MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR POLYMERFORSCHNG IN MAINZ

1,3- und 4,10-Verknüpfte Pyrenylene: Grundkörper für konjugierte Polymere und polyaromatische Kohlenwasserstoffe

Dissertation

zur Erlangung des Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

Im Promotionsfach Chemie

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschafte

der Johannes Gutenberg-Universität

zu Mainz

Dominik Wilhelm Lorbach

geb. in Köln

Mainz im Jahr 2015

Diese Arbeit wurde in der Zeit von April 2010 bis August 2013 am Max Planck Institut für Polymerforschung in Mainz unter Betreuung von [redacted] durchgeführt.

Dekan: [redacted]

1. Berichterstatter: [redacted]

2. Berichterstatter: [redacted]

Tag der Mündlichen Prüfung: 13.11.2015

D77 (Dissertation Universität Mainz)

Meiner Familie

„Es scheint immer unmöglich, bis es getan ist."

Nelson Mandela

Inhaltsverzeichnis

INHALTSVERZEICHNIS **I**

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS **1**

1 EINLEITUNG **3**

1.1 Pyren und seine Eigenschaften 3

1.2 Chemische Modifizierung von Pyren 6

1.2.1 Substitution in den Positionen 1, 3, 6 und 8 6

1.2.2 Substitution in den Positionen 2 und 7 10

1.2.3 Substitution in den Positionen 4, 5, 9 und 10 12

1.3 Pyren-basierte Polymere 14

1.4 Organische lichtemittierende Dioden: allgemeiner Aufbau und Funktionsweise 15

1.5 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs) 20

1.5.1 Oxidative Scholl-Cyclodehydrogenierung 22

1.5.2 Reaktionsmechanismus der Scholl-Cyclodehydrogenierung 24

1.6 Literatur 28

2 MOTIVATION UND ZIELSETZUNG **33**

2.1 Literatur 36

3 POLY(ARYLEN-*CO*-1,3-PYRENYLEN)-POLYMERE **38**

3.1 Synthese und Aufreinigung der 1,3-Dibrompyren- und Aryldiboronsäureester-Monomere 41

3.2 Darstellung der Copolymere aus 1,3-Pyren- und Diboronsäureester-Monomeren 46

3.3 Optische Eigenschaften der Poly(aryl-*co*-(7-tert-Butyl-1,3-pyrenylen)- und Poly(aryl-*co*-(6,8-Didodecyl-1,3-pyrenylen)-Polymere 53

3.4 OLED's auf Basis von PPy und PPyTPA 60

3.4.1 Fabrikation und Aufbau der OLED's 61

3.4.2 Leistungsfähigkeit der PPy und PPyTPAbasierenden PLED-Bauteile 64

3.4.3 Effizienzsteigerung durch die Einführung elektronen- und lochleitender Schichten 69

3.4.4 Lebensdauer der Singlet-Triplet-Zustände von PPy 74

3.5 Zusammenfassung 78

3.6 Literatur 80

4 CYCLO-*HEXA*-1,3-PYRENYLEN 85

4.1 Synthese der Cyclo-*hexa*-1,3-Pyrenylene 87

4.2 Atropisomere des Terpyrenylens 4-10 und des Cyclo-*hexa*-1,3-Pyrenylens 4-11 97

4.3 Cyclodehydrogenierung von 7,7'-Di-*tert*-butyl-1,1'-bipyrenyl (4-21) und 6,6',8,8'-Tetradodecyl-1,1'-bipyrenyl (4-23) 106

4.4 Optische Eigenschaften der Terpyrenylene und der Cyclo-*hexa*-1,3-Pyrenylen-Makrozyklen 113

4.5 Cyclodehydrogenierung des Cyclo-*hexa*-1,3-Pyrenylens 4-11 119

4.6 Zusammenfassung 122

4.7 Literatur 124

5 FUSIONIERUNG VON 4,10-VERKNÜPFTEN BI- UND TERPYRENYLENEN ZU DEFINIERTEN PAKS 127

5.1 Synthese von 4,4'-Bipyrenylenen und deren oxidative Cyclodehydrogenierung in 1,1'-Position 128

5.2 Untersuchung des 2,2'-(4,5-Didodecyl-1,2-phenylen)dipyrens (5-20) auf die Möglichkeit einer oxidativen Cyclodehydrogenierung in 4,4‘-Position der Pyreneinheiten 143

5.3 Synthese von 1,4‘-Bipyrenylen und dessen oxidative Cyclodehydrogenierung in 1,4‘-Position 147

5.4 Expansion der 1,1‘- und 1,4‘-verknüpften Pyrenylene und deren multiple oxidative Cyclodehydrogenierung zu expandierten PAKs 150

5.5 UV/vis-Absorptionsspektroskopie der PAKs 161

5.6 Oxidative Cyclodehydrogenierung der 4‘,4‘‘-Positionen eines 4,4‘:5,4‘‘-Terpyrenylens 165

5.7 Zusammenfassung 170

5.8 Literatur 172

6 ZUSAMMENFASSUNG 174

6.1 Literatur 181

7 EXPERIMENTALTEIL 183

7.1 Allgemeine Methoden 183

7.2 Analytische Methoden 184

7.3 Pyren basierte Polymere 186

7.4 Synthese des *hexa*-1,3-Pyrenylen-Makrozyklus 199

7.5 Fusionierung von Pyrenylenen zu definierten PAKs 212

7.6 Literatur 233

Abkürzungsverzeichnis

abs.	absolut
br (bei NMR-Daten)	breit
B_2pin_2	Bis(pinacolato)diboron
d (bei NMR-Daten)	Dublett
COSY	correlation spectroscopy
DCM	Dichlormethan
DFT	Dichtefunktionaltheory
DMAP	4-(Dimethylamino)-pyridin
dtbpy	4,4‘-di-*tert*-Butyl-2,2‘-bipyridine
FD	Feld-Desorption
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
h	Stunden
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital (Höchstes besetztes Molekülorbital)
HRMS	High Resolution Mass Spectrometry (hoch aufgelöste Massenspektrometrie)
HSQC	heteronuclear single quantum coherence
ITO	Indium tin oxide (Indiumzinnoxid)
LED	Licht emittierende Diode
Lsg.	Lösung
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital (Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital)
M	molar
M_n	Molekulargewicht (Zahlenmittel)
M_w	Molekulargewicht (Gewichtsmittel)
m/z	Masse pro Ladung
MALDI-TOF	Matrix Assisted Laser Desorption/Ionisation – Time Of Flight

min	Minuten
MS	Massenspektrometrie
NBS	N-Bromsuccinimid
$Ni(COD)_2$	Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0)
NIS	N-Iodsuccinimid
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Kernresonanzspektroskopie)
NOESY	Nuclear OVERHAUSER Enhancement Spectroscopy
OLED	Organic light emitting diode (organische Licht emittierende Leuchtdiode)
PAK	polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoff
PL	Photolumineszenz
PLED	Polymer light emitting diode (polymere Licht emittierende Diode)
ppm	parts per million
PPP	Poly-*para*-Phenylen
q	Quartett
RT	Raumtemperatur
s (bei NMR-Daten)	Singulett
t (bei NMR-Daten)	Triplett
TBAF	Tetra-*n*-butylammoniumfluorid
TCNQ	7,7,8,8-Tetracyanochinodimethan
THF	Tetrahydrofuran
TIPS	Triisopropylsilyl
UV/vis	Ultraviolett/visible
XPhos	2-Dicyclohexylphosphino-2',4',6'-Triisopropylbiphenyl
ε	Molarer dekadischer Extinktionskoeffizient
λ	Wellenlänge [nm]
δ	Chemische Verschiebung [ppm]

1 Einleitung

Die Arbeiten des französischen Chemikers *LAURENT* führten 1837 zur Entdeckung von Pyren, isoliert aus einer Fraktion der Kohleteerdestillation.[1] Der Name Pyren (Grieschich: Feuer) leitet sich aus der ursprünglichen Beobachtung ab, das es in Gemischen organischer Substanzen, welche mit Feuer behandelt wurden, gefunden wurde. Später beschrieb *GRÄBE* die Isolation von Pyren durch Extraktion mit Kohlenstoffdisulfid.[2] Die erste Synthese geht auf das Jahr 1913 zurück, in dem *WEITZENBÖCK*, ausgehend von o,o'-Ditolyl, die Darstellung von Pyren beschreibt.[3] In der Folge gab es eine Vielzahl verschiedener Synthesestrategien, eine kommerzielle Nutzung wurde jedoch erst durch verbesserte Destillation des Kohleteers ermöglicht.[4] Die 16 Kohlenstoff- und 10 Wasserstoffatome formen, angeordnet in vier kondensierten Benzol-Ringen, einen der kleinsten bekannten *peri*-kondensierten polyaromatischen Kohlenwasserstoffe. Außergewöhnliche fotophysikalische Eigenschaften, wie intramolekulare Eximerenbildung, langlebige Anregungszustände, leichte Unterscheidbarkeit der Fluoreszenzbanden von Monomer und Exzimer, hohe Fluoreszenzausbeuten und besondere Empfindlichkeit des Anregungsspektrums auf Spuren von Verunreinigungen machten Pyren zu einem der meist studierten organischen Moleküle.[5] Durch seine besonderen Fluoreszenzeigenschaften wurde Pyren zu dem häufigst verwendeten Farbstoff für die Fluoreszenzmarkierung von Polymeren.[6] Die Fluoreszenzmarkierung fand intensive Anwendung in der Strukturaufklärung von Proteinen, Peptiden, DNA und zur Unterscheidung von Lipidmembranen.[7] Durch das zunehmend erhöhte Interesse auf der Suche nach organischen Substanzen für den Gebrauch im Bereich der Materialwissenschaft und organischer Elektronik rückte Pyren in den Focus als Baustein für elektronische und optoelektronische Anwendungen.[8]

1.1 Pyren und seine Eigenschaften

Pyren kann nach *CLAR'S* Regel als doppelt verbrücktes und vollständig konjugiertes Biphenyl dargestellt werden (Abbildung 1-1). Die Doppelbindungen weisen aromatischen Charakter auf, unterscheiden sich jedoch in ihrer Reaktivität

von den übrigen Positionen. Die Positionen des Pyrens lassen sich durch Unterscheidung ihrer chemischen Reaktivität und Elektronendichten in drei Gruppen unterteilen. Die als K-Region bezeichneten Positionen 4,5,9 und 10 mit einer gesteigerten Reaktivität zur Oxidation, die Positionen 1,3,6 und 8 mit der höchsten Elektronendichte der Frontorbitale und der Möglichkeit einer regioselektiven elektrophilen Substitution und die Positionen 2 und 7, durch die sowohl im HOMO als auch im LUMO eine Knotenebene verläuft.

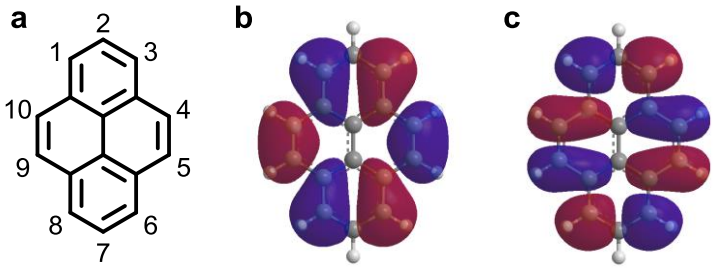


Abbildung 1-1: a) Nomenklatur der Positionen des Pyrens; b) Darstellung des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) des Pyrens; c) Darstellung des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (LUMO) des Pyrens. HOMO und LUMO wurden mittels Gaussian 03, mittels B3LYP-Methode und einem 6-31G-Basissatz berechnet.

Pyren neigt in Lösung zur Aggregation durch π-π-Wechselwirkung und zur Ausbildung von Exzimeren. Seine Exzimerenfluoreszenz ist eine gegenüber der Monomeremission bathochrom verschobene Bande, die keine Feinstruktur aufweist. Die Exzimeren-Bildung von monochromophoren Molekülen in Lösung wird allgemein durch *Birk's* Schema erklärt. Es gilt $M^* + M \leftrightarrows D^*$, wobei M^* und M die Moleküle im Angeregten- bzw. Grundzustand sind und D^* das gebildete Exzimer beschreibt.[9]

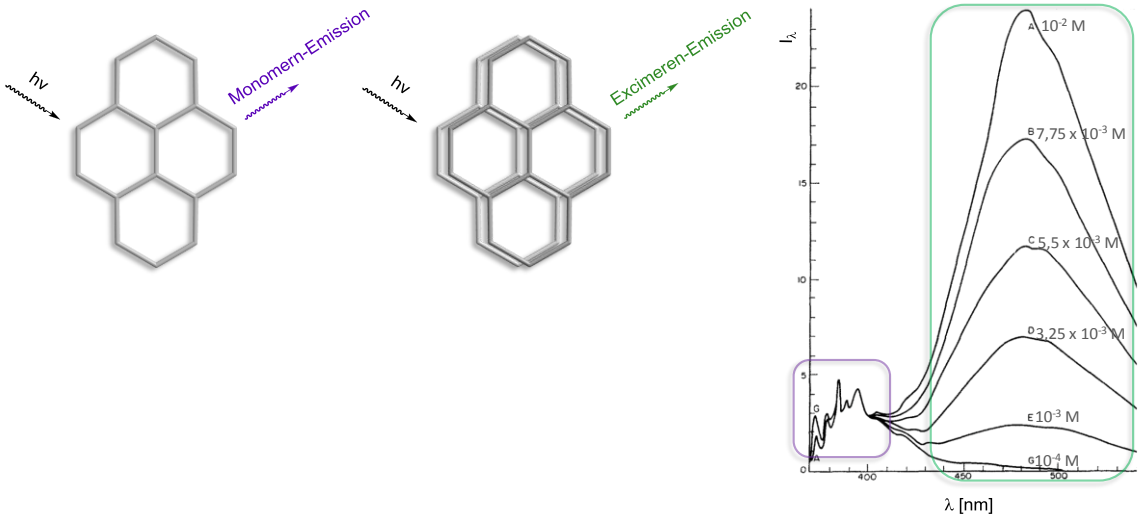


Abbildung 1-2: Fluoreszenzspektrum von Pyren bei unterschiedlichen Konzentrationen von A = 10^{-2} mol/l bis G = 10^{-4} mol/l. (Violett = Monomern-Emission; Grün = Exzimeren-Emission).

Das Fluoreszenzspektrum vom Pyren besteht aus zwei deutlich unterscheidbaren Bereichen, einer violetten Bande mit vibronischer Feinstruktur und einer strukturlosen blau-grünen Bande.[10] Bei geringer Konzentration ($c \leq 10^{-4}$) ist lediglich der hypsochrome Anteil zu beobachten, während mit steigender Konzentration der bathochrome Anteil deutlich zunimmt und schließlich die Emission dominiert.[11] Eine Änderung des Absorptionsspektrum unter Variation der Konzentration findet hingegen nicht statt.[12] Der violette Anteil des Fluoreszenzspektrums entspricht der Emission von sich nicht nahestehenden (monomer) Molekülen, wohingegen der blau-grüne Anteil von transient angeregten Dimeren (Exzimeren) erhalten wird.[13] Exzimere bilden sich aus einem angeregten und einem im Grundzustand befindlichen Molekül, aus deren Dissoziation die strukturlose blau-grüne Emissionsbande erhalten wird. Außerdem ist Pyren sowohl für die lange Lebensdauer der angeregten Zustände seiner Monomere in Lösung als auch für die hohe Fluoreszenz-Quantenausbeuten bekannt.[14]

1.2 Chemische Modifizierung von Pyren

Obschon die chemische Modifizierung von Pyren über die letzten sieben Jahrzehnte eingehend untersucht wurde, gibt es immer noch eine Anzahl kritischer Aspekte bezüglich der Regioselektivität und Aufreinigung dargestellter Derivate. Die in Abbildung 1-3 beschriebenen Positionen unterschiedlicher chemischer Reaktivität lassen sich nicht in beliebiger Weise funktionalisieren. Für die Synthese verschiedener Derivate ist der Aufbau des Pyrengrundkörpers, ausgehend von vorfunktionalisierten Benzolderivaten, notwendig. Folgend wird ein Überblick der chemischen Modifikation der drei Positions-Gruppen gegeben.

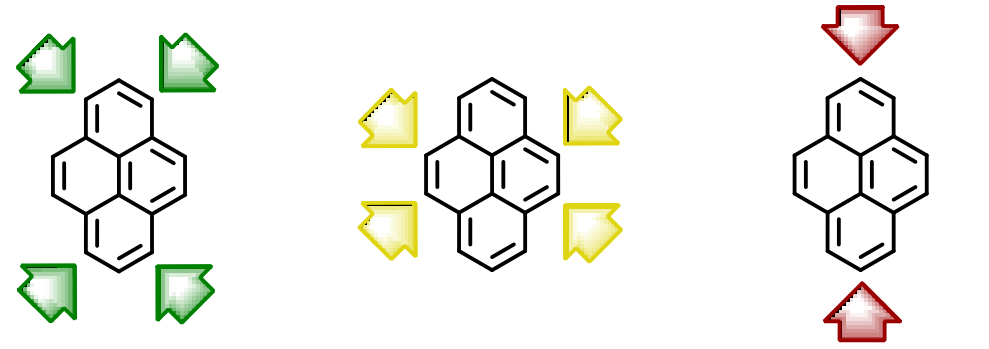


Abbildung 1-3: Darstellung dreier unterschiedlicher Positionen differenzierter chemischer Reaktivität.

1.2.1 Substitution in den Positionen 1, 3, 6 und 8

Die Grenzorbitale stellen die bevorzugte Funktionalisierung der 1, 3, 6 und 8 Positionen des Pyrens durch elektrophile Substitution deutlich heraus.[15] Eine Ausnahme bildet die Adressierung der 2,7-Positionen durch *tert*-Butylierung.[16] Die Synthese einfach und vierfach substituierter Pyrene ist durch direkte elektrophile Substitution und einfache Aufreinigung der Produkte eine vergleichsweise simple Methode. Demgegenüber steht die Herausforderung, selektiv zweifach substituierte Pyrene darzustellen. Die gezielte Funktionalisierung ergibt ein Gemisch dreier möglicher Regioisomere, nämlich 1,8 vs. 1,6 vs. 1,3 (Abbildung 1-4

A). Ausschließlich eine vorhergehende Funktionalisierung durch Mono-*tert*-butylierung der 7-Position führt selektiv zu einer 1,3 Substitution (Abbildung 1-4 B), die einen besonderen Wert für die Darstellung linearer und zyklischer Oligomere sowie Polymere hat.[17]

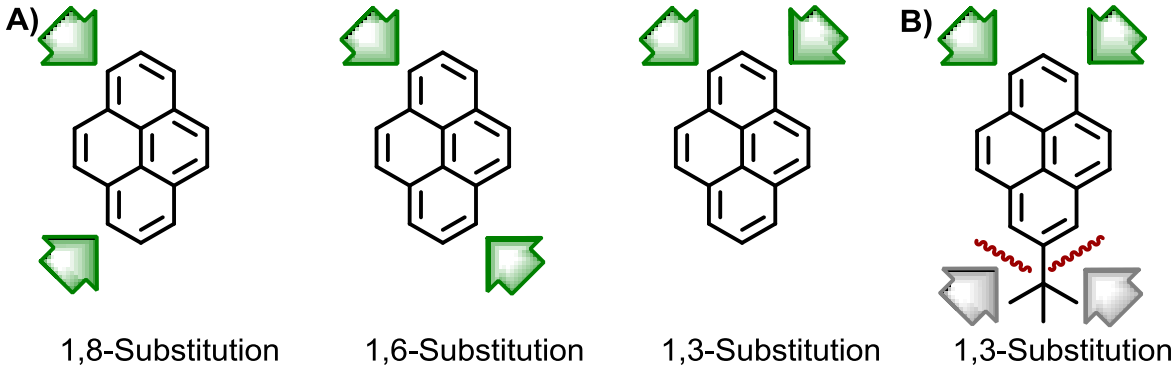


Abbildung 1-4: Schematische Darstellung möglicheer Regioisomere einer zweifachen Substitution am Pyren (A) und der Abschirmung der 6- und 8-Position durch die *tert*-Butylgruppe (B).

Die Disubstitution von Pyren führt zu einem komplexen und schwer trennbaren Gemisch aus 1,6- bzw. 1,8-disubstituiertem Pyren als Haupt- und 1,3-disubstituiertem Pyren als Nebenprodukt (Abbildung 1-5). Die Produkte einer Bromierung (Abbildung 1-5: **I-1**, **I-2**, **I-3**) können nicht durch chromatographische Methoden, doch aber durch fraktionierte Kristallisation aus Toluol voneinander separiert werden. Die Trennung ist ausschließlich durch vielfache Umkristallisation, aufgrund geringster Löslichkeitsunterschiede, erfolgreich.[18] Die mühevolle und schwierige Trennung bringt zwei wertvolle Bausteine für vielfältige Funktionalisierungen wie Metall katalysierte Kreuzkupplung nach *Suzuki*, *Heck* oder *Sonogashira* hervor.

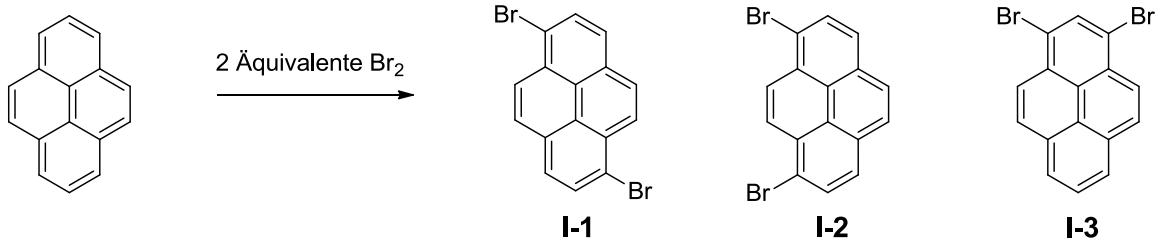


Abbildung 1-5: Die zweifache Bromierung von Pyren führt zu einem Regiisomerengemsich aus 1,6-, 1,8- und 1,3-Dibrompyren.

Die meist genutzte Art der Funktionalisierung ist die Bromierung zu Mono- bzw. Tetrabrompyren **I-4** und **I-5** (Abbildung 1-6). Seit dem Jahr 1937 ist die Tetrabromierung der 1-,3-,6- und 8-Positionen bei hohen Temperaturen unter guten Ausbeuten von 90 % bekannt und eröffnet den Zugang zu einer neuen Klasse vierfach funktionalisierter Pyrene.[15a, 19] Die Umsetzung verschiedener Boronsäurederivate mit 1,3,6,8-Tetrabrompyren via Paladium-katalysierte *Suzuki*-Kreuzkupplung zu den Phenyl-substituierten Verbindungen **I-6** bis **I-8** verschaffte Zugang zu nicht aggregierenden Pyrenderivaten und ermöglichte erstmals dessen Einsatz als Emittermaterial in Leuchtdioden (Abbildung 1-7).[20]

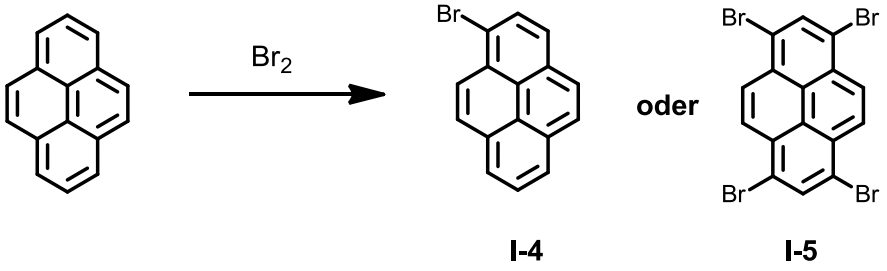


Abbildung 1-6: Die einfache bzw. vierfache Bromierung von Pyren vermeidet die Bildung von Isomerengemischen.

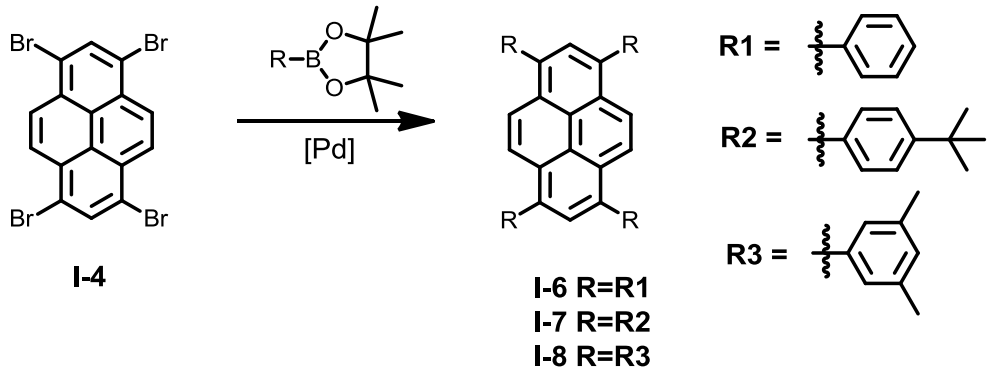


Abbildung 1-7: Vierfach bromiertes Pyren kann durch Suzuki-Kreuzkupplung zu Tetra-Aryl-Derivaten umgesetzt werden. Die vier Aryl-Substituenten vermeiden das charakteristische Aggregationsverhalten von Pyren.

Obschon durch elektrophile Substitution die Positionen 1,3,6 und 8 adressiert werden, ergeben sich Schwierigkeiten bei der selektiven Substitution der 1- und 3-Positionen. Wie vorhergehend bereits erwähnt, wird das 1,3-disubstituierte Pyren **I-3** lediglich als Nebenprodukt bei der zweifachen Bromierung von Pyren erhalten. Über den Umweg einer vorangehenden Mono-*tert*-butylierung zu **I-9** erschließt sich jedoch die Möglichkeit einer selektiven Bromierung in den 1,3-Positionen zu **I-11**.[17] Das zugrundeliegende synthetische Konzept beruht auf der Verwendung einer *tert*-Butylgruppe als Schutzgruppe. Diese vermeidet die Bildung der 1,6- und 1,8-Regioisomere. Demnach wird Pyren erst durch *tert*-Butylierung zu 2-(*tert*-Butyl)pyren **I-10** umgesetzt und anschließend durch regioselektiv Bromierung in **I-11** bzw. **I-12** überführt (Abbildung 1-8).

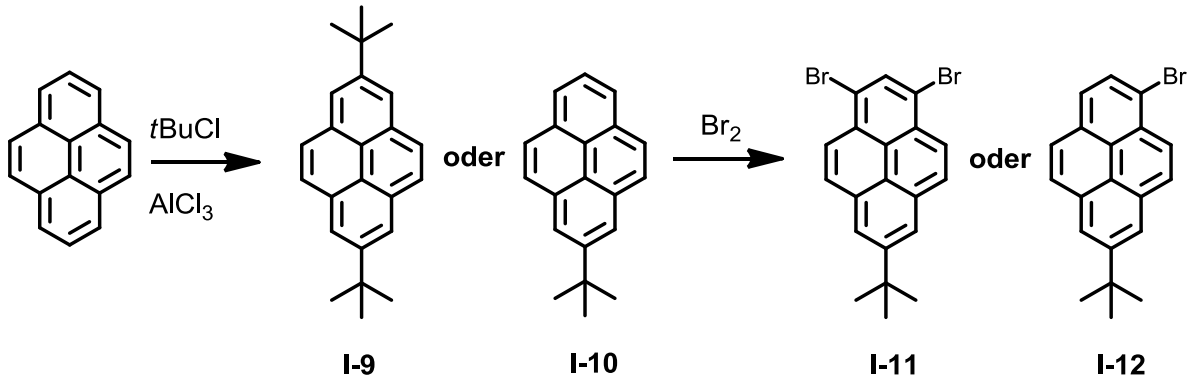


Abbildung 1-8: Die Einführung einer *tert*-Butyl-Gruppe in 2-Position ermöglicht eine selektive Bromierung in den 1,3-Positionen. Die Bildung der 1,6- bzw- 1,8-Isomeren wird vermieden.

1.2.2 Substitution in den Positionen 2 und 7

Mit Ausnahme der *tert*-Butylierung stellte es lange Zeit eine Herausforderung dar, die Positionen 2 und 7 durch direkte Funktionalisierung des Pyrens anzugreifen. Die Einführung indirekter Syntheserouten war gefragt. Ein Zugang zu zweifach funktionalisierten Pyren-Derivaten lieferte dann die vorweggenommene Reduktion. Pyren wurde zum 4,5,9,10-Tetrahydropyren **I-13** reduziert und in der Folge einer elektrophilen Substitution sowie einer Rearomatisierung unterzogen. Während an Pyren die Positionen 1,3,6 und 8 bromiert werden, verhält sich die reduzierte Spezies **I-13** dem Biphenyl-Analogon ähnlich und begünstigt die regioselektive Bromierung in den 2,7-Positionen zu **I-14** bzw. **I-15**. Eine anschließende Rearomatisierung durch Reaktion mit Br_2 in Kohlenstoffdisulfid führt zu dem gewünschten Pyren **I-16** bzw. **I-17**, dies jedoch in schlechten Ausbeuten (Abbildung 1-9).[21]

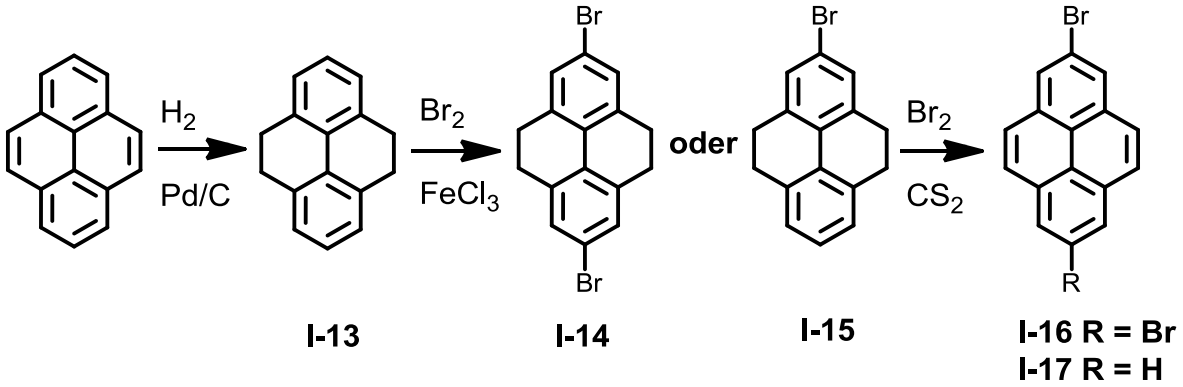


Abbildung 1-9: Synthese von 2,7-Dibrompyren in drei Stufen, über den Umweg einer Reduktion und anschließender Rearomatisierung.[21b]

Erst im Jahr 2005 veröffentlichten *COVENTRY et al.* die Möglichkeit einer direkten Mono- und Difunktionalisierung in den 2,7-Positionen von Pyren durch Iridium-katalysierte Borylierung.[22] Hierbei bewirkt ein Iridiumkomplex [Ir(bpy)(Bpin)$_3$], der *in situ* aus [Ir(OMe)COD]$_2$, 4,4‘-di-*tert*-Butyl-2,2‘-bipyridin (dtbpy) gebildet wird, eine C-H-Aktivierung der 2,7-Positionen. Durch die Reaktion mit Bis(pinacolato)diboron (B_2pin_2) entstehen die Boronsäureester **I-18** und **I-19** in guten Ausbeuten. Als Grund für die Selektivität des Iridiumkomplexes wird der erhebliche sterische Anspruch angeführt. Die erhaltenen Boronsäureester können direkt für *SUZUKI*-Kreuzkupplungen oder aber zur Darstellung von 2,7-Di- bzw. Monobrompyren **I-16** und **I-17** verwendet werden (Abbildung 1-10).

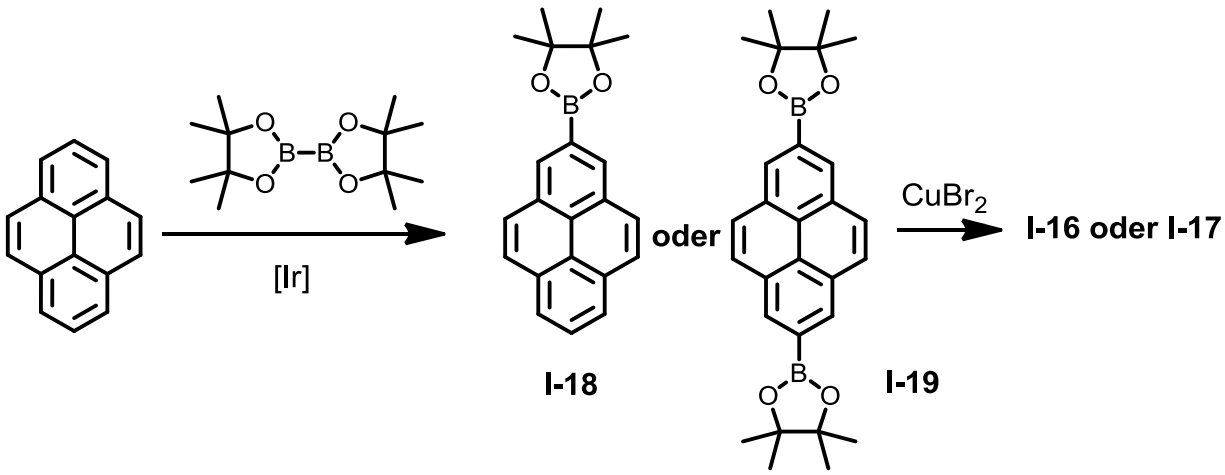


Abbildung 1-10: Mono- und Diborylierung in den 2,7-Positionen des Pyrens, mittels Iridium-Katalysation.

1.2.3 Substitution in den Positionen 4, 5, 9 und 10

Die Positionen 4,5,9 und 10 werden auch als K-Region bezeichnet und sind von Interesse für die Darstellung ausgedehnter aromatischer Systeme. Ihre Funktionalisierung ist meist nicht auf direktem Weg zu erreichen. So muss zur symmetrischen bzw. asymmetrischen Funktionalisierung der beiden Halbseiten des Pyrens ein Umweg über eine zweifache bzw. vierfache Oxidation zum 4,5-Dion **I-22** bzw. 4,5,9,10-Tetraon **I-21** gegangen werden (Abbildung 1-11).[23]

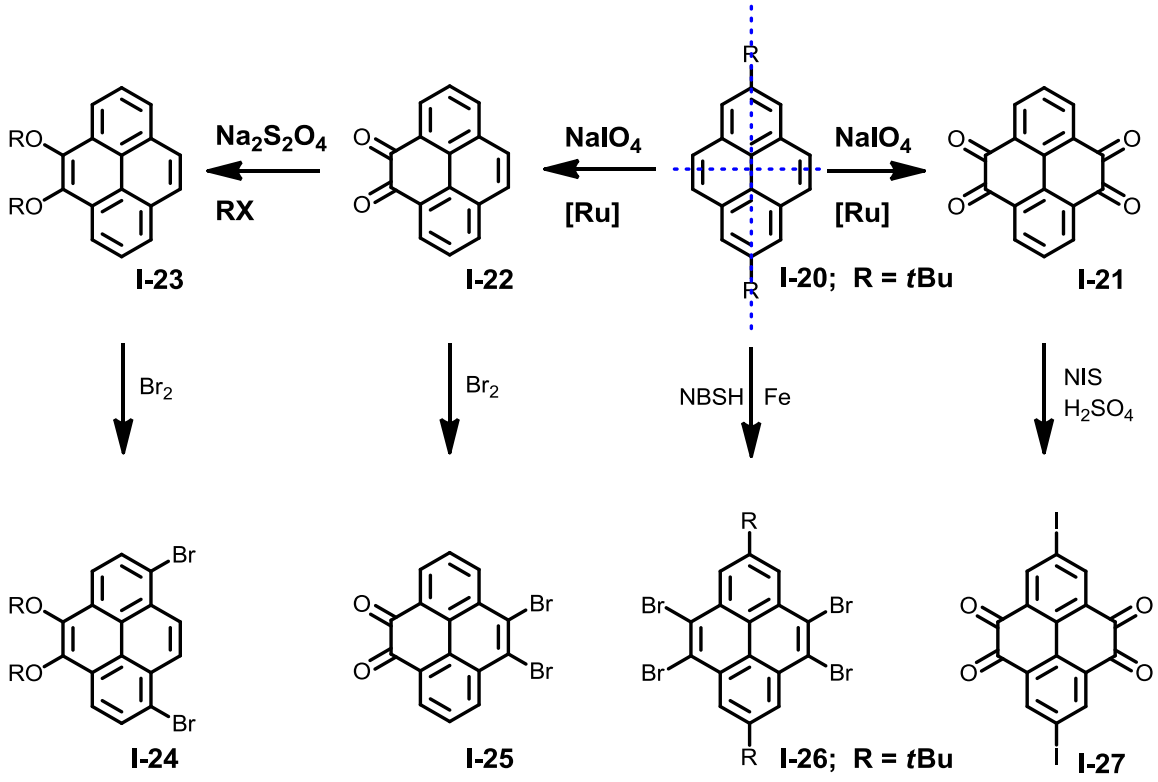


Abbildung 1-11: Ausgewählte, literaturbekannte Synthesestrategien zur Funktionalisierung von Pyren und 2,7-Di-*tert*-butylpyren.

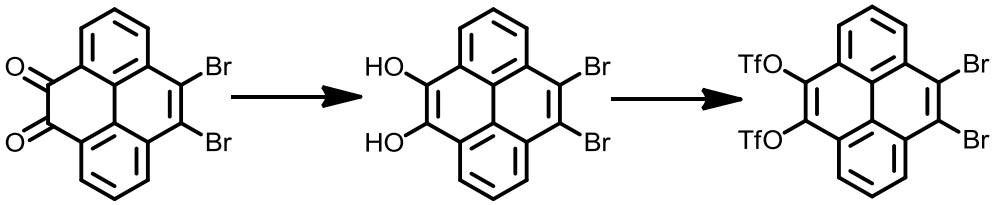
Bislang ist die Möglichkeit einer direkten Bromierung der K-Region lediglich für das 2,7-Di-*tert*-butylpyren **I-20** bekannt und dies nur unter Verwendung von Eisenpulver als Co-Reagenz der Bromierungsreaktion. *TASHIRO et al.* schreibt die Bildung des Tetrabrompyrens **I-26** einer $FeBr_3$ katalysierten Isomerisierung zu.[24]

Als Alternative steht dem die Oxidation der K-Region gegenüber. Diese wird ausgehend von Pyren unter Verwendung von $RuCl_3$ und Natriumperiodat ($NaIO_4$) realisiert. Die Bildung der korrespondierenden Oxidationsprodukte **I-21** und **I-22**

wird durch die Anpassung der Temperatur und der Menge an Oxidationsmittel gesteuert. Die Produkte werden lediglich in schlechten Ausbeuten erhalten. Eine Steigerung der Ausbeuten auf bis zu 47 % liefert die Oxidation von 2,7-Di-*tert*-butylpyren unter gleichen Reaktionsbedingungen.[25]

Eine weitere Möglichkeit, die Positionen 2 und 7 zu funktionalisieren, eröffnet sich aus der Oxidation von Pyren zum Tetraketopyren **I-21**. Mittels N-Iodsuccinimid (NIS) wird eine selektive Funktionalisierung von **I-21** in der 2,7-Positionen zu **I-27** möglich.[26]

Ausgehend vom 4,5-Diketopyren **I-22** bestehen zwei Möglichkeiten der selektiven Funktionalisierung dieses Bausteins. Erstens die direkte Bromierung der zweiten Halbseite der Kernregion, namentlich der 9,10-Positionen des Diketons. Dies geschieht mittels N-Bromsuccinimid (NBS) in konz. Schwefelsäure (H_2SO_4) und ergibt das Dibrom-diketopyren **I-25**.[27] Zweitens die Bromierung der 1,8-Positionen zu **I-24**, jedoch unter vorangestellter Rearomatisierung mittels reduktiver Alkoxylierung des Diketopyrens **I-22**.[28]



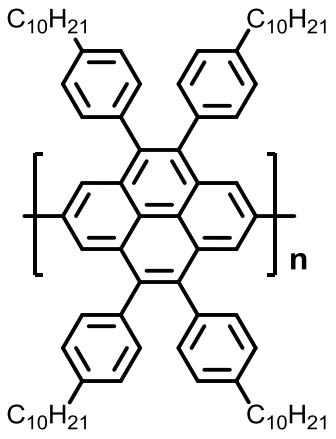
I-25 **I-28** **I-29**

Abbildung 1-12: Vierfache Funktionalisierung der K-Region des Pyrens durch Einführung von Hologenen (hier Brom) und Pseudohalogene (hier Triflat).

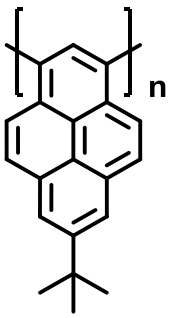
Ausgehend von **I-25** wurde im Jahr 2011 die erste vierfache Funktionalisierung der K-Region beschrieben. Auf die zuvor benötigten *tert*-Butylgruppen in den 2,7-Positionen konnte auf der neuen Route verzichtet werden. Der Reduktion von **I-25** zu **I-28** folgt die Umwandlung der Hydroxyfunktionen zum Triflat und ergibt das 4,5,9,10-tetrafunktionalisierte Pyren **I-29.** [29]

1.3 Pyren-basierte Polymere

Die außergewöhnlichen optischen Eigenschaften konjugierter Polymere rückten diese in den Fokus des Interesses als organische Emittermaterialien.[30] Aus der Familie der konjugierten Polymere besitzen die Poly-*para*-phenylene (PPP) und ihre Derivate eine HOMO-LUMO-Energielücke, die für blaue Emission notwendig ist. Um neben der erwünschten Emissionsbande eine gute Löslichkeit zu erhalten, wurde eine Vielzahl an Polymeren untersucht. Einige prominente Beispiele sind Poly(tetrahydropyrenylene), Polyfluorene (PF), Poly(2,8-indenofluorene) (PIF), leiterartige PPP's (laddertype PPP, LPPP) und Poly(2,7- und 3,6-phenanthrylene).[31] Für PF, PIF und LPPP wurden neben beachtlich hohen Fluoreszenzintensitäten unerwünschte bathochrom verschobene Emissionsbanden beobachtet. Diese sind auf die Entstehung von Keto-Defekten, auf die Foto-oxidativ induzierte Zersetzung der solubilisierenden Alkyl-Gruppen und Endgruppeneffekte zurückzuführen.[32] Zur Vermeidung bathochrom verschobener Banden wurde Pyren als Emittermaterial untersucht. Als Beispiele Pyren-basierender Polymere sind die in Abbildung 1-13: dargestellten 2,7- (**I-30**), bzw. 1,3-Pyrenylene (**I-31**) zu nennen. Eine durch die angesprochene Oxidation bathochrom verschobene Emissionsbande wurde in beiden Poly-Pyrenylenen vermieden.[33]



I-30



I-31

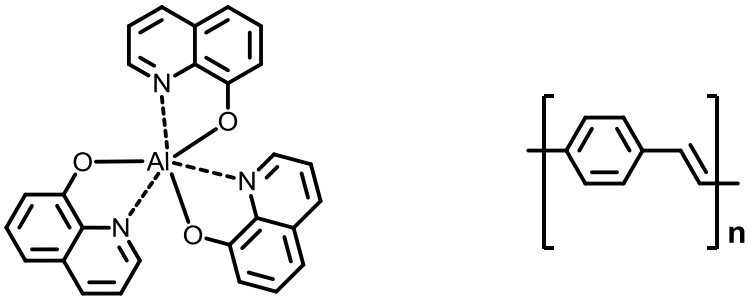
Abbildung 1-13: Pyren-basierte Polymere.

Das Poly(2,7-pyrenylen) (**I-30**) wurde mit einer zahlenmittleren Molmasse von M_n = 21.800 g/mol und einer gewichtsmittleren Molmasse von M_w = 39.000 g/mol dargestellt. Dies entspricht etwa 20 Wiederholungseinheiten. Mit einem Emissionsmaximum von 429 nm in Lösung, ist es ein vollgültiger Kandidat als blaues Emittermaterial. Als limitierende Faktoren stellten sich jedoch zwei Punkte heraus. Einerseits die anspruchsvolle Synthese über sieben Schritte, mit einer Gesamtausbeute von etwa 1 %. Andererseits zwei zusätzliche Emissionsbanden bei 493 nm und 530 nm, die auf einer intramolekularen Energieumverteilung zwischen den vibronischen Zuständen der einzelnen Polymerketten beruhen.[34] Diese Schwierigkeiten konnten durch die Einführung von Poly(1,3-pyrenylen) überwunden werden. Polymer **I-31** wurde über eine zweistufige Synthese in einer Gesamtausbeute von etwa 32 % und einer zahlenmittleren Molmasse von 30.000 g/mol dargestellt. Dies entspricht einer durchschnittlichen Kettenlänge von mehr als 100 Widerholungseinheiten. Die hervorragende Löslichkeit in einer Vielzahl an schwach polaren Lösungsmitteln, wie z.B. Tetrahydrofuran, chlorierten Lösungsmitteln und Toluol, ist auf die hohe Verdrillung der Pyren-Einheiten untereinander zurückzuführen. Das Emissionsmaximum liegt bei 441 nm in Lösung und bei 454 nm im Film. In einem OLED-Bauteil mit ITO/PEDOT:PSS/Poly(1,3-pyrenylen)/CsF/Al Struktur wurden CIE- (Commission Internationale de l'Eclairage) Farbkoordinaten von x = 0,15 und y = 0,32 gefunden, die eindeutig im blauen Bereich des CIE-Normfarbsystems liegen.[33b]

1.4 Organische lichtemittierende Dioden: allgemeiner Aufbau und Funktionsweise

Der heute allgemein gebräuchliche Terminus „organic semiconductor" (organische Halbleiter) wurde durch *Heeger*[35], *MacDiarmid*[36] und *Shirakawa*[37] eingeführt. Für die Entdeckung und Entwicklung leitfähiger Polymere wurden ihre Arbeiten mit dem Chemienobelpreis im Jahr 2000 gekrönt. Die Einführung halbleitender organischer Materialien in den Bereich organischer lichtemittierender Dioden (OLED) geht auf das Jahr 1986 zurück, als *Tang et al*. die erste zweilagige Dünnschicht-OLED beschrieben. Verwirklicht nach einem Schicht-Aufbau-Konzept unter Verwendung von

1,1-Bis(4-(di-*p*-tolylamino)phenyl)cyclohexan (TAPC) als Lochleitermaterial und Tris(8-quinolinolato)aluminum (Alq3) als Emittermaterial zwischen Induimzinnoxid- (ITO) und Magnesium-Silber-Elektroden.[38] Bereits 1990 wurde über die erste polymerbasierende lichtemittierende Diode (PLED) auf der Basis von Poly(*p*-phenylen-vinylen) (PPV) berichtet. Dabei handelte es sich um ein einschichtiges Bauteil unter Verwendung von ITO- und Calcium-Elektroden.[39] Diese beiden ersten LEDs lösten ein großes wissenschaftliches Interesse in Bezug auf das grundlegende Verständnis und potentielle technologische Anwendungen, wie z.B. in Flachbildschirmen oder Leuchtmitteln, aus.



Alq3 **PPV**

Abbildung 1-14: Erste in einer dünnschicht OLED verwendete organische Emitter-Substanz (Alq3) und erstes, zur Verwirklichung einer PLED, verwendetes Polymer (Poly(*p*-phenylen-vinylen), PPV).

Die Funktionsweise von OLEDs ist abhängig von drei grundlegenden Vorgängen:

1. dem Übergang der Ladungen, ausgehend von Kathode und Anode in die Schicht des angrenzenden organischen Materials.

2. dem Transport der induzierten Ladungen durch die organischen Schichten.

3. der exothermen Rekombination der Elektronen (negative Ladungen) mit Löchern (positive Ladungen). Aus dieser Rekombination werden elektronisch angeregte Zustände der Moleküle, auch als Exzimere bezeichnet, generiert. Diesem Prozess folgt eine Deaktivierung durch Strahlungsfreisetzung (Elektrolumineszenz) auf zwei möglichen Wegen, der Fluoreszenz oder der Phosphoreszenz.

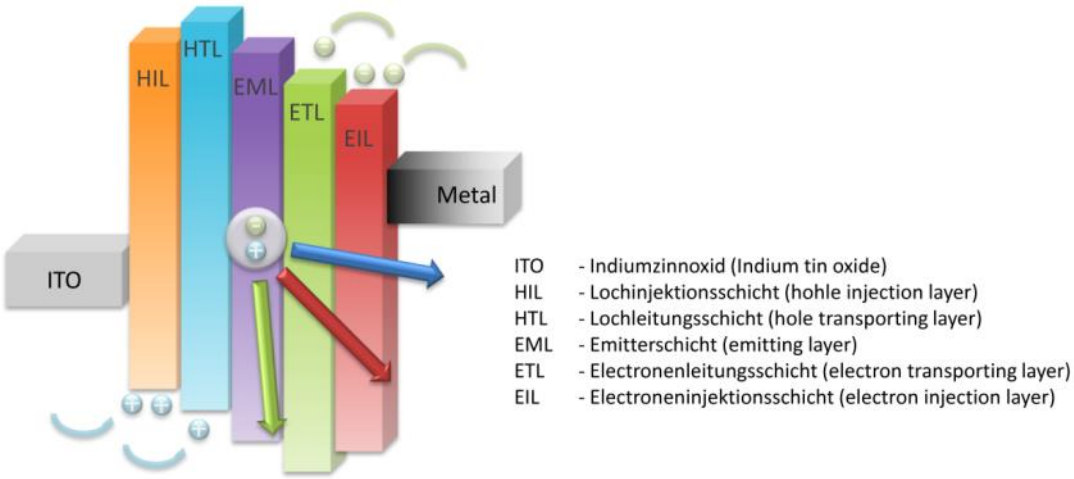


Abbildung 1-15: Schematischer Aufbau und Funktionsweise einer vielschichtigen OLED.

