

Von zwei- zu dreidimensionalen Graphitausschnitten

Dissertation zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
am Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz

Florian Dötz

geb. in München

Mainz 2000

Tag der mündlichen Prüfung: 29.11.2000

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 1997 bis Oktober 2000 am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz unter Anleitung von Herrn Professor Dr. K. Müllen durchgeführt.

Herrn Professor Dr. K. Müllen danke ich für seine wissenschaftliche und persönliche Unterstützung sowie für zahlreiche motivierende Diskussionen.

Meinen Eltern

All that heaven allows.

Douglas Sirk

1	EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG	8
1.1	Einleitung	8
1.1.1	Aufbauprinzipien für polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe	13
1.1.2	Stabilitätskriterien und Topologie all-benzoider PAHs: CLARS Modell des „Aromatischen Sextetts“	21
1.1.3	Supramolekulare Strukturen auf Basis ausgedehnter PAHs	25
1.2	Zielsetzung	34
2	ZWEIDIMENSIONALE GRAPHITAUSSCHNITTE	37
2.1	Allgemeine Vorbemerkungen zur oxidativen Cyclodehydrierung	37
2.2	Die Eisen(III)chlorid-Variante	45
2.3	Synthese und Charakterisierung kleinerer PAHs	47
2.3.1	Synthese kleinerer PAHs	49
2.3.2	UV/VIS-spektroskopische Untersuchung kleinerer PAHs	54
2.4	Synthese und Charakterisierung heteroatoms substituierter Hexa-<i>peri</i>-hexabenzocoronene	57
2.4.1	Synthese bromfunktionalisierter Hexaphenylbenzole	62
2.4.2	Synthese bromfunktionalisierter Hexa- <i>peri</i> -hexabenzocoronene durch oxidative Cyclodehydrierung von Hexaphenylbenzolen	74
2.4.3	Versuche zur Darstellung von heteroatoms substituierten Hexa- <i>peri</i> -hexabenzocoronenen	76
2.4.4	Synthese neuer heteroatomfunktionalisierter Hexa- <i>peri</i> -hexabenzocoronene durch oxidative Cyclodehydrierung	79
2.5	Thermisch induzierte oxidative Cyclodehydrierung auf Einkristalloberflächen	100
2.5.1	Röntgenabsorptionsspektroskopie (NEXAFS)	102
2.5.2	Oxidative Cyclodehydrierung eines alkoxyfunktionalisierten Hexaphenylbenzols auf einer Cu(111)-Oberfläche	104
2.6	Charakterisierung der flüssigkristallinen Eigenschaften von heteroatoms substituierten HBCs und des Pentaphens	74
3	INDUKTION VON NICHTPLANARITÄT IN AUSGEDEHNTEN PAHS	125
3.1	Induktion von Nichtplanarität durch Inkorporierung einer Cycloheptatrieneinheit in ein PAH-Segment	127
3.2	Induktion von Nichtplanarität durch das „Konzept der räumlichen Überfüllung“	138
3.2.1	Synthese von Pentaphenderivaten	138

3.2.2	Synthese des octadecamethoxysubstituierten HBC-Derivats 193	149
3.2.3	Quantifizierung der Nichtplanarität	178
4	DREIDIMENSIONALE GRAPHITAUSSCHNITTE	183
4.1	Synthese und Charakterisierung der physikalischen Eigenschaften von HBC-Amiden	183
4.1.1	Synthese von HBC-Amiden	187
4.1.2	Charakterisierung der supramolekularen Eigenschaften des HBC-Amids 225	203
4.2	Induktion von supramolekularer Chiralität in hexagonal kolumnaren Mesophasen	218
4.2.1	UV/VIS- und fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen	222
4.2.2	Chiroptische Untersuchungen	228
5	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	237
5.1	Zusammenfassung	237
5.2	Ausblick	243
6	EXPERIMENTELLER TEIL	248
6.1	Allgemeine experimentelle Bedingungen	248
6.2	Instrumentelle Analytik	249
6.3	Beschreibung der Synthesen	252
6.3.1	Allgemeine Arbeitsvorschriften	252
6.3.2	Spezielle Arbeitsvorschriften	257
6.4	Anhang 1: Zur Berechnung des Winkels β in nicht-planaren PAHs	311
6.5	Anhang 2: Einkristallstrukturdaten	314
7	LITERATURVERZEICHNIS	332

1 Einleitung und Zielsetzung

1.1 Einleitung

Der Begriff der Dimension bezeichnet in der Geometrie die kleinste Anzahl von Koordinaten, mit denen die geometrischen Grundgebilde eindeutig beschrieben werden können.[1] So hat ein Punkt die Dimension Null, eine Gerade die Dimension eins, eine Fläche die Dimension zwei und der gewöhnliche Anschauungsraum die Dimension drei. Eine geometrisch anschauliche Deutung eines n-dimensionalen Raumes versagt für n größer 3, und man ist gezwungen, auf rein algebraische Definitionen zurückzugreifen. Ein n-dimensionaler Vektorraum besteht beispielsweise aus n linear unabhängigen Vektoren. [2] Derartige Denkschemata setzen ein gewisses Abstraktionsvermögen voraus und scheinen wenig anschauliche Bedeutung zu besitzen, da sich der gewöhnliche Alltag zwischen zwei und drei Dimensionen abspielt. Einen einfallsreicheren Zugang zur Schnittstelle von 2D- zu 3D-Raum wählte bereits 1884 A. E. ABBOTT mit seinem mittlerweile zu einem Klassiker der Science-Fiction-Literatur gereiften Roman „Flatland“, der in origineller Weise das Leben der Bewohner von „Flachland“ schildert.[3] Protagonist der Handlung ist der quadratische „Mr. Square“, der in einer streng hierarchischen Gesellschaft lebt, deren Mitglieder ihren sozialen Rang über die Anzahl der Ecken definieren: Die Aristokratie wird von Vielecken verkörpert, wobei die Hohepriester durch Kreise dargestellt werden und damit als Figuren mit unendlich vielen Ecken die höchste gesellschaftliche Anerkennung genießen. Da Gespräche über die dritte Dimension streng verboten sind, gerät „Mr. Square's“ Leben ins Wanken, als er von dem aus der dritten Dimension stammenden, geheimnisvollen „Lord Sphere“ aufgesucht wird. Der so im Roman symbolisierte Übergang von der zweiten zur dritten Dimension zieht auch in der organischen Chemie weitreichende Konsequenzen nach sich und bildet gewissermaßen die Grundlage der Stereochemie: Erst die Einführung einer dritten Dimension ermöglicht in organischen Molekülen den Ausdruck von Chiralität, planare Moleküle sind hingegen *per definitionem* achiral. [4]

Einer der ältesten Zweige der organischen Chemie überhaupt, der sich größtenteils in zwei Dimensionen abspielt, ist die Chemie der aromatischen

Kohlenwasserstoffe.[5] Die auf ihr basierende Synthese der ersten organischen Farbstoffe verhalf dieser Forschungsrichtung aufgrund der großen wirtschaftlichen Bedeutung der Farbenchemie zu einem ungeahnten Aufschwung.[6] Herausragender Vertreter dieser Verbindungsklasse ist das Benzol, dessen 6 sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatome die planare Geometrie eines regelmäßigen Hexagons bedingen. Die Topologie der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs) baut auf dem Sechseck als grundlegendem Strukturmotiv auf und ermöglicht durch unterschiedliche Anellierungs- und Verknüpfungsarten extrem ausgedehnte, planare Strukturen. Diese zweidimensionale Anordnung ausgedehnter PAHs hat durch die regelmäßig wiederkehrenden, leicht in einen Algorithmus zu kleidenden C_6 -Zyklen das Interesse der Theoretiker an dieser Verbindungsklasse geweckt und das Auffinden von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen ermöglicht.[5, 7-9] Einen weiteren wichtigen Grund für ihre Synthese und das Studium ihrer Eigenschaften stellt jedoch die augenfällige strukturelle Ähnlichkeit dieser Verbindungen zum Graphit dar, dem wichtigsten und thermodynamisch stabilsten Kohlenstoffallotrop (Abbildung 1).

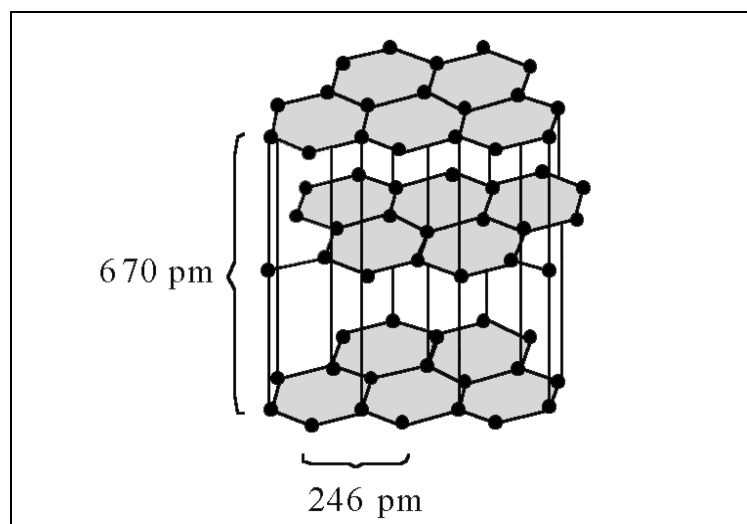


Abbildung 1: Schematische Darstellung des Kristallgitters von Graphit [10]

Wie im Benzol sind die Kohlenstoffatome im Graphitgitter sp^2 -hybridisiert und bilden zu den direkt benachbarten Kohlenstoffen jeweils drei σ -Bindungen aus, so daß das verbleibende vierte Valenzelektron für die Bildung einer zusätzlichen, delokalisierten π -Bindung zur Verfügung steht. Dieser Gegensatz zwischen den kovalent, also

räumlich gerichtet wirkenden σ -Bindungen und der Delokalisation der π -Elektronen über eine ganze graphitische Ebene resultiert in einer besonderen Bindungssituation im Graphit, die sich in den deutlich unterschiedlichen Abstandsverhältnissen im Kristallgitter (Abbildung 1) manifestiert und seine makroskopischen Eigenschaften verständlich macht. Da die starken σ -Bindungen nur innerhalb einer solchen Ebene, die schwächeren π - π -Wechselwirkungen jedoch genau senkrecht dazu zwischen zwei benachbarten Ebenen wirken, lassen sich die einzelnen Schichten im Kristallgitter leicht gegeneinander verschieben und erklären so die weiche Konsistenz und gute Verschmierbarkeit dieses Werkstoffs. Neben diesem materialwissenschaftlichen Aspekt ist auch die elektrische Leitfähigkeit auf die Anisotropie der Bindungskräfte zurückzuführen: Senkrecht zu den Schichtebenen ist Graphit nämlich nahezu ein elektrischer Isolator, parallel zu den Schichtebenen jedoch ein guter Leiter.

Die große Bedeutung des Graphits als industrieller Werkstoff beruht auf eben dieser anisotropen elektrischen und thermischen Leitfähigkeit sowie auf seiner geringen Abriebfestigkeit, die ihn für Anwendungen in der Elektrotechnik und als Schmiermittel prädestiniert.^[10] Seine beschränkte Verarbeitbarkeit und die Tatsache, daß seine Eigenschaften bisher nahezu ausschließlich auf makroskopischer Ebene verstanden sind, haben dieses Allotrop des Kohlenstoffs zum Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gemacht.^[11, 12] Als Beispiel sei hier die Frage nach der grauschwarzen Farbe des Graphits genannt, die einerseits mit einem Verschwinden der Bandlücke von Valenz- und Leitungsband erklärt wird, andererseits aber auch auf Verunreinigungen in Form von Interkalaten zurückzuführen sein könnte.^[13]

An dieser Stelle des grundlegenden Verständnisses der Chemie des Graphits setzt das Interesse im Arbeitskreis MÜLLEN ein. Die oben erwähnten Schwierigkeiten in der Handhabung sowie die mangelnde Reinheit des Graphits erschweren detaillierte Untersuchungen des makroskopischen Materials, so daß in unserer Arbeitsgruppe seit einigen Jahren ein komplementärer Ansatz verfolgt wird: So wie in der Polymerforschung Oligomere als Homologe von Polymeren verstanden und zum Studium der Eigenschaften letzterer genutzt werden ^[14], lassen sich anhand topologisch wohldefinierter und leicht verarbeitbarer Modellverbindungen des Graphits wertvolle Aussagen über die strukturellen und elektronischen Eigenschaften dieses Werkstoffs gewinnen.

Polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen kommt in diesem Zusammenhang besondere Bedeutung zu, da sie formal als zweidimensionale Graphitausschnitte angesehen werden können.[5, 15] Die strukturelle Ähnlichkeit dieser Verbindungen zum Graphit basiert auf dem Kohlenstoff-Hexagon als zentralem topologischem Motiv, dem hohen Kohlenstoffgehalt, der Planarität und den intermolekular wirkenden van-der-Waals-Kräften.[16] Allerdings existieren auch gewisse Unterschiede zum Graphit wie der – wenn auch relativ geringe – Wasserstoffanteil sowie der gesondert zu betrachtende Charakter der Kohlenstoffe in den strukturellen Randbereichen. Theoretische Betrachtungen von S. E. STEIN und R. L. BROWN ergaben jedoch für die inneren Kohlenstoffe der PAHs – also für die von den Randbereichen um einige Bindungslängen entfernten Atome – ähnliche Eigenschaften wie für diejenigen einer unendlich ausgedehnten Graphitebene.[17] Diese Untersuchungen lieferten wichtige Belege für die These, daß die Eigenschaften von PAHs mit zunehmender Größe mit denen des Graphits konvergieren. Diese Tatsache rückte ausgedehnte PAHs als Modellverbindungen für Graphit in das Zentrum der Aufmerksamkeit, da man sich so aufschlußreiche Erkenntnisse über die elektronische Struktur von Graphit erhoffte.[18]

Als detailliert untersuchtes Beispiel eines ausgedehnten PAHs mag *Hexa-peri-hexabenzocoron*en (HBC, Abbildung 2) gelten.[19-21] Derart ausgedehnte aromatische π -Systeme bilden bei entsprechender Substitution mit langen Alkylketten in einem Selbstorganisationsprozeß flüssigkristalline, supramolekulare Strukturen aus, wobei starke π - π -Wechselwirkungen für die Ausbildung der in Abbildung 2 gezeigten, stapelförmigen Anordnung verantwortlich sind. Der Abstand von $d = 3.6 \text{ \AA}$ zwischen benachbarten Scheiben in einer solchen Kolumne entspricht in etwa dem Wert, der für die Distanz zweier Ebenen im Graphit gefunden wurde ($d = 3.35 \text{ \AA}$, Abbildung 1).[10, 18] Diese schichtartigen Anordnungen von HBC-Derivaten werden aufgrund ihrer räumlichen Struktur auch als dreidimensionale Graphitausschnitte bezeichnet und stellen gewissermaßen das sphärische Analogon zu den planaren Strukturen auf molekularer Ebene dar.

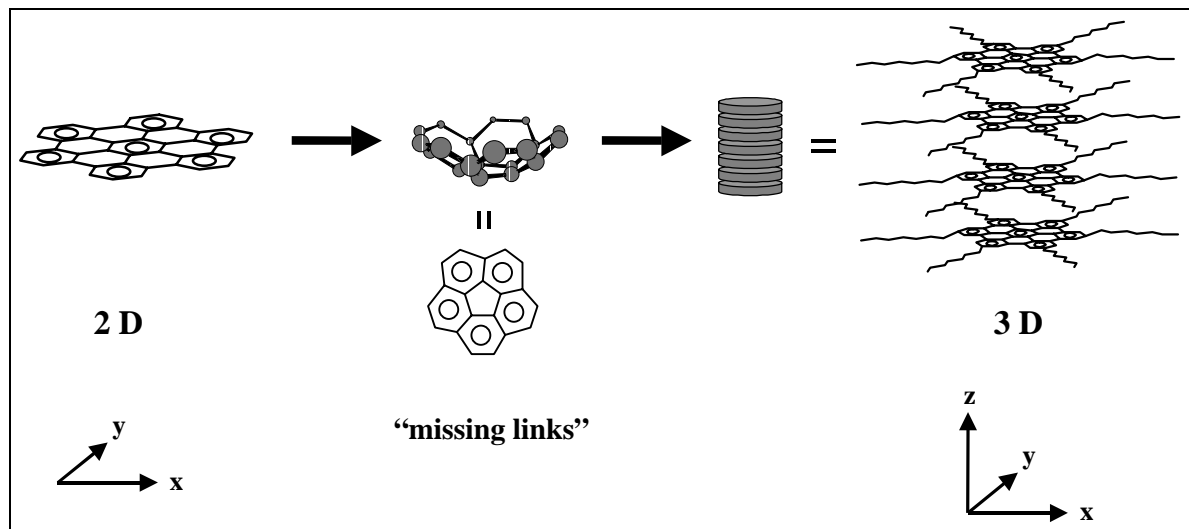


Abbildung 2: Von zwei- zu dreidimensionalen Graphitausschnitten [19, 22]

HBC bildet also in Abhängigkeit des Substitutionsmusters und unter geeigneten Rahmenbedingungen sowohl zwei- als auch dreidimensionale Graphitausschnitte aus. Aufgrund der berechneten und durch Kristallstrukturanalyse bestätigten planaren Struktur eines einzelnen HBC-Moleküls kann die dreidimensionale Anordnung in der kolumnaren flüssigkristallinen Phase nur durch supramolekulare Assoziation mehrerer ebener Monomere entstehen.[23-25] Der Versuch jedoch, bereits auf molekularer Ebene eine Abweichung von der Planarität zu erreichen, galt als wenig erfolgversprechend, da PAHs lange Zeit als der Prototyp planarer Verbindungen angesehen wurden. Erst durch die Darstellung einiger ästhetisch besonders reizvoller und synthetisch recht aufwendiger Moleküle wie des schalenförmigen, in Abbildung 2 gezeigten Corannulens oder der spiralenartig gewundenen Helicene wurde die Aufmerksamkeit auf nicht-planare PAHs gelenkt, die aufgrund ihrer inhärenten Spannung nur sehr schwer zugänglich waren.[26-29] Diese stark gekrümmten Vertreter sind das Resultat eines komplexen Zusammenspiels aus sterischer Abstoßung räumlich direkt benachbarter Substituenten und elektronischem Überlapp der π -Orbitale und symbolisieren so gewissermaßen das Ausbrechen der planaren PAHs aus den zwei Dimensionen. Da die Abweichung von der planaren Anordnung in vielen Fällen nicht so deutlich ausgeprägt ist wie im Corannulen, repräsentieren diese Verbindungen die Schnittstelle („missing links“) zwischen zwei- und dreidimensionalen Graphitausschnitten.[30]

Aus chronologischen Gründen soll zunächst jedoch auf den synthetischen Zugang zu zweidimensionalen Systemen eingegangen werden, die die Basis aller folgenden Untersuchungen bilden. Aufbauend auf den dort gewonnenen Erkenntnissen erfolgt dann der Übergang zu nicht-planaren Strukturen und mündet schließlich in den in Abbildung 2 gezeigten dreidimensionalen Anordnungen.

1.1.1 Aufbauprinzipien für polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe können neben der klassischen Isolierung aus komplexen aromatischen Gemischen wie zum Beispiel aus Steinkohleteer oder als Nebenprodukte des katalytischen Hydrocrackens von Erdölfractionen auch durch gezielte Synthese aus geeigneten Vorläufern dargestellt werden. Ein Blick in die Historie zeigt, daß genau diese Reihenfolge die tatsächliche Entwicklung widerspiegelt: So wurden Benzo[a]pyren **1** und Benzo[c]picen **2** zuerst aus dem Steinkohleteer isoliert, bevor die Synthese ihre eindeutige Konstitution belegte.[31, 32]

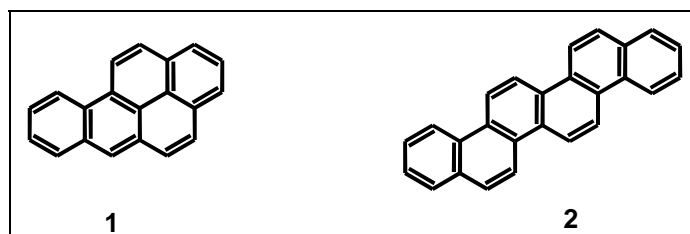


Abbildung 3: Im Steinkohleteer vorkommende PAHs Benzo[a]pyren **1** und Benzo[c]picein **2**

Zur Synthese polycyclischer Aromaten bieten sich also zwei völlig unterschiedliche, sich gegenseitig ergänzende Zugangsmöglichkeiten an: Die Isolierung und Charakterisierung von Verbindungen auf molekularer Ebene aus makroskopischer Materie wird als das “top down“-Prinzip bezeichnet. Dazu zählt man die oben erwähnte erstmalige Entdeckung von Benzo[a]pyren und Benzo[c]picein, auch die mittlerweile etablierten Darstellungsverfahren von Buckminsterfullerenen [33-35] und Nanotubes [36-43] aus Graphit stellen Beispiele für dieses Prinzip dar.

Der komplementäre Ansatz zum Aufbau ausgedehnter Graphitausschnitte basiert auf organischer Totalsynthese und baut makroskopische Strukturen aus einzelnen Molekülen auf. Er wird daher "bottom up"-Prinzip genannt.

Die Vorteile des "top down"-Prinzips liegen eindeutig in dem schnellen, synthetisch wenig aufwendigen Zugang zu Strukturen beträchtlicher Größe, die für den organischen Synthetiker nur durch eine Kaskade sequentieller Reaktionsstufen unter großem Zeitaufwand realisierbar sind. Das "bottom up"-Prinzip hingegen zeichnet sich durch eine Strukturtreue der topologisch eindeutig definierten Verbindungen aus, die über das "top down"-Prinzip nur in den seltensten Fällen erzielt werden können. Die dort verwendeten, relativ drastischen Bedingungen wie Laserablation von Graphit oder pyrolytische Prozesse erfordern aufwendige Trenn- und Reinigungsverfahren und reichen in Reinheit und Strukturtreue gewöhnlich nicht an organisch-synthetisch hergestellte Materialien heran. Eine verlässliche Konstitutionsbestimmung und Analytik gestaltet sich daher oft schwierig. [44, 45]

Die in der Literatur referierten Strategien zur Synthese ausgedehnter PAHs sind sehr vielfältig und oft nur in speziellen Fällen anwendbar. Die Darstellung solch großer Strukturen beinhaltet etliche Reaktionsstufen und ist extrem aufwendig, exemplarisch sei hier nur auf die von F. DIEDERICH berichtete Synthese von Circumanthracen **3** verwiesen. Trotz meist hoher Einzelausbeuten beträgt die Gesamtausbeute über alle zehn Stufen nur knapp 4%. [46]

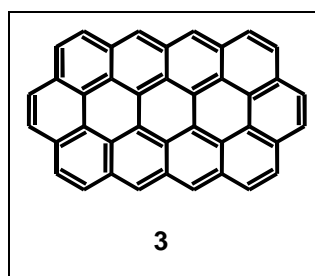


Abbildung 4: Das von DIEDERICH synthetisierte Circumanthracen **3** [46]

Oftmals stellt die Anellierung oder Cyclisierung als letzte Reaktionsstufe einen Schlüsselschritt dieser Syntheserouten dar. Bei der Vielzahl der berichteten Verfahren fällt es schwer, eine Klassifizierung vorzunehmen. Trotzdem erscheint eine grobe Untergliederung solcher Reaktionen in drei Kategorien sinnvoll:

Dehydrocyclisierungen, Dimerisierungen unter Eliminierung von Wasserstoff und Cyclisierungen unter Eliminierung von Wasser, Halogenwasserstoff oder Stickstoff.[5]

Unter den Dehydrocyclisierungen versteht man alle Ringschlußreaktionen unter Eliminierung von Wasserstoff. Hierzu zählen photochemische Cyclisierungen von Stilbenderivaten und thermische Ringschlüsse in Anwesenheit von Dehydrierungskatalysatoren wie Platin/Kohle genauso wie Reaktionen mit Friedel-Crafts-Katalysatoren.[15, 47, 48] Exemplarisch sei hier der Ringschluß von Biarylen **4** durch Aluminiumchlorid-Katalyse erwähnt, die über ionische Zwischenstufen verlaufende, sogenannte (intramolekulare) SCHOLL-Reaktion.[15, 47, 49]

Das intermolekulare Analogon, das in der Regel Isomerengemische liefert, führt zu Dimerisierungen unter Wasserstoffeliminierung, bei denen zuerst eine Biarylbindung geknüpft und anschließend intramolekular cyclisiert wird. So ergibt die Dimerisierung von Perylen **6** den $C_{40}H_{20}$ PAH Quaterrylen **7**.^[50]

Die als dritte Klasse erwähnten Cyclisierungen unter Eliminierung von Wasser, Halogenwasserstoff oder Stickstoff hat ihren bekanntesten Vertreter in der thermischen Cyclisierung von *o*-Alkyl-diaryl-ketonen wie **8**, der ELBS-Reaktion.^[51]

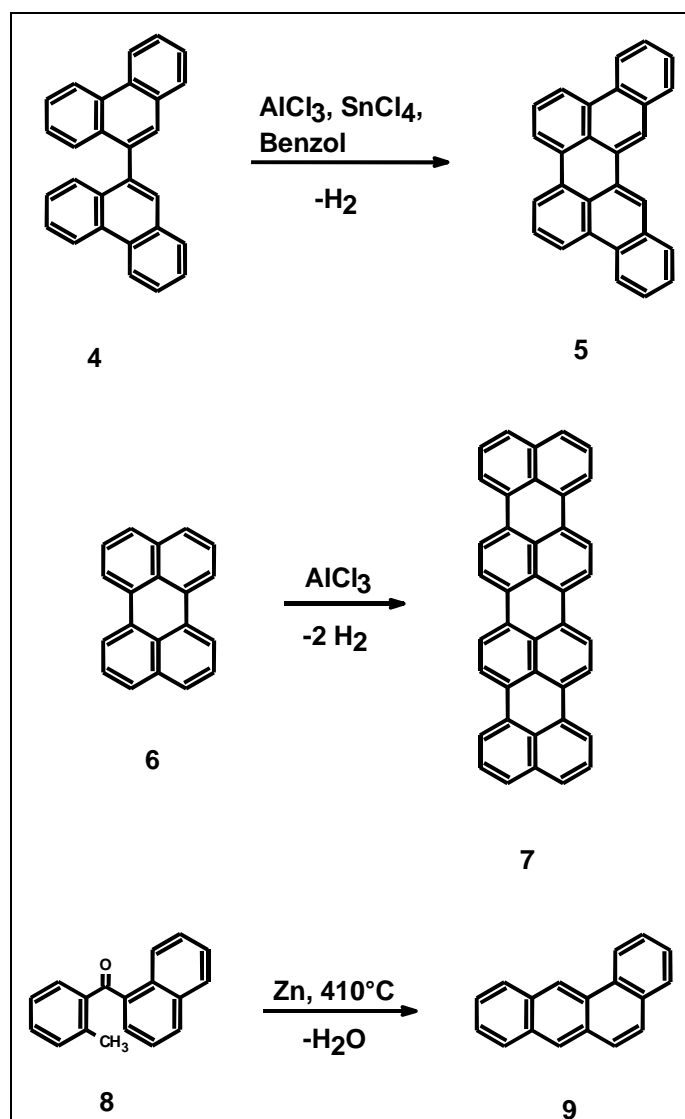


Abbildung 5: Klassische Syntheserouten zu ausgedehnten PAHs

Nicht aufgeführt sind in Abbildung 5 reduktive Methoden unter Verwendung von Lithium oder Kalium [52, 53], die jedoch hohe Anforderungen in Bezug auf die präparative Sorgfalt und Reinheit der eingesetzten Verbindungen an den Experimentator stellen [54], und übergangsmetallkatalysierte Cyclodehydrierungen.[55] Die größere präparative Bedeutung haben eindeutig oxidative Cyclodehydrierungen, wie anhand der ersten beiden Beispiele (Synthese von **5** und **7**) gezeigt ist. Häufig eingesetzte Agenzien sind starke Lewisäuren wie Aluminium(III)chlorid, Kupfer(II)chlorid, Molybdän(V)chlorid, Antimon(V)chlorid und ihre Gemische. R. SCHOLL verwendete bereits 1910 zur Synthese von Perylen **6** aus 1,1'-Binaphthyl Aluminium(III)chloridschmelzen zur Knüpfung von Aryl-Aryl-Bindungen, wobei Luftsauerstoff als eigentliches Oxidationsmittel fungierte.[56-61] C.

D. NENITZESCU berichtete über Umlagerungsreaktionen von Cyclohexanderivaten bei Zugabe von Aluminium(III)chlorid und hob die Bedeutung der Anwesenheit von Feuchtigkeitsspuren hervor. Darauf aufbauend untersuchten C. F. H. ALLEN und F. P. PINGERT die 1,2-Phenylwanderung von *o*-Terphenyl **9**, wenn man in einer Aluminium(III)chlorid/Natriumchlorid-Schmelze erwärmt.

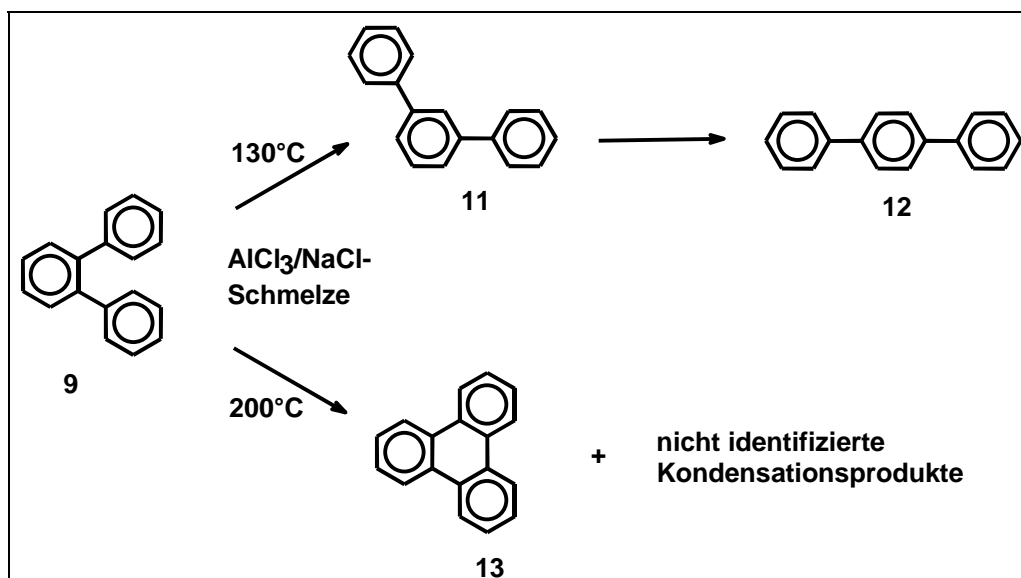


Abbildung 6: Durch Lewissäuren katalysierte Umlagerung und Kondensation von *o*-Terphenyl **9**

Wie Abbildung 6 zeigt, bestimmt die Reaktionstemperatur, ob das Edukt über das *m*-Terphenyl **11** zum *p*-Terphenyl **12** umlagert oder zum Triphenylen **13** kondensiert. Die 1,2-Phenylwanderung konnte unter leicht abgewandelten Reaktionsbedingungen zeitabhängig verfolgt werden.[62]

Die hier vorgestellten Syntheserouten zu ausgedehnten PAHs basieren auf recht unterschiedlichen Reaktionen, wobei die Knüpfung der Aryl-Aryl-Bindungen meist sequentiell erfolgt und häufig drastische Bedingungen erfordert (siehe Abbildung 5 und Abbildung 6). Der synthetische Aufwand potenziert sich folglich mit zunehmender Größe der PAHs, da Nebenreaktionen und Reinigungsprozeduren einen selektiven Zugang zu solchen Verbindungen verhindern. Vor diesem Hintergrund wurde in unserem Arbeitskreis in den letzten Jahren ein elegantes Synthesekonzept entwickelt, das die gezielte Darstellung einer ganzen Reihe von

definierten, ausgedehnten PAHs ermöglichte.^[63-72] Das zugrundeliegende Syntheschema ist eine Vorläuferroute, die auf zwei Schlüsselschritten aufbaut:

- 1) Synthese eines löslichen, dreidimensionalen, vollständig charakterisierbaren Oligophenylvorläufers, wobei die Anordnung der Phenylringe eine Projektion in die Ebene erlaubt.
- 2) Planarisierung zum zweidimensionalen PAH durch oxidative Cyclodehydrierung.

Bei der Synthese des Oligophenylvorläufers haben sich mittlerweile drei Methoden herauskristallisiert, die einen schnellen und einfachen Zugang zu ausgedehnten Strukturen gewährleisten: Die intra- bzw. intermolekulare DIELS-ALDER-Reaktion sowie die kobaltoctacarbonylkatalysierte Cyclotrimerisierung. Die anschließende oxidative Cyclodehydrierung erfolgt mit starken Lewisäuren wie Aluminium(III)chlorid, Kupfer(II)triflat oder Eisen(III)chlorid.

Der Weg der intramolekularen [4+2]-Cycloaddition wurde zuerst von M. MÜLLER bei der Synthese des rautenförmigen PAH **17** beschrieben (Abbildung 7), der das DIELS-ALDER-Addukt **15** lieferte. Nachfolgende Aromatisierung führte zum Oligophenylvorläufer **16**, der bereits über zwei Triphenylenuntereinheiten verfügte. Die abschließende Cyclodehydrierung mit einem Aluminium(III)chlorid-/Kupfer(II)chlorid-Gemisch ergab die Zielverbindung **17** in nahezu quantitativen Ausbeuten und unter milden Reaktionsbedingungen.^[69]

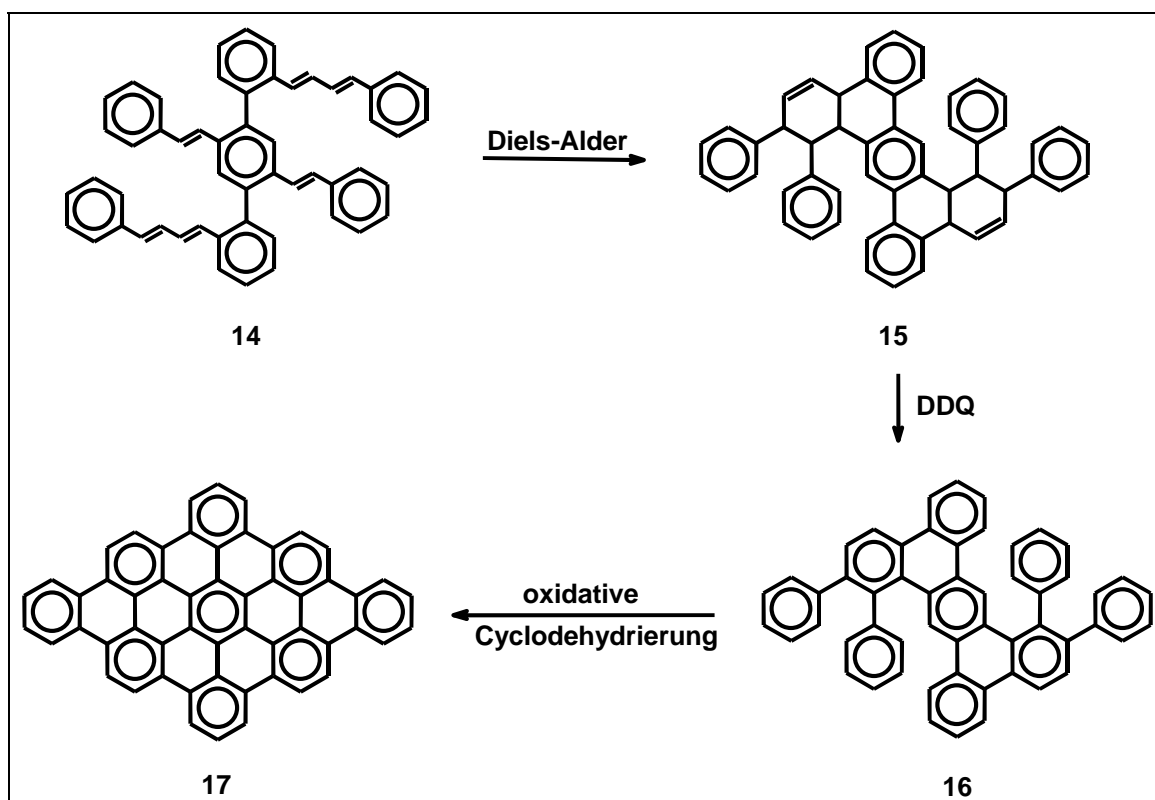


Abbildung 7: Intramolekulare DIELS-ALDER-Reaktion und anschließende oxidative Cyclodehydrierung zum rautenförmigen PAH 17.[69]

Allerdings schmälert der synthetische Aufwand dieser Route ihre präparative Bedeutung: Allein die Darstellung der Phenylvinylverbindung **14** umfaßte sieben Syntheseschritte, und die eigentliche Planarisierung des Vorläufers erfolgte über das Intermediat **16**.^[13] Zudem erwies sich dieser Ansatz als wenig vielseitig im Hinblick auf eine potentielle Derivatisierung des Oligophenylvorläufers, indem er weder eine Variation der Topologie noch die Einführung von Löslichkeitsvermittelnden Gruppen erlaubte.

Mittlerweile hat sich in unserem Arbeitskreis jedoch eine Syntheseroute durchgesetzt, die den Aufbau des Oligophenyls entweder *via* Cyclotrimerisierung von Diphenylacetylen **18** oder intermolekulare DIELS-ALDER-Reaktion von Diphenylacetylen **18** und Tetraphenylcyclopentadienon **22** vorsieht (Abbildung 8).

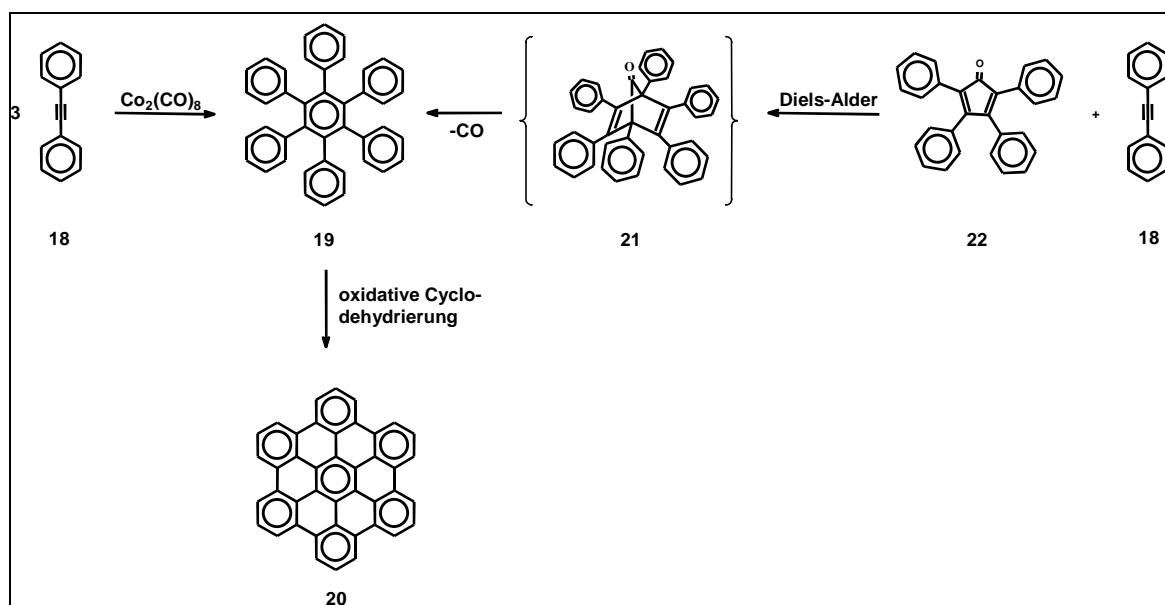


Abbildung 8: Cyclotrimerisierung bzw. intermolekulare DIELS-ALDER-Reaktion als entscheidender Syntheseschritt zum Oligophenylvorläufer **19**, gefolgt von der oxidativen Cyclodehydrierung zum HBC **20**. [67, 73-75]

Die kobaltoctacarbonylkatalysierte Cyclotrimerisierung von Diphenylacetylenen zu Hexaphenylbenzolderivaten wurde bereits vor 30 Jahren von K. P. C. VOLLHARDT etabliert und zeichnet sich besonders durch ihre einfache präparative Handhabung und die Toleranz eines breiten Spektrums an funktionellen Gruppen wie Halogene, Ester, Ether, etc. aus. [73] Allerdings bedingt eine Trimerisierung zwangsläufig eine C_3 -Symmetrie des Produkts, so daß bei asymmetrisch substituierten Diphenylacetylenen ein Isomergemisch aus Hexaphenylbenzolen resultiert. Diese Tatsache schränkt daher die Wahl der verwendeten Edukte auf symmetrische Acetylenbausteine ein, die folglich hochsymmetrische Hexaphenylbenzole (C_6) ergeben.

Diversifiziertere Substitutionsmuster liefert die intermolekulare DIELS-ALDER-Reaktion, da sowohl Dien als auch Dienophil getrennt funktionalisiert werden können. Das zunächst gebildete Norbornadienon **21** (Abbildung 8) reagiert unter cheletroper Kohlenmonoxidextrusion direkt zum Hexaphenylbenzol **19** weiter und stellt so die Irreversibilität der [4+2]-Cycloaddition sicher, da die extrudierte Spezies dem Gleichgewicht entzogen wird. Der synthetische Mehraufwand wird durch die Möglichkeit der gezielten Einführung verschiedener Substituenten kompensiert, so daß diese Route eine sinnvolle Alternative zu den beiden bereits diskutierten

Darstellungen von Oligophenylvorläufern bietet. Diese Synthesemethode zum Aufbau verzweigter Polyphenylene hat sich nicht nur als Vorläuferroute für PAHs bewährt, sondern findet mittlerweile auch in der Chemie der Polyphenylendendrimere breite Anwendung.[66]

Die abschließende oxidative Cyclodehydrierung der so synthetisierten Vorläufermoleküle erfolgte erneut mit starken Lewissäuren, wobei allerdings das mildere Agens Eisen(III)chlorid dem vorher verwendeten Aluminium(III)-chlorid/Kupfer(II)chlorid-Gemisch vorgezogen wurde. Im Vergleich zu der in Abbildung 7 gezeigten intramolekularen DIELS-ALDER-Route gelang die Cyclodehydrierung des Oligophenylens nun in einem einzigen Schritt unter Bildung von sechs neuen Aryl-Aryl-Bindungen und stellte damit ihre Leistungsstärke eindrucksvoll unter Beweis.

1.1.2 Stabilitätskriterien und Topologie all-benzoider PAHs: CLARS Modell des „Aromatischen Sextetts“

Die breite Vielfalt an unterschiedlichen Strukturen in der Verbindungsklasse der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe macht eine Klassifizierung unausweichlich. Da eine Untergliederung nach topologischen Gesichtspunkten zwar logisch stringent, aber auch recht abstrakt erscheint, soll hier vielmehr eine Einteilung nach anschaulicheren Kriterien vorgenommen werden.

In diesem Zusammenhang hat sich das von E. CLAR entwickelte Modell des „Aromatischen Sextetts“ als besonders vorteilhaft und lehrreich erwiesen.[19, 76] CLAR greift hierin die Idee des ROBINSONSCHEN Kreises wieder auf, der im Benzol die Delokalisation der π -Elektronen andeutet und so eine stabile Elektronenkonfiguration dieses 6-Elektronen-Systems symbolisiert.[77] Die eigentliche Klassifizierung erfolgt dann nach dem Kriterium, ob alle Kohlenstoff- $2p_z$ -Elektronen eines gegebenen Aromaten in π -Elektronensextette zusammengefaßt werden können. Diese Bedingung ist nur für Verbindungen erfüllt, bei denen die Anzahl der Kohlenstoffatome und damit auch die Anzahl der $2p_z$ -Elektronen ein ganzzahliges Vielfaches von 6 ist, da anderenfalls zwangsläufig olefinische Elektronenpaare oder gar radikalische Spezies verbleiben. Diese Untergruppierung von PAHs enthält dann bei der ROBINSONSCHEN Schreibweise nur noch durch den Kreis verdeutlichte, an das

Benzol angelehnte Elektronensextette und wird daher „all-benzoid“ genannt.[5] Diese Verbindungsklasse bildet nur einen verschwindend geringen Teil von der Gesamtmenge aller PAHs überhaupt, zeichnet sich jedoch im Gegensatz zu den „nicht all-benzoiden“ PAHs durch eine größere thermodynamische Stabilität und eine damit einhergehende höhere chemische Reaktivität aus. So lösen sich all-benzoide PAHs, verglichen mit den übrigen polycyclischen Aromaten, nicht bei Raumtemperatur unter Protonierung in Schwefelsäure und erweisen sich in DIELS-ALDER-Reaktionen deutlich reaktionsträger.[5]

Ebenso gehen bei den „nicht all-benzoiden“ PAHs mit steigender Anzahl der ROBINSONSCHEN Kreise eine Erhöhung der Resonanzenergie und eine Zunahme der HOMO-LUMO-Energiedifferenz einher, da dann der olefinische Charakter zugunsten des aromatischen immer stärker zurückgedrängt wird. Diese Tatsache lässt sich experimentell anschaulich anhand der Absorptionsmaxima für eine Anzahl von heptacyclischen PAH-Isomeren belegen (Abbildung 9):

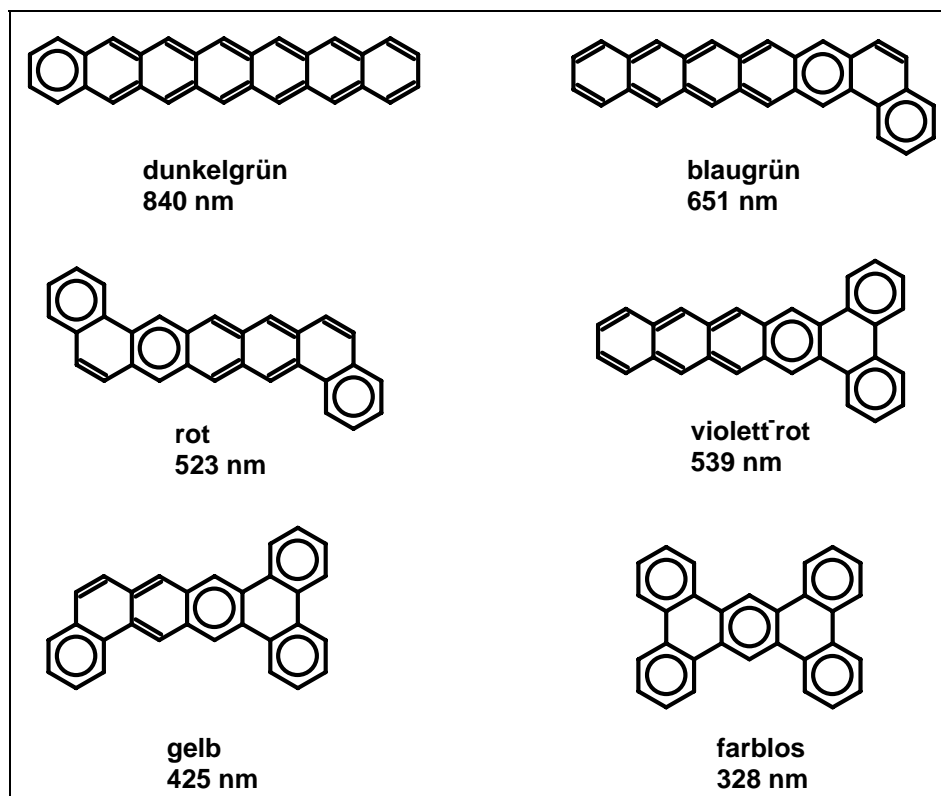


Abbildung 9: Clar-Formeln aller heptacyclischen PAH-Isomere, Farben der kristallinen Verbindungen und längstwellige Absorptionsbanden [5]

Die zunehmende Anzahl an π -Elektronensextetten hat eine starke hypsochrome Verschiebung der längstwelligen Absorptionsbande zur Folge.^[5] Das Modell des „Aromatischen Sextetts“ erlaubt also die zuverlässige Vorhersage einiger charakteristischer PAH-Eigenschaften und wurde in zahlreichen quantenchemischen Arbeiten bestätigt.^[78]

Das in unserem Arbeitskreis entwickelte Synthesekonzept beschränkt sich auf die Darstellung der chemisch stabileren all-benzoiden PAHs und zeichnet sich vor allem gegenüber den herkömmlichen Verfahren durch seine Vielseitigkeit, den geringen präparativen Aufwand und die hohe Strukturtreue der so synthetisierten Verbindungen aus. Obwohl all-benzoide PAHs nur einen sehr geringen Anteil an der Gesamtzahl polycyclischer Aromaten bilden, ermöglicht ihre thermodynamische Stabilität die Synthese ausgedehnter Vertreter dieser Verbindungsklasse (Abbildung 10). Nicht all-benzoide Aromaten besitzen einen stärkeren olefinischen Charakter und weisen daher eine erhöhte chemische Reaktivität auf. In der Anellierungsreihe der Acene ist bereits das Heptacen (Abbildung 9) die Verbindung mit der größten linearen Ausdehnung.^[5] Analoge Überlegungen für extrem ausgedehnte PAHs mündeten in der von STEIN und BROWN etablierten Klassifizierung großflächiger aromatischer Systeme, die unter anderem eine Einteilung nach Stabilitätskriterien erlaubt.^[17] Abbildung 10 zeigt einige typische Beispiele ausgedehnter PAHs, die nach der Vorläuferroute dargestellt wurden.

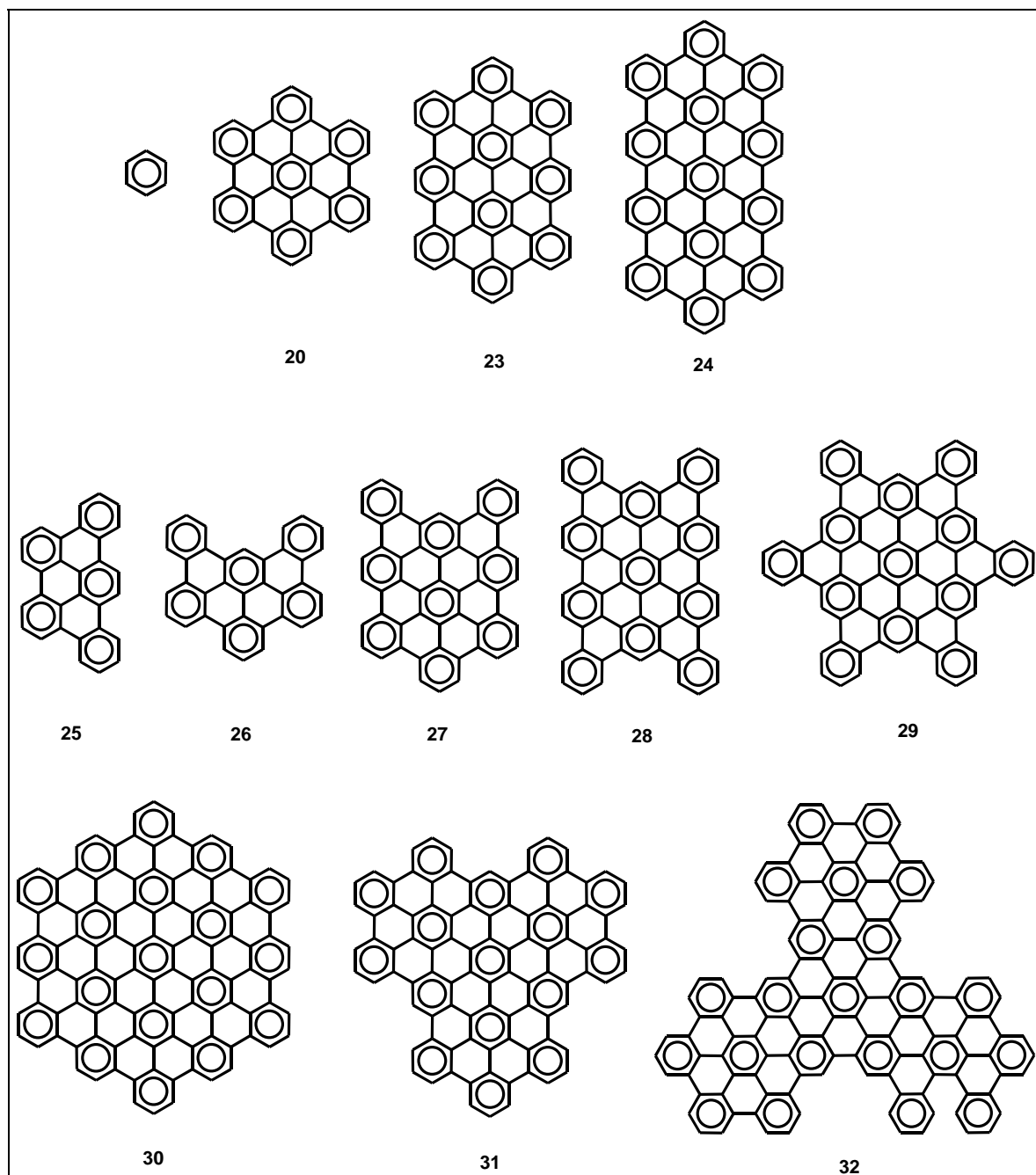


Abbildung 10: Ausgewählte Beispiele ausgedehnter PAHs in ihrer Homologie zum Benzol, die nach der Vorläuferroute synthetisiert wurden.[63-72]

Auch wenn bei den in Abbildung 10 aufgeführten Verbindungen auf den ersten Blick keine Klassifizierung zu erkennen ist, so lassen sich die abgebildeten PAHs gemäß den oben erwähnten, von STEIN und BROWN vorgeschlagenen Symmetrie- und Topologiekriterien in homologe Serien einteilen.[17] Dabei ist die Analogie zum Benzol unübersehbar: Unter Erhalt der D_{6h} -Symmetrie gelangt man bei gleichmäßiger Ausdehnung des Moleküls in beide Raumrichtungen vom Benzol zum

Hexa-*peri*-hexabenzocoronen (**20**), das daher auch als „Superbenzol“ bezeichnet wird. Das nächste Homologe dieser Serie ist der 114 Kohlenstoffe umfassende PAH **30**, der nächste Vertreter der in Abbildung 10 nicht dargestellte, bereits 222 Kohlenstoffe beinhaltende PAH $C_{222}H_{42}$. Alle Derivate dieser Serie sind in unserem Arbeitskreis synthetisiert worden und erlauben somit eine Verifizierung der theoretisch vorhergesagten Eigenschaften, beispielsweise anhand der β -Banden im UV/VIS-Spektrum. Tatsächlich ergibt sich mit zunehmender Größe der PAHs eine bemerkenswerte Konvergenz hin zum Absorptionsmaximum von Graphit, was die herausragende Rolle ausgedehnter PAHs als Modellverbindungen für diesen wichtigen Werkstoff bestätigt.^[18] Nicht in den von STEIN und BROWN etablierten Serien enthalten sind die PAHs **23**, **24** und **27**, die sich ausgehend von HBC **20** formal durch Ausdehnung in nur eine Raumrichtung entwickeln lassen. Die restlichen Beispiele aus Abbildung 10 stellen PAHs reduzierter Symmetrie dar und illustrieren die Vielfalt an strukturellen Modifikationen, die ausgehend von HBC **20** möglich ist.

1.1.3 Supramolekulare Strukturen auf Basis ausgedehnter PAHs

Der Übergang von zwei- zu dreidimensionalen aromatischen Systemen hat eine signifikante Änderung der physikalischen Eigenschaften zur Folge, da die strukturelle Anordnung immer stärker von supramolekularen Ordnungsprinzipien dominiert wird und sich somit das Gleichgewicht von der molekularen auf die makroskopische Ebene verschiebt. Diese Tatsache eröffnet zahlreiche Möglichkeiten, die Eigenschaften von dreidimensionalen Graphitausschnitten drastisch zu manipulieren, da sich gezielte Veränderungen der Monomerstruktur durch den additiven Effekt potenzieren und sich so deutlich auf das supramolekulare Ensemble auswirken. Besonders materialwissenschaftlich interessante Eigenschaften wie Transport von Ladung und Energie lassen sich daher durch chemische Manipulation auf molekularer Ebene nachhaltig beeinflussen. Das Zusammenspiel zwischen chemischer Struktur und supramolekularer Anordnung verdient aus diesem Grunde eingehende Beachtung, so daß nun nach dem synthetischen Zugang zu ausgedehnten PAHs in den folgenden Kapiteln die Überstrukturen dieser Verbindungen beschrieben werden sollen.

1.1.3.1 Präparation und Charakterisierung zweidimensionaler Graphitausschnitte

Zentrale Schritte in der Nanoelektronik sind die Präparation ultradünner PAH-Schichten auf definierten Substratoberflächen sowie die Kontrolle und Manipulation der ausgebildeten Strukturmuster.^[79] Vor diesem Hintergrund ist nicht nur die Orientierung der Adsorbate relativ zur Oberfläche entscheidend, sondern auch Art und Stärke der jeweiligen Wechselwirkung zwischen Substrat und Adsorbat (siehe Kapitel 2.5). Die Präparation derartiger Strukturen erfolgt durch Sublimation der PAHs im Ultrahochvakuum oder durch Selbstorganisation aus Lösung (Self Assembled Monolayer, SAM), ihre Charakterisierung mit ausgefeilten Methoden der Oberflächenanalytik wie Rastertunnelmikroskopie (Scanning Tunneling Microscopy, STM), Kraftfeldmikroskopie (Atomic Force Microscopy, AFM) oder niederenergetische Elektronenbeugung (Low Energy Electron Diffraction, LEED). Ein Teil dieser Techniken wird ausführlich in Kapitel 2.5 beschrieben.

Im Rahmen seiner Dissertation gelang M. MÜLLER ein eindrucksvoller experimenteller Nachweis von zweidimensionalen Graphitausschnitten mittels höchstauflösender Rastertunnelmikroskopie von monomolekularen Adsorbatschichten ausgedehnter PAHs auf geeigneten Substraten. Durch Aufdampfen dieser Verbindungen im Ultrahochvakuum auf wohlcharakterisierte Oberflächen wie Molybdensulfid oder hochorientierten pyrolytischen Graphit (Highly Oriented Pyrolytic Graphite, HOPG) erfolgte die Ausbildung hochgeordneter, planarer Strukturen, die im Falle des rautenförmigen PAHs **17** submolekular aufgelöst werden konnten (Abbildung 11):^[13]

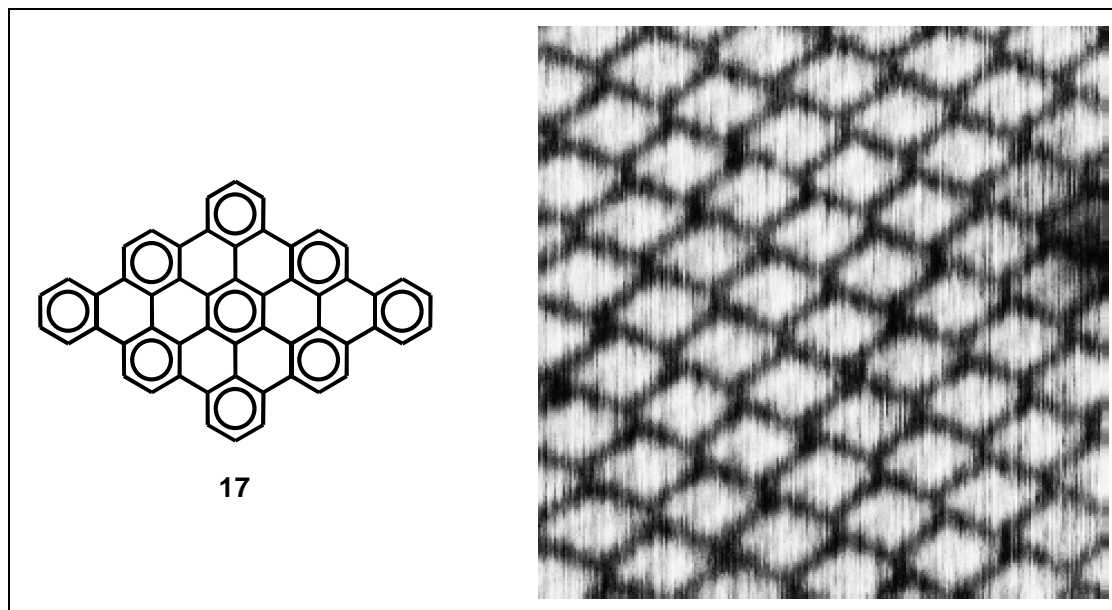


Abbildung 11: Rastertunnelmikroskopische Aufnahme einer monomolekularen Aufdampfschicht des **17** auf einem MoS₂-Substrat.[13]

Neben der reinen Visualisierung zweidimensionaler Graphitausschnitte lassen sich mit Hilfe der Rastertunnelspektroskopie sogar *einzelne* Moleküle spektroskopieren und machen daher derartige Strukturen besonders hinsichtlich der Entwicklung von elektronischen Bauteilen auf molekularer Ebene interessant.[79]

1.1.3.2 Induktion von Nichtplanarität in ausgedehnten PAHs

Nachdem auf dem Weg von zwei- zu dreidimensionalen Graphitausschnitten im letzten Kapitel auf die planare Struktur von monomolekularen PAH-Adsorbatschichten eingegangen worden ist, soll nun das Ausbrechen aus den zwei Dimensionen Gegenstand dieses Abschnitts bilden. In Abbildung 2 wurde bereits exemplarisch anhand des schalenförmigen Corannulens **33** verdeutlicht, wie Nichtplanarität in ausgedehnten PAHs induziert werden kann. Das Interesse an stark gekrümmten PAHs hielt sich jedoch lange Zeit in Grenzen und ihre extrem aufwendigen Synthesen schienen häufig durch den ästhetischen Reiz dieser Verbindungen allein motiviert. So konnte Corannulen zwar in einer 17-stufigen Synthesesequenz 1966 von W. E. BARTH und R. G. LAWTON erfolgreich dargestellt werden, die erhaltenen Substanzmengen verhinderten jedoch eine umfangreiche Untersuchung seiner chemischen und physikalischen Eigenschaften.[28, 80, 81] Erst

nach der Entdeckung der Fullerene Mitte der achtziger Jahre setzte eine stürmische Entwicklung im Hinblick auf die Totalsynthese dieser sphärischen Kohlenstoffcluster ein und verhalf damit der Chemie der ausgedehnten, nicht-planaren PAHs (Abbildung 12) zu einem ungeahnten Aufschwung.[33, 34]

Auch wenn die Synthese von C_{60} bis heute nicht von Erfolg gekrönt war, so führte sie doch zu einer deutlichen Verbesserung des synthetischen Zugangs zum C_{20} -Fullerensegment Corannulen. So gelang L. T. SCOTT vor einigen Jahren eine Darstellung in nur drei Stufen, [29] die eine detaillierte Charakterisierung seiner Eigenschaften wie beispielsweise die Bestimmung der Inversionsbarriere der schalenförmigen Struktur oder der Standardbildungsenthalpie ermöglichte.[82-84] Die Synthese des Corannulens ist sicherlich die am besten ausgearbeitete unter den tektonischen Fullerensegmenten,[85] auch wenn bereits mehrere andere Beispiele wie **36** - **38** (Abbildung 12) erfolgreich synthetisiert werden konnten.[86-88] Aufgrund der extremen inhärenten Spannung dieser Moleküle ist der Schlüsselschritt jeder Synthese die Flashvakuumpyrolyse, die meist Temperaturen über 1000 °C erfordert. Diese drastischen Reaktionsbedingungen haben aufwendige chromatographische Reinigungsverfahren und sehr mäßige Ausbeuten zur Folge.[89] Prinzipiell existieren zwei voneinander völlig unabhängige Konzepte zur Induktion von Nichtplanarität in ausgedehnten PAHs, die im folgenden kurz erläutert werden sollen.

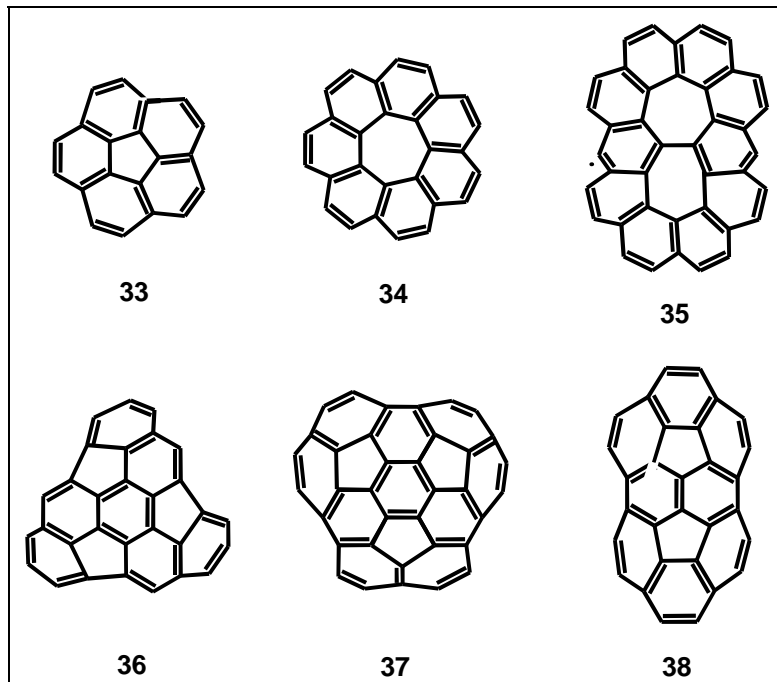


Abbildung 12: Eine Auswahl ausgedehnter nicht-planarer PAHs

Graphitsegmente, die neben den üblichen C_6 -Ringstrukturen auch über Ringe unterschiedlicher Zentrenanzahl verfügen, weichen von der Planarität ab. Zu dieser Kategorie gehört neben den bereits erwähnten Fullerenen bzw. Fullerensegmenten auch das [7]Circulen **34** sowie das [7.7] **35**.^[90]

Ein weitaus häufiger vorgefundenes Motiv zur Induktion von Krümmung in PAHs resultiert aus der sterischen Überfrachtung des Raums mit voluminösen Substituenten. Aufgrund sterischer Ausschlußkriterien ist eine planare Anordnung nicht zu realisieren, so daß dieses Prinzip auch „Konzept der räumlichen Überfüllung“ genannt wird.^[13] In vielen Fällen werden charakteristische Strukturelemente angetroffen, die ein Abweichen von der Planarität bedingen und so eine rudimentäre Abschätzung der Geometrie des betreffenden PAHs ermöglichen (Abbildung 13).

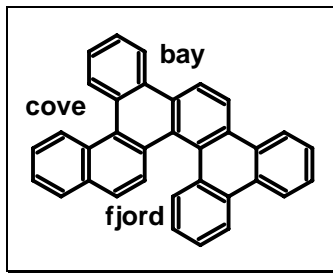


Abbildung 13: Strukturelemente nicht-planarer PAHs [5]

Eine sogenannte „cove“-Region setzt eine [4]helicenartige Struktur voraus, eine „fjord“-Bucht entspricht einem [5]Helicen. Die typische „bay“-Topologie ist in ausgedehnten PAHs häufig anzutreffen und sei hier nur der Vollständigkeit halber erwähnt, da sie allein noch nicht zu einer gewölbten Struktur führt. Erst die Einführung von sterisch anspruchsvollen Substituenten erzwingt hier eine Abweichung von der planaren Anordnung. Am Beispiel der Helicene konnte anhand von Kristallstrukturanalysen klar gezeigt werden, daß sowohl ein „cove“- als auch ein „fjord“-Motiv zwangsläufig Abweichungen von der planaren Molekülstruktur nach sich ziehen. [5]

Aufgrund der starken inneren Spannung in gekrümmten PAHs ist die so induzierte Nichtplanarität in den meisten Fällen allerdings gering, und die elektronischen Eigenschaften dieser Verbindungen werden eher mäßig beeinflusst.[91] Ganz im Gegensatz dazu stehen jedoch die supramolekularen Strukturen vieler substituierter PAHs, die den Schwerpunkt des nächsten Kapitels bilden.

1.1.3.3 Dreidimensionale Graphitausschnitte in Form diskotischer, flüssigkristalliner Phasen

Vor über 100 Jahren wurde beim starken Erwärmen von Cholesterinbenzoat eine faszinierende Entdeckung gemacht: Beim Überschreiten des Schmelzpunktes wurde zwar ein Schmelzen der Substanz registriert, allerdings blieb die Verbindung merkwürdig trüb und klärte erst nach weiterem Erwärmen bei einer bestimmten Temperatur, dem Klärpunkt, auf. Zwischen diesen beiden Temperaturen wurde ein intensives blauvioletttes Farbenspiel beobachtet, das für viele Cholesterinderivate charakteristisch war.[10] Diese neuartige Materialeigenschaft wurde

Flüssigkristallinität genannt, da sich nach eingehendem Studium derartiger Verbindungen herausstellte, daß der oben beschriebene Zustand gewissermaßen ein Hybrid aus kristalliner und flüssiger Phase darstellte. So zeigte dieser Aggregatzustand sowohl charakteristische kristalline Eigenschaften wie optische und elektrische Anisotropie als auch für Flüssigkeiten typische Merkmale wie molekulare Mobilität und Viskosität. Man spricht daher in diesem Zusammenhang von flüssigkristallinen oder mesomorphen Phasen, kurz Mesophasen genannt, und bezeichnet flüssigkristalline Moleküle als Mesogene. Weiter unterscheidet man zwischen thermotropen Flüssigkristallen (Liquid Crystals, LC), bei denen der Eintritt in die flüssigkristalline Phase temperaturabhängig erfolgt (wie beim weiter oben erwähnten Cholesterinbenzoat) und lyotropen Flüssigkristallen, bei denen die flüssigkristalline Phase in Abhängigkeit der Konzentration eines Lösungsmittels gebildet wird. Dieser grundlegenden Einteilung folgt eine weitere Klassifizierung anhand der Form der betreffenden Moleküle: So nennt man Verbindungen stäbchenförmiger Struktur calamitische Mesogene, während Substanzen mit einem scheibchenförmigen Grundkörper als diskotische Mesogene bezeichnet werden.^[92] Aufgrund ihrer starren und planaren Struktur bilden viele konjugierte aromatische Systeme das grundlegende Strukturmotiv für diskotische Flüssigkristalle. Abbildung 14 zeigt eine kleine Auswahl diskotischer Mesogene:

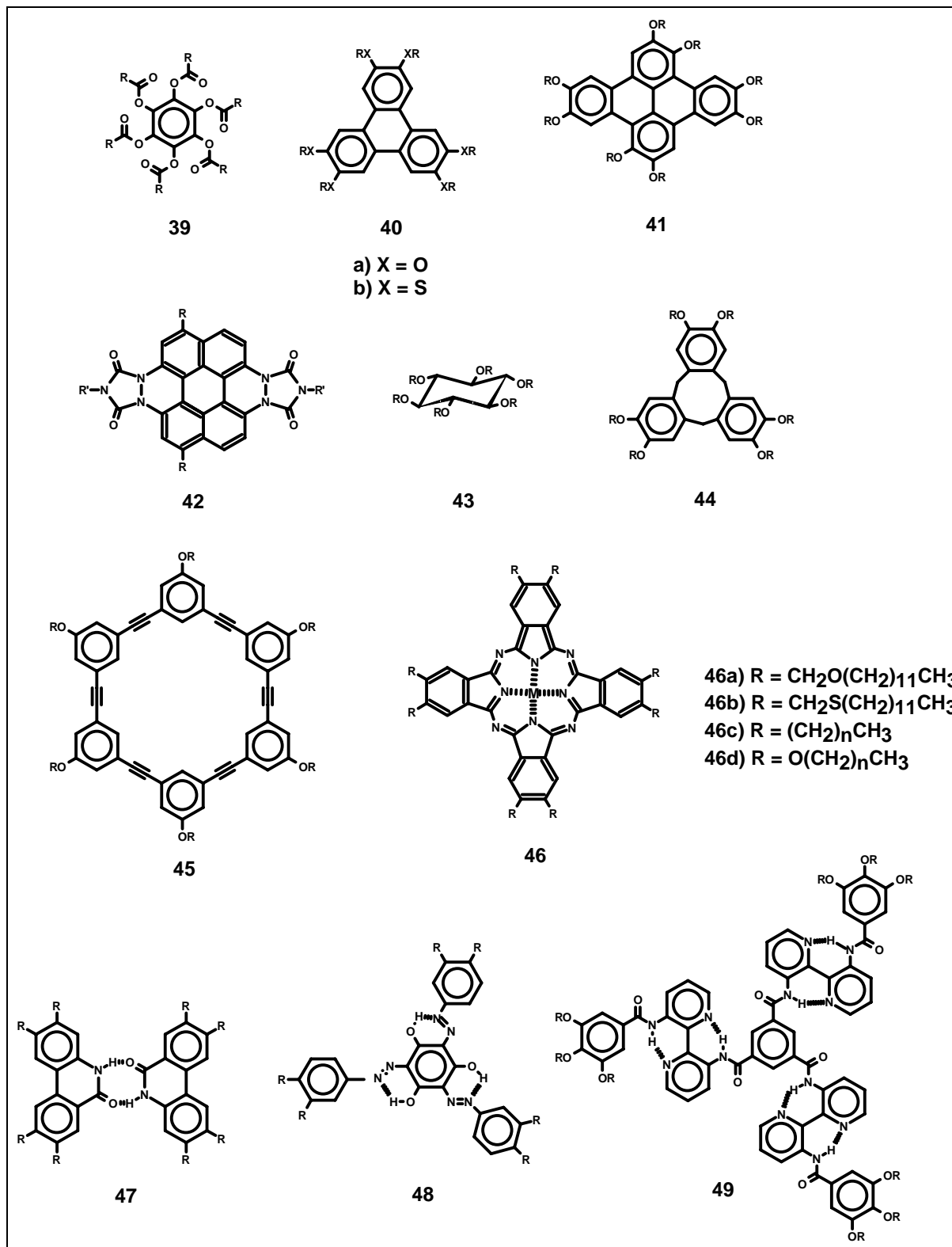


Abbildung 14: Ausgewählte diskotische Mesogene

Klassischer und einfachster Vertreter dieser Verbindungsklasse ist das Hexaalkanoxyloxybenzol **39**, das vor mehr als 20 Jahren von S. CHANDRASEKHAR vorgestellt wurde.^[93] Viele der abgebildeten Beispiele weisen eine planare

aromatischen Kern auf (Triphenylen **40**,^[94] Dibenzopyren **42**,^[95, 96] Perylen **43** ^[97]) oder erzwingen die Planarität durch nicht-kovalente Wechselwirkungen wie beispielsweise Wasserstoffbrückenbindungen (Verbindungen **47 - 49**) ^[98-101] oder auch Komplexierung von Metallionen.^[102] Der auf der Ausbildung von intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen basierende Diskot **49** verfügt bereits über die beträchtliche Ausdehnung von 20 Å, und auch der Phenylacetylen-Makrozyklus **45** ^[103] und die Phthalocyanine **46** ^[104, 105] sind zu den großflächigeren diskotischen Mesogenen zu zählen. Die meisten thermotropen Flüssigkristalle sind Moleküle mit einem starren Grundkörper und flexiblen Seitenketten, allerdings zeigen das Cyclohexan **43** ^[106, 107] und das Tribenzoorthocyclophan **44**,^[108] daß durchaus auch nicht-planare Moleküle zu dieser Klasse zu zählen sind.

Für die Eigenschaften von Flüssigkristallen sind jedoch weniger die molekulare Struktur als vielmehr die räumliche Ordnung in der Mesophase entscheidend. Analog den calamitischen Mesophasen, die in nematische oder smektische Phasen untergliedert werden, können diskotische Mesophasen in nematisch-diskotische (N_d), nematisch-kolumnare (N_{col}) und kolumnar-diskotische Phasen (Col_h) eingeteilt werden (Abbildung 15).^[109, 110]

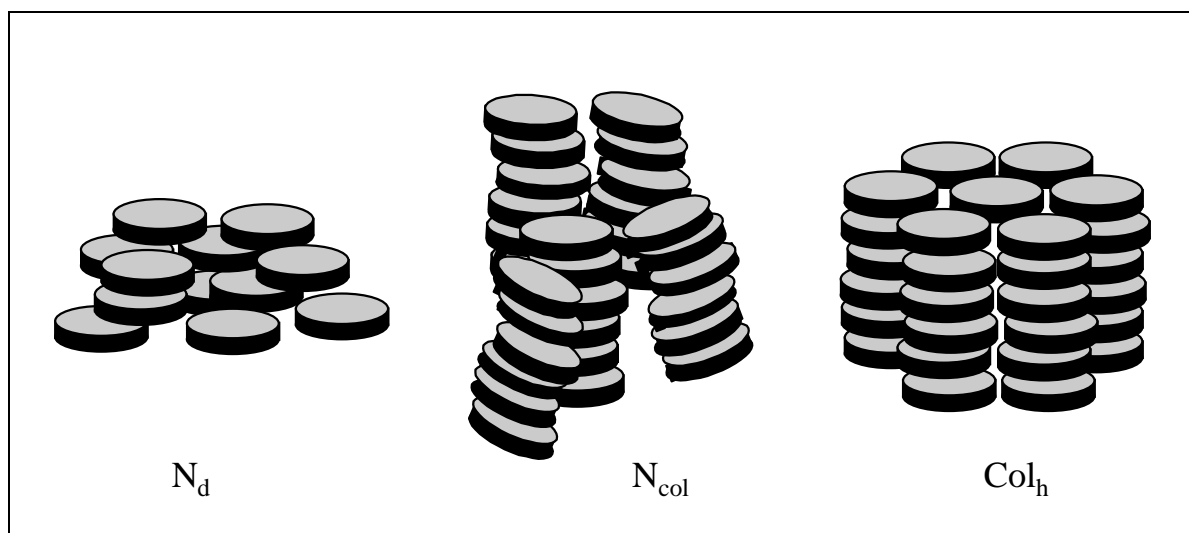


Abbildung 15: Schematische Darstellung diskotischer Mesophasen ^[109, 110]

In der nematisch-diskotischen Phase tritt nur eine Orientierungsordnung der Moleküllängsachsen auf, die alle parallel zueinander angeordnet sind. Die

nematisch-kolumnare Phase weist dagegen eine leicht gekippte Orientierung der Kolumnenachsen relativ zu einem zweidimensionalen Gitter auf, während in der kolumnar-diskotischen Phase die Kolumnenachsen senkrecht zu diesem Gitter stehen. Eine genauere Klassifizierung bezieht noch die Symmetrie des Gittertypus mit ein und differenziert nach der Fehlordnung in einer Kolumne.[111]

Die Charakterisierung flüssigkristalliner Phasen hat sich mittlerweile fast zu einem eigenen Forschungszweig entwickelt, da die oben geschilderte Einteilung nur das Grundgerüst für eine detaillierte Bestimmung liefert. Differentialkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry, DSC), Thermogravimetrie (Thermogravimetric Analysis, TGA), Polarisationsmikroskopie und Röntgenbeugung stellen die gängigsten Methoden zur Untersuchung von Mesophasen dar. Das breite Feld für technische Anwendungen diskotischer Materialien erstreckt sich von der Informationsspeicherung [112-114] über Displays [115-117] und Sensoren [118, 119] bis hin zur hochauflösenden Xerographie [92, 115] und soll in Kapitel 2.4 eingehender behandelt werden.

1.2 Zielsetzung

Die in der Einleitung skizzierte Thematik der Synthese ausgedehnter polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe sowie die Charakterisierung ihrer supramolekularen Strukturen umfassen ein breites Forschungsgebiet, dessen Ergebnisse nicht nur Felder der klassischen Chemie wie beispielsweise die mechanistische organische Chemie nachhaltig beeinflusst haben, sondern auch im Bereich der Photophysik oder der Materialwissenschaften großen Anklang fanden.[5, 79] Diesem prinzipiellen Interesse stehen allerdings häufig eine aufwendige Synthese und beschränkte Verarbeitbarkeit gegenüber, die die Bedeutung derartiger Verbindungen für technische Anwendungen relativieren. Mittlerweile haben jedoch die synthetischen Anstrengungen zu deutlich verbesserten Materialeigenschaften geführt, was beispielsweise durch die Einführung von Löslichkeitsvermittelnden Alkylseitenketten demonstriert wurde.

Das im Arbeitskreis MÜLLEN entwickelte Know-how hat in den letzten Jahren auf diesem Sektor der aromatischen Chemie das Design eines breiten Spektrums an

neuen Strukturen sowie die Kontrolle ihrer Eigenschaften ermöglicht.^[66] Vor diesem Hintergrund gliedert sich die vorliegende Arbeit in drei Abschnitte, die den Weg von zwei- zu dreidimensionalen Graphitausschnitten nachzeichnen und in Abbildung 2 bildlich dargestellt sind.

Der erste Teil behandelt im Rahmen der im Arbeitskreis etablierten Chemie des Hexa-*peri*-hexabenzocoronens die Synthese heteroatomsubstituierter HBC-Derivate durch oxidative Cyclodehydrierung und ihre Charakterisierung sowie die Präparation ausgedehnter Graphitausschnitte durch oberflächeninduzierte Cyclodehydrierung. Im folgenden Abschnitt dieser Arbeit werden die Leistungsfähigkeit wie die Grenzen der entwickelten Cyclodehydrierungsmethode ausgelotet, indem die üblicherweise planaren PAHs aus der Ebene gezwungen werden und eine sphärische Form annehmen. Die so induzierte Krümmung wird in Abbildung 159 durch das schalenförmige Corannulen verdeutlicht und bildet die Überleitung zum letzten Abschnitt, der Präparation und Charakterisierung dreidimensionaler HBC-Kolumnen.

Die Funktionalisierung des HBC-Kerns in α -Position mit Heteroatomen hat nicht nur die Induktion einer bestimmten supramolekularen Ordnung zur Folge, sondern beeinflusst auch die physikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen wie Phasenübergangstemperatur oder Breite der jeweiligen Mesophasen.^[18] Von den analogen Triphenylenderivaten wurden ebenso deutliche Auswirkungen auf Ladungsträgerbeweglichkeit und Energietransport berichtet.^[120-122] Diese Befunde begründeten das große Interesse an heteroatomsubstituierten HBC-Derivaten, deren Synthese sich allerdings schwierig gestaltete. Die Methode der oxidativen Cyclodehydrierung tolerierte bisher allein die Anwesenheit von maximal zwei Bromsubstituenten und verhinderte somit eine gezielte, mehrfache Substitution mit Donor- und Akzeptorsubstituenten.^[18, 66] Schwerpunkt des ersten Abschnitts war es daher, Syntheserouten zur mehrfachen Einführung neuer Heteroatome am HBC-Kern zu erarbeiten. Diese Ausführungen verdeutlichen die Schwierigkeiten der Synthese von zweidimensionalen Graphitsegmenten mit organisch-chemischen Methoden und motivieren die Suche nach alternativen Zugängen. In diesem Zusammenhang ist die Präparation von monomolekularen PAH-Adsorbatschichten auf geeigneten Substratoberflächen zu nennen,^[13] die das Aufdampfen dieser Verbindungen im Ultrahochvakuum auf wohlcharakterisierte Oberflächen vorsieht. Da Voraussetzungen wie unzersetzte Verdampfbarkeit bei vielen PAHs jedoch selten

anzutreffen sind, sollte eine elegante Vorläuferroute zu ausgedehnten Graphitausschnitten entwickelt werden, die die Probleme der Verarbeitung und Charakterisierung der PAHs umgeht, indem bereits die leicht zu handhabenden Oligophenylene auf der Substratoberfläche aufgedampft werden.

Das Bindeglied zwischen dem ersten und letzten Abschnitt dieser Arbeit stellt die Induktion von Nichtplanarität in ausgedehnten PAHs dar (Abbildung 2) und steht für den Übergang von der zweiten in die dritte Dimension. Die Entdeckung der Fullerene gab den synthetischen Anstrengungen auf diesem Gebiet weiteren Auftrieb im Hinblick auf eine Totalsynthese dieser Kohlenstoffmodifikation und vor dem Hintergrund der Synthese von gekrümmten Kohlenstoffclustern wie Nanoballs und Nanotubes.[36-38, 123] In Bezug auf die üblicherweise zur Darstellung von Fullerensegmenten verwendete Flashvakuumpyrolyse sollte anhand der induzierten Krümmung die Leistungsfähigkeit der lewissauren Cyclodehydrierung getestet werden.

Der letzte Abschnitt behandelt die supramolekularen Ordnungsprinzipien von HBC-Derivaten im Feststoff, in Lösung und in der flüssigkristallinen Phase. Die Auswirkungen von nicht-kovalenten Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen oder π - π -Wechselwirkungen auf die Stabilität der Kolumnen werden genauso untersucht wie die Möglichkeiten, über genau diese Kräfte molekulare Phänomene wie Chiralität auf die supramolekulare Ebene zu transferieren. Von entscheidender Bedeutung ist dabei die Wahl der Bedingungen, um in einem reinen Selbstorganisationsprozeß supramolekulare Chiralität wirkungsvoll zu exprimieren und zu kontrollieren.[124]

2 Zweidimensionale Graphitausschnitte

Das in unserem Arbeitskreis entwickelte und in der Einleitung kurz vorgestellte Synthesekonzept zur Darstellung ausgedehnter PAHs basiert auf einer Vorläuferroute, die zuerst die Synthese eines geeigneten Oligophenylvorläufers und dann dessen oxidative Cyclodehydrierung vorsieht. Der Aufbau des Oligophenylengerüsts gelingt mit den etablierten Methoden in eleganter und wohldefinierter Weise, so daß die Cyclodehydrierung oftmals den entscheidenden Schritt darstellt. Bei einer derartigen Vielzahl von neu zu knüpfenden Aryl-Aryl-Bindungen war jedoch eine Optimierung der von R. SCHOLL und E. CLAR berichteten Methode der oxidativen Cyclodehydrierung unausweichlich.[15, 19, 20, 50, 57-61, 76, 125, 126] Anknüpfend an ihre Pionierarbeiten zur Synthese ausgedehnter PAHs soll daher zuerst die Verfeinerung dieses Synthesekonzeptes im folgenden Kapitel behandelt werden, bevor dann über die Synthese zweidimensionaler Graphitausschnitte berichtet wird.

2.1 Allgemeine Vorbemerkungen zur oxidativen Cyclodehydrierung

Viele der in Abschnitt 1.1.1 geschilderten Reaktionen zur Darstellung ausgedehnter PAHs finden unter recht drastischen Bedingungen (erhöhte Temperaturen, sehr reaktive Reagenzien) statt und führen daher häufig zu Neben- und Zersetzungsprodukten. In diesem Zusammenhang gelang P. KOVACIC Anfang der 60iger Jahre ein entscheidender synthetischer Durchbruch: Er setzte dem stark lewissauren Aluminium(III)chlorid Kupfer(II)chlorid als Oxidationsmittel zu und konnte unter diesen relativ milden Reaktionsbedingungen die Bildung von Nebenprodukten weitgehend unterdrücken.[127-135] Unter diesen optimierten Bedingungen ergab die Polymerisation von Benzol zu Poly(*para*-phenylen) Molekulargewichte von 900-1100, entsprechend einem Polymerisationsgrad $DP_n = 12-14$.

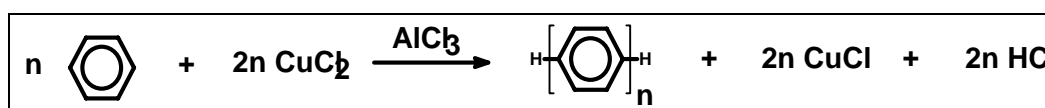


Abbildung 16: Polyphenylensynthese nach KOVACIC [135, 136]

Die experimentelle Vorschrift war denkbar einfach und stellte zum damaligen Zeitpunkt die am meisten genutzte Route zu Poly(*para*-phenylenen) dar: Man ließ eine Suspension von wasserfreiem Aluminium(III)chlorid und Kupfer(II)chlorid in Benzol für zwei Stunden bei Raumtemperatur rühren. Eine detaillierte Charakterisierung offenbarte jedoch eine nur geringe Strukturtreue der erhaltenen Polymere, da neben kleinen Anteilen an *ortho*- und *meta*-Verbrückungen [128, 129] auch chlorierte [133] und oxidierte [137, 138] Spezies im Prozentbereich sowie Metallspuren [139] gefunden wurden. Außerdem deuteten massenspektrometrische Resultate und die dunkle Farbe vieler Polymere auf die Anwesenheit von kondensierten aromatischen Verbindungen hin (siehe Abbildung 17).[135]

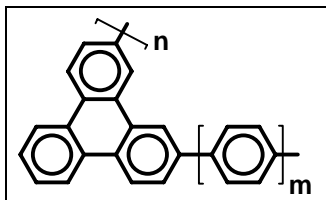


Abbildung 17: Strukturelle Defekte bei der Polyphenylensynthese nach P. KOVACIC

In vielen Fällen wurde das Aluminium(III)chlorid/Kupfer(II)chlorid-Gemisch durch ein System ersetzt, das zugleich lewisaurer Katalysator *und* Oxidationsmittel ist: Eisen(III)chlorid [127, 131, 140-142], Molybdän(V)chlorid [130, 141] oder Antimon(V)fluorid.[143] Alle diese Reagenzien führten jedoch zu Polymeren geringerer Reinheit und Strukturtreue.

Der Mechanismus dieser Aryl-Aryl-Bindungsknüpfung galt lange Jahre als ungesichert, die diskutierten Hypothesen als umstritten.[144] Favorisiert wurden schließlich zwei Modelle, wobei als aktive Spezies ein Radikalkation [145] bzw. ein σ -Komplex [146] fungierten. Mittlerweile hat sich der erste Vorschlag durchgesetzt, nach dem ein Benzol-Radikalkation als initiierende Spezies agiert.[147, 148] Darauf basierend erscheint ein "stair-step"-Modell plausibel.[149-151]

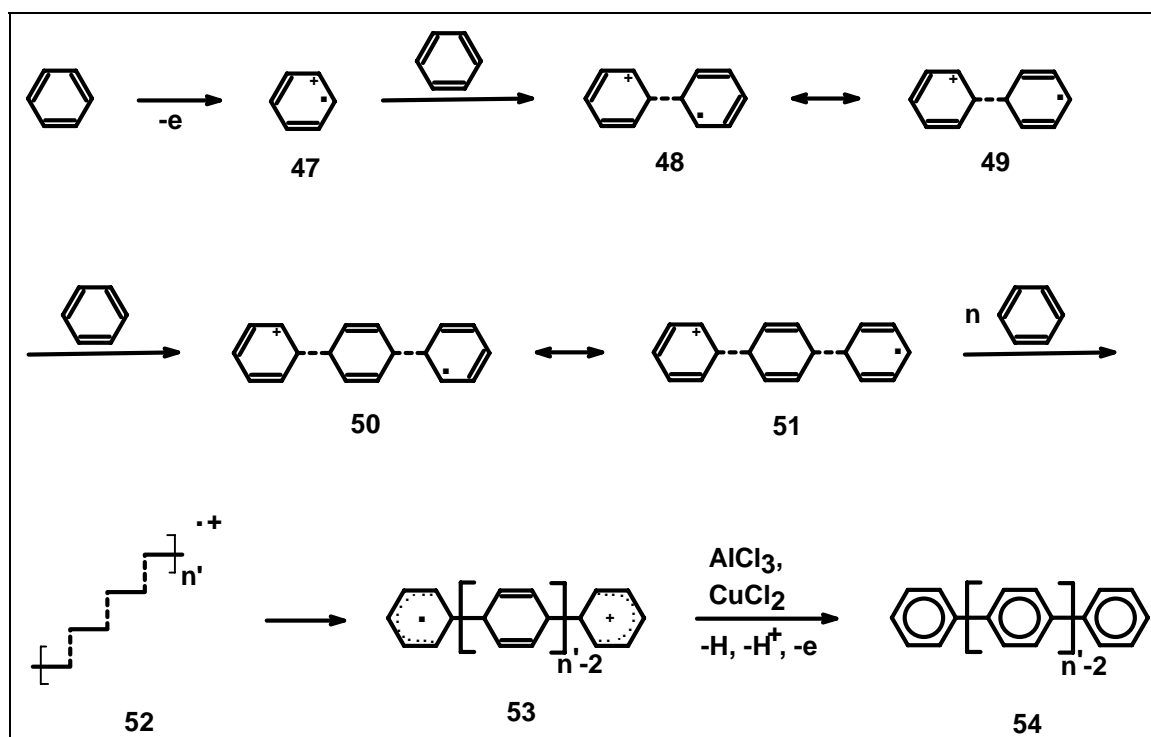


Abbildung 18: "Stair-step"-Mechanismus der Polyphenylensynthese nach KOVACIC [149-151]

Das durch Abstraktion eines Elektrons gebildete Benzol-Radikalkation **47** initiiert die Polymerisation und ist komplett sp^2 -hybridisiert, also planar. Nach Bildung von Dimeren und Trimeren wächst die Kette bis zu dem Zeitpunkt, an dem der radikalkationische Charakter des äußersten propagierenden Benzolringes aufgrund der Delokalisierung über das gesamte aromatische System zu schwach ausgeprägt ist, um weiteres Wachstum zu initiieren.[148] Diese Herabsetzung der Reaktivität der Kettenenden scheint auch der Hauptgrund für die relativ niedrigen Molekulargewichte zu sein. Erst jetzt werden die koordinativen Bindungen in kovalente umgewandelt (Struktur **53**). Anhand der Resonanzstrukturen **51** und **52** des Dimers erkennt man, daß keine *meta*-verknüpften Strukturen möglich sind. Als Gegenion zur wachsenden kationischen Kette wird Chlorid vermutet.[138]

Wegen des schrittweisen Aufbaus der Polymerhauptkette (vergleiche Struktur **55**) wurde dieser Vorschlag als "stair-step"-Mechanismus bezeichnet. Er wurde durch Polymerisationsexperimente mit Perdeuterobenzol [150] und durch Polymerisationen im Festkörper [152, 153] gestützt.

Vor dem Hintergrund der Synthese ausgedehnter PAHs sind auch KOVACICs Arbeiten zur oxidativen Cyclodehydrierung diverser Benzolderivate und Oligophenylene

äußerst lehrreich. Als Reagenzien wurden meistens Aluminium(III)-chlorid/Kupfer(II)chlorid-Gemische oder Eisen(III)chlorid verwendet. So ergab die Reaktion von Biphenyl und Terphenyl mit Aluminium(III)chlorid/Kupfer(II)chlorid bei Temperaturen unterhalb 80 °C größtenteils Sexiphenyl [154, 155], bei höheren Temperaturen jedoch nicht nur *meta*- und *para*-verknüpfte Polymere, sondern auch kondensierte Aromaten.[156] Wurde Eisen(III)chlorid als Reagenz verwendet, bildete sich ebenfalls hauptsächlich Sexiphenyl.[154]

Alkylsubstituierte Benzole wie Toluol wurden mit Aluminium(III)-chlorid/Kupfer(II)chlorid zu Poly(*ortho*-phenylen) und kondensierten aromatischen Verbindungen umgesetzt.[157-159] Als viel interessanter stellte sich jedoch die Reaktion von Eisen(III)chlorid mit alkylsubstituierten Aromaten heraus.[135, 160-164] Generell wurden neben eher geringen Mengen an Kernchlorierungen die Bildung von Diphenylmethanverbindungen und Wanderung der Alkylsubstituenten festgestellt. Bei der elektrophilen Chlorierung am Kern selbst ergaben sich erstaunliche Selektivitäten. So lieferte die Umsetzung von *m*-Xylol mit Eisen(III)chlorid ca. 30% an Monochlorierungsaddukten, während das *ortho*- und das *para*-Derivat nur zu ca. 3% chloriert wurden.[162] Die unterschiedlichen Stabilitäten der σ -Komplexe scheinen hier das Ausmaß an chlorierten Spezies zu bestimmen. Der elektrophile Angriff am *m*-Xylol erfolgt in 4-Position und führt so zur Ausbildung von zwei Resonanzstrukturen, die die Delokalisation der positiven Ladung aus dem aromatischen Ring heraus erlauben (Resonanzstrukturen a und b). Die analogen *ortho*- und *para*-Verbindungen werden in 4- bzw. 2-Position angegriffen, was nur *eine* solche Resonanzstruktur ermöglicht.

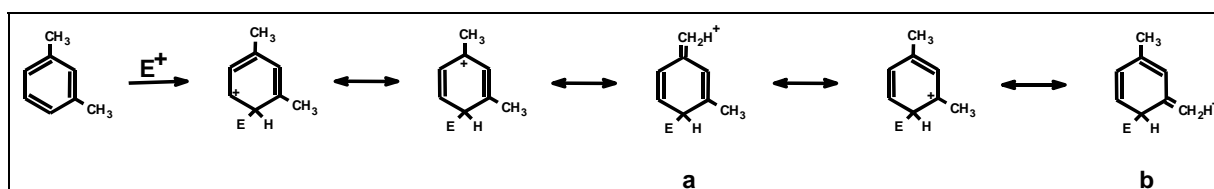


Abbildung 19: Elektrophile Chlorierung von *o*-Xylol mit Eisen(III)chlorid

Elektronenreichere Aromaten wie Chlor- oder Brombenzol werden stärker als die alkylsubstituierten Derivate chloriert, es sei denn, sterische Hinderung durch raumerfüllende Substituenten erschwert den elektrophilen Angriff.[160]

Die Bildung von Diphenylmethanverbindungen hängt ebenfalls stark vom Substitutionsmuster des Aromaten ab. Wenn das durch Elektronenabstraktion entstehende Radikalkation **58** besonders gut stabilisiert werden kann, dominiert der intermolekulare elektrophile Angriff unter Einbeziehung der Alkylseitenkette alle anderen Nebenreaktionen. So ist Cumol in dieser Hinsicht reaktiver als Toluol.[160]

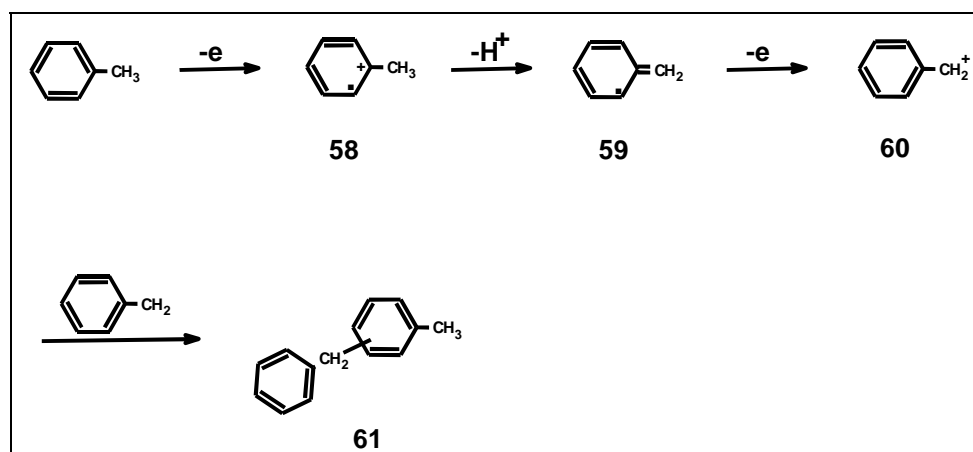


Abbildung 20: Elektrophile, durch Lewisäuren katalysierte Dimerisierung von Toluol

Die Wanderung von Alkylsubstituenten am aromatischen Ring unter dem Einfluß starker Lewisäuren ist seit langem als Nebenreaktion von Friedel-Crafts-Alkylierungen bekannt und wird um so häufiger beobachtet, je stabiler die intermediär gebildeten Carbeniumionen sind. Die Disproportionierung von Alkylbenzolen in Benzol und Dialkylbenzole verläuft also beim *tert*-Butylbenzol leichter als im Fall des Toluols.[165, 166] Ähnliche Befunde werden für die oxidative Cyclodehydrierung mit Antimon(V)chlorid berichtet.[167]

Phenole wurden nur von Eisen(III)chlorid polymerisiert, nicht jedoch mit Aluminium(III)chlorid/Kupfer(II)chlorid.[168] Die stärkere Lewisäure Aluminium(III)chlorid wird durch die phenolische OH-Gruppe deaktiviert.[132] Bei Phenolethern wurde über Dealkylierungen berichtet.[169, 170]

O. C. MUSGRAVE schlug für die Trimerisierung von 1,2-Dimethoxybenzol (**62**) (Veratrol) einen Stufenmechanismus vor, der durch sequentielle SCHOLL-Reaktionen zuerst das Biphenyl **63** und dann das *o*-Terphenyl **64** bildet, das schließlich zum Triphenylen **65** oxidativ cyclodehydriert wird.[171, 172] Die in diesem Fall gebildeten Radikalkationen konnten ESR-spektroskopisch nachgewiesen werden.[173, 174]

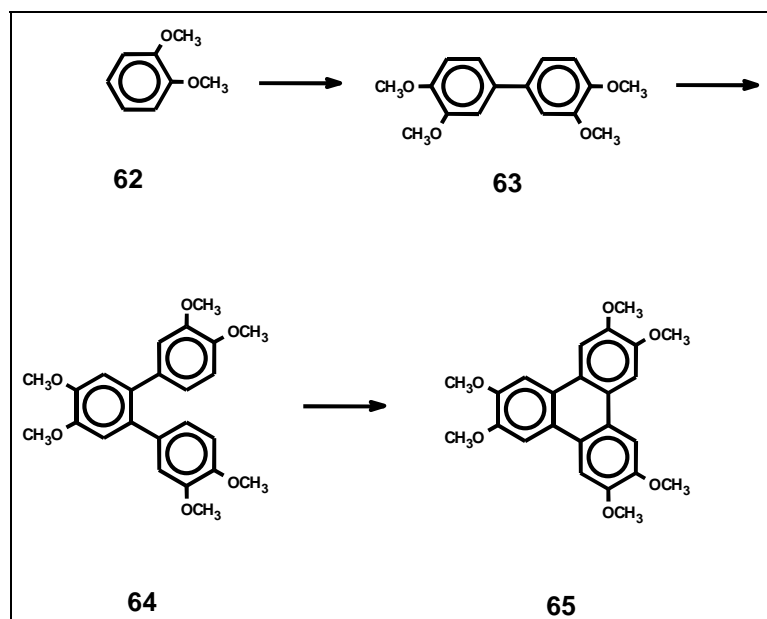


Abbildung 21: Trimerisierung von Veratrol **62** zum 2,3,6,7,10,11-Hexamethoxytriphenylen (**65**) durch drei aufeinanderfolgende SCHOLL-Reaktionen [171, 172]

Bei der intermolekularen Verknüpfung größerer Aromaten wie Naphthalin erwies sich das System Aluminium(III)chlorid/Kupfer(II)chlorid der Eisen(III)chlorid-Variante überlegen [159, 175]: Es wurde deutlich weniger Chlorierung beobachtet, auch wenn in beiden Fällen die Aromatisierung der Radikalkation-Spezies (Struktur **56** in Abbildung 18) nicht vollständig verlief. Das Vorlösen des Eisen(III)chlorid in Nitrobenzol bewirkte eine signifikante Erhöhung des Molekulargewichtes.[176]

Eine ähnliche Beobachtung wurde beim Zusatz von Nitrobenzol oder Pyridin bei der Polymerisation von Benzol mit Eisen(III)chlorid berichtet: Die Kernchlorierung konnte dadurch fast vollständig unterdrückt werden. Durch die Koordination des Stickstoffs an Eisen(III)chlorid wurde dessen Lewisazidität derart erniedrigt, daß die elektrophile Chlorierung des Benzols selbst ausblieb.[163]

O. C. MUSGRAVE und G. A. CLOWES schreiben den Nitroverbindungen wie Nitrobenzol oder auch Nitromethan eine grundlegendere Rolle bei der oxidativen Cyclodehydrierung mit starken Lewissäuren wie Aluminium(III)chlorid zu. Deren Reduktion zum Phenyl- bzw. Methylhydroxylamin demonstriert eindrucksvoll ihre Rolle als Hydrid- und Elektronenakzeptor. Durch die Bildung eines Nitrobenzol-Aluminium(III)chlorid-Komplexes wird der elektrophile Charakter des Nitrobenzols

beträchtlich gesteigert und erleichtert dadurch den Elektronentransfer vom zu cyclodehydrierenden Aromaten zum jeweiligen Oxidationsmittel, fördert also die Bildung des Radikalkations **50**. [144, 171, 177]

Die besten Ergebnisse – kaum Nebenreaktionen, hohe Strukturtreue und Molekulargewichte - erzielte KOVACIC mit dem Aluminium(III)chlorid/Kupfer(II)chlorid-System. Sowohl schwächere als auch stärkere Lewisäuren (Eisen(III)chlorid bzw. Molybdän(V)chlorid oder Antimon(V)chlorid) konnten nicht mit diesen optimierten Reaktionsbedingungen konkurrieren. Allerdings gelang KOVACIC nicht die selektive, intramolekulare Aryl-Aryl-Bindungsknüpfung unter Verwendung starker Lewisäuren, wie sie zur gezielten Synthese kondensierter aromatischer Systeme nötig wäre, um beispielsweise Hexaphenylbenzol in HBC zu überführen.

Die ursprünglich von E. CLAR und M. ZANDER veröffentlichten Arbeiten zur Synthese von HBC **20** durch intermolekulare Kupplung kleinerer PAHs und nachfolgende intramolekulare Cyclodehydrierung berichten von Erhitzen auf 200 °C unter Zusatz von Schwefel oder auf 500 °C in Substanz [19, 20], und auch die von A. HALLEUX benutzte intramolekulare SCHOLL-Reaktion, ausgehend von Hexaphenylbenzol, lief erst bei hohen Temperaturen ab.[21] Die geringe Selektivität und die bescheidenen Ausbeuten erforderten eine aufwendige Isolierung und Reinigung des Produktes wie Umkristallisation aus Pyren und eventuelle anschließende Sublimation.

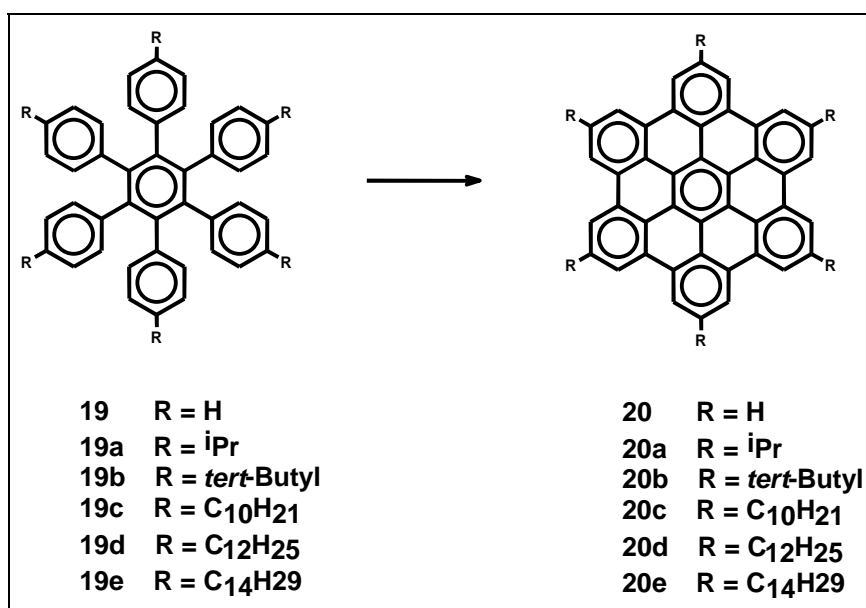


Abbildung 22: Cyclodehydrierung von Hexaphenylbenzol zu HBC

Wichtige Vorarbeiten zur intramolekularen oxidativen Cyclisierung von Hexaphenylbenzol zu HBC wurden in unserem Arbeitskreis von M. MÜLLER geleistet, dem es gelang, die KOVACIC-Reaktionsbedingungen zur Knüpfung intramolekularer Aryl-Aryl-Bindungen auf verzweigte Oligophenylene zu übertragen. So konnte er 1,2-Diphenyltriphenylen **66** zum Tribenzoperylen **25** oxidativ cyclodehydrieren.[54]

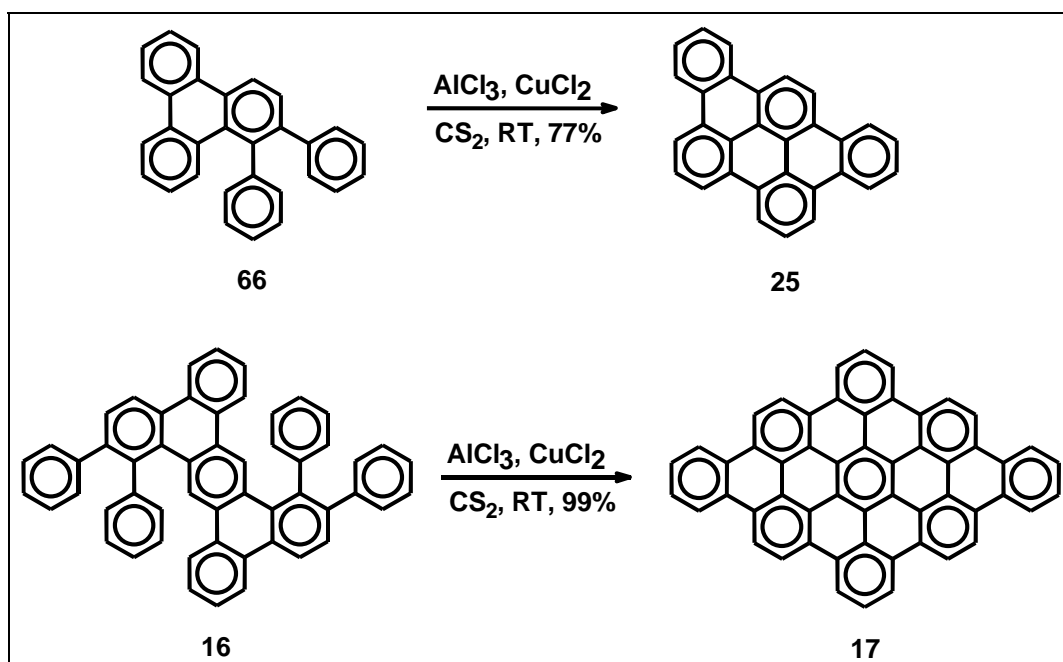


Abbildung 23: Oxidative Cyclodehydrierung der Oligophenylvorläufer **66** und **16** zu den entsprechenden PAHs **25** und **17**

In diesem Zusammenhang ist ebenfalls der ausgedehntere Oligophenylvorläufer **16** zu erwähnen, der unter denselben Bedingungen zum Rhombus **17** cyclisiert werden konnte.[69] Da sich **17** aufgrund seiner äußerst geringen Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln einer eingehenden Charakterisierung entzog, erschien die Einführung von löslichkeitvermittelnden Alkylketten geboten. Die Darstellung von alkylsubstituierten HBC-Derivaten (**20c-e**, Abbildung 22) unter KOVACIC-Bedingungen gelang jedoch nicht, vielmehr traten Zersetzung und Chlorierung der Edukte ein.[18] Eine leichte Modifizierung des Systems durch P. HERWIG brachte allerdings den synthetischen Erfolg: Substitution des Kupfer(II)chlorids durch Kupfer(II)trifluormethansulfonat ermöglichte die oxidative Cyclodehydrierung. Der Austausch des Anions führte zu einer Verbesserung der Löslichkeit in den verwendeten organischen Lösungsmitteln und unterdrückte effizient die

Chlorierung.[18, 22] Trotzdem entzogen sich die isopropyl- bzw. *tert*-butylsubstituierten HBC-Derivate (**20a** und **20b**, Abbildung 22) dieser Zugangsroute, wobei Wanderung der Alkylsubstituenten beobachtet wurde.[18] Da alkylsubstituierte HBC-Derivate für den weiteren Fortgang der Arbeitskreischemie unabdingbar waren, wurde nach Alternativen in der Reaktionsführung und vor allem nach einem universelleren Cyclodehydrierungsreagenz gesucht. Wie P. HERWIG zeigte, erwies sich im Falle des hexa-*tert*-butylsubstituierten HBCs **20c** Eisen(III)chlorid als geeignetes System, obwohl KOVACIC die Nachteile gerade dieser Methode ausführlich schilderte.[135] Ebenso wurde bereits sowohl über die intra- als auch die intermolekulare Knüpfung von Aryl-Aryl-Bindungen mit einem Eisen(III)chlorid-Dimethylformamid-Komplex berichtet.[178] Auch hier – ähnlich wie beim Zusatz von Stickstoffbasen – hatte die Herabsetzung der Lewisazidität des Cyclodehydrierungsreagenzes eine besonders schonende Reaktionsführung zur Folge. Die unterschiedlichen experimentellen Vorgehensweisen der oxidativen Cyclodehydrierung mit Eisen(III)chlorid sollen im folgenden detaillierter beschrieben werden.

2.2 Die Eisen(III)chlorid-Variante

Der Erfolg im Falle der Synthese des hexa-*tert*-butylsubstituierten HBCs **20b** mit Eisen(III)chlorid als Cyclodehydrierungsreagenz wurde durch die fehlgeschlagenen Versuche zur Darstellung der *n*-alkylsubstituierten Derivate **20c** - **e** relativiert. Die isolierten Verbindungen waren mit chlorierten Spezies verueinigt, eine säulenchromatographische Trennung gelang aufgrund des ähnlichen Laufverhaltens nicht. Die selektive Cyclisierung zu **20b** ohne chlorierte Nebenprodukte wurde daher dem sterischen Effekt der raumfüllenden *tert*-Butylgruppen zugeschrieben (vergleiche auch Abbildung 19). [18]

Laut experimenteller Vorschrift wurde der Hexaphenylbenzolvorläufer mit einer Suspension von kommerziell erhältlichem Eisen(III)chlorid in Dichlormethan versetzt und bei Raumtemperatur gerührt.[18] Diese Reaktionsführung geschah in enger Anlehnung an die Triphenylsynthesen von R. BUSHBY, der mit Eisen(III)chlorid ein mildes Cyclodehydrierungsreagenz als Alternative zur "Chloranilroute" und zur

elektrochemischen Cyclisierung fand.[115, 179-189] Um die Chlorierung als unerwünschte Nebenreaktion der Cyclodehydrierung weitgehend zu eliminieren, erschien es ratsam, die Lewisazidität und damit auch die Reaktivität zu verringern. KOVACIC hatte bereits gezeigt, daß bei Verwendung von Eisen(III)chlorid als Cyclodehydrierungsreagenz durch Zugabe von Nitrobenzol die Chlorierung fast vollständig ausblieb. Die drastisch gesteigerte Löslichkeit der Lewissäure im Reaktionsmedium bei gleichzeitiger Herabsetzung ihrer Reaktivität erwies sich daher als kluger Kompromiß zwischen den beiden konkurrierenden Reaktionspfaden oxidative Cyclodehydrierung versus elektrophile Chlorierung. J. D. BRAND etablierte vor diesem Hintergrund die Cyclodehydrierung in homogener Phase. Dazu wurde wasserfreies Eisen(III)chlorid in trockenem, frisch destilliertem Nitromethan gelöst und in eine Lösung aus *n*-alkylsubstituiertem Hexaphenylbenzol in trockenem Dichlormethan eingetragen. Schon nach Zugabe der ersten Tropfen der Eisen(III)chloridlösung färbte sich die Reaktionsmischung schlagartig violett, ein Phänomen, das aus der Triphenylensynthese bereits bekannt war. Die violette Farbe wurde hier dem Radikalkation der vollständig cyclisierten Struktur zugeschrieben [180] und erschien somit als Charakteristikum einer erfolgreichen Cyclisierung. Um jede nur denkbar mögliche Gefahr der Chlorierung auszuschließen, wurde während der gesamten Reaktionszeit von 30-90 Minuten ein kräftiger Strom trockenen Argons zur Austreibung des *in situ* gebildeten Chlorwasserstoffs durch die gesamte Reaktionsapparatur geleitet. Die Beendigung der Reaktion erfolgte schließlich mit Methanol, das die nach der beendeten Cyclisierung vorliegenden Radikalkationen zum eigentlichen Produkt reduzierte und dabei zu Formaldehyd oxidiert wurde. Die beobachtete Gasentwicklung steht somit im Einklang mit der hier geschilderten reduktiven Aufarbeitung. Auf diese Weise gelang die Synthese des hexadodecylsubstituierten HBCs **20d** in 77%iger Ausbeute.[18]

In Anlehnung an den von KOVACIC vorgeschlagenen "stair-step"-Mechanismus der Polyphenylensynthese (siehe Abbildung 18) erscheint die Annahme eines Radikalkations sowohl als initiiierende Spezies als auch als Intermediat der Cyclodehydrierung plausibel. Trotzdem ist der Reaktionsmechanismus noch nicht in allen Einzelheiten geklärt. C. KÜBEL gelang es durch geschickte Wahl der stöchiometrischen Verhältnisse an Cyclodehydrierungsreagenz, eine Art "Reißverschlußmechanismus", also eine Knüpfung aller sechs Aryl-Aryl-Bindungen in einem Schritt, eindeutig zu widerlegen. Auch wenn die Reaktion unter den

ursprünglichen KOVACIC-Bedingungen, Aluminium(III)chlorid/Kupfer(II)chlorid, durchgeführt wurde, können die erhaltenen Resultate durchaus auf das System Eisen(III)chlorid übertragen werden. Bei der Cyclisierung von Hexaphenylbenzol **19** konnte er das C_2 -symmetrische Teilcyclisat **67**, Phenyl-dibenzo[fg,ij]phenanthro[3,2,1,10,9-pqrst]pentaphen, isolieren und aufgrund seiner guten Löslichkeit mit Hilfe der NMR-Spektroskopie vollständig charakterisieren.[190, 191]

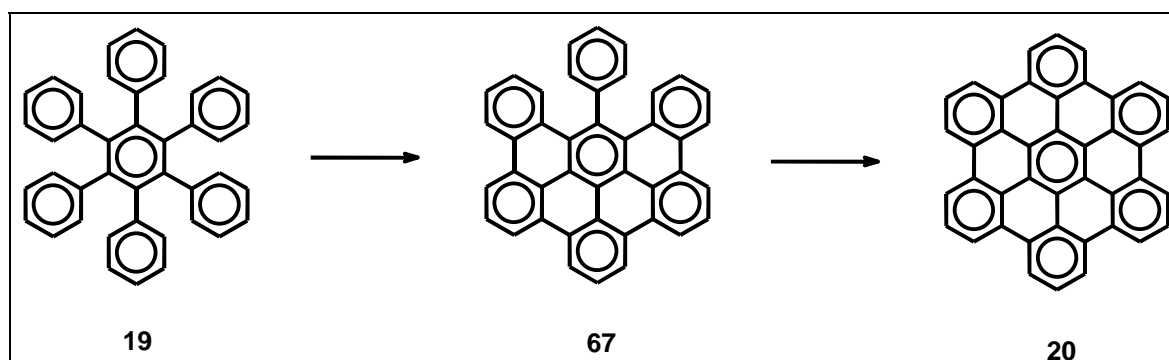


Abbildung 24: Elementarschritte der oxidativen Cyclodehydrierung von Hexaphenylbenzol **19** [190, 191]

Die Knüpfung der Aryl-Aryl-Bindungen erfolgt also langsam genug, um eine Isolierung der Zwischenstufen zu ermöglichen. Die intramolekulare Knüpfung der Aryl-Aryl-Bindungen wird gegenüber der intermolekularen neben der vorteilhaften Präorganisation benachbarter Phenylringe durch das Arbeiten in verdünnten Lösungen (10^{-4} M) bevorzugt.

Die Eisen(III)chlorid-Variante hat sich in den meisten Fällen der oxidativen Cyclodehydrierung von Oligophenylene als Methode der Wahl erwiesen, die durch ihre schonende Reaktionsführung einen direkten Zugang zu ausgedehnten PAHs gewährleistet. Aus diesem Grunde wurden alle in dieser Arbeit präsentierten polycyclischen Aromaten analog der oben beschriebenen Weise synthetisiert.

2.3 Synthese und Charakterisierung kleinerer PAHs

In der Einleitung wurde bereits in Abbildung 10 eine Auswahl der nach der Vorläuferroute dargestellten PAHs gezeigt und ihre verschiedenen Topologien

diskutiert. Die Unterschiede in der Handhabung und Verarbeitbarkeit wurden jedoch noch nicht angesprochen, so daß vor der Beschreibung der einzelnen Synthesen einige für die präparative organische Chemie wichtige Punkte wie Löslichkeit und Charakterisierbarkeit dieser Verbindungen behandelt werden sollen.

Mit Ausnahme der beiden Verbindungen **25** und **26** sind alle der in Abbildung 10 aufgeführten PAHs in organischen Lösungsmitteln unlöslich, so daß ihre Charakterisierung nur mit Hilfe der Massenspektrometrie (LD-TOF: Laser Desorption Time of Flight bzw. MALDI-TOF: Matrix Assisted Laser Desorption Ionization Time of Flight) oder der UV/VIS-Spektroskopie erfolgen kann. Die Einführung von löslichkeitsvermittelnden Alkylketten erlaubt zwar in einigen Fällen eine vollständige Charakterisierung, ab einer bestimmten Größe wird das Packungsverhalten der PAHs jedoch zunehmend von den intermolekularen π - π -Wechselwirkungen bestimmt, und der Strukturbeweis kann nur mit den oben angeführten Techniken erbracht werden. So war der 60 Kohlenstoffe umfassende PAH **23** der größte Aromat, der durch Substitution mit 8 Dodecylketten über eine ausreichende Löslichkeit verfügte, die unter anderem eine komplette Charakterisierung mit NMR-Methoden erlaubte.[72] Aufgrund der extrem geringen Löslichkeit ausgedehnter PAHs beschränken sich jedoch die angewandten Methoden auf die Charakterisierung im Festkörper. Im Falle der Massenspektrometrie wurde eine laserinduzierte Desorption aus dem Festkörper vorgenommen, und die UV/VIS-Spektren wurden im „Film“ gemessen, wobei dünne Schichten der PAHs durch Verschmieren auf einer Quarzglasoberfläche präpariert wurden.[18] Die Massenspektrometrie lieferte zwar isotopenaufgelöste Spektren und bewies durch den mit fortschreitender Cyclodehydrierung einhergehenden Massenverlust die komplette Umsetzung des Oligophenylens zum entsprechenden PAH, trotzdem gestaltete sich eine Quantifizierung von Verunreinigungen allein aufgrund des Massenspektrums schwierig.[190] Unterschiedliche Desorptions- und Ionisationswahrscheinlichkeiten von Edukt und Produkt können zu verzerrten relativen Intensitäten führen und somit ein nicht wirklichkeitsgetreues Bild der oxidativen Cyclodehydrierung widerspiegeln.[192, 193] Zudem war in den UV/VIS-Spektren keine Feinaufspaltung der Absorptionsbanden zu erkennen, und die einzelnen Banden waren mit zunehmender Größe der PAHs immer schwieriger zuzuordnen.

Um die Aussagekraft dieser Techniken zu erhärten, erschien die Synthese von kleineren, alkylsubstituierten PAHs als Modellverbindungen angebracht, die leicht zugänglich waren und aufgrund des weniger ausgedehnten aromatischen Systems über eine gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln verfügten. Auf diese Weise war eine Verifizierung der Ergebnisse der LD-Massenspektrometrie durch die FD-Methode (Field Desorption) möglich, die eine Probenpräparation aus Lösung voraussetzte. Außerdem konnten nun gut aufgelöste UV/VIS-Spektren in Lösung aufgenommen und mit den Spektren im „Film“ verglichen werden.

2.3.1 Synthese kleinerer PAHs

Als geeignete Kandidaten wurden daher die PAHs **71** und **74** gewählt (siehe Syntheschema in Abbildung 25), deren aromatische Grundkörper **25** und **26** bereits von E. CLAR in einer mehrstufigen Synthese dargestellt worden waren.[19, 125, 126] Die Oligophenylvorläufer **70** und **73** waren *via* DIELS-ALDER-Reaktion von Tetraphenylcyclopentadienon (**68**) und den Acetylenen **69** und **72** leicht erhältlich, die Synthese des Phenylacetylen (**72**) wurde bereits beschrieben (vergleiche auch Abbildung 42).[194] Die oxidative Cyclodehydrierung erfolgte jeweils mit dem System Eisen(III)chlorid/Nitromethan in Dichlormethan.[64] Bei der Darstellung des kleineren PAHs **71** hatte die extrem gute Löslichkeit sowohl des Vorläufers **70** als auch der Zielverbindung **71** in beiden Schritten geringere Ausbeuten zur Folge. Ein einfaches Überschichten der Reaktionslösung mit Methanol zur Abtrennung des Diphenylethers im Falle von **70** mißlang ebenso wie ein Ausfällen des Cyclodehydrierungsprodukts **71** aus Methanol. Mehrfaches Chromatographieren lieferte schließlich jedoch die gewünschten Verbindungen.

