

# **SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG NEUARTIGER GRAPHENNANOSTREIFEN UND GRAPHENMOLEKÜLE MIT ARMLEHNEN- UND ZICKZACK-KANTEN**

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

Tim Dumslaff

geboren in Koblenz

Mainz, 2017

Dekan: Univ.-Prof. Dr. Angelika Kühnle

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Klaus Müllen

2. Berichterstatter: Prof. Dr. Heiner Detert

Tag der mündlichen Prüfung: 23.05.2017

Die folgende Arbeit wurde in der Zeit von August 2013 bis Februar 2017 im Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz unter der Betreuung von Prof. Dr. Klaus Müllen durchgeführt.

*Meinen Eltern*



## INHALTSVERZEICHNIS

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1 ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS .....</b>  | <b>X</b>  |
| <b>2 EINLEITUNG .....</b>   | <b>0</b>  |
| 2.1 GRAPHEN .....   | 0         |
| 2.2 GRAPHENNANOSTREIFEN .....   | 2         |
| 2.2.1 <i>Top-Down-Synthesen von Graphennanostreifen</i> .....   | 7         |
| 2.2.2 <i>Synthetische Bottom-Up-Synthesen von Graphennanostreifen mit Bucht- und Armlehnenstrukturen</i> .....                          | 9         |
| 2.2.3 <i>Synthetische Bottom-Up-Synthesen von Graphennanostreifen mit Zickzackstrukturen</i> .....                                      | 15        |
| 2.2.4 <i>Bottom-Up-Synthesen von Graphennanostreifen via CVD und thermischer Polymerisation auf einer Metalloberfläche im UHV</i> ..... | 18        |
| 2.3 POLYCYCLISCHE AROMATISCHE KOHLENWASSERSTOFFE UND NANOGRAPHENE .....   | 25        |
| 2.3.1 <i>Vollbenzenoide PAHs und Nanographene</i> .....   | 25        |
| 2.3.2 <i>Synthesestrategien für vollbenzenoide PAHs und Nanographene und deren Charakterisierung</i> .....                              | 28        |
| 2.3.3 <i>Synthesestrategien für nicht-vollbenzenoide PAHs und Nanographene und deren Charakterisierung</i> .....                        | 31        |
| <b>3 SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG VON 9-ATOM BREITEN ARMLEHNEN-GRAPHENNANOSTREIFEN .....</b>  | <b>37</b> |
| 3.1 MOTIVATION UND ZIELSETZUNG.....   | 37        |
| 3.2 SYNTHESE DES BROM-SUBSTITUIERTEN MONOMERS FÜR 9-AGNRs .....   | 41        |
| 3.3 SYNTHESE EINES IOD-SUBSTITUIERTEN MONOMERS FÜR 9-AGNRs .....  | 45        |
| 3.4 OBERFLÄCHENSYNTHESE DER 9-AGNRs.....  | 48        |
| 3.5 ANALYSE DER DEFEKTE IN 9-AGNRs.....   | 52        |
| 3.6 CVD-SYNTHESE UND TERAHERTZ-FOTOLEITFÄHIGKEIT VON 9-AGNRs .....  | 53        |
| 3.7 FELDEFFEKTTTRANSISTOREN AUS 9AGNRs .....  | 59        |
| 3.8 SYNTHESE EINER MODELLVERBINDUNG DES 9-AGNRs.....  | 62        |
| 3.9 VERSUCH DER SYNTHESE VON 9-AGNRs IN LÖSUNG VIA YAMAMOTO-POLYMERISATION .....  | 66        |
| 3.10 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK .....   | 72        |

|          |  |            |
|----------|--|------------|
| <b>4</b> | <b>SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG VON GRAPHENNANOSTREIFEN UND NANOGRAPHENEN MIT ZICKZACK-STRUKTUREN.....</b> | <b>74</b>  |
| 4.1      | MOTIVATION UND ZIELSETZUNG.....  | 74         |
| 4.2      | BOTTOM-UP SYNTHESSE VON NEUARTIGEN $N=6$ GRAPHENNANOSTREIFEN MIT ZICKZACK-STRUKTUR.....                      | 80         |
| 4.3      | SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG VON AUSSCHNITTEN AUS 6-ZGNRS ALS MODELLVERBINDUNGEN.....                      | 124        |
| 4.4      | SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG VON HBC MIT VIER K-REGIONEN .....   | 137        |
| 4.5      | VERSUCH DER SYNTHESSE VON HBC MIT SECHS K-REGIONEN (CIRCUMCORONEN) .   | 158        |
| 4.6      | ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....  | 180        |
| <b>5</b> | <b>EXPERIMENTALTEIL .....</b>  | <b>184</b> |
| 5.1      | ALLGEMEINE INFORMATIONEN .....   | 184        |
| 5.1.1    | <i>Lösungsmittel und Chemikalien</i> .....   | 184        |
| 5.1.2    | <i>Chromatographie</i> .....   | 184        |
| 5.1.3    | <i>Inertgas</i> .....  | 184        |
| 5.1.4    | <i>Mikrowellenreaktionen</i> .....   | 184        |
| 5.2      | ANALYTIK-METHODEN .....  | 185        |
| 5.2.1    | <i>Massenspektrometrie (FD-Masse, HR-MALDI-ToF)</i> .....  | 185        |
| 5.2.2    | <i>NMR-Spektroskopie</i> .....   | 185        |
| 5.2.3    | <i>Elementaranalyse</i> .....  | 185        |
| 5.2.4    | <i>Schmelzpunktbestimmung</i> .....  | 186        |
| 5.2.5    | <i>Optische Spektroskopie</i> .....  | 186        |
| 5.2.6    | <i>Raman-Spektroskopie</i> .....   | 186        |
| 5.2.7    | <i>IR-Spektroskopie</i> .....  | 186        |
| 5.2.8    | <i>Einkristallstrukturanalyse</i> .....  | 186        |
| 5.2.9    | <i>STM-Aufnahmen ( HBC mit vier K-Regionen)</i> .....  | 187        |
| 5.2.10   | <i>STM und nc-AFM-Visualisierung (Graphennanostreifen)</i> .....   | 187        |
| 5.3      | SYNTHESEN .....  | 188        |
| 5.3.1    | <i>(2,5-Dibromphenyl)-2-(hydroxyimino)acetamid (I-3)</i> .....   | 188        |
| 5.3.2    | <i>4,7-Dibromindolin-2,3-dion (I-4)</i> .....  | 189        |
| 5.3.3    | <i>2-Amino-3,6-dibrombenzoesäure (I-5)</i> .....   | 189        |
| 5.3.4    | <i>1,4-Dibrom-2,3-diiodbenzol (I-6)</i> .....  | 190        |

|        |  |     |
|--------|--|-----|
| 5.3.5  | 3',6'-Dibrom-1,1':2',1''-terphenyl (I-7)   | 191 |
| 5.3.6  | (2,3-Dibrom-1,4-phenylen)bis(trimethylsilan) (I-9)   | 192 |
| 5.3.7  | 3',6'-Bis(trimethylsilyl)-1,1':2',1''-terphenyl (I-10)   | 193 |
| 5.3.8  | 3',6'-Diiod-1,1':2',1''-terphenyl (I-11)   | 194 |
| 5.3.9  | 2,2'-(3,6-Dibrom-1,2-phenylen)dinaphthalin (I-14)  | 195 |
| 5.3.10 | 2,2'-(3,6-Dibrom-1,2-phenylen)dianthracen (I-15)   | 196 |
| 5.3.11 | 3',6'-Dibrom-4,4''-di-tert-butyl-1,1':2',1''-terphenyl (I-16)  | 197 |
| 5.3.12 | 2-(4,4''-Di-tert-butyl-[1,1':2',1''-terphenyl]-3'-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (I-17a)                     | 198 |
| 5.3.13 | 4,4'''-Di-tert-Butyl-2'',3'',3''',6'-tetrakis(4-(tert-butyl)phenyl)-1,1':2',1'':4'',1''':2''',1''''-quinquephenyl (I-18) | 199 |
| 5.3.14 | Hexa-tert-Butyl-PAH (I-19)   | 200 |
| 5.3.15 | (4-Dodecylphenyl)boronsäure (I-20)   | 201 |
| 5.3.16 | 3',6'-Dibrom-4,4''-didodecyl-1,1':2',1''-terphenyl (I-21)  | 201 |
| 5.3.17 | (4,4''-Didodecyl-[1,1':2',1''-terphenyl]-3',6'-diyl)bis(trimethylsilan) (I-22)   | 202 |
| 5.3.18 | 4,4''-Didodecyl-3',6'-diiod-1,1':2',1''-terphenyl (I-23)   | 204 |
| 5.3.19 | 7-Brom-2-naphthol (2-3)  | 205 |
| 5.3.20 | 3',5'-Dimethylbiphenyl-4-carbaldehyd (2-6)   | 206 |
| 5.3.21 | 2,12-Dibrom-14-(3',5'-dimethylbiphenyl-4-yl)-14H-dibenzo[a,j]xanthen (2-7)   | 207 |
| 5.3.22 | 2,12-Dibrom-14-(3',5'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-14H-dibenzo[a,j]xanthen-14-ol (2-8)                                 | 208 |
| 5.3.23 | 2,12-Dibrom-14-(3',5'-dimethylbiphenyl-4-yl)-dibenzo[a,j]-xanthenium-Tetrafluoroborat (2-9)                              | 209 |
| 5.3.24 | 2,12-Dibrom-14-(3',5'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-7-phenylbenzo[m]tetraphen (2-10)                                    | 210 |
| 5.3.25 | 2-(Perfluorphenyl)acetonitril (2-12)   | 211 |
| 5.3.26 | 2-(Perfluorphenyl)essigsäure (2-13)  | 211 |
| 5.3.27 | Natrium-2-(perfluorphenyl)acetat (2-14)  | 212 |
| 5.3.28 | 2,12-Dibrom-14-(3',5'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-7-(perfluorphenyl)benzo[m]tetraphen (2-15)                          | 213 |
| 5.3.29 | ((2-Brom-4-methoxyphenyl)ethynyl)triisopropylsilan (2-21)  | 214 |

|        |   |     |
|--------|---|-----|
| 5.3.30 | <i>Triisopropyl((4-methoxy-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)ethynyl)silan (2-22)</i> .....   | 215 |
| 5.3.31 | <i>(3',5'-Dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)trimethylsilan (2-25)</i> .....   | 216 |
| 5.3.32 | <i>(3',5'-Dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)boronsäure (2-26)</i> .....   | 217 |
| 5.3.33 | <i>1,3-Dibrom-2-iodbenzol (2-28)</i> .....  | 217 |
| 5.3.34 | <i>2,6-Dibrom-3'',5''-dimethyl-1,1':4',1''-terphenyl (2-29)</i> .....   | 218 |
| 5.3.35 | <i>Triisopropyl((5-methoxy-3'-(5-methoxy-2-((triisopropylsilyl)ethynyl)phenyl)-3''',5'''-dimethyl-[1,1':2',1'':4'',1'''-quaterphenyl]-2-yl)ethynyl)silan (2-30)</i> ..... | 219 |
| 5.3.36 | <i>2-Ethynyl-3'-(2-ethynyl-5-methoxyphenyl)-5-methoxy-3''',5'''-dimethyl-1,1':2',1'':4'',1'''-quaterphenyl (2-31)</i> .....   | 220 |
| 5.3.37 | <i>14-(3',5'-Dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-2,12-dimethoxybenzo[m]tetraphen (2-32)</i> .....  | 221 |
| 5.3.38 | <i>14-(3',5'-Dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)benzo[m]tetraphen-2,12-diol (2-33)</i><br>.....  | 222 |
| 5.3.39 | <i>14-(3',5'-Dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)benzo[m]tetraphen-2,12-diyl bis(trifluormethansulfonat) (2-34)</i> .....   | 222 |
| 5.3.40 | <i>2,12-Dibrom-14-(3',5'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)benzo[m]tetraphen (2-35)</i> .....   | 223 |
| 5.3.41 | <i>2,12-Dibrom-7,14-diphenylbenzo[m]tetraphen (2-36)</i> .....  | 224 |
| 5.3.42 | <i>14-([1,1'-Biphenyl]-4-yl)-2,12-dibrom-7-phenylbenzo[m]tetraphen (2-37)</i><br>.....  | 226 |
| 5.3.43 | <i>14-([1,1'-Biphenyl]-4-yl)-2,12-dibrombenzo[m]tetraphen (2-38)</i> .....  | 227 |
| 5.3.44 | <i>(4''-Brom-[1,1':4',1''-terphenyl]-4-yl)trimethylsilan (2-40)</i> .....   | 228 |
| 5.3.45 | <i>(3''',5'''-Dimethyl-[1,1':4',1'':4'',1'''-quaterphenyl]-4-yl)trimethylsilan (2-41)</i><br>.....  | 229 |
| 5.3.46 | <i>4'''-Iodo-3,5-dimethyl-1,1':4',1'':4'',1'''-quaterphenyl (2-43)</i> .....  | 230 |
| 5.3.47 | <i>2-(3''',5'''-Dimethyl-[1,1':4',1'':4'',1'''-quaterphenyl]-4-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (2-44)</i> .....  | 231 |
| 5.3.48 | <i>2,6-Dibrom-3''',5'''-dimethyl-1,1':4',1'':4'',1'''-quaterphenyl (2-45)</i><br>.....  | 232 |
| 5.3.49 | <i>5-Brom-2-((triisopropylsilyl)ethynyl)anilin (2-59)</i> .....   | 233 |
| 5.3.50 | <i>4'-Methoxy-4-((triisopropylsilyl)ethynyl)-[1,1'-biphenyl]-3-amin (2-60)</i> .  | 234 |

|        |  |     |
|--------|--|-----|
| 5.3.51 | 4'-Methoxy-4-((triisopropylsilyl)ethynyl)-[1,1'-biphenyl]-3-diazonium-tetrafluoroborat (2-61).....   | 235 |
| 5.3.52 | ((3-Iod-4'-methoxy-[1,1'-biphenyl]-4-yl)ethynyl)triisopropylsilan (2-62).  | 235 |
| 5.3.53 | Triisopropyl((4'-methoxy-3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)ethynyl)silan (2-63).....  | 236 |
| 5.3.54 | Triisopropyl((4-methoxy-3''-(4'-methoxy-4-((triisopropylsilyl)- ethynyl)-[1,1'-biphenyl]-3-yl)-3''''',5'''''-dimethyl-[1,1':3',1'':2'',1''':4''',1''''':4''',1''''':4''',1''''''-sepiphenyl]-4'-yl)ethynyl)silan (2-64)..... | 237 |
| 5.3.55 | Bis-ethinyl-Derivat des erweiterten U (2-65) .....   | 238 |
| 5.3.56 | 14-(3''',5''''-Dimethyl-[1,1':4',1'':4'',1'''-quaterphenyl]-4-yl)-2,12-bis(4-methoxyphenyl)benzo[m]tetraphen (2-66).....   | 239 |
| 5.3.57 | 4,4'-(14-(3''',5''''-Dimethyl-[1,1':4',1'':4'',1'''-quaterphenyl]-4-yl)benzo[m]tetraphen-2,12-diyl)diphenol (2-67).....  | 240 |
| 5.3.58 | (14-(3''',5''''-Dimethyl-[1,1':4',1'':4'',1'''-quaterphenyl]-4-yl)benzo[m]tetraphen-2,12-diyl)bis(4,1-phenylen) bis(trifluormethansulfonat) (2-68).....  | 241 |
| 5.3.59 | 2,12-Dibrom-7-(4-(tert-butyl)phenyl)-14-(3',5'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)benzo[m]tetraphen (2-74).....   | 242 |
| 5.3.60 | 7-(4-(tert-Butyl)phenyl)-14-(3',5'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-2,12-di(naphthalin-2-yl)benzo[m]tetraphen (2-75) .....   | 243 |
| 5.3.61 | 7-(4-(tert-Butyl)phenyl)-14-(3',5'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-2,12-di(pyren-1-yl)benzo[m]tetraphen (2-79).....   | 245 |
| 5.3.62 | 7-(4-(tert-Butyl)phenyl)-14-(3',5'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-2,12-bis(5,6,7,8-tetrahydronaphthalin-2-yl)benzo[m]tetraphen (2-75).....   | 246 |
| 5.3.63 | 7-(4-(tert-Butyl)phenyl)-14-(3',5'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-2,12-di-p-tolylbenzo[m]tetraphen (2-90).....   | 248 |
| 5.3.64 | 3-(4-(tert-Butyl)phenyl)-10,11,13,14-tetramethyltribenzo[bc,ef,uv]-naphtho[2,1,8,7-hijk]ovalen (2-91) .....  | 249 |
| 5.3.65 | 2,2'',6,6''-Tetrabrom-1,1':4',1''-terphenyl (2-104) .....  | 250 |
| 5.3.66 | ((2-Bromphenyl)ethynyl)triisopropylsilan (2-106) .....   | 251 |
| 5.3.67 | Triisopropyl((2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)ethynyl)silan (2-107).....   | 251 |

|          |  |            |
|----------|--|------------|
| 5.3.68   | ((3'-(2-((Triisopropylsilyl)ethynyl)phenyl)-2''''-(triisopropylsilyl- ethynyl)-6''''-(2-(triisopropylsilylethynyl)phenyl)-[1,1':2',1'':4'',1''':2''',1''''-quinquephenyl]-2-yl) ethynyl)triisopropylsilan (2-108)..... | 252        |
| 5.3.69   | 2,2''''-Diethynyl-3',6''''-bis(2-ethynylphenyl)-1,1':2',1'':4'',1''':2''',1''''-quinquephenyl (2-109).....   | 253        |
| 5.3.70   | 2,2''''-Bis((4-(tert-butyl)phenyl)ethynyl)-3',6''''-bis(2-((4-(tert-butyl)phenyl)ethynyl)phenyl)-1,1':2',1'':4'',1''':2''',1''''-quinquephenyl (1-111)....   | 254        |
| 5.3.71   | 1,4-Bis(6,8-bis(4-(tert-butyl)phenyl)-5,9-diiodbenzo[m]tetraphen-14-yl)benzol (1-112).....   | 256        |
| 5.3.72   | HBC mit vier K-Regionen (1-113).....   | 257        |
| 5.3.73   | ((2-Brom-5-methylphenyl)ethynyl)triisopropylsilan (2-115).....   | 258        |
| 5.3.74   | Triisopropyl((5-methyl-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)ethynyl)silan (2-116).....  | 259        |
| 5.3.75   | Tetramethyl-Tetra-TIPS-Oligophenylene (2-117).....   | 260        |
| 5.3.76   | 2,2''''-Diethynyl-3',6''''-bis(2-ethynyl-4-methylphenyl)-4,4''''-dimethyl-1,1':2',1'':4'',1''':2''',1''''-quinquephenyl (2-118).....   | 261        |
| 5.3.77   | 2,2''''-Bis((4-(tert-butyl)phenyl)ethynyl)-3',6''''-bis(2-((4-(tert-butyl)phenyl)ethynyl)-4-methylphenyl)-4,4''''-dimethyl-1,1':2',1'':4'',1''':2''',1''''-quinquephenyl (2-120).....                                  | 262        |
| 5.3.78   | 1,4-Bis(6,8-bis(4-(tert-butyl)phenyl)-5,9-diiod-3,11-dimethylbenzo[m]tetraphen-14-yl)benzol (2-121).....   | 263        |
| 5.3.79   | Tetraiod-Tetramethyl-PAH (2-122).....  | 265        |
| 5.3.80   | (4-Brom-3-iodphenyl)methanol (2-132).....  | 266        |
| 5.3.81   | 2-((4-Brom-3-iodbenzyl)oxy)tetrahydro-2H-pyran (2-134).....  | 266        |
| 5.3.82   | Triisopropyl((5-(((tetrahydro-2H-pyran-2-yl)oxy)methyl)-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)ethynyl)silan (2-135).....   | 267        |
| 5.3.83   | TIPS4-OR4-Oligophenylene (2-136).....  | 268        |
| 5.3.84   | 4,4''''-Bis(cyclohexyloxy)-3',6''''-bis(4-((cyclohexyloxy)methyl)-2-ethynylphenyl)-2,2''''-diethynyl-1,1':2',1'':4'',1''':2''',1''''-quinquephenyl (2-137).....  | 269        |
| 5.3.85   | tBu4-OR4-Oligophenylene (2-138).....   | 270        |
| <b>6</b> | <b>LITERATUR.....</b>  | <b>272</b> |
| <b>7</b> | <b>PUBLIKATIONEN UND PATENTE .....</b>   | <b>282</b> |

# 1 ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

|   |   |
|---|---|
| a.u   | arbitrary unit (willkürliche Einheit)                                     |
| AGNR  | Armchair Graphene Nanoribbon<br>(Armlehnen-Graphennanostreifen)           |
| BuLi  | Butyllithium  |
| CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>               | deutertes Dichlormethan   |
| C <sub>2</sub> D <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> | deutertes Tetrachlorethan   |
| CVD   | Chemical Vapor Deposition<br>(chemische Gasphasenabscheidung)             |
| d (NMR-Spektren)                              | Dublett   |
| DC  | Dünnschichtchromatographie  |
| DCM   | Dichlormethan   |
| eV  | Elektronvolt  |
| FD  | Felddesorption  |
| h   | Stunden   |
| GNR   | Graphene Nanoribbon<br>(Graphennanostreifen)                              |
| HBC   | Hexa- <i>peri</i> -hexabenzocoronen                                       |
| HOMO  | Highest Occupied Molecular Orbital<br>(höchstes besetztes Molekülorbital) |

|                  |   |
|------------------|---|
| LUMO             | Lowest Unoccupied Molecular Orbital<br>(niedrigstes unbesetztes Molekülorbital) |
| $M_w$            | Molekulargewicht (Gewichtsmittel)   |
| m/z              | Masse pro Ladung  |
| MALDI-ToF        | Matrix Assisted Laser<br>Desorption/Ionisation – Time of Flight                 |
| min.             | Minuten   |
| MS               | Massenspektrometrie   |
| MSA              | Maleinsäureanhydrid   |
| nc-AFM           | Non-Contact Atomic Force Microscopy<br>(Nicht-Kontakt Rasterkraftmikroskopie)   |
| NIR              | Near Infrared (naher Infrarotbereich)   |
| NMR              | Nuclear Magnetic Resonance  |
| FET              | Feldeffekttransistor  |
| PAH              | polycyclischer aromatischer<br>Kohlenwasserstoff                                |
| PmPV             | Poly( <i>m</i> -phenylenvinylen-co- 2,5-dioctoxy-<br><i>p</i> -phenylenvinylen) |
| ppm              | parts per million   |
| PPP              | Poly- <i>para</i> -phenylen   |
| q (NMR-Spektren) | Quartett  |

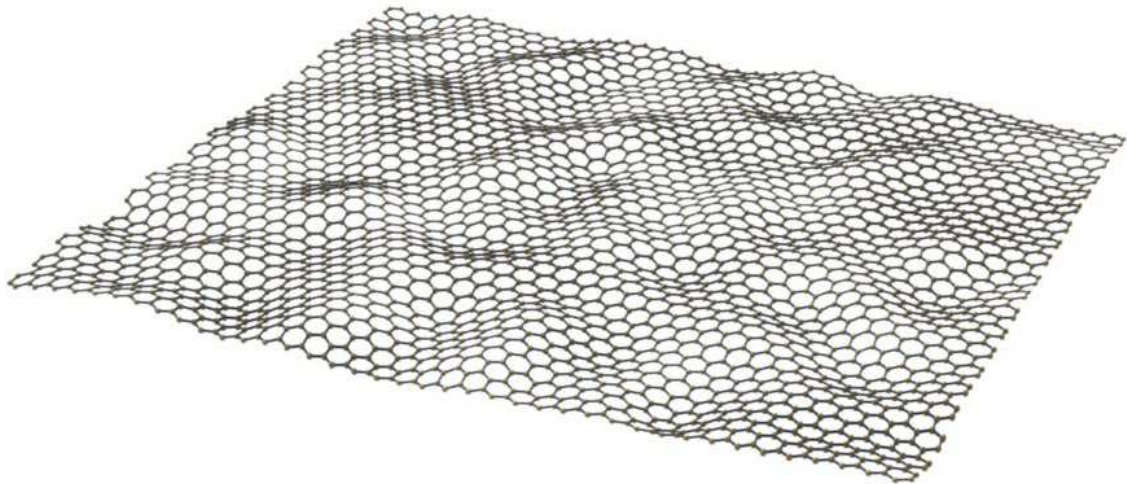


|                  |  |
|------------------|--|
| RT               | Raumtemperatur   |
| s (NMR-Spektren) | Singulett  |
| STM              | Scanning Tunneling Microscopy<br>(Rastertunnelmikroskopie)     |
| STS              | Scanning Tunneling Spectroscopy<br>(Rastertunnelspektroskopie) |
| t (NMR-Spektren) | Triplett   |
| THF              | Tetrahydrofuran  |
| THz              | Terrahertz   |
| TMS              | Trimethylsilyl   |
| UV/Vis           | Ultraviolett/Visible   |
| z.B.             | zum Beispiel   |
| ZGNR             | Zigzag Graphene Nanoribbon<br>(Zickzack-Graphennanostreifen)   |
| $\delta$         | chemische Verschiebung [ppm]                                   |
| $\epsilon$       | molarer dekadischer Extinktionskoeffizient                     |
| $\lambda$        | Wellenlänge [nm]   |



## 2 EINLEITUNG

### 2.1 Graphen



**Abbildung 1: Schematische Struktur von Graphen**

Der Name Graphen beschreibt eine zweidimensionale Schicht von  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen. Dessen honigwabeförmiges Netzwerk ist der Grundbaustein für viele andere wichtige Kohlenstoffallotrope. Wird es gestapelt, gelangt man zum dreidimensionalen Graphit, aufgerollt ergibt es 1D Nanoröhren und 0D Fullerene. Die weitreichende  $\pi$ -Konjugation in Graphen resultiert in außergewöhnlichen thermischen, mechanischen und elektronischen Eigenschaften, welche bereits seit langer Zeit Inhalt von vielen theoretischen Studien sind und in den letzten 10-20 Jahren auch für Experimentalchemiker und -physiker zu einem hochinteressanten Feld gehören. Während zunächst Graphit mit immer weniger Graphenlagen untersucht wurde<sup>1</sup>, ging ein Ruck durch die chemische und physikalische Gemeinschaft, als Geim et al. 2004 erstmals monoatomare Schichten aus Graphit an der Manchester-Universität isolieren konnten - Graphen<sup>2</sup>.

## 2 Einleitung

Bis zu diesem Zeitpunkt wurde angenommen, dass zweidimensionale Kristalle thermodynamisch instabil seien<sup>3-4</sup>. Quasi-zweidimensionale Filme mussten bisher durch ein entsprechendes Substrat stabilisiert werden, was sich ebenfalls auf die elektronischen Eigenschaften auswirkt, sodass die eigentlichen Qualitäten von Graphen nie direkt untersucht werden konnten<sup>5</sup>. Geim und Novoselov haben es durch ihre mechanische Exfolierungstechnik geschafft, zweidimensionale Kristalle aus dreidimensionalem Graphit herauszulösen.<sup>5</sup> Ein- und mehrlagige Schichten waren an das Substrat nur über van der Waals-Kräfte gebunden und ließen sich durch Wegätzen von diesem als freistehende Graphenschichten erhalten.<sup>6-9</sup> Hierdurch konnten erstmalig die intrinsischen Eigenschaften von Graphen, welche sehr stark von der Anzahl der Schichten und von der Güte des Kristallgitters abhängig sind, untersucht werden,<sup>10-11</sup> zu welchen der ambipolare Feldeffekt<sup>2</sup>, der Quantum Hall Effekt bei Raumtemperatur<sup>12</sup> und die Messung von extrem hohem Ladungsträgertransport<sup>13</sup> zählen. Diese Befunde generierten ein hohes Interesse für die Anwendung von Graphen in thermisch<sup>14</sup> und elektrisch leitenden<sup>15</sup> Materialien, Sensoren, transparenten Elektroden für Displays<sup>16</sup>, Solarzellen<sup>17</sup> und in der Katalyse<sup>18</sup>. Der Einsatz von Graphen in elektronischen Bauteilen stellt bis heute eine große Herausforderung dar. Dies liegt an der bisher nicht erreichten Reproduzierbarkeit von qualitativ hochwertigem Material in großen Mengen<sup>19</sup>.

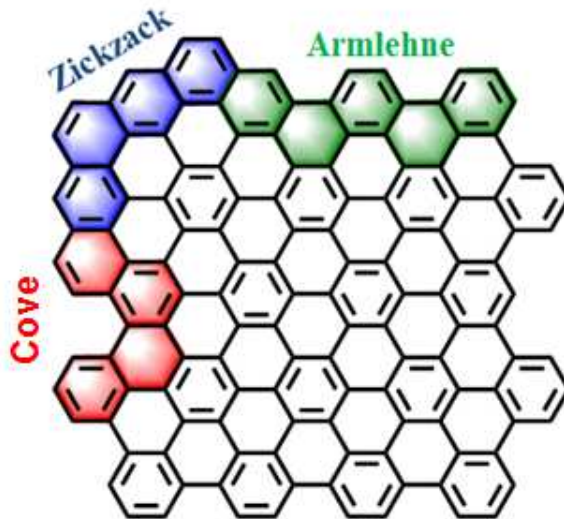
Bisher hat der „top-down“-Ansatz der mechanischen Exfolierung die qualitativ hochwertigsten Ergebnisse erbracht. Diese Methode erreicht jedoch weder einen hohen Durchsatz noch große Ausbeuten. Das erhaltene Graphen besitzt dabei weiterhin keine definierte Größe, Form und Kantenstruktur. Weitere „top-down“-Ansätze sind die lösungsbasierte chemische Exfolierung<sup>20</sup> und die elektrochemische Exfolierung<sup>21</sup>. Neben den genannten Prozeduren, welche von Graphit ausgehen, gibt es die sogenannten „bottom-up“-Methoden ausgehend von kleinen organischen Molekülen. Hierzu gehören die chemische Gasphasenabscheidung (eng.: chemical vapor deposition, CVD), die thermische Zersetzung von Siliziumcarbid und die organische Synthese basierend auf kleinen definierten Vorläufermolekülen<sup>22-25</sup>. Graphen als unendlich große Monolage ist halbmetallisch und besitzt keine Bandlücke<sup>26</sup>. Dadurch kann die Leitung von Elektronen nicht abgeschaltet werden, sobald sie einmal eingeschaltet wurde. Daher ist es notwendig, eine genügend große Bandlücke im Graphen zu erzeugen, ohne dabei

dessen Leistung großartig zu verändern - unter Erhaltung der exzellenten Transporteigenschaften.

Eine Möglichkeit, dies zu realisieren, ist die Variation der Ladungsträgerkonzentration in zweilagigem Graphen durch chemisches Dotieren<sup>27</sup> oder durch Anlegen eines senkrechten elektrischen Feldes<sup>28</sup>. Da das Herstellen von strikt zweischichtigem dotiertem Graphen präparativ sehr schwierig ist, muss nach anderen Methoden gesucht werden, die den gleichen Effekt erzielen, ohne das Material grundlegend zu verändern. Das bisher vielversprechendste Mittel, um die Bandlücke in Graphen zu öffnen und abzustimmen, stellt die strukturelle Begrenzung des Kohlenstoffmaterials auf nanometer-breite Streifen (eng.: Graphenenanoribbons, GNRs) oder kleine definierte Graphenausschnitte (polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe, eng.: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), Nanographene) dar, was in den folgenden Abschnitten näher erläutert werden soll. Durch Reduktion der äußeren Abmaße werden die Ladungsträger räumlich beschränkt, wodurch der sogenannte Quantum-Confinement-Effekt beobachtet werden kann, sobald die Größe der Graphenausschnitte vergleichbar mit der Wellenlänge eines Elektrons ist. Hieraus resultiert, dass die Energielücke des Systems stark größenabhängig wird.<sup>29</sup>

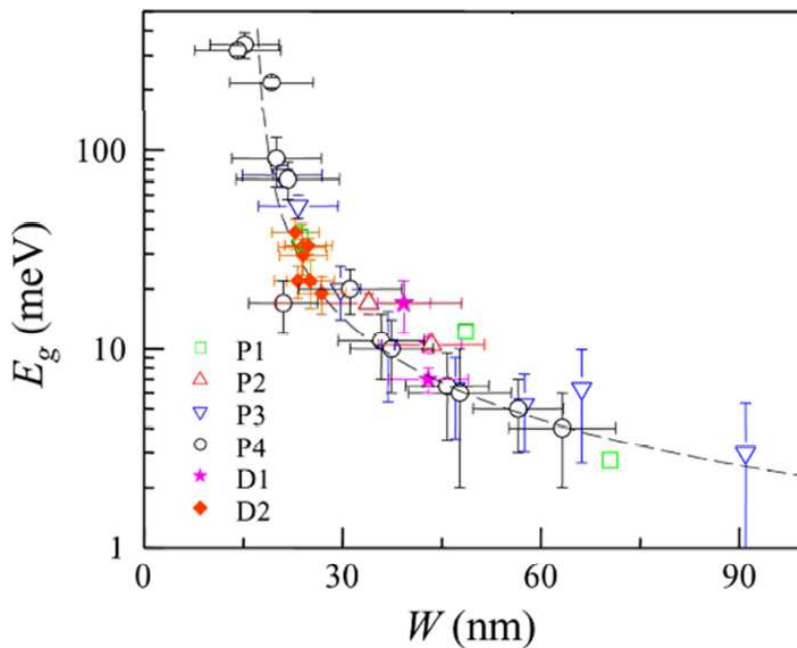
## 2.2 Graphennanostreifen

Das bereits erwähnte „Quantum-Confinement“ und die damit verbundenen an Graphen neu entdeckten elektronischen Besonderheiten haben bei Theoretikern und Experimentalisten ein hohes Interesse für niedrig-dimensionale Materialien geweckt. Graphennanostreifen beschreiben Graphenausschnitte mit begrenzter Breite, welche klar definierte Kanten tragen. Die Form der Kanten sowie die Breite der Streifen bestimmen maßgeblich die elektronischen Eigenschaften der GNRs. Terminierung erfolgt in Form von Armlehnen-, Zickzack und Cove-strukturen:



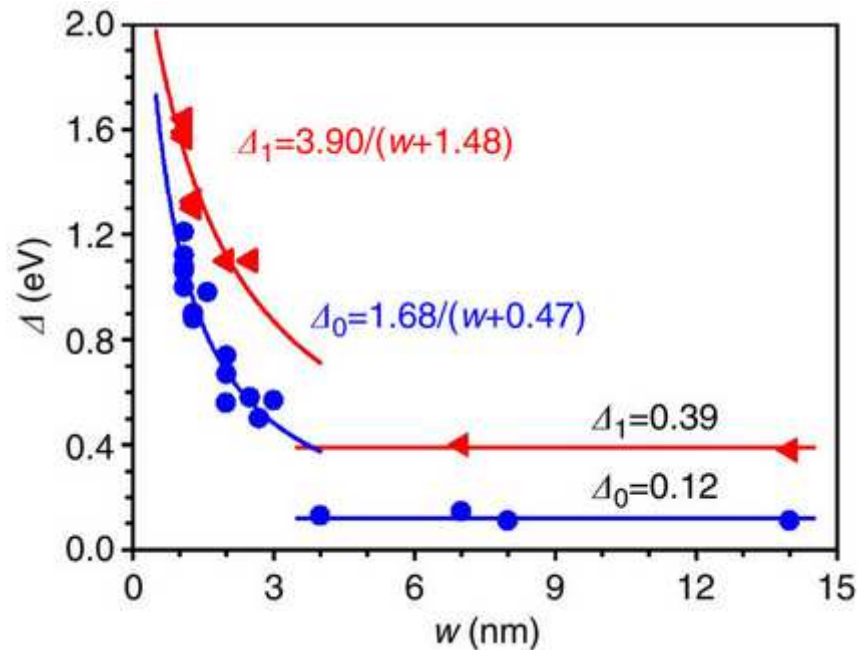
**Abbildung 2: Mögliche Randstrukturen von Graphennanostreifen**

Besitzt der Graphennanostreifen armlehnenförmige Randstrukturen, so führen diese zu halbleitenden Eigenschaften. Sind diese schmaler als 10 nm sind, treten Bandlücken auf, welche mit größerer Breite des Streifens kleiner werden.<sup>30</sup> Die Größe der Bandlücke ist unabhängig von der Orientierung zweier Graphennanostreifen zueinander<sup>31</sup>.



**Abbildung 3: Zusammenhang zwischen Streifenbreite  $W$  und Bandlücke  $E_g$  bei AGNRs**

Im Kontrast hierzu erwartet man bei Graphennanostreifen mit Zickzack-Rändern (ZGNRs) ein metallisches, von der Streifenbreite unabhängiges Verhalten zumindest für Breiten größer als 3 nm. Bis zu diesem Schwellwert nehmen die Werte für die Bandlücke rapide ab.<sup>32</sup>



**Abbildung 4: Plot der Energielücken  $\Delta_1$  und  $\Delta_0$  als Funktion der ZGNR Breite  $w$**

Die Energielücken  $\Delta_1$  und  $\Delta_0$  beschreiben die Energieaufspaltungen zwischen dem unbesetzten und den zwei besetzten Zuständen der ZGNRs.

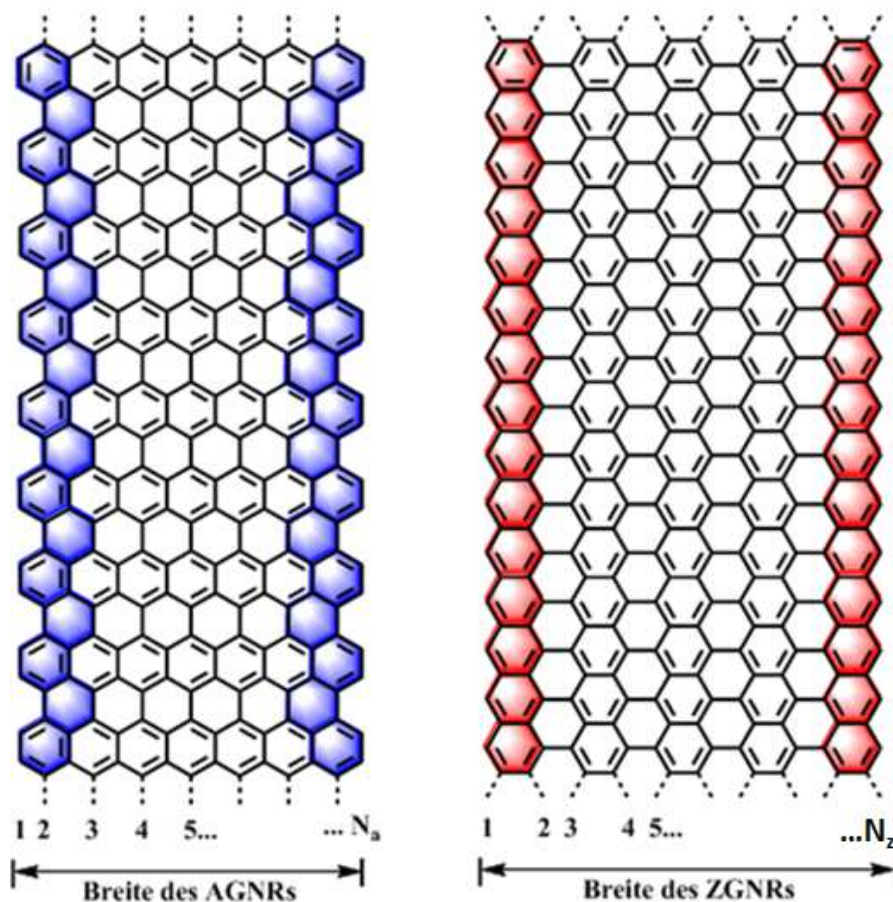
Aufgrund der elektronischen Situation in ZGNRs existieren magnetische Randzustände, wodurch solche Struktur motive interessant für hochaktuelle Spintronic-Anwendungen sind.<sup>33</sup> Für Zickzack-Graphenstreifen existieren zwei mögliche Zustände, welche jeweils entlang der Zickzack-Kanten lokalisiert sind. Im energetischen Grundzustand liegt das Material antiferromagnetisch vor; die Spinnomente sind bei den gegenüberliegenden Rändern entgegengesetzt ausgerichtet. Die daraus resultierende Bandlücke macht aus dem Graphenausschnitt (zumindest bei ZGNRs geringer Breite) einen Halbleiter. Im metastabilen Zustand liegt der Zickzack-Streifen ferromagnetisch vor. Die Spinnomente sind an beiden Rändern gleich ausgerichtet, wodurch das System metallisch leitend wird. Theoretisch ist es möglich, mit Hilfe eines modulierenden Magnetfeldes zwischen den beiden genannten Zuständen hin und her zu schalten.<sup>34</sup>



## 2 Einleitung

Solche asymmetrischen elektronischen Zustände für unterschiedliche Spins konnten bisher nur bei anorganischen Materialien wie den Heusler-Verbindungen beobachtet werden.<sup>34</sup>

Die Breite der Armlehnen-GNRs (AGNRs) und Zickzack-GNRs (ZGNRs) ist jeweils definiert über  $N_a$  und  $N_z$ :



**Abbildung 5: Breiten-Definition für AGNRs und ZGNRs**

Auffällig ist, dass bei AGNRs mit einer Breite von  $N_a = 3M$  ( $M =$  ganze Zahl) Kohlenstoffatomen ein vollbenzenoides System zugrunde liegt, welches durch Planarisierung eines entsprechenden Polyphenylenvorläufers entstehen kann. Dadurch sind solche Nanostreifen äußerst stabil und chemisch weitestgehend inert.

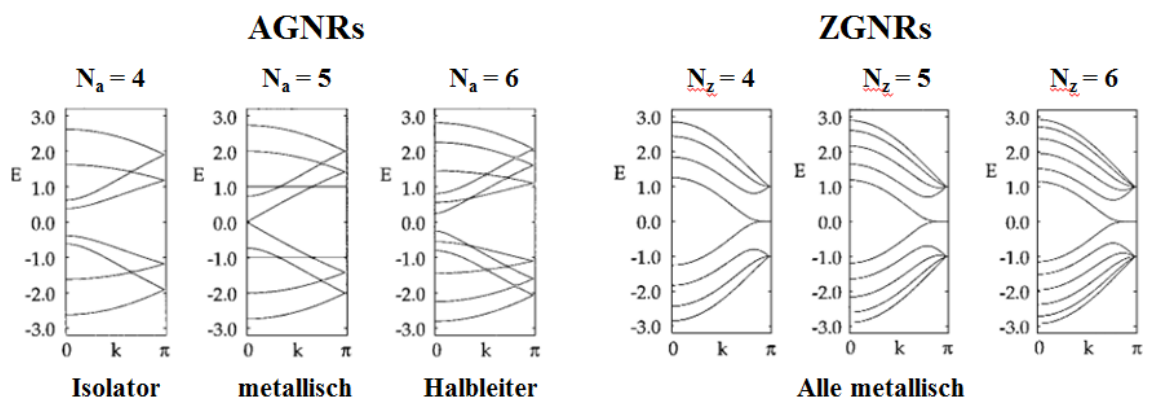
ZGNRs hingegen setzen sich, wie in Abbildung 5 rot markiert gezeigt, aus Acen-artigen Strukturen an den Rändern zusammen. Da bereits die kleinen PAHs Pentacen und Hexacen nicht-vollbenzenoid und damit relativ instabil sind<sup>35</sup>, sind auch bei



Graphennanostreifen mit einem solchen Strukturmotiv Instabilität sowie hohe chemische Reaktivität an den Randbereichen zu erwarten.

Das elektronische Verhalten der GNRs hängt stark von dessen Randstruktur und der Breite des Streifens ab. Haben zum Beispiel AGNRs eine Breite von  $N_a=3, 6, 9, \dots, 3M$  Kohlenstoffatomen, so wird für kleine  $M$  ein nahezu isolierendes Verhalten vorausgesagt über Tight-Binding-Berechnungen.<sup>36</sup> Die Lücke zwischen Valenz- und Leitungsband ist also zu groß. Diese wird bei größerem Wert für  $M$  kleiner, sodass ein Halbleiter entsteht. Auch bei Werten von  $N_a=4, 7, 10, \dots, 3M+1$  werden für kleine  $M$  isolierende und für große  $M$  halbleitende Eigenschaften des Materials vorausgesagt.<sup>37</sup> Bei Werten für  $N_a = 5, 8, 11 \dots, 3M+2$  ergibt sich ein metallisches Verhalten.<sup>38</sup> In diesem Fall berühren sich Valenz- und Leitungsband in einem Punkt ( $k=0$ ).

Bei ZGNRs berühren sich Valenzband und Leitungsband in einem gewissen Bereich und ergeben am Fermi-niveau eine flache Bande.<sup>39</sup> Bei der Fermienergie ist demnach die Zustandsdichte entsprechend hoch. Diese Kantenzustände (eng.: edge states) ergeben sich aus der Geometrie und den elektronischen Eigenschaften der ZGNRs und treten nur bei diesen besonderen Randstrukturen auf. Die Entartung bei  $k=\pi$  hat somit nicht ihren Ursprung in der intrinsischen Bandstruktur von Graphen. Die zwei zentralen Banden aus Valenz- und Leitungsband werden flacher mit zunehmender Streifenbreite  $N_z$ .



**Abbildung 6: Theoretische Bandstrukturen für AGNRs und ZGNRs mit unterschiedlicher Breite**

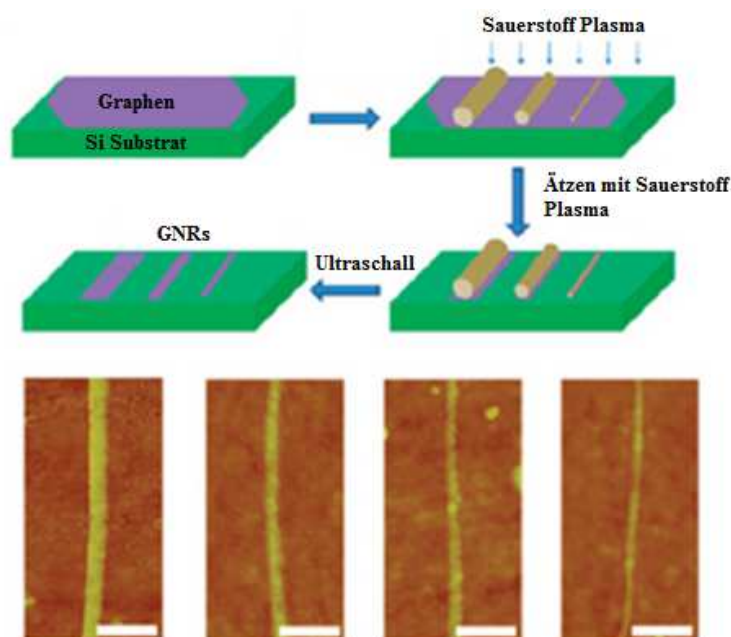
Die flachen Banden nahe dem Fermi-Level, welche den Rand des Graphenstreifens repräsentieren, ergeben theoretisch bemerkenswert scharfe Peaks bei der

## 2 Einleitung

Zustandsdichte, da an den Zickzackkanten die Ladungsdichte extrem lokalisiert ist. Alle anderen Banden reproduzieren lediglich die intrinsische Bandstruktur von Graphen, sodass für diese keine Zustände nahe des Fermi-Niveaus erwartet werden. Damit kann an der gemessenen Zustandsdichte eines ZGNRs die Bedeutung der Randzustände abhängig von der Streifenbreite festgemacht werden.<sup>40</sup>

### 2.2.1 Top-Down-Synthesen von Graphennanostreifen

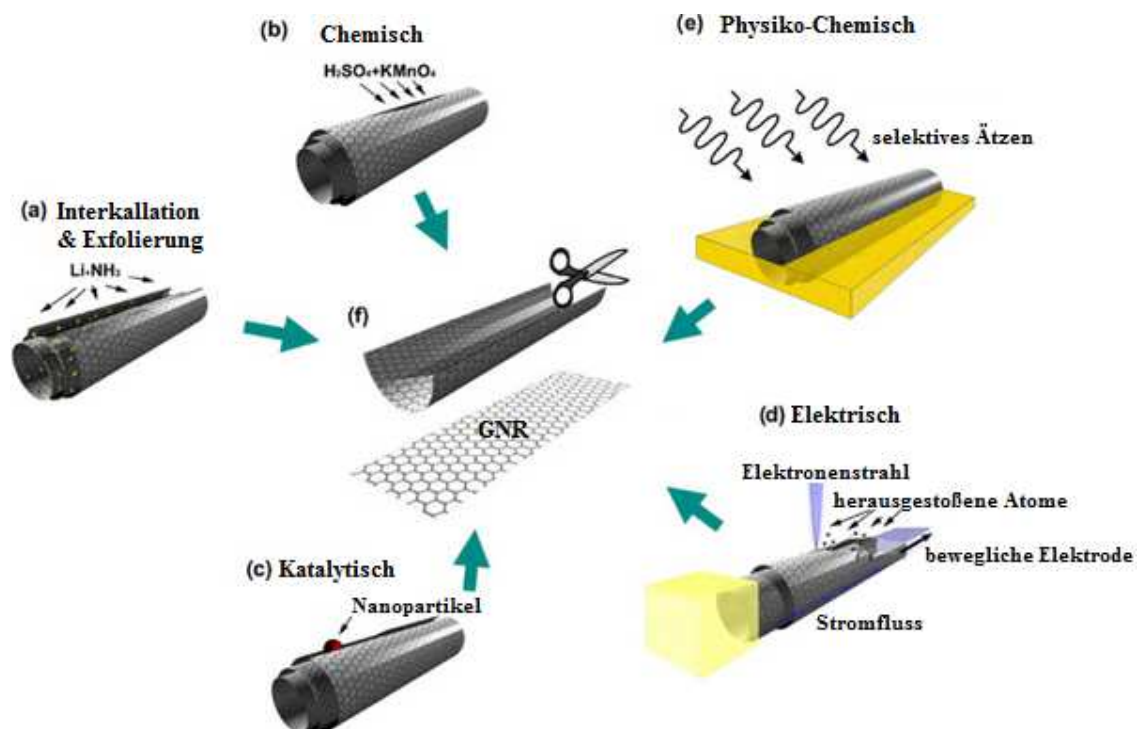
Im Allgemeinen können Graphennanostreifen auf zwei verschiedene Arten dargestellt werden. Bei der „top-down“-Methode werden entweder Graphen und Graphenvorläufer in Streifen geschnitten bzw. geätzt oder durch Entfaltung von Graphennanoröhren in dessen Längsrichtung zu den entsprechenden zweidimensionalen Graphenausschnitten. 2009 konnten erstmals aus mechanisch exfoliertem Graphen durch Schneiden mit einem Elektronenstrahl und einer Ätzmethode durch Sauerstoffplasma kleinere Nanostreifen gewonnen werden. Die erhaltenen Streifen zeigten allerdings aufgrund ihrer Undefiniertheit unterschiedliches Verhalten beim Einsatz in Feldeffekttransistoren.<sup>41</sup>



Gedruckt mit Erlaubnis von <sup>41</sup>. Copyright (2009) American Chemical Society.

**Abbildung 7: Schematische Darstellung des Prozesses der Plasmaätzung von Graphen zu Graphennanostreifen mit Nanodrähten als physikalische Maske**

Werden hingegen mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren als Grundlage verwendet und diese mit Schwefelsäure und Kaliumpermanganat als Oxidantien behandelt, entrollen sie sich zu Streifen, welche eine Länge von bis zu  $4\mu\text{m}$  haben können. Die Breite variiert zwischen 100 und 500 nm. Bei der Betrachtung des Mechanismus der Entstehung der Streifen wird ersichtlich, dass hierbei Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen oxidiert werden, wodurch strukturelle Defekte in Form von Sauerstofffunktionen an den Kanten der Nanostreifen entstehen. Problematisch ist weiterhin die entstehende Breite der Streifen, welche zu groß ist um die Bandlücke ausreichend für die Verwendung in z.B. elektronischen Bauteilen zu öffnen. Auch bei anderen „top-down“-Ansätzen, die sich mit der Öffnung von Kohlenstoffnanoröhren beschäftigen, können bis heute keine vollkommen perfekt definierten Graphennanostreifen erhalten werden. Dazu zählen die Exfolierung durch Interkallation, katalytisches Aufschneiden oder selektives Ätzen durch physiko-chemische Methoden mit Argonplasma.<sup>42</sup>



Gedruckt mit Erlaubnis von<sup>43</sup>. Copyright (2010) Elsevier Ltd..

**Abbildung 8: Verschiedene Ansätze zum Öffnen von Kohlenstoffnanoröhren**

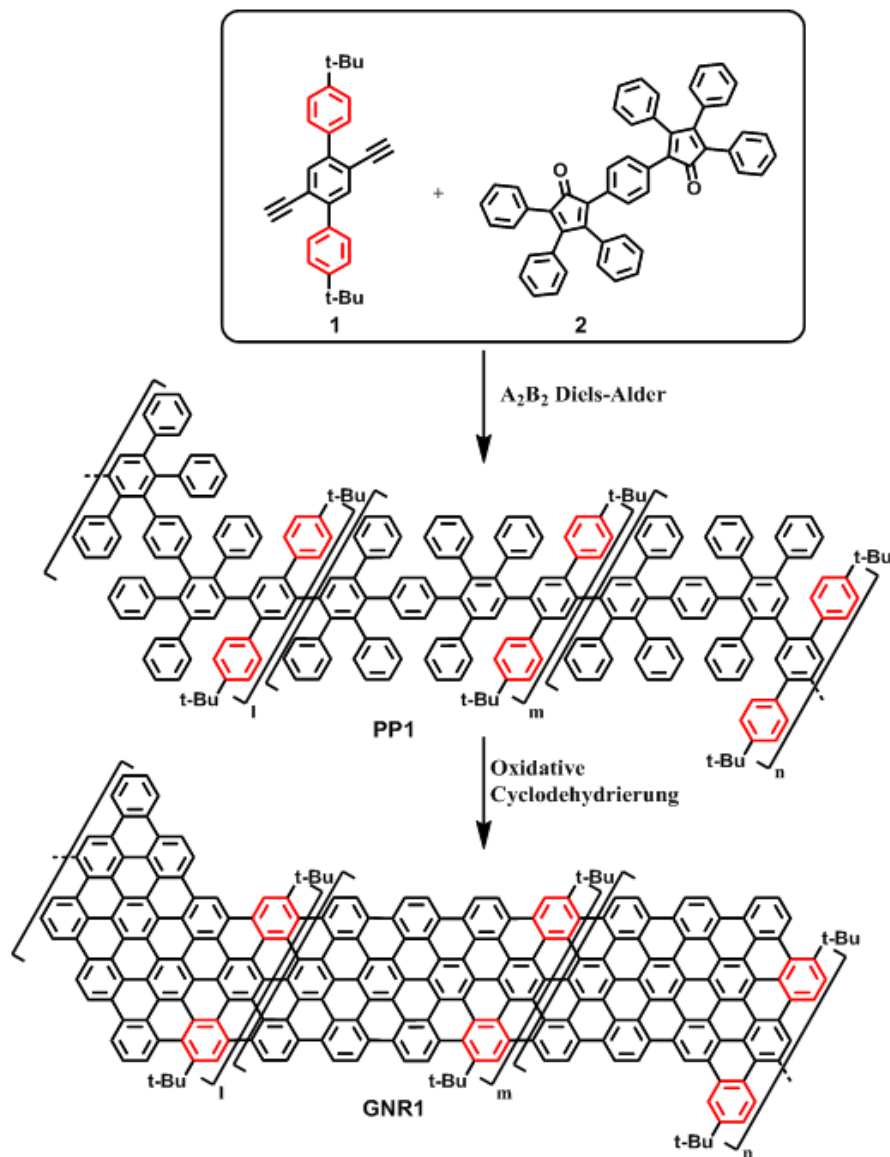
## 2 Einleitung

Einer der frühesten chemischen Ansätze basiert auf der Ultraschallbehandlung von Kohlenstoffstrukturen und wurde von Dai et al. entwickelt. Hierbei wird kommerziell erhältliches Graphit bei 1000 °C durch sogenanntes Formiergas exfoliert. Die große Volumenausdehnung hat zur Folge, dass ein- und mehrlagiges Graphen entsteht. Das erhaltene Material wird anschließend in einer Lösung aus Poly(*m*-phenylenvinyl-co-2,5-dioctoxy-*p*-phenylenvinyl) (PmPV) in 1,2-Dichlorethan im Ultraschallbad behandelt, um das Graphen zu dispergieren und aufzubrechen. Durch Zentrifugation wurden große und mehrschichtige Graphenausschnitte abgetrennt, sodass einzelne GNRs und kleinere PAHs zurückblieben. Die erhaltenen GNRs waren etwa 2 nm breit mit halbleitenden Eigenschaften und einer Bandlücke von 0,4 eV. Erstmals konnte die entstehende Bandlücke klar einem „Quanten-Confinement“ an Stelle von Defekten im Material zugeordnet werden.<sup>44</sup> Einer der wohl größten Defizite bei Graphennanostrukturen, welche durch „top-down“-Methoden hergestellt wurden, ist die niedrige Qualität der Kanten. Beim Ätzprozess beispielsweise ist es unvermeidbar, chemische Bindungen zu brechen, wodurch grobe Kanten entstehen ohne jegliche Kontrolle über dessen Orientierung. Dies hat gravierenden Einfluss auf das elektronische Verhalten, speziell bei Nanostrukturen, welche kleiner als 20 nm groß sind. Kantendefekte können eine Transportlücke induzieren, die bei niedrigen Temperaturen Elektronenlokalisierung und Hopping zur Folge hat. Auch dies ist bei elektronischen Bauteilen unerwünscht.<sup>45</sup>

### 2.2.2 Synthetische Bottom-Up-Synthesen von Graphennanostreifen mit Bucht- und Armlehnenstrukturen

Neben den gezeigten Methoden haben sich auch chemische Möglichkeiten aufgetan, neuartige Graphenstrukturen wie Graphennanostreifen oder Nanographene ausgehend von kleinen Vorläufermolekülen zu synthetisieren. Äußerst kontrolliert gelang es beispielsweise, Graphenausschnitte zu erzeugen, die bis zu wenigen Nanometern klein sein können mit hoch definierten Randstrukturen. Dadurch öffnet sich ein neues Paradigma, die Eigenschaften und Anwendungen solcher Nanostrukturen weiter zu erforschen. Um Graphennanostreifen mit definierter Struktur, kleinen Breiten unter 5 nm und verbesserten elektronischen Eigenschaften herzustellen, hat sich die organische Synthese ausgehend von kleinen aromatischen Molekülen in den letzten Jahren durchgesetzt und kontinuierlich verbessert.

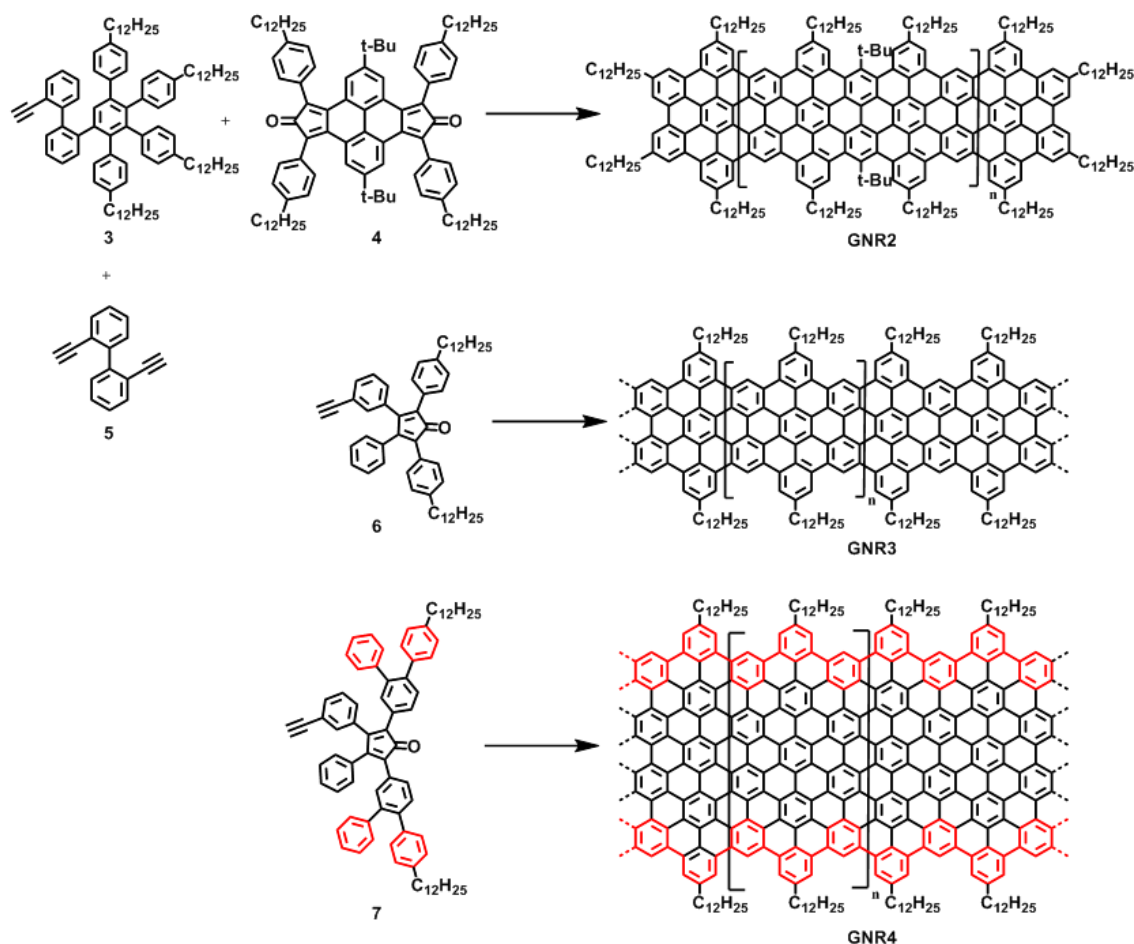
Einer der ersten Versuche breitere GNRs mit reinen Armlehnenkanten zu synthetisieren fand 2003 durch lösungsbasierte oxidative Cyclodehydrierung eines entsprechenden Polyphenylenvorläufers statt. Dieser konnte durch  $A_2B_2$ -Diels-Alder-Polymerisation von den bifunktionellen Verbindungen 1,4-bis(2,4,5-triphenyl-cyclopentadienon-3-yl)benzol (**2**) und 1,4-diethynyl-2,5-di(4'-tert-butylphenyl)benzol (**1**) hergestellt werden. Da einzelne Segmente entlang des Poly-*para*-phenylen-Grundgerüsts in **PP1** stets frei rotierbar sind, kommt es während der Cyclodehydrierung zur Regioisomerisierung, sodass kein gerade verlaufendes GNR erhalten wird. Hierbei wird deutlich, wie bedeutend die richtige Wahl der zu synthetisierenden Monomere ist. Es wurden Molekulargewichte bis zu 120.000 g/mol für das intermediäre Polyphenylen-Polymer erhalten. Dies zeigt die Stärke der Diels-Alder-Polymerisation, bei welcher kaum Abbruchreaktionen bzw. Nebenreaktionen auftreten. Das bei der Reaktion entstehende Kohlenstoffmonoxid entweicht der Reaktionslösung und ist die treibende Kraft der Reaktion.<sup>46</sup>



**Abbildung 9: "Bottom-up" Synthese von GNRs mit Armlehnenstruktur via  $A_2B_2$ -Diels-Alder-Polymerisation**

Im Jahr 2009 gelang, ebenfalls basierend auf der Diels-Alder Reaktion, ein weiterer Durchbruch in der lösungsbasierten Synthese von Graphennanostreifen.<sup>47</sup> Je nach Variation des Diens und des Dienophils wurden in den folgenden Jahren GNRs des „Buchttyps“ mit unterschiedlichen Breiten in Lösung erhalten.<sup>48-49</sup> Hierbei hat sich gezeigt, wie wichtig das Einführen von löslichkeitsvermittelnden Gruppen wie beispielsweise verzweigten Alkylketten ist. Im Falle des *tert*-Butyl- substituierten bifunktionellen Diens **5** mit **3** als terminierender Einheit wurden ausschließlich Oligomere erhalten. Bei Austausch des *tert*-Butyl-Restes gegen Dodecylketten und Verwendung eines AB-Monomers in Form von **6** wurden hohe Molekulargewichte von

bis zu 640.000 g/mol erzielt. Der resultierende Graphennanostreifen **GNR2** hatte dabei eine Länge von >600 nm und wies eine relativ große Bandlücke von 1.88 eV auf. Wird das Monomer in lateraler Richtung erweitert, resultiert ein breiterer **GNR4**. Die Bandlücke ist bei Verbreiterung des Streifens erwartungsgemäß mit 1.2 eV signifikant kleiner als bei **GNR2**.



**Abbildung 10: Synthese der "Buchttyp" GNRs via Diels-Alder Cyclisierung**

Ausgehend von den dargestellten Dodecyl-funktionalisierten GNRs konnten erfolgreich Feldeffekttransistoren gefertigt werden. Hierzu wurden besagte Graphennanostreifen in deionisiertem Wasser zusammen mit einem Gewichtsprozent Natriumdodecylsulfat als stabilisierendem Tensid dispergiert. Die entstandene Dispersion wurde mittels Ultraschallbad homogenisiert. Die GNRs wurden anschließend auf ein Substrat bestehend aus dotiertem Silizium gefolgt von Siliziumdioxid, Aluminiumoxid und hydrophober Tetradodecylphosphonsäure aufgetragen. Source- und Drain-Kontakte

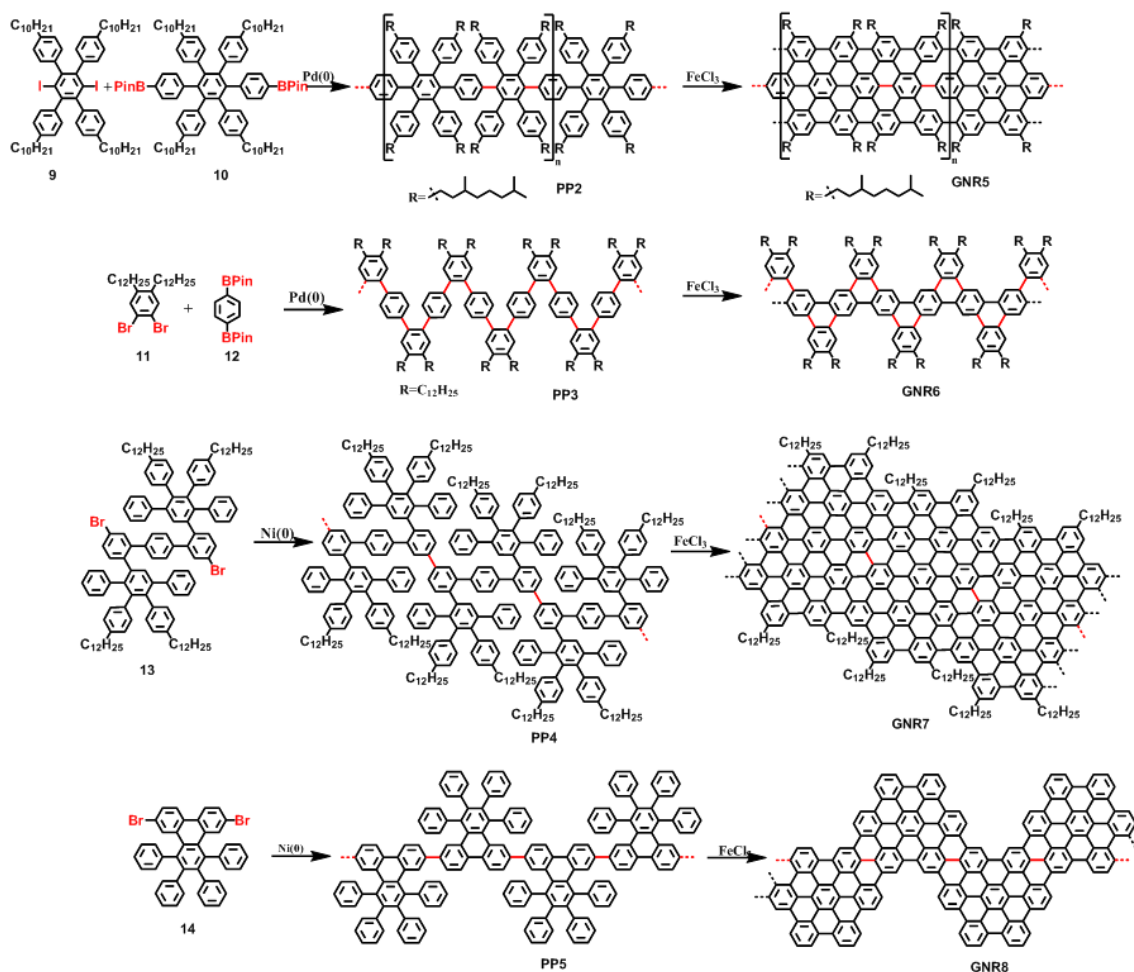


## 2 Einleitung

wurden aus Titan und Gold/Palladium mittels Elektronenstrahl-Lithographie auf den GNRs hergestellt. Der so fabrizierte Feldeffekttransistor wies einen Drain-Strom von 70  $\mu\text{A}$  und ein An/Aus-Verhältnis von  $2 \cdot 10^1$  auf. Dabei ist nicht klar, ob der Transistor-Kanal aus einem einzelnen oder mehreren, agglomerierten GNRs bestand.<sup>50</sup>

Neben den gezeigten Herangehensweisen für die lösungsmittelbasierte Synthese von Graphennanostreifen haben sich übergangsmetallkatalysierten Polymerisationen als effiziente Alternative erwiesen. 2008 wurde **GNR5** mit Armlehnenkante ausgehend von Dihalogenid **9** und Diboronester **10** synthetisiert.<sup>23</sup> Ein Nachteil dieser Variante ist das niedrige Molekulargewicht, welches auftritt, sobald die funktionellen Gruppen während der Polymerisation sterisch gehindert sind. Für **PP2** konnte somit lediglich ein Molekulargewicht von bis zu 14.000 g/mol erhalten werden; die resultierenden Graphennanostreifen waren nicht länger als 12 nm. Für die weniger sterisch blockierten Monomere **11** und **12** wurden GNRs mit Längen von ca. 25 nm erhalten.<sup>51</sup> Die genannten Beispiele sind Suzuki-Polymerisationen des  $\text{A}_2\text{B}_2$ -Typs, was bedeutet, dass zwei verschiedene bifunktionelle Monomere werden, welche jeweils Halogenide bzw. Boronsäuren oder -ester als funktionelle Gruppen tragen. Im Gegensatz hierzu wird bei der Nickel(0)-katalysierten Yamamoto-Kupplung lediglich ein einziges Monomer mit zwei Halogenfunktionen benötigt. Die Synthese ist dadurch meistens vereinfacht bzw. unabhängig von der Stöchiometrie. Nachteilig ist, dass der recht teure Katalysator stöchiometrisch eingesetzt werden muss, um hohe Molekulargewichte zu erreichen. Im Jahr 2012 konnten Müllen et al. ausgehend von Monomer **13** **GNR7** erfolgreich via AA-Typ-Yamamoto-Polymerisation synthetisieren, welches eine niedrige Bandlücke von nur 1.12 eV aufwies.<sup>52</sup> Das hohe Molekulargewicht von bis zu 52.000 g/mol und die niedrige Polydispersität von 1.2 zeigen deutlich die Verbesserungen dieser Methode gegenüber den gezeigten Suzuki-Polymerisationen. Ein weiterer Graphennanostreifen mit Chevron-Struktur konnte 2014 ausgehend von Monomer **14** ebenfalls unter Yamamoto-Bedingungen hergestellt werden. Die Länge von **GNR8** belief sich in diesem Fall auf >100 nm und eine Bandlücke von ca. 1.6 eV konnte auf Grund der kleinen Breite von etwa 1 nm detektiert werden.<sup>53</sup>

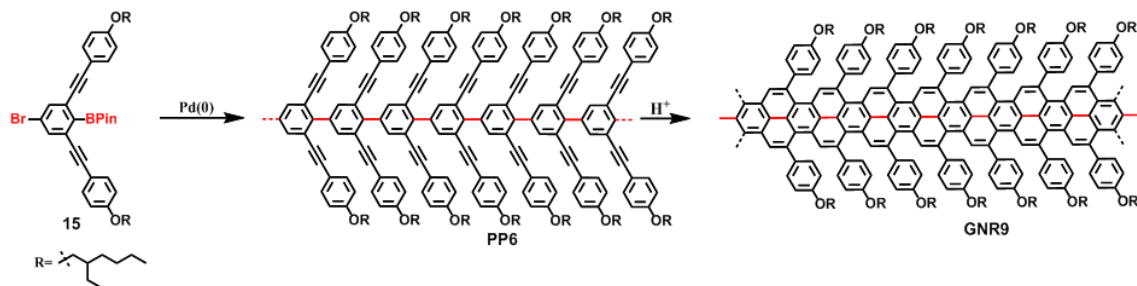




**Abbildung 11: Schematische Darstellung der Synthese von GNRs via Suzuki-Polymerisation (Pd(0)) und via Yamamoto-polymerisation (Ni(0))**

Kürzlich wurden Graphennanostreifen durch Chalifoux *et al.* mittels Cyclisierung von Alkin-Substituenten mit aromatischen Systemen als effiziente und milde Methode berichtet. Hierzu diente **15** zunächst als Monomer einer AB-Typ Suzuki-Polymerisation. Die Ethinyl-Struktur motive ließen sich anschließend mittels Trifluoressigsäure und Trifluormethansulfonsäure als Katalysator cyclisieren. Das erhaltene Polyphenylen **PP6** erzielte ein Molekulargewicht von bis zu 40.000 g/mol. Die AGNRs erreichten maximale Längen von 35 nm.<sup>54</sup>

## 2 Einleitung



**Abbildung 12: Synthese von schmalen AGNRs via säurekatalysierter Cyclisierung**

### 2.2.3 Synthetische Bottom-Up-Synthesen von Graphennanostreifen mit Zickzackstrukturen

Alle bisher gezeigten Graphennanostreifen, welche ausgehend von Polyphenylen-Vorläufern realisiert werden konnten, enthielten ausschließlich Armlehnen- oder Buchtstrukturen an ihren Kanten. Es ist erwähnenswert, dass GNRs mit (insbesondere reinen) Zickzackkanten nicht mittels der aufgeführten Syntheseprotokolle zugänglich sind.

Die schmalsten denkbaren ZGNRs sind die sogenannten Polyacene, welche aus polybenzanneliertem Benzol resultieren. Ein mögliches Monomer ist zum Beispiel das in Abbildung 13 gezeigte 6,7-Dibrom-5,8-dihexyl-11,12-dimethylen-1,4,9,10-tetrahydro-1,4-ethanoanthracen (**16**). Der halogenierte, aromatische Teil des Monomers vom AB-Typ kann *in-situ* durch Behandlung mit *n*-BuLi in das entsprechende Arin umgewandelt werden, sodass es zur intramolekularen Diels-Alder-Polymerisation selbst bei niedrigen Temperaturen von -40 °C kommt. Rearomatisierung kann durch Reaktion mit *p*-Chloranil erzwungen werden; Entfernen der Methylenbrücken führt letztendlich zum konjugierten Poly[*n*]acen **GNR10**.<sup>55</sup> Es ist zu erwähnen, dass die gezeigte Struktur nicht mit definierten Terminierungen erhalten werden kann.

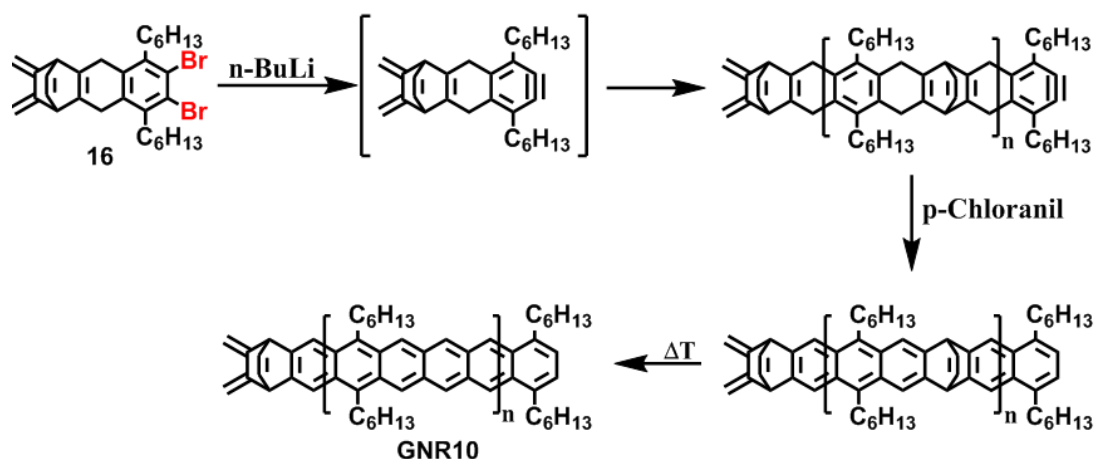


Abbildung 13: Synthese von Poly[n]acenen via Diels-Alder-Polymerisation

In den linearen Poly[n]acenen ist lediglich ein Clar-Sextet vorhanden, wodurch diese sehr instabil und hochreaktiv sind. Aufgrund dieser Tatsache ist das Einführen von stabilisierenden funktionellen Gruppen, sterisch abschirmenden Gruppen oder eine Unterbrechung der Konjugation notwendig. So konnten beispielsweise die unter Normalbedingungen instabilen Acene Hexacene und Heptacene durch Funktionalisierung mit TIPS-Acetylen<sup>56</sup> bzw. Dimethylbenzol<sup>57</sup> ausgehend von Acenquinonen stabilisiert werden:

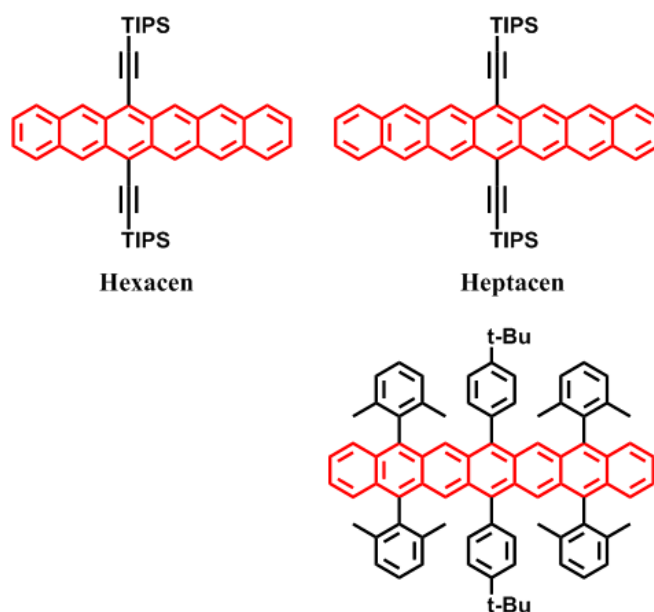


Abbildung 14: Stabile Hexacene- und Heptacenderivate

## 2 Einleitung

Auch Nonacen konnte mittlerweile erfolgreich als stabile hochsubstituierte Verbindung erhalten werden.<sup>58</sup>

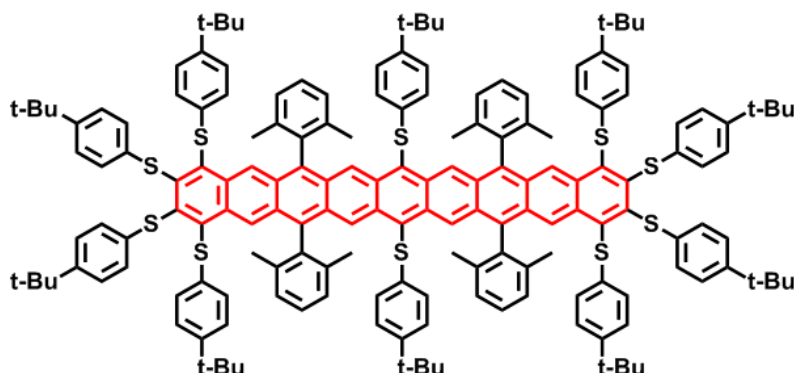


Abbildung 15: Nonacen als stabilisiertes Derivat

Sind die Benzolringe nicht linear, sondern in Chevron-Form angeordnet, so spricht man von "angularen Acenen". Beispiele hierfür sind Dibenz[a,j]anthracen (**18**) oder Dibenz[a,h]anthracen (**20**), welche via Metathese der Olefine **17** und **19** zugänglich sind.<sup>59</sup>

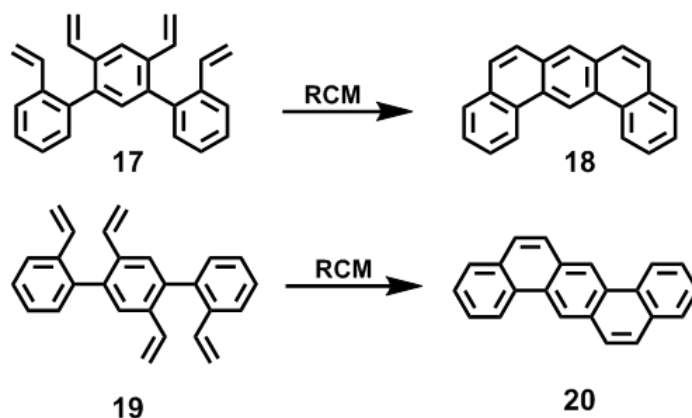
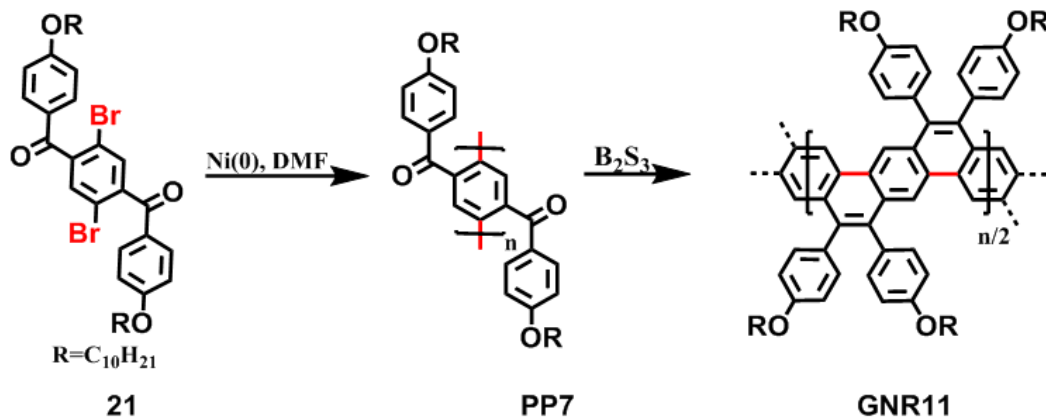


Abbildung 16: Synthese von angularen Acenen via Metathese

Die höhere Stabilität der Verbindungen im Gegensatz zu linearen Acenen spiegelt sich in der Anzahl der hier mehr vorhandenen Clar-Sextets wieder.

Polymere angulare Acene konnten durch Müllen, Chmil und Scherf 1992 synthetisiert werden.<sup>60</sup> Hierzu wurde zunächst ein aromatisches Dibrom-Keton **21** in einer Yamamoto-Kupplungsreaktion polymerisiert, sodass das entstandene Poly-*p*-phenylen

**PP7** pro Wiederholungseinheit zwei Alkoxybenzoyl-Substituenten enthält. Die Carbonyl-Olefinierungs-Prozedur, welche durch Yu et al. berichtet wurde<sup>61</sup>, konnte mit Hilfe von  $B_2S_3$  als Reagenz erfolgreich polymeranalog durchgeführt werden und führte zur Zielstruktur **GNR11**:



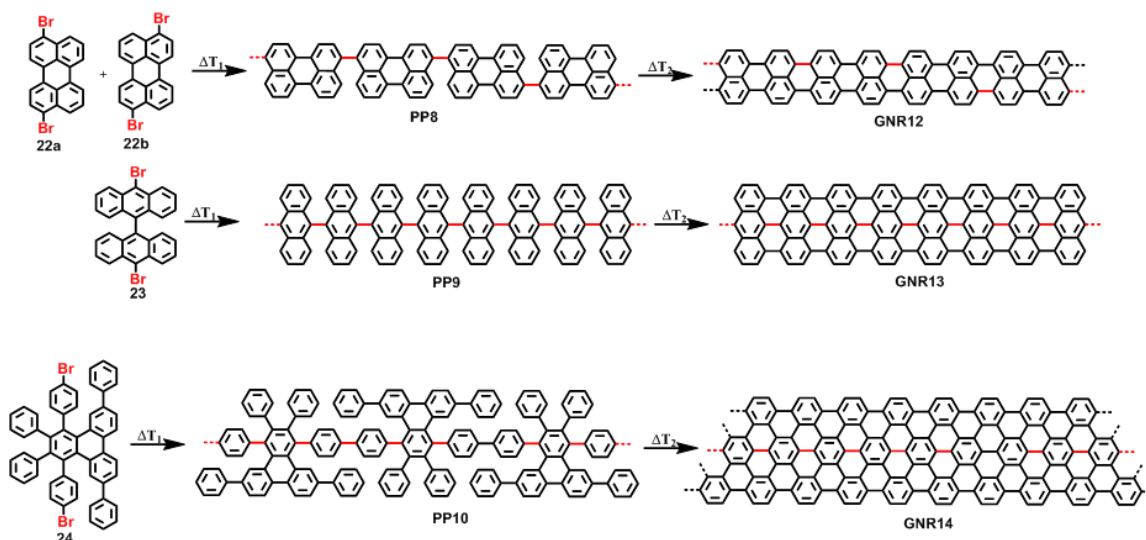
**Abbildung 17: 2-Stufen Synthese von angularen Polyacenen**

### 2.2.4 Bottom-Up-Synthesen von Graphennanostreifen via CVD und thermischer Polymerisation auf einer Metalloberfläche im UHV

Neben den bisher gezeigten chemischen Graphennanostreifensynthesen gibt es desweiteren die Möglichkeit der chemischen Gasphasenabscheidung sowie die oberflächenbasierte Synthese im Ultrahochvakuum. Bei den beiden Metalloberflächen-gestützten Polymerisationsvarianten muss das Monomer sorgfältig ausgewählt und entworfen werden. Durch dieses werden letztendlich die Breite, die Randstruktur sowie die Dotierung des nach späterer Cyclodehydrierung erhaltenen GNRs bestimmt. Weiterhin muss das Molekül eine bestimmte Größe haben, in welcher es noch sublimierbar ist, jedoch nicht bereits bei zu niedriger Temperatur verdampft. Eine gewisse Flexibilität sollte gegeben sein, damit nicht das komplette Molekül mit der Goldoberfläche gleichzeitig interagiert, sodass es stets mobil und beweglich ist. Dies ist notwendig, damit sich die Moleküle nach Entfernung der Halogenatome bei Erhöhung der Substrattemperatur und der damit einhergehenden Radikalbildung anordnen und das intermediär auftretende Polyphenylen bilden können. Es muss weiterhin darauf geachtet werden, dass in diesem Polymerisationsschritt keine sterische Hinderung auftritt, damit nicht nur kleinere Oligomere entstehen.

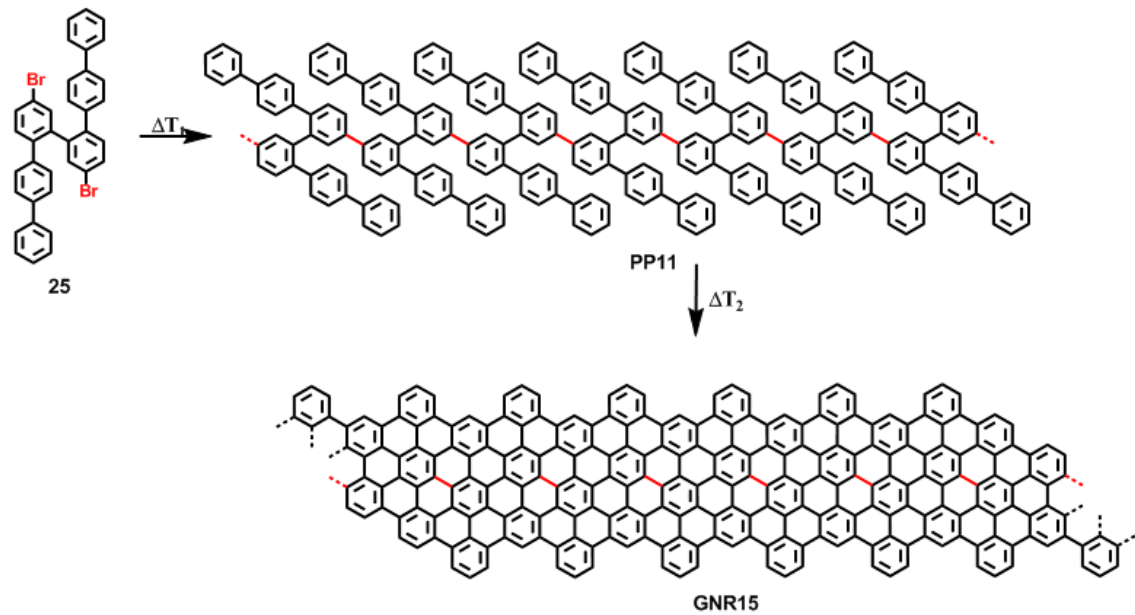
## 2 Einleitung

Bei der CVD wird an einer temperierten Oberfläche eines Substrates ausgehend von einer chemischen Reaktion aus der Gasphase eine Feststoffkomponente abgeschieden. 2014 konnten so durch Sakaguchi et al. Armlehnen-GNRs mit unterschiedlichen Breiten ausgehend von einfachen halogensubstituierten Monomeren dargestellt werden. Hierzu wurden diese bei ca. 250 °C unter vermindertem Druck und Argonatmosphäre verdampft, sodass sie durch ein heißes Quarzrohr auf das Goldsubstrat gelangen. Bei etwa 300 °C entstehen aus entsprechenden Monomeren über einen Radikalmechanismus die Polyphenylene **PP8-PP10**, bei weiterer Erhöhung der Temperatur kommt es zur Cyclodehydrogenierung zu den entsprechenden AGNRs **GNR12-GNR14** mit unterschiedlicher Breite. Das längste auf diesem Weg synthetisierte AGNR hatte eine Länge von 20 nm.<sup>62</sup>



**Abbildung 18: Via CVD synthetisierte AGNRs mit unterschiedlichen Breiten**

2016 konnte, ebenfalls durch Sakaguchi et al., ein weiteres GNR über chemische Gasphasenabscheidung realisiert werden. Das hier verwendete Monomer **25** ist geometrisch flexibel, wodurch Konformationsisomere nach der Polymerisation theoretisch möglich sind. Es konnte jedoch herausgefunden werden, dass es auf dem Goldsubstrat eine Vorzugsausrichtung der gegeneinander verdrehbaren *o*-Terphenyleinheiten gibt, sodass ausschließlich eine Sorte GNRs (**GNR15**) entsteht nach der vollständigen Cyclodehydrierung bei 500 °C.<sup>63</sup>



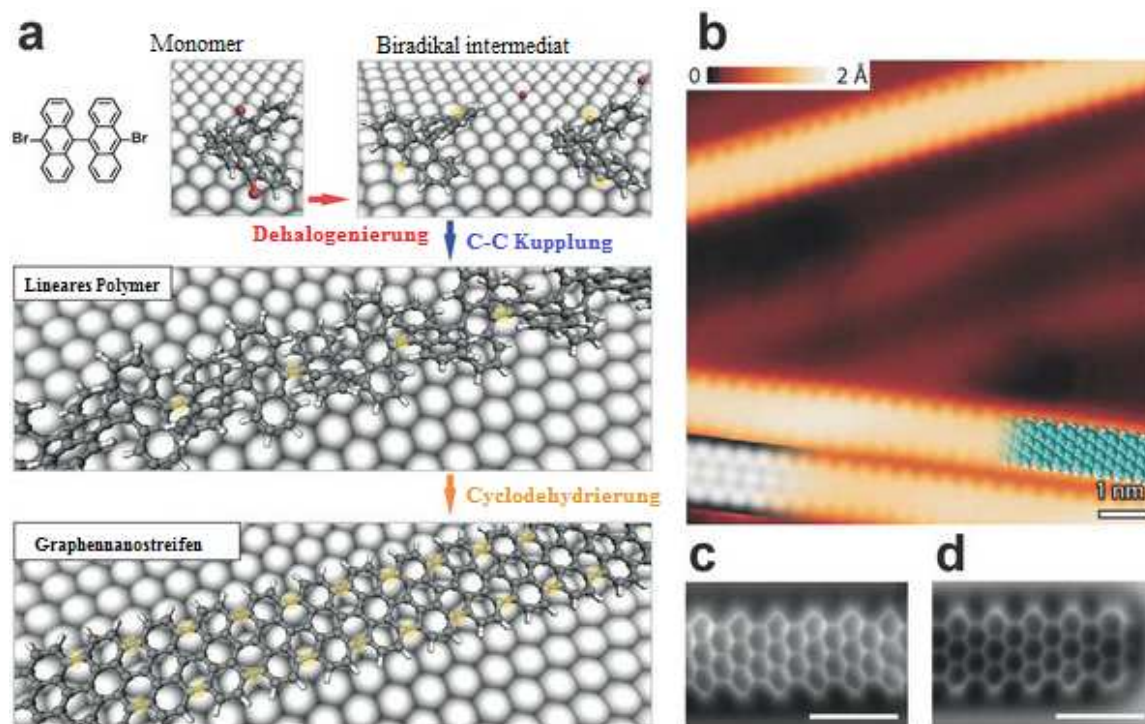
**Abbildung 19: "Homochiral-getriebene" Polymerisation von 25 und Cyclodehydrierung zu GNR15**

Für die Metalloberflächen-gestützte Synthese von Graphennanostreifen im Ultrahochvakuum von bis zu  $10^{-11}$  mbar muss aufgrund der Empfindlichkeit des Systems genauer als bei der CVD auf die Reinheit der Probe und des Substrats geachtet werden.



## 2 Einleitung

Am Beispiel von 10,10'-Dibrom-9,9'-bianthryl (**23**) ist die Oberflächensynthese in folgender Abbildung dargestellt:<sup>64</sup>



**Abbildung 20:** a) Schematische Darstellung der Oberflächensynthese von 7-AGNR ausgehend von 10,10'-Dibrom-9,9'-bianthryl. b-d) STM und nc-AFM-Aufnahmen der erhaltenen 7-AGNRs

Das kleine Molekül wird auf Au(111) unter Ultrahochvakuumbedingungen sublimiert und das Substrat erhitzt, bis unter Verlust der Bromatome zunächst ein biradikalisches Intermediat entsteht. Dieses ist durch die Drehbarkeit der Anthracenuntereinheiten gegeneinander flexibel und kann durch Diffusion auf der Oberfläche bei weiterer Erhöhung der Temperatur unter Bildung neuer C-C-Bindungen polymerisieren. Wird weiter erhitzt, kommt es zur Planarisierung des linearen Polymers durch Cyclodehydrierung. Durch die Wahl des Monomers wird in diesem Fall ein AGNR mit einer Breite von sieben Kohlenstoffatomen (7-AGNR) erhalten. Dieses kann *in-situ* mit Hilfe von AFM und STM visualisiert und charakterisiert werden (Abbildung 20 b-d). In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, dass die Wahl des Halogenids am Monomer signifikant für die erfolgreiche Durchführung der Polymerisation und die darauffolgende Cyclodehydrierung ist. Im Falle von Brom sind wie bereits gezeigt der



Dehalogenierungsschritt und damit die Radikalbildung bereits bei relativ niedrigen Temperaturen gegenüber der Dehydrierung bevorzugt. Bei Austausch des Broms gegen Chlor findet primär die Dehydrierung von **26** zu **27** statt; erst danach kommt es bei Erhöhung der Temperatur zur Radikalbildung. Dadurch werden bei Einsatz von 10,10'-Dichloro-9,9'-bianthryl keine Graphennanostreifen erhalten. Hier können nur planarisierte Vorläufermoleküle in der radikalischen Polymerisation miteinander reagieren. Durch die Tatsache, dass jedes Radikal durch zwei *peri*-Wasserstoffe abgeschirmt ist, reagieren zwei planarisierte Monomere an einer besser zugänglicheren Position miteinander, sodass es zur Bildung von Oligomeren kommt (siehe blauer Kreis in Abbildung 21).<sup>65</sup>

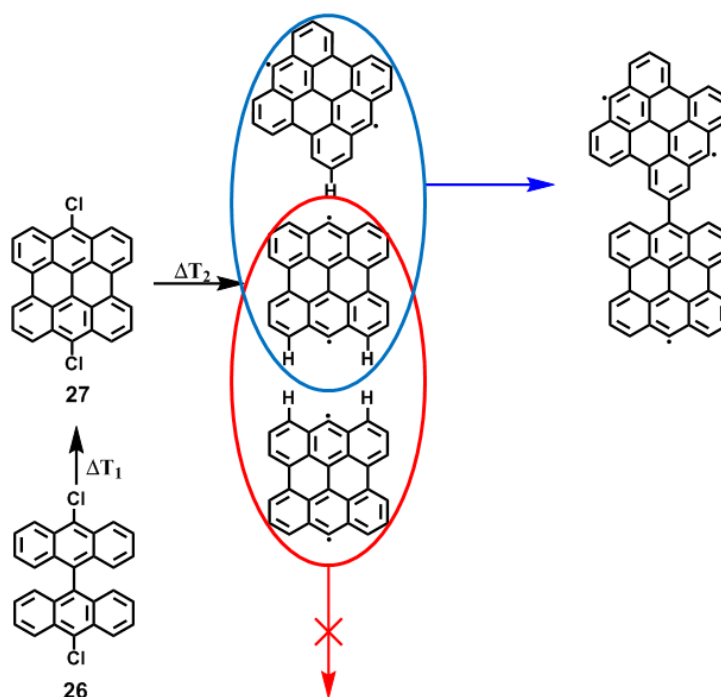
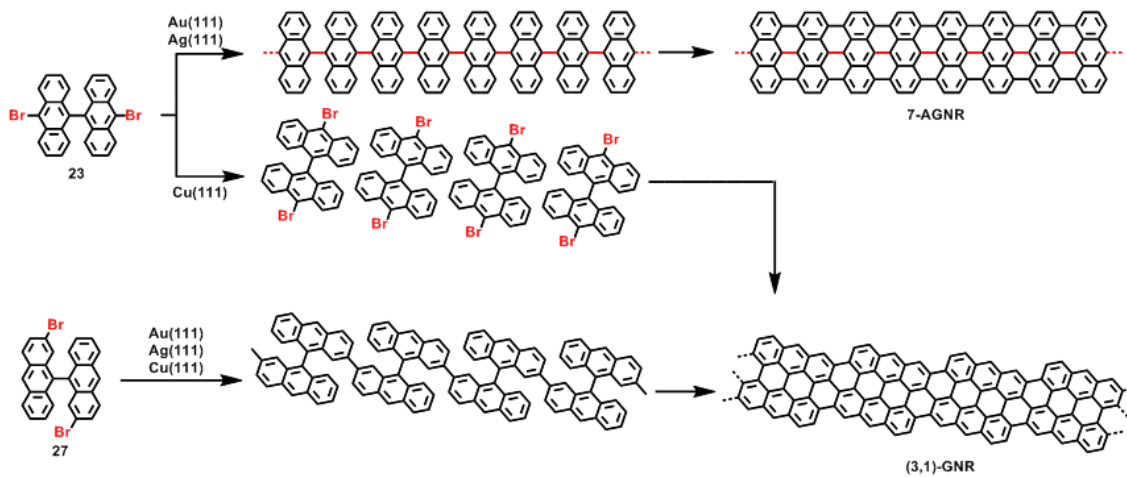


Abbildung 21: Oligomerisierung von 10,10'-Dichlor-9,9'-bianthryl

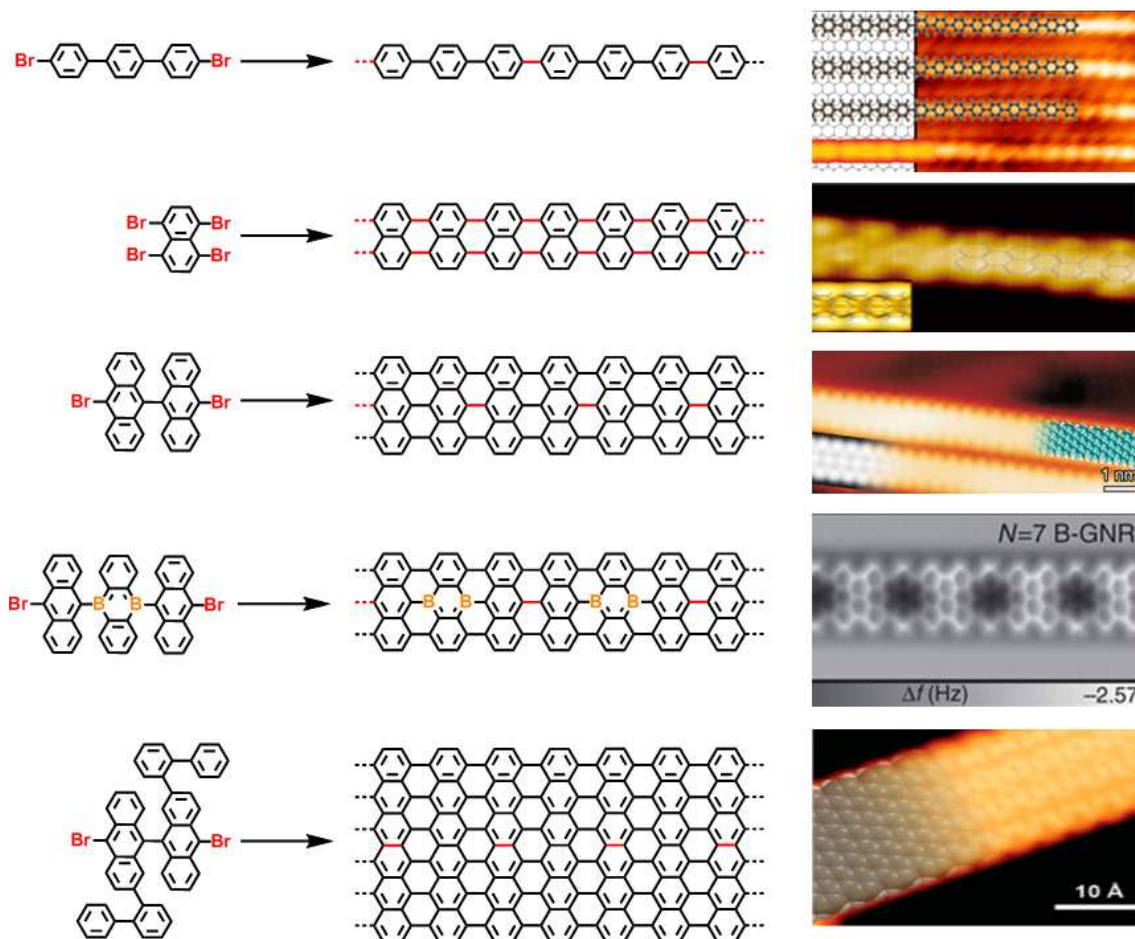
Weiterhin ist die Wahl des Substrats, auf welchem die Polymerisation sowie die Planarisierung stattfinden, ausschlaggebend für den Verlauf der Reaktion. Für 10,10'-Dibrom-9,9'-bianthryl erhält man beispielsweise auf Au(111) und Ag(111) das in Abbildung 22 gezeigte **7-AGNR**. Führt man die Oberflächenpolymerisation und -dehydrierung nun auf Cu(111) durch, so resultiert ein chirales **(3,1)-GNR**, welches ausgehend von 2,2'-Dibrom-9,9'-bianthryl auch substratunabhängig erhalten werden kann.<sup>66-67</sup>



**Abbildung 22: Substratabhängige Polymerisationen von 10,10'-Dibrom-9,9'-bianthryl und 2,2'-Dibrom-9,9'-bianthryl**

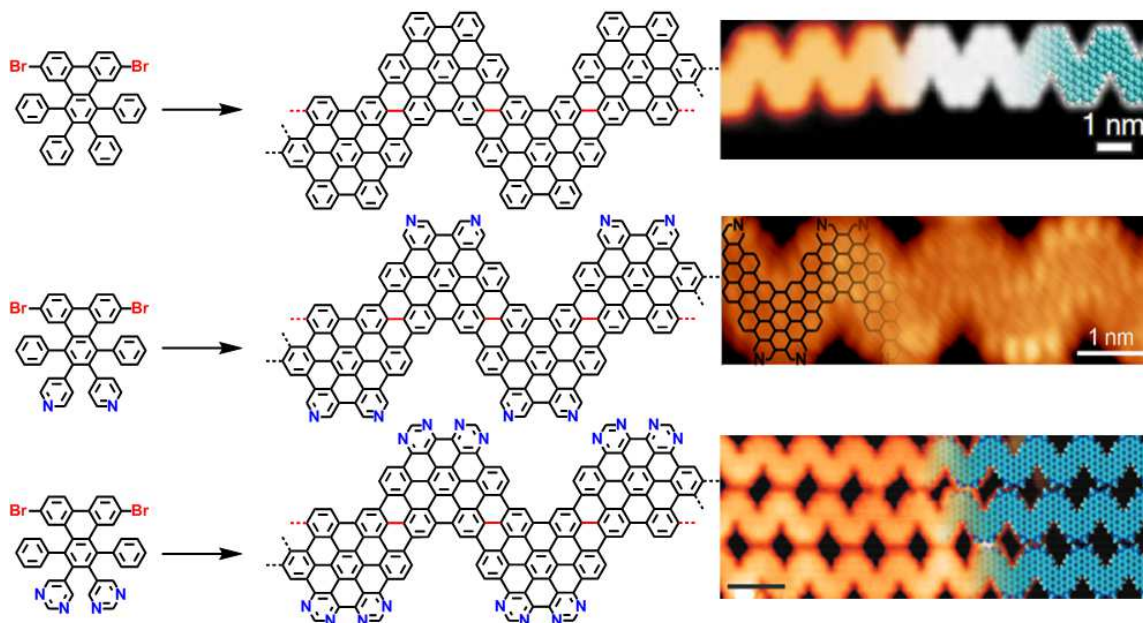
Das gezeigte **(3,1)-GNR** ist eines der wenigen Beispiele für Graphennanostreifen, welche partiell Zickzack-Kanten enthalten. Untersuchungen der elektronischen Eigenschaften eines solchen Strukturmotivs wurden bisher nicht unternommen.

Durch spezielle Auswahl der Monomere konnten auf Au(111) bisher Armlehnen-Graphennanostreifen mit einer Breite von  $3^{68}$ ,  $5^{69-70}$ ,  $7^{64}$  und  $13^{71}$  Kohlenstoffatomen synthetisiert und visualisiert werden. **7-AGNR** konnte außerdem mit Bor dotiert werden.<sup>72-73</sup>



**Abbildung 23: Oberflächensynthese von AGNRs unterschiedlicher Breite und deren Visualisierung auf Gold(111)**

Es konnten weiterhin Chevron-GNRs mit  $0^{64}, 1^{74}, 2^{75}$  und  $4^{76}$  Stickstoffatomen pro Wiederholungseinheit oberflächenbasiert defektfrei dargestellt werden. Der Grad der Dotierung wird hierbei durch gezieltes Ersetzen von Kohlenstoffatomen durch Stickstoffatome bereits im Monomer bestimmt.