Die Effizienz von OLEDs wird charakterisiert durch ihre Quantenausbeute, ihre Stromeffizienz (current efficiency) in cd A^{-1} oder ihre Lichtausbeute (luminous efficiency) in lm W^{-1}. Für die Bestimmung der Quantenausbeute müssen zwei verschiedene Parameter berücksichtigt werden. Zum ersten die interne Quanteneffizienz (η_{int}) und zum zweiten die externe Quanteneffizienz (η_{ext}). Die externe Quanteneffizienz η_{ext} setzt sich aus dem Produkt der internen Quanteneffizienz η_{int} und der Auskoppeleffizienz η_{aus} zusammen.

$$\eta_{ext} = \eta_{int} \cdot \eta_{aus}$$

Die interne Quanteneffizienz η_{int} wiederum ist definiert als Produkt des Ladungsträgergleichgewichts γ, der Exzitonenbildungseffizienz η_{exz} und der Lumineszenzeffizienz η_{rad}.[40]

$$\eta_{int} = \gamma \cdot \eta_{exz} \cdot \eta_{rad}$$

γ beschreibt die Wahrscheinlichkeit der Exzitonenbildung aus der Rekombination von Elektronen und Löchern. Um eine möglichst effiziente Nutzung

der Ladungsträger zu gewährleisten, muss das Verhältnis von Elektronen zu Löchern bzw. die Exzitonenbildung nahezu 1 sein. Die Lumineszenzeffizienz η_{rad} ist das Verhältnis aus der Zahl der emittierten Photonen und der Zahl der Exzitonen, die strahlend zerfallen können. η_{exz} beschreibt die Wahrscheinlichkeit für die Bildung von Exzitonen, die strahlend zerfallen können.

Lichtemittierende Materialien können in verschiedene Klassen eingeteilt werden. Es wird unterschieden, ob es sich um phosphoreszente oder fluoreszente Emittermaterialien handelt und ob diese aus kleinen Molekülen oder aus Polymeren aufgebaut sind. Aus der Spin-Statistik für Elektronen und Löcher folgt, dass zu 25 % Singulett- und zu 75 % Triplett-Exzitonen gebildet werden, wobei allgemein nur Singulett-Exzitonen Licht emittieren. Die strahlende Relaxation des Triplettzustandes ist spin-verboten. In speziellen phosphoreszenten Emittermaterialien kann durch erlaubten strahlungslosen Übergang (ISC: intersystem crossing) die Zahl der lichtemittierenden Exzitonen auf 100% gesteigert werden. Dies geschieht durch Einbringung von Schwermetallverbindungen wie z.B. Iridiumkomplexen. Ein weiterer limitierender Faktor in der Realisierung hoher externer Quanteneffizienten ist die Auskoppeleffizienz η_{aus}. Sie beschreibt den Effizienzverlust durch Oberflächenplasmonpolaritonen und Totalreflektion.[41]

Die Stromeffizienz (η_L), in cd A^{-1}, ist neben der Quantenausbeute ein weiterer Weg die Güte eines OLEDs zu beziffern. Sie beschreibt das Verhältnis von Leuchtdichte (L; luminance), in cd m^{-2}, und Stromdichte (J; current density) innerhalb der Diode. Die Lichtausbeute η_p, in lm W^{-1}, beschreibt das Verhältnis zwischen optischer Flussdichte und angenommener elektrischer Leistung und lässt sich wie folgt ausdrücken:

$$\eta_p = \frac{L\pi}{JV} = \eta_L \frac{\pi}{V}$$

Die elektrische Arbeitsspannung (working voltage) wird durch V angegeben. Daraus folgt, dass Bauteile für eine hohe Lichtausbeute sowohl eine hohe Quanten-(oder Strom-)-Effizienz als auch eine geringe elektrische Arbeitsspannung kombinieren müssen. Es bleibt zu beachten, dass η_p und η_L wahrnehmungssensitive

Größen der Augen darstellen (photopisches Sehen). Das Helligkeitsempfinden wird dabei durch den spektralen Helligkeitsempfindlichkeitsgrad des menschlichen Auges bei Tageslicht beschrieben. Diese empirisch gefundene Kurve erstreckt sich im sichtbaren Spektralbereich von ca. 380 nm bis 780 nm. Durch helligkeitsabhängige Empfindlichkeit des Auges verschiebt sich das Maximum der Kurve bei photopischem Sehen (am Tage) von 555 nm auf 507 nm bei skotopischem Sehen (bei Nacht) (Abbildung 1-16).[42]

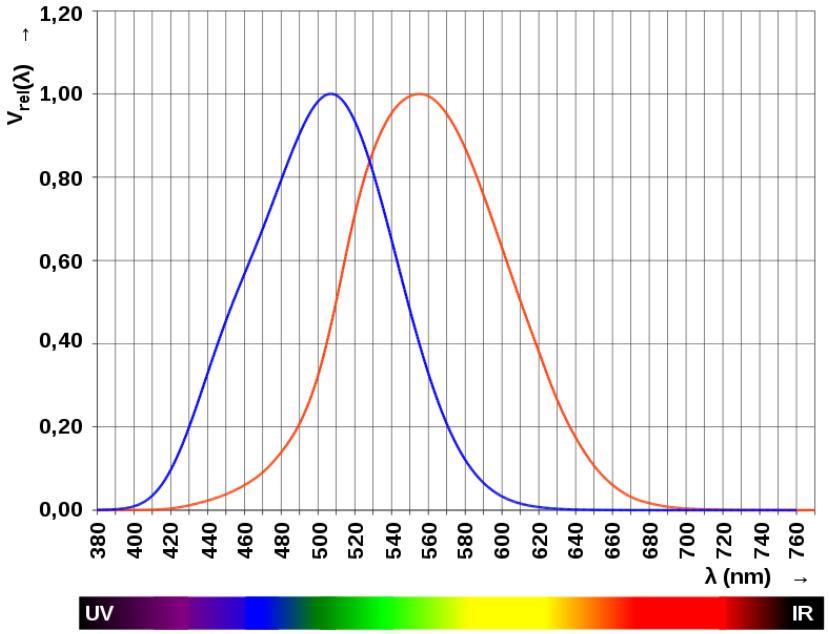


Abbildung 1-16: Darstellung der Empfindlichkeit des menschlichen Auges auf Helligkeit. Skotopisches Sehen (blau, bei Nacht) und photopisches Sehen (rot, bei Tag).

Die Leuchtdichte (Helligkeit), in cd m^{-2}, ist eine weitere Größe, um die Bauteilleistung zu charakterisieren und zu bewerten. Um eine Relation dieser Größe zu verdeutlichen, sei gesagt, dass die Leuchtdichte (Helligkeit) eines durchschnittlichen Computermonitors bei etwa 250 cd m^{-2} liegt. Die Lebensdauer des OLED-Bauteils und die jeweiligen CIE-Farbkoordinaten stellen weitere charakteristische Größen dar.

1.5 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs)

Das bedeutsamste und thermodynamisch stabilste Allotrop des Kohlenstoffs ist Graphit. In dieser Modifikation bildet jeder Kohlenstoff σ-Bindungen zu drei benachbarten C-Atomen aus. Die sp^2-Hybridisierung der Kohlenstoffatome begründet die planare Geometrie der einheitlich hexagonalen Ringstrukturen. Das vierte Valenzelektron bildet delokalisierte Bindungen über den gesamten Bereich der planaren Struktur. In Bezug auf die Leitfähigkeit wird durch die Delokalisierung der Elektronen innerhalb der Graphitschichten ein metallischer Charakter erhalten. Orthogonal zu den gestapelten Schichten ist Graphit ein Isolator. Viele der Eigenschaften von Graphit sind noch nicht verstanden, so z.B. die schwarze Farbe, die auf Verunreinigungen, aber auch auf Interkalationen und die daraus hervorgehende veränderte Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband zurückgeführt wird.[128]

Benzol ist die einfachste aromatische Verbindung. Es besteht aus sechs sp^2 hybridisierten Kohlenstoffatomen, die ein gleichmäßiges Hexagon formen. Nach seiner Entdeckung 1825 durch *Faraday* verblieb die Verbindung im Zentrum einer kontroversen Diskussion über ihre wahre chemische Struktur.[129]

Die regelmäßige Zusammensetzung von Benzolringen zu polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) ist bereits früh in das Interesse von Theoretikern gerückt.[130] PAKs bzw. Polyarene stellen eine außerordentlich große und vielschichtige Klasse von organischen Molekülen dar.[131] Die wichtigsten Quellen für die Gewinnung von PAKs sind Rohöl, Kohle und Ölschiefer. PAKs können als monomere Graphenmoleküle verstanden werden. Als Graphen bezeichnet man eine monoatomare Graphitlage.[132] Ladungsträger werden innerhalb dieses zweidimensionalen Materials als masselose relativistische Dirac Fermionen beschrieben.[60a, 133] Graphen ist jedoch auf Grund der Abwesenheit einer Bandlücke ungeeignet für eine Vielzahl elektronischer Anwendungen wie beispielsweise im Bereich der Feldeffekttransistoren (FET).[134]

Die Öffnung einer Bandlücke in Graphen kann durch die Einstellung des Quanten-Begrenzungs-Effektes erreicht werden.[135] Hierzu benötigt man Kohlenstoffalotrope definierter Struktur und Größe. Kohlenstoffallotrope sind

heute in allen relevanten Dimensionen bekannt. Buckminster-Fullerene werden wegen ihrer kugelförmigen Geometrie als nulldimensional, Kohlenstoff-Nanoröhren und Kohlenstoff-Nanostreifen als eindimensional, Graphen-Schichten als zweidimensional und Graphit als dreidimensionale Vertreter des Kohlenstoffs bezeichnet. Im Gegensatz zu Graphen-Schichten wurde für Graphen-Nanostreifen (GNS) durch das Auftreten eines lateralen Quanten-Beschränkungs-Effekt eine Bandlücke vorhergesagt.[136] Theoretische und empirische Arbeiten konnten demonstrieren, dass die elektronischen Eigenschaften sowohl von GNS als auch von PAKs, durch deren Breite bzw. Größe und Randstruktur gesteuert werden kann.[136b, 137]

Die elektronischen Eigenschaften von PAKs und GNS hängen von deren longitudinaler und lateraler Ausdehnung sowie deren Randstruktur ab. Einen Zugang zu GNS und PAKs mit reproduzierbarer und definierter Struktur wird durch keine der sogenannten „*top-down*“-Methoden erreicht.[138] Hierzu zählen beispielsweise das lithographische „Schneiden“ vorhandener Graphen-Schichten, das longitudinale „Aufbrechen“ oder „Ätzen“ von Kohlenstoff-Nanoröhren sowie die Tensid-basierte Extraktion aus Graphit-Dispersionen.[136] Auf der Suche nach geeigneten Methoden zur Darstellung definierter GNR und PAKs ist die „*bottom-up*“-Methode auf Grundlage eines zweistufigen Konzeptes bisher von konkurrenzlosem Erfolg. Hierzu wird in einem ersten Schritt ein lösliches, dreidimensionales und definiertes Vorläufermolekül dargestellt, das in einem zweiten Schritt durch eine intramolekulare oxidative Cyclodehydrogenierungsreaktion planarisiert und somit in den gewünschten GNS oder ein definiertes NG überführt wird.[139] Die Methode überzeugt durch den Erhalt defektfreier Strukturen sowie die Vorhersagbarkeit der Randstruktur und einer spezifischen Abmessung.

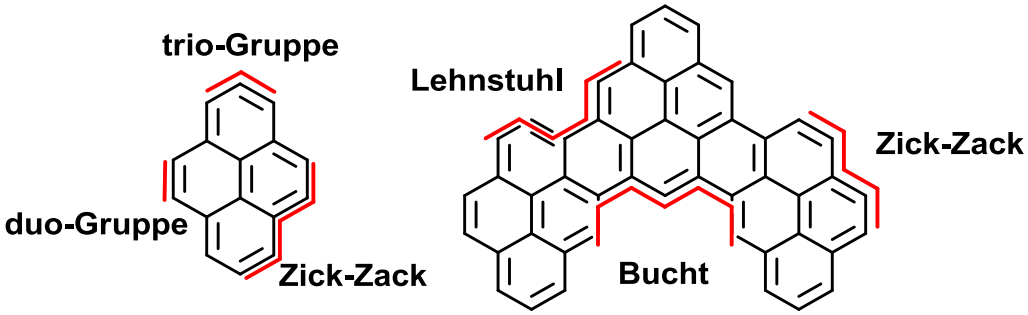


Abbildung 1-17: Darstellung ausgewählter Randmotive in Form von Zick-Zack-, Bucht- und Lehnstuhl-Randstruktur an Pyren (links) und einem expandierten PAK (rechts).

Als Randmotiv ist eine Vielzahl an Möglichkeiten denkbar, so zum Beispiel die schematisch angedeuteten „Zick-Zack"-, Bucht- oder Lehnstuhl-Randstrukturen. Die bisher dargestellten GNS zeigen hauptsächlich Lehnstuhl-, Bucht- oder undefinierte Randmotive. Die Darstellung von „Zick-Zack"-Rändern bleibt hingegen ein unerfülltes Ziel und bedarf der Erforschung neuer Synthesestrategien. Im Gegensatz zu vollständig benzoiden NG oder GNS werden Verbindungen mit „Zick-Zack"-Rändern die Besonderheit der Lokalisierung ungepaarter Spinzustände vorhergesagt.[140] „Zick-Zack"-GNS gelten daher als vielversprechende Kandidaten im Bereich der Spintronik.[141] Pyren selbst wird nach Phenalen als kleinster PAK beschrieben und besitzt selbst eine Reihe verschiedener Randmotive.

Die Wahl der zur Synthese verwendeten Monomere beeinflusst direkt die physikalischen Eigenschaften von PAKs und GNS. Die Ausgangsverbindungen bestimmen sowohl die Beschaffenheit der Randstruktur als auch die Breite der GNS bzw. der PAKs und dienen somit zur Einstellung einer Bandlücke. Innerhalb der letzten Jahre rückten im besonderen GNS als vielversprechende Materialien zur Leitung von Ladungsträgern in elektronischen Bauteilen in den Focus.

1.5.1 Oxidative Scholl-Cyclodehydrogenierung

Das erste Beispiel einer oxidativen Dimerisierung aromatischer Verbindungen, die Darstellung der Ellagsäure, wurde bereits 1871 veröffentlicht.[43] *Roland Scholl* berichtete später, am Beispiel von **I-34** über einen ähnlichen Effekt, der durch Aufheizen aromatischer Verbindungen mit $AlCl_3$ erreicht werden konnte.[44] Für eine lange Zeit bestand eine deutliche Abgrenzung zwischen diesen

zwei Reaktionen. *SCHOLL* definierte die Reaktion als Dehydrogenierung aromatischer Ringe, unter dem Einfluss von $AlCl_3$, welches in der Bildung eines kondensierten Ringsystems resultiert.[45]

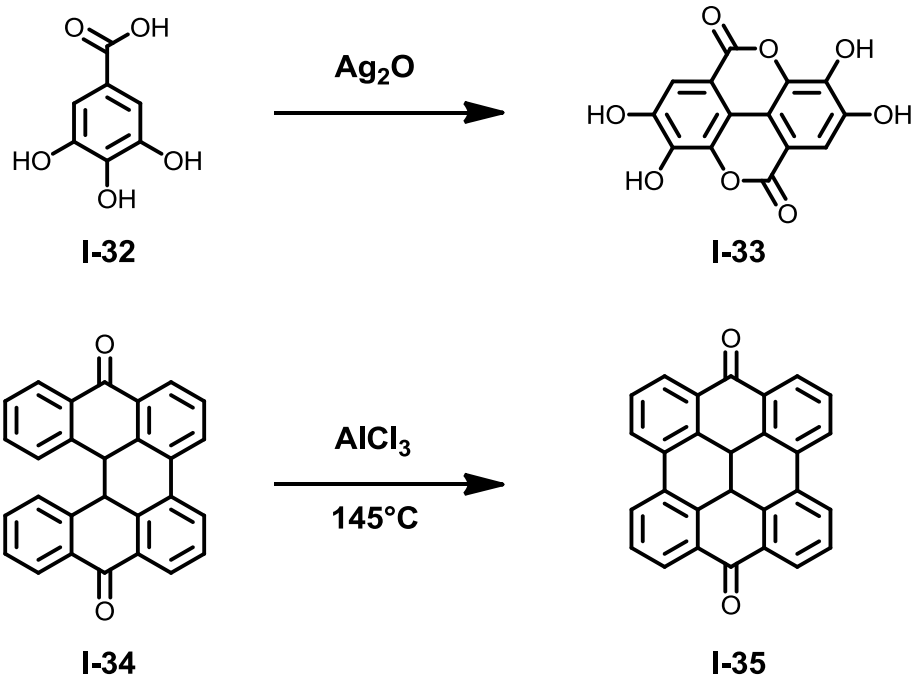


Abbildung 1-18: Erstes berichtetes Beispiel einer intermolekularen oxidativen Dimerisierung; Bildung der Elagsäure (oben). Erste berichtete intramolekulare oxidative Cyclodehydrogenierung durch Aufheizen mit $AlCl_3$ (unten).[46]

BALABAN und *NENITZESCU* präzisierten diese Formulierung später und beschrieben die Reaktion als Eliminierung zweier arylisch gebundener Protonen unter Ausbildung einer Aryl-Aryl-Bindung durch den Einfluss eines *FRIEDEL-CRAFTS*-Katalysators.[47] Nach einem lebhaften wissenschaftlichen Austausch über den genauen Mechanismus der so genannten *SCHOLL*-Reaktion gilt heute ein radikal-kationischer Mechanismus als bestätigt, und gemeinhin wird die oxidative Kupplung elektronenreicher aromatischer Verbindungen als *SCHOLL*-Reaktion beschrieben.[46, 48]

1.5.2 Reaktionsmechanismus der Scholl-Cyclodehydrogenierung

Eine typische intermolekulare oxidative aromatische Kupplungsreaktion von elektronenreichen Arylverbindungen, wie z.B. Phenolen, verläuft unbestritten über den in *Abbildung* 1-19 dargestellten radikal-kationischen Mechanismus. Durch einen Ein-Elektronentransfer auf das aromatische Ringsystem kommt es zur Bildung des Radikal-Kations. Diesem folgt der Angriff des Radikals an ein zweites neutrales aromatisches Ringsystem. Nach einer Rearomatisierung wird eine biphenylische Struktur erhalten. Dieser Mechanismus hat zum Inhalt, dass es sich um ein elektronenreiches Substrat handelt und der Angriff des Radikal-Kations an der elektronenreichsten Stelle des Reaktionspartners stattfindet.

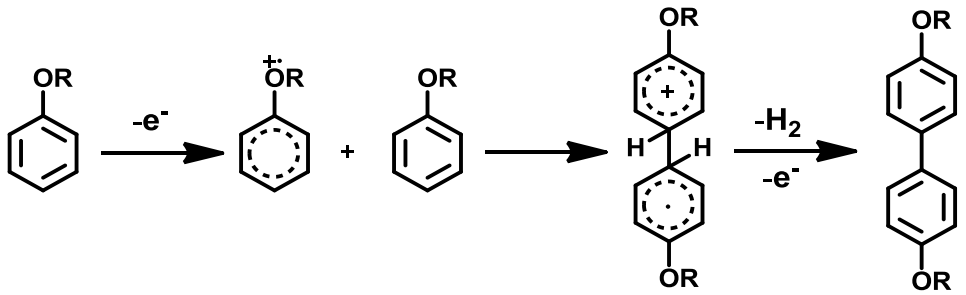


Abbildung 1-19: Mechanismus der oxidativen aromatischen Kupplung.

Nach dem von RATHORE *et al.* postuliertem Mechanismus der *SCHOLL*-Reaktion (intramolekular) verläuft diese, wie die oxidative aromatische Kupplungsreaktion, ebenfalls über einen radikal-kationischen Mechanismus und ist direkt mit dem der intermolekularen Kupplung vergleichbar.[48a, 55]

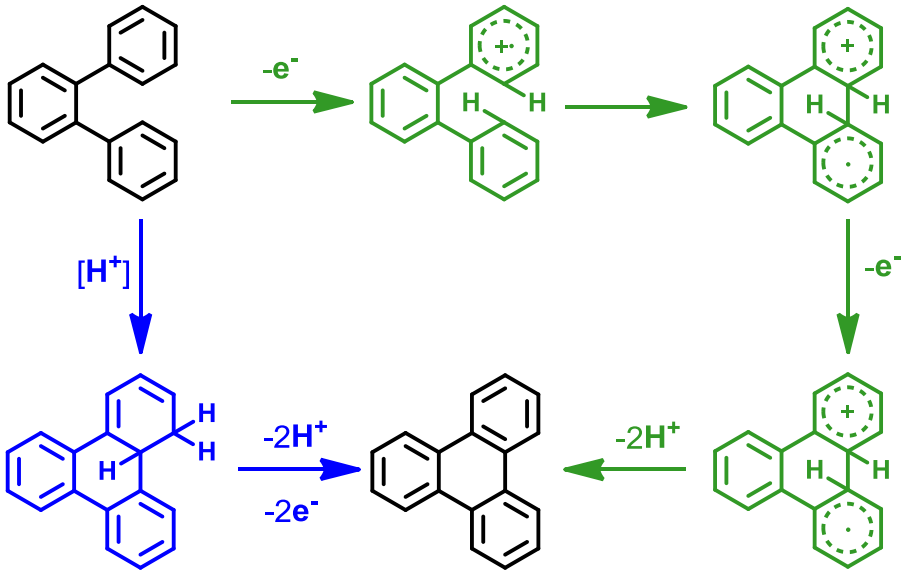


Abbildung 1-20: Radikalischer Mechanismus der *Scholl*-Reaktion (grün) und Protonentransfermechanismus (rot).

Abbildung 1-20 zeigt die beiden möglichen Mechanismen in Form eines radikal-kationischen- und eines Protonentransfermechanismus. Der radikal-kationische Mechanismus konnte durch Studien belegt werden, bezieht sich aber lediglich auf die Verwendung von einelektronübertragende Oxidanzien (z.B. $FeCl_3$ oder $MoCl_5$) als Reagenz zur Cyclodehydrogenierung.[48]

Eine zweite postulierte Möglichkeit des Reaktionsmechanismus ist der von KING eingeführte Arenium-Kation-Mechanismus. Dieser impliziert die Protonierung des arylischen Systems und bildet einen elektrophielen σ-Komplex (Abbildung 1-20, blau). Der Angriff dieser Spezies an einen zweiten aromatischen Ring resultiert in einer neuen C-C-Bindung. Durch die Eliminierung von zwei Protonen und Elektronen pro neu geknüpfter C-C-Bindung wird das System rearomatisiert.

In verschiedenen Fällen wurde eine Dehydrogenierung nicht ausschließlich unter Verwendung von $FeCl_3$, $AlCl_3$ oder vergleichbaren LEWIS-Säuren, sondern auch unter Reaktionsbedingungen beobachtet, die keine Radikalbildung zulassen.[56] Als Beispiele dienen Dehydrieungen unter Verwendung von HF oder $PhSO_3H$. [56]

Die Unterscheidung des Arenium-Kation- und des Radikal-Kation-Mechanismus voneinander ist kompliziert. Eine der zentralen Schwierigkeiten liegt in der Tatsache, dass die meisten zur *SCHOLL*-Reaktion

verwendeten *LEWIS*-Säuren ebenfalls schwache bis starke Oxidanzien sind. Darüber hinaus können aromatische Kohlenwasserstoffe unter Anwesenheit von $AlCl_3$ paramagnetische Verbindungen bilden.[57] Die am häufigsten zur *SCHOLL*-Reaktion verwendete Substanz $FeCl_3$ kann gleichwohl als *LEWIS*-Säure und Oxidanz agieren und ist befähigt, eine Reihe von Reaktionen zu katalysieren bzw. zu vermitteln.

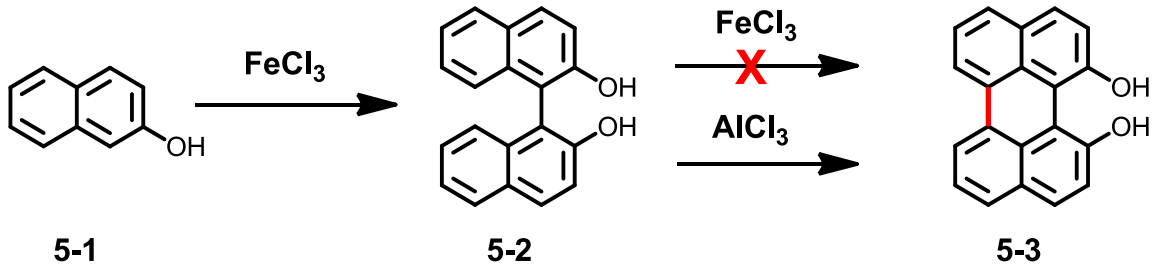


Abbildung 1-21: Darstellung von Perylen-1,12-diol.

Ein anschauliches Beispiel zur Unterscheidung oxidativer aromatischer Kupplung und der *SCHOLL*-Reaktion mittels $FeCl_3$ ist die Darstellung von 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl (**5-2**) und dessen Cyclodehydrogenierung. Seine Herstellung erfolgt über eine oxidative aromatische Kupplung ausgehend von 2-Naphthol (**5-1**) und unter Verwendung von $FeCl_3$. Umsetzung von **5-2** mit $FeCl_3$, gleich welcher Bedingungen, führt nicht zum Cyclodehydrogenierungsprodukt **5-3**. Verwendet man stattdessen $AlCl_3$ als *LEWIS*-Säure, wird das Perylen **5-3** erhalten.[58] Die 3,3'-Positionen des Binaphthyls sind diejenigen mit der höchsten Elektronendichte und somit die reaktivsten Positionen für elektrophile aromatische Substitutionsreaktionen. Oxidative aromatische Kupplungsreaktionen nach dem Radikal-Kation-Mechanismus sind empfindlich von der Spinndichteverteilung innerhalb des Moleküls abhängig. Eine Vielzahl von Beispielen zeigt den Verlauf der Reaktion nur, wenn die Elektronendichte des Moleküls relativ hoch ist und dann auch nur an der Position mit höchster Spindichte.[46] In der Konsequenz kann die Reaktion von **5-2** mit $FeCl_3$ nicht zur Bildung des Cyclodehydrogenierungsproduktes **5-3** führen, da das Radikal-Kation bevorzugt in den Positionen 3,3', aber nicht in 8,8' gebildet wird. Andererseits ist die Reaktion unter Verwendung von $AlCl_3$ erheblich weniger empfindlich. Sie ist entgegen den für $FeCl_3$ gefundenen

Bedingungen für Systeme mit geringerer Gesamtelektronendichte geeignet und verläuft auch an Positionen, die nicht die höchste Spindichte besitzen.

1.6 Literatur

[1] A. Laurent, *Ann. Chim. Phys.* **1837**, *66*, 136.

[2] C. Gräbe, *Liebigs Ann.* **1871**, *158*, 285.

[3] R. Weitzenböck, *Mh. Chem.* **1913**, *34*, 193.

[4] a)W. Baker, J. F. W. Mcomie, J. M. Norman, *Chem Ind.* **1950**, 77; b)W. Baker, J. F. W. Mcomie, J. M. Norman, *J. Chem. Soc.* **1951**, 1114; c)W. Baker, J. F. W. Mcomie, W. K. Warburton, *J. Chem. Soc.* **1952**, 2991; d)J. v. Braun, E. Rath, **1928**, *61*, 956; e)N. N. Chatterjee, A. Bose, H. B. Roy, *J. Indian Chem. Soc.* **1947**, *24*, 169; f)J. W. Cook, *J. Chem. Soc.* **1934**, 366; g)K. Fleischer, E. Retze, *Chem. Ber.* **1922**, *55*, 3280; h)M. Freund, K. Fleischer, *Liebigs Ann.* **1914**, *402*, 77; i)Z. Pelchowicz, E. D. Bergmann, *Bull. Res. Council Israel* **1953**, *3*, 91; j)R. G. R. Bacon, W. S. Lindsay, *J. Chem. Soc.* **1958**, 1375.

[5] a)T. Förster, K. Z. Kasper, *Elektrochem.* **1955**, *59*, 976; b)J. B. Birks, London: Wiley-Interscience, London, **1970**; c)K. Kalyanasundaram, J. K. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2039.

[6] a)M. A. Winnik, F. M. Winnik, *Adv. Chem. Ser.* **1993**, 485; b)F. M. Winnik, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 587.

[7] a)D. Sahoo, V. Narayanaswami, C. Kay, R. O. Ryan, *Biochemistry* **2000**, *39*, 6594; b)K. Yamana, T. Iwai, Y. Ohtani, S. Sato, M. Nakamura, H. Nakano, *Bioconjugated Chem.* **2002**, *13*, 1266; c)P. Somerharju, *Chem. Phys. Lipids* **2002**, *116*, 57.

[8] a)J. E. Anthony, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 452; b)Y. Shirota, H. Kageyama, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 953; c)J. S. Wu, W. Pisula, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 718.

[9] T. M. Figuera-Duarte, K. Müllen, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2011**, 7260.

[10] J. B. Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley, New York, **1970**.

[11] T. Förster, K. Kasper, *Z. Elektochem.* **1955**, *59*, 977.

[12] J. B. Birks, A. J. W. Cameron, *Proc. Roy. Soc.* **1959**, *A249*, 197.

[13] J. B. Birks, L. G. Christophorou, *Spectrochimica Acta* **1968**, *19*, 401.

[14] B. Stevens, *Nature* **1961**, *192*, 725.

[15] J. B. Birks, I. H. Munro, D. J. Dyson, *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences* **1963**, 575.

[16] a)H. Vollmann, H. Becker, M. Corell, H. Streeck, *Liebigs Ann.* **1937**, *531*, 1; b)L. Altschuler, E. Berliner, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5837; c)M. J. S. Dewar, R. D. Dennington, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3804; d)R. A. Hites, *Calculated Molecular Properties of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, Elsevier, New York, **1987**.

[17] A. Miyazawa, T. Yamato, M. Tashiro, *Chem. Express* **1990**, *5*, 381.

[18] T. M. Figueira-Duarte, S. C. Simon, M. Wagner, S. I. Drtezhinin, K. A. Zachariasse, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 10175.

[19] J. Grimshaw, J. Trocha-Grimshaw, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1972**, *0*, 1622.

[20] S. Bernhardt, M. Kastler, V. Enkelmann, M. Baumgarten, K. Müllen, *Chem.--Eur. J.* **2006**, *12*, 6117.

[21] W. Sotoyama, H. Sato, M. Kinoshita, T. Takahashi, A. Matsuura, J. Kodama, N. Sawatari, H. Inoue, *SID Symposium Digest of Technical Papers* **2003**, *34*, 1294.

[22] a)P. P. Fu, H. M. Lee, R. G. Harvey, *The Journal of Organic Chemistry* **1980**, *45*, 2797; b)H. Lee, R. G. Harvey, *The Journal of Organic Chemistry* **1986**, *51*, 2847.

[23] D. N. Coventry, A. S. Batsanov, A. E. Goeta, J. A. K. Howard, T. B. Marder, R. N. Perutz, *Chemical Communications* **2005**, *0*, 2172.

[24] a)J. Hu, D. Zhang, F. W. Harris, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 707; b)A. Mateo-Alonso, N. Kulisic, G. Valenti, M. Marcaccio, F. Paolucci, M. Prato, *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 482.

[25] a)T. Yamato, M. Fujimoto, A. Miyazawa, K. Matsuo, *J. Chem. Soc. Trans.* **1997**, *0*, 1201; b)M. Tashiro, T. Yamato, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3701.

[26] J. Hu, D. Zhang, F. W. Harris, *The Journal of Organic Chemistry* **2004**, *70*, 707.

[27] a)S.-I. Kawano, M. Baumgarten, K. MÜLLEN, P. Murer, T. Schäfer, M. Saleh, *Vol. WO2010006852 A1*, **2010**; b)J. A. Letizia, S. Cronin, R. P. Ortiz, A. Facchetti, M. A. Ratner, T. J. Marks, *Chemistry – A European Journal* **2010**, *16*, 1911; c)S.-i. Kawano, M. Baumgarten, D. Chercka, V. Enkelmann, K. Mullen, *Chemical Communications* **2013**, *49*, 5058.

[28] L. Zöphel, D. Beckmann, V. Enkelmann, D. Chercka, R. Rieger, K. Mullen, *Chemical Communications* **2011**, *47*, 6960.

[29] G. Venkataramana, P. Dongare, L. N. Dawe, D. W. Thompson, Y. Zhao, G. J. Bodwell, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2240.

[30] L. Zöphel, V. Enkelmann, R. Rieger, K. Müllen, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4506.

[31] A. C. Grimsdale, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5592.

[32] a)M. Kreyenschmidt, F. Uckert, K. Muellen, *Macromolecules* **1995**, *28*, 4577; b)M. Grell, D. D. C. Bradley, M. Inbasekaran, E. P. Woo, *Advanced Materials* **1997**, *9*, 798; c)S. Setayesh, D. Marsitzky, K. Müllen, *Macromolecules* **2000**, *33*, 2016; d)U. Scherf, K. Müllen, *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications* **1991**, *12*, 489; e)C. Yang, H. Scheiber, E. J. W. List, J. Jacob, K. Müllen, *Macromolecules* **2006**, *39*, 5213.

[33] a)J. Huber, K. Müllen, J. Salbeck, H. Schenk, U. Scherf, T. Stehlin, R. Stern, *Acta Polym.* **1994**, *45*, 244; b)E. J. W. List, R. Guentner, P. Scanducci de Freitas, U. Scherf, *Advanced Materials* **2002**, *14*, 374; c)R. Abbel, M. Wolffs, R. A. A. Bovee, J. L. J. van Dongen, X. Lou, O. Henze, W. J. Feast, E. W. Meijer, A. P. H. J. Schenning, *Advanced Materials* **2009**, *21*, 597; d)S. Kappaun, H. Scheiber, R. Trattnig, E. Zojer, E. J. W. List, C. Slugovc, *Chemical Communications* **2008**, 5170; e)S. Gamerith, H. G. Nothofer, U. Scherf, E. J. W. List, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* **2004**, *43*, L891.

[34] a)S.-i. Kawano, C. Yang, M. Ribas, S. Baluschev, M. Baumgarten, K. Müllen, *Macromolecules (Washington, DC, U. S.)* **2008**, *41*, 7933; b)T. M. Figueira-Duarte, P. G. D. Rosso, R. Trattnig, S. Sax, E. J. List, K. Müllen, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2010**, *22*, 990.

[35] a)S. Guha, J. D. Rice, Y. T. Yau, C. M. Martin, M. Chandrasekhar, H. R. Chandrasekhar, R. Guentner, P. Scanduicci de Freitas, U. Scherf, *Physical Review B* **2003**, *67*, 125204; b)D. A. V. Bout, W.-T. Yip, D. Hu, D.-K. Fu, T. M. Swager, P. F. Barbara, *Science* **1997**, *277*, 1074; c)K. Becker, J. M. Lupton, J. Feldmann, S. Setayesh, A. C. Grimsdale, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *128*, 680.

[36] a)N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl, *Science* **1992**, *258*, 1474; b)G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, *Science*

1995, *270*, 1789; c)G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Treacy, F. Klavetter, N. Colaneri, A. J. Heeger, *Nature* **1992**, *357*, 477.

[37] a)W.-S. Huang, B. D. Humphrey, A. G. MacDiarmid, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **1986**, *82*, 2385; b)C. K. Chiang, F. J. C. R., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, MacDiarmid, A. G., *Phys. Rev. Lett.* **1977**, *39*, 1098.

[38] a)T. Shirakawa, T. Enomoto, S.-i. Shimazu, J. M. Hopkin, *Science* **1997**, *275*, 77; b)A. G. MacDiarmid, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2581.

[39] a)C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913; b)C. W. Tang, S. A. VanSlyke, C. H. Chen, *J. Appl. Phys.* **1989**, *65*, 3610.

[40] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, *347*, 539.

[41] M. Schwoerer, H. C. Wolf, *Organic Molecular Solids*, WILEY-VCH, Weinheim, **2007**.

[42] H. Greiner, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **2007**, *46*, 4125.

[43] L. D. Strobel, *The Focal Encyclopedia of Photography*, Focal Press, **1993**.

[44] J. Löwe, *Z. Chemie* **1868**, 603.

[45] R. Scholl, J. Mansfeld, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1910**, *43*, 1734.

[46] a)G. Kränzlein, *Aluminiumchlorid in der organischen Chemie*, 3 ed., Berlin, **1939**; b)C. A. Thomas, *Anhydrous Aluminium Chloride in Organic Chemistry*, Reinhold, New York, **1941**.

[47] A. T. Balaban, C. D. Nenitzescu, *Friedel–Crafts and Related Reactions, Vol. 2*, Wiley, New York, **1964**.

[48] a)L. Zhai, R. Shukla, S. H. Wadumethrige, R. Rathore, *The Journal of Organic Chemistry* **2010**, *75*, 4748; b)M. Grzybowski, K. Skonieczny, H. Butenschçn, D. T. Gryko, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 9900.

[49] A. Homer, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1910**, 1141.

[50] a)G. P. M. Farbwerke Hoechst A. G. vorm. Meister Luciuc & Brauning, 1913); Frdl. 11, 615 (1915); b)E. I. Du Pont de Nemours, & Co., Br. Pat. 439,296 (Jan. 2, 1936); Chem. Zentr. 1936, I, 3028.

[51] a)J. F. C. G. M. Smith, U.S. Patent. 2,434,056 (Jan 6, 1948; C. A. 1948, 42, 2113; b)B. P. Soc. For Chem. Ind. In Basle, 798 (Feb. 25, 1947); C. A. 1947, 41, 7128; c)W. M. F. Wiener, U.S. Pat. 2212965 (Aug. 27, 1941); C. A. 35,

1941, 1240; d)M. S. H. Z. Lecher, W. S. Forster, U.S. Patent, 2416931 (Mar. 4, 1947); C. A. 1947, 41, 5151.

[52] a)U. S. P. M. Scalera, 432,972 (Dec. 16, 1947); C. A. 1948, 42, 2779; b)M. Müller, H. Mauermann-Düll, M. Wagner, V. Enkelmann, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1583; c)C. D. Simpson, J. D. Brand, A. J. Berresheim, L. Przybilla, H. J. Räder, K. Müllen, *Chemistry – A European Journal* **2002**, *8*, 1424.

[53] B. T. King, J. Kroulík, C. R. Robertson, P. Rempala, C. L. Hilton, J. D. Korinek, L. M. Gortari, *The Journal of Organic Chemistry* **2007**, *72*, 2279.

[54] a)L. Dössel, L. Gherghel, X. Feng, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 2540; b)C. Jiao, K.-W. Huang, Z. Guan, Q.-H. Xu, J. Wu, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4046; c)C. Kubel, K. Eckhardt, V. Enkelmann, G. Wegner, K. Müllen, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 879; d)M. Rickhaus, A. P. Belanger, H. A. Wegner, L. T. Scott, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 7358; e)T. Takada, M. Arisawa, M. Gyoten, R. Hamada, H. Tohma, Y. Kita, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 7698; f)S. R. Waldvogel, E. Aits, C. Holst, R. Frohlich, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2002**, 1278.

[55] a)L. Zhai, R. Shukla, S. H. Wadumethrige, R. Rathore, *The Journal of Organic Chemistry* **2010**, *75*, 4748; b)L. Zhai, R. Shukla, R. Rathore, *Org. Lett.* **2009**, 3474.

[56] J. J. Rooney, R. C. Pink, *Proc. Chem. Soc.* **1961**, 142.

[57] a)A. Zinke, R. Dengg, *Monatsh. Chem.* **1922**, *43*, 125; b)A. Corbellini, G. Aymar, *Giorn. Chim. Ind. Appl.* **1928**, *10*, 196.

[58] a)N. S. Hush, J. A. Pople, *Trans. Faraday Soc.* **1955**, *51*, 600; b)M. E. Wacks, V. H. Dibeler, *J. chem. Physics* **1959**, *31*, 1557; c)A. S. Jr., *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, Wiley, New York, **1961**; d)M. Schwoerer, H. C. Wolf, *Organic Molecular Solids*, WILEY-VCH, Weinheim, **2007**.

2 Motivation und Zielsetzung

Im Hinblick auf die Verwendung von **PPy** als Emittermaterial in PLEDs sollen die optischen und Ladungstransporteigenschaften durch die Inkorporation verschiedener Comonomere variiert und verbessert werden. Die vielversprechenden Eigenschaften des **PPy** innerhalb von PLEDs, in Bezug auf seine hohe Fluoreszenzquantenausbeute, blaue Emission, exzellente Löslichkeit, Stabilität, Ausbleiben von Aggregation im Film und gute elektrooptische Leistungsfähigkeit sollen durch die in Abbildung 2-1 gezeigten Copolymere verbessert werden. Der am besten geeignete Kandidat wird genutzt, um eine neuartige, lösungsmittelprozessierte PLED darzustellen. Durch Einbringen zusätzlicher ladungsträgertransportierender Schichten ist die Verbesserung der Effizienz und Luminanz, gegenüber der **PPy**-PLED, zu erwarten.

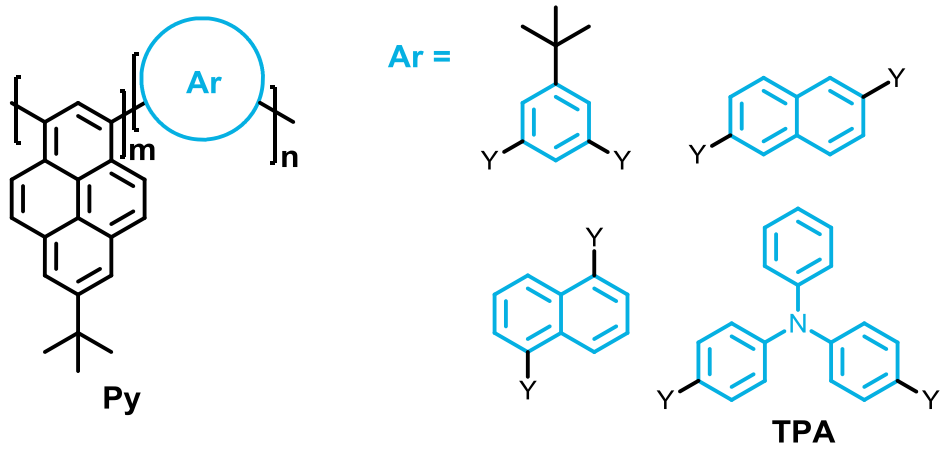


Abbildung 2-1: Ausgewählte Arylderivate zur Copolymerisation mit Pyren in 1,3-Position.

Wie in Abbildung 2-3 veranschaulicht, stellen PAKs definierte Ausschnitte aus dem Graphengitter dar. PAKs zeigen einige außergewöhnliche Eigenschaften und erlangten in der Vergangenheit besondere Aufmerksamkeit als vielversprechende Chromophore, Mesogene und halbleitende Materialien. [1] Von Interesse sind die hohe Ladungsträgerbeweglichkeit (bis zu 15000 $cm^2V^{-1}s^{-1}$), die mechanische Flexibilität verfilmter Materialien und die Transparenz im Bereich des sichtbaren Lichts.[2] Das synthetisch motivierte Ziel dieser Arbeit befasst sich mit der

Entwicklung neuer Strategien zur späteren Darstellung definierter PAKs. Eine besondere Herausforderung der Synthesestrategie ist die Cyclodehydrogenierungsreaktion nicht-planarer Oligophenylen- sowie Oligoaryl-Vorläuferstrukturen zu ihren korrespondierenden PAKs. Der Erfolg einer Fusionierung hängt von der Übertragbarkeit der SCHOLL-Reaktion auf die Pyrenylen-Derivate ab. Der direkte Einfluss der Spindichte auf die Cyclodehydrogenierungsreaktion sollte anhand 1,3- und 4,10-verknüpfter Pyrenylene untersucht werden. 1,3- bzw. 4,10-Pyrenylen-Bausteine bieten die Möglichkeit, eine Vielzahl von PAKs mit neuartigen Geometrien darzustellen.

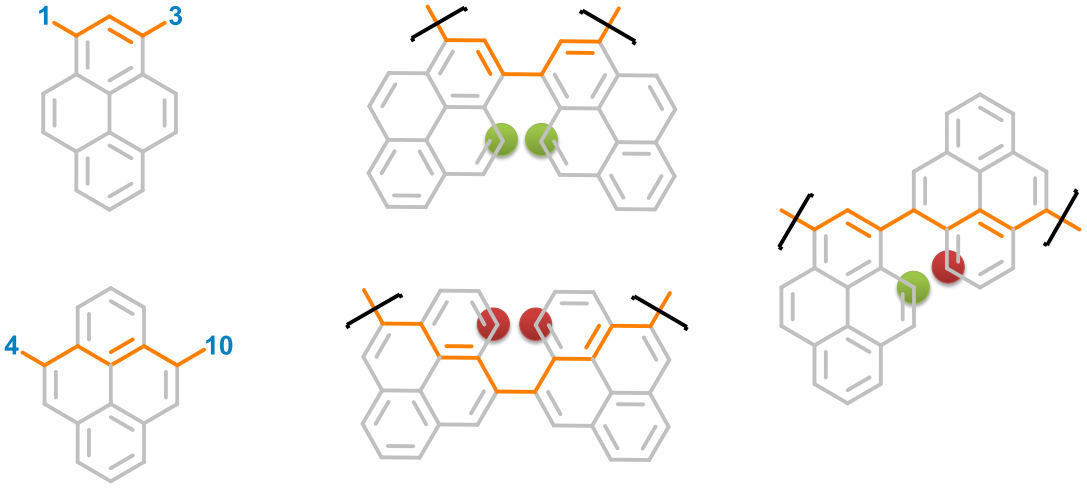


Abbildung 2-2: Fusionierungsstellen für die Cyclodehydrogenierungsreaktionen der 1,3-, 1,4- und 4,10-verknüpften Bipyrenylene.

In einem dritten Teil dieser Arbeit sollte der 1,3-Pyrenylen-Baustein für die Synthese eines Cyclo-*hexa*-1,3-pyrenylens genutzt werden. Die Planarisierung des Cyclo-*hexa*-1,3-pyrenylens durch eine Cyclodehydrogenierungsreaktion liefert den Zugang zu einem neuartigen PAK. Durch die Planarisierung wird ein ausgedehntes, konjugiertes System mit minimaler Ringspannung, einem großen Durchmesser und geringer Dicke gebildet. *Tert*-Butyl- und n-Alkylsubstituenten sollen als Löslichkeit vermittelnde Gruppen dienen. Die Besonderkeit von PAKs liegt in der Tendenz durch p-Stapelung diskotisch-kolumnare Überstrukturen auszubilden. Ein hervorzuhebendes Strukturmerkmal des planarisierten Cyclo-*hexa*-1,3-pyrenylens ist die Kavität von der Größe eines Benzolrings im Zentrum des Makromoleküls. Fehlstellen von der Größe eines Benzolrings werden als SCHOTTKY-Defekte

bezeichnet (siehe Kapitel 5). Defektstellen haben einen erheblichen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften von Nanographenen. Um die Auswirkungen von Defektstellen auf die elektronischen Eigenschaften von Nanographenen untersuchen zu können, ist die Darstellung von Molekülen mit definierten Fehlstellen notwendig.

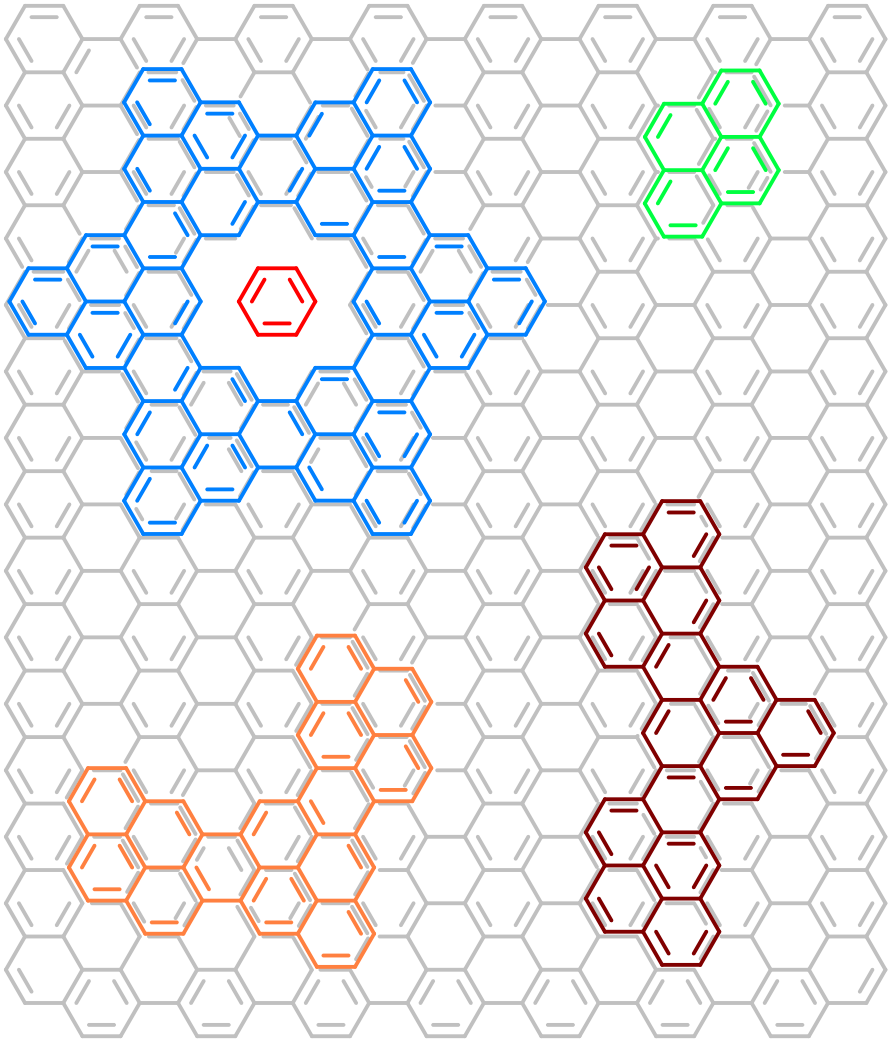


Abbildung 2-3: Schematische Darstellung der strukturellen Verwandtschaft einer Graphenschicht und pyrenbasierter PAKs.

2.1 Literatur

[1] C. D. Simpson, J. D. Brand, A. J. Berresheim, L. Przybilla, H. J. Räder, K. Müllen, *Chem.--Eur. J.* **2002**, *8*, 1424.

[2] a) J. X. Jiang, Y. H. Xu, W. Yang, R. Guan, Z. Q. Liu, H. Y. Zhen, Y. Cao, *Advanced Materials* **2006**, *18*, 1769; b) J. Liu, Q. G. Zhou, Y. X. Cheng, Y. H. Geng, L. X. Wang, D. G. Ma, X. B. Jing, F. S. Wang, *Advanced Materials* **2005**, *17*, 2974; c) X. Gong, S. Wang, D. Moses, G. C. Bazan, A. J. Heeger, *Advanced Materials* **2005**, *17*, 2053; d) Y. Qiu, P. Wei, D. Q. Zhang, J. Qiao, L. Duan, Y. K. Li, Y. D. Gao, L. D. Wang, *Advanced Materials* **2006**, *18*, 1607; e) Q. Xu, H. M. Duong, F. Wudl, Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 3357; f) Y. Shao, Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*; g) B. Carlson, G. D. Phelan, W. Kaminsky, L. Dalton, X. Jiang, S. Liu, A. K. Y. Jen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14162; h) B. Geffroy, P. le Roy, C. Prat, *Polym. Int.* **2006**, *55*, 572. i) A. Stabel, P. Herwig, K. Müllen, J. P. Rabe, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1609; j) H. Quante, K. Müllen, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1323.