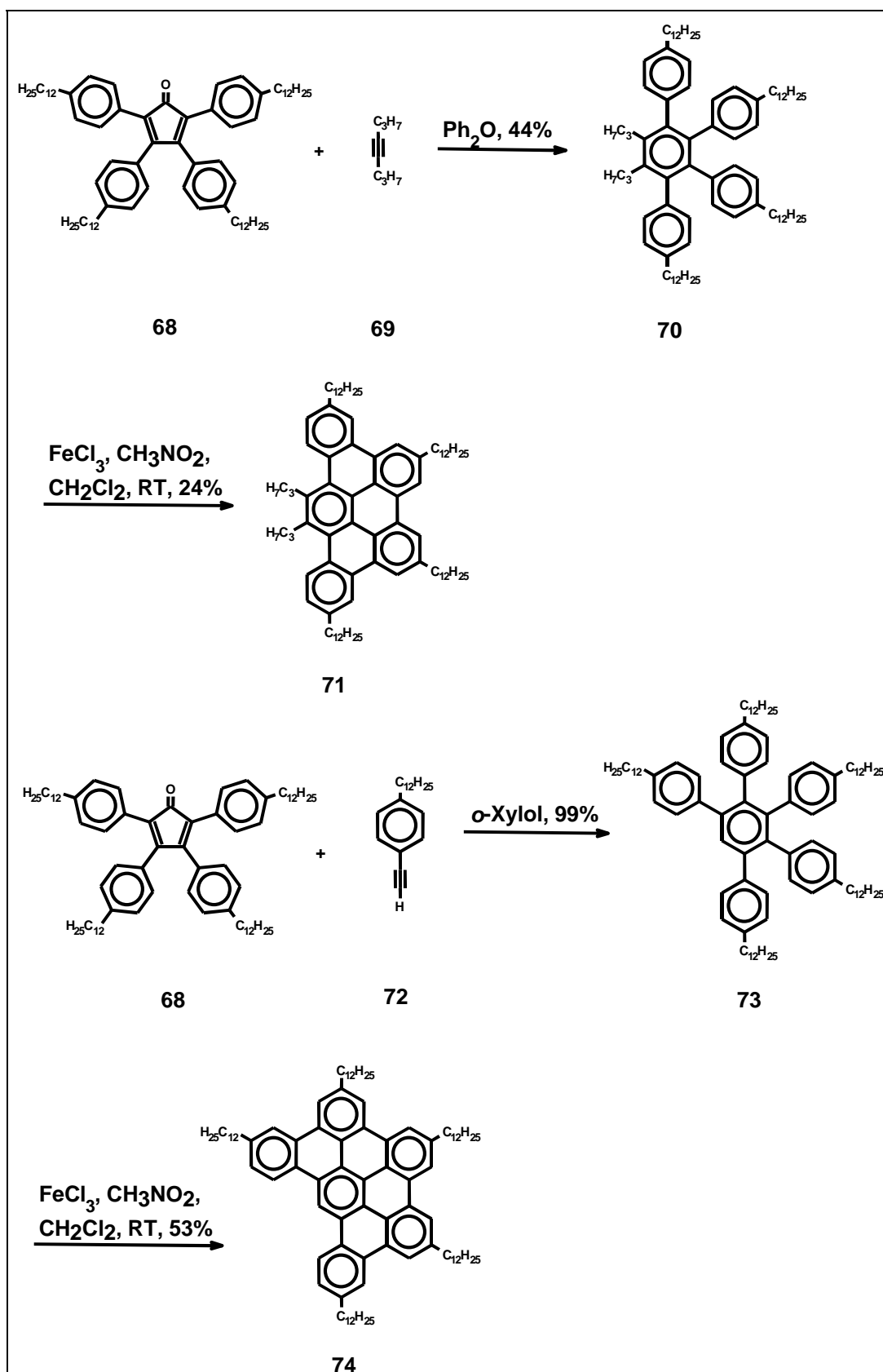


Abbildung 25: Synthese der alkylsubstituierten PAHs 71 und 74

Die sehr gute Löslichkeit der PAHs **71** und **74** im Vergleich zu HBC-Derivaten dürfte neben dem relativ kleinen aromatischen System und den löslichkeitsvermittelnden Alkylketten auch auf die reduzierte Symmetrie zurückzuführen sein. Die Brechung der D_{6h} -Symmetrie in asymmetrisch alkylsubstituierten HBCs hatte auch dort zu einer deutlichen Verbesserung der Löslichkeit geführt.[18] Im Falle des PAHs **74** spielt sicherlich auch noch die veränderte Topologie eine wichtige Rolle: Die Einführung eines „cove“-ähnlichen (als „cove“ bezeichnet man gemeinhin die in [4]Helicenen auftretende Topologie, die optisch an eine Bucht erinnert) oder auch „double bay“ genannten Strukturmotivs dürfte nicht nur die Packung im Kristall, sondern auch die stapelförmige Anordnung in Lösung bzw. in der Mesophase erschweren.[5, 191] Daher konnten beide **71** und **74** NMR-spektroskopisch ausführlich charakterisiert werden. Eine komplette Zuordnung aller Signale gelang in beiden Fällen mittels einer Kombination von 1D NOE-Differenz- und ^1H , ^1H -COSY-Messungen. Abbildung 26 zeigt den aromatischen Bereich des ^1H , ^1H -COSY-NMR-Spektrums des PAHs **74**.

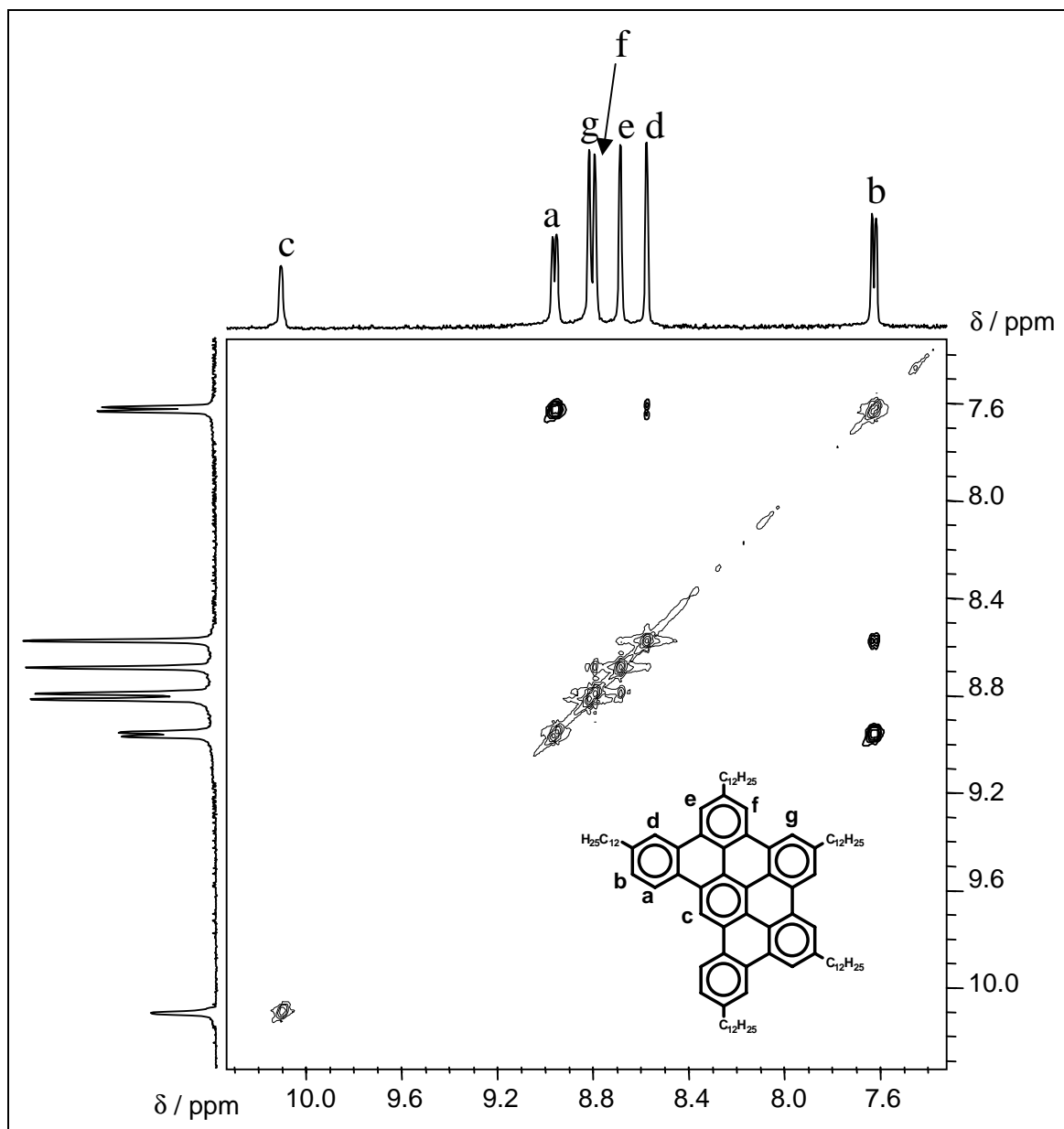


Abbildung 26: ^1H , ^1H -COSY-NMR-Spektrum des PAHs **74** in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$. Gezeigt ist der aromatische Bereich des Spektrums.

Charakteristisch ist die starke Tieffeldverschiebung des Signals des Protons H_c in der „double bay“-Region von **74** um mehr als $\Delta\delta = 1$ ppm im Vergleich zu den anderen aromatischen Resonanzen, die auch im Fall des unsubstituierten Analogons **26** beobachtet wurde.^[190] Als Ursache kommt hierfür der entschirmende Effekt durch den Ringstrom benachbarter Phenylringe in Betracht, der aufgrund der speziellen Topologie in **74** besonders deutlich ausgeprägt ist. Dieser Ringstrom erklärt auch die unterschiedlichen Resonanzen für Protonen in und außerhalb einer „bay“ bei beiden

PAHs (siehe Abbildung 27). So absorbieren Protonen in einer „bay“ H_a bei tieferem Feld als solche außerhalb einer „bay“ H_b (**71**: H_a , $\delta = 8.40$ ppm; H_b , $\delta = 7.42$ ppm bzw. **74**: H_a , $\delta = 8.97$ ppm; H_b , $\delta = 7.58$ ppm). Weiter fällt auf, daß beide Protonen H_a und H_b in Verbindung **74** stärker entschirmt sind als in **71**. Neben der oben bereits erwähnten „double bay“-Topologie in **74** offenbart ein Vergleich zwischen den beiden PAHs auch einen geringen Unterschied in den „bay“-Positionen: Während in **74** die „bay“ zwei Protonen aufweist, befindet sich in **71** dort eine Propylgruppe. Infolge der van-der-Waals-Abstoßung zwischen der Propylgruppe und dem „bay“-Proton H_a wird dieses leicht aus der planaren Anordnung herausgedreht und kommt so stärker in den abschirmenden Kegel des aromatischen Systems.^[64] Diese Beobachtung steht in Einklang mit der bei heptasubstituierten, verdrillten Triphenylenen gefundenen Hochfeldverschiebung des „bay“-Protons, die ebenso aus dem Herausdrehen dieses Protons aus der aromatischen Ebene resultiert. Allein die Einführung einer Methylgruppe in 1-Position in 2,3,6,7,10,11-Hexahexyloxytriphenylen, die somit zu einem analogen Substitutionsmuster wie in **71** führt, hatte eine signifikante Hochfeldverschiebung des „bay“-Protons von $\Delta\delta = 1.15$ ppm zur Folge und unterstreicht so eindrucksvoll den sterischen Einfluß eines Substituenten in der „bay“-Region.^[195]

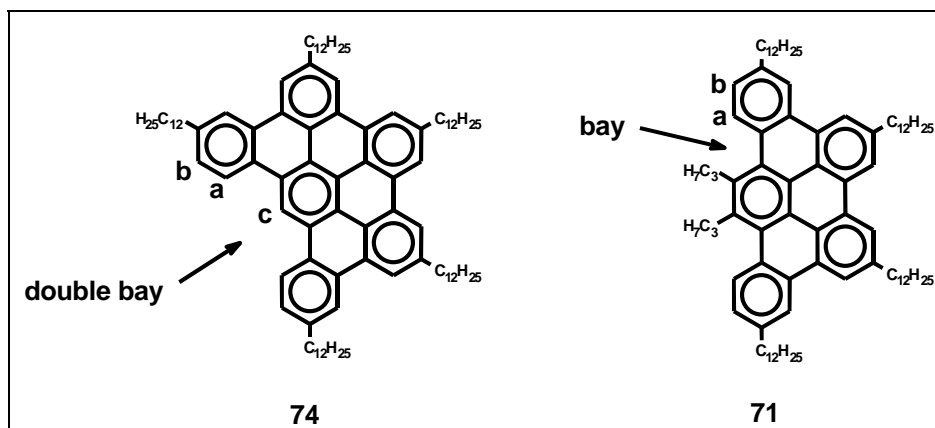


Abbildung 27: Unterschiedliche Struktur motive in den beiden PAHs **71** und **74** resultieren in unterschiedlichen Resonanzen.

2.3.2 UV/VIS-spektroskopische Untersuchung kleinerer PAHs

Die UV/VIS-Absorptionsspektroskopie von PAHs ist ein seit langem intensiv untersuchtes Forschungsgebiet, deren Erkenntnisse aufgrund ihrer Bedeutung für die theoretische Behandlung konjugierter π -Elektronensysteme kontinuierliches Interesse finden.[196] In den letzten dreißig Jahren erfuhr die Photophysik von PAHs einen neuen Aufschwung, seit PAHs als mögliche Quelle für einen Teil der sichtbaren und der nahen infraroten interstellaren Absorptionsbanden diskutiert werden („PAH-Hypothese“).[197-200] Neben IR-spektroskopischen Studien gewinnt vor allem die UV/VIS-Absorptionsspektroskopie von PAH-Radikalkationen zunehmende Beachtung, da die PAHs im interstellaren Staub nicht als neutrale Moleküle, sondern als Radikalkationen vorzuliegen scheinen.[201] Zudem stellt die UV-Spektroskopie neben der MALDI-Massenspektrometrie aufgrund der Unlöslichkeit extrem ausgedehnter PAHs die einzige Methode der Charakterisierung und des Strukturbeweises derartiger Verbindungen dar.[64]

Ein typisches UV-Spektrum weist drei verschiedene Bandengruppen auf, die sich lediglich in ihrer Intensität unterscheiden: Die α -, para- (p) und die β -Bande. Diese Nomenklatur geht auf E. CLAR zurück und ist charakteristisch für alternierende PAHs.[202] Die para-Bande entspricht hierbei dem HOMO-LUMO-Übergang. Die molaren Absorptionskoeffizienten der α -Absorption liegen gewöhnlich bei 10^2 - 10^3 , die der para-Absorption bei 10^4 - 10^5 und die der β -Absorption bei 10^5 .^[15] Abhängig von der Topologie der PAHs kann sich die relative Position der einzelnen Banden zueinander ändern, meistens tritt die β -Absorption bei der kürzesten Wellenlänge auf, gefolgt von der para- und der α -Absorption. Ebenso existieren geringe temperaturabhängige Verschiebungen dieser drei Banden, die jedoch unterschiedlich stark und nicht einheitlich sind, so daß auf den Einfluß der Temperatur hier nicht weiter eingegangen werden soll.^[15]

Die aufgrund der starken intermolekularen π - π -Wechselwirkungen ausgeprägte Tendenz ausgedehnter, unsubstituierter PAHs zur Aggregation schloß eine UV/VIS-spektroskopische Untersuchung in Lösung aus. Die gute, graphitähnliche Verschmierbarkeit dieser Verbindungen ermöglichte jedoch die Präparation von dünnen „Filmen“ auf einer Quarzglasoberfläche. Zu diesem Zweck wurde eine geringe Substanzmenge mit der flachen Seite eines Spatels auf einem Quarzglas

verrieben.[18] Die hervorragende Löslichkeit der beiden PAHs **71** und **74** erlaubt nun einen Vergleich der UV/VIS-Spektren in Lösung mit denen im Festkörper, um so die UV-Charakterisierung im Festkörper als aussagekräftige Methode zu etablieren. Abbildung 28 zeigt einen Vergleich der beiden UV/VIS-Spektren des PAHs **71**:

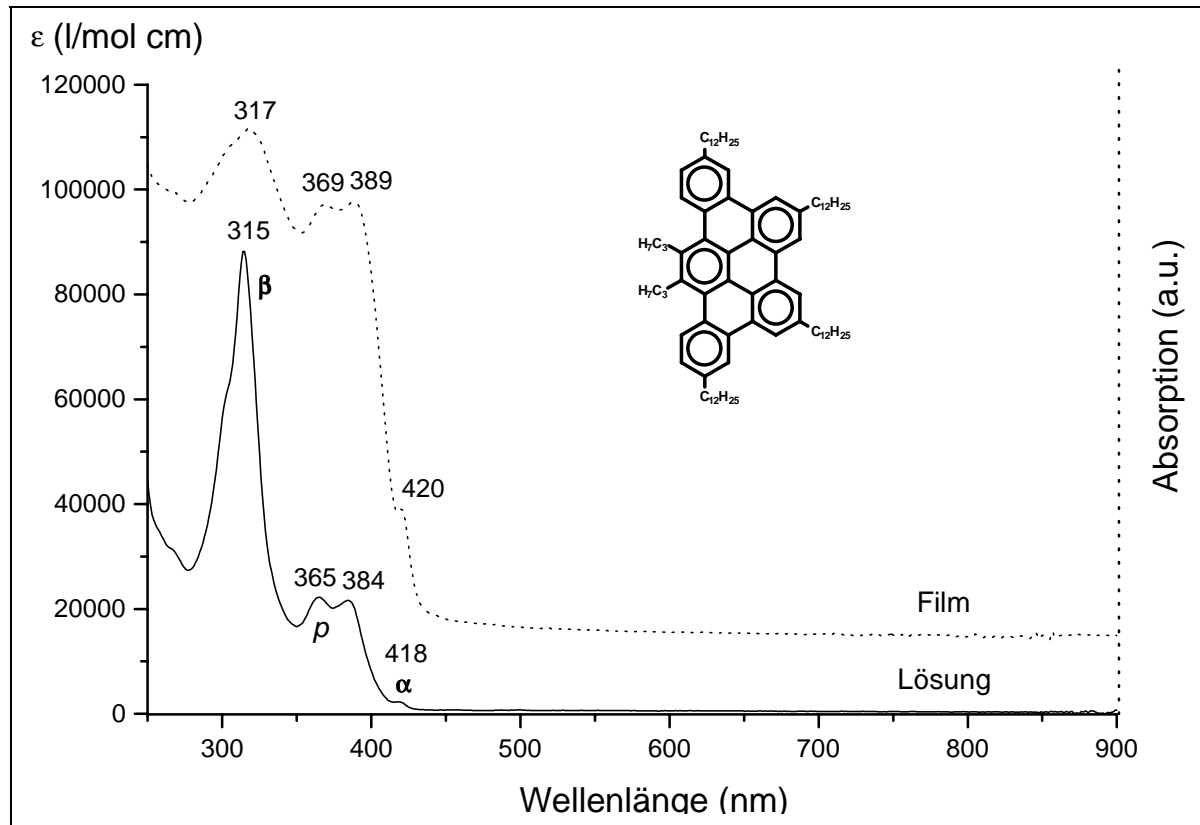


Abbildung 28: Vergleich der UV/VIS-Spektren von **71** in Lösung und im Film

Die gute Auflösung des Spektrums in Lösung zeigt die drei typischen Banden von PAHs: Die α - (418 nm), para- (p) (365 nm) und die β -Bande (315 nm).[202] Verglichen mit dem UV/VIS-Spektrum von Hexa-*peri*-hexabenzocoron **20d** ist eine deutliche hypsochrome Verschiebung aller drei Absorptionen zu beobachten, für die charakteristische β -Bande beträgt diese Verschiebung $\Delta\lambda = 45$ nm.[203] Die α -Bande ist aufgrund ihrer geringen Intensität nur schwer zu erkennen. Im Film bedingt die Abwesenheit von Lösungsmittelmolekülen starke intermolekulare Wechselwirkungen und führt daher zu breiteren Absorptionsbanden. Trotzdem sind auch hier alle drei Banden zu erkennen, inklusive der intensitätsschwachen α -Bande. Neben einer schwachen Rotverschiebung von einigen Nanometern haben

beide Spektren prinzipiell den gleichen Aussagewert. Der Vergleich der Spektren des etwas größeren PAH **74** bestätigt diese Beobachtungen (Abbildung 29):

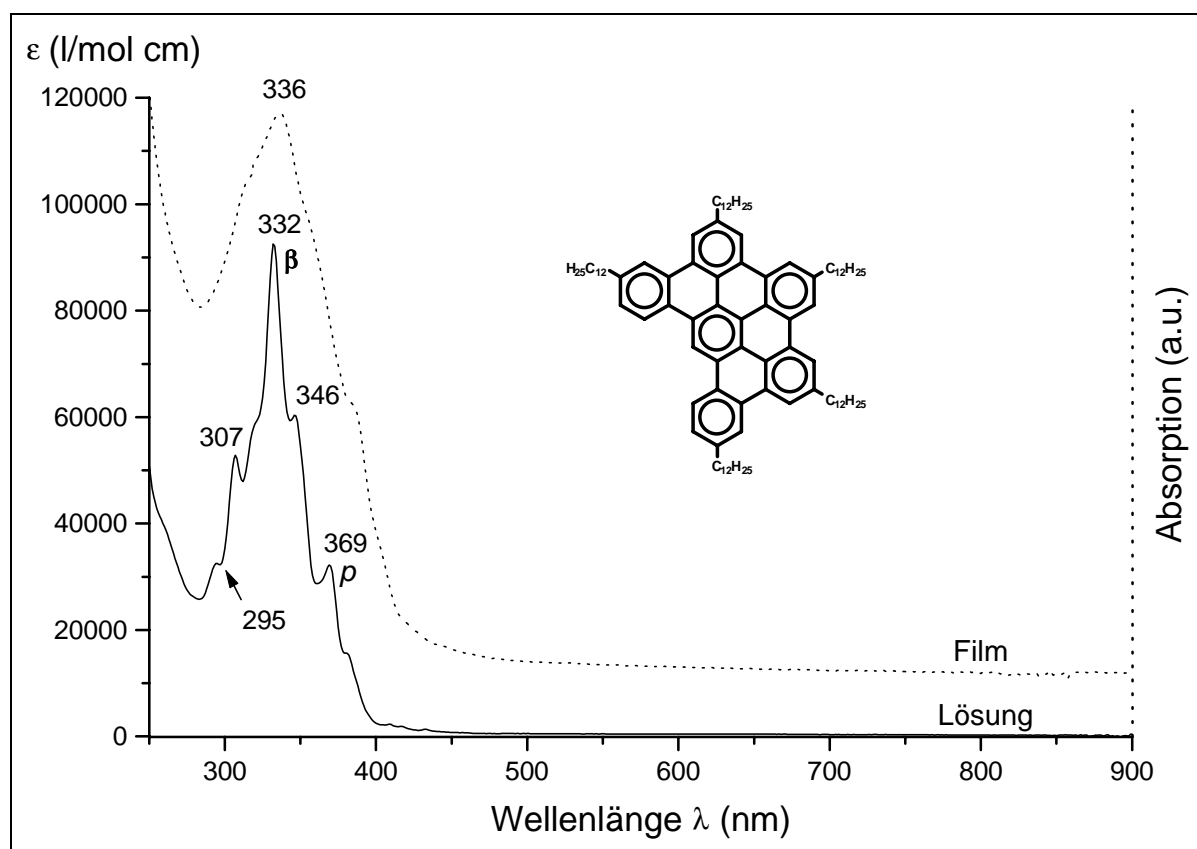


Abbildung 29: Vergleich der UV/VIS-Spektren von **74** in Lösung (CHCl_3) und im Film

In Lösung sind die β - (332 nm) und die para-Bande (369 nm) klar, die α -Bande jedoch kaum noch zu erkennen. Die Vergrößerung des Chromophors durch Anellierung eines weiteren Phenylrings im Vergleich zu **71** resultiert in einer bathochromen Verschiebung von $\Delta\lambda = 17$ nm (bezogen auf die β -Bande). Im Spektrum im Film sind neben der bereits im Falle von **71** gefundenen leichten Rotverschiebung ebenso wie in Lösung die β - und die para-Bande zu beobachten.

Der Vergleich der Spektren im Film und in Lösung für die beiden PAHs **71** und **74** zeigt also, daß die spezielle Probenvorbereitung durch Verschmieren der Substanz durchaus zuverlässige und aussagekräftige Informationen über die elektronischen Eigenschaften von PAHs liefert. Vergleiche der Absorptionen von ausgedehnteren Systemen (siehe Abbildung 10) erfolgen am leichtesten unter Bezug auf die intensitätsstarke β -Bande und ermöglichten so bereits eine Korrelation zwischen der Lage der β -Bande und der Größe der PAHs.[18, 64]

Die erfolgreiche Synthese der beiden PAHs **71** und **74** erlaubt nun auch die Klärung der Frage, inwiefern die Ausbildung einer flüssigkristallinen Phase bei anellierten Aromaten mit dem vorliegenden Substitutionsmuster von der Ausdehnung des aromatischen Grundkörpers abhängt. Die Charakterisierung beider Verbindungen mittels Differentialkalorimetrie, Polarisationsmikroskopie und Thermogravimetrie ergab, daß nur das Pentaphen **74** flüssigkristallin ist, wobei jedoch die kolumnare Mesophase eine deutlich geringere Ordnung aufweist als in alkylsubstituierten Hexa-*peri*-hexabenzocorononen (siehe Kapitel 2.6). Diese erhöhte Mobilität in der flüssigkristallinen Phase äußert sich in einer im Vergleich zum hexadodecylsubstituierten HBC **20d** um $\Delta T = 30\text{ °C}$ erniedrigten Phasenübergangstemperatur und in einem in Festkörper-NMR-Untersuchungen bestimmten geringeren Ordnungsparameter (siehe Kapitel 4.1.2.2). Während im Falle des Pentaphens **74** die Brechung der D_{6h} -Symmetrie in einer weniger geordneten Mesophase resultiert, führt eine weitere Reduzierung der Fläche des starren aromatischen Kerns beim Tribenzoperylen **71** zum Verlust der Flüssigkristallinität. Eine detailliertere Diskussion der flüssigkristallinen Eigenschaften von Verbindung **74** im Vergleich zu funktionalisierten HBC-Derivaten findet sich in Kapitel 2.6.

2.4 Synthese und Charakterisierung heteroatomsubstituierter Hexa-*peri*-hexabenzocoronene

Der am besten charakterisierte Vertreter der in Abbildung 10 gezeigten PAHs ist das Hexa-*peri*-hexabenzocorononen **20**, da seine alkylsubstituierten Derivate im Hinblick auf die LC-Eigenschaften für die Materialwissenschaften von hoher Bedeutung sind. Vor dem Hintergrund der historischen Entwicklung dieser Disziplin läßt sich auch das Interesse an flüssigkristallinen, ausgedehnten PAHs wie Triphenylen **40** oder HBC **20d** nachvollziehen.[92]

Klassische Kandidaten, die aufgrund ihres aromatischen Charakters über ein ausgedehntes π -System und damit auch über strukturelle Ähnlichkeit mit Hexa-*peri*-hexabenzocorononen verfügen, sind die in der Einleitung bereits erwähnten und ausführlich untersuchten Phthalocyanine **46** und Triphenylene **40**. [105, 120, 122, 124, 204-211] Beide Verbindungen zählen zur Familie der thermotropen diskotischen

Flüssigkristalle und bilden bei erhöhten Temperaturen hexagonal-kolumnare Phasen aus. Der dominierende Ordnungsparameter, der für diese bemerkenswert geordnete Architektur verantwortlich zeichnet, ist der starke π - π -Überlapp zwischen benachbarten aromatischen Scheiben. In Anbetracht der geringen Energien, die in der Literatur der π - π -Wechselwirkung zwischen aromatischen Systemen – man spricht hier gemeinhin von thermischen Energien – zugeordnet werden, erscheint die Stabilität solcher Mesophasen (oft über einen Temperaturbereich von mehreren 100 °C) erstaunlich.[124]

Dieses typische Ordnungsphänomen supramolekularer Architekturen basiert jedoch auf der Vielzahl solcher nicht-kovalenter Wechselwirkungen und auch auf der ausgedehnten Fläche, in der diese Kräfte wirksam sind. Eine der interessantesten Eigenschaften dieser beiden Verbindungsklassen – besonders im Hinblick auf ihre technischen Anwendungen im Bereich der Materialwissenschaften – stellt der eindimensionale Transport von Ladung und Energie entlang der kolumnaren Achse dar. Solche Transportprozesse, die im Bereich der molekularen Elektronik im Hinblick auf das Design “Supramolekularer Drähte und Kanäle” Gegenstand intensiver Diskussionen sind [105, 212-214], wurden mittlerweile für organische Flüssigkristalle derart optimiert, daß sie mit Einkristallen aromatischer Verbindungen konkurrieren können. So wurde für das Hexahexylthiotriphenylen eine Ladungsträgerbeweglichkeit von $\mu = 0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ermittelt, der höchste für organische Diskoten in der Mesophase bisher gefundene Wert.[204, 215, 216] Für die meisten der eben erwähnten Anwendungen sind jedoch nicht nur stabile und sich über einen breiten Temperaturbereich erstreckende Mesophasen zwingend erforderlich, sondern auch die gewünschte Orientierung auf einem geeigneten Substrat. Prinzipiell denkbar sind zwei verschiedene Anordnungen: “side-on” und “edge-on” (Abbildung 30).

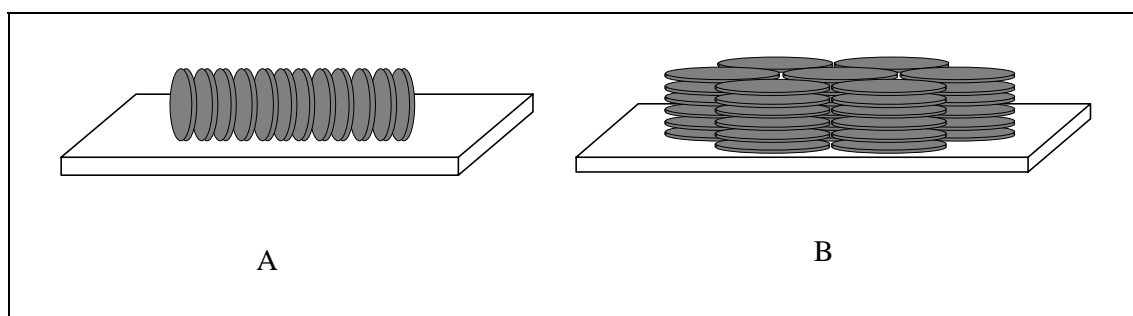


Abbildung 30: Schematische Darstellung zur Anordnung diskotischer Flüssigkristalle auf einer Substratoberfläche: “edge-on” (A) und “side-on” (B)

Um die oben erwähnten eindimensionalen Transportprozesse zu induzieren, ist jedoch die Ausbildung ausgedehnter homöotroper Domänen der Diskoten, also eine senkrechte Ausrichtung der Kolumnen relativ zur Substratoberfläche, unabdingbar. Ein kompliziertes und in allen Details noch nicht verstandenes Zusammenspiel unterschiedlicher Adsorbat-Substrat-Wechselwirkungen führt schließlich zur Ausbildung einer der beiden Anordnungen. Bei der Einführung von endständigen Heteroatomen wie Schwefel an den Alkylketten von Hexahexyloxytriphenylen dominiert die starke Schwefel-Gold-Bindung die Wechselwirkung des aromatischen π -Systems mit einer Goldoberfläche und führt somit zur Ausbildung der "edge-on"-Orientierung.[217] Alkoxy- und thiofunktionalisierte Phthalocyanine und Triphenylene ordnen sich hingegen ausschließlich "side-on" auf geeigneten Substraten an, was der Wechselwirkung der Chalkogenatome mit dem Substrat zugeschrieben wird.[105, 120, 122, 124, 204-211]

Die Einführung von Heteroatomen hat jedoch nicht nur die Induktion einer bestimmten supramolekularen Ordnung zur Folge, sondern wirkt sich auch signifikant auf die Phasenübergangstemperaturen, die Breite der jeweiligen Mesophasen sowie auf Ladungsträgerbeweglichkeit und Energietransport aus. So bewirkt die Einführung eines Sauerstoffatoms im Phthalocyanin **46** (Verbindung **46c** im Vergleich zu **46d**) eine deutliche Herabsetzung der Ladungsträgerbeweglichkeit, die Substitution des Schwefels durch Sauerstoff jedoch eine Verbreiterung der Mesophase um 24 °C (Verbindung **46a** im Vergleich zu **46b**).[120, 121] Selbiges führt im Fall des Triphenylens hingegen zu einer deutlich erhöhten Ladungsträgerbeweglichkeit [211], da nur die Thioderivate des Triphenylens eine hochgeordnete helikale, hexagonal kolumnare Phase (D_h^*) – im Gegensatz zur D_h -Anordnung der alkoxy-substituierten Derivate – ausbilden. Außerdem scheinen weiche, elektronenschiebende Substituenten wie Schwefel die beim Photoleitungsprozeß gemäß dem "hopping model" [205, 218-220] gebildeten Radikalkationen zu stabilisieren und somit hohe Photoleitfähigkeiten zu ermöglichen. Zumindest für die Phthalocyanine üben die elektronischen Einflüsse der Heteroatome relativ zu sterischen Belangen einen eher geringen Einfluß auf die Stabilität der Mesophase aus (siehe obigen Vergleich der Verbindungen **46c** und **46d**).[210] Die Synthese eines "gemischten" Triphenylderivates (jeweils drei Pentiloxy- und Thiopentylseitenketten, Brechung

der D_h -Symmetrie) zeigt klar, wie sich als Folge der veränderten Packungseigenschaften die Übergangstemperatur erniedrigt und die Mesophase verbreitert.[122] Gleiches wird für die α -Halogenierung bzw. Nitrierung von Triphenylen beobachtet.[182, 183, 185, 195]

Vor diesem anwendungsorientierten Hintergrund erscheint daher die Synthese von heteroatomsubstituierten HBC-Derivaten geboten, zumal die bisher im Arbeitskreis MÜLLEN entwickelte Synthesestrategie nur zu den bromsubstituierten Hexa-*peri*-hexabenzocoronenen **75**, **76** und **77** geführt hat und erst anschließend eine weitere Funktionalisierung des HBC-Grundgerüsts ausschließlich von den Verbindungen **75**, **76** und **77** erfolgte (siehe Abbildung 31 sowie Abbildung 32). Die Bromfunktion ist in Bezug auf die Reaktionsbedingungen der oxidativen Cyclodehydrierung im Gegensatz zu den meisten funktionellen Gruppen stabil und ermöglicht einen einfachen Zugang zu einer breiten Palette von funktionalisierten HBC-Derivaten. Die meisten dieser Reaktionen erfolgten unter Palladium(0)-Katalyse in nahezu quantitativen Ausbeuten – ein unerlässliches Kriterium für die Chemie der Hexa-*peri*-hexabenzocorone, da eine säulenchromatographische Abtrennung von Edukt und etwaigen Nebenprodukten ausscheidet.[18, 221, 222]

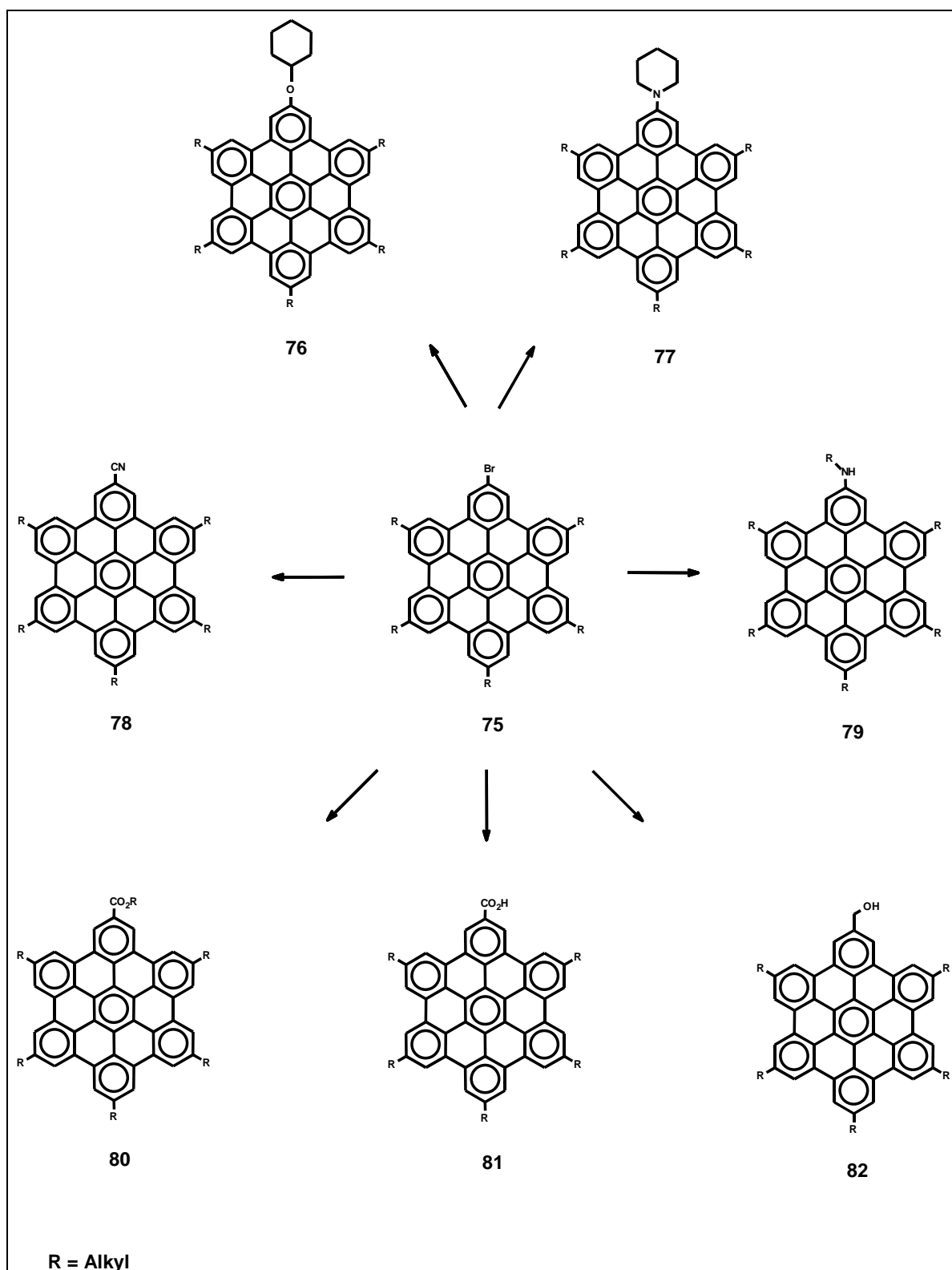


Abbildung 31: Eine Auswahl heteroatomfunktionalisierter HBC-Derivate

Neben den Monobromderivaten ließen sich auch die Dibromverbindungen **83** und **84** erfolgreich synthetisieren und ermöglichten somit eine zu den in Abbildung 31

gezeigten Beispielen analoge Umsetzung zu den entsprechenden disubstituierten Hexa-*peri*-hexabenzocoronenen.[18, 222]

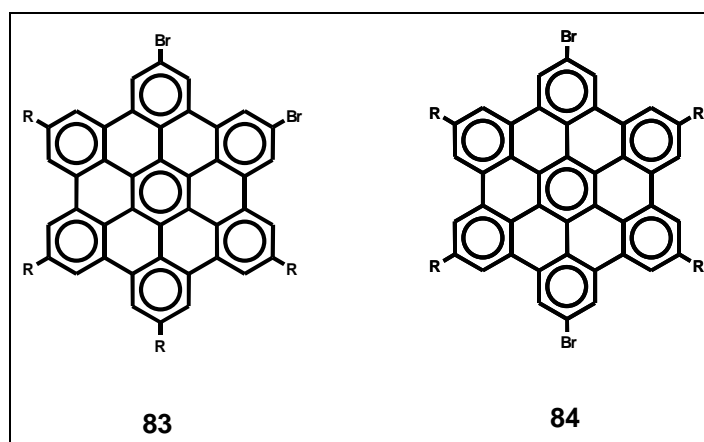


Abbildung 32: Dibromosubstituierte Hexa-*peri*-hexabenzocoronene

In den folgenden Kapiteln soll jedoch aus chronologischen Gründen erst auf die Synthese der entsprechenden bromfunktionalisierten HBC-Derivate eingegangen werden, bevor dann nach einer knappen Diskussion der fehlgeschlagenen Versuche zur Synthese weiterer heteroatomfunktionalisierter HBCs über neue Ansätze ihrer Darstellung berichtet wird.

2.4.1 Synthese bromfunktionalisierter Hexaphenylbenzole

Im Gegensatz zu den in der Einleitung bereits vorgestellten klassischen Diskoten wie Phthalocyanin **46** und Triphenylen **40**, die durch Tetra- bzw. Trimerisierungsreaktionen hergestellt werden, wird der synthetisch relativ einfache Zugang zu hexafunktionalisierten Hexaphenylbenzolen *via* Cyclotrimerisierung durch einen weiteren komplementären Ansatz ergänzt. *Via* DIELS-ALDER-Reaktion von Tetraphenylcyclopenta-2,4-dien-1-onen mit den jeweiligen Diphenylacetylenen in siedendem Diphenylether werden in einer quantitativen Reaktion nach Kohlenmonoxidextrusion Hexaphenylbenzole erhalten, die trotz ihrer hohen Symmetrie ein breites Spektrum an Funktionalitäten aufweisen, wenn man ihre beiden Bausteine, also Dien und Dienophil, entsprechend substituiert. Abbildung 33 zeichnet den synthetischen Weg für die verschiedenen Substitutionsmuster nach. Theoretisch lassen sich auch asymmetrisch substituierte Diketone durch Oxidation

der entsprechenden Diphenylacetylene herstellen (in diesem Fall könnte man dann eine zweite funktionelle Gruppe A' einführen), was jedoch zur Isomerenbildung bei der DIELS-ALDER-Reaktion führt und die präparative Bedeutung dieses Zugangs schmälert. Der beträchtliche synthetische Mehraufwand dieser zweiten Route gestattet also eine sehr selektive Einführung von Funktionalitäten.

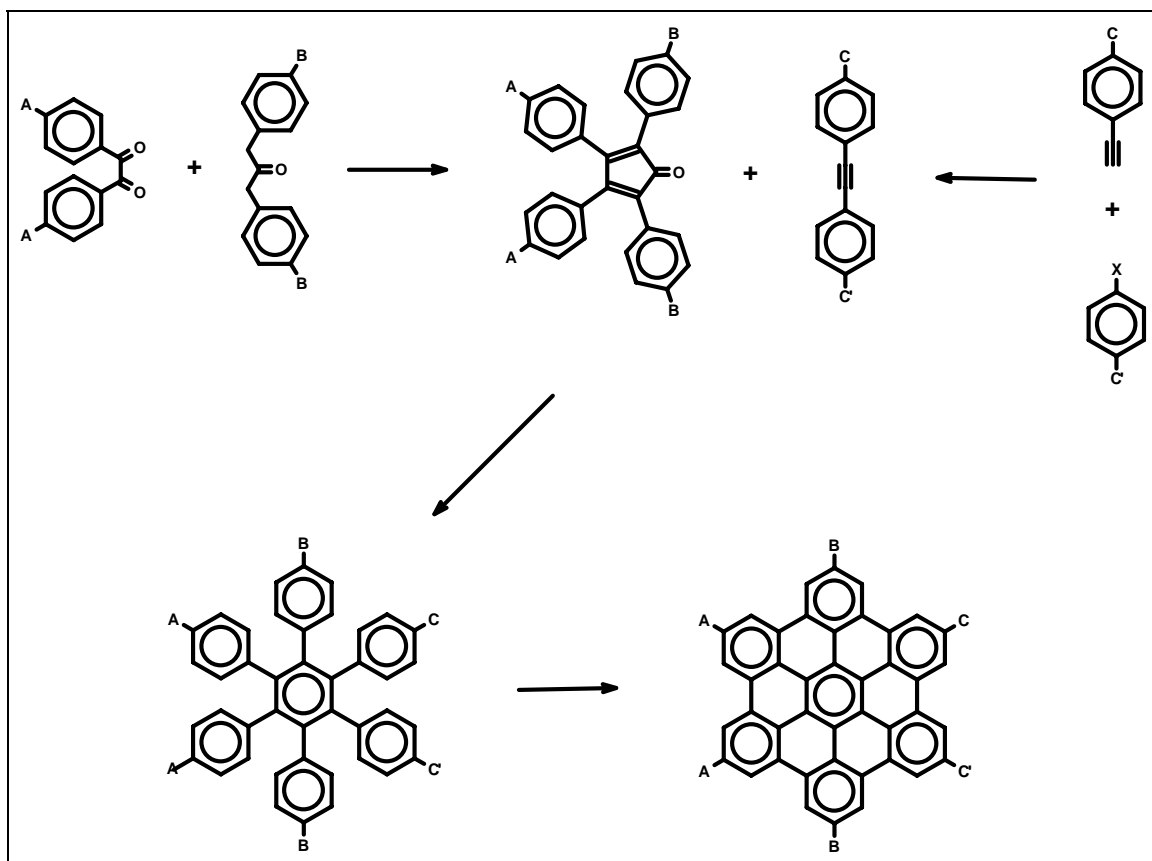


Abbildung 33: Unterschiedliche, durch DIELS-ALDER-Reaktion von Cyclopentadienonen und Diphenylacetylenen zugängliche Substitutionsmuster bei der HBC-Synthese

Abbildung 33 deutet die unterschiedlichen Zugangsmöglichkeiten zu den beiden Bausteinen der DIELS-ALDER-Reaktion, Diphenylacetylen und Cyclopentadienon, bereits an. Die nächsten beiden Kapitel sollen daher kurz deren Synthesen abhandeln.

2.4.1.1 Darstellung von funktionalisierten Tetraphenylcyclopentadienonen

Die erstmalige Synthese von 2,3,4,5-Tetraphenylcyclopenta-2,4-dien-5-on (**22**) wurde 1925 in unabhängigen Publikationen von K. ZIEGLER und B. SCHNELL [223] sowie A. LÖWENBEIN und G. ULICH [224] beschrieben. Die wenige Jahre später von W. DILTHEY berichtete zweifache KNOEVENAGEL-Kondensation von Benzil (**86**) und Diphenylaceton (**85**) stellte jedoch einen weitaus eleganteren Zugang zu **22** dar.[225, 226]

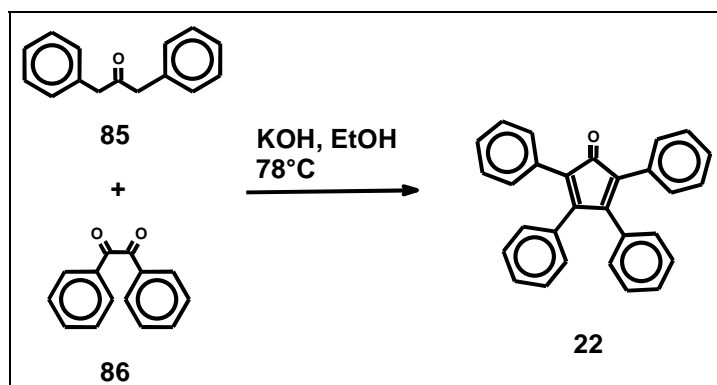


Abbildung 34: Synthese von Tetraphenylcyclopentadienon **22** nach W. DILTHEY [225, 226]

Zur Einführung funktioneller Gruppen wie Brom oder Alkylsubstituenten war also eine Funktionalisierung der beiden Kondensationskomponenten notwendig. Exemplarisch sei hier die Darstellung des Diphenylacetons **89** erwähnt.

Dodecylbenzol (**87**) wurde hierzu zunächst in Essigsäureanhydrid mit 30%iger Bromwasserstoffsäure in Eisessig und 1,3,5-Trioxan brommethyliert.[18] Die anschließende Carbonylierung des Benzylbromids (**88**) erfolgte mit Eisen(V)carbonyl unter Phasentransferkatalyse zum Diphenylaceton (**89**).[227, 228]

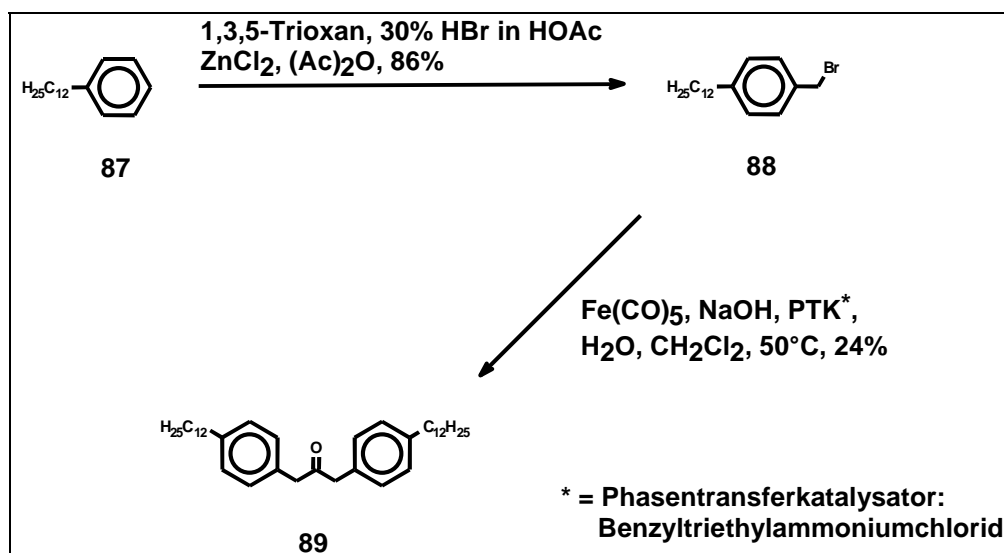


Abbildung 35: Synthese von 1,3-Bis(4-dodecylphen-1-yl)aceton (**89**)

Zur Darstellung des Benzils (**94**) haben sich zwei Verfahren mit unterschiedlicher präparativer Bedeutung bewährt: Die Route nach MUELLER-WESTERHOFF [229] und die Oxidation von Diphenylacetylenen mit Iod.[230]

MUELLER-WESTERHOFF lithiierte Brombenzolderivate und setzte anschließend mit Dimethylpiperazin-2,3-dion (**91**) um. Mit dieser Variante lassen sich allerdings nur symmetrische 1,2-Diketone synthetisieren, auch ist die Größe der Reaktionsansätze begrenzt.

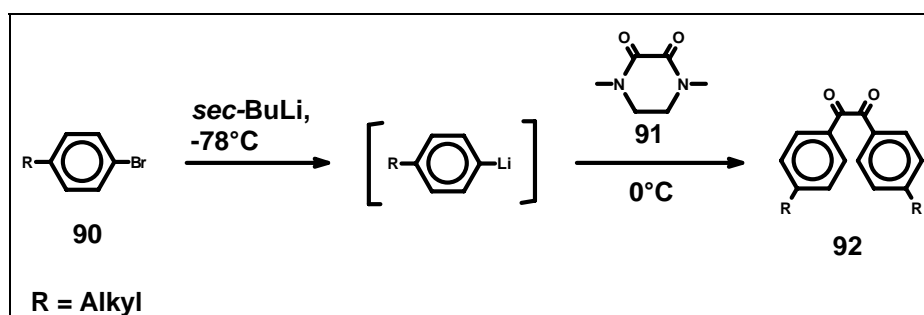


Abbildung 36: Synthese von Benzilderivaten nach MUELLER-WESTERHOFF[229]

Synthetisch wertvoller ist die Benzilsynthese durch Oxidation der Dreifachbindung in Diphenylacetylen-derivaten. Gemäß dieser Route lassen sich nicht nur asymmetrisch substituierte 1,2-Diketone herstellen, die Reaktion verläuft vielmehr glatt auch in größerem Maßstab, und eine aufwendige Reinigung der Rohprodukte entfällt.[18] Abbildung 37 zeigt die Synthese von 4,4'-Dodecylbenzil (**94**).

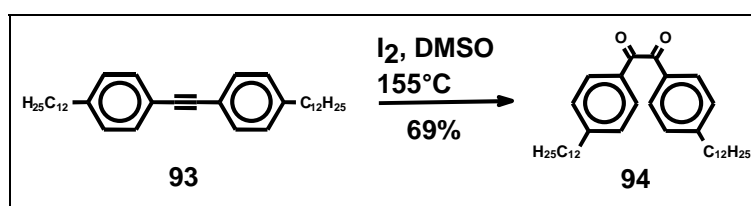


Abbildung 37: Darstellung von 4,4'-Dodecylbenzil (**94**)

Die eigentliche Kondensation zu den Tetraphenylcyclopentadienonderivaten wurde schließlich in *tert*-Butanol bei einer Reaktionstemperatur von 0 °C unter Verwendung von Tetrabutylammoniumhydroxid als Base durchgeführt.[71] Auch hier konnten größere Mengen an Benzil und 1,2-Diketon in guten Ausbeuten glatt umgesetzt werden. Die Kondensationsprodukte fielen meist in analysenreiner Form an und konnten direkt ohne weitere Reinigung für die folgende DIELS-ALDER-Reaktion verwendet werden.

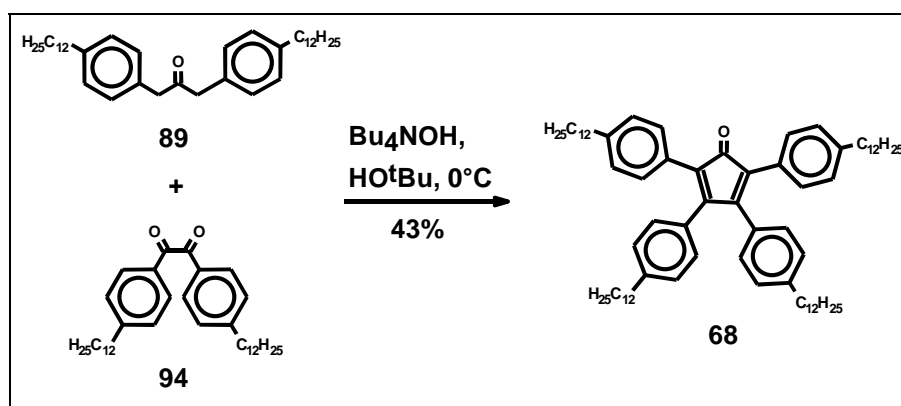


Abbildung 38: Synthese von 2,3,4,5-Tetrakis(4-dodecylphen-1-yl)cyclopenta-1,3-dien-5-on (**68**) [71]

Die Reaktionsbedingungen der Kondensation tolerierten eine Vielzahl an funktionellen Gruppen, so daß ein breites Spektrum an funktionalisierten Cyclopentadienonen auf diese Weise zugänglich war.[231]

Abbildung 39 zeigt eine Auswahl der so dargestellten Verbindungen.

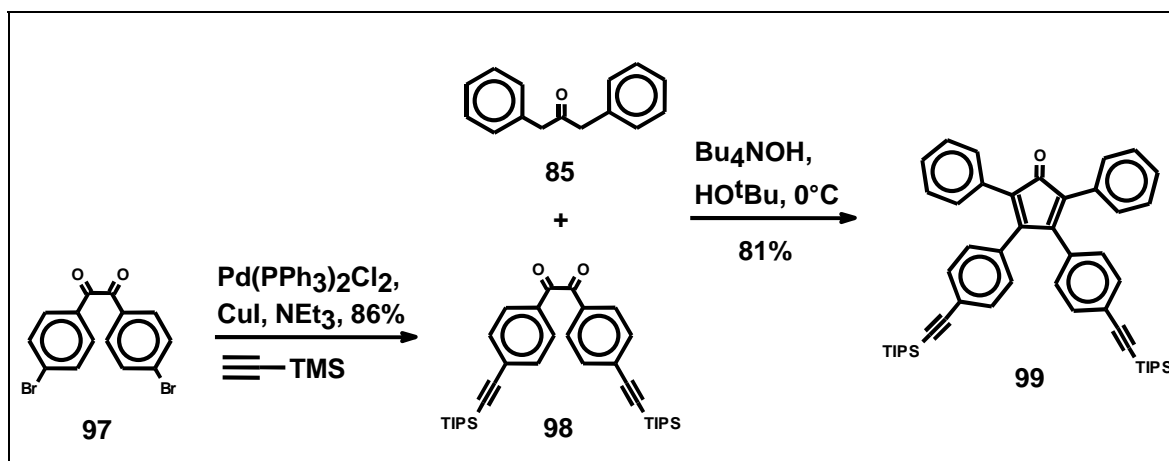
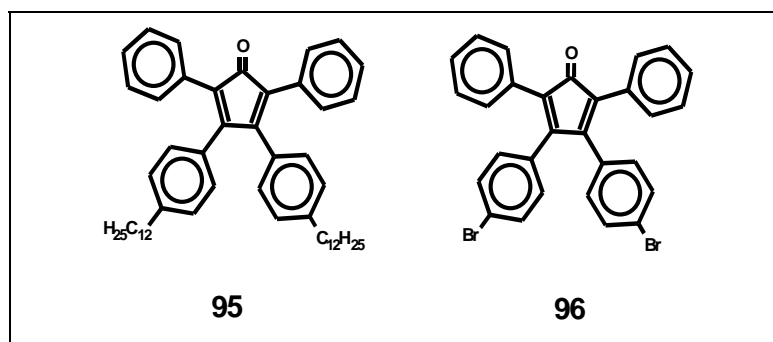


Abbildung 39: Ausgewählte Beispiele der durch Kondensation dargestellten Cyclopentadienone [231]

2.4.1.2 Darstellung von funktionalisierten Diphenylacetylenen

Zur Synthese von funktionalisierten Diphenylacetylenen haben sich in unserem Arbeitskreis mittlerweile drei verschiedene Routen etabliert. Zur Darstellung von symmetrischen Tolanen finden die doppelte STILLE-Reaktion von Bromaromaten (Abbildung 40), die HAGIHARA-Route (Abbildung 42) und die Bromierungs-Eliminierungs-Variante von Stilbenen Verwendung (Abbildung 41).

Die STILLE-Kupplung hat den Vorteil, daß man ausgehend von halogenierten Benzolderivaten direkt in einem Syntheseschritt zum gewünschten Diphenylacetylen gelangt.[232-234] Allerdings wurde bisher im Rahmen der entwickelten Vorläuferroute zur Synthese ausgedehnter PAHs nur bei der Darstellung von unsubstituierten Diphenylacetylenen mit hohem Molekulargewicht auf sie zurückgegriffen, da sich die Abtrennung der Zinnkomponente (Tributylzinnhalogenid) häufig als aufwendig gestaltete.[18] Im Falle der Synthese von symmetrischen

Diphenylacetylenen sieht die alternative HAGIHARA-Route allerdings drei Reaktionsschritte vor, so daß der schnellere synthetische Zugang zu den gewünschten Alkinen eine aufwendigere Reaktionsführung rechtfertigt. Aus diesem Grunde wurde in der vorliegenden Arbeit die STILLE-Reaktion zur Darstellung von funktionalisierten Diphenylacetylenen als Methode der Wahl etabliert, da sie mittlerweile nicht nur in der Anzahl der benötigten Syntheseschritte, sondern auch in den erzielten Ausbeuten dem Ansatz nach HAGIHARA und SONOGASHIRA überlegen ist. So gelang der Aufbau des hexamethoxysubstituierten Tolans **191** durch direkte Kupplung von Trimethoxybrombenzol (**190**) mit Bis(tributylstannyl)acetylen (Kapitel 3.2.2).

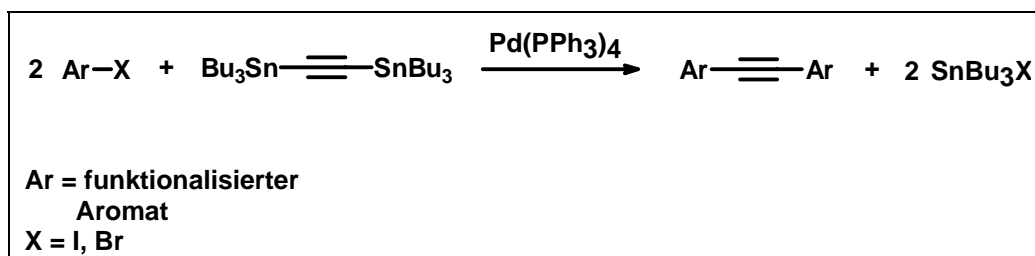


Abbildung 40: STILLE-Kupplung von funktionalisierten Aromaten [232-235]

Die zweite Syntheseroute erwies sich vor allem bei der Darstellung von 4,4'-Dibromdiphenylacetylen (**115**) und 4,4'-Didodecyldiphenylacetylen (**93**) als einfacher Zugang zu diesen Verbindungen. Sie soll hier kurz anhand der Synthese von **103** diskutiert werden.

Man startete zunächst von 4,4'-Dibromstilben (**100**) und führte die beiden Alkylketten über eine KUMADA-Kupplung ein.^[236] Diese nickelkatalysierte Reaktion konnte problemlos im Dekagramm-Maßstab durchgeführt werden und erforderte keine aufwendige Abtrennung von Katalysator und Nebenprodukten.^[18] Addition von Brom an die Stilbendoppelbindung und anschließende Eliminierung mit Kalium-*tert*-butylat lieferte schließlich das alkylsubstituierte Tolan **93** in sehr guten Ausbeuten.

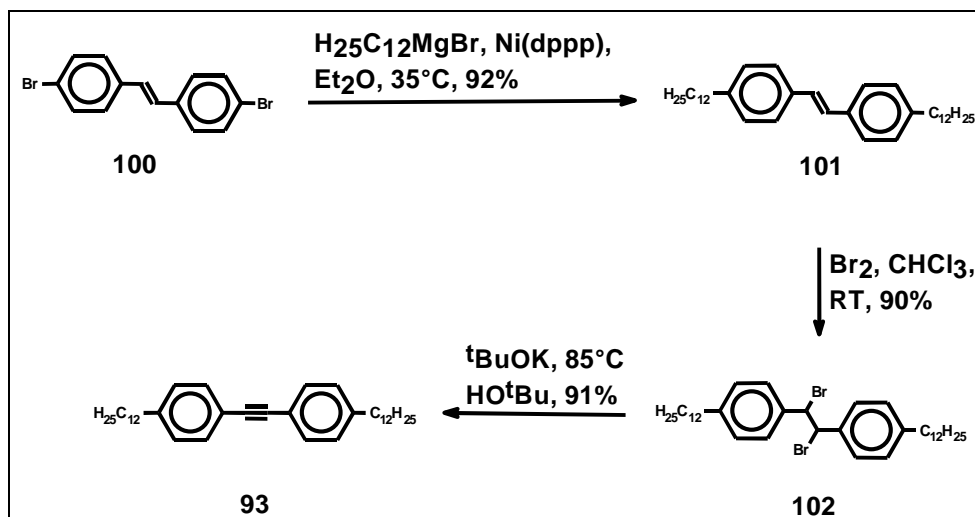


Abbildung 41: Darstellung des symmetrischen Diphenylacetylens **93**

Die Synthese asymmetrisch substituierter Diphenylacetylene, wie beispielsweise **108**, erfordert synthetischen Mehraufwand, wie Abbildung 42 zeigt.

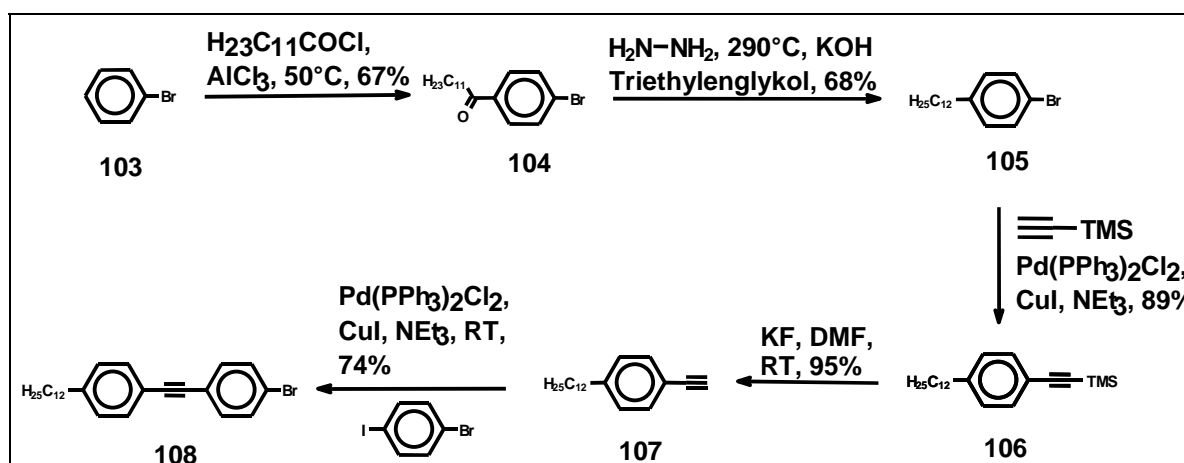


Abbildung 42: Synthese des asymmetrisch substituierten Diphenylacetylens **108**

Die FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung von Brombenzol zu 1-(4-Bromo-phenyl)-dodeca-1-on (**104**) war ohne weiteres im 200 g-Maßstab durchführbar. Anschließende WOLFF-KISHNER-Reduktion (HUANG-MINLON-Variante) ergab 4-Bromododecylbenzol (**105**), das unter Palladium(0)-Katalyse nach HAGIHARA-SONOGASHIRA mit dem Acetylenbaustein Trimethylsilylacetylen gekuppelt wurde.[237] Quantitative Entfernung der Trimethylsilylschutzgruppe mit Kaliumfluorid in Dimethylformamid führte zum Phenylacetylen (**107**), das nach erneuter HAGIHARA-SONOGASHIRA-Kupplung zum asymmetrisch substituierten Diphenylacetylen (**108**) umgesetzt

wurde.[18] Bei der letzten C-C-Bindungsknüpfung machte man sich die Brom/Iod-Selektivität der HAGIHARA-SONOGASHIRA-Reaktion zunutze, wonach Iodaromaten mit freien Acetylenen schon bei Raumtemperatur reagieren, wohingegen die analogen Bromverbindungen höhere Temperaturen erfordern. Die Bromfunktion des 4-Bromiodbenzols reagiert daher unter diesen Bedingungen nicht und steht im resultierenden Tolan **108** für weitere Umsetzungen zur Verfügung. Dieser Weg stellt somit eine leistungsfähige Route zu unterschiedlich substituierten Diphenylacetylenen dar, die die beiden weiter oben erwähnten Zugänge zu substituierten Tolanen sinnvoll ergänzt.

2.4.1.3 Synthese bromfunktionalisierter Hexaphenylbenzole via DIELS-ALDER-Reaktion

Die mono-, di-, tetra- und hexabromsubstituierten Hexaphenylbenzole wurden gemäß Abbildung 33 via DIELS-ALDER-Reaktion von entsprechend bromsubstituierten Cyclopentadienonen und Diphenylacetylenen dargestellt.[18, 222] Abbildung 43 zeigt die Synthese des monobromsubstituierten Hexaphenylbenzols **110**.

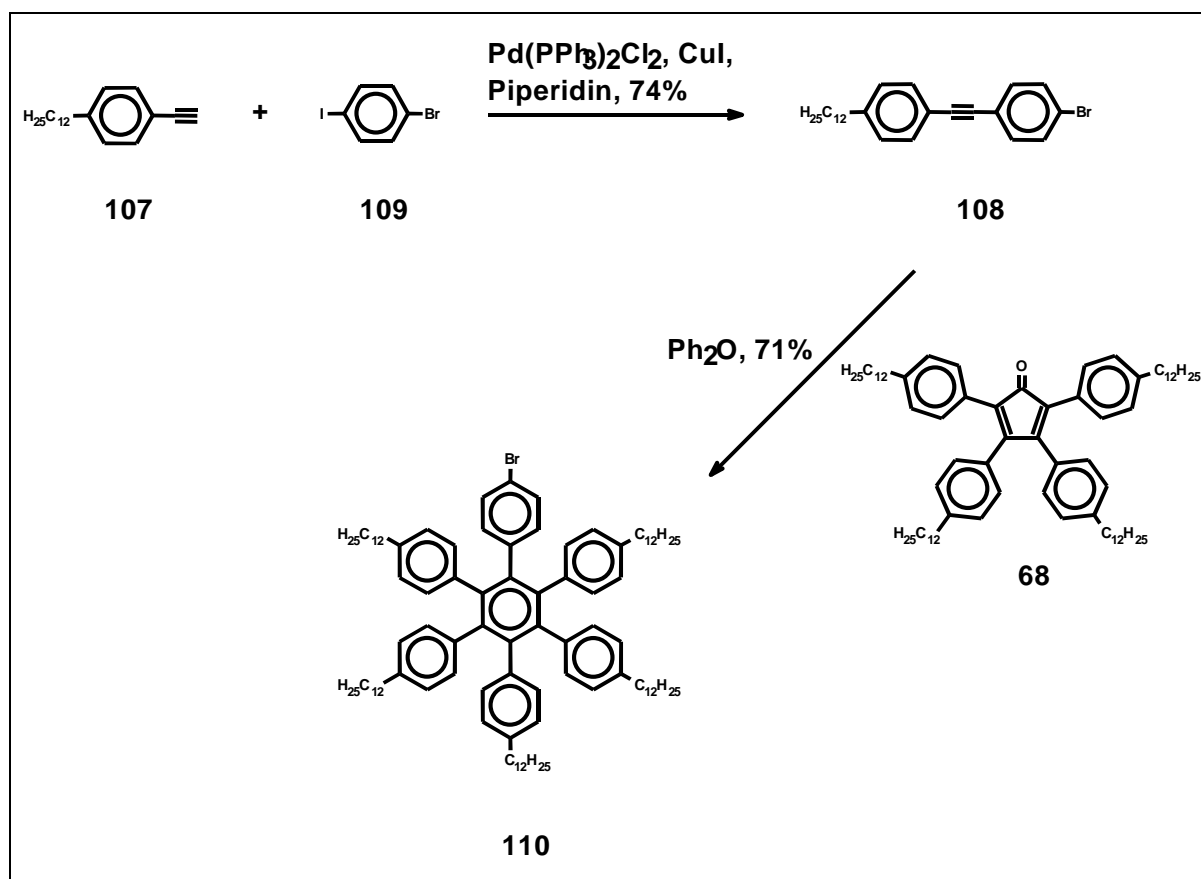


Abbildung 43: Darstellung von monobromsubstituiertem Hexaphenylbenzol **110**

Die Synthese der beiden dibromosubstituierten Hexaphenylbenzole **114** und **117** beruht auf demselben Schlüsselschritt: Der intermolekularen [4+2]-Cycloaddition von Tetraphenylcyclopentadienon und Diphenylacetylen. Das *ortho*-Derivat **114** (die benzolanalogue Bezeichnung "*ortho*" wird verständlich, wenn man den Hexaphenylbenzol-Grundkörper als Benzolhomologes versteht) läßt sich auf zwei verschiedenen Syntheserouten darstellen, da die Einführung der beiden Bromatome sowohl über das Diphenylacetylen als auch über das Cyclopentadienon erfolgen kann. Die erste Reaktionssequenz zeichnet sich durch den nicht zu unterschätzenden Vorteil aus, daß hierbei 2,3,4,5-Tetrakis(4-dodecylphenyl)-cyclopenta-2,4-dien-1-on (**68**) als Dienkomponente Verwendung findet, ein Cyclopentadienon, das zur Herstellung vieler HBC-Derivate und auch ausgedehnterer PAHs unentbehrlich ist. Die zweite Route erscheint aus synthetischer Hinsicht reizvoller, denn die Anzahl der benötigten Syntheseschritte ist deutlich geringer.[18]

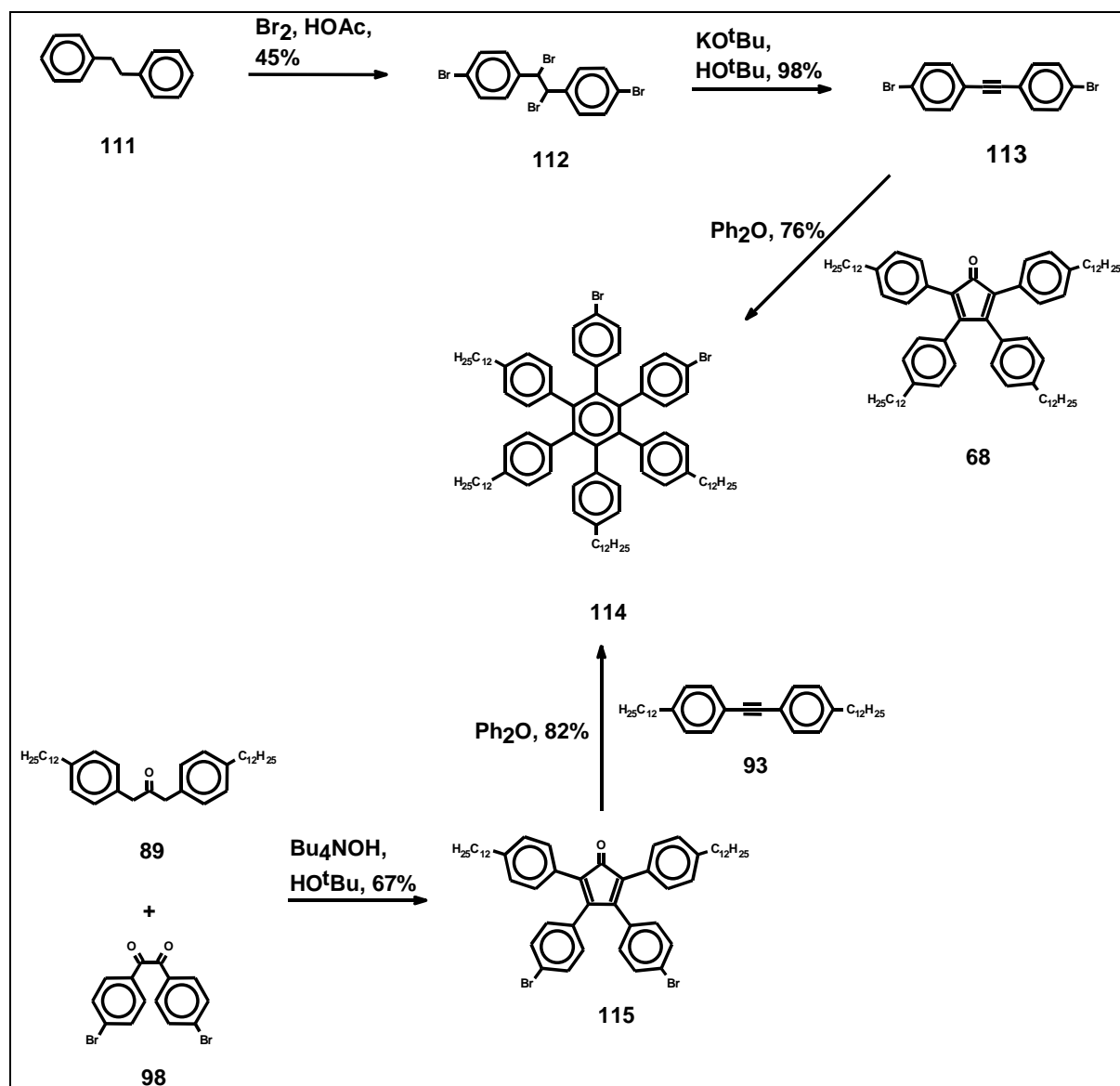


Abbildung 44: Synthese des *ortho*-dibromosubstituierten Hexaphenylbenzols **114**

Die Darstellung des *para*-dibromosubstituierten Hexaphenylbenzols **117** hingegen gelingt bloß auf einem Wege. Die beiden Bromatome können nur über das Cyclopentadienon eingeführt werden.[222]

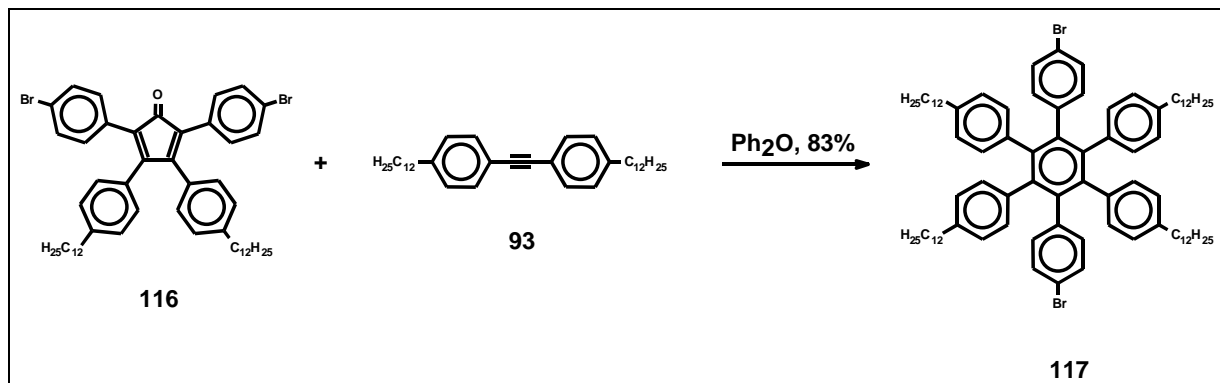


Abbildung 45: Darstellung des *para*-dibromosubstituierten Hexaphenylbenzols **117**

In völlig analoger Weise wurden das tetrabromsubstituierte Hexaphenylbenzol **119** und das Hexabromderivat **122** hergestellt.[18]

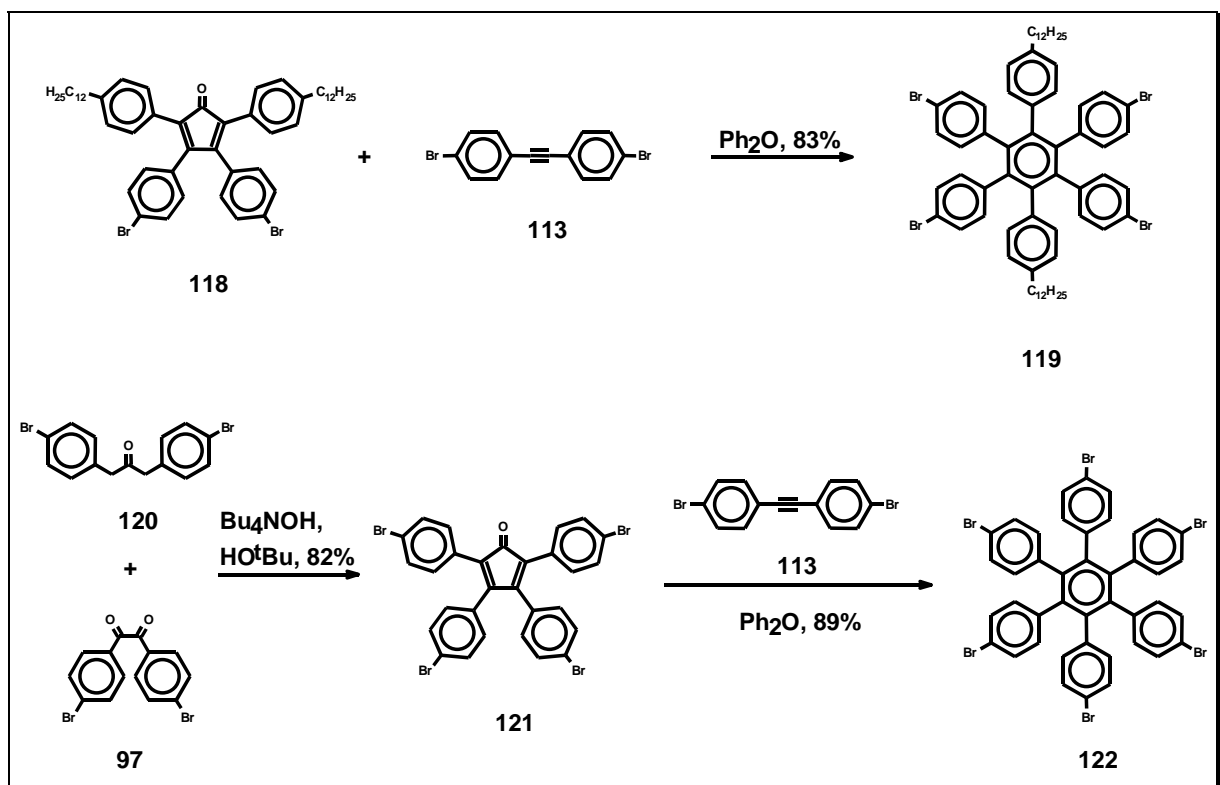


Abbildung 46: Synthese der tetra- und hexabromsubstituierten Hexaphenylbenzole **119** und **122**

Die hier vorgestellte DIELS-ALDER-Reaktion zur Synthese bromfunktionalisierter Hexaphenylbenzole eröffnet den Zugang zu einem breiten Spektrum an funktionellen Gruppen, wenn die Bromfunktion entsprechend substituiert wird. Der letzte und

entscheidende Schritt auf dem Weg zu heteroatomfunktionalisierten Hexa-*peri*-hexabenzocoronenen besteht nun in der oxidativen Cyclodehydrierung, wobei hier der Frage, inwieweit die eingeführten funktionellen Gruppen unter den gegebenen Reaktionsbedingungen stabil sind, große Bedeutung beizumessen ist.

2.4.2 Synthese bromfunktionalisierter Hexa-*peri*-hexabenzocoronene durch oxidative Cyclodehydrierung von Hexaphenylbenzolen

Die erfolgreiche oxidative Cyclodehydrierung von alkylsubstituierten Hexaphenylbenzolen und ausgedehnten Oligophenylenen stellt nicht nur einen Schlüsselschritt der in dieser Arbeit präsentierten Synthesen von PAHs dar, weil sie selektiv eine Vielzahl neuer C-C-Bindungen knüpft, sondern verändert auch schlagartig das chemische Verhalten und die physikalischen Eigenschaften der verwendeten Edukte. Die Oligophenyl-Vorläufer sind lösliche, nicht-konjugierte Verbindungen mit dreidimensionaler Struktur, wohingegen die planarisierten PAH-Zielmoleküle durch starke π - π -Wechselwirkungen zwischen einzelnen Scheiben zur Aggregatbildung neigen und, abhängig von ihrer Größe und dem Alkylkettensubstitutionsmuster, aufgrund der geringen Anzahl an Rotationsfreiheitsgraden eine bescheidene Löslichkeit aufweisen. Solche PAHs verfügen über ein ausgedehntes π -System und sind stark fluoreszent. Da dieser letzte Syntheseschritt die Struktur der Vorläufermoleküle nachhaltig ändert, wird klar, daß die oxidative Cyclodehydrierung nicht beliebig einsetzbar ist, sondern unter bestimmten Bedingungen auch an ihre Grenzen stößt. Auf diesen Punkt soll an späterer Stelle anhand von einigen anschaulichen Beispielen detaillierter eingegangen werden (Kapitel 2.4.4.1, 3.2.1 und 3.1).

2.4.2.1 Oxidative Cyclodehydrierung von bromsubstituierten Hexaphenylbenzolen

Mit der im letzten Kapitel beschriebenen, weiterentwickelten Eisen(III)chlorid-Variante gelang J. D. BRAND und M. WEHMEIER die Synthese von mono- und dibromosubstituierten Hexa-*peri*-hexabenzocoronenen **123** - **125** in guten Ausbeuten.

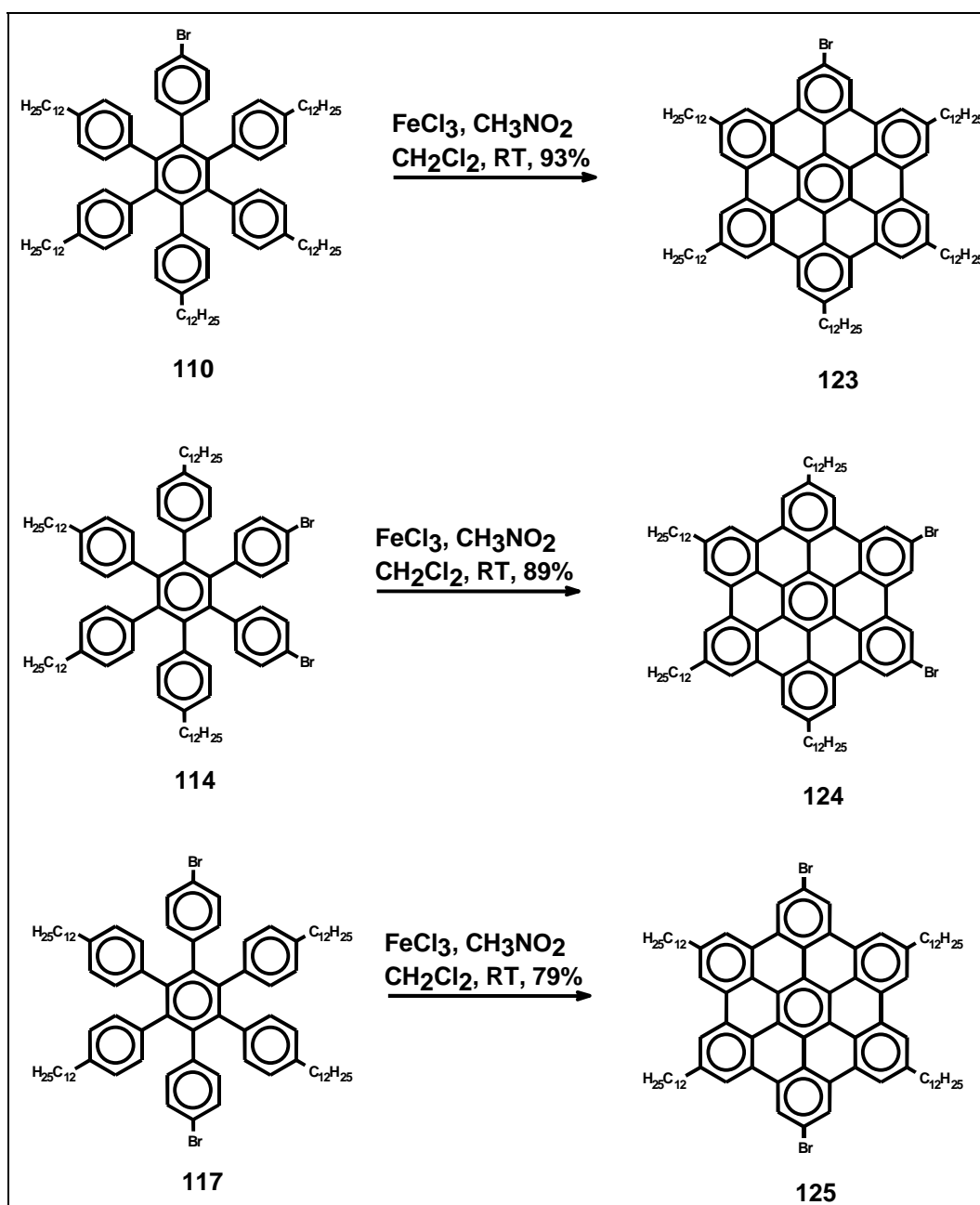


Abbildung 47: Synthese der bromsubstituierten HBCs **123** - **125**

Im Falle der tetra- und hexasubstituierten Hexaphenylbenzole **119** und **122** war die oxidative Cyclodehydrierung jedoch nicht erfolgreich. Die Bildung von chlorierten Spezies und Teilcyclisaten konnte nicht vermieden werden, zumal die geringe Löslichkeit von **123** längere Reaktionszeiten erforderte.[18]

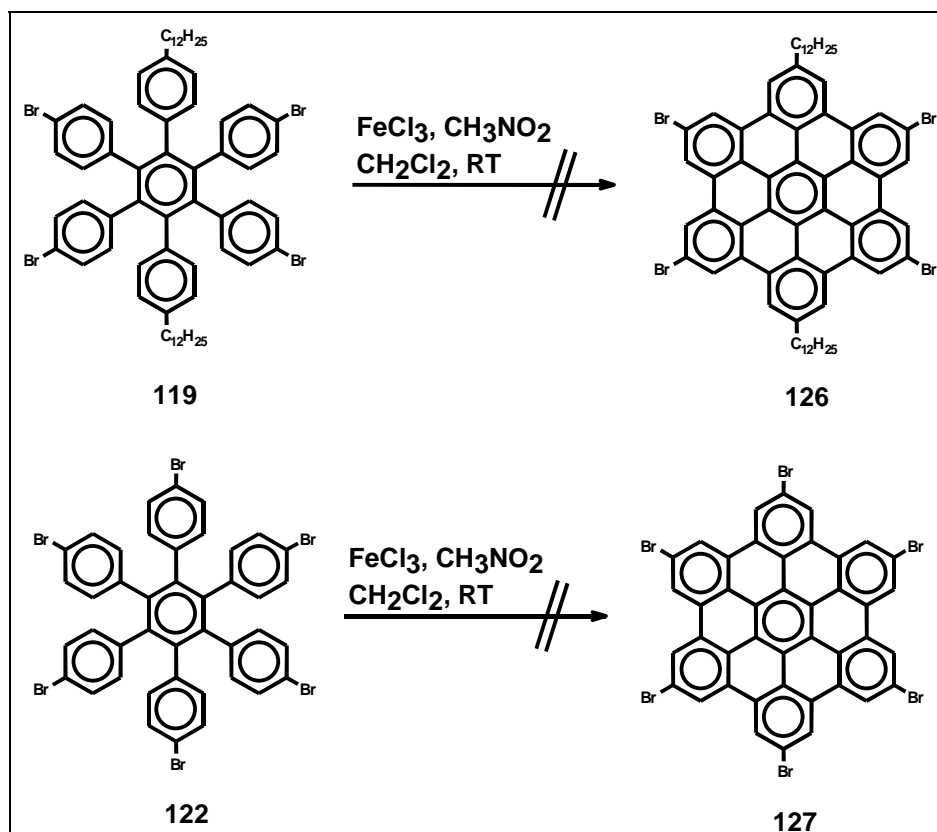


Abbildung 48: Versuche zur Darstellung von tetra- und hexabromsubstituierten HBCs **126** und **127**

2.4.3 Versuche zur Darstellung von heteroatomsubstituierten Hexa-*peri*-hexabenzocoronenen

Die in Kapitel 2.4 bereits erwähnten unterschiedlichen Auswirkungen von Heteroatomen, die direkt in α -Position zum HBC-Kern eingeführt werden, auf die physikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen haben bereits zur Synthese etlicher donor- und akzeptorsubstituierter Hexaphenylbenzole in unserer Arbeitsgruppe geführt. Abbildung 49 zeigt eine Auswahl dieser Derivate. In allen Fällen, sowohl bei den donor- (**130**) als auch bei den akzeptorsubstituierten (**128**,

129) Derivaten, scheiterte jedoch die oxidative Cyclodehydrierung. Wie J. D. BRAND zeigte, ist dies nicht primär auf eine vermutete Labilität der in Abbildung 49 eingeführten funktionellen Gruppen gegenüber dem Cyclisierungsreagenz Eisen(III)chlorid zurückzuführen, da beispielsweise eine oxidative Cyclodehydrierung in Gegenwart von Estergruppen (vergleiche **129** in Abbildung 49) durchaus möglich ist. Bei entsprechender Entkopplung der Estergruppen vom HBC-Kern durch einen Alkandispacer ($(\text{CH}_2)_{10}$) gelang die Cyclisierung, wenn auch in niedriger Ausbeute.[18]

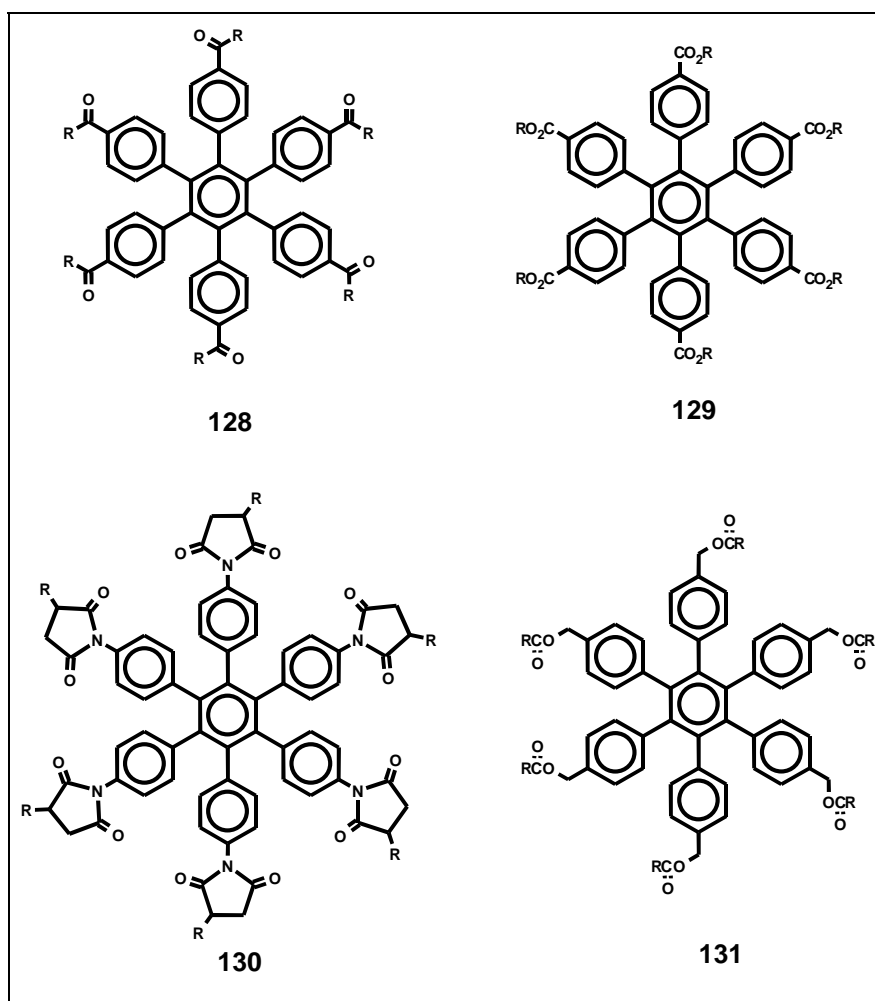


Abbildung 49: Ausgewählte Beispiele von Hexaphenylbenzolderivaten, bei denen die oxidative Cyclodehydrierung zum HBC mißlang.

Ebenso wurde die Stabilität von Imiden (vergleiche **130** in Abbildung 49) gegenüber Eisen(III)chlorid unter Cyclisierungsbedingungen bestätigt. So führt die oxidative Cyclodehydrierung des hexaalkylsubstituierten Hexaphenylbenzols **19d** in

Gegenwart von Perylenmonoimid zum gewünschten HBC **20d**, ohne daß Zersetzung der Imidstruktur beobachtet wurde.

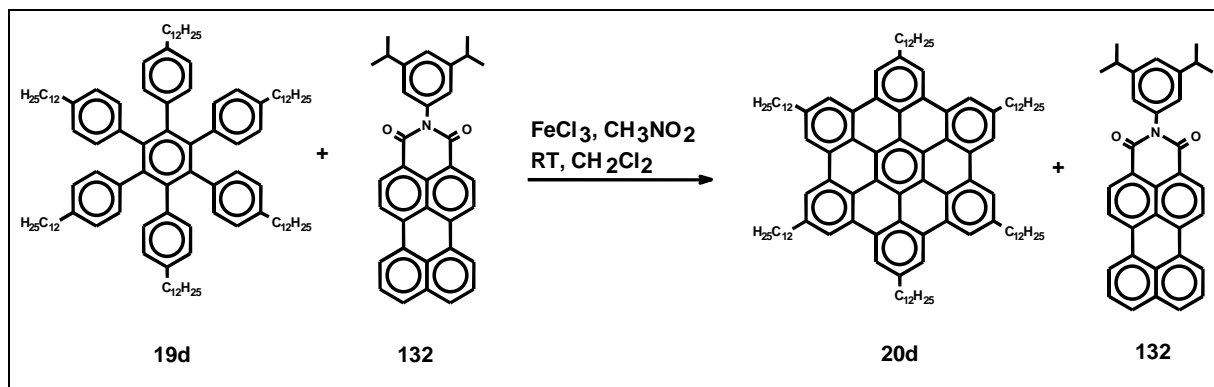


Abbildung 50: Oxidative Cyclodehydrierung des Hexaphenylbenzols **19d** in Gegenwart von Perylenmonoimid **132**

Nach Zugabe der Eisen(III)chloridlösung in Nitromethan färbte sich die aufgrund der Anwesenheit von Perylenmonoimid orange fluoreszierende Reaktionsmischung zwar tiefviolett, was jedoch der Existenz eines Eisen-Perylenimid-Komplexes zugeschrieben wurde.^[238] Die violette Farbe war hier bei weitem intensiver als die bei oxidativen Cyclodehydrierungen sonst beobachtete. Nach Abbruch der Reaktion durch Zugabe von Methanol schlug die Farbe jedoch wieder nach hellorange um, was durch Hydrolyse des Eisen-Imid-Komplexes erklärt wurde. Da das Cyclodehydrierungsreagenz Eisen(III)chlorid in deutlichem Überschuß zugegeben wurde, konnte die oxidative Aryl-Aryl-Bindungsknüpfung erfolgreich vonstatten gehen. Anhand der erfolgreichen Cyclodehydrierung der Modellverbindung **19d** in Gegenwart von Perylenmonoimid **132** konnten die Stabilität der Imidbindung gegenüber den Bedingungen der oxidativen Cyclodehydrierung und die Reaktivität des Cyclodehydrierungsreagenz Eisen(III)chlorid bei Anwesenheit von Imidstrukturen bestätigt werden. Die Darstellung von imidfunktionalisierten HBC-Derivaten könnte also durchaus durch Cyclodehydrierung der entsprechend heteroatomsubstituierten Hexaphenylbenzole erfolgen, wie im Falle der Synthese des oben erwähnten, esterfunktionalisierten HBCs, bei dem die funktionellen Gruppen durch einen Spacer vom HBC-Kern entkoppelt waren.

Diese Tatsache eröffnete prinzipiell zwei Wege zur Darstellung von heteroatomfunktionalisierten HBC-Derivaten: Die oxidative Cyclodehydrierung eines

geeignet modifizierten Vorläufers oder die nachträgliche Funktionalisierung von bromsubstituierten Hexa-*peri*-hexabenzocoronenen. Bei gewünschter Mono- oder Difunktionalisierung erschien die zweite Möglichkeit attraktiver, da in diesem Fall jeweils auf die bromsubstituierten HBC-Derivate als Baustein zurückgegriffen werden konnte. Bei einem komplizierteren Substitutionsmuster war allerdings die synthetisch aufwendigere erste Variante erforderlich, die stets die Darstellung eines neuen Hexaphenylbenzolvorläufers vorsah.

Bis zu diesem Zeitpunkt war außer der Bromfunktion keine funktionelle Gruppe bekannt, die sich gegenüber den Bedingungen der oxidativen Cyclodehydrierung stabil verhielt und darüber hinaus eine weitere Funktionalisierung des HBC-Kerns ermöglicht hätte.

2.4.4 Synthese neuer heteroatomfunktionalisierter Hexa-*peri*-hexabenzocoronene durch oxidative Cyclodehydrierung

2.4.4.1 Synthese alkoxy-substituierter Hexa-*peri*-hexabenzocoronene durch oxidative Cyclodehydrierung von Hexaphenylbenzolen

Der Einfluß von Chalkogenatomen wie Sauerstoff oder Schwefel auf die flüssigkristallinen und physikalischen Eigenschaften von Phthalocyaninen **46** und Triphenylenen **40** wurde bereits diskutiert. Vor diesem Hintergrund erschien die Synthese eines dialkoxy-substituierten Hexa-*peri*-hexabenzocoronens besonders reizvoll, da im Falle einer erfolgreichen Darstellung nach zweifacher Etherspaltung ein Dihydroxy-HBC zur Verfügung stünde, das eine einfache, asymmetrische Modifikation erlaubte. Eine derartige Brechung der Symmetrie hat bei einigen Triphenylenen den Zugang zu einer Vielzahl von interessanten Verbindungen ermöglicht, wie beispielsweise auf Triphenylen basierende diskotische, flüssigkristalline Polymere.[180, 187]

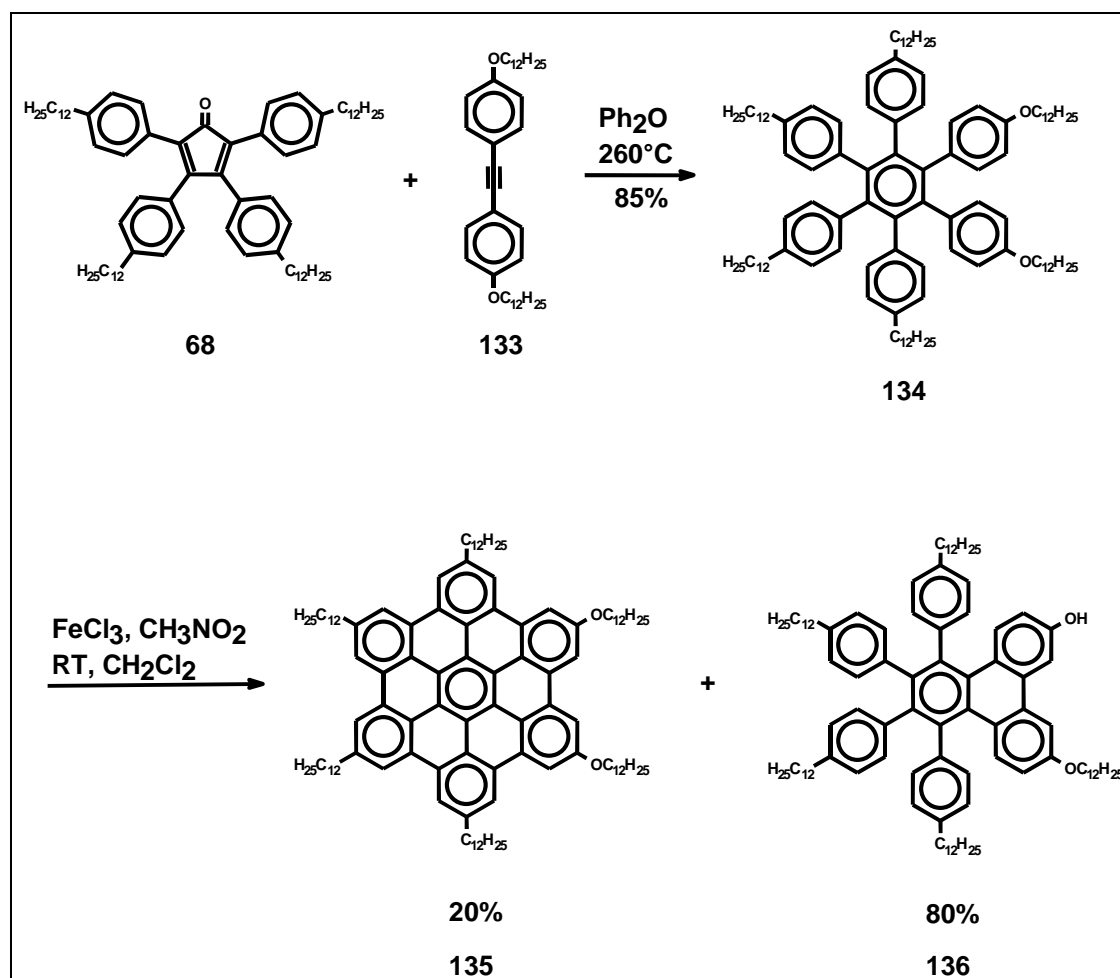


Abbildung 51: Synthese und oxidative Cyclodehydrierung des dialkoxy-substituierten Hexaphenylbenzols **134**. Zur Diskussion der Position der neu geknüpften Aryl-Aryl-Bindung in **136** siehe Text.

Zur DIELS-ALDER-Synthese des Hexaphenylbenzols **134** erhitzte man den tetraalkylsubstituierten Cyclopentadienonbaustein **68** mit 4,4'-Didodecyloxydiphenylacetylen (**133**) für 16 Stunden unter Rückfluß in Diphenylether. Über die Darstellung des Tolans **1333** wird an späterer Stelle berichtet (vergleiche Abbildung 56).

Hexaphenylbenzol zeichnet sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum durch eine charakteristische Hochfeldverschiebung der Resonanzsignale der aromatischen Protonen aus. Exemplarisch sei hier das dialkoxy-substituierte Derivat **134** erwähnt (vergleiche Abbildung 52). Durch die nicht-planare, propellerartige Anordnung der äußeren Phenylringe in Bezug auf den zentralen Ring [239, 240] geraten die aromatischen Protonen in den abschirmenden Bereich des Ringstromes der direkt benachbarten Phenylringe und erfahren dadurch eine drastische Hochfeldverschiebung ihrer

Resonanzsignale in der Größenordnung von $\delta = 0.8$ ppm. Bei Verbindungen, in denen diese Protonen im Gegensatz zu den Hexaphenylbenzolderivaten – hier sind Rotationen um Aryl-Aryl-Bindungen durchaus möglich – im abschirmenden “Kegel” des aromatischen Systems fixiert sind, ist dieses Phänomen viel stärker ausgeprägt. Oft zitierte Beispiele sind die sogenannten Ansa-Verbindungen, deren Methylengruppen chemische Verschiebungen bis zu $\delta = 0.5$ ppm aufweisen.[241]

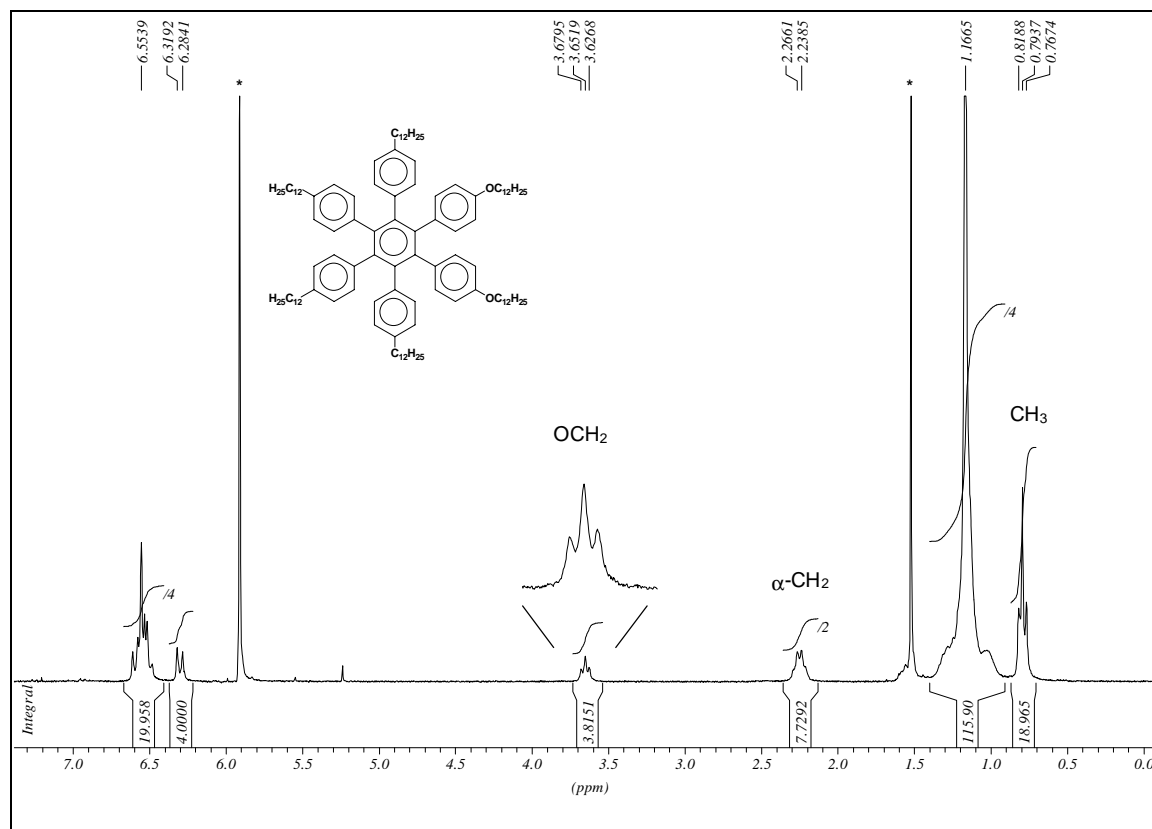


Abbildung 52: ^1H -NMR-Spektrum des Hexaphenylbenzols **134** in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$. Die mit einem Stern (*) gekennzeichneten Signale stammen vom Lösungsmittel.

Die oxidative Cyclodehydrierung von **134** mit Eisen(III)chlorid wurde gemäß der in Kapitel 2.2 beschriebenen Vorschrift ausgeführt. Nach Zugabe der ersten Tropfen der Eisen(III)chloridlösung in Nitromethan färbte sich die Reaktionsmischung blau, im Gegensatz zur sonst üblicherweise beobachteten violetten Farbe. Abbruch der Reaktion nach 30 Minuten durch Zugabe von Methanol und säulenchromatographische Reinigung des ausfallenden Niederschlags lieferten einen gelben Feststoff, dessen MALDI-TOF-Spektrum nur den gewünschten Molekülpeak des dialkoxysubstituierten HBCs **1355** zeigt.

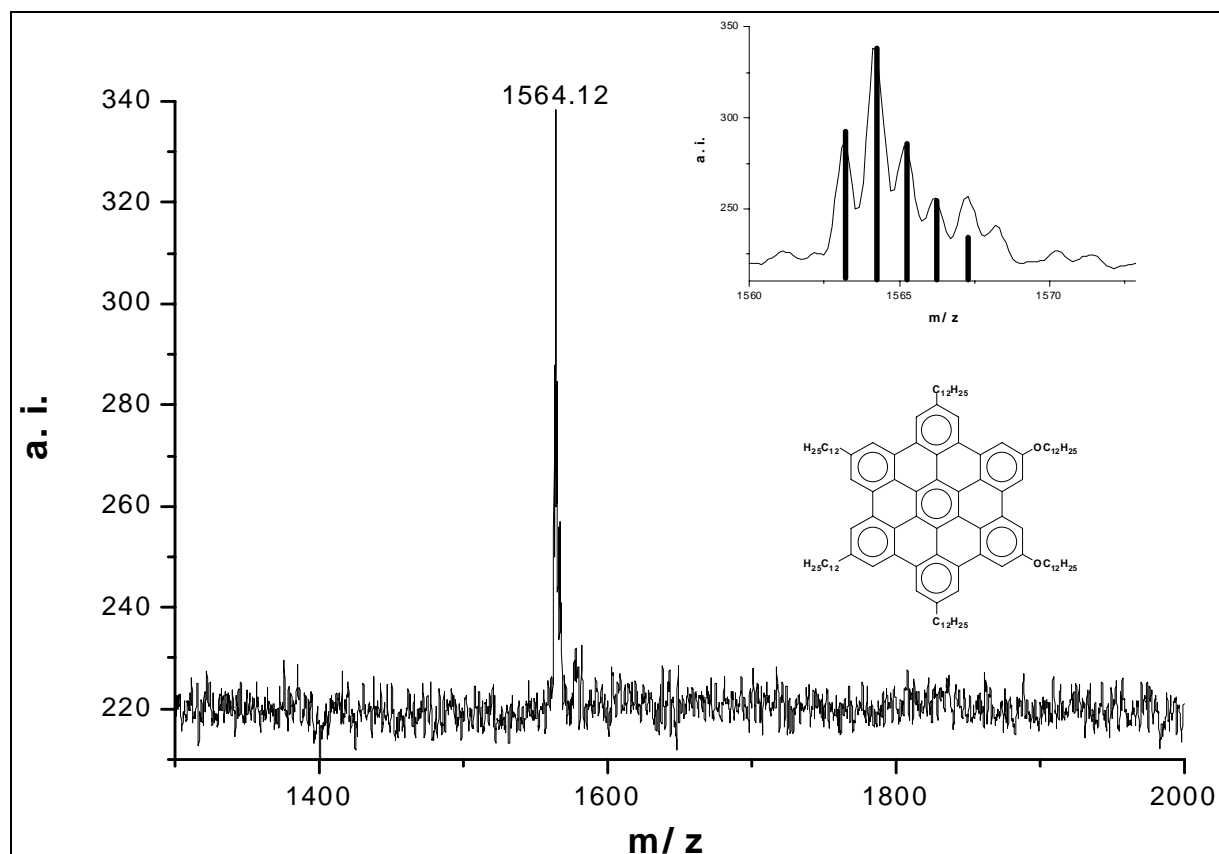


Abbildung 53: MALDI-TOF-Massenspektrum des Cyclisierungsproduktes aus Abbildung 51. Die schwarzen Balken geben die simulierte Isotopenverteilung wieder.

Das beobachtete Isotopenmuster stimmt gut mit der simulierten Verteilung überein. Nach vollständiger Charakterisierung des erhaltenen Produktes traten jedoch Zweifel an der Reinheit des isolierten Feststoffs auf. Sowohl das FD-Massen- als auch das ^1H -NMR-Spektrum ließen auf die Anwesenheit einer zweiten Verbindung schließen. Das in Abbildung 54 gezeigte FD-Massenspektrum weist einen weiteren Peak bei $m/z = 1405.9$ auf, der aufgrund eines Verlustes von 170 Masseneinheiten im Vergleich zum Edukt ($m/z = 1576$) dem Hexaphenylbenzol **136** zugeschrieben wird. Etherspaltung unter stark lewissauren Bedingungen und Knüpfung nur *einer* neuen Aryl-Aryl-Bindung erschienen durchaus plausibel, zumal über Dealkylierungen von Phenolethern unter ähnlichen Voraussetzungen bereits berichtet wurde.[170]

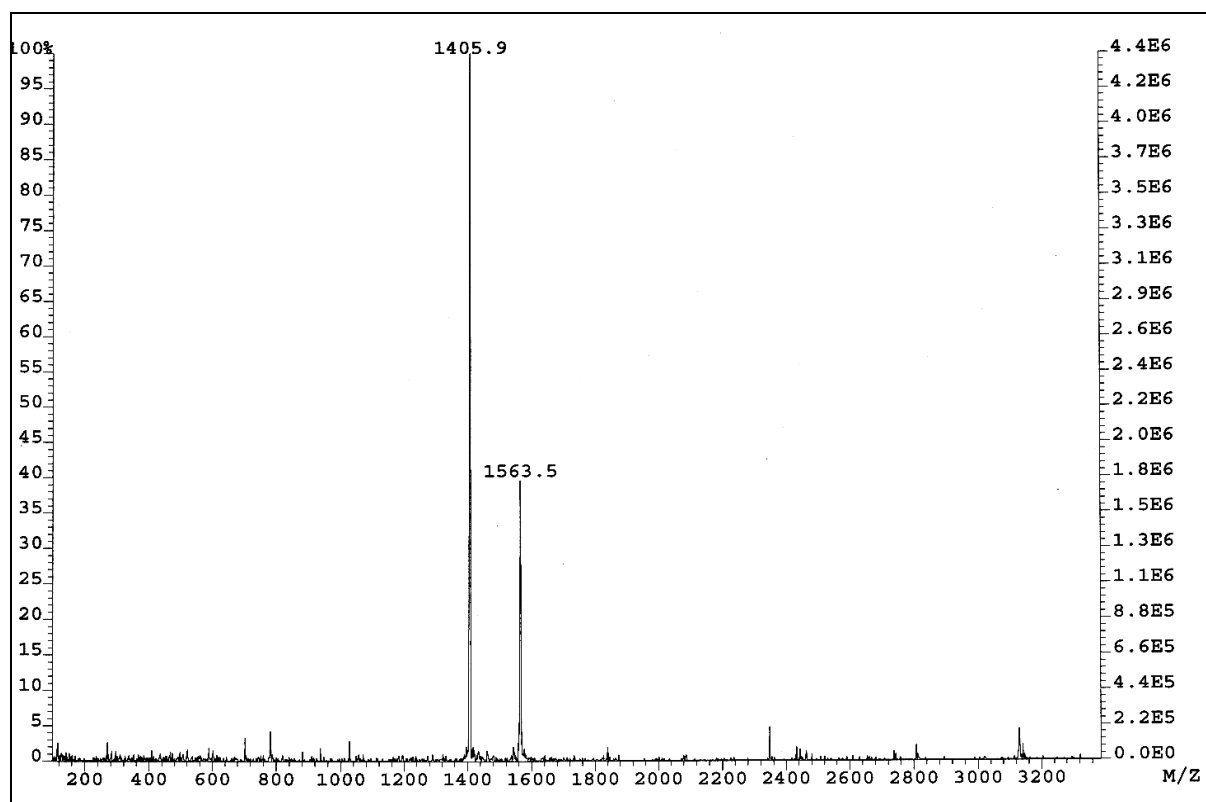


Abbildung 54: FD-Massenspektrum des Cyclisierungsproduktes aus Abbildung 51

Abbildung 55 zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des isolierten Cyclisierungsproduktes, das diese Vermutung bestätigt. Als Lösungsmittel wurde d_2 -Dichlormethan/Schwefelkohlenstoff (1:1) verwendet, um die für Hexa-*peri*-hexabenzocoronene typische Aggregatbildung zu unterdrücken. Einzelne Schwefelkohlenstoffmoleküle interkalieren zwischen benachbarte HBC-Moleküle in der hexagonal kolumnaren Phase und stören so empfindlich die der Aggregatbildung zugrundeliegenden π - π -Wechselwirkungen. Auf diese Weise wurden häufig höher aufgelöste $^1\text{H-NMR}$ -Spektren erhalten als bei Hochtemperaturmessungen in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$. Die richtige Wahl des Lösungsmittels schien die Aggregatbildung also wirkungsvoller zu unterdrücken als hohe Temperaturen.

Die signifikante Tieffeldverschiebung der Resonanzsignale der aromatischen Protonen von mehr als $\delta = 2$ ppm im Vergleich zum Edukt der Cyclisierung ist charakteristisch für die Planarisierung des Hexaphenylbenzolvorläufers, also typisch für eine komplette und erfolgreiche Cyclodehydrierung. Man erkennt deutlich die 6 Singulets gleicher Intensität, die für eine C_{2v} -symmetrische Verbindung wie **135** theoretisch zu erwarten sind (siehe vergrößerten Ausschnitt in Abbildung 55). Die α -ständigen Methylengruppen der Alkoxyketten ($\alpha\text{-CH}_2$ (a) bzw. $\alpha\text{-CH}_2$ (b)) belegen

jedoch klar die Anwesenheit von zwei unterschiedlichen Verbindungen, **135** und **136**, sie unterscheiden sich in ihrer chemischen Verschiebung um fast $\delta = 0.5$ ppm. Auch hier führt die Planarisierung des Hexaphenylbenzols zu einer deutlichen, wenn auch nicht so massiven Tieffeldverschiebung der Resonanzen (OCH_2) wie im Falle der aromatischen Protonen. Gemäß dem Ringstrom-Modell für aromatische Systeme sind die α -ständigen Methylengruppen (OCH_2 (a)) im HBC **135** aufgrund ihrer räumlichen Entfernung zu den benachbarten Phenylringen nicht so stark vom entschirmenden Effekt betroffen wie die aromatischen Kernprotonen.[241] Im Vergleich zu den α -ständigen Methylengruppen der hexaalkylsubstituierten HBCs erfahren sie eine Tieffeldverschiebung von $\delta = 1.3$ ppm, ihre relativen Integrale beziffern das Verhältnis der beiden Spezies **135** und **136** auf ca. 4:1.

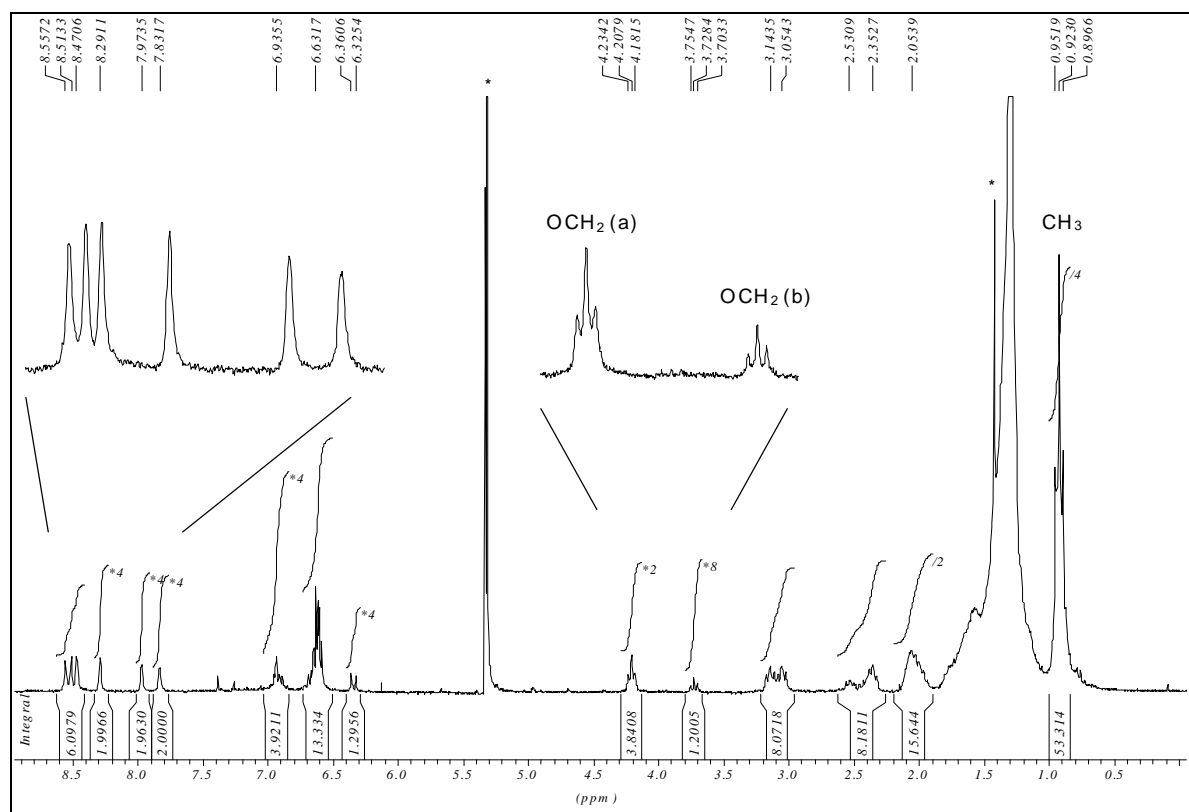


Abbildung 55: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Cyclisierungsproduktes aus Abbildung 51 in $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CS}_2$. Die mit einem Stern (*) gekennzeichneten Signale stammen vom Lösungsmittel.

Mehrere Versuche zur chromatographischen Trennung schlugen jedoch fehl. Es konnten lediglich mit Verbindung **135** angereicherte Fraktionen isoliert werden. Ihre Charakterisierung mittels H,H COSY-NMR-Spektroskopie konnte allerdings keinen

Aufschluß über die Position der einen neu geknüpften Aryl-Aryl-Bindung geben. Der Verlust der ursprünglichen C_2 -Symmetrie gestaltet die Interpretation des komplexen Spektrums von **136** zudem recht schwierig. Im Falle der oxidativen Cyclodehydrierung des hexaalkoxysubstituierten Hexaphenylbenzols **141** konnte jedoch gezeigt werden, daß nach erfolgter Etherspaltung die neue Aryl-Aryl-Bindung genau zwischen denjenigen Phenylringen geknüpft wird, die die beiden Hydroxygruppen tragen (siehe weiter unten). Vor diesem Hintergrund wurde angenommen, daß auch bei der Cyclisierung des dialkoxysubstituierten Hexaphenylbenzols **134** die neue C-C-Bindung genau dort geknüpft wird (vergleiche Struktur von **134** in Abbildung 51).

Die durch Etherspaltung gebildete phenolische Hydroxygruppe deaktiviert, wie bereits erwähnt, die Lewisäure Eisen(III)chlorid. Bei Verwendung eines starken Überschusses an Eisen(III)chlorid (10 Äquivalente) sollte Nebenprodukt **136** jedoch vollständig cyclisieren, beobachtet wurden jedoch lediglich chlorierte Spezies. Schon nach 10 Minuten konnte ein Gemisch aus mono-, di- und trichlorierten dialkoxysubstituierten HBC-Derivaten detektiert werden, deren relativer Anteil mit der Zeit stetig zunahm. Längere Reaktionszeiten und starke Eisen(III)chloridüberschüsse ermöglichen also nicht den selektiven Zugang zu HBC **135**. Da jedoch gezeigt werden konnte, daß die oxidative Cyclodehydrierung von alkokoxysubstituierten Hexaphenylbenzolen mit Eisen(III)chlorid als Cyclodehydrierungsreagenz prinzipiell möglich ist, wurde die Synthese und Oxidation eines weiteren Derivates dieser Substanzklasse erwogen.