**Abbildung 24: Oberflächensynthese und Visualisierung von Chevron-förmigen GNRs auf Gold(111)**

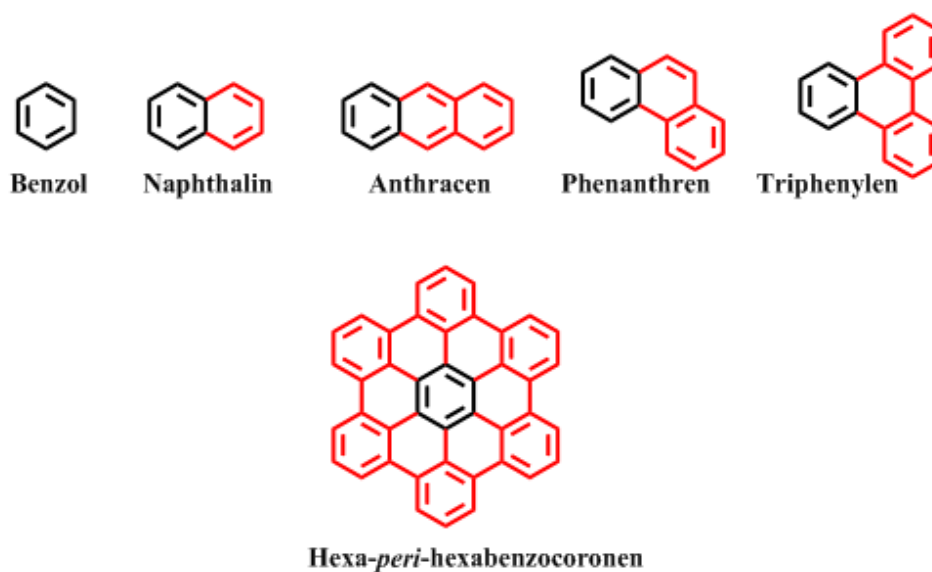
## 2.3 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe und Nanographene

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (eng.: polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) sind Verbindungen, welche aus mehreren annelierten Benzolringen bestehen, die unterschiedlich angeordnet sein können. PAHs treten weitverbreitet als Verunreinigungen in der Umwelt auf, die durch unvollständige Verbrennung von organischen Materialien, wie zum Beispiel fossiler Brennstoffe, freigesetzt werden. Durch die Vielfältigkeit ihrer Eigenschaften haben diese Verbindungen in den letzten Jahrzehnten ein hohes Interesse erlangt. So können diese zum Beispiel zur Erfassung von Daten<sup>77</sup>, in der Optoelektronik<sup>78-79</sup> und in der Katalyse<sup>80</sup> eingesetzt werden.

### 2.3.1 Vollbenzenoide PAHs und Nanographene

PAHs welche mit Hilfe einer Kekulé-Struktur gezeichnet werden können, die also keine isolierte Doppelbindung enthalten, nennt man vollbenzenoid. Diese sind bekanntermaßen kinetisch sehr stabil und die thermodynamisch bevorzugten Verbindungen. Solche vollbenzenoiden PAHs wurden durch E. Clar bereits ausgiebig

untersucht, welcher deren hohe Stabilität der Lokalisierung der aromatischen Sextets innerhalb eines Moleküls zugeschrieben hat.<sup>81-82</sup> Der einfachste vollbenzenoide PAH ist Triphenylen, bei dem es sich um ein dreifach benzanneliertes Benzol handelt. Kondensiert man weitere Benzolringe an Naphthalin, so werden größere Systeme wie Anthracen, Phenanthren oder Hexa-*peri*-hexabenzocoronen (HBC) erhalten. Durch Anbringung von Substituenten, Vergrößerung der  $\pi$ -Systeme und durch Derivatisierung mit Heteroatomen ergibt sich für die Substanzklasse der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe ein großer Variantenreichtum.

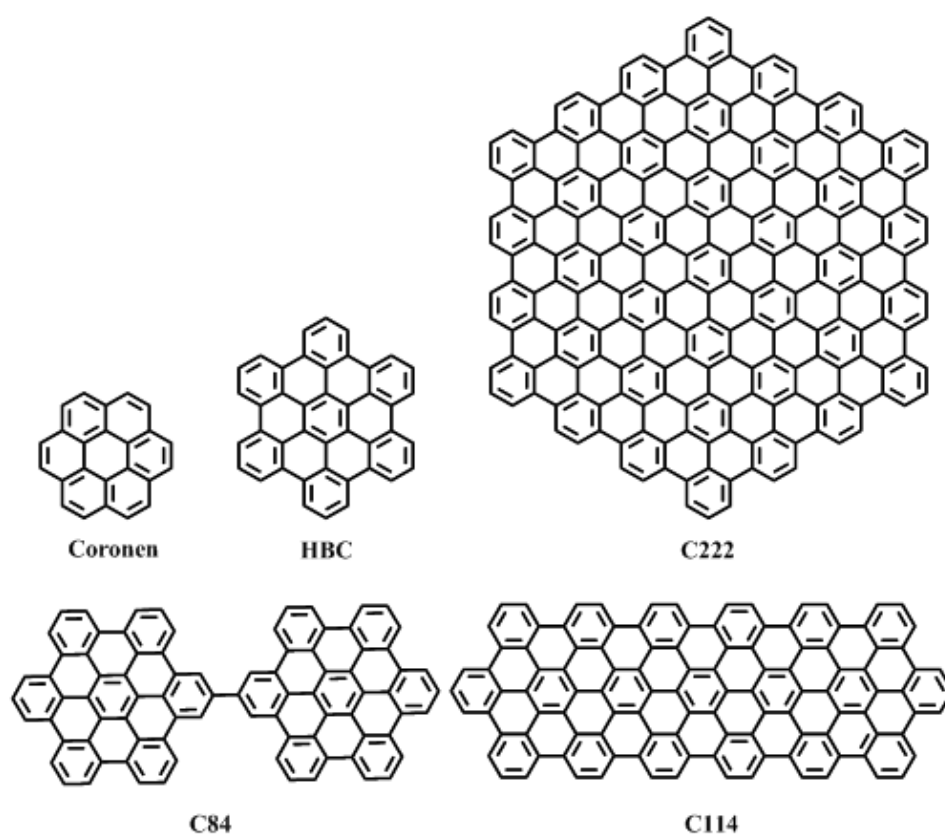


**Abbildung 25: Strukturvarietät der PAHs durch benzannelierung von Benzol**

Hexa-*peri*-hexabenzocoronen ist eines der wichtigsten Beispiele der vollbenzenoiden PAHs und wird aufgrund seiner erweiterten benzolartigen Struktur mit  $D_{6h}$ -Symmetrie als „Superbenzol“ bezeichnet.<sup>83</sup> HBC und dessen Derivate sind sehr stabil und können durch Selbstorganisation kolumnare Strukturen ausbilden, welche durch starke  $\pi$ - $\pi$  Wechselwirkungen gefördert werden. Viele PAHs mit ausgereitetem  $\pi$ -System, ergo mit großer Elektronendelokalisierung, wie HBC, zeichnen sich durch ihre einzigartigen optoelektronischen Eigenschaften aus, welche sehr gut durch chemische Modifikation der Peripherie beeinflusst werden können. Als Beispiel sei hier das Einbringen von elektronendonierenden sowie elektronenziehenden Gruppen genannt.<sup>84-87</sup> Die besonderen elektronischen und optischen Eigenschaften machen solche Verbindungen attraktiv für die organische Chemie sowie für Materialwissenschaften. Anwendung

finden sie zum Beispiel in elektronischen Bauteilen wie Halbleitern, Leuchtdioden, Feldeffekttransistoren oder in photovoltaischen Zellen.<sup>88-90</sup>

Erweitert man das  $\pi$ -System der genannten PAHs noch weiter, gelangt man zu den sogenannten Nanographenen, welche als Graphenausschnitte mit einer Größe  $>1$  nm angesehen werden können. Im Gegensatz zu Graphen besitzen diese eine definierte Struktur, Form und Größe. Viele dieser Verbindungen sind scheibenförmig, mittlerweile wurden jedoch auch solche in Biaryl-, Terarylform<sup>90</sup> oder streifenförmige<sup>46</sup> und propellerförmige<sup>91</sup> Nanographene synthetisiert, welche einen Durchmesser bis zu mehreren Nanometern besitzen können<sup>92</sup>:



**Abbildung 26: Übersicht von vollbenzenoiden PAHs und Nanographenen**

Solche definierten Nanographene stellen eine Modellverbindungen einer unendlichen Graphenschicht oder von Graphennanostreifen dar, demzufolge diese ähnliche elektronische und optische Eigenschaften besitzen und gleichzeitig strukturverwandt sind. Im Allgemeinen sind die Synthese und Aufreinigung solcher Verbindungen aufgrund der verminderten Löslichkeit solcher Systeme kompliziert, bedingt durch  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen einzelnen planaren Molekülen. Charakterisierung kann



durch NMR-Spektroskopie (Festkörper und in Lösung), UV/Vis-Spektroskopie, Raman und MALDI-ToF-Massenspektroskopie erfolgen. Visualisiert werden können die aromatischen Kohlenwasserstoffe via hochauflöser Elektronen- (SEM, TEM) und Rasterkraftmikroskopie (STM, AFM).

### 2.3.2 Synthesestrategien für vollbenzenoide PAHs und Nanographene und deren Charakterisierung

Generell können vollbenzenoide Nanographene aus Polyphenylen-Vorläufern durch anschließende Planarisierung erhalten werden, wie dies bereits anhand der Graphennanostreifen demonstriert wurde. Am Beispiel von HBC lassen sich die Polyphenylen-Intermediate durch Trimerisierung von (meist alkyl- oder halogenid-) substituierten Tolanen<sup>93</sup> (Abbildung 27a) sowie über Diels-Alder-Reaktion eines Cyclopentadienons mit einem Tolan<sup>94</sup> (Abbildung 27b) relativ einfach darstellen. Die finale Cyclodehydrierung erfolgt oxidativ unter Scholl-Bedingungen mit Eisen(III)chlorid oder mit DDQ und Trifluormethansulfonsäure:

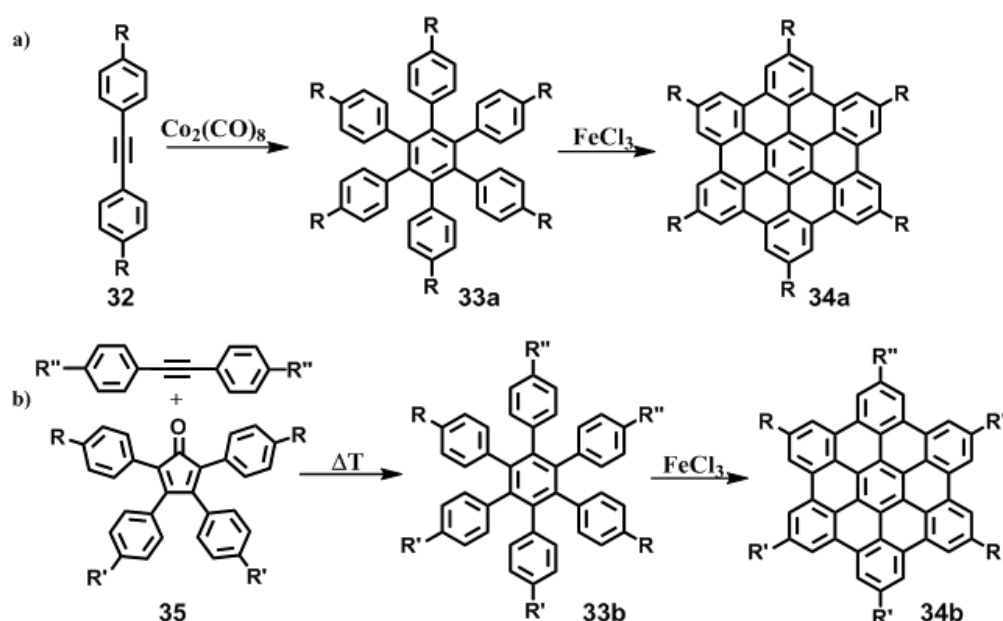
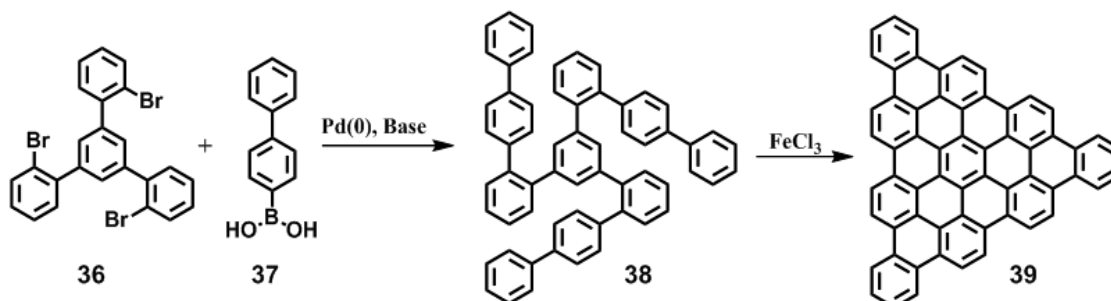


Abbildung 27: Synthesestrategien für HBCs

Weitere wichtige Reaktionstypen zum Aufbau der Polyphenylene sind die äußerst leistungsstarken übergangsmetallkatalysierten Kreuzkupplungsreaktionen wie zum Beispiel die Suzuki- oder Sonogashira-Hagihara-Kupplung. Für die Synthese des

## 2 Einleitung

triangularen C60 **39** kann zunächst 1,3,5-Tris(2'-bromphenyl)benzol (**36**) mit [1,1'-Biphenyl]-4-ylboronsäure (**37**) unter Suzuki-Bedingungen gekuppelt und anschließend zur Zielverbindung planarisiert werden.<sup>95</sup>



**Abbildung 28: Synthese von C60 via Suzuki-Kupplung**

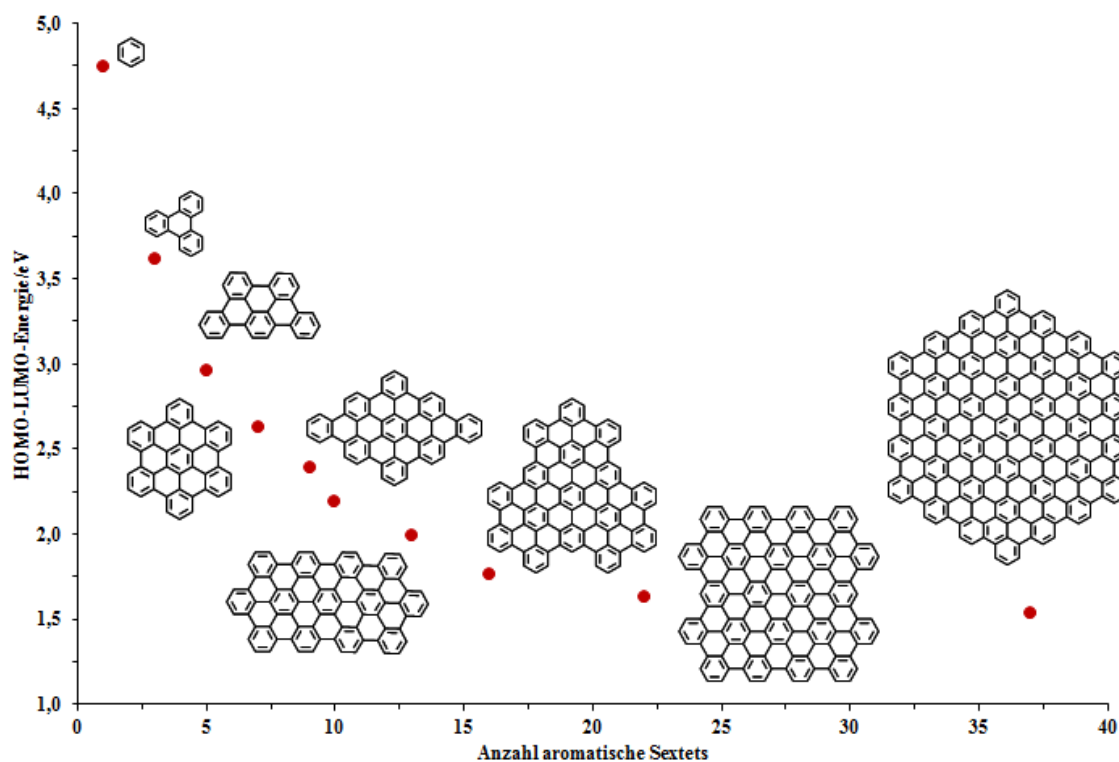
Basierend auf den gezeigten Reaktionsabfolgen ließen sich bisher sämtliche vollbenzenoiden Nanographene synthetisieren und analysieren (siehe Abbildung 29). Eine wichtige Methode zur Charakterisierung solcher planaren  $\pi$ -Systeme ist die UV/Vis-Spektroskopie:

Typischerweise zeigen PAHs im UV/Vis-Spektrum drei Banden mit zunehmender Intensität. Clar hat die Bezeichnungen  $\alpha$ -, p- und  $\beta$ -Bande eingeführt, welche die Korrelation zwischen der so genannten „ortho-“ und „para-“ Reaktivität und dem Absorptionsspektrum beschreiben.<sup>82,96</sup> Die schwache  $\alpha$ -Bande erscheint gewöhnlich bei der höchsten Wellenlänge der drei Banden und kann dem Übergang vom zweithöchsten besetzten Molekülorbital zum LUMO zugeordnet werden (0-0-Übergang). Die meistens intensivste  $\beta$ -Bande erscheint bei der niedrigsten Wellenlänge und repräsentiert den Übergang vom HOMO zum zweit niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO-1). Zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Bande erscheint die p-Bande, welche mit dem HOMO-LUMO-Übergang korreliert.<sup>97</sup> Triphenylen, eine farblose Verbindung welche durch ihre Verwendung als diskotischer Flüssigkristall sehr wichtig für die Materialwissenschaften geworden ist,<sup>98</sup> weist im UV/Vis beispielsweise seine  $\alpha$ -Bande bei ca. 320 nm als sehr schwaches Signal auf. Dies lässt sich auf seine hohe Symmetrie und damit wenig erlaubte Übergänge zurückführen. Die stärkste Bande tritt bei 260 nm auf.<sup>99</sup> Erweiterung des  $\pi$ -System vom Triphenylen bis zum HBC verschiebt die  $\alpha$ -Bande bis zu 450 nm. Auch hier ist diese Bande durch die hohe Symmetrie des Moleküls sehr schwach. Die intensivere p-Bande erscheint bei 390 nm und die intensivste  $\beta$ -Bande bei



360 nm.<sup>100</sup> Das weniger symmetrische triangulare und im Vergleich zum HBC  $\pi$ -erweiterte C60 weist schwache Banden bei 500 nm und die stärkste Absorptionsbande bei 405 nm auf.<sup>95</sup>

Nimmt man dazu die noch größeren Systeme C72, C78, C96, C132 und C222, so wird der Trend ersichtlich, dass die Lücke zwischen dem höchsten besetzten Molekülorbital und niedrigstem unbesetzten Molekülorbital vom Benzol zu **C222** von 4.7 eV bis 1.6 eV deutlich kleiner wird.<sup>88,92,101-102</sup> Bei größeren Nanographenen können die  $\pi$ -Elektronen über einen größeren Bereich delokalisiert werden, wodurch der Unterschied zwischen HOMO und LUMO maßgeblich minimiert wird. Die HOMO-LUMO-Lücken in der folgenden Abbildung konnten ausgehend von den  $\alpha$ -Banden der UV/Vis-Spektren der Graphenmoleküle bestimmt werden:



**Abbildung 29: Beispiele von PAHs: Korrelation der HOMO-LUMO-Lücke und der Anzahl der aromatischen Sextets**

Je größer die vollbenzenoiden PAHs mit Armlehnen-Peripherie sind, desto mehr Strukturisomere können existieren, welche die gleiche Anzahl Elektronensextets aufweisen. Die optische Bandlücke wird durch die unterschiedliche Anordnung der

## 2 Einleitung

Aromaten kaum beeinflusst, solange die Kantenstruktur gleich ist. Die optischen Übergänge werden eher durch die Größe des Systems bestimmt als durch dessen Form.

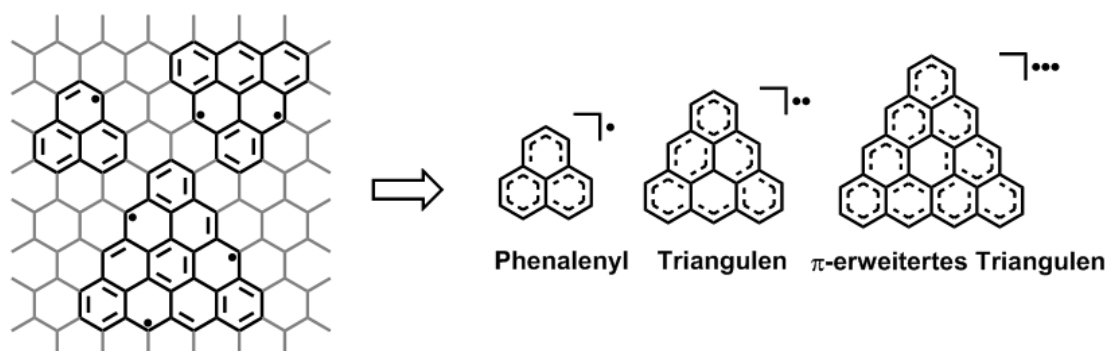
Nanographene, welche unsubstituiert vorliegen, also nur Protonen in ihrer Peripherie tragen, sind unlöslich in allen gängigen organischen Lösungsmitteln wie Dichlormethan (DCM), Tetrahydrofuran (THF) oder Ethylacetat.

Da in diesem Falle eine Charakterisierung sowie Prozessierung schier unmöglich wird, ist es erforderlich, bereits in frühen Syntheseschritten auf dem Weg zum Nanographen verzweigte oder lineare Alkylketten einzuführen. Die Alkylsubstitution kann weiterhin die Oberflächenorganisation eines solchen Moleküls und dessen Selbstorganisation beeinflussen.

### 2.3.3 Synthesestrategien für nicht-vollbenzenoide PAHs und Nanographene und deren Charakterisierung

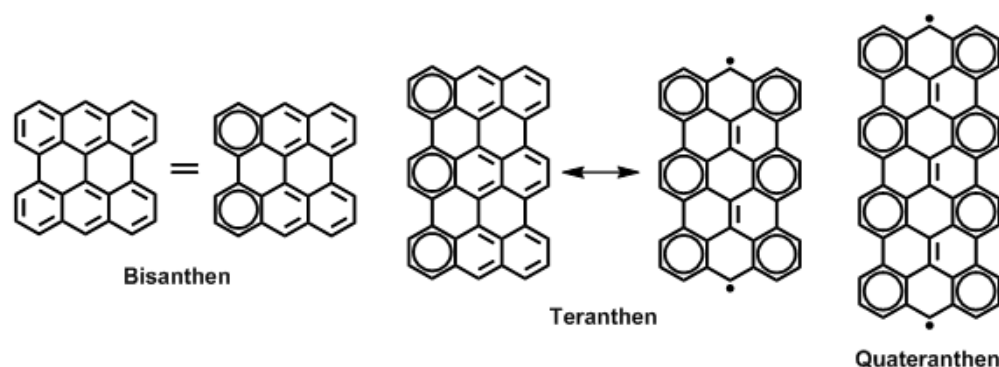
Im Gegensatz zu den vollbenzenoiden PAHs zeigen solche mit K-Regionen oder sogenannten Zickzack-Kanten nur in limitierten Bereichen benzenoide Strukturen. Solche nicht-vollbenzenoiden Strukturen sind instabiler, weisen jedoch oft, abhängig von ihrer Struktur, interessante Eigenschaften auf, wie niedrigere HOMO-LUMO-Lücken, höhere chemische Reaktivität und sogar offen-schaligen Biradikalcharakter. Es können ein oder mehrere ungepaarte Elektronen innerhalb des Moleküls vorhanden sein. In der Vergangenheit wurden sehr viele Nanographene mit Armlehnenstruktur synthetisiert, es gibt allerdings nur wenige Beispiele für solche mit Zickzackkanten. Diese Verbindungsklasse ist typischerweise durch z.B. Radikalbildung sehr instabil, wodurch die Untersuchung sowie Darstellung dieser Moleküle und deren Anwendungen erschwert sind, da es schnell zur Dimerisierung oder Oxidation kommen kann. Zudem können solche Struktur motive nicht aus einfachen Polyphenylen-Vorläufern synthetisiert werden, wie dies bei Armlehnenstrukturen der Fall ist. Der Versuch, Phenalenyl (siehe Abbildung 30) zu synthetisieren und isolieren, geht bis 1950 zurück.<sup>103</sup> Die erste erfolgreiche Darstellung gelang 1999 durch Nakasuji et al.<sup>104</sup> Das kleinste Beispiel der offenschaligen PAHs hat in seinem neutralen Grundzustand eine gerade Anzahl von Kohlenstoffatomen mit einer geraden Anzahl an  $\pi$ -Elektronen, wodurch ein freies Radikal entsteht. Eine Erweiterung des  $\pi$ -Systems unter

Beibehaltung der triangularen Form führt zu weiteren Phenalenylderivaten wie Triangulen:<sup>105</sup>



**Abbildung 30: Triangulare offenschalige PAHs mit Nicht-Kekulé-Struktur**

Auch größere definierte Graphenausschnitte mit Zickzackstrukturen, wie die Gruppe der Anthene, bei welchen freie Radikale an fixen Positionen auftreten, konnten mittlerweile realisiert werden. Bisanthen wurde bereits von Clar 1948 beschrieben.<sup>106</sup> Die Verbindung konnte durch Wu et al. 2009 mit sterisch anspruchsvollen Substituenten versehen werden, wodurch die Verbindung stabilisiert wurde.<sup>107</sup> Teranthen wurde erst 2010 durch Kubo et al. synthetisiert<sup>108-109</sup> gefolgt von Quateranthen 2013:<sup>70</sup>



**Abbildung 31: Strukturen der Anthene**

Im Gegensatz zu den vollbenzenoiden Systemen lassen sich die nicht-vollbenzenoiden nicht einfach über Aryl-Aryl-Kupplungen bzw. aus reinen Polyphenylenvorläufern synthetisieren. Eine wichtige Reaktion zum Aufbau von nicht-vollbenzenoiden Strukturen ist die intramolekulare Friedel-Crafts-Cyclisierung. Anwendung findet diese zum Beispiel bei der Synthese von Phenalenyl durch Kubo et al.<sup>104</sup> Hierbei wurde

## 2 Einleitung

zunächst **40** als Schlüsselintermediat synthetisiert, welches unter Friedel-Crafts-Bedingungen mit Aluminium(III)chlorid zu **41** cyclisiert. Reduktion des Carbonyls sowie anschließende Dehydrierung und Rearomatisierung resultieren im *tert*-Butyl-substituiertem Phenalenyl **42**. Die sterisch anspruchsvollen Substituenten können die Dimerisierung des Moleküls verhindern, sodass es unter Luftausschluss als Radikal stabil ist:

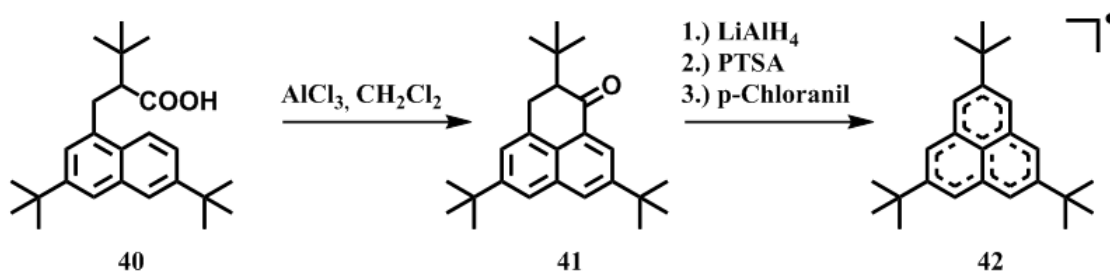


Abbildung 32: Synthese von Phenalenyl über Friedel-Crafts-Cyclisierung

Eine weitere bedeutende Reaktion in der Synthese von Strukturen mit Zickzackkanten ist die Diels-Alder Cycloaddition von geeigneten Dienophilen an PAHs mit sogenannter Bucht-Region, welche als Dien fungiert. Bei der Synthese von Coronen durch Clar et al. 1957 wurde Maleinsäureanhydrid in zwei Schritten an Perylen addiert und anschließend mit Kupfer decarboxyliert:<sup>110</sup>

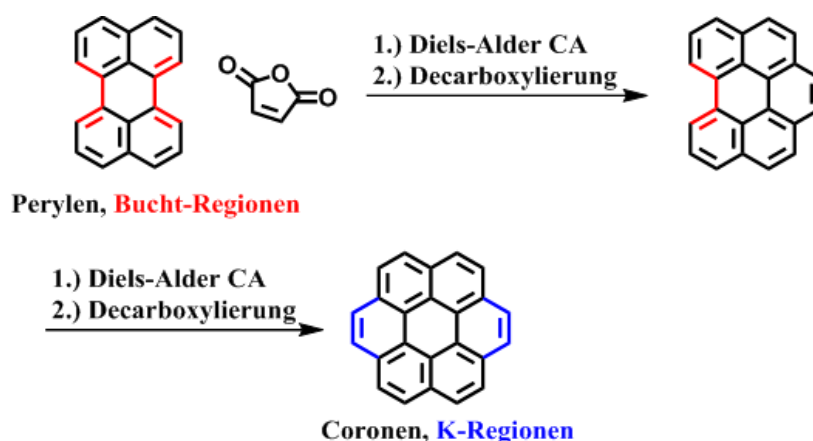
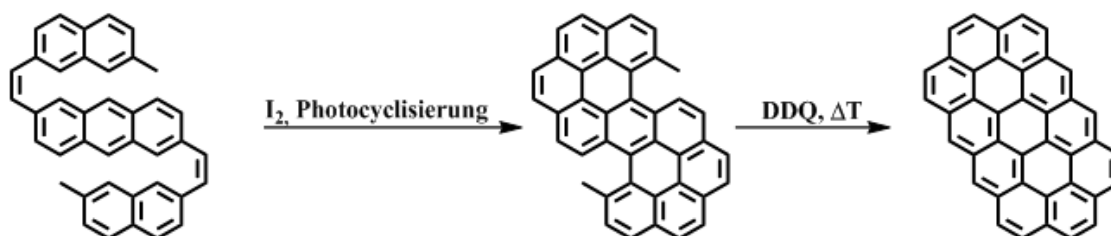


Abbildung 33: Synthese von Coronen mittels Diels-Alder-Cycloaddition

Die in Abbildung 33 blau markierten K-Regionen bezeichnet man auch als konvexe Armlehnenstruktur. Die gezeigten Beispiele Phenalenyl und Coronen sind zwei der wenigen Moleküle, welche komplett von Zickzackrändern umgeben sind. Ein weiteres

Beispiel ist das Circumanthracen, welches durch Diederich *et al.* synthetisiert wurde.<sup>111</sup> Hierbei wird zunächst über Photocyclisierung mit Iod ein Großteil der Zickzackperihperie geschaffen. Der finale Schritt ist die CH-Aktivierung der Methylgruppen mit Hilfe von DDQ bei hoher Temperatur:



**Abbildung 34: Synthese von Circumanthracen via Photocyclisierung und anschließender CH-Aktivierung**

Neben den gezeigten Verbindungen gibt es auch solche mit gemischten Armlehnen- und Zickzackkanten. Anthene können als Ausschnitte bzw. Modellverbindungen von Zickzack-Graphennanostreifen angesehen werden. Bei der Synthese von Teranthen macht man sich im entscheidenden Schritt die Grignard-Reaktion zu Nutze. Hierbei wird zunächst das Grundgerüst schrittweise aufgebaut und das intermediäre Diketon mit Mesitylmagnesiumbromid umgesetzt, um die gewünschte Acenstruktur zu erhalten, gefolgt von der Cyclisierung mit DDQ:<sup>109</sup>

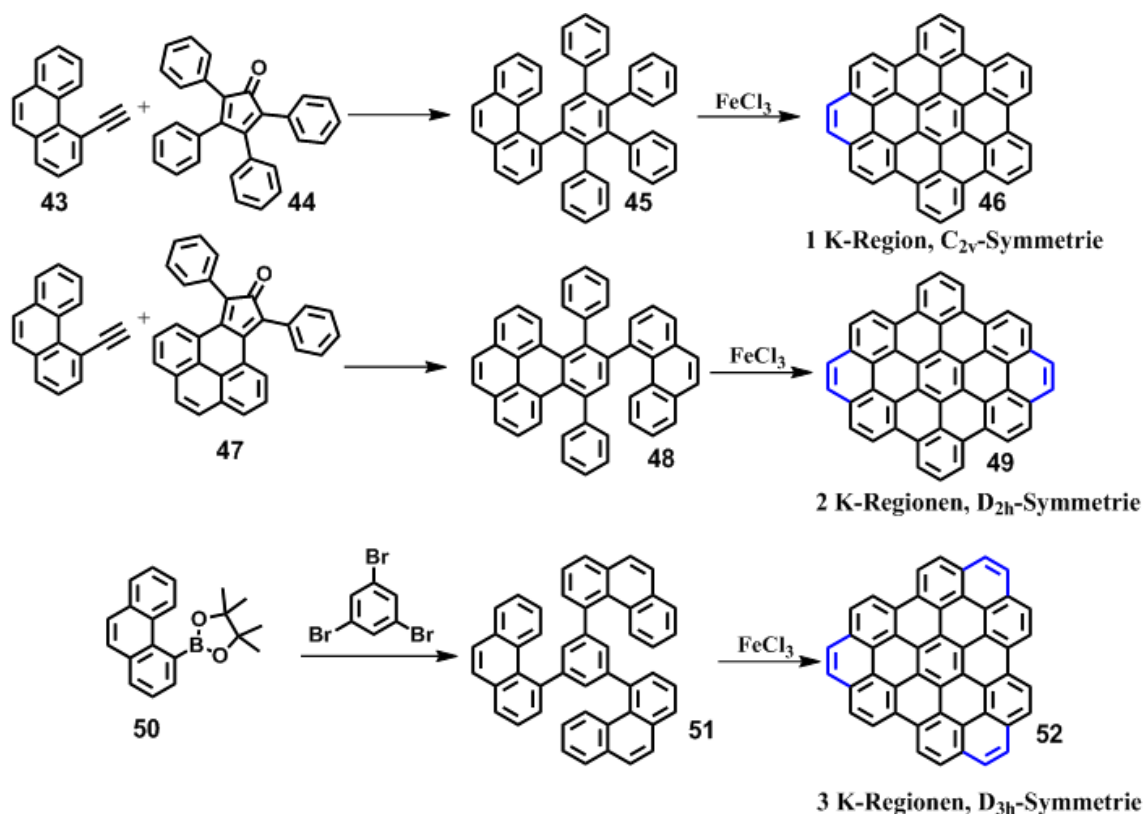


**Abbildung 35: Synthese von Teranthen via Grignard-Reaktion**

Um HBC-artige Strukturen durch Überbrückung sämtlicher *peri*-Positionen durch K-Regionen mit Zickzackkanten zu versehen, gab es bereits mehrere Ansätze. So konnten durch Kastler *et al.*<sup>97</sup> und Feng *et al.*<sup>95</sup> in der Vergangenheit bereits HBCs mit 1-3 K-

## 2 Einleitung

Regionen hergestellt werden. Eingeführt wurden die C-C-Brücken hier durch substituiertes Phenanthren in Form von den Cyclopentadienonen **44** und **47** bzw. Acetylen **43** und Boronester **50**:



**Abbildung 36: Synthese von HBC-Derivaten mit 1-3 K-Regionen**

Die strukturellen Unterschiede zwischen den HBCs mit 1-3 K-Regionen schlagen sich direkt in den Absorptionsspektren nieder. Während die  $\alpha$ -Banden und  $\beta$ -Banden einem linearen Trend mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen folgen (jeweils bathochrome Verschiebung der Banden mit Erweiterung des  $\pi$ -Systems), zeigen die p-Banden einen anderen Trend. Diese sind viel mehr von der Symmetrie des Moleküls als von dessen Größe des  $\pi$ -Systems beeinflusst. So liegt die p-Bande von HBC mit drei K-Regionen bei einer niedrigeren Wellenlänge als die von HBC mit zwei K-Regionen. Diese Beobachtung ist auf die Entartung der Molekülorbitale auf Grund der Änderung der Symmetrieordnung zurückzuführen. Es hat sich desweiteren gezeigt, dass die Symmetrie des Moleküls ebenfalls einen Einfluss auf die Feinaufspaltung des

Spektrums haben kann. Bei niedrigerer Symmetrie gibt es mehr symmetrieverbotene Übergänge und somit auch mehr Feinstrukturen im Absorptionsspektrum.

Größere Nanographene mit längerreichenden Zickzackstrukturen ohne das Auftreten von freien Radikalen sind trotz der vielen synthetischen Möglichkeiten bisher weiterhin schwer zugänglich und unerreicht.

# 3 SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG VON 9-ATOM BREITEN ARMLEHNEN- GRAPHENNANOSTREIFEN

## 3.1 Motivation und Zielsetzung

Die Entdeckung des Feldeffekts in Graphen 2004 hat die Fertigung von Prototyp-Transistoren auf Graphenbasis möglich gemacht, welche Frequenzen bis über 400 GHz erreichen<sup>112</sup>. Aufgrund des Fehlens einer Bandlücke können solche Transistoren bei Raumtemperatur nicht komplett abgeschaltet werden. Wie bereits erwähnt, ist eine Möglichkeit zum Öffnen dieser Bandlücke das Schneiden von Graphen in schmale Streifen. Das Quanten-Confinement erlaubt es, über die Breite der Streifen diese Bandlücke so einzustellen, dass sie den passenden Wert für die beabsichtigte Anwendung besitzt. Bandlücken, welche für Anwendungen bei Raumtemperatur geeignet sind, werden bekanntermaßen im Bereich von wenigen Nanometern erzielt.<sup>30,113</sup> Um berechenbare Transporteigenschaften zu gewährleisten, ist es notwendig, Graphennanostreifen mit atomarer Präzision sowie definierten Kantenstrukturen herzustellen.<sup>114-115</sup> Diese Anforderungen werden durch ein Polymerisations-Cyclodehydrierungs-Protokoll von speziell entworfenen Monomeren auf der Metalloberfläche erfüllt.<sup>64</sup> Der molekulare Vorläufer bestimmt die Breite des Graphennanostreifens sowie die exakte Position jedes einzelnen Atoms im daraus resultierenden GNR, wodurch höchste Kontrolle über die Bandlücke erreicht wird.

Es wurde bereits viel an GNRs mit (monohydrierten) Armlehnenkanten gearbeitet, welche erwiesenermaßen chemisch stabiler sind als solche mit Zickzackkanten.<sup>116</sup> *N*-AGNRs der Breite  $N=5, 7$  und  $13$  konnten durch die genannte Synthesestrategie bereits erhalten werden.<sup>38,64,69,71,117</sup> 6-AGNRs wurden durch Kreuzkupplung von zuvor ausgerichteten Poly-*p*-phenylen Ketten erhalten, wobei diese Methode keine selektive Kontrolle über die Breite erlaubte.<sup>68</sup> Armlehnen-GNRs lassen sich in drei Gruppen aufteilen, je nachdem ob ihre Breite die Form  $N=3m+2$  (kleine Bandlücke),  $3m$  (mittlere Bandlücke) oder  $3m+1$  (große Bandlücke) besitzt, wobei  $m$  ganzzahlig ist. Innerhalb jeder Gruppe steigt die Bandlücke monoton mit geringerer Breite. Wird die



### 3 Synthese und Charakterisierung von 9-Atom breiten Armlehnen-Graphennanostreifen

Breite jedoch Atom für Atom variiert, springt man zwischen den Gruppen und erhält eine nicht-monotone Veränderung der Bandlücke.<sup>113</sup> So kann durch geschickte Wahl des Monomers die Bandlücke bedeutsam erniedrigt werden. Der bisher am besten charakterisierte Graphennanostreifen mit reinen Armlehnenkanten ist das 7-AGNR, welches zur Familie der GNRs mit großen Bandlücken gehört. Für dieses wurden über Rastertunnelspektroskopie (eng.: Scanning Tunneling Spectroscopy, STS) eine Bandlücke von 2.4 eV und eine effektive Masse von 0.4  $m_e$  für Valenz- und Leitungsband festgestellt, wobei  $m_e$  die freie Masse eines Elektrons beschreibt.<sup>118</sup> Für FETs aus 7-AGNRs war der Widerstand des GNR-Kanals niedriger als derjenige der Schottky-Barriere, sodass keine intrinsischen Transporteigenschaften in den Graphennanostreifen gefunden werden konnten.<sup>119</sup>

Im Rahmen dieser Arbeit soll ein Monomer entworfen werden, aus welchem ein Graphennanostreifen mit einer Breite von neun Kohlenstoffatomen und Armlehnenkanten an beiden Seiten resultiert. Da das 9-AGNR sowohl breiter als das 7-AGNR ist als auch zur Gruppe der GNRs mit mittelgroßen Bandlücken gehört, werden eine signifikante Verkleinerung der Bandlücke sowie eine geringere effektive Masse erwartet, wodurch das 9-AGNR ein potentieller Kandidat zur Anwendung in Feldeffekttransistoren ist und eine deutliche Verbesserung zu bisher synthetisierten Graphennanostreifen mit Armlehnenkanten darstellt.

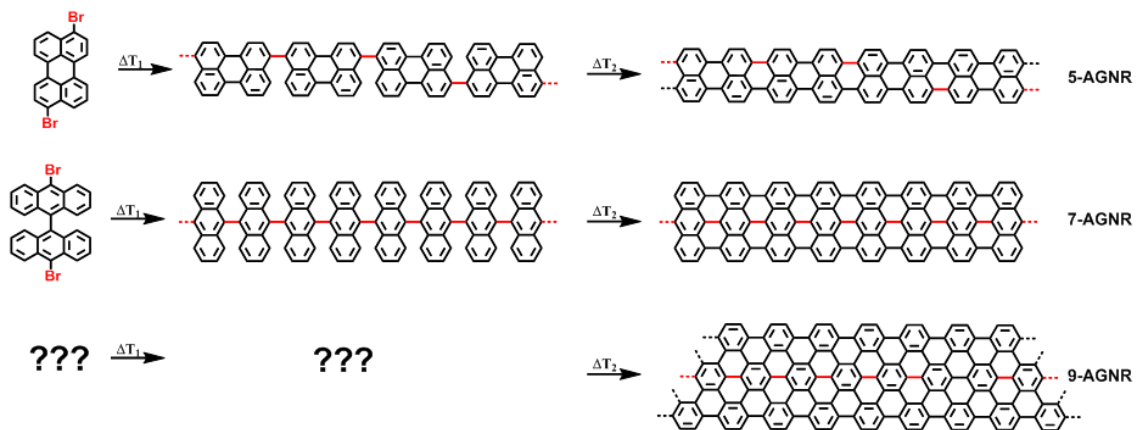
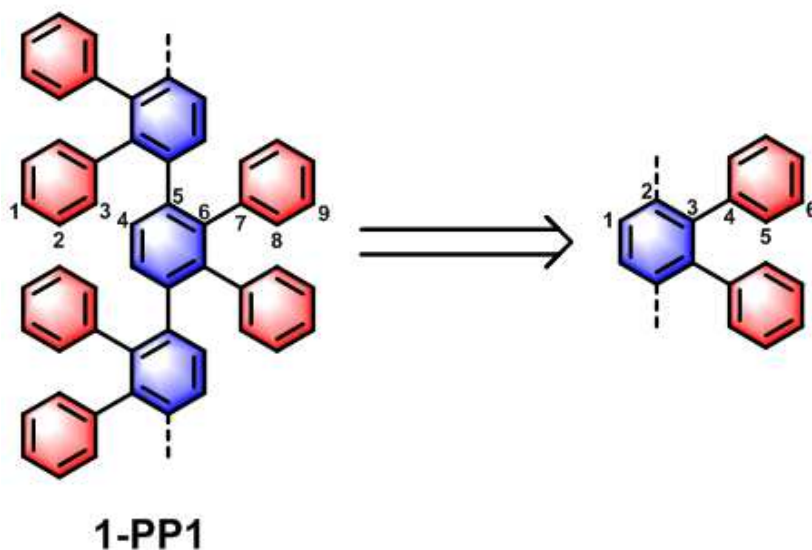


Abbildung 37: Übersicht der N-AGNRs und deren Monomere

### 3 Synthese und Charakterisierung von 9-Atom breiten Armlehnen-Graphennanostreifen

Um eine solche Anwendung untersuchen zu können, muss eine Möglichkeit gefunden werden, die Graphennanostreifen entweder von der Metalloberfläche, welche die elektronischen Eigenschaften des GNRs signifikant beeinflusst, abzulösen, oder solche präzisen Streifen in Lösung direkt über Polymerisation und Planarisierung des Vorläufermoleküls zu erhalten.

Die Synthese von langen, defektfreien Graphennanostreifen auf einer Metalloberfläche verlangt von den molekularen Vorläufern, sich einander ohne sterische Hinderung annähern zu können, sodass der Polymerisationsschritt schnell sowie ohne Nebenreaktionen verläuft. Desweiteren vereinfachen kleinere Moleküle mit wenigen frei drehbaren Phenylenbausteinen die Oberflächensynthese durch Limitierung der Anzahl möglicher Konformationen des Monomers auf dem Metallsubstrat. Für das Konzept des Aufbaus von Graphennanostreifen mit einer Breite von neun Kohlenstoffatomen besteht das möglichst kleinste Monomer aus einem sechs-Atom breiten *o*-Terphenyl. Dessen zentraler Benzolring wird im Poly-*p*-phenylen-Rückgrat des zunächst durch thermische Polymerisation resultierenden Polymers eingebaut (blau in Abbildung 38).

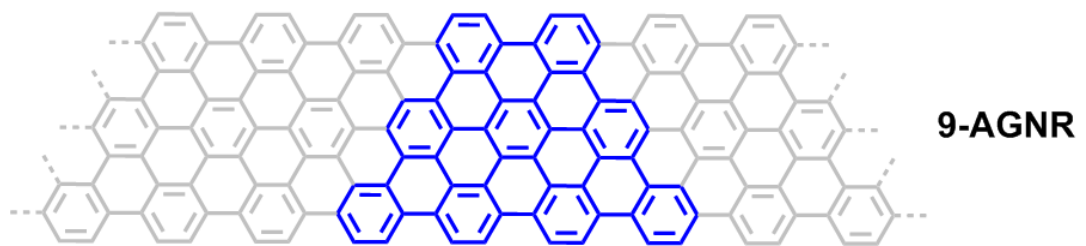


**Abbildung 38: Retrosynthese des Polyphenylenvorläufers des 9-AGNRs**

### 3 Synthese und Charakterisierung von 9-Atom breiten Armlehnen-Graphennanostreifen

Das gezeigte Polymer **1-PP1** kann durch Cyclodehydrierung, ergo Entfernen sämtlicher aromatischer Protonen, zum 9-AGNR planarisiert werden.

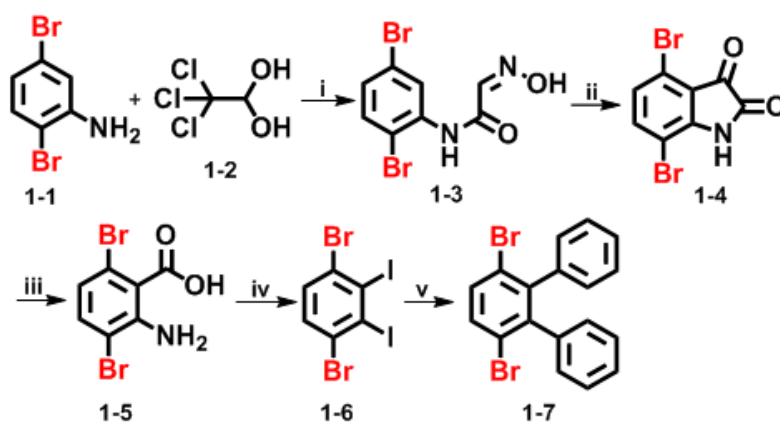
Um den Planarisierungsschritt sowie die elektronischen Eigenschaften des GNRs nachvollziehen zu können, soll weiterhin ein Modellsystem des 9-AGNRs in Form eines kleinen, lösungsschemisch handhabbaren Ausschnitts aus diesem synthetisiert werden. Dabei soll klar gezeigt werden, dass eine oxidative Cyclisierung auch im Labormaßstab zum gewünschten Ergebnis führt.



**Abbildung 39: Modellsystem für 9-AGNRs**

## 3.2 Synthese des Brom-substituierten Monomers für 9-AGNRs

Um die Polymerisation des kleinen Monomers auf der Oberfläche sowie in Lösung durchführen zu können, muss dieses zwei Halogenatome tragen. Die in der Motivation und Zielsetzung geforderten Eigenschaften können exklusiv durch 3',6'-Dibrom-1,1':2',1''-terphenyl (**1-7**) erfüllt werden, welches in zwei alternierenden Orientierungen ohne sterische Hinderung in das Polymer **1-PP1** eingebunden werden kann und so letztendlich zu einem Polyphenylen mit der gewünschten Breite von neun Kohlenstoffatomen führt.



Reagentien und Bedingungen: (i) Hydroxylaminhydrochlorid, Natriumsulfat, EtOH, H<sub>2</sub>O, 80 °C, 12h, 72%; (ii) conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 50-100 °C, 30 min, 68%; (iii) a) 5% NaOH, 50 °C, 15 min; b) 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 50 °C, 30 min; c) HCl, pH 4, RT, 1h, 65%; (iv) Isopentylnitrit, Iod, 1,2-Dichlorethan, 80 °C, 1h, 65%; (v) Pd(dppf)Cl<sub>2</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, DMSO, 60 °C, 48h, 67%

**Abbildung 40: Synthese von 3',6'-Dibrom-1,1':2',1''-terphenyl 1-7**

Die Synthese von *o*-Terphenylen, welche an den benötigten Positionen halogeniert sind, ist nicht trivial und wurde bisher kaum berichtet. Eine direkte Halogenierung des unsubstituierten *o*-Terphenyls ist nicht möglich, sodass ein einfacher Vorläufer gefunden werden musste, welcher direkt zwei Halogenatome oder Schutzgruppen für diese trägt. Das effiziente Syntheseprotokoll für 3',6'-Dibrom-1,1':2',1''-terphenyl (**1-7**) ist in Abbildung 40 aufgezeigt. Die am besten realisierbare Route startet mit kommerziell erwerbbaarem 2,5-Dibromanilin (**1-1**), welches zunächst unter Zuhilfenahme von Chloralhydrat und Methylaminhydrochlorid in das entsprechende (Hydroxyimino)acetamid **1-3** überführt wird. Cyclisierung in konzentrierter

### 3 Synthese und Charakterisierung von 9-Atom breiten Armlehnen-Graphennanostreifen

Schwefelsäure bei 100 °C zum Isatinderivat **1-4** und anschließende Ringöffnung unter basischen Bedingungen mit Wasserstoffperoxid resultieren in 2-Amino-3,6-dibrombenzoesäure (**1-5**). Diese Verbindung enthält nun zwei funktionelle Gruppen in Form der Carbonsäure und des Amins, welche bei hoher Temperatur als Gase in Form von Kohlenstoffdioxid bzw. Stickstoff abgespalten werden können. Hierzu wird das Amin *in-situ* in das entsprechende Diazoniumsalz durch Behandlung mit Isopentylnitrit überführt und erhitzt, sodass intermediär ein Arin entsteht, welches auf Grund seiner hohen Reaktivität durch Zugabe von Iod zur Reaktionsmischung direkt zum 1,4-Dibrom-2,3-diiodbenzol (**1-6**) umgewandelt wird. Da Iod zwar in der folgenden Suzuki-Kupplung mit Phenylboronsäure das reaktivere Halogen gegenüber Brom darstellt, dabei jedoch sterisch mehr gehindert ist als letztgenanntes, muss bei dieser Reaktion stark auf Temperatur, Katalysator und Base geachtet werden. Verwendet man den am häufigst eingesetzten Katalysator Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0), so wird ein kompliziertes Gemisch aus ein- bis vierfach gekuppeltem Substrat sowie Mischprodukten aus teilweise abreagierten Halogenen und partiell dehalogenierten Spezies erhalten. Diese sind durch Säulenchromatographie nicht voneinander trennbar. Durch Optimierung der Reaktionsbedingungen stellte sich heraus, dass diese Reaktion am selektivsten in DMSO als Lösungsmittel und Natriumhydrogencarbonat als schwacher Base bei einer Temperatur von 60 °C über eine Reaktionszeit von zwei Tagen durchzuführen ist. Unter Verwendung von 1,1'-[Bis(diphenylphosphino)ferrocen]dichlorpalladium(II) (Pd(dppf)Cl<sub>2</sub>) als Katalysator reagiert ausschließlich Iod, und es kommt zu keinerlei Dehalogenierungsreaktionen. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Ethanol konnte 3',6'-Dibrom-1,1':2',1''-terphenyl (**1-7**) in guten Ausbeuten und hoher Reinheit erhalten werden, ohne jegliche Spuren von Verunreinigungen durch zum Beispiel monobromierter Spezies im NMR sowie im hochaufgelösten Massenspektrum. Dies ist entscheidend für die folgende Oberflächensynthese des Polymers sowie der Graphennanostreifen. Auch die Abwesenheit von Lösungsmittelresten ist hierbei äußerst wichtig. Die hohe Reinheit der Verbindung konnte insbesondere durch spezielle Messmethoden der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie bestätigt werden. Hierzu wurde die Zeit zwischen zwei Scans so hoch gesetzt, dass auch die entsprechenden Kerne möglicher Verunreinigungen, wie beispielsweise dehalogenierte Derivate oder monogekuppelte Produkte, Zeit zum Relaxieren haben und somit im Spektrum detektierbar wären.

### 3 Synthese und Charakterisierung von 9-Atom breiten Armlehnen-Graphennanostreifen

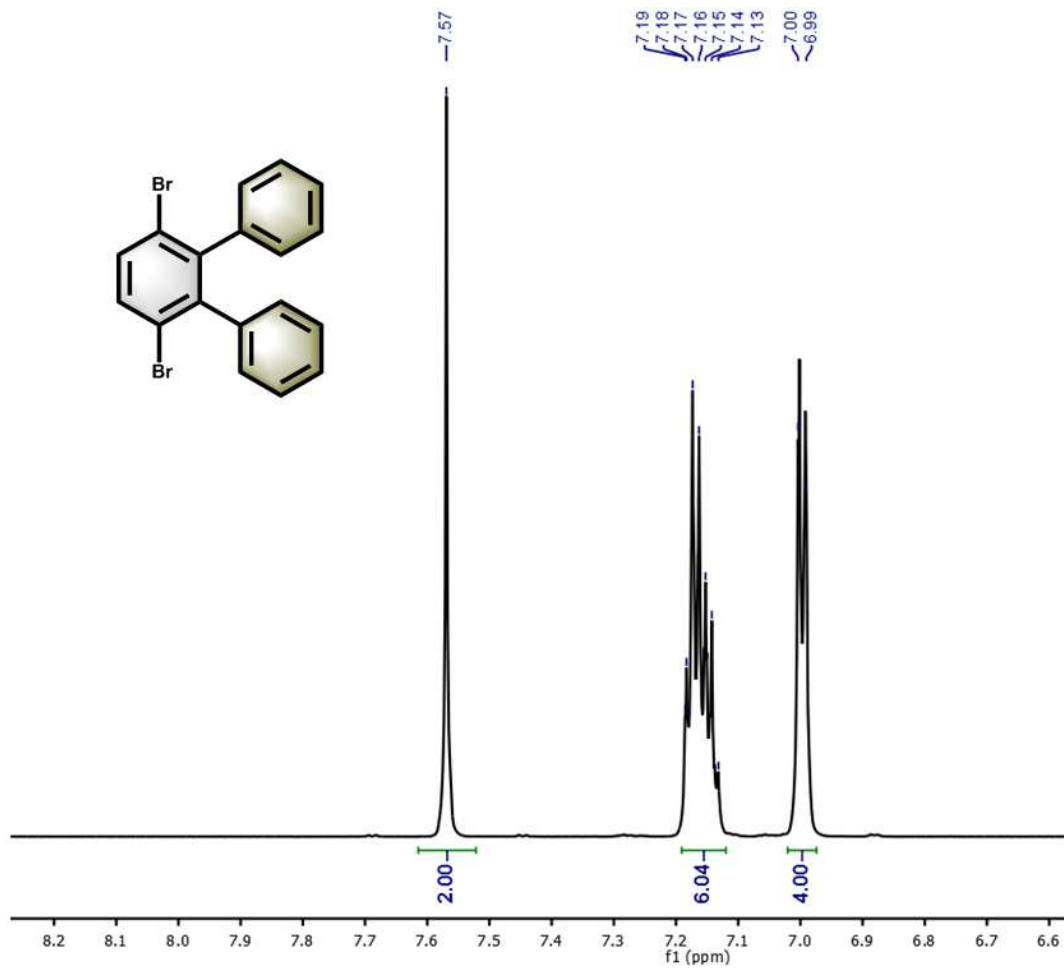
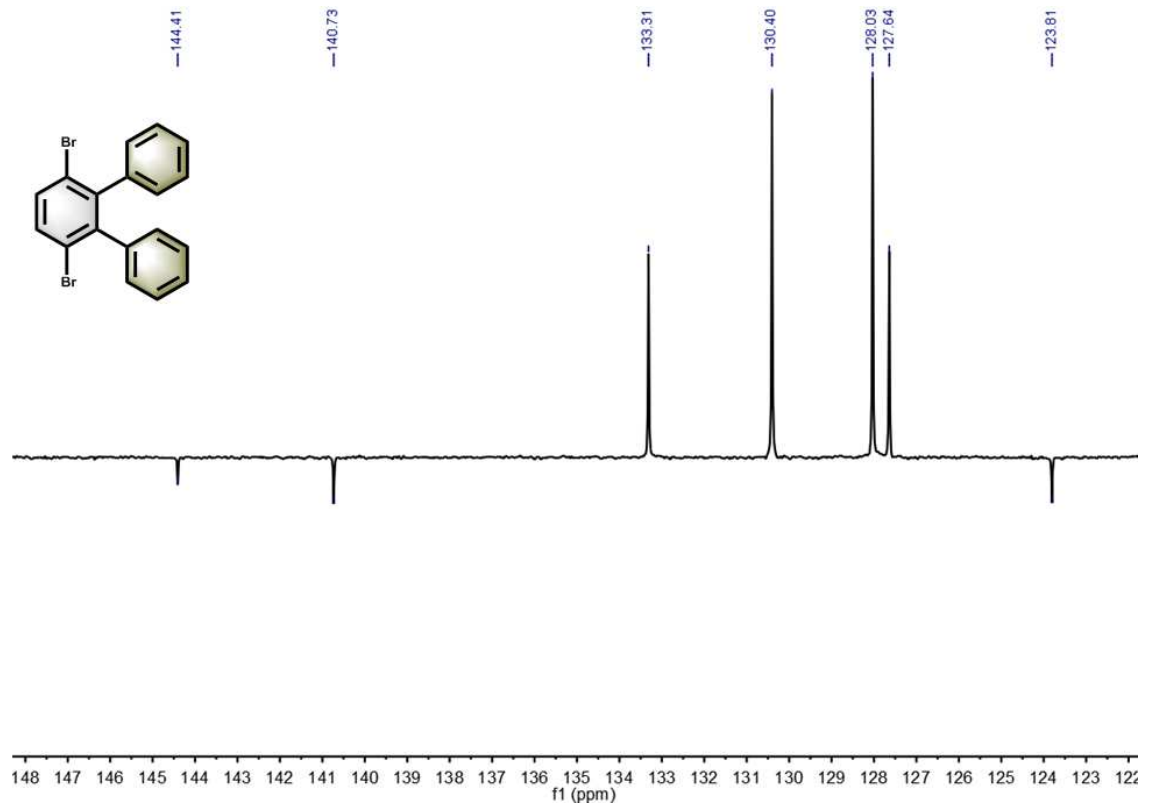


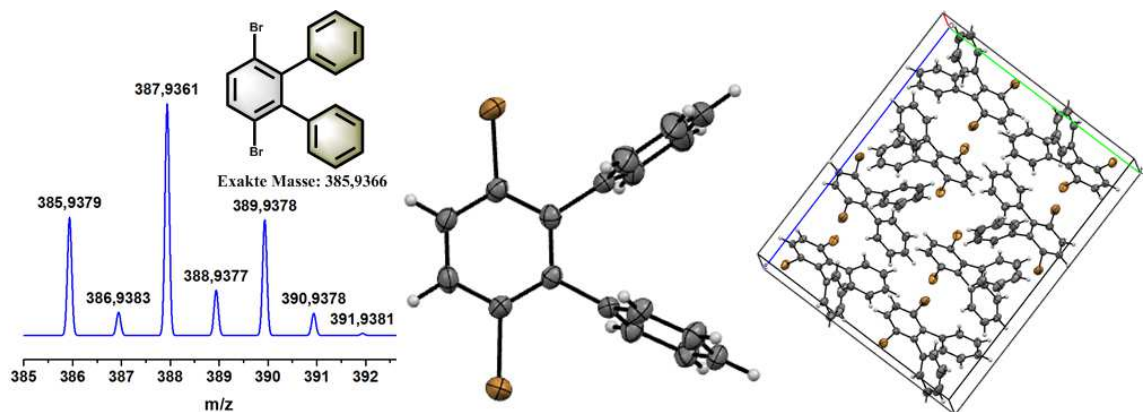
Abbildung 41:  $^1\text{H-NMR}$  von 1-7 gemessen in  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$  bei 298 K, aromatischer Bereich

### 3 Synthese und Charakterisierung von 9-Atom breiten Armlehnen-Graphennanostreifen



**Abbildung 42:**  $^{13}\text{C}$ -NMR von 1-7 gemessen in  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$  bei 298 K, aromatischer Bereich

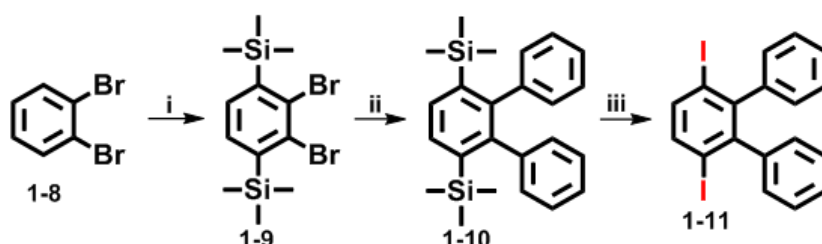
Die Reinheit, die Struktur sowie die Dichte der Verbindung wurden weiterhin über MALDI-ToF-Spektroskopie und Einkristallstrukturanalyse aufgeklärt:



**Abbildung 43:** Isotopenverteilung im MALDI-ToF-MS Spektrum von 1-7 gemessen mit TCNQ als Matrix (links) sowie Einkristallstruktur und Packungsverhalten (rechts)

### 3.3 Synthese eines Iod-substituierten Monomers für 9-AGNRs

Da 3',6'-Dibrom-1,1':2',1''-terphenyl (**1-7**) bereits bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 65 °C im Ultrahochvakuum sublimiert, sollte untersucht werden, ob beim entsprechenden Iodderivat keine Deposition vor dem Erhitzen stattfindet. Zunächst musste eine alternative Syntheseroute zu **1-7** gefunden werden, da Iod aufgrund des verlangten Substitutionsmusters und der höheren Reaktivität nicht auf gleichem Wege verglichen mit Brom eingeführt werden kann.



Reagentien und Bedingungen: (i) Diisopropylamin, *n*-BuLi, Trimethylsilylchlorid (TMS-Cl), -78 °C, 2h, 55%; (ii) Phenylboronsäure, Pd(dppf)Cl<sub>2</sub>, K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, DMF, 130 °C, 16h, 78%; (iii) 0.5M ICl in DCM, 0 °C, 90 min, 98%

**Abbildung 44: Synthese von 3',6'-Diiod-1,1':2',1''-terphenyl**

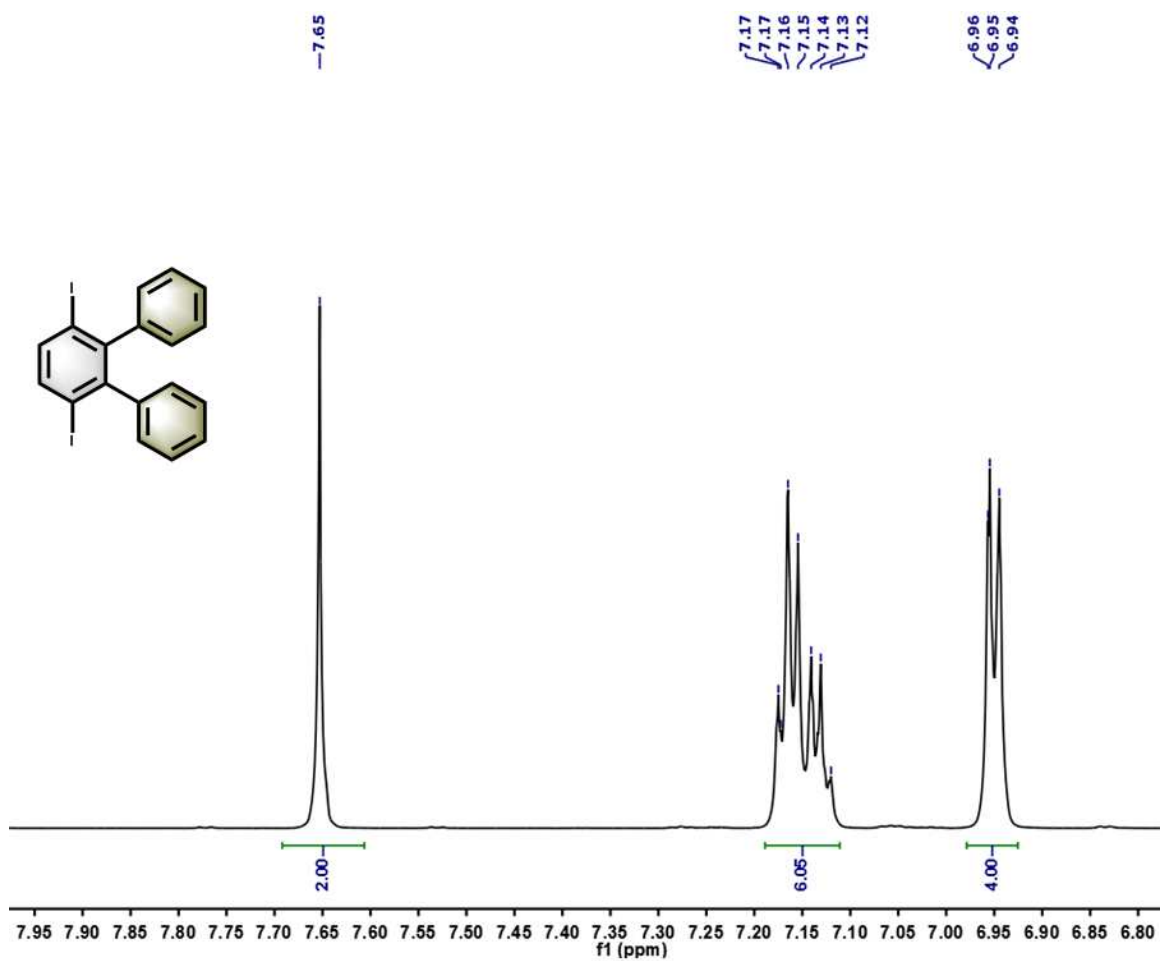
Am sinnvollsten erschien es, mit kommerziellem 1,2-Dibrombenzol (**1-8**) zu beginnen und zunächst Trimethylsilyl-Gruppen als Schutzgruppen für die Iodatome selektiv in die den Bromatomen benachbarten Positionen einzuführen. Durch Deprotonierung von **1-8** mit *in-situ* hergestellter Lithiumdiisopropylamidlösung und anschließende Zugabe von Trimethylsilylchlorid konnte (2,3-Dibrom-1,4-phenylen)bis(trimethylsilyl) (**1-9**) in moderaten Ausbeuten durch Kristallisation aus einem Methanol:Aceton 1:1 Gemisch bei -78 °C erhalten werden. Bei der darauffolgenden Suzuki-Kupplung muss darauf geachtet werden, dass beide Bromatome durch die TMS-Gruppen sterisch abgeschirmt sind. Daher wurden mit DMF als Lösungsmittel, Palladium(dppf)Cl<sub>2</sub> als Katalysator und Kaliumphosphat als Base bei einer Temperatur von 130 °C relativ harsche Bedingungen gewählt, um **1-10** in hohen Ausbeuten nach Umkristallisation aus Ethanol zu erhalten. Die sich anschließende *Ips*o-Substitution der TMS-Gruppen durch Iod mit Iodmonochlorid als Iodquelle in Dichlormethan bei 0 °C erfolgte nahezu quantitativ. Nach mehrfacher Umkristallisation aus Ethanol konnte **1-11** in hoher Reinheit laut



### 3 Synthese und Charakterisierung von 9-Atom breiten Armlehnen-Graphennanostreifen

MALDI-ToF-MS und NMR-Spektren erhalten werden. Die Struktur sowie Dichte der Verbindung wurden über Einkristallstrukturanalyse aufgeklärt.

Die Sublimationstemperatur der Verbindung belief sich auf 95 °C und es kam wie erwartet zu keiner Deposition vor der Erhitzung im Ultrahochvakuum, wie dies bei der Dibromvariante partiell der Fall war.



**Abbildung 45:**  $^1\text{H-NMR}$  von 1-11 gemessen in  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$  bei 298 K, aromatischer Bereich

### 3 Synthese und Charakterisierung von 9-Atom breiten Armlehnen-Graphennanostreifen

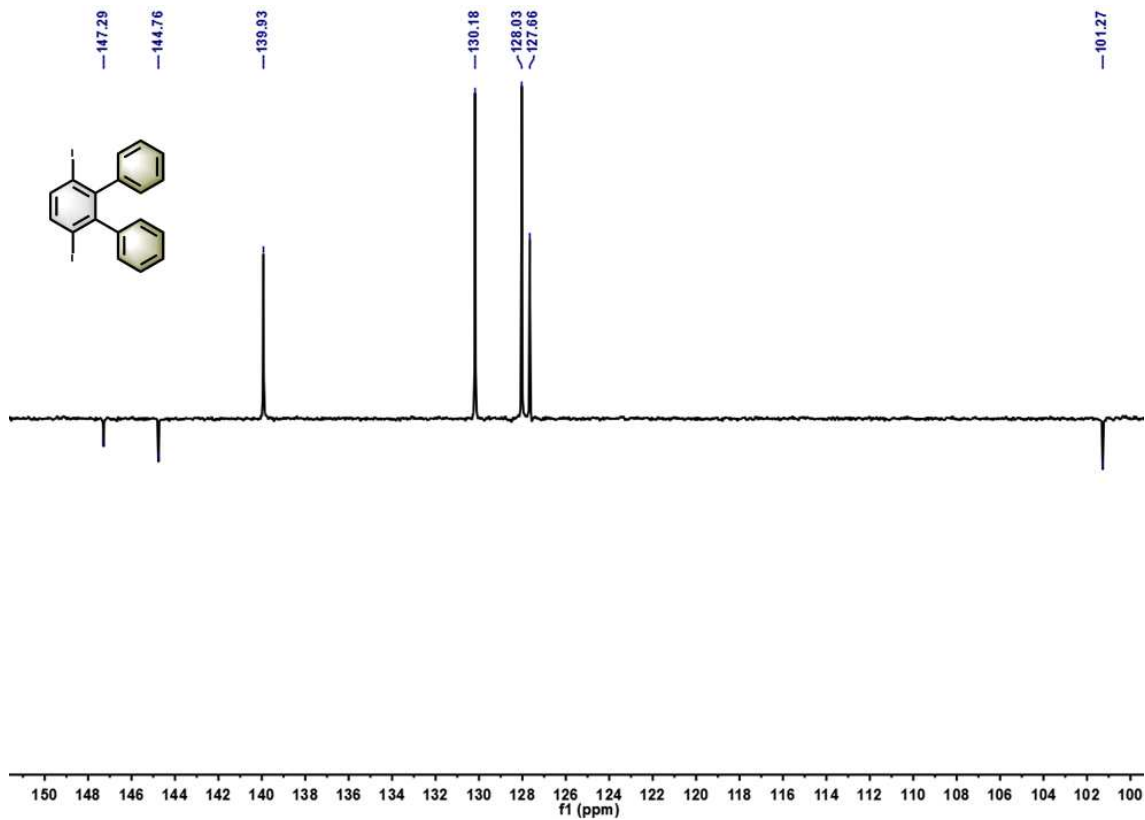


Abbildung 46:  $^{13}\text{C}$ -NMR von 1-11 gemessen in  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$  bei 298 K, aromatischer Bereich

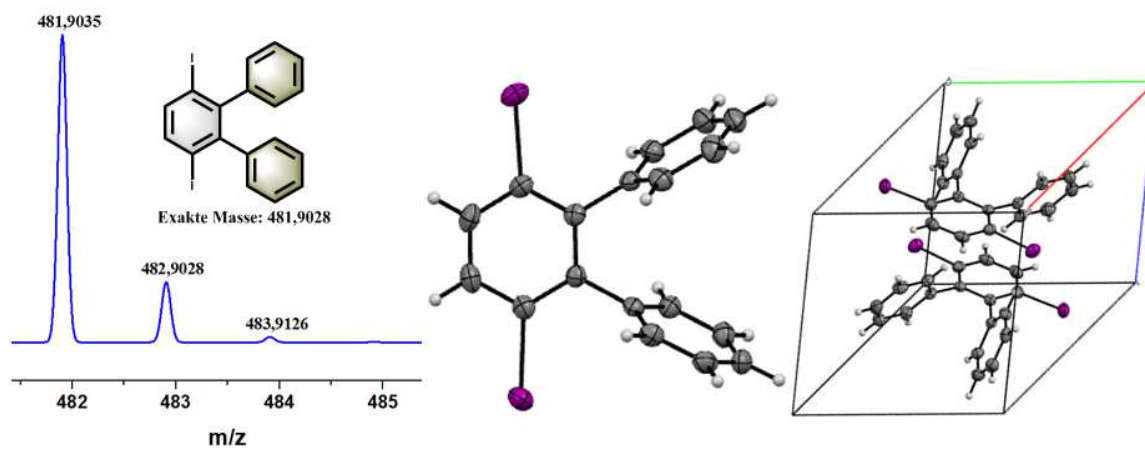
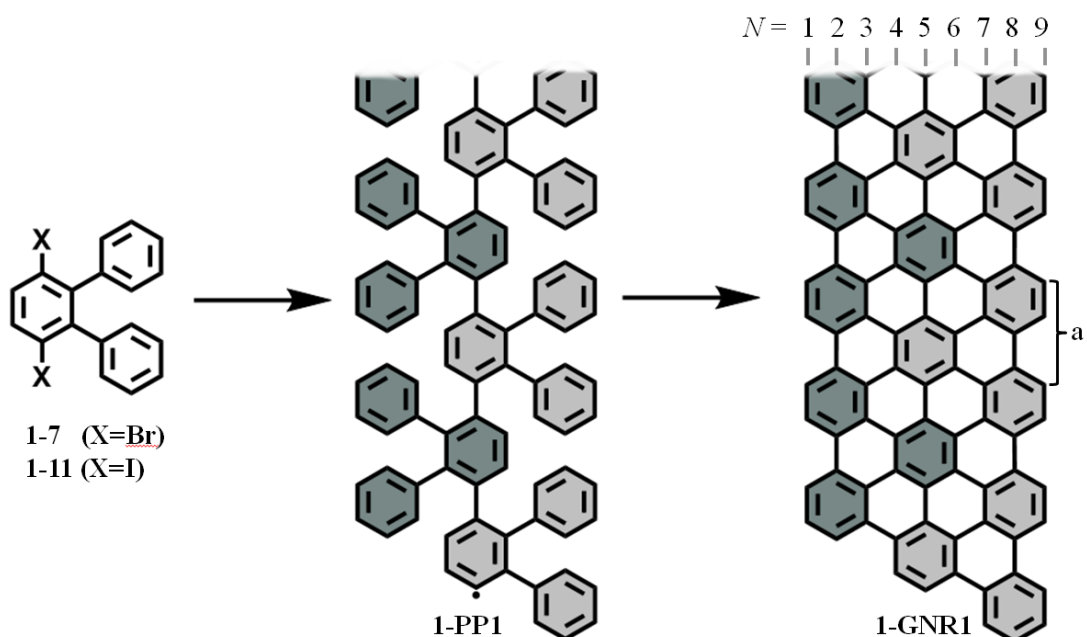


Abbildung 47: Isotopenverteilung im MALDI-ToF-MS Spektrum von 1-11 gemessen mit TCNQ als Matrix (links) sowie Einkristallstruktur und Packungsverhalten (rechts)

### 3.4 Oberflächensynthese der 9-AGNRs

Die Oberflächensynthese der 9-AGNRs wurde in Kooperation mit Prof. Roman Fasel am EMPA in der Schweiz durchgeführt. Monomer **1-7** wurde bei etwa 65 °C bzw. **1-11** bei 95 °C auf die Gold(111) Oberfläche unter Ultrahochvakuumbedingungen sublimiert und bei einer Temperatur oberhalb 150 °C Substrat-gestützt dehalogeniert. Das eindimensionale Polymer **1-PP1** bildete sich bei Erhitzen der Goldoberfläche auf 250 °C, wobei die aktivierten biradikalischen Vorläufermoleküle über das Substrat diffundieren können.

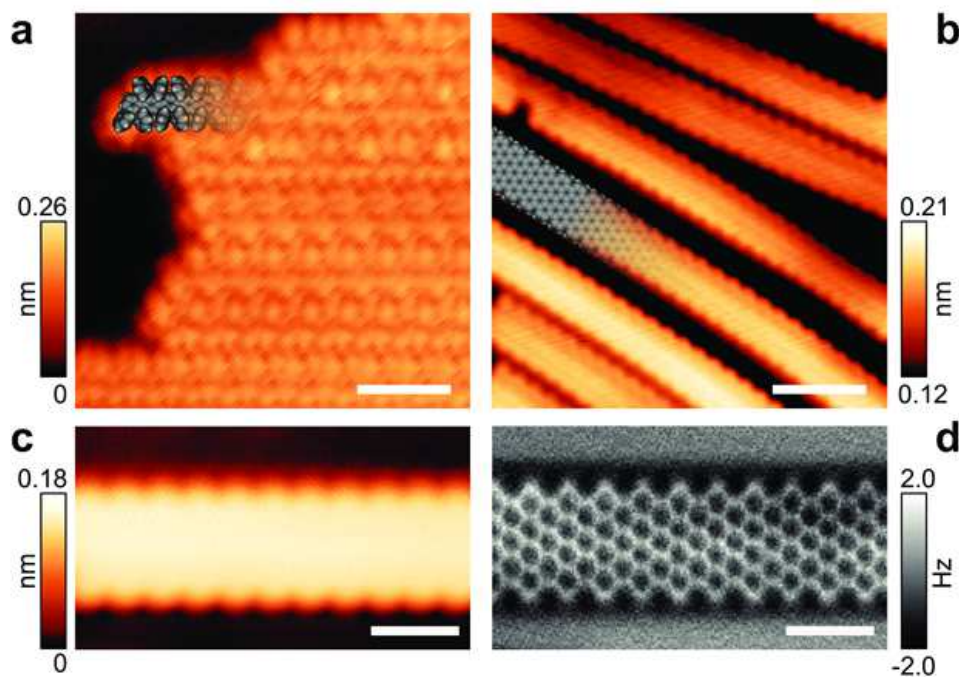


**Abbildung 48: Oberflächengestützte Synthese des 9-Atom breiten Armlehnen Graphennanostreifens 1-GNR1**

Aufgrund der atomaren Struktur des Monomers und dessen sterischer Beschaffenheit können kovalente Bindungen zwischen zwei zuvor dehalogenierten Molekülen nur gebildet werden, sofern diese um 180° gegeneinander verdreht sind (markiert durch die unterschiedliche Färbung der Untereinheiten in Polymer **1-PP1**). Diese strikte Selektivität ist notwendig, um ausschließlich lineare Polymere in atomarer Präzision zu erhalten, welche in 9-AGNRs mit Armlehnenkanten **1-GNR1** überführt werden können. Berechnungen des Strukturmodells via Dichtefunktionaltheorie (DFT) des Polymers mit endlicher Länge zeigen, dass das Poly-*p*-phenylen Rückgrat nahezu planar sein sollte,

### 3 Synthese und Charakterisierung von 9-Atom breiten Armlehnen-Graphennanostreifen

während die sterisch gehinderten Phenylseitengruppen aus der Ebene gedreht sind. Die durch STM erhaltene Höhe des Polymers von 0.24 nm bestätigt dies. Auch die errechnete Periodizität der Wiederholungseinheit von 0.88nm entlang der Polymerachse (a) stimmt perfekt mit dem experimentell erhaltenen Wert von 0.86 +/-0.02 nm überein. Diese Tatsache bestätigt, dass C-C-Bindungen exklusiv zwischen benachbarten Vorläufermolekülen gebildet wurden und somit beim Poly-*p*-phenylen **1-PP1** keinerlei Defekte vorliegen. Beim weiteren Erhitzen auf 350 °C konnte die Planarisierung von **1-PP1** durch intramolekulare Dehydrierung (Cyclodehydrierung) induziert werden, welche nach Verlust von acht Wasserstoffatomen pro Wiederholungseinheit zur Zielstruktur **1-GNR1** führte. Dies spiegelte sich in der reduzierten Höhe von 0.17 nm im STM wieder. Zudem halbierte sich erwartungsgemäß die Periodizität entlang der Achse des Nanostreifens. Die selektive Zielbreite des Graphennanostreifens von neun Kohlenstoffatomen konnte über Nicht-Kontakt-Rasterkraftmikroskopie (nc-AFM) verifiziert werden (Abbildung 49d).

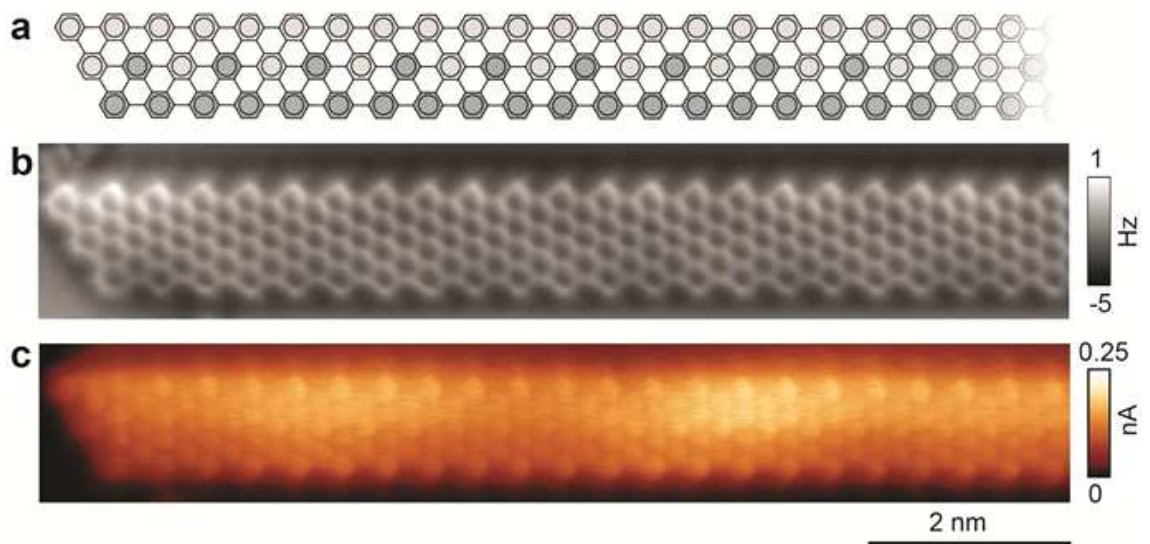


**Abbildung 49:** (a) STM Topografie Bild und strukturelles Modell des Polymerintermediats **1-PP1**. (b) STM Topografie Bild und strukturelles Modell des GNRs **1-GNR1**. (c) Hochaufgelöstes STM Topografie Bild eines einzelnen **9-AGNR**. (d) Hochaufgelöstes nc-AFM Frequenzverschiebungsbild von **9-AGNR** mit einer CO-funktionalisierten AFM-Spitze

### 3 Synthese und Charakterisierung von 9-Atom breiten Armlehnen-Graphennanostreifen

Die Planarität von **1-GNR1** beweist, dass die Kohlenstoffatome an den Kanten jeweils exakt ein Wasserstoffatom gebunden haben, sodass das individuelle Design der Monomere **1-7** und **1-11** vollständig alle für 9-AGNRs gewünschten Kriterien perfekt erfüllt hat. Die Polymerisation der halogenierten *o*-Terphenyle sowie die Planarisierung des Polymers verliefen glatt, sodass 9-AGNRs mit einer Länge von 50-100 nm erhalten werden konnten.

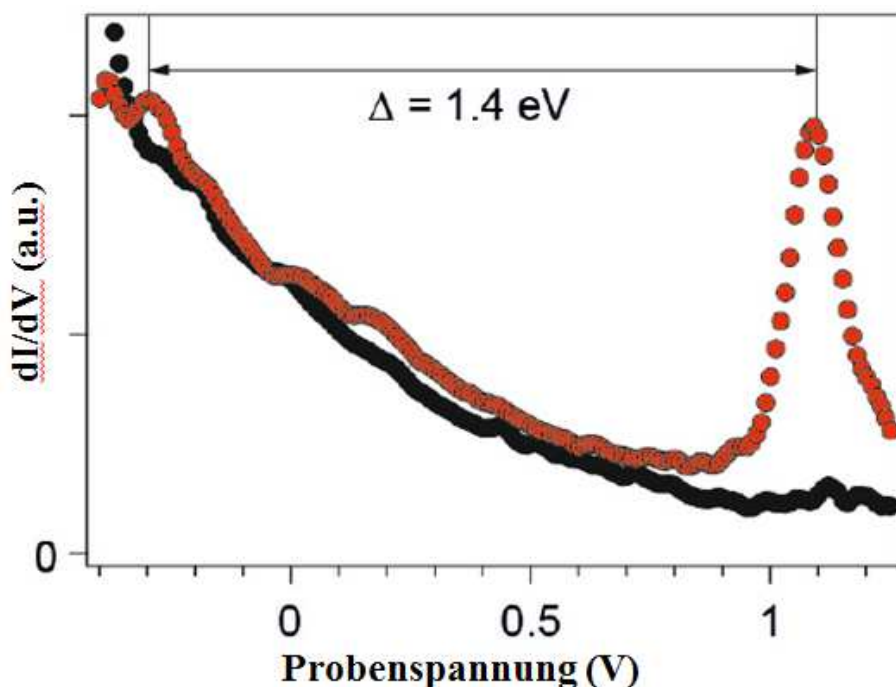
Anders als zum Beispiel beim 7-AGNR konnten an den Enden der 9-AGNRs ebenfalls ausschließlich monohydrierte Armlehnen-Kanten gefunden werden, was kompatibel mit der Clar-Sextett-Regel ist und womit keine lokalisierten ungepaarten Elektronen auftreten können. Die elektronische Struktur wird demnach im gesamten Graphennanostreifen repräsentativ für diesen sein. Auch dies ist einzigartig für das entworfene Monomermodell.



**Abbildung 50: 9-AGNR Terminierung.** (a) Strukturelles Modell, welches alternierende gegeneinander verdrehte Monomereinheiten (farblich markiert) zeigt sowie die einzigartige Clar-Struktur. (b) nc-AFM (Frequenzverschiebungsbild), aufgenommen mit einer CO-Spitze. (c) Simultanes aufgenommenes konstantes Höhen Bild.

### 3 Synthese und Charakterisierung von 9-Atom breiten Armlehnen-Graphennanostreifen

Für die Anwendung der Graphennanostreifen in nanoelektronischen Bauteilen wird ein besonderer Wert auf die Charakterisierung ihrer energetischen Eigenschaften gelegt. Die elektronische Struktur von **1-GNRI** wurde durch Rastertunnelspektroskopie (STS) analysiert. Hierbei wird die Änderung des Stromflusses über die angelegte Spannung aufgetragen. Auf diese Weise können sowohl besetzte als auch unbesetzte elektronische Zustände detektiert werden im Gegensatz zu anderen Methoden wie beispielsweise der Winkel-aufgelösten Photoemissionsspektroskopie (ARPES). STS wurde an individuellen 9-AGNRs gemessen, welche auf Gold(111) adsorbiert sind.



**Abbildung 51:**  $dI/dV$ -Spektrum gemessen an der Kante eines 9-AGNRs (rot) und am Gold(111)-Substrat (schwarz).

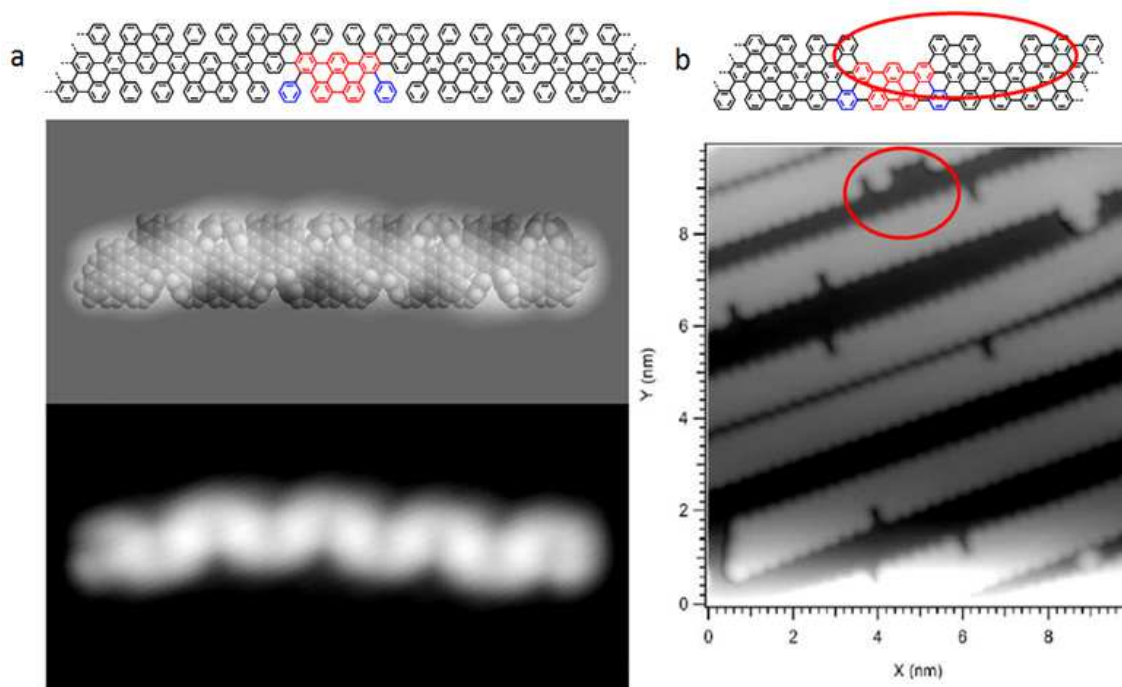
In Abbildung 51 werden die  $dI/dV$ -Spektren von 9-AGNRs (rot) mit denen des reinen Goldsubstrats (schwarz) verglichen. Dabei treten eindeutig den Nanostreifen zugeordnete Signale bei  $+1.1$  V (unbesetzte Zustände) sowie bei  $-0.3$  V (unbesetzte Zustände) auf. Diese können respektive als Onset des Leitungs- und Valenzbandes interpretiert werden. Ausgehend von diesen Daten werden eine niedrige effektive Masse von  $m^* = 0.1 m_e$  für Elektronen und Löcher sowie eine niedrige Bandlücke von  $\Delta = 1.4$  eV für 9-AGNRs auf Gold(111) erhalten. Dies stellt eine enorme Verbesserung gegenüber den Werten von  $m^* > 0.2 m_e$  und  $\Delta = 2.4$  eV für das nur sieben



Kohlenstoffatom breite 7-AGNR dar, welches bisher das einzige über „bottom-up“-Synthese erhaltene GNR darstellt, aus welchem Transistor-Prototypen gebaut werden konnten.<sup>119</sup> Eine niedrige effektive Masse geht mit einer hohen Geschwindigkeit der Ladungsträger einher, was wiederum die Leistung des An-Zustands eines Transistors bestimmt. Auch eine kleinere Bandlücke resultiert in größeren Ladungsträgermobilitäten innerhalb eines Graphennanostreifens, welche letztendlich die Effizienz des elektronischen Bauteils definieren.<sup>15</sup>

## 3.5 Analyse der Defekte in 9-AGNRs

Im nc-AFM konnten bei einigen Graphennanostreifen Defekte festgestellt werden. Dabei fehlen im ansonsten perfekten Streifen regelmäßig Phenylreste. Da diese Fehlstellen im entsprechenden Poly-*p*-phenylen nicht beobachtet werden konnten, besteht kein Zweifel, dass diese ihren Ursprung nicht in Verunreinigungen der Terphenyl-Monomere haben. Zudem konnten Strukturen, welche das Fehlen eines Phenylringes im fertigen Graphennanostreifen zur Folge hätten, bei anfänglichen Syntheseversuchen von **1-7** isoliert werden und via NMR-Spektroskopie analysiert werden. Die entsprechenden Signale der Zielverbindung konnten selbst nach mehrmaligem Umkristallisieren weder im NMR-Spektrum noch im hochaufgelösten Massenspektrum gefunden werden. Auch bei der Iodverbindung **1-11** wurden solche Verunreinigungen über besagte Analysemethoden ausgeschlossen. Vielmehr muss es während dem Planarisierungsschritt zum Verlust der Phenylringe bei höherer Temperatur gekommen sein, was darauf hindeutet, dass Phenyle durch den Radikalmechanismus der Cyclodehydrierung verloren werden. Betrachtet man den Cyclodehydrierungsmechanismus über die STM-Visualisierung näher, so ist ersichtlich, dass nach einem bestimmten Schema schrittweise Wasserstoffatome entfernt werden. Dabei tritt intermediär ein Polymer auf, welches das strukturelle Motiv von Tribenzo[fg,ij,rst]pentaphen (rot, Abbildung 52) adaptiert. Am wahrscheinlichsten kommt es bei der finalen Planarisierung bei 400 °C zur Entfernung der noch frei rotierbaren Phenyle. Nur dies kann das beobachtete Defektmuster in Abbildung 52 erklären.

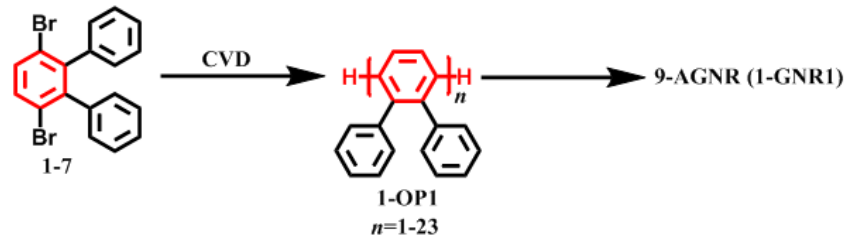


**Abbildung 52: (a) Partielle Cyclodehydrierung bei 300-350 °C. (b) 9-AGNRs mit Defekten durch Verlust von Phenylringen bei 400 °C**

## 3.6 CVD-Synthese und Terahertz-Fotoleitfähigkeit von 9-AGNRs

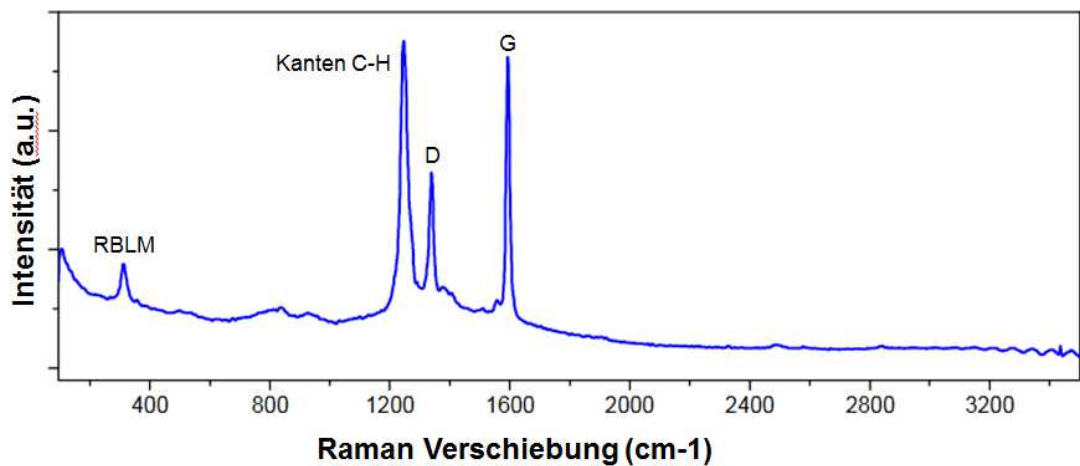
In Kooperation mit Zongping Chen (MPIP) aus der Gruppe von Prof. Müllen wurde ausgehend vom 3',6'-Dibrom-1,1':2',1''-terphenyl (**1-7**) versucht, 9-AGNRs durch chemische Gasphasenabscheidung zu synthetisieren. Diese Methode hat den Vorteil, dass sie bei niedrigen Kosten einen hohen Durchsatz erlaubt sowie die Synthese von großen Mengen an Graphennanostreifen mit hoher Präzision zulässt. Desweiteren können die auf dem Substrat gewachsenen GNRs einfach transferiert werden. Dadurch wird die Charakterisierung erleichtert und der Einbau in beispielweise elektronische Bauteile ermöglicht, da diese Methode nicht an ein Ultrahochvakuum gebunden ist.





**Abbildung 53: CVD-Polymerisation von 1-7 und Planarisierung zu 9-AGNRs**

**1-7** wurde bei einer Temperatur von 135-150 °C sublimiert und auf einem Gold/Mica-Substrat in einem Gasstrom aus Argon und Wasserstoff abgeschieden. Bei 200 °C fand die Dehalogenierung unter gleichzeitiger radikalischer Kupplungsreaktion statt. Die so erhaltenen oligomeren Strukturen **1-OP1** wurden via MALDI-ToF-MS analysiert, wobei Oligomere bis 23 Wiederholungseinheiten beobachtet werden konnten.



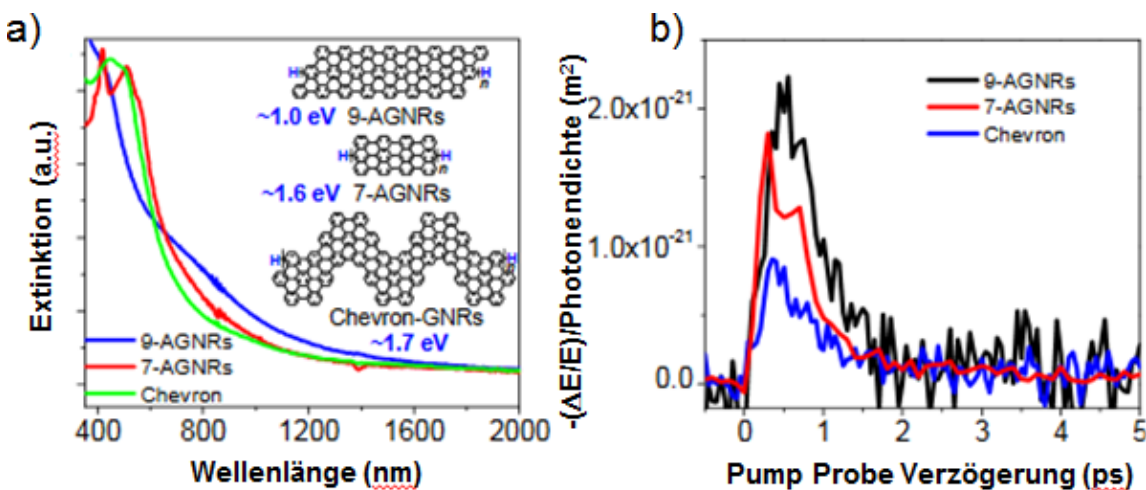
**Abbildung 54: Raman-Spektrum der via CVD erzeugten 9-AGNRs gemessen mit einem 785 nm Laser**

Die Planarisierung wurde bei Erhitzen des Substrats auf 400 °C für 15 min erzwungen, wobei die Qualität der erhaltenen GNRs durch Raman-Spektroskopie untersucht wurde. Es wurden vier Hauptsignale bei 1592, 1340, 1250 und 315  $\text{cm}^{-1}$  gefunden, welche jeweils der D, G, Kanten-C-H und RBLM-Bande zugeordnet werden können. Das RBLM (eng.: radial breathing-like mode)-Signal ist dabei Breitenspezifisch und zeigt die hohe Einheitlichkeit der erhaltenen 9-AGNRs, welche eine Länge von bis zu 35 nm erreichen konnten.

### 3 Synthese und Charakterisierung von 9-Atom breiten Armlehnen-Graphennanostreifen

UV-Vis-NIR-Messungen eines Films aus mehreren 9-AGNRs, welche zuvor auf ein Silica-Substrat transferiert wurden, ergaben eine erstmals auf diesem Weg bestimmte optische Bandlücke von 1.0 eV. Im Vergleich mit 7-AGNRs (1.6 eV) und Chevron-GNRs (1.7 eV) (Strukturen der GNRs siehe Abbildung 55a) ist diese deutlich kleiner. Zudem konnten Absorptionen bis 1200 nm im IR-Bereich beobachtet werden. Um das Potential der 9-AGNRs für optoelektronische Bauteile einordnen zu können wurde die Fotoleitfähigkeit durch OPTP (eng.: Optical-Pump THz-Probe Spectroscopy) bestimmt.<sup>120</sup> Dies ist eine sehr leistungsfähige Methode, um kontaktfrei und schonend die intrinsische Ladungsträgermobilität von GNRs zu untersuchen, was bereits in der Vergangenheit demonstriert werden konnte.<sup>121</sup>

Terahertzstrahlung ist eine elektromagnetische Welle und liegt mit ihrem Submillimeterbereich zwischen Infrarot- und Mikrowellenstrahlung. Der Frequenzbereich geht bis 3 THz. Bei dieser Methode werden Ladungen im Material durch einen femtosekundenlangen Lichtpuls optisch mobilisiert, gefolgt von einem THz-Puls, welcher nach einer bestimmten Verzögerung ( $\tau$ ) angelegt wird. Dieser besteht aus einer sehr schnellen Aufeinanderfolge von positiven und negativen Feldern und beschleunigt die mobilisierten Ladungen<sup>122-123</sup> Der gesendete THz-Puls wird durch die Wechselwirkung zwischen dem THz-Feld und den Ladungen verändert und ist direkt mit der komplexen Leitfähigkeit der Elektronen und Löcher im Material verknüpft.<sup>120</sup>

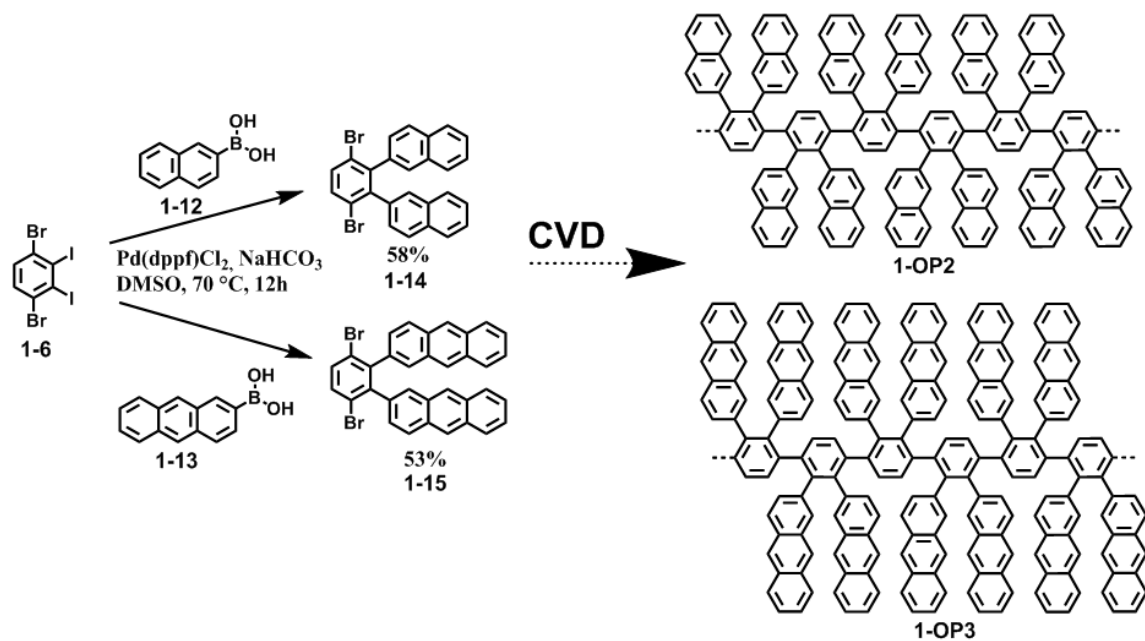


**Abbildung 55:** a) UV-Vis-NIR-Absorptionsspektren verschiedener GNRs, welche via CVD synthetisiert wurden. b) THz-Fotoleitfähigkeiten verschiedener GNRs.

### 3 Synthese und Charakterisierung von 9-Atom breiten Armlehnen-Graphennanostreifen

Zum Vergleich wurden ebenfalls Messungen an 7-AGNRs und Chevron-GNRs durchgeführt. Die Proben wurden bei einem festen Pumpfluss bei 400 nm angeregt und anschließend die Photonen-induzierte Terahertz-Leitfähigkeit untersucht. Hierbei zeigt sich, dass die erhaltenen Werte der Fotoleitfähigkeit von 9-AGNRs im Gegensatz zu den 7-AGNRs um den Faktor 1.2 und im Vergleich zu den Chevron-förmigen Streifen um den Faktor 2.5 größer sind, was teilweise der relativ kleinen effektiven Masse der Elektronen in den 9-AGNRs zugeschrieben werden kann.<sup>124</sup> Hierdurch sind die erhaltenen Graphennanostreifen der Breite  $N=9$  potentielle Kandidaten für die Anwendung in optoelektronischen Bauteilen wie Photodetektoren und in der Photovoltaik.

