



# **Von eindimensionalen Graphennanostreifen zu dreidimensionalen Benzol-verknüpften Strukturen**

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

Bastian Dumslaff

geboren in Koblenz

Mainz, 2018



Dekan: [REDACTED]

1. Berichterstatter: [REDACTED]

2. Berichterstatter: [REDACTED]

Tag der mündlichen Prüfung: 06.02.2019



Die folgende Arbeit wurde im Zeitraum von August 2014 bis Mai 2018 am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz unter der Betreuung von [REDACTED] [REDACTED] durchgeführt.

Diese Dissertation wurde eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

Mainz, 26.02.2019



# I. Inhaltsverzeichnis

I.	Inhaltsverzeichnis.....	I
II.	Abkürzungsverzeichnis .....	V
III.	Einleitung.....	1
	3.1 Kohlenstoffreiche eindimensionale Strukturen.....	2
	3.2 Kohlenstoffreiche zweidimensionale Strukturen .....	4
	3.2.1 Graphen .....	4
	3.2.2 Nanographene und Graphenausschnitte.....	7
	3.2.3 Graphennanostreifen.....	13
	3.2.3.1 Top-Down-Methoden.....	13
	3.2.3.2 Bottom-Up-Methoden - Graphen mit Armlehnenstruktur .....	14
	3.2.3.3 Bottom-Up-Synthese - Graphen mit Zickzackstruktur .....	18
	3.2.3.4 Synthese von GNR in Lösung .....	20
	3.3 Kohlenstoffreiche dreidimensionale Strukturen.....	25
IV.	Zielsetzung und Motivation.....	29
V.	Hauptteil.....	35
	Kapitel 1 – Funktionalisierte Graphennanostreifen .....	35
	Kapitel 1.1 - Erweiterte 9-AGNR .....	35
	Kapitel 1.2 - AGNR mit K-Regionen als topologische Isolatoren.....	57
	Kapitel 1.3 - Erweiterte 9-AGNR-Ausschnitte in Lösung .....	64
	Kapitel 1.4 - Zusammenfassung und Ausblick .....	75
	Kapitel 2 - Cyclohexa- <i>m</i> -phenylen als Vorläufer für Hexa- <i>peri</i> -hexabenzocoronene .....	77
	Kapitel 2.1 - Zusammenfassung und Ausblick .....	93
	Kapitel 3 - Kovalent gebundene, ineinander verkettete Cyclohexa- <i>m</i> -phenylene ..	95
	Kapitel 3.1 Zusammenfassung und Ausblick.....	131
VI.	Experimentalteil .....	133
	5.1 Allgemeine Bedingungen und Informationen .....	133

5.1.1 Lösungsmittel und Chemikalien .....	133
5.1.2 Inertgas.....	133
5.1.3 Chromatographie .....	133
5.1.4 Mikrowellenreaktionen .....	133
5.2 Analytische-Messmethoden .....	134
5.2.1 Massenspektrometrie .....	134
5.2.2 NMR-Spektroskopie.....	134
5.2.3 Elementaranalysen .....	135
5.2.5 Kristallstrukturanalyse.....	135
5.2.6 STM-Visualisierung und NC-AFM-Aufnahmen .....	135
5.2.7 Schmelzpunktbestimmung.....	136
5.2.8 DLS-Messungen .....	136
5.2.9 Brillouin Lichtstreuungs-Messungen .....	136
5.3 Synthese .....	138
3',6'-Diiod-1,1':2',1'':3'',1'''-quaterphenyl (1) .....	138
(2,3-Dibrom-1,4-phenylen)bis(trimethylsilan) (3) .....	140
[1,1':2',1'':3'',1'''-Quaterphenyl]-3',6'-diylbis(trimethylsilan) (5).....	141
(6-Brom-[1,1':3',1''-terphenyl]-2,5-diyl)bis(trimethylsilan) (6).....	142
3',6'-Dibrom-4''-phenyl-1,1':2',1'':3'',1'''-quaterphenyl (7).....	143
(6-Brom-4'-phenyl-[1,1':3',1''-terphenyl]-2,5-diyl)bis(trimethylsilan) (8) .....	144
(4''-Phenyl-[1,1':2',1'':3'',1'''-quaterphenyl]-3',6'-diyl)bis(trimethylsilan) (9) .....	145
4-Brom-1,2-diiodbenzol (11) .....	146
4'-Brom-1,1':2',1''-terphenyl (13) .....	147
2-([1,1':2',1''-terphenyl]-4'-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (14).....	149
2-(3',6'-Dibrom-[1,1':2',1''-terphenyl]-3-yl)naphthalin (15-Br).....	151
2-(3',6'-Diiod-[1,1':2',1''-terphenyl]-3-yl)naphthalin (15-I).....	153
(3-(Naphthalin-2-yl)phenyl)boronsäure (16).....	155
(6-Brom-3'-(naphth-2-yl)-[1,1'-biphenyl]-2,5-diyl)bis(trimethylsilan) (17) .....	156
(3-(Naphth-2-yl)-[1,1':2',1''-terphenyl]-3',6'-diyl)bis(trimethylsilan) (18) .....	157

1,4-Dibrom-2,3-diiodbenzol (19).....	158
2-(3',6'-Dibrom-2'-iod-[1,1'-biphenyl]-3-yl)naphthalin (20).....	159
(2,5-Dibromphenyl)-2-(hydroxyimino)Acetamid (22) .....	160
4,7-Dibromindolin-2,3-dion (23).....	161
2-Amino-3,6-dibrombenzoesäure (24) .....	162
(4,4''-Dimethyl-[1,1':2',1''-terphenyl]-3',6'-diyl)bis(trimethylsilan) (25) .....	163
3',6'-Dibrom-4,4''-dimethyl-1,1':2',1''-terphenyl (26-Br) .....	164
3',6'-Diiod-4,4''-dimethyl-1,1':2',1''-terphenyl (26-I) .....	165
2,2'-(3,6-Dibrom-1,2-phenylen)dinaphthalin (27).....	167
2,2'-(3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan)-1,2-phenylen)dinaphthalin (28) .....	168
2,2'-(3-Methoxy-1,2-phenylen)dinaphthalin (30).....	169
2,2'-(3-Hydroxy-1,2-phenylen)dinaphthalin (30-OH).....	170
2,3-Di(naphthalin-2-yl)phenyl trifluormethansulfonat (31).....	171
2,2',2'',2''',2''''-([1,1':4',1''-Terphenyl]-2,2',2'',3,3',3'''-hexayl)hexanaphthalin (32).....	172
2,6-Bis(3-chlorphenyl)-4-(3,5-di-tert-butylphenyl)pyrylium-tetrafluorborat (38) .	173
Natrium-2,2'-(1,4-phenylen)diacetat (39).....	174
3,3''''-Dichlor-3',6''-bis(3-chlorphenyl)-4''',5'-bis(3,5-di-tert-butylphenyl)- 1,1':2',1'':4'',1''':2''',1''''-quinquephenyl (40).....	175
Tetra- <i>tert</i> -butyl-(cyclohexa- <i>m</i> -phenylen) (41) .....	177
2,11-Bis(3,5-di-tert-butylphenyl)hexabenz[bc,ef,hi,kl,no,qr]coronen (42) .....	179
Unsubstituiertes Bis(Cyclohexa- <i>meta</i> -phenylen) (43) .....	180
Octa-( <i>m</i> -chlorphenyl)-sexiphenyl (44) .....	181
2,6-Bis(3-chlorphenyl)-4-phenylpyrylium tetrafluorborat (45) .....	183
2,2'-(3,3''-Dichlor-3',6''-bis(3-chlorphenyl)-[1,1':2',1'':2'',1'''-quaterphenyl]-4'',5'- diyl)diessigsäure (46-H) .....	184
Natrium-2,2'-(3,3''-Dichlor-3',6''-bis(3-chlorphenyl)-[1,1':2',1'':2'',1'''- quaterphenyl]-4'',5'-diyl)diacetat (46-Na) .....	185
1,3-Dibrom-2-iod-5-methylbenzol (47).....	186

2,2',6,6'-Tetrabrom-4,4'-dimethyl-1,1'-biphenyl (48).....	187
3,3'''-Dichlor-3',6''-bis(3-chlorphenyl)-4'',5'-dimethyl-1,1':2',1'':2'',1'''-quaterphenyl (49) .....	188
4'',5'-Bis(brommethyl)-3,3'''-dichlor-3',6''-bis(3-chlorphenyl)-1,1':2',1'':2'',1'''-quaterphenyl (50) .....	190
2,2'-(3,3'''-Dichlor-3',6''-bis(3-chlorphenyl)-[1,1':2',1'':2'',1'''-quaterphenyl]-4'',5'-diyl)diacetonitril (51).....	192
Tetra- <i>tert</i> -butyl-octa-( <i>m</i> -chlorphenyl)-sexiphenyl (52).....	194
Tetra- <i>tert</i> -butyl-substituiertes Bis(Cyclohexa- <i>meta</i> -phenylen) (53).....	195
1-(3-( <i>tert</i> -Butyl)-5-chlorphenyl)ethan-1-on (54).....	196
2,6-Bis(3-( <i>tert</i> -butyl)-5-chlorphenyl)-4-(3,5-di- <i>tert</i> -butylphenyl)pyrylium tetrafluorborat (55).....	197
3-( <i>tert</i> -Butyl)phenyl trifluormethansulfonat (57) .....	198
3-( <i>tert</i> -Butyl)benzonnitril (58) .....	199
3-( <i>tert</i> -Butyl)-5-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzonnitril (59)...	200
3-( <i>tert</i> -Butyl)-5-chlorbenzonnitril (60).....	201
Octa- <i>tert</i> -butyl-octa-( <i>m</i> -chlorphenyl)-sexiphenyl (61).....	202
Octa- <i>tert</i> -butyl-substituiertes Bis(Cyclohexa- <i>meta</i> -phenylen) (62) .....	204
VII. Kristallstrukturen .....	205
2,2',6,6'-Tetrabrom-4,4'-dimethyl-1,1'-biphenyl (48).....	205
4'',5'-Bis(brommethyl)-3,3'''-dichlor-3',6''-bis(3-chlorphenyl)-1,1':2',1'':2'',1'''-quaterphenyl (50) .....	209
Tetra- <i>tert</i> -butyl-octa-( <i>m</i> -chlorphenyl)-sexiphenyl (52).....	213
Octa- <i>tert</i> -butyl-octa-( <i>m</i> -chlorphenyl)-sexiphenyl (61).....	217
Tetra- <i>tert</i> -butyl-(cyclohexa- <i>m</i> -phenylen) (41) .....	221
VIII. Literatur.....	225

## II. Abkürzungsverzeichnis

$\delta$ (NMR)	Chemische Verschiebung in ppm
AIBN	Azo-bis-(isobutyronitril)
AGNR	Armlehnen-Graphennanostreifen
APCI	Atmospheric Pressure Chemical Ionisation (Chemische Ionisation bei Atmosphärendruck)
Ar	Aryl
BPin	Boronsäurepinacolester
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
°C	Grad Celsius
CO <sub>2</sub>	Kohlenstoffdioxid
CVD	chemische Gasphasenabscheidung
d (NMR)	Dublett
dd (NMR)	Dublett vom Dublett
dt (NMR)	Dublett vom Triplet
DBPO	Dibenzoylperoxid
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DMSO	Dimethylsulfoxid
EA	Ethylacetat
E <sub>g</sub>	Energielücke zwischen HOMO und LUMO
EMPA	Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt
eV	Elektronenvolt
FD-MS	Feld-Desorptions-Massenspektrometrie
FET	Feldeffekttransistor
GNR	Graphennanostreifen
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	Stunde
HBC	Hexa- <i>peri</i> -hexabenzocoronen
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital
IR	Infrarotspektroskopie

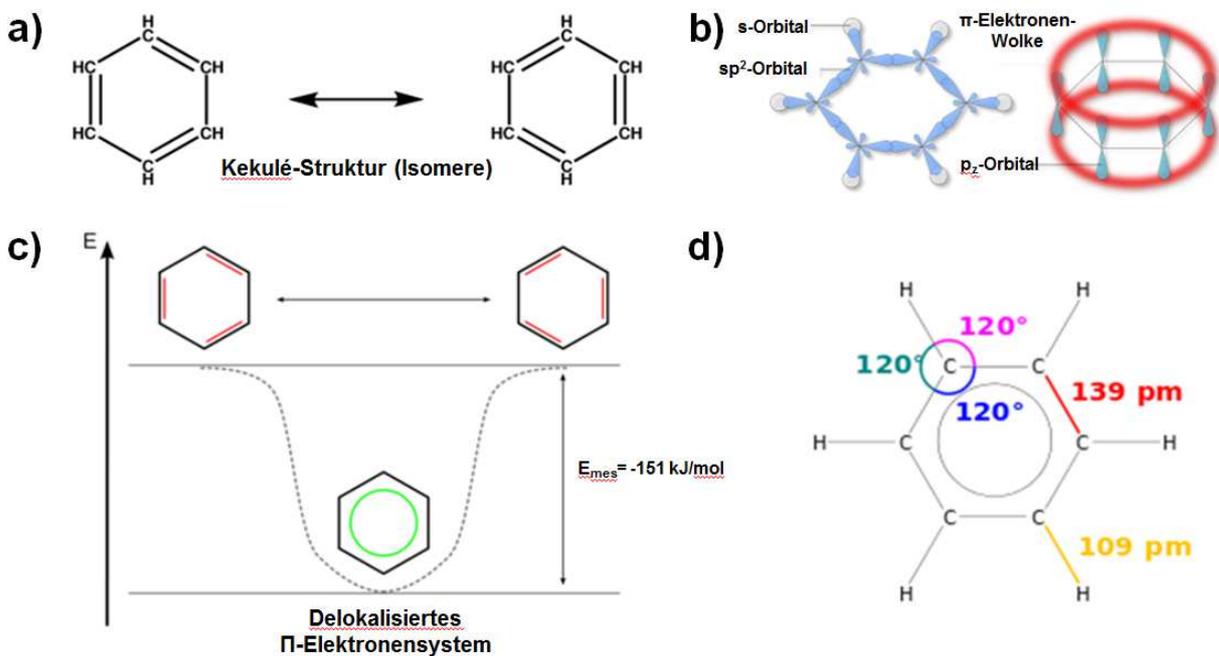
LDA	Lithiumdiisopropylamid
LUMO	Niedrigstes besetztes Molekülorbital
m (NMR)	Multiplett
m/z	Masse pro Ladung
MALDI-TOF	Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization-Time of Flight
MHz	Megahertz
min	Minute
ml	Milliliter
mm	Millimeter
mmol	Millimol
MS	Massenspektrometrie
NBS	N-Bromsuccinimid
nc-AFM	Non-Contact Atomic Force Microscopy (Nicht-Kontakt-Rasterkraftmikroskopie)
Ni(COD) <sub>2</sub>	Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0)
nm	Nanometer
NMR	Kernresonanzspektroskopie ( <i>nuclear magnetic resonance</i> )
OLED	Organische Leuchtdiode ( <i>organic light emitting diode</i> )
p.A.	Für die Analyse ( <i>pro analysi</i> )
PAH	Polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoff
Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub>	Tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0)
Pd(dppf)Cl <sub>2</sub>	[1,1'-Bis(diphenylphosphin)ferrocen]palladium(II)dichlorid
ppm	Parts per million
PPP	Poly( <i>para</i> -Phenylen)
q(NMR)	Quartett
R <sub>f</sub>	Retentionsfaktor
RT	Raumtemperatur
SLS	Statische Lichtstreuung
SPhos	2-Dicyclohexylphosphin-2',6'-dimethoxybiphenyl
STM	Scanning Tunneling Microscopy (Rastertunnelmikroskopie)
STS	Scanning Tunneling Spectroscopy (Rastertunnelspektroskopie)
s (NMR)	Singulett
t (NMR)	Triplett

TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
TBAHS	Tetrabutylammoniumhydrogensulfat
TBAI	Tetrabutylammoniumiodid
TCNQ	Tetracyanochinodimethan
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilylgruppe
TNB	Trinaphthylbenzol
UV/VIS	Ultraviolett/Sichtbares Licht
ZGNR	Zickzack-Graphennanostreifen
$\delta$	Chemische Verschiebung [ppm]
$\epsilon$	Molarer dekadischer Extinktionskoeffizient
$\lambda$	Wellenlänge [nm]
$\rho$	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]



### III. Einleitung

Benzol besitzt die chemische Summenformel  $C_6H_6$  und kann als Prototyp sämtlicher aromatischer Verbindungen angesehen werden<sup>[1]</sup>. Betrachtet man seine Struktur, so sind drei formale Doppelbindungen zu erkennen. Der sechsgliedrige Ring verhält sich in chemischen Reaktionen anders, als es diese Struktur annehmen lässt. Dies machte seine Strukturaufklärung zu einer Herausforderung der Chemie des 19. Jahrhunderts<sup>[2]</sup>. Kekulé gelang es, 1865 einen Strukturvorschlag für Benzol zu publizieren, was die Basis für Fortschritte in der Aromatenchemie bildete <sup>[3]</sup> (Abbildung 1a).



**Abbildung 1: Die Erforschung von Benzol: a) Kekulé-Struktur von Benzol; b) Delokalisiertes  $\pi$ -Elektronensystem von Benzol; c) Energie der mesomeren Grenzstrukturen von Benzol; d) Bindungslängen und Bindungswinkel in Benzol.**

Es handelt sich bei Benzol um einen gleichseitigen hexagonalen Grundkörper mit einer Kantenlänge von 139 nm und einem Bindungswinkel von 120 °C, der aus sp<sup>2</sup>-hybridisierten Kohlenstoffatomen besteht<sup>[4]</sup>. Da der gezeigte Strukturansatz das eigenartige chemische Verhalten nicht erklären konnte, wurde weiterhin vermutet, dass die Doppelbindungen konjugiert vorliegen müssen und ständig ihre Position ändern. Die p<sub>z</sub>-Orbitale der sp<sup>2</sup>-Kohlenstoffe stehen senkrecht auf der hexagonalen Ebene und überlappen einander, sodass die freien Elektronen der  $\pi$ -Bindungen über das gesamte System delokalisiert sind (Abbildung 1b bzw. Abbildung 1c)<sup>[3b, 5]</sup>. Durch

diese Delokalisierung ist die Gesamtenergie so weit herabgesenkt, dass die einzelnen Atomorbitale zu einem ringförmigen Molekülorbital verschmelzen<sup>[6]</sup>.

Weiterhin lässt sich mit der Hückel-Regel (benannt nach Erich Hückel, 1896-1980) die Aromatizität bestimmen: Nach dieser sind planare, cyclisch durchkonjugierte Systeme mit  $4n+2$   $\pi$ -Elektronen besonders stabil und werden als Aromaten bezeichnet<sup>[7]</sup>. Benzol ist als kleinster Aromat eines der wichtigsten Beispiele dieser Substanzklasse und ein universell einsetzbarer Baustein für kohlenstoffreiche Materialien, die selbigen als Wiederholungseinheit beinhalten. In Strukturmotiven, die wiederum aus verknüpften sechsgliedrigen Ringen bestehen, können die Eigenschaften von Benzol auf größere Systeme übertragen und sogar erweitert werden. Solche Nanostrukturen können verschiedene Größen, Formen und Dimensionen aufweisen: Sie reichen von eindimensionalen, linearen Ketten aus aneinandergelinkten Benzolringen (Poly(*para*-phenylene), PPP) über zweidimensionale, scheibenförmige Nanographene oder größere Graphennanostreifen (GNR) bis hin zu dreidimensionalen Netzwerken aus Benzolringen<sup>[8]</sup>. Die genannten Struktur motive sollen im Folgenden im Hinblick auf deren Eigenschaften und Syntheseansätze näher beschrieben und definiert werden.

### 3.1 Kohlenstoffreiche eindimensionale Strukturen

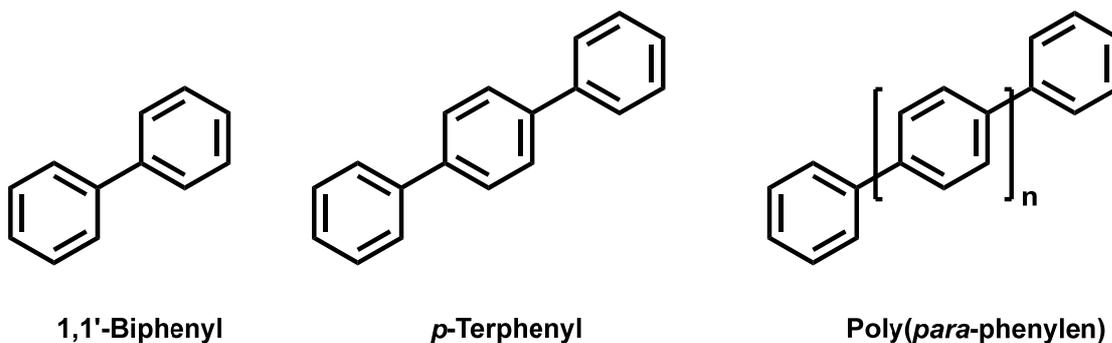
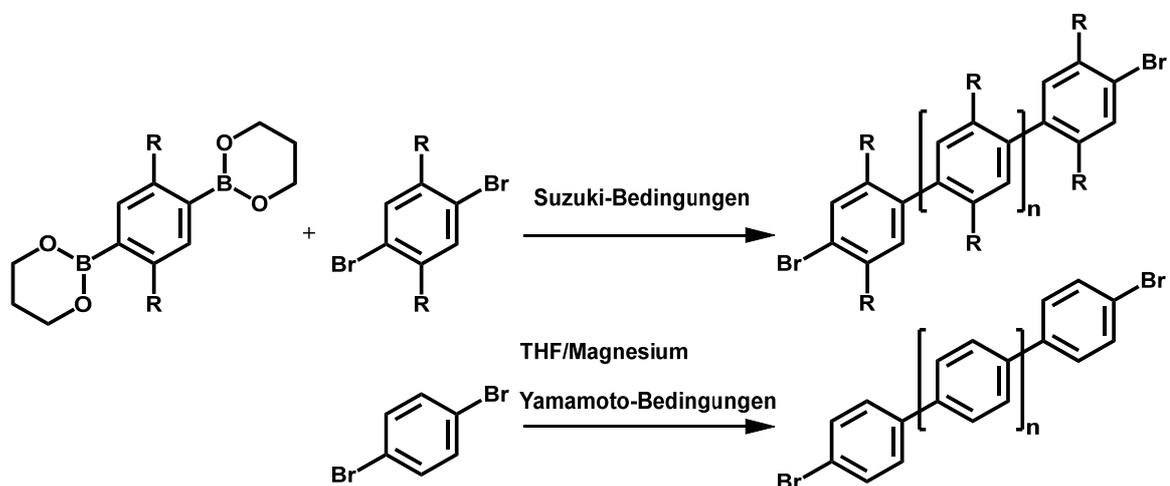


Abbildung 2: Lineare, eindimensionale Benzolstrukturen

Verknüpft man Benzolringe in der 1- und 4-Position, so gelangt man zu linearen, eindimensionalen Ketten, genannt Poly(*para*-phenylene), der einfachsten Form von eindimensional verknüpften Benzolringen<sup>[8h, 9]</sup>. Die kleinsten oligomeren Beispiele sind 1,1'-Biphenyl und *p*-Terphenyl (siehe Abbildung 2), welche je einen Torsionswinkel von  $45^\circ$  bzw.  $50^\circ$  der Benzolringe zueinander besitzen. Die Synthese von strukturdefinierten Oligomeren bzw. Polymeren mit hohem Molekulargewicht ist bis heute auf Grund der geringen Löslichkeit solcher Systeme eine immense

Herausforderung. Die Steifheit des stabförmigen Polymerrückgrats in Kombination mit der Konjugation der planaren  $\pi$ -Systeme erweckt trotzdem ein großes Interesse an solchen Strukturen. Grund hierfür sind deren vielversprechende Eigenschaften: Durch die Abwesenheit von funktionalen Gruppen ergibt sich eine hohe mechanische und thermische Belastbarkeit sowie eine hohe Oxidationsbeständigkeit [9b, 10]. Des Weiteren kann PPP als Vorläufer für leitfähige Polymere genutzt werden, indem es beispielsweise mit Arsenpentafluorid dotiert wird. Dabei wurden bereits bei kurzen Oligomeren Leitfähigkeiten von bis zu 500 S/cm erreicht [11] (im Vergleich:  $\sigma_{\text{Kupfer}} = 58 \cdot 10^4$  S/cm). Poly(*para*-phenylen) kann in organischen, optoelektronischen Materialien eingesetzt werden, zum Beispiel als Emitter von blauem Licht in organischen Leuchtdioden (OLEDs)[12]. Es bildet somit eine der wichtigsten Klassen  $\pi$ -konjugierter Polymere. Die bereits angesprochene schlechte Löslichkeit kann zwar durch das Einführen löslichkeitsvermittelnder Gruppen verbessert werden, bringt aber gleichzeitig eine Verringerung der  $\pi$ -Konjugation mit sich, welche die Emission in den UV/VIS-Bereich verschiebt und die Verwendung als Blau-Emitter verhindert[10]. Metallkatalysierte Kupplungsreaktionen wie zum Beispiel die Yamamoto- oder die Suzuki-Miyaura-Polymerisation von aromatischen Monomeren konnten letztendlich den Zugang zu höher molekularen PPPs ermöglichen[13]:



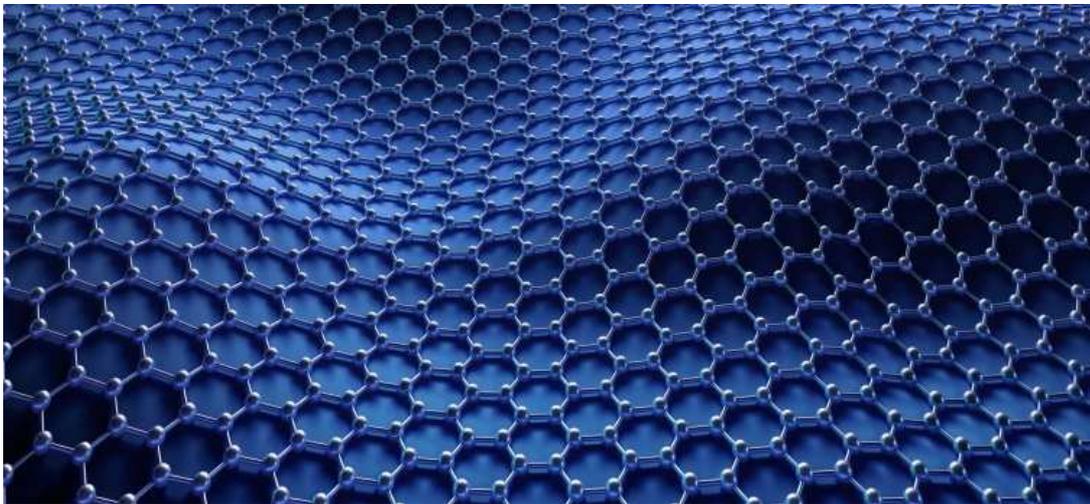
**Abbildung 3: Zugang zu PPPs: Polymerisation von benzolbasierten Vorläufermolekülen unter Suzuki-Bedingungen (oben) bzw. unter Yamamoto-Bedingungen (unten)**

Eine wichtige Eigenschaft der linearen Polymere ist die effektive Konjugationslänge, welche die Anzahl der Wiederholungseinheiten beschreibt, ab der sich die optoelektronischen Eigenschaften nicht mehr signifikant ändern[14]. Dies bedeutet, dass nicht unbedingt ein hohes Molekulargewicht benötigt wird, um einen bestimmten Emissionswellenlängenbereich zu erreichen, da ab einem gewissen

Punkt die spektroskopischen Eigenschaften von Polymer und Oligomer übereinstimmen. Diese Erkenntnis erleichterte die weitere Charakterisierung solcher Systeme, da Oligomere besser NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch untersucht werden konnten<sup>[15]</sup>. Auch bei zweidimensionalen und dreidimensionalen benzolreichen Strukturen ist das PPP stets im Strukturmotiv wiederzufinden und bildet das Rückgrat selbiger, was im Folgenden ersichtlich sein wird.

## 3.2 Kohlenstoffreiche zweidimensionale Strukturen

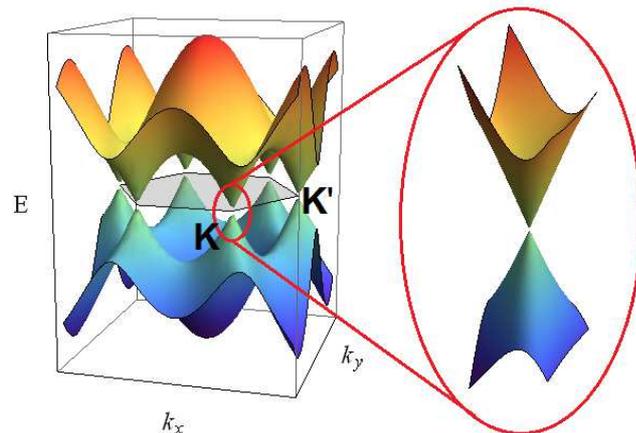
### 3.2.1 Graphen



**Abbildung 4: Schematisches Strukturmotiv von Graphen** <sup>[16]</sup>

Als Graphen bezeichnet man eine zweidimensionale Monolage aus  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen<sup>[17]</sup>: Hierbei liegen die Atome auf gedachten Sechseckkanten und bilden ein honigwabenähnliches Netzwerk aus annelierten Benzolringen. Diese Anordnung erzwingt eine Überlappung der Kohlenstoff- $p_z$ -Orbitale, sodass die Elektronenwolken miteinander in Wechselwirkung treten und Ladungsträger (Löcher oder Elektronen) sich wie Elementarteilchen ohne Ruhemasse über die Oberfläche bewegen können. Dieses relativistische Verhalten der Ladungsträger führt unter anderem zu einem ungewöhnlichen halbzahligen Quanten-Hall-Effekt bei Raumtemperatur<sup>[18]</sup>. Die Bandstruktur von Graphen kann folgendermaßen angenähert werden: In Kristallen existiert ein Gitter aus Atomen, bei dem solche Energiezustände von Interesse sind, die jedes einzelne Elektron besetzen kann. Auf Grund dessen ist deren Berechnung mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) sehr langwierig und somit nicht von Bedeutung. Das Tight-Binding-Modell hingegen

beschreibt einen Ansatz für periodische Systeme, bei dem jedes Elektron an sein Atom gebunden ist und dieselbe Auswirkung hat, als ob nur dieses eine Atom existieren und dieses wenig Streuung durch die einzelnen Nachbaratome erfahren würde. Es wird nur die Wechselwirkung der Valenzelektronen mit den ersten  $N$  Nachbaratomen berücksichtigt. Betrachtet man die Energie  $E$  der Elektronen als Funktion ihrer Wellenzahl  $k$ , so erhält man folgendes Modell<sup>[18c, 19]</sup>:



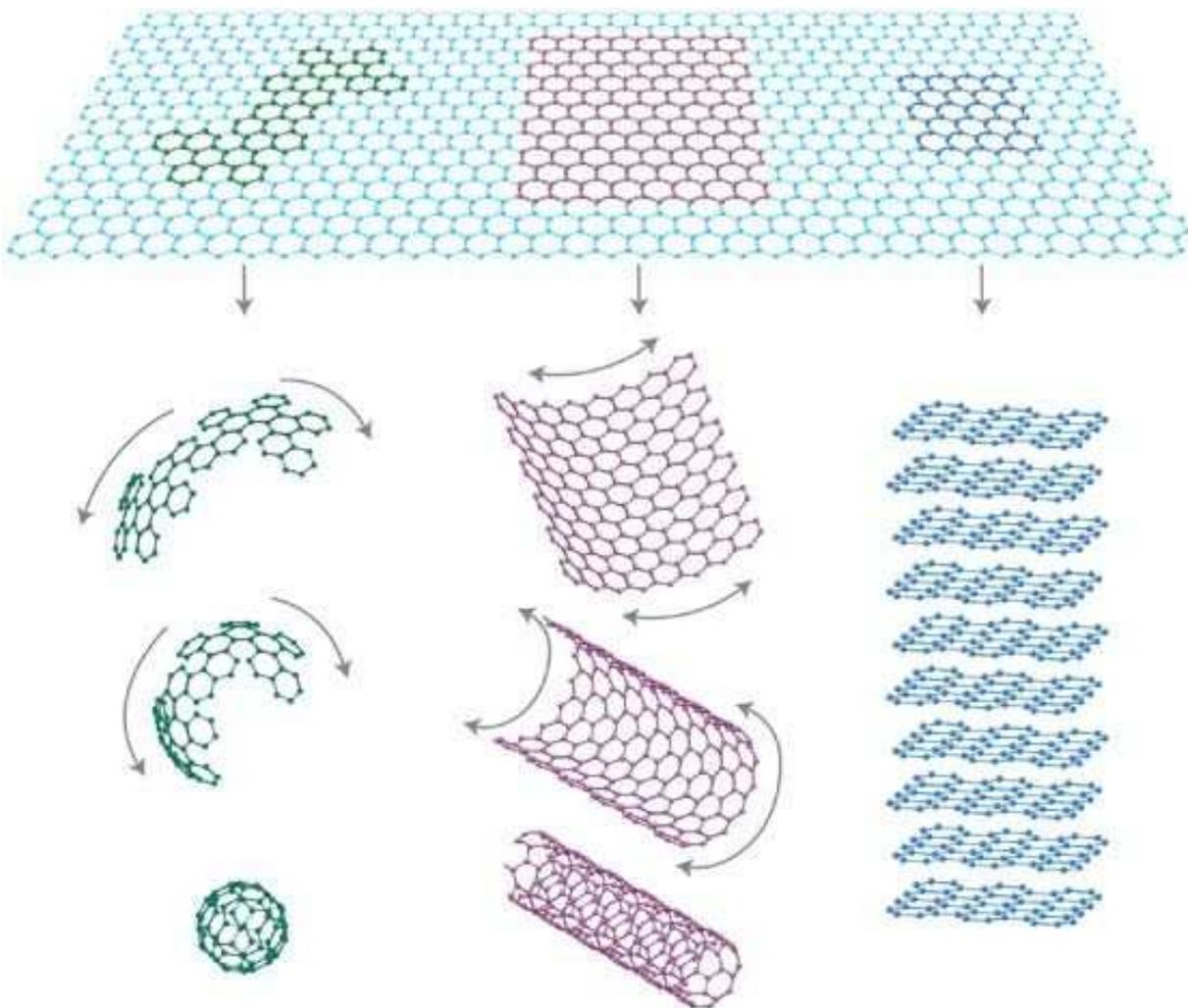
**Abbildung 5: Energie  $E$  der Elektronen in Graphen als Funktion ihrer Wellenzahl  $k$  im Tight-Binding-Modell; In Gelb ist das Leitungsband angedeutet, in Blau das Valenzband<sup>[17a]</sup>.**

In Graphen treffen sich, gegensätzlich zu anderen Halbleitern, Valenz und Leitungsband in sechs so genannten Dirac-Punkten, was zu einzigartigen Eigenschaften führt. Der Symmetrie geschuldet gibt es nur zwei unterscheidbare Punkte ( $k$  und  $k'$ ). Durch die Berührung der Dirac-Punkte ist eine Elektronenlücke nicht vorhanden und die Ladungsträgermobilität solcher Systeme sehr hoch<sup>[17b, 18b]</sup>.

Diese Art von Netzwerk bildet die Basis für weitere wichtige Allotrope: Stapelt man mehrere Graphenlagen, so erhält man Graphit, wird es aufgerollt, so gelangt man zu eindimensionalen Kohlenstoff-Nanoröhren (siehe Abbildung 6). Die weitreichende  $\pi$ -Konjugation in Graphen verursacht außergewöhnliche thermische, mechanische und elektronische Eigenschaften und wurde zu einem aufregenden Gebiet in der Materialforschung<sup>[20]</sup>. Die Entdeckung bzw. Untersuchung von Graphen wurde folgendermaßen ermöglicht: Wird eine einzelne Lage aus Graphit entnommen, so erhält man das beschriebene Graphen – Geim und Novoselov bekamen für diese Entdeckung 2010 den Nobelpreis<sup>[17b]</sup>. Graphen wird eine extrem hohe Ladungsträgermobilität nachgesagt, weswegen es für zukünftige Nanoelektronik-Anwendungen sehr wichtig sein wird. Doch es hat einen bedeutenden Nachteil: Es besitzt keine Bandlücke und ist deshalb als Volumenmaterial ungeeignet, um es in Feldeffekttransistoren zu verwenden. Graphenbasierte Transistoren sind bei

Raumtemperatur nicht ausschaltbar und daher als Schalter in elektronischen Geräten unbrauchbar<sup>[17b, 18b, 21]</sup>. Im Gegensatz zum ausgedehnten Graphen mit einer Bandlücke von Null besitzen in ihrer Größe beschränkte Graphensegmente, sogenannte Nanographene, eine Bandlücke ungleich Null. Bestimmt wird die Größe der Bandlücke durch die Kantenbeschaffenheit der Graphenausschnitte sowie deren Länge und Breite <sup>[22]</sup>, welche im Idealfall definierte Ausmaße besitzen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Graphen durch seine außerordentlich hohe Ladungsträgermobilität das Material der Zukunft ist, es jedoch einer gezielten Einstellung der Bandlücke bedarf, um das Potential als Einsatz in elektronischen Bauteilen vollständig auszuschöpfen.



**Abbildung 6: Graphenbasierte Strukturen: Fulleren (links, grün); Graphennanoröhren (mitte, violett) und Graphit (rechts, blau)<sup>[17b]</sup>.**

### 3.2.2 Nanographene und Graphenausschnitte

Zunächst sollen kleine Graphenausschnitte und sogenannte Nanographene betrachtet werden. 1931 formulierte Hückel die  $4n+2$  Regel, die die Stabilität von Benzol im Vergleich zu Cyclooctatetraen und Cyclobutadien (beides Antiaromaten) erklärte<sup>[7b, 7c, 23]</sup>. Diese Regel gilt strenggenommen jedoch nur für monocyclische, konjugierte Systeme, und deshalb gab es mehrere Ansätze, um diese auf polycyclische Systeme zu erweitern. Das wohl bekannteste System dieser Art ist Clar's  $\pi$ -Sextett-Regel, die 1972 in seinem Buch „Das Aromatische Sextett“ erstmals erwähnt wurde. Clars Regel besagt, dass die Kekulé-Resonanzstruktur mit der größten Anzahl an ungeteilten, aromatischen  $\pi$ -Sextetts die aussagekräftigste ist, um die Eigenschaften hinsichtlich Reaktivität und Stabilität von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) zu erklären<sup>[24]</sup>. Solche Sextette sind definiert als sechs  $\pi$ -Elektronen, die in einem Benzolring lokalisiert sind, der durch weitere Sechsringe separiert ist. Wird diese Regel beispielsweise auf Phenanthren angewendet, so ist zu erkennen, dass Resonanzstruktur **2** mehr  $\pi$ -Sextetts besitzt, als **1** (Abbildung 7, Reihe 1).

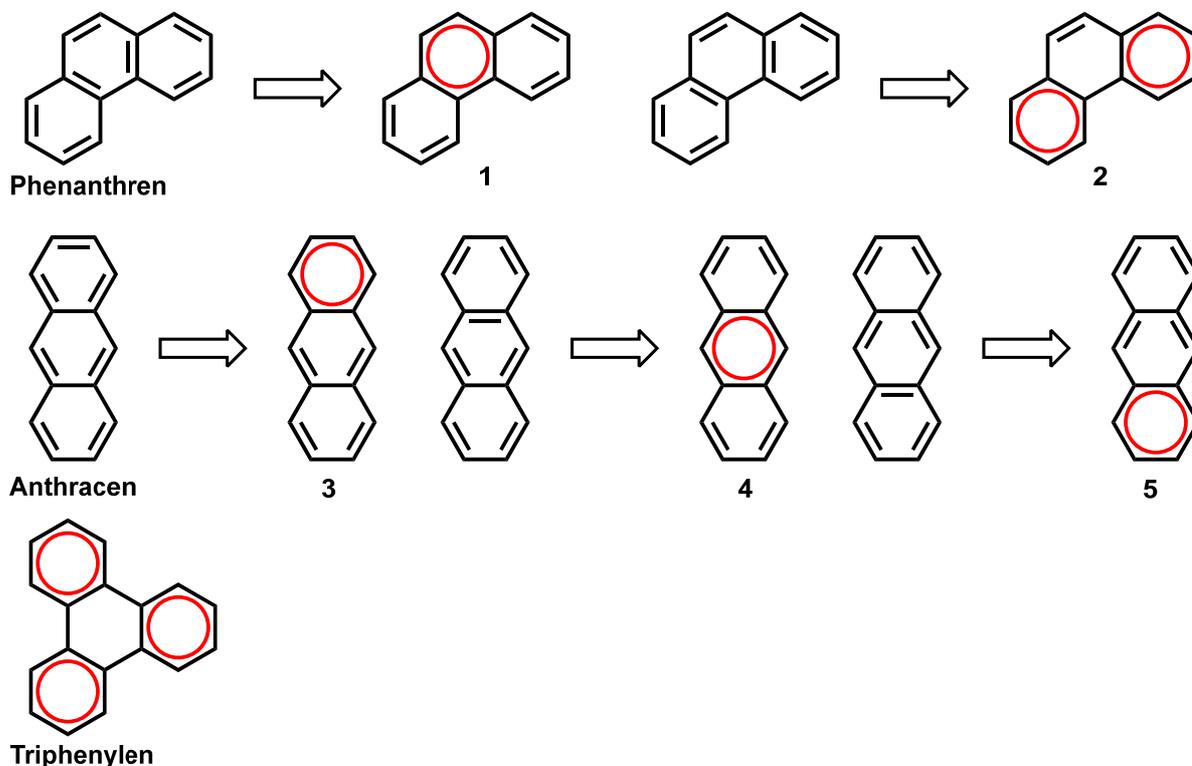


Abbildung 7: Kekulé-Resonanzstrukturen von Phenanthren (Reihe 1), Anthracen (Reihe 2) und Triphenylen (Reihe 3); die Clar-Sextetts sind durch einen roten Kreis markiert.

Die äußeren Ringe sollten eine größere lokale Aromatizität besitzen als der innere, was durch verschiedene Messungen und Reaktionen bestätigt wurde<sup>[25]</sup>. Für Anthracen wiederum ist die Situation unterschiedlich: Es gibt drei verschiedene Strukturen mit einem einzigen aromatischen Sextett, in diesem Fall ist die wichtigste Clar-Struktur eine Superposition der drei Strukturen. Durch diese Beobachtung ist zu erwarten, dass alle drei Ringe dieselbe Aromatizität besitzen, und dies konnte ebenfalls verifiziert werden (siehe Abbildung 7, Reihe 2). Der letzte Fall ist der des Triphenylens, für das nur die eine gezeigte stabile Clar-Struktur existiert<sup>[24b]</sup>.

Im Allgemeinen gilt, dass ein PAK mit einer gegebenen Anzahl an aromatischen Sextetts kinetisch stabiler ist als ein Isomer mit weniger aromatischen  $\pi$ -Sextetts. Letztere sind auch gleichzeitig die stabilsten im System und weniger reaktiv als die verbleibenden Ringe. Die hexagonalen Segmente benzenoider Spezies können folgendermaßen klassifiziert werden:

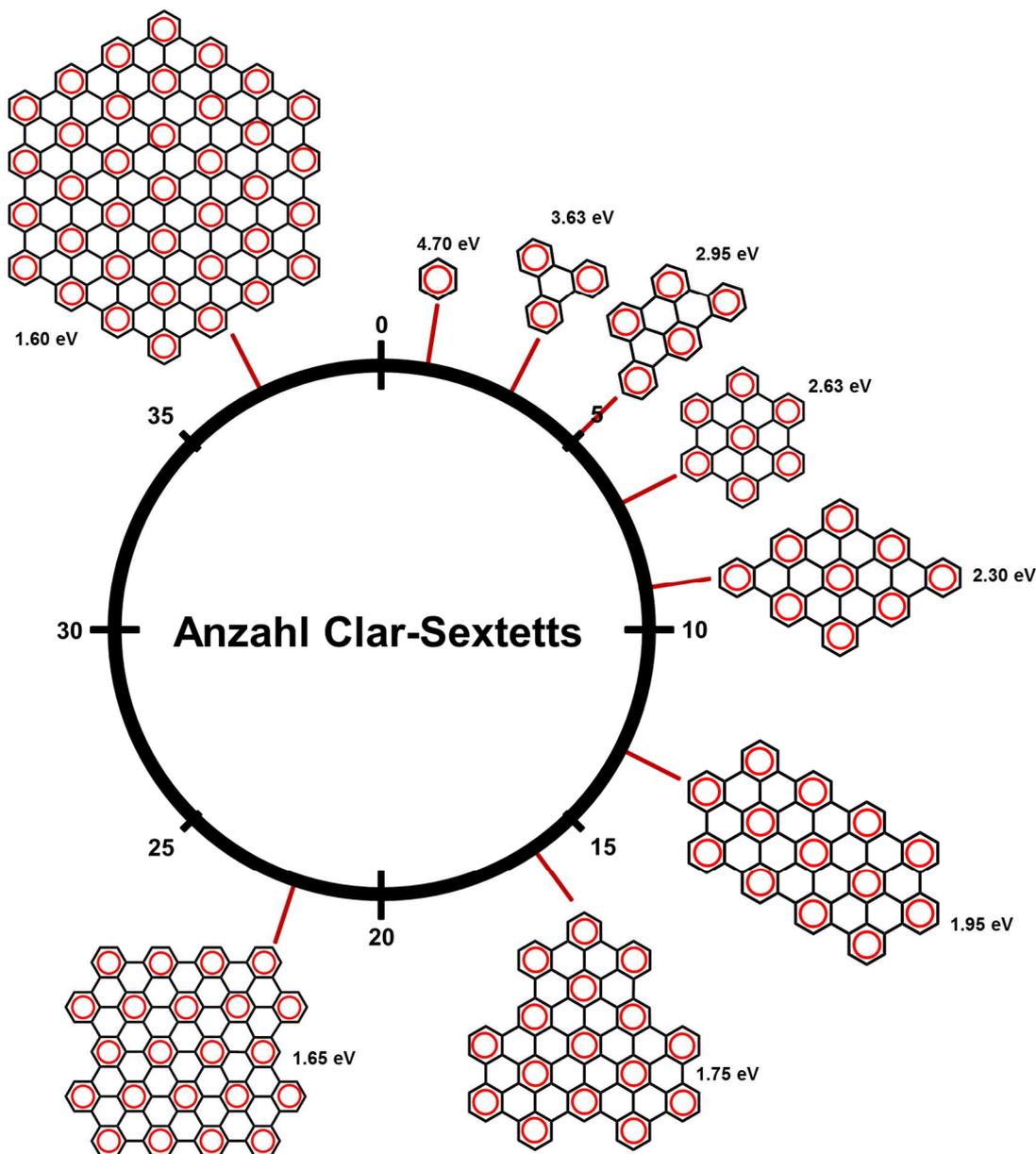
- Aromatische Sextetts (externer Phenanthrenring)
- Delokalisierte Sextetts (Anthracen-Ringe)
- Leere Ringe (mittlerer Triphenylen Ring)
- Ringe mit lokalisierten Doppelbindungen (mittlerer Phenanthrenring)

Auf demselben Weg lassen sich drei Typen benzenoider Spezies beschreiben:

- PAKs, die aus  $\pi$ -Sextetten und einzelnen Doppelbindungen bestehen (Phenanthren)
- PAKs, die Ringe mit je zwei Doppelbindungen besitzen und für die man mehrere Clar-Strukturen zeichnen kann (Anthracen)
- vollbenzenoide PAKs, die ausschließlich aus Clar-Sextetts und leeren Ringen bestehen (Triphenylen)<sup>[24b, 25b]</sup>

Die zuletzt genannten sind interessante Bausteine für Graphenausschnitte: Vollbenzenoide Kohlenwasserstoffe haben  $6n$   $\pi$ -Elektronen und sind dadurch besonders stabil. Triphenylen ist der kleinste vollbenzenoide PAK, es handelt sich hierbei um dreifach benzanneliertes Benzol. PAK sind im allgemeinen Verbindungen, die aus mehreren annelierten Benzolringen bestehen und unterschiedliche Formen von kleinen Graphenausschnitten ergeben können<sup>[25b, 26]</sup>. Wichtig sind solche Strukturen beim Verständnis der größeren Homologen, der Graphennanostreifen.

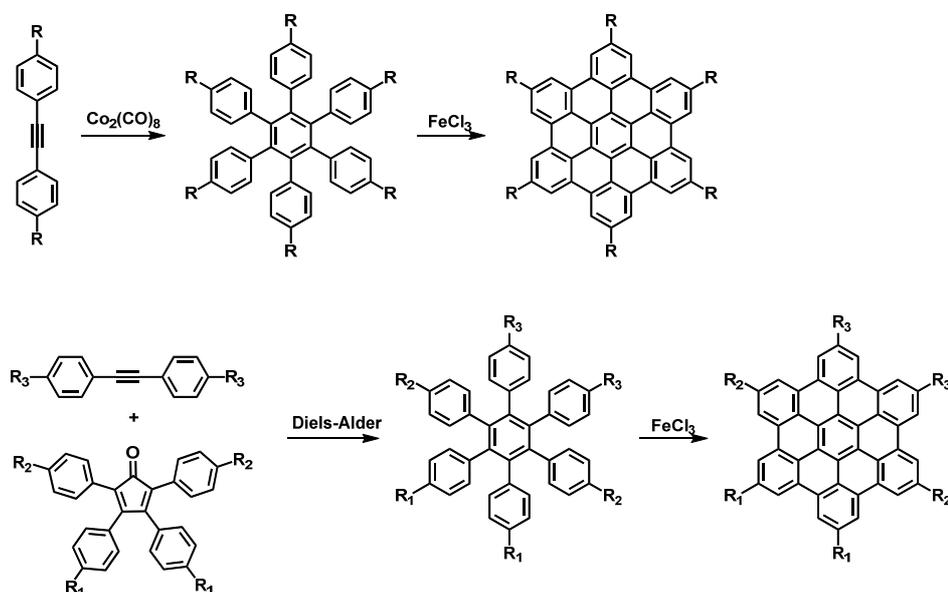
Durch die Vergrößerung der  $\pi$ -Systeme und die zahlreichen Möglichkeiten verschiedenster Verknüpfungen erhält man eine große Auswahl an möglichen Derivaten<sup>[9a, 22a, 22b]</sup>:



**Abbildung 8: Vollbenzenoide PAKs verschiedener Größe mit steigender Anzahl an Clar-Sextetts und der damit einhergehenden Senkung der Homo-Lumo-Energielücke.**

Solche PAK mit erweitertem  $\pi$ -System und der damit einhergehenden weitreichenden Elektronendelokalisierung bringen einzigartige optoelektronische Eigenschaften mit sich. Wird das  $\pi$ -System um weitere Benzoleinheiten erweitert, werden sogenannte Nanographene erhalten, welche einen Durchmesser von mehreren Nanometern besitzen können (Abbildung 8)<sup>[22a]</sup>. Diese können im weitesten Sinn als Modellverbindung von Graphen angesehen werden, da deren

Eigenschaften und Strukturen zu denen von Graphen verwandt sind und können als kleine Ausschnitte aus eindimensionalen GNR verstanden werden. Typischerweise sind sämtliche Synthesestrategien auf die intramolekulare oxidative Cyclodehydrierung entsprechender Oligophenylen-Vorläufermoleküle zurückzuführen. Eine breite Auswahl an Graphenausschnitten verschiedener Größe, Symmetrie und Kantenstrukturen konnte bereits erzeugt werden. Große Oligophenylenvorläufer konnten beispielsweise durch Cyclotrimerisierung von Diphenylacetylendervivaten oder durch Diels-Alder-Reaktionen von Tetraphenylcyclopentadienonen mit Diphenylacetylenen erhalten werden<sup>[22a]</sup>:



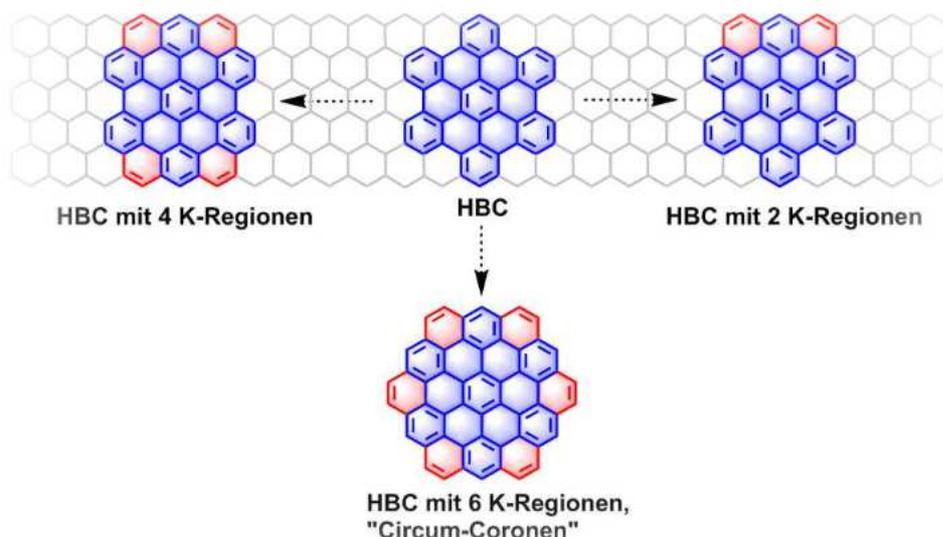
**Abbildung 9: Darstellung von Oligophenylenvorläufern via Cyclotrimerisierung (oben) und Diels-Alder Reaktion von Cyclopentadienonen mit Tolanen (unten) und anschließende Cyclodehydrierung zum jeweiligen Hexa-*peri*-hexabenzocoron.**

Die Cyclodehydrierung kann durch verschiedene Oxidationsmittel und Lewis-Säuren wie zum Beispiel eine Kombination von Kupfertriflat mit Aluminiumchlorid (Scholl), Eisenchlorid, 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon (DDQ) + Lewis-Säure oder Molybdänchlorid durchgeführt werden<sup>[22a, 27]</sup>.

Nachteil solcher Reaktionen sind die zum Teil unvollständige Schließung und die als Nebenreaktion auftretende Halogenierung im Fall von Eisen(III)-chlorid. Weitere Möglichkeiten der Synthese der entsprechenden Oligophenylene sind Metallkatalysierte Kreuzkupplungen, wie zum Beispiel die Suzuki-Miyaura-Kupplung. Auf Basis der genannten Konzepte konnte bereits eine Vielzahl an vollbenzenoiden PAK und Nanographenen synthetisiert werden. Durch die Messung ihrer UV-Spektren bzw. deren HOMO-LUMO-Übergängen konnte erkannt werden, dass die

Elektronenlücke mit größer werdendem  $\pi$ -System deutlich verringert wurde. Während bei Benzol die Bandlücke 4.7 eV beträgt, beläuft sie sich bei  $C_{222}$  lediglich auf niedrige 1.6 eV (siehe Abbildung 8). Bei großen Nanographenen sind die  $\pi$ -Elektronen über einen größeren Bereich delokalisiert und der HOMO-LUMO-Abstand minimiert, wodurch sich der gezeigte Trend ergibt, der auch später bei den Graphennanostreifen wiederzufinden ist<sup>[22a, 27b]</sup>.

Im Gegensatz zu den vollbenzenoiden PAK, weisen solche mit K-Regionen bzw. Zickzack-Kanten nur begrenzte Regionen mit benzenoiden Strukturen auf. Solche nicht-vollbenzenoiden Strukturen sind typischerweise deutlich instabiler und chemisch reaktiver an ihren Kanten, weisen dadurch jedoch interessante Eigenschaften, wie niedrigere Bandlücken und einen offenschaligen Biradikal-Charakter, auf<sup>[24b, 25b]</sup>. Vollbenzenoide Strukturen können in nicht-benzenoide Strukturen überführt werden, indem die Buchtregionen durch  $C_2$ -Einheiten überbrückt werden. Die verschiedenen Symmetrien weisen dabei unterschiedliche optoelektronische Eigenschaften auf. 2016 konnten Müllen et. al. Hexa-*peri*-hexabenzocoronen (HBC) um vier K-Regionen erweitern (Abbildung 10, links)<sup>[28]</sup>. Das sogenannte Tetrazickzack-HBC kann als  $\pi$ -erweitertes Teranthen<sup>[29]</sup> angesehen werden und das gezeigte Derivat war stabil genug, um seine spektroskopische sowie mikroskopische Charakterisierung zu ermöglichen. Allgemein können nicht-benzenoide Strukturen nicht, wie zuvor bei den vollbenzenoiden Strukturen gezeigt, durch die Planarisierung von Oligophenylenvorläufern erhalten werden, sodass es entsprechend komplexer Vorläufermoleküle bedarf.



**Abbildung 10: Erweiterung von HBC um mehrere Zickzack-Kanten durch Einführung von K-Regionen<sup>[28]</sup>**

Solche Strukturen können zwar durch die Einführung sterisch großer Alkyl- oder Phenylreste stabilisiert werden. Viele Anwendungen besitzen jedoch die Voraussetzung, dass die Randzustände mit anderen Molekülen wechselwirken können, wonach große Substituenten in diesem Kontext kontraproduktiv sind.

### 3.2.3 Graphennanostreifen

Die Synthese von größeren Graphenausschnitten mit einheitlichen Kanten und einer geringen (und in erster Linie wohl definierten) Breite ist essentiell für die Entwicklung von Elektronik- und Spintronikanwendungen<sup>[22d]</sup>. Es gibt zwei generelle Ansätze, um Graphen bzw. Graphenstreifen zu erhalten: Die Top-Down Methode, bei der aus dem großen Ganzen (z.B. Graphen, Graphennanoröhren) ein Teil herausgenommen wird, und die Bottom-Up-Synthese, bei der von kleinsten benzolreichen Strukturen ausgegangen wird.

#### 3.2.3.1 Top-Down-Methoden

Kohlenstoffnanoröhren (CNT) als Ausgangspunkt für Graphen bieten eine Vielzahl an Möglichkeiten von Top-Down-Methoden. Hierbei wird zwischen einwandigen und mehrwandigen Nanoröhren unterschieden. Einwandige CNT können als zusammengerolltes Graphen betrachtet werden, und so ist es „natürlich“, dass versucht wurde, Kohlenstoffnanoröhren abzurollen, um GNR zu erhalten. Im Folgenden sollen ein paar Beispiele gezeigt werden<sup>[30]</sup>

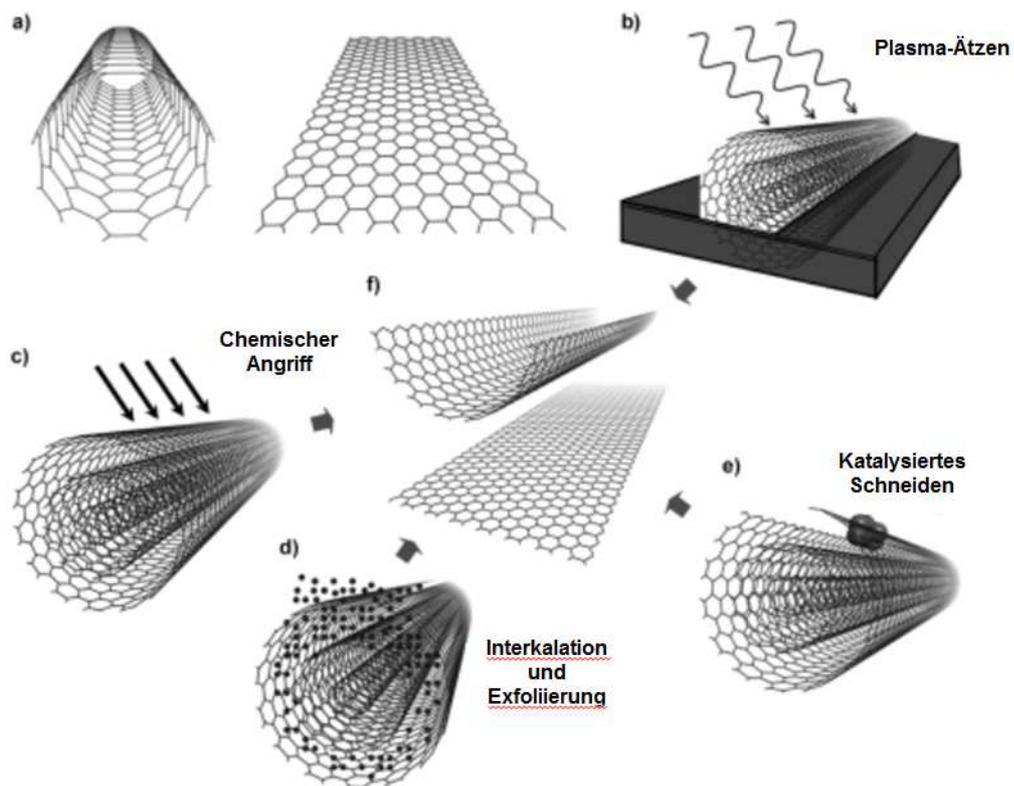


Abbildung 11: Top-Down Methoden zur Darstellung von Graphen ausgehend von Kohlenstoffnanoröhren<sup>[30]</sup>

Sinitskii *et al.* synthetisierten GNRs durch das längsweises Auftrennen von mehrwandigen Nanoröhren mittels einer skalierbaren Oxidationsmethode. Die so erhaltenen GNR waren zwischen einer und 30 Graphenlagen dick. Die Leitfähigkeit war jedoch schwach, da sich viele sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen an den Rändern befanden<sup>[31]</sup>. Vega-Cantu *et al.* stellten GNR durch das longitudinale Öffnen von Nanoröhren durch Interkalation von Lithium und Ammoniak gefolgt von Exfoliierung dar <sup>[32]</sup>. Die finalen Produkte enthielten Multilagen-GNRs, teilweise geöffnete Nanoröhren und Graphenflocken. Auch die chemische Oxidation von Graphen ist eine nützliche Route, um Graphenausschnitte zu erhalten, da sie kostengünstig ist und relativ einfach durchzuführen. Aksay *et al.* führten die Oxidation und anschließende thermische Ausdehnung von Graphit durch um Graphenstreifen zu erhalten<sup>[33]</sup>. Grundsätzlich haben alle Top-Down-Methoden zwei entscheidende Nachteile: Zum einen lässt sich die Randstruktur nicht auf atomarer Ebene kontrollieren und zum anderen lässt sich die Größe bzw. Breite nicht definieren. Entscheidend für die Leistung in elektronischen Bauteilen sind jedoch genau diese Aspekte – um als Schalter in elektronischen Bauteilen Verwendung zu finden, muss eine definierte Elektronenlücke geschaffen werden<sup>[34]</sup>. Das sogenannte Quantum-Confinement beschreibt, dass eine räumliche Beschränkung der Ladungsträger auf die Dimension der Wellenlänge eines Elektrons eine stark größenabhängige Energielücke des Systems verursacht. Es muss hierfür eine Kontrolle der Breite und Länge solcher Graphenstreifen mit definierten Randzuständen erfolgen<sup>[35]</sup>.

### **3.2.3.2 Bottom-Up-Methoden - Graphen mit Armlehnenstruktur**

Fortschritte in der Bottom-Up-Synthese erlauben es, atomar wohl definierte Armlehnen-Graphenstreifen mit verschiedener Breite und Dotierung auf Metalloberflächen unter UHV-Bedingungen zu produzieren<sup>[21]</sup>.

In Abbildung 12 ist zunächst die Zählweise von Armlehengraphenstreifen (AGNR) illustriert.

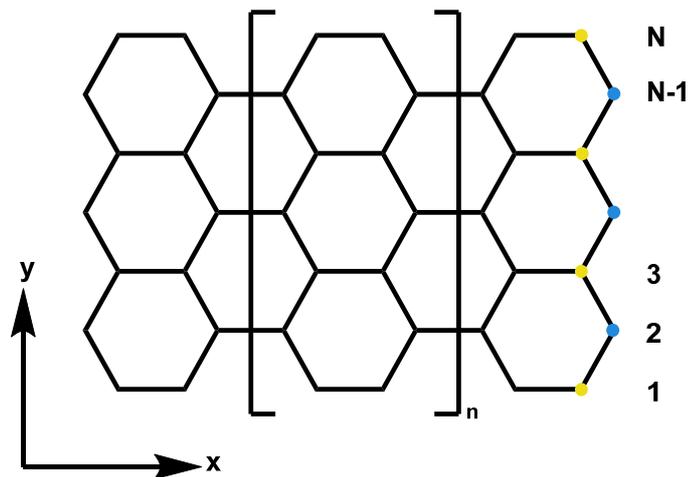


Abbildung 12: Graphennanostreifen mit Armlehnenstruktur sowie deren Zählweise

Allgemein weisen alle studierten Graphennanostreifen eine Bandlücke ungleich Null auf. Durch die räumliche Eingrenzung der Ladungsträger wird die Bandlücke der GNR geöffnet, hängt empfindlich von der Streifenbreite ab und erlaubt das Design von Strukturen mit justierbaren Eigenschaften<sup>[35a]</sup>. AGNR können generell in drei Familien untergliedert werden:  $N=3m$ ,  $N=3m+1$  und  $N=3m+2$ , wobei  $m$  eine Ganze Zahl ist und  $N$  die Anzahl an Kohlenstoffatomen entlang der Breite des Streifens (siehe Abbildung 12). Die  $N=3m$ - und  $N=3m+1$ -Familien besitzen relativ große Bandlücken, die invers zur Streifenbreite sind, wodurch die Bandlücke mit zunehmender Streifenbreite kleiner wird und der GNR vom Isolator zum Halbleiter. Im Gegensatz dazu sind Streifen mit einer Breite von  $N=3m+2$  metallisch mit einer Bandlücke nahe Null, da sich Valenz- und Leitungsband fast berühren<sup>[36]</sup>. Ein Ansatz, um solche Graphennanostreifen mit Armlehnenkanten darzustellen, ist die oberflächengestützte Bottom-Up-Synthese. Sie besteht aus mehreren Schritten (Abb. 13). Ein entsprechender Polyphenylenvorläufer wird zunächst durch die thermisch induzierte Kupplung von geeigneten bifunktionalen Arylhaliden erhalten. Dafür werden Biradikal-Intermediate durch homolytische Spaltung erzeugt, indem die Monomere auf der Goldoberfläche erhitzt werden. Es folgt eine Polymerisation der Biradikale durch weiteres Erhitzen, sodass zunächst ein flexibles Polyphenylengerüst erhalten wird. Darauffolgend werden die Polyphenylene durch die oberflächenkatalysierte Cyclodehydrierung planarisiert und graphitisiert, um so den finalen GNR zu erhalten. Die Goldoberfläche hat gegenüber Kupfer den Vorteil, dass Radikale sich relativ frei bewegen können<sup>[21]</sup>, und ist aus diesem Grund für lange Graphenstreifen stets die erste Wahl.

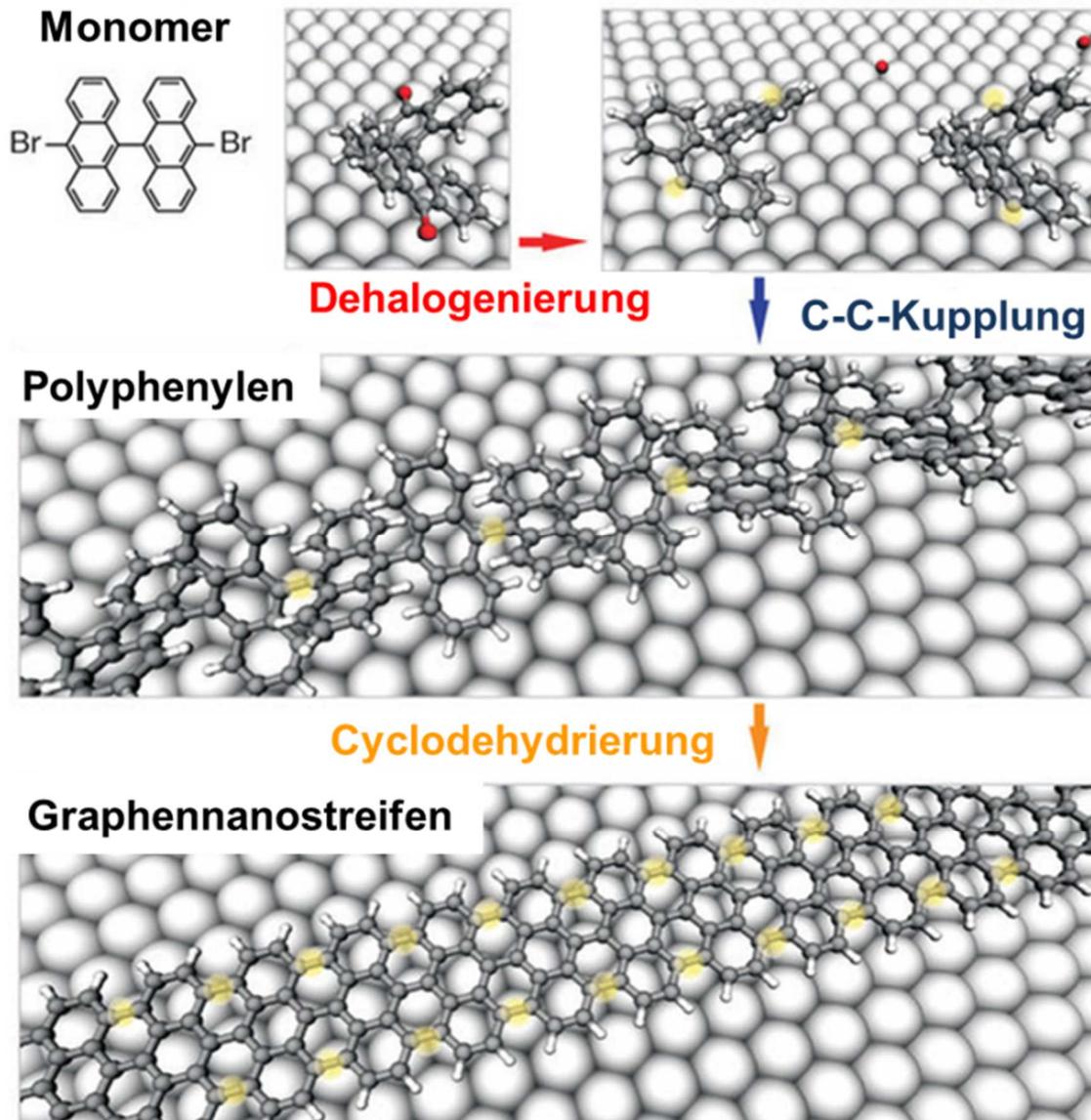
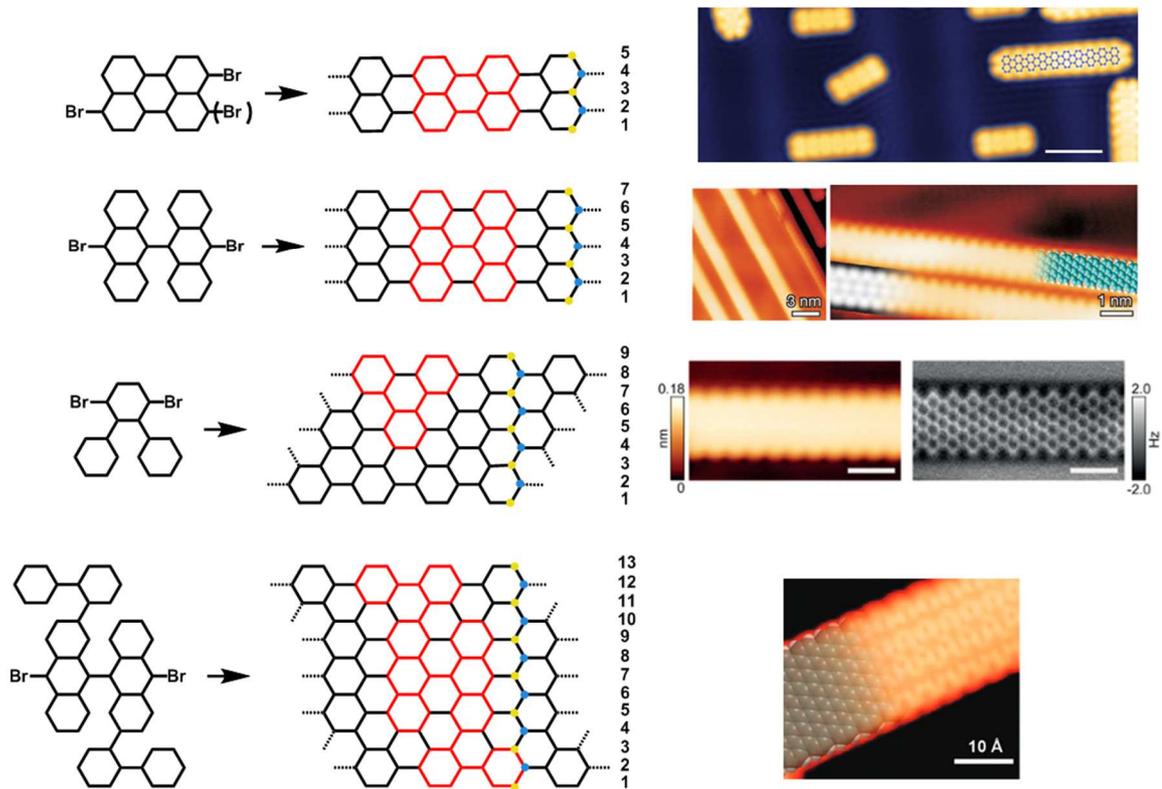


Abbildung 13: Teilschritte der oberflächengestützten Graphennanostreifensynthese<sup>[21]</sup>

Der kleinste mögliche Graphenstreifen, der zur Familie der  $3m+2$ -Streifen gehört, ist der mit einer Breite von fünf Kohlenstoffatomen (5-AGNR). Synthetisiert wurde dieser unter Anderem von Liljeroth et al. ausgehend von einem Isomerengemisch aus Dibromperylen, welches zunächst thermisch dehalogeniert und anschließend mehrstufig cyclodehydriert wurde, um atomar perfekte 5-AGNR zu erhalten. Diese konnten hochaufgelöst mittels Rastertunnelmikroskopie (STM) visualisiert werden<sup>[36]</sup> (Abbildung 14, oben). Die Bandlücke war in diesem Fall mit 0.2 eV den Erwartungen entsprechend klein, und der Streifen zeigte metallisches Verhalten. Die Verwendung von 10,10'-Dibrom-9,9'-bianthryl als Monomer ergab den sogenannten 7-AGNR mit einer Breite von sieben Kohlenstoffatomen, was ebenfalls durch hochaufgelöste STM Bilder bestätigt werden konnte (Abb.14 2.v.o.).



**Abbildung 14: Schematische Darstellung der oberflächengestützten Synthese von 5-AGNR<sup>[36]</sup> (oben), 7-AGNR<sup>[21]</sup> (2. v.o.), 9-AGNR<sup>[37]</sup> (2. v.u.) und 13-AGNR<sup>[38]</sup> (unten) mit den dazugehörigen STM bzw. AFM-Visualisierungen; zur besseren Übersicht wurden die Phenyleneinheiten als einfache Sechsecke dargestellt; in Rot ist jeweils die Monomer Einheit gekennzeichnet.**

Es handelt sich um den kleinstmöglichen Streifen der Familie der  $3m+1$ -AGNR. Durch Rastertunnelspektroskopie-Messungen (STS) konnte der geringen Breite entsprechend eine Bandlücke von 2.3 eV gemessen werden<sup>[21]</sup>. 2017 konnten Fasel *et al.* zeigen, dass GNR mit möglichst wenig Defekten molekulare Vorläufermoleküle benötigen, die sich einander durch Diffusion auf der Oberfläche annähern können und keine große sterische Hinderung innerhalb des Moleküls besitzen. Desweiteren vereinfachen kleine Vorläufermoleküle die oberflächenbasierte Synthese, da die Anzahl an möglichen Konformationen, die sie auf der Oberfläche einnehmen können, begrenzt ist. Mit diesen Bedingungen im Sinn konnte das gezeigte *o*-Terphenyl durch eine mehrstufige Synthese in hoher Reinheit erhalten und erfolgreich der 9-AGNR synthetisiert werden, der zur  $3m$ -Familie gehört<sup>[37]</sup> (Abbildung 14, 2. v.u.). Die gemessene Bandlücke lag bei 1.58 eV. Fischer, Crommie *et al.* erweiterten das zuvor gezeigte 10,10'-Dibrom-9,9'-bianthryl um zwei weitere Biphenylheinheiten in der Peripherie und konnten den lateral erweiterten 13-AGNR erhalten<sup>[38]</sup> (Abbildung 14, unten). Auch diese atomar präzise Struktur konnte mittels hochauflöstem STM

nachgewiesen werden. Die Bandlücke wurde mittels STS bestimmt und betrug 1.4 eV.

Es konnte bereits eine große Vielfalt an AGNR mit verschiedener Breite und verschiedenen Eigenschaften erhalten werden. Die starke Absenkung der Bandlücke mit Zunahme der Breite konnte hierbei deutlich gezeigt werden.

### 3.2.3.3 Bottom-Up-Synthese - Graphen mit Zickzackstruktur

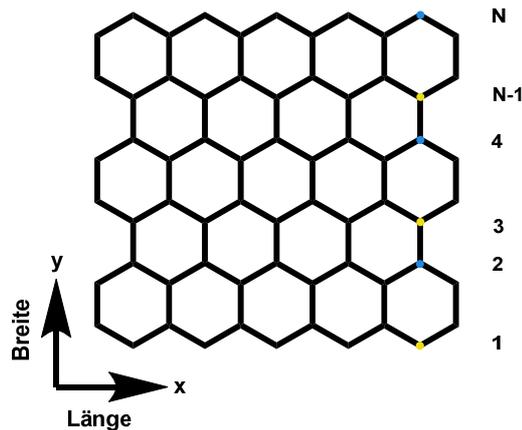


Abbildung 15: Graphennanostreifen mit Zickzackstruktur sowie deren Zählweise

Graphenstreifen mit Zickzackkanten (ZGNRs) werden spinpolarisierte Kantenzustände und ein halbmetallischer bis metallischer Charakter zugesprochen. Oberhalb einer Streifenbreite von 3 nm ist das metallische Verhalten breitenunabhängig, unterhalb dieser Größe nehmen die Werte für die Bandlücke stark ab. Es gibt in ZGNRs zwei besetzte und einen unbesetzten energetischen Zustand, wobei  $\Delta_0$  und  $\Delta_1$  die Energieaufspaltungen beschreiben<sup>[35b, 39]</sup>.

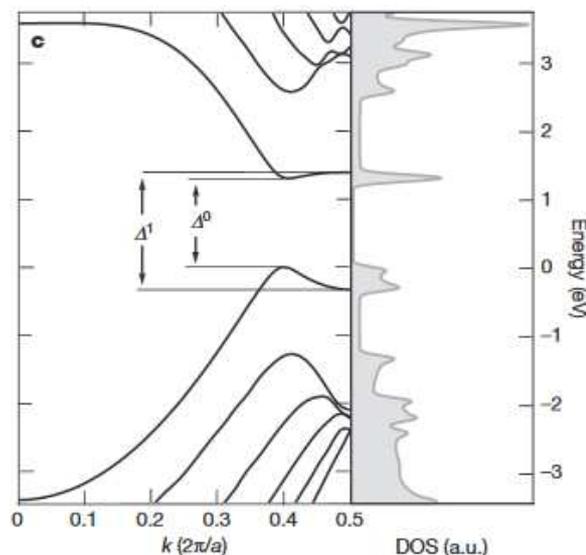
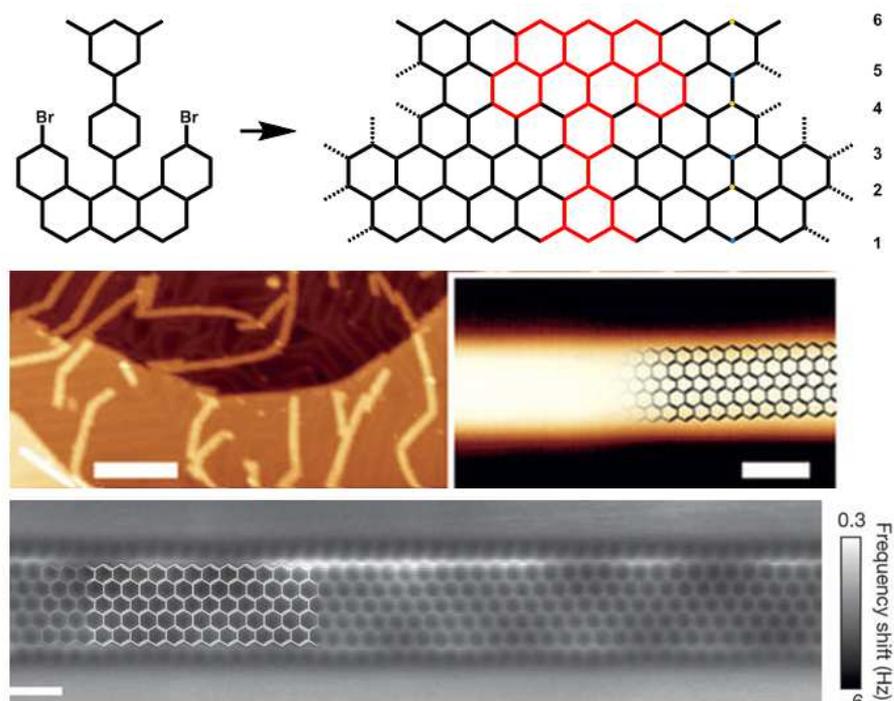


Abbildung 16: Energiezustände in Graphennanostreifen mit Zickzackkanten<sup>[22c]</sup>

Durch die besondere elektronische Beschaffenheit der ZGNRs sind die Randzustände magnetisch und machen Graphennanostreifen dieses Typs hoch interessant für Spintronikanwendungen. Dass überhaupt eine Bandlücke vorhanden ist, ist dem ungewöhnlichen antiferromagnetischen Koppeln der magnetischen Momente gegenüberliegender Randkohlenstoffe und dem ferromagnetischen Koppeln der Randkohlenstoffe untereinander geschuldet<sup>[22c]</sup>. Wie zuvor gezeigt, konnten AGNRs verschiedener Breite durch oberflächenbasierte Synthese erhalten werden. Für ZGNRs ist dies nicht so einfach übertragbar, da die Polymerisation der Monomere durch Aryl-Aryl-Kupplung bevorzugt entlang der „Armlehnenrichtung“ anstelle der „Zickzackrichtung“ stattfindet. Ein Schließen der Randstrukturen hin zu vollständigen Zickzackkanten muss folglich mit  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffen als „Lückenfüllern“ erfolgen.

Fasel und Müllen et al. konnten 2016 erfolgreich die Bottom-Up-Synthese der oberflächengestützten Synthese eines ZGNR mit einer Breite von sechs Kohlenstoffatomen zeigen. Dazu wurde ein entsprechendes Monomer mit Methylgruppen als überbrückendem Element entworfen und synthetisiert und so konnte eine atomar präzise Kontrolle über die Streifenbreite und Kantenmorphologie erhalten werden (Abb. 18). STM und Nicht-Kontakt-AFM (NC-AFM) Bilder zeigten die erhaltenen Streifen sowie die Kantenzustände des 6-ZGNR. Die Bandlücken lagen bei  $\Delta_0 = 1.5$  eV und  $\Delta_1 = 1.9$  eV<sup>[22c]</sup>.

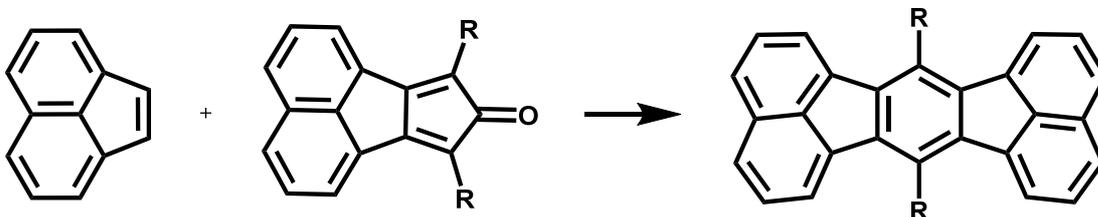


**Abbildung 17:** Schematische Darstellung der oberflächengestützten Synthese von 6-ZGNR; zur besseren Übersicht wurden die Phenyleinheiten als einfache Sechsecke dargestellt<sup>[22c]</sup>.

Nutzt man ein modulierendes Magnetfeld, so ist es theoretisch möglich, zwischen zwei Zuständen hin und her zu schalten: Im energetischen Grundzustand sind die Spins der gegenüberliegenden Seite entgegengesetzt ausgerichtet, im metastabilen Zustand sind die Spins der gegenüberliegenden Ränder gleich ausgerichtet, wodurch das System metallisch leitend wird. Bereits kleine Ausschnitte, wie zum Beispiel Pentacen und Hexacen, sind relativ instabil, was wiederum durch die nicht-vollbenzoide Struktur erklärt werden kann. In jedem ZGNR ist ein Acen als Grundstruktur erkennbar, das heißt, solche Strukturen sind ebenfalls chemisch sehr reaktiv an den Rändern<sup>[22c]</sup>. Im Rahmen dieser Arbeit sollen keine Streifen mit reinen Zickzackkanten behandelt werden, sondern Graphenstreifen, die Kanten gemischter Randzustände in Form von Armlehnenkanten und Zickzackabschnitten enthalten.

### 3.2.3.4 Synthese von GNR in Lösung

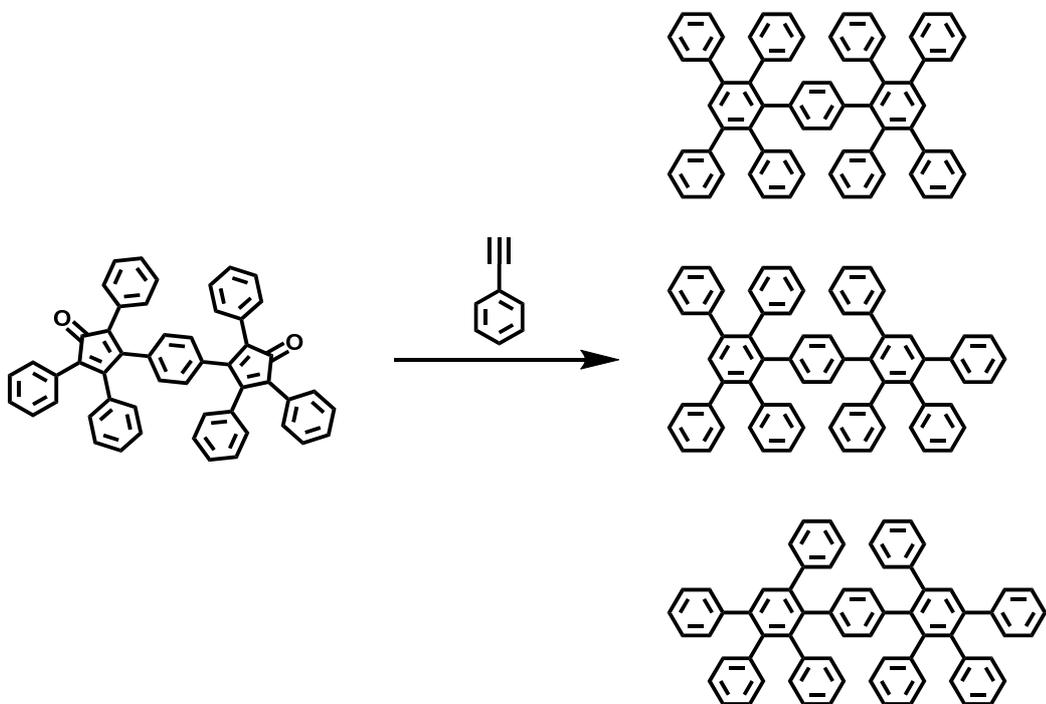
Wurde zuvor auf die oberflächenbasierte Polymerisation geeigneter bifunktionaler Monomere auf Metalloberflächen eingegangen, soll nun die lösungsvermittelte Synthese von Graphenstreifen aufgezeigt werden. Die große Herausforderung der lösungsbasierten Synthese ist eine nachträgliche Charakterisierung, da die Streifen stark zur Aggregation neigen und eine mikroskopische Visualisierung in atomarer Auflösung und eine gründliche physikalische Untersuchung erschwert sind. Bottom-up-Synthesen gehen bis zum Jahr 1970 zurück, als Stille et al. die ersten Versuche berichteten, ein vollkonjugiertes Leiter-Polymer herzustellen, welches aus hexagonalen und pentagonalen aromatischen Ringen bestand<sup>[40]</sup>.



**Abbildung 18: Aromatische Leiterstruktur als Vorläufer der Graphenanostrukturen; R= Alkylketten oder Alkylschleifen**

Auch wenn diese aromatischen Leiterstrukturen zu diesem Zeitpunkt nicht als GNRs erkannt wurden, stellte deren Struktur eine aromatische, streifenartige Struktur mit definiertem Defekt in Form von Fünfringen dar. Doch solche Streifen hatten einen bedeutenden Nachteil: Durch die starken  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen war eine strukturelle Charakterisierung unmöglich. Dieses Löslichkeitsproblem konnte 1994

von Schlüter *et al.* umgangen werden, die flexible Alkylreste einführten (linear und als „Schleife“), welche das aromatische Polymer umhüllten und eine Charakterisierung und spektroskopische Untersuchung ermöglichten<sup>[41]</sup> (Abbildung 18). Um breitere und größere Leiterpolymere bzw. GNRs in Lösung zu erhalten, wurde auf die Nanographensynthese zurückgegriffen: Wie zuvor gezeigt, wurden hier entsprechende Oligophenylenvorläufer verwendet, die dann in Lösung cyclodehydriert wurden. Dieses Prinzip konnte auf Graphenstreifen übertragen werden, indem longitudinal erweiterte Polyphenylene verwendet wurden. Auf diese Weise wurde seit dem Jahr 2001 versucht, strukturell definierte GNR zu erhalten, indem eine Diels-Alder-Polymerisation von  $A_2B_2$ -Monomeren zu entsprechenden Polyphenylenvorläufern führen sollte.

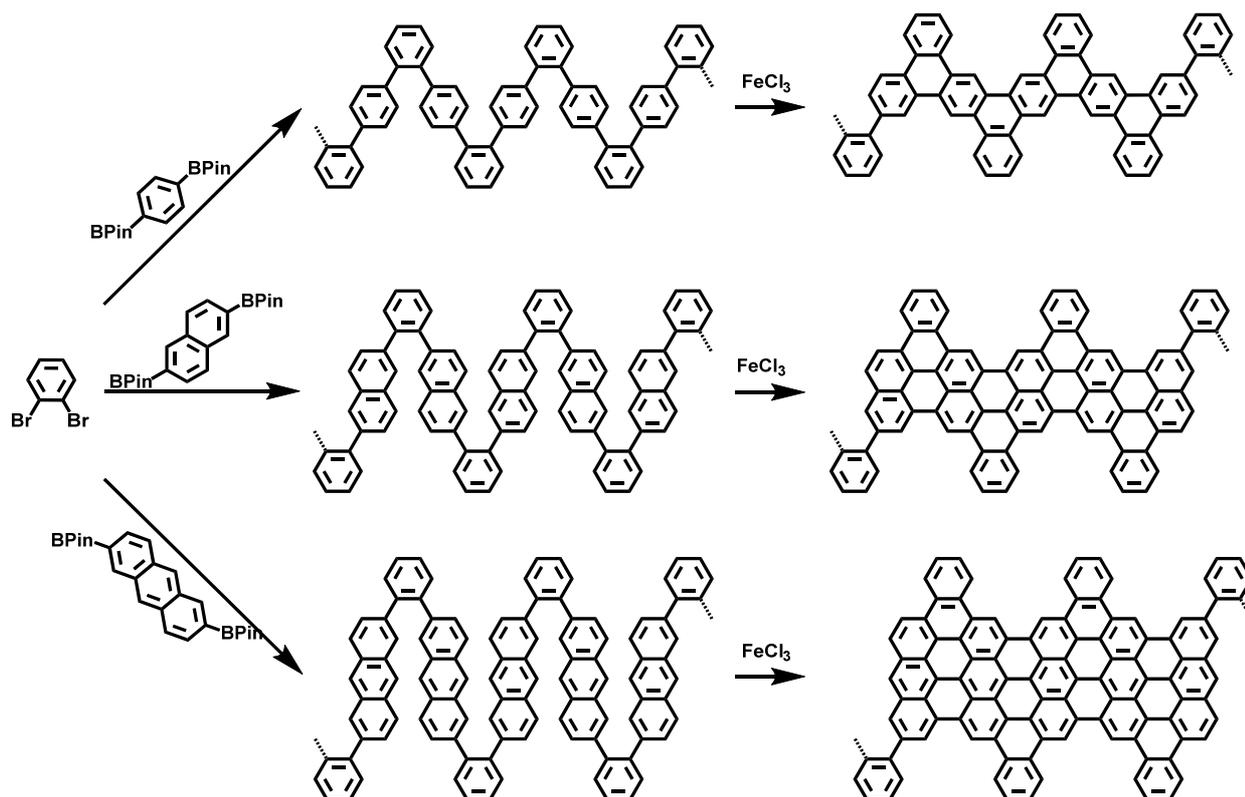


**Abbildung 19: Erste Versuche der Bildung eines Oligophenylenvorläufers als Vorstufe zum Nanographenstreifen**

Wie in Abbildung 19 zu sehen ist, konnte über diesen Ansatz eine Modellverbindung erhalten werden. Diese wies jedoch bereits im kleinen Maßstab mehrere Isomere auf, und es war hierdurch bedingt erst recht keine definierte Struktur in entsprechenden Polymerstrukturen zu erwarten. Da die Diels-Alder-Reaktion von  $A_2B_2$ -Monomeren zu diesem Zeitpunkt nicht zum Ziel führte, wurde ein neuer Ansatz gewählt, indem entsprechende  $A_2B_2$  Monomere einer Suzuki-Polymerisation unterzogen wurden. 2008 konnte so erstmals ein definierter Graphenstreifen mit

einer Breite von  $N=9$  Kohlenstoffatomen erhalten werden<sup>[42]</sup>. Mit sterisch anspruchsvollen Alkylketten in der Peripherie besaßen die GNRs eine gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und konnten mittels STM untersucht werden. Nachteil dieser Methode war jedoch die Kettenlänge, deren Maximum zu diesem Zeitpunkt 12 nm war. Der geringe Polymerisationsgrad war auf die hohe sterische Hinderung der zu kuppelnden Monomere sowie die Steifheit des PPP-Rückgrats zurückzuführen. Gelöst werden konnte dieses Problem, indem ein gebogener, flexibler Vorläufer synthetisiert wurde, wobei die Suzuki-Polymerisation, mit *o*-Dibrombenzol und Benzol-1,4-diboronsäureester durchgeführt wurde (Abbildung 20). Auf diese Art und Weise konnte nach Cyclodehydrierung mittels Eisenchlorid ein Polymer mit einer Länge von 25 nm erhalten werden.