Die Synthese des hexaalkoxysubstituierten Hexaphenylbenzols **142** (siehe Abbildung 56) wurde bereits von J. D. BRAND beschrieben und startete mit einer Alkylierung von 4-Iodphenol **137** nach WILLIAMSON. Anschließende HAGIHARA-SONOGASHIRA-Kupplung [237] mit Trimethylsilylacetylen lieferte das Phenylacetylen **139**, das nach Abspaltung der Trimethylsilylacetylen-Schutzgruppe mit Kaliumfluorid in Dimethylformamid erneut mit **138** nach HAGIHARA-SONOGASHIRA umgesetzt wurde und das Diphenylacetylen **141** ergab. Trimerisierung unter Kobaltoctacarbonylkatalyse führte schließlich zum 1,2,3,4,5,6-Hexakis(4-dodecyloxyphen-1-yl)benzol (**142**).[18, 73, 242, 243]

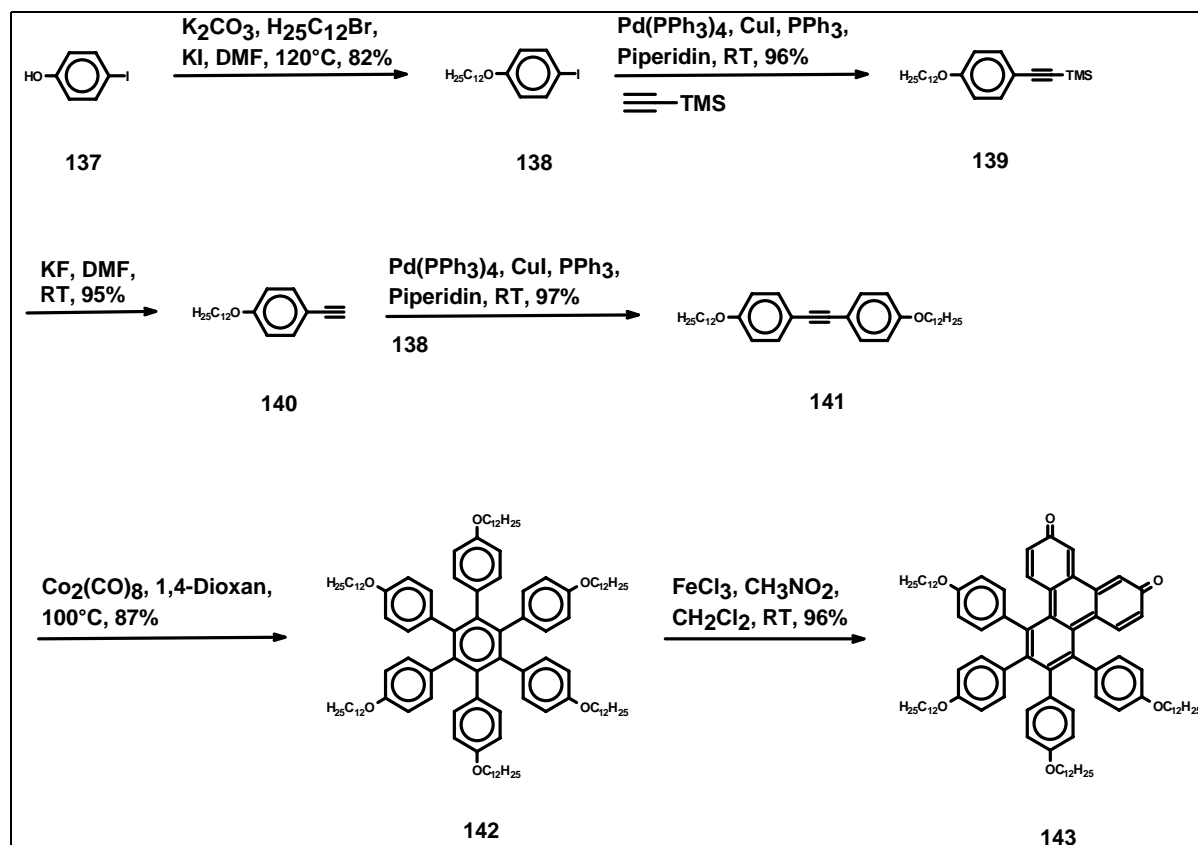


Abbildung 56: Synthese von 1,2,3,4,5,6-Hexakis(4-dodecyloxyphen-1-yl)benzol (**142**) und oxidative Cyclodehydrierung zum Chinon **143** [18, 244, 245]

Die Cyclodehydrierung von **142** mit Eisen(III)chlorid wurde gemäß der allgemeinen Vorschrift (siehe Kapitel 2.2) ausgeführt.[245] Nach Zugabe der ersten Tropfen der Eisen(III)chloridlösung in Nitromethan färbte sich die Reaktionsmischung grün, ganz im Gegensatz zur normalerweise beobachteten Violettfärbung. Dünnschichtchromatographisch konnte bereits nach 10 Minuten kein Startmaterial mehr detektiert werden, so daß die Reaktion durch Zugabe von Methanol abgebrochen wurde. Das FD-Massenspektrum zeigt einen einzigen Peak bei $m/z = 1300$, also einen Verlust von 340 Masseneinheiten im Vergleich zum Edukt (Abbildung 57). Damit scheidet eine erfolgreiche oxidative Cyclodehydrierung zum hexaalkoxysubstituierten HBC von vornherein aus, die in einem Verlust von nur 12 Masseneinheiten resultieren würde. Aufgrund der Resultate bei der Cyclodehydrierung des dialkoxysubstituierten Hexaphenylbenzols **134** lag es nahe, erneut eine durch Etherspaltung gebildete Struktur zu formulieren sowie nicht vollständig cyclisierte Verbindungen zu berücksichtigen. Abspaltung von zwei

Dodecylketten und anschließende Hydrolyse zum Dihydroxyhexaphenylbenzol – also bloße durch Lewissäuren katalysierte Etherspaltung und keinerlei Knüpfung von Aryl-Aryl-Bindungen - ergäbe ein Molekulargewicht von $m/z = 1304$, was jedoch nicht in Einklang mit dem ermittelten Wert von $m/z = 1300$ steht. Zudem konnte im IR-Spektrum klar eine Carbonylbande bei $\nu = 1663 \text{ cm}^{-1}$ detektiert werden.

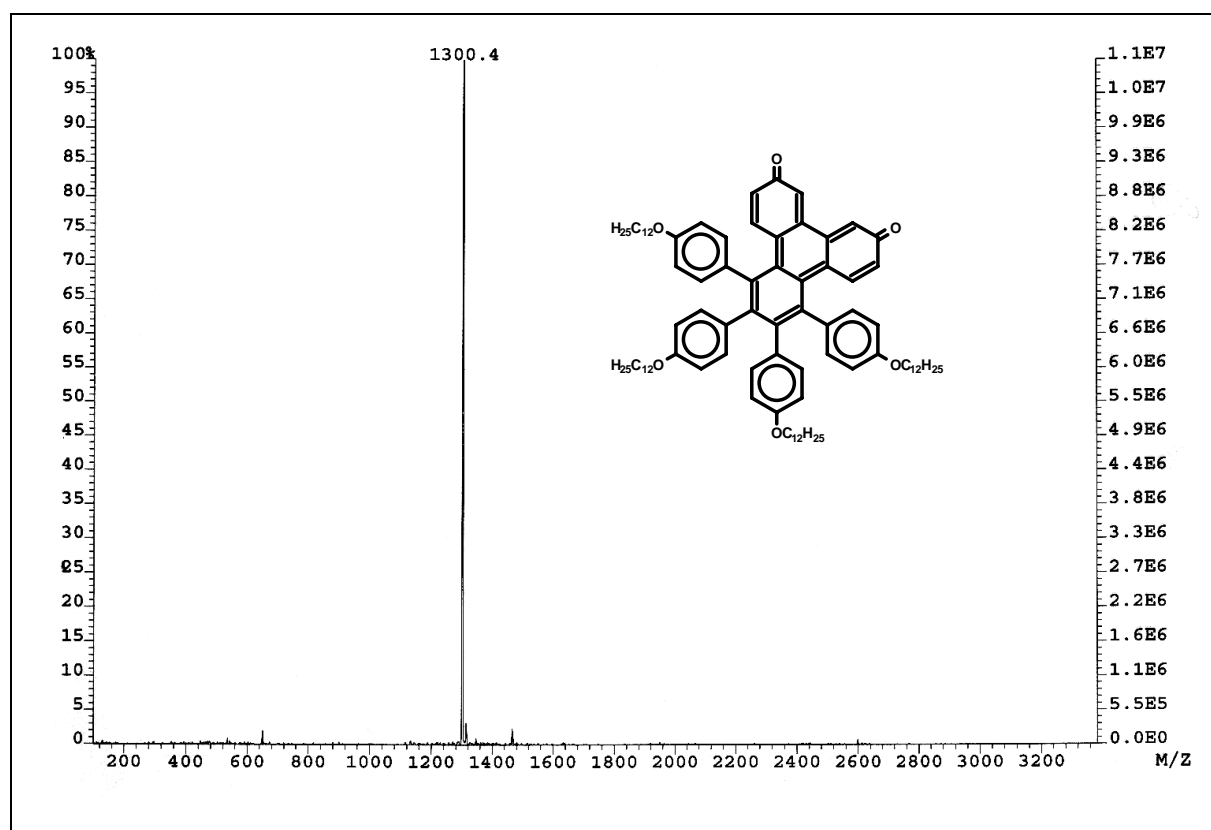


Abbildung 57: FD-Massenspektrum des Chinons **143**

Endgültigen Aufschluß über die Struktur des vorliegenden Produktes ergab das ^1H -NMR-Spektrum in Abbildung 58. Der vergrößerte Ausschnitt des aromatischen Bereichs zeigt deutlich die vier AB-Systeme derjenigen Protonen, die nicht an der oxidativen Cyclodehydrierung beteiligt waren, deren Phenylringe also immer noch dodecyloxysubstituiert sind. Die vier Dubletts weisen eine ^3J -Kopplungskonstante von $^3\text{J} = 8.4 \text{ Hz}$ auf, ein für ein derartiges Substitutionsmuster typischer Wert, der auch schon im hexaalkoxysubstituierten Hexaphenylbenzolvorläufer **142** gefunden wurde. Die drei aromatischen Resonanzen des chinoiden Gerüsts (a, b, und c in Abbildung 58) sind ebenfalls eindeutig identifiziert. Im Gegensatz zur ^3J -Kopplung der beiden Protonen b und c ($^3\text{J} = 8.9 \text{ Hz}$) koppeln auch die beiden Protonen a und b

über die Carbonylgruppe hinweg ($^4J = 1.0$ Hz). Die Resonanzen der beiden α -ständigen Methylenprotonen im Bereich von $\delta = 3.9$ - 4.1 ppm (siehe vergrößerten Ausschnitt in Abbildung 58) erfahren im Vergleich zum Hexaphenylbenzolvorläufer **142** eine leichte Tieffeldverschiebung von $\delta = 0.1$ ppm bzw. $\delta = 0.3$ ppm, wobei das tieffeldverschobenere Triplett bei $\delta = 4.05$ ppm wohl den Methylenprotonen der beiden Phenylringe (in Abbildung 58 mit einer "1" gekennzeichnet) zuzuordnen ist, die sich in direkter räumlicher Nachbarschaft des chinoiden Systems befinden.

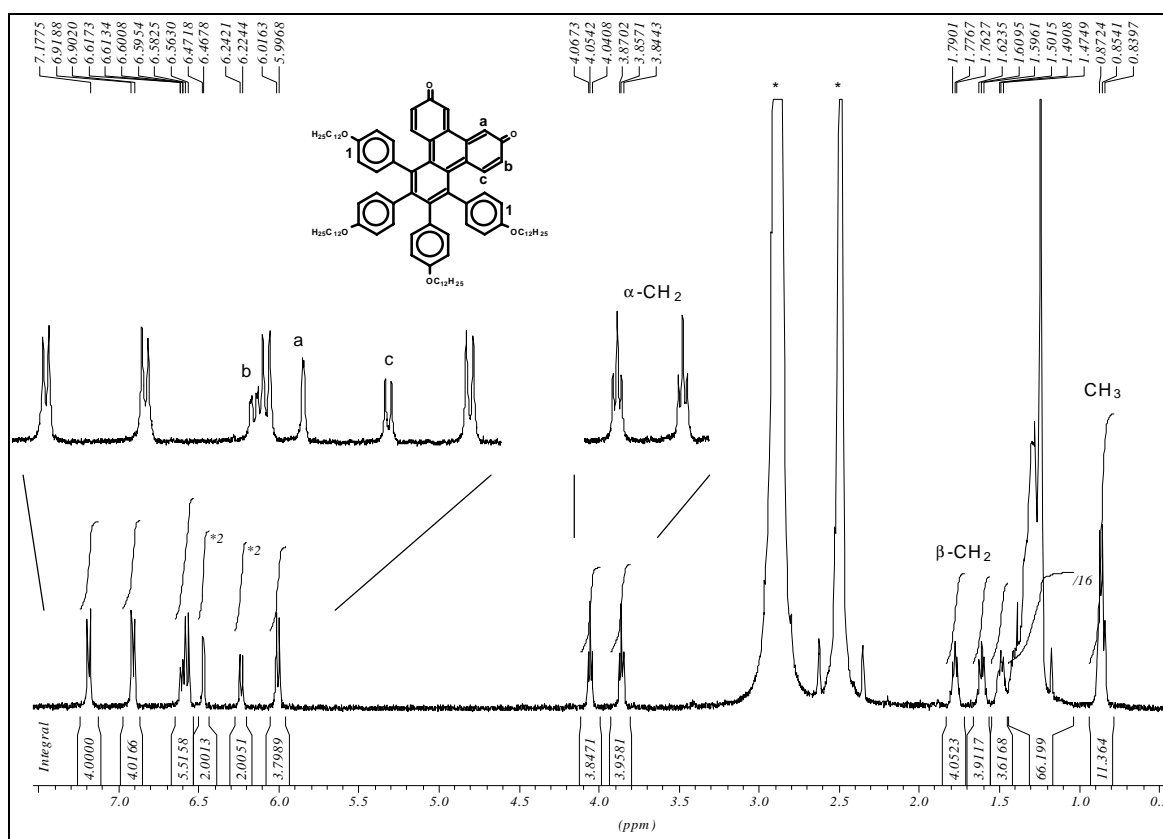


Abbildung 58: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Chinons **143** in d_6 -DMSO. Die mit einem Stern (*) gekennzeichneten Signale stammen vom Lösungsmittel.[245]

Da die üblichen Bedingungen der oxidativen Cyclodehydrierung mit Eisen(III)chlorid in diesem Falle nicht zum gewünschten Produkt, zum hexadecyloxysubstituierten HBC, geführt hatten, wurden die Reaktionsbedingungen variiert (vergleiche Tabelle 1).

Exp.	Reaktionsbedingungen	Resultat
1	3 eq FeCl ₃ , CH ₃ NO ₂ , CH ₂ Cl ₂ , 10 min	Chinon 143
2	20 eq FeCl ₃ , CH ₃ NO ₂ , CH ₂ Cl ₂ , 30 min - 5 d	Chinon 143 + Chlorierung, HPhB-xR (x = 1-3)
3	0.33 eq FeCl ₃ , CH ₃ NO ₂ , CH ₂ Cl ₂ , 30 min	HPhB, HPhB-R
4	3 eq FeCl ₃ , CH ₂ Cl ₂ , 30 min	Chinon 143
5	3 eq FeCl ₃ , Alox 60, CH ₃ NO ₂ , CH ₂ Cl ₂ , 30 min	HPhB, HPhB-R
6	3 eq FeCl ₃ , 2,6-Di- ^t Bu-Pyridin, CH ₃ NO ₂ , CH ₂ Cl ₂ , 30 min	HPhB, HPhB-R
7	3 eq FeCl ₃ , PhNO ₂ , CH ₂ Cl ₂ , 30 min	Chinon 143
8	4 eq AlCl ₃ , CH ₃ NO ₂ , CH ₂ Cl ₂ , 60 d	HPhB
9	4 eq AlCl ₃ , PhNO ₂ , CH ₂ Cl ₂ , 60 d	HPhB

Tabelle 1: Unterschiedliche Reaktionsbedingungen bei der oxidativen Cyclodehydrierung des Hexaphenylbenzols **142**. HPhB: nicht reagiertes Startmaterial 1,2,3,4,5,6-Hexakis(4-dodecyloxyphen-1-yl)benzol (**142**), HPhB-R: Abspaltung einer Dodecylkette von **142**. Weitere Erläuterungen siehe Text.

Die angegebenen Äquivalente an Eisen(III)chlorid beziehen sich auf *eine* zu knüpfende Aryl-Aryl-Bindung. Bei stöchiometrischen Mengen an Eisen(III)chlorid kamen zwei Äquivalente zum Einsatz. Alle Reaktionen wurden bei Raumtemperatur gemäß dem in Kapitel 2.2 beschriebenen Verfahren durchgeführt und dünnschichtchromatographisch sowie FD-massenspektrometrisch verfolgt.

Experiment 1 liefert das Chinon **143** in nahezu quantitativer Ausbeute (96%) nach einer Reaktionszeit von nur 10 Minuten. Von oxidativen Dealkylierungen ist bekannt, daß sie selbst unter milden Bedingungen sehr schnell vonstatten gehen. So reagieren substituierte 1,4-Dimethoxybenzole mit Salpetersäure oft in weniger als *einer* Minute zu den entsprechenden Benzochinonen.[171]

Der Einsatz von massiven Eisen(III)chloridüberschüssen zeigt, wie erstaunlich inert **143** gegenüber Chlorierungsreagenzien wie Eisen(III)chlorid ist. Nach 30 Minuten wird nur das Chinon **143** gebildet, es ist keinerlei Chlorierung zu detektieren. Eine derartige bemerkenswerte Resistenz wurde bisher bei alkylsubstituierten Oligophenylene noch nicht gefunden und ist insofern außergewöhnlich, als durch

den elektronenschiebenden Einfluß der Alkoxy substituenten elektronenreiche Aromaten wie **143** besonders leicht elektrophil angegriffen werden sollten. Selbst nach 5 Tagen dominiert immer noch das Chinon **143**, allerdings werden jetzt auch chlorierte Addukte (mono- bis tetrachloriertes Chinon **143**) und Abspaltung von bis zu drei Dodecylketten vom Edukt **142** beobachtet (Experiment 2).

Die Rolle des Nitromethans als Hydrid- und Elektronenakzeptor scheint hier genauso wie bei der Triphenylensynthese [115, 179-189] weniger essentiell. Allein die Anwesenheit eines Oxidationsmittels unter lewissauren Bedingungen ermöglicht die oxidative Cyclodehydrierung, wie Experiment 4 beweist. Die Elektrophilie des Oxidationsmittels Eisen(III)chlorid scheint also auch ohne die Anwesenheit der Nitroverbindung in diesem System ausgeprägt genug, um ein intermediäres Radikalkation zu generieren. Die besondere Stabilität dieses Kations dürfte wesentlich in dem elektronenschiebenden Effekt der Alkoxy substituenten begründet sein. Ob Nitromethan oder Nitrobenzol verwendet wurde, hatte keinen Einfluß auf die Produktbildung (Experiment 7): In beiden Fällen wurde stets das Chinon **143** isoliert.

In den Experimenten 3, 5 und 6 wurden bewußt Reaktionsbedingungen gewählt, die nicht zum vollständigen Umsatz des Eduktes führten. So sah Experiment 3 die Verwendung eines starken Unterschusses an Cyclodehydrierungsreagenz vor. Die verwendete Menge an Eisen(III)chlorid entsprach genau dem stöchiometrischen Verhältnis, das zur Knüpfung nur *einer* Aryl-Aryl-Bindung benötigt wurde. Außer nicht umgesetztem Startmaterial wurde die Abspaltung einer Dodecylkette beobachtet, es wurde keine neue Aryl-Aryl-Bindung geknüpft. Der Zusatz von basischem Kieselgel (Alox 60, Experiment 5) oder 2,6-Di-*tert*-butylpyridin (Experiment 6) resultierte ebenfalls in nicht umgesetztem Edukt, Abspaltung einer Dodecylkette und Spuren an Chinon **143** (2-5%). In beiden Fällen wurde die Lewisazidität des Eisen(III)chlorids derart erniedrigt, daß die Cyclodehydrierung bedeutend *langsamer* ablief. Dies läßt wichtige Rückschlüsse auf die Chronologie der Ereignisse zu: Die Etherspaltung erfolgt *vor* der Bindungsknüpfung. Dieser Befund steht in Analogie zur oxidativen Cyclodehydrierung von alkoxy substituierten Veratrolen **144** (Abbildung 59): Nach Etherspaltung und anschließender Oxidation zum 1,4-Benzochinon erfolgte die Dimerisierung zum Biphenylchinon **146**. [171, 246-249]

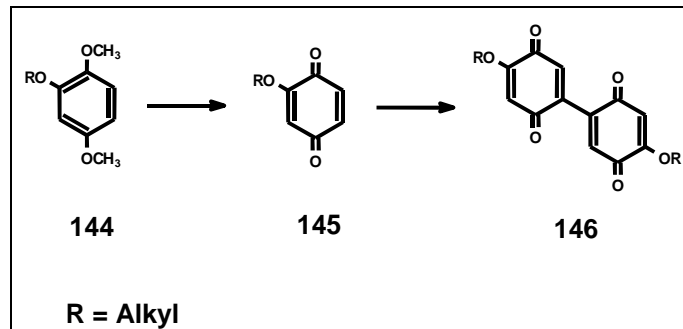


Abbildung 59: Bei der oxidativen Cyclodehydrierung von alkoxy-substituierten Benzolen **144** geht die Etherspaltung der Dimerisierung voraus.[171, 246-249]

Ebenso verhält sich 2-Methoxynaphthalin bei der Dimerisierung zum entsprechenden Binaphthyl.[171, 246, 247]

Ein eindrucksvolles Beispiel für die oxidative Demethylierung von ausgedehnteren Aromaten fand O. C. MUSGRAVE bei der Dimerisierung von Tetramethoxybiphenyl zu den Dibenzopyrenen **148** bzw. **149** (Abbildung 60). Auch wenn die zeitliche Abfolge von Etherspaltung und C-C-Bindungsknüpfung nicht geklärt werden konnte, wurden in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen zwei unterschiedliche Konstitutionsisomere gebildet: Das 2,5,6,9,12,13-Hexamethoxydibenzo-[*fg,op*]naphthacen-1,8-chinon (**148**) und das 1,10-Isomer.[96, 171, 250, 251]

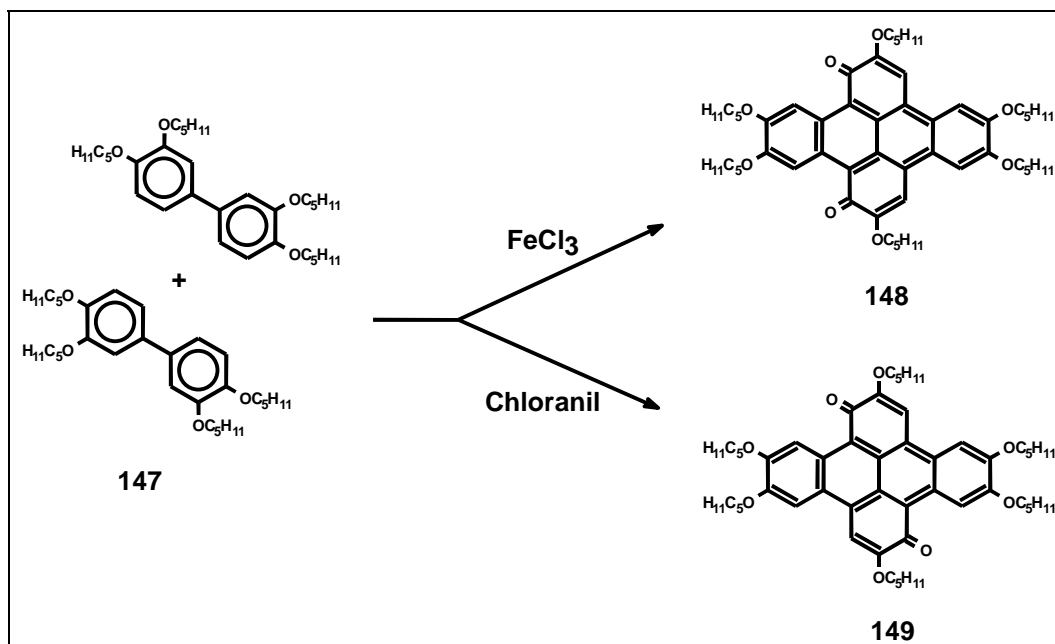


Abbildung 60: Unterschiedliche Konstitutionsisomere bei der oxidativen Cyclodehydrierung von 3,3',4,4'-Tetrapentiloxylbiphenyl (**147**) mit Eisen(III)chlorid und Chloranil [96, 171, 250, 251]

Alle Versuche, 1,2,3,4,5,6-Hexakis(4-dodecyloxyphen-1-yl)benzol (**142**) mit Aluminium(III)chlorid zu cyclodehydrieren, schlugen fehl (Experimente 8 und 9). Selbst bei Reaktionszeiten von bis zu zwei Monaten wurde nur nicht umgesetztes Startmaterial detektiert.

Alle in Tabelle 1 aufgeführten Reaktionsbedingungen erwiesen sich somit als ungeeignet, das Hexaphenylbenzolderivat **142** zum entsprechenden Hexa-*peri*-hexabenzocoronene zu cyclodehydrieren. Selbst das Chinon **143** entzog sich einer weiteren oxidativen Cyclodehydrierung. Die mit der Knüpfung der Aryl-Aryl-Bindung konkurrierende Etherspaltung verhinderte, wie schon im Falle der Cyclodehydrierung des dialkoxysubstituierten Hexaphenylbenzols (vergleiche Abbildung 51), die vollständige Oxidation zum Hexa-*peri*-hexabenzocoronene. Die bei der oxidativen Cyclodehydrierung von alkoxy-substituierten Hexaphenylbenzolen mit Eisen(III)chlorid auftretenden Nebenreaktionen, Etherspaltung und Chlorierung, engen das Reaktionsfenster für eine erfolgreiche Oxidation stark ein: Die Etherspaltung erfolgt schneller, die Chlorierung langsamer als die gewünschte Cyclodehydrierung. Damit sind einer Optimierung der Reaktionsbedingungen enge Grenzen gesetzt, es sei denn, durch gezielte Veränderung der Topologie des Hexaphenylbenzolvorläufers gelänge es, die Geschwindigkeiten der beiden Nebenreaktionen im Vergleich zur

Reaktionsgeschwindigkeit der Cyclodehydrierung entsprechend herabzusetzen. Elektrophile Substitutionen am Aromaten wie die Chlorierung lassen sich durch sterische Hinderung des Angriffs unterdrücken oder zumindest erschweren.[166] Die konsequenteste Synthesestrategie bestünde in diesem Fall im Design eines Hexaphenylbenzolderivats, das nach erfolgter Cyclodehydrierung *überhaupt keine* aromatischen Protonen mehr aufweist, die noch elektrophil substituiert werden können. Da Hexa-*peri*-hexabenzocoronene 18 derartige Protonen trägt, wäre folglich ein octadecaalkoxysubstituiertes Hexaphenylbenzol zu synthetisieren, das bei erfolgreicher Cyclodehydrierung ein „peralkoxyliertes“ HBC-Derivat ergäbe. In einer derartigen Verbindung wäre jede „bay“-Position mit zwei Methoxygruppen substituiert, was gemäß Abbildung 13 ein Strukturelement darstellt, das die Nichtplanarität des HBC-Grundkörpers bedingt. Aus diesem Grunde wird die Synthese und Charakterisierung des octadecamethoxysubstituierten HBCs in Kapitel 3 besprochen.

Aufgrund der in diesem Kapitel dargelegten experimentellen Befunde erschien es ratsam, die unter den lewissauren Bedingungen der oxidativen Cyclodehydrierung recht labile Etherfunktion durch eine stabilere funktionelle Gruppe zu ersetzen.

2.4.4.2 Versuche zur Synthese thioethersubstituierter Hexa-*peri*-hexabenzocoronene durch oxidative Cyclodehydrierung von Hexaphenylbenzolen

In der Einleitung zu Kapitel 2.4 wurden die Vorteile der Einführung von Chalkogenatomen in α -Position zum HBC-Kern bereits erwähnt. Thioetherfunktionalisierte Triphenylene sind wie ihre Sauerstoffanaloga seit längerem geläufig und eingehend untersucht.[122, 204, 206, 209, 252, 253] Speziell vor dem Hintergrund der Lewissäurestabilität sollten sich thioethersubstituierte Hexaphenylbenzole als reizvoll erweisen, da die Schwefel-Kohlenstoff-Bindung gegen starke Säuren wie Brom- oder Iodwasserstoff beträchtlich stabiler ist als die Sauerstoff-Kohlenstoff-Bindung.[254-261] So wird bei der Behandlung von 4-Methoxythiophenoletern wie **150** mit 48%iger Bromwasserstoffsäure nur die Ether-, nicht aber die Thioetherbindung gespalten:

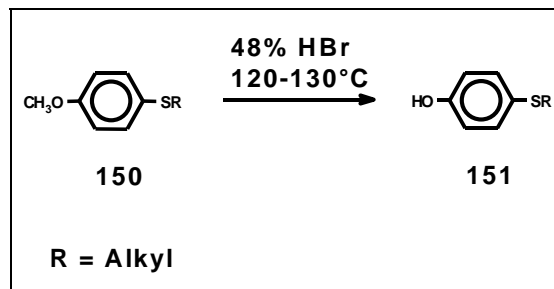


Abbildung 61: Konzentrierte Säuren wie Bromwasserstoffsäure brechen bei Verbindungen wie **150**, die neben einer Ether- auch eine Thioetherfunktion enthalten, nur die Sauerstoff-Kohlenstoff-, nicht aber die Schwefel-Kohlenstoff-Bindung.[261, 262]

Die effektive Spaltung der Thioetherbindung erfordert weit drastischere Bedingungen: Nach achtstündigem Kochen von *p*-Methylmercaptotoluol mit azeotroper Iodwasserstoffsäure ist erst die Hälfte des Eduktes zum freien Thiol umgesetzt.[Auwers, 1909 #179; Arndt, 1939 #178]

Eine zusätzliche Motivation zur Synthese von thioethersubstituierten Hexaphenylbenzolen stellte die starke Affinität des Schwefels zu Goldoberflächen dar. Im Gegensatz zu anderen wohlcharakterisierten Substraten wie beispielsweise Kupfer ist Gold weniger oxidationsempfindlich und erleichtert daher die Präparation von monomolekularen Adsorbatschichten beträchtlich. Die Bedeutung von heteroatomsubstituierten Hexaphenylbenzolen im Bereich der oberflächenkatalysierten Cyclodehydrierung wird detailliert in Kapitel 2.5 behandelt.

Die Synthese von 1,2,3,4,5,6-Hexakis(4-dodecylmercaptophen-1-yl)benzol (**153**) wurde analog der des hexaalkoxysubstituierten Hexaphenylbenzols **142** geplant (Abbildung 62).

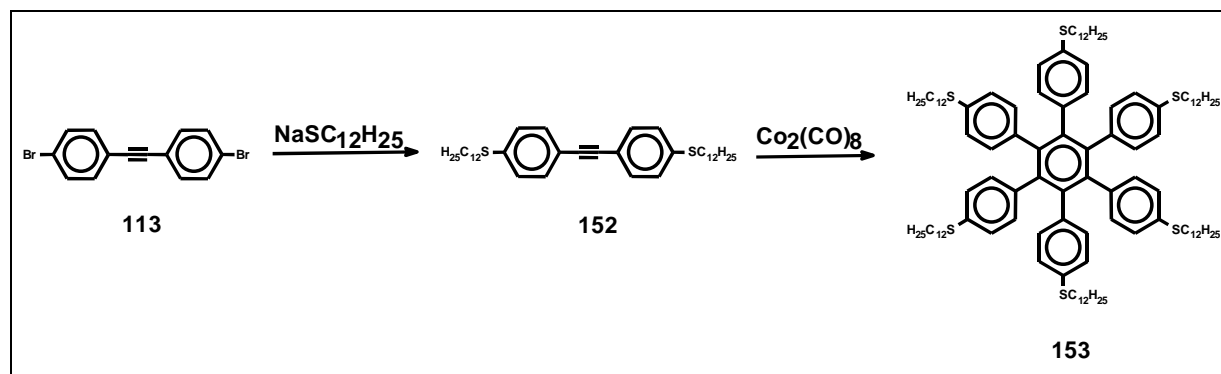


Abbildung 62: Geplante Synthese des 1,2,3,4,5,6-Hexakis(4-dodecylmercaptophen-1-yl)benzol (**153**)

Die Einführung der beiden Dodecylmercaptosubstituenten auf der Ebene des Diphenylacetylen **152** durch nukleophile Substitution am Aromaten und anschließende Cyclotrimerisierung erschien als plausibler und einfacher Zugang zum Hexaphenylbenzol **153**, zumal das 4,4'-Dibromdiphenylacetylen (**113**) bereits für die Darstellung der tetra- und hexabromsubstituierten Hexaphenylbenzole **119** und **122** synthetisiert wurde (vergleiche Abbildung 46).^[122, 252, 263-268]

Das Experiment zeigte jedoch, daß der Ort höchster Elektrophilie im Diphenylacetylen **152** nicht die aromatischen Kohlenstoffe sind, die die Bromatome tragen, sondern vielmehr die *sp*-hybridisierten Kohlenstoffatome der Dreifachbindung. So ergab die nukleophile Substitution mit Dodecylmercaptothiolat bei Raumtemperatur bereits nach zehn Minuten das Stilbenderivat **154** (siehe Abbildung 63). Erst bei höheren Temperaturen (160 °C) und längeren Reaktionszeiten wurden auch die aromatischen Kohlenstoffe substituiert. Das Nukleophil attackierte also *zuerst* die C-C-Dreifachbindung und *dann* die bromsubstituierten Kohlenstoffe. Das ¹H-NMR-Spektrum von **154** zeigt ein scharfes Singulett bei $\delta = 6.61$ ppm, das aufgrund seines Integrals und der chemischen Verschiebung dem vinyliischen Proton zugeordnet wird. Die Tatsache, daß nur *ein* solches Singulett entsprechender Intensität beobachtet wird, spricht klar gegen ein Gemisch aus *cis*- und *trans*-Isomeren. Die in der Literatur berichteten Unterschiede in den chemischen Verschiebungen für derartige Isomere ähnlicher Derivate gaben jedoch keinen genauen Aufschluß, welches Stilbenderivat nun gebildet wurde.^[269] In Anbetracht des gescheiterten Synthesekonzeptes gemäß Abbildung 62 wurde in diesem Fall auf eine weitere Analyse der Stereochemie verzichtet.

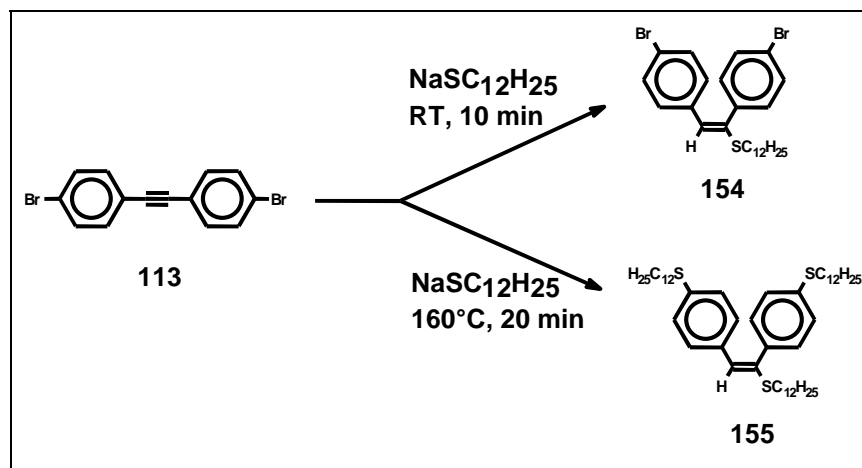


Abbildung 63: Nucleophile aromatische Substitution am 4,4'-Dibromdiphenylacetylen (**113**). Der Einfachheit halber sind nur die *cis*-Isomere aufgeführt.

Da der nucleophile Angriff des Thiolats in Abbildung 63 zuerst am Acetylenkohlenstoff stattfindet, scheidet dieser Zugang zum hexathiosubstituierten Hexaphenylbenzol **153** aus. Eine alternative Route sieht die Einführung der Dodecylmercaptosubstituenten erst auf der letzten Stufe des Syntheseschemas vor: Sechsfache nucleophile aromatische Substitution an 1,2,3,4,5,6-Hexakis(4-bromphen-1-yl)benzol (**122**) durch das Thiolat. Derartige Substitutionsreaktionen verlaufen gewöhnlich glatt und unter milden Bedingungen, wenn es sich um aktivierte, also um besonders elektronenarme Aromaten wie Nitrobenzolderivate und polyhalogenierte Verbindungen handelt. Bei gewöhnlichen Halogenbenzolen sind hochsiedende, polare Lösungsmittel wie Dimethylformamid oder Hexamethylphosphorsäuretriamid erforderlich, die die Nucleophilie des Thiolats durch Komplexierung seines Kations empfindlich steigern.[265, 266, 268] Polyethylenglykole und Kronenether finden aus denselben Gründen als Katalysator häufig Verwendung.[265] Sind unter diesen doch recht drastischen Reaktionsbedingungen mehrere Halogenatome an nicht aktivierten Aromaten zu substituieren, so fallen Nebenreaktionen wie beispielsweise Enthalogenerungen oder Dealkylierungen stärker ins Gewicht.

Abbildung 64 gibt die optimierten Bedingungen wieder: 7-tägiges Rühren bei 150 °C in Dimethylformamid. Da das Dodecylthiolat schon bei Spuren von Sauerstoff unter diesen Bedingungen Disulfide ausbildet, wurde es in regelmäßigen Abständen nachgelegt. Niedrige Temperaturen setzten die Geschwindigkeit der nucleophilen

aromatischen Substitution herab, wohingegen anhaltender Rückfluß der Reaktionslösung massiv die Entbromierung des Eduktes begünstigte. Die entbromierten Derivate entzogen sich somit einer weiteren Umsetzung und sind säulenchromatographisch nur sehr schwer vom gewünschten Produkt abzutrennen, zumal mehrfache Entbromierung zu einer breiten Verteilung von strukturell sehr ähnlichen Verbindungen führte.

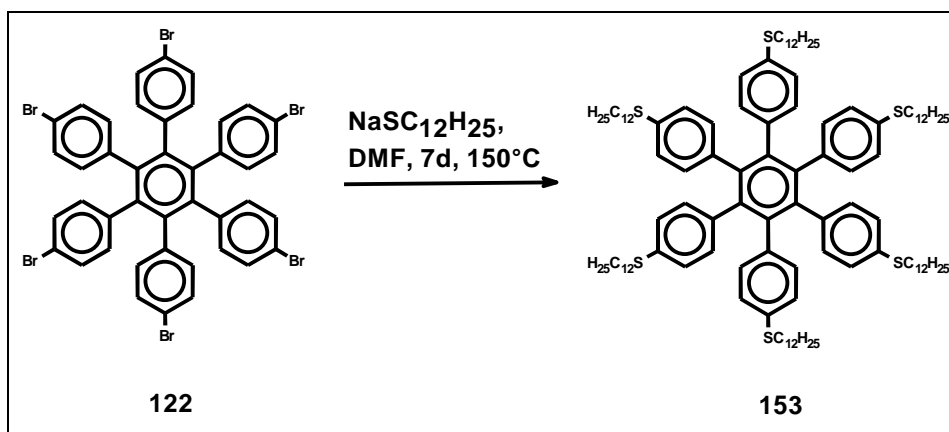


Abbildung 64: Darstellung von 1,2,3,4,5,6-Hexakis(4-dodecylmercaptophen-1-yl)benzol (**153**)

Nach zweifacher Säulenchromatographie konnte neben Fraktionen, die außer dem gewünschten Produkt auch partiell substituierte und entbromierte Spezies enthielten, ein gelbliches Öl isoliert werden, aus dem nach einiger Zeit farblose Kristalle ausfielen. Die Qualität dieser Kristalle erlaubte die Aufklärung der Struktur von **153** mittels Kristallstrukturanalyse (Abbildung 65):

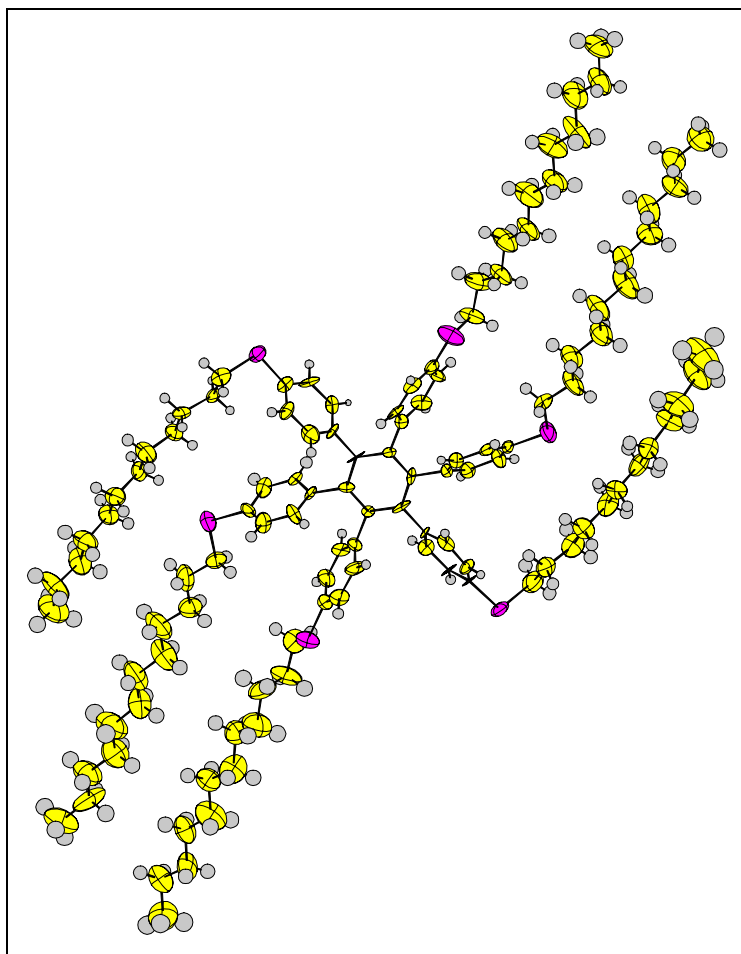


Abbildung 65: Kristallstrukturanalyse von 1,2,3,4,5,6-Hexakis(4-dodecylmercaptophen-1-yl)benzol (**153**)

Bei der oxidativen Cyclodehydrierung von **153** wurde nach Zugabe der ersten Tropfen der Eisen(III)chloridlösung (3 Äquivalente pro zu schließender Bindung) in Nitromethan nicht die sonst übliche Violettfärbung beobachtet. Die farblose Lösung von **153** in CH_2Cl_2 nahm vielmehr bloß die hellbraune Farbe der Eisen(III)chloridlösung an, was als ein Ausbleiben der Cyclodehydrierung gedeutet wurde. Das FD-Massenspektrum des isolierten weißen Feststoffs zeigt neben dem Eduktpeak auch ein Signal bei $m/z = 1535$, das dem Hexaphenylbenzolderivat **156** zugeordnet wurde (Abbildung 66). Dieser Befund ließ auf eine Spaltung des Thioethers unter lewissauren Bedingungen schließen, auch wenn diese Reaktion nur langsam und wenig selektiv verläuft. So konnte die Spaltung von Thiophenolethern mit Aluminium(III)chlorid bei erhöhten Temperaturen beobachtet werden, wenn auch nur in geringen Ausbeuten.[259, 270] Erstaunlich war jedoch die Tatsache, daß der Bindungsbruch am aromatischen und nicht am aliphatischen Kohlenstoffatom

erfolgte, daß der Schwefel also nicht am Phenylring verblieb, da Thiophenol in nukleophilen Substitutionen gewöhnlich eine bessere Abgangsgruppe ist als ein aliphatisches Thiol. Dünnschichtchromatographisch konnte allerdings keine Trennung der beiden Hexaphenylbenzole **153** und **156** erreicht werden, so daß auf eine Trennung und eingehendere Charakterisierung des Nebenprodukts verzichtet werden mußte. Dieselben experimentellen Befunde wurden auch bei Einsatz eines massiven Eisen(III)chloridüberschusses (40 Äquivalente pro zu schließender Bindung) erhalten.

Eine zusätzliche Alternative zur Darstellung eines hexathiosubstituierten HBCs stellt die thermisch induzierte Cyclodehydrierung des Hexaphenylbenzolvorläufers **153** auf Goldoberflächen dar. Da der durch starke Lewisäuren katalysierte Ringschluß im vorliegenden Fall nicht zum Erfolg führte, wird die templatgestützte Cyclodehydrierung von **153** auf geeigneten Substratoberflächen gegenwärtig in der Arbeitsgruppe von PROF. WÖLL an der Ruhr-Universität Bochum untersucht. Eine eingehende Beschreibung dieser Technik erfolgt in Kapitel 2.5.

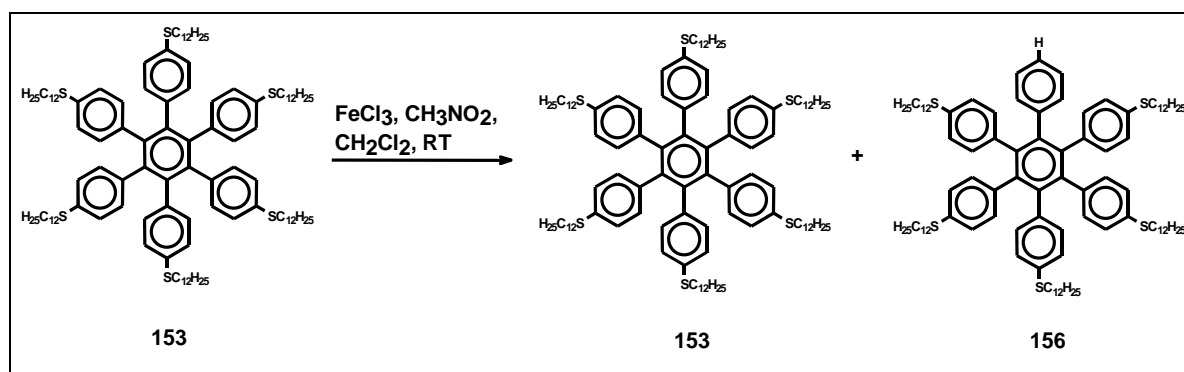


Abbildung 66: Oxidative Cyclodehydrierung von 1,2,3,4,5,6-Hexakis(4-dodecylmercaptophen-1-yl)benzol (**153**)

Das Cyclodehydrierungsreagenz Eisen(III)chlorid scheint somit nicht geeignet, hexathioether- bzw. hexaalkoxysubstituierte Hexaphenylbenzole in die entsprechenden Hexa-*peri*-hexabenzocorone zu überführen. Im Gegensatz zur ebenfalls mit Eisen(III)chlorid durchgeführten Trimerisierung von Veratrol bei der Triphenylensynthese [115, 179-189] gelang die intramolekulare oxidative Cyclodehydrierung von sechsfach heteroatomsubstituierten Hexaphenylbenzolen nicht, obwohl auch hier die neuen Aryl-Aryl-Bindungen in *meta*-Position zum Alkoxy substituenten zu knüpfen wären. Das hexathioethersubstituierte

Hexaphenylbenzol blieb unter den gewählten Reaktionsbedingungen inert, das hexaalkoxysubstituierte Derivat **142** wich der Cyclodehydrierung zum HBC durch Dealkylierung aus und wurde unter Knüpfung nur einer neuen Aryl-Aryl-Bindung zum Chinon **143** oxidiert. Im Falle des dialkoxysubstituierten Hexaphenylbenzols **134** konnte die Cyclodehydrierung zwar erfolgreich durchgeführt werden, aber es dominierte bereits die Etherspaltung: Auch hier trat statt der gewünschten Cyclodehydrierung zum HBC in beträchtlichem Maße Dealkylierung ein, und es wurde nur noch eine neue Aryl-Aryl-Bindung geknüpft.

Trotz der sich schwierig gestaltenden oxidativen Cyclodehydrierung von alkoxy- bzw. thioethersubstituierten Hexaphenylbenzolen besitzen diese Vorläufermoleküle eine ungeahnte Bedeutung für die Synthese von Hexa-*peri*-hexabenzocoronen sowie ausgedehnter PAHs, die sich allerdings nicht direkt aus dem organischen-präparativen Zusammenhang erschließt. Das interdisziplinäre Zusammenspiel mit aufwendigen Oberflächentechniken eröffnet jedoch, aufbauend auf diesen Hexaphenylbenzolderivaten, ein breites Spektrum an Möglichkeiten für die PAH-Synthese und soll daher im nächsten Kapitel erläutert werden.

2.5 Thermisch induzierte oxidative Cyclodehydrierung auf Einkristalloberflächen

In letzter Zeit wächst nicht nur das Interesse an den dreidimensionalen Anordnungen thermotroper diskotischer Flüssigkristalle, sondern auch an monomolekularen Adsorbatschichten von ausgedehnten PAHs auf geeigneten Substratoberflächen.[194, 271] Durch Aufdampfen dieser Verbindungen im Ultrahochvakuum auf definierte Oberflächen lassen sich mittlerweile durch Kontrolle der Parameter Aufdampfgeschwindigkeit und Substrattemperatur hochgeordnete anisotrope Strukturen ausbilden, die als vielversprechende Kandidaten im weiten Feld der molekularen Elektronik gehandelt werden.[79] Mittels höchstauflösender Methoden wie der Rastertunnelmikroskopie (Scanning Tunneling Microscopy, STM) können derartige Strukturen mit submolekularer Auflösung visualisiert und *einzelne* Moleküle mit Hilfe der Rastertunnelspektroskopie sogar spektroskopiert werden (siehe Einleitung).[69, 72] Den Untersuchungen von Monolagen ausgedehnter aromatischer Systeme sind jedoch durch die oftmals begrenzte Verarbeitbarkeit

dieser Verbindungen enge Grenzen gesetzt. Lösliche Derivate erleichtern die Ausbildung solcher Adsorbatschichten, da in diesem Fall die Moleküle direkt aus Lösung an der Grenzfläche des Substrats adsorbiert werden können. Handelt es sich um lösliche Spezies mit amphiphilem Charakter, kann zudem auf die bewährte Langmuir-Blodgett (LB)-Technik zurückgegriffen werden.[272] Mit zunehmender Molekülgröße der PAHs geht allerdings eine drastisch erniedrigte Löslichkeit einher, die die Sublimation des Adsorbats im Ultrahochvakuum erfordert. Dies stellt spezielle Anforderungen an die verwendeten PAHs wie unzersetzte Verdampfbarkeit und entsprechende Form und Symmetrie für eine ebene, flächendeckende Anordnung. Solche Untersuchungen hochgeordneter Monoschichten (2D-Kristalle) sehen also die Synthese geeigneter Adsorbatmoleküle mit organisch-chemischen Methoden und ihre anschließende Charakterisierung mittels oberflächenanalytischer Techniken vor. Schlüsselschritt dieser Vorgehensweise ist jedoch aufgrund der schlechten Verarbeitbarkeit ausgedehnter PAHs das Überwinden der Schnittstelle beider Bereiche, also der Transfer der organischen Verbindungen auf die Substratoberfläche. Ein neuartiger, eleganter Vorschlag zu dieser Problematik ist interdisziplinärer Natur und verbindet den organisch-präparativen mit dem physikalisch-analytischen Teil.

Die stark ausgeprägte Tendenz großer PAHs zur Aggregation ist auf die π - π -Wechselwirkung zwischen benachbarten Molekülen zurückzuführen. Die physikalischen Eigenschaften der Oligophenylvorläufer stehen jedoch im deutlichen Gegensatz zu den planarisierten Zielmolekülen: Zwischen den Aryl-Aryl-Bindungen sind hier in beträchtlichem Umfang Rotationen möglich, und der Zwang in eine planare Anordnung entfällt, was in einer dreidimensionalen Struktur dieser Moleküle, guter Löslichkeit und Verarbeitbarkeit resultiert. Die im Vergleich zu den chemisch inerten PAHs relativ niedrige Sublimationstemperatur der Vorläufermoleküle ermöglicht deren schonende Abscheidung in Monolagen auf einer definierten Kupferoberfläche. Der eigentliche Schlüsselschritt der PAH-Synthese, die oxidative Cyclodehydrierung, wird dann durch langsames Erhitzen der Substratoberfläche induziert und durch spezielle Oberflächentechniken wie Röntgenabsorptionsspektroskopie (Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure, NEXAFS), Rastertunnelmikroskopie (STM) und Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) *in situ* verfolgt. Die Kupferoberfläche wirkt somit als Templat bei der Synthese

ausgedehnter PAHs und scheint durch Präorganisation der peripheren Phenylringe die Aryl-Aryl-Bindungsknüpfung zu einem vollständig planaren Molekül zu erleichtern.

Die heterogen katalysierte oxidative Cyclodehydrierung und das parallele Monitoring des Bindungsschlusses wurden in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von PROF. WÖLL an der Ruhr-Universität Bochum mittels der oben erwähnten Techniken durchgeführt. Da die Rastertunnelmikroskopie und auch die Photoelektronenspektroskopie im Bereich der organischen Chemie mittlerweile als etablierte Methoden der Substanzcharakterisierung gelten, soll die weniger bekannte Röntgenabsorptionsspektroskopie hier kurz eingeführt werden.

2.5.1 Röntgenabsorptionsspektroskopie (NEXAFS)

Zur Charakterisierung von auf Substratoberflächen adsorbierten Molekülen und zur Analyse chemischer Modifikationen eignet sich besonders die Röntgenabsorptionsspektroskopie NEXAFS (Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure), die neben der Bestimmung der molekularen Orientierung von Adsorbaten auch eine detaillierte Analyse ihrer molekularen Eigenschaften zulässt, indem man die Energien unbesetzter Orbitale dieser Adsorbate ermittelt.

Im Gegensatz zur Photoelektronenspektroskopie, die ebenfalls die Bestimmung von Orbitalenergien erlaubt, benutzt man bei der NEXAFS-Spektroskopie polarisierte Synchrotronstrahlung mit Energien von einigen eV bis hin zu einigen keV. Diese energiereiche Strahlung bewirkt eine Anregung von Elektronen aus den Rumpfniveaus der Adsorbatmoleküle (meistens handelt es sich hierbei um C 1s-Elektronen) entweder ins Kontinuum, was in einer breiten Absorptionskante resultiert (siehe Abbildung 67), oder in nichtbesetzte atomare oder molekulare Zustände niedrigerer Energie nahe der Absorptionskante.^[273] Die Auswahlregeln für den elektrischen Dipolübergang bestimmen dabei, welche der Übergänge erlaubt sind. Beim Herausschlagen der Elektronen aus den Rumpfniveaus wird durch die Wiederbesetzung dieser Niveaus mit Elektronen aus höher gelegenen Schalen Energie frei, die entweder in Form von Fluoreszenzphotonen abgegeben wird oder ihrerseits Elektronen, die sogenannten AUGER-Elektronen, aus Schalen höherer Energie herausschlägt. Sowohl die Fluoreszenzstrahlung als auch die von den

AUGER-Elektronen erzeugen Sekundärelektronen, deren Anzahl direkt proportional zum Röntgenabsorptionsquerschnitt der Probe ist, eignen sich für Photoabsorptionsprozesse. Die im folgenden berichteten Ergebnisse basieren auf der Anregung von Elektronen des Kohlenstoffs aus dem 1s-Niveau. Für Kohlenstoff dominiert der AUGER-Prozeß gegenüber der Fluoreszenz, so daß die durch die AUGER-Elektronen erzeugten Sekundärelektronen für die eigentliche Photoabsorption verwendet werden. Man erhält schließlich Spektren, bei denen die Absorptionskante von den durch die AUGER (Sekundär)-Elektronen verursachten Feinstrukturen überlagert ist. Gemäß der Dipolauswahlregel

$$\Delta l = \pm 1$$

(l : Bahnquantenzahl) sind nur Übergänge in Molekülorbitale mit p-Charakter erlaubt (Ein Übergang $1s \rightarrow 3s$ wäre hingegen verboten).

Abbildung 67 zeigt den Potentialverlauf eines zweiatomigen Moleküls. Das Schema enthält zwei besetzte (σ und π) und zwei unbesetzte (σ^* und π^*) Zustände des ionisierten Moleküls. Die Anregung erfolgt in diesem Fall aus dem 1s Orbital eines der beiden Atome in das π^* - bzw. σ^* -Molekülorbital oder in Rydbergzustände (R^*). Die Halbwertsbreiten der entstehenden Resonanzen hängen von der Lebensdauer der Elektronen in den unbesetzten Zuständen ab: Je kürzer die Lebensdauer, desto breiter die Resonanz. Die gemessenen Resonanzen lassen also Rückschlüsse über die elektronische Struktur der Probe zu und liefern damit Informationen zu ihrer Charakterisierung.

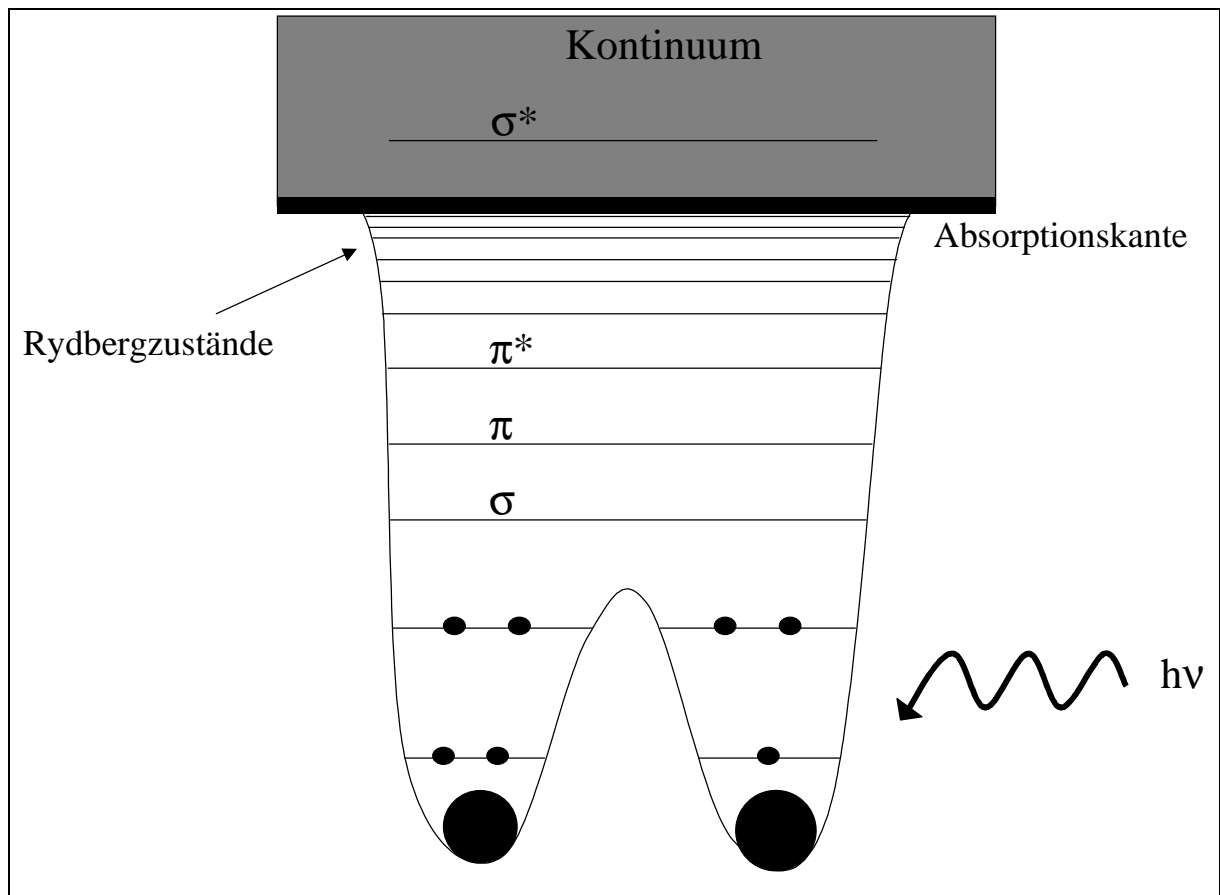


Abbildung 67: Schematische Darstellung des Potentialtopfes für ein zweiatomiges ionisiertes Molekül [273]

Da die unbesetzten Molekülorbitale eine räumliche Vorzugsrichtung besitzen, die durch den Polar- und den Azimuthwinkel definiert ist, erhält man bei unterschiedlichen Einfallswinkeln der Röntgenstrahlung auch unterschiedliche Signalintensitäten. Diese Tatsache kann zur Orientierungsbestimmung der Adsorbatmoleküle ausgenutzt werden, wenn man dieselbe Probe aus verschiedenen Einfallswinkeln mißt.

2.5.2 Oxidative Cyclodehydrierung eines alkoxyfunktionalisierten Hexaphenylbenzols auf einer Cu(111)-Oberfläche

Der erste Schritt zur heterogen katalysierten oxidativen Cyclodehydrierung ist die Deposition von Adsorbatmonolagen auf einer charakterisierten Substratoberfläche, die vorher durch Beschuß mit Ar^+ -Ionen gereinigt und durch Erhitzen auf

Temperaturen bis zu 900 K ausgeheilt wurde. Da die Präparation der Monolagen wie auch das nachfolgende langsame Erhitzen der Probe im Ultrahochvakuum erfolgt, tritt häufig das Problem der Desorption des Adsorbats von der Substratoberfläche auf, so daß diese Vorläufermoleküle einer oxidativen Cyclodehydrierung nicht mehr zugänglich sind. Bei der Suche nach einem geeigneten Adsorbat fiel daher die Wahl auf das 1,2,3,4,5,6-Hexakis(4-dodecyloxyphen-1-yl)benzols (**142**), dessen Synthese in Kapitel 2.4.4.1 beschrieben wurde. Die bekannte Affinität der Sauerstoffatome zu einer Kupferoberfläche versprach eine stärkere Physisorption von **142** auf dem Substrat. Im vorliegenden Fall wurden auf einer Cu(111)-Oberfläche im Ultrahochvakuum durch Verdampfen bei 500 K Monolagen des hexaalkoxysubstituierten Vorläufers **142** (Schichtdicke ca. 3 Å) abgeschieden (Abbildung 68).

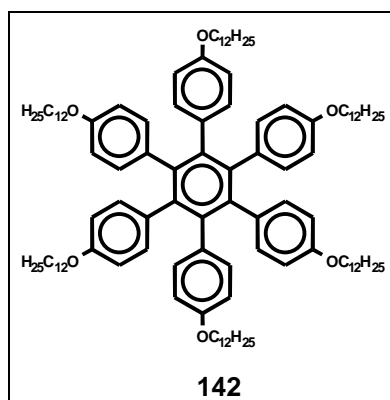


Abbildung 68: Das in monomolekularen Adsorbatschichten auf Cu(111) aufgedampfte Hexaphenylbenzol **142**.

Die thermogravimetrische Analyse (TGA) von **142** ergab, daß das Hexaphenylbenzol bis 490 K stabil ist und erst bei 490 – 570 K ca. 1% Gewichtsverlust eintritt. Ab 670 K ist dann ein drastischer Gewichtsverlust zu beobachten, der der Abspaltung von Alkylfragmenten zugeordnet wird. Da das Aufdampfen der Monolagen von **142** auf die Kupferoberfläche zwischen 450 und 500 K erfolgt, ist somit die unzersetzte Sublimation des Hexaphenylbenzols **142** sichergestellt. Die Reinheit des Substrats und die Ordnung der Oberfläche wurden zusätzlich mittels XPS und niederenergetischer Elektronenbeugung (LEED, Low Energy Electron Diffraction) überprüft. Zum Auslösen thermischer Reaktionen wurden nun die aufgedampften Monolagen jeweils 5 – 10 Minuten auf unterschiedliche Temperaturen erhitzt und

anschließend nach dem Abkühlen bei Raumtemperatur mittels NEXAFS, STM und XPS untersucht.[245, 278]

Die polarisationsabhängigen C 1s-NEXAFS-Spektren der Adsorbatschichten für Temperaturen von 500 K bis 710 K sind in Abbildung 69 gezeigt. Aufgetragen ist die über die Sekundärelektronenausbeute bestimmte Absorption gegen die Energie der eingestrahlten Photonen. Es wurden zwei Meßreihen für unterschiedliche Orientierungen der Probe zum einfallenden Synchrotronlicht durchgeführt: Der Winkel zwischen dem elektrischen Feldvektor des linear polarisierten Synchrotronlichts betrug bei normalem Einfall 90° (..... gestrichelte Linie), bei streifendem Einfall 30° (— durchgezogene Linie). Das unterste Spektrum wurde an einer aus Lösung aufgetragenen, dicken Schicht von **142** unter einem Einfallswinkel von 55° gemessen.

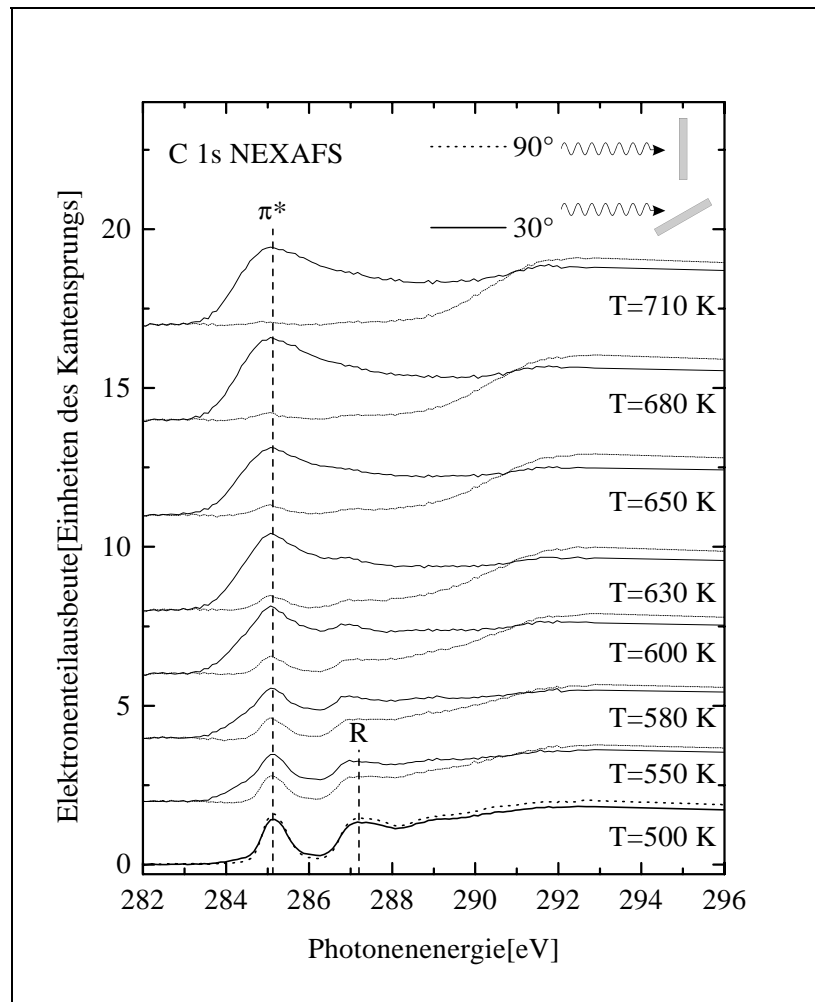


Abbildung 69: Temperaturabhängige C 1s-NEXAFS-Spektren von **142**-Monolagen auf Cu(111) [278]

Im Spektrum von bei 500 K getempertem **142** tritt eine wohldefinierte Resonanz bei 285.1 eV auf, die einer Anregung von C 1s-Elektronen in das niedrigste unbesetzte π^* -Orbital der Phenylringe entspricht. Eine weitere, wenngleich auch weniger deutlich ausgeprägte Resonanz bei 287.4 eV kann aufgrund früherer Untersuchungen an linearen, gesättigten Kohlenwasserstoffen einer Anregung von C 1s- Elektronen in Rydbergorbitale der Alkylketten zugeordnet werden.[274] Der Vergleich mit dem Spektrum von aus Lösung aufgebrachtem Hexaphenylbenzol **142** (unterstes Spektrum in Abbildung 69) ergibt, daß die meisten Alkylketten bei der Sublimation abgespalten wurden: Die Signalintensität der Resonanz bei 287.4 eV hat deutlich abgenommen, der Peak ist insgesamt schwächer ausgeprägt. Bis 500 K sind in den Spektren von adsorbiertem **142** keine signifikanten Veränderungen zu erkennen. Dies steht in Einklang mit der wegen der nicht-planaren Struktur des Moleküls zu erwartenden breiten Verteilung der Phenylringorientierungen in den physisorbierten Monolagen und legt nahe, daß die adsorbierten Hexaphenylbenzolmoleküle keine strukturelle Modifikation, beispielsweise im Sinne einer oxidativen Cyclodehydrierung, erfahren haben. Oberhalb Temperaturen von 500 K tritt in den Spektren jedoch ein Dichroismus auf, d.h. die für unterschiedliche Einfallswinkel der Synchrotronstrahlung erhaltenen Spektren sind nicht mehr deckungsgleich. Dieses Phänomen ist bei weiterer Temperaturerhöhung immer deutlicher zu beobachten, und man erkennt die abnehmende Signalintensität der π^* -Resonanz bei einem Einfallswinkel des Synchrotronlichts von 90 °. Dies weist klar auf eine thermisch induzierte Planarisierung, also auf eine oxidative Cyclodehydrierung, hin, da nur für ein planares, auf der Substratoberfläche adsorbiertes Molekül das Dipolübergangsmoment der π^* -Resonanz orthogonal zum Feldvektor des einfallenden Röntgenstrahls steht und somit das Verschwinden dieser Resonanz zur Folge hat. Nach dem Tempern der Proben bei 710 K ist die Planarisierung abgeschlossen, alle Phenylringe sind jetzt parallel zur Substratoberfläche angeordnet.

In den temperaturabhängigen NEXAFS-Spektren sind neben der Zunahme des oben diskutierten Dichroismus noch zwei weitere, thermisch induzierte Effekte zu erkennen. Die signifikante Verbreiterung der π^* -Resonanz mit steigender Temperatur ist der Wechselwirkung der Phenylringe mit der Cu(111)-Oberfläche zuzuschreiben und weist auf eine direkte Wechselwirkung aller aromatischen Ringsysteme mit der Oberfläche hin. Dieser Befund ist typisch für auf metallischen Substraten adsorbierte

π -Systeme und wurde in früheren Studien bereits für Benzol auf Kupferoberflächen beobachtet.[275, 276]

Das Verschwinden der zweiten, schwächer ausgeprägten Resonanz bei 287.4 eV oberhalb von 570 K belegt die vollständige Desalkylierung des Hexaethers an der Kupferoberfläche.

Diese Tatsache wird durch röntgenphotoelektronenspektroskopische (XPS) Untersuchungen bestätigt. Bei der Photoelektronenspektroskopie werden die Ionisierungsenergien von Elektronen in einzelnen Molekülen gemessen, was Rückschlüsse auf die Orbitalenergien zuläßt. Die verwendete Methode ist stark an den *photoelektrischen Effekt* angelehnt, bei dem die vom Photon zugeführte Energie $h\nu$ gleich der Summe aus der Ablösearbeit des Elektrons und der von dem Elektron weggeführten kinetischen Energie $\frac{1}{2} m_e v^2$ ist. Bei der Photoelektronenspektroskopie gilt analog:

$$h\nu = \frac{1}{2} m_e v^2 + I_i$$

wobei I_i die Ionisierungsenergie eines Elektrons im Orbital i des Moleküls ist.[277] Setzt man die Probe monochromatischer Strahlung aus, so werden in Abhängigkeit des Orbitals, auf dem sie sich ursprünglich befunden haben, Elektronen mit unterschiedlichen kinetischen Energien emittiert. Diese kinetischen Energien werden in einem elektrostatischen Analysator gemessen, so daß bei Kenntnis der Frequenz der eingestrahlten Photonen die Ionisierungsenergie I_i gemäß obiger Gleichung einfach zu berechnen ist.

Die Ionisierungsenergien von Valenzelektronen liegen in der Größenordnung von einigen eV, so daß hier gewöhnlicherweise im UV-Bereich des Spektrums gearbeitet wird. Für das Herausschlagen der fester gebundenen Rumpfelektronen ist jedoch die wesentlich energiereichere Röntgenstrahlung erforderlich.

In einem typischen XPS-Spektrum einer Multilage von **142** ist die gemessene Elektronenintensität gegen die Bindungsenergie dieser Elektronen aufgetragen (Abbildung 70 und Abbildung 71). Das temperaturabhängige Spektrum des C 1s-Orbitals zeigt eine leichte Abnahme der Signalintensität sowie einen Shift des C 1s-Signals um 0.6 eV. Die Abnahme der Signalintensität ist durch die Desorption eines

geringen Anteils der Adsorbatmoleküle bei Temperaturen bis zu 500 K und durch die dann einsetzende Abspaltung der Dodecylketten zu erklären.

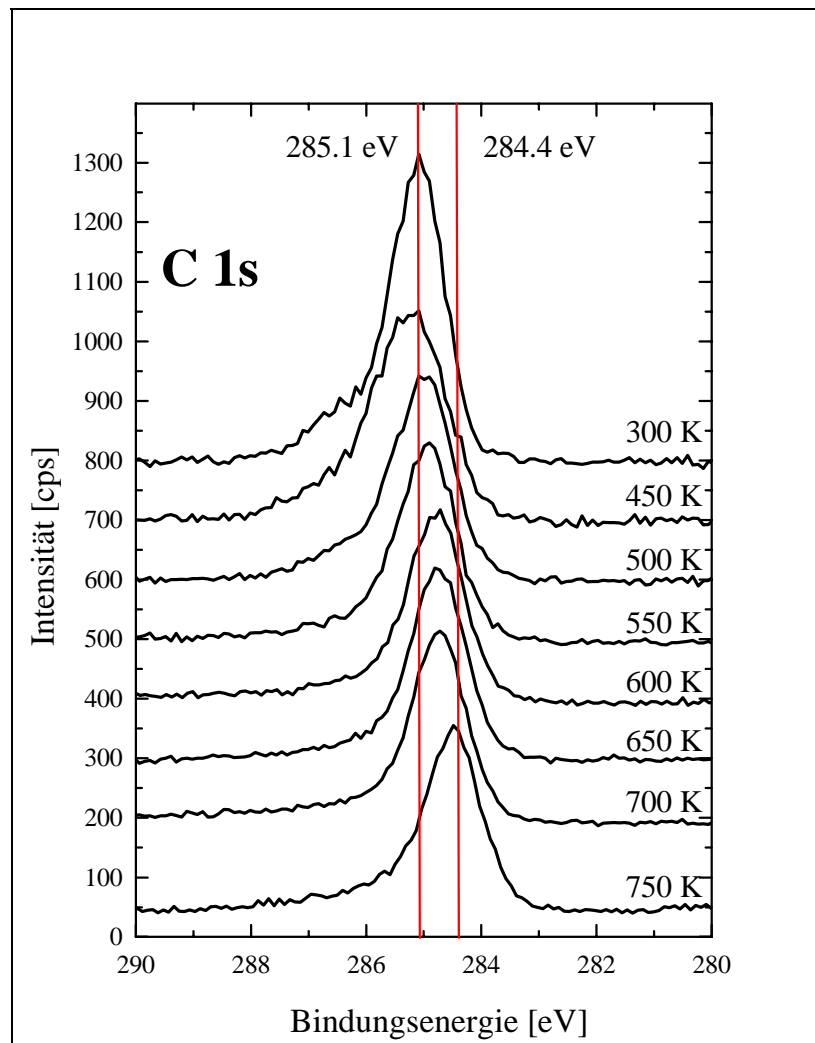


Abbildung 70: Temperaturabhängige XPS-Spektren von **142**-Multilagen auf Cu(111). Gezeigt ist die C 1s-Linie.[278]

Die Intensität des O 1s-Signals nimmt hingegen mit steigender Temperatur auf fast Null ab und belegt dadurch eindrucksvoll nicht nur die annähernd vollständige Desalkylierung oberhalb von 600 K, sondern auch den Bruch der Sauerstoff-Kohlenstoff-Bindung an unerwarteter Stelle: Der Bindungsbruch erfolgt zwischen dem aromatischen Kohlenstoffatom und dem Sauerstoff.

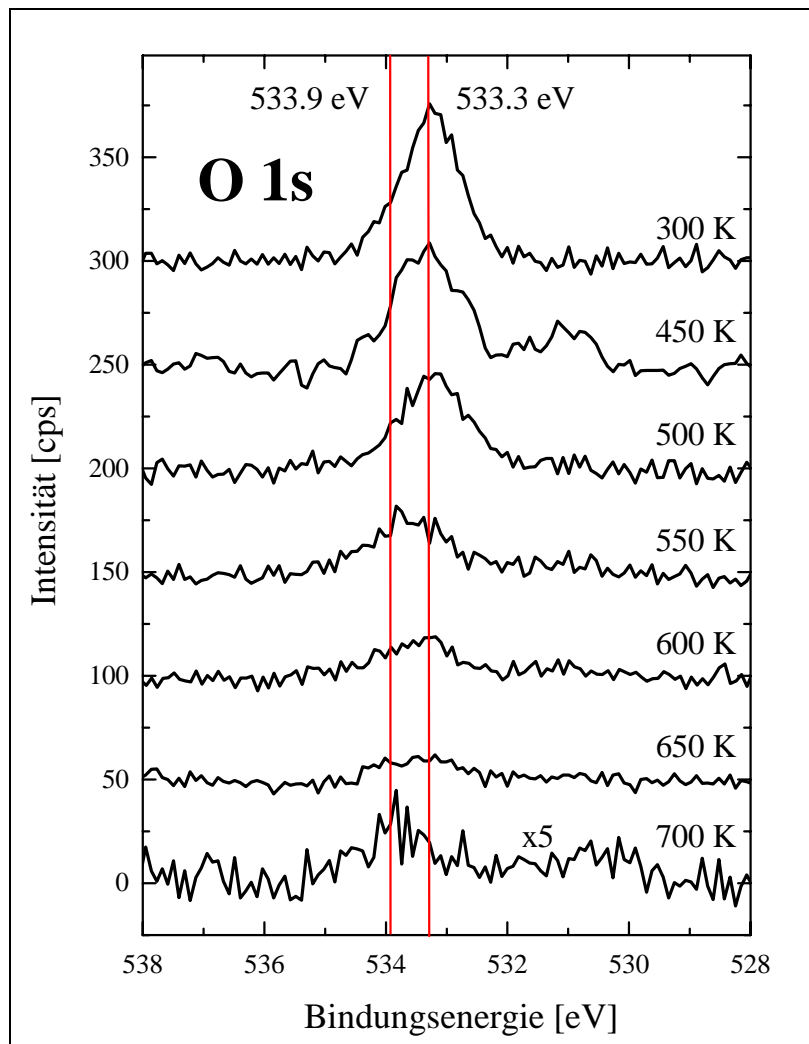


Abbildung 71: Temperaturabhängige XPS-Spektren von **142**-Monolagen auf Cu(111). Gezeigt ist die O 1s-Linie.[278]

Dieser Befund hat einschneidende Folgen für das weitere Schicksal der Adsorbatmoleküle. Auch wenn die Struktur der vorliegenden Spezies noch nicht einwandfrei geklärt werden konnte, so scheint sicher, daß es sich hierbei um ein sehr reaktives Kohlenstoffintermediat handelt, dessen Tendenz zur Di- bzw. Oligomerisierung mittlerweile Gegenstand weitergehender Untersuchungen ist. Diese Tatsache erscheint insbesondere vor dem Hintergrund der Vernetzung einzelner Adsorbatmoleküle zu noch ausgedehnteren Graphitmonolagen von speziellem Interesse und soll an späterer Stelle ausführlicher behandelt werden.

Die Photoelektronenspektroskopie liefert jedoch neben den Ionisierungsenergien von Elektronen in einzelnen Orbitalen auch eine quantitative Aussage zu den im Adsorbat vorhandenen Elementen. Abbildung 72 zeigt, wie sich das stöchiometrische

Verhältnis zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff, $N(C)/N(O)$, in den **142**-Multilagen in Abhängigkeit der Temperatur ändert.

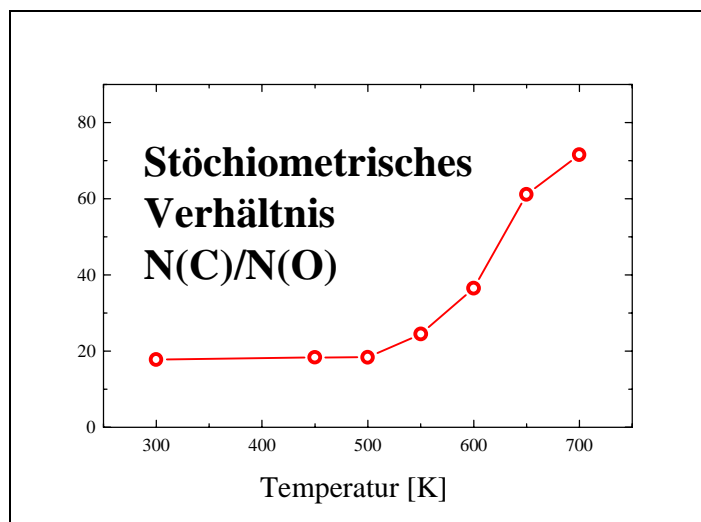


Abbildung 72: Aufgetragen ist die temperaturabhängige Änderung des stöchiometrischen Verhältnisses $N(C)/N(O)$ der **142**-Monolagen [278]

Bis zu einer Temperatur von 500 K ist keine Änderung zu erkennen, das stöchiometrische Verhältnis von Kohlenstoff zu Sauerstoff beträgt 19:1. Dieser Wert stimmt exakt mit dem aus der Summenformel ($C_{114}H_{174}O_6$) des alkoxy-substituierten Hexaphenylbenzols **142** berechneten Verhältnis überein (114:6). Damit werden die bereits erwähnten thermogravimetrischen Daten bestätigt, die ein unzersetztes Aufdampfen von **142** belegten. Ab 500 K nimmt das Verhältnis $N(C)/N(O)$ mit steigender Temperatur allerdings stark zu, was die Abspaltung der Dodecyloxyketten dokumentiert.

Ergänzend zu den spektroskopischen Methoden wie NEXAFS und XPS stand mit der Rastertunnelmikroskopie (STM) eine Technik zur Verfügung, mit der nicht nur die Struktur der adsorbierten Monolagen eingehend charakterisiert, sondern auch die thermisch induzierten Modifikationen visualisiert werden konnten. Bei submolekularer Auflösung bietet die Rastertunnelmikroskopie in der Tat die Möglichkeit, einzelne Molekülsegmente zu identifizieren. So konnten bereits bei einigen kleineren PAHs wie alkyl- bzw. alkyloxy-substituierten Triphenylenen und Perylenen, die sich in zweidimensionalen Mustern auf Graphit abscheiden ließen, unterschiedliche

Tunnelströme für den aromatischen und den aliphatischen Teil der Moleküle detektiert werden.[279, 280] Voraussetzung sind allerdings die Immobilisierung der zu mikroskopierenden Moleküle an einer Festkörperoberfläche, im vorliegenden Fall an Cu(111), und eine ausreichende räumliche Ausdehnung der zu untersuchenden Molekülsegmente.

Der prinzipielle Aufbau eines Rastertunnelmikroskops besteht aus einer ultrafeinen Metallspitze, die ohne Berührung, aber in einem sehr geringen Abstand in der Größenordnung von wenigen 0.1 pm mittels Steuerung über ein Piezoelement die betreffende Monolage „abrastert“. Da die Spitze die Oberfläche nicht berührt, kann kein Kontaktstrom fließen, aber aufgrund des Tunneleffekts haben Elektronen in der Spitze eine endliche Wahrscheinlichkeit, auf die Substratoberfläche zu gelangen. Da die Stärke dieses Tunnelstroms signifikant vom Abstand zwischen Spitze und Oberfläche abhängt, kann man durch Messung des Tunnelstroms für jeden Punkt der Probe eine Art „Höhenprofil“ gewinnen. Die so erreichte Auflösung senkrecht zur Oberfläche wird von keiner anderen mikroskopischen Methode erreicht.

Zur Probenpräparation wurden, wie am Anfang dieses Kapitels beschrieben, Submonolagen des Hexaphenylbenzols **142** im Ultrahochvakuum auf einer Cu(111)-Oberfläche aufgebracht. Unmittelbar nach dem Präparieren der Adsorbatschichten ließen sich wegen der hohen Mobilität der physisorbierten Moleküle in den STM-Daten noch keine Strukturen erkennen, nach dem Tempern bei mehr als 500 K konnten jedoch reproduzierbare Ergebnisse erhalten werden. Einige typische Beispiele für verschiedene Temperaturen sind in Abbildung 73 gezeigt.[245]

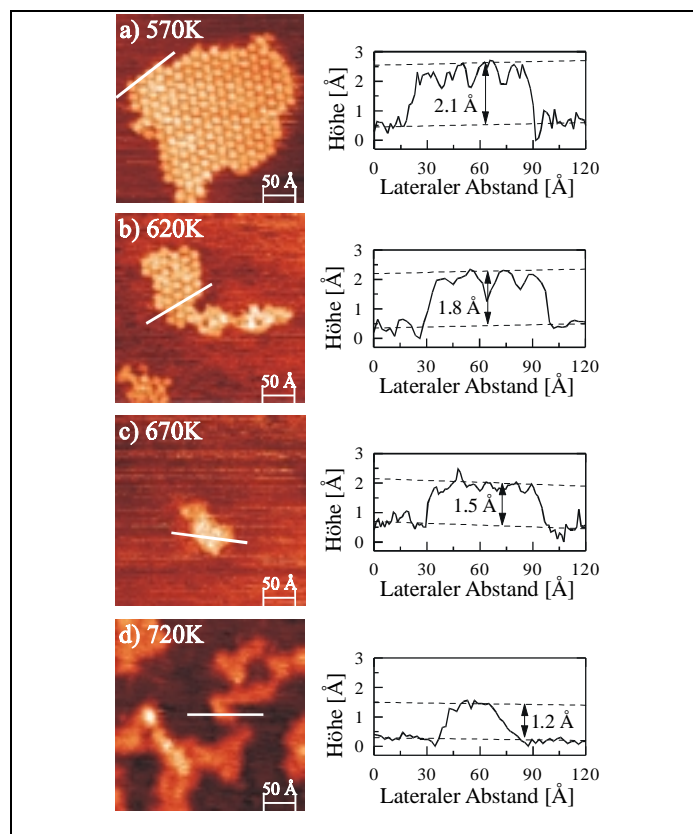


Abbildung 73: $300 \text{ \AA} \times 300 \text{ \AA}$ große STM-Bilder von **142**-Submonolagen auf Cu(111). Rechts im Bild sind die Höhenprofile entlang der in den STM-Bildern weiß eingezeichneten Linien angegeben.[245]

Auf dem STM-Bild der bei 570 K getemperten Probe ist deutlich eine geordnete Insel aus hexagonalen Strukturen zu erkennen, wobei der Durchmesser dieser sphärischen Objekte (helle Bereiche) $17 \pm 1 \text{ \AA}$ beträgt und damit innerhalb der Fehlergrenzen gut mit dem Durchmesser einer Hexaphenylbenzoleinheit übereinstimmt. In diesem Stadium der Planarisierung beläuft sich die Höhe dieser Inseln auf 2.1 \AA . Das Tempern bei höheren Temperaturen führt unter Kontrasterniedrigung zu einer signifikanten Abnahme der Inselhöhen von 1.8 \AA (620 K) über 1.5 \AA (670 K) auf 1.2 \AA .

Die kombinierten Ergebnisse der NEXAFS-, XPS- und STM-Untersuchungen legen den in Abbildung 74 gezeigten Reaktionsmechanismus nahe. Das Hexaphenylbenzol **142** konnte bei Temperaturen von 450–500 K intakt auf die Kuperoberfläche aufgedampft werden, wie die NEXAFS-, XPS- und Thermogravimetriedaten belegen. Das Erhitzen der Probe führt zur Abspaltung der Dodecyloxyketten zwischen 500–600 K unter Einbeziehung der Sauerstoffatome, was in der Zunahme des

stöchiometrischen Verhältnisses aus Kohlenstoff- und Sauerstoffatomen und in der fehlenden Rydbergresonanz der Alkylkette in den NEXAFS-Spektren resultiert. Es verbleibt eine aktive Kohlenstoffspezies, durch die eine stärkere Anbindung des Adsorbats an die Kupferoberfläche erfolgt. Dies ist schematisch durch die grau eingezeichneten Kohlenstoffatome in den peripheren Phenylringen in Abbildung 74 verdeutlicht. Somit kommt es zur Ausbildung geordneter Inseln von **142** auf der Oberfläche mit einer Höhe von 2.1 Å. Zu diesem Zeitpunkt hat die intramolekulare Cyclodehydrierung noch nicht eingesetzt, erst jetzt erfolgen mit steigender Temperatur die Planarisierung und die damit einhergehende Einebnung des Hexaphenylbenzols. Ein möglicher Reaktionsmechanismus ist die in Abbildung 74 vorgeschlagene, schrittweise Knüpfung der Aryl-Aryl-Bindungen. Die fortschreitende Planarisierung von **142** manifestiert sich in einem zunehmendem Dichroismus und in einer Verbreiterung der π^* -Resonanzen in den NEXAFS-Spektren sowie in einer Abnahme der Inselhöhe der Adsorbatmoleküle. Bei Temperaturen von 710-720 K findet die thermisch induzierte Cyclodehydrierung schließlich ihren Abschluß, so daß die Intensität der π^* -Resonanz annähernd Null ist und die Höhe der Adsorbatmoleküle nur noch 1.2 Å beträgt. Dieser Wert entspricht in etwa der Höhe eines adsorbierten Benzolmoleküls und kann daher gut als Näherung für adsorbiertes Hexa-*peri*-hexabenzocoronen gelten. Das Hexaphenylbenzol **142** ist jetzt vollkommen eingeebnet und liegt als HBC auf dem Kupfereinkristall adsorbiert vor.

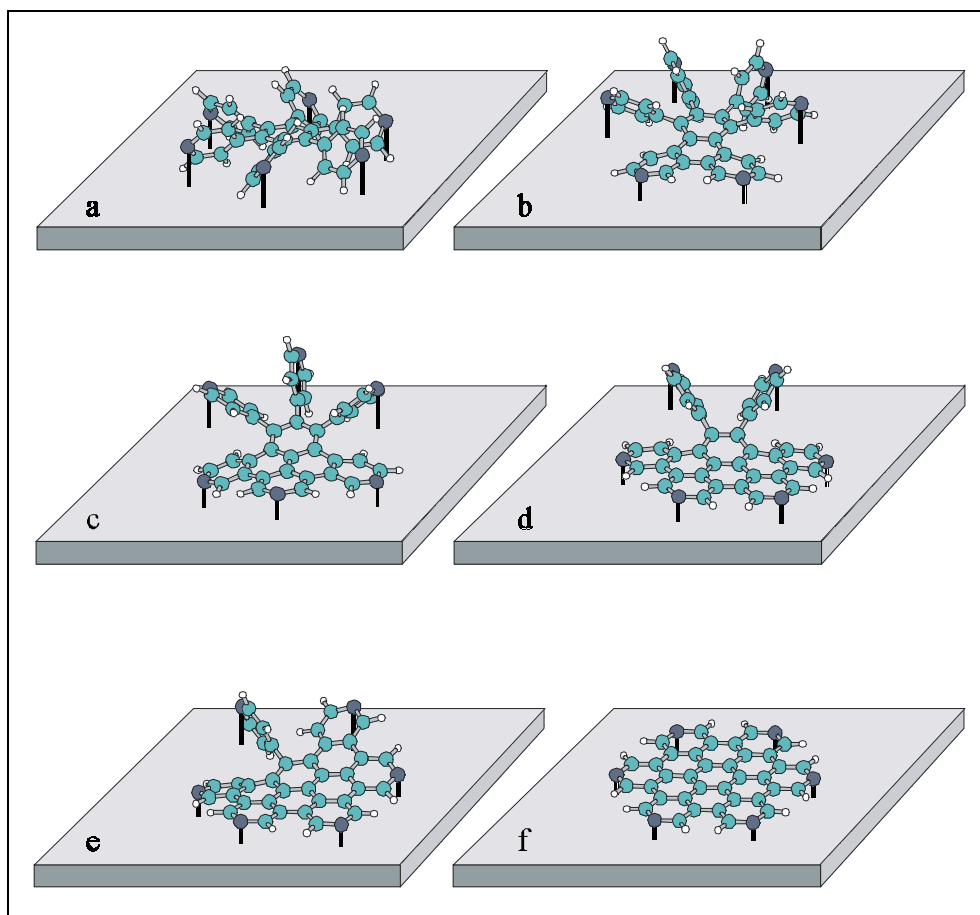


Abbildung 74: Schematische Darstellung der schrittweisen Planarisierung des Hexaphenylbenzols **142** durch thermisch induzierte Cyclodehydrierung.[245]

Die hier beschriebene thermisch induzierte Cyclodehydrierung stellt also bei der Planarisierung des alkoxy-substituierten Hexaphenylbenzols **142** einen komplementären Ansatz zur durch Lewisäuren katalysierten Methode dar, indem das System der Oxidation nicht durch Etherspaltung und Chinoidisierung ausweicht (vergleiche Abbildung 56), sondern wie erwartet durch intramolekulare Knüpfung von Aryl-Aryl-Bindungen zum Hexa-*peri*-hexabenzocoronen cyclisiert. Eine interessante Fragestellung wirft jedoch die Struktur der durch Abspaltung der Dodecyloxyketten gebildeten aktiven Kohlenstoffspezies auf, die gegenwärtig Gegenstand weiterer, intensiver Untersuchungen ist. Die Möglichkeit weiterer thermisch induzierter Reaktionen an genau diesen Kohlenstoffen könnte den Weg zu ausgedehnten, aber molekular definierten Graphitmodellen ebnet, indem nach oder auch schon während der intramolekularen Cyclodehydrierung eine intermolekulare Vernetzung einzelner HBC-Spezies eintritt. Die in den STM-Aufnahmen zu erkennende hohe laterale

Ordnung weist bereits auf eine zur Bildung solcher geordneter Strukturen ausreichend hohe Mobilität der Moleküle hin, so daß eine derartige Vernetzung prinzipiell möglich sein sollte.

Die Präparation solcher ausgedehnter Graphenschichten sollte theoretisch auch durch thermisch induzierte Cyclodehydrierung und anschließende Vernetzung von synthetisch einfacher zugänglichen Vorläufermolekülen wie beispielsweise Hexaphenylbenzol (**19**) möglich sein. Eine weitere Extrapolation der verwendeten Methoden bestünde in der thermischen Induktion nicht nur einer intra-, sondern auch einer intermolekularen Reaktion wie der Cyclotrimerisierung von Diphenylacetylen (**18**) zu Hexaphenylbenzol. Vor diesem Hintergrund wurden daher ebenso Hexaphenylbenzol und Diphenylacetylen mit den oben erwähnten Techniken untersucht, auch wenn hier die „Sollbruchstelle Sauerstoff“ fehlte.

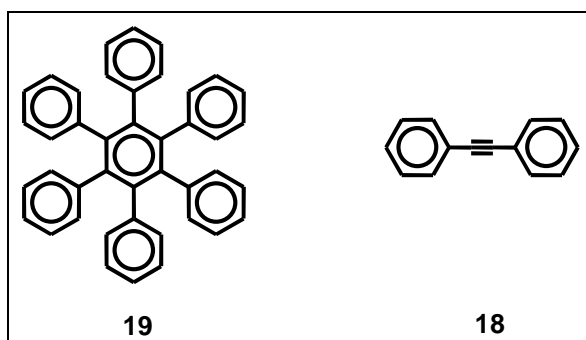


Abbildung 75: Weitere Vorläufer für die thermisch induzierte oxidative Cyclodehydrierung auf Einkristalloberflächen: Hexaphenylbenzol (**19**) und Diphenylacetylen (**18**).

Ausgedehnte NEXAFS- und XPS-Studien zeigten, daß monomolekulare Adsorbatschichten von Diphenylacetylen auf einer Cu(110)-Oberfläche bei einer Temperatur von $T = 300$ K in einer Cyclotrimerisierung zuerst zu Hexaphenylbenzol reagierten und bei $T = 600$ K schließlich cyclodehydrierten. Ein Vergleich mit den NEXAFS-Spektren von aufgedampften Hexa-*peri*-hexabenzocoronen-Submonolagen legte jedoch den Schluß nahe, daß nicht nur selektiv HBC, sondern auch weitere PAHs unterschiedlicher Größe gebildet wurden.[284]

Setzte man jedoch Hexaphenylbenzol (**19**) als Vorläufer für die thermisch induzierte Cyclodehydrierung ein, so entstanden bei Temperaturen von $T = 500$ K deutlich größere PAHs als HBC **20**. Im NEXAFS-Spektrum war die C-H-Resonanz klar

schwächer ausgeprägt als bei reinem Hexa-*peri*-hexabenzocoronen, und ein Vergleich mit den NEXAFS-Daten von hochorientiertem pyrolytischem Graphit ergab signifikante Ähnlichkeiten. Die Ergebnisse der NEXAFS-Studien waren in allen Fällen mit den XPS-Messungen konsistent. [284]

Nach den vorliegenden Resultaten können folglich für die thermisch induzierte Cyclodehydrierung zu ausgedehnten PAHs leicht zugängliche Vorläufer eingesetzt werden, und die hier entwickelte Vorläuferroute ermöglicht durch die sowohl intra- als auch intermolekular ablaufende Knüpfung von Aryl-Aryl-Bindungen einen vielversprechenden Zugang zu molekular definierten Graphitmodellen.

2.6 Charakterisierung der flüssigkristallinen Eigenschaften von heteroatomsubstituierten HBCs und des Pentaphens 74

Vor dem Hintergrund der einzigartigen Architektur hexagonal-kolumnarer, diskotischer Flüssigkristalle stellt der eindimensionale Transport von Ladung und Energie entlang der Stapelachse besonders für potentielle Anwendungen im Bereich der molekularen Elektronik eine der interessantesten Eigenschaften dieser Substanzklasse dar (siehe auch Kapitel 2.4). Neben stabilen und sich über einen breiten Temperaturbereich erstreckenden Mesophasen ist jedoch die sogenannte "side-on"-Anordnung (Abbildung 30) eine unabdingbare Voraussetzung für den Einsatz der Diskoten in Photoleitschichten, da sich nur bei einer derartigen Orientierung zwischen zwei Elektroden ein gaußartiger Ladungstransport parallel zur Kolumnenachse induzieren läßt. Nur die Ausbildung ausgedehnter homöotrop orientierter Domänen der Diskoten auf geeigneten Substratoberflächen ermöglicht die Untersuchung der Ladungsträgerbeweglichkeit, die sich mit äußerem Licht schalten läßt.[285] Klassische, flüssigkristalline Materialien wie Alkoxy- und thiofunktionalisierte Phthalocyanine und Triphenylene ordnen sich im Gegensatz zu alkylsubstituierten HBC-Derivaten spontan "side-on" auf entsprechenden Substraten an, was der Wechselwirkung der Heteroatome mit dem Substrat zugeschrieben wird.[105, 120, 122, 124, 204-211] Damit einher gehen die Befunde über bisher untersuchte, funktionalisierte HBC-Derivate (siehe auch Abbildung 31): Zwar konnte von ausgedehnten homöotropen Orientierungen keine Rede sein, trotzdem sprachen die polarisationsmikroskopischen Aufnahmen zumindest in kleinen Bereichen für die

Ausbildung der gewünschten senkrechten Anordnung relativ zur Substratoberfläche (beispielsweise für das HBC-Derivat **77** in Abbildung 31).^[18] Vor dem Hintergrund des bekannten Verhaltens von alkoxy- und thiofunktionalisierten Phthalocyaninen bzw. Triphenylenen erschienen besonders die amino- und alkoxy-substituierten HBC-Derivate **220**, **225**, **226**, **229**, **230** und **208** als attraktive Kandidaten für eine "side-on"-Anordnung auf geeigneten Substraten.

Die Charakterisierung von flüssigkristallinen Phasen erfolgt üblicherweise mittels Differentialkalorimetrie (DSC: Differential Scanning Calorimetry), Polarisationsmikroskopie und Thermogravimetrie (TGA: Thermal Gravimetric Analysis). Da die beiden zuerst genannten Methoden ein Heizen der Probe auf einige Hundert Grad Celsius vorsehen, wird zuerst mittels thermogravimetrischer Analyse die Temperaturbeständigkeit der betreffenden Verbindung getestet. Dazu erwärmt man mit konstanter Heizrate und zeichnet den Massenverlust in Abhängigkeit der Temperatur auf. Abbildung 76 zeigt die TGA-Messung des Amids **225** und belegt die Stabilität dieser Verbindung bis zu einer Temperatur von $T = 250\text{ °C}$. Der dann langsam einsetzende deutliche Massenverlust wird der Fragmentierung der Dodecylseitenketten zugeschrieben, wobei der Bindungsbruch zwischen den α - und β -Methylengruppen erfolgen dürfte und so in relativ stabilen benzyllischen Spezies resultiert. Diese Interpretation wird durch eine eingehende massenspektrometrische Charakterisierung der Pyrolyseüberreste von alkylsubstituierten HBC-Derivaten untermauert.^[286]

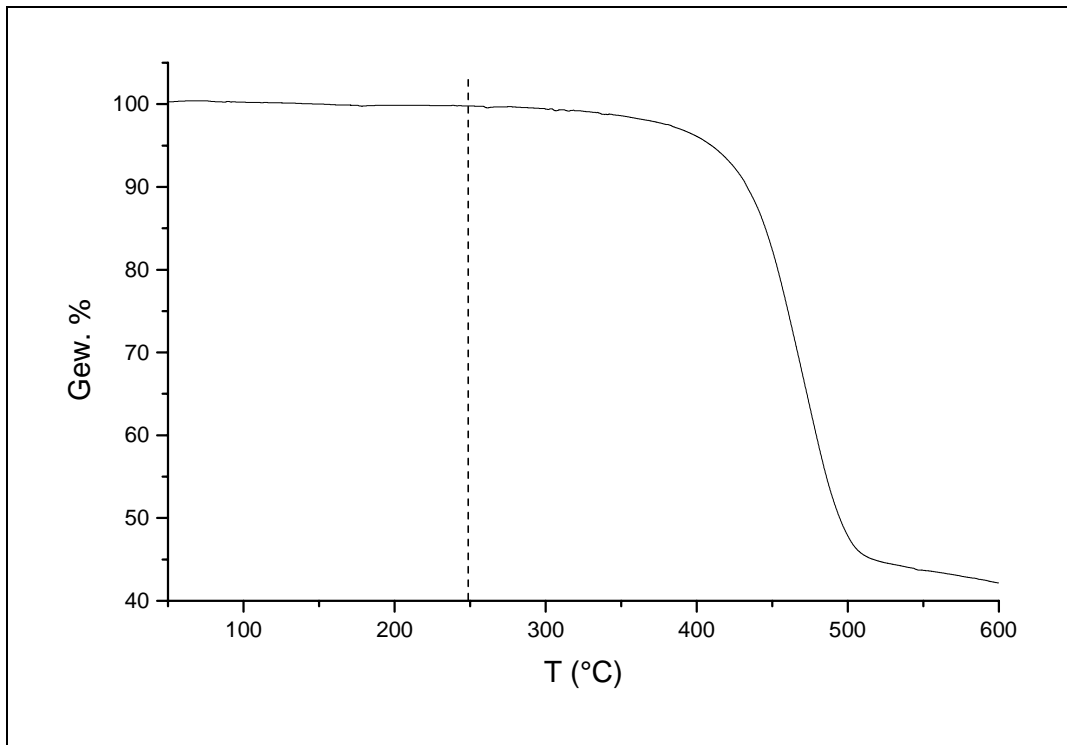


Abbildung 76: TGA-Messung des Amids **230** (Heizrate 10 °C/min)

Die Differentialkalorimetrie gibt Aufschluß über die energetischen Verhältnisse bei strukturellen Umwandlungsprozessen wie Kristall-Kristall-Umwandlungen oder Phasenübergängen. Dabei wird der Wärmefluß zwischen einer Referenzsubstanz und der Probe in Abhängigkeit der Temperatur bestimmt. Abbildung 77 zeigt eine für funktionalisierte HBC-Derivate typische Heizkurve am Beispiel des Monoamids **225** und verdeutlicht den Übergang von der kristallinen in die flüssigkristalline Phase (Phasenübergangstemperatur bei $T = 92\text{ °C}$):

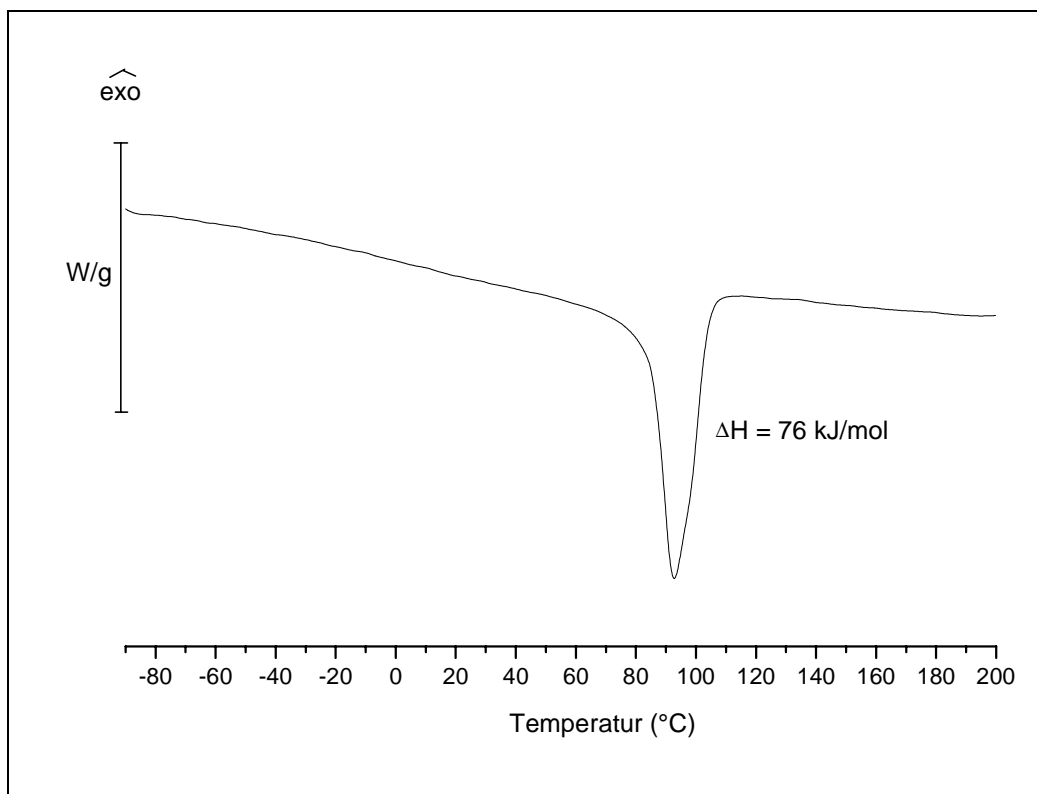


Abbildung 77: DSC-Kurve des Monoamids **225** (Heizrate 10 °C/min). Gezeigt ist die zweite Heizkurve, der Phasenübergang erfolgt bei $T = 92 \text{ °C}$.

Alle hier vorgestellten funktionalisierten Hexa-*peri*-hexabenzocoronene bilden hexagonal diskotische Mesophasen aus (Abbildung 15). Tabelle 2 gibt die untersuchten Substitutionsmuster mit zugehörigen Phasenübergangstemperaturen an:

Verbindung	Substitutionsmuster	Substituent	Smp. [°C]
74	-	-	77
220	mono	NH ₂	113
225	mono	NH-COR	92
226	di (<i>ortho</i>)	NH-COR	83
230	mono	NH-CO-R*	30
208	peralkoxyliert	OC ₁₂ H ₂₅	37

Tabelle 2: Schmelzpunkte von flüssigkristallinen, heteroatomfunktionalisierten HBC-Derivaten und des Pentaphens **74**; R = C₁₀H₂₁; R*: chirale Seitengruppe

Das Amino-HBC **220** weist von allen untersuchten Derivaten die höchste Phasenübergangstemperatur auf, was auf eine sehr stabile Mesophase mit hoher innerer Ordnung hindeutet. Im Vergleich zum Monoamid **225** resultiert die Einführung einer zweiten Amidgruppe in **226** nicht in einer signifikanten Änderung des Phasenübergangs, wohingegen die Substitution einer Decylgruppe durch den chiralen Rest der α -Methoxy- α -trifluormethylphenyllessigsäure eine deutlich niedrigere Übergangstemperatur nach sich zieht (**226** im Vergleich zu **230**). Die kürzere, wenn auch sterisch anspruchsvollere Seitenkette scheint die Mesophase zu destabilisieren, wahrscheinlich durch eine schwächere π - π -Wechselwirkung zwischen benachbarten Diskoten und eine erschwerte Interdigitation der verbleibenden Dodecylketten. Die erhöhte Mobilität in der Mesophase äußert sich in einer signifikanten Erniedrigung der Phasenübergangstemperatur.

Mit Hilfe der Differentialkalorimetrie können zwar die Übergangstemperaturen und Schmelzenthalpien bestimmt, Aussagen über die Art des Phasenübergangs, die Struktur der diskotischen Phase und über die Orientierung der Probe auf einer Substratoberfläche können allerdings nicht gemacht werden. Der Übergang von der kristallinen in die flüssigkristalline Phase ist jedoch häufig mit der Ausbildung von charakteristischen Texturen verbunden, die für eine bestimmte Art von Mesophase typisch sind und mittels eines Polarisationsmikroskops identifiziert werden können. Da vermutlich die hohe Viskosität in der flüssigkristallinen Phase zwar eine lokale Reorganisation der Moleküle, nicht aber die Ausbildung großflächiger Domänen erlaubt, sind erst ab Temperaturen von $T = 250^\circ\text{C}$ typische Texturen zu erkennen. Man betrachtet daher die Probe generell beim langsamen Abkühlen aus der isotropen Schmelze.^[190] Außerdem beobachtet man bei gekreuzten Polarisatoren meist eine starke Doppelbrechung, die das Auffinden des Phasenübergangs erleichtert. Diese Technik gibt insbesondere im Zusammenhang mit der eingangs erwähnten Problematik der Ausbildung von homöotrop orientierten Domänen auf geeigneten Substratoberflächen Aufschluß über die vorliegende Orientierung der Kolumnen. Bei gekreuzten Polarisatoren sollte bei vollständig homöotrop orientierten Stapeln keinerlei Doppelbrechung mehr unter dem Mikroskop zu beobachten sein und die Probe nur noch schwarz erscheinen. Während das peralkoxylierte HBC-Derivat **208** und die Amidverbindungen **225**, **226** und **230** die für die homogene Anordnung typische Doppelbrechung zeigten, waren für das freie Amin **220** auch Bereiche zu erkennen, die auf die gewünschte homöotrope Orientierung schließen

ließen (Abbildung 78). Um das Ausmaß an Zersetzung in der Probe möglichst gering zu halten, wurden beim Hochheizen hohe Heizraten von 30-40 °C gewählt und dann mit Raten von 10-20 °C wieder abgekühlt.

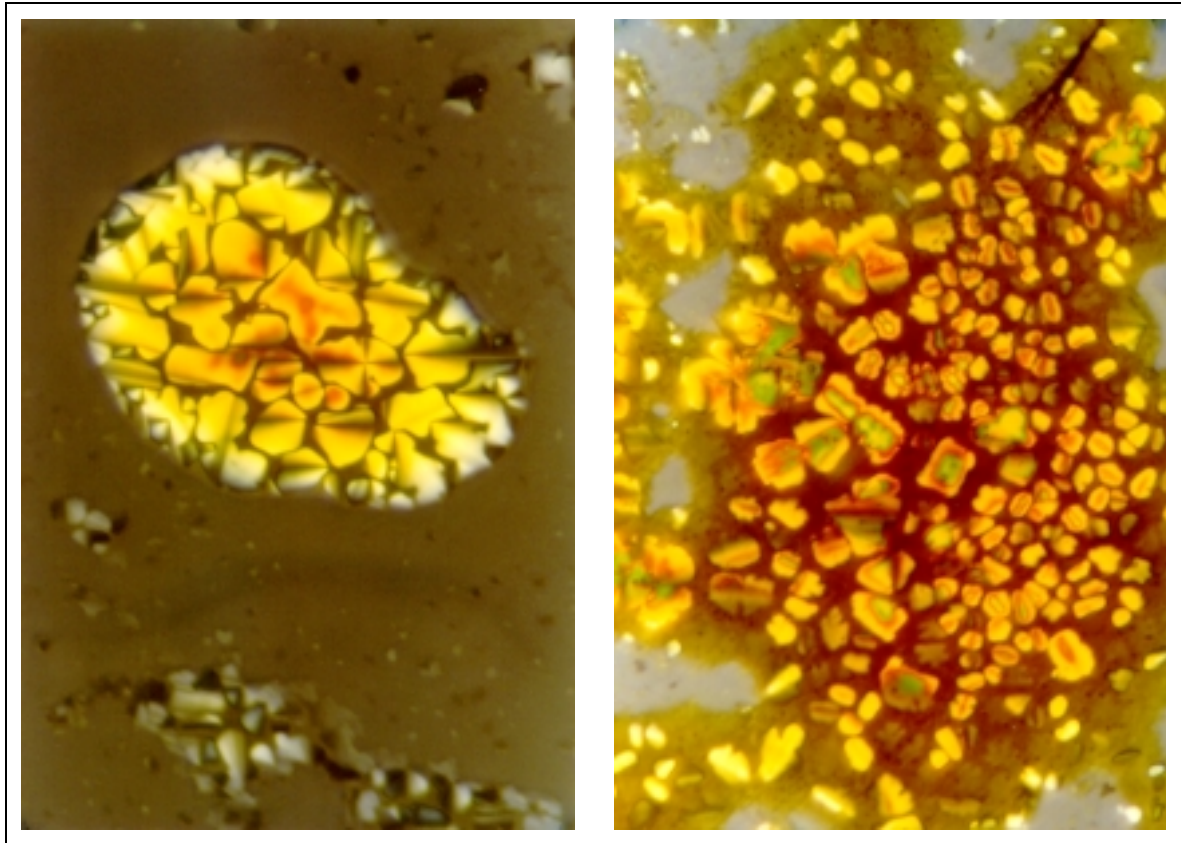


Abbildung 78: Polarisationsmikroskopieaufnahmen des Amino-HBCs **220** (200 °C, links) und des Diamido-HBCs **226** (300 °C, rechts)

Die Einführung von Stickstoffatomen mit freien Elektronenpaaren ermöglicht also tatsächlich in begrenzten Bereichen die Induktion der homöotropen Orientierung auf geeigneten Substratoberflächen, auch wenn die ausgebildeten Domänen wie schon im Falle des Piperidino-HBCs **77** nur eine geringe Ausdehnung aufweisen.

Abschließend soll noch kurz auf das Pentaphen **74** eingegangen werden, das bereits in Kapitel 2.3.1 vorgestellt wurde. Die TGA-Analyse ergibt die typische Stabilität alkylsubstituierter PAHs bis zu einer Temperatur von $T = 250$ °C.[18] Das DSC-Spektrum ergibt eine im Vergleich zum hexadecylsubstituierten HBC **20d** deutlich erniedrigte Phasenübergangstemperatur ($T = 77$ °C bzw. $T = 107$ °C) und deutet damit eine geringere Ordnung in der flüssigkristallinen Phase an. Die Aufgabe der D_{6h} -Symmetrie scheint also mehr Mobilität in der kolumnaren Mesophase

zuzulassen, unter anderem wohl aufgrund der gehinderten Interdigitation der verbleibenden Dodecylketten. Dieser Befund steht in Einklang mit den in Kapitel 4.1.2.2 diskutierten Festkörper-NMR-Untersuchungen, die für **74** im Vergleich zu **20d** einen geringeren Ordnungsparameter ergaben, und mit den erzielten Ergebnissen an hexaalkylsubstituierten HBC-Derivaten, bei denen infolge reduzierter Symmetrie die Übergangstemperaturen deutlich sanken.[18] Die untersuchten HBC-Derivate unterschieden sich nur im Substitutionsmuster der Alkylseitenketten, während im vorliegenden Fall auch die Symmetrie des aromatischen Grundkörpers gebrochen wurde und somit eine signifikante Erniedrigung des Phasenübergangs nach sich zieht. Die Polarisationsmikroskopieaufnahme von **74** in der Mesophase zeigt fächerartige Texturen (Abbildung 79).

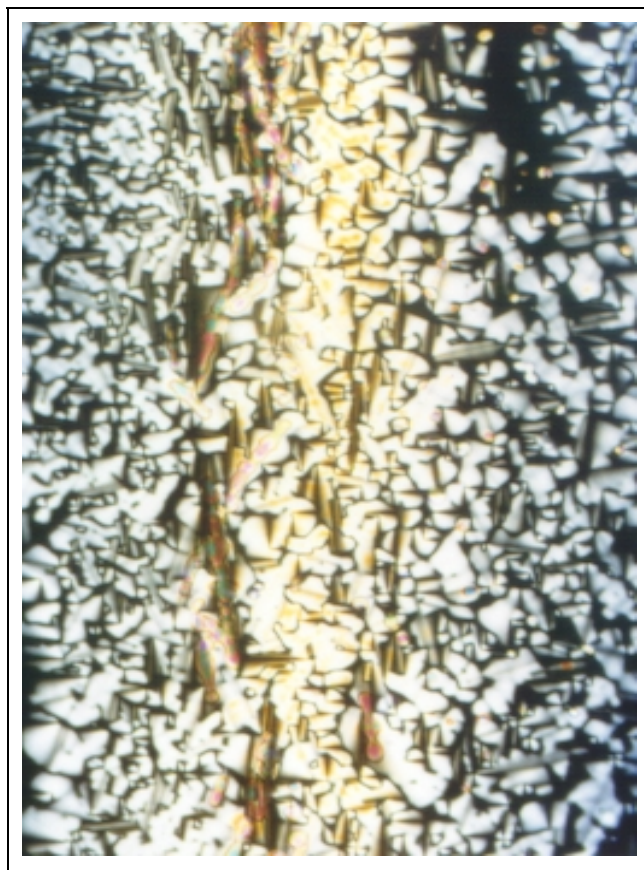


Abbildung 79: Polarisationsmikroskopieaufnahme des Pentaphens **74** (139 °C)

Die Verkleinerung des aromatischen Grundkörpers im Pentaphen **74** im Vergleich zu Hexa-*peri*-hexabenzocoronen führt also immer noch zur Ausbildung einer Mesophase. Eine weitere Reduzierung der Fläche des starren Kerns resultiert

allerdings im Verlust der flüssigkristallinen Eigenschaften, so daß das Tribenzoperylen **71** (Abbildung 25) keine LC-Phase mehr aufweist.

Nachdem nun in Kapitel 2 eine Reihe von Beispielen für ausgedehnte, planare PAHs vorgestellt worden ist, sollen auf dem Weg von zwei- zu dreidimensionalen Graphitausschnitten im folgenden Abschnitt die Möglichkeiten zur Induktion von Nichtplanarität in derartigen Verbindungen ausgelotet werden.