3 Poly(arylen-*co*-1,3-pyrenylen)-Polymere

Der Bereich der lichtemittierenden Materialien wurde innerhalb der letzten 2 Jahrzehnte maßgeblich von der Bemühung geprägt, neue organische elektrolumineszente Materialien zu entwickeln. Diese müssen einige Kernparameter erfüllen, um als Emitterschicht in organischen Leuchtdioden (OLED) mit größtmöglicher Leistungsfähigkeit zu genügen. Dazu gehören große thermische und optische Stabilität, hohe Lichtausbeute, gute Ladungsträger-Injektion und –Transport, sowie gute Filmbildungseigenschaften.[1]

Um Farbbildschirme und Leuchtapplikationen zu realisieren, werden Emittermaterialien in den drei Farben rot, grün und blau benötigt. Indessen ist die Beeinflussung der Elektrolumineszenzeigenschaften blau emittierender Materialien in Bezug auf ihre Stabilität, Effizienz und Farbreinheit eine bestehende Herausforderung. Daraus ergibt sich ein besonderer Stellenwert für die Entwicklung leistungsfähiger Blau emittierender Materialien mit hoher Stabilität und Fluoreszenzeffizienz. Einer der wichtigsten Faktoren um hohe Effizienzen von OLEDs zu erreichen, ist ein effektiver Ladungsträgertransport innerhalb des OLED-Bauteils. Die Synthese von Licht emittierenden Materialien mit energetisch hoch liegendem HOMO („higest occupied molecule orbital“; höchstes besetztes Molekülorbital), um sowohl die Injektion positiver Ladungsträger („Löcher“), als auch deren Transport zu erleichtern, ist von großer Bedeutung. Aus Sicht der Fabrikation von OLED-Bauteilen steigt deren Komplexität bei der Herstellung mit der Anzahl der verwendeten Schichten. Demzufolge ist es erstrebenswert Bauteile mit einer geringen Anzahl an Schichten zu ermöglichen, um auch den Aufwand des Fabrikationsprozess gering zu halten. Um die Deponierung zweier separater Schichten zur Lochleitung und Lichtemittierung zu vermeiden, ist es vorteilhaft beide Eigenschaften in einem organischen Material zu vereinen. Vor diesem Hintergrund erscheint Pyren, ein blau emittierndes Chromophor mit hoher chemischer Stabilität und Ladungsträgerbeweglichkeit, als attraktiver Baustein für Licht emittierende Materialien und vereint diese Eigenschaften besser als Oligo- oder Polyfluorene.[2] Die Zahl der Beispiele blau elektrolumineszenter

Materialien, auf Basis vakuumdeponierter Pyren haltiger Moleküle, ist gegenüber deren lösungsprozessierten Analoga vergleichsweise groß.[3]

Es bleibt zu erwähnen, dass monomeres Pyren als blauer Emitter ungeeignet ist. Durch seine ausgeprägte Tendenz Exzimere zu bilden folgt eine bathochrome Verschiebung, sowie eine verringerte Fluoreszenzeffizienz in kondensierten Medien. Diese Beobachtung schränkte den Nutzen von Pyrenmonomeren als Emittermaterial für OLEDs stark ein. Jedoch können durch strukturelle Modifikationen des Pyrens, Aggregation verhindert und hohe Fluoreszenzquantenausbeuten realisiert werden. Pyren, als ausgedehnter konjugierter Aromat, besitzt gegenüber anderen Chromophoren eine hohe Photolumineszenz-Effizienz, hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten und exzellente „Loch"-Injektionseigenschaften.[4]

Die wesentliche Herausforderung für die Verwendung von Pyren als Emittermaterial besteht in der Vermeidung der π-π-Stapelung der Pyren-Einheiten. Die aus Aggregation resultierende Exzimerenbildung und daraus resultierende batochromen Verschiebungen, sowie Verringerung der Fluoreszenzquantenausbeute kann durch die Einführung räumlich anspruchsvoller Substituenten oder durch die Implementierung einer starken Verdrillung der Pyren-Einheiten vermieden werden.[5]

Anhand des Pyren basierten 7-*tert*-Butyl-1,3-pyrenylen-Polymers (**PPy**) konnte bereits in früheren Arbeiten gezeigt werden, dass die Vermeidung von Aggregation in Lösung und im Film möglich ist.[5a] Aufbauend auf den Resultaten der optischen Untersuchungen des **PPy** Homopolymers, wurde eine Reihe Pyren basierter Copolymere synthetisiert.

Ziel dieses Arbeitsprojektes war die chemische Modifikation des **PPy** zur Optimierung des Fluoreszenzspektrums und zur Steigerung der Effizienz und Luminanz innerhalb einer polymerbasierten Leuchtdiode (PLED, „polymer light-emtting diode"). Zur Beeinflussung der physikalischen Eigenschaften der Pyren basierten Polymere, wurden alternierende und statistische Copolymere auf Basis von 1,3-Pyrenylenen dargestellt. Hierbei beeinflussen die ausgewählten Comonomere sowohl die konjugativen Eigenschaften des Polymers, was zur Verschiebung des Emissionsbereichs führt, als auch die Leitungs- und

Injektionseigenschaften positiver Ladungsträger („Löcher“) innerhalb der aktiven Polymerschicht eines PLED-Bauteils.

3.1 Synthese und Aufreinigung der 1,3-Dibrompyren- und Aryldiboronsäureester-Monomere

Die Synthese von Copolymeren des Typs P1 – P3 erfolgte über eine Suzuki-Kreuzkupplung oder mittels Yamamoto-Reaktion der 1,3-halogenierten Pyrenmonomere und Diboronsäuren. Die Synthese der indiviudellen Monomere wird im Folgenden beschrieben.

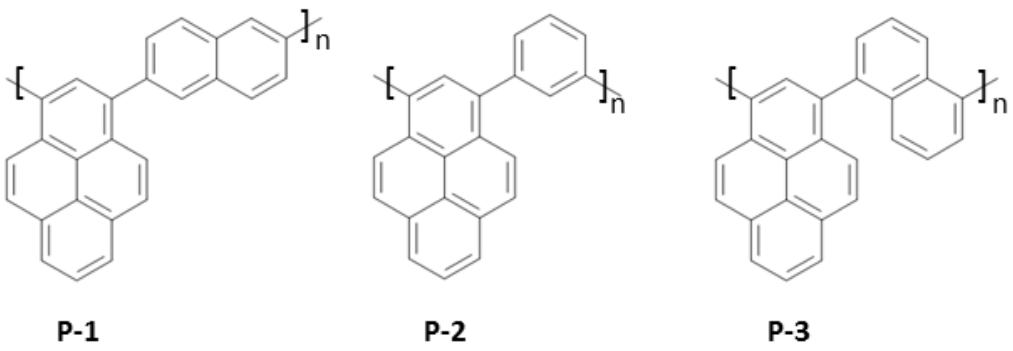


Abbildung 3-1: Schematische Darstellung der Polymere vom Typ P-1, P-2 und P-3.

Die Einführung von *tert*-Butyl- und *n*-Alkylgruppen wurde genutzt, um die Löslichkeit der Pyren-Monomere **3-3** sowie **3-6** und der resultierenden Polymere vom Typ P1 – P3 zu steigern.

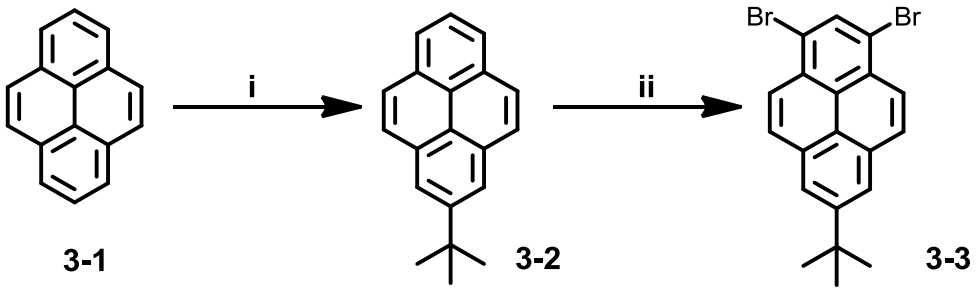


Abbildung 3-2: Synthese des 1,3-Dibrom-7-*tert*-butylpyren Monomers **3-3;** i) *t*BuCl, $AlCl_3$, DCM, 0 °C, 65 %; ii) Br_2, DCM, -42 °C bis RT, 77 %.

Das 1,3-Dibrom-7-*tert*-butyl-pyren (**3-3**) kann durch selektive Bromierung des 2-*tert*-Butyl-pyren (**3-2**) in einer Ausbeute von 77 % erhalten werden. Die tert-

Butylierung kann direkt von reinem Pyren (**3-1**) ausgehen und verläuft in 65 % Ausbeute. Die Gesamtausbeute über diese zwei Schritte beträgt etwa 50 % und kann, wie bereits in der Literatur beschrieben, in Ansatzgrößen von 20 g durchgeführt werden.[6] Aus der Einführung unterschiedlicher Substituenten mit unterschiedlicher Wertigkeit ergibt sich eine verwirrende Änderung der Nomenklatur. Um das zu vermeiden, wird die Position der eingeführten *tert*-Butylgruppe als 7- und nicht als 2-Position bezeichnet.

Der erste Schritt von Pyren (**3-1**) zu **3-2** entspricht einer *FRIEDEL-CRAFTS*–Alkylierung in 7-Position. Dem folgt eine Bromierung unter Standardbedingungen in den 1,3-Positionen. Die zuvor eingeführte *tert*-Butyl-Gruppe dient, neben ihrer Funktion als löslichkeitsvermittelndem Substituenten, als Schutzgruppe der 6,8-Positionen. Sie vermeidet sowohl die Überbromierung als auch die Bildung von Regioisomeren.

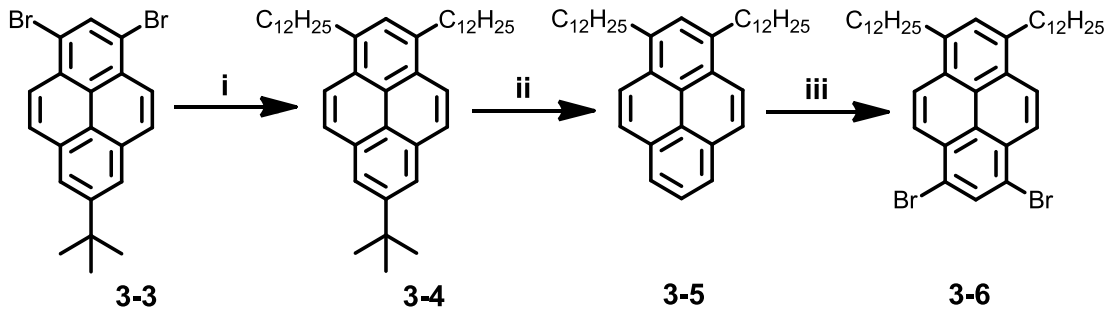


Abbildung 3-3: Synthese des 1,3-Dibrom-6,8-didodecylpyren-Monomers **3-6;** i) $Pd(dppf)Cl_2$, $MgBrC_{12}H_{25}$, THF, 40 °C, 78 %; ii) Nafion, o-Xylol, 160 °C, 24 h, Druckglasgefäß, 66 %; iii) Br_2, DCM, -42 °C bis RT, 70 %.

Um einen stärkeren solubilisierenden Effekt zu erlangen, wurden zwei *n*-Dodecylketten in den 6,8-Positionen des Pyrens eingeführt (Abbildung 3-3). Eine Funktionalisierung dieser beider Positionen ist erst durch Eliminierung der in 7-Position befindlichen *tert*-Butylgruppe möglich. Die Strategie zur Darstellung des neuen Synthesebausteins 1,3-Dibrom-6,8-Didodceylpyren (**3-6)** geht von der selektvien Alkylierung der 1,3-Positionen über die Bromsubsitutenten in **3-3** aus. Erst eine De-*tert*-butylierung ermöglicht die anschließende Rebromierung zum

gewünschten Produkt **3-6**. Das 1,3-Dibrom-7-*tert*-butylpyren (**3-3**) wurde unter Verwendung von Pd(dppf)Cl_2 als Katalysator, gemäß einer *KUMADA*-Reaktion mit einem großen Überschuss Dodecylmagnesiumbromid in THF umgesetzt. Das resultierende 7-(*tert*-Butyl)-1,3-didodecylpyren (**3-4**) konnte in 78 % Ausbeute erhalten werden. In einem zweiten Schritt folgte die Eliminierung der *tert*-Butylgruppe aus der 7-Position des Pyrens. Nafion und 65 %-iges Oleum wurden zunächst, unter Verwendung verschiedener Lösungsmittel und Reaktionstemperaturen, bei differenzierten Reaktionsbedingungen getestet. Eine erfolgreiche De-*tert*-Butylierung ergab sich ausschließlich aus der Umsetztung von **3-4** mit Nafion. Die Durchführung der Eliminierungsreaktion ergolgte in o-Xylol bei 160 °C und lieferte bei leichtem Überdruck die besten Ausbeuten. Der Druck innerhalb des Reaktionsgefäßes wurde durch die Verwendung eines dicht verschließbaren Druckrohrs generiert und nicht weiter quantifiziert. Nach einer Reaktionszeit von 24 h konnte das Produkt der Retro-*FRIEDEL-CRAFTS*-Reaktion **3-5** in 66 % Ausbeute erhalten werden. Die Bromierung von **3-5** mit Brom in DCM erfolgte problemlos bei -78 °C und ergab **3-6** in 70 % Ausbeute. Ausgehend von Pyren ergab sich eine Gesamtausbeute des finalen Synthesebausteins **3-6** von 19 % über fünf Schritte.

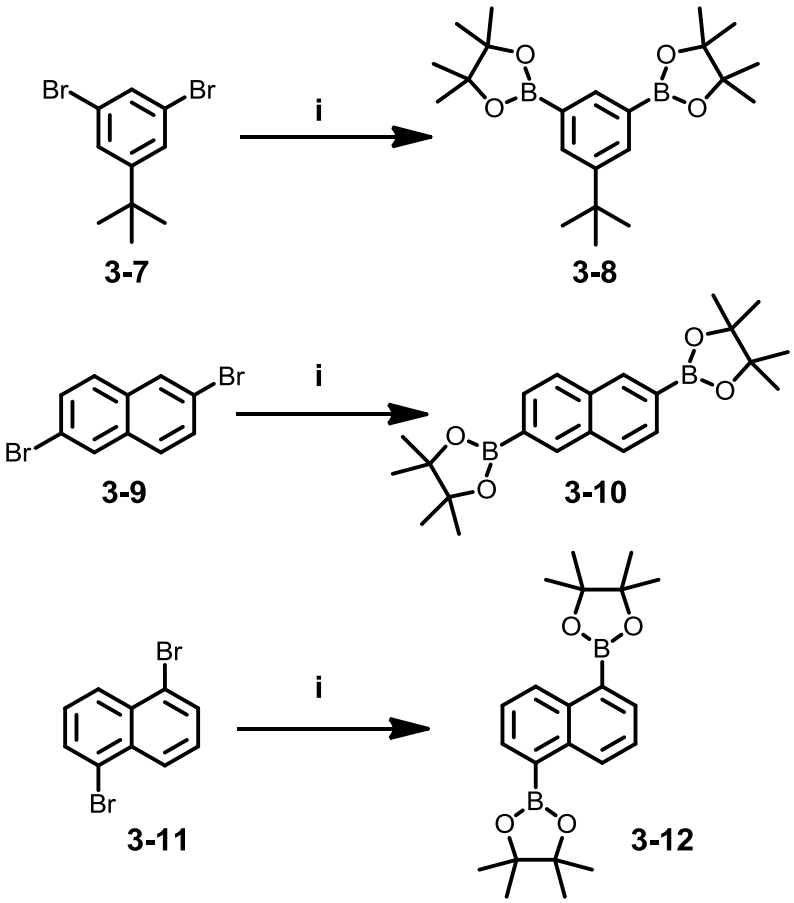


Abbildung 3-4: Synthese der Diboronsäureester-Bausteine zur Copolymerisation; i) Pd(dppf)Cl_2, Bis(pinacolato)diboron, KOAc, 1,4-Dioxan, 90 °C. Ausbeuten: 90 % (**3-8**), 78 % (**3-10**), 75 % (**3-12**).

Die für die Copolymerisation vorgesehenen Comonomere 5-tert-Butyl-benzol-1,3-diboronsäurepinacolester (**3-8)**, Naphthalin-2,6-diboronsäurepinacolester (**3-10**) und Napthalin-1,5-diboronsäurepinacolester (**3-12)** wurden aus den kommerziell erhältlichen Dibrom-Vorstufen **3-7**, **3-9** und **3-11** dargestellt. Die in der Literatur beschriebenen Syntheserouten konnten erfolgreich modifiziert werden, um die Monomere in gesteigerter Ausbeute und unter Vermeidung monosubstituierter Nebenprodukte zu erhalten. Die Substitution der Halogene erfolgte über eine metallkatalysierte Reaktion mit Pd(dppf)Cl_2 als Katalysator, Bis(pinacolato)diboronsäureester, KOAc als Base und 1,4-Dioxan als Lösungsmittel bei 90 °C. Die Diboronsäureester wurden in Ausbeuten zwischen 90% für **3-8**, 78% für **3-10** und 75% für **3-12** erhalten.

Alle dargestellten Monomere liegen mit Ausnahme des 1,3-Dibrom-6,8-didodecylpyren (**3-6**) als Feststoff vor. Für die folgenden Polymerisationsreaktionen ist die höchstmögliche Reinheit der Edukte eminent wichtig (siehe Kapitel 3.2). Alle Monomere wiesen eine sehr gute Löslichkeit in Lösungsmitteln mittlerer bis geringer Polarität wie Hexan, Toluol, Dichlormethan, Chloroform, etc. auf. Ihr Solubilisierungsverhalten und die hohe Kristallisationstendenz ermöglichten die Anwendung eines breiten Spektrums an Aufreinigungs-Methoden, die zur Veredelung der Monomere genutzt wurden. Dies erfolgte in drei Schritten. Erstens durch Säulenchromatographie an Kieselgel (0,063-0,200 mm) mit einem Laufmittelgemisch aus Petrolether und Dichlormethan im Verhältnis 7:3. Bei der Säulenchromatographie der Boronsäureester war drauf zu achten, dass die Kontaktzeit des Substrats mit der stationären Phase zeitlich kurz gehalten wurde, um eine mögliche Deborilierung zu vermeiden. Zweitens wurde mehrfach aus heißem *n*-Hexan umkristallisiert. Drittens wurden die Boronsäureester mittels rezyklierender Gelpermeationshromatographie (GPC) von verbliebenen Verunreinigungen und Nebenprodukten abgetrennt.

Sowohl die Struktur als auch die Reinheit der Monomere wurden mittels NMR-Spektroskopie sowie Massen-Spektrometrie und Elementaranalyse nachgewiesen.

3.2 Darstellung der Copolymere aus 1,3-Pyren- und Diboronsäureester-Monomeren

Die Diboronsäureester-Monomere **3-8**, **3-10**, **3-12** wurden gemäß *SUZUKI-MIYAURA*-Kreuzkupplung mit den 1,3-Dibrompyren-Derivaten **3-3** und **3-6** zu den Polymeren **P-1a** bis **P-3b** umgesetzt (siehe Abbildung 3-5 und Abbildung 3-6).

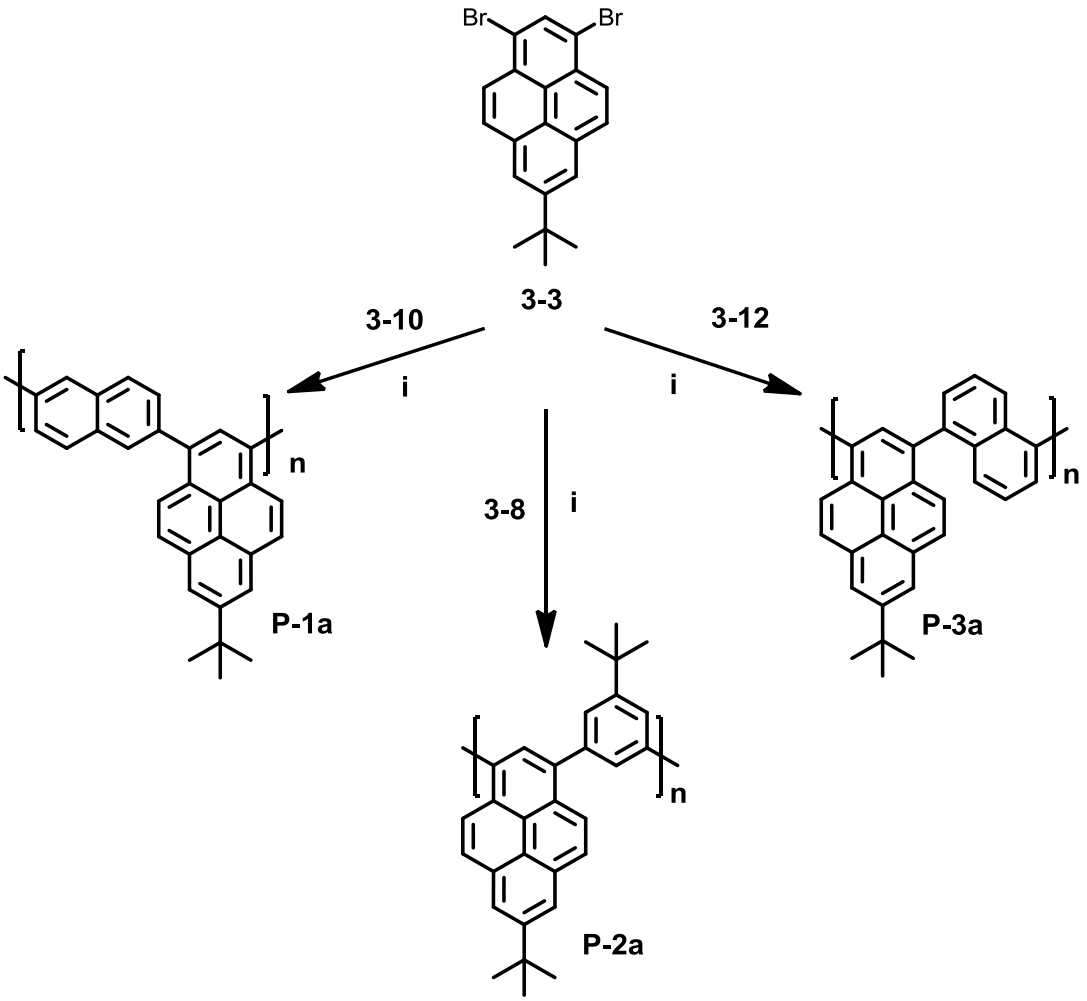


Abbildung 3-5: Gezeigt ist die Synthese der **3-3**-basierten Polymere Poly(2,6-Naphthylen-*alt*-(7-*tert*-Butyl-1,3-pyrenylen)) (**P-1a**), Poly(1,3-Phenylen-*alt*-(7-*tert*-Butyl-1,3-pyrenylen)) (**P-2a**)und Poly(1,5-Naphthylen-*alt*-(7-*tert*-Butyl-1,3-pyrenylen)) (**P-3a**) i) $Pd(PPh_3)_4$, K_2CO_3, Toluol, H_2O, Aliquat 336, 100 °C. Ausbeuten: 48 % (**P-1a**), 31 % (**P-2a**), 39 % (**P-3a**).

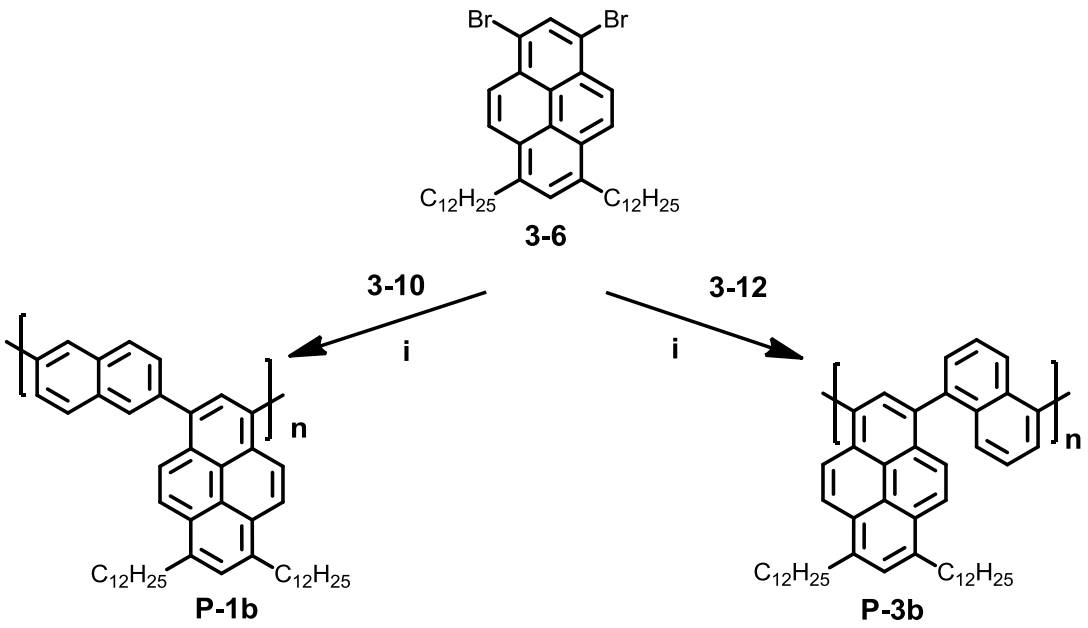


Abbildung 3-6: Gezeigt ist die Synthese der **3-6**-basierten Polymere Poly(2,6-Naphthylen-*alt*-(6,8-Didodecyl-1,3-pyrenylen)) (**P-1b**) und Poly(1,5-Naphthylen-*alt*-(6,8-Didodecyl-1,3-pyrenylen)) (**P-3b**). i) $Pd(PPh_3)_4$, K_2CO_3, Toluol, H_2O, Aliquat 336, 100 °C. Ausbeuten: 37 % (**P-1b**), 51 % (**P-3b**).

Abbildung 3-5 und Abbildung 3-6 stellen die Synthese der Copolymere **P-1a** bis **P-3b** dar. Diese wurden gemäß einer *Suzuki*-Reaktion durch Umsetzen der Pyren-Monomere **3-3** und **3-6** mit den Boronsäureesterderivaten **3-8**, **3-10** und **3-12** dargestellt. Die *Suzuki*-Polymerisation wurde unter Verwendung von $Pd(PPh_3)_4$ als Katalysator und K_2CO_3 als Base in einem Lösungsmittelgemisch aus Toluol/H_2O (2:1) durchgeführt. Als Phasentransferkatalysator wurde Aliquat 336 zugesetzt. Nach dreitägiger Reaktionsdauer wurden die Polymerketten durch Zugabe von Brombenzol und Phenylboronsäure endständig funktionalisiert. Rühren der Rohprodukte in einer Mischung aus MeOH und verd. Salzsäure (2M) führte zur Ausfällung der Copolymere und diente der Entfernung der metallischen Katalysatorreste. Verbliebene Palladium-Spuren wurden durch zusätzliches Rühren über einem metallorganischen Gerüst („*metall-organic framework*“, MOF) *Basolite A100* (BASF) entfernt. Ferner wurden die Copolymere mittels rezyklierender GPC von ihren kleinsten Oligomeren und möglichen verbliebenen Monomeren abgetrennt.

Die Kupplung von Arylboronsäureester mit Arylhalogeniden folgt einem schrittweisen Wachstumsmechanismus. Schematisch kann dies als eine AA / BB Polymerisation verstanden werden, die ein alternierendes AB-Copolymer ergibt. Für die Synthese der Polymere **P-1** – **P-3** wurde eine Reihe von palladiumbasierten Katalysatoren mit verschiedenen Basen bei differenzierten Bedingungen untersucht. Die unterschiedlichen Reaktionsbedingungen wurden an zwei Beispielen für die Suzuki-Polymerisation von **P-1a** und **P-1b** getestet. Als Katalysator wurden $Pd(PPh_3)_4$, $Pd(dppf)Cl_2$, sowie $Pd(OAc)_2$, als Base Na_2CO_3, K_2CO_3, K_3PO_4 sowie LiOH verwendet. Die Reaktionen wurden in verschiedenen Lösungsmittelgemischen in einem Temperaturbereich von 80 – 120 °C durchgeführt. Als Lösungsmittel wurden Toluol/H_20, Toluol/EtOH, *o*-Xylol/H_2O und DMF, mit und ohne Phasentransferkatalysator, genutzt. $Pd(OAc)_2$ wurde darüber hinaus unter BUCHWALD-Bedingungen mit SPhos (2-Dicyclohexylphosphin-2',6'-dimethoxybiphenyl) als zusätzlichem Liganden eingesetzt. Die von BUCHWALD eingeführten Dialkylbiarylphosphin-Liganden sind bekannt für eine erhebliche Steigerung der Reaktivität innerhalb der metallkatalysierten Kreuzkupplungen.[7] In den dargestellten Beispielen führten sie jedoch zu den niedrigsten Polymergewichten. Um eine Vergleichbarkeit der Polymerisationsreaktionen und der daraus resultierenden Polymerisationsgrade zu gewährleisten, musste besonders auf eine reproduzierbare Versuchsvorbereitung und –durchführung geachtet werden. Eine Vielzahl reaktionsbeinflussender Parameter wurde betrachtet. Das umfasste die Betimmung der Eduktreinheit durch Elementaranalyse, die Einwaagen aller Chemikalien an der gleichen Waage, das Entgasen der Reaktionsmischung über eine definierte Zeit, die Lagerung der Chemikalien, eine vergelichbare Durchmischung der Reaktionslösung, etc.

Für die Synthese des statistischen Copolymers **PPyTPA** wurde eine Polykondensation unter YAMAMOTO-Bedingungen gewählt. Ein entscheidender Unterschied der YAMAMOTO-Polymerisation gegenüber der SUZUKI-Polykondensation ist, dass die Monomere zwei gleiche Funktionalitäten tragen. Die YAMAMOTO-Reaktion beschreibt formal die Polykondensation eines AA-Bausteins zu einem AA/AA-System. Die YAMAMOTO-Reaktion ist als Kupplungsreaktion zwischen

zwei Kohlenstoffen, die jeweils ein Halogen tragen, zu verstehen und wird dadurch unabhängig von der Exaktheit des Molverhältnis der Monomere.

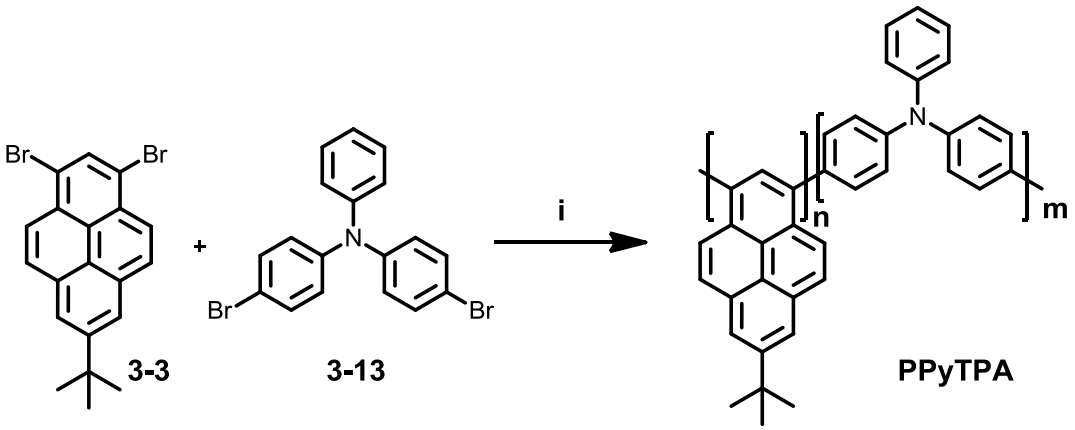


Abbildung 3-7: Darstellung des statistischen Copolymers **PPyTPA** unter *Yamamoto*-Bedingungen und der Verwendung von 3 % **3-13**; i) $Ni(COD)_2$, COD, 2,2'-Bipyridin, DMF/Toluol (1:3), 80 °C.

Die Polymerisation von **3-3** und **3-13** zu **PPyTPA** wurde nach YAMAMOTO-Bedingungen durchgeführt. Zuvor wurden die Monomere **3-3**, wie bereits beschrieben, und das kommerziell erhältliche **3-13** durch mehrfache Umkristallisation aufgereinigt. Für das Katalysator-System der Yamamoto-Reaktion ist eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Wasser, Sauerstoff und Licht bekannt.[8] Um die Exposition mit diesen beeinträchtigenden Faktoren zu vermeiden, wurde das Reaktionsgemisch unter Stickstoffatmosphäre in einer Handschuhbox angesetzt. Die Edukte wurden 24 h im Vakuum ($1x10^{-3}$ mBar) getrocknet, unter Argonatmosphäre in die Handschuhbox eingeschleust und in absolutem Toluol gelöst. $Ni(COD)_2$, 2,2'-Bipyridin und COD wurden in einem Toluol/DMF Gemisch (1:1) bei 60 °C für 30 Min. aktiviert. Anschließend wurde das Monomerengemisch ebenfalls auf 60 °C erhitzt und via Transferkanüle in die Katalysator-Lösung überführt. Die Reaktionstemperatur wurde auf 80 °C erhöht und nach einer Reaktionsdauer von 48 h mit Brombenzol versetzt um terminale Halogene an den Polymersträngen zu vermeiden. Der Effekt der Fluoreszenzlöschung von Bromsubstituenten ist hinlänglich bekannt und kann u.a. durch Substitution mit Arylresten verhindert werden.[9]

Tabelle 1: Zusammenfassung der Zahlenmittel M_n, Massenmittel M_w und der Polydispersitäten (PDI) aus analytischen GPC-Messungen. Gemessen wurde gegen Poly-*para*-Phenylen als Standard.

Polymer	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PDI
P-1a	3300	8700	2,6
P-1b	5200	11400	2,2
P-2a	2300	4800	2,1
P-3a	3700	9400	2,5
P-3b	6800	12300	1,8

Die in Tabelle 1 dargestellten Werte zeigen die höchsten erhaltenen Polymergewichte als zahlenmittlere Molmassen (M_n), als gewichtmittlere Molmasse (M_w) und den Polydispersitätsindex (PDI) der mittels SUZUKI-Polymerisation dargestellten Polymere **P-1** – **P-3**. Die erhaltenen Molekulargewichte werden erheblich durch die Verwendung unterschiedlich substituierter Pyrenmonomere beinflusst. Die Polymere **P-1a**, **P-2a** und **P-3a** besitzen die geringsten Polymergewichte. Die Pyreneinheiten des Polymerrückrates tragen jeweils eine *tert*-Butylgruppe. Durch die Verwendung von 1,3-Dibrom-6,8-didodceylpyrens (**3-6**) wurde die Löslichkeit der Polymere verbessert und die Polymergewichte von **P-1b** und **P-3b** konnten um den Faktor 2 gesteigert werden.

Tabelle 2: Zusammenfassung der Zahlenmittel M_n, Massenmittel M_w und der Polydispersitäten (PDI) aus analytischen GPC-Messungen. Gemessen wurde gegen Poly-*para*-Phenylen als Standard.

Polymer	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PDI
PPyTPA	10500	27400	2,6
PPy[33b]	29800	51500	1,7

Tabelle 3 zeigt die Polymergewichte der durch YAMAMOTO-Reaktion dargestellten Polymere **PPyTPA** und **PPy**. Das statistische Copolymer **PPyTPA** basiert auf dem 1,3-Dibrom-7-*t*Bu-pyren (**3-3**) und wurde in einer zahlenmittleren Molmasse von 10500 g/mol erhalten. Dies enspricht einer Steigerung des Polymergewichts um den Faktor 3 bis 4,5 gegenüber den ebenfalls **3-3**-basierten Copolymeren **P-1a**, **P-2a** und **P-3a**. Der Schlüssel für die höheren Molekulargewichte liegt in der Verwendung einer YAMAMOTO-Reaktion. Die Limitierung der SUZUKI-Polymerisation wird im folgendem anhand der CAROTHERS-Gleichung erläutert.

Der Zusammenhang von Polymerisationsgrad und Umsatz bei einer Stufenwachstumsreaktion wird durch die CAROTHERS-Gleichung beschrieben.[10]

$$X_n = \frac{1}{1-p} \qquad (1)$$

X_n beschreibt hierbei den Polymerisationsgrad bzw. die durchschnittliche Kettenlänge. p ist als Umsatz der Monomere zu einem Zeitpunkt t definiert. Es gilt:

$$p = \frac{(N_0 - N_t)}{N_0} \qquad (2)$$

N_0 entspricht der zugesetzten Menge an Monomer zur Startzeit der Reaktion, wobei N_t die verbliebene Menge an Monomer zu einem späteren Zeitpunkt t ist. Die *CAROTHERS*-Gleichung beschreibt die Abhängigkeit des Polymerisationsgrades

(X_n) von p. Aus der Beziehung von X_n und p ergibt sich, dass ein hoher Polymerisationsgrad nur mit größtmöglicher Ausbeute der Kreuzkupplungsreaktion möglich ist. Dies erfordert die Erfüllung folgender Kriterien:

- Die Monomere für das AA / BB-System sind genauestens einzuwiegen um stöchiometrische Äquivalenz zu gewährleisten.
- Die Monomere wurden so aufgereinigt, dass die stöchiometrische Äquivalenz garantiert ist und Kettenabbruchreaktionen vermieden werden.
- Die Reaktionsbedingungen sind bezüglich der Wahl der Reagenzien (Katalysatorsystem, Ligand, Base, Lösungsmittel) für einen höchst möglichen Umsatz zu optimieren.
- Nebenreaktionen, die zur Kettenabbruchreaktionen führen, wie z.B. Dehalogenierung der Monomere, sind zu vermeiden.

Aus den beschriebenen Kriterien stellt sich die Stöchiometrieäquivalenz von Arylboronsäureestern und Arylhalogeniden als besonderer Schwachpunkt der SUZUKI-Polykondensation heraus. Die CAROTHERS-Gleichung beschreibt anschaulich die erheblich Verminderung des Molekulargewichtes bei einer unausgeglichenen Stöchiometrie der Monomere. Die häufigsten Fehlerquellen sind Wägefehler und Verunreinigungen. BO und SCHLÜTER zeigten, dass bereits ein stöchiometrisches Ungleichgewicht von 5‰ den Polymerisationsgrad um den Faktor 10 vermindert.[11]

Die Coplymere **P1** bis **P3** wurden in deutlich geringeren Polymergewichten erhalten als das Copolymer **PyTPA** (siehe Tabelle 1). Der Polymerisationsgrad ist mit den berichteten Werten für Poly(2,6-naphthylen) und Poly(*m*-phenylen) vergleichbar. [12]

3.3 Optische Eigenschaften der Poly(aryl-*co*-(7-tert-Butyl-1,3-pyrenylen)- und Poly(aryl-*co*-(6,8-Didodecyl-1,3-pyrenylen)-Polymere

Durch die Homopolymerisation von 1,3-Dibrom-7-*tert*-butylpyren (**3-3**) zu Poly(7-*tert*-butyl-1,3-pyrenylen) (**PPy**) konnte erstmalig ein exklusiv auf Pyren basierendes Polymer dargestellt werden, innerhalb dessen die Aggregation und Exzimerenbildung von Pyrenmolekülen sowohl in Lösung als auch im Film vollständig durch die sterisch anspruchsvollen tert-Butyl-Gruppen unterdrückt werden.[13] Bisher konnte dieses Verhalten lediglich mit aufwendig funktionalisierten Pyrenderivaten, wie z.B. einem Poly(2,7-pyrenylen) oder dendritischen Strukturen mit inkorporiertem Pyrenkern, erreicht werden.[14]

Vergleicht man die Pyren-haltigen Copolymere mit den reinen Polymeren der verwendeten Comonomere **3-8**, **3-10** und **3-12**, die ebenfalls als blau emittierende Materialien bekannt sind, fällt auf, dass sich ihre Emission nicht als klar blau darstellt.[15] Poly(naphthylen)-Polymere weisen eine Schulter innerhalb ihrer Absorptions- und Emissionsspektren bei 360 nm bzw. 520 nm auf. Die Schulter und ein „tailing"-Effekt" sind bei verfilmten Poly(naphthylenen) deutlicher ausgeprägt als in Lösung. Die Kombination aus dem zusätzlichen Emissionspeak und dem „tailing"-Effekt führt zu der berichteten grün-blauen Emission. [12b] Das Poly(*m*-phenylen) besitzt ein Emissionsmaximum bei 400 nm und ist ein violett-blauer Emitter.[15] Es ist gegenüber dem **PPy** hypsochrom verschoben. Die Polymerisation *o*-, *m*- und *p*-disubstituierter Benzole führt zu schwer- bis unlöslichen Feststoffen mit geringen Polymergewichten.[16]

Um den Einfluss der Comonomere auf die optischen Eigenschaften der Polymere **P1** bis **P3** zu untersuchen, wurden Absorptions- und Emissionsspektren in Lösung und im Film aufgenommen und verglichen.

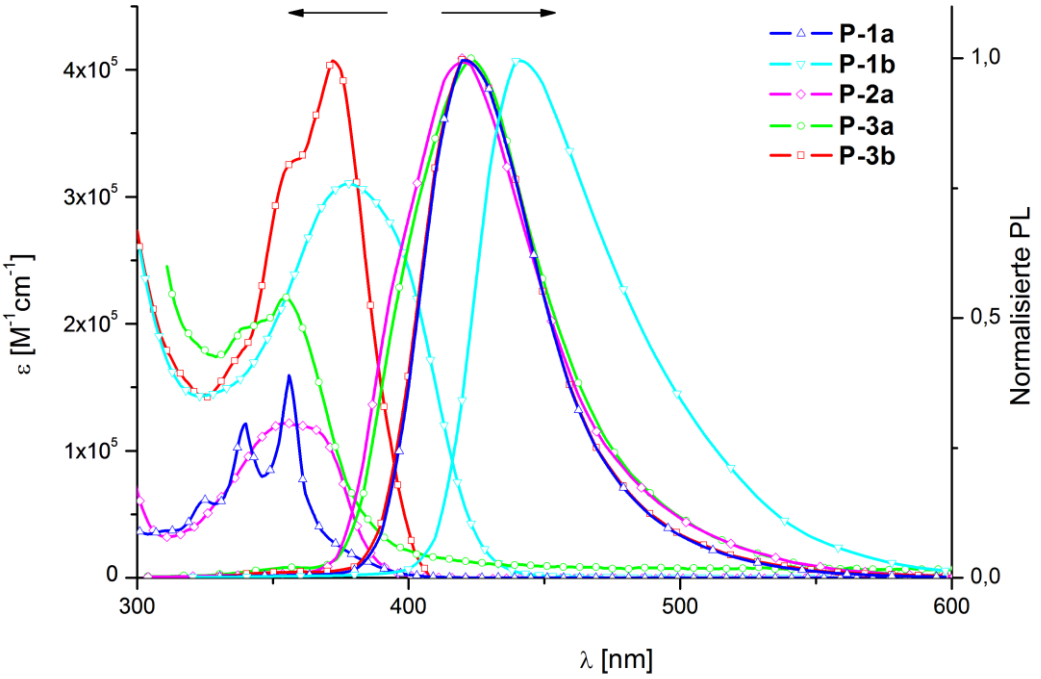


Abbildung 3-8: UV/vis- und PL-Emissionsspektren der Copolymere **P-1a/b**, **P-2a** und **P-3a/b** aus THF-Lösung bei einer Konzentration von 1 mg/L.

Abbildung 3-8 zeigt sowohl Absorption- als auch PL-Emisson-Spektren der dargestellten Polymere **P-1**, **P-2** und **P-3** in Lösung. Die Polymere wurden in THF bei einer Konzentration von 10^{-5} mol l^{-1} gemessen. Die Copolymere können in zwei Gruppen eingeteilt werden. Zum einen jene auf Basis des *tert*-Butylpyren-Bausteins **3-3** (**P-1a**, **P-2a**, **P-3a**) und zum anderen solche auf Basis des Di-*n*-Alkylpyren-Bausteins **3-6** (**P-1b**, **P-3b**). Die Copolymere **P-1a**, **P-2a** und **P-3a** absorbieren im Bereich von 310 nm bis 400 nm und besitzen ihre Absorptionsmaxima bei 354 nm. **P-1a** zeigt eine deutliche Aufspaltung der vibronischen Feinstruktur, die für **P-2a** und **P-3a** nicht aufgelöst wird. Die Absorptionsmaxima sind im Vergleich zu **PPy** ($\lambda_{Abs,max}$ = 357 nm) kaum verschoben, zeigen aber eine signifikante batochrome Verschiebung von 18 nm gegenüber Poly(2,6-naphthylen) ($\lambda_{Abs,max}$ = 336 nm) und 34 nm gegenüber Poly(*m*-phenylen) ($\lambda_{Abs,max}$ = 320 nm).[4c, 12b, 15] Die aufgenommene Absorptionskurve von **P-1a** gleicht der des Pyrenmonomers mit drei eindeutig erkennbaren Absorptionsmaxima (λ = 357 nm, 342 nm und 329 nm). Sie ist gegenüber Pyren aber um etwa 20 nm bathochrom verschoben (vergl. Kapitel 5.6, Abbildung 32). Eine für das

Poly(naphthylen) charakteristische bathochrom verschobene Schulter wird für die Absorptionsspektren von **P-1a** und **P-3a** nicht beobachtet.[17]

Die **3-6**-basierten Polymere **P-1b** und **P-3b** zeigen gegenüber den **3-3**-basierten Polymeren um 24 nm (**P-1b**) bzw. 18 nm (**P-3b**) bathochrom verschobene Absorptionsmaxima bei 378 nm (**P-1b**) bzw. 372 nm (**P-3b**). Die Halbwertsbreite (FWHM = Full Width of Half Maximum) von **P-1b** ist mit 60 nm größer als die von **P-3b** (40 nm). Allgemein zeigen die **P-1**- und **P-3**-Polymere deutlich schmalbandigere Absorptionsspektrum mit geringeren FWHM als die der Poly(2,6-naphthylene).

Die PL-Maxima der Naphthylen-basierten Polymere **P-1a**, **P-1b**, **P-3a** und **P-3b** liegen mit geringer Abweichung im Bereich von 420 nm. Das PL-Maximum des Phenylen-basierten Polymers **P-2a** liegt bei 441 nm. Im Vergleich zu Poly(2,6-naphthylen) ($\lambda_{Abs,max}$ = 390 nm) und Poly(*m*-phenylen) ($\lambda_{Abs,max}$ = 397 nm) sind die PL-Maxima deutlich bathochrom verschoben. Im Vergleich zu **PPy** ($\lambda_{Abs,max}$ = 450 nm) ist eine hypsochrome Verschiebung zu beobachten. Die Rotverschiebung des Poly(2,6-naphthylen) wird durch π-π-Stapelung und Interaktion der einzelnen Polymerstränge begründet.[17]

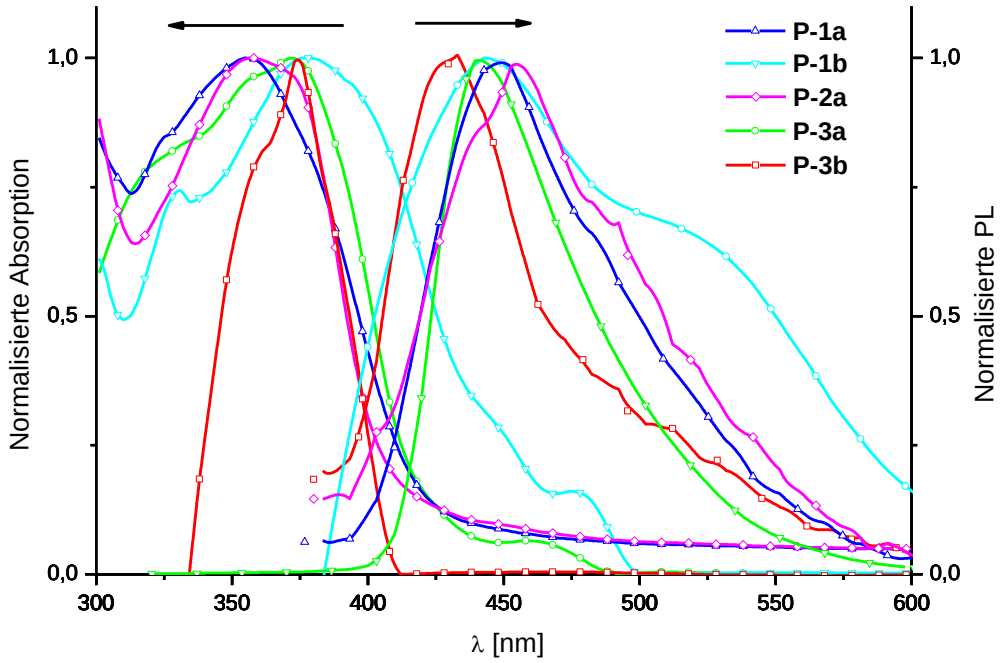


Abbildung 3-9: UV/vis- und PL-Emissionsspektren der Copolymere **P-1a/b**, **P-2a** und **P-3a/b** im Film. Die Filme wurden aus einer Toluollösung mit der Konzentration von 1 mg/ml durch Rotationsbeschichtung präpariert.