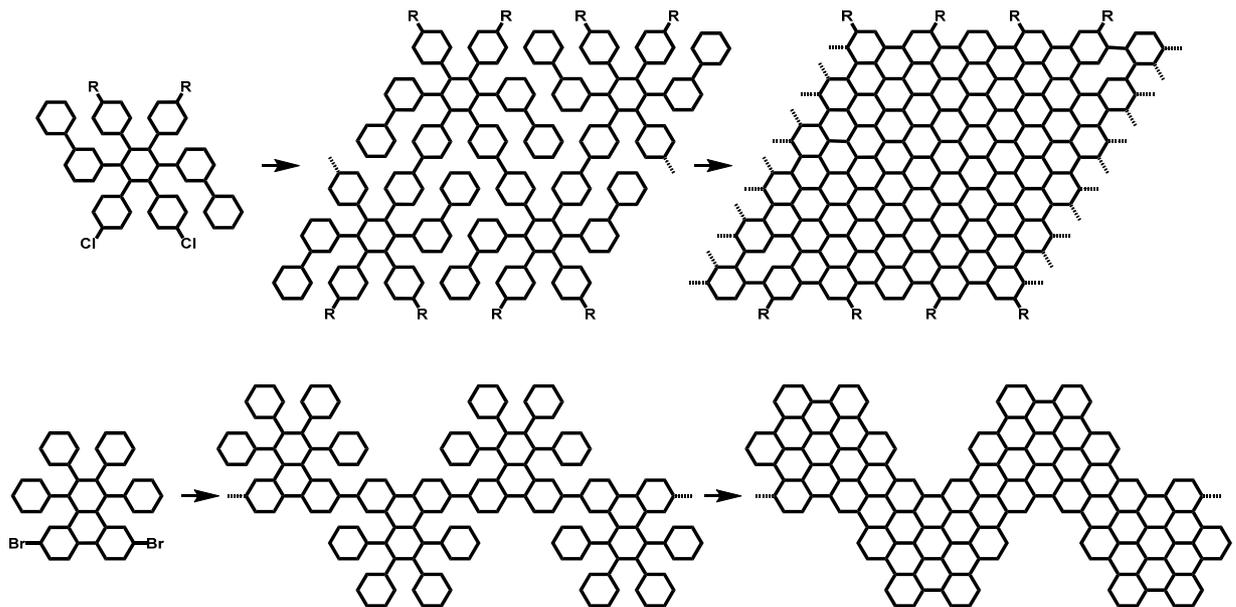
2013 wurden diese Streifen in ihrer Breite erweitert, indem ein entsprechender bifunktionaler Boronsäureester verwendet wurde, wobei die Cyclodehydrierung hierbei nicht vollständig verlief <sup>[43]</sup>.



**Abbildung 20:** Verschiedene Ansätze der  $A_2B_2$ -Suzukipolymerisation zu entsprechenden Polyphenylenvorläufern und deren Cyclodehydrierung zu Graphennanostreifen verschiedener Breite und Länge<sup>[43]</sup>.

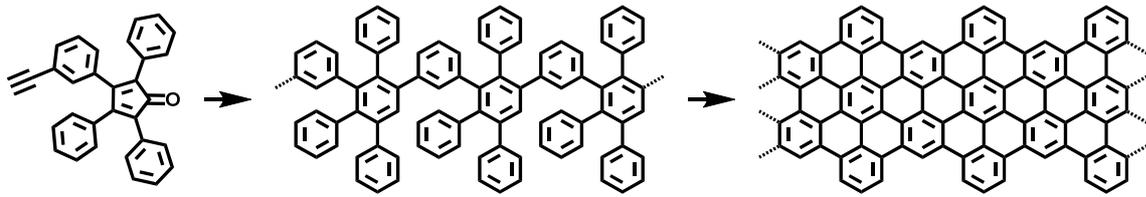
Ein Nachteil der Suzukipolymerisation war desweiteren die Einhaltung der Stöchiometrie, da das Verhältnis von Diboronsäureester zu Dihalogenid exakt gleich

sein musste, um frühzeitige Kettenabbrüche zu vermeiden. Umgangen werden konnte dieses Problem, indem man ein entsprechendes AA-Monomer mit zwei Halogenatomen verwendete und mittels Yamamoto-Polymerisation zu einem Polyphenylen reagieren ließ<sup>[44]</sup>. Die Yamamoto-Kupplung ist dafür bekannt, effizient in sterisch gehinderten Systemen zu sein. Auf diese Art und Weise konnte 2012 der 18-AGNR erhalten werden (Abbildung 21, oben<sup>[45]</sup>) und 2014 der chevronförmige Graphenstreifen (Sinitskii *et al.*, Grammmaßstab<sup>[46]</sup>) (Abbildung 21, unten).



**Abbildung 21: Yamamoto-Polymerisation und Cyclodehydrierung entsprechender AA-Monomere zum entsprechenden 18-AGNR (oben) und Chevron-AGNR (unten); zur besseren Übersicht entspricht ein sechseck einer Phenyleinheit.**

Die Verwendung der AA-Typ Yamamoto-Polymerisation und der  $A_2B_2$ -Suzuki-Polymerisation haben die Bottom-up-Synthese von strukturell definierten GNR mit verschiedener Breite, Länge und Randstruktur möglich gemacht. Doch diese metallkatalysierten Kupplungsreaktionen sind auf die Nutzung teurer Katalysatoren beschränkt und ergaben relativ kleine Molekulargewichte. Um diese Nachteile zu umgehen, wurde die Diels-Alder-Route erneut überarbeitet, sodass nicht zwei Monomere mit je zwei Funktionalitäten benutzt werden sollten, sondern Dien und Dienophil in einem Monomer: 2014 wurde erstmals die Synthese eines GNR ausgehend von einem solchen AB-Monomer gezeigt<sup>[47]</sup>. Hierzu wurde ein Tetraphenylcyclopentadienonderivat verwendet, welches an entsprechender Position ein Acetylen trug:



**Abbildung 22: Diels-Alder-Polymerisation eines AB-Monomers**

Es konnte ein hohes Molekulargewicht des Polyphenylen-Vorläufers erhalten werden, und somit stellt die AB-Typ Diels-Alder-Reaktion eine effektive Methode zur defektfreien, isomerenreinen Synthese von GNR dar.

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass sowohl mittels oberflächenbasierter als auch durch nasschemische Darstellung im Labor Graphennanostreifen verschiedenster Form, Breite und Länge mit diversen Randzuständen erhalten werden können.

### 3.3 Kohlenstoffreiche dreidimensionale Strukturen

Weniger Aufmerksamkeit haben bisher dreidimensionale Nanostrukturen bekommen, die ausschließlich aus  $sp^2$ -Kohlenstoffwiederholungseinheiten bestehen<sup>[8d]</sup>. Hierbei handelt es sich um Polyphenylen-Makromoleküle, bei denen möglichst viele Benzoleinheiten auf engstem Raum gepackt sind, dabei jedoch keinerlei Spannung im Molekül aufbauen<sup>[8g, 8h, 48]</sup>. Die Herausforderung besteht hierbei einerseits in der Synthese geeigneter Vorläufermoleküle und andererseits in der mit der engen Packung einhergehenden abgesenkten Löslichkeit solcher Systeme.

Paradoxerweise erforderte die Synthese der zuvor aufgezeigten zweidimensionalen polyaromatischen Kohlenwasserstoffe die Umsetzung von dreidimensionalen, teilweise sphärischen Oligophenylenen. Es wurden somit bereits Synthesestrategien für solche dreidimensionalen Polyphenylene mit verzweigten und dendritischen Strukturen entworfen.

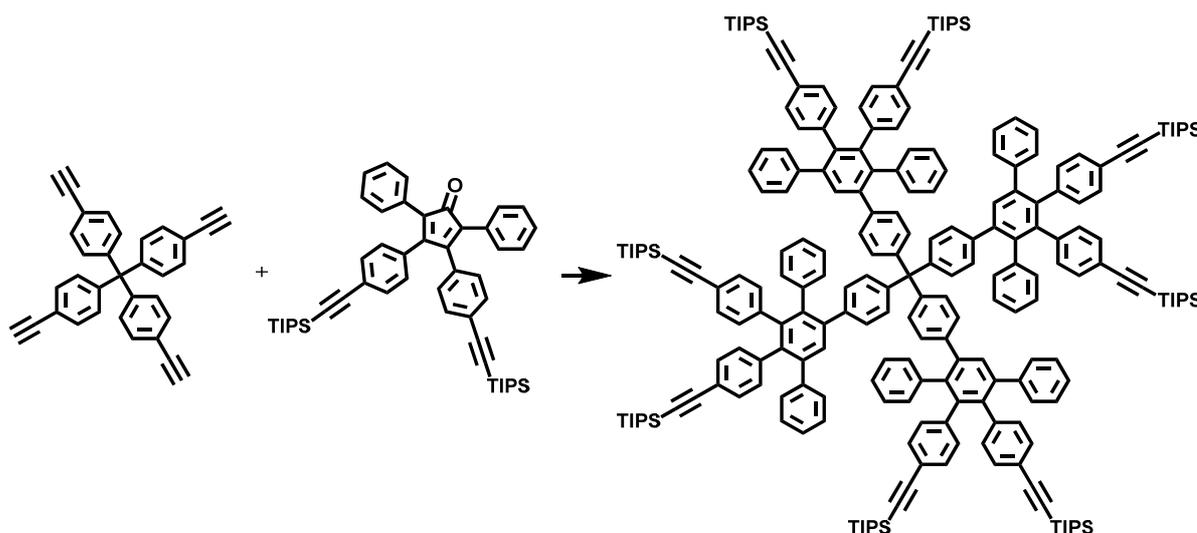
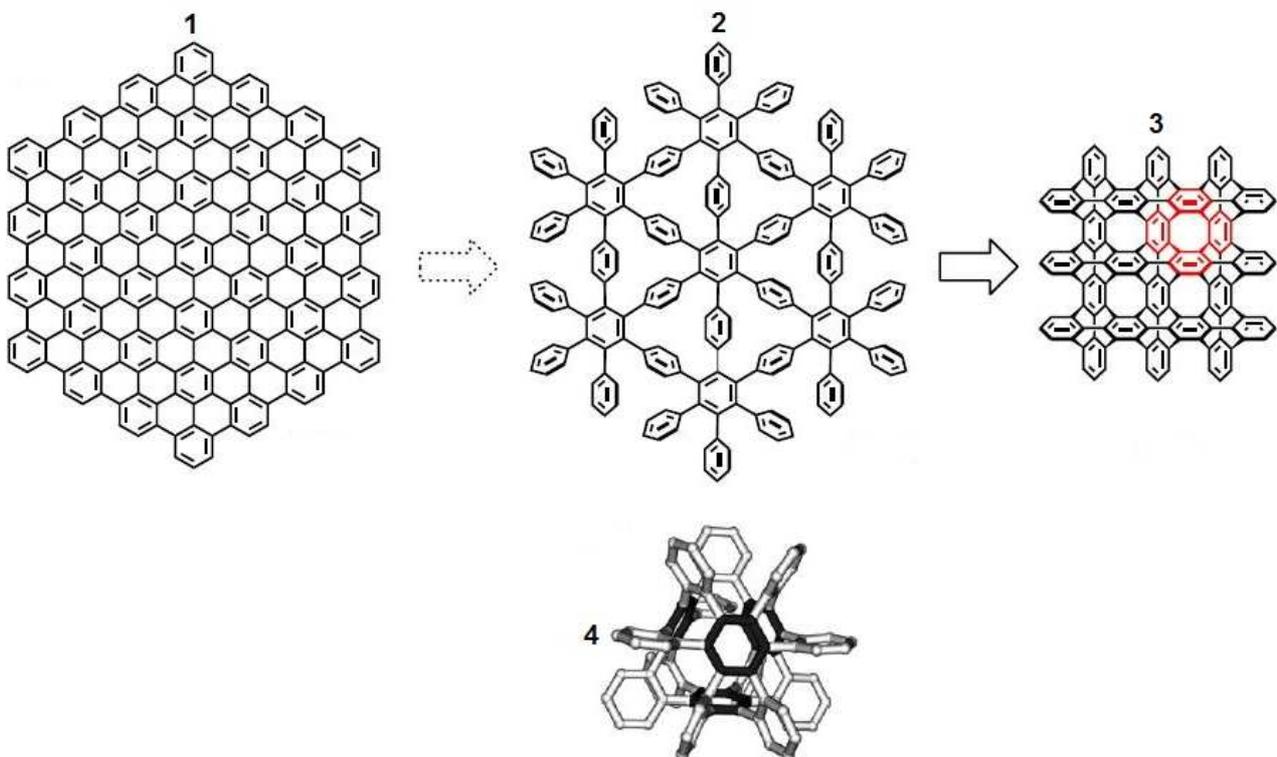


Abbildung 23: Beispiel einer Dendrimersynthese (Erste Generation)

Die Synthesestrategie wurde bis heute optimiert, sodass monodisperse Polyphenylendrimere auch in hohen Generationen mit Formbeständigkeit verwirklicht werden konnten. Sie können erhalten werden, wenn eine Serie von Reaktionsschritten wiederholt wird, wodurch Schicht für Schicht ein Dendrimer entsteht, welches nach jedem Zyklus um eine Generation größer ist als das vorangegangene<sup>[49]</sup>. Die Verwendung von verschiedenen Kernmolekülen gibt dabei die Geometrie des Dendrimeres vor<sup>[50]</sup>. Die große Phenylenoberfläche der äußeren Generation lässt sich funktionalisieren, indem entsprechend substituierte Cyclopentadienone bei der äußeren Hülle verwendet werden. So können zum

Beispiel wasserlösliche Gruppen oder Peptide angebracht werden und sogar verschiedene Funktionalitäten gleichzeitig eingeführt werden, sodass das Dendrimer in verschiedenen Regionen der Oberfläche verschiedene Eigenschaften besitzt<sup>[51]</sup>.

Eine weitere dreidimensionale Kohlenstoffstruktur, die ausschließlich aus verknüpften Benzolringen besteht, ist das sogenannte kubische Graphit. Bei „Cubic Graphite“ im Allgemeinen handelt es sich um ein hypothetisches Kohlenstoffallotrop, welches, wie Graphit und Graphen, ausschließlich aus Benzoleinheiten besteht, die mit jeweils sechs weiteren Benzoleinheiten verknüpft sind und so ein nicht-planares, dreidimensionales Netzwerk mit kubischer Symmetrie formen. Erstmals wurde eine solche Struktur 1946 von Gibson *et al.* vorgeschlagen<sup>[52]</sup>. Man spricht von „hypothetisch“, da seine Eigenschaften bisher nur aus Berechnungen hervorgingen, wobei von einer hohen mechanischen und thermischen Stabilität ausgegangen wird. Das Vorhandensein großer Diffusionskanäle für Ionen und seine hohe berechnete Ladungsspeicherkapazität, machen kubisches Graphit zu einem potentiellen Superkondensator und lassen die potentielle Anwendung in elektrochromen Displays zu<sup>[53]</sup>.



**Abbildung 24: Das hypothetische „Cubic Graphite“**

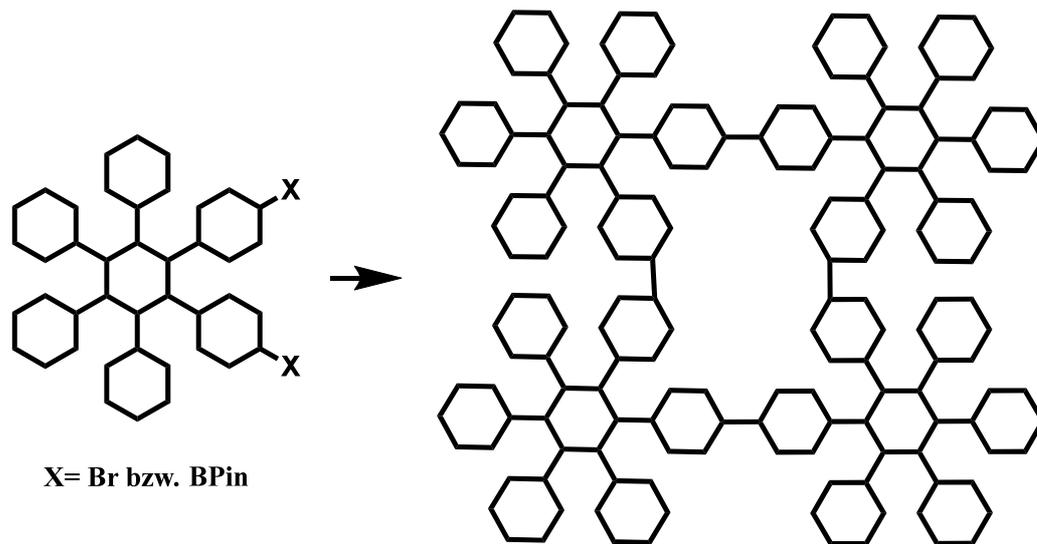
Bricht man ein Sechstel aller C-C Bindungen in einer entsprechenden Nanographenscheibe (1), so entsteht eine Übergangsstruktur (2), in der drei Viertel aller Benzolringe frei rotierbar sind. Diese Konformation ermöglicht die

Transformation zum kubischen Graphit durch die Bildung intermolekularer C-C-Bindungen zwischen den gekippten Benzolringen identischer benachbarter Lagen (3). Dadurch liegen alle Benzolringe gleich vor und sind Teil von drei gleichen PPP-Ketten. Die Größe des Diederwinkels aller Paare der verknüpften Benzolringe beträgt 109.5 °. Diese Anordnung führt dazu, dass die kleinste Unterinheit von (3) das Tetraphenylen ist (Abb. 25, in Rot hervorgehoben). 4 stellt die berechnete Kristallstruktur einer Untereinheit des Cubic Graphite dar<sup>[48]</sup>.

Die Strukturen von Polyparaphenylen-Dendrimeren (PPD) und Cubic Graphite sind eng verwandt - es kann als ultimatives PPD mit einem maximalen Grad an Verzweigung und Verknüpfung der Benzolringe angesehen werden.

Doch eine Herausforderung darf nicht außer Acht gelassen werden: Die geringe Löslichkeit eines solch starren Netzwerks<sup>[53]</sup>. Berechnungen zu Folge ist dies natürlich nicht die thermodynamisch bevorzugte Form des Kohlenstoffes, und es wird eine kinetisch kontrollierte Synthese benötigt<sup>[48]</sup>. Als Vorläuferstrukturen müssen hexasubstituierte Benzole dienen, und der Platzanspruch in solchen Kohlenstoffgittern ist gewiss zu groß, um Funktionalitäten für eine Vielzahl an C-C-Bindungsknüpfung unterzubringen.

Wird jedoch ein sogenanntes „Phenyloges“ von „Cubic graphite“ betrachtet, bei dem jeder Benzolring durch eine Hexaphenylbenzol-Einheit ersetzt wurde, so wird eine Struktur erhalten, in der die Benzolringe zwar ähnlich verknüpft sind, aber bedeutend größere Kavitäten besitzt (Abb. 26). Die dreidimensionale Struktur besitzt lange Kanäle, die für hydrophobe, geordnete poröse Materialien geeignet ist<sup>[48]</sup>. Ein solcher Molekülausschnitt ist einfacher zugänglich, und in Zukunft werden solche Strukturen von großer Bedeutung als nanoporöse Materialien sein. Der in Abbildung 25 gezeigte kleine Ausschnitt eines solchen Moleküls konnte bereits verwirklicht und mittels Kristallstruktur nachgewiesen werden<sup>[52b]</sup>. Der Benzolring ist folglich ein bemerkenswert vielseitiger Baustein für die Konstruktion von ein-, zwei- und dreidimensionalen Polyphenylenen, die Struktur motive von nanodrahtartigen, eindimensionalen starren Stäbchen bis hin zu kugelförmigen Nanopartikeln aufweisen können. Eindimensionale konjugierte Polymere sind vielversprechend für elektronische Materialien wie zum Beispiel als Emitter in LEDs und ihre Eigenschaften können maßgeschneidert werden, um die Anforderungen an diese elektronischen Bauteile zu erfüllen, indem deren Molekülstruktur oder deren supramolekulare Ordnung verändert wird<sup>[54]</sup>.



**Abbildung 25: Ausschnitt von phenylogem „Cubic Graphite“<sup>[48]</sup>**

Zweidimensionale PAKs zeigen ebenfalls ein vielfältiges Potential für elektronische Bauteile und Spintronikanwendungen und können durch ihre kontrollierbare Bottom-Up-Synthese auf die jeweiligen Bedürfnisse maßgeschneidert werden. Sowohl die Breite als auch deren Randstruktur können auf vielfältige Art und Weise kontrolliert und verändert werden<sup>[21, 39b]</sup>.

Dreidimensionale Benzol-verknüpfte Materialien sind als funktionalisierte Nanopartikel<sup>[55]</sup> oder poröse supramolekulare Nanostrukturen<sup>[56]</sup> vielversprechend für Materialien der Zukunft und bisher am wenigsten erforscht.

## IV. Zielsetzung und Motivation

### Zielsetzung und Motivation

Konzeptionell gesehen sind alle zuvor erwähnten Strukturen auf einem übergeordneten Prinzip aufgebaut – sie bestehen ausschließlich aus unterschiedlich verknüpften Benzolringen. Ziel dieser Arbeit ist es, zunächst geeignete Syntheserouten von benzolbasierten Molekülen verschiedener Dimensionen, Formen und Strukturen zu erarbeiten. Darauffolgend werden die resultierenden Eigenschaften diskutiert.

Im ersten Teil werden Nano-Ausschnitte aus Graphen betrachtet. Als ein 2D-Kohlenstoffmaterial mit dicht gepackten  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen hat Graphen ein großes Interesse in der elektronischen Industrie geweckt, da seine faszinierenden Eigenschaften eine Vielzahl an Anwendungen versprechen. Doch es darf keinesfalls vernachlässigt werden, dass den Graphenmonolagen eine bedeutende Eigenschaft fehlt: Eine elektronische Bandlücke <sup>[8e]</sup>. Um die elektronische Bandlücke aufzuweiten, müssen Graphenausschnitte, sogenannte Graphennanostreifen, im Nanogrößenbereich geschaffen werden <sup>[35b, 57]</sup>. Da GNR mit Armlehnenkanten bekanntermaßen stabiler als solche mit Zickzackkanten sind, soll der Fokus zunächst auf ersteren liegen. Die Breite bestimmt hierbei die erhaltene Bandlücke:

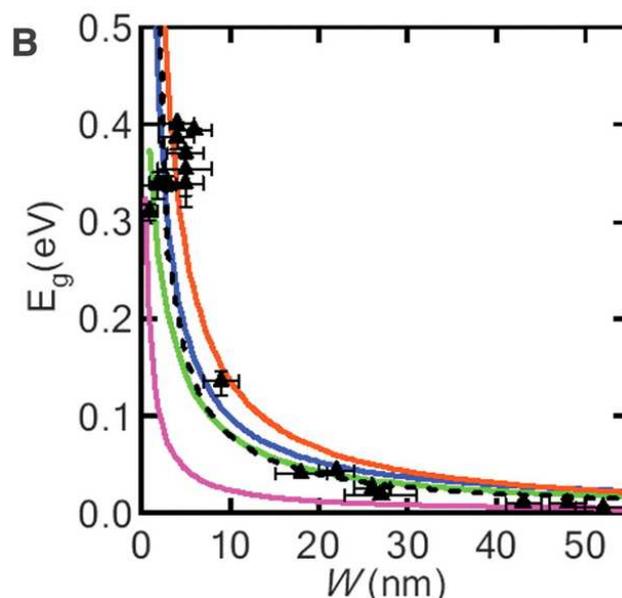
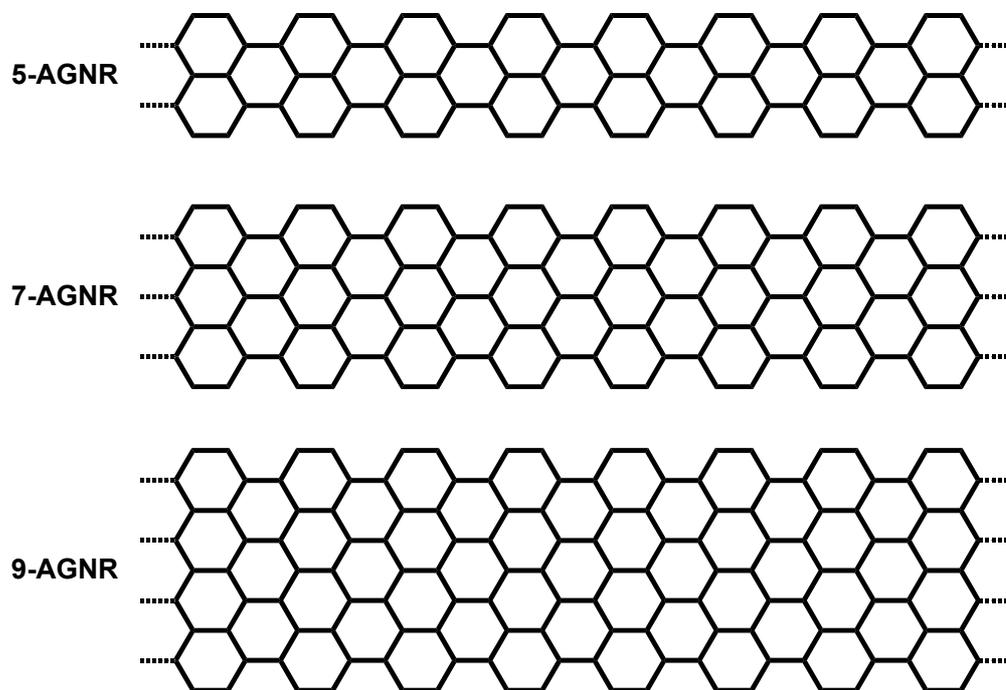


Abbildung 26: Elektronische Bandlücke für verschiedene AGNRs in Abhängigkeit ihrer Breite<sup>[58]</sup>.

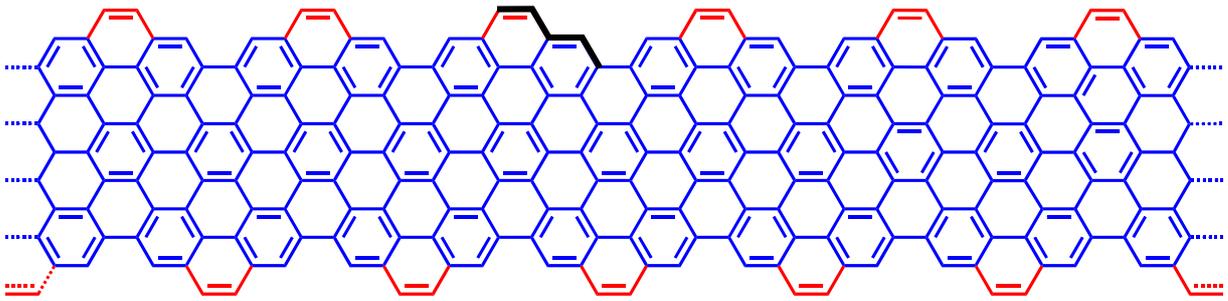
Werden die AGNR zu breit, so verschwindet die Bandlücke wieder. Im Folgenden ist eine Auswahl bereits bekannter und charakterisierter Graphenstreifen mit reinen Armlehnenkanten zusammengestellt:



**Abbildung 27: Bereits bekannte AGNRs; zur besseren Übersicht wurden sämtliche Aromaten als einfache Sechsecke dargestellt**

In Abb. 26 ist die Abhängigkeit der Bandlücke von einer stufenweisen Verbreiterung des AGNR innerhalb einer Klasse gezeigt. Die Fragestellung ist nun, wie sich die Größe der energetischen Bandlücke beeinflussen lässt, wenn partielle Veränderungen der Breite eines solchen Streifens durchgeführt werden. Um dies näher zu untersuchen, wurde der literaturbekannte stabile 9-AGNR<sup>[37]</sup> (Abb. 27 unten) als Grundkörper genommen und mittels der Variation von geeigneten Monomeren untersucht, welchen Einfluss die minimale Erweiterung des  $\pi$ -Systems und der entstehenden Randstruktur auf die elektronische Bandlücke hat. Dabei liegt der Fokus zunächst auf der Synthese der entsprechenden Monomere, die dann anschließend (sofern möglich) mittels oberflächengestützter Polymerisations-Cyclodehydrierungskaskade zum erweiterten 9-AGNR verarbeitet werden sollen.

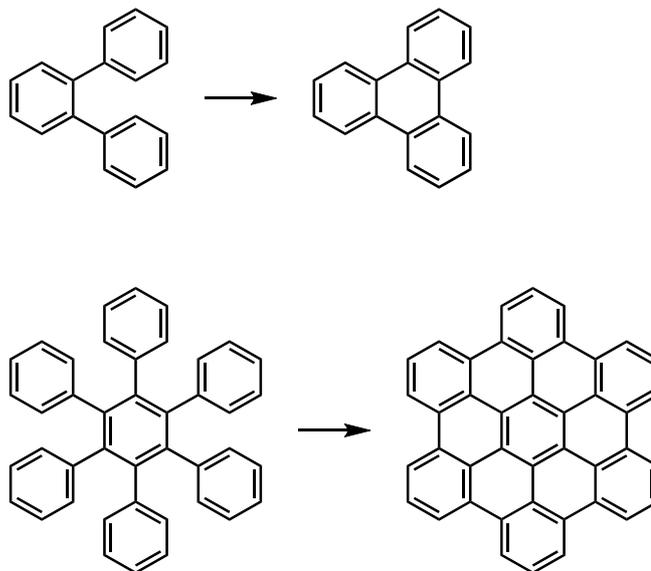
Eine weitere Klasse von 9-AGNR stellen solche mit K-regionen dar, die zur Gruppe der topologischen Isolatoren gehören <sup>[59]</sup>



**Abbildung 28: Der um K-Regionen erweiterte 9-AGNR**

In Blau dargestellt ist der ursprüngliche 9-AGNR, in Rot sind die K-Regionen gekennzeichnet, die partielle Zickzackkanten im Graphenstreifen bilden (in schwarz markiert). Als topologische Isolatoren werden ganz allgemein Materialien bezeichnet, die im Inneren keinen elektrischen Strom leiten (isolieren), an ihrer Oberfläche jedoch das Verhalten eines metallischen Leiters besitzen und Ladungsträger quasi verlustfrei transportieren können<sup>[60]</sup>. Dies macht solche Materialien interessant für die Anwendung als nichtflüchtige Speicherelemente in der Spintronik. Topologische Isolatoren sind elektronische Strukturen, die eine große Bandlücke besitzen, demnach einen klassischen Isolator darstellen, aber dabei geschützte leitende Zustände auf ihrer Oberfläche bzw. ihren Kanten besitzen. Das Einzigartige dabei ist, dass diese Kantenzustände robust gegenüber äußeren Einflüssen sind. Üblicherweise verschwinden Quantenphänomene, sobald es zu einer starken Wechselwirkung mit der Umgebung kommt <sup>[60b, 60c]</sup>. Werden beispielsweise bisherige Supraleiter betrachtet, so tritt dieses Phänomen nur bei tiefen Temperaturen auf, da bei steigender Temperatur die Atome aufgrund der Brown'schen Molekularbewegung stärker schwingen und den inneren Zusammenhang des Quantensystems durcheinanderbringen <sup>[61]</sup>. Auf Grund dieser Temperaturabhängigkeit ist der Bau eines Quantencomputers mit solchen Materialien fast ausgeschlossen. Anders verhalten sich topologische Isolatoren <sup>[62]</sup>. Ziel war es, ein Monomer für einen graphenbasierten topologischen Isolator zu synthetisieren und in Kooperation mit der Gruppe von Roman Fasel (EMPA Schweiz) einen entsprechend GNR herzustellen und zu untersuchen. Abschließend soll in diesem Kapitel die Synthese eines Ausschnitts aus einem Graphennanostreifen in Lösung diskutiert werden.

Im zweiten Teil der Arbeit geht es um noch kleinere Graphenausschnitte, sogenannte polyaromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), im speziellen um Hexa-*peri*-hexabenzocoronene.



**Abbildung 29: Cyclodehydrierung geeigneter Oligophenylenvorläufer zu Triphenylen (oben) und Hexa-*peri*-hexabenzocoronen**

Bei PAKs sind die Größe, die Topologie der Ringverknüpfung und die Peripherie nicht nur für die Diskussion der elektronischen Eigenschaften auf molekularem Level bedeutend, sondern auch für die Ausbildung der Packung in PAKs in der zweiten und in der dritten Dimension <sup>[27a, 63]</sup>. Doch was macht diese scheibenförmigen Systeme attraktiver als die linearen, eindimensionalen Benzolverkettungen wie zum Beispiel Poly(*paraphenylene*)? – Zum einen wird das System mit einer Translationsrichtung zu einem System mit zwei Translationsrichtungen erweitert, das heißt, dass die elektronischen Eigenschaften und Ladungsträgerbewegungen drastisch verändert werden. Zum anderen sind PAKs die älteste Modellverbindung von Graphen. Wie bereits beschrieben, ist die Gruppe der vollbenzenoiden PAKs eine kleine, auf Grund ihrer Stabilität jedoch eine sehr wichtige. Die Anzahl an möglichen vollbenzenoiden PAKs, die bisher dargestellt bzw. isoliert werden konnten, ist relativ klein verglichen zu anderen Klassen von Kohlenwasserstoffen. Ein begrenzender Faktor sind die oft harschen Reaktionsbedingungen. Eine mittlerweile etablierte und relativ milde Methode ist eine, bei der triphenylenbasierte, vollbenzenoide PAKs dargestellt werden können (Abb. 29). Die Route ist denkbar einfach und erlaubte eine systematische Variation nicht nur der Größe, sondern auch der Symmetrie und der Peripherie <sup>[64]</sup>. In der ersten Phase der Sequenz werden entsprechende dreidimensionale Oligophenylenvorläufer (wie schon bei den Graphenausschnitten gezeigt) synthetisiert, die auf Grund ihrer Verdrillung zwischen den Benzolringen gut löslich sind<sup>[65]</sup>. Dabei wird die Topologie der Oligophenylene so gewählt, dass die intramolekulare Cyclodehydrierung zu einer Planarisierung des Moleküls führt und dadurch ein vollbenzenoider PAK entsteht<sup>[66]</sup>. Der Prototyp dieser Reaktion war die

Überführung von *o*-Terphenyl in das Triphenylen. Wird das Konzept auf größere Systeme erweitert und diese Reaktionsbedingungen auf Hexaphenylbenzole angewendet, wird Hexa-*peri*-hexabenzocoronon erhalten (Abb. 29, unten) [1a, 67].

Coronen ist ein PAK der aus sechs *peri*-annelierten Benzolringen besteht. Werden sechs weitere Benzolringe in die Buchten des Coronens anneliert, gelangt man zum Hexa-*peri*-hexabenzocoronon. Auch der Name „Superbenzol“ hat sich etabliert, da die Phenylreste auf gedachten Sechseckkanten liegen und, wie bei Benzol, eine  $D_{6h}$ -Symmetrie vorliegt. Der Zugang zu solchen Strukturen erlangte innerhalb der letzten Jahrzehnte großes Interesse, da deren supramolekulare Eigenschaften einzigartig sind<sup>[68]</sup>. Ziel dieses zweiten Kapitels ist es, eine elegante, von den bekannten Sequenzen weggehende, neue Syntheseroute aufzeigen, die HBCs aus einer dreidimensionalen Cyclohexa-*meta*-phenylen Vorstufe (Abb. 30, links) zugänglich macht.

Im dritten und letzten Teil dieser Arbeit soll basierend auf der Idee des HBC-Vorläufers eine dreidimensionale Verknüpfung von Benzolringen behandelt werden. Während zweidimensionale benzolbasierte Moleküle von großem Interesse in Bezug auf deren Verwendung in organischer Elektronik sind, wurde dreidimensionalen Kohlenstoff-Nanostrukturen bisher bedeutend weniger Aufmerksamkeit geschenkt. Dies hat verschiedene Gründe: Versucht man so viele Benzolringe, wie möglich, auf einen möglichst geringen gegebenen Raum zu verteilen, so muss zuallererst ein geeigneter Vorläufer zugänglich sein, der solche Strukturen, wie in Abb. 30 rechts gezeigt, ermöglicht. Die Anforderung, die dabei an das Molekül gestellt wird, ist ein dreidimensionales Polyphenylen-Makromolekül zu bilden, in dem möglichst wenig Spannung herrscht<sup>[48]</sup>.

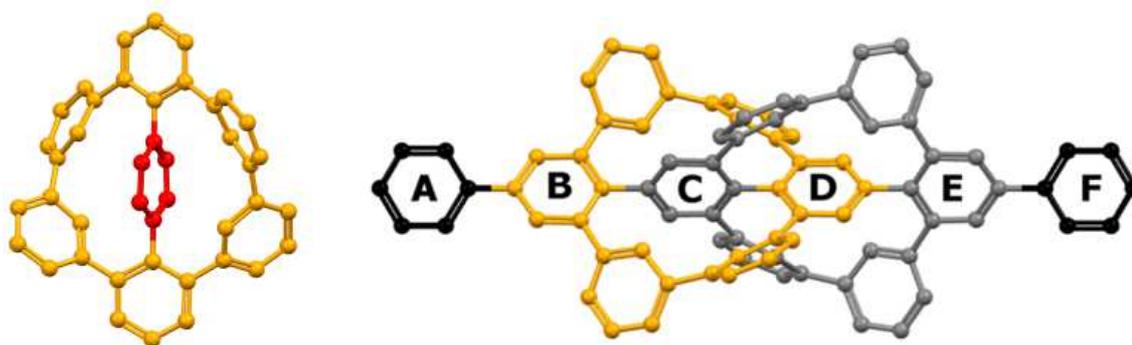


Abbildung 30: Links: Cyclohexa-*meta*-phenylen Grundmotiv; rechts: angestrebtes Strukturmotiv aus zwei orthogonalen Cyclohexa-*meta*-phenylenen<sup>[56]</sup>

Solchen Strukturen werden hohe intrinsische Eigenschaften zugesprochen [1a, 8b, 8e]. Das bedeutet, dass die Eigenschaften ausschließlich davon abhängig sind, wie das Material beschaffen ist und welche Ausmaße es hat.

Ziel war es, Zugang zu einer neuartigen Molekülklasse aus dicht gepackten, 3D-verknüpften Benzolringen zu finden und dessen Charakterisierung und Untersuchung im Hinblick auf seine supramolekularen Eigenschaften zu ermöglichen.

## V. Hauptteil

### Kapitel 1 – Funktionalisierte Graphennanostreifen

#### Kapitel 1.1 - Erweiterte 9-AGNR

Die Randstruktur von GNR gibt bekanntermaßen deren elektronische Eigenschaften vor. Während Zickzack-GNR immer ein metallisches Verhalten zeigen und bei normalen Umgebungsbedingungen instabil sind, weisen solche mit Armlehnenkanten bis zu einer gewissen Breite ein halbleitendes Verhalten auf und sind bedeutend stabiler. Der klassische 9-AGNR mit einer Breite von neun Kohlenstoffatomen hat sich als stabiler Graphennanostreifen mit reinen Armlehnenkanten herausgestellt und ist in Abb. 31 gezeigt:

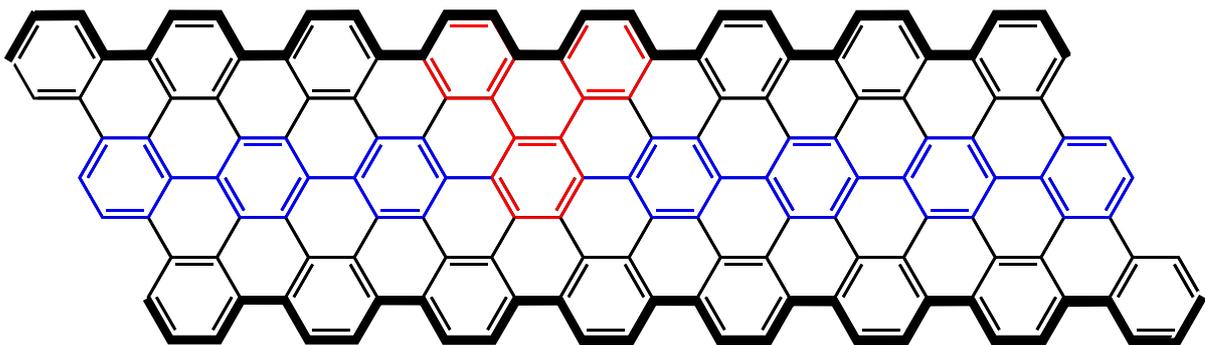
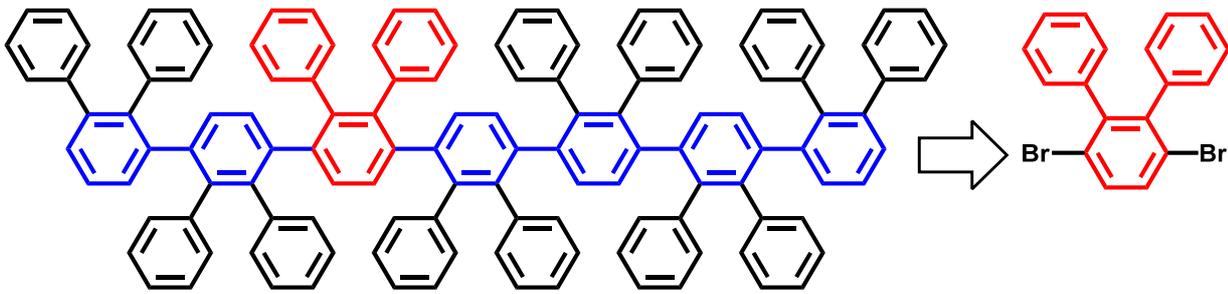


Abbildung 31: Der klassische 9-AGNR

Er bildet aus den genannten Gründen den Grundkörper für alle in diesem Abschnitt behandelten Strukturen und konnte 2017 von Ruffieux et al. in der Gruppe von Roman Fasel (EMPA Schweiz) auf einer Goldoberfläche realisiert werden<sup>[37]</sup>. In blau gezeigt ist das PPP-Grundmotiv, welches das Rückgrat bildet. Die rote Struktur soll die Wiederholungseinheit andeuten, was im Folgenden näher erklärt wird. Die Herausforderung einer jeden GNR-Synthese ist es, ein bifunktionales Molekül in hoher Reinheit zu synthetisieren, welches zunächst ein entsprechendes Polyphenylengerüst bildet. Vor der Cyclodehydrierung ergibt sich folgendes Grundgerüst:

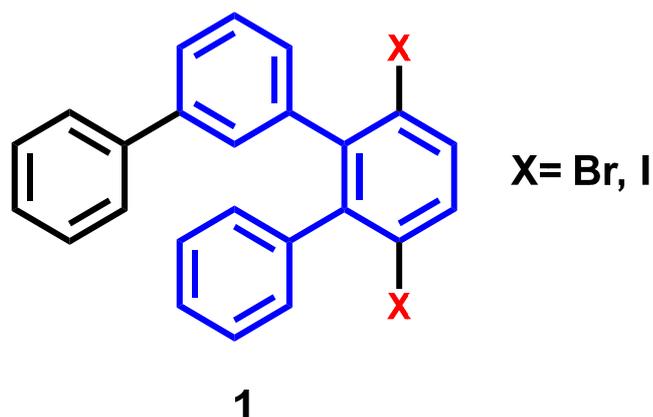


**Abbildung 32: Polyphenylen Grundgerüst für den 9-AGNR und dessen Wiederholungseinheit, das *o*-Terphenyl**

In diesem Fall sticht das in Rot gekennzeichnete Strukturmotiv etwas deutlicher hervor, es handelt sich um ein *ortho*-Terphenyl. Um dieses Polyphenylengrundgerüst zu erhalten, wird ein Dihalogen-*o*-terphenyl benötigt, wie zum Beispiel das 3',6'-Dibrom-1.1':2,2'-terphenyl (Abbildung ). Die oberflächenbasierte Synthese langer, defektfreier AGNR verlangt von den entsprechenden Monormolekülen, dass sie sich einander ohne sterische Hinderung gut auf der Goldoberfläche annähern können. Anders ausgedrückt vereinfachen möglichst kleine Vorläufermoleküle die Oberflächensynthese durch die limitierte Anzahl an möglichen Konformationen, die sie auf der Oberfläche annehmen können<sup>[37]</sup>. Des Weiteren muss das Monomer leicht auf die Goldoberfläche sublimierbar sein, also einen geringen Dampfdruck besitzen. 2017 konnte ein entsprechendes Terphenyl-Monomer von Müllen et al. in einer mehrstufigen Synthese realisiert und von Fasel et. al zum klassischen 9-AGNR weiterverarbeitet werden<sup>[37]</sup>.

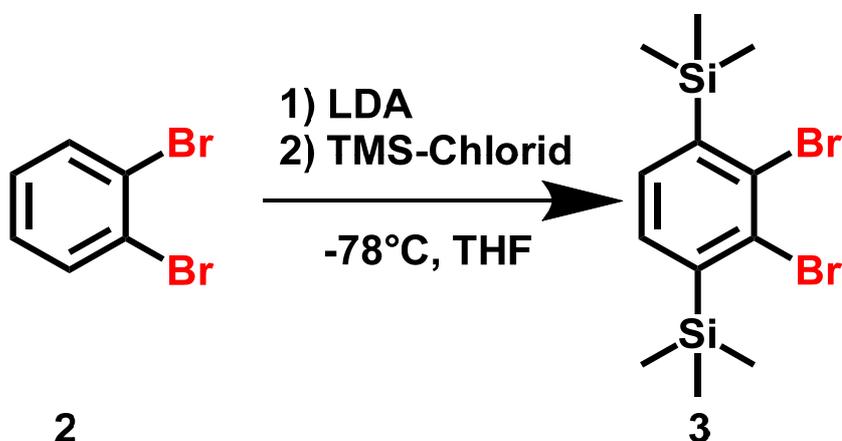
In diesem Kapitel sollen kleine Veränderungen der Randstruktur und der Breite eines AGNR-Grundkörpers und deren Einfluss auf die intrinsischen Eigenschaften untersucht werden. Auf Basis der Arbeiten von Müllen et al. und der damit verbundenen Synthesesequenz<sup>[37]</sup> wurden auch die Monomere für erweiterte 9-AGNRs konzipiert.

Es werden nacheinander die Synthesen dreier verschiedener Monomere mit *o*-Terphenyl Grundmotiv sowie die Randbeschaffenheit der resultierenden erweiterten 9-AGNR diskutiert. Zunächst konnte der in Abbildung gezeigte *o*-Terphenyl-Baustein um eine Phyleneinheit erweitert werden, sodass folgendes Quaterphenyl **1** erhalten wurde:



**Abbildung 28: Der um eine Phenyleinheit erweiterte Grundbaustein für 9-AGNR**

Der ursprüngliche *o*-Terphenyl-Kern ist hier und im Folgenden in blau gekennzeichnet. Zu Beginn musste dafür ein Grundbaustein geschaffen werden, der zwei unterschiedlich reaktive Halogenatome trägt, um diese dann gezielt zu verschiedenen Zeitpunkten in der Reaktionssequenz ansteuern zu können. Dabei wurde folgendermaßen vorgegangen: In einem weiteren Reaktionsgefäß wurde ebenfalls unter Argonatmosphäre trockenes Tetrahydrofuran vorgelegt und bei  $-78^{\circ}\text{C}$  ein Äquivalent *n*-Butyllithium in Hexan hinzugegeben.



**Abbildung 29: Synthese des Grundbausteins 3**

Nun wurde langsam ein Äquivalent Diisopropylamin hinzuge tropft. Um die Protonen in *ortho*-Stellung zu den Bromatomen von **2** zu abstrahieren, wurde die LDA-Suspension zügig zu der Lösung von **2** gegeben und nach weiteren 30 Minuten die Reaktion durch Zugabe von Trimethylsilylchlorid beendet. Nachdem das Lösungsmittel entfernt wurde, blieb ein gelbes Öl zurück, welches als ein Gemisch aus dem Produkt **3** und dem monosubstituierten Nebenprodukt identifiziert werden konnte. Um das zweifach TMS-substituierte Produkt zu isolieren, wurde es auskristallisiert, wohingegen das flüssige monosubstituierte Nebenprodukt abfiltriert

und mit Methanol herausgewaschen werden konnte. Bei dieser Reaktion war es sehr wichtig, dass LDA zur Halogenverbindung gegeben wurde und nicht umgekehrt. Tropfte man **2** in die LDA-suspension, so entstand ausschließlich das monosubstituierte, unerwünschte Nebenprodukt.

Um das unsymmetrische Quaterphenyl **1** zu erhalten, mussten im Folgeschritt nacheinander die Phenyl- und die Biphenyleinheit eingeführt werden. Dazu wurde zunächst folgende Sequenz gewählt: Im ersten Schritt sollte die Phenyleinheit mittels Suzuki-Miyaura-Kupplung eingeführt werden: Dibrombenzol **3** wurde zusammen mit einem Äquivalent Phenylboronsäure in Dioxan gelöst und mit Argon entgast. Kaliumcarbonat wurde als 2-molare wässrige Lösung hinzugegeben, das Reaktionsgemisch weiter entgast und nach Zugabe von Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) über Nacht unter Argonatmosphäre auf 100 °C erhitzt.

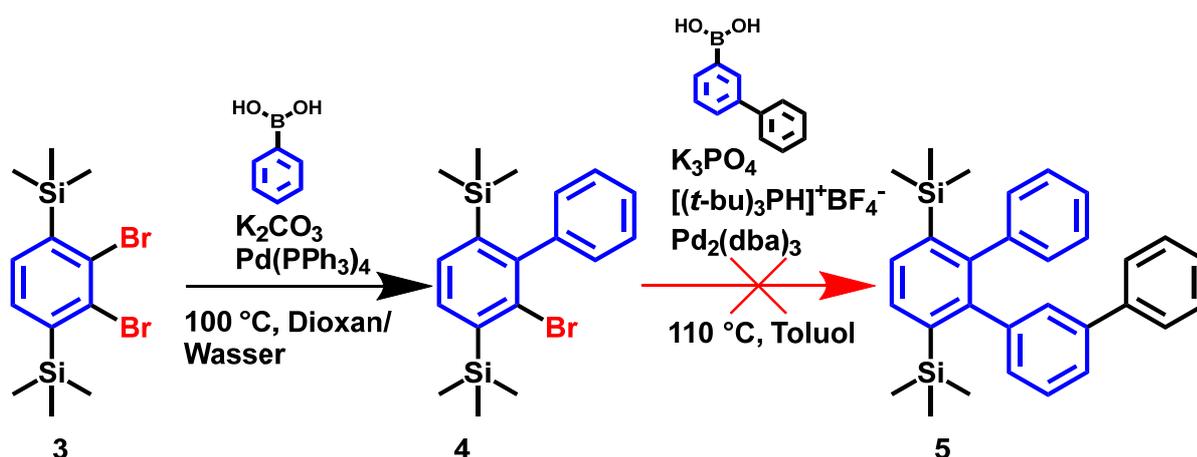


Abbildung 30: Synthesansatz für das unsymmetrische Quaterphenyl **5**

Massenspektrometrisch konnte ein Gemisch aus Edukt, dem einfach reagierten Produkt **4** und dem zweifach substituierten Nebenprodukt beobachtet werden. Durch die unterschiedlichen Polaritäten ließ sich das monosubstituierte Produkt **4** jedoch säulenchromatographisch abtrennen. Im nächsten Schritt sollte nun das Biphenyl eingeführt werden. Dazu wurde **4**, welches nur noch eine Bromfunktionalität trug, unter harscheren Bedingungen zur Reaktion gebracht. **4** wurde zusammen mit einem Überschuss 2-Biphenylboronsäure, Kaliumphosphat und dem Liganden Tri-*tert*-butylphosphin (als Tetrafluorborsalz) in trockenem Toluol gelöst. Nach Entgasen mit Argon wurde Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0) als Katalysator hinzugegeben und mehrere Stunden auf 110 °C erhitzt. Es wurden stündlich Proben entnommen, doch es konnte kein Produkt **5** beobachtet werden. Anscheinend war der sterische

Anspruch der TMS-Gruppe auf der einen Seite und der des Phenylrestes auf der anderen Seite so groß, dass die Boronsäure lediglich in einer Homokupplung reagierte und dem System entzogen wurde. Um dieses Problem zu umgehen, sollte nun der sterisch anspruchsvollere Rest (hier das Biphenyl), als erstes eingeführt werden. Erst im zweiten Schritt sollte dann der Phenylrest angebracht werden:

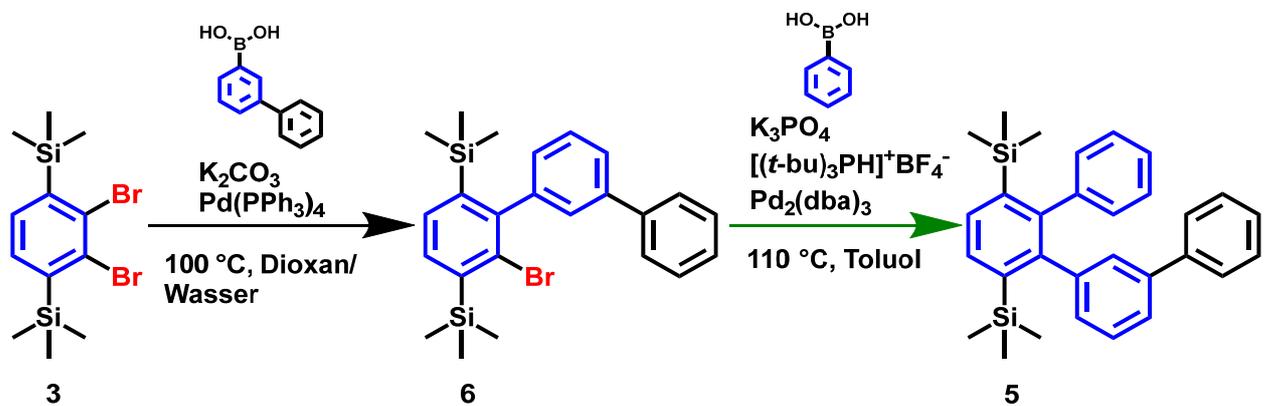


Abbildung 31: Zweiter Syntheseansatz für das unsymmetrische Quaterphenyl 5

Hierzu wurde wie oben beschrieben vorgegangen, lediglich die Reihenfolge der Einführung des sterisch anspruchsvolleren und der des kleineren Restes wurde vertauscht. Auf diesem Weg konnten ausreichende Mengen von **5** dargestellt werden.

Die oberflächengestützte Polymerisation benötigt, wie bereits beschrieben, Halogenatome in *para*-Position zueinander, um lineare Polyphenylene zu erhalten. Aus diesem Grund sollten die TMS-Gruppen durch elektrophile Substitution in Iod umgewandelt werden:

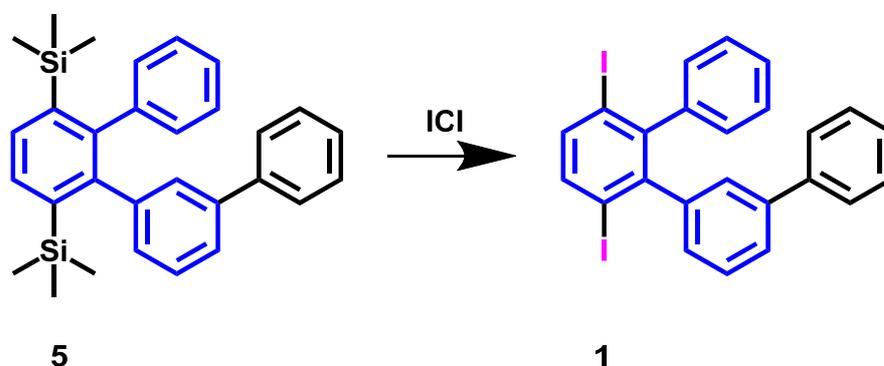


Abbildung 32: Substitution der TMS-Gruppen von 5 durch Iod

Für die Substitution wurde Iodmonochlorid als Iodquelle verwendet. Es handelt sich dabei um eine Interhalogenverbindung und findet Verwendung als „I<sup>+</sup>“ Quelle, da ICl auf Grund der großen Elektronegativitätsdifferenz zwischen Chlor und Iod sehr polar

ist. Es wird deshalb bevorzugt in elektrophilen aromatischen Substitutionen verwendet<sup>[69]</sup>. Für die Substitution wurde die Trimethylsilylverbindung **5** in trockenem Dichlormethan gelöst, auf 0°C gekühlt und dann ein geringer Überschuss frisch angesetzter Iodmonochloridlösung in Dichlormethan hinzugegeben. Die Reaktion wurde unter Lichtausschluss durchgeführt, um eine Radikalbildung zu verhindern. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung konnte **1** quantitativ erhalten werden. In Abbildung 38 ist das entsprechende <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum dargestellt. Die erhaltenen Signale stimmten mit ihrer Multiplizität sowie deren Integralen mit den erwarteten Werten überein. Die Zeit zwischen zwei Messvorgängen wurde so hoch gesetzt, dass auch die entsprechenden Kerne potentieller Nebenprodukte Zeit zum relaxieren hätten und somit detektierbar wären. Mit dieser speziellen Messtechnik konnte eine hohe Reinheit mittels NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden, da keine Signale von potentiellen Verunreinigungen zu erkennen sind. Um lange Graphenstreifen zu erhalten, ist es von enormer Wichtigkeit, dass das bifunktionale Monomer intakt ist und keine monohalogenierten Spezies zugegen sind, da es ansonsten zu frühen Kettenabbrüchen kommen würde. Um dies weiterhin auszuschließen, wurde ein hochaufgelöstes MALDI-ToF-Massenspektrum aufgenommen (Abbildung 39).

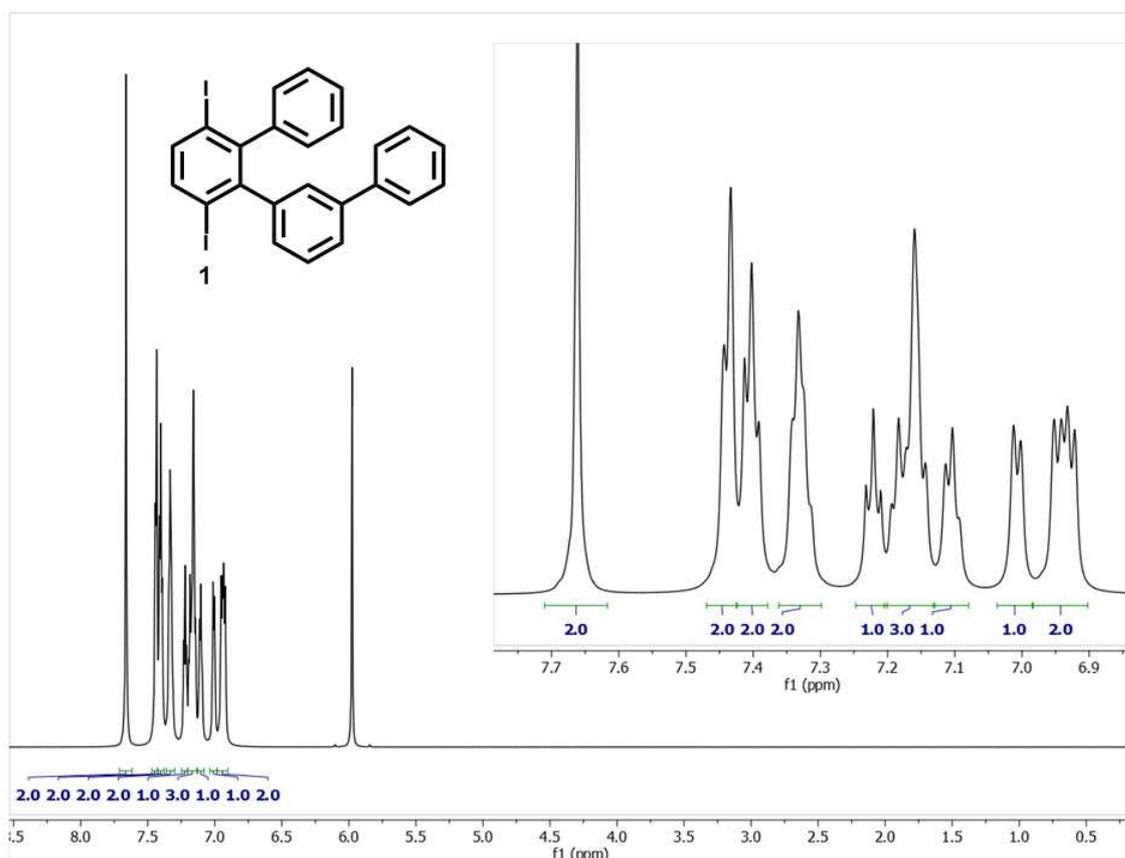


Abbildung 33: <sup>1</sup>H-NMR des Monomers „1“ für erweiterte 9-AGNR

Das Gesamtspektrum zeigt, dass keine dehalogenierte Spezies zugegen ist. Monomer **1** konnte in hoher Reinheit erhalten und an den Kooperationspartner in der Gruppe von Prof. Roman Fasel übergeben werden, um die Synthese des entsprechenden Graphenstreifens durchzuführen.

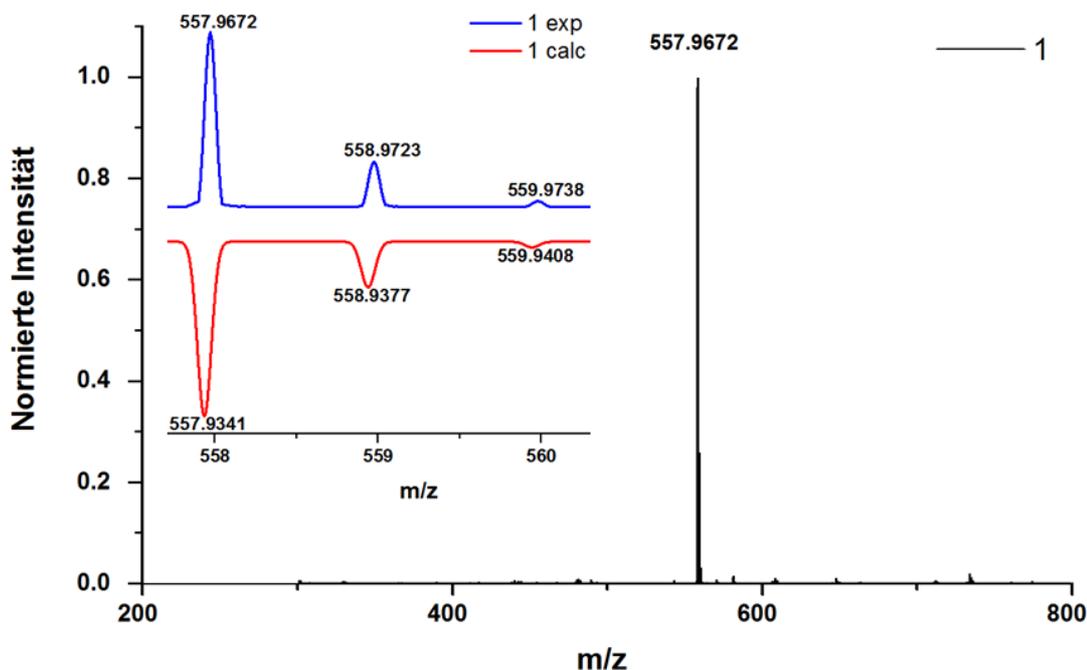


Abbildung 34: MALDI-ToF-Spektrum von Monomer **1**

Nach demselben Protokoll sollte nun ein zweiter Baustein hergestellt werden, der um eine weitere Phenyleinheit erweitert wurde und nun zwei zusätzliche Phenyleinheiten in die Peripherie eingebracht werden konnten:

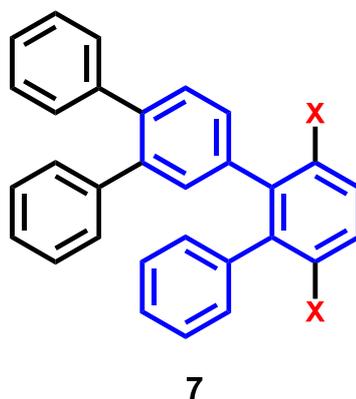


Abbildung 40: Der um zwei Phenyleinheiten erweiterte Grundbaustein für 9-AGNR.

Wie bereits aus der zuvor gezeigten Synthesesequenz ersichtlich, musste der sterisch anspruchsvollere Rest als erstes eingeführt werden. Hieraus resultierte folgender Ansatz:

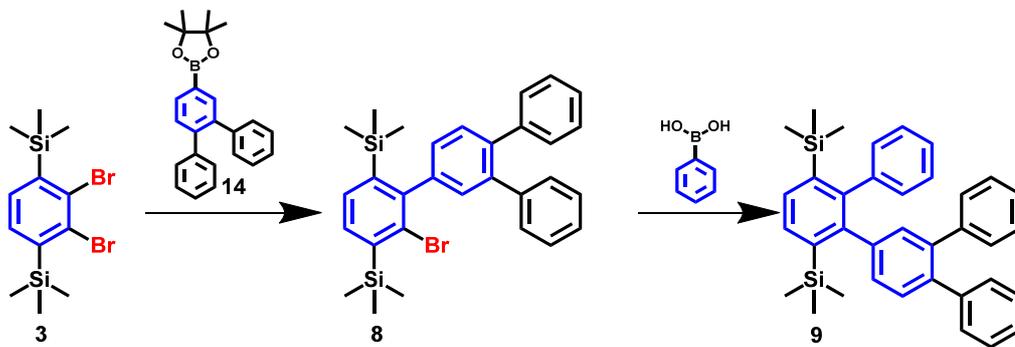


Abbildung 35: Syntheseansatz für das unsymmetrische Quaterphenyl 9

Im ersten Schritt sollte dazu der entsprechende Terphenylboronsäureester **14** dargestellt werden. Es wurde, wie in Abbildung gezeigt, eine mehrstufige Strategie nachverfolgt. 4-Brom-2-iodanilin (**10**) wurde mittels konzentrierter Salzsäure als Hydrochlorid in Lösung gebracht. Durch Zugabe von Natriumnitrit bei 0 °C entstand unter Freisetzung von nitrosen Gasen das entsprechende Diazoniumsalz. Dieses wurde zu einer verdünnten wässrigen Kaliumiodidlösung getropft, sodass Diiodbenzol **11** nach säulenchromatographischer Aufreinigung erhalten wurde. Im Anschluss sollten die Iodatome selektiv mittels optimierten Reaktionsbedingungen in einer Suzuki-Miyaura-Kupplung adressiert werden. **11** wurde mit zwei Äquivalenten Phenylboronsäure, Natriumhydrogencarbonat als Base und [1,1'-Bis(diphenylphosphin)ferrocen]palladium(II)dichlorid als Katalysator in einem Gemisch aus Dimethylsulfoxid und Wasser umgesetzt.

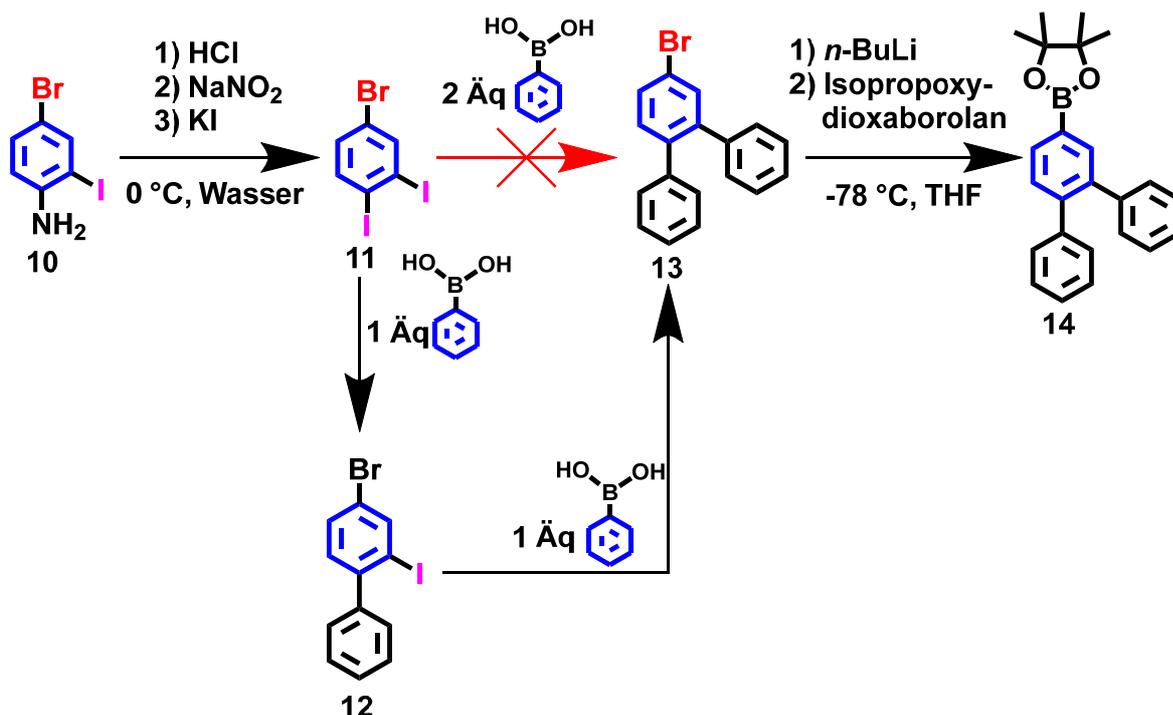


Abbildung 42: Synthese des Terphenylboronesters 14

Die Selektivität sollte einerseits durch die Verwendung einer milden Base und andererseits durch die Wahl der Temperatur erreicht werden. Da sich Iod unter Suzuki-Kupplungsbedingungen reaktiver als Brom verhält, wurde die Reaktion bei verhältnismäßig niedrigen 65 °C durchgeführt. Nach Aufarbeitung der Reaktion konnte beobachtet werden, dass das zweite Iodatom sterisch so abgeschirmt ist, dass die Kupplung an das Bromatom trotzdem favorisiert stattfand. Bei der Verwendung von zwei Äquivalenten Boronsäure wurde die Kupplung an jeweils ein Iod- und ein Bromatom beobachtet. Um eine größere Selektivität zu erhalten, wurde die Reaktion erneut durchgeführt, die Temperatur jedoch auf 60 °C herabgesetzt und zunächst nur ein Äquivalent Phenylboronsäure verwendet. So konnte selektiv das Iodatom adressiert werden, welches sich in *para*-Stellung zum Brom befand (Abb. 42, Struktur **12**). Nach Filtern über Silika wurde das Rohprodukt erneut unter denselben Bedingungen umgesetzt, sodass nach säulenchromatographischer Aufreinigung **13** in einer Ausbeute von 61 % über zwei Schritte erhalten werden konnte. Um das Bromatom von **13** in den entsprechenden Boronester zu überführen, wurde **13** in trockenem Tetrahydrofuran gelöst und bei -78°C mittels *n*-Butyllithium lithiiert. Die Lithiumspezies wurde mit Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan versetzt, sodass nach Beendigung der Reaktion durch Zugabe von Wasser der entsprechende Boronsäurepinacolester als farbloser Feststoff ausgefällt werden konnte. Durch Säulenchromatographie konnten sämtliche Verunreinigungen entfernt werden. Darauffolgend wurde dieser unter den bekannten Suzuki-Miyaura-Kupplungsbedingungen mit Dibrom-di-trimethylsilyl-benzol **3** umgesetzt, sodass zunächst das Monosubstituierte Produkt **8** erhalten wurde (siehe Abbildung 35). Wie bereits bei Monomer **1** zuvor gezeigt, wurde dann unter den harscheren Buchwald-Bedingungen der Phenylrest an das verbleibende Bromatom von **8** gekuppelt.

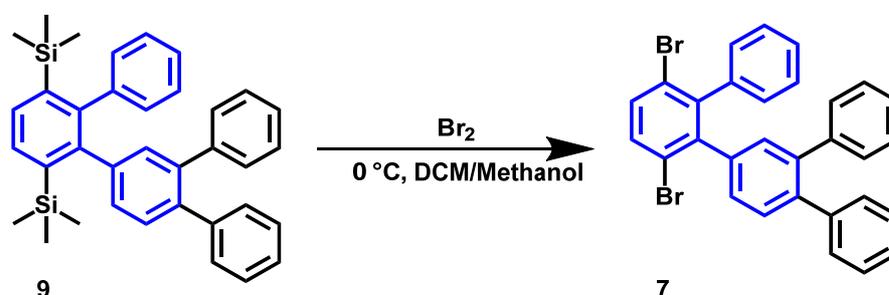


Abbildung 36: Substitution der TMS-Gruppen von **9** durch Brom

Da die Substitution der TMS-Gruppen durch Iod mittels Iodmonochlorid in diesem Fall nicht zufriedenstellend funktionierte, sollten diese ersatzweise durch Brom

substituiert werden. Dazu wurde **9** in einem 1:1 Gemisch aus Dichlormethan und Methanol gelöst und auf 0°C abgekühlt. Zu diesem Gemisch wurde langsam ein geringer Überschuss Brom getropft und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Die Abtrennung der Nebenprodukte erfolgte mittels Säulenchromatographie, sodass Monomer **7** erfolgreich als farbloser Feststoff isoliert werden konnte. Auf Grund der Anzahl der frei drehbaren Phenylenheiten in Monomer **7** ergab sich eine Vielzahl verschiedener Konformationsisomere, was eine Feinaufspaltung im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nahezu unmöglich machte. Die Summe der Integrale ergab zwar die richtige Anzahl an Protonen, die Multiplizitäten sind jedoch auf Grund der Ähnlichkeit der Phenylreste und deren damit einhergehenden ähnlichen chemischen Verschiebungen nicht bestimmbar. Um den erfolgreichen Erhalt des bifunktionalen Monomers **7** dennoch zu überprüfen, wurde zunächst ein hochaufgelöstes MALDI-ToF-Spektrum aufgenommen:

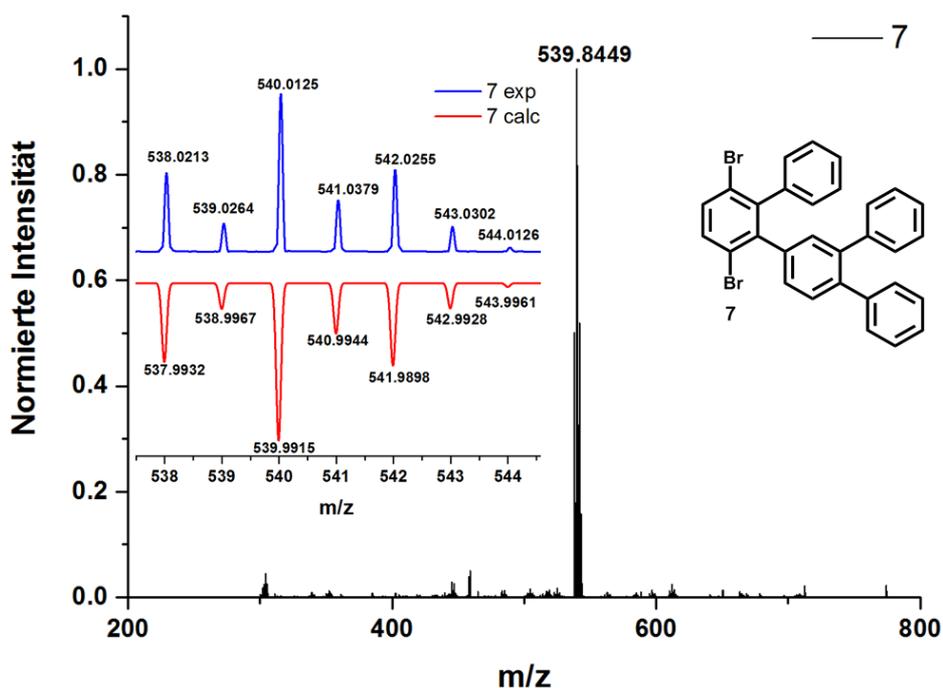
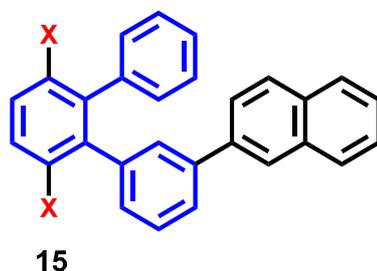


Abbildung 37: MALDI-ToF-Spektrum von Monomer **7**

Das Gesamtspektrum ist in Schwarz gezeigt, und es ist deutlich zu erkennen, dass das Monomer **7** durch die Verwendung der Säulenchromatographie von monobromierten Spezies abgetrennt und erfolgreich isoliert werden konnte. Die experimentelle Isotopenverteilung (blau) stimmt sehr gut mit der berechneten (rot) überein. Zusätzlich wurde die Messung einer Elementaranalyse der Verbindung durchgeführt. Die auf Basis der chemischen Zusammensetzung berechneten prozentualen Anteile an Kohlenstoff und Wasserstoff sind C: 66.7 % und H: 3.7 %.

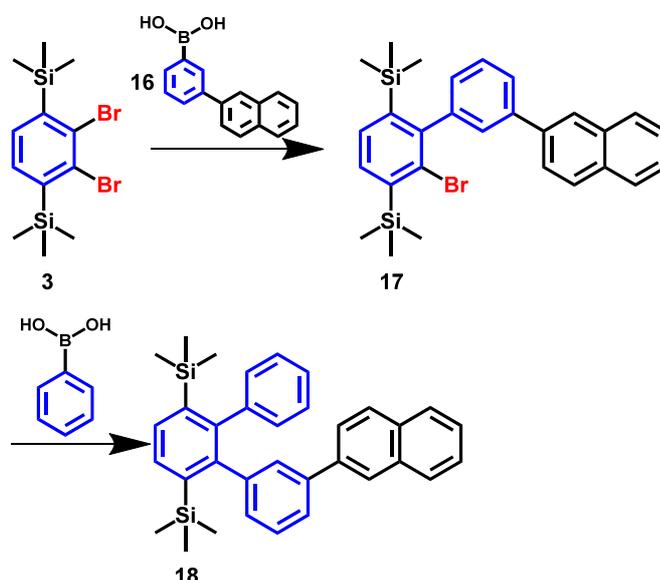
Gemessen werden konnte eine tatsächliche Zusammensetzung von 66.4 % Kohlenstoff und 3.4 % Wasserstoff, diese stimmt zu 99.6 % mit der berechneten überein. Monobromierte Spezies hätten einen bedeutend höheren Kohlenstoffanteil und können auf Grundlage der Messung ausgeschlossen werden. Bereits geringe Verunreinigungen hätten somit einen Einfluss auf die elementare Zusammensetzung gehabt. Das Monomer **7** konnte in hoher Reinheit erhalten werden und wurde ebenfalls an die Gruppe von Roman Fasel für die Synthese von entsprechenden GNR gesendet.

Als drittes, und damit letztes Monomer dieser Reihe, sollte ein zusätzlicher Naphtylrest an das ursprüngliche Terphenyl angebracht werden (in schwarz markiert):



**Abbildung 38: Der um eine Naphtyleinheit erweiterte Grundbaustein für 9-AGNR**

Dabei wurde auf das erarbeitete Protokoll zurückgegriffen und zunächst die notwendige Naphthylphenylboronsäure **16** aus der entsprechenden Bromverbindung dargestellt, indem diese lithiiert und anschließend mit Trimethylborat versetzt wurde. Eine saure Aufarbeitung ergab dann die Boronsäure **16**.



**Abbildung 39: Syntheseansatz für das unsymmetrische Terphenyl 18**

Diese konnte auf beschriebenen Weg erfolgreich an eine der Brompositionen von **3** gekuppelt werden, sodass Intermediat **17** isoliert werden konnte. Es folgte die Kupplung der Phenylboronsäure an die verbleibende Bromposition unter Buchwald-Hartwig-Bedingungen, sodass das unsymmetrische Terphenyl **18** mit zwei TMS-Gruppen erhalten wurde. Im Anschluss wurde die Substitution der TMS-Gruppen von **18** durch Brom bzw. Iod durchgeführt, wobei die bereits gezeigten Reaktionsbedingungen verwendet wurden.

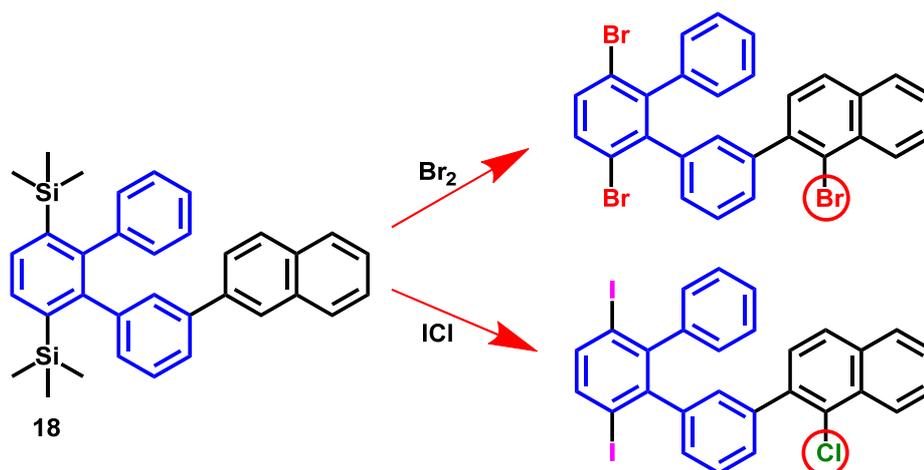


Abbildung 40: Substitution der TMS-Gruppen von **18** durch Brom bzw. Iod

Sowohl bei der Verwendung von Brom als auch von Iodmonochlorid konnte dieselbe Beobachtung gemacht werden: Dadurch, dass die  $\alpha$ -Position des Naphthylrestes reaktiv und frei zugänglich war, fand der nukleophile Angriff des Bromid- bzw. des Chloridions jeweils an dieser Stelle statt. Da eine hohe Reinheit des Monomers Grundvoraussetzung für eine erfolgreiche Graphenstreifensynthese mit atomar präziser, defektfreier Struktur war, wurde folgende Alternative herangezogen:

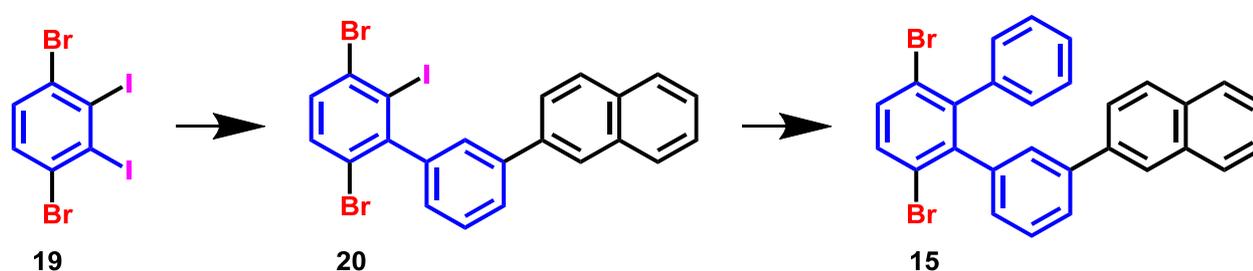


Abbildung 41: Alternative Route zum unsymmetrischen Terphenyl **15**

Der Vorteil dieser Syntheseroute war, dass die Halogenatome, die später die radikalische Homokupplung zum entsprechenden Polyphenylen ermöglichen sollten, bereits an **19** geknüpft waren und nicht nachträglich eingeführt werden mussten. Bei

der Synthese von **19** wurde auf die von Ruffieux *et al.* veröffentlichte Route zurückgegriffen<sup>[37]</sup>:

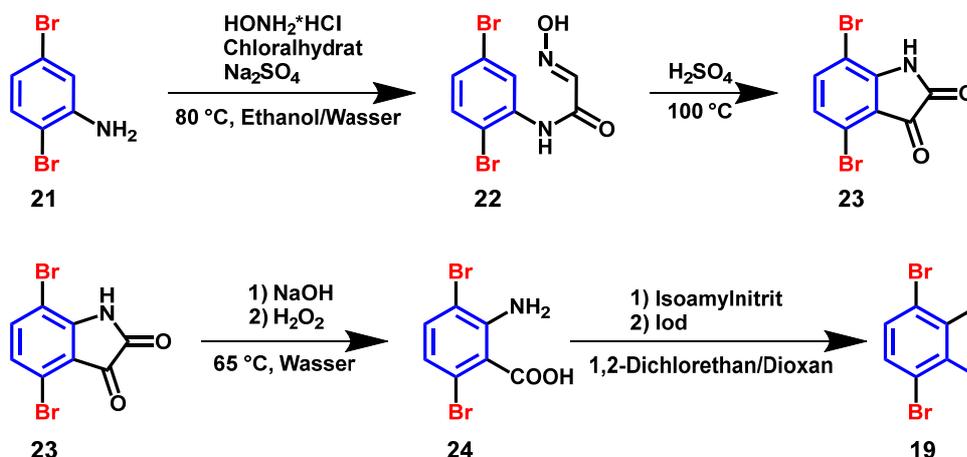


Abbildung 42: Syntheseroute zu Dibrom-diiodbenzol

Hierzu wurde 2,5-Dibromanilin (**21**) mittels Hydroxylaminhydrochlorid und Chloralhydrat in das entsprechende Dibrom-(Hydroxyamino)acetamid **22** überführt. Ein säurekatalysierter Ringschluss ergab Indolindion **23** in fast quantitativer Ausbeute. Der Fünfring wurde oxidativ mit Wasserstoffperoxid geöffnet, sodass Dibromanthranilsäure **24** erhalten wurde. Im finalen Schritt wurde die Aminogruppe der Anthranilsäure mittels Isoamylnitrit diazotiert und durch Verkochen gezielt Stickstoff abgespalten. Durch gleichzeitige Decarboxylierung der Carbonsäurefunktion entstand intermediär ein Arin, welches sofort durch die Zugabe von Iod zu Diiod-dibrombenzol **19** reagierte. Da aus **19** ein unsymmetrisch substituiertes Terphenyl entstehen sollte, war es bei der darauffolgenden Suzuki-Miyaura-Kupplung von Bedeutung, dass durch Optimierung der Temperatur, der Base und des Lösungsmittels eine Selektivität bezüglich der Halogenatome erreicht wurde. Wie bei der Synthese der Monomere **1** und **7** gezeigt, musste der sterisch anspruchsvollere Rest als Erstes eingeführt werden.

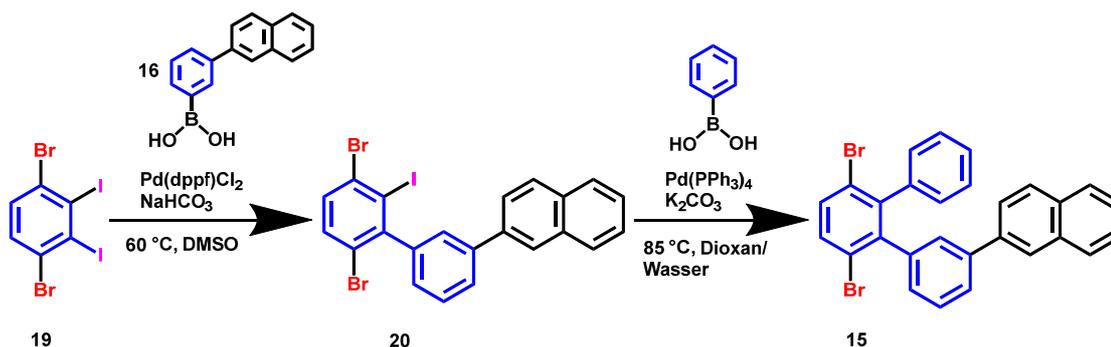


Abbildung 43: Synthese des unsymmetrischen Terphenyls 15

Es war essentiell, dass im ersten Schritt unter der Verwendung von einem Äquivalent Naphthylphenylboronsäure **16** zunächst nur das monosubstituierte Zwischenprodukt **20** entstand. Dabei waren zwei Dinge zu beachten: Einerseits sollte nur Iod und kein Brom adressiert werden und andererseits durfte nur eines der beiden Iodatome substituiert werden. Wie in Tabelle 1 ersichtlich, wurden verschiedene Bedingungen untersucht. Hierzu wurden bei gleichbleibendem Katalysator zunächst das Lösungsmittel und dann die Base sowie die jeweilige Reaktionstemperatur variiert.

**Tabelle 1: Verschiedene Suzuki-Bedingungen zur selektiven Adressierung eines Iodatoms von 19**

Eintrag	Katalysator	Lösungsmittel	Base	Temperatur
1	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	Dioxan/Wasser	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	85 °C
2	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	Dioxan/Wasser	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	60 °C
3	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	Dioxan/Wasser	NaHCO <sub>3</sub>	85 °C
4	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	Dioxan/Wasser	NaHCO <sub>3</sub>	60 °C
5	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	Toluol/Wasser/Ethanol	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	85 °C
6	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	Toluol/Wasser/Ethanol	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	60 °C
7	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	Toluol/Wasser/Ethanol	NaHCO <sub>3</sub>	85 °C
8	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	Toluol/Wasser/Ethanol	NaHCO <sub>3</sub>	60 °C
9	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	DMSO	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	85 °C
10	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	DMSO	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	60 °C
11	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	DMSO	NaHCO <sub>3</sub>	85 °C
12	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	DMSO	NaHCO <sub>3</sub>	60 °C
13	Pd(dppf)Cl <sub>2</sub>	Dioxan/Wasser	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	85 °C
14	Pd(dppf)Cl <sub>2</sub>	Dioxan/Wasser	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	60 °C
15	Pd(dppf)Cl <sub>2</sub>	Dioxan/Wasser	NaHCO <sub>3</sub>	85 °C
16	Pd(dppf)Cl <sub>2</sub>	Dioxan/Wasser	NaHCO <sub>3</sub>	60 °C
17	Pd(dppf)Cl <sub>2</sub>	DMSO	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	85 °C
18	Pd(dppf)Cl <sub>2</sub>	DMSO	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	60 °C
19	Pd(dppf)Cl <sub>2</sub>	DMSO	NaHCO <sub>3</sub>	85 °C
20	Pd(dppf)Cl <sub>2</sub>	DMSO	NaHCO <sub>3</sub>	60 °C
21	Pd(dppf)Cl <sub>2</sub>	Toluol/Wasser/Ethanol	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	85 °C
22	Pd(dppf)Cl <sub>2</sub>	Toluol/Wasser/Ethanol	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	60 °C
23	Pd(dppf)Cl <sub>2</sub>	Toluol/Wasser/Ethanol	NaHCO <sub>3</sub>	85 °C
24	Pd(dppf)Cl <sub>2</sub>	Toluol/Wasser/Ethanol	NaHCO <sub>3</sub>	60 °C

Bei sämtlichen Bedingungen wurde stets entweder eine Mehrfachkupplung an die Iodatome beobachtet, oder aber die Kupplung an eines der Bromatome. Durch diese Nebenreaktionen stimmte die Stöchiometrie nicht mehr und es blieb Edukt **19** übrig, welches nicht mehr weiter reagieren konnte. Im Anschluss wurde die Reaktion unter den optimierten Reaktionsbedingungen (Tabelle 1, grün markiertes System) durchgeführt: Dibrom-diiodbenzol **19** wurde mit einem Äquivalent Naphthylphenylboronsäure **16** in DMSO mit einer 2-molaren wässrigen Natriumhydrogencarbonatlösung und Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> bei 60 °C zur Reaktion gebracht. Massenspektrometrisch konnte nur das Produkt **20** sowie unreaktiertes Edukt **19** und homokuppelte Boronsäure beobachtet werden. Durch die teilweise Homokupplung der Boronsäure wurde diese dem System entzogen und es blieb das beobachtete unreaktierte Edukt übrig.