3 Induktion von Nichtplanarität in ausgedehnten PAHs

Zentrale Themen der vorliegenden Arbeit sind die Induktion von Nichtplanarität in polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen und die Analyse der Bedingungen, unter denen die Abweichung von der Planarität erreicht wird. In Kapitel 1.1.3.2 wurde bereits kurz auf die zwei grundlegenden Prinzipien eingegangen, die zu einer Abweichung von der planaren Anordnung in ausgedehnten PAHs führen: Die Anwesenheit von n-gliedrigen Kohlenstoffringen neben den üblichen C₆-Zyklen mit der Bedingung, daß die Zentrenanzahl n ungleich 6 ist, sowie das sogenannte „Konzept der räumlichen Überfüllung“. Typische Beispiele für die erste Kategorie sind die Fullerenausschnitte mit Corannulen **33** als klassischem Vertreter,^[29] die zweite Klasse wird wohl am eindrucksvollsten durch die Helicene repräsentiert.^[26, 27]

Die aufgrund der starken inneren Spannung dieser gewölbten Graphitsegmente bei deren Synthese auftretenden Schwierigkeiten lassen sich am besten anhand von zwei Beispielen illustrieren, die in unserem Arbeitskreis von M. MÜLLER bearbeitet wurden und als repräsentativ für die oben erwähnten Konzepte zur Induktion von Nichtplanarität gelten mögen^[13]: Die oxidative Cyclodehydrierung von Decacyclen **157** zum gespannten C₃₆-Fullerensegment **37**, die bereits von L. T. SCOTT unter den Bedingungen der Flashvakuumpyrolyse erfolgreich durchgeführt wurde (wenn auch nur in der bescheidenen Ausbeute von 0.2 %) sowie die Synthese des all-benzoiden PAHs **160**, ausgehend vom Oligophenylvorläufer **159** (Abbildung 80):^[13, 88]

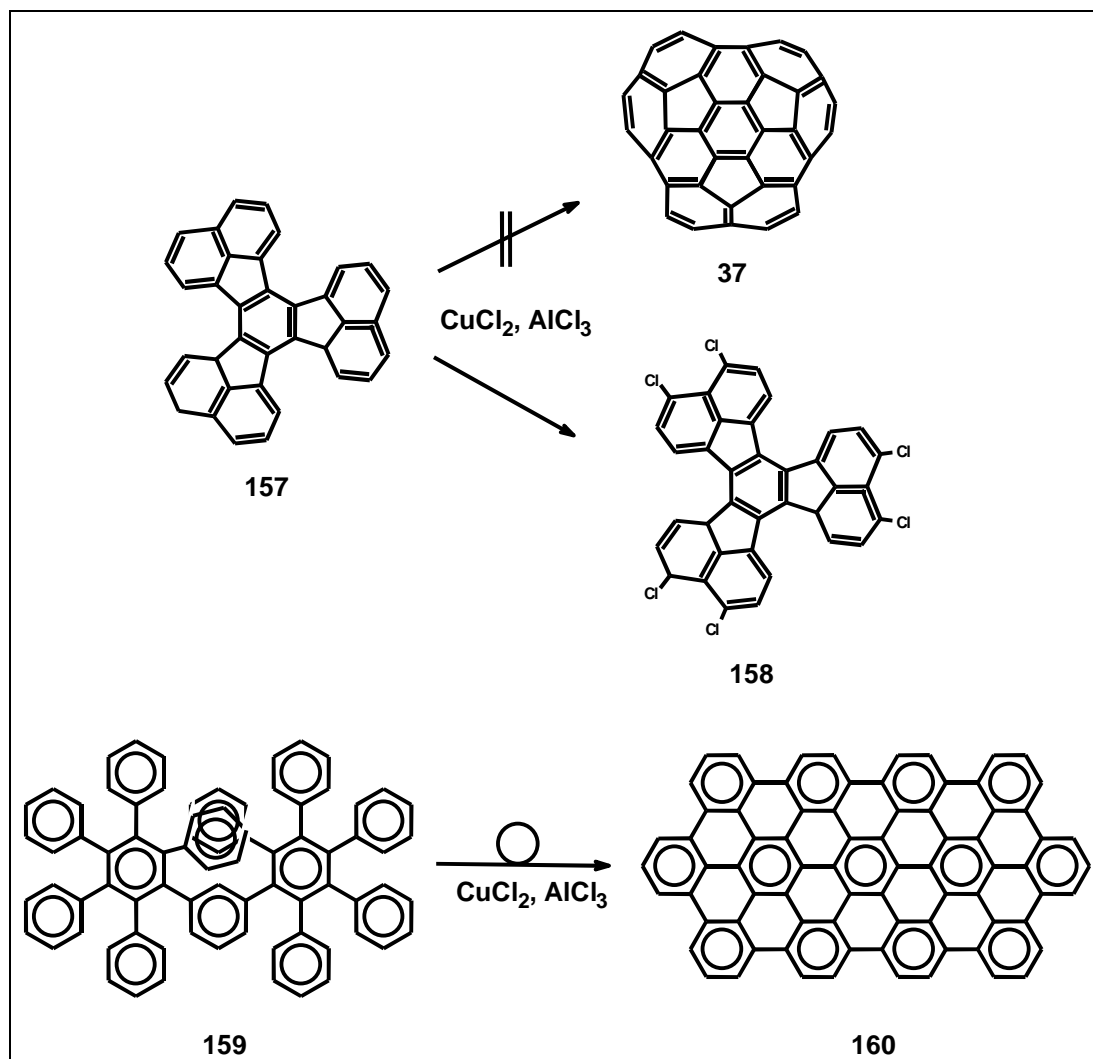


Abbildung 80: Oxidative Cyclodehydrierung von nicht-planarisierbaren Oligophenylvorläufern [13]

Bei der Cyclodehydrierung von Decacyclen **157** wurde trotz hoher Reaktionstemperaturen von bis zu $T = 145^\circ\text{C}$ lediglich Chlorierung des Startmaterials beobachtet, vermutlich in den reaktiven *peri*-Positionen der Fluoranthenstruktur. Bei der lewissauren Oxidation des nicht in eine Ebene zu projizierenden Oligophenyls **159** wich das System der sich aufbauenden Spannung durch eine 1,2-Phenylverschiebung am *meta*-verbrückten Phenylring des Edukts komplett aus und lieferte so den vollständig planaren PAH **160**. [13]

Beide Beispiele verdeutlichen, daß die oxidative Cyclodehydrierung mit starken Lewisäuren bei zu starker Krümmung der resultierenden PAHs an ihre Grenzen stößt und nicht mit den drastischen Bedingungen der Flashvakuumpyrolyse konkurrieren kann. Erst die Bildung von thermisch hoch angeregten Systemen

ermöglicht die Cyclodehydrierung entsprechender Vorläufer zu gewölbten Strukturen mit starker innerer Spannung, da die Aktivierungsbarrieren für derartige Bindungsknüpfungen sehr hoch sind. Allerdings entstehen auch bei der Flashvakuumpyrolyse bevorzugt planare Verbindungen, so daß erst aufwendige Trenn- und Reinigungsverfahren zur Isolierung der gewünschten Produkte führen, meist in geringen Ausbeuten.[287] Bei der durch Lewissäuren katalysierten Cyclodehydrierung weichen die Oligophenylvorläufer jedoch bei zu starken Überschüssen an Cyclodehydrierungsreagenz oder langen Reaktionszeiten häufig der geplanten Cyclisierung aus, indem Nebenreaktionen wie Chlorierung oder Alkylkettenwanderung dominieren.[67] Trotzdem sind in jüngster Zeit auch einige wenige Vertreter nicht-planarer PAHs mit naßchemischen Methoden synthetisiert worden, so daß in den nächsten Kapiteln die Darstellung gekrümmter PAHs mit der Eisen(III)chlorid-Variante beschrieben wird.[85, 288-290]

3.1 Induktion von Nichtplanarität durch Inkorporierung einer Cycloheptatrieneinheit in ein PAH-Segment

Das erste der beiden in Kapitel 3 vorgestellten Konzepte zur Induktion von Nichtplanarität in ausgedehnten PAHs sieht die Einführung von Kohlenstoffzyklen vor, deren Zentrenanzahl n ungleich 6 ist. Ist ein solcher Ring vollständig mit aromatischen C_6 -Ringen anelliert, erfolgt eine Abweichung von der planaren Anordnung wie beispielsweise im Fullerenausschnitt Corannulen **33**, in dem der Fünfring von fünf Sechsringen umgeben ist (Abbildung 82).[291-293] Verbindungen derartiger Topologie werden Circulene genannt und weisen unter obiger Bedingung ($n \neq 6$) gekrümmte Strukturen auf: [5]Circulen **33** (Corannulen) ist schalenförmig, [7]Circulen **162** hat die Form eines Sattels.[90]

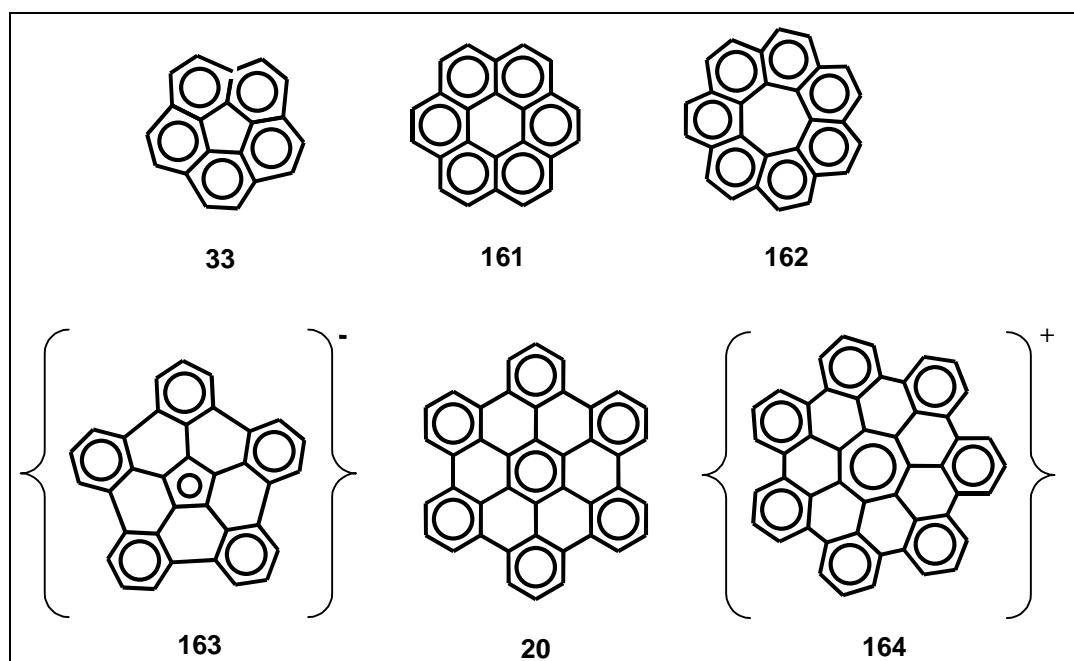


Abbildung 81: Die Familie der Circulene (**33**, **161**, **162**) und ihre homologen Vertreter (**163**, **20**, **164**)

Ein dem Corannulen **33** analoges System ist das Penta-*peri*-pentabenzocorannulenidanion (**163**), das zwar dieselbe Punktgruppe (C_{5v}) aufweist, gemäß den HÜCKELSCHEN Aromatizitätskriterien als 6-Elektronensystem jedoch als Monoanion vorliegen sollte (Abbildung 82). Aufgrund der Abweichung der Bindungswinkel im Pentagon vom 120° -Winkel planarer Graphitausschnitte von 12° resultiert im Falle von **163** eine dem Corannulen ähnliche Schüsselform.[13]

Die Synthese dieses gewölbten PAHs gestaltete sich jedoch schwierig. Da **163** als Monoanion vorliegt, wählte M. MÜLLER bei der Darstellung dieses gespannten PAHs statt des üblichen oxidativen Zugangs die reduktive Cyclodehydrierung des Pentaphenylcyclopentadiens **165** mit Kalium in 1,2-Dimethoxyethan (Abbildung 82). Das gewünschte Penta-*peri*-pentabenzocorannulenidanion (**163**) wurde allerdings nicht gebildet, und es konnten selbst bei Reaktionszeiten von 21 Tagen nur die partiell cyclodehydrierten Spezies **166** - **168** nachgewiesen werden.[13] Die starke innere Spannung in **163** verhinderte eine komplette Cyclodehydrierung des Vorläufers **165** und erlaubte nur die Bildung der planaren Strukturen **166** - **168**. Bis heute sind keine erfolgreichen Versuche zur Synthese des gekrümmten PAHs **163** berichtet worden.

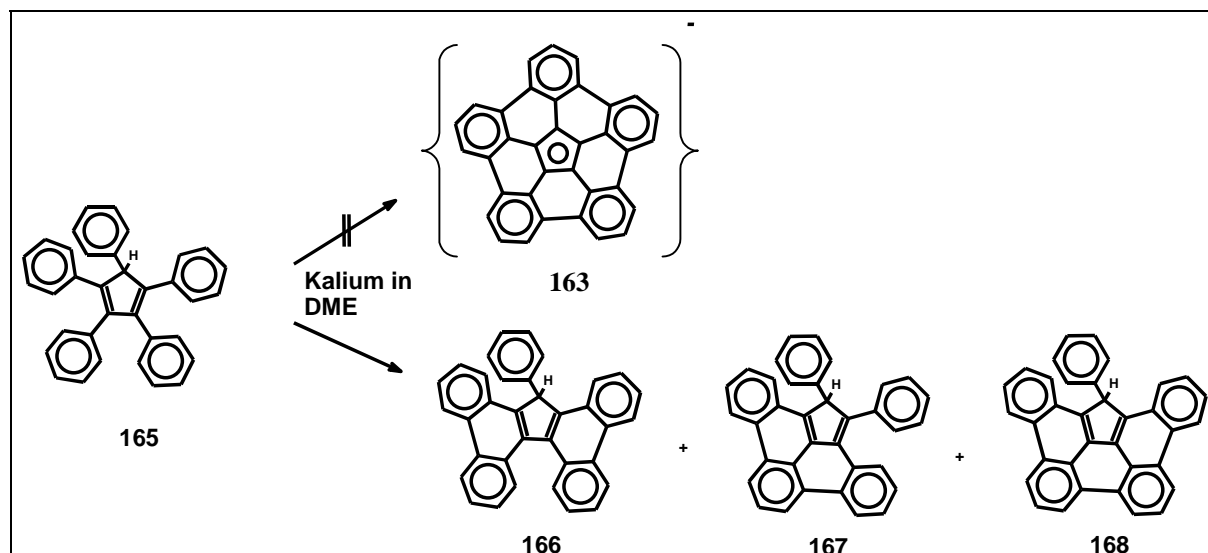


Abbildung 82: Reduktive Cyclodehydrierung des Pentaphenylcyclopentadiens **165** [13]

Ersetzt man den zentralen Fünfring im Corannulen **33** durch ein Heptagon, erhält man das nächsthöhere Homologe des Coronens, das in Abbildung 81 aufgeführte [7]Circulen **162**. Nach erfolgreicher, mehrstufiger Synthese von **162** konnte seine sattelförmige Struktur mittels Kristallstrukturanalyse bewiesen werden.[90]

Die homologe Verbindung, das Hepta-*peri*-heptabenzocycloheptatrienkation (**164**), besitzt dieselbe Symmetrie wie **162** und weist daher ebenfalls eine sattelähnliche Form auf, wie die Geometrieoptimierung in Abbildung 83 zeigt:¹

¹ Die Optimierung des Moleküls erfolgte semi-empirisch unter Verwendung der PM3 Methode des Programms Hyperchem 6.0 der Firma *Hypercube Inc.* Es konnte ein globales Minimum ermittelt werden, dessen dreidimensionale Struktur in Abbildung 83 dargestellt ist.

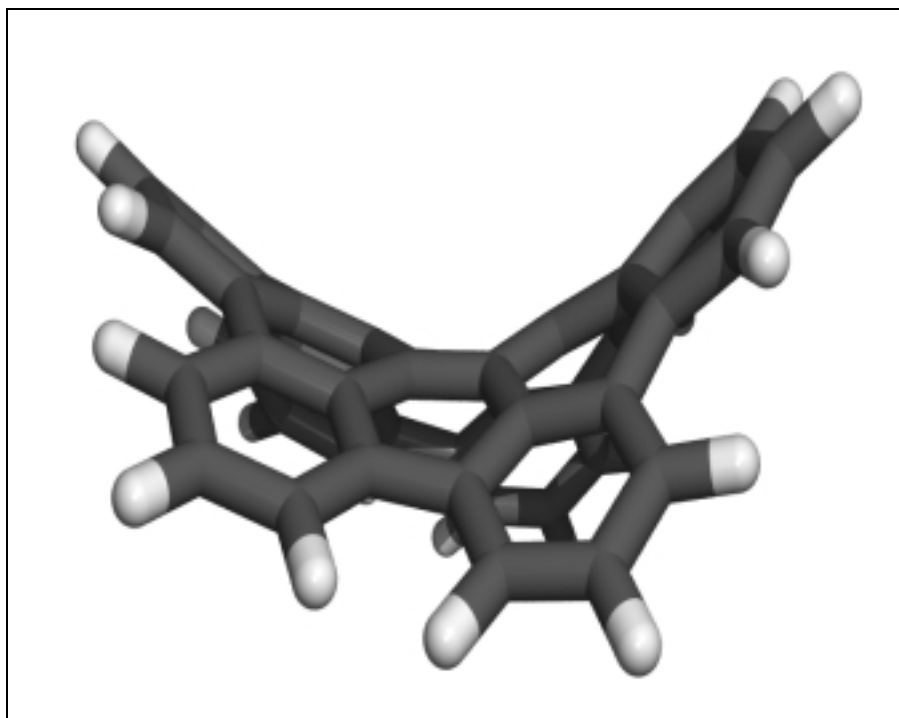


Abbildung 83: Die geometrieoptimierte Struktur des PAHs **164**

164 verfügt im Gegensatz zum Anion **163** über eine positive Ladung, und der Innenwinkel im Heptagon (128.6°) ist hier nicht kleiner, sondern größer als der 120° -Winkel planarer PAH-Strukturen. Die Abweichung von der idealen Geometrie sp^2 -hybridisierter Kohlenstoffatome beträgt folglich 8.6° , so daß die Bildung von **164** gegenüber dem Monoanion **163** begünstigt sein sollte. Im letzten Schritt der geplanten Synthese von **164** könnte dann wieder auf die bewährte Methode des Ringschlusses, die oxidative Cyclodehydrierung mit starken Lewisäuren, zurückgegriffen werden.

Abbildung 84 zeigt die Synthese der beiden denkbaren Vorläufermoleküle: 1,2,3,4,5,6,7-Heptaphenylcycloheptatrien (**170**) und das entsprechende Tropyliumbromid **171**. Die DIELS-ALDER-Reaktion von 1,2,3-Triphenylcyclopropen (**169**) und 2,3,4,5-Tetraphenylcyclopentadienon (**22**) lieferte das Cycloheptatrien **170**, das anschließend mit Brom zum Tropyliumsalz **171** umgesetzt wurde.[294-297]

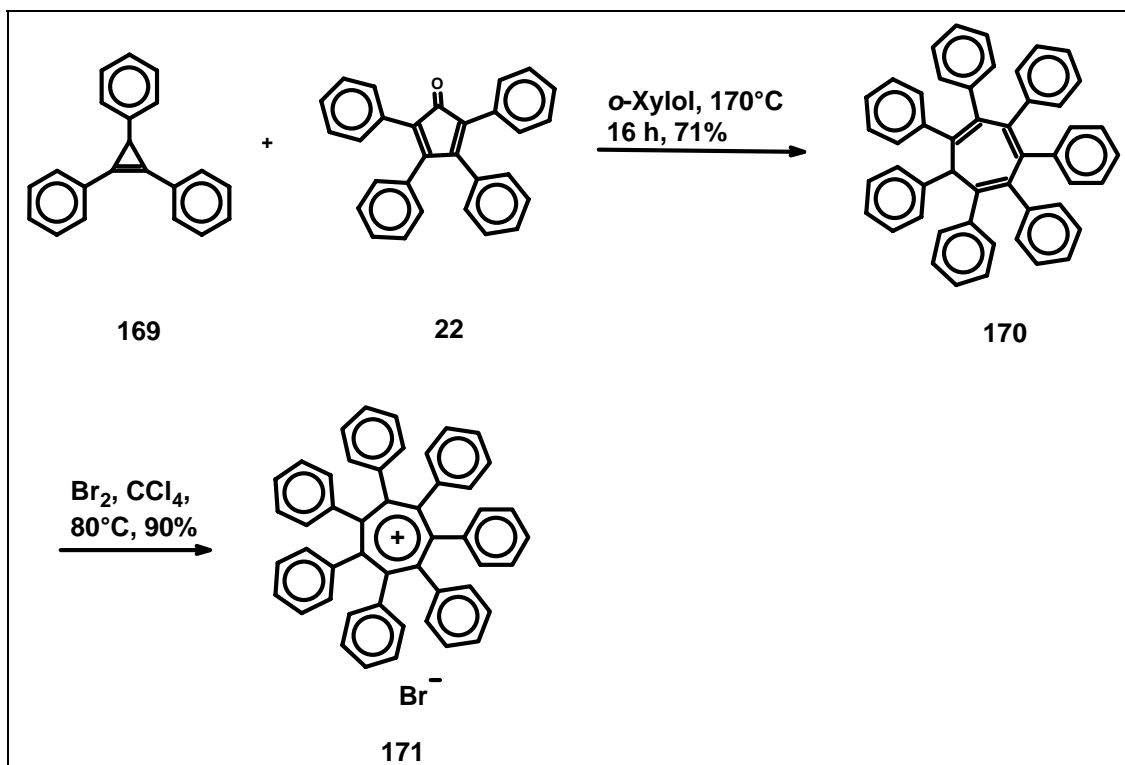


Abbildung 84: Synthese des Cycloheptatrienderivates **170** und des entsprechenden Tropyliumbromids **171**. [294-297]

Die Reaktivität des Cyclopropens **168** als Dienophil in der DIELS-ALDER-Reaktion ist aufgrund der dabei freiwerdenden Ringspannung mit derjenigen von Phenylacetylen vergleichbar, so daß in diesem Fall Reaktionstemperaturen von $T = 170\text{ °C}$ ausreichen. [296, 298] Diese Tatsache ermöglichte es, das bei DIELS-ALDER-Reaktionen von Tetrphenylcyclopentadienonen üblicherweise eingesetzte, hochsiedende Lösungsmittel Diphenylether (Siedepunkt 260 °C) durch *o*-Xylol zu ersetzen. Dessen deutlich geringerer Siedepunkt von $T = 145\text{ °C}$ erleichterte die Aufarbeitung der Reaktion, indem das Lösungsmittel bequem am Rotationsverdampfer entfernt werden konnte. Aus diesem Grunde werden mittlerweile DIELS-ALDER-Reaktionen von freien Alkinen wie Phenylacetylenderivaten mit Tetrphenylcyclopentadienonen stets in *o*-Xylol durchgeführt (siehe beispielsweise Abbildung 25).

Die ersten Versuche zur Synthese des sattelförmigen PAHs **164** beschränkten sich auf die oxidative Cyclodehydrierung des neutralen Vorläufers **170** (Experimente 1-5), bevor dann auch das Tropyliumbromid **171** als Edukt der Cyclodehydrierung eingesetzt wurde (Experimente 6-9). Im folgenden sollen kurz die experimentellen

Befunde dieser Reaktionen aufgeführt werden, an die sich eine Diskussion der erhaltenen Resultate anschließt.

Tabelle 3 zeigt die gewählten Cyclodehydrierungsreagenzien und Reaktionsbedingungen. Alle Reaktionen wurden gemäß der in Kapitel 2.2 am Beispiel von Eisen(III)chlorid beschriebenen Vorschrift durchgeführt und die erhaltenen Produkte massenspektrometrisch untersucht. In vielen Fällen wurden dabei unlösliche Feststoffe erhalten, so daß hier auf die MALDI-Technik zurückgegriffen werden mußte.

Exp.	Edukt	Reaktionsbedingungen	Resultat
1	170	6 eq FeCl ₃ , RT, 45 min	HBC 20
2	170	6 eq FeCl ₃ , RT, 2 h	HBC 20 , Edukt-Cl ₇
3	170	6 eq FeCl ₃ , 0 °C, 2 h	20
4	170	6 eq AlCl ₃ /Cu(OTf) ₂ (1:1), RT, 2 h	Edukt-Cl ₇
5	170	6 eq SbCl ₅ , RT, 15 min	Edukt-Cl ₇
6	171	3 eq FeCl ₃ , RT, 4 h	Edukt
7	171	3 eq FeCl ₃ , RT, 16 h	Edukt, HBC 20
8	171	6.8 eq FeCl ₃ , RT, 16 h	Edukt, HBC 20
9	171	20 eq FeCl ₃ , RT, 2 h	Edukt, Edukt-Cl ₇

Tabelle 3: Unterschiedliche Reaktionsbedingungen bei der oxidativen Cyclodehydrierung der Cycloheptatrienderivate **170** und **171**. Die angegebenen Äquivalente an Oxidationsmittel beziehen sich auf eine zu knüpfende Aryl-Aryl-Bindung. Edukt-Cl₇: heptachloriertes Edukt

Die in Tabelle 3 dokumentierten Ergebnisse belegen, daß in keinem der untersuchten Fälle die gewünschte Zielverbindung **164** gebildet wird (Abbildung 85). Das System weicht der sich aufbauenden inneren Spannung entweder durch elektrophile aromatische Chlorierung aus, wobei statt der Knüpfung neuer Aryl-Aryl-Bindungen lediglich die Einführung von sieben Chloratomen beobachtet wird (Experimente 4 und 5), oder es kommt unter Eliminierung einer Benzyleinheit zur Bildung des wesentlich stabileren Hexa-*peri*-hexabenzocoronens **20** (Experimente 1 und 3). Längere Reaktionszeiten (Experiment 2) oder die Verwendung stärkerer Lewisäuren wie Aluminium(III)chlorid/Kupfer(II)triflat

(Experiment 4) oder Antimon(V)chlorid (Experiment 5) bewirken die Heptachlorierung des Startmaterials. Niedrige Temperaturen scheinen die Chlorierung zu unterdrücken (Vergleich der Experimente 2 und 3). Vergleichbare Resultate wurden für die oxidative Cyclodehydrierung des Tropyliumsalzes **171** erhalten. Aufgrund der oben geschilderten Nebenreaktion der Chlorierung beim Einsatz stärkerer Lewissäuren wurde hier nur Eisen(III)chlorid verwendet. Zu geringe Mengen an Cyclodehydrierungsreagenz bzw. zu kurze Reaktionszeiten führten zu keiner Reaktion (Experiment 6), wohingegen massive Eisen(III)chloridüberschüsse in heptachloriertem Startmaterial resultierten (Experiment 9). Optimierte Bedingungen ergaben ein Gemisch aus nicht umgesetztem Edukt **171** und HBC **20** (Experimente 7 und 8).

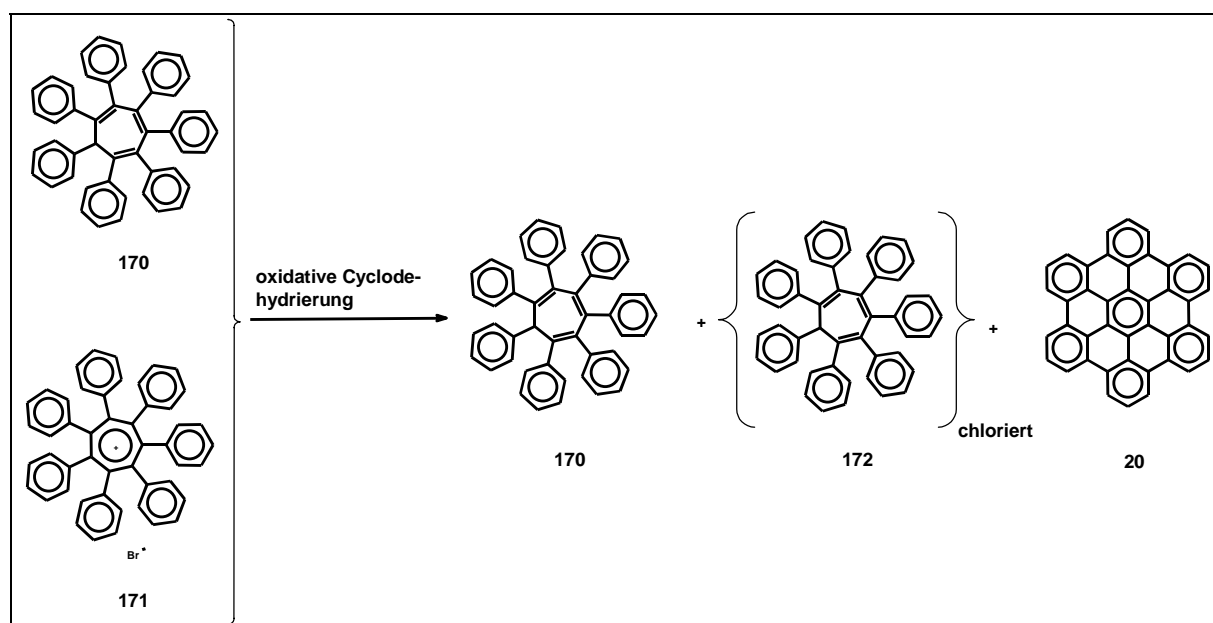


Abbildung 85: Oxidative Cyclodehydrierung der Cycloheptatrienderivate **170** und **171**

Die Methode der oxidativen Cyclodehydrierung mit starken Lewissäuren scheint also nicht zur Synthese des Hepta-*peri*-heptabenzocycloheptatrienkations (**164**) geeignet. Da **164** und [7]Circulen **162** dieselbe Symmetrie und sattelähnliche Struktur aufweisen, liegt ein Vergleich der Syntheserouten zu beiden Verbindungen nahe. Im Gegensatz zur oben beschriebenen versuchten Darstellung von **164** erfolgt der Aufbau der Ringspannung im [7]Circulen **162** nicht in einer einzigen Reaktion,

sondern schrittweise. Die entscheidende Reaktionssequenz beinhaltet zudem relativ drastische Stufen wie die Pyrolyse bei $T = 300\text{ °C}$ sowie die Photocyclisierung mit einer Hochdruck-Quecksilberlampe von chemisch stabilen Edukten und ermöglicht dadurch eine kontinuierliche Steigerung der inneren Spannung, ohne daß Zersetzung des Moleküls eintritt.^[90] Die Stabilität des 1,2,3,4,5,6,7-Heptaphenylcycloheptatriens (**170**) ist allerdings begrenzt. So berichtete bereits M. A. BATTISTE über die Bildung von Hexaphenylbenzol **19** beim langsamen Erwärmen von **170** auf $T = 220\text{ °C}$,^[297] wahrscheinlich über das Valenzisomere des Tropilidens **170**, das Norcaradien.^[296] Sind die Norcaradienderivate beispielsweise dichlorsubstituiert, führt kurzes Erwärmen oder Bestrahlung zur Eliminierung von Dichlorcarben.^[299, 300] Diese Reaktion stellt damit die Umkehrung der cheletropen Addition von Carbenen an Arylverbindungen dar. Über den Einfluß von Lewissäuren wie Eisen(III)chlorid auf derartige Umsetzungen ist allerdings nichts bekannt, so daß ohne Isolierung potentieller Intermediate über den Mechanismus dieser Fragmentierung nur spekuliert werden kann.

Die Cyclodehydrierung des aus dem Cycloheptatrien **170** leicht zugänglichen Tropyliumsalzes **171** mit Eisen(III)chlorid zeigte im Vergleich zur neutralen Spezies eine bemerkenswerte Resistenz dieses Vorläufers gegen die unerwünschte elektrophile Chlorierung (Vergleich der Experimente 2 und 8), was wahrscheinlich auf die positive Ladung im zentralen Ring zurückzuführen ist. Der elektrophile Charakter erstreckt sich zwar größtenteils auf den Tropyliumring, der laut Kristallstrukturanalyse und AM1-Rechnungen in einer schwach ausgeprägten Bootkonformation vorliegt und einen Kompromiß zwischen sterischer Abstoßung benachbarter Phenylringe und elektronischer π -Konjugation darstellt.^[301] BATTISTE betont die geringere Stabilität von **171** im Vergleich zum reinen Tropyliumkation und führt dies auf die starke sterische Hinderung der peripheren Phenylringe zurück, die den konjugativen Effekt dieser Substituenten dominiert.^[297] Trotzdem scheint die positive Ladung in gewissem Maße auch auf die äußeren Phenylringe verteilt und erschwert so einen elektrophilen Angriff.

Da der Tropilidenvorläufer **170** keine löslichkeitsvermittelnden Gruppen enthielt, waren eine Auftrennung und eingehende Charakterisierung der nach der Cyclodehydrierung erhaltenen Substanzgemische nicht möglich. Aus diesem Grunde wurde das *tert*-butylsubstituierte Analogon zu **170** durch DIELS-ALDER-Reaktion der

entsprechenden Tetraphenylcyclopentadienon- und Cyclopropenderivate **180** und **179** synthetisiert (Abbildung 86). Schlüsselschritt dieser Syntheseroute war die Darstellung des Dienophils **179**^[302], die zuerst die Chlorierung von 4-*Tert*butylbenzaldehyd (**173**) mit Phosphor(V)chlorid vorsah.^[303] Das resultierende Benzalchlorid **174** diente als Quelle des *in situ* gebildeten Phenylchlorocarbens, das dann in die Dreifachbindung des Diphenylacetylens **175** insertierte. Bei Verwendung von Kalium*tert*butoxid als Base wurde das so gebildete Triphenylcyclopropenylchlorid (**176**) sofort zum *Tert*butylether **177** umgesetzt, der nach Einleitung von Bromwasserstoff das stabilere Cyclopropenylsalz **178** ergab. Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid zum Cyclopropen **179** und anschließende DIELS-ALDER-Reaktion mit dem *tert*butylsubstituierten Cyclopentadienon **180** [71] lieferten das 1,2,3,4,5,6,7-Heptakis(4-*tert*-butylphenyl)cycloheptatrien (**181**).

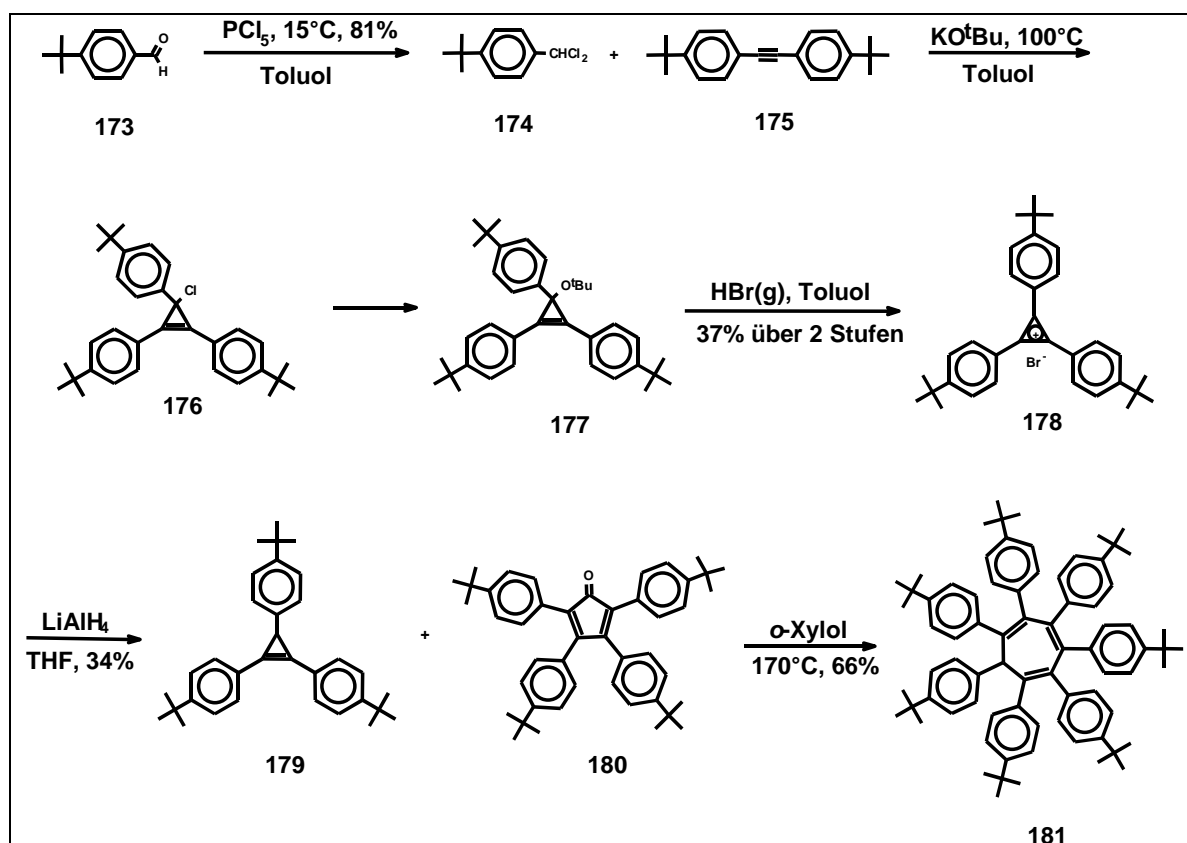


Abbildung 86: Synthese des Cycloheptatriens **181**

Die folgende oxidative Cyclodehydrierung des alkylsubstituierten Vorläufers **181** wurde bei tiefen Temperaturen mit Eisen(III)chlorid als Cyclodehydrierungsreagenz durchgeführt, da diese Bedingungen die Chlorierung am wirkungsvollsten zu

unterdrücken schienen (vergleiche Tabelle 3). Cyclodehydrierungsversuche bei Raumtemperatur führten zur Fragmentierung von *tert*butylsubstituenten und verhinderten dadurch eine Isolierung der einzelnen Komponenten. Abbildung 87 zeigt die optimierten Reaktionsbedingungen:

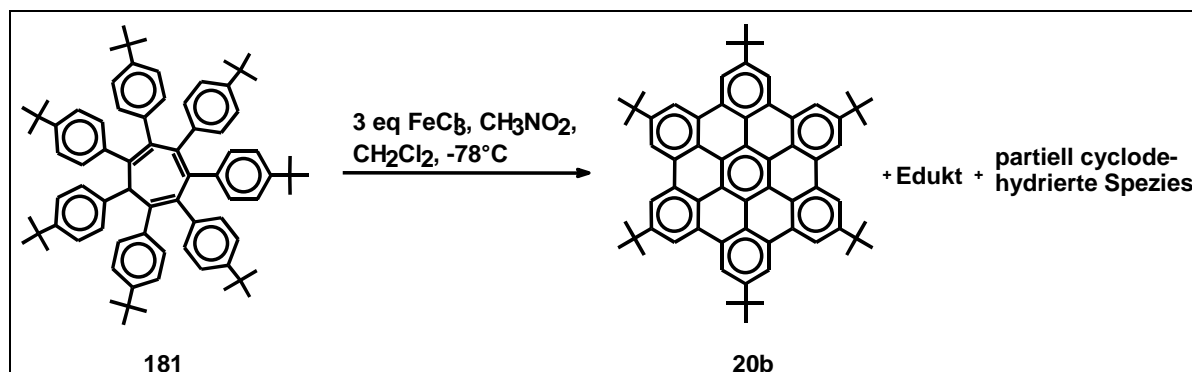


Abbildung 87: Oxidative Cyclodehydrierung des *tert*butylsubstituierten Cycloheptatriens **181**

Neben nicht umgesetztem Startmaterial und dem HBC-Derivat **20b** konnte massenspektrometrisch auch eine partiell cyclodehydrierte Spezies mit vier neu geknüpften Aryl-Aryl-Bindungen detektiert werden, wobei die genaue Position dieser neuen Bindungen jedoch nicht ermittelt werden konnte. Im Gegensatz zum *tert*butylsubstituierten Hexa-*peri*-hexabenzocoronene **20b**, dessen ¹H-NMR-Spektrum in Abbildung 88 aufgeführt ist, konnte das Teilcyclisat säulenchromatographisch nicht isoliert werden.

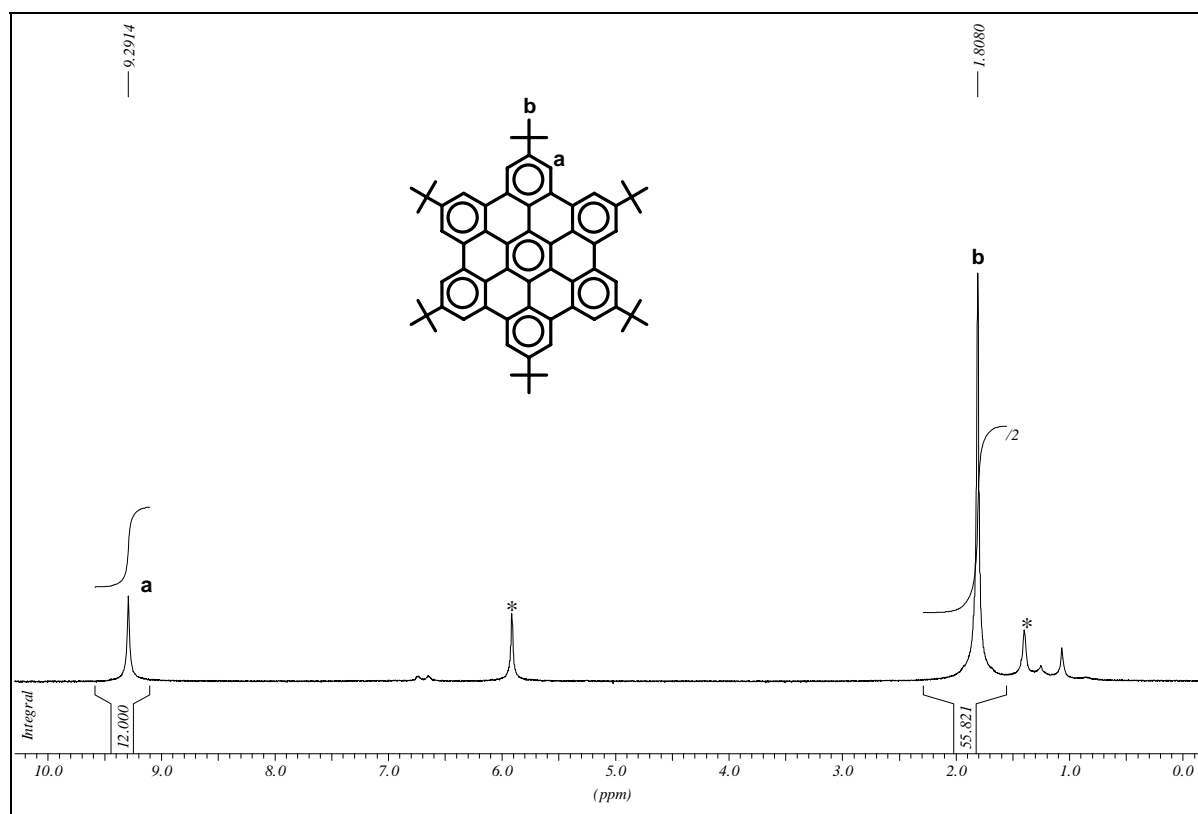


Abbildung 88: ^1H -NMR-Spektrum von **20b** in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$. Die mit einem Stern (*) gekennzeichneten Signale stammen vom Lösungsmittel.

Wie im Falle des Penta-*peri*-pentabenzocorannulenidanions (**163**) entzog sich auch das [7]Circulen-Analogon **164** der Darstellung durch oxidative Cyclodehydrierung. Die starke innere Spannung des Zielmoleküls **164** verhinderte eine komplette Cyclodehydrierung und führte aufgrund der Labilität des Tropilidenvorläufers **181** unter den lewissauren Reaktionsbedingungen neben der Bildung von partiell cyclodehydrierten Strukturen unter Eliminierung eines Benzylfragments zum wesentlich stabileren hexa*tert*butylsubstituierten HBC **20b**. Das hier vorgestellte Prinzip zur Induktion von Nichtplanarität in ausgedehnten PAHs durch Einführung von Kohlenstoffzyklen mit einer Zentrenanzahl ungleich 6 läßt sich also mit der Methode der oxidativen Cyclodehydrierung nur schwer verwirklichen, so daß im nächsten Kapitel über neue Ansätze zur Synthese von nicht-planaren PAHs berichtet wird, die auf dem „Konzept der räumlichen Überfüllung“ basieren.

3.2 Induktion von Nichtplanarität durch das „Konzept der räumlichen Überfüllung“

3.2.1 Synthese von Pentaphenderivaten

Ein häufig vorgefundenes Motiv zur Induktion von Nichtplanarität basiert auf der sterischen Überfrachtung des Raums mit voluminösen Substituenten, die eine planare Anordnung aufgrund sterischer Ausschlußkriterien unmöglich macht. Dieses Strukturprinzip wird auch als „Konzept der räumlichen Überfüllung“ [13] bezeichnet und führt in vielen Fällen sogar zu helikalen Anordnungen. Das wohl imposanteste Beispiel dieser Kategorie bilden die Helicene, die nicht nur dreidimensionale Moleküle darstellen, sondern bei denen die nicht-planare Struktur zusätzlich noch nach einem bestimmten, sich wiederholenden Ordnungsmuster eingenommen wird.[26, 27] In Kapitel 2.3.1 wurde die Synthese des Pentaphens **74** beschrieben, das sich in der Struktur des aromatischen Grundkörpers von Hexa-*peri*-hexabenzocoronen nur durch das Fehlen eines Phenylrings unterscheidet. Die spezielle Geometrie des „double bay“-Strukturmotivs ließ eine sterische Wechselwirkung zwischen den beiden Wasserstoffen H_a und H_c erwarten (vergleiche Abbildung 27) und eine daraus resultierende Abweichung von der Planarität. Durch Sublimation der unsubstituierten Verbindung **26** konnten jedoch Kristalle ausreichender Qualität für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden, die die planare Struktur von **26** bewies.[191] Bei Einführung von sterisch anspruchsvolleren Substituenten wie beispielsweise Alkylketten – also einer Substitution des Wasserstoffes H_c durch eine Alkylgruppe – wird diese energetisch ungünstige Wechselwirkung drastisch verstärkt und sollte somit einen der beiden Phenylringe in der „double bay“-Region aus der Ebene herauszwingen: Der erste Schritt zu einer helikalen Anordnung. Bei der vorliegenden Geometrie wären dann prinzipiell zwei Enantiomere zu erwarten, da der herausragende Phenylring entweder ober- oder unterhalb der Zeichenebene liegen könnte.

Die Methode der oxidativen Cyclodehydrierung stößt jedoch an ihre Grenzen, wenn der Überlapp der interagierenden Substituenten zu massiv wird (vergleiche Abbildung 80): Das System weicht dann der eigentlichen Planarisierung aus.[68] Aus diesem Grunde sah das Syntheschema zur Induktion von Nichtplanarität im PAH **74** zunächst die Substitution des Wasserstoffes H_c in der „double bay“-Region durch

eine möglichst wenig raumerfüllende Alkylkette, eine Methylgruppe vor (Abbildung 89). Alkylgruppen beeinflussen bekanntermaßen die oxidative Cyclodehydrierung nicht und sind gegenüber den Reaktionsbedingungen inert. Die eingeschlagene Route zu den Oligophenylvorläufern entspricht im wesentlichen der bereits in Abbildung 25 dargestellten, wobei hier die Einführung der Methylgruppe auf der Stufe des Dodecylbenzols (**183a**) erfolgte. Dabei setzte man den Iodaromaten **182** mit dem bei Raumtemperatur gasförmigen Propin in einer palladiumkatalysierten Kupplung nach HAGIHARA-SONOGASHIRA um, wobei mit einem mit Trockeneis/Aceton bestückten Kondenskühler gekühlt wurde.[237] Die für derartige Kupplungen etwas aufwendigere Reaktionsführung wurde durch die sehr gute Ausbeute kompensiert, die auf den deutlichen Überschuss der Acetylenkomponente und die hohe Reaktivität des Iodaromaten zurückzuführen ist (siehe auch allgemeine Arbeitsvorschrift im experimentellen Teil). Die nachfolgende DIELS-ALDER-Reaktion des internen Alkins **183a** mit Tetraphenylcyclopentadienon (**68**) zum Oligophenylvorläufer **184a** erforderte Temperaturen von $T = 260\text{ }^{\circ}\text{C}$, wohingegen terminale aromatische Alkine wie das Phenylacetylen **72** bereits bei Temperaturen von $T = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ reagierten. Die sterisch stärker abgeschirmte interne Dreifachbindung ist also als Dienophil deutlich weniger reaktiv. Ebenso reagieren beispielsweise *nur* die freien Acetylengruppen im 4,4'-Bis(ethinyl)diphenylacetylen bei $T = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$, die interne Dreifachbindung wird nicht angegriffen.[18] Ähnliche Beispiele sind auch aus der Chemie der Polyphenylendrimere bekannt.[231]

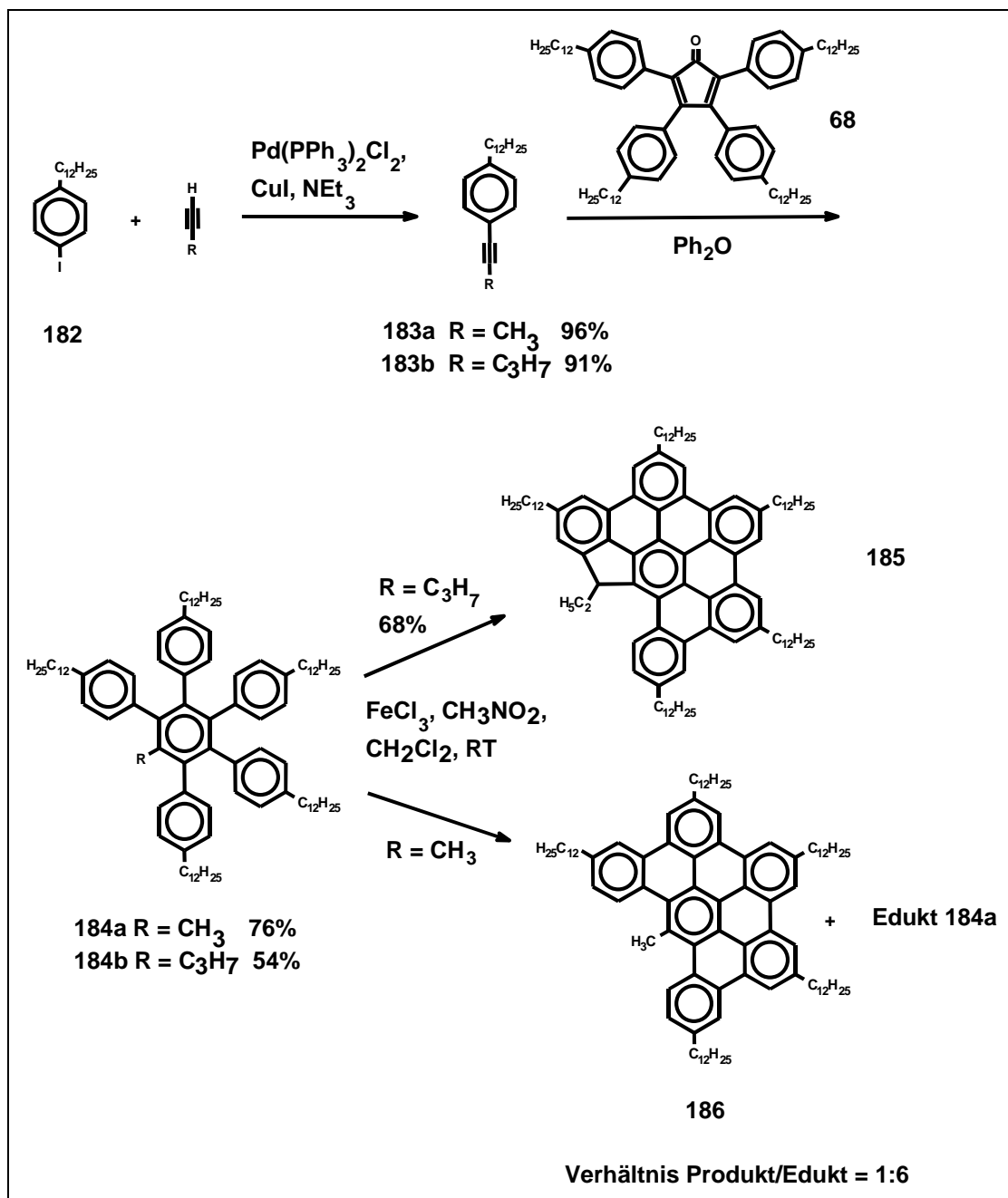


Abbildung 89: Synthese der alkylsubstituierten PAHs **185** und **186**

Die oxidative Cyclodehydrierung des Vorläufers **184a** wurde zuerst unter den für die HBC-Synthese optimierten, in Kapitel 2.2 beschriebenen Bedingungen durchgeführt: Dabei wurden 4 Äquivalente Eisen(III)chlorid pro zu bildender Aryl-Aryl-Bindung eingesetzt. Abbildung 90 zeigt das FD-Massenspektrum des isolierten Produkts:

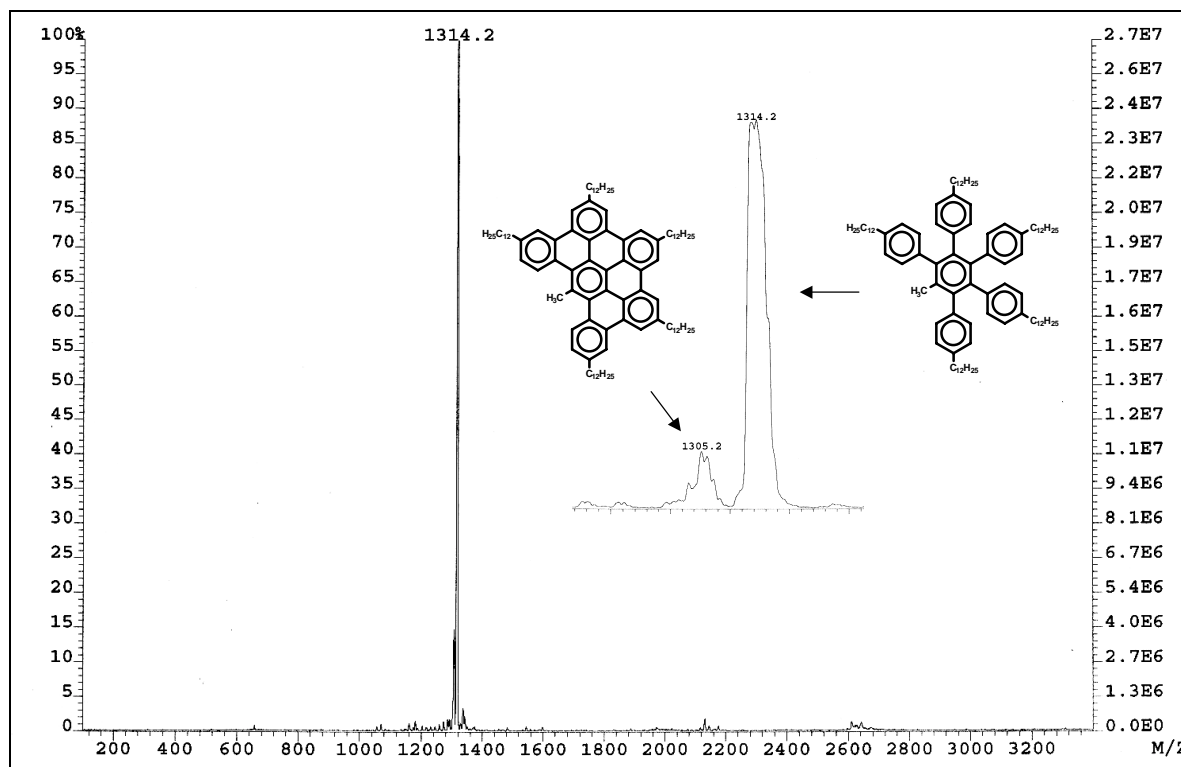


Abbildung 90: FD-Massenspektrum der Cyclodehydrierung des Vorläufers **184a** mit 2 Äquivalenten Eisen(III)chlorid. Im Innenbild sind die beiden Peaks vergrößert dargestellt.

Die oxidative Cyclodehydrierung zum PAH **186** verlief zwar durchaus erfolgreich, allerdings wurde das Edukt nicht komplett umgesetzt und dominierte das 2-Komponenten-Gemisch. Die unterschiedlichen Desorptionswahrscheinlichkeiten von Edukt und Produkt* erschweren im allgemeinen quantitative Aussagen allein anhand massenspektrometrischer Daten (Das Verhältnis von Edukt zu Produkt beträgt laut Massenspektrometrie ca. 7:1), in diesem Fall ergab sich aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum jedoch ein vergleichbarer Wert. Die deutliche Tieffeldverschiebung der aromatischen Resonanzen im Produkt **186** im Vergleich zum Edukt ermöglichte eine einwandfreie Identifizierung des PAHs **186** (2 AB-Systeme für die beiden Protonen in der „double bay“, 2 Singulets einfacher und ein Singulett doppelter Intensität) und lieferte anhand der Integration ein Verhältnis von Edukt zu Produkt von ca. 6:1. Die gute

* Generell desorbiert in solchen Fällen (für HBC-Derivate oder noch ausgedehntere PAHs beispielsweise) der besser lösliche Oligophenylvorläufer leichter. Die Löslichkeitsunterschiede von **184a** und **186** sind allerdings gering, so daß die relativen Intensitäten in Abbildung 90 durchaus als ungefähres Maß für das Verhältnis von Edukt und Produkt gelten können.

Löslichkeit des gewünschten PAHs **186** verhinderte eine Abtrennung des nicht umgesetzten Vorläufers durch einfaches Umfällen in polaren Lösungsmitteln wie Methanol, und eine säulenchromatographische Isolierung gelang aufgrund des ähnlichen Laufverhaltens beider Komponenten trotz mehrfacher Versuche nicht. Eine Erhöhung der Eisen(III)chloridmenge auf 7 Äquivalente pro zu bildender Aryl-Aryl-Bindung erhöhte zwar den relativen Produktanteil, führte aber andererseits bereits zur Chlorierung des PAHs **186** (Abbildung 91).

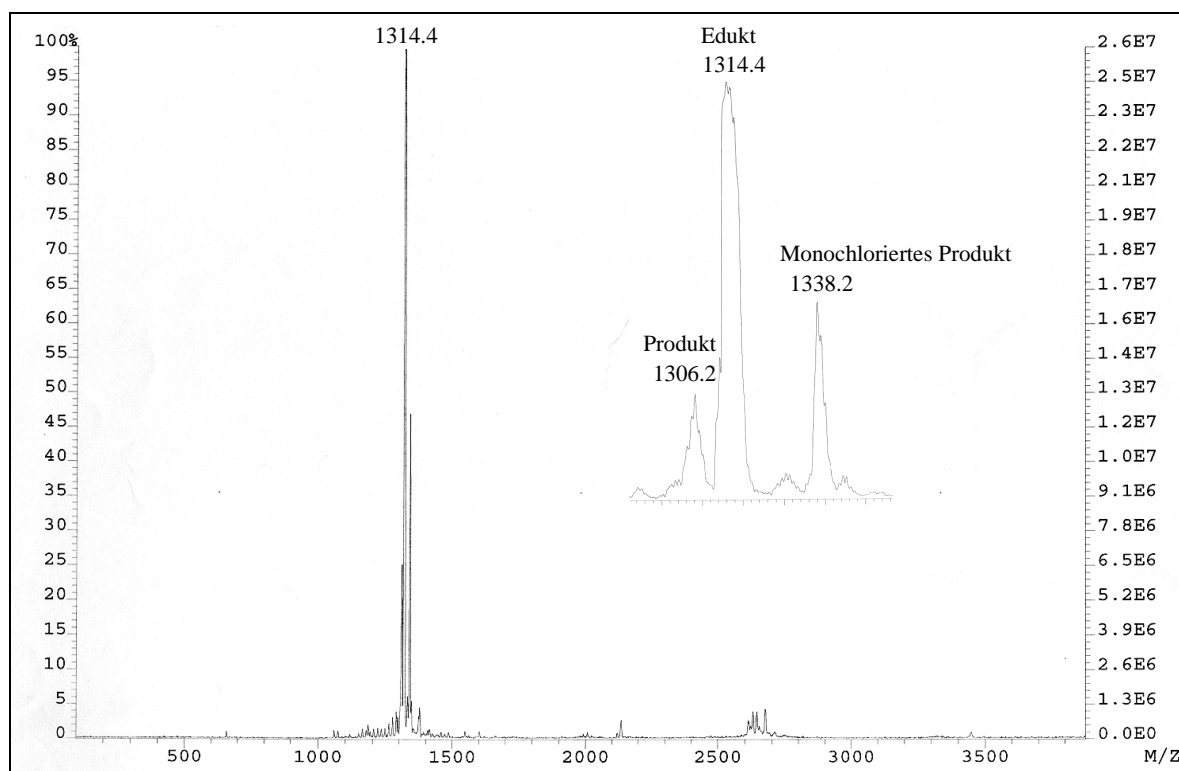


Abbildung 91: FD-Massenspektrum der Cyclodehydrierung des Vorläufers **184a** mit 7 Äquivalenten Eisen(III)chlorid.

Bei der oxidativen Cyclodehydrierung setzte in diesem Fall also die unerwünschte Chlorierung bereits vor dem vollständigen Umsatz des Startmaterials ein und erlaubte daher keinen selektiven Zugang zur Zielverbindung **186**, da eine Abtrennung der Nebenprodukte mißlang. Bei stärkeren Eisen(III)chloridüberschüssen (12 Äquivalente pro zu bildender Aryl-Aryl-Bindung) wurde zwar eine komplette Umsetzung des Edukts erreicht, diese drastischeren Reaktionsbedingungen hatten jedoch eine massive Chlorierung zur Folge: Massenspektrometrisch konnte die Einführung von bis zu drei Chloratomen beobachtet werden.

Da eine säulenchromatographische Abtrennung der chlorierten Komponenten aufgrund des ähnlichen Laufverhaltens in diesem Fall nicht möglich war, wurde ihre reduktive Enthlogenierung mit *n*-Butyllithium erwogen. Dazu wurde ein Gemisch aus **186** (100%, siehe Tabelle 4) und seinen mono- (20%), di- (15%) und trichlorierten (10%) Addukten mit einem Überschuß an *n*-Butyllithium in Hexan versetzt. Die Entchlorierung wurde massenspektrometrisch verfolgt und die gefundenen relativen Anteile der einzelnen Komponenten in Prozent finden sich in nachstehender Tabelle wieder (der Anteil der Zielverbindung **186** wurde jeweils gleich 100% gesetzt):

Reaktions- dauer (h)	PAH 186 (%)	PAH 186 monochloriert (%)	PAH 186 dichloriert (%)	PAH 186 trichloriert (%)	PAH 186 monobutyliert (%)
0	100	20	15	10	-
2	100	15	13	-	10
16	100	-	10	-	20

Tabelle 4: Reduktive Enthlogenierung des chlorierten PAHs **186**

Da die strukturellen Unterschiede der detektierten Verbindungen minimal sind, kann der Vergleich der relativen Intensitäten im FD-Massenspektrum durchaus als ungefähres Maß der tatsächlichen Anteile dienen. Die zeitabhängige Kontrolle der Reaktion belegt zwar die reduktive Enthlogenierung der chlorierten Spezies, doch setzt nach zwei Stunden bereits eine Butylierung (10%) ein. Nach 16 Stunden hat sich der Anteil der butylierten Spezies in etwa verdoppelt, und der Anteil der Dichlorverbindung beträgt immer noch rund 10%. Die wohl durch nukleophile Substitution gebildeten butylierten Verbindungen sind säulenchromatographisch ebensowenig abzutrennen wie die eigentlichen Edukte dieser Reaktion, die chlorierten Spezies. Somit war auch diesem Ansatz im Hinblick auf eine Isolierung der Zielverbindung **186** kein Erfolg beschieden.

Trotzdem zeigten die vorliegenden Ergebnisse, daß der oxidative Ringschluß mit Eisen(III)chlorid prinzipiell eine geeignete Methode zur Synthese des PAHs **186** darstellt. Die durch Einführung der Methylgruppe in der „double bay“ entstehende sterische Hinderung (siehe Abbildung 89) schien also die nachfolgende oxidative Cyclodehydrierung nicht auszuschließen. Dieser experimentelle Befund gab Anlaß zu der Annahme, daß selbst bei Einführung eines noch voluminöseren Substituenten in der „double bay“-Region die intramolekulare Knüpfung der Aryl-Aryl-Bindungen

möglich wäre. Sollte der Ringschluß eines solchen Vorläufers erfolgreich verlaufen, wäre eine noch deutlichere Abweichung von der Planarität zu erwarten. Aus diesem Grunde wurde die Methylgruppe in Abbildung 89 durch die sterisch anspruchsvollere Propylgruppe ersetzt. Der Aufbau des Vorläufers erfolgte völlig analog dem synthetischen Zugang zum Oligophenylen **184a**. Seine oxidative Cyclodehydrierung wurde unter Verwendung von 4 Äquivalenten Eisen(III)chlorid pro zu bildender Aryl-Aryl-Bindung durchgeführt. Die massenspektrometrische Kontrolle belegte, daß bei einer Reaktionsdauer von zwei Stunden neben dem Produkt **185** immer noch ca. 20% nicht umgesetztes Startmaterial vorlagen. Da längere Reaktionszeiten oder massivere Eisen(III)chloridüberschüsse zwar die komplette Umsetzung des Edukts gewährleisten, aber immer auch die Gefahr der Chlorierung in sich bergen (vergleiche beispielsweise die Synthese des oben erwähnten Methylderivats), wurde die Reaktion nach zwei Stunden abgebrochen. Nach säulenchromatographischer Abtrennung des Edukts **184b** konnte in diesem Fall die Zielverbindung **185** isoliert werden, wie Abbildung 92 zeigt:

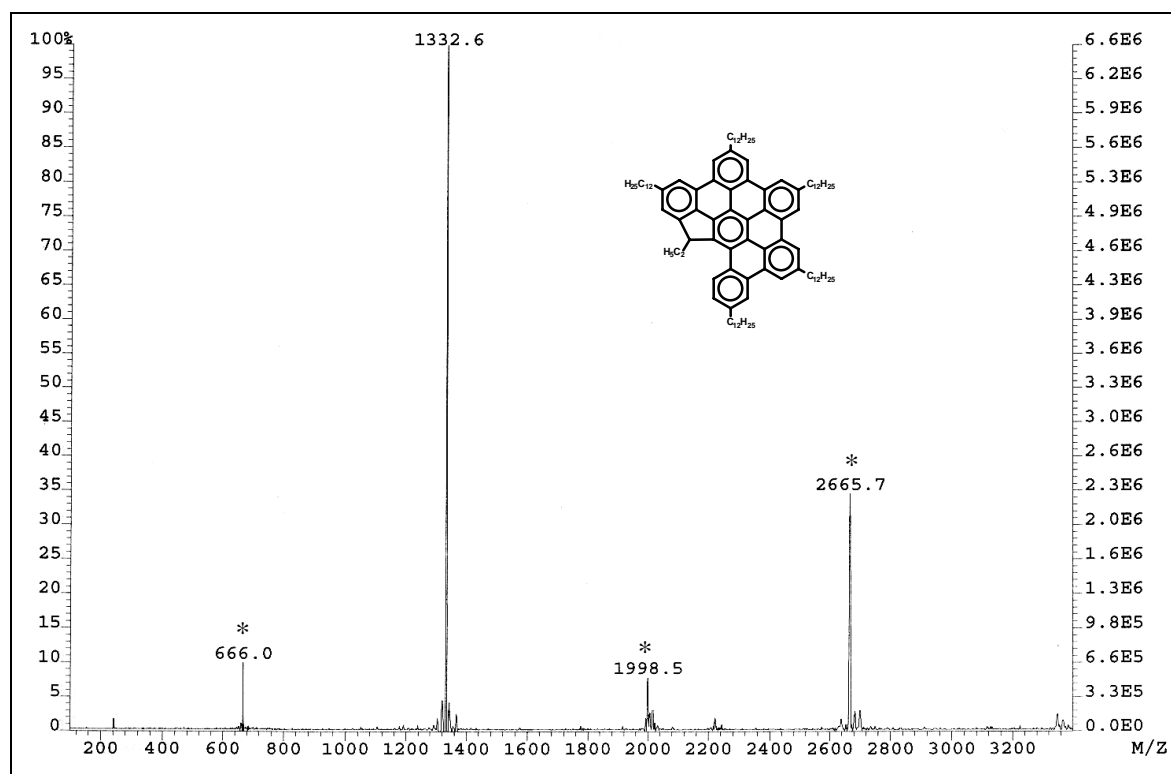


Abbildung 92: FD-Massenspektrum des PAHs **185**. Die mit einem Sternchen (*) gekennzeichneten Peaks stammen von Molekülclustern von **185**.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (H, H COSY-Messung) belegten die Resonanz des Protons am asymmetrischen Kohlenstoff in der Fluorenuntereinheit bei $\delta = 5.44$ ppm und die unterschiedlichen Signale für die benachbarten, diastereotopen $\alpha\text{-CH}_2$ -Protonen in der ursprünglichen Propylseitenkette klar diesen unerwarteten Ringschluß (zu Details bei der Zuordnung der einzelnen Signale siehe den experimentellen Teil). Da bei der Cyclodehydrierung des Propylvorläufers **184b** ein zweifacher Überschuß der stöchiometrisch erforderlichen Menge an Eisen(III)chlorid (4 Äquivalente, siehe oben) eingesetzt wurde, erfolgte neben der intramolekularen Knüpfung der Aryl-Aryl-Bindungen auch ein Bindungsschluß zwischen der Propylkette und dem benachbarten Phenylring. Eine derartige Einbeziehung einer Alkylseitenkette in die oxidative Cyclodehydrierung von Oligophenylenen wurde bisher noch nicht beobachtet. Einzig unter den sehr drastischen Bedingungen, wie sie in der Flashvakuumpyrolyse (FVP) angewendet werden, wurde bei der versuchten Synthese von Pinaken **189** ein derartiger Ringschluß unter Bildung eines Fünfrings berichtet (Abbildung 93).

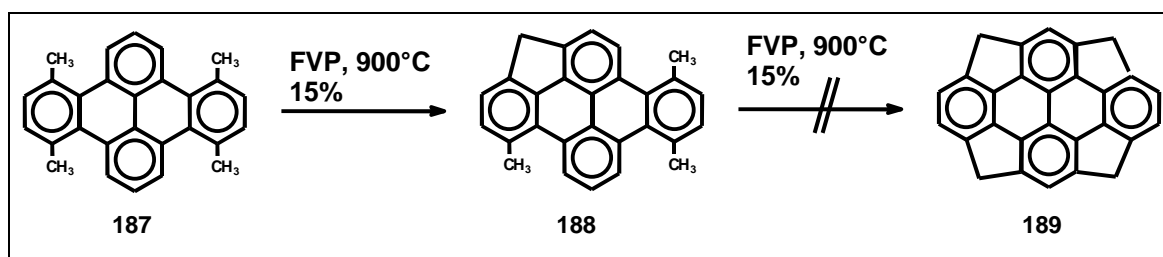


Abbildung 93: Intramolekularer Ringschluß unter Einbeziehung von Alkylketten bei der versuchten Synthese von Pinaken **189**.

Beide Reaktionstypen unterscheiden sich allerdings deutlich in den jeweiligen Ausbeuten. Während sich die Ausbeute bei der Flashvakuumpyrolyse auf 15% beläuft, konnte **185** mit der Eisen(III)chlorid-Methode in einer Ausbeute von 68% erhalten werden. Der Mechanismus dieses Ringschlusses ist bis jetzt nicht eindeutig geklärt, da keine Intermediate isoliert werden konnten. In diesem Zusammenhang scheint eine Beobachtung von P. KOVACIC bei der Polymerisation von alkylsubstituierten Aromaten mit Eisen(III)chlorid von besonderem Interesse (siehe auch Kapitel 2.1): Die unerwünschte Kernchlorierung konnte bei stark verzweigten Alkylsubstituenten fast vollständig zu Gunsten der Bildung von Diphenylmethanverbindungen unterdrückt werden (siehe Abbildung 20).^[135, 160]

Das durch Elektronenabstraktion entstehende Radikalkation **50** wird durch den +M-Effekt der Alkylketten stabilisiert und greift anschließend den aromatischen Kern eines zweiten Moleküls unter Bildung eines Diphenylmethans elektrophil an. Ethylbenzol zeigte hierbei im Vergleich zu Toluol eine erhöhte Reaktivität, da die Radikalkationspezies **50** in Abbildung 20 bei ersterem stärker stabilisiert wird. Dieser Befund erklärt die ausbleibende Chlorierung bei der oxidativen Cyclodehydrierung im Falle des Propylderivats **184b** und läßt somit die selektive Bildung des Fünfrings plausibel erscheinen. Der elektrophile Angriff des Radikalkations an den benachbarten Phenylring erfolgt nun intramolekular, da ein intermolekularer Bindungsschluß die sterisch ungünstige Annäherung zweier Pentaphenderivate **184b** voraussetzte. Dieselbe sterische Abschirmung verhindert zwar auch bei der Cyclodehydrierung des methylsubstituierten Vorläufers **184a** einen intermolekularen Angriff, ganz analog zu KOVACIC' Ergebnissen wird hier aber die Chlorierung als unerwünschte Nebenreaktion beobachtet.

Da die Anellierung in der „double bay“-Region den eigentlichen Chromophor nicht beeinflußt, sind keine signifikanten Auswirkungen auf die elektronischen Eigenschaften des Pentaphengerüsts zu erwarten. Dies zeigt sich auch anhand des UV-Spektrums in Abbildung 94. Zum Vergleich ist ebenfalls das Spektrum des Pentaphens **74** abgebildet.

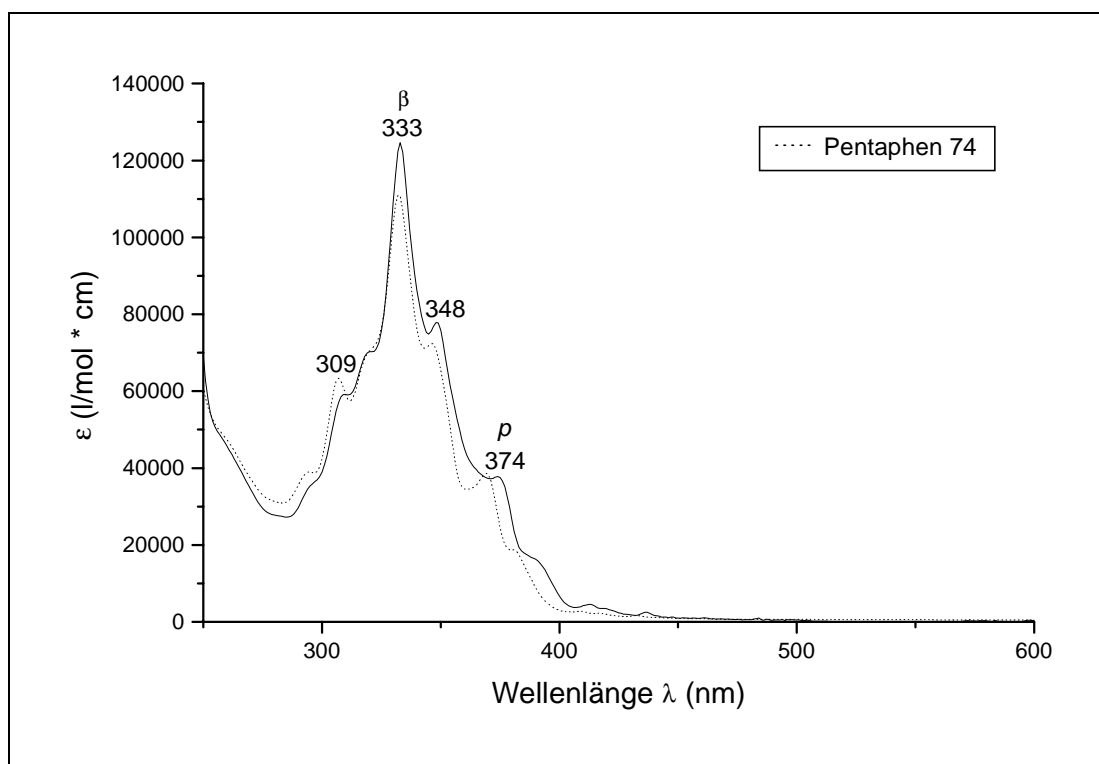


Abbildung 94: UV-Spektrum des PAHs **185** in CHCl_3 im Vergleich zum planaren Pentaphen **74**.

Die β - und die *para*-Bande sind klar zu erkennen, aber die Unterschiede in beiden Spektren sind marginal. Im Vergleich zum planaren Pentaphen **74** ist lediglich eine bathochrome Verschiebung von wenigen Nanometern zu beobachten (für eine detailliertere Diskussion der Spektren siehe Abbildung 29), was in gewissem Maße Rückschlüsse auf das Ausmaß an induzierter Nichtplanarität zulässt. Eine massive Verdrillung des aromatischen Grundkörpers sollte eine deutliche Beeinflussung des UV-Spektrums zur Folge haben, so daß im vorliegenden Fall die Abweichung von der Planarität begrenzt scheint. Versuche zur Einkristallzüchtung ausreichender Qualität von **185**, die eine Röntgenstrukturanalyse erlaubt hätten, scheiterten jedoch: Die hohe Mobilität in den Dodecylseitenketten erschwerte ein kontrolliertes Kristallwachstum. Aus diesem Grunde wurde eine Geometrieoptimierung der Struktur

des PAHs **185** durchgeführt, deren Resultat Abbildung 95 darstellt (die Alkylseitenketten wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen):²

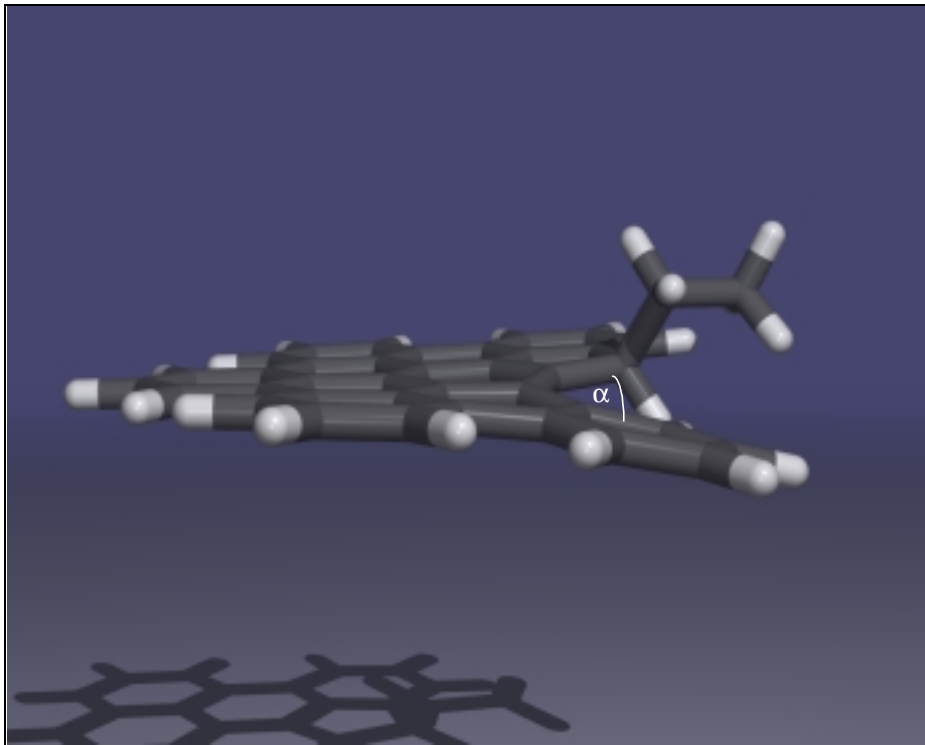


Abbildung 95: Die geometrieoptimierte Struktur des aromatischen Grundkörpers von PAH **185**

Die Abweichung von der planaren Anordnung im PAH-Grundkörper erfolgt durch ein Herausdrehen des benachbarten Phenylrings aus der „double bay“-Region. Die Nichtplanarität wird durch den eingezeichneten Diederwinkel α quantifiziert, der sich auf $\alpha = 5.1^\circ$ beläuft. Die hierfür verantwortliche sterische Wechselwirkung zwischen dem Wasserstoffatom am asymmetrischen Kohlenstoff und dem des aus der aromatischen Ebene herausgedrehten Phenylrings ist aufgrund der unterschiedlichen Topologie (die interagierenden Substituenten sind hier nicht durch drei, sondern durch vier Kohlenstoffbindungen getrennt und daher räumlich weiter voneinander entfernt) nicht so stark ausgeprägt wie im Perchlorocoronon **209** oder im octadecamethoxy-substituierten HBC-Derivat **193**. Ein Vergleich mit den

² Die Optimierung des Moleküls erfolgte semi-empirisch unter Verwendung der PM3 Methode des Programms Hyperchem 6.0 der Firma *Hypercube Inc.* Es konnte ein globales Minimum ermittelt werden, dessen dreidimensionale Struktur in Abbildung 95 dargestellt ist.

Diederwinkeln der in Tabelle 6 aufgeführten nicht-planaren Aromaten ergibt eine ähnlichen Wert wie im Coronen **209** ($\alpha = 4.8^\circ$), so daß das Pentaphenderivat **185** den am wenigsten verdrillten PAH der in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen darstellt. In Kapitel 3.2.3 wird die im Pentaphen **185** induzierte Nichtplanarität mit der Krümmung anderer nicht-planarer PAHs korreliert.

3.2.2 Synthese des octadecamethoxysubstituierten HBC-Derivats **193**

Bei der in Kapitel 2.4.4.1 beschriebenen oxidativen Cyclodehydrierung des dialkoxy-substituierten Hexaphenylbenzols **134** erschwerten unerwünschte Nebenreaktionen wie Etherspaltung und Chlorierung die Isolierung des Dialkoxy-HBCs **135** und legten dadurch eine alternative Synthesestrategie nahe. Die Entwicklung eines alkoxy-substituierten Hexaphenylbenzolderivats, das nach erfolgreicher Cyclodehydrierung *überhaupt keine* aromatischen Protonen mehr aufweist, wäre einer elektrophilen Chlorierung durch die im Überschuß eingesetzte Lewissäure nicht mehr zugänglich. Da Hexa-*peri*-hexabenzocoronene 18 aromatische Protonen trägt, wurde die Synthese eines octadecaalkoxy-substituierten Hexaphenylbenzols erwogen, wobei die Substitution jeder „bay“-Position mit zwei Methoxygruppen gemäß den für die Nichtplanarität in ausgedehnten PAHs verantwortlichen Strukturelementen (Abbildung 13) eine stark verdrillte Geometrie des HBC-Grundkörpers erwarten ließ.

Abbildung 96 zeigt die Synthese und Cyclodehydrierung des alkoxy-substituierten Hexaphenylbenzolvorläufers **192**. Seine D_{6h} -Symmetrie ermöglicht den Aufbau über die synthetisch weniger aufwendige Cyclotrimerisierungsrouten (siehe Einleitung), die zunächst die Synthese des hexamethoxy-substituierten Diphenylacetylen **191** vorsieht. Doppelte STILLE-Kupplung von 3,4,5-Trimethoxybrombenzol (**190**) mit Bis(tributylstannyl)acetylen ergab in einem einzigen Reaktionsschritt das Tolan **191** in 48%-iger Ausbeute.[232-235, 304, 305] Die mäßige Ausbeute rechtfertigt sich durch die Einstufensynthese des Diphenylacetylen, die durchaus mit der HAGIHARA-SONOGASHIRA-Route konkurrieren kann: Diese sieht hierfür drei Reaktionsschritte, wenn auch mit höheren Einzelausbeuten, vor. Nach erfolgter STILLE-Kupplung gestaltete sich die Abtrennung der Zinnkomponente (Tributylzinnbromid) als recht aufwendig, da die sonst übliche Aufarbeitung mißlang: Zugabe einer Kaliumfluoridlösung in Ethylacetat zur Reaktionsmischung führte nicht nur zum

erwünschten Ausfällen des Tributylzinnfluorids, sondern auch zum Ausfällen des Diphenylacetylens. Daher wurde das Tributylzinnbromid größtenteils durch Destillation am Hochvakuum entfernt, letzte Spuren nach Säulenchromatographie durch Umfällen aus kaltem Petrolether. 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol wird in einigen Veröffentlichungen als Radikalfänger eingesetzt.[233] Cyclotrimerisierung des Tolans unter Kobaltoctacarbonylkatalyse führte schließlich zum Hexaphenylbenzol **192**.^[73]

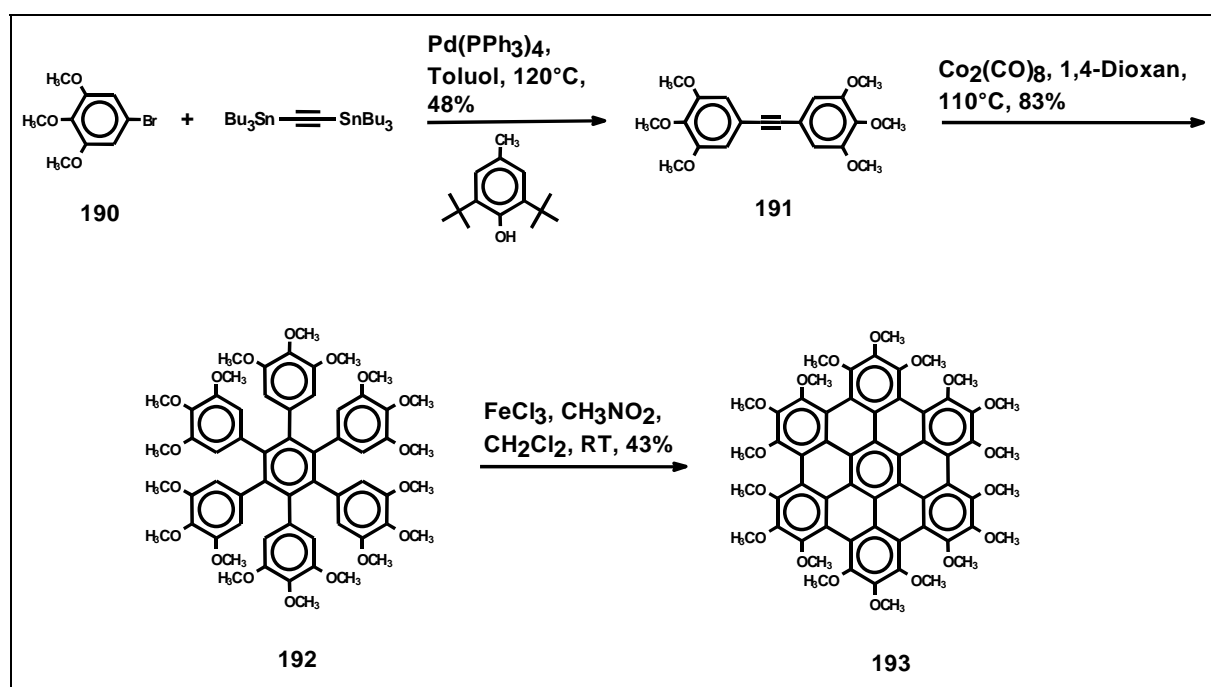


Abbildung 96: Darstellung des 1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17,18-Octadeca-hexa-*peri*-hexabenzocoronens (**193**)

Die Cyclodehydrierung von **192** mit Eisen(III)chlorid wurde nach 35 Minuten durch Zugabe von Methanol abgebrochen. Säulenchromatographie und Umkristallisation aus Dichlormethan lieferten das octadecasubstituierte HBC **193** als feine, orange Nadeln, dessen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abbildung 97) keine aromatischen Protonen mehr aufweist. Die beiden Methoxysubstituenten weisen die für α -ständige Methylengruppen in alkoxy-substituierten HBCs (vergleiche das dialkoxy-substituierte HBC **135** in Abbildung 55) üblichen chemischen Verschiebungen auf.

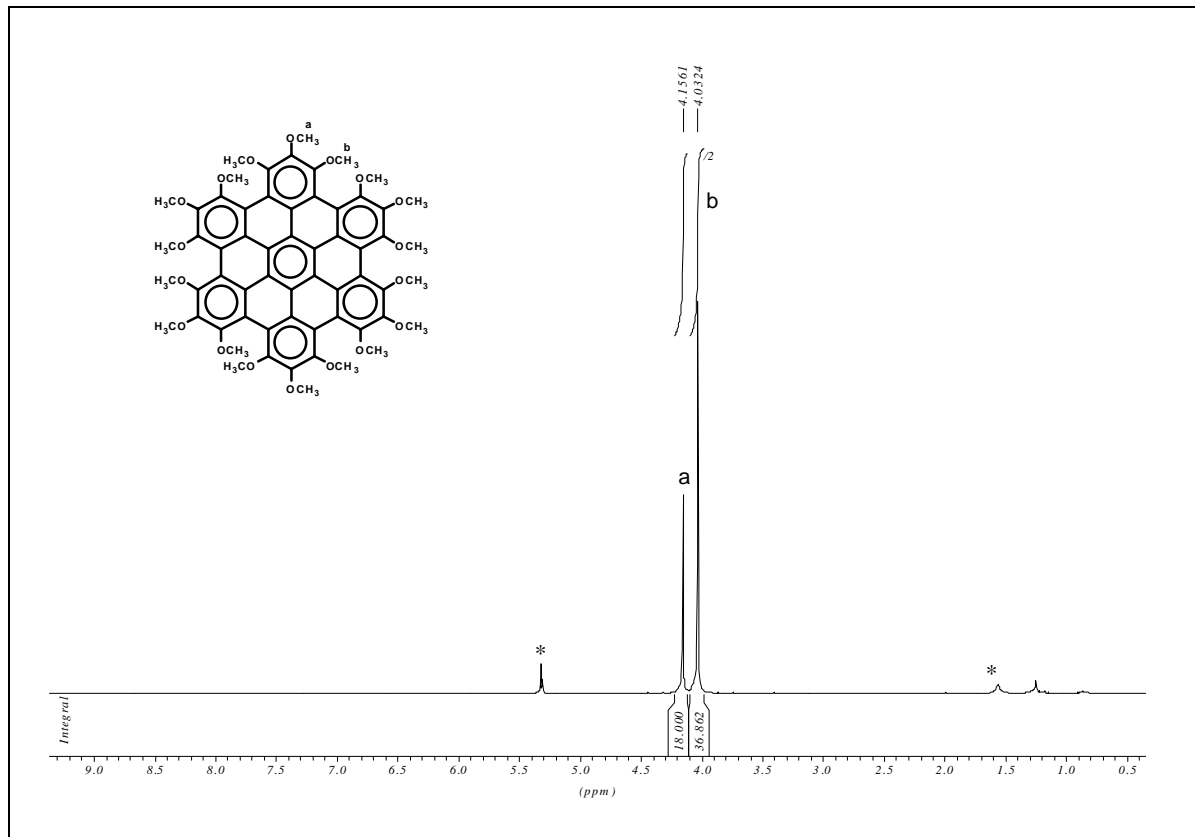


Abbildung 97: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des octadecamethoxysubstituierten HBCs **193** in CD_2Cl_2 . Die mit einem Stern (*) gekennzeichneten Signale stammen vom Lösungsmittel.

Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum konnten nur die beiden peripheren aromatischen Kohlenstoffe a und b (sie erfahren im Vergleich zum hexaalkylsubstituierten HBC aufgrund der Einführung des Sauerstoffs eine Tieffeldverschiebung von mindestens $\delta = 12$ ppm) zugeordnet werden, die beiden Signale der chemisch nicht äquivalenten Methoxykohlenstoffe (c und d) sind im aufgespreizten Ausschnitt zu erkennen (Abbildung 98).

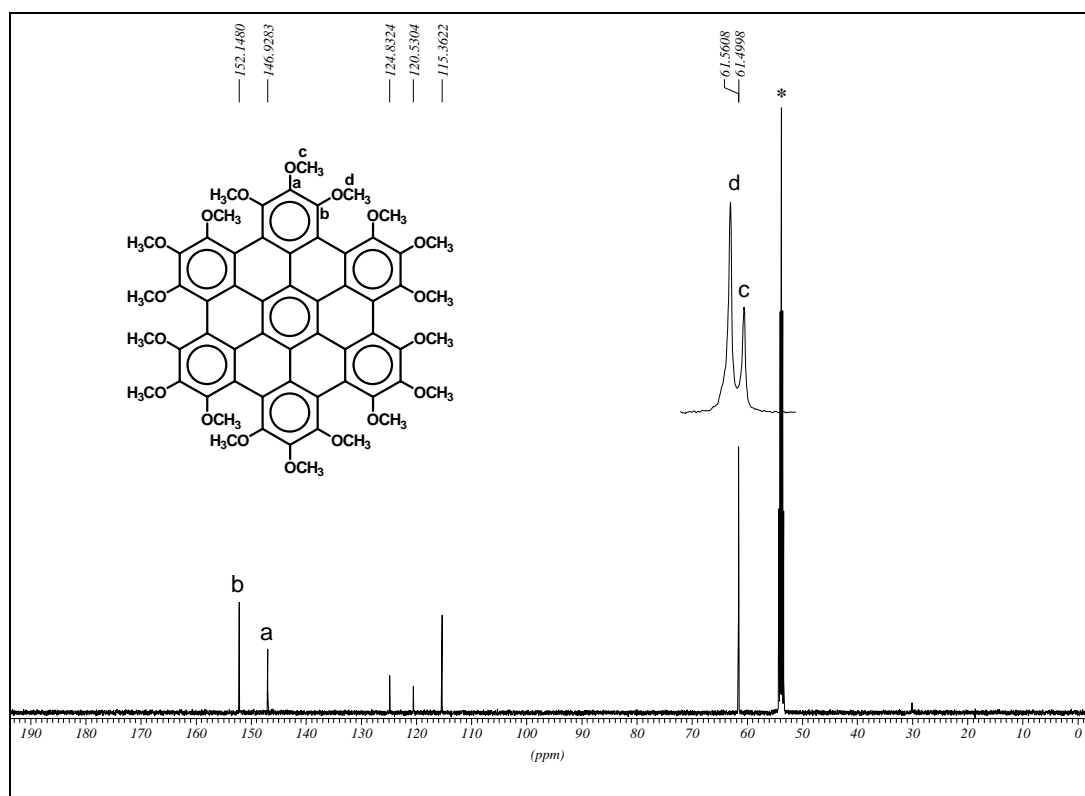


Abbildung 98: ^{13}C -NMR-Spektrum des octadecamethoxysubstituierten HBCs **193** in CD_2Cl_2 . Die mit einem Stern (*) gekennzeichneten Signale stammen vom Lösungsmittel.

Im vorliegenden Fall gelang zum ersten Mal die Synthese eines mehr als zweifach heteroatomsubstituierten Hexa-*peri*-hexabenzocoronens durch oxidative Cyclodehydrierung. Bis zum jetzigen Zeitpunkt konnten nur die *ortho*- und *para*-dibromosubstituierten Derivate dargestellt werden (siehe Abbildung 44 bzw. Abbildung 45), alle anderen bisher synthetisierten, entsprechend substituierten Hexaphenylbenzolvorläufer entzogen sich der Cyclodehydrierung (vergleiche auch Abbildung 49). Der Erfolg dieses neuen Substitutionsmusters für die Darstellung weiterer mehrfach substituierter HBC-Derivate und ausgedehnterer PAHs stimulierte die Synthese einer Reihe weiterer heteroatomsubstituierter Oligophenylvorläufer, die im Ausblick näher vorgestellt werden.

Die Substitution aller 18 aromatischen Protonen des Hexa-*peri*-hexabenzocoronens durch Methoxysubstituenten verhindert zwar erfolgreich die Chlorierung, bei zu langen Reaktionszeiten und größeren Eisen(III)chloridüberschüssen wird jedoch Etherspaltung beobachtet. Das Reaktionsfenster der oxidativen Cyclodehydrierung ist also auch für dieses System nicht beliebig breit. Setzt man 12 Äquivalente pro zu

schließender Aryl-Aryl-Bindung ein und verlängert die Reaktionszeit auf 90 Minuten, erhält man einen grünen Feststoff, dessen FD-Massenspektrum Abbildung 99 zeigt.

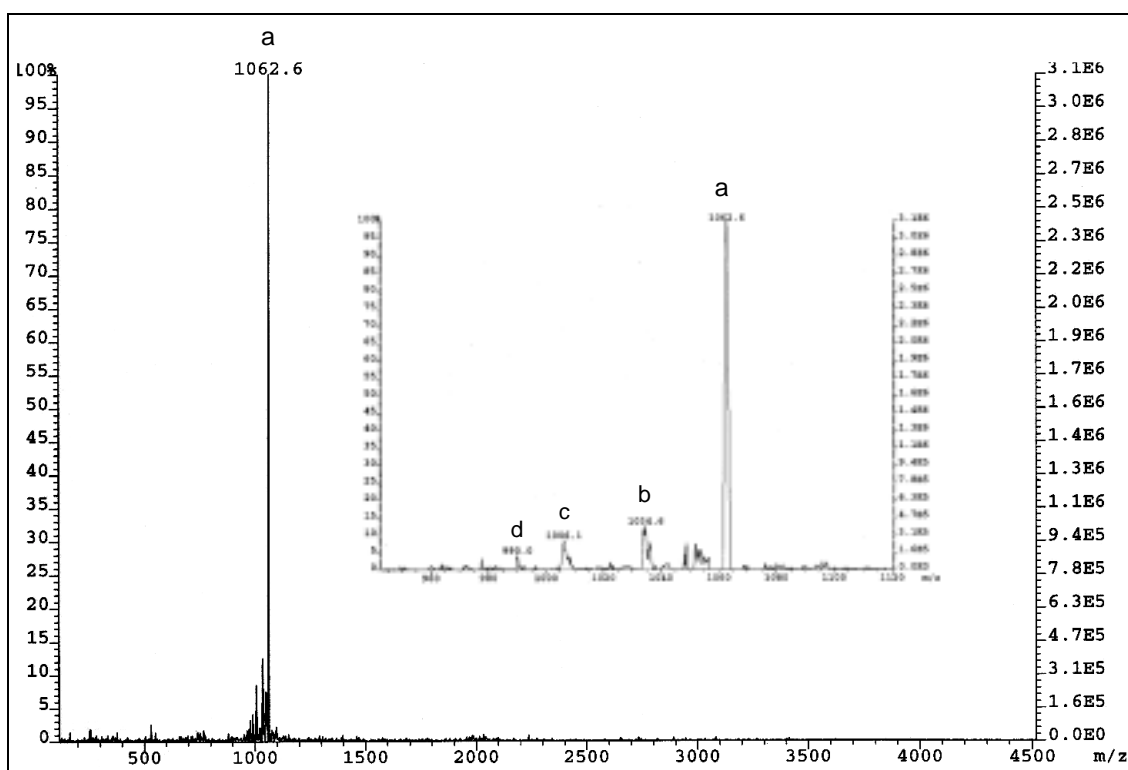


Abbildung 99: FD-Massenspektrum nach der Cyclodehydrierung des Hexaphenylbenzols **192** mit starken Eisen(III)chloridüberschüssen. Zur Zuordnung der Signale a-d vergleiche auch Abbildung 100.

Das Hexaphenylbenzol **192** hat zwar komplett abgereagert, und es dominiert deutlich der Produktpeak a bei $\delta = 1063$ m/z, im vergrößerten Ausschnitt erkennt man jedoch einige Signale (b, c und d), die Spezies geringeren Molekulargewichtes zuzuordnen sind. Die Massendifferenzen der einzelnen Peaks betragen jeweils ein Vielfaches von $\Delta = 14$ m/z, was genau der Spaltung einer Methoxygruppe mit anschließender Hydrolyse zum Phenol entspricht. Laut Abbildung 99 sind somit bereits bis zu fünf Etherbindungen unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen gespalten worden. Drei mögliche Strukturen, die den Signalen b, c und d im FD-Massenspektrum zuschreiben sind, zeigt Abbildung 100. Die Pfeile kennzeichnen die gebildeten freien phenolischen Hydroxygruppen, wobei die angegebenen Positionen im HBC als rein hypothetisch zu betrachten sind: Allein anhand eines Massenspektrums konnte nicht zwischen theoretisch denkbaren Konstitutionsisomeren unterschieden werden.

Die Gründe für die im Vergleich zum hexaalkoxy-substituierten Hexaphenylbenzol **142** in diesem Fall viel langsamer erfolgende Etherspaltung sind bis jetzt nicht geklärt, zumal die relativen Geschwindigkeiten der Spaltung stark vom betreffenden System abhängen.[255, 256] Die Wahl des betreffenden Lösungsmittels beispielsweise kann die Reihenfolge der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten invertieren.[257]

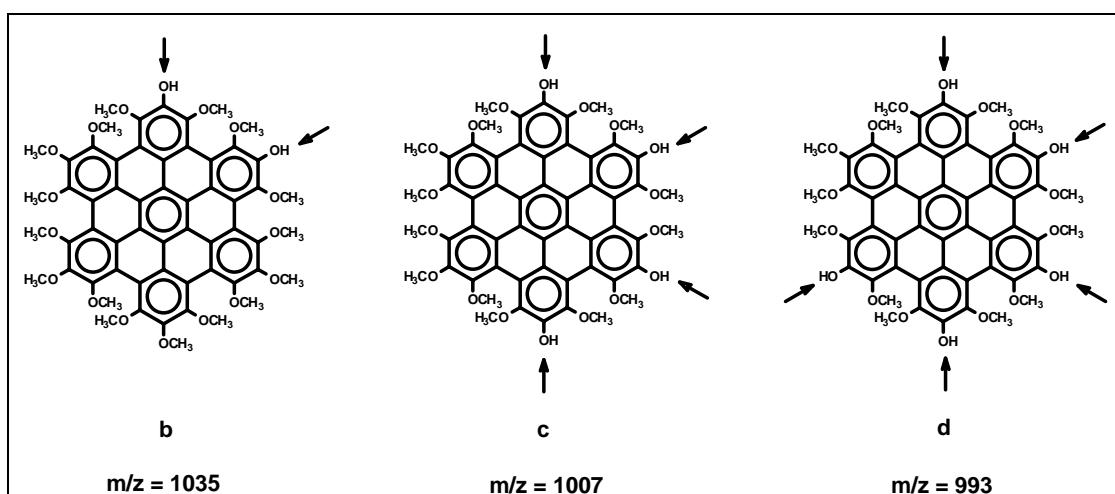


Abbildung 100: Mehrfache Etherspaltung am octadecamethoxysubstituierten HBC **193** als Folge großer Eisen(III)chloridüberschüsse und zu langer Reaktionszeiten. Die Pfeile geben die Position der phenolischen Hydroxygruppen an. Weitere Erläuterungen siehe Text.

Die im Gegensatz zum tiefen Orange typischer HBC-Derivate beobachtete dunkelgrüne Farbe des isolierten Feststoffs ließ auf eine chemische Modifikation während oder nach erfolgter oxidativer Cyclodehydrierung schließen, die jedoch gemäß Abbildung 99 in Spezies gleicher Masse resultierte. Die Verwendung des Oxidationsmittels Eisen(III)chlorid in starkem Überschuss deutete vor diesem Hintergrund die Bildung einer Radikalkation-Spezies an, deren ESR-Spektrum Abbildung 101 zeigt.

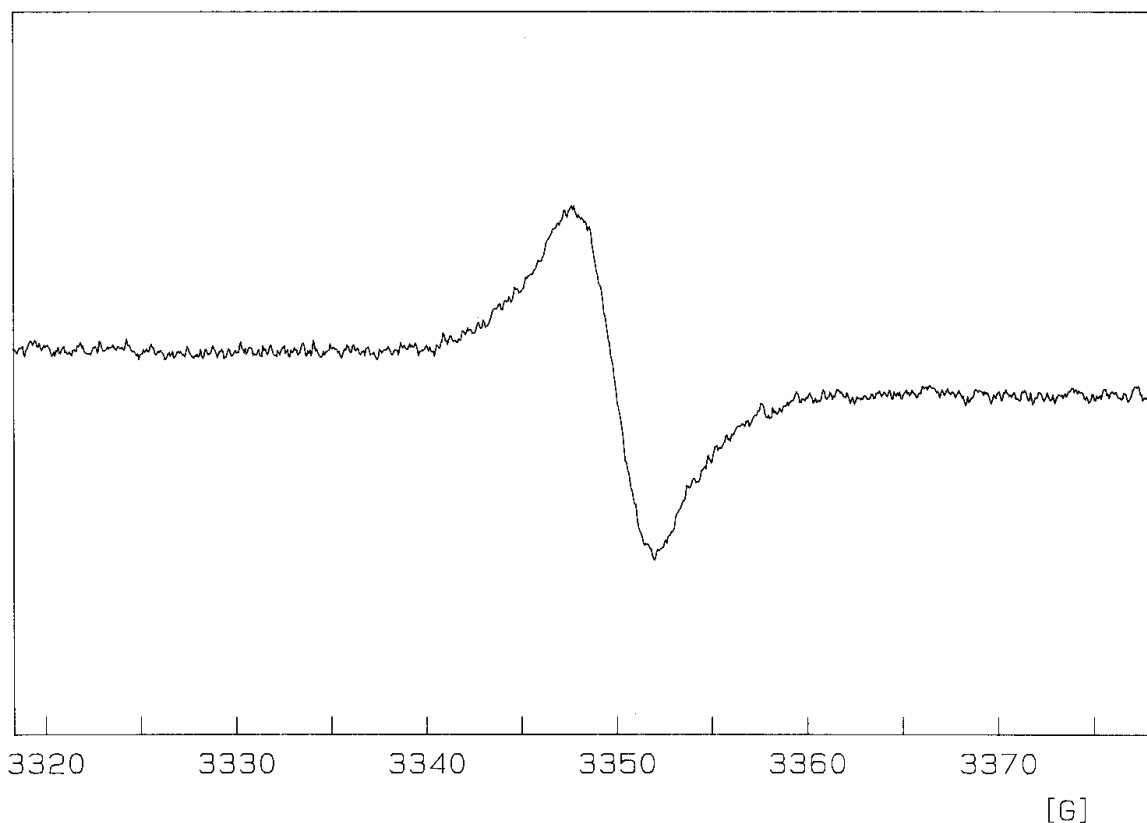


Abbildung 101: ESR-Spektrum von **192** nach oxidativer Cyclodehydrierung mit starken Eisen(III)chloridüberschüssen

Das detektierte Signal wies eine relativ breite Struktur auf, wie sie bereits bei der Oxidation *tert*butylsubstituierter HBC-Derivate mit starken Lewissäuren wie Antimonpentafluorid zu den entsprechenden Radikalkationen beobachtet wurden.[286] Diese Ergebnisse deuteten somit auf eine nachträgliche Oxidation des methoxysubstituierten HBCs **193** zum Radikalkation hin. Da eine Isolierung der partiell hydrolysierten Spezies b-d aus Abbildung 100 aussichtslos erschien, wurde an dieser Stelle auf eine eingehendere Charakterisierung verzichtet. Trotzdem verdient die Etherspaltung des permethoxylierten HBC **193** eine detailliertere Betrachtung, da die so zugängliche Polyhydroxyverbindung sowohl als Modellverbindung für redoxchemische Untersuchungen als auch als Ligand für Metallkomplexe von hohem Interesse wäre.

Rhodizonsäure (**198**) (Abbildung 102) spielt in der Biochemie als Substrat für Nicotinamadenindinukleotid (NADH)-Modellverbindungen eine wichtige Rolle, so daß die Redoxchemie dieses Zyklus, ausgehend von Hexahydroxybenzol **196** bis

zum Trichinoyl **199**, ausführlich untersucht wurde.[306-309] Ein vollständig hydrolysiertes HBC könnte daher als „Superhexahydroxybenzol“ aufgefaßt werden und hätte durch seine 18 Hydroxygruppen die Möglichkeit, im Vergleich zum Tetrahydroxy-1,4-benzochinon (**197**) und zur Rhodizonsäure (**198**) ein Vielfaches an Ketostrukturen auszubilden. Diese Strukturen könnten aufgrund der räumlichen Nähe von Hydroxy- und Carbonylgruppen durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zusätzlich stabilisiert werden.

Quadrat- (**194**) und Croconsäure (**195**) sind allein wegen des aromatischen Charakters der deprotonierten Form von Interesse und binden als Mono- und Bidentatliganden zweiwertige Metalle, häufig in Form von Koordinationspolymeren.[310-312]

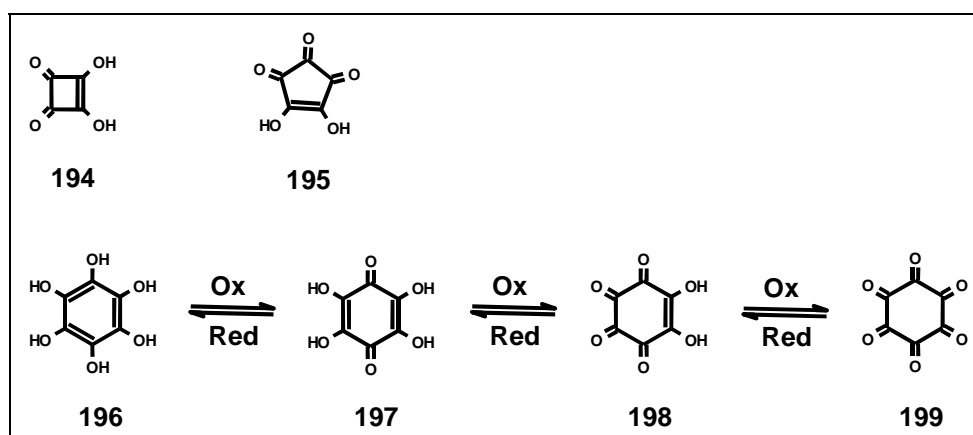


Abbildung 102: Ausgewählte Polyhydroxyverbindungen, die als Ligand für Metallkomplexe (**194**, **195**) und als Redoxsystem (**196** - **199**) Beachtung finden.[306-312]

Die Etherspaltung an **193** wurde mit einem starken Überschuß an Bortribromid in Dichlormethan vorgenommen. Die beige Farbe des isolierten Feststoffs ließ jedoch Zweifel an der Vollständigkeit der Etherspaltung aufkommen, da die oben geschilderten Experimente mit einem starken Überschuß an Eisen(III)chlorid bereits die geringe Stabilität der hydrolysierten Spezies gezeigt hatten, was sich u.a. in einer Farbänderung nach Grün äußerte. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wies zwar keinerlei Resonanzen für die Methoxyprotonen mehr auf und belegte somit ihre komplette Abspaltung. Die im MALDI-Massenspektrum beobachteten Signale deuteten jedoch vielmehr auf ein Gemisch aus partiell vernetzten Polyborsäuren des HBC-

Grundkörpers hin, die Hydrolyse zum achtzehnfach hydroxylierten Hexa-*peri*-hexabenzocoronen verlief also nicht vollständig. Die Synthese des komplett hydrolysierten HBC-Derivats, seine Redoxchemie und seine Funktion als Ligand für Übergangsmetallkomplexe ist momentan Bestandteil weiterer Untersuchungen von Z. WANG.

Das HBC-Derivat **193** weist aufgrund der kurzen Kettenlänge der Methoxysubstituenten im Vergleich zum ausgedehnten π -System des Kerns keine flüssigkristallinen Eigenschaften mehr auf. Da der synthetische Zugang zu peralkoxylierten Hexa-*peri*-hexabenzocoronenen nunmehr gesichert war, erschien die Darstellung eines dodecyloxysubstituierten Analogons sinnvoll, um auch diese Eigenschaften eingehend untersuchen zu können.

Die von Z. WANG durchgeführte Darstellung des octadecadodecyloxysubstituierten HBC-Derivats **205** ist eng an die Synthese des Methoxy-Analogons angelehnt. Der Austausch der Methoxy- durch die längeren Dodecyloxysubstituenten wurde bereits auf der Stufe des Edukts vorgenommen. Dreifache Etherspaltung mit Bortribromid am Pyrogallolderivat **200** und anschließende Realkylierung mit Bromdodecan nach WILLIAMSON [313] lieferten das 3,4,5-Tris(dodecyloxy)brombenzol (**202**), das nach STILLE [232-235, 304, 305] zum entsprechenden Diphenylacetylen umgesetzt wurde. Cyclotrimerisierung unter Kobaltoctacarbonylkatalyse [73] ergab das Hexaphenylbenzol **204**, das schließlich in bekannter Manier mit Eisen(III)chlorid zum HBC-Derivat **205** oxidativ cyclodehydriert wurde (Abbildung 103).

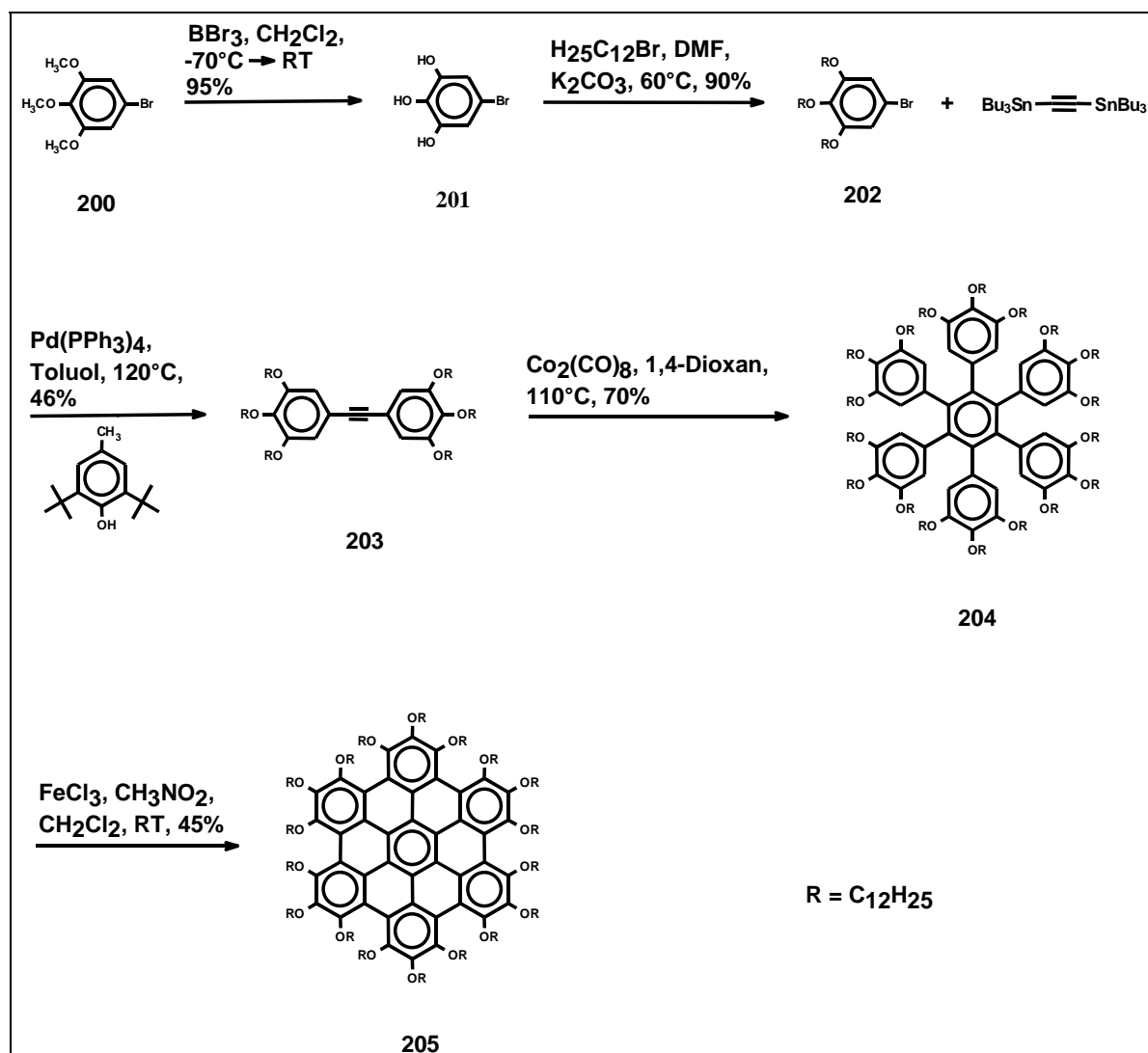


Abbildung 103: Synthese des octadecadodecyloxysubstituierten HBC-Derivats **205**

Die beiden octadecaalkoxysubstituierten HBCs **193** und **205** sind somit die einzigen Vertreter dieser Verbindungsklasse, deren Perimeter vollständig mit Heteroatomen substituiert ist. Der Einfluß dieser Heteroatome erschöpft sich nicht nur in der Steigerung der Löslichkeit, Erhöhung der Polarität und Einstellung der Anordnung dieser Verbindungen auf einer Substratoberfläche ("edge-on" bzw. "side-on", vergleiche Abbildung 30)^[285], sondern verändert auch signifikant die elektronischen Eigenschaften des aromatischen π -Systems. Daraus resultieren bathochrome Verschiebungen in den UV/VIS- und Fluoreszenzspektren (Abbildung 104), ebenso werden unterschiedliche Ladungsträgerbeweglichkeiten postuliert.^[210]

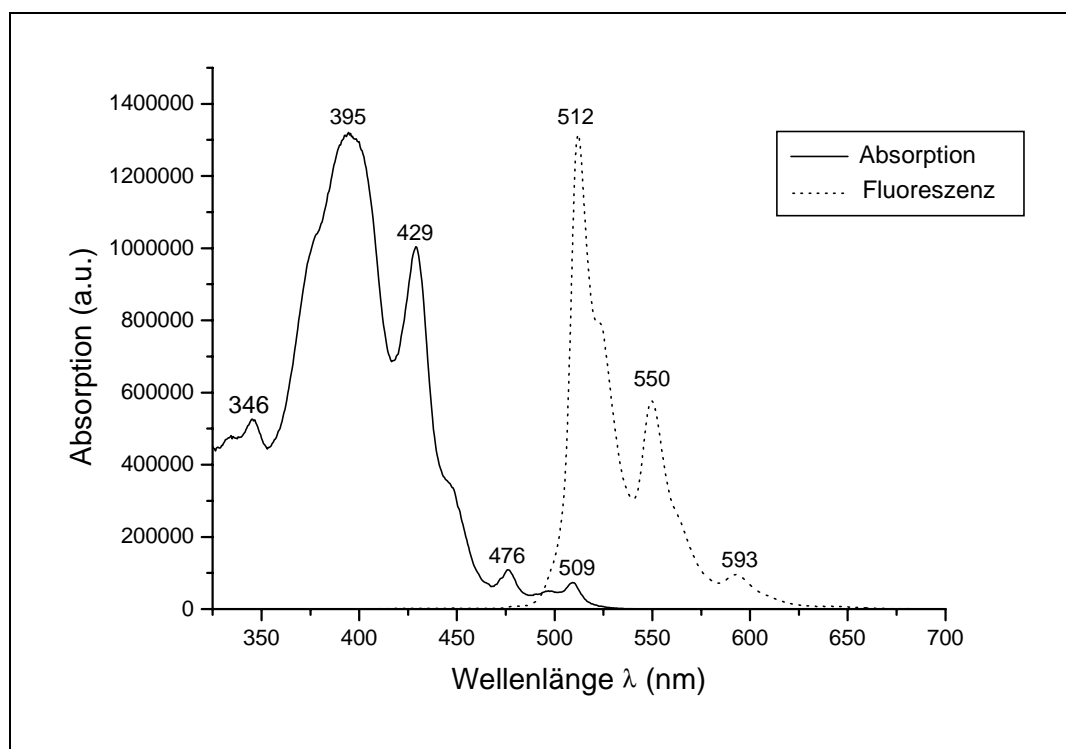


Abbildung 104: UV-VIS- und Fluoreszenzspektrum des Methoxy-HBCs **193** in Tetrahydrofuran

Die β - und die *para*-Bande ($\lambda = 395$ nm bzw. $\lambda = 429$ nm) erfahren im Vergleich zu unsubstituiertem Hexa-*peri*-hexabenzocoronen im UV/VIS-Spektrum eine Rotverschiebung von mehr als $\Delta\lambda = 35$ nm, was in dem Donoreffekt der Sauerstoffatome begründet sein dürfte. Da die bis dato synthetisierten, heteroatomsubstituierten HBC-Derivate maximal zwei Substituenten in α -Position zum HBC-Grundkörper trugen, wurden nur geringe bathochrome Verschiebungen von $\Delta\lambda = 5 - 10$ nm beobachtet.[18] Im Falle des vorliegenden octadecamethoxysubstituierten HBCs **193** wirkt sich jedoch die Anwesenheit von 18 Donoratomen additiv auf die Rotverschiebung der charakteristischen Banden aus, was sich auch im Fluoreszenzspektrum zeigt: Die bathochrome Verschiebung ist der im Absorptionsspektrum durchaus vergleichbar. Grundsätzlich hängen die elektronischen Eigenschaften eines konjugierten Systems auch von dem Maß der induzierten Nichtplanarität ab, allerdings gestaltet sich die Interpretation einer solchen Verdrillung des Chromophors schwierig. Neben einer gestörten Konjugation des π -Systems ändert sich oft auch die Symmetrie des Moleküls entscheidend, so daß häufig unerwartete Resultate erhalten werden. Zudem sind beide Faktoren, der

elektronische Einfluß eines sterisch anspruchsvollen Substituenten und die durch ihn induzierte Nichtplanarität, kaum zu trennen, da in den meisten Modellverbindungen die neu eingeführten funktionellen Gruppen auch die elektronische Struktur des Chromophors beeinflussen. Dieser Sachverhalt läßt sich besonders anschaulich an einer Serie von alkylsubstituierten Porphyrinderivaten demonstrieren, in denen mehrere Ethylgruppen an den Pyrrolringen für eine beträchtliche Verdrillung des aromatischen Systems sorgen, die elektronischen Eigenschaften des Chromophors jedoch kaum verändern. Erstaunlicherweise geht mit zunehmender Abweichung von der planaren Anordnung eine immer stärkere bathochrome Verschiebung der Absorptionsbanden im UV/VIS-Spektrum einher, die vermutlich auf die unterschiedlichen Symmetrieeigenschaften der jeweiligen Verbindung zurückzuführen ist.[314, 315] Im vorliegenden Fall des methoxysubstituierten HBCs **193** war jedoch eine klare Unterscheidung zwischen elektronischen Einflüssen der Methoxygruppen und der induzierten Nichtplanarität aufgrund der 18 neu eingeführten Heteroatome nicht möglich.

Zum besseren Verständnis des Einflusses der Verdrillung auf die elektronischen Eigenschaften eines Chromophors sind jedoch genaue Kenntnisse seiner Geometrie unentbehrlich, so daß in den folgenden beiden Abschnitten die dreidimensionale Struktur des methoxysubstituierten Derivats **193** behandelt wird, die aufgrund der starken Abweichung des HBC-Grundgerüsts von der planaren Anordnung ebenfalls deutliche Auswirkungen auf die physikalischen Eigenschaften dieser Verbindung hat.

3.2.2.1 Kristallstruktur des octadecamethoxysubstituierten HBCs 193

Die kristallographische Untersuchung von ausgedehnten PAHs gestaltet sich mit zunehmender Molekülgröße immer problematischer, da die drastisch abnehmende Löslichkeit das Züchten von geeigneten Einkristallen erschwert. Bis zum jetzigen Zeitpunkt existieren daher nur sieben Veröffentlichungen, die die Kristallstrukturen ausgedehnter PAHs mit mehr als zehn Benzolringen beschreiben.[23, 316] P. M. ROBERTSON und später A. GAVEZOTTI sowie G. R. DESIRAJU klassifizierten die Kristallstrukturen polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe, indem sie eine Einteilung in vier grundlegenden Strukturtypen vorschlugen, die sich in der Stärke der

intermolekularen Wechselwirkungen unterscheiden: Die Herringbone-, die Sandwich-Herringbone- sowie die β -Struktur und die γ -Struktur.[317-319]

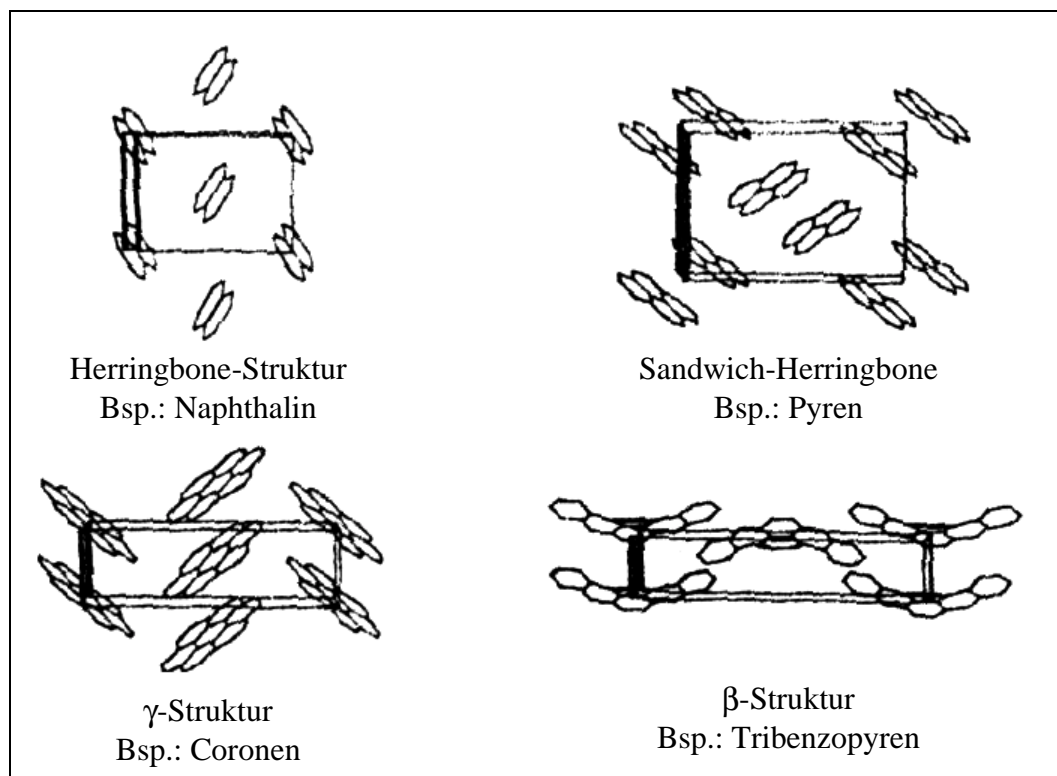


Abbildung 105: Vier grundlegende Packungstypen von PAH-Kristallen.[317] Als intermolekularer Winkel („tilting angle“) wird der Winkel bezeichnet, unter dem sich zwei direkt benachbarte, planare Moleküle schneiden.

Entscheidend für die Ausbildung dieser Strukturen ist das Zusammenspiel von π - π - und $\pi(\delta^-)$ - $H(\delta^+)$ -Wechselwirkungen, also C-C- bzw. C-H-Wechselwirkungen. Während in der Herringbone-Struktur, dem einfachsten Packungstyp, die $\pi(\delta^-)$ - $H(\delta^+)$ -Wechselwirkungen noch dominieren, gewinnen die π - π -Wechselwirkungen von der Sandwich-Herringbone- über die γ -Struktur bis hin zur β -Struktur immer deutlicher an Gewicht und bestimmen zunehmend das Packungsmuster. Wie Abbildung 105 zu entnehmen ist, kristallisieren kleinere PAHs wie beispielsweise Naphthalin vornehmlich in der Herringbone-Struktur, wohingegen mit zunehmender Ausdehnung der Aromaten vorzugsweise die Ausbildung der γ - oder der β -Struktur gefunden wird. So liegen ausgedehnte PAHs wie Tetrabenzoseptacen (**207**) und Benzodicoronen (**206**) im β -Motiv vor, da hier durch die starken π - π -Wechselwirkungen graphitartige

Ebenen ausgebildet werden, was in einem sehr kurzen Abstand der nächsten Nachbarn von ca. 3.6 Å resultiert.

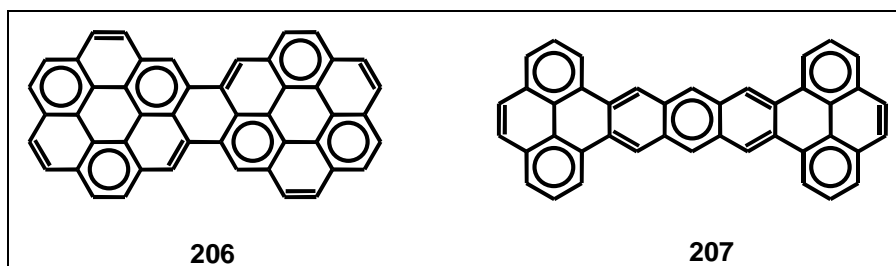


Abbildung 106: Ausgedehnte PAHs wie Benzodiacoronene (**206**) und Tetrabenzoseptacene (**207**) kristallisieren in der β -Struktur.[23]

Bei solch ausgedehnten PAHs ist die strukturelle Ähnlichkeit zu Graphit nicht mehr zu übersehen, und die intermolekularen Winkel („tilting angle“, siehe Abbildung 105) werden deutlich kleiner.[23] Es wird daher davon ausgegangen, daß mit zunehmender Größe der PAHs diese Winkel immer mehr abnehmen, bis die Struktur schließlich mit der planaren Anordnung im Graphit konvergiert.[190] Im Gegensatz zu GAVEZOTTI und DESIRAJU schreibt R. GODDARD die Ausbildung des β -Motivs bei solchen Strukturen weniger den π - π -Wechselwirkungen als vielmehr der Tatsache zu, daß diese Struktur die dichteste Packung im Kristall erlaubt und somit den größten Energiegewinn mit sich bringt.[23]

Die Kristallstruktur von Hexa-*peri*-hexabenzocoronene (**20**) wurde erst Mitte der 90er Jahre gelöst, wobei Einkristalle ausreichender Qualität aus Pyrenschmelzen unter Zugabe von Mesitylen erhalten wurden. Der Zusatz von Mesitylen erschien entscheidend, da so die Kokristallisation von Pyren unterbunden wurde.[23] **20** kristallisiert in der γ -Struktur mit einem intermolekularen Winkel von 84 °, während das hexa-*tert*-butylsubstituierte HBC **20b** die Sandwich-Herringbone-Struktur ausbildet.[316] Durch die Einführung der sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylgruppen wird die π - π -Wechselwirkung zwischen den aromatischen Kernen aufgrund des größeren Abstandes geschwächt, und die $\pi(\delta^-)$ -H(δ^+)-Wechselwirkungen zwischen den Methylgruppen und den benachbarten aromatischen π -Systemen erhalten mehr Gewicht, was in der Sandwich-Herringbone-Struktur resultiert.

