

Chemische Funktionalisierung von Graphennanostreifen und Hexabenzocoronenen für Bandlücken- Kontrolle und spintronische Anwendungen



Dissertation

Zur Erlangung des Grades „Doktorin der
Naturwissenschaften“ (Dr. rer. nat.)

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

vorgelegt von

Alicia Maria Götz

geboren in Ludwigshafen a. Rhein, Deutschland

Mainz 2024

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 2018 bis September 2022 am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz unter der Betreuung von [REDACTED] durchgeführt.

Dekanin: Frau [REDACTED]

1. Berichterstatter: [REDACTED]

2. Berichterstatter: [REDACTED]

Tag der mündlichen Prüfung: 23.01.2025

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden *Bottom-up*-Synthesen von Graphennanostreifen (GNRs) mit prä- und post-Funktionalisierungen beschrieben. Hierfür wurden vorab modifizierte Monomere in einer AB-Typ-*Diels-Alder*-Polymerisation und anschließender oxidativer Cyclodehydrogenierung in GNRs umgesetzt. Die Strukturcharakterisierung der GNRs erfolgte durch eine Kombination aus spektroskopischen Analysemethoden wie Raman, UV-vis, FT-IR, ESR und Festkörper-NMR, sowie mittels mikroskopischer Verfahren wie AFM.

Im ersten Abschnitt dieser Arbeit werden die Synthesen zweier GNRs beschrieben, bei denen jeweils eine Methoxy- und eine Dodecyl-Modifikation eingesetzt wurden, um eine Geometrieänderung in der GNR-Peripherie herbeizuführen. Die in der Bucht positionierten Dodecylketten führten aufgrund sterischer Repulsion zu Nicht-Planarität und einer Reduktion der elektronischen Bandlücke auf 1,32 eV, verglichen mit dem äquivalenten GNR ohne Dodecylketten in der Bucht (1,61 eV). Die Methoxy-Funktionalisierung bewirkte neben einer Aufhebung der Planarität und Reduktion der Bandlücke auf 1,46 eV auch eine 25%ige Erhöhung der Ladungsträgermobilität, was auf ihre elektronendonierenden Eigenschaften zurückzuführen ist. Im zweiten Teil dieser Arbeit wird die Synthese eines neuartigen Hexabenzocoronophans vorgestellt, das mittels Ringschlussmetathese nach *Grubbs* über eine C20-Alkylkette verbrückt wurde. Es konnte gezeigt werden, dass Octenylketten ausschließlich zur Bildung von [14.14](2,11)-Hexabenzocoronophan führten, wohingegen die längeren Undecylketten das gewünschte [20](2,11)-Hexabenzocoronophan hervorbrachten. Die NMR-Studien belegen eine durch Ringspannung induzierte Biegung der Brückenkopf-atome und eine effiziente Unterdrückung von π - π -Stacking der HBC-Scheiben in Lösung.

Im dritten Teil der Arbeit werden GNRs mit peripher installierten Kupfer(II)- und Lanthanid(III)-porphyrinen in Hinblick auf ihre magnetischen Eigenschaften, insbesondere Spin-Injektion und Relaxation untersucht. Mit Hilfe von ESR wurden in allen GNRs magnetische Kantenzustände mit ausreichend langen Spin-Kohärenzzeiten im Mikrosekundenbereich nachgewiesen. Durch den Einsatz von SQUID-Techniken konnte in den anisotropen Terbium-Verbindungen Einzelmolekülmagnet-Verhalten mit temperatur- und frequenzabhängiger, langsamer Magnetisierungsrelaxation demonstriert werden. Im letzten Kapitel wird die Synthese eines GNRs mit löslichkeitsfördernden Anthracen-basierten Maleimid-Gruppen beschrieben, die eine exzellente Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln zeigten. Die abschließenden Funktionalisierungen mit Anthracen-basiertem Fluoren und Perylenmonoimid (PMI) wurden spektroskopisch im UV-vis, Raman und ESR nachgewiesen.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
1.1	Thematische Einordnung.....	1
1.2	Graphen	2
1.3	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe und Nanographene	4
1.3.1	Hexa- <i>peri</i> -hexabenzocoronene (HBCs)	6
1.4	Graphennanostreifen (GNRs).....	9
1.4.1	Synthesestrategien	10
1.4.2	Eigenschaften in Abhängigkeit von Peripherie und Breite	14
1.4.3	Prä- und Post-Funktionalisierung in der Peripherie	16
1.5	Physikalische Anwendungsgebiete von offenschaligen Halbleiter-Nanostrukturen	23
1.6	Quantenbits.....	24
1.7	Einzelmolekülmagnete	25
2.	Geometrieänderung an GNRs durch prä-Funktionalisierung für Bandlücken-Kontrolle	28
2.1	Motivation und Strategie	28
2.2	Modulation der Bandstruktur durch Methoxy-Funktionalisierung an GNRs	30
2.2.1	Synthetisches Konzept und Charakterisierung.....	30
2.2.2	Spektroskopische und elektronische Eigenschaften des Methoxy-GNRs.....	35
2.3	<i>Cove</i> -Dodecyl-Substitution am GNR.....	45
2.3.1	Modellstruktur	45
2.3.2	Synthese und Charakterisierung von GNR 2-6	51
2.3.3	Spektroskopische und elektronische Eigenschaften von GNR 2-6	55
2.4	Zusammenfassung und Ausblick	60
3.	(2,11)-Hexa- <i>peri</i> -hexabenzocoronophane	62
3.1	Motivation und Strategie	62
3.2	Syntheseansatz des <i>tert</i> -Butyl-Monomers mit C14-Verbrückung	63
3.3	Synthese und Charakterisierung von [14.14](2,11)-Hexa- <i>peri</i> -hexabenzocoronophan	66
3.4	Synthese und Charakterisierung von [20](2,11)-Hexa- <i>peri</i> -hexabenzocoronophan	68
3.5	Zusammenfassung und Ausblick	76
4.	Magnetische GNRs für die Spintronik	77
4.1	Motivation und Strategie	77

4.2	Synthesekonzept und Charakterisierung des Iod-funktionalisierten GNRs	79
4.3	Funktionalisierung von HBCs mit Lanthanid(III)-Porphyrin-Komplexen	86
4.3.1	Synthesekonzept und Charakterisierung	86
4.4	Funktionalisierung an GNRs mit Lanthanid(III)-Porphyrin-Komplexen	92
4.4.1	Synthesekonzept und Charakterisierung	92
4.5	ESR-Spektroskopie und Suszeptibilitätsmessung	97
4.5.1	ESR-Spektroskopie an Lanthanid(III)-GNRs	98
4.5.2	Statische und dynamische magnetische Eigenschaften der GNRs.....	101
4.6	Cu(II)10-[5,15-bis{3,4,5-tris(dodecyloxy)phenyl}porphyrinyl]ethinyl- hexabenzocoronon und Cu(II)10-[5,15-bis(phenyl)porphyrinyl]- hexabenzocoronon	107
4.6.1	Synthetisches Konzept und Charakterisierung.....	107
4.6.2	ESR-Spektroskopie und Spindynamiken an Kupfer(II)-Porphyrin-HBCs	117
4.7	Funktionalisierung an GNRs mit Kupfer(II)-Porphyrin-Komplexen.....	118
4.7.1	Synthese und Charakterisierung	118
4.7.2	ESR-Spektroskopie und Spindynamiken der Kupfer(II)-GNRs	126
4.8	Funktionalisierung am GNR und HBC mit organischen Radikalen	131
4.8.1	Synthese und Charakterisierung der Nitrosyl- und Phenoxyradikal- funktionalisierten HBCs	132
4.8.2	Synthese und Charakterisierung der GNRs 4-26 , 4-27 und 4-28	136
4.8.3	ESR-Spektroskopie an HBC und GNR	139
4.9	Zusammenfassung und Ausblick	142
5.	Lösliche Graphennanostreifen und ihre Anwendungen	146
5.1	Motivation und Strategie	146
5.2	Synthese und Funktionalisierung von GNRs mit <i>N</i> -Octadecylmaleimid-Gruppen	149
5.2.1	Synthetisches Konzept und Charakterisierung von Monomer, Polymer und GNR	149
5.3	Fluorenylradikal-Funktionalisierung am GNR und HBC	158
5.3.1	Synthese und Charakterisierung des Fluorenyl-HBCs.....	158
5.3.2	GNR mit Fluorenylradikal-Funktionalisierung	163
5.4	Perylenmonoimid (PMI)-Funktionalisierung am GNR.....	167
5.4.1	<i>Sonogashira-Hagihara</i> -Kreuzkupplung am GNR und Charakterisierung.....	167
5.5	Zusammenfassung und Ausblick	170
6.	Experimentalteil	172
6.1	Allgemeine Methoden	172
6.1.1	Chemikalien und Lösungsmittel.....	172

6.1.2	Säulen- und Dünnschichtchromatographie (DC)	172
6.2	Geräte und Parameter	172
6.2.1	NMR-Spektren	172
6.2.2	Elektronenresonanzspektroskopie (ESR)	173
6.2.3	SQUID-Magnetometrie	175
6.2.4	Massenspektrometrie	175
6.2.5	Gelpermeationschromatographie	176
6.2.6	IR-Spektroskopie	176
6.2.7	Ramanspektroskopie	176
6.2.8	UV/Vis-Spektroskopie	176
6.2.9	Photolumineszenzspektroskopie	177
6.2.10	Terahertzspektroskopie (THz)	178
6.2.11	STM-Visualisierung und AFM-Flüssig-Mikroskopie	178
6.2.12	Kristallstrukturanalyse	178
6.2.13	DFT-Berechnungen	179
6.2.14	Schmelzpunktmessungen	179
6.3	Synthesevorschriften	180
6.3.1	Synthese des Methoxy-GNRs und dessen Vorläufer	180
6.3.2	Synthese des <i>cove</i> -Alkyl-GNRs und des Supernathalins	186
6.3.3	Synthese von [20](2,11)-Hexa- <i>peri</i> -hexabenzocorononophan und [14.14](2,11)-Hexa- <i>peri</i> -hexabenzocorononophan	203
6.3.4	Synthese des Iod-funktionalisierten-GNRs und dessen Vorstufen	215
6.3.5	Synthese der Lanthanid(III)-porphyrinylethynyl-HBCs- und -GNRs	220
6.3.6	Synthese der Porphyrinbausteine und Kreuzkupplungsreaktionen an HBC und GNR	227
6.3.7	Synthese von HBC-NO (4-22) und HBC-PhO (4-25)	235
6.3.8	Synthese des GNRs mit Anthryl-basierender <i>N</i> -Octadecylmaleimid-Funktionalisierung und dessen Vorstufen	239
6.3.9	Synthese von Fluorenyl-GNR (5-20) und -HBC (5-18)	245
6.3.10	Synthese von PMI-GNR	252
7.	Anhang	254
7.1	Daten der Kristallstrukturen	254
7.2	Abkürzungsverzeichnis	262
8.	Referenzen	265
9.	Publikationen	273
10.	Danksagung	274

1. Einleitung

1.1 Thematische Einordnung

Das Streben nach Miniaturisierung von Halbleiterbauteilen in integrierten Schaltkreisen (engl.: *integrated circuit*, IC) bei gleichzeitig wachsender Effizienz dieser Bauteile haben die elektronische Entwicklung in den 1970er Jahren auf dem Gebiet der lichtemittierenden Dioden (engl.: *light-emitting diodes*, LEDs), Feldeffekttransistoren (engl.: *field-effect transistors*, FETs), Solarzellen und Sensoren stark vorangetrieben. Der stetig zunehmende Trend, immer kleinere elektronische Bauteile herzustellen, zeigte jedoch, dass es immer schwieriger wurde, mit dem Moore'schen Konzept, welches die Verdopplung der Transistorzahl alle 18 Monate prognostiziert, Schritt zu halten.¹ Insbesondere bei der Silizium-basierten Technologie treten verschiedene Herausforderungen, wie z. B. Kurzkanaleffekte, Erzeugung heißer Ladungsträger und Mobilitätsverschlechterung, auf, weshalb die kohlenstoffbasierte Technologie im Nanomaßstab als potenzielle Nachfolgerin der Silizium-basierten komplementären Metalloxid-Halbleiter-Technologie im Fokus steht.^{2,3}

Als wesentlicher Bestandteil der organischen Elektronik haben organische Feldeffekttransistoren (engl.: *organic field-effect transistor*, OFETs) in den letzten Jahren großes Forschungsinteresse auf sich gezogen. Konjugierte Polymere, die als Dünnschicht-Ladungstransportschichten von OFETs verwendet werden, weisen beispielsweise eine hervorragende Verarbeitbarkeit in Lösung, niedrige Herstellungskosten, ein geringes Gewicht, sowie großflächige Flexibilität und Dehnbarkeit gegenüber ihren anorganischen Analoga auf. In den 1990er Jahren wurden neue Klassen von organischen Polymeren, wie Polythiophene und Polyfluorene, erforscht, die in OFETs verwendet werden konnten.⁴

⁵ Diese zeigten im Vergleich zu vorherigen Materialien verbesserte Leistungen, etwa eine höhere Ladungsträgermobilität, und wurden verwendet, um die ersten integrierten Schaltungen mit organischen Halbleitermaterial zu demonstrieren. Hiermit war der Grundstein der organischen Elektronik gelegt, welche kostengünstige Herstellungsverfahren, einfache Prozessierbarkeit und die Fabrikation mechanisch flexibler elektronischer Bauteile ermöglichten. Gegenüber den anorganischen Halbleitermaterialien bietet die Herstellung organischer Materialien den entscheidenden Vorteil einer außerordentlichen Vielfalt an Funktionalisierungsmöglichkeiten auf atomarer Ebene, welche die Synthese organischer Funktionsmaterialien mit maßgeschneiderten elektronischen Eigenschaften zulässt. In den 2000er Jahren wurden daraufhin OFETs für eine Vielzahl von Anwendungen eingesetzt, darunter Sensoren, Displays und Logikgitter. Auch die Entwicklung und Verbreitung von organischen Leuchtdioden (engl.: *organic light-emitting diodes*, OLEDs), organischen Solarzellen (engl.: *organic*

1. Einleitung

solar cells, OSCs) und organischen Photodetektoren (engl.: *organic photodetectors*, OPDs) hatte begonnen.

Neben dem Gebiet der Elektronik rückte die letzten 20 Jahre ein weiteres, auf dem Elektronenspin gestütztes, Forschungsfeld immer weiter in den Vordergrund: die Spintronik. Die Spintronik, eine Abkürzung für Spin-Elektronik, beschäftigt sich mit dem Spin-Zustand von Elektronen in Festkörpersystemen. Ihr Ziel ist die Entwicklung neuer Materialien und Bauteile, die den Elektronenspin nutzen, um die Leistung elektronischer Geräte zu verbessern. Da die Informationsübertragung über den Spin und nicht über stark Wärme erzeugende Ladungsträger läuft, ist die Wärmeentwicklung drastisch reduziert und die Effizienz der Bauteile kann dadurch erhöht werden.⁶

Die Idee, das immense Potenzial der Spintronik und die enormen Vorteile organischer Materialien in flexible, tragbare Geräte zu integrieren, führte zur Entstehung der organischen Spintronik. Es wurden verschiedene Techniken entwickelt, um den Spin von Elektronen in organischen Materialien zu kontrollieren und zu messen. Die meisten organischen Materialien bestehen aus leichten Elementen wie C, H, O und N, die sowohl eine schwache Spin-Bahn-Kopplung (engl.: *spin orbit coupling*, SOC) als auch eine geringe Hyperfeinwechselwirkung aufweisen. Diese Eigenschaften führen zu langen Spinrelaxationszeiten und langen Spindiffusionslängen, die für einen effizienten Spintransport und eine Spin-Retention förderlich sind und sich daher für Anwendung im Bereich der magnetischen Speicherung eignen.^{7, 8}

Die Vereinigung von organischen Halbleitern mit der Spintronik ist ein vielversprechendes Forschungsgebiet mit großem Potenzial für die Entwicklung von neuen und verbesserten elektronischen Geräten. Allerdings ist die Entwicklung von organischen Spintronik-Bauteilen noch in einem frühen Stadium und es gibt viele Herausforderungen, die es zu überwinden gilt, bevor diese Technologie kommerziell verfügbar wird.

1.2 Graphen

Als Graphen bezeichnet man eine zweidimensionale Monolage aus sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffen, welche an ein honigwabeförmiges Netzwerk erinnert. Der ausgedehnte polycyclische Kohlenwasserstoff (PAK, engl.: *polycyclic aromatic hydrocarbon* (PAH)) dient als Baustein weiterer wichtiger Kohlenstoffallotrope. Wird Graphen „eingewickelt“ erhält man quasi-0D-Fullerene, rollt

1. Einleitung

man es auf, gelangt man zu den eindimensionalen Kohlenstoffnanoröhren (engl.: *carbon nanotubes*, CNTs) und Schichten von Graphen führt zu dem dreidimensionalen Graphit (Abbildung 1).

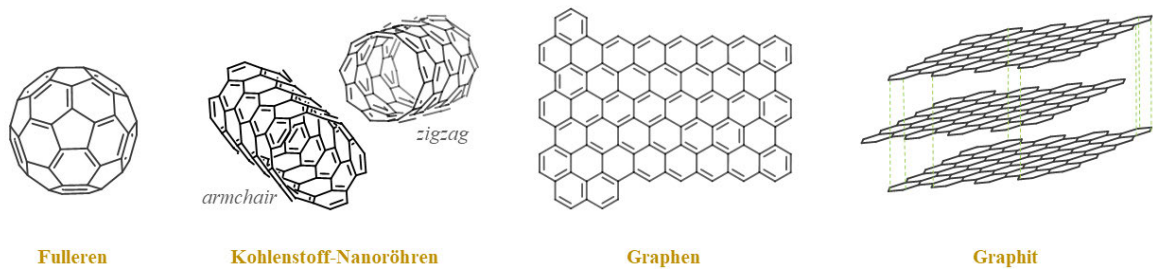


Abbildung 1. Darstellung von Graphen-verwandten Kohlenstoffallotropen: Kohlenstoffnanoröhren, Fullerene und Graphit.

Die ausgedehnte π -Konjugation macht Graphen zu einem thermisch wie auch mechanisch außergewöhnlich stabilen Material mit vielversprechenden elektronischen Eigenschaften, welche zunächst nur in der Theorie vorhergesagt werden konnten. 2004 gelang es *Andre Geim* und *Konstantin Novoselov* durch eine mechanische Exfolierungstechnik, Graphen-Monolagen aus Graphit zu isolieren, woraufhin das Material erstmals in reiner Form experimentell untersucht werden konnte.⁹ Außergewöhnliche physikalische Eigenschaften wie der Quanten-Hall-Effekt bei Raumtemperatur, eine sehr hohe Ladungsmobilität von $200.000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und auch der ambipolare Feldeffekt zeichnen Graphen als sehr gefragtes Material für elektronische Halbleiterbauteile aus.¹⁰⁻¹² Darüber hinaus eignet sich Graphen aufgrund seiner ultradünnen Beschaffenheit und Stabilität für die Anwendung in der digitalen Elektronik. Für ihre Pionierarbeit erhielten *Geim* und *Novoselov* 2010 den Nobelpreis für Physik.

Neben den herausragenden elektronischen Eigenschaften lässt sich Graphen allerdings nicht als effizientes Halbleiterbauteil in elektronischen Schaltern einsetzen. In Graphen-FETs zeigt Graphen zwar einerseits eine sehr hohe Ladungsmobilität, andererseits aber ein sehr niedriges An/Aus-Verhältnis ($0,1 \approx 10$), aufgrund der fehlenden Bandlücke in Graphen.¹³

Um die vielversprechenden Eigenschaften von Graphen nun beizubehalten und nutzen zu können, haben Wissenschaftler versucht, Materialien auf Graphenbasis herzustellen. Diese wiesen neben einer präzisen Struktur auch eine durch räumliche Einschränkung der Ladungsträger (engl.: *quantum confinement*) auftretende, elektronische Bandlücke auf. Dieser Ansatz konnte über verschiedene Wege nach *Top-down*- und *Bottom-up*-Verfahren umgesetzt werden, in dem man Graphenausschnitte verschiedener Größe und Form generiert und auf ihre elektronischen Eigenschaften hin untersucht hat. Diese „Graphene“ lassen sich beispielsweise anhand ihrer lateralen Extension unterscheiden und kategorisieren (Abbildung 2). Hierbei können sie einerseits in Graphene (*Sheetes*, *Flakes*) eingeteilt

1. Einleitung

werden, insofern beide Dimensionen größer als 100 nm sind und andererseits in Nanographene (NGs), wenn mindestens eine Dimension zwischen 1 und 100 nm liegt.^{14, 15} Letzteres schließt auch Graphenquantenpunkt (engl.: *graphene quantum dots*, GQDs), Graphennanostreifen (engl.: *graphene nanoribbons*, GNRs) und Nanographenmoleküle ein.

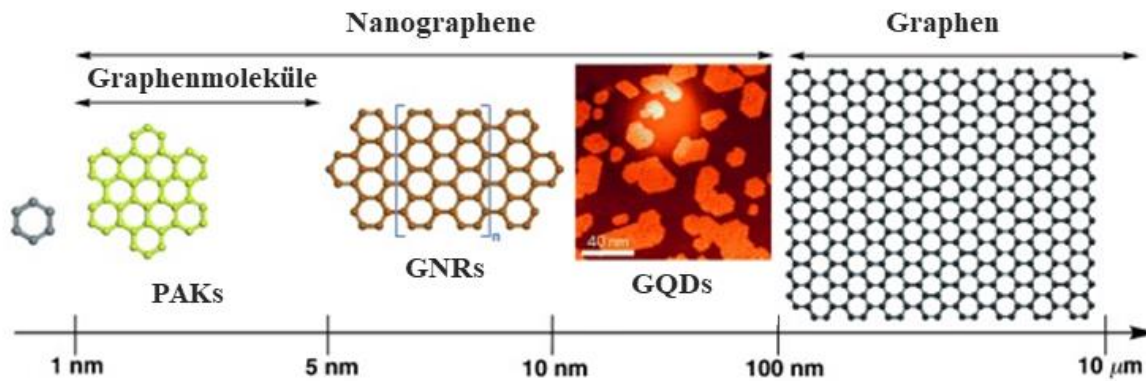


Abbildung 2. Übersicht zur Kategorisierung von Nanographenen und Graphen nach ihrer Größe. Angepasster Nachdruck mit Erlaubnis von Ref [15] Copyright 2012, WILEY-VCH.

1.3 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe und Nanographene

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs) sind feste und unpolare Verbindungen, die aus mindestens zwei anelierten aromatischen Ringsystemen bestehen und ein delokalisiertes π -System aufweisen. In der Natur findet man sie überwiegend in Rohöl, Kohle und Teer. Während die Aromatizität monocyclischer Systeme mit Hilfe der $[4n+2]$ -Hückel-Regel beschrieben wird, bewährt sich bei polycyclischen Systemen die Clar's π -Sextett-Regel, welche auf die bedeutenden Arbeiten der Wissenschaftler *Erich Clar* und *Robert Robinson* zurückführt.¹⁶⁻¹⁸ Die Regel von *Clar* besagt, dass die Kekulé-Resonanzstruktur mit der größten Anzahl von separaten aromatischen π -Sextetten, d. h. benzolähnlichen Einheiten, maßgeblich für die Charakterisierung der aromatischen Eigenschaften von PAKs ist. Aromatische π -Sextette sind definiert als sechs π -Elektronen, die in einem einzigen benzolähnlichen Ring lokalisiert sind, der durch formale CC-Einfachbindungen von benachbarten Ringen getrennt ist.¹⁷

Bekanntere Vertreter sind beispielsweise die Reihe der Acene, welche mit dem einfachsten PAK, dem Naphthalin, beginnt. Die Abfolge setzt sich mit der linearen Anelierung von weiteren Benzolringen über Anthracen (**1-2**), Tetracen (**1-3**) sowie Pentacen (**1-4**) fort (Abbildung 3). Letzteres ist eines der bekanntesten Vertreter innerhalb der PAKs und wurde ausgiebig in organischen Feldeffekttransistoren (OFET) untersucht.^{19, 20}

1. Einleitung

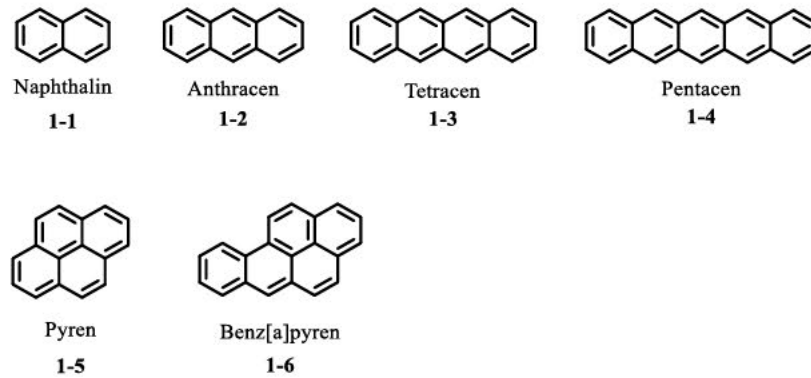


Abbildung 3. Übersicht einiger bekannter Vertreter aus der Reihe der PAKs.

Ein weiteres wichtiges Beispiel ist das Benz[a]pyren (1-6, Abbildung 3), welches als karzinogen und mutagen eingestuft wird. Der Metabolit dieses PAKs kann zwischen Basenpaaren der DNA inserieren, was zu DNA-Addukten und schließlich zu Mutationen während der Translation führen kann.²¹ Innerhalb des Themengebiets der Graphenforschung fungieren PAKs als eine Art Verbindungsglied zwischen Graphen und Graphennanostreifen (Abbildung 4), auf das in den kommenden Abschnitten genauer eingegangen wird.

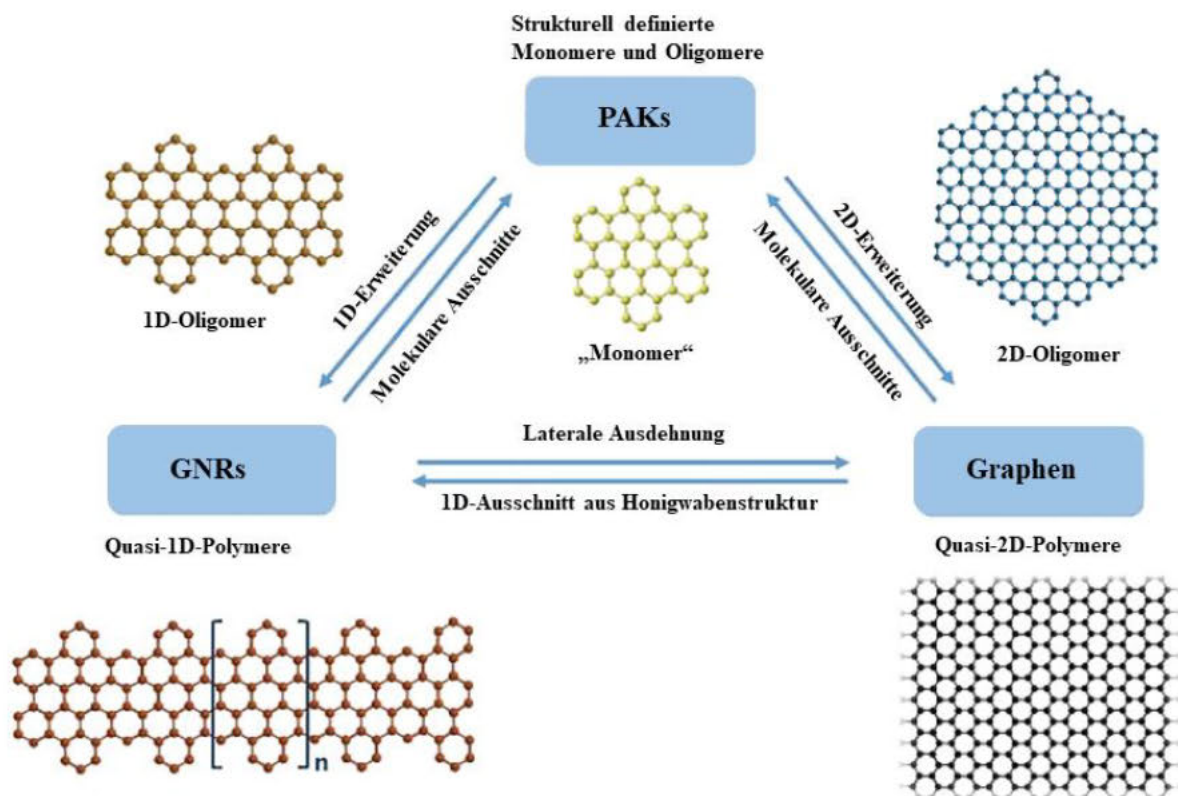


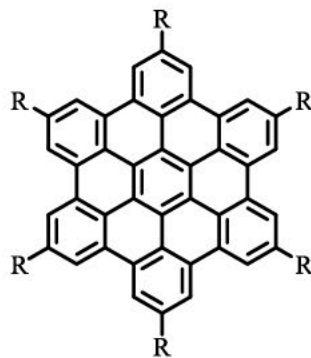
Abbildung 4. Dimensionaler Zusammenhang von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen, Graphen und Graphen-Nanobändern. Angepasster Nachdruck mit Genehmigung von Ref. [22]; Copyright 2019, Springer Nature.

1. Einleitung

1.3.1 Hexa-*peri*-hexabenzocoronene (HBCs)

Hexa-*peri*-hexabenzocoronene ist ein quasi-0D-Graphenausschnitt, der aus 42 Kohlenstoffatomen besteht. Aufgrund seiner Größe (1 – 2 nm) (Abbildung 4) und chemischen Eigenschaften lässt sich das HBC in die Kategorie der PAKs einteilen und wird aufgrund seiner erweiterten benzolartigen Struktur mit D_{6h} -Symmetrie auch als „Superbenzol“ bezeichnet.^{22, 23} Das HBC und seine Derivate wuchsen in den letzten zwei Jahrzehnten als wichtige Klasse organischer funktioneller Materialien heran. Durch intermolekulare π - π -Stapel-Wechselwirkungen organisieren sich HBCs in Mesophasen, die hohe intrinsische Ladungsträgermobilitäten zeigen und dadurch der Nutzung in elektronischen Bauteilen einen bedeutenden Beitrag zum Forschungsgebiet der organischen Elektronik brachte.²⁴⁻²⁷

Die Substitution des aromatischen Kerns durch flexible aliphatische Ketten (Abbildung 5) bietet die Möglichkeit, die Löslichkeit und das thermische Verhalten zu kontrollieren, die für die Verarbeitung dieser Materialien unerlässlich sind. Die Präsenz aliphatischer Ketten induziert ein thermotropes Verhalten sowie eine diskrete Selbstorganisation, die zur Bildung hochstabiler flüssigkristalliner Phasen und einzigartiger supramolekularer Nanostrukturen, wie beispielsweise Nanofasern und Nanoröhren, führt.²⁸⁻³³



1-7a, R = C₁₂H₂₅
1-7b, R = *tert*-Butyl

Abbildung 5. Beispiel für literaturbekannte HBC-Strukturen.

In Lösung oder in der Schmelze bilden monomere Einheiten aufgrund von π - π -Stacking zwischen den aromatischen Kernen eine säulenartige Anordnung. Bei steigender Konzentration und/oder bei sinkender Temperatur nimmt die Größe der säulenförmigen Aggregate zu, was letztendlich zu einer Erstarrung des Materials führt. Dieser Organisationsprozess bewirkt eine Nanophasentrennung, bei der die hochgeordneten, starren aromatischen Kernen von den ungeordneten aliphatischen Ketten getrennt werden und eine supermolekulare Überstruktur entsteht. Diese enthält eine säulenförmige Anordnung

1. Einleitung

von scheibenförmigen Molekülen (Abbildung 6), die als *Discotics* bezeichnet werden und sich zu einem zweidimensionalen *Array* zusammenfügen.³³

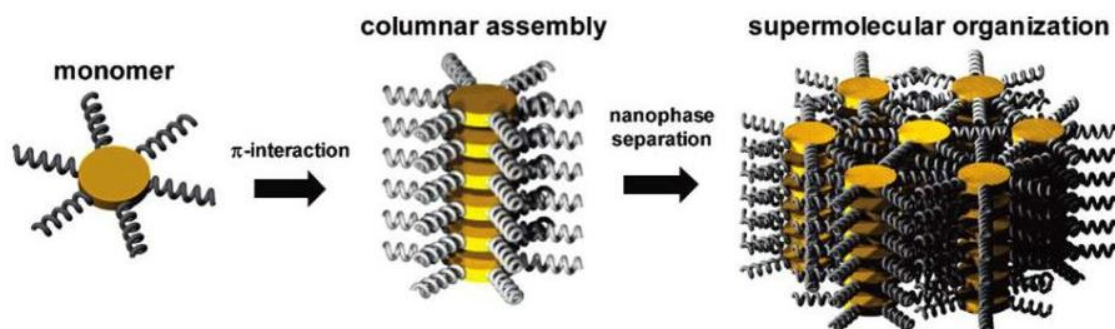


Abbildung 6. Schematische Darstellung der Selbstorganisation während der Erstarrung von alkylierten PAKs aus der Lösungs- oder isotropen Phase. Nachdruck mit Genehmigung von [33]; Copyright 2007, American Chemical Society.

Diese Eigenschaften qualifizieren HBCs als besonders vielversprechende Kandidaten für organische Halbleitermaterialien in Feldeffekttransistoren, lochleitende Schichten in Photovoltaik-Bauelementen oder Leuchtdioden (engl.: *light-emitting diode*, LEDs), und molekulare Drähte in der molekularen Elektronik im Nanomaßstab.

1.3.1.1 Synthesestrategien

Polycyclische aromatischen Kohlenwasserstoffe und insbesondere HBCs können durch drei etablierte Synthesekonzepte in zwei Stufen gewonnen werden (Abbildung 7). Generell wird zunächst ein Polyphenylen-Vorläufer hergestellt, welcher dann durch anschließende Planarisierung zum gewünschten vollbenzoiden System umgesetzt wird. Am Beispiel von HBC lassen sich die Polyphenylen-Intermediate durch Cyclotrimerisierung von (meist alkyl- oder halogenid-) substituierten Tolanen (**1-10**), über eine *Diels-Alder*-Reaktion eines Cyclopentadienons (**1-11**) mit einem Tolan sowie durch Aryl-Aryl-Kreuzkupplung gewinnen.^{24, 34-36} Die anschließende Cyclodehydrierung des Hexaphenylbenzols (**1-12**, HPB) zum HBC (**1-13**) erfolgt oxidativ unter *Scholl*-Bedingungen mit z.B. Eisen(III)-chlorid oder DDQ in Anwesenheit einer organischen Säure, z.B. Trifluormethansulfonsäure:³⁷

1. Einleitung

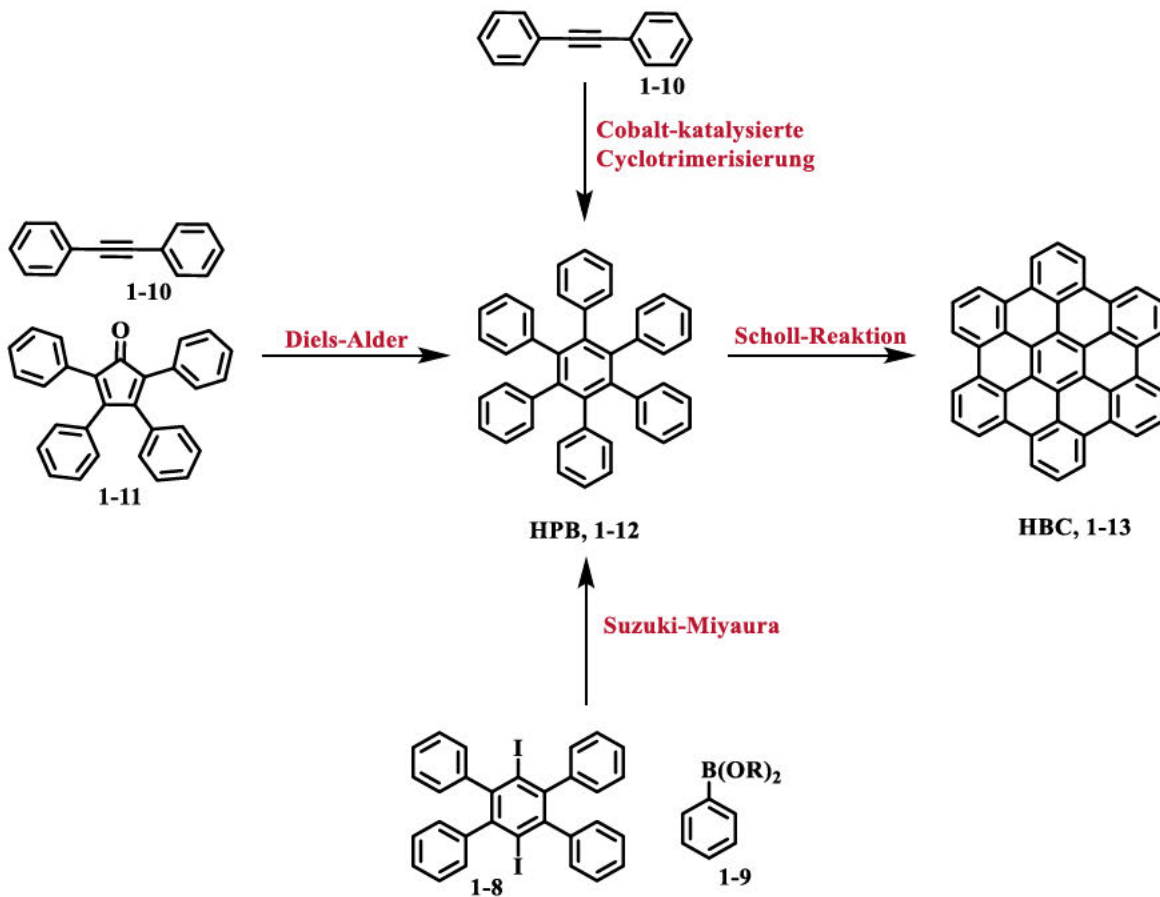


Abbildung 7. Zweistufige Synthesestrategien zur Herstellung von HBCs.

Die durch Cobalt-katalysierte Cyclotrimerisierung zeichnet sich durch ihre einfache präparative Handhabung und eine hohe Toleranz an funktionellen Gruppen aus, führt aber zwangsläufig zu einem Produkt mit C₃- oder C₆-Symmetrie. Folglich entsteht bei der Verwendung von asymmetrisch substituierten Diphenylacetylenen ein Gemisch aus zwei Hexaphenylbenzol-Isomeren. Im Fall der Synthese eines C₃-symmetrischen HBCs mit drei alternierenden Methoxy- und Alkyleinheiten zeigte sich, dass nur das *meta*-Methoxy-Isomer (1-15) in einer oxidativen Cyclodehydrogenierung umgesetzt werden konnte. Trotz des Syntheseerfolges konnte die Bildung des chinoiden Nebenprodukts (1-17) nicht vermieden werden, was die Ausbeute des HBCs drastisch reduzierte (Abbildung 8).³⁸

1. Einleitung

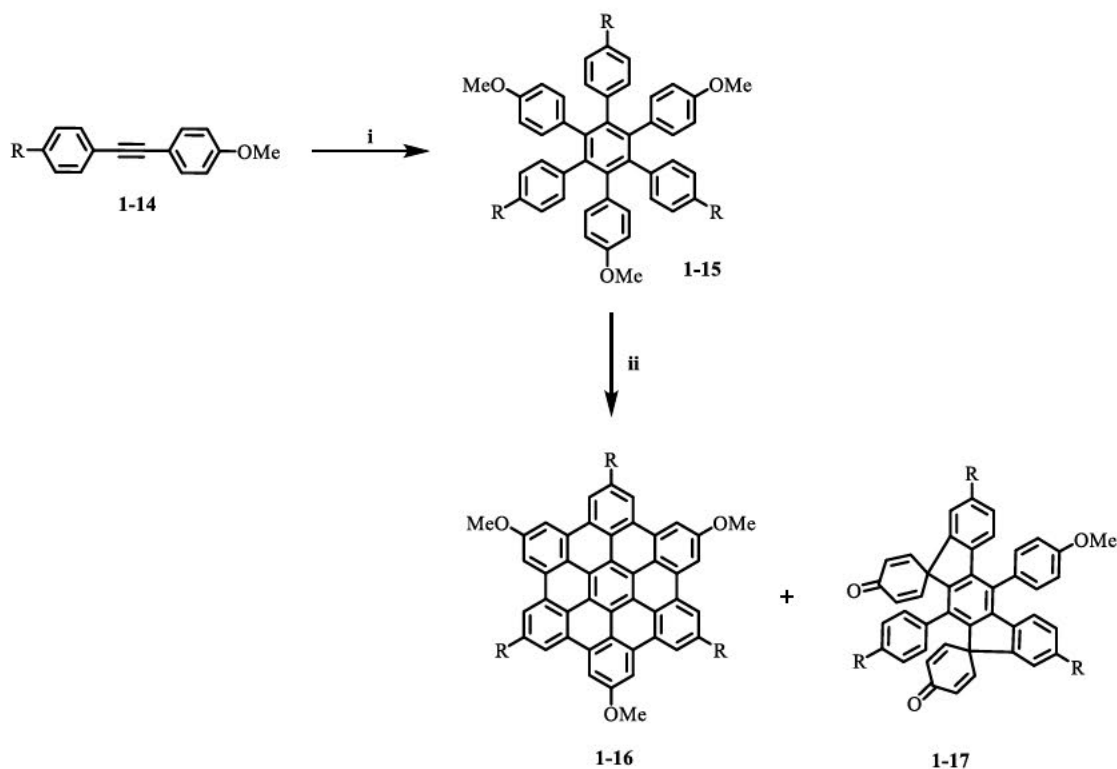


Abbildung 8. Synthese des C₃-symmetrischen HBCs 1-16 und des bis-spirocyclischen Dienons 1-17 mit R = Alkyl: i) Co₂(CO)₈, Dioxan, Rückfluss, ii) FeCl₃/CH₃NO₂, CH₂Cl₂, RT.³⁸

Dagegen kann die [4+2]-Diels-Alder-Cycloaddition das Problem der Regioselektivität der Funktionalitäten am HBC lösen, da durch die getrennte Funktionalisierung von Dien und Dienophil ein vielfältigeres Substitutionsmuster erhalten werden kann. Ein weiterer Ansatz ist die Synthese eines sterisch gehinderten 1,4-Diidod-2,3,5,6-tetraarylbenzol (**1-8**), welches in einer *Suzuki-Miyaura*-Kupplung mit einem funktionalisierten Phenylboronsäureester (**1-9**) zu dem gewünschten HPB (**1-12**) umgesetzt wird (Abbildung 7). Über diesen Weg sind nach der Planarisierung D₂-symmetrische HBC-Strukturen zugänglich.

1.4 Graphennanostreifen (GNRs)

Graphennanostreifen sind schmale quasi-eindimensionale Graphenausschnitte, die sich über eine Breite von 1-100 nm und ein Länge-zu-Breite-Verhältnis von >10 definieren lassen.¹¹ Ein wesentliches Merkmal von GNRs im Gegensatz zu Graphen ist das Ausreten von Quantenbeschränkung (engl.: *quantum confinement*), die aus der geringen Breite und der seitlichen Begrenzung der Elektronen im GNR herrührt. Dies bewirkt eine Aufspaltung der Energiebänder und der Bildung endlicher Bandlücken. Da der Einsatz als kohlenstoffbasierte Halbleiter in der Nano- und Optoelektronik, beispielsweise als aktive Komponente in FETs, die Existenz einer Bandlücke voraussetzt, gelten GNRs

1. Einleitung

als vielversprechende Kandidaten.³⁹⁻⁴² Da die Eigenschaften von GNRs stark strukturabhängig sind, ist es von besonderer Bedeutung, defektfreie und atomar präzise GNRs zu synthetisieren. Strukturell betrachtet lassen sich GNRs zudem als Bindeglied zwischen Graphen und den zuvor beschriebenen PAKs einordnen (Kapitel 1.3 Abbildung 4). Die synthetischen Herstellungsmethoden von GNRs können in *Top-down*- und *Bottom-up*-Ansätze, auf die in dem folgenden Kapitel näher eingegangen wird, unterteilt werden.

1.4.1 Synthesestrategien

1.4.1.1 *Top-down*-Verfahren

In sogenannten *Top-down*-Prozessen werden die Graphennanostreifen entweder aus Graphen lithographisch unter Verwendung einer physikalischen Schutzmaske „ausgeschnitten“ oder aus Kohlenstoffnanoröhren (CNT, engl.: *carbon nanotubes*) in einem oxidativen Prozess in Lösung „entfaltet“ (Abbildung 9).^{15, 42-45} Die Qualität der so erhaltenen Materialien kann durch eine Überprüfung der Makellosigkeit des sp^2 -Kohlenstoffnetzwerkes mittels Transmissionselektronenmikroskopie, Elektronenbeugung und Ramanspektroskopie untersucht werden.⁴⁶ Die somit erhaltenen GNRs erwiesen sich mit einer hohen Ladungsmobilität (bis zu $1,500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) und hohen *on-off*-Verhältnissen (bis zu 10^6 für ein 2 nm breites GNR) beispielsweise als vielversprechendes Halbleiterbauteil in FETs. Dennoch konnte bisher mit der *Top-down*-Methode nicht die gewünschte strukturelle Präzision der Kanten und Breiten der GNRs auf atomarer Ebene erreicht werden, welche für den Einsatz in zukünftiger Elektronik zwingend erforderlich ist.

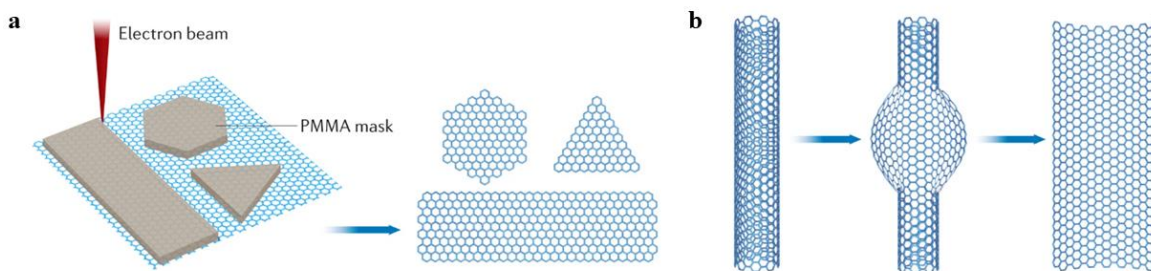


Abbildung 9. *Top-down*-Methoden für die Herstellung von GNRs: a) Lithografisch und b) Reduktion der Dimension von Kohlenstoffallotropen. Nachdruck mit Erlaubnis von Ref. [14]; Copyright 2017, Springer Nature.

1. Einleitung

1.4.1.2 *Bottom-up*-Verfahren

Die *Bottom-up*-Methode ist als die synthetische Herstellung eines polycyclischen aromatischen Systems ausgehend von einem oder mehreren Benzoleinheiten zu verstehen. Im Gegensatz zur *Top-down*-Methode ermöglicht der *Bottom-up*-Ansatz die lösungsmittelbasierte Herstellung großer Mengen von schmalen, atomar präzisen Graphennanostreifen (GNRs) mit verschiedenen Breiten (1 – 2 nm) und Kantengeometrien.^{22, 47-53}

Zwei entscheidende Aspekte werden im *Bottom-up*-Strukturdesign der GNRs berücksichtigt:

- (1) Über die Breite der GNRs lassen sich die Bandlücke und die damit verbundenen Ladungstransporteigenschaften von Elektronen variieren.
- (2) Die Art der Peripherie (*armchair*, *zigzag*, *cove*, *fjord* und *gulf*) ist ebenso maßgeblich für die elektronische Natur (elektronische Bandstruktur) der GNRs (Abbildung 10).

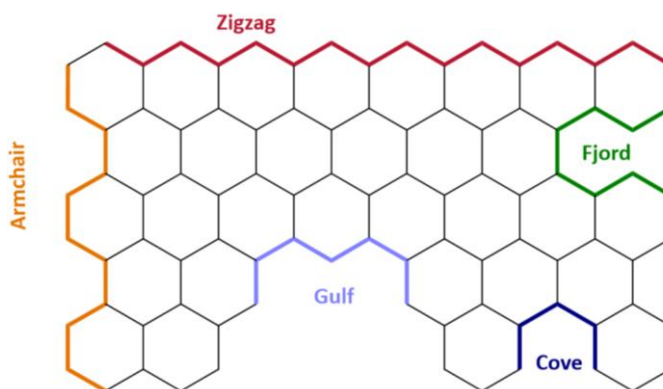


Abbildung 10. Verschiedene Kantenterminologien der GNRs.

Für eine erfolgreiche Strukturanalyse der GNRs werden sorgfältig ausgewählte Monomervorläufer in einer Mehrstufensynthese hergestellt, über eine Polymerisation zu longitudinal ausgedehnten Strukturen (Polymerketten) umgesetzt und schlussendlich einer oxidativen Planarisierung auf einer Metalloberfläche oder in Lösung unterzogen. In der Literatur finden sich zahlreiche auf diesem Konzept basierende Syntheseberichte, die eine Herstellung verschiedener GNRs mit entsprechend unterschiedlichen Struktur-Eigenschafts-Beziehungen ermöglichten.⁵²⁻⁵⁵

Neben den *Bottom-up*-Verfahren in Lösung wurden ebenso bahnbrechende Konzepte im Bereich der Oberflächensynthese durch die beiden Pioniere Müllen und Fasel *et al.* verwirklicht.⁵³ Unter Verwendung der entsprechend angepassten Monomervorläufer 10,10'-Dibrom-9,9'-bianthryl (**1-18**) und Dibenzo[a,j]anthracen (**1-21**) konnte jeweils die Herstellung von atomar präzisen *armchair*-GNRs (AGNR) und *zigzag*-GNRs (ZGNR) realisiert werden (Abbildung 11). Hierbei wurde erfolgreich ein

1. Einleitung

halogeniertes Vorläufermonomer auf einer Metalloberfläche (Au (111)) thermisch zur Polymerisation gebracht und schließlich durch weitere Temperaturerhöhung in das vollbenzoide GNR umgesetzt. Während an der oxidativen Cyclodehydrogenierung des AGNRs ausschließlich Phenyleinheiten beteiligt sind, sind in der Erzeugung der *zigzag*-Form jeweils zwei hervorstehende Methylgruppen pro Wiederholungseinheit erforderlich.

Der Strukturbeweis der beiden GNRs erfolgte durch STM- (Rastertunnelmikroskop, engl.: *scanning tunneling microscope*) und AFM-Aufnahmen (Rasterkraftmikroskop, engl.: *atomic force microscope*). Hierbei ist insbesondere die erfolgreiche Identifizierung lokalisierter Kantenzustände der 6-ZGNRs mit Hilfe von STM-Messungen von ZGNR-Segmenten hervorzuheben, welche zuvor von der Metalloberfläche entkoppelt, und auf NaCl-Inseln abgeschieden wurden.^{53, 56}

Auf der Oberfläche:

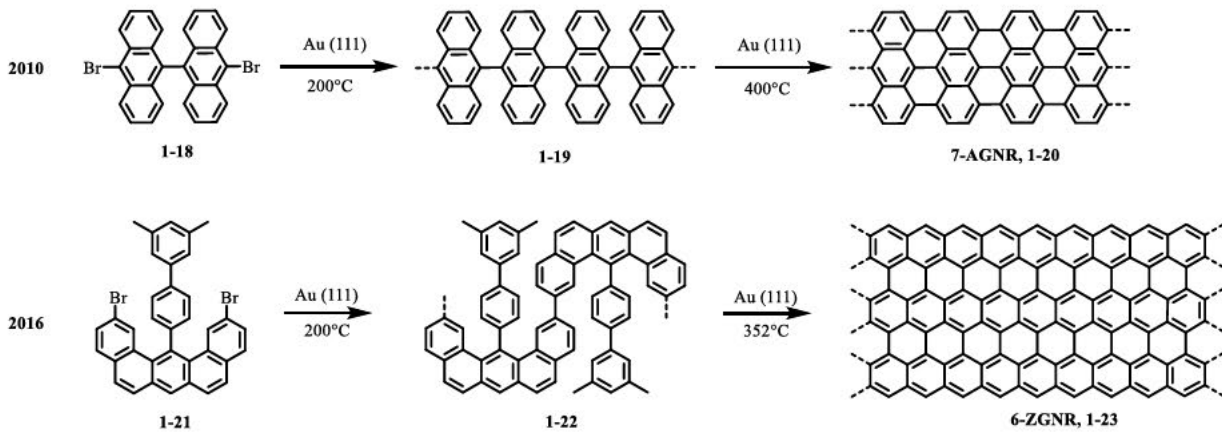


Abbildung 11. Oberflächen-unterstützte Synthesestrategien von *armchair*- und *zigzag*-GNRs.

Neben den evidenten Vorteilen der Oberflächen-gestützten Synthese von GNRs sowie der unmittelbaren Reaktionsanalyse und Strukturcharakterisierung, beispielsweise durch STM und AFM im Ultrahochvakuum, bringt die Methode allerdings auch einige Einschränkungen mit sich. Aufgrund der sehr hohen Temperaturen von 200°C und einer überaus reaktiven Metall-Oberfläche lässt der Prozess kaum Funktionalitäten zu.

Folglich wurden neue Synthesestrategien entwickelt, welche auf einem ausschließlich lösungsmittelbasierten Verfahren beruhen, bei dem maßgeschneiderte Polyphenylen-Vorläufer in einer *Scholl*-Reaktion in die entsprechenden Graphenmanostreifen umgesetzt werden konnten (Abbildung 12).

1. Einleitung

In Lösung:

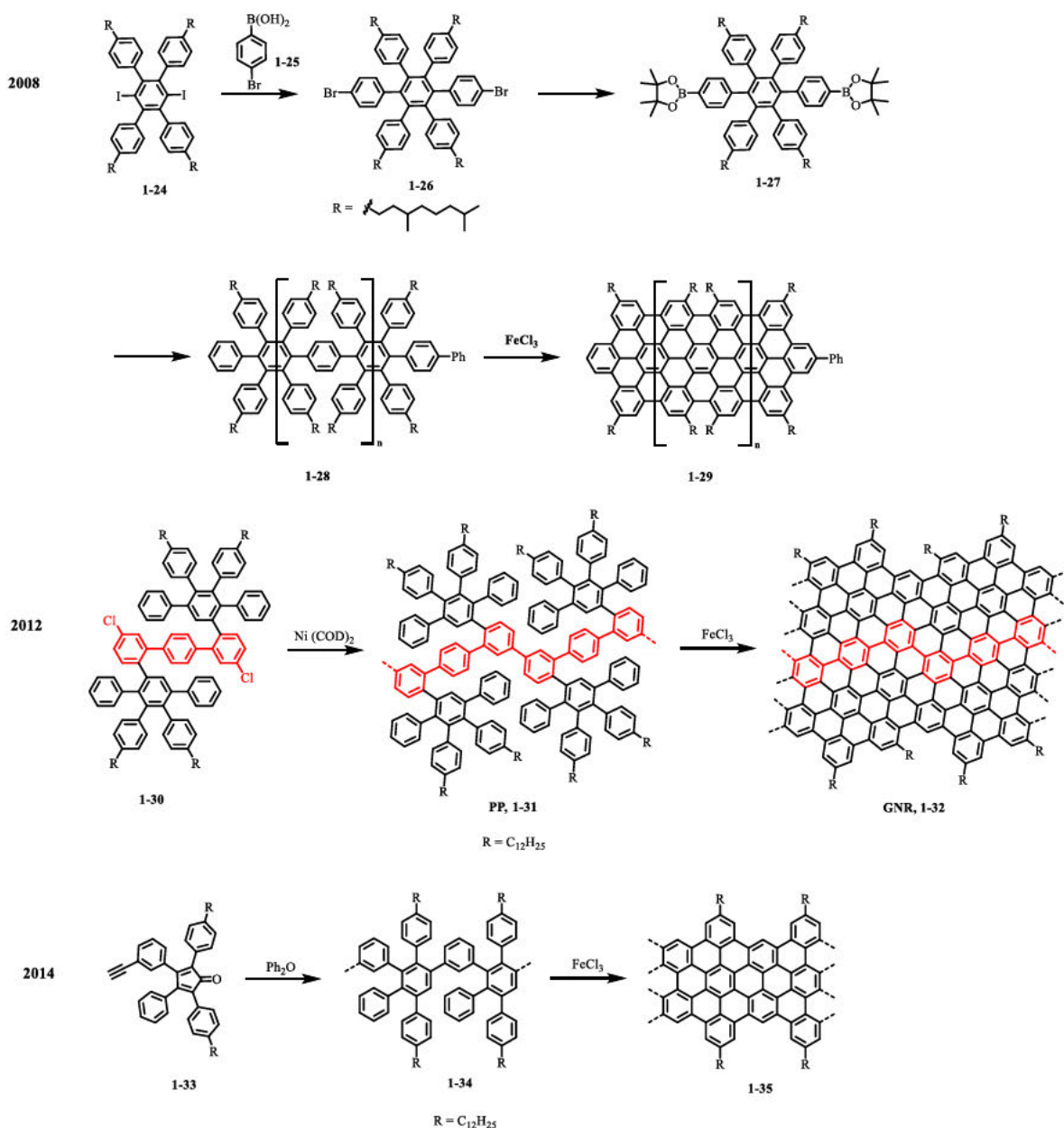


Abbildung 12. Prominente Bottom-up-Synthesen von GNRs in Lösung.

Die bedeutendste Methode für die Herstellung von longitudinal ausgedehnten GNRs wurde 2014 von *Müllen et al.* vorgestellt, in welcher der Einsatz einer AB-Typ-Diels-Alder-Polymerisation mit darauffolgender oxidativen Cyclodehydrogenierung zu einem GNR mit erstmals enormer Länge von mehr als 200 nm führte (Abbildung 12).⁵² Diese Methode bringt gegenüber den vorherigen lösungsmittelbasierten Polymerisationen nach A₂B₂-Typ-Suzuki oder AA-Typ-Yamamoto den entscheidenden Vorteil mit sich, Polymere mit erheblich größerer Kettenlänge (>200 nm) erzeugen zu können. Auch bei dieser Methode wird ein Vorläufermolekül, in Form eines Tetraphenylcyclopentadienons **1-33**, in einer Mehrstufen-Synthese generiert und in einer Diels-Alder-

1. Einleitung

Polymerisation zu dem entsprechenden Polyphenylen **1-34** bei 250 – 270°C umgesetzt.⁵² Ein bedeutender Vorteil, auf diesem Weg Polymere zu erzeugen, ist neben dem beachtlichen Polymerisationsgrad auch die einfache und katalysatorfreie Handhabung im Vergleich zu den Varianten nach *Suzuki* oder *Yamamoto*.^{57, 58} Der letzte Schritt führte über eine oxidative Cyclodehydrogenierung mit Eisen(III)-chlorid zu dem gewünschten GNR **1-35** mit einem Absorptionsmaximum bei 550 nm und einer optischen Bandlücke von 1,88 eV. Mit dieser Syntheseroute war hiermit eine Basis für alle weiteren aus der Literatur bekannten *cove*-Typ-GNRs (CGNR) geschaffen, welche in ihrer Breite oder Kantenfunktionalisierung variieren können.⁵⁹⁻⁶³

1.4.2 Eigenschaften in Abhängigkeit von Peripherie und Breite

Bisher sind unterschiedliche Kantentypen, welche sich in Sessel (auch: Armlehnen-, engl.: *armchair*), *zigzag*-, *cove*- und *ffjord*-Strukturen unterteilen lassen, synthetisiert worden. Die kürzlich neu definierte *gulf*-Struktur entspricht der hier verwendeten *cove*-Form und wird weiterhin in dieser Arbeit als *cove* bezeichnet (Abbildung 13a).

Die verschiedenen Kantenstrukturen sind neben der Breite einer der Hauptmerkmale, welche zu deutlichen Unterschieden in den elektronischen, optischen und magnetischen Eigenschaften, aber auch im Hinblick auf Geometrie-relevante Eigenschaften der GNRs führen. Beispielsweise lässt sich die elektronische Bandlücke in *armchair*-GNRs über die Breite der GNRs einstellen. Diese Erkenntnis steht in direktem Zusammenhang mit der Bandlückenöffnung, welche bei AGNRs durch den Quanteneinschlusseffekt (engl.: *quantum confinement*) der Ladungsträger in GNRs mit atomar präzisen Kanten erfolgt. Durch eine Reduktion der Dimension werden die Ladungsträger räumlich eingeschlossen was zu einer quantenmechanischen Beschränkung ihrer Energieniveaus führt und die Größe eines Graphenausschnitts wird vergleichbar mit der Wellenlänge eines Atoms.⁶⁴ Die elektronische Bandlücke bei GNRs mit *zigzag*-Kanten ist auf Spinpolarisation zurückzuführen, welche im Gegensatz zu AGNRs aufgrund flacher Energiebänder in der Nähe des Fermi-Energielevels zustande kommt. Die dadurch in der Nähe der *zigzag*-Kanten lokalisierte Elektronendichte ist ein Hauptauslöser für die in ZGNRs lokalisierten Randzustände.^{65, 66}

In den letzten Jahren wurden verschiedene AGNRs mit variierenden Breiten ($N = 5, 7, 9, 13$) hergestellt.⁶⁷ Die Breite der GNRs wird durch die Anzahl (N) der Kohlenstoffatome, welche auf einer Geraden im Längsschnitt liegen, definiert (Abbildung 13). Wohingegen AGNRs je nach Breite isolierend, halbmetallisch oder metallisch sein können, sind ZGNRs unabhängig von ihrer Breite stets

1. Einleitung

metallisch mit einzigartigen Kantenzuständen, welche entlang der *zigzag*-Kanten orientiert sind. Diese Zustände können entweder antiferromagnetisch im energetischen Grundzustand oder ferromagnetisch im metastabilen Zustand vorliegen.^{39, 40, 66, 68, 69}

Während AGNRs und ZGNRs planare Strukturen besitzen, induzieren Buchten⁶³- und Fjordkanten⁷⁰ durch eine erhöhte repulsive Abstoßung eine Reduktion der Planarität, was vorteilhaft ist, um die Löslichkeit der GNRs zu verbessern, indem intermolekulare π - π -Wechselwirkungen unterdrückt werden.⁷¹ Zusätzlich wird prognostiziert, dass die Aufhebung der Planarität einen signifikanten Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften von GNRs haben wird. Strukturelle Veränderungen (z.B. Verzerrung durch Nicht-Planarität) am GNR können Auswirkungen auf die elektronische Bandlücke haben.^{63, 70}

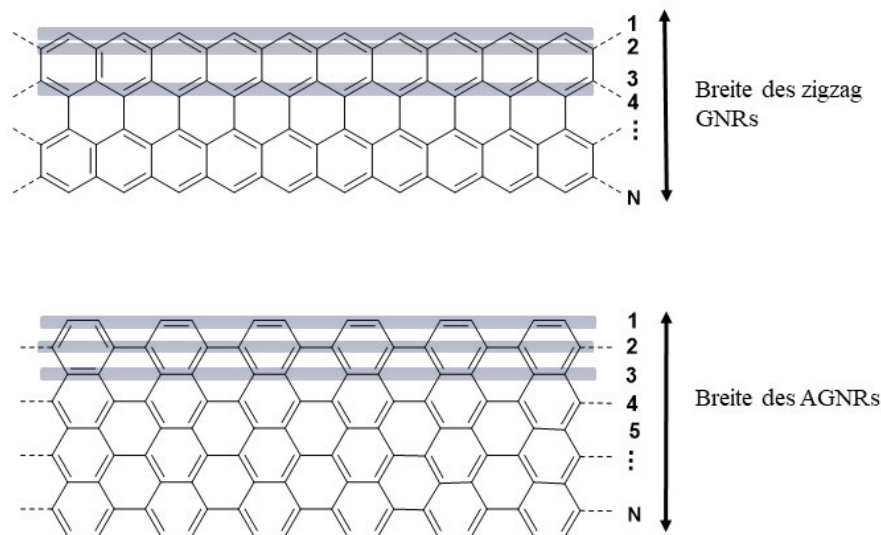


Abbildung 13. Definition der Breite (N) von Zigzag- und Armchair-GNRs.

Für den Einsatz eines GNRs in einem Transistor muss ein ausreichend hohes I_{ON}/I_{OFF} -Verhältnis gewährleistet werden, um den Stromfluss auch abschalten zu können. Die Abbildung 14b zeigt, dass das Ein-/Aus-Verhältnis umgekehrt proportional zur GNR-Breite ist. GNRs mit kleineren Breiten als 15 nm zeigen einen scharfen Anstieg in ihren Ein-/Aus-Werten, woraus sich schlussfolgern lässt, dass GNRs mit kleineren Breiten von unter 5 nm I_{ON}/I_{OFF} Werte von $>10^2$ erreichen können.⁷²

1. Einleitung

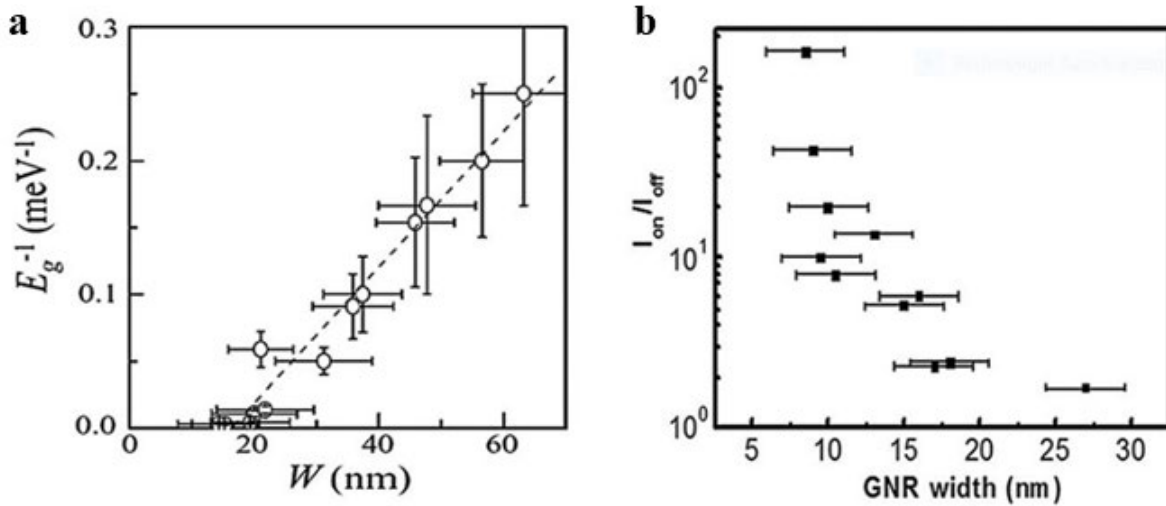


Abbildung 14. a) Reziproker Wert der Bandlücke (E_g) als Funktion der Breite (W). Nachdruck mit Erlaubnis von Ref. [45]; Copyright 2007, American Physical Society, b) Beziehung zwischen $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ und GNR-Breite von GNR-basierten FETs. Nachdruck mit Erlaubnis von Ref. [72]; Copyright 2009, American Chemical Society.

1.4.3 Prä- und Post-Funktionalisierung in der Peripherie

Neben den im Abschnitt 1.4.1 vorgestellten Parameter, wie beispielsweise der Art der Peripherie oder der Breite der GNRs, lassen sich die Eigenschaften von GNRs, darunter die elektronische und optische Bandlücke sowie Ladungsträgereigenschaften, auch gezielt durch chemische Funktionalisierungen modifizieren. Neben den Oberflächen-gestützten Reaktionen, hat sich die Funktionalisierung der GNRs in Lösung bereits in der Vergangenheit als ein effektiver Ansatz bewährt, um die Eigenschaften der GNRs, wie die Bandstruktur und Ladungsträgermobilität, gezielt beeinflussen zu können.^{22, 52, 73, 74} In der Literatur finden sich Syntheseberichte über das Einführen von Cyano-, Fluor- und Amino-Gruppen an GNRs über Oberflächenmethoden, die allerdings oftmals unter partiellem Verlust der vorinstallierten chemischen Gruppen während der harschen Bedingungen in einer Cyclodehydrogenierungsreaktion auf Metallsubstraten leiden.⁷⁵⁻⁷⁸ Daneben zeigen lösungsmittelbasierte Methoden weitaus vielversprechendere Ergebnisse, da hier atomar präzise Kantenfunktionalisierungen ermöglicht werden.

Neben der konventionellen Alkylseitenketten-Substitution gibt es in der Literatur nach wie vor nur wenige Beispiele von gezielter Funktionalisierung an der GNR-Peripherie. Darunter lassen sich Arbeiten mit erfolgreicher Chlorierung, das Einführen von diversen chemischen Gruppen wie Carboxyl, Nitronylnitroxid-Radikal oder organischen Akzeptormolekülen finden.^{61, 62, 79, 80}

Dabei haben sich in den letzten Jahren besonders zwei Vorgehensweisen herauskristallisiert, wobei entweder ein vorfunktionalisierter Monomer-Baustein für die GNR-Herstellung verwendet wird oder

1. Einleitung

zunächst das GNR hergestellt und im Anschluss einer Funktionalisierung unterzogen wird (Abbildung 15). Letzteres beruht überwiegend auf der Synthese eines mit Halogenatomen (z.B. Brom oder Iod) vorfunktionalisierten GNRs, welches dann in darauffolgenden Kreuzkupplungsreaktion beispielsweise nach *Suzuki* oder *Sonogashira-Hagihara* mit den entsprechend funktionalisierten, chemischen Gruppen verknüpft wird.

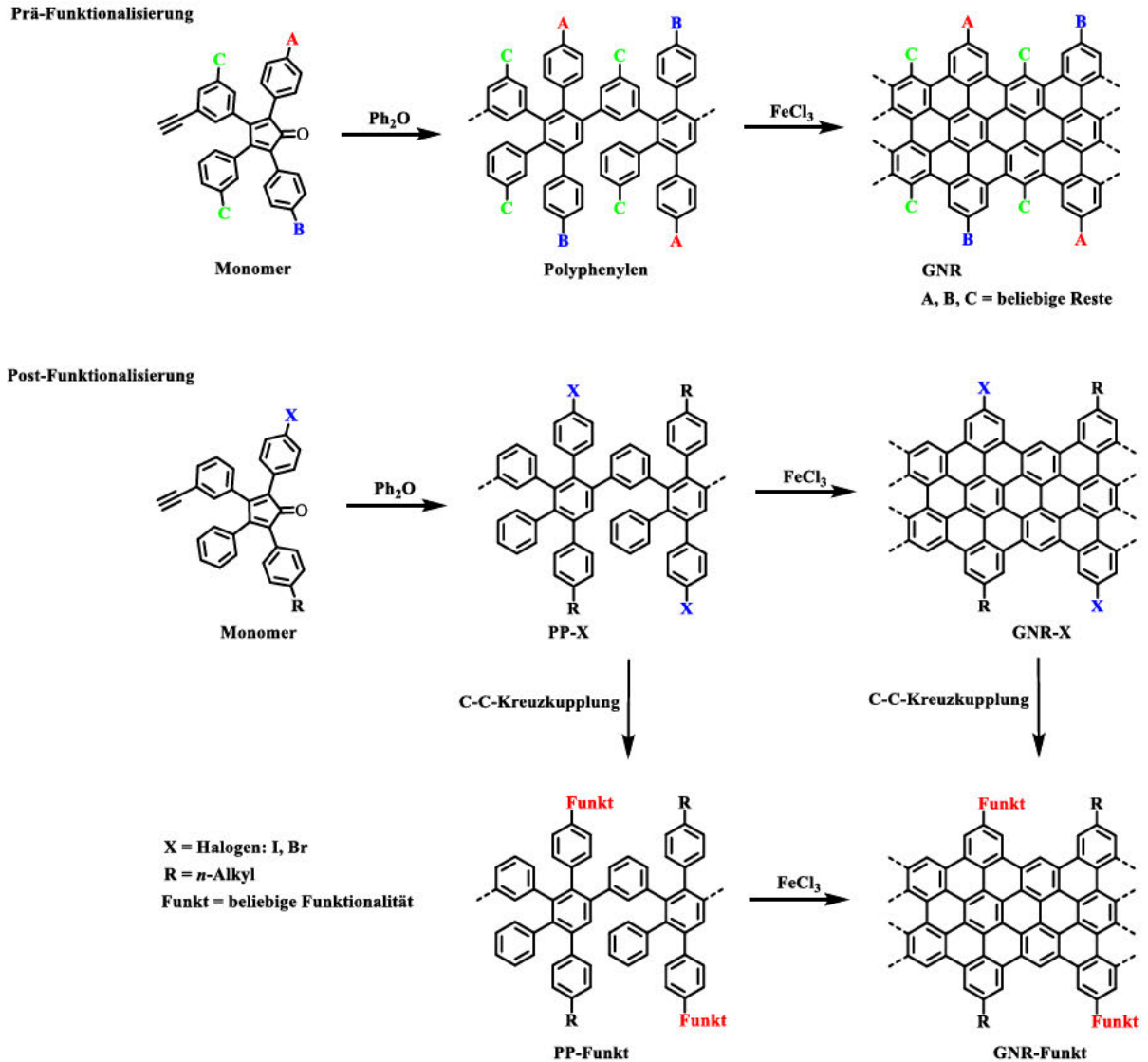


Abbildung 15. Schematische Darstellung von prä- und post-Funktionalisierung von *cove*-Typ GNRs.

Ob funktionelle Gruppen vor oder nach der GNR-Synthese eingeführt werden, hängt oftmals von der chemischen Eigenschaft und der Stabilität der Gruppen ab. Der Weg über ein vor-funktionalisiertes Monomer bringt den bedeutenden Vorteil mit sich, dass eine vollständige Funktionalisierung am GNR garantiert werden kann, insofern die Funktionalität den harschen Reaktionsbedingungen, welche beispielsweise während der oxidativen Cyclodehydrogenierung vorliegen, standhält. Hierfür muss zum einen garantiert werden, dass es weder zu einer Abspaltung der Gruppe noch zu einer unerwünschten

1. Einleitung

Nebenreaktion mit den im Kantenbereich liegenden Kohlenstoffen kommt. Chemische Funktionalisierung am GNR ermöglicht dagegen eine hohe Variabilität an Molekülgruppen, welche lediglich zur weiteren Verwendung mit einer Boronsäure/ester- oder Ethinylnfunktionalität hergestellt werden müssen. Bisher leiden diese Post-Funktionalisierungsmethoden allerdings noch unter einem geringen Reaktionsumsatz, welcher zu einer unvollständigen Substitution der Halogene am GNR führt. Zudem besteht das Problem, dass freie, unreaktierte große Aromatengruppen oftmals durch starke π - π -Wechselwirkungen zwischen den GNRs eingeschlossen werden und nicht mehr herausgewaschen werden können.⁶¹

1.4.3.1 Einfluss auf Geometrie und Bandlücke

Neben einigen Beispielen für Funktionalisierungen von GNRs, die aufgrund ihres chemischen Charakters, etwa als Elektronenakzeptor, die elektronischen Eigenschaften der GNRs beeinflussen können, ist das Interesse an der Untersuchung geometriebedingter Veränderungen der Bandlücke durch chemische Funktionalisierung gewachsen. Obwohl das Hauptaugenmerk anfänglich auf den polarisierenden Einflüssen der eingeführten chemischen Gruppen lag, zeigte sich mit der Zeit, dass ebenso die sterische Beschaffenheit einen bedeutenden Beitrag zu den elektronischen Eigenschaften der CGNRs leistet. Im Gegensatz zu *armchair*- oder *zigzag*-Formen, welche überwiegend planar vorliegen, zeigen *cove*-Typen und die kürzlich erforschten neuartigen *fjord*-Typ-GNRs eine Tendenz zur Nicht-Planarität.^{63, 70}

Die Forschungsarbeit von *Y. Hu et al.* demonstriert den entscheidenden Einfluss der Positionierung von Alkylketten im GNR auf die geometrischen und elektronischen Eigenschaften. Zur Veranschaulichung wurden zwei 6CGNR-Strukturen **1-38** und **1-38a** (wobei N für die Anzahl der Kohlenstoffatome in der Breite steht) hergestellt. In diesen GNRs trägt **1-38** die Alkylketten an den äußeren Rändern und **1-38a** die Alkylketten an den *cove*-Positionen.

1. Einleitung

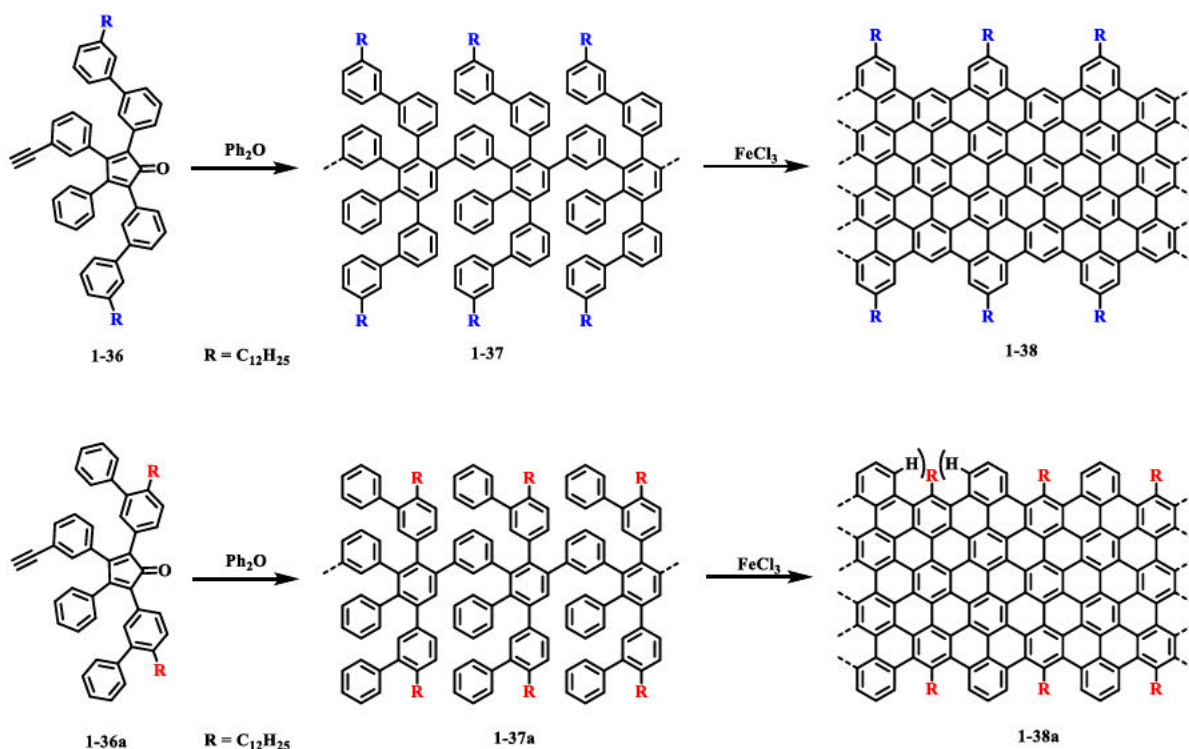


Abbildung 16. Syntheschema der 6CGNRs ausgehend von Cyclopentadienon

Die Synthese von GNR **1-38a** wurde analog zu GNR **1-38** lösungsmittelbasiert durchgeführt, wobei das zuvor alkylierte Monomer (**1-36a**) in einer AB-Typ-*Diels-Alder*-Polymerisation zu einem Polyphenylen (**1-37a**) mit erheblicher Kettenlänge ($M_w = 61,000 - 121,000 \text{ g/mol}$) und einem PDI von 1,6 – 1,8 polymerisiert werden konnte.⁶³ Die nachfolgende oxidative Cyclodehydrogenierung zu GNR **1-38a** konnte trotz der sterisch anspruchsvollen Gruppen mühelos unter der Verwendung von Eisen(III)-chlorid durchgeführt werden (Abbildung 16). Die theoretische und experimentelle Untersuchung der Systeme deutete darauf hin, dass die in der Bucht installierten Dodecylgruppen (R) durch die Abstoßung zwischen den benachbarten Protonen eine Biegung (24°) der äußeren peripheren Ringe am GNR-Gerüst hervorrufen. Die Kombination aus spektroskopischen Untersuchungen wie UV-vis- und Photolumineszenz-Messungen, sowie theoretischen DFT-Berechnungen bestätigen eine Reduktion der elektronischen Bandlücke um bis zu 0,27 eV im Vergleich zu dem GNR mit identischem Grundgerüst, aber fehlender Alkylseitenketten in der Bucht (**1-38**). Das UV-vis-Spektrum zeigte ein deutlich verbreitertes Absorptionsmuster und eine Rotverschiebung des Absorptionsmaximums von 624 nm bei **1-38** zu 649 nm bei **1-38a**, was eine Verkleinerung der optischen Bandlücke von 0,18 eV bewirkte. Diese Ergebnisse bestätigen den großen Einfluss der verschiedenen Positionierungen der Alkylseitenketten auf die optische und elektronische Bandlücke des GNRs (Abbildung 16).⁶³

1. Einleitung

Eine weitere Möglichkeit der Prä- und Post-Funktionalisierung besteht in der sukzessiven Substitution der Halogen-funktionalisierten Polyphenylenen oder GNRs, welche dann beliebig in verschiedenen Kreuzkupplungsreaktionen durch chemische Gruppen ersetzt werden können.

Die anfängliche Konzeption, ein GNR mit Akzeptorbausteinen wie Perylenmonoimid (PMI), Anthrachinon (AQ) und Naphthalinmonoimid (NMI) zu modifizieren (Abbildung 17), um gemäß theoretischer Berechnungen ein um 0,4 – 0,5 eV reduziertes Energieniveau zu erreichen, entpuppte sich schließlich als bemerkenswertes Beispiel für die Selbstorganisation funktionalisierter GNRs auf supramolekularer Ebene.⁶¹ In dem vielseitigen Syntheseprotokoll konnte gezeigt werden, dass ausgehend von einem Brom-Polyphenylen und einem Brom-GNR die verschiedenen Bausteine in Form von Boronsäureester über *Suzuki*-Reaktionen angebracht werden konnten und ebenso den harschen Bedingungen der oxidativen Cyclodehydrogenierung mittels Eisen(III)-chlorid chemisch standhielten. Allerdings zeigte sich im Infrarot (IR)-Spektrum, dass die Post-Funktionalisierung nach der Cyclodehydrogenierung nicht so effizient wie die Prä-Funktionalisierung am Polyphenylen ist (Abbildung 17). Eine erfolgreiche Funktionalisierung konnte durch die Analyse der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl.: *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) und IR nachgewiesen werden. Darüber hinaus zeigten die AFM-Aufnahmen aller drei funktionalisierten GNRs (PMI, NMI und AQ) hochgeordnete Muster, unter welchen insbesondere die PMI-Einheit am GNR zu einem rechteckigen Netzwerk führt und somit wertvolle Informationen für zukünftige Architekturmanipulation durch chemische Modifikationen liefert.

1. Einleitung

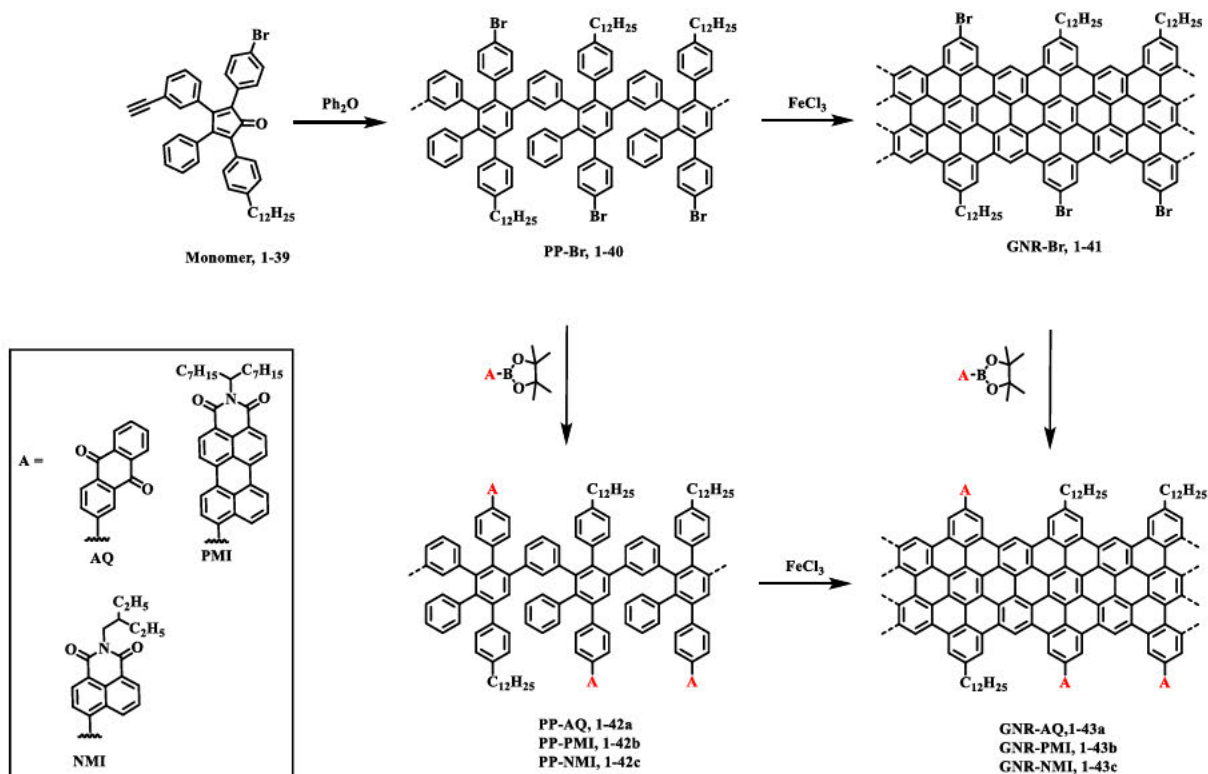


Abbildung 17. Syntheseroute der funktionalisierten Polyphenylene und GNRs mit Akzeptorbausteinen PMI, AQ und NMI.⁶¹

1.4.3.2 Offenschalige Nanographenstrukturen

Im vorherigen Kapitel wurden strukturelle Funktionalisierungen an GNRs vorgestellt, welche eine Feinmodulation ihrer photophysikalischen und optoelektronischen Eigenschaften durch beispielsweise das Herabsetzen des Gesamtenergieniveaus der elektronischen und/oder optischen Bandlücke. Neben diesen auf dem Ladungstransport basierenden Eigenschaften können Nanographene und Graphennanostreifen auch als Spin-tragendes und -leitendes Material eingesetzt werden. Nanographene, welche spinpolarisierte Kantenzustände haben, welche in den meisten Fällen mit einer *zigzag*-förmigen Kantenstruktur auftreten, lassen sich in diese Kategorie einordnen. Die *zigzag*-Form ähnelt nicht nur strukturell, sondern auch chemisch der Gruppe der Acene und ist somit aufgrund der nicht vollbenzoiden Struktur und des stellenweise auftretenden Doppelbindungscharakters sehr reaktionsfreudig gegenüber z.B. Oxidationsreaktionen oder elektrophiler Substitution. Dieser Aspekt macht die Synthese von Molekülen mit *zigzag*-Rändern sehr anspruchsvoll. Zum Beispiel kann das vollständig benzoide Hexa-*peri*-hexabenzocoronene **1-13** um drei, vier oder sechs zusätzlichen Benzolringen an den Bay-Regionen erweitert werden, um ein Tri-*zigzag*-HBC (**1-44**), Tetra-*zigzag*-HBC (**1-45**) und Hexa-*zigzag*-HBC (**1-46**) zu erzeugen (Abbildung 18).^{81, 82} Erfolgreich synthetisiert und charakterisiert konnten bisher allerdings nur die tri- und tetra-*zigzag*-HBCs.

1. Einleitung

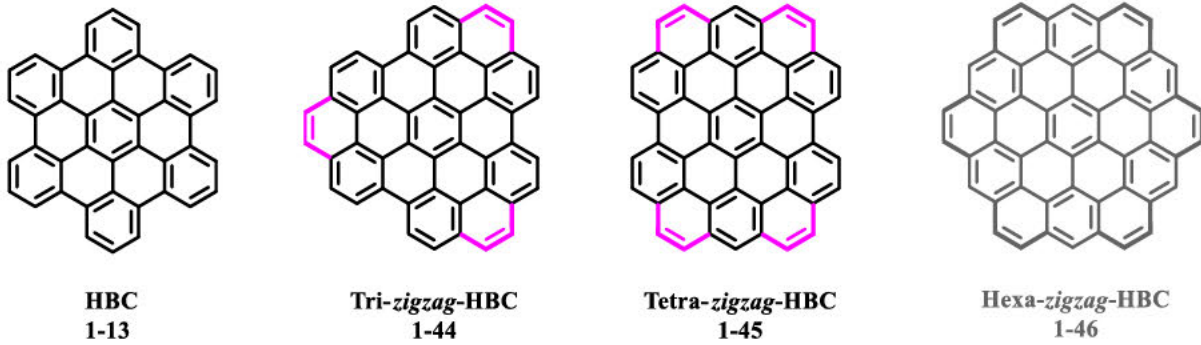


Abbildung 18. Chemische Strukturen von HBC und zigzag-HBCs (lila: eingeführte K-Region).⁸¹⁻⁸³

In den letzten zehn Jahren wurde ein bemerkenswerter Durchbruch in der *Bottom-up*-Synthese von zigzag-förmigen Nanographenen und GNRs erzielt, die von der Weiterentwicklung von Synthesemethoden und Analysewerkzeugen profitierten. Insbesondere wurden leistungsfähige und komplementäre Synthesestrategien auf der Oberfläche und in der Lösung etabliert. Im ersten Fall ist derzeit die Charakterisierung von NGs auf atomarer/molekularer Ebene möglich.

Basierend auf vielversprechenden magnetischen Eigenschaften, die in der Theorie vorhergesagt werden konnten, experimentell aber schwer zugänglich sind, besteht ein erhebliches Interesse an synthetischen Herstellmethoden von GNRs mit zigzag-Kanten. Diese experimentellen Ansätze beschränkten sich jedoch auf Oberflächen-unterstützte UHV (Ultrahochvakuum)-Synthesen.^{56, 84} Darüber hinaus zeigten die erhaltenen GNRs eine extreme chemische Instabilität, was eine lösungsmittelbasierte Synthese dieser GNRs sowie eine erleichterte experimentelle Analyse der Kantenzustände bisher unmöglich gemacht hat.⁵⁶

1. Einleitung

Durch ein neues synthetisches Konzept konnte diese Problematik umgangen werden und 2018 konnten erstmalig magnetische GNRs in Lösung erfolgreich hergestellt werden. Hierfür wurde ein stabiles 4CGNR mit spintragenden organischen Nitroxylgruppen kovalent modifiziert und es war möglich die über π - π -Konjugation zwischen dem organischen NIT-(Nitrosyl)-Radikal und dem GNR ermöglichte Spininjektion – und manipulation nachzuweisen (Abbildung 19).⁶²

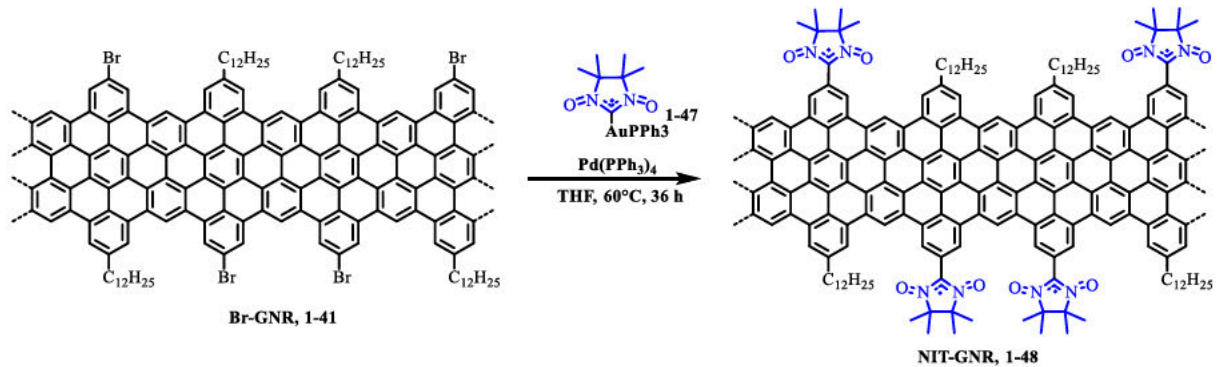


Abbildung 19. Synthese des literaturbekannten NIT-GNRs 1-48.

Zusätzlich konnten die in der Theorie vorhergesagten Austauschwechselwirkungen in Form einer ferromagnetischen Kopplung entlang beider GNR-Kanten und einer antiferromagnetischen Kopplung zwischen zwei gegenüberliegenden Spins beobachtet werden, was sich mit den dem magnetischen Kopplungsverhalten in GNRs mit einer *zigzag*-Kantenform deckt.^{65, 68} Diese Feststellung erlaubt Schlussfolgerungen hinsichtlich der möglichen spinfiltrierenden Eigenschaften von GNRs, da sie eine gezielte Separation von Elektronen mit unterschiedlichen Spinausrichtungen während ihres Transports in GNRs ermöglichen.^{62, 65}

1.5 Physikalische Anwendungsgebiete von offenschaligen Halbleiter-Nanostrukturen

In der heutigen digitalen Ära, in der Datenmengen exponentiell wachsen, ist die Entwicklung effizienter Speichermedien und Auslesetechniken von entscheidender Bedeutung. Durch die Nutzung der Spin-Freiheitsgrade und quantenmechanischen Eigenschaften des Elektronenspins können Speichermedien mit einer hohen Datendichte, schnellem Zugriff und geringem Energieverbrauch realisiert werden. Offenschalige Halbleiter-Nanostrukturen finden Anwendung in verschiedenen Bereichen, darunter in der Datenspeicherung, in Quantencomputern als *Qubits* und in der Molekularelektronik.⁸⁵ Der Hauptzweck besteht darin, die Initialisierung, die Manipulation und das Auslesen der Spinzustände des Moleküls oder der Nanostruktur vollständig zu kontrollieren und grundlegende Quantenoperationen durchzuführen.

1. Einleitung

Bisher wurden zwei Arten von GNR-Bauteilen für die Nanoelektronik untersucht. Zum einen sind das die halbleitenden GNRs, welche ein großes Potenzial für nanoskalige Transistorbauelemente in spintronischen Schaltkreisen bergen. Dabei eignen sich die GNRs insbesondere aufgrund ihrer langen Spin-Korrelationslänge, einer geringen Zustandsdichte und einer geringen Größe. Eine ausgedehnte Spin-Korrelationslänge bedeutet, dass der Spin über beträchtliche Entfernungen erhalten bleibt, ohne zu dephasieren. Dies ist ein entscheidendes Kriterium für den Spintransport, bei welchem Informationen durch den Spin von Elektronen übertragen werden.⁸⁶ Zum anderen bergen GNRs mit magnetischen und spinpolarisierten Randzuständen spannende Möglichkeiten für Anwendungen kohlenstoffbasierter Nanoelektronik und Spintronik.^{42, 62, 87} Dabei könnten die GNRs potenziell als Spinfilter oder *Qubits* in der Quantenberechnung eingesetzt werden.⁸⁷⁻⁸⁹

1.6 Quantenbits

Qubits, oder Quantenbits, sind die Grundbausteine von Quantencomputern und ermöglichen die Verarbeitung und Speicherung von Informationen auf quantenmechanischer Ebene. Während aktuelle Computer klassische Bits verwenden, die in einem von zwei Zuständen (0 oder 1 bzw. *spin-up* oder *spin-down*) existieren, machen sich *Qubits* die Natur von Quantenteilchen zunutze, die es ihnen ermöglicht, in einer kohärenten Überlagerung von zwei oder mehr Zuständen (Superposition) zu existieren und daher mehrere Befehle gleichzeitig auszuführen zu können.⁹⁰

Der kritische Parameter für die Quantenberechnung ist die Spin-Kohärenzzeit (transversale Relaxationszeit, Spin-Spin-Relaxationszeit) des Überlagerungszustands zwischen benachbarten Spins, welche auch als Phasenspeicherzeit T_m bezeichnet wird. Während der Kohärenzzeit befindet sich das Quantensystem in einem Superpositionszustand (Quantenüberlagerung) oder Verschränkungszustand, in dem es mehrere Zustände gleichzeitig einnehmen kann. T_m gibt Auskunft darüber, wie lange die relative Phasenbeziehung zwischen Spins erhalten bleibt. Ausreichend hohe Kohärenzzeiten sind ausschlaggebend für fehlerfreie quantenlogische Operationen.⁹¹ Für GNRs mit organischen Radikalen konnten für T_m bei Raumtemperatur bereits Werte im μs -Bereich ($0,5 \mu\text{s}$) erreicht werden, wodurch sich diese von den bisher untersuchten, graphenbasierten spintronischen Bauelementen, mit Kohärenzzeiten von 12 ns abheben.^{62, 92} Für den hohen Erhalt der Kohärenz in GNRs sind vor allem die niedrige Spin-Bahnkopplung und Hyperfeinwechselwirkung verantwortlich, welche die Haupttreiber von Dekohärenz sind.⁸⁸

1. Einleitung

Eine weitere wichtige Größe im Zusammenhang mit Qubits ist die Spin-Gitter-Relaxationszeit (longitudinale Relaxationszeit) T_1 , die als Obergrenze für T_m dient.⁹³ Die Spin-Gitter-Relaxationszeit beschreibt die Zeitskala, auf der die longitudinale Magnetisierung eines Spins wieder zum thermischen Gleichgewicht zurückkehrt, nach der Einwirkung eines externen Magnetfeldes. Die größte Herausforderung bei der praktischen Implementierung elektronischer Elektronenspin-basierter *Qubits* besteht darin, den Kollaps des Überlagerungszustands zu verlangsamen. Dieser Prozess ist als Dekohärenz oder Dephasierung bekannt und bedeutet den Übergang aus der Superposition des *Qubits* in den Endzustand 0 oder 1 bzw. *spin-up* oder *spin-down*.

In der Spintronik werden Spinrelaxationszeiten verwendet, um die Spinlebensdauer und -stabilität in verschiedenen Materialien zu bewerten. Dies ist wichtig für die Entwicklung von Spintronik-Geräten wie Spintransistoren und Spinventilen, die auf der Manipulation von Elektronenspins basieren.⁹⁴ Hierbei bringen molekulare *Qubits* zwei entscheidende Vorteile für eine spintronische Anwendung mit sich: ihre Fähigkeit zur einfachen Adressierung durch gepulste Elektronenspinresonanz und ihre signifikante chemische Präzision durch synthetische Chemie.

1.7 Einzelmolekülmagnete

Einzelmolekülmagnete (engl.: *single-molecule magnets*, SMMs) oder Nanomagnete sind hauptsächlich organische Moleküle, die ein oder mehrere Metallzentren mit ungepaarten Elektronen besitzen.⁸⁵ Unterhalb einer hinreichend tiefen Temperatur, der „*blocking temperature*“ (T_B), können SMMs ihre Magnetisierung für eine gewisse Zeit aufrecht erhalten und somit als ultimative Miniaturisierung magnetischer Materialien angesehen werden können.^{95, 96} T_B wird üblicherweise als die Temperatur definiert, bei der die Relaxation der Magnetisierung nach Wegfall des externen Magnetfeldes verlangsamt ist.

Oberhalb von T_B treiben thermische Fluktuationen das System in einen paramagnetischen Gleichgewichtszustand. Die thermische Relaxationszeit, die der charakteristischen Zeit für einen Spin-Flip (Néel -Relaxation) entspricht, kann allgemein ausgedrückt werden als

$$(1) \tau = \tau_0 \frac{U_{eff}}{k_B T}$$

wobei τ_0 für die inverse Spin-Umkehr-Versuchsfrequenz steht (typischerweise 10^{-9} - 10^{-10} s), U_{eff} , k_B und T jeweils der magnetischen Anisotropiebarriere, der Boltzmann-Konstante und der Systemtemperatur entsprechen. Die Energiebarriere U_{eff} beschreibt die effektive Energiebarriere für

1. Einleitung

die magnetische Relaxation in SMMs. U_{eff} gibt die Höhe der energetischen Barriere an, die überwunden werden muss, damit die Magnetisierung eines Systems ihre Richtung umkehrt und ist somit ein entscheidender Parameter für das Relaxationsverhalten und die thermische Stabilität der Magnetisierung in solchen Systemen.

Das einzigartige Merkmal der SMMs ist eindeutig ihre Monodispersität. Im Gegensatz zu superparamagnetischen Nanopartikeln verhält sich jedes magnetische Molekül wie ein eigenständiger Magnet. Dahingegen weisen Nanopartikel eine Größenverteilung auf, weshalb stochastisches Verhalten zu beobachten ist und viele Anstrengungen unternommen werden, um diese Verteilung einzugrenzen.^{97, 98} Zusätzlich induziert ihre molekulare Natur ansprechende Quanteneffekte in ihren statischen und dynamischen magnetischen Eigenschaften, wie beispielsweise Quantentunnelung und Quantenphaseninterferenz. Diese physikalischen Eigenschaften können zusätzlich durch das Spinzentrum und die umgebenden Liganden variieren.^{96, 99}

Jede praktische Anwendung von Einzelmolekülmagneten erfordert jedoch ihre Interaktion mit der makroskopischen Welt, um Lese- und Schreibprozesse zu ermöglichen. Ein möglicher Ansatz hierfür ist die Abscheidung von Einzelmolekülmagneten auf leitfähigen Oberflächen, die jedoch häufig zu einer Zersetzung des SMM führt.¹⁰⁰ Eine Lösung hierfür bieten beispielsweise Kohlenstoffnanoröhren, welche den SMM umhüllen und somit nach außen hin abschirmen, ohne dass es zu einer Beeinträchtigung der SMM-Funktionalität kommt. Der Zustand des SMM in einem solchen CNT-SMM-Hybridmaterial kann elektrisch gesteuert werden, da CNTs hervorragende elektrische Leiter sind. Eine solche elektrische Steuerung ist für die lokale Adressierbarkeit von Anwendungen zur Datenspeicher-, Spintronik- oder Quanteninformationsverarbeitung unerlässlich.^{93, 101}

Der Anspruch an einen Einzelmolekülmagneten ist das Vorliegen einer ausreichend großen Anisotropiebarriere (Spinumkehr-Barriere), welche durch die folgende Gleichung definiert wird:

$$(2) U_{\text{eff}} = |D| \cdot S^2$$

wobei D der axiale Anisotropieparameter und S der Gesamtspin ist. Der D -Wert, auch als Nullfeldaufspaltungparameter bekannt, hängt von den elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen dem magnetischen Zentrum und den organischen Liganden ab. Bei negativen Werten wird eine große Spinprojektion bevorzugt, was eine starke Anisotropie in Richtung der leichten Achse bewirkt. Es hat sich jedoch gezeigt, dass ein großer Spinzustand in der Regel mit einem kleinen axialen Anisotropieparameter einhergeht.¹⁰² Beispielweise zeigt der Mn_{19} -Cluster mit einem Rekordspin von $83/2$ nur eine Energiebarriere $U_{\text{eff}} = 4 \text{ cm}^{-1}$ ¹⁰³, während Mn_{12}Ac mit $S = 10$ eine Barriere $U_{\text{eff}} = 51 \text{ cm}^{-1}$ vorweist.^{104, 105} Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich in solch großen Clustern die einzelnen

1. Einleitung

Anisotropie-Terme der Ionen aufgrund der hohen Symmetrie gegenseitig aufheben.¹⁰² Basierend auf diesem Aspekt hat sich die Erkenntnis durchgesetzt, dass die Einzelionen-Anisotropie die entscheidende Eigenschaft ist, die bei der Entwicklung von SMMs mit großen Anisotropiebarrieren zu berücksichtigen ist.¹⁰²

Neben den Vorreitern auf dem Gebiet der SMMs wie zum Beispiel SMMs auf Basis von Mn(II), Fe(II) oder Co(II)^{106, 107}, rückte eine weitere Elementgruppe, die Lanthanoide und Actinoide in den Fokus. Aufgrund ihrer zusätzlichen *f*-Orbitale zeichnet sich insbesondere die Gruppe der Seltenerdmetalle durch einen großen Grundzustandsspin und eine hohe magnetische Anisotropie aus, welche die entscheidenden Faktoren für Einzelmolekülmagnetverhalten sind. Ein bedeutender Faktor dabei ist, dass neben dem elektronischen Spin auch die Spin-Bahnkopplung ausschlaggebend für den Drehimpuls ist. Durch die Entartung der *f*-Orbitale kommt es zu einem ungelöschten Bahnmoment, wodurch nicht nur die Anzahl der Valenzelektronen, sondern auch die an die Spin-Bahn-Wechselwirkungen gekoppelte Quantenzahl *J* bedeutend werden.¹⁰⁸ Diese Charakteristika qualifizieren diese Ionen als vielversprechende Optionen für Paramagneten, da sie eine intensivere Reaktion auf äußere magnetische Felder aufweisen.^{109, 110}

Im Allgemeinen vereinen sich bei SMMs die Vorteile der eingeschränkten Dimension mit den Eigenschaften von Bulk-Materialien, was ihnen die Fähigkeit zu Speicherung von Informationen mit hoher Dichte und lange Kohärenzzeiten ermöglicht.^{111, 112} Insbesondere eine ausreichend lange Spinkohärenzzeit, welche der Zeit für den Erhalt der Spinorientierung entspricht, ist einer der entscheidenden Faktoren für den Einsatz eines Materials im Quantencomputing.^{113, 114}

Aufgrund der Möglichkeit, molekulare Zentren individuell zu kontrollieren und zu manipulieren, sind SMMs interessant für spintronische Anwendungen. Die Mechanismen zur Kontrolle der Spins ungepaarter Elektronen, beispielsweise durch einen physikalischen Stimulus wie Licht¹¹⁵, sind jedoch noch nicht gut entwickelt und erfordern innovative Ansätze. Daher könnte die Anwendung von gepulster ESR in elektronischen Nanobauteilen eine Revolution der Quantenberechnung ermöglichen. Die Kombination aus SMMs und dem Einsatz in Quantencomputern ist bislang noch sehr wenig untersucht. Daher finden sich bisher nur vereinzelt Beispiele von SMMs, bei welchen Kohärenzzeiten im μs -Bereich erzielt werden konnten.^{112, 116}

2. Geometrieänderung an GNRs durch prä-Funktionalisierung für Bandlücken-Kontrolle

2. Geometrieänderung an GNRs durch prä-Funktionalisierung für Bandlücken-Kontrolle

2.1 Motivation und Strategie

In diesem Abschnitt der Arbeit wird der Zusammenhang zwischen den optoelektronischen, photophysikalischen und geometrischen Eigenschaften, und verschiedenen Funktionalisierungen an GNRs und Nanographenausschnitten behandelt. Wie bereits erwähnt, bietet die chemische Funktionalisierung ein breites Spektrum an Möglichkeiten die chemischen und elektronischen Eigenschaften von GNRs zu beeinflussen. Neben einigen Beispielen für Funktionalisierungen von GNRs, die aufgrund ihres chemischen Charakters, etwa als Elektronenakzeptor, die elektronischen Eigenschaften der GNRs beeinflussen können, ist ebenso das Interesse an der Untersuchung geometriebedingter Veränderungen der Bandlücke durch chemische Funktionalisierung stark gewachsen. Obwohl das Hauptaugenmerk anfänglich auf den polarisierenden Einflüssen der eingeführten chemischen Gruppen lag, zeigte sich mit der Zeit, dass ebenso die sterische Beschaffenheit einen bedeutenden Beitrag zu den elektronischen Eigenschaften der CGNRs leistet.

In Kapitel 2 wird primär der Einfluss von Geometrieänderung am GNR behandelt. Dabei ergibt sich das Ziel, *cove*-Typ-GNRs mit einer Breite von 4 Kohlenstoffatomen herzustellen, welche durch unterschiedliche chemische Funktionalisierungen signifikante Veränderungen der Energieniveaus der Bandstrukturen hervorrufen sollen. Die Einführung von Methoxy- wie auch Dodecylgruppen ist darauf ausgerichtet, die geometrischen Eigenschaften sowie, im Falle von Methoxygruppen, auch die elektronischen Charakteristika der GNRs zu modifizieren. Durch den elektronenspendenden Charakter der Methoxygruppe können die Sauerstoff-($2p\pi$)-Elektronenpaare in die GNR-Ränder delokalisieren, wodurch ein Anstieg in den Energielevels der Valenzbänder zu erwarten ist.¹¹⁷ Im Falle der Dodecylfunktionalisierung wurde bereits an einem 6CGNR demonstriert, dass eine Verringerung der Bandlücke durch Dodecylketten in der *cove*-Region des GNRs herbeigeführt werden kann.⁶³ Bei beiden Funktionalisierungen steht der sterische Effekt durch die Abstoßung benachbarter Wasserstoffatome im Vordergrund, welcher eine Krümmung im Rückgrat des GNRs bewirken könnte. Daher wird angenommen, dass sowohl die Methoxy- als auch die Dodecylfunktionalität zu einer Verringerung der Bandlücke führen.

Die chemische Funktionalisierung der GNRs verspricht eine umfassende Kontrolle über die Struktur und die elektronischen Eigenschaften der GNRs. Dadurch lassen sich neue Erkenntnisse über die

2. Geometrieänderung an GNRs durch prä-Funktionalisierung für Bandlücken-Kontrolle

Zusammenhänge zwischen Struktur, Funktionalisierung und Materialeigenschaften von GNRs gewinnen.

Für dieses Vorhaben wird ein bereits etablierter, Lösungsmittel-basierter Syntheseansatz gewählt. Es sollen zunächst vor-funktionalisierte Monomere hergestellt werden, in denen das erste Monomer bereits 4 Methoxygruppen und ein zweites Monomer die beiden zusätzlichen sterisch anspruchsvoll platzierten Dodecylketten enthält. Die Monomere werden dann in einer *Diels-Alder*-Polymerisation und anschließender oxidativer Cyclodehydrogenierung zu den entsprechenden GNRs 2-3 und 2-6 umgesetzt werden (Abbildung 20).^{52, 59, 118}

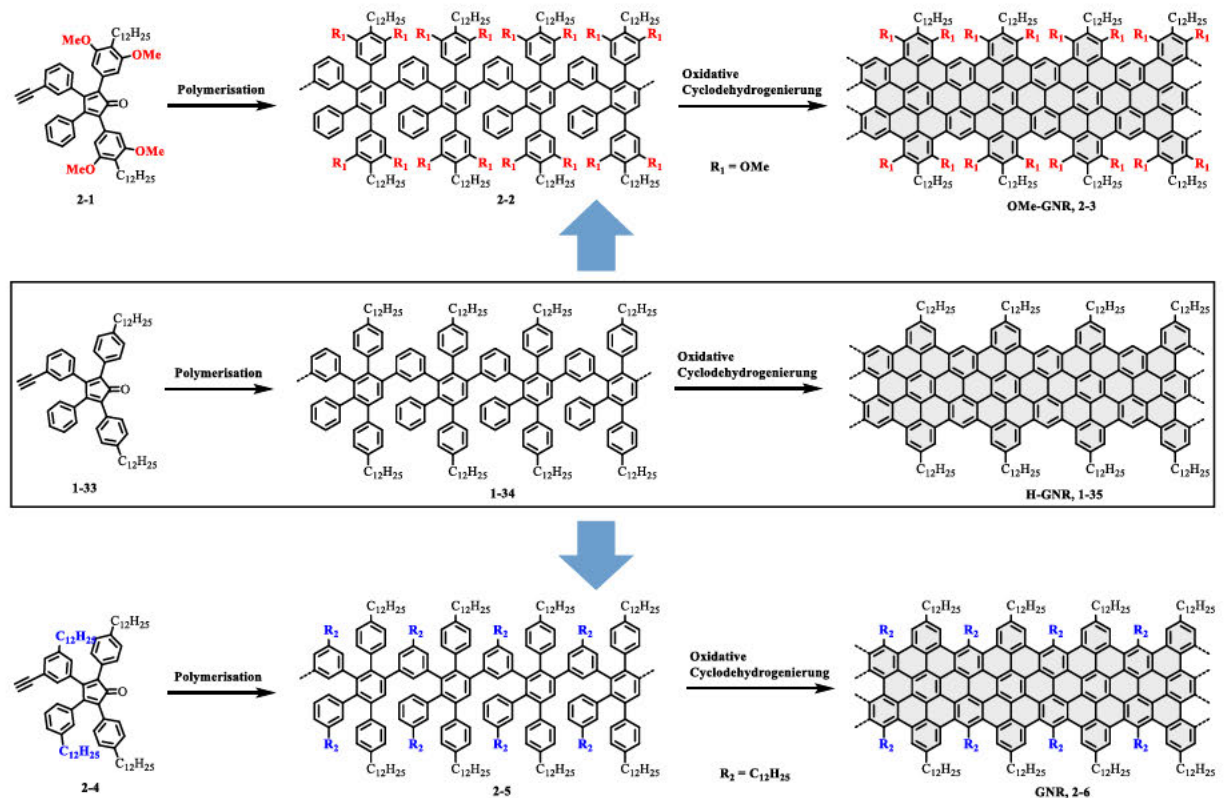


Abbildung 20. Schematische Darstellung der in dieser Arbeit hergestellten GNRs 2-3 und 2-6 basierend auf der literaturbekannten GNR-Grundstruktur 1-35.

Die optoelektronischen Eigenschaften der GNRs (insbesondere die elektronische Bandlücke und Ladungstransport) werden anschliessend mit denen des H-GNRs verglichen, welches die gleiche Breite und Grundstruktur aufweist.

2. Geometrieänderung an GNRs durch prä-Funktionalisierung für Bandlücken-Kontrolle

2.2 Modulation der Bandstruktur durch Methoxy-Funktionalisierung an GNRs

2.2.1 Synthetisches Konzept und Charakterisierung

Wie in Kapitel 1.4.1.2 beschrieben, hat sich die Methode der *Diels-Alder*-Polymerisation eines zuvor modifizierten Monomers bewährt, um longitudinal ausgedehnte und atomar präzise Graphennanostreifen herzustellen.^{52, 59} Hierfür wurde ein Cyclopentadienon mit vier in *meta*-Stellung positionierten Methoxy-Gruppen, unter Beibehalt der zwei Dodecylketten, welche essenziell für die Löslichkeit der GNRs sind, synthetisiert (Abbildung 21). In einer AB-Typ-*Diels-Alder*-Polymerisation wird das Monomer zu dem entsprechenden Polyphenylen umgewandelt, das anschließend durch eine oxidative Cyclodehydrogenierung zu dem gewünschten GNR planarisiert wird.

2.2.1.1 Monomersynthese

Das Monomer **2-1** kann ausgehend von einem modifizierten Benzylalkohol in 5 Syntheseschritten hergestellt werden (Abbildung 21). Für die Synthese des Monomerbausteins **2-1** wird der Benzylalkohol **2-7** durch mit Phosphortribromid (PBr_3) zu 7,2-Brom-1,3-dimethoxybenzylbromid **2-8** in einer Ausbeute von 84% umgesetzt. Anschließend führt eine Phasen-Transfer-Carbonylierung mit Eisen(0)-pentacarbonyl ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) als Carbonylquelle zu dem Diarylacetone **2-9** (46%).^{119, 120} Bereits das Auftreten von geringfügigen Nebenprodukten beispielsweise durch die Bildung des unerwünschten Phenylelessigsäure-Derivats kann eine enorme Schmälerung der Ausbeute des Diarylacetons verursachen, da dadurch die Phenylelessigsäure für die Dimerisierung zu dem gewünschten Keton nicht mehr zur Verfügung steht.