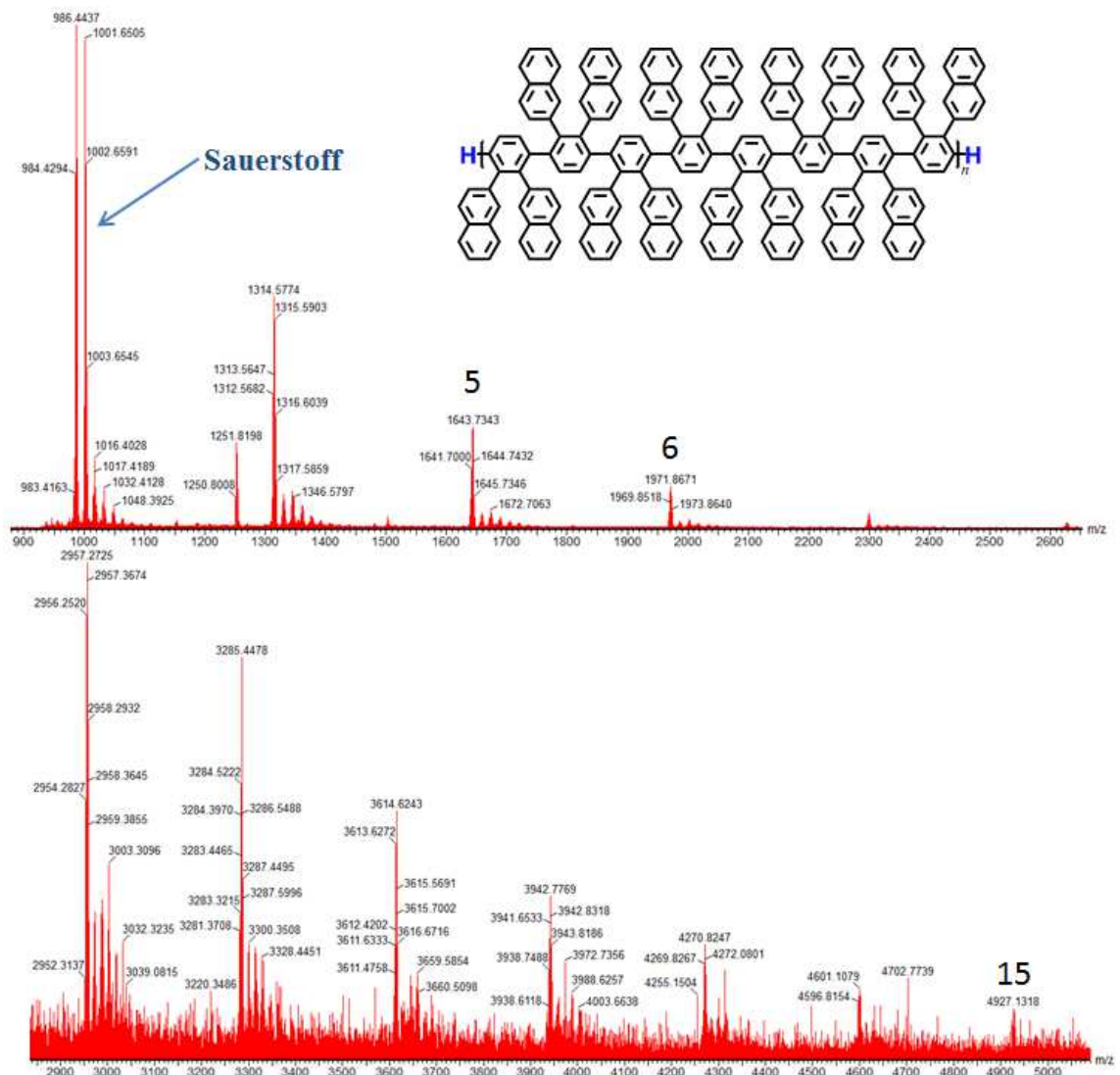
Aufgrund der Effizienz der gezeigten CVD-Methode zur Polymerisation und Planarisierung des synthetisierten *o*-Terphenyls **1-7** bzw. des erhaltenen Phenyl-substituierten Oligo-*p*-phenylens **1-OP1** wurde im nächsten Schritt untersucht, ob auch Graphennanostreifen mit der Breite  $N=13$  und  $N=17$  auf diese Art zugänglich sind. Hierzu wurde das höchst effektive Syntheseprotokoll des *o*-Terphenyl-Monomers übernommen und statt der bisher in der doppelten Suzuki-Kupplung eingesetzten Phenylboronsäure das einfach und zweifach benzannelierte Pendant Naphthalin-2-yl- und Anthracen-2-yl-boronsäure (**1-12** bzw. **1-13**) verwendet, wie in folgender Abbildung gezeigt ist:



**Abbildung 56: CVD-Synthese der Naphthyl- und Anthracenyl-substituierten Oligo-*para*-Phenylene 1-OP2 und 1-OP3**

Die Polymerisation der Monomere **1-14** und **1-15** wurde via MALDI-ToF-Spektroskopie analysiert. Hierbei hat sich herausgestellt, dass zwar Oligomere im Fall des Naphthyl-substituierten Monomers **1-14** bis 15 sowie beim Anthracenyl-Monomer **1-15** bis fünf Wiederholungseinheiten beobachtbar sind, es scheint jedoch in beiden Fällen aus bisher ungeklärter Ursache zur Addition von Sauerstoff zu kommen, was am Beispiel der Naphthylverbindung gezeigt wird:

### 3 Synthese und Charakterisierung von 9-Atom breiten Armlehnen-Graphennanostreifen

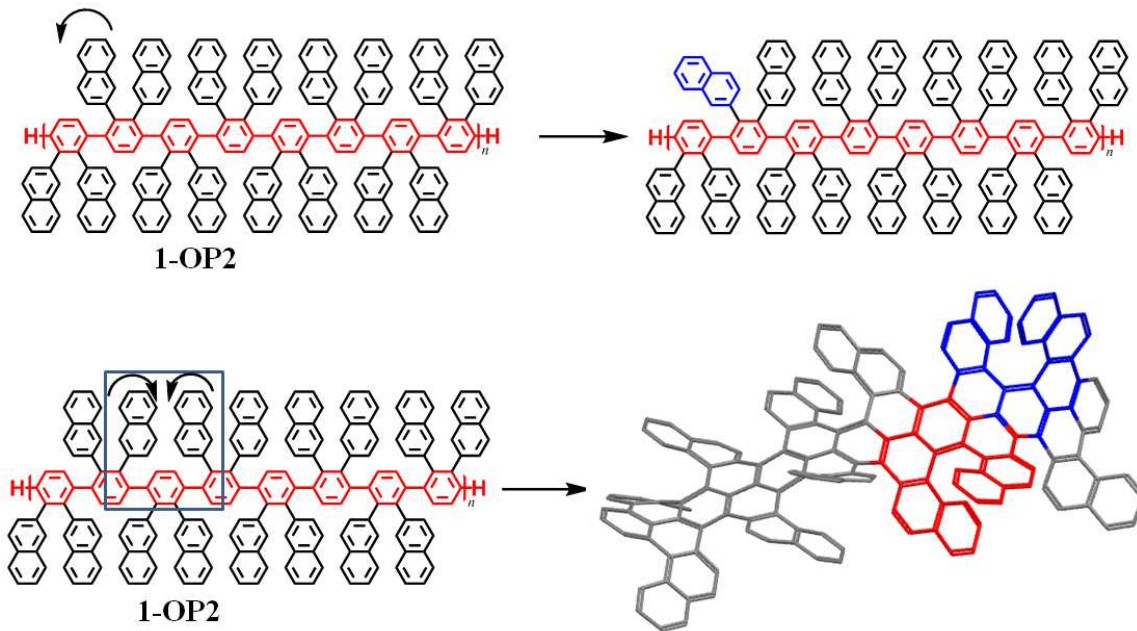


**Abbildung 57: MALDI-ToF-Spektrum gemessen nach der Polymerisation von 1-14**

Bei Erhöhung der Temperatur auf 400 °C sollte theoretisch wie bereits beim Terphenyl-Fall die Cyclodehydrierung ablaufen können. Das gemessene Raman-Spektrum des erhaltenen Materials zeigte jedoch keine definierten Signale, sodass zumindest keine einheitlichen Graphennanostreifen geformt wurden. Ein Problem könnte hier sein, dass insbesondere die Naphthyl-Substituenten der terminalen Wiederholungseinheit eines jeden Polymers frei drehbar sind und somit ein Produktgemisch bei der Planarisierung entstehen könnte. Eine weitere Möglichkeit ist die Entstehung eines helicalen Polymers, wie in folgender Abbildung (unten) gezeigt ist. Dieses Motiv (siehe blauer Kasten) entspricht dem bereits lösungsschemisch berichteten Vorläufer des Doppel[7]Carbohelicen, bei welchem eine gleiche Cyclisierungs-Reaktion die verdrehte helicale Struktur nach der Cyclodehydrierung durch die erhöhte  $\beta$ -Reaktivität an den

### 3 Synthese und Charakterisierung von 9-Atom breiten Armlehnen-Graphennanostreifen

Naphthalingruppen bevorzugte.<sup>125</sup> Zwei der Doppel[7]Carbohelicen-Untereinheiten sind blau bzw. rot markiert (unterer Teil, Abbildung 58).



**Abbildung 58: Mögliche Nebenreaktionen vor der Planarieierung von 1-OP2. Oben: Eindrehen der terminalen Naphthyle. Unten: Eindrehen zweier benachbarter Naphthyle und mögliche Entstehung eines helicalen Polymers.**

Die genaue Analyse des Planarisierungsschrittes ist Gegenstand aktueller Untersuchungen.

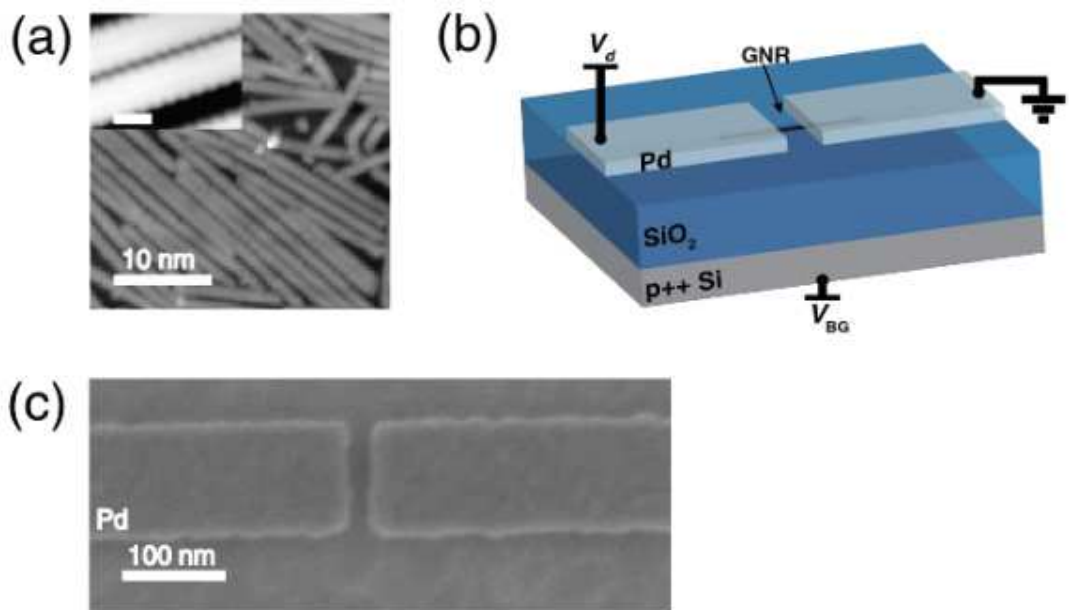
## 3.7 Feldeffekttransistoren aus 9AGNRs

Der Bau von Feldeffekttransistoren aus Graphennanostreifen erfordert, dass diese von der Goldoberfläche abgelöst und auf ein nichtleitendes Substrat transferiert werden können. In Kooperation mit Prof. Jeffrey Bokor von der Universität Californien, Berkeley war dies möglich. Die 9-AGNRs wurden *in-situ* am EMPA auf einem Gold/Mica-Substrat über die gezeigte Methode der Metalloberflächen-gestützten Polymerisation und Dehydrierung hergestellt und das Mica anschließend in 38%iger Salzsäure weggespült. Der verbleibende Goldfilm wurde mit einem 50 nm SiO<sub>2</sub>-Substrat aufgenommen und das verbleibende Gold mit Kaliumiodid/Iod weggeätzt,



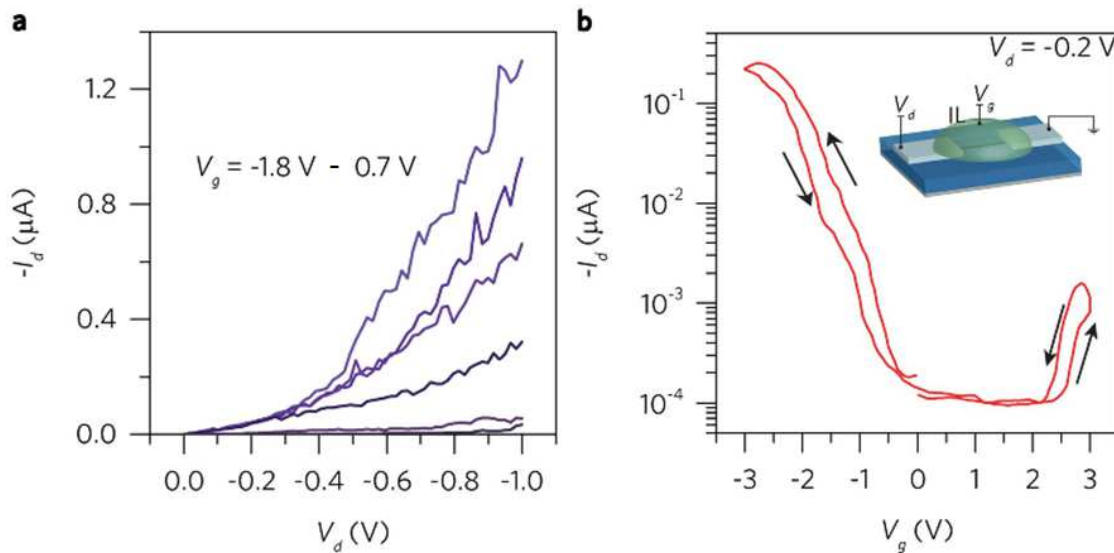
### 3 Synthese und Charakterisierung von 9-Atom breiten Armlehnen-Graphennanostreifen

wodurch Graphennanostreifen isoliert auf dem Siliziumdioxidsubstrat verblieben sind. Durch die veränderten Reaktionsparameter der Oberflächensynthese entstanden 9-AGNRs mit einer Länge von 10 nm. Als Elektroden wurden 10 nm dicke und 100 nm breite Platinelektroden mit 10-20 nm langen Kanälen verwendet. 28 von 300 Transistoren enthielten wie erwünscht ein einzelnes 9-AGNR, was über das STM-Höhenprofil festgestellt werden konnte, und verhielten sich wie ein halbleitender p-Typ Schottky-Barrieren FET mit einer positiven Gate-Spannung und einem An/Aus-Verhältnis von  $10^2$  bis  $10^5$ .



**Abbildung 59:** (a) STM Aufnahme eines 9-AGNRs auf Gold/Mica. (b) Schematischer Aufbau des 9-AGNRFETs. (c) Rasterelektronenmikrograph der Pd Source-Drain Elektrode

Um sowohl Elektronen- als auch Lochleitung innerhalb des Transistors zu verbessern wurde eine ionische Flüssigkeit als Dielektrikum verwendet. Es konnte unter diesen Bedingungen ein Löcherstrom von 200 nA bei -0.2V angelegter Spannung gemessen werden, wie in folgendem  $I_d$ - $V_g$ -Diagramm gezeigt ist. Der Transistor zeigt hier klar ambipolares Verhalten.



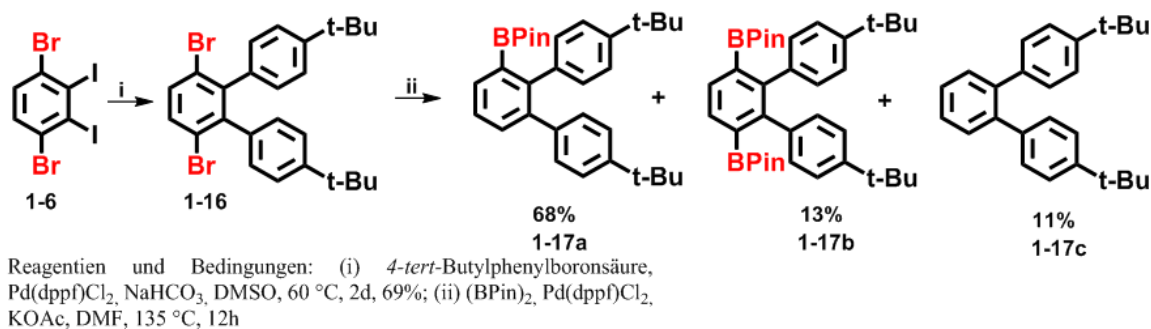
**Abbildung 60: a)  $I_d$ - $V_d$ -Charakteristika eines 9-AGNRFET bei Raumtemperatur unter Variation der Gate-Spannung; b)  $I_d$ - $V_g$ -Diagramm eines FETs aus 9AGNRs mit einer ionischen Flüssigkeit als Dielektrikum bei einer Drain-Spannung von -0.2 V**

Die exzellenten Schalt-Charakteristika (siehe Abbildung 60), das gegebene hohe An/Aus-Verhältnis sowie der hohe Wert für den An-Strom von  $1\ \mu\text{A}$  bei  $V_d = -1\text{ V}$  stellen eine deutliche Verbesserung zu bisher gebauten FETs aus Graphennanostreifen dar, insbesondere solchen aus top-down-GNRs.<sup>44,126-127</sup> Der hier gezeigte Transistoraufbau mit einer hohen Gate-Effizienz beweist, dass schmale über bottom-up-Ansätze erhaltene Graphennanostreifen die Eigenschaften der top-down-GNRs durch Milderung des Einflusses der Schottky-Barriere auf den Kontaktwiderstand deutlich übertreffen.



### 3.8 Synthese einer Modellverbindung des 9-AGNRs

Um den Planarisierungsschritt der 9-AGNR-Synthese nachvollziehen zu können und dessen elektronische Eigenschaften besser zu verstehen, sollte eine Modellverbindung des gezeigten Graphennanostreifens synthetisiert werden. Um Monomer **1-7** zu „trimerisieren“ musste das *o*-Terphenyl-Motiv zunächst in den entsprechenden Monoboronester überführt werden, um via Suzuki-Kupplung zur Zielverbindung gelangen zu können. Desweiteren wurden *tert*-Butyl-Gruppen eingeführt, um Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln zu gewährleisten. Hierbei hat sich das folgende Syntheseprotokoll erschlossen:



**Abbildung 61: Synthese der *o*-Terphenyl-Bausteine für die Modellverbindung eines 9-AGNR**

Zunächst wurde *tert*-Butyl-substituiertes *o*-Terphenyl analog Verbindung **1-7** mittels Suzuki-Kupplung dargestellt. Bei der folgenden Miyaura-Borylierung hat sich offenbart, dass bei einer hohen Temperatur von 135 °C in DMF als Lösungsmittel, Kaliumacetat als Base und Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> als Katalysator unerwarteterweise hauptsächlich der Monoboronester **1-17a** entsteht. Auch unter Verwendung von milderen Bedingungen wie beispielsweise bei 90 °C in Dioxan kam es größtenteils zur Entstehung von **1-17a** statt **1-17b**. Dieser Befund konnte bisher nicht erklärt werden. Um nun ein Trimer des *o*-Terphenyls zu synthetisieren, wurde 3',6'-Dibrom-4,4''-di-*tert*-butyl-1,1':2',1''-terphenyl (**1-16**) mit dem überraschenderweise aus oben gezeigter Reaktion hervorgegangenem Monoboronester **1-17a** unter Suzuki-Bedingungen mit Dioxan als Lösungsmittel umgesetzt. Nach 16h Reaktionszeit konnte **1-18** als farbloser Feststoff isoliert werden.

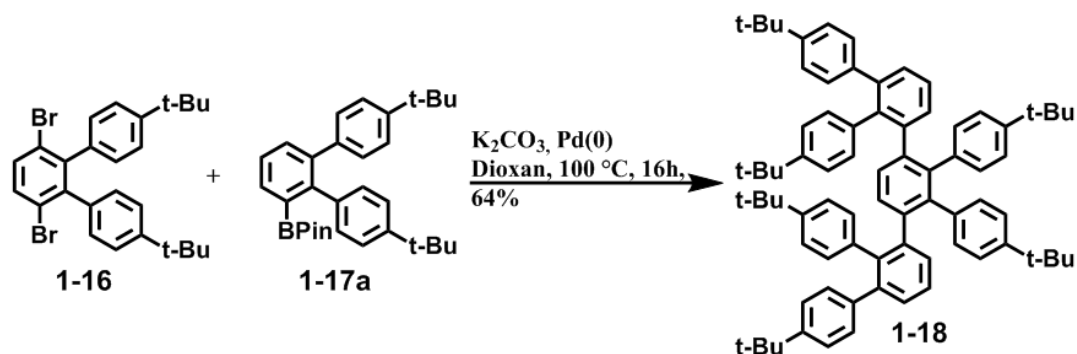


Abbildung 62: Synthese des *o*-Terphenyl-Trimers **1-18** via Suzuki-Kupplung

Ausgehend von dieser Verbindung sollte nun die Cyclodehydrierung eines solchen Oligo-*o*-Terphenyl-Motivs untersucht werden. Aufgrund des starken räumlichen Anspruchs der *tert*-Butyl-Substituenten ließ sich zunächst vermuten, dass oben gezeigtes Trimer **1-18** eventuell auf der Stufe eines Triphenylen-Trimers stehen bleibt bzw. dass harsche Bedingungen notwendig sind, um alle acht Bindungen oxidativ schließen zu können.

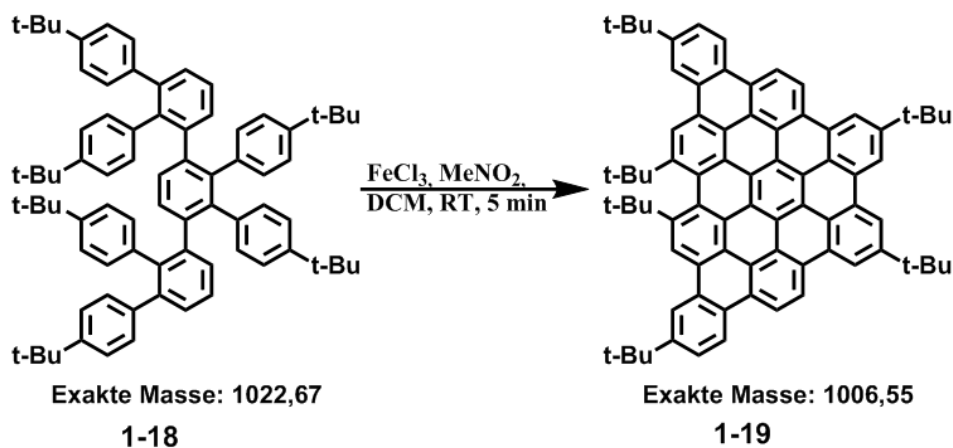


Abbildung 63: Cyclodehydrierung von **1-18**

Oligophenylene **1-18** wurde in trockenem DCM gelöst und 30 min mit Argon durchspült. Anschließend wurden sieben Äquivalente Eisen(III)chlorid pro zu entfernendem Wasserstoffatom in möglichst wenig Nitromethan gelöst zugegeben. Es wurden alle fünf Minuten Proben entnommen, mit Methanol ausgefällt und der Filtrierückstand via MALDI-ToF-MS analysiert. Tatsächlich wurden bereits bei Raumtemperatur alle 16

### 3 Synthese und Charakterisierung von 9-Atom breiten Armlehnen-Graphennanostreifen

Protonen nach einer Reaktionszeit von nur fünf Minuten entfernt, um Verbindung **1-19** als reinen PAH zu erhalten. Dies demonstriert die Effizienz der oxidativen Cyclodehydrierung am Strukturmotiv des *o*-Terphenyls. Es ist anzumerken, dass der erhaltene polycyclische aromatische Kohlenwasserstoff **1-19** ausschließlich auf diesem Weg selektiv erhalten werden kann. Eine alternative Syntheseroute von Markus Müller *et al.* führte nach doppelter intramolekularer Diels-Alder-Reaktion eines entsprechenden Vorläufermoleküls über ein Rotamerengemisch zu zwei verschiedenen Isomeren der Zusammensetzung  $C_{54}H_{22}$ .<sup>128</sup>

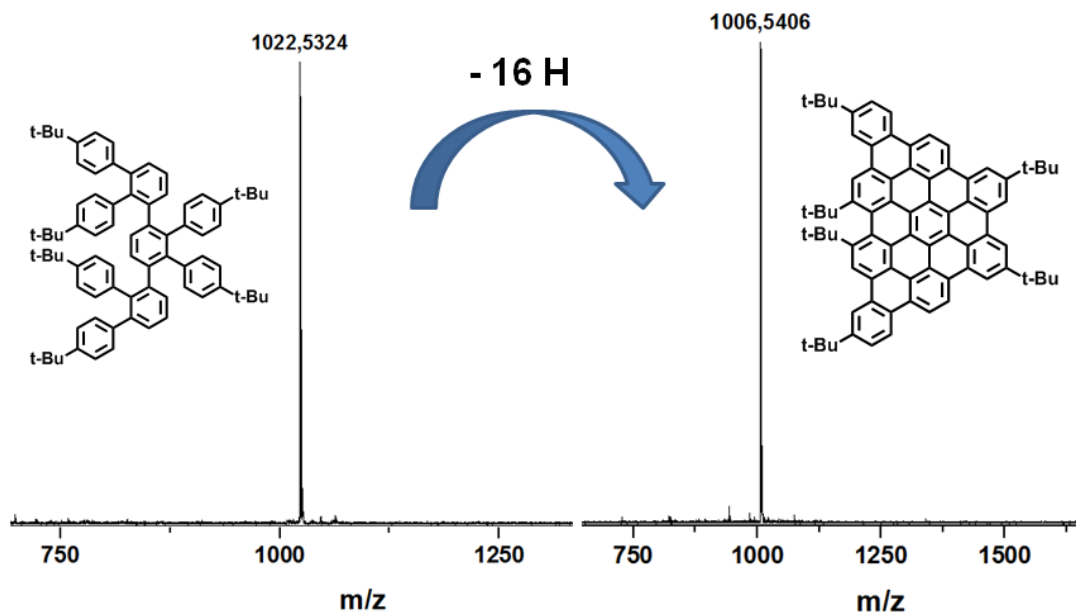
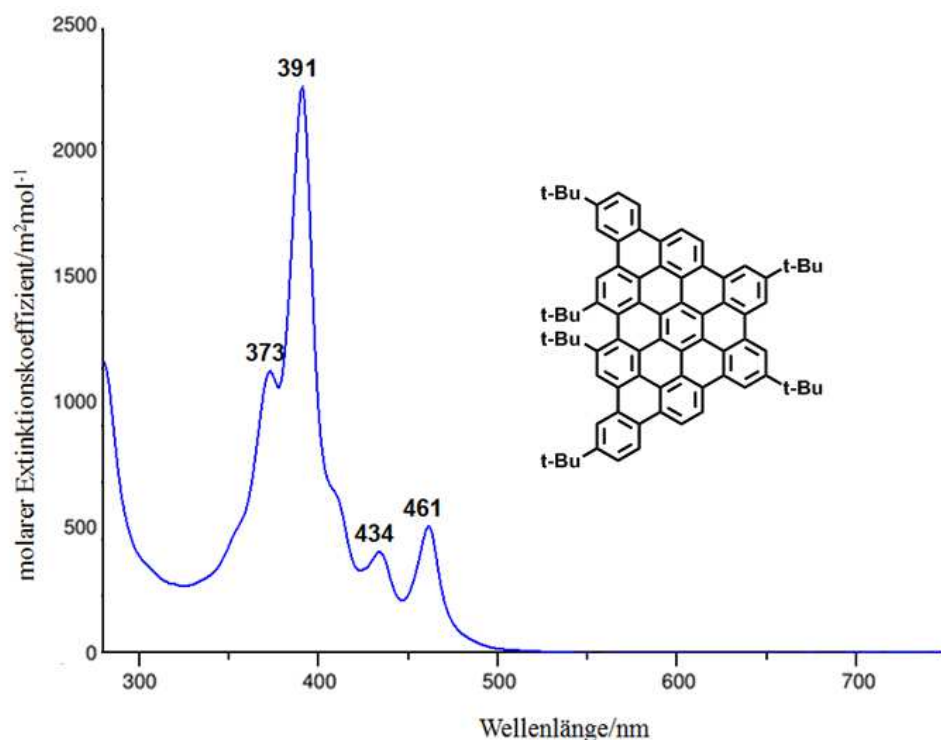


Abbildung 64: MALDI-ToF-Spektren von **1-18** (links) und **1-19** (rechts)

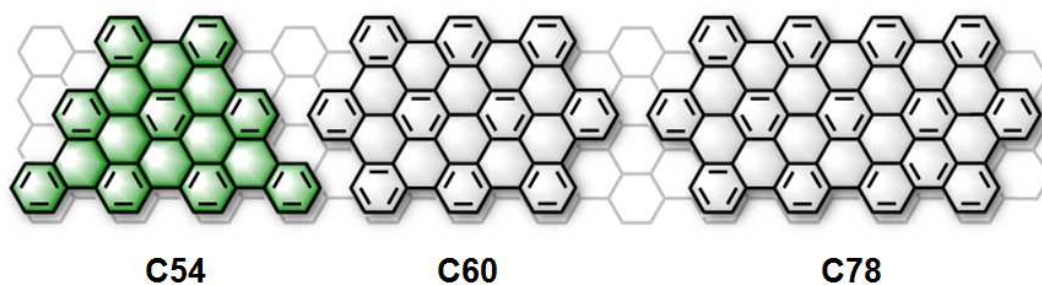
Die optischen Eigenschaften des neuartigen PAHs konnten nun über UV/Vis-Spektroskopie untersucht werden:



**Abbildung 65: UV/Vis-Spektrum von 1-19 gemessen in THF**

Im gemessenen UV/Vis-Spektrum von **1-19** in THF als Lösungsmittel sind die für PAHs typischen  $\alpha$ ,  $\beta$  und p-Banden sichtbar. Die Signale von  $\beta$  und  $\beta'$  erscheinen bei 373 und 391 nm, während die in mehrere Signale aufgespaltene p-Bande zwischen 430 und 500 nm auftritt. Bei einem Wert von ca. 400 nm ist eine schwache Bande sichtbar, welche der  $\alpha$ -Bande entsprechen sollte.

Im Vergleich mit C60 und C78, welche beide ebenfalls als Modellverbindungen eines 9-AGNRs betrachtet werden können und ausschließlich von Armlehnenkanten umrundet sind, wird ein ähnliches Aufspaltungsmuster der drei charakteristischen Banden für die beiden PAHs gefunden. Durch deren ausgedehnteres  $\pi$ -System sind diese jedoch leicht rotverschoben.<sup>88</sup>



**Abbildung 66: Modellverbindungen für 9-AGNRs**

### 3.9 Versuch der Synthese von 9-AGNRs in Lösung via Yamamoto-Polymerisation

Im nächsten Schritt war es das Ziel, nachdem die halogenierten *o*-Terphenyle exzellent in der CVD sowie mittels thermischer Oberflächenpolymerisation polymerisiert sowie planarisiert werden konnten, dies auch in Lösung durchzuführen. Auch die erfolgreiche Dehydrierung des trimeren Modells **1-18** motivierte zur Übertragung des erschlossenen Syntheseprotokolls auf die für den synthetischen Chemiker so wichtige Handhabung der Polymerisation von **1-7** im Labormaßstab. Zunächst mussten längere Alkylketten in die Peripherie des *o*-Terphenyl-Grundgerüsts eingeführt werden. Dies sollte über die doppelte Suzuki-Kupplung von 1,4-Dibrom-2,3-diiodbenzol (**1-6**) und 2-(4-Dodecylphenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan möglich sein. Der Boronester wurde zunächst über Lithiierung von 1-Brom-4-dodecylbenzol und anschließender Zugabe von 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan hergestellt. Unter für diese Variante optimierten Bedingungen mit Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> und Natriumhydrogencarbonat als Katalysator und Base, DMSO als Lösungsmittel und einer Reaktionstemperatur von 60 °C konnte mit dem Boronester als Kupplungspartner kein einfaches sowie zweifach reagiertes Produkt **1-21** erhalten werden, sondern fast ausschließlich unreaktiertes Edukt sowie homogegekuppelter Boronester. Da die entsprechende Boronsäure unter den gegebenen Bedingungen deutlich reaktiver sein sollte, wurde nun ebenfalls ausgehend von lithiiertem 1-Brom-4-dodecylbenzol mit Hilfe von Trimethylborat sowie anschließender Hydrolyse des entstehenden Boronsäuremethylesters die entsprechende Boronsäure **1-20** synthetisiert, welche letztendlich eine erfolgreiche Synthese von 3',6'-Dibrom-4,4''-didodecyl-1,1':2,1''-terphenyl (**1-21**) ermöglichte.

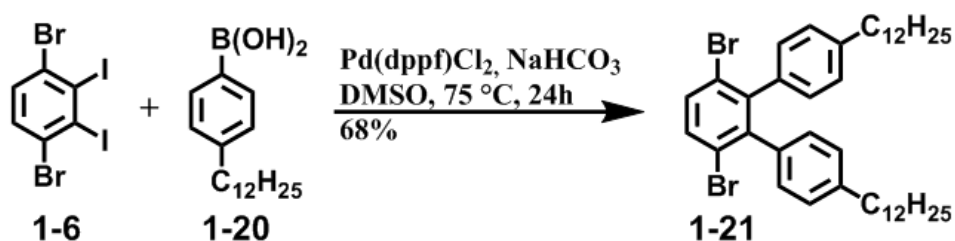


Abbildung 67: Synthese von **1-21**

### 3 Synthese und Charakterisierung von 9-Atom breiten Armlehnen-Graphennanostreifen

Anhand des folgenden  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums ist die Reinheit der Verbindung nach mehrmaliger Umkristallisation aus Ethanol ersichtlich:

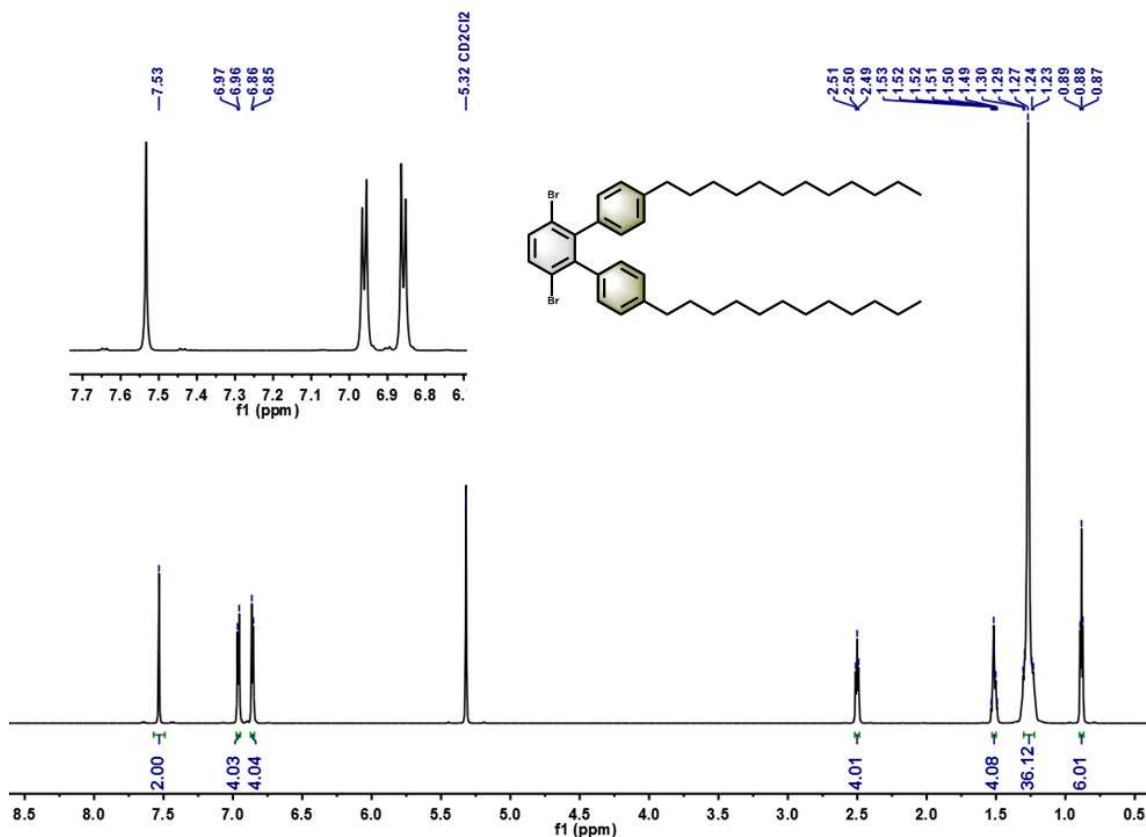
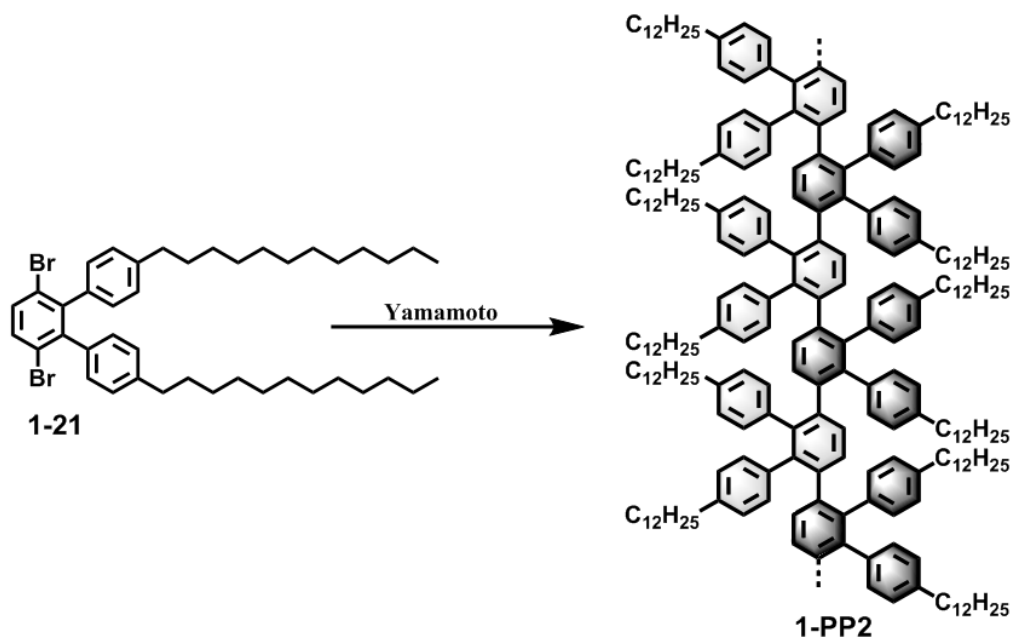


Abbildung 68:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1-21** gemessen in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei RT

Es wurde nun versucht, das Monomer unter Yamamoto-Bedingungen zu polymerisieren. 100 mg 3',6'-Dibrom-4,4''-didodecyl-1,1':2',1''-terphenyl (**1-21**) wurden in der Glovebox in einem Milliliter Toluol gelöst und in einem zweiten Schlenkkolben Nickel(COD), Bipyridin und Cyclooctadien unter Lichtausschluss in einem Gemisch aus einem Teil DMF und einem Teil Toluol in Lösung gebracht. Diese Katalysatormischung wurde unter Lichtausschluss bei 60 °C aktiviert und das gelöste Monomer zuge tropft. Die Reaktionslösung wurde 24 Stunden bei 95 °C gerührt und anschließend Phenylbromid zum Terminieren der wachsenden Polymerketten zugegeben. Nach weiteren acht Stunden Rühren wurde die abgekühlte Lösung auf ein Gemisch aus Methanol und Salzsäure gegeben, um restliches Nickel zu vernichten. Der angefallene Niederschlag wurde abfiltriert und via analytischer GPC sowie MALDI-ToF-MS analysiert. Hierbei hat sich gezeigt, dass nahezu ausschließlich dehalogeniertes Monomer **1-21** entstanden ist. Da die Reaktionslösung stets eine violette Farbe

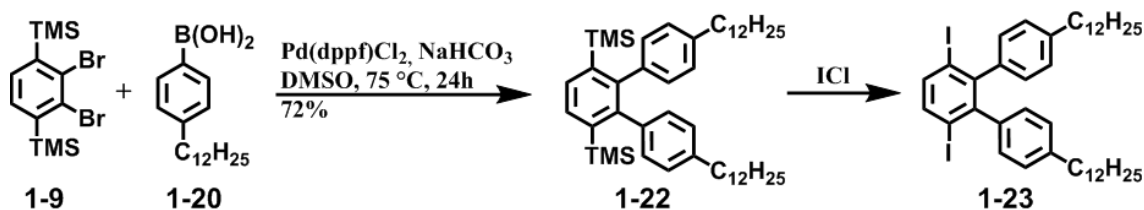
aufzeigte, wodurch eine Aktivität des Katalysators signalisiert wird, muss die bevorzugt auftretende Nebenreaktion der Reaktivität der Halogenpositionen am Substrat liegen.



**Abbildung 69: Yamamoto-Polymerisation von Monomer 1-21**

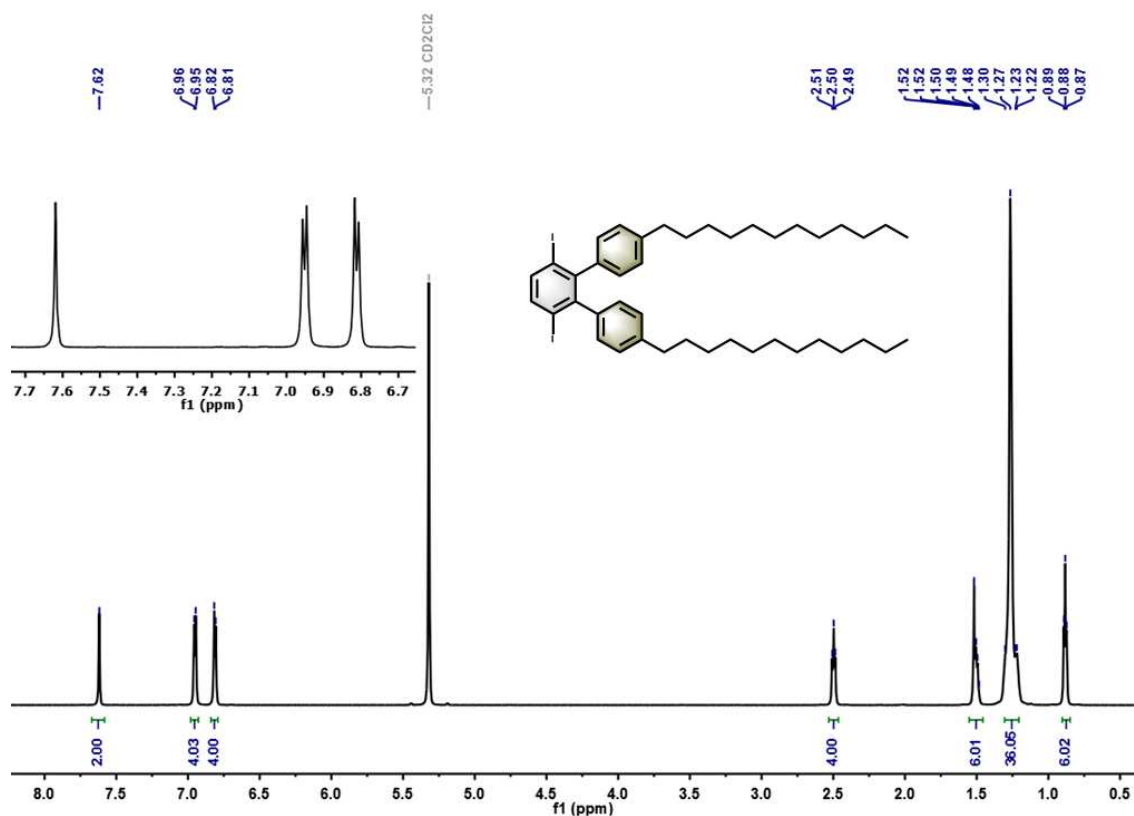
In einer zweiten Variante wurde Dodecyl-substituiertes Terphenyl **1-21** in einem Mikrowellenröhrchen in wenig THF gelöst und für sechs Stunden unter Yamamoto-Bedingungen in der Mikrowelle bei einer Temperatur von 105 °C gerührt, wodurch ein konstanter Druck im Reaktionsgefäß von 5 bar entstand. Terminierung und Analytik erfolgte analog zum ersten Beispiel. Auch in diesem Fall konnte lediglich eine Dehalogenierung festgestellt werden. Es sollte im Anschluss verglichen werden, ob diese Polymerisation durch Austausch der Bromatome gegen Iod erzwungen werden kann. Da ein direkter Austausch durch Lithiierung mit *tert*-Butyl-Lithium und anschließende Zugabe von Iod nicht möglich war, wurde ein alternativer Syntheseweg eingeschlagen, welcher dem des unsubstituierten Diiod-*o*-Terphenyl **1-11** analog ist.

### 3 Synthese und Charakterisierung von 9-Atom breiten Armlehnen-Graphennanostreifen



**Abbildung 70: Syntheseroute zu Diiod-Dodecyl-*o*-terphenyl 1-23**

Die zweifache Suzuki-Kupplung von **1-9** mit 4-Dodecyl-phenylboronsäure ergab zunächst Intermediat **1-22** nach Umkristallisation aus Ethanol in 72% Ausbeute. Die folgende *ipso*-Substitution von TMS gegen Iod erfolgte quantitativ. Auch hier wies das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nach Umkristallisation aus Ethanol keinerlei Verunreinigungen mehr auf:

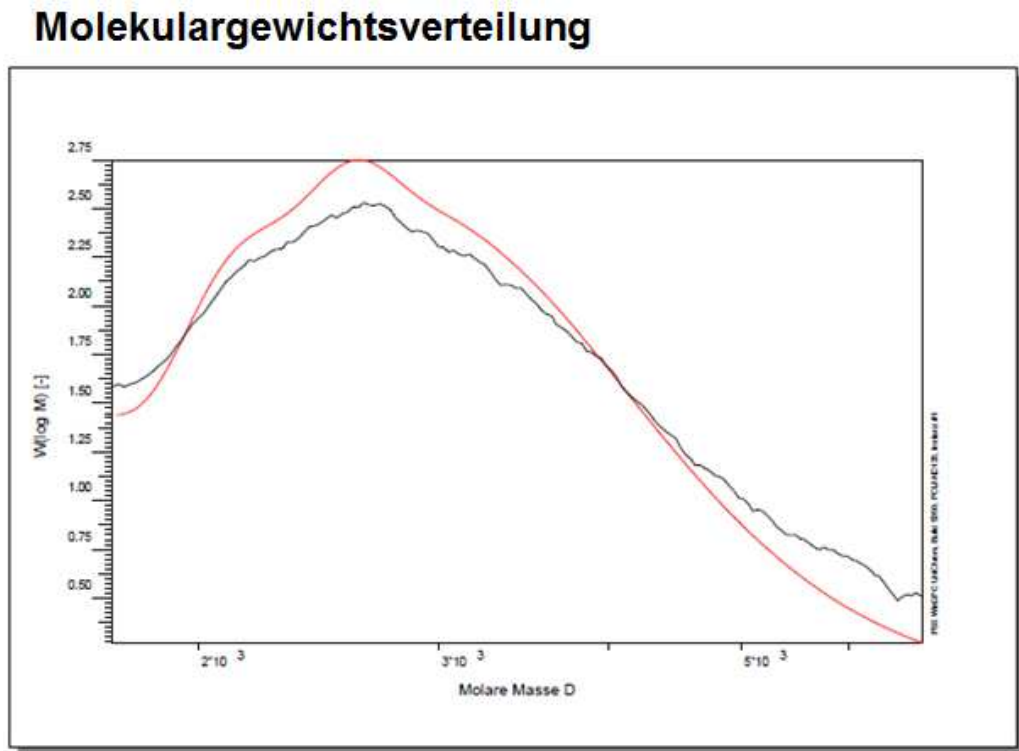


**Abbildung 71:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 1-23 gemessen in  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$  bei RT**

Monomer **1-23** wurde analog den zuletzt gezeigten Yamamoto-Bedingungen in der Mikrowelle umgesetzt. Die Analyse via analytische GPC ergab ein Gewichtsmittel der



Molmasse von bis zu 3200 g/mol mit Poly-*p*-phenylen als internem Standard. Dies entspricht einem Oligomer mit fünf bis sechs Wiederholungseinheiten.



**Abbildung 72: Molekulargewichtsverteilung nach der Yamamoto-Polymerisation von 1-23**

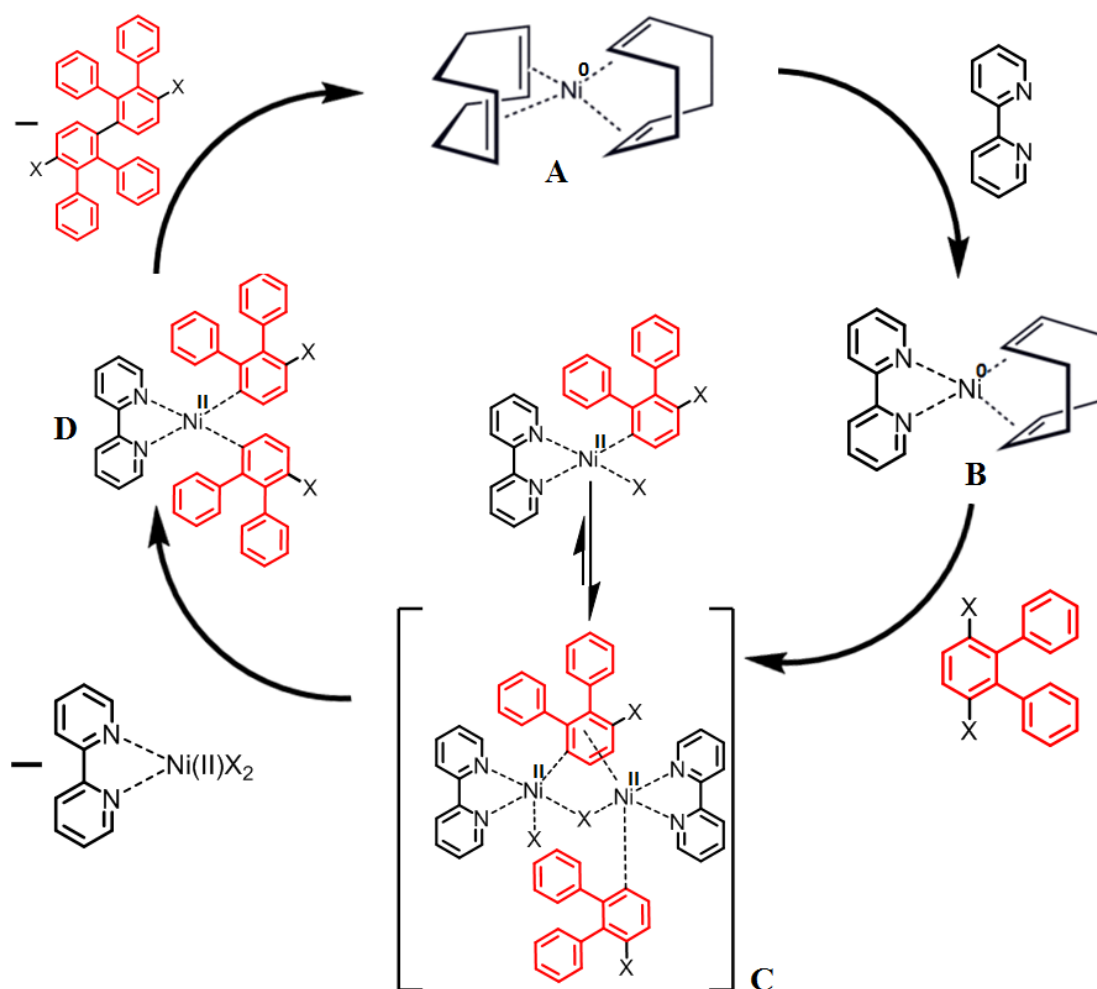
Somit konnte auch ausgehend von 4,4''-Didodecyl-3',6'-diiod-1,1':2',1''-terphenyl (**1-23**) kein Polymer in Lösung erhalten werden. Aufreinigung über die Recycling-GPC mit Chloroform als Eluent zeigte, dass hauptsächlich das Trimer erhalten wurde, welches bereits charakterisiert wurde. Höhere Oligomere fielen in geringen Mengen < 0.5 mg an, sodass keine weitere Analytik durchgeführt werden konnte.

Ein Misslingen der Polymerisation könnte mit der Sterik des Moleküls zusammenhängen. Auf der Metalloberfläche kann zwar eine Polymerisation erzwungen werden, jedoch nur aufgrund der Tatsache, dass im ersten Schritt ein hochreaktives Biradikal erzeugt wird. Zudem wird die Polymerisation bei sehr hohen Temperaturen von 250 °C durchgeführt, bei welcher die Moleküle eine hohe Mobilität aufweisen.

Im Falle der hier untersuchten Yamamoto-Polymerisation sind die aktiven Halogenzentren an einem Benzolring *para* zueinander sehr nah beisammen. Der

### 3 Synthese und Charakterisierung von 9-Atom breiten Armlehnen-Graphennanostreifen

geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion scheint laut Literatur ein bimolekularer Prozess zu sein, bei welchem eine Disproportionierung des Komplexes **C** (Abbildung 73) erfolgt.<sup>129</sup> Die Bildung des Komplexes zweiter Ordnung bezüglich Nickel dürfte durch den sterischen Anspruch der zwei Phenylreste zwischen den Halogenen am zu polymerisierenden Monomer (rot in Abbildung 73) erschwert sein. Zusätzlich müssen sich zwei Monomereinheiten  $180^\circ$  gegeneinander verdreht aus dem Intermediat **D** entfernen, um die wachsende Polymerkette erfolgreich zu verlängern:



**Abbildung 73: Mechanismus der Yamamoto-Polymerisation des halogenierten *o*-Terphenyl-Monomers**

Durch die gezeigte Problematik scheint eine Dehalogenierung des Monomers bzw. kleinerer Oligomere hier die bevorzugte Reaktion zu sein. Dennoch konnte gezeigt werden, dass Iod unter den gegebenen Reaktionsparametern höhere Reaktivität gegenüber Brom aufweist.

## 3.10 Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassend konnte in diesem Kapitel die Synthese von 9-Atom-breiten Armlehnen-Graphennanostreifen durch zunächst Oberflächen-gestützte Aryl-Aryl-Kupplung und Cyclodehydrierung eines kleinen Halogen-substituierten Terphenyl-Monomers auf Gold(111) durchgeführt werden. Durch Variation der einzigartigen Syntheserouten konnte sowohl das Brom- als auch das Iod-substituierte Vorläufermolekül in hoher Reinheit und guten Ausbeuten erhalten werden. Die erhaltenen Verbindungen erfüllen hierbei präzise die Anforderungen der Synthese von langen, defektfreien Graphennanostreifen: Hierzu gehört die Vermeidung von sterischer Hinderung bei der Polymerisation zum entsprechenden Polyphenylen, die Sublimierbarkeit unter UHV-Bedingungen ohne bereits vor Erhöhung der Temperatur zu verdampfen und eine hohe Mobilität auf der Metalloberfläche. Über Methoden der Rasterkraftmikroskopie konnte die atomare Perfektion bezogen auf die Streifenbreite und die Kantenbeschaffenheit demonstriert werden, wodurch bewiesen wurde, dass das entworfene Terphenylmotiv selektiv in 9-AGNRs umgewandelt werden kann. Die gefundene niedrige Bandlücke von 1.4 eV und die effektive Masse von  $0.1 m_e$  für Elektronen und Löcher macht 9-AGNRs zu einem potentiellen Kandidaten für elektronische Bauteile mit hoher Effizienz und großem An/Aus-Verhältnis bei Raumtemperatur.

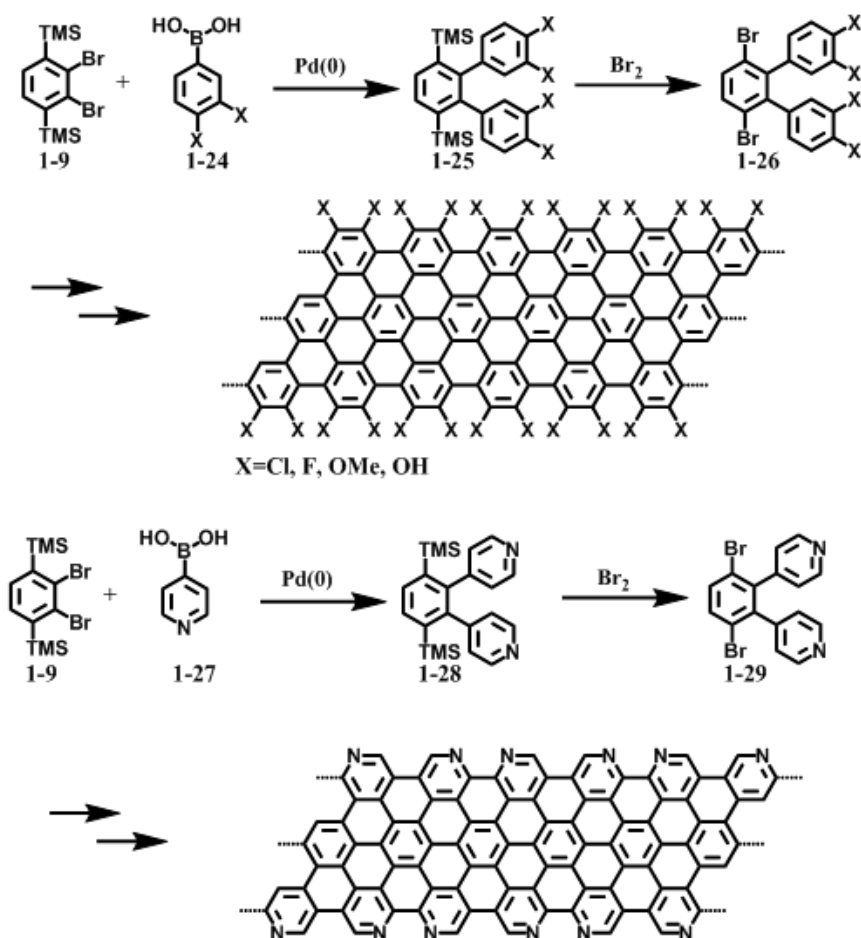
Auf einem Gold/Mica-Substrat *in-situ* hergestellte 9-AGNRs konnten in der Tat erfolgreich in FETs mit kurzen Kanälen aus Platinelektroden eingebaut werden. Um den dominierenden Kontaktwiderstand zwischen den GNRs und den Elektroden zu unterdrücken, wurden FETs mit ionischen Flüssigkeiten als Dielektrikum untersucht, welche ein bisher mit anderen GNRs nicht erreichbares An/Aus-Verhältnis von  $10^5$  erreichen konnten.

Die erfolgreiche Synthese von 9-AGNRs via CVD zeigt die vielseitige Einsetzbarkeit des hier vorgestellten Monomerdesigns. Durch die Handhabbarkeit der so gewonnenen Graphennanostreifen konnte erstmals die optische Bandlücke über UV-Vis-NIR-Spektroskopie sowie die Photoleitfähigkeit über THz-Spektroskopie nachgewiesen werden. Durch Substitution des *o*-Terphenyl-Grundgerüsts mit Alkylgruppen konnten Trimere erhalten werden, welche als kleine Ausschnitte aus 9-AGNRs angesehen

### 3 Synthese und Charakterisierung von 9-Atom breiten Armlehnen-Graphennanostreifen

werden können. Die oxidative Cyclodehydrierung kann ein solches Strukturmotiv höchst effizient selbst unter großem sterischem Anspruch in Lösung planarisieren. Die elektronische Beschaffenheit des erhaltenen polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffs wurde mit Hilfe von UV/Vis-Spektroskopie analysiert. Die Polymerisation von halogenierten, alkylsubstituierten *o*-Terphenylen konnte nicht über Yamamoto-Bedingungen mit Nickel(0) als Katalysator erzwungen werden.

In der Zukunft kann das entworfene Syntheseprotokoll genutzt werden, um beispielsweise 9-AGNRs mit eingebauten Defekten durch Heteroatome oder mit komplett durch Halogen-, Methoxy oder Hydroxygruppen passivierten Kanten über die CVD-Methode zugänglich zu machen. Durch diese Variation kann die elektronische Struktur, die Planarität sowie die Reaktivität solcher Graphennanostreifen maßgeblich beeinflusst und eingestellt werden:



**Abbildung 74: Synthesemöglichkeiten für 9-AGNRs mit passivierten Kanten sowie Heterostrukturen**

# 4 SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG VON GRAPHENNANOSTREIFEN UND NANOGRAPHENEN MIT ZICKZACK-STRUKTUREN

## 4.1 Motivation und Zielsetzung

Wie zuvor in der Einleitung erwähnt, konnten bereits viele Beispiele für Graphennanostreifen mit Armlehnenkanten sowohl durch „top-down“-Methoden als auch durch „bottom-up“-Ansätze realisiert werden. Hierzu wurden ausschließlich Oligophenylene-Vorläufer mit oder ohne Heterostrukturen verwendet, wodurch diese meist relativ leicht über gängige synthetische Methoden verfügbar sind. Für Zickzack-Graphennanostreifen gilt dies nicht. Polymerisation der entsprechenden Monomere via Aryl-Aryl-Kupplung findet stets bevorzugt in Armlehnenrichtung statt im Gegensatz zur Zickzackrichtung, wie in folgender Abbildung am Beispiel von Halogensubstituiertem Anthracen visualisiert wurde:

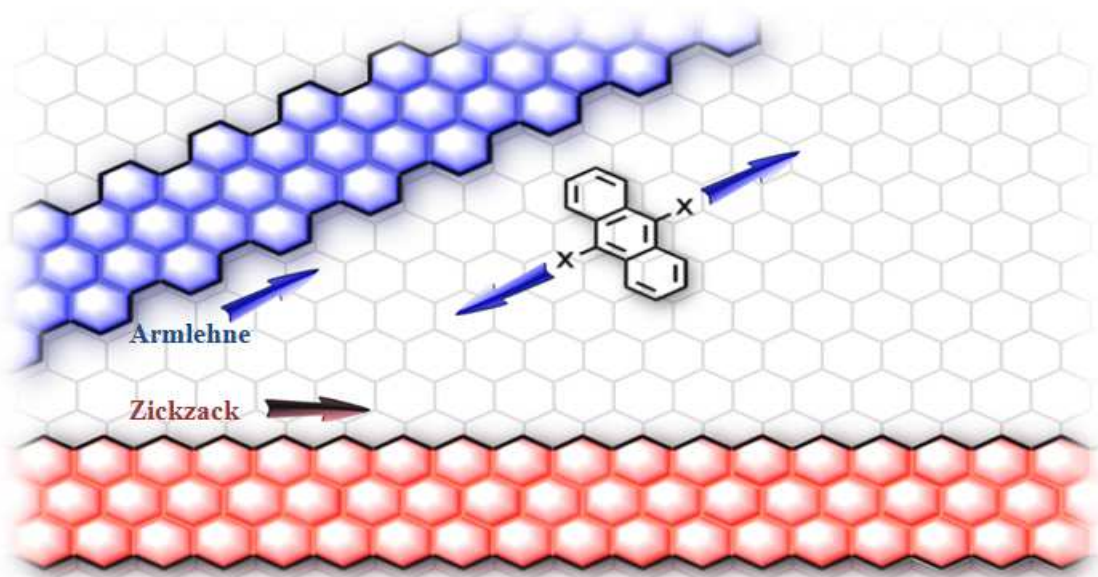


Abbildung 75: Synthesestrategie für ZGNRs

#### 4 Synthese und Charakterisierung von Graphennanostreifen und Nanographenen mit Zickzack-Strukturen

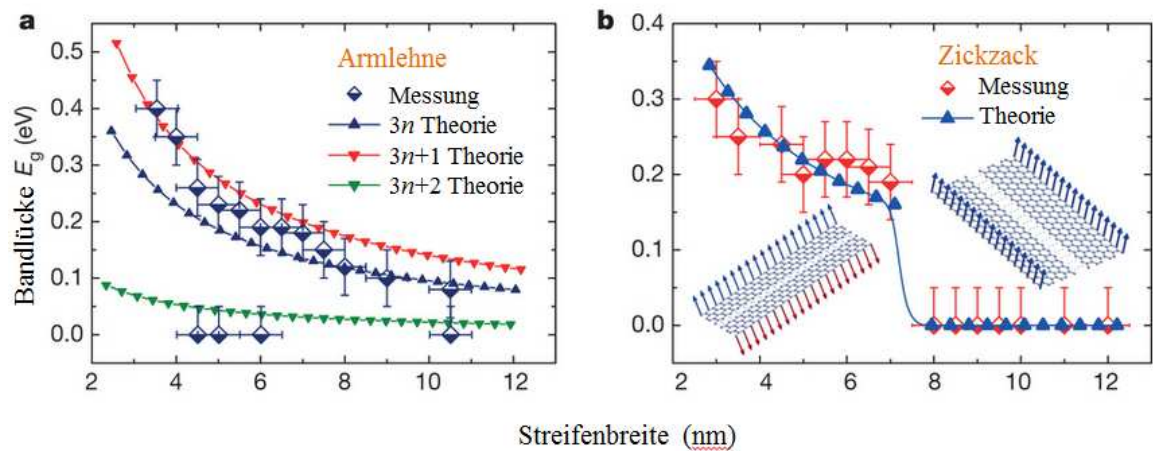
Nach Abspaltung der Halogene unter Ausbildung von Radikalen ist der einfachste Weg eine Rekombination ohne zuvorige Umlagerung der freien Spins, welche nach der Planarisierung Zickzackstrukturen erzielen würde.

Die oxidative Cylcodehydrierung, welche bei Armlehnen-Graphennanostreifen zur kompletten Planarisierung und der Ausbildung von defektfreien Kantenstrukturen führt, reicht also nicht aus, um reine Zickzackkanten an GNRs zu generieren. Zu diesem Zweck müssen weitere Kohlenstofffunktionen in das Monomer eingearbeitet werden, welche sozusagen als Lückenfüller dienen, um die Toolbox der bottom-up Synthese von Graphennanostreifen mit beliebiger Kantenstruktur zu vervollständigen und die Synthese von Zickzack-Graphennanostreifen letztendlich zu ermöglichen.

Von Nanostrukturen mit Zickzackkanten wird erwartet, dass sie spinpolarisierte elektronische Randzustände tragen,<sup>130</sup> wodurch diese als Schlüsselemente von Graphen-basierten spintronischen Bauteilen fungieren könnten. Weiterhin wird erwartet, dass bei ZGNRs die Randzustände entlang der Kanten ferromagnetisch koppeln und antiferromagnetisch zwischen den Kanten.<sup>40</sup> Eine direkte Beobachtung von spinpolarisierten Randzuständen bei wohl definierten ZGNRs war bisher nicht möglich aufgrund der limitierenden Präzision bisheriger top-down- und bottom-up-Ansätze für solche Struktur motive. Im Rahmen dieser Arbeit sollte ein neuartiges Konzept für einen Monomerbaustein für ZGNRs mit reinen und partiellen Zickzackkanten ausgearbeitet und umgesetzt werden. Die elektronische Struktur sowie die atomare Perfektion von den Acen-artigen Randstrukturen kann hierdurch erstmalig analysiert werden. Theoretische Studien zu den elektronischen Verhältnissen in GNRs wurden bereits vor mehreren Jahren mittels DFT- und Tight-Binding-Methoden durchgeführt.<sup>36,40</sup> Experimentelle Beweise dieser Studien konnten an undefinierten Zickzacksystemen teilweise bereits gefunden werden. Fasel et al. haben beispielsweise 2013 gezeigt, dass an den Zickzack-Termini von 7-AGNRs lokalisierte Randzustände auftreten.<sup>131</sup> Magda et al. haben 2014 mit Hilfe einer neuartigen Nanoherstellungsmethode basierend auf STM verschieden große Graphennanostreifen mit Zickzackelementen mit Nanometerpräzision und wohl definierter Kantenorientierung hergestellt. Anhand dieser konnte festgestellt werden, dass bei Streifen, welche kleiner als 7 nm breit waren, eine Bandlücke von 0,2-0,3 eV auftritt. Bei höheren Werten der Breite tritt ein Übergang vom Halbleiter zu metallischem Verhalten auf. Dies ist ein Indiz des Wechsels von der antiferromagnetischen zur ferromagnetischen Konfiguration, jedoch noch kein



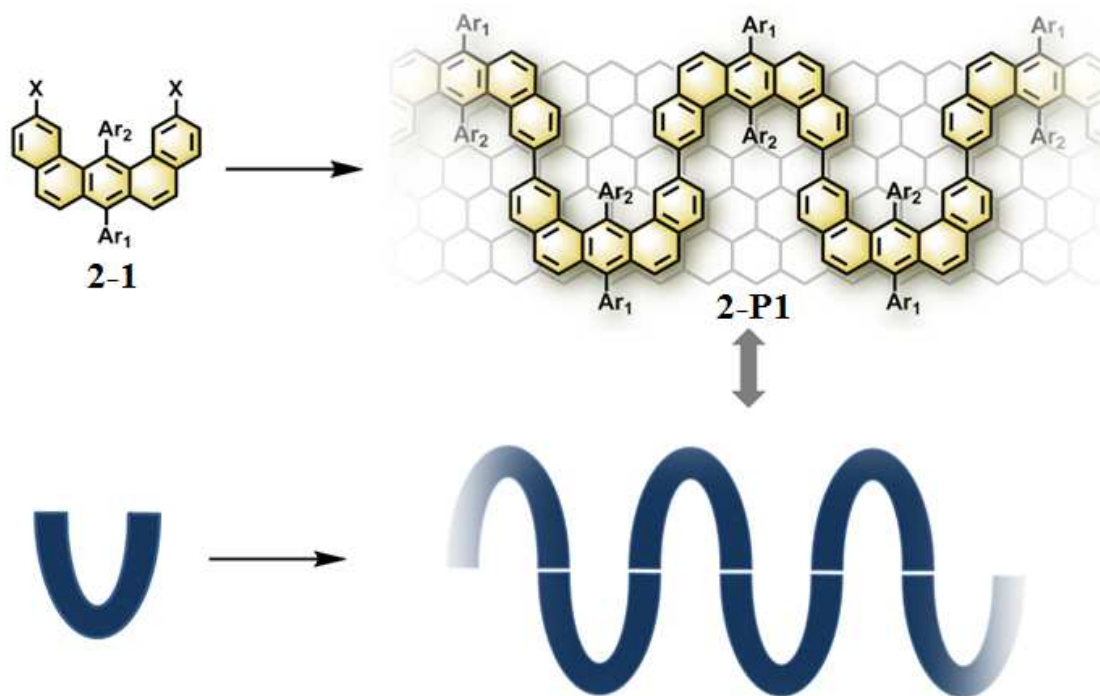
entgeltiger Beweis der Existenz von besonderen elektronischen Strukturen an defektfreien ZGNRs.<sup>132</sup>



**Abbildung 76: Bestimmung der Bandlücken durch STS-Messungen an Armlehen- (a) und Zickzack- (b) GNRs**

Um fundamentale elektronische und magnetische Eigenschaften von Graphennanostreifen mit reinen Zickzackkanten zu entdecken, müssen solche zunächst mit atomarer Präzision defektfrei synthetisiert werden. Der Aufbau eines geeigneten Vorläufermoleküls sowie die Synthese und Charakterisierung von  $N=6$  ZGNRs mit reinen und partiellen Zickzackkanten sind Bestandteil dieses Kapitels.

Um strukturell wohl-definierte ZGNRs herzustellen, wurde das bereits bewährte Oberflächen-Polymerisations-Cyclodehydrierungsprotokoll ausgewählt. So kann gewährleistet werden, dass, sobald es zur Ausbildung von reinen bzw. partiellen Zickzack-Kanten und somit zur Entstehung von freien Spins kommt, der erhaltene Graphenausschnitt durch die Goldoberfläche stabilisiert werden kann. Die gegebenen Ultrahochvakuumbedingungen bewirken die Abwesenheit von Staubpartikeln und störenden Fremdmolekülen wie Sauerstoff oder Wasser, welche zu unerwünschten Nebenreaktionen bei der Synthese der Graphennanostreifen führen würden. Zusammen mit Bo Yang aus der Gruppe von Prof. Müllen sowie Pascal Ruffieux aus der Gruppe von Prof. Fasel wurde das Konzept eines U-förmigen Monomers ausgearbeitet, welches durch oberflächenbasierte Polymerisation zunächst ein schlangenartiges Polymer **2-P1** ergeben soll, wie in folgender Abbildung demonstriert wird:



**Abbildung 77: Konzept des U-förmigen Monomer-Motivs 2-1 und entsprechendes Polymer 2-P1**

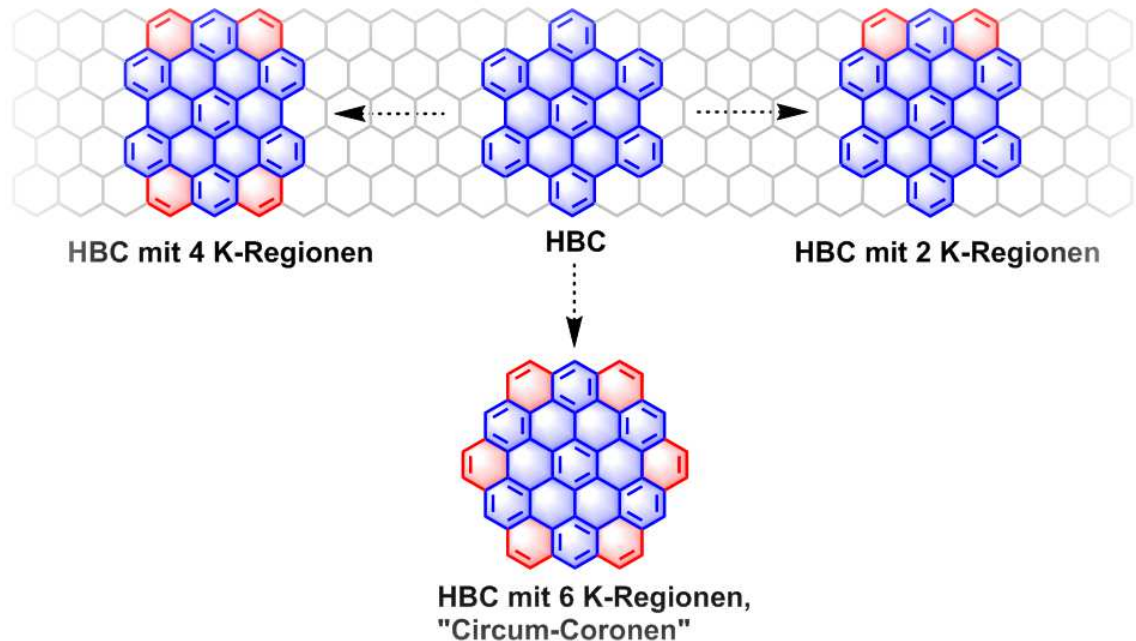
Durch das gewählte Design ist es einerseits möglich, an den Positionen X und Ar<sub>2</sub> weitere Phenyleinheiten einzuführen, welche die Breite des resultierenden ZGNRs bzw. die Struktur der Ränder definieren. Andererseits können an Ar<sub>1</sub> die Zickzack-Kanten stabilisierende Reste angebracht werden bzw. über Ar<sub>2</sub> letztendlich eben diejenigen Funktionen, welche die stets bei reinen Oligophenylene-Vorläufern auftretenden Lücken zu reinen Zickzackkanten überbrücken können.

Ähnlich zu den Graphennanostreifen gibt es auch unter den bisher synthetisierten Nanographenen wie HBC, C<sub>60</sub>, C<sub>96</sub>, C<sub>222</sub> etc. viele Beispiele für solche mit vollbenzenoider Armlehnenstruktur, welche auf Grund ihrer Stabilitäten und den jeweiligen synthetischen Methoden relativ einfach zugänglich sind. Im Gegensatz hierzu sind PAHs mit Zickzackperipherie wenig erforscht. Gerade hochstabile Verbindungen mit ausgedehnter nicht-vollbenzenoider Struktur sind bisher nahezu unerreichbar. Solche Stoffklassen weisen interessante Eigenschaften wie niedrige HOMO-LUMO-Lücken, hohe chemische Reaktivität und sogar in manchen Fällen offenschaligen Biradikalcharakter auf.<sup>133-137</sup>

Ein weiterer Teil dieser Arbeit sollte sich mit der Synthese von Ausschnitten aus N=6 ZGNRs als Modellverbindungen dieser inklusive der Erweiterung von HBC um



Zickzackbereiche, sogenannten K-Regionen, beschäftigen. Es sollte versucht werden solche Strukturen ebenfalls mit freien, stabilen Spins zu erhalten. Die Erweiterung des  $\pi$ -Systems von HBC durch „Addition“ von zwei, vier und sechs olefinischen Doppelbindungen kann man sich folgendermaßen vorstellen:



**Abbildung 78: Erweiterung von HBC mit 2-6 K-Regionen (rot) als Ausschnitte aus  $N=6$  ZGNRs**

Im Gegensatz zu den in der Einleitung gezeigten HBCs mit K-Regionen (siehe Abbildung 36) können in diesem Fall keine Phenanthrenbausteine zum Aufbau der neuartigen Strukturen verwendet werden. Die synthetische Herausforderung besteht hier in der Einführung der in diesem Fall „ortho“ zueinander auftretenden Zickzack-Bereiche, da diese Verbindungen keinesfalls durch standardmäßige typisch verwendete HBC-Synthesen wie der Trimerisierung von Tolanen oder der Diels-Alder-Syntheseroute (siehe Abbildung 27, Einleitung) ermöglicht werden können.

HBC mit sechs K-Regionen gehört der Klasse der sogenannten Circumarene an, bei welchen eine kleinere aromatische Untereinheit vollständig von Benzolringen umgeben ist, sodass alle äußeren Benzole gemeinsame Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen mit dem internen Aromaten haben. Solche Systeme sind somit ausschließlich *peri*-anneliert. So kann beispielsweise Coronen als Circum-Benzol bezeichnet werden, während es sich

#### 4 Synthese und Charakterisierung von Graphennanostreifen und Nanographenen mit Zickzack-Strukturen

bei Ovalen um Circum-Naphthalin handelt. Auch Circumanthracen konnte, wie bereits erwähnt, durch Diederich et al. synthetisiert werden.<sup>111</sup> Vergleicht man zum Beispiel Bisanthen mit Ovalen, so hat letztgenanntes eine größere optische Bandlücke als das Analogon ohne die zwei extra K-Regionen.<sup>138</sup> Das dem Circumanthracen größenvergleichbare *peri*-Tetracen konnte bisher nicht synthetisiert werden. Die Circumarene scheinen also deutlich stabiler zu sein als die analogen *peri*-Acene, nicht zuletzt durch das Vorhandensein von mehr Clar-Sextets auf Seiten der Circumarene. Auch im Falle von HBC mit vier und sechs K-Regionen ist ein direkter Vergleich der Energielücke zwischen HOMO und LUMO sowie der Stabilität und Reaktivität der Verbindungen von Interesse.

## 4.2 Bottom-up Synthese von neuartigen $N=6$ Graphennanostreifen mit Zickzack-Struktur

Zunächst bedurfte es chemischer Kreativität, um ein geeignetes Monomer **2-1** zu finden, welches zum einen nicht komplett voll-benzenoid ist und damit die Zickzackstruktur vordefiniert, und zum anderen zwei Halogenatome X trägt. Desweiteren sind Kohlenstofffunktionen erforderlich, welche in die neuartigen Randstrukturen thermisch eingeschlossen werden können um letztendlich zum ersten Mal Graphennanostreifen mit reinen und partiellen Zickzackkanten in unterschiedlicher Breite realisieren zu können.

Zu Beginn lag der Fokus auf einem Monomer **2-1**, welches einen Rest trägt, der in der Lage ist, bei der Entstehung freier Spins nach der Planarisierung diese zu stabilisieren bzw. den ZGNR von der Metalloberfläche abzuheben, sodass Substrat und Probe voneinander elektronisch entkoppelt sind. Dies ist wichtig zur erfolgreichen Messung der elektronischen Eigenschaften, insbesondere derjenigen der Zickzackränder. Desweiteren sollen auf diese Weise benachbarte wachsende Graphennanostreifen durch sterische Abschirmung daran gehindert werden, miteinander zu reagieren. Als logischer einfachster Substituent  $Ar_1$  fiel die Wahl auf einen unsubstituierten Phenylrest. Retrosynthetisch erinnert das Strukturmotivs des Benzo[m]tetraphen-Mittelblocks des U-Monomers **2-1** an die von Wu et al. bereits 2009 etablierten positiv geladenen PAHs<sup>139</sup>, welche in folgender Abbildung gezeigt sind:

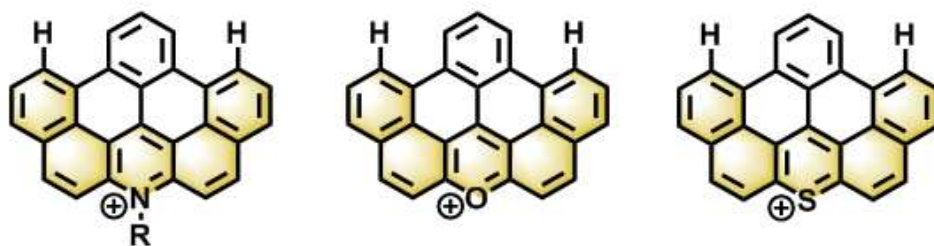
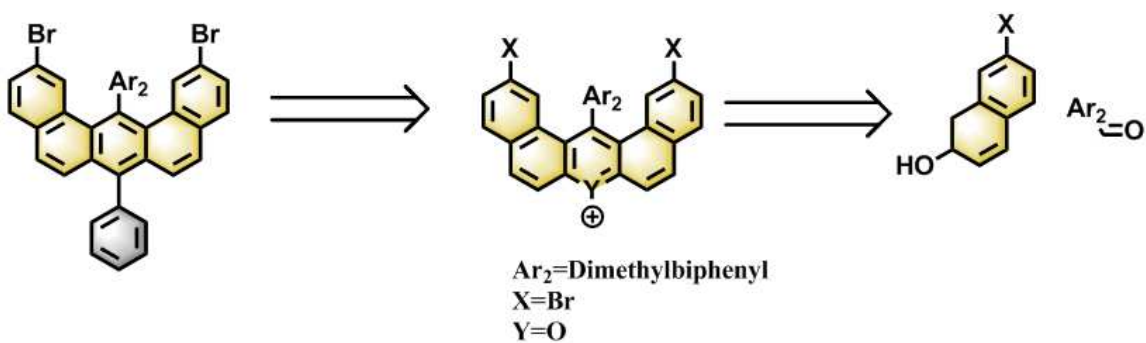


Abbildung 79: Benzo[5,6]naphthaceno[1, 12, 11, 10-jklmna]heteroxanthylium-Salze

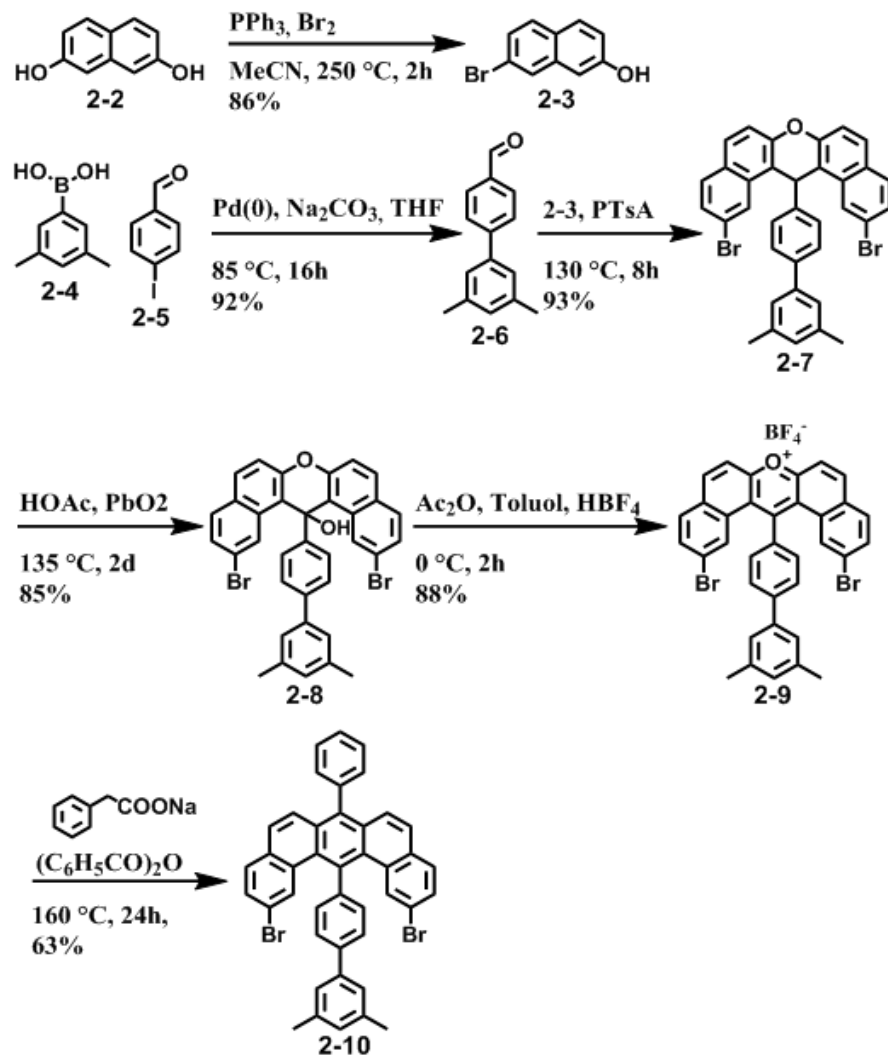
#### 4 Synthese und Charakterisierung von Graphennanostreifen und Nanographenen mit Zickzack-Strukturen

Um die Lücken des Polymers **2-P1** zu füllen und somit eine komplette Planarisierung des entstehenden Graphennanostreifens zu gewährleisten, muss es sich bei  $\text{Ar}_2$  um ein Biphenyl handeln. Es ist zudem erforderlich, Kohlenstofffunktionen anzubringen, welche die letzten auftretenden Lücken im ZGNR thermisch schließen können. Als chemisch inerte und einfach anzubringende Gruppen wurden Methylgruppen ausgewählt. Zudem konnten deren CH-Bindungen bereits in der Vergangenheit in Lösung oxidativ aktiviert werden.<sup>111</sup> Die Retrosynthese des idealen Monomers für 6-ZGNR-Ph sieht folgendermaßen aus:



**Abbildung 80: Retrosynthese des Monomers für 6-ZGNR-Ph**

In der Vergangenheit hat sich gezeigt, dass das Sauerstoffatom in Pyryliumsalzen durch Reaktion mit Phenyllessigsäurederivaten vergleichsweise einfach durch Kohlenstoff ersetzt werden kann.<sup>140</sup> Somit ergibt sich mit den zuvor gelisteten Anforderungen an **2-1** die Synthese des Monomers für 6-ZGNR-Ph wie folgt:



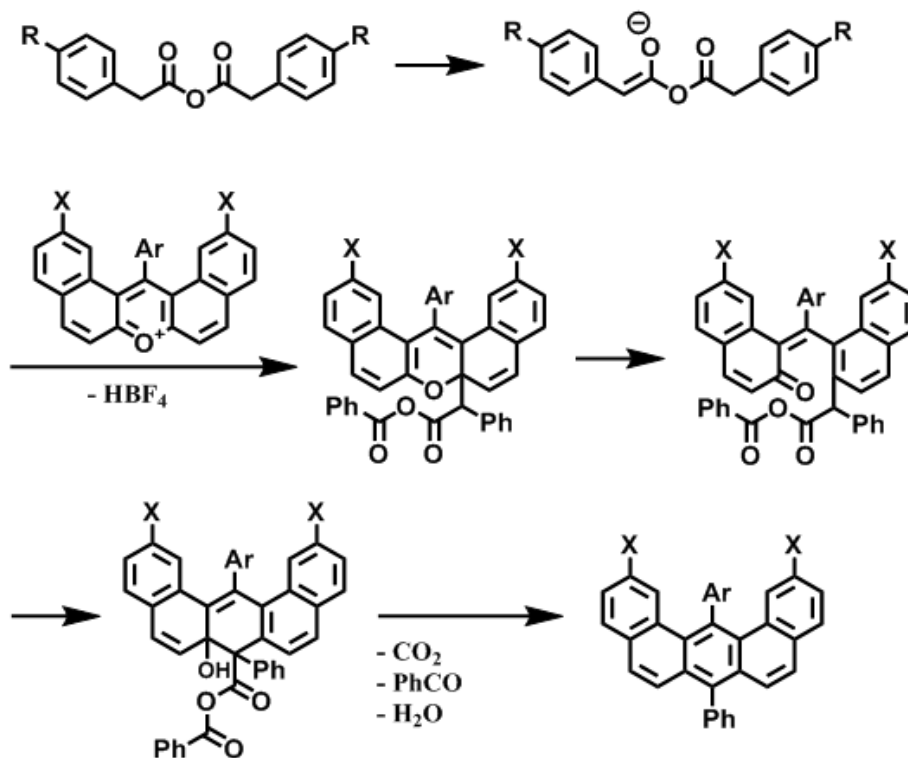
**Abbildung 81: Syntheschema für das Monomer 2-10 zur Oberflächensynthese von 6-ZG NR-Ph**

Zunächst wurde, wie in der Literatur bekannt, 2,7-Dihydroxynaphthalin in 7-Bromnaphthalin-2-ol (**2-3**) überführt.<sup>141</sup> Zeitgleich wurde 3',5'-Dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-carbaldehyd (**2-6**) ausgehend von *p*-Iodobenzaldehyd (**2-5**) und 3,5-Dimethylphenylboronsäure (**2-4**) in einer Suzuki-Kupplung mit Pd(0) als Katalysator, Natriumcarbonat als Base und THF als Lösungsmittel bei 85 °C hergestellt. Nach einer Reaktionszeit von 16 Stunden wurde die Verbindung (**2-6**) in 92% Ausbeute als farbloses Öl erhalten. Dieses wurde mit **2-3** lösungsmittelfrei mit *p*-Toluolsulfonsäure als Katalysator in einer Schmelzreaktion umgesetzt. Nach acht Stunden bei 130 °C konnte 2,12-Dibrom-14-(3',5'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-14H-dibenzo[a,j]-xanthen

#### 4 Synthese und Charakterisierung von Graphennanostreifen und Nanographenen mit Zickzack-Strukturen

(2-7) in 93% Ausbeute als farbloser Feststoff nach Umkristallisation aus Ethanol erhalten werden.

Es ist anzumerken, dass eine direkte Oxidation des Xanthengerüsts zum Porylliumsalz weder mit Brom noch mit Tetrafluorborsäure möglich war, vermutlich aufgrund der niedrigen Löslichkeit von 2-7. Daher war es nötig, 2-7 zunächst bei einer hohen Temperatur von 135 °C in Essigsäure mit Blei(II)oxid zu oxidieren und anschließend die Hydroxygruppe mit Hilfe von Essigsäureanhydrid und Tetrafluorborsäure unter Reaktion zum Porylliumsalz 2-9 zu eliminieren. Das hierbei anfallende rote Salz konnte selektiv in 88% Ausbeute erhalten werden. Es wurde versucht, die folgende Reaktion mit Essigsäureanhydrid als Lösungsmittel bei 160 °C durchzuführen, wobei lediglich Ausbeuten von unter 30% erzielt wurden. Beim Wechsel zu Benzoesäureanhydrid als Reagenz und Lösungsmittel konnte die Ausbeute auf 63% erhöht werden. Mechanistisch gesehen läuft diese Reaktion laut Literatur folgendermaßen ab:<sup>142-143</sup>



**Abbildung 82: Mechanistische Betrachtung der Porylliumsalzkupplung mit Phenylacessigsäure**

Das Anhydrid der Phenyllessigsäure bildet sich *in-situ* beim Hochheizen in Benzoesäureanhydrid. Nach Deprotonierung erfolgt der Angriff am Pyrylliumsalz am Kohlenstoff in  $\alpha$ -Position zum geladenen Sauerstoff unter Ausbildung eines Pyran-Gerüsts. Es folgt eine electrocyclische Ringöffnung, deren Produkt erneut cyclisieren kann. Die nun abgespaltene instabile monosubstituierte Kohlensäure zerfällt sofort in gasförmiges Kohlenstoffdioxid und Benzaldehyd. Die Entstehung von Gas während der Reaktion kann bereits bei Temperaturen von 120 °C beobachtet werden.

Die Zielverbindung **2-10** wurde nach chromatographischer Aufreinigung mehrfach aus Chloroform umkristallisiert, um eine hohe Reinheit für die Oberflächensynthese im Ultrahochvakuum zu gewährleisten. Diese wurde mit Hilfe von  $^1\text{H-NMR}$ -,  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie sowie hochaufgelöstem MALDI-ToF verifiziert:

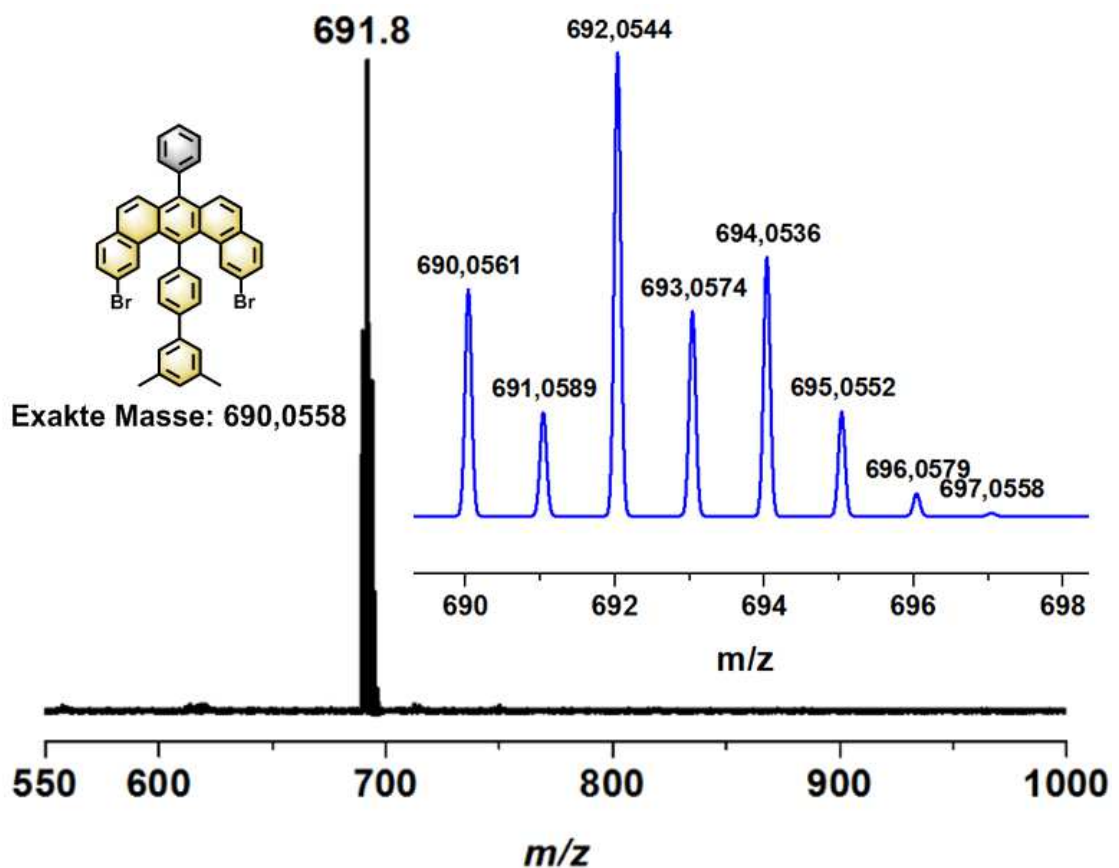


Abbildung 83: HR-MALDI-ToF Spektrum von **2-10** gemessen in TCNQ als Matrix

#### 4 Synthese und Charakterisierung von Graphennanostreifen und Nanographenen mit Zickzack-Strukturen

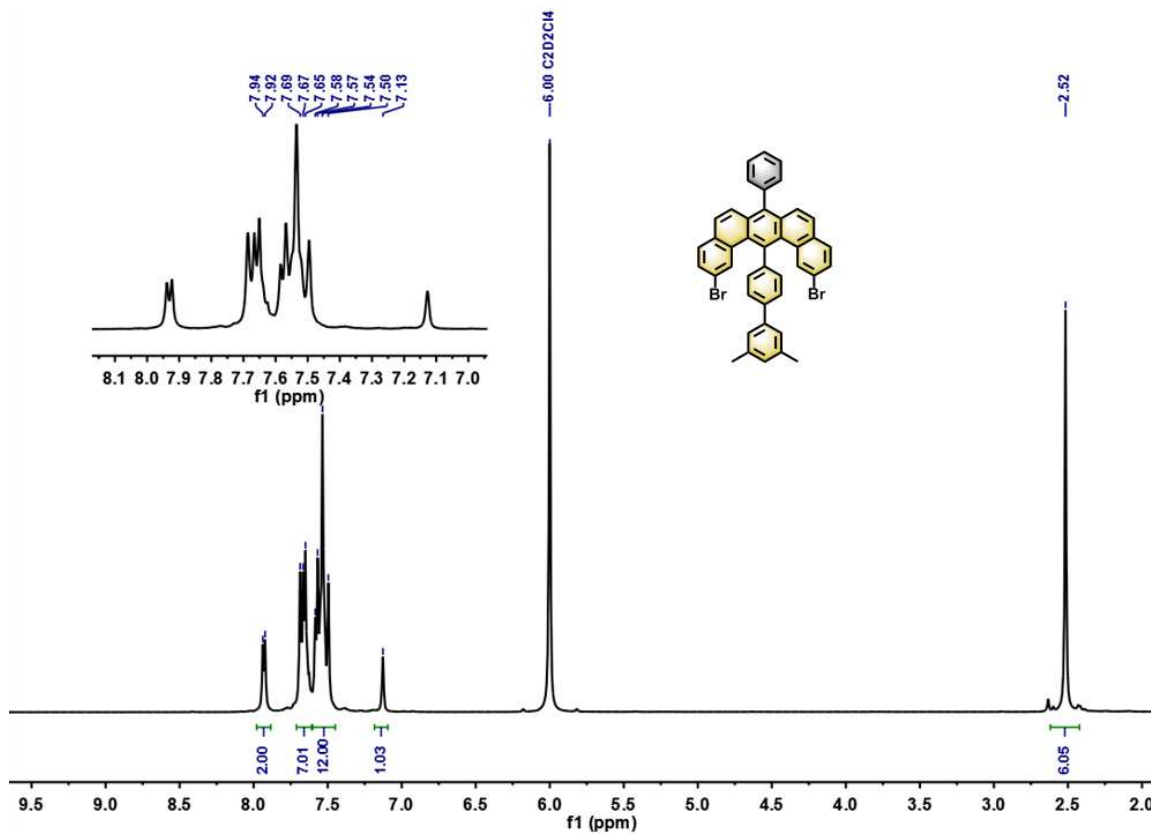
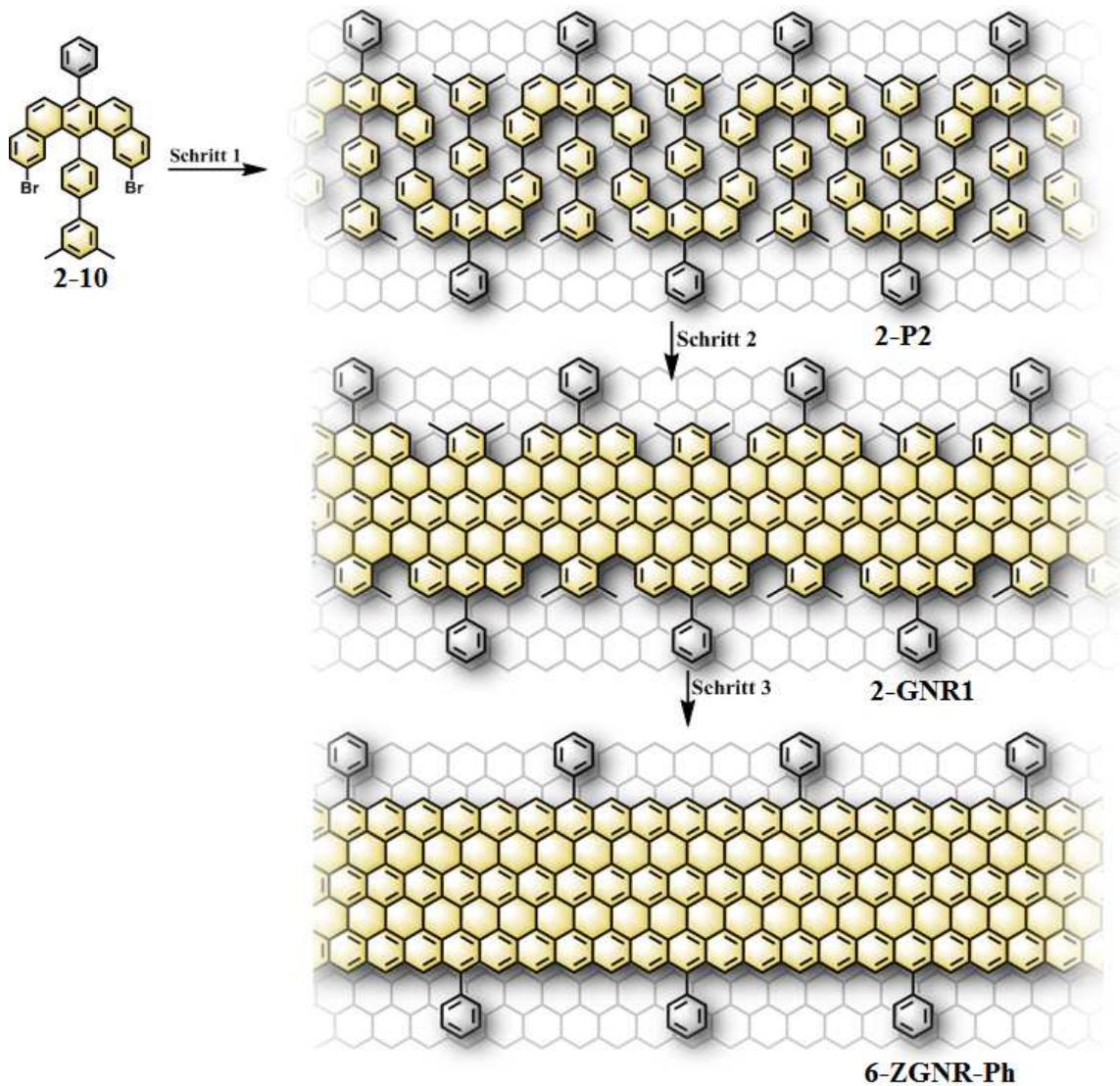


Abbildung 84:  $^1\text{H-NMR}$  von **2-10** gemessen in  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$  bei  $100\text{ }^\circ\text{C}$

Schematisch sieht die Polymerisation von Monomer **2-10** zu **2-P2** sowie die Planarisierung dessen in zwei Schritten zu 6-ZGNR-Ph folgendermaßen aus:





**Abbildung 85: Schematische Darstellung von 6-ZGNR-Ph in drei Schritten**

Schritt 1 beschreibt die zunächst notwendige thermische Polymerisation von **2-10** während es sich bei Schritt 2 um die Cyclodehydrierung sowie bei Schritt 3 um die thermische Aktivierung der Methylgruppen handelt, welche in 6-ZGNR-Ph resultiert.

Die einzelnen Schritte werden im Folgenden näher beschrieben:

#### **Schritt 1:**

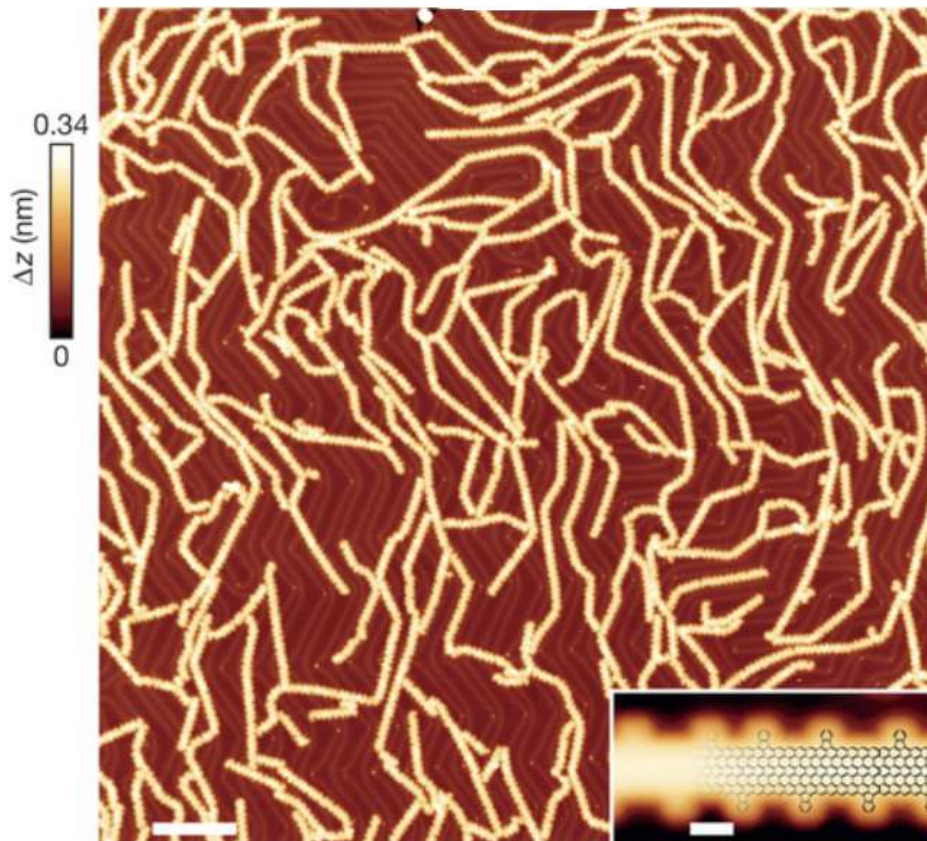
Zunächst wurde in Kooperation mit Prof. Roman Fasel (EMPA) Monomer **2-10** bei einer Temperatur von 150 °C auf die Gold(111)-Oberfläche sublimiert. Bei Erhöhung der Temperatur auf 200 °C konnte die Debromierung des Monomers sowie Formation des in Abbildung 85 schematisch dargestellten schlangenförmigen Polymers **2-P2**

#### 4 Synthese und Charakterisierung von Graphennanostreifen und Nanographenen mit Zickzack-Strukturen

beobachtet werden. Es kam zu keinerlei Kreuzkupplung zwischen den individuellen Polyphenylenen, sodass diese Längen von über 100 nm erreichten

##### **Schritt 2+3:**

Bei weiterer Erhitzung der Probe bis auf 400 °C konnte eine komplette Planarisierung der Polyphenylenvorläufer erreicht werden:



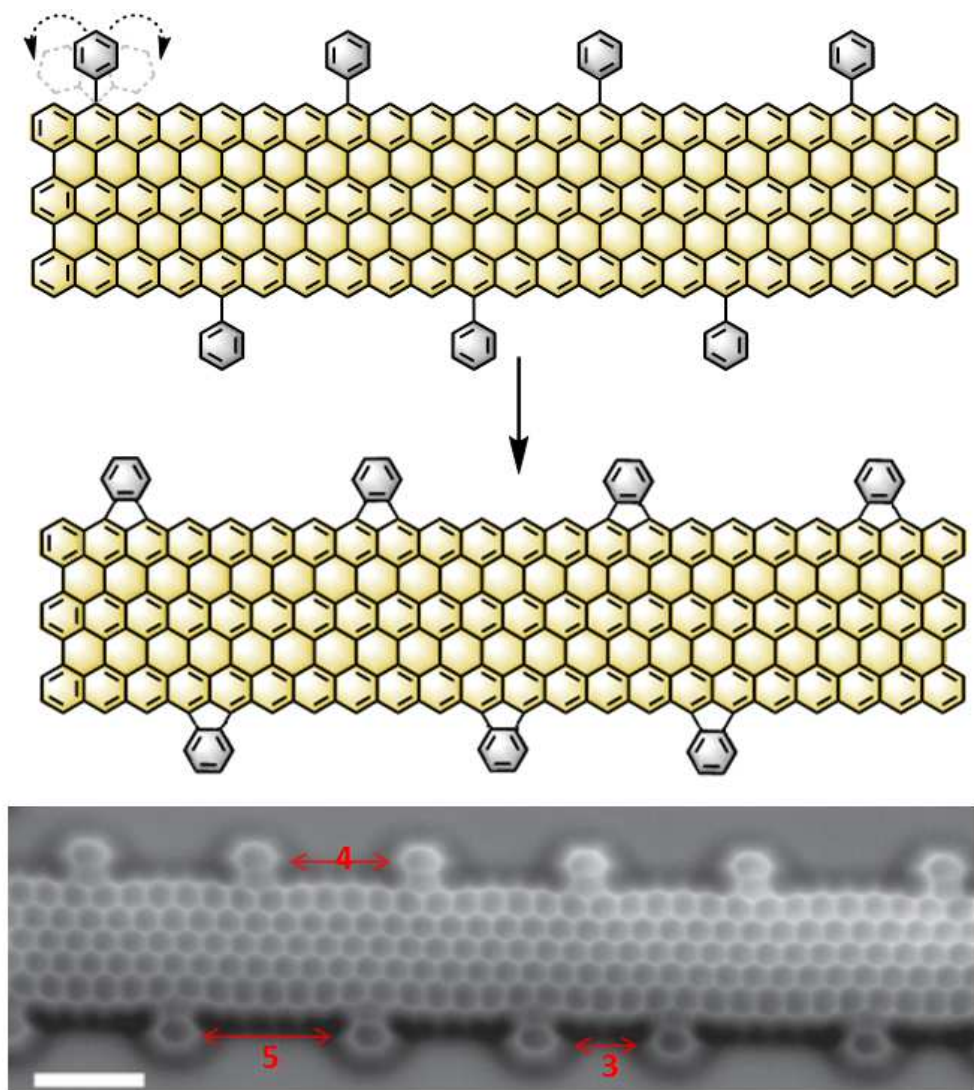
**Abbildung 86: STM-Abbildung der kantenmodifizierten 6-ZGNR-Ph**

Anhand der gezeigten STM-Aufnahme lässt sich bereits erahnen, dass die externen Phenylreste in unregelmäßigen Abständen auftauchen. Bei näherer Betrachtung mittels AFM konnte deutlich gezeigt werden, dass die zur Stabilität der Randstrukturen angebrachten Phenyle mit den hochreaktiven Zickzackkanten zu Fluoranthenyleinheiten fusioniert sind. Dies bestätigt sich anhand der nc-AFM Aufnahmen mit einer speziell modifizierten Spitze. Zu diesem Zweck wurde der Cantilever des nc-AFM mit einer Kohlenstoffmonoxid-Spitze versehen, wodurch eine direkte Aufnahme der lokalen Bindungskonfigurationen bei kleinen Abständen ermöglicht wird.<sup>144</sup> Zu diesem Zweck wird ein CO-Molekül mit einer Platin-Iridium-Spitze von einer Metalloberfläche

#### 4 Synthese und Charakterisierung von Graphennanostreifen und Nanographenen mit Zickzack-Strukturen

aufgehoben. Die modifizierte Spitze beeinflusst das AFM-Bild kaum und kann mit Orbitalen des aromatischen Kohlenwasserstoffsystems der 6-ZGNRs (im Folgenden werden die 6-ZGNRs mit Fluoranthenstrukturen 6-ZGNR-Ph-fl genannt) wechselwirken, was zu einer hohen Auflösung der nc-AFM-Bilder führt.