Im Falle des octadecamethoxysubstituierten HBCs **193** gelang es dank der im Vergleich zu anderen hexaalkylsubstituierten HBC-Derivaten deutlich verbesserten Löslichkeit, Kristalle genügender Größe und Qualität aus Dichlormethan durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels zu züchten. Abbildung 107 zeigt das Resultat der Kristallstrukturanalyse, wobei interkalierte Lösungsmittelmoleküle der Übersichtlichkeit halber weggelassen wurden: Pro HBC-Molekül sind vier Dichlormethanmoleküle vorhanden, die die entstandenen Hohlräume ausfüllen und somit zur Ausbildung der dichtesten Packung beitragen.

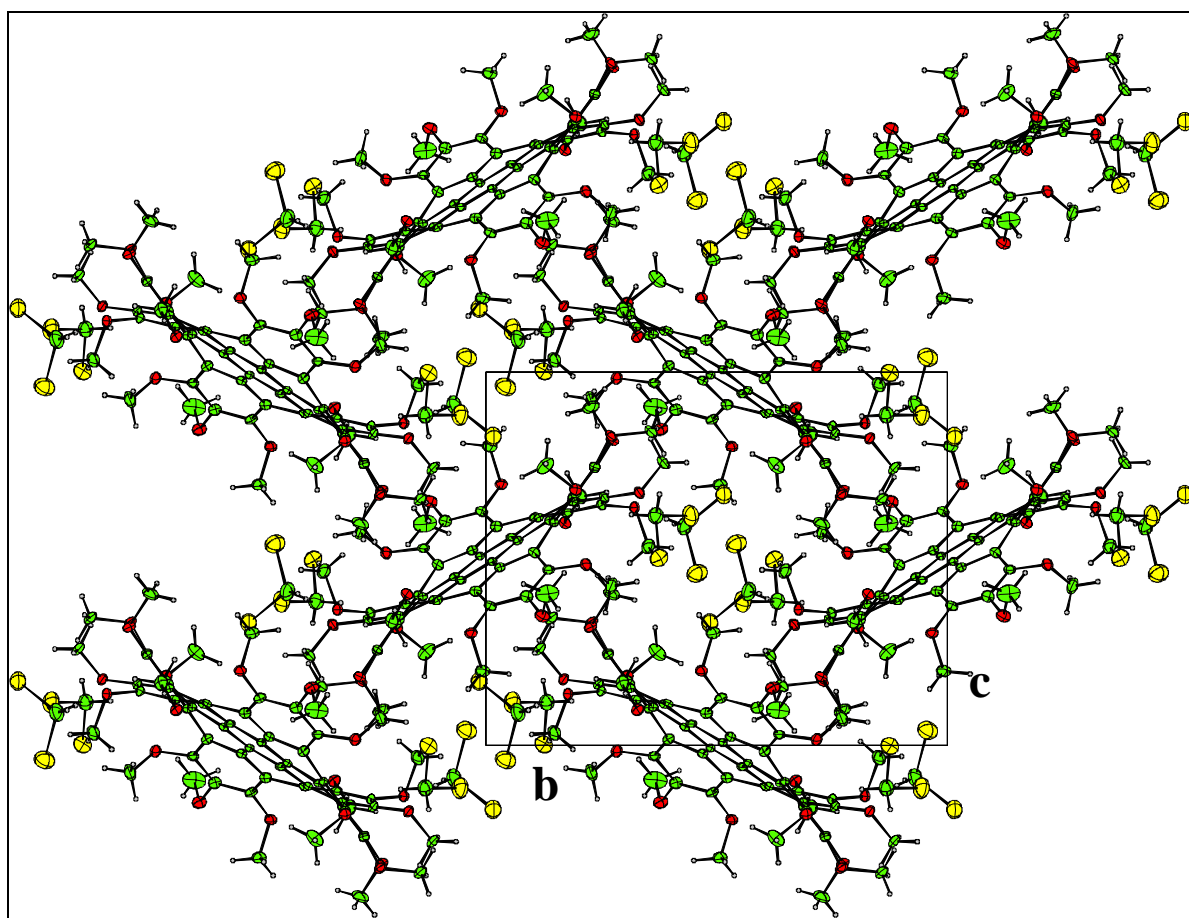


Abbildung 107: Projektion der Kristallstruktur von **193** auf die kristallographische b-c-Ebene

In Anlehnung an die Klassifizierung nach GAVEZOTTI und DESIRAJU kann man, zumindest von der strukturellen Anordnung her, von einer Herringbone-Struktur sprechen, auch wenn die interplanaren Abstände zwischen benachbarten HBC-Molekülen (13.05 \AA) das Vierfache des Abstandes im Falle des hexatertbutylsubstituierten HBCs **20b** betragen. Dieser Abstand zweier benachbarter,

parallel angeordneter Moleküle wird durch die b-Achse in Abbildung 107 repräsentiert und ist insofern bemerkenswert, als für das *tert*butylsubstituierte Derivat **20b** (3.44 Å) bereits ein im Vergleich zum reinen Graphit (3.35 Å) deutlich höherer Wert gefunden wurde. Diese Vergrößerung des interplanaren Abstandes erschien vor dem Hintergrund der sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylgruppen und der damit einhergehenden Abschwächung der π - π -Wechselwirkung zwischen den aromatischen Scheiben durchaus plausibel. Ein Wert von 13.05 Å für den interplanaren Abstand im Falle von **193** verdeutlicht, daß keinerlei π - π -Wechselwirkungen mehr auftreten können. Selbst für die Sandwich-Herringbone-Struktur, die normalerweise die größten Abstände dieser Art aufweist, wäre ein derartiger Wert äußerst ungewöhnlich. Die Substitution jedes einzelnen peripheren Wasserstoffes durch eine Methoxygruppe im Vergleich zum reinen Hexa-*peri*-hexabenzocoronon und die daraus resultierende sterische Hinderung scheinen die primäre Ursache dieses außergewöhnlich großen interplanaren Abstandes zu sein. Diese Tatsache wirft unweigerlich die Frage nach der Nichtplanarität von Verbindung **193** auf, da bereits im hexa-*tert*butylsubstituierten Derivat **20b** eine geringe Abweichung von der erwarteten Planarität des HBC-Grundkörpers festgestellt wurde: Durch die sterische Hinderung der raumfüllenden *tert*-Butylgruppen erfolgte dort ein Herausdrehen aus der Ebene um 0.56 Å.^[316] Abbildung 108 zeigt die Konformation des Einzelmoleküls **193** im Kristall und belegt eindrucksvoll die Nichtplanarität des HBC-Grundgerüsts. Um der sterischen Überfüllung in der Peripherie des aromatischen Systems zu entgehen, ordnen sich die Methoxygruppen, bezogen auf den HBC-Grundkörper, alternierend an: Sie stehen abwechselnd ober- bzw. unterhalb der Ebene des aromatischen π -Systems.

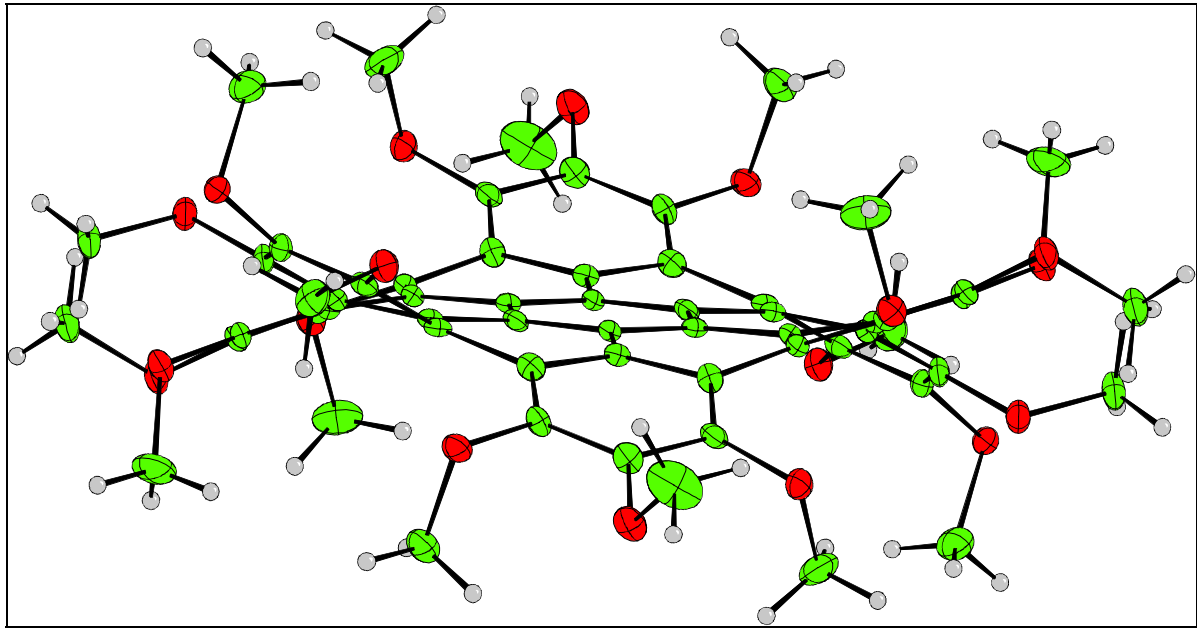


Abbildung 108: Ausschnitt aus Abbildung 107, der die Konformation des Einzelmoleküls zeigt.

Um die Nichtplanarität des HBC-Grundkörpers besser demonstrieren zu können, wurden die Methylgruppen der Übersichtlichkeit halber in Abbildung 109 weggelassen. Man erkennt deutlich die schaufelradähnliche Struktur des aromatischen Systems, der dasselbe alternierende Ordnungsprinzip zugrundeliegt wie im Falle der Methoxygruppen: Bezogen auf die Ebene des zentralen Phenylrings im HBC-Grundgerüst ragen die peripheren Phenylringe abwechselnd aus dieser Ebene heraus bzw. drehen sich in diese Ebene hinein, um so die sterische Spannung im Molekül auf ein Minimum zu reduzieren. Besonders die sterische Wechselwirkung zwischen benachbarten Methoxysubstituenten in einer „bay“ erfordert nicht nur die alternierende Anordnung dieser Methoxygruppen, sondern induziert bereits allein in dem Strukturelement „bay“ eine Abweichung von der Planarität. Diese Maß an Nichtplanarität summiert sich durch die Tatsache der Anwesenheit von sechs solcher „bay“-Regionen im HBC **193** und resultiert schließlich in der schaufelradähnlichen Geometrie des aromatischen Grundkörpers aus Abbildung 109. Eine Quantifizierung der induzierten Verdrillung erfolgt in Kapitel 3.2.3.

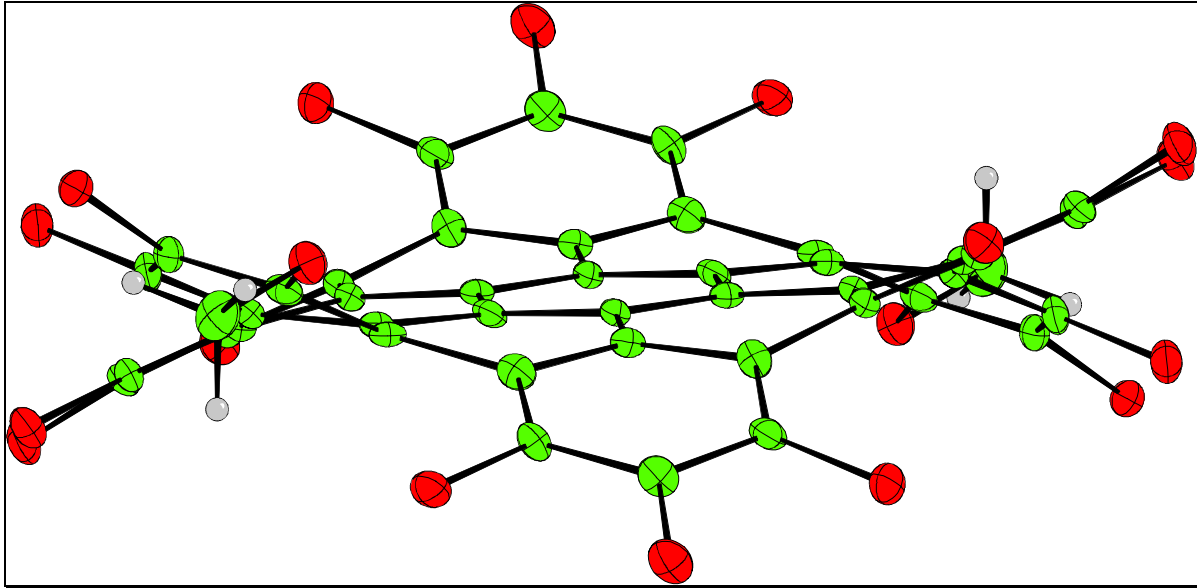


Abbildung 109: Ausschnitt aus Abbildung 107, der die Konformation des Einzelmoleküls zeigt. Zur besseren Veranschaulichung der Nichtplanarität des HBC-Grundkörpers wurden die Methylgruppen weggelassen.

Charakteristisch für das Abweichen von der planaren Anordnung ist der Diederwinkel α in der betreffenden „bay“-Region (in Abbildung 110 fett eingezeichnet). Die Konformation des aromatischen Gerüsts von **193** kann nun durch die sechs Diederwinkel in der „bay“ beschrieben werden, wobei die Reihenfolge des Vorzeichens die Geometrie bestimmt: Haben die Diederwinkel zweier benachbarter „bays“ unterschiedliche Vorzeichen, so resultiert eine alternierende Struktur der peripheren Phenylringe. Ist das Vorzeichen jedoch gleich, führt das zu einer verdrehten Anordnung.

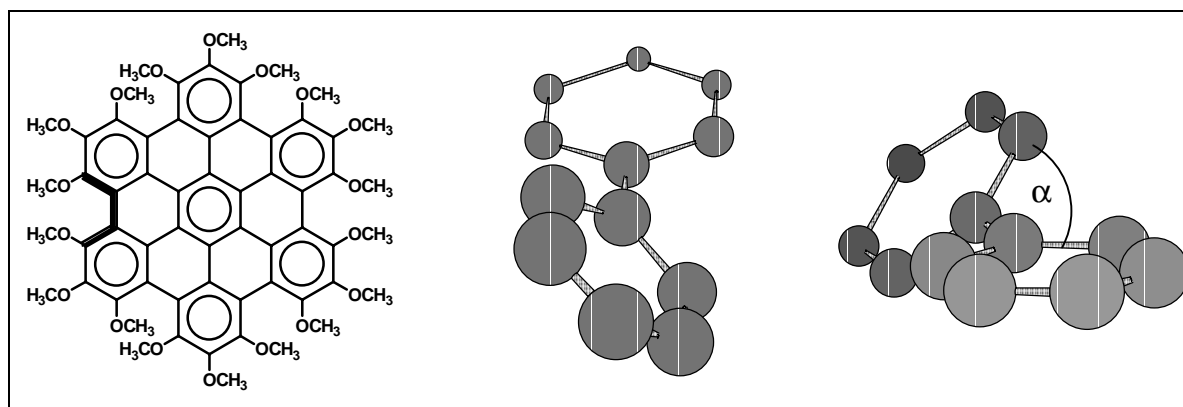


Abbildung 110: Ein Maß für die Abweichung von der Planarität im HBC-Derivat **193** ist der Diederwinkel α in der betreffenden „bay“-Region (fett eingezeichnet). Zur besseren Veranschaulichung ist ausschnittsweise die verdrillte Biphenyleinheit der „bay“ dargestellt.

Unter der Voraussetzung, daß das Vorzeichen jedes Diederwinkels unabhängig von den Vorzeichen der anderen Winkel ist, und unter Vernachlässigung sämtlicher Symmetrien und Äquivalenzbeziehungen ergeben sich somit insgesamt $2^6 = 64$ Gerüstisomere. Als Extremfall können die beiden folgenden Konformationen angesehen werden:

Isomer	Abfolge der Diederwinkel
komplett alternierend, Schaufelrad-Anordnung	+ - + - + -
komplett verdreht, Schraubengeometrie (helikal)	- - - - - oder + + + + +

Tabelle 5: Zwei Extremfälle aus den 64 theoretisch möglichen Gerüstisomeren. Bei der Abfolge der Diederwinkel bezeichnet „+“ ein positives Vorzeichen von α , „-“ ein negatives Vorzeichen.

Bei der komplett alternierenden Anordnung („Schaufelrad“) folgt einem positiven Vorzeichen des Diederwinkels α sofort ein negatives, was eine wellenförmige Struktur der peripheren Phenylringe zur Folge hat. Bleibt dieses Vorzeichen jedoch stets unverändert, resultiert eine helikale Struktur („Schraube“), die sowohl links- als auch rechtsdrehend sein kann. Aus Abbildung 109 erkennt man, daß in der Kristallstruktur von **193** die erstere dieser beiden Möglichkeiten vorliegt. Die Packung

im Kristall – unter Interkalation der Lösungsmittelmoleküle - bevorzugt also die komplett alternierende gegenüber der helikalen Anordnung.

Damit ist die dreidimensionale Struktur des methoxysubstituierten HBCs **193** eindrucksvoll unter Beweis gestellt, und die Abweichung von der Planarität lässt sich nun durch die Angabe des Diederwinkels quantifizieren. Abbildung 111 zeigt die schaufelradähnliche Anordnung des aromatischen Gerüsts von **193** im Kristall und führt alle sechs Diederwinkel in den „bay“-Regionen auf.

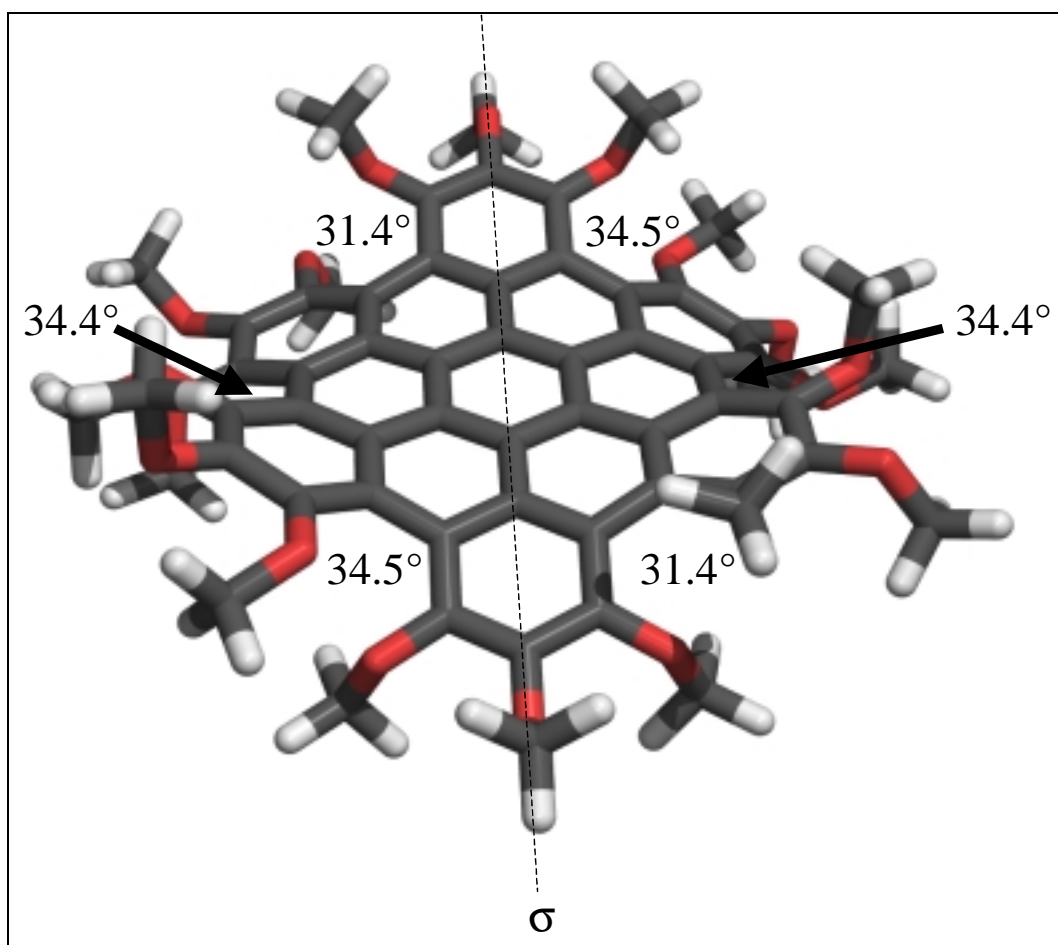


Abbildung 111: Die Kristallstruktur von **193** unter Angabe aller sechs Diederwinkel in den „bay“-Regionen. Die Spiegelebene σ ist gestrichelt eingezeichnet.

Im Kristall existieren aufgrund der spiegelsymmetrischen Anordnung drei unterschiedliche Diederwinkel zwischen 31.4 und 34.5 ° (Die Spiegelebene σ ist in Abbildung 111 gestrichelt eingezeichnet).

Weit schwieriger gestaltet sich jedoch die Konformationsanalyse in Lösung. Sowohl das ^1H - als auch das ^{13}C -NMR-Spektrum von **193** lassen auf eine D_{6h} -symmetrische Struktur schließen (vergleiche Abbildung 97 bzw. Abbildung 98). Da beide Spektren bei Raumtemperatur gemessen wurden und bis jetzt keine Werte für die Isomerisierungsbarrieren vorlagen, schienen sowohl Moleküldynamikrechnungen als auch NMR-Tieftemperaturmessungen im Rahmen einer systematischen Konformationsuntersuchung sinnvoll.

3.2.2.2 Moleküldynamikrechnungen am octadecamethoxysubstituierten HBC **193**

Die im vorhergehenden Kapitel diskutierte und durch Kristallstrukturanalyse ermittelte Geometrie des HBCs **193** im Kristall ergab eine komplett alternierende Anordnung der peripheren Phenylringe unter Bezug auf die Ebene des zentralen Phenylrings. Da theoretisch eine Vielzahl möglicher Isomere zu erwarten ist, wurden mittels Moleküldynamikrechnungen die globalen Energieminima dieser Isomere bestimmt, um somit auch Aussagen über die Wahrscheinlichkeit von Isomerisierungen treffen zu können. Dies erschien insbesondere vor dem Hintergrund von NMR-Tieftemperaturmessungen an **193** hilfreich, mit denen experimentell versucht wurde, potentielle Isomere nachzuweisen. Die Moleküldynamikrechnungen und Konformationsanalyse mit Hilfe von Kohonennetzen wurde von F. KÖHLER in der Arbeitsgruppe von PROF. R. HERGES an der Technischen Universität Braunschweig mittels des Programms Neuro durchgeführt.^[320] Als Kraftfeld diente durchgängig MM+, eine proprietäre Weiterentwicklung des MM2 Kraftfeldes von Allinger,^[321] implementiert im Programm Hyperchem 6.0 der Firma Hypercube.

Die Konformationsanalyse wird durch die Tatsache erschwert, daß die peripheren Methoxygruppen unabhängig von etwaigen Flips des HBC-Grundgerüsts rotieren können. Es erschien daher ratsam, das Problem in zwei miteinander wechselwirkende Teilbereiche zu untergliedern: In die Struktur des aromatischen Grundkörpers und in die Anordnung der Methoxygruppen relativ zu diesem HBC-Grundkörper. Um allein den Isomerisierungsprozeß der Gerüstkonformere untersuchen zu können, wurde das oben beschriebene Verfahren zuerst auf das bis dato nicht existente perbromierte Hexa-*peri*-hexabenzocoronon **208** (Abbildung 112)

angewendet. Die Substitution jeder Methoxygruppe durch ein Bromatom eliminiert das Problem der Methoxykonformere und führt zu nicht-planaren Strukturen, die allein auf der Verdrillung des aromatischen Gerüsts basieren.

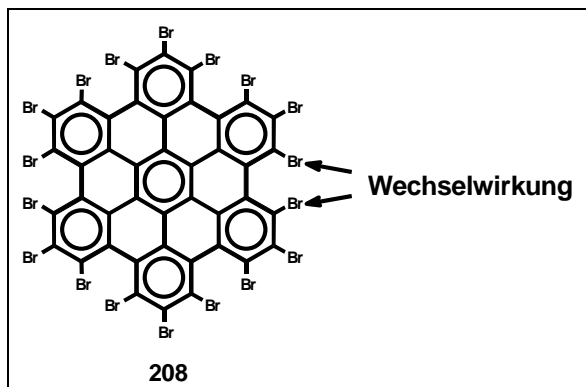


Abbildung 112: Das perbromierte Analogon zum Methoxyderivat **193** als Modellverbindung für die Moleküldynamikrechnung

Für die Frage der Nichtplanarität von PAHs ist die Verdrillung des aromatischen Grundkörpers von besonderem Interesse, die durch die Definition des Diederwinkels in der "bay" beschrieben werden kann und bereits diskutiert wurde (siehe Abbildung 110). Die Diederwinkel sind in Abbildung 112 fett eingezeichnet. Eine bestimmte Gerüstkonformation lässt sich somit durch die Abfolge von 6 Diederwinkeln eindeutig beschreiben.

Im Rahmen einer systematischen Konformationsanalyse wurden nun alle 64 möglichen Gerüstkonformere erzeugt, die als Trainingssatz für ein neuronales Kohonennetz (Programm Neuro) dienten. Den Neuronen wurden anschließend Strukturen zugeordnet, um dann deren Geometrie optimieren zu können. Eine topologisch richtige Projektion der Energiehyperfläche auf den 2-dimensionalen Raum mittels eines Kohonennetzes ergab eine Karte, die jeden Punkt mit genau einer Gerüstkonformation und zugehöriger Energie korreliert. Alle Punkte auf der Kohonenkarte sind je nach Energie des betreffenden Konformers farblich abgestuft:

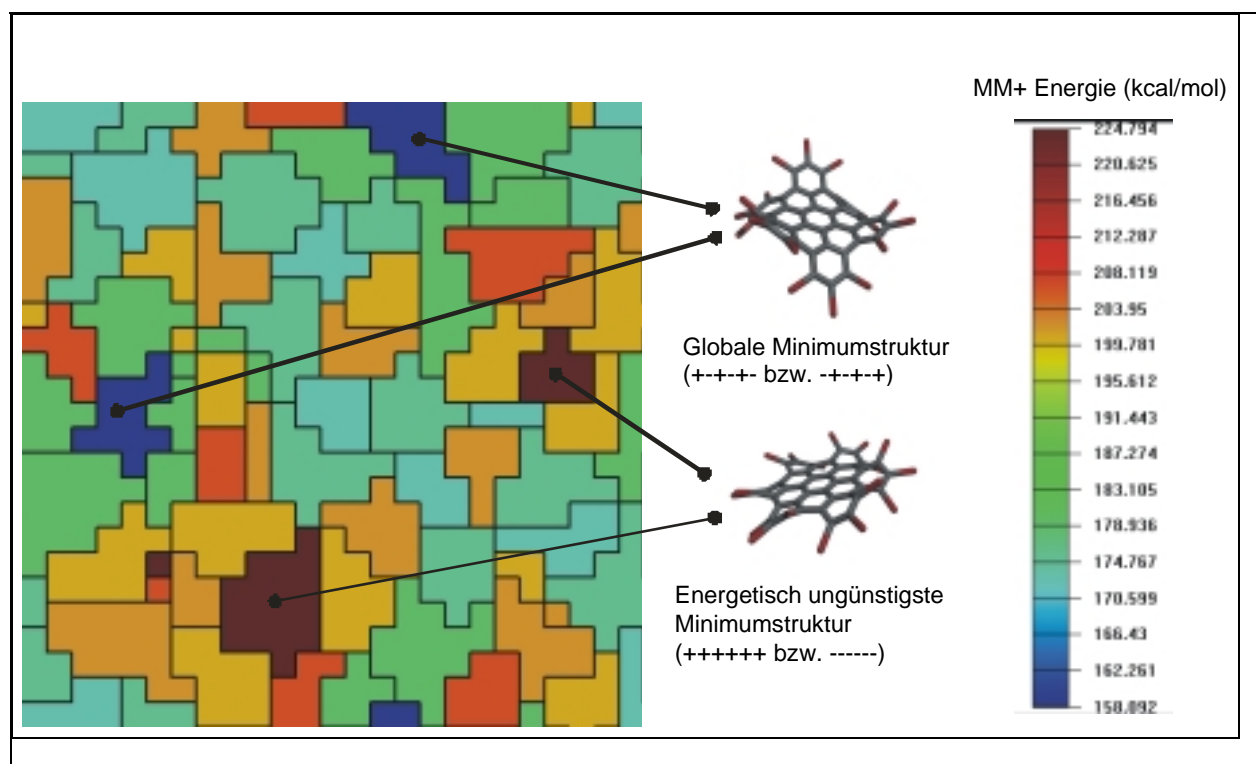


Abbildung 113: Kohonennetzkarte des Perbromo-HBCs **208**

Wie im Methoxyderivat **193** ist auch hier die komplett alternierende Anordnung (Abfolge der Diederwinkel: + - + - + -, vergleiche Tabelle 5) im HBC-Gerüst gegenüber der verdrehten, helikalen Struktur (Abfolge der Diederwinkel: - - - - - oder + + + + +) energetisch begünstigt. Die übrigen Minima sind je nach Anzahl der alternierenden Diederwinkel näher am einen (++++++) oder anderen Konformer (+--+ -) zu finden. Die komplett alternierende Struktur kann damit ebenso als vorherrschende Gerüstsymmetrie für das Methoxy-HBC **193** und als globales Minimum angesehen werden.

Wie bereits erwähnt, erfährt die Konformationsanalyse des Methoxy-HBCs **193** aufgrund der unabhängig voneinander ablaufenden Isomerisierung von Gerüst- und Methoxykonformeren eine zusätzliche Komplexität. Dadurch existiert in diesem Fall eine sehr viel größere Anzahl an möglichen Isomeren, so daß **193** einer vollständigen Konformationsuntersuchung nicht mehr zugänglich ist. Es erschien daher ratsam, das Problem in zwei miteinander wechselwirkende Teilbereiche zu untergliedern: In die Struktur des aromatischen Grundkörpers und in die Anordnung der Methoxygruppen relativ zu diesem HBC-Grundkörper.

Auch wenn zur Ermittlung der Zahl aller möglichen Konformere angenommen wurde, daß beide Prozesse unabhängig voneinander eintreten, so sind sie doch eng miteinander verknüpft: Die Anordnung der Methoxygruppen, vor allem die gegenseitige Orientierung von benachbarten Methoxysubstituenten in der "bay"-Region, bedingt gerade das Herausdrehen der peripheren Phenylringe aus der Ebene des zentralen Rings. Im Rahmen der vorgenommenen Konformationsanalyse erschien es jedoch legitim, zwischen beiden Prozessen in Bezug auf die Zeitskala für Isomerisierungen zu differenzieren. Da jede Konformationsänderung des HBC-Gerüsts mit einer Bewegung von mehr Schweratomen verbunden ist als einfache Rotationen der Methoxygruppen, sollten Umwandlungen des HBC-Grundkörpers langsamer erfolgen als Drehungen der Methoxysubstituenten. Die Gerüstkonformationen werden daher im folgenden als ordnendes Kriterium verwendet.

Bei einer Moleküldynamikrechnung für **193** in der Gasphase wurde zunächst sichergestellt, daß das Molekül mehrere Konformationsumwandlungen durchlief, so daß es tatsächlich als flexibles Molekül zu betrachten ist. Weiterhin wurde eine systematische Konformationssuche durch Variation der Diederwinkel des HBC-Grundkörpers mit gleichmäßigem Sampling der niedrigliegenden lokalen Minima durchgeführt, wie im Programm Hyperchem 6.0 implementiert.[322] Bei 1000 Iterationen wurden 105 verschiedene Konformationen gefunden, die als Trainingssatz für ein neuronales Netz dienen. Dieses Kohonennetz klassifiziert alle erzeugten Konformationen anhand der in Abbildung 110 gezeigten Gerüstdiederwinkel und ordnet jedem Punkt des Netzes genau eine Konformation zu. Erneut sind alle Punkte auf der Kohonenkarte je nach Energie des betreffenden Konformers farblich abgestuft (Abbildung 114).

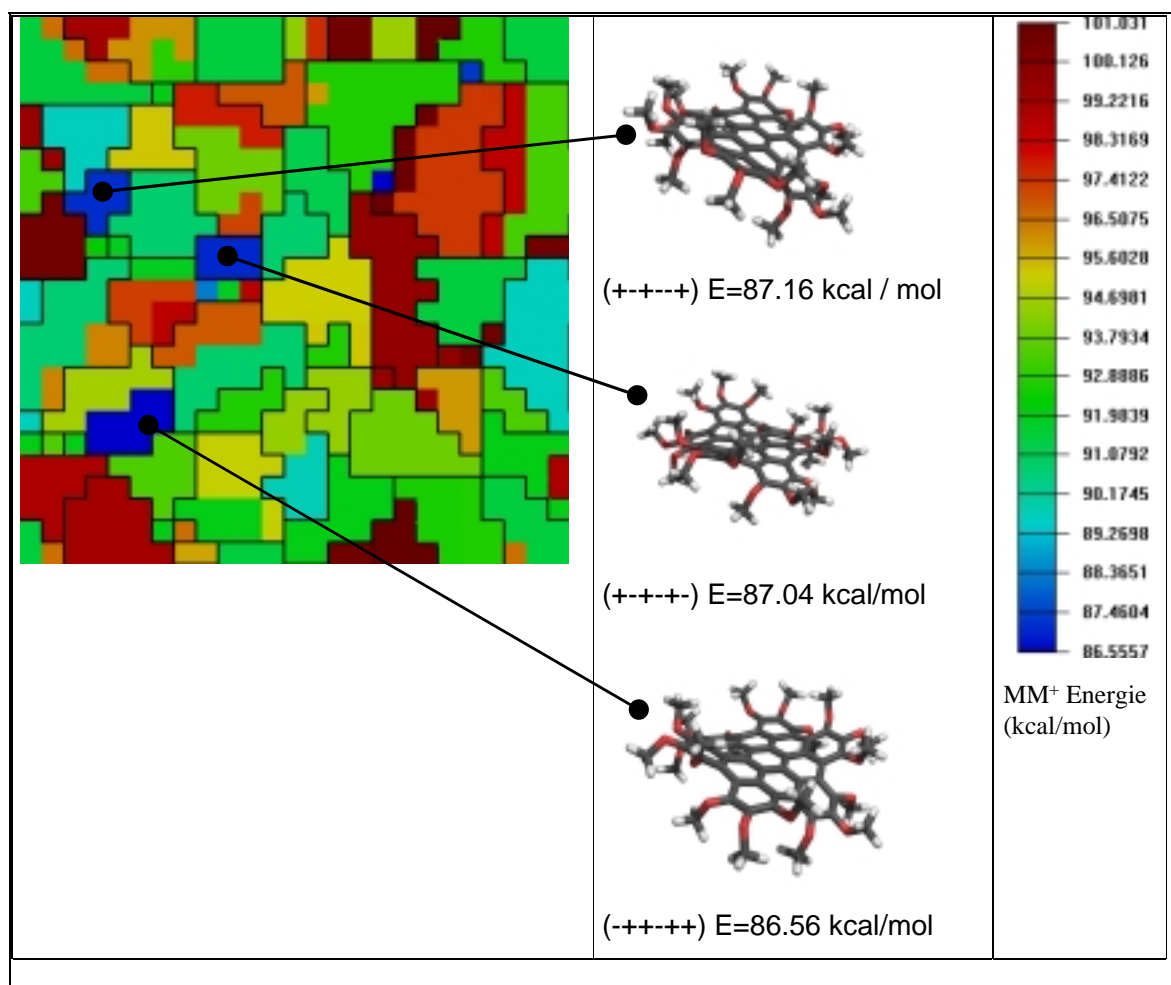


Abbildung 114: Kohonenkarte des Permethoxy-HBC **193**

Die Ergebnisse der Konformationsuntersuchung zeigen, daß für jede dieser Gerüstkonformationen eine ganze Reihe von Minima vorliegen, hervorgerufen durch unterschiedliche Orientierungen der Methoxygruppen. Die Anordnung der Methoxysubstituenten weist zudem einen entscheidenden Anteil an der Gesamtenergie des Moleküls auf, und die Energiedifferenzen dieser "Methoxyisomere", also derjenigen Isomere, die für eine bestimmte Gerüstkonformation allein aufgrund unterschiedlicher Anordnungen der Methoxygruppen gebildet werden, sind groß genug, um die Energieunterschiede der "Gerüstisomere" zu überlagern. Insgesamt sind die Energieunterschiede der einzelnen Isomere des Methoxy-HBCs **193** deutlich geringer als im Fall des Perbromo-HBCs **208**. So weisen die 3 gefundenen, energieärmsten Minima jeweils unterschiedliche Gerüstisomere auf (Abbildung 114), darunter auch das globale Gerüstminimum des Perbromo-HBCs. Das unabhängig davon gefundene, globale Kraftfeldminimum (siehe Abbildung 115) wird allerdings von einem energetisch

geringfügig höher liegenden Methoxyrotationsisomer repräsentiert. Die Energiebarrieren zwischen den Gerüstkonformeren sind größer als diejenigen der Methoxykonformere, so daß während einer mit 200 ps bei 900 K recht langen und in einem vergleichsweise hohen Temperaturbereich durchgeführten Simulation nur drei Gerüstkonformere durchlaufen wurden, wohingegen die Methoxykonformere schnell isomerisieren. Dieser Befund läßt vermuten, daß beide Isomerisierungsprozesse synchron, wenn auch auf unterschiedlicher Zeitskala ablaufen.

Die Beiträge der Gerüst- und der Methoxykonformere zur Gesamtenergie des Moleküls werden am Beispiel der in Kapitel 3.2.2.1 diskutierten Kristallstruktur besonders deutlich. Das HBC-Gerüst weist hier die energetisch günstige, komplett alternierende Struktur auf, mit dem MM+ Kraftfeld wurde hierfür eine Gesamtenergie von 96.9 kcal/mol berechnet. Das für die gleiche Gerüststruktur berechnete globale Minimum zeigt jedoch eine andere Anordnung der Methoxygruppen und besitzt eine signifikant niedrigere Gesamtenergie von 84.0 kcal/mol (Abbildung 115).

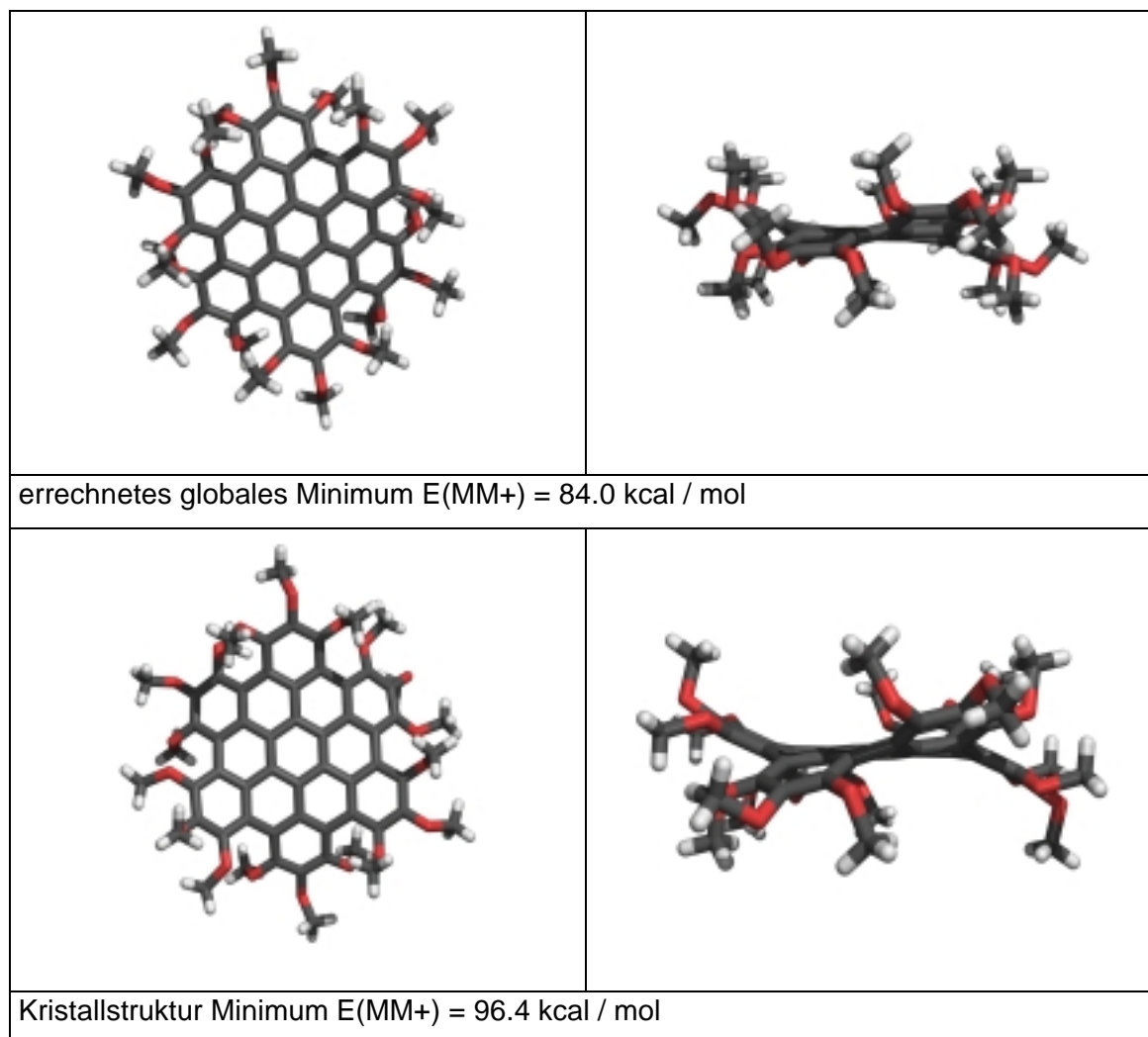


Abbildung 115: Kristallstruktur und globales Kraftfeldminimum von **193**

Dieser doch recht beträchtliche Energieunterschied läßt sich durch Packungseffekte im Kristall eigentlich nur hieichend erklären, auch wenn die Kristallstruktur von der dreidimensionalen Form her um einiges kompakter erscheint. Trotzdem scheinen die starken π - π -Wechselwirkungen in der Herringbone-Struktur und die Interkalation von Lösungsmittelmolekülen im Kristallverband für diese Energiedifferenz zu der für die Gasphase optimierten Struktur verantwortlich.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Struktur von **193** in der Kristallstruktur nicht dem Gasphasenminimum entspricht. Beiden Anordnungen ist zwar die komplett alternierende Struktur des HBC-Gerüsts gemein, das Gasphasenminimum hat jedoch bloß zwei unterschiedliche Methoxygruppen im Verhältnis 2:1, während die Kristallstruktur vier derartige Gruppen aufweist (Verhältnis 4:2:2:1). Zudem liegt das Gasphasenminimum energetisch um 13 kcal/mol günstiger. Die Gerüstkonformere

sind langlebiger als die Methoxykonformere, deren Vielzahl eine energetische Nivellierung der möglichen Isomere zur Folge hat: Eine NMR-spektroskopische Unterscheidung der Methoxygruppen dürfte damit selbst in Tieftemperaturexperimenten außerordentlich schwierig werden, da in Lösung wahrscheinlich eine komplexe Mischung unterschiedlicher, energetisch jedoch sehr ähnlicher Konformere vorliegt.

Die Übergangsbarrrieren und die Energiedifferenzen zwischen den einzelnen Isomeren sind im Falle von **208** im Vergleich zu **193** beträchtlich erhöht, auch die Abweichung von der Planarität des aromatischen Gerüsts ist mit einem Diederwinkel von 56° aufgrund der massiveren sterischen Hinderung der Bromatome deutlich stärker ausgeprägt. Die Energien der einzelnen Isomere sind daher nicht so nivelliert wie im Falle von **193**, so daß eine NMR-spektroskopische Unterscheidung der unterschiedlichen Konformere theoretisch möglich sein sollte, falls die Unterschiede in den chemischen Verschiebungen der Konformere eine Detektion der einzelnen Signale erlauben. Die aufwendige Synthese des perbromierten Derivats **208** verhinderte zwar bisher eine Verifizierung der vorausgesagten Eigenschaften, allerdings sollten bei erfolgreicher Synthese des Perchloro-Analogons, die zum gegenwärtigen Zeitpunkt Bestandteil der Arbeiten von Z. WANG darstellt, sorgfältige NMR-Untersuchungen und eine mögliche Kristallstrukturanalyse Aufschluß über diesen Sachverhalt geben.

Im folgenden Kapitel soll nun anhand des Methoxyderivats **193** versucht werden, die hier dargelegten Überlegungen experimentell zu überprüfen. Mittels NMR-Tieftemperaturexperimenten schien es möglich, die bereits diskutierte Vielzahl an energetisch ähnlichen Konformeren im Falle von **193** zu detektieren.

3.2.2.3 ^1H -NMR-spektroskopische Tieftemperaturexperimente am octadecamethoxysubstituierten HBC **193**

Die routinemäßigen ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Untersuchungen am methoxysubstituierten HBC **193** (siehe Abbildung 97 und Abbildung 98) ließen auf eine D_{6h} -Symmetrie des Moleküls schließen, was sich in jeweils zwei unterschiedlichen Signalen für die Methoxygruppen manifestierte. In ^1H - und ^{13}C -NMR-Tieftemperaturexperimenten in verschiedenen Lösungsmitteln wurde nun für

Proben unterschiedlicher Konzentration versucht, die Isomerisierung zwischen den einzelnen Konformeren soweit einzufrieren, daß eine NMR-spektroskopische Charakterisierung der Isomere vorgenommen werden konnte. Alle Messungen wurden an einem Bruker DRX-500 Spektrometer bei verschiedenen Temperaturen zwischen 170 und 200 K durchgeführt.

Die ^1H -NMR-Untersuchungen ergaben jedoch selbst bei einer Temperatur von 170 K bis auf die beiden Resonanzen der Methoxygruppen zwischen 4.0 und 4.2 ppm, die bereits bei Raumtemperatur beobachtet wurden, keine zusätzlichen Signale für potentielle Konformere. Dieser experimentelle Befund ließ mehrere mögliche Erklärungen zu: Die Auflösung des 500 MHz-Gerätes könnte zu gering sein, um bei den recht ähnlichen chemischen Verschiebungen der einzelnen Isomere noch eine Differenzierung vornehmen zu können. Eine wohl wahrscheinlichere Erklärung scheint jedoch der aufgrund der niedrigen Isomerisierungsbarriere (vergleiche die Moleküldynamikrechnungen in Kapitel 3.2.2.2) im Vergleich zur NMR-Zeitskala selbst bei tiefen Temperaturen schnelle Übergang der einzelnen Konformere ineinander zu sein.

Vor diesem Hintergrund konzentrierten sich die weiteren Experimente auf ^{13}C -NMR-Messungen in der Hoffnung, hier deutlichere Unterschiede in den chemischen Verschiebungen zu detektieren. Im Vergleich zu den ^1H -NMR-Messungen wirkte sich jedoch die geringere Empfindlichkeit des ^{13}C -Kerns in der NMR-Spektroskopie nachteilig auf die erhaltenen Signalintensitäten aus. Selbst die deutlich gesteigerte Löslichkeit von **193** im Vergleich zu anderen *n*-alkylsubstituierten HBC-Derivaten führte bei Temperaturen von 170 K zu Probenkonzentrationen, die in den ^{13}C -NMR-Spektren trotz hoher Pulszahlen in einem mäßigen Signal-Rausch-Verhältnis resultierten.

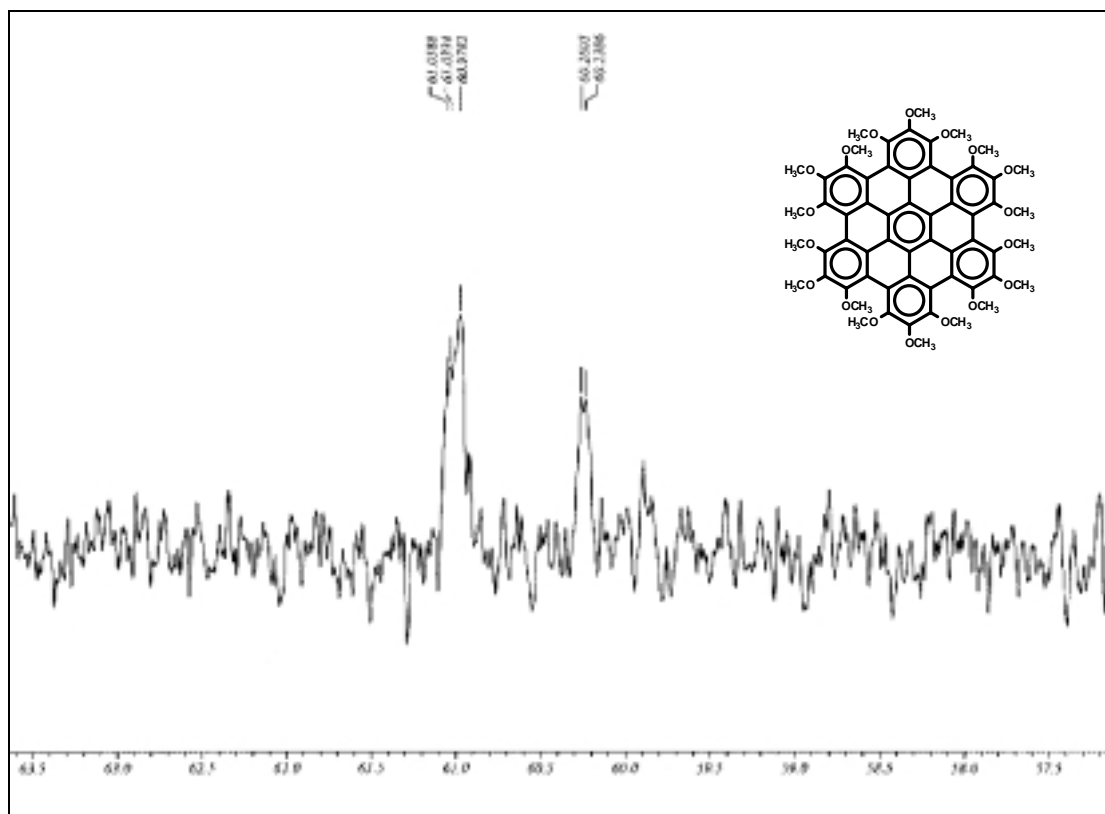


Abbildung 116: Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum des HBC-Derivats **193** in d_8 -THF bei 200 K. Gezeigt sind die Resonanzen der Methoxygruppen.

Um eine möglichst hohe Dichte an Datenpunkten zu erzielen, wurde zudem nur der relevante Bereich der Methoxyresonanzen gemessen, wie Abbildung 116 zeigt. Eine Aufspaltung der beiden Signale in mehrere Singulets schien sich zwar abzuzeichnen und somit die Existenz mehrerer Konformere zu bestätigen, das vorhandene Signal-Rausch-Verhältnis verhinderte jedoch eine tiefergehende Interpretation.

3.2.3 Quantifizierung der Nichtplanarität

Die durch den Vergleich der Kristallstruktur des Methoxy-HBCs **193** mit den Moleküldynamikrechnungen erhaltenen Resultate stehen in enger Analogie zu einem weiteren perhalogenierten, nicht-planaren PAH, von dem ebenfalls eine Kristallstruktur vorliegt.[323, 324] Das durch Chlorierung von Coronen erhaltene Perchlorocoronene **209** weist annähernd eine D_{3d} -Symmetrie auf, wobei stark ausgeprägte *peri*-Wechselwirkungen zwischen benachbarten Chloratomen die

Abweichung von der Planarität bedingen. All diejenigen Kohlenstoffatome, die keine Chlorsubstituenten tragen, liegen in einer Ebene: Also die Kohlenstoffe des zentralen Phenylrings sowie die direkt mit ihm verknüpften (in Abbildung 117 rot eingezeichnet). Somit erstreckt sich die nicht-planare Anordnung – bezogen auf die Ebene des zentralen Rings - nur auf diejenigen Kohlenstoffatome, die chloresubstituiert sind, sowie auf die Chloratome selbst. Die Kristallstruktur zeigt dieselbe paarweise alternierende Anordnung der peripheren Kohlenstoffe und der *ortho*-ständigen Chloratome ober- und unterhalb der inneren aromatischen Ebene wie im Perbromo- bzw. im Permethoxy-HBC.

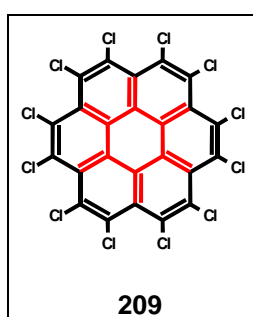


Abbildung 117: Perchlorocoronen **209** als weiteres Beispiel für eine schaufelradähnliche Anordnung der Halogensubstituenten [323, 324]

Somit stehen drei Beispiele zur Verfügung, in denen jeweils durch Perhalogenierung bzw. Permethoxylierung ein bereits bekannter, ebener PAH-Grundkörper gezwungen wurde, von der planaren Anordnung abzuweichen. Die Induktion von Nichtplanarität durch sterische Hinderung kann nun anhand der beobachteten Krümmung quantifiziert werden. Hierzu lässt sich, basierend auf den in Å angegebenen Verdrillungen der peripheren Kohlenstoffatome in Bezug auf den zentralen Phenylring, ein Winkel β für das Herausragen aus dieser Ebene berechnen, der nun direkt mit der durch vollständige Substitution aller aromatischen Protonen durch Heteroatome induzierten Nichtplanarität korreliert werden kann (zur Veranschaulichung und zur Berechnung von β siehe Anhang).[323, 325] Zum Vergleich ist auch der β -Wert für das in Kapitel 3.2.1 vorgestellte Pentaphen **185** sowie für das bereits mehrfach erwähnte Corannulen **33** [28], einen typischen

Vertreter der Klasse der nicht-planaren PAHs, mitaufgeführt. Abbildung 118 zeigt zusammenfassend die Strukturen der betrachteten, gekrümmten Aromaten.

Nichtplanarer PAH	Perchloro-coronen 209	Pentaphen 185	HBC(OMe) ₁₈ 193	Corannulen 33	HBC-Br ₁₈ 208
Winkel β in °	4.8	5.1*	16.8	23.6	35.1*

Tabelle 6: Charakteristischer Winkel β in nicht-planaren PAHs. Die mit einem Stern (*) gekennzeichneten Werte beziehen sich auf das berechnete globale Gasphasenminimum, alle anderen auf die jeweilige Kristallstruktur.[326] Zur Definition von β siehe Anhang.

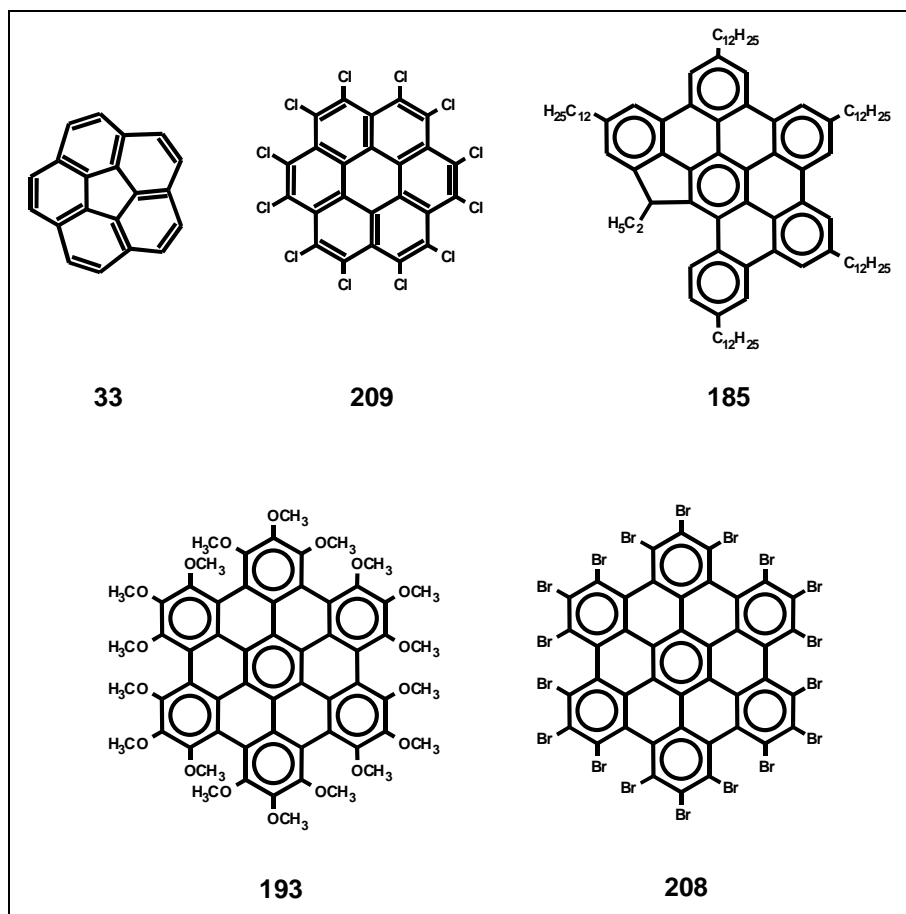


Abbildung 118: Charakteristische Vertreter der Klasse der nicht-planaren PAHs

Tabelle 6 zeigt deutliche Unterschiede in der induzierten Krümmung der PAHs. So führt die vollständige Absättigung mit Chloratomen im Coronen **209** zu einer relativ geringen Abweichung von der planaren Anordnung ($\beta = 4.8^\circ$), was primär auf die

peri-Position der eingeführten Chloratome zurückzuführen sein dürfte. Die sterische Hinderung zweier derart benachbarter Substituenten ist deutlich kleiner als diejenige für Substituenten in einer „bay“-Region. Diese Tatsache resultiert in einem massiven Anstieg des Winkels β auf mehr als den Faktor 3 im octadecamethoxysubstituierten HBC-Derivat **193** ($\beta = 16.8^\circ$), wobei hier neben den unterschiedlichen Topologien auch noch die verschiedenen van-der-Waals-Radien für Chlor und die Methoxygruppe zu berücksichtigen sind.[277] Ersetzt man die Methoxysubstituenten durch das größere Brom im Derivat **208**, verdoppelt sich β auf 35.1° . Dieser Wert liegt deutlich über dem von Corannulen **33** ($\beta = 23.6^\circ$), dessen extreme inhärente Spannung (Corannulen ist ein C_{20} -Fullerensegment!) bereits drastische Reaktionsbedingungen unausweichlich macht. So gelang L. T. SCOTT mittlerweile zwar die Darstellung von Corannulen in drei Stufen, trotzdem erfordert der Schlüsselschritt dieser Route, die Cyclisierung eines geeigneten Vorläufers mittels Flashvakuumpyrolyse, Temperaturen von 1000°C und erfolgt in sehr mäßigen Ausbeuten.[29, 85]

Der für das Pentaphen **185** angegebene Wert von $\beta = 5.1^\circ$ kann nicht direkt mit den oben angesprochenen Winkeln verglichen werden, da in diesem Fall die Nichtplanarität durch Einführung sterisch anspruchsvoller Substituenten in der „double bay“-Region erzwungen wird und nicht durch vollständige Absättigung aller peripheren Wasserstoffe durch Heteroatome. Trotzdem zeigt der Vergleich gemäß Tabelle 6, daß die resultierende Krümmung der im Perchlorocoronon **209** entspricht. Die in etwa vergleichbaren β -Werte für das methoxylierte HBC-Derivat **193** und Corannulen **33** (16.8 bzw. 23.6°) beweisen eindrucksvoll die Leistungsfähigkeit der Eisen(III)chlorid-Methode auch in der Synthese gespannter PAHs. Die hierfür üblichen, milden Reaktionsbedingungen können also in gewisser Weise durchaus mit den äußerst drastischen Bedingungen der Flashvakuumpyrolyse konkurrieren! Dies bringt beträchtliche Vorteile für die präparative Handhabung derartiger Verbindungen mit sich: Die Eisen(III)chlorid-Methode ist im Vergleich zur Flashvakuumpyrolyse mit erheblich weniger Aufwand verbunden und dieser im Punkt der Ausbeute deutlich überlegen.

Vor diesem Hintergrund erscheint eine Synthese des sterisch noch stärker gespannten Bromoderivats **208** mit naßchemischen Methoden recht riskant. Diese Aussage wird zusätzlich durch einen Vergleich der mit dem MM^+ -Kraftfeld berechneten Energien untermauert. So wurde für die im Kristall vorliegende Struktur

von **193** eine Energie von 96.9 kcal/mol berechnet, die im deutlichen Gegensatz zu dem für das absolute Energieminimum von **208** ermittelten Wert von 158.1 kcal/mol steht. Ein sinnvollerer, weil erfolgversprechenderer Vorschlag für die Synthese eines perhalogenierten HBC-Derivats wäre daher das Perchloro-HBC **236** (vergleiche Abbildung 156), da der im Vergleich zum Brom geringere van-der-Waals-Radius des Chlors (190 pm gegenüber 180 pm) die sterische Spannung in der „bay“-Region verringert.[277]

4 Dreidimensionale Graphitausschnitte

4.1 Synthese und Charakterisierung der physikalischen Eigenschaften von HBC-Amiden

Der Einfluß von Heteroatomen, insbesondere von Chalkogenatomen (vergleiche Kapitel 2.1), in flüssigkristallinen Diskoten auf die Breite und Stabilität der ausgebildeten Mesophasen sowie auf die photophysikalischen Eigenschaften wie Ladungsträgerbeweglichkeit und Energietransport stellte einen wichtigen Beweggrund für die Synthese entsprechender Derivate dar. In den vorangegangenen Kapiteln wurde über die Einführung von Alkoxy- und Thioethersubstituenten an HBCs berichtet und die Schwierigkeiten ihrer Synthese verdeutlicht.

Die anwendungsorientierten Eigenschaften derartiger Verbindungen wie Ladungsträgerbeweglichkeit und Energietransport lassen sich jedoch noch durch andere Strategien signifikant beeinflussen. Am Beispiel der sehr gut untersuchten Phthalocyanine **46** lassen sich bereits einige Struktur-Eigenschafts-Beziehungen formulieren. So wird generell eine hohe Stabilität der kolumnaren Mesophase mit hohen Ladungsträgerbeweglichkeiten und schnellem Energietransport gleichgesetzt.^[210] Die Stabilität der Mesophase wird bei Diskoten mit rigidem, aromatischem Kern und flexiblen Alkyl(oxy)seitenketten wie Phthalocyanin **46**, Porphyrin und Hexa-*peri*-hexabenzocoronen **20** von der π - π -Wechselwirkung zwischen benachbarten Scheiben bestimmt. Diese van-der-Waals-Wechselwirkung wird als direkt proportional zur Größe des aromatischem Systems angesehen und scheint der primäre Grund für die im Vergleich zu den Triphenylenderivaten deutlich erhöhte Ladungsträgerbeweglichkeit der HBCs zu sein.^[204, 215, 327] Diese Behauptung hat sogar dazu geführt, daß für die Ladungsträgerbeweglichkeit von Phthalocyaninen in der flüssigkristallinen Phase ein höherer Wert postuliert wurde als in der kristallinen Phase.^[328] Röntgenbeugungsexperimente hatten nämlich gezeigt, daß die Phthalocyanine in der kristallinen Phase „gekippt“ („tilted“) angeordnet sind, wohingegen in der Mesophase die kolumnare Anordnung vorherrscht und somit einen besseren π - π -Überlapp gewährleistet.^[329] Das Experiment zeigte jedoch, daß die Ladungsträgerbeweglichkeit am Übergangspunkt zwischen kristalliner und flüssigkristalliner Phase eine drastische Erniedrigung erfährt.^[210] Dieser

überraschende Befund wurde der hohen Beweglichkeit der Alkyl(oxy)seitenketten zugeschrieben, die mit den aromatischen Kernen der Diskoten wechselwirken und so uniaxiale Rotation sowie longitudinale und laterale Bewegungen der Scheiben in den hexagonalen Kolumnen verursachen.[330-332] Dieser dominierende Effekt, der der π - π -Wechselwirkung entgegenwirkt, destabilisiert die Mesophase und führt schließlich zu einem deutlichen Abfallen der Werte für die Ladungsträgerbeweglichkeit am Phasenübergangspunkt.[210] Dieselbe Beobachtung wurde auch für Hexa-*peri*-hexabenzocoronene und Porphyrine gemacht, im letzteren Fall verlief das Abfallen der Ladungsträgerbeweglichkeit am Phasenübergang sogar noch drastischer.[333] Abbildung 119 zeigt die Ladungsträgerbeweglichkeit des hexadodecylsubstituierten HBC-Derivats **20d** in Abhängigkeit von der Temperatur. Am Phasenübergang bei 103 °C sinkt die gemessene Beweglichkeit deutlich ab, die beobachtete Hysterese spiegelt den Verlauf der DSC-Kurven für Kühl- und Heizzyklus wieder.

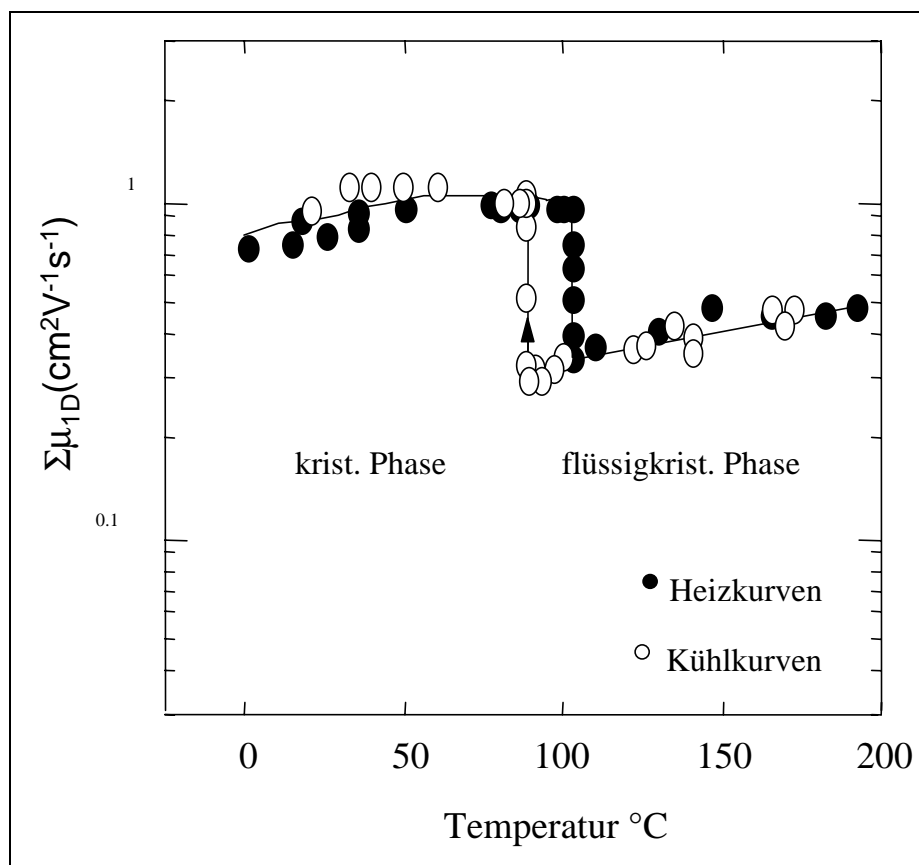


Abbildung 119: Temperaturabhängige Ladungsträgerbeweglichkeit des HBC-Derivats **20d**

Eine möglichst stabile Mesophase erschien also für derartige Eigenschaften äußerst wünschenswert. Gemäß obigen Ausführungen konnten die π - π -Wechselwirkungen zwischen benachbarten Diskoten nicht mehr maßgeblich beeinflusst werden, da die reine Fläche des aromatischen π -Systems durch den HBC-Grundkörper bereits vorgegeben war. Hier erwies sich nun ein weiteres Prinzip zur Stabilisierung von Mesophasen von Vorteil: Es sah die Einführung von Kronenethern an der Peripherie der Phthalocyanine vor, was deutliche Auswirkungen auf das Aggregationsverhalten dieser Derivate nach sich zog.[124] Diese Kronenether bilden sehr leicht Komplexe mit Alkaliionen, wobei ein einziges Metallion auch von zwei Ethermolekülen sandwichartig umgeben werden kann. Benachbarte Phthalocyaninmoleküle werden so durch die Kronenether-Metall-Komplexe wie durch eine „Klammer“ zusammengehalten und die Kolumne zusätzlich stabilisiert. Dieses Prinzip führt zu einem verbesserten π - π -Überlapp und zu drastisch erhöhten elektrischen Leitfähigkeiten.[124]

Eine weitere nicht-kovalente Wechselwirkung zur Stabilisierung derartiger supramolekularer Strukturen stellt die Wasserstoffbrückenbindung dar.[99-101, 334-339] Y. MATSUNAGA gelang hierzu ein eindrucksvoller Beweis, indem er die Mesophasen der von S. CHANDRASEKHAR eingeführten Hexakis(alkanoyl)oxybenzole dadurch stabilisierte, daß er zwei Säuregruppen durch Amide substituierte und somit die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen ermöglichte [93, 340] Sind keine freien Carbonsäuregruppen im Aromaten vorhanden, ist zusätzlich die Einführung eines Substituenten mit einer gewissen sterischen Hinderung in direkter Nachbarschaft zur Amidgruppe nötig, beispielsweise einer Methylgruppe. Auf diese Weise werden sowohl die N-H-Bindung als auch die Carbonylgruppe gezwungen, in einem bestimmten Maße aus der Ebene des Phenylrings herauszudrehen, um so Wasserstoffbrücken zur Amidgruppe des benachbarten Benzamidmoleküls ausbilden zu können (Abbildung 120).[337] Die kolumnare Mesophase wird dadurch ähnlich den „Kronenether-Klammern“ von R. J. M. NOLTE stabilisiert, auch wenn die einzelnen Diskoten nicht perfekt kofacial angeordnet sind. Die leicht gekippte Anordnung nimmt mit der Normalen einen Winkel („tilt angle“) von 15° ein.

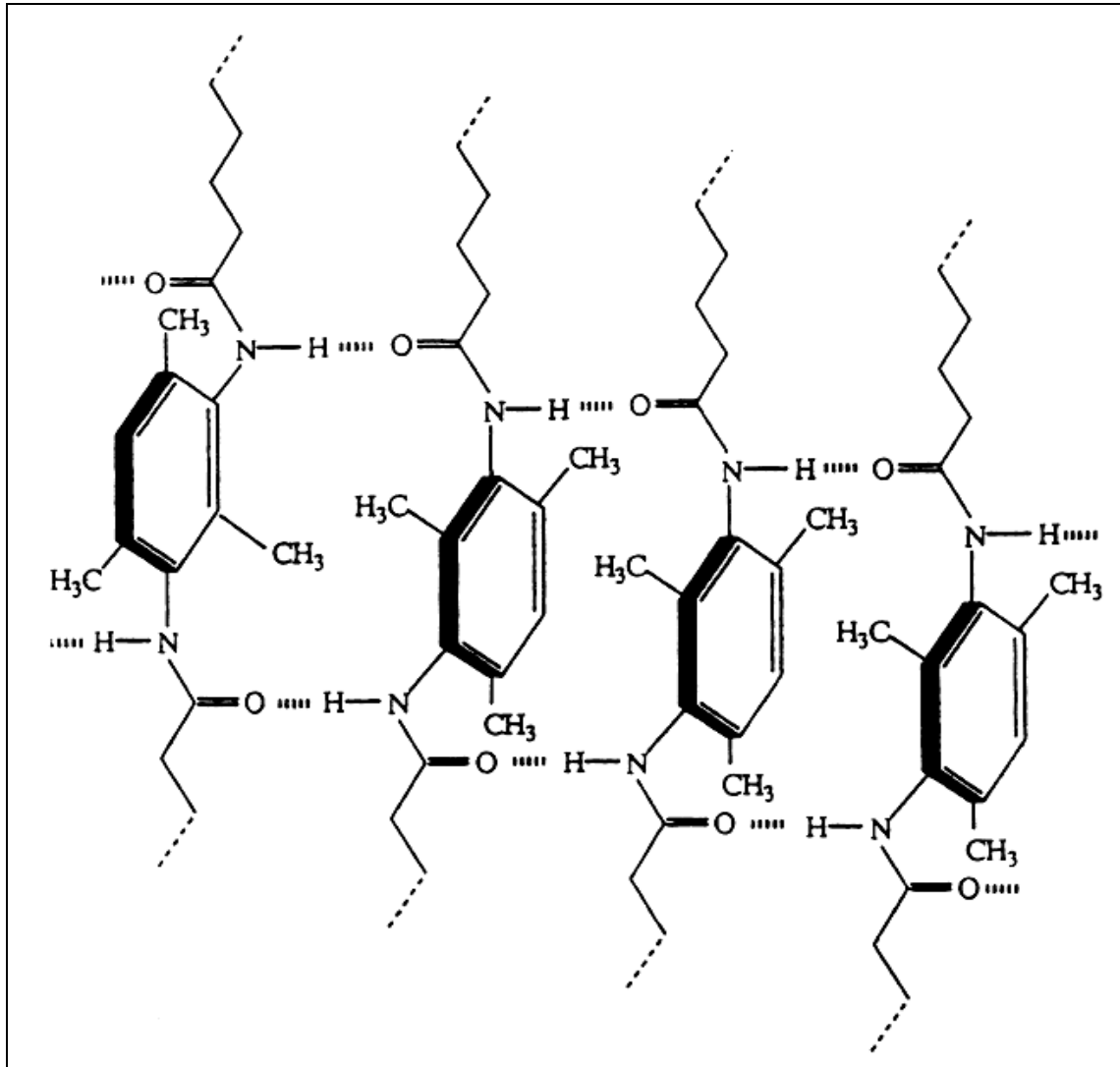


Abbildung 120: Stabilisierung der Mesophase von Benzamiden durch intrakolumnare Wasserstoffbrückenbindungen nach Y. MATSUNAGA und J. MALTHETE.[335, 337-339]

Ähnliche Strukturen wurden für Cyclohexandiamidaggregate vorgeschlagen.[341] Betrachtet man Hexa-*peri*-hexabenzocoronene als „Superbenzol“, so sollte eine analoge Stabilisierung der kolumnaren Mesophase möglich sein.

4.1.1 Synthese von HBC-Amiden

MATSUNAGA hatte zur Synthese der entsprechenden Amide sowohl Benzoltricarbonsäure aminiert als auch Di- bzw. Triaminobenzol acyliert. Da aus synthetischen Gründen die Analoga des ersteren attraktiver erschienen, wurde in einer palladiumkatalysierten Amidierung nach R. F. HECK versucht, ausgehend vom monobromsubstituierten HBC-Derivat **123** in einem einzigen Syntheseschritt unter Insertierung von Kohlenmonoxid das HBC-Amid **211** zu erhalten.[342-344]

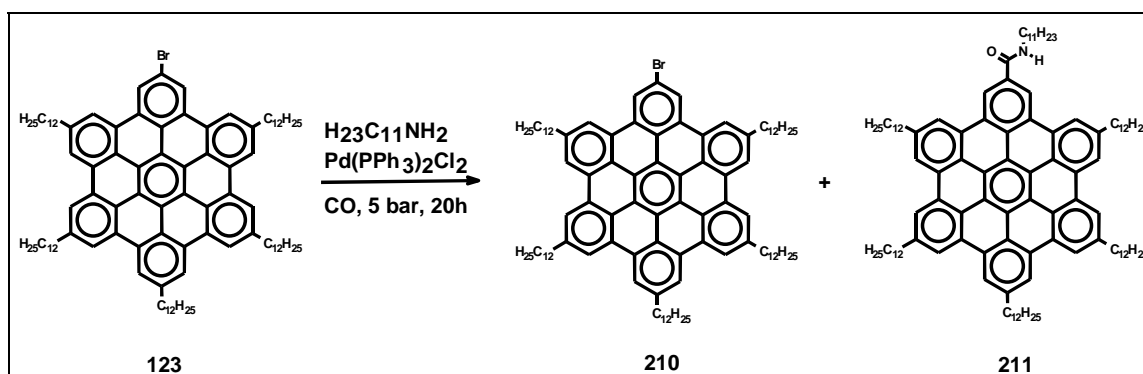


Abbildung 121: Palladiumkatalysierte Amidierung von monobromsubstituiertem HBC **123** nach R. F. HECK (Experiment 1 in Tabelle 7). [342-344]

Die analoge Reaktion zur Darstellung des Monoesters **80** gelang S. ITO in akzeptablen Ausbeuten, indem er statt eines Amins den entsprechenden Alkohol einsetzte.[345] Da die Amine die intermediäre Acylpalladiumspezies schneller angreifen als die entsprechenden Alkohole [343], wurde die Reaktionszeit deutlich verkürzt: Während im Falle der Synthese des Monoesters **80** noch für fünf Tage bei einer Temperatur von 100 °C gerührt wurde, brach man die Reaktion nun bereits nach 20 Stunden ab (Experiment 1 in Tabelle 7). Im FD-Massenspektrum fand sich zwar der betreffende Produktpeak bei $m/z = 1561$, das Spektrum wurde jedoch vom Signal des Startmaterials **123** dominiert.

Da unter den gegebenen Bedingungen keine vollständige Umsetzung des Edukts erzielt werden konnte, wurde die Reaktionszeit wie im Falle der Synthese des Monoesters **80** auf fünf Tage ausgedehnt (Experiment 2 in Tabelle 7). Abbildung 122 zeigt das FD-Massenspektrum des isolierten Produkts.

4. Dreidimensionale Graphitausschnitte

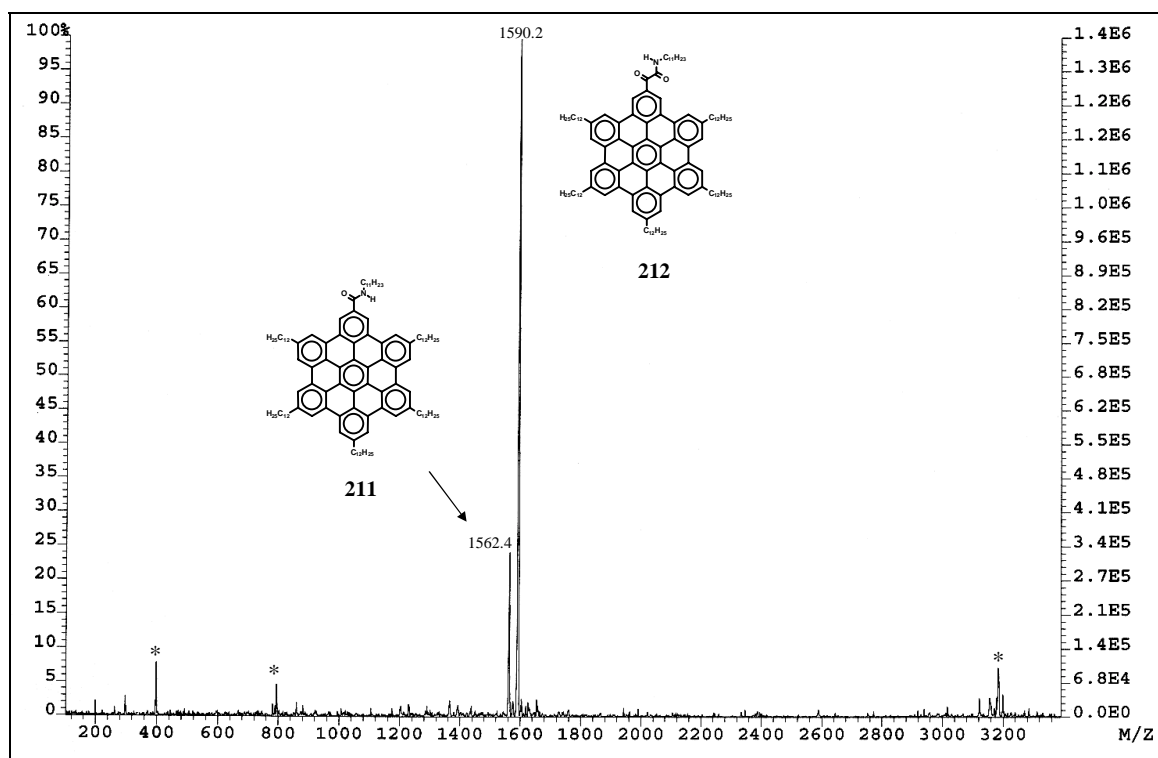


Abbildung 122: FD-Massenspektrum des isolierten Produkts aus Experiment 1 (vergleiche Tabelle 7). Die mit einem Stern (*) gekennzeichneten Peaks stammen von Molekülclustern des Produkts **212**.

Im Gegensatz zu Experiment 1 wurde nun eine komplette Umsetzung des Startmaterials erreicht. Das gewünschte HBC-Amid fällt jedoch nur als Nebenprodukt an, und im isolierten Substanzgemisch überwiegt klar das Ketoamid **212** (Abbildung 123).

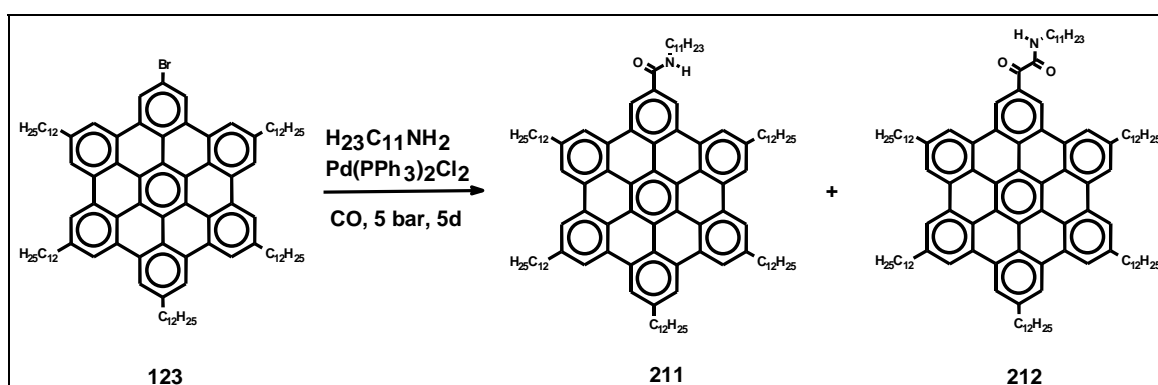


Abbildung 123: Palladiumkatalysierte Amidierung von monobromsubstituiertem HBC **123** nach R. F. HECK (Experiment 2 in Tabelle 7).[342-344]

Die Bildung von **212** als Nebenprodukt in palladiumkatalysierten Amidierungen ist literaturbekannt: Besonders bei hohen Kohlenmonoxid drücken und stark nukleophilen Aminen werden durch Insertierung eines zweiten Äquivalents Kohlenmonoxid neben den Benzamiden α -Ketoamide gebildet.[343] Aufgrund der extrem schlechten Löslichkeit (als Laufmittel wurden jeweils heiße Toluol-Ethylacetat-Gemische verwendet!) und des ähnlichen Laufverhaltens beider Derivate **211** und **212** gelang eine säulenchromatographische Reinigung trotz mehrmaliger Versuche nicht. Ebenso mißlang die Abtrennung des Ketoamids durch Umkristallisation aufgrund der geringen Unterschiede in der Polarität beider Verbindungen.

Dieselben Probleme mangelnder Selektivität traten bei den analogen Umsetzungen des *o*-dibromosubstituiertem HBCs **124** auf. Fünftägiges Rühren bei 100 °C und ein Kohlenmonoxidüberdruck von 5 bar (Experiment 3 in Tabelle 7) resultierten laut massenspektrometrischer Analyse in einer Vielzahl von Verbindungen, wie Abbildung 124 zeigt:

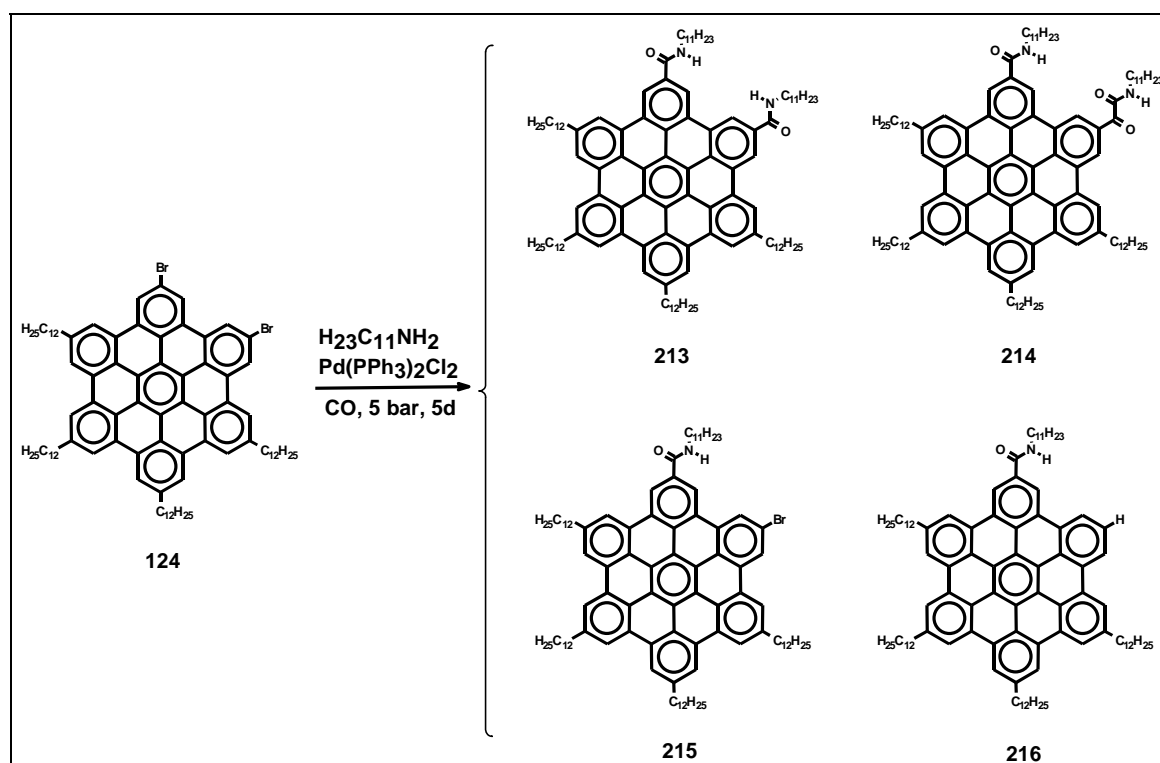


Abbildung 124: Palladiumkatalysierte Amidierung von *o*-dibromosubstituiertem HBC **124** nach R. F. HECK (Experiment 3 in Tabelle 7). [342-344]

Das gewünschte HBC-Diamid **213** dominierte zwar das vorhandene Substanzgemisch. Neben der gemischten Spezies **214**, die sowohl eine Amid- als auch eine Ketoamidgruppe enthielt, wurden nun auch die HBC-Amide **215** und **216** detektiert. **215** entstand durch nicht vollständige Umsetzung der Ausgangsverbindung **124**, wohingegen im Falle von **216** bereits Entbromierung eingesetzt hatte. Die äußerst geringe Löslichkeit der disubstituierten Derivate (Im Gegensatz zu den monosubstituierten Analoga war die Aufnahme von FD-Massenspektren nicht mehr möglich, so daß auf die MALDI-Technik zurückgegriffen werden mußte!) verhinderte auch hier eine erfolgreiche Abtrennung der Nebenprodukte.

Wie bereits erwähnt, führt R. F. HECK die Bildung der α -Ketoamide unter anderem auf hohe Kohlenmonoxid drücke zurück [343], so daß zur Vermeidung dieser Überreaktion sowohl der Druck als auch die Reaktionszeit verringert wurden (Abbildung 125, Experiment 4 in Tabelle 7):

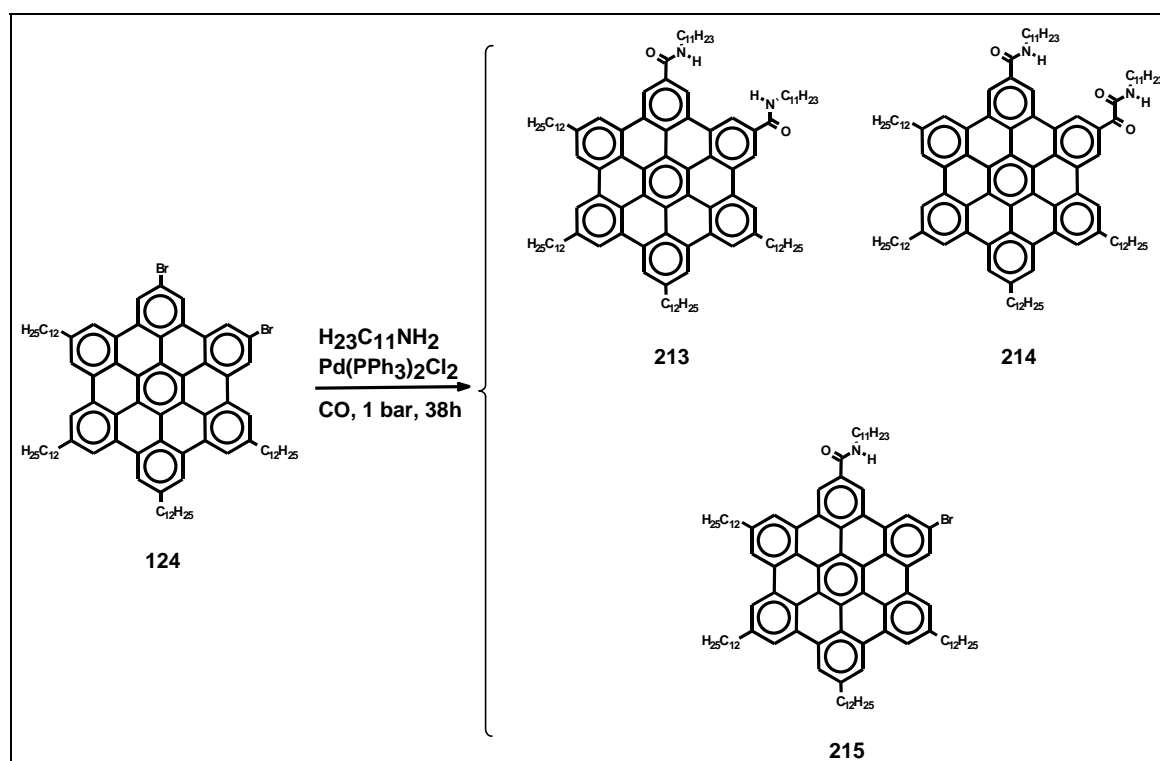


Abbildung 125: Palladiumkatalysierte Amidierung von *o*-dibromosubstituiertem HBC **124** nach R. F. HECK (Experiment 4, vergleiche Tabelle 7).[342-344]

Bis auf die entbromierte Spezies **216** wurde die Bildung derselben Verbindungen wie in Experiment 3 beobachtet (Abbildung 124). Damit schied auch in diesem Fall eine Isolierung der Zielverbindung **213** aus.

Experiment	CO-Druck p (bar)	Reaktionsdauer t (h)	Produkt
1	5	20	210, 211
2	5	120	211, 212
3	5	120	213, 214, 215, 216
4	1	38	213, 214, 215

Tabelle 7: Reaktionsbedingungen und Produkte der HECK-Amidierung von bromsubstituierten HBC-Derivaten

Auch wenn generell eine Quantifizierung der einzelnen Komponenten eines Substanzgemisches mittels Massenspektrometrie fragwürdig erscheint, so konnte in diesem Fall aufgrund der ähnlichen Struktur der Verbindungen (was eine vergleichbare Desorptions- und Ionisationswahrscheinlichkeit impliziert) und der signifikanten Unterschiede in den Signalintensitäten (vergleiche Abbildung 122) nur in den Experimenten 3 und 4 die Zielverbindung als Hauptkomponente identifiziert werden. Zu milde Reaktionsbedingungen resultierten in nicht umgesetztem Startmaterial (Experiment 1), zu drastische Bedingungen führten jedoch zur Bildung von α -Ketoamiden (Experimente 2-4) und zur Entbromierung (Experiment 3). Da eine Auftrennung der Substanzgemische aufgrund des ähnlichen chemischen Verhaltens der einzelnen Komponenten mißlang, schien diese Route trotz des prinzipiell geringen synthetischen Aufwands nicht geeignet, HBC-Amide des **211** darzustellen.

MATSUNAGA hatte jedoch – wie weiter oben bereits kurz angesprochen- gezeigt, daß die mesophasenstabilisierende Wirkung der Wasserstoffbrücken auch bei acylierten Aminobenzolderivaten beobachtet wird, also bei Verbindungen, in denen der HBC-Kern anstelle der Carbonylgruppe (wie bei den HECK-Amidierungen) die *Aminogruppe* direkt in α -Position trägt.[335, 338] Ein derartiger Zugang zu HBC-Amiden erforderte jedoch die Synthese des bisher noch nicht dargestellten HBC-Amins **220** (Abbildung 126) und damit die Einführung einer freien Aminogruppe in

direkter Nachbarschaft zum HBC-Kern. Die Vielzahl an weiteren Möglichkeiten der Funktionalisierung des Hexa-*peri*-hexabenzocoronens *via* die freie Aminogruppe wie beispielsweise Kondensationen mit Säurechloriden, Anhydriden und Aktivestern oder auch Diazotierungen ließen eine Synthese von **220** zusätzlich reizvoll erscheinen. Die Einführung von Heteroatomen in dieser Position gestaltete sich bis dato jedoch schwierig. In den vorhergehenden Abschnitten wurde zwar über die erfolgreiche Einführung von 18 Sauerstoffatomen in α -Position zum HBC-Kern berichtet. Neben den Bromsubstituenten (vergleiche Abbildung 47) war dies allerdings die einzige funktionelle Gruppe, die die oxidative Cyclodehydrierung des Hexaphenylbenzolvorläufers erlaubte. Trotzdem war dieses Substitutionsmuster nicht beliebig zu verallgemeinern: Die Cyclodehydrierung der hexaalkoxy- sowie der tetrabromo- und der hexabromosubstituierten Hexaphenylbenzole **142**, **120** und **123** (siehe Abbildung 48 und Abbildung 56) scheiterte. Der Versuch, Stickstoffatome – und zwar in Form von Imiden - auf der Stufe des Hexaphenylbenzols direkt am Kern zu plazieren (siehe Abbildung 49), wurde bereits in Kapitel 2.4.3 erwähnt: Auch hier mißlang jedoch die nachfolgende Cyclodehydrierung.^[346] Vor diesem Hintergrund und auch aufgrund der Tatsache, daß der Stickstoff mit seinem freien Elektronenpaar das lewissaure Cyclodehydrierungsreagenz komplexiert ^[238], wurde die Einführung des Stickstoffs erst *nach* erfolgter Cyclodehydrierung erwogen.

Abbildung 126 zeigt die Syntheseroute zum HBC-Amin **220**. Schlüsselschritt war die palladiumkatalysierte Kupplung von Amininen und Iminen an Arylhalogenide nach S. L. BUCHWALD und J. F. HARTWIG.^[347-349] Da die entsprechenden Aryliodide in solchen Kupplungen deutlich reaktiver sind als die Arylbromide (Am deutlichsten wird diese Brom-Iod-Selektivität bei der palladium(0)katalysierten Kupplung von Acetylenen an Arylhalogenide nach HECK, CASSAR, HAGIHARA und SONOGASHIRA.^[237, 350, 351] Während die Reaktion von Iodaromaten schon bei Raumtemperatur in bis zu quantitativen Ausbeuten durchführbar ist, werden für eine analoge Umsetzung von Bromaromaten Reaktionstemperaturen von bis zu 80 °C notwendig. (Vergleiche hierzu auch die allgemeine Arbeitsvorschrift **A1** im experimentellen Teil), wurde durch Brom-Iod-Austausch auf der Stufe des Hexaphenylbenzols das monoiodsubstituierte HBC-Derivat **218** synthetisiert und anschließend als Kupplungskomponente eingesetzt. Zur Aminierung wurde Benzophenonimin verwendet, das sich aus zwei Gründen als Agens der Wahl empfahl: Einerseits konnte man das Imin in massivem Überschuß einsetzen und so eine quantitative

Umsetzung erreichen, was für Reaktionen am Hexa-*peri*-hexabenzocoronen unabdingbar ist, da eine säulenchromatographische Aufreinigung ausscheidet. Nicht abreagiertes Imin war andererseits ohne großen Aufwand durch Umfällen der Reaktionsmischung aus Methanol zu entfernen. Außerdem war die freie Aminogruppe durch Abspaltung von Benzophenon leicht zugänglich, indem man mit 2N Salzsäure ansäuerte und anschließend hydrolysierte. Die eigentliche Kupplung von **218** mit Benzophenonimin verlief glatt, selbst die erst später eingesetzten monobromsubstituierten HBC-Derivate ergaben sehr gute Ausbeuten.

Die Synthese startet vom monobromsubstituierten Hexaphenylbenzol **116**, das gemäß Abbildung 43 dargestellt wurde. Der Brom-Iod-Austausch erfolgte in Dimethylformamid bei 160 °C erst nach 18 Tagen. Höhere Temperaturen beschleunigten zwar die Reaktion, führten jedoch auch zu Entbromierungsprodukten, die säulenchromatographisch nicht mehr abzutrennen waren. Die oxidative Cyclodehydrierung von **217** mit Eisen(III)chlorid ergab das monoiodsubstituierte HBC-Derivat **218**, das anschließend nach S. L. BUCHWALD und J. F. HARTWIG mit Benzophenonimin in quantitativer Ausbeute gekuppelt wurde.^[347-349] Ansäuern mit 2N Salzsäure und nachfolgende Hydrolyse führten schließlich zum HBC-Amin **220**.

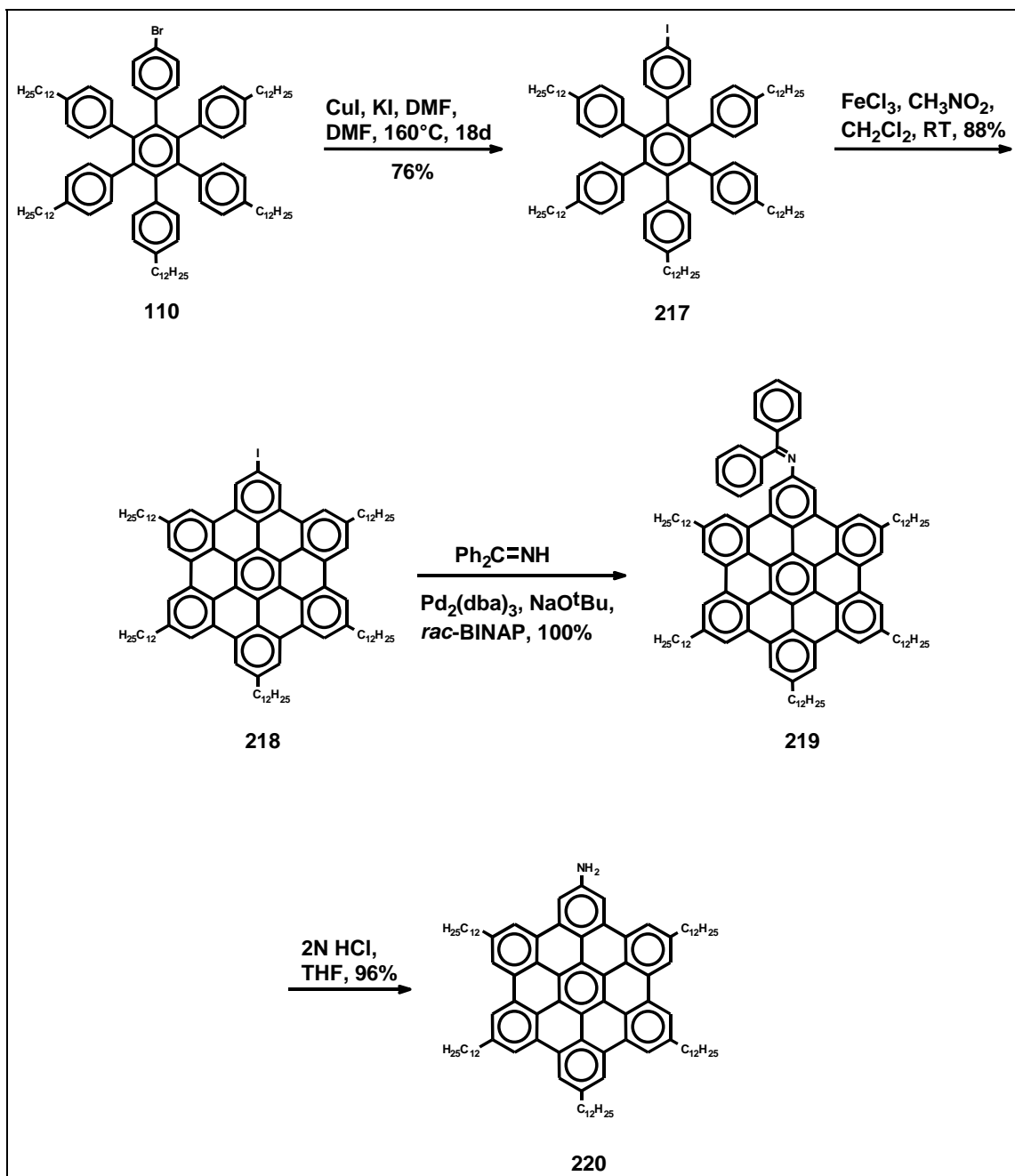


Abbildung 126: Synthese des HBC-Amins **220**

Um den mesophasenstabilisierenden Effekt der Wasserstoffbrücken zu erhöhen, wurden auch die diaminosubstituierten HBC-Derivate **222** und **224** synthetisiert.

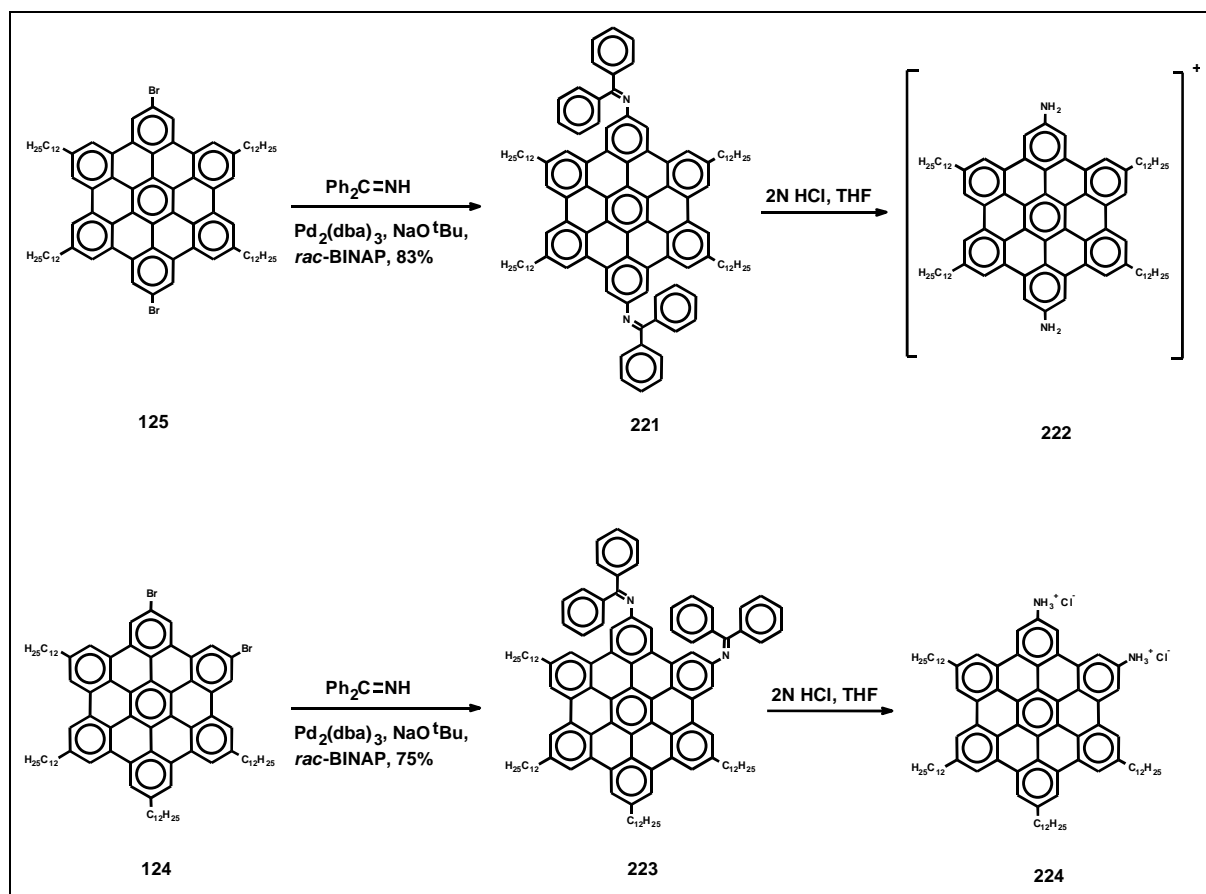


Abbildung 127: Synthese der diaminosubstituierten HBC-Derivate **222** und **224**

Ausgangsverbindungen waren hier die gemäß Abbildung 47 dargestellten dibromosubstituierten HBCs **124** und **125**, deren Iminierung im Vergleich zum monoiodsubstituierten Analogon **218** in etwas niedrigeren Ausbeuten erfolgte (zur Reaktivität der Arylhalogenide in der BUCHWALD-Kupplung siehe auch vorhergehende Seite).

Die Iminierung der dibromosubstituierten HBCs **124** und **125** führt generell zur Bildung von Atropisomeren: Abbildung 128 zeigt die theoretisch denkbaren Strukturen. Isomer **223c** dürfte aufgrund des Phenylringüberlapps der benachbarten Benzophenonimineinheiten energetisch sehr ungünstig sein und ist daher mehr hypothetischer Natur.

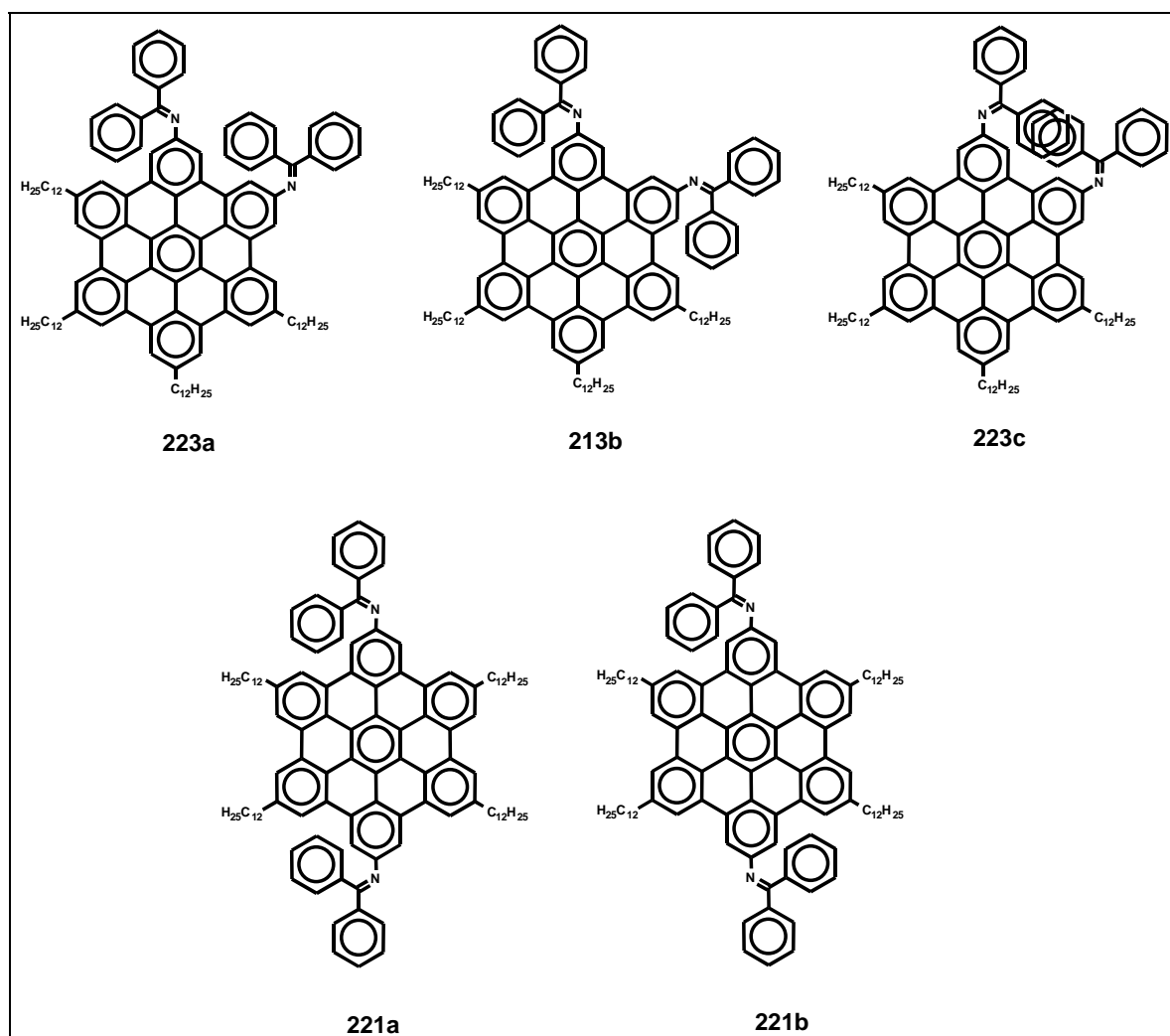


Abbildung 128: Atropisomerie bei der BUCHWALD-Iminierung von dibromosubstituierten HBC-Derivaten

Exemplarisch wurden für das *para*-disubstituierte Derivat **221** temperaturabhängige ¹H-NMR-Spektren aufgenommen. Bei Raumtemperatur beobachtete man eine Vielzahl von schwer zu interpretierenden Signalen im aromatischen Bereich, die bei Temperaturerhöhung im Falle der HBC-Kern-Resonanzen immer besser aufgelöst wurden und bei 120 °C schließlich in drei scharfen Singulets der relativen Intensität vier resultierten, wohingegen die aromatischen Peaks der Benzophenoniminprotonen zu einem breiten Multipllett verschmolzen. Dieser experimentelle Befund ließ auf eine im Vergleich zur NMR-Zeitskala schnelle Isomerisierung der beiden Strukturen **221a** und **221b** und eine daraus folgende *D*_{2h}-Symmetrie schließen, wahrscheinlich durch Rotation um die HBC-Kohlenstoff-Stickstoff-Einfachbindung. Aufgrund der daraus resultierenden Symmetrienerhöhung erwartete man für die HBC-Kern-Protonen nur noch drei Singulets mit dem relativen Integral vier, was genau obiger Beobachtung

entspricht. Die freie Rotation um die Kohlenstoff-Stickstoff-Einfachbindung in der Benzophenonimineinheit schien bei dieser Temperatur hingegen noch nicht möglich, so daß die Benzophenoniminprotonen zu unterschiedlichen, nicht aufgelösten Resonanzen führten, was sich in dem beobachteten breiten Multiplett äußerte.

Die Abspaltung der Benzophenonschutzgruppe schließlich erfolgte analog der Vorschrift für das monosubstituierte Derivat durch Versetzen mit 2N Salzsäure und anschließende Hydrolyse. Zur Abtrennung des Benzophenons wurde im Falle der Bisimino-HBC-Derivate **221** und **223** die gelbe Reaktionslösung dann vorsichtig in Methanol eingetroppt und über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt. Nach 16 Stunden hatte der ausgefallene gelbe Niederschlag sich jedoch dunkelgrün verfärbt, wobei die grüne Farbe bei Erwärmen der Methanollösung intensiver wurde und so die Instabilität der freien Amin-Spezies belegte. Das *para*-substituierte Derivat verfärbte sich hierbei deutlich schneller als die *ortho*-Verbindung, so daß die resultierende Spezies **222** eingehender untersucht wurde. Abbildung 129 zeigt das FD-Massenspektrum des isolierten grünen Feststoffs im Falle der Hydrolyse von **221**.

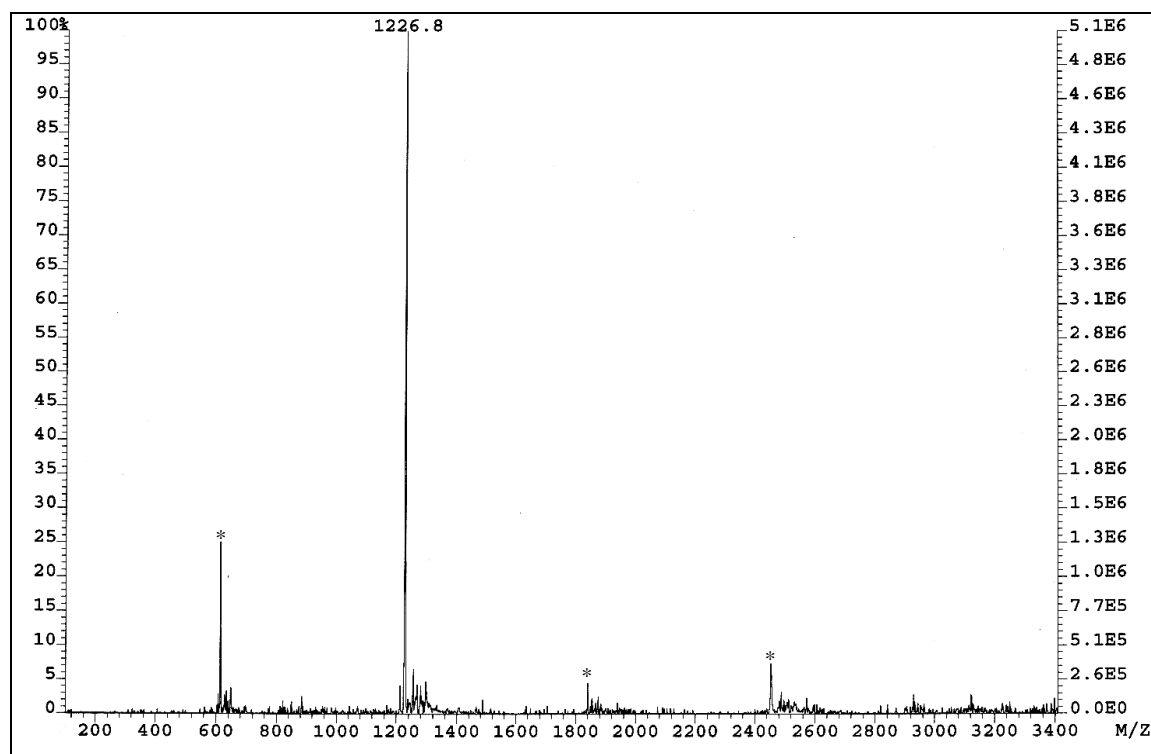


Abbildung 129: FD-Massenspektrum des Radikalkations **222**. Die mit einem Stern (*) gekennzeichneten Peaks stammen von Molekülclustern des Produkts **222**.

Der beobachtete Peak bei $m/z = 1227$ entspricht zwar dem Molekulargewicht des Diamino-HBCs, das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum lieferte jedoch die für paramagnetische Verbindungen typischen extrem breiten Resonanzen geringer Intensität und deutete damit die Existenz radikalischer Spezies bereits an. Den endgültigen Beweis brachte das ESR-Spektrum (Abbildung 130):

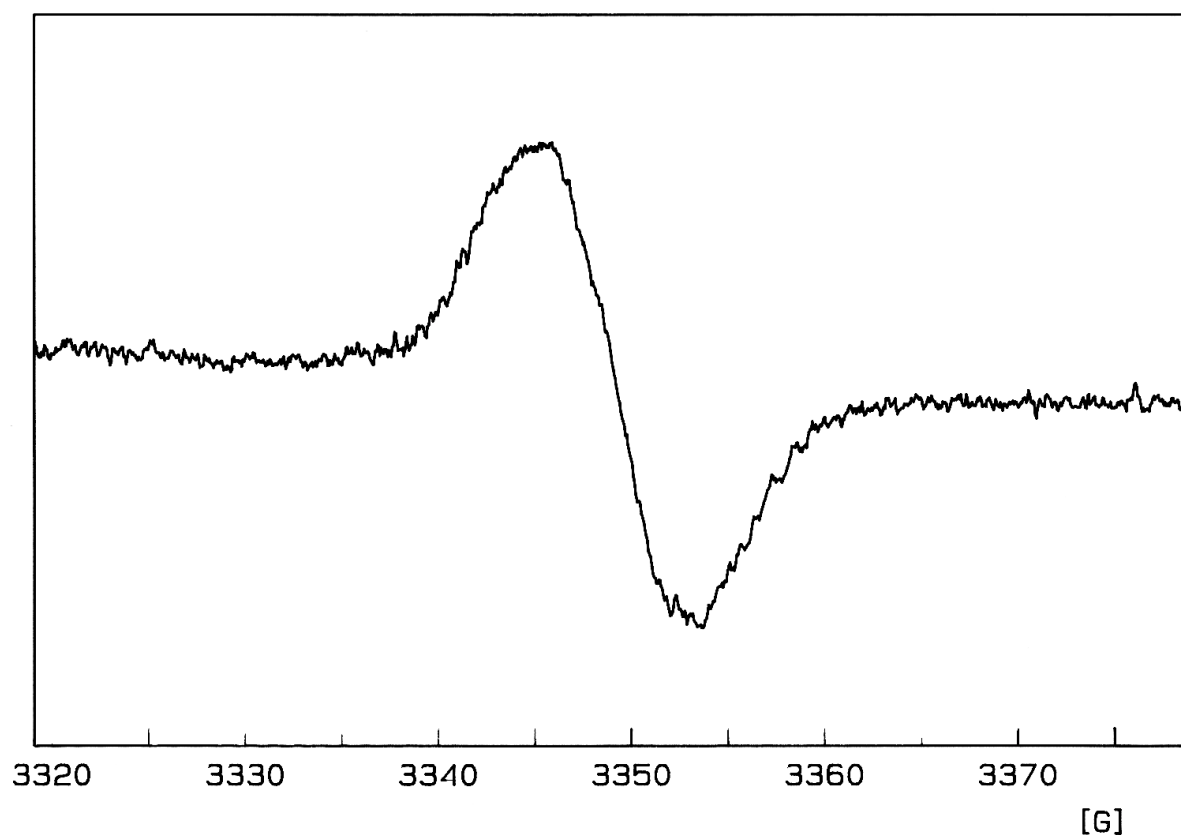


Abbildung 130: ESR-Spektrum des Radikalkations **222** in Tetrahydrofuran

Die typisch breite Struktur des Signals ($g = 2.034$) wurde bereits bei der ebenfalls einen grünen Feststoff liefernden Oxidation des octadecamethoxysubstituierten HBCs **193** beobachtet (vergleiche Abbildung 101), so daß auch im vorliegenden Fall die Existenz eines Radikalkations angenommen wurde. Die im Vergleich zu den Spektren *tert*butylsubstituierter HBC-Radikalkationen etwas verbreiterte Bande scheint im Einfluß der beiden Stickstoffatome sowie der *n*-Alkylketten begründet.[286]

Die Anwesenheit radikalischer Spezies wurde zusätzlich durch das UV/VIS-Spektrum von **222** untermauert (Abbildung 131):

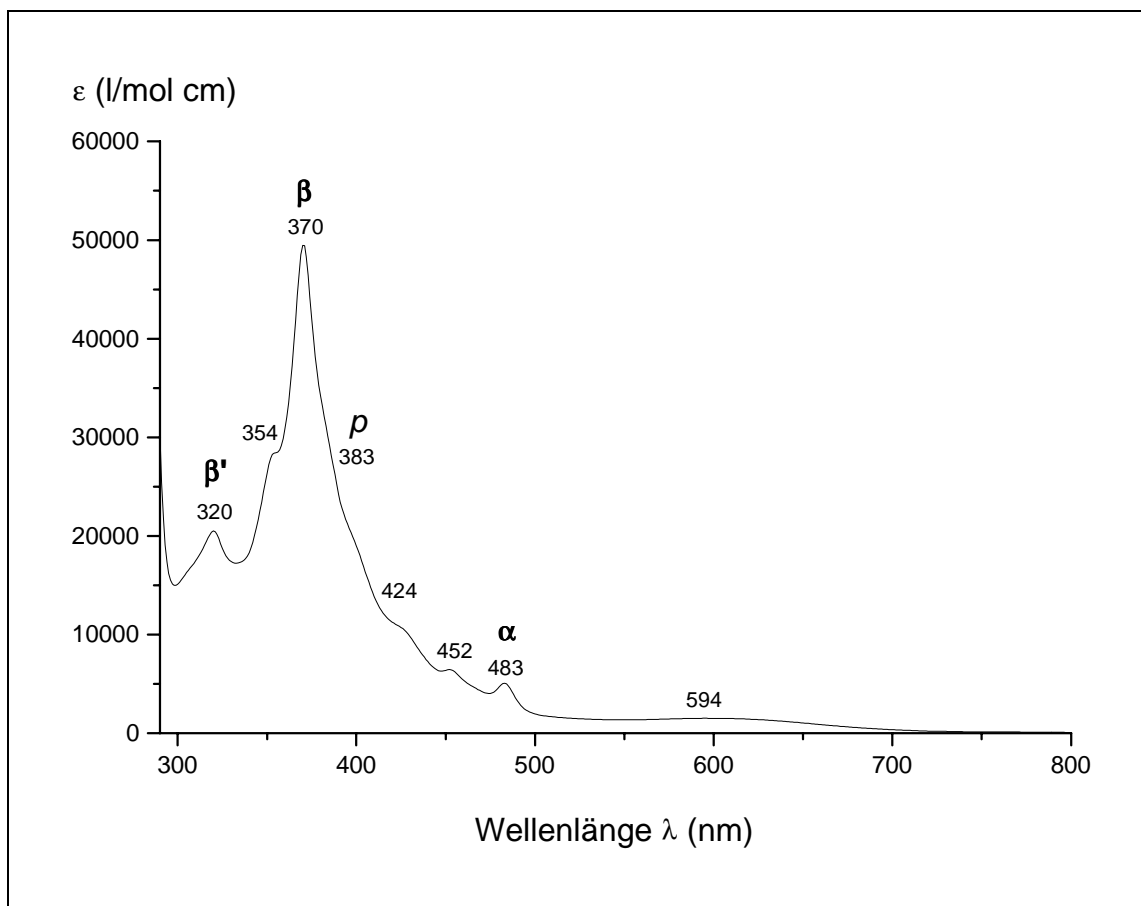


Abbildung 131: UV/VIS-Spektrum des Radikalkations **222** in Tetrahydrofuran

Signifikant sind die drei für PAHs charakteristischen, von E. CLAR eingeführten Bandengruppen α , para (p) und β [202], die im Vergleich zum hexadecylsubstituierten HBC **20d** eine bathochrome Verschiebung von ca. 10 nm aufweisen.[18] Die β -Bande dominiert klar und ist am besten aufgelöst: 50 nm hypsochrom zur β -Absorption findet man die β' -Absorption. Die para-Banden hingegen sind nur schwach als Schultern um $\lambda = 383$ nm zu erkennen, während die α -Absorption wieder deutlich bei $\lambda = 483$ nm auftritt. Die extrem breite Bande geringer Intensität um $\lambda = 594$ nm wird jedoch bei neutralen Verbindungen nicht beobachtet und wurde daher aufgrund der oben geschilderten ESR-Resultate dem Radikalkation **222** zugeordnet.[286]

Die Oxidation zum Radikalkation durch Luftsauerstoff erfolgte beim *para*-diaminosubstituierten HBC-Derivat schneller als im Falle des *ortho*-substituierten Analogons, was schon durch den Farbumschlag von Gelb nach Grün einfach zu verfolgen war. Aus diesem Grund wurde die weitere Umsetzung zum HBC-Diamid

226 zuerst am *ortho*-substituierten Derivat vorgenommen. Um das aufwendige präparative Arbeiten unter striktem Luftausschluß zu umgehen, wurde nach der Hydrolyse des Diimins **223** nicht mehr basisch aufgearbeitet. Das so erhaltene Hydrochlorid war weniger oxidationsempfindlich und konnte direkt mit Undecansäurechlorid zum HBC-Diamid **226** umgesetzt werden (Abbildung 132). Im Falle des HBC-Amins **220** war keine Oxidationsempfindlichkeit zu beobachten, es konnte daher direkt als freies Amin mit dem Säurechlorid zum HBC-Monoamid **225** kondensiert werden.