2. Geometrieänderung an GNRs durch prä-Funktionalisierung für Bandlücken-Kontrolle

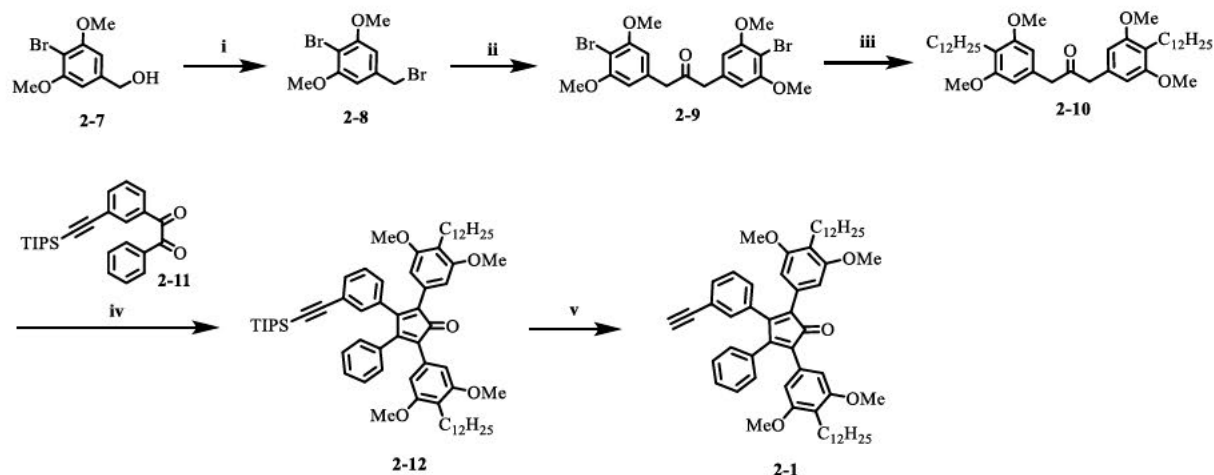


Abbildung 21. Syntheseroute des Methoxy-Cyclopentadienons **2-1**: i) PBr_3 , CH_2Cl_2 , RT, 12 h, 84%, ii) $Fe(CO)_5$, $BnNEt_3Cl$, KOH , CH_2Cl_2 , H_2O , $40^\circ C$, 18 h, 46%, iii) 9-BBN, Dodecen, $Pd(OAc)_2$, *SPhos*, THF/H_2O , $80^\circ C$, 8 h 90%, iv) NBu_4OH , *t-BuOH*, $80^\circ C$, 1 h, 72%, v) TBAF, CH_2Cl_2 , RT, 10 min, 93%.

Das Keton (**2-9**) wird dann in einer *Suzuki*-Reaktion zu 1,3-Bis(4-dodecyl-3,5-dimethoxyphenyl)acetone (**2-10**) mit dem zuvor durch Hydroborierung hergestellten Dodecylboran alkyliert und kann nach säulenchromatographischer Aufreinigung in einer Ausbeute von 90% isoliert werden. Unter der katalytischen Einwirkung von Tetrabutylammoniumhydroxid führt eine *Knoevenagel*-Kondensation zwischen **2-10** und dem nach Literaturangaben hergestellten Benzil⁸⁰ (**2-11**) zu dem gewünschten Tetraphenylcyclopentadienon (**2-12**), welches nach säulenchromatographischer Aufreinigung in einer Ausbeute von 72% isoliert werden kann. Schließlich wird durch die Zugabe von Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) die Abspaltung der Triisopropylsilyl-Schutzgruppe initiiert, und das Methoxy-funktionalisierte Monomer (**2-1**) wird erhalten (200 mg, 93%). Die erfolgreiche Synthese der Monomerstruktur kann durch eine Kombination aus 1H -, ^{13}C -NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie bestätigt werden. Im 1H -NMR-Spektrum lässt sich das charakteristische endständige Proton der Ethinylgruppe bei einer Verschiebung von 3,1 ppm identifizieren, wobei gleichzeitig das Verschwinden der TIPS-Schutzgruppe eine erfolgreiche Reaktion bestätigt (Abbildung 22). Das über APCI-MS ermittelte Masse-zu-Ladungsverhältnis von 864,59, stimmt mit dem kalkulierten Wert von 864,57 sehr gut überein.

2. Geometrieänderung an GNRs durch prä-Funktionalisierung für Bandlücken-Kontrolle

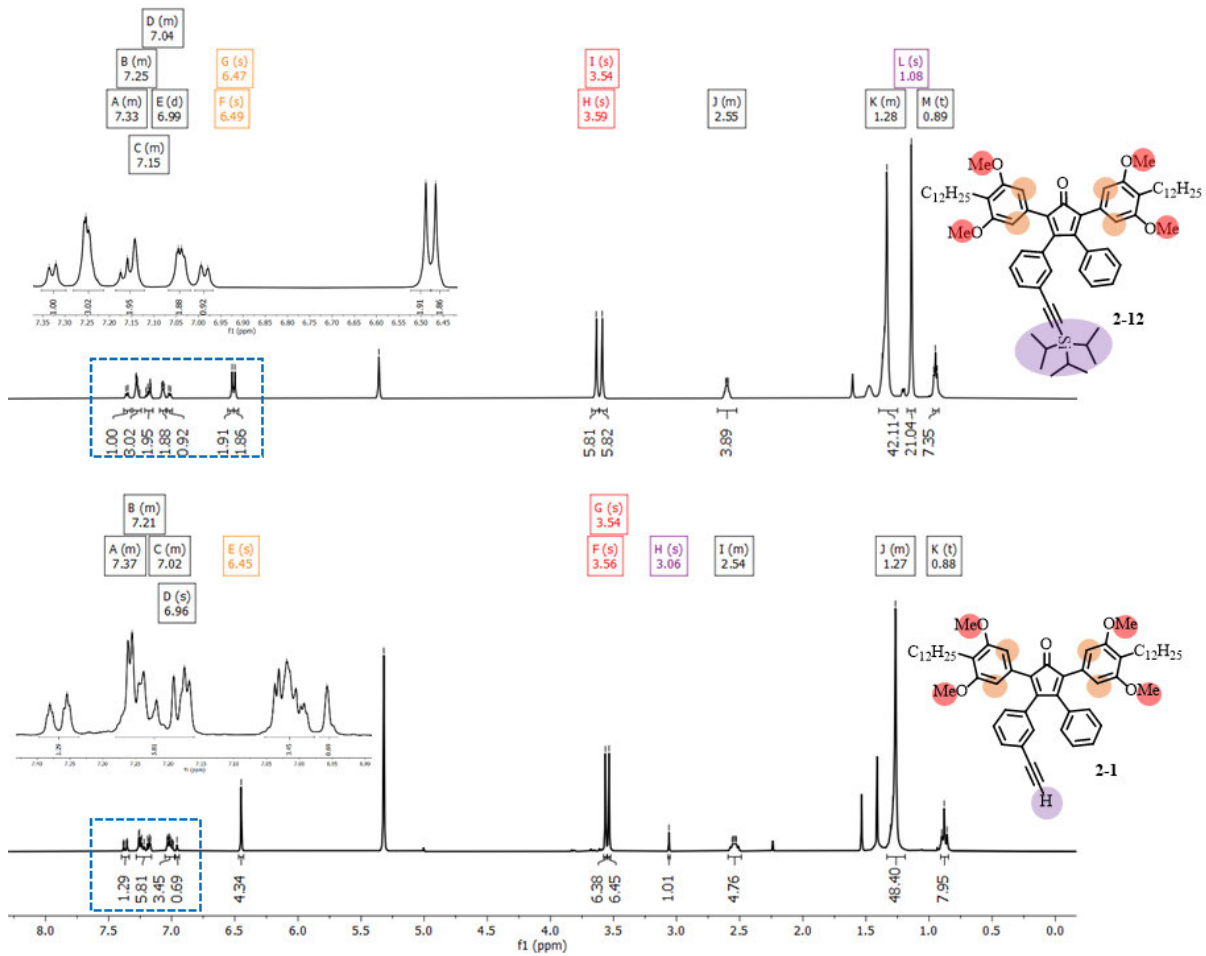


Abbildung 22. Gestapelte $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **2-12** und **2-1** (300 MHz, CD_2Cl_2).

2. Geometrieänderung an GNRs durch prä-Funktionalisierung für Bandlücken-Kontrolle

2.2.1.2 AB-Diels-Alder-Polymerisation und oxidative Cyclodehydrogenierung

Das erhaltene Monomer **2-1** wird nach bekanntem Syntheseprotokoll in einer AB-Typ-Diels-Alder-Polymerisation in Diphenylether bei 260 – 270 °C zu dem Polyphenylen **2-2** umgesetzt (Abbildung 23).⁵²

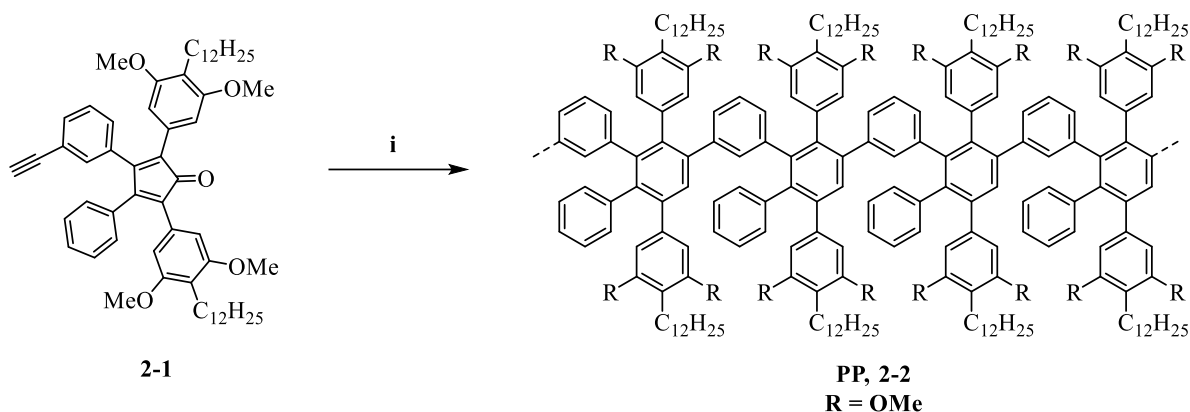


Abbildung 23. Diels-Alder-Polymerisation von **2-1** zu dem Polyphenylen **2-2**: i) Ph₂O, 270°C, 36 h, 90%.

Zunächst erfolgt die Analyse des Rohprodukts mittels analytischer GPC (Gel-Permeations-Chromatographie). Das GPC-Profil zeigt neben dem breiten Hauptpeak bei ~ 21 – 28 min einen weiteren, schmalen Peak bei ~ 28 min. Dies lässt auf die Anwesenheit von Oligomeren schließen, die nicht mehr am Polymerisationsprozess beteiligt waren (Abbildung 24 links). Es ist denkbar, dass es sich bei diesen niedermolekularen Oligomeren um cyclische Verbindungen handelt, die durch intramolekulare *Diels-Alder*-Cycloaddition gebildet wurden.¹²¹ Die GPC-Analyse liefert ein Molekulargewicht von (M_w) von 25 000 – 44 000 g·mol⁻¹, ein durchschnittliches zahlenmittleres Molekulargewicht (M_n) von 10 000 – 13 000 g·mol⁻¹ und einen Polydispersitätsindex (PDI) von 2,5 – 1,7. Im Anschluss wird das Polyphenylen **2-2** präparativ über die *Recycling*-GPC aufgereinigt und von den oligomeren Nebenprodukten befreit (Abbildung 24). Das Methoxy-Polyphenylen (**2-2**) kann nach der Fraktionierung gewonnen werden (123 mg, 90%). Die nachfolgende GPC-Analyse ergibt ein durchschnittliches Molekulargewicht (M_w) von 31 000 – 54 000 g·mol⁻¹, ein durchschnittliches zahlenmittleres Molekulargewicht (M_n) von 21 000 – 33 000 g·mol⁻¹ und einen Polydispersitätsindex (PDI) von 1,5 – 1,7. Diese Daten basieren auf der GPC-Analyse und der Kalibrierung auf Poly(*para*-phenylen) (PPP) und Polystyren (PS) Standards. Die Schmälerung des PDIs von 2,5 – 1,7 auf 1,5 – 1,7 bestätigt die erfolgreiche Abtrennung der Oligomere und die daraus resultierende Verkleinerung der Molmassenverteilung. Aus dem durchschnittlichen Molekulargewicht (M_w) lässt sich eine Gesamtzahl von 37 – 65 Monomereinheiten pro Polymer abschätzen.

2. Geometrieänderung an GNRs durch prä-Funktionalisierung für Bandlücken-Kontrolle

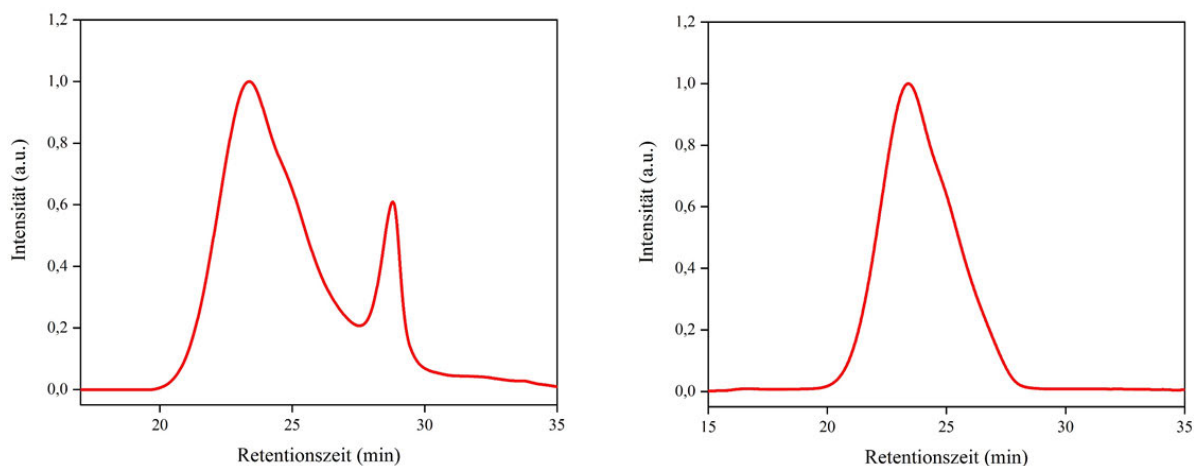


Abbildung 24. Normiertes GPC-Profil des Polyphenylens **2-2** vor (links) und nach der Fraktionierung (rechts); Eluent: THF, 1 mL/min, UV-Detektor.¹¹⁸

Die im Linear-Modus durchgeführte MALDI-TOF-Analyse des Polyphenylens **2-2** zeigt ein regelmäßiges Peakmuster von $m/z = 3000$ bis 9000 in einem Intervall von $m/z = \sim 838$, was der Masse einer Wiederholungseinheit der Polymerkette entspricht (Abbildung 25).

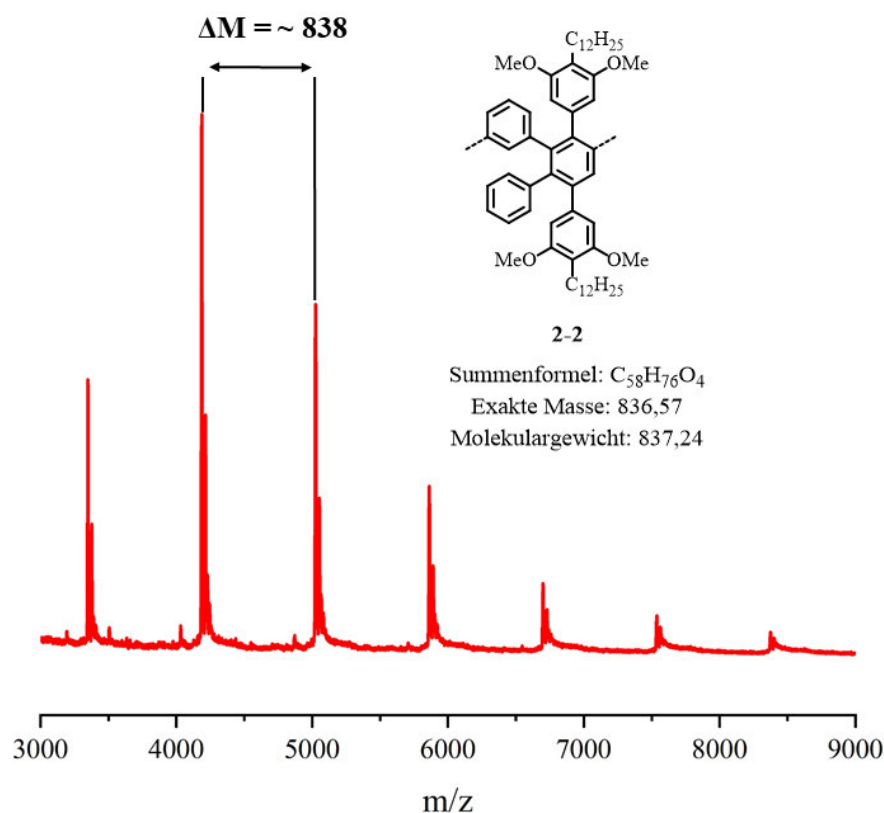


Abbildung 25. MALDI-TOF-MS-Spektrum von Polyphenylen **2-2** (Matrix: DCTB, Linear-Modus).

Im finalen Schritt des Synthesepfades erfolgt die Planarisierung des Polyphenylens **2-2** durch intramolekulare oxidative Cyclodehydrogenierung. Hierfür wird der in unstabiliertem Dichlormethan

2. Geometrieänderung an GNRs durch prä-Funktionalisierung für Bandlücken-Kontrolle

gelöste Vorläufer **2-2** mit Eisen(III)-chlorid als Oxidationsmittel erfolgreich in das gewünschte OMe-GNR (**2-3**) umgesetzt (Abbildung 26).

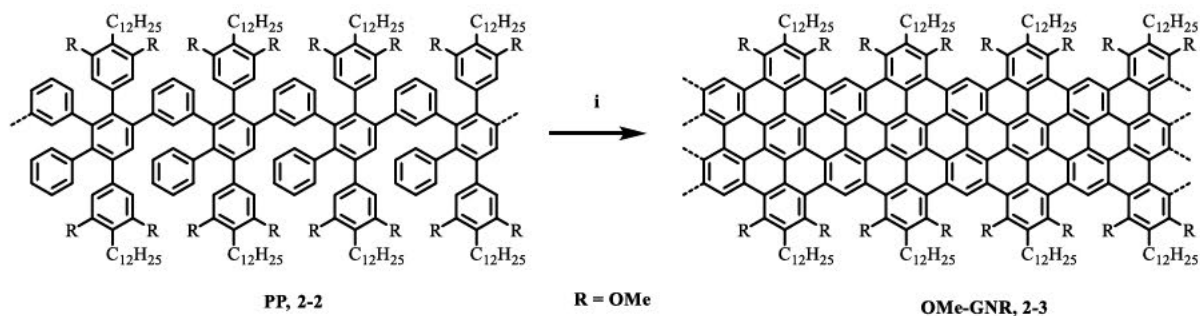


Abbildung 26. Oxidative Cyclodehydrogenierung von PP **2-2** zu OMe-GNR **2-3**: i) $FeCl_3$, $CH_2Cl_2/MeNO_2$, RT, 42 h, 97%.

Im Anschluss an die Reaktion wird das GNR **2-3** aufgereinigt, wofür es in THF unter Ultraschalleinwirkung suspendiert und anschließend während der Filtration gründlich mit THF, Wasser und Methanol gewaschen wird. Dieser Prozess wird mehrfach hintereinander durchgeführt, bis keine Verunreinigungen unter dem UV-Licht mehr zu detektieren sind. Dieser Waschprozess ist essenziell, um die organischen und anorganischen Rückstände zu reduzieren. Nach der Aufreinigung werden 18 mg (97%) OMe-GNR (**2-3**) erhalten.

2.2.2 Spektroskopische und elektronische Eigenschaften des Methoxy-GNRs

Die erfolgreiche Cyclodehydrogenierung zu OMe-GNR (**2-3**) wird mittels NMR-Analyse untersucht werden, wobei die begrenzte Löslichkeit des GNRs keine lösungsmittelbasierte NMR-Messung zulässt. Folglich wird das GNR **2-3** in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Paul Blom (Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz) im Feststoff-NMR untersucht. Abbildung 27a und b zeigt die chemischen Verschiebungen der im 1H - und ^{13}C -Festkörper-NMR erhaltenen Signale des OMe-GNRs (**2-3**). Für das Verfahren wurde *cross polarization (CP)/magic angle spinning (MAS)* verwendet, welches als eine gängige NMR-Methode für Feststoffe gilt. Die Spektren wurden bei 16,4 T und einer Larmor-Frequenz von 700 MHz aufgenommen. Das 1H -MAS-NMR-Spektrum des Methoxy-GNRs (Abbildung 27a) zeigt zwei markante Signale: Ein breites Signal im Bereich von 11 bis 14 ppm, das den aromatischen Protonen zugeordnet wird, sowie eine Schulter bei $\delta = 3,5$ ppm, die auf die Anwesenheit der Methoxygruppen hinweist. Das stärkste Signal befindet sich im Bereich von $\delta = 2 - 0$ ppm und kann den aliphatischen Seitenketten zugeschrieben werden. Zudem fällt auf, dass die aromatischen Protonen-Signale des OMe-GNRs (**2-3**) im Vergleich zu dem zuvor beschriebenen H-GNR (**1-35**) tieffeldverschoben sind, was sich durch die zusätzlichen Abschirmung der

2. Geometrieänderung an GNRs durch prä-Funktionalisierung für Bandlücken-Kontrolle

Methoxygruppen erklären lässt.⁵² Ein breites, strukturloses Hintergrundsignal kann zwischen 6 und 10 ppm beobachtet werden, und ist vermutlich auf Verluste der Methoxy- oder Dodecylketten während der oxidativen Cyclohydrogenierung zurückzuschließen.

Die Anwesenheit der Methoxygruppen wird zusätzlich im $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum (Abbildung 27b) durch das markante ^{13}C -Signal bei $\delta = 60$ ppm bestätigt. Schlussendlich kann die GNR-Struktur anhand der aromatischen und aliphatischen Signalen der Dodecylgruppen identifiziert werden. GNR **2-3** zeigt im Vergleich zu dem strukturähnlichen GNR **1-35** einerseits eine große Übereinstimmung in den Dodecyl- und Aromatensignalen aber andererseits auch die entscheidenden Unterschiede aufgrund zusätzlicher Protonen- und Kohlenstoffsignale, welche die Anwesenheit von Methoxy bestätigen.^{52, 63}

Für eine detaillierte Analyse der intramolekularen Kopplungen wurden jeweils 2D- ^1H - ^1H - und ^1H - ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren mit heteronuklearer Korrelation (HETCOR) (Abbildung 27c und Abbildung 27d) der chemischen Verschiebungen aufgenommen. Aus dem 2D- ^1H - ^{13}C -NMR-Spektrum in Abbildung 27d zeigt sich für die chemische Verschiebung der Methoxyprotonen eine deutliche Korrelation sowohl mit dem ^{13}C -Signal der Methoxykohlenstoffs als auch mit den benachbarten aromatischen Kohlenstoffen bei $\delta = 158$ ppm. Aufgrund dieser Beziehung können diese Signale den kovalent an die Methoxygruppen gebundenen Kohlenstoffen zugeordnet werden. Die bei $\delta = 12,5$ ppm beobachteten aromatischen Protonensignale von OMe-GNR (**2-3**) zeigen eine eindeutige Korrelation mit den aromatischen ^{13}C -Signalen bei $\delta = 127$ ppm was eine eindeutige Zuordnung der aromatischen Signale zulässt.

Im 2D- ^1H -*double-quantum single-quantum*-(DQ-SQ)-Korrelationsspektrum (Abbildung 27c) treten die breiten Hintergrundsignale als zwei parallele Signalstrukturen in unmittelbarer Nähe der Spektraldiagonale auf. Dies deutet darauf hin, dass die aromatischen Protonen, die diesen Signalen zugeordnet sind, in der Probe inhomogen verteilt vorliegen. Eine mögliche Ursache dafür könnte eine unregelmäßige Aggregation innerhalb der Probe sein.

2. Geometrieänderung an GNRs durch prä-Funktionalisierung für Bandlücken-Kontrolle

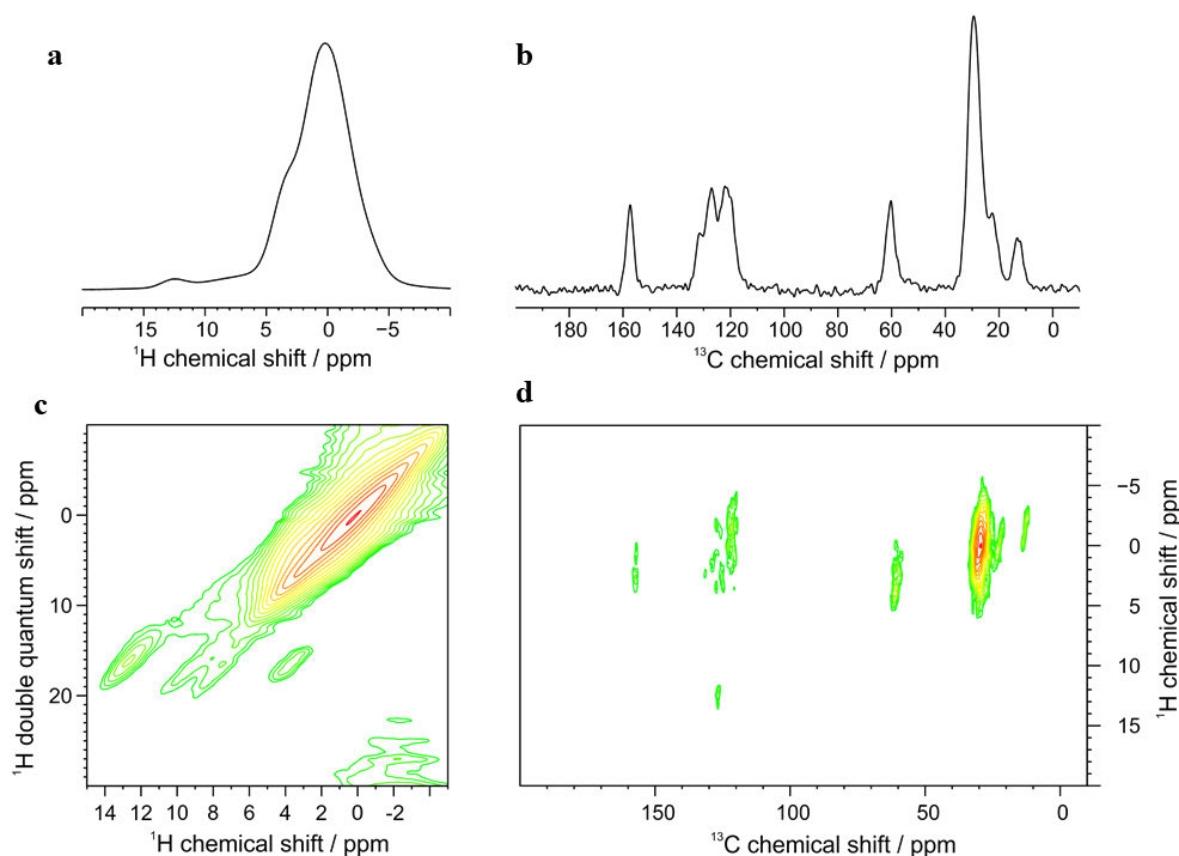


Abbildung 27. Festkörper-NMR-Spektren von OMe-GNR (2-3) bei 700 MHz. a) ^1H -MAS-NMR (60,0 kHz MAS), b) $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -CP/MAS-NMR (25,0 kHz MAS, aufgenommen mit 3,0 ms CP-Kontaktzeit und 100 kHz Hochleistungs-Swept-Frequenz mit Zwei-Puls-Phasenmodulation (swfTPPM)-Entkopplung), c) 2D- ^1H - ^1H -DQ-SQ-NMR-Korrelationspektrum (60 kHz MAS, 2 Rotorperioden back-to-back (BABA)), d) 2D- ^{13}C - ^1H -CP-MAS-HETCOR-NMR-Spektrum (25 kHz MAS, 3,0 ms CP-Kontaktzeit und Hochleistungs-swfTPPM-Entkopplung bei 100 kHz).¹¹⁸

Das aromatische Signal bei $\delta = 12,5$ ppm zeigt keine Korrelation mit den Hintergrundsignalen, sondern korreliert nur mit der chemischen Verschiebung der benachbarten Methoxygruppen, was mit seiner Zuordnung zum aromatischen Proton von OMe-GNR (2-3) gut übereinstimmt. Andererseits ist eine schwache Korrelation der aromatischen Hintergrundsignale mit den Methoxyprotonen zu erkennen, was auf eine teilweise Entfernung der benachbarten Dodecylketten hindeutet.

Insgesamt bestätigen die Ergebnisse der Festkörper-NMR-Analyse die erfolgreiche Einführung und eine gewisse chemische Stabilität der Methoxygruppen in der GNR-Peripherie während der oxidativen Cyclodehydrogenierung.

2. Geometrieänderung an GNRs durch prä-Funktionalisierung für Bandlücken-Kontrolle

Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FT-IR) und Ramanspektroskopie

Die erfolgreiche Cyclodehydrogenierung wurde zunächst mit Hilfe von Fourier-Transform-Infrarotspektrometrie untersucht (Abbildung 28). Strukturelle Unterschiede können in den folgenden Spektren des Polyphenylens (PP, **2-2**) und des OMe-GNRs (**2-3**) anhand signifikanter Banden nachgewiesen werden. Im Fingerprintbereich 600 und 900 cm^{-1} zeigt sich ein allgemeiner Rückgang des stark frequentierten Peakmusters vom Polymervorläufer (**2-2**) hin zu OMe-GNR (**2-3**) und gilt allgemein bei der Herstellung von GNRs als Indiz für eine erfolgreiche Planarisierung. Insbesondere das Verschwinden der markanten *out-of-plane* (*opla*) C-H-Deformationsbanden bei 698 und 834 cm^{-1} spricht für eine effiziente Cyclodehydrogenierung, in welcher mono- und di-substituierte, frei drehbare Benzolringe durch die Planarisierung „verschwinden“. ^{58, 122} In dem Spektrum des GNRs erscheint zudem eine neue Bande bei 854 cm^{-1} , welche üblicherweise zusammen mit einer zusätzlichen Bande in dem Bereich als „solo“-Modus der drei C-H-Schwingungen innerhalb der Bucht-Region auftaucht. Des Weiteren gibt das IR-Spektrum Aufschluss über die Anwesenheit der funktionellen Gruppen am Polymer und GNR. Eine scharfe Bande bei 1132 cm^{-1} des Polymervorläufers **2-2** und eine schwächere Bande bei 1116 cm^{-1} des GNRs **2-3** sind jeweils der Ethergruppe (C-O-Me) zuzuordnen. Insgesamt ist eine Schwächung und Verschiebung der Banden von PP hin zu GNR erkennbar und lässt sich durch die reduzierten Freiheitsgrade aufgrund der Planarisierung und Fixierung der Benzolringe erklären.

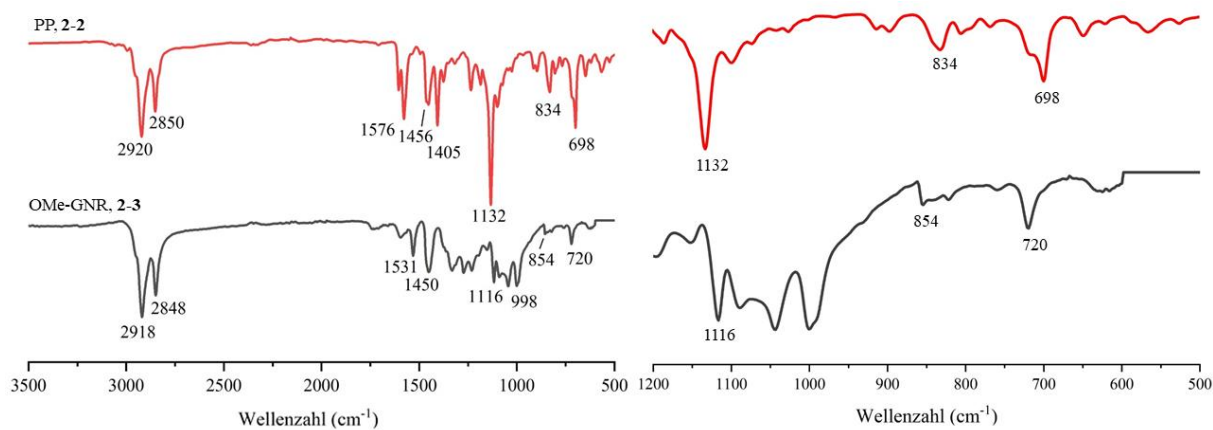


Abbildung 28. FT-IR-Spektrum des Polyphenylens **2-2** (rote Linie) und GNR **2-3** (graue Linie).¹¹⁸

Zur weiteren Verifizierung der erfolgreichen Cyclodehydrogenierung von OMe-GNR (**2-3**) wurde ein Ramanspektrum bei einer Wellenlänge von 532 nm aufgenommen (Abbildung 29).

GNR-Strukturen lassen sich im Ramanspektrum über ein charakteristisches Bandenmuster analysieren. Im Bereich zwischen 1200 und 1600 cm^{-1} liegen die für GNR typischen Raman-Banden (D und G) erster Ordnung. Die G-Bande kommt durch die Streckung der Kohlenstoffatome zustande und tritt bei

2. Geometrieänderung an GNRs durch prä-Funktionalisierung für Bandlücken-Kontrolle

allen sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffsystemen auf.¹²³ Bei dem vorliegenden GNR **2-3** erscheint diese Bande bei 1587 cm^{-1} und liegt somit im Bereich anderer literaturbekannter GNRs.^{52, 59, 61, 80}

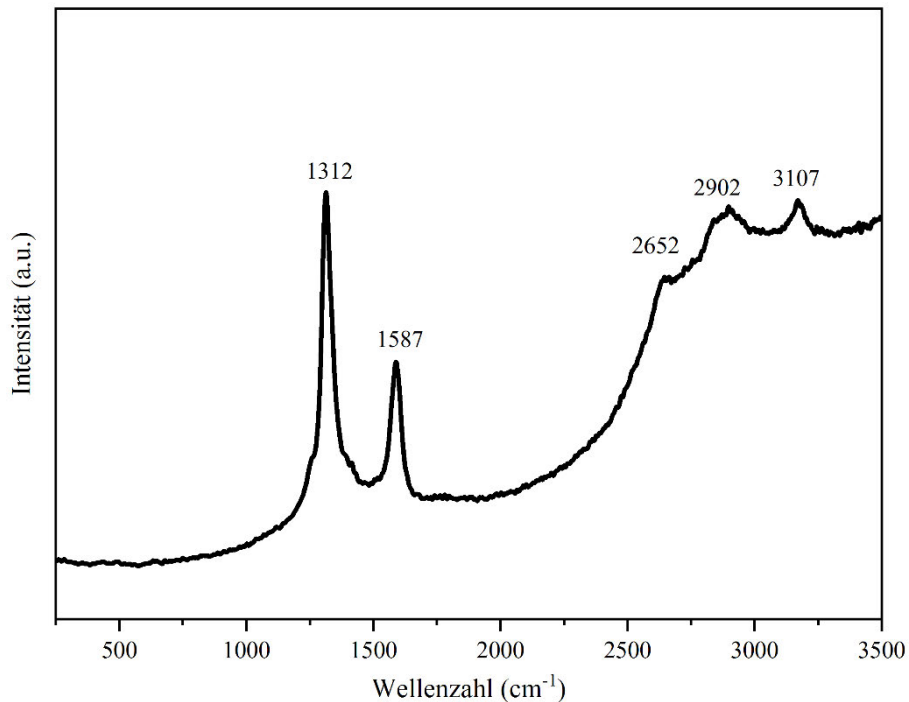


Abbildung 29. Ramanspektrum von OMe-GNR (2-3) mit einer Laserstärke unter $0,1\text{ mW}$ (Pulver, 532 nm).¹¹⁸

Die D-Bande, welche hier bei 1312 cm^{-1} auftaucht, liefert Information über den Deformationsgrad des Nanographenstreifens. Im Gegensatz zu Graphen, bei dem die Bande ausschließlich bei Deformation oder an der Kante zu sehen ist, wird sie bei GNRs, aufgrund der Einschränkung der π -Elektronen, prinzipiell beobachtet.^{124, 125} Für einen Vergleich wird das Dodecyl-funktionalisierte GNR (**1-35**) herangezogen, da es die größte Strukturähnlichkeit vorweist. Wohingegen bei dem GNR **1-35** die G- und D-Bande gleiche Intensitäten haben, wird bei GNR **2-3** eine im Vergleich zu der G-Bande intensivere D-Bande beobachtet. Dieses Phänomen könnte durch den geometrischen Einfluss der zusätzlichen Methoxygruppen in der GNR-Peripherie zustande kommen. Die Banden zweiter Ordnung 2D, 2G, 2D + G, welche bei der jeweils vielfachen Wellenzahl entsprechend bei 2652 , 2902 und 3107 cm^{-1} der zuvor beschriebenen D- und G-Peaks zu finden sind, stehen ebenfalls mit den Werten literaturbekannter GNRs in Einklang (Abbildung 29).^{52, 59, 61}

2. Geometrieänderung an GNRs durch prä-Funktionalisierung für Bandlücken-Kontrolle

Dichtefunktionaltheorie und UV-vis-Spektroskopie

In Zusammenarbeit mit ■■■■■ (Istituto Nanoscienze, Italien) wurden dichtefunktionaltheoretische (DFT) Berechnungen von OMe-GNR (**2-3**) durchgeführt, welche zusätzlichen Aufschluss über den Einfluss der Methoxygruppen auf elektronische und geometrische Zustände des GNRs geben sollen. Hierfür werden die theoretischen Bandstrukturen des neuen OMe-GNRs (**2-3**) mit denen des strukturähnlichen H-GNRs (**1-35**) ohne Methoxy-Gruppen untersucht und verglichen (Abbildung 30).^{52, 126} In Abbildung 30c sind die jeweils berechneten Bandstrukturen von OMe-GNR (**2-3**, blau) und H-GNR (**1-35**, orange), ausgerichtet auf das Vakuumniveau, abgebildet. Der Vergleich der einzelnen Leitungs- (c) und Valenzbänder (v) der beiden GNRs zeigt eindeutige Unterschiede, die sich einerseits in der Bandlückengröße und andererseits in der Verschiebung einzelner Energiebänder äußern.

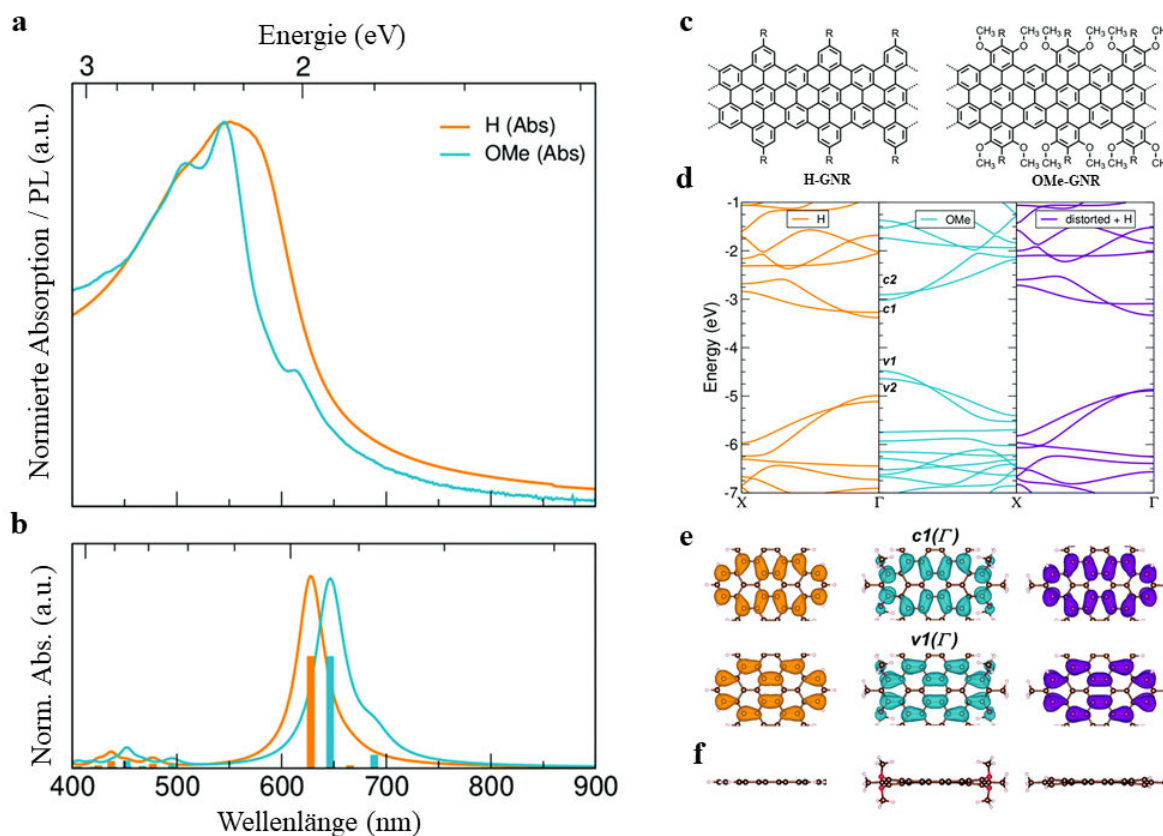


Abbildung 30. a) UV-vis-Absorptions- und Photolumineszenz (PL)-spektrum von OMe-GNR (**2-3**) in THF und H-GNR (**1-35**) N-Methyl-2-pyrrolidon, b) Mit GW-BS simulierte Absorptionsspektren für ideales OMe-GNR (blau) und H-GNR (orange) in der Gasphase im Vakuum. Die vertikalen Balken zeigen die exzitonenischen Übergänge mit dem gleichen Farbcode an, c) Chemische Struktur von OMe-GNR (**2-3**, rechts) und H-GNR (**1-35**, links), d) DFT-Bandstrukturen von OMe-GNR (**2-3**, R = Me; blau, Mitte) und H-GNR (**1-35**, R = H; orange, links), verglichen mit dem verzerrten H-GNR (**1-35**, R = Me; lila, rechts) mit der gleichen nicht-planaren Geometrie wie OMe-GNR (**2-3**). Alle drei Bandstrukturen sind auf das auf Null gesetzte Vakuumniveau ausgerichtet, e) Diagramm der Grenzbander v1 und c1 (Draufsicht) am Γ -Punkt und f) Optimierte Geometrien (Seitenansicht) von H-GNR, OMe-GNR und dem verzerrten H-GNR.¹¹⁸

2. Geometrieänderung an GNRs durch prä-Funktionalisierung für Bandlücken-Kontrolle

Die Bandstrukturen von OMe-GNR (**2-3**) zeigen im Vergleich zu GNR **1-35** eine Verschiebung der Valenz- und Leitungsbänder zu höheren Energien um $\sim 0,5$ eV, welche auf eine durch die Methoxygruppen induzierte Ladungsverteilung an den Kanten zurückzuführen ist.¹¹⁸ Durch den elektronenspendenden Charakter der Methoxygruppe können die Sauerstoff-($2p\pi$)-Elektronenpaare in den π -Raum des Benzols delocalisieren, wodurch sich die Energie des HOMOs erhöht.¹¹⁷ Gleichzeitig bewirken die elektronegativen Sauerstoffatome eine Verringerung der Elektronendichte an den Nachbar-Kohlenstoffatomen.¹²⁷ Dieses Ergebnis steht in guter Übereinstimmung mit theoretischen und praktischen Forschungsarbeiten, welche eine Verringerung der elektronischen Bandlücke von Nanographenen oder Graphennanostreifen mit elektronenspendenden Dotierungen bestätigen.^{128, 127} Darüber hinaus lässt sich erkennen, dass das obere Ende des Valenzbandes (v1) stärker betroffen ist als das untere Ende des Leitungsbandes (c1) und durch eine stärkere Aufwärtsverschiebung zu einer Gesamtverringerng der Bandlücke um etwa 150 meV beiträgt. Dies führt zu einer Energiereduktion von 1,46 eV (OMe-GNR) gegenüber der ursprünglichen Bandlücke 1,61 eV (H-GNR).

Theoretische und experimentelle Daten haben gezeigt, dass die Verringerung der Energielücke unabhängig von der verankerten Gruppe ist, und primär auf eine Zunahme der effektiven Breite des Nanographens oder GNRs im Vergleich zum unsubstituierten Fall (H-GNR) zurückgeführt wird.¹²⁷ Der größte Unterschied zwischen elektronenschiebenden oder -ziehenden Gruppen liegt in der Verschiebung der Leitungs- und Valenzbänder, welche sich bei der Anwesenheit von elektronenziehenden Gruppen (z.B. CN) nach unten verschieben, und bei elektronenspendenden Gruppen (z.B. OMe) nach oben verschieben.^{76, 77, 127, 129}

Neben den Resultaten der elektronischen Eigenschaften von OMe-GNR (**2-3**) weisen die DFT-Kalkulationen ebenso auf geometrische Änderungen hin. Für die eindeutige Unterscheidung zwischen den elektronischen und geometrischen Effekten auf das GNR wird eine DFT-Simulation eines nicht-planaren GNRs (**1-35**) ohne Methoxygruppen, aber mit der gleichen geometrischen Verzerrung des OMe-GNRs (**2-3**), zum Vergleich herangezogen (Abbildung 30b, violett). Zu diesem Zweck werden die Methoxygruppen nach der geometrischen Optimierung von OMe-GNR (**2-3**) durch Wasserstoffatome ersetzt, während das verzerrte aromatische Kerngerüst fixiert bleibt. Die Ergebnisse zeigen, dass die geometrischen Verzerrungen nur für die Hälfte der Bandlückenschrumpfung verantwortlich sind (75 meV). Hauptverantwortlich für die Geometrieänderung ist die sterische Abstoßung zwischen den in der Peripherie positionierten Methoxygruppen und den Protonen in der Bucht, wodurch es zu einer leichten Verzerrung innerhalb der aromatischen Struktur kommt. Die andere Hälfte ist auf die bereits erwähnte Ausdehnung des π -konjugierten Systems von OMe-GNR (**2-3**) aufgrund der Delocalisierung der π -Elektronen über den Sauerstoff der Methoxygruppen,

2. Geometrieänderung an GNRs durch prä-Funktionalisierung für Bandlücken-Kontrolle

zurückzuführen (Abbildung 30d).¹¹⁸ Darüber hinaus nimmt mit der Bandlückenverkleinerung auch die effektive Masse der Ladungsträger ab (siehe Tabelle 1), insbesondere für die Leitungsbander.¹³⁰ Die reduzierte effektive Masse m^* von Ladungsträgern kann für den Ladungstransport durch die GNRs vorteilhaft sein, da die Ladungsträgermobilität μ proportional zum Kehrwert der effektiven Masse von Ladungsträgern ist.

Tabelle 1. DFT-effektive Massen der Ladungsträger für die Grenzbänder.¹¹⁸

	m^*_{v2}	m^*_{v1}	m^*_{c1}	m^*_{c2}
H-GNR	-0,539	-0,279	+0,317	+1,963
OMe-GNR	-0,535	-0,257	+0,2713	+0,792

Das neuartige GNR wurde weiterhin spektroskopisch in Hinblick auf seine optoelektronischen Eigenschaften untersucht und dabei mit dem reinen H-GNR (**1-35**) verglichen (Abbildung 30a).

Das UV-vis-NIR-Absorptionsspektrum von OMe-GNR (**2-3**, blaue Linie) in THF zeigt zwei Maxima bei 507 und 544 nm, die mit den Absorptionsmaxima von H-GNR (**1-35**, orangene Linie) zusammenfallen (Abbildung 30a oben). Im Gegensatz zu H-GNR (**1-35**) weist das OMe-GNR (**2-3**) ein stärker strukturiertes Absorptionsprofil auf, was auf eine Unterdrückung der Aggregation, bedingt durch geometrische Verzerrung, zurückzuführen sein könnte. Darüber hinaus wird für OMe-GNR (**2-3**) ein zusätzlicher Absorptionspeak bei 614 nm beobachtet, der im Spektrum von H-GNR (**1-35**) nicht auftaucht. Zur Klärung des Ursprungs dieses Peaks, wurden optische Spektren (Abbildung 30a unten) anhand der optimierten DFT-Geometrien (Erklärung unter 6.2.13) der beiden GNRs **2-3** und **1-35** (Abbildung 30c, d und e) erstellt. Die simulierten Absorptionsspektren (Abbildung 30a unten) demonstrieren jeweils einen Hauptpeak bei etwa ~ 2 eV, der hauptsächlich auf eine lineare Kombination von Übergängen zwischen dem zweiten Valenzband (v2) und dem ersten Leitungsband (c1) zurückzuführen ist. Dieser Peak weist für OMe-GNR (**2-3**) eine Rotverschiebung von ~ 60 meV auf, was als Fingerabdruck der oben beschriebenen Schrumpfung der Bandlücke zu betrachten ist. Für OMe-GNR (**2-3**) wird daneben ein zusätzlicher Peak, der etwa 130 meV unter dem Hauptpeak liegt, beobachtet, welcher dem ersten exzitonischen Übergang (lineare Kombination von v1 \rightarrow c2 Übergängen) zugeordnet werden, der im System ohne Methoxygruppe eine vernachlässigbare Oszillatorstärke hat.¹¹⁸

Terahertz (THz)-Spektroskopie

Die zuvor beschriebenen DFT-Berechnungen bestärken die Annahme einer durch Methoxygruppen stimulierte Ladungsumverteilung und daraus resultierenden Auswirkung auf den Ladungstransport in OMe-GNR (**2-3**). Mit Hilfe ultraschneller THz-Spektroskopie und unter Verwendung einer optischen Pump-THz-Sonde (OPTP) wurde das OMe-GNR (**2-3**) in Kooperation mit [REDACTED] (MPI-P, Mainz) hinsichtlich seiner Ladungstransporteigenschaften untersucht. Die OPTP-Messtechnik, die ausschließlich auf optischen Prinzipien basiert, hat sich als eine effektive und berührungsfreie Methode zur nicht-invasiven Analyse der Photoleitfähigkeitsdynamik von Ladungsträgern in Nanomaterialien bewährt.^{70, 71, 131-133} Bei den THz-Messungen werden freie Ladungsträger durch einen kurzen Laserpuls (hier ≈ 50 fs) optisch in GNRs injiziert und ihre Leitfähigkeit durch ein oszillierendes THz-Feld untersucht. Durch einen zweiten Puls wird die mobilisierte Ladung beschleunigt. Die Wechselwirkung des Feldes mit den Ladungsträgern bringt eine Änderung mit sich, welche direkt proportional zu der sogenannten komplexen Leitfähigkeit σ der Elektronen und Löcher steht. Aufgrund der Wechselstromnatur der Sonde bieten THz-Messungen direkten Zugang zu den intrinsischen, lokalen Ladungstransporteigenschaften innerhalb der GNRs.

Als Vergleichsmaterial wird das strukturähnlichen H-GNRs (**1-35**, Abbildung 30b), welches lediglich mit Dodecylketten funktionalisiert ist, herangezogen. Beide GNRs werden in 1,2,4-Trichlorbenzol dispergiert und durch einen Laserimpuls mit einer Energie von 2,25 eV photoangeregt (Abbildung 31a und b).

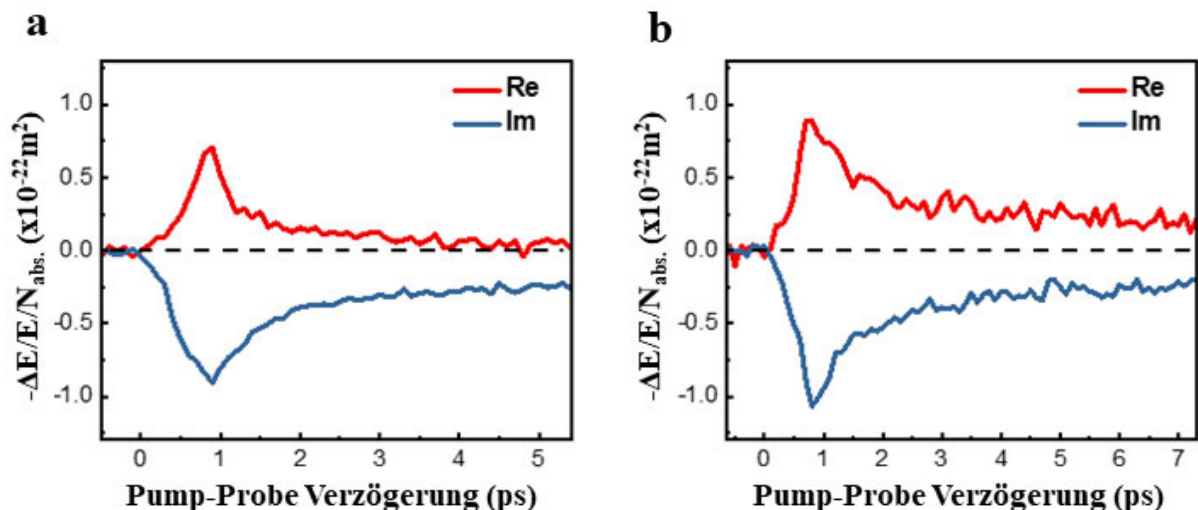


Abbildung 31. Darstellung der zeitaufgelösten Photokonduktivitätsdynamik (proportional zu den relativen Änderungen im transmittierten Feld, $-\Delta E/E$), normiert durch die absorbierte Photonendichte N_{abs} von a) H-GNR (**1-35**) und b) OMe-GNR (**2-3**). Die Proben wurden in 1,2,4-Trichlorbenzol suspendiert und bei 2,25 eV.¹¹⁸

2. Geometrieänderung an GNRs durch prä-Funktionalisierung für Bandlücken-Kontrolle

Dabei kann beobachtet werden, dass die optische Anregung beider GNRs zu einem vorübergehenden Anstieg der realen Photoleitfähigkeit (rote Linie) führt, der auf die Injektion freier Ladungsträger in die GNRs (durch 2,25 eV-Laserpulse) zurückzuführen ist. Anschließend wird ein schneller Zerfall detektiert, der die Lokalisierung von Ladungsträgern (durch Einfangen und/oder Bildung von Exzitonen) darstellt.^{70, 134-136} Hierbei ist die Photoleitfähigkeit $\Delta\sigma$ proportional zur Anzahl der Ladungsträger n und der Ladungsträgermobilität μ , und es gilt:

$$(3) \Delta\sigma = en\mu = e (N_{\text{abs}}\varphi) \mu$$

wobei e , N_{abs} und φ entsprechend für Elementarladung, absorbierte Photonendichte und Photonen-zu-Ladung-Umwandlungseffizienz steht. Bemerkenswert ist, dass für eine gegebene absorbierte Photonendichte N_{abs} die Photoleitfähigkeit $\Delta\sigma$ von OMe-GNR (**2-3**) um ~25% höher ist als von H-GNR (**1-35**). Durch die Verringerung der effektiven Elektronenmasse m^* der Ladungsträger, die mit einer Verkleinerung der Bandlücke einhergeht, steigt die Ladungsträgermobilität.¹³⁰ Dieser antiproportionale Zusammenhang manifestiert sich in der erhöhten Photoleitfähigkeit von OMe-GNR (**2-3**). Die Gegenüberstellung mit H-GNR (**1-35**), welches die gleiche Grundstruktur wie OMe-GNR (**2-3**) hat und sich lediglich durch das Fehlen zusätzlicher Methoxygruppen unterscheidet, verdeutlicht weiterhin, dass die erhöhte Ladungsträgermobilität auf die Funktionalisierung zurückzuführen ist. Abschließend bekräftigen die Ergebnisse der THz-Messung die durch die DFT-Resultate gewonnene Hypothese, dass die Reduzierung der Bandlücke durch Methoxygruppen zu einer gesteigerten Ladungsträgermobilität in OMe-GNR (**2-3**) führt.¹¹⁸

2. Geometrieänderung an GNRs durch prä-Funktionalisierung für Bandlücken-Kontrolle

2.3 Cove-Dodecyl-Substitution am GNR

2.3.1 Modellstruktur

2.3.1.1 Synthesekonzept und Charakterisierung der Modellstruktur

Die erfolgreiche oxidative Cyclodehydrogenierung des Polyphenylens (**2-5**) zu 4CGNR (**2-6**) wird durch die Entwicklung eines dreistufigen Konzepts sichergestellt, das eine geeignete Modellstruktur einschließt (Abbildung 32).

Im ersten Teil (**Ia**) der Synthese wird das Triisopropylsilyl (TIPS)-geschützte Phenylacetylen (**2-14**) unter *Sonogashira*-Bedingungen aus 1-Brom-3-iod-benzol (**2-13**) hergestellt. Da Iod bereits bei einer niedrigen Reaktionstemperatur von 40°C reagiert, wohingegen für die Abspaltung von Brom höhere Temperaturen benötigt werden, ist in diesem Temperaturbereich die Selektivität von Iod garantiert. Das Produkt kann in einer Ausbeute von 87% erhalten werden. Im zweiten Schritt folgt unter Verwendung des zuvor hergestellten Dodecylborans und des Katalysator-Liganden-Systems, Palladium(II)-acetat und SPhos, eine *Suzuki*-Reaktion, in welcher das TIPS-geschützte Brombenzol (**2-14**) in einer Ausbeute von 92% zu ((3-Dodecylphenyl)ethinyl)triisopropylsilan (**2-15**) alkyliert wird.

Die darauffolgende Abspaltung der Triisopropyl-Schutzgruppe durch TBAF liefert das Phenylacetylen (**2-16**) in einer Ausbeute von 90%.

Im zweiten Teil des ersten Abschnittes (**Ib**) wird zunächst das Dinitrobenzol **2-17** zu 1-Brom-3,5-Diaminobenzol (**2-18**) unter Einwirkung von Zinn in saurem Milieu generiert, welches dann in einer Palladium-katalysierten *Suzuki*-Reaktion in einer exzellenten Ausbeute (92%) zu 5-Dodecyl-1,3-diaminobenzol (**2-19**) alkyliert werden kann. Durch eine *Sandmeyer*-ähnliche Reaktion wird unter Einsatz der Lewis-Säure Bortrifluorid-Etherat ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$) und *tert*-Butylnitrit das Diazoniumsalz gebildet, welches *in situ* mit Kaliumiodid und elementarem Iod zu dem gewünschten Diiodbenzol **2-20** umgesetzt wird. Die moderate Ausbeute von 21% ist höchstwahrscheinlich auf eine unvollständige Diazotierung der beiden Aminogruppen zurückzuführen.

2. Geometrieänderung an GNRs durch prä-Funktionalisierung für Bandlücken-Kontrolle

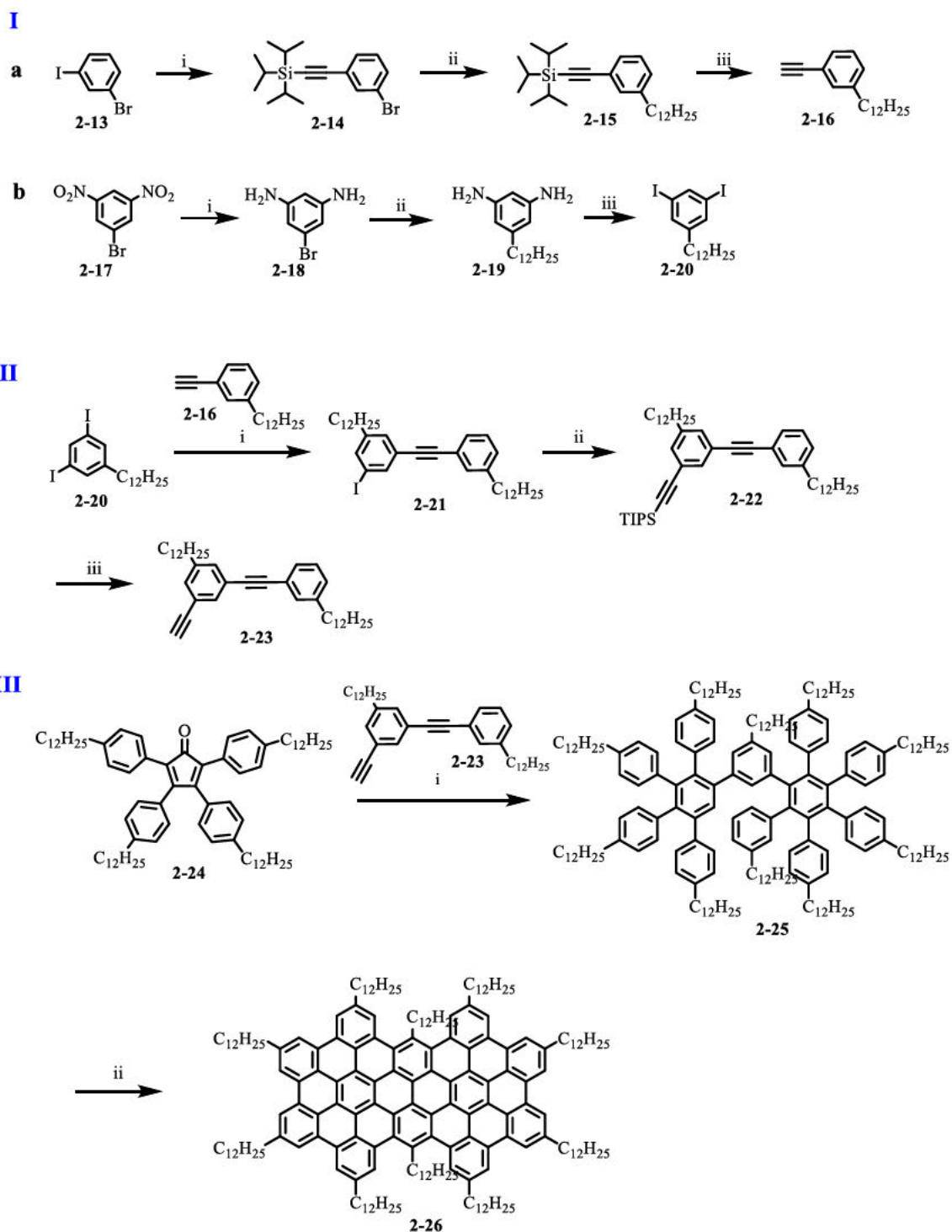


Abbildung 32. Syntheseroute der Modelstruktur 2-26: **Ia.** i) TIPS-Acetylen, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, CuI , THF, 10 h, 40°C , 87%, ii) 1. 9-BBN, Dodecen; 2. $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, SPhos, K_3PO_4 , THF/ H_2O , 12 h, 80°C , 92%, iii) TBAF, CH_2Cl_2 , 15 min, RT, 90%, **Ib.** i) 1.HCl, Sn, Ethanol/ H_2O , 55°C , 1 h, 2. NaOH, 93%; ii) 1. 9-BBN, Dodecen, RT, 10 h, 2. $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, SPhos, K_3PO_4 , THF, 80°C , 21 h, 72%; iii) 1. BF_3OEt_2 , *t*BuONO, $0 - 10^\circ\text{C}$, 4 h, 2. KI, I_2 bei 0°C , 12 h, 50°C , 21%; **II.** i) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, CuI , Toluol/DIPA, 12 h, 40°C , 79% ii) TIPS-Acetylen, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, CuI , Triethylamin, 10 h, 40°C , 96%, iii) TBAF, CH_2Cl_2 , 15 min, RT, 88%, **III.** i) Ph_2O , 36 h, 250°C , 64%, ii) FeCl_3 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeNO}_2$, 4h, RT, 94%.

2. Geometrieänderung an GNRs durch prä-Funktionalisierung für Bandlücken-Kontrolle

In Abschnitt II wird das Diiodbenzol (**2-20**) mit dem zuvor hergestellten Phenylacetylen (**2-16**) in einer einseitigen *Sonogashira*-Reaktion in das gewünschte Diphenylacetylen (**2-21**) überführt. Die Selektivität wird hierbei erneut über die Stöchiometrie der beiden Edukte gesteuert und das Produkt kann in einer Ausbeute von 79% gewonnen werden. Die darauffolgende Einführung der Schutzgruppe erfolgt mit TIPS-Acetylen unter klassischen *Sonogashira*-Bedingungen und führt zu der Verbindung **2-22** (96%), welche durch die Reaktion mit TBAF in den gewünschten Diphenylacetylen-Baustein (**2-23**) überführt wird (88%).

Im letzten Syntheseabschnitt (III) wird das Diphenylacetylen (**2-23**) in einer *Diels-Alder*-Reaktion mit dem Tetraphenylcyclopentadienon (**2-24**), welches bereits literaturbekannt ist, in Diphenylether bei 250°C zu dem gewünschten Cycloadditionsprodukt (**2-25**) (101 mg, 64%) umgesetzt.³⁴ Daraufhin wird **2-25** in einer oxidativen Cyclodehydrogenierung mit Eisen(III)-chlorid zu dem funktionalisierten Supernaphthalin (**2-26**) (25 mg, 94%) planarisiert.

Die hochauflösende MALDI-TOF-MS-Analyse von Molekül **2-26** zeigt ein Molekulargewicht von $m/z = 2572,0635$, was mit dem theoretischen Wert von $m/z = 2572,0815$ übereinstimmt und die Bildung von **2-26** bestätigt (Abbildung 33). Das vergrößerte Spektrum zeigt außerdem eine sehr ähnliche Isotopenverteilung zwischen dem experimentellen und simulierten Muster. Lediglich vier zusätzliche Linien des experimentellen Werts, die den Verlust von 4 weiteren Wasserstoffen suggerieren, können nicht dem Molekül zugeordnet werden. Es ist davon auszugehen, dass die Abspaltung der Protonen vermutlich während der MALDI-TOF-Messung zustande kam. In dem Spektrum lassen sich ebenso zwei kleine Peaks bei jeweils $m/z = 2403$ und 2609 erkennen. Die verringerte Masse bei $m/z = 2043$ kommt durch den Verlust einer Dodecylkette zustande. Eine solche Fragmentierung ist stark laserstärkenabhängig und konnte bereits in vorherigen Literaturbeispielen von Nanographenen beobachtet werden.⁵²

2. Geometrieänderung an GNRs durch prä-Funktionalisierung für Bandlücken-Kontrolle

Ein ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **2-26** wurde in 1,1,2,2-Tetrachlorethan- d_2 bei 130°C aufgenommen (Abbildung 34) und zeigt drei Sets aus stark verbreiterten Protonensignalen. Das schwache tieffeldverschobene Signal im Bereich von $\delta = 8,5 - 9,8$ ppm lässt sich den aromatischen Protonen von **2-26** zuordnen. Die aliphatischen Protonen spalten sich einmal in die benzylicischen Protonen im Bereich von $\delta = 3,0 - 4,0$ ppm und in die restlichen Protonen der Dodecylkette auf, welche sich in einem breiten Signal mit einer chemischen Verschiebung bei 1,5 ppm äußern. Die benzylicischen Protonen zeigen zwei unterschiedliche Signalhügel, welche die unterschiedlichen Abschirmungen der beiden Dodecylketten in der Bucht zu den äußeren Dodecylketten widerspiegeln. Trotz der geringen Auflösung der Peaks lässt sich das Verhältnis zwischen der Integration der aromatischen und aliphatischen Protonen von 16 zu 250 bestimmen, was mit der Molekülstruktur von **2-26** übereinstimmt.

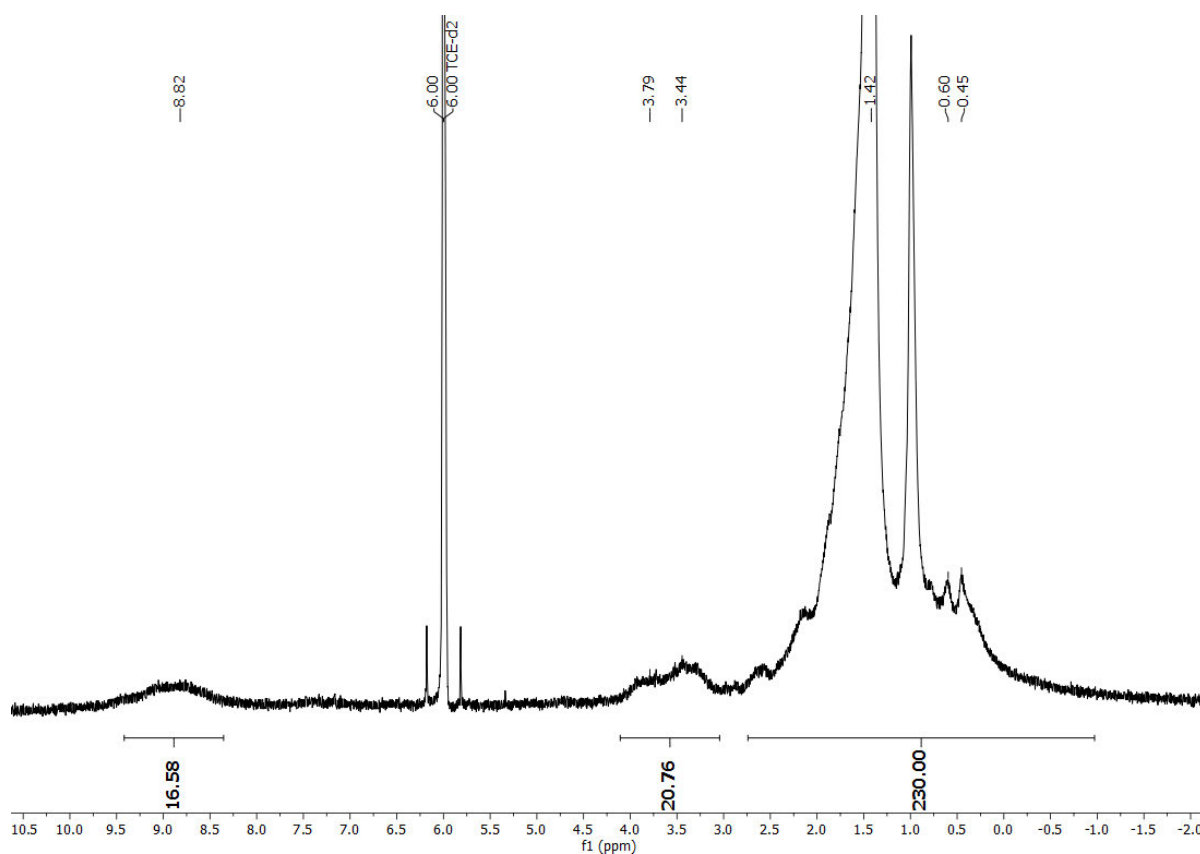


Abbildung 34. ^1H -NMR-Spektrum von Dimer **2-26** von $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ (500 Hz, 130°C).

Das UV-vis Absorptionsspektrum von **2-26** zeigt ein Absorptionsmaximum bei ~ 439 nm mit einer Schulter bei ~ 482 nm. Insgesamt stimmt das Absorptionsprofil sehr gut mit dem des literaturbekannten strukturähnlichen Supernaphthalins (**2-26a**) (Abbildung 35b) überein, welches ebenso an den Kanten mit Dodecylketten funktionalisiert ist, jedoch in der Bucht-Region Wasserstoffatomen vorweist.⁵² Im Vergleich zu der Modellstruktur **2-26a** mit einem

2. Geometrieänderung an GNRs durch prä-Funktionalisierung für Bandlücken-Kontrolle

Absorptionsmaximum bei 420 nm, zeigt das Produkt **2-26** ein um ~ 20 nm verschobenes Absorptionsmaximum in den höherwelligen Bereich. Die bathochrome Verschiebung könnte ein Hinweis auf eine Verkleinerung der Energielücke zwischen HOMO und LUMO sein, welche durch eine Verzerrung in den Randbereichen durch die zusätzlichen Dodecylketten verursacht werden könnte.

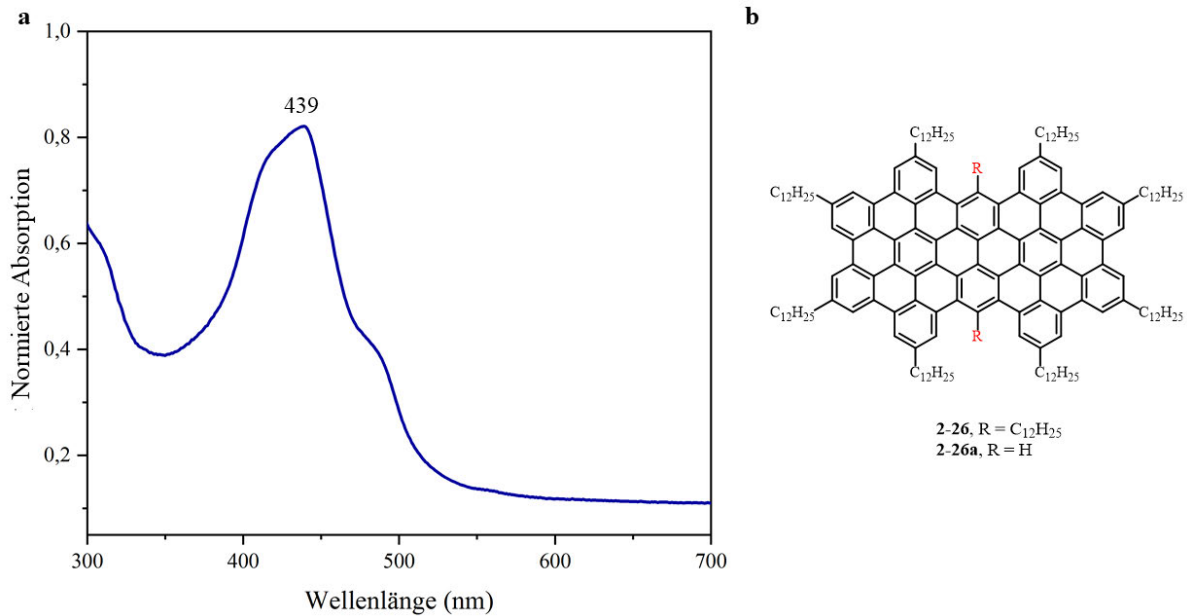


Abbildung 35. a) Normiertes UV-vis-Absorptionsspektrum von **2-26** (THF) und b) Molekülstruktur von **2-26** und **2-26a**.

2. Geometrieänderung an GNRs durch prä-Funktionalisierung für Bandlücken-Kontrolle

2.3.2 Synthese und Charakterisierung von GNR 2-6

2.3.2.1 Monomer-Synthese

Die Syntheseroute des Monomers (**2-4**) setzt sich aus 6 Syntheseschritten zusammen und beginnt mit der Herstellung des Diphenylacetylens (**2-28**), welches zum Diketon (**2-29**) oxidiert und schließlich zum Cyclopentadienon (**2-33**) kondensiert wird (Abbildung 36).

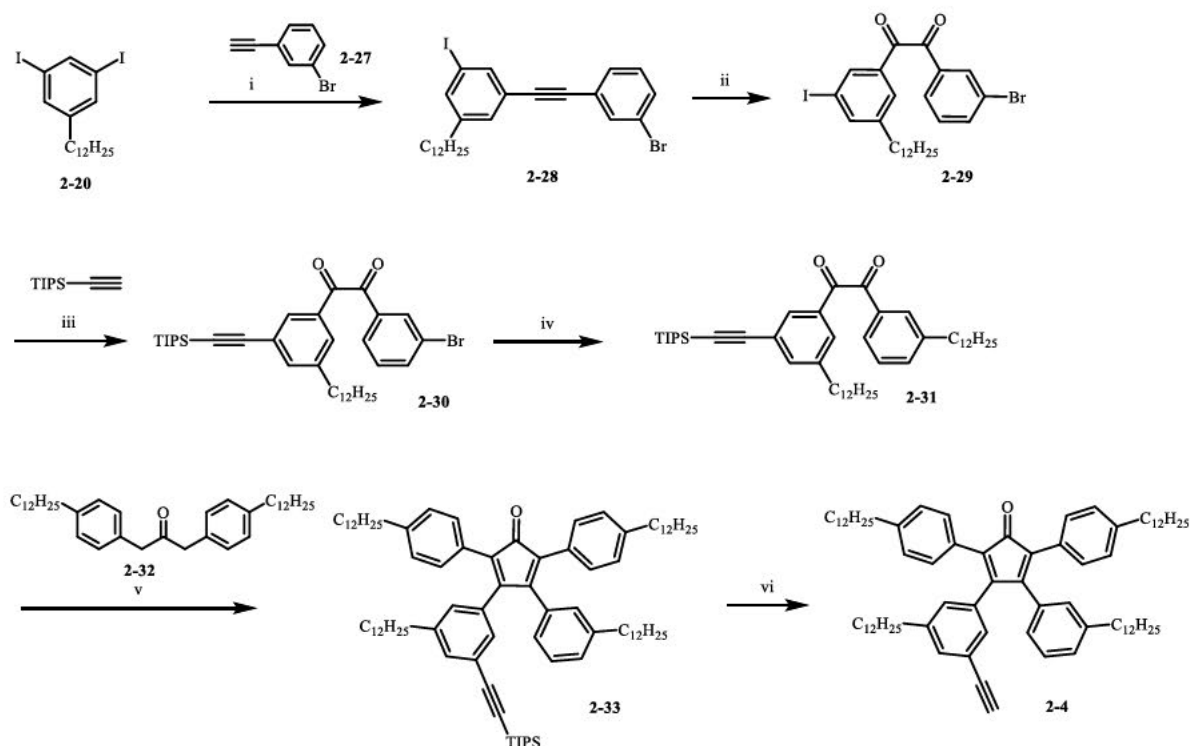


Abbildung 36. Syntheseroute des Cyclopentadienons **2-4**: i) CuI, Pd(PPh₃)₄, Toluol/DIPA, 12 h, RT, 76%; ii) I₂, DMSO, 20 h, 155°C, 72%, iii) TIPS-Acetylen, CuI, PdCl₂(PPh₃)₂, Triethylamin, 40°C, 12 h, 89%, iv) 9-BBN, Dodecen, Pd(OAc)₂, SPhos, K₃PO₄, THF/H₂O, 21 h, 80°C, 88%, v) NBu₄OH, t-BuOH, 90 min, 85°C, 63%, vi) TBAF, CH₂Cl₂, 20 min, RT, 90%.

In einer einseitigen *Sonogashira*-Reaktion zwischen Diiodbenzol (**2-20**) und 3-Bromphenylacetylen (**2-27**) wird das Diphenylacetylen (**2-28**) in einer Ausbeute von 76% generiert. Die Selektivität der Reaktion zwischen der Iod- und der Ethynylfunktionalität wird einerseits über eine niedrige Reaktionstemperatur von 40°C gesteuert, welche die Konkurrenzreaktion mit Brom unterdrückt, und andererseits über das stöchiometrische Verhältnis der beiden Edukte. Im Anschluss wird das Acetylen durch DMSO zum Benzil (**2-29**) oxidiert, welches nachfolgend mit TIPS-Acetylen in das geschützte Benzil (**2-30**) in einer Ausbeute von 89% umgesetzt wird. Durch eine *Knoevenagel*-Kondensation zwischen Aceton (**2-32**) und Benzil (**2-31**) wird das Tetraphenylcyclopentadienon (**2-33**) in einer Ausbeute von 63% erhalten.³⁴ Die darauffolgende Entfernung der Triisopropylsilyl-Gruppe liefert schließlich das gewünschte entschützte Monomer (**2-4**) in einer Ausbeute von 90% (121 mg). Die Charakterisierung des Monomers und seiner Vorstufen erfolgt sowohl durch ¹H- und ¹³C-NMR-

2. Geometrieänderung an GNRs durch prä-Funktionalisierung für Bandlücken-Kontrolle

Spektroskopie sowie massenspektrometrisch. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wird die erfolgreiche Synthese des Monomers (**2-4**) durch das neu entstandene Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 3,0 ppm nachgewiesen. Dieses Signal lässt sich der endständigen Ethynylfunktionalität zuordnen. Des Weiteren stimmt die experimentell bestimmte Masse von $m/z = 1080,9038 [\text{M}]^+$ für $\text{C}_{79}\text{H}_{116}\text{O}$ mit dem kalkulierten Wert von $m/z = 1080,9026$ sehr gut überein und bestätigt in Kombination mit dem $^1\text{H-NMR}$ die Cyclopentadienonstruktur.

2.3.2.2 AB-Typ-*Diels-Alder*-Polymerisation und oxidative Cyclodehydrogenierung

Das Monomer (**2-4**) wird in einer AB-Typ-*Diels-Alder*-Polymerisation in Diphenylether zu dem Polyphenylen (**2-5**) umgesetzt (Abbildung 37).

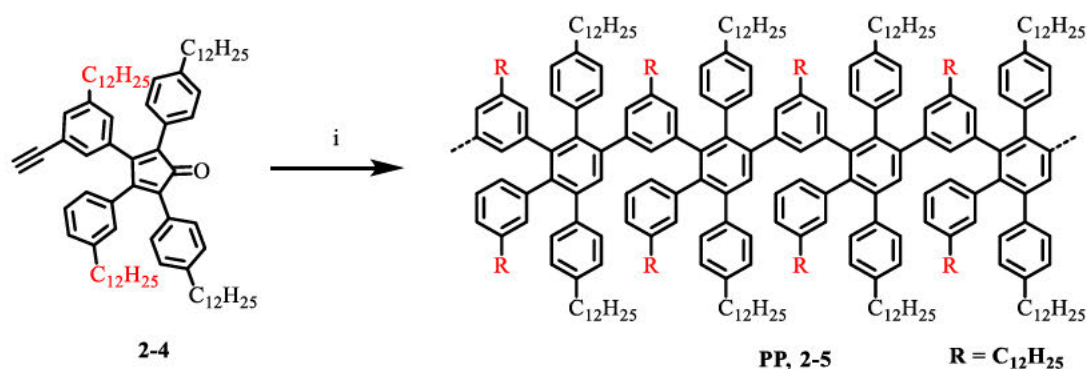


Abbildung 37. AB-Typ-*Diels-Alder*-Polymerisation: i) Ph_2O , 48 h, 250°C, 71%.

Das GPC-Profil, welches aus der analytischen GPC erhalten wird, zeigt einen kleinen Peak bei ~ 28 min neben dem Hauptpeak bei ~ 17 – 24 min (Abbildung 38 links). Das kleinere Signal demonstriert die Anwesenheit von niedermolekularen Oligomeren, welche nicht mehr an der Polymerisationsreaktion teilgenommen haben. Analog zu dem zuvor beschriebenen Methoxy-Polyphenylen (**2-2**) sind auch bei Polyphenylen **2-5** intramolekulare *Diels-Alder*-Cycloadditionen zwischen dem Polymerkopf und –schwanz denkbar. Bei dem zusätzlichen Peak bei ~ 34 Minuten handelt es sich um den Injektionspeak. Die GPC-Analyse des Polymer-Oligomer-Gemischs liefert ein durchschnittliches Molekulargewicht (M_w) von 118 000 – 263 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, ein durchschnittliches zahlenmittleres Molekulargewicht (M_n) von 33 000 – 50 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ und einen Polydispersitätsindex (PDI) von 3,6 – 5,3. Durch die erfolgreiche präparative Abtrennung der Oligomere über die *recycling*-GPC (Abbildung 38 rechts), kann das gewünschte Polymer mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht (M_w) von 158 000 – 356 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, einem durchschnittlichen zahlenmittleren Molekulargewicht (M_n) von 102 000 – 202 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ und einem PDI von 1,5 – 1,8 in einer Ausbeute

2. Geometrieänderung an GNRs durch prä-Funktionalisierung für Bandlücken-Kontrolle

von 71% isoliert werden. Die ermittelten Molekulargewichte werden auf Polystyrol (PS) und Poly(*para*-phenylen) (PPP) als interner Standard kalibriert. Der nach der Fraktionierung verkleinerte PDI bestätigt die deutlich verkleinerte Molmassenverteilung des Polymers, was für konsistente Eigenschaften der späteren GNRs von Bedeutung ist. Das GPC-Profil (Abbildung 38 rechts) zeigt nach der Fraktionierung nur noch einen einzelnen Hauptpeak bei $\sim 16 - 25$ min und bestätigt die erfolgreiche Abtrennung der Oligomerfraktion. Weiterhin lässt sich aus dem mittleren Molekulargewicht (M_w) von $158\,000 - 356\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei einer molaren Masse von 1053 g/mol pro Monomer, eine Gesamtanzahl von $150 - 338$ Wiederholungseinheiten in Polyphenylen **2-5** errechnen. Dieses Resultat liegt im oberen Bereich vergleichbarer *Diels-Alder*-Produkte und gehört somit zu den längeren Polymeren.^{52, 59} Literaturberichte zeigen, dass durch Einstellen der Monomerkonzentration oder durch eine lösungsmittelfreie Durchführung in der Schmelze die Molekulargewichte der entstehenden Polymere sehr stark variieren können.⁵² Die GPC-Analyse deutet insgesamt darauf hin, dass die zusätzlich eingeführten Alkylseitenketten keine nachteiligen Auswirkungen, wie beispielsweise sterische Effekte, auf eine effiziente *Diels-Alder*-Polymerisation und die Polymerkettenlänge haben.

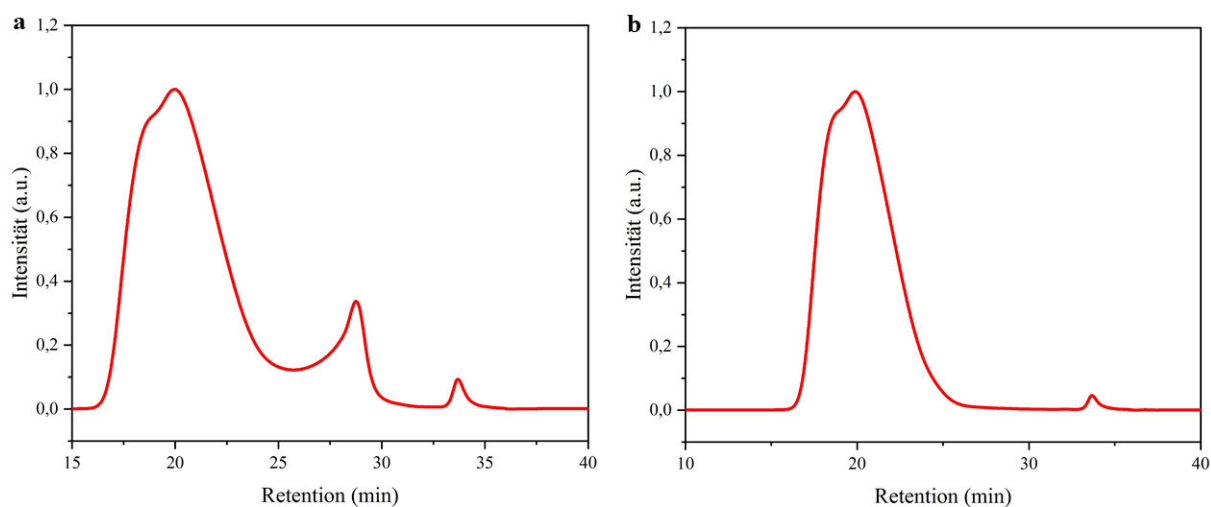


Abbildung 38. GPC-Profil des Polyphenylens **2-5** (Eluent: THF; 1 mL/min): a) vor der Fraktionierung und b) nach der Fraktionierung.

Die MALDI-TOF-MS-Analyse im Linear-Modus der niedermolekularen Polyphenylen-Fraktion **2-5** (Abbildung 38a) zeigt regelmäßige Peaks von $m/z = 2000$ bis $12\,000$ mit einem Intervall von $m/z = \sim 1053$, was der Masse einer Wiederholungseinheit von **2-5** entspricht (Abbildung 39). Aufgrund der scharf definierten Massepeaks und der sehr genauen Massenübereinstimmung lässt sich nicht ausschließen, dass es sich dabei um cyclische Nebenprodukte handelt. Diese würden keine Etinyl-Endgruppen aufweisen und hätten daher keine offensichtliche Abweichung in der Masse.

2. Geometrieänderung an GNRs durch prä-Funktionalisierung für Bandlücken-Kontrolle

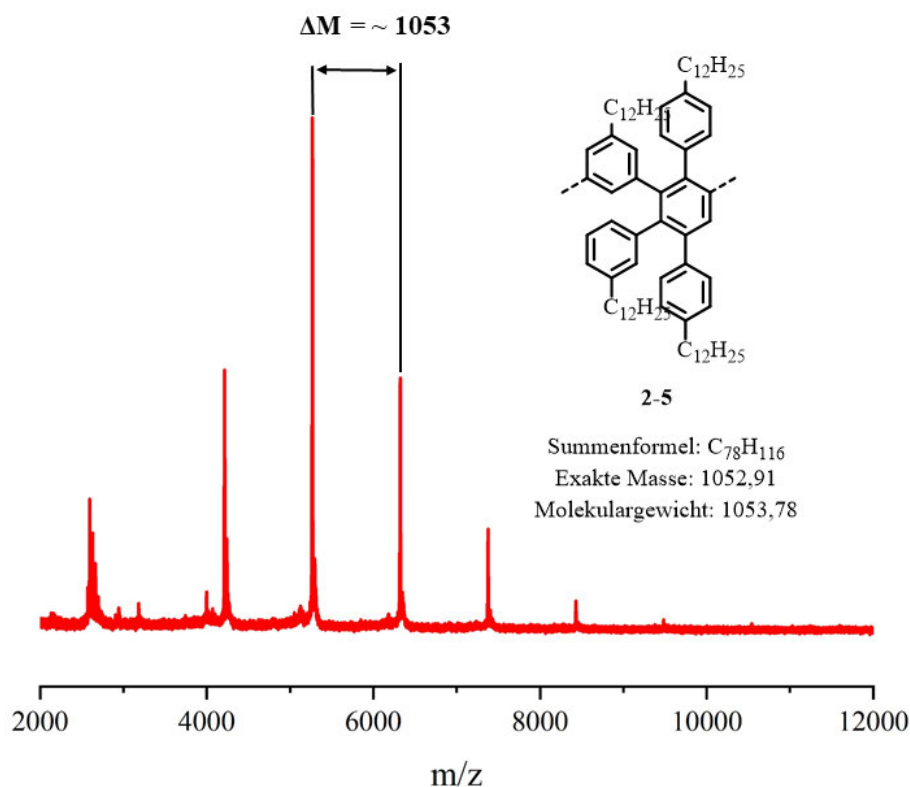


Abbildung 39. MALDI-TOF-MS-Spektrum von Polyphenylen **2-5** im Linear-Modus (Matrix: TCNQ).

Im letzten Syntheseschritt wird das Polyphenylen **2-5** in einer intramolekularen oxidativen Cyclodehydrogenierung unter Verwendung von Eisen(III)-chlorid zu dem GNR **2-6** (27 mg, 97%) umgesetzt (Abbildung 40). Im Anschluss an die Reaktion wird das GNR **2-6** in THF unter Ultraschalleinwirkung suspendiert und anschließend während des Abfiltrierens weiterhin gründlich mit THF, Wasser und Methanol gewaschen. Durch die gegebenen Reaktionsbedingungen (Oxidationsmittel: $FeCl_3$) können verschiedene Faktoren wie z.B. partielle Chlorierung oder Umlagerungen einen vollständigen Umsatz des Polyphenylens in das GNR stören.^{138, 139} Beide genannten Ereignisse können eine unvollständige Cyclodehydrogenierung zur Folge haben. In dem vorliegenden Polyphenylen (**2-5**) könnten ebenso die sterisch anspruchsvollen Dodecylketten zu einer unvollständigen Cyclodehydrogenierung beitragen. Der Cyclodehydrogenierungsschritt vom strukturanalogen Oligophenylens (**2-25**) zum Supernaphthalin (**2-26**) liefert bereits Hinweise auf eine unvollständige Reaktion und eine Tendenz zur Chlorierung. Diese Beobachtungen deuten darauf hin, dass die Cyclodehydrierung vom Polyphenylen zum GNR erschwert abläuft. Es ist anzumerken, dass die unvollständig planarisierten Polyphenylene aufgrund ihrer im Gegensatz zum GNR guten Löslichkeit in Lösungsmitteln extrahiert werden können, sofern sie nicht als Aggregate zwischen den GNRs eingeschlossen sind. Der Waschprozess wird in mehreren Wiederholungen hintereinander durchgeführt, bis keine Nebenprodukte unter dem UV-Licht mehr

2. Geometrieänderung an GNRs durch prä-Funktionalisierung für Bandlücken-Kontrolle

detektierbar sind. Dieser Waschprozess ist essenziell, um alle Reagenzien zu entfernen und Störfaktoren für darauffolgende Analysen zu reduzieren.

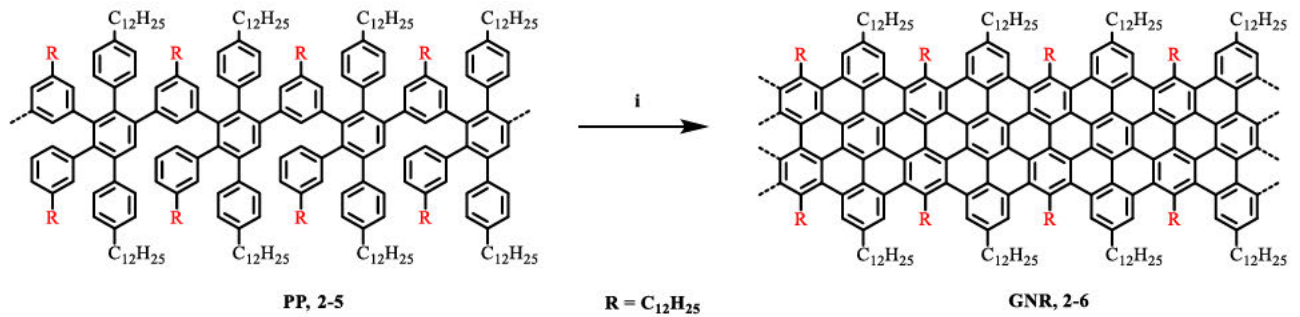


Abbildung 40. Oxidative Cyclodehydrogenierung: i) FeCl_3 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeNO}_2$, 72 h, RT, 97%.

2.3.1 Spektroskopische und elektronische Eigenschaften von GNR 2-6

Der Zusammenhang zwischen Funktionalisierung und Bandlückenenergie (E_g) wird anschließend anhand von DFT-Kalkulationen diskutiert. In Abbildung 41f sind die berechneten Bandstrukturen von GNRs mit identischer aromatischer Kernstruktur, aber unterschiedlicher Kantenpassivierung/Funktionalisierung dargestellt. Diese umfassen vollständige Passivierung mit Wasserstoff (cyan), zwei Methoxygruppen an jedem äußeren C-Ring (magenta), Alkylketten, die sowohl die *cove*-Region als auch den äußeren Kohlenstoff-Ring abschließen (orange), sowie eine Kombination aus Methoxygruppen am äußeren C-Ring und Alkylketten in der *cove*-Region (violett). Wie die kreisförmigen Einschübe (Abbildung 41f) zeigen, führt die Funktionalisierung zu einer zunehmenden Verzerrung des aromatischen Kerns und zu einer entsprechenden Verringerung der Bandlücken (grauen Kreise, Abbildung 41e). Diese monotone Abnahme bleibt unverändert, wenn eine genauere Beschreibung der elektronischen Eigenschaften in Betracht gezogen wird, d. h. unter Berücksichtigung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung auf dem GW-Niveau, wie aus den schwarzen Quadraten in Abbildung 41e ersichtlich ist, wobei sich der Wert der Bandlücke gegenüber den DFT-Ergebnissen insgesamt um 1,6 – 1,9 eV erhöht.¹⁴⁰

2. Geometrieänderung an GNRs durch prä-Funktionalisierung für Bandlücken-Kontrolle

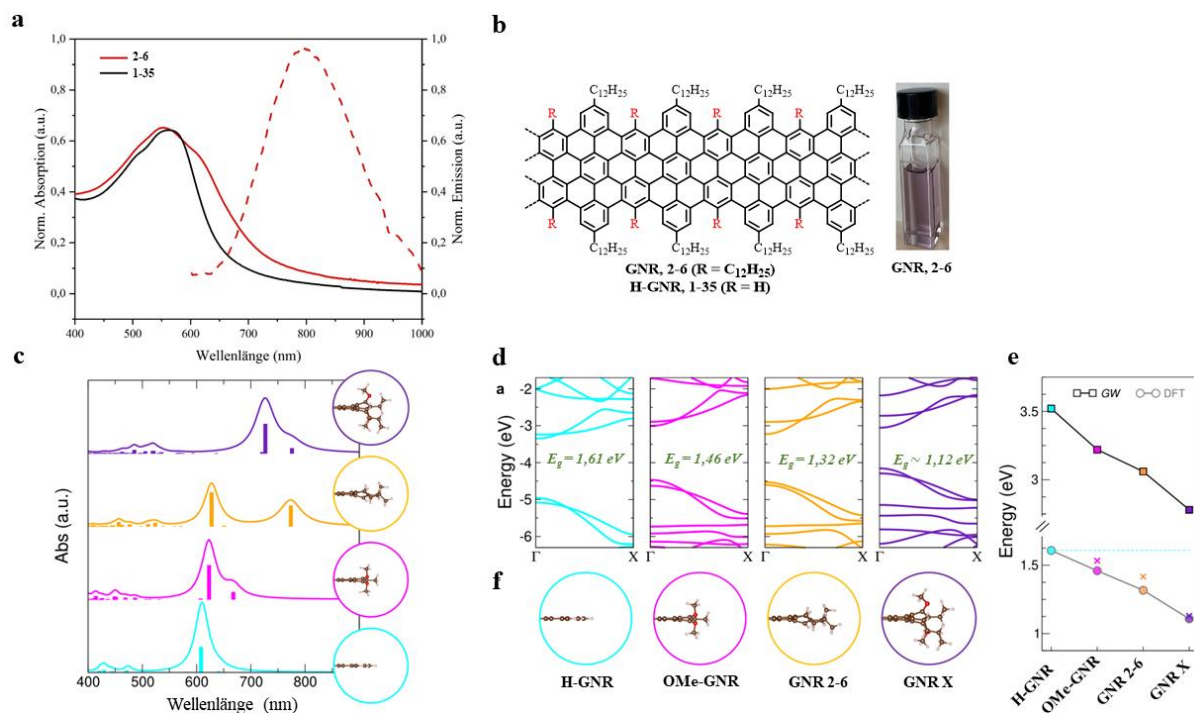


Abbildung 41. a) Normierte UV-vis Absorptions- (—) und Emissionsspektren (---) von GNR 2-6 (rot) und H-GNR (1-35) (schwarz) in THF, b) Chemische Struktur von GNR 2-6 und Fotografie von GNR 2-6 in Lösung (THF) nach der Zentrifugation, c) Ab initio berechnete optische Absorptionsspektren für die vier untersuchten Systeme (Abbildung 41f) nach dem GW-BS-Ansatz, d) DFT-Bandstrukturen von H-GNR (1-35), GNR 2-6, OMe-GNR (2-3) und GNR X, e) Bandlückenenergien nach dem GW- und DFT-Ansatz, f) Optimierte Geometrien (Seitenansicht) der GNRs.

Um den Ursprung der Bandstrukturveränderungen besser zu verstehen, werden dieselben GNRs, bei denen die funktionellen Gruppen durch H-Atome ersetzt sind, die Kernverzerrung jedoch konstant gehalten wird (farbige Kreuze, Abbildung 41e), betrachtet: Die farbigen Kreuze, die den Wert der DFT-Bandlücke dieser Hilfssysteme angeben, zeigen im Vergleich mit dem Wert von H-GNR deutlich, dass die sterische Behinderung für etwa die Hälfte der Bandlückenverkleinerung im Fall der Methoxy- und Alkylketten-Funktionalisierung in der *cove*-Region verantwortlich ist. Im Fall der gleichzeitigen Besetzung von Methoxy und Alkylketten am GNR (GNR X, violettes Kreuz) zeigt sich hingegen eine nahezu vollständige Deckung der Bandlückenenergien, was auf eine Lückenverkleinerung zurückzuführen ist, die überwiegend durch Verzerrung verursacht wird. Die verbleibende Schrumpfung, die für die voll funktionalisierten Systeme (GNRs 2-3 und 2-6) gefunden wurde, kann hauptsächlich auf die Delokalisierung der elektronischen Dichte über die Methoxy- und Alkylgruppen zurückgeführt werden, wie aus der Untersuchung der Grenzzustände von Leitungs- und Valenzband ersichtlich ist. Diese Berechnungen lassen die Schlussfolgerung zu, dass die strukturelle Verzerrung den größten Beitrag an der Lückenverkleinerung leistet. Insgesamt zeigt der Vergleich der Bandstrukturen von H-GNR (1-35) und GNR 2-6 (Abbildung 41d) eine Abnahme von 0,29 eV in der Bandlückenenergie von H-GNR (1-35) ($E_g = 1,61$ eV) zu GNR 2-6 ($E_g = 1,32$ eV). Die Schmälerung der Energielücke lässt sich an den leicht verschobenen Linien der Valenz- und Leitungsbänder

2. Geometrieänderung an GNRs durch prä-Funktionalisierung für Bandlücken-Kontrolle

erkennen, wobei die größte Veränderung im zweiten Leitungsband in Form einer leichten Absenkung zu erkennen ist.

Die veränderte Bandstruktur spiegelt sich auch in den beobachteten optischen Eigenschaften wider. Abbildung 41c zeigt die *ab initio* berechneten optischen Absorptionsspektren für die vier untersuchten Systeme (Abbildung 41f) gemäß dem GW-BS-Ansatz, der sowohl Quasiteilchenkorrekturen für die Bandstruktur als auch exzitonische Effekte berücksichtigt. Alle Spektren weisen einen Hauptpeak auf, der den größten Teil der Oszillatorstärke trägt und hauptsächlich auf eine lineare Kombination von Übergängen zwischen dem zweiten Valenzband (v_2) und dem ersten Leitungsband (c_1) zurückzuführen ist. Dieser Peak zeigt eine deutliche Rotverschiebung, wenn die GNRs an den Kanten funktionalisiert sind, was auf die oben beschriebene Veränderung der Bandlücke zurückzuführen ist. Eine zweite Anregung erscheint einige *meV* unterhalb des Hauptpeaks und hat für das H-passivierte System eine vernachlässigbare Oszillatorstärke. Dieses Doppelpeak-Merkmal ist bei allen funktionalisierten Systemen zu beobachten, wobei GNR **2-6** einen auffallend großen Peakabstand zeigt, wenn sowohl die *cove*-Region als auch der äußere Kohlenstoff-Ring mit Alkylketten funktionalisiert sind. Diese signifikante Veränderung ist hauptsächlich auf die Inversion der beiden obersten Valenzbänder (v_1 , v_2) und die Variation der Bandlücke zurückzuführen, was den größeren Peakabstand erklärt.

Zur UV-vis-spektroskopischen Charakterisierung wurde das GNR zunächst in THF suspendiert und im Ultraschallbad behandelt (Abbildung 41). Anschließend wurde die Suspension zentrifugiert, um ungelöste Bestandteile aus der klaren, blauviolette Lösung zu separieren. Das UV-vis-Spektrum des Referenz-GNRs **1-35** und des neuen GNRs **2-6** zeigen ihre jeweiligen Maxima bei etwa 560 nm (2,22 eV) und eine Schulter bei etwa 507 nm, was mit vergleichbaren GNRs sehr gut übereinstimmt.^{52, 118} GNR **2-6** zeigt einen weiteren Schulterpeak bei etwa 610 nm, der zu einer Signalverbreiterung zu höheren Wellenlängen hin im Vergleich zu **1-35** ($E_g^{\text{opt}} = 1,88 \text{ eV}$)⁵² beiträgt und einer optischen Bandlücke von etwa 1,70 eV entspricht. Dieser Wert ist um 0,18 eV kleiner als die optische Bandlücke von GNR **1-35**, welche 1,88 eV beträgt. Diese Beobachtung steht in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen an dem zuvor synthetisierten 6CGNR, welches ebenfalls eine Schrumpfung der optischen Bandlücke um $\sim 0,18 \text{ eV}$ aufweist. Daraus lässt sich schließen, dass die strukturelle Verzerrung der peripheren Benzolringe und die damit einhergehende Reduktion der Bandlücke im 4CGNR analog zu den Beobachtungen beim 6CGNR abläuft.⁶³

Zusätzlich wurde ein Photolumineszenz (PL)-Spektrum bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$ in THF aufgenommen (Abbildung 41a). Die Emissionsbande ist breit und erstreckt sich

2. Geometrieänderung an GNRs durch prä-Funktionalisierung für Bandlücken-Kontrolle

über einen Bereich von etwa 650 bis 1000 nm mit einem Maximum (λ_{\max}) bei etwa 795 nm (1,59 eV). Die Differenz zwischen den Maxima der Absorptions- und PL-Banden stellt eine große Stokes-Verschiebung von ~ 235 nm (~ 630 meV) dar. Der Vergleich mit H-GNR (**1-35**) zeigt eine ähnlich breite Emission zwischen 600 und 1000 nm.¹⁴¹ Dies liegt daran, dass auch bei niedrigen Konzentrationen GNR-Aggregate entstehen, die zu π - π -Wechselwirkungen führen. Diese Wechselwirkungen verursachen vibronische Kopplungen und die Bildung von Excimeren (GNR-GNR*), welche aus der Verbindung eines angeregten GNRs (GNR*) mit einem GNR im Grundzustand resultieren. Die breitere Emissionsstruktur wird hauptsächlich durch die Excimer-Emission erklärt.¹⁴¹

Für die weitere Strukturcharakterisierung von GNR **2-6** wurde in Zusammenarbeit mit [REDACTED] (Universität Tokio) eine Ramananalyse durchgeführt (Abbildung 42). Der linke Ausschnitt (Abbildung 42a) zeigt die für GNRs charakteristischen D- und G-Peak bei jeweils 1319 und 1598 cm^{-1} . Beide Peaks liegen in dem zu erwartenden Bereich ähnlicher 4CGNRs und zeigen zudem auch eine vergleichbare Intensität, was für eine defektfreie Struktur von GNR **2-6** spricht.^{52, 63, 118}

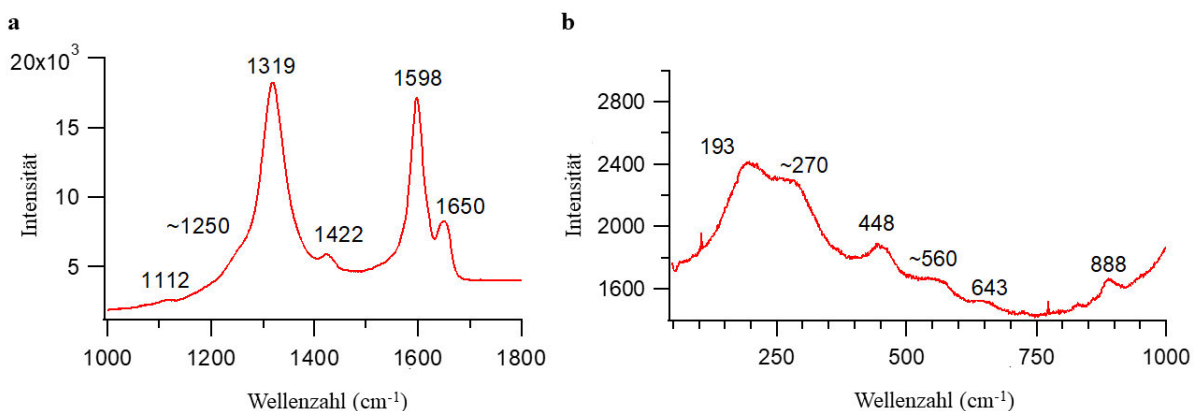


Abbildung 42. Ausschnitte des Ramanspektrums von GNR **2-6**: a) G- und D-Peak und b) RBLM-Modus (Pulver, 532 nm, 2,33 eV).

In der weiteren Untersuchung können im niedrigfrequenten Bereich des Ramanspektrums (Abbildung 42b) zwei schwache Peaks bei ~ 193 und 270 cm^{-1} detektiert werden, welche dem sogenannten *radial-breathing-like mode* (RBLM), zuzuordnen sind. Durch den bei GNRs auftretenden Quanteneinschlusseffekt wird das elektronische Verhalten in der Quer- oder Breitenrichtung stark quantisiert. Dies hat zur Folge, dass die elektronischen und vibronischen Eigenschaften des Materials stark von der Breite der GNRs abhängen. Der RBLM kommt durch eine senkrechte Schwingung der Atome in Richtung der GNR-Kanten zustande. Die Amplitude nimmt zu, wenn man die Atome immer näher am Rand des Bandes betrachtet, wohingegen die Atome der GNR-Mitte unbewegt bleiben. Folglich bestätigt das Auftreten scharfer RBLM-Peaks, dass die GNRs bei der gleichen Frequenz in Resonanz sind und eine hohe Homogenität in der Streifenbreite der GNRs vorliegt.¹⁴²

2. Geometrieänderung an GNRs durch prä-Funktionalisierung für Bandlücken-Kontrolle

Die Frequenz des RBLM (ν_{RBLM}) hängt stark von der lateralen Breite eines GNRs (w) ab und kann mit folgender Gleichung geschätzt werden: $\nu_{\text{RBLM}} = 3,222 (\text{\AA}/\text{cm})/w$, wobei w (\AA) für die Breite des GNRs steht.¹⁴³ Das H-GNR **1-35** wird aufgrund der identischen Grundstruktur und andererseits aufgrund der gleichen Messbedingungen, wie der Anregungswellenlänge (532 nm) und der Laserstärke (2,33 eV), als Vergleichsmaterial herangezogen.⁵² Bei Betrachtung des RBLMs von GNR **2-6** kann ein Wert von 270 und 193 cm^{-1} beobachtet werden, welcher im Vergleich zu dem strukturähnlichen GNR **1-35** (235 cm^{-1}) jeweils eine Verschiebung zu höheren und niedrigeren Wellenzahlen anzeigt. Da der Niederenergiebereich sehr empfindlich auf die Anzahl (und Art) der funktionellen Gruppen an der GNR-Kante reagiert, lassen sich die beiden RBLM-Peaks möglicherweise auf die zusätzliche Dodecyl-Funktionalisierung in der Bucht, welche eine Verzerrung des GNR-Rückgrates bewirkt, zurückführen. Durch die geometrische Änderung ist anzunehmen, dass die Dodecylketten in der GNR-Bucht eine andere Schwingung als die äußeren Dodecylketten aufweisen.¹⁴⁴

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die bei GNR **2-6** beobachteten Raman-Schwingungsmodi mit denen strukturtypischer GNRs, wie dem H-GNR (**1-35**), übereinstimmen und ein Indiz für das Vorliegen von GNRs mit ähnlicher Breite und Struktur sind. Neben den erwarteten D- und G-Banden konnten RBLM-Modi beobachtet werden, die im ähnlichen Wellenzahlenbereich wie bei H-GNR (**1-35**) liegen, jedoch ein leicht abweichendes Muster zeigen.⁵² Diese Unterscheidung ist auf den direkten Zusammenhang mit der GNR-Breite und der in DFT-Berechnungen nachgewiesenen Geometrieverzerrung aufgrund der zusätzlichen Dodecylfunktionalitäten zurückzuführen.

2. Geometrieänderung an GNRs durch prä-Funktionalisierung für Bandlücken-Kontrolle

2.4 Zusammenfassung und Ausblick

In Kapitel 2 dieser Arbeit wurde dargelegt, dass verschiedene sterisch anspruchsvolle Funktionalisierungen in der Peripherie von Graphennanostreifen und Graphenausschnitten synthetisch umgesetzt werden konnten (Abbildung 43).

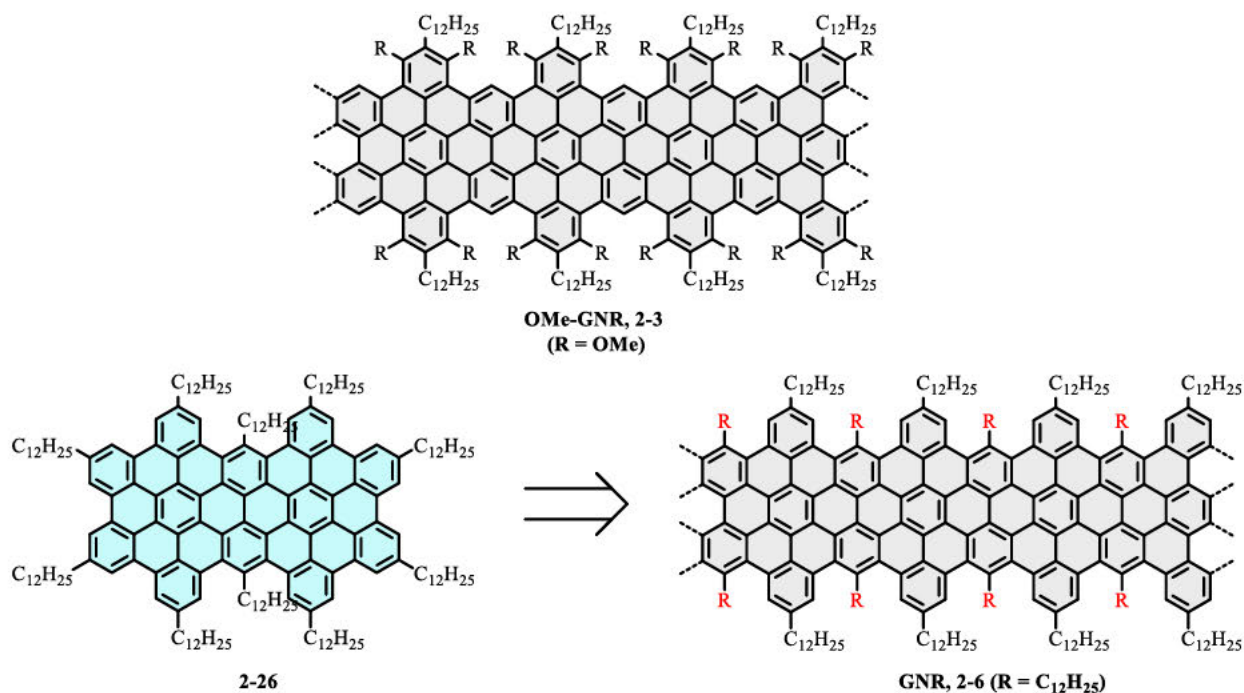


Abbildung 43. Übersicht der synthetisierten Zielstrukturen.

Die beiden GNRs **2-3** und **2-6** wurden erfolgreich mittels einer vergleichbaren Syntheseroute hergestellt, wobei vorab modifizierte Monomere in einer AB-Typ-*Diels-Alder*-Polymerisation zur Anwendung kamen. Der Strukturbeweis der erhaltenen GNRs erfolgte durch Raman- und UV-vis-Spektroskopie, sowie durch Festkörper-NMR-Analyse.

Die theoretischen Berechnungen wurden durch die spektroskopischen Untersuchungen verifiziert und belegen, dass durch gezielte chemische Funktionalisierung signifikante Geometrieänderungen am GNR induziert werden können. Insbesondere wird die Aufhebung der Planarität in den äußeren GNR-Rändern von GNR **2-3** und **2-6** auf die zusätzlich installierten chemischen Gruppen (Methoxy und Dodecyl) zurückgeführt. Die dadurch verursachte strukturelle Verzerrung äußerte sich jeweils in einer Schmälerung der elektronischen Bandlücke (H-GNR: $E_g = 1,61$ eV, OMe-GNR: $E_g = 1,46$ eV, *cove*-GNR $E_g = 1,32$ eV). Im Fall des Methoxy-GNRs konnte darüber hinaus mit Hilfe von THz-Spektroskopie gezeigt werden, dass die Methoxygruppen neben dem sterischen Effekt auch als Elektronendonoren einen signifikanten Beitrag zur Ladungsverteilung im GNR leisten.

2. Geometrieänderung an GNRs durch prä-Funktionalisierung für Bandlücken-Kontrolle

Ausschlaggebend hierbei war die um 25% gesteigerte Ladungsträgermobilität, die den Ladungstransport durch das GNR enorm begünstigt. Die vorliegenden Ergebnisse bekräftigen die Hypothese, dass die Funktionalisierung als ein nützliches Instrument zur Modifikation der elektronischen Bandlücke fungiert. Zukünftig könnte der Schwerpunkt auf Funktionalisierungen liegen, die eine noch stärkere Verringerung der elektronischen Bandlücke von 4CGNRs ermöglichen. Eine Reduktion auf 1,12 eV wurde bereits in theoretischen Berechnungen (siehe Kapitel 2.3.1) demonstriert, wenn Methoxygruppen in der Peripherie und Dodecylketten in der Bucht kombiniert werden.