Es können deutlich Zickzackkantenbausschnitte mit drei, vier und fünf Kohlenstoffatomen beobachtet werden, welche jeweils zwei Fluorantheneinheiten voneinander trennen. Die Phenyle haben somit statistisch nach rechts oder links zur jeweiligen Zickzackkante hin mit dieser unter Ausbildung einer neuen C-C-Bindung reagiert, was in der folgenden Abbildung schematisch visualisiert ist:

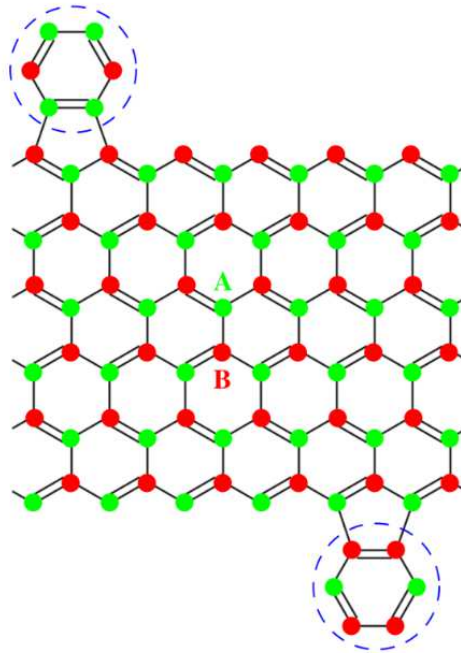


**Abbildung 87: Schematische Darstellung der zwei Rotationsmöglichkeiten der externen Phenylringe nach Aktivierung bei  $T > 400\text{ °C}$  (oben) und nc-AFM Aufnahme des erhaltenen 6-ZGNR-Ph-fl**



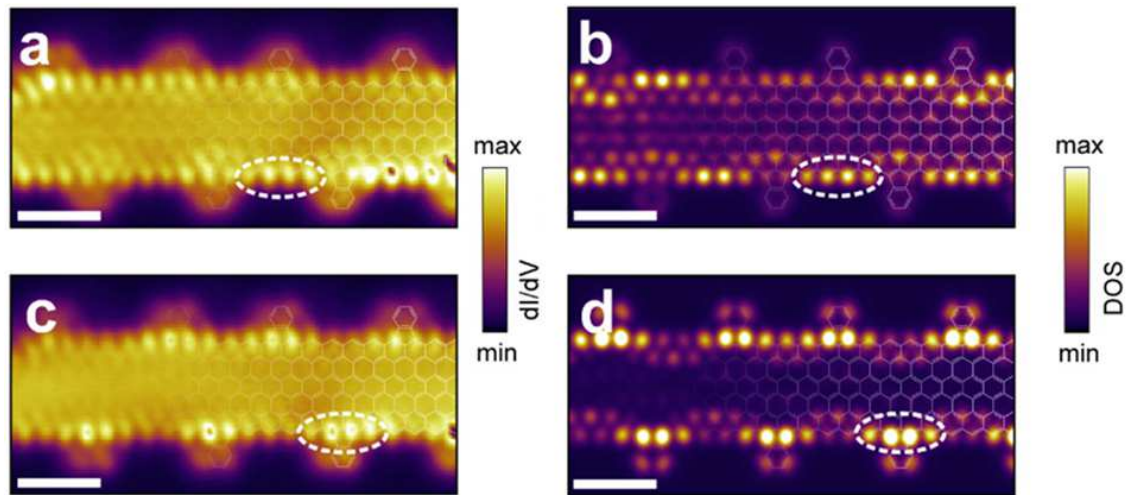
#### 4 Synthese und Charakterisierung von Graphennanostreifen und Nanographenen mit Zickzack-Strukturen

Durch diese signifikante Modifikation der Randstruktur kommt es entlang der Zickzackkante des Graphennanostreifens zur Geometriefrustration. Lässt man die Fluorantheneinheiten außer Acht, so ist im reinen 6-ZGNR jedes Atom des Graphen-Untergitters A (grün in Abbildung 88) von drei des Untergitters B (rot) umgeben und umgekehrt. Innerhalb der Fluoranthene kommt es zu Abweichungen dieser Regelmäßigkeit:



**Abbildung 88: Geometriefrustration im Zickzack-Rückgrat des 6-ZGNR-Ph-fl**

Die metallabsorbierten kantenmodifizierten 6-ZGNR-Ph-fl zeigen eine erhöhte Intensität entlang der Zickzackkanten im  $dI/dV$ -Spektrum. Der Fünfring der Fluoranthene stört lokal den bipartiten Charakter des Graphengitters durch direkte Verbindung zweier Atome, welche zum gleichen Untergitter gehören.<sup>145</sup>

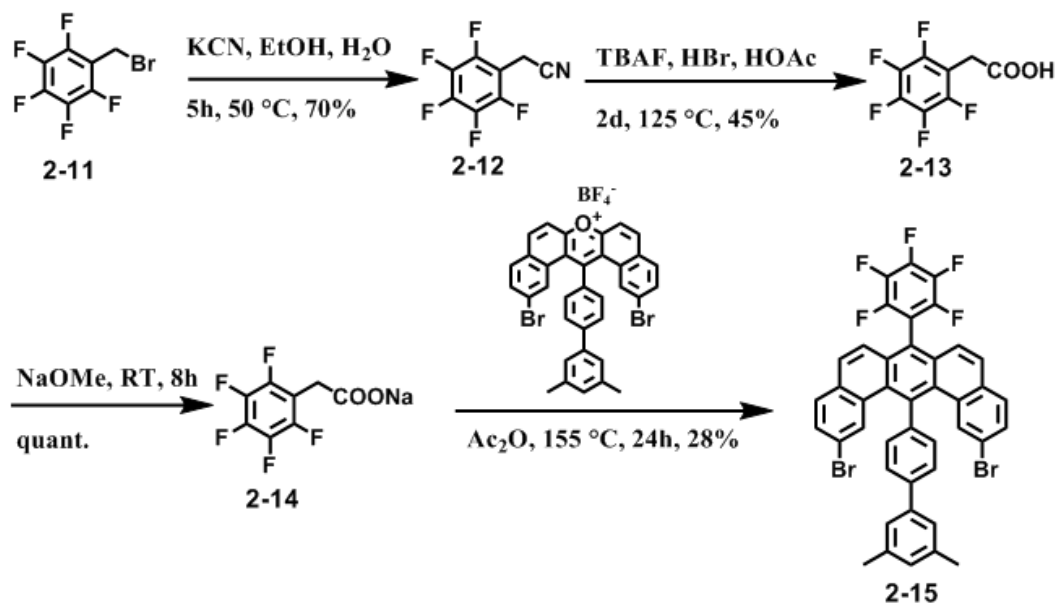


**Abbildung 89: dI/dV-Abbildung und DFT-basierte Zustandsdichteverteilung von 6-ZGNR-Ph-fl. (a) Konstante Höhe dI/dV Abbildung der besetzten Zustände ( $U = -0.15$  V). (b) DFT-basierte Zustandsdichte bei  $E = -0.10$  eV (höchster besetzter Zustand). (c) Konstante-Höhe dI/dV Abbildung der unbesetzten Zustände ( $U = 0.15$  V). (d) DFT-basierte Zustandsdichte bei  $E = 0.15$  eV (niedrigster unbesetzter Zustand)**

Die gestrichelten Kreise in Abbildung 89 a-d zeigen die Zickzackelemente mit dem höchsten Beitrag für jeweils besetzte (zwischen den Fluorantheneinheiten) und unbesetzte Zustände (auf der Fluorantheneinheit).

Allgemein ist festzuhalten, dass ein unsubstituierter Phenylrest als  $Ar_1$  ungeeignet ist, da dieser sofort bei den gegebenen Bedingungen mit den entstehenden Zickzackkanten reagieren kann, sodass auf diese Art und Weise nicht die elektronischen Eigenschaften von GNRs mit reinen Zickzackkanten untersucht werden können. Es schien daher logisch, den externen Arylrest mit Substituenten zu versehen, welche die reaktiven Positionen blockieren. Die Wahl fiel hierbei auf Pentafluorophenyl, da die Vorstufen leicht zugänglich sein sollten. Die Synthese erschloss sich analog **2-10**, wobei zunächst Pentafluorophenyllessigsäure als Natriumsalz hergestellt werden musste. Das Syntheschema sieht wie folgt aus:

#### 4 Synthese und Charakterisierung von Graphennanostreifen und Nanographenen mit Zickzack-Strukturen



**Abbildung 90: Syntheschema des Pentafluorophenyl-U-Monomers 2-15**

Kommerziell erhältliches 1-(Bromomethyl)-2,3,4,5,6-pentafluorobenzol (**2-11**) wurde analog einer Literaturvorschrift<sup>146</sup> mit Hilfe von Kaliumcyanid in einem Gemisch aus Wasser und Ethanol bei 50 °C in einer Kolbe-Nitrilsynthese umgesetzt, um 2-(Perfluorophenyl)acetonitril (**2-12**) in einer Ausbeute von 79% als farblosen Feststoff zu erhalten. Es ist anzumerken, dass in anderen organischen Lösungsmitteln wie beispielsweise DMSO oder Acetonitril stets neben dem benzylichen Brom auch alle aromatischen Fluoratome durch Cyanid substituiert wurden.

Im nächsten Schritt wurde nun das Cyanid hydrolysiert. Hierzu wurde **2-12** in einem Gemisch aus Essigsäure und Bromwasserstoffsäure (1:1) zwei Tage bei 125 °C gerührt und vom Lösungsmittelgemisch getrennt. Der braune Rückstand wurde mit ein-molarer Salzsäure versetzt, wobei 2-(Perfluorophenyl)essigsäure (**2-13**) nach etwa einer Woche als farblose Nadeln bei -10 °C auskristallisierte. Die Ausbeute betrug 45%. Die Umwandlung in das Natriumsalz mit Natriummethanolat in Methanol erfolgte quantitativ bei Raumtemperatur, und es bedurfte keiner weiteren Aufreinigung. Im letzten Schritt wurde Pyrylliumsalz **2-9** mit **2-14** bei 155 °C in Essigsäureanhydrid 24 Stunden gerührt und nach Abkühlen auf Raumtemperatur das Lösungsmittel abdestilliert. Der braune Rückstand wurde anschließend säulenchromatographisch aufgereinigt, wobei die Zielverbindung **2-15** in 28% Ausbeute nach mehrfacher Umkristallisation aus einem Gemisch aus Chloroform und Hexan als leicht gelber

#### 4 Synthese und Charakterisierung von Graphennanostreifen und Nanographenen mit Zickzack-Strukturen

Feststoff erhalten werden konnte.  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren sowie das Masse zu Ladungsverhältnis und die Isotopenverteilung des hochaufgelösten MALDI-ToF-Spektrums zeigen, dass der perfluorierte externe Phenylring erfolgreich in das U-förmige Monomer eingebaut werden konnte.

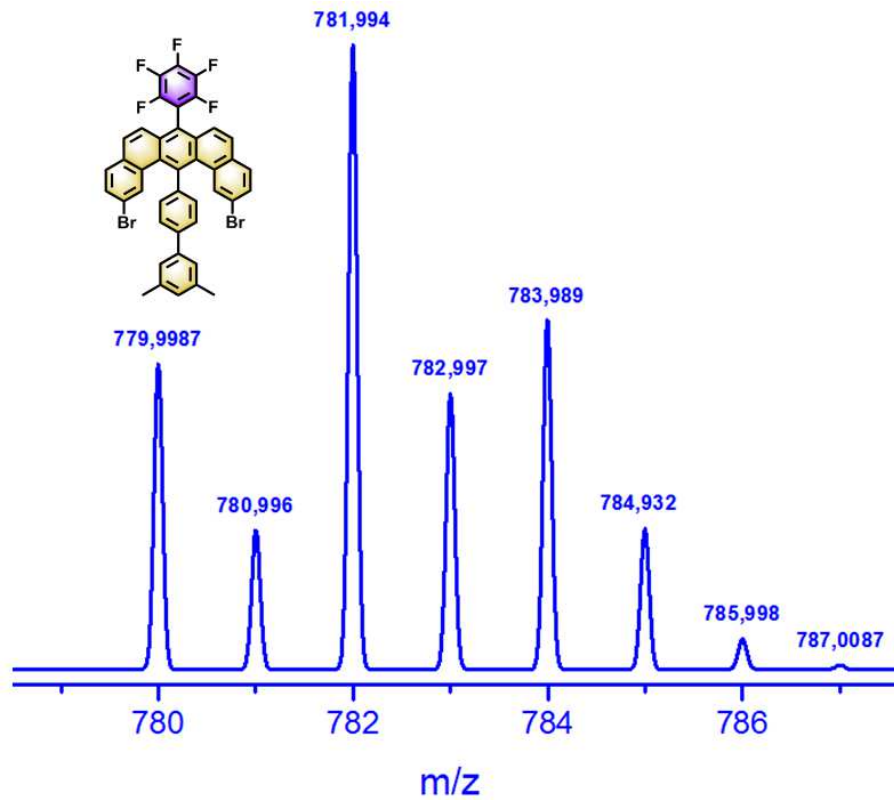


Abbildung 91: HR-MALDI-ToF Spektrum von 2-15 gemessen in TCNQ als Matrix

#### 4 Synthese und Charakterisierung von Graphennanostreifen und Nanographenen mit Zickzack-Strukturen

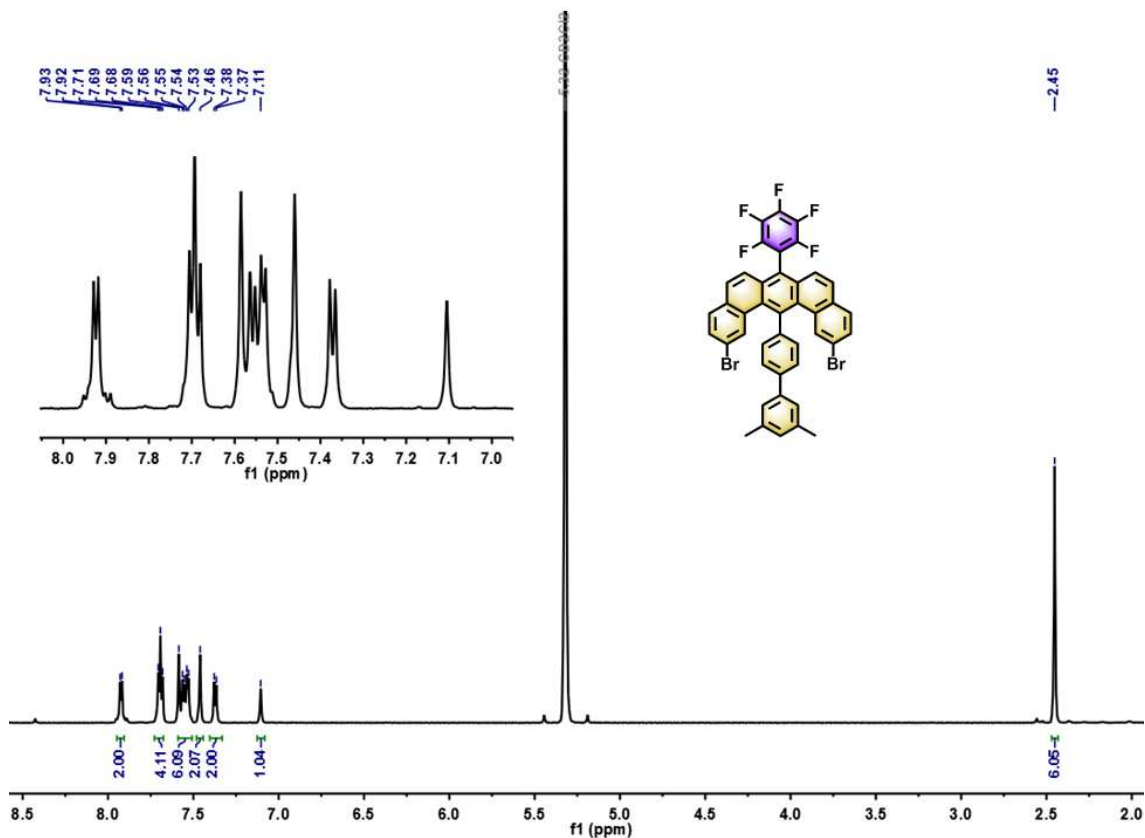


Abbildung 92:  $^1\text{H-NMR}$  von 2-15 gemessen in  $\text{DCM-d}_2$  bei RT

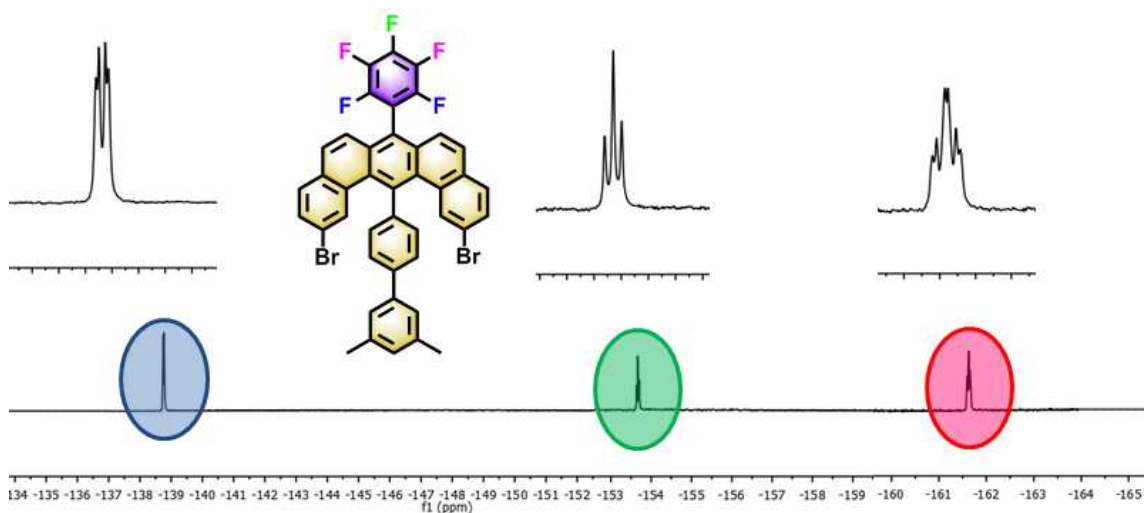
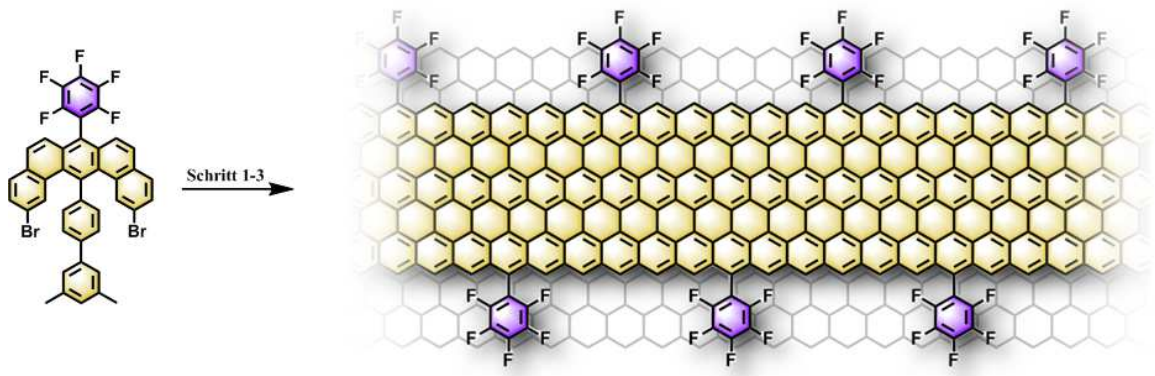


Abbildung 93:  $^{19}\text{F-NMR}$  von 2-15 gemessen in  $\text{DCM-d}_2$  bei RT

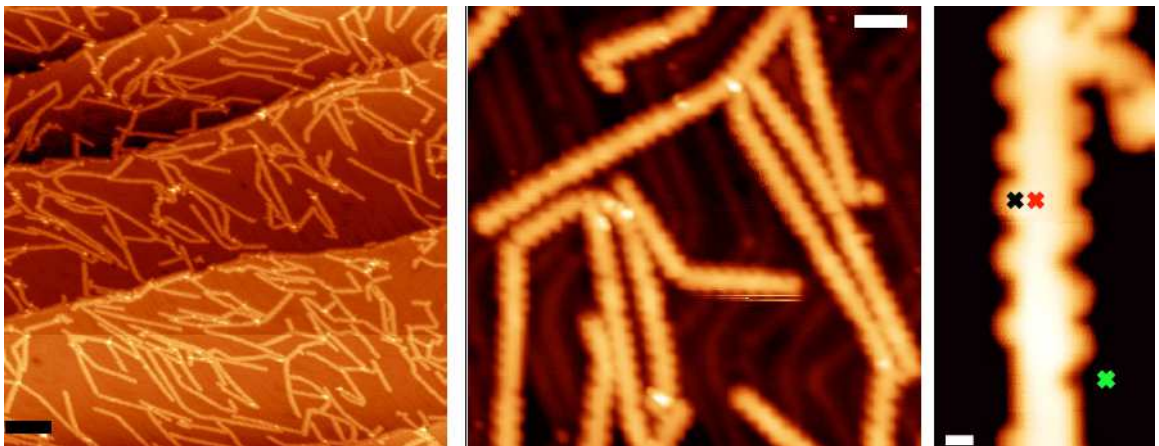
Das U-Monomer mit Pentafluorophenylsubstituent **2-15** wurde nun bei den gleichen Bedingungen wie bereits das unfluorierte Derivat **2-10** auf das Goldsubstrat sublimiert, polymerisiert und cyclodehydriert. Das geplante 6-ZGNR-F5Ph sollte nun den Überlegungen nach folgendermaßen aussehen:





**Abbildung 94: Schematische Herstellung von 6-ZGNR-F5Ph**

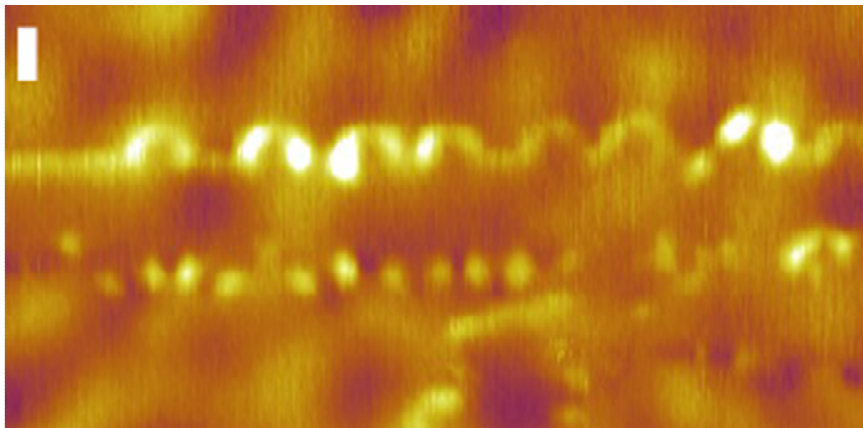
Während der *in-situ* durchgeführten STM-Visualisierung sind folgende Aufnahmen entstanden:



**Abbildung 95: STM-Aufnahmen der auf der Goldoberfläche hergestellten 6-ZGNR-F5Ph (von links nach rechts vergrößert)**

Anhand der Großaufnahme eines 6-ZGNR-F5Ph ist ersichtlich, dass es auch hier zur Reaktion bzw. zur Fluorwasserstoffeliminierung des externen Pentafluorphenylrestes gekommen sein muss. Auch hier sind die Abstände zwischen den in diesem Fall perfluorierten Fluorantheneinheiten statistisch drei bis fünf Zickzack-Kohlenstoffe breit. Dies verdeutlicht noch einmal die hohe Reaktivität der Zickzackkanten, welche auch in der Lage sind eine Fluor-Kohlenstoffbindung zu brechen. Eine elektronische Entkopplung von der Oberfläche hat auch in diesem Fall nicht stattgefunden. Eine  $dI/dV$ -Vermessung des Streifens entlang der Zickzackränder nahe dem Fermilevel

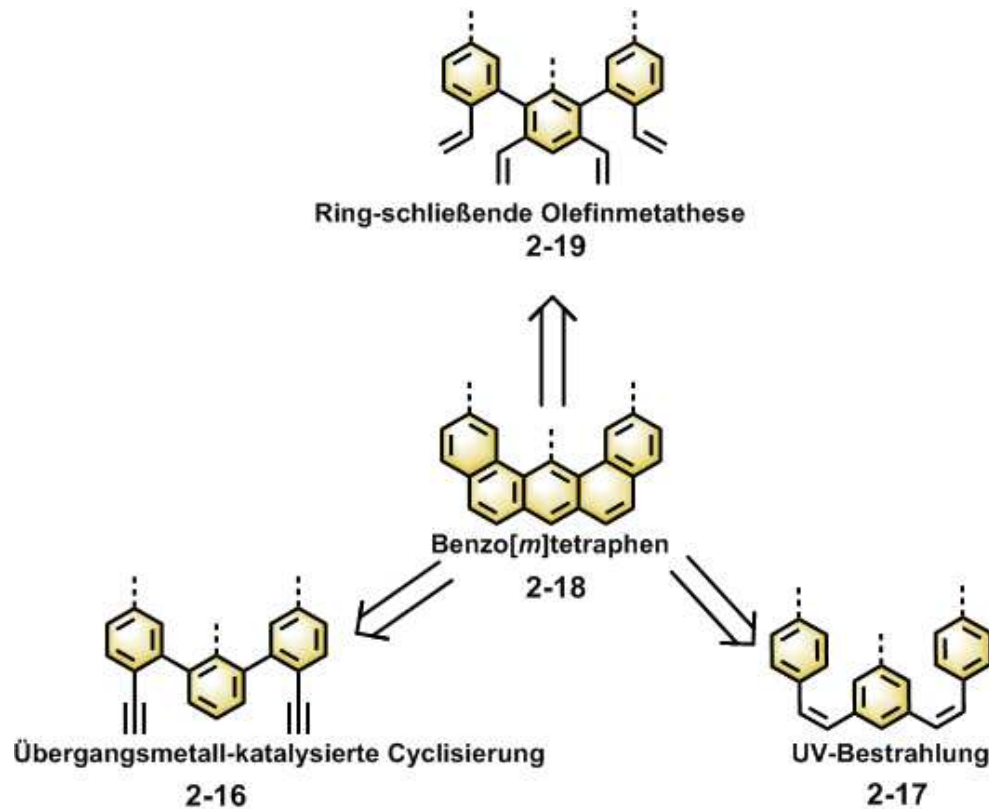
(schwarzes Kreuz in Abbildung 95) enthält Hinweise auf Randzustände (helle Bereiche), diese sind jedoch auch hier nicht defektfrei.



**Abbildung 96: dI/dV-Vermessung der 6-ZGNR-F5Ph**

Mit den bis zu diesem Punkt gewonnenen Erkenntnissen über die Eigenschaften von Zickzackrändern blieb als letzte Chance die Entfernung des externen aromatischen Restes, um die Randzustände der Kanten eindeutig charakterisieren zu können. Zunächst musste eine Möglichkeit gefunden werden, um das gewünschte Strukturmotiv des „nackten“ Benzo[m]tetraphens (siehe Abbildung 97) mit entsprechendem Substitutionsmuster ohne Ar<sub>1</sub> realisieren zu können. Die Substitution des Sauerstoffs in benzannelierten Pyrylliumsystemen wie **2-9** gegen nur ein Kohlenstoffatom ohne weitere Substituenten haben sich in der Vergangenheit als unmöglich erwiesen. So kam es beispielsweise bei nukleophilen Reaktionen, welche bei reinen nicht-benzannelierten Pyrylliumsalzen literaturbekannt sind, mit Nitromethan<sup>147</sup> oder Malonsäurediethylester<sup>148</sup> und Essigsäureanhydrid<sup>140</sup>, zu keinem definierten Produkt.

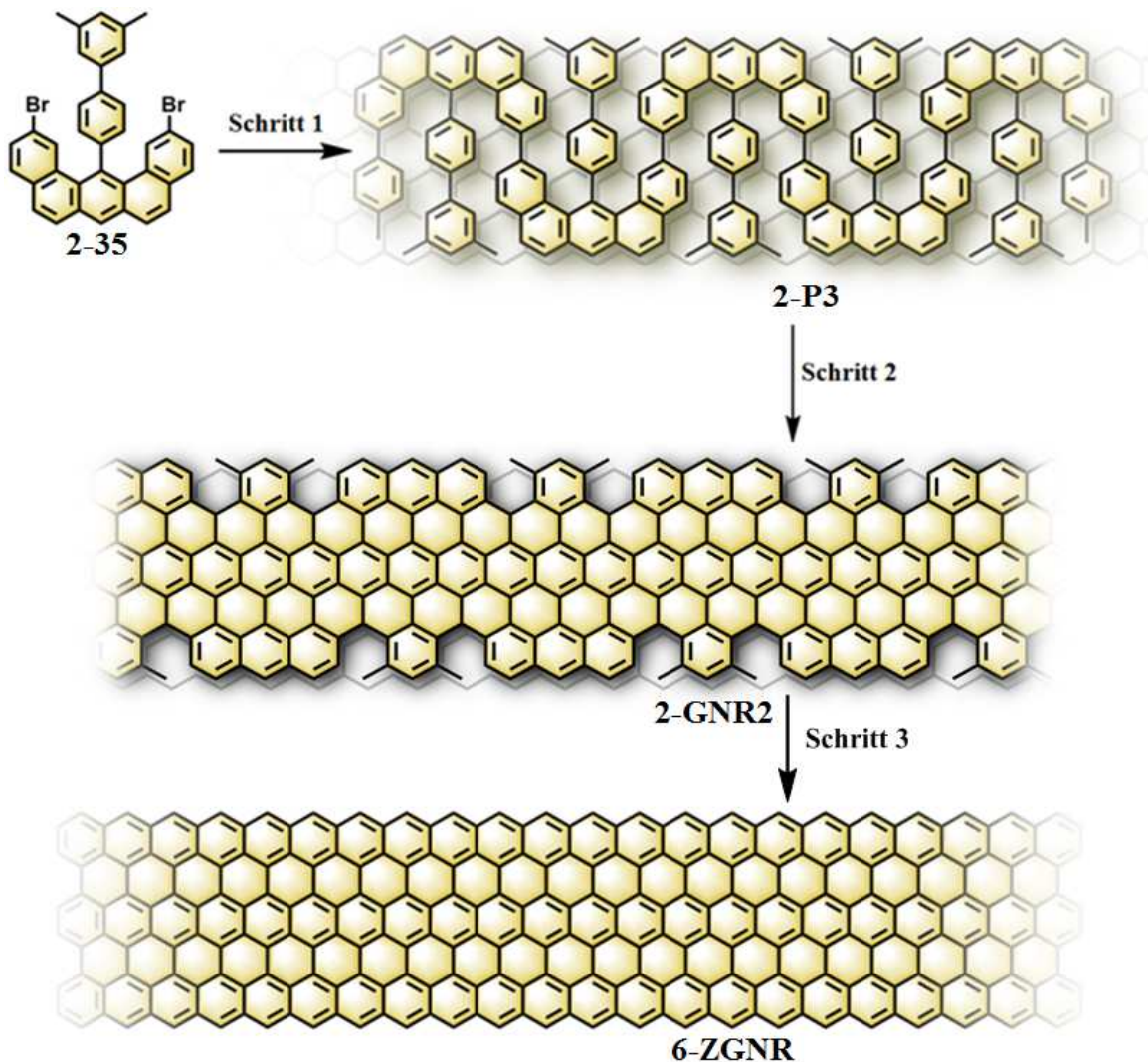
Da der Mittelblock der Zielverbindung stark an ein „doppeltes Phenanthren“ erinnert, wurde zunächst versucht Synthesestrategien, welche typischerweise zum Aufbau von Phenanthren verwendet werden, zu adaptieren. Hierbei wurde die Möglichkeit der Ringschließenden Olefinmetathese direkt ausgeschlossen, da es sich in diesem Fall um empfindliche Reaktionen handelt, welche gerade bei der Anwesenheit mehrerer funktioneller Gruppen in geringen Ausbeuten und wenig chemischer Selektivität resultieren.



**Abbildung 97: Synthesestrategien zum Aufbau von Benzo[m]tetraphen**

Bei der Bestrahlung von **2-17** mit UV-Licht können zwei Isomere auftreten, da die jeweiligen  $\alpha$ -Positionen zur Olefinbrücke am mittleren Benzolring des Vorläufermoleküles nicht blockiert sind und somit eine Aromatisierung von zwei Seiten erfolgen kann. Dieses Problem kann umgangen werden, wenn man stattdessen Vorläufer **2-16** verwendet. In diesem Fall sind die für die Cyclisierung zu aktivierenden Positionen *ortho* zu den Aryl-Aryl-Bindungen auf einer Seite durch  $\text{Ar}_2$  blockiert. Als Kohlenstofffunktionen wurden erneut Methylgruppen gewählt, welche die Lücke zwischen zwei aromatischen Systemen erwiesenermaßen perfekt schließen können.

#### 4 Synthese und Charakterisierung von Graphennanostreifen und Nanographenen mit Zickzack-Strukturen



**Abbildung 98: Schematische Darstellung der Synthese des 6-ZGNR in drei Schritten**

Die drei Schritte sind analog derer des 6-ZGNR-Ph.

Um **2-35** erfolgreich darzustellen musste eine mehrstufige Synthese entworfen werden, um zunächst den Oligo-Phenylen-Vorläufer **2-P** als Schlüssel-molekül zu erhalten. Dieses sollte anschließend über die bereits thematisierte Cyclisierung mit Platin(II)chlorid zum substituierten Benzo[m]tetraphen **2-32** umgesetzt werden, um anschließend die Methoxygruppen über Intermediat **2-34** in die für die erfolgreiche Oberflächensynthese essenziellen Halogene zu überführen. Das Syntheschema sieht dabei folgendermaßen aus:



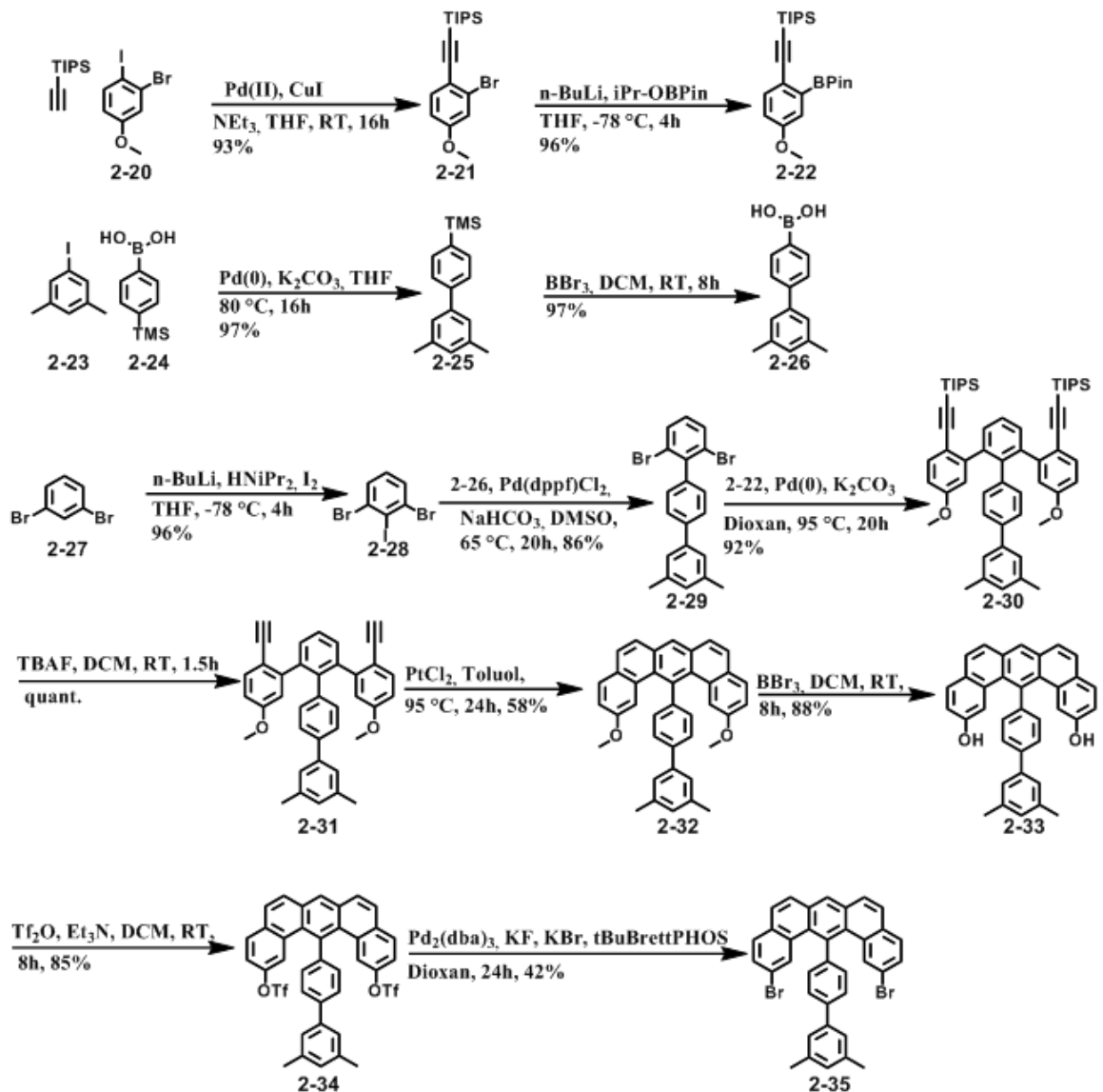


Abbildung 99: Syntheseroute zum U-förmigen Monomer 2-35 ohne externen Phenylrest

Kommerziell erhältliches 2-Brom-1-iod-4-methoxybenzol (**2-20**) wurde zunächst in einer regioselektiven Sonogashira-Hagihara-Kupplung bei Raumtemperatur mit TIPS-Acetylen in THF als Lösungsmittel, Pd(II)/Kupfer(I)iodid als Katalysator und Triethylamin als Base umgesetzt. Hierbei konnte **2-21** in 93% Ausbeute isoliert werden. Verbindung **2-21** wurde zunächst mit *n*-Butyllithium bei -78 °C in THF lithiiert und anschließend mit Hilfe von 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan boryliert. Boronester **2-26** wurde ohne weitere Aufreinigung in 96% Ausbeute erhalten. Gleichzeitig wurde Intermediat **2-29** stufenweise Benzolring für Benzolring aufgebaut:

#### 4 Synthese und Charakterisierung von Graphennanostreifen und Nanographenen mit Zickzack-Strukturen

Beginnend mit 1-Iod-3,5-dimethylbenzol (**2-23**) und (4-(Trimethylsilyl)phenyl)boronsäure (**2-24**) konnte **2-25** via Suzuki-Kupplung mit THF als Lösungsmittel, Pd(0) als Katalysator und Kaliumcarbonat als Base in 97%iger Ausbeute erhalten werden. Die anschließende Substitution der Trimethylsilylgruppe zur Boronsäure konnte mit 97% Ausbeute durchgeführt werden. 1,3-Dibrombenzol wurde parallel mit *in-situ* hergestellter Lithiumdiisopropylamidlösung bei -78 °C mit elementarem Iod zu **2-28** umgesetzt, wobei dieses nach Umkristallisation aus Ethanol in 96% Ausbeute als farbloser Feststoff anfiel. Die nun folgende Suzuki-Kupplung wurde zunächst bei Standardbedingungen mit Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> als Katalysator bei hoher Temperatur durchgeführt. Es hat sich herausgestellt, dass zwar eine Kupplung an das im Vergleich zu Brom sterisch mehr gehinderte Iod stattfand, es jedoch auch zur Reaktion mit einem bzw. beiden Bromatomen sowie zur Dehalogenierung kam. Verwendet man stattdessen mildere Bedingungen mit DMSO als Lösungsmittel, Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> als Katalysator und Natriumhydrogencarbonat als Base, so kuppelt die Boronsäure ausschließlich bei niedrigen Temperaturen unter 80 °C an Iod, und es kommt zu keinerlei Nebenreaktionen. Auf diesem Weg konnte **2-29** in hohen Ausbeuten von 86% in relativ kurzer Reaktionszeit erhalten werden. Die sich anschließende zweifache Suzuki-Kupplung zu **2-30** konnte mit Pd(0) in Dioxan als Lösungsmittel mit Kaliumcarbonat als Base durchgeführt werden. Nach einer Reaktionszeit von 20 Stunden bei 95 °C konnte **2-30** in 92% Ausbeute als farbloser Feststoff isoliert werden. Die anschließende Entschützung der TIPS-Ethynylgruppen konnte quantitativ durchgeführt werden, wobei **2-31** mit Wasser aus THF ausgefällt und ohne weitere Aufreinigung direkt im nächsten Schritt verwendet wurde. Die nun freien Ethynyle sollten im Folgeschritt zum Benzo[m]tetraphen-Gerüst **2-32** ohne externen Phenylrest Ar<sub>1</sub> cyclisiert werden. Es wurden Toluol als Lösungsmittel sowie Platin(II)chlorid als Cyclisierungsreagenz gewählt, da diese Kombination laut Literatur am effizientesten ist.<sup>149</sup> Die Reaktionsmischung wurde für 24 Stunden bei 95 °C gerührt. Nach dieser Zeitdauer war laut Dünnschichtchromatographie kein Edukt mehr vorhanden. Eine erfolgreiche Cyclisierung kann weiterhin anhand des Protonen-NMR der Reaktionsmischung festgemacht werden. Dabei verschwindet das Triplett des Protons der oberen Phenyleinheit des *p*-Terphenyl-Gerüsts von **2-29** – **2-31**, welches in **2-32** zum Zentrum der Zickzackkante wird. Zielmolekül **2-32** konnte in 58% Ausbeute erhalten werden. Anschließend wurden die Methoxygruppen mit Hilfe von Bortribromid in

Hydroxygruppen umgewandelt, um an diesen Positionen weiter funktionalisieren zu können. Der erhaltene Dialkohol **2-33** wurde wegen seiner Unlöslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln unaufgereinigt weiter verwendet, nachdem kein Edukt mehr auf der Dünnschichtchromatographie sichtbar war. Die Triflatierung erfolgte in Dichlormethan bei Raumtemperatur mit Triethylamin als Base und Triflatanhydrid als Reagenz in 85% Ausbeute. Da sich gezeigt hat, dass eine anschließende Borylierungs-Bromierungs-Kaskade zu Schwierigkeiten in der Aufreinigung sowie der Trennung von dehalogenierten Spezies führt, wurde eine direkte Umwandlung der Triflate in Brom gewählt. Hierzu wurde zunächst verschiedene Methoden getestet. Zu Beginn wurde eine Variante gewählt, bei welcher **2-34** zunächst zu einer THF-Lösung von Ruthenium(III) acetylacetonat und Lithiumbromid gegeben wurde. Nach Zugabe von Ethylmagnesiumbromid wurde nach einer Stunde Reaktionszeit die Reaktionslösung via FD-Masse und Dünnschichtchromatographie untersucht, wonach keinerlei Produkt entstanden war.<sup>150</sup> Auch eine Version mit Pentamethylcyclopentadienyltris(acetonitril)ruthenium(II) als Katalysator mit Lithiumbromid als Bromidquelle in Dimethylimidazol als Lösungsmittel ließ das Startmaterial unbeeindruckt.<sup>151</sup> Letztendlich hat folgendes System zum Ziel geführt: Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> wurde zusammen mit *t*Bu-BrettPHOS als Ligand in Dioxan auf 100 °C erhitzt, um das Katalysatorsystem zu aktivieren. Nach Abkühlen der Lösung wurde diese zu einem Gemisch von **2-34**, Kaliumfluorid und Kaliumbromid in Dioxan über eine Spritze zugegeben und die Reaktionsmischung im Druckrohr auf 140 °C für 24 Stunden erhitzt. 2,12-Dibrom-14-(3',5'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)benzo[m]tetraphen (**2-35**) konnte als Zielverbindung in 42% Ausbeute nach fünfmaliger Umkristallisation aus Toluol erhalten werden. Die Verbindung wurde via <sup>1</sup>H-NMR-, <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie sowie hochaufgelöster MALDI-ToF-MS analysiert, um eine für die Oberflächensynthese ausreichende Reinheit gewährleisten zu können:

4 Synthese und Charakterisierung von Graphennanostreifen und Nanographenen mit Zickzack-Strukturen

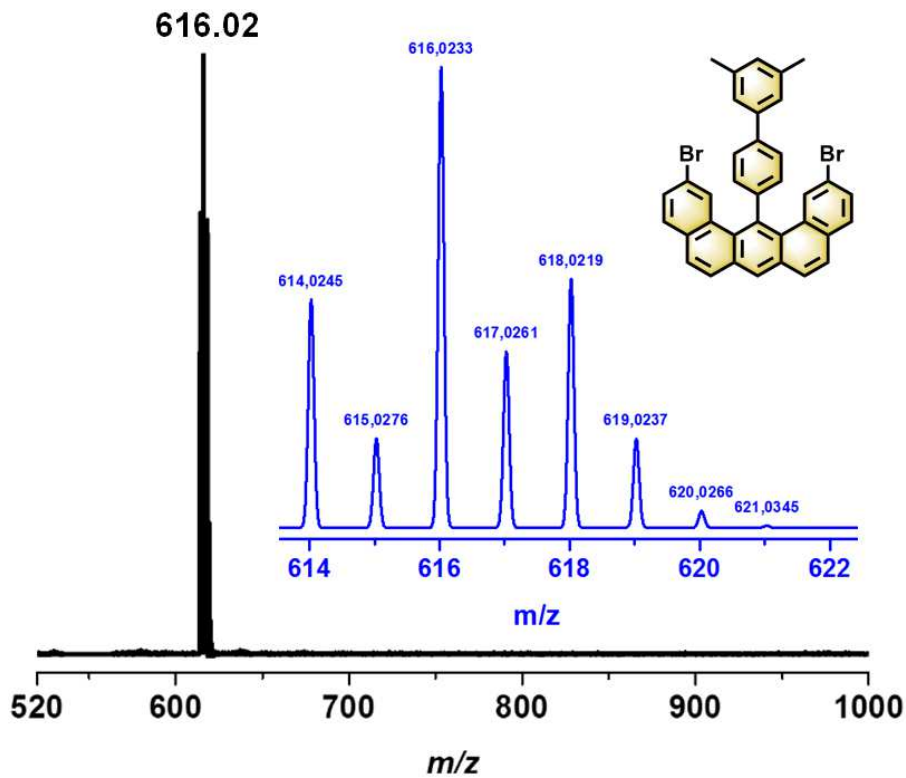


Abbildung 100: HR-MALDI-ToF Spektrum von 2-35 gemessen in TCNQ als Matrix

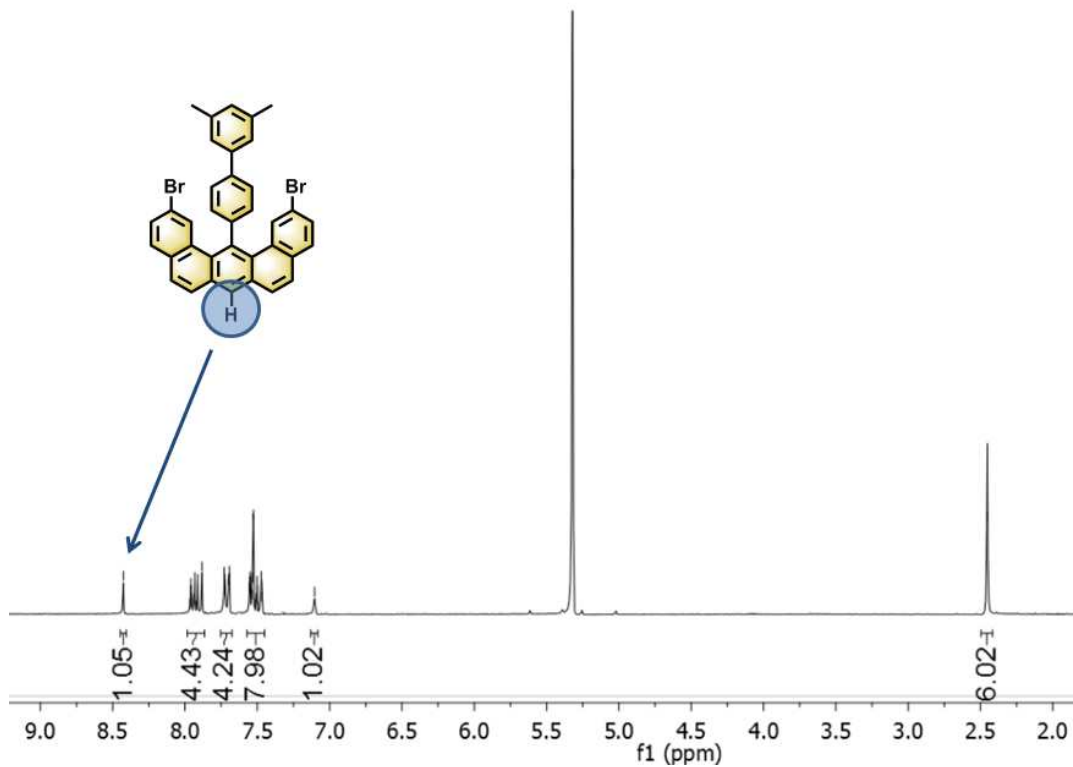
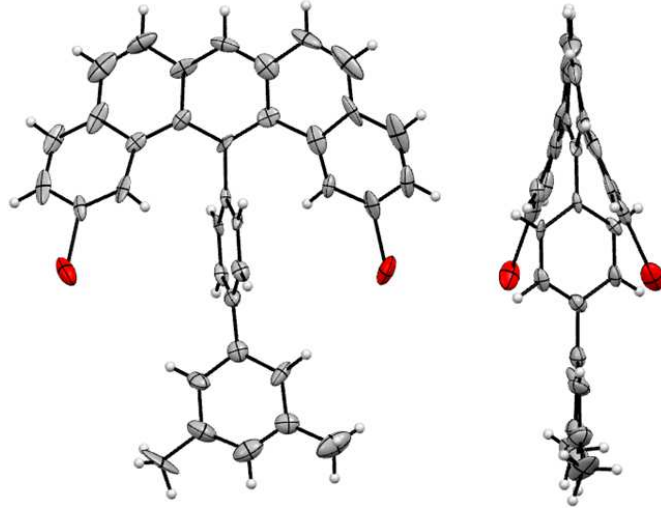


Abbildung 101:  $^1\text{H-NMR}$  von 2-35 gemessen in  $\text{DCM-d}_2$  bei RT



Das markierte isolierte zentrale Proton der Zickzack-Kante von **2-35** weist eine charakteristische Tieffeldverschiebung von ca. 8.50 ppm im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum auf, wie in Abbildung 101 gezeigt ist.



**Abbildung 102: Einkristallstruktur von 2-35 (Front- und Seitenansicht)**

Anhand der Einkristallstrukturanalyse in Abbildung 102 ist die Verdrillung der Benzo[m]tetrapheneinheit von **2-35** ersichtlich. Die beiden Bromatome sind um  $40.1^\circ$  gegeneinander verdreht.

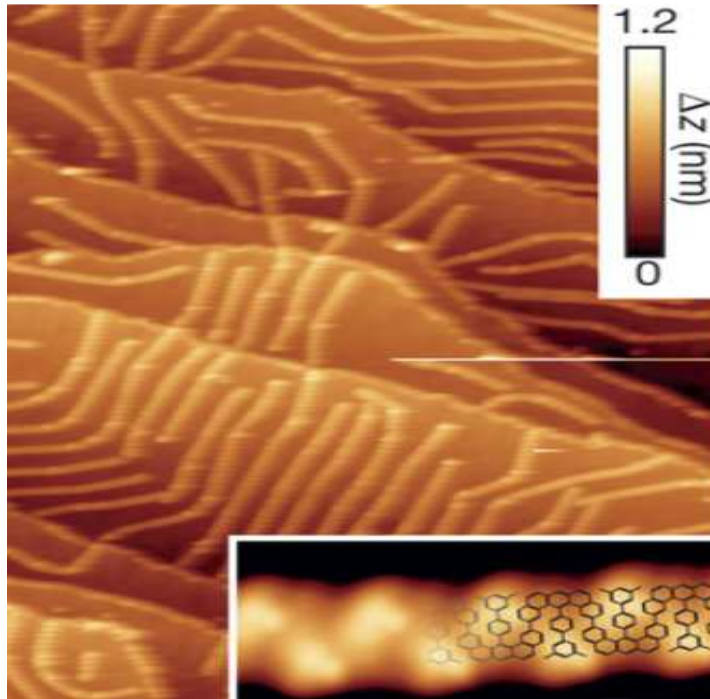
Mit dem erhaltenen Monomer konnte nun letztendlich die Idee zur erstmaligen Herstellung von Graphennanostreifen mit reinen Zickzackkanten auf der Oberfläche in die Tat umgesetzt werden. Nach erfolgreicher Synthese, welche über STM *in-situ* visualisiert und verfolgt werden kann, sollen die Randzustände und elektronischen Bandstrukturen der erhaltenen Streifen analysiert werden.

### **Schritt 1:**

Zunächst wurde Monomer **2-35** im Ultrahochvakuum bei einer Temperatur von  $150^\circ\text{C}$  auf die Gold(111)-Oberfläche sublimiert. Bei Erhöhung der Temperatur auf  $200^\circ\text{C}$  konnten die Debromierung des Monomers sowie Formation des in Abbildung 98 schematisch dargestellten schlangenförmigen Polymer **2-P3** beobachtet werden. Auch hier kam es zu keinerlei Kreuzkupplung zwischen den individuellen Polyphenylenen, sodass diese ebenfalls Längen von über 100 nm erreichten. Die Periodizität entlang der Kanten belief sich auf 1.55 nm, was mit dem theoretisch erwarteten Wert von 1.48 nm

#### 4 Synthese und Charakterisierung von Graphennanostreifen und Nanographenen mit Zickzack-Strukturen

gut übereinstimmt und woraus geschlossen werden kann, dass kovalente Bindungen zwischen einzelnen Monomeren definitiv ausgebildet wurden. Der Phenylring, welcher die Methylgruppen trägt, ist leicht aus der Ebene gedreht, wodurch sich eine apparente Höhe von 0.3 nm ergibt.



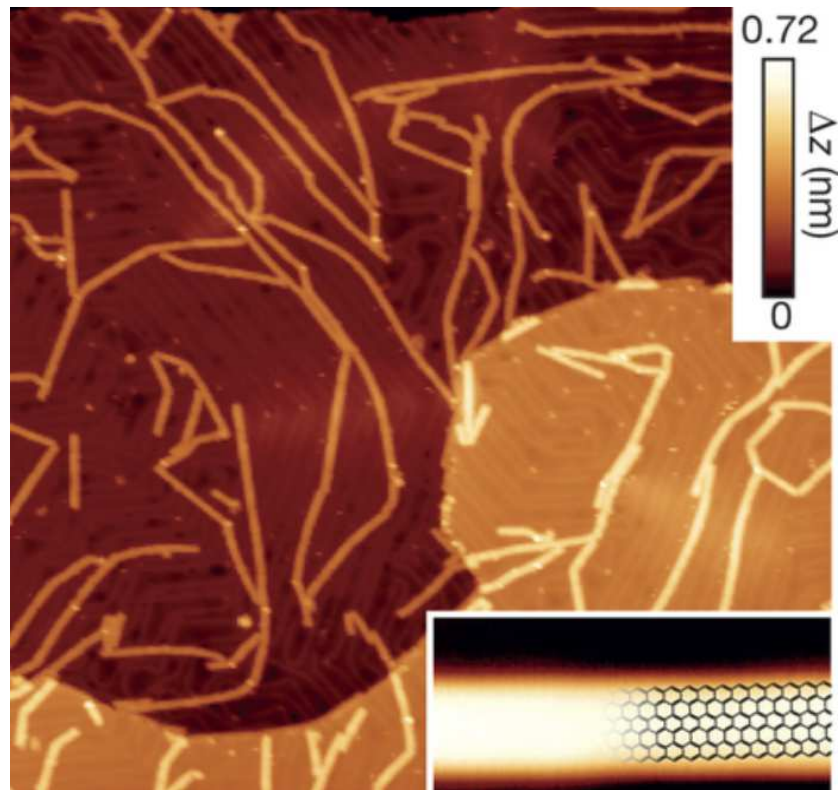
**Abbildung 103: STM Großaufnahme (200 nm x 200 nm) der Gold(111)-Oberfläche nach der Deposition und Polymerisation des Monomers 2-35 bei einer Temperatur von 200 °C**

#### Schritt 2+3:

Bei weiterer Erhitzung der Probe auf 350 °C konnte eine komplette Planarisierung der linearen Strukturen erzielt werden. Die Senkung der apparenten Höhe auf 0.2 nm stimmt mit der Höhe, welche bei der Bildung von vollkonjugierten Nanostreifenstrukturen gefunden wird, überein.<sup>64</sup>

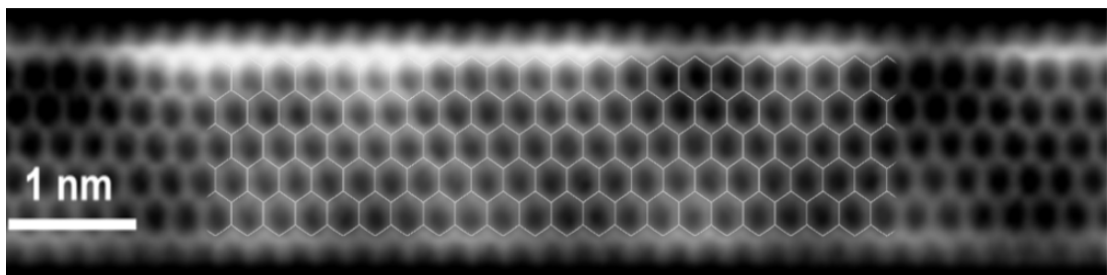
In einer STM-Nahaufnahme der entstandenen Streifen (Einschub Abbildung 104) sind über große Bereiche glatte, defektfreie Kanten sichtbar. Dies ist ein erster Hinweis darauf, dass neben der oxidativen Cyclodehydrierung der zwei inneren Phenylringe des Monomers auch die extra hierfür angebrachten Methylgruppen dehydrogenativ in den

Graphennanostreifen eingearbeitet sind, um ein komplett konjugiertes System mit atomar präzisen Zickzackkanten zu bilden.



**Abbildung 104: STM Großaufnahme (200 nm x 200 nm) der Gold(111)-Oberfläche nach Erhitzen auf 350 °C.**

Weitere strukturelle Informationen können auch hier via Nicht-Kontakt-Rasterkraftmikroskopie erschlossen werden. Die so erzielte Auflösung bestätigt auf direktem Weg, dass die gefundene Streifenbreite sowie die Kantenmorphologie denen der ausgehend von Monomer **2-35** erwarteten 6-ZGNR Struktur entsprechen, wie in Abbildung 105 ersichtlich ist.

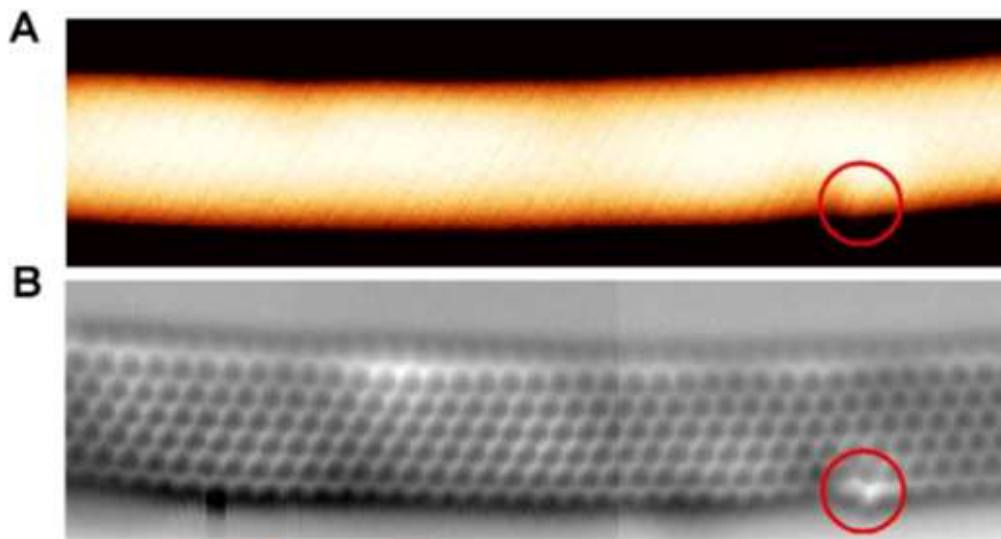


**Abbildung 105: nc-AFM Bild von 6-ZGNR aufgenommen mit einer CO-Spitze mit drüber gelegtem Strukturmodell (weiß)**

#### 4 Synthese und Charakterisierung von Graphennanostreifen und Nanographenen mit Zickzack-Strukturen

Hier ist außerdem zu sehen, dass alle Kanten-Kohlenstoffatome durch ein einzelnes Wasserstoffatom terminiert sind. Da der gezeigte Zickzack-Graphennanostreifen keinerlei Krümmungen aufweist, können Defekte durch vollständige Dehydrierung oder  $H_2$ -Terminierung ausgeschlossen werden. Dies ist äußerst wichtig, um antiferromagnetische Randzustände zu ermöglichen.

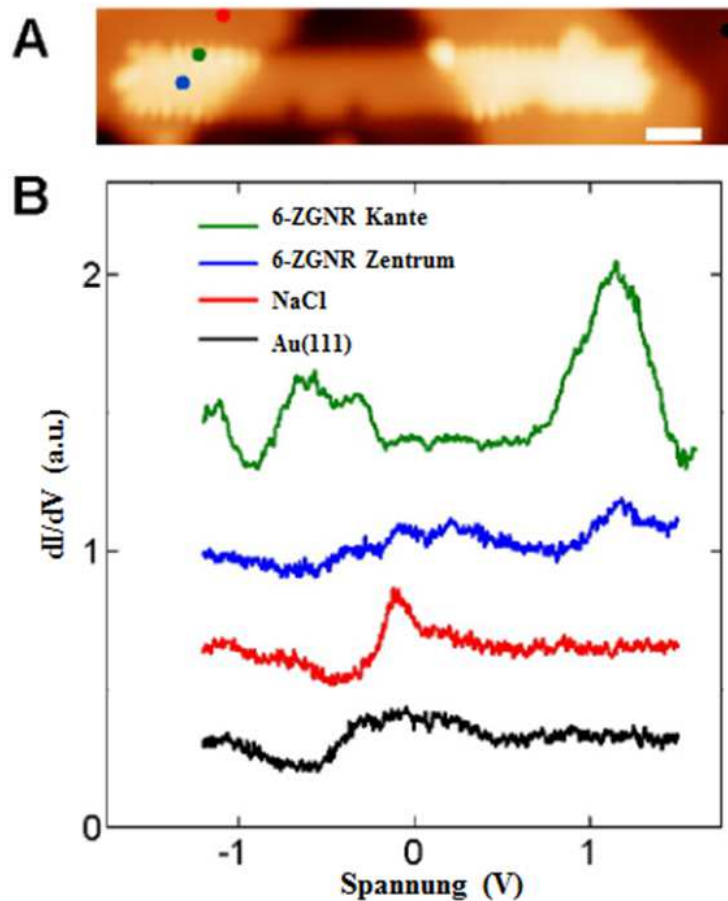
In wenigen Ausnahmefällen konnten im STM  $H_2$ -Defekte an den Kanten gefunden werden, welche direkt den Kontrast im Konstanten-Höhen Bild deutlich änderten. Solche Defekte können durch Spitzen-induzierte Dehydrierung im STM sichtbar entfernt werden.



**Abbildung 106:  $H_2$ -Defekte von 6-ZGNRs. (A) Konstanter-Strom STM Bild, (B) Konstante-Höhe AFM Frequenzverschiebungs-Bild**

Die Chemie der ZGNR-Herstellung auf der Goldoberfläche bringt viele Komplikationen mit sich. Dazu gehören die thermisch induzierte Kreuzkupplung der Streifen untereinander während der Cyclisierung oder starke elektronische Kopplung zwischen den Nanostreifen und dem Metallsubstrat. Letzteres erschwert die Detektion von Randzuständen erheblich, da die Oberflächenzustände des Goldes das gemessene  $dI/dV$ -Spektrum der Randzustände der 6-ZGNRs deutlich dominieren. Daher ist es notwendig, die erzeugten Graphennanostreifen von der Goldoberfläche abzuheben, um diese elektronisch zu entkoppeln. Möglich ist dies, indem man die Streifen mit Hilfe der STM-Spitze über isolierende Natriumchloridinseln legt, welche zuvor auf der

Goldoberfläche deponiert wurden. Es wurden  $dI/dV$ -Spektren direkt an der Goldoberfläche (schwarzer Punkt), an reinem Natriumchlorid (roter Punkt), am Zentrum des 6-ZGNRs (blauer Punkt) sowie an dessen Kantenbereich (grüner Punkt) aufgenommen und miteinander verglichen.



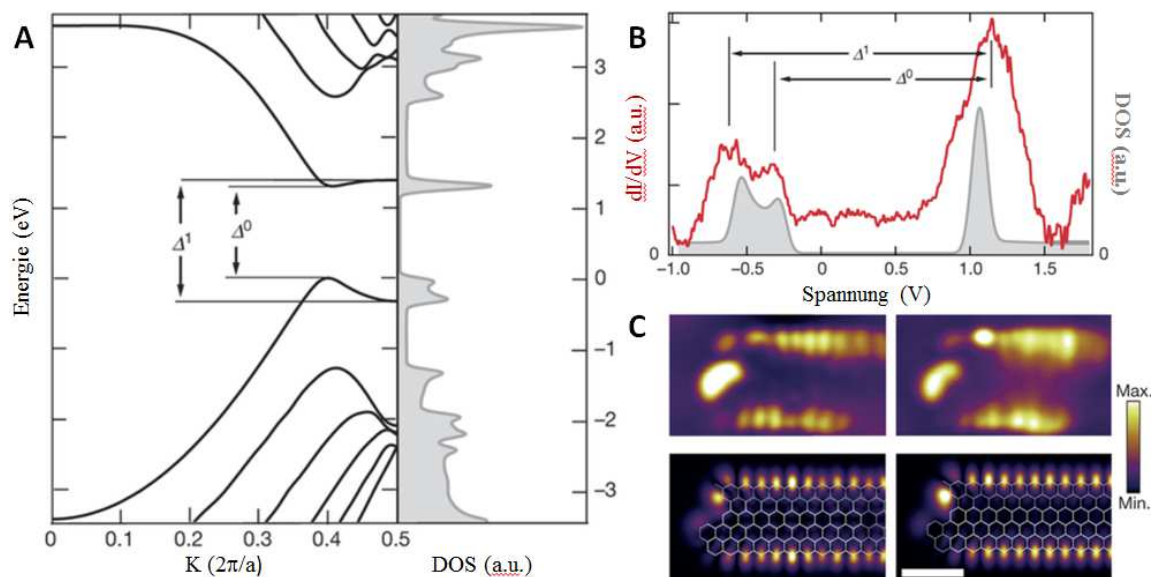
**Abbildung 107: (A) STM-Topographie-Abbildung eines 6-ZGNR zwischen zwei NaCl-Inseln. (B)  $dI/dV$  Spektren gemessen an Gold(111), NaCl sowie 6-ZGNR**

Im Gegensatz zum Spektrum der reinen Goldoberfläche weist das des 6-ZGNRs gemessen an den Rändern deutlich drei Resonanzsignale nahe dem Fermi-Level auf mit Energieaufspaltungen von  $\Delta^0=1.5$  eV und  $\Delta^1=1.9$  eV zwischen jeweils den zwei besetzten und dem unbesetzten Zustand. Der Vergleich zwischen dem grünen und dem blauen Spektrum in Abbildung 107 zeigt deutlich, dass die entsprechenden Zustände an den Zickzackkanten lokalisiert sind. Deren charakteristische Eigenschaften wie eine erhöhte Intensität am Terminus der Streifen sind in exzellenter Übereinstimmung mit



#### 4 Synthese und Charakterisierung von Graphennanostreifen und Nanographenen mit Zickzack-Strukturen

der lokalen Zustandsdichte der entsprechenden Kohn-Sham-Dichtefunktionaltheorie-Orbitale, wie in Abbildung 108 gezeigt ist.

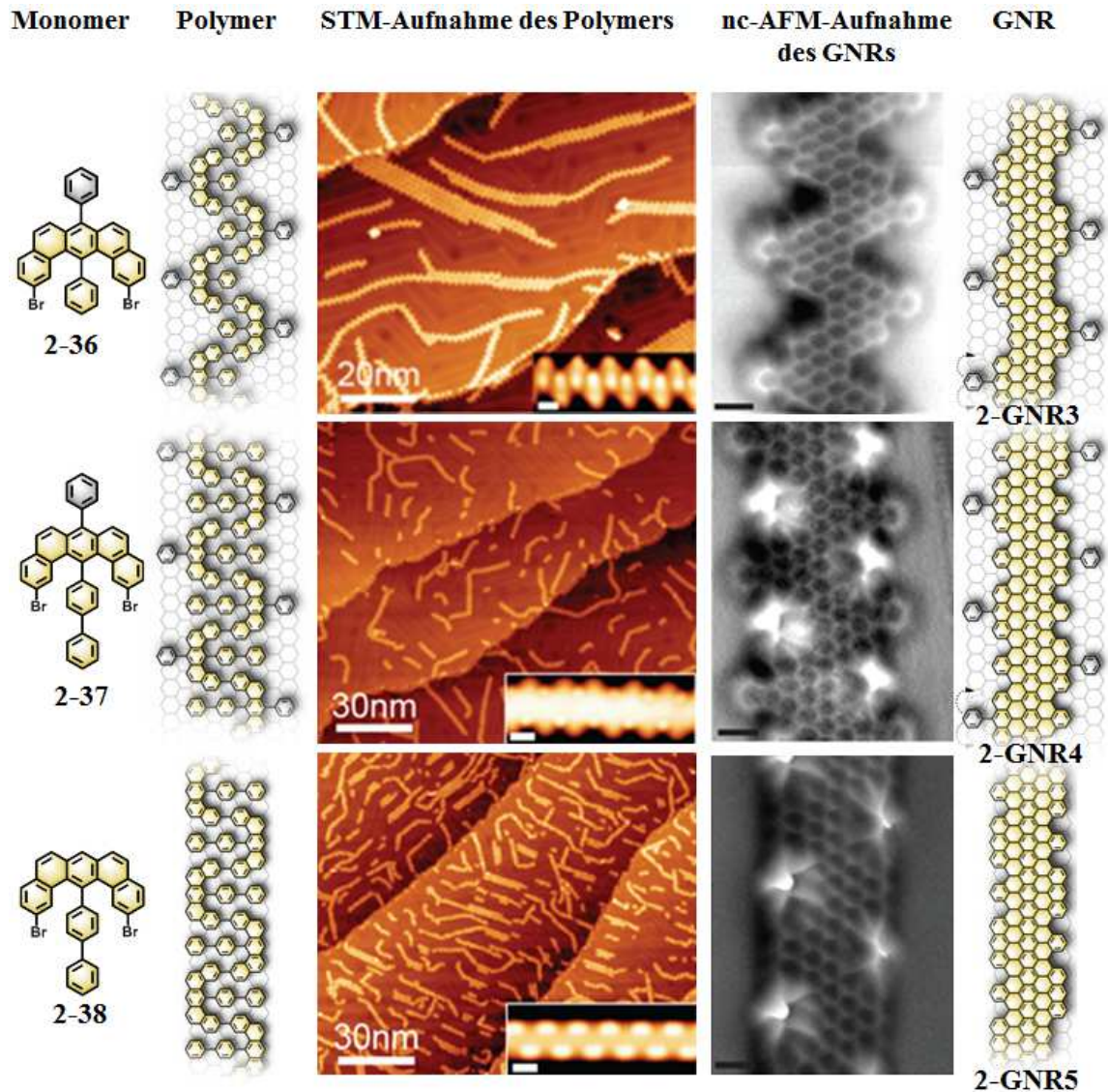


**Abbildung 108: Charakterisierung der Randzustände in 6-ZGNRs. (A) GW Bandstruktur (links) und Zustandsdichte (rechts, grau). (B)  $dI/dV$  Spektrum gemessen an den Zickzackrändern von 6-ZGNR. (C)  $dI/dV$  Abbildung der gefüllten (links) und ungefüllten (rechts) Randzustände gemessen bei einer Spannung von jeweils -0.3 V und 1.0 V sowie DFT-basierte lokale Zustandsdichten (unten)**

Generell wurden Randzustände bereits bei vielen Modellsystemen mit undefinierten Zickzackkanten bzw. statistisch verteilten Zickzackbereichen gefunden. Deren Energieaufspaltungen waren jedoch wesentlich kleiner als die hier gezeigten bzw. haben innerhalb eines Systems mehr variiert.<sup>152-154</sup> Aus diesem Befund kann geschlossen werden, dass die elektronische Struktur der erzeugten Zickzackkanten extrem sensibel gegenüber der Defektfreiheit der Ränder sowie Wechselwirkungen mit dem Substrat ist. Ausgehend von dem hier entwickelten Synthesekonzept der phenylsubstituierten U-Monomere via Pyrylliumchemie (siehe Abbildung 81) durch Austauschen des Aldehyds **2-6** und somit Ändern des Restes  $Ar_2$  (siehe **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**) konnten U-Monomere erhalten werden, welche ZGNR-Streifen mit gezielten Defekten in der Zickzackstruktur der Ränder ergaben. Auch bei der Synthesestrategie des phenylfreien U-Monomers (siehe Abbildung 99) konnte die aromatische Boronsäure **2-26** durch beliebige  $Ar_2$  substituiert werden. In Folge dessen

#### 4 Synthese und Charakterisierung von Graphennanostreifen und Nanographenen mit Zickzack-Strukturen

ergibt sich aus beiden Ansätzen bei dem beschriebenen Oberflächensyntheseprotokoll nach der vollständigen Planarisierung neben den bereits gezeigten Polyphenylenen und GNRs folgende Varietät der Graphennanostreifen mit partieller Zickzackstruktur:

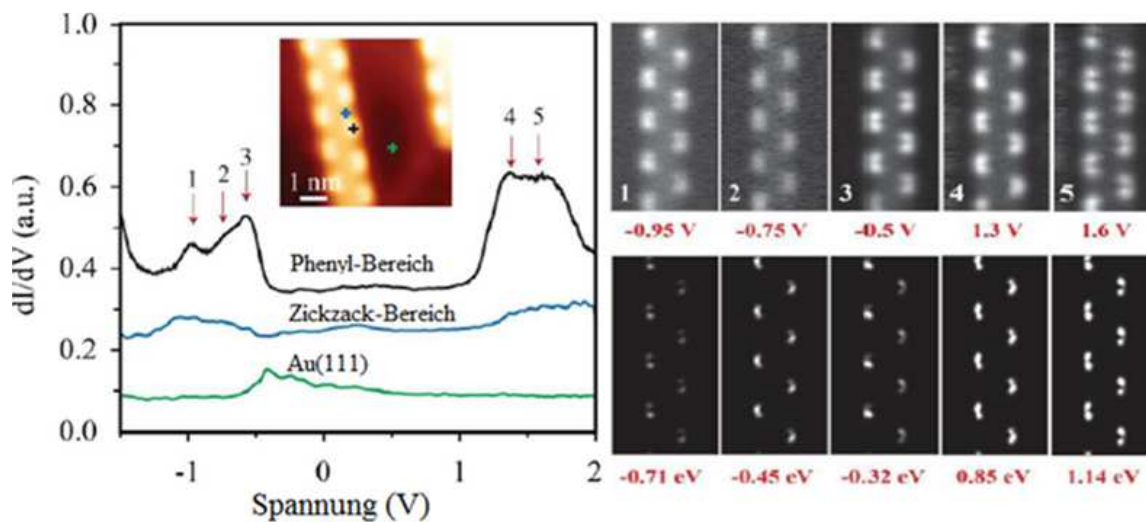


**Abbildung 109: Übersicht der Polyphenylene und GNRs mit partiellen Zickzackkanten 2-GNR3-5, hergestellt aus Derivaten des U-Monomers via Oberflächensynthese**

Zunächst ist anhand der gezeigten nc-AFM-Aufnahmen ersichtlich, dass es bei den phenylsubstituierten Monomeren **2-36** und **2-37** wie bereits bei den bisher gezeigten U-Monomeren des gleichen Typs zur Ausbildung von Fluoranthenstrukturen durch Reaktion mit den Zickzackausschnitten gekommen ist.

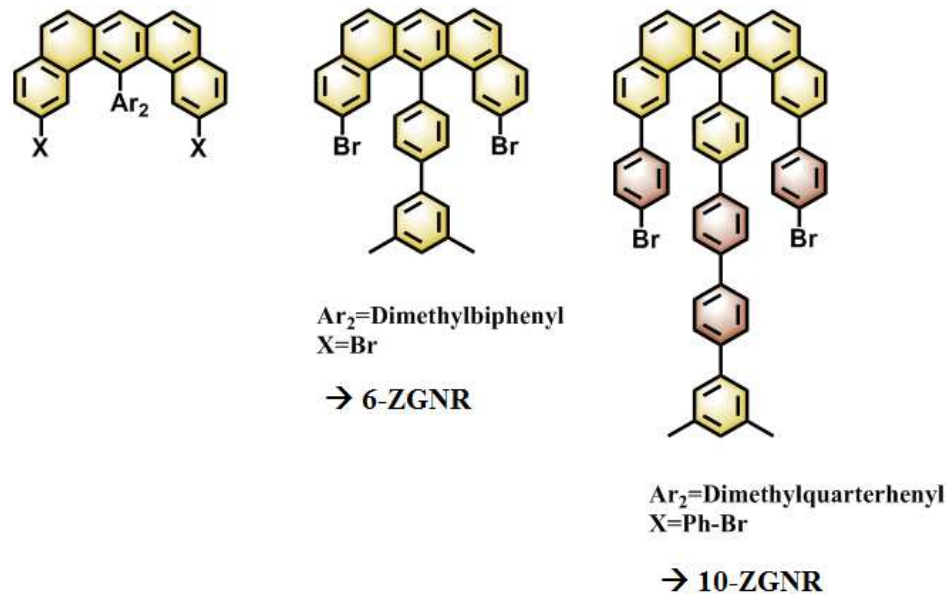
#### 4 Synthese und Charakterisierung von Graphennanostreifen und Nanographenen mit Zickzack-Strukturen

In den Cove-Bereichen der zwei zuletzt gezeigten Graphennanostreifen **2-GNR4** und **2-GNR5**, welche durch das Fehlen der Methylfunktionen in **2-37** und **2-38** zustandekommen, können deutlich starke Wechselwirkungen in den Rasterkraftaufnahmen beobachtet werden (weiße Bereiche). Auch hier wurden die elektronischen Eigenschaften durch Aufnahme eines  $dI/dV$ -Spektrums untersucht. Es wurden Spektren sowohl an den Zickzackbereichen (blaues Spektrum) als auch an den Phenylbereichen (schwarzes Spektrum) mit den Cove-Positionen gemessen. Sowohl die  $dI/dV$ -Spektren als auch die  $dI/dV$ -Karte des kompletten Streifens zeigen, dass lokalisierte Zustände an den Positionen der Buchten auftreten. Dieser Befund ist im Einklang mit den simulierten Spektren:



**Abbildung 110:**  $dI/dV$ -Spektrum gemessen an verschiedenen Positionen des gezeigten STM-Abbilds (links) sowie eine  $dI/dV$ -Kartierung über einen gesamten GNR „2-GNR5“ (1-5, rechts, oben) mit Simulation (rechts, unten)



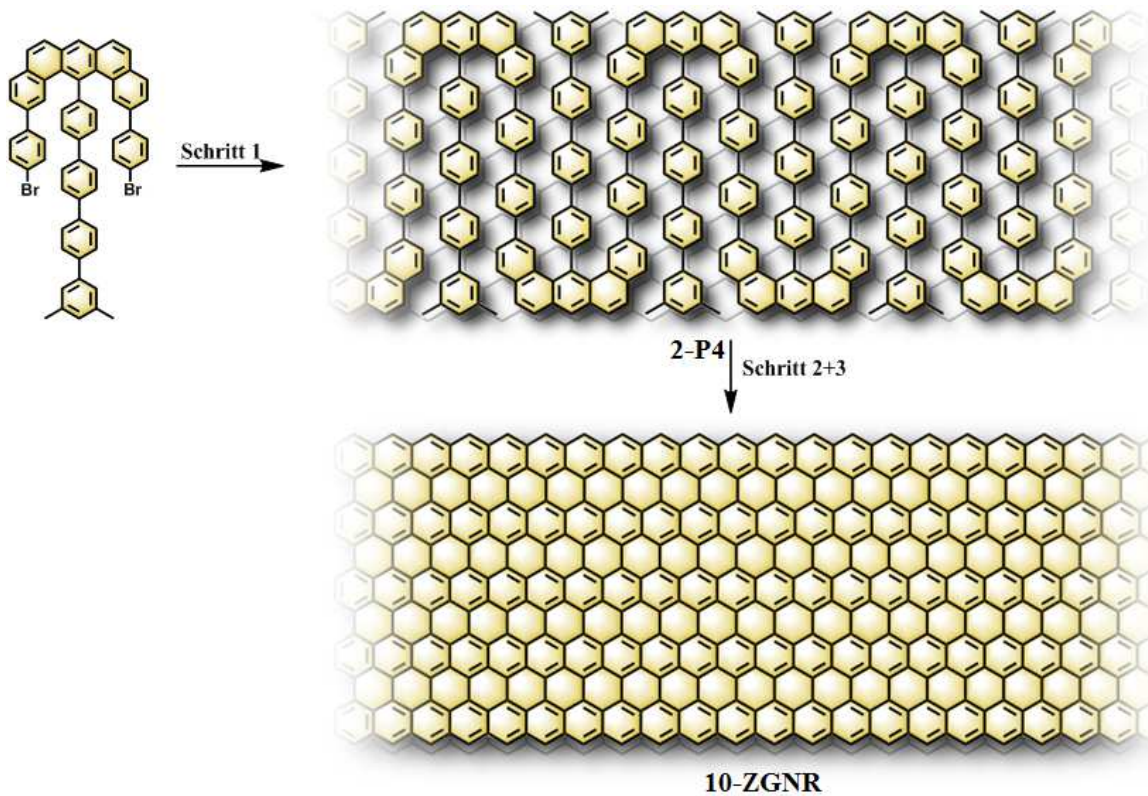


**Abbildung 111: Hypothetische Erweiterung des Monomers 2-18 für breitere ZGNRs**

Es konnte bisher gezeigt werden, dass ausgehend von den entwickelten Synthesestrategien Monomere für ZGNRs mit reinen Zickzackkanten sowie modifizierten Kanten und partiellen Zickzackausschnitten synthetisiert werden konnten.

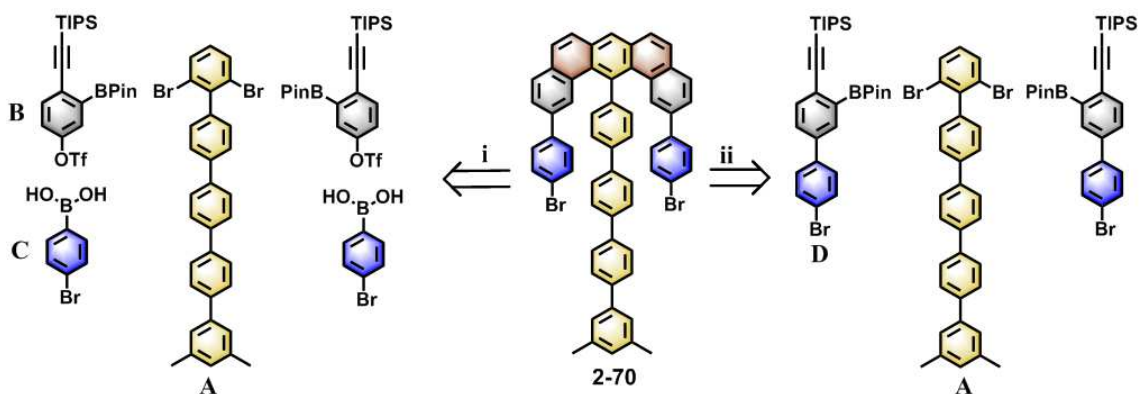
Im nächsten Schritt sollte das Synthesekonzept nun in dem Maße ausgeweitet werden, dass auch ZGNRs mit einer Streifenbreite größer als sechs Kohlenstoffatome nach der bekannten Zählweise erreichbar sind. Theoretisch gesehen ist dies durch das Einführen weiterer Phenyleneinheiten an den Positionen  $\text{Ar}_2$  sowie X möglich. Für 10-ZGNRs beispielsweise ist es erforderlich, die Positionen X des zugrundeliegenden U-Modells **2-18** statt mit Brom mit Bromphenyl zu versehen.  $\text{Ar}_2$  muss gegenüber **2-35** gleichzeitig um zwei Phenylbausteine erweitert werden, um alle Lücken im Polymer **2-P4** nach der Cyclodehydrogenierung (Phenyl sowie Methyl) thermisch schließen zu können. Die Erweiterung des Monomers ist in Abbildung 111 gezeigt. Schematisch sieht die Synthese von 10-ZGNR dann folgendermaßen aus:

#### 4 Synthese und Charakterisierung von Graphennanostreifen und Nanographenen mit Zickzack-Strukturen



**Abbildung 112: Schematische Synthese des 10-ZGNR ausgehend vom erweiterten U-Monomer 2-57**

Zunächst musste ein erweitertes Synthesekonzept für **2-57** ausgearbeitet werden. Retrosynthetisch lässt sich die Zielverbindung in folgende Teilverbindungen untergliedern:



**Abbildung 113: Retrosynthese des erweiterten U-Monomers 2-70**

Es wurden zwei alternative Routen (i) und (ii) entworfen. Hierbei ist der Dibrom-quinquephenylbaustein A (gelb in Abbildung 113) bei beiden Varianten essentiell. Die Seitenarme können entweder direkt als Biphenyl eingeführt werden (i, Baustein D) oder schrittweise aufgebaut werden (ii, Bausteine B und C). Die in Abbildung 113 braun unterlegten Aromaten sollen wie bereits beim 6-ZGNR-Monomer durch Cyclisierung der geschützten Ethynyle aufgebaut werden. Am logischsten erschien es, mit Syntheseweg (i) zu beginnen, da die grau unterlegten benzolischen Untereinheiten B bereits zuvor synthetisiert wurden. Der Mittelblock A musste schrittweise Benzol für Benzol aufgebaut werden ausgehend von bekannten regioselektiven Aryl-Aryl-Kupplungsreaktionen. Folgende Strategie für A erschien am einfachsten umsetzbar:

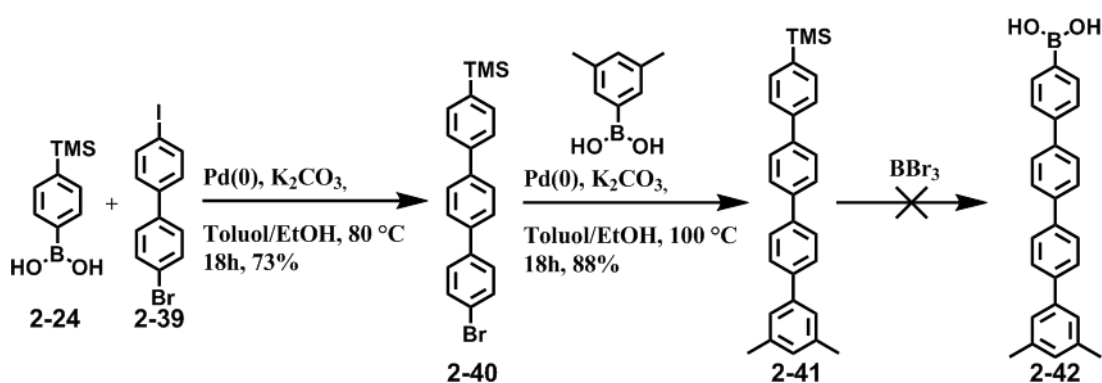


Abbildung 114: Erste Synthesestrategie für Quinquephenyl 2-45

Die primäre Suzuki-Kupplung von (4-(Trimethylsilyl)phenyl)boronsäure (**2-24**) und Iod-brom-biphenyl **2-39** ließ sich unter Standardbedingungen mit Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> in Toluol/Ethanol/Wasser als Lösungsmittel und mit Kaliumcarbonat als Base problemlos in 73% Ausbeute durchführen. Die relativ niedrige Temperatur von 80 °C wurde gewählt, um sicherzustellen, dass selektiv eine Kupplung an Iod erfolgt. Auch die zweite Suzuki-Kupplung von Terphenyl **2-40** mit 3,5-(Dimethylphenyl)boronsäure als Reaktionspartner mit dem gleichen Katalysator/Lösungsmittel/Base-System konnte erfolgreich umgesetzt werden, sodass **2-41** in Ausbeuten von 88% erhalten werden konnte. Die anschließende Umwandlung der TMS-Gruppe in die zur Weiterreaktion benötigte Boronsäure mit Hilfe von Bortribromid erwies sich als problematisch. Es konnte beobachtet werden, dass während des Rührens der Reaktionsmischung in Dichlormethan ein gelber Feststoff ausfiel. Nach Abbruch der Reaktion konnte über FD-Masse sowie NMR-Spektroskopie festgestellt werden, dass zu 95% das

#### 4 Synthese und Charakterisierung von Graphennanostreifen und Nanographenen mit Zickzack-Strukturen

Quarterphenyl als reiner Kohlenwasserstoff entstanden ist und somit TMS durch ein Proton statt der gewünschten Boronsäure ersetzt wurde. Vermutlich ist das bei diesem Reaktionstyp entstehende und offensichtlich bereits unlösliche  $BBr_2$ -substituierte Intermediat instabil, sofern es sich nicht in Lösung befindet. Dies führt folglich nach der Hydrolyse zu unerwünschten Nebenprodukten. Alternativ wurde nun die Trimethylsilylgruppe zunächst unter Zuhilfenahme von Iodmonochlorid als Iodquelle quantitativ in Iod-quarterphenyl **2-43** überführt. Die nahezu unlösliche farblose Verbindung wurde anschließend in einer Suzuki-Miyaura-Borylierung mit Bispinacolatodiboron, Kaliumacetat als Base und  $Pd(dppf)Cl_2$  als Katalysator bei einer hohen Temperatur von 120 °C in DMF umgesetzt. Boronester **2-44** konnte in 71% Ausbeute erhalten werden. Der kristalline Feststoff, welcher eine gute Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln aufweist, konnte im Folgeschritt mit 1,3-Dibrom-2-iodbenzol,  $Pd(dppf)Cl_2$  als Katalysator, Natriumhydrogencarbonat als Base in DMSO bei 100 °C über Nacht umgesetzt werden. Auf diesem Weg konnte 2,6-Dibrom-3''',5'''-dimethyl-1,1':4,1'':4'',1''':4''',1''''-quinquephenyl (**2-45**) als Baustein A in 91% Ausbeute als farbloser Feststoff isoliert werden. Das Syntheschema erschließt sich damit folgendermaßen:

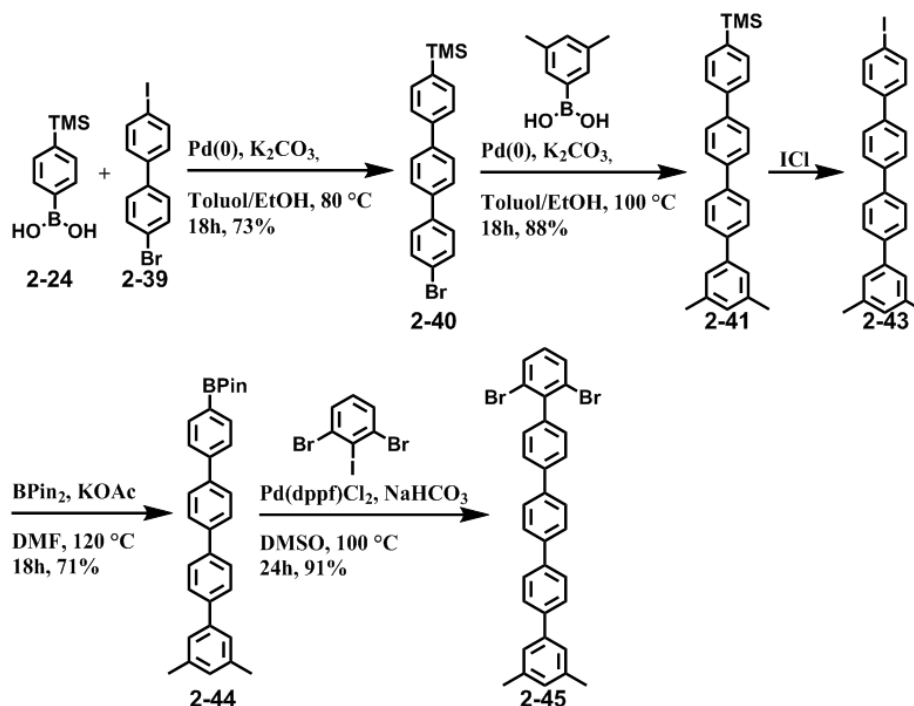


Abbildung 115: Zweite Synthesestrategie für Quinquephenyl **2-45**

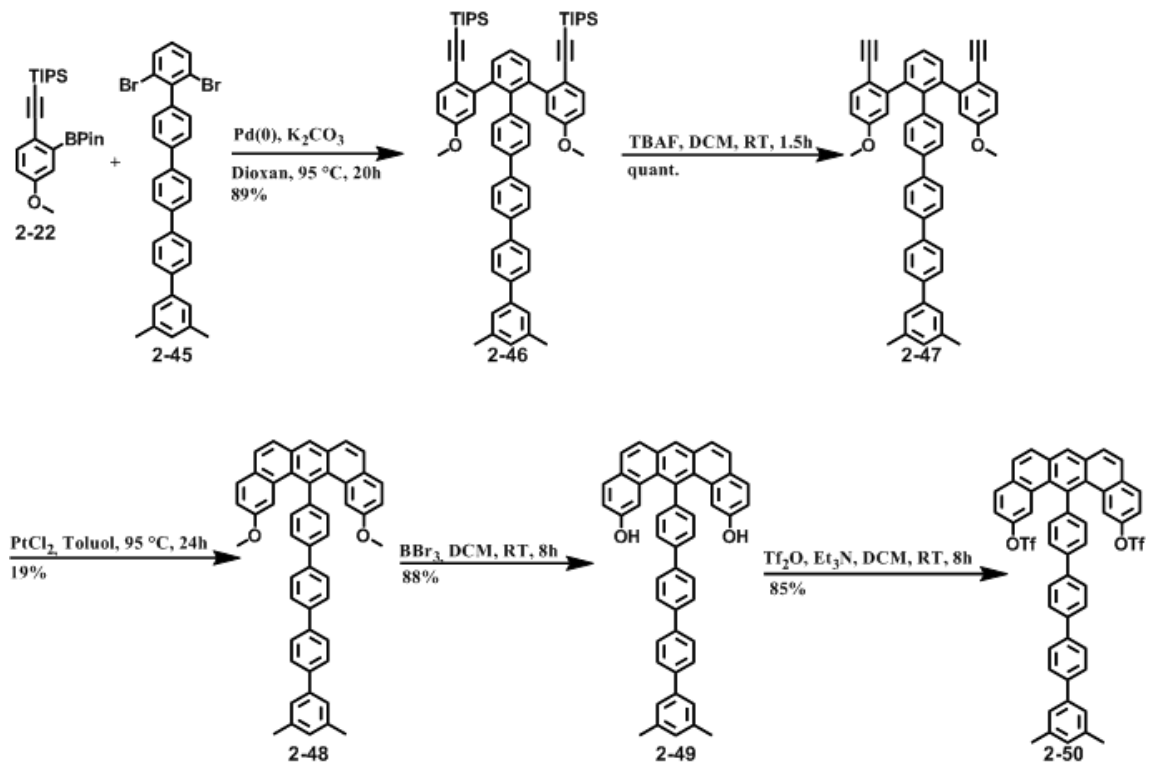


Abbildung 116: Synthese des Triflats 2-50

Im nächsten Schritt wurde nun **2-45** mit Triisopropyl((4-methoxy-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)ethynyl)silan (**2-22**), wie schon beim Prototyp-U **2-35**, in einer zweifachen Suzuki-Kupplung mit Pd(0) als Katalysator, Kaliumcarbonat als Base und Dioxan als Lösungsmittel bei einer Temperatur von 100 °C über Nacht umgesetzt. Dabei konnte **2-46** in einer Ausbeute von 89% erhalten werden. Die folgende Entschützung zu **2-47** verlief mit 98% nahezu quantitativ und bedurfte keiner weiteren Aufreinigung. Die sich anschließende Cyclisierung der Ethynyleinheiten erfolgte analog der bereits gezeigten Synthese in Abbildung 99. Nach 24 Stunden Reaktionszeit wurde **2-48** in geringen Ausbeuten von 19 % erhalten. Dies erklärt sich durch die geringe Löslichkeit bzw. das Aggregationsverhalten von **2-48**, sodass bei der säulenchromatographischen Aufreinigung vermutlich ein Großteil der Verbindung verloren gegangen ist. Die Cyclisierung konnte auch hier via NMR-Spektroskopie durch Auftauchen des tieffeldverschobenen Protons der Zickzackperipherie nachvollzogen werden (siehe Abbildung 117).

#### 4 Synthese und Charakterisierung von Graphennanostreifen und Nanographenen mit Zickzack-Strukturen

Das Produkt der sich anschließenden Demethylierung der Methoxygruppen **2-49**, welches zu etwa 88% entstanden ist, wurde aufgrund seiner Unlöslichkeit unaufgereinigt weiterverarbeitet. Die Triflatisierung mit Triflatanhydrid und Triethylamin als Base wurde in Dichlormethan bei Raumtemperatur durchgeführt, wobei **2-50** in einer Ausbeute von 85% anfiel.

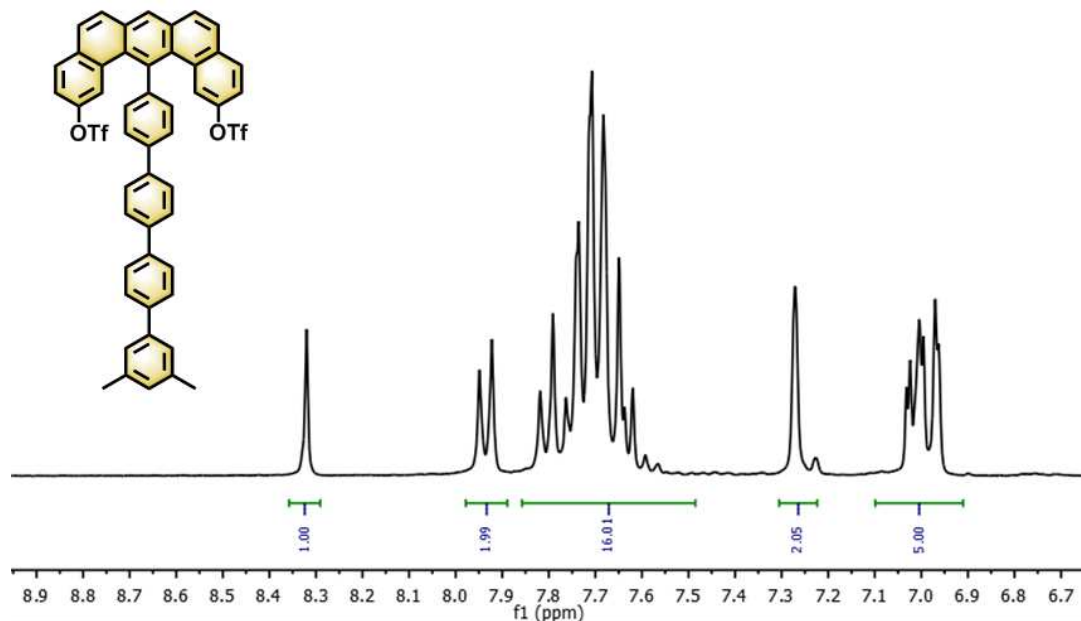


Abbildung 117:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **2-50** gemessen in  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$  bei RT

Somit war nun das Grundgerüst des erweiterten U-Monomers aufgebaut. Die Triflat-Funktionen sollten nun genutzt werden, um die zur Vervollständigung von **2-57** fehlenden 4-Brom-phenylsubstituenten einzuführen.

Es wurde versucht, diese Überlegung mit Hilfe einer modifizierten Suzuki-Kupplung in die Tat umzusetzen. Zu diesem Zweck wurden die Reaktionsbedingungen an einem Modellsystem optimiert. Um beurteilen zu können, ob das Triflat mit der Boronsäure oder die jeweiligen Reaktionspartner mit sich selbst gekuppelt wurden, fiel die Wahl der Modellsysteme auf 3-(*tert*-Butyl)phenyl-trifluoromethansulfonat als Triflatkomponente sowie 4-(Methylphenyl)boronsäure als Kupplungspartner. So kann anhand der Integrität der NMR-Signale der *tert*-Butyl-Gruppe des Triflats bzw. der Methylgruppe der Boronsäure beurteilt werden, welche Reaktanden miteinander gekuppelt wurden.



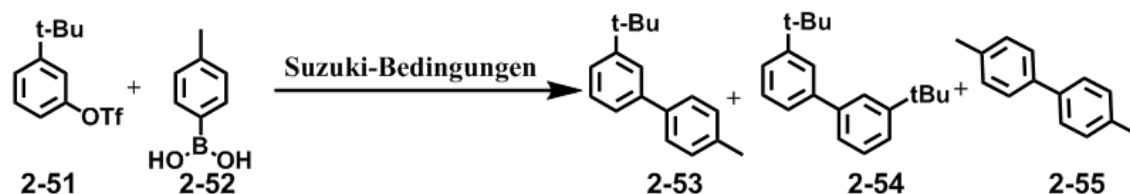


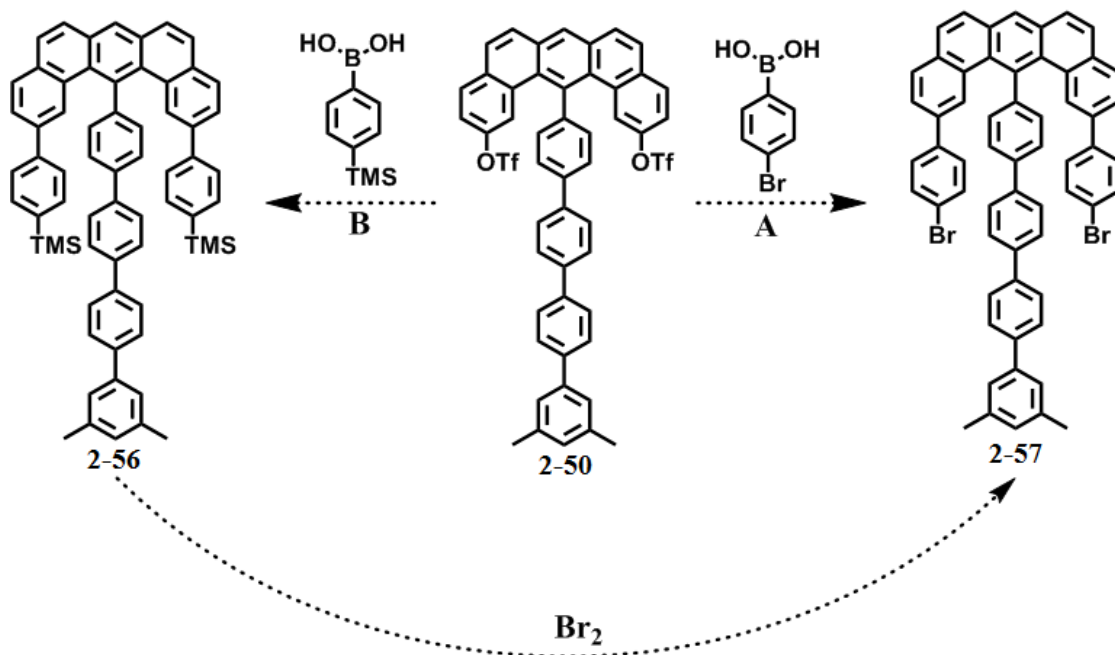
Abbildung 118: Modellreaktion zur Triflatkupplung

Tabelle 1: Reaktionsbedingungen für die Triflatkupplung

| Katalysator                 | Base                    | Lösungsmittel | Additiv    | Produkt(e)            |
|-----------------------------|-------------------------|---------------|------------|-----------------------|
| $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ | $\text{K}_2\text{CO}_3$ | 1,4-Dioxan    | NHC-Ligand | 2-54, 2-55 1:1        |
| $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ | $\text{K}_3\text{PO}_4$ | 1,4-Dioxan    | ---        | 2-55                  |
| $\text{Pd}(\text{OAc})_2$   | $\text{K}_3\text{PO}_4$ | THF           | NHC-Ligand | 2-55 + Spuren<br>2-53 |
| $\text{Pd}(\text{OAc})_2$   | $\text{K}_3\text{PO}_4$ | THF           | --         | 2-55, 2-53 1:1        |
| $\text{Pd}(\text{OAc})_2$   | $\text{K}_3\text{PO}_4$ | THF           | XPhos      | 2-53                  |

Es wurden die in der oben gezeigten Tabelle aufgeführten Reaktionsparameter untersucht, um festzustellen, bei welchen Bedingungen das Triflat am reaktivsten ist. Es hat sich gezeigt, dass bei den meisten zum Teil literaturbekannten Methoden jeweils die Reaktionspartner mit sich selbst gekuppelt wurden. Ausschließlich bei dem Katalysator/Ligand/Base-System Palladium(II)acetat/XPhos/Kaliumphosphat mit THF als Lösungsmittel konnte exklusiv das gewünschte Kupplungsprodukt **2-53** erhalten werden. Die gefundenen Bedingungen sollten nun an dem Triflat des erweiterten U (**2-50**) getestet werden. Hierzu wurden Reaktionen mit 4-Bromphenylboronsäure sowie 4-Trimethylsilylboronsäure durchgeführt, welche beide zur Zielstruktur **2-70** des erweiterten U-Monomers mit zwei Halogenfunktionen führen können.





