Zhong, D.; Franke, J.-H.; Studer, A.; Fuchs, H., *Angewandte Chemie International Edition* **2013,** *52* (14), 4024-4028.

353. Eichhorn, J.; Heckl, W. M.; Lackinger, M., *Chemical Communications* **2013,** *49* (28), 2900-2902.

354. Kirsten I. Schiffmann, M. F., Günther Goerigk , Rolf Lauer , Peter Hinze *Ultramicroscopy* **1996,** *Volume 66* (Issues 3–4), 183-192.

355. Atamny, F.; Baiker, A.; Schlögl, R., *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* **1997,** *358* (1), 344-348.

356. Schiffmann, I. K.; Fryda, M.; Goerigk, G.; Lauer, R.; Hinze, P., *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* **1997,** *358* (1), 341-344.

357. Öberg, H.; Nestsiarenka, Y.; Matsuda, A.; Gladh, J.; Hansson, T.; Pettersson, L. G. M.; Öström, H., *The Journal of Physical Chemistry C* **2012,** *116* (17), 9550-9560.

358. Judai, K.; Worz, A. S.; Abbet, S.; Antonietti, J.-M.; Heiz, U.; Del Vitto, A.; Giordano, L.; Pacchioni, G., *Physical Chemistry Chemical Physics* **2005,** *7* (5), 955-962.

359. Zhou, H.; Liu, J.; Du, S.; Zhang, L.; Li, G.; Zhang, Y.; Tang, B. Z.; Gao, H.-J., *Journal of the American Chemical Society* **2014,** *136* (15), 5567-5570.

360. Yu, S. S.; Zhang, X. M.; Qiao, L.; Ao, Z. M.; Geng, Q. F.; Li, S.; Zheng, W. T., *RSC Advances* **2014,** *4* (3), 1503-1511.

361. Zhu, Y.-P.; Yin, L.-J.; Cheng, Y.-Q.; Yamaki, K.; Mori, Y.; Su, Y.-C.; Li, L.-T., *Food Chemistry* **2008,** *109* (4), 737-742.

362. Arotsky, J.; Butler, R.; Darby, A. C., *Journal of the Chemical Society C: Organic* **1970,** (10), 1480-1485.

363. Martin Becker, K. V., Alexander Villinger, Axel Schulz, *Z. Naturforsch* **2012,** *67b*, 643 – 649.

364. O'Brien, C. J.; Kantchev, E. A. B.; Valente, C.; Hadei, N.; Chass, G. A.; Lough, A.; Hopkinson, A. C.; Organ, M. G., *Chemistry – A European Journal* **2006,** *12* (18), 4743-4748.

365. Zhao, Q.; Chen, L.; Lang, H.; Wu, S.; Wang, L., *Chinese Journal of Chemistry* **2015,** *33* (5), 535-538.

366. Ji, Y.; Khaizourane, H.; Wein, A. N.; Verdaguer, X.; Riera, A., *European Journal of Organic Chemistry* **2012,** *2012* (30), 6058-6063.

9 Publikationsliste

- Ivan Ivanov, Yunbin Hu, Uliana Beser, Akimitsu Narita, Klaus Müllen, Dmitry Turchinovich, Mischa Bonn; "Robust photo-conductivity of graphene nanoribbons towards edge engineering", in Bearbeitung.

- Yinjuan Huang, Yiyong Mai, Uliana Beser, Joan Teyssandier, Gangamallaiah Velpula, Hans van Gorp, Lasse Arnt Straasø, Michael Ryan Hansen, Daniele Rizzo, Cinzia Casiraghi, Rong Yang, Guangyu Zhang, Dongqing Wu, Fan Zhang, Deyue Yan, Steven De Feyter, Klaus Müllen Xinliang Feng; „Poly(ethylene oxide) Functionalized Graphene Nanoribbons with Excellent Solution Processability", *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138 (32), 10136–10139 (**DOI:** 10.1021/jacs.6b07061).

- Uliana Bese, Marcel Kastler, Ali Maghsoumi, Manfred Wagner, Chiara Castiglioni, Matteo Tommasini, Akimitsu Narita, Xinliang Feng, Klaus Müllen; „A C216-Nanographene Molecule with Defined Cavity as Extended Coronoid", *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138 (13), 4322–4325 (**DOI:** 10.1021/jacs.6b01181).

- Yinjuan Huang, Yiyong Mai, Xiangwen Yang, Uliana Beser, Junzhi Liu, Fan Zhang, Deyue Yan, Klaus Müllen, and Xinliang Feng; „Temperature-Dependent Multidimensional Self-Assembly of Polyphenylene-Based „rod-Coil" Graft Polymers", *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137 (36), 11602–11605 (**DOI:** 10.1021/jacs.5b07487).