3. (2,11)-Hexa-*peri*-hexabenzocoronenophane

3.1 Motivation und Strategie

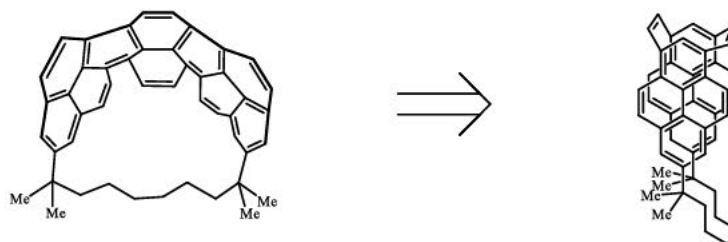
In diesem Kapitel wird ein cyclophanartiger Makrozyklus unter Einbindung einer HBC-Einheit hergestellt. Die Chemie gekrümmter aromatischer Moleküle bietet insbesondere neben außerordentlichen optoelektronischen Eigenschaften eine vielfältige Kombination aus synthetischen Herausforderungen und einer verlockenden Strukturästhetik. Ein einzelnes HBC soll durch eine in *para*-Position installierte aliphatische Brücke gebogen werden, sodass das sonst planare HBC in eine nicht-planare Konformation übergeht.

Ausgedehnte aromatische Moleküle wie das HBC tendieren zu intermolekularen Wechselwirkungen, welche eine schichtförmige Anordnung der Aromaten (π - π -Stapelung) bewirken.¹⁴⁵⁻¹⁴⁷ Die zugrunde liegende Ursache dieses Verhaltens liegt vorwiegend in den Van-der-Waals-Wechselwirkungen, auch als Dispersionskräfte oder London-Kräfte bekannt, welche eine Bildung von Dimeren oder großen Oligomeren begünstigen. Die leicht parallele Verschiebung der aromatischen Scheiben reduziert die elektrostatischen Wechselwirkungen.¹⁴⁸ Es besteht großes Interesse, einzelne HBCs vorliegen zu haben, die nicht aggregieren und somit unter Beibehaltung ihrer individuellen Eigenschaften eine verbesserte Verarbeitbarkeit, erhöhte Löslichkeit und Stabilität aufweisen können. Dabei ist das Ziel homogenere und leistungsfähigere Materialien für optoelektronische Anwendungen zu entwickeln. In dem neuen 2,11-Hexa-*peri*-hexabenzocoronenophan, welches im weiteren Verlauf der Arbeit auch als Monomer oder HBC bezeichnet wird, wird einerseits eine reduzierte π - π -Stapelung erwartet, sowie eine mögliche induzierte Symmetrieveränderung im aromatischen Kern, welche Änderungen in den Energieniveaus hervorrufen kann. Das Synthesekonzept orientiert sich an dem Literaturbeispiel des gürtelartigen Teropyrenophans (2009, *Bodwell*), welches ausgehend von einem ungesättigten Cyclophan durch Aromatisierung hergestellt werden konnte.¹⁴⁹

Zur Herstellung des verbrückten HBCs wird ein Synthesekonzept entwickelt, das zunächst die Ringbildung des nicht-planaren aromatischen HPBs mittels Metathese-Reaktion und anschließend die Planarisierung zum HBC umfasst (Abbildung 44).

3. (2,11)-Hexa-peri-hexabenzocoronenophane

Bekannt aus der Literatur



In dieser Arbeit

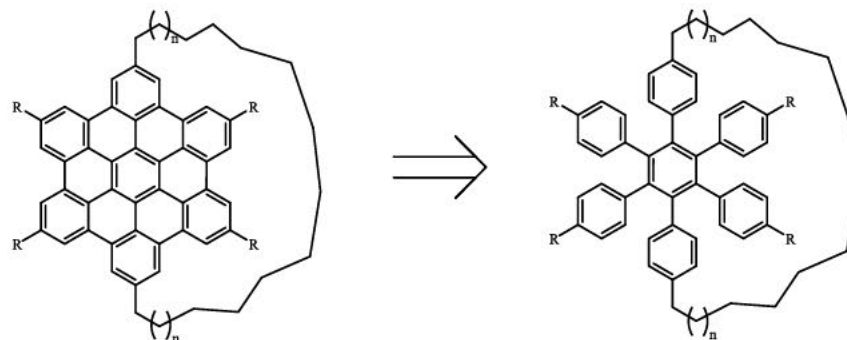


Abbildung 44. Retrosynthese des literaturbekannten 1,1,8,8-Tetramethyl[8](2,11)teropyrenophans¹⁴⁹ und des cyclischen HBCs.

3.2 Syntheseansatz des *tert*-Butyl-Monomers mit C14-Verbrückung

Zunächst wird ein in *para*-Position zweifach Brom-alkyliertes HPB (**3-2**) über eine Palladium-katalysierte *Suzuki*-Kupplung aus dem Diiod-HPB (**3-1**) hergestellt und anschließend in einer Eliminierungsreaktion unter Verwendung von Kalium-*tert*-butanolat in das HPB **3-3** (Ausbeute: 68%) umgewandelt. Die erfolgreiche Eliminierung kann anhand der charakteristischen Signale der endständigen Alkenprotonen im ¹H-NMR-Spektrum und der Massenbestimmung (MALDI-TOF) identifiziert werden. Die insgesamt vier endständigen Protonen der Octenylseitenketten werden im Bereich $\delta = 5,03 - 4,86$ ppm beobachtet. Weiterhin ist das jeweils benachbarte Protonensignal bei einer chemischen Verschiebung von 5,79 ppm erkennbar. In der MALDI-TOF-Analyse wird ein Masse-zu-Ladungsverhältnis von 978,8518 [M]⁺ erhalten und spricht für den Syntheserfolg.

3. (2,11)-Hexa-peri-hexabenzocoronenophane

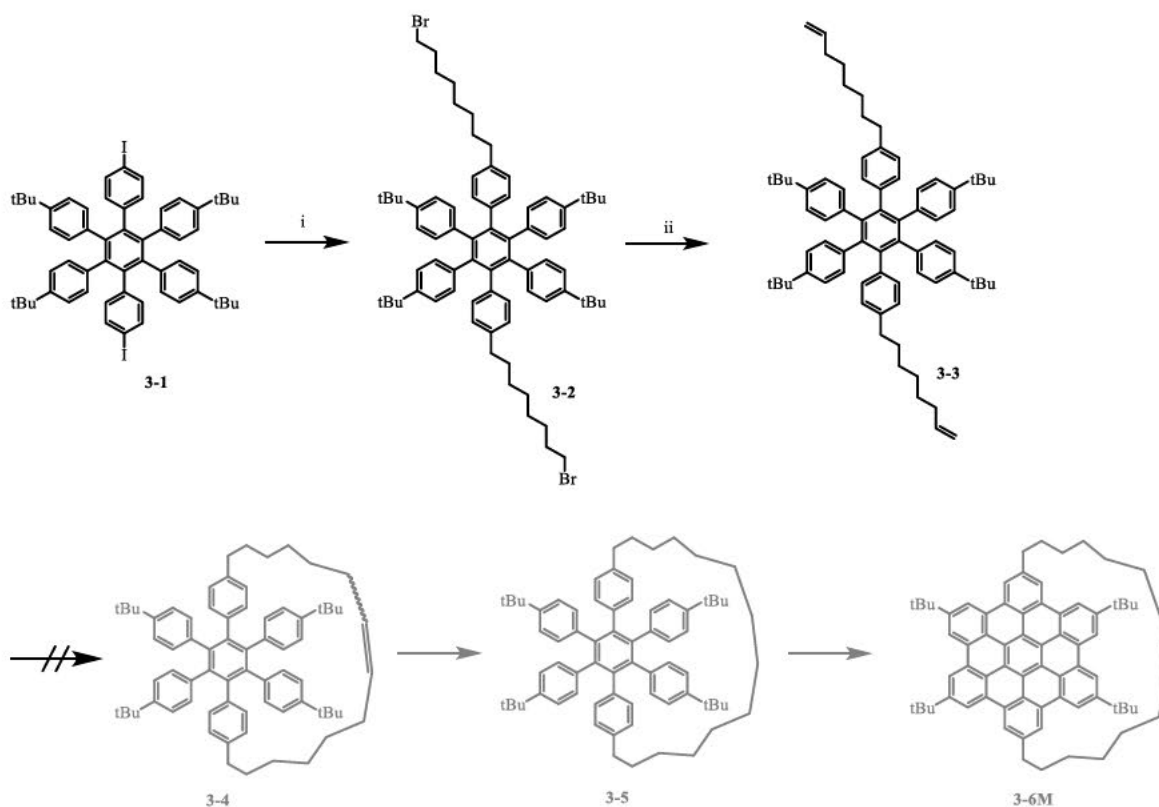


Abbildung 45. Synthesekonzept zur Herstellung des verbrückten HBCs 3-6M: i) 1. 9-BBN, 8-Brom-1-octen; 2. Pd(OAc)₂, SPhos, K₃PO₄, THF/H₂O, 21 h, 80°C, 84%, ii) t-BuOK, THF, 12 h, 0°C – 60°C, 68%

Im anschließenden Verlauf der *Grubbs*-Metathesereaktion werden unterschiedliche Reaktionsbedingungen unter Variation verschiedener Katalysatoren, Temperaturen und Konzentrationen (Tabelle 2) untersucht, um das cyclische Monomer **3-6M** zu erhalten (Abbildung 45). Allerdings erweist sich die Synthese des Monomers in allen Ansätzen als erfolglos, was durch die Massenbestimmung (MALDI-TOF) während und nach der Reaktion bestätigt wird. Trotz der hohen Verdünnung (*Ziegler-Ruggli*) des eliminierten Reaktanden **3-3** kann im Massenspektrum, während und nach der Reaktion, ausschließlich die Bildung des Dimers **3-7** festgestellt werden (Abbildung 46).

3. (2,11)-Hexa-peri-hexabenzocoronenophane

Tabelle 2. Übersicht der Reaktionsbedingungen der Metathese-Reaktion.

	Lösungsmittel	Konz./mM	Katalysator	Ergebnis
1	Toluol, 50°C	0,5	Grubbs-I	Dimer, kein Monomer
2	Toluol, 50°C	0,5	HG-II*	Keine Reaktion
3	Toluol, 50°C	0,4	Grubbs-I	Dimer, kein Monomer
4	Toluol, RT	0,4	Grubbs-I	Dimer, kein Monomer
5	Toluol, 50°C	0,25	Grubbs-I	Dimer, kein Monomer
6	DCM, 45°C	0,4	Grubbs-I	Dimer, kein Monomer
7	DCM, 45°C	0,4	HG-II*	keine Reaktion

*HG-II Hoveyda-Grubbs der 2. Generation

Die Konzentrationen der verdünnten Reaktionslösungen bewegen sich zudem zwischen von 0,5 mM und 0,25 mM und liegen somit unterhalb gängiger Konzentrationen für Metathese-Reaktionen nach *Grubbs*.¹⁵⁰⁻¹⁵² Basierend auf den Ergebnissen, besteht die Annahme, dass tendenziell eher konzentrationsunabhängige Faktoren, wie die voluminöse Gestalt des HBCs und/oder die Positionierung der Alkylketten, eine erfolgreiche Reaktion verhindern. Zusätzlich wird angenommen, dass die Länge der Alkylbrücke von 14 Kohlenstoffatomen zu kurz ist, um die Distanz zwischen den voluminösen HPBs zu überbrücken, und dass die Triebkraft für eine Ringbildung nicht ausreicht, um die erwartete Ringspannung zu überwinden.¹⁵³

Wie zuvor angedeutet, kann die überaus große Flexibilität der linear ausgerichteten Alkylketten einen weiteren Beitrag dazu leisten, dass die Enden der Ketten sich statistisch in alle Raumrichtungen bewegen und somit die Wahrscheinlichkeit auf ein intramolekulares Aufeinandertreffen stark reduzieren. In der Literatur findet man einige Beispiele von intramolekularen *Grubbs*-Metathese-Reaktionen an aromatischen Verbindungen.¹⁵⁰⁻¹⁵² Dabei fällt auf, dass die intramolekulare Reaktion durch begünstigte Bindungswinkel erleichtert stattfinden kann. Die Kettenenden werden beispielsweise durch Konfigurationselemente wie eine *cis*-Doppelbindung zueinander ausgerichtet und reagieren aufgrund der räumlichen Nähe bevorzugt miteinander. Weiterhin können die Alkylketten in *meta*-Stellung positioniert werden, was ebenso aufgrund der Ausrichtung zueinander eine intramolekulare Reaktion begünstigt.¹⁵¹

Aufgrund dieses Erkenntnisstands ist das Konzept der Metathese in Kapitel 3.4 überarbeitet worden.

3. (2,11)-Hexa-*peri*-hexabenzocoronenophane

3.3 Synthese und Charakterisierung von [14.14](2,11)-Hexa-*peri*-hexabenzocoronenophan

Das Dimer [14.14](2,11)-Hexabenzocoronenophan (**3-7**), welches aus der Metathesereaktion hervorgeht, wird weiterhin in einer Palladium-katalysierten Hydrierung mit Wasserstoff zu **3-8** annähernd quantitativ umgesetzt (Abbildung 46).

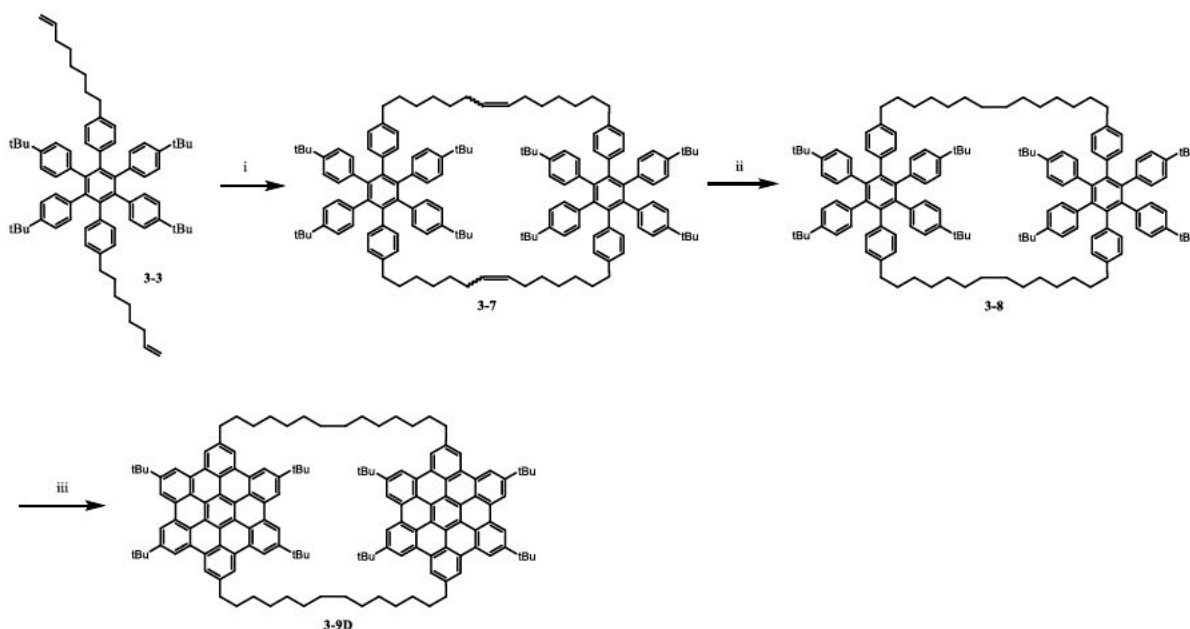


Abbildung 46. Syntheseroute zur Darstellung der Dimerstruktur **3-9D**: i) Grubbs-I, Toluol, 60 h, 50°C, 9%, ii) 1 atm H₂, Pd/C, THF, RT, 12 h, 99%, iii) FeCl₃, CH₂Cl₂/MeNO₂, RT, 4 h, 79%.

Anschließend wird das Produkt **3-8** durch oxidative Cyclodehydrogenierung mit Eisen(III)-chlorid zu **3-9D** planarisiert. Die oxidative Cyclodehydrogenierung von **3-8** muss zweifach durchgeführt werden, da nach der ersten Umsetzung, unabhängig von Reaktionszeit und Äquivalenten an Eisen(III)-chlorid, in allen bisherigen Versuchsdurchführungen nur sechs (6) der 12 Bindungen geschlossen wurden. Das Rohprodukt wird daher nach dem ersten Durchgang mit Methanol gefällt, abfiltriert und gründlich mit Methanol gewaschen. Anschließend wird es ohne weitere Aufreinigung unter denselben Reaktionsbedingungen erneut umgesetzt, sodass **3-9D** (3,1 mg, 79%) erhalten werden kann. Die Molekülstruktur von **3-9D** wird zur Überprüfung einer erfolgreichen Reaktion im MALDI-TOF- und ¹H-NMR-Spektrum untersucht.

3. (2,11)-Hexa-peri-hexabenzocorononophane

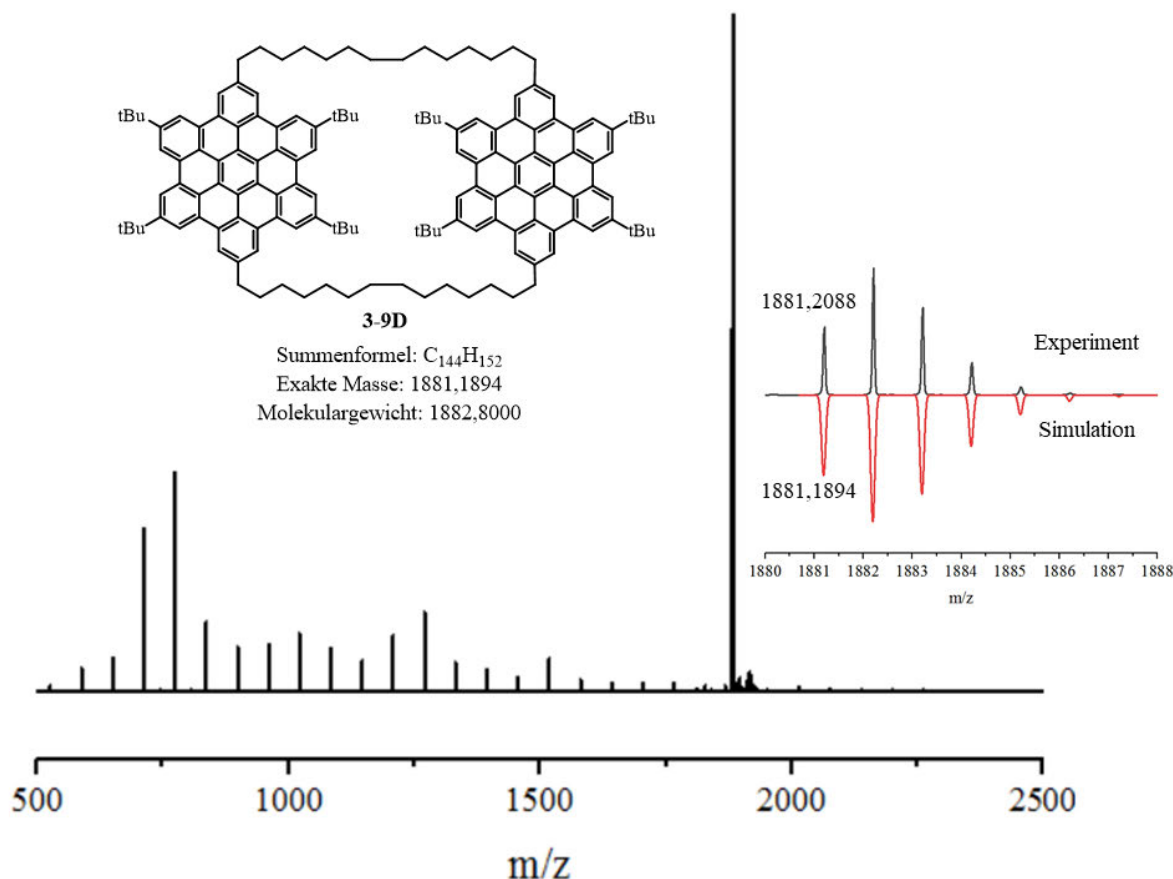


Abbildung 47. MALDI-TOF-Spektrum der dimeren Struktur **3-9D** (Matrix: DCTB, Cluster kommt durch die Kalibrierung mit rotem Phosphor zustande).

Das ¹H-NMR-Spektrum (Abbildung 48) wurde von einer Lösung des Dimers **3-9D** in 1,1,2,2-Tetrachlorethan-d₂ bei Raumtemperatur aufgenommen und zeigt die zu erwartenden Resonanzen der aromatischen und aliphatischen Protonen. Im Bereich $\delta = 8,87 - 8,47$ ppm sind drei Singulets zu sehen, welche den aromatischen Protonen zuzuordnen sind. Die Substanz wurde darüberhinaus bei hoher Temperatur (373 K) gemessen und zeigt keine nennenswerte Verschiebung dieser Signale. Somit lassen sich temperaturabhängigen Abschirmungseffekte (z.B. Aufhebung von π - π -Stacking bei zunehmender Temperatur) in den aromatischen Bereichen ausschließen. Der aliphatische Bereich zeigt mehrere Multipletts im Bereich $\delta = 2,1 - 1,6$ ppm welche in ihrer Integration mit den Methylen-Einheiten der Alkylkette (schwarze Punkte) übereinstimmen. Das Singulett bei $\delta = 1,78$ ppm bestätigt die Anwesenheit der acht *tert*-Butylgruppen an der HBC-Peripherie. Das Singulett bei $\delta = 1,61$ ppm lässt auf Wasserrückstände schließen, welche vermutlich im deuterierten Tetrachlorethan enthalten waren.

3. (2,11)-Hexa-*peri*-hexabenzocoronenophane

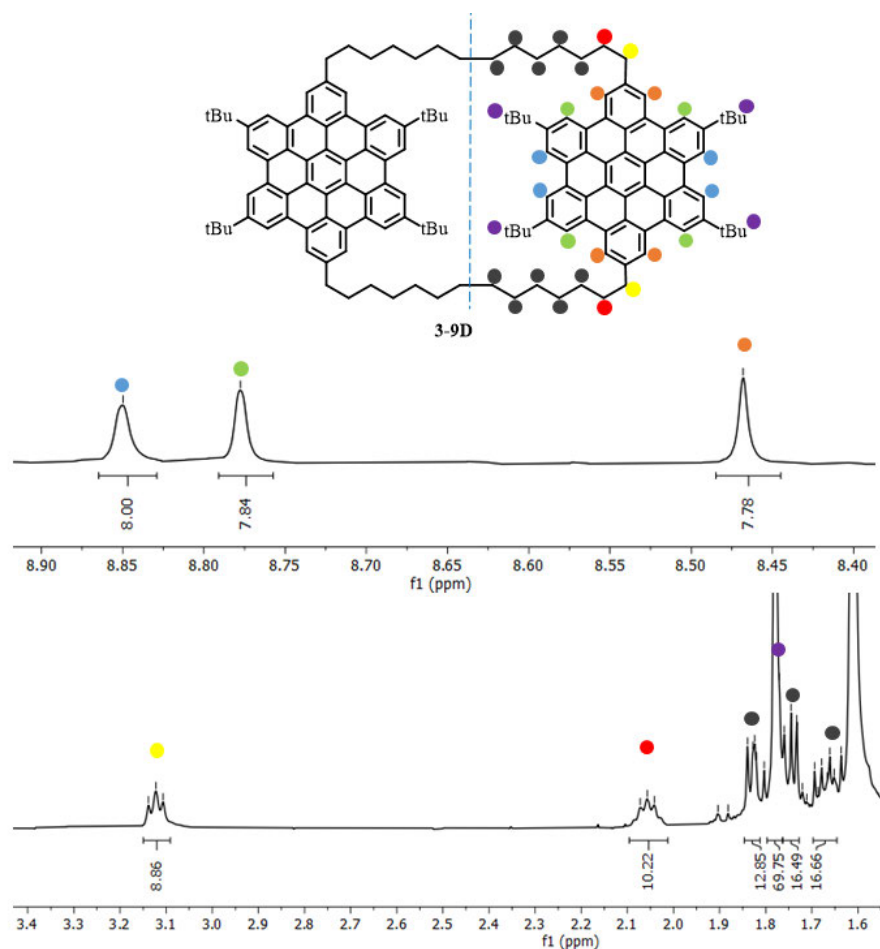


Abbildung 48. ¹H-NMR-Ausschnitte von **3-9D** (293 K, 500 MHz, C₂D₂Cl₄).

3.4 Synthese und Charakterisierung von [20](2,11)-Hexa-*peri*-hexabenzocoronenophan

Unter Verwendung der in Kapitel 3.2 vorgestellten Syntheseroute kann ein neues cyclisches Monomer **3-20M** mit einer um 6 Kohlenstoffatome erweiterten C₂₀-Alkylenbrücke hergestellt werden. Die Verlängerung der Alkylenbrücke und die daraus resultierende Reduktion der Ringspannung soll eine erfolgreiche Olefinierungsreaktion ermöglichen.

Zudem werden anstelle der *tert*-Butylgruppen Dodecylketten gewählt (Abbildung 49) um einheitliche Substituentengruppen zu garantieren, die einen direkten Vergleich zwischen „freien“ und verbrückten CH₂-Gruppen in der ¹H-NMR-Spektroskopie-Analyse zulassen. Der HPB-Vorläufer **3-16** wird ebenso in einer Metathesereaktion unter verschiedenen Reaktionsbedingungen umgesetzt, bis das Monomer **3-17** schließlich massenspektrometrisch nachgewiesen werden kann. Als geeignete Reaktionsbedingungen haben sich Monomerkonzentration von 0,1 – 0,2 mM, eine Temperatur von 65°C und der Einsatz des *Grubbs-I*-Katalysators erwiesen. Aufgrund der hohen Reaktionstemperatur

3. (2,11)-Hexa-peri-hexabenzocoronenophane

wird Toluol als Lösungsmittel verwendet. Da die Stabilität des *Grubbs-I*-Katalysators mit steigender Temperatur abnimmt und dessen Zersetzung beschleunigt wird, muss in regelmäßigen Zeitabständen fortführend Katalysator zugegeben werden.¹⁵⁴ In einer moderaten Ausbeute von 9% kann das cyclische Produkt **3-17** (1,9 mg) erhalten werden. Die geringe Ausbeute des Monomers kann auf unterschiedliche Faktoren zurückgeführt werden. Wie bereits in den verschiedenen Reaktionsansätzen der Olefinmetathese in Kapitel 3.2 beobachtet werden konnte, dominiert während der Cyclisierung mit den längeren Undecenylketten die Entstehung der dimeren Struktur (**3-18**) (25%), welche mittels MALDI-TOF-Analyse und NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden kann.

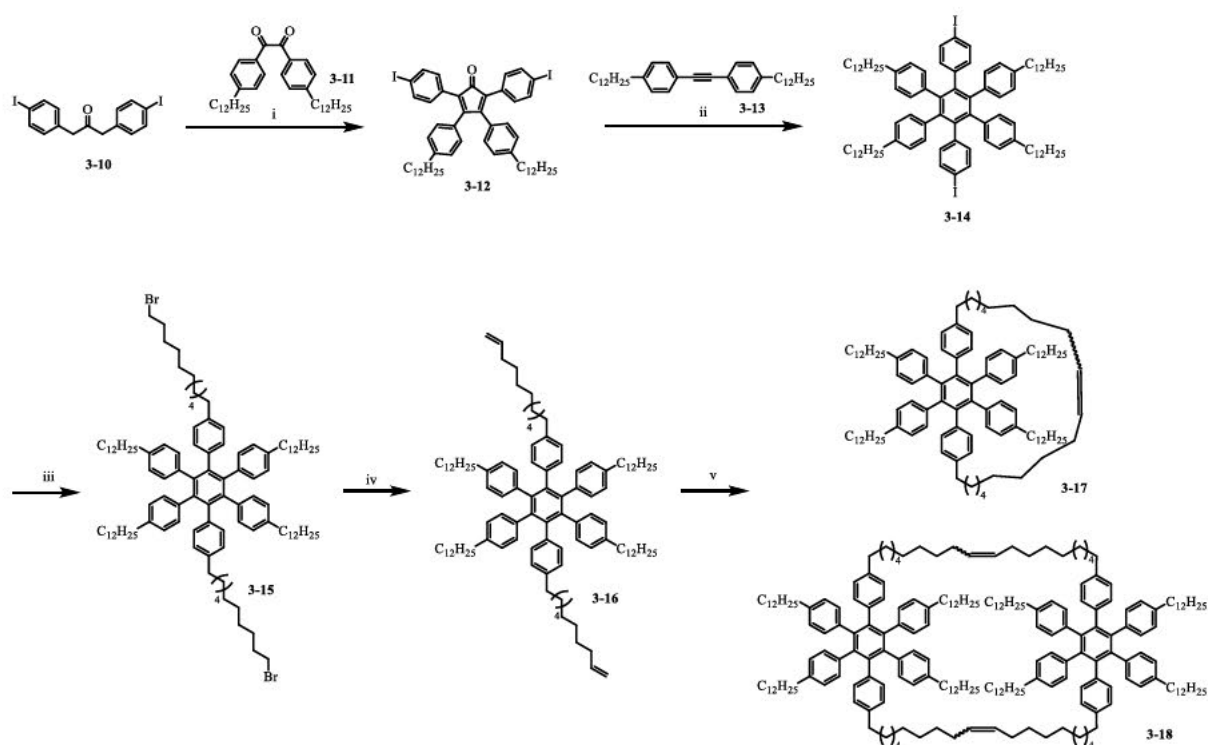


Abbildung 49. Syntheschema zur Darstellung von **3-17** und **3-18**: i) *t*-BuNOH, *t*-BuOH, 85°C, 1h, 47%, ii) Ph₂O, 255°C, 36 h, 71%, iii) 1. 9-BBN, 11-Brom-1-undecen; 2. Pd(OAc)₂, SPhos, K₃PO₄, THF/H₂O, 70°C, 12 h, 65%, iv) *t*-BuOK, THF, 12 h, 60°C, 46%, v) *Grubbs-I*, Toluol, 60 h, 65°C, 9%.

Das Gleichgewicht zwischen der intramolekularen Ringbildung und der intermolekularen Kettenverlängerung (Oligomerisierung) wird über die Monomerkonzentration gesteuert und üblicherweise werden die meisten in der Literatur beschriebenen Cyclisierungsreaktionen unter Bedingungen hoher Verdünnung durchgeführt.¹⁵⁰⁻¹⁵² Die hier eingesetzte äußerst hohe Verdünnung von 0,1 – 0,2 mM sollte demnach eine Oligomerisierungsreaktion gegenüber der intramolekularen Ringbildung erschweren.

Aufgrund der gesteigerten Ringspannung im Monomer und des Gleichgewichts zwischen Ringschluss- und Ringöffnungsmetathese besteht auch die Möglichkeit einer Gleichgewichtsverschiebung hin zur Ringöffnung. Dadurch würde die Ausgangssubstanz mit zwei Decenylketten erhalten werden, welche

3. (2,11)-Hexa-*peri*-hexabenzocoronenophane

in der optional eintretenden Ringschlussreaktion eine weitere Ethyleneinheit abspalten würde. Die Möglichkeit konnte massenspektroskopisch widerlegt werden, wodurch eine Ringöffnungsreaktion ausgeschlossen werden kann.

Zwei entscheidende Faktoren, die eine intramolekulare Cyclisierung erschweren könnten, lassen sich anhand der Molekülstruktur des Ausgangs-HPBs (**3-16**) erläutern. Einerseits könnte das hochmolekulare HPB durch seine voluminöse Gestalt als ein zu großer Abstandhalter zwischen den beiden Undecenylketten fungieren. Zusätzlich sorgt die *para*-Ausrichtung der Alkylketten für den größtmöglichen Abstand der endständigen Olefine zueinander und erschwert dadurch ein Aufeinandertreffen der Reaktionszentren.¹⁵⁵ Eine Möglichkeit, die beiden reagierenden Termini einander näher zu bringen, wäre das Einführen einer *cis*-Doppelbindung oder die *meta*-Positionierung der Alkylketten, wodurch ihre Reaktionsbereitschaft erhöht wird.¹⁵¹ Der Einbau von Sauerstoff- oder Stickstoffatomen oder *sp*²-Kohlenstoff-Zentren kann hierbei ein zusätzliches Werkzeug sein, um transannulare Spannungen im Cyclus zu verringern und gleichzeitig die Wahrscheinlichkeit der Begegnungen zwischen den olefinischen Enden zu erhöhen.^{153, 156}

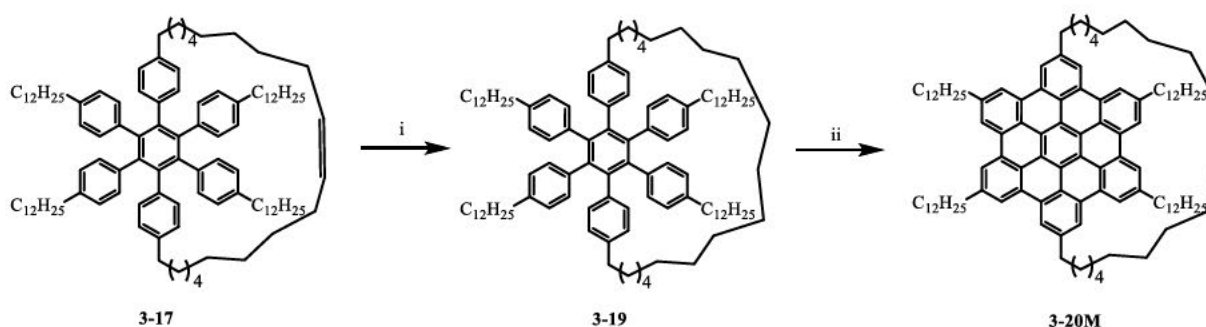


Abbildung 50. Hydrierung und oxidative Cyclodehydrogenierung für die Herstellung von **3-20M**: i) 1 atm H_2 , Pd/C, THF, RT, 4 h, 93%, ii) DDQ, TFOH, CH_2Cl_2 , RT, 3 h, 91%.

Insgesamt lässt sich aus dieser Erörterung schließen, dass die Konformation der reagierenden Kettenenden einen enormen Einfluss auf die Cyclisierungsrate hat und, dass die bestehende Konformation des HPBs **3-16** nicht die optimalen Voraussetzungen für eine intramolekulare Reaktion der Olefine bietet.¹⁵⁵ Das Reaktionsgemisch wird im Anschluss an die Metathesereaktion massenspektroskopisch untersucht, jedoch kann keine eindeutig identifizierbare Trimer- oder Oligomerstruktur nachgewiesen werden. Die Syntheseroute setzt sich mit einer nahezu quantitativ verlaufenden Hydrierung von HPB **3-17** mit Wasserstoff fort und das Monomer **3-19** wird in einer exzellenten Ausbeute von 93% erhalten (Abbildung 50).

Im finalen Schritt wird das HPB **3-19** mit DDQ und Trifluormethansulfonsäure bei Raumtemperatur zu dem gewünschten [20](2,11)-Hexa-*peri*-hexabenzocoronenophan (**3-20M**) erfolgreich planarisiert

3. (2,11)-Hexa-peri-hexabenzocoronenophane

und im Anschluss an die säulenchromatographische Aufreinigung mit Kieselgel in einer Ausbeute von 91% isoliert.

NMR- und MALDI-TOF-Spektroskopie

Das Produkt (**3-20M**) wird hinsichtlich seiner Zusammensetzung und Molekülstruktur durch $^1\text{H-NMR}$ - und MALDI-TOF-Analyse untersucht. Letzteres zeigt ein experimentell bestimmtes Masse-zu-Ladungsverhältnis von 1473,2077 was mit dem theoretischen Wert von $m/z = 1473,1894$ mit einer Abweichung von 12 ppm in exzellenter Übereinstimmung steht (Abbildung 51).

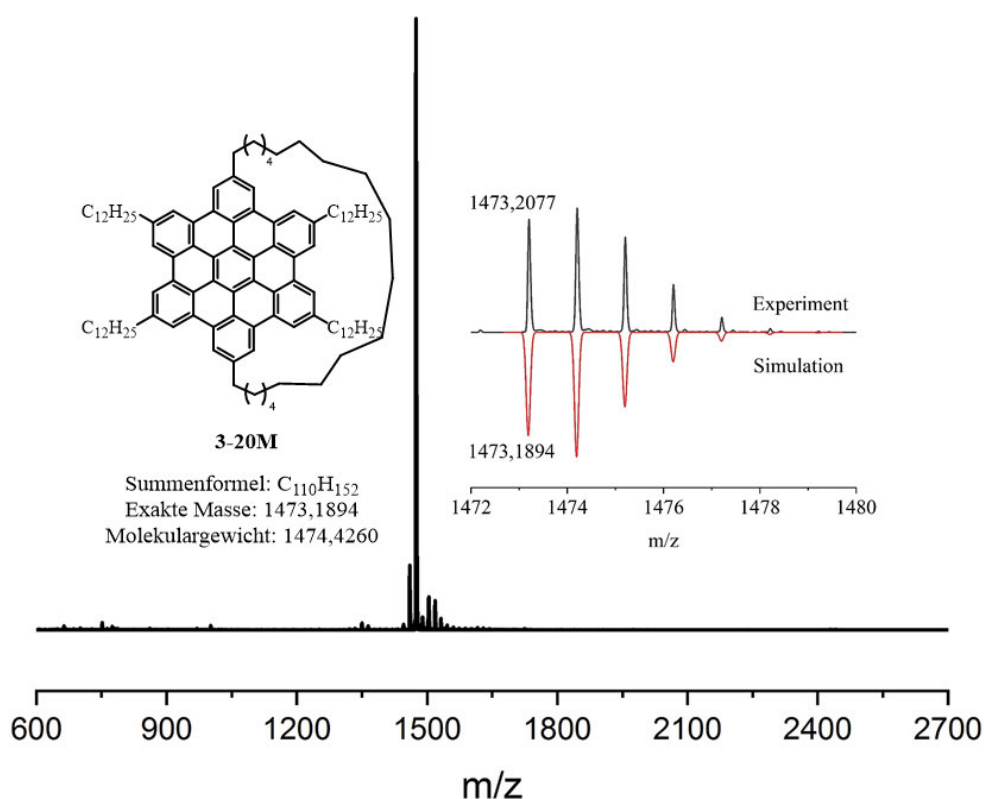


Abbildung 51. MALDI-TOF-MS-Spektrum des [20](2,11)-Hexa-peri-hexabenzocoronenophans in CH_2Cl_2 .

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von HBC **3-20M** (Abbildung 52) zeigt im Bereich $\delta = 8,7 - 8,2$ ppm jeweils ein Multipllett und ein Singulett, welche sich den aromatischen Protonen mit einem Gesamtintegral 12 zuordnen lassen. Das Spektrum zeigt keine hochfeldverschobenen, für HPB typischen Signale, was für eine erfolgreiche Planarisierung von HPB zu HBC spricht. Bei näherer Betrachtung der aromatischen Signale fällt das deutlich hochfeldverschobene aromatische Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 8,35 ppm auf. Diese Beobachtung ist vermutlich auf die Verbrückung des HBCs zurückzuführen und wird oft bei strukturähnlichen Cyclophanen beobachtet.^{150, 157, 158} Die Alkylenbrücke bewirkt eine Ringspannung, durch welche die am Brückenkopf installierten,

3. (2,11)-Hexa-peri-hexabenzocorononophane

aromatischen Protonen (orangene Punkte) leicht aus der Ebene herausragen und somit eine leichte Abschirmung erfahren.

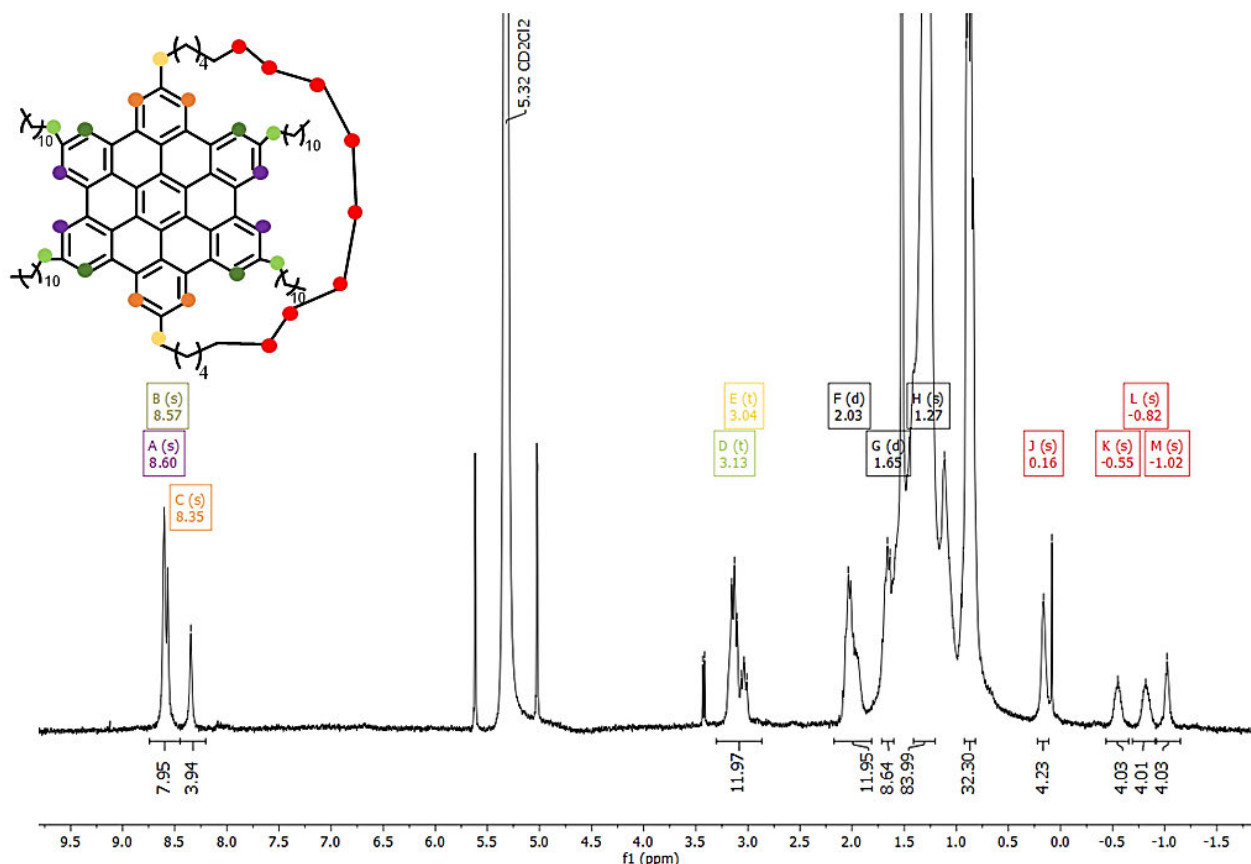


Abbildung 52. ¹H-NMR-Spektrum von HBC 3-20M in (300 MHz, CD₂Cl₂).

Im aliphatischen Bereich deuten insbesondere die vier stark hochfeldverschobenen Multipletts bei $\delta = 0,16, -0,55, -0,82, -1,02$ ppm auf eine erfolgreiche Verbrückung des HBCs hin. Dieser Effekt ist dem durch das ausgedehnte aromatische π -System erzeugten Ringstrom zuzuschreiben, welcher eine starke Abschirmung der mittleren Brückenprotonen (rote Punkte) induziert.^{157, 158} Andererseits heben sich die aliphatischen Signale der vier Methylengruppen im Bereich von $\delta = 3,23 - 2,96$ ppm, welche unmittelbar am HBC gebunden sind, durch eine erkennbare Tieffeldverschiebung von den aliphatischen Signalen der benzyliischen Protonen der Brücke ($\delta = 3,04$ ppm) ab. Dieses Resultat bestätigt, dass die benzyliischen Brückenprotonen eine leichte Abschirmung erfahren und sich dadurch näher am HBC befinden als die benzyliischen Protonen der Dodecylketten. Zusammen mit dem Ergebnis der aromatischen Signale lässt sich eine durch die Alkylbrücke induzierte Ringspannung bestätigen. Die restlichen aliphatischen Protonensignale der vier Dodecylketten stimmen mit den gängigen chemischen Verschiebungen von Aliphaten überein. Die Integration der Multipletts mit einer chemischen Verschiebung im Bereich von 0,88 bis 1,3 ppm zeigen stark erhöhte Werte, welche vermutlich auf Hexanrückstände aus der chromatographischen Aufreinigung zurückzuführen sind,

3. (2,11)-Hexa-peri-hexabenzocoronenophane

welche aufgrund starker apolarer Van-der-Waals-Wechselwirkungen, selbst im Hochvakuum nicht entfernt werden konnten. Für die Identifikation von Hexan in CD_2Cl_2 werden in der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ein Triplett-Signal bei einer chemischen Verschiebung von 0,89 ppm, welches der endständigen Methylgruppe zuzuordnen ist, und ein Multiplett der inneren Methingruppen bei etwa $\delta = 1,27$ ppm gefunden.¹⁵⁹ Diese Werte stimmen gut mit den Signalen des vorliegenden Spektrums in Abbildung 52 überein.

Die aromatische und planare Struktur von HBCs verleiht diesen Molekülen eine hohe Tendenz in Lösung nach einiger Zeit zu aggregieren. Dieses Phänomen lässt sich leicht durch die Bestimmung des hydrodynamischen Radius detektieren. Der Radius wird indirekt über das DOSY-NMR-Verfahren und unter Verwendung der *Stokes-Einstein*-Gleichung, welche nach dem Radius umgestellt werden kann, ermittelt:

$$(4) D = \frac{k_B}{6\pi\eta R_h} T$$

wobei k_B für die Boltzmann Konstante ($1,380 \times 10^{-23}$ J/K), T für die Temperatur in Kelvin, η für die lösungsmittelabhängige Viskosität (CD_2Cl_2 , $4,17 \times 10^{-4}$ Pa·s; $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, $1,77 \times 10^{-3}$ Pa·s bei 25°C) und D für den Diffusionskoeffizienten, welche aus dem DOSY-Spektrum (m^2/s) entnommen werden kann, steht.

Die Selbstdiffusionskonstanten von HBC **3-20M** wurde jeweils in CD_2Cl_2 ($4,59 \times 10^{-10}$ m^2/s) und in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ($1,23 \times 10^{-10}$, $1,20 \times 10^{-10}$ m^2/s) bestimmt, woraus sich die folgenden hydrodynamischen Radien (R_H) berechnen lassen: 1,14, 1,0 und 1,03 nm. Der erste Wert, welcher in CD_2Cl_2 aufgenommen wurde, ist geringfügig höher als die in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ermittelten Werte. Dieses Ergebnis zeigt, dass die erhaltenen Messdaten der hydrodynamischen Radien in verschiedenen chlorierten Lösungsmitteln vergleichbar sind und bestätigt, dass das cyclische HBC **3-20M** in Lösung als einzelnes, unaggregiertes Molekül vorliegt. Die in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ gelöste Probe wurde außerdem anschließend für zwei Wochen aufbewahrt und erneut im DOSY-NMR untersucht. Für den hydrodynamischen Radius wurde schließlich ein Wert von 1,0 nm bestimmt, welcher nach wie vor mit den vorherigen Werten sehr gut übereinstimmt. Dieses Resultat bestätigt, dass nach 14 Tagen keine Aggregation stattgefunden hat und das Monomer noch als einzelnes Molekül in Lösung vorliegt. Bei einer Form der Aggregation, beispielsweise der Bildung eines Dimers, wäre ein deutlich erkennbarer Anstieg des Radius zu sehen.

Im Vergleich mit dem in der Literatur beschriebenen HBC mit sechs Dodecylfunktionalitäten (**1-7a**, Abbildung 53b) lassen sich deutliche Unterschiede im Zusammenhang mit Aggregationsverhalten und Löslichkeit erkennen. $^1\text{H-NMR}$ -Studien von HBCs mit verschiedenen Alkylresten, wie Dodecyl-

3. (2,11)-Hexa-peri-hexabenzocoronenophane

oder verzweigten Alkylketten, belegen stark temperatur- und konzentrationsabhängiges Aggregationsverhalten der HBC-Scheiben.^{160, 161} Dabei konnte die Abnahme der Aggregation der HBC-Kerne bei steigender Temperatur und abnehmender Probenkonzentration beobachtet werden, was sich in einer stetig zunehmenden Entschirmung der Protonen äußerte, welche zuvor durch Aggregation abgeschirmt waren. Im NMR-Spektrum lassen sich dann die resultierenden Tieffeldverschiebungen der Aromaten- und auch benzyliischen Protonensignale erkennen.

Im Vergleich zu HBC **3-20M** zeigt das Dodecyl-substituierte HBC **1-7a** eine deutlich größere Tendenz zur Aggregation. Bei Temperaturen von 60 – 120°C erreichen die aromatischen Signale bei HBC **1-7a** (gemessen in C₂D₂Cl₄) eine maximale Tieffeldverschiebung von 8,4 ppm. Durch eine zusätzlicher Verringerung der Probenkonzentration auf $1,63 \times 10^{-5}$ M kann eine Verschiebung von 8,9 ppm erreicht werden, die dem ermittelten Wert eines einzelnen HBCs (etwa 9,0 ppm) am nächsten kommt.¹⁶⁰ Da die chemische Umgebung der betrachteten Protonen von HBC **1-7a** und HBC **3-20M**, welche entfernt zum Brückenkopf liegen, als gleich angenommen wird, ist eine ähnliche chemische Verschiebung zu erwarten. Die aromatischen Protonensignale von **3-20M** weisen bereits bei Raumtemperatur eine deutlich tiefere Verschiebung 8,6 ppm auf und liegen somit etwa in der Mitte von 8,4 und 8,9 ppm. Schlussfolgernd deutet der Vergleich mit HBC **1-7a** darauf hin, dass bei dem cyclisierten HBC (**3-20M**) die Aggregation bereits bei Raumtemperatur deutlich unterdrückt ist. Allerdings kann eine vollständige Vermeidung der Aggregation, möglicherweise in Form einer Dimerisierung, nicht ausgeschlossen werden.

UV-vis-spektroskopische Untersuchung des cyclischen HBCs

Das cyclische HBC (**3-20M**) wurde weiterhin UV-spektroskopisch auf seine optischen Eigenschaften hin untersucht. Hierfür wurde die Probe in THF gelöst und ein Absorption- und Emissionsspektrum im Bereich von 300 bis 800 nm aufgenommen (Abbildung 53). Beide Spektren zeigen ein nahezu identisches Absorption- und Emissionsprofil zu dem vergleichbaren Hexa-Dodecyl-HBC (**1-7a**).⁸¹

Das Absorptionsprofil von **3-20M** weist die für strukturähnliche HBCs charakteristischen drei Banden mit einem gemeinsamen Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{Max}} \sim 360$ nm auf, welches mit dem HBC **1-7a** sehr gut übereinstimmt.⁸¹ Beide Absorptionsspektren zeigen die für PAKs deklarierte α - und β -Bande. Die bei höheren Wellenlängen auftretende schwache α -Bande ($\lambda \sim 391$ nm) lässt sich dem Übergang vom zweithöchsten besetzten Molekülorbital (HOMO-1) zum niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO) zuordnen. Die sehr intensive β -Bande ($\lambda \sim 360$ nm) entspricht einem Übergang vom höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) zum zweithöchsten unbesetzten Orbital (LUMO+1).⁸¹ Die

3. (2,11)-Hexa-peri-hexabenzocoronenophane

Emission von HBC **3-20M** wurde mit einer Anregungswellenlänge von $\lambda = 350$ nm stimuliert und zeigt ein strukturiertes Bandenmuster, das sich um 500 nm mit einem Peakmaximum bei 485 nm akkumuliert. Insgesamt lässt die große Übereinstimmung des Absorptionsprofils von HBC **3-20M** mit Profilen ähnlicher HBCs den Rückschluss auf eine erfolgreiche Synthese zu.^{162, 163}

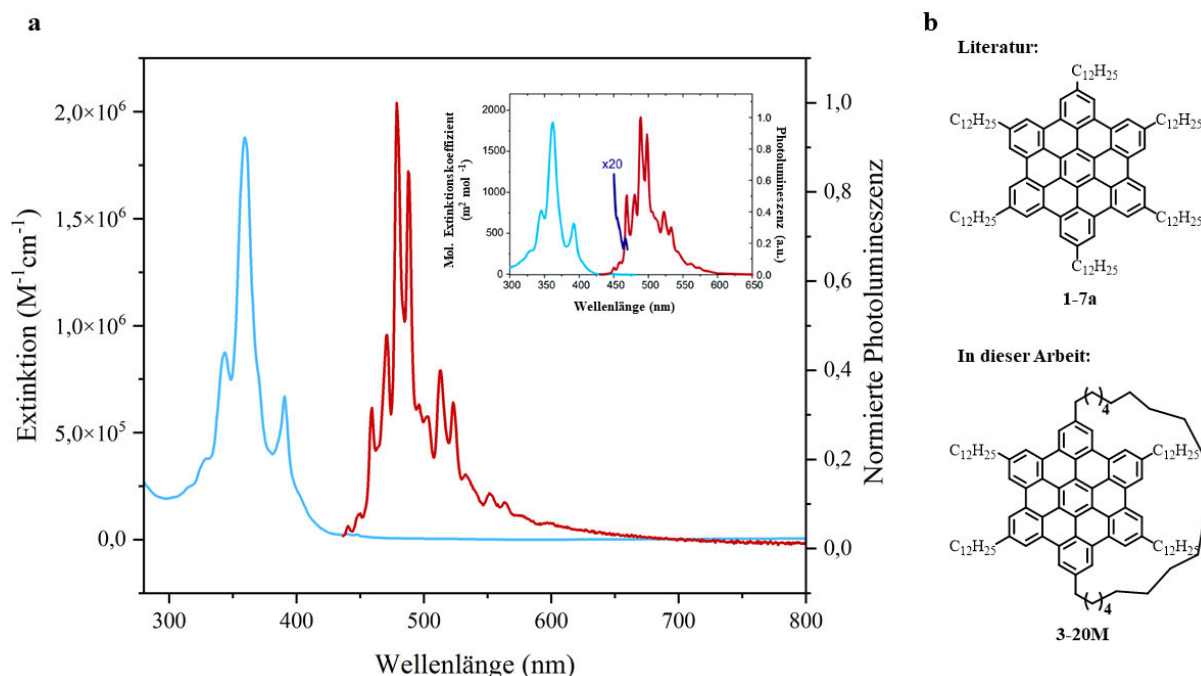


Abbildung 53. a) UV-vis NIR-Absorptions- und Emissionsspektrum von HBC **3-20M** in THF und Vergleichsspektrum des literaturbekannten HBCs **1-7a**,⁸¹ b) Molekülstrukturen der HBCs **1-7a** und **3-20M**.

Durch die in *para*-installierte C_{20} -Verbrückung wäre eine Beugung des aromatischen π -Systems von **3-20M** denkbar, wodurch die photophysikalischen Eigenschaften im Molekül beeinflusst werden würden und sich entsprechend in dem Absorptions- und Emissionsspektrum widerspiegeln würden. Bei dem direkten Vergleich der Photolumineszenzspektren von **3-20M** und dem HBC **1-7a** fällt die fast identische Übereinstimmung der jeweils stark strukturierten Bandenprofile der beiden Moleküle auf (Abbildung 53). Dieses Resultat ist ein Indiz auf eine erhaltene Symmetrie in **3-20M**, wie sie auch in **1-7a** vorliegt. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die C_{20} -Verbrückung keinen oder einen nur sehr geringen Einfluss auf die symmetrieabhängigen elektronischen Eigenschaften des HBCs **3-20M** hat.⁸¹

3. (2,11)-Hexa-*peri*-hexabenzocoronenophane

3.5 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wurde die erfolgreiche Synthese von [20](2,11)-Hexa-*peri*-hexabenzocoronenophan (**3-20M**) und [14.14](2,11)-Hexa-*peri*-hexabenzocoronenophan (**3-9D**) mittels Ruthenium-katalysierter Ringschlussmetathese nach *Grubbs* und anschließender oxidativer Cyclodehydrogenierung präsentiert (Abbildung 54). Die anfänglich ineffiziente Cyclisierung konnte hauptsächlich durch die Voluminösität des HPBs und der ungünstigen Ausrichtung bzw. der kurzen Kettenlänge begründet werden. Während die Octenylketten ausschließlich zur Bildung einer dimeren Struktur (**3-9D**) führten, ermöglichte die Kettenverlängerung von Octenylketten (C8) zu Undecylketten (C11) die Synthese des C20-verbrückten Monomers **3-20M**. Die in der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie beobachteten chemischen Verschiebungen sprechen für das Vorhandensein einer Ringspannung und einer induzierten Biegung der benzylichen Brückenkopfatome in **3-20M**.

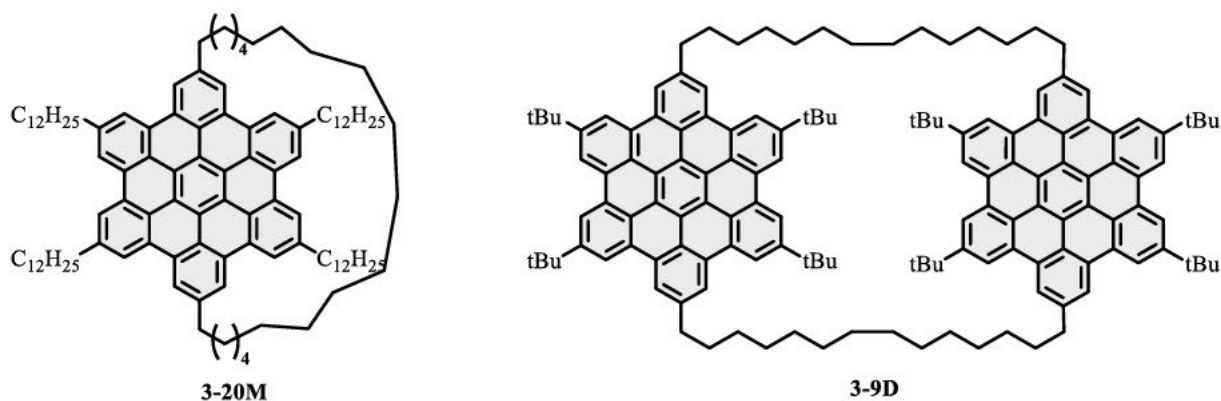


Abbildung 54. Übersicht der Zielstrukturen.

Die NMR-Studien demonstrierten, dass eine Alkylenverbrückung das π - π -Stacking der HBC-Scheiben in Lösung deutlich unterdrückt. Die Aggregationseffekte, wie die Bildung von HBC-Stapeln, die bei vergleichbaren HBCs nur bei einer sehr geringen Probenkonzentration und hohen Temperaturen vermieden werden können, ist bei HBC **3-20M** bereits bei Raumtemperatur auszuschließen.^{162, 163}

Zukünftige Weiterentwicklungen cyclischer HBCs könnten insbesondere im Bereich der Wirt-Gast-Chemie erfolgen, wobei kleine aromatische Gastmoleküle mit elektronenspendenden oder -ziehenden Eigenschaften in Form eines Donor-Akzeptor-Systems mit dem HBC interagieren. Diese Anwendung wäre wiederum für die Entwicklung der organischen Solarzellen oder auch OLEDs auf Basis von Kohlenstoffmaterialien interessant.

4. Magnetische GNRs für die Spintronik

4.1 Motivation und Strategie

Magnetische GNRs definieren sich durch lokalisierte Spinzustände im Kantenbereich, was sie zu potenziellen Kandidaten für kohlenstoffbasierte Spintronik und *Qubits* macht^{164, 165}, die den Weg für die Realisierung von Hochgeschwindigkeits-Spinlogikbausteinen mit geringem Stromverbrauch für die Datenspeicherung und Informationsverarbeitung ebnet.^{166, 167} Die damit verbundene elektronische Instabilität kann durch das Einsetzen der magnetischen Ordnung, die durch die Elektron-Elektron-Wechselwirkungen angetrieben wird, gelindert werden und eine Bandlücke entsteht.^{40, 66} Die sogenannten Kantenzustände (engl.: *edge states*) bilden sich bei ZGNRs ab einer Breite von ≤ 3 nm und äußern sich in Form einer antiferromagnetischen Spinausrichtung zwischen den Kanten des GNRs, wohingegen entlang der Kanten eine ferromagnetische Ordnung besteht.^{40, 168}

In der vorliegenden Studie ist das Ziel, diese Kantenzustände an stabilen *cove*-Typ-GNRs durch spintragende Metalloporphyrine zu erzeugen. In diesem Zusammenhang soll untersucht werden, ob die spin-polarisierten Kantenzustände der GNRs durch die kovalent gebundenen Metallkomplexe induziert werden können und ob eine Interaktion mit den ungepaarten Spins der Metallionen vorliegt.

Für dieses Vorhaben muss zunächst ein 4CGNR mit Halogen-Funktionalitäten, die für die Post-Modifikation zur Verfügung stehen, in einem *Bottom-up*-Verfahren hergestellt werden. Anschließend wird dieses GNR durch eine Palladium-katalysierte Kreuzkupplungsreaktion unter *Suzuki*- und *Sonogashira*-Reaktionsbedingungen mit den ausgewählten molekularen Spinträgern kovalent modifiziert (Abbildung 55).

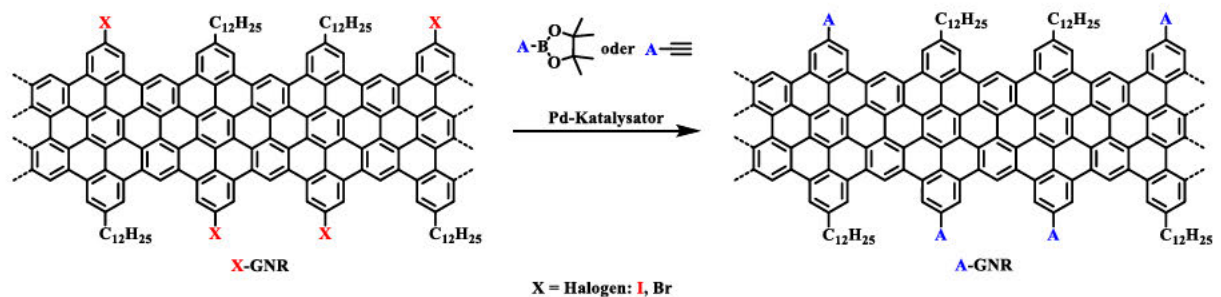


Abbildung 55. Synthesestrategie der Post-Funktionalisierung von GNRs.

Im Vergleich zu dem NIT-GNR wird die Substitution von Brom durch Iod als Abgangsgruppe vorgeschlagen, da Iod aufgrund seiner leichteren Polarisierbarkeit die Reaktionsgeschwindigkeit des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts im Kreuzkupplungsprozess, nämlich der oxidativen Addition, beschleunigen kann.¹⁶⁹

4. Magnetische GNRs für die Spintronik

Bisher gibt es nur wenige synthetische Ansätze zu Metallkoordinationskomplexen, welche kovalent an große π -konjugierte Nanostrukturen gebunden sind oder, wie im Beispiel von Porphyrin-Lanthanid-Arrays, in diese integriert sind.¹¹⁶ Daher besteht in dem noch jungen Forschungsgebiet ein enormes Interesse, das Potential der magnetischen Eigenschaften von Graphenmaterialien voll auszuschöpfen.

Als Paramagneten eignen sich insbesondere $3d$ -, $4d$ - und $5d$ - Übergangsmetallionen, sowie die Gruppe der $4f$ -Seltenerdmetallionen, da diese in ihrer Elektronenkonfiguration meist über mehrere ungepaarte Elektronen verfügen, welche zu einem hohen Gesamtspin führen und somit zu stärkeren magnetischen Momenten beitragen können.^{104, 170} In der vorliegenden Arbeit werden die paramagnetischen $3d$ -Kupfer (Cu^{II})-ionen, sowie $4f$ -Terbium (Tb^{III})- und $4f$ -Gadolinium (Gd^{III})-ionen gewählt und zunächst mit Porphyrin-Liganden komplexiert, da diese als ideale Stabilisierungspartner dienen und ihre Anwendbarkeit im Bereich der molekularen Spintronik, insbesondere durch die Identifizierung von Austauschwechselwirkungen und Spinkommunikation in stark delokalisierten Strukturen, bereits umfassend erforscht wurde (Abbildung 56).^{116, 171-174}

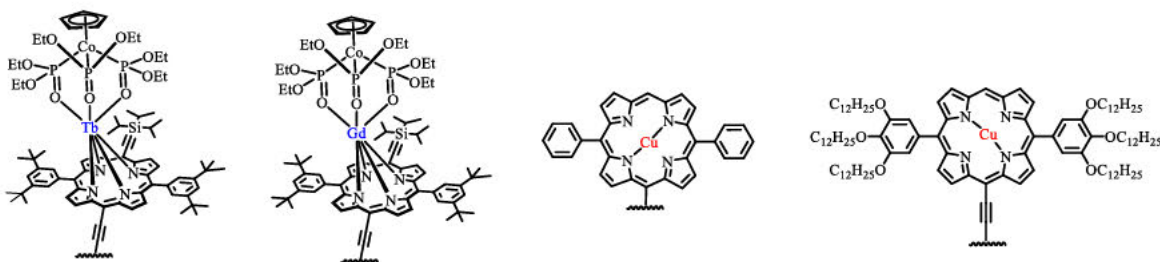


Abbildung 56. Übersicht der Metall-Porphyrin-Komplexe.

Für die Lanthanid-Komplexverbindungen wird zusätzlich der dreibeinige Kläui-Ligand $[\text{CpCo}[\text{P}(\text{O})(=\text{OEt})_2]_3]^-$ (Cp = Cyclopentadienyl) (Abbildung 56) als redoxstabile „Schutzkappe“ der Porphyrine eingesetzt.^{175, 176} Diese anionische Kappe ist ein wichtiger Teil des Moleküldesigns, da sie zu neutralen Komplexen führt, die in unpolaren organischen Lösungsmitteln löslich, kinetisch stabil und durch Chromatographie auf Siliziumdioxid leicht aufzureinigen sind.^{175, 177}

In der Literatur werden innerhalb der Gruppe der Lanthanide insbesondere das Terbium(III)-ion vielversprechende Eigenschaften für den Einsatz im Bereich des Einzelmolekülmagnetismus beschrieben. Bei Messungen der magnetischen Wechselstrom-Suszeptibilität zeigt Terbium eine temperatur- und frequenzabhängige Relaxation, die derjenigen ähnelt, die bei Übergangsmetall-Einzelmolekülmagneten beobachtet wurde.¹⁰⁹ Diese Eigenschaften, welche Aussagen über die Anisotropiebarrieren und das Relaxationsverhalten ermöglichen, sollen in Verbindung mit GNRs untersucht werden, um ein tieferes Verständnis der magnetischen und elektronischen Wechselwirkungen in den funktionalisierten Nanostrukturen zu erlangen. Darüber hinaus weisen

4. Magnetische GNRs für die Spintronik

Terbium-Komplexe im Vergleich zu Übergangsmetall-Komplexen längere Relaxationszeiten auf, die über einen erweiterten Temperaturbereich gemessen werden können und stellen daher den optimalen magnetischen Spininjektor für GNRs dar.¹¹⁰

Die neuartigen GNRs sollen abschließend hinsichtlich ihrer Magnetisierbarkeit untersucht werden. Bei hinreichender Konjugation zwischen dem Paramagneten und dem GNR wird Spininjektion in das GNR erwartet, welche mittels ESR-Spektroskopie nachgewiesen werden kann. Die dynamischen magnetischen Eigenschaften, wie das Relaxationsverhalten werden mit Hilfe von SQUID (engl.: *superconducting quantum interference device*)- Techniken evaluiert.

4.2 Synthesekonzept und Charakterisierung des Iod-funktionalisierten GNRs

Die Herstellung des Iod-funktionalisierten GNRs (**4-5**), welches in dieser Arbeit als Iod-GNR (I-GNR) bezeichnet wird, erfolgt gemäß Literatur in Analogie zur etablierten Synthesemethode des Brom-funktionalisierten GNRs.⁶² Die Synthese des Monomers (**4-3**) erfolgt in einem dreistufigen Herstellprozess, der mit einer einseitigen Alkylierung von Diiodphenylacetone (**3-10**) in einer Palladium-katalysierten Kreuzkupplungsreaktion nach *Suzuki* beginnt (Abbildung 57). Die Reaktion wird bei 40°C durchgeführt, wobei das zuvor hergestellte Alkylboran über einen Zeitraum von 30 Minuten zu einer stark verdünnten Lösung des Diiodacetons (**3-10**) zugetropft wird.

4. Magnetische GNRs für die Spintronik

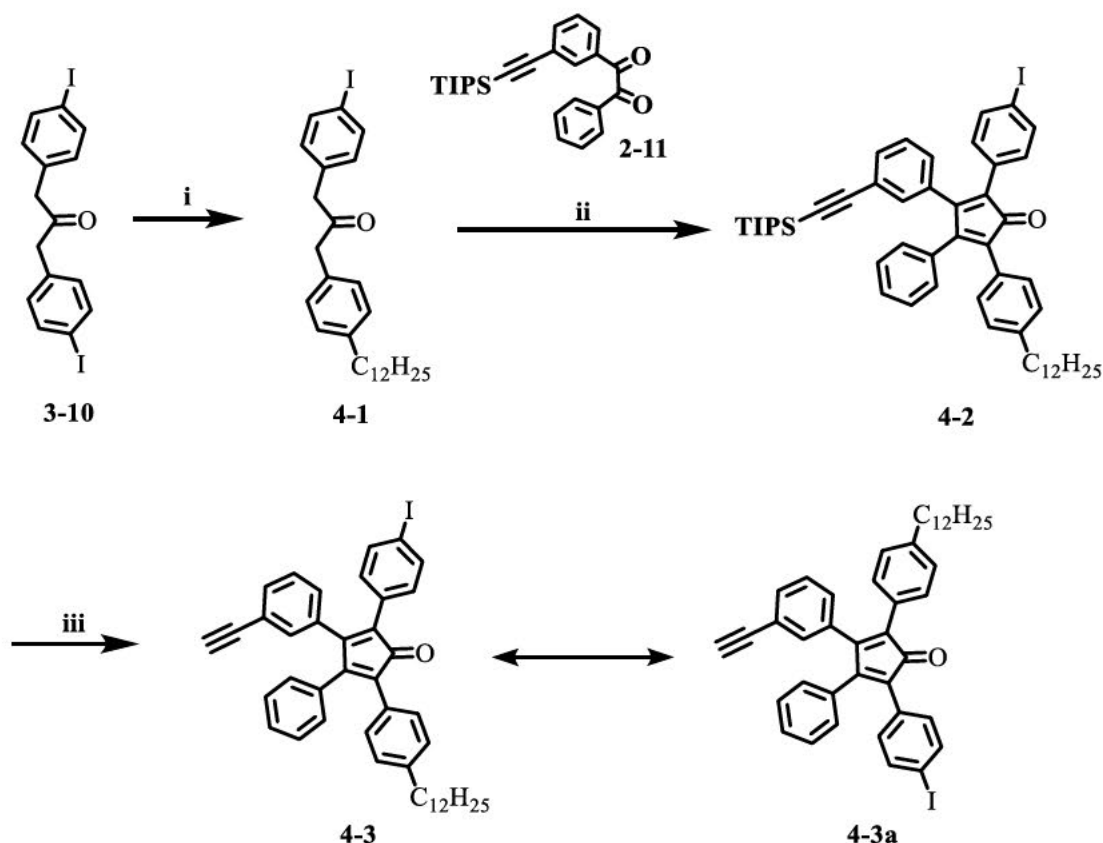


Abbildung 57. Syntheschema für die Herstellung des Monomers 4-3: i) 1. 9-BBN, 1-Dodecen; 2. Pd(OAc)₂, SPhos, K₃PO₄, THF/H₂O, 21 h, 40°C, 14%, ii) NBu₄OH, t-BuOH, 80°C, 40 min, 79%, iii) TBAF, CH₂Cl₂, RT, 20 min, 67%.

Schließlich wird das monoalkylierte Aceton (**4-1**) in einer Ausbeute von 14% aus einer statistischen Mischung isoliert, die auch das unreaktierte Ausgangsmaterial und das zweifach-alkylierte Aceton enthält. Die erschwerte chromatographische Aufreinigung liefert neben der reinen Fraktion von **4-1** auch Fraktionen bestehend aus den Produkten **4-1** und dem zweifach-alkylierten Acetonderivat. Diese Mischfraktion wird in einem separaten Schritt umgesetzt und im Anschluss an die *Knoevenagel*-Kondensation aufgereinigt. Die gesteigerte Polarität der Cyclopentadienone erleichtert im Vergleich zu den weniger polaren Aceton-derivaten die chromatographische Trennung von strukturähnlichen Cyclopentadienonen.

In der darauffolgenden *Knoevenagel*-Kondensation zwischen dem Aceton (**4-1**) und dem Benzil (**2-11**) wird das TIPS-geschützte Cyclopentadienon (**4-2**) in einer Ausbeute von 79% erhalten. Durch die Verwendung von Tetrabutylammoniumfluorid zur Abspaltung der TIPS-Schutzgruppe kann es zu dem gewünschten Monomer (**4-3**) in einer Ausbeute von 67% umgesetzt werden. Der Syntheserfolg von Monomer **4-3** kann im ¹H-NMR-Spektrum durch das Auftreten des charakteristischen Singulett des endständigen Ethinylprotons mit einer chemischen Verschiebung von 3,05 ppm (Abbildung 58) bestätigt werden. Die relative Signalintensität des doppelten Singulett ergibt 1 und ist durch das

4. Magnetische GNRs für die Spintronik

Vorliegen eines Isomergemischs aus den zwei möglichen Cyclopentadienon-Strukturen **4-3** und **4-3a** erklärbar (Abbildung 57).

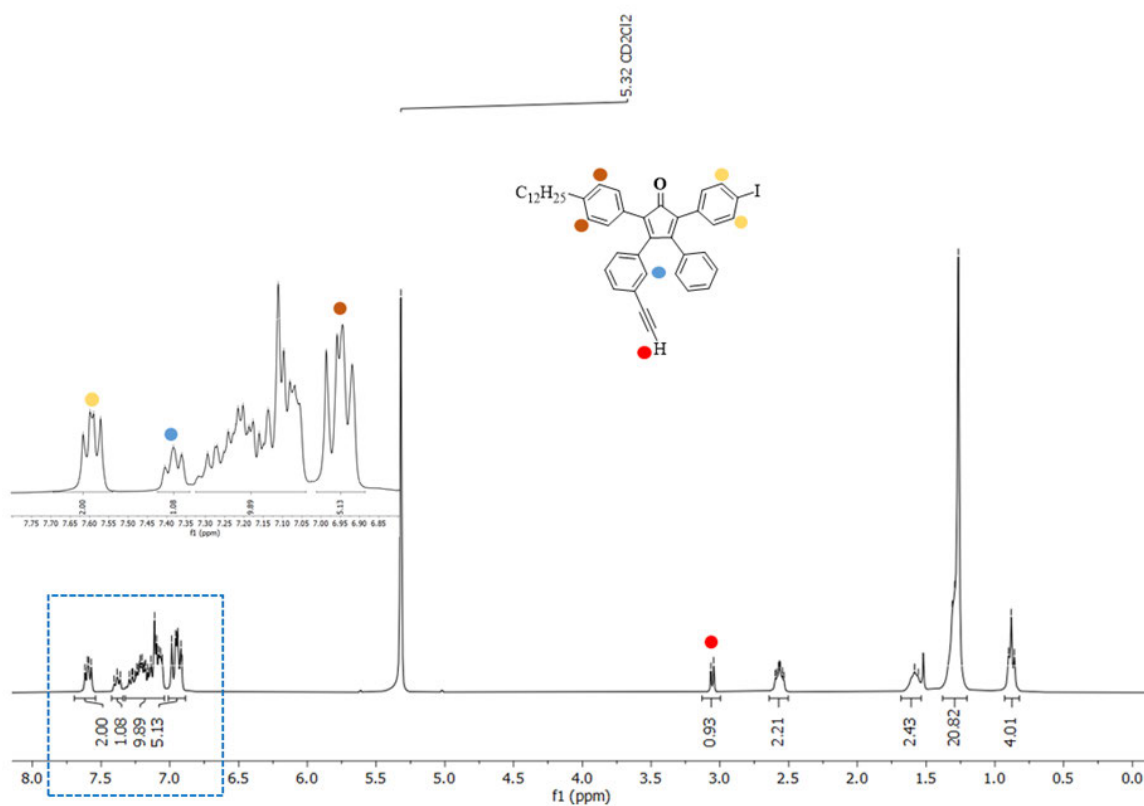


Abbildung 58. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Cyclopentadion **4-3** (300MHz, CD_2Cl_2).

Zusätzlich kann die Struktur von **4-3** aus der Massenfnebestimmung mit einem Masse-zu-Ladungsverhältnis von 702,2361, welches sehr gut mit dem simulierten Wert von 702,2359 für $\text{C}_{43}\text{H}_{43}\text{OI}$ übereinstimmt, bestätigt werden (Abbildung 59).

4. Magnetische GNRs für die Spintronik

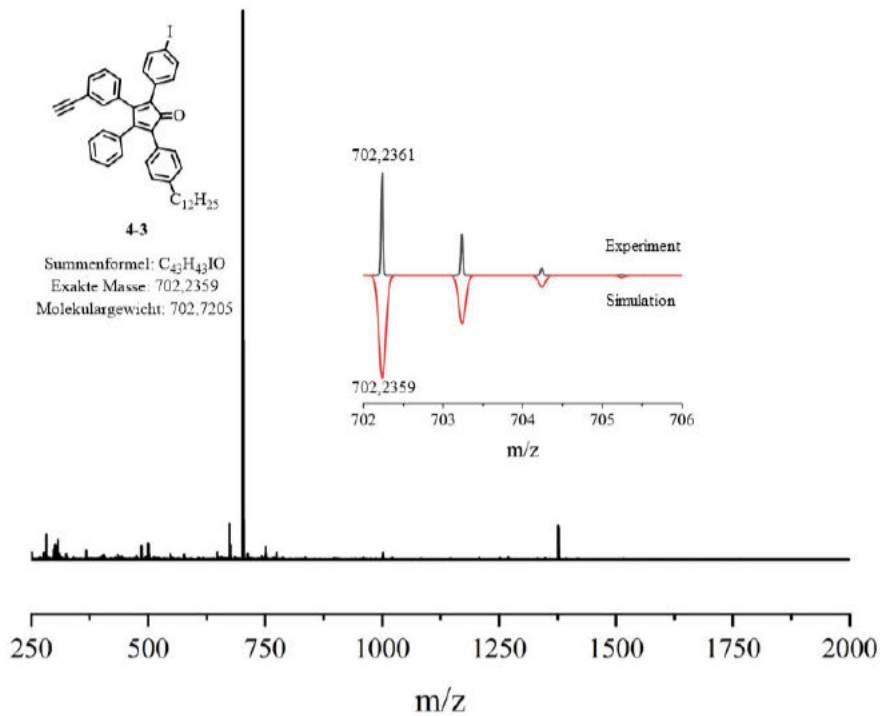


Abbildung 59. MALDI-TOF-MS-Spektrum von Cyclopentadienon 4-3 (Matrix: TCNQ).

AB-Typ-Diels-Alder-Polymerisation und Cyclodehydrogenierung

Der zuvor erhaltene AB-Monomerbaustein (**4-3**) wird in einer *Diels-Alder*-Cycloaddition zu dem entsprechenden Polyphenylen (**I-PP, 4-4**) umgesetzt (Abbildung 60).

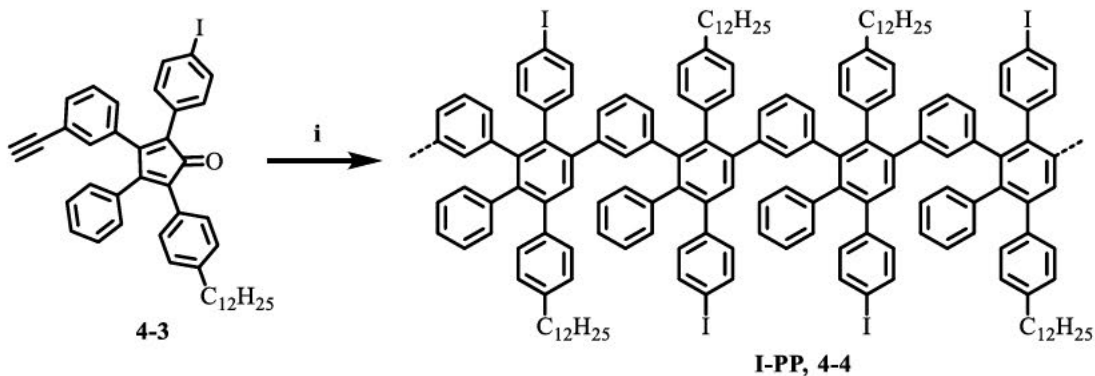


Abbildung 60. Darstellung des Polyphenylens 4-4: i) Ph_2O , 48 h, 250 – 270°C, 71%.

Hierfür wird das Cyclopentadienon (**4-3**) in Diphenylether bei 250 – 270°C über 48 Stunden zum Polyphenylen (**I-PP, 4-4**) polymerisiert (Abbildung 60).

Für eine erste Reaktionüberprüfung wird das erhaltene Polyphenylen (**I-PP, 4-4**) zunächst über die analytische GPC untersucht. Das erhaltene GPC-Profil zeigt einen kleinen Peak bei ~ 28 min neben

4. Magnetische GNRs für die Spintronik

dem Hauptpeak bei $\sim 17 - 24$ min. Wie bereits bei den zuvor diskutierten Polyphenylensynthesen sind auch bei der Polymerisation von Monomer **4-3** Oligomere entstanden, welche nicht weiter reagiert haben. Der zusätzliche Peak bei ~ 33 min, welcher jeweils in beiden GPC-Profilen erscheint, ist dem Injektionspeak zuzuordnen. Bei der GPC-Analyse wird ein mittleres Molekulargewicht (M_w) von $148\,000 - 342\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, ein zahlenmittleres Molekulargewicht (M_n) von $20\,000 - 26\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ und ein PDI von $13,3 - 7,6$ ermittelt. Im Anschluss wird das Polymer präparativ mit Hilfe von *recycling*-GPC aufgereinigt und von den Oligomeren befreit. Das Polyphenylen (**I-PP**, **4-4**) wird mit einem mittleren Molekulargewicht (M_w) von $175\,000 - 407\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, einem zahlenmittleren Molekulargewicht (M_n) von $84\,000 - 156\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ und einem PDI von $2,1 - 2,6$ in einer Ausbeute von 71% (102 mg) erhalten (Abbildung 61 rechts).

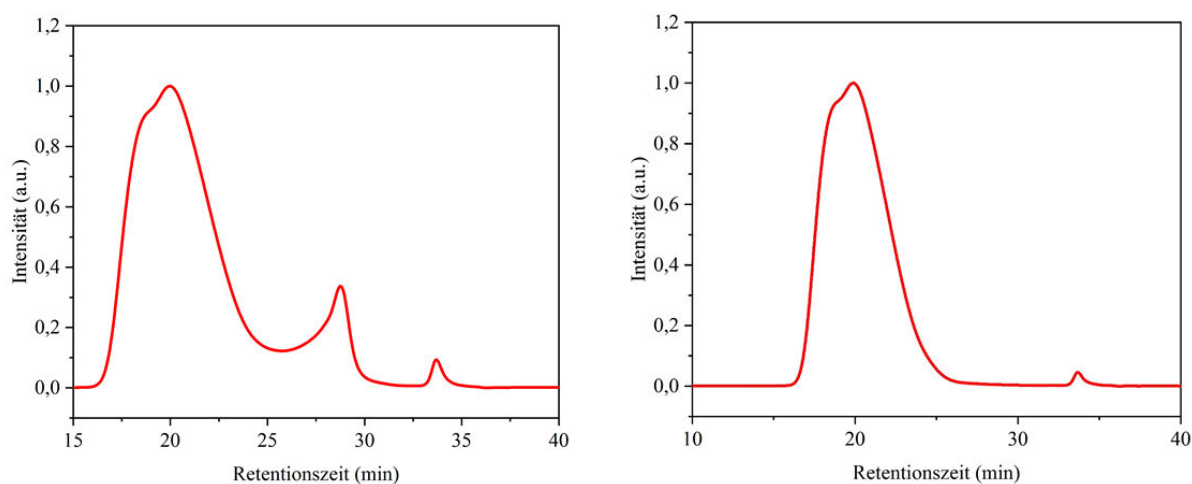


Abbildung 61. GPC-Profil des Iod-funktionalisierten Polyphenylens **4-4** vor (a) und nach (b) der Fraktionierung (Eluent: THF; 1 mL/min).

Ein weiteres Indiz für die erfolgreiche Darstellung des Polyphenylens (**I-PP**, **4-4**) ergibt sich aus der Massenanalyse im linearen Modus. Diese Analyse zeigt ein gleichmäßiges Peak-Muster mit Abständen von $\Delta 676$ die einer wiederkehrenden Einheit im Polymer (berechnete Masse $m/z = 674,2$) zugeordnet werden können (Abbildung 62). Insgesamt lässt sich in dem MALDI-TOF-Spektrum von **4-4** (Abbildung 62) ein Masse-zu-Ladungsverhältnis von bis zu 7420 deutlich erkennen, was einer Gesamtlänge von 11 Wiederholungseinheiten im Polymer entspricht. Dies ist jedoch voraussichtlich nicht der höchste vorhandene Massenwert, insbesondere unter Berücksichtigung der Limitationen von MALDI-TOF-MS in Bezug auf die Charakterisierung hochmolekularer Polymere mit einer breiten Molekulargewichtsverteilung.^{178, 179}

4. Magnetische GNRs für die Spintronik

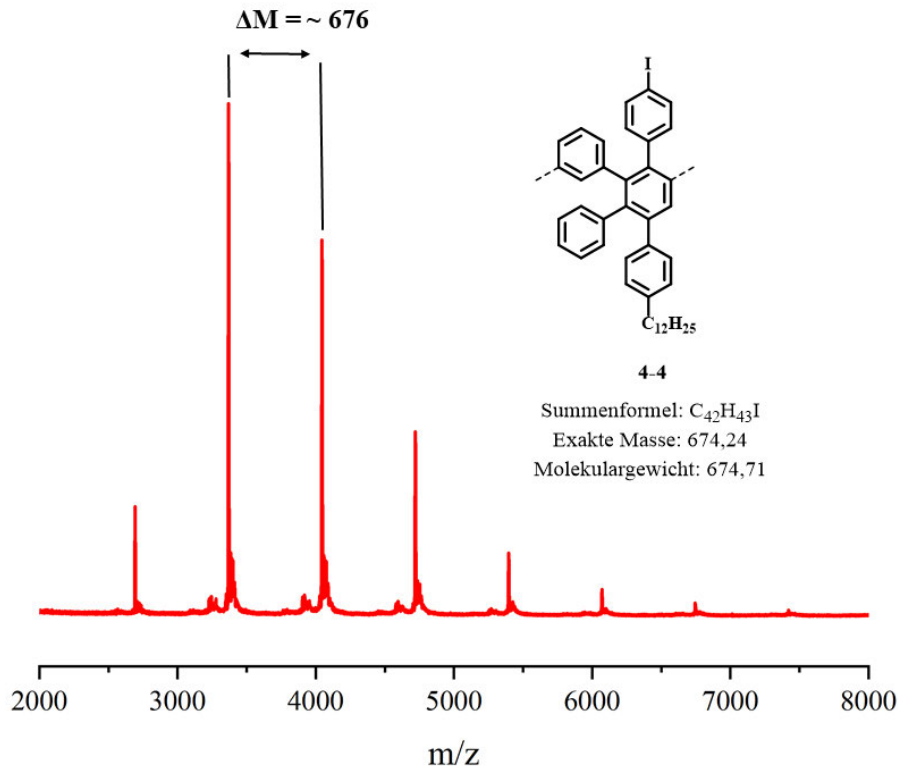


Abbildung 62. MALDI-TOF-MS-Spektrum von PP-I, **4-4** (Linear-Modus, Matrix: DCTB).

Der finale Schritt der Syntheseroute, die oxidative Cyclodehydrogenierung, wird bei Raumtemperatur in unstabiliertem Dichlormethan mit Eisen(III)-chlorid durchgeführt, wodurch das GNR (**4-5**) gewonnen wird (Abbildung 63). Mit Hilfe verschiedener Lösungsmittel wird das GNR (**4-5**) aufgereinigt, wozu das GNR zunächst in THF suspendiert, dann unter Ultraschall behandelt, abfiltriert und zuletzt mit THF, Wasser und Methanol gewaschen wird. Dieser Vorgang wird mehrfach wiederholt, um sicherzustellen, dass Polymerrückstände sowie Eisen(III)- oder Eisen(II)-chlorid effektiv aus der Probe entfernt worden sind. Das erfolgreiche Eliminieren von organischen Rückständen kann mittels UV-Detektion auf einer Dünnschichtchromatographie-Platte durchgeführt werden. Falls dabei anorganische Rückstände nicht effizient entfernt werden, könnten diese in der darauffolgenden analytischen Untersuchung des GNRs identifiziert werden. Das I-GNR (**4-5**) wird in Form eines dunkelvioletten Feststoffs (19 mg, 94%) gewonnen.

4. Magnetische GNRs für die Spintronik

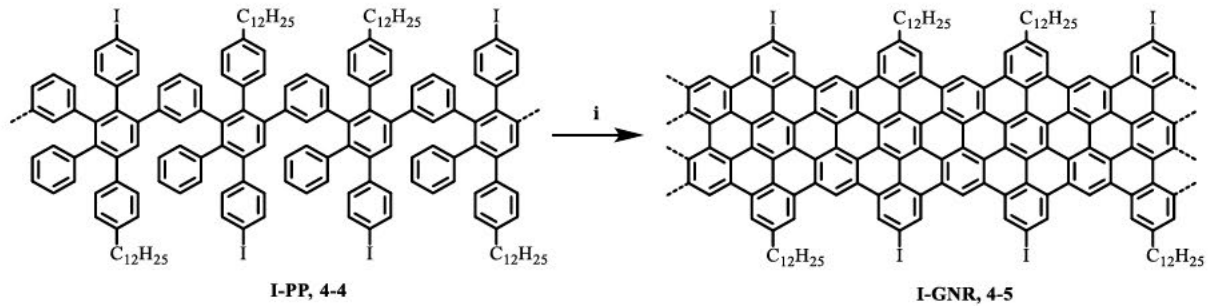


Abbildung 63. Oxidative Cyclodehydrogenierung zur Darstellung von 4-5: i) FeCl_3 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeNO}_2$, 42 h, RT, 94%.

Eine Kombination aus UV-vis-, FT-IR- und Ramanspektroskopie bestätigt die erfolgreiche Planarisierung zu I-GNR (4-5). Das UV-vis-Spektrum wurde von einer GNR-Suspension in THF aufgenommen und zeigt ein Absorptionsmaximum bei 543 nm, zusammen mit einer Schulter bei ~ 510 nm (Abbildung 64a). Diese für GNR typische Bandenstruktur, zusammen mit dem Absorptionsmaximum, bestätigt eine erfolgreiche Planarisierung.^{52, 62, 118}

Im Ramanspektrum sind die für *cove*-Typ-GNRs erwarteten D- und G-Schwingungen bei jeweils 1326 und 1608 cm^{-1} sowie die zugehörigen Banden zweiter Ordnung 2D, 2D+G und 2G bei 2662, 2876, 2939 und 3213 cm^{-1} zu sehen (Abbildung 64b).

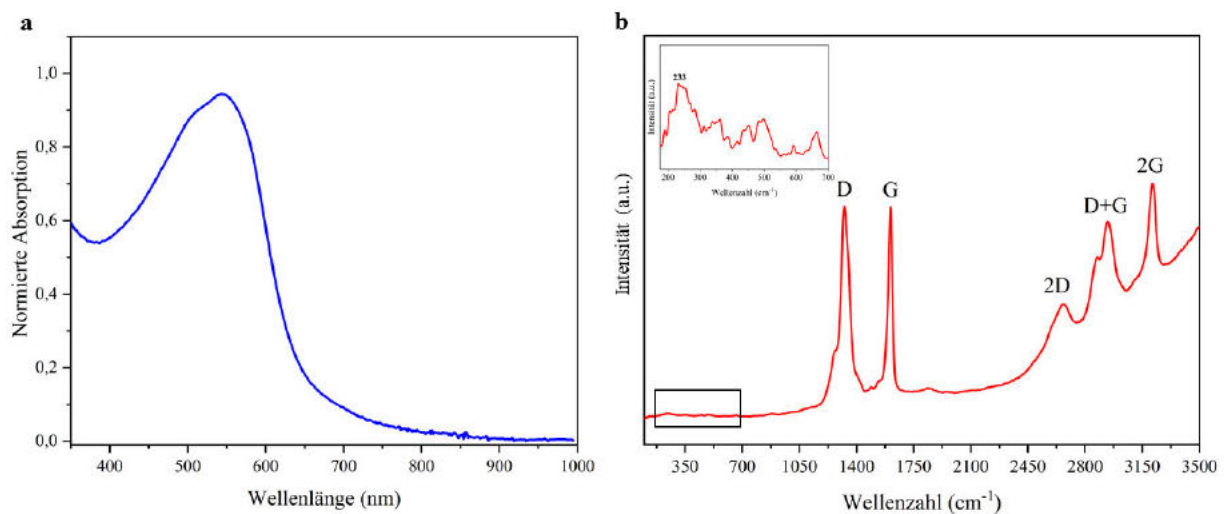


Abbildung 64. a) Normiertes UV-vis-NIR-Spektrum in THF, b) Ramanspektrum von I-GNR (4-5) mit einem Zoomausschnitt des niederfrequenten Bereichs zur besseren Darstellung des radical-breathing-like mode bei 233 cm^{-1} (Pulver, 532 nm).

Der Vergleich mit den beiden strukturähnlichen *cove*-Typ-GNRs 1-35 und 2-6, welche entweder ausschließlich mit Dodecylketten oder in halbiertierter Aufteilung mit Brom und Dodecylketten funktionalisiert sind, zeigt ein Peakmuster mit großer Übereinstimmung in einem ähnlichen Wellenzahlenbereich.⁵² Die enorme Ähnlichkeit der D- und G-Banden, welche bei gleichem Kohlenstoffgrundgerüst der GNRs besteht, bestätigt den Erhalt des Iod-funktionalisierten GNRs (4-5).

4. Magnetische GNRs für die Spintronik

Bei der Betrachtung des Niederfrequenzbereichs ist ein weiterer Peak bei $\sim 233\text{ cm}^{-1}$ zu sehen, welcher dem RBLM entspricht und ein Indiz für die hohe Homogenität der GNRs ist. Der Vergleich mit literaturbekannten, strukturähnlichen GNRs (**1-35**: Dodecyl und **2-6**: Br, Dodecyl) bestätigt, ergänzend zu den Resultaten der G- und D-Bande, die erfolgreiche Herstellung von GNR **4-5**.

4.3 Funktionalisierung von HBCs mit Lanthanid(III)-Porphyrin-Komplexen

In den folgenden Unterkapiteln werden zunächst Modellreaktionen am I-HBC (**4-6**) durchgeführt, um eine effiziente Kreuzkupplungsreaktion an den Graphennanostreifen garantieren zu können. Für diese Anwendung wird das zuvor hergestellte I-GNR (**4-5**) verwendet, da die hohe Reaktivität von Iod als Abgangsgruppe eine hohe Effizienz der Kupplungsreaktionen verspricht. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden die neuen Lanthanid(III)-Porphyrin-HBC-Konjugate als Ln(III)- oder Lanthanid-HBCs (Tb- und Gd-HBC) bezeichnet.

4.3.1 Synthesekonzept und Charakterisierung

Das Tb(III)-Porphyrin **4-7a** wurde von [REDACTED] [REDACTED] [REDACTED] (Universität Oxford) synthetisiert und für die folgende *Sonogashira-Hagihara*-Reaktion mit I-HBC (**4-6**) zur Verfügung gestellt. Der erste Kupplungsversuch unter klassischen *Sonogashira-Hagihara*-Bedingungen mit Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) scheiterte, was sich in der überwiegenden Bildung des Homodimers (**4-8**, Ausbeute $>70\%$) äußerte (Abbildung 65). Denkbar wäre, dass der extrem sauerstoffempfindliche Palladium(0)-Katalysator während der Reaktion teilweise oxidiert wurde und somit durch die Entstehung von Pd(II) ausschließlich die unerwünschte Homokupplung stattfinden konnte.

4. Magnetische GNRs für die Spintronik

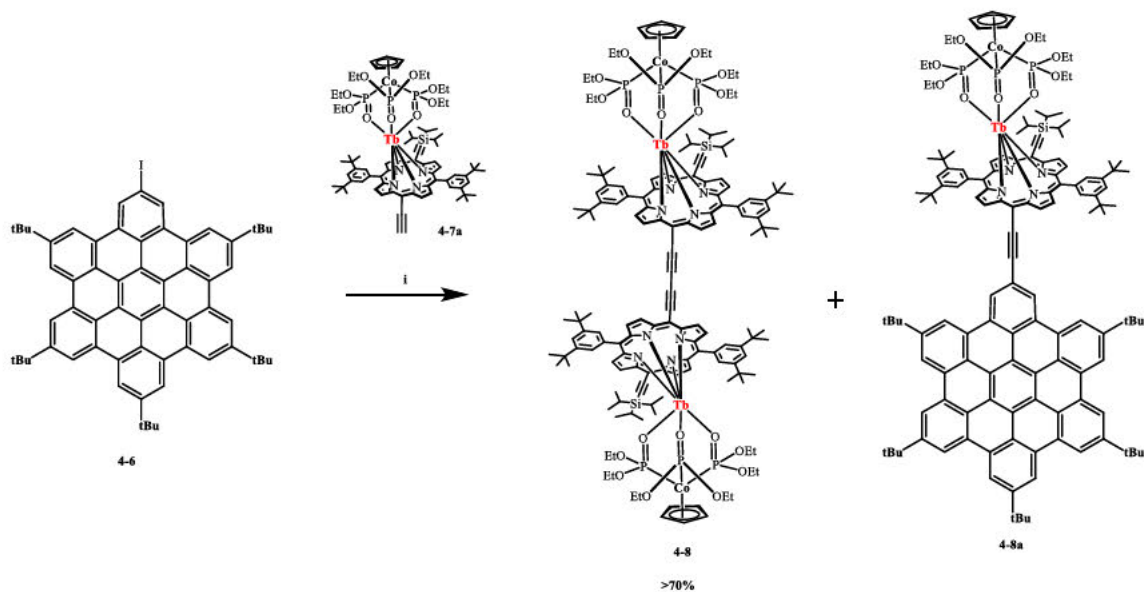


Abbildung 65. Sonogashira-Hagihara-Reaktionsbedingungen zur Darstellung von Tb-HBC. *i*) Pd(PPh₃)₄, CuI, THF/NEt₃, 24 h, 50°C.

Die neu konzipierten Reaktionsbedingungen sehen zum einen die Reduktion der Menge an Kupferiodid vor, und zum anderen wird eine sterisch anspruchsvolle Base (DIEA) zusammen mit dem Katalysatorsystem aus Tris-(dibenzylidenaceton)-dipalladium(0) und Tri-(*o*-tolyl)-phosphin verwendet. Diese Bedingungen sollen die *Glaser*-artige Kupplungsreaktion unterbinden. Die beiden Lanthanid-Porphyrinkomplexe **4-7a** und **4-7b** werden schließlich unter den verbesserten Reaktionsbedingungen erfolgreich in die Lanthanid-HBCs **4-8a** (19 mg, 76%) und **4-8b** (19 mg, 66%) umgesetzt (Abbildung 66). Aufgrund der hervorragenden Stabilität können beide Moleküle über eine Kieselgelsäule chromatographisch aufgereinigt werden.

4. Magnetische GNRs für die Spintronik

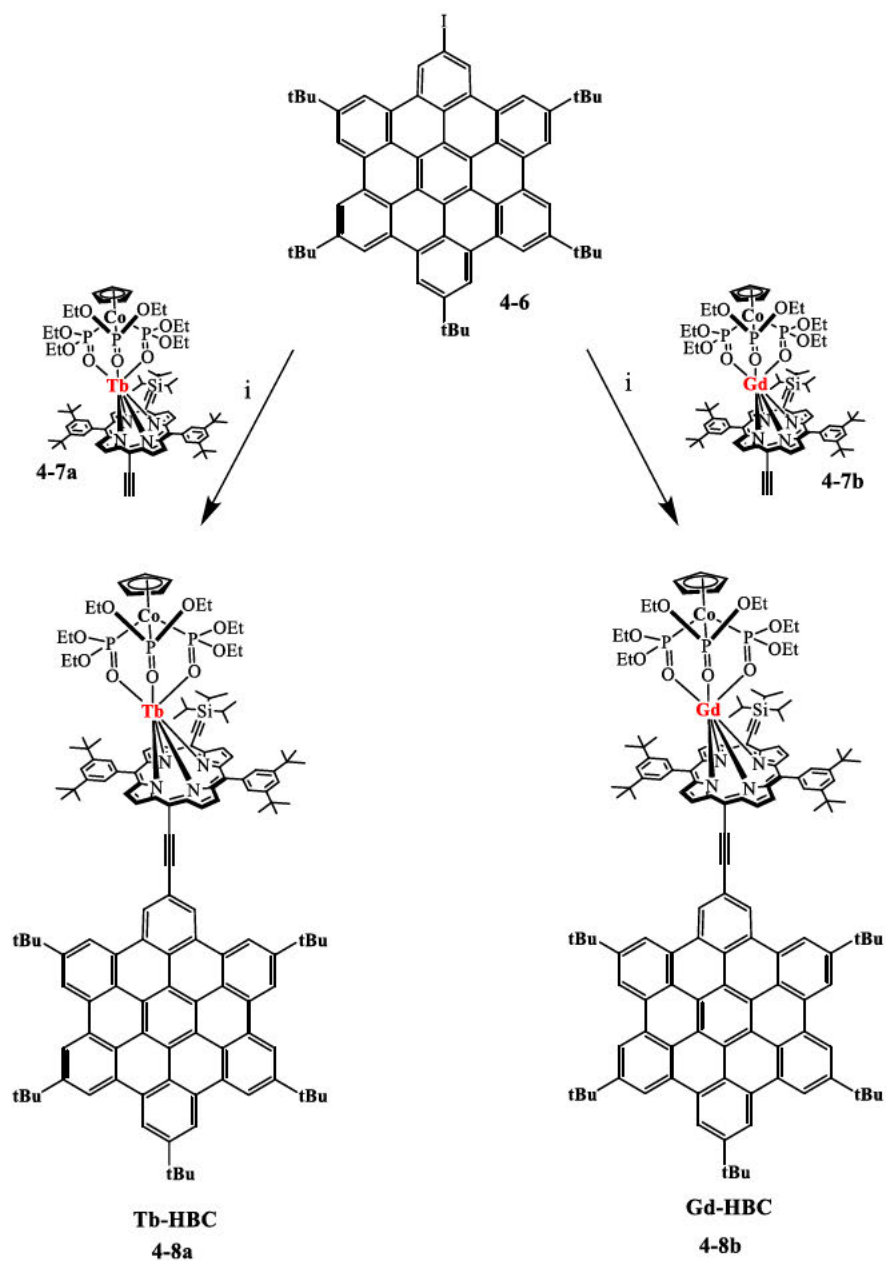


Abbildung 66. Sonogashira-Hagihara-Reaktionen für die Herstellung von Tb-HBC (76%) und Gd-HBC (66%): i) Tris-(*o*-tolyl)-phosphin, CuI, Pd₂(dba)₃, Toluol/DIEA (5:1), 48 h, 50°C.

Die Verbindungen werden hinsichtlich ihrer Struktur anhand einer Kombination aus MALDI-TOF-MS, Einkristallstrukturanalyse und UV-vis- und IR-Spektroskopie charakterisiert. Das Masse-zu-Ladungsverhältnis von jeweils 2382,9944 für die Terbium- und 2382,0352 für die Gadolinium-Spezies bestätigt jeweils den Erhalt der Verbindungen **4-8a** und **4-8b** (Abbildung 67).

4. Magnetische GNRs für die Spintronik

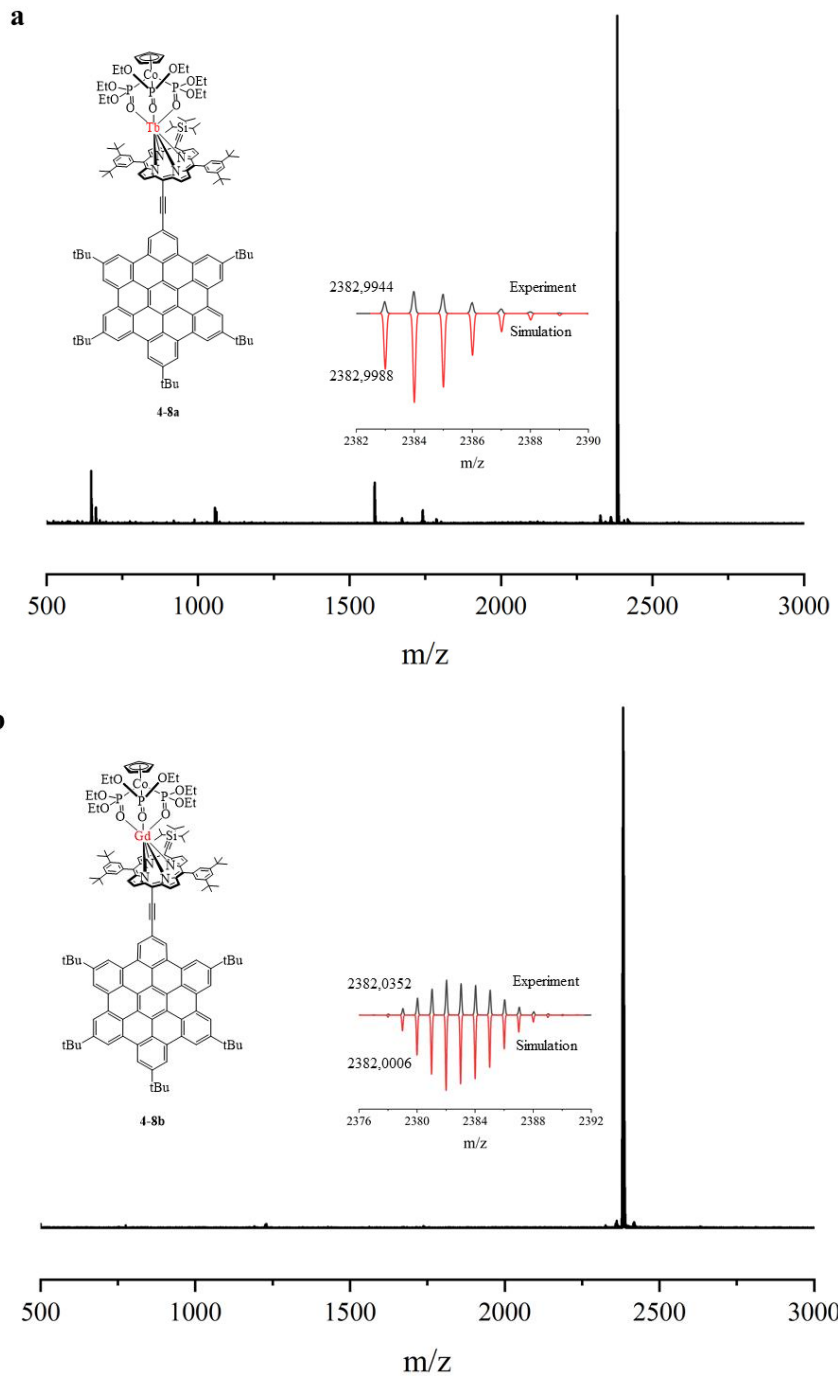


Abbildung 67. MALDI-TOF-MS-Spektren von a) Tb-HBC **4-8a** (Matrix: TCNQ) und b) Gd-HBC **4-8b** (Matrix: DCTB).

4. Magnetische GNRs für die Spintronik

Die Reinheit der beiden Lanthanid-HBCs wird durch die Ergebnisse aus der analytischen RP (engl.: *reversed-phase*)-HPLC bestätigt (Abbildung 68). Die Moleküle **4-8a** und **4-8b** zeigen im Chromatogramm jeweils nur einen Peak, was für eine hohe Reinheit der beiden Moleküle spricht.

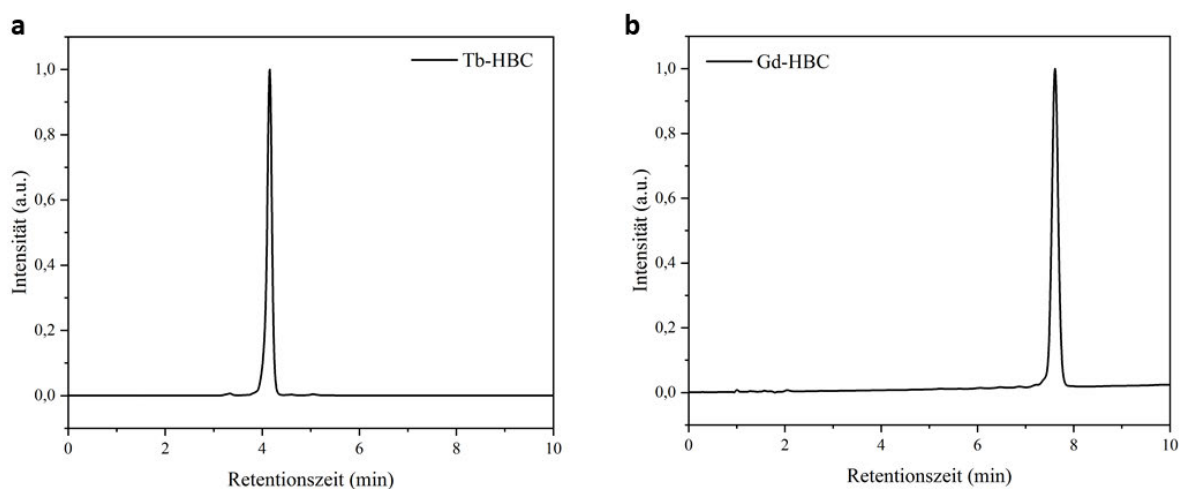


Abbildung 68. HPLC-Chromatogramme von Terbium- und Gadolinium-HBC (Stationäre Phase: C6-Phenyl; 1 mL/min, Mobile Phase: THF/Wasser mit 0,1% TFA).

Durch Abdampfen einer Toluol-Lösung wurden jeweils von Tb-HBC (**4-8a**) und Gd-HBC (**4-8b**) Kristalle in ausreichend hoher Qualität für eine Einkristallstrukturanalyse erhalten (Abbildung 69).

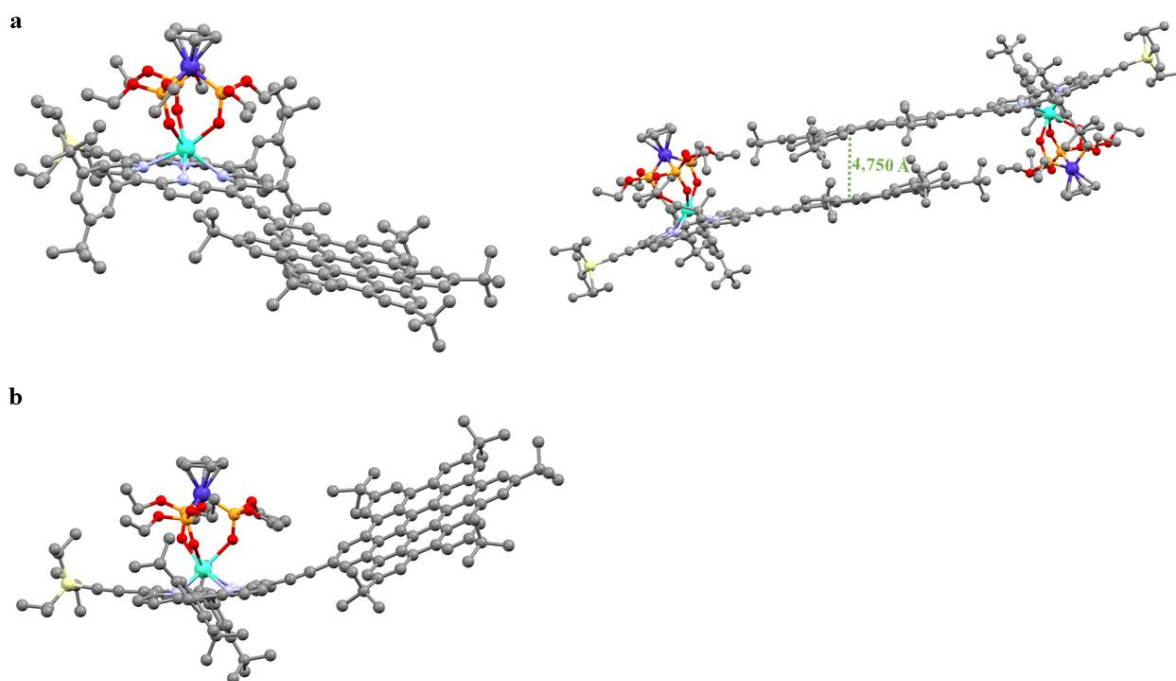


Abbildung 69. a) Kristallstruktur und π - π -Stapelung von Tb-HBC (**4-8a**), b) Kristallstruktur von Gd-HBC (**4-8b**) in der Kugel-Stab-Darstellung. Grau: Kohlenstoff, rot: Sauerstoff, lila: Stickstoff, orange: Phosphor, türkis: Terbium (a), Gadolinium (b), blau: Kobalt und gelb: Silizium.

Die Struktur der HBCs wie auch von Porphyrin deuten eine leichte Biegung ihrer planaren Grundkörper an. Die π - π -Stapelung zwischen den HBC-Molekülen, die zusätzlich in Tb-HBC (**4-8a**)

4. Magnetische GNRs für die Spintronik

beobachtet wird, zeigt einen Abstand von 4,75 Å auf, der im Vergleich zu ähnlichen HBC-Verbindungen wie Hexa-*tert*-Butyl-HBC (3,44 Å) etwas größer ist. Diese Differenz ist vermutlich auf die sperrigen Metalloporphyrine zurückzuführen, welche zudem ein entscheidender Grund für die enorme Verschiebung der beiden HBC-Gerüste zueinander sind. Zudem ist erkennbar, dass die HBC-Moleküle nicht streng planar sind, sondern aufgrund der sterischen Wechselwirkung der *tert*-Butylgruppen leicht gebogen sind.¹⁸⁰

UV-vis-Spektroskopie

Erwartungsgemäß zeigen die beiden Porphyrin-HBC-Verbindungen Tb-HBC (**4-8a**) und Gd-HBC (**4-8b**) im UV-vis-Spektrum ein nahezu identisches Absorptionsprofil (Abbildung 70). Die für Porphyrin charakteristischen Absorptionsmaxima bei jeweils 457 nm (B-/Soret-Bande, $S_0 \rightarrow S_2$) und 655 nm (Q-Bande, $S_0 \rightarrow S_1$) begründen sich aus $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergängen. Die B- und Q-Banden von **4-8a** und **4-8b** weisen eine bemerkenswerte Verbreiterung und Rotverschiebung um etwa ~ 25 nm im Vergleich zu denen des Tb-Monomers (**4-7a**) auf. Dieser Effekt ist auf die ausgedehnte Konjugation durch das zusätzliche π -System von HBC zurückzuführen, welche durch die Ethinylidenbrücke stark begünstigt wird.¹⁸¹

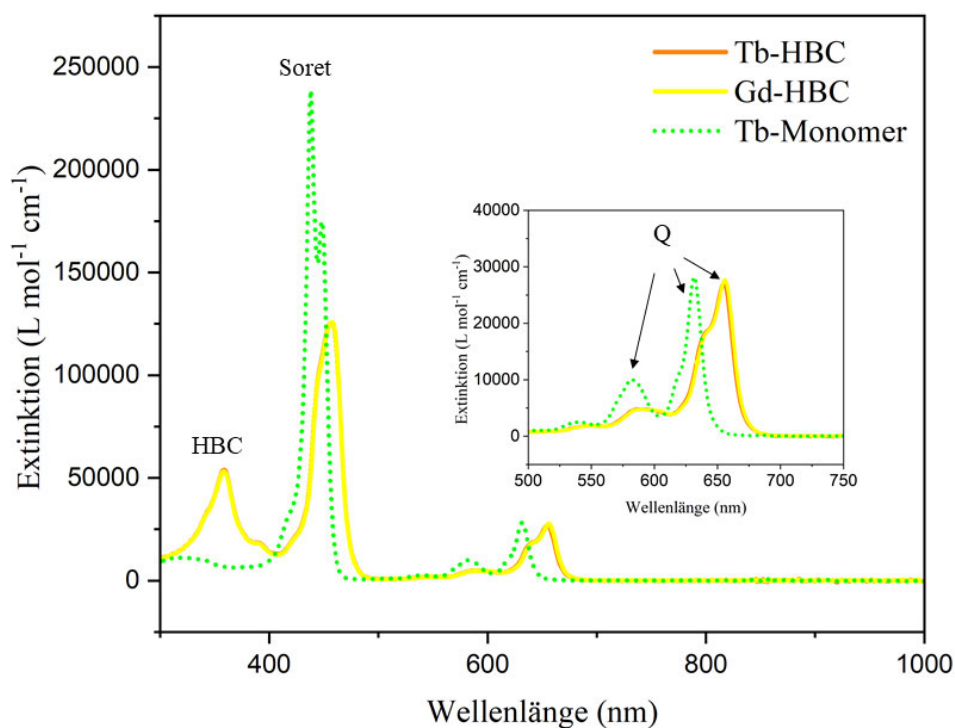


Abbildung 70. UV-vis NIR-Absorptionsspektrum von Tb-HBC **4-8a** ($c = 3,8 \cdot 10^{-6} M$), Gd-HBC **4-8b** ($c = 5,9 \cdot 10^{-6} M$) und Tb-Monomer **4-7a** ($c = 5,0 \cdot 10^{-6} M$) in THF.