Abbildung 3-9 zeigt die aus Filmen gemessenen Absorption- und PL-Emissons-Spektren der Polymere **P-1**, **P-2** und **P-3**. Die Filme wurden durch Rotationsbeschichtung aus Toluollösung mit einer Konzentration von 1 mg/ml präpariert. Die Molekulargewichtsmittel der Copolymere besitzen die Größenordnung der korrespondierenden Homopolymere bzw. wurden leicht gesteigert.[12]

Die Absorptionsmaxima der verfilmten Copolymere **P-1**, **P-2** und **P-3** liegen im Bereich der in Lösung gemessenen. Es konnte eine deutliche Verbreiterung des FWHM der Absorptionsbanden beobachtet werden. **P1b** und **P3a** zeigen die für Poly(2,6-naphthylen) berichtete bathochrom verschobene Schulter. Die zusätzlichen Absorptionsbanden sind von geringer Intensität und liegen bei 470 nm für **P1b** bzw. 460 nm für **P3a**. Die Bandlücken der Polymere wurden aus den Wellenlängen des Absorptionsbeginns („onset“) berechnet und sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Eine geringere Bandlücke der Copolymere im Film - gegenüber

der in Lösung – kann durch verstärkte π-elektronische Wechselwirkungen erklärt werden. Die Verfilmung von Polymeren kann zur Co-Planarisierung der Polymerbausteine führen und damit zu einer verstärkten p-Orbital-Überlappung mit erweiterter Konjugationslänge. Dieser Effekt wird unter anderem für das Poly(2,6-naphthylen) beschrieben.[17] TRATTNIG et al. konnten zeigen, dass dieser Effekt bei **PPy** und **PPyTPA** nicht beobachtet wird.[13a, 18] Es wird angenommen, dass die starke Verdrillung der Pyreneinheiten zum Polymerrückrat auch im Film besteht und eine gesteigerte p-Orbitalüberlappung verhindert.

Im Vergleich zu den PL-Spektren in Lösung wurden für die der Filme auffallende Veränderungen gefunden. Die Polymere zeigen gegenüber den in Lösung beobachteten PL-Maxima eine bathochrome Verschiebung. Sie weisen unterschiedlich starke „tailing"-Effekte auf, der am stärksten für **P-1b** ausgeprägt ist. Der „tailing"-Effekt wurde bereits für Poly(2,6-naphthylen) berichtet und durch die Exzimerenemission interagierender Polymerstränge begründet.[19] Als Grund für die Rotverschiebung aller Polymere **P-1** bis **P-3** ist die Verminderung der Torsionswinkel zwischen den Monomereinheiten im Feststoff anzunehmen. Ein verkleinerter Torsionswinkel führt zu einer verstärkt coplanaren Konformation, auch des angeregten Zustands, und zu lokaler π-Stapelung der Polymerketten. Für **P-1b** wurde die für Poly(2,6-naphthylen) charakteristische Schulter im Emissionsspektrum bei 530 nm beobachtet.[17] In **P-3b** ist die Schulter deutlich schwächer ausgeprägt.

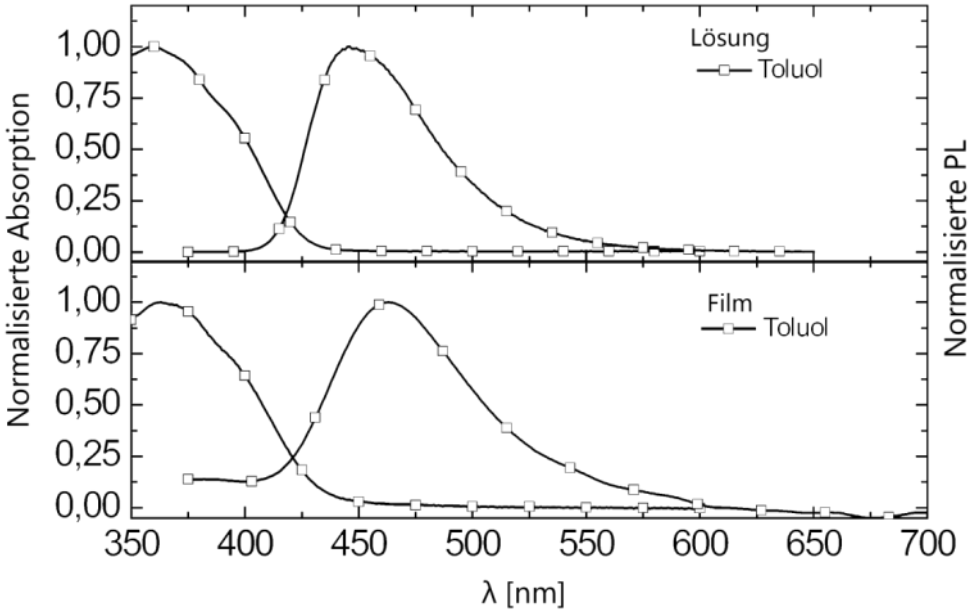


Abbildung 3-10: UV/vis Absorption und PL-Emissionsspektrum von **PPyTPA** in Lösung (oben) und im Film (unten). Das PL-Spektrum wurde bei einer Anregungswellenlänge von 360 nm aufgenommen.

Abbildung 3-10 zeigt die Absorptions- und PL-Spektren von **PPyTPA** in Toluol und im Film. Das Absorptionsmaximum in Toluol liegt in Lösung und im Film bei 360 nm und gleicht dem des **PPy**. Das PL-Maximum befindet sich bei 450 nm für das gelöste Polymer und bei 460 nm im Feststoff. Im PL-Spektrum des Films ist ein schwacher „tailing"-Effekt erkennbar. Eine zusätzliche Emissionsbande wird nicht beobachtet. Für **PPy** wurde gezeigt, dass sowohl in Lösung als auch im Festskörper keine Aggregation der Polymerstränge vorliegt.[18] Die Verdrillung der Pyreneinheiten zueinander bleibt durch die Verfilmung weitgehend unbeeinflusst. **PPyTPA** weißt gegenüber den Copolymeren **P-1** bis **P-3** ein hypsochrom verschobenes PL-Maximum auf. Der ausgeprägte „tailing"-Effekt der Copolymere und die zusätzlichen PL-Banden sind im **PPyTPA** nicht zu beobachten.

Tabelle 3: Zusammenfassung photophysikalischer Parameter der Polymere **P-1** bis **P-3** und **PPyTPA** aus Lösung und im Film. [1)] Bandlücke (E_B) der Polymere in [eV]; berechnet aus den Wellenlängen des Absorptionsbeginns. [2)] Relative Fluoreszenz-Quantenausbeuten. Bestimmt gegen 9,10-Diphenylanthracene in Cyclohexane als Standard.

Polymer	**Absorption**		**Photolumineszenz**		**Quantenaus-beuten**	**Extinktionskoef-fizient**
	λ_{max} [nm] Lösung (E_B)[1]	λ_{max} [nm] Film (E_B)[1]	λ_{max} [nm] Lösung	λ_{max} [nm] Film	Φ_{PL} [2)]	ε_{max} [10^3 M^{-1} cm^{-1}]
P-1a	355 (3,08)	354 (2,76)	422	448	37	163
P-1b	378 (2,82)	377 (2,51)	441	451	42	311
P-2a	354 (3,13)	356 (2,73)	420	454	28	121
P-3a	354 (2,91)	372 (2,59)	422	442	39	219
P-3b	372 (3,06)	374 (3,01)	420	432	41	406
PPyTPA	360 (3,44)	360 (3,44)	450	460	77	798

Die optischen Eigenschaften der Polymere sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Die untersuchten Copolymere zeigten im Vergleich zu ihren analogen Strukturen, dem Poly(2,6-naphthylen) und **PMP**, verbesserte optische Eigenschaften. Die Polymergewichte lagen in vergleichbaren Größenordnungen wie der Homopolymere, konnten aber durch geringeren synthetischen Aufwand erhalten werden. Alle synthetisierten Copolymere waren in THF, DCM und vergleichbaren Lösungsmitteln gut solubilisierbar. Die beeinflussenden „tailing"-Effekte sowie das Auftreten von zusätzlichen PL-Banden im Film konnten erheblich reduziert werden, wodurch ein direkter Einfluss auf die „Emissionsfarbe" der Substanz genommen wird. Die relativen Fluoreszenzquantenausbeuten der Copolymere sind halb so groß wie die des **PPyTPA**. Durch seine beschriebenen Eigenschaften und seine hervorragende Löslichkeit stellt sich **PPyTPA** als vielversprechender Kandidat für die Fabrikation flüssig-prozessierter PLEDs dar.

3.4 OLED's auf Basis von PPy und PPyTPA

In Kooperation mit [redacted] (Technische Universität Graz) wurden die Polymere **PPy** und **PPyTPA** auf ihre Eigenschaften als emittierende Materialien in OLED's untersucht. Aufbauend auf ersten Untersuchungen und Ergebnissen zur Synthese und den grundlegenden Merkmalen des **PPy** werden im Folgenden photophysikalische, elektronische und bauteilrelevante Eigenschaften besprochen. Diese umfassen die Resultate optimierter PLED-Bauteile unter Verwendung von **PPy** und **PPyTPA** als Emittermaterialien sowie die Verwendung zusätzlicher Schichten zur Steigerung des Lochtransports /-injektions bzw. des Elektronentransports. Im Einzelnen wurden UV/vis-Absorptions- und Photolumineszenz-Messungen (PL) durchgeführt um den beobachteten Einfluss verschieden polarer Lösungsmittel auf das Emissionsspektrum im Film und in Lösung zu untersuchen. Singlet-Exciton und Triplet-Exciton-Lebensdauern wurden bestimmt und geben Aufschluss über etwaige Triplet-Exciton-Auslöschungseffekte in den PLED-Bauteilen. Durch Photoemissionsspektroskopie (UPS) wurden die Energiezustände des Leitungsbands von **PPy** ermittelt, die von besonderer Relevanz für die Effizienz einer PLED sind.

3.4.1 Fabrikation und Aufbau der OLED‘s

Die synthetisierten Polymere, **PPy** und **PPyTPA,** wurden als Emittermaterial in OLED-Bauteilen untersucht. Die Fabrikation und Charakterisierung der Bauteile wurde von der Gruppe um [redacted] durchgeführt. Nachfolgend ist die Darstellung der OLEDs beschrieben.

Die PLED-Bauteile wurden in folgender „Sandwich“-Geometrie aufgebaut: ITO/PEDOT:PSS/Polymer/TPBI/Ca/Al. Als Trägermaterial diente Quarzglas, das mit einer Indium-Zinnoxid-Lage (ITO) beschichtet wurde. Hierfür wurde das Quarzglas zuerst mit Aceton und Isopropanol und in der Folge mehrfach im Ultraschallbad mit entionisiertem Wasser, Toluol und Isopropanol gereinigt. Der Reinigungsprozess wurde durch die Trocknung in einem Strom aus Sauerstoffplasma beendet. Auf die ITO-Elektrode wurde durch Rotationsbeschichtung eine PEDOT:PSS-Lage (Poly(3,4-ethylendioxythiophen) Poly(styrolsulfonate, Abbildung 3-12) aufgetragen und im Vakuum getrocknet. Die jeweiligen Emittermaterialien, **PPy** bzw. **PPyTPA,** wurden unter Argonatmosphäre aus einer Toluol-Lösung (3 mg/ml) durch Rotationsbeschichtung auf die PEDOT:PSS-Lage aufgebracht. Anschliessend wurde der Film für 2 h bei 80 °C und unter Vakuum getrocknet. Die resultierenden Lagen wurden in Schichtdicken von 55 nm für **PPy** und 60 nm für **PPyTPA** erhalten. Als Elektronen-Transport-Schicht wurde 2,2‘,2‘‘-(1,3,5-Benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazol (**TPBi**, Abbildung 3-12) in einer Dicke von 10 nm aufgebracht. Das gesamte Substrat wurde abschließend mit einer Lage Calcium (Ca; 10 nm) und Aluminium (Al; 100 nm) als Kathodenmaterial bedampft.

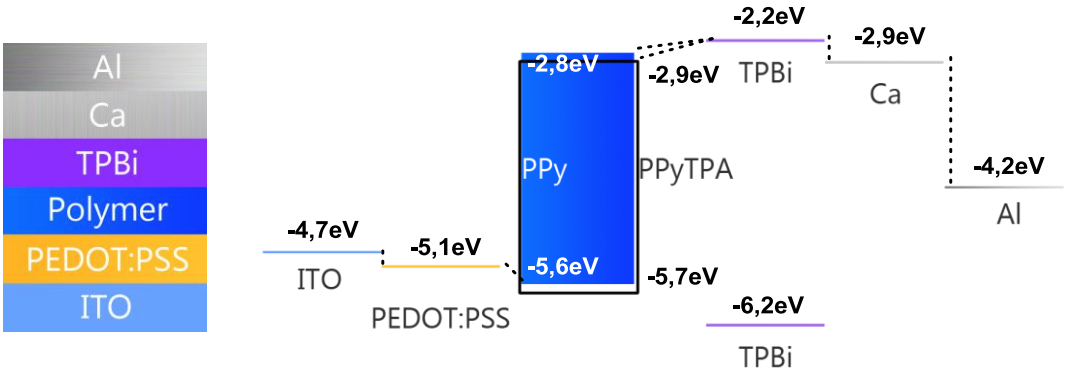


Abbildung 3-11: Schematische Darstellung des PLED-Aufbaus (links) und des Energieniveau-Diagramms (rechts). Der blau ausgefüllte Kasten entspricht **PPy** als Emitterschicht; der schwarz umrandete Kasten entspricht **PPyTPA** als Emitterschicht.

Die Energieniveaus der Schnittstellen innerhalb der PLED-Bauteile sind in Abbildung 3-11 dargestellt. **TPBi** wurde auf Kathodenseite wegen seiner guten Eigenschaften als elektronenleitendes und gleichzeitig lochblockierendes Material verwendet.[20] Zusätzlich könne durch eine TPBi-Schicht mögliche Defekte an der Emitter/Ca-Grenzfläche vermieden werden.[21] Die Position der korrespondierenden Energieniveaus von **TPBi** und **PPy** bzw. **PPyTPA** liegt besonders günstig für den Übergang von Elektronen. Dies kann zusammenfassend durch die niedrige Elektronenaffinität und das hohe Ionisationspotential des **TPBi** beschrieben werden. Die Elektronenaffinität des **TPBi** liegt bei niedrigerer Energie als die der Emitter-Polymere (**PPy**, **PPyTPA**) und stellt somit keine Energiebarriere für die Injektion der Elektronen in die aktive Schicht, an der Emitter/**TPBi**-Grenzfläche; dar. Durch das hoch liegende Ionisationpotential generiert die **TPBi**-Lage jedoch eine Energiebarriere für positive Ladungen („Löcher“) an der Emitter/**TPBi**-Grenzfläche und blockiert deren Migration zur Kathode. Diese Eigenschaften sollen zu hohen Ladungsträgerdichten in der aktiven Polymerschichten führen, die für hohe Effizienzen nötig sind.[22] Auf Seiten der Anode wurde PEDO:PSS als leitfähiges und transparentes Polymermaterial verwendet.[23]

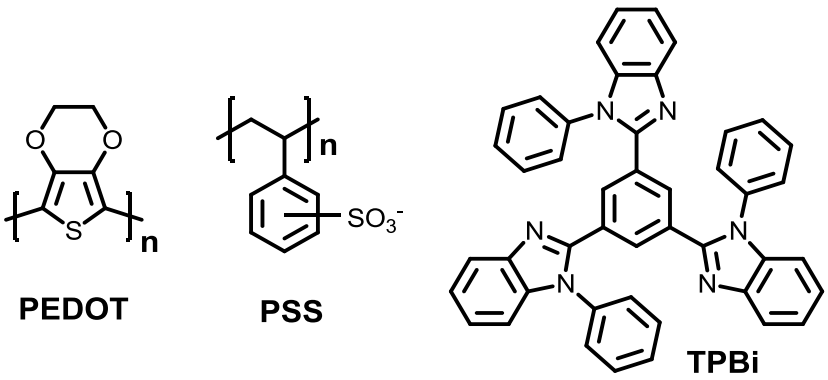


Abbildung 3-12: Gezeigt wird die als Lochleiter Material verwendete Suspension PEDOT:PSS (links) und das als Elektronenleiter bzw. lochblockierendes Material verwendete **TPBi** (rechts).

3.4.2 Leistungsfähigkeit der PPy und PPyTPAbasierenden PLED-Bauteile

Um eine bessere Vergleichbarkeit der optimierten Monolagen- und der neuen Trippellagen-PLED mit der ursprünglichen **PPy**-basierten PLED zu gewährleisten, werden im Folgenden die literaturbekannten Ergebnisse der ersten fabrizierten **PPy**-PLED in aller Kürze rekapituliert.

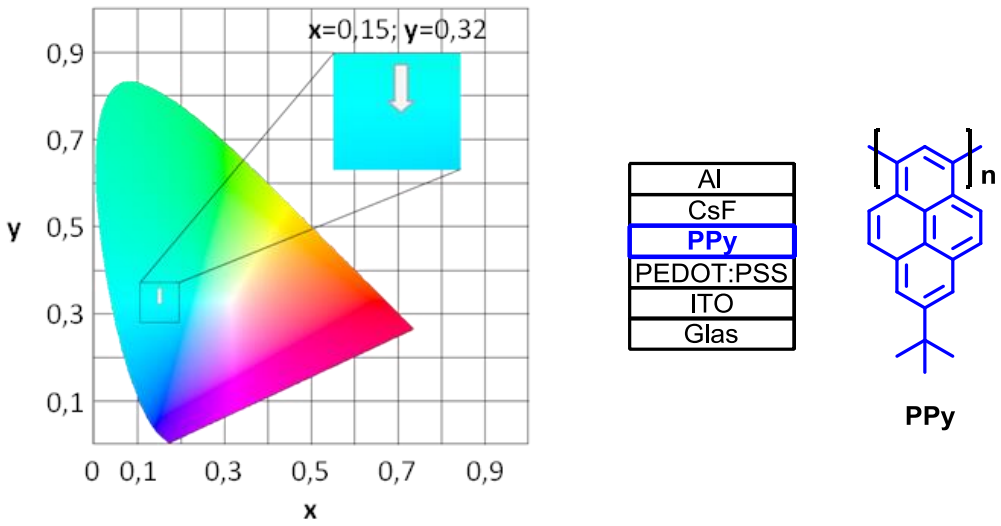


Abbildung 3-13: CIE-1931-Koordinaten (links), Schichtgeometrie (mitte) und Strukturformel der ersten **PPy** basierten PLED.

Abbildung 3-13 veranschaulicht die Farbe des emittierten Elektrolumineszenz-Lichts der ersten **PPy**-basierten Monolagen-PLED. Anhand der erhaltenen Commission Internationale de l'Eclairage 1931 Koordinaten (CIE-Koordinaten) (Abbildung 3-12; links) kann diese Farbe definiert werden. Die Werte der x- und y-Koordinaten liegen außerhalb des klar blauen Farbbereichs im leicht Türkisen.

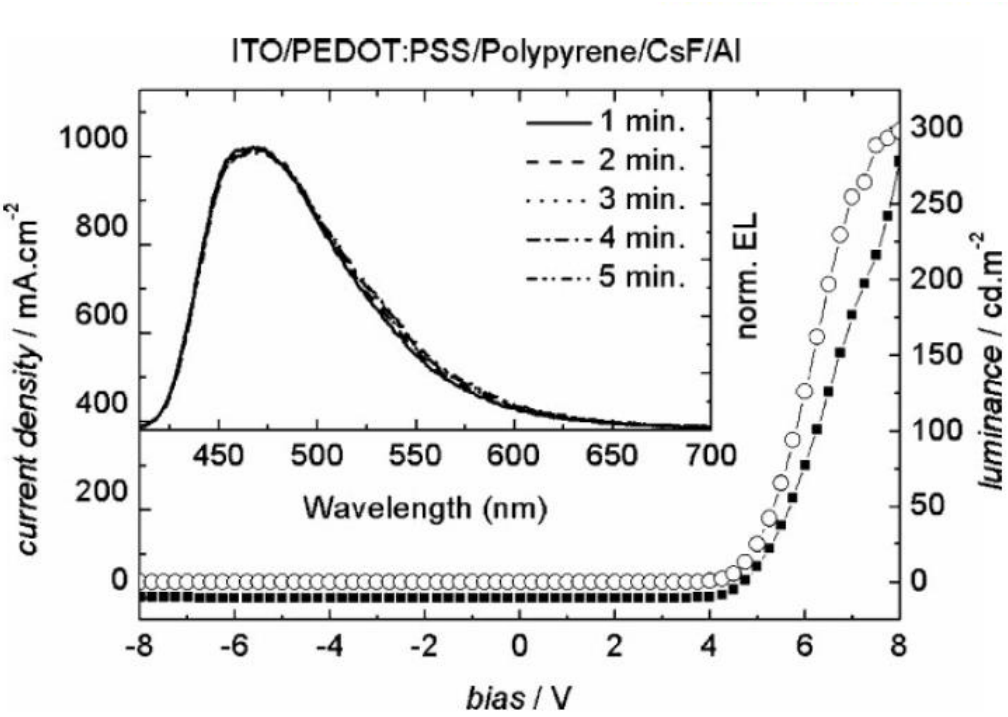


Abbildung 3-14: Stromdichte (Linie mit Kreisen) und Luminanz (Linie mit Rechtecken) als Funktion der Stromspannung in einem ITO/PEDOT:PSS/PPy/CsF/Al Bauteil. Der eingefügte Kasten zeigt die EL-Emission des gleichen Bauteils nach 1-5 min unter kontinuierlichem Betrieb, bei einer Stromdichte von 400 mA/cm^2 und einer Stromspannung von 6 V.[18]

Abbildung 3-14 zeigt die Stromdichte-Stromspannung-Luminanz-Charakteristik der ersten **PPy**-basierten PLED. Die PLED wurde in einer ITO/PEDOT:PSS/PPy/CsF/Al Schichtbau-Geometrie dargestellte und besitzt eine blau-türkise Elektrolumineszenz mit einem Maximum bei 465 nm (Abbildung 3-14 Kasten). Die PLED wies eine maximale Luminanz von 300 cd/m^2 bei einer Spannung von 8 V, eine Effizienz von 0,3 cd/A und eine Anfangsspannung von 3,5 V auf. Die CIE-Koordinaten lagen bei x = 0,15 und y = 0,32, womit die Farbe außerhalb des klar blauen, im schwach türkisen Bereich lag (Abbildung 3-13).

Nachfolgend wurde für alle diskutierten OLEDs eine einheitliche Schicht-Geometrie gewählt. Gegenüber der ersten berichteten PLED wurde auf Seiten der Kathode CsF durch Ca ersetzt und zwischen Kathode und Polymer eine **TFBi**-Lage eingefügt.

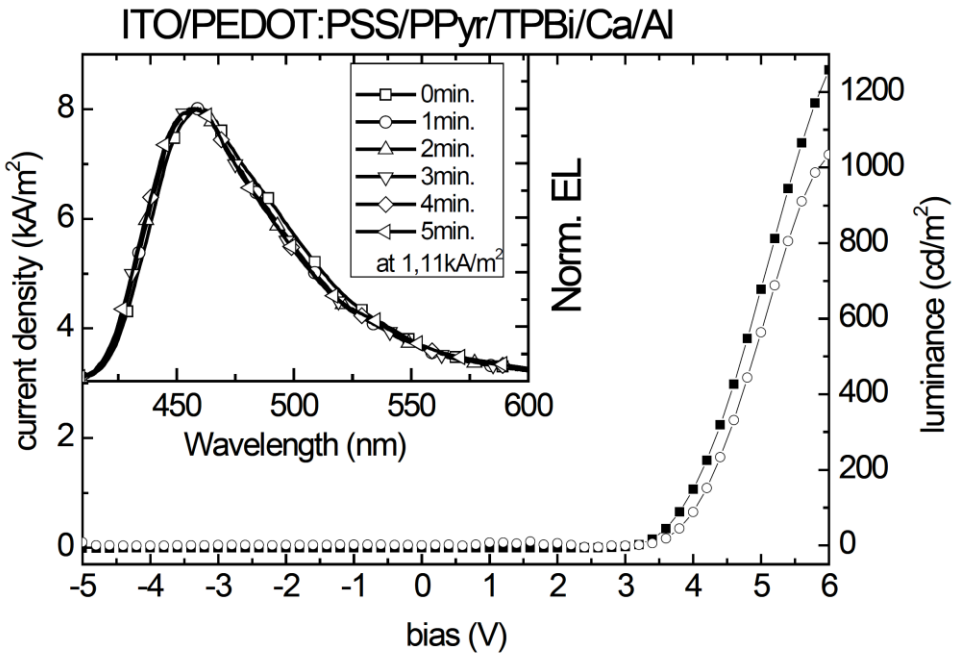


Abbildung 3-15: Storomdichte (Linie mit Kreisen) und Luminanz (Linie mit Rechtecken) als Funktion der Stromspannung in einem ITO/PEDOT:PSS/PPy/TPBi/Ca/Al Bauteil. Der eingefügte Kasten zeigt die EL-Emission des gleichen Bauteils nach 1-5 Min unter kontinuierlichem Betrieb, bei einer Stromdichte von 1,11 kA/m^2 und einer Stromspannung von 4,1 V.[18]

Abbildung 3-15 zeigt die Stromdichte-Stromspannung-Luminanz-Charakteristik eines ITO/PEDOT:PSS/PPy/TPBi/Ca/Al Bauteils unter Verwendung von **PPy** als Emittermaterial. Die untersuchte PLED wies eine tief blaue Emission mit einer maximalen Luminanz von 1043 cd/m^2 bei einer Spannung von 6,2 V auf. Sie zeigte eine recht niedrige Anfangsspannung von 3,2 V und eine maximale Effizienz von 0,12 cd/A. Die geringe Effizienz ist einem unausgewogenen Ladungsträgertransport innerhalb der aktiven **PPy**-Schicht zuzuschreiben. Als Ladungsträger fließen zum einen die negativ geladenen Elektronen und zum anderen die positiv geladenen Löcher, wobei dies mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten geschieht. Das EL-Spektrum (Abbildung 3-15 Kasten) zeigt eine Emissionsbande zwischen 430 nm und 550 nm ohne die Auflösung einer Feinstruktur mit einem Maximum bei 460 nm. Dies entspricht den CIE-Koordinaten von x = 0,158 und y = 0,176 und ist im Bereich tief blauer Emission lokalisiert. Die

Form und Maxima der EL- und Photolumineszenz-Spektren (PL) der PLED zeigen keine Exzimeren-Emission. Es würde erwartet sie bei hypsochrom verschobenen Wellenlängen zu detektieren. Die Abwesenheit einer Exzimeren-Emission ist ein eindeutiger Hinweis auf die effektive Unterdrückung des Aggregationsverhaltens der Polymerstränge im Film und steht in Einklang mit den bisher gefundenen Ergebnissen.[33b] Es wurde gezeigt, dass die EL-Emission während eines kontinuierlichen Betriebs mit einer Stromdichte von 1,11 kA/m^2 und über eine Zeitdauer von 5 min keine signifikante Veränderung des Spektrums aufweist.

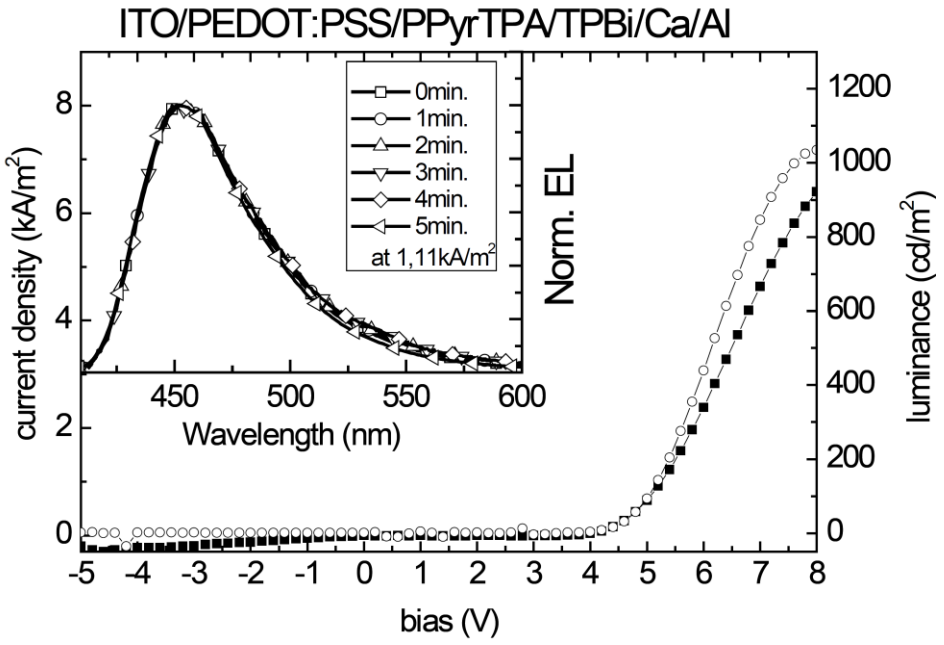


Abbildung 3-16: Stromdichte (Linie mit Kreisen) und Luminanz (Linie mit Rechtecken) als Funktion der Stromspannung in einem ITO/PEDOT:PSS/PPyTPA/TPBi/Ca/Al-Bauteil. Der eingefügte Kasten zeigt die EL-Emission des gleichen Bauteils nach 1-5 Min unter kontinuierlichem Betrieb, bei einer Stromdichte von 1,11 kA/m^2 und einer Stromspannung von 5,3 V.[18]

Die PLED unter Verwendung von **PPyTPA** als Emittermaterial wurde in gleicher Weise wie das zuvor beschriebene Bauteil fabriziert. Hierzu wurde folgende „Sandwich"-Geometrie verwendet: ITO/PEDOT:PSS/PPyTPA/TPBi/Ca/Al. Durch die Copolymerisation von 7-*tert*-Butyl-1,3-pyren mit 3 % Triphenylamin zu **PPyTPA** wurde eine deutliche Steigerung der Bauteil-Effizienz gegenüber

Poly(7-*tert*-Butyl-1,3-pyrenylen) (**PPy**) erwartet. Das TPA wurde zur Steigerung der Loch-Transport-Mobilität in das **PPyTPA**-Polymer implementiert und besitzt somit direkten Einfluss auf die PLED-Effizienz. Abbildung 3-16 stellt die Stromdichte-Stromspannung-Luminanz-Charakteristik des **PPyTPA**-Bauteils dar. Es wurde eine blaue EL-Emission mit einer maximalen Helligkeit von 1035 cd/m^2 bei einer Spannung von 6,2 V beobachtet. Sie zeigt ihren Beginn bei 4,4 V und eine maximale Effizienz von 0,27 cd/A bei 6,4 V. Im Vergleich zu höchsten gefundenen Effizienz des **PPy**-Bauteils wird deutlich, dass der Anteil von 3 % TPA ausreicht um eine erhebliche Steigerung von 58 % zu erhalten. Das in Abbildung 3-16 gezeigte EL-Spektrum wurde bei einer Ladungsdichte von 1,11 kA/m^2 über 5 Min. gemessen und zeigt die Stabilität des PPyTPA (**P4**) innerhalb dieser Zeitspanne. Der Emissionspeak befindet sich zwischen 420 nm und 540 nm mit seinem Maximum bei 450 nm. Die CIE-Koordinaten liegn bei x = 0,155 sowie y = 0,141 und befinden sich im Bereich blauen Lichts.

3.4.3 Effizienzsteigerung durch die Einführung elektronen- und lochleitender Schichten

Um die geforderten Voraussetzungen von hohen Leuchtdichten im Einklang mit hohen Effizienzen und stabilem Betriebsverhalten von OLEDs zu erhalten, bedarf es sowohl einer ausgewogenen Ladungsträger-Injektion sowie einem homogenen Ladungsträger-Transport.[24] Dies wird typischerweise in vielschichtigen OLED-Bauteilen realisiert, wobei die Hauptziele sich wie folgt darstellen. Es sollen eine effektive Injektion sowie ein effektiver Transports der positiven („Löcher“) und negativen („Elektronen“) Ladungsträger von den Elektroden in die aktive (emittierende) Schicht erreicht werden. Zeitgleich ist ein Ladungsträgerfluss aus der aktiven Schicht heraus zu vermeiden. Die Begrenzung der Ladungsträger innerhalb des Emittermaterials führt zu gesteigerten Exzitonen-Bildungs-Eigenschaften.

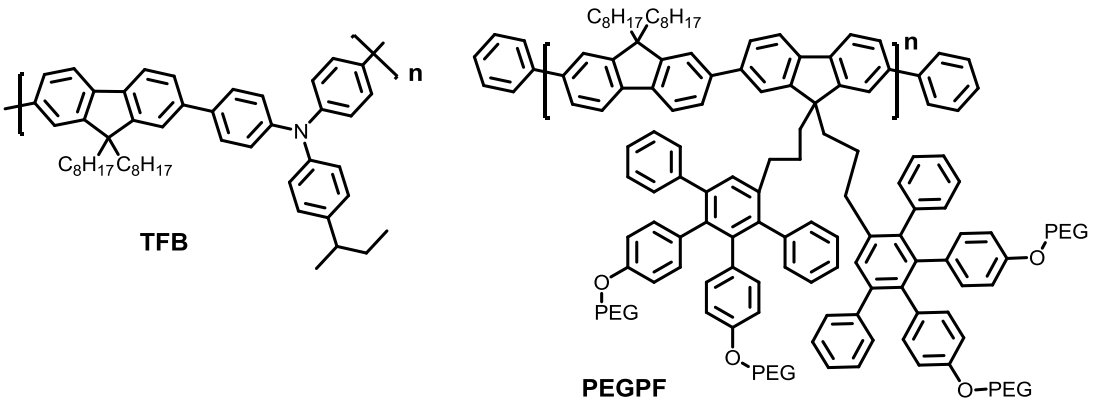


Abbildung 3-17: Chemische Struktur der verwendete Polymere zur Darstellung der PLED. Lochleitendes Polymer TFB (links) und elektronenleitendes Polymer PEGPF (rechts).

Um innerhalb von OLED-Bauteilen lösungsprozessierte Multilagen-Strukturen zu realisieren, muss besonderes Augenmerk auf die Wahl der Lösungsmittel bzw. der einzelnen Schicht-Materialien gelegt werden. Das Anlösen einer zuvor prozessierten Schicht während des Auftragens einer neuen Lage ist unbedingt zu

vermeiden. Durch eine Reihe verschiedener Ansätze kann dies realisiert werden. Sie basieren auf Quervernetzungsreaktionen,[25] auf der Verwendung orthogonaler Lösungsmittel,[26] der Stabilisierung einzelner Schichten durch Back-(„hard-bake“-)Prozesse[27] oder der Verwendung von flüssigen Puffer-Schichten zwischen zuvor aufgetragener und darauffolgender Polymerschicht.[28]

Die Steigerung von Effizienz und Luminanz gegenüber der zuvor beschriebenen Monolagen-PLED wurde durch eine vollständig lösungsmittelprozessierte Dreilagen-PLED realisiert. Hierzu wurde zwischen Anode und Emittermaterial (EM) Poly(9,9-dioctyl-fluoren-co-N-(4-butylphenyl)-diphenylamin) (**TFB**, Abbildung 3-17) als zusätzliche Lochinjektions- und Transportschicht aufgetragen und durch einen Backprozess immobilisiert. Die Fabrikation sowie Charakterisierung des PLED-Bauteils wurden in Kooperation mit [redacted] vorgenommen. Die zusätzlich implementierten Polymere (**TFB** und **PEGPF**) wurden von [redacted] synthetisiert und bereitgestellt. **TFB** ist bekannt für seine guten Lochtransporteigenschaften und seine glatten sowie unlöslichen Filme, wenn die prozessierte Schicht auf eine Temperatur von 180-200 °C erhitzt wird.[86, 88] Desweiteren wurde mit dem Polyfluoren **PEGPF** (Abbildung 3-17) eine elektronenleitende und zugleich lochblockierende Schicht zwischen EM und Kathode aufgetragen. **PEGPF** besteht aus einem Polyfluoren-Rückgrat das Polyethylenglycolketten (PEG) trägt. Durch die PEG-Substituenten wird das **PEGPF** in polaren Lösungsmitteln wie Beispielsweise Methanol löslich und lässt sich gegenüber dem **PPyTPA** mit einem orthogonalen Solvent prozessieren. Eine Vermischung von EM und **PPyTPA** ist dadurch auszuschließen. Ferner dienen die PEG-Reste als Elektronen-Injektionsmaterial, wobei ihre isolierende Wirkung durch das konjugierte Polymerrückrad kompensiert wird.[29]

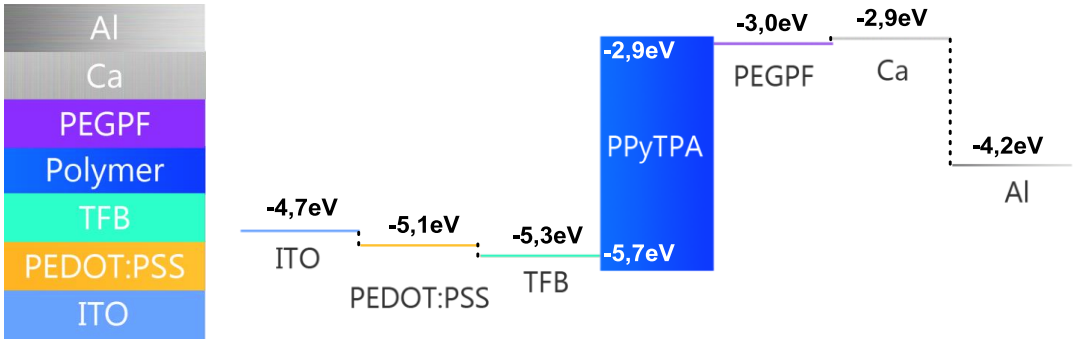


Abbildung 3-18: Schematischer Darstellung des PLED-Aufbaus (links) und des Energieniveau-Diagramms (rechts).

Abbildung 3-18 zeigt die von der Gruppe um [redacted] bestimmten Energieniveaus der verwendeten Substanzen. Der ausgewählte Aufbau liefert die nötigen Voraussetzungen der Ladungsträgerbegrenzung innerhalb des EM. Die berechneten Energielagen der Leitungsband-Minima zwischen **TFB** und **PPyTPA**, sowie **PPyTPA** und **PEGPF** weisen eine Differenz von jeweils 0,4 eV für die Injektion von Elektronen aus der **PEGPF**-Schicht in das EM und die Extraktion der Elektronen aus dem EM in die **TFB**-Schicht auf.[30] Für die Injektion von Löchern aus der **TFB**-Schicht in das EM wurde eine Differenz von 0,2 eV gefunden, die kleiner ist als diejenige für die Extraktion aus dem EM in die **PEGPF**-Schicht (0,4 eV).[30] Daraus ergibt sich, dass die Ladungsträgerextraktion aus der Emitterschicht der dreilagigen PLED gegenüber einer monolagen PLED stark eingeschränkt wird. Die Energielagen der monolagen PLED lassen sich nicht genau auf einander abstimmen.

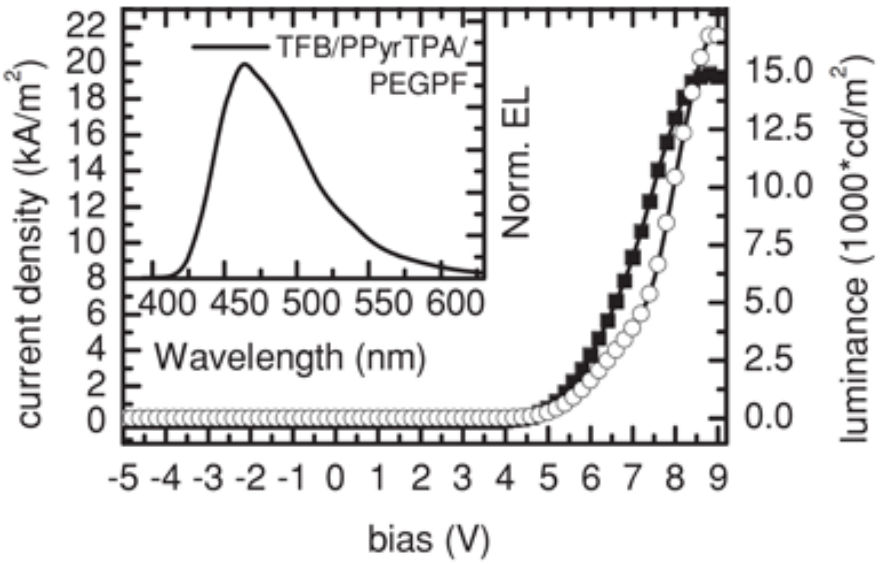


Abbildung 3-19: Stromdichte (Linie mit Kreisen) und Luminanz (Linie mit Rechtecken) als Funktion der Stromspannung in einem ITO/PEDOT:PSS/TFB/PPyTPA/PEGPF/Ca/Al-Bauteil. Der eingefügte Kasten zeigt die EL-Emission des gleichen Bauteils unter kontinuierlichem Betrieb bei einer Stromdichte von 1,11 kA/m^2 und einer Stromspannung von 5,1 V.

Abbildung 3-19 zeigt die Stromdichte-Stromspannung-Luminanz-Charakteristik der Dreilagen-PLED, mit einer ITO/PEDOT:PSS/TFB/PPyTPA/PEGPF/Ca/Al-Geometrie. Das Bauteil weist eine tief blaue Elektrolumineszens mit einem Maximum bei 465 nm und den CIE-Koordinaten von x = 0,163 und y = 0,216 auf. Die maximale Luminanz liegt bei 16540 cd/m^2 und entspricht einer 16-fachen Steigerung gegenüber der untersuchten **PPyTPA**-Monolagen-PLED. Die Verbesserung der Gesamtleistung stellt sich in der Reduzierung der Anfangsspannung von 4,4 V für die Monolagen-PLED auf 3,9 V für die Dreilagen-PLED und in der erhöhten maximalen Effizienz von 1,42 cd/A dar. Diese Ergebnisse demonstrieren durch ihre Effizienzsteigerung den Vorteil mehrlagiger **PPyTPA** basierter PLEDs gegenüber einlagigen. Folgend werden drei Gründe der erheblich gesteigerten Bauteileffizienzen angeführt. Erstens: Die Insertierung von **TFB** zwischen die **PPyTPA** und PEDOT:PSS-Lagen geht mit einer Herabsetzung der Energiebarriere zur Lochinjektion und somit deren Steigerung einher. Zweitens: Die insertierte

TFB-Lage formt eine deutliche Energiebarriere und blockiert die Extraktion der Elektronen aus der Emitterschicht. Drittens: Die Einlagerung der **PEGPF**-Lage zwischen die **PPyTPA** und die Kathoden-Lagen bildet eine Energiebarriere für Löcher und hindert diese daran, aus dem EM extrahiert zu werden. Die Ausbildung dieser Energiebarrieren führt zu einer erhöhten Ladungsträgerdichte innerhalb der emittierenden Schicht und somit zu einer verstärkten Bildung von Excitonen, die wiederum zu der beobachteten Verstärkung der Luminanz und Effizienz führen. Die PLED zeigte über einen Zeitraum von mehreren Stunden eine gute Stabilität des Emissionsspektrums und ist in ihrer Leistungsfähigkeit mit **PF**- oder Antracen-basierten PLEDs vergleichbar.[26b, 31]

3.4.4 Lebensdauer der Singlet-Triplet-Zustände von PPy

Unsubstituierte Pyren-Moleküle sind für ihre außergewöhnlich langen Fluoreszenzlebensdauern bekannt.[32] Dies kann im Besonderen in OLEDs zu Fluoreszenzauslöschung und schließlich zu geringen Effizienzen führen. Der Einfluss der Polymerisation im Vergleich zum monomeren Pyren wurde durch die Abregungsdynamik der angeregten Zustände untersucht. Hierzu wurden in Kooperation mit der Gruppe um [redacted] zeitaufgelöste Photolumineszenzspektren („time-resolved photoluminescence“, TRPL) aus Lösung und im Film sowie photoinduzierte Absorptionsspektren aufgenommen.

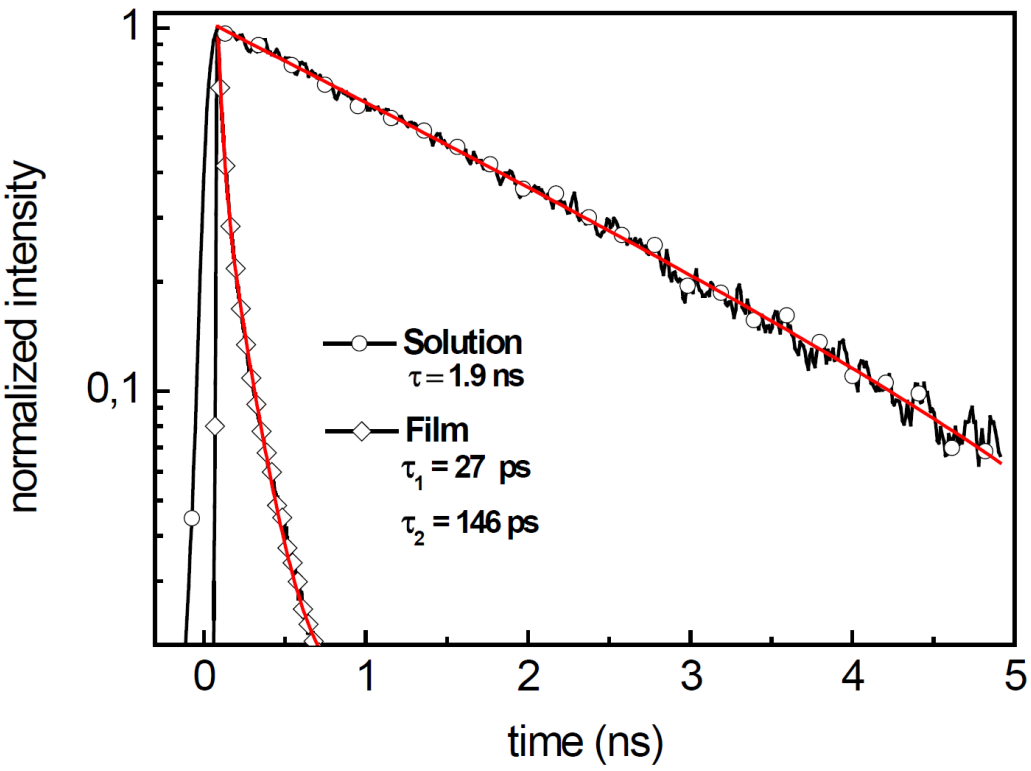


Abbildung 3-20: Zeitaufgelöste Photolumineszenz (TRPL)-Verzögerung einer **PPy**-Lösung in Toluol und im Film, bei einer Anregungswellenlänge von 380 nm. Monoexponentielle und doppelt exponentielle angepasste Funktion der Fluoreszenz-Lebensdauer-Bewertung.

Aus den TRPL-Messungen einer **PPy**–Lösung in Toluol wurde eine Singlet-Excitonen-Lebensdauer von 1,9 ns ermittelt. Gegenüber dem Pyren-Monomer mit einer SE-Lebensdauer von 458 ns ergibt sich eine vollständig veränderte Abregungsdynamik.[33] Wie in vorausgegangenen Arbeiten gefunden kann eine intramolekulare Exzimerenemission als Quelle der Fluoreszenzemission des **PPy** ausgeschlossen werden.[32b] Für die untersuchte Lösung mit der Konzentration von 1 x 10^{-3} mg/ml wurde keine bathochrom Verschiebung innerhalb des PL-Spektrums beobachtet. Durch Polymerisation des Pyrenmonomers zum **PPy** wird die Fluoreszenz-Lebensdauer um das 200-fache verkürzt. Dies geschieht unter Erhalt der hohen photolumineszenten Quantenausbeute von 88 % in Lösung. Ähnliche Resultate wurden für dendritische Strukturen mit inkorporierten Pyren-Molekülen gefunden.[34] Die Untersuchung der Filme ergab eine drastische Absenkung der Singlet-Excitonen-Lebensdauer des **PPy** um das etwa 2700-fache gegenüber einem Film aus Pyren-Monomeren. Die Photolumineszenzspektren der **PPy**-Filme zeigten ebenso wie **PPy**-Lösungen keine Hinweise auf die Bildung von Exzimeren.

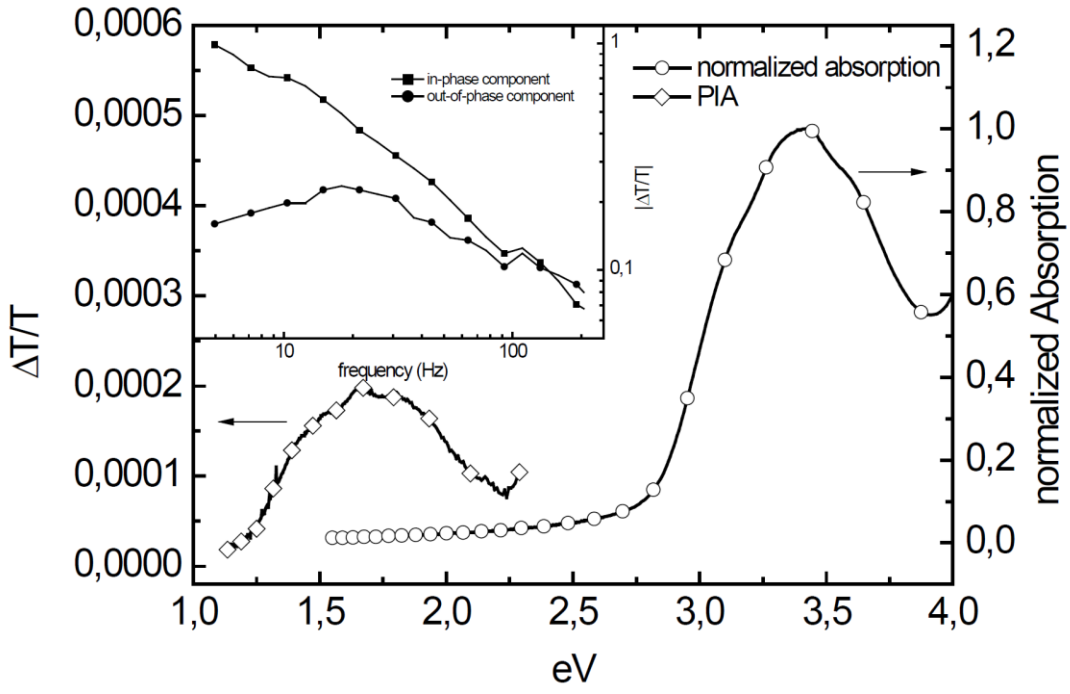


Abbildung 3-21: Normalisiertes Absorptionsspektrum und photoinduziertes Absorptionsspektrum von PPy bei 100 K. Der Kasten zeigt die Inphasen- und Ausphasen-Anteile der Triplet-Excitonen (Anregungs-Wellenlänge: 364 nm).

Abbildung 3-21 zeigt sowohl das phodoinduzierte als auch das reguläre Absorptionsspektrum. Durch den Vergleich von Form und Maximum des Absorptionspeaks bei 1,67 eV mit anderen Phenylen basierten Polymeren, kann dieser einem Triplet-Triplet-Übergang zugeordnet werden.[35] Von der Aus-Phasen-Komponente der Frequenzmodulationsmessung kann direkt auf die Lebensdauer der TE geschlossen werden.[36] Diese berechnet sich nach

$$k_{TE} = 2\pi \cdot \nu_{max} ,$$

wobei ν_{max} dem globalen Maximum der Aus-Phasen-Komponente entspricht. Vergleicht man die TE-Lebensdauern des **PPy** mit isolierten Pyren-Molekülen, fällt auf, dass das **PPy** eine 50-fach verkürzte Lebensdauer aufweist. Auf Grund der kurzen TE-Lebensdauern wird erwartet, dass die Tendenz möglicher Auslöschungen der SE durch SE-TE-Annihilation drastisch vermindert wird. Es resultiert der Erhalt hoher Fluoreszenz-Quantenausbeute im **PPy**-Film.