- M. Ruiz-de-Cenzano, U. Beser, M. L. Cervera, M. de la Guardia; "Fast determination of fish mineral profile. Application to Vietnamese panga fish", Ecotox. Environ. Safe., **2013**, 95, 195-201. M. Ruiz-de-Cenzano, U. Beser, M. L. Cervera, M. de la Guardia; "Fast determination of fish mineral profile. Application to Vietnamese panga fish", Ecotox. Environ. Safe., **2013**, 95, 195-201.

10 Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name	Uliana Beser
Geburtsdatum	21.11.1986
Geburtsort	Swetlyi, Russland

Ausbildung:

12/2012 – 08/2016	Max-Planck Institut für Polymerforschung, Mainz *Doktorandin* (Arbeitskreis Synthetische Chemie, Prof. Dr. Klaus Müllen); Thema „Synthese von Graphenausschnitten mit einer definierten Bandlücke“
03/2012 – 11/2012	Johannes Gutenberg-Universität, Mainz *Diplomandin* (Arbeitskreis Organische Chemie, Prof. Dr. Heiner Detert); Thema „Synthese von *ortho*-N-dialkinylsulfonamiden und deren Rhodium-katalysierte [2+2+2]-Cycloaddition“
10/2006 – 02/2012	Johannes Gutenberg-Universität, Mainz *Studiengang Diplom Chemie*; Schwerpunkte: Anorganische, Organische, Physikalische und Analytische Chemie
03/2011 - 08/2011:	Universität Valencia, Spanien *Forschungsaufenthalt* (Arbeitskreis von Prof. Dr. Miguel de la Guardia); Thema „Mineral profile of panga fish: Analysis of trace elements by ICP- OES. Direct determination of Hg”

09/2002 – 03/2006	Marion Dönhoff Gymnasium, Lahnstein *Abitur*; Leistungsfächer: Chemie, Mathematik, Erdkunde
09/1993 – 05/2002	Gymnasium, Russland

Sprachkenntnisse:

Russisch	Muttersprache
Englisch	Verhandlungssicher
Spanisch	Erweiterte Kenntnisse

11 Danksagung

In erster Linie möchte ich mich bei meinem Doktorvater XXXXXXXX für die vielseitige Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit bedanken. Ohne seine stete Diskussions- und Hilfsbereitschaft wäre ihre Anfertigung nicht möglich.

Meinen Projektleitern XXXXXXXX und XXXXXXXXX danke ich für die enge Zusammenarbeit und wertvolle Anregungen. Bei XXXXXX möchte ich mich außerdem für die mühevollen und schnellen Korrekturen, seine motivierende Art und die Einführung in die japanische Esskultur herzlich bedanken.

Ein besonderer Dank geht an meine Kooperationspartner: XXXXXXX für die Lichtstreuungsexperimente am Poly-*para*-phenylen, XXXXXXXX und XXXXXX für die THz-Spektroskopie an GNR, XXXXXXXX für detaillierte Raman-Untersuchung am GNR sowie XXXXXXX für die FTIR-Messung und theoretischen Berechnungen am Coronoid C216, welche einen enormen Beitrag zur Aufklärung der Struktur leisteten. Ich danke weiterhin XXXXXXXX und XXXXXXXX für die Messung der Festkörper-NMR-Spektren. Der Gruppe um XXXXXXX danke ich für die Zusammenarbeit auf dem Gebiet der oberflächengestützten Poylmerisation und die eindrucksvollen STM-Aufnahmen.

XXXXXXXXX und XXXXXXX danke ich herzlich für die Unterstützung bei den zahlreichen NMR-Messungen und -Auswertungen. Des Weiteren danke ich XXXXXX für die GPC-Messungen sowie XXXXXX für die vielen MALDI-TOF-Messungen. Besonderer Dank geht an XXXXXXX für die Messung von HR-MALDI-TOF-Spektren. Bei XXXXXXXX möchte ich mich für die synthetische Hilfe während der Anfertigung dieser Arbeit bedanken.

Ferner möchte ich mich bei meinen ehemaligen und aktuellen Laborkollegen für die angenehme Arbeitsatmosphäre, zahlreichen Diskussionen und Hilfsbereitschaft im Laboralltag bedanken.

Ich danke weiterhin meinen Kollegen im Büro für die Aufmunterungsworte in den schwierigen Zeiten und außerordentlich freundliche Atmosphäre. In diesem Kontext danke ich ebenfalls meinen Mädels für die vielen netten Stunden außerhalb des

Instituts. Besonderes in den schwierigen Momenten war Eure Unterstützung während den vier Jahren außerordentlich wichtig für mich. Für die Korrekturen dieser Arbeit möchte ich mich herzlich bei XXXXXXX, XXXXXXX, XXXXXXXX und XXXXXXX bedanken.

Dem gesamten AK danke ich für die freundliche Aufnahme in die Arbeitsgruppe. Dank euch wird diese Zeit positiv in meiner Erinnerung bleiben.

Nicht zuletzt danke ich von ganzem Herzen XXXXXX für ihre Freundschaft und meiner Familie dafür, dass sie immer hinter mir stehen.