4. Magnetische GNRs für die Spintronik

Die Extinktionen von Verbindung **4-8a** als auch **4-8b** sind, wie aufgrund der strukturellen und elektronischen Ähnlichkeit zu erwarten war, nahezu identisch. Für eine übersichtlichere Darstellung wird nur das Absorptionsprofil des Terbium(III)-porphyrins **4-7a** abgebildet, da das analog aufgebaute Gadolinium(III)-porphyrin **4-7b** ein identisches Absorptionsmuster aufweist (Abbildung 70).

4.4 Funktionalisierung an GNRs mit Lanthanid(III)-Porphyrin-Komplexen

4.4.1 Synthesekonzept und Charakterisierung

Im Anschluss an die erfolgreichen Synthesen der HBC-Modellstrukturen **4-8a** und **4-8b** (Kapitel 4.3) wird das I-GNR (**4-5**) unter den zuvor getesteten *Sonogashira-Hagihara*-Konditionen behandelt (Abbildung 71). Hierfür wird das I-GNR (**4-5**) zusammen mit jeweils einem der Lanthanid(III)-porphyrine bei 50°C unter Einsatz von Tris-(dibenzylidenaceton)-dipalladium(0) und Tri-(*o*-tolyl)phosphin zu den entsprechend funktionalisierten GNRs **4-9a** und **4-9b** umgesetzt. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden die Lanthanid(III)-funktionalisierten GNRs als Lanthanid-GNRs oder Ln(III)-GNRs (Tb-GNR, Gd-GNR und Y-GNR) bezeichnet.

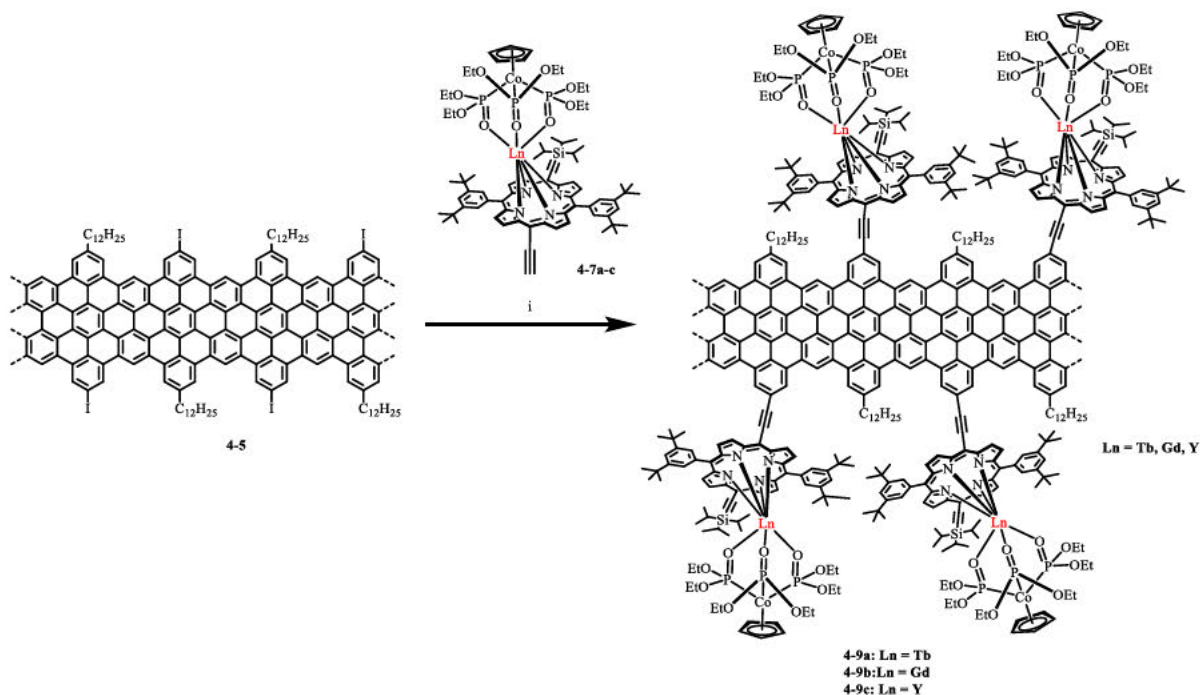


Abbildung 71. *Sonogashira-Hagihara*-Reaktion zur Darstellung der Lanthanid-GNRs **4-9a**, **4-9b** und **4-9c**: i) Tris-(*o*-tolyl)-phosphin, CuI, Pd₂(dba)₃, Toluol/DIEA, 48 h, 50°C.

Neben den paramagnetischen Tb(III)- und Gd(III)-Porphyrin-Komplexen wird auch ein Referenzmaterial mit dem diamagnetischen dreiwertigen Yttrium hergestellt. Das hierfür benötigte Yttrium(III)-porphyrin **4-7c** wurde ebenfalls von *Dr. Dimitrios Alexandropoulos* (Universität Oxford)

4. Magnetische GNRs für die Spintronik

synthetisiert. Das Yttrium(III)-GNR (**4-9c**) dient als nicht-magnetische Referenzsubstanz, um ein ESR-Signal von in der Reaktion verwendeten oder entstandenen Nebenprodukten (z.B. CuI, welches zu Cu(II) oxidiert wird) ausschließen zu können. Da Yttrium in seiner dreiwertigen Form kein magnetisches Moment aufweist, ist keine magnetische Resonanz im ESR-Spektrum zu erwarten.

Im Anschluss an die jeweiligen Reaktionen werden die Ln(III)-GNRs **4-9a**, **4-9b** und **4-9c** aufgereinigt. Hierfür werden die GNRs in THF unter Ultraschalleinwirkung für 10 Minuten suspendiert, abfiltriert und nochmals gründlich mit THF, Wasser und Methanol gewaschen. Dieser Prozess wird mehrfach hintereinander durchgeführt, bis keine organischen Nebenprodukte (z.B. homogekuppelte oder zersetztes Porphyrin) oder ungebundenes Porphyrin (Edukt) unter dem UV-Licht mehr detektierbar sind. Dieser Waschprozess ist essenziell, um insbesondere die ESR-aktiven Lanthanid(III)-porphyrine zu entfernen. Die Effizienz des Waschvorgangs kann an dieser Stelle aufgrund begrenzter Analysemethoden nicht vollständig beurteilt werden. Es besteht die Möglichkeit, dass freies, unreaktiertes Porphyrin aufgrund seiner planaren Molekülstruktur durch starke π - π -Wechselwirkungen zwischen den GNRs eingeschlossen wird und nicht mehr herausgewaschen werden kann. Dies gilt auch für andere aromatische Neben- oder auch Abbauprodukten der Metalloporphyrine. Im Vergleich zu den löslichen HBC-Modellstrukturen sind die Aufreinigungsmethoden für GNR-Analoga stark begrenzt. Ungebundene Metalloporphyrine können erst in den darauffolgenden ESR-spektroskopischen Untersuchungen identifiziert, aber auch von den GNR-Produkten unterschieden werden. Nach der Aufreinigung werden je 17 mg der Ln(III)-GNRs erhalten.

Eine Kombination aus spektroskopischen Methoden wie UV-vis, FT-IR, Raman und ESR bestätigt die kovalente Bindung der Übergangsmetall-Porphyrinkomplexe an I-GNR (**4-5**).

4. Magnetische GNRs für die Spintronik

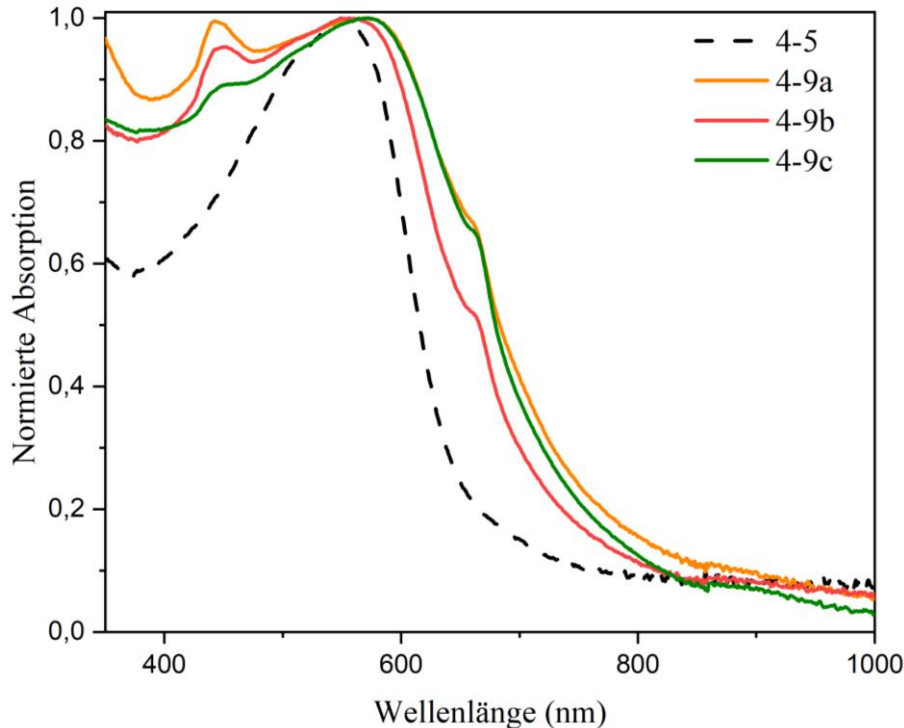


Abbildung 72. UV-vis NIR-Absorptionsspektrum in THF von Tb- (orange), Gd- (rot), Y- (grün)- und I-GNR (- -).

Die normierten UV-vis-Absorptionsspektren der funktionalisierten GNRs weisen im Vergleich zum I-GNR (**4-5**) mit einem Absorptionsmaximum bei 549 nm eine leichte bathochrome Verschiebung ($\Delta 24$, 11 und 21 nm) in den jeweiligen Absorptionsmaxima bei 573 nm (Tb), 560 nm (Gd) und 570 nm (Y) auf (Abbildung 72). Diese bathochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima und die Peakverbreiterung sind auf die Erweiterung des konjugierten π -Systems durch die zusätzlichen elektronenreichen Übergangsmetall-Porphyrinkomplexe zurückzuführen und sind ein Indiz für die erfolgreichen Kupplungsreaktionen. Die Peakverbreiterung führt zu einer Verringerung der optischen Bandlücke von $1,90 \pm 0,05$ eV bei I-GNR auf $1,70 \pm 0,05$ eV bei Tb-GNR, Gd-GNR und Y-GNR. Dies kann auf die kovalent gebundenen Metallkomplexe zurückgeführt werden und liefert einen weiteren strukturellen Beweis für die Funktionalisierung der GNRs. Weiterhin weisen Tb-GNR, Gd-GNR und Y-GNR je zwei Schultern bei ~ 445 nm für die Soret-Bande und bei ~ 662 nm entsprechend der Q-Bande auf, welche den charakteristischen Absorptionsbanden der Porphyrine zuzuordnen sind (Abbildung 72).

Im Ramanspektrum von Tb-GNR, Gd-GNR und Y-GNR (Abbildung 73a) findet man die typischen D- und G-Banden bei jeweils 1324 und 1603 cm^{-1} , welche im Wellenzahlenbereich der äquivalenten Banden des Ausgangs-GNRs **4-5** (1326 und 1608 cm^{-1}) liegen. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die zusätzliche, sperrige Porphyrinfunktionalität im Vergleich zu Iod keine Auswirkung auf die Intensität oder Verschiebung der D- und G-Banden hat. Dieses Ergebnis wird durch theoretische und

4. Magnetische GNRs für die Spintronik

experimentelle Angaben aus der Literatur gestützt, welche besagen, dass hauptsächlich der niedrigenergetische Bereich sensitiv für Funktionalisierungen mit sperrigen Molekülgruppen an der GNR-Kante ist.¹⁴⁴

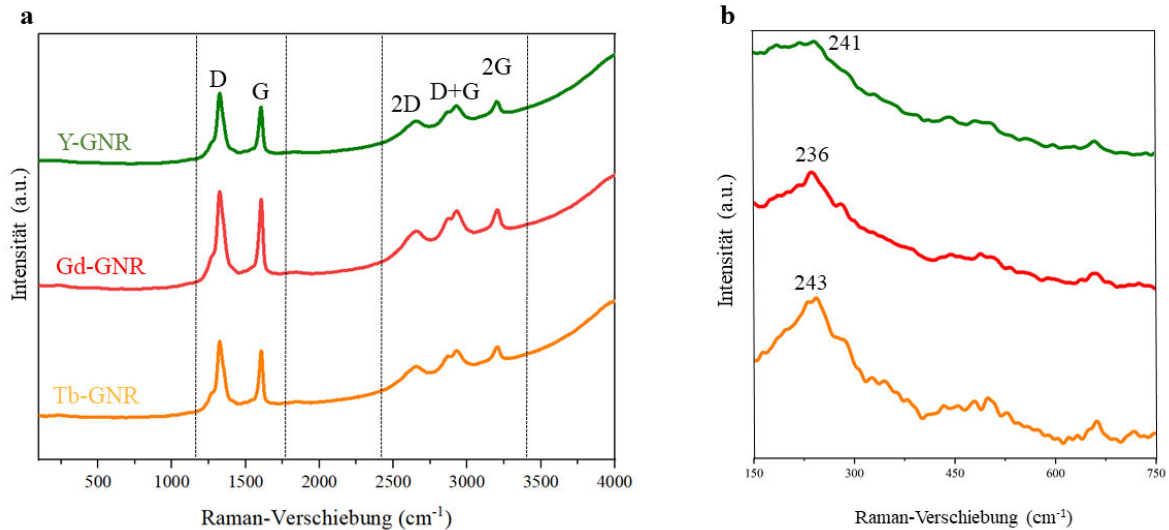


Abbildung 73. a) Ramanspektren von Tb-, Gd- und Y-GNR, b) Ausschnitt der Ramanspektren im niedrigfrequenten Bereich zur Darstellung der RBLM-Modi, gemessen bei 532 nm.

Die zugehörigen Banden zweiter Ordnung (2D, D+G, 2G) sind bei allen Lanthanid-GNRs bei gleicher Wellenzahl zu finden und zeigen eine exakte Übereinstimmung in ihren Peakmustern. Die große Übereinstimmung der Banden zweiter Ordnung der Lanthanid-GNRs mit denen von GNRs gleicher Breite und Kantenform (4CGNRs), bestätigt das Vorliegen einer GNR-typischen Struktur.^{52, 118, 182}

In der weiteren Analyse sind im niedrigfrequenten Bereich der Ramanspektren von Tb-, Gd- und Y-GNR RBLM-Peaks erkennbar (Abbildung 73). Alle RBLM-Werte liegen in einem ähnlichen Wellenzahlenbereich, beginnend mit Tb-GNR bei 243 cm^{-1} , Gd-GNR bei 236 cm^{-1} und Y-GNR bei 241 cm^{-1} . In der Literatur wird anhand theoretischer und experimenteller Beispiele der Einfluss der chemischen Funktionalisierung im Kantenbereich der GNRs auf den RBLM gezeigt. Der RBLM kann Aufschluss über die Breite, aber auch über die „Besetzung“ der Kanten von GNRs geben.¹⁸² Das Spektrum der Lanthanid-GNRs zeigt im Vergleich zu dem des Ausgangs-GNRs (**4-5**) ($\nu_{\text{RBLM}} = 233 \text{ cm}^{-1}$) eine leichte Verschiebung in den Bereich höherer Wellenzahlen. Das Auftreten des RBLMs bestätigt die hohe Homogenität der GNRs in ihrer Breite, welche trotz der Funktionalisierung erhalten wurde. Die Verschiebungen könnten auf die Porphyrin-Komplexe zurückzuführen sein, welche durch ihre sperrige Molekülstruktur eine Verzerrung in den GNR-Kanten hervorrufen.¹⁴⁴ Da es sich um eine geringfügige Verschiebung von maximal 8 cm^{-1} handelt, ist von einer minimalen Verzerrung auszugehen. Durch die voluminösen Porphyrin-Komplexe an den Rändern der GNRs ist eine beträchtliche Abstoßung mit den arylischen Protonen zu erwarten. Durch die

4. Magnetische GNRs für die Spintronik

Kohlenstoffdreifachbindung, welche wie ein Abstandhalter zwischen dem GNR und dem Komplex fungiert, wäre die Abstoßung allerdings minimiert und die Verschiebung des RBLMs entsprechend geringfügig.

Die vorab erfolgreiche Herstellung der HBC-Modellstrukturen und die spektroskopischen Analysen der GNRs bestätigen das Vorliegen einer GNR-typischen Struktur sowie die Tatsache, dass Porphyrine an GNR kovalent gebunden sind. Auch wenn die Kupplungsreaktionen am HBC eine sehr hohe Reaktionseffizienz gezeigt haben, kann dieselbe Effizienz nicht auf die Kupplungsbedingungen am GNR übertragen werden. Aufgrund strukturbedingter Faktoren wie größerer Konjugationslänge, höherer molekularer Masse, stärkerer π - π -Wechselwirkungen und einer größerer Oberfläche verhalten sich GNRs grundsätzlich anders als HBCs.¹⁸³ Ein wesentliches Problem ist die starke Tendenz zu Aggregation von GNRs, welche eine moderate Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln verursacht und dadurch die Reaktionszentren blockiert.

In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage, wie viele Iodatome am GNR durch die Lanthanid(III)-komplexierten Porphyrine ersetzt werden konnten. Diese Art von Analyse bringt große Herausforderung mit sich, da die meisten verfügbaren analytischen Methoden (IR, Raman, UV-vis) primär einer Strukturcharakterisierung oder Qualitätsbeurteilung der GNRs dienen und sich nicht für quantitative Aussagen eignen. Die komplexere Struktur von GNRs im Vergleich zu kleinen Nanographenmolekülen erfordert spezialisierte Analysetechniken mit einer hohen Tiefenauflösung. Diese sind erforderlich, um nicht nur die Oberfläche, sondern auch die innere Struktur des polymeren Materials charakterisieren zu können. Daneben bietet die Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (XPS) eine gute Möglichkeit, über relative Peakintensitäten der Bindungsenergien Aussagen über die Anwesenheit funktioneller Gruppen am GNR machen zu können. Jedoch ist diese Methode auf relative Angaben und die Anwesenheit polarer Bindungen, wie z.B. Kohlenstoff-Stickstoff-Bindungen, beschränkt.

In der XPS-Untersuchung des Tb-GNRs wurde versucht, den Porphyringehalt auf zwei Arten zu ermitteln: Zum einen durch die Bestimmung des Phosphorgehalts, welcher Bestandteil des Porphyrinkomplexes ist, und zum anderen durch die indirekte Bestimmung des Iodgehalts, welcher Aufschluss über unreaktierte Zentren am GNR gibt. Hierfür wurde eine Doppelbestimmung (2 Positionen der GNR-Probe) durchgeführt und die Konzentration von 0,1 – 0,2% für I 3d, 82,0 – 79,1% für C 1s und 0,4 – 0,2% für P 2p ermittelt.

Aus diesen Ergebnissen lässt sich schließen, dass die Probe noch unreaktiertes Iod enthält und die durch Phosphor repräsentierte Porphyrinkonzentration sehr gering ist. Die ermittelten Werte für Iod deuten

4. Magnetische GNRs für die Spintronik

darauf hin, dass ein gewisser Anteil des Iods nicht an der gewünschten Reaktion beteiligt war. Der geringe Anteil an Phosphor legt nahe, dass die Funktionalisierung mit Porphyrin nur in sehr geringem Umfang erfolgt ist. Beide Ergebnisse deuten auf eine unvollständige *Sonogashira*-Reaktion am GNR hin, was sich mit der eingangs aufgestellten Annahme der erschwerten Reaktion am GNR durch beispielweise Aggregation deckt.

4.5 ESR-Spektroskopie und Suszeptibilitätsmessung

In diesem Abschnitt werden die magnetische Resonanz im statischen Magnetfeld sowie das temperaturabhängige Relaxationsverhalten der Lanthanid(III)-porphyrin-GNRs mit Hilfe der ESR-Techniken untersucht. Zu diesem Zweck wurden sowohl zur Analyse des statischen Magnetismus (*dc*-Messungen, engl.: *direct current*) als auch zur Analyse des dynamischen Magnetismus (*ac*-Messungen, engl.: *alternating current*) SQUID-Messungen (engl.: *superconducting quantum interference device*) durchgeführt.

Die funktionalisierten HBCs und GNRs werden in den anschließenden Analysen auf ihre Eignung für die Quanteninformationsverarbeitung hin untersucht, wobei Schlüsselparameter wie die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 und die Spin-Spin-Dephasierungszeit (oder Phasengedächtniszeit) T_m evaluiert werden.

Abschließend werden die statischen und dynamischen Suszeptibilitäten der HBCs und GNRs anhand magnetischer Parameter, wie der Anisotropiebarriere U_{eff} analysiert, um die Eignung der Verbindungen als Einzelmolekülmagnete zu überprüfen.

4. Magnetische GNRs für die Spintronik

4.5.1 ESR-Spektroskopie an Lanthanid(III)-GNRs

Im Q-Band-ESR-Spektrum (Abbildung 74a), welches von [REDACTED] (Universität Oxford) aufgenommen wurde, sind zwei Hauptsignale zu erkennen. Das leicht anisotrope, scharfe Signal bei 1,2130 T lässt sich dem GNR zuordnen und ist auf das Vorhandensein magnetischer Kantenzustände im GNR zurückzuführen. Das zweite, deutlich schwächere Signal bei etwa 1,1775 T kann dem Terbium(III)-ion zugewiesen werden, wobei die markante Linienbreite typisch für Pulver-ESR-Spektren von Metallionen ist. Insbesondere, wenn hohe Spin-Zustände (wie $J = 6$ für Tb(III)-Ionen) vorhanden sind kann folglich eine Fülle von Übergängen möglich werden. Für den Kantenzustand des GNRs wird ein leichtes anisotropes $g = (2,0043; 2,0005; 2,0013)$ ermittelt. Diese Werte stimmen sehr gut mit den Ergebnissen des literaturbekannten NIT-GNRs (Nitrosylradikal) mit $g = (2,0024; 2,0041)$ überein und liegen im Bereich der g -Werte für Kohlenstoffe ($g = 2,0022 - 2,0035$).^{62, 184-186} Die Anisotropie liefert einen Hinweis auf die verschiedenen Magnetisierungsausrichtungen im GNR, welche bereits im NIT-GNR beobachtet wurden und essentiell für Spin-Polarisationseffekte (Ferromagnetische Kopplung, Richtungsabhängigkeit) ist.⁶² Diese anisotropen Randzustände sind der Ursprung der Spin-Polarisation, da sie eine unterschiedliche Besetzung von *Spin-up*- und *Spin-down*-Zuständen begünstigen. Wegen der schwach ausgeprägten Spin-Bahn-Wechselwirkungen in Kohlenstoffmaterialien, ist lediglich eine minimale Anisotropie in Graphennanostreifen zu erwarten, weshalb das Ergebnis den zu erwartenden anisotropen Eigenschaften in Graphennanostreifen entspricht.¹⁸⁷

Im Vergleich zu Tb-GNR zeigt das Spektrum des Gd-GNRs eine sehr ähnliche Signatur: ein breites Spektrum, das von dem durch die Kläui-Liganden erzeugten Kristallfeld und der entsprechenden Nullfeldaufspaltung herrührt, und einen scharfen Peak, der auf den durch Spininjektion induzierten magnetischen Kantenzustand des GNRs zurückgeht.¹⁷⁶ Weiterhin besteht eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen Daten (blaue Linie) und der Simulation (schwarze Linie), welche mittels einer EasySpin-Software erstellt wurde.¹⁸⁸

4. Magnetische GNRs für die Spintronik

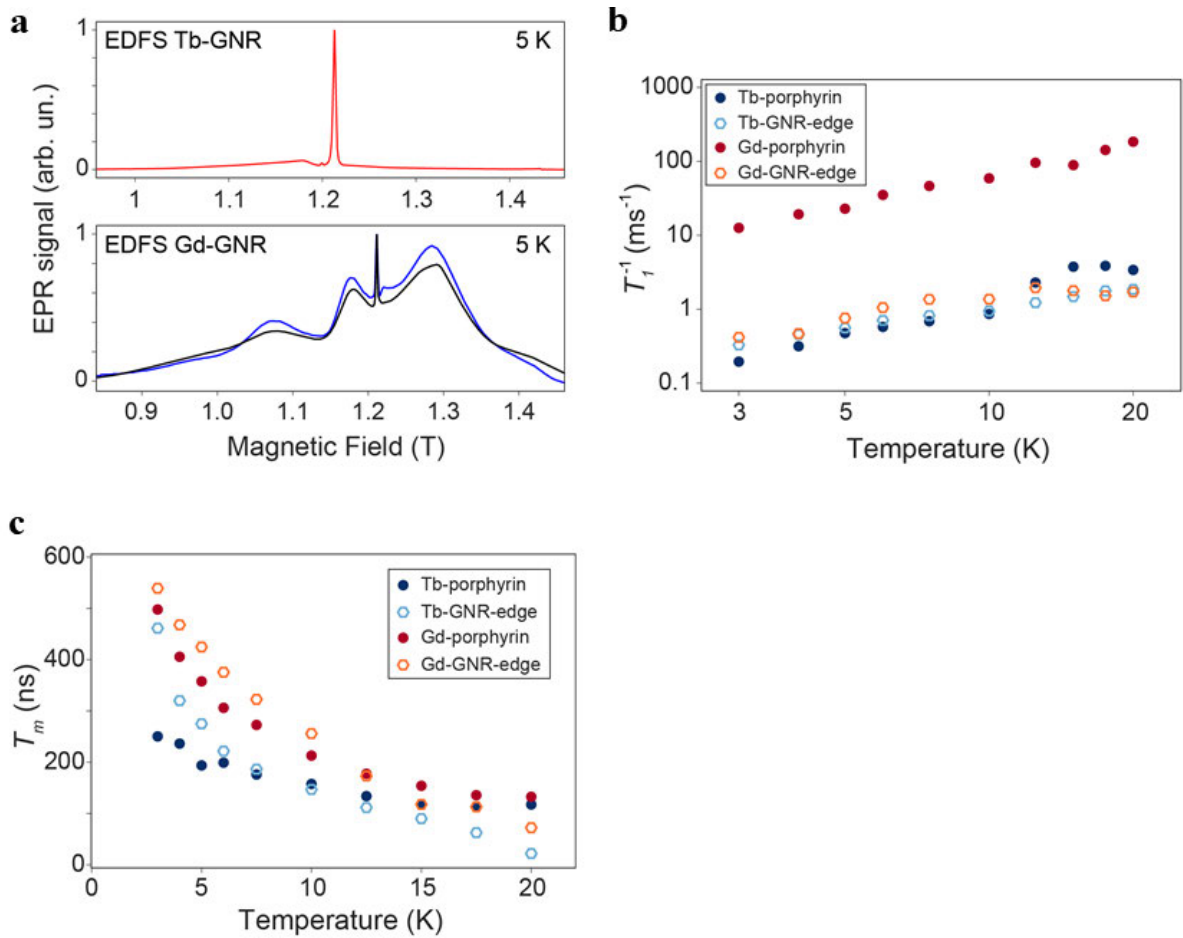


Abbildung 74. a) Echo-detektiertes Q -Band-ESR-Spektrum von Tb-GNR und Gd-GNR, aufgenommen bei 5 K. Für Gd-GNR stellt die schwarze Kurve einen Fit der Daten dar, b) Temperaturabhängigkeit der Spin-Phonon-Relaxationszeit, c) Temperaturabhängigkeit der Phasengedächtniszeit T_m für alle Tb- und Gd-Spezies.

Für den Kantenzustand des Gd-GNRs wird ebenfalls ein anisotroper g -Wert $g = (2,0039 \ 2,0010 \ 2,0013)$ erhalten, welcher dem des Tb-GNRs sehr ähnlich ist. Das EDFS (engl.: *echo-detected field swept*) -Spektrum liefert einen ersten Hinweis auf die gewünschte Spin-Injektion und die Bildung von magnetischen Kantenzuständen (Abbildung 74a). Für die Bewertung der Spinlebensdauer und -stabilität in magnetischen Materialien werden Spinrelaxationszeiten (siehe Kapitel 1.6) ermittelt. Die Phasenspeicherzeiten (T_m , engl.: *phase-memory time*) der GNRs wurden anhand einer Hahn-Echo-Sequenz bestimmt (das Vorgehen wird im Experimenterteil genauer erläutert) und werden in Abhängigkeit von der Temperatur (3 K – 20 K) in Form des Echozerfallsignals dargestellt (Abbildung 74c). Sowohl T_m des Tb(III)-Porphyrins wie auch T_m des Kantenspins von Tb-GNR fallen mit steigender Temperatur stetig ab, wohingegen der Abfall des Kantenspin-Signals deutlich steiler ist. Daraus ist schlusszufolgern, dass der Kantenzustand des GNRs stärker temperaturabhängig als der des Terbiumkomplexes ist.

Insgesamt liegen alle T_m -Werte im Sub-Mikrosekunden-Bereich und die GNRs **4-9a** und **4-9b** erreichen bei etwa 3 K Kohärenzzeiten von $0,5 \mu\text{s}$, was vergleichbar mit den Werten des NIT-GNRs

4. Magnetische GNRs für die Spintronik

ist.⁶² Allerdings fallen die T_m -Werte bereits ab 20 K unterhalb von $T_m = 0,1 \mu\text{s}$ ab, was im Vergleich zu dem GNR mit radikalischer Funktionalisierung (NIT-GNR) eine deutlich frühere Dekohärenz des magnetisierten Zustands demonstriert.⁶²

Dieses Resultat verdeutlicht, dass die Lanthanid-GNRs im Vergleich zu den GNRs mit organischen Radikalen tendenziell niedrigere Temperaturen benötigen, um ihre Magnetisierung aufrechtzuerhalten. Obwohl aufgrund des insgesamt großen Spins eine höhere Stabilität gegenüber äußeren Einflüssen erwartet wurde, scheint dies kein alleinstehender Faktor für längere Kohärenzzeiten zu sein. Möglicherweise spielen andere Umgebungsfaktoren wie π - π -Wechselwirkungen und Hyperfeinwechselwirkungen eine größere Rolle und tragen stärker zur Dekohärenz bei. Die Einwirkung von Elektronenspins durch Verunreinigungen kann nicht vollständig ausgeschlossen werden. Ungebundene Lanthanid(III)-porphyrinkomplexe könnten zwischen GNRs eingeschlossen vorliegen und somit ungewollte Spin-Spin-Wechselwirkungen verursachen. Verunreinigungen mit paramagnetischen Metallionen sind im ESR-Spektrum nur schwer zu identifizieren, da sie ein vergleichbar breites Signal erzeugen, das aufgrund der vermutlich geringen Konzentration schwach wäre. Dies würde dazu führen, dass sie vom Hauptsignal überlagert werden und somit schwer zu erkennen wären.

Die Spin-Phonon-Relaxationszeiten T_1 (Abbildung 74b) wurden mit der *Picket-Fence*-Technik ermittelt, einer Technik zur Minimierung von Spindiffusionsbeiträgen.^{189, 190} Im untersuchten Temperaturbereich liegt T_1 für beide Spinarten im gleichen Millisekundenbereich und damit weit über T_m , wodurch T_1 keinen begrenzenden Faktor für die Spin-Dephasierung darstellt. In diesem Temperaturbereich ist demnach die direkte Relaxation von entscheidender Bedeutung.

Ein signifikanter Unterschied zeigt sich bei den T_1 -Zeiten der Gd(III)-Porphyrin-Spins, die etwa zwei Größenordnungen kleiner als bei den Tb(III)-Porphyrin-Spins und den Kantenzuständen beider GNR-Proben sind. Daraus lässt sich schließen, dass die Spins des Gd(III)-Porphyrins ein ähnliches temperaturabhängiges Verhalten zeigen, aber insgesamt geringere Spin-Gitter-Relaxationszeiten als die Tb(III)-Porphyrin-Spins und die Kantenspins des Gd(III)-GNRs vorweisen.

Zusammenfassend bestätigen die ESR-Messungen sowohl die Spininduktion durch die Lanthanid(III)-Ionen Terbium und Gadolinium in das GNR als auch die Spinrelaxation. Die Spin-Gitter-Relaxations- und Spinkohärenzzeiten von Tb(III)- und Gd(III)-GNR liegen in einem vergleichbaren Bereich wie die der NIT-GNRs, was die Lanthanid(III)-GNRs zu einer attraktiven Alternative zu organischen Radikalen macht.

4. Magnetische GNRs für die Spintronik

4.5.2 Statische und dynamische magnetische Eigenschaften der GNRs

Statische magnetische Eigenschaften

Die statische magnetische Suszeptibilität der in Kapitel 4.3 und 4.4 beschriebenen Lanthanid-Verbindungen wird unter Variation der Temperatur (in der Regel Abkühlung von 300 auf 2 K) in einem angelegten Gleichstromfeld unter Verwendung eines MPMS-XL-SQUID-Magnetometers gemessen. Der Wert von 300 K entspricht dem ungekoppelten System (wobei keine magnetischen Wechselwirkungen zwischen den Metallionen berücksichtigt werden, da die Wärmeenergie dominiert). Die Reaktion bei niedrigen Temperaturen gibt Aufschluss über die magnetische Kopplung zwischen den Metallionen. Die Gesamtform des $\chi_M T$ vs. T -Plots (Abbildung 75) gibt ebenfalls Aufschluss über die Art der Kopplung (paramagnetisch, ferromagnetisch, ferrimagnetisch und antiferromagnetisch).

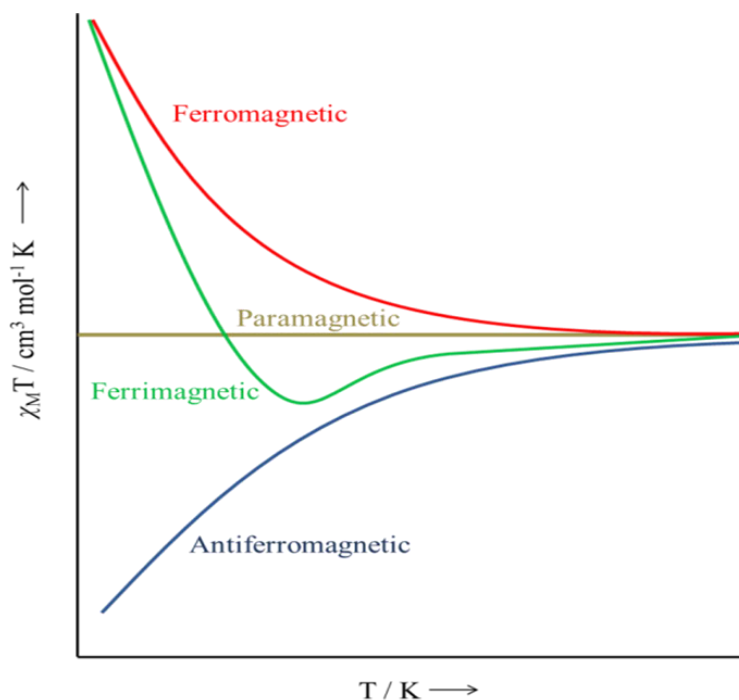


Abbildung 75. Verhalten der magnetischen Suszeptibilität in Abhängigkeit der Temperatur.¹⁹¹

Die Abhängigkeit der statischen magnetischen Suszeptibilität χ_M von der Temperatur T ist in Abbildung 76 als Produkt $\chi_M T$ für die Verbindungen Tb-Monomer **4-7d**, Tb-HBC **4-8a**, Tb-GNR **4-9a**, Gd-Monomer **4-7e**, Gd-HBC **4-8b** und Gd-GNR **4-9b** dargestellt, wobei χ_M dem Verhältnis zwischen der Magnetisierung M und dem externen Magnetfeld B entspricht. In den nachfolgenden Analysen dienen die Lanthanid(III)-Monomere **4-7d** und **4-7e** als Referenzmoleküle, um die Eigenschaften einzelner Lanthanid(III)-Kationen mit denen der Hybridverbindungen vergleichen zu können.

4. Magnetische GNRs für die Spintronik

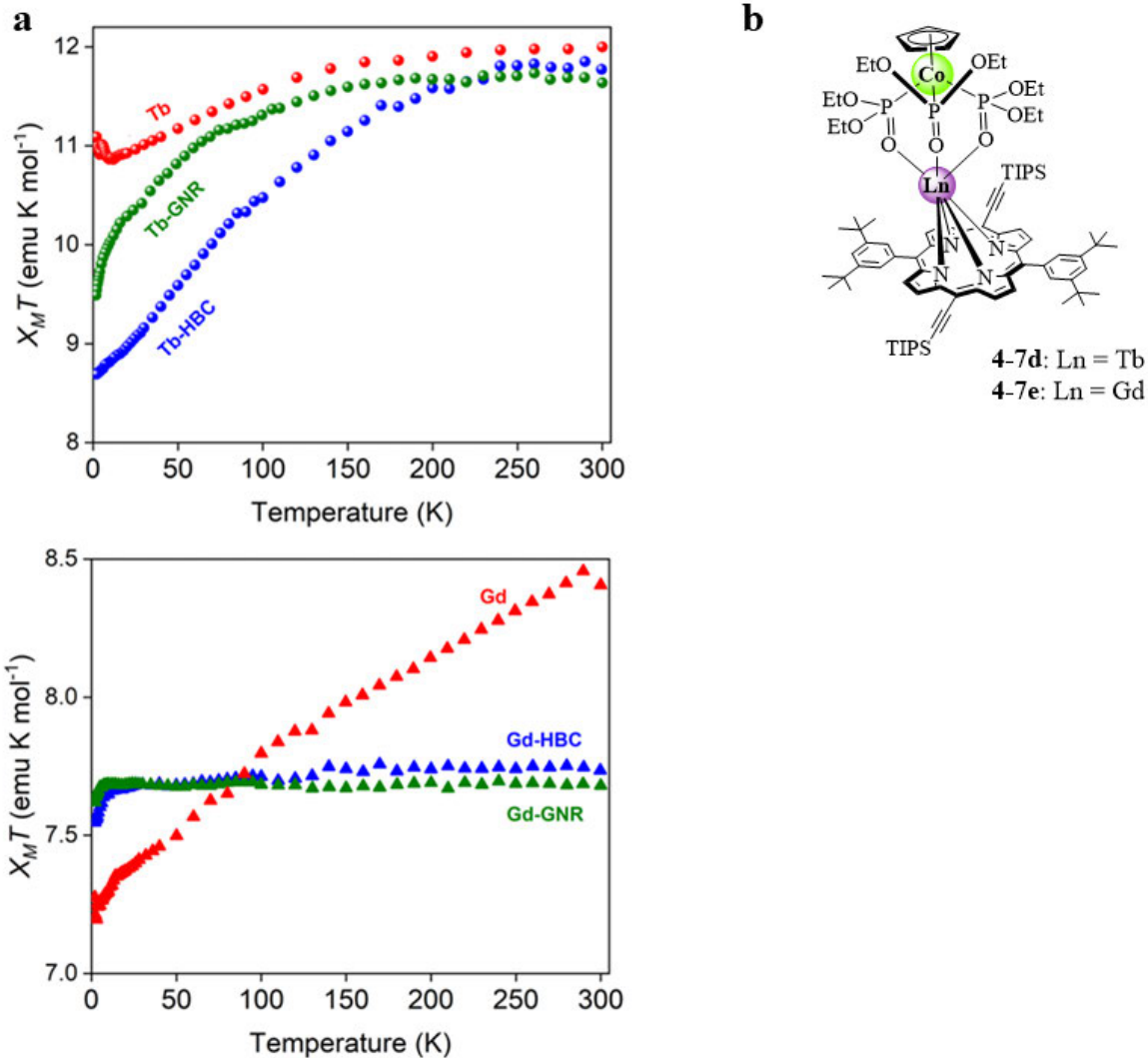


Abbildung 76. Temperaturabhängigkeit der statischen magnetischen Suszeptibilität der Lanthanid-funktionalisierten Nanographenstrukturen: a) Tb, Tb-HBC- und Tb-GNR (oben) und Gd, Gd-HBC und Gd-GNR (unten). Alle Kurven wurden in einem statischen Feld $B = 0,1$ T aufgenommen, b) Struktur der Porphyrinmonomere **4-7d** und **4-7e** mit $Ln = Tb, Gd$.

Die $\chi_M T$ -Produkte der Monomere **4-7d** und **4-7e** ergeben 12,0 und 8,4 emu K mol⁻¹ bei 300 K (Abbildung 76, Tabelle 3). Diese Resultate stimmen gut mit den theoretischen Werten von 11,82 und 7,88 für jeweils ein einzelnes Tb³⁺-Ion (⁷F₆, $S = 3$, $L = 3$, $g = 3/2$) und Gd³⁺-Ion (⁸S_{7/2}, $S = 7/2$, $L = 0$, $g = 2$) überein.¹⁷⁷

Die Gesamtform jeder Kurve liefert weitere Informationen über die magnetischen Eigenschaften der unterschiedlichen Komplexverbindung (Abbildung 76). Gadolinium(III)-ionen haben einen ⁸S_{7/2}-Grundzustand und verhalten sich aufgrund ihres verschwindend geringen Bahndrehimpulses in einem äußeren Magnetfeld isotrop, was durch den linearen Verlauf des Gd-Monomers (**4-7e**) bestätigt wird. Gd-HBC und Gd-GNR zeigen einen fast identischen Kurvenverlauf, welcher im Vergleich zu dem Gd-Monomer deutlich linearer verläuft. Terbium(III)-ionen haben einen ⁷F₆-Grundzustand und beherbergen aufgrund der vorliegenden Spin-Bahn-Kopplung eine erhebliche Anisotropie.¹⁷⁷ Dieses

4. Magnetische GNRs für die Spintronik

Phänomen demonstriert sich im Übergang von einem linearen in einen exponentiell abnehmenden Kurvenverlauf. Das Tb-Monomer (**4-7d**) zeigt einen unerwarteten leichten Anstieg des χ_{MT} -Produktes unterhalb von 10 K. Dieser Effekt ist wahrscheinlich auf das Vorhandensein intramolekularer ferromagnetischer Wechselwirkungen zwischen benachbarten Terbium(III)-ionen zurückzuführen (nächster intermolekularer Abstand Tb-Tb 9,9 Å). Solche magnetischen Wechselwirkungen können dipolarer oder austauschgekoppelter Natur sein.¹⁷⁷

Sowohl Tb-HBC als auch Tb-GNR weisen einen exponentiell abnehmenden Kurvenverlauf bei sinkender Temperatur auf. Das GNR geht bei 150 K von einem linearen Verlauf langsam in einen exponentiell abnehmenden Verlauf bis 30 K über, und fällt schließlich sehr steil bis 0 K ab (Abbildung 76). Das HBC zeigt bis 100 K einen leicht exponentiellen Abfall, welcher sich in einer nahezu linearen Abhängigkeit bis 0 K fortsetzt. Diese unterschiedlichen Verläufe lassen darauf schließen, dass die Magnetisierbarkeit von Tb-GNR bei deutlich niedrigeren Temperaturen als bei Tb-HBC einsetzt, dort allerdings in größere Magnetisierungsänderungen bei kleinen Temperatursprüngen übergehen.

Insgesamt wird bei den Verbindungen Tb-HBC und Tb-GNR ein sehr ähnliches anisotropes Verhalten im Vergleich zu dem Tb-Monomer, welches sich in dem ausgeprägten Rückgang im niedrigen Temperaturbereich äußert, festgestellt.¹⁷⁷ Die bei 300 K ermittelten χ_{MT} -Werte aller Verbindungen sind in Tabelle 3 aufgelistet.

Tabelle 3. Übersicht der statischen Suszeptibilitäten χ_{MT} bei 300 K.

Struktur	Tb-Monomer	Tb-HBC	Tb-GNR	Gd-Monomer	Gd-HBC	Gd-GNR
χ_{MT} (emu K mol ⁻¹)	12,0	11,8	11,6	8,4	7,9	7,7

Die ermittelten χ_{MT} -Produkte 11,8 emu K mol⁻¹ (Tb-HBC) und 11,6 emu K mol⁻¹ (Tb-GNR), sowie 7,9 emu K mol⁻¹ (Gd-HBC) und 7,7 emu K mol⁻¹ (Gd-GNR) stimmen sehr gut mit den theoretischen Werten 11,82 und 7,88 emu K mol⁻¹ für jeweils ein einzelnes Tb³⁺- und Gd³⁺-Ion überein.¹⁷⁷ Die Suszeptibilitäten der HBC- und GNR-Lanthanidverbindungen befinden sich somit in einem ähnlichen Bereich, weisen jedoch im Vergleich zu den Werten der Tb- oder Gd-Monomeren (11,8 bzw. 7,9 emu K mol⁻¹) insgesamt kleinere Werte auf. Folglich kann bestätigt werden, dass die magnetische Anisotropie der Lanthanid(III)-ionen in den neuen Hybridverbindungen erhalten bleibt und die zusätzlichen π -Substituenten (HBC und GNR) Einfluss auf die Magnetisierbarkeit haben.

Dynamische magnetische Suszeptibilitätsstudien

Durch das Anlegen eines geringen oszillierenden Magnetfeldes an einen SMM ist es möglich, Relaxationsprozesse zu beobachten. Im Fall einer hinreichend langsamen Relaxation kann die Magnetisierung der Probe der Frequenz dieses Wechselfeldes nicht mehr folgen, und eine sogenannte *out-of-phase*-Suszeptibilität χ'' kann gemessen werden, die nicht mehr in Resonanz zum oszillierenden Magnetfeld steht.

Die χ'' -Wechselstromsignale eines SMMs sind sowohl temperatur- als auch frequenzabhängig. Bei SMMs mit einer ausreichenden Energiebarriere steigt das χ'' vs. ν mit abnehmender Temperatur zunächst an, um ein Spitzenmaximum zu erreichen, und fällt dann ab, um den Abschluss der Magnetisierungsrelaxation anzuzeigen. Währenddessen wird die Position der χ'' -Maxima verschoben, wenn die Wechselstromfrequenz geändert wird. Um die Energiebarriere für die Magnetisierungsumkehr zu quantifizieren, wird χ'' als Funktion der Frequenz bei verschiedenen Temperaturen aufgetragen. Aus jeder $\chi''(\nu)$ -Kurve lässt sich eine durchschnittliche Relaxationszeit (τ) bei einer bestimmten Temperatur berechnen.

Die Energiebarriere U_{eff} kann anschließend durch die Auswertung über die lineare Regression einer Auftragung des natürlichen Logarithmus der reziproken Relaxationszeit $\ln(\tau)$ gegen die reziproke Temperatur $1/T$ durch die Arrhenius-Gleichung berechnet werden:

$$(5) \tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp\left(-\frac{U_{\text{eff}}}{k_B T}\right)$$

mit der Relaxationszeit τ , der inversen Versuchsfrequenz τ_0 , der Energiebarriere U_{eff} , der Boltzmann-Konstante k_B und der Temperatur T . Durch die Steigung der Geraden erhält man die negative effektive Energiebarriere der magnetischen Anisotropie in Kelvin (Abbildung 77d).

Das Relaxationsverhalten der anisotropen Verbindungen Tb-HBC (**4-8a**) und Tb-GNR (**4-9a**) wird analysiert, um zu prüfen, ob die beabsichtigte langsame Relaxation der Magnetisierung, die beim Tb-Monomer (**4-7d**) beobachtet wird, auch bei diesen Verbindungen auftritt (Abbildung 77a-c). Zu diesem Zweck wurde die magnetische Suszeptibilität mit Wechselstrom (*ac*) unter Verwendung eines 0,2 mT-Feldes gemessen, das über den Frequenzbereich $\nu = 1 - 1000$ Hz oszilliert. Alle Verbindungen zeigten keine Wechselstromsignale bei einem angelegten Gleichstromfeld von Null, aber starke temperatur- und frequenzverschobene Signale beim Anlegen eines optimalen Gleichstromfeldes (*dc*, engl.: *direct current*) bei $B = 0,12$ T (Abbildung 77). Diese Beobachtung wurde ebenso bei Dysprosium(III)-porphyrinkomplexen festgestellt und kann auf signifikantes Quantentunneln der

4. Magnetische GNRs für die Spintronik

Magnetisierung zurückgeführt werden, das beim Anlegen eines Gleichstromfeldes unterdrückt werden kann.¹¹⁶

Da einzelne SMM-Moleküle ihr eigenes magnetisches Moment haben, hinkt die Magnetisierung des SMMs dem treibenden Wechselstromfeld hinterher, wenn es über die Probe wechselt, so dass die tatsächlich gemessene magnetische Suszeptibilität eine Phasenverschiebung beinhaltet. Diese zeigt sich in dem sogenannten *out-of-phase* Suszeptibilität-Signal (χ'') und liefert den ersten Hinweis auf SMM-Verhalten.

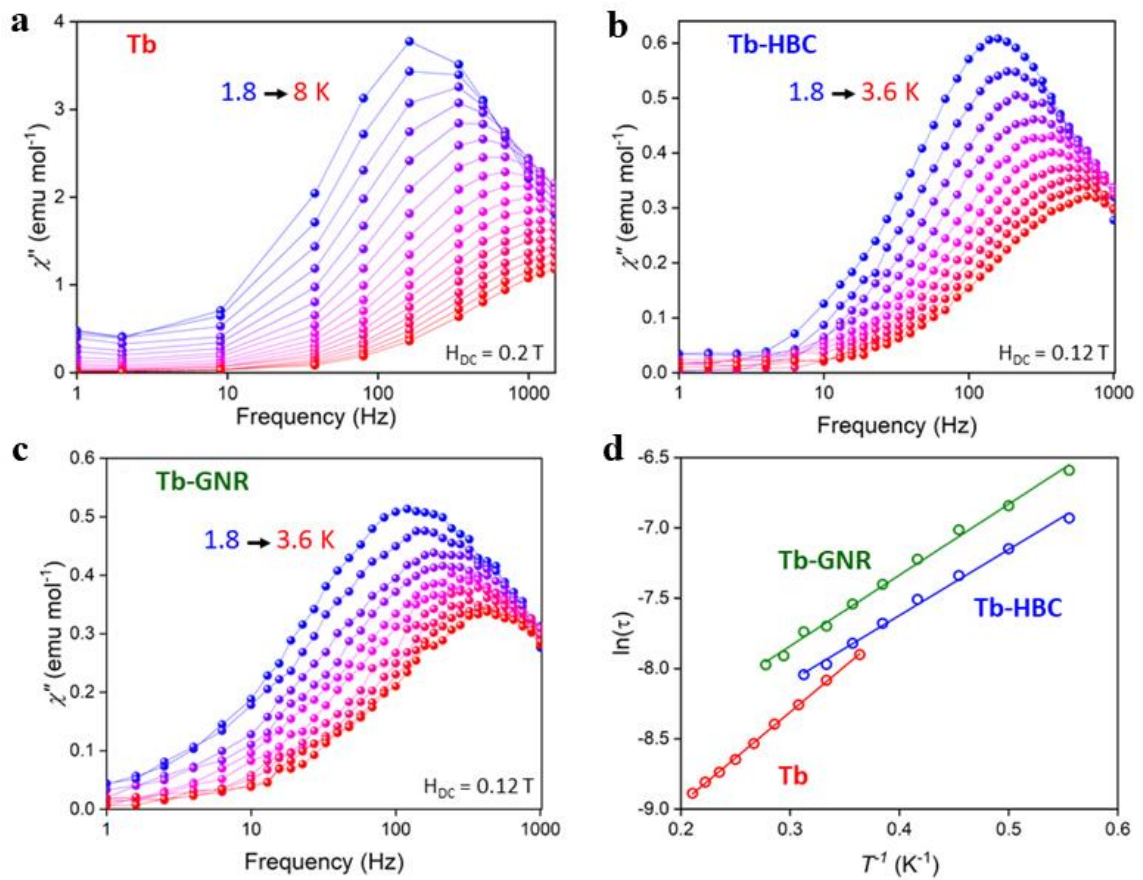


Abbildung 77. Frequenzabhängigkeit der phasenverschobenen Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur: a) Tb, b) Tb-HBC und c) Tb-GNR; d) Darstellung des natürlichen Logarithmus der Relaxationszeit ($\ln(\tau)$) aufgetragen gegen die inverse Temperatur ($1/T$) von Tb, Tb-HBC und Tb-GNR. Die durchgezogenen Linien zeigen die Anpassung an die Arrhenius-Gleichung.

Alle Verbindungen zeigen Peaks, deren Maximum sich bei zunehmender Temperatur zu kleineren χ'' -Werten verschiebt (Abbildung 77a-c). Diese Beobachtung deutet auf eine langsame Relaxation der Magnetisierung und Einzelmolekülmagnet-Verhalten hin, welches durch das Vorhandensein einer magnetischen Anisotropiebarriere erzeugt wird, welche die Umkehrung des Spins auf einzelmolekularer Ebene behindert. Darüber hinaus verschiebt sich proportional mit der Änderung der Wechselfrequenz auch die Position des Maximums im $\chi''(T)$ -Diagramm. Dieses magnetische

4. Magnetische GNRs für die Spintronik

Relaxationsverhalten ähnelt dem des Terbium(III)-Monomers **4-7d** und erfüllt somit die Erwartung, ein ähnlich langsames Relaxationsverhalten, wie es bei SMMs vorliegt, zu zeigen.

Die aus der obigen Anpassung erhaltenen Relaxationszeiten (τ) wurden gegen $1/T$ aufgetragen, um die Arrhenius-Diagramme von Tb (**4-7d**), Tb-HBC (**4-8a**) und Tb-GNR (**4-9a**) zu erhalten (Abbildung 77d), aus welchen die effektiven Energiebarriere U_{eff} und die Relaxationszeiten τ_0 unter Verwendung der Arrhenius-Gleichung extrahiert werden können (Tabelle 4). SMMs verfügen über eine axiale Nullfeldaufspaltung, die zu einem Doppelminimumpotential mit einer Energiebarriere zwischen *Spin-up* ($S_z = S$) und *Spin-down* ($S_z = -S$) Zuständen führt. U_{eff} ist die Energiebarriere, die überwunden werden muss, um den Spin von dem einen in den anderen Zustand umzukehren.

Tabelle 4. Übersicht der Energiebarrieren U_{eff} und der Relaxationszeiten τ .

Struktur	τ_0 (s)	U_{eff} (K)
Tb-Monomer	$3,4 \times 10^{-5}$	7,0
Tb-HBC	$7,1 \times 10^{-5}$	4,8
Tb-GNR	$1,0 \times 10^{-4}$	4,5

Die Energiebarrieren (U_{eff}) der HBC- und GNR-Verbindungen zeigen ebenso wie das Tb-Monomer kleine Werte, sind insgesamt jedoch niedriger. Tb-HBC hat mit $U_{\text{eff}} = 4,8$ K bei $\tau_0 = 7,1 \times 10^{-5}$ s eine große Ähnlichkeit zu Tb-GNR mit $U_{\text{eff}} = 4,5$ K bei $\tau_0 = 1,0 \times 10^{-4}$ s und beide Verbindungen unterscheiden sich deutlich von dem Tb-Monomer mit einer U_{eff} von 7,0 K bei $\tau_0 = 3,4 \times 10^{-5}$ s. Dieser geringfügige Unterschied in der Energiebarriere zwischen der monomeren Struktur und den neuen Hybriden ist wahrscheinlich auf die Änderung in der zweiten Koordinationssphäre zurückzuführen, bei welcher eine TIPS-Gruppe jeweils durch HBC oder GNR ersetzt wird.¹⁷⁷ Dabei können bereits kleine Veränderungen in der Koordinationsumgebung erhebliche Auswirkungen auf die magnetischen Eigenschaften von Lanthanidionen haben.¹⁹²

Die Untersuchung der mit Tb(III)-Porphyrin-funktionalisierten HBCs und GNRs zeigen das für SMMs charakteristische langsame Relaxationsverhalten mit ausreichend hohen Energiebarrieren (U_{eff}). Diese liegen im Bereich der Referenzmaterialien, unterscheiden sich jedoch leicht von ihnen, was auf abweichende Magnetisierungsrelaxation der Hybridverbindungen im Vergleich zu den Referenz-SMMs hindeutet. In diesem Fall wäre die Reduktion der Anisotropiebarriere auf subtile Unterschiede in der chemischen Umgebung zurückzuführen, wie beispielsweise die Erweiterung des konjugierten π -Systems durch die Substituenten (HBC, GNR) oder die Wechselwirkung der Lanthanidionen mit dem

4. Magnetische GNRs für die Spintronik

Graphenmaterial. Eine stärkere Delokalisierung der Elektronen über eine größere Fläche kann die Anisotropie verringern, indem sie die Elektronendichte um das zentrale Metallion reduziert und das Ligandenfeld verändert.

Diese Ergebnisse bestätigen, dass sowohl die langsame Relaxation der Magnetisierung als auch die Quantenspin Kohärenz in den funktionalisierten GNRs und HBCs erhalten bleiben, wie sie für die Speicherung und Verarbeitung von Informationen auf Einzelmolekülebene erforderlich sind. Die Fähigkeit dieser neuen Materialien, unter variablen Bedingungen stabile magnetische Zustände zu zeigen, eröffnet vielversprechende Perspektiven für zukünftige Anwendungen in der Spintronik und Quanteninformationsverarbeitung.

4.6 Cu(II)10-[5,15-bis{3,4,5-tris(dodecyloxy)phenyl}porphyrinyl]ethinyl-hexabenzocoronon und Cu(II)10-[5,15-bis(phenyl)porphyrinyl]-hexabenzocoronon

Analog zu den in Kapitel 4.3.1 hergestellten Porphyrin-Modellverbindungen werden auch an dieser Stelle zunächst Vergleichsstrukturen (HBC mit Metalloporphyrin) hergestellt, damit zum einen die erfolgreiche Synthese am GNR garantiert werden kann und zum anderen die neuen spektroskopischen Eigenschaften zum Vergleich herangezogen werden können. Hierfür wird das Iod-funktionalisierte HBC (**4-6**) mit 5 *tert*-Butyl-Gruppen in jeweils zwei unterschiedlichen Palladium-katalysierten Kreuzkupplungen (*Suzuki* und *Sonogashira-Hagihara*) umgesetzt. Zur Vereinfachung werden die Metalloporphyrin-HBC-Konjugate Cu(II)10-[5,15-bis{3,4,5-tris(dodecyloxy)phenyl}porphyrinyl]-ethinyl-hexabenzocoronon und Cu(II)10-[5,15-bis(phenyl)porphyrinyl]-hexabenzocoronon im weiteren Verlauf dieser Arbeit als Kupfer(II)-porphyrin-HBCs bezeichnet.

4.6.1 Synthetisches Konzept und Charakterisierung

Für die spätere Funktionalisierung am HBC werden zunächst die beiden *meso*-funktionalisierten Porphyrinbausteine **4-11** und **4-16** hergestellt. Für die Synthese des borylierten Porphyrins (**4-11**) wird das einseitig bromierte Porphyrin (**4-10**) anhand der Literaturvorschrift erzeugt (Abbildung 78).¹⁹³ In einer Palladium-katalysierten *Miyaura*-Borylierung wird der erste Porphyrinbaustein **4-11** in einer moderaten Ausbeute von 79% erhalten.^{194, 195} Die erfolgreiche Synthese des Porphyrins **4-11** wird mittels Feinmassenbestimmung durch ein Masse-zu-Ladungsverhältnis von 649,1851 bestätigt.

4. Magnetische GNRs für die Spintronik

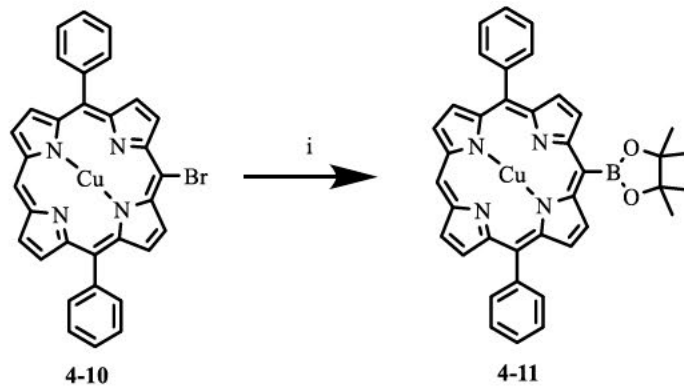


Abbildung 78. Synthesevorschrift zur Darstellung des borylierten Kupfer(II)-porphyrins 4-11: i) Pinacolboran, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, Et_3N , 18 h, RT, 79 %.

Der zweite Porphyrinbaustein (**4-16**) wird ausgehend von dem freien Porphyrin **4-12** gemäß etablierter Literaturvorschrift synthetisiert (Abbildung 79).^{196, 197}

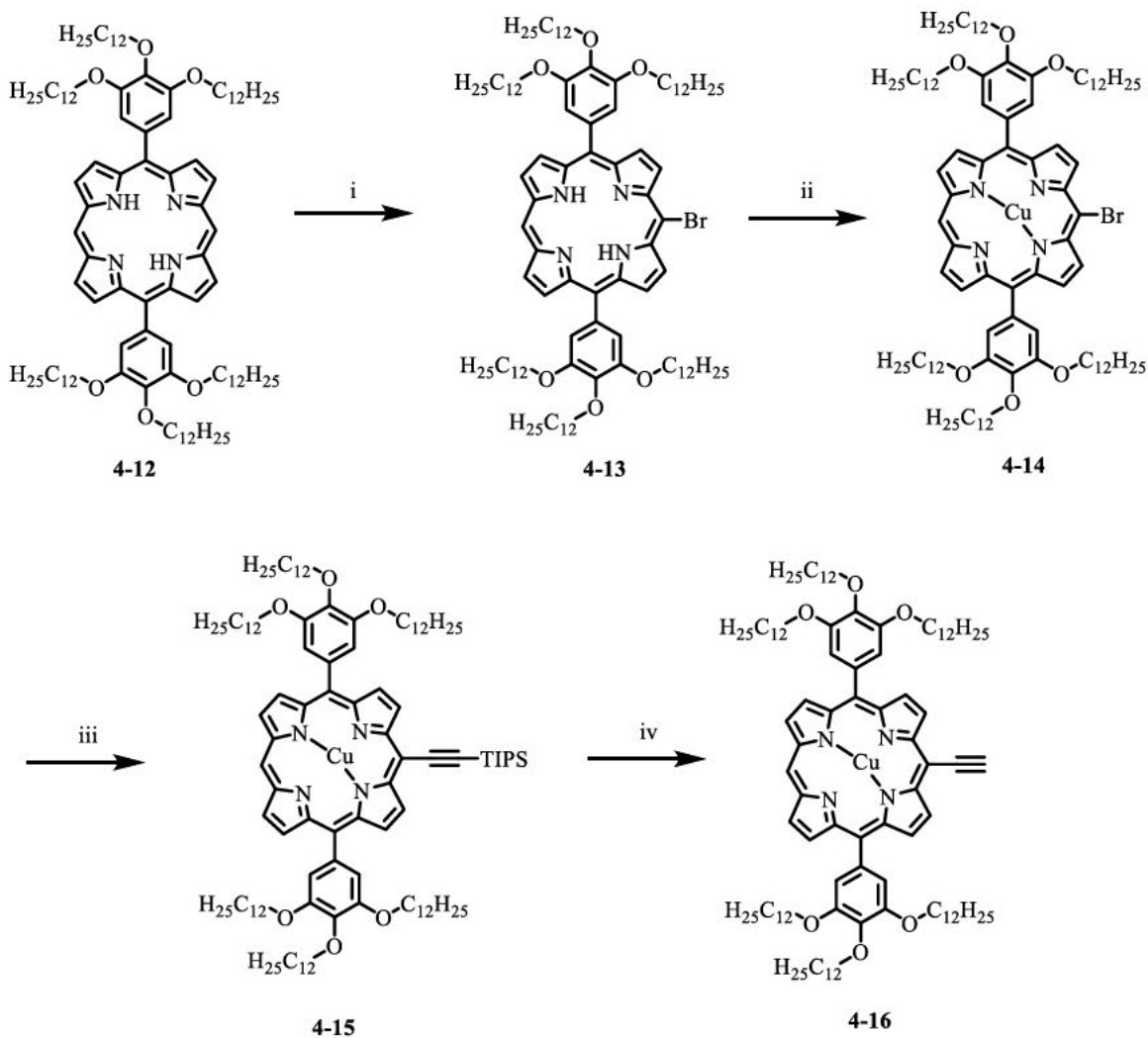


Abbildung 79. Syntheseroute zur Herstellung des Kupfer(II)-porphyrins 4-16: i) NBS, CH_2Cl_2 , 2 h, 0°C , 64%, ii) $\text{Cu}(\text{OAc})_2$, DMF, 1 h, 155°C , 95%, iii) TIPS-Acetylen, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, CuI , $\text{THF}/\text{Et}_3\text{N}$ (2:1), 6 h, 70°C , 67%, iv) TBAF, THF, RT, 5 – 10 min, 87%.

4. Magnetische GNRs für die Spintronik

Das Porphyrin **4-12** wird durch eine säurekatalysierte Kondensation von Dipyrrolmethan mit 3,4,5-Tridodecyloxybenzaldehyd analog zu einem literaturbekanntem Verfahren in 62%iger Ausbeute hergestellt.¹⁹⁷ Die Zugabe von stöchiometrischen Mengen *N*-Bromsuccinimid (NBS) ergeben das gewünschte mono-bromierte Porphyrin (**4-13**) in 64%iger Ausbeute, das dibromierte Nebenprodukt (Ausbeute: 18%) und das nicht umgesetzte Porphyrin **4-12** (18%), die sich chromatographisch leicht voneinander trennen lassen. Die Ausbeute und Verteilung der Produkte liegt im Bereich anderer Mono-Bromierungen an Porphyrinen in *meso*-Position (~60 – 73%).^{196, 198}

Im ¹H-NMR-Spektrum sind die Signale der in das Ringinnere gerichteten N-H-Protonen von **4-13**, die eine für metallfreie Porphyrine charakteristische Hochfeldverschiebung ($\delta = -3,05$ ppm) zeigen, zu beobachten (Abbildung 80).

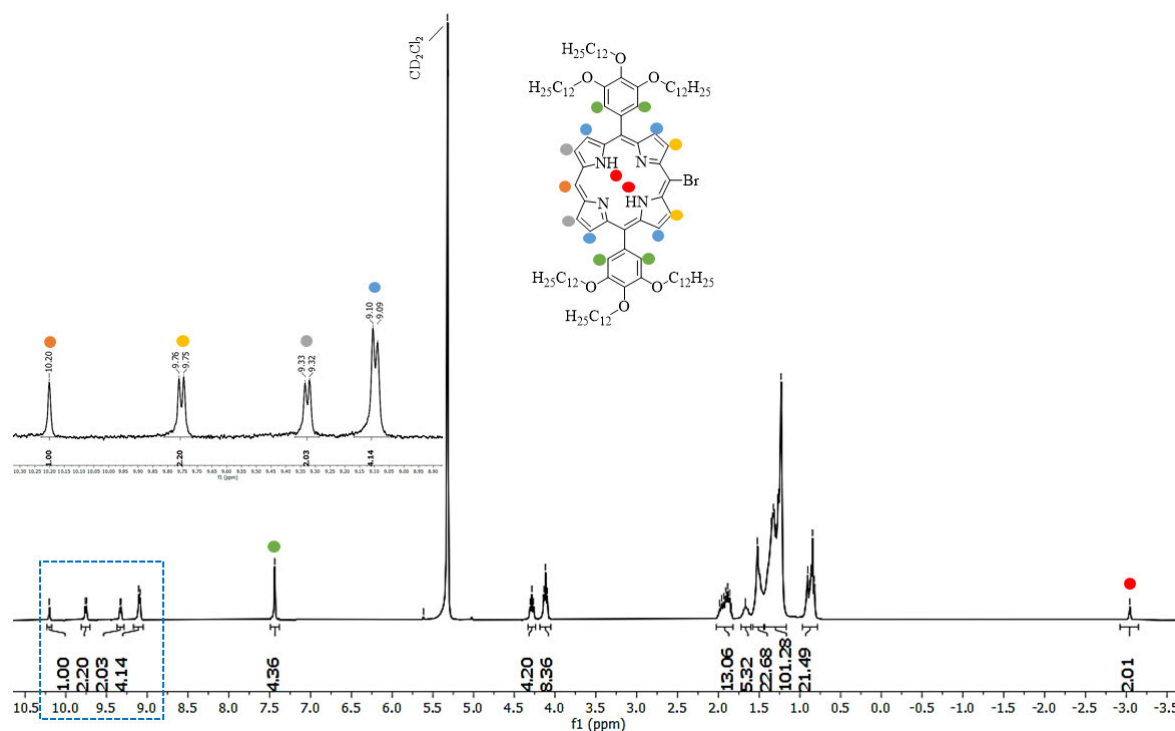


Abbildung 80. ¹H-NMR-Spektrum von Br-Porphyrin **4-13** in CD₂Cl₂.(300 MHz).

Des Weiteren sind auch die für Methin- und Pyrrolgruppen typisch tieffeldverschobenen Signale zwischen $\delta = 9,09$ und $10,20$ ppm, sowie die Phenylprotonen bei $\delta = 7,44$ ppm zu identifizieren. Die Integration der Multipletts mit einer chemischen Verschiebung im Bereich von $0,88$ bis $1,45$ ppm zeigen erhöhte Werte, welche vermutlich auf Hexanrückstände zurückzuführen sind, die aufgrund starker apolarer Van-der-Waals-Wechselwirkungen, selbst im Hochvakuum nicht entfernt werden konnten. Für die Identifikation von Hexan in CD₂Cl₂ werden in der ¹H-NMR-Spektroskopie ein Tripletts-Signal bei einer chemischen Verschiebung von $0,89$ ppm, welches der endständigen

4. Magnetische GNRs für die Spintronik

Methylgruppe zuzuordnen ist, und ein Multiplett der inneren Methingruppen bei etwa $\delta = 1,27$ ppm gefunden.¹⁵⁹

Die Syntheseroute wird durch die Chelatisierung von Br-Porphyrin (**4-13**) mit Kupfer(I)-acetat analog zur Literaturvorschrift fortgesetzt, wodurch der Kupfer(II)-porphyrinkomplex (**4-14**) in einer Ausbeute von 95% gewonnen wird (Abbildung 79).¹⁹⁹ Die darauffolgende Alkinylierung mit TIPS-Acetylen führt zu der Zielverbindung **4-15**, welche massenspektroskopisch (MALDI-TOF) mit einem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis von 1808,3467 bestätigt werden kann. Im letzten Schritt wird dann durch Abspaltung der TIPS-Schutzgruppe 209 mg (87%) des gewünschten Porphyrinmonomers (**4-16**) in Form eines hellroten Feststoffes erhalten, welcher säulenchromatographisch über Kieselgel isoliert werden kann. Aufgrund der Anwesenheit magnetischer Kupfer(II)-ionen können für die Verbindung **4-14**, **4-15** und **4-16** keine ¹H-NMR-Spektren aufgenommen werden. Die Massenbestimmung von **4-16** liefert ein Masse-zu-Ladungsverhältnis von 1652,1986 für C₁₀₆H₁₆₄CuN₄O₆ (Abbildung 81). Daneben zeigt das MALDI-TOF-MS-Spektrum eine perfekte Übereinstimmung der Isotopenverteilung mit dem simulierten Muster, was für die erfolgreiche Synthese des alkinylierten Porphyrins (**4-16**) spricht.

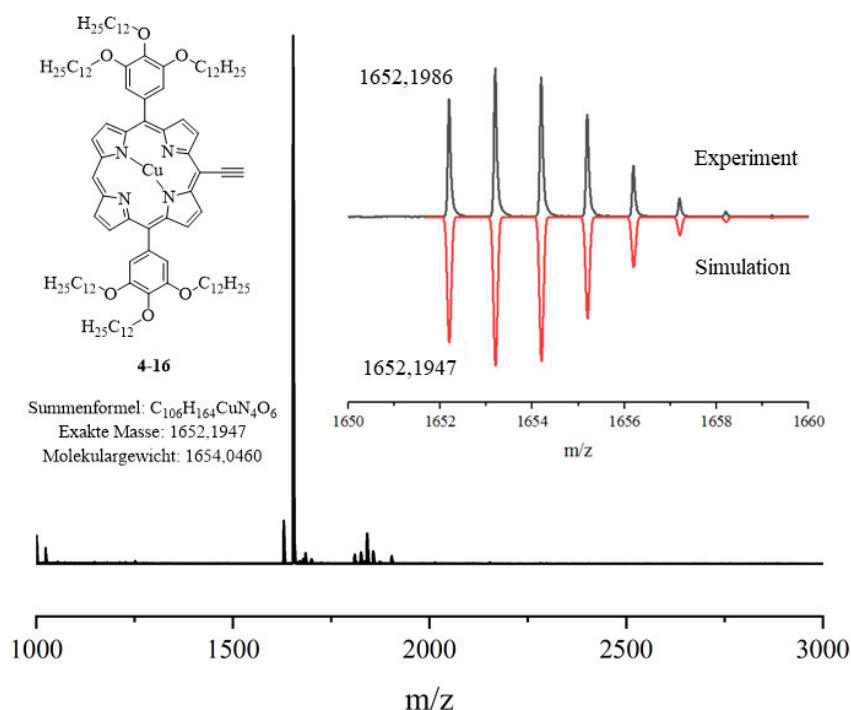


Abbildung 81. MALDI-TOF-MS-Spektrum von **4-16** (Matrix: DCTB).

Die hergestellten Kupfer(II)-porphyrine **4-11** und **4-16** werden anschließend in den entsprechenden Kreuzkupplungsreaktionen mit Iod-HBC (**4-6**) zu den Zielmolekülen **4-17a** und **4-17b** umgesetzt (Abbildung 82).

4. Magnetische GNRs für die Spintronik

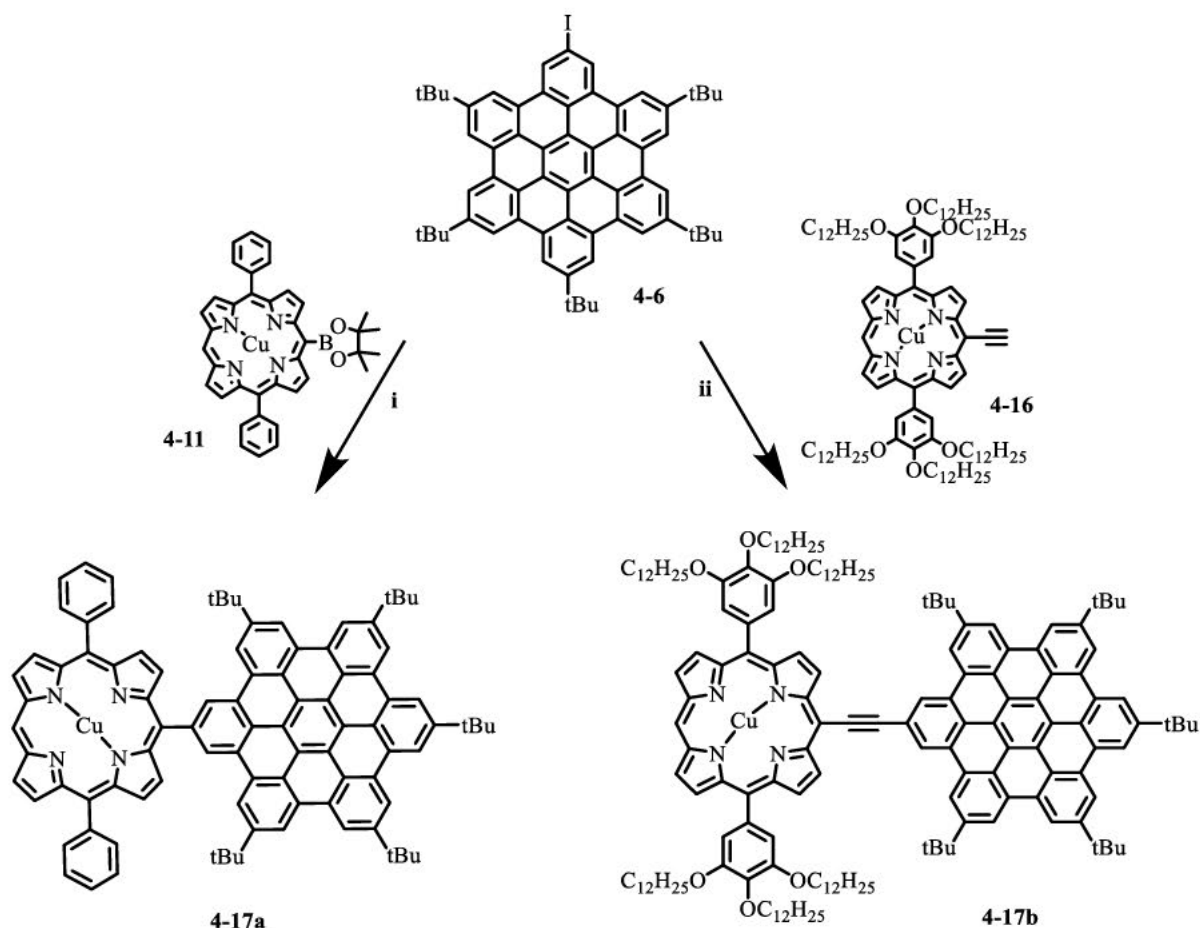


Abbildung 82. Syntheschema zur Herstellung der Porphyrin-HBCs **4-17a** und **4-17b**. i) Pd(PPh₃)₄, Cs₂CO₃, THF/DMF, 19 h, 80°C, 53%, ii) CuI, Pd(PPh₃)₄, THF/NEt₃, 10 h, 60°C, 48%

Für die Synthese der Modellverbindung **4-17a** wird das Porphyrinboronat (**4-11**) mit Iod-HBC (**4-6**) bei 80°C nach *Suzuki* umgesetzt und nach säulenchromatographischer Aufreinigung in einer Ausbeute von 53% (6 mg) erhalten. Das Produkt wird mit einem Masse-zu-Ladungsverhältnis von 1323,5314 für C₉₄H₇₆CuN₄ (calc. m/z = 1323,5365) identifiziert. Das Isotopenmuster stimmt mit dem simulierten Muster sehr gut überein und bestätigt zusätzlich den Erhalt des Porphyrin-HBCs **4-17a** (Abbildung 83a).

Der zweite Porphyrinbaustein **4-16** wird in einer *Sonogashira-Hagihara*-Reaktion bei 60°C mit dem Iod-HBC (**4-6**) zu dem Ethynyliden-verbrückten HBC (**4-17b**) umgesetzt und nach säulenchromatographischer Aufreinigung in einer Ausbeute von 48% (26 mg) isoliert. Der Syntheserfolg kann mittels Massenbestimmung bei einem Wert für das Masse-zu-Ladungsverhältnis von 2452,6370 für C₁₆₈H₂₂₀CuN₄O₆ (calc. m/z = 2452,6329) verifiziert werden (Abbildung 83b).

4. Magnetische GNRs für die Spintronik

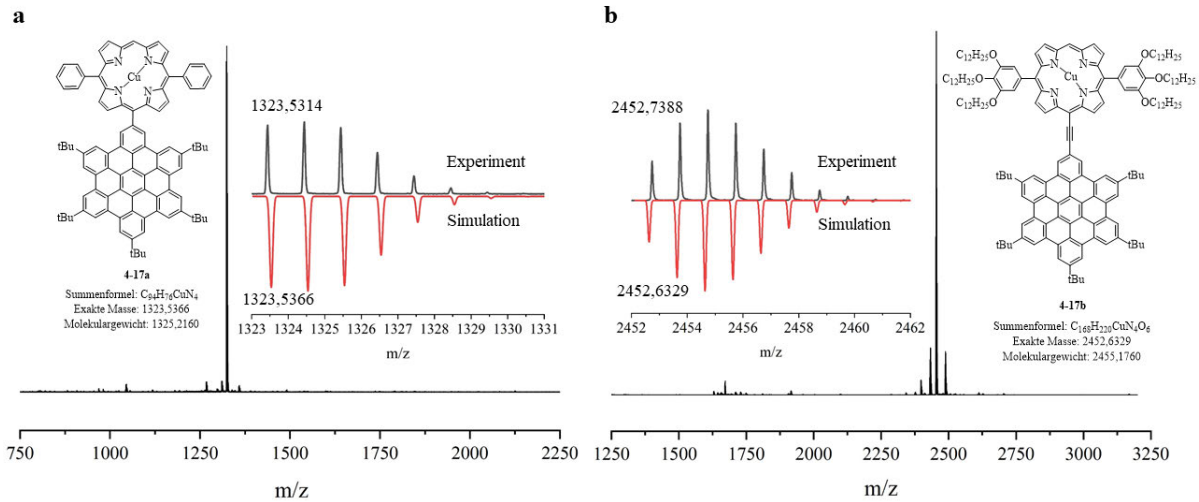


Abbildung 83. MALDI-TOF-MS-Spektrum von a) **4-17a** und b) **4-17b** (Matrix: DCTB).

Für die Einkristallstrukturanalyse wurden durch langsames Verdampfen der Lösung von Verbindung **4-17a** in Chloroform/Methanol bei Raumtemperatur Kristalle in ausreichend hoher Qualität erhalten (Abbildung 84). Die Kristallstruktur zeigt die Bildung von Dimeren (typische π - π -Stapelung der HBC-Ebenen) mit einem Mindestabstand von 3,35 Å. Dieser Wert liegt im Bereich von Graphit^{200, 201} und ist im Vergleich mit ähnlichen HBC-Strukturen (3,44 Å für Hexa-*tert*-butyl-HBC) geringfügig kleiner ($\Delta \sim 9$ Å).^{180, 202, 203}

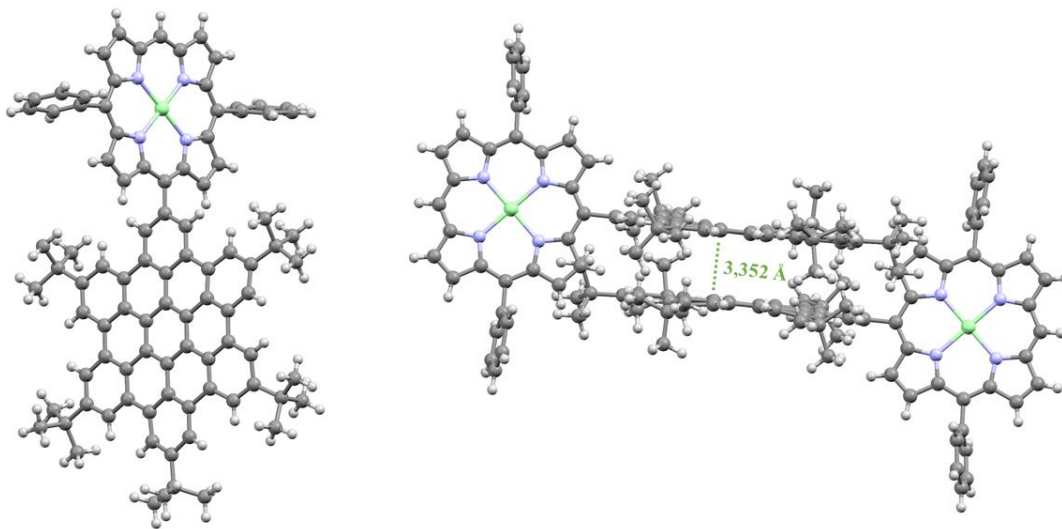


Abbildung 84. Kristallstruktur und π - π -Stapelung von HBC **4-17a** in der Kugel-Stab-Darstellung. Dunkelgrau: Kohlenstoff, hellgrau: Wasserstoff, lila: Stickstoff und grün: Kupfer. Die Lösungsmittelmoleküle (CH_3Cl , $MeOH$) wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen.

Rastertunnelmikroskopie

Die hochaufgelösten STM-Bilder, welche in Kooperation mit [REDACTED] an der KU Leuven aufgenommen wurden, ermöglichen die Visualisierung der Porphyrin-Verbindung **4-17b** (Abbildung 85).

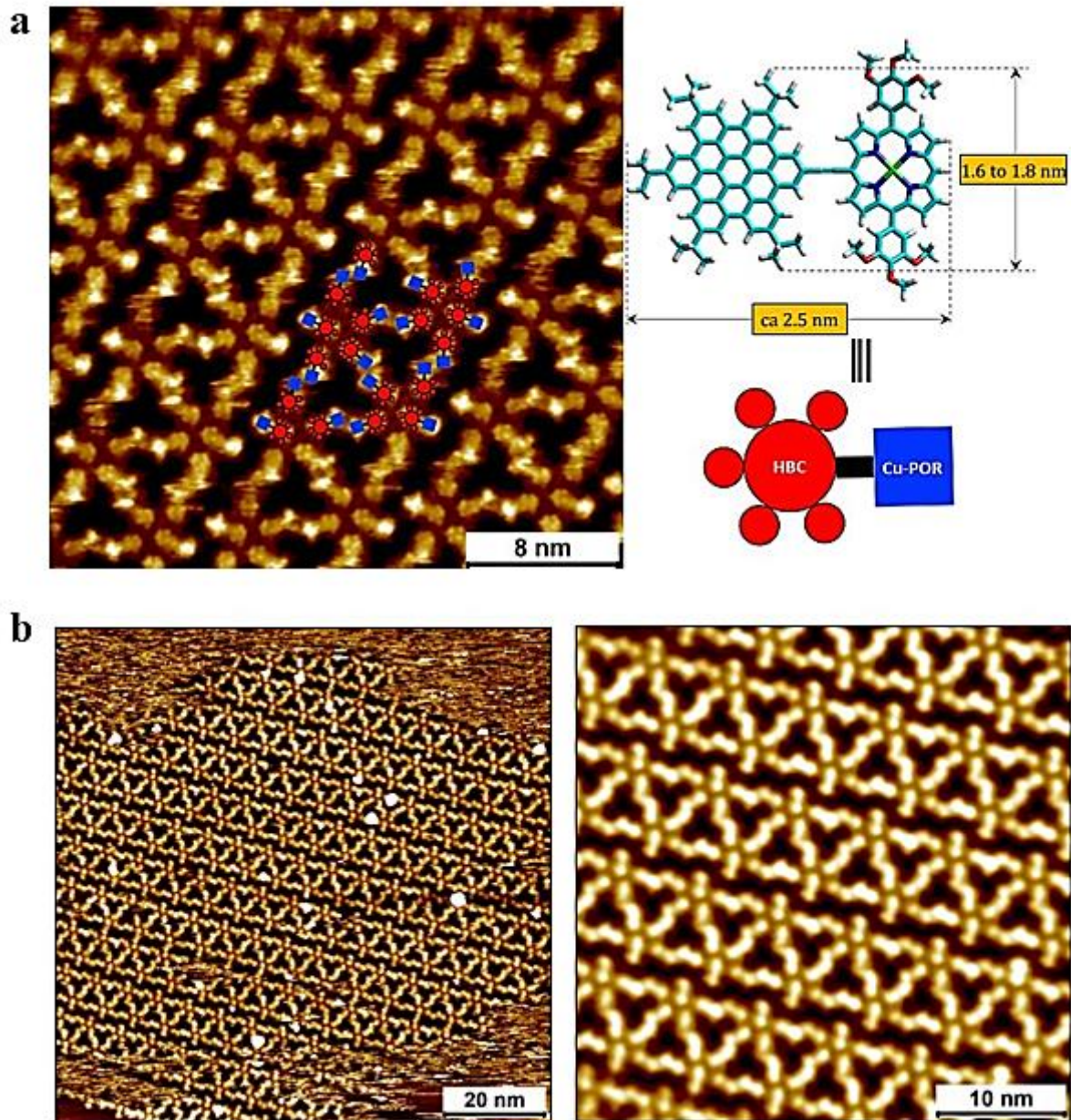


Abbildung 85. Hochaufgelöste STM-Bilder von HBC **4-17b** auf einer HOPG/Heptansäure Oberfläche in unterschiedlich stark aufgelösten Ansichten.

Zur Probenvorbereitung wurde eine verdünnte Lösung von HBC **4-17b** in Heptansäure aus einer gesättigten Heptansäure-Lösung hergestellt und als Substrat wurde HOPG (engl.: *highly oriented pyrolytic graphite*) verwendet. In den Aufnahmen lassen sich deutlich die einzelnen Porphyrin-HBC-Einheiten inmitten einer hoch-geordneten Ansammlungen erkennen (Abbildung 85a, b). Es entsteht

4. Magnetische GNRs für die Spintronik

ein Muster, in welchem sich die HBC- sowie die Porphyrin-Einheiten jeweils *face-to-face* ausrichten. Zu einer besseren Übersicht ist die Molekülstruktur (rot: HBC, blau: Cu-Porphyrin) in dem Zoom (Abbildung 85a) mit abgebildet. Die sehr hellen Spots sind dem Kupfer-Porphyrin, der jeweils dunklere Part dem HBC zuzuordnen. Der dunkle Bereich erscheint durch die adsorbierten Dodecyloxy-Ketten schwarz. Da dieses spezielle Anordnungsmuster bisher bei HBCs nicht beobachtet wurde, ist davon auszugehen, dass es ausschließlich auf die Porphyrinfunktionalität zurückzuführen ist. Es ist bekannt, dass zwischen langen Alkyl-/Alkoxyketten Van-der-Waals-Kräfte wirken, welche eine Phasenbildung und eine parallele Anordnung fördert. Daher ist anzunehmen, dass sich die parallele Ausrichtung der Alkoxygruppen hauptverantwortlich für die Anordnung der HBCs sein könnte.

UV-vis-Spektroskopie

Zur weiteren Untersuchung der Porphyrin(II)-HBCs **4-17a** und **4-17b** wurden verschiedene Absorptionsmessungen im UV-vis-NIR-Bereich durchgeführt (Abbildung 86). Zunächst zeigen sich Absorptionsprofile, die analog zu den in Kapitel 4.3.1 beschriebenen, porphyrinspezifischen Charakteristika verlaufen: Die Soret- und Q-Bande von **4-17a** (Abbildung 86a) zeigen Absorptionsmaxima bei 412 und 533 nm. Für **4-17b** sind die entsprechenden Absorptionsmaxima bei 428 nm (Soret-Bande) mit einer zusätzlichen Schulter im höherwelligen Bereich sowie bei 553 und 598 nm (Q-Bande) zu erkennen. Die Maxima der beiden HBC-Absorptionen liegen bei etwa 357 nm und stimmen mit den Literaturangaben ähnlicher HBC-Strukturen überein.^{162, 163} Trotz der großen Ähnlichkeit der beiden Spektren lassen sich feine Unterschiede in den Absorptionen erkennen, welche in direktem Zusammenhang mit der jeweiligen Molekülstruktur stehen. Das Absorptionsprofil von Verbindung **4-17b** zeigt im Vergleich zu dem Profil von **4-17a** eine bathochrome Verschiebung. Einen wesentlichen Beitrag zu diesem Effekt leistet das Vorhandensein der Ethinylgruppe in der *meso*-Position des Porphyrins, welche als sterische Barriere für die Rotation des HBCs zu dem Porphyrinkern wirkt und somit die effektive Überlappung der jeweiligen π -Orbitale begünstigt.¹⁸¹ Dadurch entsteht ein erweitertes π -System, was zu kleineren Bandlücken führt.²⁰⁴ In Verbindung **4-17a** hingegen kommt es zu einer Abstoßung der *ortho*-Phenylprotonen am HBC und den Porphyrin-Wasserstoffen in β -Position. Dies führt zu einer verdrillten Anordnung zwischen HBC und Porphyrin (siehe Kristallstruktur in Abbildung 84), wodurch eine Überlappung der π -Orbitale nur erschwert stattfinden kann.²⁰⁴

Bei genauerer Betrachtung der Absorptionsprofile fällt weiterhin auf, dass die beiden Kupfer-Porphyrin-Verbindungen markante Unterschiede in ihrem Soret- und Q-Bandenprofil aufzeigen, was vermutlich durch unterschiedliche Anregungsenergien der π - π^* -Übergänge zustandekommt. Da beide

4. Magnetische GNRs für die Spintronik

Verbindungen Kupfer enthalten, könnten einerseits die Art der Verbrückung zum HBC (Einfach- bzw. Dreifachbindung), und andererseits die Alkoxy substituenten und somit eine wesentlich höhere Elektronendichte von **4-17b** die Ursache für die energetischen Unterschiede sein. Die Absorptionseigenschaften der Porphyrine sind in der Regel stark strukturabhängig und lassen sich demnach von den jeweiligen Substituenten am Porphyrinring und dem Metallzentrum beeinflussen.^{205, 206} Bei Verbindung **4-17b** wird beispielsweise eine geringere Extinktion im Vergleich zu **4-17a** beobachtet, welche durch eine kleinere Oszillatorstärke zustande kommt. Die Ursache dieses Effekts liegt in der Ethynylidenbrücke und der damit einhergehenden verstärkten Konjugation entlang der coplanaren C2-Molekülachse.^{181, 207}

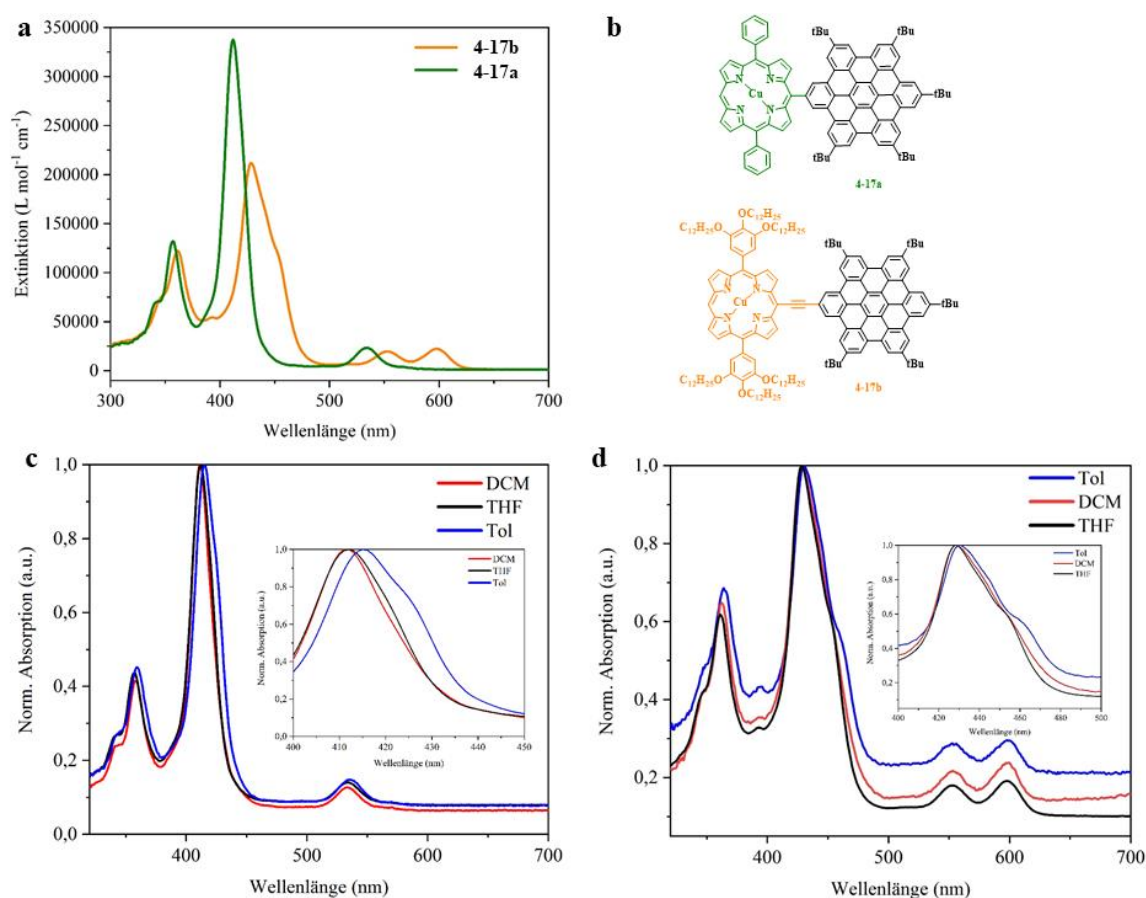


Abbildung 86. a) UV-vis NIR-Extinktionsspektrum von **4-17a** ($c = 1,08 \cdot 10^{-6} \text{ M}$) und **4-17b** ($c = 1,7 \cdot 10^{-6} \text{ M}$) in THF, b) Molekülstrukturen von **4-17a** und **4-17b**, Lösungsmittelabhängige UV-vis Absorptionsspektren in DCM, Toluol und THF ($c = 10^{-6} \text{ M}$): c) **4-17a**, d) **4-17b**.

Ebenso zeigt die Soret-Bande von Verbindung **4-17b** einen weiteren Schulterpeak bei etwa 460 nm, der möglicherweise auf einen zusätzlichen, geringfügigen energetischen Übergang neben dem $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergang zurückzuführen ist. Die Q-Bande der beiden Kupfer-Verbindungen unterscheidet sich in der Anzahl der Absorptionsbanden und ihrer Absorption. Die Q-Bande spiegelt primär die energetische Umgebung der gebundenen Metallspezies im Porphyrin wider und kann daher durch zusätzliche Substituenten beeinflusst werden. Das Auftreten einer zusätzlichen Q-Bande bei **4-17b**,

4. Magnetische GNRs für die Spintronik

welche bei **4-17a** nicht zu sehen ist, lässt sich durch eine Herabsetzung der Symmetrie durch die Dodecylketten und einer Zunahme der schwingungszugänglichen Modi erklären.²⁰⁸

Die Abbildung 86c und d zeigen die optischen Eigenschaften der Übergangsmetall-Porphyrin-HBCs in Abhängigkeit unterschiedlich polarer Lösungsmittel (DCM, THF, Toluol). Da Metall-Porphyrine insbesondere für ihre Funktion als Chromophor bekannt sind, wäre bei den vorhandenen Verbindungen ein durch Photonen stimulierter Ladungstransfer (engl.: *charge transfer*, CT) von dem Porphyrin in das HBC denkbar.²⁰⁴ Aufgrund dieser Annahme wird ein normiertes Absorptionsspektrum der Metall-Porphyrin-HBCs in verschiedenen Lösungsmitteln (DCM, THF, Toluol) aufgenommen (Abbildung 86c, d). Beginnend mit der Verbindung **4-17a** (Abbildung 86b) ist zu erkennen, dass sich von der Messung in DCM zu THF kein Unterschied im Absorptionsmaximum der Soret-Bande, jedoch eine leichte Bandenverbreiterung hin zu höheren Wellenlängen zeigt, welche dann in Toluol schließlich eindeutig als Schulter erkennbar wird. Dieser zusätzliche energetische Übergang wird höchstwahrscheinlich in Anwesenheit polarer Lösungsmittel unterdrückt, da diese beispielsweise über Wasserstoffbrückenbindungen am freien Elektronenpaar des Porphyrin-Stickstoffs ($n\text{-}\pi^*$ -Übergang) oder durch dipolare Wechselwirkungen Einfluss auf die Elektronenverteilung im Porphyrinring nehmen können, was zu einer Veränderung der Energiezustände in den Molekülen führt. Aus theoretischen und experimentellen Daten in der Literatur ist bekannt, dass ein effizientes *Intersystem crossing*, welches durch das paramagnetische d^9 Cu(II)-Zentrum induziert werden kann, die Lebensdauer des angeregten Sing-Dublett-Zustands auf <350 fs verkürzt und der anfänglich angeregte Zustand des Sing-Dubletts in energieärmere Trip-Dublett (2T) und Trip-Quartett (4T) Zustände zerfällt, deren Lumineszenzeigenschaften sowohl lösungsmittel- als auch temperaturabhängig sind.¹⁸¹ Gemäß den vorliegenden Erkenntnissen aus der Literatur sind mehrere Ladungstransferübergänge innerhalb der betrachteten Systeme möglich. Erstens sind (π , d)-Übergänge vom Porphyrinring a_{1u} (π) oder a_{2u} (π) zu dem Metallorbital $d_{x^2-y^2}$ denkbar. Dieser Übergang wird als Ring-Metall-Übergang (engl.: *ligand-to-metal charge transfer*, LMCT) bezeichnet. Zweitens ist ein (d, π^*)-Übergang von Metall zu Ring (Ligand)- (engl.: *metal-to-ligand charge transfer*, MLCT) möglich, welcher einen Übergang zwischen dem $d_{x^2-y^2}$ -Metallorbital und den leeren e_g^* -Porphyrinorbitalen beschreibt und ebenso wie (d,d)-Übergänge wie d_z zu $d_{x^2-y^2}$ energetisch höher liegen²⁰⁹

Aus dem Absorptionsspektrum der Verbindung **4-17b** lässt sich ein ähnliches Phänomen wie bei **4-17a** in der Soret-Banden-Absorption erkennen, da auch in THF eine leichte Bandenverbreiterung in den energetisch niedrigeren Bereich zu erkennen ist und schließlich in Toluol eindeutig als separierte Schulter der Soret-Bande auftritt (Abbildung 86d). Es ist denkbar, dass die zusätzlichen elektronenschiebenden Dodecyloxy-Gruppen zu einer Stabilisierung des Porphyrinkomplexes

4. Magnetische GNRs für die Spintronik

beitragen und ein energetisch günstigerer Zustand erzeugt wird, welcher im Absorptionsspektrum als bathochrom verschobene Schulter erscheint. Aus diesen Ergebnissen lässt sich ein leicht solvatochromes Verhalten der Verbindungen **4-17a** und **4-17b** schlussfolgern.

4.6.2 ESR-Spektroskopie und Spindynamiken an Kupfer(II)-Porphyrin-HBCs

In Zusammenarbeit mit [REDACTED] (MPI-P, Mainz) wurden ESR-spektroskopische Untersuchungen an den HBC-Strukturen **4-17a** und **4-17b** durchgeführt, um die Anwesenheit des komplexierten Kupfers (II) anhand seines charakteristischen ESR-Profiles nachzuweisen.

Hierfür wurden die beiden Kupfer(II)-porphyrin-HBCs **4-17a** und **4-17b** in Toluol gelöst und bei 140 K im X-Band (9,3 GHz) gemessen (Abbildung 87). Die beiden Moleküle zeigen eine ähnliche Aufspaltung und das typische Aufspaltungsmuster von Kupfer mit 4 Stickstoff-Liganden, welches sich in einem Bereich von 260 – 360 mT erstreckt. Die Wechselwirkung zwischen dem ungepaarten Kupfer(II)-*d*-Elektron mit seinem Kernspin ($l = 3/2$) resultiert in insgesamt vier Linien, wobei zwei dieser Linien auf der Niedrigfeldseite des Spektrums (außerhalb der Ebene/*z*-Orientierung) in einer deutlichen Auflösung erscheinen. In der Porphyrinebene (*xy*) führt die Wechselwirkung des ungepaarten Elektronenspins mit den vier Stickstoffatomen mit $l = 1$ zu einer zusätzlichen (nur teilweise aufgelösten) Hyperfeinstruktur. Diese Hyperfeinwechselwirkung ist in der Regel stark ausgeprägt, da sich der Elektronenspin innerhalb des $d_{x^2-y^2}$ -Orbitals und somit in der Ebene der Stickstoffatome aufhält.²¹⁰ Die markante *g*- und *A*-Tensor-Anisotropie führt zu einem verbreiterten, achsensymmetrischen Spektrum. Es fällt auf, dass die Verbindung **4-17a** eine bessere Auflösung, als die Alkin-verbrückte Spezies im ESR-Spektrum zeigt (Abbildung 87).

Für die Verbindung **4-17a** werden die *g*-Werte $g_x \approx g_y = 2,05$ und $g_z = 2,19$ für Kupfer(II) sowie die Hyperfeinwechselwirkungen $A_{Cu} = 0,0019, 0,0203 \text{ cm}^{-1}$ und $A_N = 0,00145, 0,0017 \text{ cm}^{-1}$, die jeweils den Kupferkernspin und die Stickstoffatome betreffen, bestimmt. In der Literatur werden beispielsweise für das Kupfer(II)-TPP (Tetraphenylporphyrin) die *g*-Werte $g_x \approx g_y = 2,049$ und $g_z = 2,192$ bei einer Temperatur von 77 K und die Hyperfeinwechselwirkungen $A_{Cu} = 0,0021; 0,0205 \text{ cm}^{-1}$ und $A_N = 0,0014; 0,0017 \text{ cm}^{-1}$ angeführt, welche eine Übereinstimmung mit den vorliegenden Ergebnissen aufweisen. Zusammen mit den vorherigen Ergebnissen aus der Massenbestimmung kann die erfolgreiche Synthese der beiden Kupfer-HBCs **4-17a** und **4-17b** bestätigt werden.^{172, 211, 212}

4. Magnetische GNRs für die Spintronik

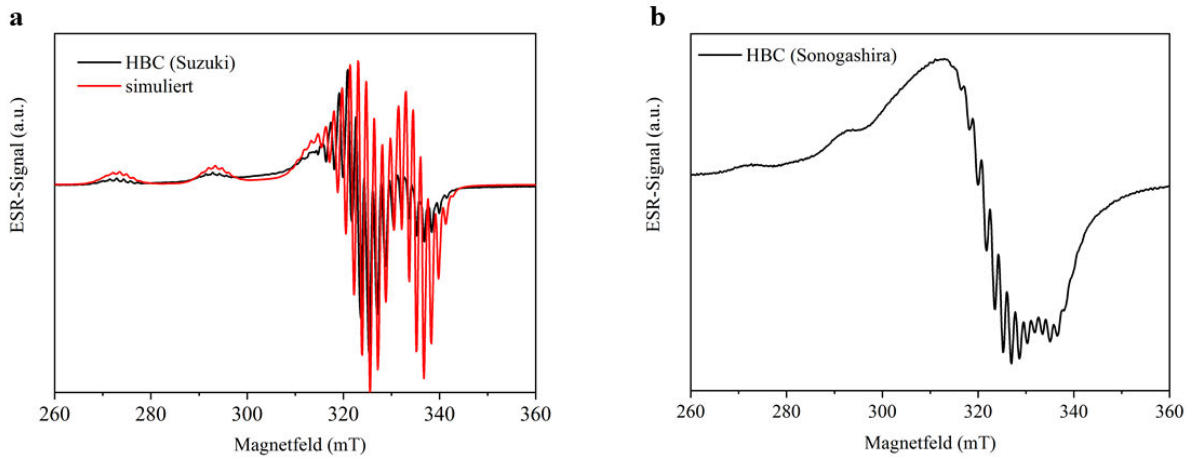


Abbildung 87. ESR-Spektren der Kupfer-HBC-Strukturen: a) **4-17a** (schwarz) und Simulation (rot), b) **4-17b** in Toluol bei 140K.

4.7 Funktionalisierung an GNRs mit Kupfer(II)-Porphyrin-Komplexen

Im Anschluss an die erfolgreiche Herstellung der HBC-Modellstrukturen werden die experimentellen Bedingungen auf die Funktionalisierung der GNRs übertragen, um die gewünschten Hybridstrukturen zu erzeugen. Zur Vereinfachung werden die GNRs mit Kupfer(II)-porphyrinen als Kupfer(II)-GNRs bezeichnet.

4.7.1 Synthese und Charakterisierung

Für die Herstellung der Kupfer(II)-GNRs werden die in Kapitel 4.6.1 beschriebenen Kupfer(II)-porphyrine **4-11** und **4-16** in der entsprechenden Kreuzkupplungsreaktion mit dem I-GNR (**4-5**) umgesetzt (Abbildung 88).

4. Magnetische GNRs für die Spintronik

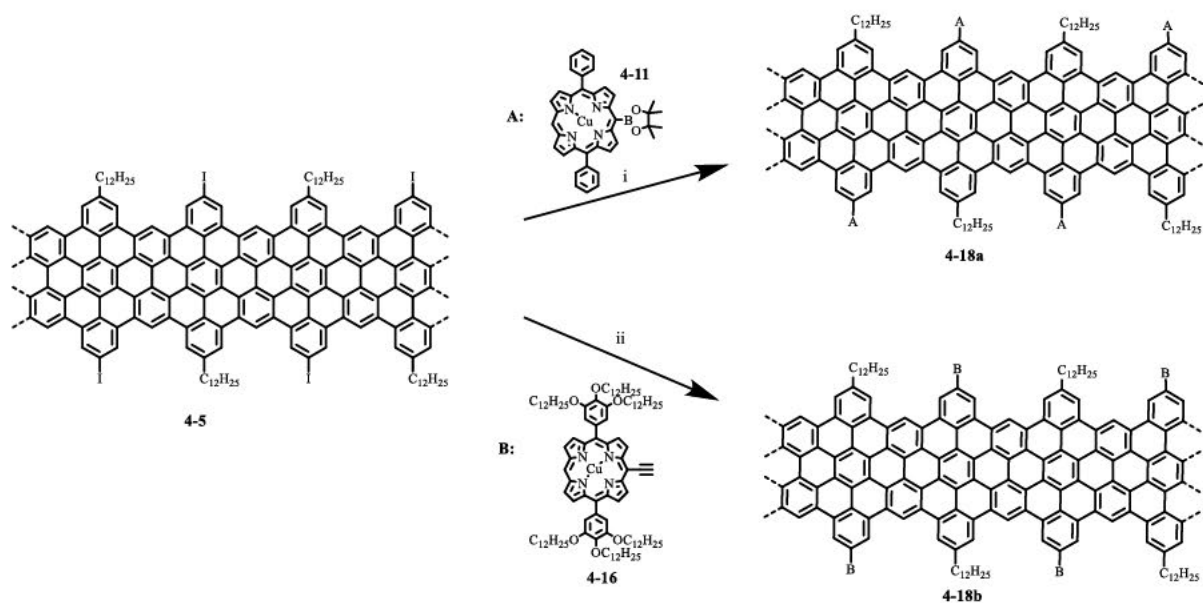


Abbildung 88. Synthetische Darstellung der Kupfer(II)-GNRs **4-18a** und **4-18b**: i) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, K_2CO_3 , Toluol/EtOH/ H_2O , 48 h, 120°C , ii) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, CuI, Toluol/ NEt_3 , 48 h, 110°C .

Für die Herstellung von GNR **4-18a** wird der borylierte Vorläufer (**4-11**) für 48 Stunden bei 120°C durch eine *Suzuki*-Kreuzkupplung mit dem I-GNR (**4-5**) zur Reaktion gebracht. Die Reaktionsbedingungen, basierend auf den HBC-Modellstrukturen, wurden hinsichtlich der Reaktionstemperatur (von 60°C auf 120°C), der Verwendung eines höher siedenden Lösungsmittels (Toluol) und erhöhter Mengen an Kupfer(II)-porphyrin (von 1 – 2 Äquivalenten auf 5 Äquivalente) angepasst. Aufgrund der geringen Löslichkeit des GNRs sind höhere Reaktionstemperaturen und ein größeres Angebot an Kupplungspartnern sinnvoll, um einerseits eine ausreichende Löslichkeit des GNRs und einen guten Reaktionsumsatz garantieren zu können.

Das I-GNR (**4-5**) wird weiterhin unter Verwendung von *Sonogashira*-Bedingungen mit ethinyliertem Kupfer(II)-porphyrin (**4-16**) zu GNR **4-18b** umgesetzt. Im Unterschied zum Einsatz von THF, wie es beim HBC der Fall ist, wird zur Erreichung einer Reaktionstemperatur von 110°C Toluol verwendet. Die beiden GNRs **4-18a** und **4-18b** werden anschließend in THF unter Ultraschalleinwirkung für 10 Minuten suspendiert, abfiltriert und nochmals gründlich mit THF, Wasser und Methanol gewaschen. Dieser Prozess wird mehrfach hintereinander durchgeführt, bis keine Verunreinigungen bzw. ungebundenes Porphyrin unter dem UV-Licht mehr detektierbar sind. Dieser Prozess ist essenziell, um insbesondere ESR-aktives Kupfer(II)-porphyrin zu entfernen. Wie auch bei den zuvor beschriebenen Lanthanid-GNRs sind die Aufreinigungsmöglichkeiten der GNRs aufgrund ihrer Unlöslichkeit und Tendenz zur Aggregation begrenzt. Es besteht in der Tat die Möglichkeit, dass frei vorliegende Metalloporphyrine zwischen GNRs eingeschlossen werden und im Aufreinigungsprozess nicht

herausgewaschen werden können. Nach der Aufreinigung werden 3 mg von **4-18a** und 9 mg von **4-18b** erhalten.

UV-vis-Spektroskopie

Das UV-vis-Spektrum (Abbildung 89) zeigt die Absorptionsprofile der GNRs **4-18a** und **4-18b**, welche mit der Absorption des Ausgangs-GNRs (**4-5**) verglichen werden. Aus diesem Vergleich kann bereits eine erste Auskunft über eine kovalente Bindung der Porphyrine an das GNR erhalten werden.

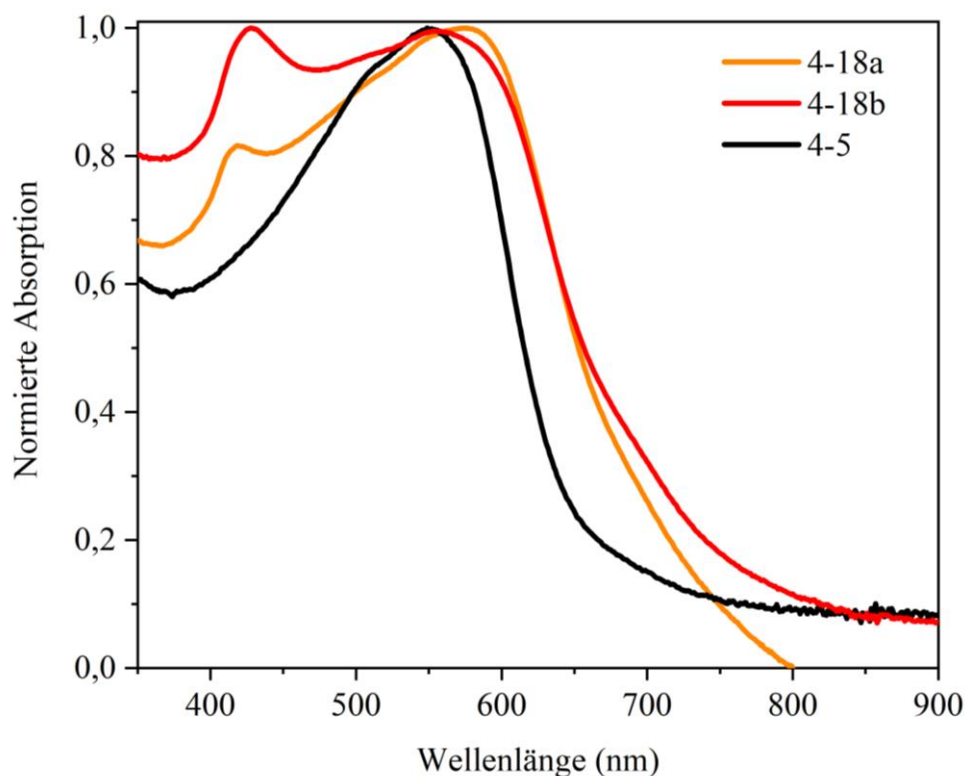


Abbildung 89. Normiertes UV-vis-NIR-Absorptionsspektrum der Kupfer(II)-GNRs **4-18a** und **4-18b** und des I-GNRs (**4-5**).