Die Länge der Alkylkette des verwendeten Säurechlorids wurde nach der Länge der Dodecylseitenketten bemessen. Um die Symmetrie des Moleküls möglichst nicht zu stören und so die flüssigkristallinen Eigenschaften zu erhalten, wurde die Länge der Amidseitenkette der Länge der übrigen Alkylketten angepaßt. Aufgrund der bei niedrigen Temperaturen begrenzten Löslichkeit beider HBC-Amine wurden Tetrahydrofuran/Toluol-Gemische als Lösungsmittel verwendet, um Reaktionstemperaturen von 75 °C zu ermöglichen. Durch Zugabe von Pyridin wurde der entstehende Chlorwasserstoff aus dem Gleichgewicht entfernt. Die Reaktivität des HBC-Monoamins **220** war gegenüber der des Hydrochlorids **224** deutlich erhöht: Während im Falle von **220** die Reaktion nach drei Stunden beendet war, erforderte die komplette Kondensation von **224** mehrere Tage. Der Umsatz des Startmaterials zum Monoamid erfolgte zwar relativ schnell, die Kondensation des zweiten Äquivalents Undecansäurechlorid nahm jedoch einige Tage in Anspruch. Generell sind längere Reaktionszeiten im Falle des Hydrochlorids nicht verwunderlich: Die gesteigerte Nukleophilie des freien Amins im Vergleich zum Hydrochlorid läßt einen rascheren Umsatz erwarten. Die erstaunliche Stabilität des Monoamid-Intermediats könnte jedoch auch auf die Ausbildung von intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der bereits gebildeten Amidgruppe und der noch nicht umgesetzten Aminogruppe zurückzuführen sein. Ebenso ist die Ausbildung von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen denkbar. Aus diesem Grund wird beispielsweise bei der Acylierung von 1,2-Diaminobenzol der Reaktionsmischung Lithiumchlorid zugesetzt, um die Wasserstoffbrückenbindungen aufzubrechen und die Löslichkeit des Amins zu erhöhen.^[352] Daher wurden bei der Synthese des Diamids **226** geringe Mengen an Lithiumbromid zugegeben. Trotzdem war die Reaktionsmischung im Vergleich zur Synthese des Monoamids **225** deutlich weniger homogen, ein weiterer Grund für die beobachtete lange Reaktionszeit.

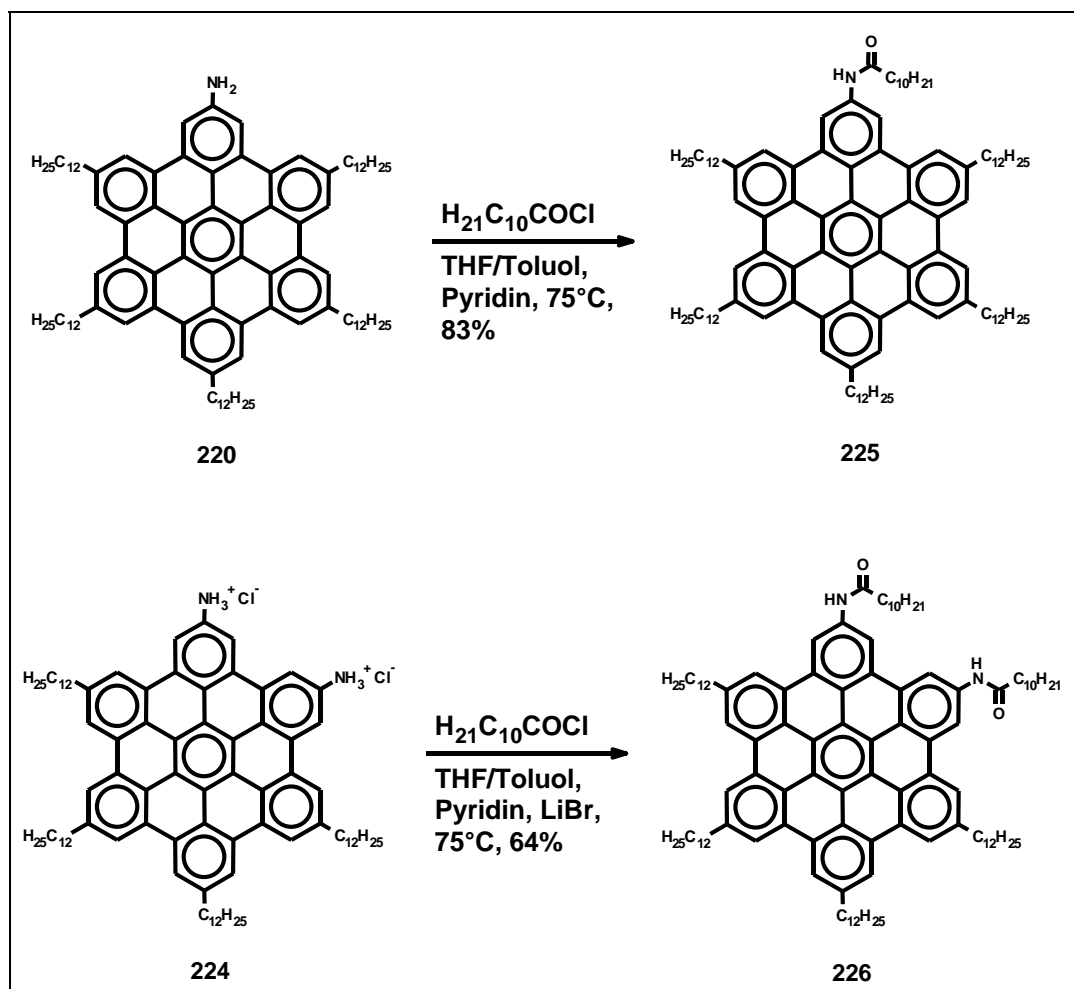


Abbildung 132: Synthese der HBC-Amide **225** und **226**

Die Einführung einer zweiten Amidgruppe im Falle von **226** hatte eine im Vergleich zu **225** deutlich reduzierte Löslichkeit zur Folge. Dies zeigte sich besonders deutlich bei der Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren: Die normalerweise für Hexa-*peri*-hexabenzocoronene verwendeten Lösungsmittel wie Schwefelkohlenstoff-Dichlormethan-Gemische oder Tetrachlorethan (Hochtemperaturmessung) ergaben schlecht aufgelöste Spektren mit extrem breiten Resonanzen. Erst der Einsatz von Tetrahydrofuran unter Zugabe weniger Milligramm Lithiumbromid führte im Falle des Monoamids **225** zu einer höheren Auflösung (siehe Abbildung 133).

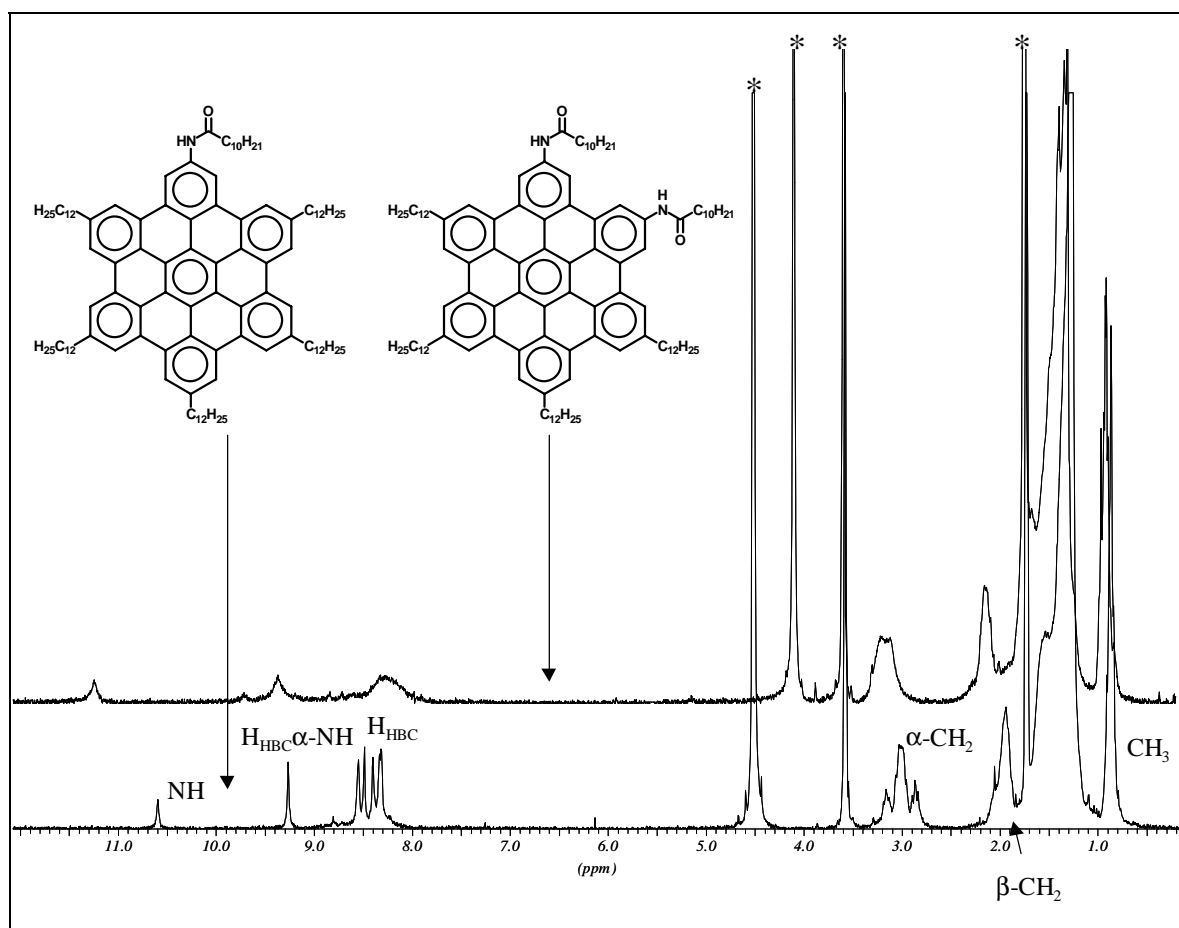


Abbildung 133: ^1H -NMR-Spektrum der beiden HBC-Amide **225** und **226** in d_8 -THF unter Zugabe von wenigen Milligramm Lithiumbromid. Die mit einem Stern (*) gekennzeichneten Signale stammen vom Lösungsmittel.

Das Amidproton (NH) war nun aufgrund der Tieffeldverschiebung durch die benachbarte Amidgruppe klar von den restlichen aromatischen Protonen zu unterscheiden³, selbst bei den letzteren konnte differenziert werden. Das Singulett bei $\delta = 9.23$ ppm wurde den beiden aromatischen Protonen in α -Position zur

³ Der Anisotropiekegel der Carbonylgruppe im HBC-Amid **225** führt zu einer Abschirmung derjenigen Protonen, die sich ober- und unterhalb der Doppelbindungsebene befinden. Protonen in dieser Ebene hingegen wie das Amidproton (NH), die auf der Achse der Carbonylbindung liegen, erfahren eine Entschirmung, die sich in einer deutlichen Tieffeldverschiebung der Resonanz äußert. Da der elektronische Einfluß der Amidgruppe in Benzamiden weniger stark ausgeprägt ist (schwacher $-I$ -gegenüber schwachem $+M$ -Effekt), absorbiert beispielsweise im Acetanilid das zur Amidgruppe o -ständige Proton um $\Delta = 0.2$ ppm bzw. $\Delta = 0.4$ ppm tieffeldverschobener als die restlichen aromatischen Protonen.[241]

Amidgruppe ($H_{\text{HBC}\alpha\text{-NH}}$) zugeordnet. Für die hier beobachtete Auflösung war allerdings die Anwesenheit von Lithiumbromid entscheidend: Die Herstellung einer reinen Tetrahydrofuran-Lösung von **225** der Konzentration $c = 10 \text{ g/l}$ war nur durch leichtes Erwärmen möglich, sie erstarrte nach bereits wenigen Sekunden zu einem viskosen Gel! Bei Zugabe von Lithiumbromid blieb die Lösung jedoch selbst bei Raumtemperatur klar und flüssig, da das Lithiumkation von den Wasserstoffbrückendonoren komplexiert wird und diese somit für weitere Wasserstoffbrücken nicht mehr zur Verfügung stehen. Dieses Phänomen wurde bisher bei HBC-Derivaten noch nicht beobachtet und deutete auf eine starke, über den π - π -Überlapp hinausgehende intermolekulare Wechselwirkung hin. Vor diesem Hintergrund erschien die Annahme plausibel, daß es sich hierbei um Wasserstoffbrückenbindungen handelte, auch wenn noch nicht geklärt war, ob diese primär inter- oder intrakolumnarer Natur waren. Wie Abbildung 133 weiter zeigt, ist die Auflösung des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums des Diamids **226** im Vergleich zum Monoamid **225** deutlich schlechter. Gelbildung in Tetrahydrofuran wie im Falle von **225** wurde hier zwar nicht beobachtet, doch die geringere Löslichkeit von **226** verhinderte eine bessere Auflösung der Resonanzen. Die Tieffeldverschiebung des Amidprotons um mehr als $\Delta\delta = 0.6 \text{ ppm}$ schien auf eine stärkere Einbindung dieses Wasserstoffes in eine Wasserstoffbrückenbindung hinzudeuten.

Diese ersten Befunde zur supramolekularen Struktur der beiden HBC-Amide machten weitere Untersuchungen nötig, vor allem, um die Struktur der Wasserstoffbrückenbindungen und ihre Rolle bei der Stabilisierung der Mesophasen aufzuklären. Im nächsten Abschnitt soll daher auf die physikalischen Eigenschaften des HBC-Amids **225** näher eingegangen werden.

4.1.2 Charakterisierung der supramolekularen Eigenschaften des HBC-Amids **225**

Die Charakterisierung der flüssigkristallinen Eigenschaften der beiden HBC-Amide **225** und **226** wurde bereits in Kapitel 2.6 besprochen, so daß hier mehr auf die Aufklärung ihrer supramolekularen Struktur eingegangen werden soll.

Die Ausbildung einer Gelstruktur im Falle des HBC-Amids **225** war stark lösungsmittelabhängig: In Tetrahydrofuran war dieser Effekt am deutlichsten zu

erkennen. Bei Konzentrationen von $c = 10 \text{ g/l}$ konnte bereits mit bloßem Auge eine massive Erhöhung der Viskosität beobachtet werden, die beispielsweise ein Herauslaufen dieser Lösung aus einem gekippten NMR-Röhrchen unmöglich machte. In chlorierten Lösungsmitteln oder Toluol war die Tendenz zur Gelbildung weit weniger stark ausgeprägt: Trotz einer leichten Erhöhung der Viskosität waren rein optisch keine Anzeichen hierfür zu erkennen. Aus diesem Grunde wurde für alle weiteren Untersuchungen der gebildeten Gelstruktur Tetrahydrofuran als Lösungsmittel verwendet.

4.1.2.1 IR- und UV-spektroskopische Untersuchungen

Vor den folgenden spektroskopischen Untersuchungen, die in der Gruppe von P. MESSINI an der Universität Straßburg durchgeführt wurden, stand die Bestimmung der Sol-Gel-Übergangstemperatur, also der Temperatur, bei der das Gel in die flüssige Phase übergeht. Die zu diesem Zweck konzipierte Apparatur ist denkbar einfach („dropping ball method“): Ein mit dem Gel bekannter Konzentration gefülltes Reagenzglas befindet sich in einem Thermostaten, wobei eine kleine Stahlkugel genau auf dem Meniskus des Gels liegt. Beim nun angelegten Temperaturgradienten erniedrigt sich die Viskosität des Gels ab einer bestimmten Temperatur drastisch, so daß die Kugel in die Flüssigkeit fällt. Diese Temperatur wird automatisch gemessen und ist die sogenannte Sol-Gel-Übergangstemperatur.

Eine hierfür angesetzte Konzentrationsreihe von **225** (0.2 – 2 Gewichtsprozent) zeigte, daß in diesem Bereich die Tendenz zur Gelbildung annähernd gleich blieb: Die Sol-Gel-Übergangstemperatur wurde stets zu $T = 52 \text{ °C}$ bestimmt. Mit der Dichte von Tetrahydrofuran $\rho_{\text{THF}} = 0.89 \text{ g/cm}^3$ ergab sich somit, daß 1 g des Monoamids **225** ca. 560 ml Tetrahydrofuran absorbiert. Die Tatsache, daß **225** bei der Gelbildung Tetrahydrofuran gegenüber chlorierten Lösungsmitteln oder Toluol bevorzugt, schien auf eine Einbindung des Donoratoms Sauerstoff aus dem Lösungsmittel hinzudeuten. Die Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen wurde daher durch die synchrone Messung von temperaturabhängigen IR- und UV/VIS-Spektren eingehender untersucht.

Abbildung 134 zeigt einen Ausschnitt aus den temperaturabhängigen IR-Spektren einer 2-gewichtsprozentigen Lösung von **225** in Tetrahydrofuran.

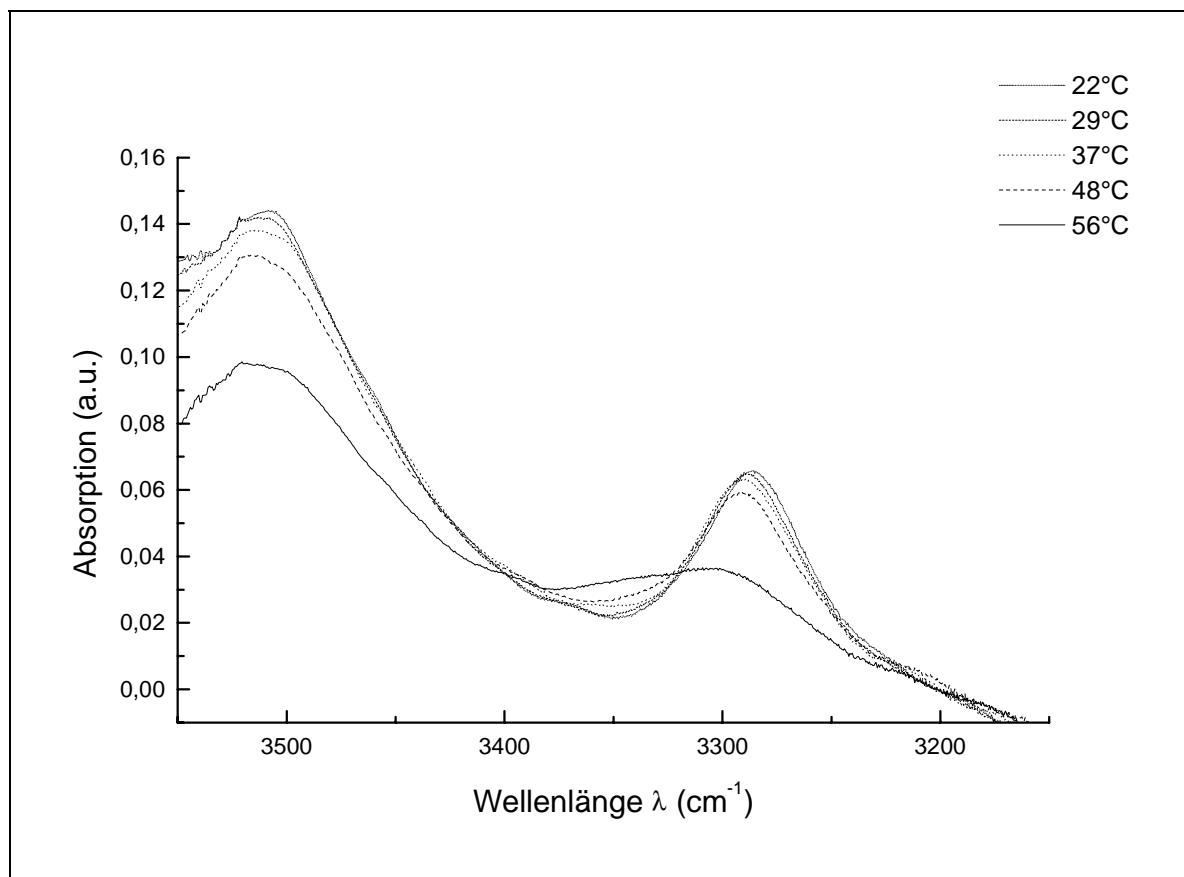


Abbildung 134: Temperaturabhängige IR-Spektren einer 2-gewichtsprozentigen Lösung von **225** in Tetrahydrofuran

Es wurden Spektren für fünf verschiedene Temperaturen zwischen Raumtemperatur und $T = 56\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgenommen. Die beiden dominierenden Banden bei $\lambda = 3280\text{ cm}^{-1}$ bzw. $\lambda = 3500\text{ cm}^{-1}$ konnten der Amid-N–H-Valenzschwingung zugeordnet werden, wobei die Bande bei $\lambda = 3280\text{ cm}^{-1}$ von einer Amid-N–H-Gruppe herrührt, die an einer Wasserstoffbrückenbindung beteiligt ist.[99, 241, 341] Diese signifikante Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen hin um $\Delta\lambda = 220\text{ cm}^{-1}$ deutet eine starke Wasserstoffbrückenbindung an. Bei einer Temperaturerhöhung unterhalb der Sol-Gel-Übergangstemperatur wurden keine signifikanten Änderungen in den Spektren beobachtet, erst beim Überschreiten dieser Temperatur (siehe Spektrum für $T = 56\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Abbildung 134) nahm die Bande bei $\lambda = 3280\text{ cm}^{-1}$ deutlich ab. Diese Tatsache steht in Einklang mit obiger Interpretation der beiden Banden: Unterhalb der Übergangstemperatur sind die intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen noch stark ausgeprägt und für die Ausbildung des Gels entscheidend, was sich in der charakteristischen Bande bei $\lambda = 3280\text{ cm}^{-1}$ widerspiegelt. Ein beträchtlicher Anteil

der Amid-N–H-Gruppen nimmt also an einer Wasserstoffbrückenbindung teil. Das Überschreiten der Übergangstemperatur zerstört jedoch einen Großteil dieser Bindungen, so daß sich auch die Konsistenz der Probe und damit ihr Ordnungsmuster ändert: Die nun vorhandene klare Flüssigkeit besitzt eine nur noch sehr schwach ausgeprägte Bande bei $\lambda = 3280 \text{ cm}^{-1}$. Theoretisch wäre auch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen dem Amid **225** und Solvensmolekülen (Tetrahydrofuran) denkbar. Allerdings ist die Wasserstoffbrückenbindung zwischen einer Amid-N–H- und einer Carbonylgruppe energetisch bevorzugt und bei den vorliegenden Konzentrationen an **225** (2 Gewichtsprozent) würde man im Falle einer Beteiligung des Lösungsmittels an den Wasserstoffbrücken nicht die Existenz freier Amid-N–H-Gruppen erwarten ($\lambda = 3500 \text{ cm}^{-1}$). Somit scheint die Bande bei $\lambda = 3280 \text{ cm}^{-1}$ auf die Wechselwirkung zwischen zwei HBC-Molekülen zurückzuführen zu sein.

Die von Y. MATSUNAGA demonstrierte Stabilisierung einer kolumnaren Mesophase durch Wasserstoffbrückenbindungen (siehe Abbildung 120) fördert auch die Tendenz der einzelnen Monomere zur Aggregation, da die eingenommene Aggregationsstruktur zusätzlich zu den π - π -Wechselwirkungen nun auch noch durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert und damit energetisch günstiger wird. Der Einfluß der Wasserstoffbrückenbindungen auf das Aggregationsmuster sollte somit auch in den UV/VIS-Spektren dieser Verbindungen zu belegen sein. Bei einer ganzen Reihe substituierter HBC-Derivate, die nicht über zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen fähigen Gruppen verfügen, wurden bereits bei Wellenlängen um $\lambda = 220 \text{ nm}$ und $\lambda = 240 \text{ nm}$ deutliche Absorptionsbanden beobachtet (siehe auch Kapitel 4.2.1) [353, 354]. Abbildung 135 zeigt die temperaturabhängigen UV/VIS-Spektren einer 2-gewichtsprozentigen Lösung von **225** in Tetrahydrofuran.

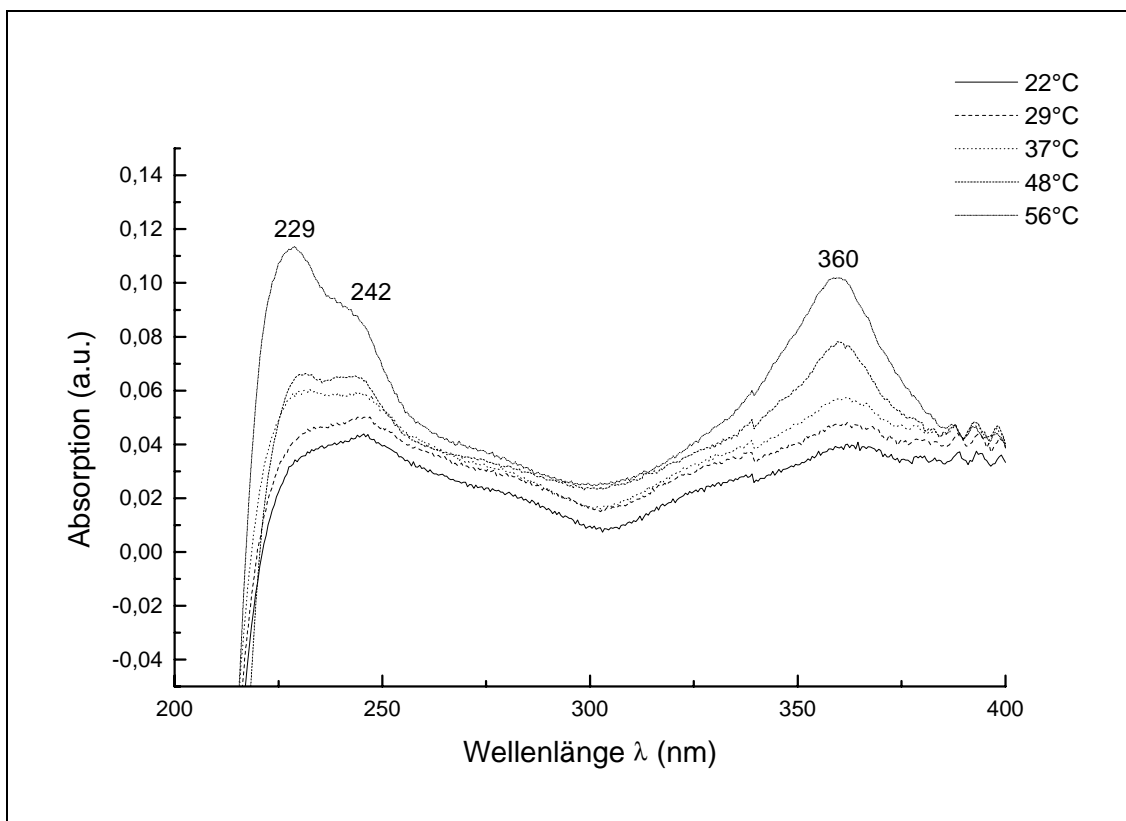


Abbildung 135: Temperaturabhängige UV/VIS-Spektren einer 2-gewichtsprozentigen Lösung von **225** in Tetrahydrofuran

Die für fünf verschiedene Temperaturen aus demselben Intervall wie in Abbildung 134 aufgenommenen Spektren werden von zwei Absorptionsbanden dominiert. Die breite Bande bei $\lambda = 360$ nm ist die für Hexa-*peri*-hexabenzocoronene typische β -Bande, die para- und die α -Bande konnten aufgrund der niedrigen Auflösung der Spektren nicht detektiert werden. Die zweite, hypsochrom verschobene Bande bei $\lambda = 229$ nm mit einer Schulter bei $\lambda = 242$ nm ist charakteristisch für das Aggregationsverhalten der oben erwähnten HBC-Derivate (siehe Kapitel 4.2.1). Der Einfluß der Wasserstoffbrückenbindungen scheint jedoch gering, da sich in der Struktur der Banden im Vergleich zu denen hexaalkylsubstituierter HBCs keine signifikanten Veränderungen ergaben.[354]

Derartige niedrigmolekulare Organogele auf Basis polarer Monomere und Lösungsmittel wie Benzamide und Tetrahydrofuran sind vielfach in der Lage, hohe Konzentrationen an organischen Salzen (z.B. Tetrabutylammoniumperchlorat) aufzunehmen und finden so als Elektrolyte mit hohen Ionenleitfähigkeiten Verwendung.[355] Ebenso werden bereits Polymere auf Acrylamidbasis als

künstliche Muskel eingesetzt, die reversibel elektrische Energie in mechanische Arbeit umwandeln. Dabei kann über einen äußeren elektrischen Stimulus die Konzentration an positiv geladenen Tensidmolekülen an einem negativ geladenen Gelstreifen so verändert werden, daß aufgrund der unterschiedlichen osmotischen Drücke auf der Innen- und der Außenseite des Gels wie bei der Muskelkontraktion eine deutliche Krümmung des Streifens resultiert.[356, 357]

Um die Auswirkungen des Lösungsmittels auf die Struktur der Wasserstoffbrückenbindungen näher zu beleuchten, werden in der Gruppe von P. MESSINI zur Zeit weitere spektroskopische Untersuchungen mit Lösungsmitteln durchgeführt, die keine Donoratome wie Sauerstoff oder Stickstoff tragen, z.B. mit chlorierten oder aromatischen Verbindungen. Gerade vor dem Hintergrund der potentiellen Teilnahme von Lösungsmittelmolekülen an den ausgebildeten Wasserstoffbrücken stellt die N-Methylierung des Amidstickstoffs eine weitere Möglichkeit zur Klärung der Frage dar, inwieweit die Amidgruppe an der beobachteten Gelbildung beteiligt ist. Auf diese Weise wird dem ursprünglichen Wasserstoffbrückendonator in viel stärkerem Maße als bei der Zugabe von Lithiumsalzen die Fähigkeit genommen, mit einer benachbarten Carbonylgruppe zu wechselwirken, und klammert so die Donorfunktion der N-H-Gruppe während der Ausbildung der intermolekularen Wechselwirkungen aus.

4.1.2.2 ¹H-Festkörper-NMR-Spektroskopie-Untersuchungen

Die strukturelle Ähnlichkeit der HBC-Amide **225** und **226** mit den Benzamiden von MATSUNAGA legte eine Stabilisierung der Mesophasen wie die in Abbildung 120 gezeigte nahe, auch wenn die dort vorgeschlagene, leicht gekippte Anordnung für flüssigkristalline HBC-Derivate bisher noch nicht beobachtet wurde. Aufgrund des größeren aromatischen Systems in HBC-Derivaten trägt die π - π -Wechselwirkung zwar hier wesentlich stärker zur Stabilisierung der Mesophase bei als in den Benzamiden, aber genau aus diesem Grunde wird bei diesen Verbindungen auch leichter eine Abweichung im Sinne der Struktur II (Abbildung 136) von der exakt kofacialen Anordnung I aus der Kolumne toleriert.[22] Das ausgedehnte π -System erlaubt ein gewisses Ausscheren aus der perfekt kolumnaren Struktur, da die π - π -

Wechselwirkung zwischen benachbarten Scheiben davon insgesamt nur schwach beeinträchtigt wird.

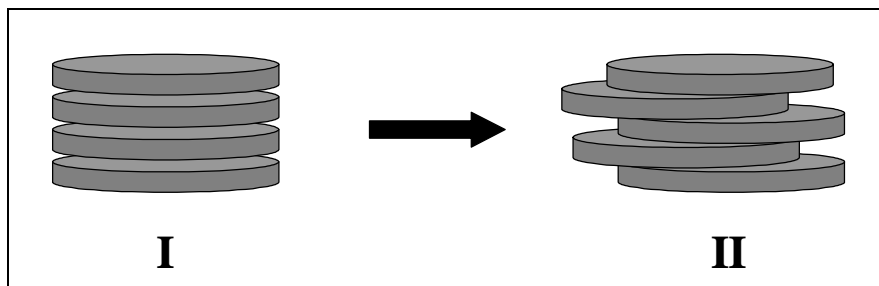


Abbildung 136: Die Mobilität in der hexagonal kolumnaren Mesophase (Col_h) von HBC-Derivaten führt zu gewissen Abweichungen von der exakten kofacialen Anordnung I.[22]

Zur Charakterisierung dieser Mesophasen hat sich in vielen Fällen die ¹H-Festkörper-NMR-Spektroskopie als geeignete und aussagekräftige Methode erwiesen.[22, 358-360] Detaillierte Untersuchungen im Arbeitskreis von PROF. H. W. SPIESS in diesem Hause zeigen, daß die einzelnen HBC-Monomere mit einer bestimmten Frequenz (in der Größenordnung von µs)[361] um die senkrechte Achse der kolumnaren Anordnung rotieren und auch eine gewisse Mobilität zwischen benachbarten Monomeren existiert.[361] Mittels einer neuen heteronuklearen (¹³C-¹H) Multiquantenkorrelationsmethode (REPT-HMQC, Recoupled Polarization-Transfer Heteronuclear Multiple-Quantum Correlation), die im Gegensatz zu den reinen Protonenspektren eine hohe spektrale Auflösung gewährleistet, wird zur Zeit versucht, diese sogenannte uniaxiale Rotation zu quantifizieren.[360] Da in die Mobilität der untersuchten Mesophasen jedoch weitere Faktoren wie beispielsweise ein leichtes „Ausscheren“ aus der kofacialen Anordnung eingehen, wurde ein allgemeiner Ordnungsparameter S definiert, der die Ordnung der Spalten als Ganzes charakterisiert und durch Messung der dipolaren Kopplungskonstanten D einer aromatischen C-H-Gruppe berechnet werden kann. Der Parameter S gilt dabei als Maß für die Verringerung dieser Konstanten beim Übergang von der kristallinen in die flüssigkristalline Phase. Die erzielten Ergebnisse zeigen, daß die Mesophasen kleinerer Moleküle wie beispielsweise Triphenylen geordneter (vergleiche Struktur I in Abbildung 136) vorliegen als die der untersuchten HBC-Derivate, was auf das oben

bereits angesprochene größere aromatische System des Hexa-*peri*-hexabenzocoronens zurückgeführt wird. [22, 361]

Eine der oben beschriebenen Technik verwandte und weniger zeitaufwendige Methode ist das REPT-HDOR (Heteronuclear Dipolar Ordner)-Experiment, da in der Evolutionszeit nur die Entwicklung eines Kernspins beobachtet wird. In den detektierten Rotationsseitenbandenmustern ist die Intensität der Seitenbanden direkt proportional zur dipolaren Kopplung einer aromatischen C-H-Gruppe und zur Wiedereinkopplungszeit τ , so daß ein Vergleich der erhaltenen Intensitätsverteilung mit derjenigen in analytisch berechneten Spektren eine quantitative Bestimmung der Konstanten D ermöglicht. S. P. BROWN und A. RAPP im Arbeitskreis von PROF. H. W. SPIESS untersuchten daher die Stabilität der Mesophase des HBC-Amids **225** und des Pentaphenderivats **74**, indem für beide Verbindungen der Ordnungsparameter S ermittelt und mit bereits eingehend studierten HBC-Derivaten wie dem hexaalkylsubstituierten **20d** bzw. dem Hexaphenyl-HBC **227** verglichen wurde (Abbildung 138).^[361] Die erhaltenen Rotationsseitenbandenmuster dieser vier Verbindungen sind in Abbildung 138 dargestellt, Tabelle 8 zeigt die dipolaren Kopplungskonstanten in der kristallinen und flüssigkristallinen Phase sowie die daraus ermittelten Ordnungsparameter S.

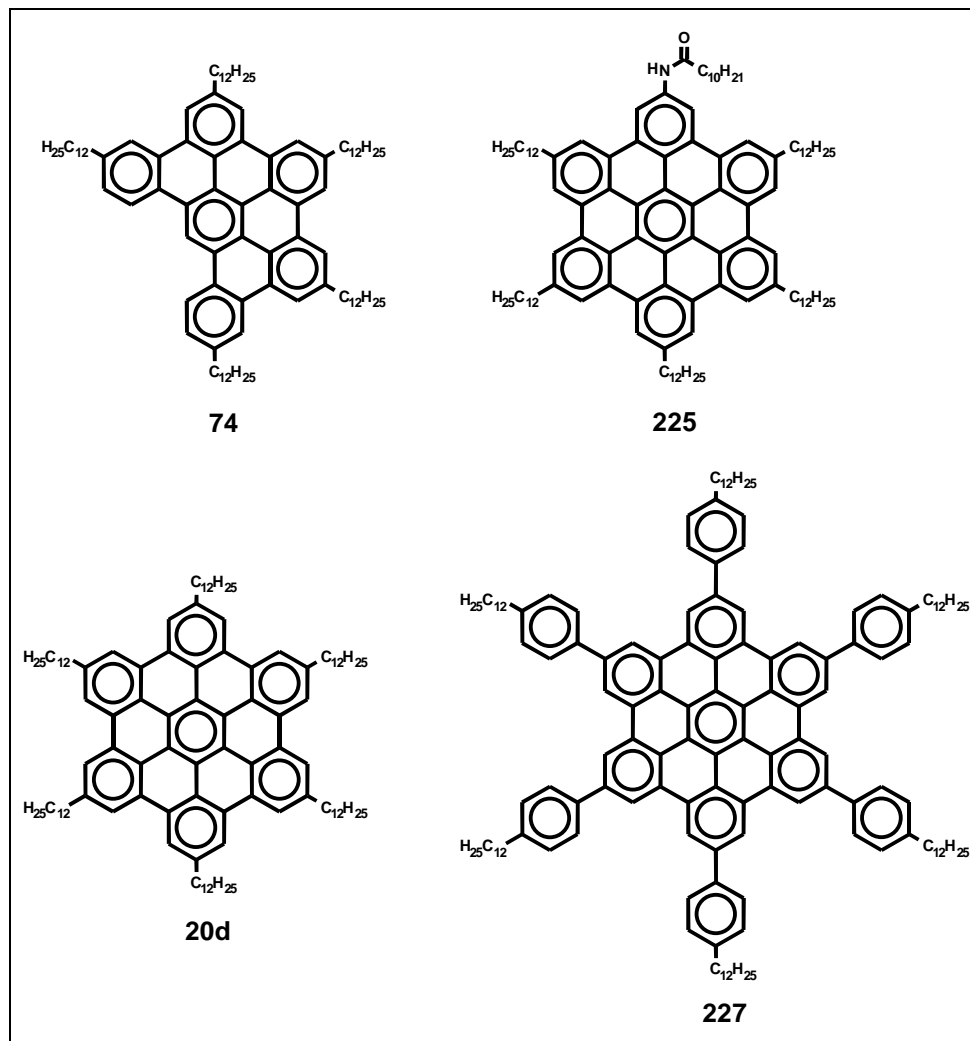


Abbildung 137: Beispiele für unterschiedlich stabile Mesophasen in ausgedehnten PAHs

Die Rotationsseitenbandenmuster der untersuchten Verbindungen sind einander sehr ähnlich. In der flüssigkristallinen Phase nehmen die bewegungsgemittelten dipolaren Kopplungskonstanten und der damit einhergehende Parameter S vom Hexaphenyl-HBC **227** zum Pentaphenyl-HBC **74** hin ab, wobei ein Ordnungsparameter von $S = 1$ eine perfekt kofacial angeordnete Kolumne widerspiegelt.[22] Der extrem hohe Wert für das HBC-Derivat **227** wird dabei dem „Einrasten“ von in der Kolumne direkt benachbarten Molekülen zugeschrieben, da die sechs zusätzlichen peripheren Phenylringe nicht koplanar zur Ebene des HBC-Kerns stehen, sondern propellerartig verdrillt sind und somit die Anordnung der hexagonalen Stapel in der Mesophase stabilisieren.[361] Trotz der aufgrund der Symmetrierniedrigung schlechteren Packungseigenschaften erscheint die Struktur der flüssigkristallinen Phase des HBC-

Amids **225** deutlich geordneter als die des hexadodecylsubstituierten HBCs **20d** und legt damit eine Stabilisierung durch Wasserstoffbrückenbindungen über die neu eingeführte Amidgruppe nahe. Das Pentaphen **74** gehört wie das Amid **225** zur Punktgruppe C_{2v} und besitzt einen geringfügig kleineren Ordnungsparameter S als das dodecylsubstituierte HBC **20d**. Die Aufgabe der D_{6h} -Symmetrie des aromatischen Grundkörpers scheint also mehr Flexibilität in der Mesophase zuzulassen. Die direkte Auswirkung einer Symmetrierniedrigung auf die Stabilität der jeweiligen Mesophase wurde unabhängig von den Festkörper-NMR-Untersuchungen bereits anhand von differentialkalorimetrischen Messungen an alkylierten HBC-Derivaten mit unterschiedlichem Substitutionsmuster belegt. So erfolgt der Übergang von der kristallinen in die flüssigkristalline Phase bei hexaalkylsubstituierten Verbindungen mit gebrochener Symmetrie im Vergleich zu den Derivaten mit D_{6h} -Symmetrie bei deutlich niedrigeren Temperaturen und deutet damit die geringere Ordnung in der Mesophase an.[18]

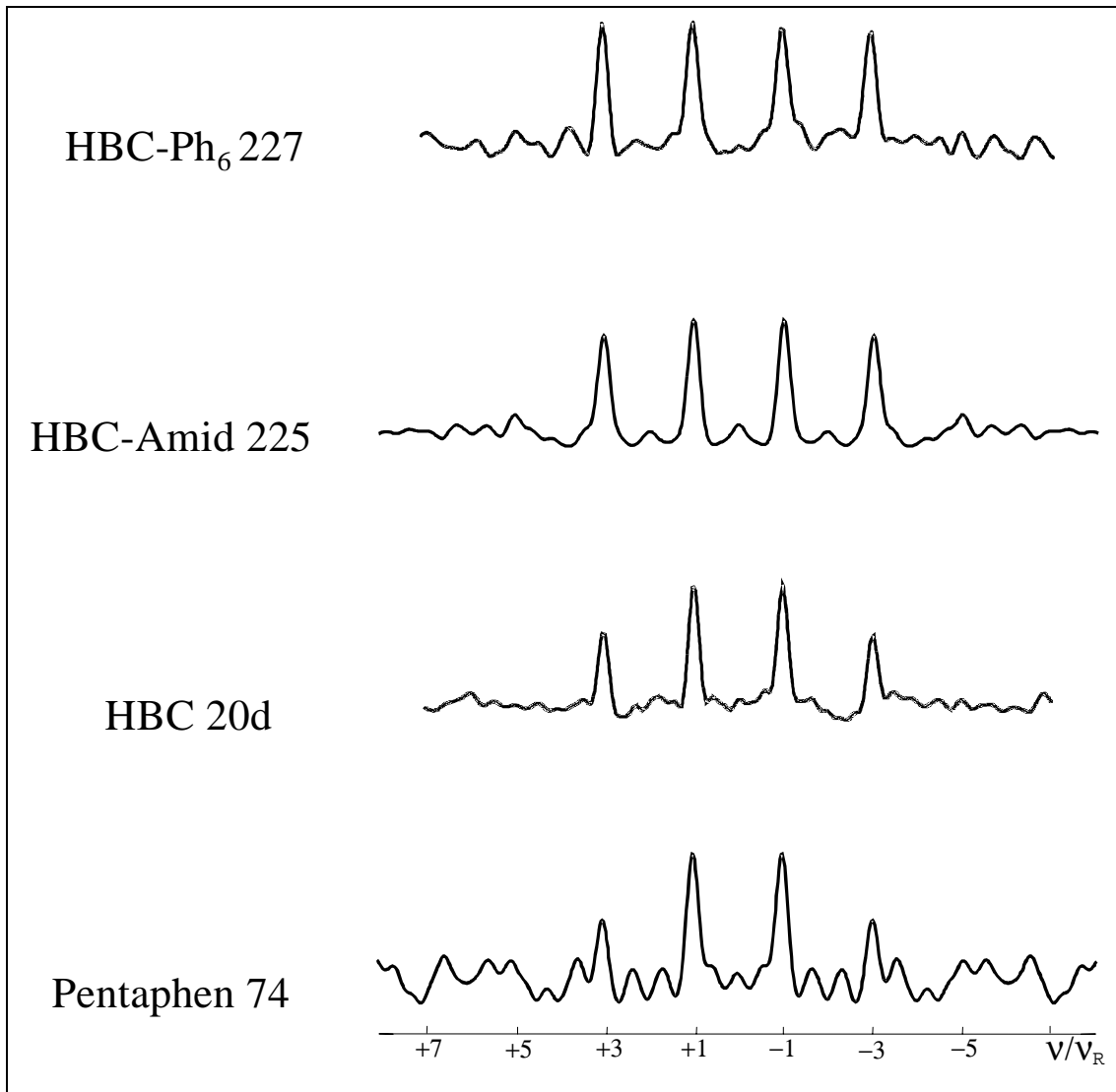


Abbildung 138: Rotationsseitenbandenmuster der Mesophasen von **227**, **225**, **20d** und **74**, aufgenommen bei einer Rotationsfrequenz von 25 kHz und $T = 120\text{ }^\circ\text{C}$ unter Verwendung der REPT-HDOR-Technik. Die Wiedereinkopplungszeit beträgt $\tau = 160\text{ }\mu\text{s}$.

	D_{ij} (RT), kristal- line Phase	D_{ij} (120°C), LC-Phase	Ordnungsparameter S
HBC-Ph ₆ 227	20.9 kHz	9.7 kHz	0.93
HBC-Amid 225	20.9 kHz	9.0 kHz	0.86
HBC 20d	20.9 kHz	8.2 kHz	0.78
Pentaphen 74	20.9 kHz	8.1 kHz	0.77

Tabelle 8: Dipolare Kopplungskonstanten der PAHs **227**, **225**, **20d** und **74** in der kristallinen und flüssigkristallinen Phase sowie der daraus berechnete Ordnungsparameter S.

Mit Hilfe der DQ-MAS (Magic Angle Spinning)-Spektroskopie wäre prinzipiell auch eine direkte Untersuchung des Einflusses der Wasserstoffbrücken auf die Stabilität der Mesophase möglich.^[358] Dazu ist allerdings eine einwandfreie Detektion der an der Wasserstoffbrückenbindung beteiligten Protonen nötig. Da das Monoamid **225** jedoch nur über ein einziges derartiges Proton verfügt, konnte die betreffende Resonanz aufgrund der zu geringen Intensität selbst bei höheren Temperaturen in der Mesophase (T = 120 °C) nicht detektiert werden.

4.1.2.3 Induktion von makroskopischer Orientierung

Die supramolekulare Struktur der Mesogene in Abbildung 120 basiert auf intrakolumnaren Wasserstoffbrückenbindungen, also auf nicht-kovalenten Wechselwirkungen innerhalb *ein und derselben* Kolumne. Alkylsubstituierte HBC-Derivate wie **20d** bilden jedoch bekanntlich hexagonal kolumnare diskotische Phasen (Col_h) aus (siehe Einleitung), in der eine zentrale Kolumne sechs direkte Nachbarn hat. Aus diesem Grunde ist prinzipiell auch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen *verschiedenen*, wenn auch benachbarten Stapeln denkbar. Diese Art der Wechselwirkung bezeichnet man daher als interkolumnar (Abbildung 139).

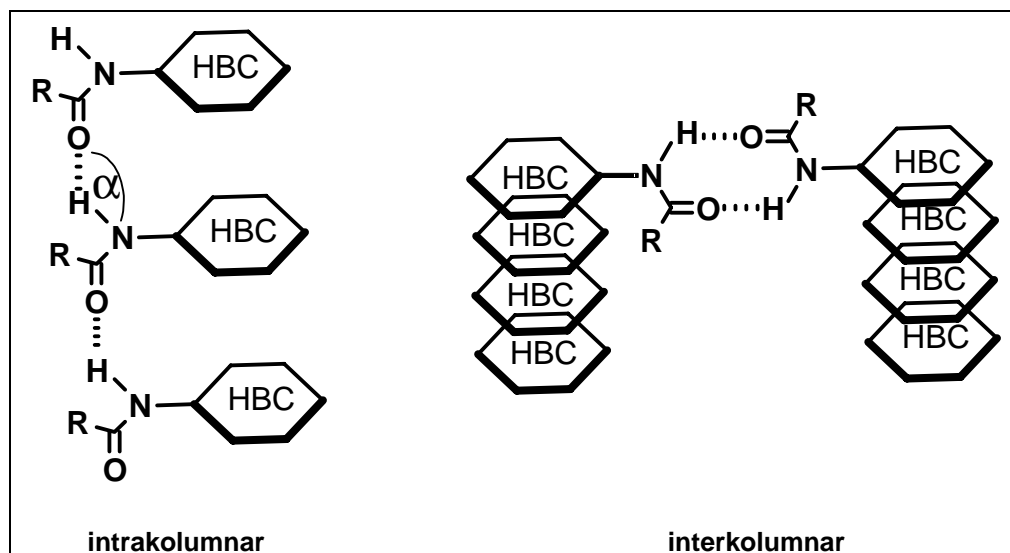


Abbildung 139: Zwei Arten der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen im HBC-Amid **225**: Intrakolumnar und interkolumnar.

Die intrakolumnare Anordnung hat den Vorteil, daß hier das ursprüngliche Packungsmuster der hexagonal kolumnaren Phase beibehalten werden kann. Durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen in einer einzelnen Spalte direkt benachbarten Molekülen sollte die Stabilität dieser Phase sogar noch erhöht werden. Andererseits erfordert gerade die Ausbildung dieser Wasserstoffbrücken ein energetisch ungünstiges Herausdrehen der Amidgruppe aus der Ebene des Benzolrings, was im Falle der Benzamide von MATSUNAGA durch den sterischen Einfluß der Methylgruppen in α -Position erzwungen wird. Außerdem weicht der Winkel α zwischen Donor und Akzeptor in der Wasserstoffbrückenbindung deutlich von der günstigen linearen Anordnung ab. Im interkolumnaren Fall hingegen ist die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen zwei Amidgruppen problemlos möglich. Dadurch verkleinert sich aber auch die Distanz zwischen benachbarten Spalten im Vergleich zu den hexaalkylsubstituierten HBC-Derivaten, da eine längere Alkylkette (C_{12} - C_{14}) jetzt durch eine Amidgruppe ersetzt wurde und die Länge der Wasserstoffbrückenbindung selten über 3 Å hinausgeht.[362]

Eine Unterscheidung zwischen den beiden möglichen Anordnungen kann mit rheologischen und diffraktometrischen Methoden erfolgen, die allerdings eine gewisse makroskopische Orientierung der Probe erfordern. Die einfachste Form der Induktion einer solchen Orientierung stellt das langsame Abdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur dar. Hierzu ließ man einen Tropfen des Gels auf

einem Objektträger mehrere Stunden stehen und betrachtete die entstandenen Strukturen anschließend unter dem Mikroskop (Abbildung 140).

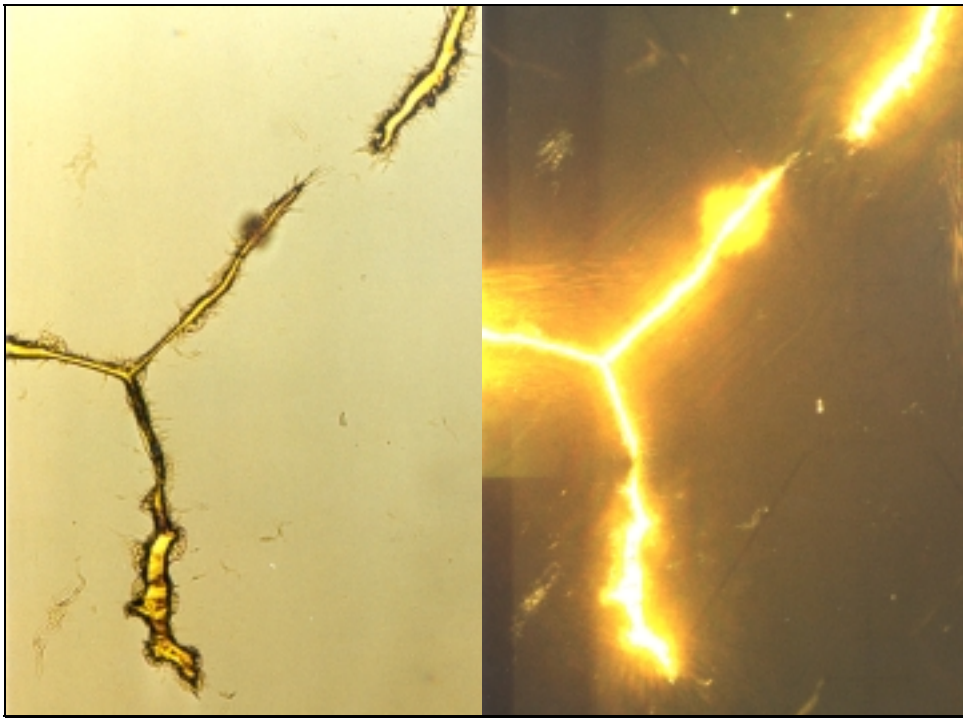


Abbildung 140: Optische Mikroskopie dünner Fäden von **225** bei 40facher Vergrößerung. Linke Bildhälfte: linear polarisiertes Licht; rechte Bildhälfte: gekreuzte Polarisatoren

Die linke Bildhälfte zeigt dünne Fäden, die bei gekreuzten Polarisatoren eine starke Anisotropie aufweisen (rechte Bildhälfte). Bei genauerer Betrachtung erkennt man feine Härchen, die größtenteils von den Fäden ausgehen und bei gekreuzten Polarisatoren eine diffuse Doppelbrechung hervorrufen. Diese Beobachtung läßt auch auf deutlich kleinere Aggregationsformen des HBC-Amids **225** schließen, auch wenn genauere Aussagen allein aufgrund optisch-mikroskopischer Methoden nicht möglich sind. Aus diesem Grunde wird gegenwärtig die Höhe und Dicke dieser Härchen mit der AFM (Atomic Force Microscopy)-Technik untersucht. Generell stellt sich hier die Frage, inwieweit die supramolekulare Struktur des Gels durch das Abdampfen des Lösungsmittels beeinflusst wird, ob also ein Einfrieren der dort vorhandenen Ordnung möglich ist. Aufschluß über diese Frage dürften vor allem Röntgenbeugungsexperimente im Gelzustand geben.

Die durch das einfache „drop casting“-Experiment erzielte Orientierung reicht allerdings für diffraktometrische Untersuchungen nicht aus, so daß gegenwärtig T. PAKULA mittels einer elektrisch betriebenen Rakel unter Anlegung eines Temperaturgradienten in diesem Hause versucht, durch zonenweises, extrem langsames Abkühlen des Gels auf Raumtemperatur eine höhere Ordnung zu induzieren. Für weitere rheologische Messungen wird zur Zeit von N. TCHEBOTEREVA in unserem Arbeitskreis ein Analogon des Monoamids **225** mit verzweigtem Alkylkettenmuster synthetisiert, dessen verbesserte Löslichkeit die Charakterisierung seiner supramolekularen Struktur beträchtlich erleichtern dürfte.

Die Untersuchungen zur supramolekularen Struktur des Monoamids **225** lassen einige Parallelen zu SHIROTAS Organogelen erkennen, die auf dem Triamid der 1,3,5-Benzoltricarbonsäure basieren (Abbildung 141).^[355]

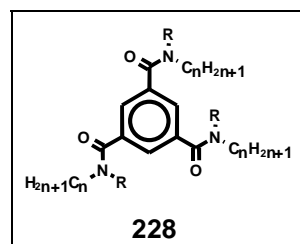


Abbildung 141: Auf dem Triamid der 1,3,5-Benzoltricarbonsäure **228** basierende Organogele nach Y. SHIROTA [Yasuda, 1996 #287]

Diese Verbindungen bilden mit einer ganzen Reihe organischer Lösungsmittel Gele in Form dreidimensionaler Netzwerke aus, in die Lösungsmittelmoleküle eingelagert werden. Da im Falle von **228** die π - π -Wechselwirkungen zwischen benachbarten Aromaten bedeutend schwächer sind, ist für die Ausbildung einer dreidimensionalen Struktur ein Substitutionsmuster unerlässlich, das dem Monomer die Ausbildung mehrerer Wasserstoffbrücken erlaubt. Zusätzlich zu den Wasserstoffbrücken werden die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den langen Alkylketten als strukturgebender Effekt gewertet, eine Aussage über die Geometrie der supramolekularen Ordnung wird jedoch nicht gemacht.

Endgültigen Aufschluß über die Anordnung der einzelnen Kolumnen und über die Rolle der Wasserstoffbrücken im Falle des HBC-Monoamids **225** dürften somit erst die diffraktometrischen Untersuchungen im Gelzustand geben. Die komplexen

Zusammenhänge unterschiedlicher strukturaufklärender Methoden und die Schwierigkeiten, aus den erhaltenen experimentellen Daten fundierte Aussagen über die dreidimensionale Struktur solcher Aggregate zu treffen, zeigen sich ebenso im folgenden Abschnitt, der die Einführung von Chiralität in derartige Mesophasen beschreibt.

4.2 Induktion von supramolekularer Chiralität in hexagonal kolumnaren Mesophasen

Die Selbstorganisation kleiner Moleküle zu helikalen, supramolekularen Architekturen hat aufgrund der Leichtigkeit, mit der komplexe Systeme entstehen zu scheinen, ungeahntes Interesse geweckt. Der mittlerweile etablierte Konsens, daß dieser Prozeß unabdingbare Voraussetzung für das Entstehen von Leben ist, hat der Untersuchung dieses Forschungsgebiets zusätzlichen Aufschwung verliehen. Die Natur bietet in ihrer evolutionären Erfolgsgeschichte zahlreiche Beispiele für derartige Strukturen, angefangen bei den einfachen α -Helices von Polypeptiden und der Doppelhelix von Nucleinsäuren bis hin zu komplexen helikalen Proteinstrukturen wie beim Tabak-Mosaikvirus.[363, 364] Dabei kommt der Frage der molekularen Programmierung von Helicität eine zentrale Bedeutung zu, die nicht nur wesentlich zu einem besseren Verständnis des Lebens an sich führt, sondern überhaupt erst ein molekulares Design von neuen helikalen Architekturen ermöglicht. Da die meisten dieser helikalen Strukturen durch reine Selbstassoziation gebildet werden, müssen ihre molekularen Baupläne in den verwendeten Moleküleinheiten verschlüsselt sein. Die wichtigsten Parameter für die Kontrolle dieser Motive sind Molekülgröße, Topologie, Stereochemie und Form. Diese Tatsache hat zur Synthese eines breiten Spektrums an helikalen Strukturen und zu detaillierten Untersuchungen ihrer Kontrolle geführt.[26, 100, 207, 334, 341, 365-373]

Ein häufig vorgefundenes Motiv zur molekularen Programmierung von Helicität ist die Verknüpfung einer bestimmten Topologie mit der Geometrie der kovalenten Bindungen. Dieses Strukturprinzip wird oft auch als „Konzept der räumlichen Überfüllung“ bezeichnet, da eine Planarisierung der supramolekularen Struktur aus sterischen Gründen ausscheidet und somit eine helikale Anordnung erzwungen wird (siehe auch Kapitel 1.1.3.2.).[13] Das wohl charakteristischste Beispiel dieser

Kategorie stellen die Helicene dar [26, 27], aber auch höhermolekulare Verbindungen wie *m*-Phenylacetylenoligomere [374], *Oligo(m-phenylen)e* [375] oder die an das Tabak-Mosaikvirus angelehnten „Monodendron-Polymere“ [376] sind herausragende Vertreter dieser Klasse. Alle diese Strukturen basieren auf der kovalenten Bindung als Verknüpfungsmodus. Das weite Feld der supramolekularen Chemie nutzt jedoch in enger Anlehnung an die Natur auch nicht-kovalente Wechselwirkungen zum Aufbau komplexer Strukturen wie van-der-Waals-Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrückenbindungen. Auch für die Induktion von supramolekularer Chiralität auf der Basis von nicht-kovalenten Wechselwirkungen gibt es zahlreiche Beispiele wie die Einführung stereogener Zentren in die Seitenketten von Polymeren [365-369] oder die durch Wasserstoffbrückenbindungen vermittelten kooperativen Effekte chiraler Monomere.[100, 341]

Bei Hexa-*peri*-hexabenzocoronenderivaten wird das Aggregationsverhalten im Feststoff, in Lösung und in der flüssigkristallinen Phase durch nicht-kovalente Wechselwirkungen wie den π - π -Überlapp zwischen benachbarten Scheiben und die hydrophobe Wechselwirkung zwischen den Alkylketten dominiert. Durch Einführung eines stereogenen Zentrums in einem einzelnen HBC-Monomer sollte es daher möglich sein, die chirale Information von der molekularen auf die supramolekulare Ebene zu übertragen. Eine derartiger Chiralitätstransfer in aus scheibchenförmigen Molekülen bestehenden Systemen führt im Vergleich zu den Drehwerten des einzelnen Monomers zu einer deutlich gesteigerten chiralen „Antwort“ der supramolekularen Struktur.[100, 207, 334] Dieser verstärkte chirale Effekt ist häufig auf die Ausbildung von Überstrukturen wie beispielsweise Superhelices zurückzuführen. Ein eindrucksvolles Beispiel dieses Ausdrucks von Chiralität sind die mit chiralen Alkoxyseitenketten versehenen Phthalocyaninderivate von NOLTE, die in Form einer rechtsgängigen, helikalen Überstruktur vorliegen. Die chirale Information wird dabei durch die π - π -Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Phthalocyaninen vermittelt, was sich sehr schön zeigen lässt, indem man genau diese Wechselwirkungen unterbindet: Der komplette Verlust der supramolekularen Chiralität ist die Folge.[207]

Der in Kapitel 4.1.1 geschilderte, nunmehr etablierte Zugang zum HBC-Monoamin **220** eröffnete ein breites Spektrum an Funktionalisierungsmöglichkeiten im Hinblick auf die Einführung einer chiralen Seitenkette. Die üblicherweise verwendeten

Citronellolderivate erschienen im vorliegenden Fall jedoch weniger geeignet, da das stereogene Zentrum sterisch wenig anspruchsvoll und relativ weit vom HBC-Grundkörper entfernt war. Außerdem wurden in diesen Fällen stets mehrere (8-9) chirale Seitenketten eingeführt, was im vorliegenden Fall nicht möglich war.[100, 207] Ein voluminöser, chiraler Substituent möglichst nahe am konjugierten System des Aromaten versprach hingegen einen genügend großen Einfluß auf die chirale Überstruktur. Die Wahl fiel daher auf das unter dem Trivialnamen MOSHERS Reagenz geläufige Säurechlorid der α -Methoxy- α -trifluormethylphenylelessigsäure, dessen beide Enantiomere kommerziell erhältlich waren und das häufig zur NMR-spektroskopischen Enantiomerenbestimmung verwendet wird.[377] Zudem konnte die erfolgreiche Einführung dieses Substituenten im ^1H -NMR-Spektrum anhand der Resonanz für die Methoxyprotonen leicht belegt werden. Die Kondensation mit dem HBC-Monoamin **220** erfolgte wie bei der Synthese der HBC-Amide **229** und **230** (Abbildung 132) in einem Tetrahydrofuran/Toluol-Gemisch unter Zusatz von Pyridin. Abbildung 142 zeigt die Synthese der beiden Enantiomere:

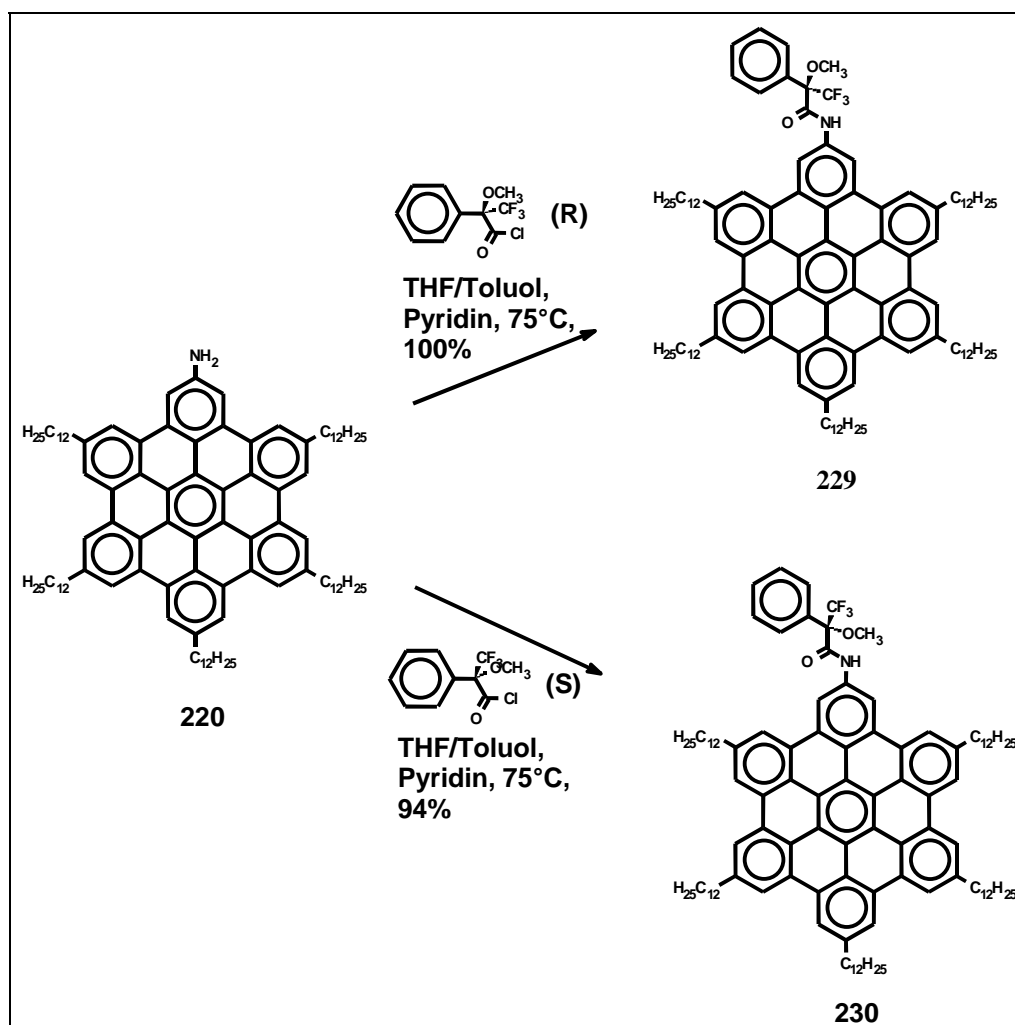


Abbildung 142: Synthese der beiden Enantiomere **229** und **230**

Die beiden Enantiomere **229** und **230** waren deutlich besser löslich als das HBC-Monoamid **225** und auch weniger viskos. So konnte mit bloßem Auge beispielsweise in Tetrahydrofuran keine Gelbildung beobachtet werden. Dieser Befund wird durch den Vergleich der chemischen Verschiebung der Amidproton-Resonanzen im selben Lösungsmittel bestätigt: Im Gegensatz zum Monoamid **225** ($\delta = 10.56$ ppm) erfuh die entsprechenden Signale in den beiden Enantiomeren **229** und **230** ($\delta = 9.80$ ppm) eine Hochfeldverschiebung um fast $\delta = 0.8$ ppm, was auf eine weniger starke Einbindung dieses Protons in eine Wasserstoffbrückenbindung hindeutet und die höhere Löslichkeit und geringere Viskosität erklärt. Die Substitution der C₁₀-Alkylkette im Monoamid **225** durch das sterisch anspruchsvollere MOSHER-Reagenz schien also die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zu erschweren. Der Einfluß der Wasserstoffbrücken und der chiralen Seitenkette auf das Aggregationsverhalten der beiden Enantiomere **229** und **230** wurde daher durch spektroskopische Methoden

wie UV/VIS-, Fluoreszenz- und Circular dichroismus (CD)-Spektroskopie untersucht und wird in den folgenden Kapiteln beschrieben.

4.2.1 UV/VIS- und fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen

Das Aggregationsverhalten von HBC-Derivaten wird maßgeblich von der Temperatur, der Konzentration und der Polarität des Lösungsmittels dominiert.[18] Dieselben Parameter beeinflussen in konjugierten Polymeren mit chiralen Seitengruppen sowohl die intermolekularen Wechselwirkungen als auch die Hauptkettenchiralität, so daß die Variation dieser Parameter Aussagen über die supramolekulare Struktur der gebildeten Aggregate erlaubt.[365-368] Ähnliche Beobachtungen sind für aromatische Amide, die auf π - π -Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen beruhen, gemacht worden.[100, 334]

Im vorliegenden Fall der beiden Enantiomere **229** und **230** wurde daher der Einfluß der drei Parameter Temperatur, Konzentration und Lösungsmittel auf die Aggregation mittels der UV/VIS-Spektroskopie untersucht. Da in allen drei Fällen ähnliche Ergebnisse erzielt wurden, sollen zuerst die experimentellen Daten vorgestellt und anschließend diskutiert werden. Die UV/VIS-Spektren der beiden Enantiomere **229** und **230** unterscheiden sich nicht, so daß hier nur die Spektren des (S)-Enantiomers **230** gezeigt sind.

Das Aggregationsverhalten läßt sich bereits signifikant durch langsame Zugabe eines schlechten Lösungsmittels wie Methanol zu einer Lösung von **230** in einem guten Lösungsmittel wie Tetrahydrofuran beeinflussen. Abbildung 143 zeigt die UV-VIS-Spektren des (S)-Enantiomers **230** in verschiedenen Tetrahydrofuran/Methanol-Gemischen, wobei der Methanolanteil langsam erhöht wurde.

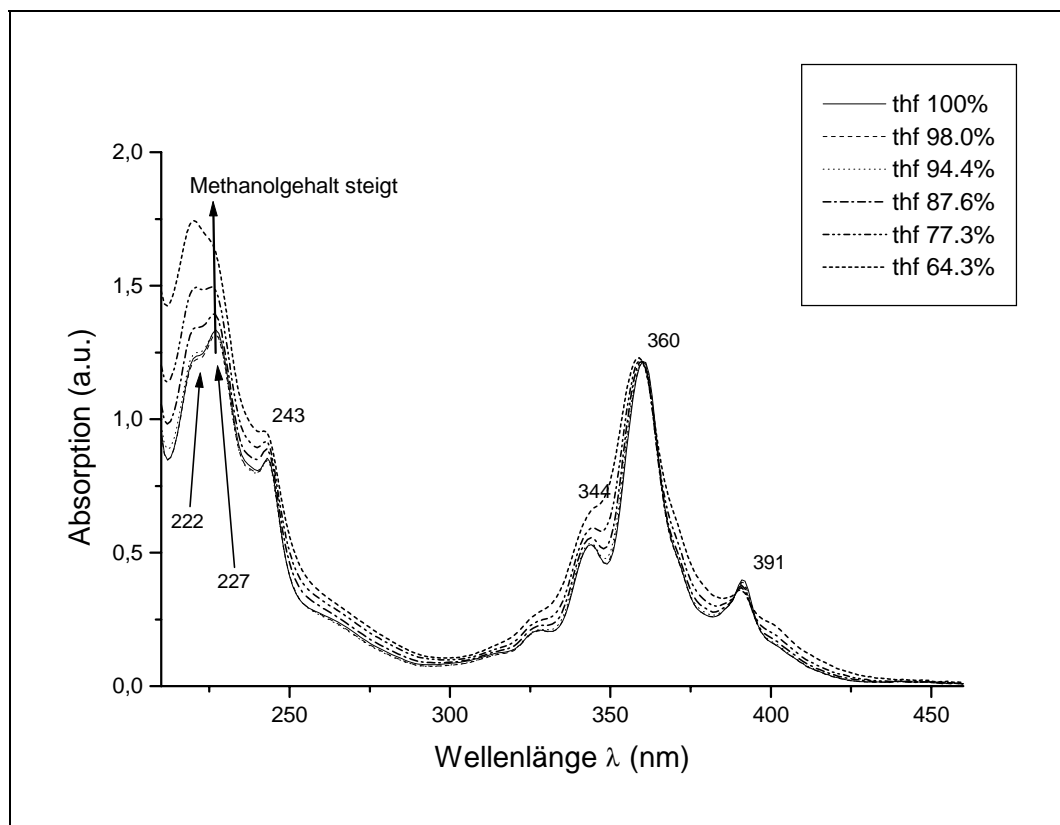


Abbildung 143: UV-VIS-Spektren des (S)-Enantiomers **230** in Tetrahydrofuran/Methanol-Gemischen. Alle Spektren sind von der Intensität her auf die β -Bande bei $\lambda = 360$ nm normiert.

Alle in Abbildung 143 aufgeführten Spektren weisen die für PAHs typischen para- und β -Banden auf: Neben der intensitätsstarken β -Bande bei $\lambda = 360$ nm ist weiterhin die β' -Bande bei $\lambda = 344$ nm zu erkennen sowie die para-Bande bei $\lambda = 391$ nm. Die intensitätsschwache α -Bande konnte nicht detektiert werden. Normiert man alle Spektren von der Intensität her auf die β -Bande bei $\lambda = 360$ nm, so nimmt die Intensität der beiden Banden bei $\lambda = 222$ nm und $\lambda = 243$ nm mit steigendem Methanolgehalt deutlich zu. Diese Intensitätssteigerung geht einher mit einer sinkenden Auflösung aller beobachteten Banden, die auf intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Molekülen in Lösung zurückzuführen ist.^[286] Die Bande bei $\lambda = 227$ nm ist bei einem Tetrahydrofurangehalt von 64% nur noch als leichte Schulter der Bande bei $\lambda = 222$ nm zu sehen, und beide Banden verschmelzen zu einer breiten Absorption. Auch die β' -Bande bei $\lambda = 344$ nm ist jetzt nur noch als Schulter der eigentlichen β -Bande zu erkennen. Des Weiteren nimmt im

Vergleich der relativen Intensitäten der beiden Banden bei $\lambda = 222 \text{ nm}$ und $\lambda = 243 \text{ nm}$ die Intensität der ersteren mit steigendem Methanolgehalt zu.

Neben der Wahl des Lösungsmittels lässt sich die Tendenz der beiden Enantiomere **229** und **230** zur Aggregation jedoch auch durch Variation der Temperatur beeinflussen, wie die beiden folgenden Abbildungen anhand der temperaturabhängigen UV/VIS-Spektren in Heptan zeigen.

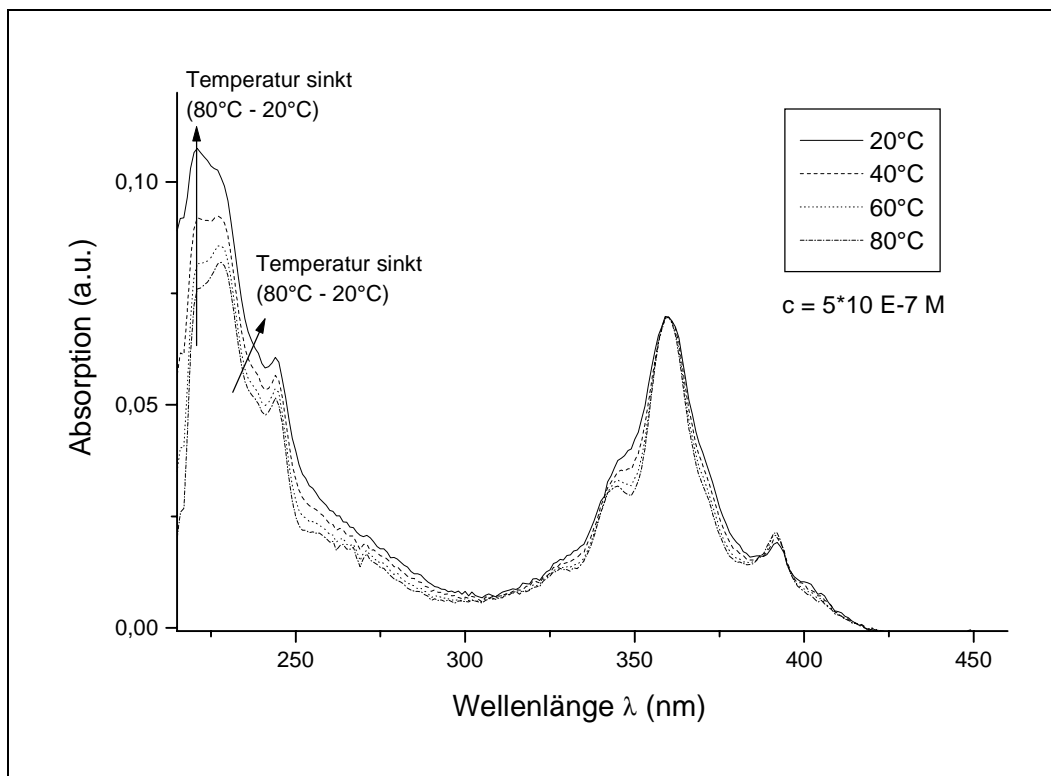


Abbildung 144: Temperaturabhängige UV-VIS-Spektren des (S)-Enantiomers **230** in verdünnter Heptanlösung ($c = 5 \cdot 10^{-7} \text{ M}$). Alle Spektren sind von der Intensität her auf die β -Bande bei $\lambda = 360 \text{ nm}$ normiert.

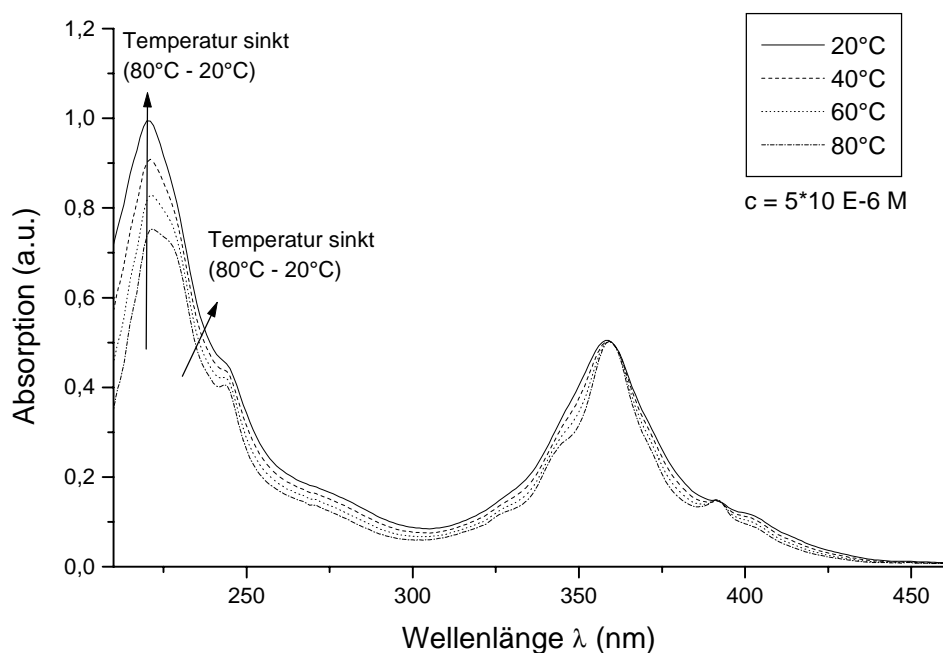


Abbildung 145: Temperaturabhängige UV-VIS-Spektren des (S)-Enantiomers **230** in konzentrierter Heptanlösung ($c = 5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$). Alle Spektren sind von der Intensität her auf die β -Bande bei $\lambda = 360 \text{ nm}$ normiert.

Abbildung 144 gibt das Spektrum für eine verdünnte ($c = 5 \cdot 10^{-7} \text{ M}$), Abbildung 145 das für eine konzentrierte Heptanlösung ($c = 5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$) wieder. Der Vergleich der beiden Spektren bei konstanter Temperatur (Abbildung 144 gegenüber Abbildung 145) zeigt die bei einer Erhöhung der Konzentration (Faktor 10!) übliche Verbreiterung der einzelnen Banden, wobei die Auflösung der Banden für Wellenlängen kleiner als $\lambda = 250 \text{ nm}$ deutlich stärker abnimmt als die der charakteristischen PAH-Banden ab $\lambda = 300 \text{ nm}$.^[286] Bei konstanter Konzentration resultiert eine Erniedrigung der Temperatur erneut in einer Intensitätserhöhung der beiden Banden bei $\lambda = 222 \text{ nm}$ und $\lambda = 243 \text{ nm}$. Auch hier gewinnt die Bande bei $\lambda = 222 \text{ nm}$ relativ zur Bande bei $\lambda = 243 \text{ nm}$ an Intensität.

Durch die erfolgte, systematische Veränderung der drei Parameter Temperatur, Konzentration und Lösungsmittel lässt sich die Ausbildung von Aggregaten aus aromatischen Diskoten, die auf π - π -Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen beruhen, gezielt steuern.^[100] Die langsame Zugabe eines schlechten Lösungsmittels zu einer Lösung der betreffenden Verbindung in

einem guten Lösungsmittel verschiebt beispielsweise - wie die Erniedrigung der Temperatur - das Gleichgewicht von vollständig gelösten Monomeren hin zu aggregierten Formen. Das signifikante Ansteigen der Bande bei $\lambda = 227$ nm bei steigendem Methanolgehalt bzw. sinkender Temperatur scheint daher die Existenz einer Aggregationsbande bei eben dieser Wellenlänge anzudeuten. Untermuert wird diese Interpretation durch die UV/VIS-Spektren der Enantiomere im Film, wie Abbildung 146 zu entnehmen ist. Die Filme wurden durch „Spincoating“ oder „Drop Casting“ von Tetrahydrofuranlösungen unterschiedlicher Konzentration auf Objektträgern aus Quarzglas präpariert, wobei höchst unterschiedliche Filmqualitäten erzielt wurden. Die „Spincoating“-Methode lieferte Filme höherer Homogenität, deren UV/VIS-Spektren denen mit Hilfe der „Drop Casting“-Methode hergestellten klar überlegen waren. Trotzdem zeigt das Spektrum eine gewisse Bandenverbreiterung, die größtenteils auf die aufgrund der Abwesenheit von Lösungsmittelmolekülen im Film dominierenden intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen HBC-Molekülen zurückzuführen ist. Zudem lassen sich die Filmbildungseigenschaften der HBC-Derivate nicht mit denen klassischer Polymere vergleichen, so daß Reflexion und Streuung zu einer weiteren Verbreiterung der Banden führen. Da im Film keine Interaktionen zwischen Substrat und Solvensmolekülen existieren, dominieren intermolekulare Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen und π - π -Wechselwirkungen die makroskopische Struktur und fördern somit die Aggregation der HBC-Moleküle. Das Spektrum in Abbildung 146 weist daher neben der β -Bande bei $\lambda = 357$ nm eine massive Aggregationsbande um $\lambda = 212$ nm auf.

Die zweite Bande in den UV/VIS-Spektren in Lösung bei $\lambda = 227$ nm wird wie die für PAHs charakteristischen para- und β -Banden von der Änderung der Parameter Temperatur und Lösungsmittel deutlich weniger beeinflusst als die Aggregationsbande bei $\lambda = 222$ nm und kann daher als σ -Bande interpretiert werden. Die Existenz dieser Bande ist weniger geläufig, wurde jedoch bereits für mehrere PAHs beobachtet.[378, 379]

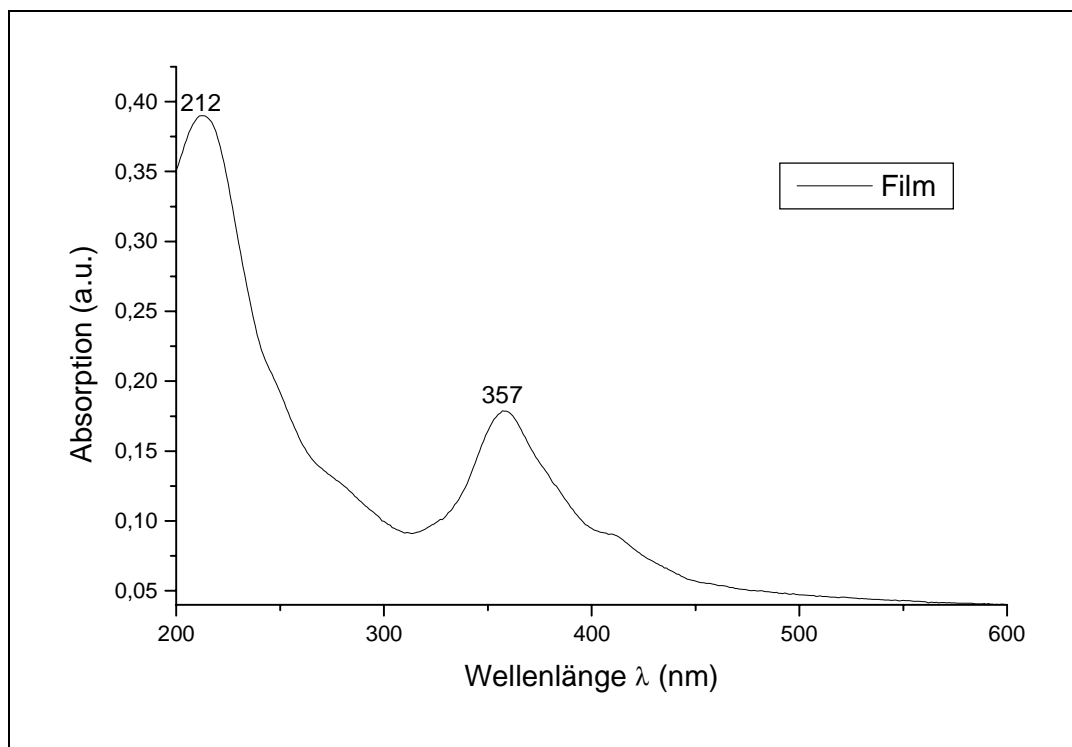


Abbildung 146: UV-VIS-Spektren des (S)-Enantiomers **230** im Film

Neben der UV-VIS-Spektroskopie stellt die Fluoreszenzspektroskopie eine weitere geeignete Methode dar, Aussagen über das Aggregationsverhalten aromatischer Systeme zu treffen.[334] Der Vergleich der konzentrationsabhängigen Fluoreszenzspektren mit dem Filmspektrum (Abbildung 147) belegt erneut die Bildung von Aggregaten: Im Film dominiert klar die breite Aggregationsbande um $\lambda = 530$ nm auf, die eigentlichen Fluoreszenzbanden des HBC-Grundkörpers zwischen $\lambda = 380$ nm und $\lambda = 530$ nm sind nur in Ansätzen zu erkennen.[285] Die Spektren in Lösung zeigen neben den Aggregationsbanden ($\lambda = 521$ nm bzw. $\lambda = 524$ nm) mit zunehmender Verdünnung eine immer deutlicher ausgeprägte Feinstruktur der HBC-Fluoreszenz.

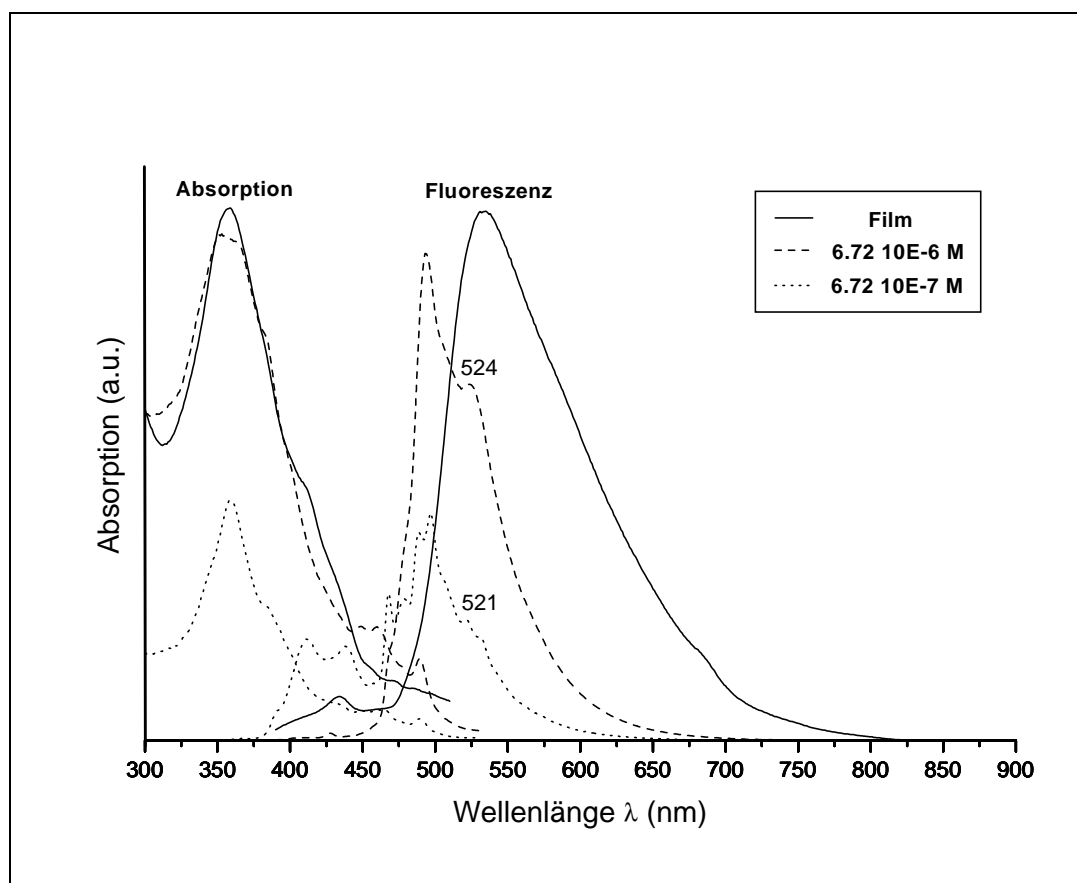


Abbildung 147: Konzentrationsabhängige UV/VIS- und Fluoreszenzspektren des (S)-Enantiomers **230** in Heptan im Vergleich zu den Spektren im Film

Die diskutierten UV-VIS- und Fluoreszenzspektren weisen also neben den für vollständig solubilisierte HBC-Derivate charakteristischen Banden wie die α - und die β -Bande auch Aggregationsbanden auf und belegen damit die Existenz sowohl einzelner Monomere als auch aggregierter Formen. Das Gleichgewicht zwischen beiden Zuständen lässt sich durch Veränderung der Parameter Temperatur und Lösungsmittel beeinflussen: Niedrige Temperaturen und ein hoher Anteil eines schlechten Lösungsmittels in einem Lösungsmittelgemisch verschieben das Gleichgewicht in Richtung der Aggregate.

4.2.2 Chiroptische Untersuchungen

Im vorangegangenen Abschnitt wurde mittels spektroskopischer Methoden die Abhängigkeit der Aggregation der beiden Enantiomere **229** und **230** von den

Parametern Temperatur, Konzentration und Lösungsmittel untersucht. Deren Variation beeinflusste merklich die supramolekular wirksamen Kräfte wie π - π -Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrückenbindungen, also genau diejenigen Kräfte, die für die Aggregatbildung und damit für einen potentiellen Chiralitätstransfer von der molekularen auf die supramolekulare Ebene verantwortlich sind. Die molekulare Chiralität ist im vorliegenden Fall unbestritten: Die beiden HBC-Derivate **229** und **230** sind *per se* chiral, da sie in der Alkylseitenkette über ein stereogenes Zentrum verfügen. Gegenstand der folgenden Untersuchungen war daher die Frage, ob und unter welchen experimentellen Bedingungen eine supramolekulare Chiralität in den gebildeten Aggregaten exprimiert werden kann. Die supramolekulare Chiralität kann folglich als sensitive Sonde für die Aggregatbildung betrachtet werden.[367, 380]

Vor diesem Hintergrund wurden temperaturabhängige CD-Spektren der Enantiomere **229** und **230** sowohl in Lösung als auch im Film aufgenommen. Die CD-Spektren der beiden Enantiomere waren äquivalent, wie die Spiegelsymmetrie zur Abszisse in Abbildung 148 zeigt. Die geringfügigen Abweichungen sind auf die unterschiedlichen Dicken und Homogenitäten in den Filmen des (R)- bzw. (S)-Enantiomers zurückzuführen (Die Filmpräparation erfolgte, wie im letzten Kapitel zur UV-VIS-Spektroskopie beschrieben, durch „Spincoating“). Bei CD-Messungen im Film werden oft Artefakte beobachtet, die auf Lineardichroismus (LD)-Effekte zurückzuführen sind. Aus diesem Grund wurden die Filme nach erfolgter Messung um 90° (in Bezug auf die Lichtquelle) gedreht und erneut gemessen. Für beide Orientierungen wurde exakt dasselbe CD-Spektrum erhalten, so daß LD-Effekte im vorliegenden Fall auszuschließen sind.[381]

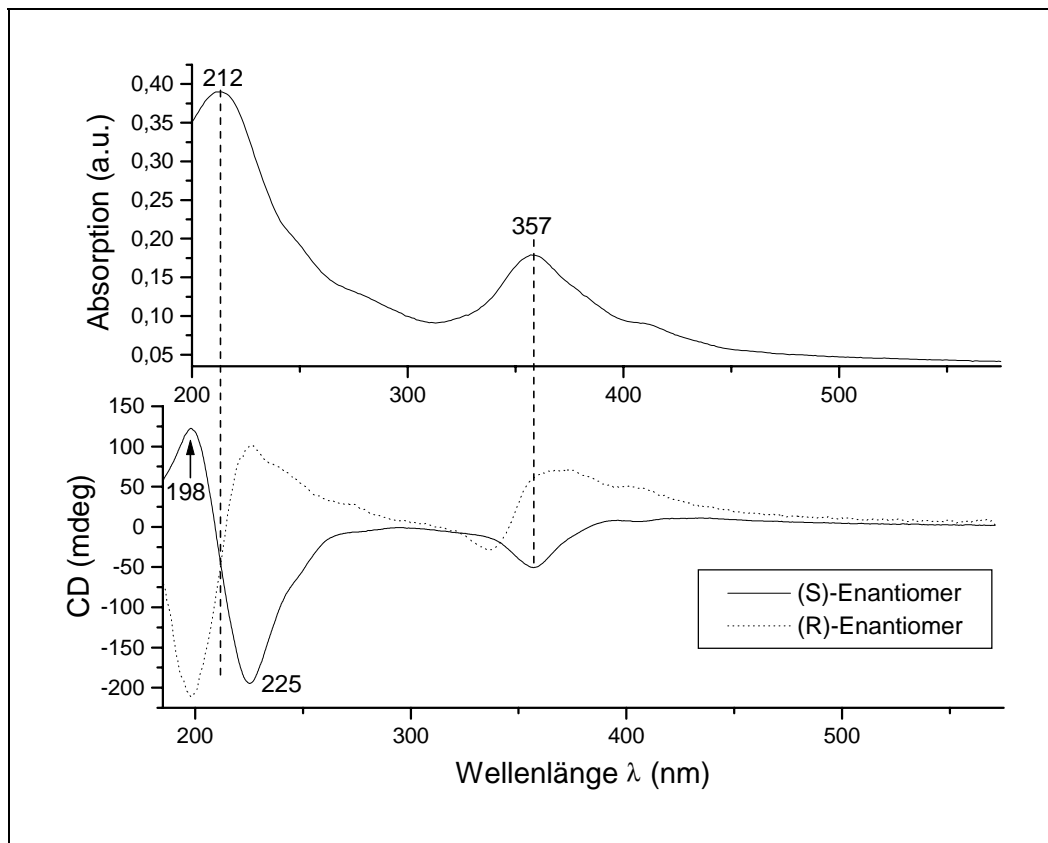


Abbildung 148: CD-Spektren der beiden Enantiomere **229** und **230** im Vergleich zum UV/VIS-Spektrum im Film bei Raumtemperatur

Die CD-Spektren verfügen über zwei charakteristische Banden, wobei die bathochrom verschobene Bande bei einer Wellenlänge von $\lambda = 357$ nm der β -Bande von HBC entspricht. Im CD-Spektrum des (S)-Enantiomers **230** tritt daher bei dieser Wellenlänge ein negativer Cotton-Effekt auf. Analog zeigt das Spektrum des (R)-Enantiomers **229** an dieser Stelle einen positiven Cotton-Effekt. Eine derartige monosignate Bande kann von einer helikalen Überstruktur herrühren, wie sie beispielsweise in DNA-Derivaten und chiralen Phthalocyaninen beobachtet wird.^[207]

Dominiert werden die beiden CD-Spektren in Abbildung 148 jedoch von einem sogenannten CD-Couplet, einer direkten Abfolge zweier intensiver Cotton-Effekte mit entgegengesetztem Vorzeichen. Diese Bande mit bisignater Struktur schneidet die Nulllinie bei $\lambda = 212$ nm. Das CD-Spektrum des (S)-Enantiomers **230** weist dabei bei hohen Wellenlängen einen negativen und bei kleinen Wellenlängen einen positiven Cotton-Effekt auf. Dementsprechend spiegelsymmetrisch verhält sich das (R)-Enantiomer **229**. CD-Spektren mit bisignatem Charakter lassen auf die Existenz

zweier dicht beieinander liegender elektronischer Anregungszustände mit starken individuellen Übergangsdipolmomenten schließen, die unterschiedliche Orientierungen im Raum einnehmen. Im Rahmen des klassischen Kopplungs-Oszillatormechanismus werden diese beiden Dipolmomente zwei chiralen Monomeren zugeordnet und können auf zwei verschiedene Weisen miteinander so wechselwirken, daß das durch Vektoraddition gebildete, resultierende elektrische Dipolmoment entweder parallel oder antiparallel zu seinem magnetischen Analogon orientiert ist. Da die antiparallele Geometrie energetisch günstiger ist, kommt es zu einer Aufspaltung der Energieniveaus, die im CD-Spektrum in Absorptionen bei unterschiedlichen Wellenlängen resultiert.[382, 383] Im vorliegenden Fall beträgt die Energiedifferenz $\Delta\lambda = 225 \text{ nm} - 198 \text{ nm} = 27 \text{ nm}$ (siehe Abbildung 148). Die Dipoltheorie spricht in diesem Fall von einer Excitonenkopplung der Übergangsdipolmomente oder auch von einer Davydov-Kopplung. Dieses Phänomen ist in einigen konjugierten Polymeren, die aufgrund von stereogenen Zentren in den Seitenketten chirale Überstrukturen ausbilden, bereits eingehend untersucht worden.[365, 367, 368, 380]

Die in Abbildung 148 beobachtete Davydov-Kopplung tritt genau bei der Aggregationsbande von $\lambda = 212 \text{ nm}$ auf und belegt damit, daß die beiden miteinander koppelnden Übergangsdipolmomente von zwei chiralen HBC-Monomeren stammen, die im Aggregat miteinander wechselwirken. Die wahrscheinlichste Annahme ist, daß es sich hierbei um zwei, in der stapelförmigen Struktur direkt benachbarte Moleküle handelt. Die Extrapolation der Excitonenkopplung zwischen zwei benachbarten Monomeren auf den ganzen Stapel resultiert folglich in dem beobachteten, stark bisignaten CD-Spektrum und läßt somit auf eine helikale Anordnung der einzelnen HBC-Moleküle in der Kolumne schließen.[366] Verwendet man das andere Enantiomer als Baustein, so erhält man eine Helix mit entgegengesetztem Drehsinn. Ein exaktes dreidimensionales Bild der gebildeten helikalen Struktur abzuleiten, ist schwierig. Für ähnliche Systeme, beispielsweise chirale Triphenylene und Phthalocyanine, werden in der Literatur verschiedene helikale Anordnungen vorgeschlagen, die sich nur geringfügig unterscheiden. Diese Modelle basieren auf detaillierten Röntgenstreuungsexperimenten und CD-Rechnungen, so daß hier auf eine eindeutige Zuordnung verzichtet wird.[120, 384, 385]

Nach erfolgtem Nachweis einer supramolekularen Chiralität in den Aggregaten der beiden Enantiomere **229** und **230** stellte sich im folgenden natürlich die Frage nach der Stabilität dieser chiralen Architekturen. Die Abhängigkeit der Stabilität der Aggregate von der Temperatur wurde bereits im letzten Kapitel untersucht. Da eine supramolekulare Chiralität nur in der aggregierten Form existiert, wurden zur Klärung dieses Sachverhalts zuerst temperaturabhängige CD-Spektren im Film aufgenommen. Um die Stabilität der präparierten Filme unter den Versuchsbedingungen zu testen, wurden vor und nach jedem Heizzyklus UV/VIS-Spektren der Filme gemessen. In keinem der untersuchten Fälle wurden jedoch unterschiedliche UV/VIS-Spektren erhalten, so daß eine Zersetzung der HBC-Amide während der Heizzyklen ausgeschlossen werden konnte. Abbildung 149 zeigt die CD-Spektren des (S)-Enantiomers **230** im Film für Temperaturen zwischen $T = 20\text{ °C}$ und $T = 90\text{ °C}$.

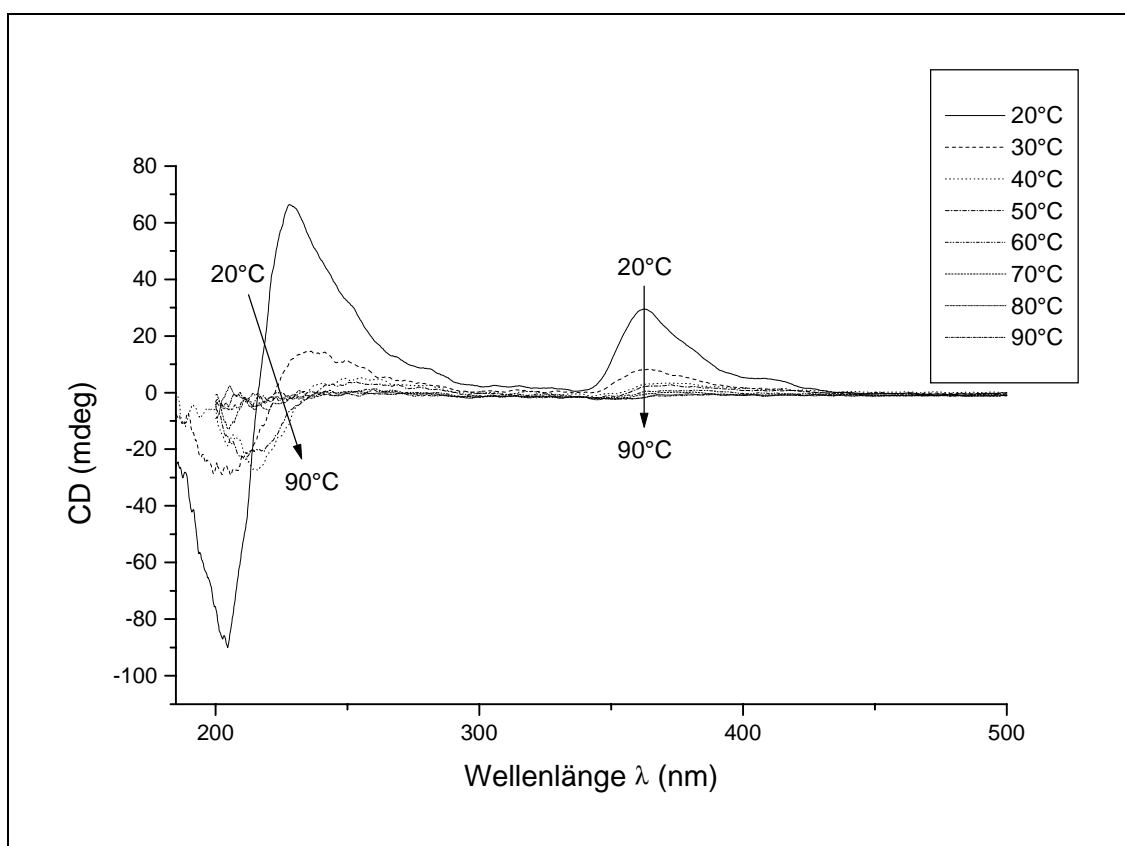


Abbildung 149: Temperaturabhängige CD-Spektren des (S)-Enantiomers **230** im Film

Mit zunehmender Temperatur werden sowohl die bisignate Bande bei $\lambda = 212$ nm als auch die β -Bande bei $\lambda = 357$ nm merklich schwächer, bis bei einer Temperatur von $T = 90$ °C kein CD-Effekt mehr zu erkennen ist. Die stete Abnahme der bisignaten Bande zeigt, daß die Expression der supramolekularen Chiralität also schon durch mäßige Temperaturerhöhung merklich erschwert wird. Bei $T = 90$ °C schließlich existieren im Film kaum noch intermolekulare Wechselwirkungen, und das Gleichgewicht zwischen Monomer und Aggregat liegt klar auf der Seite des ersteren. In Kapitel 2.6 wurde die Temperatur des Übergangs des (S)-Enantiomers **230** von der kristallinen in die flüssigkristalline Phase zu $T = 30$ °C bestimmt. Wie obige Ergebnisse illustrieren, gewährleistet die Stabilität der Kolumne in der Mesophase nur einen begrenzten Chiralitätstransfer von der molekularen auf die supramolekulare Ebene. Bei einer Temperatur von $T = 90$ °C wird nur noch ein schwacher CD-Effekt detektiert.

Nahezu denselben Befund liefern die temperaturabhängigen CD-Spektren in Lösung (Abbildung 150).

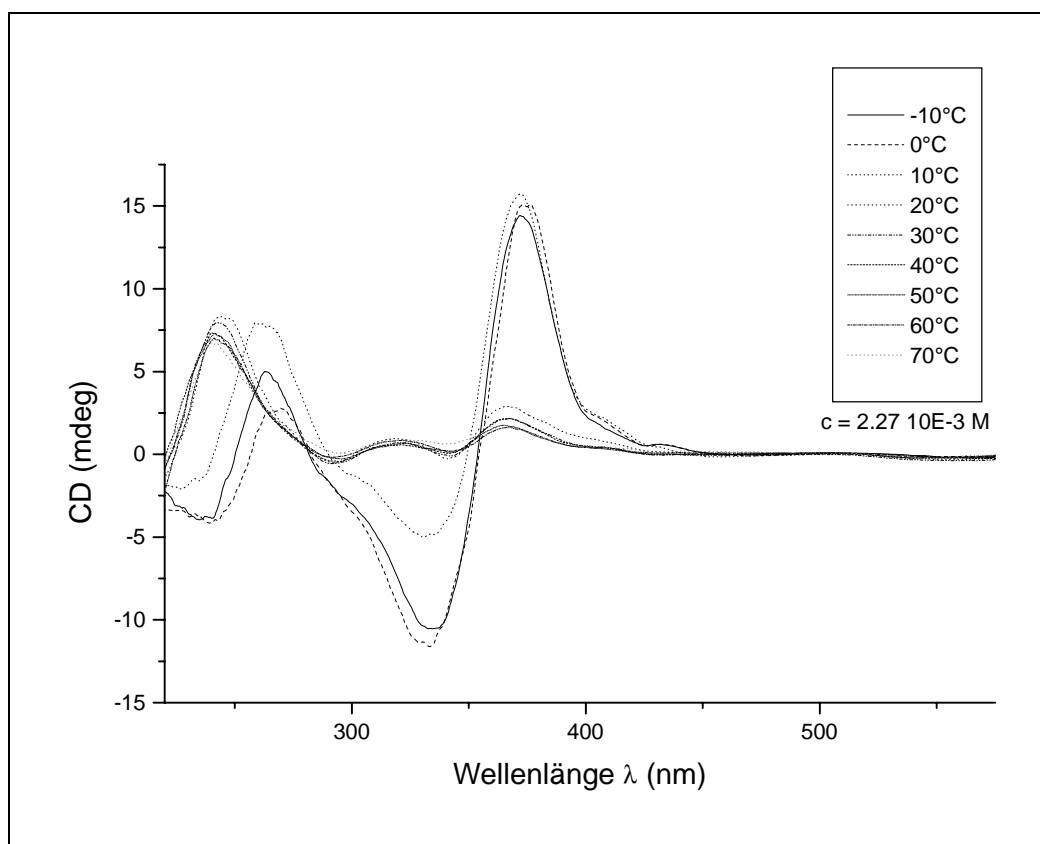


Abbildung 150: Temperaturabhängige CD-Spektren des (S)-Enantiomers **230** in Heptan ($c = 2.27 \cdot 10^{-3}$ M)

Sowohl die bisignate als auch die β -Bande verlieren hier bereits bei Raumtemperatur drastisch an Intensität. Diese Beobachtung erscheint vor dem Hintergrund der in Lösung schwächer ausgeprägten intermolekularen Wechselwirkungen plausibel: Die einzelnen Monomere konkurrieren hier mit den Lösungsmittelmolekülen um die Ausbildung derartiger Wechselwirkungen, so daß die Kolumnen in Lösung kürzer und weniger stabil sind als im Film. Dies erklärt auch, warum im Vergleich zur UV/VIS-Spektroskopie relativ hohe Konzentrationen zur Aufnahme der CD-Spektren notwendig waren. Die geringere Kolumnenlänge in Lösung hat eine schwächere chirale „Antwort“ des ganzen Aggregats zur Folge und erfordert daher eine höhere Konzentration an chiralen Chromophoren. Trotzdem bleiben die Intensitäten der erhaltenen CD-Effekte in Lösung merklich hinter denen im Film zurück. Die Notwendigkeit hoher Konzentrationen für die Detektion eines reproduzierbaren CD-Signals erlaubte daher in diesem Fall nicht, das Aggregationsverhalten wie im UV/VIS-Spektroskopie-Kapitel 4.2.1 über die Polarität des Lösungsmittels zu steuern. Das Ansetzen von Heptan/Methanol-Lösungen der Konzentration $c = 10^{-3}$ M (Das ist ein Unterschied von drei Größenordnungen zu der üblicherweise in der UV/VIS-Spektroskopie von HBC-Derivaten verwendeten Konzentration $c = 10^{-6}$ M!) bei Raumtemperatur gelang aufgrund der extrem schlechten Löslichkeit dieser Verbindungen in Methanol nicht und verhinderte so die Aufnahme von CD-Spektren in Heptan/Methanol-Gemischen.

Neben der unterschiedlichen Stabilität der Aggregate in Abhängigkeit vom Medium lassen die durchgeführten Messungen auch Schlüsse über die Stabilität der beiden theoretisch möglichen helikalen Anordnungen zu. Ein chirales Monomer mit einer bestimmten absoluten Konfiguration kann entweder eine *M*- oder eine *P*-Helix ausbilden. In jeder dieser beiden Helices hat das stereogene Zentrum aber nach wie vor dieselbe absolute Konfiguration, so daß die Helices in einem diastereomeren Verhältnis zueinander stehen und dadurch unterschiedliche Energie haben. Ist dieser Energieunterschied gering, so kann beispielsweise durch Temperaturänderung eine Helix in ihr Diastereomer überführt werden.[368, 386, 387] Da sich diese Stereomutation im CD-Spektrum signifikant bemerkbar macht und im vorliegenden Fall bei höheren Temperaturen kein CD-Effekt mehr detektiert wurde, scheint die vorliegende helikale Struktur im Vergleich zu ihrem Diastereomer relativ stabil zu sein. Der absolute Drehsinn dieser Helix ist aus den CD-Daten allein jedoch nicht zu

bestimmen. Wenn keine komplizierten chiralen Überstrukturen vorliegen, läßt sich dieser beispielsweise aus transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen ermitteln.[207, 341] Im Falle der beiden Amide **229** und **230** konnten jedoch keine Stränge oder Fasern entsprechender Qualität präpariert werden.

Ergänzend zu den UV/VIS- und Fluoreszenzmessungen erwiesen sich die durchgeführten Circular dichroismus-Untersuchungen als ein geeignetes Instrument, Aussagen über die Stärke der intermolekularen Wechselwirkungen in chiralen HBC-Aggregaten zu treffen. Die Ergebnisse dieser spektroskopischen Untersuchungen belegten anhand der charakteristischen Aggregationsbanden, daß sich die Ausbildung der Aggregate durch Variation der Parameter Temperatur, Konzentration und Lösungsmittel steuern ließ. Weiter zeigten die temperaturabhängigen CD-Messungen, daß unter geeigneten Bedingungen ein Chiralitätstransfer von der molekularen auf die supramolekulare Ebene möglich ist und somit chirale Architekturen in einem spontanen Selbstorganisationsprozeß entstehen. Dieses Prinzip der Übertragung und Verstärkung des molekularen Phänomens Chiralität von einem geeigneten Monomer auf das entsprechende Aggregat wurde am Beispiel chiraler HBC-Amide dokumentiert und steht in Einklang mit zahlreichen analogen Untersuchungen an verschiedenen Polymeren mit chiralen Seitenketten oder flüssigkristallinen aromatischen Verbindungen, die chiral substituiert sind. So beobachtete E. W. MEIJER in Poly(thiophenen) und Poly(*p*-phenylenvinylenen) die Verschiebung des Gleichgewichts von vollständig gelösten Polymerketten zu chiralen, wahrscheinlich helikalen Überstrukturen bei Bedingungen, die die Ausbildung von Aggregaten fördern wie niedrige Temperaturen, hohe Konzentrationen und die Wahl eines schlechten Lösungsmittels.[365-368, 380] Dieselbe Arbeitsgruppe konnte anhand von chiralen, flüssigkristallinen Monomeren auf Basis von Benzoltricarbonsäureamiden unter geeigneten Bedingungen mittels spektroskopischer und diffraktometrischer Methoden auch die Bildung einer helikalen Überstruktur nachweisen.[334, 373] NOLTE gelang der Nachweis einer Selbstorganisation von mit chiralen Kronenethern substituierten Phthalocyaninen zu einer linksgängigen Helix, wobei die supramolekulare Chiralität allerdings nur in der intakten, helikalen Struktur exprimiert wurde. Bei Zugabe von Kaliumionen wurden zwei benachbarte Phthalocyaninmonomere durch Komplexbildung mit den Kronenethereinheiten in eine Konformation gezwungen, die den Transfer von Chiralität nicht mehr erlaubte. Im CD-Spektrum wurde folglich keinerlei Aktivität mehr

detektiert.^[207] Alle hier aufgeführten Beispiele folgen damit bei der Informationsübertragung von einer Ebene auf die nächsthöhere den grundlegenden Prinzipien der supramolekularen Chemie: Die Chiralität des Aggregats läßt sich durch Wahl geeigneter Monomere vorprogrammieren.

5 Zusammenfassung und Ausblick

5.1 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit zeichnet den synthetischen Weg von zwei- zu dreidimensionalen Graphitausschnitten nach und thematisiert insbesondere die Schnittstelle dieser beiden Bereiche, die durch den Übergang von planaren Systemen zu räumlichen Strukturen verkörpert wird und daher die Darstellung nicht-planarer polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAH: Polycyclic Aromatic Hydrocarbon) vorsieht. Diese Zielsetzung mündet in einer dreiteiligen Gliederung der angefertigten Dissertation und sieht im ersten Teil die Synthese planarer Graphitsegmente durch oxidative Cyclodehydrierung entsprechender Vorläufermoleküle vor. Mit den in diesem Abschnitt entwickelten synthetischen Werkzeugen werden dann die Leistungsfähigkeit wie die Grenzen der etablierten Cyclodehydrierungsmethode ausgelotet, indem die üblicherweise planaren PAHs durch geeignete Konzepte aus der Ebene gezwungen werden und so eine sphärische Form aufweisen. Der letzte Teil dieser Arbeit beschreibt schließlich die Präparation und Charakterisierung dreidimensionaler, supramolekularer PAH-Aggregate, deren Eigenschaften sich durch eine sorgfältige Wahl der jeweiligen Monomerbausteine manipulieren lassen.

Die Synthese und Verarbeitbarkeit ausgedehnter, planarer PAHs wird jedoch selbst im Falle der Einführung von löslichkeitsvermittelnden Alkylketten mit zunehmender Molekülgröße immer mehr vom ausgeprägten Aggregationsverhalten der einzelnen Aromaten bestimmt, das auf starken intermolekularen π - π -Wechselwirkungen beruht. Aus diesem Grunde stand zunächst die Darstellung weniger ausgedehnter Systeme wie die des Pentaphens **74** und des Tribenzoperylens **71** im Vordergrund, die eine eingehende Charakterisierung sowohl im Festkörper als auch in Lösung erlaubten.

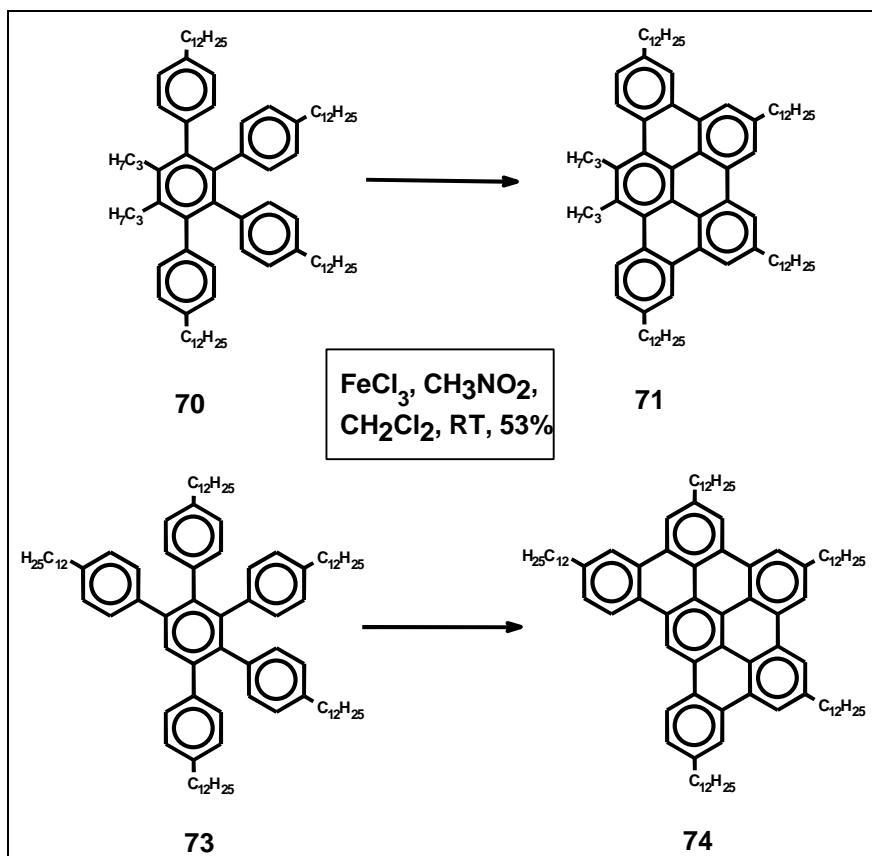


Abbildung 151: Synthese von leicht verarbeitbaren, alkylsubstituierten PAHs durch oxidative Cyclodehydrierung

Schlüsselschritt bei der Synthese von ausgedehnten PAHs ist die oxidative Cyclodehydrierung geeigneter Oligophenylvorläufer mit starken Lewisäuren wie Eisen(III)chlorid, die in einem einzigen Reaktionsschritt unter Knüpfung zahlreicher Aryl-Aryl-Bindungen die Planarisierung des dreidimensionalen Vorläufers erlauben. Eine der herausragenden Eigenschaften derartiger, alkylsubstituierter PAHs ist die Ausbildung einer über einen extrem weiten Temperaturbereich stabilen, hexagonal geordneten Mesophase, die in den stapelförmigen Anordnungen entlang der Kolumnenachse eindimensionale Transportprozesse von Ladung und Energie erlaubt und diese Verbindungen daher für potentielle Anwendungen im Bereich der molekularen Elektronik interessant macht. Der am besten untersuchte Vertreter dieser Verbindungsklasse ist das Hexa-peri-hexabenzocoronen (HBC), dessen Ordnung in der flüssigkristallinen Phase durch die Wahl des Alkylkettensubstitutionsmusters signifikant beeinflusst werden kann.

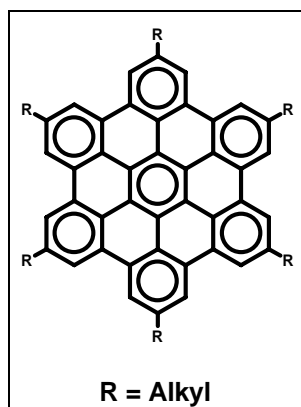


Abbildung 152: Alkylsubstituierte HBC-Derivate bilden stabile, hexagonal geordnete Mesophasen aus.

Die typischen Materialeigenschaften wie Photoleitfähigkeit und Ladungsträgerbeweglichkeit sowie die Orientierung der Kolumnen auf geeigneten Substraten hängen in derartigen Diskoten auch von der Natur der Substituenten ab, so daß insbesondere von Donorgruppen eine Verbesserung dieser Charakteristika erwartet wird. Vor diesem Hintergrund wurden erstmals alkoxy- und aminosubstituierte HBC-Derivate synthetisiert, deren Darstellung allerdings die Grenzen der etablierten Syntheseroute, der oxidativen Cyclodehydrierung, dokumentierten. Die Labilität der funktionellen Gruppen unter den stark sauren Reaktionsbedingungen erschwerte einen direkten oxidativen Zugang, da unerwünschte Nebenreaktionen wie Etherspaltung und Chlorierung dominierten und so das Fenster für einen erfolgreichen intramolekularen Ringschluß stark einengten. Im Falle der Cyclodehydrierung des Hexaphenylbenzols **142** wurde vielmehr anstatt des erwarteten hexaalkoxysubstituierten HBCs das Chinon **143** in nahezu quantitativer Ausbeute isoliert. Doppelte Etherspaltung und die Knüpfung nur einer neuen Aryl-Aryl-Bindung mit anschließender Oxidation durch überschüssiges Eisen(III)chlorid resultierten im chinoiden Triphenylen **143**.

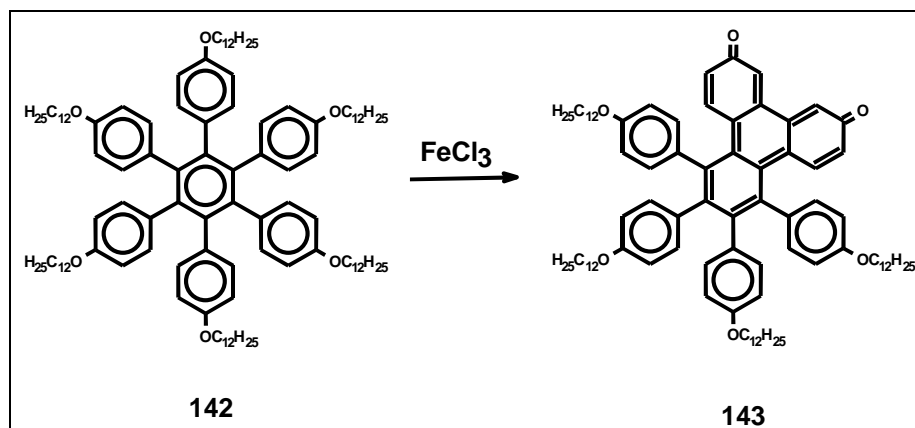


Abbildung 153: Oxidative Cyclodehydrierung des hexaalkoxysubstituierten Hexaphenylbenzols **142** zum Chinon **143**.

Obwohl sich das hexaalkoxysubstituierte Hexaphenylbenzol **142** einer vollständigen Cyclodehydrierung mit Eisen(III)chlorid entzog, stellte es einen geeigneten Vorläufer für einen völlig neuen, komplementären Ansatz zur Präparation von zweidimensionalen, hochgeordneten PAH-Monoschichten dar. Durch eine thermisch induzierte oxidative Cyclodehydrierung auf Einkristalloberflächen wurde das Problem der schlechten Verarbeitbarkeit ausgedehnter PAHs umgangen, indem monomolekulare Adsorbatschichten gut löslicher Vorläufermoleküle wie beispielsweise **142** auf einer definierten Kupfer(111)-Oberfläche im Ultrahochvakuum aufgedampft wurden, um anschließend durch langsames Hochheizen auf Temperaturen bis $T = 700$ K die intramolekulare Cyclodehydrierung zu induzieren. Die komplette Planarisierung des Hexaphenylbenzolvorläufers konnte dabei durch spezielle Oberflächentechniken wie Röntgenabsorptionsspektroskopie, Rastertunnelmikroskopie und Photoelektronenspektroskopie *in situ* verfolgt werden. Besonders vor dem Hintergrund der Entwicklung elektronischer Bauteile auf molekularer Ebene verspricht diese neu etablierte Methode einen vielversprechenden Zugang zu molekular definierten Graphitmodellen.