**Abbildung 119: Triflat-Suzuki-Kupplung in zwei Variationen A und B**

Zunächst wurde eine direkte Kupplung des Triflats mit 4-Bromphenylboronsäure untersucht, unter der Voraussetzung, dass Triflat **2-50** unter den Reaktionsbedingungen reaktiver ist als Brom (Variante A). Hierzu wurden die Reaktionspartner mit dem gezeigten Katalysatorsystem für 24 Stunden bei 80 °C in THF gerührt. Eine Masseanalyse hat direkt gezeigt, dass lediglich das Edukt **2-50** sowie polymerisierte *p*-Bromphenylboronsäure in der Reaktionsmischung vorhanden waren. Somit ist die Triflatfunktion, zumindest in den hier gegebenen Positionen am aromatischen System, wesentlich unreaktiver als Brom. Daher wurde auf Alternative B zurückgegriffen. Bistriflat **2-50** wurde mit *p*-TMS-phenylboronsäure und Pd(OAc)<sub>2</sub>/Xphos für 24 Stunden bei 80 °C in THF gerührt und auch hier eine Masseprobe entnommen. Es hat sich herausgestellt, dass erneut unreaktiertes Startmaterial **2-50** sowie homogegekuppelte Boronsäure vorlagen. Daraus kann geschlossen werden, dass die Triflatpositionen entweder zu unreaktiv für eine Kupplung unter Pd-Katalyse sind oder Verbindung **2-50** zu unlöslich ist, um in einer Krezkupplungsreaktion teilnehmen zu können, da in solchen Fällen oft die aromatische Boronsäure mit sich selber reagiert. Somit blieb als letzte Möglichkeit die direkte Einführung des Biphenylmotivs der Seitenarme (siehe Abbildung 113). Der Mittelblock bleibt hier gleich wie bisher gezeigt. Um das Biphenyl mit TIPS-Acetylen-, Boronester- und Methoxyfunktion **2-63** aufbauen zu können, musste ein geeigneter Vorläufer gefunden werden, welcher bereits

das Potential zur Trisfunktionalisierung mit sich bringt. Die Wahl fiel hierbei auf ein Benzol, welches eine Iod, Brom und Aminfunktion enthält. Da Iod gegenüber Brom in sämtlichen Kreuzkupplungsreaktionen erwiesenermaßen deutlich reaktiver ist und die Aminogruppe die letzte einzuführende Funktion bereitstellen kann, war schnell klar, dass von 5-Brom-2-iodanilin **2-58** ausgegangen werden muss, um das gewünschte Strukturmuster letztendlich aufbauen zu können:

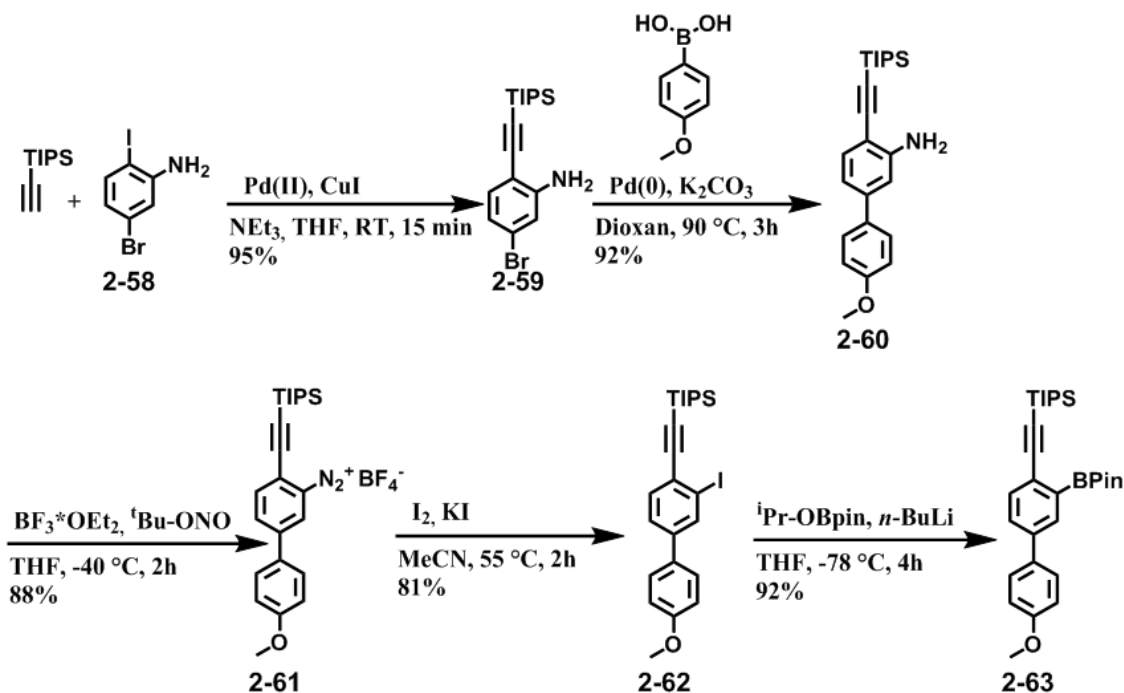


Abbildung 120: Aufbau des Biphenylarms des erweiterten U-Monomers 2-70

Die zu Beginn durchgeführte Sonogashira-Hagihara-Kupplung bei Raumtemperatur mit Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CuI als Katalysator und Triethylamin als Base in THF stellte sicher, dass TIPS-Acetylen ausschließlich mit der Iodfunktion reagieren kann. Bereits nach 15 Minuten konnte **2-59** nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Abfiltrieren des Katalysators und der Kupferverbindungen als farbloses Öl in 95 % isoliert werden. Die Bromfunktion wurde mit *p*-Methoxyphenylboronsäure unter Suzuki-Standardbedingungen in drei Stunden zu **2-60** gekuppelt, sodass das geforderte Biphenylgrundgerüst bereits an dieser Stelle aufgebaut war. Die sich nun anschließende Umwandlung des Amins zum Halogenid unter Sandmeyer-ähnlichen Bedingungen erwies sich zunächst als problematisch. Beim Versuch, **2-60** mit Hilfe von Salzsäure

#### 4 Synthese und Charakterisierung von Graphennanostreifen und Nanographenen mit Zickzack-Strukturen

und Natriumnitrit zu Diazotieren und *in-situ* mit Iod zu versehen, hat sich das Edukt vollständig zersetzt. Höchstwahrscheinlich erfolgte ein elektrophiler Angriff des Säureprotons an die Dreifachbindung der Ethynylfunktion, sodass diese unter den gegebenen Voraussetzungen instabil ist. Aus diesem Grund mussten Bedingungen gefunden werden, unter welchen die Aminogruppe in Iod umgewandelt werden kann, ohne dass eine Protonenquelle vorhanden ist. Dies war möglich, indem die Diazotierung und der Diazonium-Iod-Austausch in zwei Schritten ausgeführt wurden. Im ersten Schritt konnte 4'-Methoxy-4-(triisopropylsilyl)ethynyl-[1,1'-biphenyl]-3-amin (**2-60**) erfolgreich mit BF<sub>3</sub>-Etherat als Lewisäure und *tert*-Butylnitrit in THF bei -40 °C in das entsprechende Diazoniumsalz umgewandelt und **2-61** isoliert werden. Der leuchtend orangene Feststoff war mit Tetrafluoroborat als Gegenion auch über längere Zeit luftstabil; ein weiterer Vorteil dieser Methode. Im zweiten Schritt wurde als erstes Kaliumiodid und elementares Iod in Acetonitril bei einer Temperatur von 55 °C vorgelegt. Die diazotierte Verbindung **2-61** wurde portionsweise zugegeben und nach Beenden der Reaktion mit Natriumsulfitlösung konnte **2-62** in hoher Ausbeute von 81% isoliert werden. Die folgende Lithiierungs-Borylierungs-Abfolge zu **2-63** funktionierte in 92% Ausbeute ohne Probleme. Es musste nun gezeigt werden, dass auch die Kupplung zu **2-64** sowie die Cyclisierung zum Grundgerüst des erweiterten U-Monomers **2-66** trotz der neuartigen ausgeweiteten Phenylstruktur analog den bisher entwickelten Derivaten umsetzbar sind, um anschließend die Methoxyfunktionen in Triflat überführen zu können.

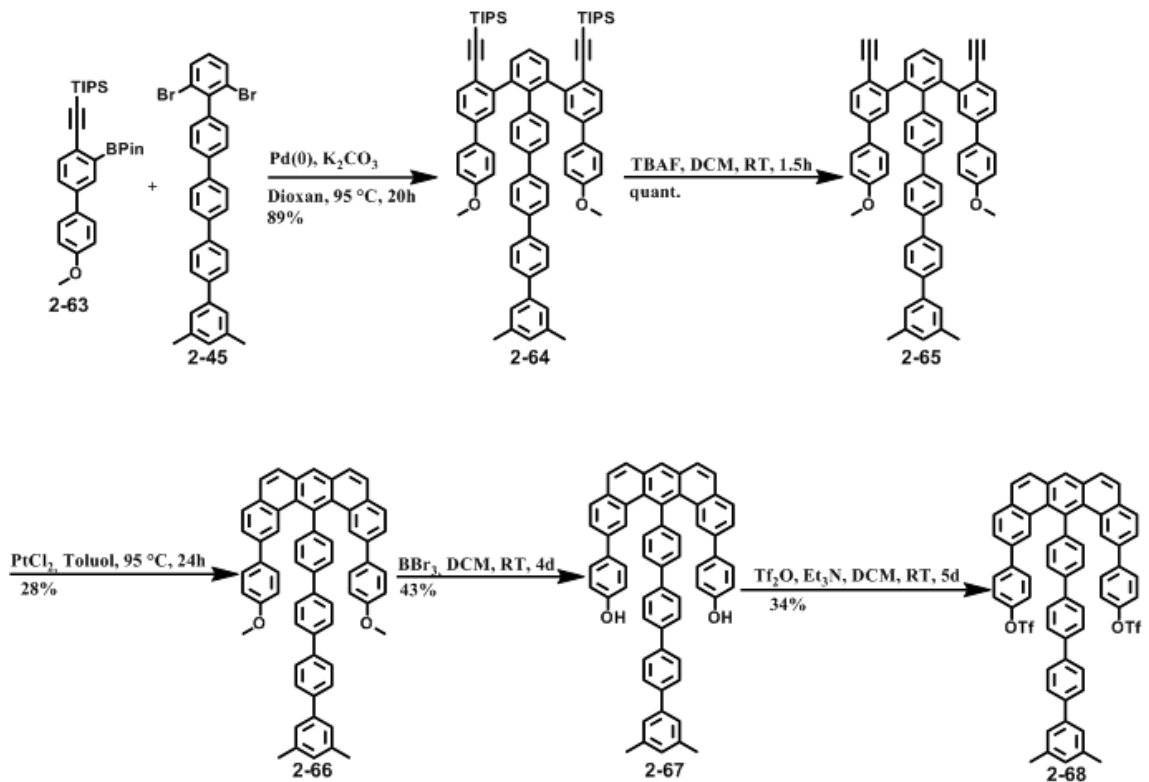


Abbildung 121: Aufbau des Gerüsts des erweiterten U-Monomers

Die Suzuki-Kupplung des Biphenylbausteins **2-63** und des Dibrom-quinquephenyls **2-45** erfolgte glatt zu **2-64** unter den bereits bewährten Bedingungen der zweifachen Suzuki-Kupplung mit Pd(0) und Kaliumcarbonat in Dioxan bei 95 °C. Die Entschützung der TIPS-Acetylene erfolgte ebenfalls quantitativ, wie schon bei den Beispielen ohne die Biphenyl-Arme. Der Schlüsselschritt der Übergangsmetallkatalysierten Cyclisierung von **2-65** nach **2-66** erfolgte in diesem Fall in nur sehr geringen Ausbeuten von 28%. Entgegen der Vermutung, dass mit der Einführung von mehr beweglichen Phenyleneinheiten in der Peripherie des Moleküls auch die Löslichkeit gesteigert wird war bereits die mit den Protonen-terminierten Acetylenen versehene Verbindung **2-65** geringer löslich als dessen Analogon ohne die zusätzlichen Phenylreste **2-47**, wodurch die Folgereaktion deutlich schlechter ablief. Auch die Demethylierung und die subsequente Triflatisierung in Dichlormethan erfolgten aufgrund der einngeschränkten Löslichkeiten der Intermediate **2-66** und **2-67** sowohl extrem langsam als auch begleitet von niedrigen Ausbeuten. Letztendlich konnte Triflat **2-68** in hoher Reinheit erhalten werden, was durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie von sehr

#### 4 Synthese und Charakterisierung von Graphennanostreifen und Nanographenen mit Zickzack-Strukturen

geringen in deuteriertem Tetrachlorethan gelösten Mengen der Verbindung bei hoher Temperatur von 110 °C gezeigt werden konnte:

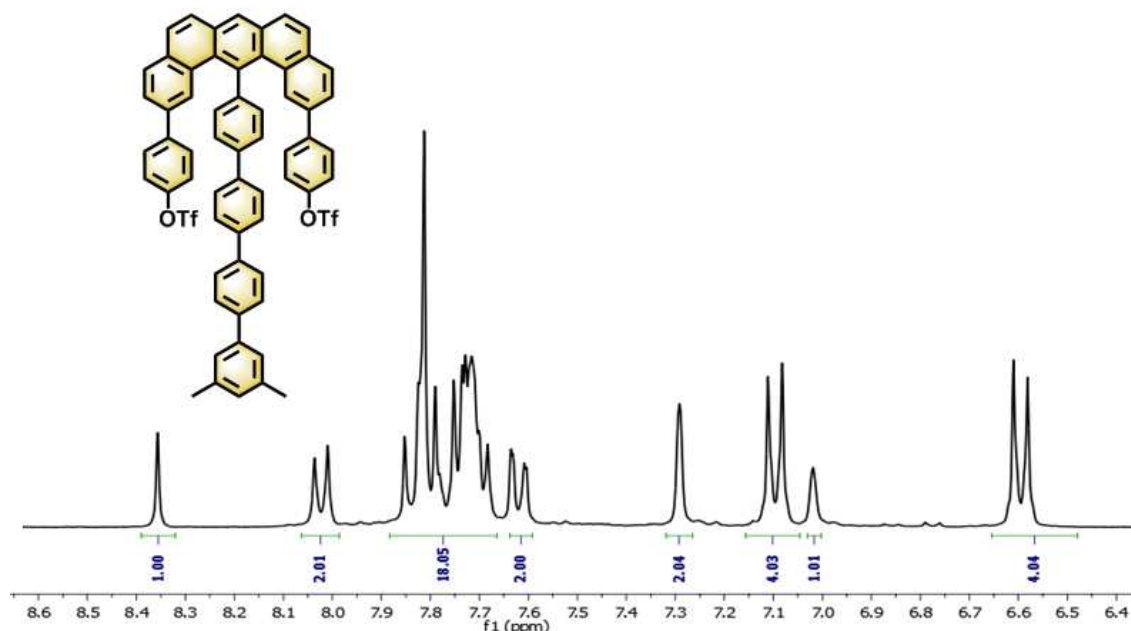


Abbildung 122: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 2-68 gemessen in C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> bei 110 °C

Um das Konzept des erweiterten U als Monomer für zehn Kohlenstoffatom breite Zickzackgraphennanostreifen zu vollenden, mussten nun im finalen Schritt die Triflate in zur Oberflächenpolymerisation unabkömmliche Halogenfunktionen überführt werden. Zunächst wurde eine direkte Umwandlung der OTf-Substituenten untersucht, wie es bereits beim „einfachen“ U **2-35** möglich war. Der Katalysator Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> wurde mit dem Ligand *t*Bu-BrettPhos vorkoordiniert in Dioxan bei 100 °C und die aktivierte Katalysatorlösung zu einer Mischung der unlöslichen Verbindung **2-68**, Kaliumbromid und Kaliumfluorid in Dioxan gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 24 Stunden bei 140 °C im Druckrohr gerührt und anschließend massenanalytisch untersucht. Es konnte lediglich Edukt sowie partiell detriflatisiertes Nebenprodukt beobachtet werden. Auch ein Wechsel des Lösungsmittels auf höher siedenden Bis(2-methoxyethyl)ether konnte die Löslichkeit und damit die Reaktivität des Startmaterials nicht verbessern bzw. ergab keinen anderen Ausgang der Reaktion.

Alternativ wurde die Möglichkeit untersucht, Triflat zunächst in den entsprechenden Boronester umzuwandeln und anschließend einen Austausch gegen Brom vorzunehmen.

Zu Beginn wurde versucht, diese Reaktion unter Suzuki-Miyaura-Bedingungen mit Bispinacolatodiboron, Kaliumacetat als Base und DMF als Lösungsmittel bei einer Temperatur von 120 °C durchzuführen. Anhand der Masse wurde festgestellt, dass nach 24 Stunden Reaktionszeit bei den genannten Bedingungen ausschließlich Edukt (OTf<sub>2</sub>) sowie einfach boryliertes und einseitig detriflatiertes Nebenprodukt (BPin, H) entstanden ist. Daher wurden in logischer Konsequenz unterschiedliche Borylierungsreaktionen untersucht, welche in folgender Tabelle zusammengefasst sind. BPin<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> entsprechen jeweils dem doppelt borylierten Produkt **2-69** bzw. dem doppelt detriflatiertem Nebenprodukt.

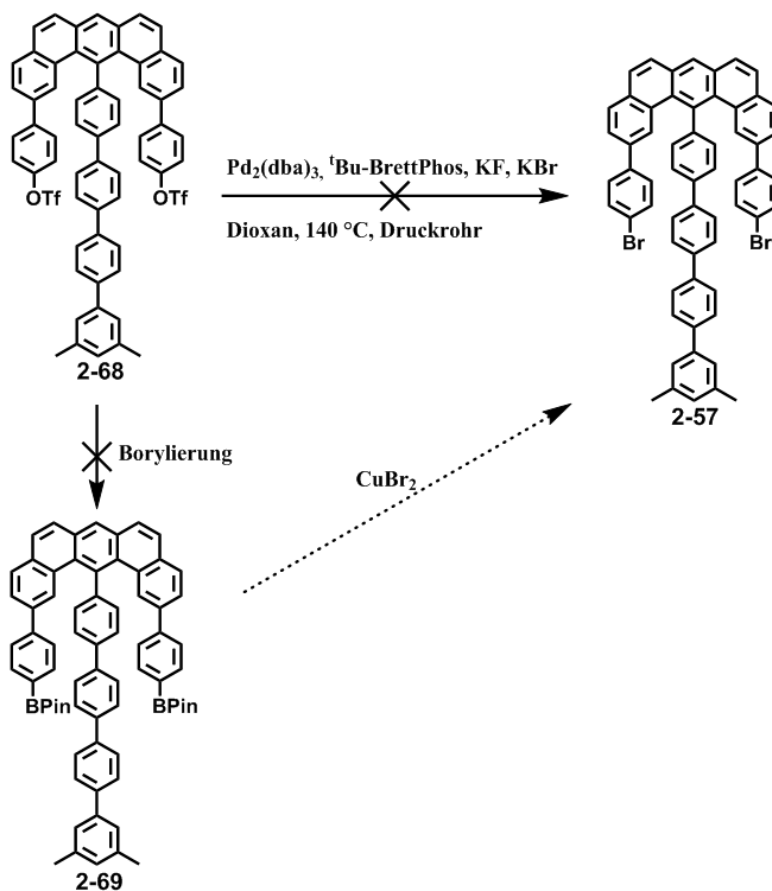
**Tabelle 2: Borylierungsbedingungen für die Synthese von 2-69**

| Borylierungsreagenz | Base              | Lösungsmittel/<br>Temperatur | Katalysator                             | Produkt(e)   |
|---------------------|-------------------|------------------------------|---|--|
| (BPin) <sub>2</sub> | KOAc              | 1,4-Dioxan/95 °C             | Pd(dppf)Cl <sub>2</sub>                 | OTf <sub>2</sub>   |
| (BPin) <sub>2</sub> | KOAc              | DMSO/120 °C                  | Pd(dppf)Cl <sub>2</sub>                 | OTf <sub>2</sub> , (OTf, H),<br>H <sub>2</sub> , Spuren<br>(BPin, H) |
| (BPin) <sub>2</sub> | KOAc              | DMF/120 °C                   | Pd(dppf)Cl <sub>2</sub>                 | OTf <sub>2</sub> , (BPin, H)   |
| Bpin                | Et <sub>3</sub> N | 1,4-Dioxan/95 °C             | Pd(dppf)Cl <sub>2</sub>                 | OTf <sub>2</sub> , (BPin, H),<br>H <sub>2</sub>                      |
| (BPin) <sub>2</sub> | ---               | 1,4-Dioxan/95 °C             | Pd(OAc) <sub>2</sub> /AsPh <sub>3</sub> | (BPin, H),<br>Spuren BPin <sub>2</sub>                               |
| (BPin) <sub>2</sub> | ---               | DMF/125 °C                   | Pd(OAc) <sub>2</sub> /AsPh <sub>3</sub> | H <sub>2</sub> , (BPin, H),<br>Spuren BPin <sub>2</sub>              |

Ausgehend von der gezeigten Tabelle ist ersichtlich, dass unter keinen der untersuchten Bedingungen das gewünschte Produkt **2-69** selektiv erhalten werden kann. Die

#### 4 Synthese und Charakterisierung von Graphennanostreifen und Nanographenen mit Zickzack-Strukturen

letztgenannten Bedingungen mit Triphenylarsin als Ligand führten zwar laut FD-Masse partiell zum Zielprodukt **2-69**, dieses konnte allerdings nicht von den hauptsächlich entstandenen Molekülen abgetrennt werden. Auch beim Scheitern dieser Reaktion spielt die sehr geringe Löslichkeit des Edukts **2-68** höchstwahrscheinlich die primäre Rolle. Dafür spricht, dass es hauptsächlich zu Nebenprodukten kam, bei welchen Triflat gegen ein Proton ausgetauscht wurde oder die Bedingungen gar nicht erst zu einer Reaktion führten.



**Abbildung 123: Zwei Varianten zur Synthese des erweiterten U-Monomers**

Es scheint mit dem Design des erweiterten U-Monomers das Limit dieser hier vorgestellten Serie aus Monomeren für die Synthese von Zickzack-Graphennanostreifen erreicht zu sein, bedingt durch die nicht vorhandene Löslichkeit der Vorläufer. Möglicherweise kann bereits das Triflat auf der Goldoberfläche als Monomer für 10-ZGNRs eingesetzt werden. Dies soll Gegenstand zukünftiger Forschung sein.

Ein weiterer denkbarer Ausweg aus dieser Situation wird näher im Ausblick diskutiert.



### 4.3 Synthese und Charakterisierung von Ausschnitten aus 6-ZGNRs als Modellverbindungen

Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit der Synthese von definierten kleinen Graphenmolekülen, welche Zickzackkanten in deren Peripherie enthalten. Desweiteren sollen die geplanten Modellverbindungen ebenfalls, wie bereits die gezeigten 6-ZGNRs, eine Breite von sechs Kohlenstoffatomen aufweisen zwischen den Zickzackbereichen. Ausgehend von diesen Modellverbindungen können dann die Auswirkungen solcher Strukturen auf die Fähigkeiten der Moleküle bzw. deren Stabilität untersucht werden. Solche neuartigen Graphenmoleküle sind weiterhin interessant durch ihre modulierten Eigenschaften hinsichtlich kleinerer HOMO-LUMO-Lücke mit breiterer Absorption. Zunächst wurde für dieses Projekt das phenylsubstituierte U-Monomer **2-10**, welches als Ausgangsmaterial für die 6-ZGNRs-Ph diente, mit einer *tert*-Butyl-Gruppe versehen, um dessen Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln zu steigern. Dies wurde durch Modifikation des im letzten Schritt zum Aufbau des Strukturmotivs verwendeten Phenyllessigsäuresalzes realisiert, sodass sich folgendes Syntheschema ergibt:

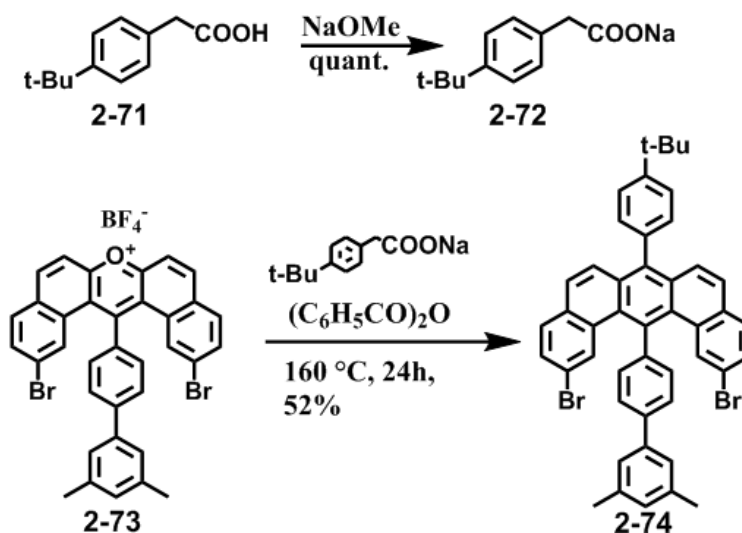
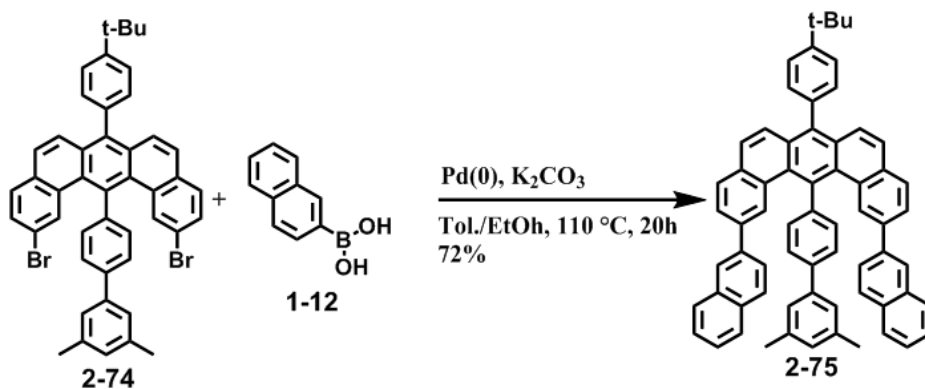


Abbildung 124: Synthese des *tert*Butyl-modifizierten U-Monomers

#### 4 Synthese und Charakterisierung von Graphennanostreifen und Nanographenen mit Zickzack-Strukturen

Durch die beiden Bromfunktionen ist es dann möglich, mit Hilfe von Aryl-Aryl-Kupplungsreaktionen diese weiter zu substituieren, um aromatische Systeme in räumliche Nähe zu den Methylgruppen zu bringen. Dies soll im Folgenden näher erläutert werden.

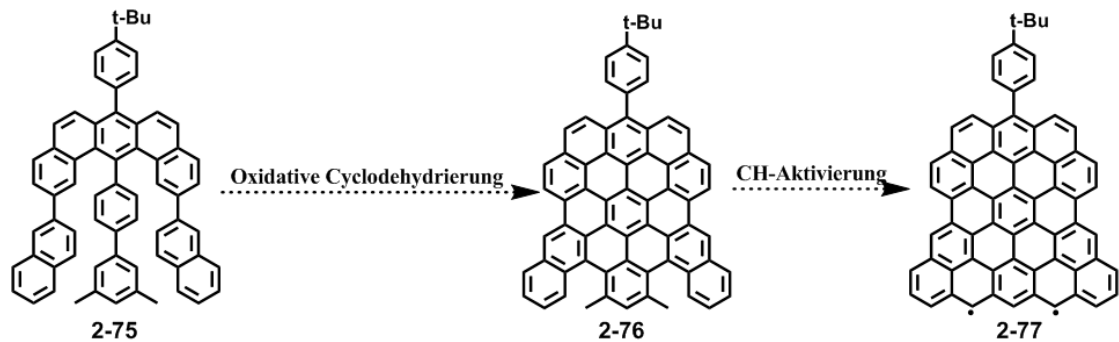
Im ersten Schritt wurde **2-74** in einer Suzuki-Kupplung mit Naphthalin-2-ylboronsäure umgesetzt, da dies das einfachste Modellsystem für 6-ZGNRs darstellt. Die Idee war, neben der bereits durch das Benzo[m]tetraphen eingeführten Zickzackkante eine weitere durch CH-Aktivierung der Methylgruppen und Schließung dieser mit dem benachbarten Aromat in Form von Naphthalin anzubringen, sodass sich eine vergleichbare elektronische Situation wie in den 6-ZGNRs ergibt. Die Synthese des Naphthalin-Vorläufers für die sich anschließende Cyclodehydrierung verlief dabei unter Standardbedingungen mit einem Gemisch aus Toluol und Ethanol als Lösungsmittel, Kaliumcarbonat als Base und Palladium(0) als Katalysator bei einer Temperatur von 110 °C in guten Ausbeuten von 72%. NMR-Spektroskopie und MALDI-ToF-MS-Analyse (siehe Abbildung 134) zeigten nach mehrfacher Umkristallisation aus Chloroform die für die oxidative Cyclisierung notwendige Reinheit der Verbindung.



**Abbildung 125: Synthese der Naphthalin-Modellverbindung**

Die Idee war zunächst die aromatischen Bestandteile des Moleküls oxidativ miteinander zu verknüpfen, sodass die Methylgruppen in direkter räumlicher Nähe zur 5-Position des Naphthalinsubstituenten stehen. In einem weiteren Schritt sollten die CH-Bindungen der Methylgruppen aktiviert werden, was zum Beispiel laut Literatur mit Hilfe von DDQ bei hoher Temperatur möglich ist.<sup>111</sup> Alternativ kann dieser Prozess durch Erhitzen des polyaromatischen Kohlenwasserstoffs mit Schwefel oder Palladium durchgeführt werden,<sup>155</sup> wobei es vermutlich zur Abspaltung des *tert*-Butylrestes

kommt. Fraglich ist, ob es zur Bildung von CH<sub>2</sub>-Brücken kommt oder zur Ausbildung von freien Radikalen, welche entweder lokalisiert oder über das gesamte Molekül verteilt sein können.



**Abbildung 126: Schematische Dehydrierung des Naphthalin-U**

Es wurde versucht, Naphthalin-Vorläufer **2-75** mit Eisen(III)chlorid in einem Gemisch aus Dichlormethan und Nitromethan bei Raumtemperatur zu planarisieren. Nach der Zugabe des Oxidationsmittels konnte eine instantane Schwarzfärbung der Reaktionslösung beobachtet werden, was auf die Bildung freier Radikale hindeutet. Es wurden Proben nach 0, 5, 15 und 30 Minuten entnommen und diese massenanalytisch untersucht. Hierbei hat sich offenbart, dass kurz nach Start der Reaktion das Edukt bereits komplett Zersetzt war. Im MALDI-ToF-MS-Spektrum konnten weder Edukt noch definierte Produkte beobachtet werden, welche einem Cycldehydrierungsprodukt oder partiell cyclisierten Nebenprodukten zugeordnet werden konnten. Solche undefinierten Reaktionsverläufe konnten in der Vergangenheit bereits beim Versuch, Naphthyleinheiten in aromatische Systeme einzubinden, beobachtet werden.<sup>156</sup> In diesem speziellen Fall könnte es auch simultan zur aromatischen Dehydrierung ebenfalls zur Aktivierung der Methylgruppen gekommen sein bzw. zur Entstehung von freien Radikalen, welche das entstehende Molekül unter den gegebenen Bedingungen destabilisieren. Änderung der Temperatur bis auf -78 °C sowie Austauschen des Oxidationsmittels gegen DDQ/ Trifluormethansulfonsäure oder Kupfertriflat/Aluminium(III)chlorid hatten ebenfalls eine Zersetzung des Startmaterials **2-75** zur Folge.

In logischer Konsequenz wurde nun der Naphthylsubstituent gegen Pyren ausgetauscht. Hierzu wurde Dibrom-U **2-74** in einer Suzuki-Kupplung mit Pyren-1-ylboronsäure

#### 4 Synthese und Charakterisierung von Graphennanostreifen und Nanographenen mit Zickzack-Strukturen

umgesetzt. Unter den der Naphthylmodellverbindung analogen Bedingungen konnte der Pyrenvorläufer **2-76** in 69% Ausbeute erhalten werden.

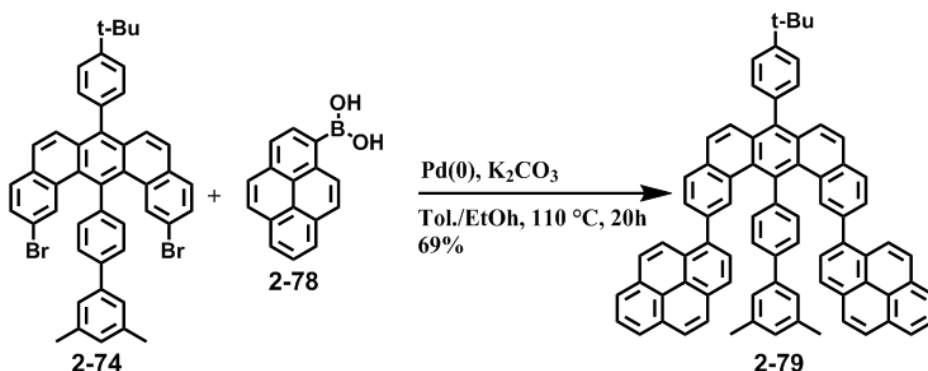


Abbildung 127: Synthese der Pyren-Modellverbindung

Auch hier sollte nun die Cyclodehydrierung unter Scholl-Bedingungen untersucht werden. Der Mechanismus, welcher dieser Reaktion postuliert zugrunde liegt, wurde von *Rathore* beschrieben<sup>157</sup> und verläuft vermutlich über die Bildung eines Radikal-Kations. Eine solche oxidative Cyclodehydrierung mit Pyrenmotiven zeigte sich bereits in der Vergangenheit als äußerst abhängig vom Substitutionsmuster der Pyreneinheiten.<sup>158-159</sup>

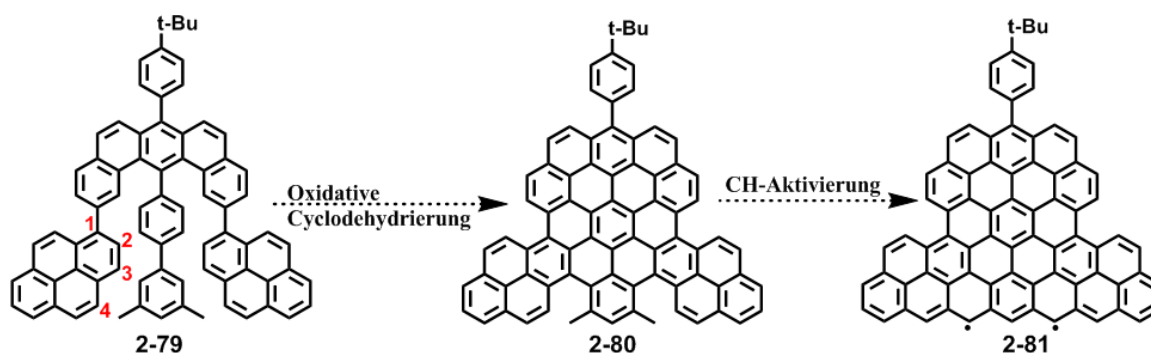
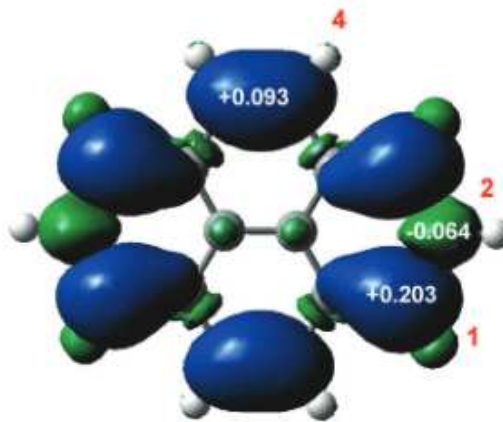


Abbildung 128: Schematische Dehydrierung des Pyren-U

In dem gezeigten Modellsystem **2-79** müssen zunächst mit Hilfe von Eisen(III)chlorid die von der Bindung zum U-Grundgerüst aus gesehenen 2- und 3-Positionen der Pyrene (siehe Abbildung 128) cyclodehydriert werden. In der Literatur wurden bisher die 3- sowie die 4-Position unter diesen Bedingungen untersucht, wobei an der letztgenannten keine Dehydrierung möglich war. Die Spindichte für das intermediär auftretende

Radikalkation des Pyrens, welche über DFT mit dem B3LYP-Funktional sowie einem 6-31G(d,p)-Basissatz errechnet wurde, sieht folgendermaßen aus:<sup>159</sup>



**Abbildung 129: Spindichte des Pyren-Radikalkations**

Hieraus ist ersichtlich, dass die Spindichte an der 1-Position bezogen auf reines Pyren am größten ist, wohingegen eine Reaktion an der 2-Position signifikant benachteiligt ist. Ein Gelingen der folgenden Cyclodehydrierung ist somit nur gewährleistet, sofern zunächst eine Dehydrierung an der in **2-79** relevanten 3-Position stattfindet. Um den Pyren-substituierten Vorläufer **2-79** oxidativ zu cyclisieren, wurde dieser bei Raumtemperatur in trockenem Dichlormethan vorgelegt und zunächst 25 Minuten mit Argon entgast. Zu dieser Lösung wurden nun 7,5 Äquivalente (pro zu entfernendem Wasserstoffatom) Eisen(III)chlorid gelöst in Nitromethan zugespritzt. Während der Reaktion wurde ein kontinuierlicher Schutzgasstrom durch die Lösung geleitet, um zu verhindern, dass entstandener Chlorwasserstoff die entstehende planarisierte Verbindung chlorieren kann. Es wurde alle fünf Minuten eine Probe entnommen und diese massenanalytisch untersucht. Wie bereits bei der Naphthalinmodellverbindung stellte sich auch in diesem Fall heraus, dass selbst bei kurzer Reaktionszeit weder Edukt noch definierte Produkte vorhanden waren. Die Tatsache, dass kein Startmaterial mehr übrig war, deutet darauf hin, dass das Molekül ebenfalls zunächst planarisiert wurde und anschließend die CH-Bindungen der Methylgruppen radikalisch aktiviert wurden. Ein Intermediat, welches diese Theorie belegen würde, konnte nicht nachgewiesen werden. Da kein definiertes Produkt gefunden werden konnte, scheint die entstandene Spezies unter den gegebenen Bedingungen instabil zu sein. Variation der Temperatur bis auf -78

#### 4 Synthese und Charakterisierung von Graphennanostreifen und Nanographenen mit Zickzack-Strukturen

°C sowie Änderung des Oxidationsmittels erbrachten ebenfalls keinen veränderten Reaktionsverlauf.

Da sowohl beim Naphthalin-U **2-75** als auch beim Pyren-U **2-79** keine erfolgreiche Cyclodehydrierung beobachtet werden konnte und dieser Befund wahrscheinlich durch die den Methylgruppen benachbarten Aromaten zustandekommt, wurde mit Tetralin auf einen Substituenten zurückgegriffen, welcher zunächst nur  $sp^2$ -Kohlenstoffe in die Nähe der  $CH_3$ -Gruppen bringt. Nach erfolgreicher Planarisierung an den aromatischen Kohlenstoffen des Grundgerüsts sollten die Cyclohexyleinheiten im Nachhinein oxidativ rearomatisiert werden.

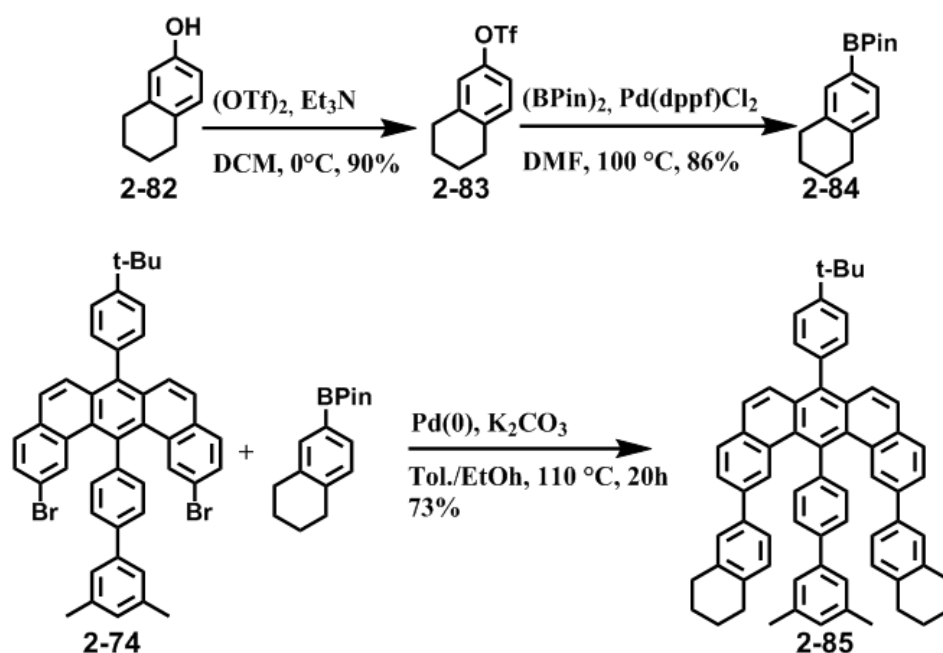
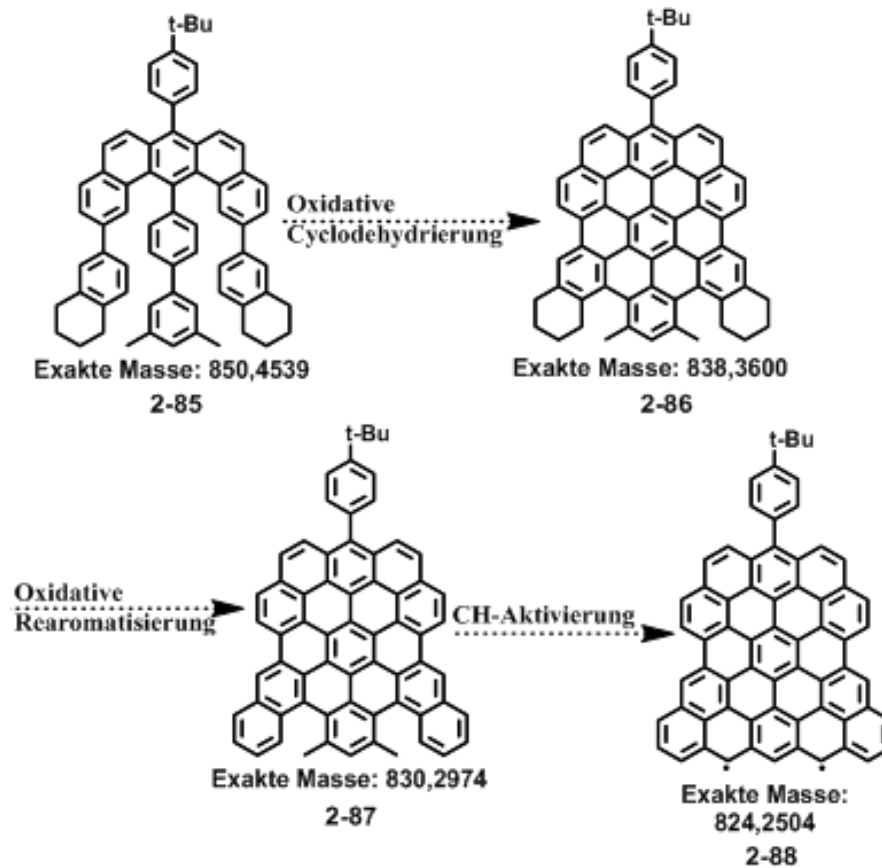


Abbildung 130: Synthese der Tetralin-Modellverbindung

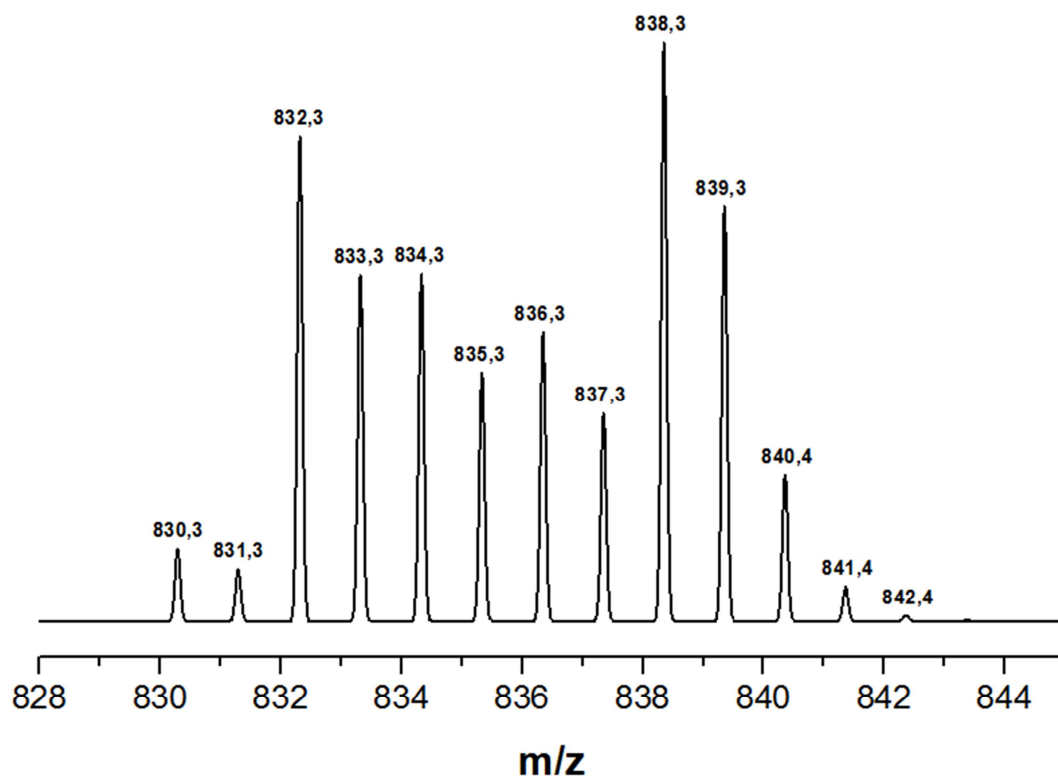
4,4,5,5-Tetramethyl-2-(5,6,7,8-tetrahydronaphthalin-2-yl)-1,3,2-dioxaborolan (**2-84**) musste in einer zweistufigen Synthese ausgehend von dem entsprechenden Alkohol dargestellt werden. Die Tetrahydronaphthalinsubstituenten wurden anschließend, wie bereits bei den vorher gezeigten Modellverbindungen, über eine analoge Suzuki-Kupplung eingeführt, wobei Tetralin-U **2-85** in 73% Ausbeute erhalten werden konnte.



**Abbildung 131: Schematische Dehydrierung des Tetralin-U**

Der Tetralin-substituierte Vorläufer **2-85** wurde bei Raumtemperatur in trockenem Dichlormethan gelöst und 25 Minuten mit Argon entgast. Zu dieser Lösung wurden 7.5 Äquivalente (pro zu entfernendem Wasserstoffatom) Eisen(III)chlorid gelöst in Nitromethan zugegeben. Es wurde alle fünf Minuten eine Probe entnommen und diese massenanalytisch untersucht. Erstaunlicherweise wurde analog den vorangegangenen Modellsystemen ebenfalls der komplette Verbrauch des Eduktes festgestellt, jedoch kein definiertes Endprodukt. Die Reaktionstemperatur wurde anschließend auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gesenkt, um mögliche Intermediate abfangen zu können. Nach einer Reaktionszeit von nur fünf Minuten wurde bei diesen Bedingungen folgendes Massenspektrum im Bereich des Zielproduktes **2-86** aufgenommen:





**Abbildung 132: MALDI-ToF Spektrum nach der Cyclodehydrierung von 2-85 bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  nach fünf Minuten**

Anhand des gezeigten Spektrums ist ersichtlich, dass dieses Mal eine Reaktion stattgefunden hat, welche in einem Gemisch aus definierten Molekülen resultiert. Zunächst können die Signale bei 838.3 – 842.4 dem komplett an den Aromaten dehydrierten System **2-86** zugeordnet werden. Weiterhin sind Signale bis zu einem Masse/Ladungsverhältnis von 830.3 deutlich beobachtbar, welche das Isotopenmuster eines reinen Kohlenwasserstoffs aufweisen. Diese können dem bereits vollständig rearomatisierten Produkt **2-87** zugeordnet werden. Die Signale zwischen den genannten Massenbereichen können vollständig dehydrierten aber partiell rearomatisierten Zwischenprodukten zugeordnet werden. Dies ist ein erster Hinweis darauf, dass die Planarisierung der Modellverbindungen an den Aromatenbereichen unter oxidativen Bedingungen mit Eisen(III)chlorid durchaus funktioniert, sofern sich die Methylgruppen nicht in deren Nähe befinden. Da Proben, welche nach zehn Minuten oder später genommen wurden, erneut kein definiertes Produkt aufwiesen, ist dies der Beweis, dass, sobald ein vollständig aromatisches System in Nähe zu den Methylgruppen steht, diese unter Verlust der Stabilität des Moleküls aktiviert werden

können. Nach der vollständigen Rearomatisierung entsteht somit die gleiche Situation wie beim Naphthalin-Modell **2-75**. Eine Aromatisierung der Cyclohexyleinheiten konnte auch unter Verwendung anderer Oxidationsmittel selbst bei niedrigen Temperaturen nicht unterdrückt werden, sodass auch ausgehend vom Tetralinsubstituierten U-Monomer keine Modellverbindung als Ausschnitt eines 6-ZGNRs erfolgreich erhalten werden konnte. Als letzter Versuch dieser vorgestellten Reihe an Modellsystemen wurde Dibrom-U **2-74** unter den bekannten Suzuki-Bedingungen mit Toluyl-Substituenten modifiziert. Diese Verbindung sollte nach erfolgreicher Cyclodehydrierung die vier Methylgruppen in räumliche Nähe zueinander bringen, um diese entweder direkt zu schließen oder alternativ über chemische Modifikation unter Erweiterung des  $\pi$ -Systems des entstehenden PAHs in C=C-Brücken zu überführen, wie in folgender Abbildung schematisch dargestellt ist:

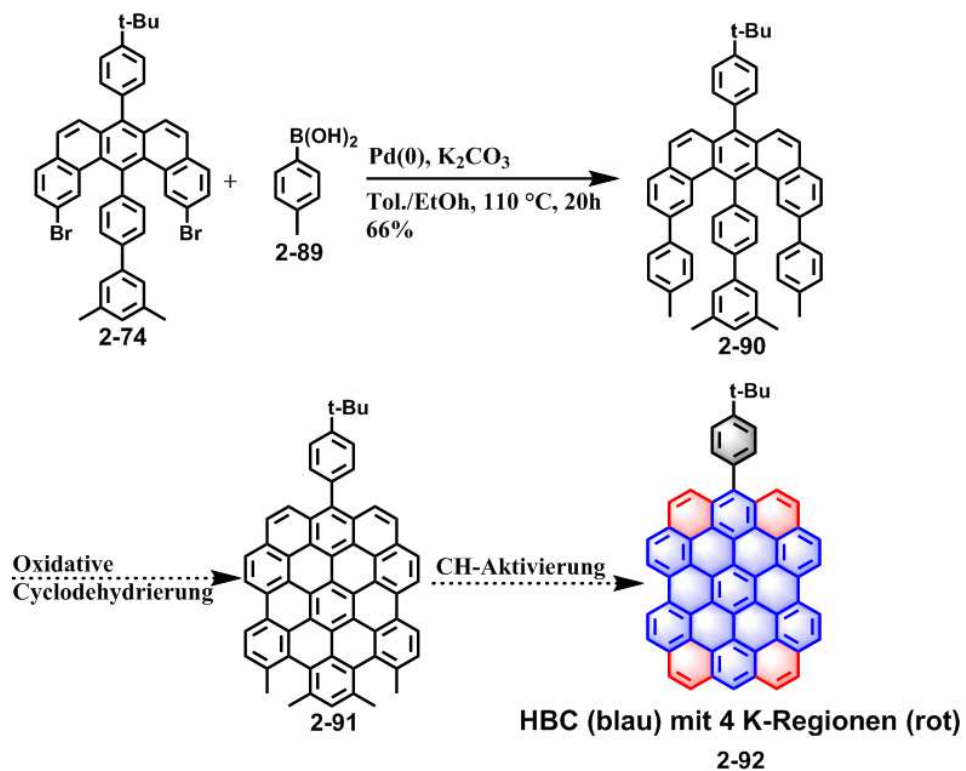
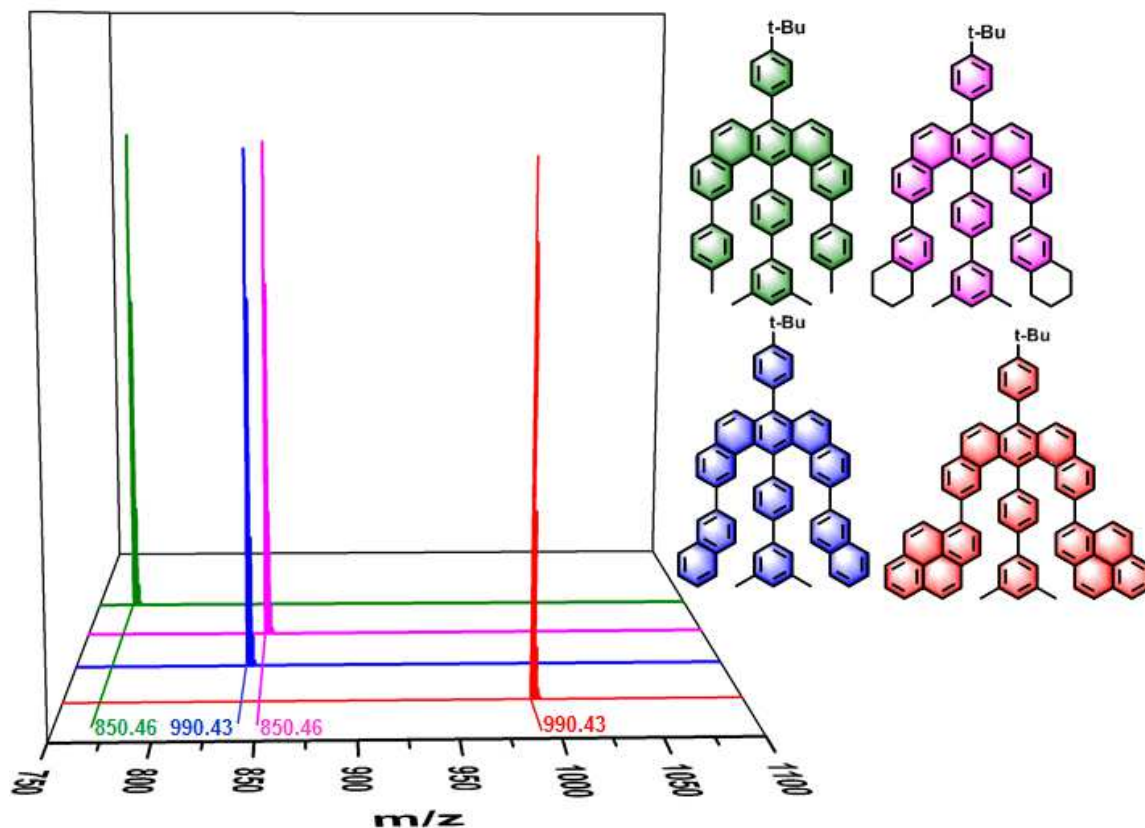


Abbildung 133: Synthese des Toluyl-U und dessen schematische Dehydrierung zu HBC mit vier K-Regionen

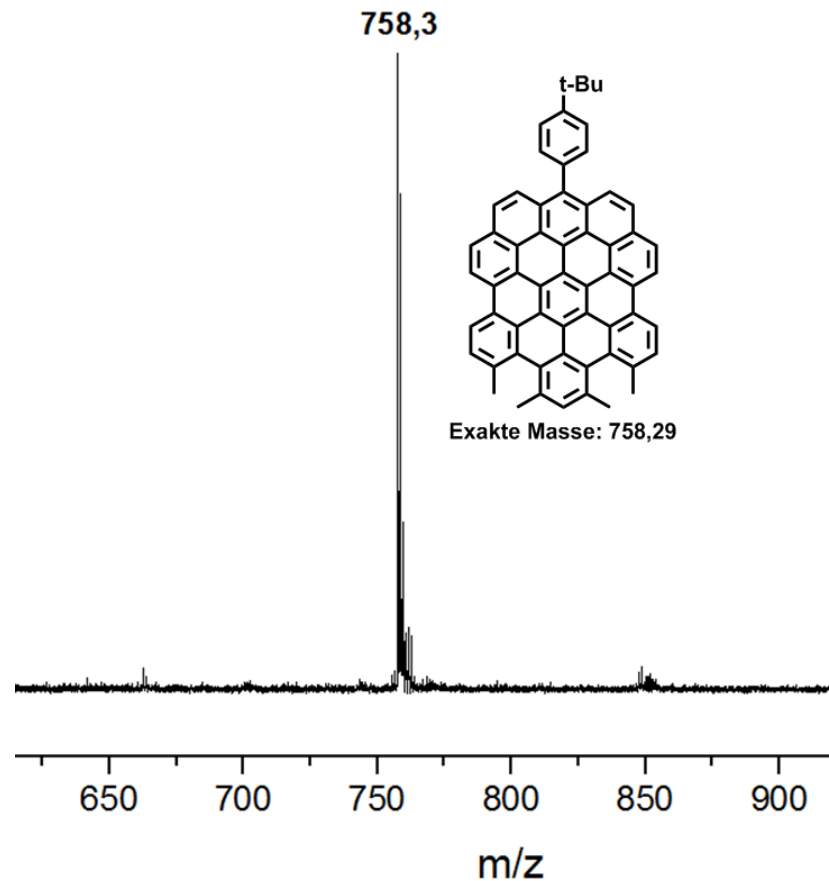
#### 4 Synthese und Charakterisierung von Graphennanostreifen und Nanographenen mit Zickzack-Strukturen

Das Toluyl-Vorläufermolekül **2-90** konnte in 66% Ausbeute isoliert werden. Die MALDI-ToF-MS-Spektren aller der in diesem Kapitel vorgestellten Modellsysteme sind in folgender Abbildung zusammengefasst und beweisen deren erfolgreiche Synthese:



**Abbildung 134: MALDI-ToF-MS-Spektren der Modellverbindungen**

Die Planarisierung zu **2-91** wurde erneut mit Eisen(III)chlorid und einem Lösungsmittelgemisch aus Dichlormethan und Nitromethan unter Schutzgas bei Raumtemperatur durchgeführt. Es wurden Proben zur Massenanalyse nach 5, 10 und 15 Minuten entnommen um den Reaktionsverlauf zu verfolgen. Es konnte gezeigt werden, dass bereits nach dieser kurzen Reaktionsdauer von wenigen Minuten die Cyclodehydrierung des aromatischen Kerns trotz des sterischen Anspruchs der vier Methylgruppen vollständig war. Auch nach 15 Minuten konnte noch keine Chlorierung des PAHs **2-91** durch freigesetzten Chlorwasserstoff, dessen Zersetzung oder anderweitige Nebenprodukte im MALDI-ToF-Spektrum detektiert werden:



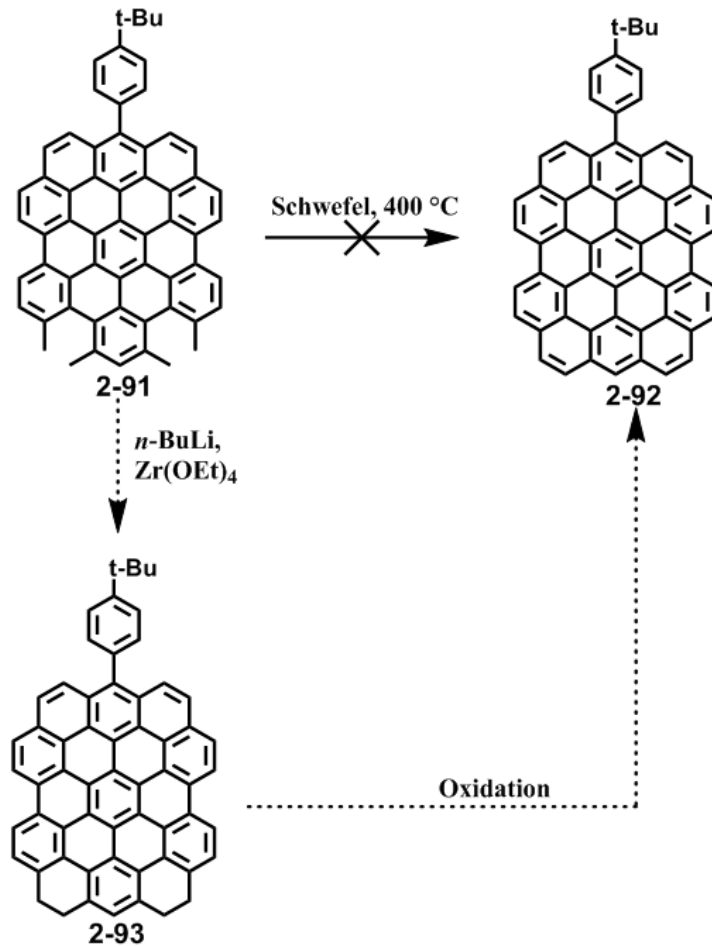
**Abbildung 135: MALDI-ToF-MS-Spektrum von 2-91 nach fünf Minuten Reaktionszeit**

Die Stabilität der erhaltenen Verbindung **2-91** auch unter oxidativen Bedingungen zeigt erneut, dass das Misslingen der Planarisierung der vorangegangenen Modellsysteme definitiv mit den den Methylgruppen benachbarten Aromaten in Verbindung stehen muss, welche nun in diesem Fall nicht mehr vorhanden sind. Eine Überbrückung der jeweils zu einander benachbarten Methyle, im Idealfall unter Dehydrierung dieser zu C-C-Doppelbindungen, würde im bisher nicht synthetisch zugänglichen HBC mit vier K-Regionen resultieren (siehe Abbildung 133). Nachdem bisher nur solche Derivate mit ein bis drei Zickzackbereichen erfolgreich in der Vergangenheit dargestellt werden konnten, wäre dies ein weiterer synthetischer Durchbruch auf dem Weg zu Circumcoronen, welches HBC mit sechs K-Regionen entspricht und dessen elektronische und strukturelle Eigenschaften bisher nur Gegenstand theoretischer Studien waren.<sup>160-164</sup>

#### 4 Synthese und Charakterisierung von Graphennanostreifen und Nanographenen mit Zickzack-Strukturen

Eine Variante, zwei benachbarte Methylgruppen miteinander zu verknüpfen wurde bereits 1932 von Berger et. al. gefunden.<sup>165</sup> Hier wurde *o,o'*-Bitoluyll, bei welchem die zwei Methylgruppen zur thermischen Cyclisierung unter Wasserstoffverlust geeignet zueinander stehen, in einer Schwefelschmelze bereits bei einer relativ niedrigen Temperatur von 250 °C erfolgreich in 50% Ausbeute zu Phenanthren umgesetzt. In dem System von **2-91** sollten die Voraussetzungen zur erfolgreichen Cyclisierung unter den genannten Bedingungen noch besser sein, da die Methylgruppen bereits durch die erfolgte Planarisierung zueinander gedreht wurden. PAH **2-91**, welches im Gegensatz zu den bereits berichteten HBC-Derivaten mit zwei K-Regionen<sup>97</sup> die Zickzackbereiche in „*ortho*-Position“ zueinander trägt, wurde zusammen mit Schwefelpulver auf eine Temperatur von 250 °C über Nacht erhitzt. Die erstarrte Schmelze wurde anschließend in Dichlormethan suspendiert und über Cellite gefiltert. Das Filtrat wurde mittels MALDI-ToF-MS-Spektroskopie analysiert. Es hat sich herausgestellt, dass bei 250 °C kein Massenverlust durch Wasserstoffeliminierung stattfindet, sodass nur Startmaterial gefunden werden konnte. Die Reaktionstemperatur wurde nun bis auf 400 °C erhöht. Die Aufreinigung fand analog der niedrigeren Temperatur statt, und der Rückstand wurde erneut massenanalytisch untersucht, wobei sich zeigte, dass es lediglich zum Verlust der *tert*-Butyl-Gruppe und des Phenylrestes kam, ohne weitere Isotopenverteilung bei niedrigeren Massen von zwei oder vier, welche einer Schließung einer oder beider Methylpaare entsprechen würde.

Die bei kleinen beweglichen Molekülen funktionierende CH-Aktivierung der Methylgruppen lässt sich folglich bei großen polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen nicht analog durchführen, höchstwahrscheinlich bedingt durch die geringe Löslichkeit des Moleküls in Schwefel oder die elektronische Situation innerhalb des  $\pi$ -Systems und die daraus resultierende chemische Inertheit an den CH<sub>3</sub>-Gruppen bedingt. Da eine direkte Umwandlung in eine C-C-Brücke scheinbar nicht möglich war, wurde versucht die Methylgruppen zunächst in Ethylenbrücken zu überführen (siehe Abbildung 136). In der Literatur wurde dies mit Hilfe des Systems *n*-Butyllithium/Zirkonium(IV)Ethanolat bereits ebenfalls an *o,o'*-Bitoluyll als Modellsystem gezeigt.<sup>166</sup>



**Abbildung 136: Herangehensweise um HBC mit 4 K-Regionen darzustellen**

Zunächst musste *in-situ* Dibutylzirconium(II)ethanolat durch langsame Zugabe von *n*-Butyllithium in Hexan zu einer Lösung von Zirconium(IV)ethanolat in THF bei  $-78\text{ °C}$  präpariert werden. Zu dieser Lösung wurde nun das Kohlenwasserstoffsubstrat **2-91** langsam in THF zugegeben und über einen Zeitraum von zwei Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wurde über Nacht auf  $80\text{ °C}$  erhitzt. Es fiel direkt auf, dass nach Zugabe des PAHs **2-91** zur reaktiven Spezies des Zirconiums die Lösung sich nicht wie bei der Modellreaktion des Dimethylbiphenyls tiefrot färbte. Auch die Massenanalyse zeigte, dass das Edukt unverändert blieb. Das Lösungsmittel wurde anschließend auf Dibutylether geändert, um auf eine Reaktionstemperatur von bis zu  $140\text{ °C}$  gehen zu können. Auch unter diesen drastischen Bedingungen kam es nicht zur Aktivierung der Methylgruppen, was letztendlich vermutlich auf die geringe Löslichkeit von **2-91** zurückzuführen ist. Unklar ist ebenfalls, ob eine gewisse Beweglichkeit der die involvierten Methylgruppen tragenden Aromaten für die

## 4 Synthese und Charakterisierung von Graphennanostreifen und Nanographenen mit Zickzack-Strukturen

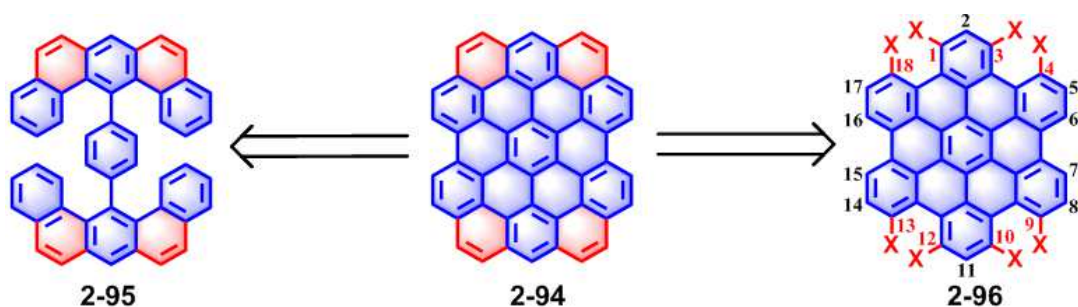
erfolgreiche C-C-Bindungsbildung unbedingt notwendig ist, wie dies beim Fall des Biphenyls gegeben ist. Auch die direkte Bromierung oder Oxidation der Methylgruppen war aufgrund der Unlöslichkeit des Moleküls nicht durchführbar. Diese Varianten der Methylfunktionalisierungen werden in kommenden Abschnitten anhand einer anderen Verbindung noch näher beschrieben.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass ausgehend von den basierend auf Dibrom-U **2-74** synthetisierten Modellsystemen wegen den genannten Gründen keine Ausschnitte der 6-ZGNRs synthetisch zugänglich sind, sodass der Entwurf einer alternativen Synthesestrategie sich als unabkömmlich herausstellte.

### 4.4 Synthese und Charakterisierung von HBC mit vier K-Regionen

Motiviert vom Ansatz des Toluyl-Modells als Vorläufer für **2-92** wurde nach eleganten Möglichkeiten gesucht, HBC mit vier K-Regionen anderweitig darzustellen, da dieses einen hochsymmetrischen Ausschnitt aus 6-ZGNRs darstellt und interessante elektronische Eigenschaften aufgrund der Kantenstruktur des Moleküls erwartet werden.

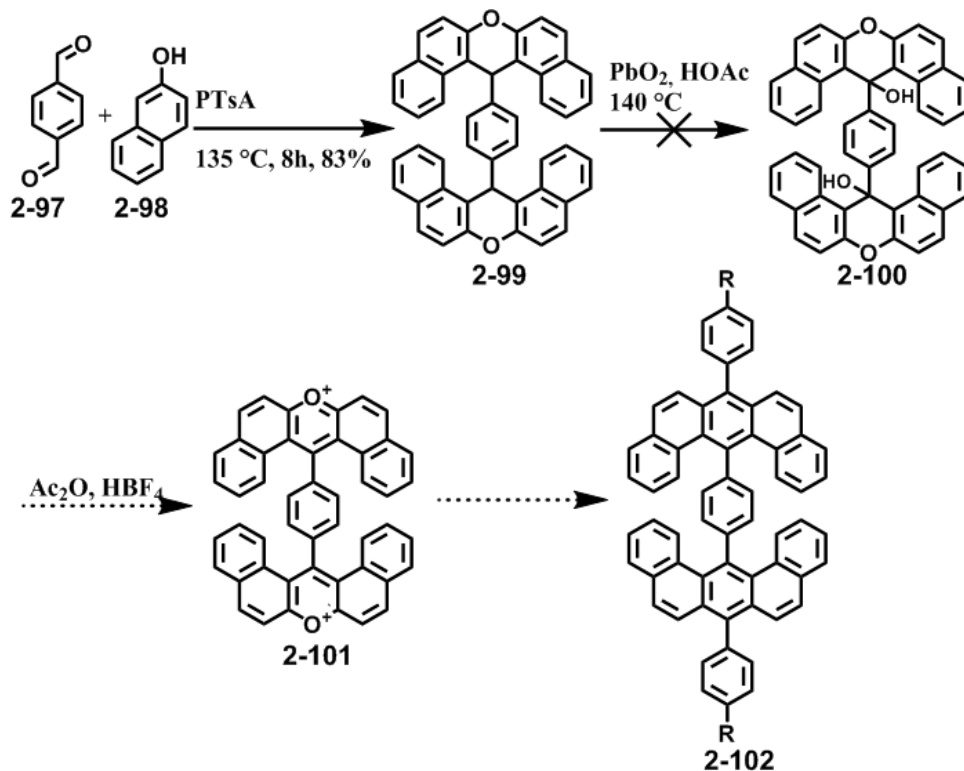
Da die synthetische Auswahl für das Einführen von Zickzack-Rändern relativ begrenzt ist und nicht auf die Planarisierung von reinen Oligophenylen-Vorläufern zurückgegriffen werden kann, ergeben sich zunächst zwei retrosynthetische Ansätze, welche in folgender Abbildung zusammengefasst sind:



**Abbildung 137: Mögliche Syntheserouten zu HBC mit vier zusätzlichen K-Regionen**

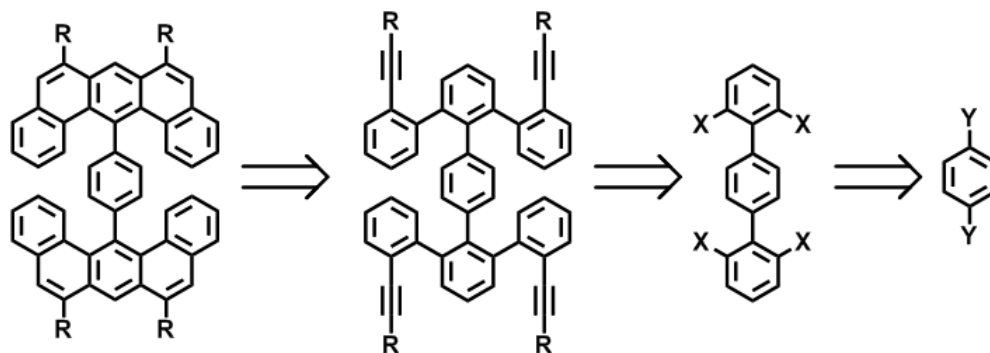


Als einfachste Möglichkeit, um HBC mit vier zusätzlichen C<sub>2</sub>-Einheiten zu überbrücken, könnte man als erstes daran denken, direkt von HBC auszugehen, welches an den 1, 3, 4, 9, 10, 12, 13 und 18 Positionen achtfach vorfunktionalisiert ist (rote X in **2-96**, Abbildung 137). Die Einführung von Zickzackkanten ausgehend von Methyl, Bromomethyl oder anderen funktionellen Gruppen hat sich als nicht trivial erwiesen, sodass diese Funktionalitäten nicht in Frage kommen. Weiterhin ist die Darstellung eines octafunktionellen HBCs nicht mit hoher Regioselektivität ausgehend von etablierten HBC-Synthesen wie der Cyclotrimerisierung von substituierten Tolanen sowie Diels-Alder-Reaktion von entsprechenden Ausgangsmaterialien durchführbar. Daher erschien es als plausibler, ein „doppelt U-förmiges“ Molekül **2-95** zu entwerfen, welches im Nachhinein planarisiert werden kann. Großer Vorteil dieser Methode sind die bereits vorinstallierten K-Regionen. Erste Versuche der Synthese von **2-95** basierten konsequenterweise auf der Pyryllium-Chemie des U-Modellsystems, wodurch nach Umsetzung des Pyrylliumsalzes löslichkeitsvermittelte Gruppen eingeführt werden sollten. Um das dimere U aufzubauen, wurde Terephthalaldehyd (**2-97**) im ersten Schritt mit Naphthalin-2-ol umgesetzt, um das doppelte xanthenartige Gerüst **2-99** aufzubauen. Die mit *p*-Toluolsulfonsäure katalysierte Schmelzreaktion wurde in einem Druckrohr durchgeführt. Nach acht Stunden bei 135 °C wurde die erstarrte Schmelze gemörsert und mit Ethanol gewaschen. Hierbei konnte 1,4-Bis(14H-dibenzo[a,j]xanthen-14-yl)benzol (**2-99**) in 83% Ausbeute als farbloser Feststoff erhalten werden. Es wurde nun versucht, die erhaltene Verbindung mit Hilfe von Blei(IV)oxid in Essigsäure zu oxidieren, um **2-100** anschließend in das entsprechende doppelte Pyrylliumsalz als wichtiger Schlüsselschritt überführen zu können. Die Reaktionslösung wurde auf 140 °C erhitzt und alle zehn Stunden massenanalytisch untersucht, mit dem Ergebnis, dass auch nach mehreren Tagen nur Spuren des Produktes entstanden waren. Die sehr geringe Löslichkeit von **2-99** verhindert also offenbar den Erfolg der in Abbildung 138 vorgeschlagenen Synthesestrategie.



**Abbildung 138: Erster Versuch zur Synthese eines U-Dimers als Vorstufe zu "Tetrazickzack-HBC"**

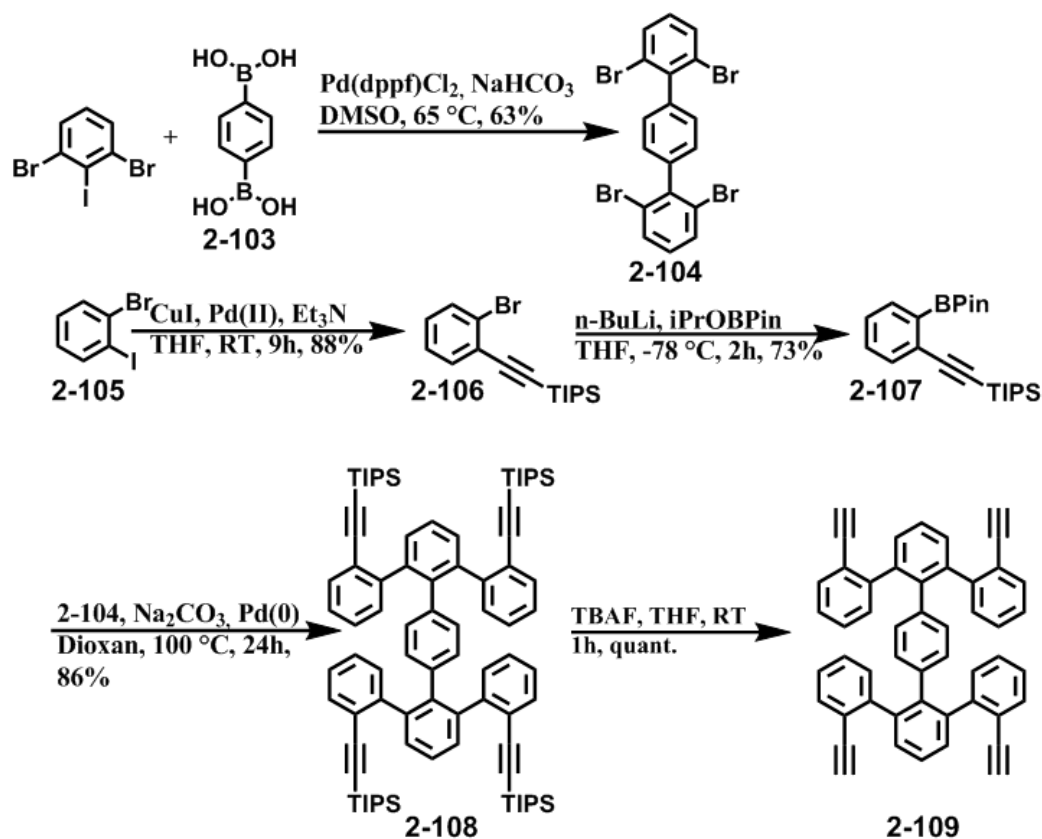
Die Einführung von Löslichkeitsvermittelnden Gruppen wie beispielsweise *tert*-Butylgruppen war somit zwingend notwendig. Generell konnte die neue Idee analog den U-Monomeren ohne externen Phenylsubstituent **2-35** gestaltet werden. Eine direkte vierfache Cyclisierung der freien Ethynyle war jedoch keine Option, da zum einen die Ausbeute dieser Reaktion bei mehrfacher Umsetzung sehr gering ausfällt und zum anderen diese Funktionen zum Einführen der Alkylsubstituenten genutzt werden sollte. Der Aufbau des Doppel-U, bei welchem die beiden Benzo[*m*]tetraphene durch eine Phenyleneinheit verknüpft sind, musste ausgehend von der kleinsten aromatischen Untereinheit, Benzol, erfolgen. In einem ersten Schritt wird dieses zum Terphenyl erweitert und anschließend vier weitere Phenylreste eingeführt unter gleichzeitiger Vorinstallation der Ethynyle, welche letztendlich zu den vier C<sub>2</sub>-Brücken des im finalen Schritt planarisierten HBC mit vier K-Regionen umgewandelt werden. Die Grundidee ist retrosynthetisch in folgender Abbildung dargestellt:



**Abbildung 139: Retrosynthese des vierfach substituierten Doppel-U ausgehend von Benzol**

Die eleganteste Umsetzung des gezeigten Schemas ging von 1,4-Phenylendiboronsäure als Benzolderivat aus. Diese wurde mit frisch hergestelltem 1,3-Dibrom-2-iodobenzol in einer modifizierten Suzuki-Kupplung mit  $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$  als Katalysator, Natriumhydrogencarbonat als Base und DMSO als Lösungsmittel zwei Tage bei  $65\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt, um Terphenyl **2-104** in 63% Ausbeute zu erhalten. Bemerkenswerterweise konnten keine dehalogenierten oder oligomerisierten Nebenprodukte beobachtet werden, sodass sich diese Variante der Kreuzkupplung als extrem chemoselektiv erweist. Um nun alle vier Bromatome mit weiteren Phenyluntereinheiten unter simultanem Einbau der Ethynyle substituieren zu können, musste zunächst Triisopropyl((2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-ethynyl)silan (**2-107**) in zwei Stufen hergestellt werden. Dieser Baustein wurde durch selektive Sonogashira-Hagihara-Kupplung von 1-Iod-2-brombenzol mit TIPS-Acetylen gefolgt von der Borylierung mit *n*-BuLi und 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan synthetisiert. Die beiden Verbindungen (**2-107**) und (**2-104**) wurden nun in einer vierfachen Suzuki-Kupplung miteinander umgesetzt. Nach Misslingen der Reaktion unter Standardbedingungen konnte durch Optimierung der Reaktionsbedingungen ein Katalysator/Base/Lösungsmittel-Systeme gefunden werden, sodass diese Reaktion mit  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4/\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Dioxan}$  als optimale Kombination bei einer Temperatur von  $100\text{ }^\circ\text{C}$  erfolgreich in Ausbeuten von bis zu 86 % durchgeführt wurde. Nach quantitativer Entschützung der Ethinylgruppen mit TBAF war das Grundgerüst des Doppel-U **2-109** somit aufgebaut:

#### 4 Synthese und Charakterisierung von Graphennanostreifen und Nanographenen mit Zickzack-Strukturen



**Abbildung 140: Aufbau des Grundgerüsts des Doppel-U**

Da eine direkte Cyclisierung von **2-109** wie bereits erwähnt aus den genannten Gründen nicht in Frage kommt, wurden die Acetylenfunktionen im Folgenden unter Sonogashira-Hagihara-Bedingungen mit 4-*tert*-Butyl-Phenyljodid umgesetzt. Hintergedanke war hier einerseits die Nutzung der Phenyle zur Stabilisierung der Zickzackkanten, mit welchen diese verknüpft sind, andererseits sollen die später frei drehbaren alkylsubstituierten Aromaten die Löslichkeit des PAHs in gängigen organischen Lösungsmitteln fördern. Als Nebeneffekt sind diese an den Dreifachbindungen angebrachten Aromaten in der Lage, die bei der geplanten sich anschließenden elektrophilen Cyclisierung zu **1-112** auftretenden positiven Ladungen zu stabilisieren.

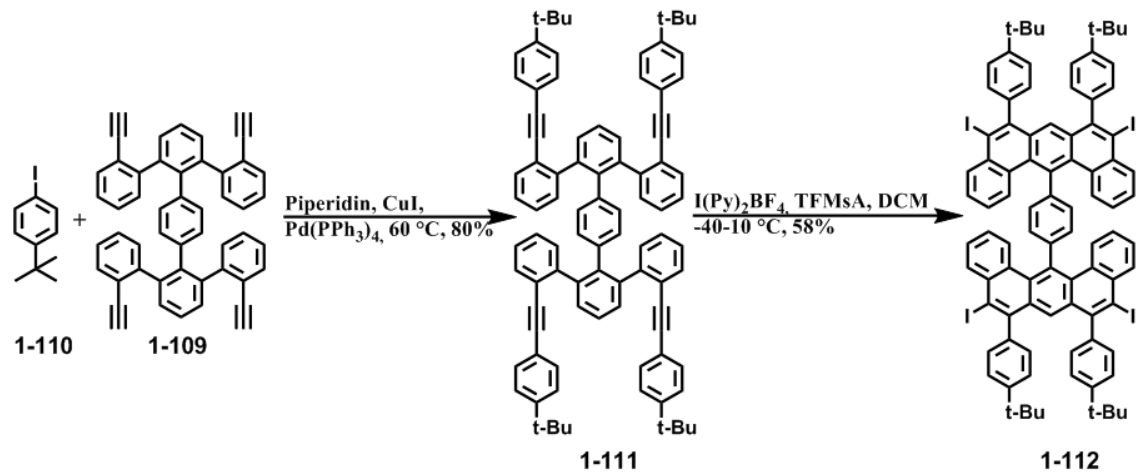


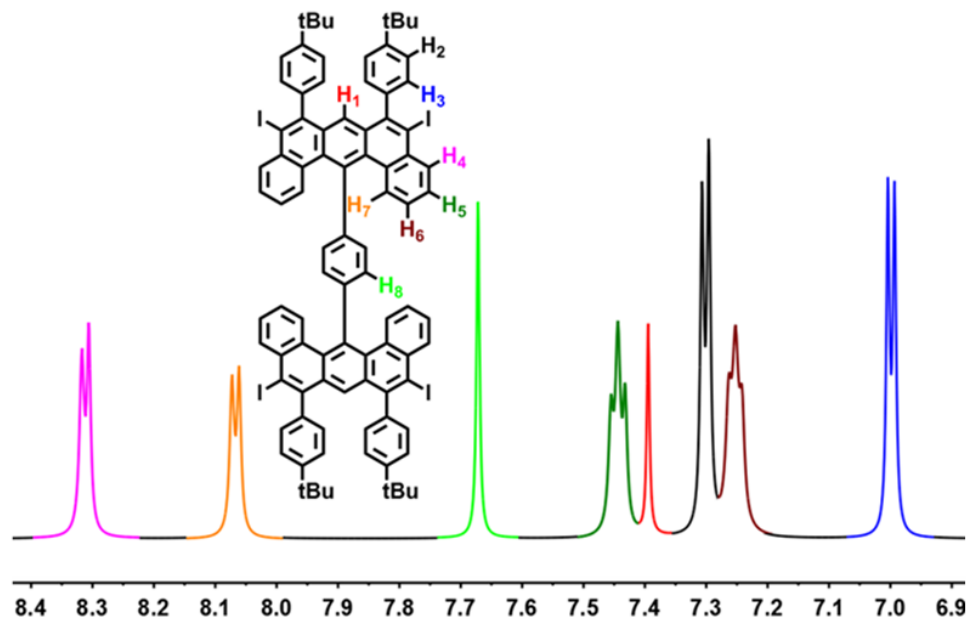
Abbildung 141: Synthese von 1-112

Zunächst wurde versucht, **2-109** bei Raumtemperatur mit Hilfe von Pd(II)/CuI/Et<sub>3</sub>N zu substituieren, wobei es lediglich zur Zersetzung des Startmaterials kam. Da ein selbst in Tetrachlorethan unlösliches Produkt entstand, welches nicht im MALDI-ToF detektierbar war, kam die Vermutung auf, dass das Edukt über die Ethynylfunktionen unter den gegebenen Bedingungen polymerisiert ist. Um die Dreifachbindungen für die erforderliche Kreuzkupplungsreaktion stärker zu aktivieren, wurden anschließend harschere Bedingungen mit Piperidin als Base und Lösungsmittel und Palladium(0) als Katalysator bei einer für die Substitution von Iod hohen Temperatur von 60 °C getestet. Bereits nach vier Stunden konnte eine erfolgreiche vierfache Kupplungsreaktion via Dünnschichtchromatographie und MALDI-ToF-MS festgestellt werden. Der Vorläufer für das Doppel-U **1-111** konnte somit in 80% Ausbeute als leicht gelber kristalliner Feststoff erhalten werden. Es stellte sich nun die Frage, welches Elektrophil in der Lage ist, die vier Ethynyle effizient mit den jeweils benachbarten Phenylen zu den Benzo[m]tetrapheneinheiten cycloaromatisieren zu können. Es wurde eine direkte Cyclisierung mit Hilfe von einem Gemisch aus Trifluoressigsäure und Trifluormethansulfonsäure als starke Protonendonoren untersucht. Bei Zugabe von **1-11** zum Lösungsmittel konnte eine instantane starke violette Färbung der Lösung beobachtet werden, woraus geschlossen werden konnte, dass eine Reaktion stattgefunden hat. Analyse des Reaktionsverlaufs mittels Dünnschichtchromatographie und FD-Masse zeigte, dass eine komplexe Mischung aus partiell geschlossenen und teilweise oxidierten Produkten entstanden ist.

#### 4 Synthese und Charakterisierung von Graphennanostreifen und Nanographenen mit Zickzack-Strukturen

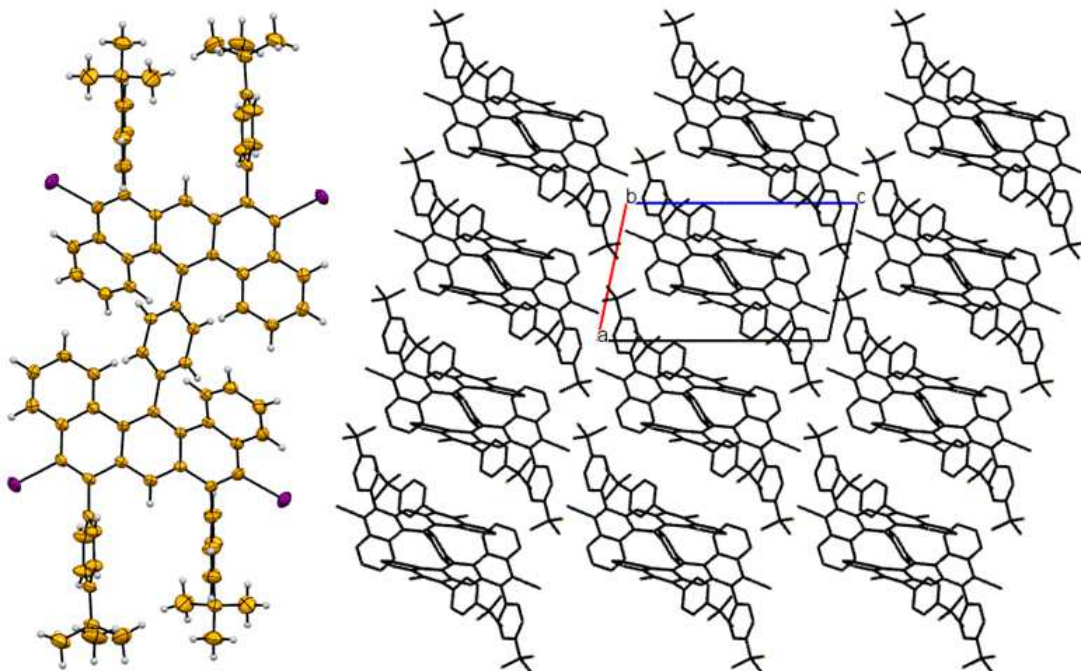
Das Elektrophil wurde anschließend zu Iodoniumionen gewechselt. Handhabbar können diese beispielsweise durch Verwendung von Iodmonochlorid gemacht werden, welches bei 0 °C kristallin und unter Lichtausschluss relativ stabil ist. In der Vergangenheit konnten durch Verwendung dieses Reagenzes bereits Dreifachbindungen, welche mit einem benachbarten Aromaten einen Sechsring ausbilden können, auch in großen PAHs mit mehreren solcher Funktionen in sehr hohen Ausbeuten cyclisiert werden.<sup>95,167-168</sup> Es wurde eine einmolare Lösung aus Iodmonochlorid in Dichlormethan frisch hergestellt und diese bei -78 °C zu **1-111** gelöst in Dichlormethan langsam zugetropft. Nach vier Stunden bei dieser Temperatur wurde die Reaktion mit Natriumsulfit beendet und via FD-Masse untersucht. Es hat sich gezeigt, dass partiell Cyclisierungen der substituierten Ethinyle stattgefunden haben, bei der vierten zu schließenden Dreifachbindung jedoch kam es unerwarteterweise zur direkten Addition von Iodmonochlorid. Diese hier unerwünschte Nebenreaktion ist normalerweise nur in speziellen Fällen bei Raumtemperatur bekannt.<sup>169</sup> Auch bei niedrigeren Temperaturen bis -100 °C ließ sich dies nicht vollständig unterdrücken. Es wurde daher zu einem Syntheseprotokoll unter milderer Bedingungen übergegangen, welches durch Goldfinger et al. etabliert wurde.<sup>170</sup> Hierzu wird zunächst *in-situ* Iodoniumtetrafluoroborat durch Zugabe von zwei Äquivalenten Trifluormethansulfonsäure zu Bis(pyridin)iodonium(I)tetrafluoroborat, welches unter Lichtausschluss als stabiler Feststoff vorliegt, in Dichlormethan bei Raumtemperatur freigesetzt. Anschließend wird das Substrat gelöst in wenig Dichlormethan bei -40 °C in einer Portion zugegeben. Bei ersten Versuchen stellte sich heraus, dass laut FD-Masse nach vier Stunden Reaktionszeit eine komplexe Mischung aus partiell iodsubstituierten und wasserstoffsubstituierten Cyclen entstanden sein muss. Dies lässt sich nur erklären, falls Protonen von der Trifluormethansulfonsäure als Konkurrenz elektrophil zu Iodoniumionen auftreten. Zudem wurden auch Produkte gefunden, welche mehr als vier Iodatome trugen. Bereits bei Zugabe des kommerziell erworbenen sogenannten Barluenga-Reagenzes zum Lösungsmittel konnte eine tiefviolette Färbung beobachtet werden, welche auf die die Reaktion störende Freisetzung von Iod hindeutet.

Der erste Punkt wurde versucht zu umgehen, indem das Verhältnis zwischen Säure und Iodreagenz von 2:1 auf 1:1 umgestellt wurde. Auf diese Art ist ein Äquivalent der freigesetzten Pyridinliganden verfügbar, um mit überschüssiger Säure abzureagieren, sodass diese nicht mehr als Elektrophil zur Verfügung steht. Da das gekaufte Reagenz stets Iod enthielt, wurde dieses nun frisch vor der Reaktion ausgehend von Silbertetrafluoroborat auf Siliziumdioxid, Pyridin und Iod hergestellt. Direkt fiel auf, dass der so erhaltene Feststoff im Gegensatz zum länger gelagerten Reagenz farblos war. Bei Zugabe der Substanz zu Dichlormethan als Lösungsmittel trat ebenso kein Farbumschlag auf. Erst bei Addition der Trifluormethansulfonsäure konnte man anhand der rosa-Färbung der Lösung die Freisetzung von Iodoniumionen beobachten. Nach Zugabe der vierfach zu schließenden Verbindung **1-111** und vier Stunden Rühren unter Erwärmung bis auf 10 °C konnte anhand der Dünnschichtchromatographie und der Masse festgestellt werden, dass ausschließlich ein mit vier Iodaten substituiertes Produkt entstanden ist. Anhand des hochsymmetrischen <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums konnten alle auftretenden scharfen Protonensignale eindeutig der Zielverbindung **1-112** zugeordnet werden. Zur Iodierung an den zahlreich vorhandenen Aromaten in **1-111** kam es unter den hier vorliegenden Reaktionsbedingungen nicht, sodass sich diese als ausgesprochen selektiv erwiesen.



**Abbildung 142:** Aromatischer Bereich des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **1-112** gemessen in Tetrachlorethan bei 100 °C mit Zuordnung der einzelnen Protonensets





**Abbildung 143: Ansicht der molekularen Struktur von 1-112 erhalten durch Einkristallstrukturanalyse (links) und molekulare Packung (rechts)**

Um zu verifizieren, dass alle vier Iodatome tatsächlich an den vorgesehenen Positionen sitzen und die Cyclisierung zweifellos erfolgreich war, wurde **1-112** einer Einkristallstrukturanalyse unterzogen. Ein Kristall wurde in mit Ethanol überschichtetem Dichlormethan über drei Wochen in einem NMR-Röhrchen wachsen gelassen. Die Einkristallstruktur von **1-112** bestätigt die Verdrehung des Moleküls, welches eine  $C_1$ -Symmetrie adaptiert. Die zwei in sich stark verdrillten Benzotetrapheneinheiten sind dabei unabhängig voneinander durch den flexiblen Phenylen-Spacer, durch welchen sie voneinander getrennt sind.

Da das eigentliche Ziel war, HBC mit vier extra K-Regionen als reinen polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoff zu synthetisieren, um dessen Eigenschaften klar mit denen von 6-ZGNRs in Verbindung bringen zu können, wurde zunächst versucht, die vier Iodatome der cyclisierten Verbindung zu entfernen. Hierbei konnte beobachtet werden, dass deren Eliminierung mit *n*-Buli und Methanol neben der Entstehung vieler undefinierter Produkte begleitet wird, von der Addition von einem und zwei Sauerstoffatomen an **1-112**. Vermutlich können diese an den jeweils mittleren Positionen der jeweiligen Zickzackkanten unter Ausbildung eines chinoiden und damit sehr stabilen Systems addieren, wie in Abbildung 144 dargestellt :

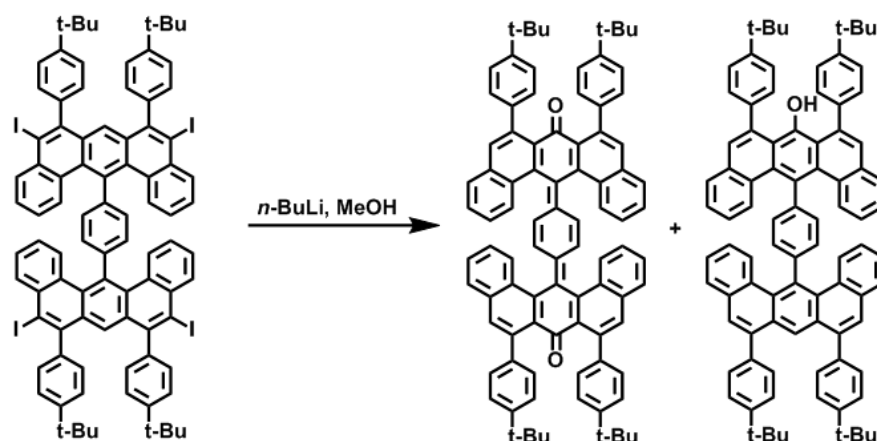


Abbildung 144: Mögliche Produkte beim Versuch der Dehalogenierung von 1-112

Somit stellte sich heraus, dass die zunächst ausschließlich zum Erfolg der vierfachen Cyclisierung eingeführten Iodatome letztendlich die Stabilisierung des Doppel-U ermöglichen. Auf die Auswirkungen der Iodatome auf die Eigenschaften der Endverbindung wird im Folgenden noch eingegangen. Im finalen Schritt sollte der dimere U-Vorläufer nun zu HBC mit vier K-Regionen planarisiert werden, wobei dies aufgrund der stark verdrehten molekularen Struktur der Verbindung **1-112** erschwert sein dürfte. Um eine Chlorierung an den offensichtlich sehr reaktiven Positionen der Zickzackkanten von vornerein ausschließen zu können, wurden hierzu Bedingungen gewählt, welche dies nicht zur Folge haben.

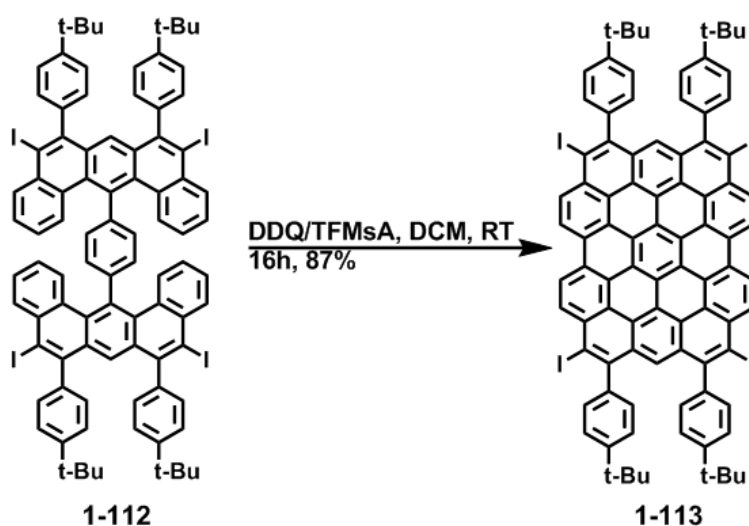
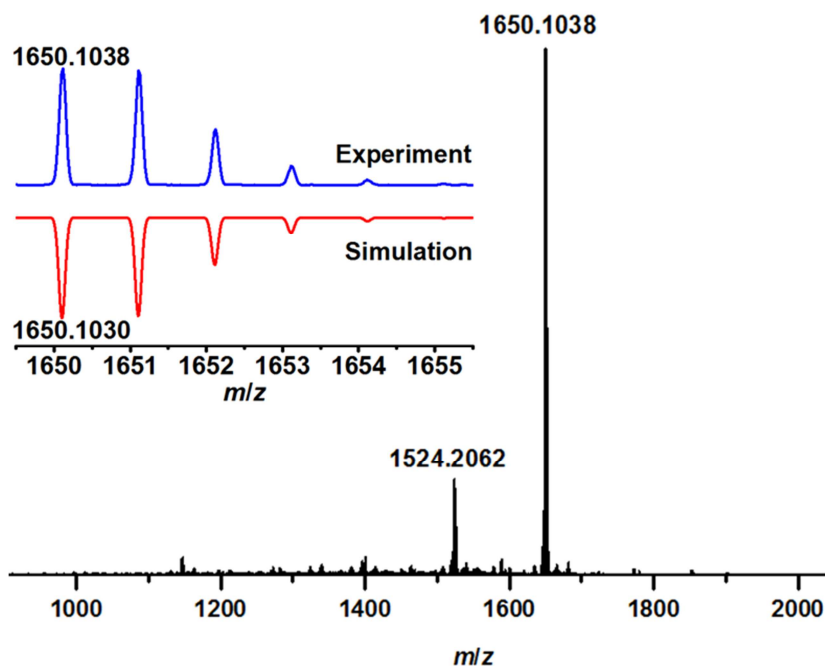


Abbildung 145: Planarisierung von 1-112 zu HBC mit vier K-Regionen

#### 4 Synthese und Charakterisierung von Graphennanostreifen und Nanographenen mit Zickzack-Strukturen

Vorläufer **1-112**, welcher durch seine Beweglichkeit sowie die Verdrillung immer noch sehr gut löslich ist, wurde in trockenem Dichlormethan vorgelegt und mit DDQ versetzt, wobei 1.2 Äquivalente des Oxidationsmittels pro zu schließender Bindung verwendet wurden. Nach Zugabe von Trifluormethansulfonsäure färbte sich die Lösung instantan tiefviolett. Nach 16 Stunden bei Raumtemperatur wurde die Reaktion durch Zugabe von Natriumhydrogencarbonatlösung beendet und durch Ausfällen mit Methanol konnte ein violetter Feststoff isoliert werden. Durch die starke Aggregation des Moleküls in Lösung selbst bei einer Verdünnung von  $5 \cdot 10^{-5}$  mol/L konnte dessen Struktur nicht durch NMR-Spektroskopie oder Einkristallstrukturanalyse aufgeklärt werden. NMR-Messungen bis 140 °C in Tetrachlorethan oder mit Kohlenstoffdisulfid als Additiv konnten die Aggregation nicht unterdrücken, sodass keine aufgelösten Signale im aufgenommenen Spektrum auftauchten. Der mögliche radikalische Charakter der Verbindung wurde durch Zugabe von Hydrazinhydrat als Radikalfänger sowie NMR-Messungen bei Temperaturen bis -120 °C, bei welchen ebenfalls keine scharfen Signale auftauchten, ausgeschlossen. Es musste durch die gegebenen Einschränkungen auf Charakterisierungen am Festkörper zurückgegriffen werden. Das MALDI-ToF-MS-Spektrum von **1-113** weist ein sehr intensives Signal bei einem Masse/Ladungsverhältnis von 1650,1038 auf, welches in perfekter Übereinstimmung mit der erwarteten Masse von 1650.1030 ist und damit zeigt, dass alle sechs zu HBC mit vier K-Regionen noch fehlenden Bindungen von **1-112** geschlossen werden konnten.

Das Signal mit niedriger Intensität bei  $m/z=1524,2062$  passt zum Verlust eines Iodatoms von **1-112**, verursacht durch die hohe Laserintensität der Messung, welche notwendig ist, um ein großes PAH-Molekül wie **1-113** ionisieren zu können. Desweiteren entspricht die beobachtete Isotopenverteilung dem simulierten Spektrum der elementaren Zusammensetzung  $C_{90}H_{62}I_4$ , was zusätzlich die Bildung von **1-113** bestätigt.



**Abbildung 146: MALDI-ToF-MS-Spektrum von 1-113. Einschub: Isotopenverteilung verglichen mit dem simulierten Massenspektrum von  $C_{90}H_{62}I_4$**

Die in Abbildung 147 gezeigte FT-Raman-Analyse wurde in Kooperation mit Prof. Matteo Tommasini an einer Pulverprobe von **1-113** mit einer Anregung bei 1064 nm durchgeführt. Zunächst ist ersichtlich, dass das DFT-berechnete Spektrum als weiterer Beweis der Existenz von *Tetrazickzack-HBC* im Einklang mit dem gemessenen Spektrum von **1-113** ist. Generell ist in PAHs die sogenannte D-Bande ein intrinsisches Raman-Signal, das als Signatur der räumlichen Begrenzung der  $\pi$ -Elektronen interpretiert werden kann.<sup>171</sup> Beim Vergleich mit reinem HBC ohne K-Regionen fällt eine Ähnlichkeit der beiden D-Signale auf, die durch das im Einschub gezeigte Auslenkungsmuster (rot markierte Benzolringe), welches bei beiden Verbindungen auftritt, hervorgerufen wird. Ausgelöst von der größeren  $\pi$ -Konjugation in **1-113** ist dessen D-Bande im Vergleich zum HBC rot-verschoben und zeigt eine höhere Ramanaktivität.