Tabelle 4: SE- und TE-Lebensdauern von Pyren-Molekülen, **PPy**, und **PF** in Lösung und im Film.

	Pyren-Monomer		**PPy**			**PF**	
	Lösung	Film	Lösung	Film		Lösung	Film
SE-LD	458 ns[33]	400 ns[32a]	1,9 ns	146 ns	27 ns	370 ps[13a]	170 ps[13a]
SE-LD rel. Gewicht	100 %	100 %	-	35 %	65 %	100 %	100 %
TE-LD	9,4 ms[37]	0,45 s[32a]	-	8,9 ms		108 µs[38]	2 ms[39]
SE-TE-LD-Verhältnis	1 : 2x10^4	1 : 1x10^6	1 : 6x10^7		1 : 3x 10^8	1 : 3x10^5	1 : 1x10^7

Tabelle 4 stellt die SE- und TE-Lebensdauern sowie deren Verhältnis von molekularem Pyren, **PPy** und Polyfluorene (**PF**) gegenüber. Die Abregungsdynamik

der angeregten Zustände des **PPy** gleicht derjenigen des **PF** und nicht der des Pyrens selbst. Dies wird im Besonderen durch die SE-TE-Lebensdauer-Verhältnisse von **PPy** und **PF** im Film verdeutlicht. Die Werte zwischen $1:1x10^{7}$ und $1:3x10^{8}$ befinden sich in ähnlichen Größenordnungen und ermöglichen den direkten Vergleich der SE-TE-Annihilierungs-Prozesse zwischen **PPy** und **PF**.

Sowohl **PPy** als auch **PF** weisen kurze TE-Lebensdauern auf, welche die Möglichkeit der Oxidation organischer Moleküle mit Triplett-Sauerstoff drastisch senken. Die 9-Position des **PF** ist für die Ausbildung irreversibler Ketodefekte durch Photooxidation bekannt.[40] Die Abwesenheit einer vergleichbaren Position innerhalb des Pyrenmoleküls ist ein entscheidender Grund für die erhöhte Stabilität des **PPy** gegenüber **PF**.

3.5 Zusammenfassung

Das beschriebene Arbeitsprojekt der Poly(arylen-*co*-1,3-pyrenylen)-Polymere teilt sich in zwei Themenblöcke auf. Erstens die Synthese der Copolymere (**P1**-**P3, PPyTPA**) durch die Reaktion von 7-*tert*-Butyl-1,3-dibrompyren (**3-3**) bzw. 6,8-Didodecyl-1,3-dibrompyren (**3-6**) mit den Boronsäureestern (**3-8**, **3-10**, **3-12**) bzw. 4-Brom-N-(4-bromphenyl)-N-phenylanilin (**3-13**) und die Untersuchung der photophysikalischer Eigenschaften. Zweitens die Charakterisierung der fabrizierten PLED-Bauteile mit **PPyTPA** als Emitterschicht sowie die Optimierung der Bauteile. Von besonderer Bedeutung war die Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften in Bezug auf die Lebensdauern der Triplett- und Singulett-Zustände im Film.

Die Synthese der Copolymere beruht auf dem bereits bekannten Monomer **3-3** und dem neu eingeführten Dialkylpyren **3-6**. Ausgehend von **3-3** wurde **3-6** über drei zusätzliche Syntheseschritte dargestellt. Die Gesamtausbeute über die fünfstufige Route liegt bei 19%. Die Alkylketten dienen der Löslichkeitssteigerung der Copolymere. Die Copolymere (**P1**--**P3**) wurden durch *Suzuki*-Kreuzkupplung aus den Monomeren **3-3** bzw. **3-6** mit den jeweiligen Boronsäureestern **3-8**, **3-10** und **3-12** hergestellt. Die Zahlenmittel (M_n) sowie die Massenmittel (M_w) der Alkylpyren-basierten Polymere (**P-1b**, **P-3b**) sind im Vergleich zu den *tert*-Butylpyren-basierten (**P-1a**, **P-2a**, **P-3a**) größer und liegen im Bereich der bekannten Poly(*m*-Phenylene) und Poly(2,6-Naphthylene). Sie zeigen gegenüber Poly(2,6-Naphthylen) sowie Poly(*m*-Phenylen) und mit Bezug auf ihren Nutzen als blau emittierende Materialien verbesserte optische Eigenschaften. Die „tailing“-Effekte sowie das Auftreten von zusätzlichen PL-Banden im Film konnten erheblich reduziert werden. **PPyTPA** zeigte durch einen gesteigerten Polymerisatonsgrad von 41 Wiederholungseinheiten für die zahlenmittlere Molmasse (M_n = 10.500 g mol^{-1}) bzw. 106 Einheiten für die gewichtsmittlere Molmasse (M_w = 27.400 g mol^{-1}) gute Filmbildungseigenschaften und hohe Fluoreszenzquantenausbeuten. Durch seine vielversprechenden Eigenschaften sowie einen PL-Bereich von 420 nm bis 550 nm mit einem Maximum bei 460 nm wurde **PPyTPA** als Emittermaterial für die Inkorporation in PLEDs ausgewählt.

PPy und **PPyTPA** stellen eine neue, leicht synthetisierbare Klasse nicht aggregierender Polymere dar. **PPyTPA** zeigt, wie auch schon das **PPy**, eine tief blaue Fluorszenz. In PL-Messungen konnte weder im Film noch in Lösung eine relevante Exzimerenemission gefunden werden. Die großen Torsionswinkel zweier benachbarter Monomereinheiten verhindern die Interaktion verschiedener Polymerketten und die elektronischen Wechselwirkungen verschiedener Pyreneinheiten innerhalb der Polymerstränge. Für das **PPyTPA** wurde eine hohe, wenn auch gegenüber **PPy** (88%) verringerte, Quantenausbeute von 77% gemessen. Durch die Polymerisation der Pyrene zu **PPy** bzw. **PPyTPA** sind die Lebensdauern der Singlett- und Triplettexzitonen, im Vergleich zu denen monomerer Pyrenmolekülen, signifikant verkürzt und befinden sich in der Größenordnung von Polyfluorenen. Durch eine unterschiedliche Zusammensetzung der PLED-Bauteile unter Verwendung von **TPBi** als Elektronentransportmaterial konnte eine verbesserte **PPy-**basierte PLED mit einer tief blauen und stabilen Emission realisiert werden. Durch Copolymerisation mit 3% **TPA** wurde eine Effizienzsteigerung von 125% gegenüber der **PPy**-PLED erreicht. Eine weitere signifikante Effizienzsteigerung wurde durch die Einführung von **TFB** als Lochinjektions- und Lochtransportschicht sowie von **PEGPF** als elektronenleitende und lochblockierende Schicht erhalten. Die verbesserte Luminanz von 16540 cd m^2 und Effizienz von 1,42 cd A^{-1} entsprechen einer fünffachen Steigerung im Vergleich zu der **PPyTPA**-Monolagen-PLED.

3.6 Literatur

[1] a) D. N. Coventry, A. S. Batsanov, A. E. Goeta, J. A. K. Howard, T. B. Marder, R. N. Perutz, *Chemical Communications* **2005**, *0*, 2172; b) W.-L.Jia, T. M. Cormick, Q.-D. Liu, H. Fukutani, M. Motala, R.-Y. Wang, Y. Tao, S.-J. Wang, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 3344.

[2] a) F. Liu, W.-Y. Lai, C. Tang, H.-B. Wu, Q.-Q. Chen, B. Peng, W. Wei, W. Huang, Y. Cao, *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 659; b) C. Tang, F. Liu, Y.-J. Xia, J. Lin, L.-H. Xie, G.-Y. Zhong, Q.-L. Fan, W. Huang, *Organic Electronics* **2006**, *7*, 155; c) C. Tang, F. Liu, Y.-J. Xia, L.-H. Xie, A. Wei, S.-B. Li, Q.-L. Fan, W. Huang, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 4074; d) S. L. Tao, Z. K. Peng, X. H. Zhang, P. F. Wang, C. S. Lee, S. T. Lee, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1716; e) K. C. Wu, P. J. Ku, C. S. Lin, H. T. Shih, F. I. Wu, M. J. Huang, J. J. Lin, I. C. Chen, C. H. Cheng, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 67.

[3] a) G. Venkataramana, P. Dongare, L. N. Dawe, D. W. Thompson, Y. Zhao, G. J. Bodwell, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2240; b) K. Mochida, K. Kawasumi, Y. Segawa, K. Itami, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *113*, 10716; c) P. C. Bevilacqua, R. Kierzek, K. A. Johnson, D. H. Turner, *Science* **1992**, *258*, 1355; d) W. L. Jia, T. McCormick, Q. D. Liu, H. Fukutani, M. Motala, R. Y. Wang, Y. Tao, S. N. Wang, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 3344.

[4] a) J. N. Moorthy, P. Natarajan, P. Venkatakrishnan, D. F. Huang, T. J. Chow, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 5215; b) J. A. Mikroyannidis, L. Fenenko, C. Adachi, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 20317; c) T. M. Figueira-Duarte, P. G. D. Rosso, R. Trattnig, S. Sax, E. J. List, K. Müllen, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2010**, *22*, 990.

[5] a) E. J. W. List, R. Guentner, P. Scanducci de Freitas, U. Scherf, *Advanced Materials* **2002**, *14*, 374; b) J. M. G. Cowie, *Chemie und Physik der synthetischen Polymere*, Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden, **1997**.

[6] T. M. Figueira-Duarte, S. C. Simon, M. Wagner, S. I. Drtezhinin, K. A. Zachariasse, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 10175.

[7] a) J. P. Wolfe, R. A. Singer, B. H. Yang, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9550; b) A. Aranyos, D. W. Old, A. Kiyomori, J. P. Wolfe, J. P. Sadighi, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4369; c) C. J.

Seechurn, M. Kitching, T. Colacot, V. Snieckus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5062.

[8] G. Wilke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 185.

[9] A. M. Sarker, Y. Kaneko, P. M. Lahti, F. E. Karasz, *The Journal of Physical Chemistry A* **2003**, *107*, 6533.

[10] J. M. G. Cowie, *Chemie und Physik der synthetischen Polymere*, Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden, **1997**.

[11] Z. Bo, D. Schlüter, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3235.

[12] a)J. L. Reddinger, J. R. Reynolds, *Macromolecules (Washington, DC, U. S.)* **1997**, *30*, 479; b)T. Mori, M. Kijima, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2008**, *46*, 4258.

[13] a) R. Trattnig, L. Pevzner, M. Jäger, R. Schlesinger, M. V. Nardi, G. Ligorio, C. Christodoulou, N. Koch, M. Baumgarten, K. Müllen, E. J. W. List, *Adv. Funct. Mater.* **2013**; b) T. M. Figueira-Duarte, S. C. Simon, M. Wagner, S. I. Drtezhinin, K. A. Zachariasse, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 10175.

[14] a) S. Bernhardt, M. Kastler, V. Enkelmann, M. Baumgarten, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 6117; b) S.-i. Kawano, C. Yang, M. Ribas, S. Baluschev, M. Baumgarten, K. Müllen, *Macromolecules* **2008**, *41*, 7933; c) T. Qin, W. Wiedemair, S. Nau, R. Trattnig, S. Sax, S. Winkler, A. Vollmer, N. Koch, M. Baumgarten, E. J. W. List, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1301.

[15] J. L. Musfeldt, J. R. Reynolds, D. B. Tanner, J. P. Ruiz, J. Wang, M. Pomeranz, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1994**, *32*, 2395.

[16] A. D. Schlüter, G. Wegner, *Acta Polym.* **1993**, *44*, 59.

[17] T. Mori, M. Kijima, *Opt. Mater.* **2007**, *30*, 545.

[18] R. Trattnig, T. M. Figueira-Duarte, D. Lorbach, W. Wiedemair, S. Sax, S. Winkler, A. Vollmer, N. Koch, M. Manca, M. A. Loi, M. Baumgarten, E. J. W. List, K. Müllen, *OPTICS EXPRESS* **2011**, *19*, A1281.

[19] P. Mischke, *Filmbildung in modernen Lcksystemen*, Vincentz Network, Hannover.

[20] a) Y. Schirota, H. Kageyama, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2007**, *107*, 953; b) Y. T. Tao, E. Balasubramaniam, A. Danel, P. Tomasik, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 933.

[21] S. Gamerith, H.-G. Nothofer, U. Scherf, E. J. W. List, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2004**, *43*, 891.

[22] G. G. Malliaras, J. C. Scott, *J. Appl. Phys.* **1998**, *83*, 5399.

[23] a) T. Meyer-Friedrichsen, W. Lövenich, R. Lubianez, *Vol. 8117*, **2011**, pp. 811709; b) L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J. R. Reynolds, *Advanced Materials* **2000**, *12*, 481.

[24] G. G. Malliaras, J. C. Scott, *J. Appl. Phys.* **1998**, *83*, 5399.

[25] a) W. Li, Q. Wang, J. Cui, H. Chou, S. E. Shaheen, G. E. Jabbour, J. Anderson, P. Lee, B. Kippelen, N. Peyghambarian, N. R. Armstrong, T. J. Marks, *Advanced Materials* **1999**, *11*, 730; b) Y. H. Niu, M. S. Liu, J. W. Ka, J. Bardeker, M. T. Zin, R. Schofield, Y. Chi, A. K. Y. Jen, *Advanced Materials* **2007**, *19*, 300; c) Y.-J. Cheng, M. S. Liu, Y. Zhang, Y. Niu, F. Huang, J.-W. Ka, H.-L. Yip, Y. Tian, A. K. Y. Jen, *Chem. Mater.* **2007**, *20*, 413.

[26] a) F. Huang, H. Wu, Y. Cao, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2500; b) S. Sax, N. Rugen-Penkalla, A. Neuhold, S. Schuh, E. Zojer, E. J. W. List, K. Müllen, *Advanced Materials* **2010**, *22*, 2087.

[27] J.-S. Kim, R. H. Friend, I. Grizzi, J. H. Burroughes, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*.

[28] S.-R. Tseng, S.-Y. Li, H.-F. Meng, Y.-H. Yu, C.-M. Yang, H.-H. Liao, S.-F. Horng, C.-S. Hsu, *J. Appl. Phys.* **2007**, *101*.

[29] a) X. Y. Deng, W. M. Lau, K. Y. Wong, K. H. Low, H. F. Chow, Y. Cao, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 3522; b) F. Huang, Y. H. Niu, Y. Zhang, J. W. Ka, M. S. Liu, A. K. Y. Jen, *Advanced Materials* **2007**, *19*, 2010.

[30] R. Trattnig, L. Pevzner, M. Jäger, R. Schlesinger, M. V. Nardi, G. Ligorio, C. Christodoulou, N. Koch, M. Baumgarten, K. Müllen, E. J. W. List, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 4897.

[31] H.-M. Shih, C.-J. Lin, S.-R. Tseng, C.-H. Lin, C.-S. Hsu, *Macromol. Chem. Phys.* **2011**, *212*, 1100.

[32] a) J. L. Kropp, W. R. Dawson, M. W. Windsor, *The Journal of Physical Chemistry* **1969**, *73*, 1747; b) J. J. Kim, R. A. Beardslee, D. T. Phillips, H. W. Offen, *The Journal of Chemical Physics* **1969**, *51*, 2761.

[33] P. C. Johnson, H. W. Offen, *The Journal of Chemical Physics* **1973**, *59*, 801.

[34] T. Qin, Dissertation thesis, Mainz **2010**.

[35] E. List, U. Scherf, *Blue emitting poly(para-phenylene) type polymers*, CRC Press, Boca Raton, **2007**.

[36] a) E. J. W. List, C. H. Kim, A. K. Naik, U. Scherf, G. Leising, W. Graupner, J. Shinar, *Physical Review B* **2001**, *64*, 155204; b) O. Epshtein, G. Nakhmanovich, Y. Eichen, E. Ehrenfreund, *Physical Review B* **2001**, *63*, 125206.

[37] J. Langelaar, R. P. H. Rettschnick, G. J. Hoijtink, *The Journal of Chemical Physics* **1971**, *54*, 1.

[38] H. D. Burrows, J. Seixas de Melo, C. Serpa, L. G. Arnaut, M. d. G. Miguel, A. P. Monkman, I. Hamblett, S. Navaratnam, *Chem. Phys.* **2002**, *285*, 3.

[39] A. Pogantsch, C. Gadermaier, G. Cerullo, G. Lanzani, U. Scherf, A. C. Grimsdale, K. Müllen, E. J. W. List, *Synth. Met.* **2003**, *139*, 847.

[40] a) M. Grell, D. D. C. Bradley, M. Inbasekaran, E. P. Woo, *Advanced Materials* **1997**, *9*, 798; b) E. J. W. List, R. Guentner, P. Scanducci de Freitas, U. Scherf, *Advanced Materials* **2002**, *14*, 374; c)M. Hoffmann, E. M. Hotze, M. R. Wiesner, *Reactive oxygen species generation on nanoparticulate material*, Mcgraw-Hill Professional, New York, **2007**.

4 Cyclo-*hexa*-1,3-Pyrenylen

Formstabile Makrozyklen sind im Hinblick auf ihre außergewöhnlichen Eigenschaften und ihrer Bedeutung als Bausteine für dreidimensionale Nanostrukturen, diskotische Flüssigkristalle, ausgedehnte röhrenförmige Kanäle, Wirt-Gast-Komplexe und poröse organische Materialien, eine wichtige Klasse von Molekülen geworden.[1] Makrozyklische Strukturen können als kleine polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs) verstanden und als definierte monomere Vorläuferstrukturen für Graphit angesehen werden. Theoretiker begrüßen solche Substanzen als Modellverbindungen und Studienobjekte zum besseren Verständnis von Graphenen.[2] Defekte in der Oberfläche und Struktur von Graphenen spielen durch ihre Beeinflussung der chemischen und physikalischen Eigenschaften eine gewichtige Rolle. Physikalisch werden sowohl die thermische als auch die elektronische Leitfähigkeit, sowie die elektronische Struktur von Graphen beeinflusst.[3, 4, 5] Neben Modellsubstanzen mit definierten Randstrukturen ist ebenso die Synthese spezifischer graphitartiger Segmente mit definierten Defekten von Interesse, um den Einfluss von Fehlstellen auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften zu untersuchen.[6] Bekannte Defekte in Graphenstrukturen sind beispielsweise Pentagon/Heptagon-Paare, einfache und multiple Leerstellen sowie adsorbierte Atome.[7] Ein Beispiel für eine multiple Leerstelle ist der sogenannte *Schottky*-Defekt. Er bezeichnet ein „Loch“ von der Größe eines Benzolrings, das an allen Seiten von Kohlenstoffatomen umgeben ist.[8] Ein *Schottky*-Defekt liegt im Zentrum von **4-4** (siehe Abbildung 4-1) vor.

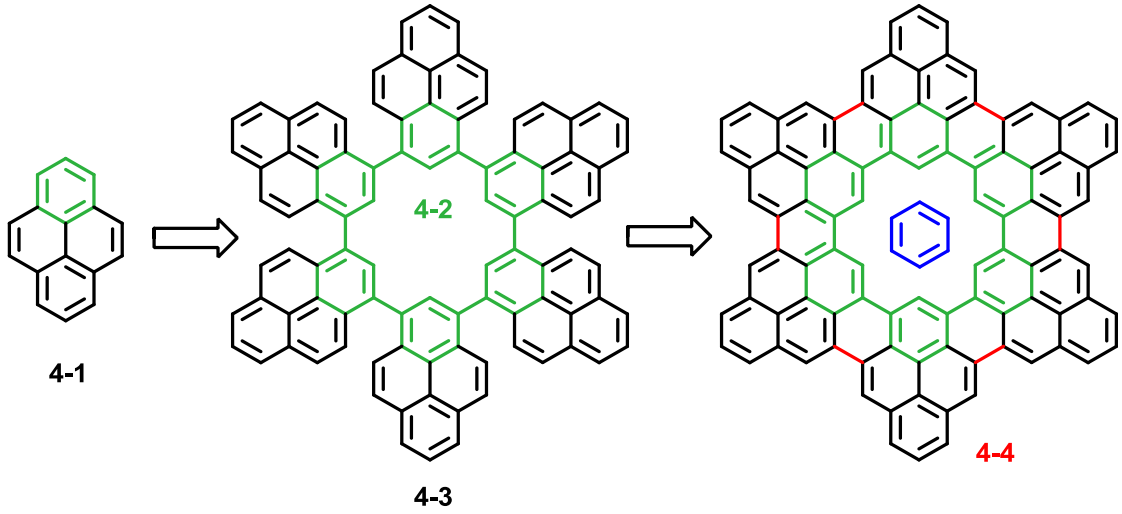


Abbildung 4-1: Schematische Darstellung der Bildung makrozyklischer Strukturen mit einer Schottky-Defektstelle im Zentrum der Moleküle; grün = Cyclo-*hexa*-*m*-phenylen (**4-2**); schwarz = Cyclo-*hexa*-1,3-pyrenylen (**4-3**); planarisierter Zyklus **4-4**.

Ziel dieses Arbeitsprojekts war die Synthese einer makrozyklischen Struktur, bestehend aus sechs Pyreneinheiten. Diese sollte ausgehend von Pyren, durch eine 1,3-Funktionalisierung und anschließende Zyklisierung realisiert werden. Bisher ist in der Literatur keine zyklische Struktur bekannt, die exklusiv aus Pyren besteht. Obwohl Pyren eines der am häufigsten untersuchten Moleküle ist, ist die Zahl der dargestellten und untersuchten oligomeren sowie polymeren Pyrenverbindungen sehr klein.[9] Hauptsächlich wurden 1,1‘-Bipyrenylene, lineare 1,6 disubstituierte Oligomere und die von *Müllen et al.* eingeführten 1,3-Polypyrenylene untersucht.[10] Für die effektive Synthese des Cyclo-*hexa*-1,3-Pyrenylens (**4-3**) war die Ausarbeitung geeigneter Kupplungsmethoden von entscheidender Bedeutung. Durch die Verwendung von Pyren anstelle von Benzol sollte das aromatische System im Vergleich zum Cyclo-*hexa*-*m*-Phenylen (**4-2**; Abbildung 4-1, grün) deutlich expandiert werden. Die Bedeutung von **4-3** als Vorläufermolekül für Graphenausschnitte mit einem definierten Defekt wird durch dessen Fusionierung im letzten Schritt der Synthese deutlich. In diesem entscheidenen Syntheseschritt wurde **4-3** durch eine oxidative Cyclodehydrogenierungsreaktion zu **4-4** planarisit.

4.1 Synthese der Cyclo-*hexa*-1,3-Pyrenylene

Die Synthesestrategie zur Darstellung des *hexa-tert*-Butyl-substituierten Cyclo-*hexa*-1,3-Pyrenylen (**4-11**) verläuft über sechs Schritte, beginnend mit Pyren (**4-1**). Sie baut auf den von [redacted] gefundenen Ergebnissen zur Synthese des selektiv bromierten 7-*tert*-Butyl-1,3-brompyren (**4-6**) auf.[12] Der Ringschluss erfolgt nicht über die Zyklisierung des bifunktionalisierten 1,3-Dibrompyrens **4-6**, sondern ausgehend von einem 1,3-Terpyrenylen, welches unter metallkatalysierter *YAMAMOTO*-Kreuzkupplungsreaktion erst dimerisiert und schließlich zyklisiert wird. Zur Solubilisierung des Zielmoleküls wurden *tert*-Butylgruppen eingeführt, die für die Synthese eines zweiten Pyrenbausteins durch zwei Dodecylketten ersetzt wurden. Das Ziel bestand darin, eine erhöhte Löslichkeit zu erreichen. Durch die Einführung der Dodecylreste verlängerte sich die Syntheseroute um drei weitere Stufen. In einem finalen Schritt wurde versucht, die Cyclo-*hexa*-1,3-Pyrenylene **4-11** und **4-19** durch oxidative Cyclodehydrogenierung mittels einer *SCHOLL*-Reaktion zu planarisieren. Im Folgenden wird die Synthese in ihren Einzelheiten besprochen.

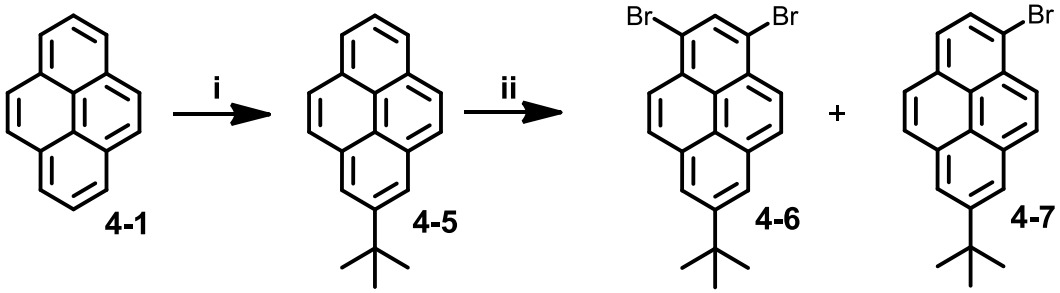


Abbildung 4-2: Synthese von 1,3-Dibrom-7-*tert*-butylpyren (**4-6**), ausgehend von Pyren. i) *t*BuCl, $AlCl_3$, DCM, 0 °C; ii) Br_2, DCM, -42 °C bis RT. [17]

Wie in Abbildung 4-2 illustriert wurde Pyren (**4-1**) mit *tert*-Butylchlorid und der *LEWIS*-Säure $AlCl_3$ gemäß einer *FRIEDEL-CRAFTS*-Alkylierung in DCM bei 0°C umgesetzt. Das resultierende 2-*tert*-Butylpyren (**4-5**) wurde in über 60 % Ausbeute erhalten und mittels säulenchromatographischer Aufreinigung vom entstandenen Nebenprodukt, namentlich 2,7-Di-*tert*-butylpyren, abgetrennt.

Die Bildung des Di-*tert*-Butylpyrens als Nebenprodukt veranschaulicht die Schwierigkeit einer *FRIEDEL-CRAFTS*-Alkylierung in Bezug auf ihre Selektivität. Durch Substitution des Pyrens mit einer *tert*-Butylgruppe gewinnt das Produkt durch den

elektronenschiebenden Effekt an Nucleophilie. Demnach wird die Substitution eines weiteren Wasserstoffs deutlich erleichtert, und es kommt zur Überalkylierung.[13] Die Folge ist eine gegenüber der theoretischen Ausbeute drastisch verringerte tatsächliche Ausbeute. Eine Funktionalisierung der 2,7-Positionen und die Schützung der 1,3- bzw. 6,8-Positionen werden erst durch die *tert*-Butylierung ermöglicht. Bedingt durch die Reversibilität der Alkylierung bildet sich unter Verwendung von *tert*-Butylchlorid das thermodynamisch bevorzugte 2-, bzw. 2,7-Produkt.[14] Das thermodynamsich bevorzugte 2- bzw. 2,7-Produkt weist gegenüber dem kinetischen Podukt eine minimierte sterische Hinderung der *tert*-Butylgruppen auf und wird aus einem chemischen Gleichgewicht heraus vorrangig gebildet. Das Produkt dieser Reaktion ist das Ergebnis einer Abfolge von Alkylierungen und Dealkylierungen.

Durch Bromierung von **4-5** mit einem Überschuss an elementarem Brom wurde das zweifach halogenierte 7-*tert*-Butyl-1,3-dibrompyren (**4-6**) in über 80 % Ausbeute erhalten. Das als Nebenprodukt angefallene 7-*tert*-Butyl-1-brompyren (**4-7**) konnte durch Waschen mit kaltem *n*-Hexan quantitativ abgetrennt werden.

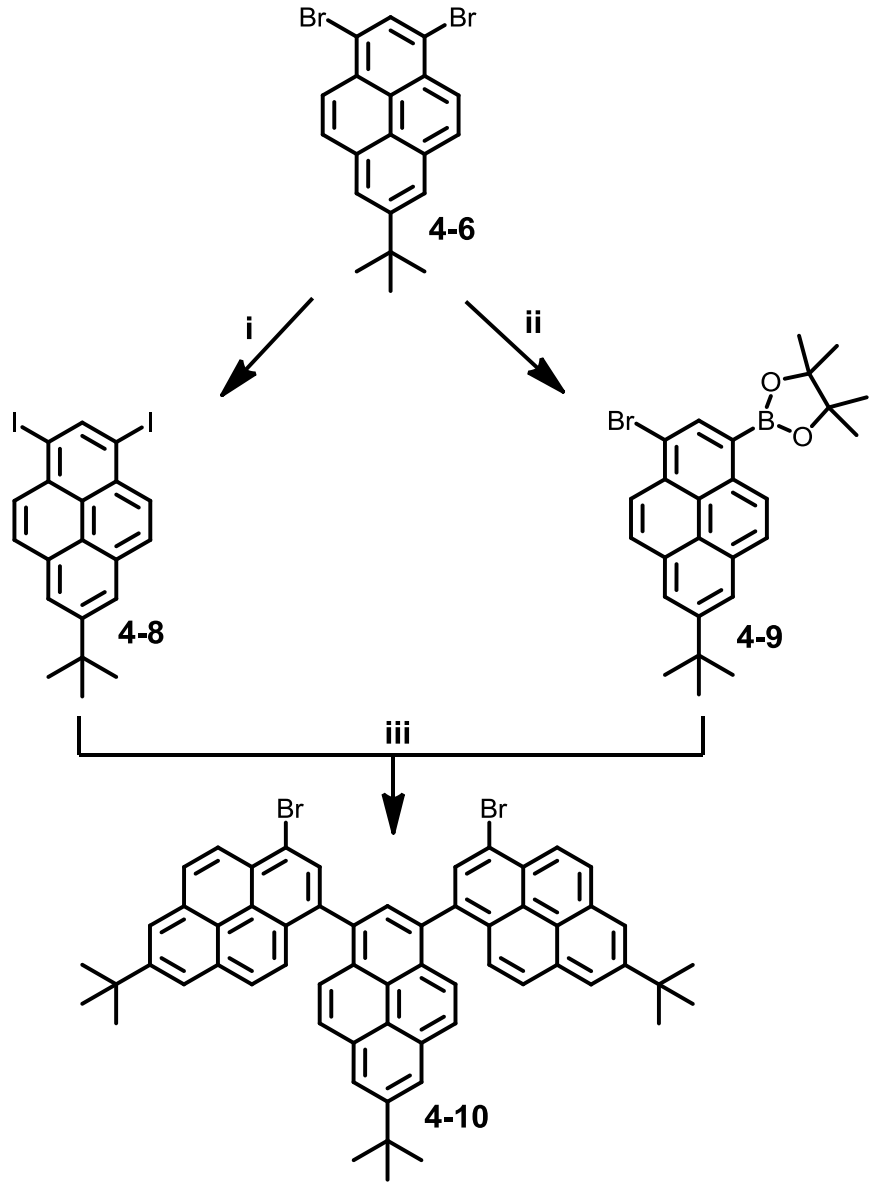


Abbildung 4-3: Syntheseroute zur Darstellung des Terpyrenylens **4-10**; i) *t*BuLi, I_2, THF, -78°C, 62 %; ii) *i*PrMgCl.LiCl; 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan, THF, RT, 81 %; iii) $Pd(PPh_3)_4$, K_2CO_3, Toluol/H_2O, 80 °C, 40 %.

Für die spätere Ringschlussreaktion ist die zweifache Funktionalisierung des 3,3''-Dibrom-7,7',7''-tri-*tert*-butyl-1,1':3',1''-terpyrenylens **(4-10)** notwendig. Um diese zu erreichen, wurde das Dibrompyren **4-6** erstens in das asymmetrisch substituierte Borylierungsprodukt **4-9** und zweitens durch Halogenaustausch in das zweifach iodierte 1,3-Diiod-7-tert-butylpyren (**4-8**) überführt. Die Trimerisierungsreaktion erfolgte anschließend über eine chemoselektive *SUZUKI-MIYAURA*-Kreuzkupplung. Auf der Grundlage unterschiedlicher Reaktivitäten von Halogenen und Pseudohalogenen in

Palladium-katalysierten Reaktionen gelingt die Darstellung von **4-10**, ausgehend von 1,3-Diiodpyren **4-8** und dem Pyrenmonoboronsäureester **4-9**, unter Erhalt der Bromfunktionalisierung.

Um **4-8** zu erhalten, wurde zunächst ein Halogen-Metall-Austausch an **4-6** mittels einer Umpolungsreaktion unter Verwendung von *tert*-Butyllithium vollzogen. Das Abfangen der Lithiumorganyle mit I_2 führte zum diiodierten 1,3-Diiod-7-*tert*-butylpyrene **4-8** in 62 % Ausbeute. Um eine selektive Monoborylierung von **4-6** zu erreichen, mussten mehrere Reaktionsbedingungen untersucht werden. Bemühungen, *n*-Butyllithium und *tert*-Butyllithium als Metallierungsagenzien zu verwenden, um das gewünschte Produkt **4-9** darzustellen, blieben ohne Erfolg. Erst der Einsatz eines komplexen *GRIGNARD*-Reagenz, nämlich Isopropylmagnesiumchlorid-Lithiumchlorid (*i*PrMgCl.LiCl), führte zum gewünschten Halogen-Metall-Austausch und damit zur korrespondierenden Grignardverbindung. Diese ergab nach Umsatz mit 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan das gewünschte Produkt **4-9**.[15] Die selektive Substitution eines einzelnen Iodatoms musste durch die Wahl des Solvents, die Variation der Temperatur und der *i*PrMgCl.LiCl Äquivalente optimiert werden. Der Einsatz eines Überschusses von 3 Äquivalenten *i*PrMgCl.LiCl in trockenem THF bei Raumtemperatur lieferte die besten Ergebnisse. Nach einer Reaktionszeit von drei Stunden bei Raumtemperatur wurde die korrespondierende Grignardverbindung mit 3,3 Äquivalenten des Dioxaborolans abgefangen, und nach weiteren drei Stunden konnte das selektiv gebildete 2-(3-Brom-7-(*tert*-butyl)pyren-1-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan **(4-9)** in 81 % Ausbeute erhalten werden. Der gebildete Mono-Boronsäureester **4-9** erwies sich als thermisch wenig stabil. Er konnte lediglich wenige Tage bei -30 °C und weniger als einige Stunden bei Raumtemperatur gelagert werden, bevor eine Zersetzung beobachtet wurde.

Aufgrund der gesteigerten Reaktivität von Iod gegenüber Brom innerhalb der *SUZUKI-MYIURA*-Kreuzkupplung konnte angenommen werden, dass die Darstellung des Terpyrenylens **4-10,** aus **4-8** und **4-9,** unter milden Bedingungen in einer Temperaturspanne von 20 bis 40 °C erfolgt.[16] Die chemoselektive Substitution von Iod unter Erhalt der Bromfunktionalisierung beruht auf der unterscheidbaren Aktivität der Halogene.[17] Im Fall der Darstellung von **4-10** wurde bei Temperaturen zwischen 20 °C und 40 °C kein Umsatz der Edukte beobachtet. Der sterische Anspruch großer

aromatischer Systeme bedarf in einzelnen Fällen einer höheren Aktivierungsenergie, um eine Kupplungsreaktion zu ermöglichen. Die Reaktionstemperatur wurde progressiv auf 100 °C gesteigert. Hierbei stellten sich 80 °C als optimaler Wert mit höchster Selektivität innerhalb der Kreuzkupplung heraus. Temperaturen größer 80 °C beeinflussten hingegen zunehmend die Chemoselektivität der Reaktion, und die Umsetzung des Boronsäureesters mit Brom konnte beobachtet werden. Unter Verwendung von $Pd(PPh_3)_4$ als Katalysator und K_2CO_3 als Base in einem Gemisch aus Toluol und H_2O bei 80 °C konnte **4-10** schließlich in 40 % Ausbeute dargestellt werden. Als limitierender Faktor für die eingeschränkte Ausbeute von 40% ist die angesprochene Konkurrenzreaktion der verschiedenen Halogene mit den Boronsäureesterfunktionen zu nennen. **4-10** und **4-11** wurden jeweils in einem Atropisomerengemisch aus zwei Isomeren erhalten. Die Strukturaufklärung der Isomere wird in Kapitel 4.2 ausführlich diskutiert.

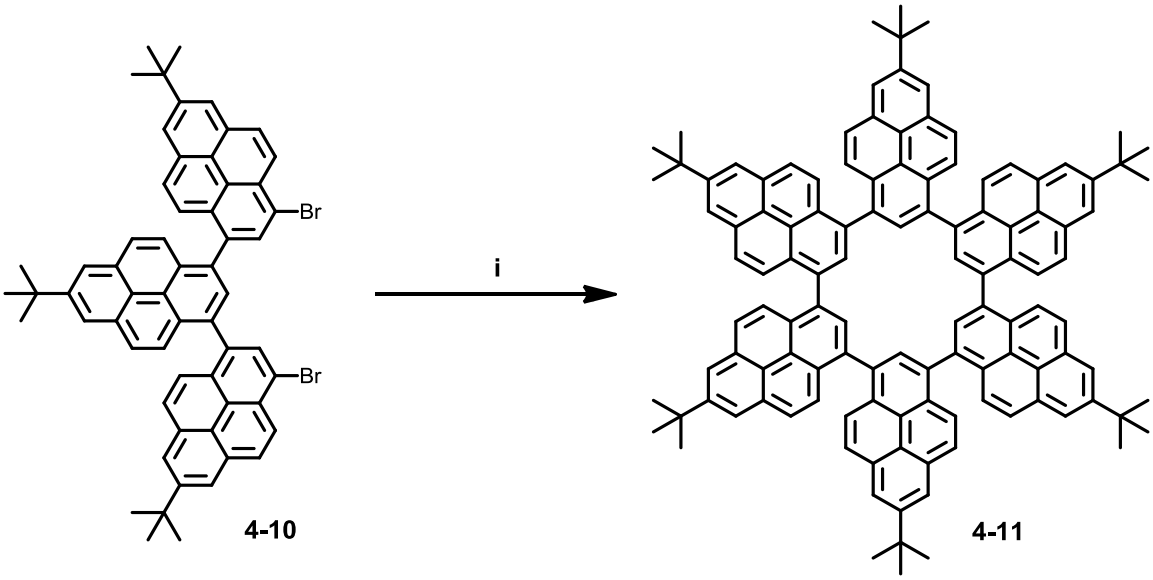


Abbildung 4-4: Syntheseroute zur Darstellung des *tert*-Butyl-substituierten Cyclo-*hexa*-1,3-pyrenylens **4-11**; i) $Ni(COD)_2$, COD, 2,2'-Bipyridin, DMF/Toluol, 80 °C, 25 %.

Die Sequenz der Zyklusbildung folgt einer Dimerisierung des Terpyrenylens **4-10** via *YAMAMOTO*-Reaktion unter Erhaltung zweier terminaler Bromatome. Dem folgt der direkte Ringschluss von **4-11**, in einer Reaktionskaskade. Für die Bildung der zyklischen Struktur ist die Einhaltung einer starken Verdünnung der Reaktionslösung von etwa 10^{-4} mol/l essentiell. Erhöht man die Konzentration an Terpyrenylen **4-10** auf etwa

10^{-2} mol/l, überwiegt die Bildung linearer Oligomere, wohingegen die Verringerung der Konzentration auf etwa 10^{-5} mol/l eine Zyklisierung durch Dehalogenierung beinahe vollständig verhindert. Zur Dehalogenierung kam es zum einen direkt am Terpyrenylen **4-10**, wodurch die Bildung von **4-11** verunmöglicht wurde, zum anderen an dem gebildeten linearen h*exa*-1,3-Pyrenylen, so dass ein Ringschluss ausgeschlossen war. Abbildung 4-5 zeigt die in dem Reaktionsgemisch enhaltenen dehalogenierten Nebenprodukte, die eine Zyklisierung verhinderten. Die Eliminierung von Halogenen unter Nickel-katalysierten *YAMAMOTO*-Bedingungen ist eine Nebenreaktion, die in jeder durchgeführten Reaktion dieser Art beobachtet werden konnte. Nickel wird innerhalb einer *YAMAMOTO*-Reaktion weniger als Katalysator und vielmehr als Reduktionsmittel beschrieben. Die Zyklisierungsreaktion wurde unter Verwendung von **4-10**, einer stöchiometrischen Menge $Ni(COD)_2$, COD und 2,2'-Bipyridin in einem Gemisch aus DMF und Toluol bei 80°C durchgeführt. Nach einer Reaktionszeit von zwei Tagen wurde **4-11** in 25 % Ausbeute erhalten.

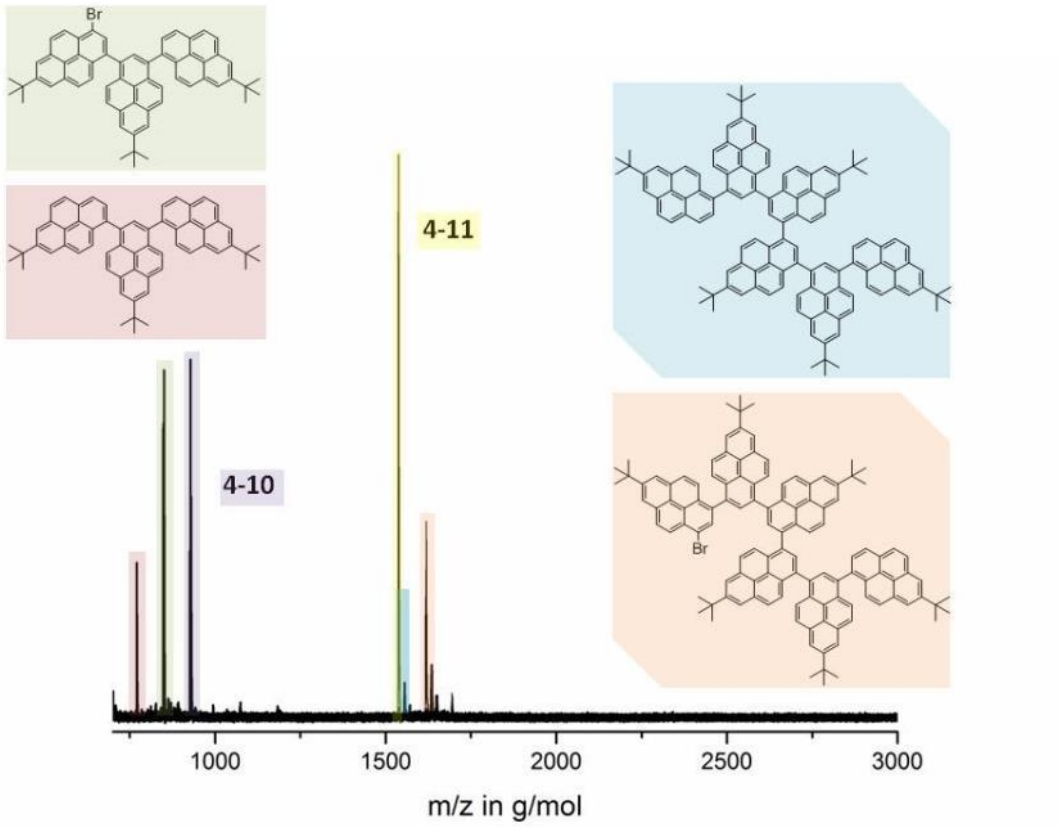


Abbildung 4-5: MALDI-TOF-MS-Spektrum der aus der Yamamoto-Umsetzung von **4-10** durch dehalogenierung entstandenen Nebenprodute.

Abbildung 4-5 stellt die erhaltenen Nebenprodukte der Zyklisierungsreaktion von **4-10** zu **4-11** dar. Es handelt sich dabei um ein Produktgemisch aus teilweise bis vollständig dehalogenierten Terpyrenylenen und *hexa*-1,3-Pyrenylenen. Jedes der erhaltenen Produkte konnte durch rezyklisierende GPC separiert werden.

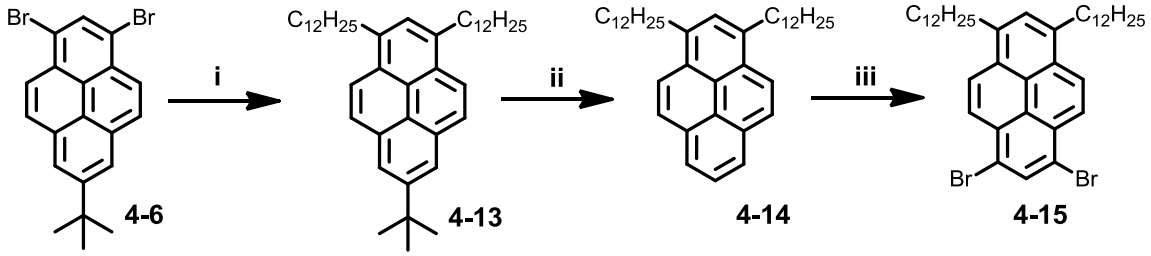


Abbildung 4-6: Darstellung des Synthesebausteins 1,3-Dibrom-6,8-didodecylpyren **4-15** über drei Schritte, ausgehend von **4-6**; i) $C_{12}H_{25}MgBr$, $Pd(dppf)Cl_2$, THF, 78 %; ii) Nafion, o-Xylol, 160 °C, 66 %; iii) Br_2, -78 °C, CH_2Cl_2, 70 %.

Um eine stärkere Solubilisierbarkeit der Zielverbindungen zu erlangen, wurden zwei *n*-Dodecylketten in die 6,8-Positionen des Pyrens eingeführt (Abbildung 4-6). Eine Funktionalisierung dieser beider Positionen ist nicht direkt möglich, sondern geht von dem zuvor dargestellten Dibrompyren **4-6** aus. Die Strategie zur Darstellung des neuen Synthesebausteins **4-15** wurde bereits in Kapitel 3.1 beschrieben. Beginnend mit Pyren ergab sich eine Gesamtausbeute des zweifach alkylierten Synthesebausteins **4-15** von 19 % über insgesamt fünf Schritte.

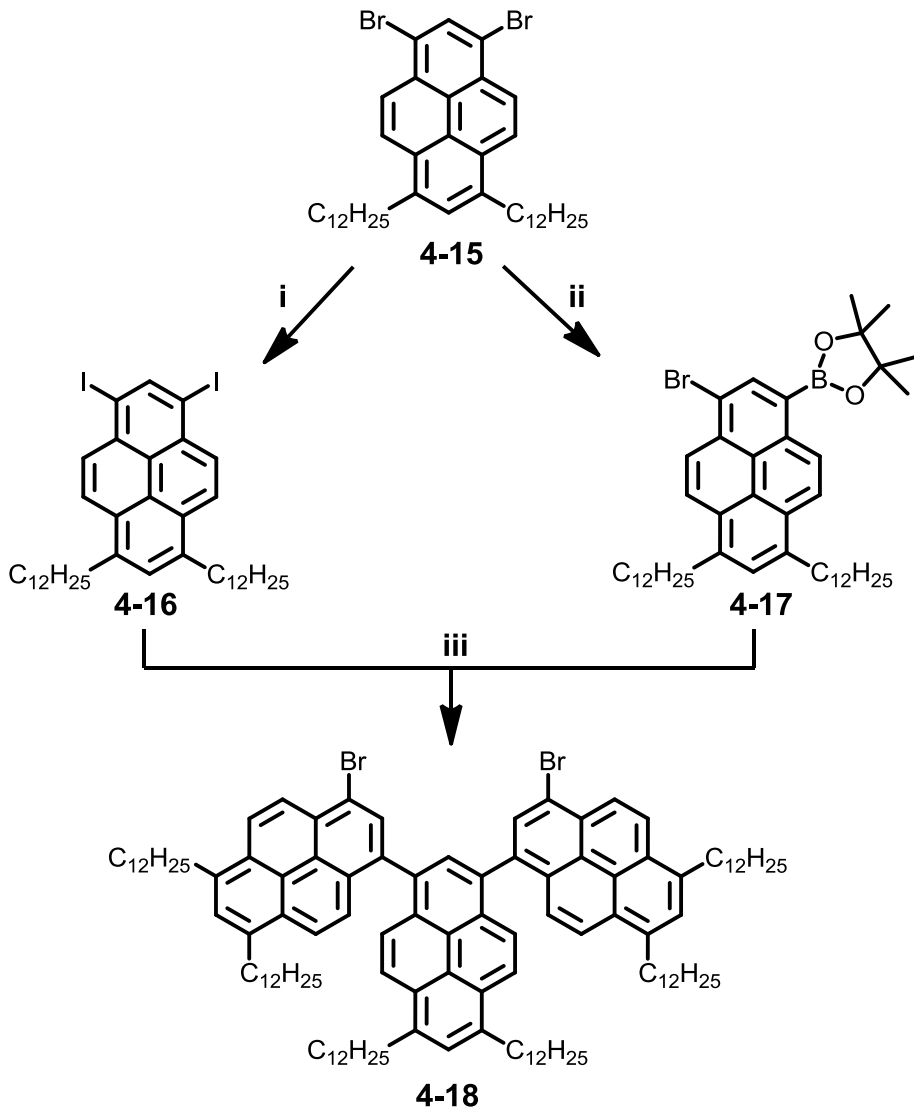


Abbildung 4-7: Syntheseroute zur Darstellung des *n*-Alkyl-terpyrenylens **4-18**; i) *t*BuLi, I_2, THF, -78°C, 60 %; ii) *i*PrMgCl.LiCl; 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan, THF, RT, 50 %; iii) $Pd(PPh_3)_4$, K_2CO_3, Toluol/H_2O, 80 °C, 70 %.

Dem gleichen Syntheseschema wie zuvor für das Terpyrenylen **4-10** folgend wurden das 1,3-Diiod-6,8-didodecylpyren (**4-16**) und das 2-(3-Brom-6,8-didodecylpyren-1-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**4-17)** dargestellt. Unter Halogen-Metall-Austausch mit *tert*-Butyllithium und anschließender Umsetzung des Lithiumorganyls mit Iod, wurde **4-16** in 60 % Ausbeute erhalten. Ausgehend von **4-15** konnte **4-17** durch einfache Substitution des Broms durch bereits beschriebene Reaktion mit 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan in 50 % Ausbeute synthetisiert werden. Die Reaktion zwischen den Pyrenderivaten **4-16** und **4-17** wurde gemäß einer

SUZUKI-MIYURA-Kreuzkupplung unter Verwendung von $Pd(PPh_3)_4$ als Katalysator und K_2CO_3 als Base in einem Toluol-Wasser-Gemisch bei 60 °C durchgeführt. Das resultierende Dodecylterpyrenylen (3,3''-Dibrom-6,6',6'',8,8',8''-hexadodecyl-1,1':3',1''-terpyrenylen) **(4-18)** wurde in 70 % Ausbeute erhalten.