Im Zentrum des zweiten Teils dieser Arbeit stand die Induktion von Nichtplanarität in ausgedehnten PAHs mit den im ersten Abschnitt entwickelten Synthesekonzepten. Eines der beiden klassischen Konzepte zur Abweichung von der planaren Anordnung basiert auf der Einführung von Kohlenstoffzyklen mit einer von sechs verschiedenen Zentrenanzahl in PAH-Segmente, am anschaulichsten verkörpert durch die Anwesenheit von zwölf Fünfringen im kugelförmigen C_{60} -Fulleren. Bei der Inkorporierung einer Cycloheptatrieneinheit, die ähnlich wie im [7]Circulen zur

Ausbildung einer sattelförmigen Struktur führen sollte, wick das System jedoch bei der oxidativen Cyclodehydrierung der sich aufbauenden starken inneren Spannung durch Eliminierung einer Benzyleinheit aus und resultierte im thermodynamisch wesentlich stabileren Hexa-*peri*-hexabenzocoronon.

Mittels des „Konzepts der räumlichen Überfüllung“, das die sterische Abstoßung von benachbarten, voluminösen Substituenten ausnutzt, gelang jedoch die Darstellung gekrümmter PAH-Strukturen. So induzierte die Einführung einer Propylgruppe in der „double bay“-Region des Pentaphens **184a** unter Einbeziehung der Alkylseitenkette in die Cyclodehydrierung ein Herausdrehen des peripheren Phenylrings aus der zentralen aromatischen Ebene.

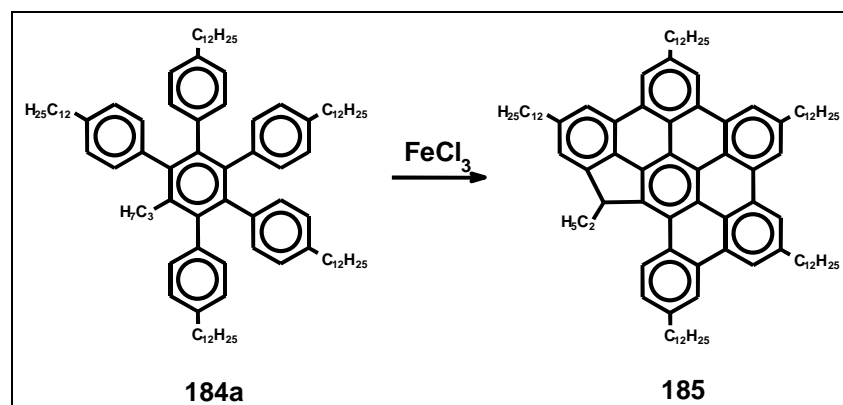


Abbildung 154: Oxidative Cyclodehydrierung zum nicht-planaren PAH **185**

Ein noch stärkeres Maß an Nichtplanarität wurde durch die Substitution aller aromatischen Protonen im Hexa-*peri*-hexabenzocoronon durch Methoxygruppen erreicht. Die massive sterische Wechselwirkung zwischen direkt benachbarten Alkoxysubstituenten in der „bay“-Position resultiert nicht nur in einer alternierenden Anordnung dieser Substituenten in Bezug auf den aromatischen Grundkörper, sondern führt auch zu einer schaufelradähnlichen Geometrie des eigentlichen HBC-Gerüsts selbst. Die berechnete Verdrillung des aromatischen π -Systems beträgt 72% des im Corannulen vorgefundenen Wertes, dessen Synthese unter den ungleich drastischeren Bedingungen der Flashvakuumpyrolyse erfolgt. Verbindung **193** stellt somit das erste stark gekrümmte HBC-Derivat dar, dessen erfolgreiche Darstellung auf der vollständigen Absättigung aller peripheren Wasserstoffatome beruht und somit die unerwünschte Nebenreaktion der Kernchlorierung unterbindet.

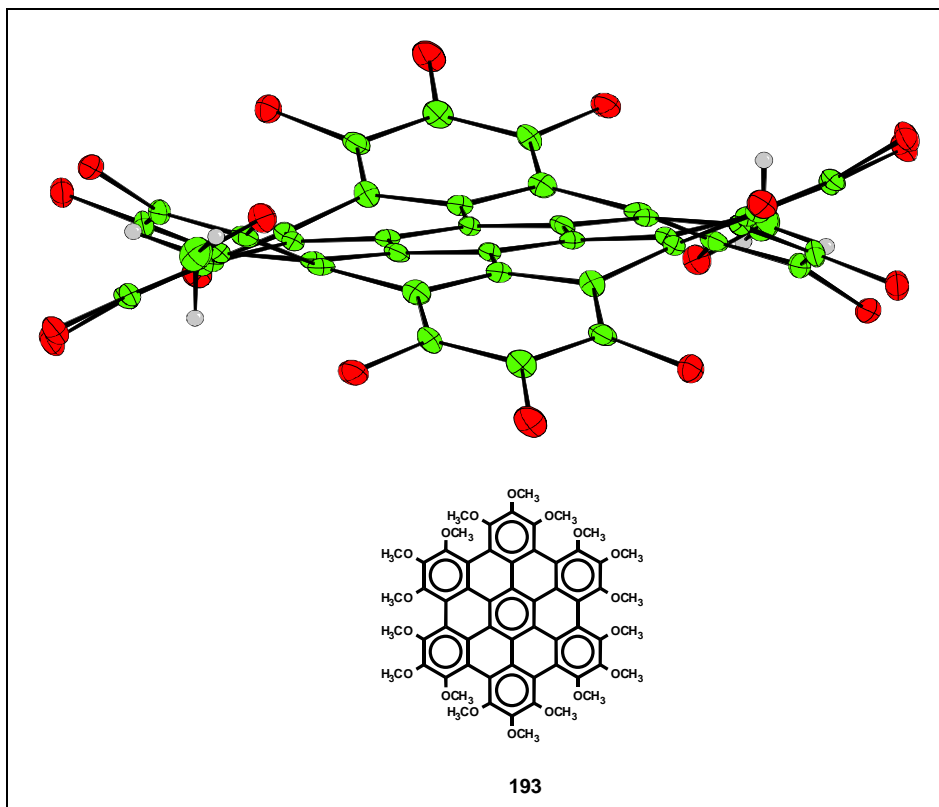


Abbildung 155: Kristallstruktur des verdrillten HBCs **193**. Zur besseren Veranschaulichung der Nichtplanarität des HBC-Grundkörpers wurden die Methylgruppen weggelassen.

Der letzte Abschnitt behandelt die supramolekularen Ordnungsprinzipien von HBC-Amiden im Feststoff, in Lösung und in der flüssigkristallinen Phase. Der Einfluß von nicht-kovalenten Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen oder π - π -Wechselwirkungen auf die Stabilität der Kolonnen äußert sich in makroskopischen Phänomenen wie erhöhter Viskosität oder Gelbildung und kann durch spektroskopische Methoden (UV/VIS- und Fluoreszenzspektroskopie, Circular dichroismus-Messungen, IR-Spektroskopie) sowie Festkörper-NMR-Untersuchungen belegt werden. Die Einführung von stereogenen Zentren in HBC-Monomere ermöglicht unter kontrollierten Bedingungen den Transfer von molekularen Eigenschaften wie Chiralität auf die supramolekulare Ebene. In einem reinen Selbstorganisationsprozeß gelingt so durch die Verstärkung der chiralen Antwort eines einzelnen Monomers die wirkungsvolle Expression von supramolekularer Chiralität in einer wahrscheinlich helikalen Überstruktur.

5.2 Ausblick

Ein zentrales Thema der vorliegenden Arbeit ist die Synthese von nicht-planaren polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen als Bindeglied zwischen zwei- und dreidimensionalen Graphitausschnitten. Die Darstellung dieser stark gespannten Verbindungen verhindert meist einen einfachen präparativen Zugang und gelingt in manchen Fällen nur unter extrem drastischen Bedingungen in schlechten Ausbeuten, beispielsweise durch Flashvakuumpyrolyse.

Mit der erfolgreichen Cyclodehydrierung des octadecamethoxysubstituierten Hexaphenylbenzols **192** eröffnen sich daher, basierend auf dem neu etablierten Substitutionsmuster, einige vielversprechende Möglichkeiten für die Synthese weiterer PAHs mit noch stärkerer Krümmung. Wie bereits erwähnt, löst die nach erfolgter Cyclodehydrierung vollständige Absättigung aller peripheren Wasserstoffatome durch Alkoxygruppen das Problem der Kernchlorierung, indem schlicht keine Angriffsstellen mehr für das Elektrophil existieren. Zusätzlich scheinen die elektronischen Einflüsse, vor allem der leichte +M-Effekt der Alkoxygruppen, die oxidative Cyclodehydrierung im Vergleich zur Etherspaltung zu begünstigen. Die Substitution einer oder mehrerer Alkoxygruppen durch Chloratome liesse daher aufgrund des ähnlichen Volumenanspruchs und des schwachen +M-Effekts für beide Substituenten nicht nur keine drastische Änderung der Reaktivität des entsprechenden Hexaphenylbenzolvorläufers erwarten, sondern ermöglichte im Gegensatz zu den rein alkoxysubstituierten Derivaten eine weitere Funktionalisierung: Die Chloratome können leicht nukleophil substituiert werden, beispielsweise durch Thiolate. So konnte im Falle des Perchlorocoronens **209** eine komplette Substitution der 12 Chloratome durch Thiophenol erfolgreich durchgeführt werden.^[324] Auf diese Weise wäre eine vollständige Modifizierung der Peripherie des Perchloro-HBCs **236** denkbar, während sich beim Hexachloroderivat **233** eine sechsfache Substitution anbietet. Zur besseren Veranschaulichung sind die einer weiteren Modifizierung zugänglichen Positionen der beiden HBC-Derivate in Abbildung 156 mit einem Pfeil gekennzeichnet.

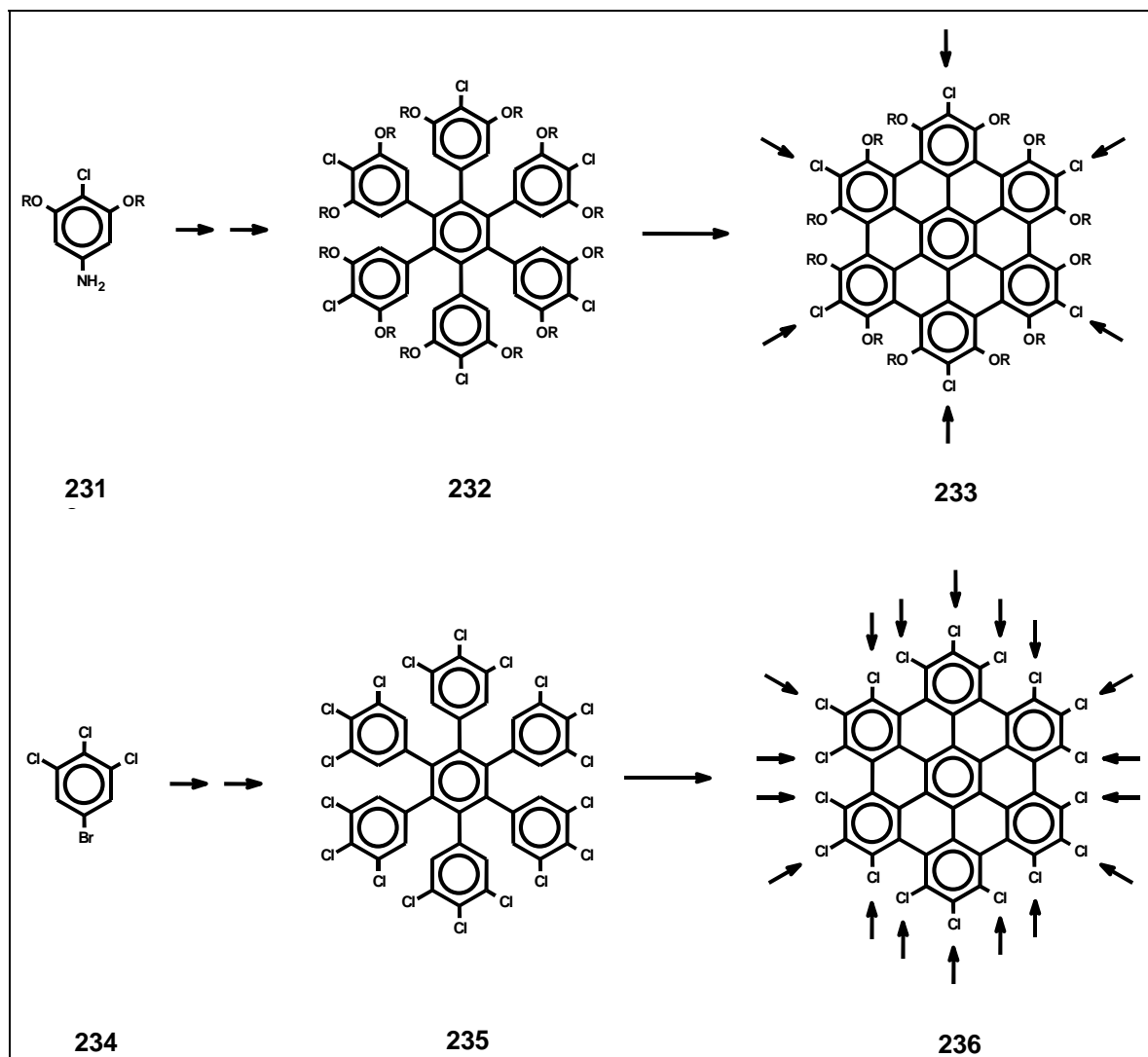


Abbildung 156: Neue, heteroatomsubstituierte HBC-Derivate, die eine weitere Funktionalisierung an den Chloratomen ermöglichen. Diese Positionen sind mit einem Pfeil gekennzeichnet.

Beide Hexaphenylbenzolvorläufer **232** und **235** sind über die Cyclotrimerisierungsrouten leicht zugänglich, so daß sich der synthetische Aufwand im Vergleich zu den meisten anderen HBC-Derivaten in Grenzen hält. Die Synthese des Perchloro-HBCs **236** ist gegenwärtig Bestandteil der Arbeit von Z. WANG.

Die Tatsache der ausbleibenden Chlorierung beim vorliegenden Substitutionsmuster hat jedoch weitreichendere Konsequenzen. Gerade bei der Synthese extrem ausgedehnter PAHs tritt das Problem der wohldefinierten Struktur deutlich zutage: Die große Anzahl der zu knüpfenden Bindungen (Die Darstellung des 222 Kohlenstoffe umfassenden PAHs **30** erfordert bereits die Bildung von 54 neuen C-C-Bindungen!) macht das signifikante Auftreten von Nebenreaktionen unvermeidlich.

Allein unter der Annahme, daß jede einzelne C-C-Bindungsknüpfung mit einer Ausbeute von 99% verläuft, wäre eine Gesamtausbeute von nur 58% zu erwarten.[18] Um eine komplette Cyclisierung zu erzielen, werden wie bei der HBC-Synthese Überschüsse an starken Lewisäuren (meist Kupfer(II)triflat/Aluminium(III)chlorid) verwendet, was jedoch zwangsweise unerwünschte Kernchlorierungen nach sich zieht. Die Chlorierung stellte bei der Synthese extrem ausgedehnter PAHs das vorrangige Problem dar und verhinderte bis jetzt einen selektiven Zugang zu solchen Verbindungen.[18, 388] Die Einführung von alkoxysubstituierten Phenylringen an der Peripherie geeigneter Oligophenylvorläufermoleküle sollte die Chlorierung bei der anschließenden Cyclodehydrierung weitestgehend unterdrücken, auch wenn eine vollständige Substitution aller peripheren Wasserstoffatome durch Alkoxygruppen aus synthetischen Gründen unmöglich ist, wie Abbildung 157 zeigt.

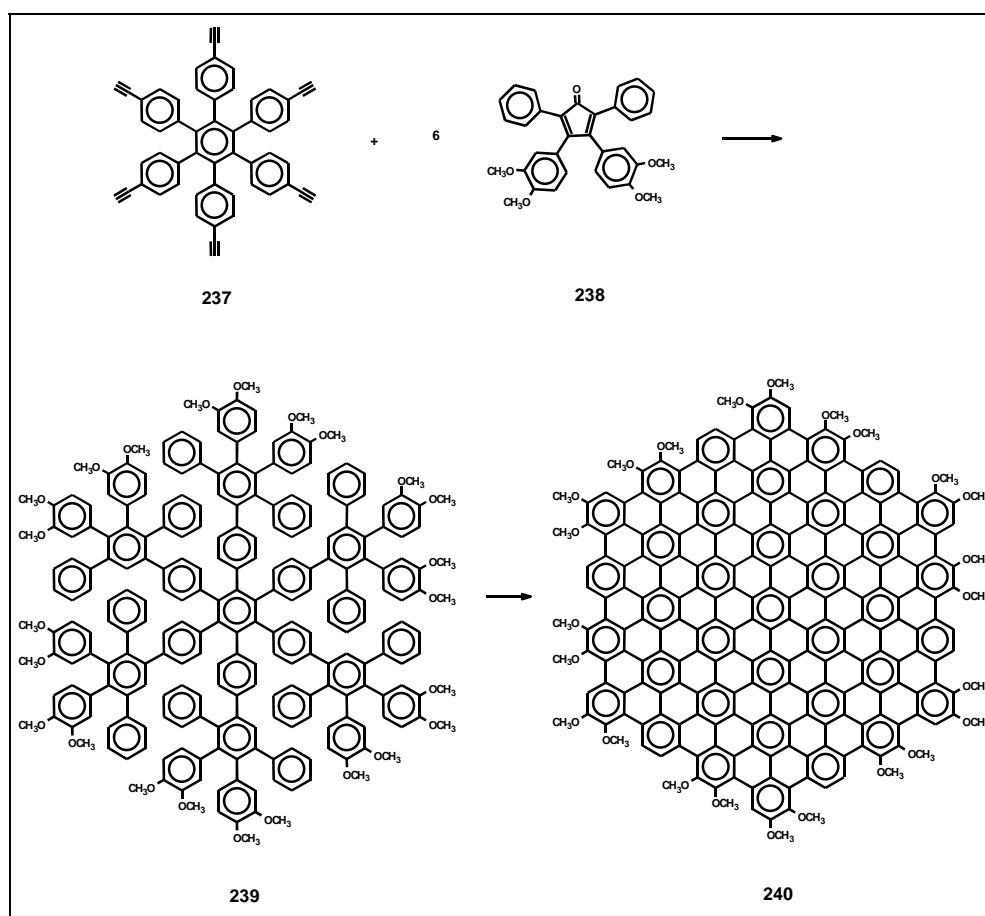


Abbildung 157: Die Synthese von extrem ausgedehnten PAHs *via* Einführung von Alkoxysubstituenten an den peripheren Phenylringen des Oligophenylvorläufers

Im Cyclopentadienon **238** sind nur diejenigen Phenylringe methoxysubstituiert, die ursprünglich aus dem Benzil stammen. Nur die Hälfte der Ringe aus dem Diphenylaceton in **238** befinden sich an der Peripherie des Oligophenylvorläufers, der verbliebene Anteil zeigt zum Hexaphenylbenzolkern hin und nimmt mit allen seinen aromatischen Wasserstoffen an der Cyclodehydrierung teil. Diese Phenylringe dürfen somit nicht methoxy-, sondern müssen wasserstoffsubstituiert sein. Selbst ein gewisser Prozentsatz der peripheren Phenylringe, die auf der Stufe des Benzils eingeführt wurden, beteiligt sich mit seinen Wasserstoffen an der Cyclodehydrierung, so daß auch hier eine vollständige Absättigung mit Methoxygruppen ausscheidet. Entsprechende präparative Arbeiten zu diesem Thema werden gerade von C. SIMPSON in unserem Arbeitskreis weiterverfolgt.

Das weite Feld der chiralen Überstrukturen auf der Basis von HBC-Monomeren mit stereogenen Zentren in der Alkylseitenkette stellt gegenwärtig Bestandteil der Dissertation von A. FECHTENKÖTTER dar, wobei von der sehr stabilen und hoch geordneten Mesophase des Hexaphenyl-HBCs **227** eine deutliche Verstärkung der chiralen Antwort erwartet wird.

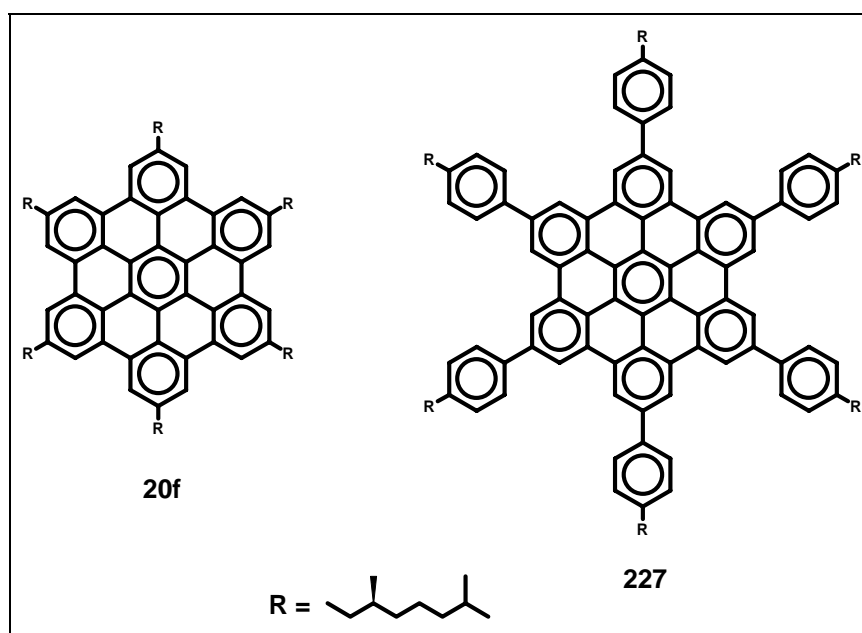


Abbildung 158: Chiral substituierte HBC-Derivate

Da **227** zudem eine sehr niedrige Phasenübergangstemperatur und breite Mesophase besitzt, stellt sich hier auch die Frage, inwieweit das Vorzeichen des

detektierten CD-Effekts von der Temperatur abhängt. Sollte ein Schalten der resultierenden Überstruktur, also beispielsweise eine Invertierung des Helixdrehsinns, durch die Temperatur möglich sein?

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine experimentelle Bedingungen

Chemikalien:

Die verwendeten Chemikalien wurden von den Firmen ABCR, Acros, Aldrich, EmkaChem, Fluka, Lancaster, Merck, Riedel de Haen, Shearwater Polymers sowie Strem bezogen und gegebenenfalls vor ihrem Einsatz durch Destillation, Umkristallisation oder Säulenchromatographie gereinigt.

Lösungsmittel:

Die Solventien wurden in den Reinheitsgraden „zur Analyse (p.A.)“ bzw. „Chromasolv“ verwendet. THF wurde unter Argonatmosphäre über Kalium unter Anwesenheit einer geringen Menge Benzophenon, Toluol unter Argonatmosphäre über Natrium getrocknet. Die übrigen Lösungsmittel wurden, soweit erforderlich, nach den einschlägigen Literaturvorschriften absolutiert und von Sauerstoff befreit.

Dünnschichtchromatographie:

Zur analytischen Dünnschichtchromatographie wurden kieselgelbeschichtete Aluminiumfolien 60 F 254 der Fa. E. Merck verwendet. Die Detektion der Chromatographiezonen erfolgte durch Fluoreszenzlöschung bei 254 nm sowie durch Eigenfluoreszenz bei 366 nm.

Präparative Säulenchromatographie:

Als stationäre Phase zur säulenchromatographischen Trennung wurde Kieselgel der Korngröße 0.063 mm - 0.200 mm (Fa. E. Merck) benutzt.

Als Eluentien dienten entweder analysereine Solventien oder Lösungsmittel technischer Qualität, die vor ihrer Verwendung zur Reinigung destilliert wurden. Die Mischungsverhältnisse der Lösungsmittel sind für die jeweilige Chromatographie im Text angegeben.

Schutzgas:

Für Arbeiten unter Inertgasatmosphäre diente Argon (Fa. Linde), das mit Hilfe eines BTS-Katalysators (Fa. Fluka) und einer Reihe von Trockentürmen (gefüllt mit Blaugel bzw. Kaliumhydroxid) von Sauerstoff, Kohlendioxid- sowie Feuchtigkeitsspuren befreit wurde.

Kraftfeldrechnungen und Moleküldynamik-Simulationen

Die Moleküldynamikrechnungen sowie die Konformationsanalyse mit Hilfe von Kohonennetzen wurden mittels des Programms Neuro durchgeführt.[320] Als Kraftfeld diente durchgängig MM+, eine proprietäre Weiterentwicklung des MM2 Kraftfeldes von Allinger,[321] implementiert im Programm Hyperchem 6.0 der Firma Hypercube.

Alle weiteren Geometrieoptimierungen erfolgten semi-empirisch unter Verwendung der PM3 Methode des Programms Hyperchem 6.0 der Firma Hypercube.

6.2 Instrumentelle Analytik

Die Analytik der im experimentellen Teil beschriebenen Verbindungen wurde mittels folgender Geräte durchgeführt:

Hochaufgelöste ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie:

- Bruker AMX 300
- Bruker DRX 500

^1H - und ^{13}C -CP-MAS-Festkörper-NMR-Spektroskopie:

- Bruker ASX 700

Massenspektrometrie:

LD- und MALDI-TOF: Bruker Reflex bzw. Bruker

IR-Spektroskopie:

- Nicolet FT-IR 320

UV-Spektroskopie:

- Perkin-Elmer Lambda 15

Circulardichroismus:

- Jasco J-600

Fluoreszenz-Spektroskopie:

a) in Lösung: Anregung: Xe-Bogenlampe Osram XBO (450 W); Spektrometer: SPEX USA Fluorolog 2 Typ F212; Detektion: Hamamatsu PMT R508 sowie PMT R928,

b) am Film: Anregung: aktiv modengekoppelter Neodym/Yttriumaluminiumgranat-Laser Quantronix 416 (1064 nm; zur Frequenzverdoppelung: Kaliumtitanylphosphat-Kristall); Detektion: Hamamatsu R2809U-07.

Elementaranalyse:

Die Elementaranalysen wurden im Institut für Organische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz durchgeführt.

C, H, N, S: Foss Heraeus vario EL

Der Halogengehalt wurde mittels Schöningerverbrennung bestimmt.

Br : potentiometrische Titration mit Silbernitrat

I : iodometrische Titration

Schmelzpunktsbestimmung:

Die angegebenen Schmelzpunkte wurden in offenen Glaskapillaren bestimmt und sind nicht korrigiert.

Differentialkalorimetrie:

Die Differentialkalorimetriekurven wurden an einem Mettler DSC 30 mit Heizraten von 2-10 K/min. gemessen.

Thermogravimetrische Analyse:

Mettler TG 50

Polarisationsmikroskopie:

Die Polarisationsmikroskopieaufnahmen wurden an einem Zeiss Axiophot bzw. an einem Zeiss Universal R Pol mit eingebauter Kamera im Durchlicht aufgenommen. Zur Temperaturregulierung diente der THM 600 Heiztisch der Firma Linkam, der mit Stickstoff im Durchstrom inertisiert wurde.

Pulverdiffraktometrie:

Die temperaturabhängigen Röntgenbeugungsmessungen wurden in einem Kupferprobenhalter oder in einer Glaskapillare an einem Siemens Kristalloflex 500 Generator mit graphit-monochromatisierter Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung durchgeführt. Die Röntgenbeugung in Reflexion wurde mit einem Kupfer- bzw. Aluminiumprobenhalter an einem Philips PW 1820 Pulverdiffraktometer durchgeführt.

Kristallstrukturanalyse:

im kristallographischen Anhang

Rastertunnelmikroskopie RTM:

Die RTM-Messungen wurden bei Raumtemperatur mit Hilfe eines Omicron Mikro Rastereltunnelmikroskops durchgeführt. Die RTM-Bilder wurden unter UHV-Bedingungen (Basisdruck kleiner 1×10^{-11} mbar) im Strommodus (constant current mode) mit negativen Spitzenspannungen von -0.3 V - -1.0 V und Strömen von 0.03 nA - 0.5 nA aufgenommen. Die Rastergeschwindigkeit betrug 900 Å/s.

Vor der Deponierung des Adsorbats wurde die Cu(111)-Oberfläche durch Beschuß mit Ar $^{+}$ -Ionen (Energie 1 keV) gereinigt und anschließend durch Heizen auf 900 K ausgeheilt.

Röntgenabsorptionsspektroskopie: Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure Spectroscopy (NEXAFS)

Die NEXAFS-Messungen wurden am Strahlrohr HE-TGM-2 des Elektronenspeicherring BESSY I in Berlin unter Verwendung eines UHV-Mehrkamersystems bei einem Basisdruck kleiner als 1×10^{-10} mbar durchgeführt.^[19] Die Detektion des NEXAFS-Signals erfolgte durch Nachweis der Sekundärelektronen mit Energien oberhalb 150 eV. Hierzu wurde ein Channeltron eingesetzt, dessen Kathode ein Gitter mit einer Gegenspannung

von -150 V vorgeschaltet wurde. Um die Spektren bezüglich der Transmissionsfunktion des Monochromators zu korrigieren, wurden die NEXAFS Rohdaten für die Adsorbatschichten zunächst durch die entsprechenden Spektren der gereinigten Cu(111)-Oberfläche dividiert und anschließend auf den Kantensprung bei 325 eV normiert.

6.3 Beschreibung der Synthesen

6.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften

A1: Palladiumkatalysierte Aryl-Ethynyl-Kupplung eines Arylhalogenderivates mit einer endständigen Ethynylfunktion nach HECK, CASSAR, HAGIHARA und SONOGASHIRA [237, 350, 351]

Die palladiumkatalysierte Aryl-Ethynyl-Kupplung nach HECK, CASSAR, HAGIHARA und SONOGASHIRA hat als C-C – Knüpfungsreaktion insofern große Bedeutung erlangt, als die unterschiedlichen Reaktivitäten zwischen Iod- und Bromaromaten einen selektiven Zugang zu unsymmetrischen Arylethynylderivaten ermöglichen. Während die Reaktion von Iodaromaten mit endständigen Ethynylfunktionen in Gegenwart von Kupfer(I)iodid in Triethylamin schon bei Raumtemperatur in bis zu quantitativen Ausbeuten durchführbar ist, werden für eine analoge Umsetzung von Bromaromaten Reaktionstemperaturen von bis zu 80 °C notwendig, um zu hohen Reaktionsausbeuten zu gelangen.

A1.1 HAGIHARA-SONOGASHIRA-Reaktion mit Iodaromaten:

In einem sorgfältig inertisierten Schlenkkolben werden ca. 11.0 mmol des aromatischen Iodids in ca. 200 ml Triethylamin gelöst und unter Argonatmosphäre mit ca. 1.7 mmol (\equiv 15 mol%) des Bis(triphenylphosphin)-palladium(II)dichlorid-Katalysators, ca. 1.1 mmol (\equiv 10 mol%) Triphenylphosphin sowie mit ca. 1.1 mmol (\equiv 10 mol%) Kupfer(I)iodid versetzt. Im Anschluß werden zum Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur unter Rühren langsam ca. 12 mmol (\equiv 1.1 Äquivalente bezogen auf das Halogenderivat) der

Komponente mit der endständigen Ethinylfunktion zugesetzt. In der Regel bestätigt die dünnschichtchromatographische Kontrolle nach ca. 90 Minuten den vollständigen Reaktionsumsatz, der auch durch die Bildung des aus der Reaktionslösung ausfallenden Aminohydroiodids und die dunkelbraune Färbung der Reaktionsmischung untermauert wird.

Die erhöhte Reaktivität der Iod- im Gegensatz zu den Bromaromaten ermöglicht nicht nur den Aufbau unsymmetrischer Arylethynyl-derivate, sondern auch eine effektive Kupplung von Alkinen mit niedrigen Siedepunkten wie z.B. Propin (Siedepunkt -23 °C). Die Reaktion kann hier bei Raumtemperatur durchgeführt werden, wobei mit einem mit Aceton/Trockeneis bestückten Kondenskühler gekühlt wird.

Nach dem einstündigen Nachrühren des Ansatzes bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch mit ca. 400 ml Wasser und anschließend mit ca. 200 ml 2N Salzsäure versetzt. Man extrahiert mehrmals mit Dichlormethan und schüttelt die organische Phase mit ca. 200 ml kalt gesättigter, wässriger Ammoniumchloridlösung aus, wodurch die bisher in der organischen Phase verbliebenen Kupferspuren als Tetraaminkupfer(II)ionen in die wässrige Phase überführt werden. Im Anschluß wird die organische Phase mit ca. 200 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und einer säulenchromatographischen Reinigung an Kieselgel unterzogen, wobei die Wahl des Eluens vom jeweiligen Aryl-Ethinyl-Kupplungsprodukt abhängt (genaue Angabe des Eluens bei der jeweiligen speziellen Synthesebeschreibung). Die chromatographische Abtrennung des gewünschten Produktes gestaltet sich schwierig, wenn das in geringen Mengen durch Homokupplung (GLASER-EGLINTON-Kupplung) der Ethinylkomponente als Nebenprodukt gebildete Diacetylen ein ähnliches Laufverhalten aufweist. Nach destillativem Entfernen des Solvens im Vakuum wird der verbleibende Eluatrückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet.

A 1.2 HAGIHARA-SONOGASHIRA-Reaktion mit Bromaromaten:

Die prinzipielle Reaktionsführung sowie die Reaktionsaufarbeitung verläuft analog der in **A 1.1** beschriebenen Weise. Allerdings werden aufgrund der geringeren Reaktivität der Bromaromaten zur Erzielung hoher Ausbeuten Reaktionstemperaturen von bis zu 80 °C erforderlich, die über dem Siedepunkt leichtflüchtiger Ethinylverbindungen liegen können. Aus diesem

Grund wird häufig beim Umsatz von Bromaromaten mit (Trimethylsilyl)acetylen das Reaktionsgemisch vor Zugabe des Acetylens auf 80 °C erwärmt und erst dann das (Trimethylsilyl)acetylen in die warme Reaktionslösung eingespritzt.

A 2 Synthese von Oligophenylenderivaten durch DIELS-ALDER-Reaktion von Tetraphenylcyclopentadienon mit Aryl-Ethynyl-Verbindungen und Triphenylcyclopropenen [295-297, 389]

In einem sorgfältig inertisierten Schlenk Kolben werden unter Argonatmosphäre ca. 4.0 mmol des Aryl-Ethynyl-Derivates sowie ca. 1.0 bis 1.2 Äquivalente 1,2,3,4-Tetraphenylcyclopenta-1,3-dien-5-on pro im Aryl-ethynyl-Derivat enthaltene Ethynylfunktion in Diphenylether oder *o*-Xylol gelöst, wobei das Lösungsmittelvolumen stark von der eingesetzten Tetraphenylcyclopentadienonmenge abhängt. Als Richtwert für die Lösungsmittelmenge können ca. 2 ml Solvens pro Gramm Tetraphenylcyclopentadienon angesehen werden. Terminale Ethynyl- und Cyclopropendrivats reagieren schon ab Temperaturen von 160 °C, was den Einsatz von *o*-Xylol anstelle von Diphenylether als Solvens ermöglicht und die Aufarbeitung des Ansatzes (Abdestillieren des Lösungsmittels unter reduziertem Druck) beträchtlich erleichtert. Bei terminalen Ethynylderivaten führt die im Gegensatz zu internen Alkinen deutlich herabgesetzte sterische Hinderung zu einer beträchtlichen Steigerung der Reaktivität des Dienophils, bei Cyclopropenverbindungen ist die Freisetzung von interner Spannung Triebkraft der Reaktion. Die vom Cyclopentadienon dunkelviolet gefärbte Lösung wird mit einem Heizpilz unter Rühren zum Rückfluß erhitzt und der Verlauf der Reaktion mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt. Je nach verwendetem Monomer ändert sich die Farbe des Reaktionsgemisches innerhalb von 12 bis 48 Stunden von dunkelviolet nach rotbraun. Nach vollendeter Reaktion läßt man den Reaktionsansatz auf Raumtemperatur abkühlen und entfernt das Lösungsmittel durch Destillation unter reduziertem Druck. Die resultierenden Oligophenylenderivate werden durch säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (genaue Angabe des Eluens bei der jeweiligen speziellen Synthesebeschreibung) oder Umfällen in

Methanol vom im Überschuß eingesetzten Cyclopentadienon befreit. Eine erfolgreiche Abtrennung des tiefvioletten Cyclopentadienons ist leicht an der weißen Farbe der erhaltenen Produkte zu erkennen, die am Ölpumpenvakuum getrocknet werden.

A 3 Palladiumkatalysierte Aminierung von Halogenderivaten des Hexa-*peri*-hexabenzocoronens nach BUCHWALD [347-349]

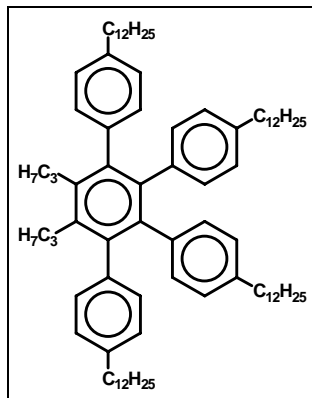
In einem sorgfältig inertisierten Schlenkkolben werden unter Argonatmosphäre ca. 0.2 mmol für Monobrom- oder -iodderivate des Hexa-*peri*-hexabenzocoronens, 0.005 mmol (\equiv 2.5 mol%) Tris(dibenzylidenacetone)dipalladium(0) ($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$) und 0.016 mmol (\equiv 8 mol%) *rac*-2,2'-Bis-(diphenylphosphino)-1,1'-binaphtyl (BINAP) in 70 ml absolutiertem Toluol gelöst. Anschließend spritzt man ca. 4.8 mmol (\equiv 24 Äquivalente bezogen auf die Halogenfunktion) Benzophenonimin zu und gibt 4.8 mmol (\equiv 24 Äquivalente bezogen auf die Halogenfunktion) Natrium-*tert*-butylat als Base im Argongegenstrom zu. Geringere Überschüsse an Benzophenonimin führen nicht zu quantitativen Umsätzen und zu Nebenreaktionen wie Enthaloxygenierungen am Hexa-*peri*-hexabenzocoronens, was die Isolierung des gewünschten Produktes unmöglich macht. Man erhitzt die Reaktionsmischung für 16 Stunden auf 80 °C und läßt abkühlen. Nach Aufnahme in wenig THF tropft man vorsichtig in Methanol ein und läßt 1 Stunde rühren. Der ausfallende orange Feststoff wird abfiltriert und am Ölpumpenvakuum getrocknet. Zur Hydrolyse des Imins löst man ca. 0.3 mmol in 100 ml THF und setzt 20 ml 2N HCl zu, wobei die Farbe der Lösung über dunkelrot und braun in gelb umschlägt. Man trennt die organische Phase ab und wäscht mit Wasser, kalt gesättigter Kaliumcarbonatlösung und erneut mit Wasser. Nach Aufnahme in wenig THF tropft man die gelbliche Lösung vorsichtig in Methanol ein, läßt 1 Stunde rühren, filtriert ab und trocknet am Ölpumpenvakuum. Die *o*- und *p*-Diaminoderivate des Hexa-*peri*-hexabenzocoronens sind an der Luft nicht stabil, die weitere Vorgehensweise findet sich hierzu bei der jeweiligen speziellen Synthesebeschreibung.

A 4 Oxidative Cyclodehydrierung mit Eisen(III)chlorid

Bei der oxidativen Cyclodehydrierung von Oligophenylenen mit Eisen(III)chlorid in homogener Phase wird wasserfreies Eisen(III)chlorid (die entsprechenden Äquivalente pro zu schließender Aryl-Aryl-Bindung sind beim jeweiligen Versuch angegeben) in trockenem, frisch destilliertem Nitromethan gelöst und in eine Lösung des Oligophenylvorläufers in trockenem Dichlormethan eingetragen. Schon nach Zugabe der ersten Tropfen der Eisen(III)chloridlösung färbt sich die Reaktionsmischung meist violett, ein Phänomen, das aus der Triphenylensynthese bereits bekannt ist. Die violette Farbe wird hier dem Radikalkation der vollständig cyclisierten Struktur zugeschrieben [180] und erscheint somit als Charakteristikum einer erfolgreichen Cyclisierung. Um die Gefahr der Chlorierung auszuschließen, wird während der gesamten Reaktionszeit ein kräftiger Strom trockenen Argons zur Austreibung des *in situ* gebildeten Chlorwasserstoffs durch die gesamte Reaktionsapparatur geleitet. Die Beendigung der Reaktion erfolgt schließlich mit Methanol, das die nach der beendeten Cyclisierung vorliegenden Radikalkationen zum eigentlichen Produkt reduziert und dabei zu Formaldehyd oxidiert wird. Die Reinigung der Produkte erfolgt durch Säulenchromatographie und Umkristallisation.

6.3.2 Spezielle Arbeitsvorschriften

6.3.2.1 1,2,3,4-Tetrakis(4-dodecyl)phenyl-5,6-dipropylbenzol (70)



Die Synthese erfolgt gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift **A 2**.

Bei Verwendung von äquimolaren Mengen an Dien und Dienophil wird **70** jedoch selbst nach achttägigem Rückfluß nur in einer Ausbeute von 20 % gebildet und beträchtliche Mengen an Cyclopentadienon zurückgewonnen. Der Einsatz eines starken Überschusses an 4-Octin ermöglicht schließlich die Isolierung des Produktes **70** in einer Ausbeute von 44 %. Diese für DIELS-ALDER-Reaktionen geringe Ausbeute resultiert hauptsächlich aus den Schwierigkeiten bei der Entfernung des Lösungsmittels Diphenylether. Vorsichtiges Abdekantieren der Hauptmenge des Ethers mittels Ethanol, unabdingbar für eine erfolgreiche Aufreinigung durch Säulenchromatographie, hat sich bei der Isolierung von Hexaphenylbenzolen als Methode der Wahl erwiesen.^[18] Im vorliegenden Fall verhindert die signifikant bessere Löslichkeit von **70** in Ethanol im Vergleich zu diversen Hexaphenylbenzolen diese relativ einfache Variante der Reinigung und erfordert vielmehr die Entfernung des Lösungsmittels durch Destillation am Hochvakuum.

Verwendet werden 750 mg (6.81 mmol) 4-Octin, 2.018 g (1.91 mmol) 2,3,4,5-Tetrakis(4-dodecylphenyl)-cyclopentadienon (**68**) und 14 ml Diphenylether. Die anschließende Säulenchromatographie wurde mit einem Gemisch aus Petrolether und Dichlormethan (10:1) durchgeführt.

Ausbeute: 955 mg (0.84 mmol) = 44 %

Aussehen: leicht gelbliches Öl

FD-Massenspektrum:

$$m/z (\text{u e}_0^{-1}) = 1139.5 (100 \%, M^+)$$

(berechnet für $C_{84}H_{130} = 1140.0$)

 $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (250 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 30 °C):

δ (ppm) = 6.86 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 4 H), 6.81 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 4 H), 6.50 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 4 H), 6.44 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 4 H), 2.40 (d, $^3J = 7.3$ Hz, 8 H, $\alpha\text{CH}_{2,\text{dodecyl}}$), 2.18 (d, $^3J = 7.4$ Hz, 4 H, $\alpha\text{CH}_{2,\text{propyl}}$), 1.59-0.89 (m, 84 H, H_{alkyl}), 0.80 (t, $^3J = 6.8$ Hz, 12 H, $\text{CH}_{3,\text{dodecyl}}$), 0.65 (t, $^3J = 7.3$ Hz, 3 H, $\text{CH}_{3,\text{propyl}}$)

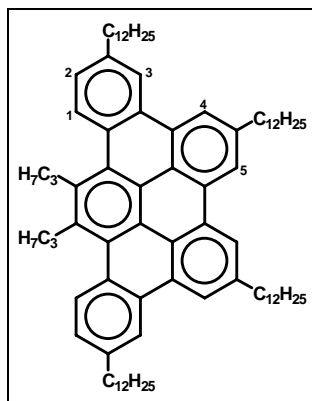
 $^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (125 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 33 °C):

δ (ppm) = 141.06, 139.83, 139.12, 139.06, 138.88, 138.63, 138.09 (alles C_{aromat}), 131.49, 130.79, 127.18, 126.35 (alles $C_{\text{aromat-H}}$), 36.03, 35.78, 35.58, 33.45, 32.26, 31.65, 31.55, 30.07, 30.02, 29.85, 29.72, 29.28, 29.14, 25.03, 23.05 (alles C_{alkyl}), 15.25, 14.55 (alles CH_3)

Elementaranalyse:

$C_{84}H_{130}$	C:	H:
berechnet:	88.51 %	11.49 %
gefunden:	87.87 %	11.38 %

6.3.2.2 2,9,12,15-Tetra(dodecyl)-5,6-dipropyl-(tribenzo-[e;g,h,i;k])-perylen (71)



Die Synthese erfolgt gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift **A 4**.

Es werden 768 mg (0.67 mmol) 1,2,3,4-Tetrakis(4-dodecyl)phenyl-5,6-bis(propyl)benzene (**70**) und 982 mg (6.10 mmol) Eisen(III)chlorid (3 Äquivalente pro zu schließender Bindung) verwendet. Nach 30 Minuten beendet man die Reaktion durch Zugabe von 100 ml Methanol. Der ausfallende Niederschlag wird abfiltriert, durch Säulenchromatographie (Petrolether/Dichlormethan) gereinigt und aus *n*-Heptan umkristallisiert.

Ausbeute: 184 mg (0.16 mmol) = 24 %

Aussehen: gelber Feststoff
Schmelzpunkt: 39 °C

FD-Massenspektrum:

$$m/z (\text{u e}_0^{-1}) = 1134.3 (100 \%, M^+)$$

(berechnet für $C_{84}H_{124} = 1133.9$)

NOE-Differenz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (500 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 30 °C):

δ (ppm) = 8.75 (s, 2 H, H₅), 8.61 (s, 2 H, H₄), 8.46 (d, $^4J = 1.2$ Hz, 2 H, H₃), 8.40 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2 H, H₁), 7.42 (dd, $^3J = 8.3$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz, 2 H, H₂), 3.66-3.55 (m, 4 H, $\alpha\text{CH}_{2,\text{propyl}}$), 3.09 (t, $^3J = 7.7$ Hz, 4 H, $\alpha\text{CH}_{2,\text{dodecyl,a}}$), 2.87 (t, $^3J = 8.0$ Hz, 4 H, $\alpha\text{CH}_{2,\text{dodecyl,b}}$), 2.10-1.95 (m, 4 H,

βCH_2), 1.95-1.85 (m, 4 H, βCH_2), 1.85-1.75 (m, 4 H, βCH_2), 1.65-1.25 (m, 82 H, H_{alkyl}), 1.05-0.87 (m, 18 H, CH_3);

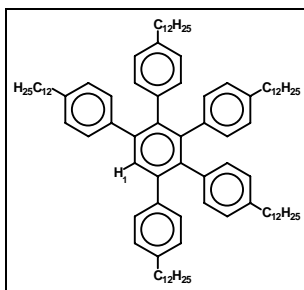
^{13}C -NMR-Spektrum (125 MHz, CDCl_3 , 30 °C):

δ (ppm) = 141.75, 141.03, 136.79, 131.31, 130.30, 129.43, 128.05, 126.84, 123.52, 123.03, 122.30, 122.13, 121.76 (alles C_{aromat}), 99.82, 37.38 (C_{alkyl}), 36.63, 35.15, 32.73, 32.25, 32.00, 30.00, 29.96, 29.93, 29.70, 25.98, 23.05 (alles C_{alkyl}), 15.06 (CH_3), 14.57 (CH_3)

Elementaranalyse:

$\text{C}_{84}\text{H}_{124}$	C:	H:
berechnet:	88.98 %	11.02 %
gefunden:	88.20 %	11.04 %

6.3.2.3 1,2,3,4,5-Pentakis(4-dodecyl)phenylbenzol (73)



Die Synthese erfolgt gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift **A 2**.

Verwendet werden 1.0 g (3.70 mmol) 4-(Dodecyl)phenylacetylen (**72**), 4.31 g (4.07 mmol) 2,3,4,5-Tetrakis(4-dodecylphenyl)-cyclopentadienon (**68**) und 20 ml *o*-Xylol. Das Solvens wurde unter reduziertem Druck verdampft und der Rückstand mittels Säulenchromatographie (Petrolether/Dichlormethan) gereinigt.

Ausbeute: 4.77 g (3.67 mmol) = 99 %

Aussehen: gelblicher Feststoff

Schmelzpunkt: 29 °C

FD-Massenspektrum:

$$m/z (\text{u e}_0^{-1}) = 1299.4 (100 \%, M^+)$$

(berechnet für $C_{96}H_{146} = 1300.2$)

 1H -NMR-Spektrum (250 MHz, d_8 -THF, 30 °C):

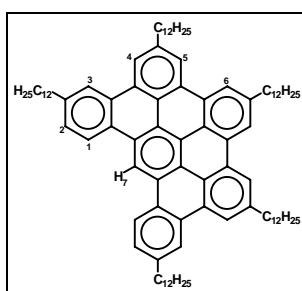
δ (ppm) = 7.38 (s, 1 H, H_1), 6.93 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 4 H, H_{aromat}), 6.85 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 4 H, H_{aromat}), 6.64-6.59 (m, 8 H), 6.56-6.52 (m, 8 H), 2.48-2.36 (m, 4 H, αCH_2), 2.36-2.22 (m, 6 H, αCH_2), 1.52-1.27 (m, 10H, βCH_2), 1.26-0.97 (m, 90 H, H_{alkyl}), 0.85-0.73 (m, 15 H, CH_3)

 ^{13}C -NMR-Spektrum (125 MHz, CD_2Cl_2 , 33 °C):

δ (ppm) = 142.88, 141.69, 141.40, 140.81, 140.45, 140.17, 140.09, 138.86, 138.53 (alles C_{aromat}), 132.25, 132.19, 131.92, 130.62, 128.35, 127.69, 127.34 (alles $C_{\text{aromat-H}}$), 36.33, 36.18, 32.81, 32.25, 32.19, 32.15, 30.61, 30.56, 30.52, 30.41, 30.38, 30.25, 30.22, 30.15, 29.74, 23.55 (alles C_{alkyl}), 14.73 (CH_3)

Elementaranalyse:

$C_{96}H_{146}$	C:	H:
berechnet:	88.68 %	11.32 %
gefunden:	88.11 %	11.09 %

6.3.2.4 Oxidative Cyclodehydrierung von 73 zum PAH 74

Die Synthese erfolgt gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift .

Es werden 1.03 g (0.80 mmol) 1,2,3,4,5 Penta(4-dodecyl)phenylbenzene (**73**) und 1.64 g (10.11 mmol) Eisen(III)chlorid (3.2 Äquivalente pro zu schließender Bindung) verwendet. Nach 30 Minuten beendet man die Reaktion durch Zugabe von 100 ml Methanol. Der ausfallende Niederschlag wird abfiltriert, durch Säulenchromatographie (Petrolether/Dichlormethan) gereinigt und aus *n*-Heptan umkristallisiert.

Ausbeute: 545 mg (0.42 mmol) = 53 %

Aussehen: oranger Feststoff

T_{LC} (DSC) = 77 °C

MALDI-Massenspektrum:

m/z ($u e_0^{-1}$) = 1292.1 (100 %, M^+)

(berechnet für $C_{96}H_{138}$ = 1292.2)

NOE-Differenz- 1H -NMR-Spektrum; H,H -COSY 1H -NMR-Spektrum (500 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 30 °C):

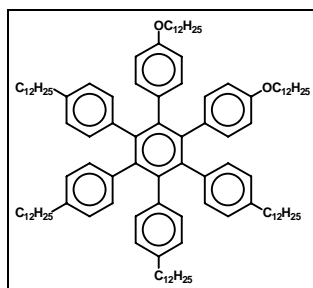
δ (ppm) = 10.11 (s, 1 H, H_7), 8.97 (d, 3J = 8.3 Hz, 2 H, H_1), 8.83 (s, 2 H, H_6), 8.80 (s, 2 H, H_5), 8.70 (s, 2 H, H_4), 8.59 (s, 2 H, H_3), 7.58 (d, J = 8.3 Hz, 2 H, H_2), 3.15-3.0 (m, 6 H, αCH_2), 3.0-2.85 (m, 4 H, αCH_2), 2.0-1.70 (m, 10 H, βCH_2), 1.60-0.95 (m, 90 H, H_{alkyl}), 0.85-0.65 (m, 15 H, CH_3)

^{13}C -NMR-Spektrum (125 MHz, $CS_2/CDCl_3$, 30 °C):

δ (ppm) = 141.17, 140.43, 136.34, 131.53, 130.32, 129.61, 129.51 (alles C_{aromat}), 129.31 ($C_{aromat-H}$), 128.08 (C_{aromat}), 126.41, 123.46 (alles $C_{aromat-H}$), 123.15, 122.49 (alles C_{aromat}), 122.01, 121.53 (alles $C_{aromat-H}$), 37.52, 36.74, 35.07, 32.61, 32.29, 31.98, 30.10, 30.04, 29.74, 25.91, 23.12 (alles C_{alkyl}), 14.81, 14.41 (alles CH_3)

Elementaranalyse:

C₉₆H₁₃₈	C:	H:
berechnet:	89.24 %	10.76 %
gefunden:	88.80 %	10.59 %

6.3.2.5 1,2-Bis-(4-dodecyloxyphen-1-yl)-3,4,5,6-tetrakis(4-dodecylphen-1-yl)benzol (134)

Die Synthese erfolgt gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift **A 2**.

Verwendet werden 1.89 g (3.46 mmol) 4,4'-Dodecyloxytolan (**133**), 3.80 g (3.59 mmol) 2,3,4,5-Tetrakis(4-dodecylphenyl)-cyclopentadienon (**68**) und 10 ml Diphenylether. Der Hauptanteil des Solvens wird durch mehrfaches vorsichtiges Überschichten mit Methanol und anschließendes Abpipettieren entfernt und der Rückstand mittels Säulenchromatographie (Petrolether/Dichlormethan) gereinigt.

Ausbeute: 4.66 g (3.70 mmol) = 85 %

Aussehen: oranges Öl

FD-Massenspektrum:

$$m/z (u e_0^{-1}) = 1577.3 (100\%, M^+)$$

(berechnet für C₁₁₄H₁₇₄O₂ = 1576.7)

¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, C₂D₂Cl₄):

δ (ppm) = 6.64-6.46 (m, 20 H, H_{aromat}), 6.30 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 4 H, H_{aromat}), 3.65 (t, $^3J = 6.9$ Hz, 4 H, OCH₂), 2.36-2.15 (m, 8 H, α CH₂), 1.39-0.89 (m, 120 H, H_{alkyl}), 0.85-0.68 (m, 18 H, CH₃)

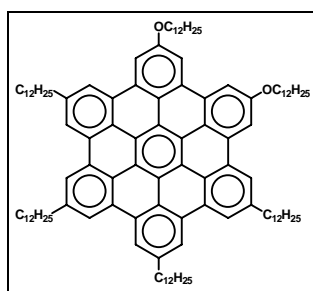
^{13}C -NMR-Spektrum (300 MHz, C₂D₂Cl₄):

156.26 (C_{aromat}-O), 140.56, 140.42, 139.80, 139.09, 139.01, 138.71, 138.64, 134.00 (alles C_{aromat}), 132.87, 131.64, 126.71, 126.59, 113.12 (alles C_{aromat}-H), 68.25 (OCH₂), 35.62, 32.22, 31.55, 30.04, 30.00, 29.87, 29.84, 29.75, 29.68, 29.53, 29.10, 26.26, 23.02 (alles C_{alkyl}), 14.52 (CH₃)

Elementaranalyse:

C ₁₁₄ H ₁₇₄ O ₂	C:	H:
berechnet:	86.85 %	11.12 %
gefunden:	86.90 %	11.21 %

6.3.2.6 2,5-Didodecyloxy-8,11,14,17-tetradodecyl-hexa-*peri*-hexabenzocorone (135)



Die Synthese erfolgt gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift **A 4**.

Es werden 239 mg (0.152 mmol) 1,2-Bis-(4-dodecyloxyphen-1-yl)-3,4,5,6-tetrakis(4-dodecylphen-1-yl)benzol (**134**) und 454 mg (2.80 mmol) Eisen(III)chlorid (3 Äquivalente pro zu schließender Bindung) verwendet. Nach 30 Minuten beendet man die Reaktion durch Zugabe von 100 ml Methanol. Der ausfallende Niederschlag wird abfiltriert und mittels Säulenchromatographie (Petrolether/Dichlormethan) gereinigt.

Ausbeute: 15 mg (9.6 μmol) = 6 %

Aussehen: gelber Feststoff

MALDI-Massenspektrum:

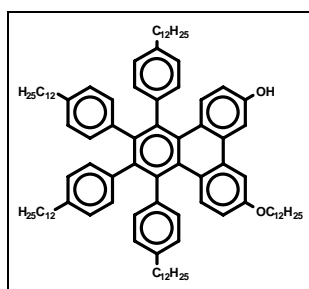
$$m/z (\text{u e}_0^{-1}) = 1564.1 (100 \%, \text{M}^+)$$

(berechnet für $\text{C}_{114}\text{H}_{162}\text{O}_2 = 1564.6$)

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (250 MHz, $\text{CS}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ 1:1):

δ (ppm) = 8.56 (s, 2 H, H_{HBC}), 8.52 (s, 2 H, H_{HBC}), 8.47 (s, 2 H, H_{HBC}), 8.29 (s, 2 H, H_{HBC}), 7.98 (s, 2 H, H_{HBC}), 7.84 (s, 2 H, H_{HBC}), 6.72-6.51 (m, 20 H, $\text{H}_{\text{aromat,Edukt}}$), 6.35 (d, $^3\text{J} = 8.8$ Hz, 4 H, $\text{H}_{\text{aromat,Edukt}}$), 4.21 (t, $^3\text{J} = 6.6$ Hz, 4 H, OCH_2), 3.65 (t, $^3\text{J} = 6.6$ Hz, 4 H, $\text{OCH}_2\text{,Edukt}$), 3.21-2.97 (m, 8 H, αCH_2), 2.60-2.30 (m, 8 H, βCH_2), 2.16-1.90 (m, 16 H + 8 H, $\text{H}_{\text{alky}} + \alpha\text{CH}_2\text{,Edukt}$), 1.89-1.03 (m, 96 H + 120 H, $\text{H}_{\text{alky}} + \text{H}_{\text{alky,Edukt}}$), 1.02-0.75 (m, 18 H + 18 H, $\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{,Edukt}$)

6.3.2.7 3-Dodecyloxy-6-hydroxy-9,10,11,12-tetrakis(4-dodecyl-phen-1-yl)triphenylen (136)



Der PAH **136** wurde bei der oxidativen Cyclodehydrierung von **134** zum PAH **135** isoliert. Zur Position der neu geknüpften Aryl-Aryl-Bindung siehe Kapitel 2.4.4.1.

Ausbeute: 143 mg (0.07 mmol) = 67 %

Aussehen: gelber Feststoff

FD-Massenspektrum:

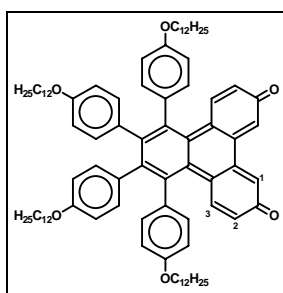
$$m/z (\text{u e}_0^{-1}) = 1405.6 (100 \%, \text{M}^+)$$

(berechnet für $\text{C}_{102}\text{H}_{148}\text{O}_2 = 1564.6$)

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (250 MHz, $\text{CS}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ 1:1):

δ (ppm) = 7.23-7.10 (m, 4 H, H_{aromat}), 6.92-6.59 (m, 15 H, H_{aromat}), 6.57-6.46 (m, 15 H, H_{aromat}), 6.17 (d, $^3\text{J} = 9.4$ Hz, 1 H, H_{aromat}), 5.97 (d, $^3\text{J} = 10.0$ Hz, 2 H, H_{aromat}), 3.81 (t, $^3\text{J} = 6.6$ Hz, 2 H, OCH_2), 2.62 (t, $^3\text{J} = 7.2$ Hz, 2 H, H_{alkyl}), 2.49-2.25 (m, 8 H, H_{alkyl}), 1.85-1.03 (m, 98 H, H_{alkyl}), 1.02-0.70 (m, 15 H, CH_3)

6.3.2.8 1,2,3,4-Tetrakis(4-dodecyloxyphen-1-yl)-triphenylen-7,10-chinon (143)



Die Synthese erfolgt gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift **A 4**.

Es werden 1.01 g (0.62 mmol) Hexa-(4-dodecyloxy-phen-1-yl)benzol (**142**) und 1.80 g (11.10 mmol) Eisen(III)chlorid (3 Äquivalente pro zu schließender Bindung) verwendet. Nach 30 Minuten beendet man die Reaktion durch Zugabe von 100 ml Methanol. Der ausfallende Niederschlag wird abfiltriert und am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 768 mg (0.59 mmol) = 96 %

Aussehen: beiger Feststoff
Schmelzpunkt: 178 °C

FD-Massenspektrum:

$$m/z (\text{u e}_0^{-1}) = 1300.4 (100 \%, \text{M}^+)$$

(berechnet für $\text{C}_{90}\text{H}_{122}\text{O}_6 = 1300.0$)

¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, C₂D₂Cl₄, 30 °C):

δ (ppm) = 7.32 (d, ³J = 8.4 Hz, 4 H), 7.04 (d, ³J = 8.4 Hz, 4 H), 6.75 (dd, ³J = 4.4 Hz, ⁴J = 1.0 Hz, 2 H, H₂), 6.70 (d, ³J = 9.8 Hz, 4 H), 6.60 (d, ⁴J = 1.0 Hz, 2 H, H₁), 6.37 (d, ³J = 4.4 Hz, 2 H, H₃), 6.14 (d, ³J = 9.8 Hz, 4 H), 4.18 (t, ³J = 6.55 Hz, 4 H, O α CH₂),), 3.99 (t, ³J = 6.55 Hz, 4 H, O α CH₂), 1.95-1.86 (m, 4 H, O β CH₂), 1.78-1.70 (m, 4 H, O β CH₂), 1.65-1.58 (m, 4 H, O β CH₂), 1.57-1.32 (m, 68 H, H_{alkyl}), 1.05-0.95 (m, 12 H, CH₃)

¹³C-NMR-Spektrum (125 MHz, d₈-THF):

185.98 (CO), 161.75 (C_{aromat}O), 161.36 (C_{aromat}O), 147.32, 145.05, 140.90, 137.00, 135.94 130.60 (alles C_{aromat}), 58.57 (OCH₂), 34.08, 31.82, 31.45, 28.25, 24.75 (alles C_{alkyl}), 15.63 (CH₃)

Elementaranalyse:

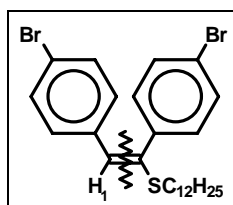
C ₉₀ H ₁₂₂ O ₆	C:	H:
berechnet:	83.16 %	9.46 %
gefunden:	82.25 %	8.74 %

IR-Spektrum (KBr-Preßling):

ν (cm⁻¹) = 3062 (w), 3041 (w), 2918 (s), 2847 (s), 1663 [(CO)_{valenz}], 1603 (m), 1495 (m) [(C=C)_{valenz, aromatl}], 1244 (s) [(Ar-O-R)], 1170 (m), 825 (m)

UV/Vis-Spektrum (CHCl₃):

λ [nm] (lg ϵ [l mol⁻¹ cm⁻¹]): 314 (sh, 4.52), 330 (4.69), 347 (4.74)

6.3.2.9 1,2-Bis-(4-bromophenyl)-1-(1-dodecylmercaptan)ethen (154)

Zur Synthese des Natriumdodecylthiolats legt man in einem sorgfältig inertisierten Schlenkkolben unter Argonatmosphäre 1.59 g (69.13 mmol) Natrium in kleinen Stücken in 50 ml absolutem Ethanol unter Eisbadkühlung vor und läßt solange rühren, bis sich alles Metall gelöst hat. Dann spritzt man 13.99 g (69.12 mmol) Dodecylmercaptan zu und läßt für eine weitere Stunde rühren. Anschließend entfernt man das Solvens unter Argon *in vacuo* und trocknet den weißen Feststoff am Ölpumpenvakuum.

In einem sorgfältig inertisierten Schlenkkolben legt man unter Argonatmosphäre 602 mg (1.79 mmol) Dibromtolan vor und gibt 1.43 g (6.37 mmol) Natriumdodecylthiolat im Argongegenstrom zu. Über ein Septum spritzt man 40 ml DMF zu und beendet die Reaktion nach 10 Minuten durch Zugabe von 75 ml Wasser. Anschließend versetzt man mit wenig gesättigter Natriumchloridlösung und extrahiert mit Dichlormethan. Die organische Phase wird mit 2N HCl gewaschen, über Magnesiumsulfat und dann am Ölpumpenvakuum getrocknet.

Wahrscheinlich liegt ein *cis/trans*-Isomerengemisch vor, siehe Kapitel 2.4.4.2.

Ausbeute: 450 mg (0.84 mmol) = 47 %

Aussehen: braunes Öl

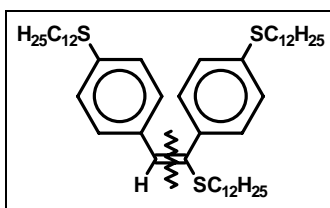
FD-Massenspektrum:

$$m/z (\text{u e}_0^{-1}) = 538.2 (100 \%, \text{M}^+)$$

(berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{Br}_2\text{S} = 538.4$)

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (250 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$):

δ (ppm) = 7.54 (d, $^3\text{J} = 8.5$ Hz, 2 H, H_{aromat}), 7.49-7.33 (m, 6 H, H_{aromat}), 6.61 52 (s, 1 H, H_1), 2.31 (t, $^3\text{J} = 7.2$ Hz, 2 H, αCH_2), 1.63-1.42 (m, 4 H, H_{alky}), 1.37-0.95 (m, 14 H, H_{alky}), 0.80 (t, $^3\text{J} = 6.4$ Hz, 4 H, CH_3)

6.3.2.10 1,2-Bis-(4-dodecylmercaptanphenyl)-1-(1-dodecylmercaptan)ethen (155)

Die Synthese verläuft analog der unter **104** beschriebenen.

Verwendet werden 500 mg (1.49 mmol) Dibromtolan und 1.00 g (4.46 mmol) Natriumdodecylthiolat. Über ein Septum spritzt man 50 ml DMF zu und refluxiert für 20 Minuten.

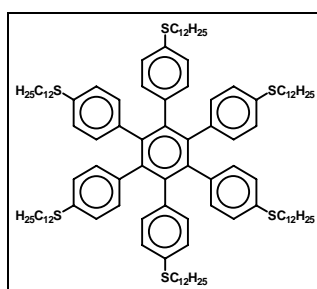
Wahrscheinlich liegt ein *cis/trans*-Isomerengemisch vor, siehe Kapitel 2.4.4.2.

Aussehen: braunes Öl

FD-Massenspektrum:

$$m/z (\text{u e}_0^{-1}) = 780.8 (100 \%, \text{M}^+)$$

$$(\text{berechnet für } \text{C}_{50}\text{H}_{84}\text{S}_3 = 781.4)$$

6.3.2.11 1,2,3,4,5,6-Hexakis(4-dodecylmercaptanphen-1-yl)benzol (153)

In einem sorgfältig inertisierten Schlenkkolben legt man unter Argonatmosphäre 2.12 g (9.45 mmol) Natriumdodecylthiolat in 60 ml DMF vor und gibt 453 mg (0.45 mmol) 1,2,3,4,5,6-Hexakis(4-bromphen-1-yl)benzol (**122**) im Argongegenstrom zu. Man erhitzt für 7 Tage auf 150 °C, wobei man nach jedem Tag erneut ca. 3 mmol Natriumdodecylthiolat zusetzt. Durch Zugabe von 150 ml Wasser wird die Reaktion

schließlich beendet, man versetzt mit wenig gesättigter Natriumchloridlösung und extrahiert mit Dichlormethan. Die organische Phase wird mit 2N HCl gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und der Rückstand mittels Säulenchromatographie (Petrolether/Dichlormethan) gereinigt.

Ausbeute: 690 mg (0.40 mmol) = 88 %

Aussehen: weiße Kristalle

FD-Massenspektrum:

m/z ($u\ e_0^{-1}$) = 866.4 (15 %, $M^{1/2+}$), 1734.4 (100 %, M^+)
(berechnet für $C_{114}H_{174}S_6 = 1737.0$)

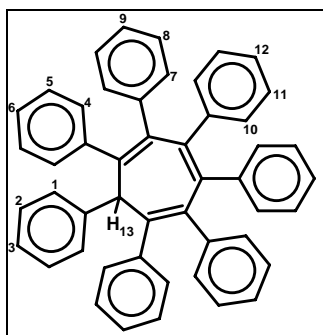
1H -NMR-Spektrum (250 MHz, $C_2D_2Cl_4$):

δ (ppm) = 6.80 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 12 H, H_{aromat}), 6.64 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 12 H, H_{aromat}), 2.68 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 12 H, αCH_2), 2.52-2.40 (m, 36 H, βCH_2 , γCH_2 , δCH_2), 1.52-1.10 (m, 84 H, H_{alky}), 0.85 (t, $^3J = 6.3$ Hz, 18 H, CH_3)

Kristallstrukturanalyse:

s. kristallographischer Anhang

6.3.2.12 1,2,3,4,5,6,7-Heptaphenylcycloheptatrien (170)



Die Synthese erfolgt gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift **A 2**.

Verwendet werden 1.39 g (5.17 mmol) 1,2,3-Triphenylcyclopropen (**169**), 1.99 g (5.17 mmol) 2,3,4,5-Tetraphenylcyclopenta-2,4-dien-1-on (**22**) und 6 ml

Diphenylether. Die Reaktionsmischung wird vorsichtig in 80 ml Methanol eingetrofft und für 2 Tage im Kühlschrank aufbewahrt. Der ausfallende weiße Feststoff wird abfiltriert und aus einem Ethanol-Chloroform-Gemisch umkristallisiert.

Ausbeute: 2.31 g (3.70 mmol) = 71 %

Aussehen: weißer Feststoff

Schmelzpunkt: 287 °C

FD-Massenspektrum:

m/z ($u e_0^{-1}$) = 623.8 (100 %, M^+)

(berechnet für $C_{49}H_{36}$ = 624.8)

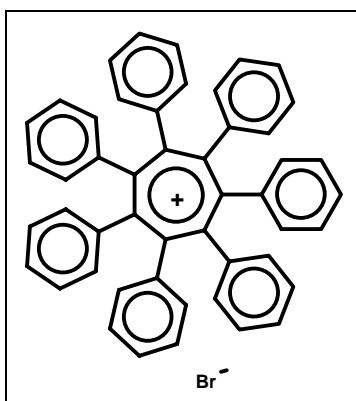
H,H-COSY 1H -NMR-Spektrum (500 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 100 °C):

δ (ppm) = 7.94 (d, 3J = 8.0 Hz, 2 H, H_1), 7.45 (t, 3J = 7.6 Hz, 2 H, H_2), 7.34 (t, 3J = 7.2 Hz, 1 H, H_3), 7.12 (d, 3J = 7.2 Hz, 4 H, H_4), 7.02-6.88 (m, 16 H, H_{aromat}), 6.62-6.54 (m, 6 H, H_{11} , H_{12}), 6.24 (dd, 3J = 7.6 Hz, 4J = 1.2 Hz, 4 H, H_{10}), 5.33 (s, 1 H, H_{13})

^{13}C -NMR-Spektrum (125 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 100 °C):

δ (ppm) = 143.95, 143.50, 143.40, 141.03, 140.66, 140.02, 137.62 (alles C_{aromat}), 131.75, 131.49, 129.94, 128.57, 127.70, 127.25, 127.17, 126.94, 126.33, 126.16, 126.02, 125.09 (alles $C_{aromat-H}$), 57.93 ($C-H_{13}$)

6.3.2.13 1,2,3,4,5,6,7-Heptaphenylcycloheptatrienylbromid (171)



Man löst unter leichtem Erwärmen 535 mg (0.82 mmol) 1,2,3,4,5,6,7-Heptaphenylcycloheptatrien (**170**) in 30 ml Tetrachlorkohlenstoff und tropft dann langsam 260 mg Brom (1.62 mmol), gelöst in 5 ml Tetrachlorkohlenstoff, zu. Nach Refluxieren über Nacht fällt ein oranger Feststoff aus, der abfiltriert und aus einem Acetonitril/Dichlormethan-Gemisch (1:1) umkristallisiert wird.

Ausbeute: 550 mg (0.78 mmol) = 90 %

Aussehen: oranger Feststoff
Schmelzpunkt: 285 °C (Zers.)

FD-Massenspektrum:

m/z ($u e_0^{-1}$) = 623.5 (100 %, M^+)
(berechnet für $C_{49}H_{35}$ = 623.8)

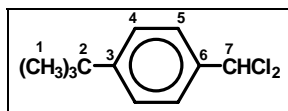
1H -NMR-Spektrum (500 MHz, CD_2Cl_2):

δ (ppm) = 7.03 (d, 3J = 7.0 Hz, 10 H), 6.91-6.75 (m, 25 H)

^{13}C -NMR-Spektrum (125 MHz, CD_2Cl_2):

δ (ppm) = 168.18 (C_1), 140.31 (C_2), 131.76 (C_3), 127.51 (C_5), 127.35 (C_4)

4-Tert-butyl- α,α -dichlorotoluol (**174**)



In einem Dreihalskolben legt man 10.04 g (61.90 mmol) 4-Tert-butylbenzaldehyd (**173**) in 13 ml Toluol vor und hält die Temperatur mittels Eisbadkühlung auf 15 °C. Dann gibt man innerhalb von 20 Minuten 12.88 g (61.86 mmol) Phosphor(V)chlorid tropfenweise über einen Trichter zu, wobei die gelbliche Lösung aufklart. Man entfernt das Eisbad und lässt über Nacht stehen. Die jetzt rötliche Lösung wird durch

Zugabe von Eis hydrolysiert und mehrmals mit Toluol extrahiert. Anschließend wäscht man mit 5%-Kaliumcarbonatlösung, trocknet über Magnesiumsulfat und erhält durch Destillation unter reduziertem Druck (4 mbar, 103 °C) ein farbloses Öl.

Ausbeute: 10.90 g (50.20 mmol) = 81 %

Aussehen: farbloses Öl

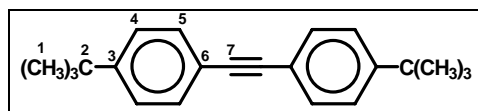
¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, C₂D₂Cl₄):

δ (ppm) = 7.44 (d, ³J = 8.5 Hz, 2 H, H₄ bzw. H₅), 7.36 (d, ³J = 8.5 Hz, 2 H, H₄ bzw. H₅), 6.67 (s, 1 H, H₇), 1.25 (s, 9 H, H₁)

¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD₂Cl₄):

δ (ppm) = 153.62, 137.46 (C₃ bzw. C₆), 126.15, 126.05 (C₄ bzw. C₅), 72.33 (C₇), 35.00 (C₂), 31.51 (C₁)

6.3.2.14 4,4'-Di-*tert*-butyl-diphenylacetylen (175)



Die Synthese erfolgt gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift **A 1.1**.

Verwendet werden 1.56 g (6.00 mmol) 1-(Tert-butyl)-4-iodbenzol, 1.01 g (6.39 mmol) 4-(Tert-butyl)phenylacetylen, 422 mg (0.60 mmol) Bis(triphenylphosphin)-palladium(II)dichlorid, 114 mg (0.60 mmol) Kupfer(I)iodid, 159 mg (0.61 mmol) Triphenylphosphin und 50 ml Triethylamin. Als Eluens für die säulenchromatographische Reinigung wird ein Petrolether/Dichlormethan-Gemisch gewählt.

Ausbeute: 1.47 g (5.06 mmol) = 84 %

Aussehen: weiße Nadeln

Schmelzpunkt: 198 °C

FD-Massenspektrum:

$$m/z (\text{u e}_0^{-1}) = 290.2 (100 \%, \text{M}^+)$$

(berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{26} = 290.5$)

 $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$):

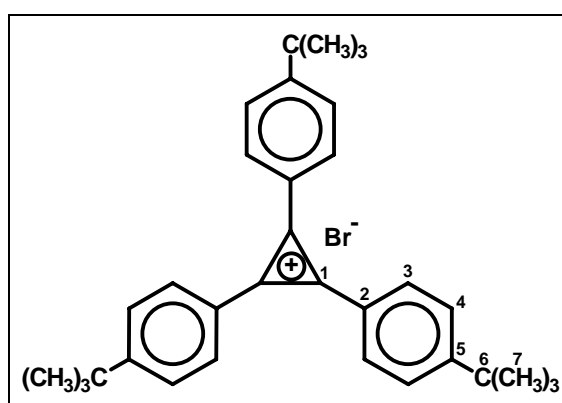
δ (ppm) = 7.40 (d, $^3J = 7.0$ Hz, 4 H, H_4 bzw. H_5), 7.30 (d, $^3J = 7.0$ Hz, 4 H, H_4 bzw. H_5), 1.25 (s, 9 H, H_1)

 $^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (75 MHz, CD_2Cl_4):

δ (ppm) = 151.86 (C_3 bzw. C_6), 131.67, 125.70 (C_4 , C_5), 120.53 (C_3 bzw. C_6), 89.26 (C_7), 35.00 (C_2), 31.48 (C_1)

Elementaranalyse:

$\text{C}_{22}\text{H}_{26}$	C:	H:
berechnet:	90.98 %	9.02 %
gefunden:	90.96 %	8.98 %

6.3.2.15 1,2,3-Tris(4-tert-butylphenyl)cyclopropenylbromid (178)

In einem sorgfältig inertisierten Dreihalskolben legt man 4.62 g (15.93 mmol) 4,4'-Di-tert-butyl-diphenylacetylen (**175**) und 4.33 g (38.66 mmol) fein pulverisiertes Kalium-tert-butylat in 150 ml Toluol vor und gibt nun langsam über ein Septum 4.34 g (20.00 mmol) 4-Tert-butyl- α,α -dichlorotoluol (**174**) zu. Man erhitzt auf 100 °C für 5

Stunden und hydrolysiert dann durch Zugabe von 100 ml Wasser. Nach mehrfacher Extraktion mit Toluol trocknet man über Magnesiumsulfat, verringert das Lösungsmittelvolumen durch Destillation *in vacuo* um die Hälfte und leitet für 1 Stunde einen konstanten HBr-Strom durch die Lösung. Nach zweitägigem Stehenlassen filtriert man den ausgefallenen gelblichen Feststoff ab und trocknet am Ölpumpenvakuum.

Ausbeute: 3.07 g (5.95 mmol) = 37 %

Aussehen: gelblicher Feststoff

FD-Massenspektrum:

$$m/z (\text{u e}_0^{-1}) = 290.2 (100 \%, \text{M}^+)$$

(berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{26} = 290.5$)

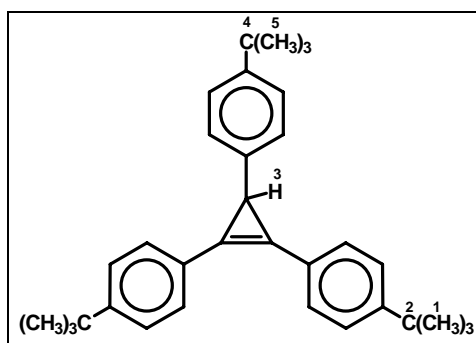
$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (200 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$):

δ (ppm) = 8.53 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 6 H, H_3 bzw. H_4), 7.93 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 6 H, H_3 bzw. H_4), 1.40 (s, 27 H, H_7)

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (75 MHz, CD_2Cl_2):

δ (ppm) = 164.12 (C_5), 153.24, 136.07, 128.38 ($\text{C}_2\text{-C}_4$), 117.79 (C_1), 36.21 (C_2), 31.52 (C_1)

6.3.2.16 1,2,3-Tris(4-tert-butylphenyl)cyclopropen (179)



In einem sorgfältig inertisierten Schlenkcolben werden unter Argonatmosphäre 500 mg (0.97 mmol) 1,2,3-Tris(4-tert-butylphenyl)cyclopropenylbromid (**178**) und 46 mg (1.22 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 70 ml THF gelöst und 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend hydrolysiert man vorsichtig mit 60 ml Wasser, wobei weißes Aluminiumhydroxid ausfällt. Nach mehrfacher Extraktion mit Diethylether trocknet man über Magnesiumsulfat und reinigt durch Säulenchromatographie (Petrolether/Dichlormethan).

Ausbeute: 142 mg (0.33 mmol) = 34 %

Aussehen: weißer Feststoff
Schmelzpunkt: 196 °C

FD-Massenspektrum:

m/z ($u e_0^{-1}$) = 436.0 (100 %, M^+)
(berechnet für $C_{33}H_{40}$ = 436.7)

1H -NMR-Spektrum (300 MHz, $C_2D_2Cl_4$):

δ (ppm) = 7.55 (d, 3J = 8.4 Hz, 4 H, H_{aromat}), 7.39 (d, 3J = 8.4 Hz, 4 H, H_{aromat}), 7.17 (d, 3J = 8.4 Hz, 2 H, H_{aromat}), 7.10 (d, 3J = 8.4 Hz, 2 H, H_{aromat}), 3.12 (s, 1 H, H_3), 1.27 (s, 18 H, H_1), 1.20 (s, 9 H, H_5)

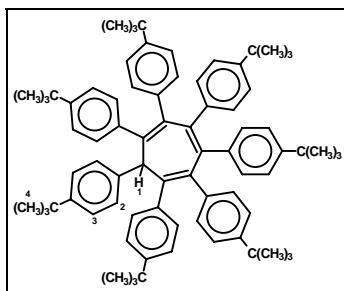
^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CD_2Cl_4):

δ (ppm) = 155.39, 151.54, 145.18 (alles C_{aromat}), 133.03 ($C_{aromat-H}$), 129.46 (C_{aromat}), 129.33, 129.18, 128.49 (alles $C_{aromat-H}$), 115.62, 38.27 (C_2, C_4), 34.96 (C_1 bzw. C_5), 34.75 (C_1 bzw. C_5)

Elementaranalyse:

$C_{33}H_{40}$	C:	H:
berechnet:	90.77 %	9.23 %
gefunden:	90.27 %	8.73 %

6.3.2.17 1,2,3,4,5,6,7-Heptakis(4-tert-butylphenyl)cycloheptatrien (181)



Die Synthese erfolgt gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift **A 2**.

Verwendet werden 198 mg (0.45 mmol) 1,2,3-Tris(4-tert-butylphenyl)cyclopropen (**179**), 275 mg (0.45 mmol) 2,3,4,5-Tetrakis(4-tert-butylphenyl)-cyclopenta-2,4-dien-1-on (**180**) [71] und 5 ml *o*-Xylol. Man entfernt das Lösungsmittel *in vacuo*, reinigt durch Säulenchromatographie (Petrolether/Dichlormethan) und trocknet am Ölpumpenvakuum.

Ausbeute: 302 mg (0.30 mmol) = 66 %

Aussehen: weißer Feststoff

Schmelzpunkt: 139 °C

FD-Massenspektrum:

m/z ($u e_0^{-1}$) = 1016.3 (100 %, M^+)

(berechnet für $C_{77}H_{92}$ = 1017.6)

1H -NMR-Spektrum (500 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 30 °C):

δ (ppm) = 7.74 (d, 3J = 8.0 Hz, 2 H, H_2 bzw. H_3), 7.36 (t, 3J = 8.2 Hz, 2 H, H_2 bzw. H_3), 6.94 (d, 3J = 8.5 Hz, 4 H, H_{aromat}), 6.91-6.85 (m, 8 H, H_{aromat}), 6.80 (d, 3J = 8.5 Hz, 4 H, H_{aromat}), 6.43 (d, 3J = 8.5 Hz, 4 H, H_{aromat}), 5.97 (d, 3J = 8.5 Hz, 4 H, H_{aromat}), 5.26 (s, 1 H, H_1), 1.31 (s, 9 H, H_4), 1.10 (s, 18 H, CH_3), 1.08 (s, 18 H, CH_3), 0.91 (s, 18 H, CH_3)

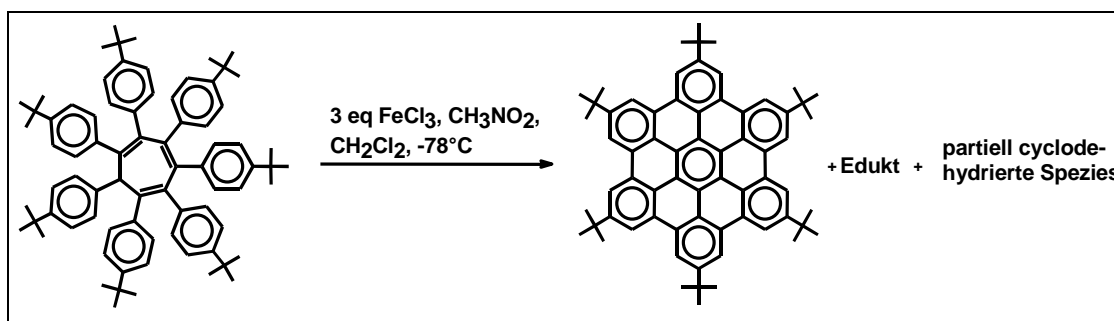
^{13}C -NMR-Spektrum (125 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 30 °C):

δ (ppm) = 149.37, 148.83, 148.52, 147.15, 143.43, 141.24, 140.59, 139.54, 138.40, 138.29, 137.08, 131.56, 131.35, 129.84, 126.93, 125.24, 124.21, 123.71, 122.29, 56.91 (C-H₁), 34.68, 34.43, 34.39, 34.02 (alles CMe₃), 31.84, 31.58, 31.46, 31.38 (alles CH₃)

Elementaranalyse:

C ₇₇ H ₉₂	C:	H:
berechnet:	90.89 %	9.11 %
gefunden:	90.95 %	9.12 %

6.3.2.18 Oxidative Cyclodehydrierung von 1,2,3,4,5,6,7-Heptakis(4-tert-butylphenyl)cycloheptatrien (181)



Die Synthese erfolgt gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift **A 4**.

Verwendet werden 273 mg (0.27 mmol) 1,2,3,4,5,6,7-Heptakis(4-tert-butylphenyl)cycloheptatrien (**181**) sowie 1.00 g (6.19 mmol) Eisen(III)chlorid (3 Äquivalente pro zu schließender Bindung). Während der gesamten Reaktionszeit von 4 Stunden wird das Reaktionsgefäß mit einer Aceton/Trockeneis-Mischung gekühlt. Schließlich wird die Reaktion durch Zugabe von 150 ml Methanol beendet, der ausfallende braune Feststoff abfiltriert und durch Säulenchromatographie (Petrol-ether/Dichlormethan) gereinigt.

Ausbeute: 30 mg (0.04 mmol) = 13 %

Aussehen: gelber Feststoff

FD-Massenspektrum:

$$m/z (\text{u e}_0^{-1}) = 859.2 (100 \%, \text{M}^+)$$

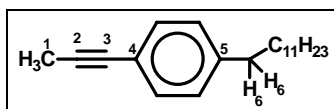
(berechnet für $\text{C}_{66}\text{H}_{66} = 859.3$)

 $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (500 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 100 °C):

$$\delta (\text{ppm}) = 9.29 (\text{s}, 12\text{H}, \text{H}_{\text{aromat}}), 1.81 (\text{s}, 54 \text{H}, \text{CH}_3)$$

 $^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (125 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 100 °C):

$$\delta (\text{ppm}) = 149.75, 130.90, 124.29, 120.75, 119.30 (\text{alles } \text{C}_{\text{aromat}}), 35.91 (\text{CH}_3), 32.23 (\text{CMe}_3)$$

6.3.2.19 4-Dodecyl-1-(prop-1-in) (183b)

Die Synthese erfolgt gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift **A 1.1**.

Verwendet werden 1.88 g (5.05 mmol) 4-Dodecyl-1-iodbenzol (**182**), ein starker Überschuß an 1-Propin (lecture bottle), 532 mg (0.759 mmol) Bis(triphenylphosphin)-palladium(II)dichlorid, 94 mg (0.49 mmol) Kupfer(I)iodid, 136 mg (0.52 mmol) Triphenylphosphin und Triethylamin/Toluol-Gemisch (5:1). Als Eluens für die säulenchromatographische Reinigung wird ein Petrolether/Dichlormethan-Gemisch gewählt.

Ausbeute: 1.38 g (4.86 mmol) = 96 %

Aussehen: gelbliches Öl

FD-Massenspektrum:

$$m/z (\text{u e}_0^{-1}) = 284.7 (100 \%, \text{M}^+), 568.9 (30 \%, \text{M}^{2+})$$

(berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{32} = 284.5$)

 $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (250 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 30 °C):

δ (ppm) = 7.22 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 2H, H_{aromat}), 7.01 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 2H, H_{aromat}), 2.48 (t, $^3J = 7.5$ Hz, 2H, αCH_2), 1.96 (s, 3H, $\text{C}_1\text{-H}$) 1.55-1.04 (m, 20H, H_{alkyl}), 0.80 (t, $^3J = 6.3$ Hz, 3H, CH_3)

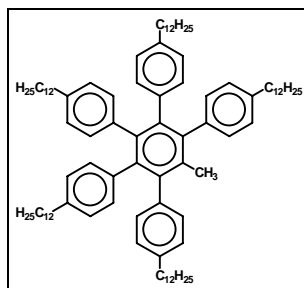
$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 30 °C):

δ (ppm) = 142.96 (C_4), 131.74, 128.64 (alles $\text{C}_{\text{aromat-H}}$), 121.24 (C_5), 85.76, 80.13 (C_2 , C_3), 36.06, 32.22, 31.53, 29.94, 29.87, 29.77, 29.65, 29.54 (alles C_{alkyl}), 14.53 (CH_3 , dodecyl), 13.93 (C_1)

Elementaranalyse:

$\text{C}_{21}\text{H}_{32}$	C:	H:
berechnet:	88.66 %	11.34 %
gefunden:	88.08 %	11.13 %

6.3.2.20 1,2,3,4,5-Pentakis(4-dodecyl)phenyl-6-methylbenzol (184a)



Die Synthese erfolgt gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift **A 2**.

Verwendet werden 814 mg (2.86 mmol) 4-Dodecyl-1-(prop-1-in) (**183a**), 3.335 g (3.15 mmol) 2,3,4,5-Tetrakis(4-dodecylphenyl)-cyclopentadienon (**68**) und 8 ml Diphenylether. Das Solvens wird mittels Vakuumdestillation am Hochvakuum entfernt und der Rückstand mittels Säulenchromatographie (Petrolether/Dichlormethan) gereinigt.

Ausbeute: 2.87 g (2.18 mmol) = 76 %

Aussehen: gelblicher Feststoff

Schmelzpunkt: 84 °C

FD-Massenspektrum: m/z ($u e_0^{-1}$) = 1314.9 (100 %, M^+)(berechnet für $C_{97}H_{148}$ = 1314.3) **1H -NMR-Spektrum** (250 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 30 °C):

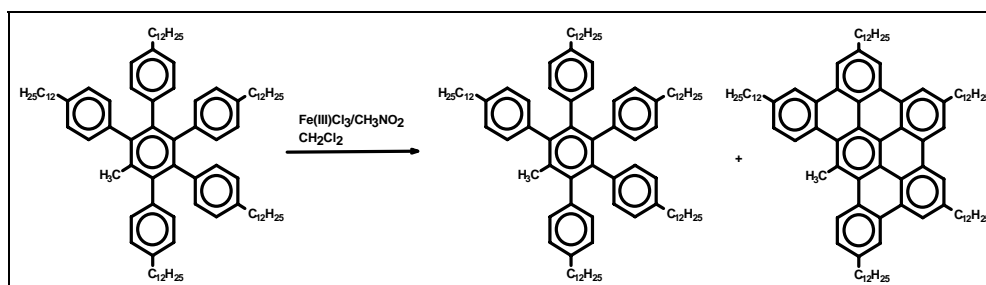
δ (ppm) = 6.92-6.80 (m, 8 H, H_{aromat}), 6.63-6.44 (m, 12 H, H_{aromat}), 2.40 (t, 3J = 7.5 Hz, 4 H, αCH_2), 2.30-2.15 (m, 8 H, αCH_2), 1.50-0.88 (m, 100 H, H_{alkyl}), 0.79 (t, 3J = 6.0 Hz, 3 H, CH_3)

 ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 30 °C):

δ (ppm) = 140.93, 140.39, 140.07, 139.17, 138.97, 138.71, 138.62, 133.12 (alles C_{aromat}), 131.72, 131.48, 130.63, 127.52, 126.50 (alles $C_{\text{aromat-H}}$), 35.82, 35.61, 32.23, 31.57, 30.04, 30.00, 29.83, 29.68, 29.38, 29.15, 23.02 (alles C_{alkyl}), 20.20 (CH_3), 14.52 ($CH_{3,\text{dodecyl}}$)

Elementaranalyse:

$C_{97}H_{148}$	C:	H:
berechnet:	88.65 %	11.35 %
gefunden:	88.62 %	11.20 %

6.3.2.21 Oxidative Cyclodehydrierung von 184a zum PAH 186Die Synthese erfolgt gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift **A 4**.

Es werden 202 mg (0.15 mmol) 1,2,3,4,5-Pentakis(4-dodecyl)phenyl-6-methylbenzene (**184a**) und 424 mg (2.61 mmol) Eisen(III)chlorid (2.2 Äquivalente pro zu schließender Bindung) verwendet. Schon nach Zugabe der ersten Tropfen der Eisen(III)chlorid-Lösung schlägt die Farbe der Reaktionslösung von schwach Orange über Rosa nach Tiefviolett um. Nach 2 Stunden beendet man die Reaktion, indem man das Reaktionsgemisch in 800 ml Methanol eintropft. Der ausfallende orange Niederschlag wird abfiltriert und durch Säulenchromatographie (Petrol-ether/Dichlormethan) gereinigt. Gemäß $^1\text{H-NMR}$ beträgt das Verhältnis von Edukt zu Produkt ca. 6:1.

Aussehen: oranger Feststoff

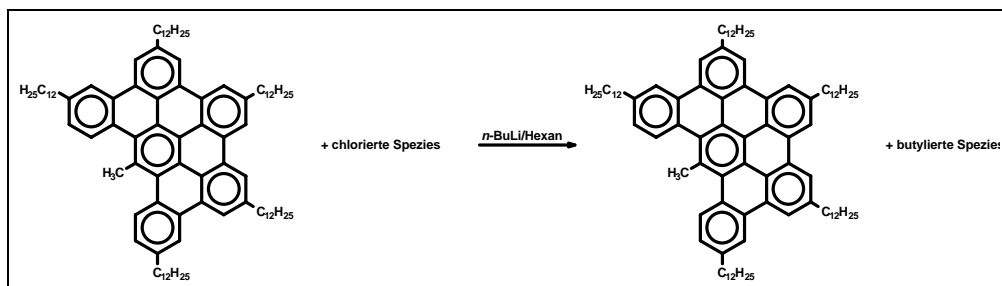
FD-Massenspektrum:

m/z ($u\ e_0^{-1}$) = 1314.3 (100 %, M^+), 1306.2 (30 %, M^+)
(berechnet für $C_{97}H_{148}$ = 1314.3, $C_{97}H_{140}$ = 1306.2)

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (250 MHz, CD_2Cl_2 , 30 °C):

δ (ppm) = 8.92 (d, 3J = 8.5 Hz, 2 H, $H_{\text{aromat,cycl}}$), 8.78-8.72 (m, 4 H, $H_{\text{aromat,cycl}}$), 8.70-8.65 (m, 2 H, $H_{\text{aromat,cycl}}$), 7.57 (d, 3J = 8.5 Hz, 2 H, $H_{\text{aromat,cycl}}$), 7.08-6.89 (m, 8 H, $H_{\text{aromat,Vorläufer}}$), 6.77-6.52 (m, 12 H, $H_{\text{aromat,Vorläufer}}$), 3.65 (s, 3 H, $CH_{3,cycl}$), 3.12 (t, 3J = 8.2 Hz, 6 H, $\alpha CH_{2,cycl}$), 2.97 (t, 3J = 8.2 Hz, 4 H, $\alpha CH_{2,cycl}$), 2.68-2.20 (m, 10 H, $\alpha CH_{2,Vorläufer}$), 1.60-1.00 (m, 100 H, H_{alkyl}), 0.99-0.75 (m, 3 H, CH_3)

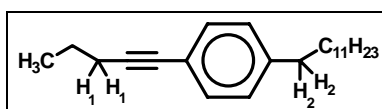
6.3.2.22 Enthalogenerung des chlorierten PAHs 186



In einem sorgfältig inertisierten Schlenk Kolben werden unter Argonatmosphäre 20 mg (ca. 0.015 mmol) eines Gemisches aus PAH (**186**), mono-, di- und trichloriertem PAH (**186**) vorgelegt. Laut FD-Massenspektrometrie betragen die relativen Anteile in etwa: PAH (**186**): 100%; PAH (**186**)_{monochloriert}: 20%; PAH (**186**)_{dichloriert}: 15%; PAH (**186**)_{trichloriert}: 10%. Man kühlt mit Trockeneis/Aceton, gibt vorsichtig 10 ml (16 mmol) einer 1,6 M *n*-BuLi-Lösung in Hexan zu und lässt 1 Stunde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ rühren. Der Verlauf der Reaktion wird massenspektrometrisch kontrolliert, indem man nach 2, 3 und 16 Stunden der Reaktionsmischung Proben entzieht. Die Reaktion wird jeweils durch Zugabe von wenig Methanol beendet, anschließend wäscht man sukzessive mit Wasser, 2N Salzsäure, gesättigter Natriumcarbonatlösung und erneut mit Wasser. Trocknen über Magnesiumsulfat ergibt einen orangen Feststoff, der massenspektrometrisch untersucht wird. Die gefundenen relativen Anteile in Prozent finden sich in nachstehender Tabelle:

FD-Massenspektrum:

Reaktionsdauer (h)	PAH (186)	PAH (186) monochloriert	PAH (186) dichloriert	PAH (186) monobutyliert
0	100	20	15	10
2	100	15	13	10
16	100	-	10	20

6.3.2.23 4-Dodecyl-1-(pent-1-in) (183b**)**

Die Synthese erfolgt gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift **A 1.1**.

Verwendet werden 4.12 g (11.07 mmol) 4-Dodecyl-1-iodbenzol (**182**), 869 mg (12.76 mmol) 1-Pentin, 1.17 g (1.70 mmol) Bis(triphenylphosphin)-palladium(II)dichlorid, 214 mg (1.12 mmol) Kupfer(I)iodid, 287 mg (1.10 mmol) Triphenylphosphin und 200 ml Triethylamin. Als Eluens für die

säulenchromatographische Reinigung wird ein Petrolether/Dichlormethan-Gemisch gewählt.

Ausbeute: 3.14 g (10.05 mmol) = 91 %

Aussehen: oranges Öl

FD-Massenspektrum:

$$m/z (\text{u e}_0^{-1}) = 311.8 (100 \%, \text{M}^+)$$

(berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{36} = 312.5$)

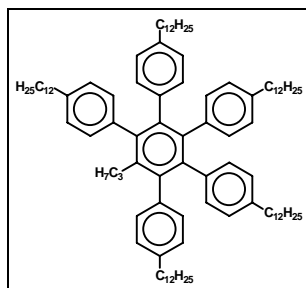
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (250 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 30 °C):

δ (ppm) = 7.23 (d, $^3\text{J} = 7.9$ Hz, 2H, H_{aromat}), 7.01 (d, $^3\text{J} = 7.9$ Hz, 2 H, H_{aromat}), 2.55-2.43 (m, 2H, αCH_2), 2.29 (t, $^3\text{J} = 6.9$ Hz, 2 H, αCH_2), 1.62-1.05 (m, 20 H, H_{alkyl}), 0.96 (t, $^3\text{J} = 7.2$ Hz, 3 H, CH_3), 0.80 (t, $^3\text{J} = 6.3$ Hz, 3 H, CH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 30 °C):

δ (ppm) = 142.92 (C_{aromat}), 131.80, 128.62 (alles $\text{C}_{\text{aromat-H}}$), 121.36 (C_{aromat}), 90.17, 81.05 (alles $\text{C}_{\text{Acetylen}}$), 36.26, 36.07, 32.21, 31.76, 31.56, 29.95, 29.89, 29.78, 29.65, 29.55, 23.02, 22.62, 21.72 (alles C_{alkyl}), 14.52 (CH_3), 13.93 (CH_3)

6.3.2.24 1,2,3,4,5-Pentakis(4-dodecyl)phenyl-6-propylbenzol (184b)



Die Synthese erfolgt gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift **A 2**.

Verwendet werden 1.137 g (3.64 mmol) 4-Dodecyl-1-(pent-1-in) (**183b**), 4.23 g (4.00 mmol) 2,3,4,5-Tetrakis(4-dodecylphenyl)-cyclopentadienon (**68**) und 8 ml Diphenylether. Das Solvens wird mittels Vakuumdestillation am Hochvakuum entfernt und der Rückstand mittels Säulenchromatographie (Petrolether/Dichlormethan) gereinigt.

Ausbeute: 2.64 g (1.97 mmol) = 54 %

Aussehen: oranger Feststoff

Schmelzpunkt: 48 °C

FD-Massenspektrum:

m/z ($u e_0^{-1}$) = 1341.1 (100 %, M^+)

(berechnet für $C_{99}H_{152}$ = 1342.3)

1H -NMR-Spektrum (250 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 30 °C):

δ (ppm) = 6.90 (d, 3J = 8.2 Hz, 4H, H_{aromat}), 6.82 (d, 3J = 8.2 Hz, 4 H, H_{aromat}), 6.60-6.42 (m, 12 H), 2.40 (t, 3J = 7.2 Hz, 4 H, αCH_2), 2.28-2.03 (m, 8 H, αCH_2), 1.50-1.35 (m, 12 H, βCH_2), 1.36-0.88 (m, 90 H, H_{alkyl}), 0.80 (t, 3J = 6.0 Hz, 15 H, $CH_{3,dodecyl}$), 0.32 (t, 3J = 6.9 Hz, 3 H, $CH_{3,propyl}$)

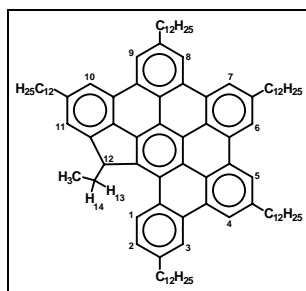
^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 30 °C):

δ (ppm) = 140.73, 140.58, 139.94, 138.83, 138.78, 138.71, 138.57, 138.35 (alles C_{aromat}), 131.71, 131.49, 130.78, 127.20, 126.43 (alles $C_{aromat-H}$), 35.77, 35.60, 32.23, 31.60, 31.54, 30.03, 29.99, 29.83, 29.68, 29.26, 29.14, 23.02 (alles C_{alkyl}), 14.91 ($CH_{3,propyl}$), 14.52 ($CH_{3,dodecyl}$)

Elementaranalyse:

$C_{99}H_{152}$	C:	H:
berechnet:	88.59 %	11.41 %
gefunden:	88.46 %	11.31 %

6.3.2.25 Oxidative Cyclodehydrierung von 184b zum PAH 185



Die Synthese erfolgt gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift **A 4**.

Es werden 450 mg (0.34 mmol) 1,2,3,4,5-Pentakis(4-dodecyl)phenyl-6-propylbenzene (**184b**) und 878 mg (10.11 mmol) Eisen(III)chlorid (4 Äquivalente pro zu schließender Bindung) verwendet. Schon nach Zugabe der ersten Tropfen der Eisen(III)chlorid-Lösung schlägt die Farbe der Reaktionslösung von schwach Orange über Rosa nach Tiefviolett um. Nach 2 Stunden beendet man die Reaktion, indem man das Reaktionsgemisch in 600 ml Methanol eintropft. Der ausfallende orange Niederschlag wird abfiltriert, durch Säulenchromatographie (Petrol-ether/Dichlormethan) gereinigt und aus *n*-Heptan umkristallisiert.

Ausbeute: 308 mg (0.23 mmol) = 68 %

Aussehen: oranger Feststoff

Schmelzpunkt: > 72 °C

FD-Massenspektrum:

m/z ($u \ e_0^{-1}$) = 2665.7 (40 %, M^{2+}), 1998.5 (10 %, $M^{(3/2)+}$), 1332.6 (100 %, M^+), 666.0 (10 %, $M^{(1/2)+}$)
(berechnet für $C_{99}H_{142} = 1332.2$)

NOE-Differenz- 1H -NMR-Spektrum; H,H-COSY 1H -NMR-Spektrum (500 MHz, d_8 -THF, 30 °C):

δ (ppm) = 9.02 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 1 H, H_1), 8.97-8.75 (m, 5 H, H_{aromat}), 8.73 (s, 1 H, H_3), 8.62 (s, 1 H, H_{aromat}), 8.30 (s, 1 H, H_{10}), 7.69 (s, 1 H, H_{11}), 7.64 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 1 H, H_2), 5.50-5.40 (m, 1 H, H_{12}), 3.30-3.10 (m, 6 H, αCH_2), 3.06 (t, $^3J = 7.7$ Hz, 2 H, αCH_2), 3.00 (t, $^3J = 7.9$ Hz, 2 H,

αCH_2), 2.65-2.52 (m, 1 H, H_{13} bzw. H_{14}), 2.25-2.11 (m, 1 H, H_{13} bzw. H_{14}), 2.10-1.82 (m, 10 H, βCH_2), 1.70-1.17 (m, 90 H, H_{alkyl}), 0.87 (t, $^3J = 6.1$ Hz, 15 H, CH_3), 0.50 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 3 H, CH_3)

^{13}C -NMR-Spektrum (125 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 40 °C):

δ (ppm) = 147.46, 143.32, 141.83, 141.45, 141.04, 140.26, 137.13, 135.05, 133.67, 130.96, 130.93, 130.86, 130.40, 130.20, 130.04, 129.44, 129.05, 128.13, 127.68, 126.74, 125.20, 124.74, 124.21, 123.75, 123.32, 123.09, 122.52, 122.40, 121.81, 121.57, 120.93, 120.17, 117.08 (alles C_{aromat}), 99.82 (C_{12}), 38.05, 37.70, 37.41, 36.75, 33.15, 32.87, 32.75, 32.69, 32.21, 32.03, 30.08, 30.05, 29.99, 29.66, 24.36, 23.00 (alles C_{alkyl}), 14.49 ($\text{CH}_{3,\text{dodecyl}}$), 10.93 ($\text{CH}_{3,\text{ethyl}}$)

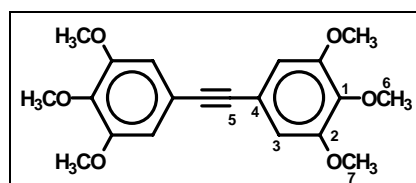
UV/Vis-Spektrum (CHCl_3):

λ [nm] (lg ϵ [$\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$]): 295 (sh, 5.55), 309 (sh, 5.77), 320 (sh, 5.85), 333 (6.10), 348 (5.89), 374 (5.58), 390 (sh, 5.21), 413 (4.66), 436 (4.40)

Elementaranalyse:

$\text{C}_{99}\text{H}_{142}$	C:	H:
berechnet:	89.26 %	10.74 %
gefunden:	89.17 %	10.86 %

6.3.2.26 3,3',4,4',5,5'-Hexamethoxy-diphenylacetylen (191)



In einem sorgfältig inertisierten Schlenk Kolben werden unter Argonatmosphäre 3.82 g (15.46 mmol) 5-Bromo-1,2,3-trimethoxybenzol (**190**) (vorher durch Säulenchromatographie gereinigt; Eluens: Dichlormethan) und 2 mg 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol (als Radikalfänger) vorgelegt und 60 ml absolutisiertes Toluol

zugespritzt. Durch diese Lösung läßt man nun für 35 Minuten Argon durchblubbern und gibt dann im Argongegenstrom 1.79 g (1.55 mmol) Palladium(0)-tetrakis(triphenylphosphin) zu. Anschließend werden 4.67 g (7.73 mmol) Bis(tributylstannyl)acetylen zugespritzt und die Reaktionsmischung wird für 16 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Man entfernt das Lösungsmittel unter reduziertem Druck und destilliert das Tributylzinnbromid am Hochvakuum bei 80 °C ab. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Petrolether/Ethylacetat 10:1) erhält man 2.2 g (79%) eines orangen Feststoffs, der laut FD-Massenspektrometrie rein ist. Da das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum jedoch noch Spuren an Tributylzinnbromid zeigt, löst man den Feststoff in wenig Dichlormethan und tropft vorsichtig in kalten Petrolether ein. Man läßt 1 Stunde rühren, filtriert den weißen Feststoff ab und trocknet am Ölpumpenvakuum.

Ausbeute: 1.33 g (3.71 mmol) = 48 %

Aussehen: weißer Feststoff

Schmelzpunkt: 203 °C

FD-Massenspektrum:

m/z ($u\ e_0^{-1}$) = 358.2 (100 %, M^+)

(berechnet für $C_{20}H_{22}O_6$ = 358.4)

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (250 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 30 °C):

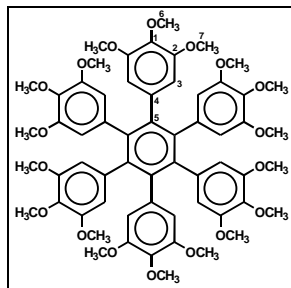
δ (ppm) = 6.68 (s, 4 H, H_{aromat}), 3.78 (s, 12 H, $OCH_{3,\text{meta}}$); 3.74 (s, 6 H, $OCH_{3,\text{para}}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (125 MHz, CD_2Cl_4 , 30 °C):

δ (ppm) = 153.38 (C_2); 139.27 (C_1); 118.30 (C_4), 109.31 (C_3), 88.88 (C_5), 61.32 (C_6), 56.59 (C_7)

Elementaranalyse:

$C_{20}H_{22}O_6$	C:	H:
berechnet:	67.03 %	6.19 %
gefunden:	66.67 %	6.31 %

6.3.2.27 1,2,3,4,5,6-Hexakis((3,4,5-trimethoxy)phen-1-yl)benzol (192):

In einem sorgfältig inertisierten Schlenkcolben werden unter Argonatmosphäre 572 mg (1.59 mmol) 3,3',4,4',5,5'-Hexamethoxy-diphenylacetylen (**191**) in 50 ml 1,4-Dioxan vorgelegt. Im Argongegenstrom werden nun 110 mg (0.32 mmol) Dikobaltoctacarbonyl zugegeben und die Reaktionsmischung wird für 6 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Man läßt abkühlen, destilliert das Lösungsmittel unter reduziertem Druck ab und reinigt durch Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 1:1).

Ausbeute: 474 mg (0.44 mmol) = 83 %

Aussehen: ockerfarbener Feststoff

Schmelzpunkt: 257 °C

FD-Massenspektrum:

m/z ($u \cdot e_0^{-1}$) = 1075.2 (100 %, M^+); 538.0 (10 %, M^{2+})

(berechnet für $C_{60}H_{66}O_{18}$ = 1075.2)

1H -NMR-Spektrum (250 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 30 °C):

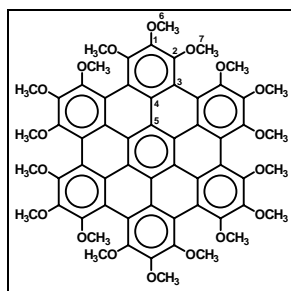
δ (ppm) = 6.01 (s, 12 H, H_{aromat}), 3.55 (s, 18 H, $OCH_{3,\text{para}}$); 3.31 (s, 36 H, $OCH_{3,\text{meta}}$)

^{13}C -NMR-Spektrum (125 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 30 °C):

δ (ppm) = 152.37 (C_2); 140.16 (C_1); 136.53, 136.50 (alles C_4 , C_5), 109.77 (C_3), 61.26 (C_6), 56.45 (C_7)

Elementaranalyse:

$C_{60}H_{66}O_{18}$	C:	H:
berechnet:	67.03 %	6.19 %
gefunden:	67.06 %	6.37 %

6.3.2.28 1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17,18-Octadeca-hexa-peri-hexabenzocoronen (193):

Die Synthese erfolgt gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift **A 4**.

Es werden 103 mg (0.10 mmol) 1,2,3,4,5,6-Hexakis((3,4,5-trimethoxy)phen-1-yl)benzol (**192**) und 317 mg (6.94 mmol) Eisen(III)chlorid (3.4 Äquivalente pro zu schließender Bindung) in verwendet. Nach 35 Minuten beendet man die Reaktion durch Zugabe von 300 ml Methanol. Nach Zugabe von wenig Dichlormethan extrahiert man die organische Phase mehrmals mit Wasser und entfernt das Lösungsmittel durch Destillation unter reduziertem Druck. Anschließend nimmt man mit wenig Ethylacetat auf und tropft vorsichtig in ein Methanol/Wasser-Gemisch (2:1) ein. Nach Stehenlassen im Kühlschrank über Nacht fällt ein olivgrüner Feststoff aus, der abfiltriert und durch Säulenchromatographie (Ethylacetat/Hexan 2:1) gereinigt wird.

Ausbeute: 44 mg (0.041 mmol) \equiv 43 %

Aussehen: orange Kristalle

Schmelzpunkt: >300 °C

FD-Massenspektrum:

$$m/z (\text{u } e_0^{-1}) = 1062.6 (100 \%, M^+)$$

(berechnet für $C_{60}H_{54}O_{18} = 1063.1$)

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (500 MHz, CD_2Cl_2 , 30 °C):

$$\delta (\text{ppm}) = 4.16 (\text{s}, 18 \text{ H}, \text{OCH}_3); 4.03 (\text{s}, 36 \text{ H}, \text{OCH}_3)$$

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (125 MHz, CD_2Cl_2 , 30 °C):

$$\delta (\text{ppm}) = 152.15 (\text{C}_2); 146.93 (\text{C}_1); 124.84, 120.53, 115.36 (\text{alles } \text{C}_3, \text{C}_4, \text{C}_5), 61.56 (\text{C}_7), 61.50 (\text{C}_6)$$

UV/Vis-Spektrum (CHCl_3):

$$\lambda[\text{nm}] (\lg \varepsilon [\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}]): 384 (4.98), 417 (4.58), 434 (\text{sh}, 4.04), 464 (3.52), 497 (3.35)$$

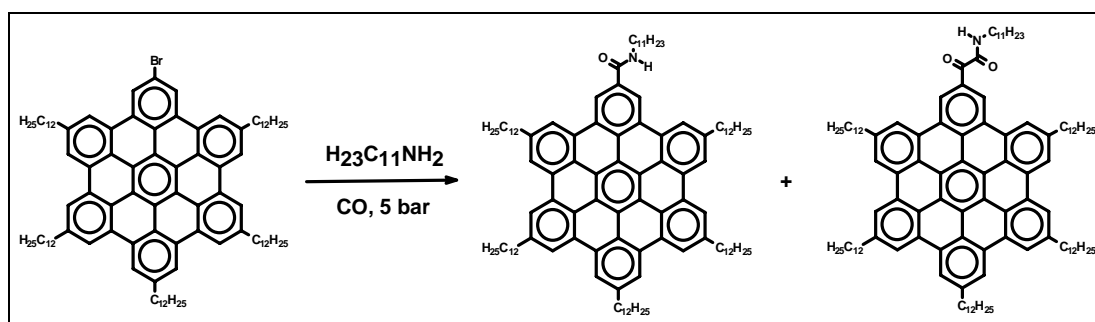
Kristallstrukturanalyse:

s. kristallographischer Anhang

Elementaranalyse:

$C_{60}H_{54}O_{18}$	C:	H:
berechnet:	67.79 %	5.12 %
gefunden:	67.62 %	5.18 %

6.3.2.29 Undecansäure-2-ketoamido-5,8,11,14,17-pentadodecyl-hexa-*peri*-hexabenzocoronen (212)



In einem 40 ml Autoklaven löst man unter leichtem Erwärmen 309 mg (0.21 mmol) 2-Bromo-5,8,11,14,17-pentadodecyl-hexa-*peri*-hexabenzocoronon (**123**), 1.11 g (6.46 mmol) Undecylamin, 58 mg (0.22 mmol) Triphenylphosphin und 81 mg (0.12 mmol) Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid in 20 ml THF. Man sättigt den Autoklaven für 5 Minuten mit Kohlenmonoxid und erhitzt für 5 Tage auf 100 °C bei einem Kohlenmonoxiddruck von 5 bar. Dann läßt man abkühlen, nimmt die viskose, grüne Reaktionsmischung in THF auf und versetzt mit 150 ml 2N HCl. Nach mehrmaliger Extraktion mit Dichlormethan trocknet man über Magnesiumsulfat, entfernt das Lösungsmittel *in vacuo* und reinigt den verbleibenden Rückstand mittels Säulenchromatographie (Petrolether/Toluol/Ethylacetat) und anschließender Umkristallisation aus Heptan.

Aussehen: oranger Feststoff

FD-Massenspektrum:

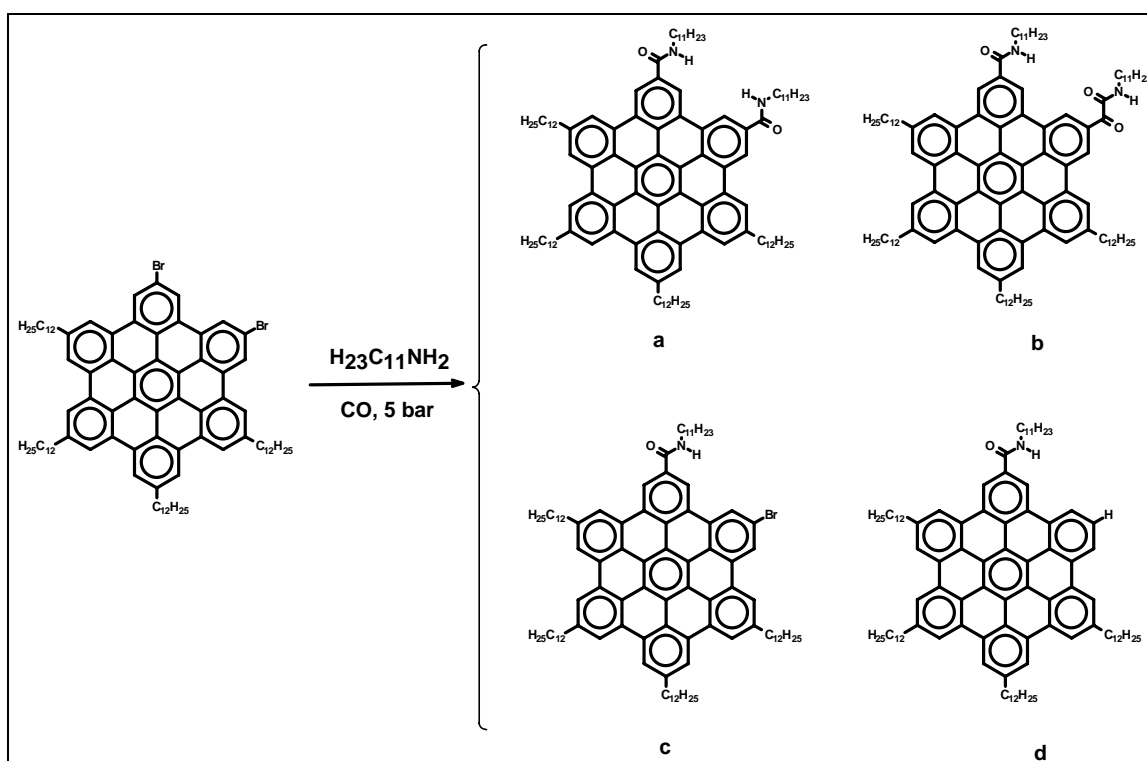
m/z ($u\ e_0^{-1}$) = 1562.4 (25 %, M_{Amid^+}), 1590.2 (100 %, M_{Ketoamid^+})
(berechnet für $C_{114}H_{161}NO$: $M_{\text{Amid}} = 1561.6$, $C_{115}H_{161}NO_2$: $M_{\text{Ketoamid}} = 1589.6$)

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (250 MHz, CD_2Cl_2 , 35 °C):

δ (ppm) = 7.65-7.68 (m, 2 H, H_{HBC}), 7.54-7.36 (m, 10 H, H_{HBC}), 3.31-3.23 (m, 10 H, αCH_2), 1.99-1.78 (m, 2 H, H_{alkyl}), 1.73-1.15 (m, 118 H, H_{alkyl}), 1.00-0.85 (m, 18 H, CH_3)

Bei kürzeren bzw. längeren Reaktionszeiten werden nicht umgesetztes Startmaterial sowie Entbromierungsprodukt beobachtet (siehe Tabelle 7).

6.3.2.30 2,5-Bis(undecansäureamido)-8,11,14,17-tetradodecyl-hexa-*peri*-hexabenzocoronen (213)



Die Synthese erfolgt analog der unter 6.3.2.27 beschriebenen.

Verwendet werden 302 mg (0.22 mmol) 2,5-Dibromo-8,11,14,17-tetradodecyl-hexa-*peri*-hexabenzocoronen (**124**), 2.27 g (13.30 mmol) Undecylamin, 65 mg (0.25 mmol) Triphenylphosphin und 79 mg (0.12 mmol) Bis(triphenylphosphin)-palladium(II)dichlorid in 20 ml THF. Man erhitzt für 20 Stunden auf 100 °C bei einem Kohlenmonoxiddruck von 5 bar.

Aussehen: oranger Feststoff

MALDI-Massenspektrum:

m/z ($u\ e_0^{-1}$) = 1392.8 (25 %, M_d^+), 1471.9 (25 %, M_c^+), 1590.1 (100 %, M_a^+), 1619.0 (20 %, M_b^+),

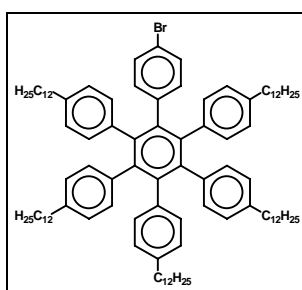
(berechnet für $C_{102}H_{137}NO$: $M_d = 1393.2$, $C_{102}H_{136}BrNO$: $M_c = 1472.1$, $C_{114}H_{160}N_2O_2$: $M_a = 1590.6$, $C_{115}H_{162}N_2O_3$: $M_b = 1472.1$)

1H -NMR-Spektrum (500 MHz, $C_2D_2Cl_4/CS_2$, 80 °C):

δ (ppm) = 8.35-8.06 (m, 12 H, H_{HBC}), 3.05-2.90 (m, 8 H, αCH_2), 1.80-1.71 (m, 8 H, βCH_2), 1.45-1.21 (m, 72 H, H_{alkyl}), 0.94-0.85 (m, 12 H, CH_3)

Bei längeren Reaktionszeiten (5 d) wird die Bildung von Ketoamiden beobachtet (siehe Tabelle 7).

6.3.2.31 1-(4-Bromophen-1-yl)-2,3,4,5,6-pentakis(4-dodecylphen-1-yl)benzol (110)



Die Synthese erfolgt gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift **A 2**.

Verwendet werden 3.10 g (7.28 mmol) 4-Brom-4'-dodecyltolan (**108**), 7.57 g (7.15 mmol) 2,3,4,5-Tetrakis(4-dodecylphenyl)-cyclopentadienon (**68**) und 40 ml Diphenylether. Der Hauptanteil des Solvens wird durch mehrfaches vorsichtiges Überschichten mit Methanol und anschließendes Abpipettieren entfernt und der Rückstand mittels Säulenchromatographie (Petrolether/Dichlormethan) gereinigt.

Ausbeute: 7.68 g (5.28 mmol) = 74 %

Aussehen: oranges Öl

FD-Massenspektrum:

m/z ($u \text{ e}_0^{-1}$) = 1455.8 (100%, M^+)
(berechnet für $\text{C}_{102}\text{H}_{149}\text{Br}$ = 1455.2)

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (250 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$):

δ (ppm) = 6.87 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 2 H, H_{aromat}), 6.68-6.42 (m, 20 H, H_{aromat}), 2.35-2.13 (m, 10 H, αCH_2), 1.40-0.90 (m, 100 H, H_{alkyl}), 0.85-0.68 (m, 15 H, CH_3)

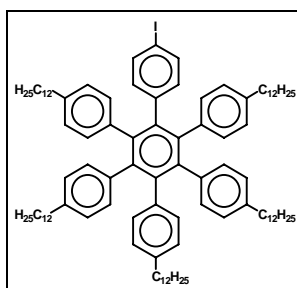
^{13}C -NMR-Spektrum (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$):

143.68, 143.57, 143.41, 142.92, 142.28, 141.97, 141.50, 141.21, 141.12, 140.96 (alles C_{aromat}), 136.43, 134.38, 132.45, 129.73, 129.46 (alles $\text{C}_{\text{aromat-H}}$), 121.78 (C-Br), 38.42, 35.03, 34.33, 34.24, 32.85, 32.79, 32.64, 32.48, 31.90, 31.85, 25.82 (alles C_{alkyl}), 17.32 (CH_3)

Elementaranalyse:

$\text{C}_{102}\text{H}_{149}\text{Br}$	C:	H:
berechnet:	84.19 %	10.32 %
gefunden:	84.21 %	10.29 %

6.3.2.32 1-(4-Iodophen-1-yl)-2,3,4,5,6-pentakis(4-dodecylphen-1-yl)benzol (217)



In einem sorgfältig inertisierten Schlenk Kolben werden unter Argonatmosphäre 7.11 g (4.89 mmol) 1-(4-Bromophen-1-yl)-2,3,4,5,6-pentakis(4-dodecylphen-1-yl)benzol (**110**), 43.56 g (228.64 mmol) Kupfer(I)iodid und 88.83 g (535.12 mmol) Kaliumiodid in 500 ml DMF gelöst. Man refluxiert für 18 Tage und bricht die Reaktion dann durch Zugabe von 500 ml 10%-Ammoniumchloridlösung ab. Nach mehrfacher Extraktion mit Toluol und Trocknen über Magnesiumsulfat erfolgt die Reinigung mittels Säulenchromatographie (Petrolether/Dichlormethan).