Die Kupplung bestätigt sich einerseits in der bathochromen Verschiebung der Absorptionsmaxima von GNR **4-18a** und GNR **4-18b** im direkten Vergleich mit dem Absorptionsmaximum des Ausgangs-GNRs **4-5** (543 nm) und andererseits in den deutlich erkennbaren, charakteristischen Porphyrinabsorptionen (Soret- und Q-Bande).

Bei **4-18b** zeigt sich im Vergleich zu I-GNR (**4-5**) eine geringere Rotverschiebung von 11 nm (λ_{\max} 554 nm) im Vergleich mit der signifikant höheren Rotverschiebung von 31 nm (λ_{\max} 574 nm) bei **4-18a**. Diese Ergebnisse deuten auf erfolgreich durchgeführte Kupplungsreaktionen hin. Die verstärkte Konjugation über die Etynylidenbrücke, welche am HBC-Modell **4-18b** in Form einer ausgeprägten

4. Magnetische GNRs für die Spintronik

Rotverschiebung beobachtet werden konnte, bestätigt sich in den GNR-Strukturen vorerst nicht. Wenn angenommen wird, dass in den GNR-Verbindungen, ebenso wie in den HBC-Modellen, eine effizientere Konjugation über die Ethynylidenbrücke stattfindet, lässt sich die geringere Rotverschiebung in **4-18b** auf andere Ursachen zurückführen. Neben den verschiedenen Arten der Kupplungsreaktionen unterscheiden sich auch die Molekülstrukturen der Porphyrinsubstituenten. Das Porphyrin **4-11** trägt im Vergleich zu Porphyrin **4-16** sechs (6) zusätzliche Dodecyloxygruppen an beiden Phenylresten, welche während der Kupplungsreaktion zu sterischen Abstoßungen mit den aromatischen Protonen im GNR-Kantenbereich führen und somit diese behindern könnten. Daher ist nicht auszuschließen, dass die Diskrepanz in den Absorptionsmaxima durch die unterschiedlich stark ausgeprägte Besetzung von Kupfer(II)-porphyrinen an den GNRs zustandekommen.

Die am GNR gebundenen Porphyrinsubstituenten zeigen jeweils die erwarteten Soret-Banden mit einem Absorptionsmaximum bei jeweils ~ 418 nm (**4-18a**) und 428 nm (**4-18b**). Die Q-Banden, welche normalerweise im Bereich von 500 – 600 nm sichtbar sind, werden vermutlich durch die bis etwa 730 nm verbreiterte Absorptionsbanden der GNRs überlagert. Der Verlauf der Absorptionslinie von GNR **4-18b** bei 670 nm weist jedoch eine geringfügige Abweichung des fast linearen Linienvverlaufs auf, was auf das Vorhandensein eines Schulterpeaks hindeutet und möglicherweise auf die verborgene Q-Bandenabsorption hinweist.

Raman-, IR- und Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die GNR-Strukturen werden zusätzlich durch FT-IR- und Raman-Spektroskopie untersucht und identifiziert. Insbesondere der Fingerprintbereich des FT-IR-Spektrums liefert eindeutige Hinweise für die an GNR gebundenen Porphyrinkomplexe. Die charakteristischen Banden bei 751, 718 und 699 cm^{-1} kommen durch drei benachbarte, schwingende C-H-Gruppen der unsubstituierten Phenyl-Gruppen am Porphyrinring von GNR **4-18a** zustande, welche als TRIO-Modus zusammengefasst werden können (Abbildung 90 a+b).⁶³ Neben der *out-of-plane-(opla)*-Bande bei 699 cm^{-1} ist auch ein Signal bei 795 cm^{-1} zu sehen, welches ebenso typisch für mono- und disubstituierte Benzolringe ist.¹²² Diese Gruppe von Signalen ist bei dem Iod-GNR (**4-5**) nicht zu sehen, da durch die Iod- und Dodecyl-Substitutionen an den Rändern keine derartigen aus der Ebene ragenden C-H-Gruppen vorliegen können. Die Verbindung **4-18b** zeigt ebenso die charakteristischen *opla*-Banden im Fingerprintbereich bei 718, 795 und 699 cm^{-1} . Im Gegensatz zu GNR **4-18a** tritt bei GNR **4-18b** kein TRIO-Modus auf, welcher durch den Verlust von Iod im Austausch mit einem Wasserstoffatom entstehen würde. Da dieses spezifische Bandenbild nicht beobachtet wird, ist ein hoher Iod-Verlust während der Reaktion

4. Magnetische GNRs für die Spintronik

ausgeschlossen. Weiterhin sieht man ausschließlich bei der Verbindung **4-18b** eine ausgeprägte Bande der C-O-Streckschwingung bei 1105 cm^{-1} , die einen Beweis für die an Porphyrin installierten Alkoxygruppen liefert.

Im Allgemeinen lassen sich im Bereich zwischen $750 - 900\text{ cm}^{-1}$, in welchem überwiegend *opla*-C-H-Schwingungen zu sehen sind, deutlich mehr Banden bei den Porphyrin-haltigen GNRs im Vergleich zu dem Ausgangs-GNR (**4-5**) erkennen, was ein weiteres Indiz für zusätzlich vorliegende unsubstituierte Phenylreste ist.

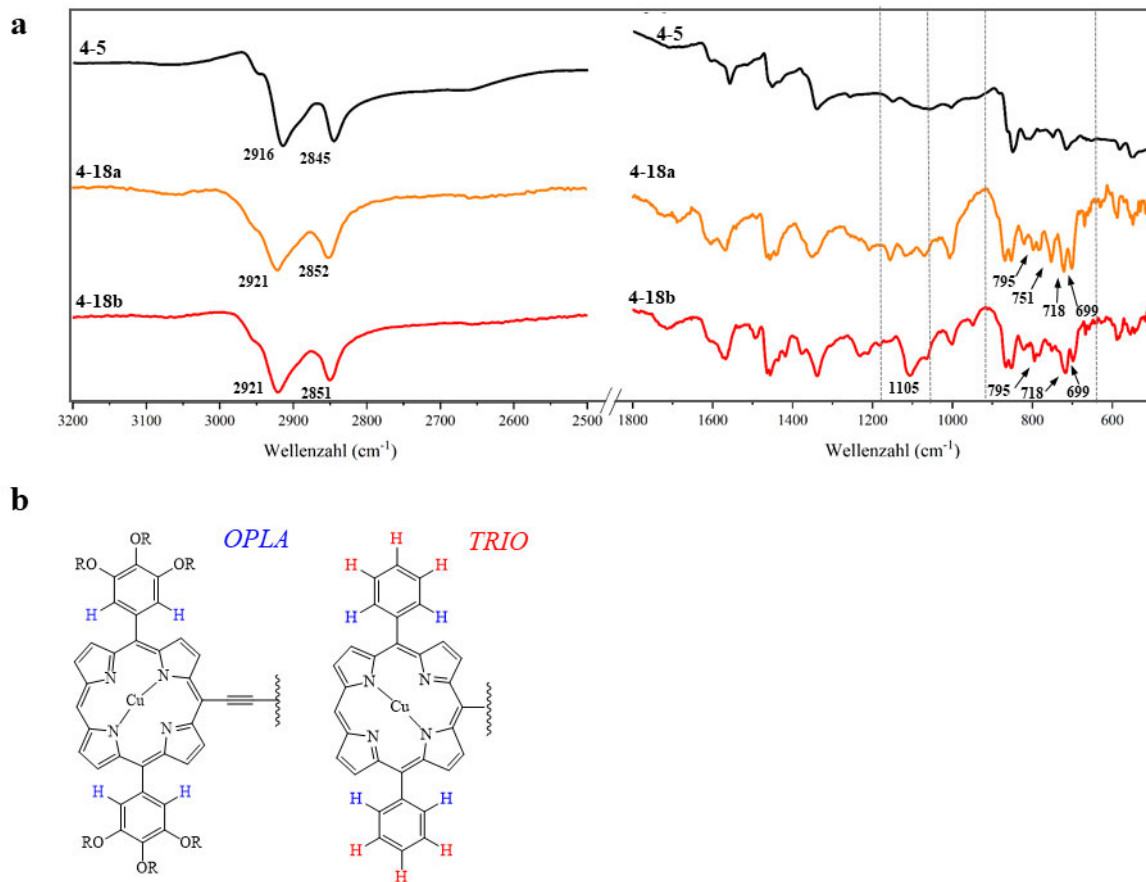


Abbildung 90. a) FT-IR-Spektrum der GNRs **4-5**, **4-18a** und **4-18b**, b) Strukturelle Darstellung der *TRIO*- und *opla*-C-H-Gruppen im FT-IR-Spektrum.

Das Ramanspektrum der Kupfer(II)-GNRs **4-18a** und **4-18b** (Abbildung 91) zeigt die charakteristischen D- und G-Banden bei jeweils 1329 und 1609 cm^{-1} , welche in großer Übereinstimmung mit den äquivalenten Banden des Ausgangs-GNRs **4-5** (1326 und 1608 cm^{-1}) stehen. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die zusätzliche Porphyrin-funktionalität im Vergleich zu Iod keine Auswirkung auf die Intensität oder Verschiebung der D- und B-Bande hat. Dieses Ergebnis wurde bereits bei den Lanthanid-funktionalisierten GNRs beobachtet und kann durch theoretischen und experimentellen Angaben aus der Literatur gestützt werden.¹⁴⁴

4. Magnetische GNRs für die Spintronik

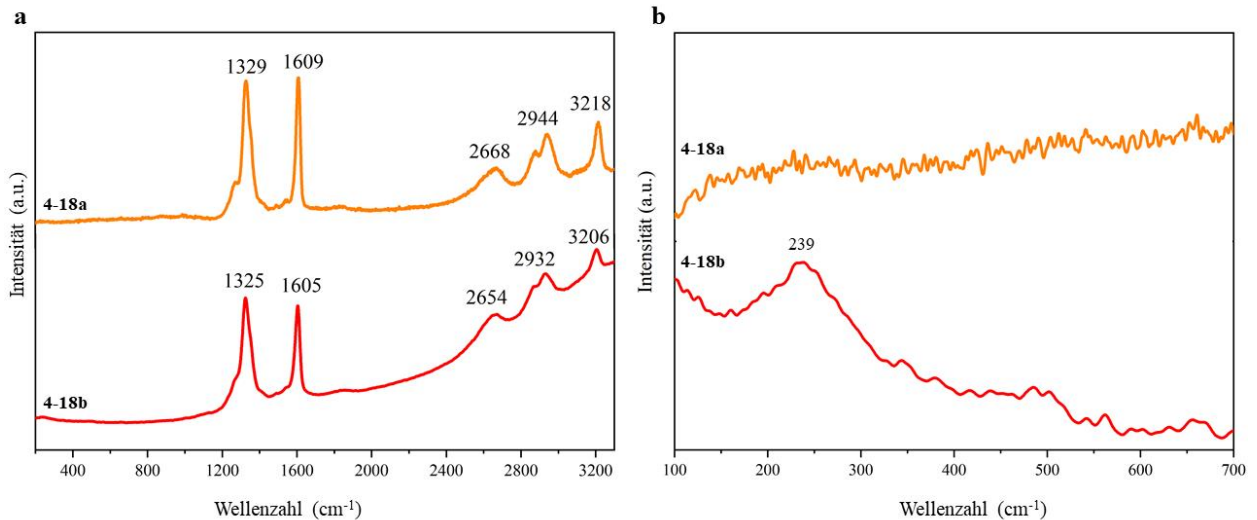


Abbildung 91. a) Normiertes Ramanspektrum, gemessen mit einer Laseranregungswellenlänge von 532 nm (Pulver) von GNR **4-18a** und **4-18b**, b) Ausschnitte der Ramanspektren bei niedriger Wellenzahl für die Darstellung des RBLMs.

In Abbildung 91 ist der vergrößerte Ausschnitt des niedrigen Wellenzahlenbereichs von GNR **4-18a** und **4-18b** dargestellt. Während das GNR **4-18b** einen RBLM bei 239 cm^{-1} zeigt, ist bei dem GNR **4-18a** kein Peak zu beobachten. Die beobachtete Variation könnte auf die unterschiedliche Bindungsgeometrie zwischen dem Porphyrin und dem GNR zurückzuführen sein. In GNR **4-18b** erfolgt die Bindung über eine Kohlenstoffdreifachbindung, während in GNR **4-18a** eine Kohlenstoffeinfachbindung vorliegt. Die Dreifachbindung wirkt aufgrund ihrer Länge wie ein Abstandhalter auf das Porphyrin, wodurch der sterische Einfluss an der GNR-Kante verringert wird. Im Gegensatz dazu befindet sich das voluminöse Porphyrin bei GNR **4-18a** näher an der GNR-Peripherie, wodurch die Schwingungsfrequenz entweder unterhalb der detektierbaren Grenze sinkt oder durch die strukturelle Verformung im GNR-Kern ausgelöscht wird.^{61, 182}

Neben der spektroskopischen Analyse, die vorrangig Aussagen über die Struktur und Qualität der neuen GNRs ermöglicht, bleibt die Frage, wie effizient die Kupplungsreaktionen an den GNRs durchgeführt wurden, weiterhin offen. Zu diesem Zweck wurde das GNR **4-18a** einer XPS-Analyse unterzogen. Hierbei wurde die relative Zusammensetzung der Elemente Sauerstoff und Kupfer zu Kohlenstoff bestimmt. Die Probe wurde an 5 verschiedenen Positionen gemessen (Tabelle 5). Dabei konnte Kupfer in drei Fällen nicht detektiert werden, da die Konzentration vermutlich unterhalb der Nachweisgrenze lag. In zwei weiteren Fällen wurden Konzentrationen von 0,1% bzw. 0,2% gemessen und das Spektrum zeigte lediglich einen schwachen Cu 2p-Peak bei einer Bindungsenergie von $\sim 931\text{ eV}$, was ebenfalls für einen sehr geringen Kupfergehalt in der Probe spricht.

4. Magnetische GNRs für die Spintronik

Tabelle 5. Zusammenfassung der mit XPS bestimmten Elementzusammensetzung (%)

	Cu 2p	O 1s	C 1s
<i>Pos. 1.1</i>	0,0	16,9	83,1
<i>Pos. 1.2</i>	0,0	29,5	70,5
<i>Pos. 1.3</i>	0,2	22,1	77,7
<i>Pos. 2.1</i>	0,1	14,8	85,1
<i>Pos. 2.2</i>	0,0	17,9	82,1

Die XPS-Resultate stehen im Einklang mit den bisherigen Ergebnissen ähnlicher Kupplungsreaktionen an GNRs (z.B. NIT-GNR, Lanthanid-GNRs), welche ebenfalls unter einer niedrigen Substitutionsrate leiden. Wie bereits eingangs erwähnt, können Faktoren wie Aggregation und geringe Löslichkeit der GNRs die Effizienz der Kupplungsreaktion beeinträchtigen. Daher ist anzunehmen, dass diese Aspekte die Effektivität der Kupplungsreaktionen in diesem Fall negativ beeinflusst haben könnten. Aufgrund der destruktiven Natur von XPS und der begrenzten Probenmenge von **4-18a** wurde keine XPS-Analyse bei diesem GNR angewendet. Aufgrund der identischen Strukturen der Porphyrine und GNRs, mit Ausnahme des Lanthanids, kann von einer vergleichbaren Reaktionseffizienz ausgegangen werden.

Flüssig-Rasterkraftmikroskop (AFM)-Bilder

Zur Visualisierung der GNRs **4-18b** wurden in Zusammenarbeit mit [REDACTED] aus der Arbeitsgruppe von [REDACTED] [REDACTED] [REDACTED] (KU Leuven) hochaufgelöste flüssig-AFM-Bilder aufgenommen. Die AFM-Bilder wurden an der flüssig/fest-Grenzschicht unter Verwendung von 1-Phenylloktan als Lösungsmittel und HOPG als Substrat erzeugt und in einigen Ausschnitten in Abbildung 92 dargestellt.

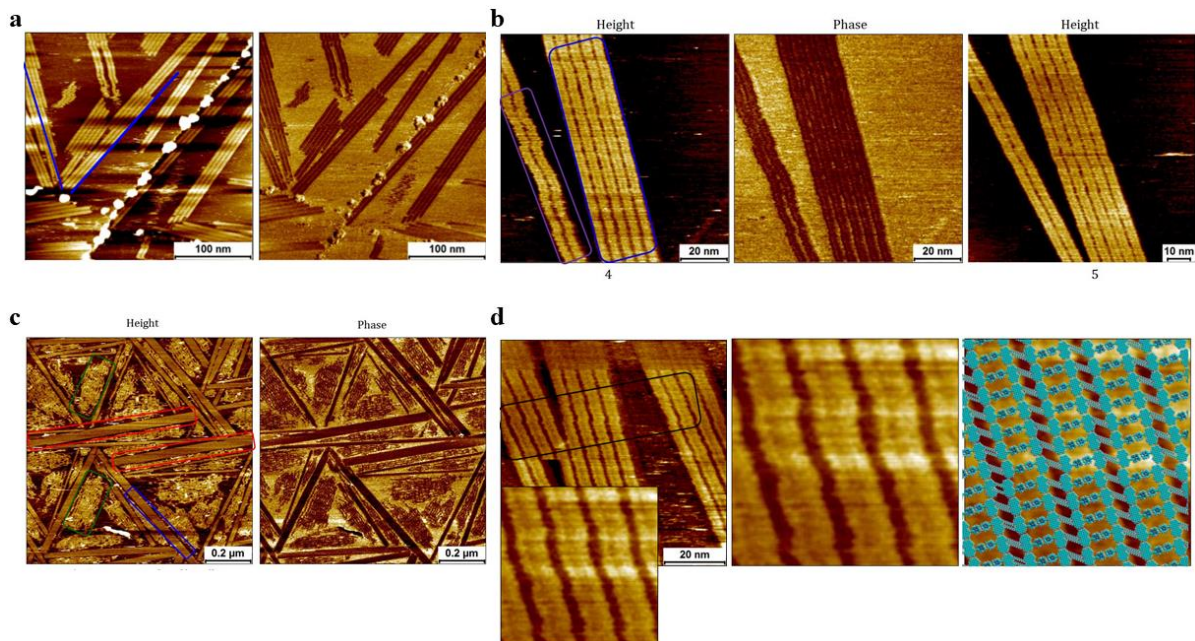


Abbildung 92. Flüssig-AFM-Aufnahmen von GNR **4-18b** an einer flüssig/fest-Grenzfläche (1-Phenylloktan/HOPG).

Insgesamt ist ein hochgeordnetes Muster aus zwei verschiedenen Lamellenformen zu sehen. Neben den einerseits auftretenden geordneten Lamellen (Abbildung 92c: blau), welche eine Breite von ~ 5 nm und eine Länge von ~ 1 μm aufweisen, lassen sich auch wellenförmige Lamellen (Abbildung 92b, c: grün und d) mit einer Breite von ~ 8 nm beobachten. In Abbildung 92a lässt sich eine übergeordnete Struktur aus hochgeordneten Lamellen in einem Winkel von 60° zueinander erkennen. Der Ursprung der Wellenform ist noch nicht vollständig geklärt. Einerseits wäre denkbar, dass es durch Dynamik zustande kommt, andererseits könnten die Knicke auch durch die voluminöse Porphyrinseitengruppe induziert werden. GNRs ähnlicher Breite und Struktur, welche Alkylseitenketten oder kleineren Gruppen an der Peripherie tragen, zeigen nicht diese beobachtete Wellenform in AFM-Visualisierungen, woraus sich ein direkter Zusammenhang zwischen dem Selbstorganisationsverhalten der GNRs und der Porphyrinfunktionalisierung ableiten lässt.^{59, 61}

Zusammenfassend bestätigen die spektroskopischen und mikroskopischen Analysen der GNRs **4-18a** und **4-18b** gemeinsam mit der erfolgreichen Herstellung der HBC-Modellstrukturen das Vorliegen von GNR-Strukturen mit ausreichend hoher Qualität. Die Untersuchungen belegen eine partielle

4. Magnetische GNRs für die Spintronik

Funktionalisierung der GNRs mit Porphyrinsubstituenten. Wie bereits bei den strukturanalogen Lanthanid-GNRs diskutiert wurde, kann eine hohe Kupplungseffizienz bei den Reaktionen am HBC nicht auf die Reaktionseffizienz am GNR übertragen werden. Die einzige vorsichtige Schlussfolgerung, die gezogen werden kann, ist, dass zwischen den *Sonogashira*- und *Suzuki*-Reaktionen am HBC keine Unterschiede in der Ausbeute festgestellt wurden. Folglich kann von ähnlichen Effektivitäten der beiden Reaktionstypen am GNR ausgegangen werden. Die XPS-Analyse von GNR **4-18b** ergab eine sehr niedrige Kupferkonzentration, was auf eine geringe Effizienz der *Sonogashira*-Reaktion am GNR hindeutet.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen, dass die Funktionalisierung an den GNRs partiell stattgefunden hat, jedoch muss von einer sehr geringen Konzentration an Substituenten ausgegangen werden. Ähnlich wie bei den Lanthanid-GNRs war auch bei den Kupfer-GNRs keine Verdünnung der Messprobe für die ESR-Messungen notwendig. Dies deutet auf eine niedrige Spindichte an den GNRs **4-18a** und **4-18b** hin und impliziert zusätzlich eine geringe Kupplungsrate während der *Sonogashira*- und *Suzuki*-Reaktionen. Dennoch ist der niedrige Porphyrinanteil ausreichend für eine ESR-Messung.

4.7.2 ESR-Spektroskopie und Spindynamiken der Kupfer(II)-GNRs

Im Anschluss an die Charakterisierung der Metalloporphyrin-HBCs **4-17a** und **4-17b** wurden die magnetischen Eigenschaften der Metalloporphyrin-GNRs **4-18a** und **4-18b** in Zusammenarbeit mit ██████████ an der Universität Oxford untersucht. Die erfolgreiche Spininjektion von den Kupfer(II)-porphyrinen in die Kanten der GNRs, über verschiedene Konjugationsmöglichkeiten (C-C-Einfach- oder Dreifachbindung), konnte anhand von gepulster Elektronenresonanzspektroskopie demonstriert werden.

Die statischen ESR-Spektren (Abbildung 93), welche nach Integration des Echo-detektierten Signals erhalten werden, zeigen die jeweils voneinander separierten magnetischen Signale des Kupfer(II)-ions und den durch Spininjektion induzierten Kantenzustand der GNRs **4-18a** und **4-18b** bei unterschiedlich starken Frequenzen. Im ersten ESR-Spektrum (Abbildung 93a, X-Band) des GNRs **4-18a** ist eine breite Schulter zwischen 290 und 360 mT neben einem sehr schmalen Peak bei 350 mT zu sehen. Das breite Signal ist typisch für Metallionen und kann zweifelsfrei dem Kupfer(II)-ion mit dem Spin $\frac{1}{2}$ zugeordnet werden. Daneben lässt sich der vom Kupfersignal separierte schmale Peak dem magnetischen Kantenzustand des GNRs zuordnen.

4. Magnetische GNRs für die Spintronik

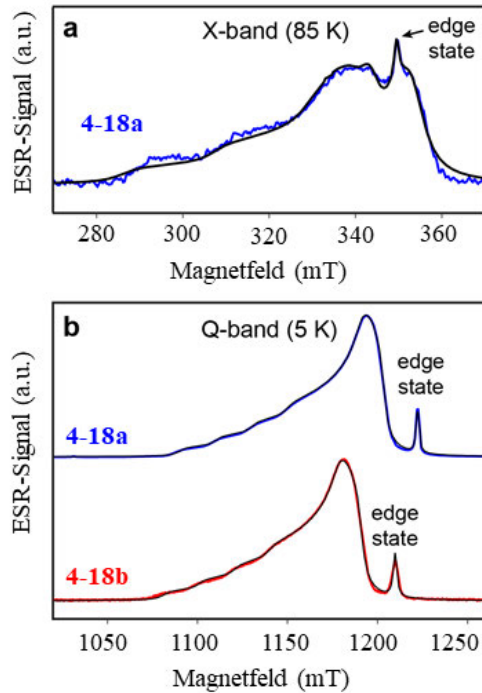


Abbildung 93. ESR-Spektren von a) **4-18a** (blau) und Simulation (schwarz) im X-Band bei 85 K und b) GNR **4-18a** (blau), GNR **4-18b** (rot) und Simulation (schwarz) im Q-Band bei 5 K.

Im zweiten ESR-Spektrum, welches bei einer höheren Frequenz (Abbildung 93b, Q-Band 34 GHz) aufgenommen wurde, sind die beschriebenen Strukturmerkmale in einer deutlich besseren Auflösung erkennbar. Hervorzuheben sind die vier gleich großen Linien, welche die Hyperfeinwechselwirkung des ungepaarten Kupferelektrons mit dem Kernspin $I = 3/2$ zeigen, und darüber hinaus lässt sich das Signal des Kantenzustands eindeutig separiert von dem Kupfersignal erkennen. Die Simulationen (erstellt mit EasySpin¹⁸⁸) der jeweiligen Kupfer-GNRs sind durch schwarze Linien gekennzeichnet und zeigen insbesondere bei der Q-Band-Messung mit den experimentellen Werten eine sehr gute Übereinstimmung (Abbildung 93).

Die Physik magnetischer Systeme wird mit dem Spin-Hamiltonian beschrieben und modelliert, der alle relevanten Wechselwirkungen berücksichtigt. Durch die Anpassung von ESR-Spektren können diese Wechselwirkungsparameter der Elektronenspins mit einer hohen Genauigkeit ermittelt werden. Zur Simulation wird für das vorliegende System die Hamiltonian-Gleichung unter Berücksichtigung des Elektronen-Zeeman-Effekts vom Kanten- und Kupfer(II)-spin und der Hyperfeinwechselwirkung, verwendet:

$$(6) \mathcal{H} = \mu_B B g_e S_e + \mu_B B g_{Cu} S_{Cu} + S_{Cu} A I_{Cu}$$

in welcher S_{Cu} als Cu(II)-Spin $1/2$ Zentrum, $S_e = 1/2$ als der Kantenspin, g_{Cu} und g_e als die Landé gyromagnetischen Faktoren jeweils von Cu(II) und der GNR-Kante definiert sind.

4. Magnetische GNRs für die Spintronik

In dem angepassten Modell wird der Randzustand von GNR **4-18a** als isotropes Signal mit $S = 1/2$ behandelt und der Cu-Spin-1/2 mit seinen Kernen, $I = 3/2$ gekoppelt unter Berücksichtigung der natürlichen Häufigkeit der Isotope ^{63}Cu und ^{65}Cu ($I = 3/2$). Die angepassten Ergebnisse der jeweiligen g - und A -Werte von GNR **4-18a** sind in Tabelle 6 zusammengefasst. Der Hyperfein-Tensor besteht aus einem isotropen und einem dipolaren Teil, welche aus dem natürlichen Vorkommen der beiden Kupferisotope ^{63}Cu und ^{65}Cu ($I = 3/2$) resultiert und zusammen einen uniaxialen Hyperfein-Tensor ergeben ($A_x = A_y \neq A_z$).²¹³ Bei der X-Band-Frequenz werden die Hyperfeinwechselwirkungen von Kupfer $A_z = 634$ MHz und $A_x = A_y = 111$ MHz in exzellenter Genauigkeit ($R^2 > 0,986$) erhalten. Vergleichsweise ist durch die Anwendung höherer Frequenzen (Q-Band) eine erheblich bessere Auflösung der Signale möglich und es werden im Temperaturbereich von Flüssighelium (5 K) die Hyperfeinwechselwirkungen $A_z = 618$ MHz und $A_x = A_y = 85$ MHz ($R^2 > 0,999$) ermittelt. Die vorliegenden g - und A -Tensorwerte stimmen mit den Werten anderer molekularer Kupfer(II)-porphyrine sehr gut überein.^{172, 211, 212, 214} Die starke Hyperfeinkopplung an Kupfer(II) überschattet die Kopplung an Stickstoff, daher wurden an dieser Stelle keine Werte für Hyperfeinkopplungen für Stickstoff erhalten.

Die für Kupferspins typische g -Anisotropie kann in den beiden Frequenzen (X- und Q-Band) nicht aufgelöst werden, was zu $g_x \approx g_y$ führt. Folglich ergeben sich für Kupfer(II) die g -Werte $g_z = 2,204$ $g_x \approx g_y = 2,04 - 2,05$ (X-Band) und $g_z = 2,185$, $g_x \approx g_y = 2,045$ (Q-Band). Die g -Anisotropie im Randzustand der GNRs konnte bei der Q-Band-Frequenz nicht aufgelöst werden und wird als isotroper Wert $g_{\text{edge}} = 2,002$ ermittelt.

Für eine genauere Identifikation des Elektronenspins werden darüber hinaus die g -Werte der neuen Materialien bei verschiedenen Frequenzen bestimmt. Der g -Faktor ist für jede paramagnetische Substanz charakteristisch und gibt durch seine Abweichung von dem Wert des freien Elektrons ($g \approx 2,0023$) Auskunft über die Umgebung des Elektronenspins bzw. der Teilchenart. Der Kantenzustand wird im X- sowie im Q-Band als isotropisch mit einem Wert von $g_{\text{edge}} = 2,0045$ identifiziert und ist somit deutlich kleiner als der von Cu(II), aber merklich größer als der durch organische Radikale induzierte g -Wert ($g_{\text{edge}} = 2,0021$) des Kantenzustands.⁶² Eine Verschiebung des g -Wertes von 2,0021 auf 2,0045 kann auf eine erhöhte Spininduktion in das GNR hindeuten.

4. Magnetische GNRs für die Spintronik

Tabelle 6. Ergebnisse der EDFS-Spektren von GNR 4-18a im X- und Q-Band bei verschiedenen Temperaturen.

	X-Band / 85 K	Q-Band / 3 K	Q-Band / 10 K
$g_x = g_y$	2,0455	2,0445	2,0451
g_z	2,1973	2,1848	2,1865
$A_x = A_y$	110,52 MHz	85,07 MHz	91,60 MHz
A_z	634,19 MHz	618,44 MHz	602,07 MHz
g_{edge}	2,0045	2,0019	2,0025

Darüber hinaus erfolgt die Untersuchung der paramagnetischen Substanzen durch den Einsatz von Puls-ESR-Techniken mit dem Ziel, Einblicke in ihre Spindynamik zu gewinnen. Durch diese Methoden ist es möglich, die Spin-Gitter-Relaxationszeit (T_1) und die Phasengedächtniszeit (T_m) indirekt zu ermitteln.

Für die Bestimmung von T_1 wird die Probe einer bestimmten Pulssequenz (Abbildung 94a) ausgesetzt und anschließend anhand eines Echo-Signals (Abbildung 94b), welches aus der Präzession der Spins und somit ihrer Rückkehr in den Ausgangszustand resultiert, detektiert. Abbildung 94b zeigt jeweils das Echo-Signal des Kupferporphyrins und des Kantenzustands der Verbindung **4-18b** bei $T = 20$ K. Die beiden Kurven zeigen einen ähnlich exponentiellen Verlauf, jedoch zeitlich verschoben, sodass das Echo-Signal der Kupfer(II)-spezies vor dem Signal der Kantenspins einsetzt, was bedeutet, dass die Spins der Kupfer(II)-ionen schneller in ihre ursprüngliche Ausrichtung zurückkehren als die Kantenspins.

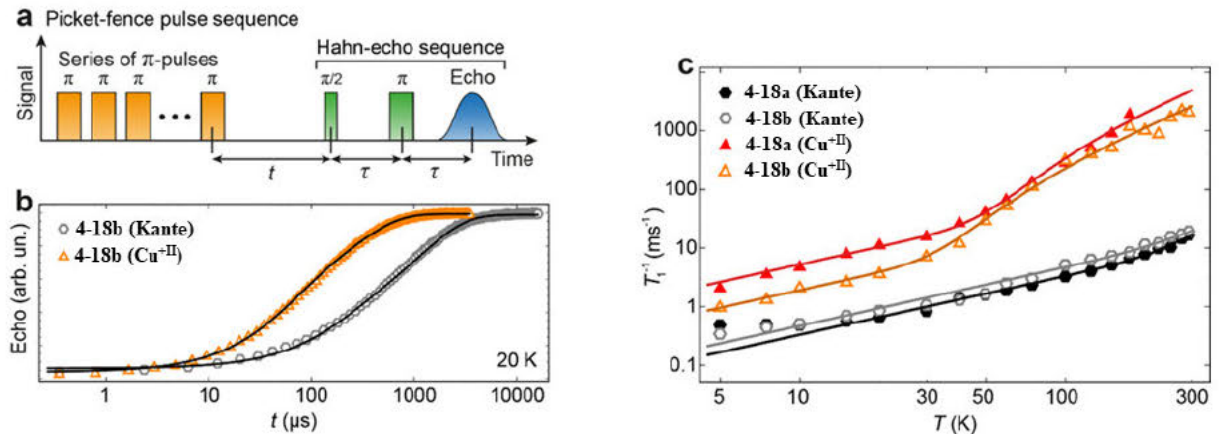


Abbildung 94. a) Pulssequenz für die Detektion von Spinumkehr und Spinkohärenzzeiten bei Q-Band-Sequenz (34 GHz), b) Signalrückbildung von 4-18b bei 20 K für den Kantenspin (graue Hexagons) und Cu(II)-Spins (orangene Dreiecke) als Funktion der Zeit t . Die schwarzen Linien dienen als Fits um die T_1 -Werte zu extrahieren, c) Temperaturabhängigkeit von T_1^{-1} für die Kantenspins (Hexagons) und Cu(II)-Spins (Dreiecke). Offene Symbole sind der Struktur 4-18a und gefüllte Symbole 4-18b zuzuordnen.

4. Magnetische GNRs für die Spintronik

Zudem lässt sich eine Temperaturabhängigkeit der Relaxationsrate ($1/T_1$) der Kanten- und Kupfer(II)-spins bei beiden GNRs **4-18a** und **4-18b** erkennen (Abbildung 94c). Die Temperaturabhängigkeit der extrahierten Spin-Gitter-Relaxationszeiten demonstrieren einen markanten Unterschied im Verhalten des Kantenspins zu den lokalisierten Kupfer(II)-zentren und die jeweils ähnlichen Spin-Spezies der beiden Verbindungen zeigten einen zueinander ähnlichen Kurvenverlauf auf (Abbildung 94c). Wohingegen der Kurvenverlauf der Kantenspins bei beiden GNRs linear verläuft, was auf einen direkten Relaxationsmechanismus hindeutet, findet man bei den Kupfer(II)-spins oberhalb von 30 K einen Übergang von einem zunächst linearen in einen steileren Kurvenverlauf. Der etwas stärkere Anstieg der Relaxationsrate kann mit einer Hochtemperaturaktivierung von Raman-Prozessen oder der Anregung lokaler Schwingungsmodi erklärt werden.²¹⁵ Der Raman-Prozess ist ein Zwei-Phononen-Ereignis und dominiert oft in ähnlichen molekularen Porphyrinkomplexen im Temperaturbereich von 20 bis 100 K.²¹⁶ Für eine genaue Beschreibung der Prozesse, die bei Raumtemperatur ablaufen, wäre der Zugang zu höheren Temperaturen erforderlich.

Neben T_1 wird durch eine Zwei-Puls-Technik nach *Hahn* auch die Phasengedächtniszeit T_m der Verbindungen **4-18a** und **4-18b** bestimmt (Abbildung 95).

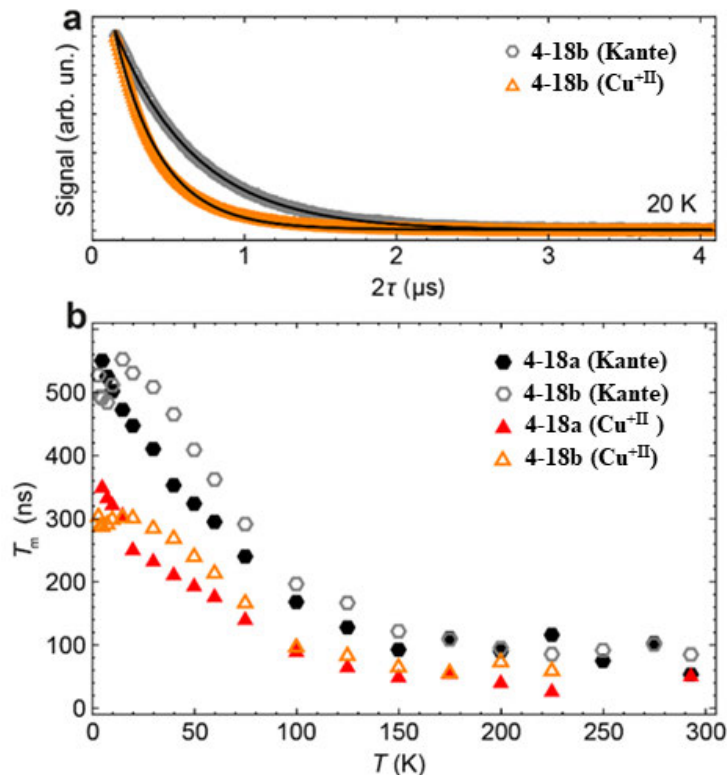


Abbildung 95. a) Signalmrückbildung als Funktion des Pulsabstandes τ , b) Temperaturabhängigkeit von T_m im Q-Band, für den Kantenspin (Hexagons) und $\text{Cu}(\text{II})$ -Spins (Dreiecke) von **4-18a** und **4-18b**.

4. Magnetische GNRs für die Spintronik

Abbildung 95b zeigt einen exponentiellen Abfall der transversalen Magnetisierung der Kupfer(II)-spins und der Kantenspins. Die Experimente wurden durchgeführt, indem unabhängig voneinander Kupfer(II)- und Kantenspinzustände bei Q-Band-Frequenz untersucht wurden. Die für Kupfer(II)-porphyrin ermittelte T_m ist vergleichbar mit neueren Beispielen in der Literatur z.B. in metallorganischen Gerüstverbindungen (engl.: *metal organic frameworks*, MOFs).¹⁷² Im Vergleich zu dem literaturbekannten NIT-GNR zeigt sich bei Temperaturen oberhalb von 100 K, dass T_m der Kantenspins von **4-18a** und **4-18b** deutlich niedriger ist als T_m des Kantenspins bei der Funktionalisierung mit organischen Radikalen.⁶² Generell ist eine starke Temperaturabhängigkeit von T_m festzustellen, welche sich in der Zunahme von T_m bei sinkender Temperatur äußert. Dieses Phänomen lässt sich durch die Präsenz restlichen Spin-Bahn-Charakters, welcher durch Spininjektion aus den *d*-Orbitalen von Kupfer(II) zustande kommt, erklären. Es kann zu stärkeren Wechselwirkungen zwischen den Spins und dem Bahndrehimpuls kommen, welche insbesondere durch einen Temperaturanstieg oder -abfall entsprechend begünstigt oder erschwert werden. In der radikalischen Komponente (NIT-GNR) ist dieses temperaturunabhängige Verhalten aufgrund sehr geringer Spin-Bahn-Wechselwirkungen hingegen nicht vorzufinden.

4.8 Funktionalisierung am GNR und HBC mit organischen Radikalen

In den vorherigen Kapiteln konnten die erfolgreiche Spininjektion und Spinmanipulation durch verschiedene Übergangsmetall-Komplexe am GNR demonstriert werden. Neben den anorganischen Komponenten können ebenso organische Moleküle mit einem freien Elektron (Radikal) eine effiziente Spininjektion in die GNRs und außerordentliche Kohärenzzeiten bei Raumtemperatur zeigen.⁶² Diese Eigenschaften sind entscheidend für die zukünftige Entwicklung der Spintronik von Quantennanostrukturen wie beispielsweise der Datenspeicherung und -verarbeitung. Bisher wurden in dieser Arbeit ausschließlich 2-*Qubit*-Systeme vorgestellt und betrachtet, in welchem das GNR-Gerüst und die paramagnetische Funktionalisierung jeweils ein *Qubit* darstellen. Die Leistungsstärke eines quantenmechanischen Prozessors hängt proportional mit der Anzahl der vorhandenen *Qubits* in einem System zusammen, was bedeutet, dass sich aus einem *n-Qubit*-System, bestehend aus 3 *Qubits*, entsprechend der Formel 2^n ($n = 3$) 8 verschiedene Dateninformationen zuverlässig speichern und auslesen ließen.

Für ein 3-*Qubit*-System an GNR sollen zwei verschiedene Spininjektoren an GNR gebunden werden. Neben dem in der Literatur bekannten stabilen Nitrosyl-Radikal soll ein Phenoxyradikal eingesetzt werden. Aufgrund seiner in *ortho*-Position installierten *tert*-Butylgruppen ist das Radikal ausreichend

4. Magnetische GNRs für die Spintronik

abgeschirmt und zählt somit zu den stabilen organischen Radikalen. Es werden zunächst zwei verschiedene HBC-Radikal-Spezies hergestellt, um die Generierung des Phenoxy (PhO)- und Nitrosyl (NO)-Radikals zu überprüfen. Es muss sichergestellt sein, dass beide Radikale in den Folgeversuchen am GNR erfolgreich gebildet werden können. Da die beiden Radikale später in einem Schritt gleichzeitig erzeugt werden sollen, wird eine auf beide zugeschnittene synthetische Methode gewählt.

4.8.1 Synthese und Charakterisierung der Nitrosyl- und Phenoxyradikal-funktionalisierten HBCs

Zunächst wird die Radikalvorstufe HBC-NO (**4-21**) in drei Schritten anhand von Literaturprotokollen hergestellt (Abbildung 96).²¹⁷ Die borylierte Radikalkomponente **4-19**, welche in unserer Arbeitsgruppe hergestellt wurde, wird in einer *Suzuki*-Kupplung an I-HBC (**4-6**) gebunden und durch eine anschließende Entschützung der Nitrosogruppe und oxidative Radikalgenerierung zu dem HBC-NO Radikal **4-22** umgesetzt.

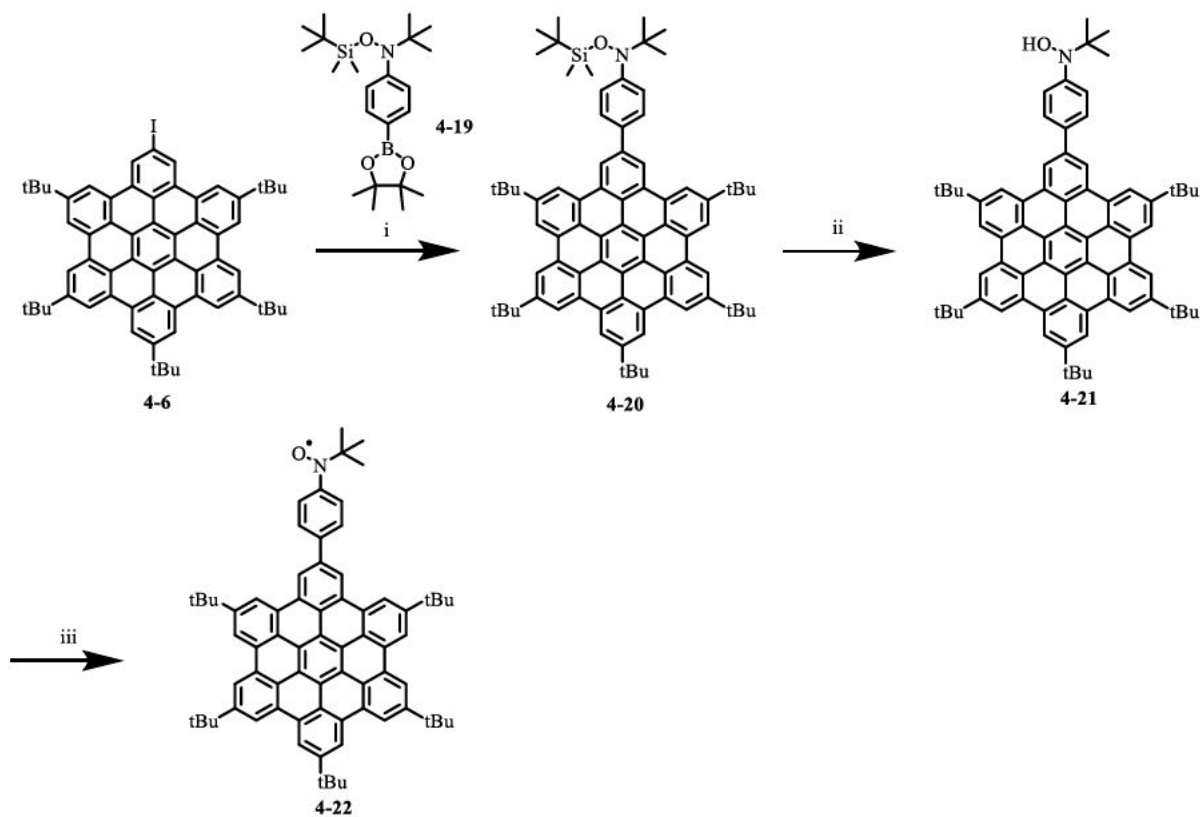


Abbildung 96. Syntheschema zur Herstellung von HBC-NO **4-22**: i) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, K_2CO_3 , Toluol/Ethanol/ H_2O , 16 h, 85°C , 54%, ii) HCl , THF, RT, 12 h, iii) Ag_2O , CH_2Cl_2 , RT, 3 h, 28%.

4. Magnetische GNRs für die Spintronik

Im ersten Schritt der Syntheseroute wird über eine *Suzuki*-Kupplung zwischen I-HBC (**4-6**) und dem *tert*-Butyldimethylsilyl (TBDMS)-geschützten Phenylnitrosylbaustein (**4-19**) das funktionalisierte HBC (**4-20**) in einer Ausbeute von 54% synthetisiert. Das Kupplungsprodukt kann säulenchromatographisch aufgereinigt werden, und die Molekülstruktur wird anhand einer Kombination aus $^1\text{H-NMR}$ - (Abbildung 97) und MALDI-TOF-Spektroskopie ($m/z = 1079,6590$) bestätigt. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind die für HBC charakteristischen tieffeldverschobenen aromatischen Protonen zwischen 8,9 und 9,3 ppm mit einem Gesamtintegral von 12 zu sehen. Die aromatischen Protonensignale des Phenylsubstituenten weisen zwei Doublets auf, die mit etwa 8,10 und 7,70 ppm weiter hochfeldverschoben sind.

Daraufhin wird die TBDMS-Schutzgruppe von **4-20** unter sauren Bedingungen abgespalten und das Rohprodukt (**4-21**) wird ohne weitere Aufarbeitung mit Silber(II)-oxid in einer Ein-Elektronen-Oxidation in das Nitrosyl-Radikal (**4-22**) überführt.²¹⁸

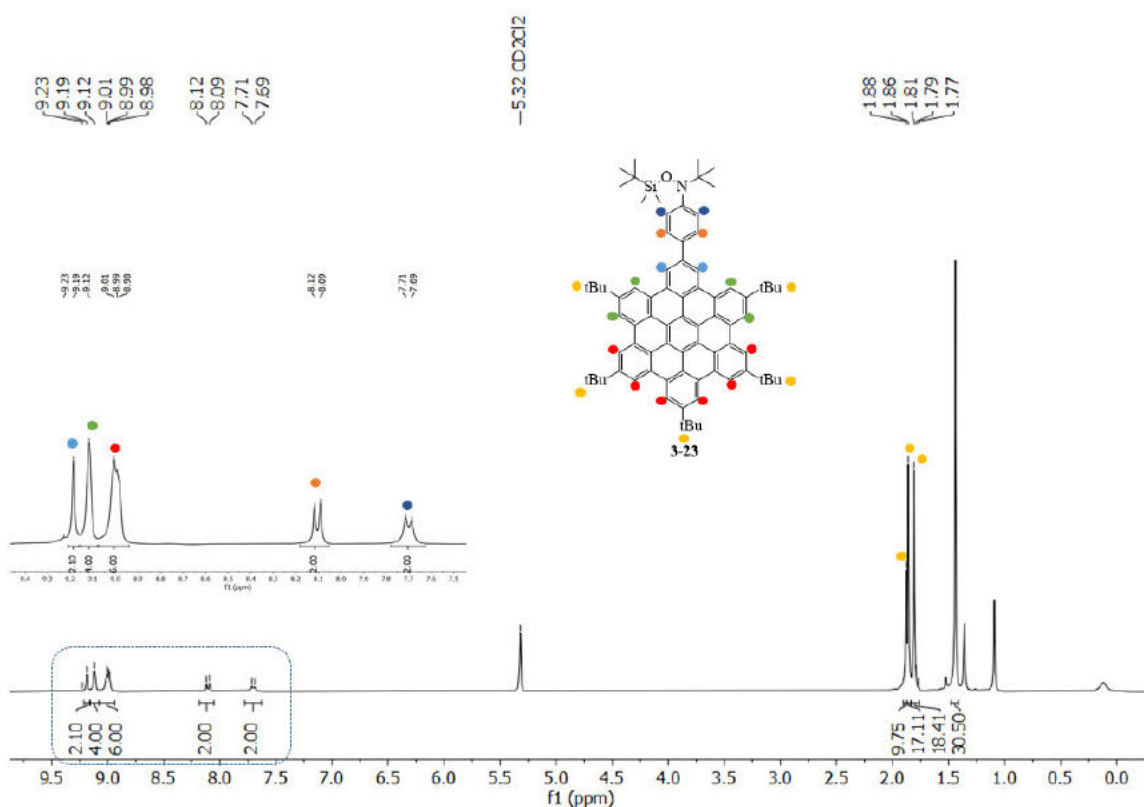


Abbildung 97. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von HBC-SiNO **4-20** in CD_2Cl_2 .

Der während der Reaktion auftretende Farbumschlag von Gelb zu Dunkelgrün/Schwarz gilt als Indikator für die Bildung des Radikals (Abbildung 98).²¹⁹ Die Existenz des Radikals wird ESR-spektroskopisch bestätigt (siehe Kapitel 4.8.3).

4. Magnetische GNRs für die Spintronik

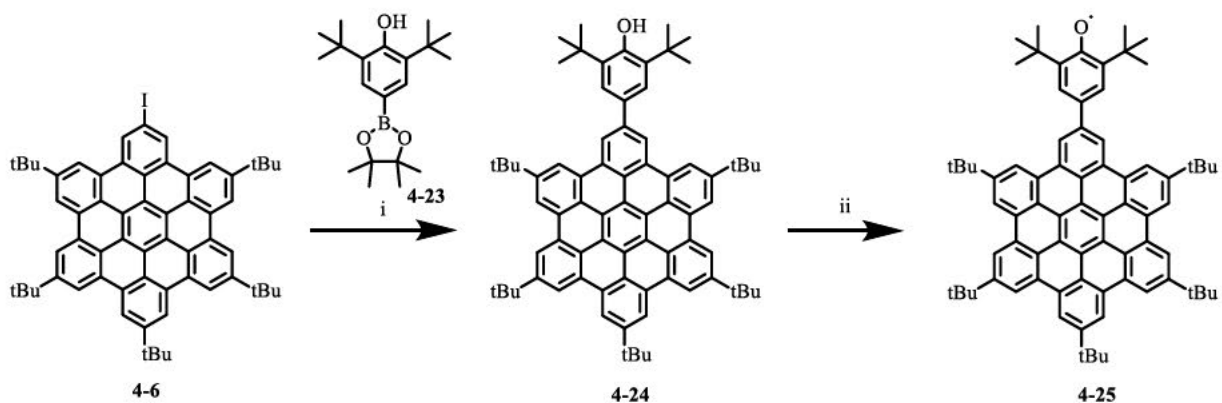


Abbildung 98. Syntheschema zur Herstellung von Radikal 4-25: i) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, SPhos , K_2CO_3 , Toluol/EtOH/ H_2O , 16 h, 85°C , 60%, ii) Ag_2O , CH_2Cl_2 , CH_3CN , RT, 3 h, 15%.

Die zweite funktionalisierte Modellstruktur HBC-PhOH (4-24) wird ebenfalls durch eine Kreuzkupplungsreaktion zwischen dem I-HBC (4-6) und dem Phenoxybaustein (4-23) unter *Suzuki*-Bedingungen in einer Ausbeute von 60% hergestellt (Abbildung 98). Das modifizierte HBC zeigt im ^1H -NMR-Spektrum ein Singulett der beiden Protonen der Phenylgruppe, welches sich einerseits mit einer chemischen Verschiebung von 7,97 ppm deutlich von den charakteristischen tieffeldverschobenen Protonen des HBCs abgrenzen lässt und andererseits das phenolische Proton eine chemische Verschiebung von 5,52 ppm zeigt (Abbildung 99).

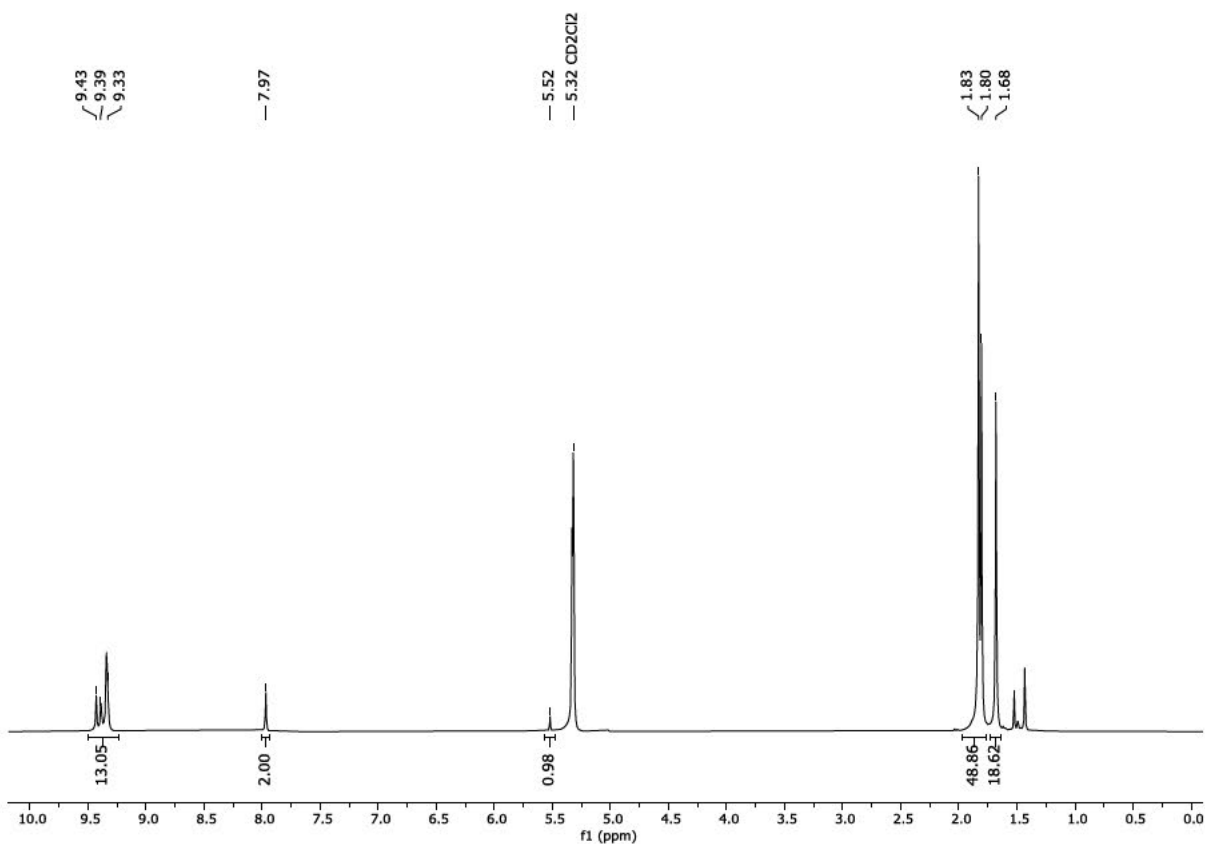


Abbildung 99. ^1H -NMR-Spektrum von HBC-PhOH (300 MHz, CD_2Cl_2).

4. Magnetische GNRs für die Spintronik

Ergänzend kann durch ein Masse-zu-Ladungsverhältnis von 1006,6666 (calc. $m/z = 1006,6053$) die erfolgreiche Synthese von HBC-PhOH (**4-24**) bestätigt werden. Im letzten Schritt kommt es wie bei der HBC-Nitrosyl-Verbindung zu einer oxidativen Radikalgenerierung durch Silber(II)-oxid. Der intensive Farbumschlag von Gelb nach Rot signalisiert die Umwandlung der Hydroxy-Gruppe in das energiereiche Phenoxyradikal. Das Radikal **4-25** kann ausschließlich anhand einer Kombination aus Kristallstrukturanalyse (Abbildung 100) und ESR-Spektroskopie (Abbildung 105) charakterisiert werden.

Für die Kristallstrukturanalyse wurden von HBC-PhO (**4-25**) durch Abdampfen einer Lösung aus Chloroform/Methanol rote Kristalle in ausreichend hoher Qualität erhalten (Abbildung 100). Der kleinste gemessene Abstand der π - π -Stapelung beträgt 3,58 Å, welcher im Bereich ähnlicher HBCs wie des Hexa-*tert*-Butyl-HBCs (3,44 Å) liegt.¹⁸⁰ Die Kristallstruktur kann an dieser Stelle nicht als vollwertiger Strukturbeweis des Sauerstoffradikals herangezogen werden, da ein Sauerstoffradikal nicht von einer Wasserstoffbindung in der Auflösung der Einkristall-Struktur unterschieden werden kann. Allerdings lässt sich die Molekülstruktur HBC-PhO(H) erkennen und liefert in Kombination mit dem Ergebnis der ESR-Analyse (Kapitel 4.8.3) den hinreichenden Beweis für die erfolgreiche Synthese von HBC-PhO (**4-25**).

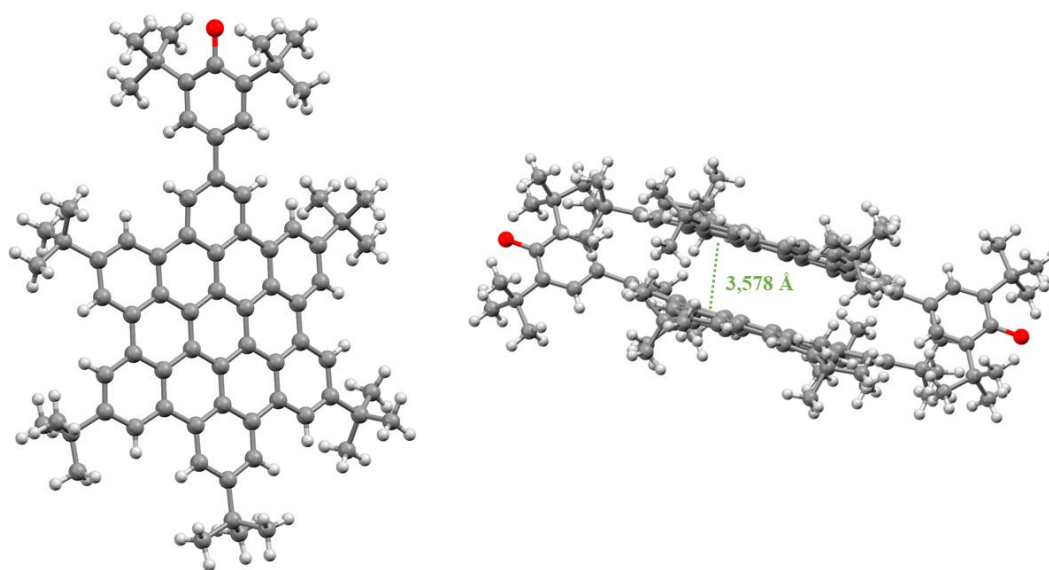


Abbildung 100. Kristallstruktur (links) und π - π -Stapelung in der Kristallstruktur (rechts) von HBC-PhO (**4-25**, Chloroform/Methanol).
Grau: Kohlenstoff, rot: Sauerstoff, weiß: Wasserstoff.

4. Magnetische GNRs für die Spintronik

4.8.2 Synthese und Charakterisierung der GNRs 4-26, 4-27 und 4-28

Basierend auf den zuvor beschriebenen und erfolgreich durchgeführten Modellreaktionen am HBC soll ein GNR mit den jeweiligen organischen Radikalen (PhO und NO) hergestellt werden. Hierfür wird das Iod-funktionalisierte GNR 4-5 verwendet und in einer Eintopfreaktion nach *Suzuki* bei 100°C mit den beiden borylierten Molekülbausteinen 4-19 und 4-23 umgesetzt (Abbildung 101).

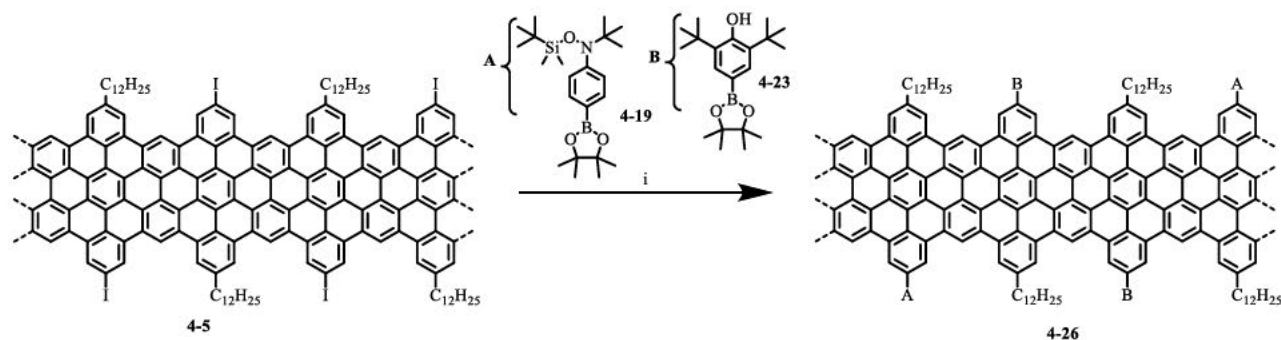


Abbildung 101. Suzuki-Eintopfreaktion zur Darstellung des gemischten GNRs 4-26: i) Pd(PPh₃)₄, SPhos, K₂CO₃, Toluol/H₂O/EtOH, 48 h, 100°C.

Im Anschluss an die Reaktion wird das GNR 4-26 aufgereinigt, indem es in THF unter Ultraschalleinwirkung suspendiert, abfiltriert und anschließend gründlich mit THF, Wasser und Methanol gewaschen wird. Dieser Prozess wird mehrfach durchgeführt, bis keine ungebundenen Phenylbausteine unter dem UV-Licht detektierbar sind. Dieser Waschprozess ist essenziell, um alle Reagenzien zu entfernen und Störfaktoren für darauffolgende ESR-Messungen reduzieren zu können. Die zweifache Funktionalisierung wird anschließend in einer Kombination aus UV-vis- und FT-IR-Spektroskopie überprüft (Abbildung 102). Im Vergleich zum Ausgangsmaterial 4-5 ($\lambda_{\text{max}} = 543 \text{ nm}$) zeigt die neue Verbindung 4-26 eine deutliche Bandenverbreiterung und Rotverschiebung des Absorptionsmaximums von 543 nm zu 567 nm. Die Verschiebung zu niedrigeren Absorptionsenergien bei GNR 4-26 und 4-27 lässt sich durch die Phenylfunktionalitäten in der GNR-Peripherie erklären, wodurch eine Erweiterung der π -Konjugation am GRN entsteht. Höchstwahrscheinlich wird dieser Effekt durch die zusätzlich in *para*-Position am Phenyl installierten Hydroxy- und Nitrosyl-Gruppen und deren elektronenschiebenden Eigenschaften weiter verstärkt.²²⁰ Die IR-Spektren von GNR 4-5 und 4-27 offenbaren im Wesentlichen im Fingerprint-Bereich zwischen 900 und 1300 cm⁻¹ ein unterschiedliches Muster von Peaks. Die deutlichste Bande bei 1065 cm⁻¹ sowie eine Schulter bei etwa 1156 cm⁻¹ lassen sich jeweils C-O-Valenzschwingungen zuordnen, die üblicherweise im Bereich von 1000 bis 1260 cm⁻¹ auftreten.

In einer XPS-Analyse wird bei GNR 4-5 ein deutlicher, aber schwacher Peak bei einer Bindungsenergie von $\sim 622 \text{ eV}$ beobachtet, welcher eindeutig der Kohlenstoff-Iod-Bindung

4. Magnetische GNRs für die Spintronik

zugeordnet werden kann. Im Fall von GNR **4-26** ist an dieser Stelle lediglich ein sehr schwaches Peak-Signal zu erkennen. Dieses Ergebnis, das auf einen signifikant reduzierten Iodgehalt in GNR **4-26** hinweist, bestätigt einerseits, dass hauptsächlich die erwünschten Kupplungsreaktionen stattgefunden haben. Andererseits zeigt es, dass Iodatome am GNR verblieben sind. Dieses Resultat spricht für eine partielle Substitution der Iodatome am GNR durch die funktionellen Gruppen und bestätigt, dass es keinen oder nur einen minimalen Verlust von Iod ohne Kupplungsreaktion während der Reaktion gab. Weiterhin kann die Anwesenheit einer Kohlenstoff-Stickstoffbindung durch ein schwaches Signal bei etwa 402 eV beobachtet werden, was zusätzlich die Existenz der Nitrosyleinheit bestätigt. Da das Verfahren auf relativen Intensitäten von Bindungsenergien polarer Bindungen und C-C-Bindungen beruht, war die Bestimmung der zweiten funktionellen Gruppe, welche lediglich über eine C-C-Bindung verknüpft war, nicht möglich. Dies erschwert zusätzlich die Beurteilung der prozentualen Verteilung der beiden funktionellen Gruppen am GNR. Eine quantitative Beurteilung des Iodgehalts in GNR **4-26** wäre nötig gewesen, um eine Aussage über die Effizienz der *Suzuki*-Reaktion am GNR zu tätigen. Allerdings wäre diese Bewertung unspezifisch in Bezug auf die funktionellen Gruppen und hätte nicht die Kernfrage der tatsächlichen Verteilung beider Gruppen am GNR beantworten können.

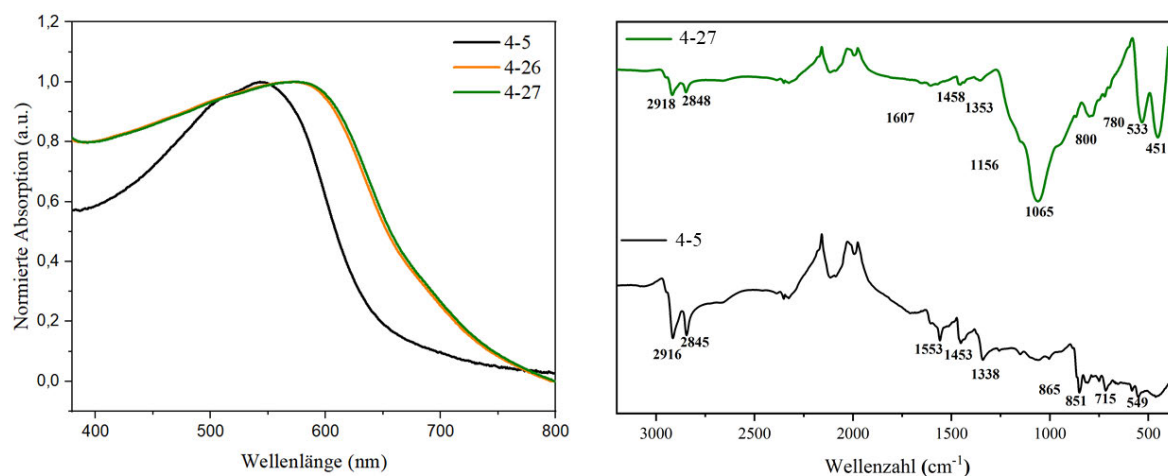


Abbildung 102. UV-vis-Absorptionsspektrum von I-GNR (schwarze Linie), GNR **4-26** (orangene Linie) und GNR **4-27** (grüne Linie) (links) und FT-IR-Transmissionspektrum von **4-5** (schwarze Linie) und **4-27** (grüne Linie) (rechts).

4. Magnetische GNRs für die Spintronik

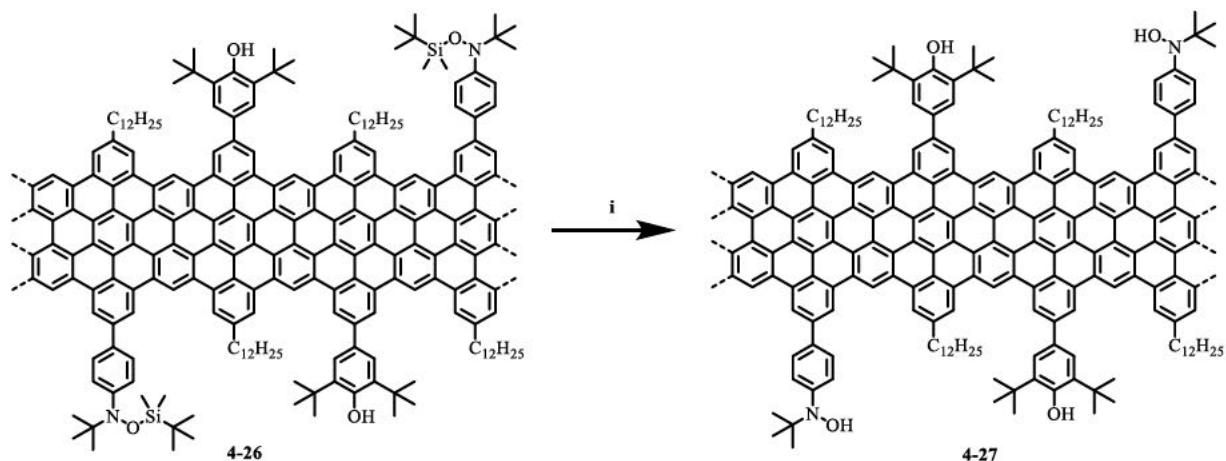


Abbildung 103. Entfernung der Silyl-Schutzgruppe: i) HCl, THF, 12 h, RT.

Das GNR 4-26 wird über Nacht in THF unter sauren Bedingungen (HCl) gerührt, um die Silylschutzgruppe abzuspalten. Das GNR wird nach der Reaktion mit THF und Methanol gewaschen. Letztlich wird 4-27 analog zu den HBC-Modellstrukturen mit Silber(II)-oxid bei Raumtemperatur für 5 Stunden umgesetzt und in das gewünschte GNR 4-28 überführt (Abbildung 104).

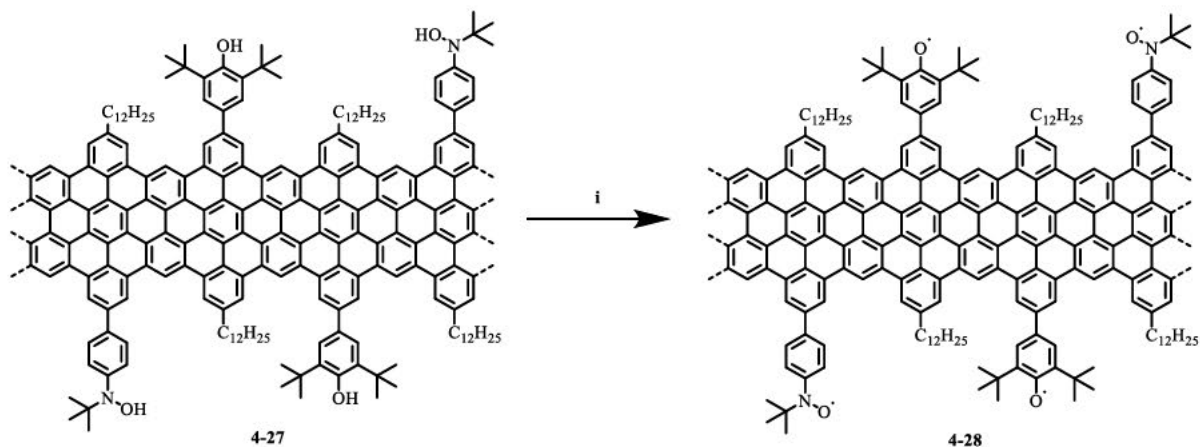


Abbildung 104. Radikalgenerierung von 4-28: i) Ag_2O , CH_2Cl_2 , 3 h, RT.

Aufgrund der ausschließlichen Detektion des Nitroylradikals in den folgenden ESR-Messungen (siehe Kapitel 4.8.3) von GNR 4-28 werden keine weiteren IR- oder UV-spektroskopischen Untersuchungen angestellt. Die Ursache der erfolglosen Herstellung von GNR 4-28 liegt vermutlich in der Radikalgenerierung und wird im Rahmen der ESR-Ergebnisse (Kapitel 4.8.3) diskutiert. Basierend auf den umfassenden spektroskopischen Untersuchungen des funktionalisierten GNRs 4-26 und 4-27 durch UV-vis, FT-IR und XPS in Kombination mit der erfolgreichen Herstellung der HBC-Modelle 4-22 und 4-25 kann auf eine gelungene *Suzuki*-Kupplung am GNR geschlossen werden.

4. Magnetische GNRs für die Spintronik

4.8.3 ESR-Spektroskopie an HBC und GNR

Die beiden Radikal-Spezies **4-22** und **4-25** wurden jeweils in Toluol gelöst und bei Raumtemperatur ESR-spektroskopisch untersucht (Abbildung 105). Das ESR-Spektrum des Sauerstoffradikals **4-25** wurde von der kristallinen Probe aufgenommen und zeigt eine extrem breite Linie im Bereich von 280 – 720 mT, welche selbst für Feststoffmessungen eher ungewöhnlich ist. Der experimentell bestimmte g -Wert ($g \sim 2,004$) und die Hyperfeinwechselwirkung ($A_H \sim 2,5$ G) stimmen mit den aus der Literatur bekannten Werten für Phenoxyradikale überein.^{221, 222} Das Spektrum zeigt keine Hyperfeinaufspaltung, welche durch die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Radikals an den *meta*-ständigen Protonen zustande kommen würde. Daher ist anzunehmen, dass die größte Spindichte auf dem Sauerstoffatom lokalisiert ist.

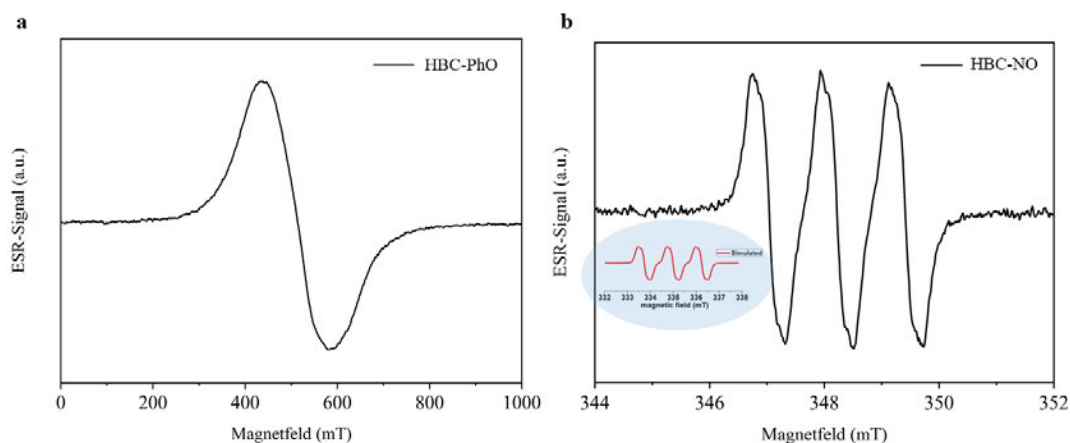


Abbildung 105. ESR-Spektrum von HBC-NO (**4-22**) und HBC-PhO (**4-25**) in Toluol bei Raumtemperatur.

Im ESR-Spektrum von HBC-NO (**4-22**) sind drei Linien in regelmäßigem Abstand zueinander erkennbar, die alle drei eine zusätzliche Linienaufspaltung aufweisen (Abbildung 105). Das Linienprofil und der g -Faktor von 2,0068 zeigen eine große Übereinstimmung mit den Literaturwerten eines strukturell ähnlichen Nitrosylradikals und bestätigen somit die erfolgreiche Synthese von HBC-NO (**4-22**).²¹⁷

ESR-Spektroskopie von GNR 4-28

Aufgrund der sauerstoffempfindlichen Gruppen am GNR **4-28** wird zunächst eine nur kurze Aufreinigung durch Waschen mit THF und Wasser vorgenommen. Ein Teil der Probe wird anschließend mit einer gesättigten $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung gewaschen, um mögliche Silber(II)-oxid-Rückstände zu entfernen. Im Anschluss an die Aufreinigung wird die Anwesenheit der Radikale mit Hilfe der ESR-Spektroskopie überprüft (Abbildung 106). Ein FID-detektiertes Spektrum von **4-28** wird jeweils vor (a) und nach dem Waschprozess (b) mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ aufgenommen, um den möglichen reduktiven Einfluss auf die Radikale ausschließen zu können (Abbildung 106).

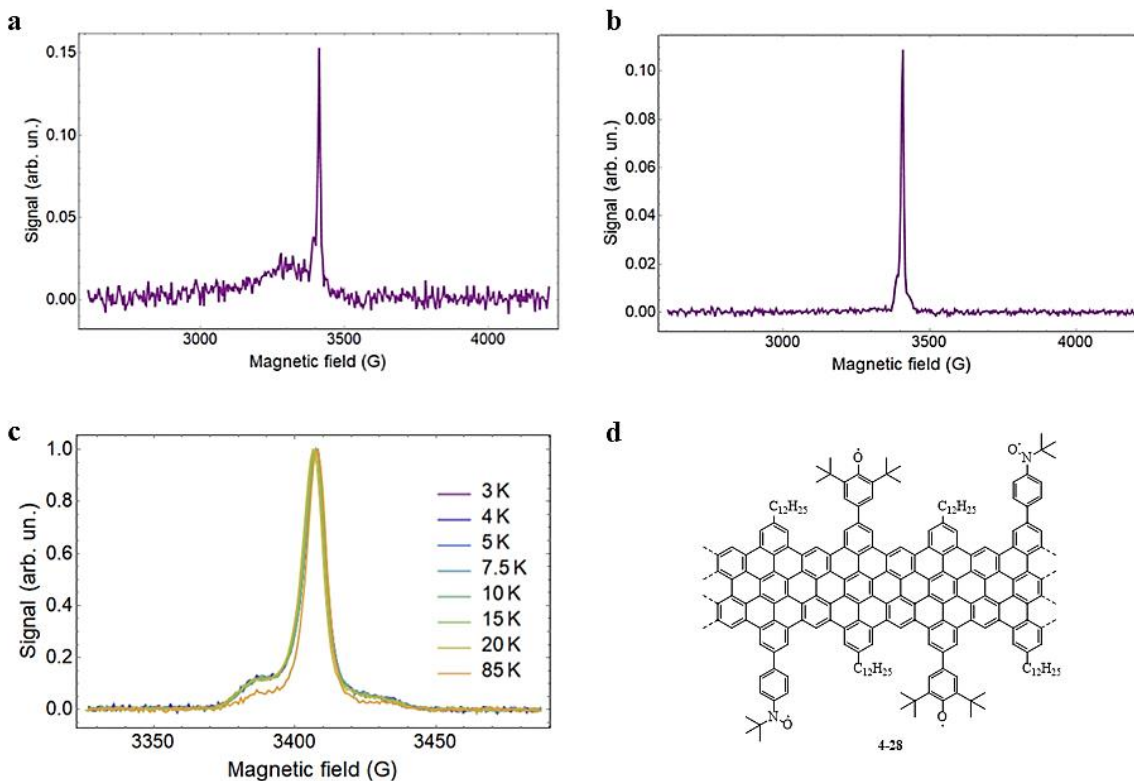


Abbildung 106. Feststoff-ESR-Spektren von GNR **4-28**: a) Messung Rohmaterial, b) Messung nach dem Waschprozess mit einer gesättigten $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung, c) Messung des gewaschenen Materials bei Temperaturen zwischen 3 und 85 K und d) Struktur des gewünschten GNRs.

Das Spektrum zeigt im ungewaschenen Zustand ein schmales Signal bei 3400 G und außerdem starke Hintergrundsignale (Abbildung 106a). Im direkten Vergleich hierzu lässt sich bei der mit Natriumsulfit gewaschenen GNR-Probe ein Signal mit deutlich reduziertem Hintergrundrauschen erkennen, und ein Peakmaximum bei 3410 G wird bestimmt (Abbildung 106b). Beide Signale zeigen eine konstante Stabilität in einem Temperaturbereich von 3 K bis 20 K, was einen direkten Rückschluss auf die Radikalstabilität in Abhängigkeit von der Temperatur der Probe zulässt. Allerdings ist auch ein leichter Abfall der Satellitenpeaks ab einer Temperatur von 85 K zu beobachten (Abbildung 106c). Zunächst wird angenommen, dass dieses Phänomen auf das unterschiedliche Verhalten der zwei Radikalspezies

4. Magnetische GNRs für die Spintronik

zurückzuführen sein könnte, allerdings zeigen die Ergebnisse der Phasengedächtniszeit (T_m), dass nur ein Radikaltyp detektiert wird.

Diese Resultate bestärken die Annahme, dass unter den gewählten Bedingungen ausschließlich das Nitrosylradikal erfolgreich generiert werden kann. Durch den zuvor beschriebenen Waschprozess mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ können potentielle Verunreinigungen, wie Silberionen, die durch Bindung an das Phenoxyradikal zur Signallöschung führen würden, ausgeschlossen werden. Der Nachweis des Nitrosylradikals deutet ebenso darauf hin, dass im Allgemeinen keine oder wenige Störfaktoren für eine erfolgreiche Radikalbildung vorgelegen haben. Die angeführten Analysen (UV-vis, XPS, IR), insbesondere der GNR-Struktur **4-28**, zusammen mit den erfolgreichen Strukturnachweisen der HBCs **4-22** und **4-25** liefern ausreichenden Belege für die erfolgreiche *Suzuki*-Kupplung am GNR. Unter Anwendung der Elektronenspinresonanz wurde erfolgreich das Hydroxylradikal am HBC nachgewiesen, wodurch die erfolgreiche Generierung von Radikalen bestätigt werden kann und somit als potentieller Störfaktor ausgeschlossen werden kann. Folglich ist eine zu geringe Stabilität des Phenoxyradikals am wahrscheinlichsten und es ist davon auszugehen, dass das Radikal bereits vor der Messung durch Umgebungssauerstoff oxidiert ist.

Aufgrund stark begrenzter analytischer Methoden (MALDI-TOF und FT-IR erfolglos) für einen Strukturnachweis am GNR wurden keine weiteren Messungen durchgeführt. Die erfolglosen Versuche zwei unterschiedliche Radikale an der GNR-Peripherie zu integrieren, welche sich einerseits in geringer Stabilität der Radikale und komplexen Synthesestrategien äußerten, haben die Entscheidung für den Einsatz deutlich stabilerer Metalloporphyrine (Kapitel 4.4 und 4.7) bestärkt.

4.9 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen von Kapitel 4 wurde die erfolgreiche Synthese einer neuen Klasse Spin-tragender *cove*-Typ-GNRs beschrieben. Mit Hilfe der etablierten Herstellungsmethode, die auf der *Diels-Alder*-Polymerisation mit nachfolgender oxidativer Cyclodehydrogenierung basiert, wurden atomar präzise GNRs mit Iod-Funktionalitäten in der Peripherie erzeugt. Die erfolgreiche „Graphitisierung“ des Polyphenylens (**4-4**) zum I-GNR (**4-5**) wurde durch eine Kombination analytischer Verfahren wie MALDI-TOF-MS, FT-IR-, Raman-, sowie UV-vis-Spektroskopie verifiziert. An den GNR-Kanten wurden anschließend durch gezielte Palladium-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen Metallporphyrinkomplexe installiert, was zur Bildung neuartiger, quasi-eindimensionaler magnetischer Systeme führte. Unter Verwendung von ESR konnte die Spin-Injektion der Metalloporphyrine in die GNRs nachgewiesen werden, welche die Bildung magnetischer Kantenzustände im GNR ermöglicht.

Im initialen Abschnitt dieses Kapitels wurden die Lanthanid(III)-Modellstrukturen **4-8a** (76%), **4-8b** (66%) sowie die Kupfer(II)-Modellstrukturen **4-17a** (48%), **4-17b** (50%) erfolgreich in guten Ausbeuten und ausreichender Reinheit synthetisiert (Abbildung 107).

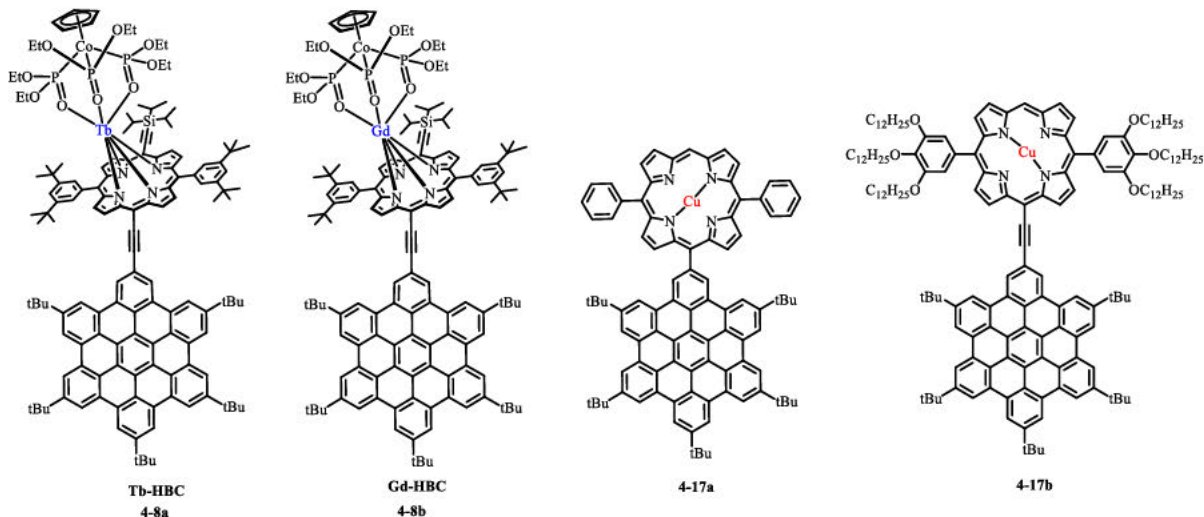


Abbildung 107. HBC-Modellstrukturen mit Lanthanid- und Kupferporphyrinkomplexen.

Die jeweilige Molekülstruktur der Kupfer(II)-basierten HBCs **4-17a** und **4-17b** wurde durch eine Kombination aus Einkristallstrukturanalyse (**4-17a**), Rastertunnelmikroskopie (STM) (**4-17b**) und MALDI-TOF-MS bestätigt. Die im UV-vis-Spektrum beobachteten bathochromen Verschiebungen belegen die Erweiterung des π -Systems durch die gebundenen Metalloporphyrinkomplexe.

4. Magnetische GNRs für die Spintronik

Basierend auf dem Synthesekonzept der HBC-Modelle wurden die Lanthanid(III)-haltigen GNR-Hybridverbindungen **4-9a-c**, sowie die Kupfer(II)-haltigen GNR-Hybridverbindungen **4-18a** und **4-18b** in ähnlicher Weise hergestellt (Abbildung 108).

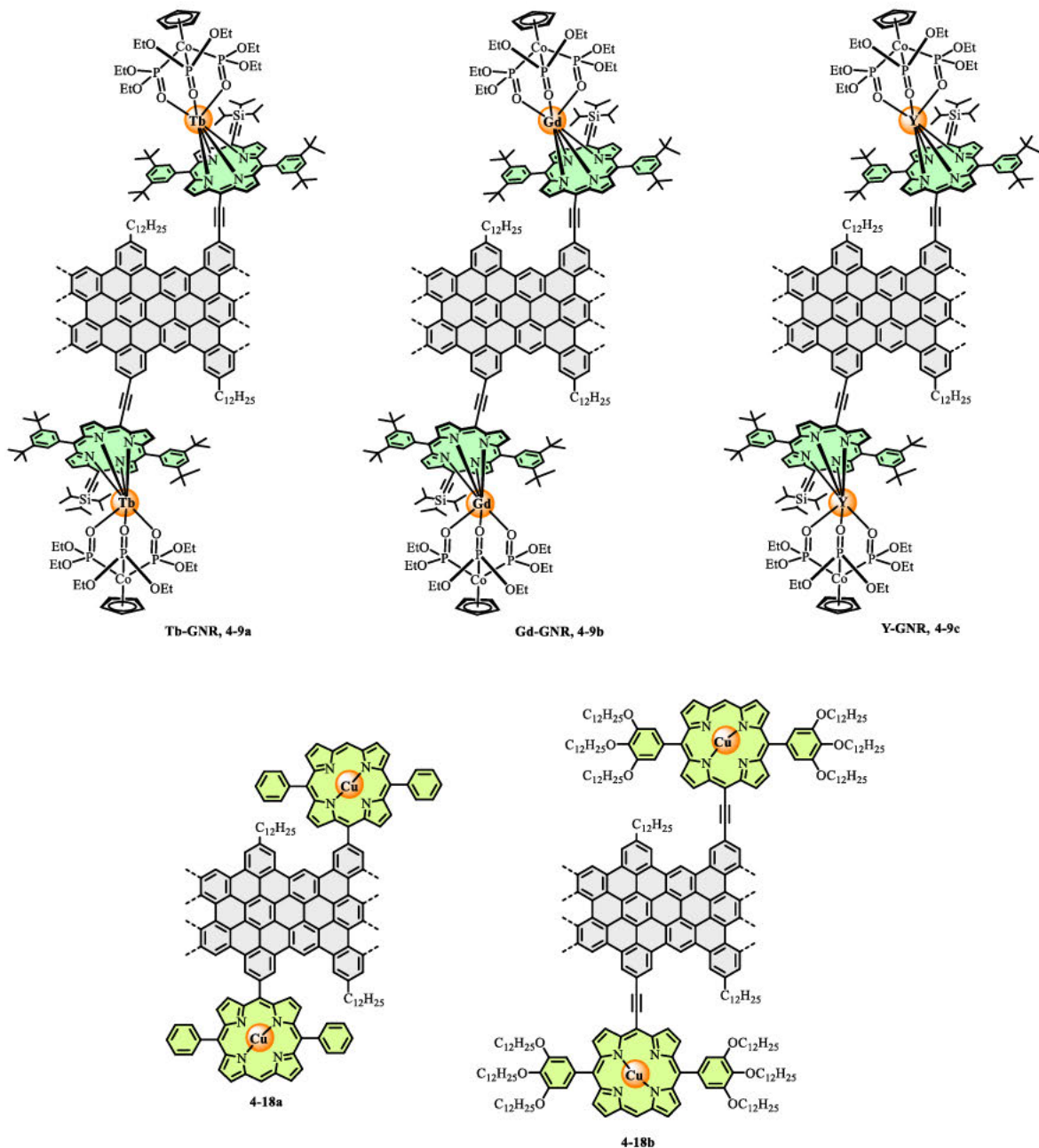


Abbildung 108. Übersicht der hergestellten GNR-Metalloporphyrin-Hybridstrukturen.

Hierbei konnten die Metallkomplex-Porphyrine unter Anwendung von Palladium-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen nach *Sonogashira-Hagihara* und *Suzuki* an der GNR-Peripherie gebunden werden. Die Identität der Verbindungen **4-9a-c**, **4-18a** und **4-18b** als GNR-Material und der Nachweis der jeweiligen Metalloporphyrine wurden durch eine Kombination aus IR-, UV-vis- und Raman-Spektroskopie bestätigt. Die funktionalisierten GNRs zeigten signifikante bathochrome

4. Magnetische GNRs für die Spintronik

Verschiebungen im Bereich von 11 bis 31 nm, die durch die Erweiterung des π -Systems durch die an den GNRs gebundenen Metalloporphyrine erklärt werden können. Insgesamt lassen die nachgewiesenen Kupplungsreaktionen anhand spektroskopischer und mikroskopischer Analysen der HBCs (Abbildung 107) darauf schließen, dass die Kupplungsreaktion an den GNRs (Abbildung 108) stattgefunden hat und eine partielle Besetzung mit Metalloporphyrinen an den GNRs angenommen werden kann. Eine quantitative Bestimmung der Substitution von Iodatomen durch Kupfer(II)- und Lanthanid(III)-Porphyrinen wurde in dieser Arbeit teilweise versucht. Aus den XPS-Analysen ergeben sich neben Iod-Rückständen sehr niedrige Konzentrationen der für die Porphyrinsubstituenten repräsentativen Elemente Kupfer und Phosphor, was auf eine geringe Funktionalisierungsrate am GNR hindeutet. Weiterhin ist anzumerken, dass für hoch empfindliche ESR-Messungen eine Verdünnung der Probe zur Reduktion der Spin-Dichte erforderlich ist. Bei den in dieser Arbeit untersuchten GNR-Proben war dies nicht notwendig. Diese Beobachtung weist auf eine geringe Spin-Dichte in der Probe hin, was auf eine niedrige Kupplungseffizienz schließen lässt. Dennoch erfordert die ESR-Messung nur eine geringe Besetzung des Porphyrins am GNR, weshalb dies keine wesentliche Einschränkung für die Spin-Charakterisierung darstellt.

Zur Untersuchung des magnetischen Verhaltens (Spin-Injektion und Relaxation) der funktionalisierten GNRs wurden Spin-resonante Analysen unter Anwendung von ESR- und SQUID-Techniken durchgeführt. Die EDFS-Spektren lieferten den entscheidenden Hinweis für die gewünschte Spin-Injektion und die Bildung magnetischer Kantenzustände bei den untersuchten GNRs **4-9a**, **4-9b**, **4-18a** und **4-18b**, was sich in einem eindeutig vom Metall-ESR-Signal separierten Kantenspinsignal äußerte. Für den Kantenzustand der Lanthanid-GNRs wurden jeweils ein leicht anisotroper g -Wert von $g = (2,0043; 2,0005; 2,0013)$ für Tb-GNR (**4-9a**) und $g = (2,0039; 2,0010; 2,0013)$ für Gd-GNR (**4-9b**) erhalten. Für das Kupfer(II)-GNR **4-18a** wird ein isotroper g -Wert von $g = 2,0054$ für den Kantenzustand ermittelt. Die erhaltenen Spin-Kohärenzzeiten der GNRs **4-9a**, **4-9b**, **4-18a** und **4-18b** lagen bei einer Temperatur von 3 K im Mikrosekundenbereich ($T_m \approx 0,5 \mu\text{s}$). Insgesamt zeigen die Spin-Kohärenzzeiten des Kantenspins der Kupfer(II)-GNRs **4-18a**, **4-18b** oberhalb von 100 K eine deutlich stärkere Abnahme in ihrer Kohärenz und benötigen somit niedrigere Temperaturen für den Erhalt ihrer Magnetisierung im Vergleich zu dem literaturbekannten NIT-GNR mit radikalischer Funktionalisierung.⁶² Im Rahmen der dynamischen Suszeptibilitätsmessungen an den anisotropen Verbindungen Tb-HBC **4-8a** und Tb-GNR **4-9a** konnte weiterhin klassisches Einzelmolekülmagnet-Verhalten beobachtet werden, welches sich einerseits in temperatur- und frequenzabhängiger und andererseits in der langsamen Relaxation der Magnetisierung äußerte.

4. Magnetische GNRs für die Spintronik

In Kapitel 4.8 sollte ein GNR mit zwei unterschiedlichen organischen Radikaltypen (Nitrosyl und Phenoxy) hergestellt werden, um ein 3-*Qubit*-System zu erzeugen. Trotz der erfolgreichen Synthese der HBC-Modelle konnte bei der ESR-spektroskopischen Untersuchung von GNR **4-28** neben dem Signal des Kantenzustands ausschließlich das Stickstoffradikal (Nitrosylradikal) detektiert werden. Dies deutet auf eine verringerte Stabilität des Sauerstoffradikals (Phenoxyradikal) hin, wodurch sich dieses für dieses Synthesvorhaben als ungeeignet erwiesen hat. Um die Stabilität der funktionellen Gruppen zu gewährleisten, wurde der Fokus auf die deutlich stabileren metallbasierte Spininjektoren gerichtet.

Insgesamt zeigten die Ergebnisse der magnetischen Untersuchungen, dass alle mit Spinträgern kovalent modifizierten GNRs ausreichend lange Kohärenzzeiten im Mikrosekundenbereich besitzen und die Möglichkeit der Spin-Manipulation aufweisen. Diese Eigenschaften qualifizieren die GNRs für den Einsatz in der Quanteninformationsverarbeitung, beispielsweise als *Qubits* in Quantencomputern. Zukünftig wäre wichtig die Austauschkopplung zwischen den kovalent gebundenen Metallzentren am GNR zu verstehen. Dies ist entscheidend, um ein verbessertes Verständnis für die Spinkommunikation entlang des Nanographensystems zu erlangen und die Spins gezielt adressieren zu können. Insgesamt bietet die chemische Funktionalisierung von Graphennanostreifen zur Erzeugung magnetischer Kantenspins ein vielseitiges Forschungsfeld mit erheblichem Potenzial, die Zukunft der Spintronik und anderer Hochleistungstechnologien maßgeblich zu beeinflussen. Für diese Anwendungen ist eine präzise und homogene Struktur des GNRs vorausgesetzt, was einer Optimierung der Funktionalisierungsstrategie bedarf, in der sichergestellt werden kann, dass die Besetzung der GNRs mit funktionellen Gruppen zu 100% stattfindet und Defekte, wie unbesetzte Stellen am GNR vermieden werden können. Hierfür wäre ein vielversprechender Ansatz eine Prä-Funktionalisierung, bei der das Monomer bereits die gewünschte Modifikation aufweist, die während der nachfolgenden Schritte zur Bildung des GNRs chemisch stabil bleibt.

5. Lösliche Graphennanostreifen und ihre Anwendungen

5.1 Motivation und Strategie

In diesem Teil der Arbeit wird die Synthese eines löslichen GNRs beschrieben, welches in den Folgeabschnitten für verschiedene Anwendungszwecke mit entsprechenden chemischen Gruppen funktionalisiert wird. Hierfür soll zunächst ein GNR mit löslichkeitsfördernden Gruppen und einer zusätzlichen Halogen-Funktionalität, welche für weitere Kupplungsreaktionen zur Verfügung steht, hergestellt werden.

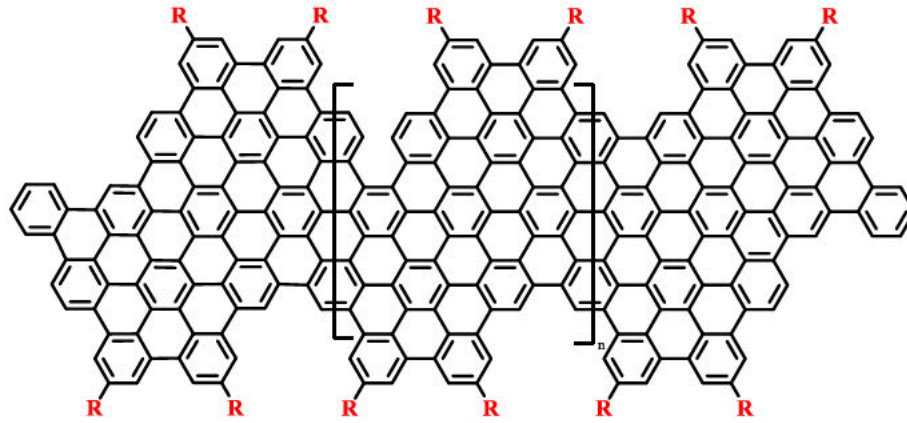
Die Löslichkeit der Materialien spielt eine entscheidende Rolle bei der Analyse physikalischer Gegebenheiten, da intrinsische Eigenschaften oft durch die Aggregationseffekte überlagert werden.^{58,}

^{59, 223} Die moderate Löslichkeit von GNRs ist ein für große π -konjugierte Spezies bekanntes Phänomen und auf die starke Tendenz zu π - π -Wechselwirkung zwischen den Graphenbasisflächen zurückzuführen.^{161, 183} In einer Reihe von Veröffentlichungen wurde über Untersuchungen von aggregationsbezogenen Phänomenen in Lösungen anderer graphenähnlicher Materialien und verschiedenen Ansätzen zur Verringerung der Selbstaggregation dieser Materialien berichtet.^{33, 224-226}

In diesem Zusammenhang wurde beispielsweise festgestellt, dass Hexabenzocoronene, unterschiedliche Absorptionsspektren erzeugt, wenn es in verschiedenen organischen Lösungsmitteln dispergiert wird, was auf die HBC-Aggregation zurückgeführt werden konnte.^{227, 228} In ähnlicher Weise können sich die Eigenschaften von GNR-Aggregaten stark von denen einzelner GNRs unterscheiden. Für die Untersuchung der Ladungstransporteigenschaften, Schwingungszustände oder Spin-Dynamik kann eine direkte Korrespondenz zwischen den Schwingungsmodi der spezifischen Kantenstruktur und den beobachteten elektronischen Merkmalen hergestellt werden.²²⁹ Daher sind Untersuchungen zur Aggregation von Graphenstreifen nicht nur für ihre Verarbeitung bei praktischen Anwendungen wichtig, sondern auch für das grundlegende Verständnis der physikalischen Eigenschaften von GNRs.

2018 wurde erstmalig ein GNR mit räumlich anspruchsvollen Anthryl-basierten *N*-Hexadecylmaleimid-Gruppen (AHM) in der GNR-Peripherie synthetisiert (Abbildung 109).²³⁰ Die Anthryl-modifizierten Maleimidbausteine fungieren aufgrund ihrer dreidimensionalen und extrem sperrigen Anordnung als optimale Abstandhalter und können das bevorzugte π - π -Stapelungsverhalten zwischen den einzelnen GNRs in organischen Lösungsmitteln unterbinden. Es zeigte sich, dass diese Art der chemischen Funktionalisierung von Graphenmaterialien einen positiven Einfluss auf die Löslichkeit hat und die Existenz einzeln und separiert vorliegender Graphennanostreifen anhand von Absorptions- und Photolumineszenzmessungen nachgewiesen werden konnten.²³⁰

5. Lösliche Graphenmanostreifen und ihre Anwendungen



GNR-AHM, 5-1

Huang, 2018

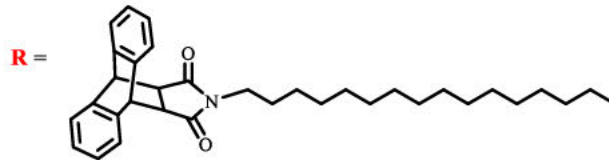
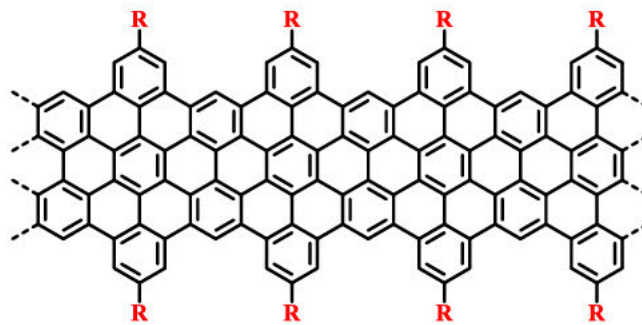


Abbildung 109. Struktur des ersten GNRs mit löslichkeitsfördernden Anthryl-basierenden N-Hexadecylmaleimid (AHM)-Gruppen.²³⁰

Eine darauffolgende bedeutende Forschungsarbeit, welche aus der Zusammenarbeit der Forschungsgruppen von *Prof. Xinliang Feng* (Technische Universität Dresden) und *Prof. Lapo Bogani* (Universität Oxford) entstand, zeigt die erfolgreiche Synthese von CGNRs mit beidseitiger Anthryl-Maleimid-Besetzung, die für eine exzellente Löslichkeit der GNRs sorgt (Abbildung 110).²²⁹



AOM-GNR, 5-2

Niu, 2023

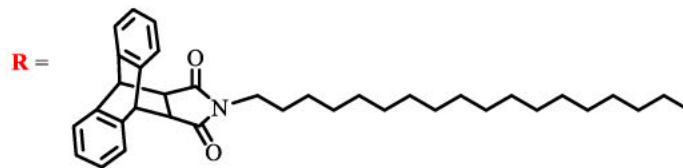


Abbildung 110. Literaturbeispiel eines löslichen cove-Typ-GNRs.²³⁰

5. Lösliche Graphennanostreifen und ihre Anwendungen

Dieses Synthesekonzept dient in der vorliegenden Arbeit als Vorlage, um ein gemischt funktionalisiertes GNR mit jeweils einer voluminösen Anthryl-basierten Octadecylmaleimid-Gruppe (AOM) und einer gegenüberliegenden Iod-Abgangsgruppe pro Wiederholungseinheit herzustellen. Weiterhin werden die darauffolgenden chemischen Funktionalisierungen an dem neuen löslichen GNR beschrieben, welche über verschiedene Palladium-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen eingeführt werden.

Im ersten Teil soll ein GNR mit stabilen Fluorenylradikalen in der Peripherie hergestellt werden. Das Fluorenylradikal stellt neben den im vorangegangenen Kapitel gezeigten Spinträgern eine weitere vielversprechend Alternative als stabiles organisches Radikal dar und als Spininjektor in Frage kommt.^{231, 232} Hierfür ist das Fluorenylradikal als tertiäres Kohlenstoffradikal eine geeignete Wahl, da es durch seine strukturelle Umgebung ausreichend abgeschirmt ist und somit die gewünschte Stabilität, beispielweise gegenüber Oxidationen durch Sauerstoff, mitbringt.

Des Weiteren wird das lösliche GNR mit PMI-Einheiten in der Peripherie funktionalisiert. Der Literatur zufolge sind bereits verschiedene Auswirkungen der PMI-Modifikation auf die molekulare Ordnung des GNRs dokumentiert. DFT-Berechnungen prognostizieren, dass Elektronenakzeptoren wie PMI bei GNRs zu n-Typ-Charakter mit verringerten Leitungs- und Valenzbandenergieniveaus führen.⁶¹ Diese Eigenschaft konnte bisher jedoch nur theoretisch vorausgesagt werden. Die Änderungen in der Bandlücke konnten nicht direkt aus ihren optischen Absorptionsspektren bestimmt werden, da sich diese mit der Kantensubstitution nicht signifikant änderten. Daher bedarf es alternative Methoden, wie beispielsweise transiente Absorptionmessungen, um den Ladungstransfer sichtbar zu machen und zu messen. Für eine präzise Messung ist eine gute Löslichkeit der Materialien entscheidend. Die spezielle molekulare Anordnung des literaturbekannten PMI-GNRs zeigt, dass PMI aufgrund seiner planaren, aromatischen Struktur für π - π -Stacking verantwortlich und somit Triebkraft für eine hochgeordnete Struktur der einzelnen GNR-Stränge ist.⁶¹ Die starke Tendenz zur Aggregation von GNRs trägt zu einer schlechten Löslichkeit dieser GNRs bei und kann die elektronischen und optischen Eigenschaften stark beeinflussen. Um dieses Problem zu umgehen, sollen in dieser Arbeit die beiden Charakteristika, Löslichkeit und Bandlückenkontrolle durch elektronenziehende Gruppen, in einem GNR kombiniert werden.

Im Gegensatz zum literaturbekannten PMI-GNR, welches eine Kohlenstoff-Einfachbindung für die π -Konjugation nutzt, wird in dieser Arbeit ein alkinyliertes PMI gewählt. Dadurch soll PMI in der Ebene des GNRs fixiert werden, wodurch eine bessere Konjugation zwischen PMI und GNR erwartet wird. Weiterhin erscheint eine Etynylidenbrücke im Vergleich zu einer Kohlenstoff-Einfachbindung in

5. Lösliche Graphenmanostreifen und ihre Anwendungen

diesem Fall als besser geeignet, da dadurch die PMI-Einheit einen größeren Abstand zu den benachbarten Maleimid-Gruppen gewinnt und somit sterische Effekte, die in diesem GNR eine große Rolle spielen könnten, reduziert werden. Diese räumliche Nähe zu den AOM-Gruppen und die daraus resultierenden geometrischen Veränderungen könnten zu Abweichungen von den theoretisch berechneten Bandlückenwerten führen.

5.2 Synthese und Funktionalisierung von GNRs mit *N*-Octadecylmaleimid-Gruppen

5.2.1 Synthetisches Konzept und Charakterisierung von Monomer, Polymer und GNR

Die Syntheseroute beginnt mit einer einseitigen Anthracen-Funktionalisierung, wofür äquivalente Mengen an Anthracen-9-yl-boronsäure in einer *Suzuki*-Kreuzkupplung mit dem Aceton **3-10** eingesetzt werden (Abbildung 111). Das mono-funktionalisierte Produkt **5-3** kann neben dem beidseitig reagierten Nebenprodukt (~ 10%) in einer Ausbeute von 47% isoliert werden.

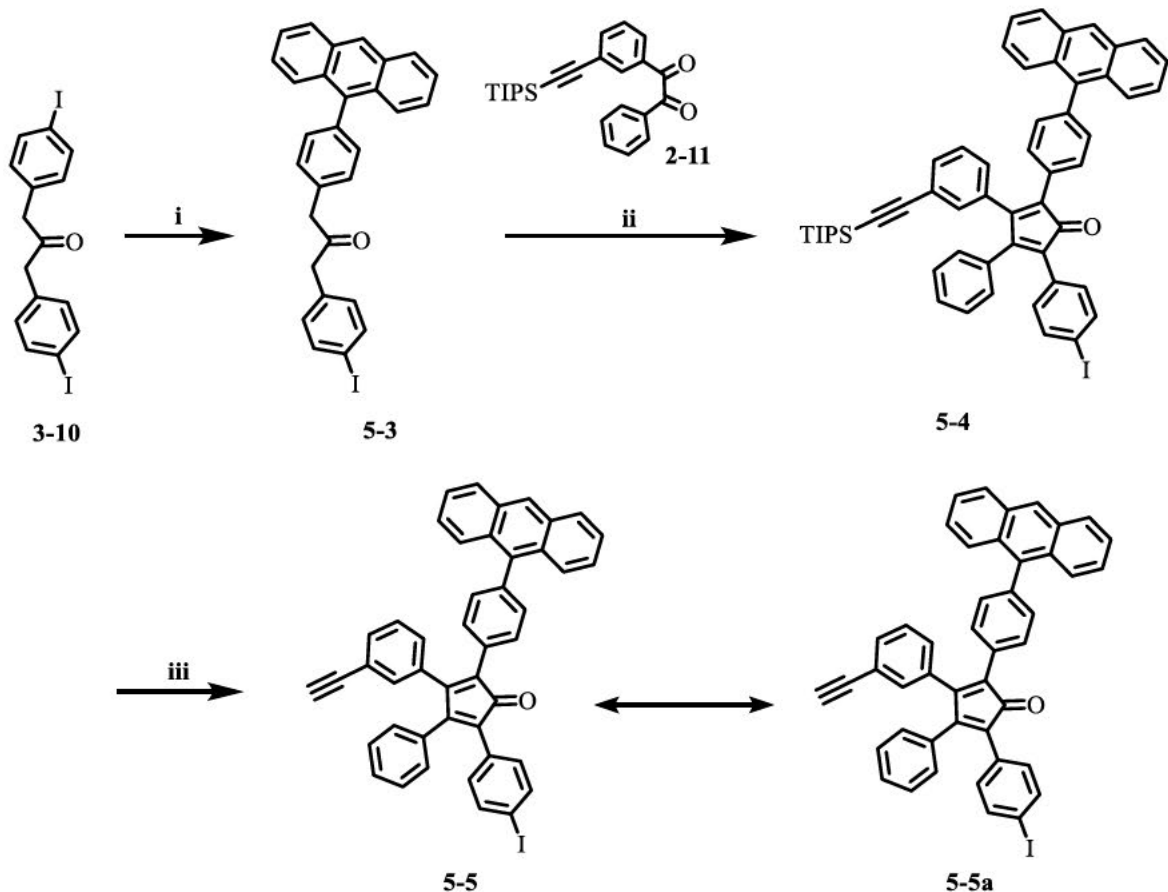


Abbildung 111. Syntheseroute zur Herstellung des Monomers **5-5**. i) Anthracen-9-yl-boronsäure, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, K_2CO_3 , THF, 12 h, 60°C , 47%, ii) NBu_4OH , 1,5 h, 65°C , *t*-BuOH, 79%, iii) TBAF, RT, CH_2Cl_2 , 20 min, 67%.

5. Lösliche Graphennanostreifen und ihre Anwendungen

Die darauffolgende *Knoevenagel*-Kondensation zwischen dem Aceton **5-3** und dem Benzil **2-11** liefert das TIPS-geschützte Cyclopentadienon (**5-2**) in einer Ausbeute von 79%. Zuletzt erfolgt die Abspaltung der TIPS-Schutzgruppe mit Hilfe von TBAF und das gewünschte Monomer **5-5** wird in einer Ausbeute von 67% (190 mg) erhalten. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Monomers **5-5** und seiner Vorstufe **5-4** ist das für endständige Alkine charakteristische Protonensignal bei einer chemischen Verschiebung von 3,10 ppm zu sehen, was ein Indiz für den Erhalt des erfolgreich entschützten Cyclopentadienons (**5-5**) ist (Abbildung 112).

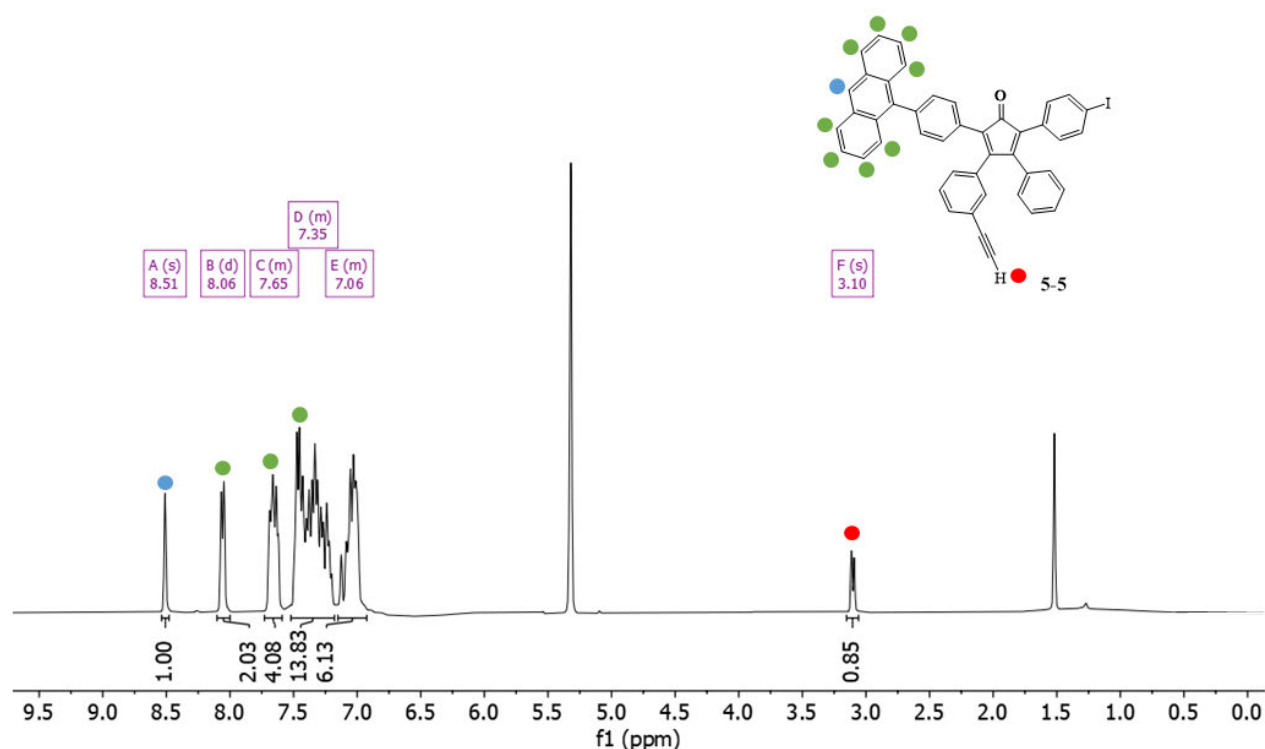


Abbildung 112. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **5-5** in CD_2Cl_2 .