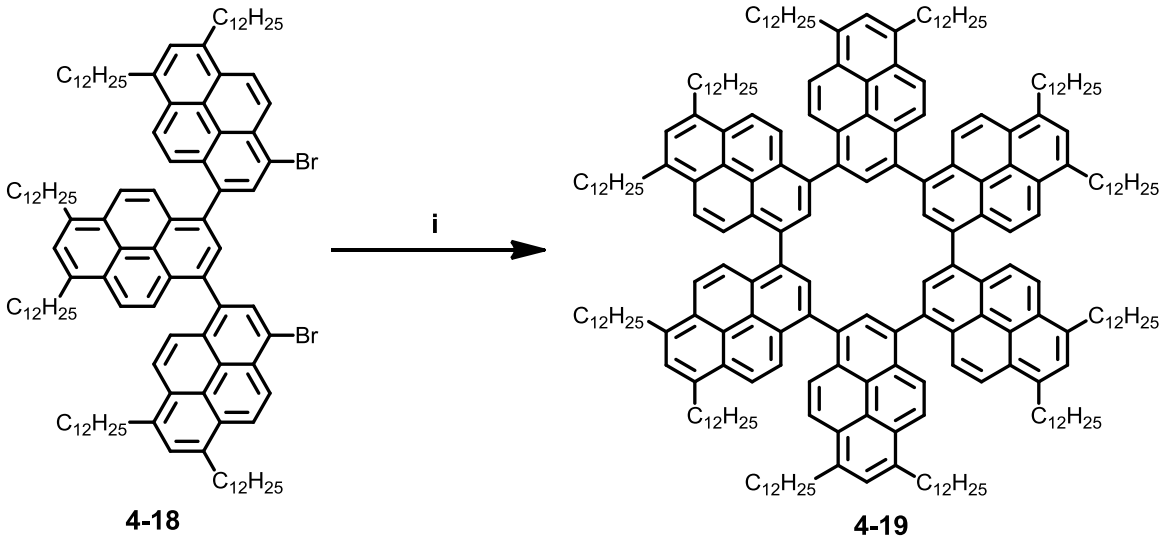


Abbildung 4-8: Syntheseroute zur Darstellung des 6,6‘,6‘‘,6‘‘‘,6‘‘‘‘,6‘‘‘‘‘,8,8‘,8‘‘,8‘‘‘,8‘‘‘‘,8‘‘‘‘‘-dodeca-dodecyl-hexa-1,3-pyrenylens **4-19**, i) $Ni(COD)_2$, COD, 2,2'-Bipyridine, DMF/Toluol, 80 °C.

In Analogie zur vorhergehend erläuterten Synthese von **4-11** wurde der Zyklus **4-19** mittels *YAMAMOTO*-Kreuzkupplung aus dem beschriebenen Trimer **4-18** gebildet.

Der Ringschluss zweier Trimere **4-18** zur zyklischen Struktur **4-19** konnte nicht auf Ansatzgrößen von mehr als 5 mg des Edukts übertragen werden. Als potentielle Fehlerquellen kamen die Verunreinigung des Edukts **4-18**, die Anwesenheit von Wasser oder Sauerstoff während der Zyklisierungsreaktion und die Qualität des $Ni(COD)_2$--Kataylysators in Frage. Um diese Fehlerquellen auszuschließen, wurden folgende Maßnahmen ergriffen: 1) Das Edukt **4-18** wurde nach zweifacher Säulenchromatographie zusätzlich mittels recycling-GPC in Chloroform aufgereinigt, um mögliche Verunreinigungen zu entfernen, die eventuell durch die langen Alkylketten eingetragen wurden. Als Verunreinigungen kamen Metalle aus vorhergehenden Kreuzkupplungen, Reste von vormals verwendeten Lösungsmitteln und langkettige Alkanrückstände in Frage. Da **4-18** aufgrund seiner sechs Dodecylketten als Öl vorliegt,

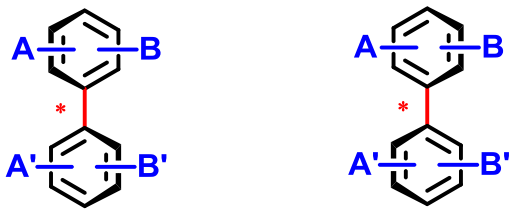
schied eine Aufreinigung durch Kristallisation aus. Um wässrige Verunreinigungen auszuschließen, wurde **4-18** über Na_2SO_4 gerührt, etliche Tage am Vakuum ($1x10^{-3}$) getrocknet und innerhalb einer Handschuhbox gelagert. 2) Die verwendeten Lösungsmittel Toluol und DMF, die bereits getrocknet und unter Argon verpackt vom Hersteller bezogen wurden, sind zusätzlich entgast und getrocknet worden. 3) Die Qualität des $Ni(COD)_2$ wurde durch Testreaktionen und den Umsatz von **4-10** zu **4-11** überprüft.

Nach erfolgreicher Synthese und Aufreinigung wurden die Strukturen und die Reinheit aller Zielverbindungen eindeutig durch ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektroskopie und FD oder MALDI-TOF- bzw. hochauflösende MALDI-TOF-Massenspektrometrie bewiesen. Die Verbindungen wurden ebenfalls durch Elementaranalysen charakterisiert, sofern diese nicht als Öl vorlagen.

4.2 Atropisomere des Terpyrenylens 4-10 und des Cyclo-*hexa*-1,3-Pyrenylens 4-11

Optische Aktivität auf Grund axialer Chiralität ist seit den frühen 1920‘er Jahren bekannt und wurde erstmals von *Christie* und *Kenner* beschrieben.[18] Der Begriff „Atropisomer“ (griechisch: a = nicht und tropos = drehen) wurde erst in den 1930’er Jahren von *Kuhn* eingeführt und bezog sich ursprünglich ausschließlich auf biarylische Systeme.[19] Allgemein unterscheidet man zwei nötige Voraussetzungen für axiale Chiralität in Biarylmolekülen. Zum einen eine rotationsstabile Achse und zum anderen die Anwesenheit verschiedenartiger Substituenten auf beiden Seiten dieser Achse (siehe Abbildung 4-9).[20] Die Konfiguration von Verbindungen mit Chiralitätsachse wird mit den Stereodeskriptoren R_a und S_a angegeben, wobei der Index a angibt, dass es sich um einen Deskriptor für eine Chiralitätsachse handelt.

Eine physikalisch (thermisch) induzierte Rotation um eine Biarylachse verläuft über verzerrte, nicht planare Übergangszustände.[21] In diesen werden die Bindungen zu den *ortho*-Substituenten und den Arylringen deformiert und erlauben eine Rotation, die unter Beibehaltung planarer Geometrie nicht oder nur mit höherem Energieaufwand möglich wäre. Um Atropisomere bei Raumtemperatur voneinander trennen zu können, muss die Rotationsbarriere der betreffenden Bindung oberhalb von ca. 100 kJ/mol liegen.[22]



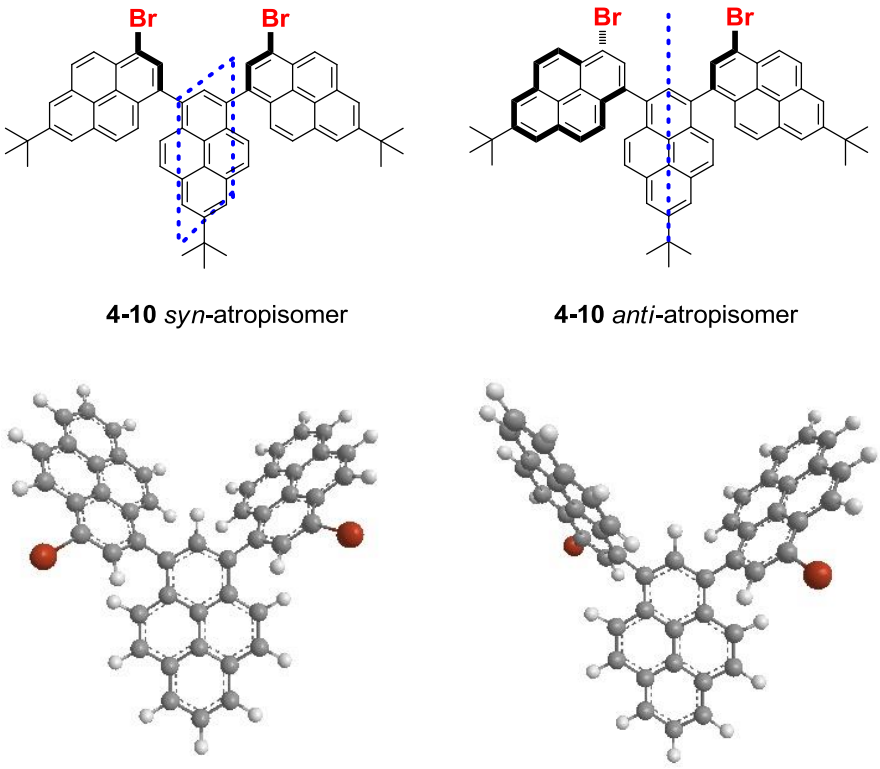
S_a (= P) **R_a (= M)**

Abbildung 4-9: Schematische Darstellung eines axial chiralen Biarylsystems. S_a und R_a für den Fall, dass A und A‘ höhere Priorität als B und B‘ besitzen.s

Axiale Chiralität als stereogenes Element in rotationsgehinderten Biarylen wurde zu früheren Zeitpunkten oftmals übersehen oder gar als akademische Kuriosität beschrieben.[20a] Dies änderte sich mit dem Wissen, dass die Konfiguration entlang einer

Biarylachse ein maßgeblicher Faktor in Bezug auf beispielsweise die pharmakologische Eigenschaft einer bioaktiven Substanz ist. Axiale Chiralität stellt eine fundamentale Basis für den Nutzen von Reagenzien, wie etwa Katalysatoren, in asymmetrischen Synthesen dar.[23]

Das 3,3''-Dibrom-7,7',7''-tri-*tert*-butyl-1,1':3',1''-terpyrenylen **4-10** liegt als Gemisch, bestehend aus zwei Atropisomeren vor. Die beiden möglichen Isomere **4-10**-*syn* und **4-10**-*anti* sind in Abbildung 4-10 dargestellt. Bei den gezeigten Verbindungen handelt es sich um die Darstellung energieminimierter Strukturen aus quantenmechanischen Berechnungen, die mit Gaussian 03 erstellt wurden (DFT/B3LYP/6-31G (d)). Im Fall des **4-10**-*syn* Atropisomers liegt das zentrale Pyrenylen in der Zeichenebene des Betrachters, und die beiden terminalen Pyrenyl-Substituenten sind um etwa 60° in die Ebene hinein gedreht. Entlang der 2,7-Position des Pyrenylen besitzt das Molekül eine orthogonal zur Zeichenebene stehende Spiegelebene (Abbildung 4-10 (blau)), dies entspricht dem Symmetrieelement C_S nach Schönflies. Aus der Geometrie des Moleküls folgt, dass beide Bromatome in die gleiche Raumrichtung weisen (*syn*). Im Vergleich dazu unterscheidet sich das **4-10**-*anti*-Atropisomer durch die Rotation eines der beiden Pyrenyl-Substituenten aus der Betrachtungsebene hinaus. Es besitzt eine zweizählige Drehachse entlang der 2,7-Position des zentralen Pyrenylens, die dem Symmetrieelement C_2 nach Schönflies entspricht. Das Vorliegen eines aus zwei Isomeren bestehenden Gemisches wird sowohl durch HPLC (Hochleistungsflüssigchromatographie, „high performance liquid chromatography“), als auch durch die Anzahl der Signale aus ^{1}H-NMR- und ^{13}C-NMR-Spektroskopie bestätigt. Die gefundene Anzahl der NMR-Signale weist auf das Vorliegen einer symmetrischen und einer unsymmetrischen Form des Terpyrenylens hin.



4-10 *syn*-atropisomer **4-10** *anti*-atropisomer

Abbildung 4-10: Mögliche Atropisomere von **4-10**. Berechnung der geometrieoptimierten *syn*- und *anti*-Strukturen mittels Gaussian 03 DFT/B3LYP/6-31G (d).

Für den Fall des 3,3''-Dibrom-6,6',6'',8,8',8''-hexadodecyl-1,1':3',1''-terpyrenylens **4-18** liegt in Analogie zu **4-10** ebenfalls ein Isomerengemisch bestehend aus einem syn- und einem anti-Atropisomer vor.

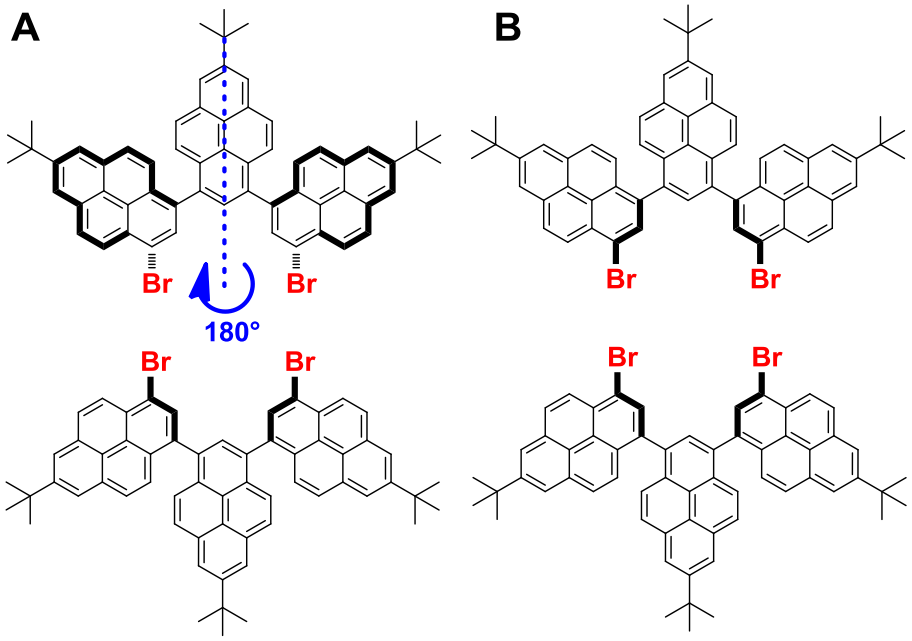


Abbildung 4-11: Mögliche Kombination zweier *syn*-Atropisomers zur makrozyklischen Struktur **4-11**.

Die räumliche Anordnung der beiden Bromatome des Trimers **4-10** ist entscheidend für den Ringschluss zu **4-11** und dessen resultierende Konformation. Eine Bildung der sechsgliedriegen zyklischen Struktur kann lediglich durch die Verknüpfung zweier *syn*-Atropisomeres erfolgen. Hierbei stehen die reaktionsbeteiligten Halogene aufeinander zu gerichtet und nähern sich über den Raum hinweg einander an, um zwei neue C-C-Bindungen auszubilden. Dies kann durch zwei mögliche Kombinationen der *syn*-Isomere miteinander erfolgen, die in Abbildung 4-11 dargestellt sind. Zum einen können die an der Reaktion beteiligten Pyrenylen-Einheiten der beiden Trimere in die Ebene hineinstehen (Abbildung 4-11 B), oder es stehen zwei in die Ebene hinein, während die übrigen zwei aus der Ebene hinausstehen (Abbildung 4-11 A). Die Reaktion eines *anti*-Atropisomers verhindert hingegen die Ausbildung einer zyklischen Struktur durch die Anordnung eines der vier an der C-C-Bindungsausbildung beteiligten Bromatome, das von seinem Bindungspartner weg gerichtet ist. Es kann nur zur Knüpfung einer C-C-Bindung kommen. Es resultiert ein lineares Hexamer, das sich nicht weiter zur zyklischen Struktur umsetzt.

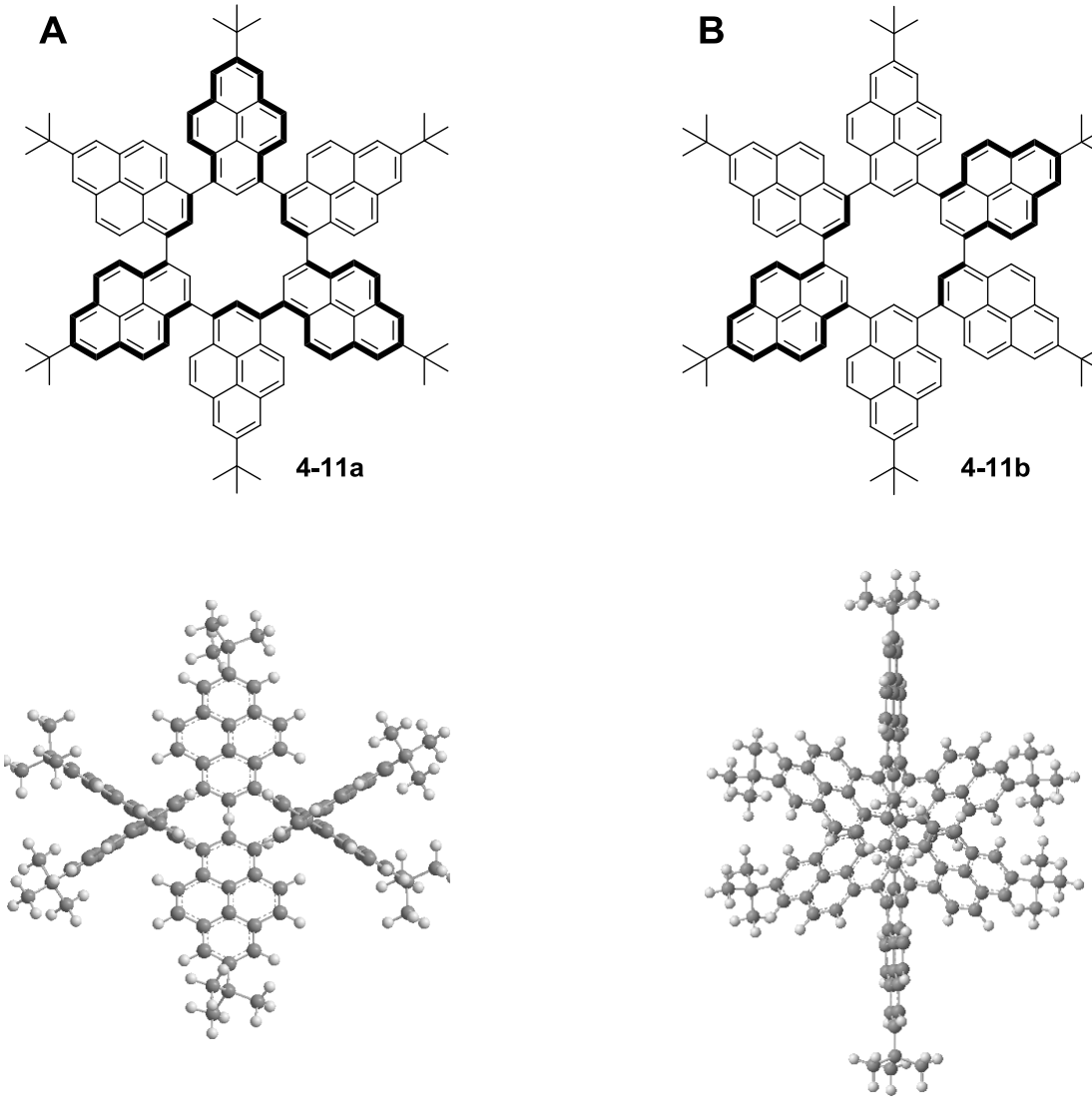


Abbildung 4-12: Strukturen der beiden möglichen Atropisomere von **4-11**. Die gezeigten Strukturen der Atropisomere **4-11a** (links) und **4-11b**(rechts) wurden mit Turbomole 6.2 (DFT BP86 sv(p)) berechnet.

Die möglichen Produkte der Zyklisierungsreaktion sind in Abbildung 4-12 abgebildet. Aus der oben beschriebenen Reaktion zweier **4-10** *syn*-Atroisomere ergeben sich die Isomere **4-11a** und **4-11b**. Bei dem Isomer **4-11a** sind die sechs Pyrenylen-Einheiten alternierend angeordnet und stehen abwechselnd in die Ebene des Betrachters hinein oder hinaus. Das Molekül weist eine zweizählige Drehspiegelachse (S_2) auf, die im Ergebnis einer Inversion an einem Inversionszentrum *i* entspricht. Des Weiteren findet man die Symmetrieoperationen einer dreizähligen Drehachse (C_3) und drei Spiegelebenen, die jeweils durch die 2,7-Positionen zweier gegenüberliegender Pyrene verlaufen. Es ergibt sich die entsprechende Punktgruppe C_{3v}.[24] Das

Atropisomers **4-11b** weist eine C_2 Punktgruppe auf. Diese entspricht einer zweizähligen Drehachse, die vertikal durch den Mittelpunkt des Moleküls verläuft.

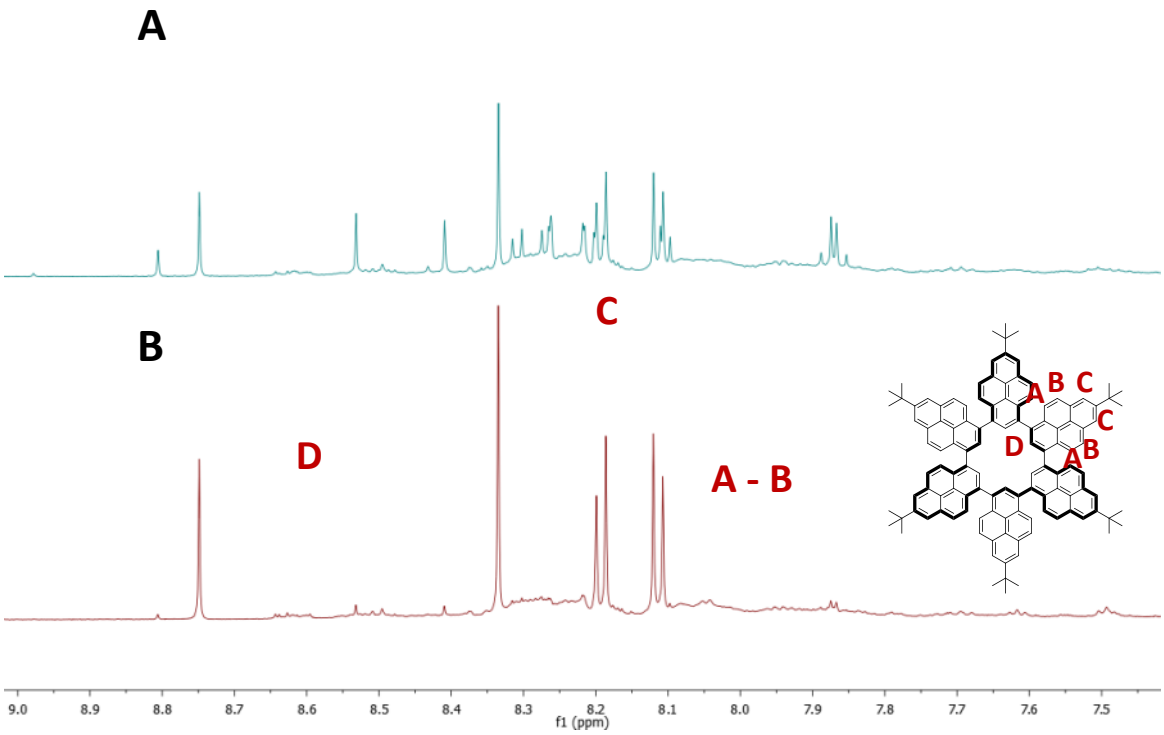


Abbildung 4-13: 700 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum des Isomerengemisches aus **4-11a** und **4-11b** (A, oben) in CD_2Cl_2 sowie 700 **MHz ^{1}H**-NMR-Spektrum des energetisch begünstigteren Atropisomers **4-11a** (B, unten) in CD_2Cl_2.

Abbildung 4-13 zeigt das ^{1}H-NMR-Spektrum des Atropisomerengemisches bestehend aus **4-11a** und **4-11b** sowie das ^{1}H-NMR-Spektrum des isolierten Isomers **4-11a**. Auf Grund der Symmetrie von **4-11a** wurden vier Signalgruppen in Form zweier AB-Systeme und zweier Singuletts erwartet. Die beiden Dubletts der AB-Systeme bei 8,11 ppm und 8,19 ppm (**A-B**) entsprechen den jeweils 12 Protonen der Kernregion der Pyrenyleneinheiten, das Tieffeld verschobene Singulett (**D**) bei 8,75 ppm sechs und das verbleibende Singulett (**C**) bei 8,34 ppm wiederum 12 Protonen. Für das weniger symmetrische und energetisch leicht beungünstigte (siehe Abbildung 4-15) Atropisomer **4-11b** wurden, stellvertretend für drei AB-Systeme, sechs Dubletts und sieben Singuletts erwarten. Die erwarteten 13 Signalgruppen von **4-11b** finden sich in dem dargestellten ^{1}H-NMR-Spektrum des Isomerengemisches wieder (Abbildung 4-13 A). Unter den Protonensignalen von 4-11a (Abbildung 4-13 B) ist ein Signal-Berg erkennbar. Dieser

Signal-Berg erklärt sich aus chromatographisch nicht abtrennbaren Verunreinigungen, die auf Grund ihrer geringen Intensität nicht weiter untersucht wurden.

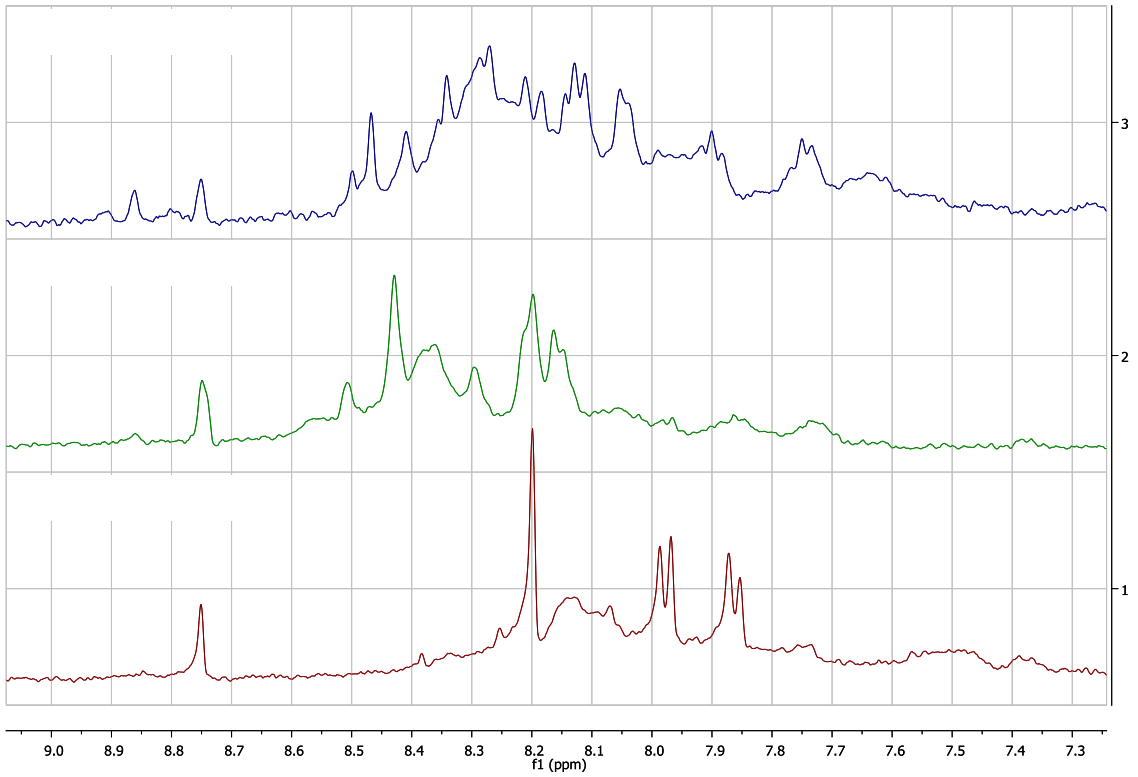


Abbildung 4-14: 500MHz-^{1}H-NMR des Isomerengemisches **4-11a** und **4-11b** im Aufheizprozess bei 180°C (oben, blau), 250°C (mitte, grün) und 100°C im Abkühlprozess (unten, rot), jeweils in Sulfolan(d_8).

In-situ-^{1}H-NMR-Messungen zeigen die Umwandlung von Isomer **4-11b** in **4-11a** unter Aufheizung auf Temperaturen oberhalb von 180 °C. Die ^{1}H-NMR-Hochtemperaturmessungen bei bis zu 250 °C wurden durch die Verwendung von deuteriertem Sulfolan als Lösungsmittel durchgeführt, das einen Siedepunkt von 290 °C besitzt. Die in Abbildung 4-14 dargestellten ^{1}H-NMR-Spektren belegen, dass ein Atropisomerengemisch aus **4-11a** und **4-11b** bis zu einer Temperatur von mindestens 180 °C vorliegt (Abbildung 4-14, oben, blau). Die zuvor diskutierten Signalgruppen von **4-11a** und **4-11b** sind zu erkennen, wobei die Verbreiterung der Signale auf die hohe Temperatur während der Messung zurückzuführen ist. Durch weitergehendes Aufheizen auf 250 °C konnte die Überführung von **4-11b** in **4-11a** gezeigt werden (Abbildung 4-14, mitte, grün). Die Anzahl der Signalgruppen verringert sich auf die für **4-11a**

charakteristischen zwei Dubletts und zwei Singuletts. Ein Vergleich der ^{1}H-NMR-Spektren bei 100°C (Abbildung 4-14, unten, blau) in Sulfolan-d_8 und bei RT (Abbildung 4-13, unten, rot) in CD_2Cl_2 bestätigt das Vorliegen von **4-11a**. Durch weitere ^{1}H-NMR-Messungen konnte gezeigt werden, dass nach einem Zeitraum von einer Woche weiterhin exklusiv das stabilere Isomer **4-11a** vorlag und keine Überführung in das weniger stabile Isomer **4-11b** beobachtet wurde.

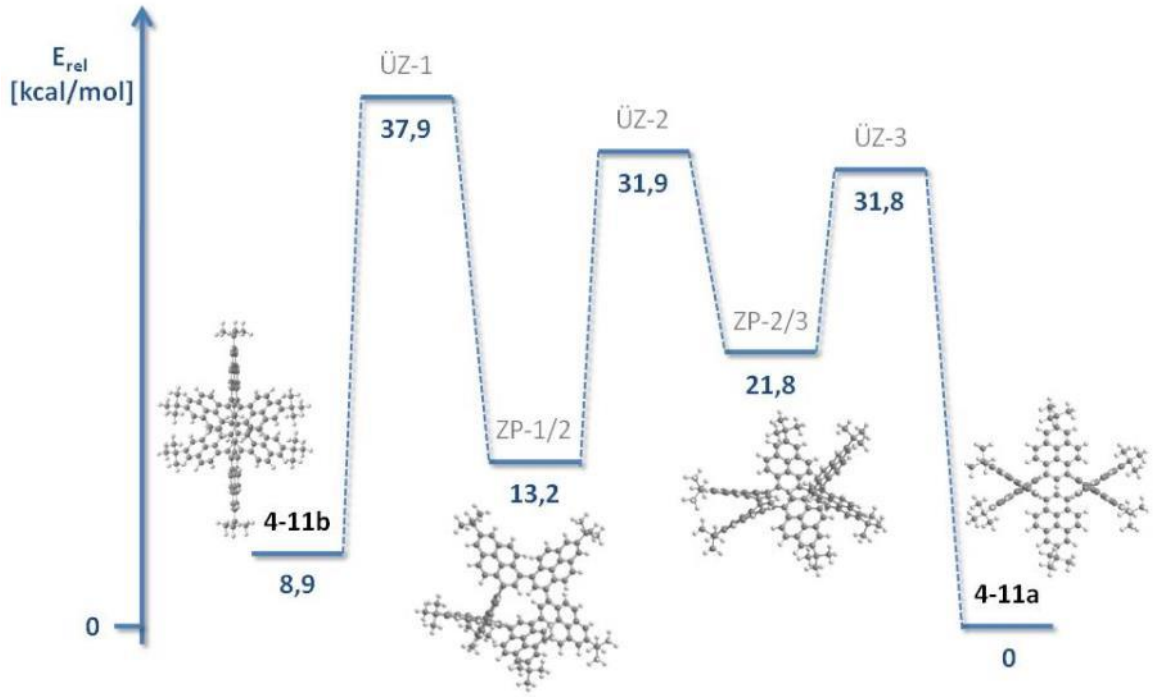


Abbildung 4-15: Theoretisches Isomerisierungsprofil von **4-11** mit der Darstellung möglicher Zwischenprodukte. Quantenmechanische Berechnungen der energieminimierten Strukturen wurden mit Turbomole 6.2 (DFT BP86/def-sv(p)) durchgeführt.

Das theoretische Isomerisierungsprofil von **4-11b** zu **4-11a** ist in Abbildung 4-15 dargestellt. Es wurde anhand von quantenmechanischen Berechnungen mit Turbomole 6.2 unter Verwendung eines Dichtefunktional-Theorie-(DFT)-Verfahrens mit einer BP86-Methode und einem def-sv(p)-Basissatz durchgeführt.[25] Bei der Energieoptimierung des Moleküls **4-11** wurden verschiedene lokale Minima gefunden. Die beiden energetisch tiefliegenden Strukturen konnten den empirisch nachgewiesenen Atropisomeren **4-11a** und **4-11b** zugeordnet werden und bestätigen die gefundenen Verbindungen sowie deren Symmetrie. Bei den übrigen beiden Strukturen

handelt es sich um Zwischenprodukte, die nicht isoliert werden können, aber bei der Umwandlung von **4-11b** in **4-11a** durchlaufen werden.

4.3 Cyclodehydrogenierung von 7,7'-Di-*tert*-butyl-1,1'-bipyrenyl (4-21) und 6,6',8,8'-Tetradodecyl-1,1'-bipyrenyl (4-23)

Um das Ziel dieses Arbeitsprojekts zu erreichen mussten die makrozyklischen Strukturen **4-11** und **4-19**, wie zu Beginn dieses Kapitels bereits erwähnt, einem oxidativen Ringschluss unterzogen werden. Diese Art des Ringschluss unter Verwendung von LEWIS-Säuren als Oxidans wurde bereits erfolgreich auf eine Vielzahl von polyaromatischen Systemen angewendet. Exemplarisch sollen hier die Beispiele der zyklischen Dehydrogenierung von *o*-Terphenylen zu Triphenylen, von Hexabenzophenylen (HPB) zu Hexabenzocoronen (HBC) und von Biperylen zu Quaterrylen genannt sein.[26] Die Anwendung der als *SCHOLL*-Reaktion bezeichneten Zyklisierungsmethode auf Pyrenderivate ist nur wenig bekannt. Die Fusionierung von 1,1‘-Bipyrenyl zum Dinaphtho[2,1,8,7-defg:2',1',8',7'-ijkl]pentaphen wurde bereits 1956 von *CLAR et al.* beschrieben (siehe Abbildung 4-16).[27] Die Knüpfung der neuen C,C-Bindung in 4,4‘-Position erfolgte durch Reaktion von 1,1‘-Bipyrenylen unter den drastischen Bedingungen einer Schmelze. Hierzu wurde 1,1‘-Bipyrenylen mit einem Gemisch aus $AlCl_3$ und NaCl bei 160 °C für die Dauer von wenigen Minuten reagiert.

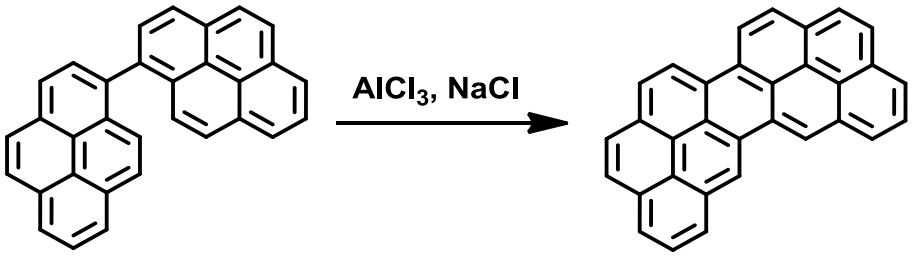


Abbildung 4-16: *Cyclodehydrogenierung von 1,1‘-Bipyrenyl unter Verwendung von $AlCl_3$ und NaCl bei 160 °C.*[125]

Überträgt man die *SCHOLL*-Reaktion auf ausgedehntere Systeme, nimmt die Löslichkeit der Zyklisierungsprodukte mit steigender Anzahl an Pyrenyl-Einheiten drastisch ab. Im Gegensatz dazu weisen die Vorläufermoleküle **4-21** und **4-23** sowie 1,1‘-Bipyrenyl eine gute Löslichkeit auf (siehe Abbildung 4-17). Um dem Effekt der Löslichkeitsabnahme während der Fusionierung entgegen zu wirken, wurden solubilisiernde Gruppen eingeführt und eine mögliche Beeinflussung der Oxidation unter Verwendung verschiedener Oxidantien untersucht.

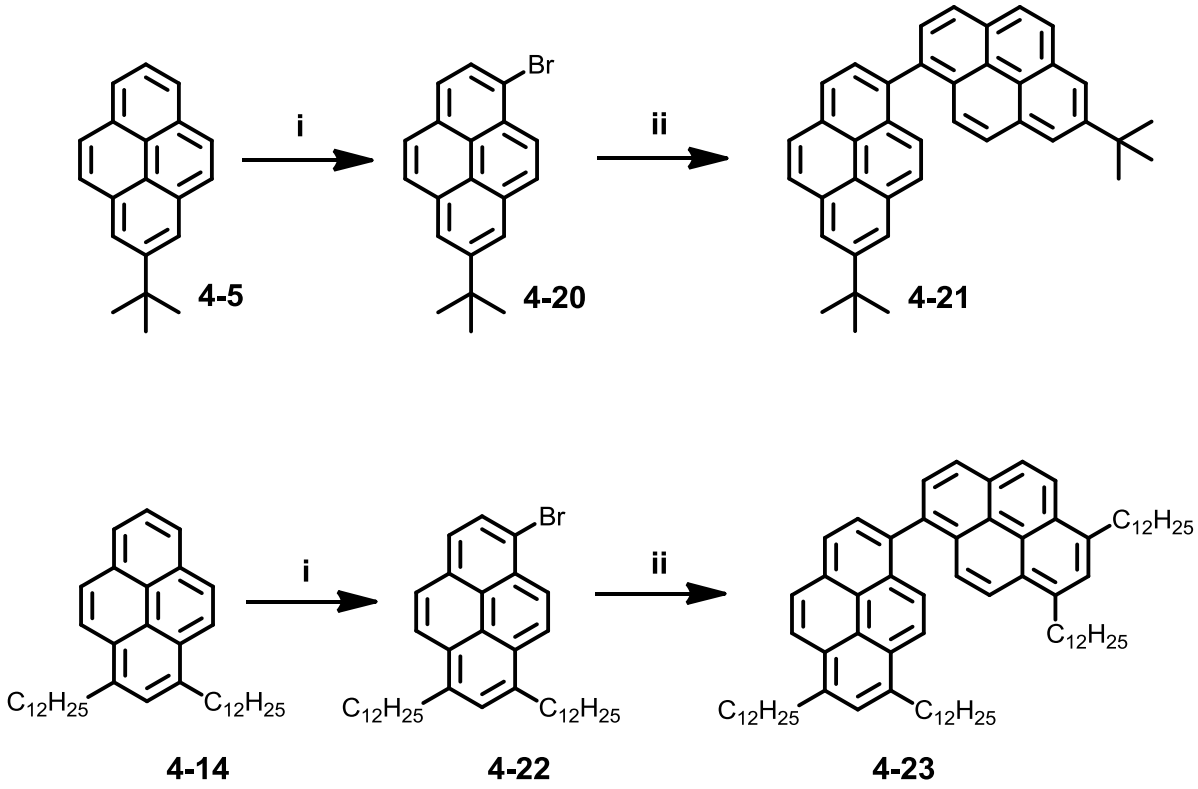


Abbildung 4-17: *Darstellung der Modellsysteme **4-21** und **4-23** zur Untersuchung auf die Möglichkeit einer oxidativen Cyclodehydrogenierung. i) Br_2, DCM, -78 °C (79 % für **4-20**, 71 % für **4-22**); ii)* $Ni(COD)_2$, COD, 2,2'-Bipyridine, DMF/Toluol, 80 °C, (*65 % für **4-21**,* 76 % für **4-23**).

Zur Darstellung des 7,7'-Di-*tert*-butyl-1,1'-bipyrenyls (**4-21**) wurde ausgehend vom zuvor beschriebenen 2-*tert*-Butylpyren (**4-5**, siehe 4.1 Synthese) eine Monoborierung unter den Bedingungen der zweifachen Bromierung (siehe Kapitel 4.1), jedoch mit einem Äquivalent Brom, durchgeführt. Durch *YAMAMOTO*-Reaktion von **4-20** in einem Gemisch aus Toluol und DMF unter Verwendung von $Ni(COD)_2$ als Oxidans wurde das Bipyrenyl **4-21** in einer Ausbeute von 65 % erhalten. In Analogie wurde ausgehend von 1,3-Didodecylpyren (**4-14**, Kapitel 4.1) durch Bromierung mit einem Äquivalent Brom das 1-Monobrom-6,8-dibromdidodecylpyren (**4-22**) in 71 %-iger Ausbeute erhalten. Die anschließende Dimerisierung durch eine *YAMAMOTO*-Kreuzkupplugsreaktion führte zum 6,6',8,8'-Tetradodecyl-1,1'-bipyrenyl **4-23**. Die Bipyrenylene **4-21** und **4-23** lagen nach Aufreinigung durch Säulenchromatographie und rezyklierender Gelpermeationschromatographie (GPC) als gelbe amorphe Feststoffe vor und wiesen ein gutes Löslichkeitsverhalten in DCM, THF sowie Toluol auf.

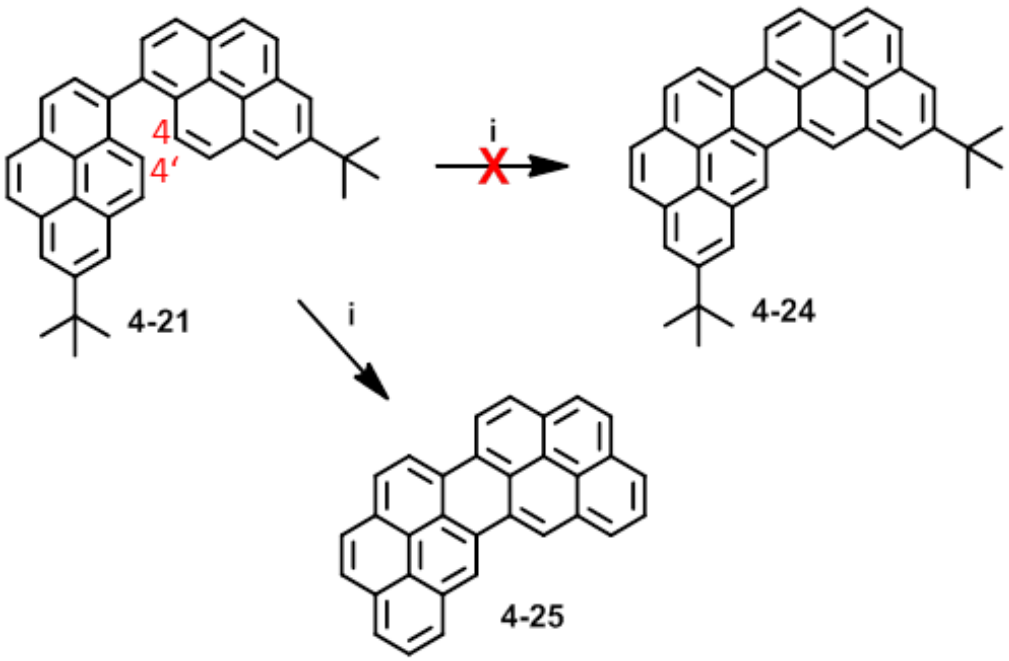


Abbildung 4-18: *Fusionierung des Bipyrenylen **4-21** unter Verlust der tertButylgruppen; i) $AlCl_3$, NaCl, 140 °C, 65 %.*

Um die Möglichkeit der Cyclodehydrogenierung der 4,4'-Positionen eines 1,1' verknüpften Bipyrenyls zu untersuchen, wurde Verbindung **4-21** nach den von *CLAR* beschriebenen Reaktionsbedingungen umgesetzt.[27] Die *tert*-Butyl-Gruppe in 7-Position der Pyrenyl-Einheiten sollte der Steigerung der Solubilität des Zielmoleküls **4-24** und der Abschwächung der Aggregation dienen. Die Fusionierungsreaktion wurde in einem Gemisch aus $AlCl_3$ und NaCl in einem Temperaturbereich von 100 °C bis 180 °C durchgeführt. Unter Variation der Reaktionstemperatur, der $AlCl_3$/NaCl Äquivalente und der Reaktionszeit konnte **4-24** nicht erhalten werden. Die beschriebenen Bedingungen führten stattdessen zum Pentaphenderivat **4-25**, dessen *tert*-Butyl-Gruppen während der Umsetzung eliminiert wurden. Aus der Variation der Temperatur waren einige Trends zu erkennen. Um eine Cyclodehydrogenierung zu erreichen, musste eine Reaktionstemperatur oberhalb von 140 °C eingestellt werden. Unterhalb dieser Temperatur kam es bereits zur Abspaltung der *tert*-Butyl-Gruppe, jedoch nicht zum gewünschten Ringschluss. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 160-180 °C führte wohl zur geschlossenen Form **4-25**, aber auch zu einer Zunahme an Chlorierungsprodukten und Oligomerisation. Als optimierte Temperatur für die

Cyclodehydrogenierung unter Verminderung von Chlorierung und Oligomerisation wurden 140 °C gefunden. Jedoch konnte die Eliminierung der *tert*-Butyl-Gruppe unter keinen Umständen verhindert werden.

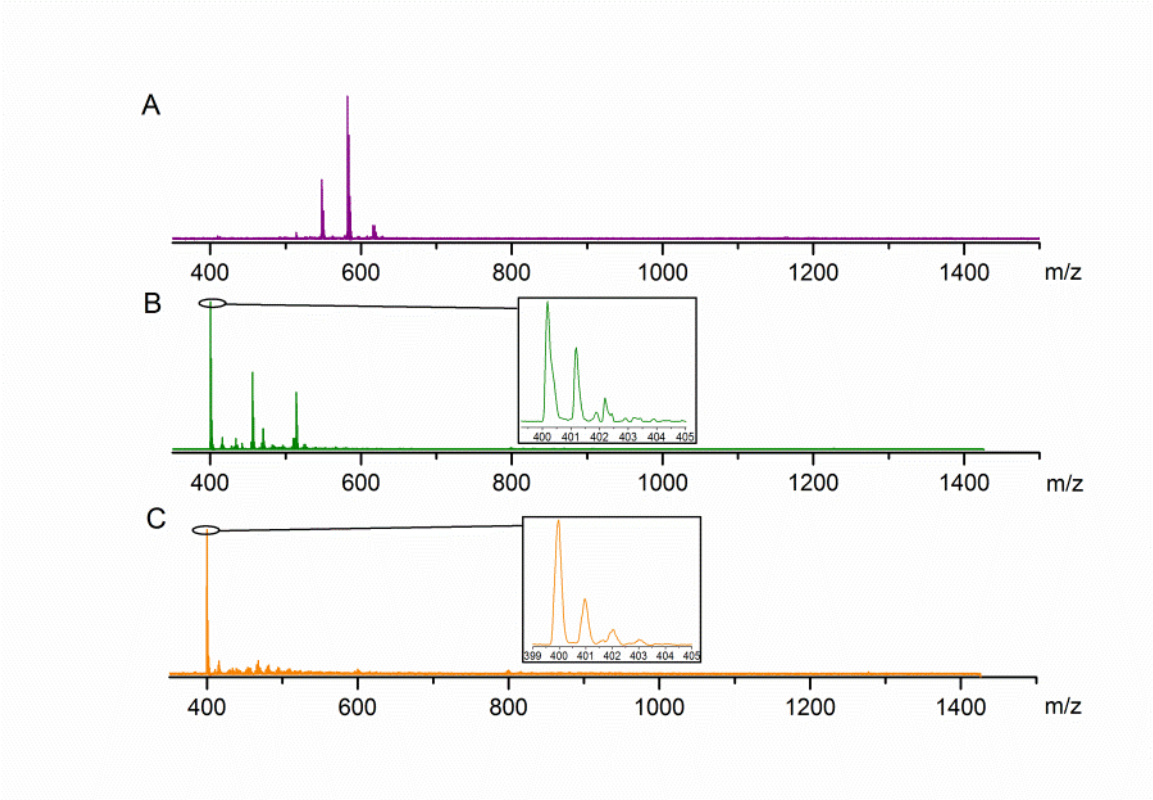


Abbildung 4-19: *MALDI-TOF*-Massenspektren der Cyclodehydrogenierungsreaktion von **4-21** zu **4-25** bei unterschiedlichen Bedingungen. Messmodus: Lösungsmittelfrei mit TCNQ-Matrix. A) $FeCl_3$ in DCM bei RT nach 15 Minuten; B) $AlCl_3$/NaCl bei 140 °C nach 1 Minute; Kasten: Vergrößertes Isotopenmuster zeigt Gemisch aus **4-25** (400,13 m/z) und dealkyliertem **4-21** (402,14 m/z); C) $AlCl_3$/NaCl bei 140 °C nach 5 Minuten; Kasten: Vergrößertes Isotopenmuster von **4-25**.