Auf diesem Weg wurde nach säulenchromatographischer Aufreinigung das monosubstituierte Zwischenprodukt **20** in 45 %iger Ausbeute erhalten. Um die Phenyleinheit an die verbliebene Iodposition von **20** zu kuppeln, wurden zunächst die gleichen Reaktionsbedingungen, wie bei der vorigen Suzuki-Kupplung verwendet. Da dies jedoch nicht zum Erfolg führte, wurden erneut die in Tabelle 1 gezeigten Bedingungen untersucht, wobei dieses Mal das in blau markierte System zum Erfolg führte: **20** wurde mit einem Äquivalent Phenylboronsäure, Kaliumcarbonat als zwei molare wässrige Lösung und Tetrakis-(triphenylphosphin)palladium(0) bei 85 °C in Dioxan als Lösungsmittel umgesetzt.

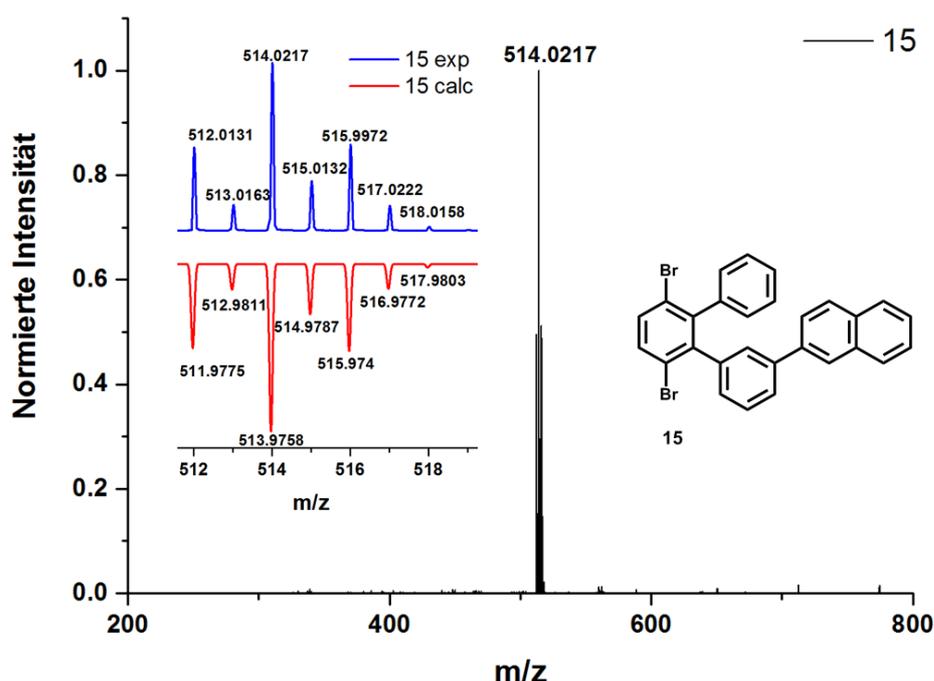


Abbildung 44: MALDI-ToF-Spektrum von Monomer 15

Nach säulenchromatographischer Aufreinigung wurde das unsymmetrisch substituierte Terphenyl **15** in einer Ausbeute von 35 % als farbloser Feststoff erhalten.

Um die erfolgreiche Synthese von Monomer **15** zu unterlegen, wurde ein hochaufgelöstes MALDI-ToF-Spektrum aufgenommen (Abbildung 48). Das in Schwarz gezeigte Gesamtspektrum zeigt eindeutig, dass keine monobromierten Spezies nach der Aufreinigung zugegen waren. Das gemessene Isotopenmuster (blau) stimmt in Anzahl der Signale, Intensitätsverteilung und Masse-zu-Ladungsverhältnis sehr gut mit den berechneten Werten (rot) überein. Um eine Aussage über die Reinheit und einen eventuellen Anteil an Nebenprodukten treffen zu können, wurde eine Elementaranalyse gemessen. Der auf Grundlage der chemischen Zusammensetzung von **15** berechnete prozentuale Anteil an Kohlenstoff und Wasserstoff ist C: 65.4 % und H: 3.5 %. Die tatsächlichen gemessenen Werte betragen für Kohlenstoff 65.8 % und für Wasserstoff 3.7 % und liegen mit einer Abweichung von 0.5 % sehr Nah an den kalkulierten Werten, was einer hohen Reinheit entspricht. Das wahrscheinlichste Nebenprodukt der Reaktion, die monobromierte Spezies, hätte einen deutlich höheren Kohlenstoffanteil gehabt und kann somit ausgeschlossen werden. Auch in diesem Fall konnte die Messung eine hohe Reinheit bestätigen.

Durch verschiedene mehrstufige Syntheseansätze konnten ergo folgende drei Monomere erhalten werden:

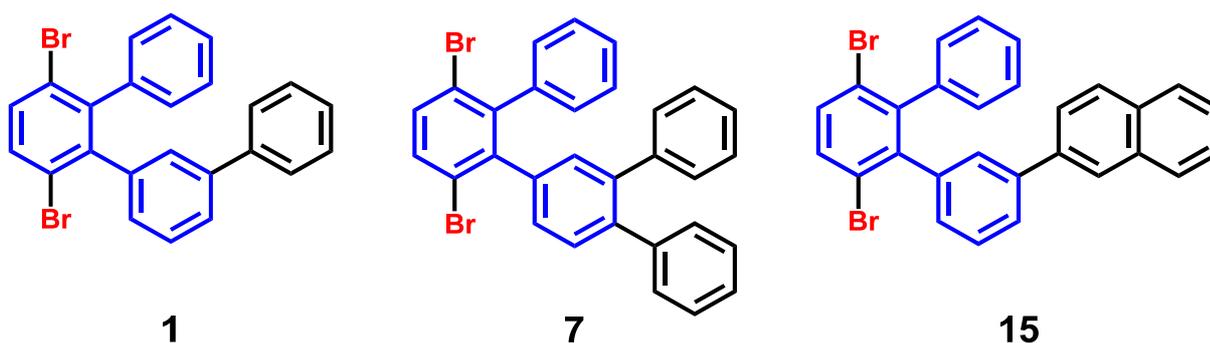


Abbildung 45: Übersicht der drei erhaltenen Monomere für erweiterte 9-AGNR

Nachdem der Fokus bisher auf der Realisierung der gezeigten Monomere durch geschickte Wahl der Reaktionsbedingungen lag, soll nun die resultierende Struktur der entsprechenden Graphennanostreifen betrachtet werden. Da die drei Monomere in Kooperation mit dem EMPA in der Gruppe von Roman Fasel auf einer

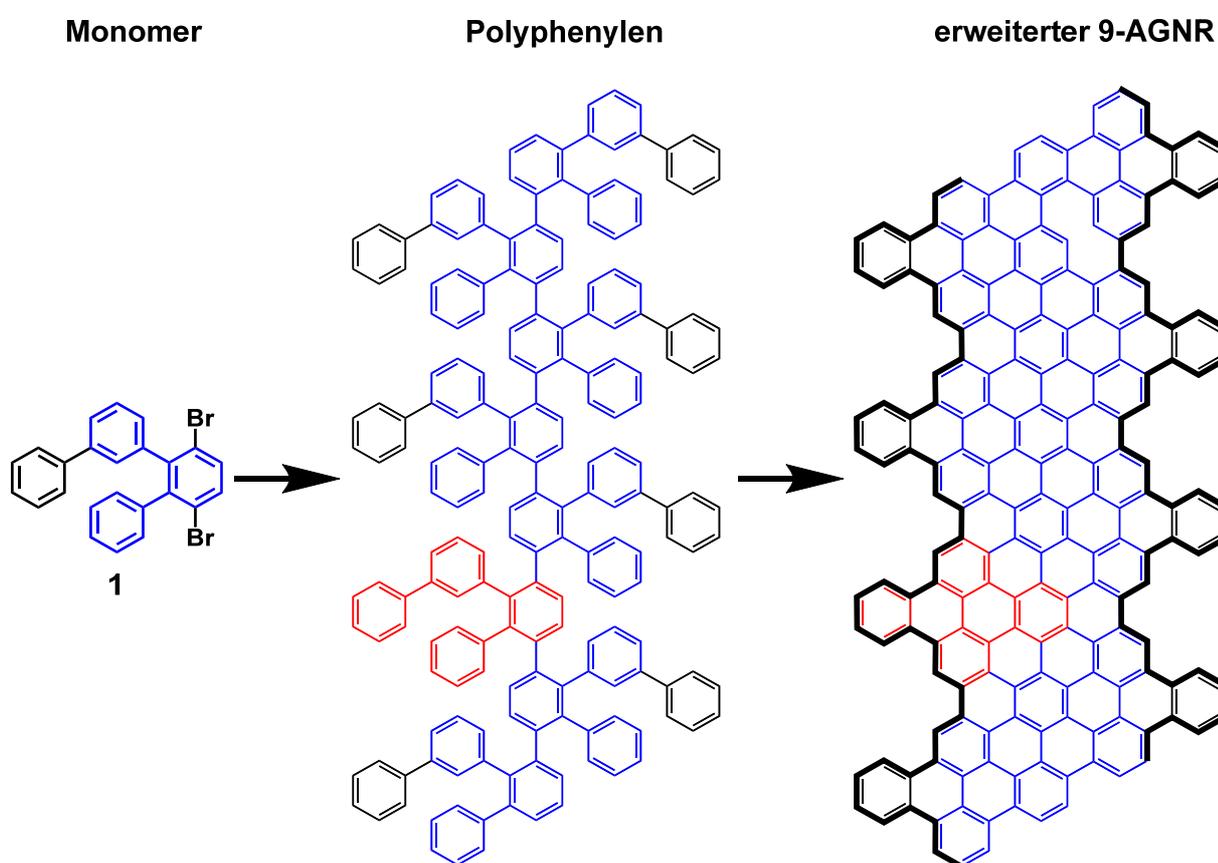
Goldoberfläche polymerisiert und cyclodehydriert werden, soll zunächst der mechanistische Ansatz dieser Methode betrachtet werden:

Am Anfang stehen das Design sowie die Synthese eines geeigneten mobilen Monomers, was bereits ausführlich gezeigt wurde. Die Ausbildung von kovalenten Bindungen auf metallischen Oberflächen durch Selbstanordnung von kleinen Molekülen ist eine etablierte Route um eine Vielzahl an wohldefinierten Nanographenen zu erhalten<sup>[21, 70]</sup>. Das auf Halogenverbindungen basierende Konzept der Bindungsknüpfung steht mit zwei fundamentalen Reaktionsschritten in Verbindung: Der Dehalogenierung der Vorläufermoleküle und der Kupplungsreaktion zwischen den dehalogenierten Spezies<sup>[71]</sup>. Der zuletzt genannte Schritt hängt von der Diffusion der Moleküle auf der Oberfläche ab. Unter Ultrahochvakuum Bedingungen im Bereich von bis zu  $10^{-11}$  mbar wird das jeweilige Monomer bei Temperaturen unter  $100\text{ °C}$  auf eine Gold(111)-Oberfläche sublimiert. Darauffolgend wird das Trägermaterial erhitzt, bis die Kohlenstoff-Brom-Bindung homolytisch gespalten wird und ein Intermediat mit Biradikalcharakter entsteht. Zusätzlich finden Nebenreaktionen statt, wie zum Beispiel die Diffusion und Desorption der Halogene. Letztere ist entscheidend um eine Kontaminierung des Substrats zu vermeiden, da eine hohe Halogenkonzentration auf der Oberfläche einerseits eine Diffusion der Moleküle verhindert und andererseits eine Rekombination von Halogenen und dehalogenierten Molekülen unterstützt. Verhindert wird dies durch das Anlegen des Hochvakuums, sodass die leicht flüchtigen Halogenatome sofort dem System entzogen werden. Aus dem selben Grund ist auch eine hohe Reinheit der bifunktionalen Monomere wichtig: Sobald monobromierte Spezies zugegen sind, finden Rekombinationen statt, die zu verkürzten Ketten bis hin zu Oligomeren führen. Jede Monobromereinheit resultiert in der Terminierung einer wachsenden Polymerkette. Je höher also der Anteil an monobromierten Spezies ist, desto kürzer sind im Schnitt die entsprechenden Graphennanostreifen und je niedriger wird das Molekulargewicht. Das aromatische Bromid wird zunächst durch van-der-Waals Wechselwirkungen an die Metalloberfläche gebunden und durch die ansteigende Temperatur und die Metallkatalyse dehalogeniert, sodass im Endzustand der Phenylrest mit seinem ungesättigten C-Atom an das Substrat adsorbiert und sich auf der Oberfläche durch Diffusion frei bewegen kann.

Wird die Temperatur nach der Dehalogenierung weiter erhöht, so können sich die Radikale durch Diffusion einander annähern und schließlich unter C-C-Bindungsknüpfung polymerisieren, sodass ein flexibles Polyphenylengerüst entsteht.

Durch sukzessives Erhitzen wird das Phenylengerüst anschließend durch thermisch induzierte Cyclodehydrierung planarisiert<sup>[21]</sup> (siehe auch Abbildung 13). Die Goldoberfläche wirkt als Katalysator für die Dehalogenierung.

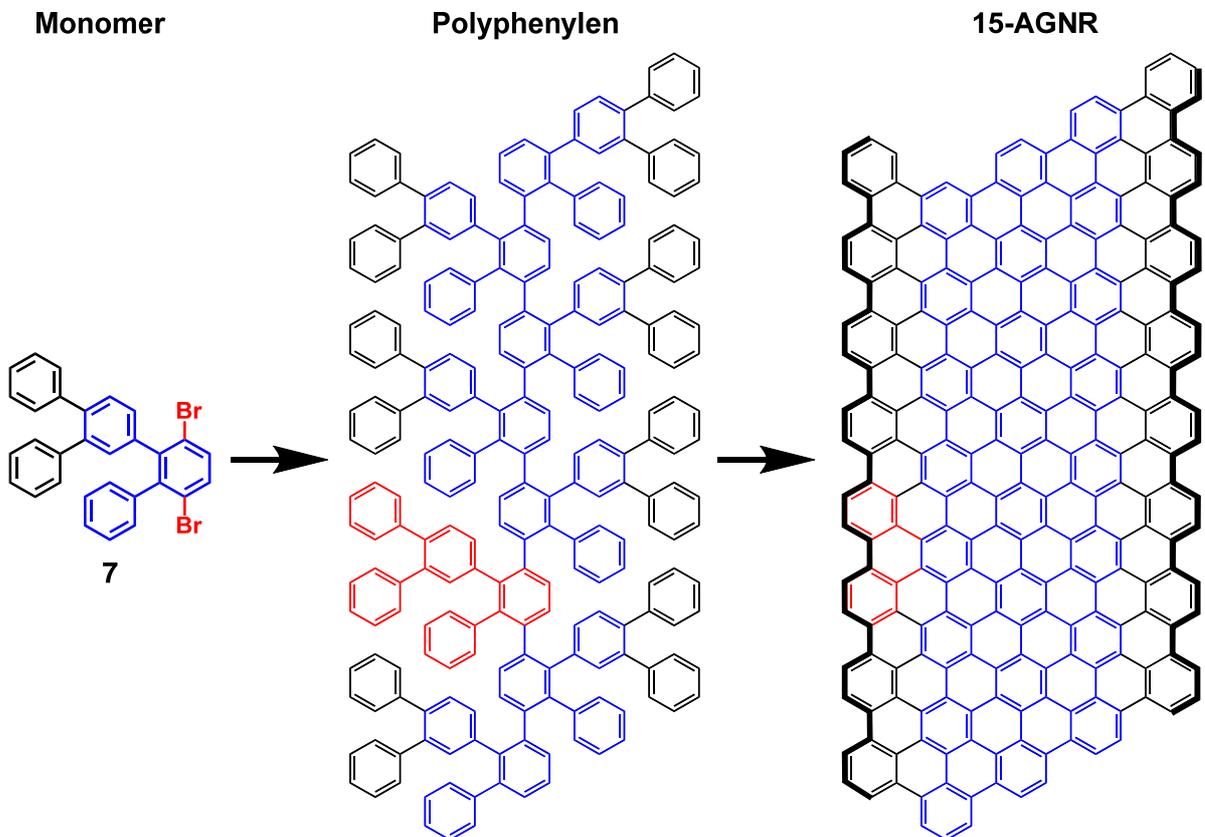
Nun soll betrachtet werden, wie die resultierenden Graphenstreifen der erhaltenen Monomere **1**, **7** und **15** in der Theorie aussehen. Dabei ist die jeweilige Wiederholungseinheit sowohl im Polyphenylen als auch im resultierenden Graphenstreifen in rot hervorgehoben. Die ursprüngliche Struktur des „nackten“ 9-AGNR Streifens ist in blau angedeutet, so kann die durch das Monomer vorgegebene Erweiterung der Struktur deutlich gemacht werden. Die neu erhaltene Kantenstruktur ist jeweils durch breite schwarze Linien angedeutet:



**Abbildung 46: Aus Monomer 1 resultierendes Polyphenylen bzw. resultierender AGNR**

Das Monomer **1** soll das entsprechende defektfreie Polyphenylen ergeben, wobei dieses der einfacheren Übersicht geschuldet in einer idealen alternierenden Konformation gezeichnet wurde (alle Biphenyleinheiten zeigen in dieselbe Richtung, Abb. 51). Das Monomer kann ebenfalls um 180 °C gedreht vorliegen, wobei sich derselbe Graphenstreifen ergeben würde und dieser Fakt keine Rolle beim Erhalt eines intakten Graphennanostreifens spielt.

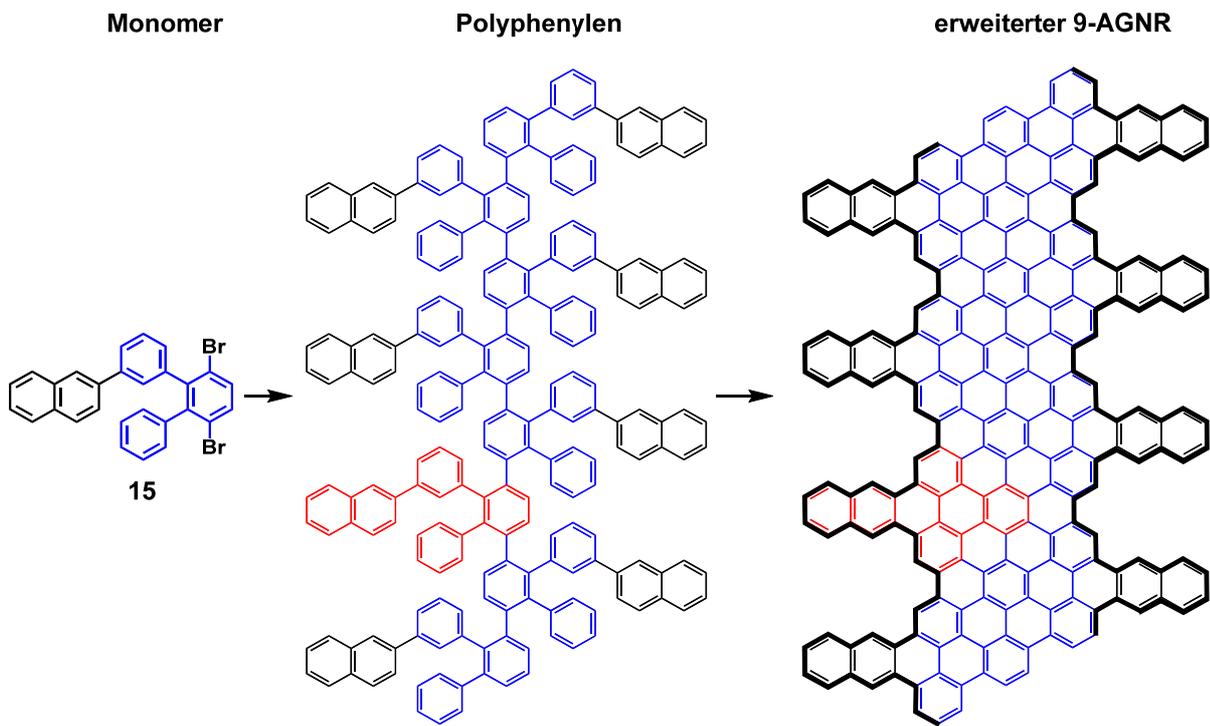
Bei Monomer **7**, welches eine im Vergleich zu **1** zusätzliche Phenyleinheit besitzt, sieht das zu erwartende Polyphenylen bzw. der erweiterte 9-AGNR folgendermaßen aus:



**Abbildung 47: Aus Monomer 7 resultierendes Polyphenylen bzw. resultierender erweiterter 9-AGNR (15-AGNR)**

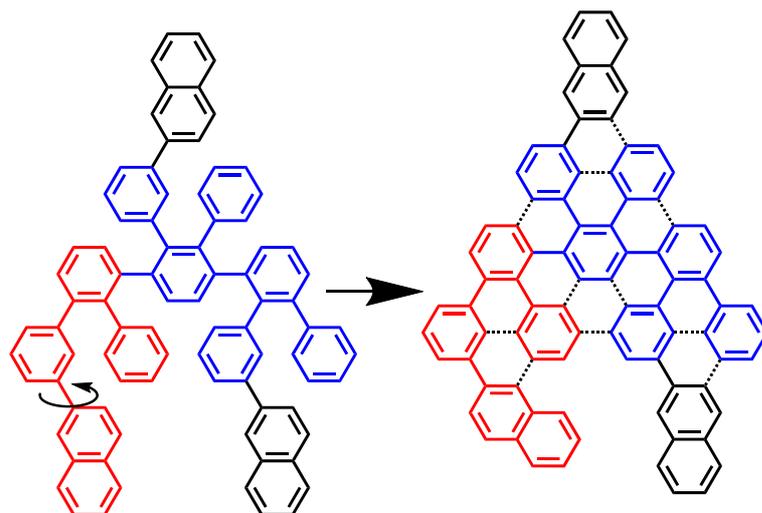
Auch hier ist das Polyphenylen wieder in seiner Idealform gezeichnet, bei welcher der größere Rest stets in dieselbe Richtung zeigt. Der erweiterte 9-AGNR ist in diesem Fall ein Graphennanostreifen mit Armlehnenkanten mit einer Breite von 15 Kohlenstoffatomen und kann auch als 15-AGNR bezeichnet werden. Er gehört zur Familie der „3m“-AGNR und somit zu den Graphenstreifen, die weder eine besonders große noch eine besonders kleine Bandlücke besitzen sollten. Die Kantenstruktur ist dabei eine reine armlehnenförmige, so kann der 9-AGNR durch eine geringe Änderung des Monomers um eine Breite von sechs Kohlenstoffatomen erweitert werden. Interessant wäre hier der direkte Vergleich mit dem 9-AGNR, der eine gemessene elektronische Bandlücke von 1.4 eV besitzt<sup>[37]</sup>. Tendenziell sollte der 15-AGNR durch seine größere Breite eine geringere Bandlücke besitzen.

Das dritte der synthetisierten Monomere **15** ergibt wiederum einen erweiterten 9-AGNR mit bisher nicht da gewesener Kantenstruktur.



**Abbildung 48: Aus Monomer 15 resultierendes Polyphenylen bzw. resultierender erweiterter 9-AGNR**

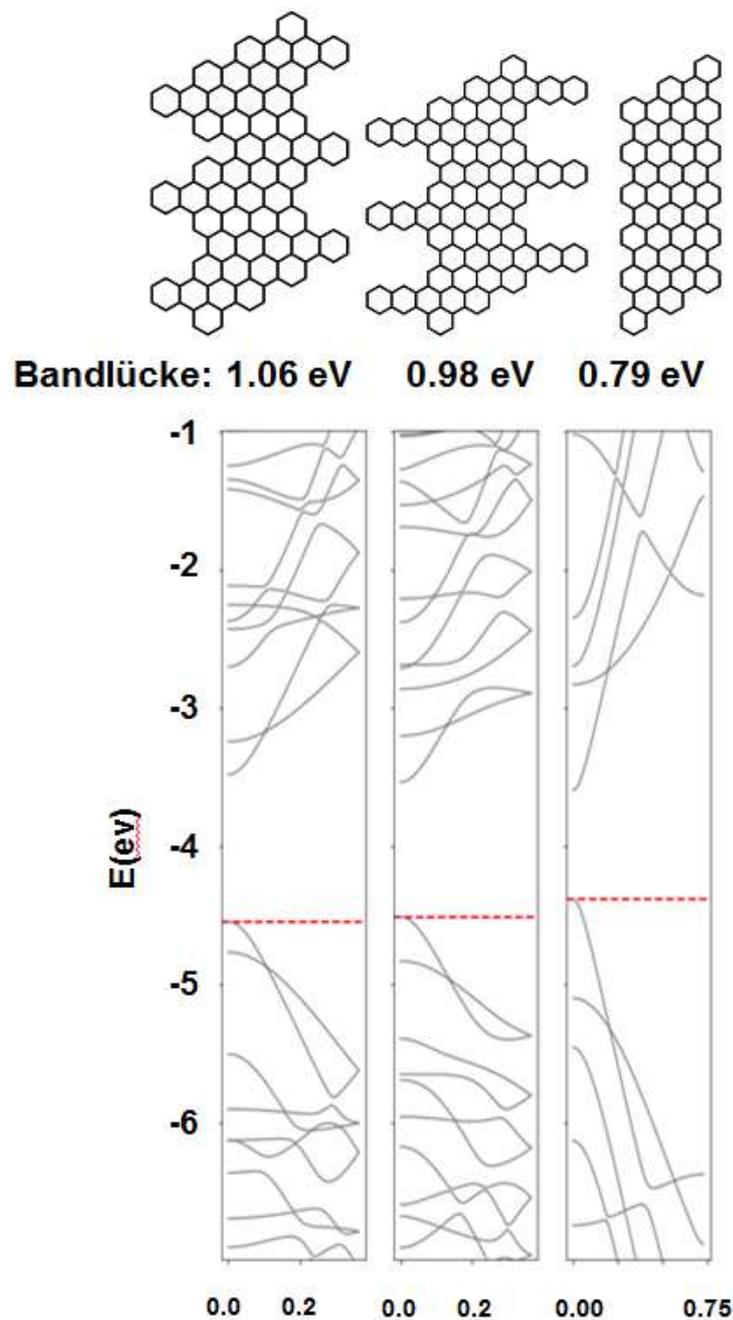
Der entsprechende erweiterte 9-AGNR ist ebenfalls in Abbildung 48 gezeigt, wobei seine Kantenstruktur durch die dicke schwarze Linie hervorgehoben ist. Wird die Struktur des Polyphenylens bzw. des Naphtylrestes näher betrachtet, so ist zu erkennen, dass eine Rotation um die eigene Achse zu einem Struktur-Isomer führt, wodurch es zu Defekten bei der Cyclodehydrierung kommen kann:



**Abbildung 49: Mögliche Defektbildung bei der Cyclodehydrierung des aus Monomer 15 gewonnenen erweiterter 9-AGNR**

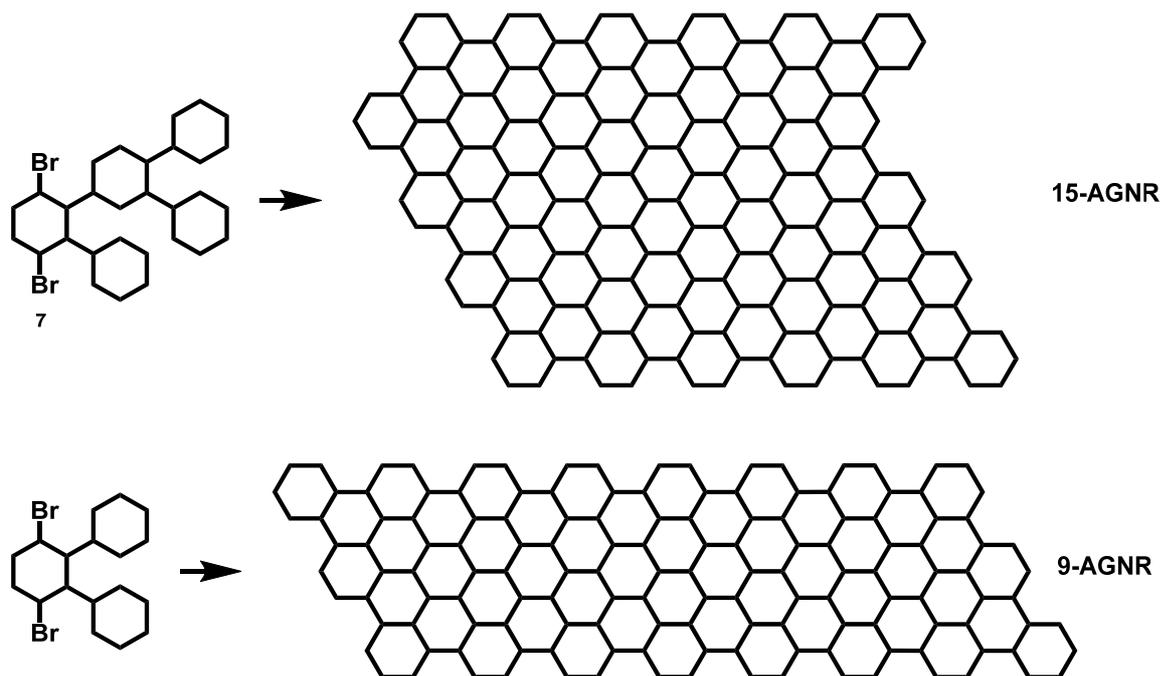
Es ist demnach ebenfalls interessant, ob das Monomer eine Vorzugskonfiguration einnimmt. Da die Messungen am EMPA aus zeitlichen Gründen nicht im Rahmen

dieser Arbeit durchgeführt werden konnten, sollen zumindest vorab die elektronischen Eigenschaften in Bezug auf den ursprünglichen 9-AGNR betrachtet werden. Dazu wurde die Zustandsdichte des jeweiligen resultierenden GNR und daraus wiederum die entsprechende elektronische Bandlücke errechnet. Die Zustandsdichte beschreibt die Anzahl der Energiezustände pro Intervall bei jedem besetzbaren Energieniveau<sup>[72]</sup>. Zunächst sollte der um eine Phenyleinheit erweiterte 9-AGNR aus Monomer **1** und der um eine Naphtalineinheit erweiterte 9-AGNR aus Monomer **15** mit dem klassischen 9-AGNR verglichen werden.



**Abbildung 50:** Berechnete energetische Zustandsdichten des ursprünglichen 9-AGNR (rechts), des um eine Naphthalineinheit erweiterten 9-AGNR (mitte) und des um eine Phenyleinheit erweiterten 9-AGNR (links); zur einfachen Übersicht wurden sämtliche Aromaten durch einfache Sechsecke ersetzt

Die berechnete Bandlücke für den reinen 9-AGNR beträgt 0.8 eV. Die für die erweiterten 9-AGNR erhaltenen elektronischen Bandlücken sind ebenfalls in Abbildung 50 dargestellt: Sowohl der um einen Phenylrest erweiterte als auch der um eine Naphtalineinheit erweiterte Graphenstreifen weisen eine minimal größere Bandlücke als der „nackte“ 9-AGNR auf. Es ist ersichtlich, dass tatsächlich mittels einer geringen Veränderung der Peripherie des Streifens durch geschickte Variation des Monomers eine Feineinstellung der Bandlücke verwirklicht werden kann.



**Abbildung 51: 15-AGNR und 9-AGNR; zur besseren Übersicht wurden sämtliche aromatische Einheiten als einfache Sechsecke dargestellt.**

Bei dem aus Monomer 7 erhaltenen 15-AGNR handelt es sich um den übernächsten Verwandten des 9-AGNR aus der „3m“-Familie der AGNRs. Es ist somit eine Bandlücke zu erwarten, die geringer sein sollte als die des 9-AGNR. Errechnet werden konnte eine Bandlücke von 0.4 eV, was im Einklang mit der theoretischen Betrachtung ist.

## Kapitel 1.2 - AGNR mit K-Regionen als topologische Isolatoren

Erweitert man den 9-AGNR um K-Regionen, so erwartet man einen topologisch isolierenden Graphennanostreifen:

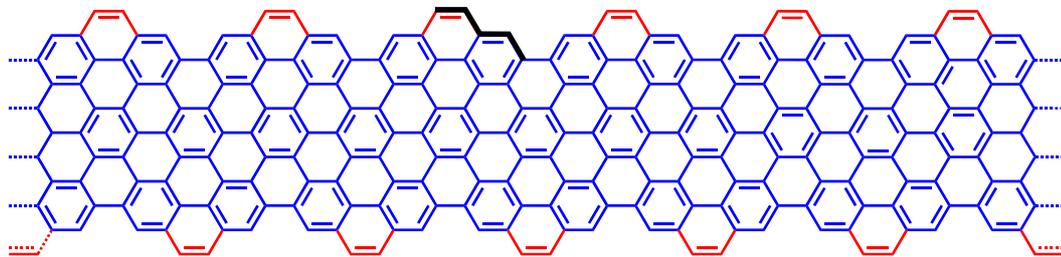


Abbildung 52: 9-AGNR mit K-Regionen

Retrosynthetisch betrachtet wird dieser nach entsprechenden Bindungsbrüchen aus folgendem Polyphenylen erhalten:

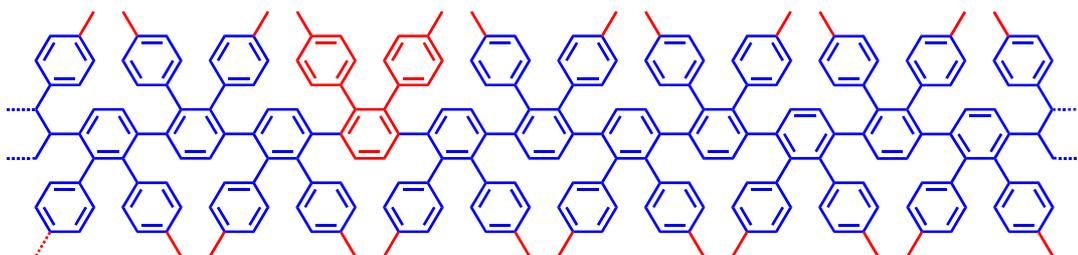
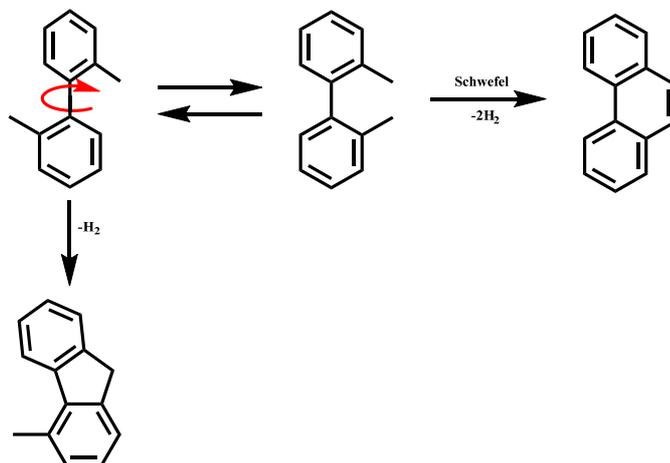


Abbildung 53: Polyphenylenvorläufer für einen 9-AGNR mit K-Regionen

Das Strukturmotiv des *o*-Terphenyls ist deutlich zu erkennen (rot) und trägt in diesem Fall Methylgruppen an den Rändern. Die oxidative Kupplung von  $sp^3$ -Kohlenstoffen zu C-C-Doppelbindungen auf Goldoberflächen konnte bereits durch Fasel *et al.* auf dem Weg zu reinen Graphenzickzackstreifen untersucht werden<sup>[22c]</sup>. Ein prominentes Beispiel dieses Reaktionstyps ist das des 2,2'-Dimethylbiphenyl<sup>[73]</sup>:



Erhitzt man das gezeigte Biphenyl mit Schwefel, so erhält man in 50%iger Ausbeute Phenanthren, sozusagen ein Biphenyl, welches durch eine K-Region überbrückt ist. Solche Umwandlungen beruhen auf dem thermischen oder katalytischen Verlust von Wasserstoff von zwei passend zueinanderstehenden Methylgruppen oder einer Methylgruppe mit einem benachbarten aromatischen Kern. Eine bekannte Nebenreaktion ist jedoch die Bildung von 4-Methylfluoren. Hier entsteht unter dem Verlust zweier Wasserstoffe eine  $sp^3$ -Kohlenstoffbrücke an Stelle der zwei  $sp^2$ -Kohlenstoffe beim Phenanthren.

Im Falle des GNR als topologischer Isolator sollen jedoch nicht nur zwei Methylgruppen verknüpft werden, sondern ein Vielfaches innerhalb eines Polymerrückgrats. Es muss also ein quantitativer Syntheseansatz gefunden werden, bei dem alle Methylgruppen verknüpft werden, ohne dabei  $sp^3$ -Kohlenstoffe zu erhalten. Nur so kann ein Graphennanostreifen mit einheitlicher Kantenstruktur erhalten werden. Es wird zunächst die Synthese eines geeigneten Monomers aufgezeigt, welches dann auf einer Goldoberfläche zunächst polymerisiert und dann katalytisch cyclodehydriert werden soll.

Auf ähnlichem Weg, wie zuvor bei den unsymmetrischen Monomeren für die erweiterten 9-AGNRs bzw. dem 15-AGNR gezeigt, konnte auch das Monomer **26** für diesen ungewöhnlichen Graphennanostreifen synthetisiert werden:

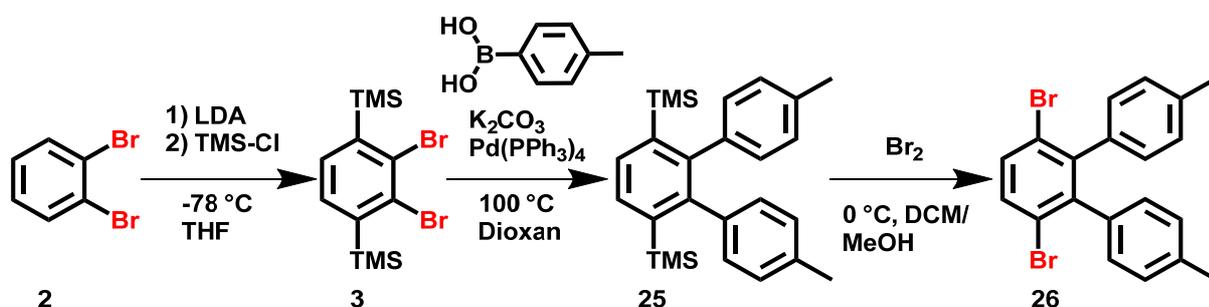


Abbildung 54: Synthese des Dimethyl-*o*-terphenyls **26**

Um eine selektive Suzuki-Kupplung zur Einführung der 4-Methyl-phenyleinheiten zu ermöglichen, wurden die Positionen der Bromatome, die später für die lineare Polymerisation des Monomers **26** zuständig sein sollten, zunächst durch TMS-Gruppen geschützt. Dazu wurde auf bereits beschriebenem Weg Di-TMS-dibrombenzol **3** aus 1,2-Dibrombenzol (**2**) hergestellt (Abb. 61). **3** wurde dann einer Suzuki-Miyaura-Kupplung unterzogen: **3** wurde mit 4-Methyl-phenylboronsäure in Dioxan suspendiert und mit Argon entgast. Es wurde Kaliumcarbonat als zwei molare wässrige Lösung hinzugegeben und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) als

Katalysator hinzugefügt. Nach 24-stündigem Erhitzen auf 100 °C wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. **25** wurde ohne weitere Aufarbeitung im nächsten Schritt verwendet und das monosubstituierte Nebenprodukt erst auf der nächsten Stufe abgetrennt. Um Dibrom-*o*-terphenyl **26** zu erhalten, wurde das bereits beschriebene Substitutionsprotokoll verwendet und die TMS Gruppen von **25** in Brom umgewandelt.

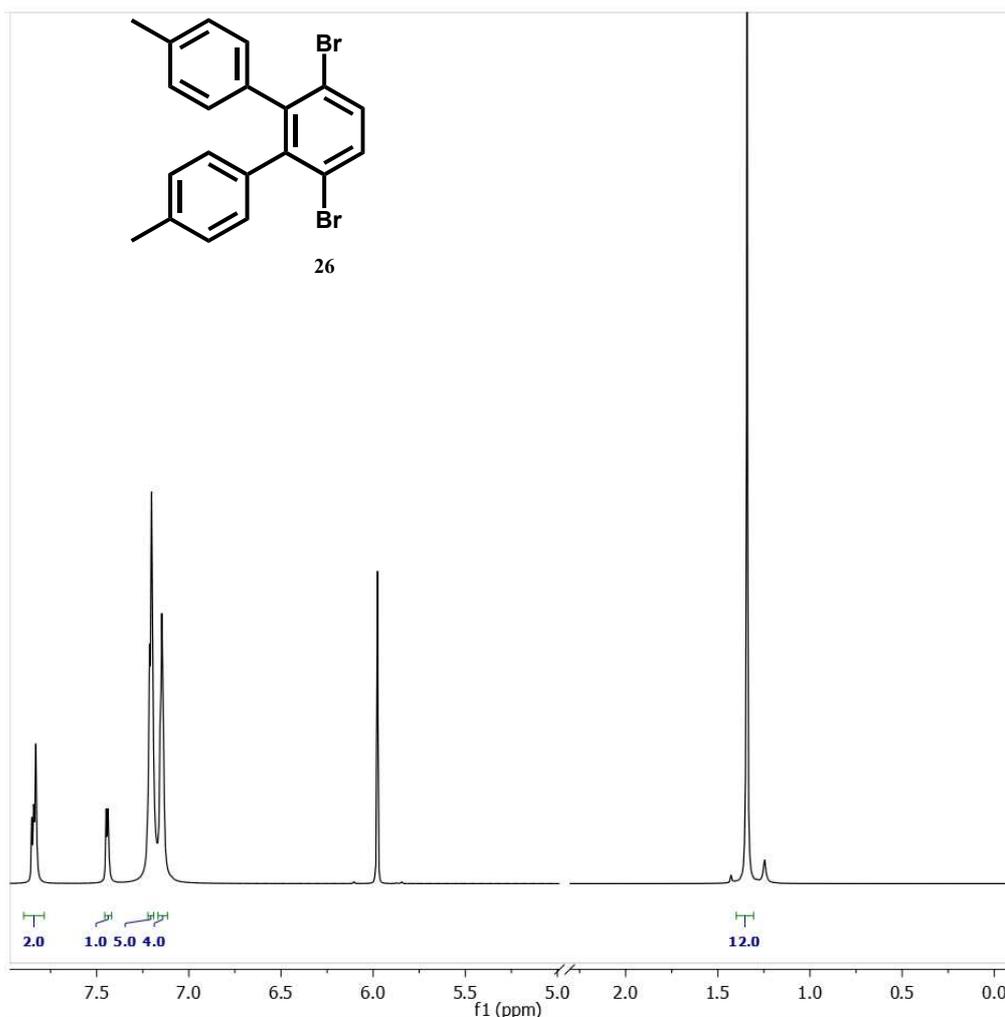


Abbildung 55: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Monomer 22

Wie für oberflächenbasierte Polymerisationen üblich, war es auch hier von Bedeutung, das Monomer als Reinsubstanz vorliegen zu haben. Zum Entfernen jeglicher Verunreinigungen wurde mehrmals aus Methanol umkristallisiert, abfiltriert und mit Methanol gewaschen. Es ergab sich das in Abb. 62 abgebildete <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum. Bei der Beurteilung der Reinheit ist zu beachten, dass NMR-spektroskopische Messungen bei Verunreinigungen geringer als 5 % an ihre Nachweisgrenze stoßen, diese also nicht mehr detektiert werden können. Die Zeit zwischen zwei Messvorgängen wurde in diesem Fall jedoch so hoch gesetzt, dass

auch die entsprechenden Kerne potentieller Nebenprodukte Zeit zum relaxieren hätten und somit die Nachweisgrenze deutlich gesenkt werden konnte. Mit dieser speziellen Messtechnik konnte eine hohe Reinheit nachgewiesen werden, da keine Signale von potentiellen Nebenprodukten zu erkennen waren. Die monobromierte Spezies würde ein zusätzliches Multipllett im aromatenbereich aufweisen.

Zusätzlich wurde die elementare Zusammensetzung bestimmt. Der berechnete prozentuale Anteile von **26** an Kohlenstoff beträgt 57.7 %, der für Wasserstoff 3.9 %. Gemessen werden konnten Werte, die um lediglich 0.2 % von diesen abweichen (C: 57.8 %, H: 3.8 %). Auch durch diese Messmethode konnte eine hohe Reinheit von 99.85 % bestimmt werden, alle in Frage kommenden Nebenprodukte würden einen deutlich höheren Kohlenstoffanteil aufweisen. Des Weiteren wurde ein hochaufgelöstes MALDI-ToF-Spektrum gemessen:

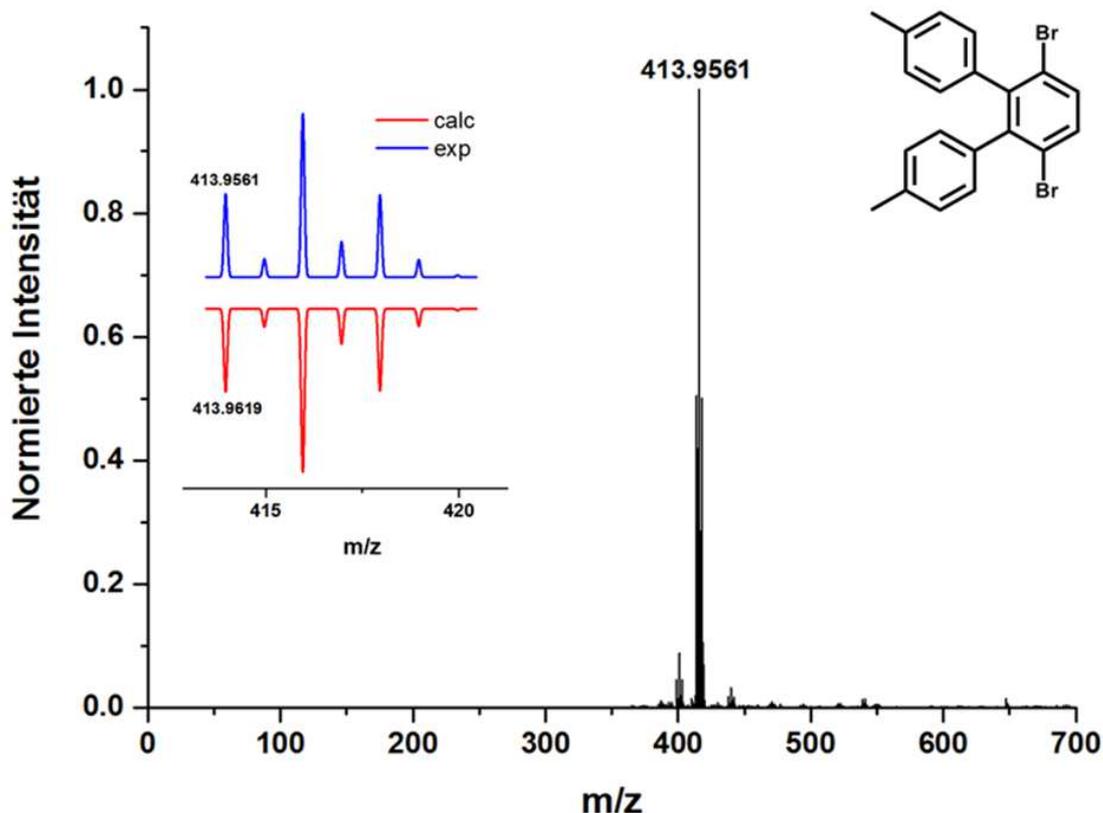
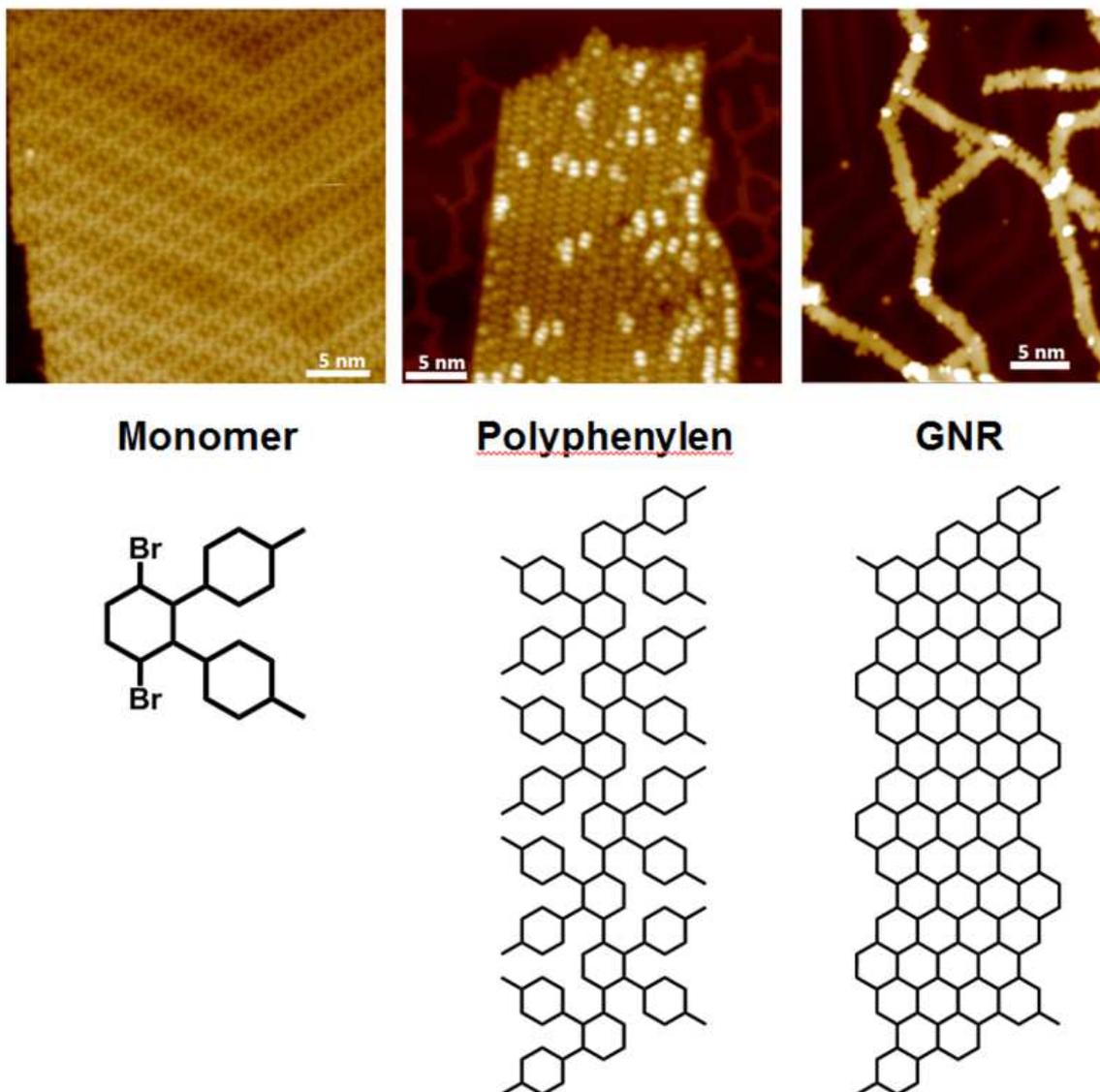


Abbildung 56: hochaufgelöstes MALDI-ToF-Spektrum von **26**

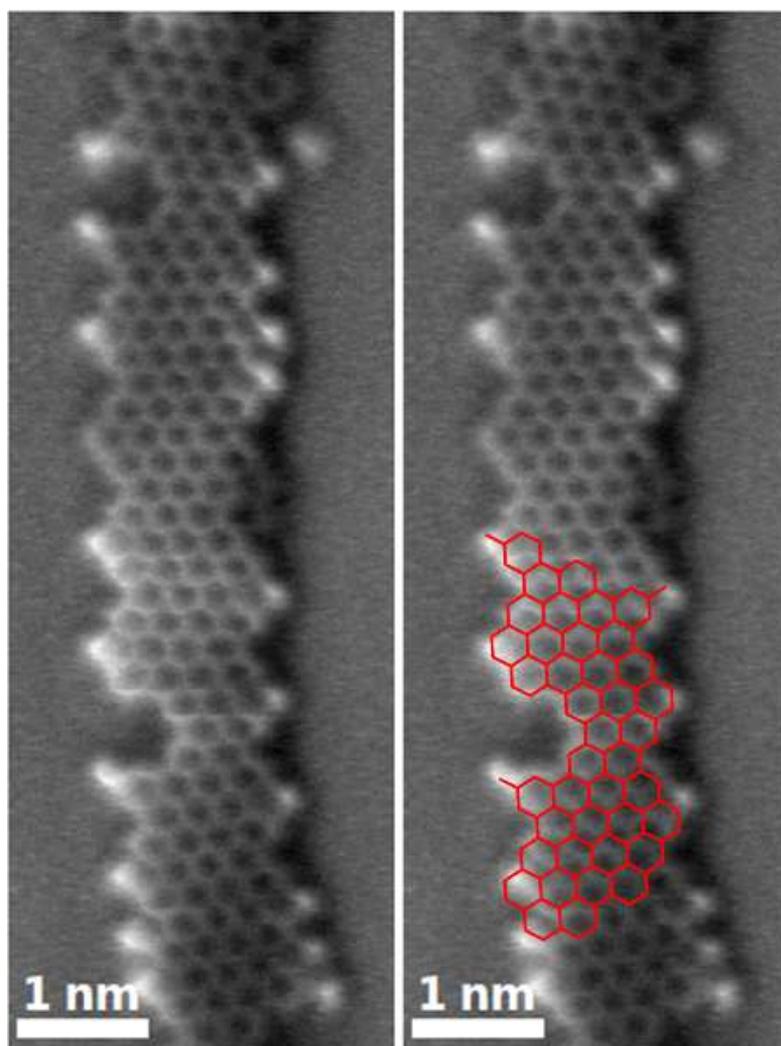
Das berechnete Spektrum stimmt sowohl in der Isotopenverteilung, als auch im Masse-zu-Ladungs-Verhältnis mit dem gemessenen überein. Der Molekülionenpeak bei ca. 400 ist dem Verlust einer Methylgruppe durch die bei der Messung hohe verwendete Laserintensität geschuldet.

In Kooperation mit der Gruppe von Roman Fasel am EMPA (Schweiz) sollte aus Monomer **26** der entsprechende Graphennanostreifen dargestellt und untersucht werden. Die Sublimation auf die Gold(111)-Oberfläche im Ultrahochvakuum konnte bereits bei Raumtemperatur durchgeführt werden und mittels Rastertunnelmikroskopie (STM) wurden dicht gepackte molekulare Inseln aus Monomer **26** visualisiert (Abbildung 57, links). Durch schrittweises Erhöhen der Temperatur bis auf 200 °C sollten, wie zuvor beschrieben, zunächst Biradikale gebildet werden, die sich dann zunächst durch Diffusion einander annähern und das lineare Polyphenylen bildeten (Abbildung 57, Mitte). Das zentrale Polyphenylenrückgrat liegt nahezu planar auf dem Substrat und die peripheren Methyl-phenyleinheiten sind etwas aus der Ebene herausgedreht.



**Abbildung 57:** Rastertunnelmikroskopieaufnahmen des auf die Gold(111)Oberfläche sublimierten Monomers **26** (links), des Polyphenylenvorläufers (Mitte) und des Cyclodehydrierungsproduktes (rechts); sämtliche Aromaten wurden zur vereinfachten Darstellung als Sechsecke dargestellt.

Sowohl Periodizität als auch Höhe des erhaltenen Polymers lagen in der erwarteten Größenordnung. Durch weiteres sukzessives Erhöhen der Temperatur wurde zuerst die Cyclodehydrierung der Phenylene untereinander und dann die Verknüpfung der peripheren Methylgruppen durchgeführt. Bei der gezeigten Übersicht der STM-Aufnahme des Cyclodehydrierungsprodukts (Abbildung 57, rechts) ist bereits zu erahnen, dass die Kanten Defekte aufwiesen. Dies wurde näher mittels Nichtkontakt-AFM-Aufnahmen untersucht:



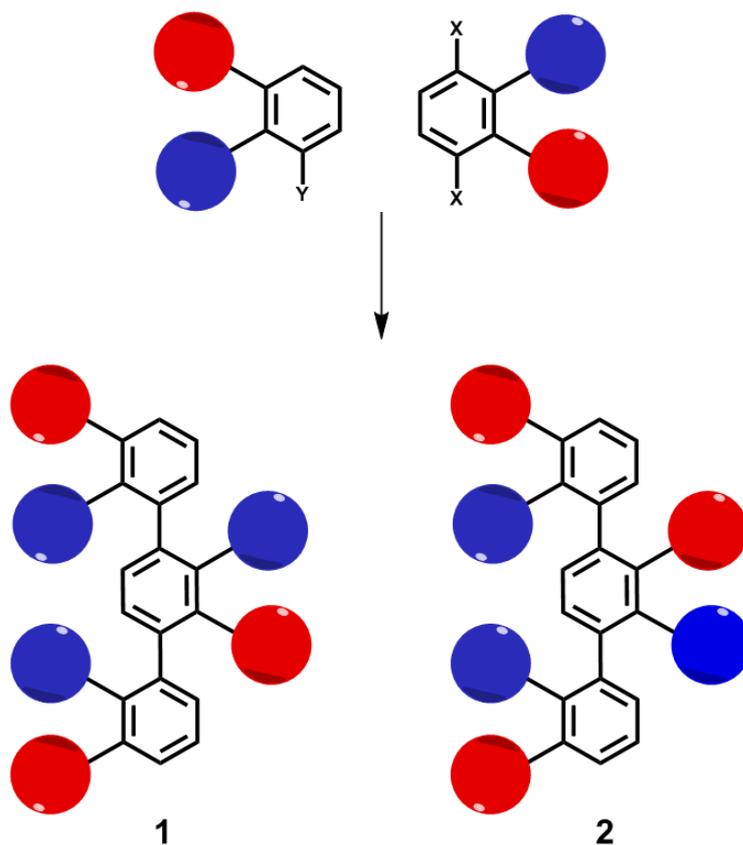
**Abbildung 58: Nicht-Kontakt-AFM Aufnahme eines Nanographenstreifen aus Monomer 26**

Die Abbildung bestätigt die Vermutung, da an den Kanten erhebliche Fehlstellen und Löcher zu erkennen sind (Abb. 65). Bei den hellen Bereichen handelt es sich um Atome, die aus der Ebene herausragen. In diesem Fall sind dies ungewollte  $sp^3$ -hybridisierte Kohlenstoffatome anstatt der angestrebten  $sp^2$ -Hybride und somit höchstwahrscheinlich unreaktierte, unverknüpfte Methylgruppen und solche, die zwar verknüpft sind, aber keine Doppelbindung ausgebildet haben. Es fehlen teilweise ganze Phenyleinheiten, was sehr gut an den großen Löchern zu erkennen ist.

Diese Befunde sind jedoch nicht auf Verunreinigungen im Monomer zurückzuführen, da das Polyphenylen auf Grund der STM-Aufnahmen als einwandfrei und defektfrei betrachtet werden kann. Weiterhin konnten Unreinheiten im Monomer ausgeschlossen werden, da mehrmals umkristallisiert wurde und die Reinheit massenspektrometrisch und NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte. Die Defekte ergaben sich höchst wahrscheinlich durch die weitere Erhöhung der Temperatur und den Radikal-Mechanismus der Cyclodehydrierung. Teilweise können noch frei rotierbare Phenyle bei der finalen Planarisierung abgespalten werden. Dieser defektbelastete 9-AGNR mit K-Regionen konnte nicht für weitere elektronische Messungen herangezogen werden, da für die intrinsischen Eigenschaften eine absolut makellose Kantenbeschaffenheit benötigt wird. Es muss also in Zukunft ein Monomerbaustein zugänglich sein, der die oberflächengestützte Synthese von K-Regionen zulässt aber dabei möglichst keine Defekte bildet. Die Verknüpfung zweier Methylgruppen zu einer neuen Einheit aus zwei  $sp^2$ -Kohlenstoffen scheint nicht das Mittel zur Wahl zu sein und es muss eine Alternative gefunden werden, solche Einheiten weniger defektbelastet darzustellen.

### Kapitel 1.3 - Erweiterte 9-AGNR-Ausschnitte in Lösung

Um den Fokus nicht nur auf die Synthese von Monomeren für die Oberflächenpolymerisation zu legen, sollte zusätzlich eine Modellverbindung als kurzes Segment eines erweiterten 9-AGNRs in Lösung synthetisiert und untersucht werden. Bei den zuvor gezeigten oberflächengestützten Synthesen der erweiterten 9-AGNR wurden ausschließlich unsymmetrisch substituierte Monomere verwendet.



Dies ist bei kurzen Segmenten von Nachteil, da sich verschiedene Isomere bilden können und keine einheitliche Modellverbindung entstehen würde. Ersichtlich ist dies in der oben gezeigten schematischen Darstellung: Bei einem unsymmetrischen Dihalogenid können zwei verschiedene Isomere (1 und 2) entstehen, je nachdem wie der Mittelblock eingebaut wird. Um dies zu vermeiden, wurde ein symmetrisches Monomer angestrebt und es sollte folgende Modellverbindung realisiert werden:

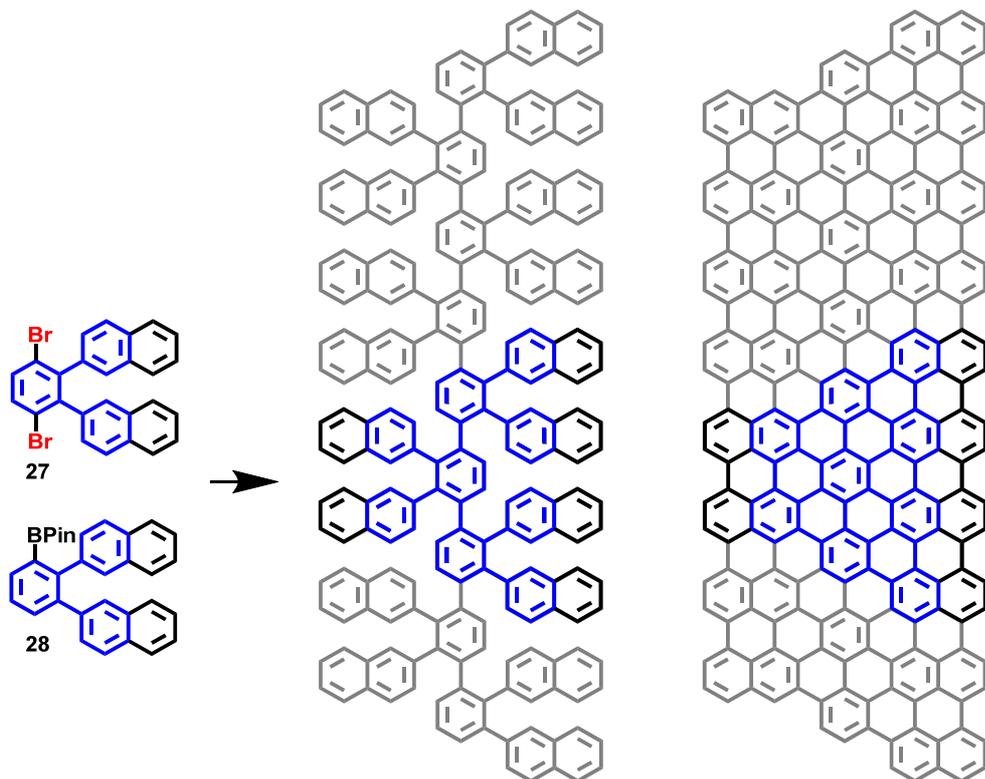


Abbildung 59: Modellverbindung für einen Ausschnitt aus einem erweiterten 9-AGNR

Erhalten werden sollte der farblich hervorgehobene Ausschnitt, wobei der Graphennanostreifen, aus dem dieser Ausschnitt stammt, in Grau angedeutet ist. Das ursprüngliche 9-AGNR-Motiv ist in blau hervorgehoben und durch die zusätzlichen annelierten Ringe (schwarz) bzw. das Naphthalinmotiv entsteht ein Ausschnitt aus einem 13-AGNR mit reinen Armlehnenkanten.

Wie in Abbildung 67 angedeutet, werden zwei Bausteine auf dem Weg zum entsprechenden Oligophenylen benötigt, welches die Grundlage für den fertigen Graphenausschnitt darstellt: Das Dibromid **27**, welches die zentrale Einheit darstellt und der Mono-Boronsäureester **28**, der die endständigen Einheiten formt, sodass die Modellverbindung aus insgesamt drei Wiederholungseinheiten besteht und ein Trimer bildet.

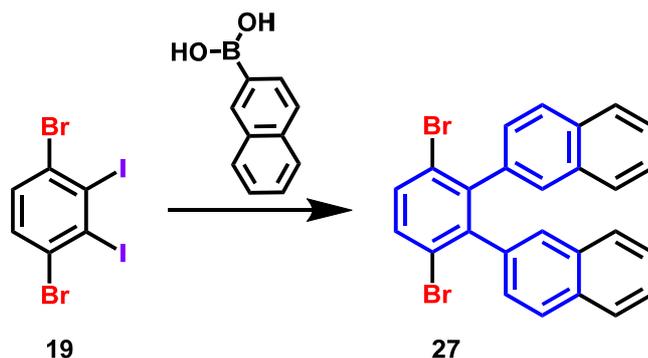


Abbildung 60: Darstellung von Dibromid 27

Dibromid **27** wurde ausgehend von Dibrom-diiodbenzol **19** synthetisiert, da eine nachträgliche Bromierung auf Grund der reaktiven  $\alpha$ -Positionen der Naphtylreste nicht sinnvoll erschien. Um nur die beiden Iod-Atome zu adressieren, wurden die Naphtylreste nacheinander eingeführt. Hierzu wurde **19** mit einem Äquivalent Naphtylboronsäure in Dioxan gelöst und nach Zugabe einer zweimolaren wässrigen Kaliumcarbonatlösung sorgfältig mit Argon entgast. Nach 24-stündigem Erhitzen auf 100 °C wurde säulenchromatographisch aufgereinigt, sodass im nächsten Schritt die zweite Kupplung an das Iodatome stöchiometrisch durchgeführt werden konnte. Nach mehrmaligem Umkristallisieren konnte das bifunktionale Arylhalogenid **27** schließlich in einer Ausbeute von 55 % erhalten werden.

Mit Hilfe von hochaufgelöster Massenspektrometrie sowie NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse konnte die Reinheit sowie die Existenz des Dibromids **27** nachgewiesen werden:

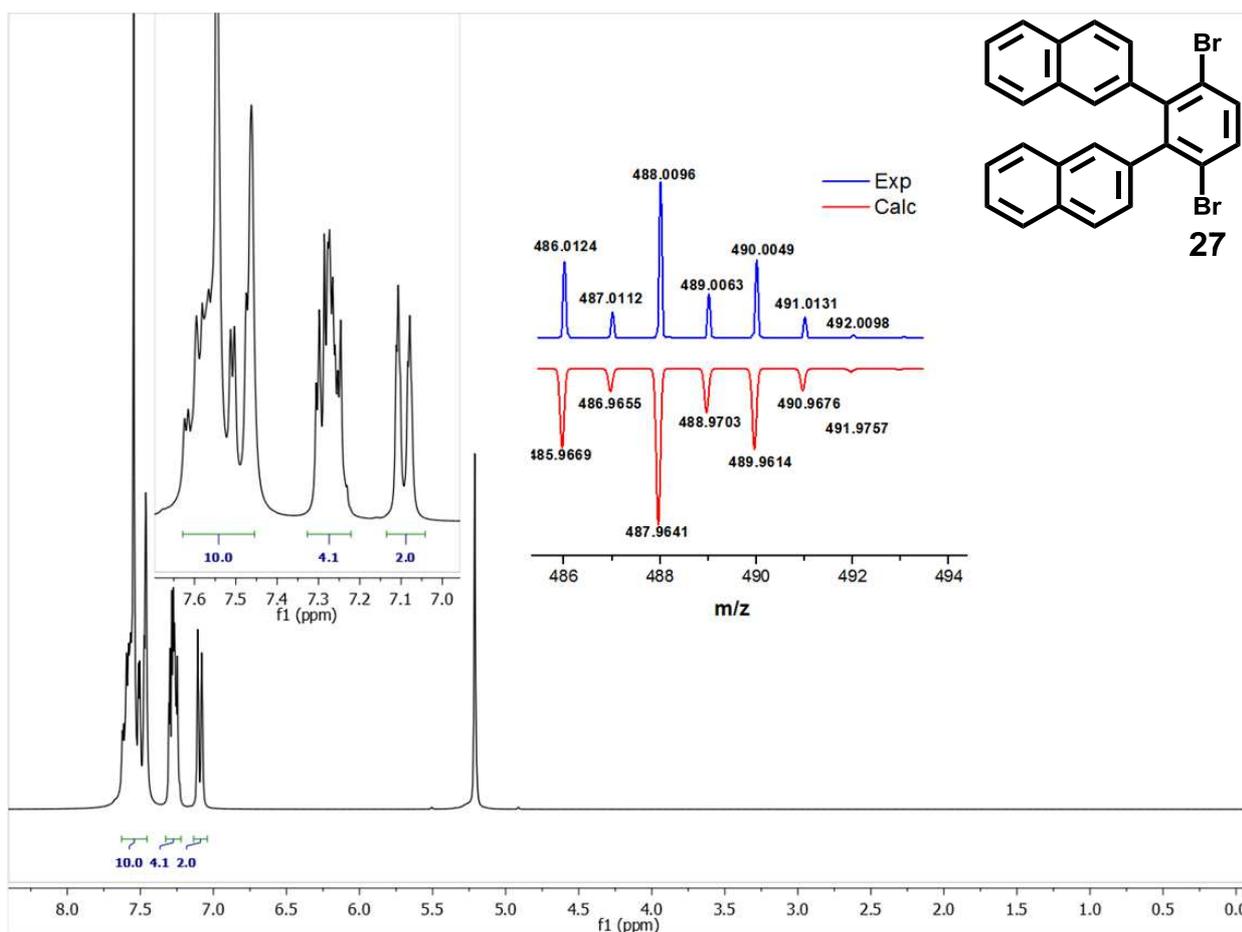


Abbildung 61:  $^1\text{H-NMR}$  aufgenommen in deuteriertem Dichlormethan sowie das MALDI-ToF-Spektrum von Dibromid **23**

Der zweite Baustein, Boronsäureester **28**, sollte nur an einer Seite eine Funktionalität tragen, da kein Polymer, sondern lediglich ein kleiner Ausschnitt aus einem GNR

erhalten werden sollte. Es wurde von 1,2-Dibrom-3-methoxybenzol (**29**) ausgegangen, die Methoxygruppe später in das entsprechende Triflat und dieses wiederum in den entsprechenden Boronsäureester überführt.

Im ersten Schritt wurde Naphtylboronsäure an die Bromatome von **29** gekuppelt.

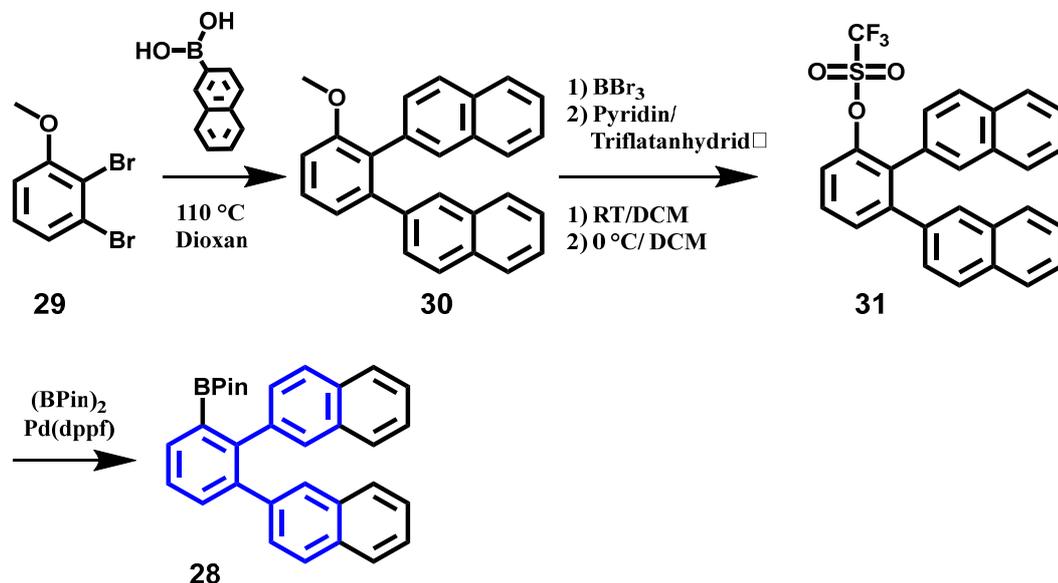


Abbildung 62: Synthese von Boronester **28**

In diesem Fall konnten beide Naphtylreste gleichzeitig eingeführt werden: **29** wurde mit einem Überschuss von 6 Äquivalenten Naphthylboronsäure und Tri-*tert*-butylphosphin als Tetrafluorborat in Toluol suspendiert und mit Argon entgast. Dann wurde Tris(dibenzylidenacetone)dipalladium(0) als Katalysator zugegeben und für 24 Stunden auf 110 °C erhitzt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung konnte **30** erhalten werden. Die Methoxygruppe von **30** wurde zuerst mit Bortribromid zum entsprechenden Alkohol entschützt, dieser dann mit Pyridin deprotoniert und mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid in Triflat **31** umgewandelt. Triflat stellt eine gute Abgangsgruppe dar<sup>[74]</sup> und kann demnach als Pseudohalogenid bezeichnet werden, da es sich bei Substitutionsreaktionen wie eines verhält. **31** wurde mit Bispinacolatodiboron und wasserfreiem Kaliumacetat in Dioxan suspendiert und mit Argon entgast. Nach Zugabe von [1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen]palladium(II)-dichlorid wurde für 12 Stunden auf 85 °C erhitzt, das Lösungsmittel entfernt und der Boronsäureester **28** säulenchromatographisch isoliert. Die erfolgreiche Synthese des Monoboronsäureesters konnte mit Hilfe von MALDI-ToF-Spektrometrie und NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Das aufgenommene hochaufgelöste Massenspektrum ist in blau markiert, das zum Vergleich herangezogene berechnete Spektrum ist in rot darunter gelegt.

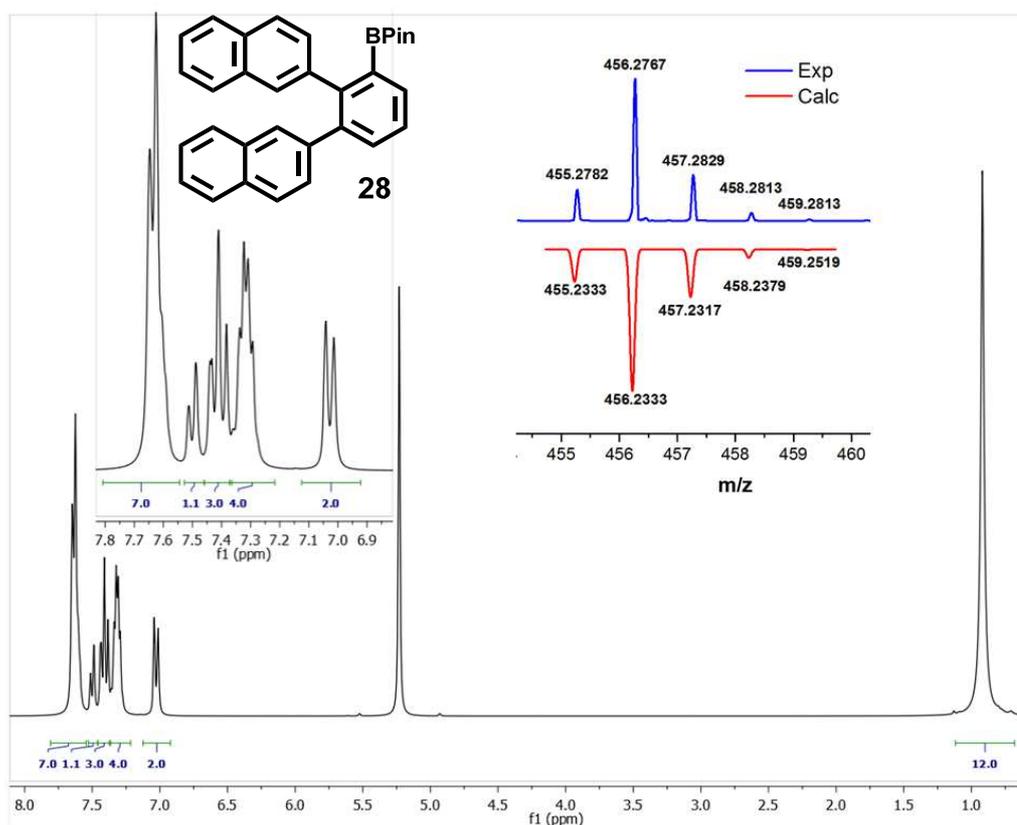


Abbildung 63:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen in deuteriertem Dichlormethan sowie das MALDI-ToF-Spektrum von Boronester **28**

Beide Spektren stimmen mit einer geringen Abweichung von wenigen ppm gut überein. Um nun *p*-Terphenyl **32** zu erhalten, wurden beide Bausteine einer Suzuki-Miyaura-Kupplung unter harschen Buchwaldbedingungen unterzogen, da der sterische Anspruch der Naphtylreste nicht zu unterschätzen ist. Hierzu wurde ein Äquivalent des Dibromids **27**, ein Überschuss von 3 Äquivalenten des Boronsäureesters **28** sowie SPHos als Ligand in trockenem Toluol gelöst und mit Argon entgast. Es wurden wasserfreies Kaliumphosphat als Base sowie  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  als Katalysator hinzugegeben und 12 Stunden auf  $110^\circ\text{C}$  erhitzt.

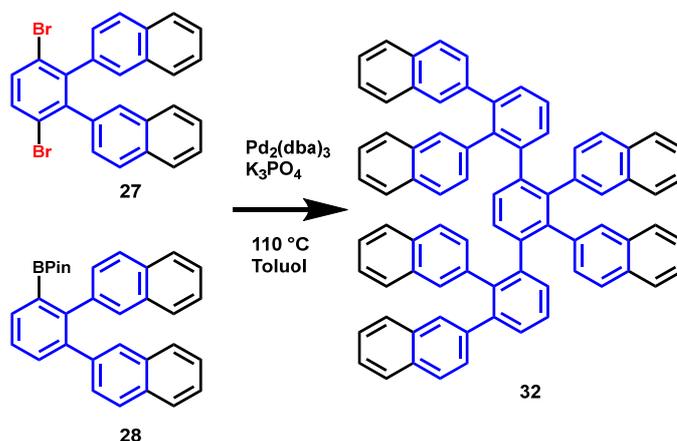


Abbildung 64: Kupplung von Dibromid **27** und Boronester **28** zu *p*-Terphenyl **32**

Bei der säulenchromatographischen Aufreinigung konnten drei Verbindungen mit unterschiedlicher Polarität isoliert werden. Zur Untersuchung dieses Befundes wurden von allen Fraktionen MALDI-ToF-Spektren aufgenommen. Zunächst ist in Abbildung 73 links das Massenspektrum gezeigt, welches mit einem Masse-zu-Ladungsverhältnis von 330.14 zum dehalogenierten Monomer **33** gehörte. Die Bildung dieser Struktur kann einerseits durch zweifache Dehalogenierung von **27** während der Suzuki-Kupplung zustande gekommen sein, oder andererseits durch den Verlust des Boronsäureesters von **28**. Bei der zweiten isolierten Komponente handelte es sich um das Dimer **34** (Abbildung 73, Mitte), welches entweder durch die Homokupplung von Boronsäureester **28** gebildet wurde oder durch Verlust eines Bromatoms, nachdem der Boronsäureester einseitig an **27** gekuppelt wurde. Die Hauptfraktion bestand aus dem angestrebten Trimer **32** (Abbildung 72, rechts).

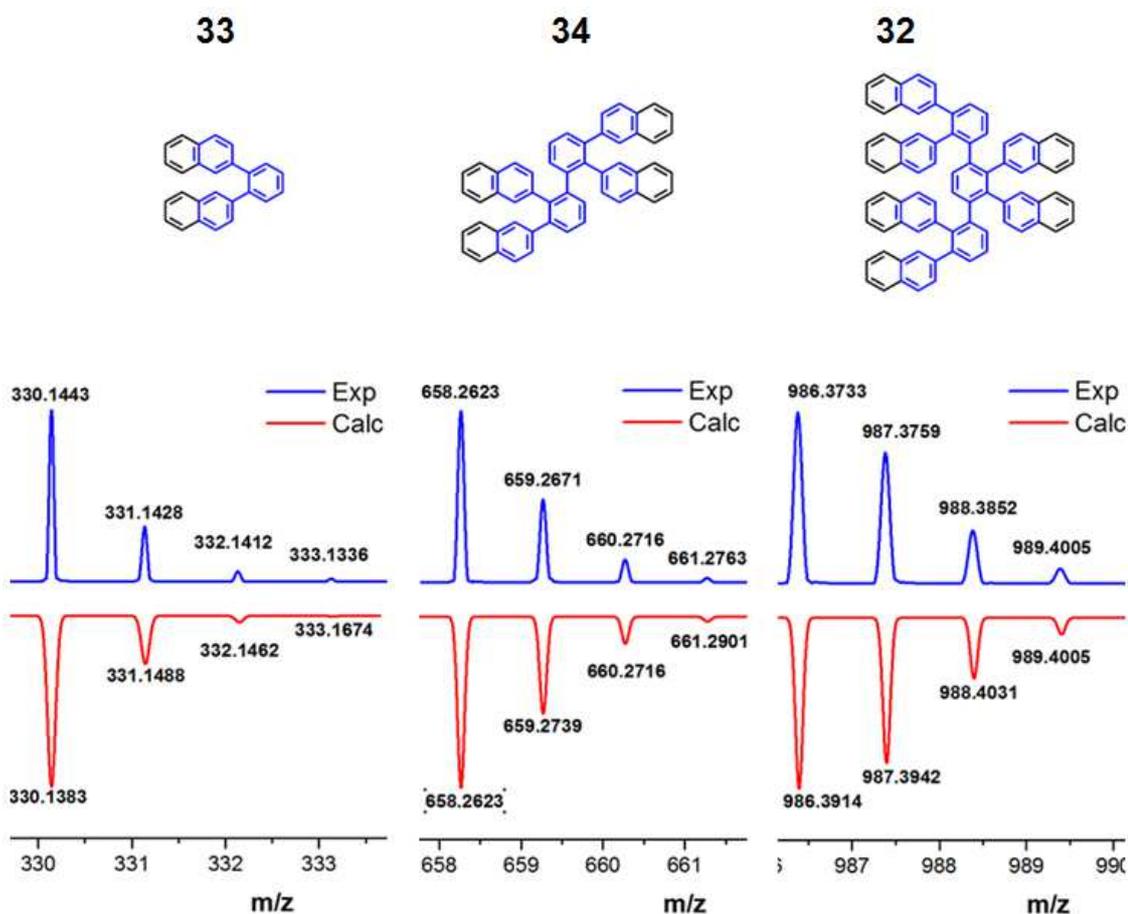
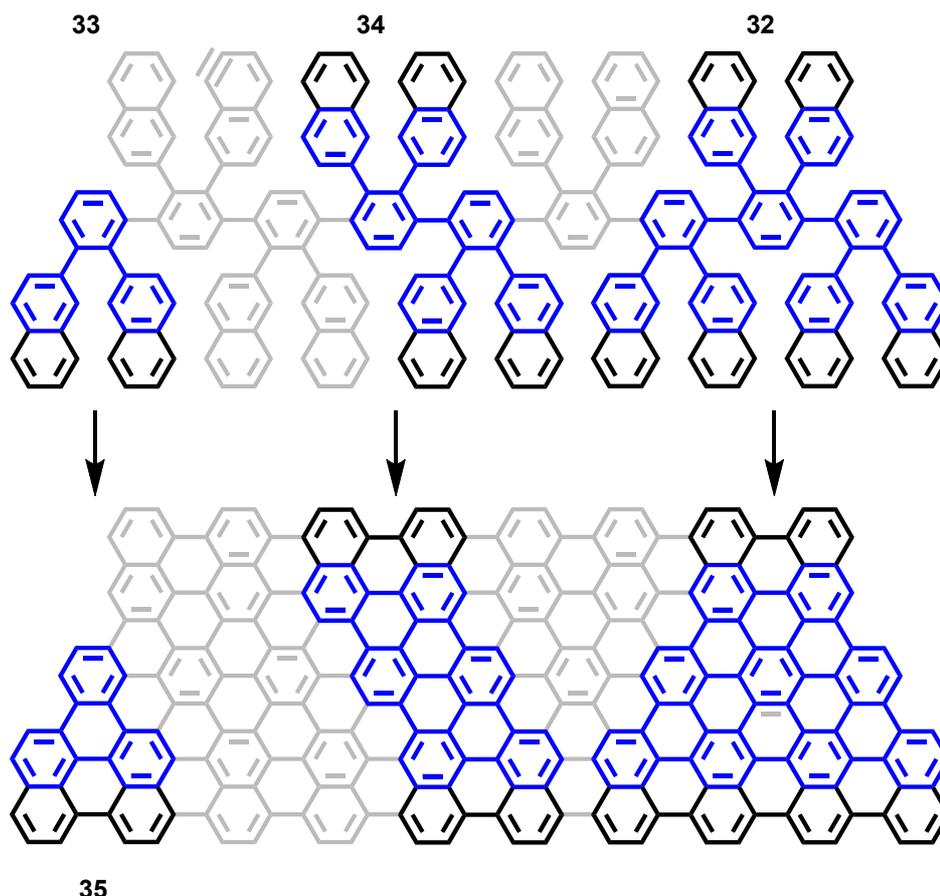


Abbildung 65: MALDI-ToF-Spektren des Monomers (links), des Dimers (mitte) und des Trimers (rechts)

Somit war das Oligophenylen, welches nach Cyclodehydrierung den fertigen Graphenstreifenausschnitt ergeben sollte, erfolgreich hergestellt worden. Da neben der angestrebten trimeren Struktur **32** auch das Monomer **33** und das Dimer **34**

verfügbar waren, sollten alle drei Strukturen cyclodehydriert bzw. planarisiert werden. Dabei sollten die in Abbildung 73 gezeigten Ausschnitte aus einem erweiterten 9-AGNR erhalten werden. Monomer **33** sollte planarisiert werden, indem Eisen(III)chlorid als Oxidationsmittel verwendet wurde. Dazu wurde **33** in trockenem Dichlormethan gelöst und für 30 Minuten sorgfältig mit Argon entgast. Da der Mechanismus der Cyclodehydrierung bekanntermaßen radikalisch verläuft<sup>[71]</sup>, käme es durch die Anwesenheit von Sauerstoff zum Abbruch der Reaktion.



**Abbildung 66: Jeweilige Cyclodehydrierung von Monomer (links), Dimer (mitte) und Trimer (rechts)**

Anschließend wurde langsam eine Lösung aus Eisen(III)chlorid in möglichst wenig Nitromethan zugegeben, wobei sich die Reaktionslösung sofort tiefschwarz färbte. Bereits nach fünf Minuten wurde eine Probe entnommen, die Reaktion durch Zugabe von Methanol beendet und der ausgefallene gelbe Niederschlag abfiltriert. Der erhaltene Feststoff wurde mit Hilfe von MALDI-ToF-Spektrometrie untersucht. Es ist deutlich zu erkennen, dass das gemessene Spektrum im Einklang mit dem berechneten Spektrum ist (Abbildung 74). Die erfolgreiche Cyclodehydrierung zu Struktur 35 beweist, dass es generell unter den verwendeten Bedingungen möglich ist, zwei Naphthalinreste oxidativ zu verknüpfen.