Das Singulett erscheint in dem Spektrum als Doppelpeak, was durch das zusätzlich vorliegende Isomer **5-5a** zustande kommt. Das über MALDI-TOF ermittelte Masse-zu-Ladungsverhältnis von 710,1113 bestätigt zusätzlich den Syntheserfolg des Monomers **5-5** (Abbildung 113).

5. Lösliche Graphennanostreifen und ihre Anwendungen

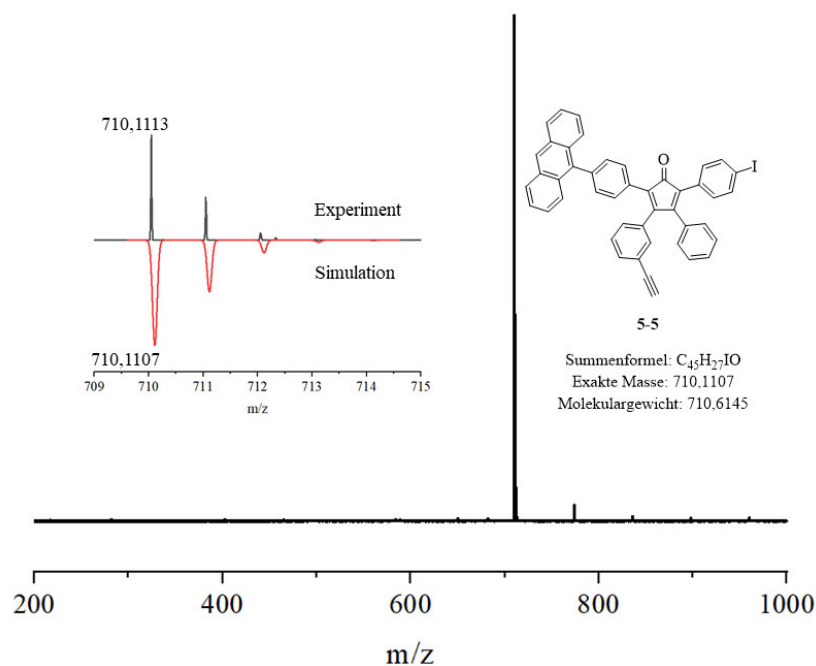


Abbildung 113. MALDI-TOF-MS-Spektrum des Monomers **5-5** (Matrix:DCTB).

Für die weitere Synthese des löslichen GNRs (**5-9**) wird das funktionalisierte Cyclopentadienon (**5-5**) in einer Polymerisationsreaktion zu dem Polyphenylen **5-6** umgesetzt, welches dann mit dem *N*-Octadecyl-Maleimid modifiziert und schließlich zu dem gewünschten GNR planarisiert wird (Abbildung 114).

Hierfür wird das Monomer zunächst in einer *Diels-Alder*-Polymerisation in Diphenylether bei 250°C für 36 Stunden zu der Anthracen-haltigen Polymerstruktur **5-6** umgesetzt. Das Rohpolymer wird mit Methanol gewaschen und über konsequente Soxhlet-Extraktion unter Verwendung verschiedener Lösungsmittel (Methanol, Aceton, Ethylacetat, THF) fraktioniert. Die niedrig molekularen Oligomere können dadurch allerdings nicht vollständig abgetrennt werden und das Gemisch wird ohne weitere Aufreinigung im nächsten Schritt eingesetzt.

5. Lösliche Graphenmanostreifen und ihre Anwendungen

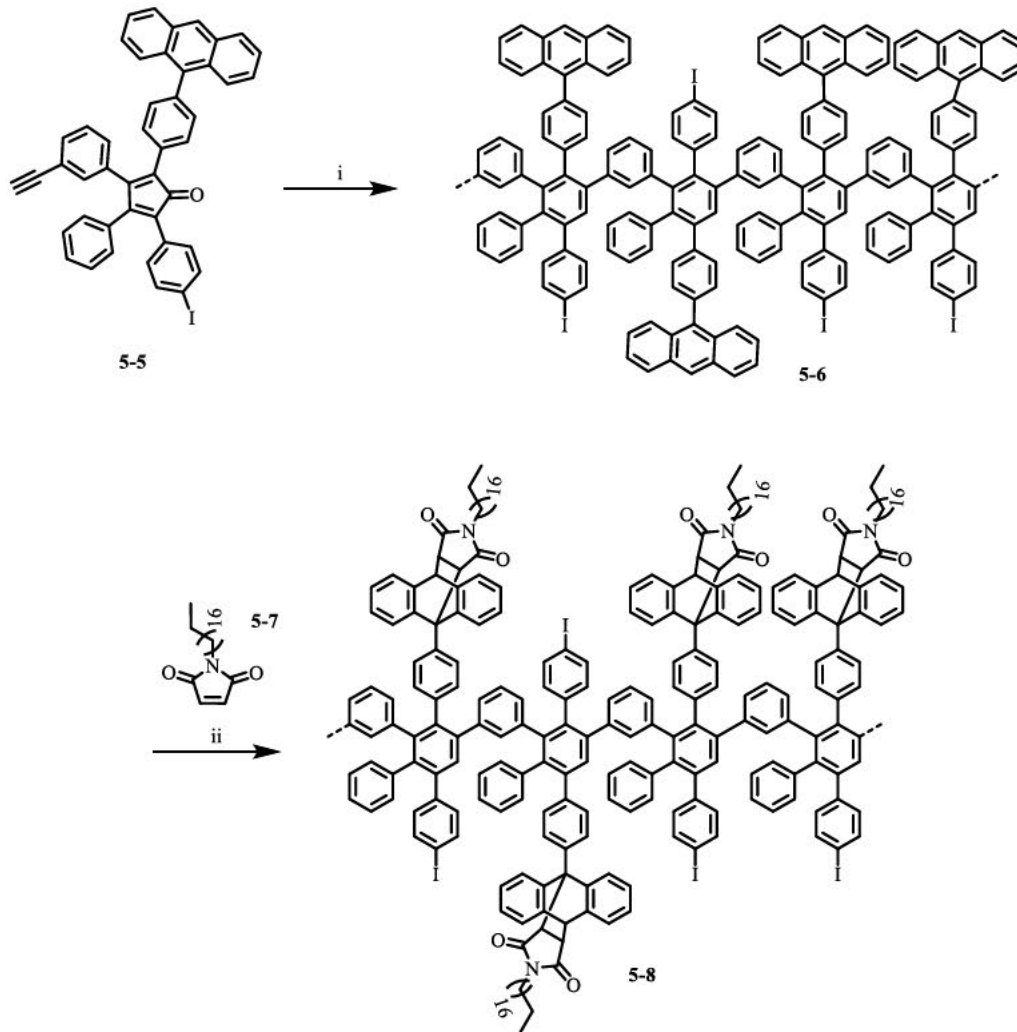


Abbildung 114. Polymerisation und Diels-Alder-Cycloaddition zur Herstellung des Polymers 5-8: i) Ph_2O , 250°C , 36 h, 79%, ii) *o*-Xylol, 36 h, 150°C , 92%.

In einer weiteren *Diels-Alder-Cycloaddition* werden das Maleimid (5-7) und das Vorläufer-Polymer 5-6 schließlich in das gewünschte Zielpolymer 5-8 umgesetzt und in einer analytischen GPC-Analyse untersucht (Abbildung 115 links). Das GPC-Profil zeigt neben einem Hauptpeak bei $\sim 14 - 24$ min zwei weitere Peaks bei jeweils 28 und 32 min. Der Peak bei 28 min ist den niedermolekularen Oligomeren zuzuordnen, welche im vorherigen Syntheseschritt nicht abgetrennt werden konnten. Der zweite Peak bei 32 min ist auf das unreaktierte Maleimid (5-7) zurückzuführen, welches aufgrund der im Überschuss eingesetzten Menge nach der Reaktion zurückbleibt. Nach der erfolgreichen Soxhlet-Extraktion (Methanol, Aceton, THF) des Reaktionsgemischs kann das Polymer 5-8 mit einem Molekulargewicht (M_w) von $125\,000 - 278\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ und einem zahlenmittleren Molekulargewicht (M_n) von $54\,200 - 92\,200 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ und einer Polydispersität von $2,3 - 3,0$ in einer Ausbeute von 92% (103 mg) gewonnen werden. Die Effizienz der Aufreinigung von Polymer 5-8 wird durch eine analytische GPC-Messung überprüft, in welcher die Abwesenheit der niedermolekularen Oligomere

5. Lösliche Graphennanostreifen und ihre Anwendungen

und Maleimidreste im GPC-Spektrum eine erfolgreiche Isolierung des reinen Polymers bestätigt (Abbildung 115).

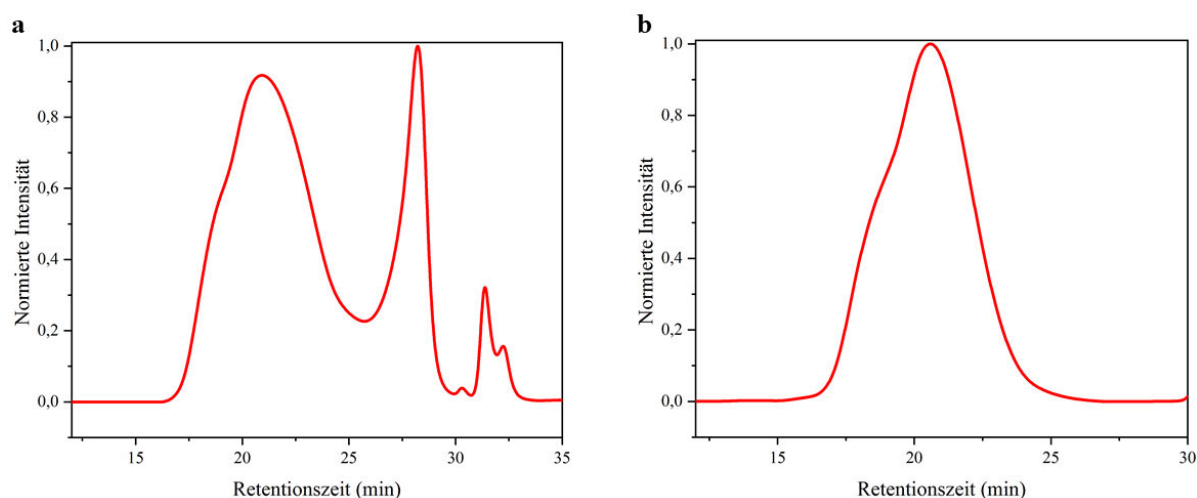


Abbildung 115. GPC-Profil des Polyphenylens **5-8** vor (links) und nach (rechts) der Fraktionierung (Eluent: THF; 1 mL/min).

Das MALDI-TOF-Spektrum der aufgereinigten Polyphenylene **5-6** (Abbildung 116) und **5-8** (Abbildung 117) zeigt jeweils ein in regelmäßigen Abständen angeordnetes Peakmuster. Aus den Spektren lässt sich für das Anthracen-Polyphenylen (**5-6**) eine Differenz von 683 (Abbildung 116) und daneben für das Octadecylmaleimid-Polyphenylen (**5-8**) ein Peak-Abstand von 1034 (Abbildung 117) ermitteln, was jeweils in sehr guter Übereinstimmung mit den kalkulierten Werten einer Wiederholungseinheit des jeweiligen Polymers steht. In dem Spektrum des Ziel-Polymers **5-8** lässt sich zudem neben jedem Hauptpeak einen zu kleineren Werten verschobener Peak beobachten, welcher genau einer Octadecylmaleimid-Einheit ($m/z = \sim 348$) entspricht. Es ist denkbar, dass während der MALDI-TOF-Messung eine durch Elektronenstöße initiierte *Retro-Diels-Alder*-Reaktion stattgefunden haben könnte und dadurch das Octadecylmaleimid abgespalten wurde.

5. Lösliche Graphennanostreifen und ihre Anwendungen

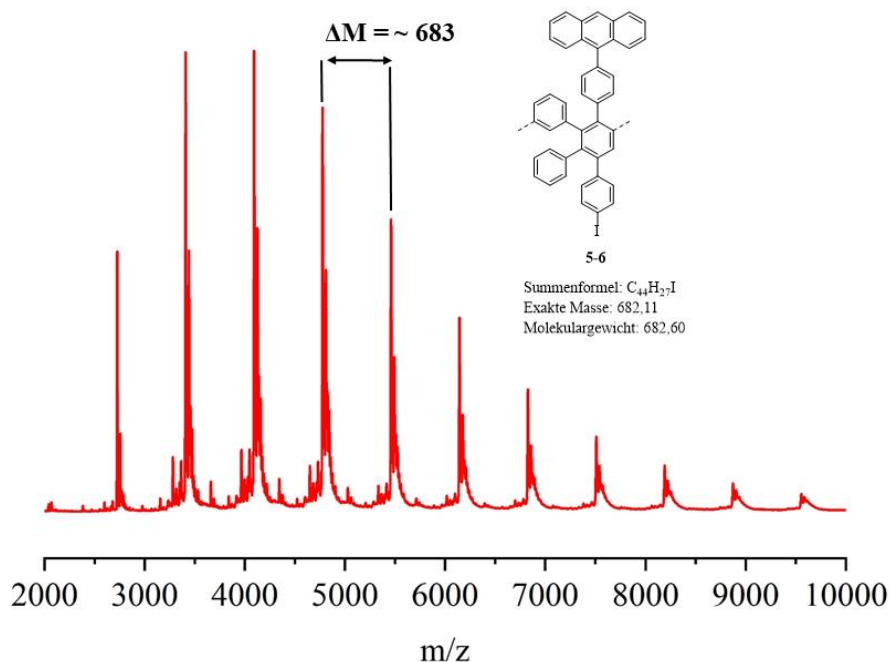


Abbildung 116. Im Linear-Modus aufgenommenes MALDI-TOF-MS-Spektrum von Polymer **5-6** (Matrix: DCTB).

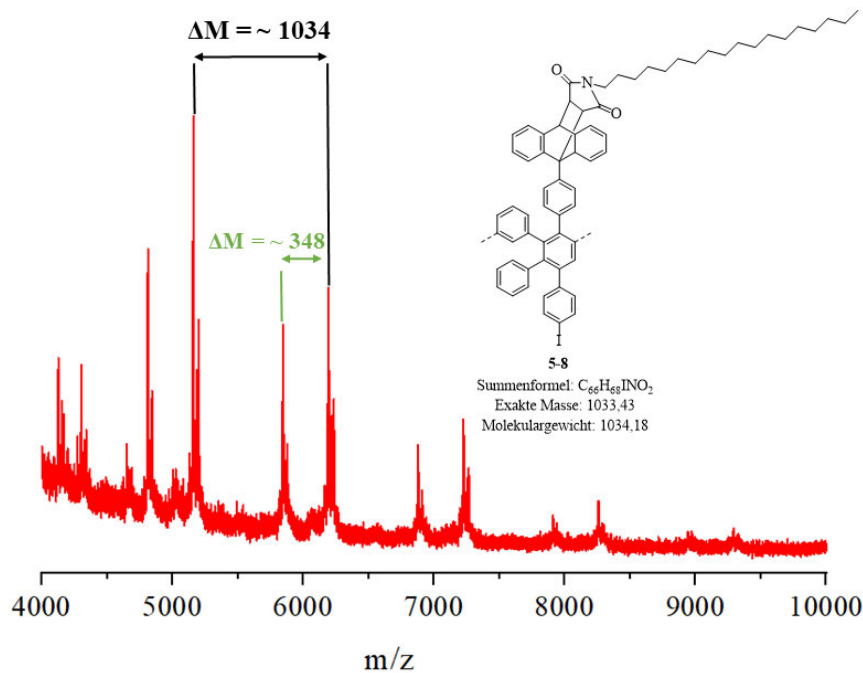


Abbildung 117. Im Linear-Modus aufgenommenes MALDI-TOF-MS-Spektrum von Polymer **5-8** (Matrix: DCTB).

Im letzten Schritt wird das Polymer **5-8** einer oxidativen Cyclodehydrogenierungsbedingungen unterzogen und 60 mg des GNRs **5-9** können erhalten werden (Abbildung 118). Das Polyphenylen **5-8** wird unter Verwendung von Eisen(III)-chlorid in unstabilisiertem DCM bei Raumtemperatur für 72 Stunden behandelt und das gewünschte AOM-GNR (**5-9**) kann in Form eines schwarzen Feststoffs mit metallischem Glanz in einer Ausbeute von 92% (60 mg) isoliert werden. Das neu gewonnene GNR wird in THF unter Einwirkung von Ultraschall suspendiert und abfiltriert. Dabei wird das GNR mit

5. Lösliche Graphenmanostreifen und ihre Anwendungen

THF und Methanol gewaschen, um mögliche Eisen(III)-chlorid-Rückstände zu entfernen. Dieser Prozess wird so lange wiederholt, bis das Filtrat farblos ist und keine UV-aktiven Rückstände mehr anzeigen werden. Durch die gegebenen Reaktionsbedingungen sind keine organischen Nebenprodukte zu erwarten, allerdings ist nicht auszuschließen, dass die harschen Bedingungen mit Eisen(III)-chlorid zu Nebenreaktionen mit den Maleimidresten führen können und es zu Abspaltungsprodukten kommt.

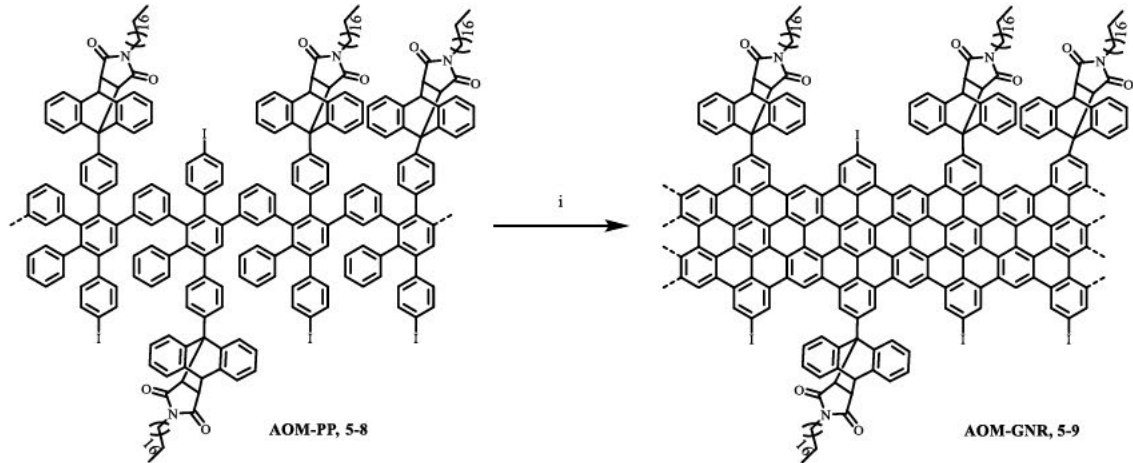


Abbildung 118. Oxidative Cyclodehydrogenierung zur Darstellung von AOM-GNR (5-9) i) FeCl_3 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeNO}_2$, 72 h, RT, 92%.

Die optischen Eigenschaften des neuen AOM-GNRs (5-9) sind in Abbildung 119 (UV-vis-Spektrum) und Abbildung 120 (Ramanspektrum) dargestellt. Zur Probenvorbereitung wurde das GNR (5-9) in THF suspendiert (1 mg/mL) und für 10 Minuten im Ultraschallbad behandelt. Nach dem Zentrifugieren blieb ungelöstes GNR zurück und der klare, leuchtend rosafarbener Überstand (~0,2 mg/mL GNR-Gehalt) wurde für die UV-vis-Messung abgenommen. Das AOM-GNR (5-9) zeigt im Gegensatz zu I-GNR (4-5) ein stärker definiertes Absorptionsprofil mit einem Absorptionsmaximum bei 542 nm und zwei Schultern bei jeweils 500 und 558 nm (Abbildung 119a).

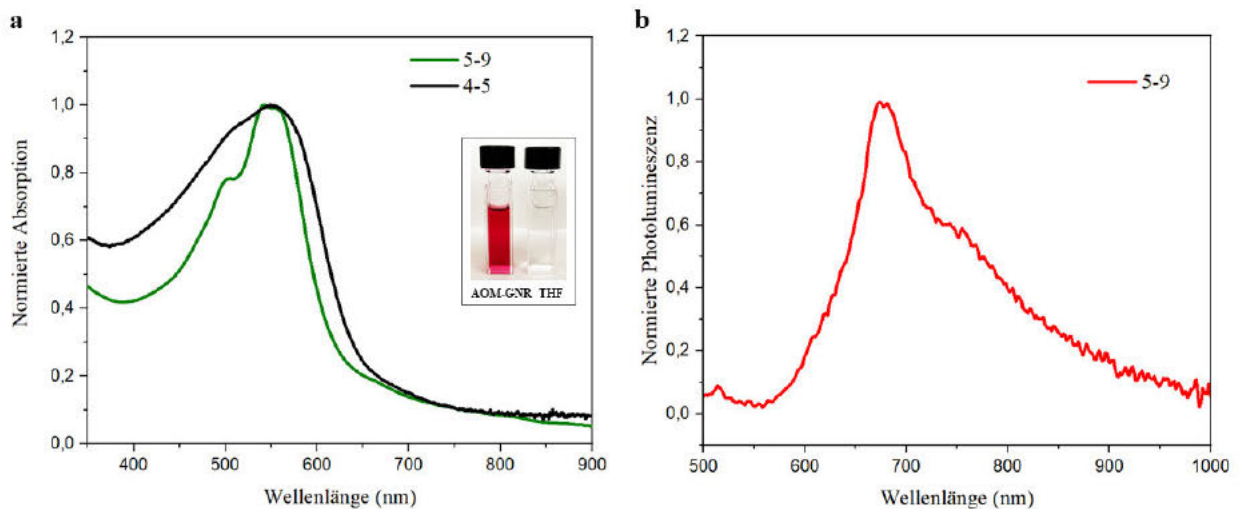


Abbildung 119. a) Normiertes UV-vis-Absorptionsspektrum von AOM-GNR (5-9) und I-GNR (4-5) in THF. Fotografie des AOM-GNRs in THF, b) Normiertes Photolumineszenzspektrum in THF.

5. Lösliche Graphennanostreifen und ihre Anwendungen

Im Vergleich zu I-GNR (**4-5**) ist bei AOM-GNR (**5-9**) neben einem gemeinsamen Absorptionsmaximum eine deutlich erkennbare hypsochrome Schmälerung der Bande zu sehen. Dieses Phänomen konnte bereits bei den strukturähnlichen GNRs **5-1** (Abbildung 109) und **5-2** (Abbildung 110), aber auch bei perchlorierten Nanographenen beobachtet werden, und ist auf eine reduzierte Selbstaggregation der GNRs zurückzuführen.^{80, 229, 230} Die bei I-GNR auftretende Verbreiterung der Absorptionsbande ist ein bekanntes Phänomen, welches bei GNRs mit höherer Tendenz zur Aggregation beobachtet wird.^{52, 118, 161, 183} Weiterhin wird für das AOM-GNR (**5-9**) ein Photolumineszenz (PL)-Signal mit einem Maximum bei etwa 675 nm beobachtet (Abbildung 119b), was mit einem großen Stokes-Shift von ~ 133 nm in sehr guter Übereinstimmung mit anderen 4CGNRs steht.¹⁴¹ Es fällt auf, dass das Photolumineszenz-Anregungsspektrum nicht direkt das Absorptionsspektrum widerspiegelt. Die PL-Bande geht ab ~ 730 nm in eine starke Verbreiterung bis etwa 900 nm über. Diese Beobachtung könnte auf multiexponentiellen Zerfall durch Excimer-Emission, welche typischerweise bei π - π -Stapelungen einzelner GNRs auftreten, zurückzuführen sein.¹⁴¹ Ein Excimer entspricht der Kopplung zwischen einem einzelnen GNR im Grundzustand und einem GNR in seinem angeregten Zustand, die zusammen ein angeregtes GNR-Dimer bilden. Das System kehrt ins Gleichgewicht zurück, wenn das angeregte Dimer im Grundzustand dissoziiert, was zu einem breiten, strukturlosen PL-Signal bei viel geringerer Energie als der Absorption eines einzelnen GNRs führt.²³³

Im Ramanspektrum sind die typischen D- und G-Werte bei 1327 und 1604 cm^{-1} , sowie die zugehörigen 2D, D+G und 2G- Banden bei 2672, 2927 und 3210 cm^{-1} zu finden, welche ebenso mit den literaturbekannten und den in dieser Arbeit demonstrierten GNRs übereinstimmen.^{118, 229} Im niedrigfrequenten Bereich ist ein weiterer Peak bei 250 cm^{-1} zu sehen, welcher dem RBLM zuzuordnen ist und die Homogenität der GNRs bestätigt. Im Vergleich mit dem GNR **4-5** ($\nu_{\text{RBLM}} = 233 \text{ cm}^{-1}$), welches jeweils zur Hälfte mit Iod und Dodecylketten besetzt ist, zeigt das GNR **5-9** eine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen. Da GNR **5-9** anstelle der Dodecylketten mit sperrigen Anthryl-basierenden Octadecyl-Maleimid (AOM)-Gruppen besetzt ist, kann es zu einer Deformation in den GNR-Kanten kommen, welche sich in einer Verschiebung des RBLMs äußert.

5. Lösliche Graphennanostreifen und ihre Anwendungen

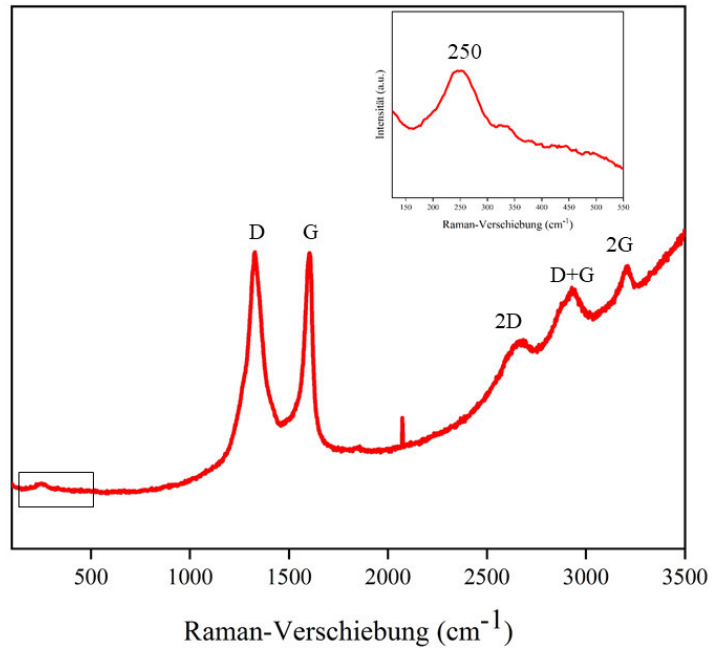


Abbildung 120. Ramanspektrum des AOM-GNRs (5-9, Pulver, 532 nm).

5.3 Fluorenylradikal-Funktionalisierung am GNR und HBC

5.3.1 Synthese und Charakterisierung des Fluorenyl-HBCs

Wie aus den vorherigen Kapiteln bereits hervorgeht, bietet die HBC-Modellstruktur eine gute Basis, um Reaktionsbedingungen vorab zu testen, um eine erfolgreiche Umsetzung am GNR zu gewährleisten. Insbesondere bei kritischen Parametern wie Stabilität und Reaktivität, welche bei organischen Radikalen eine große Rolle spielen, ist eine vorherige Reaktionüberprüfung an einer Modellverbindung sinnvoll.

5.3.1.1 Synthesekonzept und Charakterisierung des Fluorenylbausteins **5-16**

Ausgehend von Dibrom-fluorenol (**5-10**) und dem literaturbekannten 9-Brom-10-(4-(*tert*-butyl)phenyl)anthracen (**5-12**)²³⁴ kann in vier Synthesestufen das borylierte Fluoren (**5-16**) mit einer Ausbeute von 73% hergestellt werden (Abbildung 121).

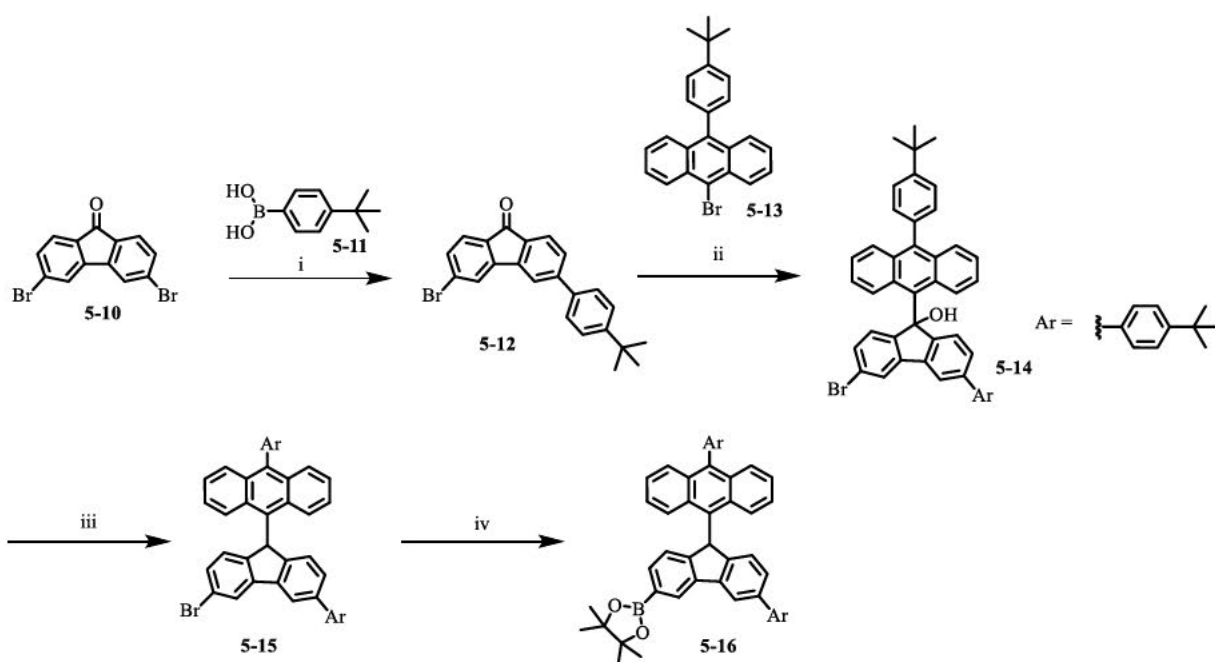


Abbildung 121. Syntheseweg zur Herstellung des Fluorenbausteins **5-16**: i) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, K_2CO_3 , $\text{THF}/\text{H}_2\text{O}$, 65°C , 12 h, 44%, ii) BuLi , THF , -78°C , RT, 1 h, 84%, iii) BF_3OEt_2 , Et_3SiH , CH_2Cl_2 , 0°C – RT, 88%, iv) $(\text{BPin})_2$, KOAc , Dioxan, 85°C , 14 h, 73%.

Zunächst wird das 3,6-Dibrom-9H-fluoren-9-on (**5-10**) unter *Suzuki*-Bedingungen mit dem 4-*tert*-Butyl-phenylboronsäure (**5-11**) zum Fluorenol **5-12** umgesetzt. Die einseitige Funktionalisierung wird durch das stöchiometrische Verhältnis der Edukte gesteuert und kann in einer Ausbeute von 44% realisiert werden. Im nächsten Schritt erfolgt eine Lithiierung von 9-Brom-anthracen (**5-13**) woraufhin ein nucleophiler Angriff am Fluorenol (**5-12**) stattfindet. Das resultierende Fluorenol **5-14** kann in

5. Lösliche Graphennanostreifen und ihre Anwendungen

einer Ausbeute von 84% gebildet werden.²³² Darauf folgend findet eine saure Dehydratisierung unter Einwirkung von Bortrifluoridetherat und Triethylsilan statt, wodurch das Anthracenyl-Fluoren (**5-15**) in einer sehr guten Ausbeute von 88% gewonnen werden kann. Nach anschließender Borylierung und säulenchromatographischer Aufreinigung wird schließlich der gewünschte Fluorenbaustein **5-16** in einer Ausbeute von 73% (53 mg) isoliert und hinsichtlich seiner Struktur im ¹H-NMR-Spektrum verifiziert. Die erfolgreiche Synthese wird darüber hinaus mit Hilfe eines durch MALDI-TOF-Spektrometrie bestimmten Masse-zu-Ladungsverhältnis von 732,4174 für C₅₃H₅₃BO₂ bestätigt (Abbildung 122).

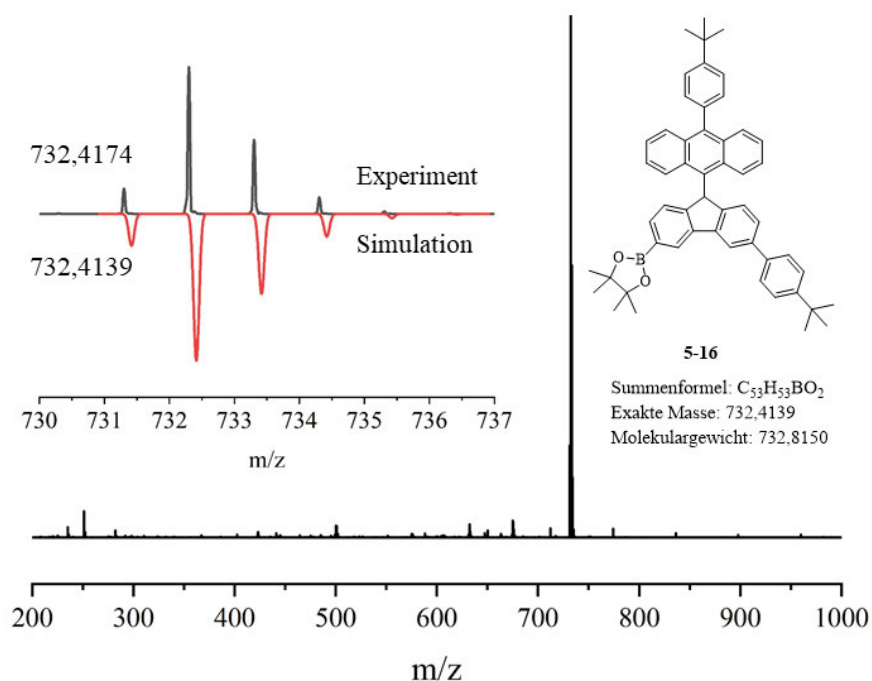


Abbildung 122. MALDI-TOF-MS-Spektrum von **5-16** (Matrix: DCTB).

5. Lösliche Graphemnanostreifen und ihre Anwendungen

5.3.1.2 Synthese und Charakterisierung von Fluorenyl-HBC

Für die Herstellung des Fluorenyl-HBCs (**5-17**) wird der borylierte Fluorenylbaustein **5-16** mit dem Iod-HBC (**4-6**) in einer *Suzuki*-Kreuzkupplung bei 100°C in einer guten Ausbeute von 61% (14 mg) umgesetzt (Abbildung 123).

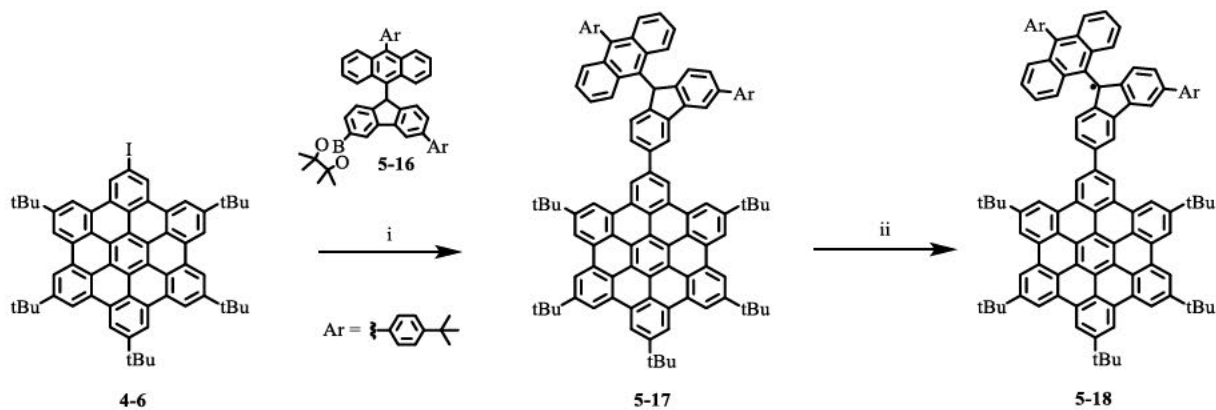


Abbildung 123. Syntheseweg zur Herstellung von HBC **5-18**. i) Pd(PPh₃)₄, SPhos, K₂CO₃, Toluol/EtOH/H₂O, 100°C, 24 h, 61%, ii) 1. BuLi, -78°C, 1 h, 2. I₂, -78°C – 0°C, CH₂Cl₂, 10 min.

Die erfolgreiche Funktionalisierung kann im Anschluss an die säulenchromatographische Aufreinigung von HBC **5-17** mittels ¹H-NMR-Spektroskopie (Abbildung 124) und MALDI-TOF-MS (Abbildung 125) bestätigt werden. Nach der *Suzuki*-Kupplung weist das ¹H-NMR-Spektrum von **5-17** vier Singulett-Signale im aromatischen Bereich bei 9,59, 9,47, 9,40 und 9,38 ppm mit einem Gesamtintegral von 12H auf, was in Übereinstimmung mit der HBC-Struktur steht. Weiterhin werden eine Vielzahl an Signalen zwischen 9,0 bis 6,9 ppm beobachtet, welche aufgrund ihrer Gesamtintensität von 22H dem Anthryl-geschützten Fluorenyl zugeordnet werden können.

5. Lösliche Graphennanostreifen und ihre Anwendungen

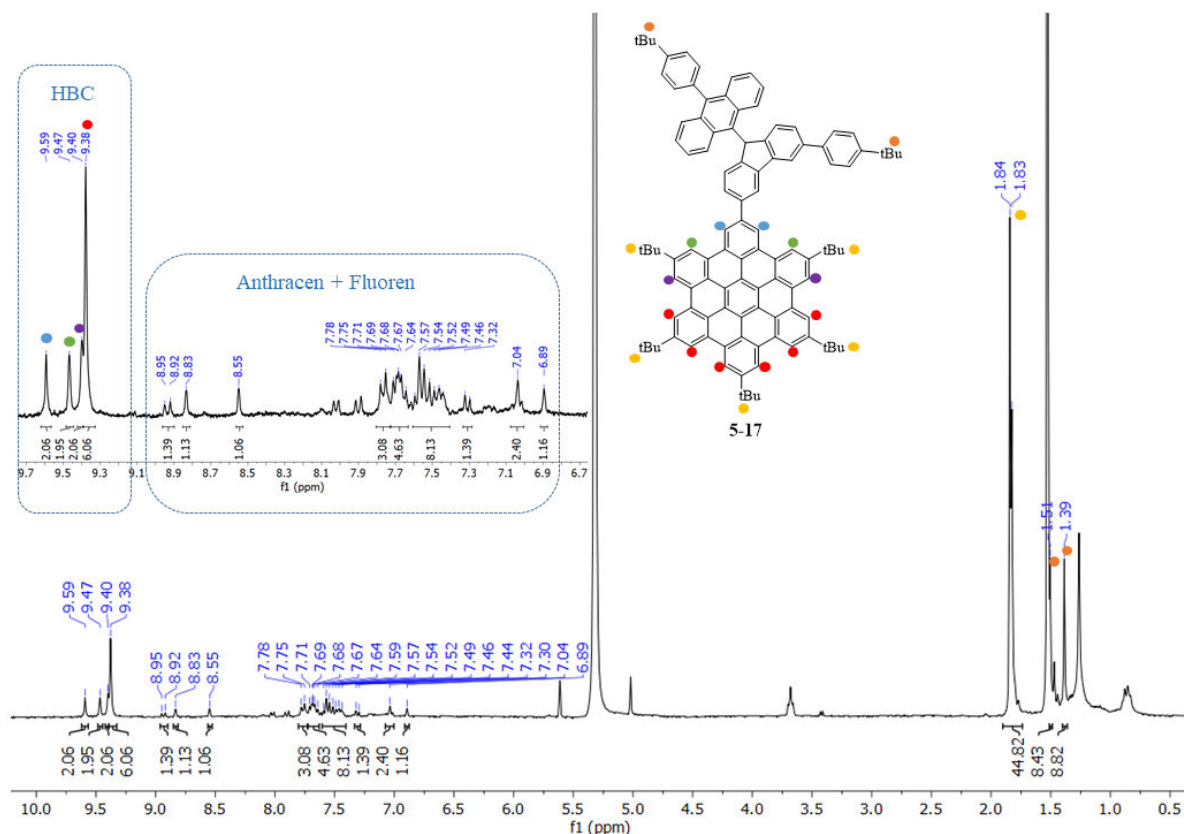


Abbildung 124. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Fluorenyl-HBC 5-17 (300 MHz, CD_2Cl_2).

Im letzten Syntheseschritt wird durch eine Lithiierung am C1-Kohlenstoff der Fluorenylgruppe zunächst ein reaktives Anion gebildet, welches dann mit Iod zu dem entsprechenden HBC 5-18 oxidiert wird.

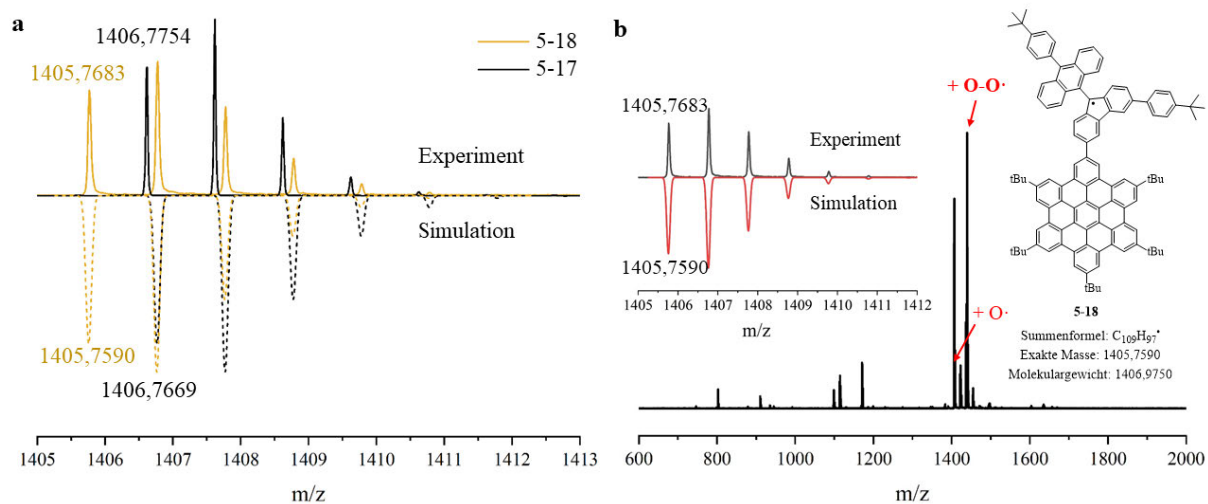


Abbildung 125. MALDI-TOF-MS-Spektren: a) Zoom von HBC 5-17 (schwarz) und HBC 5-18 (gold) im Vergleich mit simulierten Werten und b) HBC 5-18 und die oxidierten Nebenprodukte.

Das entstandene Radikal wird mit Hilfe einer kurzen Säule über Aluminiumoxid aufgereinigt. Die Substanz kann im hochaufgelösten Massenspektrum mit einem ermittelten Masse-zu-

5. Lösliche Graphennanostreifen und ihre Anwendungen

Ladungsverhältnis von 1405,7683 bestätigt werden (Abbildung 125). Die eindeutige Unterscheidung des Produktes (**5-18**) von der Ausgangsverbindung (**5-17**) wird in den Massenspektren deutlich, welche ein gegeneinander verschobene Peakmuster mit dem Abstand eines Protons anzeigen (Abbildung 125a). Zur weiteren Identifikation des Fluorenylradikals wird ein X-Band-ESR-Spektrum in sauerstofffreiem Toluol bei Raumtemperatur gemessen. Das Radikal (**5-18**) zeigt ein gut aufgelöstes Mehrlinienspektrum, welches mit dem Simulationsspektrum (rot gestrichelt) eines Fluorenylradikals (erstellt mittels EasySpin) sehr gut übereinstimmt (Abbildung 126a). Bei der Simulation wurden die Hyperfeinwechselwirkungen aller 6 Protonen am Fluorenyl berücksichtigt (Abbildung 126c). Von den zu 6 Protonen weisen jeweils 4 (blau und grün, $a_H = 0,25$) und 2 Protonen (rot, $a_H = 2,0$) die gleichen Konstanten auf, was mit den Ergebnissen aus der Literatur einhergeht.²³⁵ Insgesamt lassen sich die beiden Spektren (Experiment und Simulation) sehr gut zur Deckung bringen und liefern zusammen mit dem ermittelten g -Wert ($g = 2,0033$) und der charakteristischen Protonen-Hyperfeinwechselwirkungs-Konstanten den eindeutigen Beweis für die Existenz der Fluorenylradikale in Lösung.²³¹

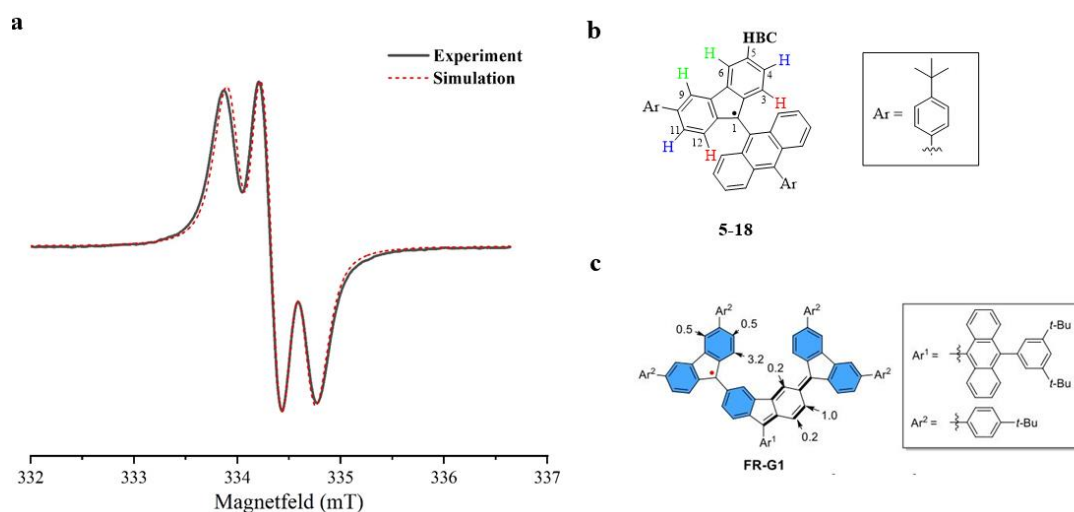


Abbildung 126. a) Experimentelles (schwarz) und simuliertes (rot gestrichelt) ESR-Spektrum von **HBC 5-18** in Toluol, b) Molekülstruktur von **5-18** mit farblich markierten Protonen für Hyperfeinwechselwirkungen, c) Literaturbeispiel für Hyperfeinkopplungskonstanten eines Fluorenyl-Radikals (**FR-G1**).²³⁵

5. Lösliche Graphenmanostreifen und ihre Anwendungen

5.3.2 GNR mit Fluorenylradikal-Funktionalisierung

5.3.2.1 Synthese und Charakterisierung

Nach der vielversprechenden Erzeugung der funktionalisierten Fluorenyl-Modellverbindung (**5-18**) wird diese Synthesesequenz analog am GNR angewandt. Für die Kupplungsreaktion wird das neu synthetisierte AOM-GNR (**5-9**) aufgrund seiner deutlich verbesserten Löslichkeit eingesetzt. Der borylierte Fluorenbaustein **5-16** wird mit AOM-GNR (**5-9**) durch eine *Suzuki*-Kreuzkupplung bei 75°C für 36 Stunden zu dem Fluorenyl-GNR (FL-GNR, **5-19**) umgesetzt (Abbildung 127).

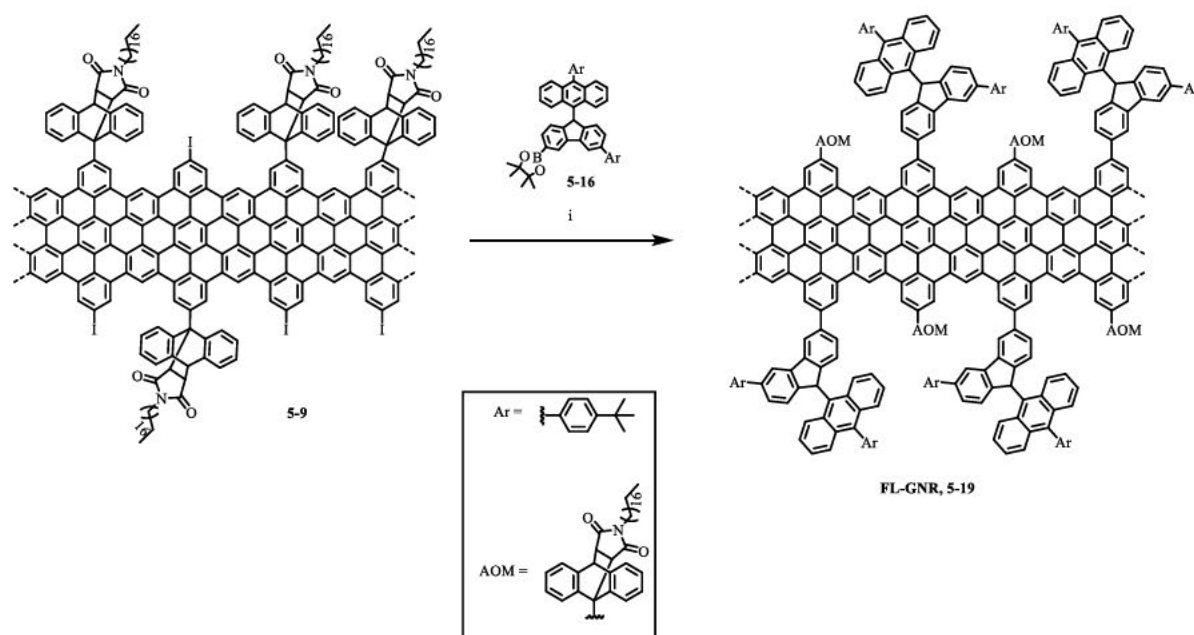


Abbildung 127. Suzuki-Kupplung zur Darstellung von FL-GNR (**5-19**): i) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, *SPhos*, K_2CO_3 , THF/ H_2O , 75°C, 36 h.

Aufgrund der hohen Sauerstoff-Sensitivität des Palladium-Katalysators wird dieser alle 12 Stunden erneut der Reaktion hinzugefügt. Das so gewonnene GNR (**5-19**) wird zunächst gründlich mit organischen Lösungsmitteln (THF, DCM, MeOH) gewaschen, bis über UV-Detektion keine Fluorenrückstände mehr nachzuweisen sind. Abschließend wird das GNR hinsichtlich seiner optischen Eigenschaften mit Hilfe einer Kombination aus UV-vis-, FT-IR- und Ramanspektroskopie untersucht. Es wurden 17 mg des Fluorenyl-funktionalisierten GNRs (**5-19**) erhalten.

Abbildung 128 zeigt das Absorptionsprofil des neuen FL-GNR (**5-19**) und des Ausgangs-GNRs (**5-9**), welche sich ein Absorptionsmaximum bei ~ 540 nm teilen. Ein signifikanter Unterschied wird in den Absorptionsbanden zwischen ~ 350 und 420 nm deutlich, welche dem charakteristischen Absorptionsmuster des Anthracens zuzuordnen sind. Des Weiteren ist eine Schulter bei ~ 655 nm zu beobachten, welche wahrscheinlich auf π - π -Stapelung von Anthracengruppen zurückzuführen ist.²³⁶

5. Lösliche Graphennanostreifen und ihre Anwendungen

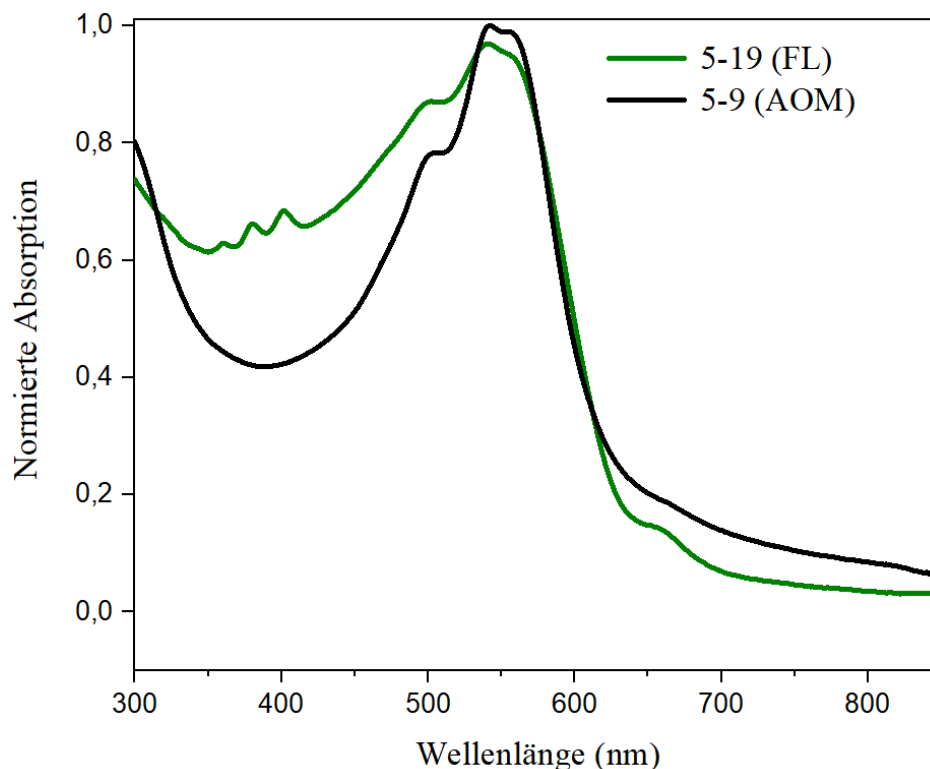


Abbildung 128. UV-vis-NIR-Absorptionsspektrum von FL-GNR (5-19) und AOM-GNR (5-9) in THF.

Eine Veränderung der optischen Bandlücke im Vergleich zu GNR ohne Fluorenyl (**5-9**) ist nicht festzustellen, was für eine geringe Konjugation der Fluorenyleinheit mit dem GNR spricht. Die Konjugation ist sehr wahrscheinlich durch die verdrillte Stellung der Fluorenylgruppe zur GNR-Peripherie beeinträchtigt, da die Überlappung der *p*-Orbitale zwischen den direkt verknüpften Benzolringen vermutlich klein ist. Obwohl der Besetzungsgrad an dieser Stelle nicht bestimmt werden kann, bestätigen die UV-vis-spektroskopischen Ergebnisse, dass zumindest eine Teilfunktionalisierung am GNR stattgefunden hat.

Im letzten Reaktionsschritt wird das GNR **5-19** über eine Lithiierung mit BuLi und darauffolgende Oxidation mit Iod zu dem Fluorenylradikal **5-20** umgesetzt (Abbildung 129). Die Reaktion wird analog zu der in Kapitel 5.3.1.1 dargestellten Synthesemethode des Fluorenyl-HBCs (**5-18**) durchgeführt. Nach Abfiltrieren des GNRs aus der Reaktionslösung und mehrfachem Waschen mit THF und Wasser kann GNR **5-20** in Form eines schwarzen Pulvers erhalten werden (12 mg, 75%). Auf eine weitere Aufreinigung unter Verwendung von Ultraschall wird verzichtet, da bereits die gelöste HBC-Modellstruktur **5-18** innerhalb von 30 Minuten teilweise von Sauerstoff oxidiert wird (Abbildung 125). Weiterhin kann die Anwendung von Ultraschall in organischen Lösungsmitteln freie Radikale erzeugen, welche in einer sekundären Reaktion mit den Fluorenylradikalen wechselwirken würden.²³⁷

5. Lösliche Graphenmanostreifen und ihre Anwendungen

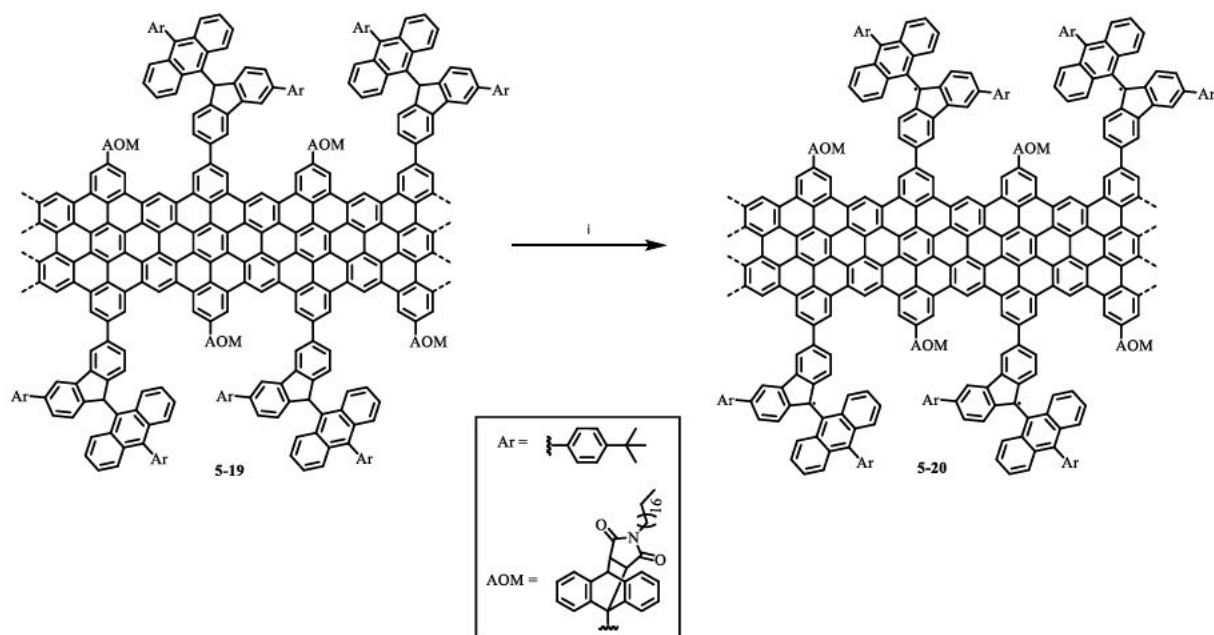


Abbildung 129. Oxidative Radikalgenerierung zur Herstellung von GNR 5-20. i) 1. BuLi, -78°C , 1 h; 2. I_2 , -78°C , 10 min.

Das GNR 5-20 wurde im Anschluss mittels ESR-Spektroskopie untersucht, um die Identität des Fluorenylradikals prüfen zu können. Hierfür wurde das GNR als Feststoff im X-Band bei Raumtemperatur gemessen und ein Linienspektrum (Abbildung 130) erhalten. Im direkten Vergleich mit dem Linienspektrum der Modellstruktur 5-18 (Abbildung 126a), die zwei Hauptlinien aufweist, zeigt das GNR 5-20 lediglich eine Hauptlinie mit einer zusätzlichen Linienaufspaltung. Dieses Phänomen lässt sich auch bei anderen, strukturähnlichen Fluorenyl-Radikalen beobachten und könnte auf anisotrope Hyperfeinwechselwirkungen zurückzuführen sein, die bei Feststoffmessungen im ESR verstärkt auftreten.^{235, 238} Diese Richtungsabhängigkeit der Hyperfein-Tensoren kann zu einer Verbreiterung und Verringerung der Signalintensität führen. Weiterhin legt die Strukturanalogie zu dem Fluorenyl-HBC nahe, dass die höchste Spin-Dichte des Fluorenylradikals 5-20 ebenso an der C9-Position liegt (Abbildung 126b).²³⁵ Es wurde ein g -Wert von $\sim 2,0047$ bestimmt, welcher mit anderen g -Werten von Fluorenylradikalen aus der Literatur ($\sim 2,003$) gut übereinstimmt.^{231, 232}

5. Lösliche Graphennanostreifen und ihre Anwendungen

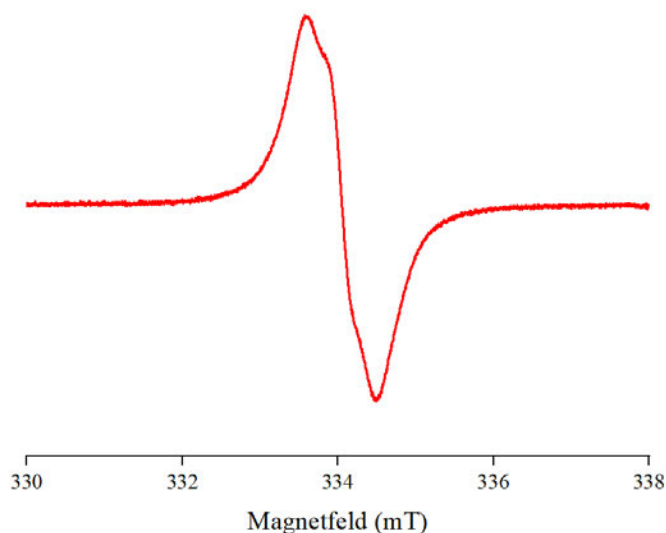


Abbildung 130. ESR-Spektrum von GNR 5-20 (Feststoff, X-Band).

Die Ermittlung des Besetzungsgrades von Fluorenylgruppen am GNR wurde in diesem Fall nicht vorgenommen. Eine quantitative Analyse mittels XPS wäre in diesem Fall nicht möglich gewesen, da das GNR ausschließlich über Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen verfügt. Denkbar wäre eine mikroskopische AFM-Analyse, in welcher die Besetzung am GNR visuell abgeschätzt werden könnte, wenn sich ein durch die Fluorenylgruppen bedingtes Anordnungsmuster bilden würde. Diese Methode ist allerdings mit einer großen Ungenauigkeit behaftet und andererseits nur möglich, wenn das GNR mit den Substituenten annähernd coplanar verhält. Daher lässt sich festhalten, dass der Schwerpunkt dieser Arbeit auf der Synthese und Spininjektion von einem Kohlenstoffradikal in das GNR lag und die Analyse des Substitutionsgrades den Rahmen dieser Arbeit überschritten hätte. Die spektroskopische Analyse von GNR 5-19 bestätigte die kovalente Bindung von Fluorenylresten am GNR, indem sie deutlich die charakteristischen Absorptionsbanden von Anthracen im UV-vis-Spektrum zeigte. Diese Annahme wird weiterhin bestärkt durch die erfolgreiche Durchführung der äquivalenten *Suzuki*-Kupplung am HBC.

Zusammenfassend liefern die Ergebnisse der UV-vis-Spektroskopie Hinweise darauf, dass zumindest eine partielle Besetzung am GNR durch Fluorenylreste stattgefunden hat. Die Weiterreaktion zum Fluorenylradikal 5-20 wird einerseits durch das charakteristische ESR-Signal und andererseits durch die zuvor durchgeführte beispielhafte Umsetzung am HBC bestätigt.

5. Lösliche Graphenmanostreifen und ihre Anwendungen

5.4 Perylenmonoimid (PMI)-Funktionalisierung am GNR

5.4.1 *Sonogashira-Hagihara*-Kreuzkupplung am GNR und Charakterisierung

Zur Herstellung von PMI-GNR (**5-22**) wird das zuvor beschriebene lösliche AOM-GNR (**5-9**) mit dem Perylenmonoimid (PMI) (**5-21**) unter *Sonogashira-Hagihara*-Bedingungen bei 120°C für 24 Stunden umgesetzt (Abbildung 131). Das neu gewonnene PMI-GNR (**5-22**) wird durch mehrere Waschschrte mit THF und Methanol nach vorheriger Behandlung im Ultraschallbad in einer sehr guten Ausbeute von 75% (12 mg) erhalten. Während des Waschprozesses wird deutlich, dass das neu synthetisierte Material **5-22** eine erheblich verbesserte Löslichkeit aufweist im Vergleich zum Ausgangs-GNR (**5-9**). Diese Feststellung wird durch das Ergebnis der Waschprozedur gestärkt, bei der erstmals gelöstes GNR die Filtermembran (Porengröße: 0,45 µm) passiert hat, ausfällt und im Filtrat spektroskopisch nachgewiesen werden kann. Das GNR präzipitiert unmittelbar und kann aufgrund identischer Ergebnisse aus der UV-vis- und Ramanspektroskopie als GNR **5-22** nachgewiesen werden. Die gesteigerte Löslichkeit im Vergleich zum Ausgangsmaterial könnte mit der zusätzlichen Phenyleinheit am Maleimid-Stickstoffatom in Verbindung stehen. Diese könnte durch ihre gegenüber dem planaren PMI verdrehte Ausrichtung das normalerweise vom PMI bevorzugte π - π -Stacking unterdrücken.⁶¹

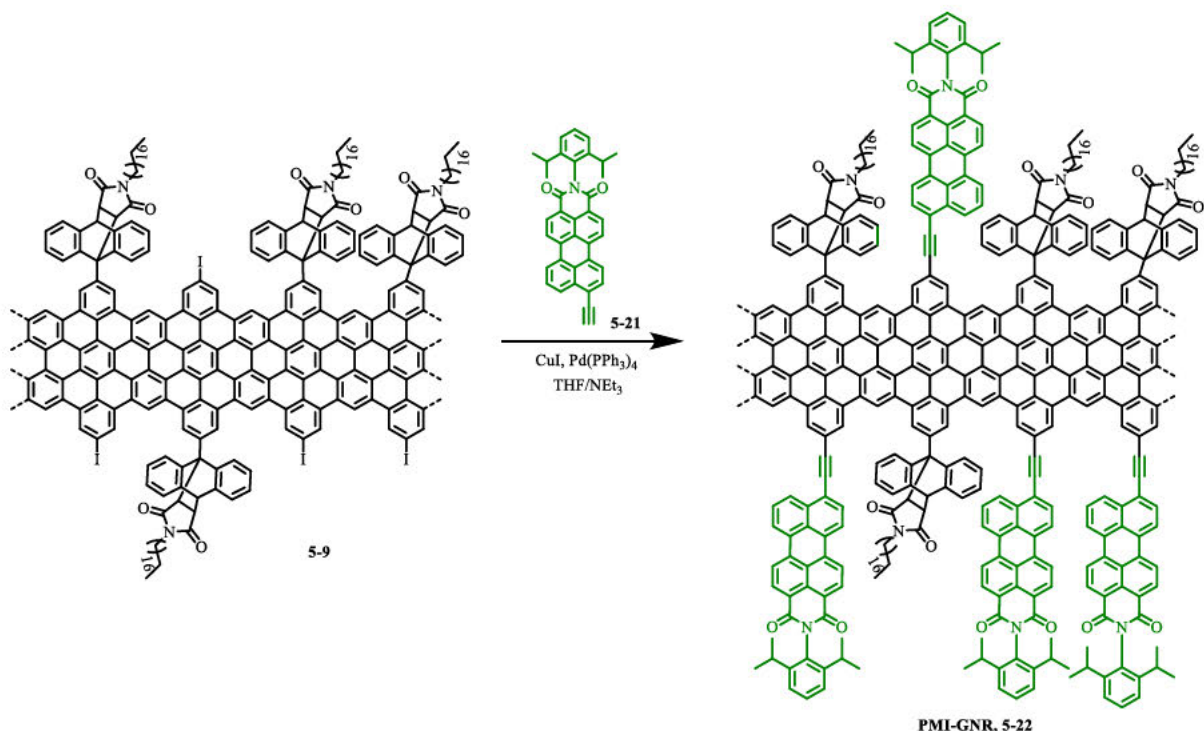


Abbildung 131. *Sonogashira-Hagihara*-Reaktion zur Darstellung von PMI-GNR (**5-22**): i) CuI, Pd(PPh₃)₄, THF/NEt₃, 24 h, 120°C.

Das neue PMI-GNR (**5-22**) lässt im festen pulverartigen Zustand eine dunkelgrüne glänzende Oberfläche erkennen, was es von vorherigen GNRs, die schwarz bis dunkelviolett erschienen unterscheidet. Die erfolgreiche Funktionalisierung und damit verbundenen neuen optischen

5. Lösliche Graphennanostreifen und ihre Anwendungen

Eigenschaften werden im Anschluss UV- sowie schwingungsspektroskopisch anhand eines Ramanspektrums untersucht (Abbildung 132, Abbildung 133). Für die UV-vis-Messung wurde das GNR in THF gelöst, für einige Minuten im Ultraschallbad behandelt und schließlich abfiltriert. Dieser Prozess garantiert eine klare Lösung und reduziert den Anteil an stark aggregierten GNRs in der Messprobe. Das UV-vis-Spektrum zeigt jeweils die Absorptionslinien des Vorläufer-GNRs (**5-9**) und des modifizierte PMI-GNRs (**5-22**), welche ein gemeinsames Absorptionsmaximum bei 542 nm aufzeigen (Abbildung 132 links). Die Absorption von PMI liegt im Bereich zwischen 450-550 nm und kann hier aufgrund der Signalüberlagerung der GNR-Absorption nicht beobachtet werden.^{239, 240}

Insgesamt unterscheiden sich die beiden Absorptionsprofile nur unwesentlich, es fällt allerdings auf, dass PMI-GNR (**5-22**) im Vergleich zu AOM-GNR (**5-9**) eine Verschmälerung der Bande in Richtung niedrigeren Wellenlängen aufweist. Aufgrund der starren Ethinylidenbrücke zwischen PMI und GNR ist keine Verdrillung des PMIs zum GNR möglich. Daher wäre eine sterische Abstoßung zwischen den aromatischen Protonen des PMIs mit den benachbarten Anthracen-Protonen denkbar, was eine Verzerrung des GNRs hervorrufen könnte. Es ist anzunehmen, dass diese durch sterische Hinderung hervorgerufene geometrische Veränderung zu einer hypsochromen Verschiebung der GNR-Bande führen könnte. Für eine validierte Aussage müsste eine theoretische Berechnung der elektronischen Bandlücke durchgeführt werden.

Die beiden in THF gelösten GNR-Proben **5-9** (AOM) und **5-22** (PMI) werden zudem mit einer Anregungswellenlänge von 365 nm bestrahlt. Bereits mit bloßem Auge lassen sich farbliche Unterschiede in ihrer Emission erkennen (Abbildung 132 rechts), was ein weiteres Indiz für eine erfolgreiche Kupplung von PMI an GNR liefern könnte.

5. Lösliche Graphennanostreifen und ihre Anwendungen

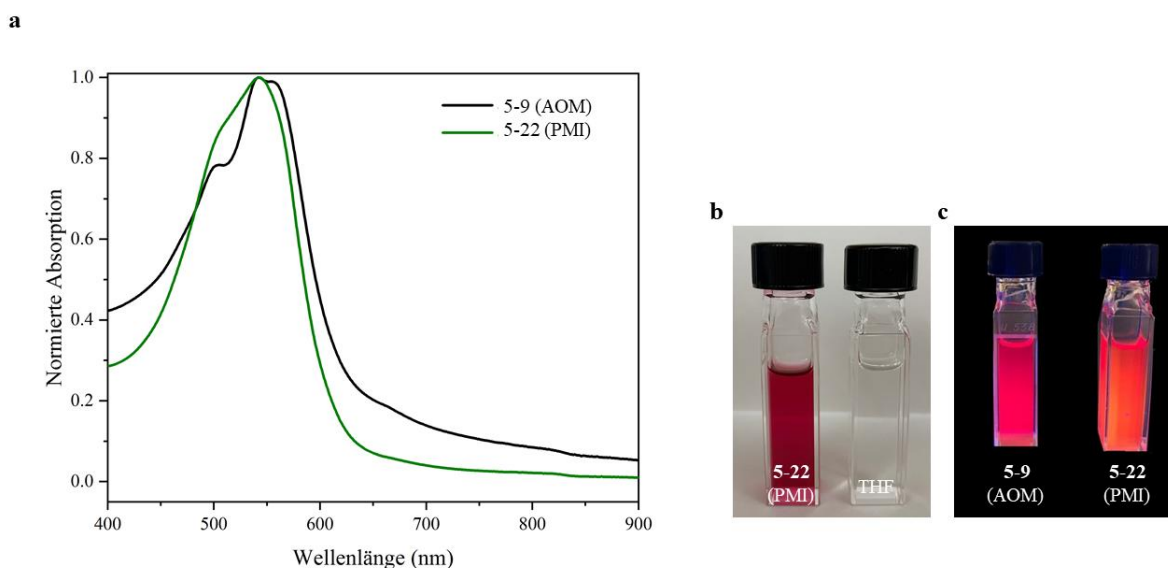


Abbildung 132. a) UV-vis-NIR-Absorptionsspektrum von PMI-GNR (**5-22**) und GNR-AOM (**5-9**) in THF, b) Fotografie des gelösten GNR-PMIs ($\sim 0,8$ mg/mL, links) mit einer THF-Lösung zum Vergleich (rechts), c) Fotografien von **5-9** und **5-22** in THF bei Anregung (365 nm).

Für die weitere Strukturanalyse wurde das PMI-GNR (**5-22**) mittels Ramanspektroskopie untersucht. Das Ramanspektrum (Abbildung 133) zeigt zum einen die für GNR charakteristischen D- und G-Banden (1334 und 1609 cm^{-1}), welche die größte Intensität vorweisen und in großer Übereinstimmung mit den Werten des Ausgangs-GNRs **5-9** stehen. In Nachbarschaft, aber leicht versetzt zu der D- und G-Bande, sind drei weitere Banden mit großer Intensität bei 1294 , 1358 und 1570 cm^{-1} (rot) zu erkennen. Diese lassen sich den charakteristischen Schwingungen des Perylens zuordnen. Da Perylen zu den polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen zählt und somit als GNR-Ausschnitt betrachtet werden kann, ist es nicht verwunderlich, dass zu GNR ähnliche Schwingungsmuster auftreten. Weiterhin ist im niedrigeren Energiebereich eine weitere Bande bei 532 cm^{-1} zu sehen, welche auf eine Perylen-Deformationsschwingung zurückzuführen ist und somit die Anwesenheit des Perylens am GNR zusätzlich bestätigt.^{241, 242}

5. Lösliche Graphennanostreifen und ihre Anwendungen

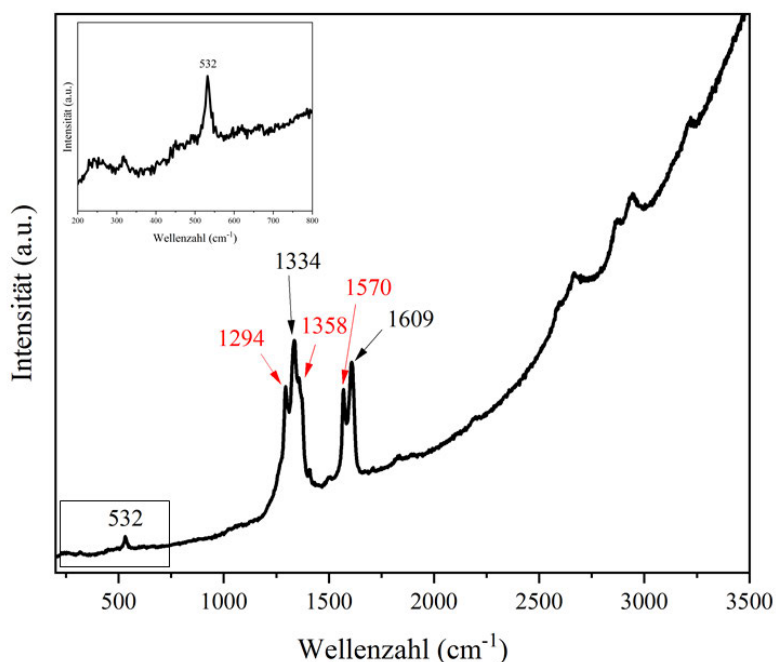


Abbildung 133. Ramanspektrum von PMI-GNR (5-22) (Feststoff) bei 532 nm.

Die Ergebnisse aus den spektroskopischen Untersuchungen und die verbesserten Löslichkeitseigenschaften sprechen für eine erfolgreiche Funktionalisierung des GNRs mit PMI.

Nach der Synthese und Charakterisierung des PMI-GNRs (5-22) stehen die Ergebnisse ergänzender Untersuchungen von den jeweiligen Kooperationspartnern aus. Zum einen sollen für die Prüfung auf Photonenleitfähigkeit THz-Messungen durchgeführt werden. Und zum anderen soll das PMI-GNR (5-22) AFM-spektroskopisch hinsichtlich seiner übergeordneten Struktur untersucht werden.

5.5 Zusammenfassung und Ausblick

Im letzten Kapitel dieser Arbeit wurde die erfolgreiche Synthese eines GNRs mit verbesserten Lösungsverhalten gezeigt. Durch die Einführung dreidimensional anspruchsvoller Anthryl-Octadecyl-Maleimid-Gruppen demonstrierte das AOM-GNR (5-9) eine deutlich bessere Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln gegenüber analogen Vorgängern. An dieser Stelle ist hervorzuheben, dass im Vergleich mit dem löslichen GNR aus der Literatur bereits eine 50%ige Besetzung mit löslichkeitsfördernden Gruppen am GNR einen ausreichend hohen Effekt auf das Löslichkeitsverhalten hat.²²⁹ Die zusätzliche Iod-Funktionalisierung am GNR 5-9 ermöglichte die Einführung weiterer chemischer Molekülgruppen durch Palladium-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen, wodurch lösliche GNRs mit Fluorenyl- (5-19) und PMI-Besetzungen (5-22) in der Peripherie hergestellt werden konnten (Abbildung 134). Die Kupplung der Anthryl-

5. Lösliche Graphenmanostreifen und ihre Anwendungen

Fluorenyl- und PMI-Gruppen am GNR konnte einerseits durch die charakteristischen Absorptionsbanden der chemischen Gruppen UV-vis-spektroskopisch (Anthracen: ~ 350 und 420 nm) und andererseits durch spezifische Banden im Ramanspektrum (PMI 1294 , 1358 und 1570 cm^{-1}) nachgewiesen werden. Für das Fluorenyl-GNR (**5-19**) wurde weiterhin die Oxidation zu **5-20** mittels ESR-Spektroskopie demonstriert. Das PMI-GNR (**5-22**) zeigte ein zusätzlich verbessertes Löslichkeitsverhalten im Vergleich zu seinem Vorgänger-GNR (**5-9**).

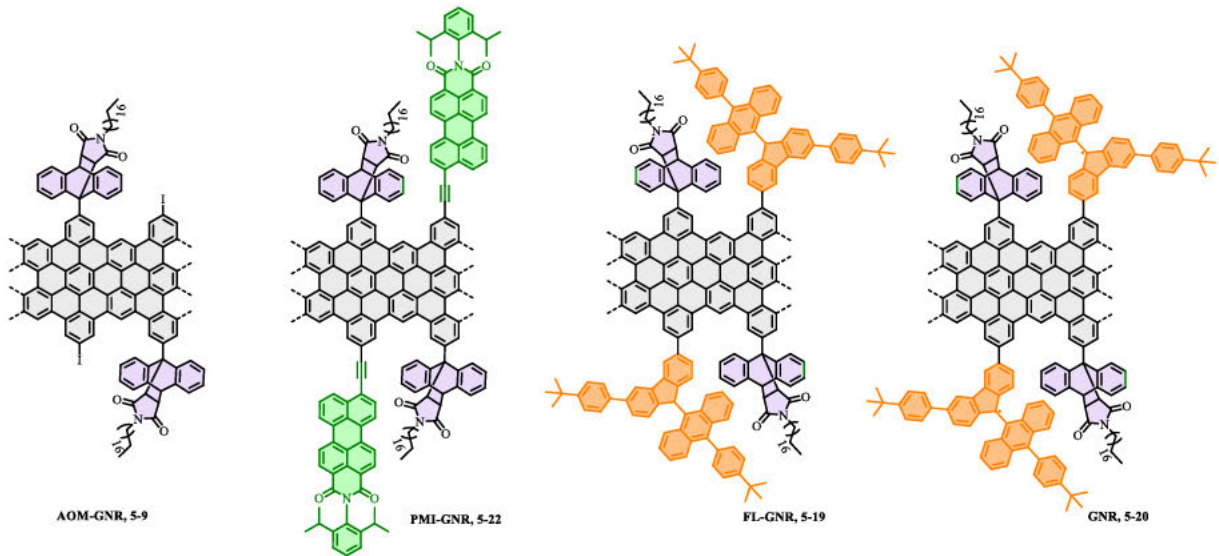


Abbildung 134. Übersicht der funktionalisierten löslichen GNRs: AOM-GNR, PMI-GNR und Fluorenyl-GNRs.

Das Vorhaben, eine vollständige Analyse der optoelektronischen Eigenschaften des PMI-GNRs durchzuführen, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht fertig gestellt werden, da die Ergebnisse der transienten Absorptionsmessungen aus der Kooperation noch ausstehen. Daher bleibt die Frage offen, wie PMI das GNR in Bezug auf den Ladungstransport beeinflusst.

Der Fokus zukünftiger Arbeiten könnte auf die detaillierte Analyse der Ladungstransporteigenschaften, Schwingungszustände und Spin-Dynamiken der peripher funktionalisierten GNRs mit exzellenten Löslichkeitseigenschaften gerichtet werden. Die Untersuchung einzelner, isolierter GNRs ist dabei von besonderer Bedeutung, da sie eine präzise Kontrolle über die elektronische und physikalische Umgebung ermöglicht und somit die fundamentalen Eigenschaften der GNRs in elektronischen Bauteilen besser verständlich macht. Aufgrund ihrer geringen Neigung zur Aggregation könnten diese GNRs für die Verwendung als Einzelelektronen-Feldeffekttransistoren besonders geeignet sein.

6. Experimentaltteil

6.1 Allgemeine Methoden

6.1.1 Chemikalien und Lösungsmittel

Alle kommerziell erhältlichen Chemikalien und Lösungsmittel wurden von den Firmen Fisher Scientific, ABCR GmbH, VWR International GmbH, TCI Deutschland GmbH, chemPUR GmbH, Carl Roth GmbH + Co. KG und Merck KGaA erworben und ohne vorherige Aufreinigung verwendet. Die Durchführung und Lagerung von Reaktionen, welche gegenüber Sauerstoff und Wasser empfindlich sind, erfolgten in einer Schutzgasatmosphäre bestehend aus Argon und Stickstoff. Zur Gewährleistung optimaler Bedingungen wurden trockene Lösungsmittel verwendet

6.1.2 Säulen- und Dünnschichtchromatographie (DC)

Reaktionskontrollen wurden auf Kieselgeldünnschichtplatten ALUGRAM® SIL G/UV 254 des Herstellers Macherey-Nagel GmbH & Co. KG mit einer Schichtdicke von 0,2 mm durchgeführt. Die Detektion erfolgte unter Einsatz einer UV-Lampe bei 254 nm und 366 nm sowie gebräuchlicher Anfärbereagenzien.

Zur säulenchromatographischen Aufreinigung der niedermolekularen Verbindungen wurde Kieselgel Geduran Si 60 (Korngröße 63 – 200 μm) der Firma Merck KGaA sowie deaktiviertes Aluminiumoxid (10 % Wasseranteil) der Firma Macherey-Nagel GmbH & Co. KG verwendet. Bei komplexeren Trennproblemen wurden Kieselgel 60 A (Korngröße 35 – 70 μm) der Firma Acros Organics (jetzt Thermo Fisher Scientific Inc.) oder ein Flash-Chromatographie-System der Firma W.R. Grace & Co (Modell Reveleris-X2) genutzt.

6.2 Geräte und Parameter

6.2.1 NMR-Spektren

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden an einem Avance 300 MHz- bzw. Avance III 400 oder 500 MHz bzw. 700 MHz-NMR-Spektrometer der Firma Bruker unter Einsatz deuterierter Lösungsmittel als internem Standard aufgenommen. Zur Auswertung wurden die chemische Verschiebung in ppm sowie die Kopplungskonstante J in Hz angegeben. Hierzu wurde als Referenz das ^1H - bzw. ^{13}C -NMR-Signal des deuterierten Lösungsmittels verwendet. Bei der Zuordnung der Spinmultiplizitäten wurden die folgenden Abkürzungen verwendet: s (Singulett), d (Dublett), t

6. Experimententeil

(Triplet), q (Quartett), quint (Quintet), m (Multipllett), dd (Dublett von Dublett), dt (Dublett von Triplet), dq (Dublett von Quartett). Die jeweiligen Lösungsmittel können den Reaktionsvorschriften entnommen werden.

^1H -MAS-NMR- und ^{13}C -CP/MAS-NMR-Messungen wurden mit einer Bruker Avance III-Konsole bei 700,25 MHz ^1H -Larmor-Frequenz durchgeführt, wobei eine MAS-Doppelresonanzsonde verwendet wurde, die MAS-Rotoren aus Zirkoniumdioxid mit einem Außendurchmesser von 2,5 mm trägt, die sich bei einer MAS-Frequenz von 25 kHz drehen.

6.2.2 Elektronenresonanzspektroskopie (ESR)

Die ESR-Messungen wurden an einem Bruker E680 im X/W-Band zwischen 3 und 293 K, bei einer Frequenz von 9,5 – 9,7 GHz, und an einem Bruker E580 im Q-Band (ca. 34 GHz) durchgeführt. Für die Messungen wurden alle GNR-Proben in der Pulverform verwendet. Es wurde zudem ein FID-detektiertes und echo-detektiertes Spektrum aufgenommen. Daneben wurden die Spin-Gitter-Relaxationszeiten T_1 und Phasengedächtniszeit T_m bestimmt. Simulierte Spektren wurden mittels EasySpin erstellt.

FID-detektiertes Spektrum

Das Spinsystem wurde mit einem 800 ns langen π -Puls angeregt, und der freie Induktionszerfall (engl.: *free induction decay*, FID) wurde gemessen. Der zeitliche Verlauf dieses Zerfalls wurde integriert. Durch Auftragen des integrierten Signals gegen das Magnetfeld erhält man ein Mikrowellenabsorptionsspektrum, das sehr ähnlich zu dem Spektrum aus einem entsprechenden CW-ESR (engl.: *continous wave*) Experiment ist.²⁴³

Echo-detektiertes Spektrum (EDFS, engl.: *echo-detected field swept*)

Für Proben mit geringer Empfindlichkeit kann die Methode Spektren liefern, bei denen die FID-Detektion ausschließlich Rauschen erzeugt. Für die Detektion wurde ein 8-ns-Puls als $\pi/2$ -Puls und ein 16-ns-Puls als π -Puls verwendet, welcher ein Echo wie bei der Hahn-Echosequenz erzeugt.¹⁸⁹

Untersuchung von Spin-Gitter (T_1)- und Spin-Spin (T_m)-Relaxationszeit

Für die Untersuchung von T_1 und T_m wurden eine *Picket-Fence*-Pulstechnik oder die Inversion-Recovery-Pulstechnik angewandt. In der *Picket-Fence*-Sequenz wurden durch eine Serie von $\pi/2$ -Pulsen zunächst die Spinorientierungen entlang der z-Richtung eliminiert und die Signalerholung nach einer variablen Zeitspanne τ anhand einer Hahn-Echo-Sequenz gemessen. Eine Hahn-Echo-Sequenz besteht aus einem $\pi/2$ -Puls, gefolgt von einem darauffolgenden π -Puls. T_1 kann dann aus dem Pulsabstand der Signalerholung ermittelt werden.¹⁹⁰

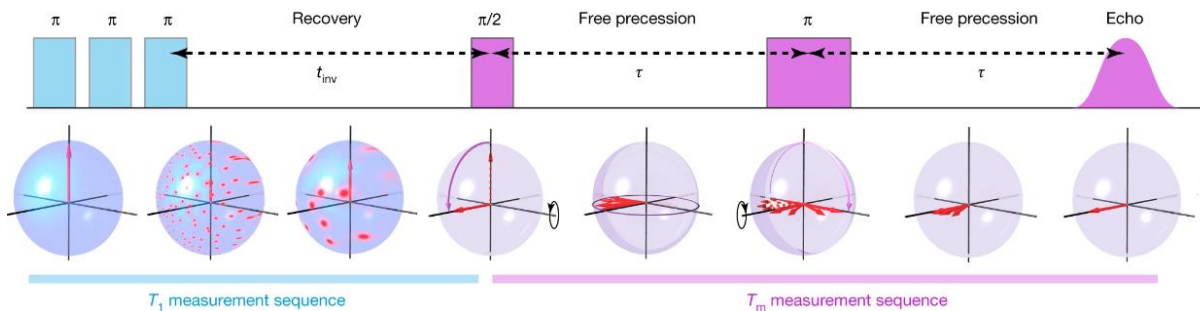


Abbildung 135. Pulssequenz, die zum Extrahieren der Spinrelaxationszeiten und der Bloch-Kugeldarstellung verwendet wird. Eine Reihe von π -Impulsen (blau) löscht die Spinpolarisation (roter Pfeil), die sich nach einer Zeit t_1 während des Intervalls der freien Evolution t_{inv} erholt. Die Spins werden dann mit einem $\pi/2$ -Puls (violett) in die x - y -Ebene gedreht und für eine Zeit τ präzediert. Eine π -Umkehrung in der Mitte der freien Präzession bewirkt ein Echosignal, wenn sich die Spins neu gruppieren (violette Glockenkurve).⁶²

Ein Doppel-Exponentialansatz, welcher Spin-Gitter-Relaxation und Spektraldiffusion berücksichtigt, eignet sich sehr gut für die vorliegenden Daten. Für eine Verbesserung der Datenqualität, wie beispielweise das Entfernen unerwünschter Effekte wie DC level offset des Instrumentes, wurde ein 4-Schritt-Phasenzyklusprozedere ausgeführt. Die Hahn-Echo-Sequenz ermöglicht die Untersuchung der Phasengedächtniszeit T_m , welche ein oberes Limit für die Kohärenzzeit T_2 darstellt, da Effekte wie unmittelbare und spektroskopische Diffusion die Messung beeinträchtigen. Die Pulszeiten wurden je nach Spinspezies und Bandfrequenz für den $\pi/2$ - und π -Puls festgelegt und das Signal phasenweise über die zweite Hälfte des Echos integriert.

Die Phasengedächtniszeit T_m wurde aus der Hahn-Echo-Sequenz, welche auch als Zwei-Puls ESEEM-Sequenz (engl.: *electron spin-echo envelope modulation*)²⁴⁴ bekannt ist, extrahiert. Durch Variationen der Zeiträume zwischen den $\pi/2$ - und π -Pulssequenzen wurden dann unter Verwendung des Exponentialansatzes T_m erhalten:

$$(7) Y(\tau) = Y_0 e^{-\left(\frac{2\tau}{T_m}\right)^x} [1 + k_1 \sin(2\omega\tau + \phi_1) + k_2 \sin(4\omega + \phi_2)]$$

wobei β den Streckungsfaktor darstellt, der den exponentiellen Zerfall manipuliert.⁶² Sein Wert ändert sich abhängig von den Prozessen, die die Dekohärenz im System verursachen, wie spektrale Diffusion

6. Experimentaltteil

oder Librationen.¹⁹⁰ Die Frequenz ω entspricht der Wechselwirkung eines Elektronenspins mit Kernspins oder anderen Elektronenspins. Die konstante Verschiebung c korrigiert die Basislinie der Daten. Um die die Datenqualität zu verbessern, wurde ein 2-stufiges Phasenwechselverfahren durchgeführt. Wenn keine Modulation sichtbar ist, wird die Anpassung nur über ein gestrecktes Exponential durchgeführt.⁶²

6.2.3 SQUID-Magnetometrie

Die Anwendung von SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) wird als SQUID-Magnetometrie bezeichnet. Diese Technologie nutzt die extrem hohe Empfindlichkeit von SQUIDs zur Messung schwacher Magnetfelder. Die Daten zur magnetischen Suszeptibilität bei variabler Temperatur und Gleichstrom (DC) wurden mit Hilfe eines Quantum Design MPMS-XL SQUID-Magnetometers erfasst, das mit einem 7-T-Magneten ausgestattet ist und im Bereich von 2 bis 300 K arbeitet. Die Pascalschen Konstanten wurden zur Schätzung der diamagnetischen Korrekturen verwendet, die von den experimentellen Suszeptibilitäten abgezogen wurden, um die molaren paramagnetischen Suszeptibilitäten (χ_M) zu erhalten. Magnetisierungsdaten wurden bei 2 bis 300 K in Magnetfeldern von 0,1 T gesammelt. Wechselstrom-Suszeptibilitätsdaten wurden in einem 0,2 mT-Feld gesammelt, das mit einer Frequenz von 1-1000 Hz oszilliert.

6.2.4 Massenspektrometrie

HRMS: Hoch aufgelöste Massenspektrometrie (HRMS) wurde an einem SYNAPT G2 Si (Waters Corp., Manchester, UK) mittels Matrix-Assistierte Laser-Desorption-Ionisierung (MALDI) mit der Flugzeitanalyse (engl.: *time-of-flight* (TOF)) durchgeführt.

APCI: Zur Determinierung der Massen mit Hilfe von APCI (engl.: *atmospheric-pressure chemical ionization*) wurde ein Massenspektrometer der Marke Advion Expression (engl.: *compact mass spectrometer*, CMS) benutzt.

6. Experimentalteil

6.2.5 Gelpermeationschromatographie

Zur Bestimmung der Molmassenverteilungen der Polymere wurde mittels analytischer GPC mit einer SDV PSS GPC Säule unter Einsatz von THF als Eluenten bei einer Temperatur von 303 K gearbeitet. Die Absorption wurde von einem UV S-3702 Detektor (SOMA) bei einer festgelegten Wellenlänge von 270 nm ermittelt. Die Proben wurden auf die Standards Polystyrol (PS) und Poly-*para*-phenylen (PPP) kalibriert. Agilent SECurity GPC System mit einem Diodenarray-Detektor (ALS G1329A) und einem Brechungsindex-Detektor (G1362A) wurden verwendet. Es wurde ein Säulensatz bestehend aus 2 PSS SDV Linear S (8 x 300 mm, Partikelgröße: 5 μm) und einer PSS SDV Vorsäule (8 x 300 mm, Partikelgröße: 5 μm) bei Raumtemperatur mit THF oder Chloroform als Eluenten verwendet. Die verwendete Flussrate betrug hierbei 1 mL/min, und die molaren Massen wurden auf Polystyrol als interner Standard kalibriert.

6.2.6 IR-Spektroskopie

Die Messung der IR-Spektren wurden an einem FT/IR-4200 Fourier-Transform-Spektrometer mit ATR-Einheit der Firma Jasco durchgeführt.

6.2.7 Ramanspektroskopie

Ramanspektren wurden mit einem Bruker RFS 100/S Ramanspektrometer gemessen, das mit mehreren Anregungslinien im sichtbaren und nahen IR-Bereich ausgestattet ist (Laserquelle: YAG:Nd (1064 nm, 500 mW)). Für die Messung wurden die Proben als Feststoff auf eine Glasplatte gelegt.

6.2.8 UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-Absorptionsspektren wurden mit einem Perkin-Elmer Lambda 900 Spektrometer der Firma Jasco bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Proben wurden zuvor in entsprechenden organischen Lösungsmitteln gelöst.

Die Bandlücke E_g beschreibt die Differenz zwischen dem niedrigsten unbesetzten (LUMO) und dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) und kann u.a. aus dem Festkörper- Absorptionsspektrum

6. Experimentaltteil

des Materials (E_g^{opt}) bestimmt werden. Die Vorgehensweise zur Abschätzung der optischen Bandlücke E_g^{opt} ist in Abbildung 136 dargestellt.

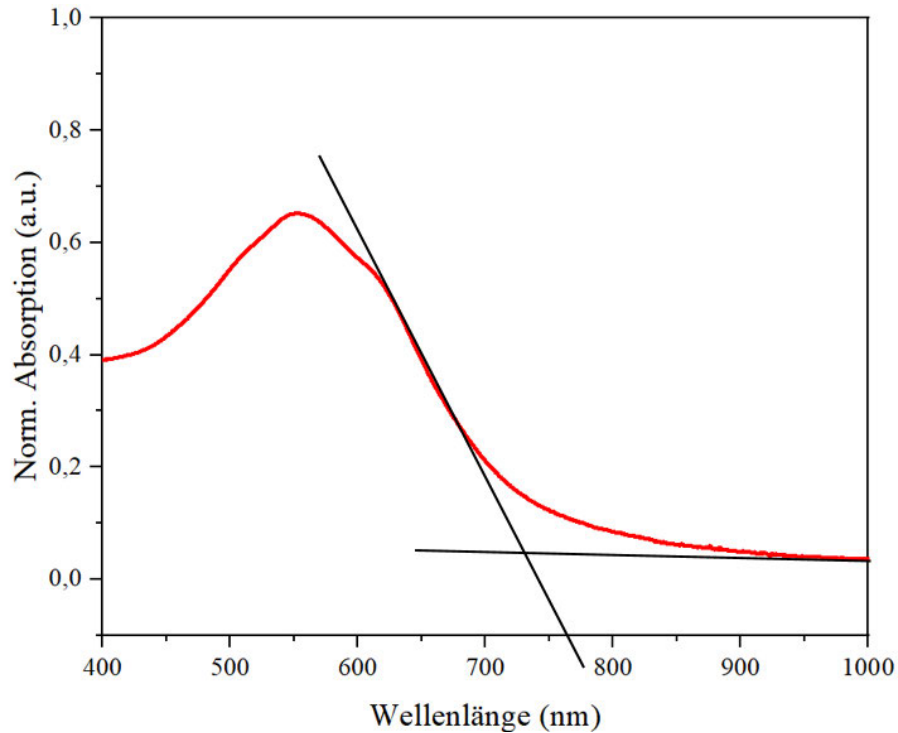


Abbildung 136. Darstellung zur Bestimmung der optischen Bandlücke anhand des Absorptionsspektrums von GNR 2-6.

Durch Anlegen einer Tangente an die rechte Flanke des langwelligsten Absorptionsmaximums wurde aus dem Schnittpunkt mit der Wellenlängenachse bzw. der Verlängerung der Grundlinie die Wellenlänge λ_g der optischen Bandlücke bestimmt. Die Energie der Photonen ist im Allgemeinen durch Gleichung (3) beschrieben, wobei $h = 4,135667516 \cdot 10^{-15}$ eVs für das Planck'sche Wirkungsquantum und $c = 299792458$ m/s für die Lichtgeschwindigkeit steht.

$$(8) \quad E[\text{eV}] = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1243,125}{\lambda} \text{ eV} \cdot \text{nm}$$

6.2.9 Photolumineszenzspektroskopie

Die Photolumineszenzspektren wurden an einem J&M TIDAS FL3095SL Spektrofluorometer der Firma Horiba Scientific bei Raumtemperatur in geeigneten Lösungsmitteln aufgenommen.

6. Experimentalteil




6.2.10 Terahertzspektroskopie (THz)

Die optische Pump-THz-Sonde (OPTP) wird mit einem verstärkten, modengekoppelten Ti:Saphir-Femtosekundenlasersystem betrieben. Der Ausgangslaserpuls hat eine zentrale Wellenlänge von 800 nm, eine Pulslänge von ~ 50 fs und eine Wiederholfrequenz von 1 kHz. Der THz-Puls mit einer Bandbreite von ~ 2 THz wird durch optische Gleichrichtung in einem ZnTe-Kristall erzeugt und durch elektrooptische Abtastung in einem zweiten ZnTe-Kristall untersucht. Durch Steuerung der Pump-Probe-Zeitverzögerung können die photoinduzierte THz-Feldabschwächung (proportional zur realen Photoleitfähigkeit) und die Phasenverschiebung (bezogen auf die imaginäre Photoleitfähigkeit) verfolgt werden.

6.2.11 STM-Visualisierung und AFM-Flüssig-Mikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie (AFM) wurde mit dem Cypher VRS-System von Asylum Research bei 32°C an der Grenzfläche zwischen 1-Phenyloctan und hochorientiertem pyrolytischem Graphit (HOPG) durchgeführt. Die Messungen wurden im Tapping-Modus unter Verwendung von FS-1500 AuD-Sonden mit einer Federkonstante von etwa 6 N/m und einer Resonanzfrequenz von etwa 1500 kHz von Oxford Instruments durchgeführt. Die Datenanalyse wurde mit der Software Scanning Probe Imaging Processor 5.1.4 (SPIP, Image Metrology ApS) durchgeführt.

6.2.12 Kristallstrukturanalyse

Alle Einkristalle wurden an einem Gerät des Typs Bruker APEX II Diffraktometer unter monochromatischer Graphit-Mo- K_α -Strahlung durch    vermessen. Die Strukturlösung erfolgte mit Hilfe von direkten Methoden bzw. Dual Space Methoden. Für die Verfeinerung der Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter kam die Methode der kleinsten Fehlerquadrate zur Anwendung. Verwendete Programme: SIR2019, SHELXT, SHELXL-2018-122. Alle erhaltenen Kristallstrukturen wurden über Mercury 2020.1 graphisch visualisiert.

6. Experimentalteil

6.2.13 DFT-Berechnungen

Alle Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Berechnungen wurden von ■■■ ■■■■■ ■■■■■ (Istituto Nanoscienze, Italien) durchgeführt. Die strukturellen, elektronischen und optischen Eigenschaften der GNRs wurden mit einem *ab initio*-Schema simuliert, das auf DFT und Vielkörper-Störungstheorie (MBPT) basiert.¹⁴⁰ Die optimierten Grundzustandsgeometrien und elektronischen Eigenschaften im Grundzustand wurden mit Hilfe eines DFT-Ansatzes mit Gesamtenergie und Kräften auf der Grundlage von Pseudopotentialen und ebenen Wellen berechnet, wie diese im Quantum ESPRESSO-Paket implementiert ist.^{245, 246} Zur Vereinfachung der Modellierung wurden die Alkylketten durch -H oder -Me ersetzt, da sich gezeigt hat, dass diese Näherung die Charakterisierung der interessierenden Eigenschaften nicht wesentlich beeinträchtigt.⁶³ Quasiteilchen-Energiekorrekturen wurden im Rahmen der G0W0-Näherung an die Elektronenselbstenergie berechnet, um die bekannte Unterschätzung der DFT-Bandlücken und -Dispersionen zu vermeiden. Das optische Absorptionsspektrum wurde dann als Imaginärteil der makroskopischen dielektrischen Funktion berechnet, indem die Bethe-Salpeter-Gleichung (BS) für die GW-korrigierten Quasi-Elektronen und Quasi-Löcher im Rahmen der Tamm-Dancoff-Näherung gelöst wurde. Sowohl die GW- als auch die BS-Berechnungen wurden mit dem Yambo-Code durchgeführt.²⁴⁷

6.2.14 Schmelzpunktmessungen

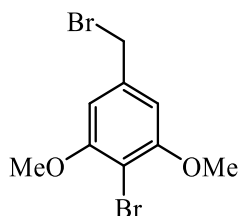
Die Schmelzpunktmessungen wurden an einem Büchi B-545 Gerät durchgeführt.

6. Experimentaltteil

6.3 Synthesevorschriften

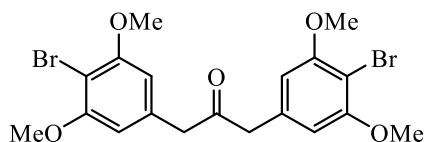
6.3.1 Synthese des Methoxy-GNRs und dessen Vorläufer

2-Brom-5-(brommethyl)-1,3-dimethoxybenzol (2-8)



Phosphortribromid (9,5 mL, 93,0 mmol, 2,3 eq) wurde zu einer Lösung aus (4-Brom-3,5-dimethoxyphenyl)methanol (**2-7**) (9,24 g, 40,0 mmol, 1,0 eq) in Dichlormethan (250 mL) unter Rühren zugetropft. Nachdem die Reaktion über Nacht bei Raumtemperatur gerührt wurde, konnte sie einer gesättigten Na-Bicarbonat Lösung neutralisiert und drei Mal mit Dichlormethan extrahiert werden. Die vereinigten organischen Phasen wurden dann über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Die Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: 50% Dichlormethan in Hexan) lieferte das Produkt in Form farbloser Kristalle (12,4 g, 84%): Smp.: 84,0-84,4°C, ¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 6,00 (s, 2H), 3,82 (s, 2H), 2,98 (s, 6H), ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ = 157,41; 138,74; 105,63; 101,03; 56,68; 33,70; HRMS (MALDI-TOF, positiv): *m/z* calc. für C₉H₁₀Br₂O₂ 307,9048; gefunden 307,9034 [M]⁺.

1,3-Bis(4-brom-3,5-dimethoxyphenyl)propan-2-on (2-9)

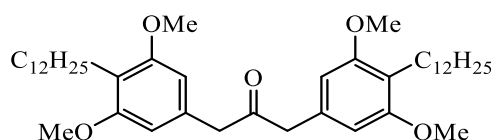


Zunächst wurden 2-Brom-5-(brommethyl)-1,3-dimethoxybenzol (**2-8**) (2,0 g, 6,4 mmol, 1,0 eq) und *N*-Benzyl-*N,N*-triethylammoniumchlorid (44,1 mg, 0,193 mmol, 0,03 eq) in trockenem Dichlormethan (10 mL) gelöst. Dann wurde Natriumhydroxid (1,11 g, 27,7 mmol, 4,3 eq) in 1 mL Wasser gelöst und der Mischung unter Rühren hinzugefügt. Die Lösung wurde nach Entgasen mit Argon (10 min) auf 40°C erhitzt, Eisen(0)-pentacarbonyl (669 mg, 3,42 mmol, 0,53 eq) wurde innerhalb von 5 Minuten

6. Experimententeil

langsam zugetropft und die Reaktion wurde über Nacht gerührt. Zur weiteren Aufarbeitung wurde der Rückstand mit 2 M HCl neutralisiert und die Mischung mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden drei Mal mit Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel destillativ am Rotationsverdampfer entfernt wurde, konnte das Rohprodukt säulenchromatographisch (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: 30% Dichlormethan in Hexan) als farbloser Feststoff (300 mg, 46%) isoliert werden: Smp >165°C (Zersetzung); ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ = 6,34 (s, *J* = 1,0 Hz, 4H), 3,83 (s, 12H), 3,72 (s, 4H), ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 204,42; 156,93; 133,99; 105,74; 56,18; 49,17; HRMS (MALDI-TOF, positiv): *m/z* calc. für C₁₉H₂₀Br₂O₅ 485,9677; gefunden: 485,9677 [M]⁺.

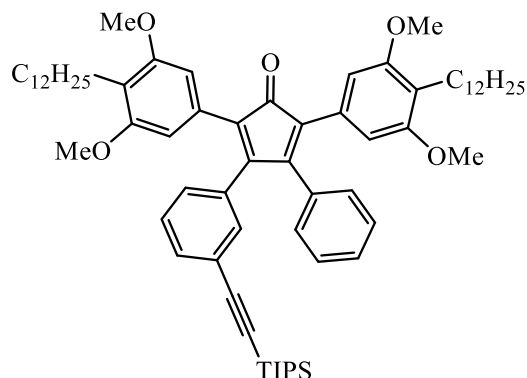
1,3-Bis(4-dodecyl-3,5-dimethoxyphenyl)propan-2-on (2-10)



9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (9-BBN, 0,5 M in THF, 6,1 mL 3,1 mmol, 3 eq) und 1-Dodecen (515 mg, 3,06 mmol, 3 eq) wurden in THF (5 mL) gelöst, entgast und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. 1,3-Bis(4-brom-3,5-dimethoxyphenyl)propan-2-on (**2-9**) (498 mg, 1,02 mmol, 1 eq), 2-Dicyclohexylphosphin-2',6'-dimethoxybiphenyl (Sphos, 20,9 mg, 0,051 mmol, 5 mol%) und Palladium(II)-acetat (11,5 mg, 0,051 mmol, 5 mol%) wurden in einem Schlenkrohr in THF (25 mL) gelöst und eine Lösung aus Kaliumphosphat (866 mg, 4,08 mmol, 4 eq) in Wasser (2 mL) wurde hinzugefügt. Das Gemisch wurde dann zu der zuvor hergestellten Alkylboran-Lösung gegeben und für 21 Stunden bei 80° C gerührt. Zur Aufarbeitung wurde die Mischung mit Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und *in vacuo* konzentriert. Nach der säulenchromatographischen Aufreinigung (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: 10% Ethylacetat in Hexan) konnte das gewünschte Produkt als farbloser Feststoff gewonnen werden (600 mg, 90%): ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ = 6,29 (s, 4H), 3,74 (s, 12H), 3,67 (s, 4H), 2,56 (t, *J* = 7,5 Hz, 4H), 1,47 – 1,18 (m, 40H), 0,88 (t, *J* = 6,9 Hz, 6H); ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ = 206,01; 158,82; 133,01; 118,32; 105,49; 55,96; 49,37; 29,70; 23,08; 14,25; HRMS (MALDI-TOF, positiv) *m/z* calc. für C₄₃H₇₀O₅ 666,5223; gefunden 666,5226 [M]⁺.

6. Experimentaltteil

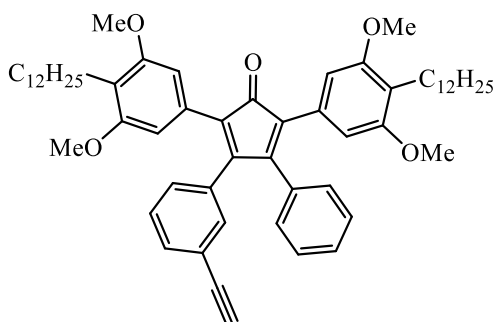
2,5-Bis(4-dodecyl-3,5-dimethoxyphenyl)-3-phenyl-4-cyclopenta-2,4-dien-1-on (2-12)²⁰⁸



Zu einer entgasten Lösung von 1,3-Bis(4-dodecyl-3,5-dimethoxyphenyl)propan-2-on (**2-10**) (700,0 mg, 1,05 mmol, 1 eq) und 1-Phenyl-2-{3-(triisopropylsilylethinyl)phenyl}ethan-1,2-dion⁸⁰ (**2-11**) (809 mg, 1,11 mmol, 1,06 eq) in *tert*-Butanol wurde eine Lösung aus Tetrabutylammoniumhydroxid in Methanol (40%, 55 mg, 0,21 mmol, 0,2 eq) langsam zugetropft. Nachdem die Reaktion für 40 Minuten bei 80°C gerührt wurde, konnte sie anschließend durch die Zugabe von 2 M HCl neutralisiert werden. Anschließend wurde die Mischung drei Mal mit Dichlormethan extrahiert, die organischen Phasen vereinigt und mit einer gesättigten NaCl-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen der Lösung über Na₂SO₄ wurde das Lösungsmittel abdestilliert und das Rohprodukt mittels säulenchromatographischer Aufreinigung (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: 25% Dichlormethan in Hexan) als violettfarbenes viskoses Öl isoliert (514 mg, 72%): ¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7,34 – 7,32 (m, 1H), 7,27 – 7,21 (m, 3H), 7,18 – 7,12 (m, 2H), 7,05 – 7,01 (m, 2H), 7,0 (d, *J* = 7,7 Hz, 1H), 6,48 (s, 2H), 6,47 (s, 2H), 3,59 (s, 6H), 3,54 (s, 6H), 2,58 – 2,50 (m, 4H), 1,32 – 1,22 (m, 40H), 1,12 (s, 18H), 0,91 (t, *J* = 6,7 Hz, 9H); ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ = 200,93; 158,16; 158,04; 154,73; 153,38; 134,09; 133,78; 131,81; 130,20; 129,57; 129,42; 128,80; 128,55; 125,81; 106,73; 106,19; 106,13; 91,75; 55,82; 32,30; 32,09; 29,73; 23,06; 18,73; 14,27; 11,61; HRMS (MALDI-TOF, positiv): *m/z* calc. für C₆₈H₉₆O₅Si 1020,7027; gefunden 1020,7013 [M]⁺.

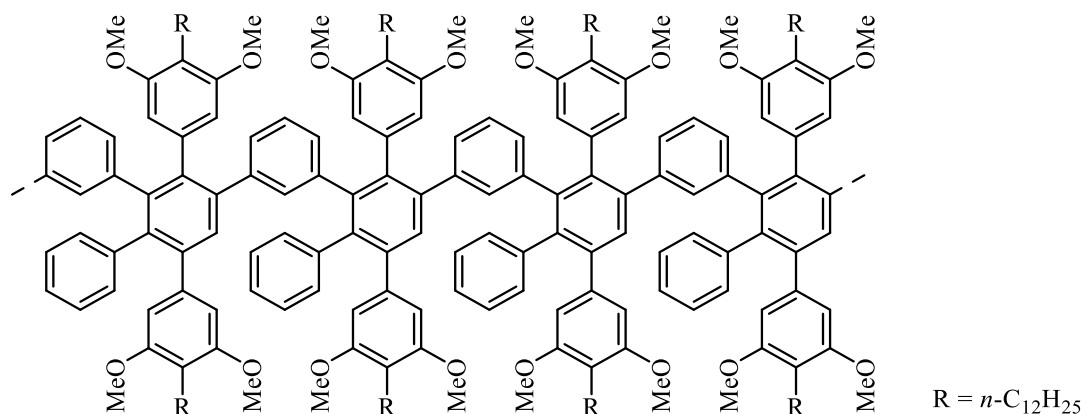
6. Experimentaltteil

2,5-Bis(4-dodecyl-3,5-dimethoxyphenyl)-3-(3-ethynylphenyl)-4-phenylcyclopenta-2,4-dien-1-on (2-1)



Zu einer Lösung aus 2,5-Bis(4-dodecyl-3,5-dimethoxyphenyl)-3-phenyl-4-{3-(triisopropylsilyl-ethinyl)phenyl}cyclopenta-2,4-dien-1-on (**2-12**) (266 mg, 0,26 mmol, 1,0 eq) in Dichlormethan (15 mL) wurde eine Lösung von tetra-*n*-Butylammoniumfluorid (1 M, 0,27 mL, 0,27 mmol, 1,1 eq) langsam zugetropft. Die Reaktion wurde für 20 Minuten bei Raumtemperatur unter Rühren durchgeführt und anschließend durch die Zugabe von Wasser beendet. Die Suspension wurde drei Mal mit Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wurde dann mit Hilfe einer kurzen Säule (Stationäre Phase: Flash Kieselgel, Eluent: Dichlormethan in Hexan) aufgereinigt und das Produkt konnte in Form eines violetten, viskosen Öls erhalten werden (200 mg, 93%): ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7,43 – 7,37 (m, 1H), 7,33 – 7,14 (m, 3H), 7,12 – 6,93 (m, 5H), 6,45 (s, 4H), 3,59 (s, 6H), 3,56 (s, 6H), 3,09 (s, 1H), 2,64 – 2,51 (m, 4H), 1,38 – 1,20 (m, 40H), 0,92 (t, *J* = 7,0 Hz, 6H); ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ = 200,85; 158,17; 154,60; 153,37; 132,94; 132,19; 129,19; 128,57; 125,79; 106,18; 77,96; 55,79; 32,31; 30,10; 30,04; 23,19; 14,25; MS (APCI): *m/z* calc. für C₅₉H₇₆O₅ 864,57, gefunden 864,59 [M]⁺.