Abbildung 4-19 zeigt die *MALDI-TOF*-Massenspektren ausgewählter Versuche zur Cyclodehydrogenierung von **4-21** bei verschiedenen Reaktionsbedingungen. Unter Verwendung von $FeCl_3$ konnte keine Zyklisierung von **4-21** zu **4-25** erreicht werden. Es wurden ausschließlich einfache, zweifache und dreifache Chlorierungsprodukte des Edukts **4-21** erhalten, wie Abbildung 4-19 A zeigt. Die *MALDI-TOF*-Massenspektren in Abbildung 4-19 B und C beschreiben den Reaktionsverlauf der Umsetzung von **4-21** mit $AlCl_3$ nach einer und fünf Minuten. Anhand der erhaltenen Produkte wird deutlich, dass die Dealkylierungsreaktion schneller voranschreitet als die oxidative Zyklisierung. Unter

Verwendung von $AlCl_3$ lag nach einer Reaktionszeit von einer Minute ein Gemisch aus dem Edukt **4-21**, dem Edukt **4-21** mit einfach sowie zweifach eliminierten *tert*-Butyl-Gruppen und dem dealkylierten Cyclodehydrogenierungsprodukt **4-25** (400,13 m/z) vor (*Abbildung 4-19* B). Nach einer Verlängerung der Reaktionszeit auf fünf Minuten wurde ausschließlich das zweifach dealkylierte Zyklisierungsproduktprodukt **4-25** (400,13 m/z) gefunden (*Abbildung 4-19* C). Die Struktur des Zielmoleküls **4-25** konnte durch ^{1}H-NMR-Spektrometrie sowie hoch auflösende Massenspektroskopie bestätigt werden.

Gemäß einer *FRIEDEL-CRAFTS*-Alkylierung wird unter katalytischer Wirkung einer Lewissäure wie $AlCl_3$ ein Aromat mit einem Alkylhalogenid zum korrespondierenden Alkylaromaten umgesetzt. Für erhöhte Reaktionstemperatur ist die Eliminierung tertiärer Alkylsubstituenten nach dem Mechanismus einer retro-*FRIEDEL-CRAFTS*-Reaktion bekannt. Die Abspaltung der Reste wird von tertiären über sekundäre zu primären Alkylsubstituenten als schwieriger beschrieben.[28] Die Retro-*FRIEDEL-CRAFTS*-Reaktion unter Verwendung von $AlCl_3$ bei hohen Temperaturen liefert eine Erklärung für die schnelle Eliminierung der *tert*-Butyl-Substituenten. Durch die Verwendung primärer Alkylreste sollte die Dealkylierung verhindert werden.

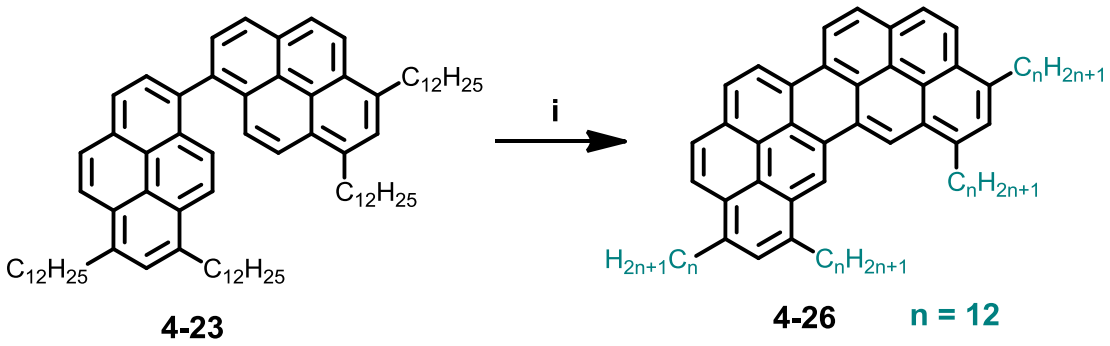


Abbildung 4-20: *Fusionierung des Bipyrenyls **4-23** unter partiellem Verlust der n-Alkylketten; i) $AlCl_3$, NaCl, 140 °C.*

Die Cyclodehydrogenierung von **4-23** wurde unter den oben beschriebenen Bedingungen durchgeführt. **4-23** wurde bei 140 °C mit einem Gemisch aus $AlCl_3$ und NaCl umgesetzt. Die Annahme, die Alkylketten unter den beschriebenen Bedingungen vollständig erhalten zu können, bestätigte sich nicht. Vielmehr wurde eine Abnahme des Molekulargewichts beobachtet. Mit Voranschreiten der Reaktionsdauer wurden die

Molekulargewichte zunehmend kleiner. Die Variation sowohl der Menge an $AlCl_3$ und NaCl als auch der Reaktionstemperatur führten nicht zu einem einzelnen definierten Produkt.

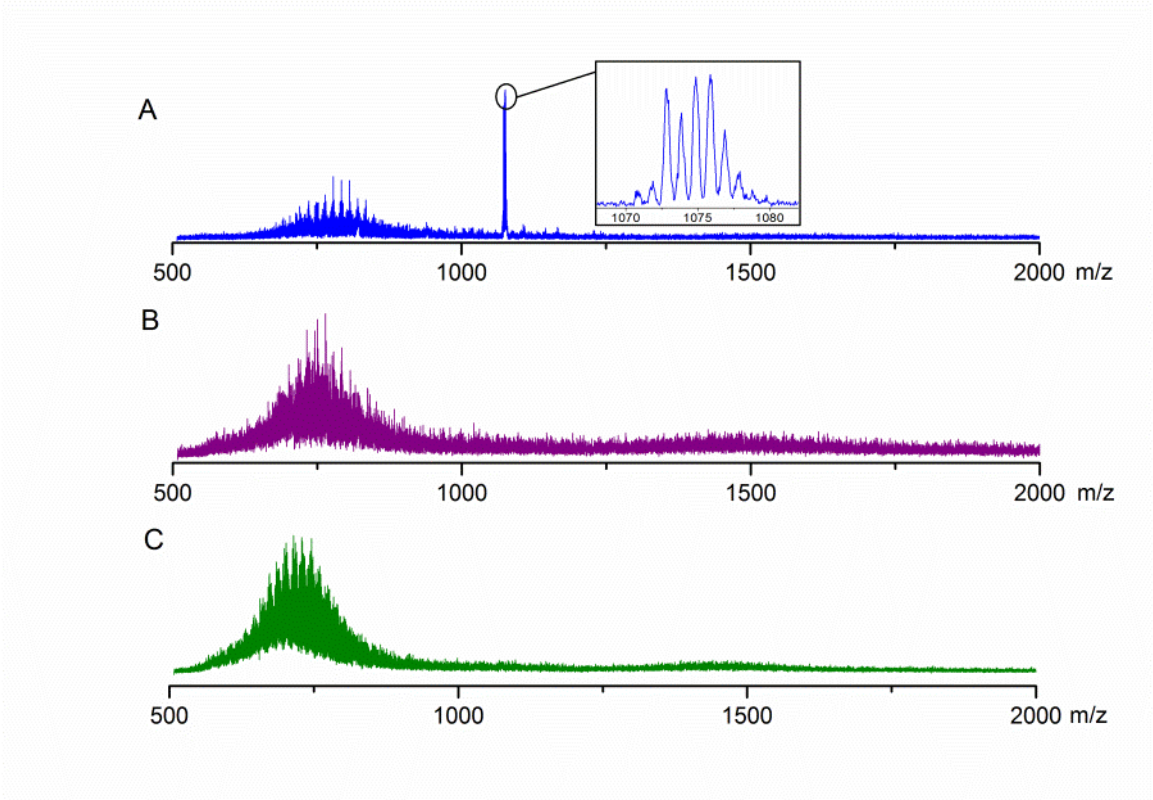


Abbildung 4-21: *MALDI-TOF*-Massenspektren der Cyclodehydrogenierungsreaktion von **4-23** zu **4-26** bei unterschiedlichen Bedingungen. Messmodus: Lösungsmittelfrei mit TCNQ-Matrix. A) $AlCl_3$/NaCl bei 140 °C nach 2 Minuten; Kasten: Vergrößertes Isotopenmuster zeigt Gemisch aus **4-23** (1074,89 m/z) und **4-26** (1072,88 m/z; mit n=12); B) $AlCl_3$/NaCl bei 140 °C nach 5 Minute; C) $AlCl_3$/NaCl bei 140 °C nach 15 Minuten.

Die in Abbildung 4-21 dargestellten *MALDI-TOF*-Spektren zeigen den Fortschritt der Dehydrierungsreaktion von **4-23** unter Verwendung von $AlCl_3$ nach 1, 5 und 15 Minuten. Nach einer Reaktionszeit von einer Minute liegt ein Gemisch aus Edukt **4-23** (1074,89 m/z), dem Fusionierungsprodukt **4-26** (1072,88 m/z; mit n=12) mit vollständigen Dodecylketten und partiell dealkylierten Nebenprodukten vor. Auf Grund der Vielzahl an Nebenprodukten kann keine Aussage getroffen werden, ob es sich bei den Produkten im Massenbereich zwischen 600 m/z und 850 m/z um cyclodehydrogenierte oder offene Derivate von **4-23** bzw. **4-26** handelt. Nach einer Reaktionszeit von 5 Minuten war die Dealkylierung soweit vorangeschritten, dass in dem

Produktgemisch keine Verbindung mit vollständigen Dodecylketten mehr gefunden wurde. Abbildung 4-21 C zeigt, dass mit zunehmender Reaktionsdauer die partielle Dealkylierung der Dodecylketten weiter voranschreitet und zu einem komplexen Produktgemsich führt. Unter Verwendung von $AlCl_3$/NaCl ist eine Cyclodehydrogenierung von **4-23** in den 4,4‘-Positonen möglich. Jedoch konnte eine Dealkylierung der *n*-Alkylketten, wie bereits zuvor für die *tert*-Butylgruppen von **4-21** beobachtet, nicht vermieden werden. Unter milderen Bedingungen, die den Erhalt der *n*-Alkylketten erlaubten, war eine Cyclodehydrogenierung der 4,4‘-Positionen nicht möglich.

4.4 Optische Eigenschaften der Terpyrenylene und der Cyclo-*hexa*-1,3-Pyrenylen-Makrozyklen

Zur Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften der makrozyklischen Strukturen **4-11** und **4-19** wurden die in Abbildung 4-23 und Abbildung 4-24 dargestellten Absorptions- und Photolumineszenzspektren (PL) aufgenommen. Die Spektren wurden aus THF-Lösung bei einer Konzentration von 10^{-5} mol l^{-1} und Raumtemperatur gemessen. Die gefundenen Ergebnisse wurden mit denen der unten gezeigten linearen Trimere und linearen Hexamers (Abbildung 4-5) verglichen.

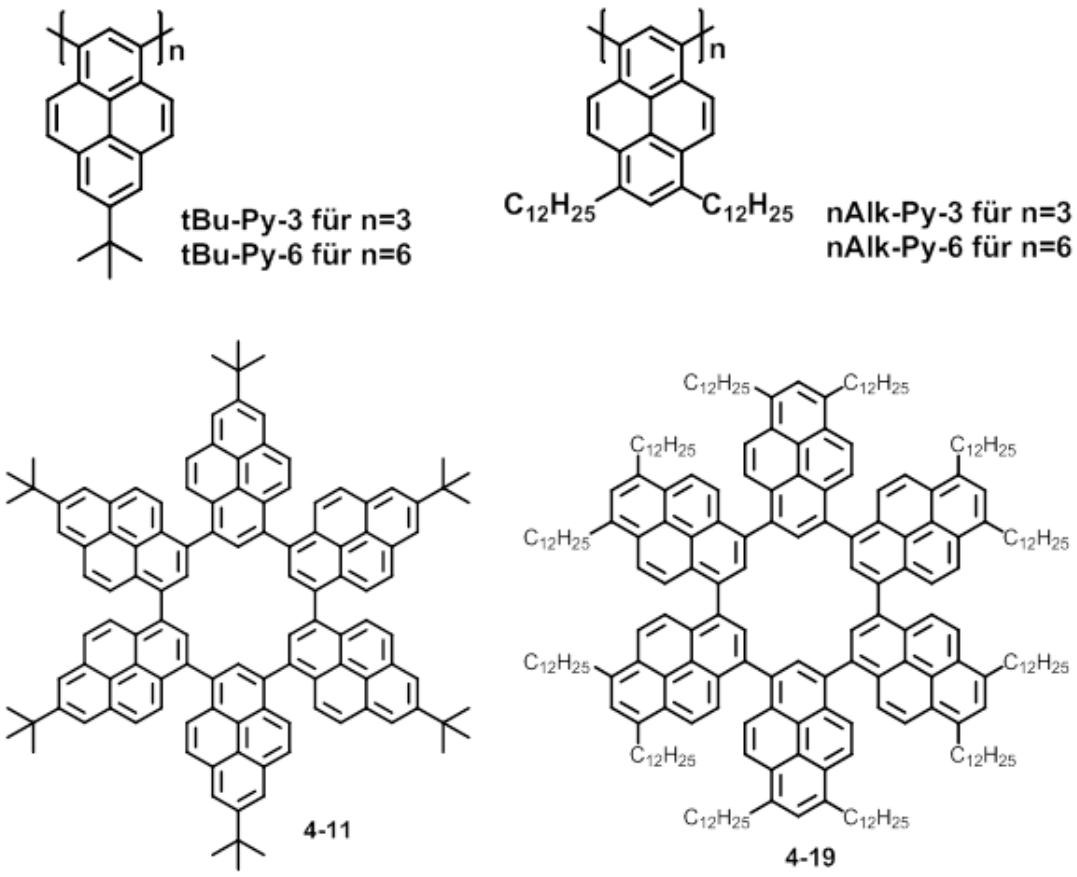


Abbildung 4-22: Darstellung der optisch untersuchten Verbindungen.

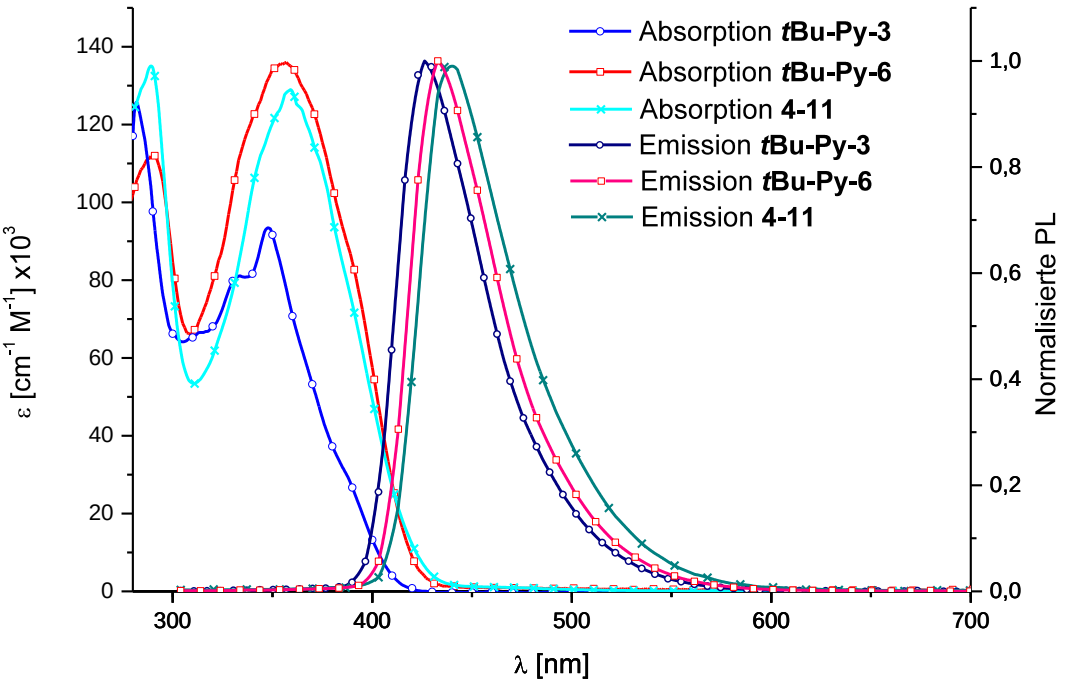


Abbildung 4-23: Absorbtions- und Photolumineszenzspektrum von **4-11**, einem 7,7',7''-Tri-*tert*-butyl-1,1':3',1''-terpyrenylen (tBu-Trimer) und dem linearen Hexamer (*t*Bu-Hexamer) in THF bei einer Konzentration von 10^{-5} mol l^{-1}.

Die in Abbildung 4-23 dargestellten Absorptions- und PL-Spektren sind der makrozyklischen Struktur **4-11**, dem linearen Trimer ***t*BuPy-3** und dem linearen Hexamer ***t*BuPy-6** zuzuordnen. Die genannten Verbindungen tragen jeweils eine *tert*-Butylgruppe in 7-Position der Pyreneinheiten. Ihre Absorptionsmaxima zeigen einen π-π* Übergang im Bereich von 350 nm und unterscheiden sich nur geringfügig voneinander. Für ***t*BuPy-3** (λ_{max} = 347 nm) lässt sich, im Unterschied zu den beiden hexameren Strukturen, die Aufspaltung einer Feinstruktur erkennen. Der zweite erkennbare Absorptionspeak von ***t*BuPy-3** liegt bei 333 nm. Das Maximum von Makrozyklus **4-11** liegt bei 356 nm, das des linearen Hexamers bei 358 nm. Von Pyren (λ_{max} = 327 nm in Cyclohexan) zu ***t*BuPy-3** verschiebt sich das Absorptionsmaximum um 20 nm und um weiter 10 nm für ***t*BuPy-6** und **4-11**. Die Absorptionsmaxima von ***t*BuPy-6** und **4-11** stimmen mit dem des Poly-7-*tert*-butyl-1,3-pyrenylens (**PPy;** λ_{max} = 357 nm) überein.[29] Die gleiche Lage der Absorptionsmaxima von ***t*BuPy-6** und **PPy** weist darauf hin, dass die maximale Konjugationslänger der 1,3-verknüpften Pyrenylene bei sechs Wiederholungseinheiten

erreicht ist. Einen ähnlich geringen Unterschied der Maxima zeigen die PL-Spektren. Wieder befindet sich das PL-Maximum des linearen Trimers mit 425 nm am stärksten hypsochrom verschoben. Im Vergleich dazu sind die Maxima der hexameren Strukturen ***t*BuPy-6** (λ_{max} = 432 nm) und **4-11** (λ_{max} = 439 nm) um 8 nm bzw. 14 nm bathochrom verschoben. Der Vergleich des PL-Spektrums von **PPy** mit einem Maximum bei 441 nm, verdeutlicht die Übereinstimmung der photophysikalischen Eigenschaften von linearen Oligomeren, zyklischen und polymeren Strukturen. Diese photophysikalischen Eigenschaften der 1,3-verknüpften Pyrenylenbausteine sind ab einer Zahl von sechs Wiederholungseinheiten annähernd gleich. Die starke Verdrillung der Pyreneinheiten innerhalb der formstabilen makrozyklischen Struktur **4-11** verhindert die Aggregation benachbarter Moleküle und p-p-Wechselwirkungen. Die *t*Bu-Gruppen tragen durch sterische Effekte zur Abschirmung der Pyreneinheiten bei und vergrößern den Diederwinkel der Pyreneinheiten innerhalb der Ringstruktur. Vergleichbare Effekte wurden bereits in exklusiv aus Pyren bestehende dendritische Strukturen beobachtet.[30] Das Dendrimer der ersten Generation (bestehend aus fünf Pyreneinhiten) besitzt ein vergleichbares Absorptionsmaximum von 350 nm und ein leicht verschobenes Emissionsmaximum von etwa 470 nm in Toluol.[30]

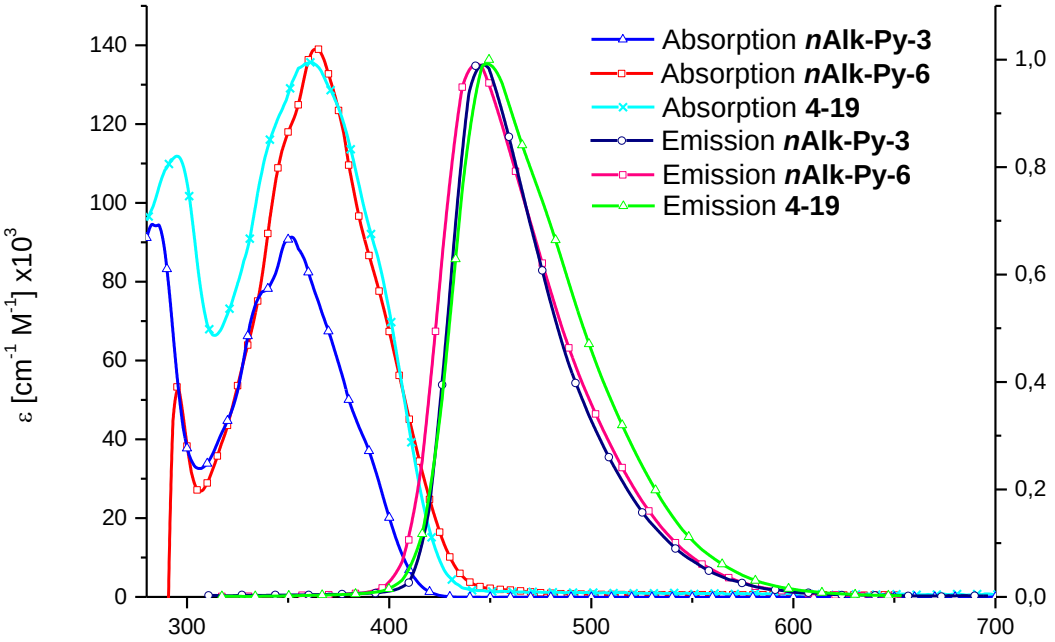


Abbildung 4-24: Absorbtions- und Photolumineszenzspektrum von **4-11**, 6,6',6''-8,8',8''-hexa-Dodecyle-1,1':3',1''-terpyrenylen (nAlk-Trimer)und einem linearen Hexamer (*n*Alk-Hexamer) in THF bei einer Konzentration von 10^{-5} mol l^{-1}.

In Analogie zu den oben beschriebenen oligomeren Strukturen mit *tert*-Butylgruppen in den 7-Positionen der jeweiligen Pyreneinheiten weisen die oligomeren 1,3-verknüpften Pyrenylene mit Dodecylresten in den 6,8-Positionen Absorptions- und PL-Maxiam in einem ähnlichen Wellenlängenbereich auf. Abbildung 4-24 zeigt die gemessenen Absorptions-, respektive PL-Spektren des linearen Terpyrenylens ***n*AlkPy-3**, des Makrozyklus **4-19** und des korrespondierenden linearen *hexa*-Pyrenylens ***n*AlkPy-6**. Sie wurden jeweils aus einer THF-Lösung bei einer Konzentration von 10^{-5} mol l^{-1} aufgenommen. Das Absorptionsmaximum des linearen Trimers liegt bei 350 nm, das des linearen Hexamers bei 360 nm und das des *n*Alkyl-Makrozyklus **4-19** bei 364 nm. Gegenüber den *tert*-Butylderivaten ist eine bathochrome Verschiebung zu beobachten. Das Emissionsmaximum von **4-19** ist im Vergleich zu **4-11** um 8 nm bathochrom verschoben. Von **4-11** zu **4-19** wurden die *t*Bu-Gruppen durch *n*-Alkylketten substituiert. *t*Bu-Gruppen sind sterisch anspruchsvolle

Substituenten, die sich durch ihre Formstabilität von *n*-Alkylketten unterscheiden. Durch die freie Drehbarkeit entlang ihrer C-C-Bindungen sind *n*-Alkylgruppen nicht formstabil und können ihren sterischen Anspruch flexibel in alle Raumrichtungen verändern. Es wird vermutet, dass die Einführung der *n*-Alkylketten den Dieder-Winkel der Pyrenbausteine zueinander verkleinern und damit die p-p-Wechselwikungen begünstigt. Die Lagen der PL-Maxima befinden sich bei 445 nm für ***n*AlkPy-3**, bei 447 nm für **4-19** und 443 nm für ***n*AlkPy-6**. Im Gegensatz zu den Absorptionsmaxima unterscheidet sich die Lage der Emissionspeaks kaum. Im Vergleich zu den analogen *t*Bu-Strukturen (***t*BuPy-3, *t*BuPy-6, 4-11**) bleibt festzustellen, dass die Substitution der tBu-Gruppe durch n-Alkylsubstituenten einen sehr geringen Einfluss auf die Eigenschaftten der 1,3-verknüpften Pyrenylene hat.

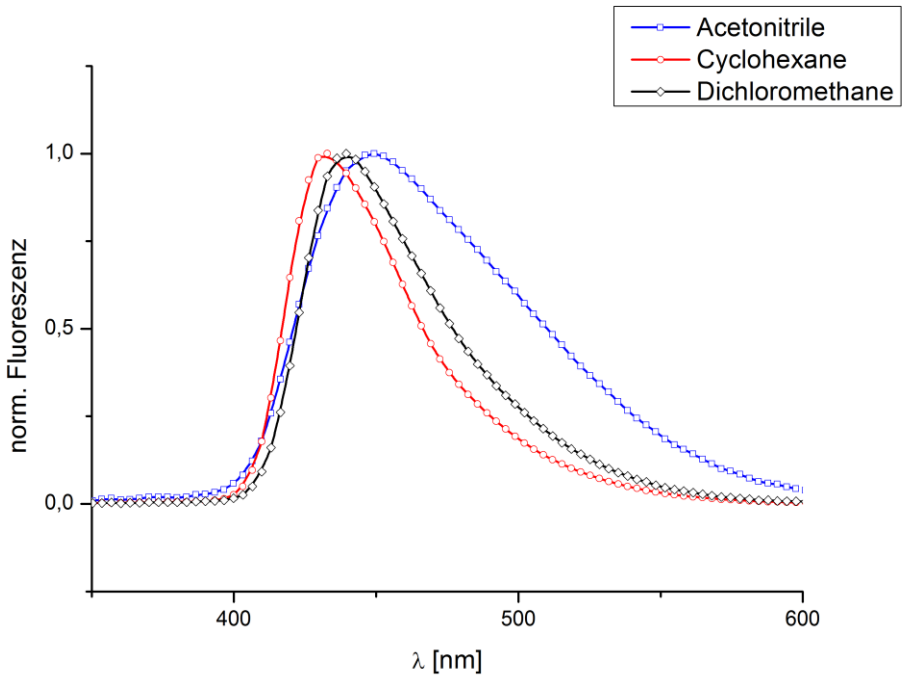


Abbildung 4-25: Normalisierte PL-Spektrum der makrozyklischen Struktur **4-11** in verschiedenen Lösungsmitteln, zur Untersuchung des solvatochromen Effekts. Die Spektren wurden jeweils bei einer Konzentration von 10^{-5} mol l^{-1} und einer Anregungswellenlänge von 350 nm aufgenommen; Rote Linie = in Cyclohexan (432 nm); schwarze Linie in Dichloromethan (439nm); blaue Linie in Acetonitril (449nm).

Abbildung 4-25 zeigt die aufgenommene Fluoreszenzspektren von **4-11** in Cyclohexan, Dichlormethan und Acetonitril bei einer Konzentration von 10^{-5} mol l^{-1}. Die

Verschiebung der PL-Maxima, in Abhängigkeit der Lösungsmittel, zeigt einen deutlichen solvatochromen Effekt. Die Einstellung einer bathochromen Verschiebung des PL-Maximum, bei zunehmender Polarität des Lösungsmittels, lässt auf eine positive Solvatochromie schließen. Die Variation des Solvents von Cyclohexan zu Acetonitriel geht mit einer bathochromen Verschiebung von etwa 17 nm einher. Der Hintergrund für einen positiven Solvatochromie-Effekt liegt in der energetischen Absenkung des angeregten Zustands, gegenüber dem Grundzustand und dessen struktureller Umorganisation. Eine lösungsmittelabhängige strukturelle Umorganisation des angeregten Zustands kann eine Verkleinerung der Torsionswinkel zwischen den Pyreneinheiten der zyklischen Struktur **4-11** bedeuten und beeinflusst direkt die Konjugation und somit die Maximamlage der PL-Spektrer. In der Literatur wird von einer Vielzahl an Beispielen für die Beobachtung starker solvatochromer Effekte in Pyren basierten oder enthaltenen Molekülen berichtet. Dazu gehören unsubstituierte Pyrene, Makromoleküle die Pyreneinheiten tragen, sowie das **PPy**.[31] Die solvatochrome Verschiebung des Emissionsmaximums von **PPy** wird unter Variation des Lösugsmittels von Cyclohexan zu Acetonitril mit 21 nm berichtet und liegt in der Größenordnung des untersuchten Makrozyklus **4-11** mit 17 nm.[29]

4.5 Cyclodehydrogenierung des Cyclo-*hexa*-1,3-Pyrenylens 4-11

Auf der Grundlage der Ergebnisse der Cyclodehydrogenierung von Dimer **4-21** und **4-23** wurde die Fusionierungsreaktion auf die makrozyklische Struktur **4-11** übertragen. Die zuvor erhaltenen Resultate haben gezeigt, dass der Erhalt der sechs *tert*-Butyl-Gruppen unter $AlCl_3$/NaCl Bedingungen nicht möglich ist und von deren quantitativer Eliminierung ausgegangen werden musste.

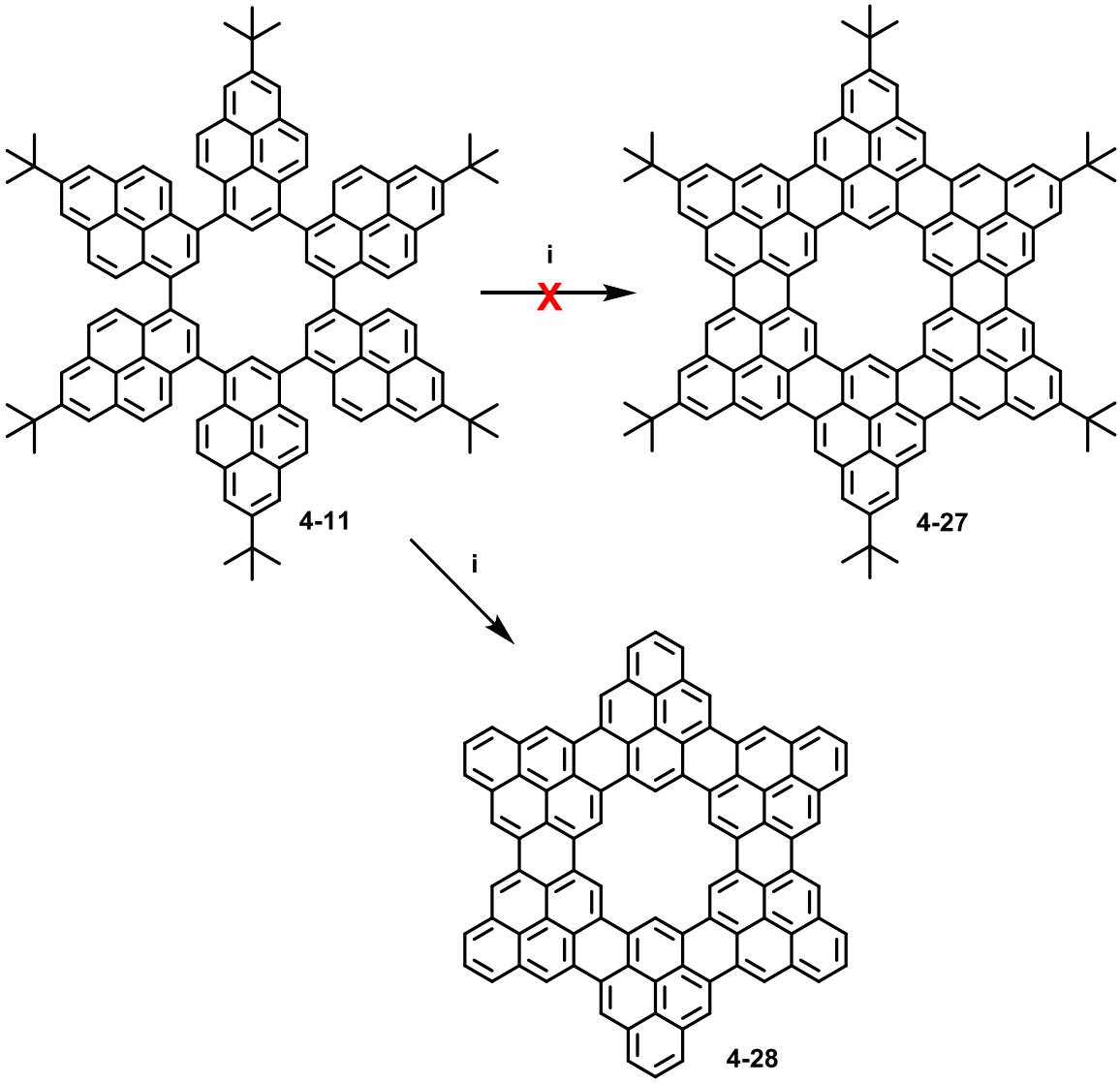


Abbildung 4-26: Oxidative Cyclodehydrogenierung der makrozyklischen Struktur **4-11.** Die beschriebenen Bedingungen führen zu einer quantitativen Eliminierung der sechs *tert*-Butyl-Gruppen; i) AlCl3/NaCl, 140 °C.

4-11 wurde als Isomerengemisch aus **4-11a** und **4-11b** einer Fusionierung unterzogen. Als Oxidans wurde einer Mischung aus $AlCl_3$ und NaCl verwendet. Auf eine

vorherige Trennung der Atropisomere konnte verzichtet werden. Sowohl Isomer **4-11a** als auch **4-11b** werden bei einer Planarisierung in **4-28** überführt. Die Reaktion wurde in Analogie zu den Bipyrenylenen **4-21** und **4-23** bei 140 °C durchgeführt (siehe Kapitel 4.3). Das Reaktionsprodukt wurde als schwarzer und unlöslicher Feststoff erhalten.

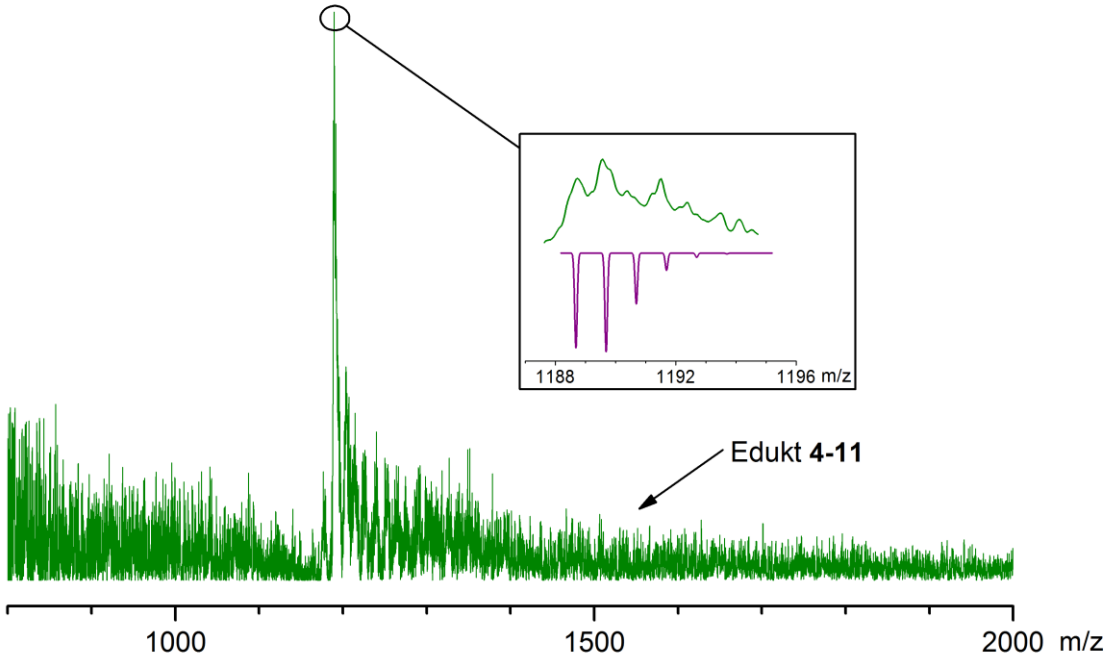


Abbildung 4-27: MALDI-TOF-Spektrum von **4-28** nach einer Reaktionsdauer von 24 Stunden bei 140 °C. Kasten: Vergrößertes Isotopenmuster (lila: berechnet; grün: gemessen); Messmodus: Lösungsmittelfrei mit TCNQ-Matrix.

Das in *Abbildung* 4-27 dargestellte MALDI-TOF-Massenspektrum zeigt den erwarteten Molekülpeak von **4-28** bei 1189,29 m/z und weist auf eine vollständige Cyclodehydrogenierung mit einhergehender Dealkylierung hin. Das Fehlen des Massesignals für das Edukt **4-21** lässt auf einen quantitativen Umsatz nach der beschriebenen Reaktionszeit von 24 Stunden schließen. Die Massenabnahme von **4-21** zu **4-28**, durch die Eliminierung der sechs *tert*-Butyl-Gruppen und der 12 Protonen entspricht einem Verlust von 348,46 m/z. Dies korrespondiert mit dem gemessenen Wert. Zusätzlich zu der Masse des Molekülpeaks von **4-11** wurde eine Vielzahl an Signalen gefunden, die teilweise durch Chlorierungsprodukte erklärt werden. Durch den Verlust der solubilisierenden *tert*-Butyl-Gruppen wurde das Produkt **4-28** als schwarzer

und unlöslicher Feststoff erhalten und konnte nicht mehr vollständig aus den Resten der Schmelze extrahiert werden. Zusätzliche Methoden zu Strukturaufklärung und zum Beweis der Struktur konnten auf Grund dieser Unlöslichkeit nicht durchgeführt werden.

Eine Cyclodehydrogenierung der *n*-Alkylketten tragenden makrozyklischen Struktur **4-19** wurde nicht durchgeführt. Bereits für das Modellsystem **4-23** war es nicht möglich nach der durchgeführten Dehydrierungsreaktion ein definiertes Produkt zu erhalten. Anstelle dessen lag ein Produktgemisch aus partiellen Dealkylierungen der vier Dodecylketten vor. Angesichts der Menge an Reaktionsprodukten konnte keine Aussage getroffen werden, ob diese in fusionierter Form oder in offener Form vorlagen. Die Erweiterung des Bipyrenylens **4-23** zu **4-19** würde zwangläufig zu einer Verkomplizierung des Produktgemisches führen. Eine Dehydrierung ergäbe ein ungleich größeres Substanzgemischen aus partieller Dealkylierung der zwölf Dodecylreste.

4.6 Zusammenfassung

Im Rahmen des beschriebenen Arbeitsprojektes konnte die Synthese zweier Cyclo-*hexa*-1,3-Pyrenylene **4-11** und **4-19**, in sechs respektive neun Schritten, realisiert werden. Dabei war es möglich, die verschiedenen Alkylreste definiert an unterschiedlichen Stellen des Pyrengrundbausteins einzuführen. Die Gesamtausbeuten lagen bei ca. 4 % für **4-11** und etwa 1,5 % für **4-19**. Durch die Einführung stärker solubilisierender Alkylreste in Form von Dodecylgruppen in den jeweiligen 6,8-Positionen der Pyreneinheiten verlängerte sich die Syntheseroute von **4-19** erheblich. Als Schlüsselreaktion ist die Zyklisierung der jeweiligen Terpyrenylene **4-10** und **4-18** zu verstehen. Diese lagen jeweils in einem Isomerengemsich zweier Atropisomere vor. Lediglich das *syn*-Atropisomere kann zur Bildung der Makrozyklen führen. Nur bei zwei *syn*-Isomeren sind die reaktionsbeteiligten Halogene aufeinander zu gerichtet und können sich ausreichend einander nähern, um zwei neue C-C-Bindungen zu knüpfen. Sowohl die Anwendung einer Nickel-katalysierten *YAMAMOTO*-Kreuzkupplung als auch das Vorliegen zweier Atropisomere führten in der Bildung der Cyclo-*hexa*-1,3-Pyrenylene zu stark eingeschränkten Ausbeuten, die im Bereich von 20 % bis 30 % lagen. Für **4-11** konnte gezeigt werden, dass eine Überführung des Isomerengemisches in das thermodynamisch stabilere Atropisomer durch Aufheizen auf 200 °C in Sulfolan möglich ist. Eine Rücküberführung in ein Atropisomerengemisch wurde auch nach einem Zeitraum von mehreren Wochen nicht beobachtet.

In einem letzten Schritt wurden die zyklische Struktur **4-11** durch eine *SCHOLL*-Reaktion unter Verwendung eines Gemischs aus $AlCl_3$ und NaCl in einer Schmelzreaktion zu **4-28** cyclodehydrogeniert. Die durchgeführte Fusionierungsreaktion führte zu einer Planarisierung der Struktur, einhergehend mit der Eliminierung aller löslichkeitsvermittelnden Gruppen. Auch eine Reaktionsoptimierung in Bezug auf die Reaktionszeit, die Reaktionstemperatur und die eingesetzten Äquivalente konnten eine vollständige De-*tert*-butylierung nicht vermeiden. Es resultierte eine planare und unlösliche Zielverbindung. Die Untersuchung dimerer Modellverbindungen zeigte die Unvermeidbarkeit der Dealkylierung. Weder die Butylgruppen des Bipyrenyls **4-21** noch die Dodecylsubstituenten des Bipyrenyls **4-23** konnten bei Variation der Reaktionsbedingungen vollständig und definiert erhalten werden. Erschwerend wurde

für die Dodecylreste eine partielle Degradierung beobachtet, die bereits vor der Bindungsausbildung durch die Fusionierungsreaktion einsetzte. Zusätzlich stellten sich die Pyrenderivate innerhalb der Schmelzreaktion als chlorierungsanfällig heraus. Als Cyclodehydrogenierungsprodukt von **4-11** ergab sich ein Gemisch aus einfach und mehrfach chloriertern Zielverbindungen.

Zum Vergleich der photophysikalischen Eigenschaften wurden die makrozyklische Strukturen **4-11** und **4-19** mit ihren jeweiligen linearen Analoga in Form linearer Terpyrenylene und Hexapyrenylene verglichen. Die linearen Strukturen stellen Nebenprodukte der Zyklisierungsreaktionen dar, die mittels rezyklisierender GPC von dem Produktgemisch abgetrennt wurden. Untersuchungen der Absorbtions- und PL-Spektren zeigten, dass die photophysikalischen Eigenschaften der 1,3-Pyrenylenen-Oilgomeren auch in den zyklischen Strukturen erhalten bleiben und direkt mit denen des Poly-1,3-pyrenylens vergleichbar sind. Die Absorptionsmaxima der Makrozyklen **4-11** und **4-19** liegen im Bereich von 350 nm und gleichen denen der linearen 1,3-Hexapyrenylenen, sowie Poly-1,3-pyrenylens. Die detektieren PL-Maxima liegen in einer Größenordnung von 440 nm bis 450 nm und damit im Wellenlängenbereich blau emittierendem Lichts.

4.7 Literatur

[1] R. Faust, *Angewandte Chemie International Edition* **1998**, *37*, 2825.

[2] J. R. Dias, *J. Chem. Inf. Model.* **2005**, *45*, 562.

[3] a) F. Atamny, A. Baiker, R. Schlögl, *Fresenius. J. Anal. Chem.* **1997**, *358*, 344; b) U. H. F. Bunz, Y. Rubin, Y. Tobe, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 107; c)J. Osing, I. V. Shvets, *Surf. Sci.* **1998**, *417*, 145.

[4] B. Henschke, H. Schubert, J. Blöcker, F. Atamny, R. Schlögl, *Thermochim. Acta* **1994**, *234*, 53.

[5] R. E. Baranovsky, K. N. Eltsov, V. F. Elesin, A. L. Suvorov, V. M. Shevlyuga, V. Y. Yurov, *Phys. Low -Dimens. Str.* **1999**, *5-6*, 161.

[6] a) A. J. Stone, D. J. Wales, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *128*, 501; b) A. V. Krasheninnikov, K. Nordlund, M. Sirviö, E. Salonen, J. Keinonen, *Physical Review B* **2001**, *63*, 245405; c) A. V. Krasheninnikov, K. Nordlund, P. O. Lehtinen, A. S. Foster, A. Ayuela, R. M. Nieminen, *Physical Review B* **2004**, *69*, 073402; d) R. H. Telling, C. P. Ewels, A. A. El-Barbary, M. I. Heggie, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 333; e) C. P. Ewels, R. H. Telling, A. A. El-Barbary, M. I. Heggie, P. R. Briddon, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 025505.

[7] a) A. Hansson, M. Paulsson, S. Stafström, *Physical Review B* **2000**, *62*, 7639; b)C. P. Ewels, M. I. Heggie, P. R. Briddon, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *351*, 178.

[8] a) C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik, Vol. 7. Auflage*, Oldenbourg Verlag, Oldenbourg, **1986**; b) A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101 ed., de Gruyter, Berlin, **1995**.

[9] S. Höger, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1999**, *37*, 2685.

[10] W. Pisula, M. Kastler, C. Yang, V. Enkelmann, K. Müllen, *Chemistry – An Asian Journal* **2007**, *2*, 51.

[11] M. B. Smith, *Advanced Oganic Chemistry: Reactions, Mechanism and Structure*, 6 ed., Wiley, New York, **2007**.

[12] T. M. Figueira-Duarte, S. C. Simon, M. Wagner, S. I. Drtezhinin, K. A. Zachariasse, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 10175.

[13] M. B. Smith, *Advanced Oganic Chemistry: Reactions, Mechanism and Structure*, 6 ed., Wiley, New York, **2007**.

[14] a) K. J. Wallace, R. Hanes, E. Anslyn, J. Morey, K. V. Kilway, J. Siegel, *Synthesis* **2005**, *2005*, 2080; b) D. N. Coventry, A. S. Batsanov, A. E. Goeta, J. A. K. Howard, T. B. Marder, R. N. Perutz, *Chemical Communications* **2005**, 2172.

[15] H. Ren, A. Krasovskiy, P. Knochel, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4215.

[16] A. Suzuki, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 147.

[17] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, *Organic Chemistry*, J. Clayden ed., Oxford University Press Inc., New York, **2012**.

[18] G. H. Christie, J. Kenner, *J. Chem. Soc. Trans.* **1922**, *121*, 614.

[19] R. Kuhn, *Moleculare Asymmetrie*, Freudenberg, K. ed. Franz-Deutike, Leipzig-Wien, **1933**.

[20] a) R. Adams, H. C. Yuan, *Chem. Rev.* **1933**, *12*, 261; b) E. L. Eliel, S. H. Wilen, *Stereochemistry of Organic Compounds*, Wiley, New York, **1994**; c) F. Leroux, *ChemBioChem* **2004**, *5*, 644.

[21] a) L. Meca, D. Řeha, Z. Havlas, *The Journal of Organic Chemistry* **2003**, *68*, 5677; b) G. Bringmann, H. Busse, U. Dauer, S. Güssregen, M. Stahl, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 3149; c) C. C. K. Ling, M. M. Harris, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1964**, 1825.

[22] K.-H. Hellwich, *Stereochemie Grundbegriffe*, Springer, Berlin, **2007**.

[23] a) G. Bringmann, C. Günther, M. Ochse, O. Schupp, S. Tasler, *Biaryls in Nature, Vol. 82*, Springer, Wien, **2001**; b) C. Rosini, L. Franzini, A. Raffaelli, P. Salvadori, *Synthesis* **1992**, *1992*, 503; c) M. McCarthy, P. J. Guiry, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 3809.

[24] D. C. Harris, M. D. Bertolucci, *Symmetry and Spectroscopy*, Oxford University Press, New York, **1989**.

[25] a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098; b) J. P. Perdew, *Physical Review B* **1986**, *33*, 8822; c) A. Schäfer, H. Horn, R.Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571.

[26] a) B. T. King, J. Kroulík, C. R. Robertson, P. Rempala, C. L. Hilton, J. D. Korinek, L. M. Gortari, *The Journal of Organic Chemistry* **2007**, *72*, 2279; b) X. Dou, W. Pisula, J. Wu, G. J. Bodwell, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 240; c) J. Wu, M. Baumgarten, M. G. Debije, J. M. Warman, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5331; d) H. Quante, K. Müllen, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1323.

[27] E. Clar, O. Kühn, *Liebigs Ann. Chem.* **1956**, *601*, 181.

[28] R. H. Burnell, C. Côté, *Synth. Commun.* **1988**, *18*, 1753.

[29] R. Trattnig, T. M. Figueira-Duarte, D. Lorbach, W. Wiedemair, S. Sax, S. Winkler, A. Vollmer, N. Koch, M. Manca, M. A. Loi, M. Baumgarten, E. J. W. List, K. Müllen, *OPTICS EXPRESS* **2011**, *19*, A1281.

[30] T. M. Figueira-Duarte, S. C. Simon, M. Wagner, S. I. Drtezhinin, K. A. Zachariasse, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 10175.

[31] a) S.-i. Kawano, C. Yang, M. Ribas, S. Baluschev, M. Baumgarten, K. Müllen, *Macromolecules (Washington, DC, U. S.)* **2008**, *41*, 7933; b) E. M. S. Castanheira, J. M. G. Martinho, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *185*, 319; c) M. Jurczok, P. Plaza, W. Rettig, M. M. Martin, *Chem. Phys.* **2000**, *256*, 137.

5 Fusionierung von 4,10-verknüpften Bi- und Terpyrenylenen zu definierten PAKs

In der Literatur wird von zahlreichen Beispielen der dehydrogenierenden Kupplungsreaktion aromatischer Verbindungen in Gegenwart von verschiedenen Oxidationsmitteln berichtet.[1] Als Herausforderung dieses Projektes stellte sich die Übertragung dieser oxidativen, auch als SCHOLL-Reaktion bekannten Cyclodehydrogenierung, auf Pyrenylen-Derivate dar. Der direkte Einfluss der Spindichten auf eine Cyclodehydrogenierung stellte sich als entscheident heraus und wurde anhand von 1,3-, 1,4- und 4,10-verknüpften Pyrenylenen untersucht.

.

5.1 Synthese von 4,4‘-Bipyrenylenen und deren oxidative Cyclodehydrogenierung in 1,1‘-Position

Die Möglichkeit der oxidativen Cyclodehyrogenierung mit $FeCl_3$ wurde an einer Variation aus unterschiedlich verknüpften Bi- und -Terpyrenylenen untersucht. Die zuvor für die 1,1‘-Bipyrenylene **4-21** und **4-23** beschriebene Form der Cyclodehydrogenierung (Kapitel 4.3) greift auf die drastischen Bedingungen einer Schmelze aus $AlCl_3$ und NaCl zurück und führt zur Abspaltung solubilisierender Gruppen. Durch die Verwendung von $FeCl_3$ sollte sowohl der Erhalt von Alkylresten als auch die Durchführbarkeit der Reaktion in verdünnter Lösung erreicht werden. Die Umstellung der Verknüpfungspositionen von 1,1‘ zu 4,4‘ bedeutet eine Erhöhung der Spinndichte an den zu schließenden 1,1‘-Positionen und folglich wurde eine Cyclodehydrogenierung unter milderen Reaktonsbedingungen erwartet.