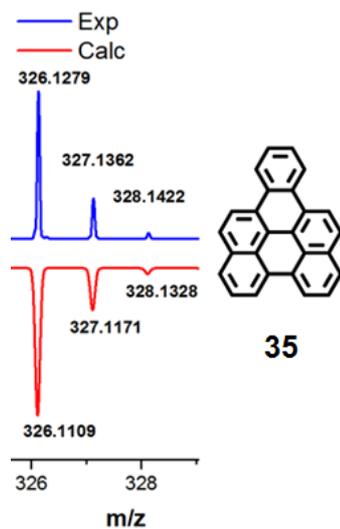


Abbildung 67: MALDI-ToF-Spektrum des planarisierten Monomers 35

Nun sollten dieselben Reaktionsbedingungen auf das Dimer übertragen werden. Auch bei dieser Reaktion wurde nach wenigen Minuten eine Probe entnommen und der nach Methanolzugabe ausgefallene Feststoff abfiltriert und massenspektrometrisch untersucht:

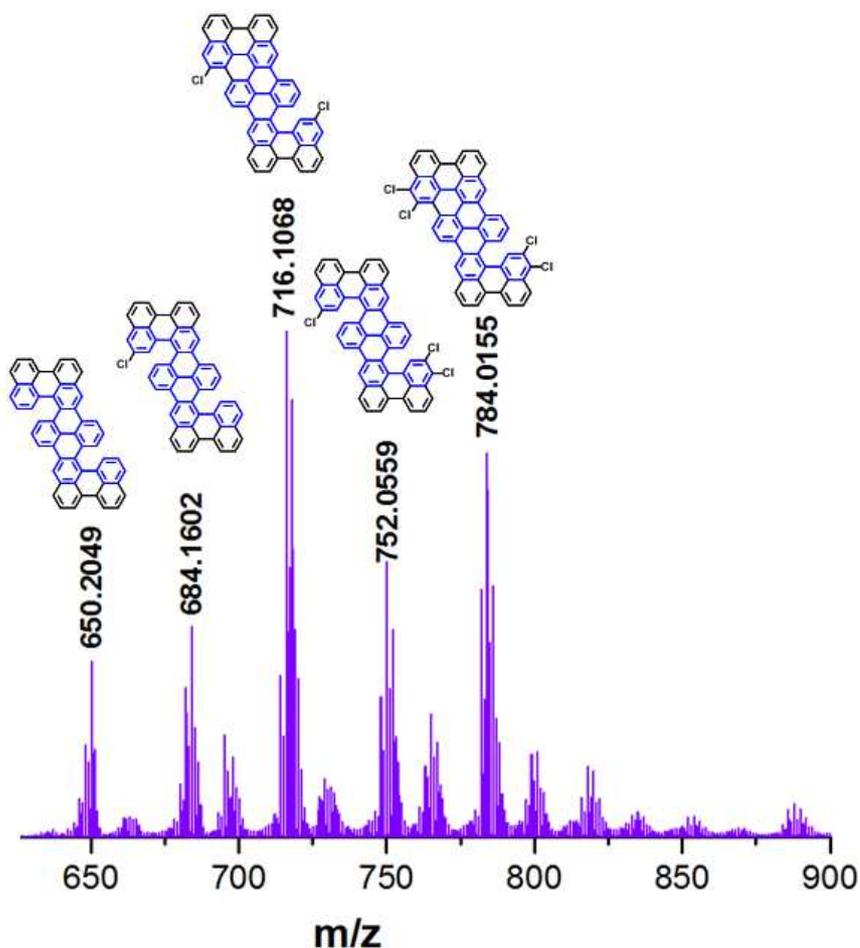
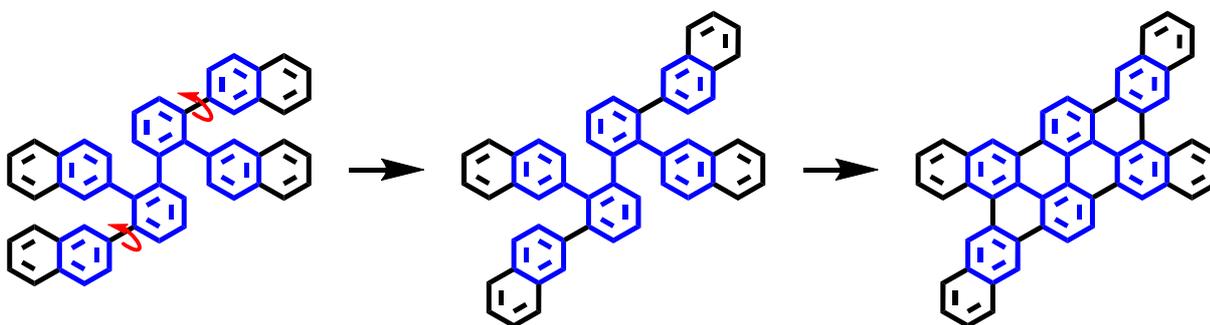


Abbildung 68: MALDI-ToF-spektrometrische Untersuchung des Cyclodehydrogenierungsversuchs von Dimer 34; die entsprechenden Strukturen

Das vollständig cyclodehydrierte Produkt besitzt ein Masse-zu-Ladungsverhältnis von 646.17 und konnte nicht im aufgenommenen Spektrum beobachtet werden. Das Signal des geringsten  $m/z$  Wertes lag bei 650.2 und entspricht dem in Abbildung 75 gezeigten Molekül (links), welches noch zwei offene Bindungen trägt. Die genaue Position der ungeschlossenen Bindungen ist nicht bekannt und das zum Molekülionenpeak dazugehörige Strukturmodell nur sinnbildlich zu verstehen. Dadurch, dass die Naphthalinreste vor der Planarisierung frei drehbar sind, kann es vorkommen, dass das Molekül nicht wie in Abbildung 73 gezeigt cyclodehydriert wurde, sondern folgende Struktur entstand:



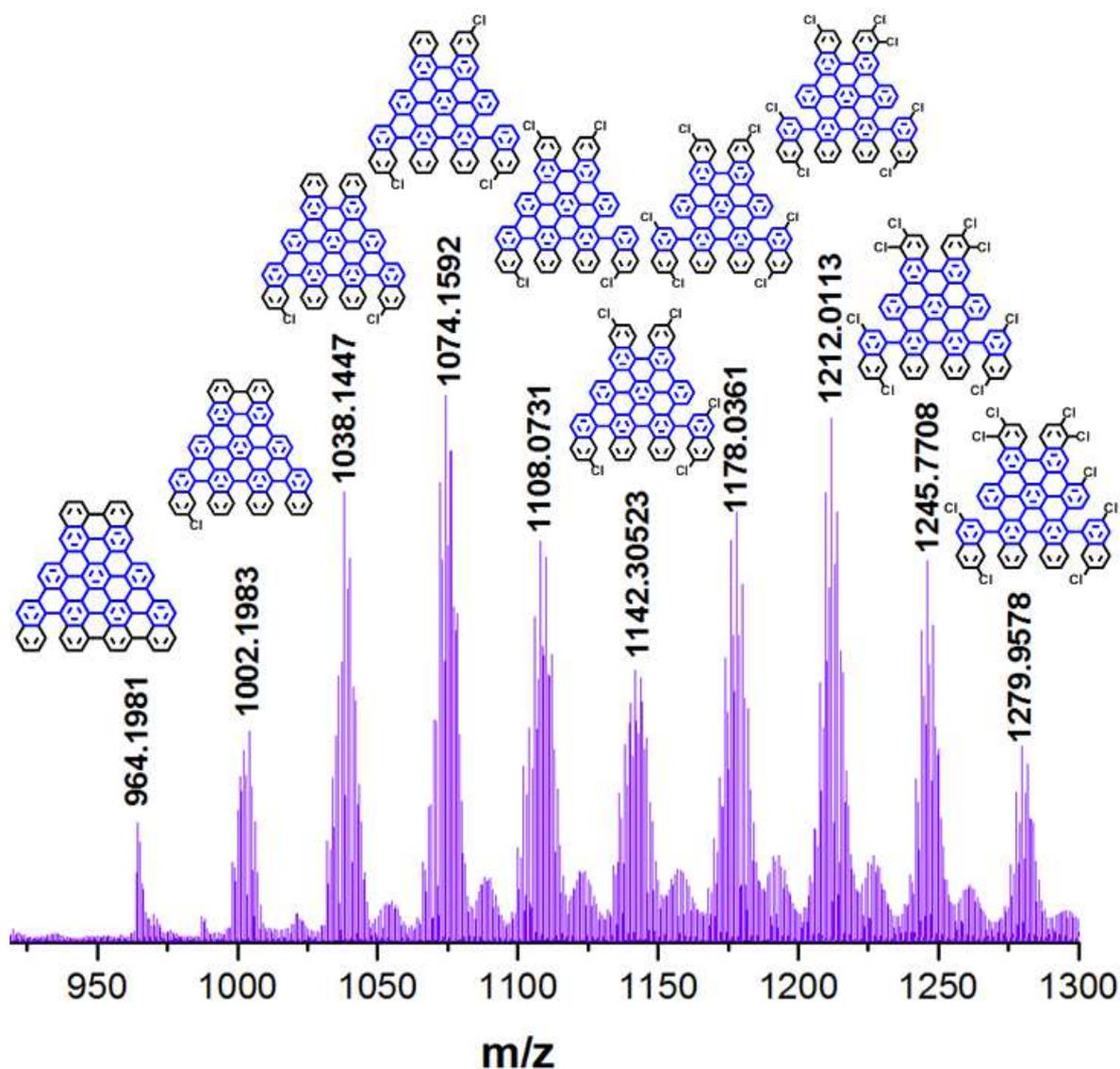
**Abbildung 69** Mögliche Isomerenbildung bei der Cyclodehydrierung von Dimer 30

Das Molekül verliert hierdurch die Möglichkeit, zur erwarteten Struktur **32** (Abbildung 66) umgewandelt zu werden. Darüber hinaus sind ebenfalls diverse chlorierte Spezies zu erkennen. In der Peripherie des Dimers sind frei verfügbare  $\alpha$ -Positionen der Naphthalinreste vorhanden, an die die Chloridionen des Eisenchlorids elektrophil angreifen können. Auch eine deutlich verkürzte Reaktionsdauer, eine verringerte Reaktionstemperatur und die Verwendung von weniger Äquivalenten Eisenchlorid führten zu keinem besseren Ergebnis.

Bei der Cyclodehydrierung des Trimers **32** konnte die gleiche Beobachtung gemacht werden (Abbildung 77). Das vollständig planarisierte Trimer besitzt ein  $m/z$  Verhältnis von 962.20 und konnte im aufgenommenen MALDI-ToF-Spektrum nicht beobachtet werden. Durch die Anwesenheit von weiteren frei drehbaren Naphthalineinheiten konnte sich eine Vielzahl von Strukturisomeren bilden, sodass die Nebenprodukte von ungeschlossenen Spezies bis hin zu chlorierten Spezies reichten.

Da Eisen(III)chlorid nicht zum gewünschten Erfolg führte, wurden die Oxidationsmittel sowie die Reaktionsbedingungen verändert. Dazu wurden die Strukturen **32-34** jeweils mit 2.4 Äquivalenten DDQ pro zu schließender Bindung in möglichst wenig trockenem Dichlormethan gelöst und mehrere Minuten mit Argon

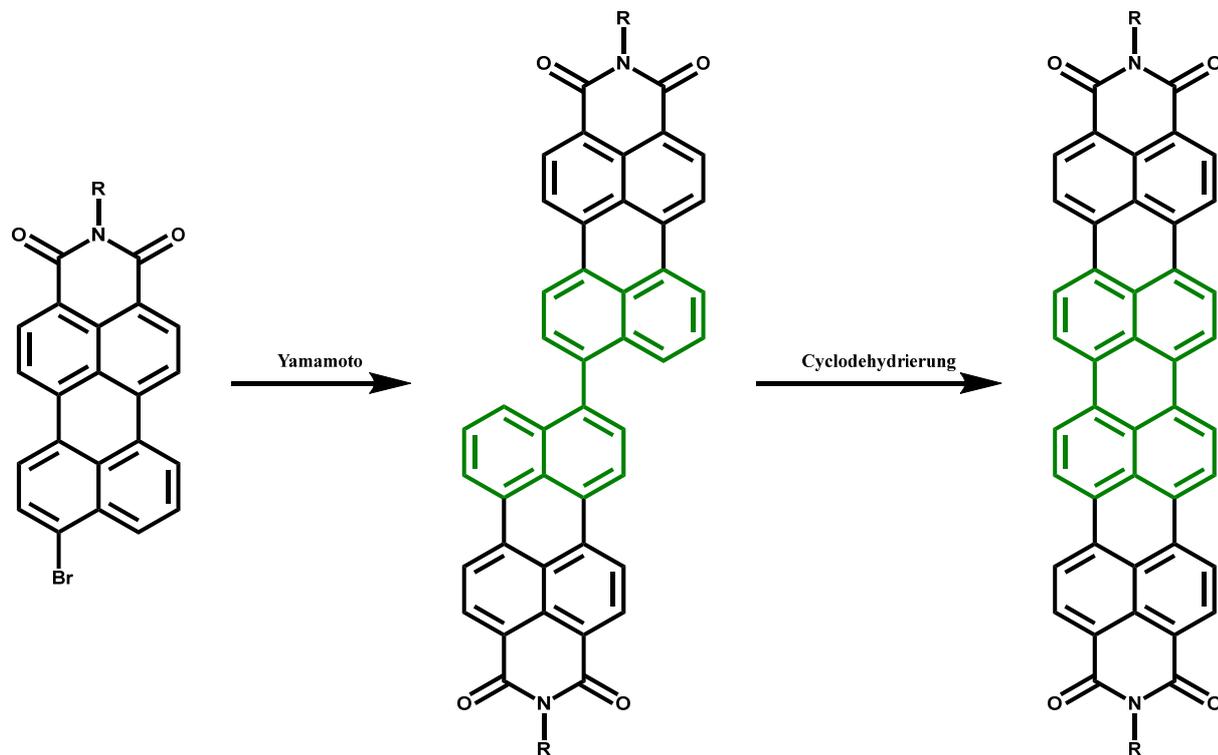
entgast. Es wurde unter Lichtausschluss auf 0 °C gekühlt und vorsichtig Trifluormethansulfonsäure zugetropft, sodass eine tiefviolette Lösung entstand. Nach wenigen Minuten wurde eine Probe entnommen und die Reaktionen mit Methanol abgebrochen.



**Abbildung 70: MALDI-ToF-spektrometrische Untersuchung der Cyclodehydrierung von Trimer 32 mit Eisen(III)chlorid**

Der erhaltene Feststoff wurde abfiltriert und mittels Massenspektrometrie untersucht. Es wurde jedoch durch Untersuchung mittels Massenspektrometrie sichtbar, dass sich die flexiblen Oligophenylene bei der Reaktion zersetzt haben und in keinem Fall das gewünschte Produkt oder unreaktiertes Edukt zu beobachten war. Anscheinend sind Naphthalineinheiten in diesem Fall nicht für eine Planarisierung in Lösung geeignet, da sie einerseits zu unerwünschten Strukturisomeren führten und andererseits zu reaktiv für die Cyclodehydrierung waren. Ein literaturbekanntes

Beispiel der Verknüpfung von Naphthalineinheiten zu planaren Strukturen ist der Zugang zu Perylenstrukturen durch die Cyclodehydrierung entsprechender Vorläufer<sup>[75]</sup>:

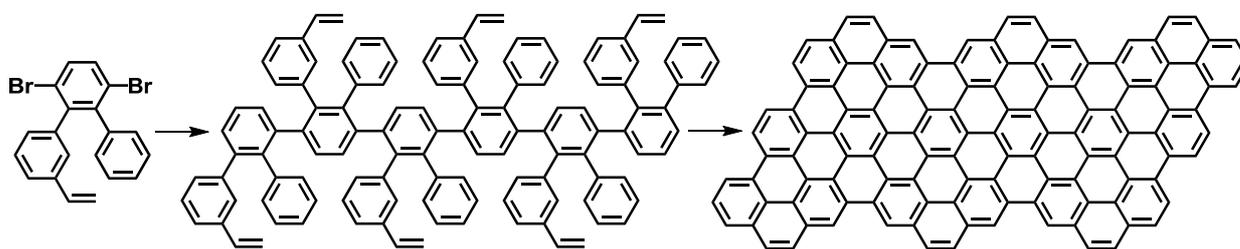


Der bedeutende Unterschied zu den in diesem Kapitel behandelten Strukturen ist jedoch die Tatsache, dass die reaktiven  $\alpha$ -Positionen blockiert sind und die Reaktion somit ohne Bildung von Strukturisomeren ablaufen kann. Verwendet man andere Cyclodehydrierungsbedingungen, wie zum Beispiel Trifluoressigsäure oder eine Initiierung der Reaktion durch Licht, so sind sogar Umlagerungen der Naphthalinreste bekannt, was ebenfalls zu unerwünschten Nebenprodukten führt. Für eine erfolgreiche Synthese von Nanographenen in Lösung aus Vorläufermolekülen, die Naphthalinreste tragen, ist es also notwendig, diese entsprechend so zu substituieren, dass die reaktiven Positionen nicht bei der Cyclodehydrierung bevorzugt werden.

## Kapitel 1.4 - Zusammenfassung und Ausblick

Es wurde in diesem Kapitel zunächst gezeigt, dass Monomere für erweiterte Armlehnen-Graphenstreifen mit einer Grundbreite von neun Kohlenstoffatomen hergestellt werden konnten. Die darauf aufbauenden Untersuchungen in Form der oberflächengestützten Graphenstreifensynthese soll in naher Zukunft durch die Gruppe von Roman Fasel am EMPA in der Schweiz durchgeführt werden, um Theorie und Experiment vergleichbar zu machen. Der Hauptaspekt dabei ist die Untersuchung, ob minimale Veränderungen der Grundstruktur des 9-AGNR auch geringe Auswirkungen auf die resultierende elektronische Bandlücke haben, um so eine Feinjustierung selbiger für maßgeschneiderte Anwendungen zu ermöglichen. Die Herausforderung der Synthese von drei verschiedenen Bausteinen konnte erfolgreich bewältigt werden und legt einen Grundstein für die Synthese weiterer Monomerbausteine durch die Anwendung der aufgezeigten Synthesestrategien.

Des Weiteren konnte ein methylsubstituiertes Monomer für einen potentiellen topologischen Isolator erhalten werden. Der Mechanismus der thermisch induzierten Cyclodehydrierung ließ es jedoch nicht zu, dass defektfreie Randzustände zugegen waren. Gerade bei solchen Strukturen ist es jedoch von enormer Bedeutung, dass die Kanten absolut einheitlich sind, da sie nur dann robuste Kantenzustände besitzen, die in elektronischen Speichern verwendet werden können. Die Ränder müssen durchgehend in Takt sein, damit sie permanent leitfähig sind und durch denselben Spin dieselbe Richtung vorgeben. Um defektfreie Kanten zu erhalten, muss die Synthesestrategie sowie das Monomerdesign präzise überdacht werden:



**Abbildung 71: Variation des Monomers für topologische Isolatoren**

Das in Abbildung 79 gezeigte Monomer führt in der Theorie zum selben um K-Regionen erweiterten 9-AGNR, wie das zuvor gezeigte Dimethyl-*o*-Terphenyl und sollte mit Hilfe der aufgezeigten Synthesestrategien gut zugänglich sein. Die C-C-Bindungsknüpfung zwischen Ethylgruppen und Aromaten ist ebenfalls in der Literatur

bekannt und erfolgsversprechend für den Erhalt eines topologischen Isolators mit defektfreien Randzuständen<sup>[76]</sup>.

Ebenfalls gezeigt werden konnte ein nasschemischer Syntheseansatz für einen kleinen Ausschnitt aus einem erweiterten 9-AGNR. Es wurde erfolgreich ein trimerer Oligophenylenvorläufer mit Naphthalineinheiten in der Peripherie erhalten. Es zeigte sich bei der Cyclodehydrierung zum planaren Graphenausschnitt, dass genau diese Naphthalinfunktionen Probleme bereiteten, da sie zu reaktiv für die benötigten Reaktionsbedingungen waren. Um bei diesem Syntheseansatz zum Erfolg zu gelangen, müssen die  $\alpha$ -Positionen blockiert werden, damit eine Rotation der Naphthalineinheiten nicht zum Erhalt von unerwünschten Strukturisomeren bei der Cyclodehydrierung führt.

Der gezeigte Syntheseansatz, bei dem ein bifunktionalisierter Mittelblock (das Dibromid **23**) sowie ein monofunktionalisierter terminaler Baustein (der Boronsäureester **24**) verwendet wurde, ist trotzdem ein sinnvolles Syntheseprotokoll zum Erhalt von Vorläufern für planare Graphenausschnitte und auf eine Vielzahl an weiteren Strukturvariationen anwendbar.

## Kapitel 2 - Cyclohexa-*m*-phenylen als Vorläufer für Hexa-*peri*-hexabenzocoronen

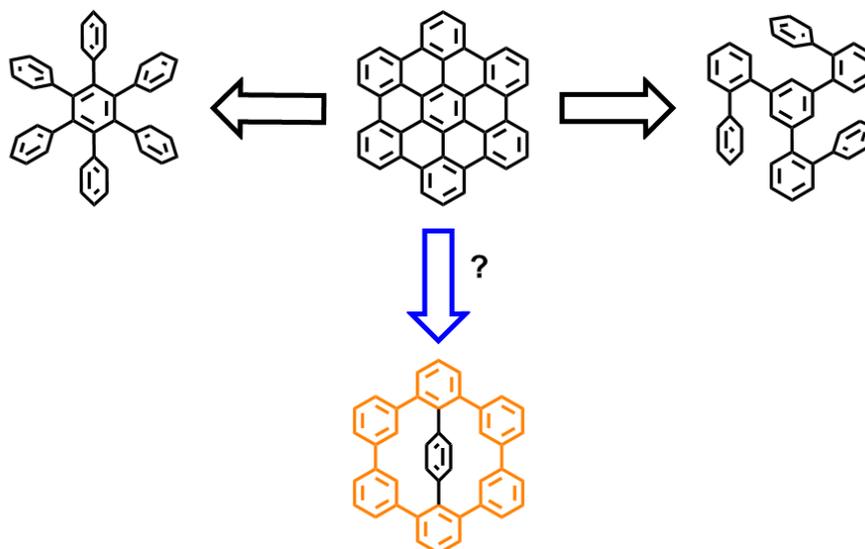
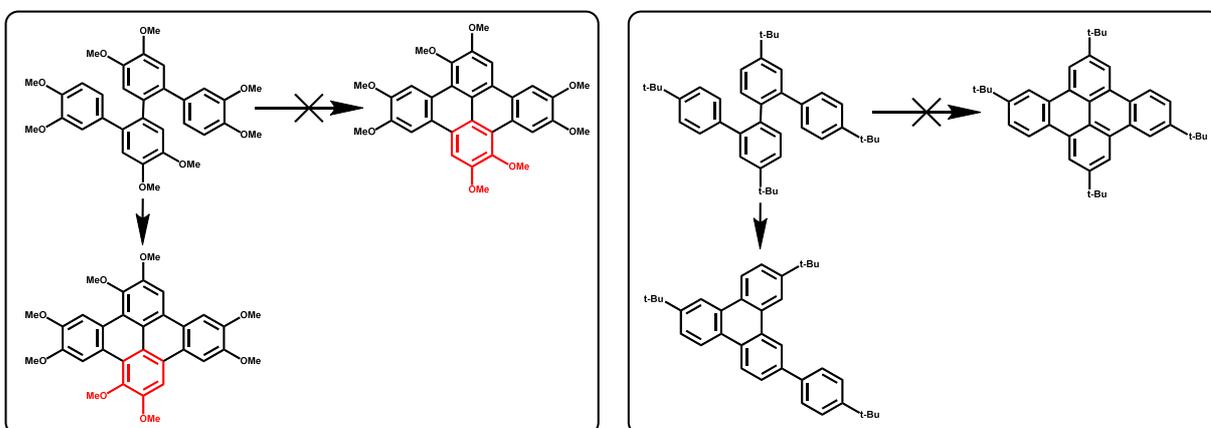


Abbildung 72: Bisher verwendete Routen zu HBCs; zur besseren Übersicht wurden bei der schematischen Darstellung sämtliche Seitenketten und Reste weggelassen.

In den letzten Jahrzehnten haben sich zwei Struktur motive als HBC-Vorläufer durchgesetzt: Zum einen das Hexaphenylbenzol (Abb. 72, links) und zum anderen 1,3,5-tris(biphenyl-2-yl)benzol (Abb. 72, rechts). Die Cyclodehydrierung dieser Oligophenylene unter dem Einfluss von Lewis-Säuren und Oxidationsmittel ergibt dann den entsprechenden HBC (siehe Abb. 72 Mitte). Ein großer Nachteil der Cyclodehydrierung ist jedoch die mögliche Umlagerung substituierter Arylreste<sup>[27a, 64b, 77]</sup>:



In beiden oben gezeigten Fällen zeigten theoretische Berechnungen, dass der Übergangszustand des Radikalkations, das zum erwarteten Produkt führen sollte,

energetisch höher lag als der des Umlagerungsprodukts<sup>[78]</sup> und somit eine Umlagerung bevorzugt stattfand. Eine Möglichkeit dies zu umgehen ist es, alle Phenylreste in einer rigiden Struktur zu fixieren und eine Umlagerungsreaktion zu erschweren.

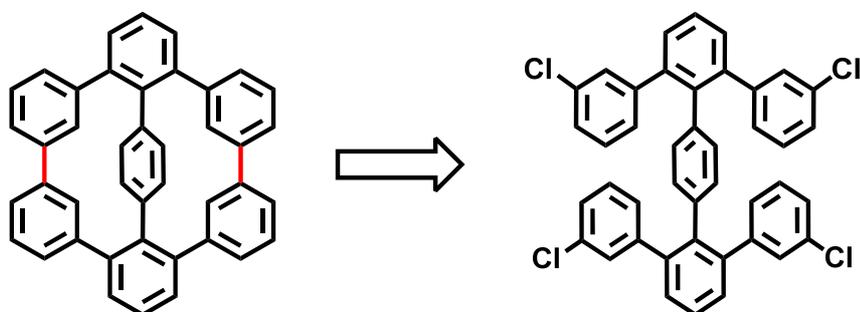


Abbildung 73: Synthetischer Zugang zum Cyclohexa-*meta*-phenylen

Die neuartige Vorläuferstruktur soll im Folgenden näher beschrieben werden. Bei diesem Ansatz wird ein entsprechendes Cyclohexa-*meta*-phenylen, welches durch eine zentrale Phenyleneinheit überbrückt ist, benötigt (Abbildung 81, unten). Hierbei sind, wie der Name schon andeutet, sechs Benzolheinheiten in *meta*-Position miteinander verknüpft, sodass ein relativ ungespannter Makrozyklus entsteht. In der Mitte befindet sich ein *para*-verknüpfter Benzolring, der durch seine aus der Molekülebene herausragenden Wasserstoffatome nicht frei drehbar ist. Diese Struktur bildet das perfekte Templat für ein HBC-Molekül. Doch wie erhält man ein solches Strukturmotiv? - Geht man ausgehend vom Cyclohexa-*meta*-phenylen einen weiteren Schritt zurück, so erhält man den in Abbildung 82 gezeigten retrosynthetischen Syntheseansatz.

Es wurde ein Vorläufermolekül benötigt, welches vier *m*-Chlorphenyleneinheiten trug, die sich so gegenüberstehen, dass sie via intramolekularer Homokupplung verknüpft werden können. Unter dem Aspekt, dass Löslichkeitsvermittelnde Gruppen eingeführt werden sollten, wurde folgende Syntheseroute angestrebt:

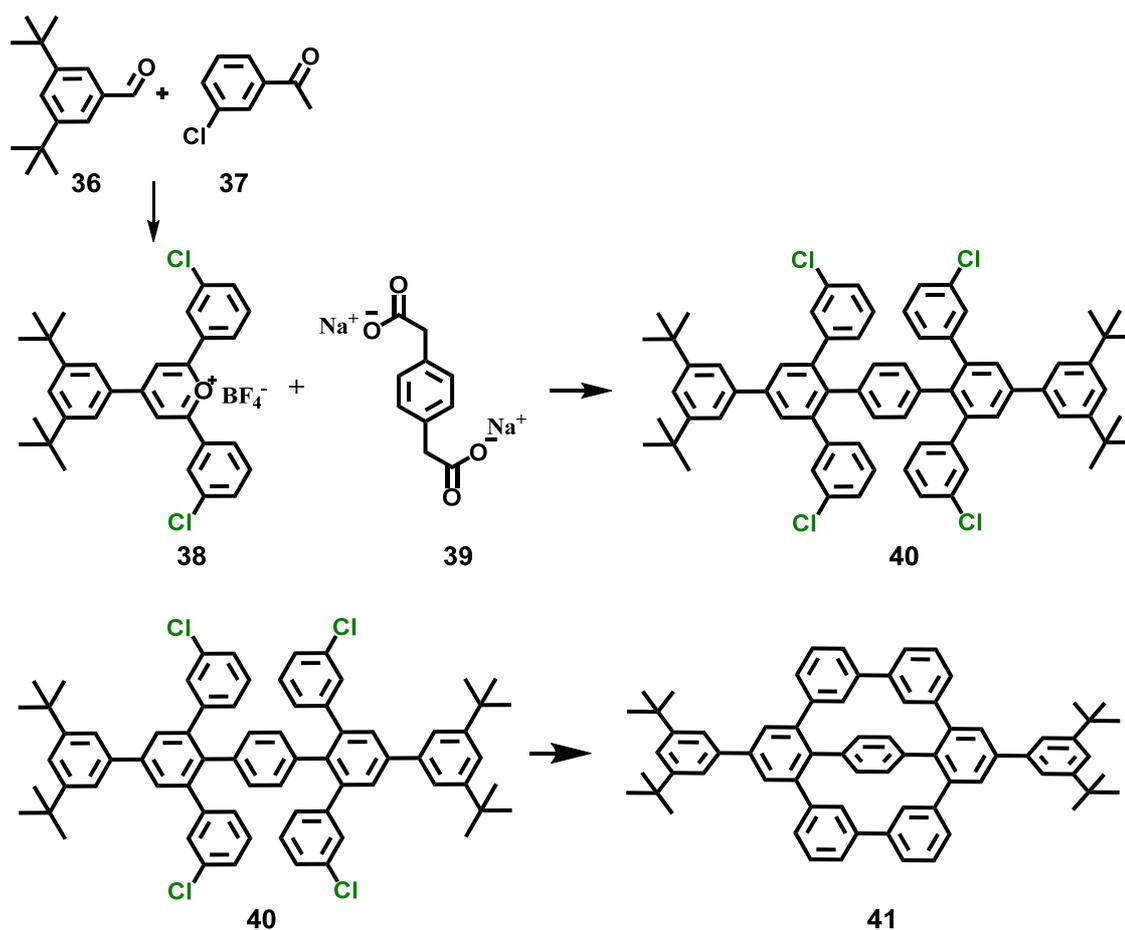
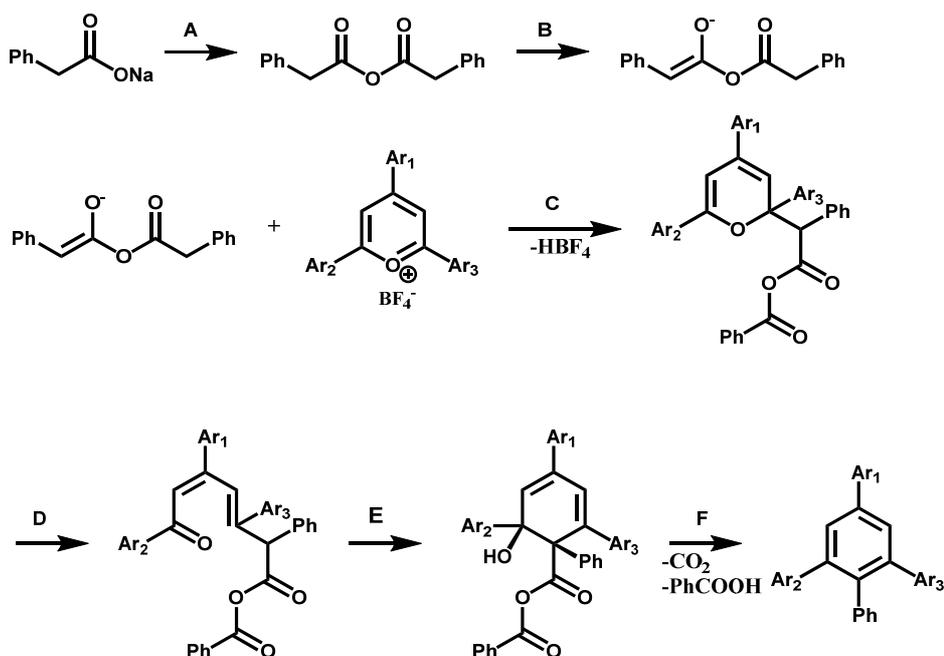


Abbildung 74: Syntheseroute zu Cyclohexa-*meta*-phenylen 41

Im ersten Schritt wurden zwei Komponenten benötigt: Das 1,3,5-Triarylpyryliumsalz **38** und das Dicarboxylat **39**. Um das Pyryliumsalz zu erhalten, wurde nach einem Protokoll von Höger *et al.* folgendermaßen vorgegangen<sup>[79]</sup>: Ein Äquivalent 3,5-Bis-*tert*-butylbenzaldehyd **36** wurde mit zwei Äquivalenten *m*-Chloracetophenon **37** ohne Lösungsmittel unter Argonatmosphäre auf eine Temperatur von 80 °C gebracht und dann langsam Bortrifluorid als Etherkomplex zugegeben. Die Reaktion wurde nach 24 Stunden durch die Zugabe von wässrigem Aceton beendet, sodass der Überschuss an BF<sub>3</sub> vernichtet wurde. Die Reaktionsmischung wurde dann in eiskalten Diethylether gegeben, sodass das entsprechende 1,3,5-Triarylpyryliumsalz **38** als tiefgelber Feststoff ausfiel und nach dem Abfiltrieren isoliert werden konnte. Um das Dicarboxylat **39** zu erhalten, wurde 1,4-Phenyldiessigsäure in trockenem Methanol gelöst und mit einem leichten Überschuss Natriummethanolat deprotoniert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde ohne weitere Aufarbeitung mit dem Salz weitergearbeitet, da bei Verwendung eines Überschusses an Methanolat davon ausgegangen werden konnte, dass die Umsetzung quantitativ war.



**Abbildung 75: Mechanismus der Kondensation eines Triarylpyryliumsalzes mit einem Carboxylat**

Was nun folgte, war die Kondensation des *tert*-Butylsubstituierten Pyryliumsalzes **38** mit dem Natriumsalz der Phenylendiessigsäure **39**. Dazu wurden beide Verbindungen stöchiometrisch in Essigsäureanhydrid suspendiert und solange auf 150 °C erhitzt, bis keine Kohlenstoffdioxid-Entwicklung mehr zu erkennen war. Das Tetra(*m*-Chlorphenyl)-quinquephenyl wurde letztendlich isoliert, indem das Anhydrid zunächst entfernt, das Reaktionsgemisch in Methanol ausgefällt und abschließend säulenchromatographisch von Nebenprodukten abgetrennt wurde. Die Ausbeute war mit 25 % sehr gering. Schaut man sich den Mechanismus dieser Kondensation an, so ist der geringe Umsatz etwas besser zu verstehen (Abb. 84).

Zur Vereinfachung wird der Mechanismus an einer Funktionalität der Phenyllessigsäure aufgezeigt. In situ bildet sich zunächst das Anhydrid des eingesetzten Carboxylats (Abbildung 76, Schritt A) und darauffolgend das entsprechende Carbanion. Der negativ geladene Sauerstoff greift nun an einer der 2-Positionen des Pyryliumsalzes an, und es bildet sich ein Pyran-Intermediat (Abbildung 77, Schritt C). Die Ringöffnung ergibt dann zunächst das Dienon (Schritt D), welches intramolekular zum Hexadien schließt (Schritt E). Im finalen Schritt stabilisiert sich dieses durch Rearomatisierung zum Tetraarylbenzol, indem monocyclisierte Kohlensäuren abgespalten werden, die so instabil sind, dass sie schließlich in die entsprechende Essigsäure und Kohlenstoffdioxid zerfallen (Schritt F)<sup>[80]</sup>. Die Phenyllessigsäure wird dann wieder in das Anhydrid umgewandelt, und der Kreislauf wiederholt sich so lange, bis sämtliches Pyryliumsalz verbraucht ist. Der

komplexe Mechanismus ist bereits für eine Säurefunktion bemerkenswert. Sind nun sogar zwei Carboxylatfunktionalitäten zugegen, so bildet sich kein klassisches Anhydrid, wie es in Abb. 84 zu sehen ist, sondern ein polymeres Anhydrid. Je länger dieses Polyanhydrid wird, desto schlechter werden die Löslichkeit und die Reaktivität im Hinblick auf den Angriff am Pyryliumsalz. Jedes Intermediat muss außerdem zwei Kreisläufe durchlaufen, um an beiden Seiten zu kondensieren. Dies erklärt die moderate Ausbeute, da einfach reagierte Spezies einen salzartigen, anorganischen Charakter haben und bei der säulenchromatographischen Aufreinigung auf dem Silikagel zurückbleiben.

Mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und MALDI-ToF-Spektrum konnte die Existenz des entsprechenden Tetra(*m*-chlorphenylen)-quinquephenyls **40** nachgewiesen werden (Abbildung 85). Das  $^1\text{H-NMR}$  stimmt sowohl in der Anzahl der Signale als auch mit den Multiplizitäten sowie den Integralen mit den erwarteten Werten überein. Im MALDI-ToF-Spektrum ist in blau das gemessene Spektrum gezeigt, welches sowohl vom Masse-zu-Ladungsverhältnis als auch in seinem Isotopenmuster im Einklang mit dem berechneten Spektrum ist (rote Linie).

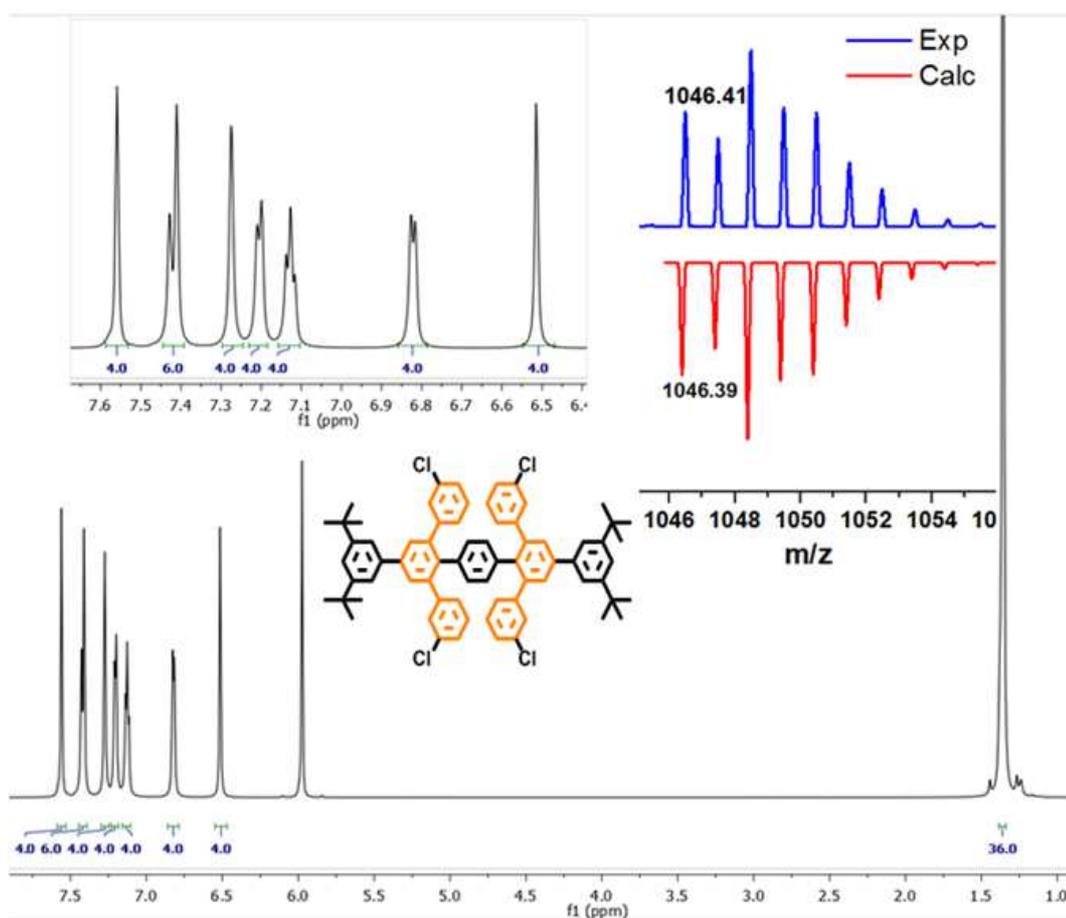
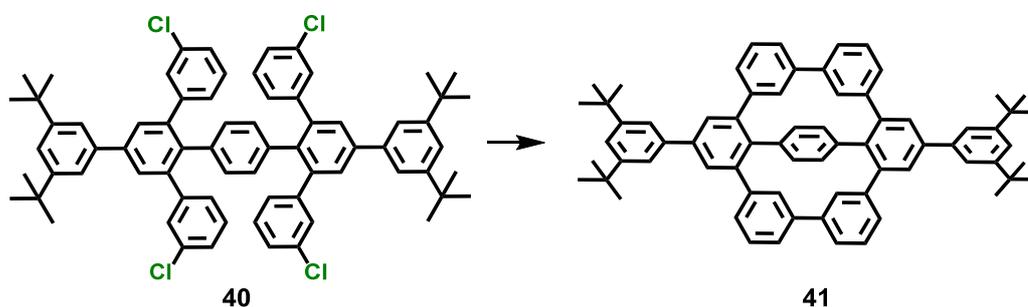


Abbildung 78:  $^1\text{H-NMR}$  des Tetra(*m*-chlorphenylen)-quinquephenyls **40** sowie dessen MALDI-ToF-Spektrum

Das auf beschriebenen Weg erhaltene Tetra(*m*-chlorphenylen)quinquephenyl **40** sollte nun mittels intramolekularer Yamamotokupplung zum entsprechenden Cyclohexa-*meta*-phenylen **41** umgesetzt werden:



**Abbildung 79: Intramolekulare Yamamotokupplung zu Cyclohexa-*meta*-phenylen **41****

Im Gegensatz zur Yamamotopolymerisation ist bei der intramolekularen Yamamotokupplung die Verdünnung ein bedeutender Faktor. Die Komplikation, an der intramolekulare Reaktionen häufig scheitern, beruht nämlich darauf, dass anstelle eines Ringschlusses eine unerwünschte intermolekulare Verknüpfung zweier Kettenenden stattfindet. Verhindern kann man diese Nebenreaktion durch die Verwendung einer relativ hohen Verdünnung bzw. einer Konzentration im Bereich von  $10^{-5}$  mol/L. Die Ringschlusswahrscheinlichkeit bleibt dieselbe, wie in hoher Konzentration, die bimolekulare Verknüpfung wird jedoch stark verzögert.

Es wurden 20 mg von **40** in einem Mikrowellengefäß in eine Glovebox eingeschleust, da die Yamamoto-Kupplung eine sehr licht- und luftempfindliche Reaktion ist. Es wurde pro zu schließender Bindung (in diesem Fall zwei) vier Äquivalente Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0) als Katalysator und 2,2'-Bipyridyl als Ligand verwendet. Nachdem ein Gemisch aus trockenem, stabilisatorfreiem Tetrahydrofuran sowie Cyclooctadien im Verhältnis 40:1 hinzugegeben wurde, wurde das Reaktionsgefäß unter Stickstoffatmosphäre in der Glovebox verschlossen und in einen Mikrowellenreaktor transferiert. Die Reaktion wurde bei einer Leistung von 300 W durchgeführt und über einen Zeitraum von 45 Minuten bei 120 °C gehalten. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung wurde sie auf eine 1:1-Mischung aus Methanol und konzentrierter Salzsäure gegeben, wobei letztere das verbleibende Nickelchlorid und das als Nebenprodukt entstandene elementare Nickel vernichtete bzw. in Lösung brachte. Der Rückstand wurde zunächst mittels MALDI-ToF-Spektrometrie untersucht, wobei folgendes Spektrum entstand:

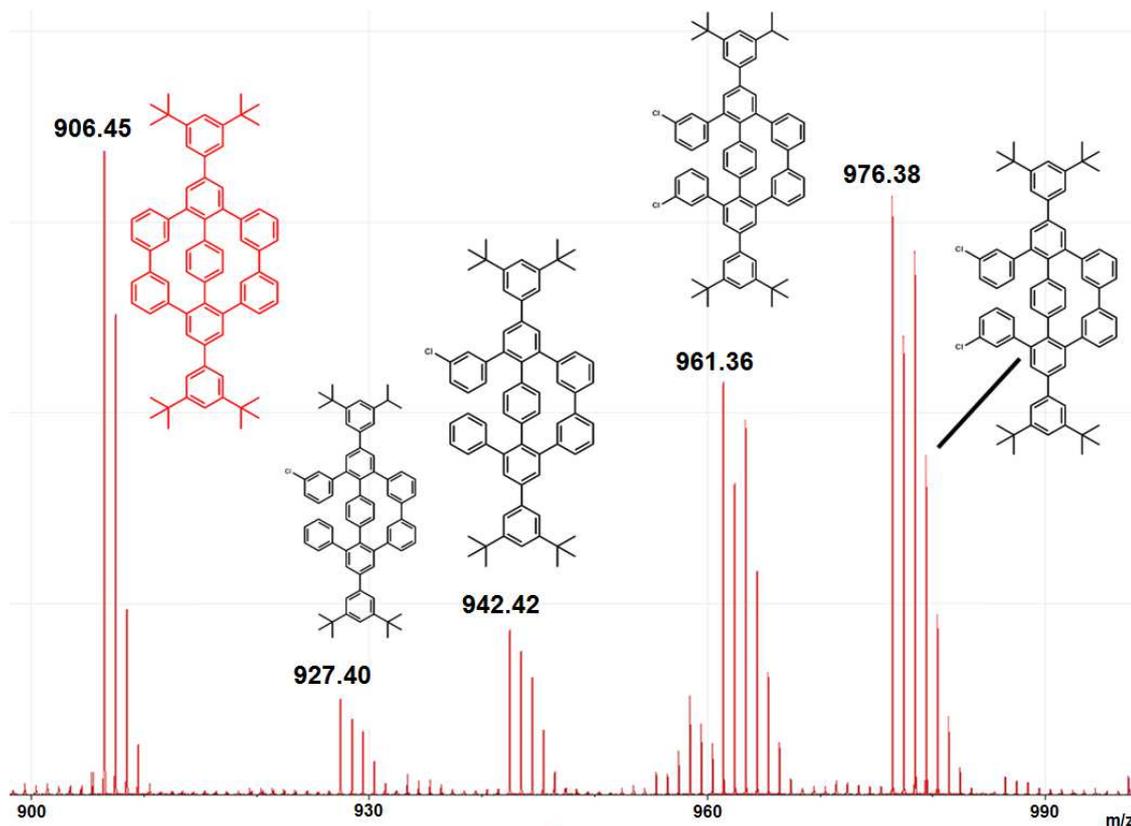


Abbildung 80: MALDI-ToF-Spektrum der intramolekularen Yamamoto-Kupplung von **40**.

Neben dem vollständig geschlossenen Cyclohexa-*m*-phenylen konnten sämtliche dehalogenierte und unvollständig bzw. nur teilweise geschlossene Nebenprodukte gefunden werden. Für die finale Cyclodehydrierung zum HBC musste der Vorläufer **41** aus dem Gemisch isoliert werden. Schaut man sich die verschiedenen Nebenprodukte an, so war zu erwarten, dass das Cyclohexa-*m*-phenylen **41** in Bezug auf seinen hydrodynamischen Radius das kleinste Molekül des Gemisches war, da alle anderen Spezies frei rotierbare Phenylene besaßen, die dem Molekül eine sphärische Form geben. **41** hingegen ist relativ flach, und aus diesem Grund wurde versucht, die Nebenprodukte mittels Größenausschluss mit Hilfe von Gelpermeationschromatographie abzutrennen. Da der Größenunterschied auf Grund der Ähnlichkeit der verschiedenen Spezies verhältnismäßig gering war, wurde ein System verwendet, bei dem die zurückgelegten Wege der mobilen Phase quasi unendlich sein können. Verwirklicht werden konnte dies durch die Verwendung einer sogenannten Recycling-GPC-Anlage, bei der über ein automatisches Ventil die mobile Phase (der Eluent) immer wieder zyklisch auf dieselbe Säule gegeben wurde, sodass die Auftrennung über einen im Lösungsmittelkreislauf befindlichen Detektor nach jedem Zyklus kontrolliert werden konnte.

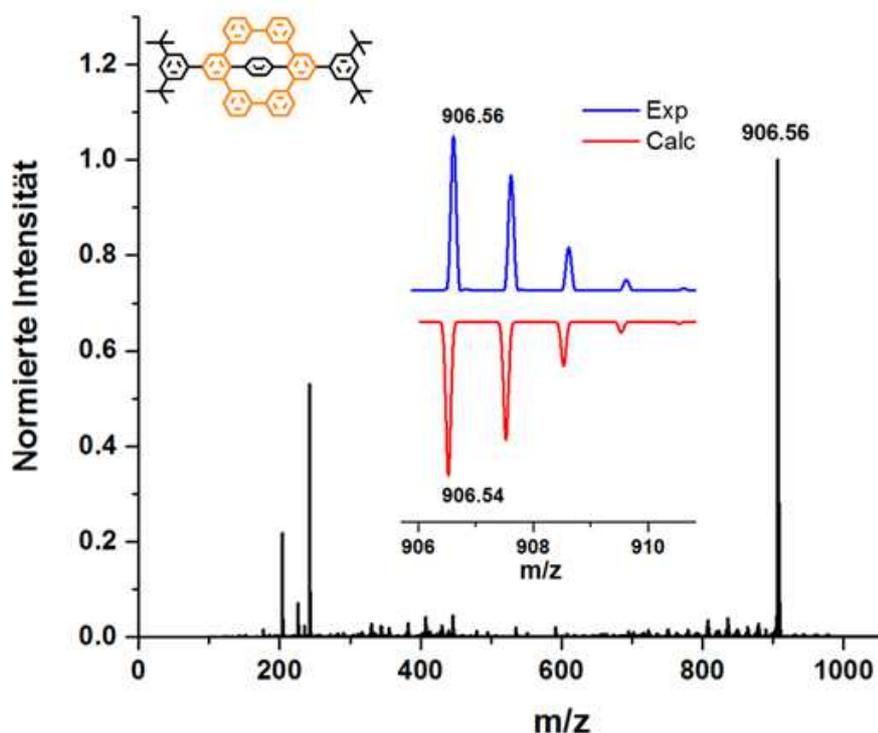


Abbildung 88: MALDI-ToF-Spektrum von Cyclohexa-*meta*-phenylen **41**

Auf diese Art und Weise konnte nach jedem Durchlauf ein Auseinanderrücken der einzelnen Signale beobachtet werden, sodass nach mehreren Zyklen ein Signal abgetrennt werden konnte, welches dem geringsten hydrodynamischen Radius entsprechen musste, da es zeitlich gesehen als letztes eluierte. Moleküle mit geringerem hydrodynamischem Radius halten sich am längsten auf der stationären (Polystyrol-) Phase auf, da sie eine höhere Wahrscheinlichkeit haben, in jede Pore des dreidimensional vernetzten Polystyrols zu passen. Das MALDI-ToF-Spektrum dieser Fraktion ist in Abbildung 88 dargestellt. Wie erwartet, handelte es sich bei der Fraktion mit der höchsten Retentionszeit um das gewünschte Cyclohexa-*meta*-phenylen **41**. Das Signal im MALDI-ToF-Spektrum bei 906.56 entspricht hierbei dem Masse-zu-Ladungsverhältnis der Struktur **41**. Da sich das Produkt von teilweise geschlossenen Spezies nur um wenige Gramm pro Mol unterscheidet, wurde das Spektrum hochaufgelöst aufgenommen. Die berechnete Isotopenverteilung (rote Linie) entspricht bis auf eine Abweichung weniger ppm der gemessenen (blaue Linie), sodass die Existenz des Cyclohexa-*meta*-phenylens **40** bewiesen werden konnte, was durch  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestätigt wurde. Die Anzahl der Signale sowie deren Multiplizitäten sind im Vergleich zum Tetra-(*m*-chlorphenylen)quinquphenylvorläufer **40** exakt gleich geblieben, doch an den Verschiebungen ist zu erkennen, dass es sich bei der Messung unter gleichen Bedingungen um ein anderes Molekül handeln musste.

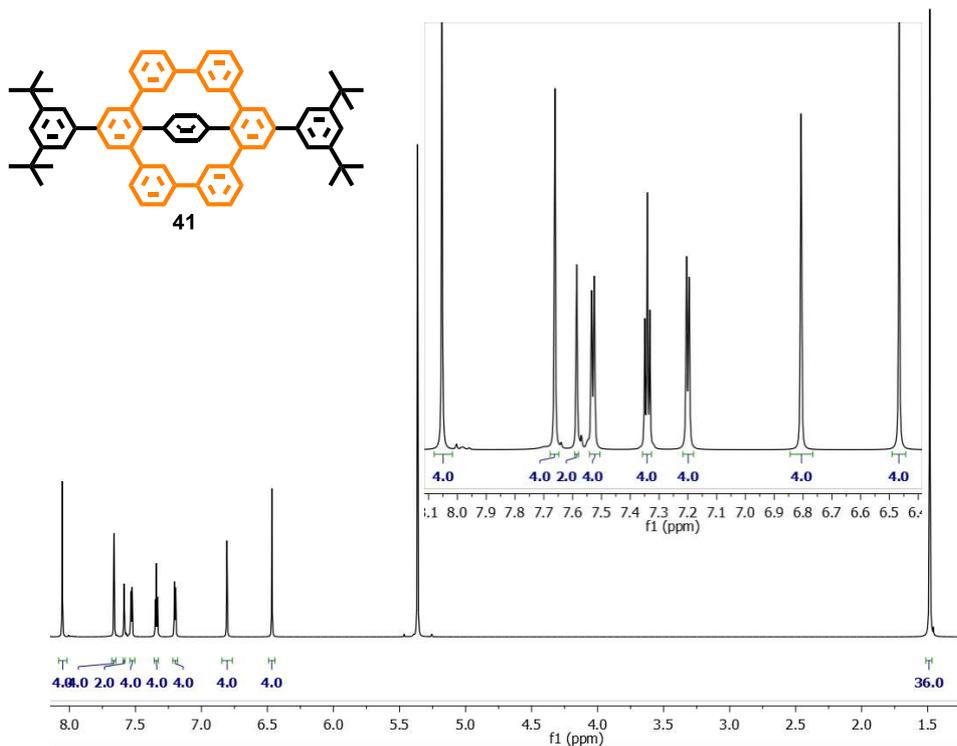


Abbildung 89:  $^1\text{H-NMR}$  von Cyclohexa-*meta*-phenylen 41

Um die Struktur in Lösung aufzuklären, wurden zweidimensionale NMR-Spektren aufgenommen, die einerseits die Wechselwirkungen der vicinalen Protonen über eine Bindung und andererseits die Korrelationen der jeweiligen Protonen über den Raum zeigen sollten.

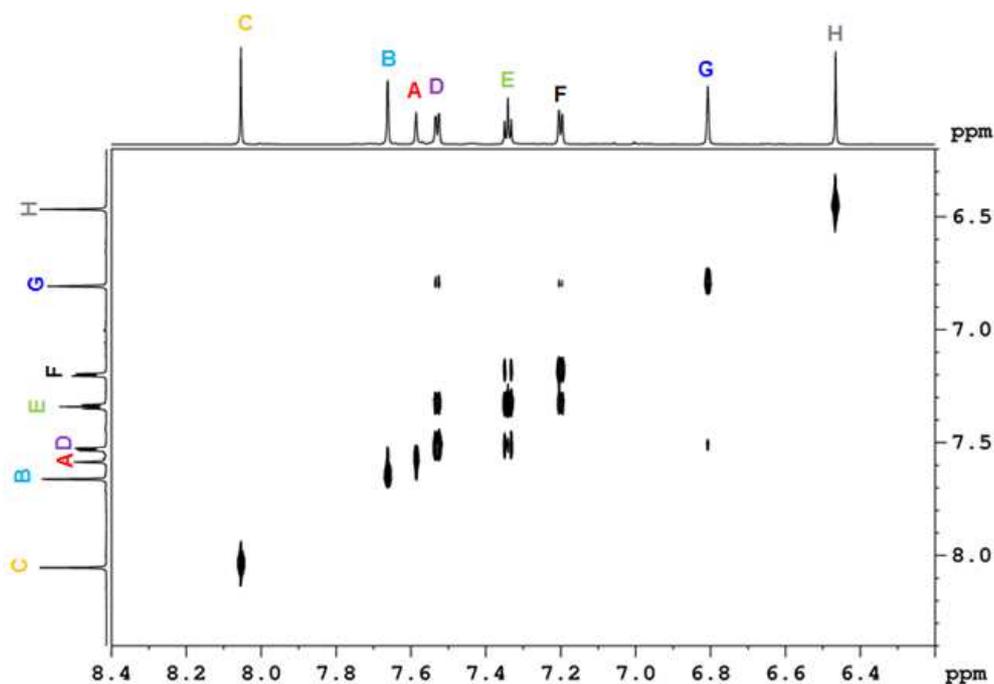


Abbildung 81:  $^1\text{H-}^1\text{H-COSY-NMR}$  von 41 in deuteriertem Dichlormethan aufgenommen.

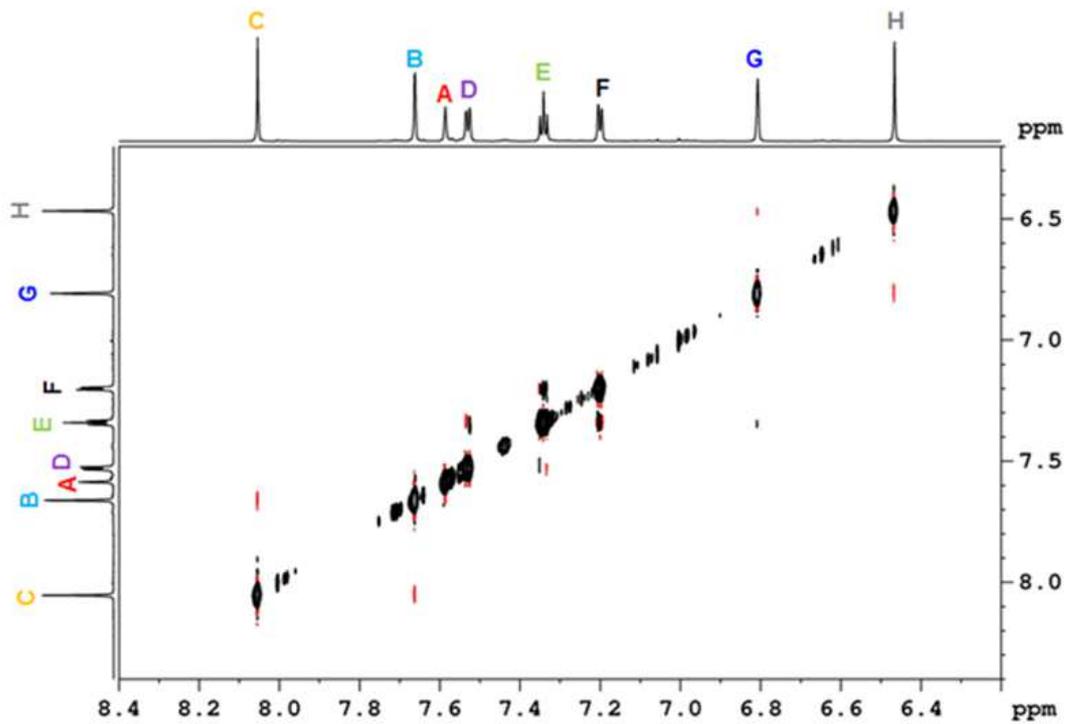


Abbildung 82:  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -NOESY-NMR von 41 (aromatischer Bereich) in deuteriertem Dichlormethan aufgenommen.

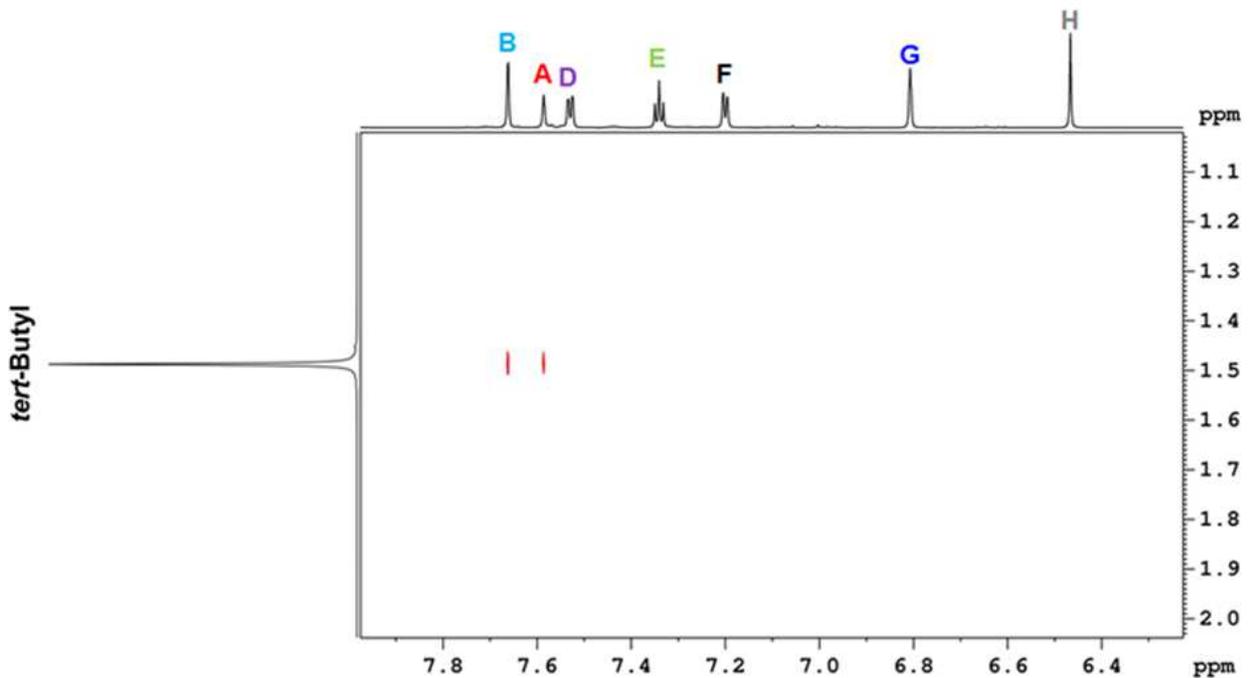


Abbildung 83:  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -NOESY-NMR von 41 (aliphatischer Bereich) in deuteriertem Dichlormethan aufgenommen.

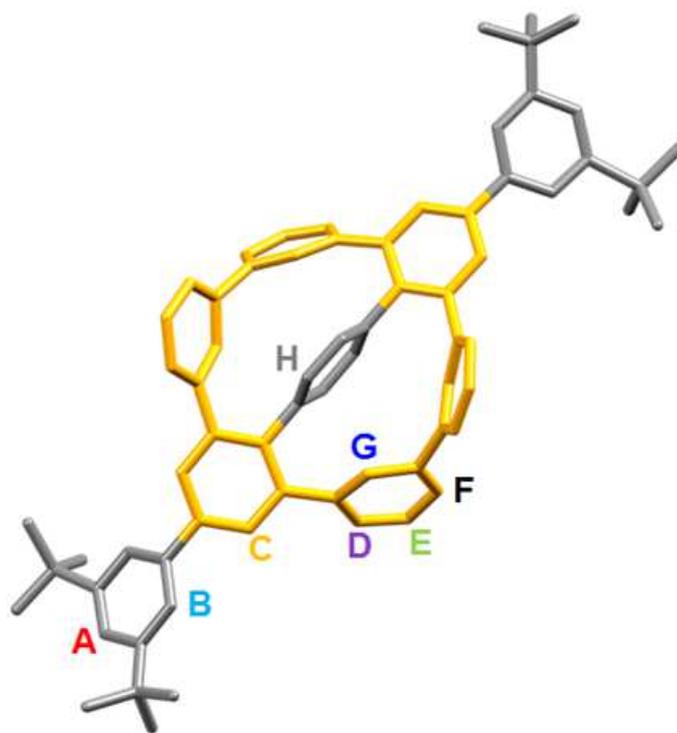
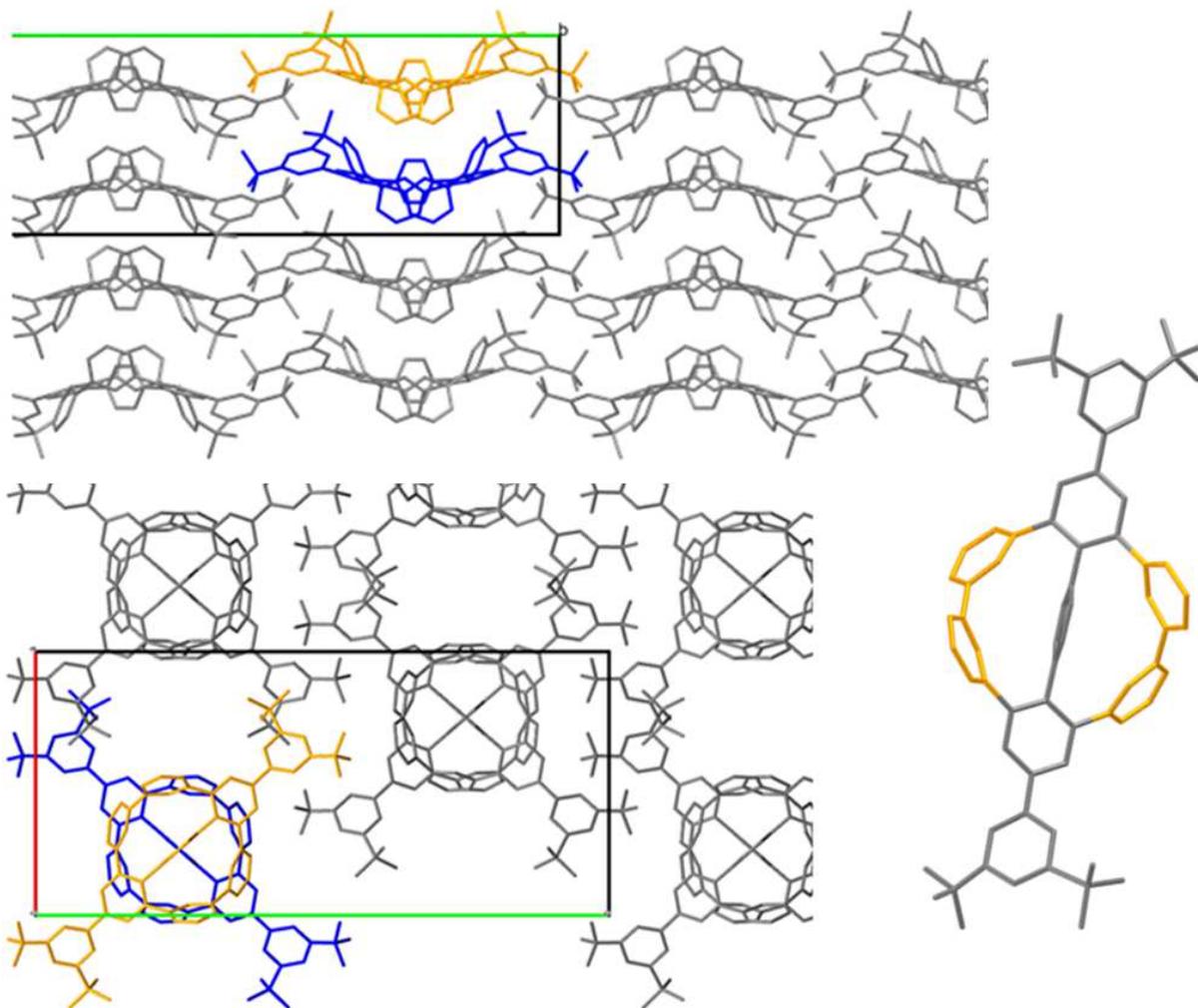


Abbildung 84: Durch die 2D-NMR-Spektren erstellte Zuordnung der Protonen von **41**

Das  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY-Spektrum (Abbildung 90) zeigt die skalare Kopplung direkt benachbarter Protonen in Form von jeweils vier Signalen für zwei Kerne (zwei Kreuz- und zwei Diagonalsignale). Aus der Feinstruktur und den daraus resultierenden vicinalen Kopplungen konnten die Signale aus dem NMR-Spektrum bestimmten Protonen im Strukturmodell zugeordnet werden (Abbildung 93). Um diese Zuordnung weiter zu festigen, wurde ein zweidimensionales  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -NOESY-Spektrum aufgenommen, bei dem durch den Magnetisierungstransfer über eine größere Distanz zusätzliche Signale von Protonenkorrelationen über den Raum zu finden waren (Abbildung 91 und 92). Auch diese stimmen mit dem gezeigten Strukturmodell überein. Dies zusammen mit dem hochauflösten MALDI-ToF-Spektrum beweist die Existenz sowie die Struktur des Cyclohexa-*meta*-phenylens **41** in Lösung. Um den endgültigen Strukturbeweis zu erhalten, wurde ein Einkristall gezüchtet, indem durch langsame Diffusion Methanol in eine Lösung von **41** in Chloroform gebracht wurde. Die Kristallstruktur wurde mit Hilfe von Röntgenbeugung bestimmt:

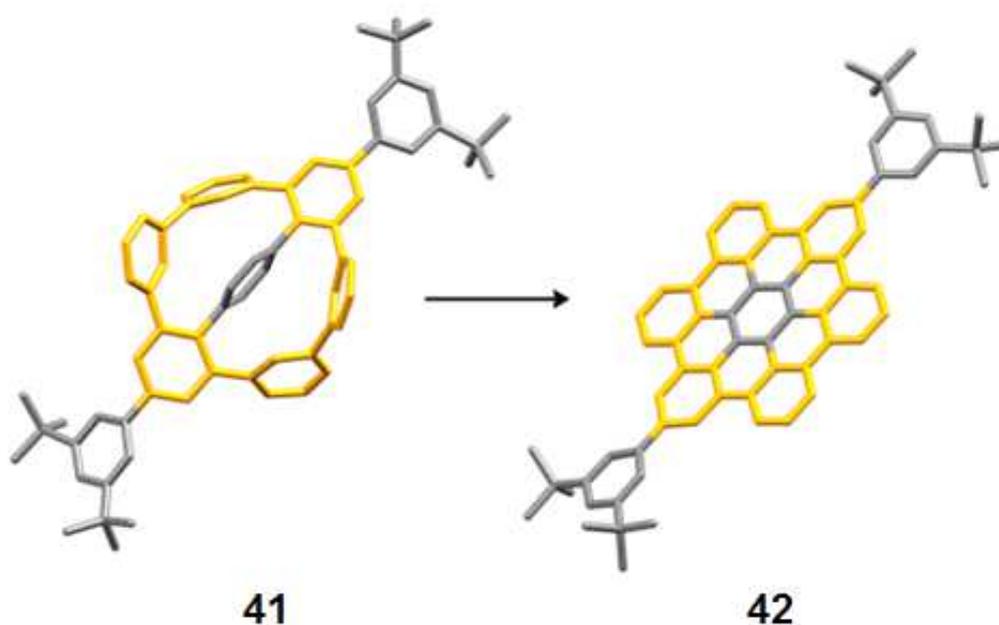


**Abbildung 85: Kristallstruktur von Cyclohexa-*meta*-phenylen 41**

**41** kristallisiert in einem orthorombischen Kristallsystem mit der Raumgruppe  $Pccn$  und ist  $C_2$ -symmetrisch (Abbildung 94, rechts unten). Das Quinquephenyl-Rückgrat (in grau markiert) weist eine geringe Abweichung von perfekter Linearität von  $10.2^\circ$  entlang der Mittelachse auf. Der zentrale Benzolring besitzt einen Torsionswinkel von  $76.2^\circ$  zu seinen direkten Nachbarn, sodass die Wasserstoffatome aus der molekularen Ebene herausragen. Die gelb markierten Phenylene, die zur peripheren Biphenylbrücke gehören, besitzen einen Torsionswinkel von  $50.7^\circ$  gegenüber den benachbarten grauen Phenylresten und einen Torsionswinkel von  $74.9^\circ$  untereinander. Es entsteht eine minimal gespannte Struktur, deren periphere Phyleneinheiten selber um  $8^\circ$  von einer perfekten Planarität abweichen.

Die Kristallstruktur von **41** entlang der  $a$ -Achse (Abbildung 94, links oben) belegt, dass die gebogene Seite der Moleküle alternierend nach oben und nach unten deutet, wobei sich definierte Stapel ergeben. Die Draufsicht entlang der  $c$ -Achse (Abbildung 94, links unten) zeigt, dass stets zwei Moleküle (hier markiert in gelb und blau) um fast  $90^\circ$  zueinander versetzt aufeinander stehen. Die zentralen

Benzoleinheiten stehen dabei Kante auf Kante, sodass die kreisförmig angeordneten äußeren Phenylene übereinanderliegen und sich decken. Betrachtet man die Struktur an sich, so sollte der Abbau der Spannung im Molekül eine gute Triebkraft für die Planarisierung sein. Um das eigentliche Ziel zu verfolgen, sollte nun mittels Cyclodehydrierung der innere, aus der Molekülebene herausragende Benzolring, mit den peripheren Benzolringen, die das Cyclohexa-*meta*-phenylengerüst aufbauen, verknüpft werden.



**Abbildung 86: Syntheschema der Cyclodehydrierung des Cyclohexa-*meta*-phenylens 41**

Dazu wurde die Cyclodehydrierung zunächst unter den Standard-Scholl-Bedingungen durchgeführt. Dafür wurde das Cyclohexa-*meta*-phenylen in möglichst wenig trockenem Dichlormethan gelöst und sorgfältig mit Argon entgast. Um das Verlustvolumen des leicht flüchtigen Dichlormethans auszugleichen, wurden zwei Kolben mit je 100 ml Dichlormethan gefüllt und mit Hilfe von Transferkanülen in Reihe mit dem Reaktionskolben verbunden, sodass das Argon nacheinander durch alle Kolben strömen konnte. Nach 30 Minuten wurden pro zu schließender Bindung (in diesem Fall vier) zehn Äquivalente Eisen(III)chlorid in Nitromethan gelöst hinzugegeben und dann 10 Minuten im dauerhaften Argonstrom bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde bereits nach fünf Sekunden eine Probe entnommen, deren MALDI-ToF-Spektrum folgendermaßen aussah:

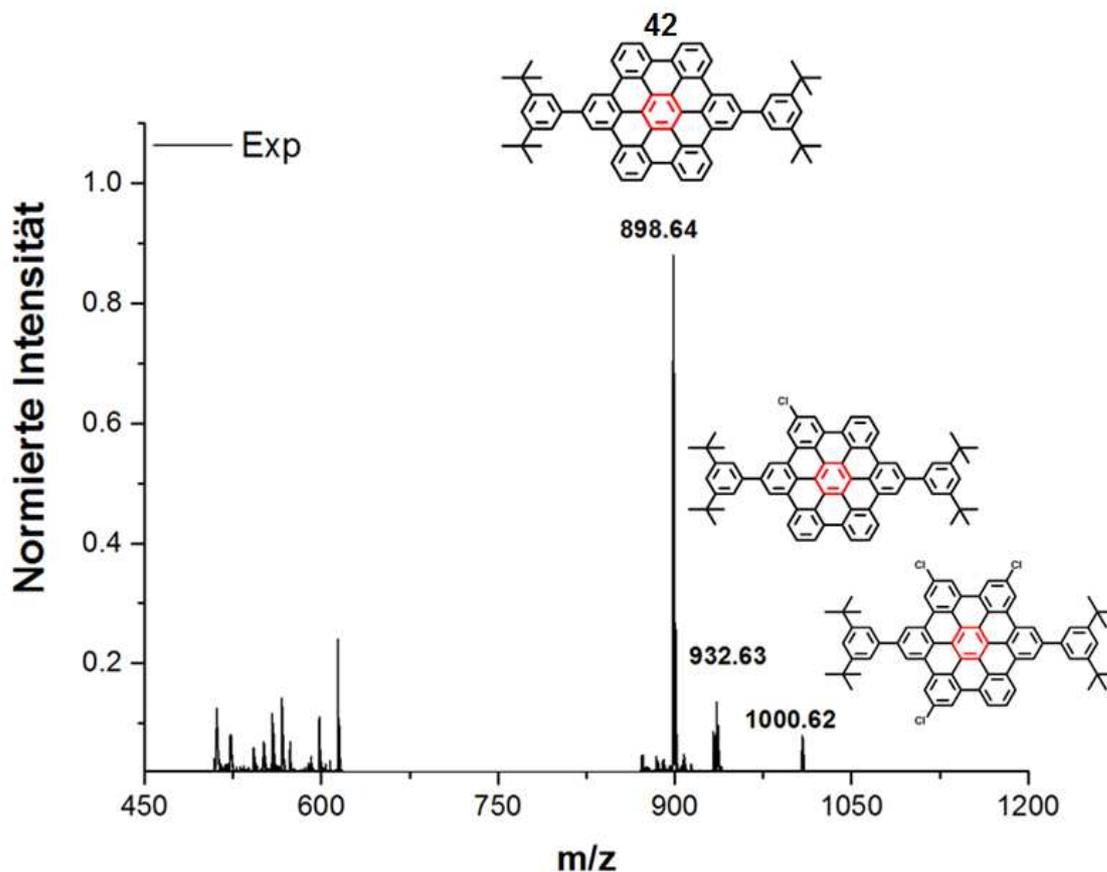
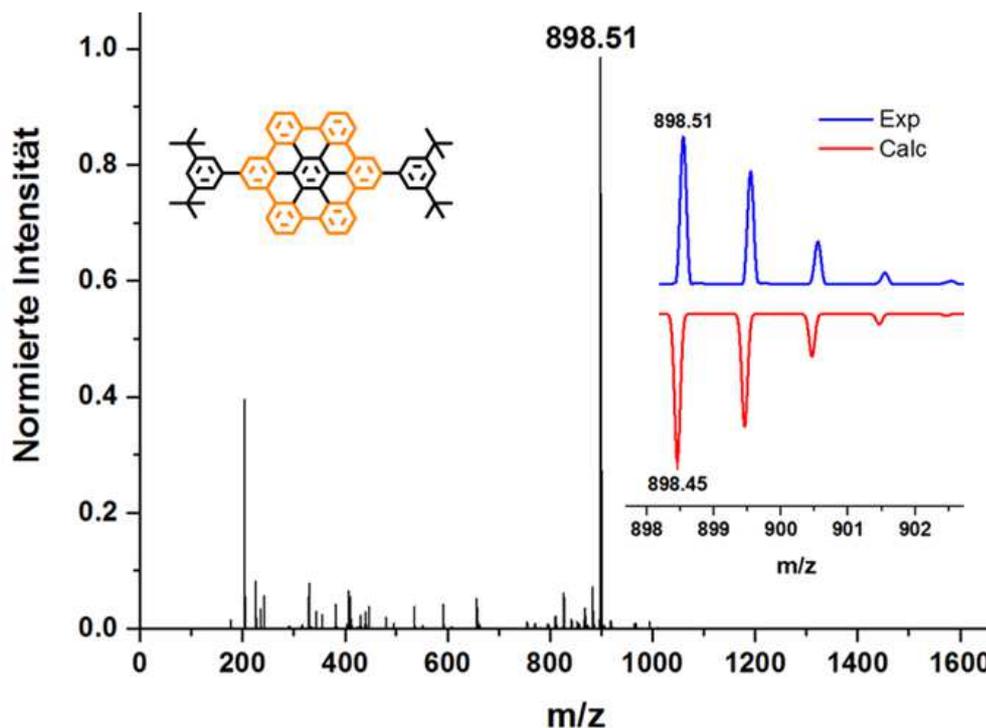


Abbildung 87: MALDI-ToF-Spektrum von HBC **42** nach Cyclodehydrierung von **42** mit Eisen(III)chlorid

Es ist deutlich ein Signal bei 898.64 zu erkennen, welches dem Hexa-*peri*-hexabenzocoronenderivat **42** zugeschrieben werden konnte (berechnet 898.45). Signale von teilweise geschlossenen Spezies oder gar dem komplett offenen Cyclohexa-*meta*-phenylenvorläufer waren nicht zu erkennen. Schaut man sich die Struktur des offenen Vorläufermoleküls an, so ist diese Beobachtung keinesfalls unerwartet: Sobald eine C-C-Bindungsknüpfung stattfand, sollte kein Platz mehr für die verbleibenden Wasserstoffatome des zentralen Benzolrings vorhanden sein. Das heißt, die verbleibenden Positionen werden mit großer Wahrscheinlichkeit unmittelbar danach geschlossen, wodurch die Reaktion in diesem Fall sehr schnell von statten geht. Es waren jedoch weitere Signale bei 932.63 und 1000.62 zu erkennen, die chlorierten Spezies zugeschrieben werden konnten. Diese Beobachtung konnte auch bei der Verwendung von weniger Äquivalenten Eisen(III)chlorid gemacht werden. Da es nahezu unmöglich war, diese teilweise chlorierten Nebenprodukte abzutrennen oder die Reaktion noch früher abubrechen, sollte nun das Oxidationsmittel der Cyclodehydrierung verändert werden. Dazu wurde Cyclohexa-*meta*-phenylen **41** in trockenem Dichlormethan gelöst und 2,3-Dichlor-5,6-Dicyanobenzochinon (DDQ) hinzugegeben. Die resultierende Lösung

wurde unter Eiskühlung mit Argon entgast, um Sauerstoff als Radikalfänger auszutreiben. Die Cyclodehydrierung wurde dann durch Zugabe weniger Tropfen Trifluormethansulfonsäure gestartet und fünf Sekunden bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde in Methanol ausgefällt und der nahezu farblose Rückstand abfiltriert. Das MALDI-ToF-Spektrum zeigt, dass es sich dieses Mal um das reine HBC-Derivat **42** handelte:



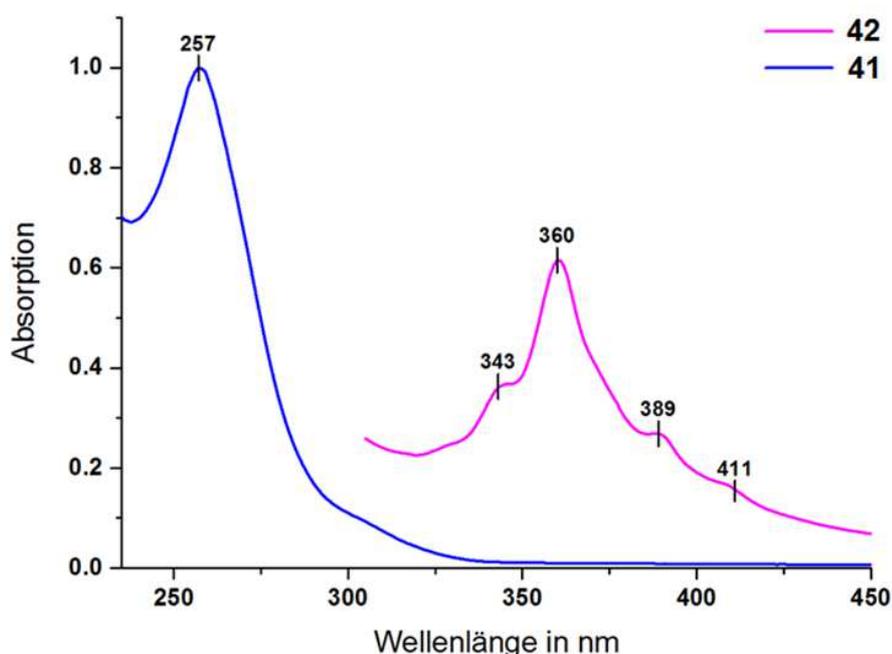
**Abbildung 88:** MALDI-ToF-Spektrum von HBC **42** nach Cyclodehydrierung von **41** mit DDQ; die Signale geringer Intensität von  $m/z=800-890$  können dem Verlust von Tertbutylgruppen durch den Messvorgang zugeschrieben werden.

Zusätzlich wurde ein UV/VIS-Spektrum sowohl vom offenen Cyclohexa-*meta*-phenylen **41** als auch vom HBC **42** aufgenommen, um zunächst eine Aussage über die Konjugation und die Ausdehnung des  $\pi$ -Systems treffen zu können. Des Weiteren wurde jeweils der molare dekadische Extinktionskoeffizient beider Verbindungen bestimmt. Der Extinktionskoeffizient ein Maß dafür, wie viel elektromagnetische Strahlung ein Molekül in bestimmter Konzentration bei einer bestimmten Durchtrittslänge und bei einer bestimmten Wellenlänge absorbiert. Dazu kann das Lambert-Beersche Gesetz zu Rate gezogen werden:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c$$

$$\varepsilon = \frac{A}{c \cdot l}$$

A steht für die Absorption, c für die Konzentration und l für die Weglänge des Lichts in der Küvette. Um den Absorptionskoeffizient zu bestimmen, wurde das Absorptionsmaximum bei verschiedenen Konzentrationen gemessen und dann die Absorption gegen die Konzentration aufgetragen. Da die Weglänge, also die Küvettendicke, 1 cm betrug, ist die Steigung des resultierenden Graphen der Absorptionskoeffizient und kann relativ einfach bestimmt werden. Auf diesem Weg konnte für die offene Struktur **41** ein Extinktionskoeffizient von  $\epsilon=50264$  und für das HBC **42** ein Extinktionskoeffizient von  $\epsilon=41964$  bestimmt werden. In folgender Abbildung sind die beiden UV/VIS-Spektren des offenen Cyclohexa-*meta*-phenylens sowie des daraus entstandenen HBCs im Vergleich zu sehen:



**Abbildung 98: UVVIS-Spektrum von Cyclohexa-*meta*-phenylen **41** (blau) und HBC **42** (violett)**

In Blau dargestellt ist das UV/VIS-Spektrum der offenen Struktur **41** mit einem Absorptionsmaximum bei 257 nm. Im Vergleich dazu ist das UV/VIS-Spektrum des HBCs **42** in Violett dargestellt. Das Absorptionsmaximum liegt bei 360 nm und ist im Vergleich zu dem Spektrum von **41** stark rot verschoben. Erklären lässt sich dies durch die bessere Konjugation der  $\pi$ -Elektronen des planaren Systems des HBCs. Wie bereits beschrieben, steht der zentrale Benzolring des offenen Vorläufermoleküls **41** fast senkrecht auf den benachbarten Benzolringen und unterbricht damit die Konjugation des Rückgrats. Eine bessere Konjugation hebt die Energie des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) an und senkt die des tiefsten unbesetzten Molekülorbitals (LUMO) ab. Grundsätzlich wird in einem besser konjugierten System weniger Energie für einen elektronischen Übergang benötigt

und das Absorptionsmaximum liegt bei Wellenlängen geringerer Energie, wie es auch bei HBC **42** zu erkennen ist. Schaut man sich die Feinstruktur des HBC-Spektrums genauer an, so sind vier Signale zu erkennen. Die Bande der niedrigsten Energie bei 411 nm wird auf Grundlage der Nomenklatur von Clar<sup>[24b, 25b]</sup>  $\alpha$ -Bande genannt und wird dem elektronischen Übergang von HOMO-1 zum LUMO zugeschrieben, der auch 0-0-Übergang genannt wird. Die intensivste Bande bei 360 nm ist die sogenannte  $\beta$ -Bande und gehört zum elektronischen Übergang von HOMO zu LUMO+1 und zeigt die Wechselwirkungen der benzenoiden Ringe des PAKs. Die Bande bei 343 nm wird  $\beta'$ -Bande genannt und gehört ebenfalls zu dem beschriebenen elektronischen Übergang. Die verbleibende Bande bei 389 nm wird  $\rho$ -Bande genannt und gehört zum HOMO-LUMO Übergang und beinhaltet die Lokalisierung der  $\pi$ -Elektronen im angeregten Zustand. Diese Übergänge passen zur literaturbekannten Schwingungsfineinstruktur<sup>[24b, 25b]</sup> von HBCs und sind zusätzlich zur hochaufgelösten MALDI-ToF-Spektrometrie ein Indiz für die erfolgreiche Planarisierung. Eine Untersuchung mittels NMR-Spektroskopie war auf Grund der geringen Löslichkeit nicht möglich.

## Kapitel 2.1 - Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassend konnte in diesem Abschnitt ein Cyclohexa-*meta*-phenylen mit einzigartigem Strukturmotiv synthetisiert und charakterisiert werden. Dabei wurde zunächst auf die Kondensation eines Piryliumsalzes mit einem Dicarboxylat zurückgegriffen, um ein Vorläufermolekül zu erhalten, welches dann mittels intramolekularer Yamamotokupplung zu einem Cyclohexa-*meta*-phenylen mit beweglichem zentralem Benzolring umgesetzt werden konnte. Ausgehend davon konnte eine neuartige Route beschrieben werden, um Hexa-*peri*-hexabenzocoronen in einem bemerkenswert schnellen Planarisierungsschritt zugänglich zu machen. Diese elegante Syntheseroute kann verwendet werden, um eine Vielzahl an HBC-Derivaten mit verschiedensten Funktionalitäten in der Peripherie und Substitutionsmustern zu ermöglichen. Die Variation der Substituenten kann durch die Funktionalisierung des Piryliumsalzes erfolgen. Diese Art von Benzolverknüpfung, wie es in Cyclohexa-*meta*-phenylen **36** gezeigt wurde soll nun die Basis für dreidimensionale Materialien mit verschiedenen Eigenschaften sein, was im folgenden Abschnitt näher behandelt werden soll.

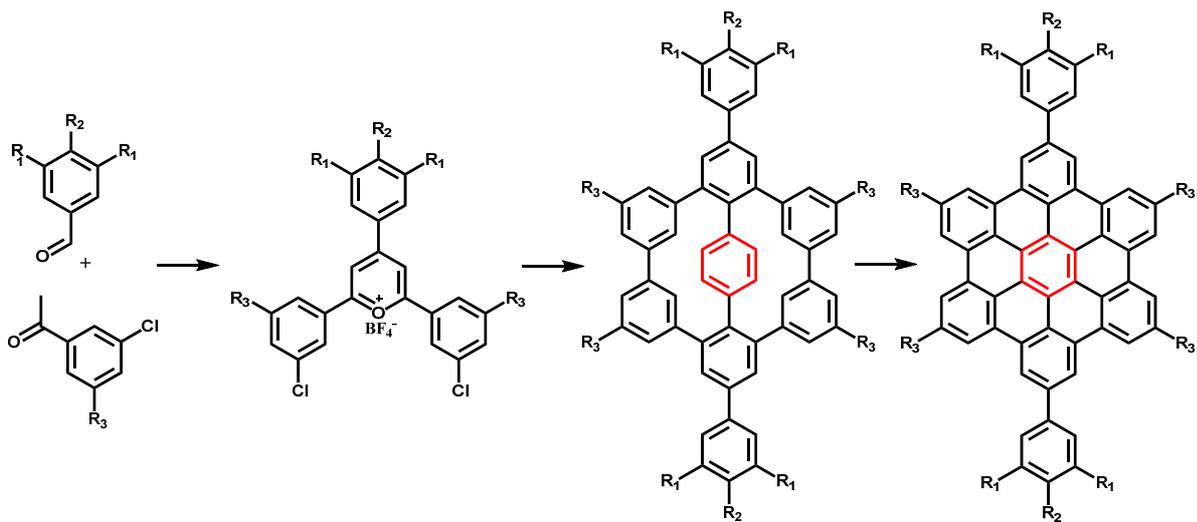
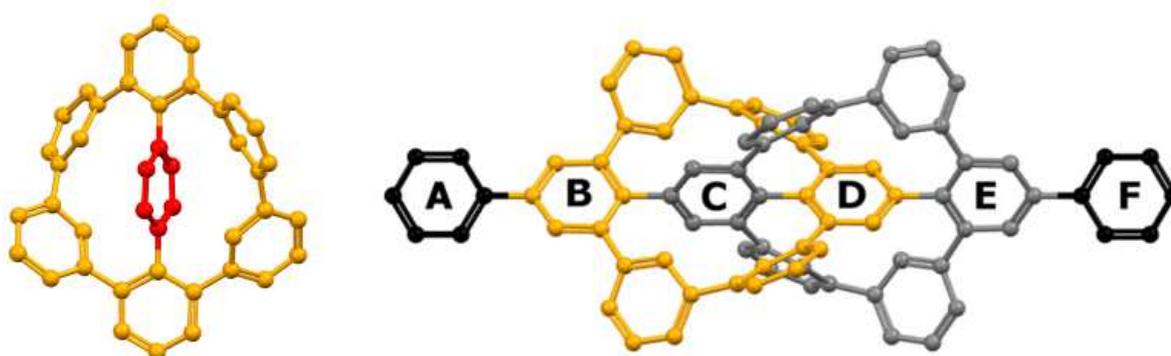


Abbildung 99: Einbringung von Substituenten in die Peripherie von HBCs

### Kapitel 3 - Kovalent gebundene, ineinander verkettete Cyclohexa-*meta*-phenylene

Bei der Überlegung, wie man auf elegantem Wege so viele Phenyleneinheiten wie möglich auf engstem Raum einbinden kann, wurde zunächst auf das Strukturmotiv des bereits gezeigten Phenylen-überbrückten Cyclohexa-*meta*-phenylens zurückgegriffen. Bei diesem sind sechs Benzoleinheiten kreisförmig in ihren beiden *meta*-Positionen verknüpft und ergeben so einen relativ spannungsfreien Makrozyklus. Baut man auf dem zentralen Benzolring (rot) ein weiteres Cyclohexa-*meta*-phenylen auf, so erhält man eine dreidimensionale Struktur zweier verketteter Ringe, die untereinander kovalent verbunden sind. Die terminalen Phenyleneinheiten (A und B) spielen dabei keine Rolle und sind nur synthetisch bedingt Teil des Moleküls.



**Abbildung 89:** Links: Cyclohexa-*meta*-phenylen Grundmotiv; rechts: angestrebtes Strukturmotiv aus zwei orthogonalen Cyclohexa-*meta*-phenylenen<sup>[56]</sup>

Die Welt der dreidimensionalen Benzolstrukturen soll durch die Realisierung von kovalent ineinander verketteten Cyclohexa-*meta*-phenylenen, wie es in der schaufelradförmigen Struktur (Abbildung 100, rechts) der Fall ist, betreten werden. In der Struktur sind parallel zur langen Mittelachse große Kavitäten zu erkennen und seine Formbeständigkeit macht es zu einem idealen Baustein für die Konstruktion von dreidimensionalen Kohlenstoffnanostrukturen, durch die  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen der peripheren Benzoleinheiten zustande kommen können.

Die Grundidee war es, zunächst eine Synthesestrategie zu entwickeln, um das komplexe Molekül zu erhalten. Darüber hinaus war nicht nur das Molekül-Design von großem Interesse, sondern darüberhinaus das supramolekulare Verhalten in Form der intermolekularen Wechselwirkungen und der daraus resultierenden Selbstanordnung der Moleküle in Lösung zu übergeordneten Strukturen.

Die komplexe Gestalt dieses Moleküls lässt sich folgendermaßen beschreiben: Das Grundgerüst der dreidimensionalen Architektur ist ein Oligo-*p*-phenylen, in diesem Fall ein *p*-Sexiphenyl-Rückgrat (gekennzeichnet durch die Benzolreste A-F). Die Benzolringe B und D sind dabei Teil des ersten der zwei ineinanderverknüpften Cyclohexa-*m*-phenylene (gelb), die Benzolringe C und E Teil des zweiten Cyclohexa-*meta*-phenylens (grau). Durch die Verknüpfung beider Ringe mit dem starren Rückgrat besitzt das Molekül nahezu keine frei drehbaren Elemente.