Polyphenylen (2-2)

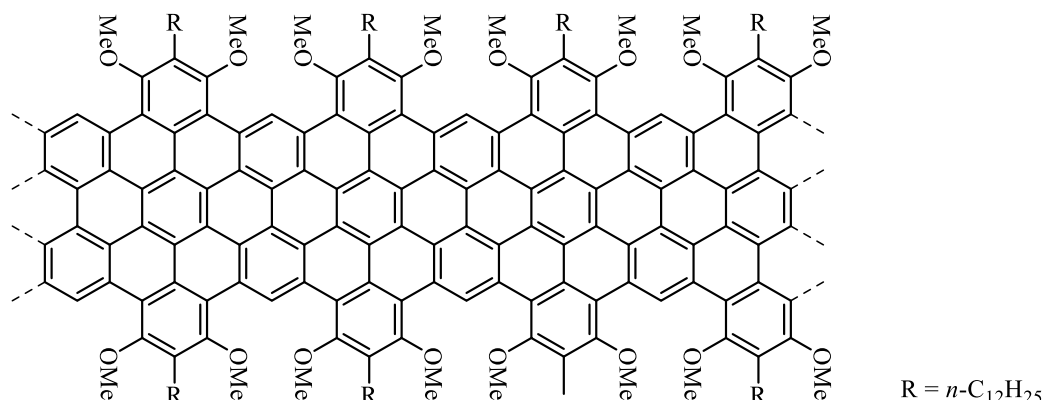


Eine entgaste Lösung des Monomers (**2-1**) 2,5-Bis(4-dodecyl-3,5-dimethoxyphenyl)-3-(3-ethynylphenyl)-4-phenylcyclopenta-2,4-dien-1-on (140 mg, 0.5 mM) in Diphenylether (0,28 mL) wurde für 36 Stunden unter Rückfluss gerührt. Der Farbumschlag von violett zu hellgelb wurde als Anhaltspunkt für den vollständigen Umsatz der Monomere genutzt.

Nachdem die Reaktion auf Raumtemperatur abgekühlt wurde, konnte das Rohpolymer durch die Zugabe von Methanol ausgefällt und filtriert werden. Das Produkt wurde mit Methanol gewaschen und anschließend mittels fraktionierter Gelpermeationschromatographie (Japan Analytical Industry Co., Ltd., JAIGEL-1H+2H, Eluent: Chloroform, 3,0 mL/min) aufgereinigt. Die niedrigmolekularen Oligomere konnten von dem Hauptprodukt abgetrennt werden und das Polymer wurde in Form eines gelblichen Feststoffs erhalten (123 mg, 90%): GPC (THF): $M_w = 31\,000 - 54\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M_n = 21\,000 - 33\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. PDI = 1,5 – 1,7. FT-IR (Pulver): 2921, 2851, 1604, 1577, 1455, 1405, 1233, 1186, 1132, 914, 895, 833, 793, 699, 647 cm^{-1} .

6. Experimentaltteil

OMe-GNR (2-3)

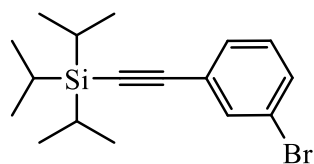


Das Polyphenylen **2-2** (20,0 mg, 24 μmol) wurde in unstabilisiertem Dichlormethan (125 mL) gelöst und für 15 Minuten entgast. Eine Suspension von Eisen(III)-chlorid (325 mg, 202 μmol , 7 eq pro Wasserstoff) in Nitromethan (2 mL) wurde in einer Portion hinzugegeben, und die Reaktion wurde für 42 Stunden unter kontinuierlichem Argonstrom bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wurde die Reaktion durch die Zugabe von Methanol beendet und das ausgefällte Präzipitat wurde abfiltriert. Der Rückstand wurde mehrmals mit Methanol und THF gewaschen, dann erneut in THF suspendiert und die Lösung im Ultraschallbad behandelt. Der Feststoff wurde abfiltriert und der gesamte Prozess mehrmals wiederholt, um das aufgereinigte Produkt in Form eines schwarzen Pulvers zu gewinnen (17,6 mg, 97%): UV-vis (THF), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$: 544; FT-IR (Pulver): 2918, 2848, 1594, 1,530, 1450, 1331, 1271, 1118, 1043, 995, 855, 719 cm^{-1} ; Raman (Pulver, 532 nm): 1313, 1589, 2647, 2899, 3169 cm^{-1} .

6. Experimentalteil

6.3.2 Synthese des *cove*-Alkyl-GNRs und des Supernathalins

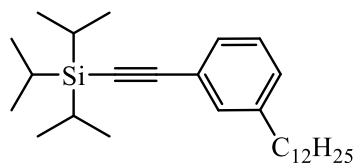
1-Brom-3-ethinylbenzol (2-14)



1-Brom-3-iodbenzol (**2-13**) (3,0 g, 1,4 mL, 10,6 mmol) wurde zusammen mit Pd(PPh₃)₄ (368 mg, 0,318 mmol, 3%) und CuI (60,6 mg, 0,318 mmol, 3%) in einem Lösungsmittelgemisch aus Toluol (60 mL) und Triethylamin (30 mL) gelöst. TIPS-Acetylen (2,22 g, 2,78 mL, 12,2 mmol, 1,15 eq) wurde hinzugegeben und die Reaktionslösung wurde 10 Stunden bei 40°C gerührt. Nach Reaktionsende wurde das Produkt mit Dichlormethan extrahiert, mit Wasser gewaschen und die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: 33% Dichlormethan in Hexan) aufgereinigt und konnte als farbloses Öl isoliert werden (3,1 g, 87%): ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7,71 – 7,60 (m, 1H), 7,56 – 7,37 (m, 2H), 7,20 (t, *J* = 7,8 Hz, 1H), 1,26 – 1,10 (m, 21H). ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ = 136,61; 135,01; 131,91; 130,93; 130,20; 122,33; 105,63; 92,86; 18,81; 11,69. Die analytischen Daten stimmen mit den Werten aus der Literatur überein.²⁴⁸

6. Experimententeil

(3-Dodecylphenyl)ethynyltriisopropylsilan (2-15)

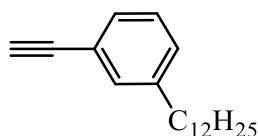


1-Dodecen (1,9 mL, 1,42 g, 8,45 mmol, 1,5 eq) und 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (9-BBN, 0.5 M in THF, 16,9 mL, 8,45 mmol, 1,5 eq) wurden in THF (5 mL) gelöst und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

Dann wurden ((3-Bromphenyl)ethynyl)triisopropylsilan (**2-14**) (1,9 g, 5,6 mmol, 1 eq), 2-Dicyclohexylphosphin-2',6'-dimethoxybiphenyl (SPhos, 116 mg, 0,281 mmol, 5 mol%) und Palladium(II)-acetat (63,2 mg, 0,282 mmol, 5 mol%) in THF (10 mL) gelöst und eine Lösung aus Kaliumphosphat (4,78 g, 22,5 mmol, 4 eq) in Wasser (11 mL) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde entgast und die separat hergestellte Alkylboran-Lösung wurde hinzugefügt. Die Reaktion wurde für 18 Stunden bei 80°C gerührt. Nach Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur wurde das Rohprodukt mit DCM extrahiert, die organischen Phasen vereint und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan) wurde das Produkt in Form eines farblosen Öls isoliert (2,2 g, 92%): ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7,34 (s, 1H); 7,33 – 7,27 (m, 1H); 7,20 – 7,08 (m, 2H); 2,58 (t, *J* = 7,7 Hz, 2H); 1,59 (t, *J* = 7,0 Hz, 1H); 1,38 – 1,20 (m, 18H); 1,10 (s, 21H); 0,95 – 0,83 (m, 3H). ¹³C NMR (126 MHz, CD₂Cl₂) δ = 143,68; 132,27; 129,65; 129,12; 128,55; 123,69; 107,90; 90,28; 36,11; 32,40; 31,88; 30,15; 30,12; 30,11; 30,06; 29,95; 29,83; 29,76; 23,17; 18,90; 14,35; 11,81. MS (ASAP, positiv): *m/z* calc. für C₁₇H₂₅BrSi 426,4; gefunden 427,0 [M]⁺.

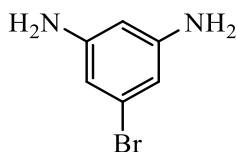
6. Experimentaltteil

1-Dodecyl-3-ethinylbenzol (2-16)



Zu einer Lösung aus ((3-Dodecylphenyl)ethinyl)triisopropylsilan (**2-15**) (1,28 g, 3 mmol) in wasserfreiem DCM (7 mL) wurde Tetra-*n*-butylammoniumfluorid (TBAF, 1 M, 0,88 mL, 3,03 mmol, 1,01 eq) zugetropft. Die Reaktion wurde bei Raumtemperatur für 15 Minuten gerührt und dann mit der Zugabe von Wasser beendet. Die Mischung wurde mit DCM extrahiert, die organischen Phasen vereinigt und über Na₂SO₄ getrocknet. Das gewünschte Produkt konnte dann nach säulenchromatographischer Aufreinigung mit Hexan in Form eines viskosen, farblosen Öls isoliert werden (730 mg, 90%): ¹H NMR (250 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7,37 – 7,09 (m, 4H), 3,09 (s, 1H), 2,58 (t, *J* = 7,7 Hz, 2H), 1,76 (p, *J* = 6.8 Hz, 2H), 1,67 – 1,54 (m, 18H), 0,95 – 0,81 (m, 3H). ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ = 143,80; 132,46; 129,72; 129,58; 128,65; 122,22; 84,23; 76,98; 36,03; 32,38; 31,77; 30,13; 30,10; 30,02; 29,91; 29,81; 29,67; 23,14; 14,33. Für das Molekül konnte massenspektrometrisches kein Ergebnis erhalten werden.

5-Brom-1,3-diaminobenzol (2-18)

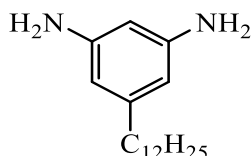


Zu einer Suspension aus 1-Brom-3,5-dinitrobenzol (**2-17**) (2,0 g, 8,1 mmol) und Sn (3,84 g, 32,4 mmol) in Ethanol (32 mL) wurde eine in Wasser (5 mL) verdünnte HCl-Lösung (5 mL) zugetropft und bei 55°C für 1 Stunde gerührt. Die Reaktionslösung zeigte einen Farbumschlag von Grün nach Schwarz und letztendlich Gelb. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von 2M NaOH-Lösung (30 mL) auf 8 eingestellt. Nachdem das Präzipitat abfiltriert wurde, folgte eine dreifache Extraktion mit Diethylether. Anschließend wurde das Lösungsmittel destillativ am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Stationäre Phase: Kieselgel. Eluent: 50% Dichlormethan/

6. Experimentaltteil

1% Methanol in Hexan) aufgereinigt. Das gewünschte Produkt wurde in Form von orangenen Nadeln isoliert (1,4 g, 93%). Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein:²⁴⁹ HRMS (MALDI-TOF, positiv) m/z calc. für $C_6H_7N_2Br$ 185,9793; gefunden 185,9790 $[M]^+$.

5-Dodecyl-1,3-diaminobenzol (2-19)

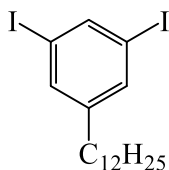


Eine Lösung aus 1-Dodecen (3,60 g, 4,74 mL, 21,4 mmol) und 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (9-BBN, 0,5 M in THF, 2,61 g, 42,8 mL, 21,4 mmol) in THF (8 mL) wurde für 30 Minuten entgast und anschließend für 10 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde eine zuvor entgaste wässrige K_3PO_4 -Lösung (9,08 g, 42,7 mmol, 4 eq) in Wasser (21 mL) der separat hergestellten Alkylboran-Lösung hinzugefügt.

Die Mischung wurde für 5 Minuten gerührt und eine Suspension aus 5-Brom-1,3-diaminobenzol (**2-18**) (2,0 g, 11 mmol, 1 eq), 2-Dicyclohexylphosphin-2',6'-dimethoxybiphenyl (SPhos, 220 mg, 0,535 mmol, 5 mol%) und Palladium(II)-acetat (120 mg, 0,53 mmol, 5 mol%) in THF (40 mL) wurden bei Raumtemperatur zugegeben. Nachdem bei 80°C für 21 Stunden gerührt wurde, folgte die Extraktion des Rohproduktes mit DCM. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: 25% Dichlormethane/1% Methanol in Hexan) und in Form eines orangenen Öls erhalten (2,1 g, 72%): 1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ = 5,91 (s, 2H), 5,83 (s, 1H), 3,57 (s, 4H), 2,38 (t, J = 7,9 Hz, 2H), 1,92 – 1,77 (m, 2H), 1,39 – 1,19 (m, 18H), 0,88 (t, J = 6,4 Hz, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ = 147,92; 142,66; 137,30; 94,90; 35,45; 32;33; 31;47; 30;10; 29;91; 29;49; 23;11; 14;29. MS (MALDI-TOF, positiv) m/z calc. für $C_{18}H_{32}N_2$ 276,3316; gefunden 276,2565 $[M]^+$.

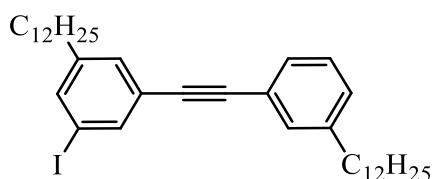
6. Experimentaltteil

1-Dodecyl-3,5-diiodbenzol (2-20)



Eine Lösung von 5-Dodecyl-1,3-diaminobenzol (**2-19**) (2,7 g, 9,8 mmol) in 30 mL THF wurde auf 0°C gekühlt und Borontrifluorid-diethyletherat (6,38 g, 5,54 mL, 44,9 mmol) wurde langsam zugetropft. Nachdem die Lösung 3 Minuten gerührt wurde, folgte die Zugabe von *tert*-Butyl-nitrit (6,83 g, 7,87 mL, 59,6 mmol) und die Reaktion wurde langsam auf 10°C erwärmt.

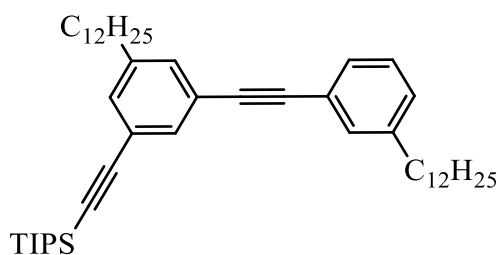
Nach 4 Stunden wurde die Reaktion auf 0°C gekühlt und eine Lösung aus Iod (7,4 g, 29,3 mmol) und KI (16,2 g, 97,7 mmol) in 3 mL Acetonitril und 9 mL Wasser langsam zugetropft. Nach Ende der Gasentwicklung wurde die Reaktion für 12 Stunden bei 50 °C gerührt. Nach Reaktionsende wurde die Lösung mit DCM extrahiert, mit Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt konnte mittels säulenchromatographischer Aufreinigung (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan) als farbloser wachsartiger Feststoff isoliert werden (1 g, 21%): ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7,88 (s, 1H); 7,52 (s, 2H); 2,49 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H); 0,88 (t, *J* = 6,8 Hz, 3H). ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ = 147,92; 142,66; 137,31; 94,90; 35,45; 32,33; 31,47; 30,06; 30,04; 30,02; 29,91; 29,76; 29,49; 23,10; 14,29. HRMS (MALDI-TOF, positiv) *m/z* calc. für C₁₈H₂₈I₂ 498,0280; gefunden 498,0293 [M]⁺.

1-Dodecyl-3-((3-dodecyl)phenylethynyl)-5-iodbenzol (2-21)

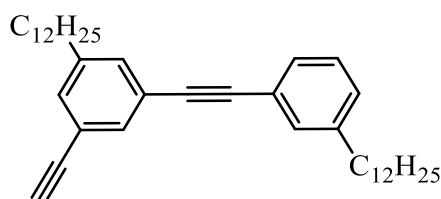
1-Dodecyl-3-ethynylbenzol (**2-16**) (160 mg, 0,592 mmol), 1-Dodecyl-3,5-diiodbenzol (**2-20**) (737 mg, 1,48 mmol, 2,5 eq), Pd(PPh₃)₄ (34 mg, 0,03 mmol, 5 Mol-%) und CuI (5,6 mg, 0,03 mmol, 5 Mol-%) wurden in einer Mischung aus Diisopropylamin (DIPA, 1,9 mL) und Toluol (6,5 mL) gelöst und für 21 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde das Rohprodukt mit DCM extrahiert und über Na₂SO₄ getrocknet. Die Lösungsmittel wurden destillativ im Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt konnte nach säulenchromato-graphischer Aufreinigung mit Hexan als farbloser Feststoff gewonnen werden (300 mg, 79%): ¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7,70 (s,1); 7,53 (s, 1H); 7,38 – 7,35 (m, 1H); 7,35 – 7,30 (m, 2H); 7,30 – 7,24 (m, 1H); 7,19 (d, *J* = 7,8 Hz, 1H); 2,61 (t, *J* = 7,7 Hz, 2H); 2,56 (t, *J* = 7,8 Hz, 2H), 1,61 (q, *J* = 7,5 Hz, 4H), 1,38 – 1,20 (m, 36H), 0,88 (t, *J* = 6,9 Hz, 6H). ¹³C NMR (126 MHz, CD₂Cl₂) δ = 145,86; 143,85; 137,87; 137,69; 132,79; 131,97; 131,31; 130,14; 130,11; 129,34; 129,23; 128,78; 128,72; 125,44; 122,96; 93,99; 90,85; 87,78; 36,06; 35,68; 32,36; 31,76; 31,54; 30,10; 30,07; 30,00; 29,96; 29,90; 29,84; 29,78; 29,66; 29,57; 23,12; 14,31. HRMS (MALDI-TOF, positiv) *m/z* calc. für C₃₈H₅₇I 640,3505; gefunden 640,3504 [M]⁺.

6. Experimentalteil

((3-Dodecyl-5-((3-dodecylphenyl)ethynyl)phenyl)ethynyl)triisopropylsilan (2-22)



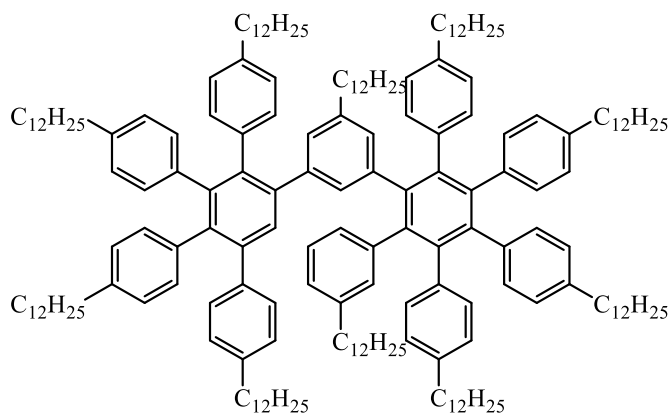
Triisopropylsilylacetylen (86 mg, 0,104 mL, 0,47 mmol, 1,01 eq) wurde zu einer Lösung aus 1-Dodecyl-3-((3-dodecyl)phenylethynyl)-5-iodbenzol (**2-21**) (300 mg, 0,47 mmol, 1 eq), PdCl₂(PPh₃)₂ (16,4 mg, 0,0234 mmol, 5 Mol-%) und CuI (4,5 mg, 0,023 mmol in Triethylamin (3,6 mL) bei 40°C zugetropft und für 12 Stunden gerührt. Die Reaktionsmischung wurde anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt konnte säulenchromatographisch (Stationäre Phase: Flash Silica, Eluent: Hexan) in Form eines viskosen, farblosen Öls isoliert werden (312 mg, 96%): ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7,46 (s, 1H); 7,36 (s, 1H); 7,32 (s, 2H); 7,30 – 7,22 (m, 2H); 7,18 (d, *J* = 7,5 Hz, 1H); 2,67 – 2,53 (m, 4H); 1,69 – 1,55 (m, 4H); 1,42 – 1,21 (m, 36H); 1,14 (s, 21H); 0,88 (t, *J* = 6,7 Hz, 6H). ¹³C NMR (126 MHz, CD₂Cl₂) δ = 143,61; 143,40; 132,22; 131,73; 131,53; 128,78; 128,27; 123,57; 123,29; 122,72; 106,41; 90,80; 89,69; 88,21; 35,63; 35,42; 31,91; 29,66; 29,63; 29,55; 29,46; 29,44; 29,34; 29,23; 29,20; 22,68; 18,43; 13,88; 11,32. Für das Molekül konnte massenspektrometrisch kein Ergebnis erhalten werden.

1-Dodecyl-3-((3-dodecyl)phenylethynyl)5-ethynylbenzol (2-23)

Zu einer Lösung aus ((3-Dodecyl-5-((3-dodecylphenylethynyl)phenyl)ethynyl)-triisopropylsilan (135 mg, 0,19 mmol) (**2-22**) in DCM (1 mL) wurde Tetra-*n*-butylammoniumfluorid (51 mg, 0,06 mL, 0,2 mmol) in einer Portion zugegeben und bei Raumtemperatur für 15 Minuten gerührt. Zur Aufarbeitung wurde die Reaktion mit Wasser versetzt, mehrmals mit DCM extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels konnte das Produkt mittels Säulenchromatographie (Stationäre Phase: Flash Kieselgel, Eluent: Hexan) in Form eines viskosen, farblosen Öls isoliert werden (91 mg, 88%): ¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7,46 (s, 1H); 7,38 – 7,31 (m, 3H); 7,30 – 7,24 (m, 2H); 7,18 (d, *J* = 7,8 Hz, 1H); 3,13 (s, 1H); 2,64 – 2,56 (m, 4H); 1,66 – 1,57 (m, 4H); 1,27 (s, 36H); 0,88 (m, *J* = ,6H). ¹³C NMR (126 MHz, CD₂Cl₂) δ = 144,15; 143,84; 132,62; 132,48; 132,39; 131,96; 129,26; 129,22; 128,70; 123,88; 123,07; 122,59; 90,25; 88,44; 83,31; 77,57; 36,05; 35,78; 32,34; 31,76; 31,52; 30,08; 30,05; 29,98; 29,95; 29,88; 29,85; 29,76; 29,65; 29,56; 23,10; 14,29. HRMS (MALDI-TOF, positiv) *m/z* calc. für C₃₈H₅₇ 538,4539; gefunden 538,4568 [M]⁺.

6. Experimentaltteil

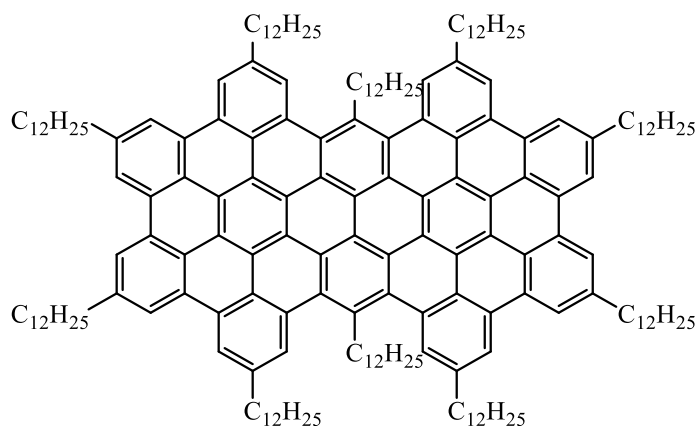
Oligophenylen (2-25)



Eine Lösung aus 1-Dodecyl-3-((3-dodecyl)phenylethynyl)5-ethynylbenzol (33 mg, 0,061 mmol, 1 eq) (**2-23**) und 2,3,4,5-Tetrakis(4-dodecylphenyl)cyclopenta-2,4-dien-1-on³⁴ (**2-24**) (143 mg, 0,135 mmol, 2,2 eq) in Diphenylether (0,9 mL) wurde zunächst für 20 Minuten entgast und anschließend 18 Stunden bei 220°C gerührt. Die Reaktion wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und der zähflüssige, gelbliche Rückstand mit wenig THF gelöst und anschließend in Methanol gefällt. Der abfiltrierte Niederschlag wurde mit Methanol gewaschen und dann säulenchromatographisch (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: 10% Dichlormethan in Hexan) aufgereinigt. Das gewünschte Produkt konnte in Form eines farblosen, wachsartigen Feststoffs isoliert werden (101 mg, 64%): HRMS (MALDI-TOF, positiv) m/z calc. für C₁₉₂H₂₉₀; 2596,2693; gefunden 2596,2598 [M]⁺.

6. Experimententeil

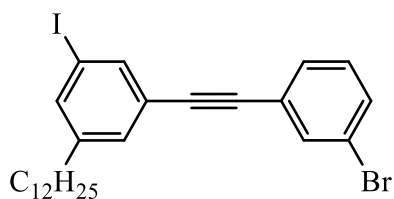
Supernaphthalin (2-26)



Der Oligophenylene-Vorläufer **2-25** (14 mg, 0,005 mmol) wurde in unstabilisiertem DCM (40 mL) gelöst und für 20 Minuten entgast. Dann wurde eine Suspension aus Eisen(III)-chlorid (85 mg, 0,52 mmol, 96 eq) in Nitromethan (0,5 mL) zügig zu der Lösung zugetropft und es wurde bei Raumtemperatur für 6 Stunden gerührt. Die Reaktionslösung wurde während der gesamten Reaktionszeit mit Argon entgast. Durch die darauffolgende Zugabe von Methanol wurde die Reaktion beendet, und das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wurde in wenig THF aufgenommen, in Methanol gefällt und abfiltriert. Nachdem der Rückstand mit ausreichend Methanol gewaschen wurde, konnte das Produkt in Form eines braunen, klebrigen Feststoffs gewonnen werden (13 mg, 94%): ¹H NMR (500 MHz, C₂D₂Cl₄) δ = 9,43 – 8,34 (m, 16H), 4,12 – 3,04 (m, 20H), 2,73 – 0,98 (m, 230H). HRMS (MALDI-TOF, positiv) *m/z* calc. für C₁₉₂H₂₆₆ 2572,0815; gefunden 2572,0635 [M]⁺.

6. Experimentaltteil

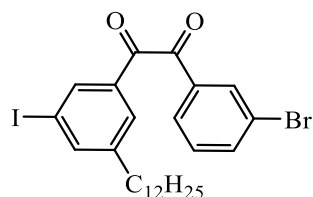
1-((3-Bromphenylethynyl)-3-dodecyl-5-iodbenzol (2-28)



1-Dodecyl-3,5-diiodobenzol (**2-20**) (1,0 g, 2,1 mmol, 2,5 eq), 1-Brom-ethynylbenzol (**2-27**) (145 mg, 96,9 μL , 0,802 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (46,4 mg, 0,04 mmol) und CuI (7,7 mg, 0,04 mmol) wurden in Diisopropylamin (2,2 mL) und Toluol (8,8 mL) gelöst und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wurde die Reaktionsmischung in eine wässrige Ammoniumchlorid-Lösung (50 mL) gegeben und mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit einer gesättigten NaCl -Lösung gewaschen und über Mg_2SO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel wurden destillativ am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt wurde nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan) als farbloses Öl isoliert. (341 mg, 76%): ^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ = 7,71 (s, 1H); 7,69 (s, 1H); 7,56 (s, 1H); 7,53 – 7,43 (m, 2H); 7,33 (s, 1H); 7,25 (t, J = 7,9 Hz, 1H); 2,56 (t, J = 7,8 Hz, 2H); 1,60 (t, J = 7,6 Hz, 2H); 1,40 – 1,21 (m, 18H); 0,88 (t, J = 6,7 Hz, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ = 145,93; 138,33; 137,76; 134,62; 132,07; 131,41; 130,62; 130,38; 125,29; 124,75; 122,52; 93,96; 89,44; 88,79; 35,64; 32,34; 31,50; 30,07; 30,05 29,94; 29,81; 29,77; 29,53; 23,11; 14,30. HRMS (MALDI-TOF, positiv) m/z calc. für $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{BrI}$ 550,0732; gefunden 550,0740 $[\text{M}]^+$.

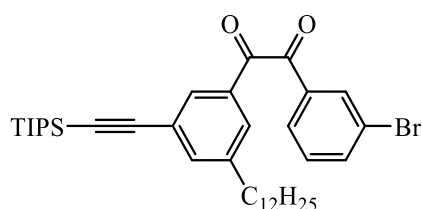
6. Experimentaltteil

1-(3-Bromphenyl)-2-(3-dodecyl-5-iodphenyl)ethan-1,2-dion (2-29)



Zu einer Lösung aus 1-((3-Bromphenylethynyl)-3-dodecyl-5-iodbenzol (**2-28**) (392 g, 0,711 mmol) in DMSO (4 mL) wurde Iod (36,1 mg, 0,142 mmol) in fester Form zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde entgast und dann 20 Stunden bei 155°C gerührt. Anschließend wurde die Reaktion auf Raumtemperatur abgekühlt und mit einer gesättigten wässrigen Lösung aus Natriumsulfit neutralisiert. Dann wurde das Gemisch mit Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen und mit Na₂SO₄ getrocknet. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel *in vacuo* wurde das Produkt nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: 30% Dichlormethan in Hexan) in Form eines gelben Öls gewonnen (298 mg, 72%): ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8,11 (s, 1H); 8,08 (s, 1H); 7,92 – 7,78 (m, 3H); 7,72 (s, 1H); 7,43 (t, *J* = 7,9 Hz, 1H); 1,67 – 1,53 (m, 2H), 1,36 – 1,21 (m, 18H); 0,88 (t, *J* = 6,8 Hz, 3H). ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ = 192,89; 192,78; 147,11; 144,52; 138,43; 136,41; 135,04; 134,85; 133,01; 131,28; 129,70; 129,21; 123,79; 94,99; 35,81; 32,49; 31,65; 30,20; 30,18; 30,08; 29,92; 29,67; 23,26; 14,45. HRMS (MALDI-TOF, positiv) *m/z* calc. für C₂₆H₃₂BrIO₂ 582,0630; gefunden 582,0627 [M]⁺.

1-(3-Bromphenyl)-2-(3-dodecyl-5-((triisopropylsilyl)ethynyl)phenyl)ethan-1,2-dion (2-30)

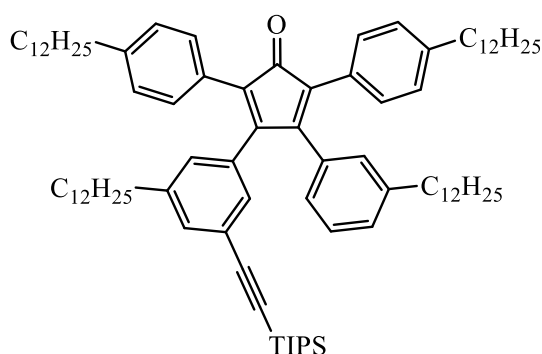


Ethynyltriisopropylsilan (102 mg, 0,122 mL; 0,558 mmol) wurde zu einer entgasten Lösung aus 1-(3-Bromphenyl)-2-(3-dodecyl-5-iodphenyl)ethan-1,2-dion (**2-29**) (310 mg, 0,53 mmol), CuI (2,53 mg, 0,013 mmol) und PdCl₂(PPh₃)₂ (18,7 mg, 0,027 mmol) in Triethylamin (7,5 mL) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei 40°C 12 Stunden gerührt. Danach wurde auf Raumtemperatur abgekühlt

6. Experimentaltteil

129,89; 129,29; 127,84; 124,82; 105,95; 92,63; 36,04; 35,83; 32,34; 31,75; 31,60; 30,07; 30,06; 30,05; 29,97; 29,96; 29,84; 29,96; 29,84; 29,81; 29,77; 29,63; 29,60; 23,11; 14,29; 11,70. Für das Molekül konnte massenspektrometrisch kein Ergebnis erhalten werden.

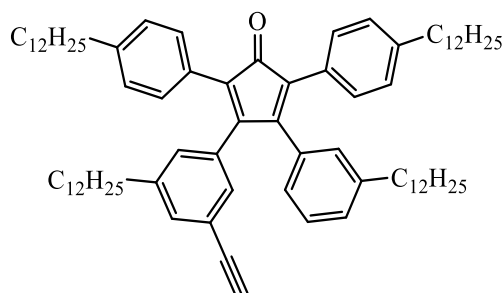
3-(3-Dodecyl-5-((triisopropylsilyl)ethynyl)phenyl)-4-(3-dodecylphenyl)-2,5-bis(4-dodecylphenyl)cyclopenta-2,4-dien-1-on (2-33)



Zu einer Lösung aus 1,3-Bis(4-dodecylphenyl)propan-2-on (**2-32**) (104 mg, 0,19 mmol, 1 eq) und 1-(3-Dodecyl-5-((triisopropylsilyl)ethynyl)phenyl)-2-(3-dodecylphenyl)ethan-1,2-dion (**2-31**) (140 mg, 0,192 mmol, 1,01 eq) in 5 mL *tert*-Butanol wurde eine Lösung aus Tetrabutylammoniumhydroxid in Methanol (40% w/w, 0,027 mL, 24,7 mg, 0,038 mmol, 0,2 eq), bei 75°C zugetropft. Die Reaktion wurde für 1,5 Stunden bei 85°C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Dann wurde die Mischung drei mal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und die Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: 20% Dichlormethan in Hexan) wurde das Produkt als purpurfarbenes Öl erhalten (150 mg, 63%): ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8,05 – 6,68 (m, 15H), 2,79 – 2,14 (m, 8H), 1,78 – 1,45 (m, 8H), 1,44 – 1,18 (m, 72H), 1,17 – 0,97 (m, 21H), 0,94 – 0,79 (m, 12H). ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ = 201,31; 154,83; 153,69; 143,28; 143,22; 143,08; 142,86; 133,81; 133,60; 131,95; 130,80; 130,30; 130,18; 129,80; 129,02; 128,74; 128,45; 128,39; 128,21; 126,76; 125,73; 125,24; 123,21; 107,28; 90,76; 36,13; 35,83; 32,36; 31,85; 31,82; 31,80; 31,57; 30,20; 30,17; 30,14; 30,11; 30,07; 30,02; 29,99; 29,93; 29,89; 29,87; 29,81; 29,78; 29,60; 29,48; 23,12; 18,81; 14,30; 11,70. HRMS (MALDI-TOF, positiv) *m/z* calc. für C₈₈H₁₃₆OSi 1237,0360; gefunden 1237,0359 [M]⁺.

6. Experimentaltteil

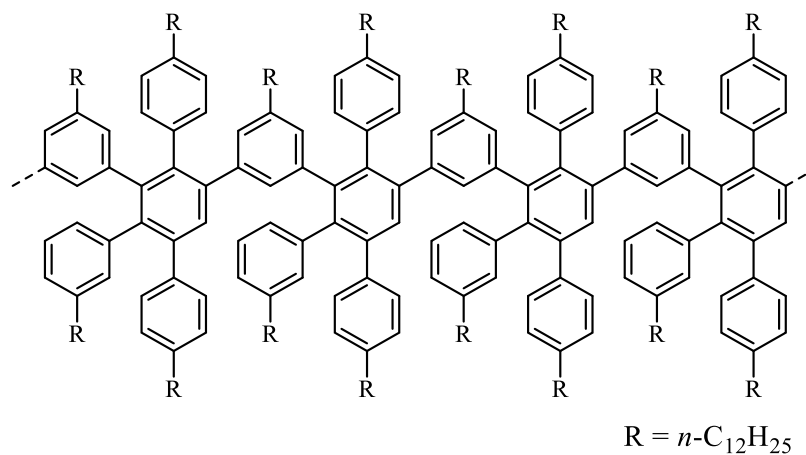
3-(3-Dodecyl-5-ethinylphenyl)-4-(3-dodecylphenyl)-2,5-bis(4-dodecylphenyl)cyclopenta-2,4-dien-1-on (2-4)



3-(3-Dodecyl-5-((triisopropylsilyl)ethinyl)phenyl)-4-(3-dodecylphenyl)-2,5-bis(4-dodecylphenyl)-cyclopenta-2,4-dien-1-on (**2-33**) (153 mg, 0,124 mmol) wurde in trockenem Dichlormethan gelöst und Tetra-*n*-butylammoniumfluorid (1 M, 0,27 mL, 0,27 mmol, 1,1 eq) langsam zugetropft. Nachdem für 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt wurde, konnte die Reaktion mit Wasser beendet werden. Darauf folgte eine dreifache Extraktion mit Dichlormethan. Die organischen Phasen wurden vereinigt und anschließend mit Mg₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde destillativ am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: 25% Dichlormethan in Hexan) aufgereinigt, sodass das Produkt als violettfarbenes Öl isoliert werden konnte (121 mg, 90%): ¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7,19 – 7,12 (m, 5H), 7,12 – 7,04 (m, 6H), 6,89 (s, 1H), 6,78 – 6,72 (m, 3H), 3,00 (s, 1H), 2,62 – 2,52 (m, 4H), 2,44 – 2,34 (m, 4H), 1,65 – 1,55 (m, 4H); 1,38 – 1,09 (m, 76H), 0,89 (t, *J* = 6,9 Hz, 12H). ¹³C NMR (126 MHz, CD₂Cl₂) δ = 201,25; 154,74; 153,61; 143,51; 143,26; 143,09; 142,91; 134,26; 133,53; 132,38; 130,61; 130,32; 130,29; 129,79; 129,03; 128,71; 128,50; 128,42; 128,23; 126,82; 125,83; 125,25; 121,99; 83,64; 77,33; 36,16; 36,11; 35,78; 32,40; 32,38; 31,83; 31,82; 31,80; 31,50; 30,21; 30,18; 30,13; 30,09; 30,06; 30,03; 30,00; 29,95; 29,89; 29,84; 29,81; 29,54; 29,42; 23,14; 14,32. HRMS (MALDI-TOF, positiv) *m/z* calc. für C₇₉H₁₁₆O 1080,9026; gefunden 1080,9038 [M]⁺.

6. Experimentaltteil

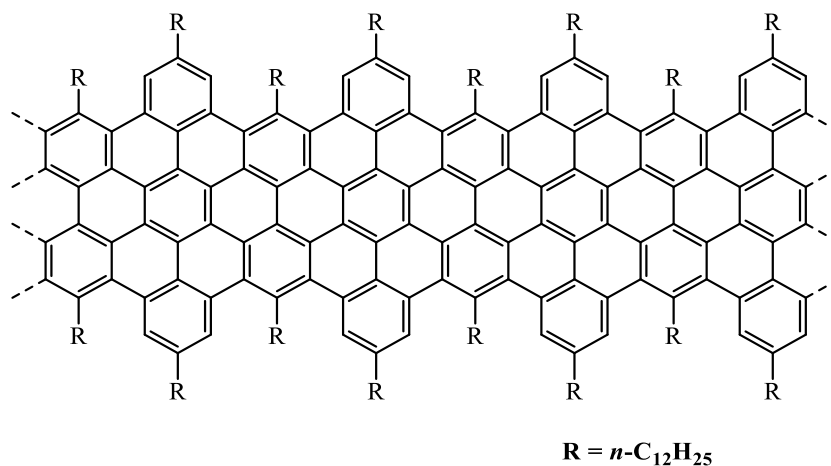
Polyphenylen (2-5)



Das Monomer 3-(3-Dodecyl-5-ethinylphenyl)-4-(3-dodecylphenyl)-2,5-bis(4-dodecylphenyl)-cyclopenta-2,4-dien-1-on (**2-4**) (65 mg) wurde in Diphenylether (0,1 mL) gelöst und für 72 Stunden bei 250°C gerührt. Anschließend wurde die Reaktion auf Raumtemperatur abgekühlt. Zur weiteren Aufarbeitung wurde der Rückstand mit wenig THF gelöst und in Methanol gefällt. Der gelbliche Rückstand wurde abfiltriert und mit Methanol gewaschen. Das sandfarbene Rohpolymer wurde mittels Recycling-GPC aufgereinigt. (SEC, Waters Ultrastrygel, 19 x 300 mm Säule Eluent: THF, 1,0 mL/min), um niedermolekulare Oligomere abzutrennen. Das gewünschte Polyphenylen wurde als sandfarbener Feststoff (60 mg, 71%) mit $M_w = 158\ 000 - 356\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M_n = 102\ 000 - 202\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ und einem PDI 1,5 – 1,8 erhalten.

6. Experimentaltteil

GNR (2-6)

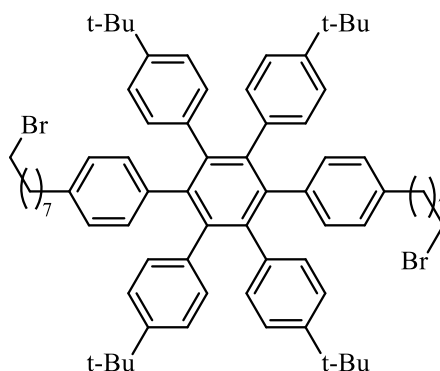


In einem Einhalskolben wurde das Polyphenylen (**2-5**) (25 mg) in unstabilisiertem Dichlormethan (150 mL) gelöst und für 20 Minuten zusammen mit einem zusätzlich über eine Transfernadel verbundenem Einhalskolben, welcher Dichlormethan (150 mL) enthält, mit Argon entgast. Anschließend wurde eine Suspension von FeCl_3 (323 mg, 84 eq) in Nitromethan (2,5 mL) in einer Portion bei Raumtemperatur zu der Lösung gegeben. Die Reaktion wurde bei Raumtemperatur für 72 Stunden unter kontinuierlichem Entgasen mit Argon gerührt. Dann wurde die Reaktion zur Zugabe von Methanol abgebrochen und das schwarze Präzipitat konnte abfiltriert und mit Methanol und THF gewaschen werden (25 mg, 97%): UV-vis (THF), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$: 560 ; PL (THF), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (λ_{exc} : 450 nm): 795; FT-IR (Pulver, cm^{-1}): 2918, 2848, 2339, 2113, 1598, 1454, 1342, 1299, 1168, 1037, 869, 719, 455 ; Raman (Pulver, cm^{-1}): 1313, 1592, 1641, 2618, 2907; Bandlückenenergie: E_g (eV): 1,32.

6. Experimentaltteil

6.3.3 Synthese von [20](2,11)-Hexa-*peri*-hexabenzocoronenophan und [14.14](2,11)-Hexa-*peri*-hexabenzocoronenophan

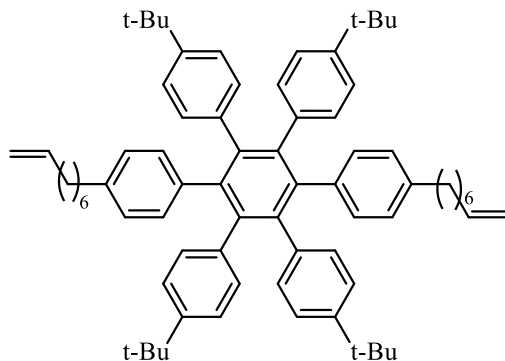
4-(8-Bromooctyl)-4'-(4-(8-bromooctyl)phenyl)-4''-(*tert*-butyl)-3',5',6'-tris(4-(*tert*-butyl)-phenyl)-1,1':2',1''-terphenyl (3-2)



Unter Schutzgas wurde 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (9-BBN, 0,5 M in THF, 4,3 mL, 2,14 mmol, 6 eq) und 8-Bromooct-1-en (408,3 mg, 2,14 mmol, 6 eq) in THF (1 mL) gelöst, anschließend für 30 Minuten entgast und über Nacht gerührt. Dann wurden 4-Iod-4'-(4-iodphenyl)-4''-(*tert*-butyl)-3',5',6'-tris(4-(*tert*-butyl)phenyl)-1,1':2',1''-terphenyl (360 mg, 0,36 mmol, 1 eq) (**3-1**), 2-Dicyclohexylphosphin-2',6'-dimethoxybiphenyl (SPhos, 10,2 mg, 0,0249 mmol, 7 mol-%) und Palladium(II)-acetat (5,6 mg, 0,025 mmol, 7 mol-%) in THF (4mL) suspendiert und zusammen mit einer Lösung Kaliumphosphat (378 mg, 0,0018 mmol, 5 eq) in Wasser (0,9 mL) hinzugefügt. Die Reaktionslösung wurde erneut entgast und die separat angesetzte Alkylboran-Lösung wurde bei 50°C hinzugegeben. Anschließend wurde das Gemisch bei 80°C 21 Stunden gerührt und zur Aufarbeitung mit Dichlormethan extrahiert. Weiterhin wurde die organische Phase mit Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wurde dann säulenchromatographisch (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: 5% Dichlormethan in Hexan) aufgereinigt und das Produkt konnte in Form eines farblosen Feststoffs isoliert werden (365 mg, 90%): ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ = 6,89 – 6,77 (d, 8H), 6,76 – 6,59 (m, 16H), 3,41 (t, *J* = 6,9 Hz, 4H), 2,35 (t, *J* = 7,5 Hz, 4H), 1,81 (quint, *J* = 7,0 Hz, 4H), 1,44 – 1,32 (m, 10H), 1,29 – 1,20 (m, 10H), 1,11 (s, 36H). MS (MALDI-TOF, positiv) *m/z* calc. für C₇₄H₉₂Br₂ 1138,5566; gefunden 1138,7057[M]⁺.

6. Experimentaltteil

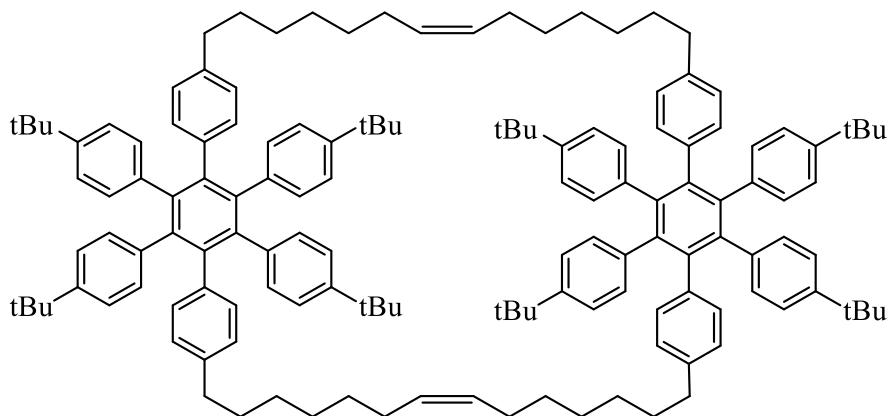
4,4''-Di-*tert*-butyl-4',5'-bis(4-(*tert*-butyl)phenyl)-3',6'-bis(4-(oct-7-en-1-yl)phenyl)-1,1':2',1''-terphenyl (3-3)



Eine Suspension aus Kalium-*tert*-butanolat (283 mg, 2,52 mmol, 8 eq) in THF (2,5 mL) wurde langsam zu einer Suspension aus 4-(8-Bromooctyl)-4'-(4-(8-bromooctyl)phenyl)-4''-(*tert*-butyl)-3',5',6'-tris(4-(*tert*-butyl)phenyl)-1,1':2',1''-terphenyl (**3-2**) (360 mg, 0,32 mmol, 1 eq) in THF (25 mL) bei 0°C zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde anschließend bei 60°C 12 Stunden gerührt. Nach Ende der Reaktion wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde erneut in wenig THF gelöst und in Ethanol gefällt. Nach Abfiltrieren des gelblichen Niederschlags wurde mit Methanol gewaschen und anschließend säulenchromatographisch aufgereinigt (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: 10% Dichlormethan in Hexan) und das Produkt konnte als farbloser Feststoff gewonnen werden (170 mg, 55%): ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 6,80 (d, 8H), 6,73 – 6,57 (m, 16H), 5,79 (ddt, J = 16,9, 10,3, 6,6 Hz, 2H), 5,03 – 4,86 (m, 4H), 2,34 (t, J = 7,5 Hz, 4H), 2,00 (q, J = 7,1 Hz, 4H), 1,44 – 1,19 (m, 18H), 1,10 (s, 36H). MS (MALDI-TOF, positiv) m/z calc. für C₇₄H₉₀ 978,7043; gefunden 978,8518 [M]⁺.

6. Experimentalteil

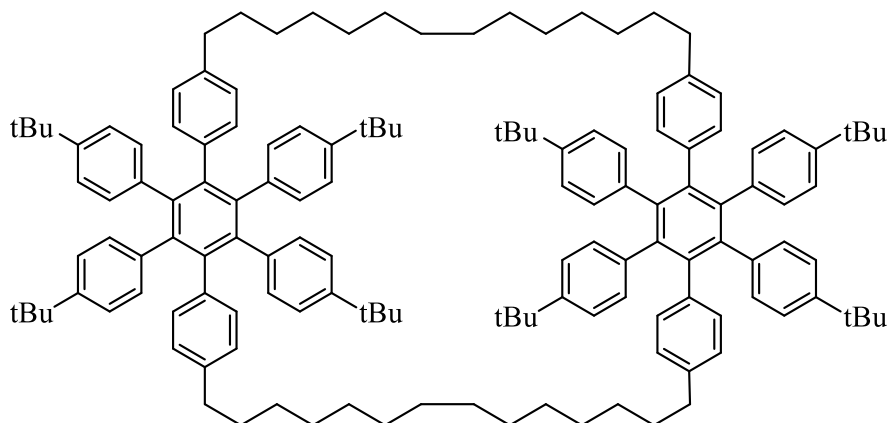
(10Z,27Z)-2²,2³,2⁵,2⁶,19²,19³,19⁵,19⁶-Octakis(4-(*tert*-butyl)phenyl)-1,2,3,18,19,20(1,4)-hexabenzocyclotetriacontaphan-10,27-dien (3-7)



Die Metathesereaktion wurde nach dem zuvor beschriebenen Syntheseprotokoll „Allgemeine Versuchsvorschrift der Cyclisierungsreaktionen nach *Grubbs*“ durchgeführt. Der feste Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie aufgereinigt (Eluent: 5% Dichlormethan in Hexan) und das Produkt konnte in Form eines transparenten öligen Feststoffs gewonnen werden (25 mg, 9%): ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 6,89 – 6,48 (m, 48H), 5,41 – 5,20 (m, 4H), 2,34 (t, *J* = 7,3 Hz, 8H), 2,05 – 1,81 (m, 8H), 1,47 – 1,17 (m, 32H), 1,16 – 0,99 (m, 72H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 147,45; 140,56; 140,18; 139,05; 138,42; 138,22; 131,67; 131,58; 131,37; 131,26; 130,50; 126,59; 123,17; 35,57; 34,19; 31,42; 31,36; 29,44; 29,07; 28,72. MS (MALDI-TOF, positiv) *m/z* calc. für C₁₄₄H₁₇₂ 1901,3459; gefunden 1901,6128 [M]⁺.

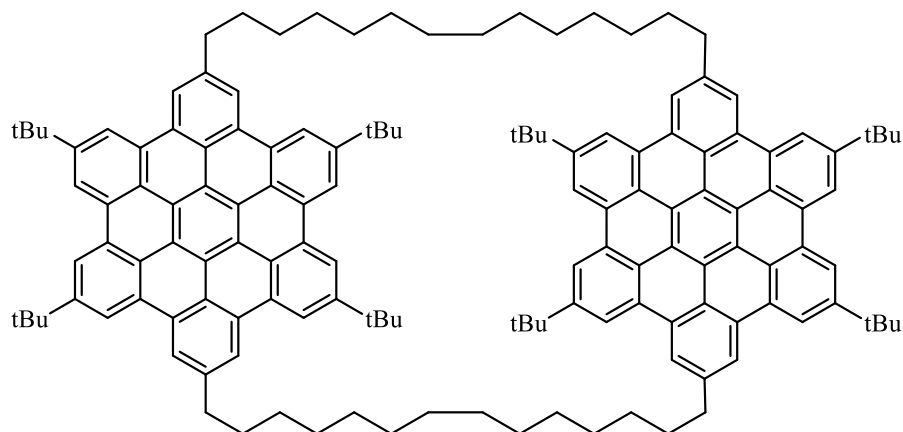
6. Experimentaltteil

2²,2³,2⁵,2⁶,19²,19³,19⁵,19⁶-octakis(4-(*tert*-butyl)phenyl)-1,2,3,18,19,20(1,4)-hexabenzoacyclotetriacontaphan (3-8)



Eine Mischung aus (10Z,27Z)-22,23,25,26,192,193,195,196-Octakis(4-(*tert*-butyl)phenyl)-1,2,3,18,19,20(1,4)-hexabenzoacyclotetriacontaphan-10,27-dien (**3-7**) (15 mg) und Palladium auf Kohlenstoff (23 mg, 10%) in THF (2,4 mL) wurde bei Raumtemperatur 12 Stunden unter Wasserstoffatmosphäre (Atmosphärendruck) gerührt. Unter Verwendung von *Celite* wurde der Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: 5% Dichlormethan in Hexan) aufgereinigt und das Produkt konnte in Form eines transparenten Öls isoliert werden. (10 mg, 99%): ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 6,80 (d, J = 8,4 Hz, 16H), 6,74 – 6,57 (m, 32H), 2,36 (t, J = 7,0 Hz, 8H), 1,45 – 1,15 (m, 4H), 1,10 (s, 72H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 147,46; 140,57; 140,15; 139,03; 138,39; 138,21; 131,59; 131,29; 126,69; 123,19; 35,40; 34,19; 31,74; 29,93; 29,66; 29,45; 28,40; 22,81; 14,27. HRMS (MALDI-TOF, positiv) m/z calc. für C₁₄₄H₁₇₆ 1905,3772; gefunden 1905,3061 [M]⁺.

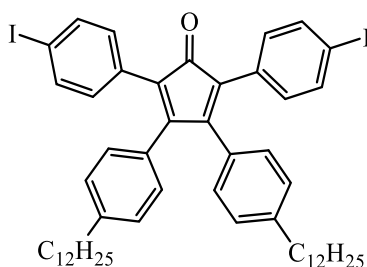
**1⁵,1⁸,1¹⁴,1¹⁷,16⁵,16⁸,16¹⁴,16¹⁷-octa-*tert*-butyl-1,16(2,11)-
dihexabenzob[bc,ef,hi,kl,no,qr]coronenacyclotriacontaphan (3-9D)**



Eine Lösung aus Eisen(III)-chlorid (20,4 mg, 0,009 mL, 0,126 mmol) in Nitromethan (0,1 mL) wurde langsam zu einer Lösung aus 22,23,25,26,192,193,195,196-octakis(4-(*tert*-butyl)-phenyl)-1,2,3,18,19,20(1,4)-hexabenzolacyclotetracontaphan (**3-8**) (4 mg, 0,002 mmol) in unstabilisiertem Dichlormethan (12 mL) bei Raumtemperatur zugegeben. Nach 4 Stunden wurde mit Methanol neutralisiert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohmaterial wurde über eine *Celite*-Filtration von unlöslichen Bestandteilen befreit und in einem zweiten Ansatz erneut mit Eisen(III)-chlorid (48 eq) umgesetzt. Im Anschluss wurde mit Methanol neutralisiert und das Lösungsmittel unter leichtem Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde dann säulenchromatographisch (Stationäre Phase: Aluminiumoxid, Eluent: 15% Dichlormethan in Hexan) aufgereinigt und das gewünschte Produkt konnte in Form eines orangenen Feststoffs isoliert werden. (3,1 mg, 79%): ¹H NMR (500 MHz, C₂D₂Cl₄) δ = 8,85 (s, 8H), 8,78 (s, 8H), 8,47 (s, 8H), 3,12 (t, *J* = 8,0 Hz, 8H), 2,1 – 2,01 (m, 8H), 1,85 – 1,81 (m, 8H), 1,78 (s, 72H), 1,77 – 1,73 (m, 16H), 1,70 – 1,65 (m, 16H). HRMS (MALDI-TOF, positiv) *m/z* calc. für C₁₄₄H₁₅₂ 1881,1894; gefunden 1881,2085 [M]⁺.

6. Experimentaltteil

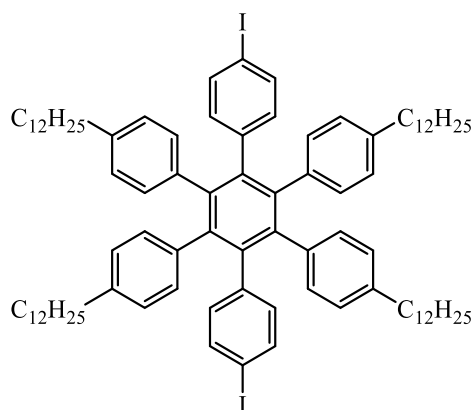
3,4-Bis(4-dodecylphenyl)-2,5-bis(4-iodphenyl)cyclopenta-2,4-dien-1-on (3-12)



Eine Lösung aus 1,3-Bis(4-iodphenyl)propan-2-on⁷⁴ (**3-10**) (750 mg, 1,62 mmol, 1eq) und 1,2-Bis(4-dodecylphenyl)ethan-1,2-dion³⁴ (**3-11**) (897 mg, 1,64 mmol, 1,01 eq) wurde in *tert*-Butanol (50 mL) gelöst und bei 80°C gerührt. Dann wurde eine Lösung aus Tetrabutylammoniumhydroxid in Methanol (40% w/w, 211 mg, 0,32 mmol, 0,2 eq) zugetropft und bei 85°C 1 Stunde gerührt. Zur Aufarbeitung wurde die Reaktion auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 2M HCl neutralisiert. Die Reaktionsmischung wurde mit Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und die Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: 20% Dichlormethan in Hexan) aufgereinigt und das gewünschte Produkt konnte in Form eines violetten Öls isoliert werden (742 mg, 47%): ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7,61 – 7,54 (m, 4H), 7,03 – 6,93 (m, 8H), 6,84 – 6,76 (m, 4H), 2,56 (t, *J* = 7,6 Hz, 4 H), 1,63 – 1,50 (m, 4H), 1,37 – 1,17 (m, 36 H), 0,88 (t, *J* = 6,9 Hz, 6H); ¹³C NMR (126 MHz, CD₂Cl₂) δ = 199,87; 156,01; 144,52; 137,53; 132,24; 131,08; 130,31; 129,52; 128,49; 124,52; 93,67; 36,08; 32,35; 31,52; 30,12; 30,08; 29,89; 29,79; 29,56; 23,11; 14,30. HRMS (MALDI-TOF, positiv) *m/z* calc. für C₅₃H₆₆I₂O 972,3203; gefunden 972,3176 [M]⁺.

6. Experimentaltteil

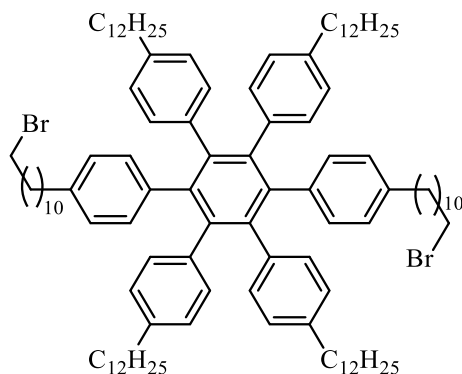
4,4''-Didodecyl-4',5'-bis(4-dodecylphenyl)-3',6'-bis(4-iodphenyl)-1,1':2',1''-terphenyl (3-14)



Eine zuvor entgaste Lösung aus 3,4-Bis(4-dodecylphenyl)-2,5-bis(4-iodphenyl)cyclopenta-2,4-dien-1-on (**3-12**) (685 mg, 0,704 mmol, 1 eq) und 1,2-Bis(4-dodecylphenyl)ethin (366 mg, 0,711 mmol, 1,01 eq) (**3-13**) in Diphenylether (5 mL) wurde bei 255°C 36 Stunden gerührt. Nachdem die Reaktion auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde Methanol zugegeben und das Präzipitat wurde abfiltriert. Der Feststoff wurde vorsichtig mit Methanol gewaschen, dann in wenig THF gelöst und erneut in Methanol gefällt. Dieser Vorgang wurde zwei Mal wiederholt, bis keine Verunreinigung mittels Dünnschichtchromatographie mehr festgestellt werden konnte. Das Produkt wurde in Form eines farblosen Feststoffs isoliert (661 mg, 71%): $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 7,16$ (d, $J = 8,3$ Hz, 4H), 6,73 – 6,63 (m, 16H), 6,58 (d, $J = 8,4$ Hz, 4H), 2,38 (t, $J = 7,5$ Hz, 8H), 1,41 (p, $J = 7,6$ Hz, 8H), 1,33 – 1,88 (m, 72H), 0,88 (t, 12H). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 143,97$; 141,19; 140,73; 140,37; 139,84; 138,02; 135,94; 133,85; 131,72; 131,54; 128,92; 127,16; 90,99; 35,66; 32,37; 31,65; 30,18; 30,15; 30,10; 30,06; 29,94; 29,81; 29,22; 23,12; 14,30. HRMS (MALDI-TOF, positiv) m/z calc. für $\text{C}_{90}\text{H}_{124}\text{I}_2$ 1458,7792; gefunden 1458,7798 [M] $^+$.

6. Experimentaltteil

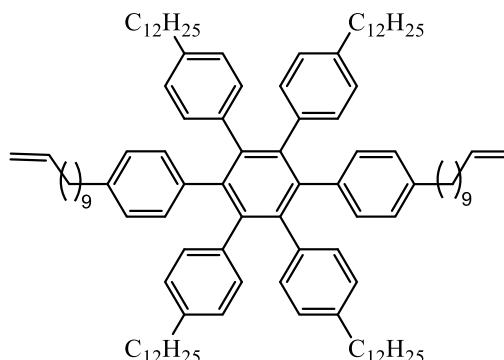
4,4'-Bis(4-(11-bromundecyl)phenyl)-4''-dodecyl-3',5',6'-tris(4-dodecylphenyl)-1,1':2',1''-terphenyl (3-15)



Unter Schutzgas wurde 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (9-BBN, 0,5 M in THF, 4,5 mL, 2,3 mmol, 6 eq) und 11-Bromundec-1-en (527 mg, 0,002 mmol, 6 eq) in THF (1 mL) gelöst, anschließend für 30 Minuten entgast und über Nacht gerührt. Dann wurden 4,4''-Didodecyl-4',5'-bis(4-dodecylphenyl)-3',6'-bis(4-iodphenyl)-1,1':2',1''-terphenyl (**3-14**) (500 mg, 0,377 mmol, 1 eq), 2-Dicyclohexylphosphin-2',6'-dimethoxybiphenyl (SPhos, 7,7 mg, 0,019 mmol, 5 mol%) und Palladium(II)-acetat (4,2 mg, 0,019 mmol, 5 mol%) in THF (4mL) suspendiert und zusammen mit einer wässrigen (0,75 mL) Kaliumphosphat-Lösung (320 mg, 0,002 mmol, 4 eq) hinzugefügt. Die Reaktionslösung wurde erneut entgast und die separat angesetzte Alkylboran-Lösung wurde bei 50°C hinzugegeben. Anschließend wurde das Gemisch bei 80°C 21 Stunden gerührt und zur Aufarbeitung mit Dichlormethan extrahiert. Weiterhin wurde die organische Phase mit Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Der Rückstand wurde dann säulenchromatographisch (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: 5% Dichlormethan in Hexan) aufgereinigt und das Produkt konnte in Form eines farblosen Feststoffs isoliert werden (478 mg, 84%): ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 6,67 (d, *J* = 8,2 Hz, 12H), 6,61 (d, *J* = 8,3 Hz, 12H), 3,40 (t, *J* = 6,9 Hz, 4H), 2,34 (t, *J* = 7,4 Hz, 12H), 1,86 (p, *J* = 6,9 Hz, 4H), 1,48 – 1,34 (m, 12H), 1,34 – 1,16 (m, 100H), 0,89 (t, *J* = 6,7 Hz, 12H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 140,43; 139,14; 138,43; 131,55; 126,59; 35,51; 34,12; 33,02; 32,10; 31,41; 29,94; 29,91; 29,87; 29,86; 29,79; 29,72; 29,65; 29,55; 29,03; 28,98; 28,37; 22,86; 14,28. MS (MALDI-TOF, positiv) *m/z* calc. für C₁₁₂H₁₆₈Br₂. 1671,1513; gefunden 1671,0143 [M]⁺.

6. Experimentaltteil

4''-Dodecyl-3',5',6'-tris(4-dodecylphenyl)-4,4'-bis(4-(undec-10-en-1-yl)phenyl)-1,1':2',1''-terphenyl (3-16)



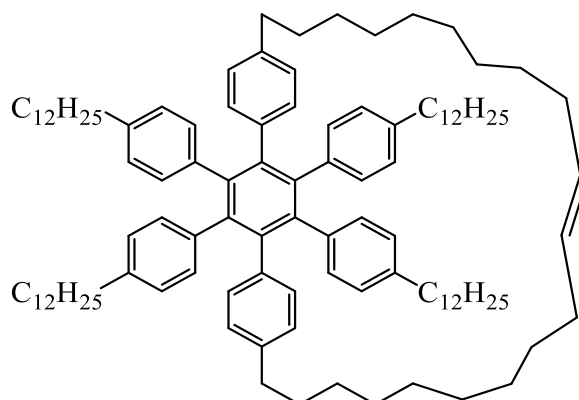
Eine Suspension aus Kalium-*tert*-butanolat (279 mg, 2,48 mmol, 8 eq) in THF (2,5 mL) wurde langsam zu einer Suspension aus 4,4'-Bis(4-(11-bromundecyl)phenyl)-4''-dodecyl-3',5',6'-tris(4-dodecylphenyl)-1,1':2',1''-terphenyl (**3-15**) (520 mg, 0,31 mmol, 1 eq) in THF (25 mL) bei 0°C zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde anschließend bei 60°C 12 Stunden gerührt. Nach Ende der Reaktion wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde erneut in wenig THF gelöst und in Ethanol gefällt. Nach dem Abfiltrieren des gelblichen Niederschlags wurde mit Methanol gewaschen und anschließend säulenchromatographisch aufgereinigt (Eluent: 10% Dichlormethan in Hexan). Schlussendlich konnte das Produkt als farbloser Feststoff gewonnen werden (320 mg, 68%): $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ = 6,66 (d, J = 8,2 Hz, 12H), 6,61 (d, J = 8,3 Hz, 12H), 5,81 (ddt, J = 16,9, 10,1, 6,6 Hz, 2H), 5,04 – 4,88 (m, 4H), 2,34 (t, J = 7,4 Hz, 12H), 2,03 (q, J = 7,0 Hz, 4H), 1,47 – 1,31 (m, 12H), 1,31 – 1,16 (m, 84H), 1,16 – 1,01 (m, 12H), 0,88 (t, J = 6,9 Hz, 12 H). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ = 140,43; 139,17; 138,43; 131,55; 126,60; 114,25; 77,58; 77,16; 76,74; 35,51; 34,00; 32,10; 31,40; 29,94; 29,91; 29,87; 29,85; 29,79; 29,74; 29,72; 29,68; 29,55; 29,36; 29,14; 29,03; 22,86; 14,28. MS (MALDI-TOF, positiv) m/z calc. für $\text{C}_{112}\text{H}_{166}$ 1511,2990; gefunden 1511,3536 $[\text{M}]^+$.

6. Experimententeil

Allgemeine Versuchsvorschrift der Cyclisierungsreaktionen nach *Grubbs*-Bedingungen

Zu einer entgasten Lösung aus Benzylidendichlor-bis(tricyclohexyl-phosphanyl)ruthenium (*Grubbs-I*, 8,2 mg, 0,01 mmol, 0,15 eq) in Toluol (300 mL) wurde eine stark verdünnte Lösung aus 4''-Dodecyl-3',5',6'-tris(4-dodecylphenyl)-4,4'-bis(4-(undec-10-en-1-yl)phenyl)-1,1':2',1''-terphenyl (**3-16**) (100 mg, 0,066 mmol) in Toluol (50 mL) tropfenweise bei 65°C über 5 Stunden zugegeben. Aufgrund der partiellen Zersetzung des Katalysators bei erhöhten Temperaturen¹⁵⁴, wurde jeweils nach 1,5 Stunden erneut Katalysator unter Argongegenstrom zugegeben. Nach 60 Stunden wurde die Reaktion auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösungsmittel unter reduziertem Vakuum entfernt.

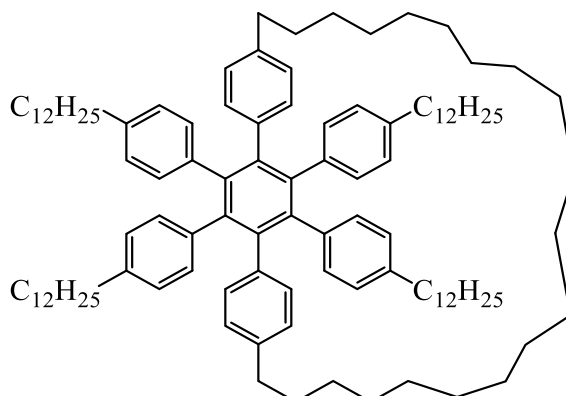
(*E/Z*)-2²,2³,2⁵,2⁶-Tetrakis(4-dodecylphenyl)-1,2,3(1,4)-tribenzoacyclotricosaphan-13-en (**3-17**)



Der feste Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie aufgereinigt (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: 5% Dichlormethan in Hexan) und das Produkt konnte in Form eines transparenten öligen Feststoffs gewonnen werden (9 mg, 9%): ¹H NMR (700 MHz, CDCl₃) δ = 6,94 – 6,28 (m, 24H), 5,50 – 5,17 (m, 2H), 2,45 – 2,29 (m, 12H), 1,47 – 1,34 (m, 12H), 1,34 – 1,05 (m, 100H), 0,88 (t, *J* = 7,0 Hz, 12H). ¹³C NMR (176 MHz, CDCl₃) δ = 140,42; 139,21; 138,44; 131,61; 126,60; 131,53; 35,55; 32,09; 31,38; 29,90; 29,85; 29,73; 29,54; 29,09; 22,85; 14,23. HRMS (MALDI-TOF, positiv) *m/z* calc. für C₁₁₀H₁₆₂ 1483,2677; gefunden 1483,3079 [M]⁺.

6. Experimentaltteil

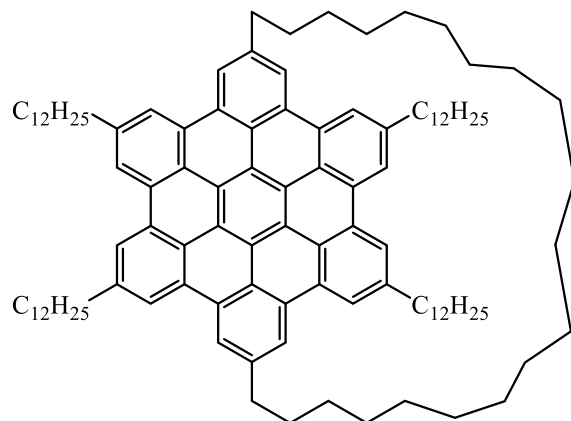
2²,2³,2⁵,2⁶-Tetrakis(4-dodecylphenyl)-1,2,3(1,4)-tribenzoacyclotricosaphan (3-19)



Eine Mischung aus (E/Z)-2²,2³,2⁵,2⁶-tetrakis(4-dodecyl-phenyl)-1,2,3(1,4)-tribenzoacyclotricosaphan-13-en (**3-17**) (7 mg) und Pd/C (8 mg, 10% Pd) in THF (4 mL) wurde bei Raumtemperatur 12 Stunden unter Wasserstoffatmosphäre gerührt. Der Katalysator wurde anschließend über *Celite* abfiltriert und das Filtrat im Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: 5% Dichlormethan in Hexan) aufgereinigt und das Produkt wurde als transparenter öliges Feststoff isoliert (7 mg, 100%): ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 6,80 – 6,44 (m, 24H), 2,46 – 2,18 (m, 12H), 1,48 – 1,07 (m, 116H), 0,88 (t, *J* = 6,4 Hz, 12H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 140,42; 139,19; 138,51; 131,61; 126,67; 35,55; 32,09; 31,38; 31,17; 30,74; 29,92; 29,90; 29,86; 29,83; 29,73; 29,54; 29,07; 22,85; 14,27. HRMS (MALDI-TOF, positiv) *m/z* calc. für C₁₁₀H₁₆₄ 1485,2833; gefunden 1485,2908 [M]⁺.

6. Experimentalteil

1⁵,1⁸,1¹⁴,1¹⁷-Tetradodecyl-1(2,11)-hexabenzo[bc,ef,hi,kl,no,qr]coronen-acyclo-henicosa-phan (3-20M)



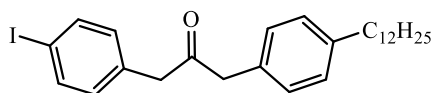
Trifluormethansulfonsäure (15,3 mg, 0,009 mL, 0,102 mmol) wurde langsam zu einer Lösung aus 2²,2³,2⁵,2⁶-Tetrakis(4-dodecylphenyl)-1,2,3(1,4)-tribenzoacyclotricosaphan (**3-19**) (2,1 mg, 0,001 mmol) und 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzoquinon (DDQ, 4,6 mg, 0,02 mmol) in Dichlormethan (5 mL) bei Raumtemperatur getropft. Nach 2,5 Stunden wurde die Reaktion mit Triethylamin neutralisiert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Nachdem das Rohmaterial säulenchromatographisch (Stationäre Phase: Aluminiumoxid, Eluent: 15% Dichlormethan in Hexan) aufgereinigt wurde, konnte das gewünschte Produkt in Form eines gelben Feststoffs gewonnen werden. (1,9 mg, 96%): ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8,60 (s, 4H), 8,57 (s, 4H), 8,35 (s, 4H), 3,13 (t, *J* = 7,6 Hz, 8H), 3,04 (t, *J* = 7,9 Hz, 4H), 2,14 – 1,85 (m, 12H), 1,76 – 0,99 (m, 100H), 0,16 (s, 4H), -0,55 (s, 4H), -0,82 (s, 4H), -1,02 (s, 4H). MS (MALDI-TOF, positiv) *m/z* calc. für C₁₁₀H₁₅₂ 1473,1894; gefunden 1473,2090 [M]⁺.

6. Experimentaltteil

6.3.4 Synthese des Iod-funktionalisierten-GNRs und dessen Vorstufen

1,3-Bis(4-iodphenyl)-propan-2-on (**3-10**) wurde anhand bekannter Literaturvorschrift hergestellt.²⁵⁰

1-(4-Iodphenyl)-3-(4'-dodecylphenyl)propan-2-on (**4-1**)

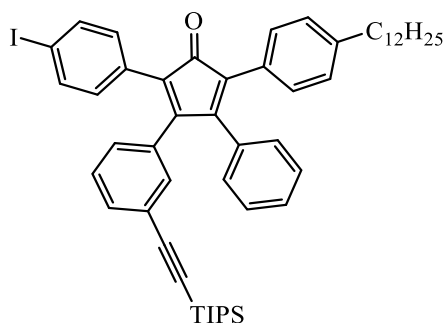


9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (9-BBN, 0,5 M in THF, 792 mg, 13 mL, 6,49 mmol, 1 eq) und 1-Dodecen (1,09 g, 1,44 mL, 6,49 mmol, 1 eq) wurden in THF (10 mL) gelöst und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

1,3-Bis(4-iodphenyl)-propan-2-on²⁵⁰ (**3-10**) (3,0 g, 6,5 mmol, 1 eq), 2-Dicyclohexylphosphino-2',6'-dimethoxybiphenyl (SPhos, 133 mg, 0,325 mmol, 5 Mol-%) und Palladium(II)-acetat (72,9 mg, 0,325 mmol, 5 Mol-%) wurden in THF (180 mL) gelöst und eine wässrige Lösung aus Kaliumphosphat (13 mL, 5,5 g, 26 mmol, 4 eq) wurde hinzugegeben. Anschließend wurde die zuvor hergestellte Alkylboran-Lösung entgast und in einem Zeitraum von 30 Minuten bei 40°C langsam zu der Reaktionslösung zugetropft. Nach 21 Stunden wurde die Reaktion auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, destillativ entfernt und mittels Säulenchromatographie (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: 10% Ethylacetat in Hexan) aufgereinigt. Das gewünschte Produkt konnte als farbloser Feststoff isoliert werden (460 mg, 14%): ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7,64 (d, *J* = 8,2 Hz, 2H); 7,22 – 7,00 (m, 4H); 6,88 (d, *J* = 8,2 Hz, 2H); 3,70 (s, 2H); 3,68 (s, 2H); 2,59 (t, *J* = 7,8 Hz, 2H); 1,60 (t, *J* = 7,3 Hz, 2H); 1,42-1,17 (m, 18H); 0,88 (t, *J* = 6,6 Hz, 3H). ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ = 205,30; 137,97; 134,50; 132,05; 131,52; 131,20; 129,80; 129,10; 92,59; 49,46; 48,59; 35,94; 32,37; 31,97; 30,12; 30,08; 30,05; 29,94; 29,80; 29,78; 23,13; 14,34. HRMS (MALDI-TOF, positiv) *m/z* calc. für C₂₇H₃₇OI 504,1889; gefunden 504,1888 [M]⁺.

6. Experimentaltteil

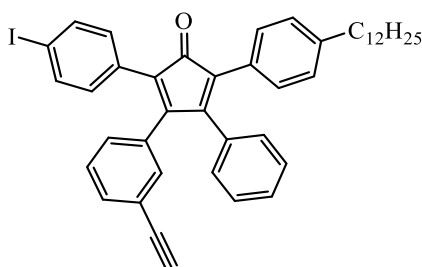
2-(4-Iodphenyl)-5-(4-dodecylphenyl)-3-phenyl-4-(3-((triisopropylsilyl)ethinyl)phenyl)-cyclopenta-2,4-dien-1-on (4-2)



4-Iodphenyl-4'-dodecylphenylacetone (**4-1**) (330 mg, 0,65 mmol) und 3-((Triisopropylsilyl)ethinyl)benzil (**2-11**) (258 mg, 0,661 mmol) wurden in *tert*-Butanol (30 mL) gelöst und auf 65°C erhitzt. Anschließend wurde Tetrabutylammoniumhydroxid (40% in Methanol, 170 mg, 0,19 mL, 0,26 mmol) zugetropft und die Reaktion für 40 Minuten bei 80°C gerührt. Daraufhin wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt, mit einer wässrigen HCl-Lösung (2M, 0,13 mL) neutralisiert und mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden dann zwei Mal mit Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Produkt wurde säulenchromatographisch (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: 10% Dichlormethan in Hexan) aufgereinigt und in Form eines viskosen violettfarbenen Öls erhalten (445 g, 79%): ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7,60 (t, *J* = 7,9 Hz, 2H); 7,36 – 6,86 (m, 15H); 2,56 (t, *J* = 6,7 Hz, 2H); 1,58 (t, *J* = 7,2, 2H); 1,37 – 1,20 (m, 18 H); 1,11 – 1,02 (m, 21 H); 0,88 (t, *J* = 6,8 Hz, 3H); ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ = 200,35; 155,96; 154,75; 154,13; 152,97; 143,48; 143,25; 137,66; 137,57; 132,22; 130,90; 130,73; 130,33; 129,60; 129,44; 128,60; 128,56; 128,54; 128,50; 128; 128,08; 126,46; 124,90; 124,52; 123,72; 123,61; 106,72; 106,62; 93,98; 93,77; 91,93; 91,70; 36,16; 36,12; 32,35; 31,77; 31,73; 30,10; 30,07; 30,01; 29,90; 29,84; 29,78; 23,12; 18,79; 14,30; 11,66. HRMS (MALDI-TOF, positiv) *m/z* calc. für C₅₂H₆₃IOSi 858,3693; gefunden: 858,3656 [M]⁺.

6. Experimentaltteil

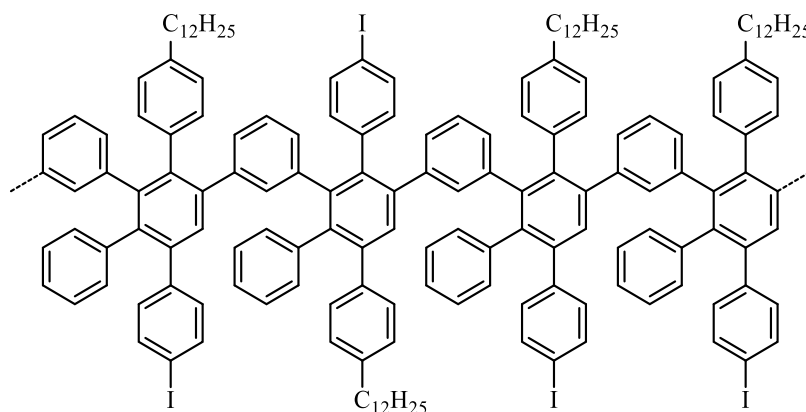
2-(4-Iodphenyl)-5-(4-dodecylphenyl)-4-(3-ethinylphenyl)-3-phenylcyclopenta-2,4-dien-1-on (4-3)



2-(4-Iodphenyl)-5-(4-dodecylphenyl)-3-phenyl-4-(3((triisopropylsilyl)ethinyl)phenyl)-cyclopenta-2,4-dien-1-on (**4-2**) (345 mg, 0,401 mmol, 1,0 eq) wurde in Dichlormethan (15 mL) gelöst. Im Anschluss wurde Tetra-*n*-butylammoniumfluorid (1M, 110 mg 0,42 mL, 0,42 mmol, 1,01 eq) bei Raumtemperatur zugetropft und die Reaktion wurde für 20 Minuten gerührt. Nach Ende der Reaktion wurde das Gemisch mit Wasser gewaschen und mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Mg₂SO₄ getrocknet, das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: 25% Dichlormethane in Hexan). Das Produkt wurde in reiner Form als violette Öl isoliert (190 mg, 67%): ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7,60 (dd, *J* = 8,3 Hz, 2H), 7,38 (t, *J* = 7,6 Hz, 1H), 7,32 – 7,02 (m, 9H), 7,00 – 6,88 (m, 5H), 3,05(s, 1H), 2,57 (t, *J* = 7,7 Hz, 2H), 1,64 – 1,53(m, 2H), 1,37 – 1,16 (m, 18H), 0,88 (t, *J* = 6,6 Hz, 3H). ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ = 200,29; 162,75; 143,47; 137,66; 134,06; 132,95; 132,73; 132,39; 132,18; 132,22; 130,85; 130,13; 129,96; 129,60; 129,45; 129,20; 128,98; 128,59; 128,51; 128,47; 122,37; 118,59; 93,80; 83,12; 78,12; 77,97; 36,11; 32,34; 31,71; 30,05; 30,0; 29,89; 29,77; 23,11; 14,29. HRMS (MALDI-TOF, positiv) *m/z* calc. für C₄₃H₄₃OI 702,2359; gefunden: 702,2361 [M]⁺.

6. Experimentaltteil

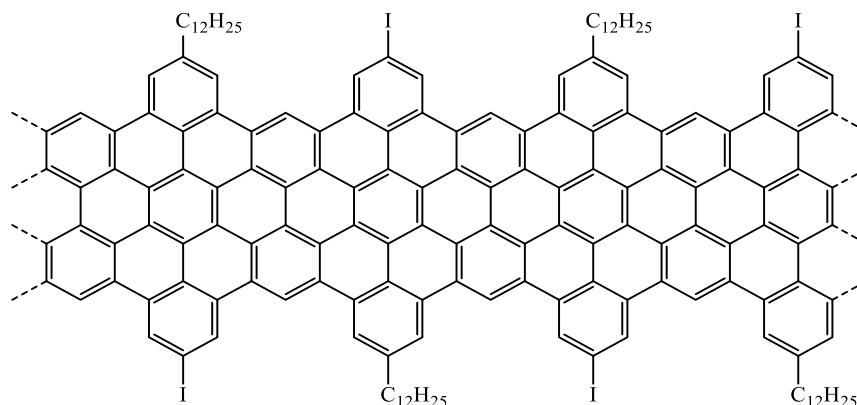
Iod-Polyphenylen (I-PP, 4-4)



Eine Lösung von 2-(4-Iodphenyl)-5-(4-dodecylphenyl)-4-(3-ethinylphenyl)-3-phenyl-cyclopenta-2,4-dien-1-on (**4-3**) (153 mg, 0,217 mmol) in Diphenylether (1,5 mL) wurde für 72 Stunden bei 250°C gerührt. Das Verblässen der stark violett gefärbten Lösung hin zu einem blassen Gelbton ist ein Indiz für den vollständigen Umsatz der Monomere. Nachdem die Reaktion auf Raumtemperatur abgekühlt wurde, wurde der klebrige Rückstand in wenig THF gelöst und in Methanol gefällt. Die gelblich gefärbten Präzipitate wurden dann abfiltriert und mit Methanol gewaschen, um letzte Rückstände von Diphenylether zu entfernen. Die Analyse des Rohproduktes wurde mittels analytischer GPC durchgeführt und zeigte neben der Polymerfraktion auch eine Fraktion an Oligomeren mit geringerem Molekulargewicht. Die Mischung wurde im Anschluss mit Hilfe einer präparativen GPC fraktioniert aufgereinigt (Stationäre Phase: Eluent: THF, 1mL/min). Das Polymer konnte in Form eines sandfarbenen Feststoffs erhalten werden (102 mg, 71%): GPC (THF) $M_w = 175\ 000 - 407\ 000\ \text{g mol}^{-1}$, $M_n = 84\ 000 - 156\ 000\ \text{g mol}^{-1}$, PDI= 2,1 – 2,6.

6. Experimentaltteil

Synthese von I-GNR (4-5)



Das Polymer (**4-4**) (20,5 mg, 30,4 μmol) wurde in unstabilierten Dichlormethan (120 mL) gelöst und im Argonstrom für 15 Minuten entgast. Im Anschluss wurde eine Suspension aus Eisen(III)-chlorid (414 mg, 2,55 μmol , 7 eq pro Wasserstoff) in Nitromethan (2 mL) in einer Portion hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde für 42 Stunden unter kontinuierlichem Entgasen gerührt. Dann wurde die Reaktion durch Zugabe von Methanol beendet und schwarze Präzipitate wurden mit einem Membranfilter (PTFE, 200 nm Porengröße) abfiltriert und mit Methanol gewaschen. Die Präzipitate wurden erneut in THF im Ultraschallbad behandelt, in Methanol gefällt und abfiltriert. Dieser Vorgang wurde noch zwei Mal wiederholt. Das Produkt wurde in Form eines schwarz-bläulichen Feststoffes erhalten (19 mg, 94%): UV-vis (THF) $\lambda_{\text{max/nm}}$: 543; FT-IR (Pulver, cm^{-1}): 2915, 2846, 2116, 2084, 1560, 1453, 1433, 1340, 850, 818, 807, 750, 717, 653, 583, 550, 462; Raman (Pulver, 532 nm, cm^{-1}): 1326, 1608, 2662, 2876, 2939, 3213.

6. Experimentalteil

6.3.5 Synthese der Lanthanid(III)-porphyrinylethynyl-HBCs- und -GNRs

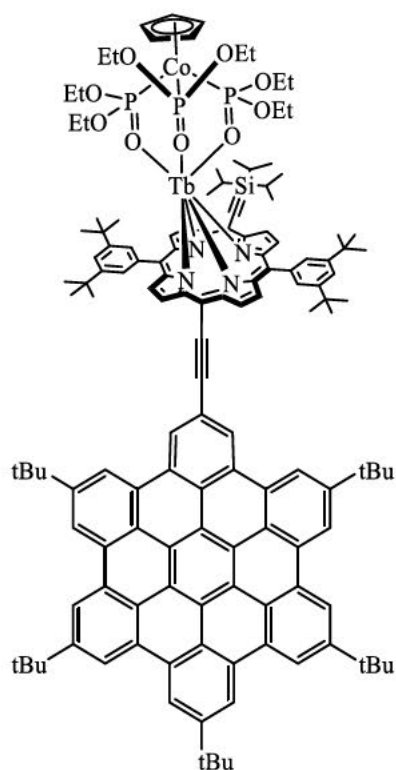
Die Porphyrin-Metall-Komplexe wurden von dem Kooperationspartner ■■■■■■■■■■ an der Universität Oxford hergestellt und für die folgenden Kreuzkupplungsreaktionen mit HBC und GNR zur Verfügung gestellt.

Allgemeine Synthesevorschrift zur Herstellung von Lanthanid(III)-porphyrinylethynyl-HBCs

2-Iod-5,8,11,14,17-penta-*tert*-butyl-hexa-*peri*-hexabenzocoronen (**4-6**) (10 mg, 0,01 mmol), Ln(III)-Porphyrin (19 mg, 0,012 mmol, 1,1 eq), Kupfer(I)-iodid (0,2 mg, 2 μ mol), Tris-(*o*-tolyl)-phosphin (P(*o*-tol)₃, 3,6 mg, 11,8 μ mol) und Tris-(dibenzylidenaceton)-dipalladium (1,48 mg, 1,61 μ mol) wurden in einer entgasten Mischung aus trockenem Toluol (3,5 mL) und *N,N*-Diisopropylethylamin (0,7 mL) gelöst. Die Reaktion wurde bei 50°C 12 Stunden gerührt, dann wurden P(*o*-tol)₃ und Tris-(dibenzylidenaceton)-dipalladium erneut hinzugegeben und die Reaktion wurde für weitere 36 Stunden gerührt. Zur Aufarbeitung wurde das Produkt in Dichlormethan extrahiert und die vereinigten Phasen mit Wasser gewaschen und anschließend mit Na₂SO₄ getrocknet. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent 33% Dichlormethan in Hexan) aufgereinigt.

6. Experimententeil

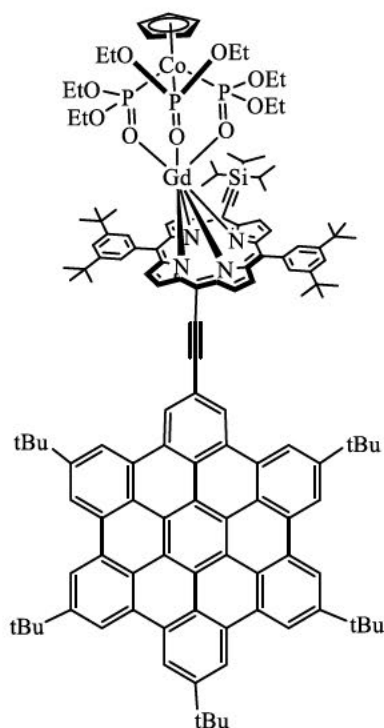
2-Terbium(III)-porphyrinylethynyl-5,8,11,14,17-penta-*tert*-butyl-hexa-*peri*-hexabenzocoronen (4-8a)



Für die Reaktion wurde das Terbium(III)-porphyrin (**4-7a**) als Ln(III)-Porphyrin verwendet. Das Produkt konnte in Form dunkelgrüner Kristalle isoliert werden (19 mg, 76%): HRMS (MALDI-TOF, positiv): m/z 2382,9988 calc. für $C_{140}H_{163}CoN_4O_9P_3SiTb$; gefunden 2382,9944 $[M]^+$. FT-IR (Pulver, cm^{-1}): 586, 614, 624, 674, 702, 717, 727, 740, 768, 795, 822, 835, 867, 928, 994, 1020, 1040, 1130, 1204, 1247, 1262, 1280, 1362, 1463, 1479, 2134, 2864, 2923, 2955.

6. Experimententeil

2-Gadolinium(III)-porphyrinylethinyl-5,8,11,14,17-penta-*tert*-butyl-hexa-*peri*-hexabenzocoronen (4-8b)



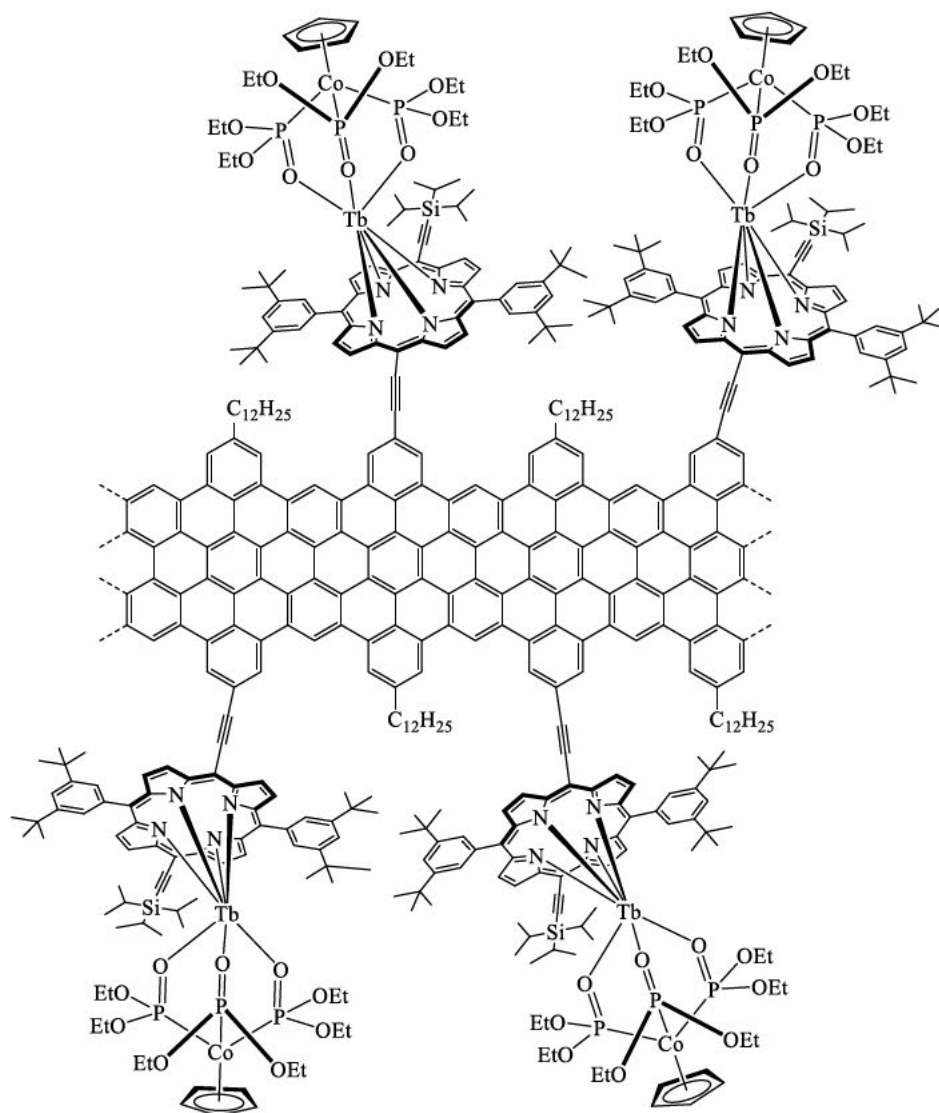
Für die Reaktion wurde das Gadolinium(III)-porphyrin (**4-7b**) als Ln(III)-Porphyrin verwendet. Das gewünschte Produkt konnte in Form dunkelgrüner Kristalle isoliert werden (17 mg, 66%): HRMS (MALDI-TOF, positiv): m/z calc. für $C_{140}H_{163}CoGdN_4O_9P_3Si$ 2382,0006, gefunden 2382,0352 $[M]^+$. FT-IR (Pulver, cm^{-1}): 581, 614, 622, 674, 701, 717, 739, 767, 794, 822, 835, 867, 925, 994, 1018, 1037, 1133, 1203, 1247, 1261, 1279, 1360, 1461, 1477, 2123, 2863, 2900, 2952.

Allgemeine Synthesevorschrift zur Funktionalisierung der Lanthanid(III)-porphyrinylethinyl-GNRs

I-GNR (**4-5**) (18 mg), Ln(III)-Porphyrin (52 mg, 3 eq), Kupfer(I)-iodid (0,16 mg, 0,96 μmol), Tris-(*o*-tolyl)-phosphin ($\text{P}(\textit{o}\text{-tol})_3$, 8,3 mg, 9,6 μmol) und Tris-(dibenzylidenaceton)-dipalladium (2,5 mg, 1,45 μmol) wurden in einer entgasten Mischung aus Toluol (4,0 mL) und *N,N*-Diisopropylethylamin (0,8 mL) gelöst. Die Reaktionsmischung wurde bei 55°C 12 Stunden gerührt. Dann wurden $\text{P}(\textit{o}\text{-tol})_3$ und Tris-(dibenzylidenaceton)-dipalladium hinzugefügt und die Reaktion wurde für weitere 36 Stunden gerührt. Nach einer Gesamtreaktionszeit von 48 Stunden wurde die Reaktion auf Raumtemperatur abgekühlt und Methanol hinzugegeben. Die Präzipitate wurden mit Hilfe eines Membranfilters filtriert und mit THF mehrmals gewaschen. Der Feststoff wurde in THF (10 mL) resuspendiert und 15 Minuten im Ultraschallbad behandelt. Das GNR wurde erneut filtriert und mit ausreichend THF gewaschen. Dieser Prozess wurde mehrmals wiederholt, bis das Filtrat farblos erschien und kein freies Porphyrin mittels Dünnschichtchromatographie mehr detektiert werden konnte. Dieser Vorgang wurde so lange wiederholt, bis kein freies Porphyrin mit Hilfe von Dünnschichtchromatographie detektiert wurde. Das Produkt enthält möglicherweise freies Porphyrin, welches in Aggregaten eingeschlossen wurde und nicht durch intensives Waschen entfernt werden konnte. Das gewünschte Material wurde in Form eines schwarzen Feststoffes erhalten (17 mg, 35%).

6. Experimentaltteil

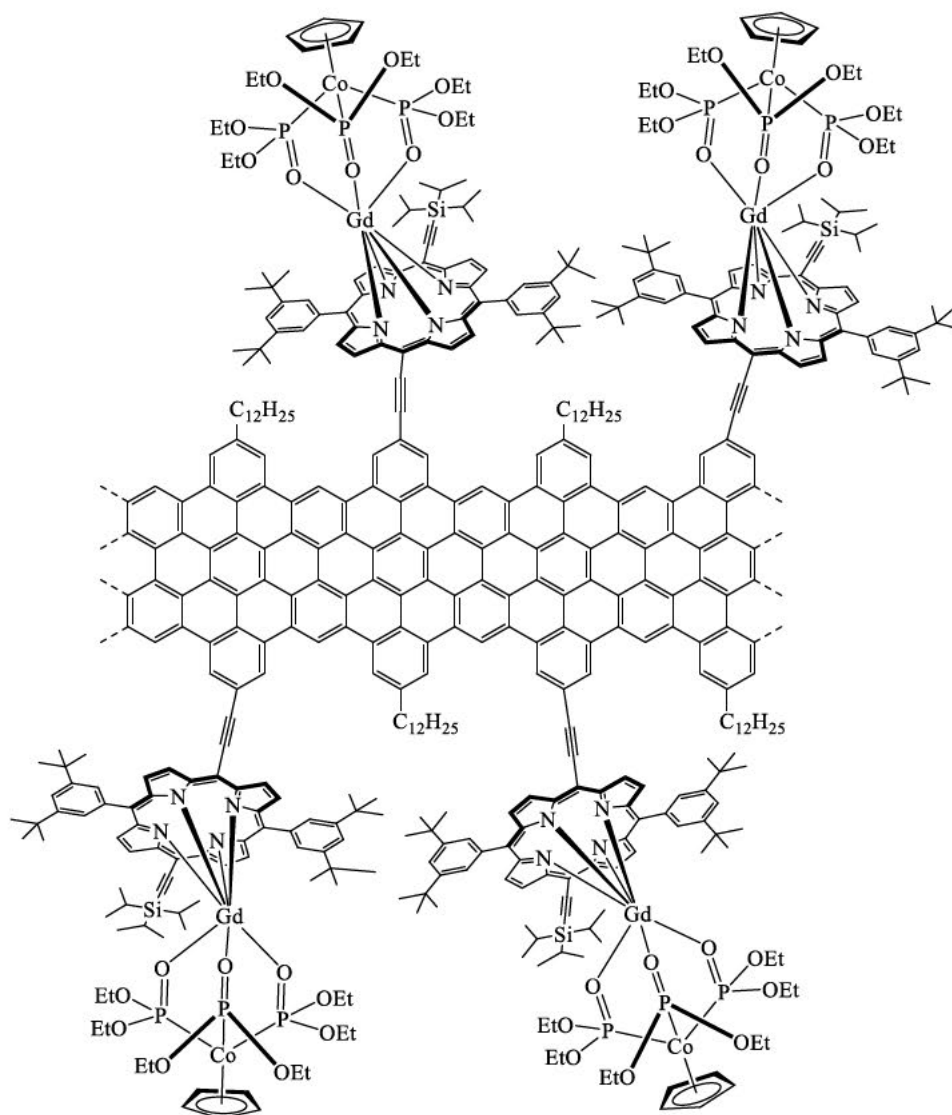
Terbium(III)-porphyrin-GNR (4-9a)



Für die Reaktion wurde das Terbium(III)-porphyrin (**4-7a**) als Ln(III)-Porphyrin verwendet. UV-vis (THF) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$: 573 (GNR), 445 (Soret), 662 (Q-Bande). FT-IR (Pulver, cm^{-1}): 2920, 2852, 1723, 1671, 1602, 1566, 1536, 1465, 1454, 1347, 1260, 858, 799, 754, 719, 698, 657, 615, 580, 521. Raman (Pulver, cm^{-1}): 1325, 1606, 2650, 2931, 3204.

6. Experimentaltteil

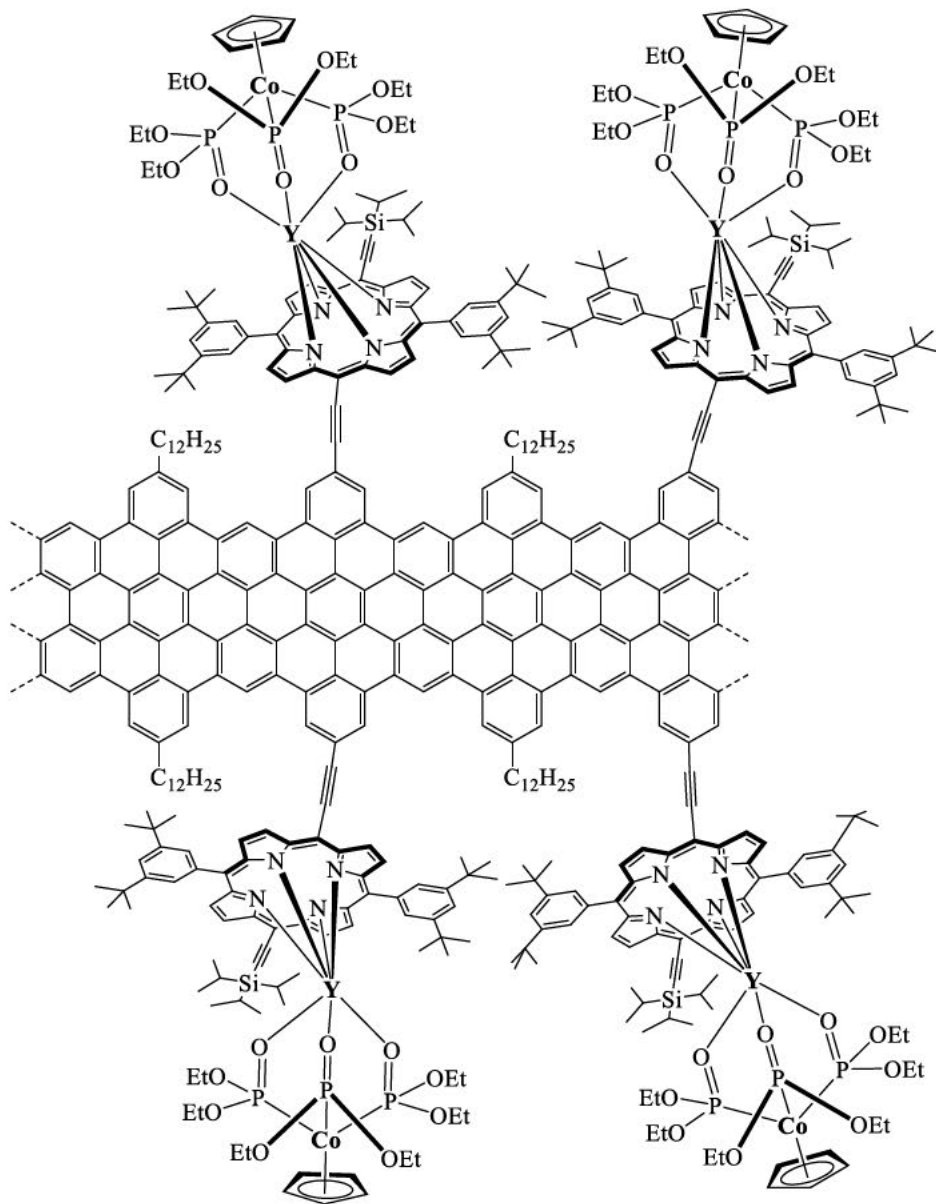
Gadolinium(III)-porphyrin-GNR (4-9b)



Für die Reaktion wurde das Gadolinium(III)-porphyrin (**4-7b**) als Ln(III)-Porphyrin verwendet. UV-vis (THF) λ_{max} /nm: 560 (GNR), 445 (Soret), 662 (Q-Bande). Raman (Pulver, cm^{-1}): 1324, 1604, 2650, 2931, 3204.

6. Experimentaltteil

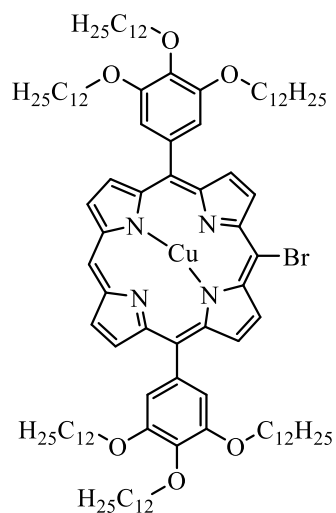
Yttrium(III)-porphyrin-GNR (4-9c)



Für die Reaktion wurde das Yttrium(III)-porphyrin (4-7c) als Ln(III)-Porphyrin verwendet. UV-vis (THF) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$: 570 (GNR), 445 (Soret), 662 (Q-Bande) FT-IR (Pulver, cm^{-1}): 2917, 2848, 1714, 1660, 1598, 1499, 1376, 1347, 1259, 1087, 1080, 1015, 924, 865, 807, 795, 754, 719, 700, 665, 584, 524. Raman (Pulver, cm^{-1}): 1324, 1604, 2649, 2927, 3204.

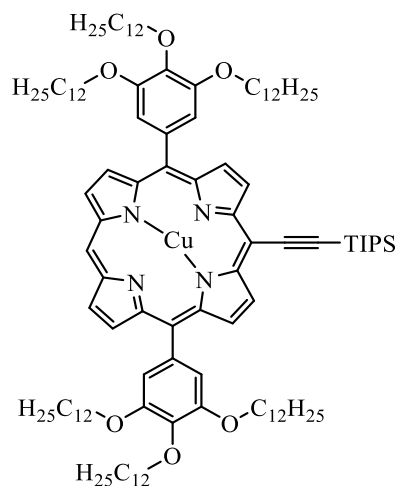
6. Experimentalteil

Cu(II)5-brom-10,20-bis(3,4,5-tris(dodecyloxy)phenyl)porphyrin (4-14) ¹⁹⁹



6. Experimentalteil

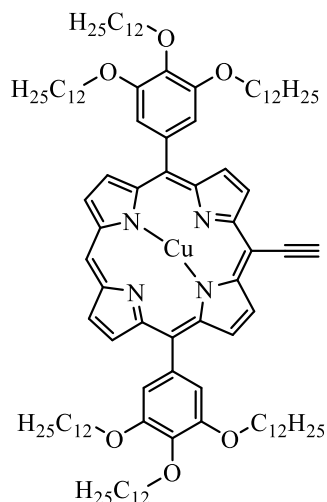
Cu(II)5-tri(isopropylsilylethynyl)-10,20-bis(3,4,5-tris(dodecyloxy)-phenyl)porphyrin (4-15)



Das Porphyrin (**4-14**) (243 mg, 0,142 mmol) wurde in trockenem THF (6 mL) und Triethylamin (3 mL) gelöst und mit Stickstoff für 30 Minuten entgast. Danach wurden Pd(PPh)₂Cl₂ (4,0 mg, 0,006 mmol), CuI (1 mg, 0,006 mmol), und Triisopropylsilylethin (0,093 mL, 78 mg, 0,43 mmol) zugegeben und die Reaktion wurde bei 80°C für 24 Stunden gerührt. Es wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und die Lösungsmittel destillativ am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wurde nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: 50% Dichlormethan in Petrolether) in Form eines roten Öls erhalten (243 mg, 94%). HRMS (MALDI-TOF, positiv) *m/z* calc. für C₁₁₅H₁₈₄CuN₄O₆Si 1808,3281; gefunden: 1808,3467 [M]⁺.

6. Experimentaltteil

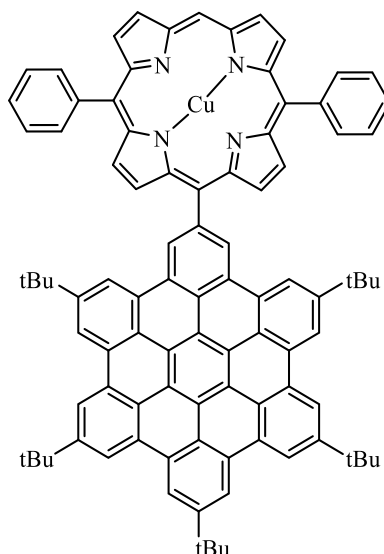
Cu(II)5-ethinyl-10,20-bis(3,4,5-tris(dodecyloxy)-phenyl)porphyrin(4-16)



Zu einer Lösung des Porphyrins (**4-15**) (243 mg, 0,134 mmol) in Dichlormethan (4 mL) wurde bei Raumtemperatur unter konstantem Rühren, Tetra-*n*-butylammoniumfluorid (0,13 mL, 35 mg, 0,13 mmol) zugetropft. Die Reaktion wurde nach 10 Minuten durch Zugabe von Wasser abgebrochen und das Produkt mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: 33% Dichlormethan in Hexan), sodass ein rotes Öl in reiner Form erhalten wurde (209 mg, 87%). HRMS (MALDI-TOF, positiv) *m/z* calc. für C₁₉H₂₀Br₂O₅ 1652,1947; gefunden 1652,1986 [M]⁺.

6. Experimentaltteil

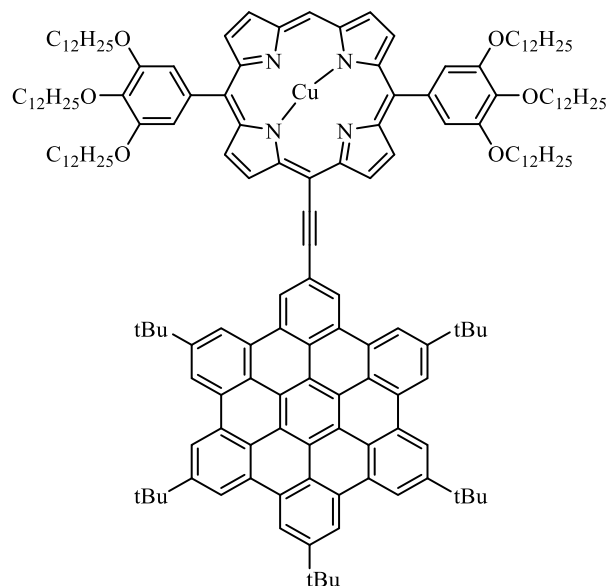
Cu(II)10-[5,15-bis(phenyl)porphyrinyl]-hexa-*peri*-hexabenzocoronen (4-17a)



2-Iod-5,8,11,14,17-penta-*tert*-butylhexa-*peri*-hexabenzocoronen (**4-6**) (8 mg, 9 μmol , 1 eq), Porphyrin (**4-11**) (11,2 mg, 17,2 μmol , 2,1 eq), Cs_2CO_3 (8,4 mg, 26 μmol , 3 eq) und $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (2,0 mg, 1,7 μmol , 0,2 eq) wurden in einer zuvor entgasten Mischung aus trockenem Toluol (1 mL) und DMF (0,5 mL) gelöst. Das Gemisch wurde bei 80°C 19 Stunden gerührt. Die Reaktion wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: 25 % Dichlormethan in Hexan). Das Produkt wurde in Form eines roten Feststoffs erhalten (6 mg, 53 %). HRMS (MALDI-TOF, positiv) m/z calc. für $\text{C}_{94}\text{H}_{76}\text{CuN}_4$ 1323,5366, gefunden 1323,5314 $[\text{M}]^+$. ESR (298 K, $\sim 10^{-5}$ M in Toluol): vier Linien, $g_x \approx g_y = 2,05$, $g_z = 2,19$, $A_{\text{Cu}} = 0,0019, 0,0203 \text{ cm}^{-1}$, $A_{\text{N}} = 0,00145, 0,0017 \text{ cm}^{-1}$.

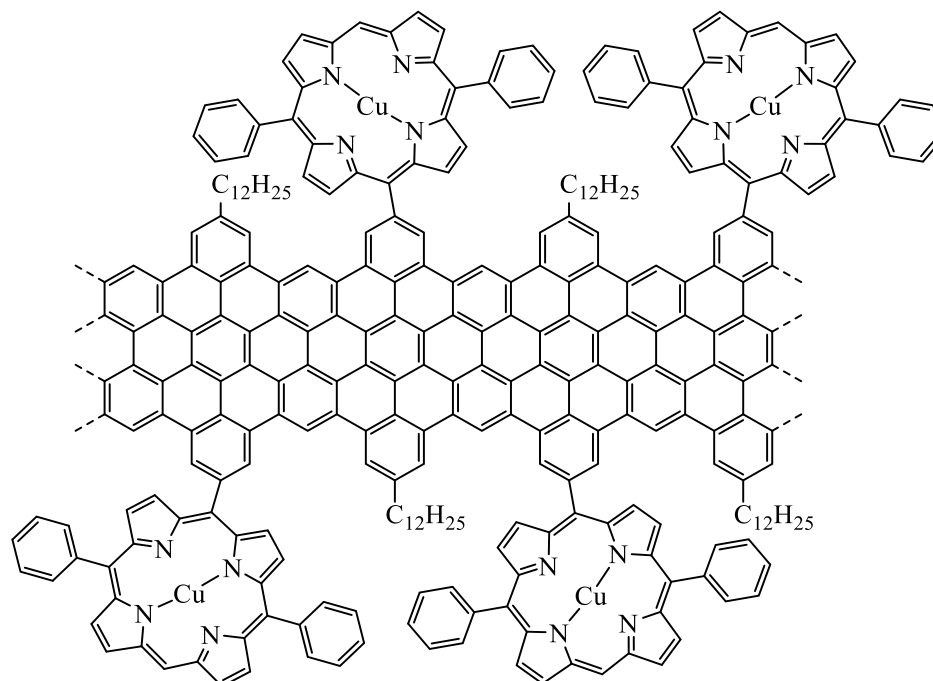
6. Experimentalteil

Cu(II)10-[5,15-bis{3,4,5-tris(dodecyloxy)phenyl}porphyrinyl]ethinyl-hexa-*peri*-hexabenzocoronen (4-17b)



2-Iod-5,8,11,14,17-penta-*tert*-butylhexa-*peri*-hexabenzocoronen (**4-6**) (20 mg, 0,02 mmol, 1 eq), Porphyrin **4-16** (77 mg, 0,046 mmol), CuI (1,2 mg, 0,0011 mmol) und Pd(PPh₃)₄ (0,41 mg, 0,0022 mmol) wurde in einem entgasten Lösungsmittelgemisch aus THF (2 mL) und Triethylamin (1 mL) gelöst. Die Reaktionsmischung wurde für 10 Stunden bei 60°C gerührt.