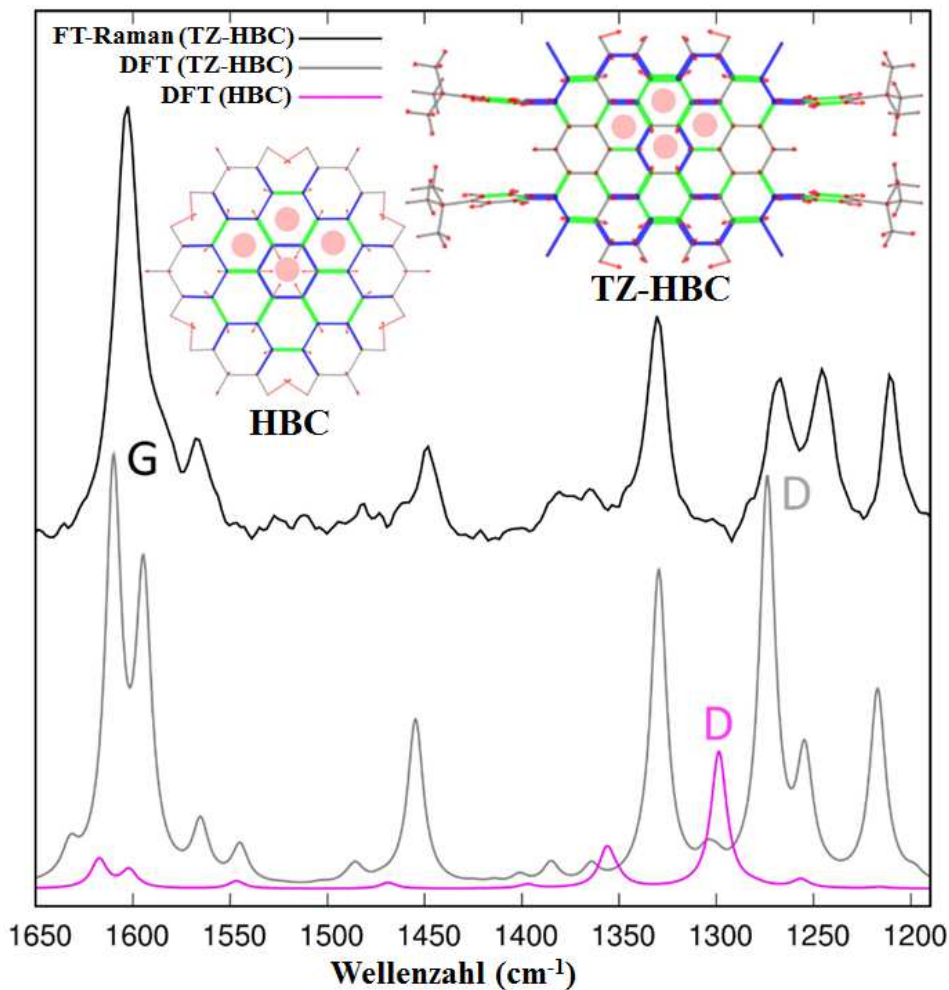
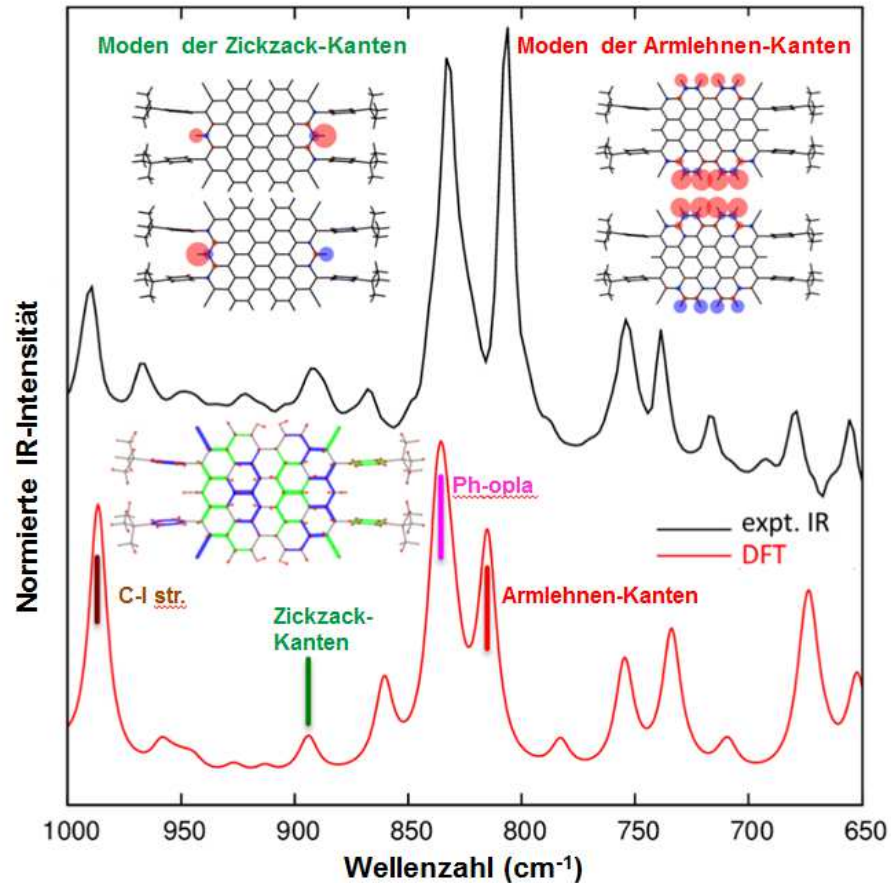


Abbildung 147: Raman-Spektrum von 1-113

Um nun Signale zu finden, welche eindeutig abhängig von der Kantenstruktur der Verbindung sind bzw. welche zweifellos den Zickzack- und Armlehnenbereichen in **1-113** zugeordnet werden können, wurde das IR-Spektrum einer Festkörperprobe von HBC mit vier K-Regionen aufgenommen. Hier sollten Kanten-Marker einfacher zu finden sein als im Ramanspektrum, da Signale des letztgenannten meistens ihren Ursprung in Kollektivbewegungen des molekularen Kerns haben und somit nicht von der Randbeschaffenheit abhängig sind.

In folgender Abbildung ist das Micro-IR-Spektrum einer Pulverprobe von **1-113** in einer Diamantstempelzelle aufgenommen dargestellt:



**Abbildung 148: Micro-IR-Spektrum von 1-113**

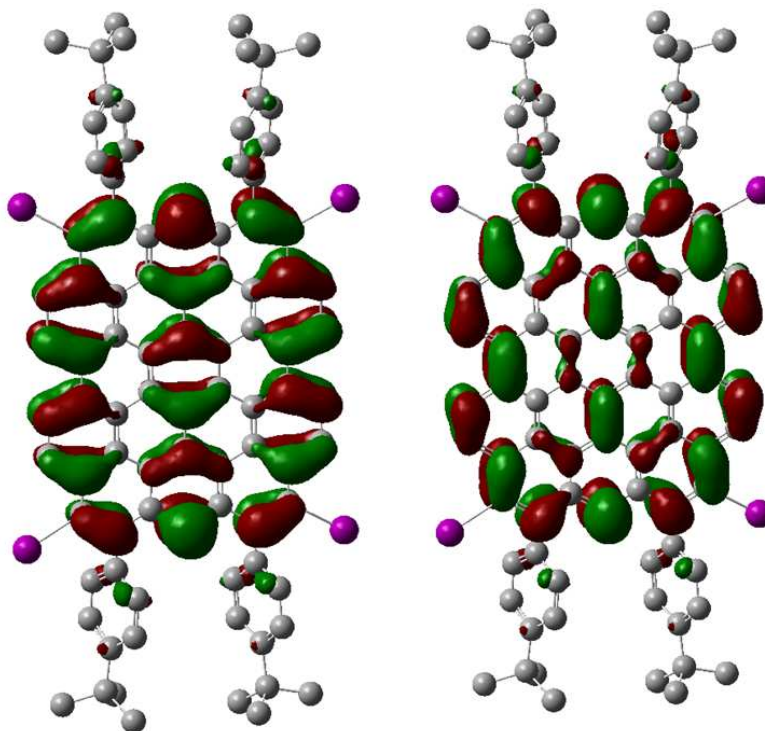
Auch hier fällt sofort die Übereinstimmung von gemessenem und DFT-berechneten Spektrum auf. Bemerkenswerterweise kann tatsächlich eine Bande bei 807 cm<sup>-1</sup> gefunden werden, welche zweifellos den Armlehnen-Moden zugeordnet werden kann. Eine Bande niedrigerer Intensität bei 892 cm<sup>-1</sup> kann eindeutig den charakteristischen Zickzack-Moden zugeordnet werden (siehe Einschub Abbildung 148; die Größe der blauen und roten Kreise der molekularen Skizzen ist direkt proportional zur Kernverschiebung während den Deformationsschwingungen). Die Arylsubstituenten, welche die Zickzackkanten stabilisieren, zeigen eine C-H-Deformationsschwingung bei 832 cm<sup>-1</sup>, während die vier Iodatome eine IR-Absorptionsbande bei 990 cm<sup>-1</sup> aufweisen. In dieser Mode rührt die C-I-Schwingung von einer Verschiebung der Kohlenstoffatome,



#### 4 Synthese und Charakterisierung von Graphennanostreifen und Nanographenen mit Zickzack-Strukturen

während die Iodatome durch ihre sehr viel größere Masse im Gegensatz zu Kohlenstoff praktisch starr sind.

Cyclovoltammetriemessungen des stark aggregierenden Tetrazickzack-HBC **1-113** ergaben streuende Werte mit Abweichungen von bis zu 0.3 eV abhängig von Konzentration und Art des verwendeten Lösungsmittels, sodass dieser Analyse keine reproduzierbaren Werte für die tatsächliche Energielücke entnommen werden konnten. DFT-Berechnungen an HBC mit vier K-Regionen zeigen, dass dessen HOMO und LUMO bei jeweils -4.97 und -2.47 eV liegen mit einer Energielücke von 2.50 eV. Wie aufgrund des aufgeweiteten  $\pi$ -Systems erwartet, ist dieser Wert der kleinste unter den bisher synthetisch zugänglichen Zickzack-HBC-Systemen. Anhand von Abbildung 149 ist ersichtlich, dass sowohl HOMO als auch LUMO von **1-113** nicht an den Iodatomen lokalisiert sind, sondern lediglich neben dem aromatischen Kern über die vier externen Phenylringe.



**Abbildung 149: HOMO (links) und LUMO von 1-113, berechnet via DFT (B3LYP/6-31G-Basissatz)**



Die HOMO-LUMO-Lücke von **1-113** ist 0.5 eV niedriger als die der Stammverbindung HBC sowie 0.1 eV kleiner als die von „*p*-Bis-zickzack-HBC“ (*p*BZ-HBC, siehe Abbildung 150) mit der gleichen  $D_{2h}$ -Symmetrie. Zum Vergleich und zur Aufklärung des Einflusses der Iodsubstituenten auf die elektronischen Eigenschaften der neuen Verbindung wurde der aromatische Kern von **1-113** hypothetisch mit Wasserstoffatomen substituiert und erneut dessen HOMO-LUMO-Lücke kalkuliert. HOMO und LUMO lagen nun jeweils bei -4.76 eV und -2.25 eV, wodurch erwiesen ist, dass durch Fehlen der Iodatome lediglich ein Unterschied in der Energielücke von 0,01 eV auftritt. Die folgende Abbildung, in welcher die HOMO-LUMO-Lücken aller HBC-Derivate mit K-Regionen aufgeführt sind, zeigt den Einfluss der Größe, Topologie und Symmetrie der HBC-verwandten PAHs auf die Positionen von HOMO und LUMO, welche klare Unterschiede aufweisen. *o*-Bis-zickzack-HBC (*o*BZ-HBC) konnte bereits in meiner Diplomarbeit synthetisiert und charakterisiert werden, die Werte für HBC, *p*- und *m*-Bis-zickzack-HBC (*m*BZ-HBC) sowie Tris-zickzack-HBC wurden der Literatur entnommen.<sup>97</sup>

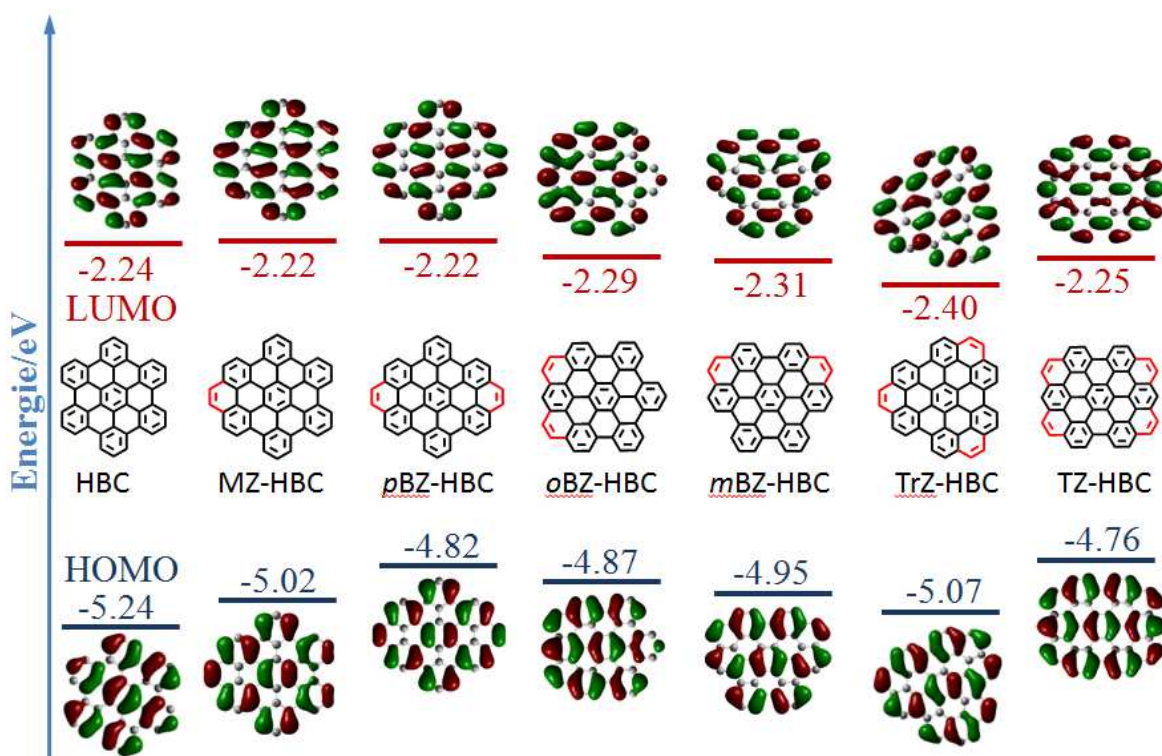
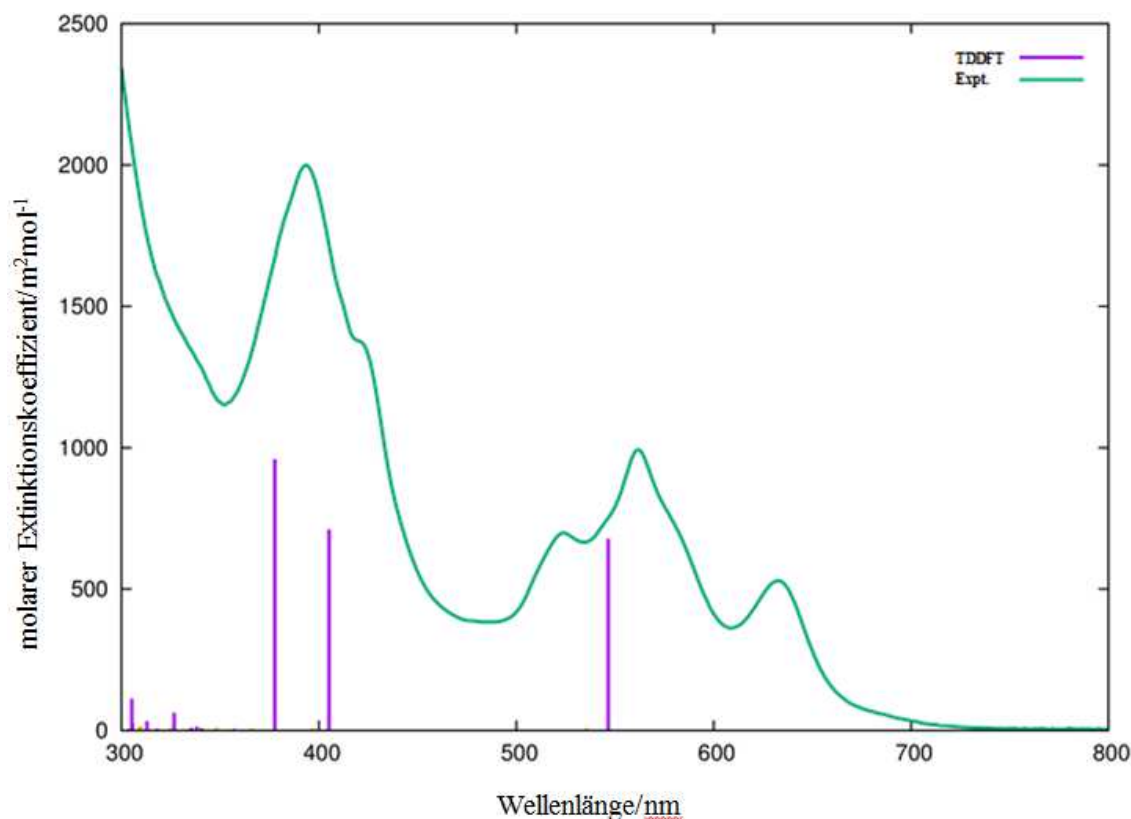


Abbildung 150: Berechnete HOMO und LUMO Energien der HBCs mit 0-4 K-Regionen



**Abbildung 151: UV/Vis-Spektrum von 1-113 gemessen in THF (türkis) und TDDFT-Berechnungen der vertikalen Übergänge (magenta)**

Die optischen Eigenschaften von **1-113** wurden via UV/Vis-Spektroskopie sowie zeitabhängige Dichtefunktionalstheorie (TDDFT) analysiert. TDDFT-Berechnungen an **1-113** zeigen drei optisch erlaubte Übergänge mit großen Oszillatorstärken bei 547 nm (2.27 eV, p-Bande), 405 nm (3.06 eV,  $\beta$ -Bande) und 378 nm (3.28 eV,  $\beta'$ -Bande), welche gut mit den im UV/Vis-Spektrum gefundenen Werten von 562 nm (2.21 eV), 421 nm (2.95 eV) und 394 nm (3.15 eV) übereinstimmen. Die Begriffe der p-,  $\beta$ -, und  $\beta'$ -Banden basieren auf Clars Notation und haben ihren Ursprung hauptsächlich in HOMO  $\rightarrow$  LUMO, HOMO  $\rightarrow$  LUMO+1 und HOMO-1  $\rightarrow$  LUMO+1-Übergängen.<sup>82,96-</sup>

<sup>97</sup> Wie bereits demonstriert zeigen PAHs normalerweise zusätzlich eine schwache  $\alpha$ -Bande, welche dem HOMO-1  $\rightarrow$  LUMO-Übergang zugeordnet wird und welche bei höheren Wellenlängen verglichen mit der p-Bande auftaucht. Interessanterweise sagt die TDDFT-Berechnung von **1-113** voraus, dass die  $\alpha$ -Bande bei etwa 500 nm (2.45 eV) auftauchen sollte, sodass diese zwischen p- und  $\beta$ -Bande eingeordnet wird. Eine solche  $\alpha$ -Bande kann durch die Intensität der p-Bande, welche durch die vibronische Kopplung in drei Signale aufgespalten ist, nicht im experimentellen UV/Vis-Spektrum gefunden

werden. Dieses Resultat zeigt die Vergleichbarkeit von **1-113** mit Acen-artigen Strukturen, bei welchen eine ähnliche Situation auftritt.<sup>96</sup> TDDFT-Berechnungen an unsubstituiertem HBC mit vier K-Regionen (i.e. **1-113-H**, alle Substituenten durch Protonen ausgetauscht) zeigt dessen optische Übergänge bei nahezu gleichen Energien wie beim substituierten Fall, was den limitierten Effekt der Iod- bzw. *tert*-Butyl-Phenylsubstituenten aufzeigt.

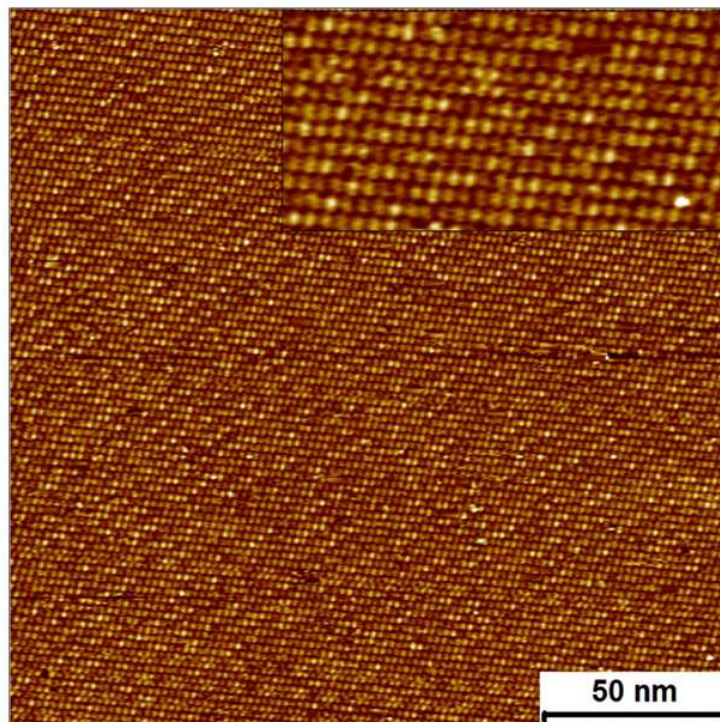
**Tabelle 3: Experimentelle und theoretische Übergangsenergien (E) und Oszillatorstärken (f)**

|                | Übergang | E (eV) exp. | E (eV) calc. | f (calc.) |
|----------------|----------|-------------|--------------|-----------|
| <b>1-113</b>   | $\alpha$ | —           | 2.45         | 0.003     |
|                | p        | 2.21        | 2.27         | 0.680     |
|                | $\beta$  | 2.95        | 3.06         | 0.710     |
|                | $\beta'$ | 3.15        | 3.28         | 0.960     |
| <b>1-113-H</b> | $\alpha$ | —           | 2.49         | 0.001     |
|                | p        | —           | 2.31         | 0.370     |
|                | $\beta$  | —           | 3.13         | 0.640     |
|                | $\beta'$ | —           | 3.39         | 0.530     |

#### 4 Synthese und Charakterisierung von Graphennanostreifen und Nanographenen mit Zickzack-Strukturen

Das Selbstorganisations-Verhalten von **1-113** wurde durch Charakterisierung mittels STM von dessen Monolage studiert, welche sich am Übergang zwischen 1,2,4-Trichlorbenzol und hochorientiertem pyrolytischen Graphit (HOPG) bildete.

Tetrazickzack-HBC **1-113** bildet hochgeordnete Lagen welche sich über mehrere hundert Quadratnanometer erstrecken. Die starke Tendenz von **1-113** zur Aggregation in Lösung spiegelt sich ebenfalls in dessen Monolage wieder, in welcher Moleküle unterschiedliche apparente Höhen in den STM-Bildern aufweisen, was an gestapelte Strukturen erinnert (siehe Einschub Abbildung 152).

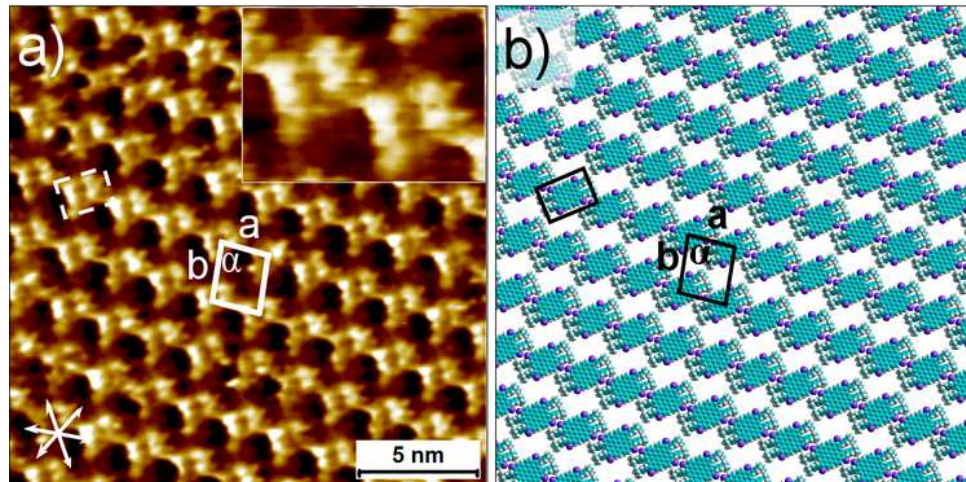


**Abbildung 152: STM-Abbildung einer Monolage von 1-113**

Die in Abbildung 153 gezeigte Großaufnahme einer Monolage von **1-113** zeigt helle rechteckige Merkmale, welche in einer Ziegelwand-artigen Struktur angeordnet sind. Jedes der hellen Rechtecke repräsentiert ein einzelnes Molekül von **1-113**. Nähere Betrachtung des STM-Bildes zeigt, dass der Vektor ‚a‘ der Einheitszelle kürzer ist als Vektor ‚b‘. Ein molekulares Modell basierend auf diesen Einheitszellenparametern zeigt Hinweise auf die durch Iod-Iod-Wechselwirkungen gestützte Stabilisierung der Monolage entlang des a-Vektors. Der Abstand der Molekülreihen entsteht durch die räumliche Ausdehnung der Phenyl-*tert*-Butyl-Elemente. Jedes Molekül erscheint als



eine Gruppe von vier Wölbungen, welche höchstwahrscheinlich den vier sterisch anspruchsvollen Resten entsprechen, wobei gut dokumentiert ist, dass Orbitale, welche zu *tert*-Butyl-Gruppen gehören, den Kontrast in STM-Abbildungen stark dominieren.<sup>172</sup>



**Abbildung 153: a) STM-Abbildung einer Monolage von 1-113 mit übergelegter Einheitszelle. b) Molekulares Modell des selbstorganisierten Netzwerkes von 1-113**

Das synthetische Design von **1-113** erlaubt die weitere Funktionalisierung beispielsweise an den vier Iodpositionen durch Kreuzkupplungsreaktionen sowie Verwendung der Bucht-Regionen als Dien in Diels-Alder-Reaktionen. Zunächst sollte die Kupplungsfähigkeit der vier Iodatome untersucht werden. Hierzu wurde **1-113** mit 4-*tert*-Butylphenylboronsäure unter Suzuki-Bedingungen umgesetzt. Nach 16 Stunden in Dioxan bei 80 °C mit Pd(0) als Katalysator und Kaliumcarbonat als Base konnte festgestellt werden, dass hauptsächlich Dehalogenierung an den zu reagierenden Positionen stattgefunden hat. Zudem entstand ein komplexes Gemisch aus ein- bis dreifach substituierten Nebenprodukten, wobei die jeweils restlichen Halogenatome eliminiert wurden. Auch ein Wechsel zu milderen Bedingungen mit Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> und XPhos bei Raumtemperatur brachte das gleiche Ergebnis. Dies bestätigt, dass eine Dehalogenierung in HBC mit vier K-Regionen viel schneller als die Substitution mit der Boronsäure abläuft. Auch unter Sonogashira-Bedingungen sowie Buchwald-Hartwig-Kupplungen mit Aryl-substituierten Aminen konnte kein definiertes Kupplungsprodukt erhalten werden.

#### 4 Synthese und Charakterisierung von Graphennanostreifen und Nanographenen mit Zickzack-Strukturen

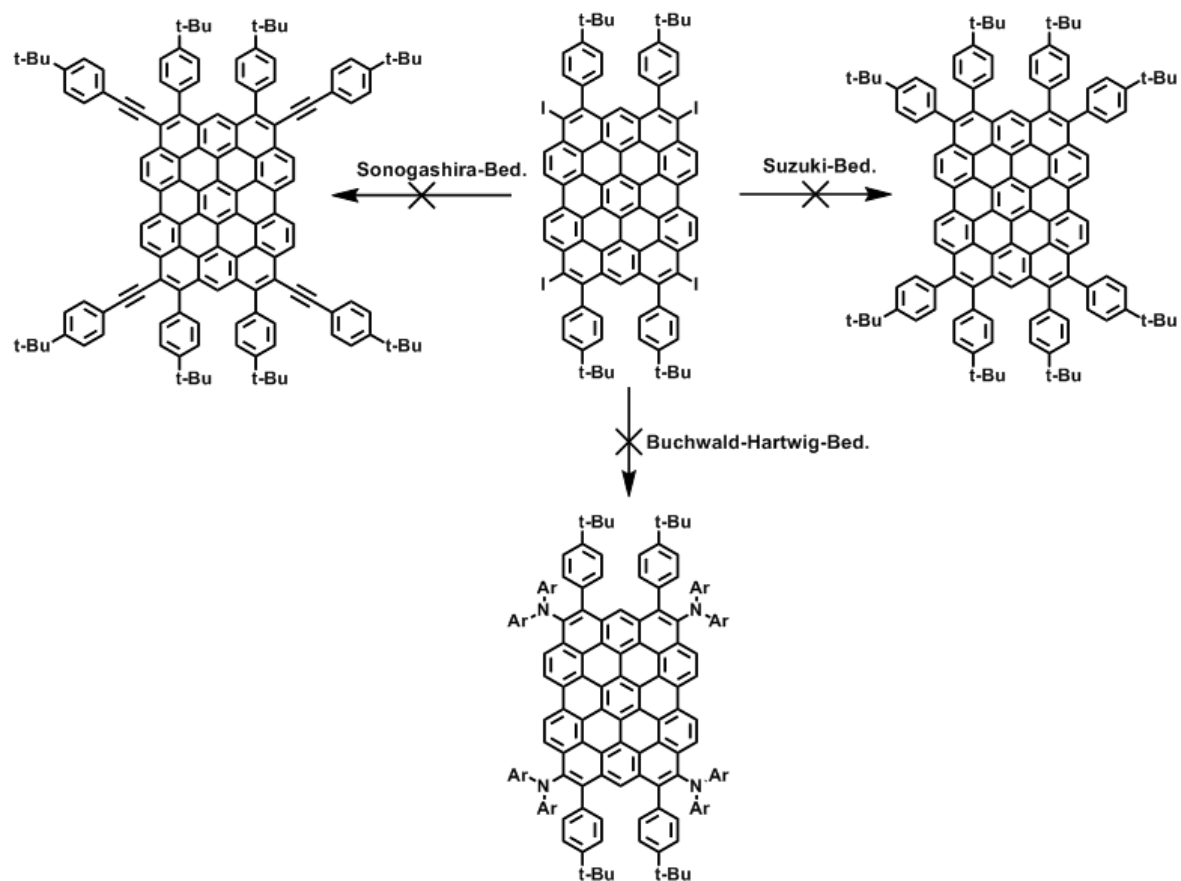
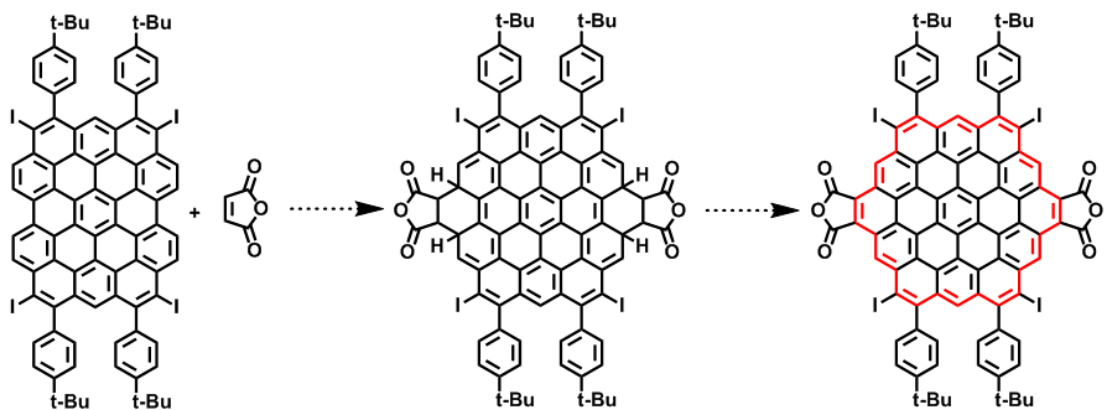


Abbildung 154: Versuch der Kupplung der Iodatome an 1-113

## 4.5 Versuch der Synthese von HBC mit sechs K-Regionen (Circumcoronen)

Es sollten im Folgenden die zwei Bucht-Positionen von Tetrazickzack-HBC genutzt werden, um das lange Zeit erwartete Circumcoronen, welches gleichzeitig HBC mit sechs K-Regionen entspricht, erreichen zu können. Als Dienophil wurde zunächst Maleinsäureanhydrid (MSA) verwendet, welches bereits durch Zander und Clar erfolgreich an die Bucht-Positionen von Perylen addiert werden konnte.<sup>110</sup> Bei dieser harschen Variante wird das Substrat in einer Schmelze aus Maleinsäureanhydrid ohne weitere Zugabe eines Lösungsmittels bei einer Temperatur von >200 °C reagiert. Um den neu entstehenden Ring aromatisieren zu können, ist die Zugabe von *p*-Chloranil notwendig:



**Abbildung 155: Syntheseroute für Circumcoronen via Diels-Alder-Reaktion von 1-113 mit MSA**

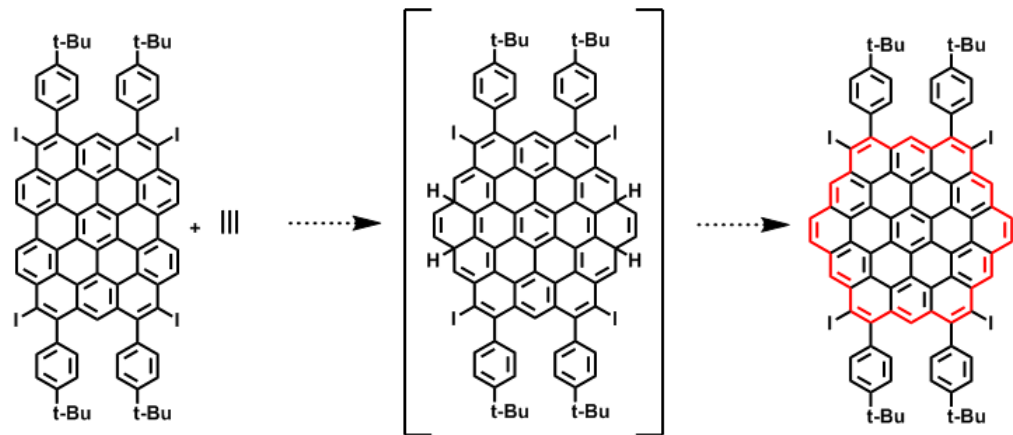
Massenanalyse nach Aufreinigung des Reaktionsgemisches zeigte, dass lediglich Edukt vorhanden war und es nicht zur Reaktion mit MSA kam. Bei einer Temperaturerhöhung auf 300 °C im Druckrohr konnte ebenfalls keine Reaktion beobachtet werden, es kam ausschließlich zur Eliminierung der *tert*-Butylgruppen sowie der Iodsubstituenten. Als nächstes wurde die Reaktion mit dem in Bezug auf MSA viel reaktiveren Dienophil Nitroethylen untersucht, welches bereits in der Vergangenheit erfolgreich zweifach an Bisanthen bzw. einfach an Perylen addiert werden konnte.<sup>173</sup> Dies ist neben der



#### 4 Synthese und Charakterisierung von Graphennanostreifen und Nanographenen mit Zickzack-Strukturen

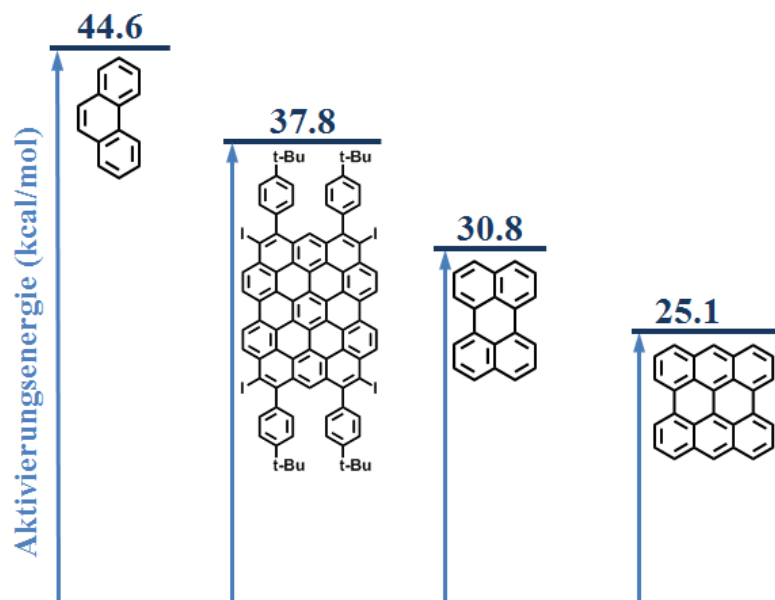
Verwendung von Acetylen eine der wenigen Möglichkeiten, über Diels-Alder-Cycloaddition auf direktem Weg eine C-C-Brücke als K-Region einzuführen. Zu diesem Zweck wurde **1-113** in Toluol gelöst und zusammen mit Nitroethanol und Phthalsäureanhydrid in einem Druckrohr auf 135 °C erhitzt. Bei dieser Temperatur wird Nitroethylen *in-situ* gebildet. Nach Rühren über Nacht wurde die Reaktionslösung massenanalytisch untersucht. Es hat sich erneut bestätigt, dass keine Addition des hochreaktiven Dienophils stattgefunden hat. Auch in diesem Fall konnte ausschließlich das Startmaterial zurückgewonnen werden. Auch beim Versuch der Reaktion von TZ-HBC mit anderen Dienophilen wie Acetylen-Dicarbonsäurediethylester oder Arinen konnte keine erfolgreiche Addition erzwungen werden.

Die energetischen Kosten der temporären und gleichzeitigen Störung der Aromatizität von zwei Benzolringen pro Seite (siehe Übergangszustand Abbildung 155) könnten für das Misslingen der Reaktion an den Bucht-Regionen des großen PAH-Systems verantwortlich sein. Diese Energiedifferenz kann als Unterschied in der aromatischen Stabilisierungsenergie zwischen den Startmaterialien und dem gebildeten Cycloaddukt angenähert werden. Solche Werte wurden bereits für die Periacen-Serie mit unsubstituiertem Acetylen für die PAHs Phenanthren, Perylen, Bisanthen und Tetrabenzocoronon errechnet. Dabei hat sich gezeigt, dass Phenanthren, welches nicht in der Lage ist, [4+2]-Cycloadditionen in den Bucht-Regionen auszuführen, die höchste Aktivierungsenergie für Diels-Alder-Additionen besitzt, gefolgt von den höheren Acenartigen Strukturen. Diese sind bereits für eine solche Art von Reaktion geeignet, und damit entsprechen diese Berechnungen tatsächlich der Realität.<sup>174</sup> Um die Reaktivität bezüglich Diels-Alder-Addition in diese Serie einordnen zu können sowie eine Aussage über dessen Reaktivität in den Bucht-Regionen treffen zu können, wurden analoge Berechnungen für HBC mit vier K-Regionen durchgeführt. Da für einen solch großen PAH wie **1-113**, welcher zudem Iod-substituiert ist, kein 6-31G\*-Basissatz verwendet werden kann, wurden alle Berechnungen der Vergleichbarkeit wegen mit einem 3-21G\*-Basissatz neu durchgeführt. Es wurde als Modellsystem der Einfachheit halber die Cycloaddition mit unsubstituiertem Acetylen als Dienophil verwendet:



**Abbildung 156: Hypothetische Diels-Alder-Cycloaddition von Acetylen an 1-113**

Die in der folgenden Übersicht aufgeführten Übergangsenergien repräsentieren die Energiedifferenz zwischen dem Übergangszustand der einseitigen Addition von Acetylen an **1-113**, Phenathren, Perylen und Bisanthen und den beiden Edukten. Durch die Wahl eines Basissatzes, welcher im Vergleich zur den bereits berichteten Berechnungen weniger Gaußfunktionen für die Atomorbitale der Kerne verwendet, sind die Werte im Vergleich zur Literatur stets etwas höher, jedoch auf gleiche Art und Weise miteinander vergleichbar.



**Abbildung 157: Aktivierungsenergien für die Diels-Alder-Additions von unsubstituiertem Acetylen an die Bucht-Regionen von PAHs (B3LYP/3-31G\*)**

#### 4 Synthese und Charakterisierung von Graphennanostreifen und Nanographenen mit Zickzack-Strukturen

Anhand dieser Berechnungen hat sich herausgestellt, dass HBC mit vier K-Regionen bezüglich der Aktivierungsenergie gegenüber Dienophilen zwischen dem in der Bucht-Region unreaktiven Phenanthren und dem bereits unter einfachen Bedingungen einseitig reagierenden Perylen liegt. In der Tat hat sich gezeigt, dass, wenn man **1-113** und Perylen zusammen mit einem großen Überschuss an Acetylendicarboxylat in Toluol über Nacht bei 120 °C rührt, ausschließlich der kleinere PAH reagiert, wohingegen Tetrazickzack-HBC unregiert zurückerhalten wird. Zusammenfassend konnte bisher keine Möglichkeit gefunden werden, um HBC mit sechs K-Regionen direkt ausgehend von **1-113** realisieren zu können.

Im nächsten Schritt sollte das für HBC mit vier K-Regionen etablierte Syntheseprotokoll adaptiert und soweit modifiziert werden, dass Circumcoronen ausgehend von weiteren funktionellen Gruppen erreichbar ist. Es erschien zu nächst am elegantesten, Boronester **2-107** mit einer Methylgruppe auszustatten, welche im späteren Reaktionsverlauf entweder weiter funktionalisiert werden kann oder direkt über CH-Aktivierung cyclisierbar ist, sofern das Substrat eine gewisse Löslichkeit aufweist.

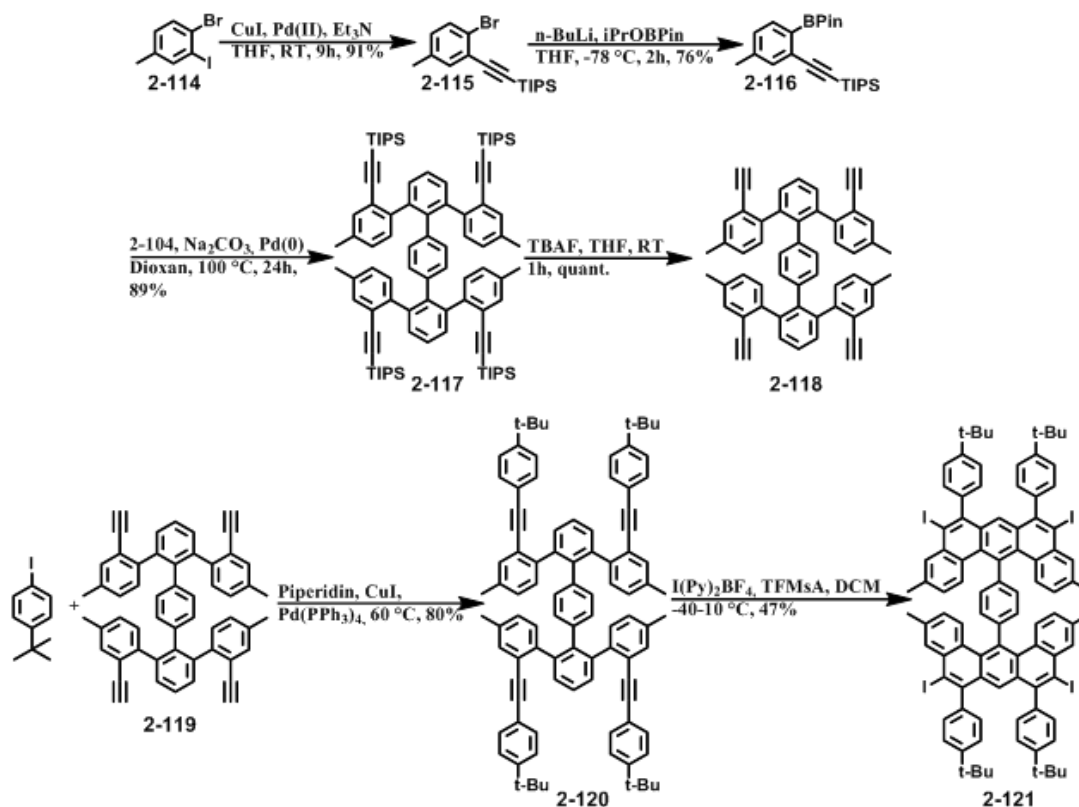
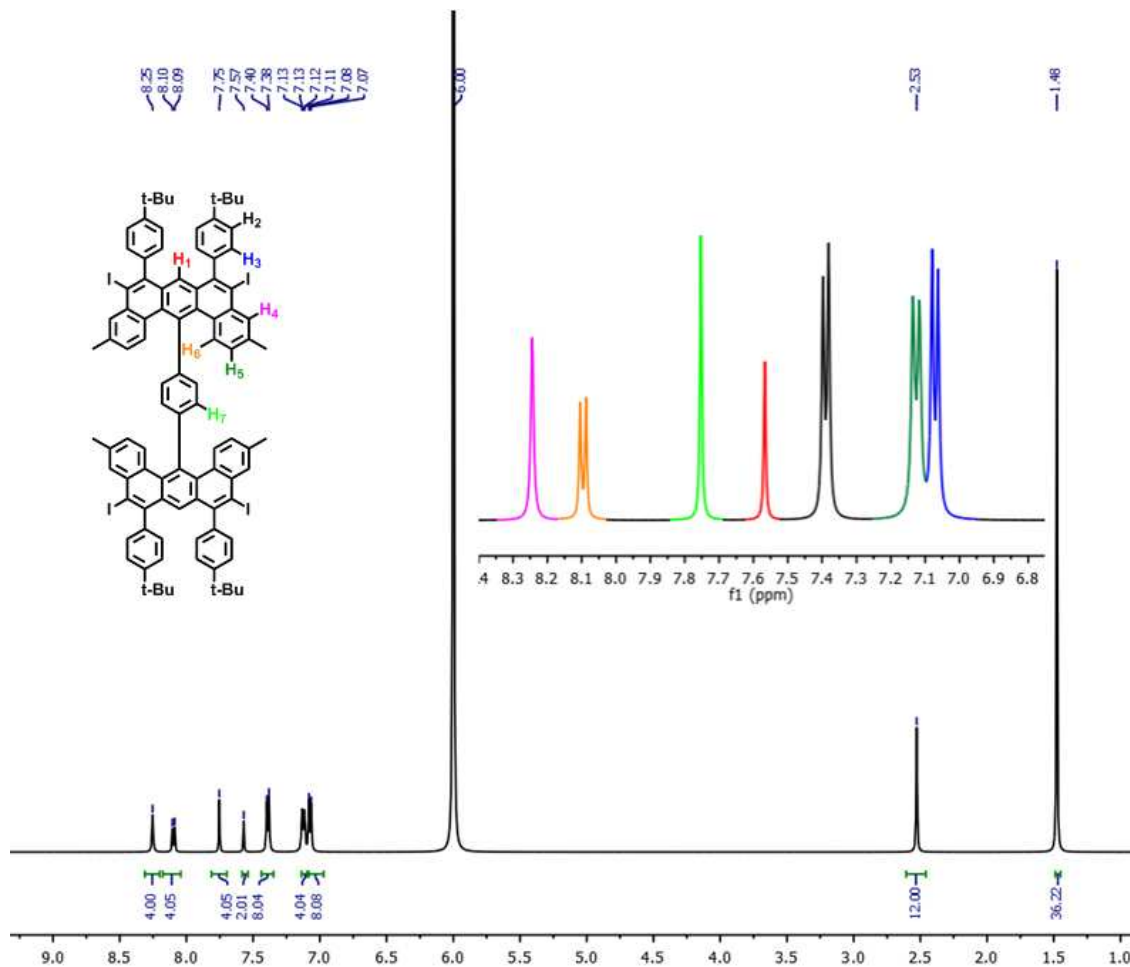


Abbildung 158: Syntheseroute zum vierfach Methyl-substituierten Doppel-U **2-121**

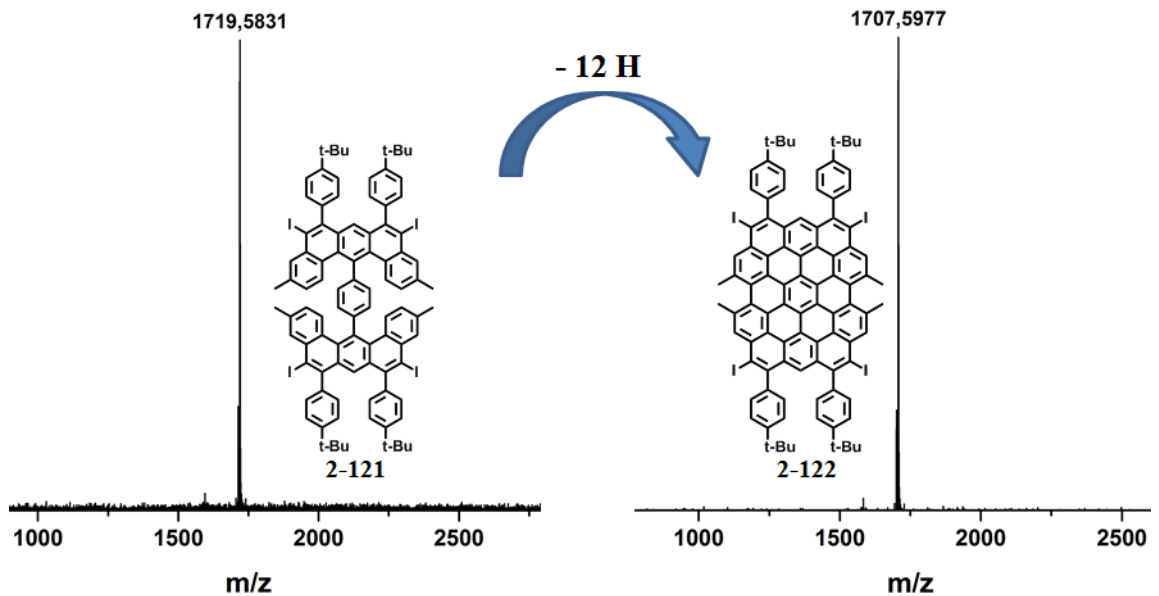
Ausgehend von kommerziell erworbenem 1-Brom-2-iod-4-methylbenzol, welches in zwei Schritten zunächst analog der gezeigten Synthese von HBC mit vier K-Regionen acetyliert und anschließend boryliert wurde, um **2-116** in ähnlich hohen Ausbeuten zu erhalten. Die vierfache Suzuki-Kupplung mit Tetrabromterphenyl **2-104** konnte ebenfalls erfolgreich umgesetzt werden, um **2-117** in sehr guter Ausbeute von 89% als kristallinen Feststoff zu erhalten. Die folgende Entschützung der TIPS-Ethinyle sowie die Sonogashira-Hagihara-Kupplung mit 1-(*tert*-Butyl)-4-iodbenzol zu **2-120** ließen sich problemlos durchführen. Aufgrund der geringeren Löslichkeit von **2-120** und der Zielstruktur des U-Dimers mit vier Methylgruppen **2-121** mussten die Reaktionsbedingungen für die vierfache Cylisierung mit Iodoniumionen als Elektrophil gegenüber dem bereits gezeigten Syntheseprotokoll etwas abgeändert werden. Hierzu wurde das milde Iodierungsreagenz in Dichlormethan gelöst und Trifluormethansulfonsäure zugetropft. Die entstandene Suspension aus Iodtetrafluoroborat wurde 30 Minuten gerührt und anschließend **2-120** bei Raumtemperatur in wenig Dichlormethan unter Lichtausschluss in einer Portion zugegeben. Nach zwei Stunden wurde die Reaktion durch Zugabe von Natriumsulfit abgebrochen und mit Dichlormethan und Wasser extrahiert. Nach Abdestillieren des organischen Lösungsmittels wurde der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und **2-121** als gelber Feststoff mit kaltem Methanol ausgefällt. Dieser Vorgang wurde mehrmals wiederholt, bis im NMR-Spektrum keine Verunreinigungen durch partiell geschlossene Nebenprodukte mehr sichtbar waren.

#### 4 Synthese und Charakterisierung von Graphennanostreifen und Nanographenen mit Zickzack-Strukturen



**Abbildung 159:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **2-121** aufgenommen in  $C_2D_2Cl_4$  bei  $100\text{ }^\circ C$

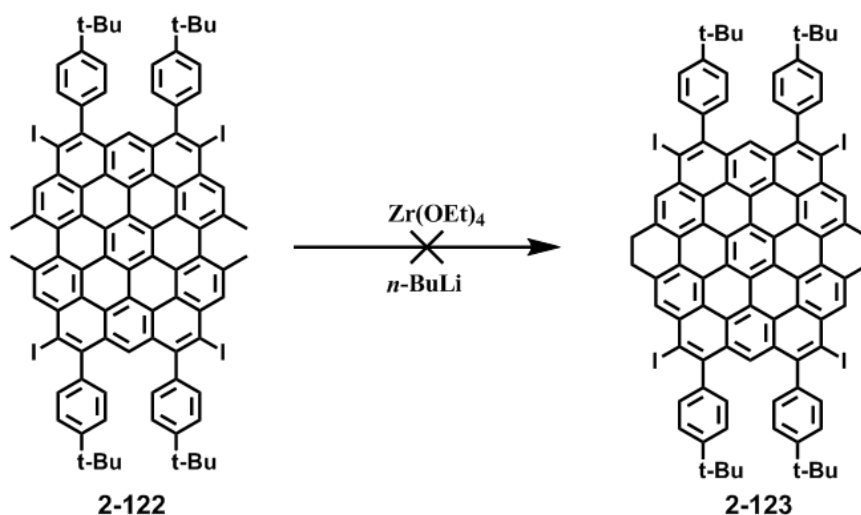
Die gefundenen sieben aromatischen Signale konnten eindeutig über 2D-NMR-Spektroskopie-Messungen den sieben Protonensets der Aromaten des symmetrischen Moleküls **2-121** zugeordnet werden, wie in Abbildung 159 gezeigt ist. Mit **2-121** in den Händen sollte nun auch diese Verbindung planarisiert werden, um die Methylgruppen jeweils paarweise bereits in räumliche Nähe bringen zu können. Unter analogen Bedingungen wie für **2-113** mit DDQ/TFMsA als Oxidationsmittel konnte **2-121** trotz möglicher sterischer Effekte durch die zusätzlichen Methylgruppen in den Bucht-Regionen des PAHs erfolgreich cyclodehydriert werden, was durch folgende MALDI-ToF-MS-Spektren zweifellos demonstriert wird:



**Abbildung 160: MALDI-ToF-MS-Analyse der Cyclodehydrierung von 2-121 zu 2-122**

Auch hier tauchen wieder schwache Signale bei jeweils  $m/z$  -126 auf, verursacht durch den Verlust eines Iodatoms während der Messung. Da der Versuch einer thermischen Schließung der  $\text{CH}_3$ -Gruppen mit Schwefel und Palladium lediglich die Eliminierung der Iod- und *tert*-Butyl-Elemente zur Folge hatte, wurde auf die Methode mit Zirconium(IV)ethanolat zurückgegriffen, da diese stark substratabhängig ist und Tetramethylverbindung **2-122** deutlich besser löslich ist als die gescheiterte Verbindung **2-91** auch bei tiefen Temperaturen.

Zirconium(II)ethanolat wurde zunächst nach der bereits beschriebenen Methode durch Behandlung von Zr(IV) mit *n*-BuLi *in-situ* hergestellt und Verbindung **2-122** bei  $-78$  °C gelöst in Tetrahydrofuran zugetropft. Die violette Lösung wurde über Nacht auf  $80$  °C erhitzt und anschließend via MALDI-ToF-MS analysiert. Zunächst war ein Wechsel der Farbe von violett auf grün ersichtlich, die Massenanalyse ergab jedoch, dass das Edukt unter den gegebenen Verbindungen zersetzt wurde. Es konnte kein definiertes Produkt im Massenbereich des Startmaterials oder der Zielverbindung **2-123** detektiert werden.



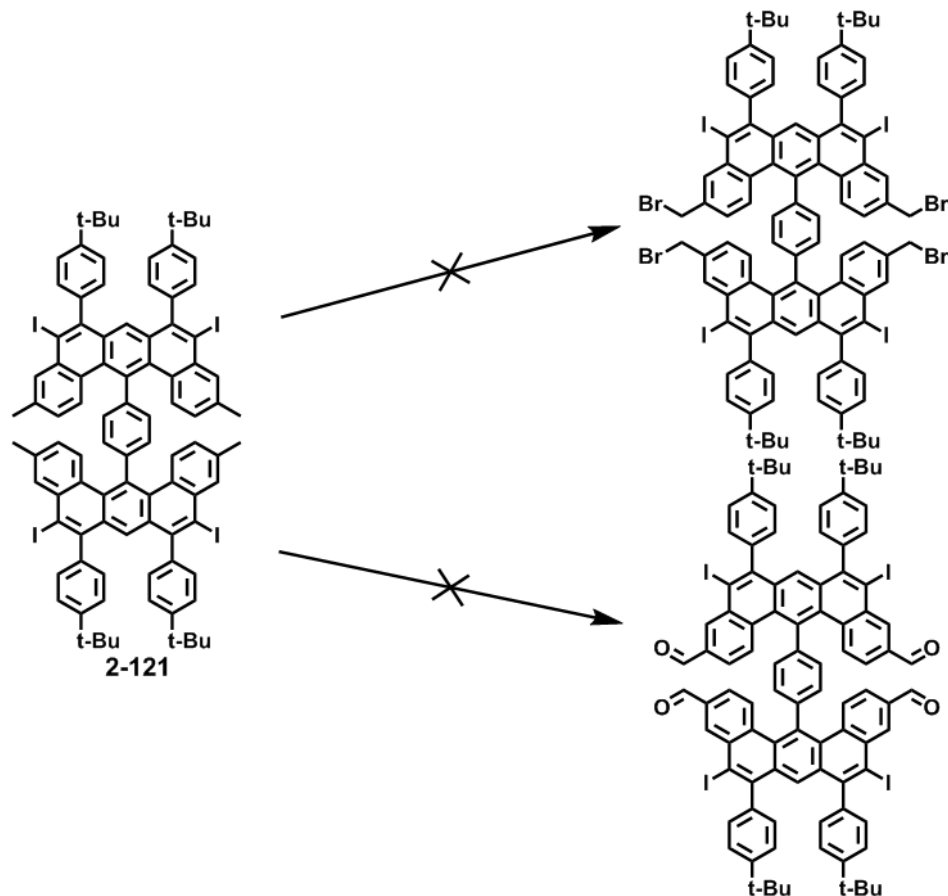
**Abbildung 161: Versuch der CH-Aktivierung der Methylgruppen an 2-122**

Basierend auf den gefundenen Ergebnissen wurde nun die direkte chemische Modifikation der Methylgruppen vor deren Schließung in Betracht gezogen. Aufgrund der besseren Löslichkeit und der geringeren Sterik der noch nicht cyclodehydrierten Vorläuferverbindung **2-121** wurde in ersten Experimenten versucht, dieses Molekül an den Benzylpositionen zu Bromieren. Die Bromomethyl-Funktionalitäten können laut Literatur anschließend direkt über Nickelkatalyse cyclisiert werden<sup>175</sup> oder weiter über Hydroxy-Gruppen in Aldehyde umfunktioniert werden, welche dann via McMurry-Kupplung oder ähnlichen Reaktionstypen intramolekular paarweise miteinander zu C-C-Brücken reagieren können.<sup>176-177</sup> Zum Bromieren der Methylgruppen wurde **2-121** mit N-Bromsuccinimid in trockenem Chloroform vorgelegt. Die Lösung wurde auf 80 °C erhitzt und bei dieser Temperatur frisch umkristallisiertes 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) (AIBN) als Radikalstarter zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht refluxiert und anschließend via FD-Masse untersucht, wodurch ersichtlich ist, dass kein definiertes Produkt entstanden ist. Viel mehr entstand ein komplexes Gemisch aus an den Methylgruppen sowie vermutlich zusätzlich am Kern bromierten Spezies, welche nicht voneinander trennbar sind. Unter den gegebenen radikalischen Bedingungen scheint somit keine Funktionalisierung der Methylgruppen möglich zu sein.

Als nächstes wurde versucht, mit Hilfe von 2-Iodoxybenzoesäure (IBX) die CH<sub>3</sub>-Gruppen direkt zum Aldehyd zu oxidieren. Hierzu wurde **2-121** in einem Gemisch aus DMSO und Fluorbenzol gelöst und zusammen mit IBX auf 90 °C erhitzt. Nach vier

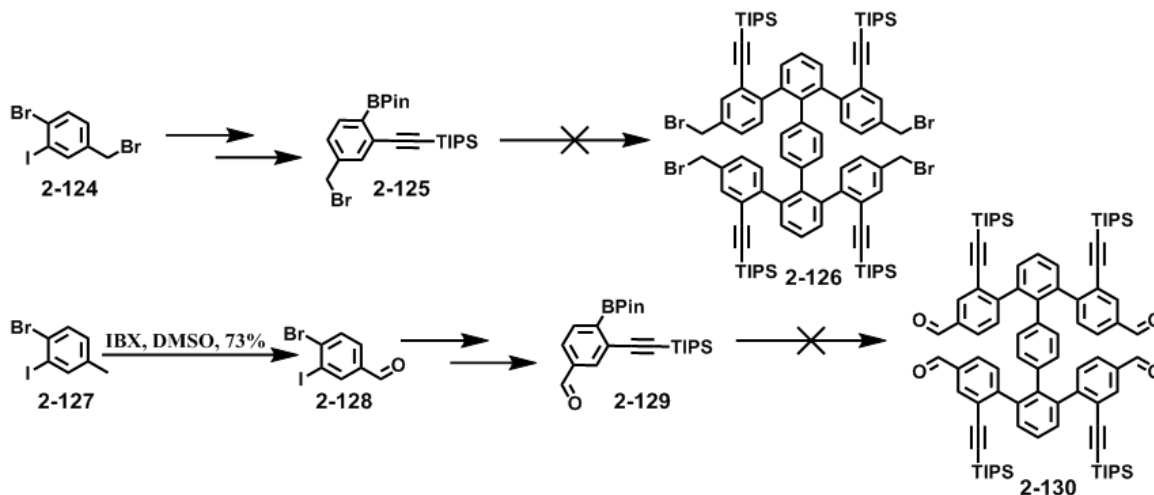


Stunden wurde eine Probe entnommen und via FD-Masse untersucht. Es konnte weder Edukt noch ein definiertes Produkt gefunden werden. Auch niedrigere Temperaturen und kürzere Reaktionszeiten waren nicht zielführend. Ausgehend von Verbindung **2-121** konnte somit ebenfalls nicht erfolgreich HBC mit sechs K-Regionen synthetisiert werden.



**Abbildung 162: Versuche zur Funktionalisierung der Methylgruppen an 2-121**

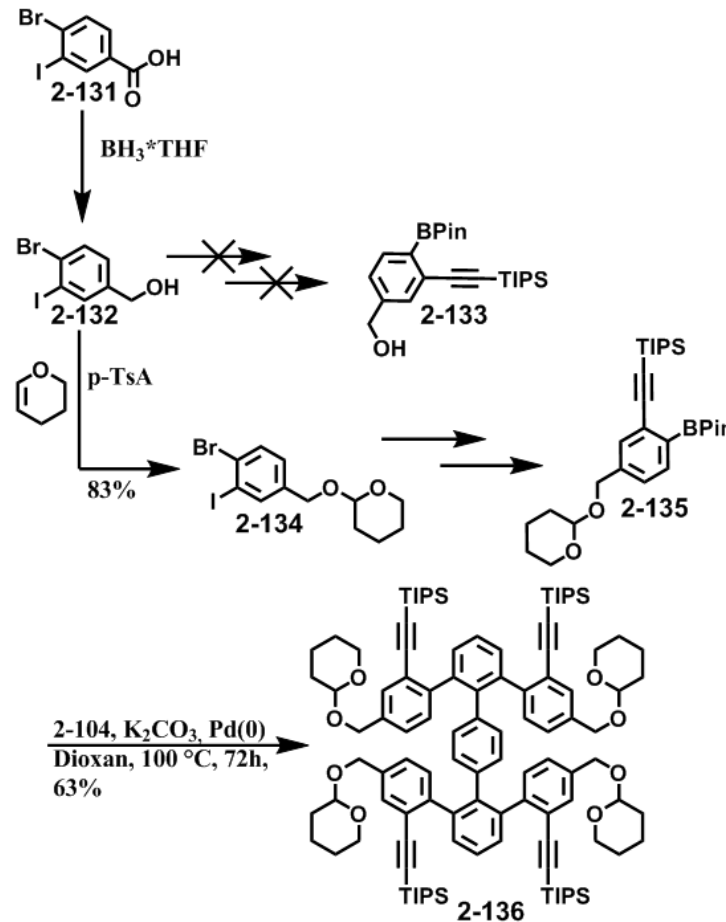
Daher wurde konsequenterweise eine Funktionalisierung der Methylgruppen direkt am Benzolbaustein **2-114** durchgeführt, um diese anschließend vierfach am Doppel-U-Motiv anzubringen. Auch hier wurde zunächst auf die Bromomethylfunktion zurückgegriffen, da 1-Brom-4-(bromomethyl)-2-iodbenzol (**2-124**) kommerziell verfügbar ist. Die selektive Sonogashira-Hagihara-Kupplung mit TIPS-Acetylen an Iod sowie die Palladium-katalysierte Borylierung an Brom funktionierten einwandfrei in guten Ausbeuten und führten zu **2-125**.



**Abbildung 163: Gescheiterte Synthesewege zu vierfach funktionalisierten Derivaten von 2-117**

Bei der anschließenden vierfachen Suzuki-Kupplung mit Tetrabromterphenyl **2-104** hat sich hingegen herausgestellt, dass auch die Bromomethylfunktion unter den Katalysebedingungen reaktiv ist und somit Intermediat **2-126** nicht selektiv erhalten werden kann. Aus diesem Grund wurde 1-Bromo-2-iodo-4-methylbenzol nun in 4-Bromo-3-iodbenzaldehyd (**2-128**) mit Hilfe von IBX überführt. Dies zeigt, dass das Misslingen der Funktionalisierung von **2-121** mit IBX definitiv am Substrat lag und nicht an den Reaktionsbedingungen. Auch hier haben die nacheinander erfolgten Funktionalisierungen von Iod und Brom mit TIPS-Acetylen und Boronester ohne Probleme zur Zielverbindung **2-129** geführt. Die vierfache Suzuki-Kupplung zu **2-130** wurde unter den für diese Reaktion optimierten Bedingungen in Dioxan bei 100 °C durchgeführt. Es hat sich gezeigt, dass im Fall der Aldehyd-Funktionalisierung die Reaktion zwar abläuft, jedoch sehr langsam, sodass nach einer Woche Reaktionszeit nur ein- und zweifach reagiertes Produkt detektierbar waren, wobei die jeweils übrigen Bromfunktionen des Terphenyls noch intakt waren. Auch eine Erhöhung der Temperatur sowie das Verändern des Katalysator/Basen-Systems konnten die Reaktion nicht beschleunigen. Damit fiel auch das direkte Einführen der Aldehydfunktion als durchführbare Syntheseroute zu Circumcoronen weg.

Als letzte Variante wurde eine Hydroxymethylgruppe gewählt. Da bereits die Sonogashira-Kupplung mit TIPS-Acetylen nicht möglich war, musste der Alkohol zunächst mit einer Pyranyl-Schutzgruppe versehen werden:

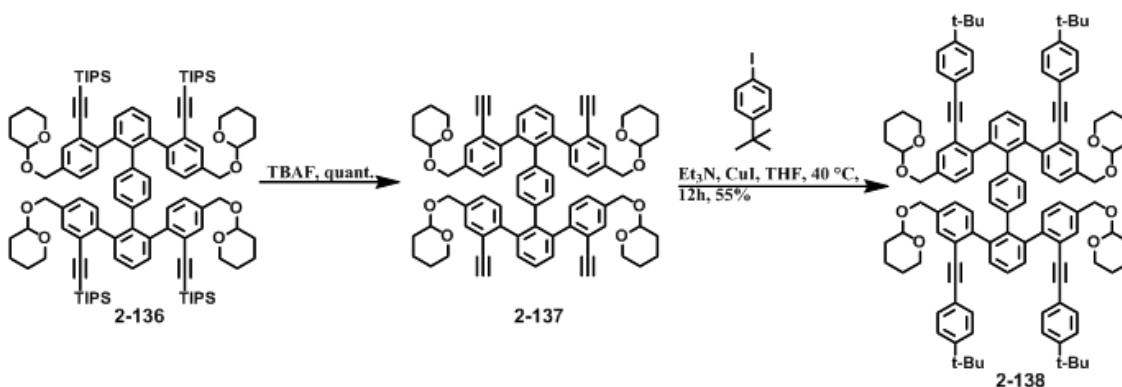


**Abbildung 164: Einführung der Pyranyl-Schutzgruppen in Doppel-U-Vorläufer 2-136**

Zu diesem Zweck wurde im ersten Schritt 4-Brom-3-iodbenzoesäure mit Boran als THF-Komplex zu (3-Brom-4-iodphenyl)methanol (**2-132**) reduziert und diese Verbindung anschließend mit Hilfe von 3,4-Dihydro-2H-pyran mit katalytischen Mengen *p*-Toluolsulfonsäure in Dichlormethan an der Hydroxyfunktion geschützt. 2-(((4-Brom-3-iodbenzyl)oxy)tetrahydro-2H-pyran (**2-134**) konnte nun erfolgreich an den entsprechenden Positionen selektiv acetyliert und boryliert werden, um **2-135** zu erhalten. Nun folgte der Schlüsselschritt der vierfachen Suzuki-Kupplung, welcher sich durch Variation der funktionellen Gruppen bisher als schwierig erwiesen hat. Mit Dioxan als Lösungsmittel, Kaliumcarbonat als Base und Pd(0) als Katalysator konnte bei einer Temperatur von 100 °C in einer Reaktionszeit von drei Tagen **2-136** letztendlich in Ausbeuten von 63% als farbloser Feststoff erhalten werden. Die Entschützung der Acetylene mit Tetrabutylammoniumfluorid in THF konnte ebenfalls durchgeführt werden, ohne die geschützten Alkohole zu beeinträchtigen. Beim Versuch, die freien Ethynyle nun unter Sonogashira-Bedingungen mit 1-(*tert*-Butyl)-4-iodbenzol

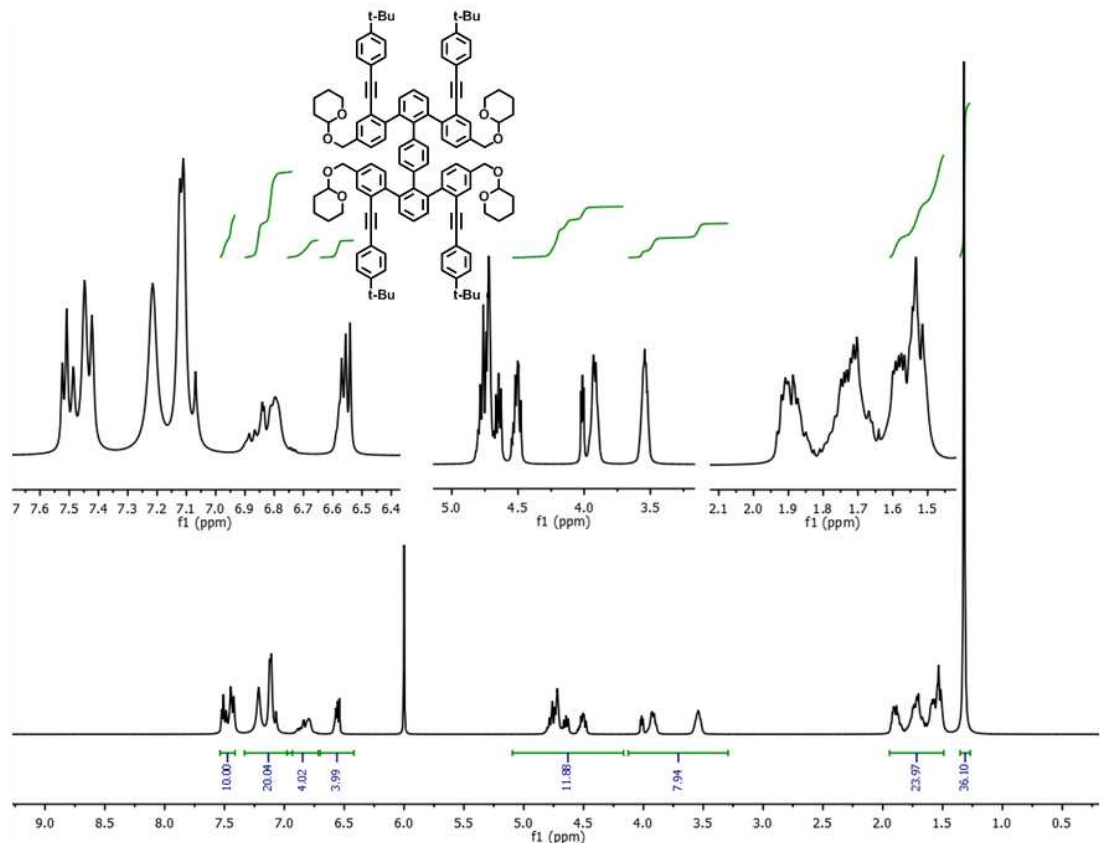
#### 4 Synthese und Charakterisierung von Graphennanostreifen und Nanographenen mit Zickzack-Strukturen

mit Piperidin als Base und Lösungsmittel sowie Palladium(0) als Katalysator umzusetzen, stellte sich heraus, dass die Pyranylgruppen unter diesen Voraussetzungen nicht stabil sind. Es wurde auf die etwas schwächere Base Triethylamin zurückgegriffen und diese mit trockenem THF im Verhältnis 1:1 gemischt, um **2-136** zu lösen. Als Katalysator wurde Palladium(II) zusammen mit Kupfer(I)iodid verwendet. Nach 12h bei 40 °C konnte ein kompletter Umsatz von **2-136** via Dünnschichtchromatographie und FD-Masse festgestellt werden, sodass schließlich die Vorstufe zum vierfach alkoholgeschützten Doppel-U **2-138** in 55% Ausbeute als kristalliner Feststoff erhalten werden konnte.



**Abbildung 165: Syntheseroute zu 2-138**

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt klar den Erfolg der Synthese von **2-138**, da sowohl alle Pyranyl-Signale als auch die der *tert*-Butyl-Gruppen sowie die aller Aromaten gefunden werden konnten:



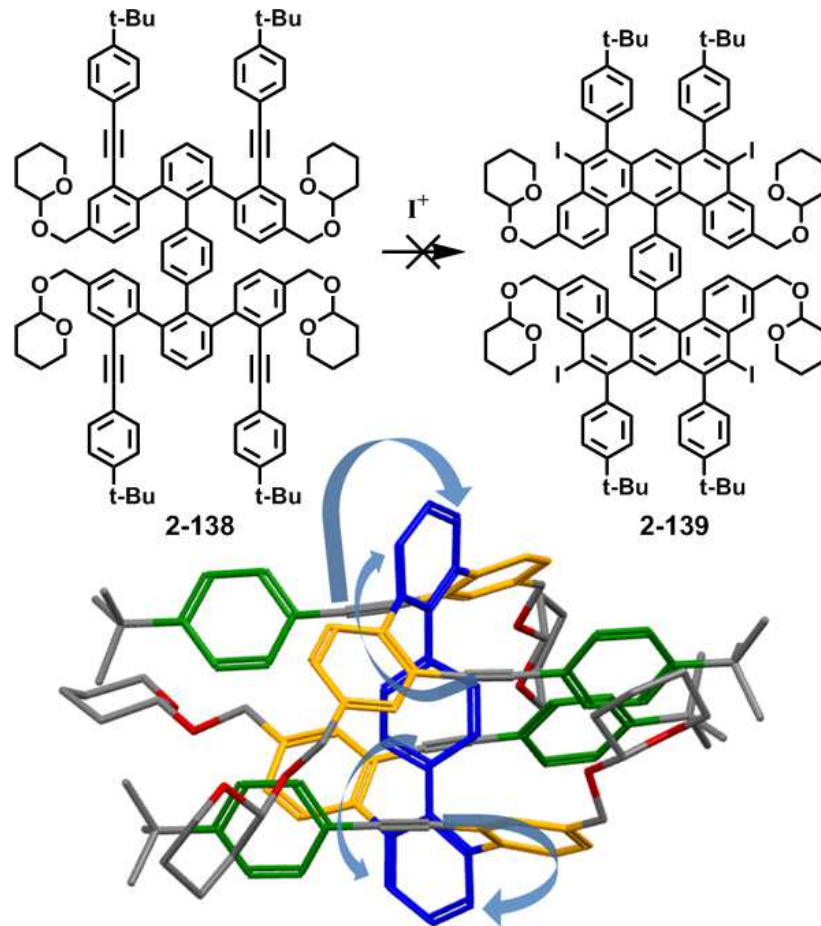
**Abbildung 166:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 2-138 gemessen in Tetrachlorethan- $d_2$  bei  $100\text{ }^\circ\text{C}$**

Im nächsten Schlüsselschritt musste nun **2-138** mit Hilfe von Iodtetrafluoroborat vierfach cyclisiert werden. Hierzu wurde erneut  $\text{IBF}_4$  *in-situ* nach der bekannten Methode hergestellt und Substrat **2-138** gelöst in Dichlormethan bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  zugegeben. Nach 4h Rühren wurde eine Probe entnommen und via MALDI-ToF untersucht. Hierbei konnte beobachtet werden, dass es bei den verwendeten Reaktionsbedingungen nur teilweise zur Cyclisierung der substituierten Ethynyle gekommen ist.

Im Folgenden wurde ein größerer Überschuss an Iodoniumionen verwendet und nach der gleichen Reaktionszeit erneut eine Masseprobe entnommen. Auch in diesem Fall konnte eine mehrfache elektrophile Schließung des Substrats nicht erzwungen werden, sodass als letzter ausschlaggebender Parameter die Temperatur erhöht wurde. Das Edukt wurde nun bei Raumtemperatur zum Elektrophil gegeben und ebenfalls für vier Stunden gerührt. Unter diesen Bedingungen konnte ebenfalls nur partiell cyclisiert werden. Weiterhin kam es teilweise zur Entschützung der Alkohole. Auch unter Verwendung von Protonen als Elektrophil in Form von Trifluormethansulfonsäure kam

es lediglich zur Entschützung der Alkoholgruppen, sodass das Doppel-U mit vier geschützten Alkoholen bisher nicht erfolgreich dargestellt werden konnte.

Ein möglicher Grund des Misslingens könnte hier die sterische Situation von Verbindung **2-138** sein. Bereits anhand des NMR-Spektrums ist ersichtlich, dass die hohe Symmetrie der zuvor hergestellten Derivate hier nicht vorhanden ist und das Molekül anscheinend verknäult vorliegt. Ein über DFT-Berechnungen erstelltes Geometrie- sowie Energie-optimiertes Strukturmodell ist in folgender Abbildung dargestellt. Zur besseren Übersicht wurde das zentrale *p*-Terphenyl blau gefärbt. Die direkt am Terphenyl befestigten Phenyle, welche die Ethinyle sowie die geschützten Alkohole tragen, wurden orange markiert; die *tert*-Butyl-substituierten Phenyle sind grün unterlegt. Die blauen Pfeile markieren die Cyclisierungsrichtung der vier Dreifachbindungen mit den Aromaten des Terphenylkerns. Durch den sterischen Anspruch der vier Pyranylschutzgruppen erscheint eine Rotation der orangenen Phenyle um die Bindungen zum Terphenyl deutlich erschwert zu sein. Bei den bisherigen Fällen ohne und mit Methylsubstituenten war diese notwendige Drehung deutlich bevorteilt. Die dargestellte Verknäulung hat sich bereits im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Verbindung (Abbildung 166) angedeutet, welches im Gegensatz zu den Derivaten mit und ohne Methylgruppen keine hohe Symmetrie aufweist. Besonders bei der niedrigen Temperatur von -40 °C, welche offensichtlich erforderlich ist um die Schutzgruppen intakt zu halten, ist die Flexibilität der Oligophenylkomponente stark eingeschränkt.



**Abbildung 167:** Cyclisierung von 2-138 zu 2-139 (oben) und Strukturmodell von 2-138 (unten)

Da die Synthese von HBC mit sechs K-Regionen mit den gezeigten Synthesestrategien auf chemischem Wege direkt nicht möglich war, wurde alternativ versucht, dies durch thermische Dehydrierung auf der Goldoberfläche zu erreichen. Hierzu musste der bereits mit Iodoniumionen geschlossene Doppel-U-Vorläufer mit vier Methylgruppen **2-121** zunächst dehalogeniert werden, da die vorgesehenen Bedingungen eine Polymerisation des Moleküls mit den vier Iodfunktionen zur Folge hätte. In einem ersten Experiment wurde versucht, dies durch Lithiierung mit *sec*-BuLi und anschließender Zugabe von Methanol durchzuführen. Bereits beim Kühlen auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  zeigte sich, dass die Verbindung bei diesen Temperaturen in THF nahezu unlöslich ist. Behandlung mit sekundärem Butyllithium und Methanol hatte in der Tat nicht zur kompletten Deiodierung des Startmaterials, sodass auf eine Variante ausgewichen werden musste, welche bei höheren Temperaturen durchführbar ist. Interessanterweise konnte keinerlei Oxidation beobachtet werden, wie dies bei **2-112** der Fall war.



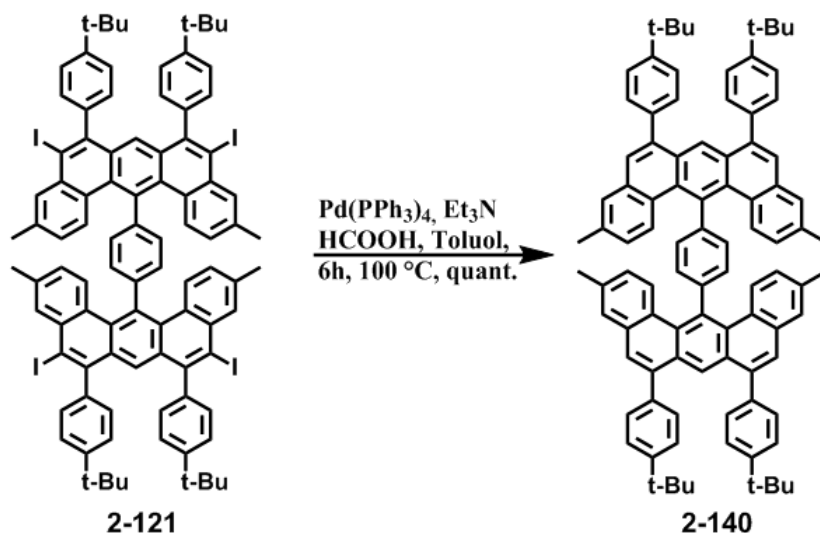


Abbildung 168: Dehalogenierung von **2-121**

Verbindung **2-121** wurde in trockenem Toluol gelöst und 30 Minuten mit Argon gespült. Nacheinander wurden Triethylamin und Ameisensäure zugegeben, um *in-situ* Triethylammoniumformiat freizusetzen. Nach Zugabe von Tetrakis-(triphenylphosphin)palladium(0) wurde die Reaktionsmischung sechs Stunden bei 100 °C gerührt. Hierbei ist das vollständig dehalogenierte Produkt **2-140** bereits bei der hohen Temperatur ausgefallen. Die leicht gelbe Verbindung wurde abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Durch die geringe Löslichkeit auch bei hohen Temperaturen war nur eine Analyse via MALDI-ToF-MS möglich, in welchem keine partiell noch halogenierten Spezies beobachtbar waren. Bemerkenswerterweise ist diese Verbindung im Gegensatz zur dehalogenierten Spezies von **2-112** sehr stabil, sodass im Rückschluss die von den Methylgruppen blockierten aromatischen Positionen offensichtlich einen starken Einfluss auf die Stabilität der Verbindung zu haben scheinen.

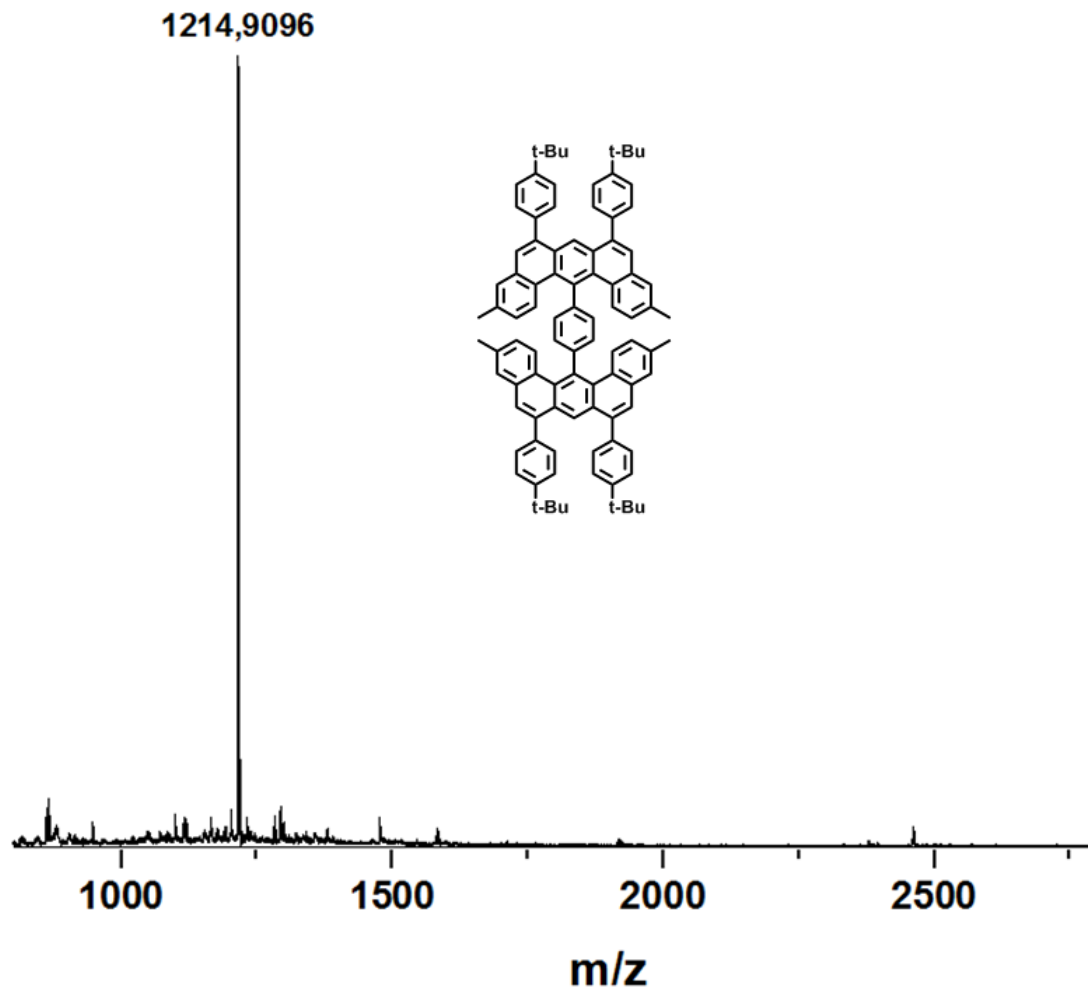
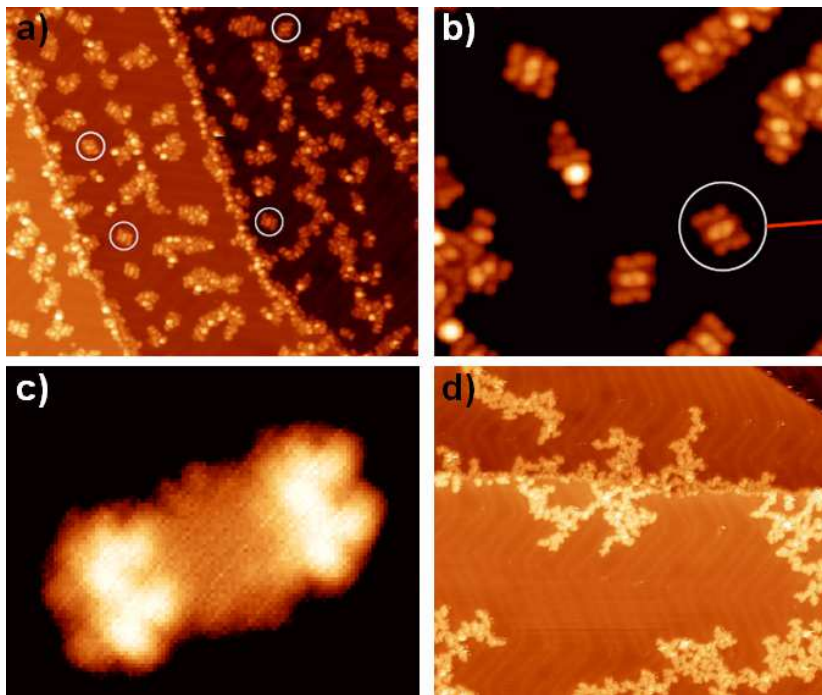


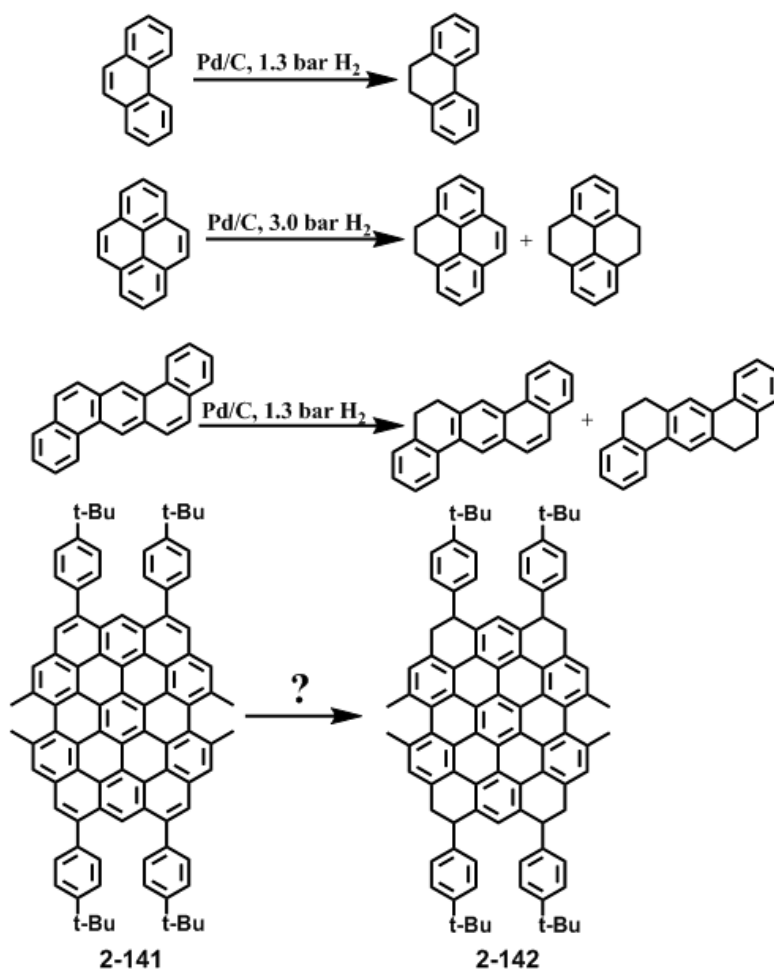
Abbildung 169: MALDI-ToF-MS-Spektrum von 2-140 gemessen mit TCNQ als Matrix



**Abbildung 170: a,b: Clusterbildung aus zwei Molekülen 2-140 bei 200 °C. c: Komplette Cyclodehydrierung bei 300 °C. d: Clusterbildung aus mehreren Molekülen bei 400 °C**

Das Molekül wurde nun im Ultrahochvakuum auf die Goldoberfläche sublimiert und zunächst auf 200 °C erhitzt. Bei dieser Temperatur konnten Cluster beobachtet werden, welche aus jeweils zwei nebeneinander liegenden Molekülen zu bestehen scheinen. Die apparente Höhe des mittleren Abschnitts von 420 pm lässt auf aus der Ebene ragende Methylgruppen schließen, an den Rändern kann eine Höhe von 280 pm detektiert werden, welche sich mit der Größe der *tert*-Butylgruppen deckt (Abbildung 170 a + b). Bei einer Temperatur von etwa 300 °C sinkt die Höhe des mittleren Teils auf 180 pm, sodass hier vermutlich die Cyclodehydrierung des aromatischen Teils komplett ist (Abbildung 170 c). Bei höheren Temperaturen, welche der bisherigen Erfahrung nach nötig sind um Methylgruppen zu aktivieren, zeigt sich, dass größere Cluster entstehen, vermutlich durch Entfernen der *tert*-Butyl-Gruppen und damit entstehende freie Radikale (Abbildung 170 d). Ob eine Demethylierung stattfindet oder partiell Methylgruppen paarweise geschlossen werden konnten, ist bisher nicht geklärt. Nachdem die Reaktivität der Bucht-Regionen von **2-113** bereits geklärt wurde, sollte der Doppelbindungscharakter der vier K-Regionen untersucht werden. Eine Variante hierfür ist die Hydrierung mit Wasserstoff unter Zuhilfenahme eines geeigneten

Katalysators. Bei kleineren aromatischen Verbindungen mit K-Regionen wie beispielsweise Phenanthren und Pyren hat dies bereits unter recht milden Bedingungen zur Hydrierung der K-Regionen mit Doppelbindungscharakter geführt. Ronald Harvey *et al.* haben bereits 1980 gezeigt, dass solche PAHs bereits bei recht niedrigen Drücken von 1-5 bar Wasserstoffatmosphäre mit Palladium auf Kohlenstoff als adsorbierendem Katalysator in Ethylacetat selektiv in den K-Regionen Hydriert werden können, wie in folgender Abbildung dargestellt.<sup>178</sup>

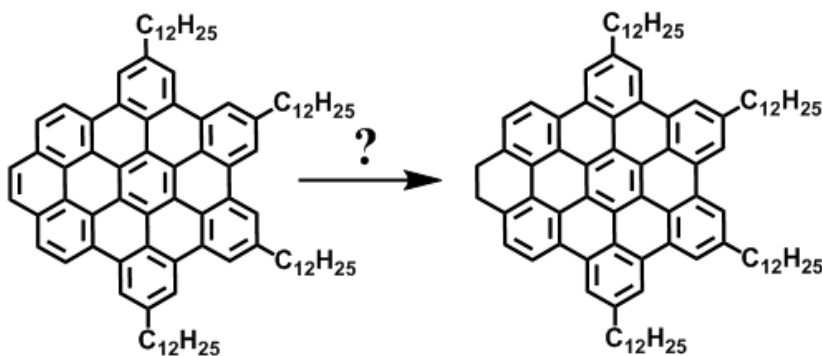


**Abbildung 171: Katalytische Hydrierung von K-Regionen an PAHs**

Da nicht bekannt ist, inwiefern die Iodatome von **1-113** eine solche Hydrierungsreaktion bzw. den Doppelbindungscharakter der K-Regionen beeinflussen, wurde die methylierte und nachträglich planarisierte Verbindung **2-141** als Modellsystem verwendet. Aufgrund der besseren Löslichkeit wurde THF statt Ethylacetat als Lösungsmittel verwendet. In einem ersten Experiment wurde **2-141** bei einer Temperatur von 50 °C in

#### 4 Synthese und Charakterisierung von Graphennanostreifen und Nanographenen mit Zickzack-Strukturen

THF bei einem Wasserstoffdruck von fünf bar 24 Stunden mit Palladium auf Kohlenstoff als Katalysator in einem geschlossenen Autoklaven gerührt. Eine MALDI-ToF-Analyse der über Cellite filtrierten Reaktionslösung zeigte, dass keinerlei Hydrierung unter diesen Bedingungen stattgefunden hat. Der Druck wurde nun sukzessive in 5-bar-Schritten bis auf 50 bar erhöht und jeweils die Masse untersucht. Hierbei hat sich offenbart, dass bei einem Druck von 45 bar weder hydrierte Produkte noch Edukt gefunden werden können. Das Molekül scheint also unter milden Bedingungen nicht an den K-Regionen selektiv reaktiv genug zu sein, um Wasserstoff zu addieren, und ist weiterhin ab einem gewissen Druck nicht mehr stabil, da **2-141** zersetzt wird. Es stellt sich somit die Frage, ob generell K-Regionen von HBCs in Ethylenbrücken überführt werden können oder ob das Misslingen der Reaktion lediglich an der elektronischen Situation in **1-141** liegt. Es wurde untersucht, ob HBC mit einer K-Region unter den erprobten Bedingungen ähnliches Verhalten zeigt. Diese Verbindung mit zur besseren Löslichkeit notwendigen vier 4 Dodecylketten wurde in THF gelöst und erneut in fünf-bar-Schritten beobachtet, wie sich der PAH verhält.



**Abbildung 172: Hydrierung von HBC mit einer K-Region**

Bis zu einem Druck von 80 bar konnte keinerlei Hydrierungsaktivität ohne Zersetzen des Startmaterials beobachtet werden. Dies beweist, dass HBC mit vier K-Regionen tatsächlich unter dem Druck von 45 bar instabil ist, sodass noch schonendere Bedingungen gefunden werden müssen. Es wurde versucht oben gezeigte Verbindung jeweils mit Rhenium und Ruthenium als Katalysator zu hydrieren, welche beide wesentlich reaktiver sein sollten als Palladium oder Platin. Bei Ruthenium wurde

#### 4 Synthese und Charakterisierung von Graphennanostreifen und Nanographenen mit Zickzack-Strukturen

ebenfalls keine Umsetzung des Startmaterials beobachtet. Auch bei Verwendung des noch aktiveren Rheniums konnte zunächst bis zu einem Druck von 55 bar bei 50 °C Temperatur keinerlei Reaktion festgestellt werden. Bei höheren Drücken von 60 bar konnte das erste Mal generell eine Hydrierung beobachtet und anhand des folgenden MALDI-ToF-Spektrums der Reaktionslösung gemessen mit TCNQ als Matrix nachvollzogen werden.

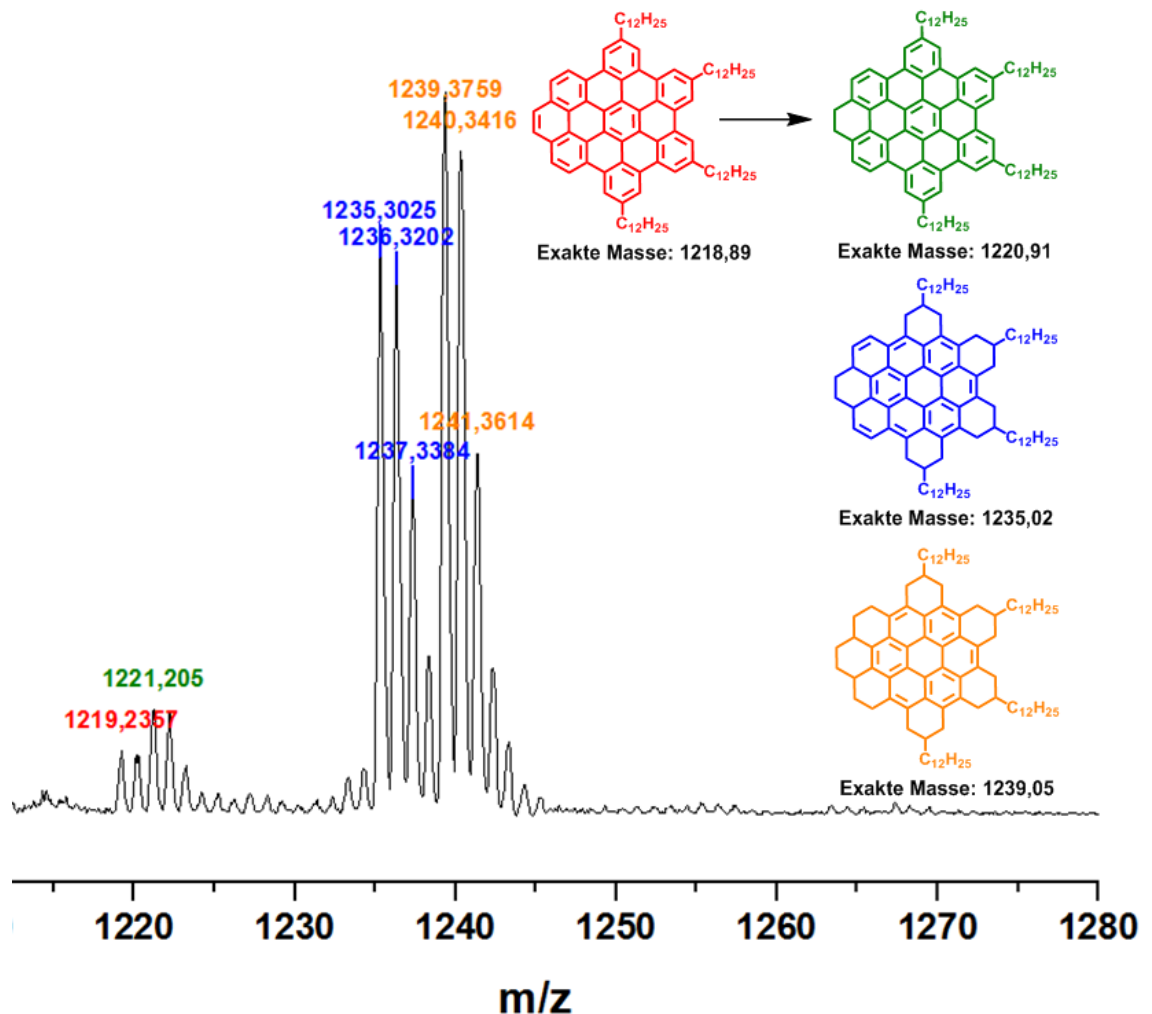


Abbildung 173: MALDI-ToF-Spektrum nach der Hydrierung von HBC mit einer K-Region mit Rh/C als Katalysator bei einem  $H_2$ -Druck von 60 bar gemessen mit TCNQ als Matrix

#### 4 Synthese und Charakterisierung von Graphennanostreifen und Nanographenen mit Zickzack-Strukturen

Es hat sich gezeigt, dass bereits bei diesem kleinen Sprung von nur fünf bar zwischen dem Nicht-Stattfinden einer Reaktion und dem Stattfinden einer Hydrierung keine Selektivität vorhanden ist. Neben dem Edukt (rot) sowie der gewünschten Verbindung, welche ausschließlich an der K-Region hydriert ist (grün), konnten als Hauptprodukte Verbindungen mit höherem Hydrierungsgrad beobachtet werden. Neben der hydrierten Spezies, welche vermutlich aufgrund der blauen Fluoreszenz der THF-Lösung noch den Coronen-Kern als aromatisches Zentrum trägt (orange), konnte eine Substanz mit der Masse 1235.05 gefunden werden (blau). Auch beim Senken der Temperatur auf 40 °C konnte kein veränderter Verlauf der Reaktion beobachtet werden. Interessanterweise findet bei Raumtemperatur noch keine Hydrierung am Molekül statt. Es muss also weiterhin ein geeigneter Katalysator bzw. ein geeignetes Druck/Temperatur-Verhältnis gefunden werden, unter welchem die Hydrierung selektiv an den K-Regionen der vorgestellten Verbindungen abläuft, ohne dabei den aromatischen Grundkörper des PAH-Systems zu beeinträchtigen. Weiterhin kann mit unreaktiveren Katalysatoren in einem hierfür vorgesehenen Hochdruckreaktor untersucht werden, ob bei Drücken über 100-350 bar, bei niedrigeren Temperaturen und unter Zuhilfenahme geeigneter Katalysatoren eine Selektivität in der Wasserstoffaddition gegeben ist.



## 4.6 Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassend konnte im ersten Teil des Kapitels eine neue Serie von U-förmigen Monomeren entworfen und synthetisch realisiert werden. Ausgehend von diesen konnten über Oberflächenpolymerisation und anschließende Cyclodehydrierung im Ultrahochvakuum unter Erhitzen des Substrats Graphennanostreifen mit partiellen und vollständigen Zickzackkanten hergestellt und visualisiert werden. Beginnend mit der über Pyrylliumchemie zugänglichen Monomere **2-10** mit einem externen Phenylrest an der vorinstallierten Zickzackkante und **2-15**, welches einen perfluorierten externen Phenylring enthält, konnte nachgewiesen werden, dass die eigentlich zur Stabilisierung und Passivierung der empfindlichen Graphennanostreifen angebrachten Aromaten mit den hochreaktiven Zickzackrändern reagieren können.

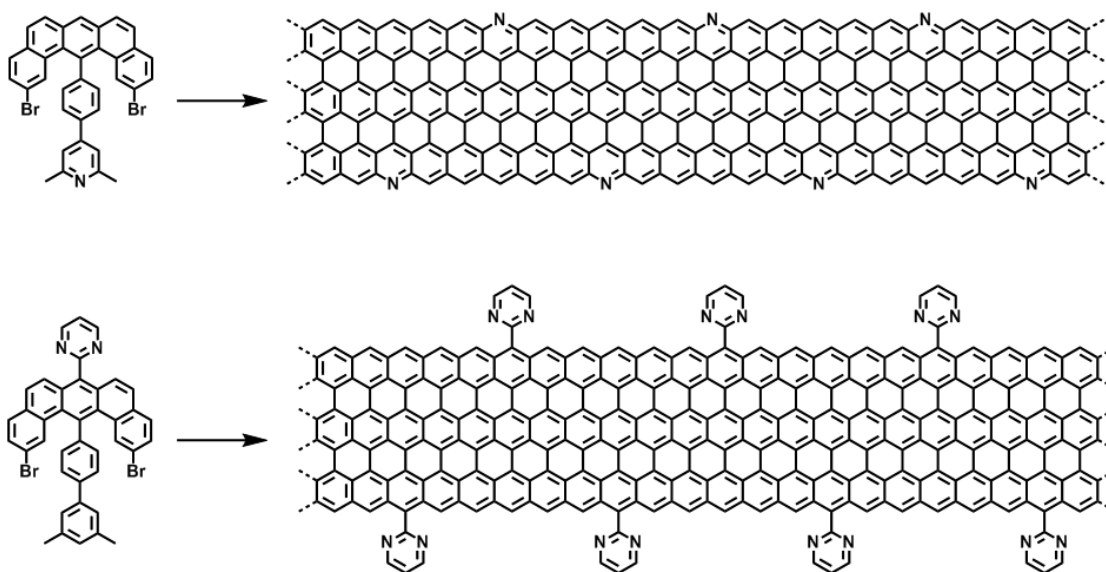
Ein weiteres mehrstufiges Syntheseprotokoll, welches die Entfernung des störenden Aromaten zum Ziel hatte, konnte etabliert werden, um schließlich **2-35** in hoher Reinheit zu erhalten. Anhand des resultierenden Graphennanostreifens mit reinen Zickzackkanten konnten erstmals die Randzustände in solchen bisher nicht präsenten Strukturmotiven charakterisiert werden. Die erfolgreiche Synthese unter inerten Bedingungen ermöglicht im nächsten Schritt die Aufdeckung der magnetischen Eigenschaften durch Spin-polarisierte STM-Messungen mit einer entsprechenden Spitze und das Erzeugen von Spinventilen. Das einzigartige Design ermöglicht die einfache Variation der Substituenten im Monomer, sodass eine ganze Serie an Graphennanostreifen durch Darstellung von **2-36** - **2-38** ausgehend von den zwei entsprechenden Synthesestrategien synthetisiert und visualisiert werden konnte. Der Versuch der Erweiterung des U-Monomers scheiterte im letzten Schritt aufgrund der geringen Löslichkeit von **2-50** bei den benötigten Reaktionsbedingungen.