Der Syntheseansatz soll im Folgenden retrosynthetisch betrachtet werden. Greift man auf die Route des Cyclohexa-*meta*-phenylens zurück und sucht eben dieses Strukturmotiv in der Zielstruktur wieder, so erhält man nach vier entsprechenden Bindungsbrüchen folgende Struktur:

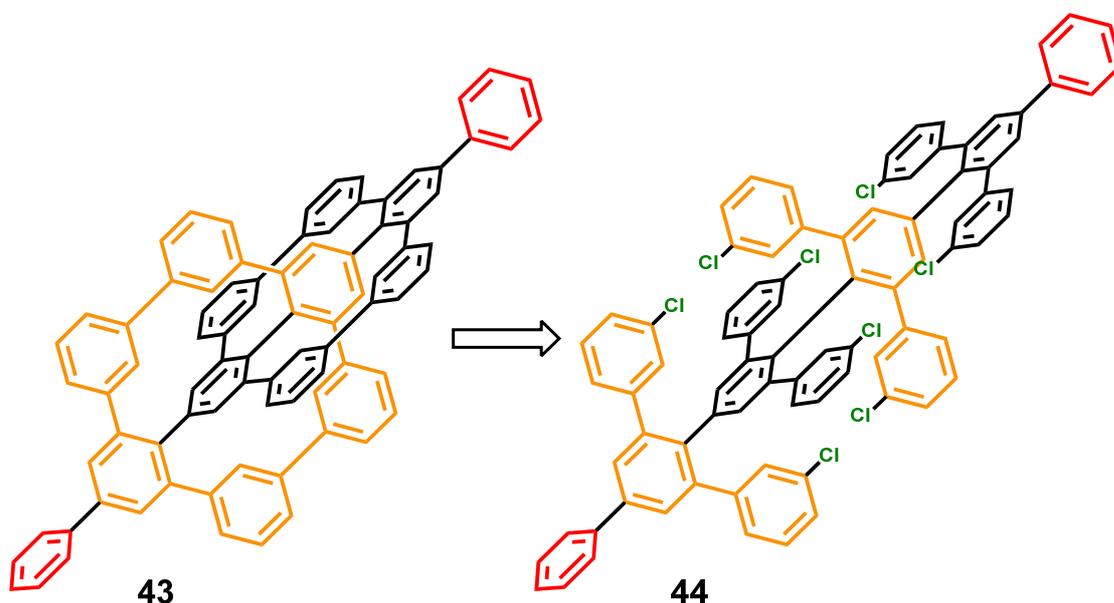


Abbildung 90: Retrosynthetische Betrachtung der schaufelradförmigen Struktur 43

Bei der Synthese des HBC-Vorläufers, der im vorangegangenen Abschnitt behandelt wurde, wurde auf eine von Höger *et al.* etablierte Kondensation eines Piryliumsalzes mit einem entsprechenden Natriumsalz der Phenylenessigsäure zurückgegriffen<sup>[79]</sup>. Wendet man dieses Synthesekonzept auf das oben gezeigte Octa-(*meta*-chlorphenyl)sexiphenyl **44** an, so entsteht das in Abbildung 102 dargestellte Schema. An Stelle der Phenyldiessigsäure musste nun ein bedeutend komplexeres Dicarboxylat **46** synthetisiert werden, das Piryliumsalz jedoch blieb unverändert. Der Baustein, der den mittleren Part des Moleküls bildet (das zweifache Natriumsalz **46**), enthält in diesem Fall nun zwei orthogonal zueinander stehende Halbringe der späteren Cyclohexa-*meta*-phenylene. Im finalen Schritt wurde die intramolekulare Yamamotokupplung an insgesamt vier Bindungen durchgeführt.

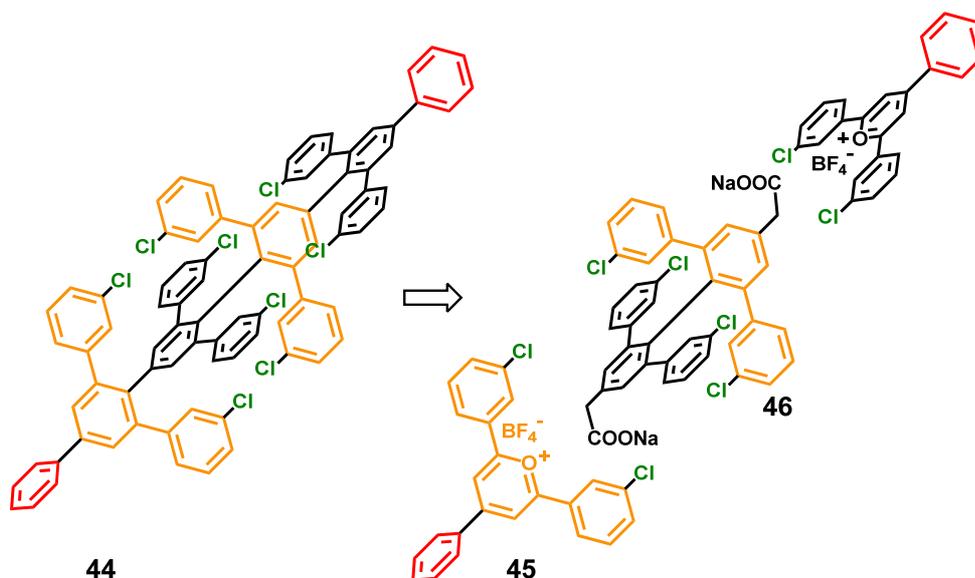


Abbildung 91: Retrosynthetische Betrachtung von Octa(*meta*-chlorphenylen)sexiphenyl 39

Zunächst soll der Aufbau des Dicarboxylats **46** betrachtet werden. Ausgangspunkt war der kleinste Teil des ganzen Moleküls, nämlich ein substituiertes Benzol (Abbildung 103). Iodbenzol **47** konnte auf zwei verschiedenen Wegen dargestellt werden: Einerseits durch Deprotonierung von 3,5-Dibromtoluol mittels Lithiumdiisopropylamid und anschließender Terminierung der Reaktion mit elementarem Iod. Andererseits konnte vom entsprechenden 2,6-Dibromanilin ausgegangen werden, welches zunächst mittels Natriumnitrit diazotiert wurde und dann durch Substitution mittels Kaliumiodid als Iodquelle zum entsprechenden Iodbenzol **47** umgesetzt wurde.

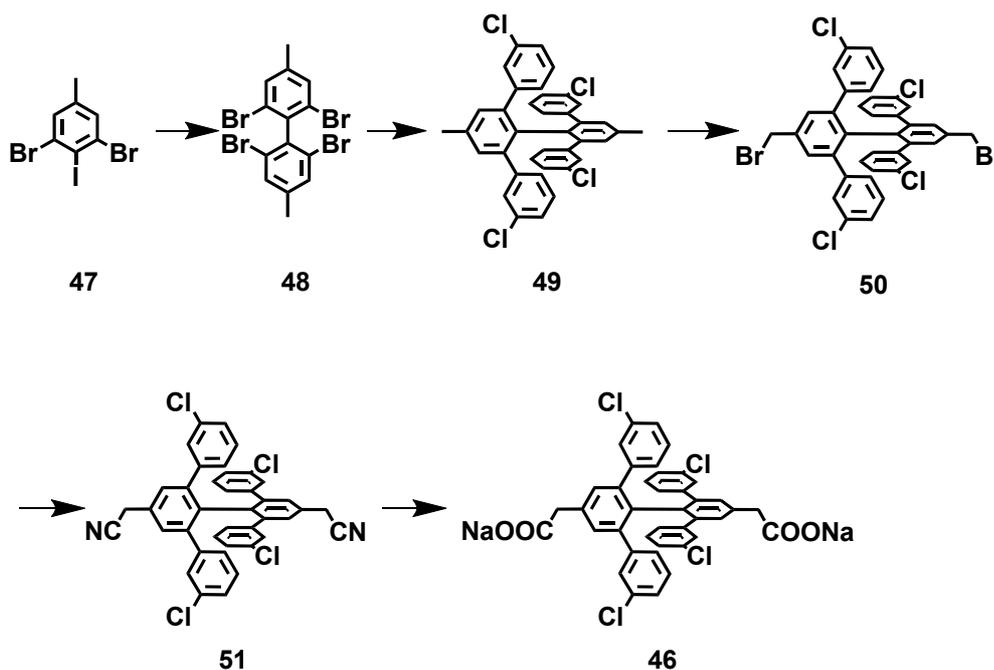
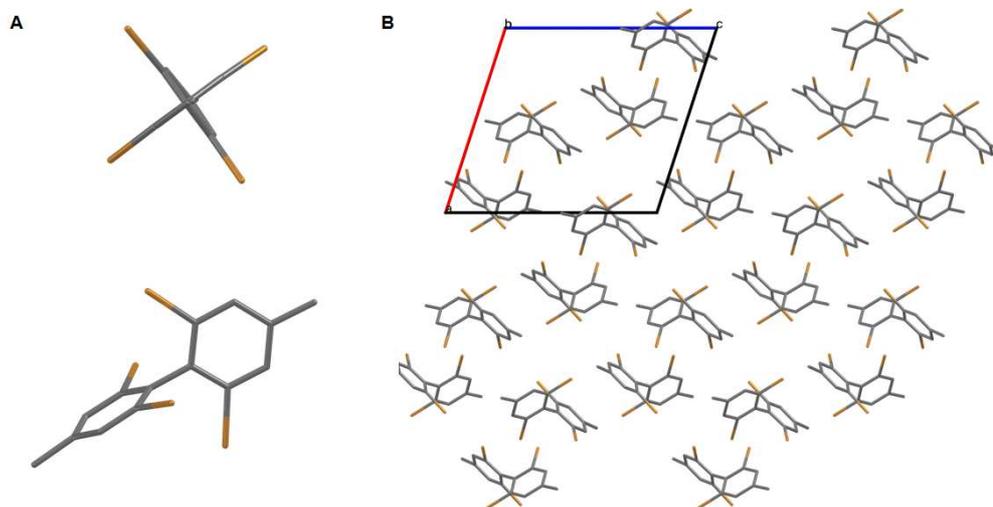


Abbildung 92: Syntheschema zur Darstellung von Dicarboxylat 46

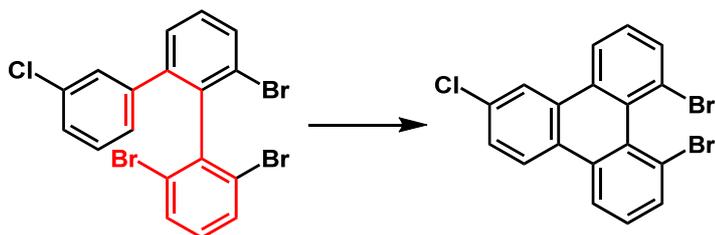
Auf genannten Wegen wurde **47** im hohen Grammmaßstab synthetisiert. Setzte man dieses nun in einer oxidativen Homokupplung mit Kupfer(II)chlorid als Oxidationsmittel um, so konnte Tetrabrombiphenyl **48** erhalten werden. Durch das Züchten eines Einkristalls konnte dieser mittels Röntgenbeugung untersucht werden:



**Abbildung 93: Kristallstruktur von Tetrabrombiphenyl **48**; A: Einzelnes Molekül von **48** in der Draufsicht (oben) und entlang der a-Achse (unten), B: Packung der Moleküle von **48** entlang der b-Achse.**

Der Torsionswinkel zwischen den Phenylenresten betrug nahezu  $90^\circ$  (Abb. 104 A). Dadurch waren die Bromatome trotz des sterischen Anspruchs gut zugänglich für Folgereaktionen. Das Tetrabrombiphenyl **48** sollte im nächsten Schritt mittels einer vierfachen Suzuki-Miyaura-Kupplung zu Tetra(*m*-chlorphenylen)biphenyl **49** umgesetzt werden (Abb. 103). Dazu sollte *m*-Chlorphenylboronsäure palladiumkatalysiert an die vier Halogenatome von **48** gekuppelt werden. Hierbei wurde ein von Schlütter *et al.*<sup>[81]</sup> publiziertes Protokoll verwendet: Die Halogenverbindung **48** wurde in trockenem Toluol gelöst, Kaliumcarbonat und *m*-Chlorphenylboronsäure im großen Überschuss zugegeben und mit Argon entgast. Durch Zugabe des Katalysators und Heizen auf  $110^\circ\text{C}$  wurde die Reaktion in Gang gesetzt. Die Ausbeute betrug nach säulenchromatographischer Aufreinigung und anschließender Umkristallisation in Ethanol 55 %. Die moderate Ausbeute war drei Faktoren geschuldet: Zum einen müssen vier Phyleneinheiten auf engsten Raum gebracht werden, das heißt der sterische Anspruch war trotz guter Zugänglichkeit der Bromatome relativ groß. Zum anderen sind Kreuz-Kupplungen mit halogensubstituierten Phenylboronsäuren nicht trivial, da Oligomere entstehen können. Dies entzog dem System eine gewisse Menge an Boronsäure, die dann nicht mehr an die entsprechenden gewünschten Positionen gekuppelt werden

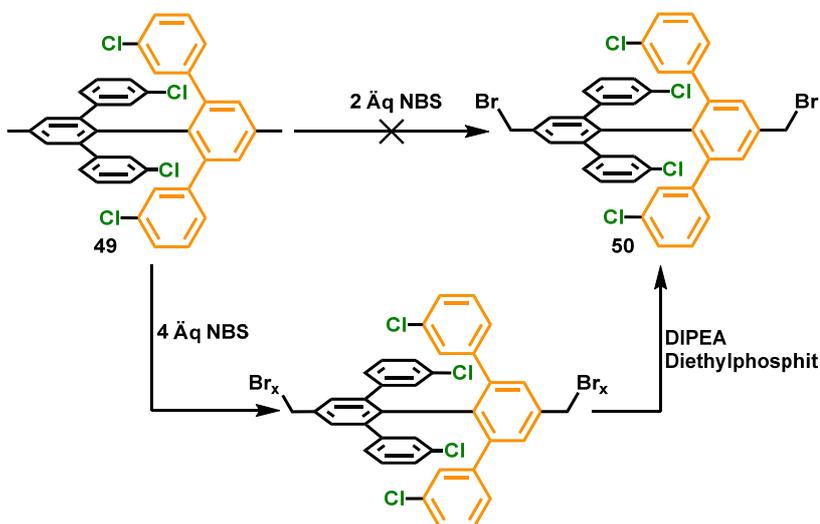
konnte. Ein dritter Faktor ist ersichtlich, wenn man eines der möglichen Intermediate (Abb. 108, links) betrachtet:



**Abbildung 94: Heck-Kupplung des monosubstituierten Zwischenproduktes**

Durch eine intramolekulare Heckreaktion kann sich das auf der rechten Seite gezeigte Triphenylen als Nebenprodukt bilden. Betrachtete man nach Umkristallisieren und Abfiltrieren des Produkts das Filtrat unter der UV-Lampe, so war eine starke Fluoreszenz zu erkennen, was für das Triphenylen spricht.

In den nächsten Teilschritten sollten die Methylgruppen von **49** um ein Kohlenstoff-Atom erweitert werden. Hierzu mussten beide  $\text{CH}_3$ -Gruppen zunächst jeweils einfach bromiert werden. Typischerweise funktionieren solche benzylicischen Bromierungen mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) in unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff. Aus diesem Grund wurde zunächst **49** mit zwei Äquivalenten NBS umgesetzt. Nach Aufarbeiten der Reaktion konnten mittels Dünnschichtchromatographie mehrere Verbindungen beobachtet werden, die eine so ähnliche Polarität aufwiesen, dass eine Auftrennung mittels Säulenchromatographie unmöglich war. Durch massenspektrometrische Untersuchungen konnte schließlich herausgefunden werden, dass sowohl überbromierte als auch einfach bromierte Spezies zugegen waren.



**Abbildung 95: Synthese des Dibromids 50**

Da für alle folgenden Schritte eine absolut reine Verbindung **50** benötigt wurde, musste das Problem umgangen werden. Dazu wurde die Überbromierung zum Vorteil genutzt: Es wurde ein so großer Überschuss an NBS verwendet, dass an jeder Methylgruppe mindestens ein Bromatom saß. Dafür mussten mindestens vier Äquivalente NBS verwendet werden. Mittels Massenspektrometrie konnte nach 24 Stunden detektiert werden, dass das Molekül mit dem kleinsten Molekulargewicht in der Reaktionsmischung ein Masse-zu-Ladungs-Verhältnis von  $m/z=940$  besaß, was einer Anzahl von vier Bromatomen an **49** entsprach. Das Reaktionsgemisch wurde von Lösungsmitteln befreit, in trockenem Tetrahydrofuran gelöst, und es wurde bei 0 °C ein Gemisch aus *N,N*-Diisopropylethylamin und Diethylphosphit hinzugegeben. Unter diesen Reaktionsbedingungen durchlaufen  $\alpha$ - $\alpha$ -Dibrommethyl-Arene eine selektive Debromierung<sup>[82]</sup>. Das bedeutet, es können alle benzylicischen Bromatome abstrahiert werden, bis auf ein verbleibendes, letztes. Nach 24 Stunden war in der FD-Masse lediglich das Signal des Produkts **50** zu erkennen. Mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum konnte die erfolgreiche Synthese bestätigt werden:

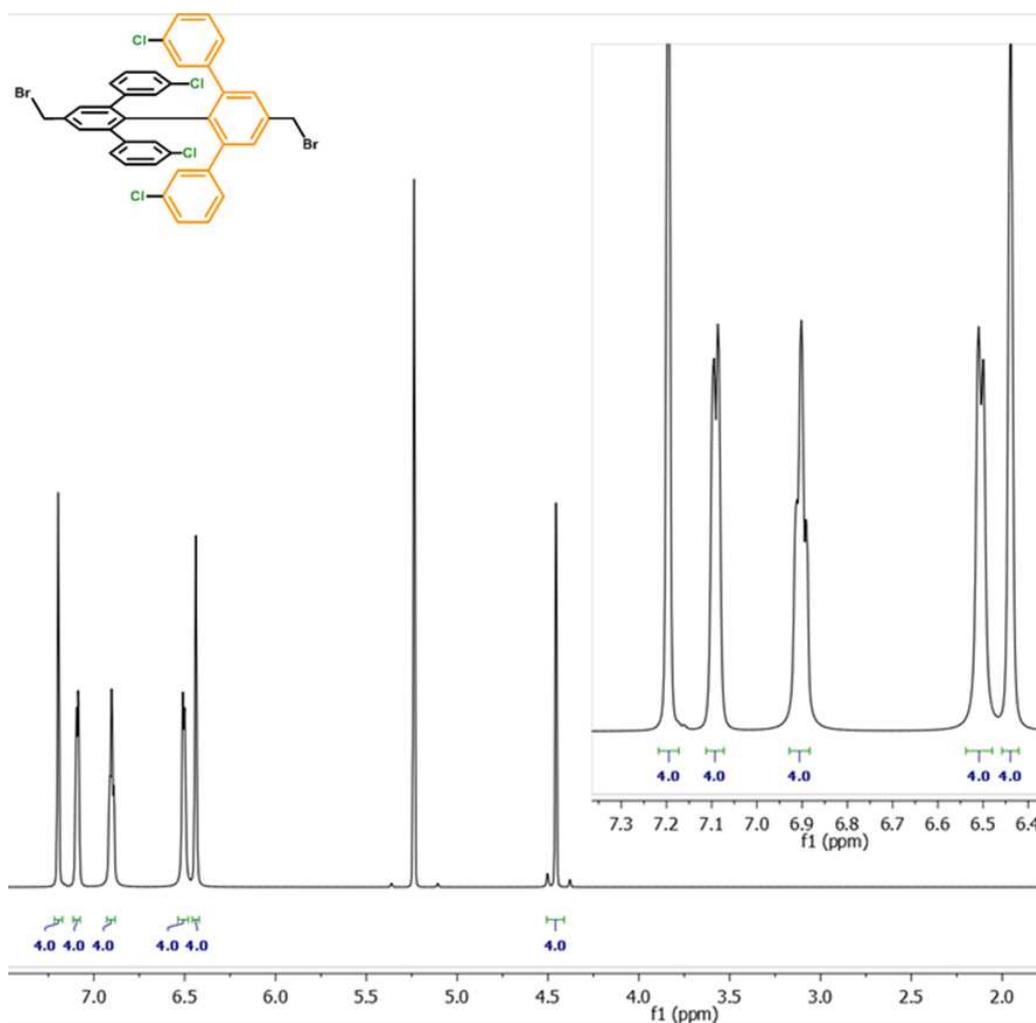


Abbildung 107: <sup>1</sup>H-NMR von Dibromid **50**

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt, dass lediglich ein aliphatisches Signal, nämlich das der beiden benzyliischen  $\text{CH}_2$ -Gruppen, zu beobachten war. Auf diesem kleinen Umweg konnte das Dibromid **50** über zwei Stufen in einer guten Ausbeute von 80 % erhalten werden. Um die benzyliischen Bromide von **50** in das entsprechende Nitril **51** umzuwandeln und letztendlich die ursprüngliche Methylgruppe um ein C-Atom zu erweitern, musste ein modifiziertes Protokoll der klassischen Kolbe-Nitril Synthese<sup>[83]</sup> verwendet werden: Es wurde ein Zweiphasen-Gemisch aus Dichlormethan und Wasser verwendet. Das Dibromid **50** wurde im organischen Lösungsmittel gelöst, Kaliumcyanid in der wässrigen Phase und Tetrabutylammoniumhydrogensulfat als Phasentransferkatalysator verwendet. Nach einer Reaktionszeit von einem Tag bei Raumtemperatur konnte das Dinitril **51** nahezu quantitativ erhalten werden. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist eine im Vergleich zu Dibromid **50** deutliche Verschiebung des Signals der benzyliischen  $\text{CH}_2$ -Gruppe zu erkennen:

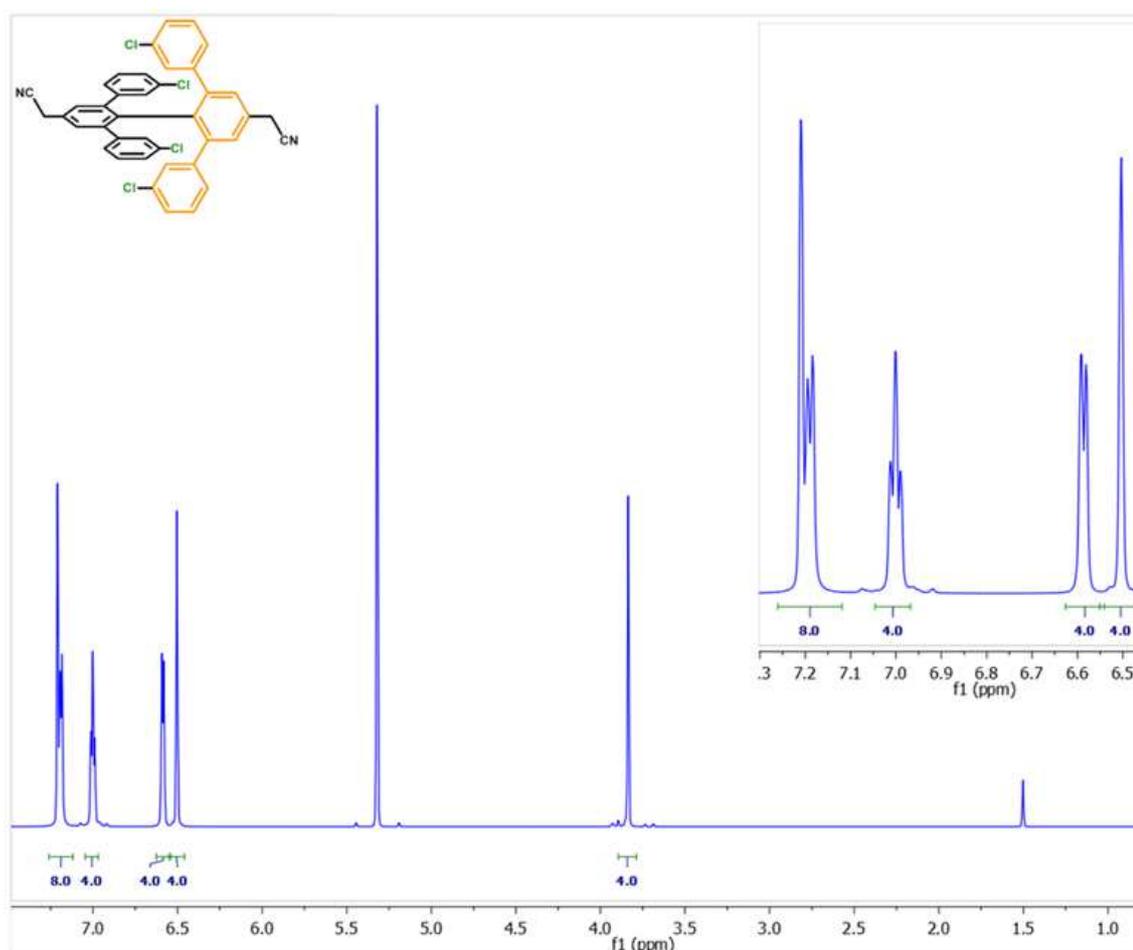


Abbildung 108:  $^1\text{H}$ -NMR von Dinitril **51**

Die darauffolgende Hydrolyse der Nitrilfunktionalitäten zur entsprechenden Carbonsäure wurde zunächst unter basischen Bedingungen durchgeführt.

Verwendete man jedoch Kaliumhydroxid und erhitzte dieses zusammen mit dem Dinitril, so konnte beobachtet werden, dass alle vier Chloratome von **51** durch Hydroxidgruppen substituiert wurden. Aus diesem Grund mussten Bedingungen gefunden werden, bei denen die Cyanogruppen sauer hydrolysiert wurden. Mit konzentrierter Salzsäure konnte auch nach 48 Stunden keine Hydrolyse beobachtet werden, was wahrscheinlich auf die geringe Löslichkeit des Nitrils zurückzuführen war. Verwendete man jedoch ein Gemisch aus Essigsäure und Bromwasserstoffsäure zusammen mit Tetrabutylammoniumfluorid und erhitzte das Gemisch für 24 Stunden auf 120 °C, so konnte am darauffolgenden Tag nach Abkühlen auf Raumtemperatur ein farbloser Niederschlag abfiltriert werden, der quantitativ als Dicarbonsäure **46-H** identifiziert werden konnte.

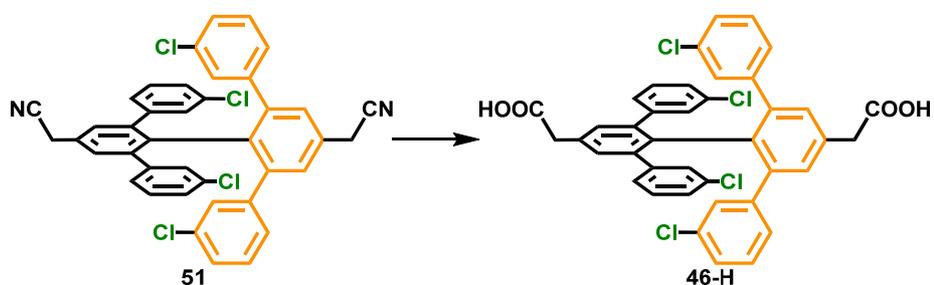


Abbildung 109: Synthese der Dicarbonsäure **46-H**

Die anschließende Deprotonierung mit Natriummethanolat als Base verlief ebenfalls quantitativ, sodass in einer mehrstufigen Synthese erfolgreich das Dicarboxylat **46** erhalten werden konnte.

Als zweiter Baustein wurde das entsprechende 1,3,5-Triarylpyryliumsalz **45** benötigt. Zunächst sollte folgendes gänzlich unsubstituierte, verkettete Cyclohexa-*meta*-phenylen **43** angestrebt werden:

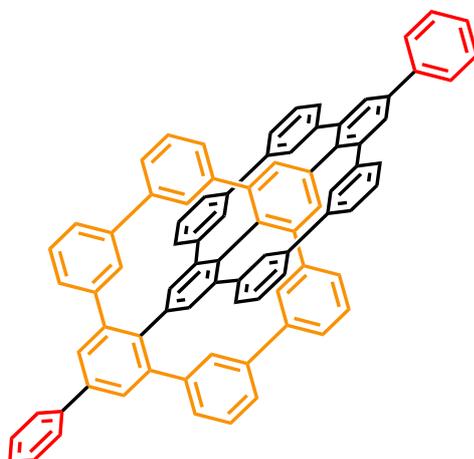


Abbildung 96: Das unsubstituierte verkettete Cyclohexa-*meta*-phenylen **43**

Um diese Struktur zu realisieren, durfte das entsprechende Triarylpyryliumsalz an seinem terminalen Benzolring, der in *para*-Position zum Sauerstoffatom steht, ebenfalls keine Substituenten tragen. Hierzu wurde die bereits erwähnte Synthesestrategie verwendet, bei der (in diesem Fall) ein Äquivalent Benzaldehyd mit zwei Äquivalenten *m*-Chloracetophenon mit Bortrifluorid als Etherkomplex umgesetzt wurde:

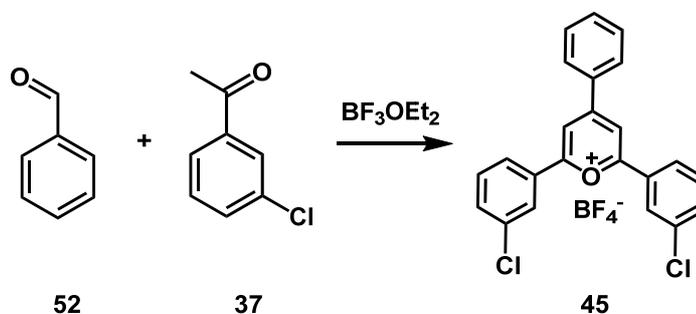


Abbildung 97: Synthese des Triarylpyryliumsalzes 45

Der Schlüsselschritt der Synthesesequenz war die Umwandlung des Pyryliumsalzes **45** zum entsprechenden Aren durch die Kondensation mit Dicarboxylat **46**, da der Austausch des Pyryliumheteroatoms durch Kohlenstoff nach Decarboxylierung das Octa(*m*-chlorphenylen)sexiphenyl ergab, welches die Vorläuferstruktur zum verketteten Cyclohexa-*meta*-phenylen **43** darstellt.

Hierzu wurde das Pyryliumsalz **45** im leichten Überschuss mit dem Dicarboxylat in Essigsäureanhydrid 12 Stunden auf 150 °C erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels konnte das Rohgemisch in Methanol ausgefällt und dann säulenchromatographisch aufgetrennt werden, sodass Octa(*m*-chlorphenylen)sexiphenyl **44** in einer Ausbeute von 35 % erhalten werden konnte.

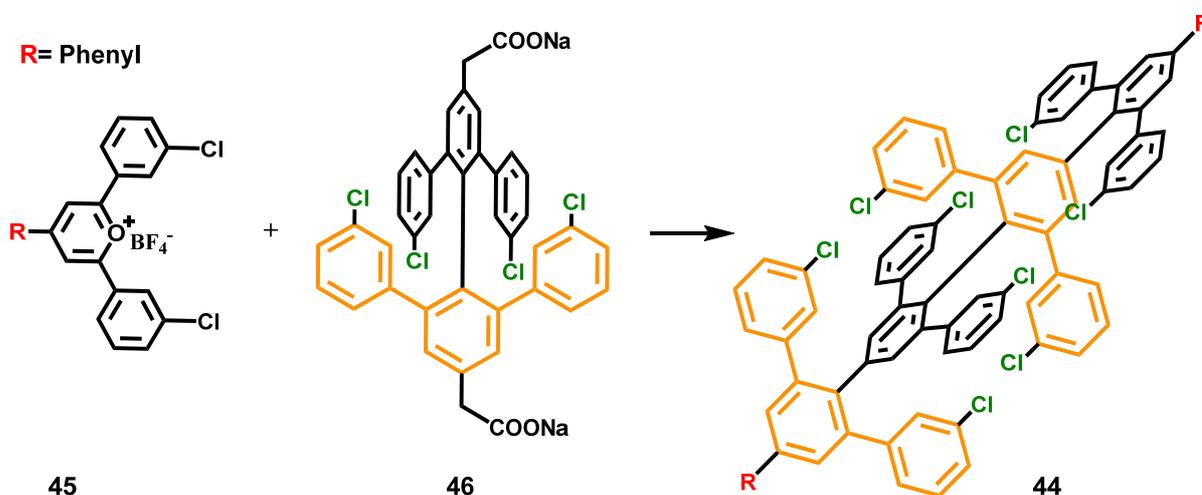


Abbildung 98: Schlüsselschritt der Synthesesequenz: Kondensation von Triarylpyryliumsalz 40 mit Dicarboxylat 41 zu Octa(*m*-chlorphenylen)sexiphenyl 44

Mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie konnte die Existenz des Moleküls eindeutig nachgewiesen werden:

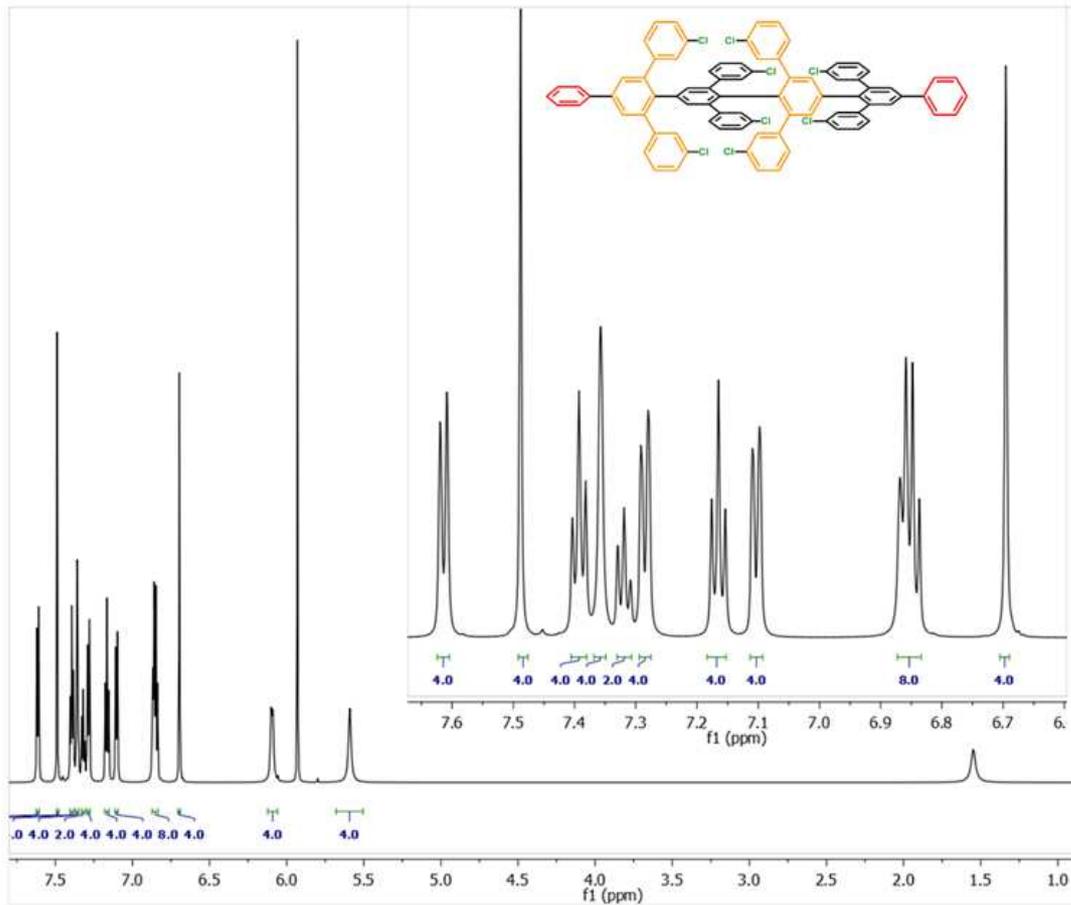


Abbildung 99:  $^1\text{H-NMR}$  von 44

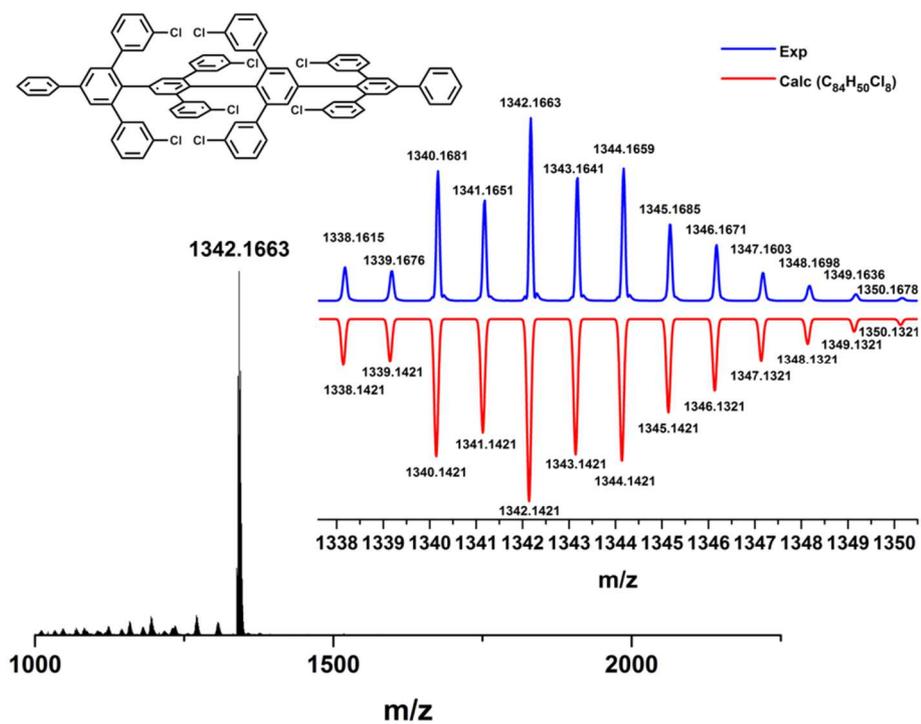
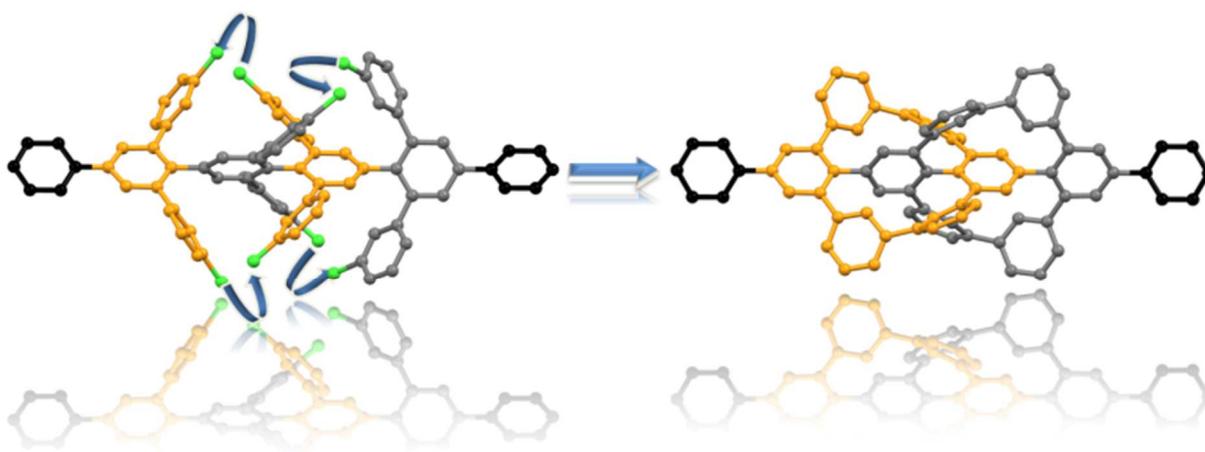


Abbildung 100: Hochaufgelöstes MALDI-ToF-Spektrum von 44

Die Signale passen mit ihrer relativen Intensität und Multiplizität perfekt zur  $C_2$ -Symmetrischen Struktur **44** und beweisen eine erfolgreiche Kondensationsreaktion. Zusätzlich wurde ein hoch aufgelöstes MALDI-ToF-Spektrum aufgenommen (Abbildung 114). In der Übersicht des Gesamtspektrums ist eindeutig das Signal bei einem Masse-zu-Ladungsverhältnis von 1342.1663 zu sehen. Die kleineren Nebensignale bei etwas geringerer Masse gehören zu Spezies, bei denen in der Gasphase auf Grund der verwendeten Laserenergie Chloratome abgeschossen wurden. Schaut man sich die Isotopenverteilung an, so stimmt die berechnete (in rot) exakt bis auf wenige ppm in ihrem Intensitätsverhältnis und Masse-zu-Ladungsverhältnis mit der experimentellen Feinstruktur (blau) überein.

Darauffolgend sollte die finale intramolekulare Yamamotokupplung der sich gegenüberstehenden, in derselben Ebene liegenden *m*-Chlorphenyleneinheiten durchgeführt werden. Dazu wurde auf dieselben Bedingungen, wie schon zuvor bei der Bildung des einzelnen Cyclohexa-*meta*-phenylens, zurückgegriffen:



**Abbildung 101: Schematische Darstellung der intramolekularen Yamamotokupplung von Octa(*m*-chlorphenylen)sexiphenyl **44** (links) zur verketteten Struktur **43** (rechts)**

Der Octa(*m*-chlorphenylen)sexiphenyl Vorläufer **44** wurde mit einer hohen Katalysatorladung unter inerten Bedingungen durch Mikrowellenbestrahlung intramolekular geschlossen. Um die finale Verbindung zu isolieren, wurde das Reaktionsgemisch in einem Gemisch aus Methanol und konzentrierter Salzsäure ausgefällt, abfiltriert und mehrmals mit einem Gemisch aus Methanol und Tetrahydrofuran gewaschen. Durch diese Waschvorgänge sollten besser lösliche Nebenprodukte, wie unvollständig geschlossene Spezies und dehalogenierte Spezies, abgetrennt werden. Einen ersten Beweis einer erfolgreichen Isolierung der

schaufelradförmigen Struktur **43** konnte eine Untersuchung mittels hoch aufgelöster MALDI-ToF-Spektrometrie erbringen:

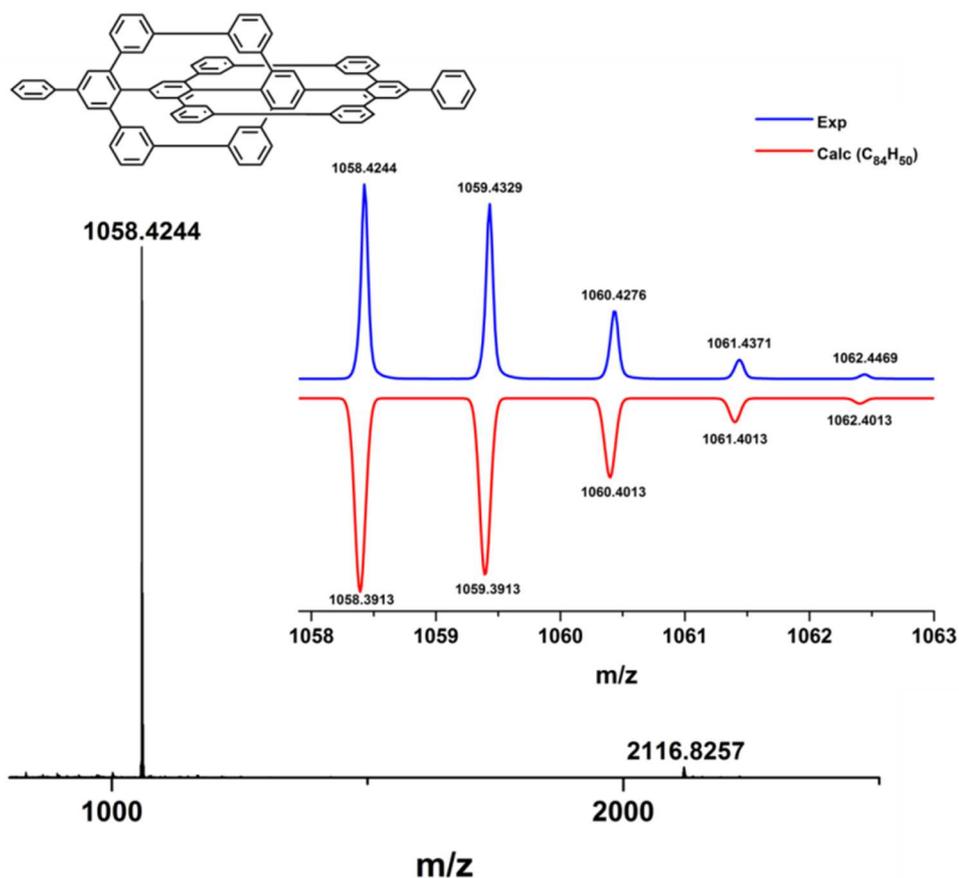


Abbildung 102: Hochaufgelöstes MALDI-ToF-Spektrum von **43**

Das Spektrum weist ein intensives Signal bei  $m/z = 1058.42$  auf, was sehr gut mit der erwarteten Masse der Zielstruktur ( $1058.39$ , rote Linie in Abb. 116) übereinstimmt. Die Abweichung beträgt lediglich wenige ppm, und die gemessene Isotopenverteilung entspricht der auf Grundlage der Zusammensetzung des Moleküls berechneten (Abb. 116, blaue Linie). Ein weiteres Signal geringer Intensität kann bei exakt der doppelten Masse von **43** erkannt werden. Während ein kovalent gebundenes Dimer die doppelte Masse abzüglich zwei Wasserstoffatomen haben müsste, handelt es sich wahrscheinlich um ein Aggregat aus zwei Molekülen von **43**. Vergleicht man die finale Struktur mit der des entsprechenden Vorläufers **44**, so ist zu erkennen, dass die freie Rotation der peripheren Phyleneinheiten (die zuvor die Chloratome trugen) entfällt. Aus diesem Grund wurde die Infrarotspektroskopie herangezogen, um ein weiteres Indiz für eine erfolgreiche intramolekulare Schließung zu erhalten:

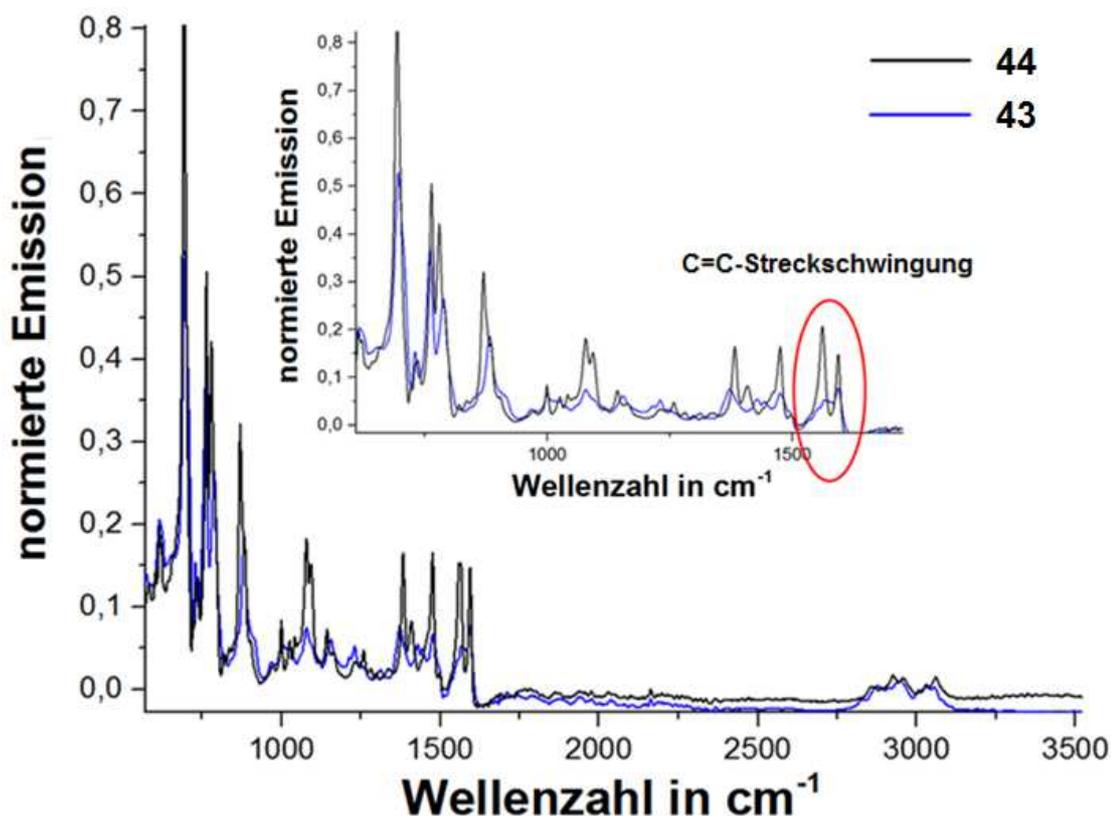


Abbildung 103: IR-Spektren der offenen Struktur **44** und der geschlossenen Struktur **43**

Die Banden im Bereich von 700 bis 1000  $\text{cm}^{-1}$  sind charakteristisch für *meta*-substituierte Aromaten<sup>[84]</sup> und für die flexible Struktur **44** und Schaufelrad **43** identisch, da sich am Substitutionsmuster der Phenylene nichts verändert hat. Ein deutlicher Unterschied ist jedoch bei 1600  $\text{cm}^{-1}$  ersichtlich: Während bei der offenen Struktur eine klare Bande zu erkennen ist, so ist diese bei dem geschlossenen Molekül nahezu verschwunden. Es handelt sich hierbei um die Streckschwingung der C-C-Doppelbindungen<sup>[84]</sup> frei rotierbarer Phenylenreste. Ein Verschwinden dieser Bande bezeugt, dass die Rotation tatsächlich gehindert ist, was der C-C-Bindungsknüpfung der Ringe untereinander geschuldet ist. Eine verbleibende IR-Bande geringer Intensität ist jedoch noch zu beobachten, da die terminalen Ringe weiterhin frei drehbar sind. Zusätzlich wurde die Messung eines UV/VIS-Spektrums beider Verbindungen durchgeführt (Abbildung 121). Zur besseren Übersicht und zur besseren Vergleichbarkeit der Absorptionsmaxima von **43** und **44** untereinander, wurden beide Spektren auf ihr jeweiliges Maximum normiert.

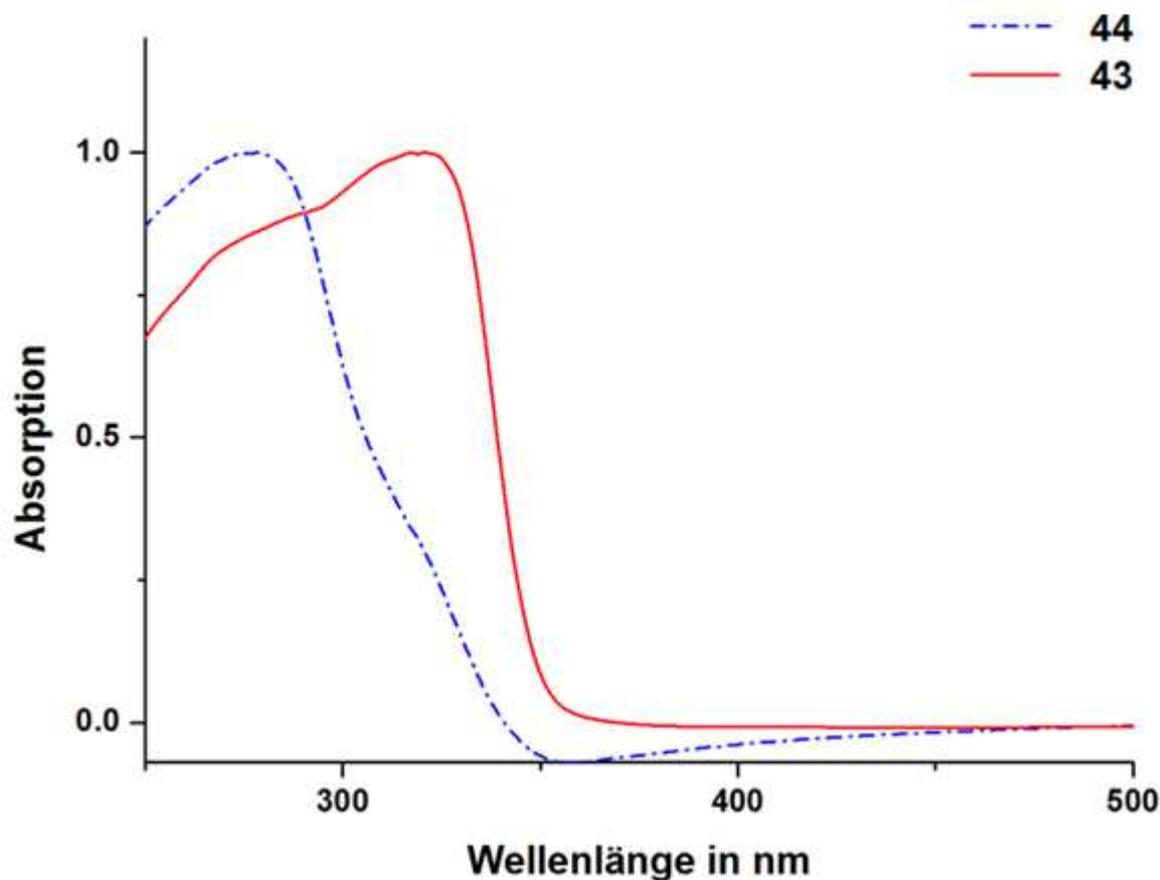


Abbildung 104: UVVIS-Spektren der offenen Struktur **44** und der geschlossenen Struktur **43**

Es ist sehr deutlich eine Rot-Verschiebung des Absorptionsmaximums von **43** im Vergleich zu dem von **44** von 30 nm zu erkennen. Dies ist ein Hinweis darauf, dass sich das  $\pi$ -Elektronensystem durch die Verknüpfung der peripheren Phenylenringe vergrößert hat. Bei der offenen Struktur ist die Konjugation über die seitlich am rigiden *para*-Phenylenrückgrat angebrachten Benzolringe unterbrochen und kann nur über die räumliche Nähe stattfinden. Diese Art von Konjugation ist jedoch deutlich geringer als die der direkt verknüpften Aromaten. Auch diese Beobachtung spricht für eine erfolgreiche intramolekulare Reaktion. Zusätzlich wurde der molare Extinktionskoeffizient bzw. der Absorptionskoeffizient auf zuvor beschriebenem Weg bestimmt. Für die offene Struktur **44** beträgt  $\epsilon = 4.11 \cdot 10^7 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ , für **43**  $\epsilon = 9.84 \cdot 10^7 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ . Der Wert für die geschlossene Struktur ist fast doppelt so groß wie der zur offenen Struktur gehörende. Diese Beobachtung sowie die geringe Auflösung der UV-Spektren geben einen ersten Hinweis darauf, dass beide Strukturen zur Aggregation neigen, **43** sogar deutlich mehr als die offene Struktur **44**. Während **44** mehrere Konformationen der *m*-Chlorphenylene einnehmen kann und die Phenyleneinheiten auf Grund der Substitution nicht so gut ineinandergreifen können, hat das rigide schaufelradförmige Molekül definierte Kavitäten, in denen es

zu  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen mit Nachbarmolekülen kommen kann. Die ersten Versuche, ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum aufzunehmen, gestalteten sich als schwierig, da zunächst ein sehr breiter Signalberg zu beobachten war. Sobald Moleküle aggregieren, sind im NMR-Spektrum keine sauber aufgetrennten, scharfen Signale mehr zu erkennen. DOSY-NMR-Messungen zeigten, dass das zum breiten Hintergrundsignal gehörige Molekül sich zehn Mal langsamer fortbewegt, als das zu den scharfen Signalen gehörige. Es liegt also nahe, dass es sich um eine deutlich größere Struktur handelt, die aus mehreren einzelnen Molekülen besteht. Durch dieses Aggregationsverhalten in Lösung musste eine modifizierte Technik der zweidimensionalen Kernspinresonanzspektroskopie angewandt werden, um die Strukturaufklärung mittels zweidimensionalem NOESY-NMR-Spektrum möglich zu machen: Um das breite Hintergrundsignal zu unterdrücken, wurde die Spin-Spin-Relaxationszeit ( $T_2$ ) herausgefiltert, sodass nur noch die Spin-Gitter-Relaxationszeit ( $T_1$ ) berücksichtigt wurde, die die Wechselwirkung der Spins in ein und derselben Struktur betrachtet. So wurde verhindert, dass die Wechselwirkungen der Moleküle unter sich das Signalset des Einzelmoleküls überlappen und unsichtbar machen. Das mit dieser Methode erhaltene  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -NOESY-Spektrum sah dabei folgendermaßen aus:

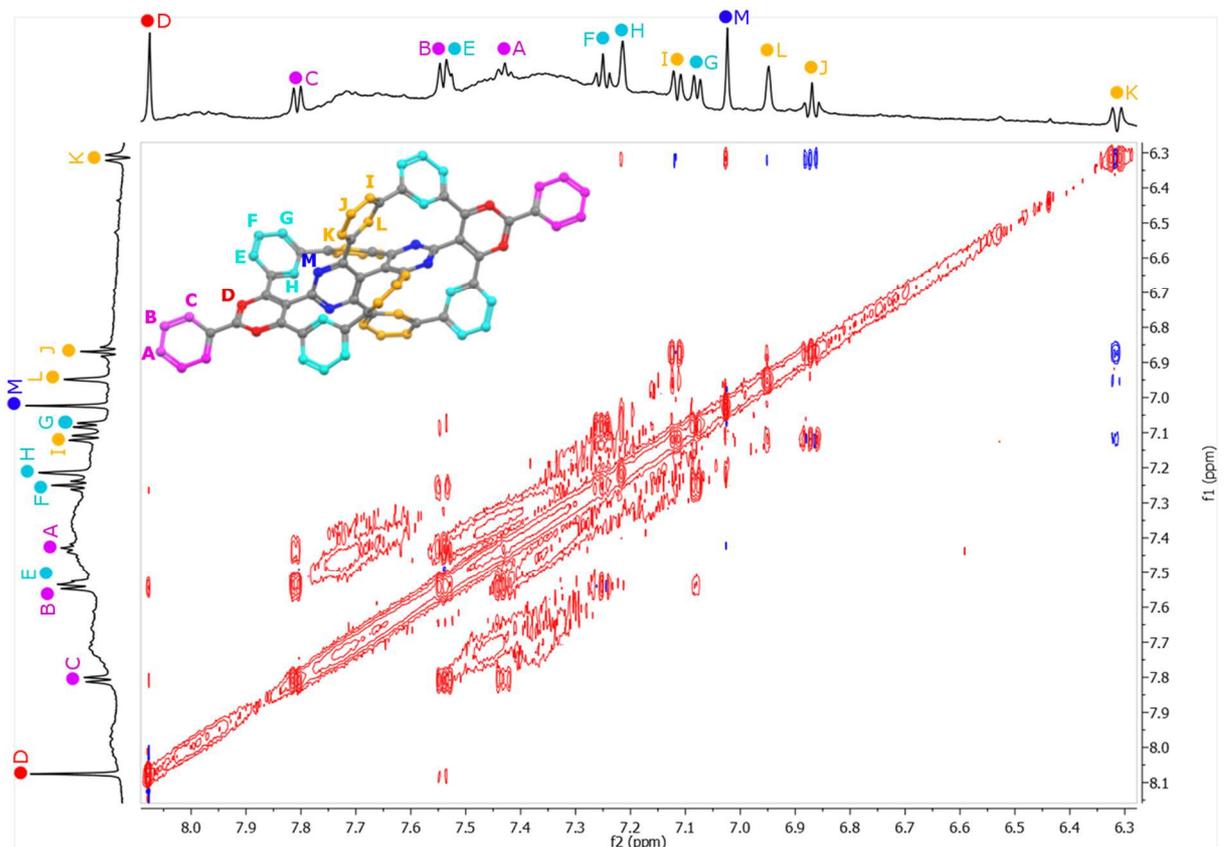


Abbildung 105:  $T_2$ -gesfiltertes  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -NOESY-NMR-Spektrum der schaufelradförmigen Struktur 43

Die hoch aufgelösten Signale und deren entsprechende Protonenkorrelationen stimmen hierbei deutlich sichtbar mit dem vorgeschlagenen Strukturmodell überein. Der abgeschwächte, jedoch weiterhin sichtbare Hintergrundberg ist hier ebenfalls mit hoher Wahrscheinlichkeit der Bildung von Aggregaten geschuldet. Es gibt, wie in der optimierten Molekülstruktur von Struktur **43** zu erkennen, fünf verschiedene Signalsets. Zum einen gibt es die in Rot und Blau markierten Phenyleneinheiten, die jeweils zwei Protonen tragen und ein Singulett ergeben (D und M). Zum anderen gibt es drei weitere Sorten von Phenyleneinheiten mit jeweils drei (Lila) bzw. vier verschiedenen Protonen (Türkis und Orange). Um die Vollständigkeit der Korrelationen zu überprüfen bzw. den Strukturbeweis zu erbringen, wurde aus dem oben gezeigten Korrelationsspektrum folgende Tabelle angefertigt:

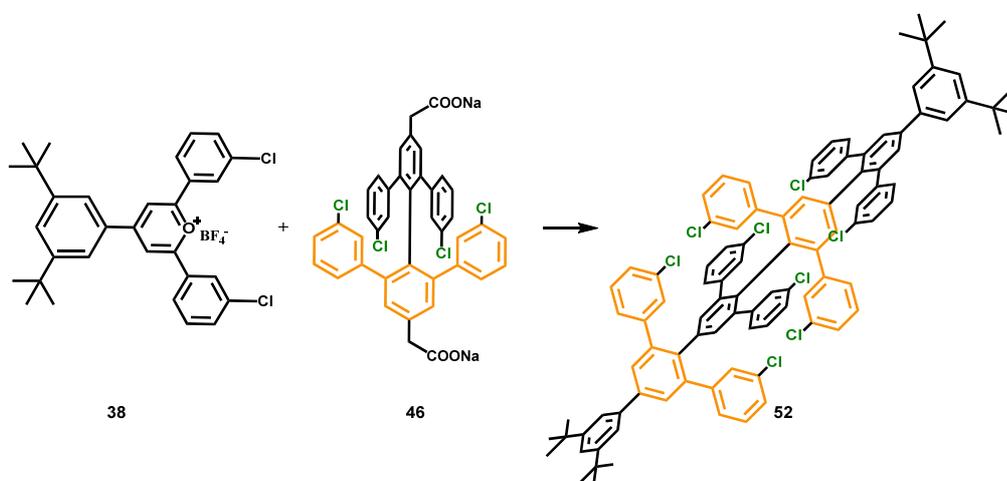
**Tabelle 2: Protonen-Korrelationen der Wasserstoffatome der schaufelradförmigen Struktur 43**

Proton	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
A		✓	✓	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗
B	✓		✓	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗
C	✓	✓		✓	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗
D	⊗	⊗	✓		✓	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗
E	⊗	⊗	⊗	✓		✓	✓	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗
F	⊗	⊗	⊗	⊗	✓		✓	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗
G	⊗	⊗	⊗	⊗	✓	✓		✓	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗
H	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	✓		⊗	⊗	⊗	⊗	✓
I	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗		✓	✓	✓	⊗
J	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	✓		✓	⊗	⊗
K	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	✓	✓		✓	✓
L	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	✓	⊗	✓		⊗
M	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	✓	⊗	⊗	✓	⊗	

Es ist ersichtlich, dass jedes einzelne Proton mit den Protonen korreliert, die ihm laut Strukturmodell in räumlicher Nähe sind. Nimmt man sich zum Beispiel das einfachste Signal, nämlich das Proton D (rot) heraus, so ist in der Struktur ersichtlich, dass es mit Proton C (lila) und Proton E (türkis) wechselwirken sollte, was durch das

Spektrum und die Tabelle ersichtlich wird. Dasselbe Prinzip funktioniert auch mit den verbleibenden Protonen.

Die Rigidität des Strukturmotivs sowie die beobachteten Befunde lassen vermuten, dass es sich bei der neuartigen Molekülstruktur **43** um ein Material handelt, welches stark zur Aggregation tendiert und für die Packung zu festen dreidimensionalen Nanostrukturen geeignet ist. Eine thermogravimetrische Analyse zeigte, dass das Material bis 450 °C thermisch stabil ist und erst ab dort zersetzt wird. Dies ist essentiell für den Übergang von molekularen zu supramolekularen Strukturen und deren gezielter Konstruktion. Doch gleichzeitig verhindern die Steifheit des Rückgrats und die damit einhergehende geringe Löslichkeit die vertiefende Untersuchung der Eigenschaften in Lösung. Aus diesem Grund sollten zunächst vier *tert*-Butylgruppen in die Peripherie des ursprünglichen Vorläufermoleküls **43** eingebracht werden. Ermöglicht werden konnte dies durch die Verwendung eines entsprechenden modifizierten Triaryl-Pyryliumsalzes, welches schon zuvor bei der Synthese des HBC-Vorläufers erfolgreich synthetisiert werden konnte:



**Abbildung 106: Syntheseansatz des vierfach *tert*butyl substituierten Octa(*m*-chlorphenylen)sexiphenyl **52****

Sowohl Dicarboxylat **46** als auch das Pyryliumsalz **38** wurden auf bereits beschriebenem Weg dargestellt. Letzteres konnte erhalten werden, in dem an Stelle von Benzaldehyd ein entsprechendes, mit zwei *tert*-Butylgruppen versehenes Derivat verwendet wurde. Die Löslichkeit des Octa(*m*-chlorphenylen)sexiphenyls **52** war in diesem Fall ausreichend, um einen Einkristall zu züchten, sodass ein Einblick in dessen Kristallstruktur möglich wurde (Abbildung 121).

Das Sexiphenyl-Rückgrat ist deutlich sichtbar gebogen und weicht um 7° von einer perfekten Linearität ab. Trotzdem ist ersichtlich, dass die *m*-Chlorphenylene so vorkoordiniert zueinander stehen, dass eine intramolekulare Bindungsknüpfung der entsprechenden Phenylene gut realisierbar sein sollte.

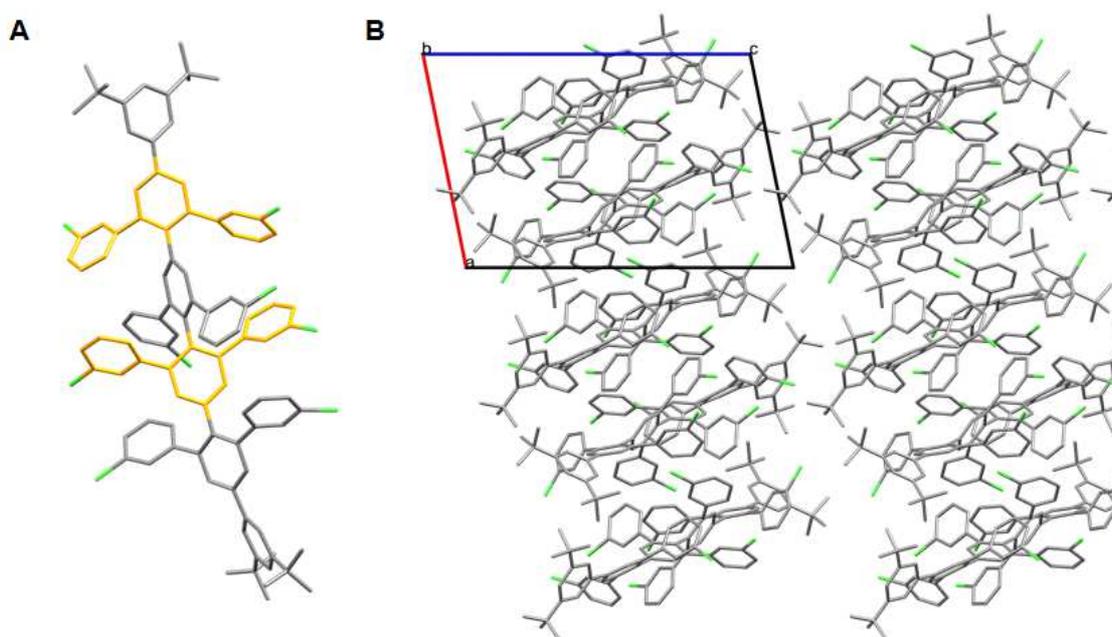


Abbildung 107: Kristallstruktur des mit vier *tert*-Butylgruppen substituierten Octa-(*m*-chlorphenylen)sexiphenyls **52**

Das hoch aufgelöste MALDI-ToF-Spektrum von **52** ist im Folgenden gezeigt.

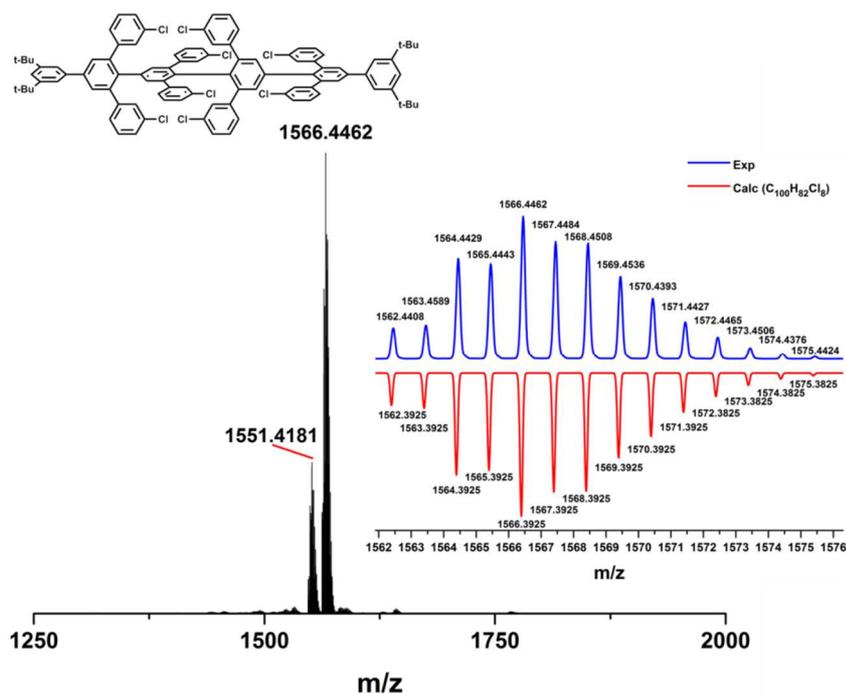


Abbildung 108: MALDI-ToF-Spektrum von **52**

Das berechnete Spektrum (in Rot gezeigt) stimmt sowohl in der Isotopenverteilung als auch in seinem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis mit dem gemessenen Spektrum (in Blau gezeigt) überein. Ein Signal geringerer Intensität ist bei  $m/z$  von 1551.4181 zu sehen und kann dem Verlust einer Methylgruppe durch die hohe Laserintensität zugeordnet werden. Anschließend erfolgte die intramolekulare Yamamotokupplung zum vierfach *tert*-Butyl-substituierten Schaufelrad **53**:

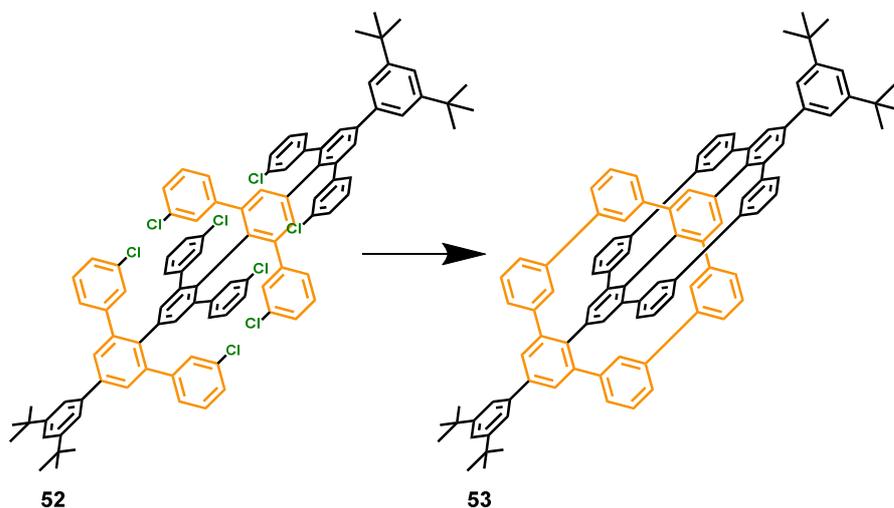


Abbildung 109: intramolekulare Yamamotokupplung zu Schaufelrad **53**

Da bei intramolekularen Homokupplungen die Verdünnung eine große Rolle spielt, wurde die Reaktion bei einer Konzentration von  $10^{-5}$  mol/l durchgeführt, um konkurrierende Polymerisationen und Oligomerbildungen zu vermeiden.

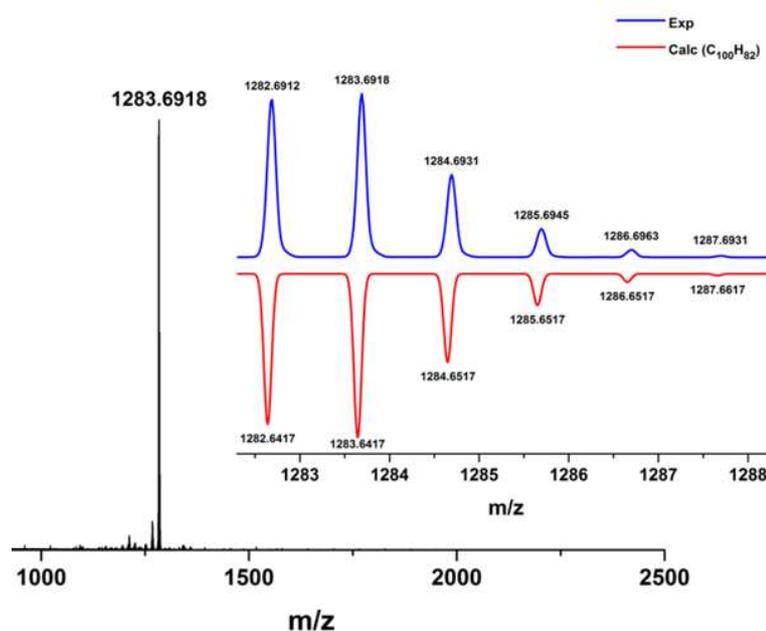
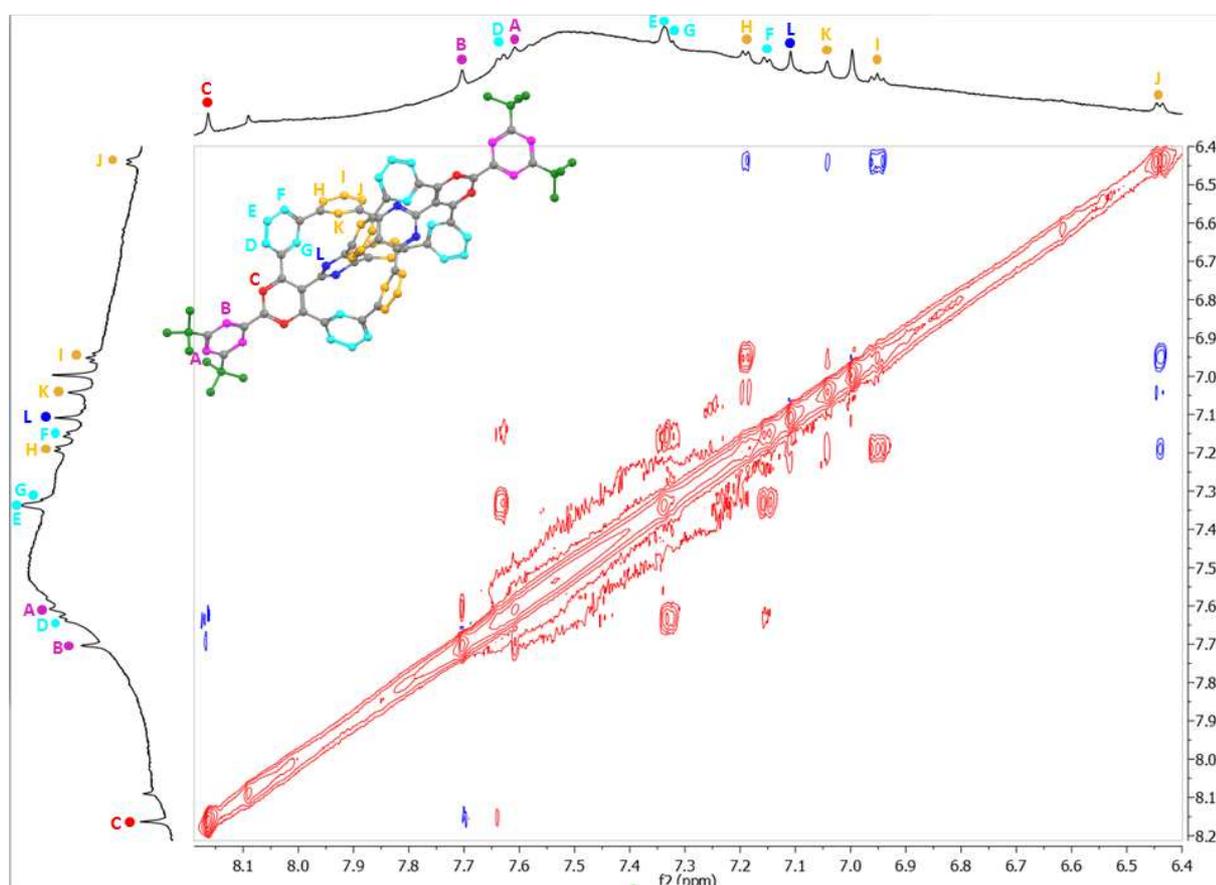


Abbildung 110: hoch aufgelöstes MALDI-ToF-Spektrum von **53**

Es wurden dieselben Mikrowellenbedingungen wie schon zuvor bei der unsubstituierten Struktur **43** verwendet, sodass nach Ausfällen in Methanol/Salzsäure und Waschen mit wenig THF das in Abbildung 127 gezeigte MALDI-Spektrum aufgenommen werden konnte. Das intensivste Signal liegt bei einem Masse-zu-Ladungsverhältnis von 1283.6918 und stimmt mit einer sehr geringen Abweichung mit dem berechneten Spektrum (Abb. 124, rote Linie) bzw. dessen Isotopenverteilung sehr gut überein. Die Signale niedriger Intensität, die etwas unterhalb der Masse des Produkts zu erkennen sind, sind auf den Verlust von *tert*-Butylgruppen auf Grund der hohen Laserintensität der Messung zurückzuführen. Der Strukturbeweis erfolgte wiederum mittels  $T_2$ -unterdrücktem, zweidimensionalem  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -NOESY-NMR Spektrum:



**Abbildung 111:**  $T_2$ -gefiltertes  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -NOESY-NMR-Spektrum der vierfach *tert*-butylsubstituierten schaufelradförmigen Struktur **53**

Auch in diesem Spektrum ist, wie bei der unsubstituierten Struktur zuvor, ein breites Hintergrundsignal zu beobachten, das höchst wahrscheinlich der Aggregatbildung zugeschrieben werden kann. Die scharfen Signale der Struktur an sich sind jedoch eindeutig identifizierbar und ihre Protonen-Korrelationen eindeutig zuzuordnen: Auch diese Struktur enthält fünf verschiedene Phenyleneinheiten mit fünf Signalsets.

Durch die zusätzliche *meta*-Substitution der terminalen Phenyleneinheiten ergeben sich in diesem Fall, wie an der optimierten Struktur zu erkennen (Abb. 125), vier Protonen, die keine direkten Nachbarn haben und als Singulett im NMR-Spektrum wiederzufinden sind (Protonen A-C und L). Die verbleibenden in türkis und orange gekennzeichneten Phenylen-Einheiten ergeben dann die zwei verbleibenden Signalsets. Auch hier kann wieder überprüft werden, ob die Korrelationen der Protonen mit der optimierten Struktur übereinstimmen. Nimmt man zum Beispiel Proton L (blau) so müsste dies mit Proton G (türkis) wechselwirken, andersherum müsste dies selbstverständlich ebenfalls gelten. Schaut man sich die Korrelationstabelle an, so ist genau dies der Fall:

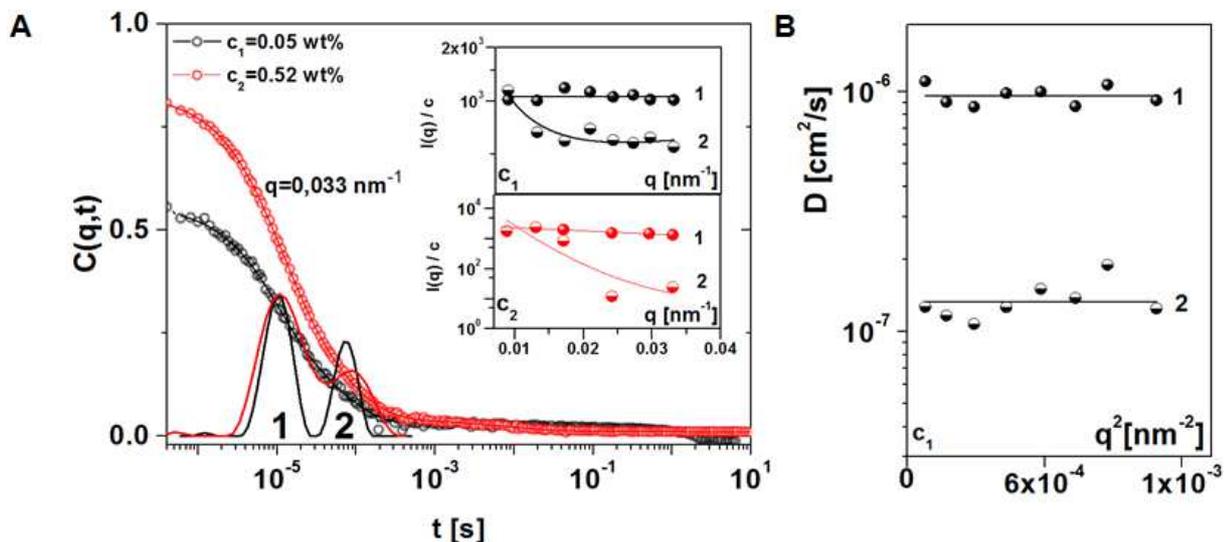
**Tabelle 3: Protonenkorrelationen der vierfach *tert*-butylsubstituierten schaufelradförmigen Struktur 53**

Proton	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
A		⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗
B	⊗		✓	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗
C	⊗	✓		✓	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗
D	⊗	⊗	✓		✓	✓	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗
E	⊗	⊗	⊗	✓		✓	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗
F	⊗	⊗	⊗	✓	✓		✓	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗
G	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	✓		⊗	⊗	⊗	⊗	✓
H	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗		✓	✓	✓	⊗
I	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	✓		✓	⊗	⊗
J	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	✓	✓		✓	⊗
K	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	✓	⊗	✓		⊗
L	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	✓	⊗	⊗	⊗	⊗	

Die Tabelle wurde auf Basis der Signale im zweidimensionalen Spektrum erstellt und zeigt, dass jede erwartete Protonenkorrelation der in räumlicher Nähe zueinander stehenden Protonen wiederzufinden ist.

Nachdem die Struktur eines einzelnen Moleküls aufgeklärt werden konnte, soll nun die Bildung supramolekularer Überstrukturen in Lösung betrachtet werden. Dazu wurde zunächst die dynamische Lichtstreuung (DLS) eingesetzt: Mit dieser Messmethode wird die Diffusionsbewegung der Moleküle mittels einer Relaxationsfunktion  $C(q,t)$  nach einer festgelegten Weglänge von  $2\pi/q$  untersucht,  $q$  beschreibt den Vektor der Streuwellen. Alle DLS-Messungen wurden in Kooperation

mit George Fytas am „Institut für elektronische Strukturen und Laser (IESL)“ in Heraklion, Kreta durchgeführt. Die Diffusionsbewegung in Abhängigkeit von der Zeit bei zwei verschiedenen Konzentrationen sieht für Struktur **53** folgendermaßen aus:



**Abbildung 112:** Diffusionsbewegung in Abhängigkeit von der Zeit bei zwei verschiedenen Konzentrationen von **53**

In Abb. 126 A ist deutlich zu erkennen, dass der zeitliche Verlauf der Translationsbewegung bei beiden verwendeten Konzentrationen (0.05 Gewichtsprozent und 0.5 Gewichtsprozent) mehr als eine Exponentialfunktion aufweist. Es existieren zwei Populationen (gekennzeichnet als **1** und **2**), die sich unterschiedlich schnell im gegebenen Wegintervall bewegt haben. Schaut man sich die Diffusionskoeffizienten (Abbildung 126 B) beider Populationen bei derselben Konzentration an, so ist ein deutlicher Unterschied um eine Zehnerpotenz zu erkennen. Unterschiedlich schnelle Bewegungen bedeuten im Umkehrschluss einen unterschiedlichen hydrodynamischen Radius der Moleküle bzw. eine unterschiedliche Größe der Überstruktur von **1** und **2** um diesen Faktor zehner. Dies spiegelt sich auch in der  $q$ -Abhängigkeit der Streuintensität wieder. Die Streuintensitäten  $I(q)$  sind von beiden Populationen bei beiden Konzentrationen in Abb. 126 A im oberen rechten Teil gezeigt. Über den Wert des Diffusionskoeffizienten und der Streuintensität von Population **1** lässt sich die Dimension eines Aggregats berechnen. In Abbildung 127 C ist zu erkennen, dass die supramolekulare Überstruktur zehn Moleküle von **53** enthält, die sich mit ihren langen Achsen parallel zueinander Seite an Seite angelagert haben. Betrachtet man die Struktur von **53**, so ist dies nicht verwunderlich: Durch die orthogonal zueinander stehenden Cylohexa-*meta*-phenyleneinheiten entstehen große Kavitäten in der

Peripherie des Moleküls, die genügend Platz zulassen, um die Moleküle ineinander greifen zu lassen (Abb.127 A und B).

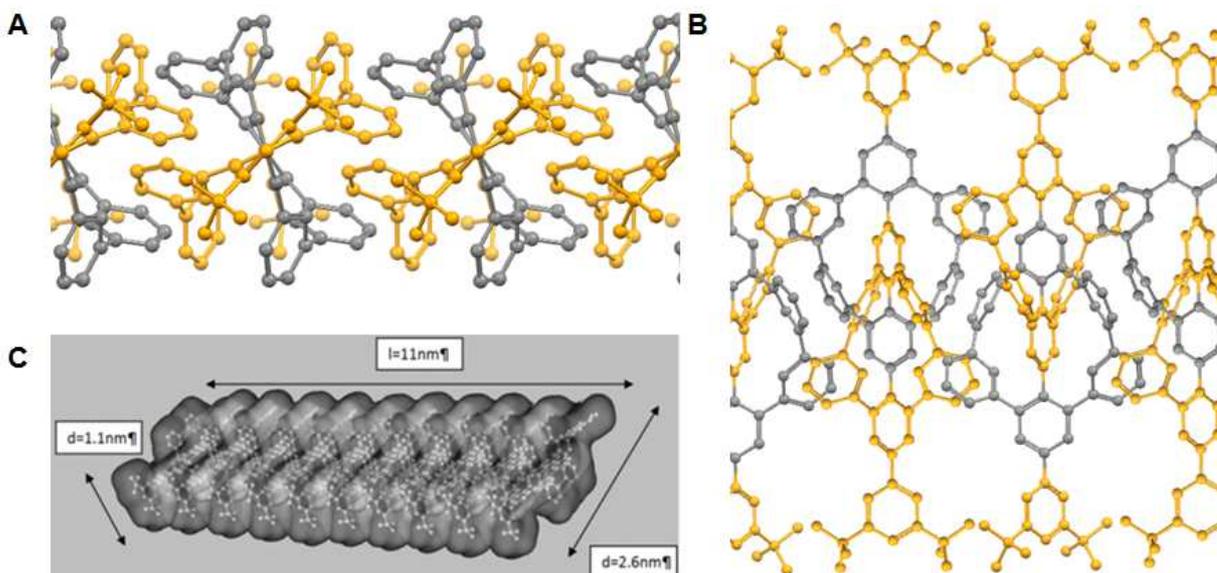


Abbildung 113: Aggregationsmodell von 53

Es entstehen lateral angeordnete Aggregate, die über  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen der räumlich zueinanderstehenden Phenyleneinheiten zusammenhalten. Die um den Faktor zehn größere Population **2** beinhaltet dementsprechend weitere Moleküle pro Aggregat.

Durch das Einführen der *tert*-Butylgruppen konnte gezeigt werden, dass sich die Löslichkeit verbessert hat und eine Untersuchung des Verhaltens in Lösung möglich wurde. Mit den gezeigten DLS-Messungen konnte der Befund verdeutlicht werden, der bereits in NMR-Spektroskopie und MALDI-Spektrometrie ersichtlich war: Die komplexe Struktur neigt zur Bildung von supramolekularen Überstrukturen in Lösung. Doch wie verhält sich die molekulare Struktur im Festkörper? Das Octa(*m*-chlorphenylen)sexiphenyl **52** ist bewiesenermaßen kristallin, von Struktur **53** konnte jedoch kein Kristall gezüchtet werden. Diese Tatsache sollte nun untersucht werden. Ein wichtiger Index des Phasenzustands eines Systems ist auf Grund der Empfindlichkeit gegenüber der molekularen Packung sein thermomechanisches Verhalten. Die beste Möglichkeit, dieses zu untersuchen, ist die zerstörungsfreie und berührungslose Brillouin-Lichtstreuungs-Technik (BLS). Hierbei wird der Phasenzustand des Materials als Funktion der Temperatur gemessen, indem die Schallgeschwindigkeit der longitudinalen und transversalen Phononen durch inelastische Lichtstreuung gemessen wird. Die Detektion erfolgt durch die Vermehrung der thermisch angeregten Phononen im Material. In homogenen

Materialien mit einem linearen akustischen Verhalten ist die Frequenz definiert als  $f=cq/2\pi$ , welche proportional zur Größe des Phononenwellenvektors  $q$  ist (dieser ist abhängig von der Geometrie der Streuung). Die longitudinale ( $c_L$ ) und transversale ( $c_T$ ) Schallgeschwindigkeit werden entsprechend durch polarisierte (VV, vertikal) und depolarisierte (VH, horizontal) BLS spektren erhalten.

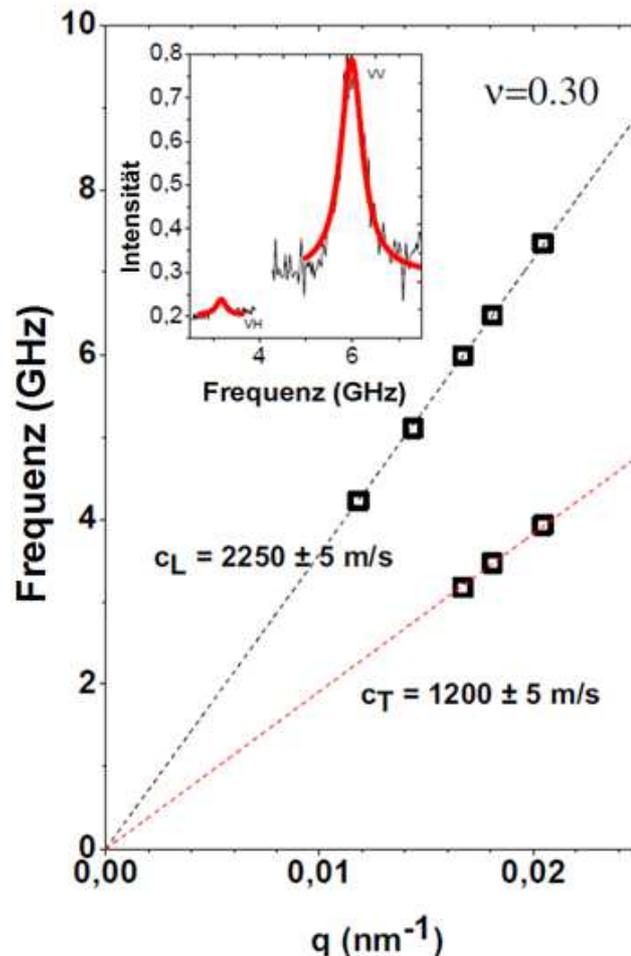


Abbildung 114: Longitudinale und transversale Schallgeschwindigkeit von 53.