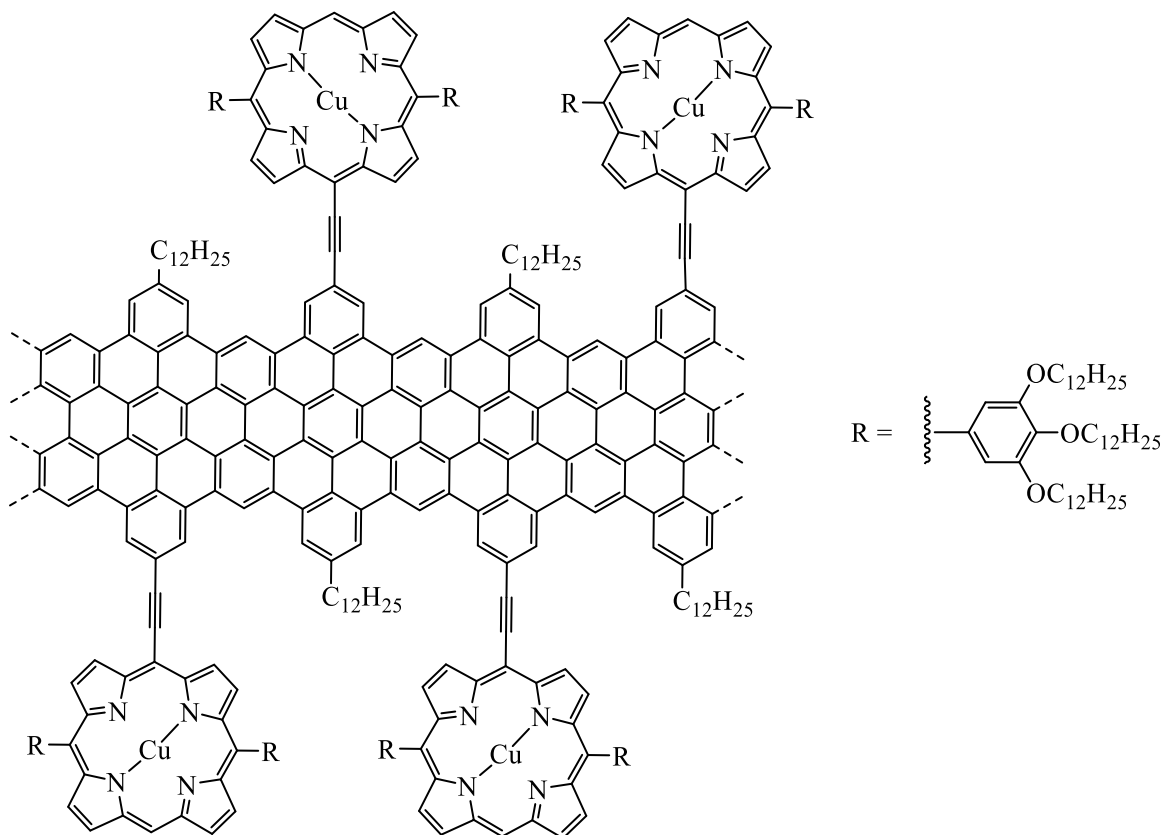
Anschließend wurden die Lösungsmittel destillativ am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt mittels präparativer Dünnschichtchromatographie aufgereinigt (Eluent: 50 % Dichlormethane in Hexan). Das Produkt konnte als grüner viskoser Feststoff isoliert werden (26 mg, 48%): HRMS (MALDI-TOF, positiv) m/z calc. für C₁₆₈H₂₂₀CuN₄O₆ 2452,6329, gefunden 2452,6370 [M]⁺.

Cu(II)10-[5,15-bis(phenyl)porphyrinyl]-GNR (4-18a)

Zu einer Suspension von I-GNR (**4-5**) (2,5 mg) und Cu(II)-Porphyrin-BPin (**4-11**) (7,4 mg, 0,11 mmol, 5 eq pro Iod) in Toluol (0,05 mL) wurde eine wässrige Lösung K_2CO_3 (39 mg, 75 eq) und Ethanol (0,08 mL) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde mit Argon entgast und $Pd(PPh_3)_4$ (0,44 mg, 10 Mol-%) wurden zusammen mit SPhos (0,15 mg, 10 mol%) unter Argongegenstrom zugegeben. Das Gemisch wurde dann für 48 Stunden bei 100°C gerührt. Nachdem die Reaktion auf Raumtemperatur abgekühlt wurde, konnte die Suspension filtriert werden (PTFE, Porengröße: 200 nm), um das Rohmaterial zu isolieren. Das Filtrat wurde dann wiederholt in THF (10 mL) suspendiert und mit Ultraschall für 15 Minuten behandelt. Nach dem Abfiltrieren wurde nochmals mit THF gewaschen. Dieser Prozess wurde mehrmals wiederholt, bis das Filtrat farblos erschien und keine UV-aktive Substanz mittels Dünnschichtchromatographie mehr detektiert werden konnte. Nach der dritten Wiederholung wurde das GNR als schwarzer Feststoff erhalten (3 mg). Es ist darauf hinzuweisen, dass das Produkt freies Cu-Porphyrin-BPin (**4-11**) enthalten kann, welches in möglichen GNR-Aggregaten eingeschlossen worden sein könnte, und während des gründlichen Waschvorgangs nicht entfernt werden konnte. FT-IR (Pulver, cm^{-1}): 2921, 2851, 1726, 1683, 1603, 1565, 1456, 1442, 1348, 1207, 1152, 1114, 1066, 1005, 867, 850, 819, 795, 780, 751, 720, 700, 586, 546, 502. UV-vis (THF), λ_{max}/nm : 580, 417 (Soret-Bande); Raman (Pulver, cm^{-1}): 1326, 1606, 2676, 2870, 2938, 3213. ESR (3 K, Pulver, Q-Band): $g_z=2,185$, $g_x \approx g_y=2,045$, sowie $g_{edge} 2,002$, $A_z=600$ MHz und $A_x=A_y=85$ MHz.

6. Experimententeil

Cu(II)10-[5,15-bis{3,4,5-tris(dodecyloxy)phenyl}porphyrinyl]ethynyl-GNR (4-18b)

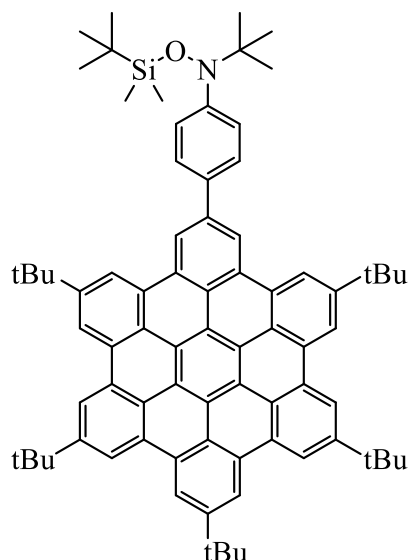


I-GNR (**4-5**) (9,6 mg), Porphyrin (**4-16**) (84 mg, 0,051 mmol), CuI (0,28 mg, 0,0015 mmol, 10 mol%) und Pd(PPh₃)₄ (1,7 mg, 0,0015 mmol) wurden in Toluol (2 mL) und Triethylamin (1 mL) suspendiert. Die Mischung wurde dann für 24 Stunden bei 110°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Suspension unter Verwendung eines Membranfilters (PTFE, 200 nm Porengröße) abfiltriert und gründlich mit THF gewaschen. Das Filtrat wurde dann erneut in THF (10 mL) suspendiert und im Ultraschallbad für 15 Minuten behandelt. Die Präzipitate wurden abfiltriert und anschließend erneut mit THF gewaschen. Dieser Prozess wurde mehrmals wiederholt, bis das Filtrat farblos erschien und keine UV-aktive Substanz mittels Dünnschichtchromatographie mehr detektiert werden konnte. Nach der dritten Wiederholung wurde das GNR als schwarzer Feststoff erhalten (9 mg). FT-IR (Pulver, cm⁻¹): 2921, 2849, 1717, 1609, 1570, 1493, 1463, 1455, 1435, 1417, 1376, 1338, 1232, 1211, 1182, 1105, 1063, 1001, 947, 865, 852, 821, 794, 783, 759, 751, 717, 697, 666, 657. UV-vis (THF), λ_{max}/nm: 556 nm, 428 nm; Raman (Pulver, cm⁻¹): 1323, 1604, 2657, 2874, 2929, 3202.

6. Experimentaltteil

6.3.7 Synthese von HBC-NO (**4-22**) und HBC-PhO (**4-25**)

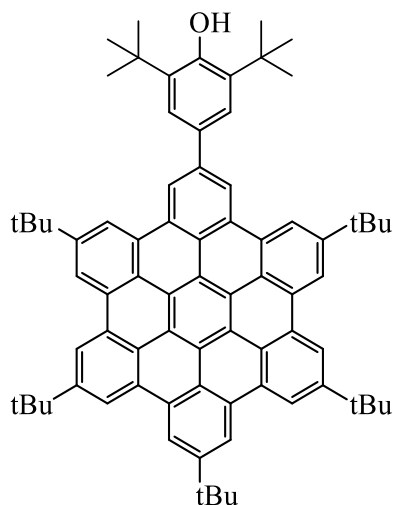
HBC-SiNO (**4-20**)



2-Iod-5,8,11,14,17-penta-*tert*-butylhexa-*peri*-hexabenzocoronon (**4-6**) (70 mg, 0,075 mmol, 1 eq) und *N*-(*tert*-butyl)-*O*-(*tert*-butyldimethylsilyl)-*N*-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)hydroxylamin (**4-19**) (61 mg, 0,151 mmol, 2 eq) wurden zusammen mit K_2CO_3 (42 mg, 0,301 mmol, 4 eq), $Pd(PPh_3)_4$ (4,4 mg, 0,0038 mmol, 5 mol-%) und SPhos (1,5 mg, 0,0038 mmol, 5 mol-%) in einem Lösungsmittelgemisch aus Toluol (5,5 mL), Ethanol (0,8 mL) und Wasser (0,8 mL) für 16 Stunden bei 85°C gerührt. Nach dem Abkühlen der Reaktion auf Raumtemperatur wurde mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels via Rotationsverdampfer wurde der feste Rückstand säulenchromatographisch (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: 25% Dichlormethan in Hexan) aufgereinigt, und das Produkt in Form eines orangenen Feststoffs gewonnen (44 mg, 54%): 1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ = 9,19 (s, 2H), 9,12 (s, 4H), 9,07 – 8,94 (m, 6H), 8,11 (d, J = 8,2 Hz, 2H), 7,70 (d, J = 8,0 Hz, 2H), 1,88 (s, 9H), 1,86 (s, 18H), 1,81 (s, 18H), 1,44 (s, 24H). HRMS (MALDI-TOF, positiv) m/z calc. für $C_{78}H_{85}NOSi$ 1079,6400; gefunden 1079,6569 $[M]^+$.

6. Experimentaltteil

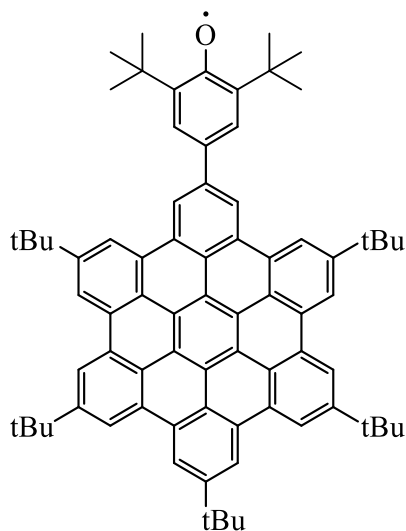
HBC-PhOH (4-24)



2-Iod-5,8,11,14,17-penta-*tert*-butylhexa-*peri*-hexabenzocoronene (**4-6**) (80 mg, 0,086 mmol, 1 eq) und 2,6-Di-*tert*-butyl-4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenol (**4-23**) (57 mg, 0,172 mmol, 2 eq) wurden zusammen mit K_2CO_3 (47,6 mg, 0,344 mmol, 4 eq), $Pd(PPh_3)_4$ (5 mg, 0,004 mmol, 5 mol-%) und SPhos (1,8 mg, 0,0043 mmol, 5 mol-%) in einem Lösungsmittelgemisch aus Toluol (6 mL), Ethanol (1 mL) und Wasser (1 mL) für 16 Stunden bei 85°C gerührt. Nach dem Abkühlen der Reaktion auf Raumtemperatur wurden mit Dichlormethan extrahiert, die organischen Phasen vereinigt und dann über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde der feste Rückstand säulenchromatographisch (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: 25% Dichlormethan in Hexan) aufgereinigt und das Produkt konnte in Form eines orangenen Feststoffs gewonnen werden (52 mg, 60%): 1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ = 9,48 (s, 2H), 9,45 (s, 2H), 9,40 (s, 8H), 7,99 (s, 2H), 5,55 (s, 1H), 1,94 – 1,79 (m, 45H), 1,71 (s, 9H), 1,56 (s, 9H). HRMS (MALDI-TOF, positiv): m/z calc. für $C_{76}H_{78}O$ 1006,6053; gefunden 1006,6666 $[M]^+$.

6. Experimentaltteil

HBC-PhO-Radikal (4-25)

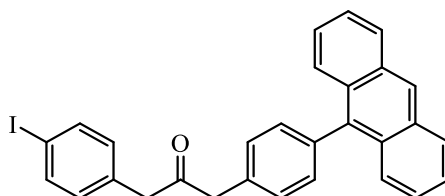


HBC-PhOH (**4-24**) (7,3 mg, 0,0073 mmol, 1 eq) wurde in einem Lösungsmittelgemisch aus DCM (4 mL) und Acetonitril (0,6 mL) gelöst. Unter Argonstrom wurde Ag₂O (336 mg, 1,45 mmol, 200 eq) zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur 3 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Vakuum entfernt, und der getrocknete Rückstand säulenchromatographisch (Stationäre Phase: Aluminiumoxid, Eluent: 33% Dichlormethan in Hexan) aufgereinigt. Das Produkt wurde in Form eines roten Feststoffs isoliert (1,1 mg, 15%): ESR (298 K, $\sim 10^{-5}$ M in Toluol): eine Linie, $g_{\text{iso}} = 2,004$, $a_{\text{H}} = 2,5$ G.

6. Experimentaltteil

6.3.8 Synthese des GNRs mit Anthryl-basierender *N*-Octadecylmaleimid-Funktionalisierung und dessen Vorstufen

1-(4-(Anthracen-9-yl)phenyl)-3-(4-iodphenyl)propan-2-on (5-3)

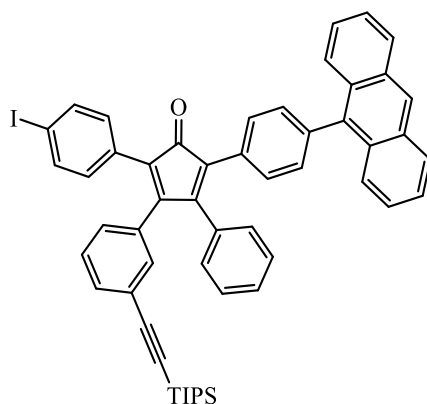


1,3-Bis(4-iodphenyl)propan-2-on (**3-10**) (2,5 g, 5,4 mmol, 1 eq), Anthracen-9-yl-boronsäure (1,2 g, 5,4 mmol, 1 eq) und Pd(PPh₃)₄ (125 mg, 0,108 mmol, 0,02 eq) wurden in THF (50 mL) gelöst und eine wässrige Lösung aus K₂CO₃ (10 mL, 3,0 g, 21,6 mmol, 4 eq) wurde hinzugefügt. Die Mischung wurde über Nacht bei 60°C gerührt.

Anschließend wurde die Reaktion abgekühlt und die organischen Bestandteile mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, die Lösungsmittel destillativ am Rotationsverdampfer entfernt, und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: 33% Dichlormethan in Hexan) aufgereinigt. Das gewünschte Produkt konnte als gelblicher Feststoff isoliert werden (1,3 g, 47%). ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8,52 (s, 1H); 8,07 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H); 7,73 – 7,62 (m, 4H); 7,51 – 7,44 (m, 2H); 7,41 – 7,33 (m, 6H); 7,00 (d, *J* = 8,2 Hz, 1H); 3,93 (s, 2H); 3,84 (s, 2H). ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ = 205,10; 138,07; 137,84; 136,93; 134,44; 133,72, 132,11; 132,01; 131,80; 130,57; 130,04; 128,71; 127,01; 126,96; 125,83; 125,54; 92,68; 49,66; 48,88. HRMS (MALDI-TOF, positiv) *m/z* calc. für C₂₉H₂₁IO 512,0637; gefunden 512,0644 [M]⁺.

6. Experimentaltteil

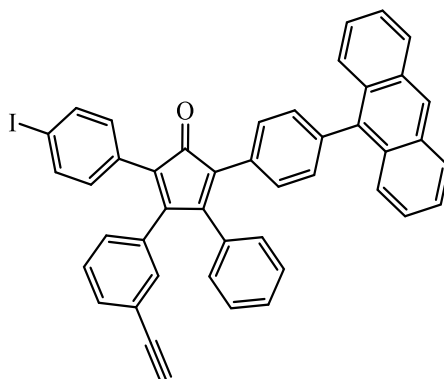
2-(4-(Anthracen-9-yl)phenyl)-5-(4-iodphenyl)-3-phenyl-4-(3-((triisopropylsilyl)ethynyl)-phenyl)cyclo-penta-2,4-dien-1-on (5-4)



1-(4-(Anthracen-9-yl)phenyl)-3-(4-iodphenyl)propan-2-on (**5-3**) (330 mg, 0,65 mmol) und 3-((Triisopropylsilyl)ethynyl)benzil (**2-11**) (258 mg, 0,661 mmol) wurden in *tert*-Butanol (30 mL) gelöst und auf 65°C erhitzt. Anschließend wurde Tetrabutylammoniumhydroxid (40% in Methanol, 170 mg, 0,19 mL, 0,26 mmol) zugetropft, und die Reaktion für 1 Stunde bei 95°C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, anschließend mit einer wässrigen HCl-Lösung (2M, 0,13 mL) neutralisiert und mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden dann zwei Mal mit Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Produkt wurde säulenchromatographisch (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: 10% Dichlormethan in Hexan) aufgereinigt, und konnte in Form eines viskosen, violetten Öls erhalten werden (445 g, 79%): ¹H NMR (700 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8,51 (s, 1H), 8,06 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H), 7,73 – 7,59 (m, 4H), 7,53 – 7,44 (m, 4H), 7,42 – 7,16 (m, 9H), 7,14 – 6,95 (m, 6H), 1,13 – 1,05 (m, 21H). ¹³C NMR (176 MHz, CD₂Cl₂) δ = 200,28; 200,25; 156,00; 155,34; 154,68; 154,21; 138,63; 138,47; 137,74; 137,65; 136,97; 136,93; 133,63; 133,45; 133,37; 133,34; 133,31; 133,19; 132,29; 132,20; 131,79; 131,51; 131,39; 130,85; 130,68; 130,48; 130,43; 130,22; 129,79; 129,71; 129,62; 129,51; 129,34; 129,29; 128,70; 128,66; 128,61; 127,05; 126,07; 125,88; 125,84; 125,76; 125,55; 125,30; 124,82; 123,82; 106,70; 106,64; 94,14; 93,94; 92,03; 91,81; 18,82; 11,69. HRMS (MALDI-TOF, positiv) *m/z* calc. für C₅₄H₄₇IOSi 866,2441; gefunden: 866,2463 [M]⁺.

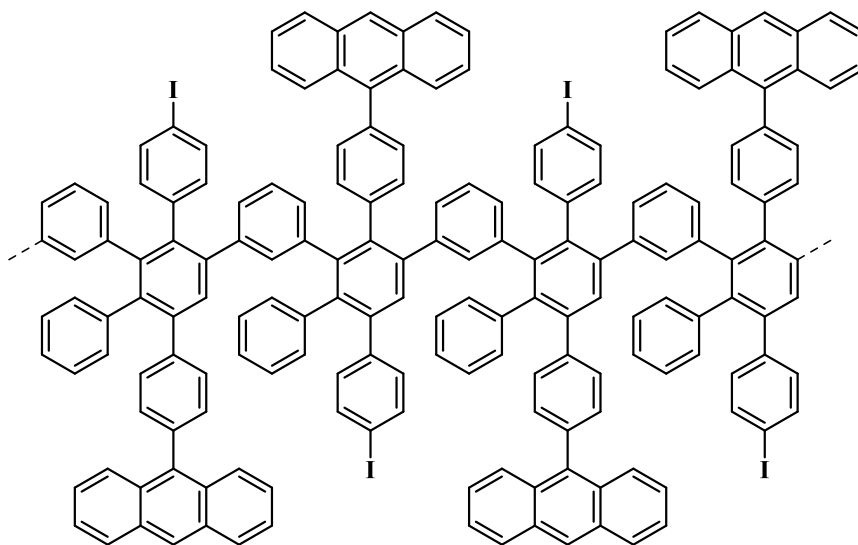
6. Experimentaltteil

2-(4-(Anthracen-9-yl)phenyl)-4-(3-ethinylphenyl)-5-(4-iodphenyl)-3-phenylcyclopenta-2,4-dien-1-on (5-5)



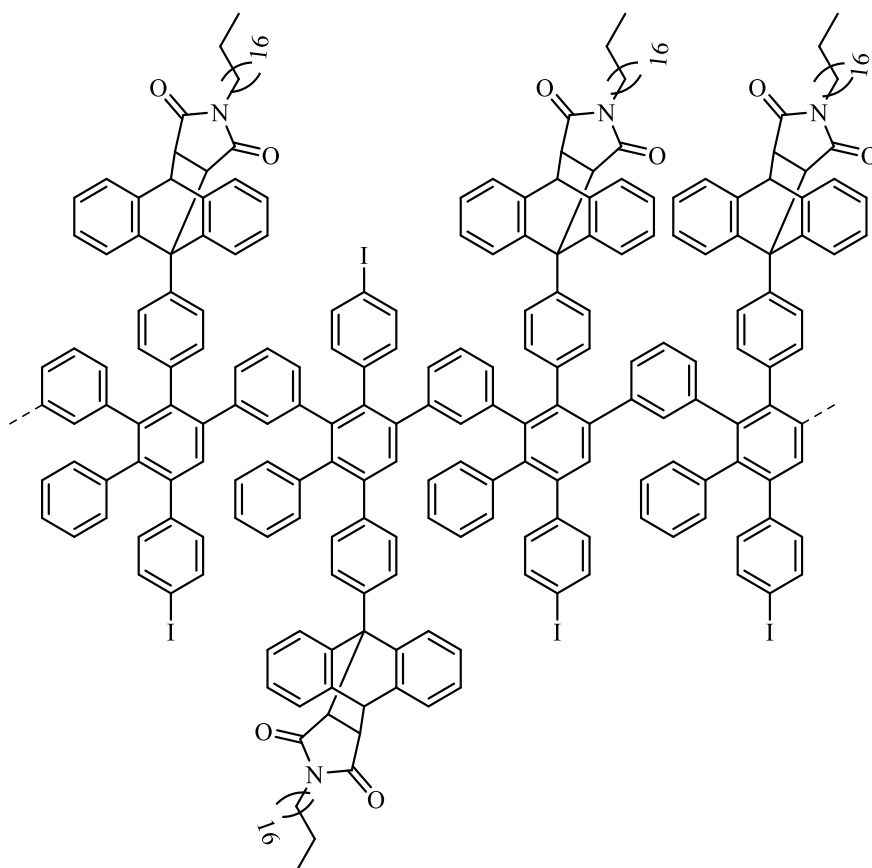
Tetra-*n*-butylammonium fluorid (1M, 110 mg, 0,42 mL, 0,42 mmol, 1,01 eq) wurde zu einer Lösung aus 2-(4-(Anthracen-9-yl)phenyl)-5-(4-iodphenyl)-3-phenyl-4-(3-((triisopropylsilyl)-ethinyl)phenyl)-cyclopenta-2,4-dien-1-on (**5-4**) (345 mg, 0,401 mmol, 1,0 eq) in Dichlormethan (15 mL) getropft. Nach 20 Minuten wurde die Reaktion mit Wasser versetzt und mit Dichlormethan extrahiert. Anschließend wurde über MgSO₄ getrocknet, das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt, und der Rückstand säulenchromatographisch (Eluent: 25% Dichlormethan in Hexan) aufgereinigt. Das Produkt konnte in Form eines violetten, zähflüssigen Feststoffs erhalten werden (190 mg, 67%): ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8,51 (s, 1H), 8,06 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H), 7,69 – 7,62(m, 4H), 7,49 – 7,22 (m, 13H), 7,13 – 6,99 (m, 6H), 3,11 (s, 1H). ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ = 200,16; 200,08; 155,52; 155,57; 154,58; 154,14; 138,63; 138,43; 137,70; 137,26; 136,90; 136,85; 133,77; 133,68; 133,34; 133,09; 133,0; 132,75; 132,70; 132,60; 132,25; 132,22; 131,72; 131,45; 131,37; 131,37; 130,74; 130,42; 130,39; 130,32; 130,25; 130,13; 130,0; 129,70; 129,50; 129,31; 129,23; 128,78; 128,64; 128,60; 128,57; 127,01; 126,99; 126,97; 126,96; 126,53; 125,84; 125,81; 125,65; 125,67; 125,53; 125,32; 124,85; 122,53; 122,45; 94,18; 93,97; 83,11; 83,01; 78,19; 77,94. HRMS (MALDI-TOF, positiv) *m/z* calc. für C₄₅H₂₇IO 710,1113; gefunden: 710,1107 [M]⁺.

Anthracen-Polyphenylen (PP-A, 5-6)



In einem Schlenkrohr wurden 2-(4-(Anthracen-9-yl)phenyl)-4-(3-ethynylphenyl)-5-(4-iodphenyl)-3-phenylcyclopenta-2,4-dien-1-on (**5-5**) (334 mg, 0,47 mmol, 10^{-6} mM) in Diphenylether (1 mL) gelöst und die Lösung wurde mit Argon entgast. Die Reaktionsmischung wurde auf 250°C erhitzt, und für 36 Stunden gerührt. Zur Aufreinigung wurde der gelbliche Rückstand in wenig THF gelöst und in Methanol ausgefällt. Der Rückstand wurde mit ausreichend Methanol gewaschen, dann erneut in THF gelöst, und wiederum in Methanol gefällt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Methanol gewaschen und mittels Soxhlet-Extraktion (Methanol, Aceton, Ethylacetat, THF) aufgereinigt. Die niedrigmolekularen Oligomere konnten dadurch allerdings nicht vollständig abgetrennt werden, daher wurde das Gemisch ohne weitere Aufreinigung im nächsten Schritt eingesetzt (255 mg, 79 %).

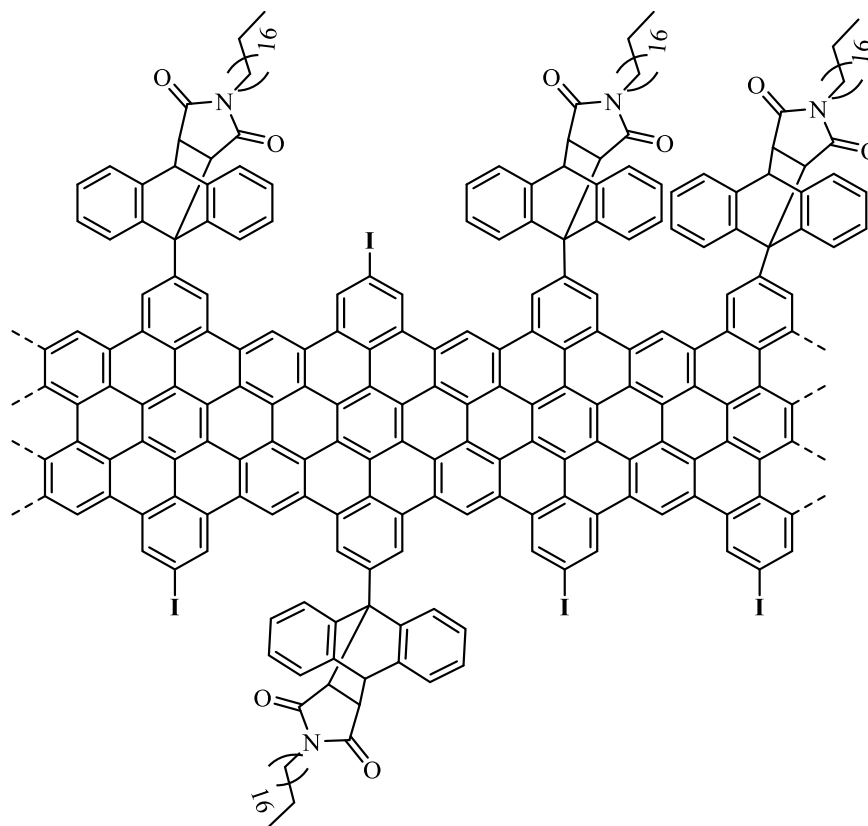
AOM-Polyphenylen (5-8)



Das Polyphenylen (**5-6**) (100 mg, 0,147 mmol, 1 eq) und *N*-Octadecylmaleimid (**5-7**) (512 mg, 1,46 mmol, 10 eq) wurden in wasserfreien und sauerstofffreien *o*-Xylol (9 mL) gelöst und für 36 Stunden bei 150°C gerührt. Zur Aufreinigung wurde die Reaktionsmischung abgekühlt und in Methanol (100 mL) gegeben. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Methanol gewaschen und mittels Soxhlet-Extraktion (Methanol, Aceton, THF) aufgereinigt. Das Polymer wurde in Form eines rot glänzenden Feststoffs isoliert (103 mg, 92 %). GPC (THF) THF-Fraktion: $M_w = 125\ 000 - 278\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_n = 54\ 200 - 92\ 200\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, PDI = 2,3 – 3,0.

6. Experimentaltteil

AOM-GNR (5-9)

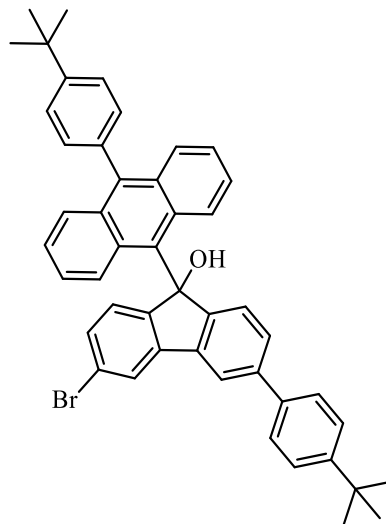


Das Polymer (**5-8**) (66 mg, 0,066 mmol, 1 eq) wurde in unstabilisiertem Dichlormethan (280 mL) gelöst. Dann wurde eine Suspension aus Eisen(III)-chlorid (894 mg, 5,51 mmol, 84 eq) in Nitromethan (2 mL) zugegeben, und die Mischung bei Raumtemperatur 72 Stunden gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit der Zugabe von Methanol beendet und die Präzipitate wurden mit einem Membranfilter (PTFE, 200 nm) abfiltriert. Es wurde mit Methanol und THF gewaschen. Zur Aufreinigung wurde der Feststoff erneut in THF im Ultraschallbad behandelt, in Methanol gefällt und abfiltriert. Dieser Vorgang wurde mehrmals wiederholt woraufhin das Produkt in Form eines dunkelvioletten Feststoffes mit metallischem Glanz gewonnen wurde (60 mg, 92 %): UV-vis (THF), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$: 542 (GNR) ; FT-IR (Pulver, cm^{-1}): 2921, 2914, 2846, 2221, 2210, 2204, 2199, 2191, 2187, 2176, 2171, 2160, 2153, 2146, 2136, 2127, 2110, 2095, 2075, 2066, 2058, 2044, 2032, 2026, 2016, 2005, 1997, 1998, 1981, 1978, 1972, 1962, 1695, 1652, 1559, 1458, 1396, 1343, 1134, 852, 817, 763, 749, 717, 644, 620, 558; Raman (Pulver, cm^{-1}): 1327, 1604, 2672, 2927, 3210.

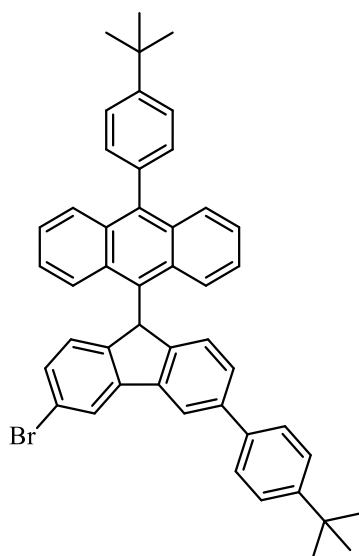
6. Experimententeil

6.3.9 Synthese von Fluorenyl-GNR (**5-20**) und -HBC (**5-18**)

3-Brom-6-(4-(*tert*-butyl)phenyl)-9-(10-(4-(*tert*-butyl)phenyl)anthracen-9-yl)-9H-fluoren-9-ol (5-14**)**



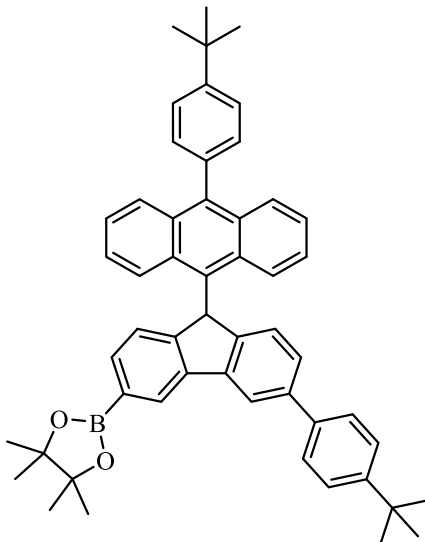
In einem ausgeheizten Schlenkrohr wurde eine Lösung aus 9-Brom-10-(4-(*tert*-butyl)phenyl)anthracen (**5-13**) (250 mg, 0,64 mmol, 1 eq) in THF (11 mL) auf -78°C gekühlt und *n*-BuLi (1,6 M in *n*-Hexan, 41,5 mg, 0,405 mL, 0,649 mmol, 1,01 eq) wurde langsam zugetropft. Die Reaktion wurde bei -78°C 1 Stunde gerührt und eine Lösung aus 3-Brom-6-(4-(*tert*-butyl)phenyl)-9H-fluoren-9-on (**5-12**) (188 mg, 0,482 mmol, 0,75 eq) in THF (3 mL) wurde hinzugefügt. Dann wurde die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Zum Beenden der Reaktion wurde mit Wasser neutralisiert, mit Dichlormethan extrahiert, und dann mit wässriger NaCl-Lösung gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden anschließend über Na_2SO_4 getrocknet und *in vacuo* entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: 33 % Dichlormethan in Hexan) wurde das gewünschte Produkt in Form eines gelben Feststoffs erhalten (284 mg, 84%): ^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ = 9,76 (d, J = 9,2 Hz, 1H), 8,12 – 8,07 (m, 2H), 7,68 – 7,46 (m, 10H), 7,44 – 7,30 (m, 5H), 7,21 (d, J = 8,0 Hz, 1H), 7,11 – 7,01 (m, 2H), 6,86 – 6,76 (m, 1H), 2,85 (s, 1H), 1,47 (s, 9H), 1,38 (s, 9H). ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ = 151,17; 142,79; 131,87; 128,90; 128,63; 128,26; 127,99; 127,12; 126,32; 125,99; 125,83; 125,37; 124,82; 124,74; 124,55; 124,34; 121,60; 120,23; 84,69, 54,56; 54,40; 54,20; 54,04; 53,84; 53,68; 53,48; 53,12; 35,31; 31,71; 31,49. HRMS (MALDI-TOF, positiv) m/z calc. für $\text{C}_{47}\text{H}_{41}\text{BrO}$ 700,2341; gefunden: 700,2337 $[\text{M}]^+$.

9-(3-Brom-6-(4-(*tert*-butyl)phenyl)-9H-fluoren-9-yl)-10-(4-(*tert*-butyl)phenyl)anthracen (5-15)

3-Brom-6-(4-(*tert*-butyl)phenyl)-9-(10-(4-(*tert*-butyl)phenyl)anthracen-9-yl)-9H-fluoren-9-ol (**5-14**) (90 mg, 0,128 mmol, 1 eq) wurde in Dichlormethan (12,5 mL) gelöst und auf 0°C gekühlt. Dann wurde aufeinanderfolgend BF₃·OEt₂ (91 mg, 0,079 mL, 0,641 mmol, 5 eq) und Et₂SiH (89,5 mg, 0,123 mL, 0,77 mmol, 6 eq) bei 0°C langsam zugetropft. Die Reaktion wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit einer gesättigten, wässrigen Na₂CO₃-Lösung neutralisiert. Es wurde mit Dichlormethan extrahiert, mit Wasser gewaschen und die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde destillativ entfernt, der Rückstand säulenchromatographisch (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: 15 % Dichlormethan in Hexan) aufgereinigt und das Produkt konnte in Form eines bläulichen Feststoffes gewonnen werden (77 mg, 88 %): ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8,75 (d, *J* = 9,1 Hz, 1H), 8,26 – 8,20 (m, 2H), 7,83 (d, *J* = 8,7 Hz, 1H), 7,72 – 7,58 (m, 5H), 7,55 – 7,31 (m, 7H), 7,19 (d, *J* = 7,9 Hz, 1H), 7,15 – 7,07 (m, 1H), 7,02 (d, *J* = 8,0 Hz, 1H), 6,91 – 6,82 (m, 1H), 6,72 (d, *J* = 9,0 Hz, 1H), 6,61 (s, 1H), 1,48 (s, 9H), 1,38 (s, 9H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 150,48; 148,44; 142,42; 140,58; 139,56; 138,65; 138,37; 136,06; 132,06; 130,97; 130,42; 129,27; 128,72; 127,95; 127,38; 127,06; 126,44; 126,17; 125,96; 125,58; 125,39; 125,11; 124,91; 124,74; 124,68; 123,87; 123,77; 121,26; 119,37; 48,72; 31,69; 31,54. HRMS (MALDI-TOF, positiv) *m/z* calc. für C₄₇H₄₁Br 684,2932; gefunden: 684,2526 [M]⁺.

6. Experimententeil

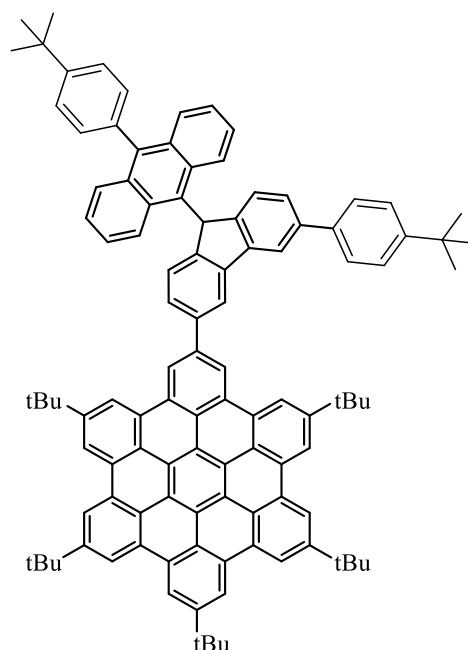
2-(6-(4-(*Tert*-butyl)phenyl)-9-(10-(4-(*tert*-butyl)phenyl)anthracen-9-yl)-9H-fluoren-3-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (5-16)



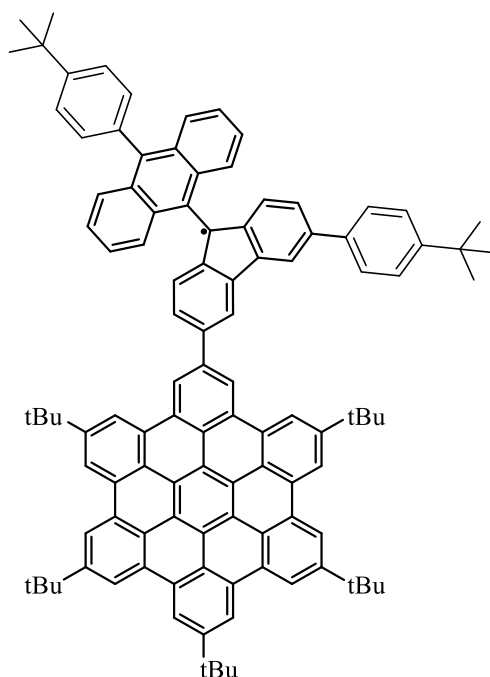
9-(3-Brom-6-(4-(*tert*-butyl)phenyl)-9H-fluoren-9-yl)-10-(4-(*tert*-butyl)phenyl)anthracen (5-15) (66 mg, 0,096 mmol, 1eq) wurde unter Schutzgasatmosphäre zusammen mit Kaliumacetat (28 mg, 0,29 mmol, 3 eq), 4,4,4',4',5,5,5',5'-Octamethyl-2,2'-bi(1,3,2-dioxaborolan) (26,9 mg, 0,106 mmol, 1,1 eq) und [1,1'-Bis(diphenylphosphin)-ferrocen]palladium(II)dichlorid (3,1 mg, 3,9 μ mol, 4 Mol-%) in einem Schlenkrohr vorgelegt und in wasserfreien Dioxan (6 mL) gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde bei 85°C über Nacht gerührt, und zur Aufarbeitung auf Wasser gegeben. Die Phasen werden mehrfach mit Dichlormethan extrahiert, die organischen Phasen dann vereinigt und mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen. Zuletzt wird über MgSO₄ getrocknet und die organischen Lösungsmittel destillativ am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt konnte dann über eine kurze Säule (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: 20% Dichlormethan in Hexan) in Form eines bläulich-violetten Feststoffs isoliert werden (52 mg, 73 %). ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8,78 (d, J = 9,1 Hz, 1H), 8,52 (s, 1H), 8,34 (s, 1H), 7,83 (d, J = 8,7 Hz, 1H), 7,73 – 7,34 (m, 12H), 7,24 – 7,05 (m, 3H), 6,89 – 6,63 (m, 3H), 1,56 – 1,51 (m, 7H), 1,51 – 1,45 (m, 7H), 1,43 – 1,35 (m, 17H). ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ = 153,36; 150,89; 150,84; 148,40; 141,15; 140,55; 140,11; 138,75; 138,62; 136,36; 134,43; 132,46; 131,54; 131,24; 131,15; 130,96; 129,51; 128,72; 128,12; 127,32; 127,14; 126,71; 126,67; 126,23; 125,88; 125,71; 125,09; 125,03; 124,88; 124,81; 124,31; 124,17; 119,55; 84,33; 49,48; 31,67; 25,17. HRMS (MALDI-TOF, positiv) m/z calc. für C₅₃H₅₃BO₂ 732,4139; gefunden: 732,4174 [M]⁺.

6. Experimentaltteil

Synthese von Fluorenyl-HBC (5-17)



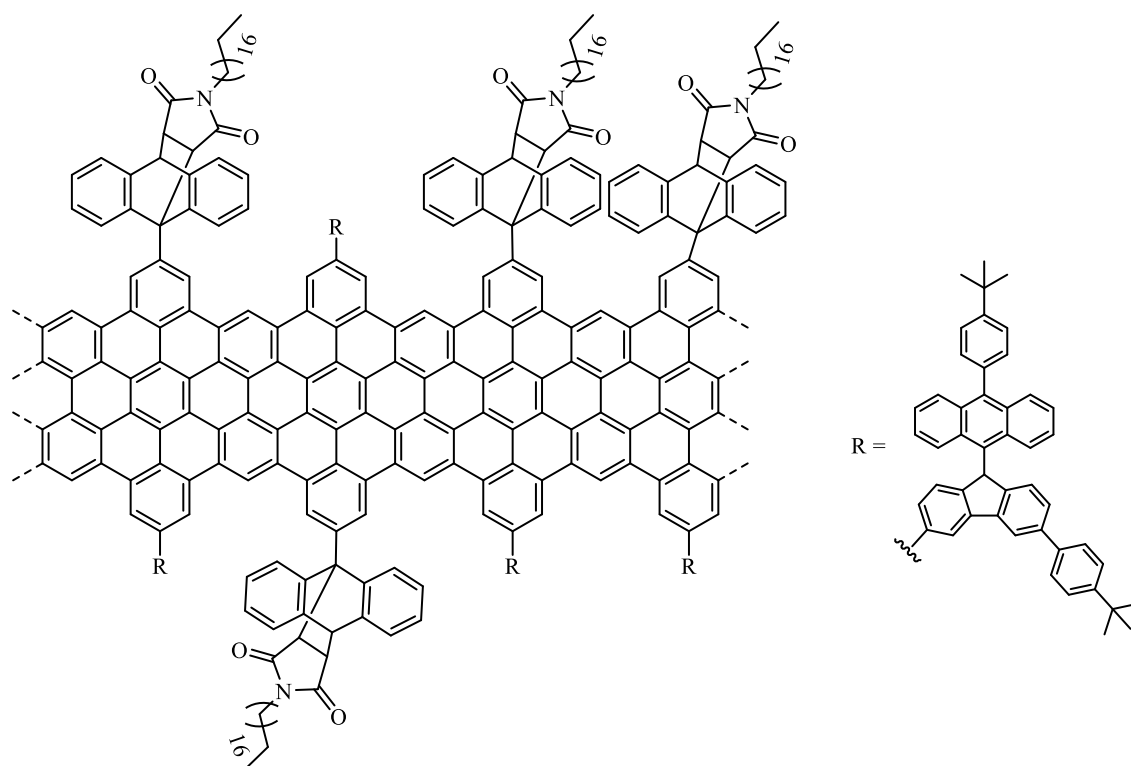
2-Iod-5,8,11,14,17-penta-*tert*-butylhexa-*peri*-hexabenzocoronon (4-6) (15 mg, 16 μmol , 1 eq), Fluorenyl-Boronsäureester (5-16) (12 mg, 16 μmol , 1,01eq), Cs_2CO_3 (8,42 mg, 25,8 μmol , 3 eq) und $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0,9 mg, 1,7 μmol , 5%) wurden in einer zuvor entgasten Mischung aus trockenem Toluol (3 mL), Wasser (0,3 mL) und Ethanol (0,3 mL) gelöst und 19 Stunden bei 80°C gerührt. Die Reaktion wurde dann auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt, sodass das Rohprodukt säulenchromatographisch (Stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: 5 % THF in Hexan) aufgereinigt werden konnte. Das Produkt wurde in Form eines gelben Feststoffs erhalten (14 mg, 61%): $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2) δ = 9,59 (s, 2H), 9,47 (s, 2H), 9,39 (d, J = 6,7 Hz, 8H), 8,83 (s, 1H), 8,55 (s, 1H), 8,02 (d, J = 7,7 Hz, 1H), 7,90 (d, J = 8,8 Hz, 1H), 7,82 – 7,40 (m, 14H), 7,31 (d, J = 7,8 Hz, 1H), 7,04 (s, 2H), 6,89 (s, 1H), 1,90 – 1,71 (m, 45H), 1,51 (s, 9H), 1,39 (s, 9H), HRMS (MALDI-TOF, positiv) m/z calc. für $\text{C}_{94}\text{H}_{76}\text{CuN}_4$ 1406,7669, gefunden 1406,7754 $[\text{M}]^+$.

Herstellung des Fluorenylradikal-HBCs (5-18)

Fluorenyl-HBC (**5-17**) (4,8 mg, 3,4 μ mol) wurde in THF (1 mL) gelöst, dann auf -78°C gekühlt und 1,6 M BuLi (0,22 mmol, 2,2 μ L, 1,01 eq) wurde langsam zugetropft. Die Reaktionslösung wurde 1 Stunde bei -78°C gerührt. Es wurde Iod (865 μ g, 3,21 μ mol, 1 eq) zugegeben und für weitere 10 Minuten gerührt und anschließend durch die Zugabe von Isopropanol beendet. Unter Stickstoff-Strom wurde der Filterkuchen abgesaugt und unter Vakuum in Stickstoffatmosphäre getrocknet. Das Rohprodukt wurde über eine kurze Aluminiumoxid-Säule gereinigt und konnte in Form eines orangenen Feststoffs gewonnen werden: HRMS (MALDI-TOF, positiv) m/z calc. für $\text{C}_{94}\text{H}_{76}\text{CuN}_4$ 1405,7590, gefunden 1405,7683 $[\text{M}]^+$. ESR (298 K, $\sim 10^{-5}$ M in Toluol): drei Linien, $g_{\text{iso}} = 2,0033$, $a_{\text{H}} = 0,25$ G, $a_{\text{H}} = 2,0$ G.

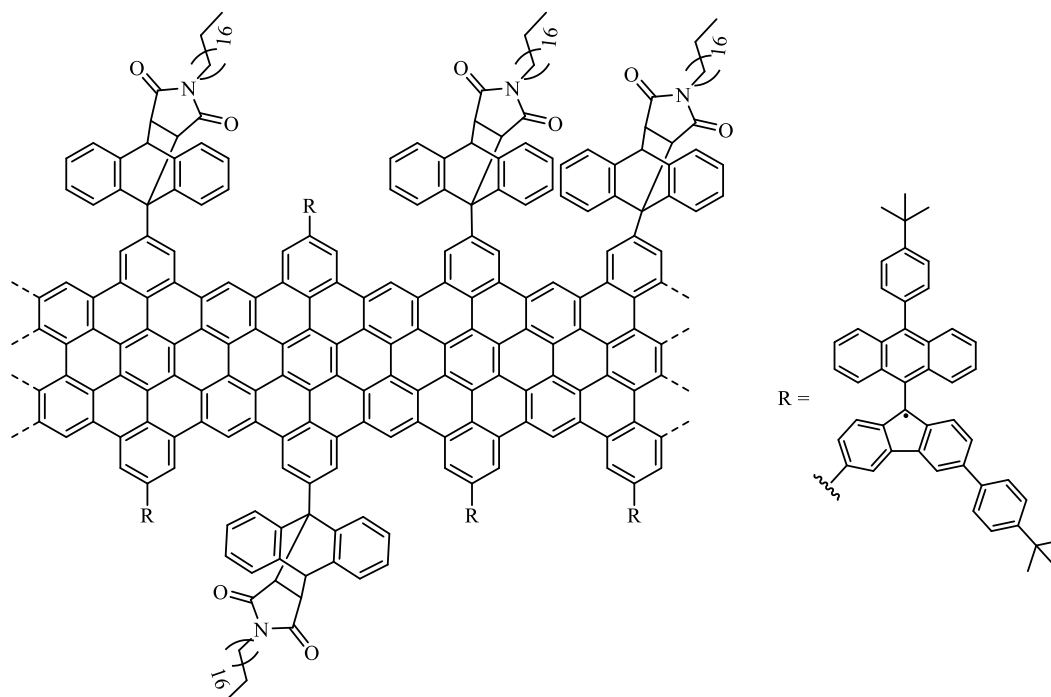
6. Experimentaltteil

Synthese von Fluorenyl-GNR (5-19)



AOM-GNR (**5-9**) (15 mg) wurde zusammen mit 2-(6-(4-(*Tert*-butyl)phenyl)-9-(10-(4-(*tert*-butyl)phenyl)anthracen-9-yl)-9H-fluoren-3-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**5-16**) (21 mg), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (2,6 mg.), SPhos (0,93 mg.) in einem Schlenkrohr vorgelegt und in Toluol (3 mL) gelöst. Es wurde weiterhin eine Lösung von K_2CO_3 in Wasser (1,4 mL) und Ethanol (0,5 mL) hinzugefügt und das Reaktionsgemisch bei 80°C 48 Stunden gerührt. Nach 12 Stunden Reaktionszeit wurde erneut Katalysator zugegeben, um eine ausreichende Katalysatoraktivität zu gewährleisten. Nach Ende der Reaktionszeit wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, Methanol zugegeben und die Reaktionsmischung filtriert. Das Präzipitat wurde mit THF gewaschen, anschließend in THF suspendiert und im Ultraschallbad 15 Minuten behandelt. Nach Zugabe von Methanol wurde der Feststoff abfiltriert und erneut mit THF gewaschen. Dieser Vorgang wurde so lange wiederholt, bis mit Hilfe von Dünnschichtchromatographie kein ungebundenes Fluorenyl mehr detektiert wurde (17 mg): UV-vis (THF), λ_{max}/nm : 540 (GNR), 350 und 420 nm (Anthracen); Raman (Pulver, cm^{-1}): 1326, 1606, 2676, 2870, 2938, 3213.

Synthese des Fluorenylradikal-GNRs (5-20)

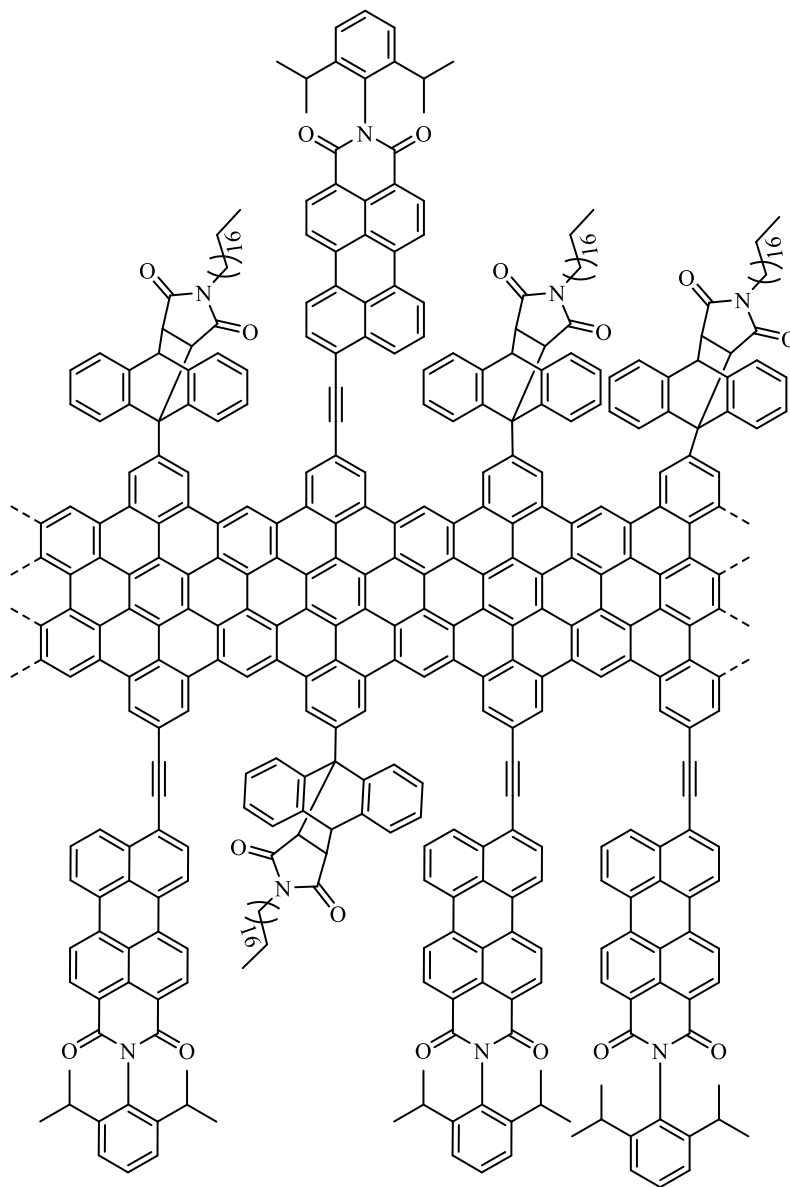


Das Fluorenyl-GNR (**5-19**) (5,7 mg, 3,88 μmol) wurde in THF (1 mL) gelöst und auf -78°C gekühlt. Es wurde 1M BuLi (1,24 mg, 19,38 μL , 5 eq) zugetropft und für eine Stunde bei -78°C gerührt. Dann erfolgte die Zugabe von 10M Iod (4,92 mg, 1,94 μL) und die Reaktion wurde durch Zugabe von Isopropanol beendet und dann langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Aufgrund der erwarteten Sensitivität gegenüber Sauerstoff wurde das Lösungsmittel vorsichtig unter Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit THF gewaschen, dann in THF suspendiert und abfiltriert. Dieser Prozess wurde lediglich zwei Mal wiederholt, um die Sauerstoffexposition des Radikals möglichst gering zu halten.

6. Experimentalteil

6.3.10 Synthese von PMI-GNR

PMI-GNR (5-22)



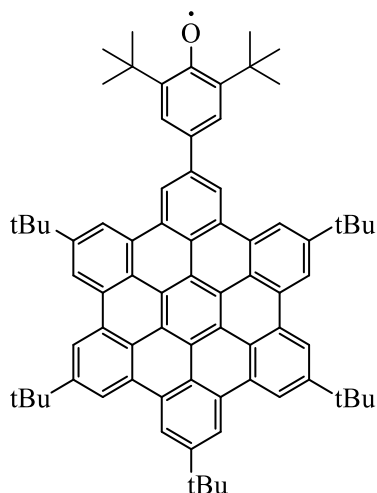
In einem Schlenkrohr wurden AOM-GNR (**5-9**) (12 mg, 12 μ mol), PMI (**5-21**) (30,5 mg, 60,3 μ mol, 5 eq), CuI (0,2 mg, 0,1 eq) und Pd(PPh₃)₄ (2,0 mg, 0,15 eq) unter Schutzgasatmosphäre in Triethylamin (1 mL) und THF (2 mL) gelöst. Die Reaktionsmischung wurde für 72 Stunden bei 80°C gerührt. Anschließend erfolgte eine Abkühlung auf Raumtemperatur, gefolgt von der Filtration des Rückstands und wiederholten Waschvorgängen mit THF. Für die weitere Aufreinigung wurde der Filtrerrückstand in THF suspendiert und für 15 Minuten im Ultraschallbad behandelt. Nach Zugabe von

6. Experimentalteil

Methanol wurde das Präzipitat erneut abfiltriert. Dieser Vorgang wurde wiederholt, bis kein PMI mehr nachgewiesen werden konnte (UV-Detektion). Das Produkt wurde in Form eines dunkelgrünen Feststoffs erhalten (12 mg): UV-vis (THF), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$: 542; FT-IR (Pulver, cm^{-1}): 2918, 2847, 2111, 1770, 1700, 1664, 1589, 1572, 1456, 1456, 1436, 1398, 1353, 1290, 1240, 1056, 904, 870, 809, 762, 750, 718, 464, 444; Raman (Pulver, cm^{-1}): 532, 1294, 1334, 1358, 1570, 1609.

7. Anhang

7.1 Daten der Kristallstrukturen

HBC-PhO (4-25)

Summenformel	C ₇₆ H ₇₇ O, CHCl ₃ + Lösungsmittel		
Molgewicht	1005.60 g mol ⁻¹		
Raumgruppe	P 2 ₁ /n (monoklin)		
Absorption	μ = 0.19 mm ⁻¹		
Kristallgröße	0.02 x 0.21 x 0.3 mm ³ brauner Block		
Gitterkonstanten	a = 14.8173(8) Å	β = 113.354(3)°	
(berechnet aus	b = 27.9476(12) Å		
11435 Reflexen mit	c = 16.5804(8) Å		
2.5° < θ < 25.0°)	V = 6303.6(5) Å ³	z = 4	F(000) = 2396
Temperatur	120K		
Dichte	d _{rön} = 1.186 g cm ⁻³		

Datensammlung

Diffraktometer	STOE IPDS 2T		
Strahlung	Mo-K _α Graphitmonochromator		
Scan – Typ	ω scans		
Scan – Breite	1°		
Meßbereich	2° ≤ θ ≤ 28°		
	-19 ≤ h ≤ 19 -36 ≤ k ≤ 33 -17 ≤ l ≤ 21		
Reflexzahl:	31895		
gemessen	14975 (R _{int} = 0.0639)		
unabhängige	5655 (F /σ(F) > 4.0)		
beobachtete			

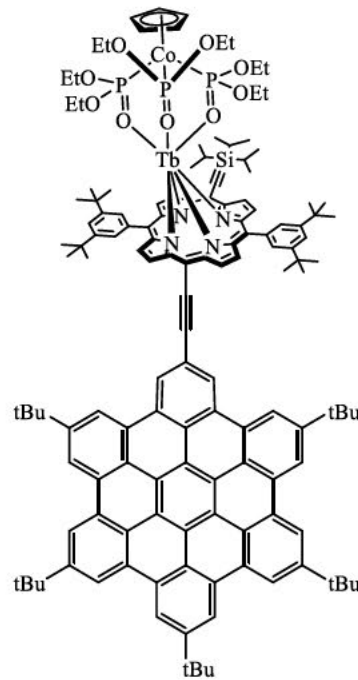
7. Anhang

Datenkorrektur, Strukturlösung und -verfeinerung

Korrekturen	Lorentz- und Polarisationskorrektur.
Lösung	Programm: SHELXT-2014
Verfeinerung	Programm: SHELXL-2018 (Vollmatrixverfahren). 782 verfeinerte Parameter, gewichtete Verfeinerung: $w=1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1609*P)^2+10.39*P]$ wobei $P=(\text{Max}(F_o^2,0)+2*F_c^2)/3$. Wasserstoffatome geometrisch eingefügt und reitend verfeinert, Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert.
Diskrepanzfaktor	$wR2 = 0.3981$ ($R1 = 0.1246$ für beobachtete Reflexe, 0.2602 für alle Reflexe)
Fitgüte	$S = 1.022$
maximale Änderung der Parameter	$0.001 * \text{e.s.d}$
maximale Peakhöhe in diff. Fouriersynthese	$0.52, -0.55 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$
Bemerkung	<i>t</i> -Butylgruppen sind fehlgeordnet, ein weiteres Lösungsmittelmolekül konnte nicht verfeinert werden (SQUEEZE). H am O nicht bestimmbar

7. Anhang

Tb-HBC (4-8a)



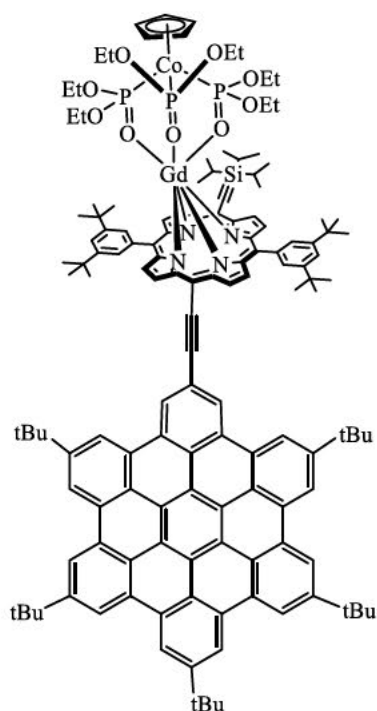
Substanzkode	tbhbc	
Summenformel	$C_{140}H_{163}CoN_4O_9P_3SiTb + Lsgm.$	
Molekülformel	$C_{140}H_{163}CoN_4O_9P_3SiTb + Lsgm.$	
Formelgewicht	2384.58	
Temperatur	120(2) K	
Wellenlänge, Strahlungsart	1.54178Å, CuK α	
Diffraktometer	STOE IPDS 2T	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppenname, Nummer	C 2/c, (15)	
Gitterkonstanten	a = 79.194(3) Å	
	b = 17.0903(4) Å	$\beta = 96.185(3)^\circ$
	c = 39.0020(15) Å	
Volumen	52480(3) Å ³	
Reflexanzahl und	103120	
Messbereich für Gitterkonstanten	2.65° $\leq \Theta \leq$ 65.69°	

7. Anhang

Z	16
Dichte (berechnet)	1.207 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	4.477 mm ⁻¹
Methode der Absorptionskorrektur	Integration
Max. und min. Transmission	0.8116 und 0.3629
F(000)	20064
Kristallgröße, Form und Farbe	0.050 x 0.060 x 0.360 mm ³ , grüne Nadel
Theta Bereich der Messung	2.245 bis 68.733°.
Index Bereich	-95<=h<=94, -19<=k<=19, -46<=l<=45
Zahl der Reflexe:	
gemessen	161389
unabhängig	46655 [R _{int} = 0.1868]
beobachtet [I>2sigma(I)]	18180
Vollständigkeit bei $\Theta_{\max} = 67.7^\circ$	98.0 %
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Reflexe / Restraints / Parameter	46655 / 31 / 1396
Fitgüte für F ²	1.898
Abschließende R Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.2720, wR2 = 0.5773
R Wert (alle Daten)	R1 = 0.3878, wR2 = 0.6507
Maximum und Minimum der diff. Map	2.057 und -4.523 eÅ ⁻³
Bemerkung	Kristall enthält zwei unabhängige Moleküle, die nicht lokalisiert werden. Daten nur als Synthesebeweis. C-Atome isotrop verfeinert.

7. Anhang

Gd-HBC (4-8b)



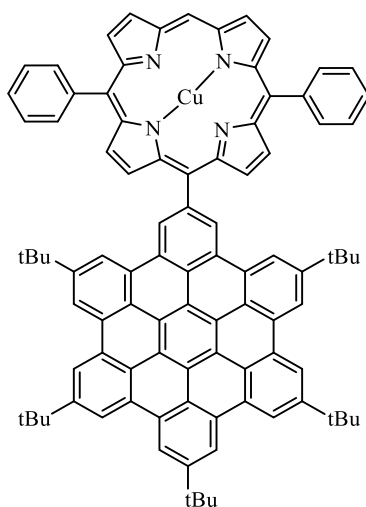
Substanzkode	al12021	
Summenformel	$C_{140}H_{163}CoGdN_4O_9P_3Si$	
Molekülformel	$C_{140}H_{163}CoGdN_4O_9P_3Si$	
Formelgewicht	2382.91	
Temperatur	120(2) K	
Wellenlänge, Strahlungsart	1.54178Å, CuK α	
Diffraktometer	STOE IPDS 2T	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppenname, Nummer	P -1, (2)	
Gitterkonstanten	$a = 17.4279(5) \text{ \AA}$	$\alpha = 86.225(2)^\circ$
	$b = 17.6844(5) \text{ \AA}$	$\beta = 70.217(2)^\circ$
	$c = 21.6431(6) \text{ \AA}$	$\gamma = 83.774(2)^\circ$
Volumen	$6236.7(3) \text{ \AA}^3$	
Reflexanzahl und	70377	
Messbereich für Gitterkonstanten	$2.71^\circ \leq \Theta \leq 65.62^\circ$	

7. Anhang

Z	2
Dichte (berechnet)	1.269 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	5.360 mm ⁻¹
Methode der Absorptionskorrektur	Integration
Max. und min. Transmission	0.8378 und 0.4800
F(000)	2506
Kristallgröße, Form und Farbe	0.030 x 0.040 x 0.160 mm ³ , grüner Quader
Theta Bereich der Messung	2.514 bis 68.081°.
Index Bereich	-20<=h<=20, -19<=k<=19, -25<=l<=25
Zahl der Reflexe:	
gemessen	62897
unabhängig	21386 [R _{int} = 0.0750]
beobachtet [I>2sigma(I)]	12466
Vollständigkeit bei $\Theta_{\max} = 67.7^\circ$	94.8 %
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Reflexe / Restraints / Parameter	21386 / 138 / 1544
Fitgüte für F ²	1.559
Abschließende R Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.1499, wR2 = 0.3618
R Wert (alle Daten)	R1 = 0.2160, wR2 = 0.4433
Maximum und Minimum der diff. Map	2.979 und -1.224 eÅ ⁻³
Bemerkung	OEt und tBu-Gruppen sind fehlgeordnet

7. Anhang

Cu(II)-HBC (4-17a)



Substanzkode	cuporhbc	
Summenformel	$C_{97}H_{80.50}Cl_{7.50}CuN_4O_{0.50}$	
Molekülformel	$(C_{94}H_{76}CuN_4), 2.5(CHCl_3), 0.5(CH_4O)$	
Formelgewicht	1639.56	
Temperatur	120(2) K	
Wellenlänge, Strahlungsart	1.54178Å, CuK α	
Diffraktometer	STOE IPDS 2T	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppenname, Nummer	P -1, (2)	
Gitterkonstanten	$a = 11.3553(7) \text{ \AA}$	$\alpha = 102.012(5)^\circ$
	$b = 14.5072(11) \text{ \AA}$	$\beta = 96.652(5)^\circ$
	$c = 25.2026(16) \text{ \AA}$	$\gamma = 94.602(6)^\circ$
Volumen	$4010.1(5) \text{ \AA}^3$	
Reflexanzahl und	29985	
Messbereich für Gitterkonstanten	$3.26^\circ \leq \Theta \leq 66.57^\circ$	
Z	2	
Dichte (berechnet)	1.358 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	3.087 mm ⁻¹	
Methode der Absorptionskorrektur	Integration	
Max. und min. Transmission	0.9104 und 0.7017	
F(000)	1702	
Kristallgröße, Form und Farbe	0.030 x 0.050 x 0.130 mm ³ , rote Nadel	
Theta Bereich der Messung	3.132 bis 68.428°.	
Index Bereich	$-13 \leq h \leq 13, -17 \leq k \leq 14, -30 \leq l \leq 30$	
Zahl der Reflexe:		
gemessen	34727	

7. Anhang

unabhängig	13733 [$R_{\text{int}} = 0.0525$]
beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	7322
Vollständigkeit bei $\Theta_{\text{max}} = 67.7^\circ$	94.4 %
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2
Reflexe / Restraints / Parameter	13733 / 3 / 1034
Fitgüte für F^2	1.028
Abschließende R Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.1765$, $wR_2 = 0.4150$
R Wert (alle Daten)	$R_1 = 0.2458$, $wR_2 = 0.5192$
Maximum und Minimum der diff. Map	1.803 und $-1.256 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$
Bemerkung	Methanol und ein CHCl_3 sind $\frac{1}{2}$ besetzt und fehlgeordnet

7. Anhang

7.2 Abkürzungsverzeichnis

a.u.	<i>arbitrary unit</i> (willkürliche Einheit)
Abb.	Abbildung
Abs.	Absorption
AFM	Rasterkraftmikroskopie
AGNR	<i>Armchair</i> GNR (Armlehnen-GNR)
APCI	<i>Atmospheric-pressure chemical ionization</i>
APCI	<i>Atmospheric pressure chemical ionization</i>
AQ	Anthrachinon
Äq.	Äquivalent/e
ASAP	<i>Atmospheric solids analysis probe</i>
ASE	Aromatische Stabilisierungsenergie
CNT	<i>Carbon nanotube</i>
CP	<i>Cross-polarization</i>
Cp	Cyclopentadienon
CPP	Cycloparaphenylen
DCM	Dichlormethan
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DIEA	N,N-Diisopropylethylamin
DMF	Dimethylformamid
DQ-SQ	<i>Double-quantum single-quantum</i>
EDS	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
ESEEM	<i>electron spin-echo envelope modulation</i>
ESR	Elektronenspinresonanz

7. Anhang

FL	Fluorenyl
FT-IR	Fouriertransform-Infrarot
GNR	<i>Graphene nanoribbon</i> (Graphennanostreifen)
HBC	Hexabenzocoronen
HG	Hoveyda-Grubbs
HOPG	<i>Highly oriented pyrolytic graphite</i>
HPLC	<i>High-performance liquid chromatography</i>
IC	<i>Integrated circuit</i> (Integrierter Schaltkreis)
Konz.	Konzentration
LED	<i>light-emitting diode</i> (Lichtemittierende Diode)
LMCT	<i>ligand-to-metal charge transfer</i>
MALDI	<i>Matrix-assisted laser desorption/ionization</i>
MAS	<i>Magic angle spinning</i>
MBPT	<i>Many-body perturbation theory</i> (Vielkörper-Störungstheorie)
MLCT	<i>metal-to-ligand charge transfer</i>
MPI-P	Max-Planck-Institut für Polymerforschung
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NG	Nanographen
NIR	Nahinfrarot
NMI	Naphtalinmonoimid
OFET	<i>organic field-effect transistor</i> (Organischer Feldeffekttransistor)
OLED	<i>organic light-emitting diode</i> (Organische Leuchtdiode)
OPD	<i>organic photodiode</i> (Organische Photodiode)
OPTP	optische Pump-THz-Sonde

7. Anhang

PDI	Polydispersitätsindex
PMI	Perylenmonoimid
PP	Polyphenylen
ppm	<i>Parts per million</i>
RP	<i>Reversed-phase</i>
RT	Raumtemperatur
SMM	<i>Single-molecule magnet</i> (Einzelmolekülmagnet)
Smp	Schmelzpunkt
SOC	<i>Spin-orbit coupling</i> (Spin-Bahn-Kopplung)
SPM	<i>Scanning probe microscopy</i>
SQUID	<i>Superconducting quantum interference device</i>
STM	<i>Scanning tunneling microscope</i> (Rastertunnelmikroskop)
SWNT	<i>Single-walled carbon nanotubes</i>
TBAF	Tetra-n-butylammoniumfluorid
TBDMS	<i>tert</i> -Butyldimethylsilyl
THF	Tetrahydrofuran
THz	Terahertz
TPP	Tetraphenylporphyrin
UV-vis	Ultravioletter-sichtbarer Spektralbereich
XPS	<i>X-Ray photoelectron spectroscopy</i>
ZGNR	<i>Zigzag</i> -GNR

8. Referenzen

1. Bondyopadhyay, P. K., *Proceedings of the IEEE* **1998**, *86* (1), 78-81.
2. Frank, D. J.; Dennard, R. H.; Nowak, E.; Solomon, P. M.; Taur, Y.; Hon-Sum Philip, W., *Proceedings of the IEEE* **2001**, *89* (3), 259-288.
3. Hazra, A.; Goswami, R., *Singapore: Springer* **2021**.
4. Tsumura, A.; Koezuka, H.; Ando, T., *Applied Physics Letters* **1986**, *49* (18), 1210-1212.
5. Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B., *Nature* **1990**, *347* (6293), 539-541.
6. Bandyopadhyay, S.; Cahay, M., *CRC press* **2008**.
7. Mao, S. X. B.-P. A.; Guo, Z. G. M. Y. W., *Advanced Materials* **2016**, *28*, 2609-2615.
8. Wang, S.-J., *et al.*, *Nature Electronics* **2019**, *2* (3), 98-107.
9. Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A., *Science* **2004**, *306* (5696), 666-669.
10. Zhang, Y.; Tan, Y.-W.; Stormer, H. L.; Kim, P., *Nature* **2005**, *438* (7065), 201-204.
11. Geim, A. K.; Novoselov, K. S., *Nature Materials* **2007**, *6* (3), 183-191.
12. Bolotin, K. I.; Sikes, K. J.; Jiang, Z.; Klima, M.; Fudenberg, G.; Hone, J.; Kim, P.; Stormer, H. L., *Solid State Communications* **2008**, *146* (9), 351-355.
13. Meric, I.; Han, M. Y.; Young, A. F.; Ozyilmaz, B.; Kim, P.; Shepard, K. L., *Nature Nanotechnology* **2008**, *3* (11), 654-659.
14. Wang, X.-Y.; Narita, A.; Müllen, K., *Nature Reviews Chemistry* **2017**, *2* (1), 0100.
15. Chen, L.; Hernandez, Y.; Feng, X.; Müllen, K., *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51* (31), 7640-7654.
16. Hückel, E., *Zeitschrift für Physik* **1931**, *70* (3), 204-286.
17. Clar, E.; Schoental, R., *Springer* **1964**, *2*, 110-205.
18. Armit, J. W.; Robinson, R., *Journal of the Chemical Society, Transactions* **1925**, *127*, 1604-1618.
19. Kelley, T., *Wiley* **2006**, 33-57.
20. Anthony, J. E., *Wiley* **2006**, 58-74.
21. Xue, W.; Warshawsky, D., *Toxicology and Applied Pharmacology* **2005**, *206* (1), 73-93.
22. Wang, X.-Y.; Yao, X.; Müllen, K., *Science China Chemistry* **2019**, *62* (9), 1099-1144.
23. Ito, S.; Herwig, P. T.; Böhme, T.; Rabe, J. P.; Rettig, W.; Müllen, K., *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122* (32), 7698-7706.
24. Feng, X.; Pisula, W.; Müllen, K., *Pure and Applied Chemistry* **2009**, *81* (12), 2203-2224.
25. Fischbach, I.; Pakula, T.; Minkin, P.; Fechtenkötter, A.; Müllen, K.; Spiess, H. W.; Saalwächter, K., *The Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106* (25), 6408-6418.
26. Herwig, P.; Kayser, C. W.; Müllen, K.; Spiess, H. W., *Advanced Materials* **1996**, *8* (6), 510-513.
27. Craats, A. M. v. d.; Warman, J. M.; Fechtenkötter, A.; Brand, J. D.; Harbison, M. A.; Müllen, K., *Advanced Materials* **1999**, *11* (17), 1469-1472.
28. Liu, C.-y.; Fechtenkötter, A.; Watson, M. D.; Müllen, K.; Bard, A. J., *Chemistry of Materials* **2003**, *15* (1), 124-130.
29. Jin, W.; Yamamoto, Y.; Fukushima, T.; Ishii, N.; Kim, J.; Kato, K.; Takata, M.; Aida, T., *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130* (29), 9434-9440.
30. Hill, J. P.; Jin, W.; Kosaka, A.; Fukushima, T.; Ichihara, H.; Shimomura, T.; Ito, K.; Hashizume, T.; Ishii, N.; Aida, T., *Science* **2004**, *304* (5676), 1481-1483.
31. Schmidt-Mende, L.; Fechtenkötter, A.; Müllen, K.; Moons, E.; Friend, R. H.; MacKenzie, J. D., *Science* **2001**, *293* (5532), 1119-1122.
32. Dössel, L. F.; Kamm, V.; Howard, I. A.; Laquai, F.; Pisula, W.; Feng, X.; Li, C.; Takase, M.; Kudernac, T.; De Feyter, S.; Müllen, K., *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134* (13), 5876-5886.
33. Wu, J.; Pisula, W.; Müllen, K., *Chemical Reviews* **2007**, *107* (3), 718-747.

8. Referenzen

34. Ito, S.; Wehmeier, M.; Brand, J. D.; Kübel, C.; Epsch, R.; Rabe, J. P.; Müllen, K., *Chemistry – A European Journal* **2000**, *6* (23), 4327-4342.
35. Hyatt, J. A., *Organic preparations and procedures international* **1991**, *23* (4), 460-463.
36. Yang, X.; Dou, X.; Müllen, K., *Chemistry – An Asian Journal* **2008**, *3* (4), 759-766.
37. Feng, X.; Wu, J.; Enkelmann, V.; Müllen, K., *Organic Letters* **2006**, *8* (6), 1145-1148.
38. Feng, X.; Pisula, W.; Takase, M.; Dou, X.; Enkelmann, V.; Wagner, M.; Ding, N.; Müllen, K., *Chemistry of Materials* **2008**, *20* (9), 2872-2874.
39. Nakada, K.; Fujita, M.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S., *Physical Review B* **1996**, *54* (24), 17954-17961.
40. Son, Y.-W.; Cohen, M. L.; Louie, S. G., *Physical Review Letters* **2006**, *97* (21), 216803.
41. Chen, Y.-C.; Cao, T.; Chen, C.; Pedramrazi, Z.; Haberer, D.; de Oteyza, D. G.; Fischer, F. R.; Louie, S. G.; Crommie, M. F., *Nature Nanotechnology* **2015**, *10* (2), 156-160.
42. Chen, Z.; Lin, Y.-M.; Rooks, M. J.; Avouris, P., *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **2007**, *40* (2), 228-232.
43. Kosynkin, D. V.; Higginbotham, A. L.; Sinitskii, A.; Lomeda, J. R.; Dimiev, A.; Price, B. K.; Tour, J. M., *Nature* **2009**, *458* (7240), 872-876.
44. Jiao, L.; Zhang, L.; Wang, X.; Diankov, G.; Dai, H., *Nature* **2009**, *458* (7240), 877-880.
45. Han, M. Y.; Özyilmaz, B.; Zhang, Y.; Kim, P., *Physical Review Letters* **2007**, *98* (20), 206805.
46. Xie, L.; Wang, H.; Jin, C.; Wang, X.; Jiao, L.; Suenaga, K.; Dai, H., *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133* (27), 10394-10397.
47. Vo, T. H.; Shekhirev, M.; Kunkel, D. A.; Morton, M. D.; Berglund, E.; Kong, L.; Wilson, P. M.; Dowben, P. A.; Enders, A.; Sinitskii, A., *Nature Communications* **2014**, *5* (1), 3189.
48. Kawai, S.; Saito, S.; Osumi, S.; Yamaguchi, S.; Foster, A. S.; Spijker, P.; Meyer, E., *Nature Communications* **2015**, *6* (1), 8098.
49. Talirz, L.; Ruffieux, P.; Fasel, R., *Advanced Materials* **2016**, *28* (29), 6222-6231.
50. Zhou, X.; Yu, G., *Advanced Materials* **2020**, *32* (6), 1905957.
51. Yoon, K.-Y.; Dong, G., *Materials Chemistry Frontiers* **2020**, *4* (1), 29-45.
52. Narita, A., *et al.*, *Nature Chemistry* **2014**, *6* (2), 126-132.
53. Cai, J.; Ruffieux, P.; Jaafar, R.; Bieri, M.; Braun, T.; Blankenburg, S.; Muoth, M.; Seitsonen, A. P.; Saleh, M.; Feng, X.; Müllen, K.; Fasel, R., *Nature* **2010**, *466* (7305), 470-473.
54. Chen, Z.; Narita, A.; Müllen, K., *Advanced Materials* **2020**, *32* (45), 2001893.
55. Jolly, A.; Miao, D.; Daigle, M.; Morin, J.-F., *Angewandte Chemie International Edition* **2020**, *132* (12), 4652-4661.
56. Ruffieux, P.; Wang, S.; Yang, B.; Sánchez-Sánchez, C.; Liu, J.; Dienel, T.; Talirz, L.; Shinde, P.; Pignedoli, C. A.; Passerone, D.; Dumsloff, T.; Feng, X.; Müllen, K.; Fasel, R., *Nature* **2016**, *531* (7595), 489-492.
57. Yang, X.; Dou, X.; Rouhanipour, A.; Zhi, L.; Räder, H. J.; Müllen, K., *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130* (13), 4216-4217.
58. Schwab, M. G.; Narita, A.; Hernandez, Y.; Balandina, T.; Mali, K. S.; De Feyter, S.; Feng, X.; Müllen, K., *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134* (44), 18169-18172.
59. Narita, A.; Verzhbitskiy, I. A.; Fredericx, W.; Mali, K. S.; Jensen, S. A.; Hansen, M. R.; Bonn, M.; De Feyter, S.; Casiraghi, C.; Feng, X.; Müllen, K., *ACS Nano* **2014**, *8* (11), 11622-11630.
60. Hou, I. C.-Y.; Hu, Y.; Narita, A.; Müllen, K., *Polymer Journal* **2018**, *50* (1), 3-20.
61. Keerthi, A.; Radha, B.; Rizzo, D.; Lu, H.; Diez Cabanes, V.; Hou, I. C.-Y.; Beljonne, D.; Cornil, J.; Casiraghi, C.; Baumgarten, M.; Müllen, K.; Narita, A., *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139* (46), 16454-16457.
62. Slota, M.; Keerthi, A.; Myers, W. K.; Tret'yakov, E.; Baumgarten, M.; Ardavan, A.; Sadeghi, H.; Lambert, C. J.; Narita, A.; Müllen, K.; Bogani, L., *Nature* **2018**, *557* (7707), 691-695.
63. Hu, Y., *et al.*, *Journal of the American Chemical Society* **2018**, *140* (25), 7803-7809.
64. Jiang, D.-E.; Chen, Z., *John Wiley & Sons* **2013**.
65. Son, Y.-W.; Cohen, M. L.; Louie, S. G., *Nature* **2006**, *444* (7117), 347-349.

8. Referenzen

66. Fujita, M.; Wakabayashi, K.; Nakada, K.; Kusakabe, K., *Journal of the Physical Society of Japan* **1996**, *65* (7), 1920-1923.
67. Talirz, L., *et al.*, *ACS Nano* **2017**, *11* (2), 1380-1388.
68. Wakabayashi, K.; Fujita, M.; Ajiki, H.; Sigrist, M., *Physical Review B* **1999**, *59* (12), 8271-8282.
69. Ezawa, M., *Physical Review B* **2006**, *73* (4), 045432.
70. Yao, X.; Zheng, W.; Osella, S.; Qiu, Z.; Fu, S.; Schollmeyer, D.; Müller, B.; Beljonne, D.; Bonn, M.; Wang, H. I.; Müllen, K.; Narita, A., *Journal of the American Chemical Society* **2021**, *143* (15), 5654-5658.
71. Niu, W., *et al.*, *Journal of the American Chemical Society* **2020**, *142* (43), 18293-18298.
72. Bai, J.; Duan, X.; Huang, Y., *Nano Letters* **2009**, *9* (5), 2083-2087.
73. Xu, F.; Yu, C.; Tries, A.; Zhang, H.; Kläui, M.; Basse, K.; Hansen, M. R.; Bilbao, N.; Bonn, M.; Wang, H. I.; Mai, Y., *Journal of the American Chemical Society* **2019**, *141* (28), 10972-10977.
74. Joshi, D.; Hauser, M.; Veber, G.; Berl, A.; Xu, K.; Fischer, F. R., *Journal of the American Chemical Society* **2018**, *140* (30), 9574-9580.
75. Li, J.; Brandimarte, P.; Vilas-Varela, M.; Merino-Díez, N.; Moreno, C.; Mugarza, A.; Mollejo, J. S.; Sánchez-Portal, D.; Garcia de Oteyza, D.; Corso, M.; Garcia-Lekue, A.; Peña, D.; Pascual, J. I., *ACS Nano* **2020**, *14* (2), 1895-1901.
76. Carbonell-Sanromà, E.; Hieulle, J.; Vilas-Varela, M.; Brandimarte, P.; Iraola, M.; Barragán, A.; Li, J.; Abadia, M.; Corso, M.; Sánchez-Portal, D.; Peña, D.; Pascual, J. I., *ACS Nano* **2017**, *11* (7), 7355-7361.
77. Panighel, M.; Quiroga, S.; Brandimarte, P.; Moreno, C.; Garcia-Lekue, A.; Vilas-Varela, M.; Rey, D.; Sauthier, G.; Ceballos, G.; Peña, D.; Mugarza, A., *ACS Nano* **2020**, *14* (9), 11120-11129.
78. Ohtomo, M.; Jippo, H.; Hayashi, H.; Yamaguchi, J.; Ohfuchi, M.; Yamada, H.; Sato, S., *ACS Applied Materials & Interfaces* **2018**, *10* (37), 31623-31630.
79. Huang, Y., *et al.*, *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138* (32), 10136-10139.
80. Tan, Y.-Z.; Yang, B.; Parvez, K.; Narita, A.; Osella, S.; Beljonne, D.; Feng, X.; Müllen, K., *Nature Communications* **2013**, *4* (1), 2646.
81. Kastler, M.; Schmidt, J.; Pisula, W.; Sebastiani, D.; Müllen, K., *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128* (29), 9526-9534.
82. Dumsloff, T.; Yang, B.; Maghsoumi, A.; Velpula, G.; Mali, K. S.; Castiglioni, C.; De Feyter, S.; Tommasini, M.; Narita, A.; Feng, X.; Müllen, K., *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138* (14), 4726-4729.
83. Su, J., *et al.*, *Science Advances* **2019**, *5* (7), eaav7717.
84. Shinde, P. P.; Liu, J.; Dienel, T.; Gröning, O.; Dumsloff, T.; Mühlhous, M.; Narita, A.; Müllen, K.; Pignedoli, C. A.; Fasel, R.; Ruffieux, P.; Passerone, D., *Carbon* **2021**, *175*, 50-59.
85. Wernsdorfer, W., *Comptes Rendus Chimie* **2008**, *11* (10), 1086-1109.
86. Wang, H.; Wang, H. S.; Ma, C.; Chen, L.; Jiang, C.; Chen, C.; Xie, X.; Li, A.-P.; Wang, X., *Nature Reviews Physics* **2021**, *3* (12), 791-802.
87. Han, W.; Kawakami, R. K.; Gmitra, M.; Fabian, J., *Nature Nanotechnology* **2014**, *9* (10), 794-807.
88. Trauzettel, B.; Bulaev, D. V.; Loss, D.; Burkard, G., *Nature Physics* **2007**, *3* (3), 192-196.
89. Valli, A.; Amaricci, A.; Brocco, V.; Capone, M., *Nano Letters* **2018**, *18* (3), 2158-2164.
90. Audretsch, J., *Wiley* **2005**.
91. DiVincenzo, D. P., *Fortschritte der Physik* **2000**, *48* (9-11), 771-783.
92. Drögeler, M.; Franzen, C.; Volmer, F.; Pohlmann, T.; Banszerus, L.; Wolter, M.; Watanabe, K.; Taniguchi, T.; Stampfer, C.; Beschoten, B., *Nano Letters* **2016**, *16* (6), 3533-3539.
93. Troiani, F.; Affronte, M., *Chemical Society Reviews* **2011**, *40* (6), 3119-3129.
94. Žutić, I.; Fabian, J.; Das Sarma, S., *Reviews of Modern Physics* **2004**, *76* (2), 323-410.
95. Dei, A., *Inorganica Chimica Acta*, **2008**, *361*(12-13), 3344-3355.
96. Friedman, J. R.; Sarachik, M. P., *Annual Review of Condensed Matter Physics* **2010**, *1* (1), 109-128.
97. Reddy, L. H.; Arias, J. L.; Nicolas, J.; Couvreur, P., *Chemical Reviews* **2012**, *112* (11), 5818-5878.
98. Lu, A.-H.; Salabas, E. L.; Schüth, F., *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46* (8), 1222-1244.
99. Thomas, L.; Lioni, F.; Ballou, R.; Gatteschi, D.; Sessoli, R.; Barbara, B., *Nature* **1996**, *383* (6596), 145-147.

8. Referenzen

100. Voss, S.; Fonin, M.; Rüdiger, U.; Burgert, M.; Groth, U.; Dedkov, Y. S., *Physical Review B* **2007**, *75* (4), 045102.
101. Bogani, L.; Wernsdorfer, W., *Nature Materials* **2008**, *7* (3), 179-186.
102. Woodruff, D. N.; Winpenny, R. E. P.; Layfield, R. A., *Chemical Reviews* **2013**, *113* (7), 5110-5148.
103. Ako, A. M.; Hewitt, I. J.; Mereacre, V.; Clérac, R.; Wernsdorfer, W.; Anson, C. E.; Powell, A. K., *Angew Chem Int Ed Engl* **2006**, *45* (30), 4926-4929.
104. Sessoli, R.; Tsai, H. L.; Schake, A. R.; Wang, S.; Vincent, J. B.; Folting, K.; Gatteschi, D.; Christou, G.; Hendrickson, D. N., *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115* (5), 1804-1816.
105. Sessoli, R.; Gatteschi, D.; Caneschi, A.; Novak, M. A., *Nature* **1993**, *365* (6442), 141-143.
106. Atanasov, M.; Comba, P.; Hausberg, S.; Martin, B., *Coordination Chemistry Reviews* **2009**, *253* (19), 2306-2314.
107. Cornia, A.; Mannini, M.; Sainctavit, P.; Sessoli, R., *Chemical Society Reviews* **2011**, *40* (6), 3076-3091.
108. Rinehart, J. D.; Long, J. R., *Chemical Science* **2011**, *2* (11), 2078-2085.
109. Ishikawa, N.; Sugita, M.; Ishikawa, T.; Koshihara, S.-y.; Kaizu, Y., *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125* (29), 8694-8695.
110. Ishikawa, N.; Sugita, M.; Ishikawa, T.; Koshihara, S.-y.; Kaizu, Y., *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108* (31), 11265-11271.
111. Carretta, S.; Santini, P.; Amoretti, G.; Guidi, T.; Copley, J. R. D.; Qiu, Y.; Caciuffo, R.; Timco, G.; Winpenny, R. E. P., *Physical Review Letters* **2007**, *98* (16), 167401.
112. Ardavan, A.; Rival, O.; Morton, J. J. L.; Blundell, S. J.; Tyryshkin, A. M.; Timco, G. A.; Winpenny, R. E. P., *Physical Review Letters* **2007**, *98* (5), 057201.
113. Leuenberger, M. N.; Loss, D., *Nature* **2001**, *410* (6830), 789-793.
114. Lehmann, J.; Gaita-Ariño, A.; Coronado, E.; Loss, D., *Nature Nanotechnology* **2007**, *2* (5), 312-317.
115. Magott, M.; Reczyński, M.; Gawel, B.; Sieklucka, B.; Pinkowicz, D., *Journal of the American Chemical Society* **2018**, *140* (46), 15876-15882.
116. Van Raden, J. M.; Alexandropoulos, D. I.; Slota, M.; Sopp, S.; Matsuno, T.; Thompson, A. L.; Isobe, H.; Anderson, H. L.; Bogani, L., *Journal of the American Chemical Society* **2022**, *144* (19), 8693-8706.
117. Venkataraman, L.; Park, Y. S.; Whalley, A. C.; Nuckolls, C.; Hybertsen, M. S.; Steigerwald, M. L., *Nano Letters* **2007**, *7* (2), 502-506.
118. Götz, A., et al., *Journal of Materials Chemistry C* **2022**, *10* (11), 4173-4181.
119. Huang, Q.; Zhuang, G.; Jia, H.; Qian, M.; Cui, S.; Yang, S.; Du, P., *Angewandte Chemie International Edition* **2019**, *58* (19), 6244-6249.
120. Tanguy, G.; Weinberger, B.; des Abbayes, H., *Tetrahedron Letters* **1983**, *24* (37), 4005-4008.
121. Kricheldorf, H. R.; Schwarz, G., *Macromolecular Rapid Communications* **2003**, *24* (5-6), 359-381.
122. Centrone, A.; Brambilla, L.; Renouard, T.; Gherghel, L.; Mathis, C.; Müllen, K.; Zerbi, G., *Carbon* **2005**, *43* (8), 1593-1609.
123. Ferrari, A. C.; Meyer, J. C.; Scardaci, V.; Casiraghi, C.; Lazzeri, M.; Mauri, F.; Piscanec, S.; Jiang, D.; Novoselov, K. S.; Roth, S.; Geim, A. K., *Physical Review Letters* **2006**, *97* (18), 187401.
124. Casiraghi, C., *Royal Society of Chemistry* **2012**, *43*, 29-56.
125. Ferrari, A. C.; Robertson, J.; Castiglioni, C.; Tommasini, M.; Zerbi, G., *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A* **2004**, *362* (1824), 2425-2459.
126. Soavi, G.; Dal Conte, S.; Manzoni, C.; Viola, D.; Narita, A.; Hu, Y.; Feng, X.; Hohenester, U.; Molinari, E.; Prezzi, D.; Müllen, K.; Cerullo, G., *Nature Communications* **2016**, *7* (1), 11010.
127. Cocchi, C.; Ruini, A.; Prezzi, D.; Caldas, M. J.; Molinari, E., *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115* (7), 2969-2973.
128. Yano, Y.; Mitoma, N.; Ito, H.; Itami, K., *The Journal of Organic Chemistry* **2020**, *85* (1), 4-33.
129. Cai, J.; Pignedoli, C. A.; Talirz, L.; Ruffieux, P.; Söde, H.; Liang, L.; Meunier, V.; Berger, R.; Li, R.; Feng, X.; Müllen, K.; Fasel, R., *Nature Nanotechnology* **2014**, *9* (11), 896-900.
130. Fischer, M. M.; de Sousa, L. E.; Luiz e Castro, L.; Ribeiro, L. A.; de Sousa, R. T.; Magela e Silva, G.; de Oliveira Neto, P. H., *Scientific Reports* **2019**, *9* (1), 17990.

8. Referenzen

131. Ulbricht, R.; Hendry, E.; Shan, J.; Heinz, T. F.; Bonn, M., *Reviews of Modern Physics* **2011**, *83* (2), 543-586.
132. Zheng, W.; Bonn, M.; Wang, H. I., *Nano Letters* **2020**, *20* (8), 5807-5813.
133. Momper, R.; Zhang, H.; Chen, S.; Halim, H.; Johannes, E.; Yordanov, S.; Braga, D.; Blülle, B.; Doblas, D.; Kraus, T.; Bonn, M.; Wang, H. I.; Riedinger, A., *Nano Letters* **2020**, *20* (6), 4102-4110.
134. Hendry, E.; Koeberg, M.; Schins, J. M.; Nienhuys, H. K.; Sundström, V.; Siebbeles, L. D. A.; Bonn, M., *Physical Review B* **2005**, *71* (12), 125201.
135. Tries, A.; Osella, S.; Zhang, P.; Xu, F.; Ramanan, C.; Kläui, M.; Mai, Y.; Beljonne, D.; Wang, H. I., *Nano Letters* **2020**, *20* (5), 2993-3002.
136. Cocker, T. L.; Baillie, D.; Buruma, M.; Titova, L. V.; Sydora, R. D.; Marsiglio, F.; Hegmann, F. A., *Physical Review B* **2017**, *96* (20), 205439.
137. Kovacic, P.; Lange, R. M., *The Journal of Organic Chemistry* **1965**, *30* (12), 4251-4254.
138. Simpson, C. D.; Brand, J. D.; Berresheim, A. J.; Przybilla, L.; Räder, H. J.; Müllen, K., *Chemistry – A European Journal* **2002**, *8* (6), 1424-1429.
139. Ormsby, J. L.; Black, T. D.; Hilton, C. L.; Bharat; King, B. T., *Tetrahedron* **2008**, *64* (50), 11370-11378.
140. Onida, G.; Reining, L.; Rubio, A., *Reviews of Modern Physics* **2002**, *74* (2), 601-659.
141. Zhao, S.; Rondin, L.; Delpont, G.; Voisin, C.; Beser, U.; Hu, Y.; Feng, X.; Müllen, K.; Narita, A.; Campidelli, S.; Lauret, J. S., *Carbon* **2017**, *119*, 235-240.
142. Vandescuren, M.; Hermet, P.; Meunier, V.; Henrard, L.; Lambin, P., *Physical Review B* **2008**, *78* (19), 195401.
143. Gillen, R.; Mohr, M.; Maultzsch, J., *Physical Review B* **2010**, *81* (20), 205426.
144. Rizzo, D.; Prezzi, D.; Ruini, A.; Nagyte, V.; Keerthi, A.; Narita, A.; Beser, U.; Xu, F.; Mai, Y.; Feng, X.; Müllen, K.; Molinari, E.; Casiraghi, C., *Physical Review B* **2019**, *100* (4), 045406.
145. Yatabe, T.; Harbison, M. A.; Brand, J. D.; Wagner, M.; Müllen, K.; Samorí, P.; Rabe, J. P., *Journal of Materials Chemistry* **2000**, *10* (7), 1519-1525.
146. Watson, M. D.; Fechtenkötter, A.; Müllen, K., *Chemical Reviews* **2001**, *101* (5), 1267-1300.
147. Alameddine, B.; Aebischer, O. F.; Heinrich, B.; Guillon, D.; Donnio, B.; Jenny, T. A., *Supramolecular Chemistry* **2014**, *26* (2), 125-137.
148. Grimme, S., *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47* (18), 3430-3434.
149. Merner, B. L.; Dawe, L. N.; Bodwell, G. J., *Angewandte Chemie* **2009**, *121* (30), 5595-5599.
150. Watson, M. D.; Jäckel, F.; Severin, N.; Rabe, J. P.; Müllen, K., *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126* (5), 1402-1407.
151. Janßen, C. E.; Krause, N., *European Journal of Organic Chemistry* **2005**, *2005* (11), 2322-2329.
152. Weh, M.; Rühle, J.; Herbert, B.; Krause, A.-M.; Würthner, F., *Angewandte Chemie International Edition* **2021**, *60* (28), 15323-15327.
153. Tae, J.; Yang, Y.-K., *Organic Letters* **2003**, *5* (5), 741-744.
154. Hong, S. H.; Wenzel, A. G.; Salguero, T. T.; Day, M. W.; Grubbs, R. H., *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129* (25), 7961-7968.
155. Blankenstein, J.; Zhu, J., *European Journal of Organic Chemistry* **2005**, *2005* (10), 1949-1964.
156. Deiters, A.; Martin, S. F., *Chemical Reviews* **2004**, *104* (5), 2199-2238.
157. Bodwell, G. J.; Fleming, J. J.; Mannion, M. R.; Miller, D. O., *The Journal of Organic Chemistry* **2000**, *65* (17), 5360-5370.
158. Bodwell, G. J.; Bridson, J. N.; Houghton, T. J.; Kennedy, J. W. J.; Mannion, M. R., *Chemistry – A European Journal* **1999**, *5* (6), 1823-1827.
159. Fulmer, G. R.; Miller, A. J. M.; Sherden, N. H.; Gottlieb, H. E.; Nudelman, A.; Stoltz, B. M.; Bercaw, J. E.; Goldberg, K. I., *Organometallics* **2010**, *29* (9), 2176-2179.
160. Wu, J.; Fechtenkötter, A.; Gauss, J.; Watson, M. D.; Kastler, M.; Fechtenkötter, C.; Wagner, M.; Müllen, K., *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126* (36), 11311-11321.
161. Kastler, M.; Pisula, W.; Wasserfallen, D.; Pakula, T.; Müllen, K., *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127* (12), 4286-4296.

8. Referenzen

162. Keerthi, A.; Hou, I. C.-Y.; Marszalek, T.; Pisula, W.; Baumgarten, M.; Narita, A., *Chemistry – An Asian Journal* **2016**, *11* (19), 2710-2714.
163. Martin, M. M.; Lungerich, D.; Hampel, F.; Langer, J.; Ronson, T. K.; Jux, N., *Chemistry – A European Journal* **2019**, *25* (66), 15083-15090.
164. Guo, G.-P.; Lin, Z.-R.; Tu, T.; Cao, G.; Li, X.-P.; Guo, G.-C., *New Journal of Physics* **2009**, *11* (12), 123005.
165. Luis, F.; Coronado, E., *Nature* **2018**, *557*, 645-647.
166. Wang, W. L.; Meng, S.; Kaxiras, E., *Nano Letters* **2008**, *8* (1), 241-245.
167. Lin, X.; Yang, W.; Wang, K. L.; Zhao, W., *Nature Electronics* **2019**, *2* (7), 274-283.
168. Li, Y. Y.; Chen, M. X.; Weinert, M.; Li, L., *Nature Communications* **2014**, *5* (1), 4311.
169. Chemler, S. R.; Trauner, D.; Danishefsky, S. J., *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40* (24), 4544-4568.
170. Gatteschi, D.; Sessoli, R., *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, *42* (3), 268-297.
171. Kadish, K.; Smith, K. M.; Guillard, R., *Academic Press* **1999**.
172. Yu, C.-J.; Krzyaniak, M. D.; Fataftah, M. S.; Wasielewski, M. R.; Freedman, D. E., *Chemical Science* **2019**, *10* (6), 1702-1708.
173. von Kugelgen, S.; Krzyaniak, M. D.; Gu, M.; Puggioni, D.; Rondinelli, J. M.; Wasielewski, M. R.; Freedman, D. E., *Journal of the American Chemical Society* **2021**, *143* (21), 8069-8077.
174. Urtizberea, A.; Natividad, E.; Alonso, P. J.; Andrés, M. A.; Gascón, I.; Goldmann, M.; Roubeau, O., *Advanced Functional Materials* **2018**, *28* (31), 1801695.
175. Kläui, W., *Angewandte Chemie International Edition in English* **1990**, *29* (6), 627-637.
176. Gao, F.; Yao, M.-X.; Li, Y.-Y.; Li, Y.-Z.; Song, Y.; Zuo, J.-L., *Inorganic Chemistry* **2013**, *52* (11), 6407-6416.
177. Le Roy, J. J.; Cremers, J.; Thomlinson, I. A.; Slota, M.; Myers, W. K.; Horton, P. H.; Coles, S. J.; Anderson, H. L.; Bogani, L., *Chemical Science* **2018**, *9* (45), 8474-8481.
178. Dössel, L.; Gherghel, L.; Feng, X.; Müllen, K., *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50* (11), 2540-2543.
179. Martin, K.; Spickermann, J.; Räder, H. J.; Müllen, K., *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **1996**, *10* (12), 1471-1474.
180. Herwig, P. T.; Enkelmann, V.; Schmelz, O.; Müllen, K., *Chemistry – A European Journal* **2000**, *6* (10), 1834-1839.
181. LeCours, S. M.; DiMagno, S. G.; Therien, M. J., *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118* (47), 11854-11864.
182. Verzhbitskiy, I. A., *et al.*, *Nano Letters* **2016**, *16* (6), 3442-3447.
183. Shekhirev, M.; Vo, T. H.; Kunkel, D. A.; Lipatov, A.; Enders, A.; Sinitskii, A., *Royal Society of Chemistry Advances* **2017**, *7* (86), 54491-54499.
184. Rao, S. S.; Stesmans, A.; Keunen, K.; Kosynkin, D. V.; Higginbotham, A.; Tour, J. M., *Applied Physics Letters* **2011**, *98* (8).
185. Rao, S. S.; Stesmans, A.; Kosynkin, D. V.; Higginbotham, A.; Tour, J. M., *New Journal of Physics* **2011**, *13* (11), 113004.
186. Rao, S. S.; Jammalamadaka, S. N.; Stesmans, A.; Moshchalkov, V. V.; Tol, J. v.; Kosynkin, D. V.; Higginbotham-Duque, A.; Tour, J. M., *Nano Letters* **2012**, *12* (3), 1210-1217.
187. Yazhev, O. V., *Accounts of Chemical Research* **2013**, *46* (10), 2319-2328.
188. Stoll, S.; Schweiger, A., *Journal of Magnetic Resonance* **2006**, *178* (1), 42-55.
189. Schweiger, A.; Jeschke, G., *Oxford university press* **2001**.
190. Misra, S. K., *John Wiley & Sons* **2011**.
191. Bhatt, P.; Yusuf, S. M.; Ningthoujam, R. S.; Tyagi, A. K., *Singapore: Springer Nature Singapore* **2024**, 607-634.
192. Le Roy, J. J.; Jeletic, M.; Gorelsky, S. I.; Korobkov, I.; Ungur, L.; Chibotaru, L. F.; Murugesu, M., *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135* (9), 3502-3510.
193. Suda, K.; Takanami, T.; Yotsukura, M.; Inoue, W.; Inoue, N.; Hino, F., *Heterocycles* **2008**, 76.

8. Referenzen

194. Locos, O.; Bašić, B.; McMurtrie, J. C.; Jensen, P.; Arnold, D. P., *Chemistry – A European Journal* **2012**, *18* (18), 5574-5588.
195. Hyslop, A. G.; Kellett, M. A.; Iovine, P. M.; Therien, M. J., *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120* (48), 12676-12677.
196. Schmitz, R. A.; Liddell, P. A.; Kodis, G.; Kenney, M. J.; Brennan, B. J.; Oster, N. V.; Moore, T. A.; Moore, A. L.; Gust, D., *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16* (33), 17569-17579.
197. Huang, X.; Zhu, C.; Zhang, S.; Li, W.; Guo, Y.; Zhan, X.; Liu, Y.; Bo, Z., *Macromolecules* **2008**, *41* (19), 6895-6902.
198. Yu, L.; Muthukumar, K.; Sazanovich, I. V.; Kirmaier, C.; Hindin, E.; Diers, J. R.; Boyle, P. D.; Bocian, D. F.; Holten, D.; Lindsey, J. S., *Inorganic Chemistry* **2003**, *42* (21), 6629-6647.
199. Liu, C.; Chen, Q.-Y., *European Journal of Organic Chemistry* **2005**, *2005* (17), 3680-3686.
200. Bernal, J. D.; Bragg, W. L., *Proceedings of the Royal Society of London A* **1924**, *106* (740), 749-773.
201. Hassel, O.; Mark, H., *Zeitschrift für Physik* **1924**, *25* (1), 317-337.
202. Akine, S.; Onuma, T.; Nabeshima, T., *New Journal of Chemistry* **2018**, *42* (12), 9369-9372.
203. Lungerich, D.; Hitzengerger, J. F.; Hampel, F.; Drewello, T.; Jux, N., *Chemistry – A European Journal* **2018**, *24* (59), 15818-15824.
204. Wolf, M.; Lungerich, D.; Bauroth, S.; Popp, M.; Platzer, B.; Clark, T.; Anderson, H. L.; Jux, N.; Guldi, D. M., *Chemical Science* **2020**, *11* (27), 7123-7132.
205. L. Anderson, H.; P. Wylie, A.; Prout, K., *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1* **1998**, (10), 1607-1612.
206. Goldberg, P. K.; Pundsack, T. J.; Splan, K. E., *The Journal of Physical Chemistry A* **2011**, *115* (38), 10452-10460.
207. Lin, V. S.-Y.; DiMagno, S. G.; Therien, M. J., *Science* **1994**, *264* (5162), 1105-1111.
208. Makarska, M.; Radzki, S.; Legendziewicz, J., *Journal of Alloys and Compounds* **2002**, *341* (1), 233-238.
209. Kim, D.; Holten, D.; Gouterman, M., *Journal of the American Chemical Society* **1984**, *106* (10), 2793-2798.
210. Wang, R.; Brugh, A. M.; Rawson, J.; Therien, M. J.; Forbes, M. D. E., *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139* (29), 9759-9762.
211. Greiner, S. P.; Rowlands, D. L.; Kreilick, R. W., *The Journal of Physical Chemistry* **1992**, *96* (23), 9132-9139.
212. Cunningham, K. L.; McNett, K. M.; Pierce, R. A.; Davis, K. A.; Harris, H. H.; Falck, D. M.; McMillin, D. R., *Inorganic Chemistry* **1997**, *36* (4), 608-613.
213. Ensign, T. C.; Chang, T.-T.; Kahn, A. H., *Physical Review* **1969**, *188* (2), 703-709.
214. Shao, J.; Steene, E.; Hoffman, Brian M.; Ghosh, A., *European Journal of Inorganic Chemistry* **2005**, *2005* (8), 1609-1615.
215. Gu, L.; Wu, R., *Physical Review B* **2021**, *103* (1), 014401.
216. Zhou, Y.; Bowler, B. E.; Eaton, G. R.; Eaton, S. S., *Journal of Magnetic Resonance* **1999**, *139* (1), 165-174.
217. Ravat, P.; Marszalek, T.; Pisula, W.; Müllen, K.; Baumgarten, M., *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136* (37), 12860-12863.
218. EG Rozantsev, V. S.; Vladimir D., *Synthesis* **1971**, *1971* (04), 190-202.
219. Leifert, D.; Studer, A., *Chemical Reviews* **2023**, *123* (16), 10302-10380.
220. Hansch, C.; Leo, A.; Taft, R. W., *Chemical Reviews* **1991**, *91* (2), 165-195.
221. Sugiura, Y., *Biochemical and Biophysical Research Communications* **1979**, *87* (2), 649-653.
222. Wertz, J. E.; Koelsch, C.; Vivo, J. L., *The Journal of Chemical Physics* **1955**, *23* (11), 2194-2194.
223. Jänsch, D.; Ivanov, I.; Zagranyarski, Y.; Duznovic, I.; Baumgarten, M.; Turchinovich, D.; Li, C.; Bonn, M.; Müllen, K., *Chemistry – A European Journal* **2017**, *23* (20), 4870-4875.
224. Behabtu, N.; Lomeda, J. R.; Green, M. J.; Higginbotham, A. L.; Sinitskii, A.; Kosynkin, D. V.; Tsentelovich, D.; Parra-Vasquez, A. N.; Schmidt, J.; Kesselman, E.; Cohen, Y.; Talmon, Y.; Tour, J. M.; Pasquali, M., *Nature Nanotechnology* **2010**, *5* (6), 406-11.
225. Davis, V. A., *et al.*, *Nature Nanotechnology* **2009**, *4* (12), 830-834.

8. Referenzen

226. Wasserfallen, D.; Kastler, M.; Pisula, W.; Hofer, W. A.; Fogel, Y.; Wang, Z.; Müllen, K., *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128* (4), 1334-1339.
227. Hughes, J. M.; Hernandez, Y.; Aherne, D.; Doessel, L.; Müllen, K.; Moreton, B.; White, T. W.; Partridge, C.; Costantini, G.; Shmeliov, A.; Shannon, M.; Nicolosi, V.; Coleman, J. N., *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134* (29), 12168-12179.
228. Fleming, A. J.; Coleman, J. N.; Dalton, A. B.; Fechtenkötter, A.; Watson, M. D.; Müllen, K.; Byrne, H. J.; Blau, W. J., *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107* (1), 37-43.
229. Niu, W., *et al.*, *Nature Materials* **2023**, *22* (2), 180-185.
230. Huang, Y., *et al.*, *Journal of the American Chemical Society* **2018**, *140* (33), 10416-10420.
231. Tian, Y.; Uchida, K.; Kurata, H.; Hirao, Y.; Nishiuchi, T.; Kubo, T., *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136* (36), 12784-12793.
232. Lu, X.; Lee, S.; Kim, J. O.; Gopalakrishna, T. Y.; Phan, H.; Heng, T. S.; Lim, Z.; Zeng, Z.; Ding, J.; Kim, D.; Wu, J., *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138* (39), 13048-13058.
233. Jenekhe, S. A.; Osaheni, J. A., *Science* **1994**, *265* (5173), 765-768.
234. Sun, Z., *et al.*, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135* (48), 18229-18236.
235. Wang, J.; Kim, G.; Sandoval-Salinas, M. E.; Phan, H.; Gopalakrishna, T. Y.; Lu, X.; Casanova, D.; Kim, D.; Wu, J., *Chemical Science* **2018**, *9* (13), 3395-3400.
236. Lübtow, M.; Helmers, I.; Stepanenko, V.; Albuquerque, R. Q.; Marder, T. B.; Fernández, G., *Chemistry – A European Journal* **2017**, *23* (25), 6198-6205.
237. Quintana, M.; Vazquez, E.; Prato, M., *Accounts of Chemical Research* **2013**, *46* (1), 138-148.
238. Rieger, P., Royal Society of Chemistry: 2007.
239. Ye, K.; Wang, P.; Li, M.; Hou, Y.; Zhao, J.; Wan, Y., *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2023**, *26* (19), e202300142.
240. Khandelwal, H.; Mallia, A. R.; Cheriya, R. T.; Hariharan, M., *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, *14* (44), 15282-15285.
241. Sallack, J.; Maiti, A. K.; Aroca, R.; Menendez, J. R., *Journal of Molecular Structure* **1997**, *410-411*, 217-221.
242. Rodríguez-Llorente, S.; Aroca, R.; Duff, J., *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **1999**, *55* (5), 969-978.
243. Wacker, T.; Sierra, G. A.; Schweiger, A., *Israel Journal of Chemistry* **1992**, *32* (2-3), 305-322.
244. Rowan, L. G.; Hahn, E. L.; Mims, W. B., *Physical Review* **1965**, *137* (1A), A61-A71.
245. Giannozzi, P., *et al.*, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2017**, *29* (46), 465901.
246. Giannozzi, P., *et al.*, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2009**, *21* (39), 395502.
247. Marini, A.; Hogan, C.; Grüning, M.; Varsano, D., *Computer Physics Communications* **2009**, *180* (8), 1392-1403.
248. Mondal, A.; Chen, H.; Flämig, L.; Wedi, P.; van Gemmeren, M., *Journal of the American Chemical Society* **2019**, *141* (47), 18662-18667.
249. Banba, A.; Tsuji, A.; Kimura, H.; Murai, M.; Miyoshi, H., *Journal of Biological Chemistry* **2019**, *294* (16), 6550-6561.
250. Wehmeier, M.; Wagner, M.; Müllen, K., *Chemistry – A European Journal* **2001**, *7* (10), 2197-2205.

9. Publikationen

Götz, A.; Wang, X.-Y.; Ruini, A.; Zheng, W.; Soltani, P.; Graf, R.; Tries, A.; Li, J.; Palma, C.-A.; Molinari, E.; Hansen, M. R.; Wang, H. I.; Prezzi, D.; Müllen, K.; Narita, A., Band Structure Modulation by Methoxy-Functionalization of Graphene Nanoribbons. *Journal of Materials Chemistry C* **2022**, *10* (11), 4173-4181.

Scherb, S.; Hinaut, A.; Yao, X.; Götz, A.; Al-Hilfi, S. H.; Wang, X. Y.; Hu, Y.; Qiu, Z.; Song, Y.; Müllen, K.; Glatzel, T.; Narita, A.; Meyer, E., Solution-Synthesized Extended Graphene Nanoribbons Deposited by High-Vacuum Electrospray Deposition. *ACS Nano* **2023**, *17* (1), 597-605.

Hasler R.; Fenoy G. E.; Götz A.; Montes-García V.; Valentini C.; Qiu Z.; Kleber C.; Samori P.; Müllen K.; Knoll W., “Clickable” graphene nanoribbons for biosensor interfaces. *Nanoscale Horizons* **2024**, *9*, 598-608.

Yao X.; Alexandropoulos D. I.; Chen Z.; Götz A.; Slota M.; Cavanillas T.; Tang Y.; Allen C. S.; Kong F.; Shen C.; Yee Tsang M.; Stenning G.; Baugh J.; Chilton N. F.; Narita A.; Anderson H. L.; Müllen K.; Bogani L., Synthetic Integration of Magnetism and Conductivity in hybrids of Single-Molecule-Magnet and Molecular Graphene Nanoribbons, Manuskript in Arbeit.

Götz A.; Slota M.; Qiu Z.; Alexandropoulos D.; Myers W.; Müllen K.; Bogani L., Tunable spin injection into molecular graphene nanoribbon edge states from porphyrin-metal complexes, Manuskript in Arbeit.

10. Danksagung

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]