Ausbeute: 5.56 g (3.70 mmol) = 76 %

Aussehen: gelblicher Feststoff

Schmelzpunkt: 43 °C

FD-Massenspektrum:

m/z ($u e_0^{-1}$) = 1376.9 (5%, M^+ , Edukt), 1502.7 (100%, M^+)

(berechnet für $C_{102}H_{149}I$ = 1502.2 bzw. $C_{102}H_{149}Br$ = 1455.2)

1H -NMR-Spektrum (250 MHz, $C_2D_2Cl_4$):

δ (ppm) = 7.06 (d, 3J = 8.5 Hz, 2 H, H_{aromat}), 6.59-6.44 (m, 20 H, H_{aromat}), 2.35-2.18 (m, 10 H, αCH_2), 1.39-0.90 (m, 100 H, H_{alkyl}), 0.85-0.72 (m, 15 H, CH_3)

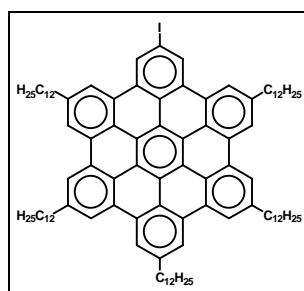
^{13}C -NMR-Spektrum (300 MHz, $C_2D_2Cl_4$):

144.17, 143.68, 143.40, 142.87, 142.28, 141.97, 141.58, 141.21, 141.12, 140.95 (alles C_{aromat}), 138.41, 136.73, 134.37, 129.73, 129.46 (alles $C_{\text{aromat-H}}$), 93.51 (C-I), 38.41, 35.03, 34.33, 34.25, 32.85, 32.80, 32.64, 32.48, 31.90, 31.84, 25.82 (alles C_{alkyl}), 17.32 (CH_3)

Elementaranalyse:

$C_{102}H_{149}I$	C:	H:
berechnet:	81.55 %	10.00 %
gefunden:	81.43 %	9.97 %

6.3.2.33 2-Iodo-5,8,11,14,17-pentadodecyl-hexa-*peri*-hexabenzocoronen (218)



Die Synthese erfolgt gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift **A 4**.

Es werden 1.036 mg (0.69 mmol) 1-(Iodophen-1-yl)-2,3,4,5,6-pentakis(4-dodecylphen-1-yl)benzol (**217**) und 2.592 g (15.98 mmol) Eisen(III)chlorid (3.8 Äquivalente pro zu schließender Bindung) verwendet. Nach 30 Minuten beendet man die Reaktion durch Zugabe von 100 ml Methanol. Der ausfallende Niederschlag wird abfiltriert, mit Petrolether gewaschen und an einer mit Kieselgel gefüllten Fritte filtriert (Eluens: heißes Toluol).

Ausbeute: 900 mg (0.60 mmol) = 88 %

Aussehen: oranger Feststoff
Schmelzpunkt: 234 °C

FD-Massenspektrum:

m/z ($u e_0^{-1}$) = 744.9 (15 %, $M^{1/2+}$), 1443.5 (15%, M^+ , Br-HBC), 1490.4 (100 %, M^+)

(berechnet für $C_{102}H_{137}I$ = 1543.5 bzw. $C_{102}H_{137}Br$ = 1443.1)

1H -NMR-Spektrum (250 MHz, CS_2/CD_2Cl_2 1:1):

δ (ppm) = 8.26 (m, 6 H, H_{HBC}), 8.15 (s, 2 H, H_{HBC}), 8.93 (s, 2 H, H_{HBC}), 7.86 (s, 2 H, H_{HBC}), 7.72 (s, 2 H, H_{HBC}), 3.11 (t, $^3J = 8.2$ Hz, 2 H, αCH_2), 2.94 (t, $^3J = 6.3$ Hz, 4 H, αCH_2), 2.74 (t, $^3J = 7.5$ Hz, 4 H, αCH_2), 2.20-2.08 (m, 2 H, βCH_2), 2.07-1.93 (m, 4 H, βCH_2), 1.92-1.80 (m, 4 H, βCH_2), 1.79-1.05 (m, 90 H, H_{alkyl}), 1.03-0.81 (m, 15 H, CH_3)

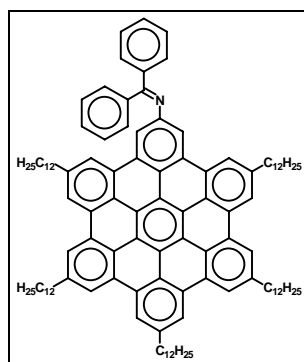
^{13}C -NMR-Spektrum (300 MHz, CS_2/CD_2Cl_2 1:1):

139.83, 139.61, 130.86, 129.57, 129.32, 128.93, 127.61, 123.02, 122.66, 122.46, 122.35 (alles C_{aromat}), 121.25, 121.11, 121.03, 120.87 (alles $C_{aromat-H}$), 119.24, 119.15, 118.80, 118.66, 118.47, 118.25, 117.90 (alles C_{aromat}), 38.07, 37.91, 37.61, 33.29, 33.13, 32.93, 32.73, 32.68, 31.01, 30.94, 30.73, 30.65, 30.56, 30.47, 30.22, 30.14, 23.55 (alles C_{alkyl}), 14.73 (CH_3)

Elementaranalyse:

C₁₀₂H₁₃₇I	C:	H:
berechnet:	82.22 %	9.27 %
gefunden:	82.12 %	10.19 %

6.3.2.34 2-Benzophenonimino-5,8,11,14,17-pentadodecyl-hexa-*peri*-hexabenzocoronen (219)



Die Synthese erfolgt gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift **A 3**.

Verwendet werden 657 mg (0.44 mmol) 2-Iodo-5,8,11,14,17-pentadodecyl-hexa-*peri*-hexabenzocoronen (**218**), 8.4 mg (9.2 μ mol) Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0) ($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$), 17.3 mg (27.8 μ mol) *rac*-2,2'-Bis-(diphenylphosphino)-1,1'-binaphtyl (BINAP), 1.9 g (10.3 mmol) Benzophenonimin und 1.03 g (10.7 mmol) Natrium-*tert.*-butylat.

Ausbeute: 680 mg (0.44 mmol) = 100 %

Aussehen: oranger Feststoff
Schmelzpunkt >300 °C (Zers.)

FD-Massenspektrum:

m/z ($u\ e_0^{-1}$) = 772.0 (10 %, $M^{1/2+}$), 1543.7 (100 %, M^+), 2316.3 (10 %, $M^{3/2+}$), 3096.0 (45 %, M^{2+})

(berechnet für $\text{C}_{115}\text{H}_{147}\text{N} = 1543.5$)

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (250 MHz, $\text{CS}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ 1:1):

δ (ppm) = 8.58-8.45 (m, 6 H, H_{HBC}), 8.34 (s, 2 H, H_{HBC}), 8.26 (s, 2 H, H_{HBC}), 8.14-8.07 (m, 2 H, H_{HBC}), 7.68-7.52 (m, 4 H, $H_{\text{Benzophenon}}$), 7.48-7.35 (m, 3 H, $H_{\text{Benzophenon}}$), 7.32-7.15 (m, 3 H, $H_{\text{Benzophenon}}$), 3.17-2.96 (m, 10 H, αCH_2), 2.10-1.90 (m, 10 H, βCH_2), 1.75-1.20 (m, 90 H, H_{alkyl}), 0.97-0.85 (m, 15 H, CH_3)

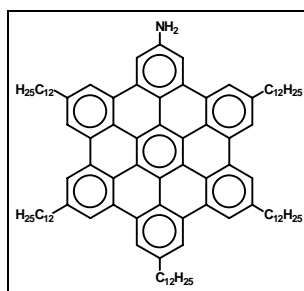
^{13}C -NMR-Spektrum (300 MHz, $\text{CS}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ 1:1):

167.99, 148.87, 148.68, 140.48, 140.41, 140.37, 140.29, 137.26, 132.67 (alles C_{aromat}), 131.26 ($\text{C}_{\text{aromat-H}}$), 130.68 (C_{aromat}), 130.41, 130.07 ($\text{C}_{\text{aromat-H}}$), 129.99, 129.92, 129.88 (alles C_{aromat}), 129.04, 128.82, 128.72, 128.62 (alles $\text{C}_{\text{aromat-H}}$), 123.52, 123.37, 122.08 (alles C_{aromat}), 121.74, 121.56, 121.49 (alles $\text{C}_{\text{aromat-H}}$), 119.81, 119.71, 119.58, 115.61 (alles C_{aromat}), 37.95, 37.84, 33.13, 33.03, 32.70, 30.81, 30.79, 30.69, 30.66, 30.58, 30.51, 30.18, 23.53 (alles C_{alkyl}), 14.72 (CH_3)

Elementaranalyse:

$\text{C}_{115}\text{H}_{147}\text{N}$	C:	H:	N:
berechnet:	89.49 %	9.60 %	0.91 %
gefunden:	88.31 %	8.94 %	0.83 %

6.3.2.35 2-Amino-5,8,11,14,17-pentadodecyl-hexa-*peri*-hexabenzocoronon (220)



Die Hydrolyse der Imino-Schutzgruppe erfolgt gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift **A 3**.

Verwendet werden 680 mg (0.44 mmol) 2-Benzophenonimin-5,8,11,14,17-pentadodecyl-hexa-*peri*-hexabenzocoronen (**219**), 100 ml THF und sowie 20 ml 2N HCl.

Ausbeute: 583 mg (0.42 mmol) = 96 %

Aussehen: oranger Feststoff
Schmelzpunkt >300 °C (Zers.)

FD-Massenspektrum:

m/z ($u e_0^{-1}$) = 690.0 (10 %, $M^{1/2+}$), 1379.6 (100 %, M^+), 1839.3 (15 %, $M^{4/3+}$), 2068.7 (30 %, $M^{3/2+}$), 2299.0 (20 %, $M^{5/3}$), 2762.1 (20 %, M^{2+})
(berechnet für $C_{102}H_{139}N = 1379.3$)

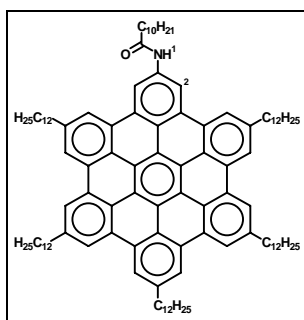
1H -NMR-Spektrum (250 MHz, CS_2/CD_2Cl_2 1:1):

δ (ppm) = 8.68-8.56 (m, 4 H, H_{HBC}), 8.51 (s, 2 H, H_{HBC}), 8.43 (s, 2 H, H_{HBC}), 8.18 (s, 2 H, H_{HBC}), 7.69 (s, 2 H, H_{HBC}), 3.20-3.05 (m, 6 H, αCH_2), 3.04-2.90 (m, 4 H, αCH_2), 2.15-1.80 (m, 10 H, βCH_2), 1.79-1.15 (m, 90 H, H_{alkyl}), 1.00-0.85 (m, 15 H, CH_3)

Elementaranalyse:

$C_{115}H_{147}N$	C:	H:	N:
berechnet:	88.83 %	10.16 %	1.02 %
gefunden:	87.59 %	10.18 %	0.87 %

6.3.2.36 2-Undecansäureamido-5,8,11,14,17-pentadodecyl-hexa-*peri*-hexabenzocoronen (225)



In einem sorgfältig inertisierten Schlenkcolben werden unter Argonatmosphäre 135 mg (0.10 mmol) 2-Amino-5,8,11,14,17-pentadodecyl-hexa-*peri*-hexabenzocoronen (**220**) in einem Gemisch aus THF/Toluol (1:1) gelöst. Über ein Septum spritzt man anschließend 80 mg (0.39 mmol) Undecanoylchlorid und 700 mg (8.86 mmol) Pyridin zu und erhitzt für 90 Minuten auf 75 °C. Schon beim Abkühlen ist die Lösung sehr viskos. Man tropft das Reaktionsgemisch vorsichtig in 700 mmol Methanol ein, lässt 3 Tage rühren, filtriert ab und trocknet am Ölpumpenvakuum.

Ausbeute: 125 mg (0.08 mmol) = 83 %

Aussehen: ockerfarbener Feststoff

T_{LC} (DSC) = 92 °C

FD-Massenspektrum:

m/z ($u e_0^{-1}$) = 773.7 (10 %, $M^{1/2+}$), 1547.9 (100 %, M^+)

(berechnet für $C_{113}H_{159}NO = 1547.5$)

1H -NMR-Spektrum (250 MHz, d_8 -THF. Zugabe von LiBr, um Wasserstoffbrücken aufzubrechen):

δ (ppm) = 10.56 (s, 1 H, H_1), 9.23 (s, 2 H, H_2), 8.51 (s, 2 H, H_{HBC}), 8.45 (s, 2 H, H_{HBC}), 8.36 (s, 2 H, H_{HBC}), 8.29 (s, 2 H, H_{HBC}), 8.28 (s, 2 H, H_{HBC}), 3.20-2.70 (m, 12 H, αCH_2), 2.12-1.80 (m, 12 H, βCH_2), 1.64-1.03 (m, 104 H, H_{alkyl}), 0.93-0.70 (m, 18 H, CH_3)

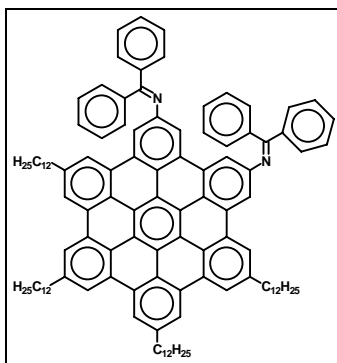
^{13}C -NMR-Spektrum: Die beschränkte Löslichkeit von **225** erlaubte keine Auflösung der beobachteten Signale, so daß auf eine Zuordnung verzichtet werden muß.

Elementaranalyse:

$\text{C}_{113}\text{H}_{159}\text{NO}$	C:	H:	N:
berechnet:	87.70 %	10.36 %	0.91 %
gefunden:	85.76 %	10.60 %	0.79 %

(Aufgrund von Substanzmangel konnten nur 0.5 mg an **225** statt der üblichen 2 - 3 mg eingewogen werden, was die hohe Abweichung der gefundenen von den berechneten Werten erklärt)

6.3.2.37 2,5-Di(benzophenonimino)-8,11,14,17-tetradodecyl-hexa-*peri*-hexabenzocoronen (**223**)



Zur Frage der *cis/trans*-Isomerie siehe Kapitel 4.1.1.

Die Synthese erfolgt gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift **A 3**.

Verwendet werden 430 mg (0.32 mmol) 2,5-Dibromo-8,11,14,17-tetradodecyl-hexa-*peri*-hexabenzocoronen (**124**), 14.8 mg (16.2 μmol) Tris(dibenzylidenacetone)di-palladium(0) ($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$), 25.9 mg (41.6 μmol) *rac*-2,2'-Bis-(diphenylphosphino)-1,1'-binaphtyl (BINAP), 2.8 g (15.45 mmol) Benzophenonimin und 1.47 g (15.29 mmol) Natrium-*tert.*-butylat.

Ausbeute: 379 mg (0.24 mmol) = 73 %

Aussehen: oranger Feststoff

Schmelzpunkt: 193 °C

FD-Massenspektrum:

m/z ($u \ e_0^{-1}$) = 777.8 (5 %, $M^{1/2+}$), 1555.2 (100 %, M^+), 2332.9 (20 %, $M^{3/2+}$), 3118.7 (45 %, M^{2+})

(berechnet für $C_{116}H_{132}N_2 = 1554.4$)

 1H -NMR-Spektrum (250 MHz, CS_2/CD_2Cl_2 1:1):

δ (ppm) = 8.62-8.48 (m, 4 H, H_{HBC}), 8.20 (s, 4 H, H_{HBC}), 8.10-7.97 (m, 4 H, H_{HBC}), 7.66-7.46 (m, 7 H, $H_{Benzophenon}$), 7.44-7.32 (m, 6 H, $H_{Benzophenon}$), 7.31-7.13 (m, 6 H, $H_{Benzophenon}$), 3.11 (t, $^3J = 7.5$ Hz, 4 H, αCH_2), 2.99 (t, $^3J = 6.9$ Hz, 4 H, αCH_2), 2.10-1.86 (m, 8 H, βCH_2), 1.74-1.20 (m, 72 H, H_{alkyl}), 0.97-0.84 (m, 12 H, CH_3)

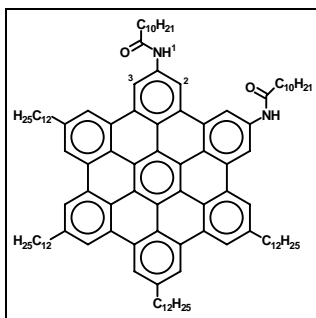
 ^{13}C -NMR-Spektrum (300 MHz, CS_2/CD_2Cl_2 1:1):

168.19, 149.21, 140.62, 140.47, 140.41, 137.10, 131.24 ($C_{aromat-H}$), 130.91, 130.75 (alles C_{aromat}), 130.10 ($C_{aromat-H}$), 130.03, 129.92 (alles C_{aromat}), 129.03, 128.79, 128.59 (alles $C_{aromat-H}$), 123.51, 123.45, 122.12 (alles C_{aromat}), 121.85, 121.77, 121.67 (alles $C_{aromat-H}$), 119.85, 119.71, 119.67 (alles C_{aromat}), 115.75, 115.13 (alles $C_{aromat-H}$), 37.93, 37.70, 33.03, 33.00, 32.69, 30.81, 30.74, 30.67, 30.63, 30.56, 30.49, 30.18, 23.53 (alles C_{alkyl}), 14.72 (CH_3)

Elementaranalyse:

$C_{116}H_{132}N_2$	C:	H:	N:
berechnet:	89.64 %	8.56 %	1.80 %
gefunden:	88.60 %	8.27 %	1.73 %

6.3.2.38 2,5-Di(undecansäureamido)-8,11,14,17-tetradodecyl-hexa-*peri*-hexabenzocoronen (226)



Unter Argonatmosphäre löst man 130 mg (0.084 mmol) 2,5-Di(benzophenonimino)-8,11,14,17-tetradodecyl-hexa-*peri*-hexabenzocoronen (**224**) in 100 ml THF und setzt 20 ml 2*N* HCl zu, wobei die Farbe der Lösung über dunkelrot und braun in gelb umschlägt. Man trennt die organische Phase ab und setzt das erhaltene Hydrochlorid direkt in einem Gemisch aus THF/DMF (3:1) mit 200 mg (0.98 mmol) Undecanoylchlorid um. Über ein Septum spritzt man anschließend 2.0 g (25.3 mmol) Pyridin sowie 300 mg (3.46 mmol) Lithiumbromid, gelöst in 10 ml THF, zu und erhitzt für 2 Wochen auf 75 °C. Man tropft das Reaktionsgemisch vorsichtig in 700 mmol Methanol ein, lässt 2 Stunden rühren, filtriert ab und trocknet am Ölpumpenvakuum.

Ausbeute: 83 mg (0.05 mmol) = 64 %

Aussehen: ockerfarbener Feststoff

T_{LC} (DSC) = 83 °C

FD-Massenspektrum:

m/z ($u e_0^{-1}$) = 1562.8 (100 %, M^+), 3123.8 (20 %, M^{2+})

(berechnet für $C_{112}H_{156}N_2O_2 = 1547.5$)

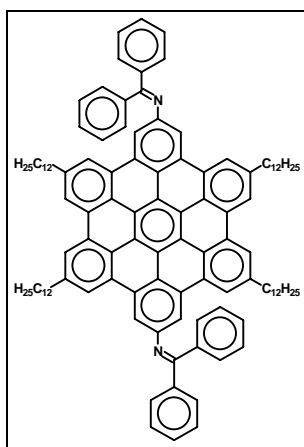
1H -NMR-Spektrum (500 MHz, d_8 -THF. Zugabe von LiBr, um Wasserstoffbrücken aufzubrechen):

δ (ppm) = 11.17 (s, 2 H, H_1), 9.61-9.20 (m, 4 H, H_2 , H_3), 8.60-8.7.90 (m, 8 H, H_{HBC}), 3.38-2.90 (m, 12 H, αCH_2), 2.20-1.98 (m, 12 H, βCH_2), 1.82-

1.05 (m, 100 H, H_{alkyl}), 0.92-0.87 (m, 6 H, CH₃), , 0.86-0.80 (m, 12 H, CH₃)

¹³C-NMR-Spektrum: Die beschränkte Löslichkeit von **226** erlaubte keine Auflösung der beobachteten Signale, so daß auf eine Zuordnung verzichtet werden muß.

6.3.2.39 2,11-Di(benzophenonimino)-5,8,14,17-tetradodecyl-hexa-*peri*-hexabenzocoronen (**221**)



Zur Frage der *cis/trans*-Isomerie siehe Kapitel 4.1.1.

Die Synthese erfolgt gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift **A 3**.

Verwendet werden 500 mg (0.36 mmol) 2,11-Dibromo-5,8,14,17-tetradodecyl-hexa-*peri*-hexabenzocoronen (**125**), 15.5 mg (17.0 µmol) Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0) (Pd₂(dba)₃), 28.6 mg (46 µmol) *rac*-2,2'-Bis-(diphenylphosphino)-1,1'-binaphtyl (BINAP), 3.5 g (19.3 mmol) Benzophenonimin und 1.86 g (19.3 mmol) Natrium-*tert*.-butylat.

Ausbeute: 474 mg (0.30 mmol) = 83 %

Aussehen: oranger Feststoff

Schmelzpunkt >300 °C

FD-Massenspektrum:

m/z ($u e_0^{-1}$) = 777.8 (20 %, $M^{1/2+}$), 1555.0 (60 %, M^+), 2332.9 (15 %, $M^{3/2+}$), 3118.7 (100 %, M^{2+})

(berechnet für $C_{116}H_{132}N_2 = 1554.4$)

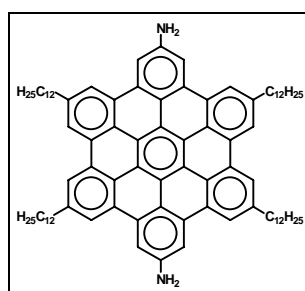
1H -NMR-Spektrum (500 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 120 °C):

δ (ppm) = 8.82 (s, 4 H, H_{HBC}), 8.58 (s, 4 H, H_{HBC}), 8.50 (s, 4 H, H_{HBC}), 8.14-8.07 (m, 2 H, H_{HBC}), 7.78-7.20 (m, 20 H, $H_{Benzophenon}$), 2.10-1.95 (m, 8 H, αCH_2), 2.10-1.86 (m, 8 H, βCH_2), 1.75-1.60 (m, 8 H, γCH_2), 1.59-1.51 (m, 8 H, γCH_2), 1.50-1.25 (m, 64 H, H_{alkyl}), 0.89 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 12 H, CH_3)

^{13}C -NMR-Spektrum (125 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 100 °C):

168.28, 148.48, 140.72, 132.60, 130.56, 130.17, 129.93 (alles C_{aromat}), 129.87, 128.55 (alles $C_{aromat-H}$), 123.44, 122.08 (alles C_{aromat}), 121.84, 121.72 (alles $C_{aromat-H}$), 119.70 (C_{aromat}), 116.03 ($C_{aromat-H}$), 32.33, 32.14, 30.18, 30.07, 29.99, 29.91, 29.55, 22.87 (alles C_{alkyl}), 14.28 (CH_3)

6.3.2.40 2,11-Diamino-5,8,14,17-tetradodecyl-hexa-*peri*-hexabenzocoronen-Radikalkation (222)



Die Hydrolyse der Imino-Schutzgruppe erfolgt gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift **A 3**.

Hierzu werden 103 mg 2,11-Di(benzophenonimino)-5,8,14,17-tetradodecyl-hexa-*peri*-hexabenzocoronene (**221**) in 150 ml THF gelöst und mit 20 ml 2N HCl versetzt. Die Farbe der Lösung schlägt schnell von Orange über Dunkelrot und Ockerfarben in Gelb um. Nach den in der Arbeitsvorschrift **A 3** beschriebenen Waschvorgängen

nimmt man in wenig THF auf, tropft die gelbliche Lösung vorsichtig in Methanol ein und lässt über Nacht im Kühlschrank stehen. Der gelbe Feststoff wird abfiltriert und mit THF aus dem Filter herausgelöst. Die gelbe Lösung wird schon nach wenigen Minuten dunkelgrün. Den erhaltenen Feststoff chromatographiert man schließlich an Kieselgel mit einem Gemisch aus Toluol/THF (1:1) als Eluens.

Ausbeute: 75 mg (0.30 mmol) = 76 %

Aussehen: dunkelgrüner Feststoff

FD-Massenspektrum:

m/z ($u e_0^{-1}$) = 612.4 (10 %, $M^{1/2+}$), 1225.5 (100 %, M^+), 1838.4 (10 %, $M^{3/2+}$), 2451.3 (20 %, M^{2+})
(berechnet für $C_{90}H_{116}N_2 = 1226.0$)

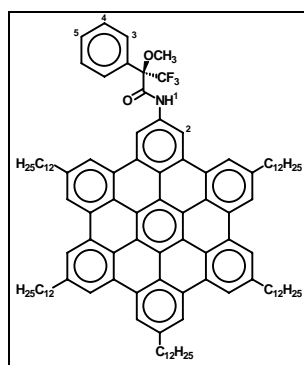
UV/Vis-Spektrum (THF):

λ [nm] ($\lg \epsilon$ [$l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]): 320 (4.31), 354 (sh, 4.46), 370 (4.69), 424 (sh, 4.05), 452 (3.79), 483 (3.67)

ESR-Spektrum:

6.5 G, $g = 2.034$, siehe Abbildung 130

6.3.2.41 2-((R)-(-)- α -Methoxy- α -(trifluormethyl)phenyl)essigsäure-(5,8,11,14,17-pentadodecyl-hexa-*peri*-hexabenzocoronen) amid (229)



In einem sorgfältig inertisierten Schlenkkolben werden unter Argonatmosphäre 101 mg (0.07 mmol) 2-Amino-5,8,11,14,17-pentadodecyl-hexa-*peri*-hexabenzocoronon (**220**) in einem Gemisch aus THF/Toluol (1:2) gelöst. Über ein Septum spritzt man anschließend 68 mg (0.27 mmol) (R)-(-)- α -Methoxy- α -(trifluormethyl)phenylelessigsäurechlorid und 700 mg (8.86 mmol) Pyridin zu und erhitzt für 90 Minuten auf 75 °C. Man lässt abkühlen und tropft das Reaktionsgemisch vorsichtig in ein Gemisch aus Ethanol/Methanol (4:1) ein, lässt 1 Stunde rühren, filtriert ab und trocknet am Ölpumpenvakuum.

Ausbeute: 117 mg (0.07 mmol) = 100 %

Aussehen: oranger Feststoff
 T_{LC} (DSC) = 30 °C

MALDI-Massenspektrum:

m/z ($u e_0^{-1}$) = 1595.1 (100 %, M^+)
 (berechnet für $C_{112}H_{146}F_3NO_2 = 1595.4$)

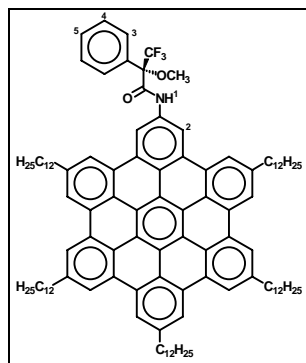
1H -NMR-Spektrum (250 MHz, d_8 -THF):

δ (ppm) = 9.80 (s, 1 H, H_1), 9.19 (s, 2 H, H_2), 8.39 (s, 2 H, H_{HBC}), 8.33 (s, 2 H, H_{HBC}), 8.22 (s, 2 H, H_{HBC}), 8.12 (s, 2 H, H_{HBC}), 8.09 (s, 2 H, H_{HBC}), 7.90 (d, $^3J = 7.5$ Hz, 2 H, H_3), 7.57-7.38 (m, 3 H, H_4, H_5), 3.83 (s, 3 H, OCH₃), 3.10-2.77 (m, 10 H, α CH₂), 2.05-1.74 (m, 10 H, β CH₂), 1.60-1.03 (m, 90 H, H_{alkyl}), 0.90-0.68 (m, 15 H, CH₃)

Elementaranalyse:

$C_{112}H_{146}F_3NO_2$	C:	H:	N:
berechnet:	84.32 %	9.22 %	0.88 %
gefunden:	84.28 %	9.09 %	0.88 %

6.3.2.42 2-((S)-(+)- α -Methoxy- α -(trifluormethyl)phenylelessigsäure)-(5,8,11,14,17-pentadodecyl-hexa-*peri*-hexabenzocoronon) amid (230**)**



In einem sorgfältig inertisierten Schlenkkolben werden unter Argonatmosphäre 152 mg (0.11 mmol) 2-Amino-5,8,11,14,17-pentadodecyl-hexa-*peri*-hexabenzocoronene (**220**) in einem Gemisch aus THF/Toluol (1:2) gelöst. Über ein Septum spritzt man anschließend 100 mg (0.54 mmol) (S)-(-)- α -Methoxy- α -(trifluormethyl)phenylessigsäurechlorid und 1.0 g (12.66 mmol) Pyridin zu und erhitzt für 90 Minuten auf 75 °C. Man lässt abkühlen und tropft das Reaktionsgemisch vorsichtig in ein Gemisch aus Ethanol/Methanol (4:1) ein, lässt 1 Stunde rühren, filtriert ab und trocknet am Ölpumpenvakuum.

Ausbeute: 166 mg (0.10 mmol) = 94 %

Aussehen: oranger Feststoff

T_{LC} (DSC) = 33 °C

MALDI-Massenspektrum:

m/z ($u\ e_0^{-1}$) = 1594.0 (100 %, M^+)

(berechnet für $C_{112}H_{146}F_3NO_2$ = 1595.4)

1H -NMR-Spektrum (250 MHz, d_8 -THF):

δ (ppm) = 9.85 (s, 1 H, H_1), 9.21 (s, 2 H, H_2), 8.44 (s, 2 H, H_{HBC}), 8.37 (s, 2 H, H_{HBC}), 8.26 (s, 2 H, H_{HBC}), 8.18 (s, 2 H, H_{HBC}), 8.15 (s, 2 H, H_{HBC}), 8.01 (d, $^3J = 7.5$ Hz, 2 H, H_3), 7.67-7.52 (m, 3 H, H_4 , H_5), 3.93 (s, 3 H, OCH₃), 3.18-3.08 (m, 6 H, α CH₂), 3.07-2.93 (m, 6 H, α CH₂), 2.10-1.91 (m, 6 H, β CH₂), 1.70-1.21 (m, 90 H, H_{alkyl}), 0.94-0.82 (m, 15 H, CH₃)

¹³C-NMR-Spektrum (125 MHz, d₈-THF):

140.89, 140.66, 131.49, 130.58, 130.32, 130.14, 129.46, 128.82 (alles C_{aromat-H}), 123.95, 123.50, 121.81 (C_{aromat-H}), 119.97, 119.70 (alles C_{aromat}), 38.32, 38.16, 33.84, 33.59, 32.94, 31.20, 31.14, 30.99, 30.92, 30.84, 30.76, 30.41, 23.60 (alles C_{alkyl}), 14.47 (CH₃)

Elementaranalyse:

C ₁₁₂ H ₁₄₆ F ₃ NO ₂	C:	H:	N:
berechnet:	84.32 %	9.22 %	0.88 %
gefunden:	84.38 %	9.25 %	0.89 %

6.4 Anhang 1: Zur Berechnung des Winkels β in nicht-planaren PAHs

Der Winkel β kennzeichnet in gekrümmten Aromaten die Abweichung der peripheren Kohlenstoffatome von der planaren Anordnung und ist somit ein Maß für die Nichtplanarität. In Abbildung 159 ist dies am Beispiel des Corannulens veranschaulicht.

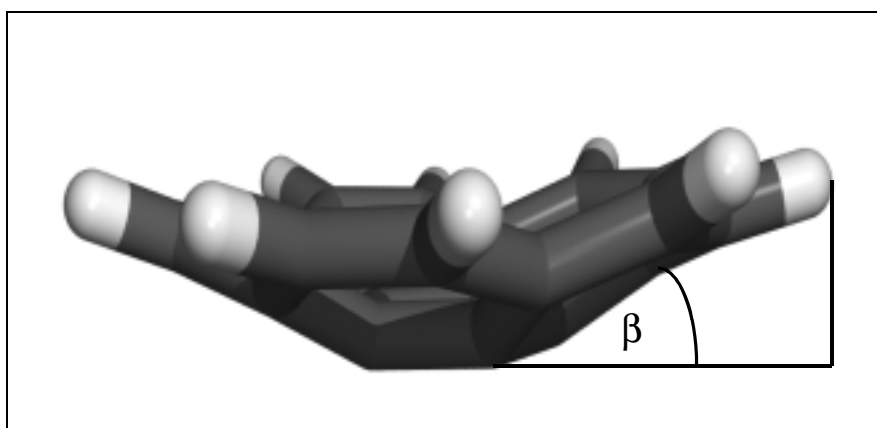


Abbildung 159: Zur Definition des Winkels β in nicht-planaren PAHs: Gezeigt ist die Abweichung von der Planarität am Beispiel des Corannulens.

Zur Berechnung des Winkels β im Perchlorocoronon **209** (siehe Abbildung 117) ist schematisch das Kohlenstoffgerüst des Coronens wiedergegeben. Die Position der Chloratome ist durch die zwölf Einfachbindungen angedeutet. Die beiden Kohlenstoffatome **C1** und **C2** ragen aus der durch die Kohlenstoffatome **C3-C8** aufgespannten Ebene des zentralen Phenylrings um 0.30 bzw. 0.32 Å heraus [323], so daß für die Kathete **d** im rechtwinkligen Dreieck **MNO** näherungsweise das arithmetische Mittel von **d** = 0.31 Å gesetzt werden kann. Die Perspektive ist insofern räumlich nicht korrekt wiedergegeben, als der Punkt **N** die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung **C1-C2** halbiert.

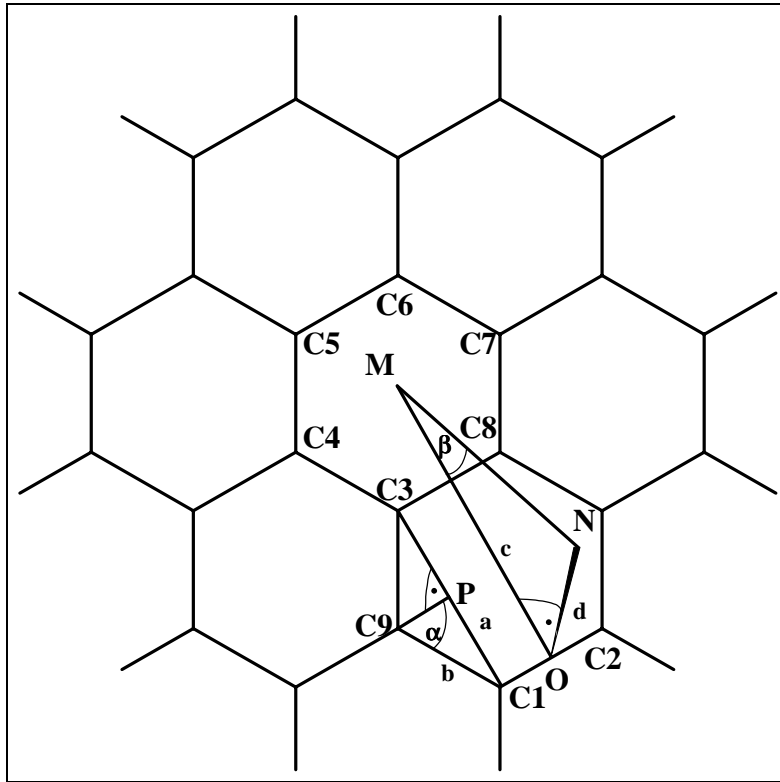


Abbildung 160: Das Herausragen der beiden Kohlenstoffatome **C1** und **C2** aus der Ebene des zentralen Phenylrings wird durch den Winkel β gekennzeichnet. Zur Berechnung von β siehe Text.

Die Hypotenuse **c** des rechtwinkligen Dreiecks **MNO** entspricht genau dem dreifachen Wert der Kathete **a** im rechtwinkligen Dreiecks **C1C9P**:

$$\mathbf{c} = 3\mathbf{a} \quad (1)$$

Im rechtwinkligen Dreieck **C1C9P** gilt weiter:

$$\begin{aligned} \sin\alpha &= \mathbf{a}/\mathbf{b} \\ \Rightarrow \mathbf{a} &= \sin\alpha \cdot \mathbf{b} \end{aligned} \quad (2)$$

Im rechtwinkligen Dreieck **MNO** gilt analog:

$$\sin\beta = \mathbf{d}/\mathbf{c} \quad (3)$$

Die Hypotenuse **b** des rechtwinkligen Dreiecks **C1C9P** entspricht der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung **C1-C9** und wird mit 1.42 \AA angegeben. Der Winkel α beträgt die Hälfte des Bindungswinkels **C1C9C3**, also $\alpha = 60^\circ$. Somit ergibt sich folglich, wenn man (1) und (2) in (3) einsetzt:

$$\begin{aligned} \sin\beta &= \mathbf{d}/\mathbf{c} = \mathbf{d}/3\mathbf{a} = \mathbf{d}/(3\mathbf{b} \cdot \sin\alpha) = 0.31 \text{ \AA}/[3 \cdot 1.42 \text{ \AA} \cdot \sin(60^\circ)] = 0.08 \\ \Rightarrow \beta &= 4.82^\circ \end{aligned}$$

Die leichte Verdrillung der peripheren Kohlenstoffatome unter Bezug auf die Ebene des zentralen Phenylrings beträgt also 4.8° .

Ganz analog ergibt sich für das deutlich gekrümmtere Corannulen **33** ein Winkel β von 23.6° . [325, 390]

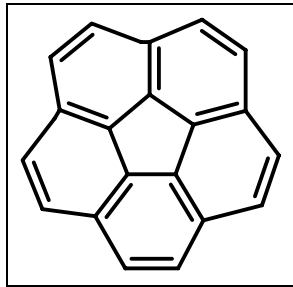


Abbildung 161: Corannulen als Paradebeispiel für einen nicht-planaren, schalenförmigen PAH

6.5 Anhang 2: Einkristallstrukturdaten

Die Einkristallstrukturanalysen wurden auf einem Nonius-KCCD Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71023 \text{ \AA}$) bei einer Temperatur von $T = 150 \text{ K}$ durchgeführt. Die Bestimmung der Gitterparameter erfolgte durch Kleinste-Quadrate-Analysen der Winkel von mindestens 25 Reflexen mit $\theta > 20^\circ$, wobei die Datensammlung mit $\theta / 2\theta$ -Scans stattfand. Die Strukturen wurden durch direkte Methoden mit Hilfe des Programms SIR 97 gelöst und mit anisotropen Temperaturfaktoren für die Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Schwefelatome verfeinert. Die Verfeinerung der Wasserstoffatome erfolgte mit festen isotropen Temperaturfaktoren in einem Riding-Modell. Folgende Programme wurden zur Lösung der Einkristallstrukturen angewandt: ORTEP, CRYSTALS.

	153	193
a [Å]	16.750 (1)	14.6101 (7)
b [Å]	18.674 (1)	13.0471 (6)
c [Å]	35.918 (3)	16.2439 (79)
α [°]	76.714 (4)	90
β [°]	78.490 (3)	91.990 (3)
γ [°]	89.689 (4)	90
V [Å³]	10704.5	3094.5
Z	4	4
D_x [g cm⁻³]	1.078	1.505
μ	1.644	4.364
Raumgr.	-	P2 ₁ /c
[cm⁻¹]		
# Reflexe	24381	12418
# Reflexe (beobachtet)	8069	6927
R_{int}	0.027	0.026
R	0.20 ⁴	0.086
R_w	-	0.082

⁴ Stand der Verfeinerung: isotrop

1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17,18-Octadeca-hexa-peri-hexabenzocoronen (193)

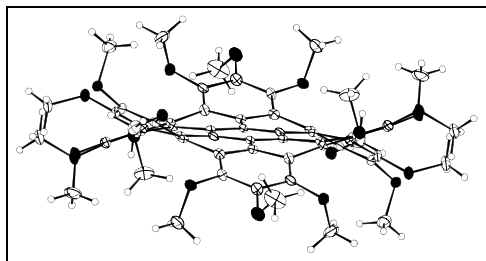


Tabelle der Atomkoordinaten und ihrer berechneten Standardabweichungen

Atom	x/a	y/b	z/c	U(iso)
O(1)	1.3458(2)	-0.5954(3)	-0.1712(2)	0.0243
O(2)	0.6255(2)	-0.3006(3)	0.0328(2)	0.0260
O(3)	0.5659(2)	-0.3466(3)	-0.1216(2)	0.0297
O(4)	0.6574(2)	-0.4845(3)	-0.2167(2)	0.0262
O(5)	1.0751(2)	-0.6769(3)	-0.3319(2)	0.0256
O(6)	1.2595(2)	-0.6368(3)	-0.3220(2)	0.0242
O(7)	0.6775(2)	-0.6851(3)	-0.1942(2)	0.0252
O(8)	0.7758(3)	-0.8291(3)	-0.2710(2)	0.0268
O(9)	0.9660(3)	-0.8169(3)	-0.2737(2)	0.0280
C(1)	1.2556(3)	-0.6230(4)	-0.1756(3)	0.0208
C(2)	1.2040(4)	-0.6122(4)	-0.1048(3)	0.0206
C(3)	1.1073(3)	-0.6100(4)	-0.1143(3)	0.0187
C(4)	1.0522(3)	-0.5577(3)	-0.0554(3)	0.0178
C(5)	0.9575(3)	-0.5484(4)	-0.0691(3)	0.0182
C(6)	0.9037(3)	-0.4926(3)	-0.0132(3)	0.0171
C(7)	0.8075(3)	-0.4773(4)	-0.0300(3)	0.0193
C(8)	0.7561(3)	-0.4134(4)	0.0222(3)	0.0210
C(9)	0.6725(3)	-0.3735(4)	-0.0094(3)	0.0218
C(10)	0.6408(3)	-0.3992(4)	-0.0881(3)	0.0247
C(11)	0.6858(4)	-0.4711(4)	-0.1356(3)	0.0229
C(12)	0.7673(3)	-0.5162(4)	-0.1044(3)	0.0209
C(13)	0.8158(3)	-0.5976(4)	-0.1476(3)	0.0171
C(14)	0.9122(3)	-0.6020(4)	-0.1373(3)	0.0187
C(15)	0.9644(3)	-0.6652(4)	-0.1882(3)	0.0186
C(16)	1.0642(3)	-0.6525(4)	-0.1872(3)	0.0204

6. Experimenteller Teil

C(17)	1.1177(4)	-0.6647(4)	-0.2563(3)	0.0227
C(18)	1.2116(4)	-0.6446(4)	-0.2503(3)	0.0226
C(19)	0.7712(3)	-0.6748(4)	-0.1945(3)	0.0201
C(20)	0.8222(4)	-0.7472(4)	-0.2357(3)	0.0217
C(21)	0.9177(4)	-0.7418(4)	-0.2344(3)	0.0216
C(22)	1.4110(4)	-0.6665(5)	-0.2041(3)	0.0329
H(221)	1.4708(4)	-0.6384(5)	-0.1974(3)	0.0505
H(222)	1.4083(4)	-0.7298(5)	-0.1755(3)	0.0505
H(223)	1.3973(4)	-0.6776(5)	-0.2610(3)	0.0505
C(23)	0.6466(5)	-0.1988(4)	0.0077(4)	0.0380
H(231)	0.6124(5)	-0.1509(4)	0.0382(4)	0.0480
H(232)	0.7102(5)	-0.1870(4)	0.0177(4)	0.0480
H(233)	0.6321(5)	-0.1909(4)	-0.0494(4)	0.0480
C(24)	0.4847(5)	-0.4062(6)	-0.1328(6)	0.0632
H(241)	0.4369(5)	-0.3649(6)	-0.1560(6)	0.0792
H(242)	0.4964(5)	-0.4616(6)	-0.1688(6)	0.0792
H(243)	0.4669(5)	-0.4322(6)	-0.0811(6)	0.0792
C(25)	0.7115(5)	-0.4269(5)	-0.2716(4)	0.0434
H(251)	0.6901(5)	-0.4382(5)	-0.3267(4)	0.0505
H(252)	0.7734(5)	-0.4486(5)	-0.2655(4)	0.0505
H(253)	0.7076(5)	-0.3559(5)	-0.2591(4)	0.0505
C(26)	1.1075(4)	-0.7579(4)	-0.3841(3)	0.0324
H(261)	1.0734(4)	-0.7584(4)	-0.4349(3)	0.0452
H(262)	1.1705(4)	-0.7473(4)	-0.3941(3)	0.0452
H(263)	1.1002(4)	-0.8217(4)	-0.3569(3)	0.0452
C(27)	1.2582(4)	-0.5331(5)	-0.3519(4)	0.0384
H(271)	1.2909(4)	-0.5294(5)	-0.4014(4)	0.0505
H(272)	1.2863(4)	-0.4895(5)	-0.3116(4)	0.0505
H(273)	1.1967(4)	-0.5119(5)	-0.3625(4)	0.0505
C(28)	0.6494(4)	-0.7494(5)	-0.1285(4)	0.0446
H(281)	0.5845(4)	-0.7549(5)	-0.1295(4)	0.0505
H(282)	0.6755(4)	-0.8157(5)	-0.1337(4)	0.0505
H(283)	0.6701(4)	-0.7195(5)	-0.0779(4)	0.0505
C(29)	0.7826(4)	-0.8406(4)	-0.3577(3)	0.0339
H(291)	0.7486(4)	-0.8991(4)	-0.3757(3)	0.0382
H(292)	0.8451(4)	-0.8494(4)	-0.3702(3)	0.0382
H(293)	0.7591(4)	-0.7814(4)	-0.3851(3)	0.0382
C(30)	0.9785(6)	-0.9059(5)	-0.2274(5)	0.0593
H(301)	1.0118(6)	-0.9547(5)	-0.2578(5)	0.0766
H(302)	1.0120(6)	-0.8893(5)	-0.1780(5)	0.0766
H(303)	0.9208(6)	-0.9339(5)	-0.2143(5)	0.0766

C(41)	0.5607(4)	-0.6151(5)	-0.3680(4)	0.0430
H(411)	0.5217(4)	-0.6727(5)	-0.3760(4)	0.0536
H(412)	0.5899(4)	-0.6185(5)	-0.3149(4)	0.0536
C(51)	0.8974(5)	-0.5876(6)	-0.4308(4)	0.0527
H(511)	0.9580(5)	-0.5939(6)	-0.4083(4)	0.0664
H(512)	0.8550(5)	-0.6071(6)	-0.3906(4)	0.0664

1,2,3,4,5,6-Hexakis(4-dodecylmercaptanphen-1-yl)benzol (153)

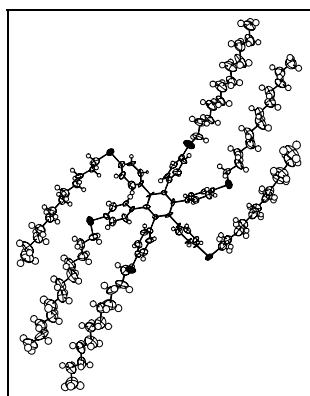


Tabelle der Atomkoordinaten und ihrer berechneten Standardabweichungen

Atom		x/a		y/b		z/c
S1	--	0,0874	--	0,166		0,64868
S2	--	0,31613	--	0,37304		0,70091
S3	--	0,58058	--	0,70743		0,55036
S4	--	0,48569	--	0,78892		0,32916
S5	--	0,14914	--	0,63821		0,29994
S6	--	-0,07894		0,30599		0,44166
S11	--	0,83849	--	-0,28755		0,67157
S12	--	1,11962	--	-0,21481		0,45292
S13	--	0,98724	--	0,13057		0,30035
S14	--	0,71998	--	0,32992		0,34778
S15	--	0,37252	--	0,1987		0,55418
S16	--	0,48452	--	-0,14153		0,70168
C1	--	0,21447	--	0,4406		0,52276
C2	--	0,27505	--	0,48273		0,53359
C3	--	0,31774	--	0,54285		0,50508
C4	--	0,29662	--	0,56332		0,46945

6. Experimenteller Teil

C5	--	0,23502 --	0,52384	0,45885
C6	--	0,19531 --	0,4615	0,48718
C7	--	0,17274 --	0,37656	0,55404
C8	--	0,18895 --	0,30464	0,54913
C9	--	0,16326 --	0,24235	0,57776
C10	--	0,11796 --	0,25025	0,61247
C11	--	0,10073 --	0,31965	0,61883
C12	--	0,12694 --	0,38232	0,58915
C13	--	0,29787 --	0,45525	0,57307
C14	--	0,32309 --	0,38449	0,58561
C15	--	0,32996 --	0,3555	0,62385
C16	--	0,31382 --	0,40169	0,65095
C17	--	0,28872 --	0,47494	0,63724
C18	--	0,28188 --	0,50056	0,59922
C19	--	0,37967 --	0,58438	0,51579
C20	--	0,44647 --	0,54661	0,5263
C21	--	0,51254 --	0,58328	0,53587
C22	--	0,50508 --	0,66111	0,53378
C23	--	0,43791 --	0,69892	0,52382
C24	--	0,37975 --	0,66005	0,51282
C25	--	0,344 --	0,62419	0,43575
C26	--	0,42159 --	0,61089	0,4175
C27	--	0,46529 --	0,66367	0,38509
C28	--	0,42362 --	0,72768	0,37083
C29	--	0,35124 --	0,74505	0,38935
C30	--	0,30652 --	0,68879	0,42335
C31	--	0,20897 --	0,5482	0,42008
C32	--	0,26629 --	0,54095	0,38609
C33	--	0,24519 --	0,5679	0,35054
C34	--	0,17275 --	0,60252	0,34752
C35	--	0,11696 --	0,60889	0,38106
C36	--	0,13564 --	0,58078	0,41654
C37	--	0,12672 --	0,42006	0,4758
C38	--	0,04694 --	0,42096	0,49592
C39	--	-0,01658	0,39068	0,48332
C40	--	0,00236 --	0,3508	0,45346
C41	--	0,08118 --	0,34563	0,43561
C42	--	0,1478 --	0,38206	0,44692
C43	--	0,04992 --	0,1965	0,69386
C44	--	0,0011 --	0,12925	0,72502
C45	--	0,05769 --	0,0683	0,73968

6. Experimenteller Teil

C46	--	0,00225 --	0,00637	0,77393
C47	--	0,05604 --	-0,05366	0,79349
C48	--	-0,00903	-0,11226	0,82442
C49	--	0,04086 --	-0,17353	0,84867
C50	--	-0,03031	-0,22647	0,87873
C51	--	0,01005 --	-0,29208	0,90339
C52	--	-0,0623 --	-0,34634	0,93074
C53	--	-0,02632	-0,41035	0,9599
C54	--	-0,10296	-0,46376	0,98422
C55	--	0,29788 --	0,27217	0,71211
C56	--	0,30369 --	0,24381	0,75324
C57	--	0,28668 --	0,15749	0,76482
C58	--	0,30214 --	0,12408	0,80636
C59	--	0,28437 --	0,03867	0,81621
C60	--	0,29064 --	0,00661	0,86035
C61	--	0,26841 --	-0,07905	0,87109
C62	--	0,26391 --	-0,1125	0,91609
C63	--	0,23311 --	-0,19457	0,92816
C64	--	0,23668 --	-0,22418	0,97183
C65	--	0,1982 --	-0,30966	0,98364
C66	--	0,20239 --	-0,3397	1,02868
C67	--	0,52851 --	0,69357	0,6055
C68	--	0,54815 --	0,59841	0,62033
C69	--	0,5494 --	0,58079	0,66058
C70	--	0,53607 --	0,49148	0,67858
C71	--	0,55768 --	0,45805	0,71729
C72	--	0,53964 --	0,37742	0,72964
C73	--	0,56598 --	0,34148	0,77226
C74	--	0,54887 --	0,263	0,78247
C75	--	0,56621 --	0,21569	0,82424
C76	--	0,54896 --	0,13723	0,83528
C77	--	0,56887 --	0,10391	0,87672
C78	--	0,54623 --	0,03721	0,8853
C79	--	0,41867 --	0,86132	0,3145
C80	--	0,47384 --	0,9128	0,27527
C81	--	0,42618 --	0,97295	0,25392
C82	--	0,48865 --	1,02261	0,21816
C83	--	0,43508 --	1,09007	0,19713
C84	--	0,51047 --	1,1308	0,16334
C85	--	0,46069 --	1,20106	0,13978
C86	--	0,5343 --	1,24867	0,11075

6. Experimenteller Teil

C87	--	0,49276 --	1,31511	0,08301
C88	--	0,5748 --	1,36058	0,0543
C89	--	0,54335 --	1,42892	0,02783
C90	--	0,62231 --	1,47139	0,00261
C91	--	0,2009 --	0,72904	0,28614
C92	--	0,19015 --	0,76249	0,24423
C93	--	0,22015 --	0,84611	0,23291
C94	--	0,20216 --	0,87951	0,19104
C95	--	0,22768 --	0,96491	0,17855
C96	--	0,21725 --	0,99729	0,13618
C97	--	0,24397 --	1,08229	0,12434
C98	--	0,23852 --	1,11305	0,0814
C99	--	0,26992 --	1,19879	0,06939
C100	--	0,2695 --	1,22958	0,02628
C101	--	0,29762 --	1,31354	0,01465
C102	--	0,29459 --	1,34716	-0,02963
C103	--	-0,05889	0,33771	0,38784
C104	--	-0,06582	-0,42382	0,37571
C105	--	-0,06481	-0,4421	0,33094
C106	--	-0,06383	0,5292	0,31769
C107	--	-0,07045	0,55503	0,27371
C108	--	-0,0638 --	0,63975	0,26228
C109	--	-0,07031	0,67134	0,21788
C110	--	-0,05734	0,75488	0,20822
C111	--	-0,06789	0,78849	0,16509
C112	--	-0,0545 --	0,87214	0,15504
C113	--	-0,06845	0,90794	0,11174
C114	--	-0,05729	0,99557	0,10264
C201	--	0,76665 --	-0,0615	0,53229
C202	--	0,8222 --	-0,04542	0,49518
C203	--	0,8043 --	0,02049	0,46764
C204	--	0,73778 --	0,05877	0,47543
C205	--	0,68065 --	0,04053	0,5139
C206	--	0,69924 --	-0,02184	0,54025
C207	--	0,78731 --	-0,12201	0,56608
C208	--	0,85396 --	-0,10826	0,58328
C209	--	0,86724 --	-0,16212	0,61743
C210	--	0,81496 --	-0,22644	0,62956
C211	--	0,75123 --	-0,24065	0,6112
C212	--	0,73767 --	-0,18773	0,57829
C213	--	0,89583 --	-0,08635	0,48652

6. Experimenteller Teil

C214	--	0,88348	--	-0,16368	0,48909
C215	--	0,95466	--	-0,20064	0,47906
C216	--	1,0306	--	-0,16677	0,46743
C217	--	1,04218	--	-0,08985	0,46613
C218	--	0,97449	--	-0,04871	0,47485
C219	--	0,85983	--	0,04137	0,42804
C220	--	0,86355	--	-0,00455	0,40268
C221	--	0,90771	--	0,02509	0,36251
C222	--	0,93766	--	0,09875	0,35136
C223	--	0,93628	--	0,14134	0,37715
C224	--	0,89198	--	0,11267	0,4165
C225	--	0,72037	--	0,124	0,44589
C226	--	0,70509	--	0,11308	0,4103
C227	--	0,70241	--	0,17798	0,37906
C228	--	0,71611	--	0,24442	0,38515
C229	--	0,73521	--	0,25828	0,41908
C230	--	0,73345	--	0,19512	0,45114
C231	--	0,60713	--	0,083	0,52196
C232	--	0,59975	--	0,12195	0,55137
C233	--	0,52863	--	0,15786	0,56248
C234	--	0,46166	--	0,15098	0,5433
C235	--	0,47218	--	0,1135	0,51345
C236	--	0,54322	--	0,08007	0,50256
C237	--	0,64137	--	-0,04474	0,58094
C238	--	0,56539	--	-0,07466	0,58274
C239	--	0,51409	--	-0,10952	0,62065
C240	--	0,54617	--	-0,10281	0,6535
C241	--	0,61802	--	-0,06856	0,65106
C242	--	0,67089	--	-0,03942	0,6136
C243	--	0,76995	--	-0,36491	0,67962
C244	--	0,80421	--	-0,43565	0,70896
C245	--	0,79808	--	-0,41511	0,74404
C246	--	0,84472	--	-0,48628	0,77201
C247	--	0,78085	--	-0,54852	0,79247
C248	--	0,83517	--	-0,60633	0,81959
C249	--	0,77928	--	-0,66703	0,84824
C250	--	0,84169	--	-0,72785	0,86634
C251	--	0,78491	--	-0,78637	0,89992
C252	--	0,84696	--	-0,84345	0,91905
C253	--	0,79729	--	-0,90627	0,9522
C254	--	0,86131	--	-0,95416	0,9725

6. Experimenteller Teil

C255	--	1,12234	--	-0,19371	0,39946
C256	--	1,1582	--	-0,10937	0,38226
C257	--	1,1619	--	-0,08985	0,33875
C258	--	1,19231	--	-0,00128	0,32295
C259	--	1,19125	--	0,02864	0,28185
C260	--	1,2267	--	0,11225	0,26979
C261	--	1,21528	--	0,14449	0,22802
C262	--	1,24972	--	0,22907	0,21543
C263	--	1,23314	--	0,26277	0,17329
C264	--	1,26379	--	0,3483	0,16246
C265	--	1,24236	--	0,38182	0,12038
C266	--	1,2609	--	0,466	0,10925
C267	--	0,96467	--	0,22705	0,29187
C268	--	0,98887	--	0,2585	0,24781
C269	--	0,97185	--	0,33958	0,23857
C270	--	0,98602	--	0,37251	0,19142
C271	--	0,96369	--	0,45459	0,18349
C272	--	0,97862	--	0,48661	0,13704
C273	--	0,95613	--	0,56923	0,12991
C274	--	0,96862	--	0,60434	0,08539
C275	--	0,94824	--	0,68528	0,07662
C276	--	0,95824	--	0,7185	0,03382
C277	--	0,9473	--	0,80382	0,02347
C278	--	0,96007	--	0,83817	-0,01964
C279	--	0,6931	--	0,29817	0,30761
C280	--	0,65547	--	0,36511	0,28182
C281	--	0,71854	--	0,4241	0,25774
C282	--	0,66822	--	0,48306	0,23302
C283	--	0,72765	--	0,54456	0,20631
C284	--	0,67002	--	0,6013	0,18409
C285	--	0,72411	--	0,65978	0,1529
C286	--	0,66591	--	0,72145	0,13439
C287	--	0,71503	--	0,77961	0,10255
C288	--	0,65557	--	0,83945	0,08239
C289	--	0,70456	--	0,9014	0,05109
C290	--	0,64606	--	0,95699	0,03078
C291	--	0,35014	--	0,17108	0,60762
C292	--	0,33077	--	0,08495	0,62125
C293	--	0,30695	--	0,06323	0,6667
C294	--	0,29165	--	-0,02183	0,68005
C295	--	0,279	--	-0,04605	0,72475

6. Experimenteller Teil

C296	--	0,2597	--	-0,1321	0,73693
C297	--	0,2663	--	-0,15777	0,77981
C298	--	0,24522	--	-0,24646	0,7925
C299	--	0,25222	--	-0,27366	0,83588
C300	--	0,24306	--	-0,36266	0,84589
C301	--	0,24245	--	-0,38784	0,8902
C302	--	0,23977	--	-0,47969	0,90029
C303	--	0,53992	--	-0,22803	0,71337
C304	--	0,50721	--	-0,2626	0,7584
C305	--	0,54317	--	-0,33918	0,76634
C306	--	0,5076	--	-0,37934	0,81205
C307	--	0,5437	--	-0,45773	0,81865
C308	--	0,51614	--	-0,49703	0,86339
C309	--	0,54826	--	-0,57699	0,87123
C310	--	0,52477	--	-0,61331	0,91657
C311	--	0,55663	--	-0,69431	0,92203
C312	--	0,5331	--	-0,73199	0,96567
C313	--	0,55538	--	-0,81257	0,97343
C314	--	0,52737	--	-0,85016	1,01895
H81	--	0,21929	--	0,29919	0,52467
H91	--	0,17664	--	0,19495	0,57355
H111	--	0,07096	--	0,32454	0,6435
H121	--	0,11278	--	0,42955	0,59339
H141	--	0,33617	--	0,35476	0,56721
H151	--	0,34503	--	0,3061	0,63191
H171	--	0,27663	--	0,50622	0,65491
H181	--	0,26611	--	0,54957	0,59063
H201	--	0,44868	--	0,49541	0,5272
H211	--	0,55832	--	0,55771	0,54312
H231	--	0,43204	--	0,74926	0,5245
H241	--	0,33735	--	0,68672	0,50264
H261	--	0,44578	--	0,56592	0,42679
H271	--	0,51996	--	0,65675	0,37337
H291	--	0,32923	--	0,79163	0,38107
H301	--	0,25325	--	0,69713	0,43627
H321	--	0,31683	--	0,5185	0,38795
H331	--	0,28134	--	0,56259	0,32743
H351	--	0,06702	--	0,63238	0,3791
H361	--	0,09736	--	0,58358	0,43949
H381	--	0,0354	--	0,4419	0,51804
H391	--	-0,07178	--	0,39672	0,49461

6. Experimenteller Teil

H411	--	0,09341 --	0,31863	0,4159
H421	--	0,20314 --	0,37932	0,43467
H431	--	0,09459 --	0,21177	0,70326
H432	--	0,015 --	0,23636	0,68903
H441	--	-0,0274 --	0,14649	0,74668
H442	--	-0,03685	0,10898	0,7134
H451	--	0,0986 --	0,08843	0,74967
H452	--	0,08271 --	0,04707	0,71885
H461	--	-0,02708	-0,0293	0,7932
H462	--	-0,03509	-0,01646	0,76305
H471	--	0,09109 --	-0,03292	0,80638
H472	--	0,08772 --	-0,07619	0,77463
H481	--	-0,04334	-0,0881	0,8417
H482	--	-0,0413 --	-0,13486	0,811
H491	--	0,07395 --	-0,15189	0,86212
H492	--	0,07401 --	-0,19962	0,83201
H501	--	-0,06163	-0,1997	0,89562
H502	--	-0,06464	-0,24506	0,86472
H511	--	0,04139 --	-0,27409	0,91888
H512	--	0,0442 --	-0,31716	0,88653
H521	--	-0,09927	-0,31947	0,94546
H522	--	-0,09012	-0,36749	0,915
H531	--	-0,00123	-0,39031	0,97696
H532	--	0,01246 --	-0,4365	0,94561
H541	--	-0,0851 --	-0,50315	1,00216
H542	--	-0,14144	-0,43678	0,99814
H543	--	-0,12775	-0,48298	0,96678
H551	--	0,33786 --	0,25106	0,69558
H552	--	0,24517 --	0,26072	0,70851
H561	--	0,3568 --	0,25488	0,7565
H562	--	0,2645 --	0,26618	0,76949
H571	--	0,23154 --	0,147	0,7643
H572	--	0,32179 --	0,13602	0,74653
H581	--	0,26702 --	0,14503	0,82488
H582	--	0,35727 --	0,13406	0,80711
H591	--	0,32332 --	0,01689	0,79955
H592	--	0,23117 --	0,02853	0,81275
H601	--	0,25352 --	0,03016	0,87689
H602	--	0,34457 --	0,01471	0,86353
H611	--	0,30903 --	-0,10285	0,85633
H612	--	0,21703 --	-0,08688	0,86495

6. Experimenteller Teil

H621	--	0,31675	--	-0,10917	0,9216
H622	--	0,22758	--	-0,08506	0,93074
H631	--	0,17861	--	-0,19833	0,92475
H632	--	0,26705	--	-0,22216	0,91263
H641	--	0,20509	--	-0,1953	0,98743
H642	--	0,29145	--	-0,2235	0,97525
H651	--	0,14337	--	-0,31042	0,98032
H652	--	0,2297	--	-0,3386	0,96804
H661	--	0,18101	--	-0,38906	1,03744
H662	--	0,17116	--	-0,30982	1,0438
H663	--	0,25749	--	-0,33801	1,03152
H671	--	0,55397	--	0,72327	0,61838
H672	--	0,47185	--	0,70225	0,60909
H681	--	0,59942	--	0,58871	0,6059
H682	--	0,50648	--	0,56938	0,61563
H691	--	0,6005	--	0,59675	0,66416
H692	--	0,50695	--	0,60515	0,67391
H701	--	0,47989	--	0,47961	0,68105
H702	--	0,56773	--	0,46842	0,65996
H711	--	0,52726	--	0,48057	0,73649
H712	--	0,61428	--	0,46717	0,71532
H721	--	0,48286	--	0,36811	0,73222
H722	--	0,56922	--	0,35477	0,71029
H731	--	0,53556	--	0,36286	0,79195
H732	--	0,62255	--	0,3512	0,77006
H741	--	0,49272	--	0,25533	0,78273
H742	--	0,58101	--	0,24342	0,7625
H771	--	0,53995	--	0,12824	0,89547
H772	--	0,62573	--	0,10878	0,87571
H781	--	0,55691	--	0,01431	0,9102
H782	--	0,48943	--	0,03313	0,88597
H783	--	0,57521	--	0,01366	0,86621
H791	--	0,4034	--	0,88812	0,33414
H792	--	0,3711	--	0,84192	0,30904
H801	--	0,51741	--	0,93545	0,28233
H802	--	0,49529	--	0,88247	0,25805
H811	--	0,40149	--	1,00219	0,27114
H812	--	0,38519	--	0,95137	0,2446
H821	--	0,5312	--	1,04253	0,2272
H822	--	0,51132	--	0,99427	0,2001
H831	--	0,41248	--	1,12037	0,21417

6. Experimenteller Teil

H832	--	0,39307 --	1,0723	0,18688
H841	--	0,55211 --	1,14822	0,17394
H842	--	0,53318 --	1,09968	0,14678
H851	--	0,43151 --	1,22776	0,15731
H852	--	0,42435 --	1,18386	0,12624
H861	--	0,56767 --	1,26859	0,12471
H862	--	0,56612 --	1,21966	0,0953
H871	--	0,4612 --	1,34504	0,09798
H872	--	0,45974 --	1,29615	0,06854
H881	--	0,60898 --	1,37598	0,06941
H882	--	0,60426 --	1,33049	0,03874
H891	--	0,51237 --	1,45844	0,04325
H892	--	0,51098 --	1,41393	0,01183
H901	--	0,60843 --	1,51427	-0,01452
H902	--	0,65414 --	1,48522	0,01915
H903	--	0,65275 --	1,4407	-0,01227
H911	--	0,17672 --	0,75872	0,30322
H912	--	0,25712 --	0,72472	0,28691
H921	--	0,1343 --	0,75876	0,2429
H922	--	0,22166 --	0,73698	0,22674
H931	--	0,19125 --	0,87127	0,25127
H932	--	0,27693 --	0,85012	0,23232
H941	--	0,14564 --	0,87314	0,19166
H942	--	0,23271 --	0,8551	0,17274
H951	--	0,19406 --	0,98979	0,19569
H952	--	0,28307 --	0,97133	0,18007
H961	--	0,16179 --	0,99154	0,13462
H962	--	0,2505 --	0,97232	0,11896
H971	--	0,20866 --	1,10781	0,14053
H972	--	0,29841 --	1,08827	0,12738
H981	--	0,18368 --	1,10921	0,07848
H982	--	0,27205 --	1,08629	0,06523
H991	--	0,23464 --	1,22581	0,08474
H992	--	0,3237 --	1,20259	0,07371
H1001	--	0,21598 --	1,2245	0,02187
H1002	--	0,30588 --	1,20335	0,01092
H1011	--	0,26231 --	1,33932	0,03071
H1012	--	0,35181 --	1,31834	0,01829
H1021	--	0,31161 --	1,39776	-0,03645
H1022	--	0,24043 --	1,34246	-0,03331
H1023	--	0,32993 --	1,32148	-0,04572

6. Experimenteller Teil

H1031	--	-0,00553	0,32506	0,37725
H1032	--	-0,09765	0,31449	0,37793
H1041	--	-0,11526	0,43829	0,3896
H1042	--	-0,02095	0,4482	0,3808
H1051	--	-0,1121 --	0,42104	0,32608
H1052	--	-0,01751	0,42384	0,31732
H1061	--	-0,10863	0,54668	0,33343
H1062	--	-0,01432	0,54901	0,32103
H1071	--	-0,1214 --	0,53827	0,27034
H1072	--	-0,02748	0,53571	0,2578
H1081	--	-0,10662	0,65827	0,27866
H1082	--	-0,01274	0,65571	0,26592
H1091	--	-0,12273	0,65888	0,2143
H1092	--	-0,02971	0,651	0,20126
H1101	--	-0,09625	0,77469	0,22584
H1102	--	-0,00392	0,76702	0,21067
H1111	--	-0,12142	0,77651	0,16272
H1112	--	-0,02919	0,76838	0,14752
H1121	--	-0,09181	0,8919	0,17332
H1122	--	-2,8E-4 --	0,88392	0,15651
H1131	--	-0,12203	0,89492	0,10989
H1132	--	-0,02984	0,88978	0,09328
H1141	--	-0,06562	1,01626	0,07703
H1142	--	-0,0959 --	1,01384	0,12105
H1143	--	-0,00371	-1,00871	0,10444
H2081	--	0,88848 --	-0,0652	0,57266
H2091	--	0,90868 --	-0,15476	0,63095
H2111	--	0,71834 --	-0,28487	0,62083
H2121	--	0,69656 --	-0,19591	0,56476
H2141	--	0,831 --	-0,18784	0,49699
H2151	--	0,94991 --	-0,25189	0,48042
H2171	--	1,09549 --	-0,06743	0,45938
H2181	--	0,98012 --	0,0026	0,47314
H2201	--	0,83881 --	-0,05277	0,41083
H2211	--	0,91602 --	-0,0051	0,34421
H2231	--	0,96354 --	0,18849	0,36963
H2241	--	0,88484 --	0,14315	0,43466
H2261	--	0,69682 --	0,06496	0,40682
H2271	--	0,69114 --	0,17317	0,35484
H2291	--	0,74858 --	0,30656	0,42091
H2301	--	0,74109 --	0,20149	0,47571

6. Experimenteller Teil

H2321	--	0,64405	--	0,12401		0,56405
H2331	--	0,52436	--	0,18566		0,58181
H2351	--	0,42881	--	0,11103		0,50024
H2361	--	0,54896	--	0,05511		0,48197
H2381	--	0,54617	--	-0,07271		0,55938
H2391	--	0,46345	--	-0,13459		0,62306
H2411	--	0,6342	--	-0,06347		0,67424
H2421	--	0,72326	--	-0,0177		0,61147
H2431	--	0,71689	--	-0,35397		0,69159
H2432	--	0,76806	--	-0,37672		0,65544
H2441	--	0,8593	--	-0,44383		0,69851
H2442	--	0,77163	--	-0,47909		0,71244
H2451	--	0,82608	--	-0,36911		0,74032
H2452	--	0,74264	--	-0,41212		0,75607
H2461	--	0,86583	--	-0,46837		0,79097
H2462	--	0,88786	--	-0,50411		0,75549
H2471	--	0,7356	--	-0,5317		0,80826
H2472	--	0,76226	--	-0,5706		0,77424
H2481	--	0,8617	--	-0,57992		0,83365
H2482	--	0,87484	--	-0,6276		0,80299
H2491	--	0,74647	--	-0,64829		0,86836
H2492	--	0,74521	--	-0,68853		0,83519
H2501	--	0,87997	--	-0,7049		0,87665
H2502	--	0,86993	--	-0,75067		0,84676
H2511	--	0,75464	--	-0,76321		0,91887
H2512	--	0,74845	--	-0,81112		0,88946
H2521	--	0,88223	--	-0,81793		0,92977
H2522	--	0,87839	--	-0,86438		0,89944
H2531	--	0,76152	--	-0,88567		0,97066
H2532	--	0,76653	--	-0,93576		0,94135
H2541	--	0,83355	--	-0,99304		0,99287
H2542	--	0,89199	--	-0,92411		0,98309
H2543	--	0,897	--	-0,9742		0,95378
H2551	--	1,15683	--	-0,22626		0,38758
H2552	--	1,06898	--	-0,19829		0,39475
H2561	--	1,21133	--	-0,1051		0,38729
H2562	--	1,12345	--	-0,07715		0,39428
H2571	--	1,19974	--	-0,11939		0,32631
H2572	--	1,10958	--	-0,09716		0,33346
H2581	--	1,24643	--	0,0038		0,32662
H2582	--	1,15719	--	0,02628		0,33804

6. Experimenteller Teil

H2591	--	1,22416	--	3,7E-4	0,26634
H2592	--	1,13691	--	0,02725	0,27791
H2601	--	1,28294	--	0,11359	0,27074
H2602	--	1,1977	--	0,13956	0,28705
H2611	--	1,24472	--	0,11732	0,21081
H2612	--	1,15906	--	0,1425	0,22711
H2621	--	1,30659	--	0,23105	0,21495
H2622	--	1,22227	--	0,25576	0,23339
H2631	--	1,26281	--	0,23792	0,15497
H2632	--	1,17658	--	0,25879	0,17337
H2641	--	1,32083	--	0,35254	0,16115
H2642	--	1,23579	--	0,37292	0,18129
H2651	--	1,2746	--	0,35989	0,10141
H2652	--	1,18624	--	0,37208	0,12144
H2661	--	1,2484	--	0,48628	0,0844
H2662	--	1,31703	--	0,47561	0,10825
H2663	--	1,22866	--	0,48779	0,12828
H2671	--	0,99523	--	0,2517	0,30516
H2672	--	0,90812	--	0,23249	0,30075
H2681	--	1,04534	--	0,25227	0,23921
H2682	--	0,95813	--	0,23334	0,23483
H2691	--	1,00753	--	0,36538	0,24894
H2692	--	0,91696	--	0,34604	0,25015
H2701	--	1,04153	--	0,36864	0,17979
H2702	--	0,95222	--	0,34555	0,18067
H2711	--	0,99716	--	0,48156	0,19439
H2712	--	0,90804	--	0,45852	0,19488
H2721	--	1,0342	--	0,4827	0,12552
H2722	--	0,94495	--	0,46003	0,12604
H2731	--	0,99001	--	0,59516	0,14111
H2732	--	0,90067	--	0,57245	0,14183
H2741	--	1,02402	--	0,60024	0,07366
H2742	--	0,93444	--	0,57814	0,07445
H2751	--	0,98336	--	0,71169	0,08698
H2752	--	0,89324	--	0,68951	0,0889
H2761	--	1,01141	--	0,70906	0,02125
H2762	--	0,91883	--	0,69551	0,02418
H2771	--	0,98545	--	0,82658	0,03394
H2772	--	0,89349	--	0,81304	0,03534
H2781	--	0,95244	--	0,88961	-0,02352
H2782	--	1,0139	--	0,83006	-0,03199

6. Experimenteller Teil

H2783	--	0,92193	--	0,81652		-0,03059
H2791	--	0,74034	--	0,28295		0,29238
H2792	--	0,65413	--	0,2581		0,31741
H2801	--	0,61665	--	0,38662		0,29867
H2802	--	0,62903	--	0,34683		0,26461
H2811	--	0,74362	--	0,44594		0,27417
H2812	--	0,75907	--	0,40413		0,24091
H2821	--	0,62876	--	0,50326		0,25022
H2822	--	0,64157	--	0,4599		0,21762
H2831	--	0,75551	--	0,56783		0,22122
H2832	--	0,76622	--	0,52563		0,18816
H2841	--	0,636	--	0,62384		0,20225
H2842	--	0,63714	--	0,57569		0,17225
H2851	--	0,76128	--	0,68169		0,16427
H2852	--	0,75361	--	0,63817		0,1331
H2861	--	0,63767	--	0,74348		0,1543
H2862	--	0,62766	--	0,69862		0,124
H2871	--	0,75135	--	0,80418		0,11318
H2872	--	0,74544	--	0,7573		0,08326
H2881	--	0,62333	--	0,85987		0,102
H2882	--	0,62099	--	0,81508		0,07079
H2891	--	0,73756	--	0,92714		0,06282
H2892	--	0,73838	--	0,88097		0,03194
H2901	--	0,67774	--	0,99514		0,0114
H2902	--	0,61223	--	0,97771		0,04981
H2903	--	0,61305	--	0,93154		0,01893
H2911	--	0,39599	--	0,18324		0,61719
H2912	--	0,30428	--	0,19621		0,61762
H2921	--	0,37761	--	0,05961		0,61259
H2922	--	0,28682	--	0,07226		0,61055
H2931	--	0,35	--	0,07775		0,67742
H2932	--	0,25878	--	0,08694		0,67533
H2941	--	0,33739	--	-0,04527		0,66855
H2942	--	0,24438	--	-0,03544		0,67199
H2951	--	0,32703	--	-0,03483		0,73294
H2952	--	0,23464	--	-0,02137		0,73648
H2961	--	0,29801	--	-0,15611		0,72115
H2962	--	0,2062	--	-0,14269		0,734
H2971	--	0,31999	--	-0,14773		0,7827
H2972	--	0,22845	--	-0,13332		0,79555
H2981	--	0,28286	--	-0,27071		0,77656

6. Experimenteller Teil

H2982	--	0,19141	--	-0,25631		0,78971
H2991	--	0,30371	--	-0,2585		0,8394
H2992	--	0,21003	--	-0,25452		0,8523
H3001	--	0,28777	--	-0,38228		0,83118
H3002	--	0,1936	--	-0,37803		0,84037
H3011	--	0,29029	--	-0,36951		0,89592
H3012	--	0,19572	--	-0,37089		0,90495
H3021	--	0,2393	--	-0,49832		0,92727
H3022	--	0,28653	--	-0,49583		0,88515
H3023	--	0,19195	--	-0,49721		0,89418
H3031	--	0,597	--	-0,21742		0,70826
H3032	--	0,52869	--	-0,26098		0,69829
H3041	--	0,52521	--	-0,23313		0,7737
H3042	--	0,44932	--	-0,26673		0,76419
H3051	--	0,60098	--	-0,33446		0,76156
H3052	--	0,52735	--	-0,36733		0,74989
H3061	--	0,52459	--	-0,3522		0,82867
H3062	--	0,44973	--	-0,38328		0,81714
H3071	--	0,60153	--	-0,45338		0,81164
H3072	--	0,52368	--	-0,48561		0,80316
H3081	--	0,5377	--	-0,46962		0,87864
H3082	--	0,45828	--	-0,49942		0,87042
H3091	--	0,60585	--	-0,57501		0,86278
H3092	--	0,52406	--	-0,60552		0,85733
H3101	--	0,55031	--	-0,58625		0,93069
H3102	--	0,46733	--	-0,61463		0,92545
H3111	--	0,61421	--	-0,69265		0,91355
H3112	--	0,532	--	-0,7207		0,90729
H3121	--	0,56107	--	-0,707		0,97983
H3122	--	0,47595	--	-0,72938		0,97426
H3131	--	0,61273	--	-0,81551		0,96574
H3132	--	0,52868	--	-0,83762		0,95883
H3141	--	0,54137	--	-0,90035		1,02364
H3142	--	0,55406	--	-0,82518		1,03358
H3143	--	0,47002	--	-0,84729		1,02667
H751	--	0,53446	--	0,23582		0,84409
H752	--	0,62248	--	0,22325		0,82378
H761	--	0,4929	--	0,12759		0,83615
H762	--	0,58141	--	0,11495		0,81653

7 Literaturverzeichnis

- [1] Meyers *Großes Taschenlexikon*, Vol. 5, B. I.-Taschenbuchverlag, Mannheim/Leipzig/Wien/Zürich 1992.
- [2] L. Papula, *Mathematik für Chemiker*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1982.
- [3] E. A. Abbott, *Flatland*, Buccaneer Books Inc. 1998.
- [4] D. Seebach, ETH Zürich, Vorlesung Stereochemie (1995).
- [5] M. Zander, *Polycyclische Aromaten*, B. G. Teubner, Stuttgart 1995.
- [6] H. Zollinger, *Color Chemistry*, VCH, Weinheim 1991.
- [7] P. -von-Ragué-Schleyer, B. Kiran, D. V. Simion, T. S. Sorensen, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 510.
- [8] P. -von-Ragué-Schleyer, H. Jiao, N. J. R. v.-E. Hommes, V. G. Malkin, O. L. Malkina, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 12669.
- [9] W. C. Herndon, D. A. Connor, P. Lin, *Pure&Appl. Chem.* 62 (1990) 435.
- [10] J. Falbe, M. Regitz, *Römpf Lexikon Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1999.
- [11] J. R. Fryer, *Phys. Conf.* 78 (1985) 547.
- [12] K. Tazaki, *Earth Sci.* 48 (1994) 395.
- [13] M. Müller, *Dissertation*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 1997.
- [14] K. Müllen, G. Wegner, *Electronic Materials: The Oligomer Approach*, Wiley-VCH, Weinheim 1998.
- [15] E. Clar, *Polycyclic Hydrocarbons*, Springer-Verlag, Heidelberg 1964.
- [16] A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, W. de Gruyter, Berlin, New York 1985.
- [17] S. E. Stein, R. L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 3721.
- [18] J. D. Brand, *Dissertation*, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz 1999.
- [19] E. Clar, M. Zander, *J. Chem. Soc.* (1958) 1861.
- [20] E. Clar, C. T. Ironside, M. Zander, *Tetrahedron* 22 (1966) 3527.
- [21] A. Halleux, R. H. Martin, G. S. D. King, *Helv. Chim. Acta* 129 (1958) 1177.
- [22] P. Herwig, C. W. Kayser, K. Müllen, H. W. Spiess, *Adv. Mater.* 8 (1996) 510.
- [23] R. Goddard, M. W. Haenel, W. C. Herndon, C. Krüger, M. Zander, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 30.
- [24] W. C. Herndon, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 7605.

- [25] H. Hosoya, *Advances in the Theory of Benzenoid Hydrocarbons, Vol. 135*, Springer-Verlag, Heidelberg 1990.
- [26] A. J. Lovinger, C. Nuckolls, T. J. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 264.
- [27] K. P. Meurer, F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* **127** (1985) 1.
- [28] W. E. Barth, R. G. Lawton, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 380.
- [29] L. T. Scott, P.-C. Cheng, M. M. Hashemi, M. S. Bratcher, D. T. Meyer, H. B. Warren, *J. Am. Chem. Soc.* **119** (1997) 10963.
- [30] S. Hagen, M. S. Bratcher, M. S. Erickson, G. Zimmermann, L. T. Scott, *Angew. Chem.* **109** (1997) 407.
- [31] K. F. Lang, *Chem. Ber.* **97** (1964) 494.
- [32] J. W. Cook, C. L. Hewett, I. Hieger, *J. Chem. Soc. (London)* (1933) 395.
- [33] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* **347** (1990) 354.
- [34] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **318** (1985) 162.
- [35] H. W. Kroto, A. W. Allaf, S. P. Balm, *Chem. Rev.* **91** (1991) 1213.
- [36] S. Iijima, *Nature* **354** (1991) 56.
- [37] J. Hlavaty, L. Kavan, N. Kasahara, A. Oya, *Chem. Commun.* (2000) 737.
- [38] R. H. Baughman, C. Cui, A. A. Zakhidov, Z. Iqbal, J. N. Barisci, G. M. Spinks, G. G. Wallace, A. Mazzoldi, D. De-Rossi, A. G. Rinzler, O. Jaschinski, S. Roth, M. Kertesz, *Science* **284** (1999) 1340.
- [39] T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan, *Nature* **358** (1992) 220.
- [40] T. W. Ebbesen, H. Hiura, J. Fujita, Y. Ochiai, S. Matsui, K. Tanigaki, *Chem. Phys. Lett.* **209** (1993) 83.
- [41] R. V. Parthasavathy, K. L. N. Phani, C. R. Martin, *Adv. Mater.* **7** (1995) 896.
- [42] P. M. Ajayan, *Cond. Matt. News* **4** (1995) 9.
- [43] A. G. Rinzler, J. H. Hafner, P. Nikolaev, L. Lou, S. G. Kim, D. Tomanek, P. Nordlander, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Science* **269** (1995) 1550.
- [44] G. S. Duesberg, M. Burghard, J. Muster, G. Philipp, S. Roth, *Chem. Commun.* (1998) 435.
- [45] J.-M. Bonard, T. Stora, J.-P. Salvetat, F. Maier, T. Stöckli, C. Duschl, L. Forro, W. A. de-Heer, A. Chatelain, *Adv. Mater.* **9** (1997) 827.
- [46] R. D. Broene, F. Diederich, *Tetrahedron Lett.* **32** (1991) 5227.

- [47] H. Blome, E. Clar, C. Grundmann, *Arene und Arine*, (Hrsg. Ch. Grundmann) *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)*, Vol. Band V/2b, Georg Thieme Verlag, Stuttgart-New York 1981.
- [48] R. G. Harvey, *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons/Chemistry and Carcinogenicity*, Cambridge 1991.
- [49] A. T. Balaban, C. D. Nenitzescu, *Friedel-Crafts and Related Reactions* (Hrsg. G. A. Olah), Wiley-Interscience, New York 1964.
- [50] E. Clar, W. Kelly, R. M. Laird, *Mh. Chem.* 87 (1956) 391.
- [51] L. Fieser, *Org. Reactions* 1 (1942) 129.
- [52] K.-H. Koch, K. Müllen, *Chem. Ber.* 124 (1991) 2091.
- [53] W. Jaworek, F. Vögtle, *Chem. Ber.* 124 (1991) 347.
- [54] M. Müller, *Diplomarbeit*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 1994.
- [55] P. G. Copeland, R. E. Dean, D. McNeal, *J. Chem. Soc.* (1960) 1689.
- [56] C. D. Nenitzescu, A. Balaban, *Chem. Ber.* 91 (1958) 2109.
- [57] R. Scholl, C. Seer, R. Weitzenbock, *Chem. Ber.* 43 (1910) 2202.
- [58] R. Scholl, C. Seer, *Liebigs Ann. Chem.* 394 (1912) 111.
- [59] R. Scholl, H. Neumann, *Chem. Ber.* 55 (1922) 118.
- [60] R. Scholl, C. Seer, *Chem. Ber.* 55 (1922) 109.
- [61] R. Scholl, C. Seer, *Chem. Ber.* 55 (1922) 330.
- [62] C. F. H. Allen, F. P. Pingert, *J. Am. Chem. Soc.* 64 (1942) 1365.
- [63] S. Ito, P. T. Herwig, T. Böhme, J. P. Rabe, W. Rettig, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 7698.
- [64] F. Dötz, J. D. Brand, S. Ito, L. Gherghel, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 7707.
- [65] Z. B. Shifrina, M. S. Averina, A. L. Rusanov, M. Wagner, K. Müllen, *Macromolecules* 33 (2000) 3525.
- [66] A. J. Berresheim, M. Müller, K. Müllen, *Chem. Rev.* 99 (1999) 1747.
- [67] M. Müller, C. Kübel, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* 4 (1998) 2099.
- [68] M. Müller, V. S. Iyer, C. Kübel, V. Enkelmann, K. Müllen, *Angew. Chem.* 109 (1997) 1679.
- [69] M. Müller, J. Petersen, R. Strohmaier, C. Günther, N. Karl, K. Müllen, *Angew. Chem.* 108 (1996) 947.
- [70] M. Müller, H. Mauermann-Düll, M. Wagner, V. Enkelmann, K. Müllen, *Angew. Chem.* 107 (1995) 1751.

- [71] V. S. Iyer, M. Wehmeier, J. D. Brand, M. A. Keegstra, K. Müllen, *Angew. Chem.* **109** (1997) 1675.
- [72] V. S. Iyer, K. Yoshimura, V. Enkelmann, R. Epsch, J. P. Rabe, K. Müllen, *Angew. Chem.* **110** (1998) 2843.
- [73] K. P. C. Vollhardt, *Acc. Chem. Res.* **10** (1970) 1.
- [74] W. Dilthey, W. Schommer, H. Dierichs, O. Trösken, *Chem. Ber.* **66** (1933) 1627.
- [75] W. Dilthey, G. Hurtig, *Chem. Ber.* **67** (1934) 2004.
- [76] E. Clar, *The Aromatic Sextet*, Wiley and Sons, London 1972.
- [77] J. W. Armit, R. Robinson, *J. Chem. Soc.* (1925) 1604.
- [78] I. Gutman, S. J. Cyvin, *Introduction to the Theory of Benzenoid Hydrocarbons*, Springer-Verlag, Heidelberg 1989.
- [79] M. C. Petty, M. R. Bryce, D. Bloor, *Introduction to Molecular Electronics*, Edward Arnold, London 1995.
- [80] F. B. Bramwell, J. Gendell, *J. Chem. Phys.* **52** (1970) 5656.
- [81] R. G. Lawton, W. E. Barth, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 1730.
- [82] T. Kiyobayashi, Y. Nagano, M. Sakiyama, K. Yamamoto, P.-C. Cheng, L. T. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 3270.
- [83] P. U. Biedermann, S. Pogodin, I. Agranat, *J. Org. chem.* **64** (1999) 3655.
- [84] L. T. Scott, M. H. Hashemi, M. S. Bratcher, *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 1920.
- [85] A. Sygula, P. W. Rabideau, *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) 6323.
- [86] S. Hagen, M. S. Bratcher, M. S. Erickson, G. Zimmermann, L. T. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **36** (1997) 406.
- [87] A. H. Abdourazak, Z. Marcinow, A. Sygula, R. Sygula, P. W. Rabideau, *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 6410.
- [88] L. T. Scott, M. S. bratcher, S. J. Hagen, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 8743.
- [89] G. Mehta, H. S. P. Rao, *Tetrahedron* **54** (1998) 13325.
- [90] K. Yamamoto, *Pure&Appl. Chem.* **65** (1993) 157.
- [91] T. G. Schmalz, W. A. Seitz, D. J. Klein, G. E. Hite, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 1113.
- [92] D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill, *Handbook of Liquid Crystals, Vol. 1*, Wiley-VCH, Weinheim 1998.
- [93] S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva, K. A. Suresh, *Pramana* **9** (1977) 471.

- [94] G. Billard, J. C. Dubois, H. T. Nguyen, A. Zann, *Nouv. J. Chim.* 2 (1978) 535.
- [95] S. Kumar, P. Schuhmacher, P. Henderson, J. Rego, H. Ringsdorf, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 288 (1996) 211.
- [96] P. Henderson, H. Ringsdorf, P. Schuhmacher, *Liq. Cryst.* 18 (1995) 191.
- [97] C. Göltner, D. Pressner, K. Müllen, H. W. Spiess, *Angew. Chem.* 105 (1993) 1722.
- [98] M. van-der-Auwerter, C. Catry, L. F. Chi, O. Karthaus, H. Ringsdorf, M. Savodny, U. Urban, *Thin Solid Films* 210/211 (1992) 39.
- [99] R. Kleppinger, C. P. Lillya, C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 4097.
- [100] A. R. A. Palmans, J. A. J. M. Vekemans, E. E. Havinga, E. W. Meijer, *Angew. Chem.* 109 (1997) 2763.
- [101] A. R. A. Palmans, J. A. J. M. Vekemans, H. Fischer, R. A. Hikmet, E. W. Meijer, *Chem. Eur. J.* 3 (1997) 300.
- [102] A. Liebmann, M. C. T. Plesniviy, H. Ringsdorf, J. H. Wendorff, *Angew. Chem.* 10 (1991) 1358.
- [103] J. Zhang, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 2655.
- [104] M. K. Engel, P. Bassoul, L. Bosio, H. Lehmann, M. Hanck, *Liq. Cryst.* 15 (1993) 709.
- [105] C. F. van-Nostrum, S. J. Picken, R. J. M. Nolte, *Angew. Chem.* 106 (1994) 2298.
- [106] R. Praefcke, B. Kohn, A. Eckert, J. Hempel, *Z. Naturforsch. B* 45 (1990) 1084.
- [107] D. M. Collard, C. T. Lillya, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 1829.
- [108] H. Zimmermann, R. Puopko, C. Luz, *Z. Naturforsch.* 40a (1985) 149.
- [109] J. Billard, *Discotic Mesophases: A Review*, Springer-Verlag, Berlin 1980.
- [110] S. Chandrasekhar, *Liq. Cryst.* 14 (1993) 3.
- [111] C. Destrade, P. Foucher, H. Gasparoux, H. T. Nguyen, A. M. Levelut, J. Malthete, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 106 (1994) 121.
- [112] X. H. Chen, G. Scherowsky, *J. Mater. Chem.* 5 (1995) 417.
- [113] C. Y. Liu, H. I. Pan, A. J. Fox, A. J. Bard, *Science* 261 (1993) 897.
- [114] H. Bock, W. Helfrich, *Liq. Cryst.* 12 (1992) 697.
- [115] N. Boden, R. Bissell, J. Clements, B. Movaghar, *Curr. Sci.* 6 (1997) .
- [116] T. Christ, B. Glösen, A. Greiner, A. Kettner, R. Sander, V. Stumpflen, V. V. Tsukruk, J. H. Wendorff, *Adv. Mater.* 9 (1997) 48.
- [117] S. Tanaka, C. Adachi, T. Koyama, Y. Taniguchi, *Chemistry Letters* (1998) 975.

- [118] J. Clements, N. Boden, T. D. Gibson, R. C. Chandler, J. N. Hulbert, E. A. Ruck-Keene, *Sens. Actuator B-Chem.* 47 (1998) 37.
- [119] J. D. Wright, P. Roisin, G. P. Rigby, R. J. M. Nolte, M. J. Cook, S. C. Thorpe, *Sens. Actuator B-Chem.* 13 (1993) 276.
- [120] C. F. van-Nostrum, A. W. Bosman, G. H. Gelinck, P. G. Schouten, J. M. Warman, A. P. M. Kentgens, M. A. C. Devillers, A. Meijerink, S. J. Picken, U. Sohling, A.-J. Schouten, R. J. M. Nolte, *Chem. Eur. J.* 1 (1995) 171.
- [121] I. Cho, Y. Lim, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 154 (1988) 9.
- [122] J. A. Rego, S. Kumar, I. J. Dmochowski, H. Ringsdorf, *Chem. Commun.* (1996) 1031.
- [123] J. Cummins, P. G. Collins, A. Zettl, *Nature* 406 (2000) 586.
- [124] C. F. van-Nostrum, R. J. M. Nolte, *Chem. Commun.* (1996) 2385.
- [125] E. Clar, C. T. Ironside, M. Zander, *J. Chem. Soc.* (1959) 142.
- [126] E. Clar, A. McCallum, *Tetrahedron* 20 (1964) 507.
- [127] P. Kovacic, C. Wu, *J. Polym. Sci.* 47 (1960) 45.
- [128] P. Kovacic, A. Kyriakis, *Tetrahedron. Lett.* (1962) 467.
- [129] P. Kovacic, A. Kyriakis, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 454.
- [130] P. Kovacic, R. M. Lange, *J. Org. Chem.* 28 (1963) 968.
- [131] P. Kovacic, F. W. Koch, *J. Org. Chem.* 28 (1963) 1864.
- [132] P. Kovacic, J. Oziomek, *J. Org. Chem.* 29 (1964) 100.
- [133] P. Kovacic, L.-C. Hsu, *J. Polym. Sci.* 4 (1966) 5.
- [134] P. Kovacic, R. J. Hopper, *J. Polym. Sci.* 4 (1966) 1445.
- [135] P. Kovacic, M. B. Jones, *Chem. Rev.* 87 (1987) 357.
- [136] J. G. Speight, P. Kovacic, F. W. Koch, *Macromol. Rev.* 5 (1971) 295.
- [137] A. J. Bard, A. Ledwith, H. J. Shine, *Adv. Phys. Org. Chem.* 13 (1976) 155.
- [138] M. B. Jones, P. Kovacic, R. F. Howe, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 19 (1981) 235.
- [139] D. M. Gale, *J. Appl. Polym. Sci.* 22 (1978) 1955.
- [140] P. Kovacic, F. W. Koch, C. E. Stephan, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 2 (1964) 1193.
- [141] F. Teraoka, *J. Macromol. Sci., Phys.* B18 (1980) 73.
- [142] J. Simitzis, C. Dimupoulou, *Makromol. Chem.* 185 (1984) 2553.
- [143] G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 876.
- [144] G. A. Clowes, *J. Chem. Soc. C* (1968) 2519.

- [145] J. J. Rooney, R. C. Pink, *Proc. Chem. Soc.* (1961) 142.
- [146] G. Baddeley, J. Kenner, *J. Chem. Soc.* (1935) 303.
- [147] E. B. Mano, L. A. Alves, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 10 (1972) 655.
- [148] G. G. Engstrom, P. Kovacic, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 15 (1977) 2453.
- [149] S. Milosevich, K. Saichek, L. Hinchey, W. B. England, P. Kovacic, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1088.
- [150] C. F. Hsing, I. Khoury, M. D. Bezoari, P. Kovacic, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 20 (1982) 3313.
- [151] P. Kovacic, W. B. England, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* 19 (1981) 359.
- [152] L. W. Shacklette, H. Eckhardt, R. R. Chance, G. G. Miller, D. M. Ivory, R. H. Baughman, *J. Chem. Phys.* 73 (1980) 4098.
- [153] T. Robinson, L. D. Kispert, J. Joseph, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 1539.
- [154] P. Kovacic, R. M. Lange, *J. Org. Chem.* 29 (1964) 2416.
- [155] C. F. Hsing, P. Kovacic, I. A. Khoury, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 21 (1983) 457.
- [156] C. E. Brown, P. Kovacic, C. A. Wilkie, J. A. Kinsinger, R. E. Hein, S. I. Yaniger, R. B. Cody-Jr., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 24 (1986) 255.
- [157] H. Kuwata, *Mem. Fac. Eng., Hiroshima Univ.* 2 (1965) 55.
- [158] P. Kovacic, J. S. Ramsey, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 7 (1969) 945.
- [159] C. F. Hsing, M. B. Jones, P. Kovacic, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 19 (1981) 973.
- [160] P. Kovacic, C. Wu, R. W. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 1917.
- [161] P. Kovacic, C. Wu, *J. Org. Chem.* 26 (1961) 759.
- [162] P. Kovacic, C. Wu, *J. Org. Chem.* 26 (1961) 762.
- [163] P. Kovacic, C. Wu, *J. Org. Chem.* 26 (1961) 214.
- [164] A. C. Akkerman-Faber, J. Coops, *Recl. Trav. Chim.* 80 (1961) 468.
- [165] A. P. Lien, D. A. McCaulay, *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952) 6246.
- [166] H. R. Christen, F. Vögtle, *Organische Chemie - Von den Grundlagen zur Forschung, Vol. Band 1*, Otto Salle Verlag, Frankfurt am Main 1992.
- [167] P. Kovacic, A. K. Sparks, *J. Org. Chem.* 28 (1963) 972.
- [168] G. F. L. Ehlers, *IUPAC Internat. Symp. Macromol. Chem.* (Tokyo Kyoto, Jpn.) (1966).
- [169] K. Mukai, T. Teshirogi, N. Kuramoto, T. Kitamura, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 23 (1985) 1259.

- [170] A. V. Ragimov, S. I. Sadykh-Zade, T. S. Zakirov, A. A. Berlin, *Polym. Sci. USSR* 15 (1973) 1632.
- [171] O. C. Musgrave, *Chem. Rev.* (1969) 499.
- [172] I. M. Matheson, O. C. Musgrave, C. J. Webster, *Chem. Commun.* (1965) 278.
- [173] W. F. Forbes, P. D. Sullivan, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 2862.
- [174] W. F. Forbes, P. D. Sullivan, H. M. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 2705.
- [175] P. Kovacic, F. W. Koch, *J. Org. Chem.* 30 (1965) 3176.
- [176] R. G. Feasey, A. Turner-Jones, P. C. Daffurn, J. L. Freeman, *Polymer* 14 (1973) 241.
- [177] H. C. Brown, M. Grayson, *J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953) 6285.
- [178] S. Tobinaga, E. Kotani, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 309.
- [179] N. Boden, R. J. Bushby, L. Ferris, C. Hardy, F. Sixl, 1 (1986) 109.
- [180] N. Boden, R. C. Borner, R. J. Bushby, A. N. Cammidge, M. V. Jesudason, *Liq. Cryst.* 15 (1993) 851.
- [181] N. Boden, R. J. Bushby, A. N. Cammidge, *Chem. Commun.* (1994) 465.
- [182] N. Boden, R. J. Bushby, A. N. Cammidge, G. Headdock, *J. Mater. Chem.* 5 (1995) 2275.
- [183] N. Boden, R. J. Bushby, A. N. Cammidge, *Liq. Cryst.* 18 (1995) 673.
- [184] N. Boden, R. J. Bushby, A. N. Cammidge, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 924.
- [185] N. Boden, R. J. Bushby, A. N. Cammidge, S. Duckworth, G. Headdock, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 601.
- [186] N. Boden, R. J. Bushby, A. N. Cammidge, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 601.
- [187] N. Boden, R. J. Bushby, Z. B. Lu, *Liq. Cryst.* 25 (1998) 47.
- [188] R. C. Borner, R. F. W. Jackson, *Chem. Commun.* (1994) 845.
- [189] W. Kreuder, H. Ringsdorf, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 4 (1983) 807.
- [190] C. Kübel, *Dissertation*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 1998.
- [191] C. Kübel, K. Eckhardt, V. Enkelmann, G. Wegner, K. Müllen, *J. Mater. Chem.* 10 (2000) 879.
- [192] L. Przybilla, J. D. Brand, H.-J. Räder, K. Müllen, *Anal. Chem.* submitted .
- [193] K. Yoshimura, J. D. Brand, M. Wehmeier, S. Ito, H.-J. Räder, K. Müllen, *Macromol. Chem. Phys.* submitted .
- [194] A. Stabel, P. Herwig, K. Müllen, *Angew. Chem.* 107 (1995) 1768.
- [195] K. Praefcke, A. Eckert, D. Blunk, *Liq. Cryst.* 22 (1997) 113.

- [196] J. B. Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley-Interscience, London, New York 1970.
- [197] L. J. Allamandola, *Advances in the Theory of Benzenoid Hydrocarbons, Vol. 135*, Springer Verlag, Heidelberg 1990.
- [198] A. Leger, L. d'Hendecourt, L. Boccara, *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, D. Reidel Publ. Comp., Dordrecht 1987.
- [199] F. Salama, E. Bakes, L. J. Allamandola, A. G. G. M. Tielens, *458* (1996) 621.
- [200] G. H. Herbig, *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* 33 (1995) 19.
- [201] X. D. F. Chillier, B. M. Stone, F. Salama, L. J. Allamandola, *J. Chem. Phys.* 111 (1999) 1.
- [202] E. Clar, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 69 (1936) 607.
- [203] W. Hendel, Z. H. Khan, W. Schmidt, *Tetrahedron* 42 (1986) 1127.
- [204] A. M. van-de-Craats, J. M. Warman, M. P. de-Haas, D. Adam, J. Simmerer, D. Haarer, P. Schuhmacher, *Adv. Mater.* 8 (1996) 823.
- [205] B. Glösen, W. Heitz, A. Kettner, J. H. Wendorff, *Liq. Cryst.* 20 (1996) 627.
- [206] D. Adam, P. Schuhmacher, J. Simmerer, L. Häussling, K. Siemensmeyer, K. H. Etzbach, H. Ringsdorf, D. Haarer, *Nature* 371 (1994) 141.
- [207] H. Engelkamp, S. Middelbeek, R. M. Nolte, *Science* 284 (1999) 785.
- [208] J. F. van-der-Pol, E. Neeleman, J. C. van-Miltenburg, J. W. Zwicker, R. J. M. Nolte, W. Drenth, *Macromolecules* 23 (1990) 155.
- [209] J. Simmerer, B. Glösen, W. Paulus, A. Kettner, P. Schuhmacher, D. Adam, K.-H. Etzbach, K. Siemensmeyer, J. H. Wendorff, H. Ringsdorf, D. Haarer, *Adv. Mater.* 8 (1996) 815.
- [210] P. G. Schouten, J. M. Warman, M. P. de-Haas, C. F. van-Nostrum, G. H. Gelinck, R. J. M. Nolte, M. J. Copyn, J. W. Zwicker, M. K. Engel, M. Hanack, Y. H. Chang, W. T. Ford, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 6880.
- [211] P. Henderson, S. Kumar, J. A. Rego, H. Ringsdorf, P. Schuhmacher, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1995) 1059.
- [212] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* 102 (1990) 1347.
- [213] M. Jorgensen, K. Beechgard, T. Bjornholm, P. Sommer-Larsen, L. G. Hansen, K. Schaumburg, *J. Org. Chem.* 59 (1994) 5877.
- [214] M. R. Ghadiri, J. R. Granja, L. K. Buehler, *Nature* 369 (1994) 301.
- [215] A. M. van-de-Craats, J. M. Warman, A. Fechtenkötter, J. D. Brand, M. A. Harbison, K. Müllen, *Adv. Mater.* 11 (1999) 1469.

- [216] D. Adam, *Dissertation*, Universität Bayreuth, 1995.
- [217] H. Allinson, N. Boden, R. J. Bushby, S. D. Evans, P. S. Martin, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 303 (1997) 273.
- [218] H. Bässler, *Phys. Stat. Sol. (b)* 107 (1981) 9.
- [219] H. Bässler, *Philos. Mag. B* 50 (1984) 347.
- [220] H. Bässler, *Phys. Stat. Sol. (b)* 175 (1993) 15.
- [221] S. Ito, *persönliche Mitteilung*, 1998.
- [222] M. Wehmeier, *Dissertation*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 1999.
- [223] K. Ziegler, B. Schnell, *Liebigs Ann. Chem* 445 (1925) 266.
- [224] A. Löwenbein, G. Ulich, *Chem. Ber.* 58 (1925) 2662.
- [225] W. Dilthey, F. Quint, *J. prakt. Chem* 128 (1930) 139.
- [226] W. Dilthey, W. Schommer, *J. prakt. Chem* 136 (1933) 293.
- [227] H. des-Abbayes, J. Clement, P. Lauren, G. Tanguy, N. Thilmont, *Organometallics* 7 (1988) 2293.
- [228] Y. Kimura, S. Tomito, S. Nakanishi, Y. Otsuji, *Chem. Lett.* (1979) 321.
- [229] U. T. Mueller-Westerhoff, M. Zhou, *J. Org. Chem.* 59 (1994) 4988.
- [230] M. S. Yusubov, V. D. Filimonov, *Synthesis* (1991) 131.
- [231] F. Morgeoth, *Dissertation*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 1998.
- [232] Y. Meng, W. T. S. IV, D. Wang, T.-J. Liu, H.-F. Chow, C.-J. Li, *Tetrahedron: Asymmetry* 9 (1998) 3693.
- [233] C. H. Cummins, *Tetrahedron Lett.* 35 (1994) 857.
- [234] C.-J. Li, D. Wang, W. T. S. IV, *Tetrahedron Lett.* 37 (1996) 4459.
- [235] J. K. Stille, *Angew. Chem.* 98 (1986) 504.
- [236] M. Kumada, *Pure Appl. Chem.* 52 (1980) 669.
- [237] S. Takahashi, Y. Koroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis* (1980) 627.
- [238] S. Becker, *persönliche Mitteilung*, 1999.
- [239] D. Gust, A. Patton, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 8175.
- [240] D. Gust, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 6980.
- [241] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1991.
- [242] D. F. Pollock, P. M. Maitlis, *J. Organometal. Chem.* 26 (1971) 407.
- [243] M. Dvolaitzky, J. Billard, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 64 (1981) 247.

- [244] K. Kobayashi, T. Shirasaka, A. Sato, E. Horn, N. Furukawa, *Angew. Chem.* **38** (1999) 3483.
- [245] K. Weiss, G. Beernink, F. Dötz, A. Birkner, K. Müllen, Ch. Wöll, *Angew. Chem.* **111** (1999) 3974.
- [246] H. Fernholz, G. Piazzolo, *Chem. Ber.* **87** (1954) 578.
- [247] F. Wessely, J. Kotlan, W. Metlesics, *Monatsh. Chem.* **85** (1954) 69.
- [248] T. Posternak, W. Alcalay, R. Luzzati, A. Tardent, *Helv. Chim. Acta* **31** (1948) 525.
- [249] Y.-H. C. Giza, K. A. Kun, H. G. Cassidy, *J. Org. Chem.* **27** (1962) 679.
- [250] O. C. Musgrave, C. J. Webster, *Chem. Commun.* (1969) 712.
- [251] O. C. Musgrave, C. J. Webster, *J. Chem. Soc. (C)* (1971) 1393.
- [252] W. K. Lee, P. A. Heiney, J. P. McCauley, A. B. S. III, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **198** (1991) 273.
- [253] E. Fontes, P. A. Heiney, W. H. de-Jeu, *Phys. Rev. Lett.* **61** (1988) 1202.
- [254] C. G. (Hrsg.), *Houben-Weyl - Methoden der organischen Chemie, Band IX*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1981.
- [255] S. Andersson, *Synthesis* (1985) 437.
- [256] M. V. Bhatt, S. U. Kulkarni, *Synthesis* (1983) 249.
- [257] M. V. Bhatt, J. R. Babu, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 3497.
- [258] F. Arndt, L. Loewe, M. Ozansoy, *Chem. Ber.* **72** (1939) 1860.
- [259] K. v. Auwers, F. Arndt, *Chem. Ber.* **42** (1909) 537.
- [260] D. P. Harnish, D. S. Tarbell, *J. Am. Chem. Soc.* **70** (1948) 4123.
- [261] C. M. Suter, H. L. Hansen, *J. Am. Chem. Soc.* **54** (1932) 4100.
- [262] D. S. Tarbell, D. P. Harnish, *Chem. Rev.* **49** (1951) 1.
- [263] C. G. (Hrsg.), *Houben-Weyl - Methoden der organischen Chemie, Band IV*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1981.
- [264] J. R. Campbell, *J. Org. Chem.* **29** (1964) 1830.
- [265] D. J. Brunelle, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 1309.
- [266] P. Cogolli, F. Maiolo, L. Testaferri, M. Tingoli, M. Tiecco, *J. Org. Chem.* **44** (1979) 2642.
- [267] K. Sipilae, T. Hase, *Synth. Commun.* **27** (1997) 1391.
- [268] L. Testaferri, M. Tingoli, M. Tiecco, *J. Org. Chem.* **45** (1980) 4376.
- [269] M. Mikołajczyk, S. Grzejszczak, A. Chęfczynska, A. Zatorski, *J. Org. Chem.* **44** (1979) 2967.

- [270] K. v. Auwers, F. Arndt, *Chem. Ber.* 42 (1909) 2707.
- [271] D. Janietz, *J. Mater. Chem.* 8 (1998) 265.
- [272] A. Laschewsky, *Adv. Mater.* 101 (1989) 1606.
- [273] H.-J. Himmel, , Ruhr-Universität Bochum 1998.
- [274] P. S. Bagus, K. Weiss, A. Schertel, Ch. Wöll, W. Braun, C. Hellwig, C. Jung, *Chem. Phys. Lett.* 248 (1996) 129.
- [275] M. Weinelt, N. Wassdahl, T. Wiell, O. Karis, J. Hasselström, P. Bennich, A. Nilsson, *Phys. Rev. B* 58 (1998) 7351.
- [276] K. Weiss, S. Gebert, M. Wühn, H. Wadepohl, Ch. Wöll, *J. Vac. Sci. Technol. A* 16 (1998) 1017.
- [277] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH, Weinheim, Basel, Cambridge, New York 1990.
- [278] G. Beernink, *Diplomarbeit*, Ruhr-Universität Bochum, 2000.
- [279] A. Stabel, *Dissertation*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 1995.
- [280] L. Askadskaya, C. Boeffel, J. P. Rabe, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 97 (1993) 517.
- [281] J. R. Lomas, C. J. Baddeley, M. S. Tikhov, R. M. Lambert, *Langmuir* 11 (1995) 3048.
- [282] J. R. Lomas, C. J. Baddeley, M. S. Tikhov, R. M. Lambert, *Langmuir* 13 (1997) 758.
- [283] N. R. Avery, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 6711.
- [284] G. Beernink, M. Gunia, Ch. Wöll, F. Dötz, K. Müllen, H. Öström, K. Weiss, *ChemPhysChem.*, eingereicht (2000) .
- [285] J. Beier, *Dissertation*, Universität Bayreuth, 2000.
- [286] L. Gherghel, *persönliche Mitteilung*, 2000.
- [287] M. Matsuda, H. Matsubara, M. Sato, S. Okamoto, K. Yamamoto, *Chem. Lett.* (1996) 157.
- [288] H.-R. Zhang, K. K. Wang, *J. Org. Chem.* 64 (1999) 7996.
- [289] T. J. Seiders, K. K. Baldrige, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 2754.
- [290] D. Holmes, S. Kumaraswamy, A. J. Matzger, K. P. C. Vollhardt, *Chem. Eur. J.* 5 (1999) 3399.
- [291] A. D. J. Haymet, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 319.
- [292] L. Euler, *Opera Omnia* 26 (1752) 14.

- [293] A. Ceulemans, P. W. Fowler, *Nature* 353 (1991) 52.
- [294] M. A. Battiste, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 3780.
- [295] M. A. Battiste, T. J. Barton, *Tetr. Lett.* 25 (1968) 2951.
- [296] M. A. Battiste, *Chemistry and Industry* (1961) 550.
- [297] M. A. Battiste, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 4101.
- [298] C. F. H. Allen, J. A. van-Allan, *J. Am. Chem. Soc.* 65 (1943) 1384.
- [299] J. E. Chateaufneuf, R. P. Johnson, M. M. Kirchhoff, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 3217.
- [300] B. Halton, S. G. G. Russell, *Aust. J. Chem.* 44 (1991) 555.
- [301] S. Brydges, J. F. Britten, L. C. F. Chao, H. K. Gupta, M. J. McGlinchey, D. L. Pole, *Chem. Eur. J.* 4 (1998) 1201.
- [302] R. Breslow, H. W. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 2367.
- [303] A. J. Hill, F. Tyson, *J. Am. Chem. Soc.* 50 (1928) 172.
- [304] D. L. Boger, C. W. Boyce, M. A. Labrioli, C. A. Sehon, Q. Jin, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 54.
- [305] A. Fürstner, K. Nikolakis, *Liebigs. Ann.* (1996) 2107.
- [306] R. C. Anderson, E. S. Wallis, *J. Am. Chem. Soc.* 70 (1948) 2931.
- [307] O. Gelormini, N. E. Artz, *J. Am. Chem. Soc.* 52 (1930) 2483.
- [308] T. Endo, T. Takada, M. Okawara, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 615.
- [309] B. Eistert, G. Bock, *Chem. Ber.* 92 (1959) 1239.
- [310] M. Ito, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 2580.
- [311] R. West, H. Y. Niu, M. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 2584.
- [312] R. West, D. L. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 2577.
- [313] V. S. K. Balagurusamy, G. Ungar, V. Percec, G. Johansson, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 1539.
- [314] W. W. Kalisch, M. O. Senge, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 6103.
- [315] W. W. Kalisch, M. O. Senge, *Tetrahedron Lett.* 37 (1996) 1183.
- [316] P. T. Herwig, V. Enkelmann, O. Schmelz, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* 6 (2000) 1834.
- [317] A. Gavezotti, G. R. Desiraju, *Acta Cryst. B* 44 (1988) 427.
- [318] G. R. Desiraju, A. Gavezotti, *Acta Cryst. B* 45 (1989) 473.
- [319] P. M. Robertson, *Proc. R. Soc. A* 207 (1951) 101.
- [320] F. K. R. Herges, 2000.
- [321] N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 8172.

- [322] G. Chang, W. C. Guida, W. C. Still, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 4379.
- [323] T. Baird, J. H. Gall, D. D. MacNicol, P. R. Mallinson, C. R. Michie, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1988) 1471.
- [324] G. A. Downing, C. S. Frampton, D. D. MacNicol, P. R. Mallinson, *Angew. Chem.* 106 (1994) 1653.
- [325] J. C. Hanson, C. E. Nordman, *Acta Crystallogr. Sect B* B32 (1976) 1147.
- [326] berechnet mit dem MM-Kraftfeld.
- [327] C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 5525.
- [328] H. Schultz, H. Lehmann, M. Rein, M. Hanack, *Struct. Bonding* 74 (1991) 41.
- [329] J. F. van-der-Pol, J. W. Zwikker, R. J. M. Nolte, W. Drenth, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 107 (1988) 615.
- [330] M.-H. Whangbo, K. R. Stewart, *Isr. J. Chem.* 23 (1983) 133.
- [331] W. J. Pietro, T. J. Marks, M. A. Ratner, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5387.
- [332] E. Canadell, S. Alvarez, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 573.
- [333] P. G. Schouten, J. M. Warman, M. P. de-Haas, M. A. Fox, H.-L. Pan, *Nature* 353 (1991) 736.
- [334] L. Brunsveld, H. Zhang, M. Glasbeek, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 6175.
- [335] J. Kawamata, Y. Matsunaga, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 231 (1993) 79.
- [336] W.-S. Yang, S.-G. Chen, X.-D. Chai, Y.-W. Cao, R. Lu, W.-P. Chai, Y.-S. Jiang, T.-J. Li, J.-M. Lehn, *Synth. Met.* 71 (1995) 2107.
- [337] J. Malthete, A.-M. Levelut, L. Liebert, *Adv. Mater.* 4 (1992) 37.
- [338] Y. Matsunaga, M. Terada, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 141 (1986) 321.
- [339] Y. Matsunaga, Y. Nakayasu, S. Sakai, M. Yonenaga, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 141 (1986) 327.
- [340] Y. Kobayashi, Y. Matsunaga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 60 (1987) 3515.
- [341] K. Hanabusa, M. Yamada, M. Kimura, H. Shirai, *Angew. Chem.* 108 (1996) 2086.
- [342] H. A. Dieck, R. M. Laine, R. F. Heck, *J. Org. Chem.* 40 (1975) 2819.
- [343] R. F. Heck, *Palladium reagents in organic syntheses*, Academic Press, London 1985.
- [344] A. Schoenberg, R. F. Heck, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 3327.
- [345] S. Ito, *persönliche Mitteilung*, 1998.
- [346] Berresheim, *persönliche Mitteilung*, 1997.

- [347] M. S. Driver, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 7217.
- [348] M. Kawatsura, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 1473.
- [349] J. Ahman, J. P. Wolfe, M. V. Troutman, M. Palucki, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 1918.
- [350] L. Cassar, *J. Organomet. Chem.* 93 (1975) 253.
- [351] H. A. Dieck, F. R. Heck, *J. Organomet. Chem.* 93 (1975) 259.
- [352] G. Sabitha, B. V. S. Reddy, R. Srividya, J. S. Yadav, *Synth. Commun.* 13 (1999) 2311.
- [353] L. Gherghel, *persönliche Mitteilung*, 1999.
- [354] A. Fechtenkötter, *persönliche Mitteilung*, 1999.
- [355] Y. Yasuda, E. Iishi, H. Inada, Y. Shirota, *Chem. Lett.* (1996) 575.
- [356] Y. Osada, *Adv. Mater.* 3 (1991) 107.
- [357] Y. Osada, H. Okuzaki, H. Hori, *Nature* 355 (1992) 242.
- [358] S. P. Brown, I. Schnell, J. D. Brand, K. Müllen, H. W. Spiess, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000) 1735.
- [359] S. P. Brown, I. Schnell, J. D. Brand, K. Müllen, H. W. Spiess, *J. Mol. Struct.* 521 (2000) 179.
- [360] A. Fechtenkötter, *persönliche Mitteilung*, 2000.
- [361] A. Fechtenkötter, K. Saalwächter, M. A. Harbison, K. Müllen, H. W. Spiess, *Angew. Chem.* 38 (1999) 3224.
- [362] G. A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer Verlag, Berlin 1991.
- [363] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* 14 (1990) 1304.
- [364] A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, *Angew. Chem.* 110 (1998) 65.
- [365] B. M. W. Langeveld-Voss, E. Peeters, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, *Synth. Met.* 84 (1997) 611.
- [366] B. M. W. Langeveld-Voss, M. P. T. Christiaans, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, *Macromolecules* 31 (1998) 6702.
- [367] E. Peeters, A. Delmotte, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, *Adv. Mat.* 9 (1997) 493.
- [368] M. M. Bouman, E. W. Meijer, *Adv. Mat.* 7 (1995) 385.
- [369] M. M. Green, N. C. Peterson, T. Sato, A. Teramoto, R. Cook, S. Lifson, *Science* 268 (1995) 1860.

- [370] L. J. Prins, J. Huskens, F. de-Jong, P. Timmerman, D. N. Reinhoudt, *Nature* 398 (1999) 498.
- [371] S. Hanessian, A. Gomtsyan, M. Simard, S. Roelens, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 4495.
- [372] S. J. Geib, C. Vicent, E. Fan, A. D. Hamilton, *Angew. Chem.* 105 (1993) 83.
- [373] J. H. K. Ky-Hirschberg, L. Brunsveld, A. Ramzi, J. A. J. M. Vekemans, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Nature* 407 (2000) 167.
- [374] J. C. Nelson, J. G. Saven, J. S. Moore, P. G. Wolynes, *Science* 277 (1997) 1793.
- [375] D. J. Williams, H. M. Colquhoun, C. A. O'Mahoney, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1994) 1643.
- [376] V. Percec, D. Schlüter, J. C. Ronda, G. Johansson, G. Ungar, J. P. Zhou, *Macromolecules* 29 (1996) 1464.
- [377] J.-A. Dale, D. L. Dull, H. S. Mosher, *J. Org. Chem.* 34 (1969) 2543.
- [378] C. Joblin, A. Léger, P. Martin, *The Astrophysical Journal* 393 (1992) 279.
- [379] A. Omont, *Astron. Astrophys.* 164 (1986) 159.
- [380] B. M. W. Langeveld-Voss, R. A. J. Janssen, M. P. T. Christiaans, S. C. J. Meskers, H. P. J. M. Dekkers, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 4908.
- [381] J. Schellman, H. P. Jensen, *Chem. Rev.* 87 (1987) 1359.
- [382] R. Fiesel, *Dissertation*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 1999.
- [383] A. Rodger, B. Norden, *Circular Dichroism & Linear Dichroism*, Oxford University Press 1997.
- [384] J. Malthete, J. Jacques, N. H. Tinh, C. Destrade, *Nature* 298 (1982) 46.
- [385] A. M. Levelut, P. Oswald, A. Ghanem, J. Malthete, *J. Physique* 45 (1984) 745.
- [386] J. Watanabe, S. Okamoto, A. Abe, *Liq. Cryst.* 15 (1993) 259.
- [387] C. Loubser, P. L. Wessels, P. Styring, J. W. Goodby, *J. Mater. Chem.* 4 (1994) 71.
- [388] A. J. Berresheim, *Dissertation*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2000.
- [389] J. A. Harvey, M. A. Ogliaruso, *J. Org. Chem.* 41 (1976) 1976.
- [390] A. Borchardt, A. Fuchicello, K. V. Kilway, K. K. Baldrige, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 1921.

Bisher erschienene Publikationen

- [1] K. Weiss, G. Beernink, F. Dötz, A. Birkner, K. Müllen, Ch. H. Wöll, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3974 – 3978, „Templateeffekte bei der Herstellung polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe: Cyclodehydrierung und Planarisierung eines Hexaphenylbenzols an einer Kupferoberfläche“; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, 38, 3748 – 3752.
- [2] F. Dötz, J. D. Brand, S. Ito, L. Gherghel, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 7707 – 7717, „Synthesis of Large Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Variation of Size and Periphery“.
- [3] G. Beernink, M. Gunia, Ch. H. Wöll, F. Dötz, K. Müllen, H. Öström, K. Weiss, *ChemPhysChem* 2000, *eingereicht*, „Adsorbate Layers of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Synthesis *via* Surface-Induced Reaction of Small Molecules“.
- [4] A. Fechtenkötter, Y. Geng, F. Dötz, V. Enkelmann, K. Müllen, „Influence of Heteroatoms on Oxidative Cyclodehydrogenation of Hexaphenylbenzenes“, *in Vorbereitung*, 2000.