Alle BLS-Messungen wurden ebenfalls in Kooperation mit George Fytas durchgeführt. Die jeweiligen Schallgeschwindigkeiten betragen  $c_L=2250 \text{ m/s}$  und  $c_T=1200 \text{ m/s}$  bei Raumtemperatur. Die Werte der Scherwellen und Longitudinalwellen implizieren eine feste Phase mit einem Poissonverhältnis von  $\nu=0.3$ , das deutlich unter dem für Flüssigkeiten typischen Wert ( $\nu=0.5$ ) liegt. Der Zugang zum Longitudinalmodul ( $M=\rho c_L^2$ ) und Schermodul ( $G=\rho c_T^2$ ) erlaubt die Berechnung des Elastizitätsmoduls ( $E=2 \cdot G(1+\nu)$ ), wenn die Dichte  $\rho$  eines Moleküls bekannt ist. Aus dem errechneten Molekülvolumen von **53** ( $\rho=1.28 \text{ g/cm}^3$ ) ergibt sich ein Elastizitätsmodul von  $E=4.8 \text{ GPa}$ . Während für gummiartige amorphe Phasen

Elastizitätsmodule zwischen 0.2 und 1.5 GPa bekannt sind, liegt der Modulus der gezeigten Struktur im Bereich von typischen organischen Gläsern ( $E=2-5$  GPa)<sup>[85]</sup>. Um diese Beobachtung weiterhin zu untersuchen, sollte im nächsten Schritt die Temperaturabhängigkeit betrachtet werden:

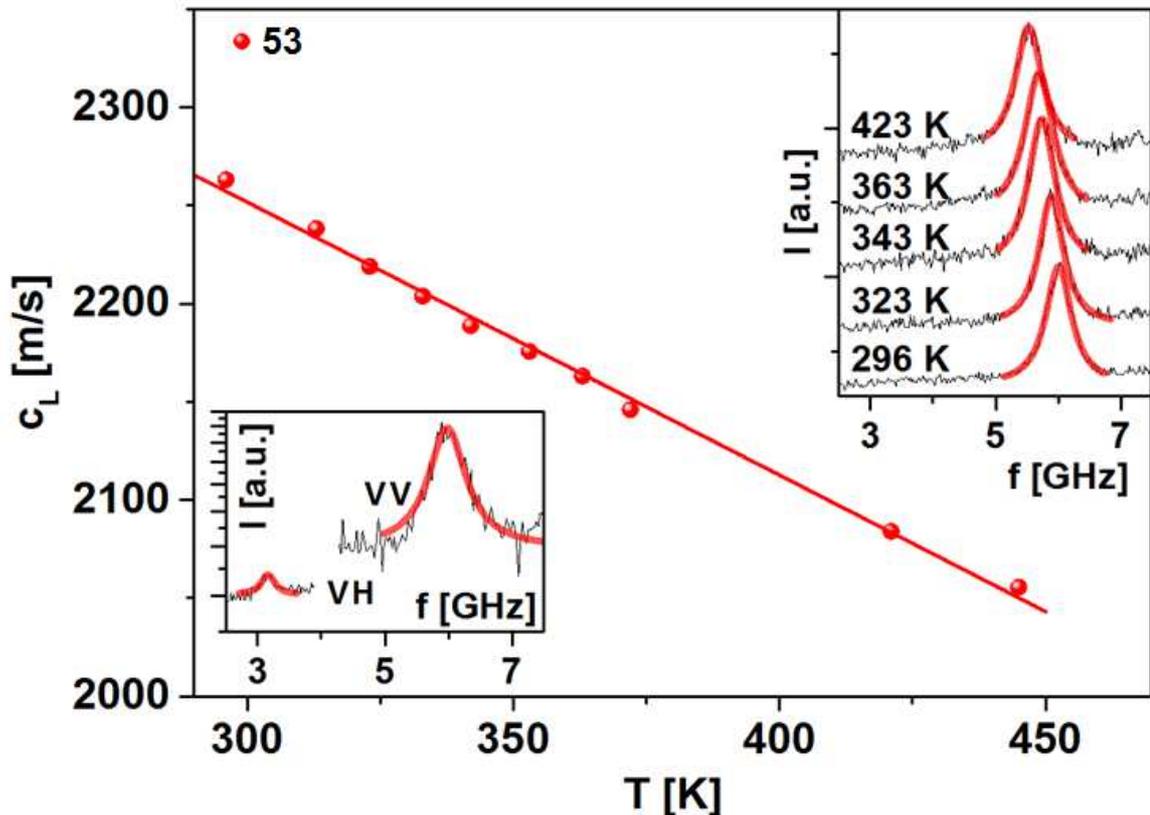


Abbildung 115: BLS-Spektrum von **53**

**53** zeigt hierbei eine konstante Steigung  $(\partial c_L / \partial T)_P = -1.45$  m/sK und ist über den gesamten untersuchten Temperaturbereich in einem glasartigen Zustand. Die Messtechnik ist auf 450 K limitiert, bis zu dieser Temperatur konnte jedoch kein Übergang von Glas zu Flüssigkeit gemessen werden. Um den Glaspunkt einer solchen Struktur auf einen messbaren Bereich herabzusetzen, wurde folgende Überlegung gemacht: Es musste ein Weg gefunden werden, wie die supramolekulare Packung eine größere Dichte erhält und gleichzeitig die thermische Volumenexpansion größer wird, die für den Übergang verantwortlich ist. Gleichzeitig sollte die Aggregation in Lösung herabgesetzt werden. Aus den genannten Aspekten wurden vier weitere *tert*-Butylgruppen in die Peripherie von **53** eingeführt. Während bei der Synthese von **53** ein entsprechendes Benzaldehydderivat für die Darstellung des Triarylpyrliumsalzes verwendet werden konnte, gestaltete sich die Synthese für das vierfach *tert*-Butylsubstituierte Pyrliumsalz **55** als größere Herausforderung:

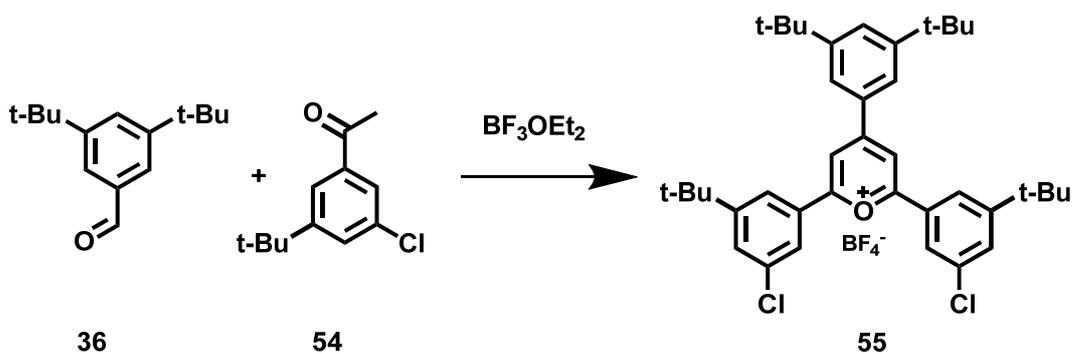


Abbildung 116: Synthese des vierfach *tert*-butylsubstituierten Pyryliumsalzes 55

Benzolderivate mit drei verschiedenen *meta*-Substituenten zu realisieren, wie es bei 54 der Fall ist, bedarf einer mehrstufigen Syntheseroute:

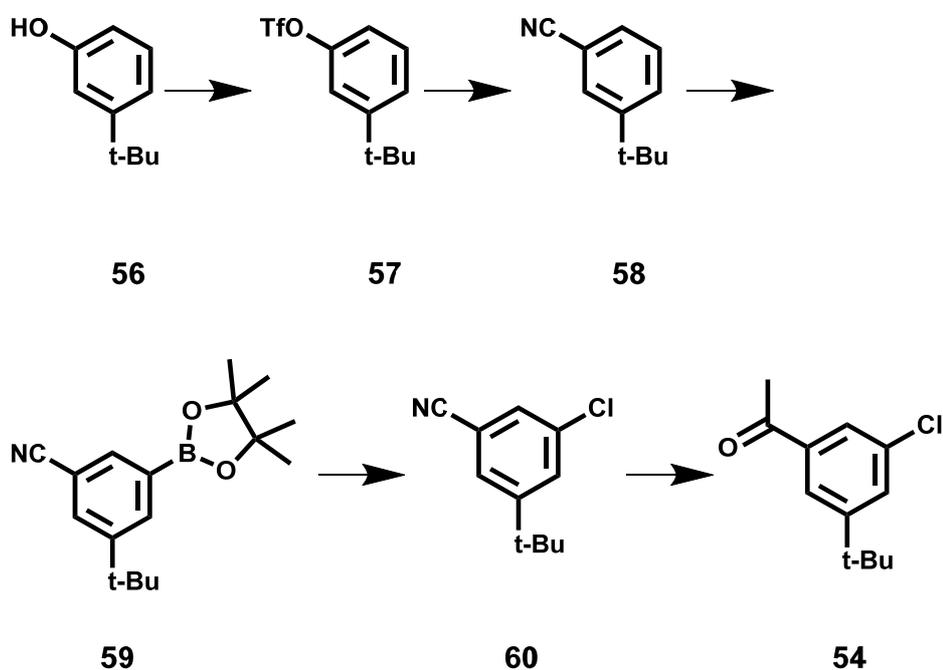
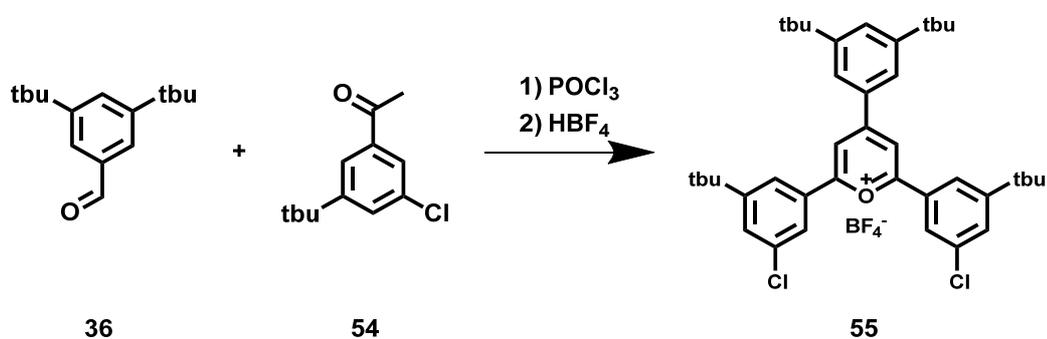


Abbildung 117: Syntheseroute zu Acetophenon 54

3-*tert*-Butylphenol **56** wurde durch Deprotonierung mit Pyridin und anschließende Behandlung mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid zu Triflat **57** umgesetzt. Die palladiumkatalysierte Substitution der Triflatabgangsgruppe durch Cyanid ergab in guter Ausbeute Nitril **58**. Um in der verbleibenden *meta*-Position einen Pinacolboronsäureester einzuführen, wurde **58** unter inerter Atmosphäre zusammen mit einem Überschuss Bispinacolatodiboron in Cyclohexan gelöst. Als Katalysator wurde (1,5-Cyclooctadien)(Methoxy)Iridium(I) als Dimer verwendet. Nach 24-stündiger Reaktion bei 80 °C und anschließender säulenchromatographischer Aufreinigung konnte **59** in guter Ausbeute erhalten werden. Die anschließende Substitution des Boronsäureesters durch Chlor wurde mittels Kupferchlorid in einem

Gemisch aus Methanol, THF und Wasser in einem Druckgefäß bei 110 °C durchgeführt. Auf diesem Weg konnte Chlorbenzol **60** erhalten werden, dessen Nitrilfunktion im letzten Schritt mittels Methylgrignard-Verbindung in das entsprechende Acetophenonderivat **54** überführt wurde. So konnte über eine fünfstufige Sequenz das gewünschte *tert*-Butylacetophenon **54** erhalten werden. Wie in Abb. 130 gezeigt, wurde ein Äquivalent 3,5-Bis(*tert*-butyl)benzaldehyd **36** mit dem *tert*-Butylacetophenon **54** unter lewissauren Bedingungen umgesetzt. Es stellte sich jedoch heraus, dass unter diesen Bedingungen nicht das gewünschte Produkt **55** erhalten werden konnte. Alternativ wurde versucht, das Pyryliumsalz auf folgendem Weg zu erhalten:



**Abbildung 118: Alternative Reaktionsbedingungen für Triarylpyryliumsalz 55**

Dazu wurden beide Edukte im stöchiometrischen Verhältnis von 1:2 bei 60 °C für mehrere Stunden in Phosphorylchlorid gerührt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand in Ethanol gelöst und dann Tetrafluorborsäure zugegeben, bis ein brauner Niederschlag ausfiel. Dieser wurde abfiltriert und untersucht, wobei sich herausstellte, dass es sich um den geöffneten Heterozyklus handelte. Dieser Ausfäll-Vorgang wurde nun so oft wiederholt, bis ein hellgelber Feststoff ausfiel. Dieser konnte dann eindeutig mittels Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie als **55** identifiziert werden. Es folgte die Kondensation mit Dicarboxylat **46** (Abbildung 133). Wie schon bei dem vierfach *tert*-Butyl-substituierten Vorläufermolekül zuvor konnte eine Kristallstruktur gemessen werden: Im Gegensatz zu Vorläufer **53**, der nur *tert*-Butylgruppen an den terminalen Phenyleneinheiten trug, weist dieser eine perfekte C<sub>2</sub>-Symmetrie auf (Abbildung 134).

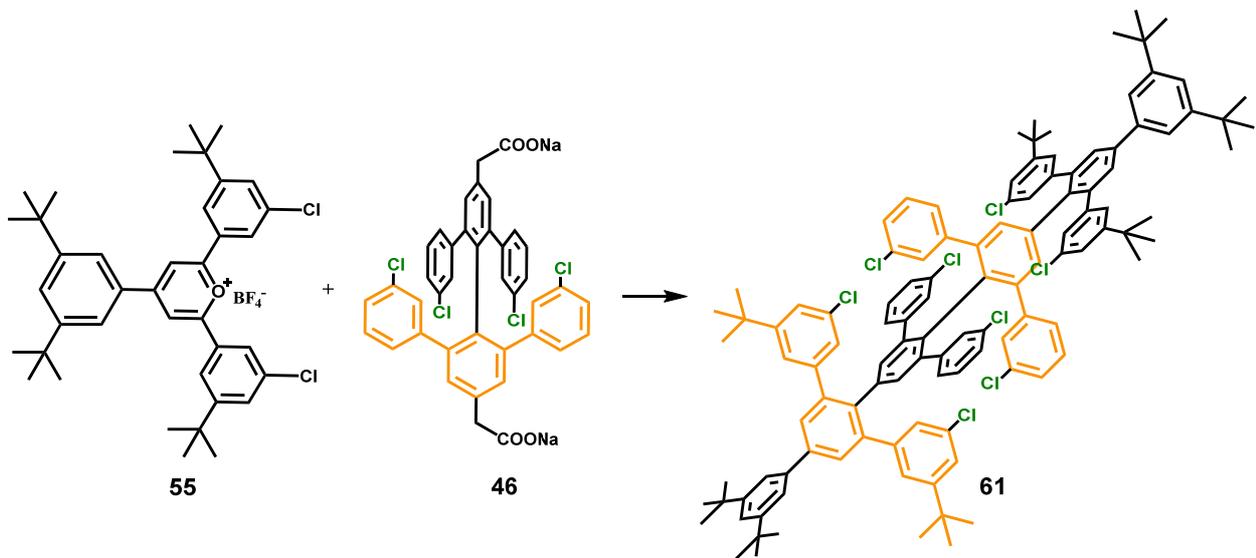


Abbildung 119: Kondensation von Triarylpyryliumsalz 55 und Dicarboxylat 46 zu Octa(*m*-chlorphenyl)sexiphenyl 61

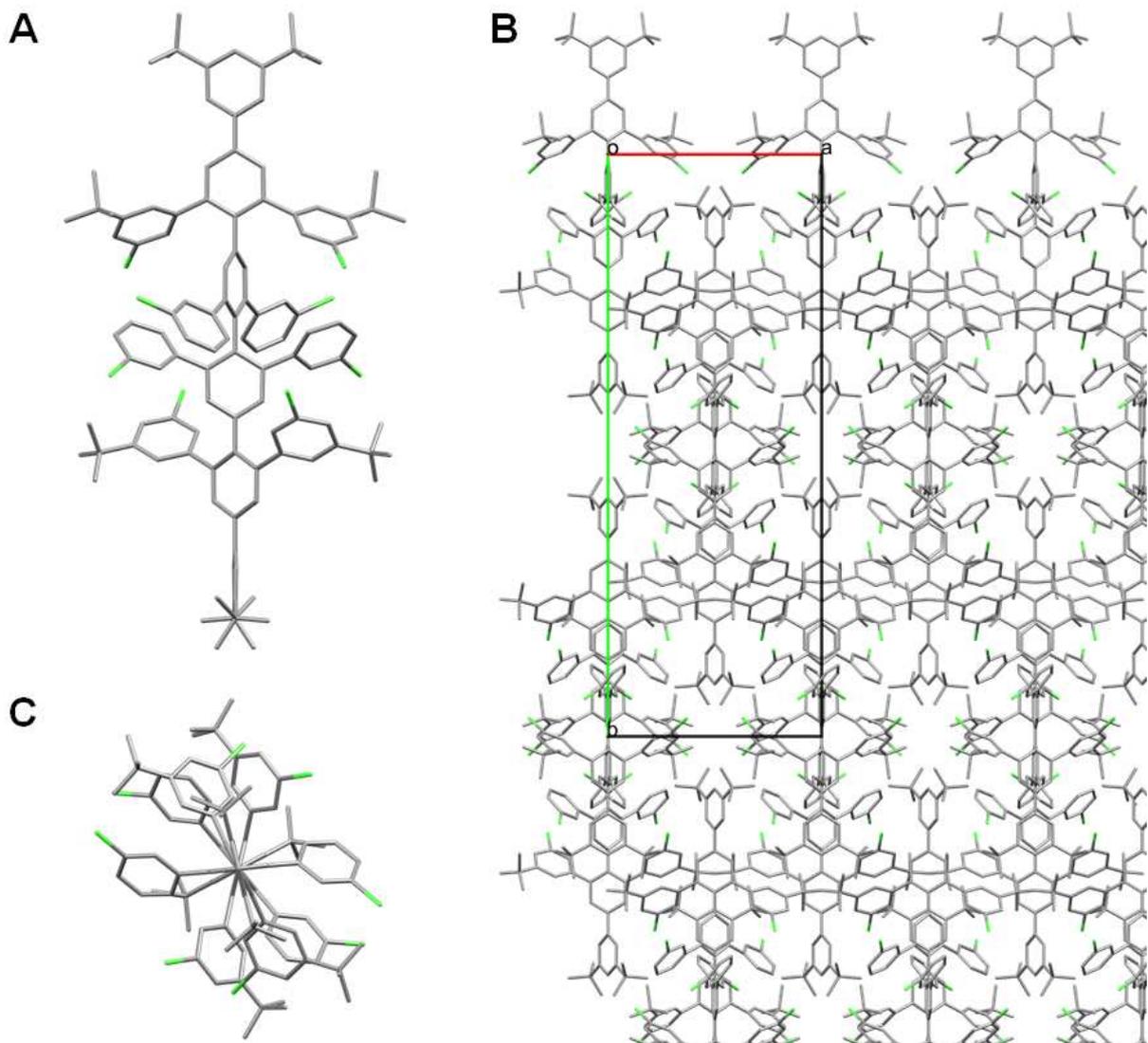
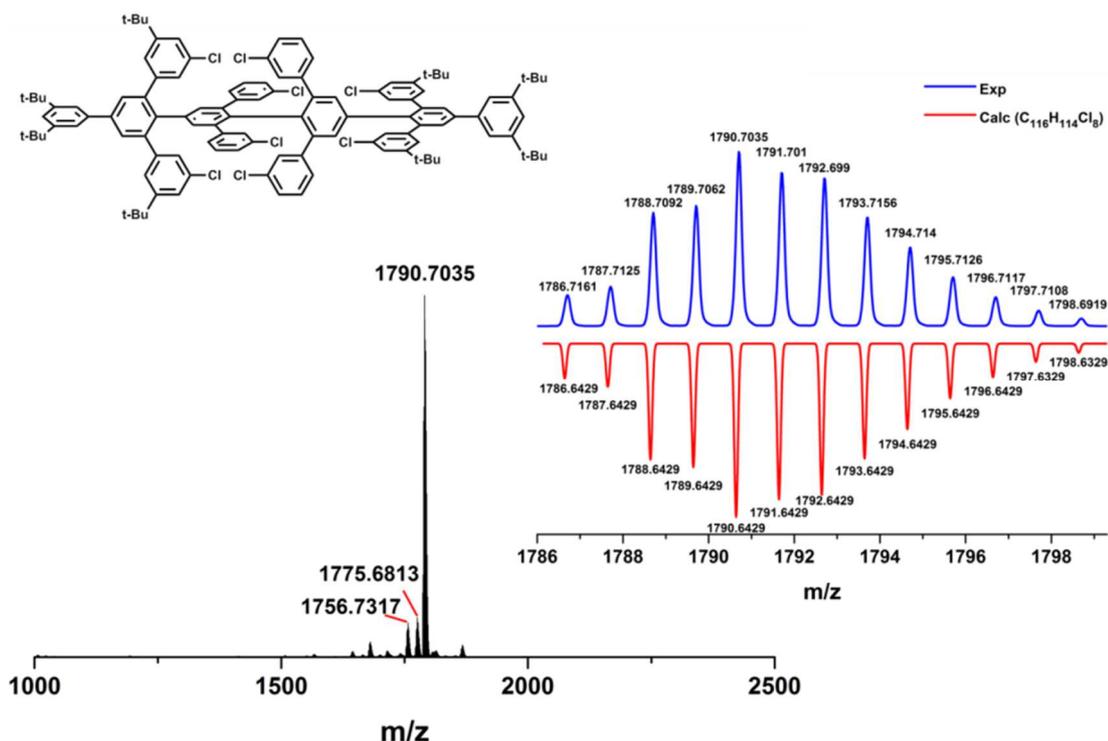


Abbildung 120: Kristallstruktur von Octa(*m*-chlorphenyl)sexiphenyl 61

Die peripheren *tert*-Butylgruppen verursachen gleichzeitig eine Packung geringerer Dichte, da der Platzanspruch deutlich größer geworden ist. Dadurch bilden sich Kanäle entlang der *c*-Achse aus (deutlich erkennbar in Abb. 134 B). Auch hier stehen die *m*-Chlorphenyleneinheiten so in räumlicher Nähe zueinander, dass eine C-C-Bindungsknüpfung kein Problem darstellen sollte. Bestätigt werden konnte die erfolgreiche Synthese des Octa-*tert*-butyl Vorläufers **61** des Weiteren mittels MALDI-ToF-Spektrometrie (Abb. 135). In dem hochaufgelösten Spektrum ist eindeutig das Produktsignal bei 1790.70 zu erkennen. Der Vergleich der experimentellen Isotopenverteilung (blau) mit der auf Grundlage der elementaren Zusammensetzung berechneten (rot) zeigt, dass beide in Intensitätsverhältnis und Masse-zu-Ladungs-Verhältnis übereinstimmen. Die Signale bei 1775.68 und 1756.73 können dem Verlust von *tert*-Butylgruppen zugeschrieben werden, der durch die hohe Laserintensität, die zur Ionisierung solch großer Moleküle von Nöten ist, zustande kommt.



**Abbildung 121:** Hoch aufgelöstes MALDI-ToF-Spektrum des achtfach *tert*-Butyl-substituierten Octa(*m*-chlorphenylen)sexiphenyls **61**

Um die finale Struktur **62** zu erhalten, wurde die Halogenverbindung bei einer Verdünnung von  $10^{-5}$  mol/l mit entsprechendem Überschuss an Katalysator und Ligand in THF unter Mikrowellenbestrahlung 30 Minuten lang erhitzt. Danach wurde in Methanol und Salzsäure ausgefällt und der Rückstand mehrfach mit einem Gemisch aus Methanol und THF gewaschen.

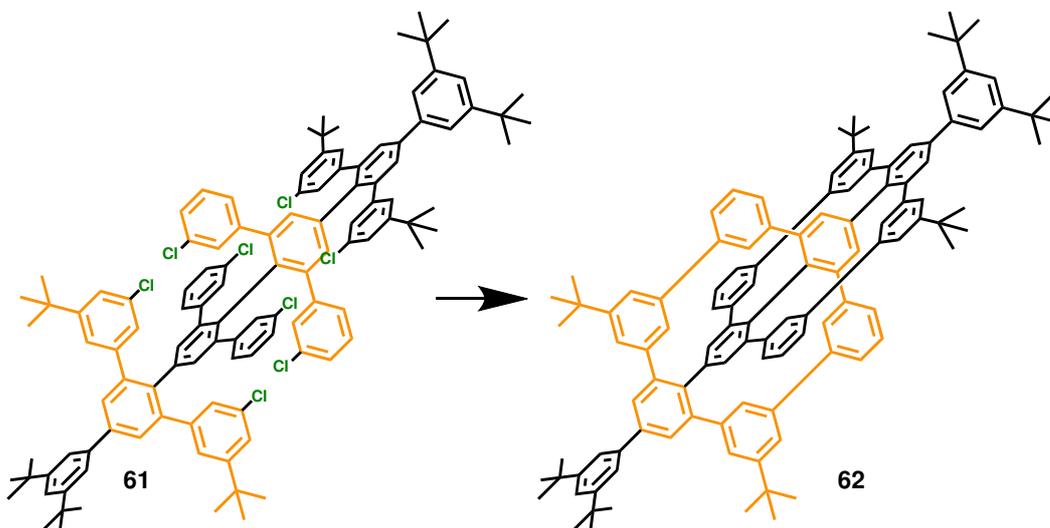


Abbildung 122: Finale intramolekulare Yamamoto-Kupplung von 61

Im MALDI-ToF-Spektrum konnte zunächst nur ein Gemisch aus unvollständig geschlossenen Spezies beobachtet werden. Durch die zusätzlichen *tert*-Butylgruppen an den äußeren *m*-Chlorphenyleinheiten ist die sterische Hinderung bzw. die Rotationsbarriere dieses Phenylrestes anscheinend so hoch, dass die Reaktionszeit zu gering war.

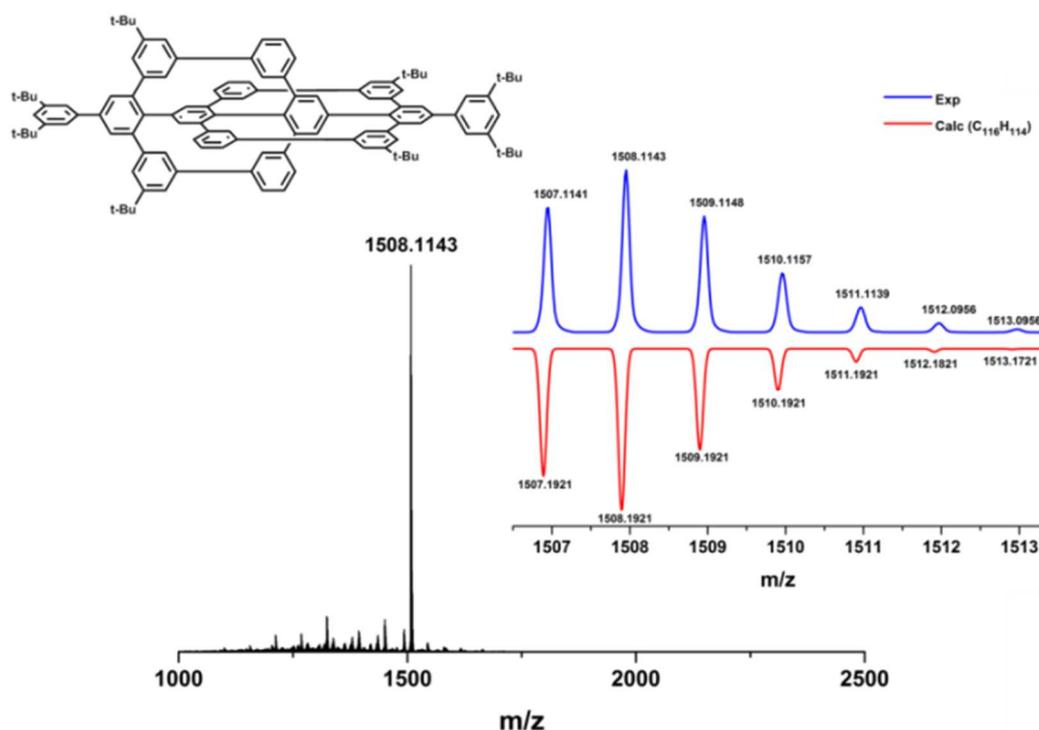
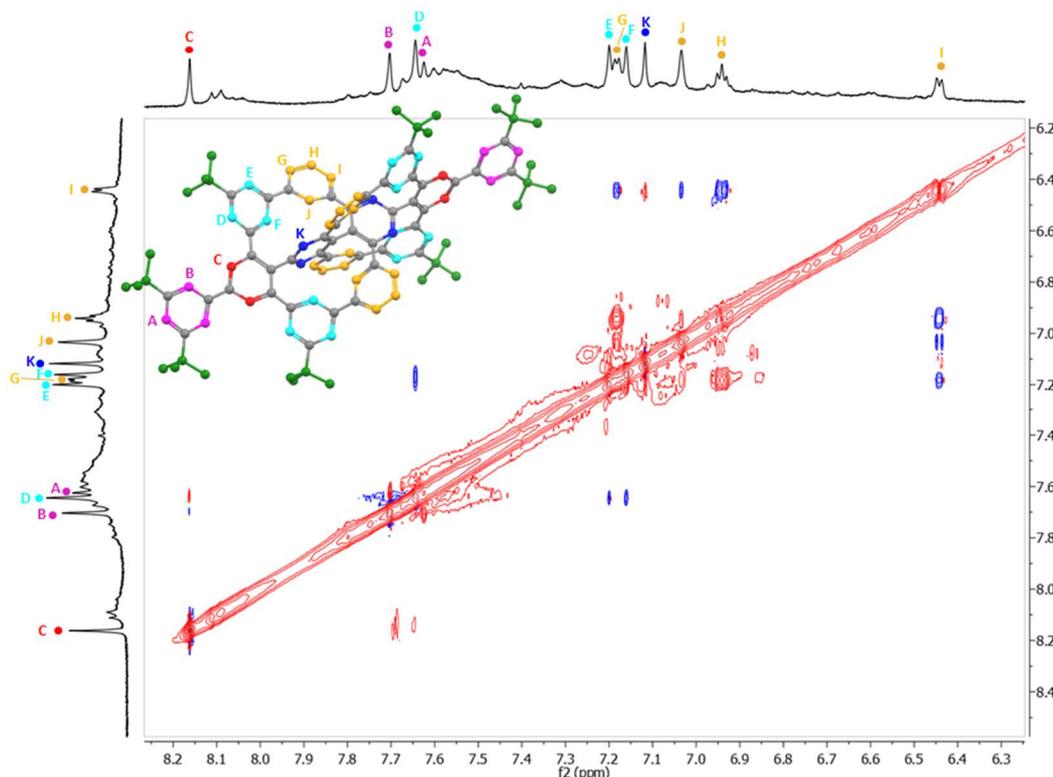


Abbildung 123: Hoch aufgelöstes MALDI-ToF-Spektrum des achtfach *tert*-Butylsubstituierten verketteten Cyclohexa-*meta*-phenylens 62

Aus diesem Grund wurde die Reaktion unter gleichbleibenden Bedingungen durchgeführt, lediglich die Reaktionszeit wurde auf 24 Stunden erhöht. Nach

Ausfällen und Waschen wurde erneut ein MALDI-ToF-Spektrum von **62** aufgenommen, welches in Abbildung 137 zu sehen ist. Das intensivste Signal des hochaufgelösten Spektrums bei 1508.11 gehört zur achtfach *tert*-Butyl-substituierten, vollständig geschlossenen Spezies **62**, und auch die Isotopenverteilung stimmt bis auf eine Abweichung um wenige ppm mit der berechneten überein (Abb. 137, rote Linie). Der Strukturbeweis kann ein weiteres Mal mittels zweidimensionaler  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -NOESY-NMR-Spektroskopie erbracht werden:



**Abbildung 124:** T<sub>2</sub>-gefiltertes  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -NOESY-NMR-Spektrum der achtfach *tert*-butylsubstituierten Struktur **52**

Durch das Einführen der zusätzlichen *tert*-Butylgruppen ergeben sich fünf verschiedene Signalsets für fünf Phyleneinheiten mit verschiedener chemischer Umgebung. Durch die zusätzliche *meta*-Substitution sind insgesamt acht Singulets, zwei Dupletts und ein Triplett zu erwarten. Exakt diese Signale finden sich als hochaufgelöste Signale auf dem breiten Hintergrundrauschen wieder. Bereits hier ist zu erkennen, dass das Rauschen zwar immer noch vorhanden ist, aber deutlich geringer als bei den anderen Substitutionsmustern ist. Der Aggregationsgrad scheint deutlich geringer zu sein, und die Idee, durch zusätzlich in die Peripherie eingebrachte Substituenten eine geringere Tendenz zur Aggregation zu erhalten, war offensichtlich erfolgreich. Es wurden sämtliche Protonenkorrelationen untersucht:

Tabelle 4: Protonenkorrelationen der achtfach *tert*-butylsubstituierten schaufelradförmigen Struktur 62

Proton	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
A		⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗
B	⊗		✓	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗
C	⊗	✓		✓	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗
D	⊗	⊗	✓		✓	✓	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗
E	⊗	⊗	⊗	✓		✓	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗
F	⊗	⊗	⊗	✓	✓		⊗	⊗	⊗	⊗	✓
G	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗		✓	✓	✓	⊗
H	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	✓		✓	⊗	⊗
I	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	✓	✓		✓	⊗
J	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	✓	⊗	✓		⊗
K	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	✓	⊗	⊗	⊗	⊗	

Betrachtet man beispielsweise Proton C (rot), so sollte eine räumliche Korrelation mit Proton B (lila) und Proton D (türkis) zu erkennen sein. Genau diese ist im Spektrum und in der dazugehörigen Korrelationstabelle wiederzufinden. Auch die restlichen Korrelationen stimmen mit denen überein, die man auf Grund der optimierten Struktur erwarten würde (Abbildung 138). Um einen weiteren Einblick zu erhalten, ob die Aggregation bei diesem Molekül tatsächlich geringer ist und kleinere Nanostrukturen als bei **53** entstehen, wurde mittels Lichtstreuung erneut der hydrodynamische Radius über die Diffusion bestimmt. Die bei verschiedenen Konzentrationen aufgenommene Relaxationsfunktion ist im Folgenden dargestellt:

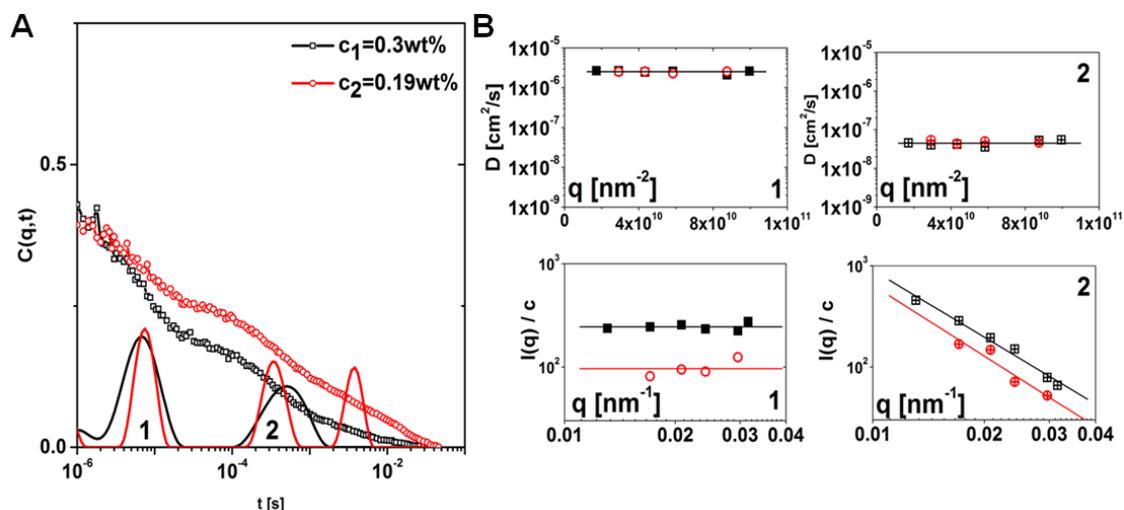


Abbildung 125: DLS-Resultate für das achtfach *tert*-Butylsubstituierte verkettete Cyclohexa-*meta*-phenylen 62

Auch bei diesem Graphen sind mehrere Populationen zu erkennen (Abb. 139 A, markiert mit **1** und **2**), wobei Population **1** einen schnellen Prozess beschreibt und Population **2** einen um den Faktor zehn langsameren Prozess. Vergleicht man die Geschwindigkeit des schnellen Prozesses mit der von Struktur **53**, so ist zu erkennen, dass er bedeutend schneller ist und zu Molekülen mit geringerem hydrodynamischen Radius gehört. Der experimentell ermittelte Diffusionskoeffizient (Abb. 139 B, obere Reihe) erlaubt es, die Dimension der Struktur mittels zwei verschiedener Modellansätze zu berechnen<sup>[86]</sup>. Einerseits kann vereinfacht davon ausgegangen werden, dass es sich bei einem einzelnen Molekül von **62** um einen Zylinder handelt. Nimmt man den Diffusionskoeffizienten und setzt entweder die Länge L des Zylinders oder den Radius R fest, so kann man folgendermaßen vorgehen:

Das Verhältnis aus der Länge L und des Radius R sei als

$$X = \frac{L}{R}$$

und der Diffusionskoeffizient als

$$D = \frac{k_B T}{3\pi\eta L} \log[X]$$

definiert. Setzt man nun alle vorhandenen Größen in die Gleichung ein und löst entsprechend nach der Länge L (bzw. des Radius R) auf, so erhält man einen Zylinder der Länge L = 3 nm und R = 0.6 nm. Andererseits kann man ein Rotationsellipsoid als Modell zu Rate ziehen: Das Verhältnis aus großer Halbachse b und kleiner Halbachse a sei definiert als

$$R = \frac{b}{a}$$

und der Translations-Diffusionskoeffizient nach Perrin als

$$D_{\text{trans}} = \frac{kT}{6\pi\eta a} G.$$

G ist dabei ein Reibungsfaktor, der definiert ist als

$$G = N * \left[ \frac{1}{\sqrt{1 - R^2}} * \log \left[ \frac{1 + \sqrt{1 + R^2}}{R} \right] \right].$$

Setzt man zunächst eine der Halbachsen ein und setzt dann alle Größen in die Gleichung für  $D_{\text{trans}}$  ein, so erhält man nach Auflösen nach  $a$  (bzw.  $b$ ) eine große Halbachse von 1.5 nm und eine kleine Halbachse von 0.7 nm. Die berechnete Länge und Breite eines einzelnen Moleküls von **62** betragen  $L=2.8$  nm und  $d=1.2$  nm. Beide Modelle liegen sehr nahe an der eigentlichen (berechneten) Größe des Einzelmoleküls, und es kann gesagt werden, dass Population **1** tatsächlich aus einzelnen Molekülen besteht. Die Stapelung bzw. das intermolekulare Ineinandergreifen wird eindeutig durch die zusätzlichen peripheren Substituenten unterdrückt und die Formation von Aggregaten reduziert. Um nun zu untersuchen, ob bei dieser Struktur im Festkörper der Glaspunkt innerhalb des bei der Messung verwendeten Temperaturbereichs liegt, wurde erneut ein BLS-Spektrum aufgenommen:

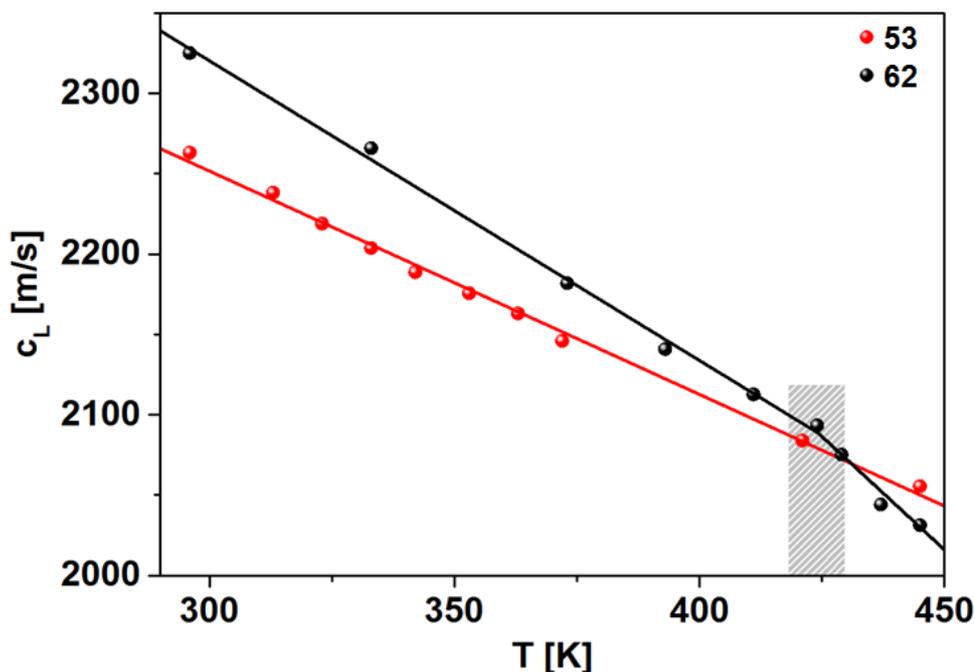


Abbildung 126: Vergleich der temperaturabhängigen longitudinalen Schallgeschwindigkeiten von 53 und 62

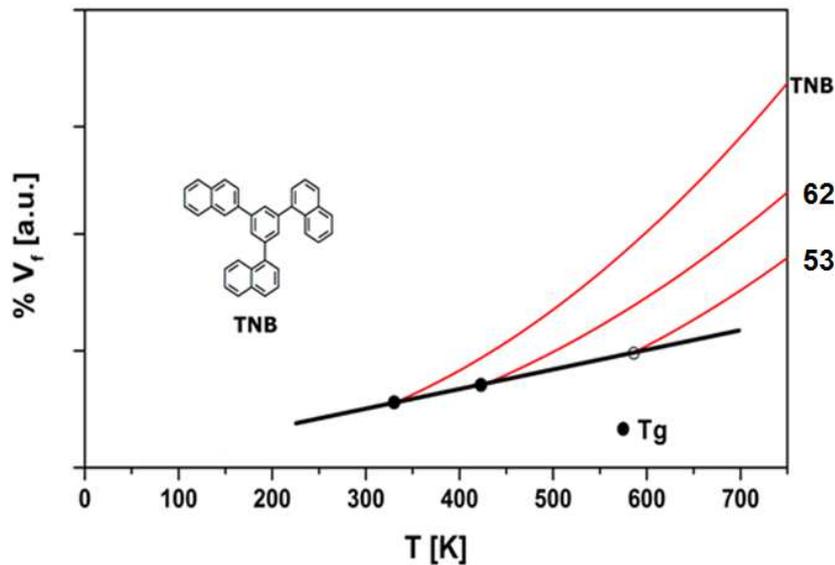
In diesem Fall sind bei der Temperaturabhängigkeit der longitudinalen Schallgeschwindigkeit  $c_L$  von **62** eindeutig zwei verschiedene Steigungen zu

erkennen (Abb. 143, schwarze Linie). Unterhalb des Glaspunktes (in grau markiert) beträgt  $(\partial c_L/\partial T)_P$  -1.8 m/sK, oberhalb des Glaspunktes (bei 425 K) beträgt  $(\partial c_L/\partial T)_P$  -2.9 m/sK. Der Glaspunkt beschreibt dabei den Übergang vom glasartigen Zustand des Systems zur Flüssigkeit und ist in diesem Fall mit 152 °C relativ hoch.

Solch hohe Glasübergangstemperaturen wurden bisher für ähnliche Strukturen nicht dokumentiert. Ähnliche Strukturen bedeuten in diesem Fall Moleküle mit möglichst vielen Benzolringen auf engem Raum, die durch  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen Aggregate bilden. Ein Präzedenzfall ist das 1,3-Bis-(1-naphthyl)-5-(2-naphthyl)benzol (TNB), welcher im weiteren Verlauf näher beschrieben wird<sup>[85c]</sup>. Um die Größenordnung etwas besser einordnen zu können und  $T_g$  von **53** anzunähern, soll das Modell der thermischen Volumenexpansion herangezogen werden, da genau dieses Phänomen für Phasenübergänge verantwortlich ist. Der Zustand eines Materials hängt davon ab, wie viel frei verfügbarer Platz in einer dichtesten Molekülpackung vorhanden ist. Dieser freie Platz kann als potentiell komprimierbares „freies“ Volumen angesehen werden. Das Volumen eines Festkörpers kann in ein freies Volumen  $V_f$  und ein „festes“ Volumen  $V_0$ , welches nicht weiter komprimierbar ist, unterteilt werden und ergibt in der Summe ein Gesamtvolumen  $V$ .

$V_f=V-V_0$  ist das Volumen, welches Phasenübergänge thermisch kontrolliert. Die Schallgeschwindigkeitsdaten können nun dafür verwendet werden, um die relative Volumenausdehnung in **53** und **62** anzunähern<sup>[87]</sup>. Die Steigung im Graphen in Abbildung 140 ( $(\partial c_L/\partial T)_P = \alpha V(\partial c_L/\partial V)_T$ ) ist proportional zum thermischen Expansionskoeffizienten  $\alpha = (1/V)(\partial V/\partial T)_P$  des Materials. Für das glasartige Molekül **62** ist  $(\partial c_L/\partial T)_P$  ca. 20 % höher als für **53**. Dies bedeutet eine stärkere Abnehmrate des totalen freien Volumens  $V_f = V-V_0$  mit der Temperatur unter der Annahme, dass  $(\partial c_L/\partial V)_T$ , für beide Materialien gleich ist. Über dem Glaspunkt ist  $(\partial c_L/\partial T)_P$  nur für **62** verfügbar und damit das partielle freie Volumen  $V_f/V \approx (\alpha_l - \alpha_g)T$ . Die Indizes „l“ und „g“ des Expansionskoeffizienten beschreiben den flüssigen bzw. den glasartigen Zustand. Wegen des experimentell nicht verfügbaren Glaspunktes von **53** soll die Dimension, in der dieser liegt, angenähert werden, indem der bekannte molekulare Glasbildner TNB zum Vergleich herangezogen wird<sup>[88]</sup>. Dies ist möglich, da er ebenfalls eine dreidimensionale Packung aus benzolreichen Strukturen bildet und bereits BLS-Daten über dieses Molekül bekannt sind. Der Glaspunkt ist für dieses Molekül mit  $T_g = 60$  °C deutlich unter dem von **62** und es ergibt sich eine partielle freie Volumenänderung von  $15 \cdot 10^{-4}$  1/K. Die partielle freie Volumenänderung von **62**

liegt mit  $6 \cdot 10^{-4} \text{ 1/K}$  deutlich niedriger. Trägt man  $V_f/V$  nun schematisch gegen die Temperatur auf, so ergeben sich für Trinaphtylbenzol und **62** folgende Graphen:



**Abbildung 127:** Schematische Darstellung der Volumenänderung mit der Temperatur von Trinaphtylbenzol und **62**, bzw. Extrapolation des Glasübergangs von **53**

Die untere rote Kurve repräsentiert das angenäherte Verhalten von **53**, da diese Struktur eine höhere Dichte und eine noch geringere Volumenänderung mit sich bringen sollte. Die Glaspunkte liegen auf der schwarzen Linie. Der Glaspunkt von **53** liegt noch viel höher, als der von Struktur **62**, da die thermische Volumenexpansion auf Grund der engeren, stabileren Packung viel geringer sein sollte. Diese Packung kann nur bei höheren Temperaturen im Bereich von 600 °C verloren gehen, was dann dem Übergang von Glas zur Flüssigkeit entspricht. Gläser können in der Praxis nicht oberhalb von  $T_g$  verwendet werden. Sind glasartige Strukturen Temperaturschwankungen ausgesetzt, deren Spitzenwert über  $T_g$  liegt, entstehen bei Abkühlung spröde Domänen<sup>[89]</sup>. Aus diesem Grund stellt  $T_g$  die theoretische Maximaltemperatur eines solchen Materials dar. Struktur **53** hat somit einen sehr großen Temperaturbereich, indem das Material als Festkörper stabil ist.

## Kapitel 3.1 Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass eine Reihe dreidimensionaler Moleküle mit möglichst vielen Benzolringen auf engstem Raum geschaffen werden konnte. Darüber hinaus ist nicht nur intramolekular eine enge Packung zu beobachten, sondern auch bei der Bildung supramolekularer Überstrukturen. Es konnten praktisch spannungsfreie, strukturell komplexe und thermisch stabile ineinander verkettete Cyclohexa-*meta*-phenylene hergestellt werden, die auf einem Polyphenylengrundgerüst aufgebaut sind.

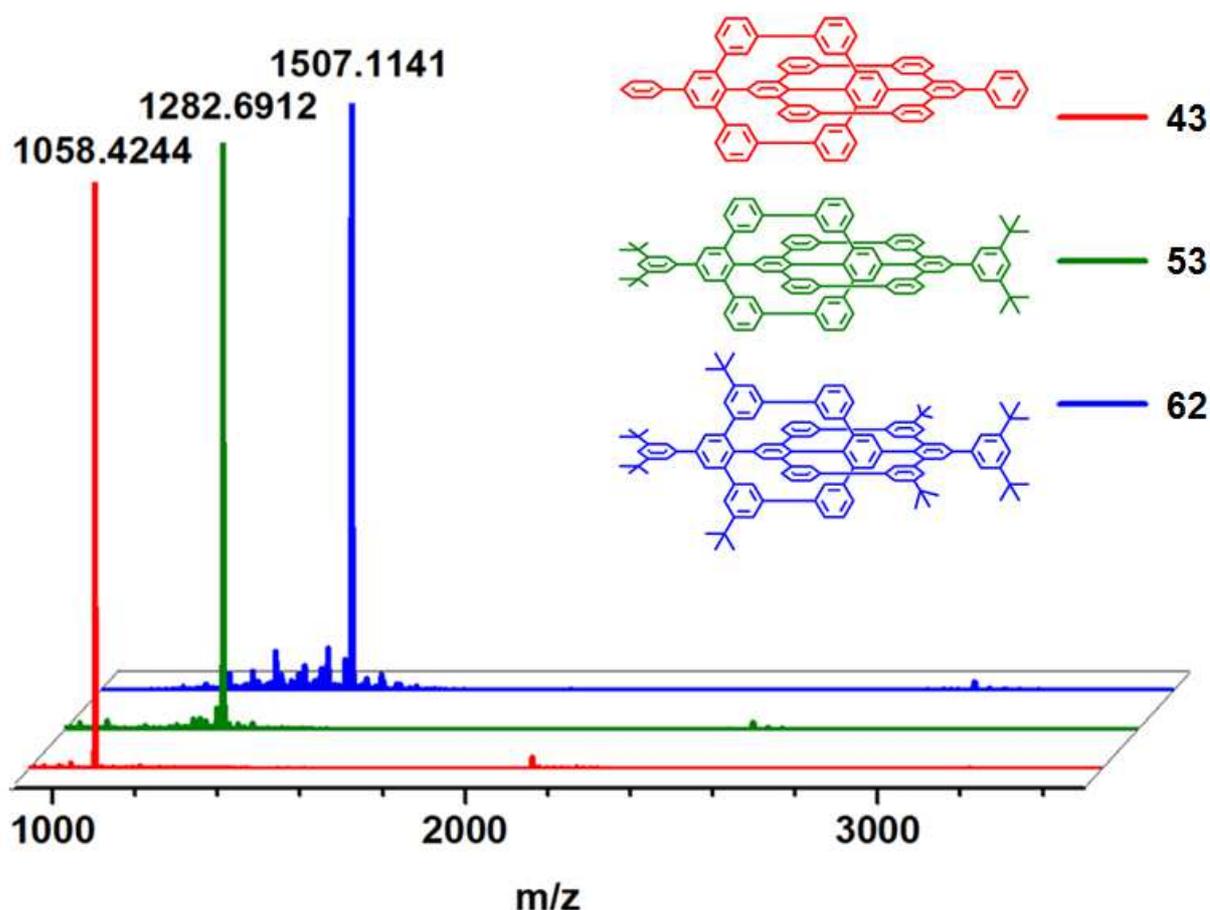


Abbildung 128: Übersicht der drei ineinander verketteten Cyclohexa-*meta*-phenylene

Aufgebaut werden konnte das unsubstituierte Analog **43** über die Zyklisierung eines entsprechenden Halogenvorläufers. Das finale Molekül besteht ausschließlich aus Benzolringen, die in einem den Catenanen verwandten Motiv als Teil von zwei orthogonal zueinanderstehenden Cyclohexa-*meta*-phenylen Einheiten verknüpft sind. Ein molekularer Strukturbeweis konnte zwar durch spektroskopische Daten erbracht werden, eine Kristallstruktur war jedoch nicht messbar. Um zu untersuchen, wieso dies nicht möglich war, wurde im Umkehrschluss gefolgert, dass es sich um ein

amorphes Material handeln musste. Um dieses Verhalten näher zu erforschen, wurde zunächst ein besser lösliches Analog mit vier *tert*-Butylgruppen (**53**) hergestellt und es konnte mittels DLS und BLS herausgefunden werden, dass das Material sowohl in Lösung als auch im Festkörper supramolekulare Nanostrukturen bildet. Um die Aggregation in Lösung zu unterbinden und ein Material zu erhalten, welches einen messbar tieferen Glaspunkt hat, wurde die Peripherie mittels weiterer Substituenten blockiert. So konnte herausgefunden werden, dass beide Strukturen amorphe Gläser sind. Während **62** einen Glasübergang im gemessenen Temperaturbereich zeigte, besaß **53** auf Grund der geringeren Volumenexpansion einen viel höheren extrapolierten Glaspunkt. Beide Strukturen besitzen eine viel geringere Volumenexpansion als vergleichbare aromatische Strukturen, wie das zum Vergleich herangezogene TNB. Diese enge Packung der supramolekularen Strukturen ist exemplarisch für eine stückweise Strukturformation von supramolekularen Strukturen hervorgehend aus einem geschickten molekularen Design und öffnet die Tür zu einer neuen Art von Kohlenstoffreichen Molekülen. Wird die Dichte der Packung an Benzolringen im Einzelmolekül im Vergleich zu den gezeigten Strukturen erhöht bzw. verringert, so kann damit einhergehend die Glasktemperatur verändert werden. So ist es möglich, durch kleine Veränderungen am Molekül die Materialeigenschaften zu beeinflussen, sodass organische Gläser mit maßgeschneiderten Eigenschaften hergestellt werden können.

## VI. Experimentalteil

### 5.1 Allgemeine Bedingungen und Informationen

#### 5.1.1 Lösungsmittel und Chemikalien

Alle kommerziell erworbenen Chemikalien und Lösungsmittel wurden, insofern nicht anders angegeben, ohne weitere Aufreinigung bei den gezeigten Synthesen verwendet. LDA wurde aus Diisopropylamin und *n*-Butyllithium frisch *in situ* hergestellt.

#### 5.1.2 Inertgas

Bei allen Reaktionen unter Schutzgasatmosphäre wurde Argon UN 1006 und Stickstoff von der Firma „Westfalen AG“ verwendet. Alle Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen wurden vor Zugabe des Katalysators mit Argon durchgespült, um Sauerstoff auszutreiben. Yamamoto-Kupplungen wurden in der Glovebox unter Stickstoffatmosphäre angesetzt.

#### 5.1.3 Chromatographie

Zur präparativen Säulenchromatographie wurde Kieselgel der Firma Macherey Nagel GmbH und Co. KG verwendet. Es wurde Kieselgel 60 M (Flash-Kieselgel mit Partikeldurchmessern von 0,04-0,063mm) und Kieselgel 60 (Partikel-durchmesser: 0,063 mm-0,2mm) auf die Trennsäulen gegeben. Dünnschichtchromatographische (DC) Analysen wurden mit 4,5 x 7,5 cm großen DC-Karten der Sorte ALUGRAM SIL G/UV254 (0,2 mm Kieselgel mit Fluoreszenzindikator von der Firma Machery Nagel GmbH und Co. KG) durchgeführt. Die Präparative Recycling-Gelpermeationschromatographie (GPC) wurde mit einem HPLC-System der Firma Shimadzu mit einer 1HH-Säule (Trennbereich 0-1000 g/mol) durchgeführt.

#### 5.1.4 Mikrowellenreaktionen

Reaktionen in der Mikrowelle wurden mit einer Maschine der Firma CEM (Discover-SP w/activent 909155) realisiert.

## 5.2 Analytische-Messmethoden

### 5.2.1 Massenspektrometrie

Feld-desorptions-Ionisations-MS (FD) wurde an einem Gerät des Typs VG-Instruments ZAB-2SE-FPD gemessen.

Hochaufgelöste Massen (HR-MALDI-TOF) 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 sogenannte „variable temperature unit“ eingestellt. <sup>13</sup>C-Messungen wurden bei 4096 Übergängen mit einem sogenannten J-modifizierten Spinecho gemessen.

Die zweidimensionalen NOESY-Experimente wurden mit einem 5 mm QXI <sup>1</sup>H- <sup>13</sup>C/ <sup>15</sup>N/ <sup>19</sup>F/D z-Gradienten mit einem Bruker Avance700 Spektrometer mit Avance III System gemessen. Für die entsprechenden <sup>1</sup>H NMR Messungen wurden 1024 Übergänge mit einem 14 µs dauernden 90°-Puls und einer Spektralweite von 13000 Hz (18 ppm) mit einer Zyklen-Verzögerung von 3 s gemessen. Um das breite Hintergrundsignal zu unterdrücken, wurde eine T<sub>2</sub>-gefilterte Einproton-Messung verwendet (unter Verwendung einer Carr-Purcell-Meiboom-Gill-Sequenz mit einer Echozeit von 32 ms). Die Temperatur wurde bei 25 °C gehalten und es wurde mit einer Standard-Methanol-Probe kalibriert. Für die 2D-NOESY Experimente wurde dann eine Spektralweite von 7000 Hz (10 ppm) in beide Dimensionen (f<sub>1</sub> and f<sub>2</sub>) verwendet und die Relaxations-Verzögerungszeit auf 1.3 s gesetzt. Die T<sub>2</sub>-gefilterte Sequenz wurde dann für die Auswertung der Spektren verwendet.

### **5.2.3 Elementaranalysen**

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

### **5.2.4 Optische Spektroskopie**

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

IR-Spektren wurden an einem Nicolet 730 FT-IR-Spektrometer gekoppelt mit einem Thermo-Nicolet Continuum Infrarotmikroskop und einem gekühlten MCT-Detektor (77K) mit ATR-Setup gemessen. Die Proben wurden als Feststoff auf den Diamant gegeben und mit einem Stempel angedrückt. Messungen bei Raumtemperatur mit einer Scanzahl von 128 wurden für jede Probe gemessen und dann der Hintergrund subtrahiert.

### **5.2.5 Kristallstrukturanalyse**

Alle Einkristalle wurden an einem Gerät des Typs Bruker APEX II Diffraktometer unter monochromatischer Graphit-Mo-K $\alpha$ -Strahlung durch Dr. Dieter Schollmeyer vermessen. Alle Strukturen wurden über direkte Methoden mit SIR-97 aufgelöst und via full-matrix-least-squares Technik gegen F $_2$  (SHELXL-97) verfeinert. Die Intensitäten der Signale wurden über Lorentz- und Polarisierungseffekte korrigiert. Alle erhaltenen Kristallstrukturen wurden über Mercury 3.9 graphisch visualisiert

### **5.2.6 STM-Visualisierung und NC-AFM-Aufnahmen**

Alle hier beschriebenen Messungen wurden in Kooperation mit Roman Fasel am EMPA in Zürich durchgeführt. Für alle STM-Aufnahmen wurde eine gesättigte Lösung der Probe ( $c \ll 2.0 \cdot 10^{-4} \text{M}$ ) in 1,2,4-Trichlorbenzol von Sigma-Aldrich verwendet. Alle STM-Experimente wurden bei Raumtemperatur unter Verwendung

eines Geräts des Typs PicoLE (Agilent) im Konstanten-Strom Modus durchgeführt. 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 durch eine „Scanning Probe Image Processor“-Software Drift-korrigiert.

Alle NC-AFM-Experimente wurden bei niedrigen Temperaturen unter Ultrahochvakuumbedingungen durchgeführt ( $10^{-11}$  mbar). AFM-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 und dann 15 min bei 500 °C ausgeheizt wurde. Zur Sublimation der Moleküle und deren Polymerisation und Planarisierung wurde in mehreren Stufen die Temperatur erhöht (pro Stufe ca. 15 min). 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.

### 5.2.7 Schmelzpunktbestimmung

Schmelzpunkte wurden mit Hilfe eines „Büchi Hot Stage“ Gerätes gemessen und unkorrigiert verwendet.

### 5.2.8 DLS-Messungen

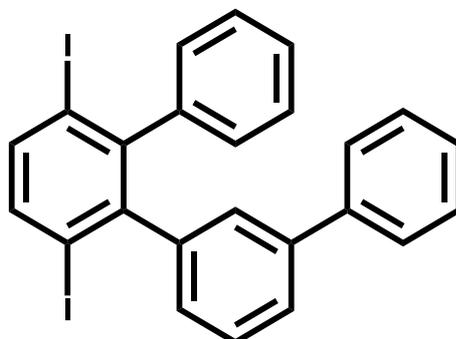
Alle DLS-Messungen wurden in Kooperation mit George Fytas am IESL in Heraklion, Kreta durchgeführt. Zur Messung der dynamischen Lichtstreuung wurde die polarisierte Intensitäts-Autokorrelation  $G(q,t)$  mit einem ALV-5000 Digitalkorrelator bei verschiedenen Streuvektoren  $q$  aufgenommen. Die gemessene Feldautokorrelation  $C(q,t) = (G(q,t)-1)^{1/2}$  wurde durch eine inverse Laplace Transformation ausgewertet, um die resultierenden Relaxationsprozesse darzustellen. Die charakteristischen Relaxationsraten und -intensitäten, die zu den individuellen Prozessen gehörten, wurden als Funktion von  $q$  untersucht, um ihre Identifikation zu erleichtern.

### 5.2.9 Brillouin Lichtstreuungs-Messungen

Alle BLS-Messungen wurden in Kooperation mit George Fytas am MPIP Mainz durchgeführt. Für die BLS-Experimente wurden die polarisierten (VV) und unpolarisierten (VH) BLS-Spektren durch ein „Tandem six-pass Fabry-Perot Interferometer“ bei verschiedenen Phononwellenlängen gemessen. Die longitudinalen ( $c_L$ ) und transversalen ( $c_T$ ) Schallgeschwindigkeiten wurden aus den jeweiligen polarisierten (VV) und unpolarisierten (VH) BLS-Spektren erhalten

## 5.3 Synthese

### 3',6'-Diod-1,1':2',1'':3'',1'''-quaterphenyl (1)



[1,1':2',1'':3'',1'''-Quaterphenyl]-3',6'-diylbis(trimethylsilan) (**5**) (0,10 g, 0.22 mmol, 1 Äq) wurde in 30 ml trockenem Dichlormethan gelöst und unter Argonatmosphäre auf 0° gekühlt. Nun wurde unter Lichtausschluss tropfenweise eine 0.5 M Lösung aus Iodmonochlorid in Dichlormethan (1 ml, 0.08 g, 0.51 mmol, 2.3 Äq) so zugegeben, dass die Innentemperatur 5 °C nicht überschritten wurde. Es wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, die Reaktion mit einer gesättigten Natriumsulfitlösung abgebrochen und mit Dichlormethan mehrmals ausgeschüttelt. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abrotiert. Das Reaktionsgemisch wurde auf Silika adsorbiert und säulenchromatographisch mit einem Lösungsmittelgemisch aus Hexan und Dichlormethan 8:1 als Eluent aufgetrennt. Nach Umkristallisieren in Ethanol konnte das Produkt als farbloser Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 0.08 g (78 %)

Schmelzpunkt: 138 °C

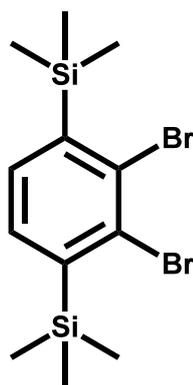
<sup>1</sup>H NMR (700 MHz, Tetrachloroethane-*d*<sub>2</sub>) δ 7.66 (s, 2H), 7.47 – 7.38 (m, 4H), 7.36 – 7.29 (m, 2H), 7.26 – 7.07 (m, 5H), 7.01 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 6.94 (dd, *J* = 14.4, 7.7 Hz, 2H).

<sup>13</sup>C NMR (176 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>) δ 146.85, 146.65, 144.24, 143.97, 140.75, 139.85, 139.57, 129.70, 129.61, 128.87, 128.72, 128.50, 128.07, 127.72, 127.59, 127.46, 127.29, 127.05, 125.88, 100.98.

HR-MALDI-ToF-MS (positiv): m/z berechnet für  $C_{24}H_{16}I_2 [M]^+$  557.93, gefunden 557.92

Elementaranalyse berechnet für  $C_{24}H_{16}I_2$ : C: 51.6 %, H: 2.9 %, gefunden: C: 51.4 %, H: 3.0 %

### (2,3-Dibrom-1,4-phenylen)bis(trimethylsilan) (3)



In einem 250 ml Rundhalskolben wurden unter Argon 50 ml trockenes THF unter Rühren auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Es wurde *n*-Butyllithium (5.6 M in Hexan, 15.13 ml, 84.78 mmol, 2 Äq) zügig hinzugegeben und dann Diisopropylamin (11.92 ml, 84.78 mmol, 2 Äq) langsam zugetropft. Es wurde eine weitere Stunde bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt und die frisch angesetzte Lithiumdiisopropylamidlösung tropfenweise zu einer  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  kalten Lösung aus 1,2-Dibrombenzol (10.00 g, 42.39 mmol, 1 Äq) und Trimethylsilylchlorid (10.79 ml, 84.78 mmol, 2 Äq) in 50 ml trockenem THF gegeben. Das resultierende Reaktionsgemisch wurde eine weitere Stunde bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt und dann 50 ml verdünnte Schwefelsäure zur Beendigung der Reaktion zugegeben. Es wurde mit Diethylether extrahiert, die organische Phase mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel bis zur Trockne abdestilliert. Der Rückstand wurde mit 30 ml eines 1:1-Gemischs aus Aceton und Methanol versetzt und über Nacht in den Kühlschrank gestellt, sodass ein farbloser, kristalliner Feststoff ausfiel. Es wurde abfiltriert und das Filtrat erneut zum Kristallisieren gekühlt, sodass nach mehrmaligem Wiederholen des Vorgangs 9.98 g des Produktes isoliert werden konnten.

Ausbeute: 9.98 g (62 %)

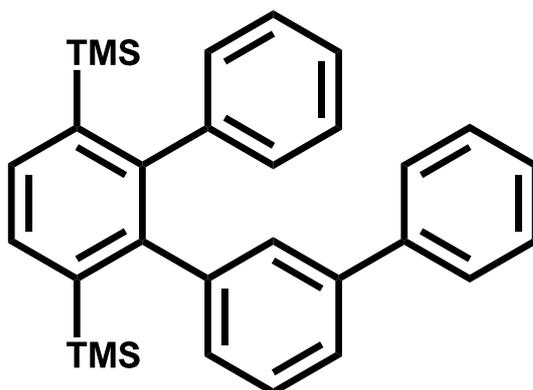
Schmelzpunkt:  $72\text{ }^{\circ}\text{C}$

$^1\text{H}$  NMR (700 MHz, Methylenechlorid- $d_2$ )  $\delta$  7.36 (s, 2H), 0.40 (s, 18H).

$^{13}\text{C}$  NMR (176 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  147.43, 135.68, 134.79, 0.90.

Alle spektroskopischen Daten waren im Einklang mit der Literatur. <sup>[90]</sup>

[1,1':2',1'':3'',1'''-Quaterphenyl]-3',6'-diylbis(trimethylsilan) (5)



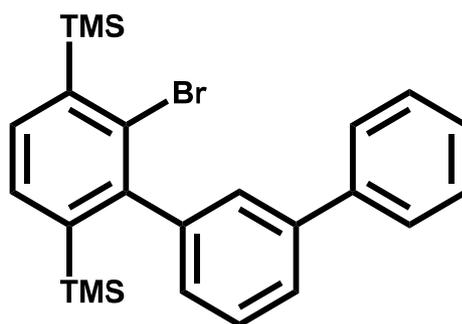
(6-Brom-[1,1':3',1''-terphenyl]-2,5-diyl)bis(trimethylsilan) (**6**) (0.74 g, 1.63 mmol, 1 Äq), Phenylboronsäure (0.79 g, 6.53 mmol, 4 Äq), wasserfreies Kaliumphosphat (2.08 g, 9.79 mmol, 6 Äq) sowie Tri-*tert*-butylphosphin-tetrafluoroborat (0.16 g, 0.54 mmol, 0.33 Äq) wurden in einem 100 ml Zweihalskolben vorgelegt, in 50 ml trockenem Toluol suspendiert und unter kräftigem Rühren 30 Minuten mit Argon entgast. Es wurde Tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0) (0.22 g, 0.24 mmol, 0.15 Äq) hinzugegeben, weitere 30 Minuten mit Argon entgast und dann 24 h auf 110°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel abdestilliert und das Reaktionsgemisch mit Ethylacetat und Wasser ausgeschüttelt, die organische Phase separiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Der Rückstand wurde auf Silika adsorbiert und mit Hexan als Eluent säulenchromatographisch aufgetrennt. Nach Umkristallisieren in Ethanol konnte das Produkt als farbloses Öl isoliert werden.

Ausbeute: 0.61 g (83 %)

$^1\text{H}$  NMR (700 MHz, Methylenchlorid- $d_2$ )  $\delta$  7.70 (s, 2H), 7.50 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2H), 7.44 (dd,  $J = 14.3, 8.1$  Hz, 2H), 7.40 – 7.34 (m, 2H), 7.28 – 7.21 (m, 2H), 7.20 – 7.10 (m, 4H), 7.04 (d,  $J = 7.1$  Hz, 2H), 0.00 (s, 18H)

$^{13}\text{C}$  NMR (176 MHz, Methylenchlorid- $d_2$ )  $\delta$  132.69, 132.66, 131.14, 131.02, 130.02, 129.83, 128.64, 127.24, 127.11, 126.83, 126.80, 126.70, 126.18, 124.75, 0.3

**(6-Brom-[1,1':3',1''-terphenyl]-2,5-diyl)bis(trimethylsilan) (6)**



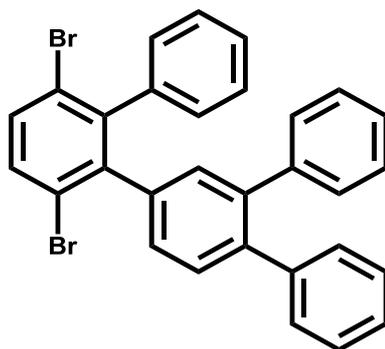
In einem 250 ml Dreihalskolben wurden (2,3-Dibrom-1,4-phenylen)bis(trimethylsilan) (**3**) (1.00 g, 2.63 mmol, 1 Äq) sowie 2-Biphenylboronsäure (0.52 g, 2.63 mmol, 1 Äq) vorgelegt und dann in 100 ml Dioxan gelöst. Es wurde eine 2 M Kaliumcarbonatlösung (2.18 g, 15.78 mmol, 6 Äq, 7.9 ml) hinzugegeben und unter kräftigem Rühren 30 Minuten mit Argon entgast. Es wurde Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (0.46 g, 0.39 mmol, 0.15 Äq) hinzugegeben und weitere 30 Minuten mit Argon entgast. Danach wurde für 24h auf 100 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel abdestilliert und mit Dichlormethan und Wasser mehrmals ausgeschüttelt, die organische Phase separiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Reaktionsgemisch wurde auf Silika adsorbiert und dann mittels Säulenchromatographie mit Hexan als Eluent aufgetrennt, sodass das Produkt als farbloses Öl erhalten werden konnte.

Ausbeute: 0.74 g (62 %)

$^1\text{H}$  NMR (700 MHz, Methylenchlorid- $d_2$ )  $\delta$  7.77 – 7.64 (m, 3H), 7.64 – 7.59 (m, 1H), 7.57 – 7.44 (m, 5H), 7.39 (t,  $J$  = 8.0 Hz, 1H), 7.21 (t,  $J$  = 8.0 Hz, 1H), 0.46 (s, 9H), 0.00 (s, 9H)

$^{13}\text{C}$  NMR (176 MHz, Methylenchlorid- $d_2$ )  $\delta$  148.78, 144.17, 143.62, 143.53, 141.35, 140.89, 135.19, 133.18, 129.81, 129.66, 129.37, 128.75, 127.96, 127.52, 126.65, 0.56, 0.00

### 3',6'-Dibrom-4''-phenyl-1,1':2',1'':3'',1'''-quaterphenyl (7)



(4''-Phenyl-[1,1':2',1'':3'',1'''-quaterphenyl]-3',6'-diyl)bis(trimethylsilan) (**9**) (0,10 g, 0.19 mmol, 1 Äq) wurde in 30 ml trockenem Dichlormethan gelöst und unter Argonatmosphäre auf 0° gekühlt. Nun wurde unter Lichtausschluss Brom (0.03 ml, 0.57 mmol, 3 Äq) so langsam zugegeben, dass die Innentemperatur 5 °C nicht überschritten wurde. Es wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, die Reaktion mit einer gesättigten Natriumsulfitlösung terminiert und mit Dichlormethan mehrmals ausgeschüttelt. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abrotiert. Das Reaktionsgemisch wurde auf Silika adsorbiert und säulenchromatographisch mit einem Lösungsmittelgemisch aus Hexan und Dichlormethan 8:1 als Eluent aufgetrennt. Nach Umkristallisieren in Ethanol konnte das Produkt als farbloser Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 0.07 g (72 %)

Schmelzpunkt: 84 °C

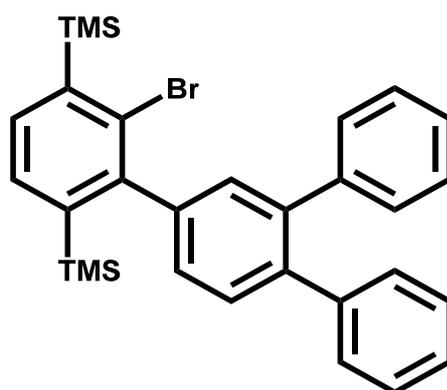
$^1\text{H}$  NMR (700 MHz, Tetrachloroethane- $d_2$ )  $\delta$  7.35 – 7.27 (m, 2H), 7.24 – 7.00 (m, 15H), 6.96 (s, 1H), 6.91 – 6.76 (m, 2H)

$^{13}\text{C}$  NMR (176 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ )  $\delta$  146.87, 146.61, 144.28, 143.99, 139.83, 139.62, 138.22, 133.48, 132.48, 129.79, 129.61, 128.86, 128.23, 128.14, 127.77, 127.62, 127.31, 126.58, 126.19, 126.17, 125.72, 125.51, 121.31, 120.95

HR-MALDI-ToF-MS (positiv):  $m/z$  berechnet für  $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{Br}_2$   $[\text{M}]^+$  537.99, gefunden 537.99

Elementaranalyse berechnet für  $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{Br}_2$ : C: 66.7 %, H: 3.7 %, gefunden: C: 66.4 %, H: 3.4 %

**(6-Brom-4'-phenyl-[1,1':3,1''-terphenyl]-2,5-diyl)bis(trimethylsilan) (8)**



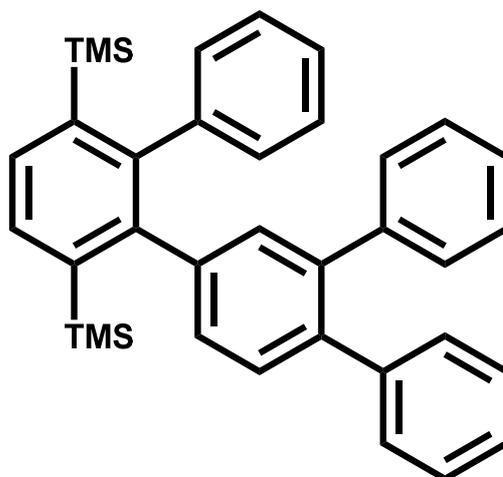
In einem 250 ml Dreihalskolben wurden (2,3-Dibrom-1,4-phenylen)bis(trimethylsilan) (**3**) (1.00 g, 2.63 mmol, 1 Äq) sowie [1,1':2',1''-Terphenyl]-4'-ylboronsäure (0.72 g, 2.63 mmol, 1 Äq) vorgelegt und dann in 100 ml Dioxan gelöst. Es wurde eine zwei molare Kaliumcarbonatlösung (2.18 g, 15.78 mmol, 6 Äq, 7.9 ml) hinzugegeben und unter kräftigem Rühren 30 Minuten mit Argon entgast. Es wurde Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (0.46 g, 0.39 mmol, 0.15 Äq) hinzugegeben und weitere 30 Minuten mit Argon entgast. Danach wurde für 24h auf 100 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel abdestilliert und mit Dichlormethan und Wasser mehrmals ausgeschüttelt, die organische Phase separiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Reaktionsgemisch wurde auf Silika adsorbiert und dann mittels Säulenchromatographie mit Hexan als Eluent aufgetrennt und in Ethanol umkristallisiert, sodass das Produkt als farbloses Öl erhalten werden konnte.

Ausbeute: 0.67 g (48 %)

$^1\text{H}$  NMR (700 MHz, Tetrachlorethan- $d_2$ )  $\delta$  7.54 (dd,  $J = 7.5, 2.6$  Hz, 1H), 7.46 (dd,  $J = 8.2, 2.2$  Hz, 1H), 7.42 (dd,  $J = 6.2, 3.6$  Hz, 1H), 7.31 – 7.07 (m, 12H), 0.41 (s, 9H), -0.01 (d,  $J = 2.7$  Hz, 9H)

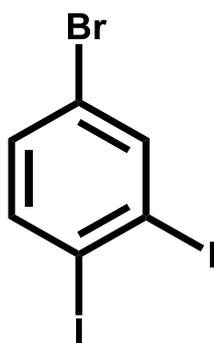
$^{13}\text{C}$  NMR (176 MHz, Tetrachlorethan- $d_2$ )  $\delta$  147.85, 143.06, 142.89, 142.20, 141.43, 141.29, 139.65, 139.50, 134.68, 132.92, 132.59, 130.08, 129.99, 129.92, 129.23, 127.96, 126.54, 0.47, 0.01

(4''-Phenyl-[1,1':2',1'':3'',1'''-quaterphenyl]-3',6'-diyl)bis(trimethylsilan) (9)



(6-Brom-4'-phenyl-[1,1':3',1''-terphenyl]-2,5-diyl)bis(trimethylsilan) (**8**) (0.67 g, 1.26 mmol, 1 Äq), Phenylboronsäure (0.62 g, 5.06 mmol, 4 Äq), wasserfreies Kaliumphosphat (1.61 g, 7.6 mmol, 6 Äq) sowie Triterthbutylphosphintetrafluoroborat (0.12 g, 0.42 mmol, 0.33 Äq) wurden in einem 100 ml Zweihalskolben vorgelegt, in 40 ml trockenem Toluol suspendiert und unter kräftigem Rühren 30 Minuten mit Argon entgast. Es wurde Tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0) (0.17 g, 0.19 mmol, 0.15 Äq) hinzugegeben, weitere 30 Minuten mit Argon entgast und dann 24 h auf 110°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel abdestilliert und das Reaktionsgemisch mit Ethylacetat und Wasser ausgeschüttelt, die organische Phase separiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Der Rückstand wurde auf Silika adsorbiert und mit Hexan als Eluent säulenchromatographisch grob aufgetrennt. Es blieb ein farbloses Öl zurück, das ohne weitere Aufreinigung weiter verwendet wurde.

#### 4-Brom-1,2-diiodbenzol (11)



Zu einer auf 0° gekühlten Lösung von 5-Brom-2-iodanilin (10.00 g, 33.57 mmol, 1 Äq) in konzentrierter Salzsäure (80 ml) wurde tropfenweise eine Lösung von Natriumnitrit (2.78 g, 40.28 mmol, 1.2 Äq) in 15 ml Wasser gegeben. Es wurde zwei Stunden bei 0° gerührt, das Diazoniumsalz zu einer Lösung von Kaliumiodid (55.72 g, 335.66 mmol, 10 Äq) in 500 ml Wasser getropft und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde mit einer wässrigen Natriumsulfitlösung beendet und das Gemisch mit Dichlormethan extrahiert. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, gefiltert und das Lösungsmittel entfernt. Der feste Rückstand wurde mit Hexan als Eluent säulenchromatographisch aufgereinigt, sodass das Produkt als farblose Kristalle isoliert werden konnte.

Ausbeute: 7.55 g (55 %)

Schmelzpunkt: 39 °C

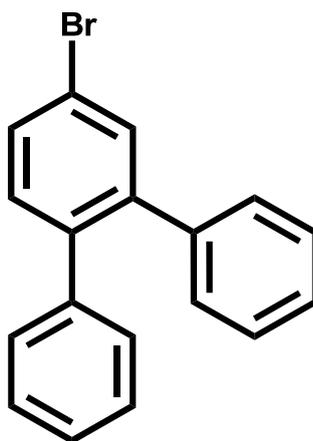
$^1\text{H}$  NMR (700 MHz, Methylenchlorid- $d_2$ )  $\delta$  7.95 (s, 1H), 7.64 (dd,  $J = 8.6, 2.1$  Hz, 1H), 7.11 (dd,  $J = 8.6, 2.1$  Hz, 1H).

$^{13}\text{C}$  NMR (176 MHz, Methylenchlorid- $d_2$ )  $\delta$  141.42, 140.30, 132.50, 122.28, 108.68, 106.05.

HR-MALDI-ToF-MS (positiv):  $m/z$  berechnet für  $\text{C}_6\text{H}_3\text{BrI}_2$   $[\text{M}]^+$  407.75, gefunden 407.74

Elementaranalyse berechnet für  $\text{C}_6\text{H}_3\text{BrI}_2$ : C: 17.6 %, H: 0.7 %, gefunden: C: 17.5 %, H: 0.7 %

### 4'-Brom-1,1':2',1''-terphenyl (13)



4-Brom-1,2-diiodbenzol (**11**) (5.00 g, 12.23 mmol, 1 Äq) und Phenylboronsäure (1.5 g, 12.23 mmol, 1 Äq) wurden in einen 250 ml Dreihalskolben gegeben, in 150 ml DMSO suspendiert und 30 Minuten mit Argon entgast. Es wurde eine 2 M wässrige Natriumhydrogencarbonatlösung (17 ml, 3.13 g, 37.19 mmol, 3 Äq) hinzugegeben und nochmals 15 Minuten entgast. Es wurde Bis(diphenylphosphin)ferrocen]palladium(II)dichlorid (0.45 g, 0.61 mmol, 0.1 Äq) hinzugegeben und für 24h auf 65 °C erhitzt.

Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde mit Ethylacetat ausgeschüttelt, die organische Phase separiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Nachdem das Reaktionsgemisch auf Silika adsorbiert wurde, konnte das monosubstituierte Zwischenprodukt säulenchromatographisch mit Hexan als Eluent als farbloses Öl isoliert werden. Um die zweite Phenyleneinheit an die verbleibende Iodposition zu bekommen, wurde mit denselben Bedingungen die Suzuki-Kupplung ein weiteres Mal angesetzt, sodass das Produkt erhalten werden konnte.

Ausbeute: 2.12 g (56 % über zwei Schritte)

Schmelzpunkt: 97 °C

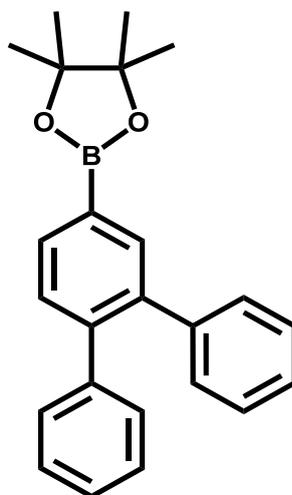
$^1\text{H}$  NMR (700 MHz, Methylenchlorid- $d_2$ )  $\delta$  7.47 (d,  $J = 12.7$  Hz, 2H), 7.27 – 6.96 (m, 11H).

$^{13}\text{C}$  NMR (176 MHz, Methylenchlorid- $d_2$ )  $\delta$  142.55, 140.46, 140.25, 139.63, 133.22, 132.15, 130.33, 129.69, 127.95, 126.97, 126.77, 121.16.

HR-MALDI-ToF-MS (positiv): m/z berechnet für  $C_{18}H_{13}Br$   $[M]^+$  308.02, gefunden 308.02

Elementaranalyse berechnet für  $C_{18}H_{13}Br$ : C: 69.1 %, H: 4.2 %, gefunden: C: 68.1 %, H: 4.5 %

## 2-([1,1':2',1''-terphenyl]-4'-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (14)



4'-Brom-1,1':2',1''-terphenyl (**13**) (2.00 g, 6.47 mmol, 1 Äq) wurde in 75 ml trockenem THF gelöst und bei einer Temperatur von  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  n-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 4.85 ml, 0.49 g, 7.76 mmol, 1.2 Äq) mit Hilfe einer Spritzenpumpe so langsam zugetropft, dass die Innentemperatur nicht über  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  stieg. Nach einer Stunde Rühren bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (2.05 g, 11.00 mmol, 1.7 Äq) in einer Portion zugegeben und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von Wasser beendet und das Reaktionsgemisch mit Diethylether mehrmals extrahiert. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel auf wenige mL eingeeengt und dann durch Zugabe von Wasser/Ethanol ausgefällt. Das Produkt konnte als farbloser Feststoff abfiltriert werden und wurde im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.12 g (92 %)

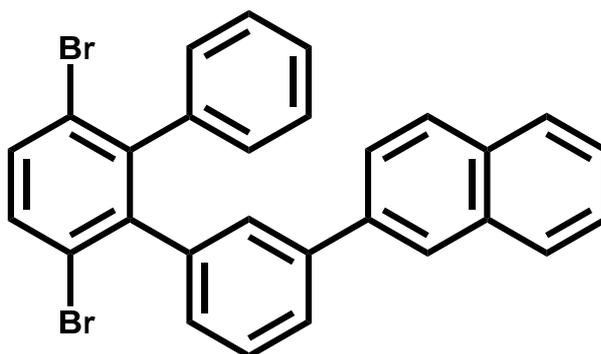
Schmelzpunkt:  $173\text{ }^{\circ}\text{C}$

$^1\text{H}$  NMR (700 MHz, Tetrachlorethan- $d_2$ )  $\delta$  7.87 – 7.78 (m, 2H), 7.44 (d,  $J = 7.3\text{ Hz}$ , 1H), 7.24 – 7.18 (m, 5H), 7.15 (d,  $J = 6.3\text{ Hz}$ , 4H), 1.34 (s, 12H).

$^{13}\text{C}$  NMR (176 MHz, Tetrachlorethan- $d_2$ )  $\delta$  143.17, 141.33, 139.88, 137.22, 133.93, 129.97, 128.00, 126.56, 83.96, 25.03.

HR-MALDI-ToF-MS (positiv): m/z berechnet für  $C_{24}H_{25}BO_2$   $[M]^+$  356.19, gefunden 356.18

## 2-(3',6'-Dibrom-[1,1':2',1''-terphenyl]-3-yl)naphthalin (15-Br)



2-(3',6'-Dibrom-2'-iod-[1,1'-biphenyl]-3-yl)naphthalin (**20**) (0.50 g, 0.87 mmol, 1 Äq) und Phenylboronsäure (0.11 g, 0.87 mmol, 1 Äq) wurden in einen 100 ml Zweihalskolben gegeben, in 40 ml Dioxan suspendiert und 30 Minuten mit Argon entgast. Kaliumcarbonat wurde als 2 M wässrige Lösung (3 ml, 0.74 g, 5.32 mmol, 6 Äq) hinzugegeben und weitere 15 Minuten entgast.

Nun wurde Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) hinzugegeben und 24h im vorgeheizten Ölbad auf 85 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel abdestilliert und mehrmals mit Ethylacetat und Wasser ausgeschüttelt. Der Rückstand wurde auf Silika adsorbiert und säulenchromatographisch aufgereinigt, sodass das Produkt nach mehrmaligem Umkristallisieren in Ethanol als farbloser Feststoff erhalten werden konnte.

Ausbeute: 0.16 g (35 %)

Schmelzpunkt: 96 °C

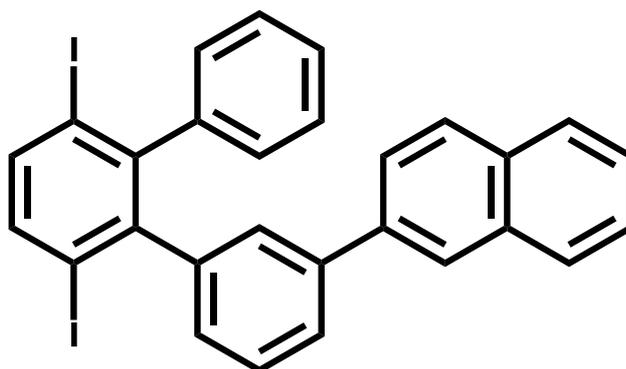
$^1\text{H}$  NMR (700 MHz, Methylenchlorid- $d_2$ )  $\delta$  7.79 (dt,  $J = 19.1, 6.2$  Hz, 4H), 7.58 – 7.36 (m, 6H), 7.32 – 7.15 (m, 3H), 7.09 (ddd,  $J = 25.7, 13.1, 7.4$  Hz, 3H), 6.96 (dd,  $J = 21.8, 7.5$  Hz, 2H).

$^{13}\text{C}$  NMR (176 MHz, Methylenchlorid- $d_2$ )  $\delta$  143.94, 143.66, 140.57, 140.24, 140.19, 137.96, 133.59, 132.91, 132.63, 130.05, 129.85, 129.11, 129.03, 128.31, 128.09, 128.03, 127.66, 127.55, 127.25, 126.31, 126.04, 126.00, 125.64, 125.27, 123.32, 123.20.

HR-MALDI-ToF-MS (positiv):  $m/z$  berechnet für  $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{Br}_2$   $[\text{M}]^+$  511.97, gefunden 511.96

Elementaranalyse berechnet für  $C_{28}H_{18}Br_2$ : C: 65.4 %, H: 3.5 %, gefunden: C: 65.8 %, H: 3.7 %

## 2-(3',6'-Diod-[1,1':2',1''-terphenyl]-3-yl)naphthalin (15-I)



(3-(Naphth-2-yl)-[1,1':2',1''-terphenyl]-3',6'-diyl)bis(trimethylsilan) (**18**) (0,10 g, 0.20 mmol, 1 Äq) wurde in 30 ml trockenem Dichlormethan gelöst und unter Argonatmosphäre auf 0° gekühlt. Nun wurde unter Lichtausschluss tropfenweise eine 0.5 M Lösung aus Iodmonochlorid in Dichlormethan (0.9 ml, 0.07 g, 0.46 mmol, 2.3 Äq) so zugegeben, dass die Innentemperatur 5 °C nicht überstieg.

Es wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, die Reaktion mit einer gesättigten Natriumsulfitlösung abgebrochen und mit Dichlormethan mehrmals ausgeschüttelt. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abrotiert. Das Reaktionsgemisch wurde auf Silika adsorbiert und säulenchromatographisch mit einem Lösungsmittelgemisch aus Hexan und Dichlormethan 6:1 als Eluent aufgetrennt. Nach Umkristallisieren in Ethanol konnte das Produkt als farbloser Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 0.09 g (82 %)

Schmelzpunkt: 168 °C

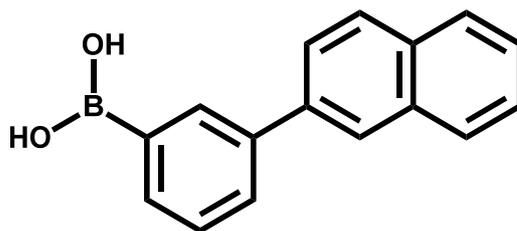
$^1\text{H}$  NMR (700 MHz, Tetrachloroethane- $d_2$ )  $\delta$  7.92 – 7.80 (m, 4H), 7.67 (s, 2H), 7.58 (d,  $J = 8.7$  Hz, 1H), 7.54 – 7.43 (m, 3H), 7.32 – 7.24 (m, 2H), 7.21 (t,  $J = 7.8$  Hz, 1H), 7.16 (t,  $J = 7.8$  Hz, 1H), 7.12 (t,  $J = 7.5$  Hz, 1H), 7.05 (d,  $J = 7.8$  Hz, 1H), 6.96 (dd,  $J = 16.0, 7.6$  Hz, 2H)

$^{13}\text{C}$  NMR (176 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ )  $\delta$  146.87, 146.61, 144.28, 143.99, 139.83, 139.62, 138.22, 133.48, 132.48, 129.79, 129.61, 128.86, 128.23, 128.14, 127.77, 127.62, 127.31, 126.58, 126.19, 126.17, 125.72, 125.51, 101.11, 100.97

HR-MALDI-ToF-MS (positiv): m/z berechnet für  $C_{28}H_{18}I_2 [M]^+$  607.95, gefunden 607.94

Elementaranalyse berechnet für  $C_{28}H_{18}I_2$ : C: 55.3 %, H: 3.0 %, gefunden: C: 55.9 %, H: 3.1 %

### (3-(Naphthalin-2-yl)phenyl)boronsäure (16)



2-(3-Bromphenyl)naphthalin (5.00 g, 17.66 mmol, 1 Äq) wurde in 100 ml trockenem THF gelöst und auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Mit Hilfe einer Spritzenpumpe wurde *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 13.24 ml, 1.36 g, 21.19 mmol, 1.2 Äq) so langsam zugetropft, dass die Innentemperatur  $-60^{\circ}\text{C}$  nicht überschritt. Es wurde eine weitere Stunde bei  $-78^{\circ}\text{C}$  gerührt und dann Trimethylborat (2.75 g, 26.49 mmol, 1.5 Äq) in einer Portion zugegeben und über Nacht auf Raumtemperatur aufgetaut. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von Salzsäure beendet und mit Diethylether mehrmals extrahiert. Das Lösungsmittel wurde fast bis zur Trockne abdestilliert, der Rückstand in einem Gemisch aus Methanol und Wasser 1:1 ausgefällt und im Hochvakuum getrocknet.