Im Zweiten Teil konnten Modellverbindungen eines mit *tert*-Butyl-Rest modifizierten U-Monomers **2-74** mit Naphthyl-, Pyrenyl-, Tetralinyl- und Toly substituenten hergestellt werden. Ausschließlich im Fall der Toly lverbindung **2-90** war eine vollständige Cyclodehydrierung zum entsprechenden PAH möglich. Darum liegt die Vermutung nahe, dass es bei den anderen Systemen zur unkontrollierbaren Aktivierung der Methylgruppen kam, welche nicht näher analysiert werden konnte. Weiterhin konnte die Synthese eines neuen, stabilen nicht-vollbenzenoiden PAHs in Form von

#### 4 Synthese und Charakterisierung von Graphennanostreifen und Nanographenen mit Zickzack-Strukturen

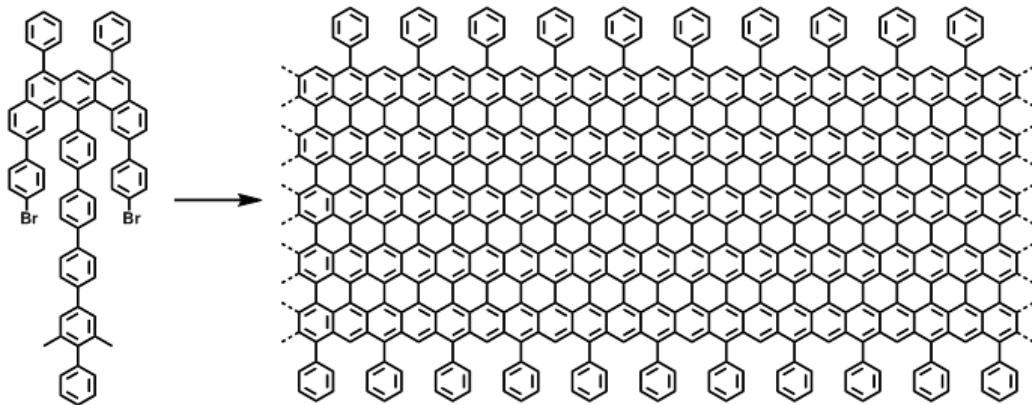
HBC mit vier K-Regionen ausgehend von der Adaption des U-Strukturmotivs in Form eines Vorläufers mit vorinstallierten Benzo[m]tetraphen-Einheiten realisiert werden. Anhand des IR-Spektrums konnten erstmals Zickzackkanten-spezifische Signale gefunden werden. Analyse der optischen und elektronischen Eigenschaften des Moleküls offenbarten eine Senkung der HOMO-LUMO-Lücke im Vergleich zum HBC mit 0-3 K-Regionen. Das synthetische Design der Verbindung bietet die Möglichkeit der weiteren Funktionalisierungen an den Halogenatomen, an den Bucht-Regionen sowie an den vier K-Regionen. Durch den erwiesenen stabilisierenden Charakter der Iodatome sowie die nicht vorhandene Reaktivität in den Bucht-Bereichen konnte auf diesem Weg keine Derivatisierung erfolgen. Dennoch ermutigt die erfolgreiche Übertragung des kompletten Syntheseprotokolls für **1-113** auf das Einführen anderer Funktionalitäten wie Methyl- oder Pyranyle, welche anschließend weiter chemisch aktiviert werden können, zur weiteren Verfolgung der Verwirklichung von Circumcoronen als fundamentaler Durchbruch in der organischen Synthese.

Zukünftig kann die Synthesestrategie der für reine Kohlenwasserstoffe optimal funktionierenden Polymerisation der U-förmigen Monomere abgewandelt werden, sodass auch Heteroatome wie beispielsweise Stickstoff in die externen Phenylreste zur Blockierung der reaktiven Positionen oder direkt in die Zickzackkanten eingebaut werden können. Anhand des molekularen Designs kann direkt der Dotierungsgrad im 6-ZGNR beeinflusst werden:



**Abbildung 174: Mögliche Modifikation der 6-ZGNRs mit Stickstoffatomen**

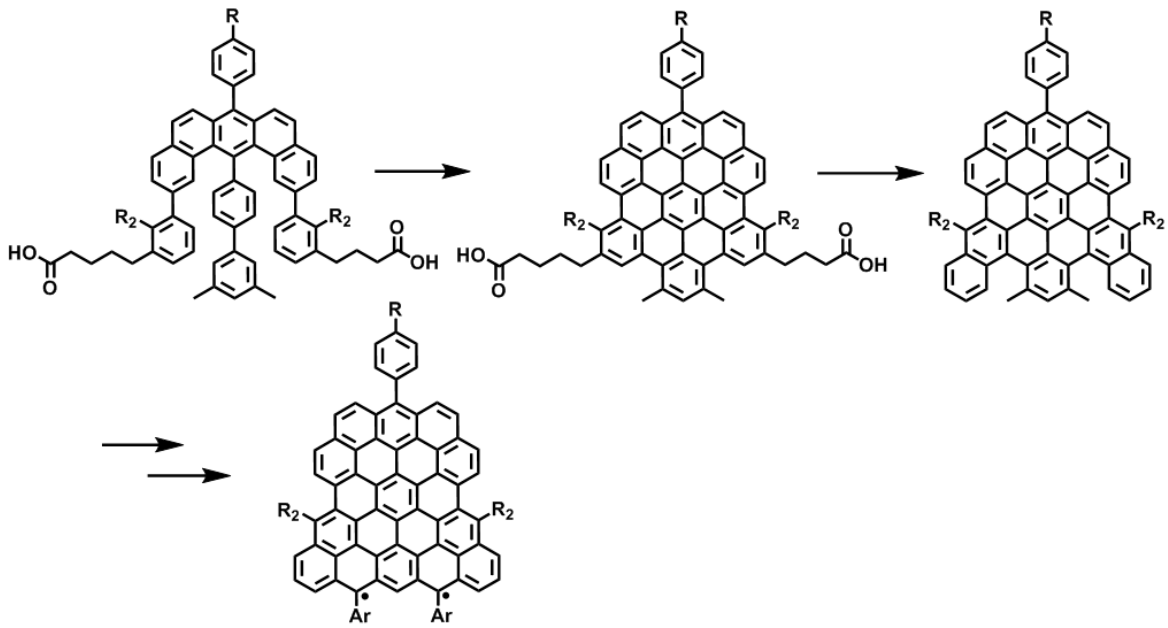
Um das U-Motiv zu Monomeren für 10-ZGNRs erfolgreich zu erweitern ist das Einführen von Löslichkeitsvermittelnden Gruppen zwingend notwendig. Aus diesem Grund könnten bereits zwei frei bewegliche Phenylreste, welche durch Verwendung des Syntheseprotokolls von HBC mit vier K-Regionen relativ einfach eingeführt werden können, ausreichend sein. Als positiver Nebeneffekt enthält das resultierende ZGNR alternierend freie Positionen an den Zickzackkanten sowie einen aromatischen Rest. Hierdurch könnte effektiv die Reaktion der Aromaten mit den Kanten des 10-ZGNRs verhindert sowie der hoch reaktive Streifen durch deren sterischen Anspruch von der Goldoberfläche elektronisch entkoppelt werden:



**Abbildung 175: Design eines erweiterten U-Monomers mit externen Phenylresten**

Hinsichtlich der Synthese einer geeigneten Modellverbindung, aus welcher letztendlich ein Ausschnitt aus 6-ZGNRs mit freien Spins an den Kanten erhalten werden kann, muss auf Substituenten am U-Gerüst zurückgegriffen werden, welche weder aromatische Komponenten vor noch während der Cyclodehydrierung in die Nähe der Methylgruppen bringen können, wie in folgender Abbildung dargestellt ist:

#### 4 Synthese und Charakterisierung von Graphennanostreifen und Nanographenen mit Zickzack-Strukturen



**Abbildung 176: Synthese einer möglichen Modellverbindung auf dem Weg zu einem PAH mit freien Spins**

## 5 EXPERIMENTALTEIL

### 5.1 Allgemeine Informationen

#### 5.1.1 Lösungsmittel und Chemikalien

Alle kommerziell erwerbaren Chemikalien und trockenen Lösungsmittel wurden ohne weitere Aufarbeitung in der Synthese direkt verwendet.

#### 5.1.2 Chromatographie

Die präparative Säulenchromatographie wurde mit Kieselgel 60 M (Flash-Kieselgel, 0,04-0,063 mm) und Kieselgel 60 (0,063-0,2 mm) der Marke Machery Nagel GmbH & Co. KG durchgeführt. Im Allgemeinen wurde die Säule im entsprechenden Lösungsmittelgemisch gepackt und über Nacht zum Verdichten stehen gelassen. Der Eluent wurde bis zur Kieselgelgrenze abgelassen und ca. 0,5 cm Sand aufgetragen. Die aufzureinigende Verbindung wurde in möglichst wenig Eluent gelöst und auf die Sandschicht aufgetragen und eluiert.

Für die Dünnschichtchromatographie wurden DC-Karten der Sorte ALUGRAM SIL G/UV<sub>254</sub> (0,2 mm Kieselgel mit Fluoreszenzindikator) angewendet.

Die Präparative Recycling-GPC wurde mittels eines HPLC-Systems von Shimadzu mit den Säulen JAI PS-2.0H und 1HH\* durchgeführt.

#### 5.1.3 Inertgas

Generell wurden alle Reaktionen unter Argon-Atmosphäre durchgeführt. Es wurde Argon UN 1006 von der Westfalen AG verwendet. Alle Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen wurden vor Zugabe des Katalysators ca. 30 min mit Argon durchspült.

#### 5.1.4 Mikrowellenreaktionen

Reaktionen in der Mikrowelle wurden in einem Gerät der Firma CEM (Discover-SP w/activent 909155) durchgeführt.

## 5.2 Analytik-Methoden

### 5.2.1 Massenspektrometrie (FD-Masse, HR-MALDI-ToF)

Felddesorptions-Ionisations-MS (FD) wurde an einem Gerät des Typs VG-Instruments ZAB-2SE-FPD durchgeführt.

Hochaufgelöste Massen (HR-MALDI-ToF-MS) wurden an einem Gerät des Typs SYNAPT G2 Si high resolution time-of-flight mass spectrometer der Firma Waters Corp. durchgeführt. Alle Proben wurden als Feststoff mit Tetracyanochinodimethan (TCNQ) als Matrix vermessen. Das Massenspektrometer wurde gegen roten Phosphor kalibriert, und es wurde jeder Probe C<sub>60</sub> als interner Standard zugefügt.

### 5.2.2 NMR-Spektroskopie

Alle <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR und <sup>19</sup>F-NMR-Spektren wurden an Geräten des Typs Bruker AVANCE 300, Bruker Avance III 500, Bruker AVANCE III 700 oder Bruker AVANCE III 850 Spektrometer je nach Substanzmenge und Temperaturabhängigkeit in den entsprechenden deuterierten Lösungsmitteln der Firma Sigma-Aldrich gemessen,

Die Temperatur wurde über eine variable temperature unit eingestellt. Zur Überprüfung der Reinheit der Proben für die Oberflächenpolymerisationen wurden spezielle <sup>1</sup>H-Messungen mit 2048 Übergängen und einer Relaxationszeit von 15 s durchgeführt. Alle anderen Messungen fanden generell bei 128 Übergängen und einer Relaxationszeit von 5 s statt. <sup>13</sup>C-Messungen wurden bei 4096 Übergängen gemessen mit einem sogenannten J-modifizierten Spinecho.

### 5.2.3 Elementaranalyse

Elementaranalysen wurden im Allgemeinen an der Johannes Gutenberg Universität Mainz gemessen an einem Gerät des Typs Heraeus Vario E1. Alle Proben wurden vor der Elementbestimmung im Hochvakuum bei 10<sup>-3</sup> mbar getrocknet, um sicher zu gehen, dass keine Lösungsmittelreste vorhanden sind.

#### 5.2.4 Schmelzpunktbestimmung

Schmelzpunkte wurden an einem Gerät der Firma Büchi gemessen. Die Temperatur wurde in 5 °C/min-Schritten erhöht.

#### 5.2.5 Optische Spektroskopie

UV/Vis-Absorptionsspektren wurden bei Raumtemperatur in einem Gerät des Typs Perkin-Elmer Lambda 900 gemessen. Es wurden Quartzküvetten mit 10 mm dicke verwendet.

#### 5.2.6 Raman-Spektroskopie

Raman-Spektren wurden mit einem Gerät des Typs Nicolet NXR 9650 FT-Raman spectrometer aufgenommen. Es wurden 4096 Scans mit einer Auflösung von 4 cm<sup>-1</sup> an Pulverproben auf einem metallischen Probenhalter gemessen. Eine Laseranregung von 1064 nm wurde mit einem Durchmesser von 50 µm mit einer Stärke von 50 mW auf die Probe fokussiert.

#### 5.2.7 IR-Spektroskopie

Micro FT-IR-Spektren wurden mit einem Gerät des Typs Nicolet Nexus gekoppelt mit einem Thermo-Nicolet Continuum Infrarotmikroskop und einem gekühlten MCT-Detektor (77K) gemessen.

Die Spektren wurden an Pulverproben auf einer Diamantstempelzelle mit einem 15×-Infrarotobjektiv bei 256 Scans und einer Auflösung von 4 cm<sup>-1</sup> aufgenommen.

#### 5.2.8 Einkristallstrukturanalyse

Alle Einkristalle wurden an einem Gerät des Typs Bruker APEX II Diffraktometer unter monochromatischer Graphit-Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung vermessen. Alle Strukturen wurden über direkte Methoden mit SIR-97 aufgelöst und via full-matrix-least-squares Technik gegen F2 (SHELXL-97) verfeinert. Die Intensitäten der Signale wurden über Lorentz- und Polarisierungseffekte korrigiert. Alle erhaltenen Kristallstrukturen wurden über Mercury 3.3 graphisch visualisiert.



### 5.2.9 STM-Aufnahmen ( HBC mit vier K-Regionen)

Eine gesättigte Lösung der Probe ( $c \ll 2.0 \cdot 10^{-4} \text{M}$ ) in 1,2,4-Trichlorbenzol von Sigma-Aldrich wurde für alle STM-Aufnahmen verwendet. Alle STM-Experimente wurden bei Raumtemperatur durchgeführt unter Verwendung eines Geräts des Typs PicoLE (Agilent) im Konstanten-Strom Modus. STM-Spitzen wurden durch mechanisches Schneiden von Pt/Ir-Drähten (80:20) präpariert. Vor der Aufnahme wurde ein Tropfen einer warmen Lösung der Probe auf HOPG aufgetragen.

Die Bilder wurden Drift-korrigiert durch eine Scanning Probe Image Processor Software. Das molekulare Modell wurde über das Programm Hyperchem<sup>TM</sup> 7.0 erstellt.

### 5.2.10 STM und nc-AFM-Visualisierung (Graphennanostreifen)

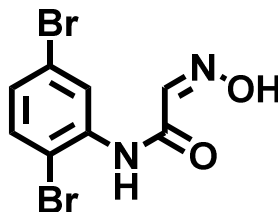
Alle Experimente wurden unter Ultrahochvakuumbedingungen durchgeführt ( $10^{-11}$  mbar) bei niedrigen Temperaturen. AFM und STM Geräte der Firma Omicron-Oxford wurden verwendet. Ein Gold(111)-Einkristall wurde als Substrat eingesetzt, wobei die Oberfläche vor jeder Messung mehrfach durch Beschuss mit Argonionen gereinigt wurde gefolgt von 15 Minuten Ausheizen bei 500 °C. Zur Sublimation der Moleküle und deren Polymerisation und Planarisierung wurde in vier Stufen von 200 °C, 250 °C, 300 °C und 350 °C die Temperatur erhöht (jeweils ca. 15 Minuten).

Nicht-Kontakt-AFM-Aufnahmen wurden mit einer Wolframspitze, welche an einem Stimmgabelsensor angebracht ist, durchgeführt. Die Spitze wurde *a posteriori* durch kontrollierte Adsorption eines CO-Moleküls funktionalisiert.

Die NaCl-Inseln zur Detektion der Randzustände der 6-ZGNRs wurden bei 800 °C auf Gold(111) aufgetragen. Einzelne (zu diesem Zweck durch direkte Erhitzung auf 350 °C angefertigte kurze 6-ZGNRs) Graphenstreifen wurden mit der STM-Spitze angehoben und auf zwei isolierende NaCl-Inseln gehoben, sodass kein Kontakt zur Metalloberfläche am kompletten Streifen gegeben ist.

## 5.3 Synthesen

### 5.3.1 (2,5-Dibromphenyl)-2-(hydroxyimino)acetamid (**1-3**)

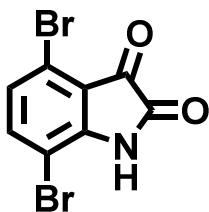


In einem 1 L Rundhalskolben wurden 2,5-Dibromanilin **1-1** (10.01 g, 39.85 mmol), Chloralhydrat **1-2** (7.91 g, 47.82 mmol), Hydroxylaminhydrochlorid (4.15 g, 59.78 mmol) und 48 g Natriumsulfat in einem Gemisch aus jeweils 300 mL Ethanol und Wasser gelöst. Die Reaktionslösung wurde über Nacht bei 80 °C geüht und nach Abkühlen am Rotationsverdampfer auf etwa 100 mL eingengt. Der farblose Niederschlag wurde abgesaugt und mit einem Gemisch aus Ethylacetat und Hexan im Verhältnis 1:10 gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum wurde **1-3** in 72% Ausbeute erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR: (300 MHz, DMSO-*d*-6):  $\delta$  12.54 (s, 1H), 9.51 (s, 1H), 8.15 (d, 1H), 7.6 (m, 2H), 7.34 (dd, 1H)

<sup>13</sup>C-NMR: (75 MHz, DMSO-*d*-6):  $\delta$  160.45, 143.10, 136.73, 134.18, 129.15, 126.50, 120.58, 114.96

Alle spektroskopischen Daten waren im Einklang mit der Literatur.<sup>179</sup>

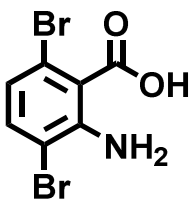
5.3.2 4,7-Dibromindolin-2,3-dion (**1-4**)

In einem 250 mL Rundkolben wurden 50 mL konzentrierte Schwefelsäure auf 50 °C erhitzt und (2,5-Dibromphenyl)-2-(hydroxyimino)acetamid (**1-3**) (5.00 g, 15.60 mmol) Portionsweise zugegeben. Anschließend wurde für 30 min die Temperatur auf 100 °C erhöht. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung wurde die resultierende violette Lösung vorsichtig auf Eiswasser (300 mL) gegeben, um 4,7-Dibromindolin-2,3-dion (**1-4**) als orangenen Feststoff auszufällen. Der Niederschlag wurde abfiltriert und über Nacht im Vakuum getrocknet. **1-4** konnte somit in 68% Ausbeute erhalten werden.

<sup>1</sup>H-NMR: (300 MHz, DMSO-*d*-6):  $\delta$  11.43 (s, 1H), 7.66 (d, 1H), 7.17 (d, 1H)

<sup>13</sup>C-NMR: (75 MHz, DMSO-*d*-6):  $\delta$  181.08, 158.94, 151.06, 140.64, 127.86, 118.36, 103.68

Alle spektroskopischen Daten waren im Einklang mit der Literatur.<sup>179</sup>

5.3.3 2-Amino-3,6-dibrombenzoesäure (**1-5**)

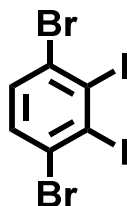
4,7-Dibromindolin-2,3-dion (**1-4**) (3.00 g, 10.01 mmol) wurde in 50 mL 5% Natriumhydroxidlösung gelöst und auf 50 °C erhitzt. Zu dieser Reaktionslösung wurden nun vorsichtig 50 mL einer 30%igen Wasserstoffperoxidlösung zugetropft. Die resultierende Lösung wurde für weitere 30 min bei 55 °C gerührt und nach Abkühlen der pH-Wert mittels verdünnter Salzsäure auf vier eingestellt. Der beige Niederschlag wurde abfiltriert und im Vakuum für zwei Tage getrocknet, um 2-Amino-3,6-dibrombenzoesäure (**1-5**) in 65% Ausbeute zu erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ : (300 MHz, DMSO-*d*-6):  $\delta$  13.73 (b s, 1H), 7.38 (d, 1H), 6.79 (d, 1H), 5.58 (b s, 1H)

$^{13}\text{C-NMR}$ : (75 MHz, DMSO-*d*-6):  $\delta$  167.32, 144.12, 134.32, 121.09, 118.96, 107.86

Alle spektroskopischen Daten waren im Einklang mit der Literatur.<sup>180</sup>

#### 5.3.4 1,4-Dibrom-2,3-diiodbenzol (**1-6**)

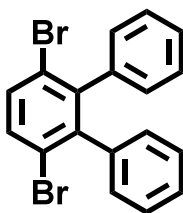


Zu einer refluxierenden Lösung von Iod (2.58 g, 10.17 mmol) und Isopentylnitrit (1.64 mL, 12.21 mmol) in 200 mL trockenem 1,2-Dichlorethan wurde Tropfenweise eine Lösung von 2-amino-3,6-dibrombenzoesäure (**1-5**) in 15 mL trockenem Dioxan zugegeben. Die resultierende Reaktionsmischung wurde eine weitere Stunde refluxiert und anschließend mit 5% wässriger Thiosulfatlösung überschüssiges Iod zerstört. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Der Rückstand wurde über Säulenchromatographie mit Hexan als Eluent aufgereinigt, um 1,4-Dibrom-2,3-diiodbenzol (**1-6**) in 65% Ausbeute als farblosen feststoff zu erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ : (300 MHz, Dichlormethan-*d*<sub>2</sub>):  $\delta$  7.45 (s, 2H)

$^{13}\text{C-NMR}$ : (75 MHz, Dichlormethan-*d*<sub>2</sub>):  $\delta$  133.25, 128.09, 117.52

Alle spektroskopischen Daten waren im Einklang mit der Literatur.<sup>181</sup>

5.3.5 3',6'-Dibrom-1,1':2',1''-terphenyl (**1-7**)

In einem 100 mL Zweihalsrundkolben wurde 1,4-Dibrom-2,3-diiodobenzol (**1-6**) (0.25g, 0.50 mmol) zusammen mit Phenylboronsäure (0.14 g, 1.11 mmol) in 10 mL DMSO gelöst. 1 mL einer 1.5M Natriumhydrogencarbonatlösung wurde hinzugegeben und für 45 min mit Argon durchspült. Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> (1 mol%) wurde zugegeben und unter Argon für zwei Tage bei 60 °C unter Lichtausschluss gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde mit Wasser/Ethylacetat extrahiert und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittel wurde der Rückstand säulenchromatographisch mit Petrolether als Eluent aufgereinigt, um 3',6'-Dibrom-1,1':2',1''-terphenyl (**1-7**) als farblosen Feststoff in 67% Ausbeute zu erhalten. Die Verbindung wurde sieben Mal aus Ethanol umkristallisiert, um von möglichen Nebenprodukten abzutrennen. Solche Verunreinigungen könnten zum Beispiel dehalogenierte oder nur einfach gekuppelte Spezies sein.

Schmelzpunkt: 196-197 °C

<sup>1</sup>H-NMR: (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 7.49 (s, 2H), 7.12-7.05 (m, 6H), 6.93-6.90 (m, 4H)

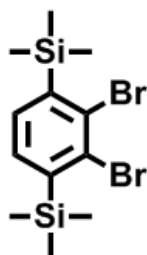
<sup>13</sup>C-NMR: (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 144.24, 140.56, 133.14, 130.23, 127.85, 127.45, 123.63

HRMS (MALDI-ToF, positiv) *m/z* berechnet für C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>2</sub>[M]<sup>+</sup> 385.9366, gefunden 385.9361

Elementaranalyse:

Berechnet: C, 55.71%; H, 3.12%; Br, 41.18%

Gefunden: C, 55.59%; H, 3.14%

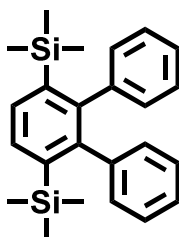
5.3.6 (2,3-Dibrom-1,4-phenylen)bis(trimethylsilan) (**1-9**)

In einem 500 mL Rundkolben wurden 15 mL trockenes THF gegeben und unter Argonatmosphäre auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Bei dieser Temperatur wurden nacheinander *n*-Butyllithium (1.6M in *n*-Hexan, 63.58 mL, 0.10 mol) und Diisopropylamin (14.30 mL, 0.10 mol) gegeben. Nach 15 min Rühren wurde diese Lösung langsam zu 1,2-Dibrombenzol (**1-8**) und TMS-Chlorid (11.05 g, 0.10 mol) gelöst in 20 mL THF in einem zweiten auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  unter Argon gekühlten Rundkolben getropft. Es wurde 5h bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt und anschließend mit verdünnter Schwefelsäure die Reaktion beendet. Es wurde mit Ether und Wasser extrahiert und das Lösungsmittel abdestilliert. Zum Rückstand wurden 10 mL eines 1:1-Gemisches aus Aceton und Methanol gegeben und (2,3-Dibrom-1,4-phenylen)bis(trimethylsilan) (**1-9**) in flüssigem Stickstoff auskristallisiert. Die Verbindung wurde in 55% Ausbeute als farbloser kristalliner Feststoff erhalten.

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz, Tetrachlorethan-*d*2)  $\delta$  7.35 (s, 2H), 0.41 (s, 18H).

$^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz, Tetrachlorethan-*d*2)  $\delta$  145.56, 133.92, 133.14, -0.45.

Alle spektroskopischen Daten waren im Einklang mit der Literatur.<sup>182</sup>

5.3.7 3',6'-Bis(trimethylsilyl)-1,1':2',1''-terphenyl (**1-10**)

(2,3-Dibrom-1,4-phenylen)bis(trimethylsilan) (**1-9**) (1.20 g, 3.16 mmol) wurde zusammen mit Phenylboronsäure (1.15 g, 9.47 mmol) in einem 100 mL Zweihalsrundkolben in 25 mL DMF gelöst. Kaliumphosphat (4.02 g, 18.93 mmol) gelöst in 5 mL Wasser wurde zugegeben. Die Lösung wurde für 45 min mit Argon durchspült und Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> (0.26 g, 10 mol%) zugefügt. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei 130 °C gerührt und anschließend mit Ethylacetat und viel Wasser extrahiert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Hexan als Eluent gesäult, um 3',6'-Bis(trimethylsilyl)-1,1':2',1''-terphenyl (**1-10**) in 78% Ausbeute als farblosen Feststoff zu erhalten. Die Verbindung wurde aus Ethanol umkristallisiert.

Schmelzpunkt: 116-118 °C

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, Tetrachlorethan-*d*<sub>2</sub>) δ 7.62 (s, 1H), 7.10 – 7.03 (m, 6H), 7.00 – 6.93 (m, 4H), -0.06 (s, 18H).

<sup>13</sup>C NMR (126 MHz, Tetrachlorethan-*d*<sub>2</sub>) δ 147.01, 142.12, 139.54, 132.38, 130.85, 126.53, 125.85, 0.42.

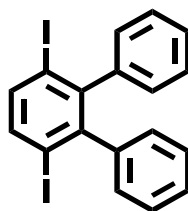
HRMS (MALDI-ToF, positiv) *m/z* berechnet für C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>Si<sub>2</sub> [M]<sup>+</sup> 374.1886, gefunden 374.1879

Elementaranalyse:

Berechnet: C, 76.94%; H, 8.07%; Si, 14.99%

Gefunden: C, 76.86%; H, 8.14%



5.3.8 3',6'-Diod-1,1':2',1''-terphenyl (**1-11**)

3',6'-Bis(trimethylsilyl)-1,1':2',1''-terphenyl (**1-10**) (1.00 g, 2.67 mmol) wurde in 40 mL trockenem Dichlormethan gelöst und unter Argon auf 0 °C gekühlt. Unter Lichtausschluss wurde eine 0.5M Iodmonochloridlösung in Dichlormethan (13.88 mL, 6.94 mmol) langsam zugetropft. Nach 90 min bei 0°C wurde mit Natriumsulfit die Reaktion beendet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde zwei Mal aus Ethanol umkristallisiert, um 3',6'-Diod-1,1':2',1''-terphenyl (**1-11**) als farblosen kristallinen Feststoff in 98% Ausbeute zu erhalten.

Schmelzpunkt: 207-209 °C

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz, Tetrachlorethan-*d*2)  $\delta$  7.66 (s, 2H), 7.22 – 7.07 (m, 6H), 6.99 – 6.88 (m, 4H).

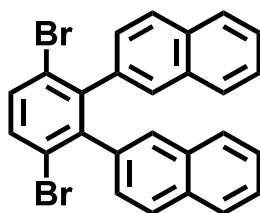
$^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz, Tetrachlorethan-*d*2)  $\delta$  146.57, 143.72, 139.23, 129.39, 127.37, 126.92, 100.88.

HRMS (MALDI-ToF, positiv)  $m/z$  berechnet für  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{I}_2$   $[\text{M}]^+$  481,9028, gefunden 481,9035

Elementaranalyse:

Berechnet: C, 44.84%; H, 2.51%; I, 52.65%

Gefunden: C, 44.93%; H, 2.45%

5.3.9 2,2'-(3,6-Dibrom-1,2-phenylen)dinaphthalin (**1-14**)

In einem 100 mL Zweihalsrundkolben wurde 1,4-Dibrom-2,3-diiodobenzol (**1-6**) (0.8g, 1.64 mmol) zusammen mit Naphthalin-2-ylboronsäure **1-12** (0.65 g, 3.77 mmol) in 25 mL DMSO gelöst. 6.5 mL einer 1.5M Natriumhydrogencarbonatlösung wurde hinzugegeben und für 45 min mit Argon durchspült. Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> (1 mol%) wurde zugegeben und unter Argon für zwei Tage bei 60 °C unter Lichtausschluss gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde mit Wasser/Ethylacetat extrahiert und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittel wurde der Rückstand säulenchromatographisch mit Petrolether:DCM 25:1 als Eluent aufgereinigt, um 2,2'-(3,6-Dibrom-1,2-phenylen)dinaphthalin (**1-14**) als farblosen Feststoff in 58% Ausbeute zu erhalten. Die Verbindung wurde aus Ethanol umkristallisiert, um von möglichen Nebenprodukten abzutrennen.

Schmelzpunkt: 219-221 °C

<sup>1</sup>H NMR (700 MHz, Tetrachloroethane-*d*<sub>2</sub>) δ 7.72 – 7.52 (m, 10H), 7.40 – 7.32 (m, 4H), 7.20 – 7.14 (m, 2H).

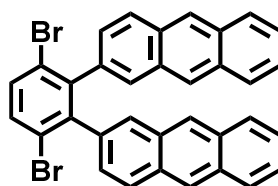
<sup>13</sup>C NMR (176 MHz, Tetrachloroethane-*d*<sub>2</sub>) δ 143.54, 143.50, 137.40, 137.32, 132.85, 132.33, 132.29, 131.85, 129.05, 128.68, 128.00, 127.64, 127.51, 127.44, 127.12, 127.09, 125.95, 125.79, 123.64, 123.59.

HRMS (MALDI-ToF, positiv) *m/z* berechnet für C<sub>26</sub>H<sub>16</sub>Br<sub>2</sub> [M]<sup>+</sup> 485,9619, gefunden 485,9554

Elementaranalyse:

Berechnet: C, 63.96%; H, 3.30%; Br, 32.73%

Gefunden: C, 63.83%; H, 3.31%

5.3.10 2,2'-(3,6-Dibrom-1,2-phenylen)dianthracen (**1-15**)

In einem 100 mL Zweihalsrundkolben wurde 1,4-Dibrom-2,3-diiodbenzol (**1-6**) (0.75 g, 1.54 mmol) zusammen mit Anthracen-2-ylboronsäure **1-13** (0.82 g, 3.69 mmol) in 25 mL DMSO gelöst. 6.2 mL einer 1.5M Natriumhydrogencarbonatlösung wurde hinzugegeben und für 45 min mit Argon durchspült. Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> (1 mol%) wurde zugegeben und unter Argon für zwei Tage bei 60 °C unter Lichtausschluss gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde mit Wasser/Ethylacetat extrahiert und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittel wurde der Rückstand säulenchromatographisch mit Petrolether:DCM 15:1 als Eluent aufgereinigt, um 2,2'-(3,6-Dibrom-1,2-phenylen)dianthracen (**1-15**) als leicht gelben Feststoff in 58% Ausbeute zu erhalten. Die Verbindung wurde aus Chloroform/Hexan umkristallisiert, um von möglichen Nebenprodukten abzutrennen.

Schmelzpunkt: 247-248 °C

<sup>1</sup>H NMR (700 MHz, Tetrachlorethan-*d*<sub>2</sub>) δ 8.26 (s, 1H), 8.23 – 8.12 (m, 3H), 7.91 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 7.85 (d, *J* = 7.8 Hz, 3H), 7.78 – 7.68 (m, 4H), 7.66 (d, *J* = 1.9 Hz, 2H), 7.44 – 7.33 (m, 4H), 7.23 – 7.14 (m, 2H).

<sup>13</sup>C NMR (176 MHz, Tetrachlorethan-*d*<sub>2</sub>) δ 143.87, 143.73, 137.05, 136.86, 133.21, 133.11, 131.67, 131.51, 130.75, 130.71, 130.30, 129.62, 128.93, 128.12, 128.07, 128.03, 127.99, 127.54, 127.50, 127.44, 126.57, 126.54, 126.02, 125.97, 125.67, 125.64, 125.59, 123.79, 123.69.

HRMS (MALDI-ToF, positiv) *m/z* berechnet für C<sub>34</sub>H<sub>20</sub>Br<sub>2</sub> [M]<sup>+</sup> 585,9932, gefunden 585,9928

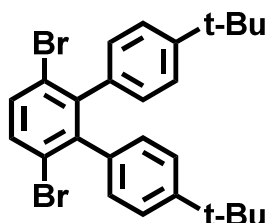
## 5 Experimentalteil

Elementaranalyse:

Berechnet: C, 69.41%; H, 3.43%; Br, 27.16%

Gefunden: C, 69.37%; H, 3.45%

### 5.3.11 3',6'-Dibrom-4,4''-di-*tert*-butyl-1,1':2',1''-terphenyl (**1-16**)



In einem 100 mL Zweihalsrundkolben wurde 1,4-Dibrom-2,3-diiodbenzol (**1-6**) (1.00 g, 2.05 mmol) zusammen mit (4-(*tert*-Butyl)phenyl)boronsäure (0.88 g, 4.92 mmol) in 20 mL DMSO gelöst. 11 mL einer 1.5M Natriumhydrogencarbonatlösung wurde hinzugegeben und für 45 min mit Argon durchspült. Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> (1 mol%) wurde zugegeben und unter Argon für zwei Tage bei 60 °C unter Lichtausschluss gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde mit Wasser/Ethylacetat extrahiert und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittel wurde der Rückstand säulenchromatographisch mit Petrolether als Eluent aufgereinigt, um 3',6'-Dibrom-4,4''-di-*tert*-butyl-1,1':2',1''-terphenyl (**1-16**) als farblosen Feststoff in 69% Ausbeute zu erhalten. Die Verbindung wurde aus Ethanol umkristallisiert.

Schmelzpunkt: 183-185 °C

<sup>1</sup>H NMR (700 MHz, Tetrachlorethan-*d*<sub>2</sub>) δ 7.54 (s, 2H), 7.10 (d, 4H), 6.82 (d, *J* = 8.2 Hz, 4H), 1.21 (s, 18H).

<sup>13</sup>C NMR (176 MHz, Tetrachlorethan-*d*<sub>2</sub>) δ 149.46, 144.27, 136.67, 132.36, 129.35, 123.87, 122.89, 34.14, 31.09.

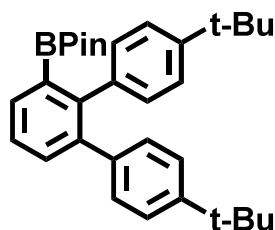
HRMS (MALDI-ToF, positiv) *m/z* berechnet für C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>Br<sub>2</sub> [M]<sup>+</sup> 498,0558, gefunden 498,0492

Elementaranalyse:

Berechnet: C, 62.42%; H, 5.64%; Br, 31.94%

Gefunden: C, 62.43%; H, 5.67%

### 5.3.12 2-(4,4''-Di-*tert*-butyl-[1,1':2',1''-terphenyl]-3'-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**1-17a**)

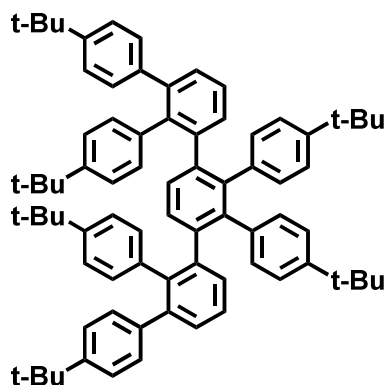


In einem 100 mL Rundkolben wurden 3',6'-Dibrom-4,4''-di-*tert*-butyl-1,1':2',1''-terphenyl (**1-16**) (0,41 g, 1,03 mmol) und Bispinacolatodiboron (1,44g, 5,67 mmol) vorgelegt und in 15 mL DMF gelöst. Die Reaktionslösung wurde 5 min mit Argon gespült und anschließend Kaliumacetat (1,21 g, 12,37 mmol) zugegeben. Es wurde weitere 30 min mit Argon gespült, bevor der Katalysator Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> (1 mol%) zugegeben wurde. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei 135 °C gerührt und nach Abkühlen das Lösungsmittel abdestilliert. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung mit Hexan:DCM 1:1 als Eluent konnte 2-(4,4''-Di-*tert*-butyl-[1,1':2',1''-terphenyl]-3'-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**1-17a**) als gelbes Öl in 68% Ausbeute erhalten werden.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, Dichlormethan-*d*<sub>2</sub>): δ 7.63 (dd, 1H), 7.46-7.38 (m, 2H), 7.01-6.96(m, 8H), 1.17 (s, 18H), 1.11 (s, 12H)

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, Dichlormethan-*d*<sub>2</sub>): δ 144.22, 139.62, 139.50, 139.47, 138.42, 138.06, 131.30, 130.77, 129.30, 128.66, 127.49, 127.27, 126.42, 82.50, 30.87, 24.66, 20.73.

HRMS (MALDI-ToF, positiv) *m/z* berechnet für C<sub>32</sub>H<sub>41</sub>BO<sub>2</sub> [M]<sup>+</sup> 468,3200, gefunden 468,2991

5.3.13 4,4''''-Di-*tert*-Butyl-2'',3'',3''',6'-tetrakis(4-(*tert*-butyl)phenyl)-1,1':2',1'':4'',1''':2''',1''''-quinquephenyl (**1-18**)

In einem 100 mL Zweihalsrundkolben wurden 3',6'-Dibrom-4,4''-di-*tert*-butyl-1,1':2',1''-terphenyl (**1-16**) (0.15g, 0.39 mmol) und 2-(4,4''-Di-*tert*-butyl-[1,1':2',1''-terphenyl]-3'-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**1-17a**) (0.41 g, 1.16mmol) und eine 2M Lösung von Kaliumcarbonat in Wasser (1.55 mL) in Dioxan gelöst und 30 min mit Argon durchgespült. Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) (1 mol%) wurde zugefügt und über Nacht bei 100 °C gerührt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung wurde mit Ethylacetat und Wasser extrahiert und das Lösungsmittel nach Trocknen der organischen Phase mit Magnesiumsulfat abdestilliert. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch mit Hexan:DCM 10:1 als Eluent aufgereinigt, um (**1-18**) als farblosen Feststoff zu erhalten.

Schmelzpunkt: > 400 °C

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, Dichlormethan-*d*<sub>2</sub>): δ 7.31-7.11 (m, 8H), 6.96-6.03 (m, 24H), 1.18 (s, 54H)

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, Dichlormethan-*d*<sub>2</sub>): δ 142.05, 141.91, 141.41, 141.28, 140.39, 140.22, 140.18, 139.98, 139.88, 139.79, 139.69, 139.51, 139.30, 139.12, 136.91, 136.81, 136.44, 131.91, 131.52, 130.80, 129.76, 129.62, 129.54, 129.32, 128.82, 127.32, 127.25, 126.77, 126.54, 125.79, 125.64, 30.94, 20.77

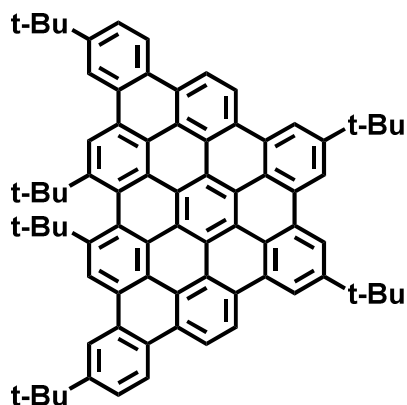
HRMS (MALDI-ToF, positiv) *m/z* berechnet für C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>Br<sub>2</sub> [M]<sup>+</sup> 1022,6730, gefunden 1022,5324

Elementaranalyse:

Berechnet: C, 91.53%; H, 8.47%

Gefunden: C, 91.43%; H, 8.42%

### 5.3.14 Hexa-*tert*-Butyl-PAH (**1-19**)

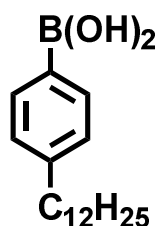


Oligophenylen (**1-18**) (15 mg, 14.65  $\mu\text{mol}$ ) wurde in stabilisatorfreiem Dichlormethan gelöst und 30 min mit Argon durchgespült. Eisen(III)chlorid (214 mg, 1.32 mmol) wurde in 0.5 mL Nitromethan gelöst und zur Reaktionslösung gegeben. Die Reaktionsmischung wurde unter dauerhaftem Argonstrom 5 min gerührt und die Reaktion durch Zugabe von Methanol beendet. Der erhaltene Niederschlag wurde abfiltriert und mit Salzsäure und Methanol gewaschen.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie sowie Einkristallstrukturanalyse waren wegen der geringen Löslichkeit der Titelverbindung nicht möglich.

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz, Tetrachlorethan- $d_2$ ):  $\delta$  8.38 (s, 2H), 8.08 (s, 2H), 7.74 (2, 2H), 7.16 (s, 2H), 7.11 (s, 2H), 6.99 (2, 2H), 6.44 (s, 2H), 1.21 (s, 54H)

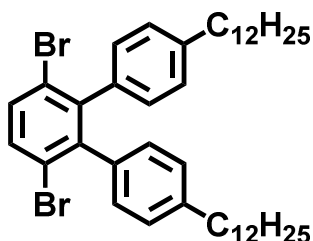
HRMS (MALDI-ToF, positiv)  $m/z$  berechnet für  $\text{C}_{78}\text{H}_{70}$   $[\text{M}]^+$  1006,5478, gefunden 1006,5406



5.3.15 (4-Dodecylphenyl)boronsäure (**1-20**)

1-Brom-4-dodecylbenzol (5.02 g, 15.43 mmol) wurde in 50 mL trockenem THF gelöst und bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  *n*-BuLi (1.6M in *n*-Hexan, 10.61 mL, 16.97 mmol) via Spritzenpumpe über einen Zeitraum von 40 min zugegeben. Nach 90 min bei dieser Temperatur wurde Trimethylborat (5.16 mL, 46.29 mmol) zugetropft und anschließend die Reaktionsmischung mit verdünnter Salzsäure versetzt. Es wurde mit Ether extrahiert und nach Trocknen mit Magnesiumsulfat die organische Phase auf etwa 50 mL eingengt. Nach Zugabe von Wasser fiel (4-Dodecylphenyl)boronsäure (**1-20**) über Nacht als farblose Nadeln aus, sodass diese Verbindung in 83% Ausbeute erhalten werden konnte.

Alle spektroskopischen Daten waren im Einklang mit der Literatur.<sup>183</sup>

5.3.16 3',6'-Dibrom-4,4''-didodecyl-1,1':2',1''-terphenyl (**1-21**)

In einem 100 mL Zweihalsrundkolben wurde 1,4-Dibrom-2,3-diiodbenzol (**1-6**) (0.90 g, 1.85 mmol) zusammen mit (4-Dodecylphenyl)boronsäure (**1-20**) (1.18 g, 4.06 mmol) in 30 mL DMSO gelöst. 9.8 mL einer 1.5M Natriumhydrogencarbonatlösung wurde hinzugegeben und für 45 min mit Argon durchspült. Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> (1 mol%) wurde zugegeben und unter Argon für 24h bei  $75\text{ }^{\circ}\text{C}$  unter Lichtausschluss gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde mit Wasser/Ethylacetat extrahiert und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittel wurde der Rückstand säulenchromatographisch mit Petrolether:DCM 20:1 als Eluent aufgereinigt, um 3',6'-Dibrom-4,4''-didodecyl-1,1':2',1''-terphenyl (**1-21**)

als farblosen Feststoff in 68% Ausbeute zu erhalten. Die Verbindung wurde aus Ethanol umkristallisiert.

Schmelzpunkt: 57-59 °C

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz, Tetrachlorethan-*d*2)  $\delta$  7.54 (s, 2H), 6.93 (d,  $J = 7.9$  Hz, 4H), 6.83 (d,  $J = 7.8$  Hz, 4H), 2.49 (t,  $J = 7.6$  Hz, 4H), 1.50 (p,  $J = 7.5$  Hz, 4H), 1.34 – 1.19 (m, 36H), 0.89 (t,  $J = 6.8$  Hz, 6H).

$^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz, Tetrachlorethan-*d*2)  $\delta$  144.05, 141.28, 136.97, 132.39, 129.55, 127.21, 123.16, 35.40, 31.83, 31.09, 29.64, 29.60, 29.56, 29.40, 29.29, 28.93, 22.64, 14.16.

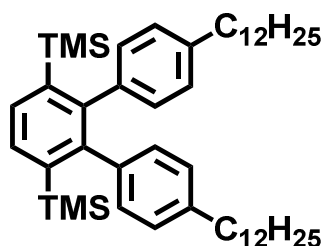
HRMS (MALDI-ToF, positiv)  $m/z$  berechnet für  $\text{C}_{42}\text{H}_{60}\text{Br}_2$   $[\text{M}]^+$  722,3062, gefunden 722,3013

Elementaranalyse:

Berechnet: C, 69.60%; H, 8.34%; Br, 22.05

Gefunden: C, 69.55%; H, 8.31%

### 5.3.17 (4,4''-Didodecyl-[1,1':2',1''-terphenyl]-3',6'-diyl)bis(trimethylsilan) (1-22)



(2,3-Dibrom-1,4-phenylen)bis(trimethylsilan) (**1-9**) (1,20 g, 3.16 mmol) wurde zusammen mit (4-Dodecylphenyl)boronsäure (**1-20**) (2.75 g, 9.47 mmol) in einem 100 mL Rundkolben in 40 mL DMF gelöst. Kaliumphosphat (4.02 g, 18.93 mmol) gelöst in 6 mL Wasser wurde zugegeben. Die Lösung wurde für 45 min mit Argon durchspült und  $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$  (10 mol%) zugefügt. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei 75 °C gerührt und anschließend mit Ethylacetat und viel Wasser extrahiert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Hexan:DCM 25:1 als

## 5 Experimentalteil

Eluent gesüht, um (4,4''-Didodecyl-[1,1':2',1''-terphenyl]-3',6'-diyl)bis(trimethylsilan) (**1-22**) in 72% Ausbeute als farblosen Feststoff zu erhalten. Die Verbindung wurde aus Ethanol umkristallisiert.

Schmelzpunkt: 38-39 °C

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz, Tetrachlorethan- $d_2$ )  $\delta$  7.58 (s, 2H), 6.85 (d,  $J = 8.1$  Hz, 4H), 6.81 (d,  $J = 8.1$  Hz, 4H), 2.47 (t,  $J = 7.5$  Hz, 4H), 1.49 (p,  $J = 7.5$  Hz, 4H), 1.28 – 1.17 (m, 36H), 0.89 (t,  $J = 6.8$  Hz, 6H), -0.05 (s, 18H).

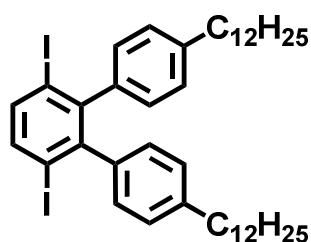
$^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz, Tetrachlorethan- $d_2$ )  $\delta$  147.62, 140.28, 139.77, 139.52, 132.33, 130.77, 126.64, 35.45, 32.00, 31.40, 29.80, 29.77, 29.75, 29.74, 29.56, 29.45, 28.87, 22.80, 14.32, 0.65.

HRMS (MALDI-ToF, positiv)  $m/z$  berechnet für  $\text{C}_{48}\text{H}_{78}\text{Si}_2$   $[\text{M}]^+$  710,5642, gefunden 710,5617

Elementaranalyse:

Berechnet: C, 81.05%; H, 11.05%; Si, 7.90

Gefunden: C, 80.99%; H, 11.02%

5.3.18 4,4''-Didodecyl-3',6'-diiod-1,1':2',1''-terphenyl (**1-23**)

(4,4''-Didodecyl-[1,1':2',1''-terphenyl]-3',6'-diyl)bis(trimethylsilan) (**1-22**) (1.50 g, 2.11 mmol) wurde in 50 mL trockenem Dichlormethan gelöst und unter Argon auf 0 °C gekühlt. Unter Lichtausschluss wurde eine 0.5M Iodmonochloridlösung in Dichlormethan (10.97 mL, 5.48 mmol) langsam zugetropft. Nach 90 min bei 0°C wurde mit Natriumsulfit die Reaktion beendet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde aus Ethanol umkristallisiert, um 4,4''-Didodecyl-3',6'-diiod-1,1':2',1''-terphenyl (**1-23**) als farblosen kristallinen Feststoff in 98% Ausbeute zu erhalten.

Schmelzpunkt: 68-70 °C

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz, Tetrachlorethan- $d_2$ )  $\delta$  7.63 (s, 2H), 6.92 (d,  $J = 7.8$  Hz, 4H), 6.79 (d,  $J = 7.8$  Hz, 4H), 2.48 (t,  $J = 7.6$  Hz, 4H), 1.49 (p,  $J = 7.6$  Hz, 4H), 1.33 – 1.12 (m, 36H), 0.89 (t,  $J = 6.8$  Hz, 6H).

$^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz, Tetrachlorethan- $d_2$ )  $\delta$  147.00, 141.30, 141.05, 139.00, 129.23, 127.18, 101.03, 35.39, 31.83, 31.08, 29.64, 29.60, 29.55, 29.39, 29.29, 28.89, 22.64, 14.16.

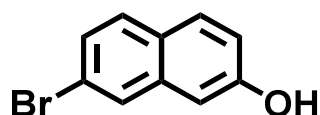
HRMS (MALDI-ToF, positiv)  $m/z$  berechnet für  $\text{C}_{42}\text{H}_{60}\text{I}_2$   $[\text{M}]^+$  818,2784, gefunden 818,2773

Elementaranalyse:

Berechnet: C, 61.61%; H, 7.39%; I 31.00

Gefunden: C, 61.52%; H, 7.33%

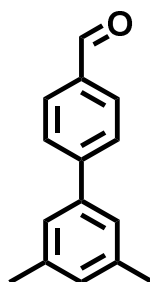
### 5.3.19 7-Brom-2-naphthol (**2-3**)



Zu einer Suspension von Triphenylphosphin (31.44 g, 119.87 mmol) in Acetonitril (50 mL) in einem 250 mL-Schlenkkolben wurde bei 0 °C vorsichtig Brom (6.14 mL, 119.87 mmol) mit einer Spritze über einen Zeitraum von 30 min zugetropft. Die entstandene gelbe Lösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 2,7-Dihydroxynaphthalin (**2**) (16.00 g, 99.89 mmol) in einer Portion zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 30 min lang unter Rückflusskühlung bei 70 °C gerührt, wobei eine dunkelrote Lösung entstand. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer abdestilliert (300 mbar, 55 °C), wobei eine schwarze ölige Substanz übrig blieb. Der Reaktionskolben wurde mit einer Gaswaschflasche verbunden, welche mit gesättigter Natriumhydroxidlösung befüllt war. Es wurde mit einem Heizpilz eine Stunde auf 250 °C erhitzt, wobei es zur Gasentwicklung kam. Der schwarze, teerartige Rückstand wurde in 200 mL Dichlormethan gelöst und über Säulenchromatographie aufgereinigt (DCM:Pentan 1:1 → DCM). Hierbei wurde 7-Brom-2-naphthol (**2-3**) als beiger amorpher Feststoff in 86% Ausbeute erhalten.

Die gefundenen spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.<sup>141</sup>

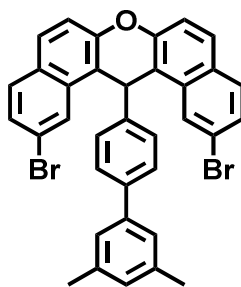
<sup>1</sup>H-NMR: (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.76 (d, 1H), 7.63 (d, 1H), 7.54 (d, 1H), 7.32 (dd, 1H), 7.03 (dd, 1H), 6.98 (d, 1H), 4.98 (b, 1H)

5.3.20 3',5'-Dimethylbiphenyl-4-carbaldehyd (**2-6**)

*p*-Iodbenzaldehyd (**2-5**) (6.00 g, 25.86 mmol) sowie 3,5-Dimethylphenylboronsäure (**2-4**) (6.21 g, 41.38 mmol) wurden in einen 500 mL Zweihalsrundkolben gegeben und eine Stunde im Vakuum getrocknet. Anschließend wurden als Lösungsmittel Tetrahydrofuran (250 mL), Ethanol (60 mL) und eine 2M Natriumcarbonatlösung (50 mL) zugegeben und eine Stunde lang mit Argon gespült. Es wurden 3 mol% Tetrakis(triphenyl)-Palladium(0) zugegeben und die Lösung 16 h unter Rückfluss gerührt. Die rote Lösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, mit 300 mL Ethylacetat extrahiert und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde nun über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Der schwarze Rückstand wurde in Ethylacetat aufgenommen und über Säulenchromatographie aufgereinigt (DCM). Dabei wurde das Produkt 3',5'-Dimethylbiphenyl-4-carbaldehyd (**2-6**) als farbloses Öl in 92% Ausbeute erhalten.

Die gefundenen analytischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.<sup>184</sup>

<sup>1</sup>H-NMR: (300 MHz, Dichlormethan-*d*<sub>2</sub>)  $\delta$  9.95 (s, 1H), 7.85 (d, 2H), 7.68 (d, 2H), 7.20 (s, 2H), 6.99 (s, 1H), 2.31 (s, 6H)

5.3.21 2,12-Dibrom-14-(3',5'-dimethylbiphenyl-4-yl)-14H-dibenzo[a,j]xanthen (**2-7**)

Bromnaphthol (**2-3**) (8.00 g, 35.86 mmol) sowie 3',5'-Dimethylbiphenyl-4-Carbaldehyd (**2-6**) (3.77 g, 17.93 mmol) wurden zusammen mit *p*-Toluolsulfonsäure (25 mg) in ein verschlossenes Druckrohr gegeben und unter Rühren auf 130 °C erhitzt. Nach 4 h bei dieser Temperatur wurde die Reaktionsmischung abgekühlt und mit einem Gemisch aus Ethanol und Wasser (1:3) gewaschen. Der rote Feststoff wurde anschließend aus Ethanol umkristallisiert und das farblose Pulver nach Abkühlen auf Raumtemperatur abgesaugt und mit kaltem Ethanol gewaschen. Es war keine weitere Aufreinigung nötig, sodass 2,12-Dibrom-14-(3',5'-dimethylbiphenyl-4-yl)-14H-dibenzo[a,j]xanthen (**2-7**) in 93% Ausbeute erhalten wurde.

Schmelzpunkt: 318-319 °C

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, Tetrachlorethan -d<sub>2</sub>) δ 8.47 (s, 2H), 7.71 (d, 2H), 7.63 (d, 2H), 7.45-7.43 (m, 6H), 7.33 (d, 2H), 6.96 (s, 2H), 6.84 (s, 1H), 6.19 (s, 1H), 2.21 (s, 6H)

<sup>13</sup>C-NMR (500 MHz, Tetrachlorethan -d<sub>2</sub>) δ 143.05; 140.12; 139.74; 138.29; 132.54; 130.57; 129.51; 129.16; 128.42; 127.93; 127.63; 125.22; 125.03; 121.68; 118.67; 116.12; 37.72; 21.48

HRMS (MALDI-ToF, positiv) *m/z* berechnet für C<sub>35</sub>H<sub>24</sub>Br<sub>2</sub>O [M]<sup>+</sup> 618,0194, gefunden 618,0188

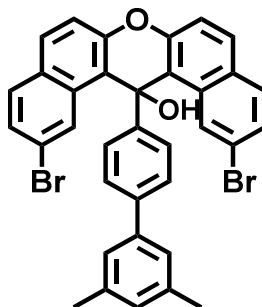
Elementaranalyse:

Berechnet: C, 67.76 %; H, 3.90%; O, 2.58; Br, 25.76

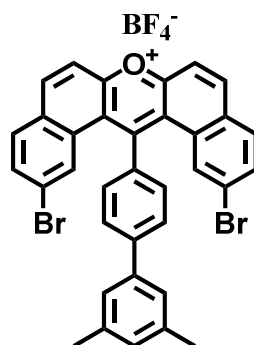
Gefunden: C, 68.00%; H, 4.12%



### 5.3.22 2,12-Dibrom-14-(3',5'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-14H-dibenzo[a,j]xanthen-14-ol (**2-8**)



Xanthen (**2-7**) (7.01 g, 11.28 mmol) wurde zusammen mit Blei(IV)oxid (8.10 g, 33.85 mmol) in 50 mL Essigsäure suspendiert und unter Rückfluss 3 Tage lang bei 130 °C gerührt, wobei sich die Reaktionsmischung von Schwarz nach hellbraun verfärbte. Es wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und das Gemisch auf 300 mL Wasser gegeben, wobei ein brauner Feststoff ausfiel. Dieser wurde abfiltriert und aus einer Mischung aus Wasser und Aceton (1:1) umkristallisiert. Nach Abfiltrieren und Trocknen wurde 2,12-Dibrom-14-(3',5'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-14H-dibenzo[a,j]xanthen-14-ol (**2-8**) als beiges Pulver erhalten, welches jedoch nicht komplett aufgereinigt werden konnte. Anhand des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums konnte festgestellt werden, dass kein Edukt mehr vorhanden war, sodass das grobe Produkt ohne weitere Aufreinigung in der nächsten Stufe eingesetzt wurde.

5.3.23 2,12-Dibrom-14-(3',5'-dimethylbiphenyl-4-yl)-dibenzo[a,j]-xanthenium-Tetrafluoroborat (**2-9**)

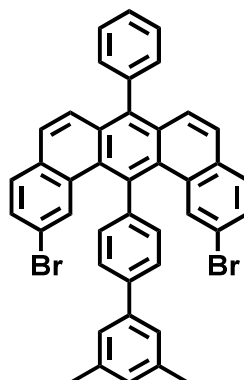
Xanthenol (**2-8**) (2,00 g) wurde in Toluol (5 mL) und Essigsäureanhydrid (15 mL) gelöst und die Lösung auf 0 °C gekühlt. Es wurde nun Tetrafluorborsäure (50 w%, 1.2 mL) vorsichtig zugegeben, wobei ein roter Feststoff ausfiel. Anschließend wurde eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt und abfiltriert. Das Rohprodukt wurde mit 100 mL kaltem Diethylether und einem 2:1-Gemisch aus Petrolether und Dichlormethan nacheinander gewaschen, um nicht umgesetztes Edukt abzutrennen.

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz, Tetrachlorethan- $d_2$ )  $\delta$  8.73 (d,  $J = 9.0$  Hz, 2H), 8.24 (d,  $J = 9.0$  Hz, 2H), 8.12 (d,  $J = 7.8$  Hz, 2H), 7.99 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 7.86 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2H), 7.52 (d,  $J = 7.8$  Hz, 2H), 7.41 (d,  $J = 27.2$  Hz, 4H), 7.12 (s, 1H), 2.42 (s, 6H).

$^{13}\text{C}$ -NMR(125 MHz, Tetrachlorethan- $d_2$ )  $\delta$  21.47, 117.54, 121.13, 125.45, 126.18, 126.58, 129.74, 130.42, 130.93, 131.30, 131.45, 132.59, 133.07, 135.37, 138.92, 139.37, 146.37, 146.90, 159.45, 167.6

HRMS (MALDI-ToF, positiv)  $m/z$  berechnet für  $\text{C}_{35}\text{H}_{23}\text{Br}_2\text{O}^+$   $[\text{M}]^+$  617,0116, gefunden 617,0127

### 5.3.24 2,12-Dibrom-14-(3',5'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-7-phenylbenzo[m]tetraphen (**2-10**)



Xanthenium-Tetrafluoroborat (**2-9**) (1.00 g, 1.42 mmol) wurde zusammen mit Natrium-2-Phenylacetat (0.45 g, 2.83 mmol) in 15 g Benzoessäureanhydrid suspendiert, wobei sich die Reaktionsmischung rasch von rot nach braun färbte. Es wurde 24 h bei 160 °C unter Rückfluss gerührt und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer abdestilliert (30 mbar, 82 °C). Der braune Rückstand wurde in Dichlormethan gelöst und säulenchromatographisch aufgereinigt (DCM:PE, 1:4). Das gelbe Produkt wurde anschließend aus Chloroform umkristallisiert und mit Petrolether ausgefällt um 2,12-Dibrom-14-(3',5'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-7-phenylbenzo[m]tetraphen (**2-10**) in 63% Ausbeute zu erhalten.

Schmelzpunkt: 298-299°C

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz, Tetrachlorethan- $d_2$ )  $\delta$  7.93 (d,  $J = 7.7$  Hz, 2H), 7.75 – 7.61 (m, 7H), 7.60 – 7.34 (m, 12H), 7.13 (s, 1H), 2.52 (s, 6H).

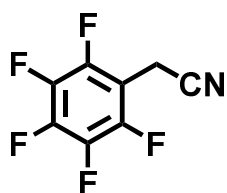
$^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz, Tetrachlorethan- $d_2$ )  $\delta$  142.74, 142.65, 141.27, 139.10, 138.03, 137.98, 137.42, 132.64, 132.24, 131.65, 131.23, 130.44, 129.64, 129.02, 128.90, 128.37, 127.64, 127.09, 126.84, 125.68, 125.55, 118.66, 21.20.

HRMS (MALDI-ToF, positiv)  $m/z$  berechnet für  $\text{C}_{42}\text{H}_{28}\text{Br}_2$   $[\text{M}]^+$  690,0558, gefunden 690,0494

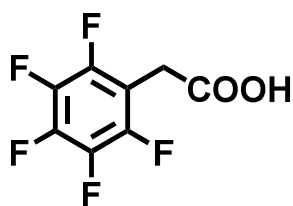
Elementaranalyse:

Berechnet: C, 72.85 %; H, 4.08%; Br, 23.08

Gefunden: C, 72.69%; H, 4.11%

5.3.25 2-(Perfluorphenyl)acetonitril (**2-12**)

Zu einer Lösung von 1-(Bromomethyl)-2,3,4,5,6-pentafluorbenzol (**2-11**) (1.00 g, 4.8 mmol) in 10 mL Ethanol wurde eine Lösung von Kaliumcyanid (0.31 g, 4.8 mmol) in 5 mL Wasser zugegeben. Die Reaktionslösung wurde 5h bei 50 °C geüht und nach Abkühlen mit Ether und Wasser extrahiert. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Verbindung wurde ohne weitere Aufreinigung in der nächsten Stufe verwendet.

5.3.26 2-(Perfluorphenyl)essigsäure (**2-13**)

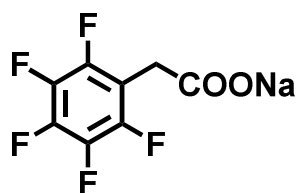
2-(Perfluorphenyl)acetonitril (**2-12**) (0.52 g, 2.51 mmol) wurden in einem Gemisch aus 10 mL Essigsäure und 10 mL Bromwasserstoffsäure für zwei Tage bei 125 °C gerührt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung wurde mit Diethylether und Wasser extrahiert. Nach Abdestillieren des organischen Lösungsmittels wurde auf den braunen Rückstand 20 mL konzentrierte Salzsäure gegeben und die resultierende Lösung für eine Woche bei -25 °C gehalten. Nach dieser Zeit kristallisierte 2-(Perfluorphenyl)essigsäure (**2-13**) als farblose lange Nadeln aus und konnte so in 45% Ausbeute erhalten werden.

Schmelzpunkt: 110-112 °C

$^1\text{H NMR}$  (700 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$  13.08 (s, breit, 1H), 3.76 (s, 2H).

$^{13}\text{C NMR}$  (176 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$  170.10, 145.21 (d,  $J_{\text{CF}} = 244.6$  Hz), 140.04 (d,  $J_{\text{CF}} = 250.1$  Hz), 137.28 (d,  $J_{\text{CF}} = 247.3$  Hz), 109.96, 28.19.

$^{19}\text{F NMR}$  (659 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$  -142.74 (dd,  $J = 24.2, 9.1$  Hz), -156.41 (t), -163.30 (td,  $J = 24.4, 8.6$  Hz).

5.3.27 Natrium-2-(perfluorphenyl)acetat (**2-14**)

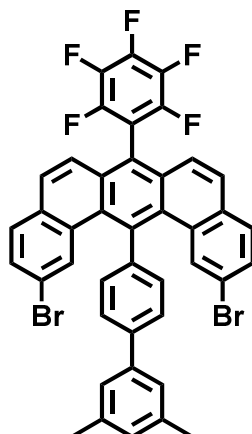
2-(Perfluorphenyl)essigsäure (**2-13**) (0.20 g, 0.88 mmol) wurde in Methanol suspendiert und eine 30 w% Lösung Natriummethanolat in Methanol (0.18 g, 0.97 mmol) zugetropft. Die Lösung wurde 8h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel abdestilliert. Der erhaltene Feststoff entsprach Natrium-2-(perfluorphenyl)acetat (**2-14**) in quantitativer Ausbeute.

Schmelzpunkt: 244-246 °C

$^1\text{H NMR}$  (700 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  3.28 (s, 2H).

$^{13}\text{C NMR}$  (176 MHz, DMSO)  $\delta$  169.85, 144.24, 139.11, 137.64, 115.02, 31.97.

$^{19}\text{F NMR}$  (659 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  -143.86 (dd,  $J = 24.3, 7.5$  Hz), -160.77 (t), -165.09 (td).

5.3.28 2,12-Dibrom-14-(3',5'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-7-(perfluorophenyl)benzo[m]tetraphen (**2-15**)

Natrium-2-(perfluorophenyl)acetat (**2-14**) (0.21 g, 0.85 mmol) wurde zusammen mit 2,12-Dibrom-14-(3',5'-dimethylbiphenyl-4-yl)-dibenzo[a,j]-xanthenium-Tetrafluoroborat (**2-9**) (0.30 g, 0.42 mmol) in 10 mL Essigsäureanhydrid suspendiert und für 24h bei 155 °C gerührt. Die erhaltene braune Lösung wurde im Vakuum eingengt und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt (PE:DCM 2:1). Nach mehrfacher Umkristallisation aus Chloroform/Hexan konnte 2,12-Dibrom-14-(3',5'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-7-(perfluorophenyl)benzo[m]tetraphen (**2-15**) als leicht gelber Feststoff in 28% Ausbeute isoliert werden.

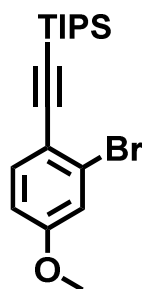
Schmelzpunkt: 339-340 °C

$^1\text{H-NMR}$  (700 MHz, Dichlormethan- $d_2$ )  $\delta$  7.92 (d,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 7.69 (t,  $J = 9.0$  Hz, 4H), 7.60 – 7.52 (m, 6H), 7.49 – 7.44 (m, 2H), 7.37 (d,  $J = 9.0$  Hz, 2H), 7.11 (s, 1H), 2.45 (s, 6H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (176 MHz, Dichlormethan- $d_2$ )  $\delta$  142.98, 142.36, 140.85, 140.67, 138.49, 132.65, 132.21, 131.11, 131.05, 129.78, 129.50, 129.28, 129.13, 127.33, 125.34, 123.27, 119.35, 21.20.

$^{19}\text{F NMR}$  (659 MHz, Dichlormethan- $d_2$ )  $\delta$  -138.76 (dd,  $J = 25.5, 10.2$  Hz), -153.65 (t,  $J = 26.0$  Hz), -161.30 – -162.01 (m).

HRMS (MALDI-ToF, positiv)  $m/z$  berechnet für  $\text{C}_{42}\text{H}_{23}\text{Br}_2\text{F}_5$   $[\text{M}]^+$  780,0087, gefunden 780,0079

5.3.29 ((2-Brom-4-methoxyphenyl)ethynyl)triisopropylsilan (**2-21**)

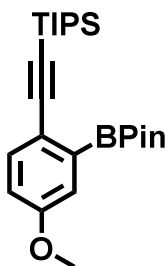
In einem 250 mL Rundkolben wurden zunächst 2-Bromo-1-iod-4-methoxybenzol (**2-20**) (9.90 g, 31.64 mmol) und TIPS-Acetylen (6.64 g, 36.38 mmol) in trockenem THF unter Argon gelöst. Es wurden nacheinander Kupfer (I)iodid (0.30 g, 1.58 mmol) und Palladium(II) (2 mol%) zugegeben. Nach Zugabe von Triethylamin (25 mL) wurde die Reaktionslösung für 16h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittel wurde der Rückstand mittels Säulenchromatographie (Hexan:Ethylacetat 10:1) aufgereinigt, um ((2-Brom-4-methoxyphenyl)ethynyl)triisopropylsilan (**2-21**) in 93% Ausbeute zu erhalten.

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz, Dichlormethan- $d_2$ )  $\delta$  1.16 (s, 21H), 3.80 (s, 3H), 6.82 (dd,  $J$ = 8.7, 2.6 Hz, 1H), 7.14 (d,  $J$ = 2.5 Hz, 1H), 7.44 (d,  $J$ = 8.6 Hz, 1H);

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, Dichlormethan- $d_2$ )  $\delta$  11.98, 19.07, 56.24, 94.56, 105.40, 113.98, 118.33, 118.37, 126.89, 135.07, 160.6

HRMS (MALDI-ToF, positiv)  $m/z$  berechnet für  $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{BrOSi}$   $[\text{M}]^+$  366.1015, gefunden 366.1077



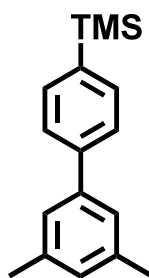
5.3.30 Triisopropyl((4-methoxy-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)ethynyl)silan (**2-22**)

((2-Brom-4-methoxyphenyl)ethynyl)triisopropylsilan (**2-21**) (10.00 g, 27.22 mmol) wurde in 100 mL trockenem THF gelöst und bei einer Temperatur von  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  *n*-Butyllithium (1.6M in *n*-Hexan, 22.11 mL, 35.38 mmol) mit einer Spritzenpumpe über einen Zeitraum von 45 min zugetropft. Nach einer Stunde bei dieser Temperatur wurde in einer Portion 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (8.86 g, 47.63 mmol) zugegeben und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Zur Reaktionslösung wurde Wasser gegeben und mit Diethylether extrahiert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde Triisopropyl((4-methoxy-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)ethynyl)silan (**2-22**) als leicht gelber wachsartiger Feststoff in 96% Ausbeute erhalten.

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz, Dichlormethan- $d_2$ )  $\delta$  1.15 (d,  $J = 1.2$  Hz, 23H), 1.33 (s, 12H), 3.81 (s, 3H), 6.89 (dd,  $J = 8.6, 2.9$  Hz, 1H), 7.23 (d,  $J = 2.8$  Hz, 1H), 7.45 (d,  $J = 8.5$  Hz, 1H);

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, Dichlormethan- $d_2$ )  $\delta$  11.86, 18.97, 25.00, 55.63, 84.28, 90.90, 108.06, 116.72, 120.34, 120.80, 135.85, 159.17

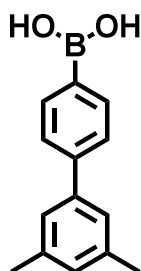
HRMS (MALDI-ToF, positiv)  $m/z$  berechnet für  $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{BO}_3\text{Si}$   $[\text{M}]^+$  415.2840, gefunden 415.2845

5.3.31 (3',5'-Dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)trimethylsilan (**2-25**)

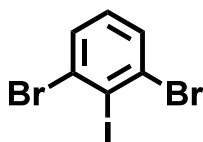
1-Iod-3,5-dimethylbenzol (**2-23**) (4.98 g, 21.47 mmol) wurde zusammen mit (4-(Trimethylsilyl)phenyl)boronsäure (**2-24**) (5.00 g, 25.76 mmol) in 400 mL THF gelöst und 42,93 mL einer 2M Kaliumcarbonatlösung zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 45 min mit Argon durchspült und 1 mol% Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) zugegeben. Die erhaltene Lösung wurde 16h bei 80 °C gerührt und nach Abkühlen mit Wasser und Ethylacetat extrahiert. Nach Abdestillieren des organischen Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch mit Petrolether aufgereinigt, um (3',5'-Dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)trimethylsilan (**2-25**) als farbloses Öl in 97% Ausbeute zu erhalten.

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz, Dichlormethan- $d_2$ )  $\delta$  0.32 (s, 9H), 2.39 (s, 6H), 7.02 (m, 1H), 7.24 (ddd,  $J = 1.9, 1.3, 0.7$  Hz, 2H), 7.60 (t,  $J = 1.3$  Hz, 4H)

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, Dichlormethan- $d_2$ )  $\delta$  -0.83, 21.72, 125.47, 126.87, 129.55, 134.34, 138.90, 139.65, 141.48, 142.27

5.3.32 (3',5'-Dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)boronsäure (**2-26**)

(3',5'-Dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)trimethylsilan (**2-25**) (2.14 g, 8.41 mmol) wurde in trockenem Dichlormethan gelöst und auf 0 °C gekühlt. Zu dieser Lösung wurde langsam Bortribromid (1M, 12.62 mL, 12.62 mmol) getropft und die resultierende Lösung für 8h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde anschließend mit Zugabe von Wasser beendet und das organische Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert, sodass (3',5'-Dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)boronsäure (**2-26**) als farbloser Feststoff in Wasser zurückblieb. Nach Abfiltrieren des Feststoffes und Waschen mit Hexan und Dichlormethan konnte die Titelverbindung in 97% Ausbeute erhalten werden. Aufgrund der geringen Löslichkeit in sämtlichen deuterierten Lösungsmitteln konnte die Verbindung nicht weiter analysiert werden.

5.3.33 1,3-Dibrom-2-iodbenzol (**2-28**)

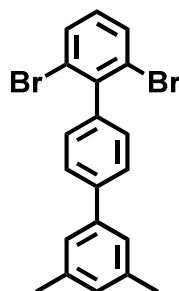
Zunächst wurden 100 mL trockenes THF unter Argon in einem 500 mL Rundkolben auf -78 °C gekühlt. Hierzu wurden nacheinander n-Butyllithium (1.6M, 54.05 mL, 86.48 mmol) und Diisopropylamin (11.92 mL, 84.78 mL) gegeben, um *in-situ* Lithiumdiisopropylamid zu erzeugen. Zu dieser Lösung wurde nun über eine Spritzenpumpe 1,3-Dibrombenzol (10.25 mL, 84.78 mmol) in einem Zeitraum von einer Stunde getropft. Die resultierende gelbe Lösung wurde für zwei Stunden gerührt und anschließend Iod (22.59 g, 89.02 mmol) gelöst in THF zugetropft. Es wurde direkt überschüssiges Iod mit Natriumsulfidlösung vernichtet und mit Diethylether extrahiert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der feste Rückstand aus Ethanol umkristallisiert, um 1,3-Dibrom-2-iodbenzol (**2-28**) als farblose Kristalle in 96% Ausbeute zu erhalten.

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz, Dichlormethan- $d_2$ )  $\delta$  7.10 (t,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 7.58 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2H);

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, Dichlormethan- $d_2$ )  $\delta$  109.67, 131.09, 131.73

Die spektroskopischen Daten waren im Einklang mit der Literatur.<sup>185</sup>

### 5.3.34 2,6-Dibrom-3',5"-dimethyl-1,1':4',1"-terphenyl (**2-29**)



1,3-Dibrom-2-iodbenzol (**2-28**) (6.10 g, 16.85 mmol) und (3',5'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)boronsäure (**2-26**) (4.00 g, 17.69 mmol) wurden in DMSO gelöst. Zu dieser Lösung wurden 67.40 mL einer 1.5M Natriumhydrogencarbonatlösung gegeben und für 25 min mit Argon durchgespült. Es wurden 10 mol% Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> zugegeben und 20h bei 65 °C gerührt. Nach Abkühlen wurde mit Ethylacetat und Wasser extrahiert und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch mit Petrolether als Eluent aufgereinigt, um 2,6-Dibrom-3',5"-dimethyl-1,1':4',1"-terphenyl (**2-29**) in 86% Ausbeute als farblosen Feststoff zu erhalten.

Schmelzpunkt: 104 – 105 °C

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz, Dichlormethan- $d_2$ )  $\delta$  2.40 (s, 6H), 7.04 (tt,  $J = 1.6, 0.8$  Hz, 1H), 7.12 (t,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 7.23 – 7.35 (m, 4H), 7.64 – 7.73 (m, 4H);

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, Dichlormethan- $d_2$ )  $\delta$  21.72, 125.08, 125.52, 127.31, 129.70, 130.19, 130.56, 132.50, 138.96, 140.58, 140.89, 141.62, 143.25

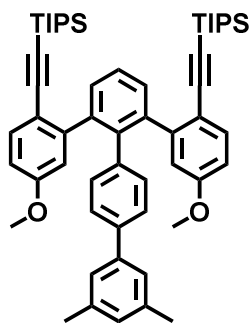
HRMS (MALDI-ToF, positiv)  $m/z$  berechnet für C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>Br<sub>2</sub> [M]<sup>+</sup> 413,9619, gefunden 413,9616

Elementaranalyse:

Berechnet: C, 57.72 %; H, 3.88%; Br, 38.40

Gefunden: C, 57.73%; H, 3.89%

### 5.3.35 Triisopropyl((5-methoxy-3'-(5-methoxy-2-((triisopropylsilyl)ethynyl)phenyl)-3''',5'''-dimethyl-[1,1':2',1'':4'',1'''-quaterphenyl]-2-yl)ethynyl)silan (**2-30**)



2,6-Dibrom-3''',5'''-dimethyl-1,1':4',1''-terphenyl (**2-29**) (1.20 g, 2.88 mmol) und Triisopropyl((4-methoxy-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)ethynyl)silan (**2-22**) (3.59 g, 8.65 mmol) wurden in 100 mL Dioxan gelöst und zu dieser Lösung 2.40 g Kaliumcarbonat in 10 mL Wasser gegeben. Die Reaktionslösung wurde für 30 min mit Argon durchgespült und anschließend nach Zugabe von 1 mol% Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) für 20h bei 95 °C gerührt. Es wurde mit Ethylacetat/Wasser extrahiert und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand mit Ethylacetat:Hexan 30:1 säulenchromatographisch aufgereinigt, um Triisopropyl((5-methoxy-3'-(5-methoxy-2-((triisopropylsilyl)ethynyl)phenyl)-3''',5'''-dimethyl-[1,1':2',1'':4'',1'''-quaterphenyl]-2-yl)ethynyl)silan (**2-30**) als leicht gelben Feststoff in 92% Ausbeute zu erhalten.

Schmelzpunkt: 180 – 181 °C

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, Dichlormethan-*d*<sub>2</sub>) δ 1.02 (s, 42H), 2.30 (s, 6H), 3.50 (s, 6H), 6.30 (d, *J* = 2.6 Hz, 2H), 6.63 (dd, *J* = 8.6, 2.7 Hz, 2H), 7.05 – 7.17 (m, 4H), 7.17 – 7.25 (m, 2H), 7.38 (q, *J* = 1.9 Hz, 4H), 7.42 (s, 1H);

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, Dichlormethan- $d_2$ )  $\delta$  11.92, 19.04, 21.64, 55.64, 92.66, 107.35, 113.62, 115.91, 116.48, 125.05, 125.93, 126.87, 129.25, 130.72, 131.26, 133.81, 138.72, 139.11, 139.42, 139.46, 140.87, 141.09, 147.54, 159.20

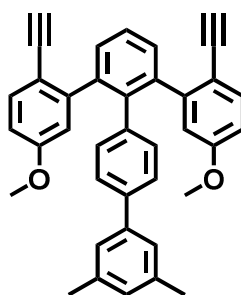
HRMS (MALDI-ToF, positiv)  $m/z$  berechnet für  $\text{C}_{56}\text{H}_{71}\text{O}_2\text{Si}$   $[\text{M}]^+$  831,4993, gefunden 831,4938

Elementaranalyse:

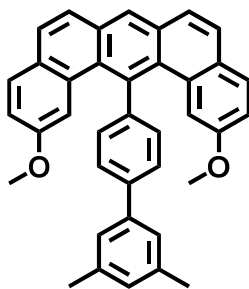
Berechnet: C, 80.91 %; H, 8.49%; O, 3.85; Si, 6.76

Gefunden: C, 80.73%; H, 8.55%

### 5.3.36 2-Ethynyl-3'-(2-ethynyl-5-methoxyphenyl)-5-methoxy-3''',5'''-dimethyl-1,1':2',1'':4'',1'''-quaterphenyl (**2-31**)



Triisopropyl((5-methoxy-3'-(5-methoxy-2-((triisopropylsilyl)ethynyl)phenyl)-3''',5'''-dimethyl-[1,1':2',1'':4'',1'''-quaterphenyl]-2-yl)ethynyl)silan (**2-30**) (2.00 g, 2.41 mmol) wurde in trockenem THF gelöst und unter Argonatmosphäre Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) (1M in THF, 7.22 mL, 7.22 mmol) zugegeben. Die Lösung wurde 90 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend durch Zugabe von Methanol 2-Ethynyl-3'-(2-ethynyl-5-methoxyphenyl)-5-methoxy-3''',5'''-dimethyl-1,1':2',1'':4'',1'''-quaterphenyl (**2-31**) als farbloser Feststoff ausgefällt. Die Verbindung wurde ohne weitere Aufreinigung in der nächsten Stufe eingesetzt.

5.3.37 14-(3',5'-Dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-2,12-dimethoxybenzo[m]tetraphen (**2-32**)

2-Ethynyl-3'-(2-ethynyl-5-methoxyphenyl)-5-methoxy-3''',5'''-dimethyl-1,1':2',1'':4'',1'''-quaterphenyl (**2-31**) (0.80 g, 1.54 mmol) wurde in trockenem Toluol gelöst und die Lösung 60 min mit Argon durchspült. Nach Zugabe von Platin(II)chlorid (0.16 g, 0.62 mmol) wurde die Lösung 24h bei 95 °C unter Argonatmosphäre gerührt. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und der braune Rückstand säulenchromatographisch (Hexan:DCM 2:1 → DCM) aufgereinigt. 14-(3',5'-Dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-2,12-dimethoxybenzo[m]tetraphen (**2-32**) konnte als gelber Feststoff in 58% Ausbeute erhalten werden.

Schmelzpunkt: 234 – 235 °C

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, Dichlormethan-*d*<sub>2</sub>) δ 2.44 (s, 6H), 3.27 (s, 6H), 7.00 (s, 3H), 7.04 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H), 7.10 (s, 1H), 7.31 (dt, *J* = 1.5, 0.8 Hz, 2H), 7.61 – 7.77 (m, 8H), 7.87 – 7.95 (m, 2H), 8.36 (s, 1H);

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, Dichlormethan-*d*<sub>2</sub>) δ 21.77, 55.13, 111.74, 117.12, 125.18, 125.37, 128.33, 129.18, 129.92, 130.09, 130.23, 132.45, 132.86, 133.15, 139.34, 144.96, 156.99

HRMS (MALDI-ToF, positiv) *m/z* berechnet für C<sub>38</sub>H<sub>31</sub>O<sub>2</sub> [M]<sup>+</sup> 519,2324, gefunden 519,2315

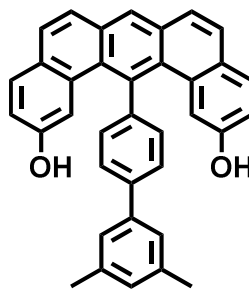
Elementaranalyse:

Berechnet: C, 88.00 %; H, 5.83%; O, 6.17

Gefunden: C, 87.97%; H, 5.85%

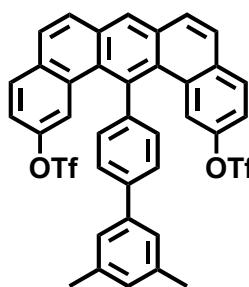


5.3.38 14-(3',5'-Dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)benzo[m]tetraphen-2,12-diol (**2-33**)



14-(3',5'-Dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-2,12-dimethoxybenzo[m]tetraphen (**2-32**) (0.15 g, 0.29 mmol) wurde in trockenem Dichlormethan gelöst und bei 0 °C Bortribromid (1M in DCM, 0.87 mL, 0.87 mmol) zutropft. Die resultierende Lösung wurde 8h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit Zugabe von Wasser die Reaktion beendet. Die organische Phase wurde getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der erhaltene leicht graue Rückstand wurde ohne weitere Aufreinigung in der nächsten Stufe verwendet.

5.3.39 14-(3',5'-Dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)benzo[m]tetraphen-2,12-diyl bis(trifluormethansulfonat) (**2-34**)



14-(3',5'-Dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)benzo[m]tetraphen-2,12-diol (**2-33**) (0.12 g, 0.24 mmol) wurde in trockenem Dichlormethan gelöst und bei 0 °C zunächst Triethylamin (0.20 mL, 1.47 mmol) zugegeben. Nach 15 min wurde Triflatanhydrid (0.25 mL, 1.47 mmol) zugegeben und 8h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von Wasser wurde mit Ethylacetat extrahiert und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Der Rückstand wurde über Kieselgel gesäult (Hexan:Ethylacetat 6:1), um 14-(3',5'-Dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)benzo[m]tetraphen-

## 5 Experimentalteil

2,12-diylbis(trifluormethansulfonat) (**2-34**) als farblosen Feststoff in 85% Ausbeute zu erhalten.

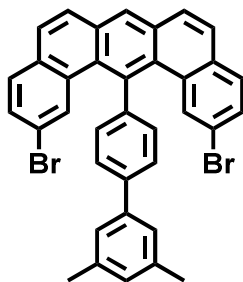
Schmelzpunkt: 305 – 306 °C

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz, Dichlormethan- $d_2$ )  $\delta$  2.45 (s, 6H), 7.11 (s, 1H), 7.30 (d,  $J = 2.5$  Hz, 2H), 7.38 (dd,  $J = 8.7, 2.5$  Hz, 2H), 7.43 (s, 2H), 7.53 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2H), 7.79 (s, 1H), 7.82 (s, 1H), 7.92 (d,  $J = 2.8$  Hz, 2H), 7.94 – 7.98 (m, 3H), 8.00 (s, 1H), 8.51 (s, 1H);

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, Dichlormethan- $d_2$ )  $\delta$  21.49, 116.39, 119.74, 122.06, 125.89, 127.94, 128.04, 128.83, 129.15, 129.64, 130.65, 130.87, 131.01, 132.46, 132.78, 134.23, 138.64, 139.91, 140.83, 142.22, 143.72, 146.60

HRMS (MALDI-ToF, positiv)  $m/z$  berechnet für  $\text{C}_{38}\text{H}_{25}\text{F}_6\text{O}_6\text{S}_2$   $[\text{M}]^+$  755,0977, gefunden 755,0965

### 5.3.40 2,12-Dibrom-14-(3',5'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)benzo[m]tetraphen (**2-35**)



14-(3',5'-Dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)benzo[m]tetraphen-2,12-diylbis(trifluormethansulfonat) (**2-34**) (0.15 g, 0.20 mmol), Kaliumbromid (0.05 g, 0.40 mmol) und Kaliumfluorid (0.01 g, 0.10 mmol) wurden in einem 25 mL Druckrohr unter Argon in 2 mL Dioxan suspendiert. Parallel wurden in einem 25 mL Schlenkrohr  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (10 mol%) und *t*Bu-BrettPhos-Ligand (0.02 g, 0.04 mmol) in Dioxan gelöst und für 5 min auf 100 °C geheizt, um den Katalysator zu aktivieren. Die abgekühlte Katalysatorlösung wurde zum Substrat gegeben und die Lösung im Druckrohr bei 140 °C 24h gerührt. Es wurde mit DCM und Wasser extrahiert und nach Abdestillieren des Lösungsmittels der Rückstand säulenchromatographisch (DCM:Hexan 1:3) aufgereinigt. Nach mehrmaliger Umkristallisation konnte 2,12-Dibrom-14-(3',5'-

dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)benzo[m]tetraphen (**2-35**) als schwach gelber Feststoff isoliert werden.

Schmelzpunkt: 267 – 268 °C

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz, Dichlormethan- $d_2$ )  $\delta$  2.37 (s, 6H), 7.02 (s, 1H), 7.37 – 7.49 (m, 8H), 7.59 – 7.67 (m, 4H), 7.78 – 7.90 (m, 4H), 8.35 (s, 1H);

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, Dichlormethan- $d_2$ )  $\delta$  21.79, 119.77, 125.96, 127.76, 128.04, 128.39, 128.73, 129.63, 129.83, 130.33, 130.49, 131.27, 132.54, 132.71, 133.10, 133.38, 139.05, 143.46

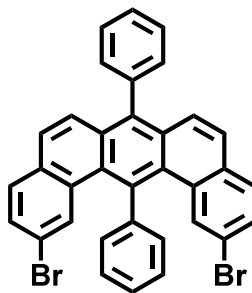
HRMS (MALDI-ToF, positiv)  $m/z$  berechnet für  $\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{Br}_2$   $[\text{M}]^+$  614,0245, gefunden 614,0245

Elementaranalyse:

Berechnet: C, 70.15 %; H, 3.92 %; Br, 25.93

Gefunden: C, 70.14%; H, 3.92%

### 5.3.41 2,12-Dibrom-7,14-diphenylbenzo[m]tetraphen (**2-36**)



7,14-Diphenylbenzo[m]tetraphen-2,12-diyl-bis(trifluormethansulfonat) (0.25 g, 0.34 mmol), Kaliumbromid (0.08 g, 0.69 mmol) und Kaliumfluorid (0.03 g, 0.07 mmol) wurden in einem 25 mL Druckrohr unter Argon in 2 mL Dioxan suspendiert. Parallel wurden in einem 25 mL Schlenkrohr  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (10 mol%) und *t*Bu-BrettPhos-Ligand (0.03 g, 0.07 mmol) in Dioxan gelöst und für 5 min auf 100 °C geheizt, um den Katalysator zu aktivieren. Die abgekühlte Katalysatorlösung wurde zum Substrat gegeben und die Lösung im Druckrohr bei 140 °C 24h gerührt. Es wurde mit DCM und Wasser extrahiert und nach Abdestillieren des Lösungsmittels der Rückstand

## 5 Experimentalteil

säulenchromatographisch (DCM:Hexan 1:4) aufgereinigt. Nach mehrmaliger Umkristallisation konnte 2,12-Dibrom-7,14-diphenylbenzo[m]tetraphen (**2-36**) als schwach gelber Feststoff isoliert werden.

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz, Tetrachlorethan- $d_2$ , 353K)  $\delta$  7.34 – 7.43 (m, 12H), 7.47 – 7.55 (m, 5H), 7.60 (t,  $J = 7.4$  Hz, 2H), 7.65 (t,  $J = 7.2$  Hz, 1H);

$^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz, Tetrachlorethan- $d_2$ , 353K)  $\delta$  118.68, 125.87, 127.03, 127.17, 127.86, 128.59, 128.93, 129.10, 129.25, 130.57, 130.79, 131.26, 131.86, 132.38, 132.70, 137.58, 138.40, 139.23, 144.01;

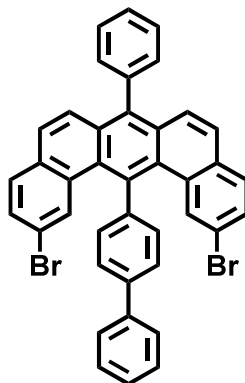
HRMS (MALDI-ToF, positiv)  $m/z$  berechnet für  $\text{C}_{34}\text{H}_{20}\text{Br}_2$   $[\text{M}]^+$  585.9932, gefunden 585.9934

Elementaranalyse:

Berechnet: C, 69.41 %; H, 3.43 %; Br, 27.16

Gefunden: C, 69.39%; H, 3.45%

### 5.3.42 14-([1,1'-Biphenyl]-4-yl)-2,12-dibrom-7-phenylbenzo[m]tetraphen (2-37)



14-([1,1'-Biphenyl]-4-yl)-7-phenylbenzo[m]tetraphen-2,12-diyl bis(trifluormethansulfonat) (0.31 g, 0.39 mmol), Kaliumbromid (0.09 g, 0.77 mmol) und Kaliumfluorid (0.01 g, 0.20 mmol) wurden in einem 25 mL Druckrohr unter Argon in 2 mL Dioxan suspendiert. Parallel wurden in einem 25 mL Schlenkrohr  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (10 mol%) und *t*Bu-BrettPhos-Ligand (0.04 g, 0.08 mmol) in Dioxan gelöst und für 5 min auf 100 °C geheizt, um den Katalysator zu aktivieren. Die abgekühlte Katalysatorlösung wurde zum Substrat gegeben und die Lösung im Druckrohr bei 140 °C 24h gerührt. Es wurde mit DCM und Wasser extrahiert und nach Abdestillieren des Lösungsmittels der Rückstand säulenchromatographisch (DCM:Hexan 1:4) aufgereinigt. Nach mehrmaliger Umkristallisation konnte 14-([1,1'-Biphenyl]-4-yl)-2,12-dibrom-7-phenylbenzo[m]tetraphen (**2-37**) als schwach gelber Feststoff isoliert werden.

Schmelzpunkt: 255 – 256 °C

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz, Tetrachlorethan- $d_2$ , 353K)  $\delta$  7.39 – 7.58 (m, 14H), 7.58 – 7.66 (m, 6H) 7.82 (t,  $J = 14.2$  Hz, 2H) 7.89 (t,  $J = 15.2$  Hz, 2H);

$^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz, Tetrachlorethan- $d_2$ , 353K)  $\delta$  118.85, 125.92, 127.08, 127.20, 127.46, 127.80, 127.89, 128.61, 128.81, 129.17, 129.24, 129.88, 130.62, 131.53, 131.85, 132.34, 132.39, 132.82, 137.66, 138.04, 139.22, 141.57, 142.67, 143.07

HRMS (MALDI-ToF, positiv)  $m/z$  berechnet für  $\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{Br}_2[\text{M}]^+$  662.0245, gefunden 662.0262

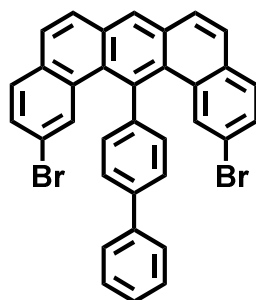
## 5 Experimentalteil

Elementaranalyse:

Berechnet: C, 72.31 %; H, 3.64 %; Br, 24.05

Gefunden: C, 72.27%; H, 3.66%

### 5.3.43 14-([1,1'-Biphenyl]-4-yl)-2,12-dibrombenzo[m]tetraphen (**2-38**)



14-([1,1'-Biphenyl]-4-yl)benzo[m]tetraphen-2,12-diyl-bis(trifluormethansulfonat) (0.22 g, 0.27 mmol), Kaliumbromid (0.07 g, 0.55 mmol) und Kaliumfluorid (0.01 g, 0.14 mmol) wurden in einem 25 mL Druckrohr unter Argon in 2 mL Dioxan suspendiert. Parallel wurden in einem 25 mL Schlenkrohr Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (10 mol%) und *t*Bu-BrettPhos-Ligand (0.03 g, 0.05 mmol) in Dioxan gelöst und für 5 min auf 100 °C geheizt, um den Katalysator zu aktivieren. Die abgekühlte Katalysatorlösung wurde zum Substrat gegeben und die Lösung im Druckrohr bei 140 °C 24h gerührt. Es wurde mit DCM und Wasser extrahiert und nach Abdestillieren des Lösungsmittels der Rückstand säulenchromatographisch (DCM:Hexan 1:4) aufgereinigt. Nach mehrmaliger Umkristallisation konnte 14-([1,1'-Biphenyl]-4-yl)-2,12-dibrombenzo[m]tetraphen (**2-38**) als schwach gelber Feststoff isoliert werden.

Schmelzpunkt: 264 – 265 °C

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, Tetrachlorethan-*d*<sub>2</sub>) δ 8.41 (s, 1H), 7.98 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.89 (t, *J* = 9.3 Hz, 4H), 7.71 (dd, *J* = 8.5, 5.2 Hz, 4H), 7.62 – 7.55 (m, 8H), 7.48 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H);

<sup>13</sup>C NMR (126 MHz, Tetrachlorethan-*d*<sub>2</sub>) δ 142.77, 141.34, 139.07, 132.63, 132.44, 132.08, 131.86, 130.59, 129.98, 129.52, 129.00, 128.64, 128.05, 127.72, 127.64, 127.18, 119.29

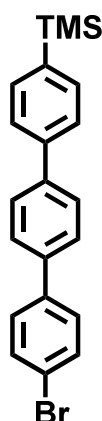
HRMS (MALDI-ToF, positiv)  $m/z$  berechnet für  $C_{34}H_{20}Br_2[M]^+$  585,9932, gefunden 614.9946

Elementaranalyse:

Berechnet: C, 69.41 %; H, 3.43 %; Br, 27.16

Gefunden: C, 69.40%; H, 3.46%

### 5.3.44 (4''-Brom-[1,1':4',1''-terphenyl]-4-yl)trimethylsilan (**2-40**)



(4-(Trimethylsilyl)phenyl)boronsäure (**2-24**) (2.68 g, 13.79 mmol) und 4-Brom-4'-iod-1,1'-biphenyl (**2-39**) (4.50 g, 12.53 mmol) wurden in einem Gemisch aus Toluol (200 mL) Ethanol (50 mL) und Kaliumcarbonatlösung (2M, 37.60 mL) gelöst und es wurde 45 min mit Argon durchgespült. Nach Zugabe von Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (3 mol%) wurde die Reaktionslösung 18h auf 80 °C erhitzt. Nach Abkühlen wurde die Reaktionsmischung am Rotationsverdampfer eingedunstet und der Rückstand via Säulenchromatographie (PE) aufgereinigt. Dabei konnte (4''-Brom-[1,1':4',1''-terphenyl]-4-yl)trimethylsilan (**2-40**) in 73% Ausbeute als farbloser Feststoff erhalten werden.

Schmelzpunkt: 99 – 101 °C

$^1H$  NMR (500 MHz, Dichlormethan- $d_2$ )  $\delta$  7.73 – 7.69 (m, 2H), 7.68 – 7.63 (m, 6H), 7.61 – 7.58 (m, 2H), 7.56 – 7.53 (m, 2H), 0.31 (s, 9H).

$^{13}C$  NMR (126 MHz, Dichlormethan- $d_2$ )  $\delta$  142.99, 142.69, 142.04, 141.91, 141.16, 136.28, 134.25, 130.94, 129.85, 129.59, 128.52, 123.84, 0.90.



## 5 Experimentalteil

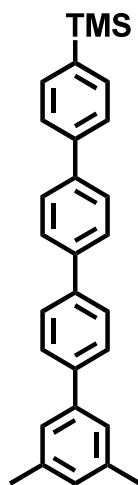
HRMS (MALDI-ToF, positiv) m/z berechnet für  $C_{21}H_{21}BrSi[M]^+$  380,0596, gefunden 380,0595

Elementaranalyse:

Berechnet: C, 66.14 %; H, 5.55 %; Br, 20.95; Si, 7.36

Gefunden: C, 66.07%; H, 5.56%

### 5.3.45 (3''',5'''-Dimethyl-[1,1':4',1'':4'',1'''-quaterphenyl]-4-yl)trimethylsilan (2-41)



(4''-Brom-[1,1':4',1'':4'',1'''-quaterphenyl]-4-yl)trimethylsilan (**2-40**) (2.72 g, 7.14 mmol) und (3,5-Dimethylphenyl)boronsäure (1.50 g, 10.00 mmol) wurden in einem Gemisch aus Toluol (200 mL) Ethanol (50 mL) und Kaliumcarbonatlösung (2M, 28.50 mL) gelöst und es wurde 45 min mit Argon durchgespült. Nach Zugabe von Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (3 mol%) wurde die Reaktionslösung 18h auf 80 °C erhitzt. Nach Abkühlen wurde die Reaktionsmischung am Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand via Säulenchromatographie (PE) aufgereinigt. Dabei konnte (3''',5'''-Dimethyl-[1,1':4',1'':4'',1'''-quaterphenyl]-4-yl)trimethylsilan (**2-41**) in 88% Ausbeute als farbloser Feststoff erhalten werden.

Schmelzpunkt: 225-227 °C

$^1H$  NMR (500 MHz, Dichlormethan- $d_2$ )  $\delta$  7.67 – 7.53 (m, 12H), 7.20 (s, 2H), 6.93 (s, 1H), 2.30 (s, 6H), 0.23 (s, 9H).

$^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz, Dichlormethan- $d_2$ )  $\delta$  143.14, 142.72, 142.68, 142.29, 141.92, 141.86, 141.54, 140.74, 136.25, 131.36, 129.76, 129.59, 129.50, 128.49, 127.11, 23.49, 0.90.

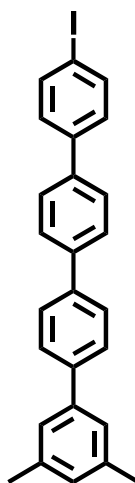
HRMS (MALDI-ToF, positiv) m/z berechnet für  $\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{Si}[\text{M}]^+$  406,2117, gefunden 406,2112

Elementaranalyse:

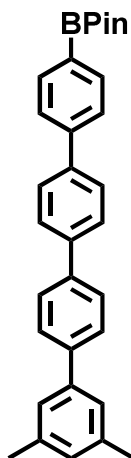
Berechnet: C, 85.66 %; H, 7.44 %; Si, 6.91

Gefunden: C, 85.62%; H, 7.45%

### 5.3.46 4'''-Iodo-3,5-dimethyl-1,1':4',1'':4'',1'''-quaterphenyl (**2-43**)



(3''',5'''-Dimethyl-[1,1':4',1'':4'',1'''-quaterphenyl]-4-yl)trimethylsilan (**2-41**) (2.82 g, 6.93 mmol) wurde in trockenem Dichlormethan gelöst und auf 0 °C gekühlt. Zu dieser Lösung wurde nun 0.5M Iodmonochloridlösung (18.03 mL, 9.02 mmol) getropft und für zwei Stunden bei 0 °C unter Argon und Lichtausschluss rühren gelassen. Es wurde mit Natriumsulfitlösung gequenchet und mit Dichlormethan extrahiert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand ohne weitere Aufarbeitung direkt in der nächsten Stufe eingesetzt.

5.3.47 2-(3''',5'''-Dimethyl-[1,1':4',1'':4'',1'''-quaterphenyl]-4-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**2-44**)

4''-Iodo-3,5-dimethyl-1,1':4',1'':4'',1'''-quaterphenyl (**2-43**) (3.20 g, 6.95 mmol) wurde zusammen mit Bispinacolatodiboron (7.06 g, 27.80 mmol) in trockenem DMF gelöst. Zu dieser Lösung wurde nun Kaliumacetat gegeben (2.73 g, 27.80 mmol) und 30 min mit Argon durchgespült. Es wurde Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> zugegeben (10 mol%) und für 18h bei 120 °C gerührt. Nach Extraktion mit Ethylacetat und viel Wasser wurde der Rückstand säulenchromatographisch (Hexan:DCM 1:1) aufgereinigt, um 2-(3''',5'''-Dimethyl-[1,1':4',1'':4'',1'''-quaterphenyl]-4-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**2-44**) nach Umkristallisation aus Hexan als leicht orangenen Feststoff zu erhalten.

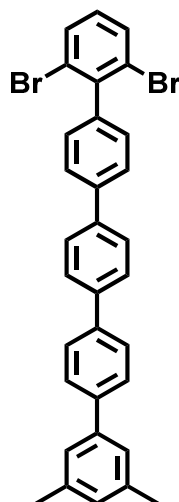
Schmelzpunkt: 181-183 °C

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, Dichlormethan-*d*<sub>2</sub>) δ 7.77 (d, 2H), 7.68 – 7.64 (m, 6H), 7.62 – 7.59 (m, 4H), 7.20 (s, 2H), 6.94 (s, 1H), 2.31 (d, *J* = 0.7 Hz, 6H), 1.27 (s, 12H).

<sup>13</sup>C NMR (126 MHz, Dichlormethan-*d*<sub>2</sub>) δ 143.04, 140.42, 140.31, 139.81, 139.70, 139.12, 138.38, 135.18, 129.01, 127.48, 127.40, 127.25, 127.16, 126.14, 124.75, 83.83, 24.68, 21.13.

HRMS (MALDI-ToF, positiv) *m/z* berechnet für C<sub>32</sub>H<sub>33</sub>BO<sub>2</sub>[M]<sup>+</sup> 460,2574, gefunden 460,2572

### 5.3.48 2,6-Dibrom-3''',5'''-dimethyl-1,1':4',1'':4'',1''':4''',1''''-quinquephenyl (2-45)



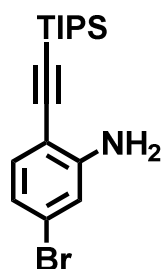
1,3-Dibrom-2-iodbenzol (**2-28**) (2.00 g, 5.53 mmol) 2-(3''',5'''-Dimethyl-[1,1':4',1'':4'',1''':4''',1''''-quaterphenyl]-4-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**2-44**) (2.67 g, 5.80 mmol) wurden in DMSO gelöst. Zu dieser Lösung wurden 14.50 mL einer 1.5M Natriumhydrogencarbonatlösung gegeben und für 25 min mit Argon durchgespült. Es wurden 10 mol% Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> zugegeben und 20h bei 65 °C gerührt. Nach Abkühlen wurde mit Ethylacetat und Wasser extrahiert und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch mit Petrolether:DCM 4:1 als Eluent aufgereinigt, um 2,6-Dibrom-3''',5'''-dimethyl-1,1':4',1'':4'',1''':4''',1''''-quinquephenyl (**2-45**) in 91% Ausbeute als farblosen Feststoff zu erhalten.

Schmelzpunkt: 209-210 °C

<sup>1</sup>H NMR (700 MHz, Tetrachlorethan-*d*<sub>2</sub>) δ 8.47 – 8.39 (m, 8H), 8.38 – 8.32 (m, 4H), 7.98 (d, 2H), 7.95 (s, 2H), 7.78 (t, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.68 (s, 1H), 3.05 (s, 6H).

<sup>13</sup>C NMR (176 MHz, Tetrachlorethan-*d*<sub>2</sub>) δ 143.19, 141.03, 140.94, 140.77, 140.33, 139.94, 139.74, 139.00, 132.56, 130.66, 130.42, 129.63, 128.06, 127.90, 127.77, 127.23, 125.37, 125.08, 21.75.

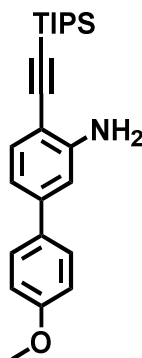
HRMS (MALDI-ToF, positiv) *m/z* berechnet für C<sub>32</sub>H<sub>24</sub>Br<sub>2</sub>[M]<sup>+</sup> 566,0245, gefunden 566,0237

5.3.49 5-Brom-2-((triisopropylsilyl)ethynyl)anilin (**2-59**)

In einem 250 mL Rundkolben wurden 5-Brom-2-iodanilin (**2-58**) (12.00 g, 40.28 mmol) und TIPS-Acetylen (8.08 g, 44.31 mmol) in trockenem THF unter Argon gelöst. Es wurden nacheinander Kupfer (I)iodid (0.31 g, 1.61 mmol) und Palladium(II) (2 mol%) zugegeben. Nach Zugabe von Triethylamin (40 mL) wurde die Reaktionslösung für 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittel wurde der Rückstand mittels Säulenchromatographie (Hexan:DCM 1:1) aufgereinigt, um 5-Brom-2-((triisopropylsilyl)ethynyl)anilin (**2-59**) in 93% Ausbeute als farbloses Öl zu erhalten.

$^1\text{H}$  NMR (700 MHz, Tetrachlorethan- $d_2$ )  $\delta$  7.18 (d,  $J = 8.1$  Hz, 1H), 6.88 (d,  $J = 2.0$  Hz, 1H), 6.80 (dd,  $J = 8.2, 2.0$  Hz, 1H), 5.34 (d,  $J = 19.6$  Hz, 0H), 4.22 (2, breit, 2H), 1.12 (s, 21H).