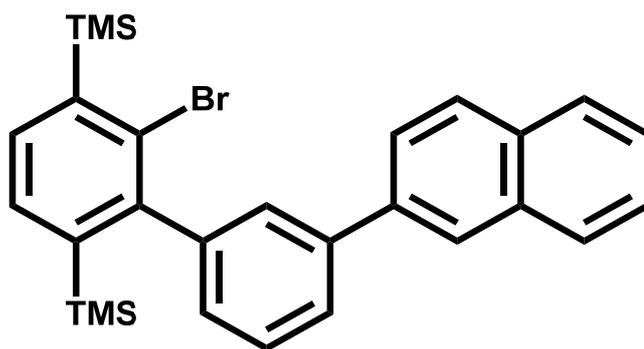
Ausbeute: 2.85 g (65 %)

Schmelzpunkt:  $216^{\circ}\text{C}$

$^1\text{H}$  NMR (700 MHz, Tetrachlorethan- $d_2$ )  $\delta$  8.61 (s, 1H), 8.31 (d,  $J = 7.2$  Hz, 1H), 8.16 (s, 1H), 8.01 – 7.83 (m, 5H), 7.68 (td,  $J = 7.5, 2.6$  Hz, 1H), 7.60 – 7.50 (m, 2H).

$^{13}\text{C}$  NMR (176 MHz, Tetrachlorethan- $d_2$ )  $\delta$  140.74, 138.43, 134.82, 134.61, 133.64, 132.63, 132.04, 130.49, 128.88, 128.77, 128.39, 127.85, 126.65, 126.33, 126.09, 125.79.

**(6-Brom-3'-(naphth-2-yl)-[1,1'-biphenyl]-2,5-diyl)bis(trimethylsilan) (17)**



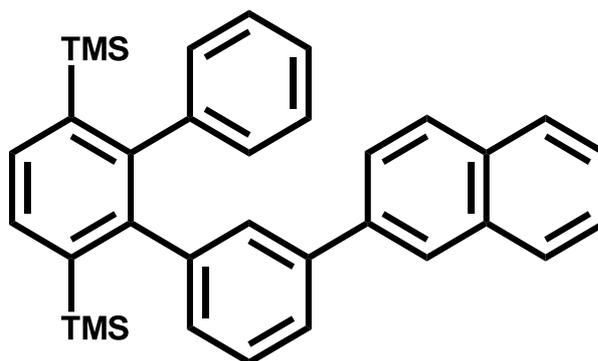
In einem 250 ml Dreihalskolben wurden (2,3-Dibrom-1,4-phenylen)bis(trimethylsilan) (**3**) (1.00 g, 2.63 mmol, 1 Äq) sowie (3-(Naphthalin-2-yl)phenyl)boronsäure (**16**) (0.65 g, 2.63 mmol, 1 Äq) vorgelegt und dann in 100 ml Dioxan gelöst. Es wurde eine zwei molare Kaliumcarbonatlösung (2.18 g, 15.78 mmol, 6 Äq, 7.9 ml) hinzugegeben und unter kräftigem Rühren 30 Minuten mit Argon entgast. Es wurde Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (0.46 g, 0.39 mmol, 0.15 Äq) hinzugegeben und weitere 30 Minuten mit Argon entgast. Danach wurde für 24h auf 100 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel abdestilliert und mit Dichlormethan und Wasser mehrmals ausgeschüttelt, die organische Phase separiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Reaktionsgemisch wurde auf Silika adsorbiert und dann mittels Säulenchromatographie mit Hexan als Eluent aufgetrennt und in Ethanol umkristallisiert, sodass das Produkt als farbloses Öl erhalten werden konnte.

Ausbeute: 0.77 g (58 %)

$^1\text{H NMR}$  (700 MHz, Methylenchlorid- $d_2$ )  $\delta$  8.14 (s, 1H), 8.04 – 7.70 (m, 5H), 7.71 – 7.39 (m, 6H), 7.24 (d,  $J = 7.6$  Hz, 1H), 0.45 (s, 9H), 0.00 (s, 9H).

$^{13}\text{C NMR}$  (176 MHz, Methylenchlorid- $d_2$ )  $\delta$  149.67, 145.17, 144.54, 144.44, 141.65, 139.54, 136.12, 135.61, 135.37, 135.17, 134.16, 134.11, 130.82, 129.88, 129.75, 129.61, 129.01, 128.39, 127.77, 127.45, 127.08, 126.76, 1.44, 0.90.

**(3-(Naphth-2-yl)-[1,1':2',1''-terphenyl]-3',6'-diyl)bis(trimethylsilan) (18)**



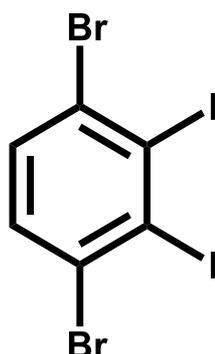
(6-Brom-3'-(naphth-2-yl)-[1,1'-biphenyl]-2,5-diyl)bis(trimethylsilan) (**17**) (0.77 g, 1.53 mmol, 1 Äq), Phenylboronsäure (0.75 g, 6.12 mmol, 4 Äq), wasserfreies Kaliumphosphat (1.95 g, 9.17 mmol, 6 Äq) sowie Triterthbutylphosphintetrafluoroborat (0.15 g, 0.50 mmol, 0.33 Äq) wurden in einem 100 ml Zweihalskolben vorgelegt, in 50 ml trockenem Toluol suspendiert und unter kräftigem Rühren 30 Minuten mit Argon entgast. Es wurde Tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0) (0.21 g, 0.23 mmol, 0.15 Äq) hinzugegeben, weitere 30 Minuten mit Argon entgast und dann 24 h auf 110°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel abdestilliert und das Reaktionsgemisch mit Ethylacetat und Wasser ausgeschüttelt, die organische Phase separiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Der Rückstand wurde auf Silika adsorbiert und mit Hexan als Eluent säulenchromatographisch aufgetrennt. Nach Umkristallisieren in Ethanol konnte das Produkt als farbloses Öl isoliert werden.

Ausbeute: 0.53 g (69%)

$^1\text{H NMR}$  (700 MHz, Methylenechloride- $d_2$ )  $\delta$  7.89 (d,  $J = 143.5$  Hz, 4H), 7.68 (d,  $J = 82.4$  Hz, 2H), 7.63 (d,  $J = 8.9$  Hz, 1H), 7.51 (dd,  $J = 102.9, 0.0$  Hz, 3H), 7.36 (s, 1H), 7.26 (ttd,  $J = 79.3, 77.8, 7.7, 0.0$  Hz, 1H), 7.20 – 7.09 (m, 4H), 7.04 (d,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 0.00 (s, 18H)

$^{13}\text{C NMR}$  (176 MHz, Methylenechloride- $d_2$ )  $\delta$  143.00, 142.48, 139.92, 139.17, 138.31, 133.63, 132.72, 132.55, 131.19, 131.07, 130.21, 130.10, 128.22, 128.07, 127.51, 127.36, 126.22, 125.86, 125.45, 125.26, 124.98, 0.4

#### 1,4-Dibrom-2,3-diiodbenzol (19)



Zu einer refluxierenden Lösung aus Isoamylnitrit (3.36 g, 32.55 mmol, 1.2 Äq) und Iod (7.23 g, 28.48 mmol, 1.05 Äq) in 600 ml 1,2-Dichlorethan wurde tropfenweise eine Lösung aus 2-Amino-3,6-dibrombenzoesäure (8.01 g, 27.13 mmol, 1 Äq) in 45 ml trockenem Dioxan zugegeben und das resultierende Reaktionsgemisch für weitere zwei Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde so viel einer gesättigten Natriumsulfitlösung hinzugegeben, dass die Lösung sich komplett entfärbte. Die organische Phase wurde mehrmals mit Wasser und Sulfitlösung gewaschen und dann über Magnesiumsulfat getrocknet. Der Rückstand wurde auf Silika aufgezogen und mit Hexan gesäult, sodass 11.77 g des Produktes als farblose Nadeln erhalten werden konnten.

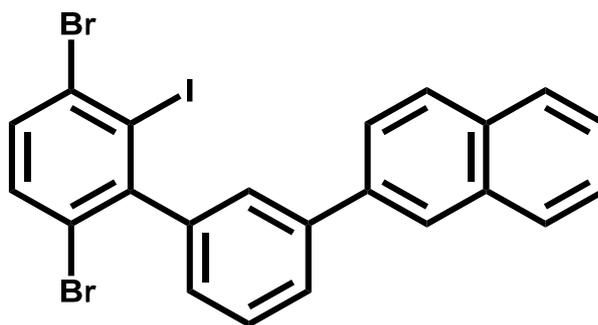
Ausbeute: 11.77 g (89 %)

$^1\text{H-NMR}$ : (700 MHz, Tetrachlorethan- $d_2$ ):  $\delta$  7.49 (s, 2H)

$^{13}\text{C-NMR}$ : (175 MHz, Tetrachlorethan- $d_2$ ):  $\delta$  132.91, 127.84, 117.53.

Alle spektroskopischen Daten waren im Einklang mit der Literatur. <sup>[91]</sup>

## 2-(3',6'-Dibrom-2'-iod-[1,1'-biphenyl]-3-yl)naphthalin (20)



1,4-Dibrom-2,3-diiodbenzol (**19**) (1.00 g, 2.05 mmol, 1 Äq) und (3-(Naphthalin-2-yl)phenyl)boronsäure (**16**) (0.51 g, 2.05 mmol, 1 Äq) wurden in einen 250 ml Dreihalskolben gegeben, in 100 ml DMSO suspendiert und 30 Minuten mit Argon entgast. Es wurde eine 0.5 M wässrige Natriumhydrogencarbonatlösung (12 ml, 1.03 g, 12.3 mmol, 6 Äq) hinzugegeben und nochmals 15 Minuten entgast. Es wurde Bis(diphenylphosphin)ferrocen]palladium(II)dichlorid (0.15 g, 0.21 mmol, 0.1 Äq) hinzugegeben und für 24h auf 65 °C erhitzt.

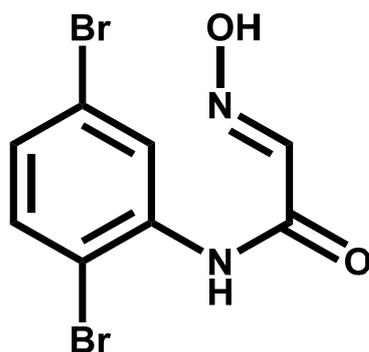
Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde mit Ethylacetat ausgeschüttelt, die organische Phase separiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Nachdem das Reaktionsgemisch auf Silika adsorbiert wurde, konnte das Produkt säulenchromatographisch mit Hexan als Eluent als farbloses Öl isoliert werden.

Ausbeute: 0.51 g (44 %)

$^1\text{H}$  NMR (700 MHz, Methylenchlorid- $d_2$ )  $\delta$  8.03 (s, 1H), 7.89 – 7.77 (m, 3H), 7.73 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 2H), 7.52 (dd,  $J$  = 14.7, 7.9 Hz, 2H), 7.48 – 7.38 (m, 4H), 7.06 (d,  $J$  = 7.8 Hz, 1H)

$^{13}\text{C}$  NMR (176 MHz, Methylenchlorid- $d_2$ )  $\delta$  149.30, 146.99, 141.08, 137.82, 133.69, 133.48, 132.76, 132.67, 129.94, 129.00, 128.51, 128.17, 127.77, 127.71, 127.59, 127.17, 126.40, 126.11, 125.73, 125.27, 120.83, 108.34

**(2,5-Dibromphenyl)-2-(hydroxyimino)Acetamid (22)**



2,5-Dibromanilin (15.00 g, 59.78 mmol, 1Äq), Chloralhydrat (11.86 g, 71.74 mmol, 1.2 Äq), Hydroxylaminhydrochlorid (6.23 g, 89.67 mmol, 1.5 Äq) sowie Natriumsulfat (72.17 g, 508.13 mmol, 8.5 Äq) wurden in einen 1l Kolben gegeben und mit je 400 ml Wasser und Ethanol versetzt. Es wurde 12h bei einer Temperatur von 80°C gerührt, auf Raumtemperatur abgekühlt und dann auf ein Restvolumen von 100 ml eingeeengt. Der Rückstand wurde kalt abgesaugt und mit einem Gemisch aus Ethylacetat und Hexan im Verhältnis 1:10 mehrmals gewaschen. Nach Trocknen im Hochvakuum über Nacht konnten 17.15 g des Produkts als farbloser Feststoff erhalten werden.

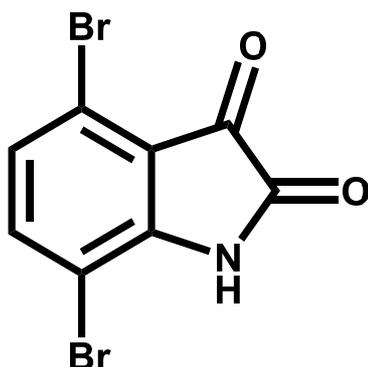
Ausbeute: 17.15 g, (89%).

<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>[92]</sup>

#### 4,7-Dibromindolin-2,3-dion (23)



In einem 1l Rundkolben wurden 250 ml konzentrierte Schwefelsäure vorgelegt, auf 50°C erhitzt und dann (2,5-Dibromphenyl)-2-(hydroxyimino)acetamid (**22**) (17.15 g, 53.27 mmol) langsam in kleinen Portionen zugegeben. Anschließend wurde die Temperatur auf 100 °C erhöht und 30 Minuten gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die tief violette Reaktionslösung vorsichtig auf 1.5 l Eiswasser gegeben, wobei 4,7-Dibromindolin-2,3-dion als voluminöser orangener Feststoff ausfiel. Der Niederschlag wurde über einen Büchnertrichter abfiltriert, mit reichlich Wasser gewaschen und über Nacht an der Hochvakuumlinie getrocknet, sodass 12.02 g des reinen Produktes erhalten werden konnten.

Ausbeute: 12.02 g (72 %)

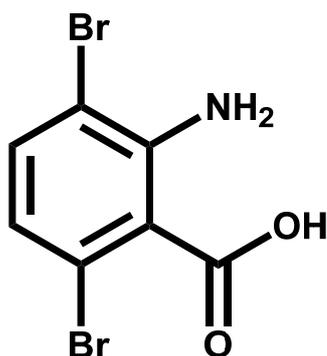
Schmelzpunkt:

$^1\text{H-NMR}$ : (300 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  11.43 (s, 1H), 7.66 (d, 1H), 7.17 (d, 1H)

$^{13}\text{C-NMR}$ : (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>[92]</sup>

## 2-Amino-3,6-dibrombenzoesäure (24)



4,7-Dibromindolin-2,3-dion (**23**) (12.02 g, 39.42 mmol) wurden in 200 ml einer Natriumhydroxidlösung (5 gew%) gelöst und auf 50 °C erhitzt. Zu dieser Lösung wurde mit Hilfe eines Tropftrichters so langsam 200 ml einer Wasserstoffperoxidlösung (30 gew%) zugetropft, dass die Reaktion unter Kontrolle gehalten werden konnte. Das resultierende Reaktionsgemisch wurde für eine weitere Stunde bei 65 °C gerührt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die Reaktionslösung wurde mit 3 M Salzsäure langsam auf einen pH-Wert von vier eingestellt, wobei 2-Amino-3,6-dibrombenzoesäure als farbloser Feststoff ausfiel. Es wurde abfiltriert, das Filtrat mehrmals erneut angesäuert und erneut abfiltriert. Die Filtrerrückstände wurden vereint und über Nacht im Hochvakuum getrocknet, sodass 8.01 g des Produktes als farbloses Pulver erhalten werden konnten.

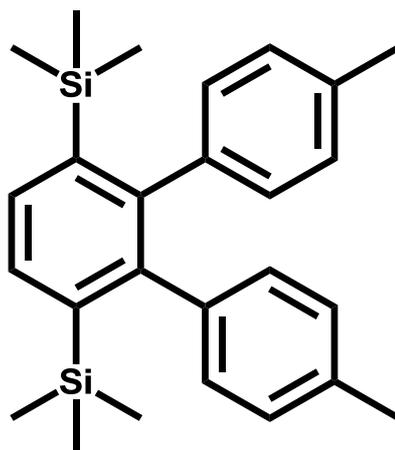
Ausbeute: 8.01 g (69 %)

$^1\text{H-NMR}$ : (300 MHz, DMSO-d-6):  $\delta$  13.73 (s, 1H), 7.38 (d, 1H), 6.79 (d, 1H), 5.58 (s, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ : (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>[93]</sup>

(4,4''-Dimethyl-[1,1':2',1''-terphenyl]-3',6'-diyl)bis(trimethylsilan) (25)



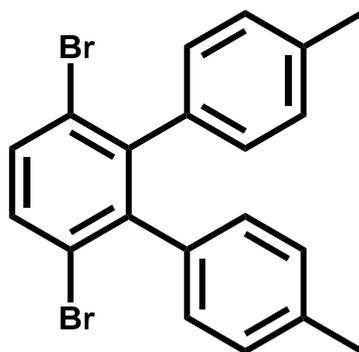
(2,3-Dibrom-1,4-phenylen)bis(trimethylsilan) (**3**) (1.00 g, 2.63 mmol, 1 Äq) und 4-Methylphenylboronsäure (1.43 g, 10.52 mmol, 4 Äq) wurden in einem 100 ml Zweihalskolben in 50 ml Dioxan gelöst und 30 Minuten mit Argon entgast. Kaliumcarbonat wird als wässrige 2 M Lösung (7.89 ml, 2.18 g, 15.78 mmol, 6 Äq) hinzugegeben und es wurde weitere 15 Minuten entgast, Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (0.46 g, 0.39 mmol, 0.15 Äq) hinzugegeben und 24h auf 100°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand mit Dichlormethan extrahiert und auf Silika adsorbiert. Mittels säulenchromatographischer Aufreinigung mit Hexan als mobiler Phase und anschließendem Umkristallisieren in Ethanol konnte das Produkt als farbloses Öl isoliert werden.

Ausbeute: 0.71 g (67 %)

$^1\text{H NMR}$  (700 MHz, Methylenchlorid- $d_2$ )  $\delta$  7.67 (d,  $J = 4.4$  Hz, 2H), 7.00 (dd,  $J = 44.3, 7.1$  Hz, 4H), 6.94 (d,  $J = 7.1$  Hz, 4H), 2.33 (s, 6H), 0.00 (s, 18H)

$^{13}\text{C NMR}$  (176 MHz, Methylenchlorid- $d_2$ )  $\delta$  148.06, 141.02, 140.46, 136.39, 133.29, 131.70, 130.20, 128.20, 127.38, 21.61, 0.95

### 3',6'-Dibrom-4,4''-dimethyl-1,1':2',1''-terphenyl (26-Br)



(4,4''-Dimethyl-[1,1':2',1''-terphenyl]-3',6'-diyl)bis(trimethylsilan) (**25**) (0,10 g, 0.25 mmol, 1 Äq) wurde in 30 ml eines 1:1 Gemisches aus Dichlormethan und Methanol gelöst und unter Argonatmosphäre auf 0° gekühlt. Nun wurde unter Lichtausschluss tropfenweise Brom (0.04 ml, 0.75 mmol, 3 Äq) so zugegeben, dass die Innentemperatur 5 °C nicht überschritt. Es wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, die Reaktion mit einer gesättigten Natriumsulfitlösung abgebrochen und mit Dichlormethan mehrmals ausgeschüttelt. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abrotiert. Das Reaktionsgemisch wurde auf Silika adsorbiert und säulenchromatographisch mit einem Lösungsmittelgemisch aus Hexan und Dichlormethan 6:1 als Eluent aufgetrennt. Nach Umkristallisieren in Ethanol konnte das Produkt als farbloser Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 0.99 g (96 %)

Schmelzpunkt: 169 °C

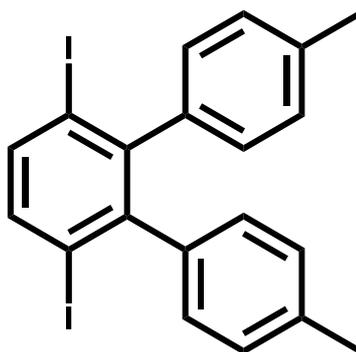
<sup>1</sup>H NMR (700 MHz, Tetrachlorethan-*d*<sub>2</sub>) δ 7.51 (d, *J* = 3.0 Hz, 2H), 6.95 (d, *J* = 7.7 Hz, 4H), 6.83 (d, *J* = 7.7 Hz, 4H), 2.24 (s, 6H).

<sup>13</sup>C NMR (176 MHz, Tetrachlorethan-*d*<sub>2</sub>) δ 144.03, 137.06, 136.54, 132.62, 129.70, 128.25, 123.67, 21.42.

HR-MALDI-ToF-MS (positiv): *m/z* berechnet für C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>Br<sub>2</sub> [M]<sup>+</sup> 413.96, gefunden 413.96

Elementaranalyse berechnet für C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>Br<sub>2</sub>: C: 57.7 %, H: 3.9 %, gefunden: C: 57.8 %, H: 3.9 %

### 3',6'-Diiod-4,4''-dimethyl-1,1':2',1''-terphenyl (26-I)



(4,4''-Dimethyl-[1,1':2',1''-terphenyl]-3',6'-diyl)bis(trimethylsilan) (**25**) (0.10 g, 0.23 mmol, 1 Äq) wurde in 30 ml trockenem Dichlormethan gelöst und unter Argonatmosphäre auf 0° gekühlt. Nun wurde unter Lichtausschluss tropfenweise eine 0.5 M Lösung aus Iodmonochlorid in Dichlormethan (1.09 ml, 0.09 g, 0.55 mmol, 2.2 Äq) so zugegeben, dass die Innentemperatur 5 °C nicht überschritt. Es wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, die Reaktion mit einer gesättigten Natriumsulfitlösung abgebrochen und mit Dichlormethan mehrmals ausgeschüttelt. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abrotiert. Das Reaktionsgemisch wurde auf Silika adsorbiert und säulenchromatographisch mit einem Lösungsmittelgemisch aus Hexan und Dichlormethan 6:1 als Eluent aufgetrennt. Nach Umkristallisieren in Ethanol konnte das Produkt als farbloser Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 0.12 g (98%)

Schmelzpunkt: 201 °C

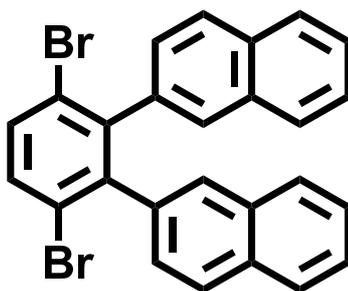
$^1\text{H}$  NMR (700 MHz, Tetrachloroethane- $d_2$ )  $\delta$  7.60 (d,  $J$  = 2.9 Hz, 2H), 6.94 (d,  $J$  = 7.6 Hz, 4H), 6.78 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 4H), 2.24 (s, 6H).

$^{13}\text{C}$  NMR (176 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ )  $\delta$  146.94, 141.18, 139.25, 136.57, 129.40, 128.23, 101.64, 21.43.

HR-MALDI-ToF-MS (positiv):  $m/z$  berechnet für  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{I}_2$   $[\text{M}]^+$  509.93, gefunden 509.93

Elementaranalyse berechnet für  $C_{20}H_{16}I_2$ : C: 47.1 %, H: 3.2 %, gefunden: C: 47.3 %, H: 3.3 %

## 2,2'-(3,6-Dibrom-1,2-phenylen)dinaphthalin (27)



1,4-Dibrom-2,3-diiodobenzol (**19**) (1.00 g, 2.05 mmol, 1 Äq) wurde in einem 100 ml Zweihalskolben vorgelegt und in 50 ml Dioxan gelöst. Nach Zugabe von 2-Naphtylboronsäure (0.35 g, 2.05 mmol, 1 Äq) und 6.15 mL einer 2 M wässrigen Kaliumcarbonatlösung (1.70 g, 12.30 mmol, 6 Äq) wurde 30 Minuten mit Argon entgast, dann Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.36 g, 0.31 mmol, 0.15 Äq) als Katalysator zugegeben und für 24 h auf 100 °C erhitzt. Es wurde säulenchromatographisch aufgereinigt, sodass das einfach substituierte Zwischenprodukt erhalten werden konnte. Das zweite Iodatome wurde auf dieselbe Art und Weise substituiert, sodass das Produkt über zwei Stufen in einer Ausbeute von 55 % als farbloser Feststoff erhalten werden konnte.

Ausbeute: 0.55 g (55%)

Schmelzpunkt: 217 °C

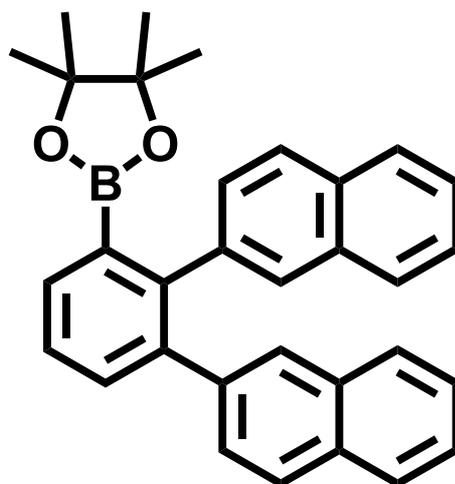
<sup>1</sup>H NMR (700 MHz, Tetrachlorethan-*d*<sub>2</sub>) δ 7.72-7.52 (m, 10H), 7.40-7.32 (m, 4H), 7.20-7.14 (m, 2H).

<sup>13</sup>C NMR (176 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</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, 128.09, 125.95, 125.79, 123.64, 123.59.

HR-MALDI-ToF-MS (positiv): m/z berechnet für C<sub>26</sub>H<sub>16</sub>Br<sub>2</sub> [M]<sup>+</sup> 485.96, gefunden 485.94

Elementaranalyse berechnet für C<sub>26</sub>H<sub>16</sub>Br<sub>2</sub>: C: 64.0 %, H: 3.3 %, gefunden: C: 63.9 %, H: 3.3 %

2,2'-(3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan)-1,2-phenylen)dinaphthalin (28)



2,3-Di(naphthalin-2-yl)phenyl trifluormethansulfonat (**31**) (0.50 g, 1.04 mmol, 1 Äq) wurde mit Bispinacolatodiboron (0.32 g, 1.25 mmol, 1.2 Äq) und wasserfreiem Kaliumacetat (0.51 g, 5.22 mmol, 5 Äq) in 50 ml trockenem Dioxan suspendiert und 15 Minuten mit Argon entgast. Nach Zugabe von Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> (0.09 g, 0.11 mmol, 0.1 Äq) wurde für 12 h auf 85 °C erhitzt, das Lösungsmittel entfernt und dann säulenchromatographisch mit einem Gemisch aus Hexan und Ethylacetat (4:1) aufgereinigt. Das Produkt konnte in einer Ausbeute von 78 % als farbloser Feststoff isoliert werden.

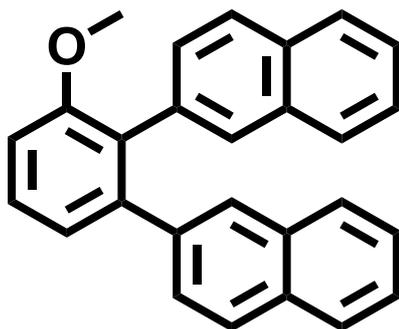
Ausbeute: 0.39 g, 78 %

Schmelzpunkt: 128 °C

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, Methylene Chloride-*d*<sub>2</sub>) δ 7.63 (t, *J* = 6.6 Hz, 7H), 7.53 – 7.47 (m, 1H), 7.46 – 7.37 (m, 3H), 7.36 – 7.27 (m, 4H), 7.03 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 0.92 (s, 12H).

<sup>13</sup>C NMR (176 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>) δ 137.91, 133.44, 133.14, 132.87, 132.78, 128.29, 128.14, 127.74, 126.79, 126.64, 126.24, 126.11, 118.52, 88.12, 24.71

## 2,2'-(3-Methoxy-1,2-phenylen)dinaphthalin (30)



1,2-Dibrom-3-methoxybenzol (2.00 g, 7.52 mmol, 1 Äq) wurde in einem 250 ml Zweihalskolben vorgelegt und in 150 ml Dioxan gelöst. Nach Zugabe von 2-Naphtylboronsäure (5.17 g, 30.08 mmol, 4 Äq) und 30.08 mL einer 2M wässrigen Kaliumcarbonatlösung (8.32 g, 60.17 mmol, 8 Äq) wurde 30 Minuten mit Argon entgast, dann Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (1.30 g, 1.13 mmol, 0.15 Äq) als Katalysator zugegeben und für 24 h auf 110 °C erhitzt. Es wurde säulenchromatographisch mit Hexan und Ethylacetat 3:1 aufgereinigt, sodass das Produkt in einer Ausbeute von 63 % als farbloser Feststoff erhalten werden konnte.

Ausbeute: 1.71 g, 63 %

Schmelzpunkt: 238 °C

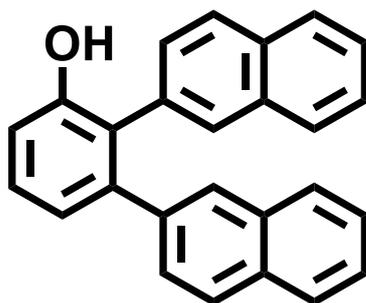
<sup>1</sup>H NMR (700 MHz, Tetrachlorethan-d<sub>2</sub>) δ 8.09-7.93 (m, 6H), 7.63-7.45 (m, 8H), 7.35-7.25 (m, 3H), 3.64 (s, 3H).

<sup>13</sup>C NMR (176 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>) δ 158.21, 136.52, 134.22, 133.11, 132.71, 129.12, 128.17, 128.22, 127.71, 126.22, 126.12, 124.87, 121.13, 115.51, 111.64, 110.81, 56.10.

HR-MALDI-ToF-MS (positiv): m/z berechnet für C<sub>27</sub>H<sub>20</sub>O [M]<sup>+</sup> 360.15, gefunden 360.14

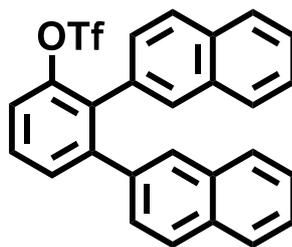
Elementaranalyse berechnet für C<sub>27</sub>H<sub>20</sub>O: C: 90.0 %, H: 5.6 %, gefunden: C: 89.9 %, H: 5.4 %

## 2,2'-(3-Hydroxy-1,2-phenylen)dinaphthalin (30-OH)



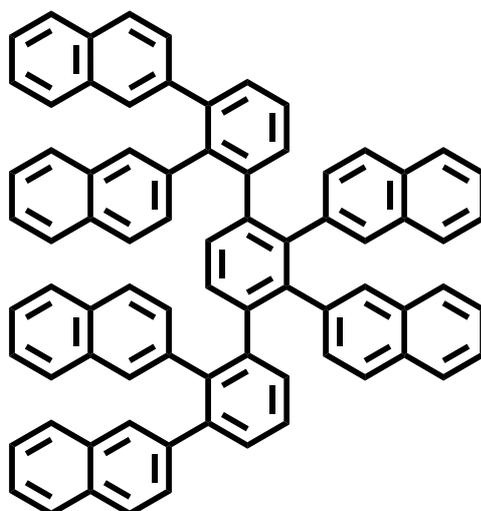
2,2'-(3-Methoxy-1,2-phenylen)dinaphthalin (**30**) (0.50 g, 1.39 mmol, 1 Äq) wurde in 20 ml trockenem Dichlormethan gelöst und 15 Minuten mit Argon entgast. Es wurde  $\text{BBr}_3$  (1.39 mL einer 1 M Lösung in Dichlormethan, 1.39 mmol, 1 Äq) langsam zugetropft und für 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Extrahieren mit Dichlormethan und Waschen mit Wasser wurde die organische Phase separiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel entfernt. Das Rohprodukt wurde ohne weitere Aufarbeitung weiterverwendet.

## 2,3-Di(naphthalin-2-yl)phenyl trifluormethansulfonat (31)



2,2'-(3-Hydroxy-1,2-phenylen)dinaphthalin (**30-OH**) (0.48 g, 1.39 mmol, 1 Äq) wurde in 30 ml trockenem Dichlormethan gelöst und auf 0 °C gekühlt. Es wurde langsam Pyridin (0.22 g, 2.77 mmol, 2 Äq) hinzugegeben und 30 Minuten gerührt. Nun wurde Triflatanhydrid (0.47 g, 1.66 mmol, 1.2 Äq) langsam zugetropft und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde mit Salzsäure terminiert und mit Diethylether extrahiert, die organische Phase separiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel entfernt. Das Rohprodukt wurde ohne weitere Aufarbeitung weiterverwendet.

**2,2',2'',2''',2''''-[([1,1':4',1''-Terphenyl]-2,2',2'',3,3',3''-hexayl)hexanaphthalin  
(32)**

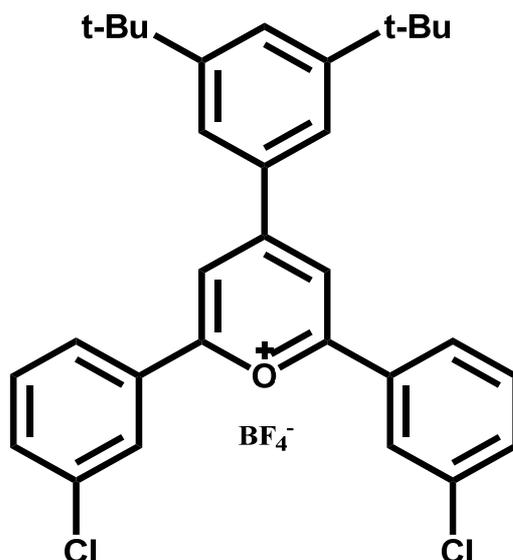


2,2'-(3,6-Dibrom-1,2-phenylen)dinaphthalin (**27**) (0.30 g, 0.61 mmol, 1 Äq) wurde mit 2-(2,3-Di(naphthalin-2-yl)phenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**31**) (0.84 g, 1.84 mmol, 3 Äq), wasserfreiem Kaliumphosphat (0.78 g, 3.69 mmol, 6 Äq) und SPhos (0.11 g, 0.28 mmol, 0.45 Äq) in wasserfreiem Toluol suspendiert und für 15 Minuten mit Argon entgast. Es wurde Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (0.08 g, 0.09 mmol, 0.15 Äq) hinzugegeben und für 24 h auf 110 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde mit Dichlormethan extrahiert, die organische Phase separiert, mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Es wurde säulenchromatographisch mit Hexan und Dichlormethan im Verhältnis 1:1 als Eluent über ein kurzes Silicapad aufgereinigt, sodass das Produkt in einer Ausbeute von 33 % erhalten werden konnte. Auf Grund der geringen Löslichkeit wurde kein NMR-Spektrum aufgenommen.

Ausbeute: 0.21 g, 33 %

HR-MALDI-ToF-MS (positiv): m/z berechnet für C<sub>78</sub>H<sub>50</sub> [M]<sup>+</sup> 986.39, gefunden 986.38

## 2,6-Bis(3-chlorphenyl)-4-(3,5-di-*tert*-butylphenyl)pyrylium-tetrafluorborat (38)



3,5-Di-*tert*-butylbenzaldehyd (15.00 g, 68.7 mmol, 1 Äq) und 3-Chloracetophenon (21.24 g, 137.40 mmol, 2 Äq) wurden in einem 250 ml Zweihalskolben auf 80 °C erhitzt und es wurde langsam eine 47%ige Lösung aus Bortrifluoriddiethyletherat in Diethylether (54.12 ml, 929.25 g, 206.1 mmol, 3 Äq) zugetropft. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktion vorsichtig mit Aceton abgebrochen und das Reaktionsgemisch auf eisgekühlten Diethylether gegeben, wobei ein gelber Feststoff ausfiel, der kalt abfiltriert wurde. Das Produkt wurde mehrmals mit kaltem Diethylether gewaschen, bis die Waschlösung farblos wurde und dann über Nacht im Hochvakuum getrocknet.

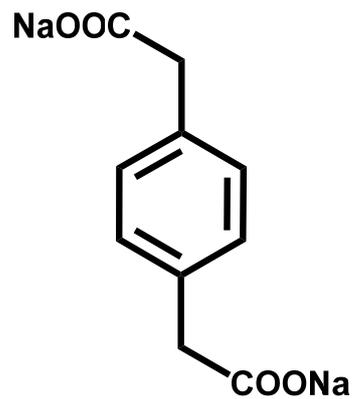
Ausbeute: 17.85 g (45 %)

$^1\text{H}$  NMR (700 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$  9.14 (s, 1H), 8.62 (s, 1H), 8.50 (d, 1H), 8.19 (s, 1H), 7.95 (d,  $J = 8.0, 2.3$  Hz, 1H), 7.89 (s, 1H), 7.85 (t,  $J = 8.0, 2.0$  Hz, 1H)

$^{13}\text{C}$  NMR (176 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$  169.20, 167.70, 153.00, 135.00, 134.96, 133.20, 132.20, 131.61, 129.73, 128.97, 128.24, 124.97, 117.76, 35.66, 31.59

HR-MALDI-ToF-MS (positiv):  $m/z$  berechnet für  $\text{C}_{31}\text{H}_{31}\text{Cl}_2\text{O}$   $[\text{M}]^+$ /ohne Tetrafluorborat-ion 489.1752, gefunden: 489.1827.

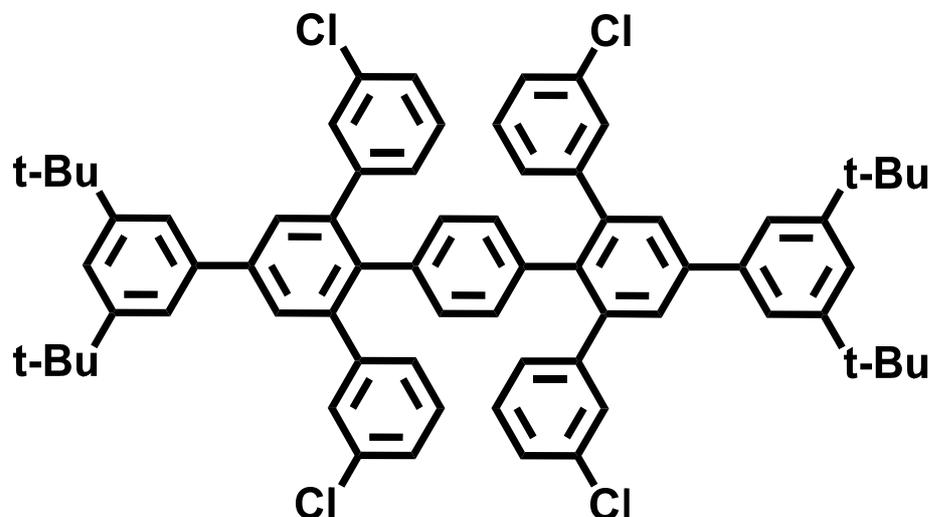
### Natrium-2,2'-(1,4-phenylen)diacetat (39)



2,2'-(1,4-Phenylene)diessigsäure (5.00 g, 25.75 mmol, 1 Äq) wurde unter Argonatmosphäre in 100 ml Methanol gelöst, und es wurde unter starkem Rühren langsam eine Lösung von Natriummethanolat in Methanol (25 gew%, 12.95 ml, 3.06 g, 56.65 mmol, 2.2 Äq) hinzuge tropft. Die resultierende klare Lösung wurde für 6 h bei Raumtemperatur gerührt.

Das Lösungsmittel wurde bis zur Trockne abdestilliert und der verbleibende farblose Feststoff ohne weitere Aufarbeitung weiterverwendet.

**3,3''''-Dichlor-3',6''''-bis(3-chlorphenyl)-4''',5'-bis(3,5-di-tert-butylphenyl)-1,1':2',1'':4'',1'''':2''',1''''-quinquephenyl (40)**



Natrium-2,2'-(1,4-phenylen)diacetat (**39**) (0.50 g, 2.1 mmol, 1 Äq) und 2,6-Bis(3-chlorphenyl)-4-(3,5-di-tert-butylphenyl)pyrylium-tetrafluorborat (**38**) (2.67 g, 4.62 mmol, 2.2 Äq) wurden in 80 ml Essigsäureanhydrid suspendiert und für 24h auf 160 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der ölige Rückstand in Methanol ausgefällt und abfiltriert. Der Feststoff wurde auf Silika adsorbiert und mit Hexan und Dichlormethan 4:1 als Eluent säulenchromatographisch aufgereinigt, sodass das Produkt als farbloser Feststoff isoliert werden konnte.

Ausbeute: 0.77 g (35 %)

$^1\text{H}$  NMR (700 MHz, Tetrachlorethan- $d_2$ )  $\delta$  7.56 (s, 4H), 7.48 – 7.38 (m, 6H), 7.27 (s, 4H), 7.20 (dd,  $J = 223.7, 7.7$  Hz, 4H), 7.13 (t,  $J = 7.9$  Hz, 4H), 6.82 (d,  $J = 7.7$  Hz, 4H), 6.51 (s, 4H), 1.35 (s, 36H).

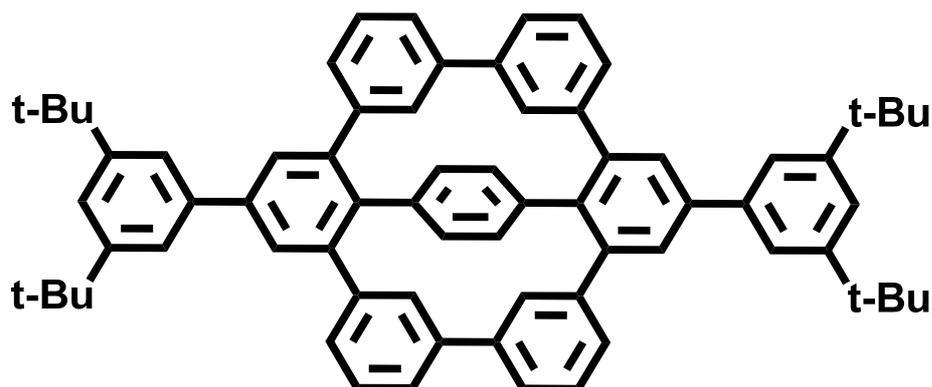
$^{13}\text{C}$  NMR (176 MHz, Tetrachlorethan- $d_2$ )  $\delta$  151.29, 143.98, 141.66, 140.85, 139.11, 136.63, 135.73, 133.56, 131.20, 129.95, 129.21, 128.90, 128.68, 126.69, 122.15, 121.51, 31.66.

Schmelzpunkt: 326 °C

HR-MALDI-ToF-MS (positiv): m/z berechnet für  $C_{70}H_{66}Cl_4 [M]^+$  1046.39, gefunden 1046.40

Elementaranalyse berechnet für  $C_{70}H_{66}Cl_4$ : C: 80.1 %, H: 6.3 %, gefunden: C: 80.3 %, H: 6.5 %

### Tetra-*tert*-butyl-(cyclohexa-*m*-phenylen) (41)



3,3'''-Dichlor-3',6'''-bis(3-chlorphenyl)-4''',5'-bis(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-1,1':2',1'':4'',1''':2''',1''''-quinquephenyl (**40**) (0.05 g, 0.05 mmol, 1 Äq) wurde in einem Mikrowellengefäß in die Glovebox eingeschleust. Es wurden nacheinander Bis(1,5-cyclooctadiene)nickel(0) (0.10 g, 0.38 mmol, 8 Äq) und 2,2'-Bipyridinyl (0.06 g, 0.38 mmol, 8 Äq) hinzugegeben und in 20 ml eines 40:1-Gemisches aus trockenem THF und 1,5-Cyclooctadien gelöst. Das Reaktionsgefäß wurde mit einer Silikonkappe verschlossen und unter Lichtausschluss in einen Mikrowellenreaktor transferiert. Die Mikrowelle wurde auf 300 W (Power Max Modus) und 120 °C eingestellt, und es wurde für 25 Minuten bei der Endtemperatur gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde in 100 ml eines 1:1-Gemisches aus Methanol und konzentrierter Salzsäure ausgefällt und die Suspension über Nacht in den Kühlschrank gestellt.

Der Rückstand wurde kalt abfiltriert, im Hochvakuum getrocknet, und es wurde mittels Recycling-GPC mehrmals fraktioniert, sodass das Produkt als farbloser Feststoff isoliert werden konnte.

Ausbeute: 0.02 g (38 %)

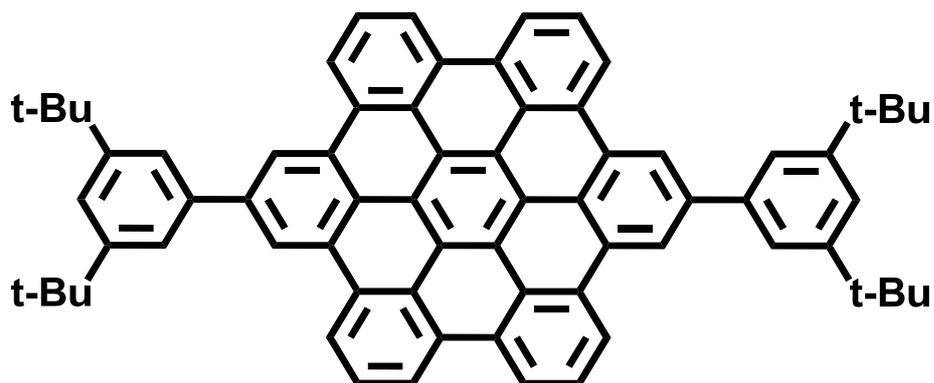
$^1\text{H}$  NMR (700 MHz, Methylenechlorid- $d_2$ )  $\delta$  8.02 (s, 4H), 7.62 (s, 4H), 7.55 (s, 2H), 7.49 (d,  $J = 7.2$  Hz, 4H), 7.31 (td,  $J = 7.2, 4.3$  Hz, 4H), 7.16 (d,  $J = 7.2$  Hz, 4H), 6.77 (s, 4H), 6.43 (s, 4H), 1.45 (s, 36H).

$^{13}\text{C}$  NMR (176 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  151.57, 143.12, 141.63, 141.10, 140.91, 140.63, 138.44, 137.47, 130.62, 128.24, 126.86, 125.56, 124.93, 121.92, 121.75, 34.97, 31.32.

HR-MALDI-ToF-MS (positiv): m/z berechnet für  $C_{70}H_{66}$   $[M]^+$  906.52, gefunden 906.52

Elementaranalyse berechnet für  $C_{70}H_{66}$ : C: 92.7 %, H: 7.3 %, gefunden: C: 92.7 %, H: 7.3 %

## 2,11-Bis(3,5-di-tert-butylphenyl)hexabenzob[bc,ef,hi,kl,no,qr]coronen (42)

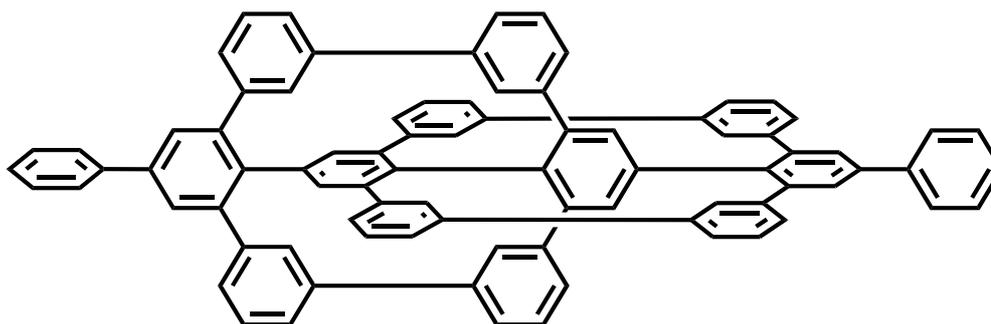


Tetra-*tert*-butyl(cyclohexa-*m*-phenylen) (**41**) (0.05 g, .55.11  $\mu\text{mol}$ , 1  $\text{\AA}$ q) wurde in stabilisatorfreiem Dichlormethan gelöst und 30 Minuten mit Argon entgast. Es wurde DDQ (0.11 g, 440.87  $\mu\text{mol}$ , 8  $\text{\AA}$ q) hinzugegeben und weitere 15 Minuten entgast. Nach Zugabe von Trifluormethansulfonsäure (0.165 g, 1.10 mmol, 20  $\text{\AA}$ q) wurde 5 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, die Reaktion durch Methanolzugabe terminiert und der ausgefallene gelbe Feststoff abfiltriert. Nach Waschen mit einem Gemisch aus THF und Methanol konnte das HBC-Derivat isoliert werden. Auf Grund der geringen Löslichkeit konnte kein NMR-Spektrum aufgenommen werden.

Ausbeute: 0.04 g, 91 %

HR-MALDI-ToF-MS (positiv):  $m/z$  berechnet für  $\text{C}_{70}\text{H}_{58}$   $[\text{M}]^+$  898.45, gefunden 898.45.

## Unsubstituiertes Bis(Cyclohexa-*meta*-phenylen) (43)

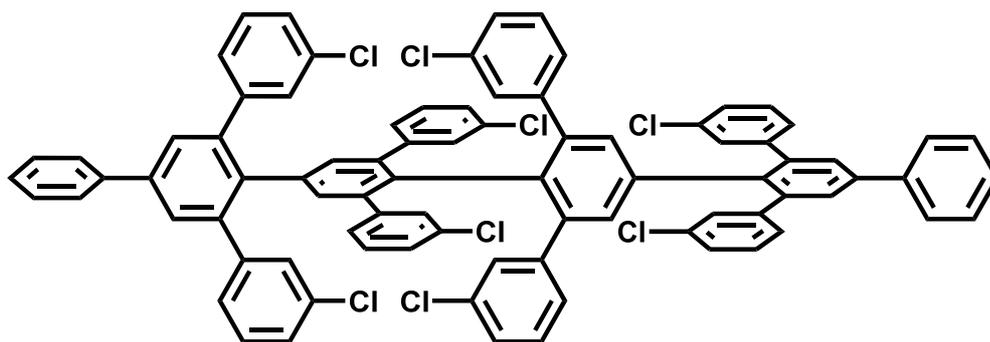


In der Glovenox wurden Octa-(*m*-chlorphenylen)-sexiphenyl (**44**) (0.05 g, 0.04 mmol, 1 Äq), Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0) (0.123 g, 0.45 mmol, 12 Äq) und 2,2'-Bipyridin (0.07 g, 0.45 mmol, 12 Äq) in ein Mikrowellengefäß gegeben und in 20 ml eines 40:1 Gemisches aus THF und 1,5-Cyclooctadien gelöst. Das Mikrowellengefäß wurde mit einem Rührfisch versehen und mit einer Silikonkappe verschlossen und in einen Mikrowellenreaktor transferiert. Das Reaktionsgemisch wurde bei 300 W im Power-Max-Modus für 45 Minuten auf 120 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung auf 100 ml eines Gemisches aus Methanol und konzentrierter Salzsäure (1:1) gegeben und der ausgefallene Niederschlag abfiltriert. Es wurde mehrmals mit Methanol und Wasser gewaschen und das farblose Produkt im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: Quantitativ

HR-MALDI-ToF-MS (positiv):  $m/z$  berechnet für  $C_{84}H_{50}$   $[M]^+$  1058.39, gefunden 1058.42

### Octa-(*m*-chlorphenyl)-sexiphenyl (44)



Ein 100 ml Rundkolben wurde mehrmals ausgeheizt und es wurden Natrium-2,2'-(3,3'''-Dichlor-3',6''-bis(3-chlorphenyl)-[1,1':2',1'':2'',1'''-quaterphenyl]-4'',5'-diyl)diacetat (**46-Na**) (2.20 g, 2.91 mmol, 1 Äq) und 2,6-Bis(3-chlorphenyl)-4-phenylpyrylium tetrafluorborat (**45**) (2.98 g, 6.4 mmol, 2.2 Äq) hinzugegeben. Nach Zugabe von 30 ml Essigsäureanhydrid wurde das Reaktionsgemisch für 12 h auf 160 °C erhitzt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch mit Hexan und Dichlormethan 2:1 als Eluent aufgetrennt, sodass das Produkt als farbloser Feststoff isoliert werden konnte.

Ausbeute: 1.17 g (31 %)

Schmelzpunkt: 349 °C

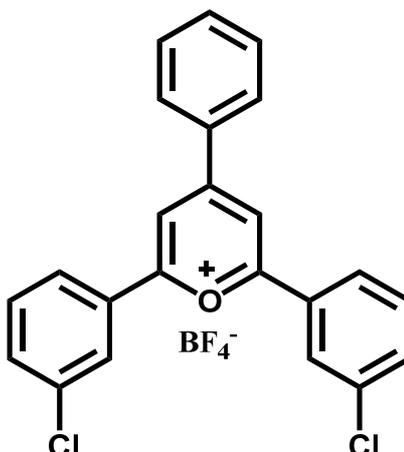
$^1\text{H NMR}$  (700 MHz, Tetrachlorethan- $d_2$ )  $\delta$  7.66 (d,  $J = 7.6$  Hz, 4H), 7.54 (s, 4H), 7.44 (t,  $J = 7.6$  Hz, 4H), 7.41 (s, 4H), 7.37 (t,  $J = 7.3$  Hz, 2H), 7.33 (dd,  $J = 8.1, 2.2$  Hz, 4H), 7.21 (t,  $J = 7.8$  Hz, 4H), 7.15 (dd,  $J = 7.9, 2.1$  Hz, 4H), 6.90 (q,  $J = 7.6$  Hz, 8H), 6.75 (s, 4H), 6.15 (dd, 4H), 5.64 (s, 4H)

$^{13}\text{C NMR}$  (176 MHz, Tetrachlorethan- $d_2$ )  $\delta$  144.49, 142.21, 141.48, 139.80, 139.70, 139.30, 137.00, 134.98, 134.59, 134.32, 133.67, 132.10, 129.90, 129.60, 129.47, 129.38, 129.06, 128.51, 128.08, 127.97, 127.27, 127.13, 126.49, 126.30

HR-MALDI-ToF-MS (positiv):  $m/z$  berechnet für  $\text{C}_{84}\text{H}_{50}\text{Cl}_8$   $[\text{M}]^+$  1342.1421, gefunden 1342.1663

Elementaranalyse berechnet für  $C_{84}H_{50}Cl_8$ : C: 75.13 %, H: 3.75 %, gefunden: C: 74.97 %, H: 3.79 %.

## 2,6-Bis(3-chlorphenyl)-4-phenylpyrylium tetrafluorborat (45)



Benzaldehyd (10.00 g, 94.23 mmol, 1 Äq) und 3-Chloracetophenon (32.16 g, 207.30 mmol, 2.2 Äq) wurden in einen 250 ml Rundkolben gegeben. Unter Argonatmosphäre wurde eine 47%ige Lösung von Bortrifluoriddiethyletherat in Diethylether (88.1 ml, 329.80 mmol, 3.5 Äq) in einer Portion zugegeben und 12 h bei 80°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Produkt in eisgekühltem Diethylether als gelber Feststoff ausgefällt, abfiltriert und mehrmals mit Diethylether gewaschen, bis das Filtrat farblos war.

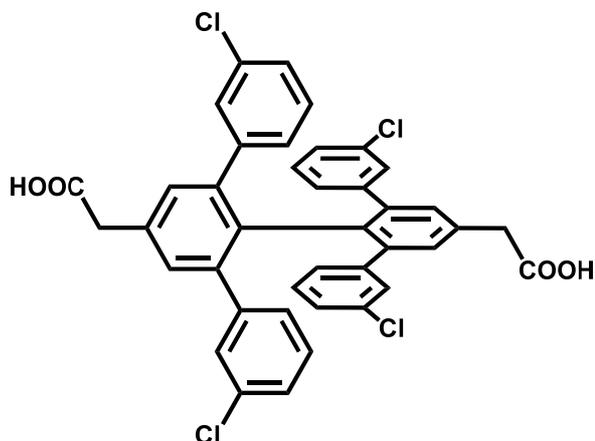
Ausbeute: 19.72 g (45 %)

$^1\text{H NMR}$  (700 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  9.27 (s, 1H), 8.73 (s, 1H), 8.64 (d,  $J = 7.7$  Hz, 1H), 8.51 (d,  $J = 7.9$  Hz, 1H), 7.94 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 7.90 (t,  $J = 7.4$  Hz, 1H), 7.86 – 7.78 (m, 2H)

$^{13}\text{C NMR}$  (176 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  169.41, 166.24, 136.17, 135.15, 135.10, 132.72, 132.26, 131.49, 130.85, 130.37, 128.95, 127.93, 116.80

HR-MALDI-ToF-MS (positiv):  $m/z$  berechnet für  $\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{O}$   $[\text{M}]^+$ /ohne Tetrafluorborat-Ion 377.0499, gefunden 377.0578.

**2,2'-(3,3'''-Dichlor-3',6''-bis(3-chlorphenyl)-[1,1':2',1'':2'',1'''-quaterphenyl]-4'',5'-diyl)diessigsäure (46-H)**



2,2'-(3,3'''-Dichlor-3',6''-bis(3-chlorphenyl)-[1,1':2',1'':2'',1'''-quaterphenyl]-4'',5'-diyl)diacetonitril (**51**) (1.50 g, 2.22 mmol, 1 Äq) und Tetrabutylammoniumfluorid (0.61 g, 2.22 mmol, 1 Äq) wurden in einem Gemisch aus 10 ml Essigsäure und 10 ml Bromwasserstoffsäure (48 % in Wasser) suspendiert. Das resultierende Reaktionsgemisch wurde 24 h bei 120 °C gerührt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Der ausgefallene farblose Feststoff wurde abfiltriert und mehrmals mit 1 M Salzsäure gewaschen und nicht weiter aufgereinigt.

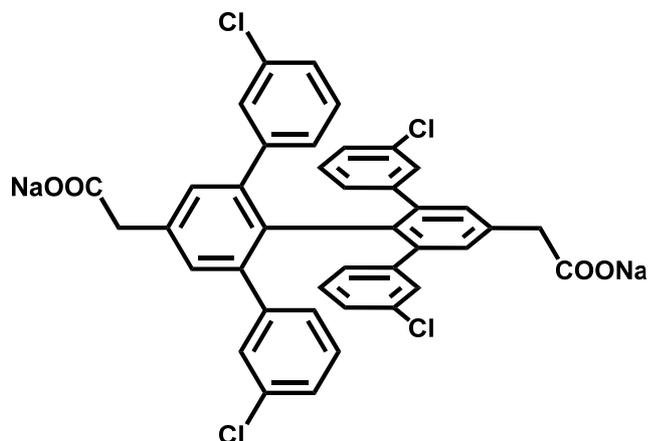
Ausbeute: Quantitativ

$^1\text{H NMR}$  (700 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$  12.33 (s, 2H), 7.24 (td,  $J = 8.0, 2.1$  Hz, 4H), 7.21 (s, 4H), 7.05 (t,  $J = 7.9, 2.2$  Hz, 4H), 6.57 (td,  $J = 7.8$  Hz, 4H), 6.40 (t,  $J = 2.0$  Hz, 4H), 3.67 (s, 4H)

$^{13}\text{C NMR}$  (176 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$  172.20, 142.09, 139.86, 136.09, 132.70, 132.51, 131.25, 128.98, 128.58, 126.73, 126.27, 39.88

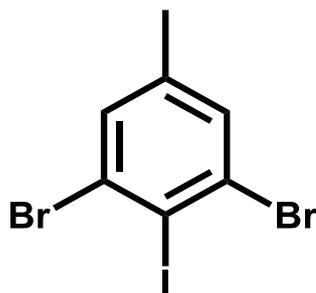
HR-MALDI-ToF-MS (positiv):  $m/z$  berechnet für  $\text{C}_{40}\text{H}_{26}\text{Cl}_4\text{O}_4$   $[\text{M}]^+$  712.0585, gefunden 712.0752.

**Natrium-2,2'-(3,3''-Dichlor-3',6''-bis(3-chlorphenyl)-[1,1':2',1'':2'',1''':2''',1''''-quaterphenyl]-4'',5'-diyl)diacetat (46-Na)**



2,2'-(3,3''-Dichlor-3',6''-bis(3-chlorphenyl)-[1,1':2',1'':2'',1''':2''',1''''-quaterphenyl]-4'',5'-diyl)diessigsäure (**46-H**) (1.51 g, 2.11 mmol, 1Äq) wurde in 100 ml trockenem Methanol unter Argonatmosphäre suspendiert und es wurde eine Lösung von Natriummethanolat in Methanol (5.4 M, 0.8 ml, 4.63 mmol, 2.2 Äq) in einer Portion zugegeben. Die resultierende klare Lösung wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und dann das Lösungsmittel bis zur Trockne einrotiert. Das Rohprodukt wurde ohne weitere Aufreinigung weiterverwendet

### 1,3-Dibrom-2-iod-5-methylbenzol (47)



In einem 500 ml Rundkolben wurden 50 ml trockenes THF auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt und 65.6 mL *n*-Butyllithium (1.6 M Hexan, 105.03 mmol, 1.05 Äq) wurden hinzugegeben. Bei derselben Temperatur wurde 14.7 mL Diisopropylamin (105.03 mmol, 1.02 Äq) tropfenweise über eine Stunde hinzugegeben um Lithiumdiisopropylamid (LDA) in situ zu bilden. Die resultierende Lösung wurde eine weitere Stunde bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt und 1,3-Dibrom-5-methylbenzol (25.00 g, 100.03 mmol, 1 Äq) in 25 mL trockenem THF wurde tropfenweise hinzugegeben. Nach Rühren für eine Stunde wurde die Reaktion durch Zugabe einer Lösung von Iod in trockenem THF (50 ml, 50.78 g, 200.05 mmol, 1.9 Äq) beendet und danach überschüssiges Iod mit einer 1 M wässrigen Natriumsulfatlösung vernichtet. Es wurde mit Dichlormethan extrahiert, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch mit Hexan als Eluent aufgereinigt, sodass das Produkt als farbloser Feststoff isoliert werden konnte.

Ausbeute: 35.34 g, 94 %

Schmelzpunkt:  $78\text{ }^{\circ}\text{C}$

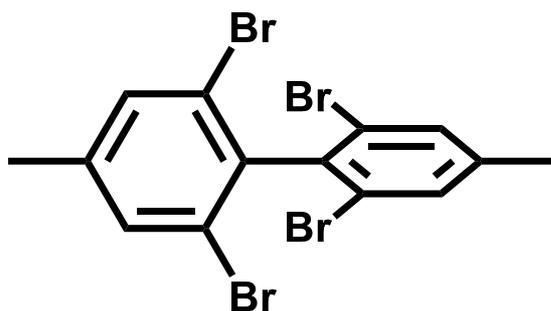
$^1\text{H}$  NMR (700 MHz, Methylenchlorid- $d_2$ )  $\delta$  7.42 (s, 2H), 2.25 (s, 3H)

$^{13}\text{C}$  NMR (176 MHz, Methylenchlorid- $d_2$ )  $\delta$  142.23, 132.77, 131.31, 105.23, 20.90

HR-MALDI-ToF-MS (positiv):  $m/z$  berechnet für  $\text{C}_7\text{H}_5\text{Br}_2\text{I}$   $[\text{M}]^+$  375.7802, gefunden 375.7791

Elementaranalyse berechnet für  $\text{C}_7\text{H}_5\text{Br}_2\text{I}$ : C: 22.37 %, H: 1.34 %, gefunden: C: 22.34 %, H: 1.37 %

## 2,2',6,6'-Tetrabrom-4,4'-dimethyl-1,1'-biphenyl (48)



Zu einer Lösung aus 1,3-Dibrom-2-iod-5-methylbenzol (**47**) (8.00 g, 21.29 mmol, 1 Äq) und trockenem Kupfer(II)chlorid (14.31 g, 106.43 mmol, 5 Äq) in 300 ml trockenem Diethylether wurde bei  $-78^{\circ}\text{C}$  unter Argon tropfenweise n-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 14.6 ml, 23.41 mmol, 1.2 Äq) gegeben. Das resultierende Reaktionsgemisch wurde über Nacht auf Raumtemperatur aufgetaut und die Reaktion dann durch Zugabe einer 1 M wässrigen Ammoniumchloridlösung beendet. Es wurde mehrmals mit Diethylether extrahiert, die organischen Phasen vereint, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde auf Silika adsorbiert und mit Hexan als Eluent säulenchromatographisch aufgetrennt, sodass das Produkt als farbloser Feststoff isoliert werden konnte.

Ausbeute: 2.91 g (55 %)

Schmelzbereich: 186-189  $^{\circ}\text{C}$

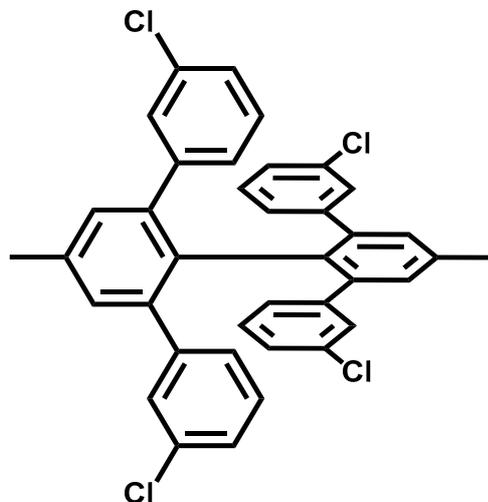
$^1\text{H}$  NMR (700 MHz, Methylenchlorid- $d_2$ )  $\delta$  7.51 (s, 4H), 2.39 (s, 6H)

$^{13}\text{C}$  NMR (176 MHz, Methylenchlorid- $d_2$ )  $\delta$  142.39, 139.51, 132.94, 124.58, 21.06

HR-MALDI-ToF-MS (positiv): m/z berechnet für  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Br}_4$   $[\text{M}]^+$  497.7516, gefunden 497.7542

Elementaranalyse berechnet für  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Br}_4$ : C: 33.78 %, H: 2.02 %, gefunden: C: 33.73 %, H: 2.05 %.

**3,3'''-Dichlor-3',6''-bis(3-chlorphenyl)-4'',5'-dimethyl-1,1':2',1'':2'',1'''-quaterphenyl (49)**



2,2',6,6'-Tetrabrom-4,4'-dimethyl-1,1'-biphenyl (**48**) (4.00 g, 8.03 mmol, 1 Äq), (*m*-Chlorphenyl)boronsäure (7.54 g, 48.21 mmol, 6 Äq) und Kaliumcarbonat (26.56 g, 192.83 mmol, 24 Äq) wurden in 400 ml trockenem Toluol suspendiert. Es wurde 45 Minuten mit Argon entgast und dann zunächst 5 Tropfen Aliquat 336 und dann Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (0.46 g, 0.40 mmol, 0.05 Äq) hinzugegeben und 48 h auf 110 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mehrmals mit Dichlormethan extrahiert, die organischen Phasen vereint und über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde auf Silika adsorbiert und säulenchromatographisch mit Hexan und Dichlormethan 4:1 als Eluent grob aufgetrennt und dann in Ethanol umkristallisiert, sodass das Produkt als farbloser Feststoff erhalten werden konnte.

Ausbeute: 2.76 g (55 %)

Schmelzpunkt: 174 °C

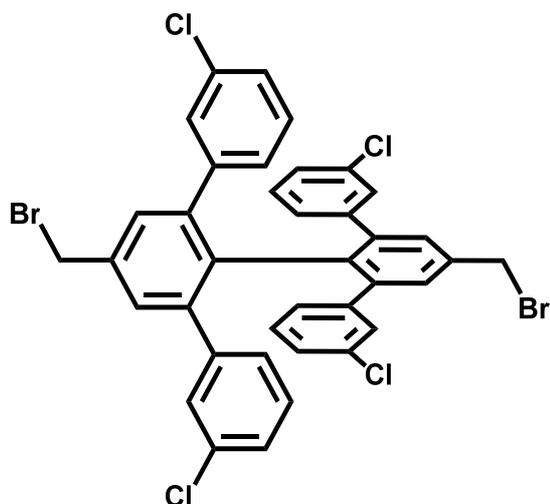
$^1\text{H}$  NMR (700 MHz, Methylenchlorid- $d_2$ )  $\delta$  7.13 (dd,  $J = 7.9, 2.2$  Hz, 4H), 7.04 (s, 4H), 6.95 (t,  $J = 7.8$  Hz, 4H), 6.62 – 6.57 (m, 4H), 6.51 (t,  $J = 2.0$  Hz, 4H), 2.39 (s, 6H)

$^{13}\text{C}$  NMR (176 MHz, Methylenchlorid- $d_2$ )  $\delta$  143.46, 141.17, 138.96, 133.94, 132.68, 131.56, 129.86, 129.01, 127.63, 126.68, 21.37

HR-MALDI-ToF-MS (positiv): m/z berechnet für  $C_{38}H_{26}Cl_4$   $[M]^+$  624.0789, gefunden 624.0768

Elementaranalyse berechnet für  $C_{38}H_{26}Cl_4$ : C: 73.09 %, H: 4.20 %, gefunden C: 73.11 %, H: 4.23 %.

**4'',5'-Bis(bromomethyl)-3,3'''-dichlor-3',6''-bis(3-chlorphenyl)-1,1':2',1'':2'',1'''-quaterphenyl (50)**



3,3'''-Dichlor-3',6''-bis(3-chlorphenyl)-4'',5'-dimethyl-1,1':2',1'':2'',1'''-quaterphenyl (**49**) (3.00 g, 4.8 mmol, 1 Äq) wurde in 300 ml trockenem Benzol gelöst und die resultierende Lösung 30 Minuten mit Argon entgast. Nun wurde *N*-Bromsuccinimid (3.38 g, 19.22 mmol, 4 Äq) in einer Portion hinzugegeben und das Reaktionsgemisch 24 h auf 85 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand mit Dichlormethan extrahiert, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der verbleibende Feststoff wurde in 200 ml trockenem THF gelöst und die Lösung unter Argonatmosphäre auf 0 °C gekühlt. Nacheinander wurde Diethylphosphit (7.95 g, 57.65 mmol, 12 Äq) und *N,N*-Diisopropylethylamin (7.42 g, 57.65 mmol, 12 Äq) hinzugegeben und für 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch Wasserzugabe beendet und dann mehrmals mit Dichlormethan extrahiert, die organischen Phasen vereinigt, über Magnesiumsulfat getrocknet und dann das Lösungsmittel bis zur Trockne abdestilliert. Der Rückstand wurde auf Silika adsorbiert und dann säulenchromatographisch mit Hexan und Dichlormethan 6:1 aufgetrennt, sodass das Produkt als farbloser Feststoff erhalten werden konnte.

Ausbeute: 3.02 g (80 % über zwei Stufen)

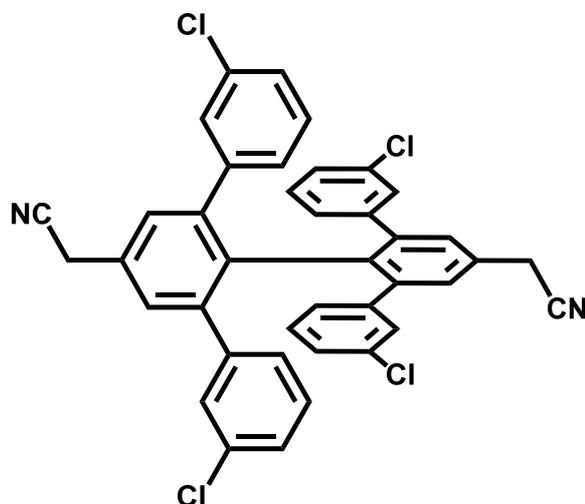
Schmelzpunkt: 209 °C

<sup>1</sup>H NMR (700 MHz, Methylenchlorid-d<sub>2</sub>) δ 7.28 (s, 4H), 7.18 (td, 4H), 6.99 (t, J = 7.8 Hz, 4H), 6.59 (td, 4H), 6.53 (s, 4H), 4.54 (s, 4H)

$^{13}\text{C}$  NMR (176 MHz, Methylenchlorid- $d_2$ )  $\delta$  143.77, 141.48, 139.27, 134.25, 132.99, 131.86, 130.17, 129.31, 127.94, 126.99, 21.71

Elementaranalyse berechnet für  $\text{C}_{38}\text{H}_{24}\text{Br}_2\text{Cl}_4$ : C: 58.35 %, H: 3.09 %, gefunden C: 58.37 %, H: 3.12 %.

**2,2'-(3,3'''-Dichlor-3',6'''-bis(3-chlorphenyl)-[1,1':2',1'':2'',1'''-quaterphenyl]-4'',5'-diyl)diacetonitril (51)**



4'',5'-Bis(brommethyl)-3,3'''-dichlor-3',6'''-bis(3-chlorphenyl)-1,1':2',1'':2'',1'''-quaterphenyl (**50**) (2.00 g, 2.56 mmol, 1 Äq) wurden in 200 ml Dichlormethan gelöst und eine wässrige Kaliumcyanidlösung (100 ml, 0.75 g, 11.51 mmol, 4 Äq) wurde hinzugegeben. Zu dem resultierenden Zweiphasengemisch wurde Tetrabutylammoniumhydrogensulfat (0.90 g, 2.70 mmol, 1.2 Äq) zugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde 48 h bei Raumtemperatur gerührt, die organische Phase separiert und die wässrige Phase mehrmals mit Dichlormethan extrahiert, die organischen Phasen vereinigt, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde auf Silika adsorbiert und säulenchromatographisch mit Hexan und Ethylacetat 5:1 als Eluent aufgetrennt, sodass das Produkt als farbloser Feststoff isoliert werden konnte.

Ausbeute: 1.64 g (95 %)

Schmelzbereich: 199-201 °C

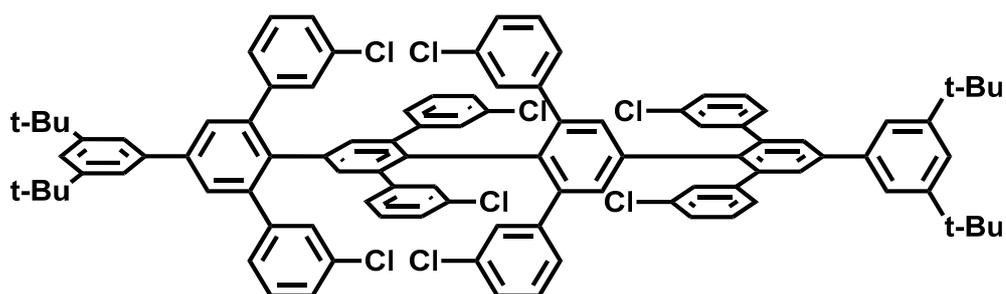
$^1\text{H-NMR}$  (700 MHz, Methylenchlorid- $d_2$ )  $\delta$  7.25 – 7.14 (m, 8H), 7.00 (t,  $J = 7.9$  Hz, 4H), 6.59 (td, 4H), 6.53 – 6.48 (m, 4H), 3.84 (s, 4H)

$^{13}\text{C NMR}$  (176 MHz, Methylenchlorid- $d_2$ )  $\delta$  142.54, 142.43, 135.09, 134.66, 132.15, 130.58, 130.09, 129.71, 127.81, 127.78, 118.31, 24.13

HR-MALDI-ToF-MS (positiv): m/z berechnet für  $C_{40}H_{24}Cl_4N_2 [M]^+$  674.0694, gefunden 674.0771

Elementaranalyse berechnet für  $C_{40}H_{24}Cl_4N_2$ : C: 71.23 %, H: 3.59 %, N: 4.15 %, gefunden C: 71.46 %, H: 3.45 %, N: 4.10 %.

## Tetra-*tert*-butyl-octa-(*m*-chlorophenyl)-sexiphenyl (52)



Ein 100 ml Rundkolben wurde mehrmals sekuriert und es wurden Natrium-2,2'-(3,3''-Dichlor-3',6''-bis(3-chlorphenyl)-[1,1':2',1''':2'',1''':-quaterphenyl]-4'',5'-diyl)diacetat (**46-Na**) (2.00 g, 2.64 mmol, 1 Äq) und 2,6-Bis(3-chlorphenyl)-4-(3,5-di-*tert*-butylphenyl)pyrylium-tetrafluorborat (**38**) (3.36 g, 5.82 mmol, 2.2 Äq) hinzugegeben. Nach Zugabe von 25 ml Essigsäureanhydrid wurde das Reaktionsgemisch für 12 h auf 160 °C erhitzt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch mit Hexan und Dichlormethan 4:1 als Eluent aufgetrennt, sodass das Produkt als farbloser Feststoff isoliert werden konnte.

Ausbeute: 0.95 g (23 %)

Schmelzpunkt: 370 °C

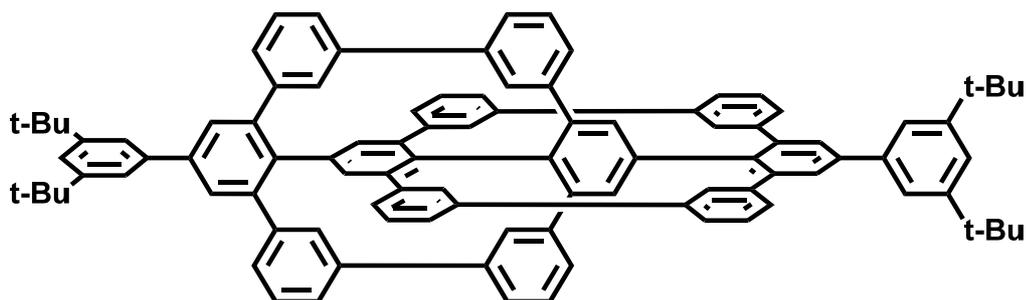
$^1\text{H NMR}$  (700 MHz, Tetrachlorethan- $d_2$ )  $\delta$  7.51 (s, 4H), 7.43 – 7.39 (m, 10H), 7.34 (d,  $J = 8.1$  Hz, 4H), 7.26 – 7.20 (m, 4H), 7.16 (d,  $J = 7.9$  Hz, 4H), 6.97 – 6.87 (m, 8H), 6.74 (s, 4H), 6.16 (d,  $J = 7.6$  Hz, 4H), 5.66 (s, 4H), 1.35 (d,  $J = 2.5$  Hz, 36H)

$^{13}\text{C NMR}$  (176 MHz, Tetrachlorethan- $d_2$ )  $\delta$  151.33, 144.67, 142.26, 141.35, 141.29, 139.69, 138.66, 137.17, 134.62, 134.28, 133.66, 132.03, 130.04, 129.70, 129.57, 129.39, 128.52, 128.07, 127.22, 126.49, 126.33, 122.33, 121.43, 34.99, 31.64

HR-MALDI-ToF-MS (positiv):  $m/z$  berechnet für  $\text{C}_{100}\text{H}_{82}\text{Cl}_8$   $[\text{M}]^+$  1566.3925, gefunden 1566.4462

Elementaranalyse berechnet für  $\text{C}_{100}\text{H}_{82}\text{Cl}_8$ : C: 76.63 %, H: 5.27 %, gefunden: C: 76.71 %, H: 5.33 %.

### Tetra-*tert*-butyl-substituiertes Bis(Cyclohexa-*meta*-phenylen) (53)



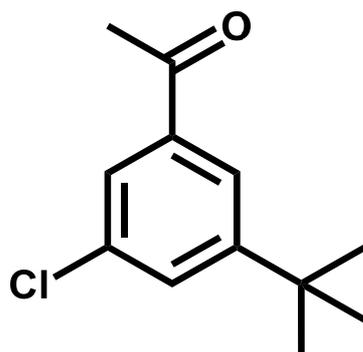
In der Glovenox wurden Tetra-*tert*-butyl-octa-(*m*-chlorphenyl)-sexiphenyl (**52**) (0.06 g, 0.04 mmol, 1 Äq), Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0) (0.13 g, 0.46 mmol, 12 Äq) und 2,2'-Bipyridin (0.07 g, 0.46 mmol, 12 Äq) in ein Mikrowellengefäß gegeben und in 20 ml eines 40:1-Gemisches aus THF und 1,5-Cyclooctadien gelöst. Das Mikrowellengefäß wurde mit einem Rührfisch versehen und mit einer Silikonkappe verschlossen und in einen Mikrowellenreaktor transferiert. Das Reaktionsgemisch wurde bei 300 W im Power-Max-Modus für 45 Minuten auf 120 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung auf 100 ml eines Gemisches aus Methanol und konzentrierter Salzsäure (1:1) gegeben und der ausgefallene Niederschlag abfiltriert. Es wurde mehrmals mit Methanol und Wasser gewaschen und das farblose Produkt im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: Quantitativ

HR-MALDI-ToF-MS (positiv):  $m/z$  berechnet für  $C_{100}H_{82} [M]^+$  1283.64, gefunden 1283.69

Elementaranalyse berechnet für  $C_{100}H_{82}$ : C: 93.6 %, H: 6.4 %, gefunden: C: 93.3 %, H: 6.4 %.

### 1-(3-(*tert*-Butyl)-5-chlorphenyl)ethan-1-on (54)



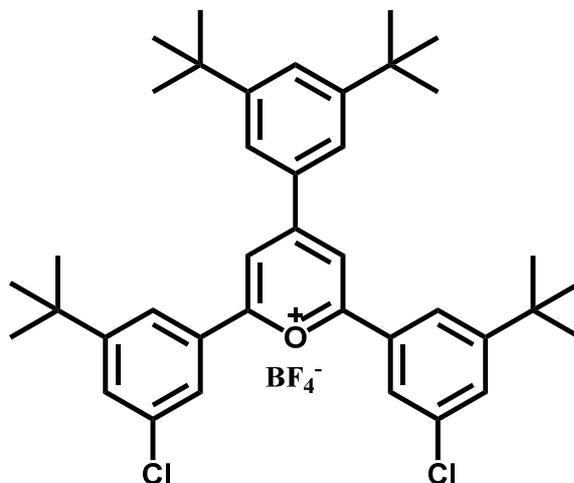
Eine Lösung von 3-(*tert*-Butyl)-5-chlorbenzonitril (**60**) (10.00 g, 51.6 mmol, 1 Äq) in 100 ml trockenem Toluol wurde unter Argonatmosphäre zu einer auf 0°C gekühlten Lösung von Methylmagnesiumbromid (3 M Lösung in Diethylether, 56.80 mmol, 1.2 Äq) in 100 ml trockenem Toluol getropft. Die resultierende Suspension wurde für 12 h auf 90 °C erhitzt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Reaktionsgemisch wurde bei 0 °C in einen Liter einer wässrigen 1 M Salzsäurelösung gegeben und eine Stunde gerührt. Die Phasen wurden getrennt, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde auf Silika adsorbiert und dann säulenchromatographisch mit Hexan und Ethylacetat 4:1 als Eluent aufgereinigt, sodass das Produkt als farbloses Öl isoliert werden konnte.

Ausbeute: 5.98 g (55 %)

$^1\text{H}$  NMR (700 MHz, Methylenchlorid- $d_2$ )  $\delta$  7.87 (s, 1H), 7.73 (s, 1H), 7.59 (s, 1H), 2.58 (s, 3H), 1.35 (s, 9H)

$^{13}\text{C}$  NMR (176 MHz, Methylenchlorid- $d_2$ )  $\delta$  197.48, 154.65, 139.27, 135.08, 130.90, 126.26, 124.15, 35.71, 31.56, 27.28

**2,6-Bis(3-(*tert*-butyl)-5-chlorophenyl)-4-(3,5-di-*tert*-butylphenyl)pyrylium  
tetrafluorborat (55)**



3,5-Bis-*tert*-butylbenzaldehyd (3.00 g, 13.74 mmol, 1 Äq) und 1-(3-(*tert*-Butyl)-5-chlorphenyl)ethan-1-on (**54**) (6.37 g, 30.23 mmol, 2.2 Äq) wurden in 8 ml Phosphoroxychlorid (12.63 g, 82.44 mmol, 6 Äq) gelöst und unter Argonatmosphäre für 8 h auf 55 °C erhitzt. Die Reaktion wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösungsmittel größtenteils in eine Kühlfalle destilliert. Der Rückstand wurde vorsichtig in 100 ml Ethanol gelöst und unter kräftigem Rühren wurde tropfenweise Tetrafluorborsäure hinzugegeben, bis ein brauner Feststoff ausfiel. Es wurde abfiltriert und das klare Filtrat erneut mit Tetrafluorborsäure angesäuert. Dieser Vorgang wurde so oft wiederholt, bis der Niederschlag hellgelb war. Das Produkt wurde abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Es wurde ohne weitere Aufreinigung weiter verwendet.

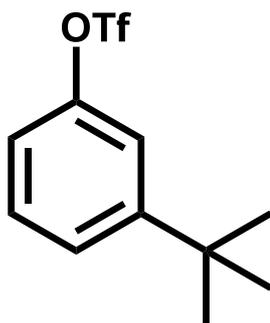
Ausbeute: 75 % (7.11 g)

$^1\text{H NMR}$  (700 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  9.13 (s, 2H), 8.52 (s, 2H), 8.32 (s, 2H), 8.16 (s, 2H), 7.96 (s, 2H), 7.89 (s, 2H), 1.45 (s, 18H), 1.43 (s, 18H)

$^{13}\text{C NMR}$  (176 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  169.00, 167.45, 154.99, 152.63, 134.70, 133.07, 131.75, 131.19, 129.30, 126.46, 124.58, 124.16, 117.63, 35.32, 31.28, 30.80

HR-MALDI-ToF-MS (positiv):  $m/z$  berechnet für  $\text{C}_{39}\text{H}_{47}\text{Cl}_2\text{O}$   $[\text{M}]^+$ /ohne Tetrafluorborat Ion 601.3004, gefunden 601.3132.

### 3-(*tert*-Butyl)phenyl trifluormethansulfonat (57)



Unter Argonatmosphäre wurde 3-Tertbutylphenol (25.00 g, 166.42 mmol, 1Äq) in 400 ml trockenem Dichlormethan suspendiert und auf 0°C gekühlt. Nacheinander wurde trockenes Pyridin (14.53 g, 183.06 mmol, 1.2 Äq) und Trifluormethansulfonsäureanhydrid (51.74 g, 183.06 mmol, 1.2 Äq) hinzugegeben und die Reaktionslösung für 5 h bei Raumtemperatur gerührt.

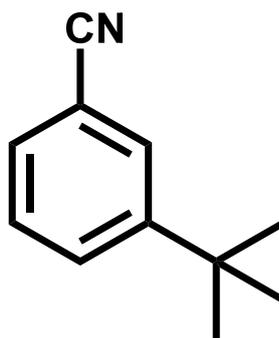
Die Reaktion wurde durch die Zugabe von Wasser beendet und mit Dichlormethan extrahiert, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde auf Silika adsorbiert und säulenchromatographisch mit Hexan und Dichlormethan 6:1 als Eluent aufgereinigt, sodass das Produkt als farbloses Öl isoliert werden konnte.

Ausbeute: 44.63 g (95 %)

$^1\text{H}$  NMR (700 MHz, Methylenchlorid- $d_2$ )  $\delta$  7.48 – 7.44 (m, 0H), 7.40 (t,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 7.30 (s, 1H), 7.15 – 7.07 (m, 1H), 1.34 (s, 9H)

$^{13}\text{C}$  NMR (176 MHz, Methylenchlorid- $d_2$ )  $\delta$  155.39, 150.53, 130.53, 126.28, 119.23, 118.92, 116.88-122.34 ( $J_{\text{CF}}=316.4\text{Hz}$ ), 35.69, 31.57.

### 3-(*tert*-Butyl)benzonitril (**58**)



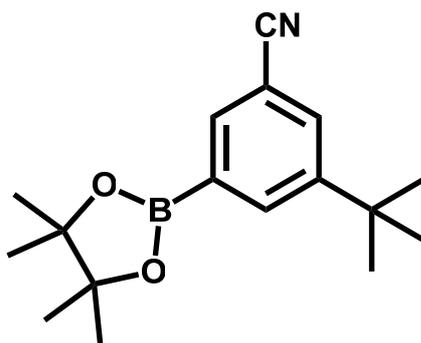
3-(*tert*-Butyl)phenyl trifluormethansulfonat (**57**) (20.00 g, 70.85 mmol, 1 Äq) wurde in 200 ml trockenem Dimethylformamid gelöst und dann wasserfreies Zinkcyanid (14.94 g, 141.70 mmol, 2 Äq) hinzugegeben und die resultierende Suspension für 30 Minuten entgast. Danach wurde Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (1.23 g, 1.06 mmol, 0.02 Äq) dazugegeben und das Reaktionsgemisch für 24 h auf 85 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Lösung auf 500 ml kaltes Wasser gegeben und mehrmals mit Ethylacetat extrahiert, die organischen Phasen vereinigt, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde auf Silika adsorbiert und säulenchromatographisch mit Hexan und Ethylacetat 5:1 aufgetrennt, sodass das Produkt als farbloses Öl erhalten werden konnte.

Ausbeute: 10.72 g (96 %)

$^1\text{H}$  NMR (700 MHz, Methylenchlorid- $d_2$ )  $\delta$  7.70 (s, 1H), 7.66 (dt,  $J = 8.1, 1.6$  Hz, 1H), 7.48 (dt,  $J = 7.6, 1.4$  Hz, 1H), 7.42 (t,  $J = 7.8$  Hz, 1H), 1.33 (s, 9H)

$^{13}\text{C}$  NMR (176 MHz, Methylenchlorid- $d_2$ )  $\delta$  153.09, 130.61, 129.78, 129.74, 129.42, 119.82, 112.63, 35.33, 31.32

### 3-(*tert*-Butyl)-5-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzonitril (**59**)



In der Glovebox wurden Bis(pinacolato)diboron (19.14 g, 75.36 mmol, 1.2 Äq), 3-(*tert*-Butyl)benzonitril (**58**) (10.00 g, 62.80 mmol, 1 Äq) und (1,5-Cyclooctadien)(methoxy)Iridium(I)-Dimer (1.04 g, 1.57 mmol, 0.025 Äq) in 400 ml trockenem Cyclohexan gelöst. Der Kolben wurde mit einem Septum verschlossen und dann unter Argon 24 h auf 75 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel abrotiert und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie mit Hexan und Ethylacetat 4:1 als Eluent aufgereinigt, sodass das Produkt als farbloser Feststoff isoliert werden konnte.

Ausbeute: 16.30 g (91 %)

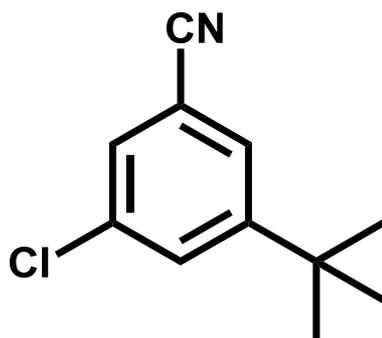
Schmelzpunkt: 127 °C

$^1\text{H}$  NMR (700 MHz, Methylenchlorid- $d_2$ )  $\delta$  8.01 (s, 1H), 7.88 (s, 1H), 7.76 (s, 1H), 1.34 (s, 21H)

$^{13}\text{C}$  NMR (176 MHz, Methylenchlorid- $d_2$ )  $\delta$  152.05, 136.18, 135.86, 131.98, 119.68, 112.16, 84.80, 35.18, 31.21, 25.07, 24.78

Elementaranalyse berechnet für  $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{BNO}_2$ : C: 71.60 %, H: 8.48 %, N: 4.91 %, gefunden: C: 71.34 %, H: 8.56 %, N: 4.84 %.

### 3-(*tert*-Butyl)-5-chlorbenzonitril (60)



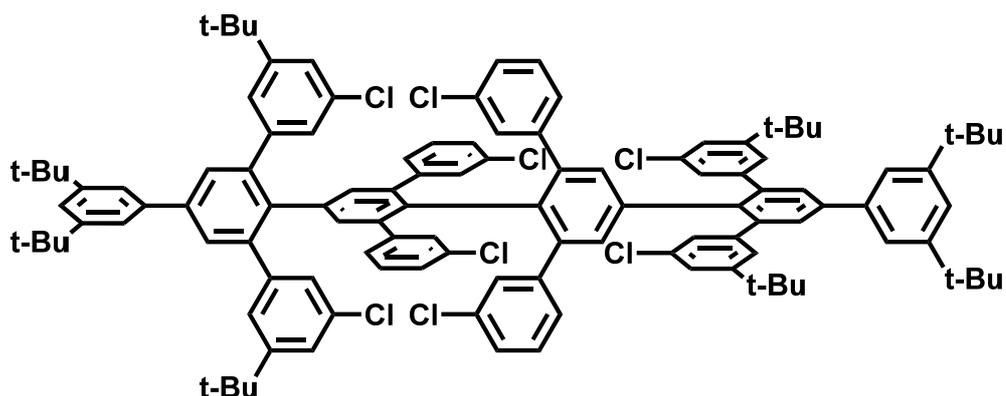
In einem 500 ml Druckkolben wurde 3-(*tert*-Butyl)-5-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzonitril (**59**) (8.00 g, 28.05 mmol, 1 Äq) in 20 ml THF gelöst und dann 150 ml Methanol zugegeben. Danach wurde eine wässrige Lösung von Kupfer(II)chlorid (50 ml, 11.31 g, 84.15 mmol, 3 Äq) hinzugegeben, der Kolben mit einem Teflonstopfen verschlossen und für 24 h auf 110 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit Ethylacetat extrahiert, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde auf Silika adsorbiert und säulenchromatographisch mit Hexan und Ethylacetat 5:1 als Eluent aufgereinigt, sodass das Produkt als farbloses Öl isoliert werden konnte.

Ausbeute: 4.62 g (85 %)

$^1\text{H}$  NMR (700 MHz, Methylenchlorid- $d_2$ )  $\delta$  7.62 (s, 1H), 7.60 (s, 1H), 7.47 (s, 1H), 1.32 (s, 9H)

$^{13}\text{C}$  NMR (176 MHz, Methylenchlorid- $d_2$ )  $\delta$  155.17, 135.13, 131.04, 129.23, 128.27, 118.33, 113.91, 35.48, 31.01

## Octa-*tert*-butyl-octa-(*m*-chlorophenyl)-sexiphenyl (61)



Ein 50 ml Rundkolben wurde mehrmals sekuriert und es wurden Natrium-2,2'-(3,3''-Dichlor-3',6''-bis(3-chlorphenyl)-[1,1':2',1'':2'',1''':2''',1''''-quaterphenyl]-4'',5'-diyl)diacetat (**46-Na**) (1.60 g, 2.12 mmol, 1 Äq) und 2,6-Bis(3-(*tert*-butyl)-5-chlorphenyl)-4-(3,5-di-*tert*-butylphenyl)pyrylium-tetrafluorborat (**55**) (3.21 g, 4.65 mmol, 2.2 Äq) hinzugegeben. Nach Zugabe von 25 g Benzoesäureanhydrid wurde das Reaktionsgemisch für 12 h auf 170 °C erhitzt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Reaktionsgemisch wurde in 200 ml Methanol gegeben und der Niederschlag abfiltriert und säulenchromatographisch mit Hexan und Dichlormethan 6:1 als Eluent aufgetrennt, sodass das Produkt als farbloser Feststoff isoliert werden konnte.

Ausbeute: 0.42 g (11 %)

Schmelzpunkt: 410 °C

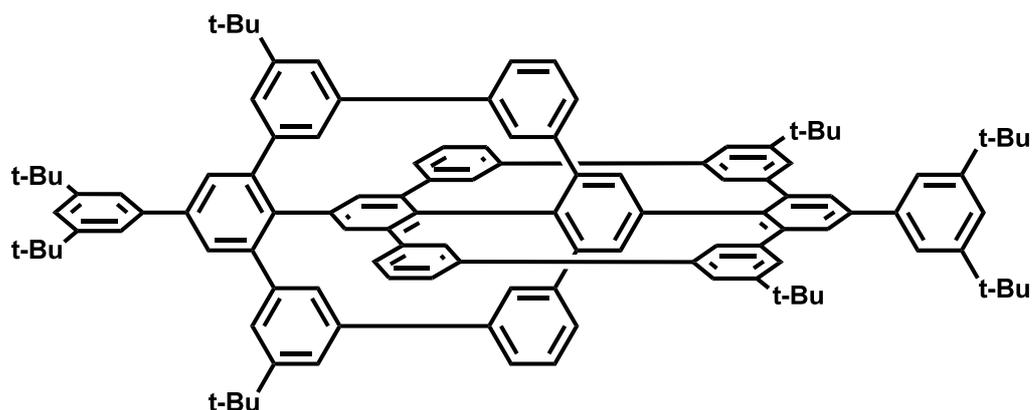
$^1\text{H NMR}$  (700 MHz, Tetrachlorethan- $d_2$ )  $\delta$  7.49 (s, 4H), 7.42 (d,  $J = 7.3$  Hz, 6H), 7.21 (s, 8H), 7.02 (d,  $J = 8.0$  Hz, 4H), 6.96 (s, 4H), 6.74 (s, 4H), 6.66 (t,  $J = 7.9$  Hz, 4H), 6.20 (d,  $J = 7.8$  Hz, 4H), 5.93 (s, 4H), 1.35 (s, 36H), 1.17 (s, 36H)

$^{13}\text{C NMR}$  (176 MHz, Tetrachlorethan- $d_2$ )  $\delta$  153.01, 151.28, 143.45, 142.28, 141.70, 141.28, 140.20, 139.18, 136.27, 133.93, 133.69, 132.83, 131.99, 128.82, 128.46, 128.09, 126.92, 126.26, 125.82, 125.57, 124.10, 122.18, 121.66, 34.99, 34.79, 31.64, 31.21

HR-MALDI-ToF-MS (positiv):  $m/z$  berechnet für  $\text{C}_{116}\text{H}_{114}\text{Cl}_8$   $[\text{M}]^+$  1790.6429, gefunden 1790.7035

Elementaranalyse berechnet für  $C_{116}H_{114}Cl_8$ : C: 77.76 %, H: 6.41 %, gefunden: C: 77.82 %, H: 6.47 %.

## Octa-*tert*-butyl-substituiertes Bis(Cyclohexa-*meta*-phenylen) (62)



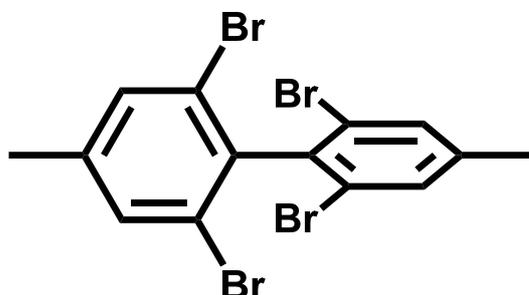
In der Glovenox wurden Octa-*tert*-butyl-octa-(*m*-chlorphenyl)-sexiphenyl (**61**) (0.04 g, 0.02 mmol, 1 Äq), Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0) (0.07 g, 0.27 mmol, 12 Äq) und 2,2'-Bipyridin (0.04 g, 0.27 mmol, 12 Äq) in ein Mikrowellengefäß gegeben und in 20 ml eines 40:1 Gemisches aus THF und 1,5-Cyclooctadien gelöst. Das Mikrowellengefäß wurde mit einem Rührfisch versehen und mit einer Silikonkappe verschlossen und in einen Mikrowellenreaktor transferiert. Das Reaktionsgemisch wurde bei 300 W im Power-Max-Modus für 45 Minuten auf 120 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung auf 100 ml eines Gemisches aus Methanol und konzentrierter Salzsäure (1:1) gegeben und der ausgefallene Niederschlag abfiltriert. Es wurde mehrmals mit Methanol und Wasser gewaschen und das farblose Produkt im Hochvakuum getrocknet.

HR-MALDI-ToF-MS (positiv):  $m/z$  berechnet für  $C_{116}H_{114} [M]^+$  1508.1921, gefunden 1508.1143

Elementaranalyse berechnet für  $C_{116}H_{114}$ : C: 92.38 %, H: 7.62 %, Found: C: 92.17 %, H: 7.74 %.

## VII. Kristallstrukturen

### 2,2',6,6'-Tetrabrom-4,4'-dimethyl-1,1'-biphenyl (48)



#### Kristalldaten

Summenformel	$C_{14}H_{10}Br_4$
Molgewicht	$497.86 \text{ g mol}^{-1}$
Raumgruppe	$P 2_1/n$ (monoklin)
Absorption	$\mu = 10.487 \text{ mm}^{-1}$ Korrektur mit 6 Kristallflächen
Transmission	$T_{\min} = 0.0367, T_{\max} = 0.1164$
Kristallgröße	$0.32 \times 0.32 \times 0.54 \text{ mm}^3$ farbloser Block
Gitterkonstanten	$a = 13.1692(8) \text{ \AA}$
(berechnet aus	$b = 8.5779(3) \text{ \AA}$ $\beta = 107.840(5)^\circ$
8357 Reflexen mit	$c = 14.2478(8) \text{ \AA}$
$2.37^\circ < \theta < 28.38^\circ$ )	$V = 1532.10(14) \text{ \AA}^3$ $z = 4$ $F(000) = 936$
Temperatur	$-80^\circ\text{C}$
Dichte	$d_{\text{rön}} = 2.158 \text{ g cm}^{-3}$

#### Datensammlung

Diffraktometer	STOE IPDS 2T
Strahlung	Mo-K $\alpha$ Graphitmonochromator
Scan – Typ	$\omega$ scans
Scan – Breite	$1^\circ$
Meßbereich	$2^\circ \leq \theta \leq 28^\circ$ $-16 \leq h \leq 17$ $-11 \leq k \leq 11$ $-18 \leq l \leq 18$

Reflexzahl:	
gemessen	9458
unabhängige	3783 ( $R_{\text{int}} = 0.0432$ )
beobachtete	2818 ( $ F /\sigma(F) > 4.0$ )

### Datenkorrektur, Strukturlösung und -verfeinerung

Korrekturen	Lorentz- und Polarisationskorrektur.
Lösung	Programm: SIR-2004 (Direkte Methoden)
Verfeinerung	Programm: SHELXL-2014 (Vollmatrixverfahren). 165 verfeinerte Parameter, gewichtete Verfeinerung: $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0674 \cdot P)^2 + 1.63 \cdot P]$ wobei $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2)/3$ . Wasserstoffatome geometrisch eingefügt und reitend verfeinert, Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert.
Diskrepanzfaktor	wR2 = 0.1280 (R1 = 0.0470 für beobachtete Reflexe, 0.0684 für alle Reflexe)
Fitgüte	S = 1.024
maximale Änderung der Parameter	0.001 * e.s.d
maximale Peakhöhe in diff. Fouriersynthese	0.71, -0.76 eÅ <sup>-3</sup>

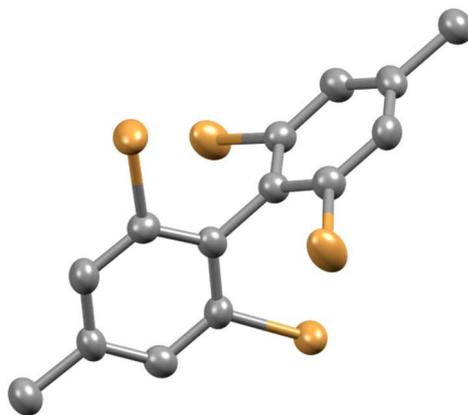


Abbildung 129: Kristallstruktur

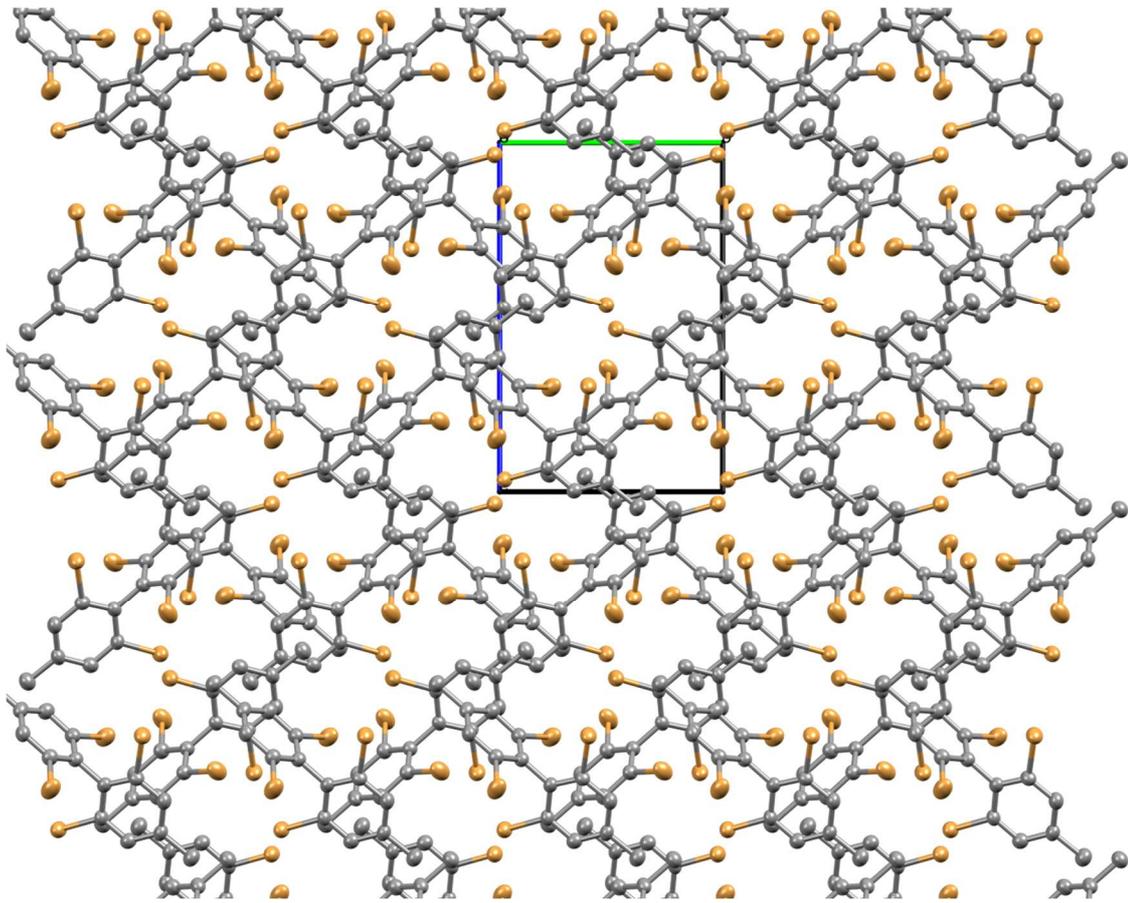


Abbildung 130: Packung entlang a

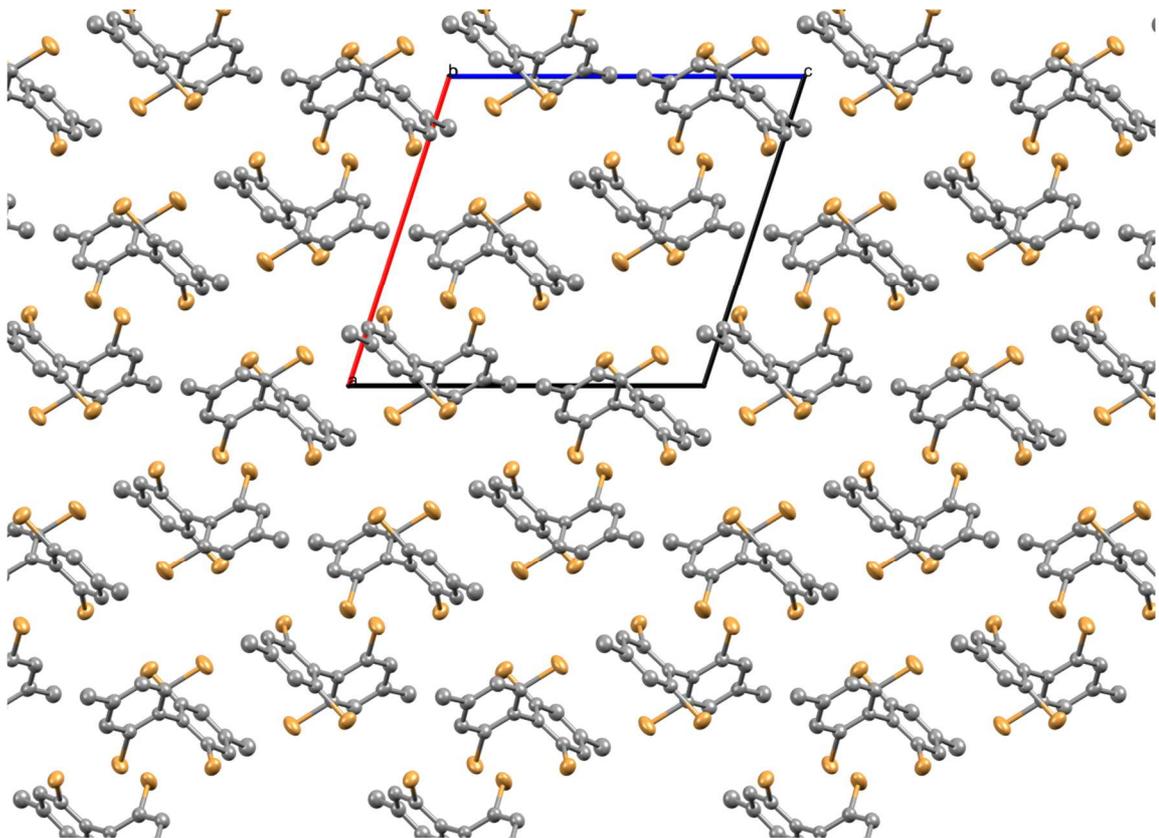


Abbildung 131: Packung entlang b

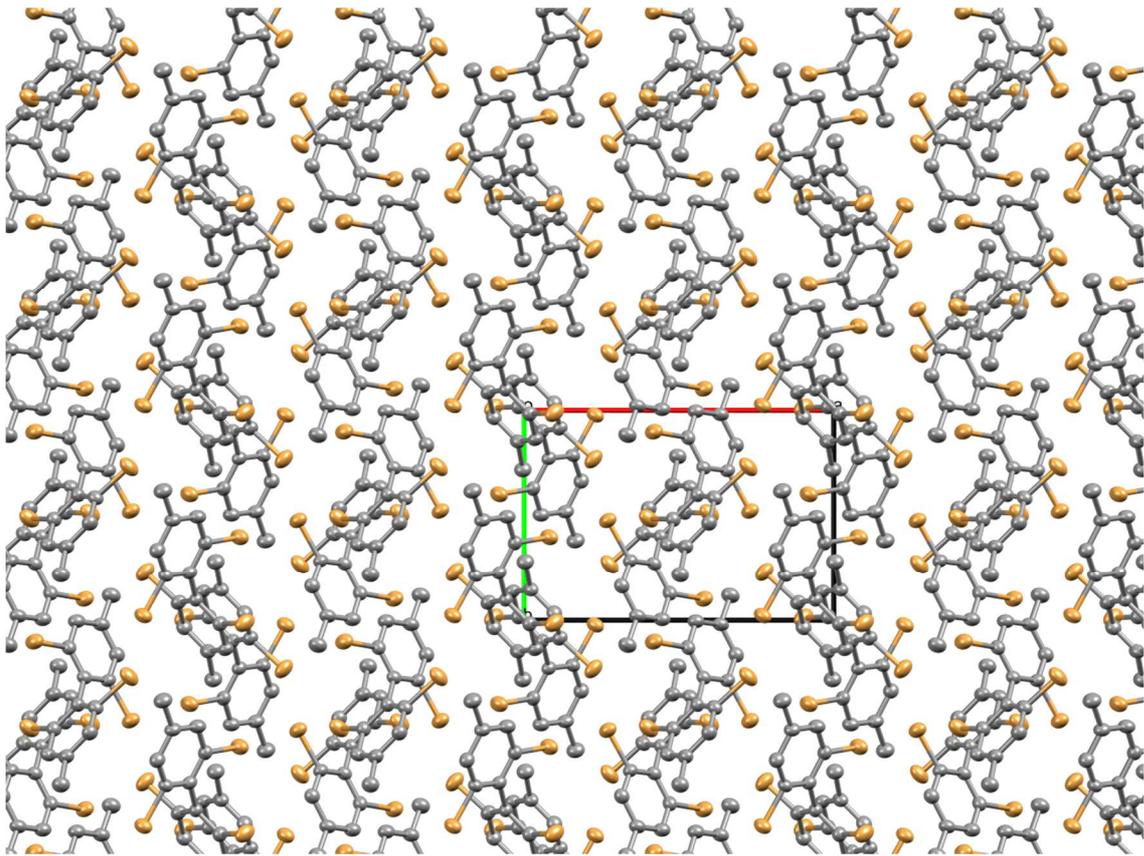
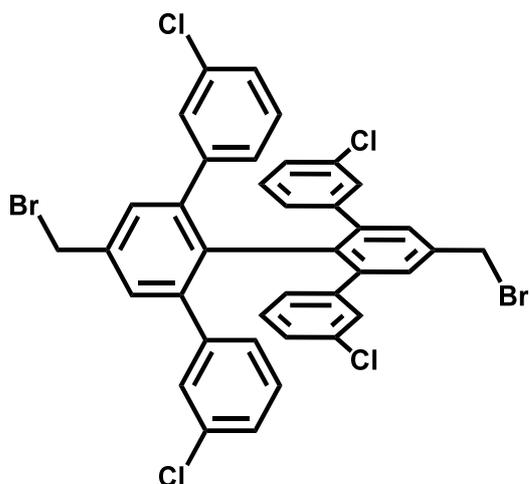


Abbildung 132: Packung entlang c

**4'',5'-Bis(brommethyl)-3,3'''-dichlor-3',6''-bis(3-chlorphenyl)-1,1':2',1'':2'',1'''-quaterphenyl (50)**



Kristalldaten

Summenformel	$C_{38}H_{24}Br_2Cl_4$
Molgewicht	782.19 $g\text{mol}^{-1}$
Raumgruppe	P bca (orthorhombisch)
Absorption	$\mu = 2.797\text{ mm}^{-1}$ Korrektur mit 6 Kristallflächen
Transmission	$T_{\min} = 0.225$ , $T_{\max} = 0.873$
Kristallgröße	0.05 x 0.11 x 0.76 $\text{mm}^3$ farblose Nadel
Gitterkonstanten	$a = 15.2358(16)\text{Å}$
(berechnet aus	$b = 19.6158(19)\text{Å}$
6633 Reflexen mit	$c = 22.169(2)\text{Å}$
$2.3^\circ < \theta < 21.1^\circ$ )	$V = 6625.5(12)\text{Å}^3$ $z = 8$ $F(000) = 3120$
Temperatur	$-100^\circ\text{C}$
Dichte	$d_{\text{rön}} = 1.568\text{ gcm}^{-3}$

Datensammlung

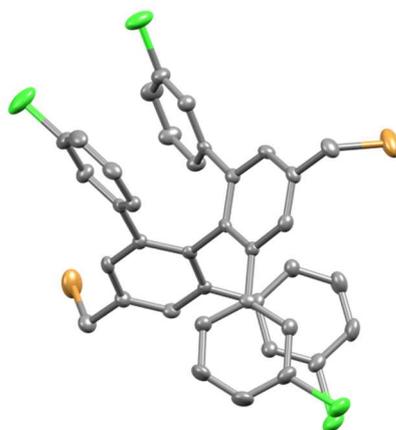
Diffraktometer	SMART APEX II
Strahlung	Mo- $K_\alpha$ Graphitmonochromator
Scan – Typ	$\omega$ scans
Scan – Breite	$0.5^\circ$
Meßbereich	$2^\circ \leq \theta \leq 28^\circ$

$$-19 \leq h \leq 19 \quad -25 \leq k \leq 23 \quad -29 \leq l \leq 27$$

Reflexzahl:	
gemessen	91354
unabhängige	7828 ( $R_{\text{int}} = 0.1238$ )
beobachtete	5031 ( $( F /\sigma(F)) > 4.0$ )

### Datenkorrektur, Strukturlösung und -verfeinerung

Korrekturen	Lorentz- und Polarisationskorrektur.
Lösung	Programm: SIR-2004 (Direkte Methoden)
Verfeinerung	Programm: SHELXL-2014 (Vollmatrixverfahren). 397 verfeinerte Parameter, gewichtete Verfeinerung: $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0682 \cdot P)^2 + 16.96 \cdot P]$ wobei $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2)/3$ . Wasserstoffatome geometrisch eingefügt und reitend verfeinert, Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert.
Diskrepanzfaktor	$wR2 = 0.1564$ ( $R1 = 0.0569$ für beobachtete Reflexe, 0.1050 für alle Reflexe)
Fitgüte	$S = 1.011$
maximale Änderung der Parameter	0.001 * e.s.d
maximale Peakhöhe in diff. Fouriersynthese	1.52, -0.98 eÅ <sup>-3</sup>



**Abbildung 133: Kristallstruktur**

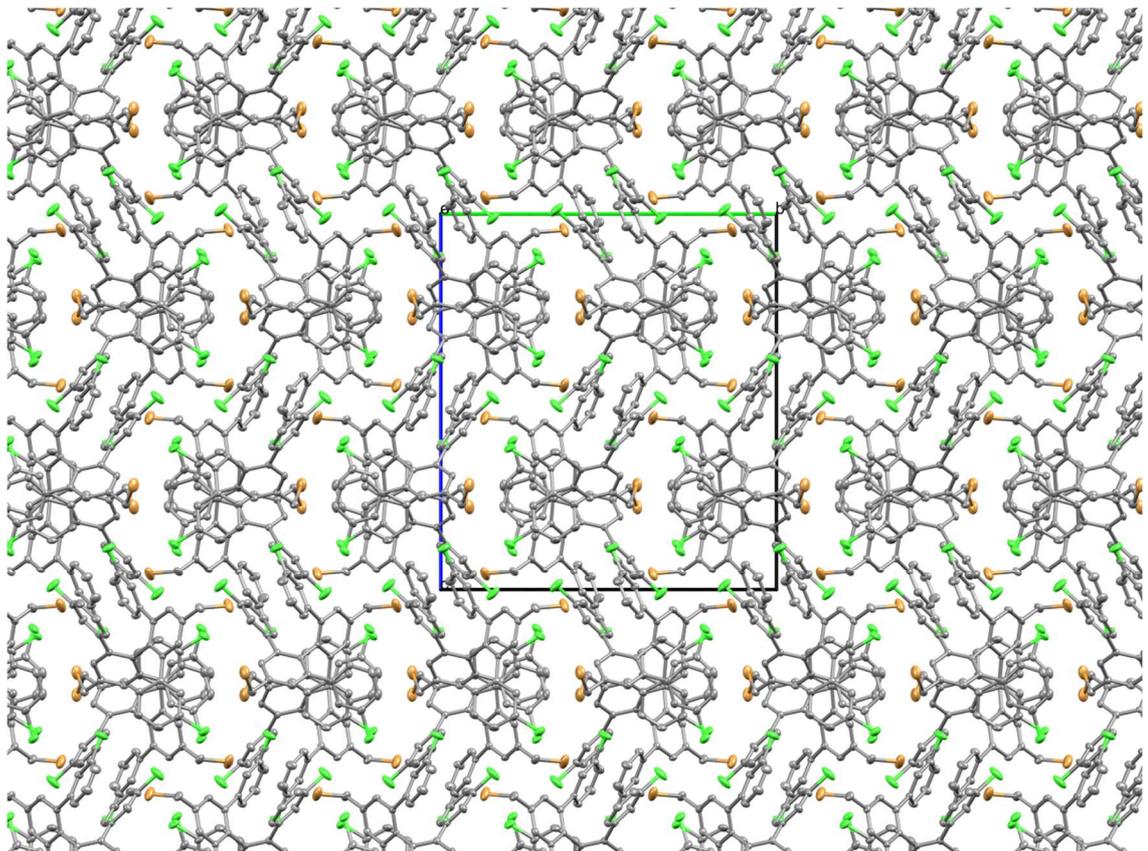


Abbildung 134: Packung entlang a

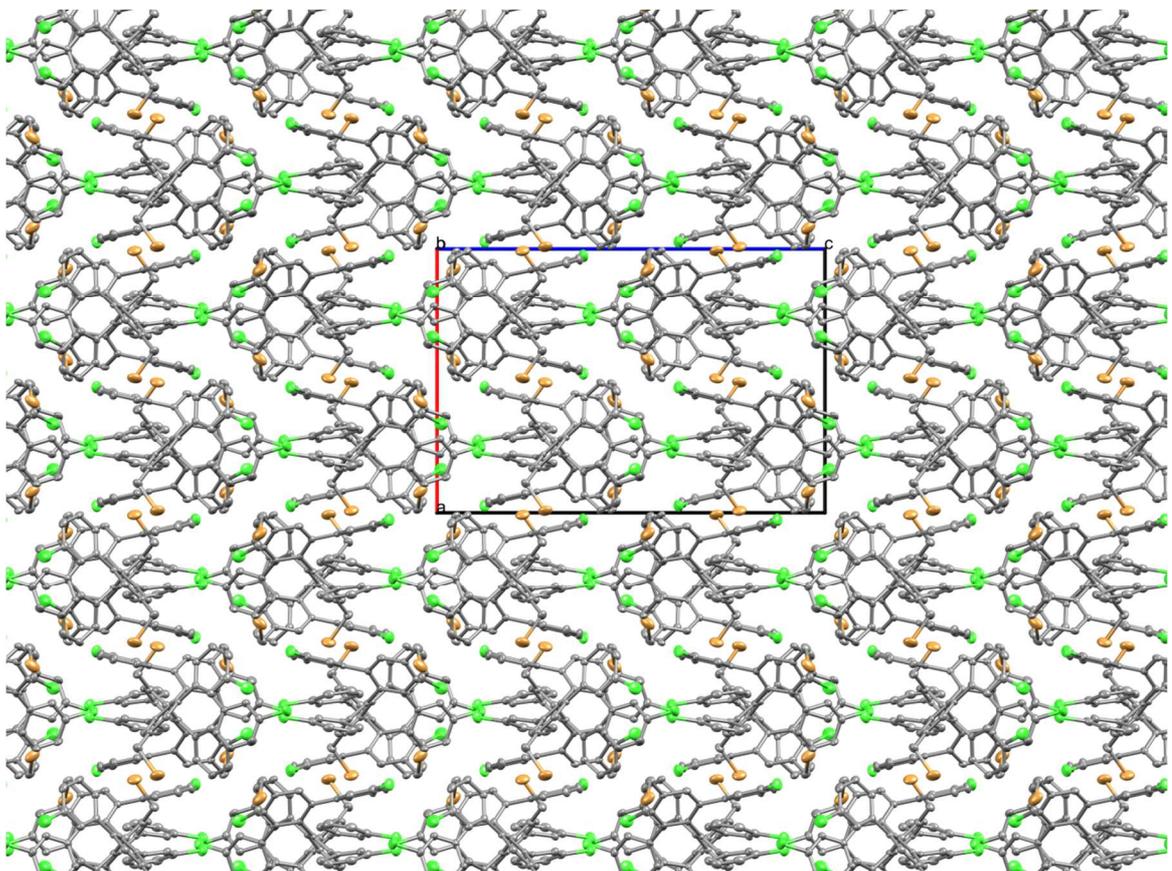


Abbildung 135: Packung entlang b

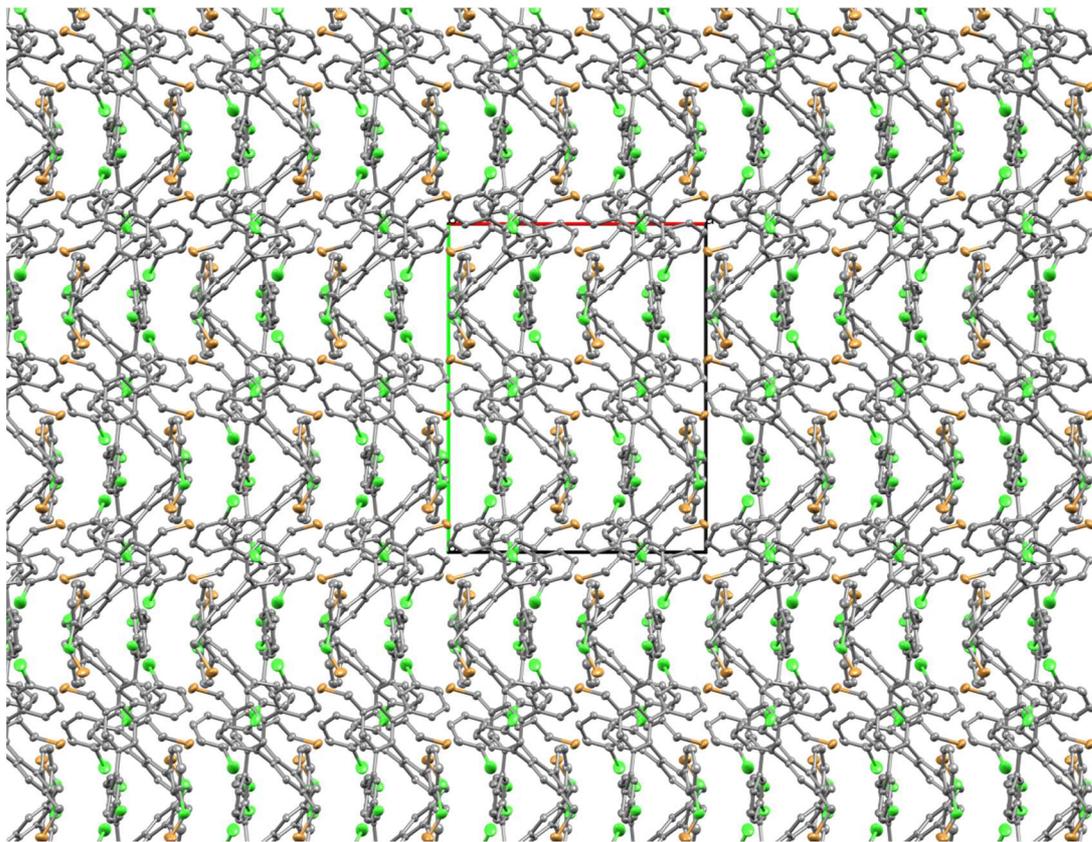
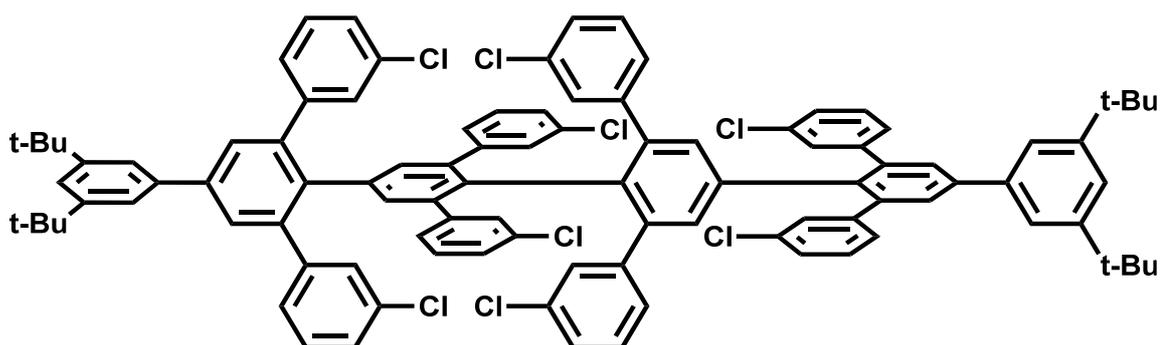


Abbildung 136: Packung entlang c

## Tetra-*tert*-butyl-octa-(*m*-chlorphenyl)-sexiphenyl (52)



### Kristalldaten

Summenformel	C <sub>100</sub> H <sub>82</sub> Cl <sub>8</sub>		
Molgewicht	1805.99 g mol <sup>-1</sup>		
Raumgruppe	P -1 (triklin)		
Absorption	μ = 0.46 mm <sup>-1</sup>		
Kristallgröße	0.030 x 0.080 x 0.150 mm <sup>3</sup> farblose Platte		
Gitterkonstanten	a = 13.4821(13) Å	α = 81.761(8)°	
(berechnet aus	b = 17.7840(16) Å	β = 77.896(8)°	
14505 Reflexen mit	c = 20.204(2) Å	γ = 83.653(8)°	
2.2° < θ < 26.5°)	V = 4671.3(8) Å <sup>3</sup>	z = 2	F(000) = 1868
Temperatur	-80°C		
Dichte	d <sub>rön</sub> = 1.284 g cm <sup>-3</sup>		

### Datensammlung

Diffraktometer	STOE IPDS 2T
Strahlung	Mo-K <sub>α</sub> Graphitmonochromator
Scan – Typ	ω scans
Scan – Breite	1°
Meßbereich	2° ≤ θ ≤ 28.3° -17 ≤ h ≤ 14 -23 ≤ k ≤ 23 -26 ≤ l ≤ 26
Reflexzahl: gemessen	43849

unabhängige 22859 ( $R_{\text{int}} = 0.1805$ )  
beobachtete 5562 ( $|F|/\sigma(F) > 4.0$ )

### Datenkorrektur, Strukturlösung und -verfeinerung

Korrekturen Lorentz- und Polarisationskorrektur.  
Lösung Programm: SIR-2004 (Direkte Methoden)  
Verfeinerung Programm: SHELXL-2014 (Vollmatrixverfahren).  
1057 verfeinerte Parameter, gewichtete  
Verfeinerung:  
 $w=1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.196 \cdot P)^2]$   
wobei  $P=(\text{Max}(F_o^2,0)+2 \cdot F_c^2)/3$ . Wasserstoffatome  
geometrisch eingefügt und reitend verfeinert,  
Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert.  
Diskrepanzfaktor  $wR2 = 0.4780$  ( $R1 = 0.1489$  für beobachtete  
Reflexe, 0.3645 für alle Reflexe)  
Fitgüte  $S = 0.974$   
maximale Änderung  
der Parameter 0.001 \* e.s.d  
maximale Peakhöhe in  
diff. Fouriersynthese 0.79, -0.6 eÅ<sup>-3</sup>  
Bemerkung *tert*-Butylgruppen sind fehlgeordnet

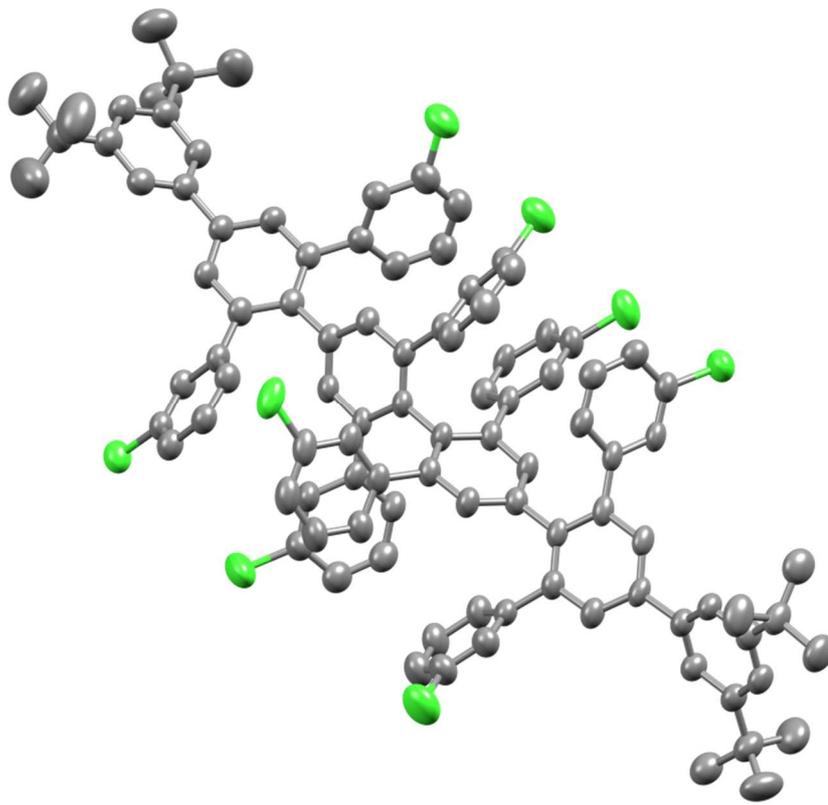


Abbildung 137: Kristallstruktur

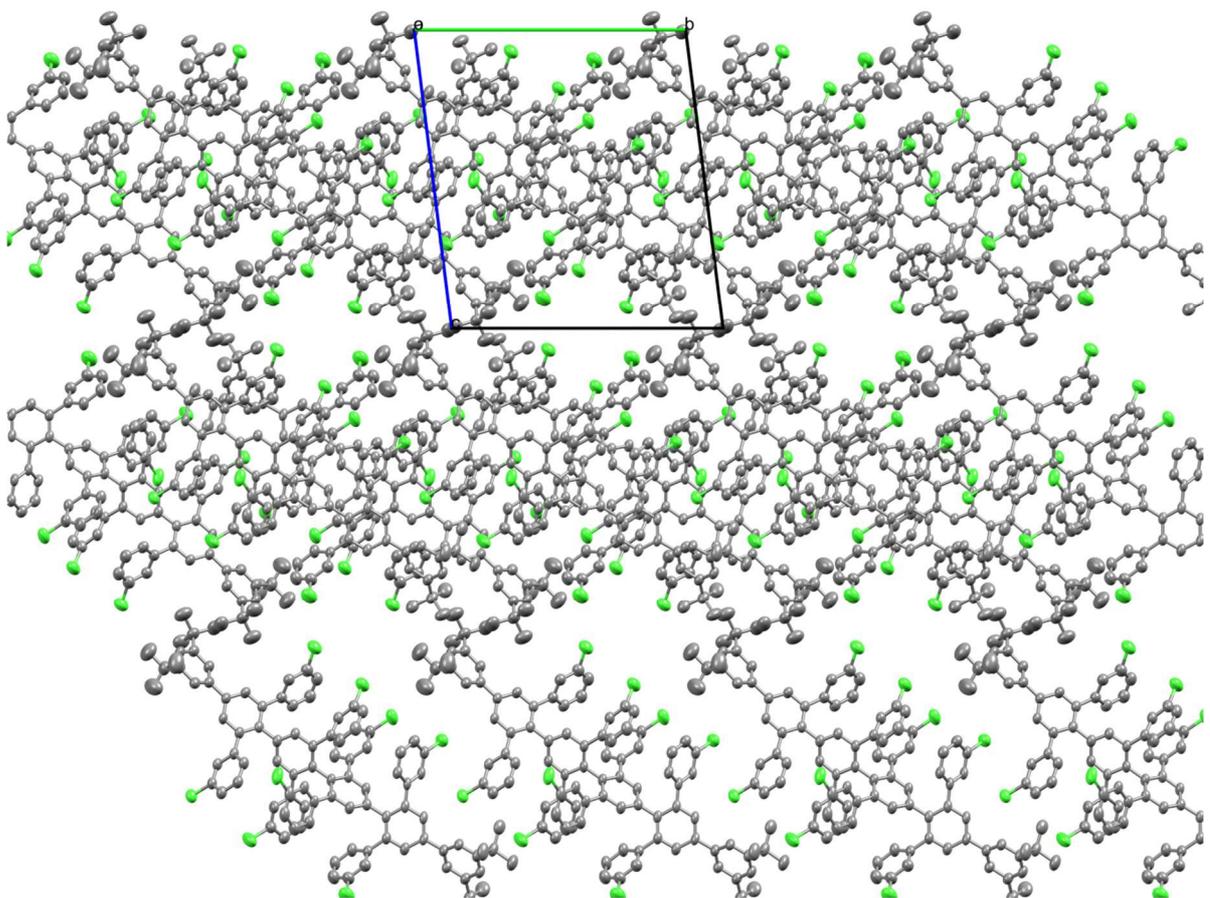


Abbildung 138: Packung entlang a

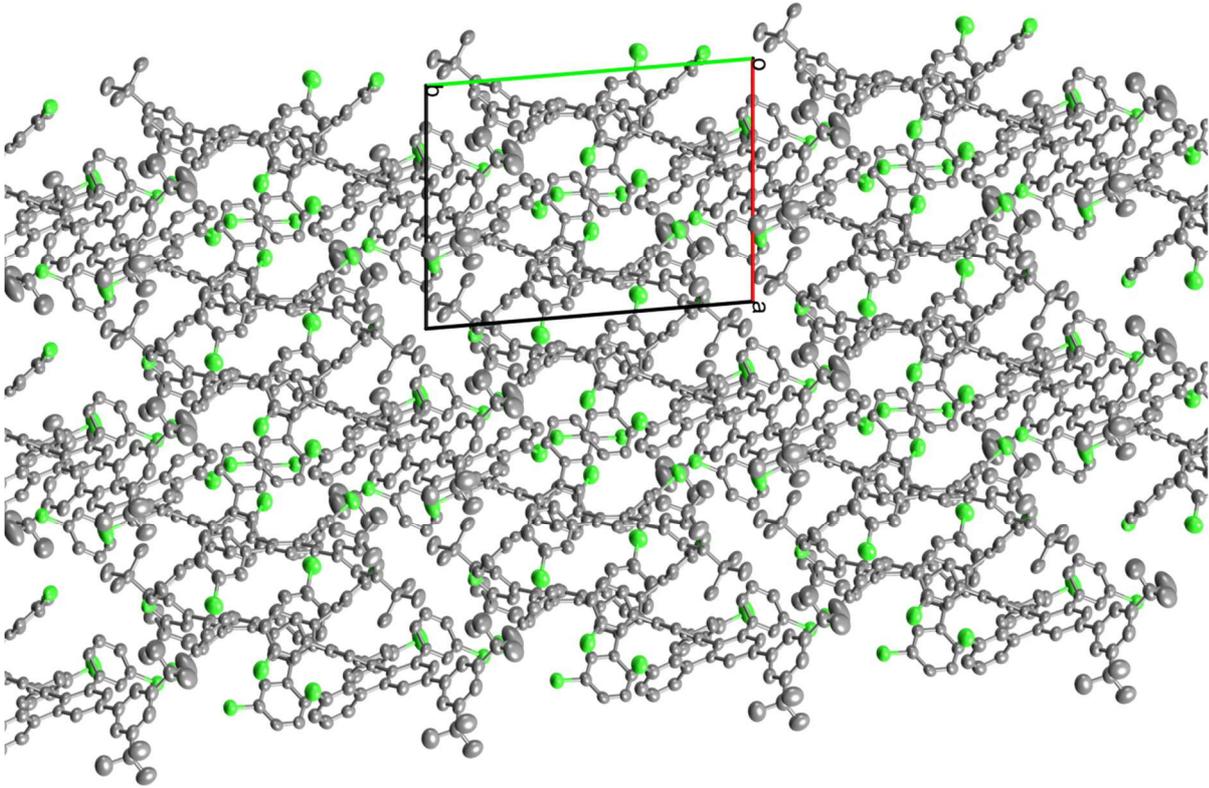
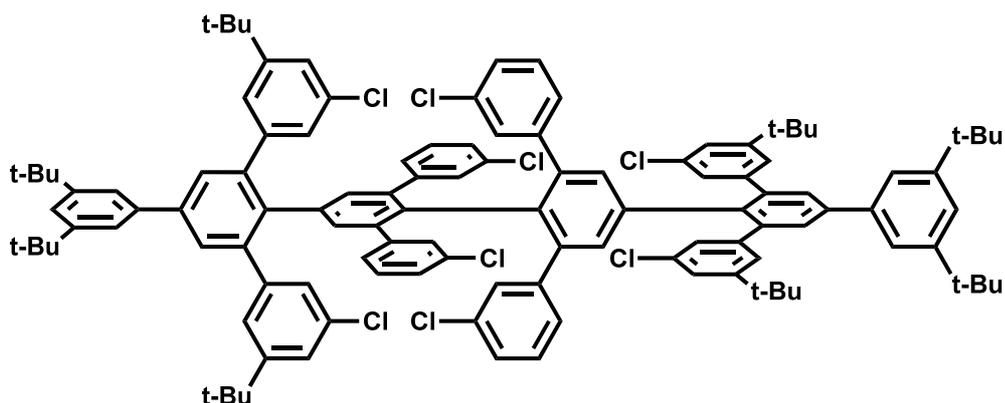


Abbildung 139: Packung entlang c

## Octa-*tert*-butyl-octa-(*m*-chlorophenyl)-sexiphenyl (61)



### Kristalldaten

Summenformel	C <sub>116</sub> H <sub>114</sub> Cl <sub>8</sub> , 1.5*H <sub>2</sub> O		
Molgewicht	1815.6 g mol <sup>-1</sup>		
Raumgruppe	C 2/c (monoklin)		
Absorption	$\mu = 0.265 \text{ mm}^{-1}$		
Transmission	T <sub>min</sub> = 0.7038, T <sub>max</sub> = 0.7456		
Kristallgröße	farbloser Block		
Gitterkonstanten	a = 15.9814(15) Å		
(berechnet aus	b = 39.852(3) Å	$\beta = 114.778(3)$	
5041 Reflexen mit	c = 17.9847(14) Å		
2.3° < $\theta$ < 27.4°)	V = 10399.9(15) Å <sup>3</sup>	z = 4	F(000) = 3832
Temperatur	-100°C		
Dichte	d <sub>rön</sub> = 1.16 g cm <sup>-3</sup>		

### Datensammlung

Diffraktometer	SMART CCD
Strahlung	Mo-K $\alpha$ Graphitmonochromator
Scan – Typ	$\omega$ scans
Scan – Breite	0.5°
Meßbereich	2° ≤ $\theta$ ≤ 28°
	-20 ≤ h ≤ 20 -38 ≤ k ≤ 38 -23 ≤ l ≤ 20

Reflexzahl:  
 gemessen 37386  
 unabhängige 12322 ( $R_{\text{int}} = 0.0521$ )  
 beobachtete 7302 ( $|F|/\sigma(F) > 4.0$ )

Datenkorrektur, Strukturlösung und -verfeinerung

Korrekturen Lorentz- und Polarisationskorrektur.  
 Lösung Programm: SHELXT-2014  
 Verfeinerung Programm: SHELXL-2014 (Vollmatrixverfahren).  
 661 verfeinerte Parameter, gewichtete  
 Verfeinerung:  
 $w=1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1414*P)^2+0.7*P]$   
 wobei  $P=(\text{Max}(F_o^2,0)+2*F_c^2)/3$ . Wasserstoffatome  
 geometrisch eingefügt und reitend verfeinert,  
 Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert.  
 Diskrepanzfaktor  $wR2 = 0.2488$  ( $R1 = 0.0715$  für beobachtete  
 Reflexe, 0.1224 für alle Reflexe)  
 Fitgüte  $S = 1.077$   
 maximale Änderung  
 der Parameter 0.001 \* e.s.d  
 maximale Peakhöhe in  
 diff. Fouriersynthese 0.89, -0.4 eÅ<sup>-3</sup>  
 Bemerkung: Molekül hat C<sub>2</sub> Symmetrie, *tert*-Butylgruppen sind  
 fehlgeordnet,

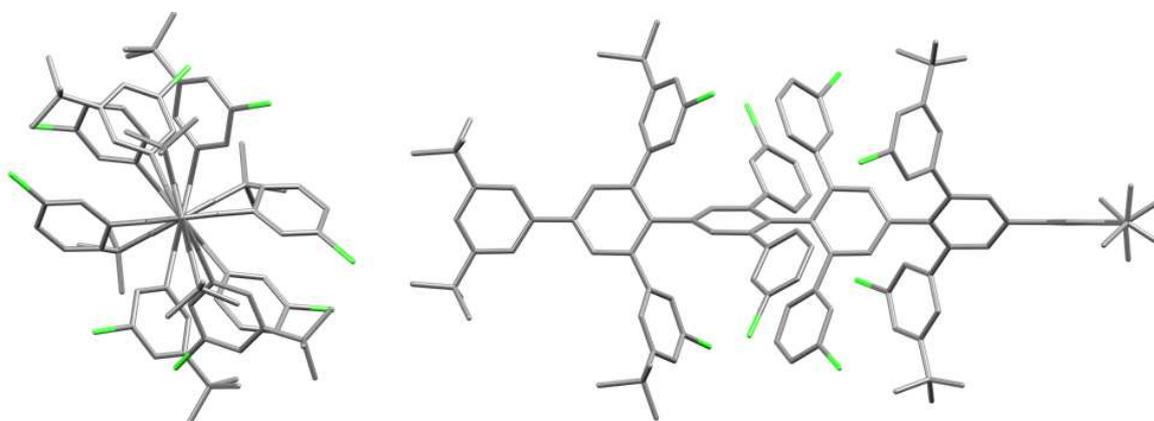


Abbildung 140: Kristallstruktur

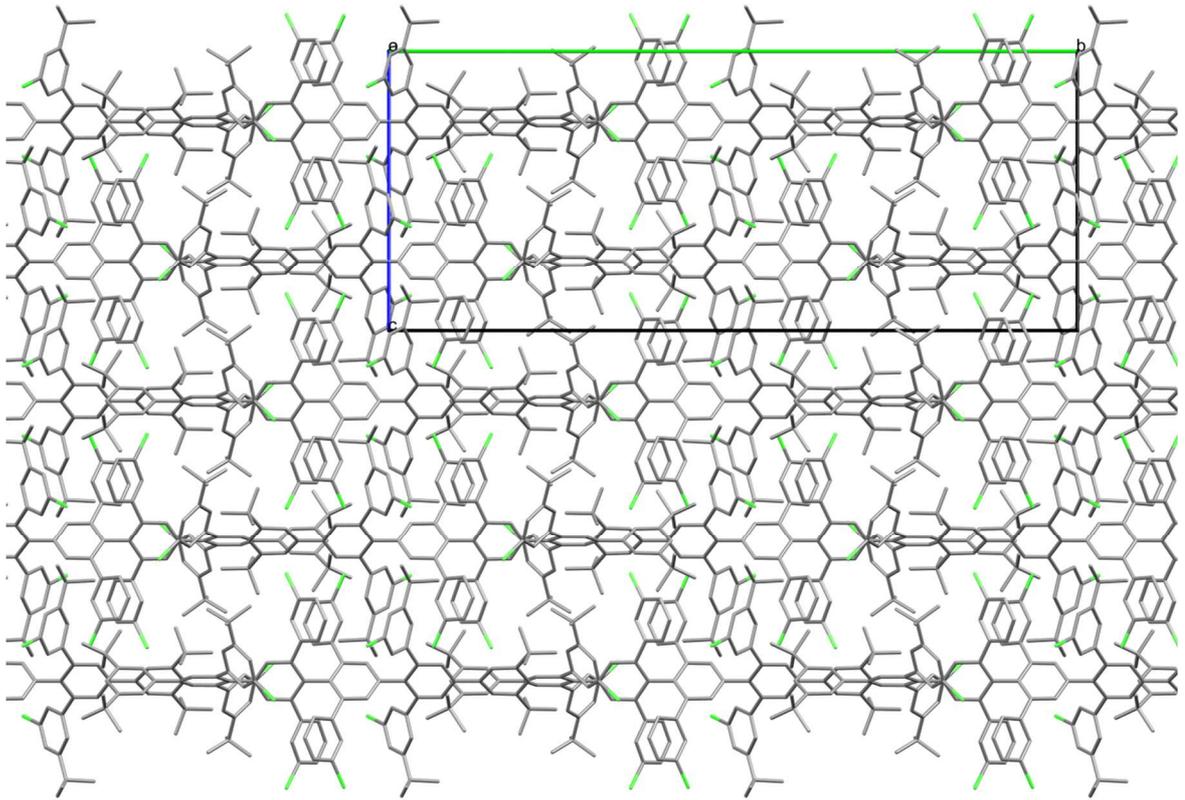


Abbildung 141: Packung entlang a

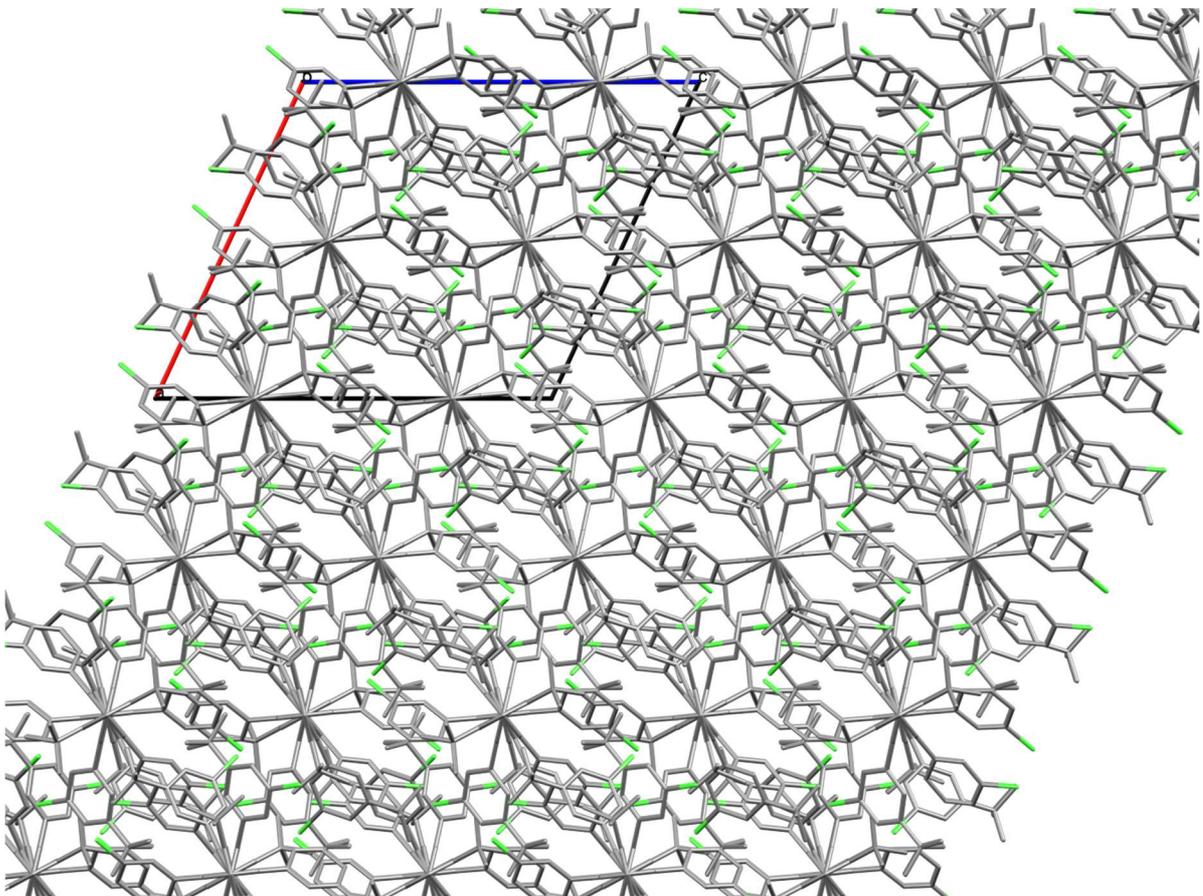


Abbildung 142: Packung entlang b

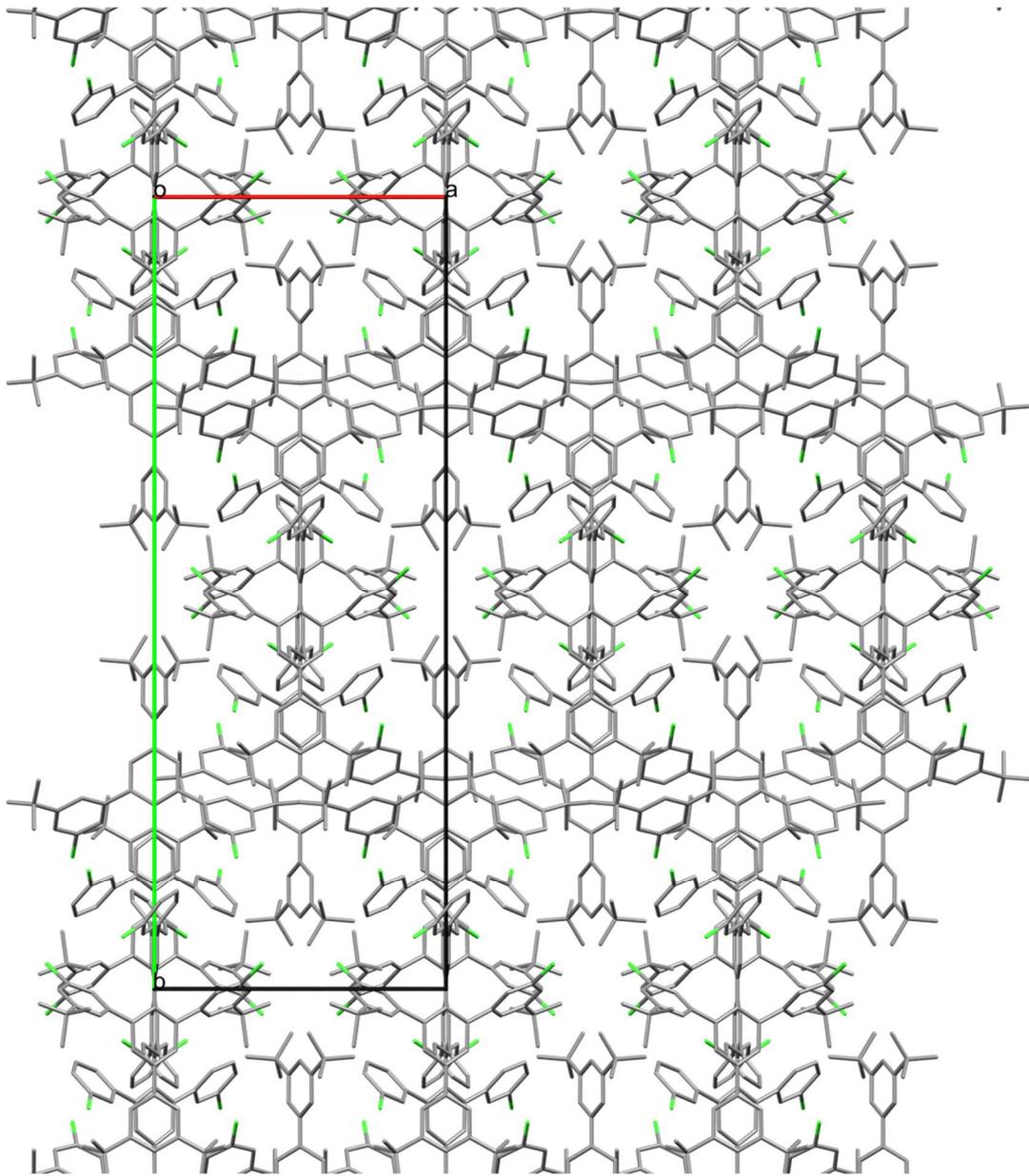
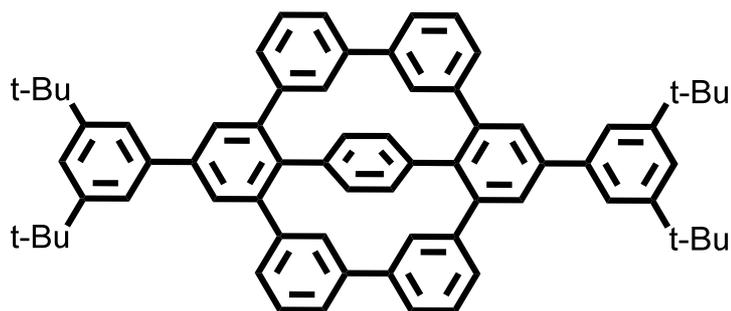


Abbildung 143: Packung entlang c

## Tetra-*tert*-butyl-(cyclohexa-*m*-phenylen) (41)



### Kristalldaten

Summenformel	$C_{70}H_{66}$
Molgewicht	$907.22 \text{ g mol}^{-1}$
Raumgruppe	P ccn (orthorhombisch)
Absorption	$\mu = 0.441 \text{ mm}^{-1}$ Korrektur mit 6 Kristallflächen
Transmission	$T_{\min} = 0.8909, T_{\max} = 0.9869$
Kristallgröße	$0.03 \times 0.10 \times 0.27 \text{ mm}^3$ farblose Platte
Gitterkonstanten	$a = 15.2650(8) \text{ \AA}$
(berechnet aus	$b = 32.954(2) \text{ \AA}$
36102 Reflexen mit	$c = 11.4349(6) \text{ \AA}$
$2.7^\circ < \theta < 68.0^\circ$ )	$V = 5752.3(6) \text{ \AA}^3$ $z = 4$ $F(000) = 1944$
Temperatur	120K
Dichte	$d_{\text{rön}} = 1.048 \text{ g cm}^{-3}$

### Datensammlung

Diffraktometer	STOE IPDS 2T
Strahlung	Cu- $K_\alpha$ $\mu\text{S}$ System
Scan – Typ	$\omega$ scans
Scan – Breite	$1^\circ$
Meßbereich	$2^\circ \leq \theta \leq 68.3^\circ$ $-17 \leq h \leq 18$ $-39 \leq k \leq 39$ $-13 \leq l \leq 13$
Reflexzahl: gemessen	47109

unabhängige 5223 ( $R_{\text{int}} = 0.0892$ )  
beobachtete 2813 ( $|F|/\sigma(F) > 4.0$ )

### Datenkorrektur, Strukturlösung und -verfeinerung

Korrekturen Lorentz- und Polarisationskorrektur.  
Lösung Programm: SHELXT-2014  
Verfeinerung Programm: SHELXL-2018 (Vollmatrixverfahren).  
391 verfeinerte Parameter, gewichtete Verfeinerung:  
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0969 \cdot P)^2 + 15.04 \cdot P]$   
wobei  $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2)/3$ . Wasserstoffatome geometrisch eingefügt und reitend verfeinert, Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert.

Diskrepanzfaktor  $wR2 = 0.3054$  ( $R1 = 0.1028$  für beobachtete Reflexe, 0.185 für alle Reflexe)

Fitgüte  $S = 1.085$

maximale Änderung der Parameter 0.001 \* e.s.d

maximale Peakhöhe in diff. Fouriersynthese 0.3, -0.27 eÅ<sup>-3</sup>

Bemerkung Molekül ist C<sub>2</sub> symmetrisch, t-Butylgruppen sind fehlgeordnet.

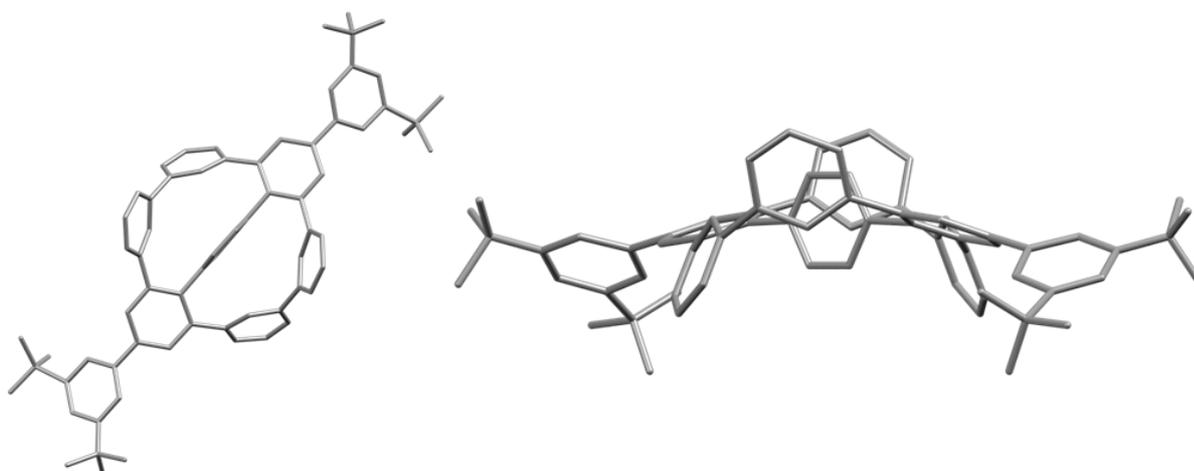


Abbildung 144: Kristallstruktur

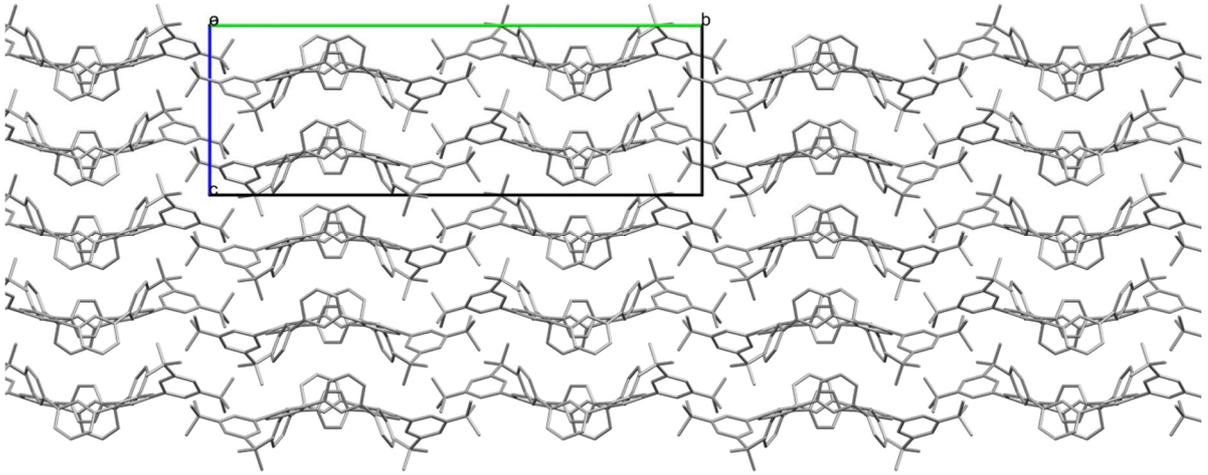


Abbildung 145: Packung entlang a

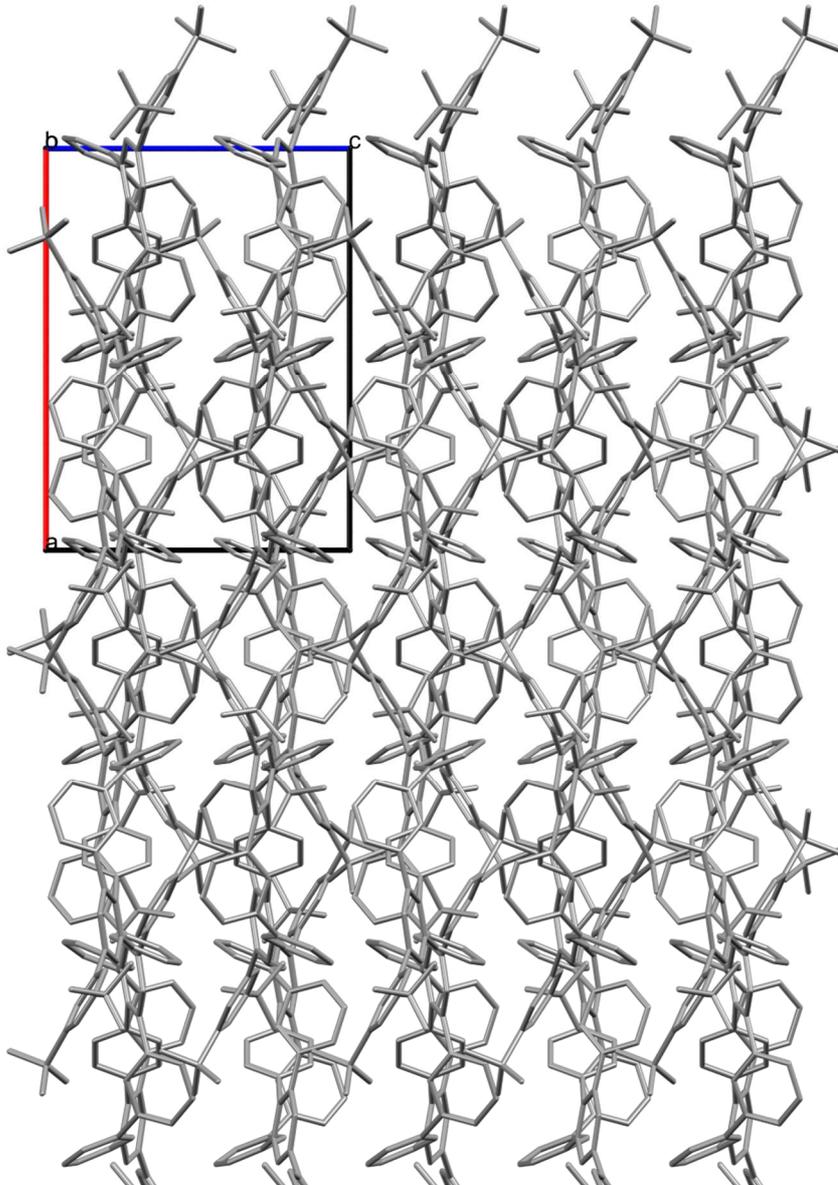


Abbildung 146: Packung entlang b

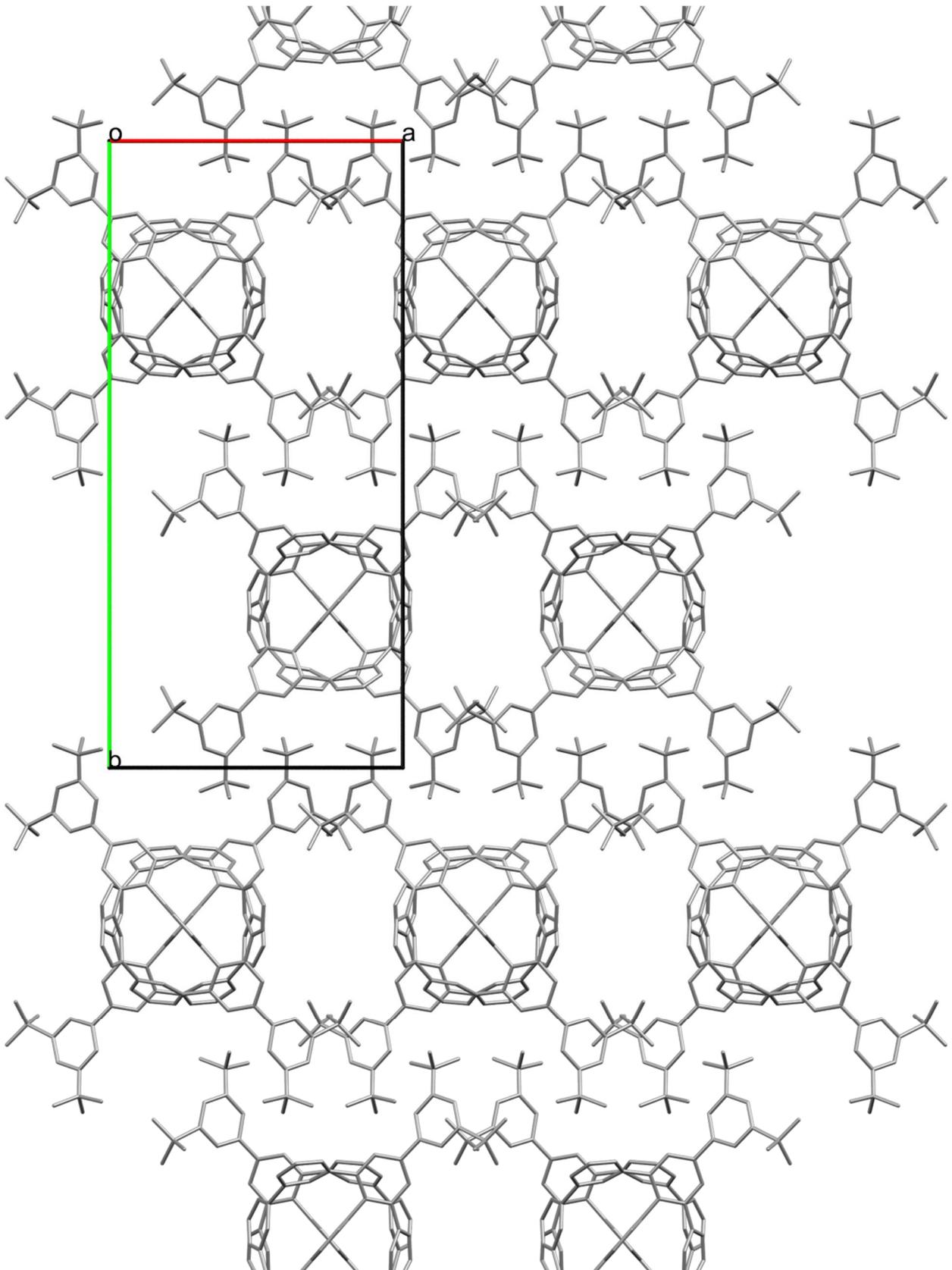


Abbildung 147: Packung entlang c

## VIII. Literatur

- [1] a) A. J. Berresheim, M. Müller, K. Müllen, *Chemical Reviews* **1999**, *99*, 1747-1786; b) O.-A. Neumüller, *Römpps Chemie Lexikon*, 8 ed., Frank'sche Verlagshandlung, Stuttgart, **1983**.
- [2] K. Lonsdale, *Nature* **1928**, *122*, 810.
- [3] a) L. Pauling, G. W. Wheland, *J. Chem. Phys.* **1933**, *1*, 362-374; b) A. Kekulé, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **2006**, *2*, 362-365; c) A. Kekulé, *Liebigs Ann. Chem.* **2006**, *106*, 129-159.
- [4] a) D. Moran, A. C. Simmonett, F. E. Leach, W. D. Allen, P. v. R. Schleyer, H. F. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9342-9343; b) D. L. Cooper, J. Gerratt, M. Raimondi, *Nature* **1986**, *323*, 699; c) R. D. Harcourt, *Nature* **1987**, *329*, 491.
- [5] R. J. S. F.A. Carey, *Organische Chemie*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [6] J. Buddrus, *Grundlagen der organischen Chemie*, 4 ed., de Gruyter, Berlin, **2011**.
- [7] a) F. G. Brunetti, X. Gong, M. Tong, A. Heeger, F. Wudl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 532-536; b) E. Hückel, *Z. Phys. A* **1931**, *70*, 204-286; c) E. Hückel, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem* **1937**, *43*, 752-788.
- [8] a) D. Mössinger, D. Chaudhuri, T. Kudernac, S. Lei, S. De Feyter, J. M. Lupton, S. Höger, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 1410-1423; b) C. D. Simpson, J. D. Brand, A. J. Berresheim, L. Przybilla, H. J. Räder, K. Müllen, *Chemistry – A European Journal* **2002**, *8*, 1424-1429; c) X. Zhuang, Y. Mai, D. Wu, F. Zhang, X. Feng, *Advanced Materials* **2015**, *27*, 403-427; d) X. Shen, D. M. Ho, R. A. Pascal, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 5798-5805; e) A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 183-191; f) J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth, S. Roth, *Nature* **2007**, *446*, 60-63; g) J. Gibson, M. Holohan, H. L. Riley, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1946**, 456-461; h) D. Türp, T.-T.-T. Nguyen, M. Baumgarten, K. Müllen, *New Journal of Chemistry* **2012**, *36*, 282-298.
- [9] a) M. D. Watson, A. Fechtenkötter, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1267-1300; b) I. Natori, S. Natori, H. Sekikawa, H. Sato, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 5223-5231.
- [10] M. Remmers, B. Müller, K. Martin, H.-J. Räder, W. Köhler, *Macromolecules* **1999**, *32*, 1073-1079.
- [11] M. Springborg, Y. Dong, *Handbook of Metal Physics* **2006**, *1*, 203-234.
- [12] S. Setayesh, D. Marsitzky, K. Müllen, *Macromolecules* **2000**, *33*, 2016-2020.
- [13] A. C. Grimsdale, K. Müllen, in *Emissive Materials Nanomaterials*, Springer, **2006**, pp. 1-82.

- [14] J. Grimme, M. Kreyenschmidt, F. Uckert, K. Müllen, U. Scherf, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 292-295.
- [15] G. Klaerner, R. Miller, *Macromolecules* **1998**, *31*, 2007-2009.
- [16] D. E. M. Dr. Zina Jarrahi Cinker, in <https://www.nationalgrapheneassociation.com/news/graphene-2d-materials-launch-house-lords/>.
- [17] a) A. C. Neto, F. Guinea, N. M. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim, *Rev. Mod. Phys.* **2009**, *81*, 109; b) A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 183.
- [18] a) Y. Zhang, Y.-W. Tan, H. L. Stormer, P. Kim, *Nature* **2005**, *438*, 201; b) K. S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S. Morozov, H. L. Stormer, U. Zeitler, J. Maan, G. Boebinger, P. Kim, A. K. Geim, *Science* **2007**, *315*, 1379-1379; c) S. Reich, J. Maultzsch, C. Thomsen, P. Ordejón, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **2002**, *66*, 035412.
- [19] C. Bena, G. Montambaux, *New J. Phys.* **2009**, *11*, 095003.
- [20] M. J. Allen, V. C. Tung, R. B. Kaner, *Chem. Rev.* **2009**, *110*, 132-145.
- [21] J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A. P. Seitsonen, M. Saleh, X. Feng, *Nature* **2010**, *466*, 470.
- [22] a) A. Narita, X.-Y. Wang, X. Feng, K. Müllen, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6616-6643; b) L. Zhi, K. Müllen, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1472-1484; c) P. Ruffieux, S. Wang, B. Yang, C. Sánchez-Sánchez, J. Liu, T. Dienel, L. Talirz, P. Shinde, C. A. Pignedoli, D. Passerone, *Nature* **2016**, *531*, 489; d) L. Talirz, P. Ruffieux, R. Fasel, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 6222-6231.
- [23] H. E. Zimmerman, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 272-280.
- [24] a) R. Petersen, T. G. Pedersen, A.-P. Jauho, *ACS Nano* **2010**, *5*, 523-529; b) E. Clar, *The aromatic sextet*, Wiley London, **1972**.
- [25] a) M. Solà, *Frontiers in chemistry* **2013**, *1*, 22; b) E. Clar, *Z. Chem.* **1962**, *2*, 35-42.
- [26] S. J. Cyvin, I. Gutman, *Kekulé structures in benzenoid hydrocarbons*, Vol. 46, Springer Science & Business Media, **2013**.
- [27] a) L. Chen, Y. Hernandez, X. Feng, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7640-7654; b) L. Dössel, Johannes Gutenberg-Universität Mainz **2011**.
- [28] T. Dumslaff, B. Yang, A. Maghsoumi, G. Velpula, K. S. Mali, C. Castiglioni, S. De Feyter, M. Tommasini, A. Narita, X. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 4726-4729.
- [29] A. Konishi, Y. Hirao, M. Nakano, A. Shimizu, E. Botek, B. t. Champagne, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, K. Matsumoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11021-11023.
- [30] X. Wang, Y. Shi, in *Nanofabrication and its Application in Renewable Energy*, The Royal Society of Chemistry, **2014**, pp. 1-30.
- [31] D. V. Kosynkin, A. L. Higginbotham, A. Sinitskii, J. R. Lomeda, A. Dimiev, B. K. Price, J. M. Tour, *Nature* **2009**, *458*, 872.

- [32] A. G. Cano-Marquez, F. J. Rodríguez-Macías, J. Campos-Delgado, C. G. Espinosa-González, F. Tristán-López, D. Ramírez-González, D. A. Cullen, D. J. Smith, M. Terrones, Y. I. Vega-Cantú, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 1527-1533.
- [33] I. A. Aksay, M. Pope, J. Roy-Mayhew, Google Patents, **2014**.
- [34] F. Schwierz, *Nat. Nanotechnol* **2010**, *5*, 487.
- [35] a) C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A. N. Marchenkov, *Science* **2006**, *312*, 1191-1196; b) Y.-W. Son, M. L. Cohen, S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 216803.
- [36] A. Kimouche, M. M. Ervasti, R. Drost, S. Halonen, A. Harju, P. M. Joensuu, J. Sainio, P. Liljeroth, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 10177.
- [37] L. Talirz, H. Sode, T. Dumslaff, S. Wang, J. R. Sanchez-Valencia, J. Liu, P. Shinde, C. A. Pignedoli, L. Liang, V. Meunier, *ACS Nano* **2017**, *11*, 1380-1388.
- [38] Y.-C. Chen, D. G. De Oteyza, Z. Pedramrazi, C. Chen, F. R. Fischer, M. F. Crommie, *ACS Nano* **2013**, *7*, 6123-6128.
- [39] a) K. Nakada, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1996**, *54*, 17954; b) L. Talirz, H. Söde, J. Cai, P. Ruffieux, S. Blankenburg, R. Jafaar, R. Berger, X. Feng, K. Müllen, D. Passerone, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2060-2063; c) G. Z. Magda, X. Jin, I. Hagymási, P. Vancsó, Z. Osváth, P. Nemes-Incze, C. Hwang, L. P. Biro, L. Tapasztó, *Nature* **2014**, *514*, 608.
- [40] J. Stille, G. Noren, L. Green, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1970**, *8*, 2245-2254.
- [41] A.-D. Schlüter, M. Löffler, V. Enkelmann, *Nature* **1994**, *368*, 831.
- [42] X. Yang, X. Dou, A. Rouhanipour, L. Zhi, H. J. Räder, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4216-4217.
- [43] M. Shekhirev, A. Sinitskii, *Phys. Sci. Rev.* **2017**, *2*.
- [44] A. D. Schlüter, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 1533-1556.
- [45] M. El Gemayel, A. Narita, L. F. Dössel, R. S. Sundaram, A. Kiersnowski, W. Pisula, M. R. Hansen, A. C. Ferrari, E. Orgiu, X. Feng, *Nanoscale* **2014**, *6*, 6301-6314.
- [46] T. H. Vo, M. Shekhirev, D. A. Kunkel, M. D. Morton, E. Berglund, L. Kong, P. M. Wilson, P. A. Dowben, A. Enders, A. Sinitskii, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3189.
- [47] A. Narita, X. Feng, Y. Hernandez, S. A. Jensen, M. Bonn, H. Yang, I. A. Verzhbitskiy, C. Casiraghi, M. R. Hansen, A. H. Koch, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 126-132.
- [48] X. Shen, D. M. Ho, R. A. Pascal, *Organic Letters* **2003**, *5*, 369-371.
- [49] F. Morgenroth, *Chemical Communications* **1998**, 1139-1140.
- [50] R. Stangenberg, D. Türp, K. Müllen, *Tetrahedron* **2014**, *70*, 3178-3184.
- [51] a) U.-M. Wiesler, K. Müllen, *Chemical Communications* **1999**, 2293-2294; b) T. Weil, U. M. Wiesler, A. Herrmann, R. Bauer, J. Hofkens, F. C. De Schryver, K. Müllen, *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 8101-8108; c) G. Mihov, D.

- Grebel-Koehler, A. Lübbert, G. W. Vandermeulen, A. Herrmann, H.-A. Klok, K. Müllen, *Bioconjugate chemistry* **2005**, *16*, 283-293.
- [52] a) J. Gibson, M. Holohan, H. Riley, *J. Chem. Soc. (Resumed)* **1946**, 456-461; b) X. Shen, D. M. Ho, R. A. Pascal, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 369-371.
- [53] D. Wasserfallen, G. Mattersteig, V. Enkelmann, K. Müllen, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 5417-5420.
- [54] Y. Yang, Q. Pei, A. Heeger, *Journal of applied physics* **1996**, *79*, 934-939.
- [55] M. Fischer, F. Vögtle, *Angewandte Chemie International Edition* **1999**, *38*, 884-905.
- [56] B. Dumsclaff, N. Reuss Anna, M. Wagner, X. Feng, A. Narita, G. Fytas, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 10602-10606.
- [57] X. Li, X. Wang, L. Zhang, S. Lee, H. Dai, *science* **2008**, *319*, 1229-1232.
- [58] J. Guo, *Nanoscale* **2012**, *4*, 5538-5548.
- [59] F. Reis, G. Li, L. Dudy, M. Bauernfeind, S. Glass, W. Hanke, R. Thomale, J. Schäfer, R. Claessen, *Science* **2017**, *357*, 287-290.
- [60] a) T. Guhr, A. Müller–Groeling, H. A. Weidenmüller, *Physics Reports* **1998**, *299*, 189-425; b) M. König, S. Wiedmann, C. Brüne, A. Roth, H. Buhmann, L. W. Molenkamp, X.-L. Qi, S.-C. Zhang, *Science* **2007**, *318*, 766-770; c) C. L. Kane, E. J. Mele, *Science (New York, NY)* **2006**, *314*, 1692-1693.
- [61] a) J. G. Bednorz, K. A. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 735-748; b) P. J. Ford, G. A. Saunders, *The rise of the superconductors*, CRC press, **2004**; c) A. J. Leggett, *Nat. Phys.* **2006**, *2*, 134; d) A. Drozdov, M. Eremets, I. Troyan, V. Ksenofontov, S. Shylin, *Nature* **2015**, *525*, 73.
- [62] J. E. Moore, *Nature* **2010**, *464*, 194.
- [63] C. Kübel, K. Eckhardt, V. Enkelmann, G. Wegner, K. Müllen, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 879-886.
- [64] a) M. Müller, V. S. Iyer, C. Kübel, V. Enkelmann, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1607-1610; b) X. Feng, J. Wu, V. Enkelmann, K. Müllen, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1145-1148.
- [65] a) H. Arslan, F. J. Uribe-Romo, B. J. Smith, W. R. Dichtel, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3973-3978; b) X. Zhang, Z. Xu, W. Si, K. Oniwa, M. Bao, Y. Yamamoto, T. Jin, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 15073.
- [66] R. Scholl, C. Seer, *Eur. J. Org. Chem.* **1912**, *394*, 111-177.
- [67] a) P. Rempala, J. Kroulík, B. T. King, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15002-15003; b) B. T. King, J. Kroulík, C. R. Robertson, P. Rempala, C. L. Hilton, J. D. Korinek, L. M. Gortari, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 2279-2288; c) L. Zhai, R. Shukla, R. Rathore, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3474-3477.
- [68] R. Yamaguchi, S. Ito, S. Lee Byung, S. Hiroto, D. Kim, H. Shinokubo, *Chem. Asian J.* **2012**, *8*, 178-190.
- [69] W. J. Hickinbottom, *Reactions of organic compounds*, Longmans, Green, **1957**.

- [70] a) L. Grill, M. Dyer, L. Lafferentz, M. Persson, M. V. Peters, S. Hecht, *Nature nanotechnology* **2007**, *2*, 687; b) H. Huang, D. Wei, J. Sun, *Sci. Rep.* **2012**, *2*, 983; c) M. Bieri, M. Treier, J. Cai, K. Ait-Mansour, P. Ruffieux, O. Gröning, P. Gröning, M. Kastler, R. Rieger, X. Feng, *Chemical communications* **2009**, 6919-6921; d) D. F. Perepichka, F. Rosei, *Science* **2009**, *323*, 216-217.
- [71] J. Björk, F. Hanke, S. Stafström, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 5768-5775.
- [72] G. Lehmann, M. Taut, *physica status solidi (b)* **1972**, *54*, 469-477.
- [73] M. Orchin, E. O. Woolfolk, *Journal of the American Chemical Society* **1945**, *67*, 122-124.
- [74] H. G. Becker, W. Berger, G. Domschke, E. Fanghänel, J. Faust, M. Fischer, F. Gentz, K. Gewald, R. Gluch, R. Mayer, *Wiley-VCH Weinheim New-York* **2001**, *21*, 217.
- [75] D. A. Schlüter, C. Hawker, J. Sakamoto, *Synthesis of Polymers: New Structures and Methods*, John Wiley & Sons, **2012**.
- [76] B. Cirera, N. Giménez-Agulló, J. Björk, F. Martínez-Peña, A. Martín-Jimenez, J. Rodríguez-Fernandez, A. M. Pizarro, R. Otero, J. M. Gallego, P. Ballester, *Nature communications* **2016**, *7*, 11002.
- [77] a) J. D. Brand, C. Kübel, S. Ito, K. Müllen, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1638-1647; b) X. Dou, X. Yang, G. J. Bodwell, M. Wagner, V. Enkelmann, K. Müllen, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2485-2488; c) A. Pradhan, Distorted arenes by Scholl cyclizations, towards twisted carbon nanoribbons, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I **2013**.
- [78] a) J. L. Ormsby, T. D. Black, C. L. Hilton, B. T. King, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 11370-11378; b) M. Danz, R. Tonner, G. Hilt, *Chemical Communications* **2012**, *48*, 377-379.
- [79] G. Ohlendorf, C. W. Mahler, S.-S. Jester, G. Schnakenburg, S. Grimme, S. Höger, *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52*, 12086-12090.
- [80] A. R. Katritzky, C. A. Ramsden, J. A. Joule, V. V. Zhdankin, *Handbook of heterocyclic chemistry*, Elsevier, **2010**.
- [81] F. Schlütter, T. Nishiuchi, V. Enkelmann, K. Müllen, *Polymer Chemistry* **2013**, *4*, 2963-2967.
- [82] P. Liu, Y. Chen, J. Deng, Y. Tu, *Synthesis* **2001**, *2001*, 2078-2080.
- [83] Z. Wang, Wiley VCH, **2009**, pp. 1661-1663.
- [84] J. Mohan, *Organic spectroscopy: principles and applications*, Crc Press, **2004**.
- [85] a) J. P. Mercier, G. Zambelli, W. Kurz, *Introduction to materials science*, Elsevier, **2012**; b) J. A. Brydson, *Plastics materials*, Elsevier, **1999**; c) S. F. Swallen, K. L. Kearns, M. K. Mapes, Y. S. Kim, R. J. McMahon, M. D. Ediger, T. Wu, L. Yu, S. Satija, *Science* **2007**, *315*, 353-356.
- [86] a) J. G. Kirkwood, J. Riseman, *The Journal of Chemical Physics* **1948**, *16*, 565-573; b) P. Russo, *Dynamic Light Scattering: The Method and Some Applications*. W. Brown, editor. Clarendon Press, Oxford **1993**, 512-533.

- [87] R. P. White, J. E. Lipson, *Macromolecules* **2016**, *49*, 3987-4007.
- [88] a) C. Daley, Z. Fakhraai, M. Ediger, J. Forrest, *Soft Matter* **2012**, *8*, 2206-2212; b) M. K. Mapes, S. F. Swallen, M. Ediger, *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 507-511; c) S. F. Swallen, P. A. Bonvallet, R. J. McMahon, M. Ediger, *Physical review letters* **2003**, *90*, 015901.
- [89] Đ. ŠPANIČEK, *Polimeri: časopis za plastiku i gumu* **2011**, *32*, 173.
- [90] V. Diemer, F. R. Leroux, F. Colobert, *European Journal of Organic Chemistry* **2011**, *2011*, 327-340.
- [91] K. P. C. V. O. S. Miljanic, G. D. Whitener, *Synlett* **2003**, *29*.
- [92] S. J. Garden, J. Torres, A. A. Ferreira, R. B. Silva, A. C. Pinto, *Tetrahedron letters* **1997**, *38*, 1501-1504.
- [93] V. Lisowski, M. Robba, S. Rault, *The Journal of organic chemistry* **2000**, *65*, 4193-4194.