$^{13}\text{C}$  NMR (176 MHz, Tetrachlorethan- $d_2$ )  $\delta$  149.06, 133.41, 123.32, 120.49, 116.58, 107.04, 102.17, 97.47, 18.64, 11.05.

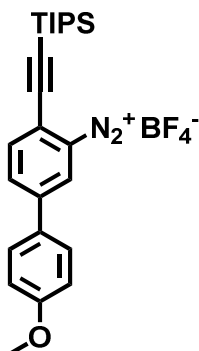
5.3.50 4'-Methoxy-4-((triisopropylsilyl)ethynyl)-[1,1'-biphenyl]-3-amin (**2-60**)

5-Brom-2-((triisopropylsilyl)ethynyl)anilin (**2-59**) (10.00 g, 28.38 mmol) und (4-Methoxyphenyl)boronsäure (6.04 g, 39.73 mmol) wurden in 400 mL Dioxan gelöst und zu dieser Lösung 31.38 g Kaliumcarbonat in 100 mL Wasser gegeben. Die Reaktionslösung wurde für 30 min mit Argon durchgespült und anschließend nach Zugabe von 1 mol% Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) für 3h bei 90 °C gerührt. Es wurde mit Ethylacetat/Wasser extrahiert und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand mit Ethylacetat:Hexan 1:3 säulenchromatographisch aufgereinigt, um 4'-Methoxy-4-((triisopropylsilyl)ethynyl)-[1,1'-biphenyl]-3-amin (**2-60**) als leicht gelben Feststoff in 92% Ausbeute zu erhalten.

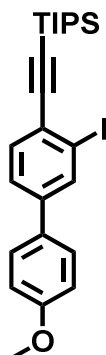
Schmelzpunkt: 62-63 °C

$^1\text{H}$  NMR (700 MHz, Tetrachlorethan- $d_2$ )  $\delta$  7.51 (d, 2H), 7.38 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 6.97 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2H), 6.92 – 6.87 (m, 2H), 3.85 (s, 3H), 3.40 (s, 1H), 1.14 (s, 21H).

$^{13}\text{C}$  NMR (176 MHz, Tetrachlorethan- $d_2$ )  $\delta$  159.06, 148.29, 141.93, 132.80, 132.71, 127.98, 116.29, 114.06, 112.02, 106.62, 103.21, 96.66, 55.34, 18.69, 11.12.

5.3.51 4'-Methoxy-4-((triisopropylsilyl)ethynyl)-[1,1'-biphenyl]-3-diazonium-tetrafluoroborat (**2-61**)

4'-Methoxy-4-((triisopropylsilyl)ethynyl)-[1,1'-biphenyl]-3-amin (**2-60**) (9.00 g, 23.71 mmol) wurde in 75 mL trockenem THF gelöst und bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  nacheinander  $\text{BF}_3$ -Etherat (48 w%, 12.41 mL, 47.42 mmol) und *tert*-Butylnitrit (90 w%, 12.53 mL, 94.83 mmol) zugegeben. Die resultierende Lösung wurde für 2h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit kaltem Diethylether 4'-Methoxy-4-((triisopropylsilyl)ethynyl)-[1,1'-biphenyl]-3-diazonium-tetrafluoroborat (**2-61**) in 88% Ausbeute ausgefällt (leuchtend orangener Feststoff). Die Verbindung wurde ohne weitere Aufreinigungsschritte direkt in der nächsten Stufe verwendet.

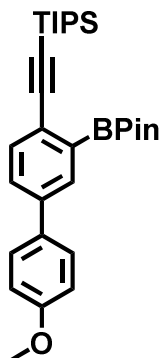
5.3.52 ((3-Iod-4'-methoxy-[1,1'-biphenyl]-4-yl)ethynyl)triisopropylsilan (**2-62**)

Zunächst wurde Kaliumiodid (8.33 g, 50.17 mmol) in 200 mL Acetonitril suspendiert und so viel Wasser zugegeben, dass sich dieses löst. Nun wurde Iod (6.37 g, 25.08 mmol) zugefügt und die Lösung auf  $55\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Bei dieser Temperatur wurde 4'-Methoxy-4-((triisopropylsilyl)ethynyl)-[1,1'-biphenyl]-3-diazonium-tetrafluoroborat (**2-61**) (8.00 g, 16.72 mmol) Portionsweise zugegeben und weitere 2h gerührt. Die Reaktion wurde mit Natriumsulfit beendet und mit Ethylacetat/Wasser extrahiert. Nach



Abdestillieren des organischen Lösungsmittelgemisches wurde der Rückstand ohne weitere Aufreinigung in der nächsten Stufe eingesetzt.

### 5.3.53 Triisopropyl((4'-methoxy-3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)ethynyl)silan (**2-63**)



((3-Iod-4'-methoxy-[1,1'-biphenyl]-4-yl)ethynyl)triisopropylsilan (**2-62**) (4.80 g, 9.79 mmol) wurde in 100 mL trockenem THF gelöst und bei einer Temperatur von  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  *n*-Butyllithium (1.6M in *n*-Hexan, 8.20 mL, 13.11 mmol) mit einer Spritzenpumpe über einen Zeitraum von 45 min zugetropft. Nach vier Stunden bei dieser Temperatur wurde in einer Portion 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (3.64 g, 19.57 mmol) zugegeben und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Zur Reaktionslösung wurde Wasser gegeben und mit Ethylacetat extrahiert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Umkristallisation aus Hexan wurde Triisopropyl((4'-methoxy-3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)ethynyl)silan (**2-63**) als leicht gelber Feststoff in 92% Ausbeute erhalten.

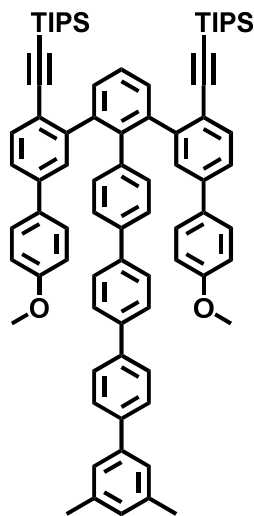
Schmelzpunkt:  $77 - 78\text{ }^{\circ}\text{C}$

$^1\text{H}$  NMR (700 MHz, Tetrachlorethan- $d_2$ )  $\delta$  8.60 (s, 1H), 8.27 – 8.15 (m, 4H), 7.63 (d,  $J = 9.9, 2.4\text{ Hz}$ , 2H), 4.49 (d,  $J = 1.5\text{ Hz}$ , 3H), 1.99 (s, 12H), 1.82 (s, 21H).

$^{13}\text{C}$  NMR (176 MHz, Tetrachlorethan- $d_2$ )  $\delta$  160.11, 140.01, 134.93, 134.01, 133.18, 128.84, 128.58, 127.05, 114.77, 108.26, 84.50, 55.90, 25.24, 19.18, 12.06.

HRMS (MALDI-ToF, positiv)  $m/z$  berechnet für  $\text{C}_{30}\text{H}_{43}\text{BO}_3\text{Si}[\text{M}]^+$  490,3075, gefunden 490,3073

5.3.54 Triisopropyl((4-methoxy-3''-(4'-methoxy-4-((triisopropylsilyl)ethynyl)-[1,1'-biphenyl]-3-yl)-3''''',5'''''-dimethyl-[1,1':3',1'':2'',1''':4''',1''''':4''''',1''''''-sepiphenyl]-4'-yl)ethynyl)silan (**2-64**)



2,6-Dibrom-3''',5''''-dimethyl-1,1':4',1'':4'',1''':4''',1''''-quinquephenyl (**2-45**) (0.95 g, 1.67 mmol) und Triisopropyl((4'-methoxy-3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)ethynyl)silan (**2-63**) (3.28 g, 6.69 mmol) wurden in 100 mL Dioxan gelöst und zu dieser Lösung 1.85 g Kaliumcarbonat in 7 mL Wasser gegeben. Die Reaktionslösung wurde für 30 min mit Argon durchgespült und anschließend nach Zugabe von 1 mol% Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) für 20h bei 95 °C gerührt. Es wurde mit Ethylacetat/Wasser extrahiert und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand mit Ethylacetat:Hexan 20:1 säulenchromatographisch aufgereinigt, um die Titelverbindung **2-64** als leicht gelben Feststoff in 89% Ausbeute zu erhalten.

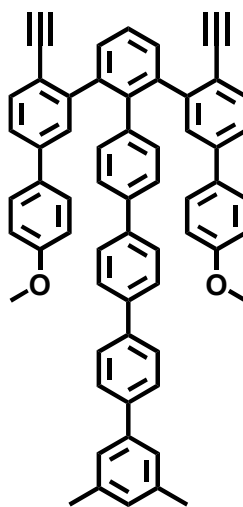
Schmelzpunkt: 136-137 °C

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz, Tetrachlorethan- $d_2$ )  $\delta$  7.62 – 7.52 (m, 8H), 7.48 (d,  $J = 7.7$  Hz, 4H), 7.37 (t,  $J = 8.2, 7.1$  Hz, 1H), 7.28 – 7.19 (m, 6H), 7.19 – 7.12 (m, 6H), 7.01 – 6.96 (m, 3H), 6.82 (d, 4H), 3.75 (s, 6H), 2.35 (s, 6H), 1.01 (s, 42H).

$^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz, Tetrachlorethan- $d_2$ )  $\delta$  158.90, 145.28, 140.23, 140.17, 139.89, 139.43, 139.17, 139.11, 139.05, 138.99, 138.26, 137.22, 132.62, 132.40, 130.94, 130.04, 128.99, 128.79, 127.81, 127.35, 127.07, 126.94, 125.32, 124.85, 124.28, 121.65, 55.28, 21.41, 18.59, 11.15.

HRMS (MALDI-ToF, positiv) m/z berechnet für  $C_{80}H_{86}O_2Si_2[M]^+$  1134,6166, gefunden 1134,6164

### 5.3.55 Bis-ethinyl-Derivat des erweiterten U (**2-65**)

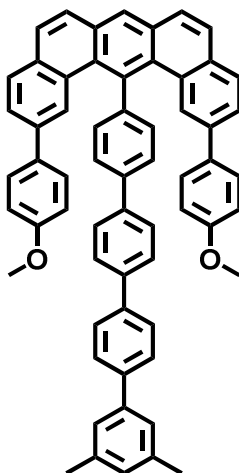


Triisopropyl((4-methoxy-3''-(4'-methoxy-4-((triisopropylsilyl)ethynyl)-[1,1'-biphenyl]-3-yl)-3''''',5'''''-dimethyl-[1,1':3',1'':2'',1''':4''',1''''':4''''',1''''':4''''',1''''''':4'''''''-sepihenyl]-4'-yl)ethynyl)silan (**2-64**) (0.55 g, 0.48 mmol) wurde in trockenem THF gelöst und unter Argonatmosphäre Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) (1M, 1.36 mL, 1.36 mmol) zugegeben. Die Lösung wurde 90 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend durch Zugabe von Methanol die Titelverbindung (**2-65**) als farbloser Feststoff ausgefällt.

$^1H$  NMR (500 MHz, Tetrachlorethan- $d_2$ )  $\delta$  7.59 – 7.53 (m, 7H), 7.53 – 7.39 (m, 6H), 7.38 – 7.06 (m, 12H), 7.02 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 2H), 6.94 (s, 1H), 6.79 (d, 4H), 3.71 (s, 6H), 3.05 (s, 2H), 2.32 (s, 6H).

$^{13}C$  NMR (126 MHz, Tetrachlorethan- $d_2$ )  $\delta$  159.04, 140.21, 139.93, 139.85, 139.30, 139.15, 138.99, 138.27, 132.43, 127.96, 127.37, 127.16, 127.09, 126.94, 124.85, 124.62, 114.04, 55.31, 21.41.

HRMS (MALDI-ToF, positiv) m/z berechnet für  $C_{62}H_{46}O_2[M]^+$  822.3498, gefunden 822.3488

5.3.56 14-(3'',5''-Dimethyl-[1,1':4',1'':4'',1'''-quaterphenyl]-4-yl)-2,12-bis(4-methoxyphenyl)benzo[m]tetraphen (**2-66**)

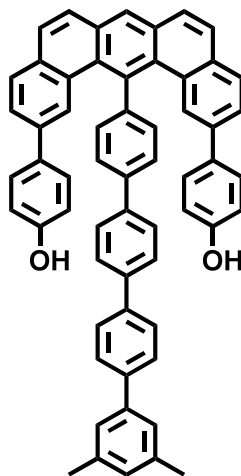
Das Bis-ethinyl des erweiterten U (**2-65**) (0.22 g, 0.27 mmol) wurde in trockenem Toluol gelöst und die Lösung 60 min mit Argon durchspült. Nach Zugabe von Platin(II)chlorid (0.03 g, 0.11 mmol) wurde die Lösung 24h bei 95 °C unter Argonatmosphäre gerührt. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und der braune Rückstand säulenchromatographisch (Hexan:DCM 2:1 → DCM) aufgereinigt. 14-(3'',5''-Dimethyl-[1,1':4',1'':4'',1'''-quaterphenyl]-4-yl)-2,12-bis(4-methoxyphenyl)benzo[m]tetraphen (**2-66**) konnte als gelber Feststoff in 28% Ausbeute erhalten werden.

Schmelzpunkt: 186 – 187 °C

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz, Tetrachlorethan- $d_2$ )  $\delta$  8.42 (s, 1H), 8.06 (d, 2H), 7.91 – 7.82 (m, 12H), 7.81 – 7.76 (m, 6H), 7.70 (d,  $J = 8.1, 1.7$  Hz, 2H), 7.37 (s, 2H), 7.20 (d, 4H), 7.08 (s, 1H), 6.71 (d, 4H), 3.67 (s, 6H), 2.48 (s, 6H).

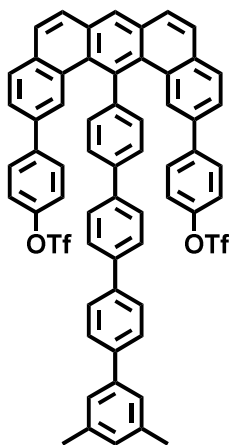
$^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz, Tetrachlorethan- $d_2$ )  $\delta$  158.82, 144.91, 140.61, 140.41, 140.38, 139.91, 139.10, 138.91, 138.26, 138.13, 136.78, 133.53, 132.92, 132.03, 131.83, 131.53, 128.30, 128.13, 128.02, 127.82, 127.59, 127.42, 127.08, 126.94, 126.58, 124.82, 124.66, 114.10, 54.99, 21.18.

HRMS (MALDI-ToF, positiv)  $m/z$  berechnet für  $\text{C}_{62}\text{H}_{46}\text{O}_2[\text{M}]^+$  822.3498, gefunden 822.3487

5.3.57 4,4'-(14-(3''',5'''-Dimethyl-[1,1':4',1'':4'',1'''-quaterphenyl]-4-yl)benzo[m]tetraphen-2,12-diyl)diphenol (**2-67**)

14-(3''',5'''-Dimethyl-[1,1':4',1'':4'',1'''-quaterphenyl]-4-yl)-2,12-bis(4-methoxyphenyl)benzo[m]tetraphen (**2-66**) (0.10 g, 0.12 mmol) wurde in trockenem Dichlormethan gelöst und bei 0 °C Bortribromid (1M, 0.73 mL, 0.73 mmol) zugetropft. Die resultierende Lösung wurde 4 Tage bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit Zugabe von Wasser die Reaktion beendet. Die organische Phase wurde getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der erhaltene leicht braune Rückstand wurde ohne weitere Aufreinigung in der nächsten Stufe verwendet.

5.3.58 (14-(3''',5'''-Dimethyl-[1,1':4',1'':4'',1'''-quaterphenyl]-4-yl)benzo[m]tetraphen-2,12-diyl)bis(4,1-phenylen) bis(trifluormethansulfonat) (**2-68**)



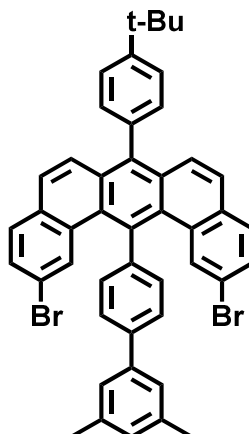
4,4'-(14-(3''',5'''-Dimethyl-[1,1':4',1'':4'',1'''-quaterphenyl]-4-yl)benzo[m]tetraphen-2,12-diyl)diphenol (**2-67**) (0.10 g, 0.12 mmol) wurde in trockenem Dichlormethan gelöst und bei 0 °C zunächst Triethylamin (0.15 mL, 1.08 mmol) zugegeben. Nach 15 min wurde Triflatanhydrid (0.18 mL, 1.08 mmol) zugegeben und 5 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde via Dünnschichtchromatographie verfolgt. Nach Zugabe von Wasser wurde mit Ethylacetat extrahiert und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Der Rückstand wurde über Kieselgel gesäult (Hexan:Ethylacetat 6:1 → Ethylacetat), um (14-(3''',5'''-Dimethyl-[1,1':4',1'':4'',1'''-quaterphenyl]-4-yl)benzo[m]tetraphen-2,12-diyl)bis(4,1-phenylen) bis(trifluormethansulfonat) (**2-68**) als farblosen Feststoff in 34% Ausbeute zu erhalten. Aufgrund der geringen Löslichkeit der Verbindung auch bei hohen Temperaturen konnte kein  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum aufgenommen werden.

Schmelzpunkt: 255 – 256 °C

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz, Tetrachlorethan- $d_2$ )  $\delta$  8.35 (s, 1H), 8.04 (d, 2H), 7.86– 7.66 (m, 18H), 7.63 (d,  $J = 8.1, 1.7$  Hz, 2H), 7.29 (s, 2H), 7.10 (d, 4H), 7.02 (s, 1H), 6.61 (d, 4H), 2.48 (s, 6H).

HRMS (MALDI-ToF, positiv)  $m/z$  berechnet für  $\text{C}_{62}\text{H}_{40}\text{F}_6\text{O}_6\text{S}_2[\text{M}]^+$  1058,2170, gefunden 1058,2155

### 5.3.59 2,12-Dibrom-7-(4-(*tert*-butyl)phenyl)-14-(3',5'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)benzo[*m*]tetraphen (**2-74**)



Xanthenium-Tetrafluoroborat (**2-9**) (2.00 g, 2.83 mmol) wurde zusammen mit Natrium-2-(4-(*tert*-butyl)phenyl)acetat (1.21 g, 5.66 mmol) in 20 g Benzoessäureanhydrid suspendiert, wobei sich die Reaktionsmischung bei 60 °C rasch von Rot nach Braun färbte. Es wurde 24 h bei 160 °C unter Rückfluss gerührt und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer abdestilliert (30 mbar, 82 °C). Der braune Rückstand wurde in Dichlormethan gelöst und säulenchromatographisch aufgereinigt (DCM:PE, 1:4). Das gelbe Produkt wurde anschließend aus Chloroform umkristallisiert und mit Petrolether ausgefällt um 2,12-Dibrom-7-(4-(*tert*-butyl)phenyl)-14-(3',5'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)benzo[*m*]tetraphen (**2-74**) in 52% Ausbeute zu erhalten.

Schmelzpunkt: 313-315 °C

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, Dichlormethan- $d_2$ )  $\delta$  7.82 (d, 2H), 7.57 (d, 2H), 7.54 (d, 2H), 7.49-7.39 (m, 12H), 7.31 (d, 2H), 7.03 (s, 1H), 2.40 (s, 6H), 1.41 (s, 9H)

$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz, Dichlormethan- $d_2$ )  $\delta$  150.83; 142.90; 142.42; 141.36; 138.50; 137.82; 137.69; 135.65; 132.78; 132.33; 132.20; 131.52; 131.41; 130.64; 129.88; 129.25; 129.15; 127.03; 126.94; 126.25; 125.79; 125.50; 120.36; 118.64; 34.75; 31.58; 21.66

HRMS (MALDI-ToF, positiv)  $m/z$  berechnet für  $\text{C}_{46}\text{H}_{36}\text{SBr}_2[\text{M}]^+$  746,1184, gefunden 746,1182

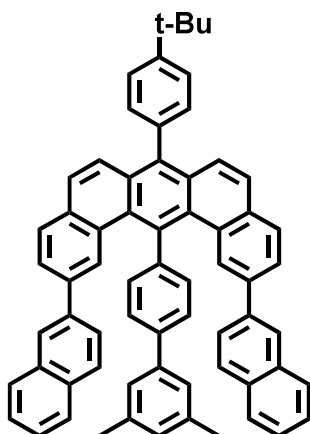
## 5 Experimentalteil

Elementaranalyse:

Berechnet: C, 73.81 %; H, 4.85 %; Br, 21.35

Gefunden: C, 73.79%; H, 4.88%

### 5.3.60 7-(4-(*tert*-Butyl)phenyl)-14-(3',5'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-2,12-di(naphthalin-2-yl)benzo[m]tetraphen (**2-75**)



2,12-Dibrom-7-(4-(*tert*-butyl)phenyl)-14-(3',5'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)benzo[m]tetraphen (**2-74**) (0.14 g, 0.19 mmol) wurde zusammen mit Naphthalin-2-ylboronsäure (**1-12**) (0.19 g, 1.12 mmol) in einen 100 mL-Zweihalsrundkolben gegeben und eine Stunde im Hochvakuum getrocknet und anschließend mit Argon belüftet. Nun wurden 10 mL Toluol, 5 mL Ethanol und 1 mL einer 2M Kaliumcarbonatlösung zugegeben und eine Stunde lang mit Argon gespült. Es wurde Tetrakistriphenylphosphinpalladium(0) als Katalysator zugegeben, das Gemisch auf 100 °C erhitzt und 16 h bei dieser Temperatur gerührt. Es wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 70 mL Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wurde mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde anschließend unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der gelbe ölige Rückstand wurde in Dichlormethan gelöst und säulenchromatographisch aufgereinigt (DCM:PE, 1:3). Das Produkt wurde aus Dichlormethan umkristallisiert, um 7-(4-(*tert*-Butyl)phenyl)-14-(3',5'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-2,12-di(naphthalin-2-yl)benzo[m]tetraphen (**2-75**) in 72% Ausbeute zu erhalten.

Schmelzpunkt: >400 °C



$^1\text{H}$  NMR (500 MHz, Tetrachlorethan- $d_2$ )  $\delta$  7.93 (s, 2H), 7.79 (dd,  $J = 23.6, 8.2$  Hz, 4H), 7.68 (t, 4H), 7.58 – 7.41 (m, 14H), 7.35 (d, 2H), 7.28 – 7.21 (m, 4H), 7.17 (t,  $J = 7.4$  Hz, 2H), 6.99 (s, 2H), 6.89 (s, 1H), 2.17 (s, 6H), 1.43 (s, 9H).

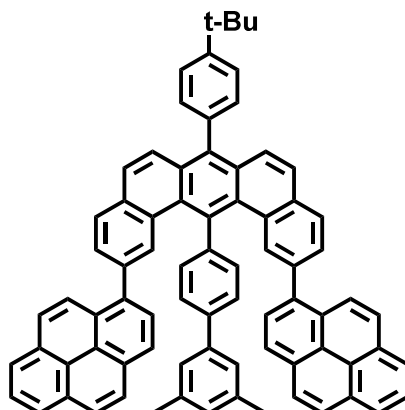
$^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz, Tetrachlorethan- $d_2$ )  $\delta$  150.70, 144.30, 141.53, 139.94, 138.41, 137.88, 137.51, 137.01, 136.40, 136.17, 133.47, 133.09, 132.56, 132.30, 131.57, 131.38, 130.57, 129.12, 128.96, 128.82, 128.38, 128.14, 128.03, 127.95, 127.14, 126.69, 125.65, 125.59, 125.56, 125.54, 125.40, 125.23, 125.06, 124.98, 31.35, 29.39, 20.99.

HRMS (MALDI-ToF, positiv)  $m/z$  berechnet für  $\text{C}_{66}\text{H}_{50}[\text{M}]^+$  842,3913, gefunden 842,3910

Elementaranalyse:

Berechnet: C, 94.02 %; H, 5.98 %

Gefunden: C, 93.94%; H, 5.96%

5.3.61 7-(4-(*tert*-Butyl)phenyl)-14-(3',5'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-2,12-di(pyren-1-yl)benzo[m]tetraphen (**2-79**)

2,12-Dibrom-7-(4-(*tert*-butyl)phenyl)-14-(3',5'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)benzo[m]tetraphen (**2-74**) (0.10 g, 0.13 mmol) wurde zusammen mit Pyren-2-ylboronsäure (**2-78**) (0.20 g, 0.80 mmol) in einen 100 mL-Zweihalsrundkolben gegeben und eine Stunde im Hochvakuum getrocknet und anschließend mit Argon belüftet. Nun wurden 10 mL Toluol, 5 mL Ethanol und 0.5 mL einer 2M Kaliumcarbonatlösung zugegeben und eine Stunde lang mit Argon gespült. Es wurde Tetrakis(triphenyl)phosphinpalladium(0) als Katalysator zugegeben, das Gemisch auf 100 °C erhitzt und 16 h bei dieser Temperatur gerührt. Es wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 70 mL Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wurde mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde anschließend unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der gelbe ölige Rückstand wurde in Dichlormethan gelöst und säulenchromatographisch aufgereinigt (DCM:PE, 1:2). Das Produkt wurde aus Dichlormethan umkristallisiert, um 7-(4-(*tert*-Butyl)phenyl)-14-(3',5'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-2,12-di(pyren-1-yl)benzo[m]tetraphen (**2-79**) in 69% Ausbeute als leicht gelben Feststoff zu erhalten.

Schmelzpunkt: >400 °C

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz, Tetrachlorethan- $d_2$ )  $\delta$  8.17 (d, 2H), 8.07 – 7.87 (m, 16H), 7.82 (d,  $J = 7.8$  Hz, 2H), 7.76 – 7.66 (m, 8H), 7.61 (dd, 4H), 7.55 (d,  $J = 7.8$  Hz, 2H), 7.47 (d, 2H), 6.81 (s, 1H), 6.48 (s, 2H), 2.13 (s, 6H), 1.63 (s, 9H).

$^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz, Tetrachlorethan- $d_2$ )  $\delta$  150.72, 144.10, 141.23, 139.70, 137.88, 137.53, 137.47, 137.20, 136.79, 136.28, 132.79, 131.83, 131.62, 131.61, 131.37, 131.25, 130.83, 130.54, 130.07, 129.07, 128.64, 128.47, 128.31, 128.14, 127.62, 127.18, 127.07, 126.87, 126.84, 126.82, 125.72, 125.54, 125.30, 125.10, 124.75, 124.61, 124.42, 124.37, 34.55, 31.39, 20.90.

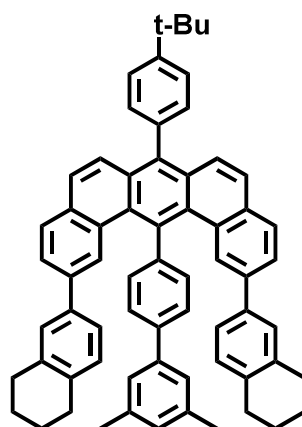
HRMS (MALDI-ToF, positiv)  $m/z$  berechnet für  $\text{C}_{78}\text{H}_{54}[\text{M}]^+$  990,4226, gefunden 990,4221

Elementaranalyse:

Berechnet: C, 94.51 %; H, 5.49 %

Gefunden: C, 94.44%; H, 5.48%

### 5.3.62 7-(4-(*tert*-Butyl)phenyl)-14-(3',5'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-2,12-bis(5,6,7,8-tetrahydronaphthalin-2-yl)benzo[*m*]tetraphen (**2-75**)



2,12-Dibrom-7-(4-(*tert*-butyl)phenyl)-14-(3',5'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)benzo[*m*]tetraphen (**2-74**) (0.11 g, 0.15 mmol) wurde zusammen mit 4,4,5,5-tetramethyl-2-(5,6,7,8-tetrahydronaphthalin-2-yl)-1,3,2-dioxaborolan (0.23 g, 0.88 mmol) in einen 100 mL-Zweihalsrundkolben gegeben und eine Stunde im Hochvakuum getrocknet und anschließend mit Argon belüftet. Nun wurden 10 mL Toluol, 5 mL Ethanol und 0.5 mL einer 2M Kaliumcarbonatlösung zugegeben und eine Stunde lang mit Argon gespült. Es wurde Tetrakis(triphenyl)phosphinpalladium(0) als Katalysator zugegeben, das Gemisch auf 110 °C erhitzt und 20 h bei dieser Temperatur gerührt. Es wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wurde mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über

## 5 Experimentaltteil

Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde anschließend unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der gelbe ölige Rückstand wurde in Dichlormethan gelöst und säulenchromatographisch aufgereinigt (DCM:PE, 1:2 → 1:1). Das Produkt wurde aus Dichlormethan umkristallisiert, um 7-(4-(*tert*-Butyl)phenyl)-14-(3',5'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-2,12-bis(5,6,7,8-tetrahydronaphthalin-2-yl)benzo[m]tetraphen (**2-73**) in 69% Ausbeute als leicht gelben Feststoff zu erhalten.

Schmelzpunkt: 315-317 °C

<sup>1</sup>H NMR (700 MHz, Tetrachloroethane-*d*<sub>2</sub>) δ 7.85 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.81 – 7.77 (m, 4H), 7.66 (t, 4H), 7.59 (d, 2H), 7.55 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H), 7.46 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 7.39 (d, 2H), 7.22 (s, 2H), 7.07 (s, 1H), 6.91 – 6.82 (m, 6H), 2.65 – 2.62 (m, 4H), 2.52 – 2.48 (m, 4H), 2.42 (s, 6H), 1.66 – 1.59 (m, 8H), 1.48 (s, 9H).

<sup>13</sup>C NMR (176 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>) δ 150.63, 144.28, 141.53, 140.30, 138.05, 137.87, 137.51, 137.36, 136.95, 136.35, 136.05, 136.01, 132.81, 132.58, 131.77, 131.21, 130.49, 129.59, 129.44, 129.26, 128.34, 128.29, 128.24, 127.76, 126.92, 125.61, 125.41, 125.35, 125.12, 124.46, 34.77, 31.64, 29.41, 29.13, 23.20, 23.15, 21.63.

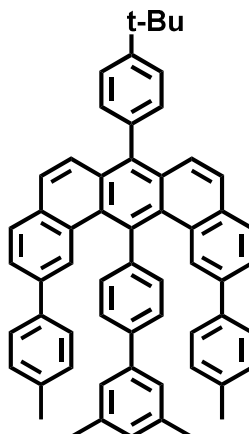
HRMS (MALDI-ToF, positiv) *m/z* berechnet für C<sub>66</sub>H<sub>58</sub>[M]<sup>+</sup> 850,4539, gefunden 850,4533

Elementaranalyse:

Berechnet: C, 93.13 %; H, 6.87 %

Gefunden: C, 93.04%; H, 6.88%

### 5.3.63 7-(4-(*tert*-Butyl)phenyl)-14-(3',5'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-2,12-di-*p*-tolylbenzo[*m*]tetraphen (**2-90**)



2,12-Dibrom-7-(4-(*tert*-butyl)phenyl)-14-(3',5'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)benzo[*m*]tetraphen (**2-74**) (0.16 g, 0.21 mmol) wurde zusammen mit *p*-Tolylbornsäure (**2-89**) (0.17 g, 1.28 mmol) in einen 100 mL-Zweihalsrundkolben gegeben und eine Stunde im Hochvakuum getrocknet und anschließend mit Argon belüftet. Nun wurden 10 mL Toluol, 5 mL Ethanol und 1 mL einer 2M Kaliumcarbonatlösung zugegeben und eine Stunde lang mit Argon gespült. Es wurde Tetrakis(triphenyl)phosphinpalladium(0) als Katalysator zugegeben, das Gemisch auf 110 °C erhitzt und 20 h bei dieser Temperatur gerührt. Es wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wurde mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde anschließend unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der gelbe ölige Rückstand wurde in Dichlormethan gelöst und säulenchromatographisch aufgereinigt (DCM:PE, 1:3). Das Produkt wurde aus Dichlormethan umkristallisiert, um 7-(4-(*tert*-Butyl)phenyl)-14-(3',5'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-2,12-di-*p*-tolylbenzo[*m*]tetraphen (**2-90**) in 66% Ausbeute als leicht gelben Feststoff zu erhalten.

Schmelzpunkt: 353-355 °C

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, Tetrachlorethan-*d*<sub>2</sub>) δ 8.05 – 7.76 (m, 6H), 7.75 – 7.62 (m, 6H), 7.62 – 7.40 (m, 8H), 7.37 (s, 1H), 7.20 – 6.96 (m, 8H), 2.53 (s, 6H), 2.32 (s, 6H), 1.56 (s, 9H).

## 5 Experimentarteil

$^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz, Tetrachlorethan- $d_2$ )  $\delta$  150.55, 144.31, 141.72, 140.60, 138.12, 137.82, 137.39, 136.98, 136.39, 136.23, 132.81, 132.40, 131.56, 131.19, 130.43, 129.45, 129.19, 129.01, 128.56, 128.03, 127.44, 127.06, 126.70, 125.43, 125.09, 124.95, 34.52, 31.39, 21.22, 20.79.

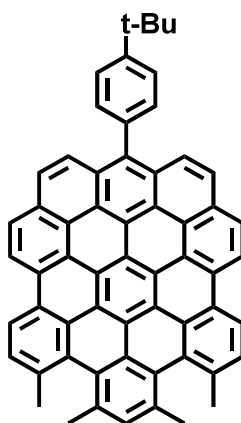
HRMS (MALDI-ToF, positiv)  $m/z$  berechnet für  $\text{C}_{60}\text{H}_{50}[\text{M}]^+$  770,3913, gefunden 770,3911

Elementaranalyse:

Berechnet: C, 93.46 %; H, 6.54 %

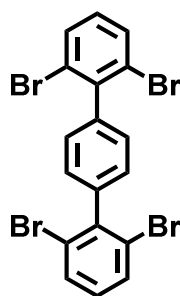
Gefunden: C, 93.40%; H, 6.56%

### 5.3.64 3-(4-(*tert*-Butyl)phenyl)-10,11,13,14-tetramethyltribenzo[bc,ef,uv]-naphtho[2,1,8,7-hijk]ovalen (**2-91**)



7-(4-(*tert*-Butyl)phenyl)-14-(3',5'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-2,12-di-*p*-tolylbenzo[*m*]tetraphen (**2-90**) (15 mg, 14.65  $\mu\text{mol}$ ) wurde in stabilisatorfreiem Dichlormethan gelöst und 30 min mit Argon durchgespült. Eisen(III)chlorid (284 mg, 1.75 mmol) wurde in 0.5 mL Nitromethan gelöst und zur Reaktionslösung gegeben. Die Reaktionsmischung wurde unter dauerhaftem Argonstrom 5 min gerührt und die Reaktion durch Zugabe von Methanol beendet. Der erhaltene Niederschlag wurde abfiltriert und mit Salzsäure und Methanol gewaschen.

HRMS (MALDI-ToF, positiv)  $m/z$  berechnet für  $\text{C}_{60}\text{H}_{38}[\text{M}]^+$  758,2974, gefunden 758,2972

5.3.65 2,2'',6,6''-Tetrabrom-1,1':4',1''-terphenyl (**2-104**)

1,3-Dibrom-2-iodbenzol (**2-28**) (7.03 g, 19.43 mmol) und 1,4-Phenylendiboronsäure (**2-103**) (1.69 g, 10.20 mmol) wurden in DMSO gelöst. Zu dieser Lösung wurden 38.86 mL einer 1.5M Natriumhydrogencarbonatlösung gegeben und für 25 min mit Argon durchgespült. Es wurden 7 mol% Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> zugegeben und 22h bei 65 °C gerührt. Nach Abkühlen wurde mit Ethylacetat und Wasser extrahiert und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch mit Petrolether als Eluent aufgereinigt, um 2,2'',6,6''-Tetrabrom-1,1':4',1''-terphenyl (**2-104**) in 86% Ausbeute als farblosen kristallinen Feststoff zu erhalten.

Schmelzpunkt: 203-204 °C

<sup>1</sup>H NMR (850 MHz, Tetrachlorethan-*d*<sub>2</sub>) δ 7.69 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.31 (s, 2H), 7.13 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H)

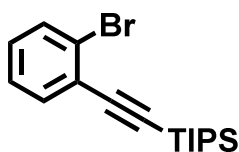
<sup>13</sup>C NMR (214 MHz, Tetrachlorethan-*d*<sub>2</sub>) δ 142.58, 140.44, 131.75, 129.91, 128.92, 124.29

HRMS (MALDI-ToF, positiv) *m/z* berechnet für C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>Br<sub>4</sub>[M]<sup>+</sup> 541,7516, gefunden 541,7372

Elementaranalyse:

Berechnet: C, 39.60 %; H, 1.85%; Br, 58.55

Gefunden: C, 39.59%; H, 1.84%

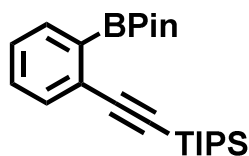
5.3.66 ((2-Bromphenyl)ethynyl)triisopropylsilan (**2-106**)

In einem 250 mL Rundkolben wurden zunächst 2-Bromo-1-iodbenzol (**2-105**) (8.00 g, 28.28 mmol) und TIPS-Acetylen (7.74 g, 42.42 mmol) in trockenem THF unter Argon gelöst. Es wurden nacheinander Kupfer (I)iodid (0.27 g, 1.41 mmol) und Palladium(II) (2 mol%) zugegeben. Nach Zugabe von Triethylamin (25 mL) wurde die Reaktionslösung für 9h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittel wurde der Rückstand mittels Säulenchromatographie (Hexan) aufgereinigt, um ((2-Bromphenyl)ethynyl)triisopropylsilan (**2-106**) in 73% Ausbeute als farbloses Öl zu erhalten.

Die spektroskopischen Daten waren im Einklang mit der Literatur.<sup>186</sup>

<sup>1</sup>H NMR (850 MHz, Tetrachlorethan-*d*<sub>2</sub>)  $\delta$  7.60 (dd, *J* = 7.6, 1.0 Hz, 1H), 7.54 (dd, *J* = 7.7, 1.5 Hz, 1H), 7.27 (td, *J* = 7.6, 1.0 Hz, 1H), 7.19 (td, *J* = 7.9, 1.6 Hz, 1H), 1.16, (s, br, 21H)

<sup>13</sup>C NMR (214 MHz, Tetrachlorethan-*d*<sub>2</sub>)  $\delta$  133.80, 132.25, 129.38, 126.85, 125.56, 125.47, 104.47, 96.31, 18.61, 11.15

5.3.67 Triisopropyl((2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)ethynyl)silan (**2-107**)

((2-Bromphenyl)ethynyl)triisopropylsilan (**2-106**) (8,30 g, 24.60 mmol) wurde in 100 mL trockenem THF gelöst und bei einer Temperatur von -78 °C *n*-Butyllithium (1.6M in *n*-Hexan, 19.99 mL, 31.98 mmol) mit einer Spritzenpumpe über einen Zeitraum von 45 min zugetropft. Nach zwei Stunden bei dieser Temperatur wurde in einer Portion 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (8.01 g, 43.05 mmol) zugegeben und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Zur Reaktionslösung wurde Wasser



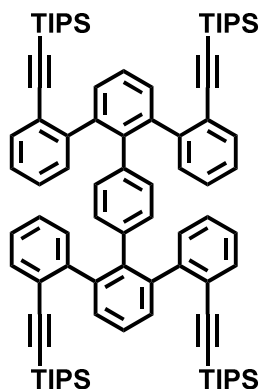
gegeben und mit Ether extrahiert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde Triisopropyl((2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)ethynyl)silan (**2-107**) als leicht gelber wachsartiger Feststoff in 73% Ausbeute erhalten.

Die spektroskopischen Daten waren im Einklang mit der Literatur.<sup>186</sup>

<sup>1</sup>H NMR (850 MHz, Tetrachlorethan-*d*<sub>2</sub>)  $\delta$  7.76 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H), 7.54 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.38 (td, *J* = 7.6, 1.2 Hz, 1H), 7.32 (td, *J* = 7.8, 1.8 Hz, 1H), 1.33 (s, 12H), 1.16 (s, 21H)

<sup>13</sup>C NMR (214 MHz, Tetrachlorethan-*d*<sub>2</sub>)  $\delta$  135.21, 133.81, 130.17, 128.11, 127.28, 107.25, 92.82, 83.72, 24.73, 18.70, 11.23

### 5.3.68 ((3'-(2-((Triisopropylsilyl)ethynyl)phenyl)-2''-(triisopropylsilyl-ethynyl)-6'''-(2-(triisopropylsilyl)ethynyl)phenyl)-[1,1':2',1'':4'',1''':2''',1''''-quinquephenyl]-2-yl) ethynyl)triisopropylsilan (**2-108**)



2,2'',6,6''-Tetrabrom-1,1':4',1''-terphenyl (**2-104**) (0.80 g, 1.47 mmol) und Triisopropyl((2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)ethynyl)silan (**2-107**) (3.66 g, 9.53 mmol) wurden in 125 mL Dioxan gelöst und zu dieser Lösung 3.04 g Natriumcarbonat in 11 mL Wasser gegeben. Die Reaktionslösung wurde für 30 min mit Argon durchgespült und anschließend nach Zugabe von 1 mol% Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) für 24h bei 95 °C gerührt. Es wurde mit Ethylacetat/Wasser extrahiert und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand mit Ethylacetat:Hexan 25:1 säulenchromatographisch aufgereinigt, um die Titelverbindung (**2-108**) als leicht gelben Feststoff in 86% Ausbeute zu erhalten.

## 5 Experimentalteil

Schmelzpunkt: 185-186 °C

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz, Tetrachlorethan- $d_2$ )  $\delta$  7.41 (d,  $J = 7.1$  Hz, 4H), 7.32-7.23 (m, 6H), 7.09 (t,  $J = 7.3$  Hz, 4H), 6.92 (t,  $J = 7.4$  Hz, 4H), 6.66-6.61 (m,  $J = 8.4$  Hz, 4H), 6.60-6.55 (m, 4H), 1.18 – 0.92 (m, 84H)

$^{13}\text{C}$  NMR (176 MHz, Tetrachlorethan- $d_2$ )  $\delta$  145.08, 140.00, 139.13, 136.41, 131.78, 129.68, 128.84, 127.16, 125.59, 125.53, 106.51, 18.46, 11.06

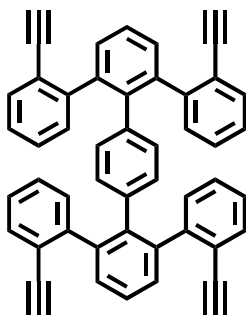
HRMS (MALDI-ToF, positiv)  $m/z$  berechnet für  $\text{C}_{86}\text{H}_{110}\text{Si}_4[\text{M}]^+$  1254,7685, gefunden 1254,7535

Elementaranalyse:

Berechnet: C, 82.23 %; H, 8.83%; Si, 8.94

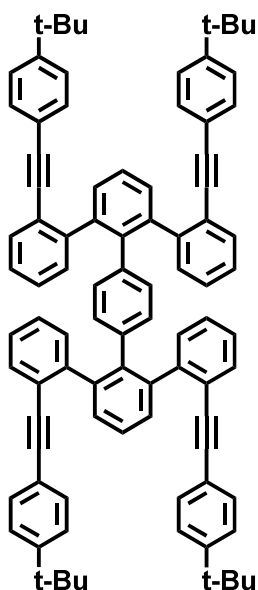
Gefunden: C, 82.20%; H, 8.89%

### 5.3.69 2,2''''-Diethynyl-3',6'''-bis(2-ethynylphenyl)-1,1':2',1'':4'',1''':2''',1''''-quinquephenyl (**2-109**)



((3'-(2-((Triisopropylsilyl)ethynyl)phenyl)-2''''-(triisopropylsilylethynyl)-6'''-(2-(triisopropylsilylethynyl)phenyl)-[1,1':2',1'':4'',1''':2''',1''''-quinquephenyl]-2-yl)ethynyl)triisopropylsilan (**2-108**) (1.30 g, 1.03 mmol) wurde in trockenem THF gelöst und unter Argonatmosphäre Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) (1M in THF, 4.92 mL, 4.92 mmol) zugegeben. Die Lösung wurde 90 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend durch Zugabe von Methanol 2,2''''-Diethynyl-3',6'''-bis(2-ethynylphenyl)-1,1':2',1'':4'',1''':2''',1''''-quinquephenyl (**2-109**) als farbloser Feststoff ausgefällt. Die Verbindung wurde ohne weitere Aufreinigung und Charakterisierung direkt in der nächsten Stufe eingesetzt.

5.3.70 2,2'''-Bis((4-(*tert*-butyl)phenyl)ethynyl)-3',6'''-bis(2-((4-(*tert*-butyl)phenyl)ethynyl)phenyl)-1,1':2',1''':4'',1''':2''',1''''-quinquephenyl (**1-111**)



2,2'''-Diethynyl-3',6'''-bis(2-ethynylphenyl)-1,1':2',1''':4'',1''':2''',1''''-quinquephenyl (**2-109**) (0.65 g, 1.03 mmol) wurde zusammen mit 1-(*tert*-Butyl)-4-iodbenzol (**1-110**) (1.47 g, 5.67 mmol) in 15 mL Piperidin gelöst und 20 min mit Argon durchgespült. Kupfer(I)iodid (0.05 g, 0.26 mmol) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (30 mol%) wurden zugegeben und erneut 15 min mit Argon durchgespült. Die resultierende orangene Lösung wurde 4h bei 60 °C erhitzt und nach Abkühlen mit Wasser versetzt. Es wurde mit Ethylacetat/Wasser extrahiert und das organische Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand konnte anschließend säulenchromatographisch (PE:DCM 5:1 → 3:1) aufgereinigt werden, um 2,2'''-Bis((4-(*tert*-butyl)phenyl)ethynyl)-3',6'''-bis(2-((4-(*tert*-butyl)phenyl)ethynyl)phenyl)-1,1':2',1''':4'',1''':2''',1''''-quinquephenyl (**1-111**) nach Ausfällen in Methanol in 80% Ausbeute als farblosen Feststoff zu erhalten.

Schmelzpunkt: 155-157 °C

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, Tetrachlorethan-*d*<sub>2</sub>)  $\delta$  7.49 (d, *J* = 7.5 Hz, 4H), 7.45 – 7.42 (m, 6H), 7.25-7.18 (m, 8H), 7.15 – 7.13 (m, 12H), 7.03 (t, *J* = 7.3 Hz, 4H), 6.86 (d, *J* = 6.4 Hz, 4H), 6.54 (s, 4H), 1.31 (s, 36H)

## 5 Experimentalteil

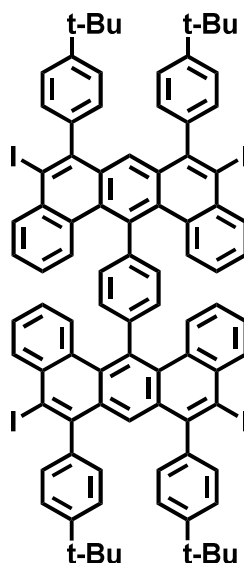
$^{13}\text{C}$  NMR (176 MHz, Tetrachlorethan- $d_2$ )  $\delta$  151.00, 144.57, 140.66, 140.29, 136.78, 131.69, 131.26, 130.69, 130.28, 129.88, 127.16, 126.16, 125.41, 125.02, 123.20, 120.82, 92.94, 89.36, 34.59, 31.18.

HRMS (MALDI-ToF, positiv)  $m/z$  berechnet für  $\text{C}_{90}\text{H}_{78}[\text{M}]^+$  1158,6104, gefunden 1158,5958

Elementaranalyse:

Berechnet: C, 93.22 %; H, 6.78%;

Gefunden: C, 93.13%; H, 6.77%

5.3.71 1,4-Bis(6,8-bis(4-(*tert*-butyl)phenyl)-5,9-diiodbenzo[m]tetraphen-14-yl)benzol (**1-112**)

Zunächst wurde Bis(pyridin)iodonium-tetrafluoroborat (0.53 g, 1.41 mmol) in 30 mL trockenem Dichlormethan gelöst. Unter Argonatmosphäre und Lichtausschluss wurde Trifluormethansulfonsäure (0.03 mL, 0.3 mmol) zugetropft und die resultierende Suspension bei Raumtemperatur 15 min gerührt. Es wurde auf  $-40\text{ °C}$  gekühlt und bei dieser Temperatur 2,2''-Bis((4-(*tert*-butyl)phenyl)ethynyl)-3',6''-bis(2-((4-(*tert*-butyl)phenyl)ethynyl)phenyl)-1,1':2',1'':4'',1''':2''',1''''-quinquephenyl (**1-111**) (0.35 g, 0.30 mmol) gelöst in 1 mL Dichlormethan in einer Portion zugespritzt. Die Lösung wurde auf  $10\text{ °C}$  erwärmt und mit Natriumsulfit die Reaktion beendet. Es wurde mit Dichlormethan/Wasser extrahiert und das organische Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wurde in wenig DCM aufgenommen und mit kaltem Methanol versetzt, um 1,4-Bis(6,8-bis(4-(*tert*-butyl)phenyl)-5,9-diiodbenzo[m]tetraphen-14-yl)benzol (**1-112**) als gelben Feststoff in 58% Ausbeute auszufällen.

Schmelzpunkt:  $346\text{ °C}$  (Zersetzung)

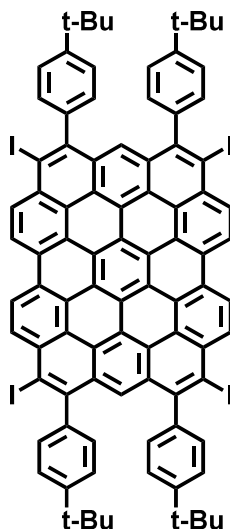
$^1\text{H NMR}$  (500 MHz, Tetrachlorethan- $d_2$ )  $\delta$  8.40 (d,  $J = 7.8\text{ Hz}$ , 4H), 8.13 (d,  $J = 8.4\text{ Hz}$ , 4H), 7.73 (s, 4H), 7.49 (t,  $J = 7.4\text{ Hz}$ , 4H), 7.44 (s, 2H), 7.34 (d,  $J = 8.0\text{ Hz}$ , 8H), 7.29 (t,  $J = 7.5\text{ Hz}$ , 4H), 7.03 (d,  $J = 7.9\text{ Hz}$ , 8H), 1.42 (s, 36H)

## 5 Experimentalteil

$^{13}\text{C}$  NMR (176 MHz, Tetrachlorethan- $d_2$ )  $\delta$  150.48, 145.13, 143.08, 141.00, 135.90, 134.94, 134.25, 133.70, 131.64, 130.42, 129.82, 129.19, 127.95, 127.51, 124.69, 123.47, 106.74, 34.45, 31.40

HRMS (MALDI-ToF, positiv)  $m/z$  berechnet für  $\text{C}_{90}\text{H}_{74}\text{I}_4[\text{M}]^+$  1662,1969, gefunden 1662,1945

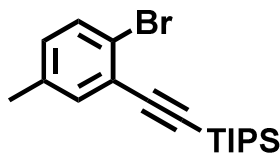
### 5.3.72 HBC mit vier K-Regionen (**1-113**)



1,4-Bis(6,8-bis(4-(*tert*-butyl)phenyl)-5,9-diiodobenzo[m]tetraphen-14-yl)benzol (**1-112**) (0.10 g, 0.06 mmol) und DDQ (0.08 g, 0.40 mmol) wurden in 50 mL trockenem Dichlormethan gelöst. Die resultierende Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und 1 mL Trifluormethansulfonsäure tropfenweise zugegeben. Es wurde 16h bei Raumtemperatur gerührt und die Reaktion mit Natriumhydrogencarbonatlösung beendet. Das Zweiphasengemisch wurde mit Dichlormethan und Wasser extrahiert und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand in wenig Dichlormethan aufgenommen und HBC mit vier K-Regionen (**1-113**) als violetter Feststoff ausgefällt.

Aufgrund des Aggregationsverhalten der Verbindung konnten keine NMR-Spektren aufgezeichnet werden.

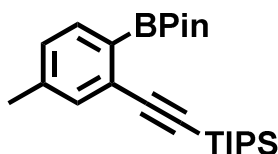
HRMS (MALDI-ToF, positiv)  $m/z$  berechnet für  $\text{C}_{90}\text{H}_{62}\text{I}_4[\text{M}]^+$  1650,1030, gefunden 1650, 1038

5.3.73 ((2-Brom-5-methylphenyl)ethynyl)triisopropylsilan (**2-115**)

In einem 250 mL Rundkolben wurden zunächst 1-Brom-2-iod-4-Methylbenzol (**2-114**) (11.00 g, 37.05 mmol) und TIPS-Acetylen (10.13 g, 55.57 mmol) in trockenem THF unter Argon gelöst. Es wurden nacheinander Kupfer(I)iodid (0.35 g, 1.85 mmol) und Palladium(II) (2 mol%) zugegeben. Nach Zugabe von Triethylamin (25 mL) wurde die Reaktionslösung für 9h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittel wurde der Rückstand mittels Säulenchromatographie (Hexan) aufgereinigt, um ((2-Brom-5-methylphenyl)ethynyl)triisopropylsilan (**2-115**) in 91% Ausbeute als farbloses Öl zu erhalten.

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz, Tetrachlorethan- $d_2$ )  $\delta$  7.48 (d,  $J = 2.5$  Hz, 1H), 7.46 (d,  $J = 8.5$  Hz, 1H), 7.16 (dd,  $J = 8.5$  and 2.5 Hz, 1H), 2.31 (s, 3H), 1.16 (s, 21H)

$^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz, Tetrachlorethan- $d_2$ )  $\delta$  150.06, 131.88, 130.66, 126.91, 124.97, 122.62, 105.32, 95.22, 21.72, 18.78, 11.45

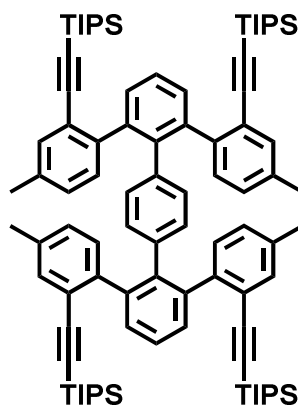
5.3.74 Triisopropyl((5-methyl-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)ethynyl)silan (**2-116**)

((2-Brom-5-methylphenyl)ethynyl)triisopropylsilan (**2-115**) (9.40 g, 26.75 mmol) wurde in 100 mL trockenem THF gelöst und bei einer Temperatur von  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  *n*-Butyllithium (1.6M in *n*-Hexan, 21.73 mL, 34.77 mmol) mit einer Spritzenpumpe über einen Zeitraum von 45 min zugetropft. Nach zwei Stunden bei dieser Temperatur wurde in einer Portion 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (8.71 g, 46.81 mmol) zugegeben und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Zur Reaktionslösung wurde Wasser gegeben und mit Diethylether extrahiert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde Triisopropyl((5-methyl-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)ethynyl)silan (**2-116**) als leicht gelber wachsartiger Feststoff in 73% Ausbeute erhalten.

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz, Tetrachlorethan- $d_2$ )  $\delta$  7.90 (dd,  $J = 7.8$  Hz, 1H), 7.50 (d,  $J = 1.8$  Hz, 1H), 7.42 (dd,  $J = 7.8, 1.8$  Hz, 1H), 1.37 (s, 12H), 1.33 (s, 3H), 1.16 (s, 21H)

$^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz, Tetrachlorethan- $d_2$ )  $\delta$  135.21, 133.81, 130.17, 128.11, 127.28, 107.25, 92.82, 83.72, 24.73, 21.74, 18.70, 11.23



5.3.75 Tetramethyl-Tetra-TIPS-Oligophenylen (**2-117**)

2,2'',6,6''-Tetrabrom-1,1':4',1''-terphenyl (**2-104**) (1.30 g, 2.38 mmol) und Triisopropyl((5-methyl-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)ethynyl)silan (**2-116**) (6.64 g, 16.67 mmol) wurden in 150 mL Dioxan gelöst und zu dieser Lösung 3.90 g Natriumcarbonat in 14 mL Wasser gegeben. Die Reaktionslösung wurde für 30 min mit Argon durchgespült und anschließend nach Zugabe von 1 mol% Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) für 24h bei 100 °C gerührt. Es wurde mit Ethylacetat/Wasser extrahiert und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand mit Ethylacetat:Hexan 25:1 säulenchromatographisch aufgereinigt, um die Titelverbindung Tetramethyl-Tetra-TIPS-Oligophenylen (**2-117**) als leicht gelben Feststoff in 89% Ausbeute zu erhalten.

Schmelzpunkt: 216-217 °C

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz, Tetrachlorethan- $d_2$ )  $\delta$  7.35 – 7.09 (m, 10H), 6.70 (d,  $J = 8.0$  Hz, 4H), 6.55 (s, 4H), 6.42 (d,  $J = 8.0$  Hz, 4H), 2.31 (s, 12H), 0.99 (s, 84H).

$^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz, (500 MHz, Tetrachlorethan- $d_2$ )  $\delta$  142.61, 140.20, 139.75, 136.45, 134.63, 132.09, 129.96, 129.61, 128.80, 127.70, 125.30, 123.23, 107.11, 92.91, 20.51, 18.39, 11.31.

HRMS (MALDI-ToF, positiv)  $m/z$  berechnet für  $\text{C}_{90}\text{H}_{118}\text{Si}_4[\text{M}]^+$  1310,8311, gefunden 1310,8313

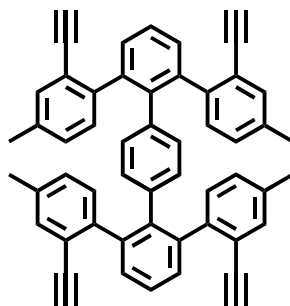
## 5 Experimentalteil

Elementaranalyse:

Berechnet: C, 82.38 %; H, 9.06%; Si, 8.56

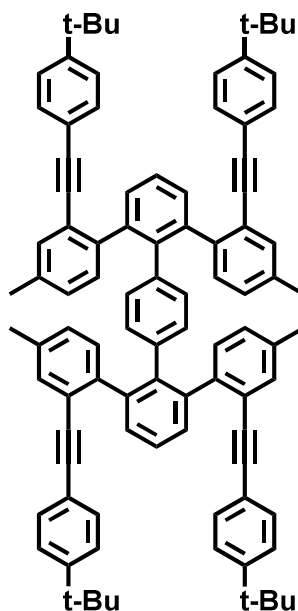
Gefunden: C, 82.31%; H, 9.11%

### 5.3.76 2,2'''-Diethynyl-3',6'''-bis(2-ethynyl-4-methylphenyl)-4,4'''-dimethyl-1,1':2,1'':4'',1''':2''',1''''-quinquephenyl (**2-118**)



Tetramethyl-Tetra-TIPS-Oligophenylene (**2-117**) (1.05 g, 0.80 mmol) wurde in trockenem THF gelöst und unter Argonatmosphäre Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) (1M in THF, 3.80 mL, 3.80 mmol) zugegeben. Die Lösung wurde 90 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend durch Zugabe von Methanol 2,2'''-Diethynyl-3',6'''-bis(2-ethynyl-4-methylphenyl)-4,4'''-dimethyl-1,1':2,1'':4'',1''':2''',1''''-quinquephenyl (**2-118**) als farbloser Feststoff ausgefällt. Die Verbindung wurde ohne weitere Aufreinigung und Charakterisierung direkt in der nächsten Stufe eingesetzt.

5.3.77 2,2'''-Bis((4-(*tert*-butyl)phenyl)ethynyl)-3',6'''-bis(2-((4-(*tert*-butyl)phenyl)ethynyl)-4-methylphenyl)-4,4''''-dimethyl-1,1':2',1'':4'',1''':2''',1''''-quinquephenyl (**2-120**)



2,2'''-Diethynyl-3',6'''-bis(2-ethynyl-4-methylphenyl)-4,4''''-dimethyl-1,1':2',1'':4'',1''':2''',1''''-quinquephenyl (**2-118**) (0.62 g, 0.90 mmol) wurde zusammen mit 1-(*tert*-Butyl)-4-iodbenzol (**1-110**) (1.17 g, 4.51 mmol) in 15 mL Piperidin gelöst und 20 min mit Argon durchgespült. Kupfer(I)iodid (0.07 g, 0.36 mmol) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (30 mol%) wurden zugegeben und erneut 15 min mit Argon durchgespült. Die resultierende orangene Lösung wurde 4h bei 60 °C erhitzt und nach Abkühlen mit Wasser versetzt. Es wurde mit Ethylacetat/Wasser extrahiert und das organische Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand konnte anschließend säulenchromatographisch (PE:DCM 5:1 → 3:1) aufgereinigt werden, um 2,2'''-Bis((4-(*tert*-butyl)phenyl)ethynyl)-3',6'''-bis(2-((4-(*tert*-butyl)phenyl)ethynyl)-4-methylphenyl)-4,4''''-dimethyl-1,1':2',1'':4'',1''':2''',1''''-quinquephenyl (**2-120**) nach Ausfällen mit Methanol in 80% Ausbeute als farblosen Feststoff zu erhalten.

Schmelzpunkt: 189-190 °C

## 5 Experimentalteil

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz, Tetrachlorethan- $d_2$ )  $\delta$  7.55 – 7.39 (m, 6H), 7.31 – 7.18 (m, 12H), 7.13 (d,  $J = 8.1$  Hz, 8H), 6.87 (d,  $J = 8.0$  Hz, 4H), 6.76 (d,  $J = 7.9$  Hz, 4H), 6.56 (s, 4H), 2.36 (s, 12H), 1.33 (s, 36H).

$^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz, Tetrachlorethan- $d_2$ )  $\delta$  150.77, 141.70, 140.35, 140.23, 136.57, 135.13, 131.92, 130.99, 130.47, 130.08, 129.71, 127.77, 125.08, 124.75, 122.81, 120.70, 92.15, 89.31, 34.36, 30.98, 20.65.

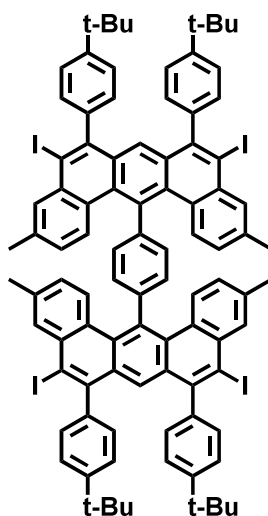
HRMS (MALDI-ToF, positiv)  $m/z$  berechnet für  $\text{C}_{94}\text{H}_{86}[\text{M}]^+$  1214,6730, gefunden 1214,6734

Elementaranalyse:

Berechnet: C, 92.87 %; H, 7.13%;

Gefunden: C, 92.79%; H, 7.11%

### 5.3.78 1,4-Bis(6,8-bis(4-(*tert*-butyl)phenyl)-5,9-diiod-3,11-dimethylbenzo-[*m*]tetraphen-14-yl)benzol (**2-121**)



Zunächst wurde Bis(pyridin)iodonium-tetrafluoroborat (0.59 g, 1.11 mmol) in 30 mL trockenem Dichlormethan gelöst. Unter Argonatmosphäre und Lichtausschluss wurde Trifluormethansulfonsäure (0.04 mL, 0.3 mmol) zugetropft und die resultierende Suspension bei Raumtemperatur 15 min gerührt. Es wurde auf 0 °C gekühlt und bei dieser Temperatur 2,2''''-Bis((4-(*tert*-butyl)phenyl)ethynyl)-3',6''''-bis(2-((4-(*tert*-butyl)phenyl)ethynyl)-4-methylphenyl)-4,4''''-dimethyl-1,1':2',1'':4'',1''':2''',1''''-

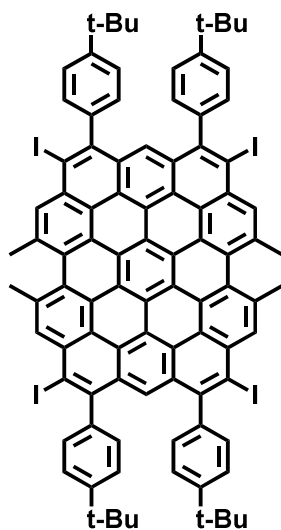
quinquephenyl (**2-120**) (0.32 g, 0.26 mmol) gelöst in 1 mL Dichlormethan in einer Portion zugespritzt. Die Lösung wurde auf 23 °C erwärmen gelassen und mit Natriumsulfit die Reaktion beendet. Es wurde mit Dichlormethan/Wasser extrahiert und das organische Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wurde in wenig DCM aufgenommen und mit kaltem Methanol versetzt, um 1,4-Bis(6,8-bis(4-(*tert*-butyl)phenyl)-5,9-diiod-3,11-dimethylbenzo[m]tetraphen-14-yl)benzol (**2-121**) als gelben Feststoff in 58% Ausbeute auszufällen.

Schmelzpunkt: 382 °C (Zersetzung)

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, Tetrachlorethan-*d*<sub>2</sub>) δ 8.25 (s, 4H), 8.10 (d, *J* = 8.5 Hz, 4H), 7.79 – 7.73 (m, 4H), 7.57 (s, 2H), 7.39 (d, *J* = 8.0 Hz, 8H), 7.12 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H), 7.07 (d, *J* = 8.1 Hz, 8H), 2.53 (s, 12H), 1.48 (s, 36H).

Aufgrund der geringen Löslichkeit der Verbindung konnte kein <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum aufgenommen werden.

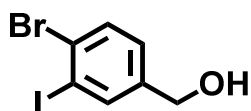
HRMS (MALDI-ToF, positiv) *m/z* berechnet für C<sub>94</sub>H<sub>82</sub>I<sub>4</sub>[M]<sup>+</sup> 1719,2595, gefunden 1719,5831

5.3.79 Tetraiod-Tetramethyl-PAH (**2-122**)

1,4-Bis(6,8-bis(4-(*tert*-butyl)phenyl)-5,9-diiod-3,11-dimethylbenzo[m]tetrphen-14-yl)benzol (**2-121**) (0.10 g, 0.05 mmol) und DDQ (0.07 g, 0.30 mmol) wurden in 50 mL trockenem Dichlormethan gelöst. Die resultierende Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und 1 mL Trifluormethansulfonsäure tropfenweise zugegeben. Es wurde 16h bei Raumtemperatur gerührt und die Reaktion mit Natriumhydrogencarbonatlösung beendet. Das Zweiphasengemisch wurde mit Dichlormethan und Wasser extrahiert und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand in wenig Dichlormethan aufgenommen und Tetraiod-Tetramethyl-PAH (**2-122**) als violetter Feststoff ausgefällt.

Aufgrund des Aggregationsverhalten der Verbindung konnten keine NMR-Spektren aufgezeichnet werden.

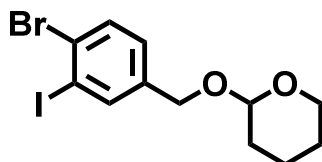
HRMS (MALDI-ToF, positiv)  $m/z$  berechnet für  $C_{90}H_{62}I_4[M]^+$  1707,5989, gefunden 1707,5977

5.3.80 (4-Brom-3-iodphenyl)methanol (**2-132**)

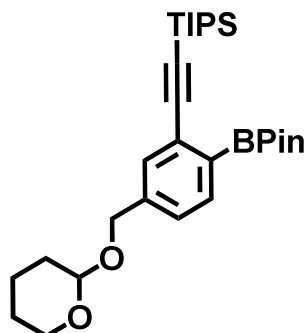
Zu einer Lösung von 4-Bromo-3-iodbenzoesäure (**2-131**) (10.00 g, 30.59 mmol) in 80 mL trockenem THF wurde bei 0°C Boran(THF-Komplex) (1M, 40 mL, 39.77 mmol) tropfenweise zugegeben. Die resultierende Lösung wurde 12h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend ein 1:1 Gemisch aus THF und Wasser vorsichtig zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde mit Hilfe von Kaliumcarbonat alkalisch gemacht und mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. (4-Brom-3-iodphenyl)methanol (**2-132**) konnte als leicht gelber Feststoff in 92% Ausbeute erhalten werden.

$^1\text{H}$  NMR (700 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  7.84 (s, 1H), 7.63 – 7.37 (m, 1H), 7.25 – 7.11 (m, 1H), 5.04 – 3.96 (m, 2H), 1.86 (s, 1H).

$^{13}\text{C}$  NMR (176 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  141.70, 138.77, 132.85, 128.80, 128.10, 101.42, 63.86.

5.3.81 2-((4-Brom-3-iodbenzyl)oxy)tetrahydro-2H-pyran (**2-134**)

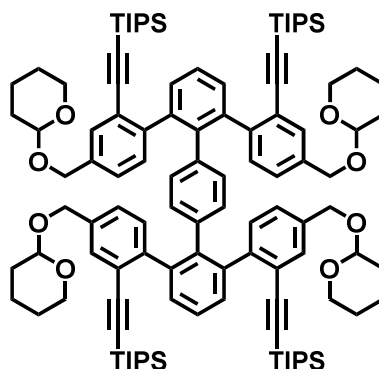
(4-Brom-3-iodphenyl)methanol (**2-132**) (7.00 g, 22.37 mmol) wurde in trockenem Dichlormethan gelöst und 3,4-Dihydro-2H-pyran (2.45 g, 29.08 mmol) zugetropft. 10 mol% *p*-Toluolsulfonsäure wurden zugegeben und die Reaktionsmischung 16h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch (Hexan:Ethylacetat 5:1) aufgereinigt, um 2-((4-Brom-3-iodbenzyl)oxy)tetrahydro-2H-pyran (**2-134**) in 83% Ausbeute als farbloses Öl zu erhalten. Die Verbindung wurde ohne weitere Aufreinigung in der nächsten Stufe verwendet.

5.3.82 Triisopropyl((5-(((tetrahydro-2H-pyran-2-yl)oxy)methyl)-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)ethynyl)silan (**2-135**)

((2-Brom-5-(((tetrahydro-2H-pyran-2-yl)oxy)methyl)phenyl)ethynyl)triisopropylsilan (7.32 g, 16.21 mmol) wurde in 100 mL trockenem THF gelöst und bei einer Temperatur von  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  *n*-Butyllithium (1.6M, 13.17 mL, 21.08 mmol) mit einer Spritzenpumpe über einen Zeitraum von 45 min zugetropft. Nach zwei Stunden bei dieser Temperatur wurde in einer Portion 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (5.28 g, 28.37 mmol) zugegeben und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Zur Reaktionslösung wurde Wasser gegeben und mit Ethylacetat extrahiert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde die Titelverbindung Triisopropyl((5-(((tetrahydro-2H-pyran-2-yl)oxy)methyl)-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)ethynyl)silan (**2-135**) als leicht gelbes Öl in 68% Ausbeute erhalten.

Die Verbindung wurde ohne weitere Aufreinigung in der nächsten Stufe verwendet.



5.3.83 TIPS4-OR4-Oligophenylene (**2-136**)

2,2'',6,6''-Tetrabrom-1,1':4',1''-terphenyl (**2-104**) (0.45 g, 0.82 mmol) und Triisopropyl((5-(((tetrahydro-2H-pyran-2-yl)oxy)methyl)-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)ethynyl)silan (**2-135**) (3.29 g, 6.59 mmol) wurden in 100 mL Dioxan gelöst und zu dieser Lösung 1.05 g Natriumcarbonat in 5 mL Wasser gegeben. Die Reaktionslösung wurde für 30 min mit Argon durchgespült und anschließend nach Zugabe von 1 mol% Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) für 72h bei 100 °C gerührt. Es wurde mit Ethylacetat/Wasser extrahiert und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand mit Ethylacetat:Hexan 10:1 → 1:1 säulenchromatographisch aufgereinigt, um die Titelverbindung Tetramethyl-Tetra-TIPS-Oligophenylene (**2-117**) als farblosen Feststoff in 63% Ausbeute zu erhalten.

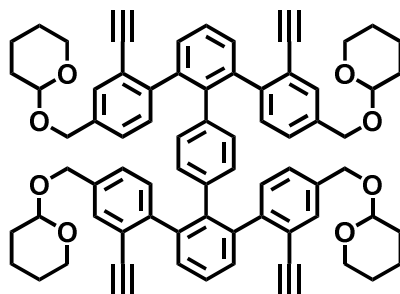
Schmelzpunkt: 346 – 348 °C

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, Tetrachlorethan-*d*<sub>2</sub>) δ 7.32 – 7.24 (m, 4H), 7.22 – 7.09 (m, 6H), 6.94 – 6.81 (m, 4H), 6.51 (d, *J* = 5.6 Hz, 4H), 6.44 – 6.25 (m, 4H), 4.77 – 4.45 (m, 9H), 4.44 – 4.29 (m, 3H), 3.91 – 3.37 (m, 8H), 1.93 – 1.75 (m, 6H), 1.68 – 1.42 (m, 18H), 0.90 (s, 84H).

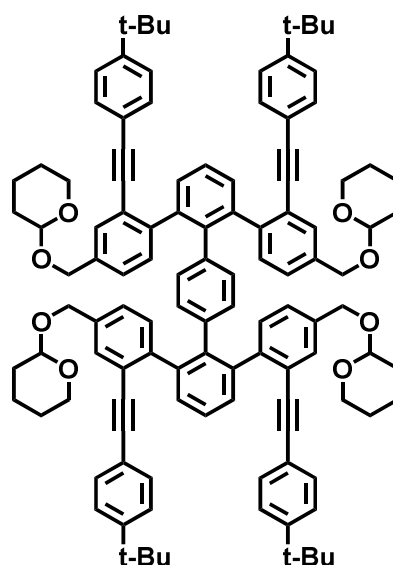
<sup>13</sup>C NMR (126 MHz, Tetrachlorethan-*d*<sub>2</sub>) δ 144.73, 144.59, 144.50, 140.34, 140.24, 139.63, 136.78, 136.14, 136.07, 131.00, 130.48, 130.20, 129.91, 129.05, 126.70, 126.60, 126.49, 125.70, 123.58, 106.88, 100.76, 98.61, 98.30, 93.85, 68.47, 65.74, 64.62, 62.49, 62.12, 30.66, 25.51, 22.94, 18.58, 11.47.

HRMS (MALDI-ToF, positiv) *m/z* berechnet für C<sub>110</sub>H<sub>150</sub>O<sub>8</sub>Si<sub>4</sub>[M]<sup>+</sup> 1711,0408, gefunden 1711,0400

5.3.84 4,4''''-Bis(cyclohexyloxy)-3',6'''-bis(4-((cyclohexyloxy)methyl)-2-ethynylphenyl)-2,2''''-diethynyl-1,1':2',1'':4'',1''':2''',1''''-quinquephenyl (**2-137**)



TIPS4-OR4-Oligophenylene (**2-136**) (0.25 g, 0.15 mmol) wurde in trockenem THF gelöst und unter Argonatmosphäre Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) (1M in THF, 0.75 mL, 0.75 mmol) zugegeben. Die Lösung wurde 90 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend durch Zugabe von Methanol 4,4''''-Bis(cyclohexyloxy)-3',6'''-bis(4-((cyclohexyloxy)methyl)-2-ethynylphenyl)-2,2''''-diethynyl-1,1':2',1'':4'',1''':2''',1''''-quinquephenyl (**2-137**) als farbloser, wachsartiger Feststoff ausgefällt. Die Verbindung wurde ohne weitere Aufreinigung und Charakterisierung direkt in der nächsten Stufe eingesetzt.

5.3.85 *t*Bu<sub>4</sub>-OR<sub>4</sub>-Oligophenylen (**2-138**)

4,4''''-Bis(cyclohexyloxy)-3',6'''-bis(4-((cyclohexyloxy)methyl)-2-ethynylphenyl)-2,2''''-diethynyl-1,1':2',1'':4'',1'''-2''',1''''-quinquephenyl (**2-137**) (0.10 g, 0.10 mmol) wurde zusammen mit 1-(*tert*-Butyl)-4-iodbenzol (**1-110**) (0.12 g, 0.48 mmol) in 5 mL Triethylamin und 5 mL THF gelöst und 20 min mit Argon durchgespült. Kupfer(I)iodid (0.01 g, 0.04 mmol) und Pd(II) (10 mol%) wurden zugegeben und erneut 15 min mit Argon durchgespült. Die resultierende Lösung wurde 12h bei 40 °C gerührt und nach Abkühlen mit Wasser versetzt. Es wurde mit Ethylacetat/Wasser extrahiert und das organische Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand konnte anschließend säulenchromatographisch (Ethylacetat:Hexan 10:1 → 1:1) aufgereinigt werden, um *t*Bu<sub>4</sub>-OR<sub>4</sub>-Oligophenylen (**2-138**) nach Ausfällen mit Methanol in 80% Ausbeute als braunen Feststoff zu erhalten.

Schmelzpunkt: 312 -313 °C

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, Tetrachlorethan-*d*<sub>2</sub>) δ 7.54 – 7.41 (m, 10H), 7.33 – 6.93 (m, 20H), 6.98 – 6.72 (m, 4H), 6.70 – 6.42 (m, 4H), 5.10 – 4.17 (m, 12H), 4.13 – 3.29 (m, 8H), 1.94 – 1.49 (m, 24H), 1.32 (s, 36H).

<sup>13</sup>C NMR (126 MHz, Tetrachlorethan-*d*<sub>2</sub>) δ 151.15, 144.15, 143.70, 140.37, 140.27, 139.05, 136.77, 136.63, 131.20, 130.90, 130.70, 130.28, 129.92, 126.47, 125.49, 125.02, 123.32, 123.16, 123.06, 120.71, 120.52, 100.76, 98.31, 92.84, 92.72, 89.28,

## 5 Experimentalteil

89.17, 68.42, 65.75, 64.67, 62.46, 62.32, 62.17, 62.15, 34.58, 31.16, 30.66, 25.52, 22.95, 19.61, 19.52, 19.46.

HRMS (MALDI-ToF, positiv) m/z berechnet für  $C_{114}H_{118}O_8[M]^+$  1614,8827, gefunden 1614,8852

## 6 LITERATUR

- (1) Lu, X. K.; Yu, M. F.; Huang, H.; Ruoff, R. S. *Nanotechnology* **1999**, *10*, 269.
- (2) 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*, 666.
- (3) Peierls, R. *Ann. I. H. Poincare* **1935**, *5*, 177.
- (4) Landau, L. D. *Phys. Z. Sowjetunion* **1937**, *11*, 26.
- (5) Stangl, J.; Holy, V.; Bauer, G. *Rev. Mod. Phys* **2004**, *76*, 725.
- (6) Meyer, J. C.; Geim, A. K.; Katsnelson, M. I.; Novoselov, K. S.; Booth, T. J.; Roth, S. *Nature* **2007**, *446*, 60.
- (7) Bolotin, K. I.; Sikes, K. J.; Jiang, Z.; Klima, M.; Fudenberg, G.; Hone, J.; Kim, P.; Stormer, H. L. *Solid State Commun.* **2008**, *146*, 351.
- (8) Bolotin, K. I.; Sikes, K. J.; Hone, J.; Stormer, H. L.; Kim, P. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*.
- (9) Novoselov, K. S.; Jiang, D.; Schedin, F.; Booth, T. J.; Khotkevich, V. V.; Morozov, S. V.; Geim, A. K. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2005**, *102*, 10451.
- (10) Castro, E. V.; Novoselov, K. S.; Morozov, S. V.; Peres, N. M. R.; Dos Santos, J.; Nilsson, J.; Guinea, F.; Geim, A. K.; Castro Neto, A. H. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*.
- (11) Yan, J.; Henriksen, E. A.; Kim, P.; Pinczuk, A. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*.
- (12) Novoselov, K. S.; McCann, E.; Morozov, S. V.; Fal'ko, V. I.; Katsnelson, M. I.; Zeitler, U.; Jiang, D.; Schedin, F.; Geim, A. K. *Nature Physics* **2006**, *2*, 177.
- (13) Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Katsnelson, M. I.; Grigorieva, I. V.; Dubonos, S. V.; Firsov, A. A. *Nature* **2005**, *438*, 197.
- (14) Khaliq, A. R.; Kafafy, R.; Salleh, H. M.; Faris, W. F. *Nanotechnology* **2012**, *23*.
- (15) Schwierz, F. *Nat. Nanotech.* **2010**, *5*, 487.
- (16) Wassei, J. K.; Kaner, R. B. *Mater. Today* **2010**, *13*, 52.
- (17) Wang, X.; Zhi, L. J.; Müllen, K. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 323.
- (18) Karton, A. *Chem. Phys. Lett.* **2014**, *614*, 156.
- (19) Ruoff, R. *Nat. Nanotech.* **2008**, *3*, 10.
- (20) Stankovich, S.; Dikin, D. A.; Dommett, G. H. B.; Kohlhaas, K. M.; Zimney, E. J.; Stach, E. A.; Piner, R. D.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S. *Nature* **2006**, *442*, 282.

- (21) Parvez, K.; Wu, Z. S.; Li, R. J.; Liu, X. J.; Graf, R.; Feng, X. L.; Müllen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6083.
- (22) Müller, M.; Kubel, C.; Müllen, K. *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2099.
- (23) Yang, X. Y.; Dou, X.; Rouhanipour, A.; Zhi, L. J.; Räder, H. J.; Müllen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4216.
- (24) Talirz, L.; Ruffieux, P.; Fasel, R. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 6222.
- (25) Narita, A.; Feng, X. L.; Hernandez, Y.; Jensen, S. A.; Bonn, M.; Yang, H. F.; 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. *Nature Chemistry* **2014**, *6*, 126.
- (26) Lu, G. H.; Yu, K. H.; Wen, Z. H.; Chen, J. H. *Nanoscale* **2013**, *5*, 1353.
- (27) Denis, P. A. *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *492*, 251.
- (28) Mak, K. F.; Lui, C. H.; Shan, J.; Heinz, T. F. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*.
- (29) Jiang, D.; Chen, Z. *Graphene Chemistry: Theoretical Perspectives*, 2013.
- (30) Barone, V.; Hod, O.; Scuseria, G. E. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 2748.
- (31) Han, M. Y.; Ozyilmaz, B.; Zhang, Y. B.; Kim, P. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*.
- (32) Li, Y. Y.; Chen, M. X.; Weinert, M.; Li, L. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4311.
- (33) Wolf, S. A.; Awschalom, D. D.; Buhrman, R. A.; Daughton, J. M.; von Molnar, S.; Roukes, M. L.; Chtchelkanova, A. Y.; Treger, D. M. *Science* **2001**, *294*, 1488.
- (34) Son, Y. W.; Cohen, M. L.; Louie, S. G. *Nature* **2006**, *444*, 347.
- (35) Mondal, R.; Tonshoff, C.; Khon, D.; Neckers, D. C.; Bettinger, H. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14281.
- (36) Son, Y. W.; Cohen, M. L.; Louie, S. G. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*.
- (37) Zeng, W.; Phan, H.; Heng, T. S.; Gopalakrishna, T. Y.; Aratani, N.; Zeng, Z.; Yamada, H.; Ding, J.; Wu, J. *Chem* **2017**, *2*, 81.
- (38) Kimouche, A.; Ervasti, M. M.; Drost, R.; Halonen, S.; Harju, A.; Joensuu, P. M.; Sainio, J.; Liljeroth, P. *Nat. Commun.* **2015**, *6*.
- (39) Tanaka, K.; Yamashita, S.; Yamabe, H.; Yamabe, T. *Synth. Met.* **1987**, *17*, 143.
- (40) Nakada, K.; Fujita, M.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. *Physical Review B* **1996**, *54*, 17954.
- (41) Bai, J. W.; Duan, X. F.; Huang, Y. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 2083.

- (42) Terrones, H.; Lv, R. T.; Terrones, M.; Dresselhaus, M. S. *Rep. Prog. Phys.* **2012**, 75.
- (43) Terrones, M.; Botello-Mendez, A. R.; Campos-Delgado, J.; Lopez-Urias, F.; Vega-Cantu, Y. I.; Rodriguez-Macias, F. J.; Elias, A. L.; Munoz-Sandoval, E.; Cano-Marquez, A. G.; Charlier, J. C.; Terrones, H. *Nano Today* **2010**, 5, 351.
- (44) Li, X. L.; Wang, X. R.; Zhang, L.; Lee, S. W.; Dai, H. J. *Science* **2008**, 319, 1229.
- (45) Han, M. Y.; Brant, J. C.; Kim, P. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, 104.
- (46) Wu, J. S.; Gherghel, L.; Watson, M. D.; Li, J. X.; Wang, Z. H.; Simpson, C. D.; Kolb, U.; Müllen, K. *Macromolecules* **2003**, 36, 7082.
- (47) Fogel, Y.; Zhi, L. J.; Rouhanipour, A.; Andrienko, D.; Rader, H. J.; Müllen, K. *Macromolecules* **2009**, 42, 6878.
- (48) Narita, A.; Feng, X. L.; Hernandez, Y.; Jensen, S. A.; Bonn, M.; Yang, H. F.; 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.; Mullen, K. *Nature Chemistry* **2014**, 6, 126.
- (49) 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.; Mullen, K. *Acs Nano* **2014**, 8, 11622.
- (50) Zschieschang, U.; Klauk, H.; Mueller, I. B.; Strudwick, A. J.; Hintermann, T.; Schwab, M. G.; Narita, A.; Feng, X. L.; Muellen, K.; Weitz, R. T. *Advanced Electronic Materials* **2015**, 1.
- (51) Dössel, L.; Gherghel, L.; Feng, X. L.; Müllen, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, 50, 2540.
- (52) Schwab, M. G.; Narita, A.; Hernandez, Y.; Balandina, T.; Mali, K. S.; De Feyter, S.; Feng, X. L.; Müllen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 18169.
- (53) Vo, T. H.; Shekhirev, M.; Kunkel, D. A.; Morton, M. D.; Berglund, E.; Kong, L. M.; Wilson, P. M.; Dowben, P. A.; Enders, A.; Sinitskii, A. *Nat. Commun.* **2014**, 5.
- (54) Yang, W. L.; Lucotti, A.; Tommasini, M.; Chalifoux, W. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 9137.
- (55) Horn, T.; Wegener, S.; Müllen, K. *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, 196, 2463.
- (56) Landis, C. A.; Parkin, S. R.; Anthony, J. E. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Brief Communications & Review Papers* **2005**, 44, 3921.
- (57) Zade, S. S.; Bendikov, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, 49, 4012.
- (58) Kaur, I.; Jazdyk, M.; Stein, N. N.; Prusevich, P.; Miller, G. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 1261.

- (59) Bonifacio, M. C.; Robertson, C. R.; Jung, J. Y.; King, B. T. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 8522.
- (60) Chmil, K.; Scherf, U. *Makromolekulare Chemie-Rapid Communications* **1993**, *14*, 217.
- (61) Steliou, K.; Salama, P.; Yu, X. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1456.
- (62) Sakaguchi, H.; Kawagoe, Y.; Hirano, Y.; Iruka, T.; Yano, M.; Nakae, T. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 4134.
- (63) Sakaguchi, H.; Song, S.; Kojima, T.; Nakae, T. *Nat Chem* **2016**, *advance online publication*.
- (64) Cai, J. M.; Ruffieux, P.; Jaafar, R.; Bieri, M.; Braun, T.; Blankenburg, S.; Muoth, M.; Seitsonen, A. P.; Saleh, M.; Feng, X. L.; Mullen, K.; Fasel, R. *Nature* **2010**, *466*, 470.
- (65) Jacobse, P. H.; van den Hoogenband, A.; Moret, M.-E.; Klein Gebbink, R. J. M.; Swart, I. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 13052.
- (66) de Oteyza, D. G.; Garcia-Lekue, A.; Vilas-Varela, M.; Merino-Diez, N.; Carbonell-Sanroma, E.; Corso, M.; Vasseur, G.; Rogero, C.; Guitian, E.; Pascual, J. I.; Ortega, J. E.; Wakayama, Y.; Pena, D. *Acs Nano* **2016**, *10*, 9000.
- (67) Sanchez-Sanchez, C.; Dienel, T.; Deniz, O.; Ruffieux, P.; Berger, R.; Peng, X. L.; Müllen, K.; Fasel, R. *Acs Nano* **2016**, *10*, 8006.
- (68) Basagni, A.; Sedona, F.; Pignedoli, C. A.; Cattelan, M.; Nicolas, L.; Casarin, M.; Sambì, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1802.
- (69) Zhang, H. M.; Lin, H. P.; Sun, K. W.; Chen, L.; Zagranyski, Y.; Aghdassi, N.; Duhm, S.; Li, Q.; Zhong, D. Y.; Li, Y. Y.; Mullen, K.; Fuchs, H.; Chi, L. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4022.
- (70) Konishi, A.; Hirao, Y.; Matsumoto, K.; Kurata, H.; Kishi, R.; Shigeta, Y.; Nakano, M.; Tokunaga, K.; Kamada, K.; Kubo, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1430.
- (71) Chen, Y. C.; de Oteyza, D. G.; Pedramrazi, Z.; Chen, C.; Fischer, F. R.; Crommie, M. F. *Acs Nano* **2013**, *7*, 6123.
- (72) Kawai, S.; Saito, S.; Osumi, S.; Yamaguchi, S.; Foster, A. S.; Spijker, P.; Meyer, E. *Nat. Commun.* **2015**, *6*.
- (73) Cloke, R. R.; Marangoni, T.; Nguyen, G. D.; Joshi, T.; Rizzo, D. J.; Bronner, C.; Cao, T.; Louie, S. G.; Crommie, M. F.; Fischer, F. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8872.
- (74) Bronner, C.; Stremlau, S.; Gille, M.; Brausse, F.; Haase, A.; Hecht, S.; Tegeder, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 4422.



- (75) Zhang, Y.; Zhang, Y. F.; Li, G.; Lu, J. C.; Lin, X.; Du, S. X.; Berger, R.; Feng, X. L.; Müllen, K.; Gao, H. J. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *105*.
- (76) Cai, J. M.; Pignedoli, C. A.; Talirz, L.; Ruffieux, P.; Sode, H.; Liang, L. B.; Meunier, V.; Berger, R.; Li, R. J.; Feng, X. L.; Mullen, K.; Fasel, R. *Nat. Nanotech.* **2014**, *9*, 896.
- (77) Bachar, N.; Liberman, L.; Muallem, F.; Feng, X.; Müllen, K.; Haick, H. *ACS Appl Mater Interfaces* **2013**, *5*, 11641.
- (78) Ponomarenko, L. A.; Schedin, F.; Katsnelson, M. I.; Yang, R.; Hill, E. W.; Novoselov, K. S.; Geim, A. K. *Science* **2008**, *320*, 356.
- (79) Wu, J.; Pisula, W.; Müllen, K. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 718.
- (80) Machado, B. F.; Serp, P. *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2*, 54.
- (81) Clar, E. *The aromatic sextet*; J. Wiley: London, 1972.
- (82) Clar, E. *Polycyclic Hydrocarbons*; Academic Press: New York, 1964.
- (83) Ito, S.; Herwig, P. T.; Bohme, T.; Rabe, J. P.; Rettig, W.; Müllen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7698.
- (84) Yamaguchi, R.; Ito, S.; Lee, B. S.; Hiroto, S.; Kim, D.; Shinokubo, H. *Chem. Asian. J.* **2013**, *8*, 178.
- (85) Wong, W. W. H.; Subbiah, J.; Puniredd, S. R.; Purushothaman, B.; Pisula, W.; Kirby, N.; Muellen, K.; Jones, D. J.; Holmes, A. B. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 21131.
- (86) Jones, D. J.; Purushothaman, B.; Ji, S.; Holmes, A. B.; Wong, W. W. H. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8066.
- (87) Tan, Y.-Z.; Osella, S.; Liu, Y.; Yang, B.; Beljonne, D.; Feng, X.; Müllen, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 2927.
- (88) Watson, M. D.; Fechtenkötter, A.; Müllen, K. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1267.
- (89) Wu, J. S.; Pisula, W.; Müllen, K. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 718.
- (90) Wu, J. S.; Watson, M. D.; Tchebotareva, N.; Wang, Z. H.; Müllen, K. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 8194.
- (91) Simpson, C. D.; Mattersteig, G.; Martin, K.; Gherghel, L.; Bauer, R. E.; Rader, H. J.; Müllen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3139.
- (92) Simpson, C. D.; Brand, J. D.; Berresheim, A. J.; Przybilla, L.; Rader, H. J.; Müllen, K. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1424.
- (93) Samori, P.; Fechtenkötter, A.; Jackel, F.; Bohme, T.; Müllen, K.; Rabe, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11462.

- (94) Iyer, V. S.; Wehmeier, M.; Brand, J. D.; Keegstra, M. A.; Müllen, K. *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1997**, *36*, 1604.
- (95) Feng, X. L.; Wu, J. S.; Ai, M.; Pisula, W.; Zhi, L. J.; Rabe, J. P.; Müllen, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 3033.
- (96) Rieger, R.; Müllen, K. *J. Phys. Org. Chem.* **2010**, *23*, 315.
- (97) Kastler, M.; Schmidt, J.; Pisula, W.; Sebastiani, D.; Müllen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9526.
- (98) Adam, D.; Schuhmacher, P.; Simmerer, J.; Häußling, L.; Siemensmeyer, K.; Etzbach, K. H.; Ringsdorf, H.; Haarer, D. *Nature* **1994**, *371*, 141.
- (99) Clar, E.; Ironside, C. T.; Zander, M. *J. Chem. Soc.* **1959**, 142.
- (100) Hendel, W.; Khan, Z. H.; Schmidt, W. *Tetrahedron* **1986**, *42*, 1127.
- (101) Dötz, F.; Brand, J. D.; Ito, S.; Gherghel, L.; Mullen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7707.
- (102) Randic, M.; Guo, X. F. *Polycyclic Aromat. Compd.* **2000**, *18*, 49.
- (103) Reid, D. H. *Tetrahedron* **1958**, *3*, 339.
- (104) Goto, K.; Kubo, T.; Yamamoto, K.; Nakasuji, K.; Sato, K.; Shiomi, D.; Takui, T.; Kubota, M.; Kobayashi, T.; Yakusi, K.; Ouyang, J. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1619.
- (105) Inoue, J.; Fukui, K.; Kubo, T.; Nakazawa, S.; Sato, K.; Shiomi, D.; Morita, Y.; Yamamoto, K.; Takui, T.; Nakasuji, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12702.
- (106) Clar, E. *Chem. Ber. Recl.* **1948**, *81*, 52.
- (107) Zhang, K.; Huang, K. W.; Li, J. L.; Luo, J.; Chi, C. Y.; Wu, J. S. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4854.
- (108) Lambert, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 1756.
- (109) Konishi, A.; Hirao, Y.; Nakano, M.; Shimizu, A.; Botek, E.; Champagne, B.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Matsumoto, K.; Kurata, H.; Kubo, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11021.
- (110) Clar, E.; Zander, M. *J. Chem. Soc.* **1957**, 4616.
- (111) Broene, R. D.; Diederich, F. *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 5227.
- (112) Cheng, R.; Bai, J. W.; Liao, L.; Zhou, H. L.; Chen, Y.; Liu, L. X.; Lin, Y. C.; Jiang, S.; Huang, Y.; Duan, X. F. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2012**, *109*, 11588.
- (113) Yang, L.; Park, C. H.; Son, Y. W.; Cohen, M. L.; Louie, S. G. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*.

- (114) Gunlycke, D.; Areshkin, D. A.; White, C. T. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*.
- (115) Stampfer, C.; Güttinger, J.; Hellmueller, S.; Molitor, F.; Ensslin, K.; Ihn, T. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*.
- (116) Wassmann, T.; Seitsonen, A. P.; Saitta, A. M.; Lazzeri, M.; Mauri, F. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*.
- (117) Lipton-Duffin, J. A.; Ivasenko, O.; Perepichka, D. F.; Rosei, F. *Small* **2009**, *5*, 592.
- (118) Söde, H.; Talirz, L.; Groning, O.; Pignedoli, C. A.; Berger, R.; Feng, X. L.; Müllen, K.; Fasel, R.; Ruffieux, P. *Physical Review B* **2015**, *91*.
- (119) Bennett, P. B.; Pedramrazi, Z.; Madani, A.; Chen, Y. C.; de Oteyza, D. G.; Chen, C.; Fischer, F. R.; Crommie, M. F.; Bokor, J. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *103*.
- (120) Ulbricht, R.; Hendry, E.; Shan, J.; Heinz, T. F.; Bonn, M. *Rev. Mod. Phys* **2011**, *83*, 543.
- (121) Jensen, S. A.; Ulbricht, R.; Narita, A.; Feng, X. L.; Müllen, K.; Hertel, T.; Turchinovich, D.; Bonn, M. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 5925.
- (122) Hendry, E.; Koeberg, M.; Schins, J. M.; Siebbeles, L. D. A.; Bonn, M. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *432*, 441.
- (123) Beard, M. C.; Turner, G. M.; Schmittenmaer, C. A. *Physical Review B* **2000**, *62*, 15764.
- (124) Raza, H.; Kan, E. C. *Physical Review B* **2008**, *77*.
- (125) Hu, Y.; Wang, X.-Y.; Peng, P.-X.; Wang, X.-C.; Cao, X.-Y.; Feng, X.; Müllen, K.; Narita, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, n/a.
- (126) Jiao, L. Y.; Zhang, L.; Wang, X. R.; Diankov, G.; Dai, H. J. *Nature* **2009**, *458*, 877.
- (127) Wang, X. R.; Dai, H. J. *Nature Chemistry* **2010**, *2*, 661.
- (128) Müller, M.; Petersen, J.; Strohmaier, R.; Gunther, C.; Karl, N.; Müllen, K. *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1996**, *35*, 886.
- (129) Yamamoto, T.; Wakabayashi, S.; Osakada, K. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *428*, 223.
- (130) Han, W.; Kawakami, R. K.; Gmitra, M.; Fabian, J. *Nat. Nanotech.* **2014**, *9*, 794.
- (131) Talirz, L.; Söde, H.; Cai, J. M.; Ruffieux, P.; Blankenburg, S.; Jafaar, R.; Berger, R.; Feng, X. L.; Müllen, K.; Passerone, D.; Fasel, R.; Pignedoli, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2060.

- (132) Magda, G. Z.; Jin, X. Z.; Hagymasi, I.; Vancso, P.; Osvath, Z.; Nemes-Incze, P.; Hwang, C. Y.; Biro, L. P.; Tapaszto, L. *Nature* **2014**, *514*, 608.
- (133) Wassmann, T.; Seitsonen, A. P.; Saitta, A. M.; Lazzeri, M.; Mauri, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3440.
- (134) Sun, Z.; Zeng, Z.; Wu, J. *Chem. Asian. J.* **2013**, *8*, 2894.
- (135) Sun, Z.; Ye, Q.; Chi, C.; Wu, J. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7857.
- (136) Kubo, T. *Chemical Record* **2015**, *15*, 218.
- (137) Kubo, T. *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 111.
- (138) Siegel, J. S.; Wu, Y. T. In *Polyarenes I*; Siegel, J. S., Wu, Y. T., Eds. 2014; Vol. 349, p 1.
- (139) Wu, D. Q.; Pisula, W.; Haberecht, M. C.; Feng, X. L.; Mullen, K. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 5686.
- (140) Zimmermann, T.; Fischer, G. W. *Journal Fur Praktische Chemie* **1987**, *329*, 975.
- (141) Pijper, D.; Jongejan, M. G. M.; Meetsmia, A.; Feringa, B. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4541.
- (142) Katritzky, A. R.; Ramsden, C. A.; Joule, J. A.; Zhdankin, V. V. In *Handbook of Heterocyclic Chemistry (Third Edition)*; Elsevier: Amsterdam, 2010, p 242.
- (143) Collie, J. N.; Tickle, T. *Journal of the Chemical Society, Transactions* **1899**, *75*, 710.
- (144) Gross, L.; Mohn, F.; Moll, N.; Liljeroth, P.; Meyer, G. *Science* **2009**, *325*, 1110.
- (145) Enoki, T.; Ando, T. *PHYSICS AND CHEMISTRY OF GRAPHENE, Graphene to Nanographene Preface*, 2013.
- (146) Giese, M.; Albrecht, M.; Wiemer, K.; Valkonen, A.; Rissanen, K. *New J. Chem.* **2012**, *36*, 1368.
- (147) Dimroth, K.; Laubert, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1969**, *8*, 370.
- (148) Katritzky, A. R.; Rizvi, S. Q. A.; Suwinski, J. W. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions I* **1975**, 2489.
- (149) Fürstner, A.; Mamane, V. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 6264.
- (150) Shirakawa, E.; Imazaki, Y.; Hayashi, T. *Chem. Commun.* **2009**, 5088.
- (151) Imazaki, Y.; Shirakawa, E.; Ueno, R.; Hayashi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14760.

- (152) van der Lit, J.; Boneschanscher, M. P.; Vanmaekelbergh, D.; Ijas, M.; Uppstu, A.; Ervasti, M.; Harju, A.; Liljeroth, P.; Swart, I. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2023.
- (153) Ritter, K. A.; Lyding, J. W. *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 235.
- (154) Tao, C. G.; Jiao, L. Y.; Yazyev, O. V.; Chen, Y. C.; Feng, J. J.; Zhang, X. W.; Capaz, R. B.; Tour, J. M.; Zettl, A.; Louie, S. G.; Dai, H. J.; Crommie, M. F. *Nature Physics* **2011**, *7*, 616.
- (155) Orchin, M.; Woolfolk, E. O. *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, *67*, 122.
- (156) Pradhan, A.; Dechambenoit, P.; Bock, H.; Duroola, F. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 2266.
- (157) Zhai, L. Y.; Shukla, R.; Wadumethrige, S. H.; Rathore, R. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 4748.
- (158) Lorbach, D.; Keerthi, A.; Figueira-Duarte, T. M.; Baumgarten, M.; Wagner, M.; Müllen, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 418.
- (159) Lorbach, D.; Wagner, M.; Baumgarten, M.; Müllen, K. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10578.
- (160) Popov, I. A.; Boldyrev, A. I. *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 3485.
- (161) Medeiros, P. V. C.; Gueorguiev, G. K.; Stafstrom, S. *Physical Review B* **2012**, *85*.
- (162) Disch, R. L.; Schulman, J. M.; Peck, R. C. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 3998.
- (163) Dias, J. R. *Comp. Theor. Chem.* **2002**, *581*, 59.
- (164) Gutman, I.; Cyvin, S. J.; Ivanov-Petrovic, V. *Z. Naturforsch., A: Phys. Sci.* **1998**, *53*, 699.
- (165) Berger, H. *Journal Fur Praktische Chemie-Leipzig* **1932**, *133*, 331.
- (166) Eisch, J. J.; Dutta, S. *Organometallics* **2004**, *23*, 4181.
- (167) Yao, T. L.; Campo, M. A.; Larock, R. C. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 3511.
- (168) Hseuh, H. H.; Hsu, M. Y.; Wu, T. L.; Liu, R. S. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 8448.
- (169) Bellina, F.; Colzi, F.; Mannina, L.; Rossi, R.; Viel, S. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 10175.
- (170) Goldfinger, M. B.; Crawford, K. B.; Swager, T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4578.
- (171) Maghsoumi, A.; Brambilla, L.; Castiglioni, C.; Mullen, K.; Tommasini, M. *Journal of Raman Spectroscopy* **2015**, *46*, 757.

- (172) Jung, T. A.; Schlittler, R. R.; Gimzewski, J. K. *Nature* **1997**, *386*, 696.
- (173) Fort, E. H.; Scott, L. T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 6626.
- (174) Fort, E. H.; Donovan, P. M.; Scott, L. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16006.
- (175) Sygula, A.; Karlen, S. D.; Sygula, R.; Rabideau, P. W. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3135.
- (176) Some, S.; Dutta, B.; Ray, J. K. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 1221.
- (177) Xia, Y.; Liu, Z. X.; Xiao, Q.; Qu, P. Y.; Ge, R.; Zhang, Y.; Wang, J. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 5714.
- (178) Fu, P. P.; Lee, H. M.; Harvey, R. G. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 2797.
- (179) Garden, S. J.; Torres, J. C.; Ferreira, A. A.; Silva, R. B.; Pinto, A. C. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1501.
- (180) Lisowski, V.; Robba, M.; Rault, S. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 4193.
- (181) Miljanic, O. S.; Vollhardt, K. P. C.; Whitener, G. D. *Synlett* **2003**, 29.
- (182) Diemer, V.; Leroux, F. R.; Colobert, F. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 327.
- (183) Matuszewska, A.; Uchman, M.; Adamczyk-Woźniak, A.; Sporzyński, A.; Pispas, S.; Kováčik, L.; Štěpánek, M. *Biomacromolecules* **2015**, *16*, 3731.
- (184) Vuoti, S.; Autio, J.; Laitila, M.; Haukka, M.; Pursiainen, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 397.
- (185) Leroux, F. R.; Simon, R.; Nicod, N. *Letters in Organic Chemistry* **2006**, *3*, 948.
- (186) Felber, B.; Diederich, F. *Helvetica Chimica Acta* **2005**, *88*, 120.

## 7 PUBLIKATIONEN UND PATENTE

1. Schwab, Matthias Georg; Müllen, Klaus; Feng, Xinliang; Dumslaff, Tim; Ruffieux, Pascal; Fasel, Roman; „Ortho-terphenyls for the preparation of graphene nanoribbons for electronic, optical, or optoelectronic devices“; Patentnummer: WO 2015173215
2. Schwab, Matthias Georg; Müllen, Klaus; Feng, Xinliang; Yang, Bo; Dumslaff, Tim; Fasel, Roman; Ruffieux, Pascal; Liu, Jia; Cai, Jinming; Sanchez-Sanchez, Carlos; “Graphene nanoribbons with controlled zig-zag edge and cove edge configuration“; Patentnummer: WO 2015121785, EP 2907791
3. Okan, D.; Sánchez-Sánchez, C.; Dumslaff, T.; Feng, X.; Narita, A.; Müllen, K.; Kharche, N.; Meunier, V.; Fasel, R.; Ruffieux, P.; “Revealing the Electronic Structure of Silicon Intercalated Armchair Graphene Nanoribbons by Scanning Tunneling Spectroscopy“, *Nano Lett.*, **2017**, 17 (4), 2197–2203
4. Dumslaff, T.; Yang, B.; Maghsoumi, A.; Velpula, G.; Mali, K. S.; Castiglioni, C.; De Feyter, S.; Tommasini, M.; Narita, A.; Feng, X.; Müllen, K.; “Adding Four Extra K-Regions to Hexa-*peri*-hexabenzocoronene“; *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 4726
5. Chen, Z.; Wang, H. I.; Teyssandier, J.; Mali, K. S.; Dumslaff, T.; Ivanov, I.; Zhang, W.; Ruffieux, P.; Fasel, R.; Räder, H. J.; Turchinovich, D.; De Feyter, S.; Feng, X.; Kläui, M.; Narita, A.; Bonn, M.; Müllen, K.; Chemical Vapor Deposition Synthesis and Terahertz Photoconductivity of Low-Band-Gap N = 9 Armchair Graphene Nanoribbons“; *J. Am. Chem. Soc.* **2017**
6. Talirz, L.; Söde, H.; Dumslaff, T.; Wang, S.; Sanchez-Valencia, J. R.; Liu, J.; Shinde, P.; Pignedoli, C. A.; Liang, L.; Meunier, V.; Plumb, N. C.; Shi, M.; Feng, X.; Narita, A.; Müllen, K.; Fasel, R.; Ruffieux, P.; “On-Surface Synthesis and Characterization of 9-Atom Wide Armchair Graphene Nanoribbons“; *ACS Nano* **2017**, 11, 1380
7. 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.; “On-surface Synthesis of Graphene Nanoribbons with Zigzag Edge Topology“; *Nature* **2016**, 531, 489
8. Llinas, J. P.; Fairbrother, A.; Borin Barin, G.; Shi, W.; Lee, K.; Wu, S.; Choi, B. Y.; Braganza, R.; Lear, J.; Kau, N.; Choi, W.; Chen, C.; Pedramrazi, Z.; Dumslaff, T.; Narita, A.; Feng, X.; Müllen, K.; Fischer, F.; Zettl, A.; Ruffieux, P.; Yablonovitch; E.; Crommie, M.; Fasel, R.; Bokor, J.; “Short-channel Field Effect Transistors with 9-atom and 13-atom Wide Graphene Nanoribbons“, *Nature Communications*, eingereicht