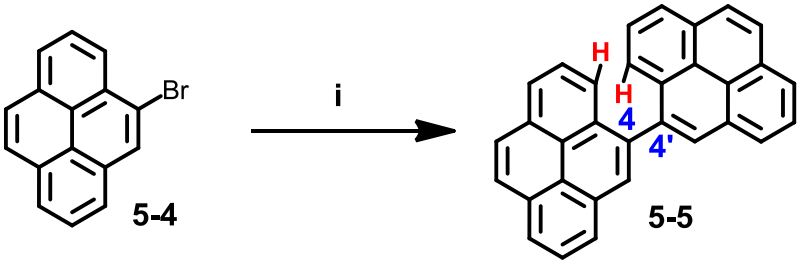


Abbildung 5-1: Dimerisierung von **5-4** zu 4,4’-Bipyrenylen (**5-5**); i) $Ni(COD)_2$, COD, 2,2'-Bipyridine, DMF/Toluol, 80 °C, 77%.

Die Darstellung des 4,4‘-Bipyrenyls **5-5** erfolgte ausgehend von 4-Brompyren (**5-4**) via *YAMAMOTO* Kreuzkupplung unter Verwendung von $Ni(COD)_2$ und 2,2‘-Bipyridin als Ligand in einem Gemisch aus DMF und Toluol (1:4) als Lösungsmittel. Das 4,4‘-Bipyrenyl wurde in einer Ausbeute von etwa 80 % erhalten. Durch die starke Verdrillung der Pyrenringe zueinander weist das 4,4‘-Dimer **5-5** ein gutes Löslichkeitsverhalten in unpolaren bis schwach polaren Lösungsmitteln wie Toluol, Hexan, DCM und THF auf. Es ist vergleichbar mit dem des 1,1‘-Dimers **5-7**.

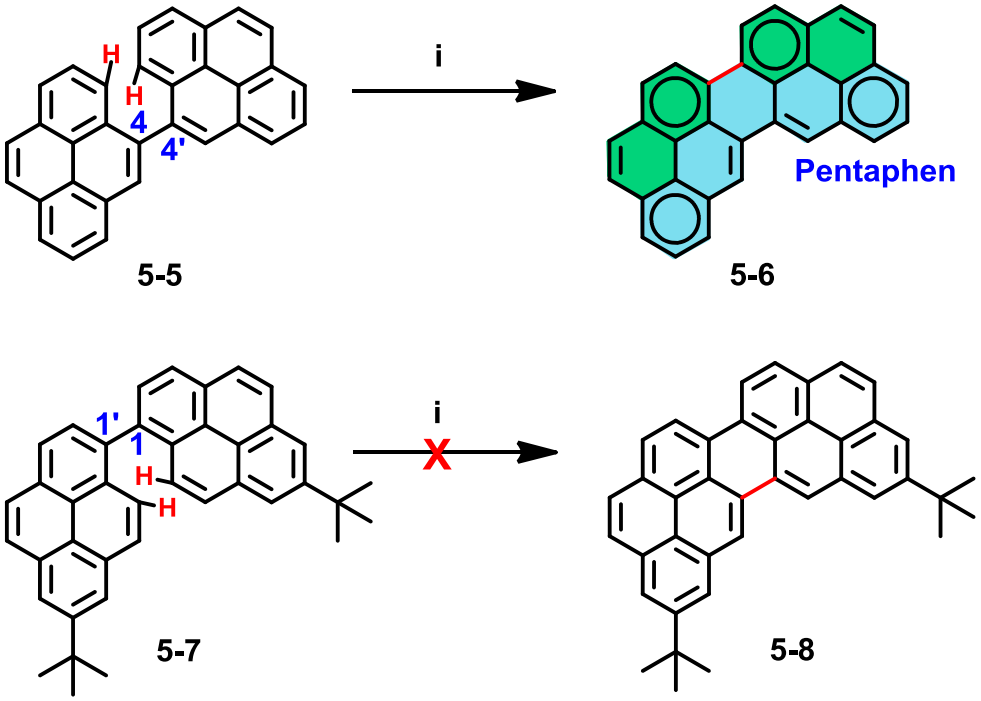


Abbildung 5-2: Der *Scholl*-Reaktion unterworfene Bipyrenylene **5-5** (4,4‘-Bipyrenyl, oben) und **5-7** (1,1‘-Bipyrenyl, unten). Für den Fall des 1,1‘-Bipyrenyls **5-7** konnte keine Cyclodehydrogenierung zu **5-8** beobachtet werden; i) $FeCl_3$, DCM, CH_3NO_2, RT, 60%.

Wie bereits in Kapitel 4.3 erwähnt, ist die Cyclodehydrogenierung von 1,1‘-Bipyrenyl **5-7** nicht möglich, sofern die *Lewis*-Säure $FeCl_3$ als Dehydrogenierungsagenz Verwendung findet. Zur erfolgreichen Fusionierung von **5-7** muss auf die bereits von *Clar* beschriebenen Bedingungen einer Schmelze aus NaCl und $AlCl_3$ bei Temperaturen oberhalb 120 °C zurückgegriffen werden.[2] Um dennoch den Vorteil der Fusionierung unter $FeCl_3$-Bedingungen auszunutzen, wurden die Verknüpfungspositionen des Bipyrenyls von 1,1‘ zu 4,4‘ variiert. Hieraus resultierte eine Erhöhung der Spindichten des Radikal-Kations in den für die Cyclodehydrogenierung relevanten Positionen und somit die Möglichkeit, $FeCl_3$ zu verwenden. Der postulierte Mechanismus der oxidativen Cyclodehydrogenierung unter Verwendung von $FeCl_3$ verläuft über die von *Rathore* beschriebene Bildung eines Radikal-Kations.[3]

Um das 4,4‘-Bipyrenyl (**5-6**) oxidativ zu cyclodehydrogenieren, wurde es bei Raumtemperatur in absolutem DCM vorgelegt und 30 Minuten entgast. In der Folge wurde mit einer 1,85 M $FeCl_3$-Lösung in Nitromethan versetzt. Für jedes an der Reaktion beteiligtes Proton wurden 3 Äquivalente $FeCl_3$ zugesetzt. Die Reaktionslösung wurde

über die gesamte Reaktionsdauer durch Einleiten eines leichten Argonstrom entgast, um die Bildung möglicher Chlorierungsprodukte während der Reaktion weitgehend zu unterdrücken. Nach einer Dauer von einer Stunde wurde die Reaktion durch die Zugabe von Wasser abgebrochen. Es wurde mehrfach mit Wasser gewaschen und schließlich im Vakuum zur Trockene eingeengt. Der Feststoff wurde mehrfach mit Methanol gewaschen, in siedendem Xylol aufgenommen und mit Methanol gefällt. Das Produkt **5-6** konnte in einer Ausbeute von etwa 60 % als roter Feststoff erhalten werden.

Das unter Verwendung von $FeCl_3$ dargestellte Cyclodehydrogenierungsprodukt **5-6** ist der erste erbrachte Beweis für die Möglichkeit einer intramolekularen Fusionierung von Pyrenylenen in 1,1‘-Position. Die Bindungsausbildung in 1,1‘-Position veranschaulicht den Einfluss der erhöhten Spindichten an den reagierenden Kohlenstoffzentren auf das Gelingen der Reaktion.

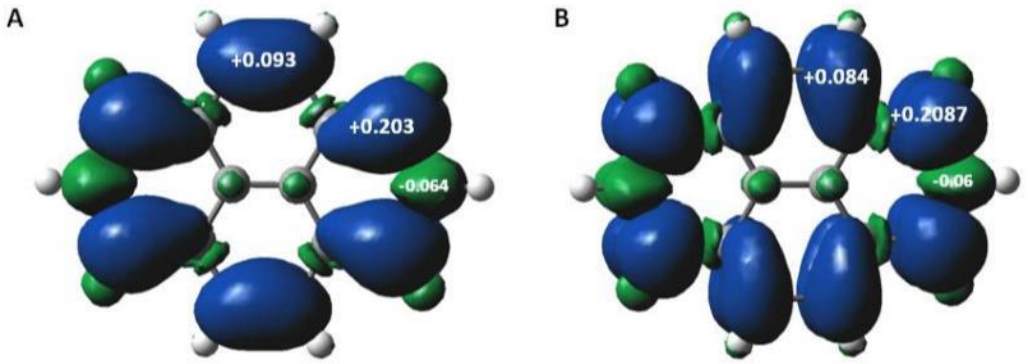


Abbildung 5-3: Berechnete Koeffizienten für die Spinndichten des Radikalkations (links) und Radikalanion (rechts) von Pyren. Die Berechnungen wurden mit GAUSSIAN 03 auf *DFT* Basis mit der Methode *B3LYP* und einem 6-311G(d) Basissatz durchgeführt.

Im Allgemeinen entsteht ein Radikal-Ion, wenn eine neutrale aromatische Verbindung ein π–Elektron aufnimmt oder abgibt. Die Abgabe eines Elektrons (Oxidation) liefert ein Radikal-Kation, die Aufnahme (Reduktion) ein Radikal-Anion. Bei der Abgabe eines Elektrons muss Energie aufgewendet werden (Ionisierungsenergie). Diese Energie liegt für aromatische Kohlenwasserstoffe in der Gasphase bei etwa 7-10 eV (160-230 kcal/mol) und für Pyren bei 7,5 eV.[4] Radikal-Kationen lassen sich

häufig leicht aus solchen Verbindungen erzeugen, die auch besonders stabile Radikal-Anionen liefern wie z.B. Antracene, Perylen und Pyren.[5] Abbildung 5-8 stellt die berechneten Spindichten des Radikalkations und Radikalanions dar. Die Spindichte ist ein Maß für die Anzahl ungepaarter Elektronen in einem expliziten Volumenelement und beschreibt die Spinpopulation in einem bestimmten Orbital. Das Pyren-Radikalkation besitzt in 1-Position eine erheblich größere Spindichte als in 4-Position. Die erhöhte Spindichte an den Positionen die eine Cyclodehydrogenierung eingehen – in diesem Fall der 1,1‘-Positionen des Pyren-Rings – steigert die Wahrscheinlichkeit einer erfolgreichen Fusionierungsreaktion. Um diese Theorie zu bestätigen, wird im Folgenden der strukturelle Beweis des Cyclodehydrogenierungsproduktes **5-6** erbracht.

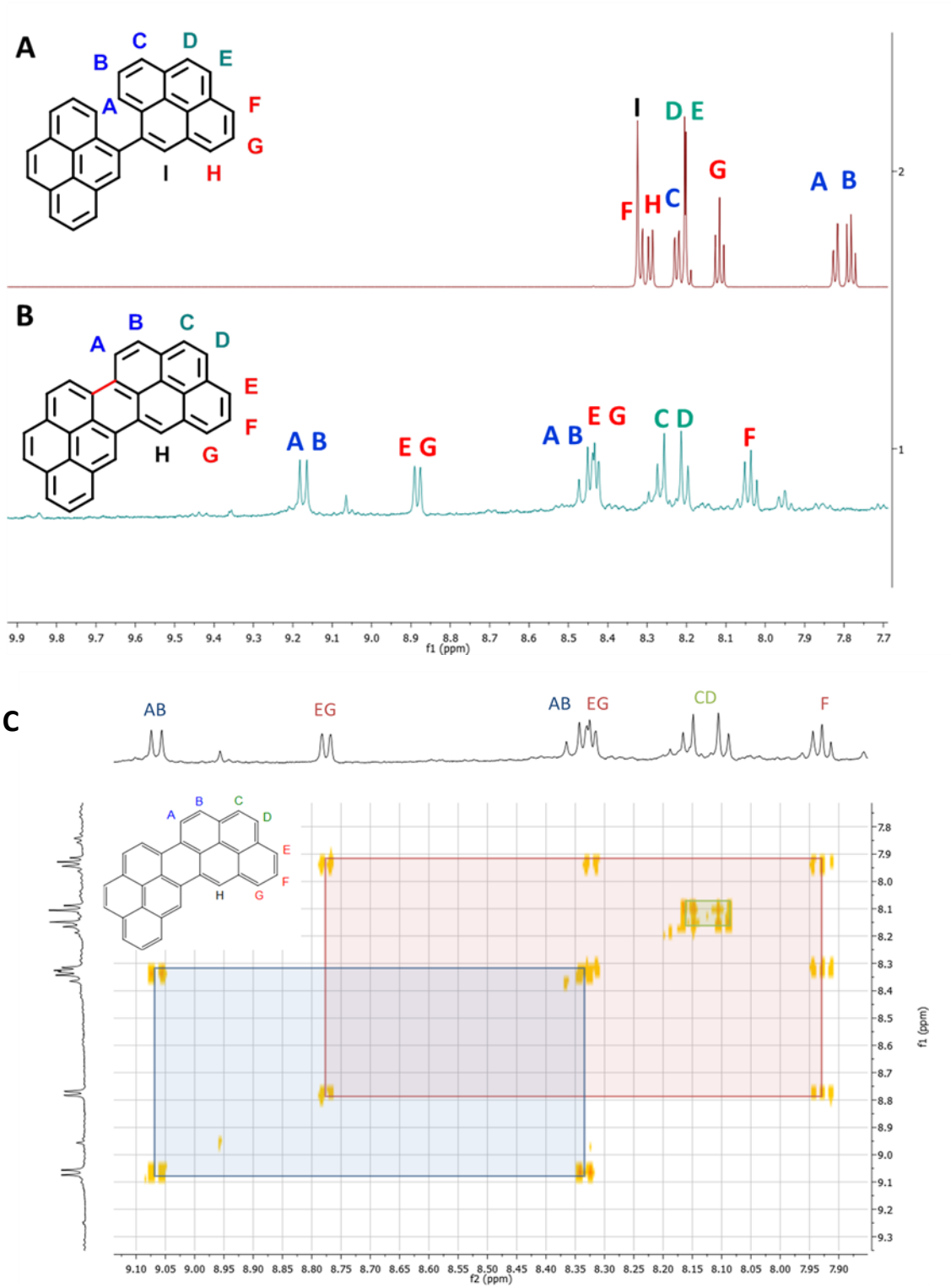


Abbildung 5-4: ^{1}H-NMR-Spektren des offenen 4,4‘-Bipyrenyls **5-5** und seiner geschlossenen Form **5-6** sowie des H-H-COSYs von **5-6**; A) 700 MHz-^{1}H-NNMR-Spektrum in Methylenchlorid-d_2 bei RT von **5-5**; B) 500 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum in Tetrachlorethan-d_2 bei 120 °C von **5-6** C) 500 MHz-H-H-COSY-NMR-Spektrum in Tetrachlorethan-d_2 bei 120 °C von **5-6**.

Abbildung 5-4 zeigt die ^{1}H-NMR-Spektren des Cyclodehydrogenierungproduktes **5-6** (B) aus der Reaktion von 4,4‘-Bipyrenyl (**5-5**; A) mit $FeCl_3$ sowie das entsprechende H-H-*COSY*-Spektrum (C). Das Protonenspektrum von **5-5** (*Abbildung 5-4* A) zeigt die erwartete Anzahl von vier Signalgruppen bestehend aus neun Signalen. Dies korrespondiert mit der dargestellten Struktur von **5-5**. Die Signalgruppen setzen sich aus zwei ABC-Systemen (**ABC** und **FGH**), einem AB-System (**DE**) und einem Singulett (**I**) zusammen und weisen eine Intensität von jeweils zwei auf. Die Zuordnung der Signale erfolgte über 2D-NMR-Korrelationsmessungen, namentlich H-H-*COSY*- (**CO**rrelated **S**pectroscop**Y**), *HMBC*- (**H**eteronuclear **M**ultiple **B**ond **C**orrelation) und *HMQC*- (**H**eteronuclear **S**ingle **Q**uantum **C**oherence) Messungen. Die Signale liegen in dem für Pyrenderivate charakteristischen Bereich mit einer chemischen Verschiebung von etwa 7,7 ppm bis 8,4 ppm.

Für das Cyclodehydrogenierungsprodukt **5-6** wurden ebenfalls vier Signalgruppen erwartet. Diese setzen sich aus zwei AB-Systemen (**AB** und **CD**), einem ABC-System (**EFG**) und einem Singulett (**H**) zusammen (*Abbildung 5-4* B) und entsprechen der Zahl von acht Signalen. Die gefundenen ^{1}H-NMR- (*Abbildung 5-4* B) und H,H-*COSY*-Spektren (*Abbildung 5-4* C) des schlecht löslichen und zur Aggregation neigenden Pentaphenderivats **5-6** wurden bei 120 °C in Tetrachlorethan-d_2 gemessen. Sie konnten die Annahme der Struktur von **5-6** nicht gänzlich bestätigen. So wurden lediglich sieben der acht erwartenden Signale gefunden und zugeordnet. Die Protonen des Singuletts (**H**) konnte nicht eindeutig zugeordnet werden. Durch die Intensitätsverhältnisse der Signale begründet sich die Vermutung, dass das Singulett-Signal (**H**) unter dem des **AB**-Systems liegt. Die Annahme wird dadurch bestätigt, dass die gefundene Signalintensität für das **AB**-System 6- anstelle der erwarteten 4-Protonen entspricht. Man kann im ^{1}H-NMR-Spektrum von **5-6** (Abbildung 5-4 B) für das Singulett-Signal (**H**) ein verbreitertes Signal vermuten. Auch eine Erhöhung der Messtemperatur auf 120 °C führte zu keiner Linienverschmälerung. Zur genaueren Aufklärung wurde die Referenzsubstanz **5-17** syntetisiert und mitels NMR-Spektroskopie untersucht. Die Aufnahme der NMR-Spektren bei 120 °C war notwendig, um **5-6** in ausreichender Menge zu lösen. Neben der Temperatur war auch die Konzentration der Probe ein wichtiger Faktor. Eine Menge von mehr als 0,5 mg an **5-6** pro 0,6 ml deuteriertem

Lösungsmittel führte zu einer erheblich verschlechterten Detektierbarkeit der Signale. Dies erklärt sich durch die erhöhte Tendenz zur Aggregatbildung mit steigender Konzentration.

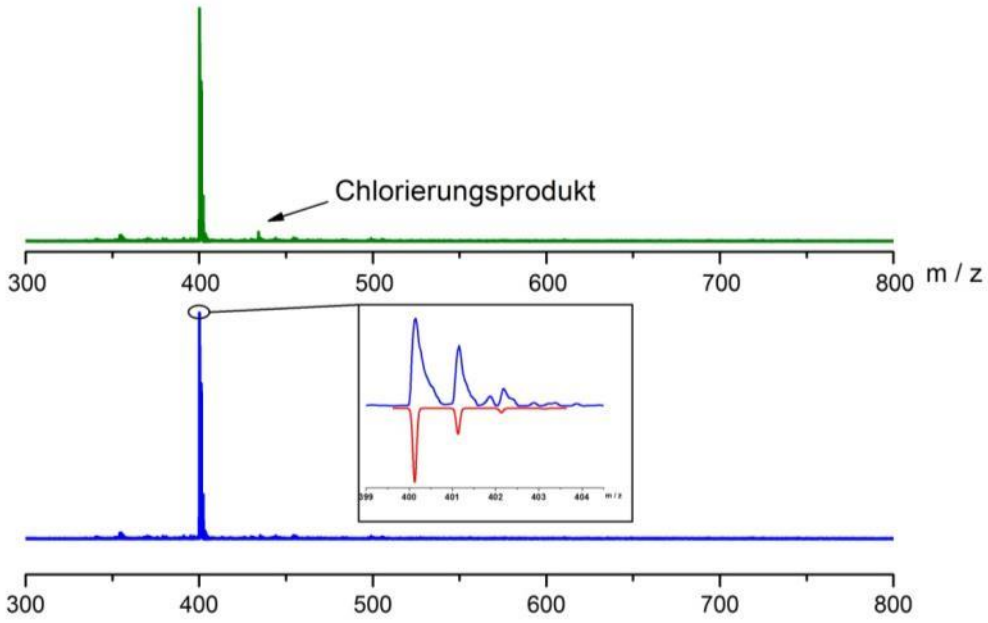


Abbildung 5-5: MALDI-TOF-MS-Spektrum von **5-6** nach einer Reaktionsdauer von 120 min. (oben, grün) und 60 min. (unten, blau) bei 25 °C. Kasten: Vergrößertes Isotopenmuster (rot: berechnet; blau: gemessen); Messmodus: Lösungsmittelfrei mit TCNQ-Matrix.

Anhand des MALDI-TOF-MS-Spektrums wurde eine Massenabnahme von 2 m/z detektiert und durch hochauflösende MALDI-TOF-MS bestätigt. Dies entspricht der Eliminierung zweier Wasserstoffatome und ist ein entscheidender Hinweis auf die Planarisierung von **5-5** zu **5-6**. Es untermauert die durch NMR-Spektroskopie gefundenen Ergebnisse. Nach einer Reaktionsdauer von einer Stunde konnte der vollständige Umsatz von **5-5** beobachtet werden. Neben dem Hauptprodukt **5-6** liegt erst nach einer Verlängerung der Reaktionszeit auf mindestens zwei Stunden die monochlorierte Spezies als Nebenprodukt vor. Die Menge der Chlorierungsprodukte steigt mit

Verlängerung der Reaktionszeit und mit größer werdendem Überschuss des eingesetzten $FeCl_3$.

Es bleibt anzunehmen, dass die 1,1‘-Positionen des Bipyrenyls **5-5** an der C-C-Bindungsausbildung beteiligt sind. Das vorliegende MALDI-TOF-MS-Spektrum belegt lediglich den Umsatz von **5-5** und ist ein Hinweis auf den Ablauf der Cyclodehydrogenierung, bleibt jedoch den Beweis einer selektiven Beteiligung der 1,1‘-Positionen an der Fusionierung schuldig. Durch die Schwierigkeit der Zuordnung des Singuletts im ^{1}H-NMR-Spektrum konnte der Erhalt von **5-6** nicht mit ausreichender Genauigkeit belegt werden. Die Eliminierung der Protonen, die zu einer neu ausgebildeten C-C-Bindung führt, wird für die 1,1‘-Position angenommen, ist aber auch in den 1,5‘-Positon denkbar (siehe Abbildung 5-6). Ersteres führt zur Bildung eines Sechsring, wohingegen die Fusionierung in 1,5‘ einen Fünfring bilden würde. Die Anzahl der Signale weist auf eine symmetrische Struktur hin, durch das nicht eindeutig detektierte Singulett fehlt jedoch ein abschließender Beweis. Der mögliche Fünfring würde die Symmetrie des Moleküls aufheben und zu einer erheblich gesteigerten Anzahl an Signalen im ^{1}H-NMR führen. Es wären 3 Triplets, 12 Dubletts und 1 Singulett zu erwarten.

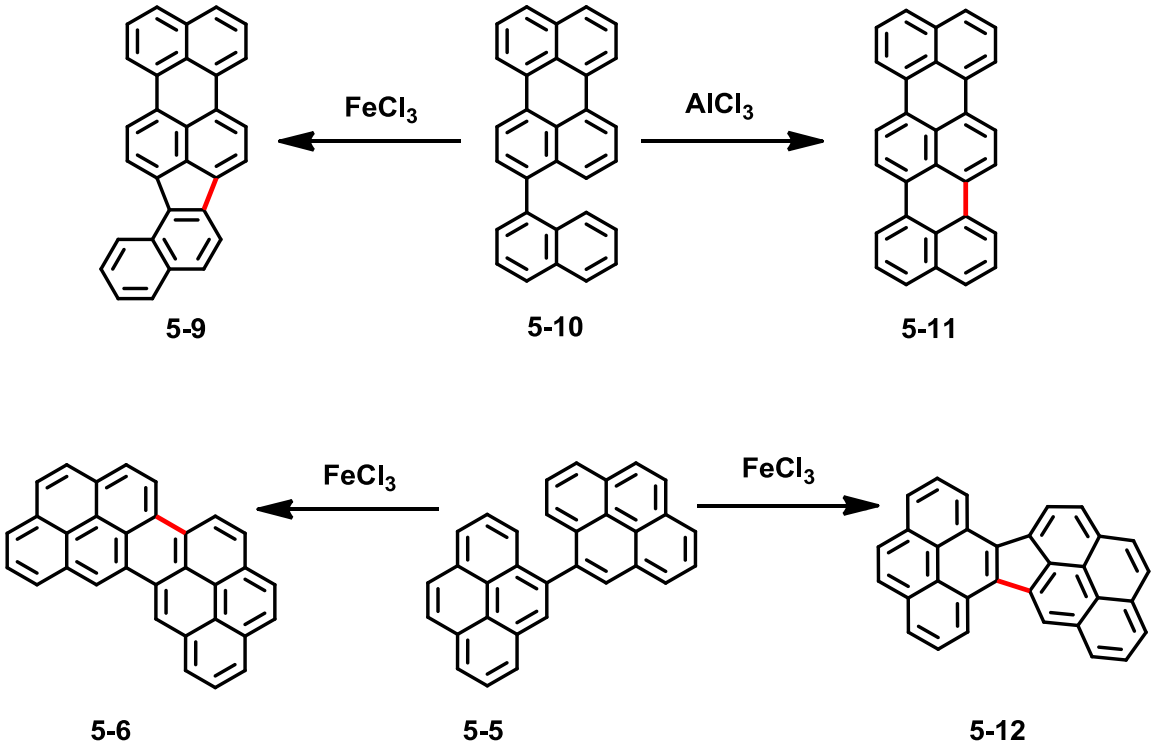


Abbildung 5-6: Möglichkeit der 5-Ring- vs. 6-Ringbildung von **5-10** unter Verwendung verschiedener *LEWIS*-Säuren (oben).[6] Vorschlag der durch Cyclodehydrogenierung denkbaren Strukturen von **5-5** (unten).

Die bisher gefundenen Ergebnisse weisen auf die Bildung eines Sechsrings durch oxidative Cyclodehydrogenierung hin, mit Blick auf die Literatur bleibt jedoch ein berechtigter Zweifel bestehen. *AVLASEVIC et al.* zeigten, dass die Bildung einer fünfgliedrigen Ring-Struktur unter den verwendeten Bedingungen der Cyclodehydrogenierung zu beobachten ist (sieheAbbildung 5-6).[6]

In einer früheren Arbeit von *AVLASEVICH et al.* wurde die Möglichkeit einer Fünfring- versus Sechsringbildung eingehend untersucht. Hierzu wurden sowohl $FeCl_3$ als auch $AlCl_3$ als Reagenzien für die intramolekulare Kupplung von 3-(1-Naphthyl)perylen **5-10** verwendet.[6] Die Reaktion von **5-10** mit unterschiedlichen *LEWIS*-Säuren führt zu den zwei Produkten **5-9** und **5-11**. **5-10** wird durch die Reaktion mit $FeCl_3$ in Dichlormethan unter der Bildung eines Fünfrings zu **5-9** oxidiert. Durch die Verwendung von $AlCl_3$ in Chlorbenzol wird unter der Ausbildung eines Sechsrings das Produkt **5-11** gebildet. Dieses Resultat betont, dass die Zyklisierung aromatischer Kohlenwaserstoffe

in Gegenwart von oxidierenden und nicht oxidierenden *LEWIS*-Säuren nach unterschiedlichen Mechanismen verläuft.

Um die Bildung von **5-12** auszuschließen, wurde das strukturverwandte 4,4‘-Bipyrenyl **5-16** dargestellt und der Cyclodehydrogenierung mittels $FeCl_3$ unterzogen. **5-16** bietet gegenüber **5-5** zwei entscheidende Vorteile. Erstens weist es durch seine vier Methoxygruppen eine gesteigerte Löslichkeit auf, wodurch sein ^{1}NMR-Spektrum bei Raumtemperatur gemessen werden konnte. Zweitens wird die Anzahl der aromatischen Protonen von 16 auf 12 reduziert und das ^{1}H-NMR-Spektrum erheblich vereinfacht.

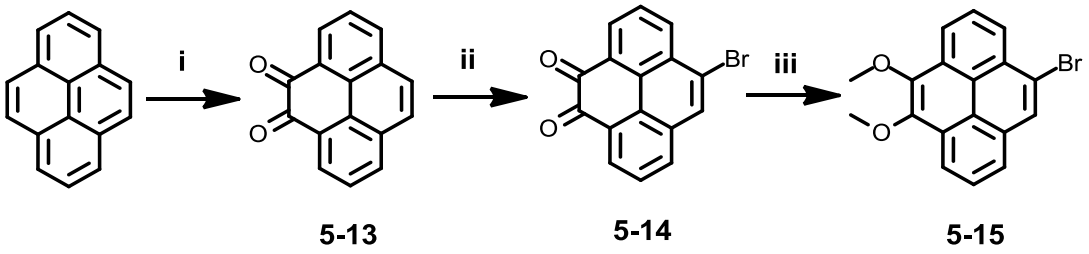
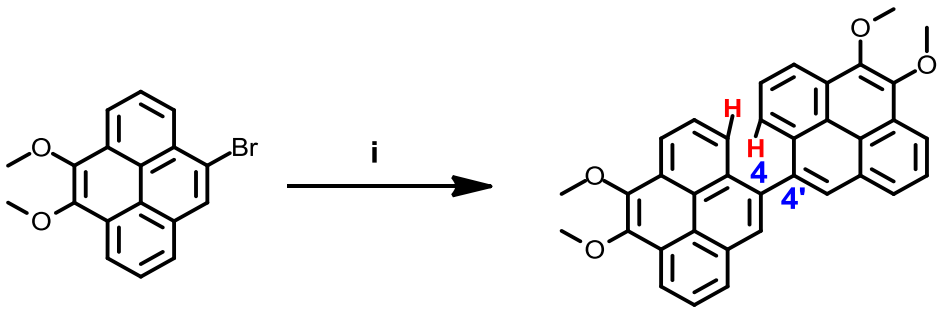


Abbildung 5-7: Darstellung des Synthesebausteins **5-15**; i) $RuCl_3$, $NaIO_4$, 45%; ii) NBS, H_2SO_4, RT, 74%; iii) $Na_2S_2O_4$, Me_2SO_4, KOH, Bu_4NBr, H_2O/THF, 40°C, 12h, 65%.

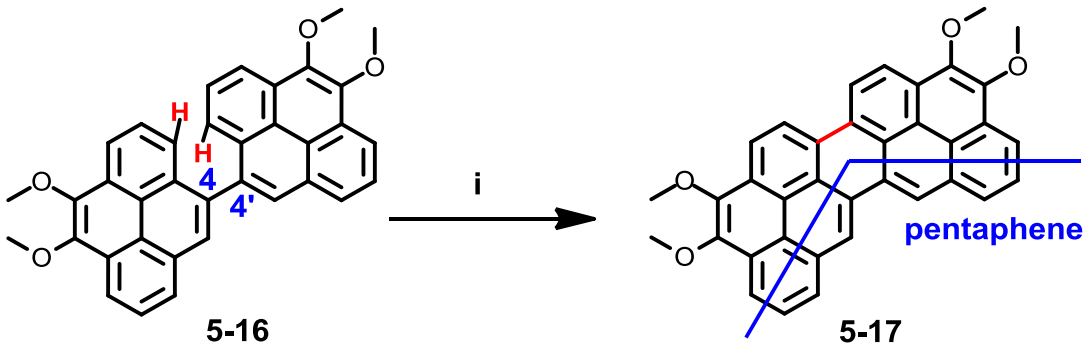
Beginnend mit Pyren wurde **5-13** durch literaturbekannte Oxidation in 45%-iger Ausbeute gebildet.[7] **5-13** konnte unter Verwendung von NBS als Bromierungsreagenz zu **5-14** umgesetzt und in 74% Ausbeute erhalten werden. Als Reaktionsbedingungen wurden die zur 9,10-Dibromopyren-4,5-dion-Synthese bekannten Bedingungen unter Einsatz von etwa 0.5 Äquivalenten NBS pro **5-14** verwendet.[8] Anschließende Reduktion zum Dimethoxypyren lieferte **5-15** in 65% Ausbeute.



5-15 **5-16**

Abbildung 5-8: Dimerisierung von **5-15** zu **5-16**; i) $Ni(COD)_2$, COD, 2,2'-Bipyridine, DMF/Toluol, 80 °C, 74%.

Die Darstellung von **5-16** erfolgte wie zuvor die Synthese des unsubtituierten 4,4‘-Bipyrenyls **5-5** via *YAMAMOTO*-Kreuzkupplung. Ausgehend von **5-15** wurde **5-16** unter Verwendung von $Ni(COD)_2$ als Katalysator und 2,2‘-Bipyridine als Ligand in einem Gemisch aus DMF und Toluol (1:4) als Lösungsmittel in einer Ausbeute von 74 % erhalten. Die Methoxygruppen blieben während der Reaktion quantitativ erhalten und lieferten ein eindeutig definiertes Vorläufermolekül für die folgende Cyclodehydrogenierung.



5-16 **5-17**

Abbildung 5-9: *SCHOLL*-Reaktion von Tetramethoxypyrenylen **5-16** zu **5-17**; i) $FeCl_3$, DCM, CH_3NO_2, -78 °C, 78%.

Die unter *SCHOLL*-Bedingungen durchgeführt Fusionierung von **5-16** bedurfte einer Optimierung der Reaktionstemperatur und der eingesetzten $FeCl_3$-Äquivalente. Gegenüber der Cyclodehydrogenierung von **5-5** stellte sich **5-16** innerhalb der oxidativen Dehydrogenierung als wesentlich reaktiver dar. Die zuvor für **5-5** eingesetzte Menge von 3 Äquivalenten $FeCl_3$ sowie die Reaktionstemperatur von etwa 25 °C mussten erheblich

herabgesetzt werden. Der Grund für die gesteigerte Reaktivität von **5-16** findet sich in der Beeinflussung der elektronischen Struktur durch den +M-Effekt (mesomerer-Effekt) der Methoxysubstituenten. Neben der Cyclodehydrogenierung begünstigt die gesteigerte Elektronendichte zeitgleich die stattfindende Chlorierung. **5-17** konnte unter Verwendung von 1,3 Äquivalenten $FeCl_3$ pro eliminiertem Proton, einer Reaktionstemperatur von -78 °C und einer Reaktionsdauer von fünf Minuten in 78% Ausbeute erhalten werden.

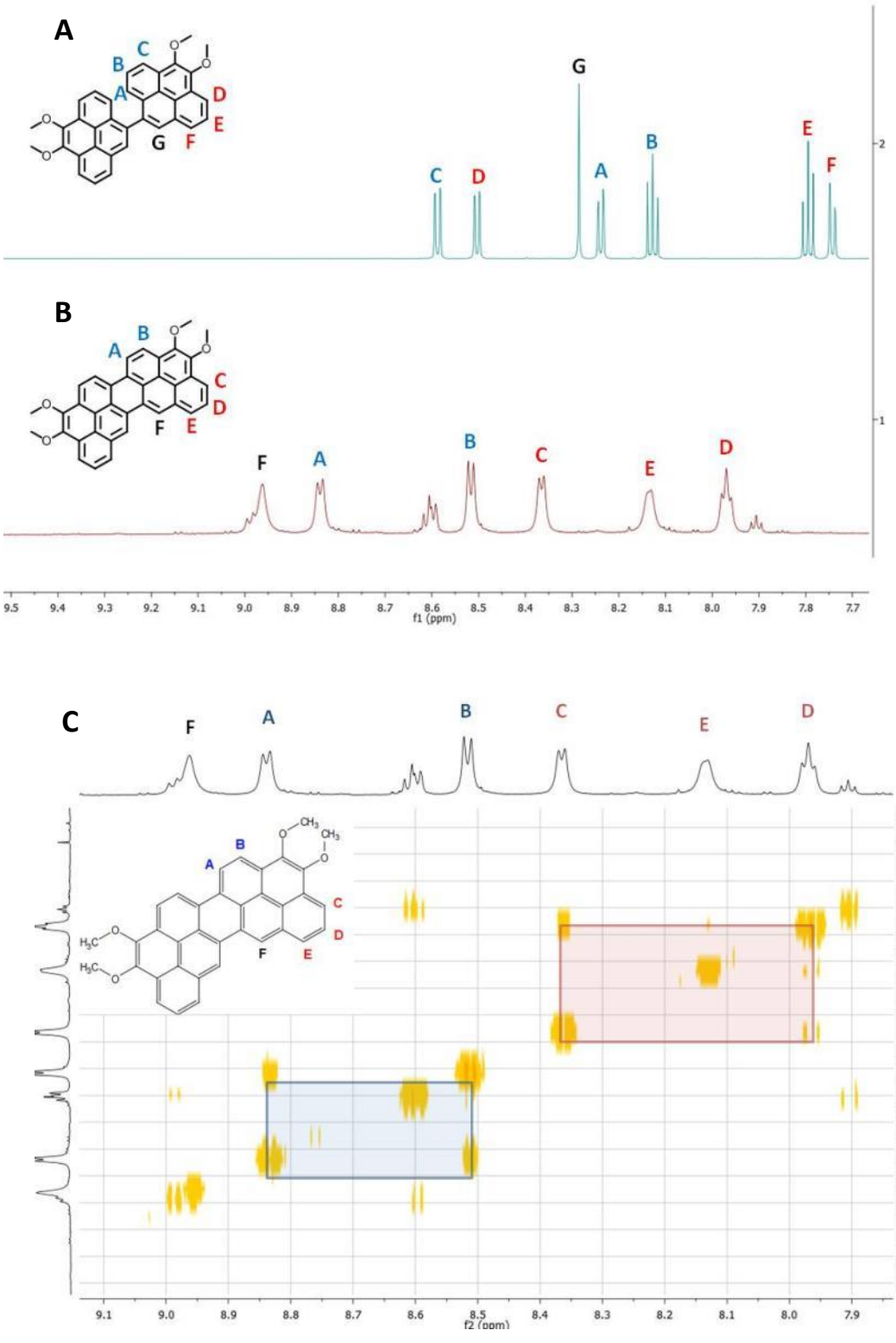


Abbildung 5-10: ^{1}H-NMR-Spektren des offenen Tetramethoxy-Dimers **5-16** und seiner geschlossenen Form **5-17** sowie H-H-COSY von **5-17**; A) 700 MHz-^{1}H-NNMR-Spektrum in Methylenchlorid-d_2 bei RT von **5-16**; B) 700 MHz-^{1}H-NNMR-Spektrum in Methylenchlorid-d_2 bei RT von **5-17**; C) 700 MHz-H-H-COSY-NMR-Spektrum in Methylenchlorid-d_2 bei RT von **5-17**.

Abbildung 5-10 zeigt die ^{1}H-NMR-Spektren von **5-16** und **5-17** sowie das H-H-COSY-Spektrum von **5-17** bei Raumtemperatur in CD_2Cl_2. Durch die Cyclodehydrogenierung von **5-16** zu **5-17** resultiert eine zahlenmäßige Reduzierung der aromatischen Protonen von sieben auf sechs. Die Protonensignale von **5-17** sind im Vergleich zu denen von **5-16** tieffeldverschoben. Die offene Form **5-16** weist drei charakteristische Signalgruppen, namentlich zwei ABC-Gruppen und ein Singulett auf. Die ABC-Gruppen (**D E F** und **A B C**) setzen sich jeweils aus zwei Dubletts (**D F** und **A C**) und einem Triplett (**E** und **B**) zusammen. Insgesamt ergeben sich sieben Signale im aromatischen Bereich zwischen 7,7 ppm und 8,6 ppm (Abbildung 5-10 A). Diese konnten durch 2D-NMR-Spektroskopie eindeutig zugeordnet werden. Vergleicht man das Spektrum der offenen Form **5-16** mit dem des geschlossen vorliegenden **5-17**, finden sich drei Signalgruppen. Diese lassen sich nunmehr in sechs Signale aufgliedern. Hierbei handelt es sich um ein ABC-System (**C D E**), bestehend aus zwei Dubletts (**C E**) und einem Singulett (**D**), ein AB-System (**A B**), bestehend aus zwei Dubletts und einem Singulett (**F**). Die chemische Verschiebung der aromatischen Signale liegt im Bereich von 7,9 ppm und 9,1 ppm und damit in der erwarteten Größenordnung (Abbildung 5-10 B). Von besonderer Wichtigkeit ist die Detektion des Singuletts (**F**), dargestellt in Abbildung 5-10 B und C. Dieses wurde im Fall des Pentaphens **5-5** von einem anderen Signal überlagert und konnte nicht eindeutig zugeordnet werden. Die Zuordnung des Singuletts bei 8,96 ppm ist für **5-17** jedoch eindeutig. Der Grund liegt in der verbesserten Löslichkeit des Moleküls, die eine Messung der Spektren bei Raumtemperatur zuließ, die wiederum zu einer schärferen Darstellung der Signale führte. Ferner vereinfachte die Reduzierung der Signale das Spektrum entscheidend, und das Singulett wurde nicht von einem weiteren Signal überlagert. Die Integrale zeigen die erwartete Intensitäten von jeweils zwei Protonen pro Aromaten-Signal. Aus Abbildung 5-10 C lässt sich der Zusammenhang der Kopplung innerhalb der einzelnen Signalgruppen erkennen. Der blaue Kasten stellt die Kopplung des AB-Systems, der rote Kasten die des ABC-Systems dar.

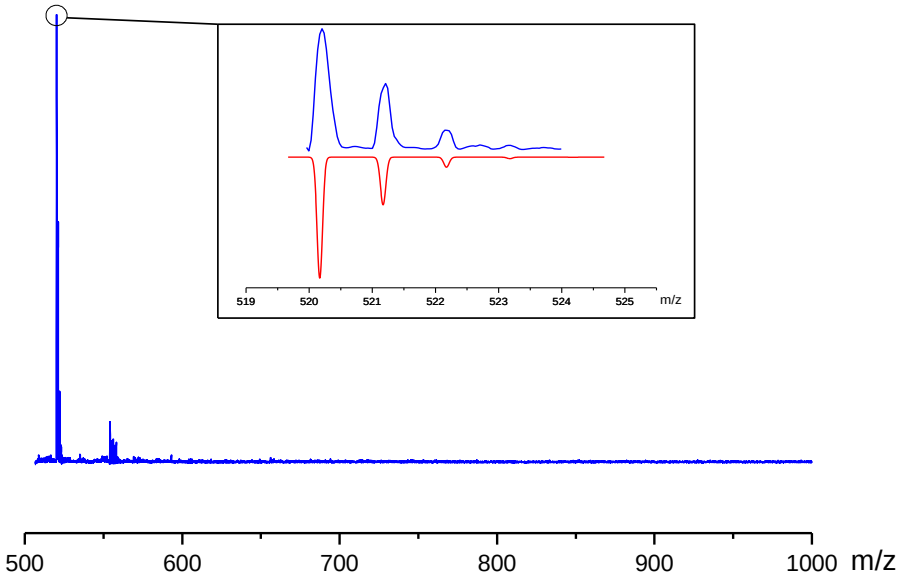


Abbildung 5-11: MALDI-TOF-MS-Spektrum von **5-17** nach einer Reaktionsdauer von 120 Minuten bei 25 °C. Kasten: Vergrößertes Isotopenmuster (rot: berechnet; blau: gemessen); Messmodus: Lösungsmittelfrei mit TCNQ-Matrix.

Gemeinsam mit den zuvor diskutierten NMR-Daten sind die Ergebnisse der MALDI-TOF-MS- und hochauflösenden MALDI-TOF-MS-Spektren ein Beweis für die erfolgreiche Darstellung von **5-17**. Abbildung 5-11 zeigt das MALDI-TOF-MS-Spektrum von **5-17** und den Vergleich mit den berechneten Werten. Der Massenpeak bei 520,19 m/z entspricht einer Massenabnahme von 2 m/z und somit dem Verlust zweier Protonen, im Vergleich zu **5-16**. Dieses Ergebnis wird zusätslich durch hochauflösende MALDI-TOF-MS bestätigt. Der gemessene Wert von 520,1679 m/z liegt gegenüber dem berechneten Wert von 520,1675 m/z innerhalb der Fehlergrenze von 0,005 m/z. Anhand der gefundenen Resultate der Cyclodehydrogenierung von **5-16** sowie der Hinweise aus der Fusionierung von **5-5** kann die Bildung eines Fünfrings ausgeschlossen werden.

5.2 Untersuchung des 2,2'-(4,5-Didodecyl-1,2-phenylen)dipyrens (5-20) auf die Möglichkeit einer oxidativen Cyclodehydrogenierung in 4,4‘-Position der Pyreneinheiten

Um Klarheit über die mögliche Fusionierung zweier Pyrene in 1,1‘- und 4,4‘-Position zu erlangen, wurde **5-20** synthetisiert und einer Cyclodehydrogenierungreaktion unterzogen. Die Struktur unterscheidet sich durch ihre Verknüpfungsposition und -art von den zuvor besprochenen Bipyrenylenen **5-5** und **5-16**. Die Pyreneinheiten sind an ihren 2-Positionen über eine Phenyleneinheit verbrückt. Dadurch nähern sich jeweils die 1,1‘- und 4,4‘-Positinen räumlich an und bieten die Aussicht einer definierten intramolekularen Fusionierungsreaktion.

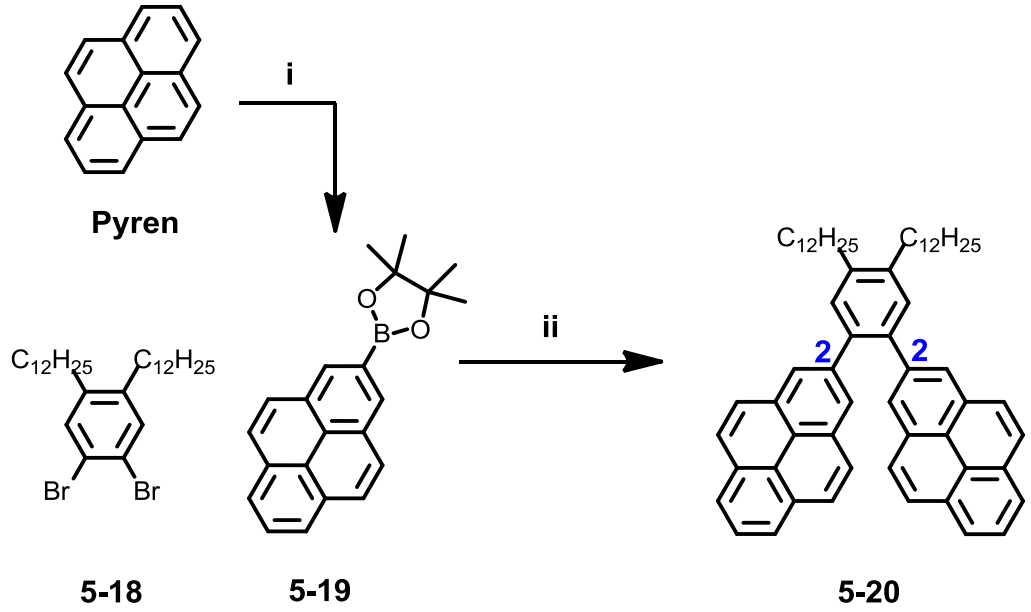


Abbildung 5-12: Synthesse von **5-20**; i) $[Ir(OMe)COD]_2$, 4,4‘-Di-*tert*-butyl-2,2‘-bipyridin, $B_2(pin)_2$, Cyclohexan, 80 °C, 63%; ii) $Pd(PPh_3)_4$, Na_2CO_3, Toluol/Ethanol, 80 °C, 78%.

Die Synthese von **5-20** verläuft über eine *Suzuki*-Kupplungsreaktion des 1,2-Dibrom-4,5-didodecylbenzols (**5-18**) mit dem 2-Pyrenylboronsäureester **5-19**. Unter Verwendung von $Pd(PPh_3)_4$ als Katalysator, K_2CO_3 als Base und *Aliquat 336* als Phasentransferkatalysator in einem Toluol/H_2O-Gemisch (2:1) bei 80 °C wurde **5-20** in einer Ausbeute von 78% erhalten. Zuvor wurde **5-19** durch die von *Marder* beschriebene Mono-Borylierung des Pyren dargestellt.[9] Hierzu wurde Pyren unter Verwendung von

$[Ir(OMe)COD]_2$ als Katalysator mit Bis(pinacolato)diboron ($B_2(pin)_2$) umgesetzt und in 64% Ausbeute erhalten.

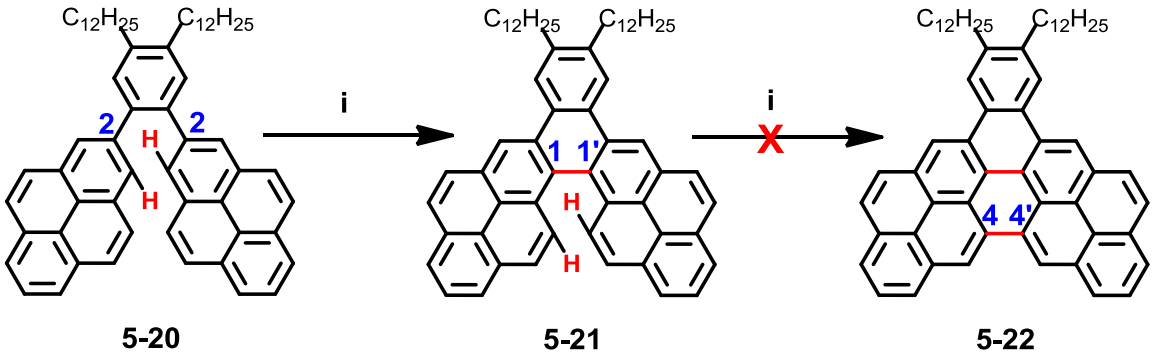


Abbildung 5-13: Oxidative Cylodehydrogenierung von **5-20**; i) $FeCl_3$, CH_3NO_2, DCM, RT zu **5-21** (58%).

Die oxidative Cyclodehydrogenierung wurde unter den bereits zuvor beschriebenen Bedingungen durchgeführt. Unter Verwendung von $FeCl_3$ konnte eine Fusionierung der Kohlenstoffzentren in 1,1‘-Position der Pyrensubstituenten von **5-20** beobachtet werden. Nach einer Reaktionsdauer von mehr als 90 min. wurde neben **5-21** auch die Bildung von Nebenprodukten beobachtet. Die Nebenprodukte wurden in Form von Chlorierungsprodukten oder oligomeren Strukturen erhalten. Versetzt man unsubstituiertes Pyren mit $FeCl_3$, kann eine Oligomerisierung in den 2,7-Positionen beobachtet werden.[10] Die partielle Planarisierung entwickelte sich jedoch nicht über die 1,1‘-Position hinaus. Wie erwartet wurde keine weitere oxidative Cyclodehydrogenierung unter Ausbildung einer zweiten C-C-Bindung in 4,4‘-Position zu **5-22** beobachtet. Von dem Einsatz drastischerer Bedingungen unter Verwendung von $AlCl_3$/NaCl in einer Schmelze wurde abgesehen. Wie bereits in Kapitel 4.3 beschrieben, können die 4,4‘-Position durch die Verwendung von $AlCl_3$/NaCl fusioniert werden. Dies geschieht unter dem Verlust der solubilisierenden Alkylketten. Die einhergehende Dealkylierung sollte verhindert werden, um die Löslichkeit von **5-21** zu erhalten.

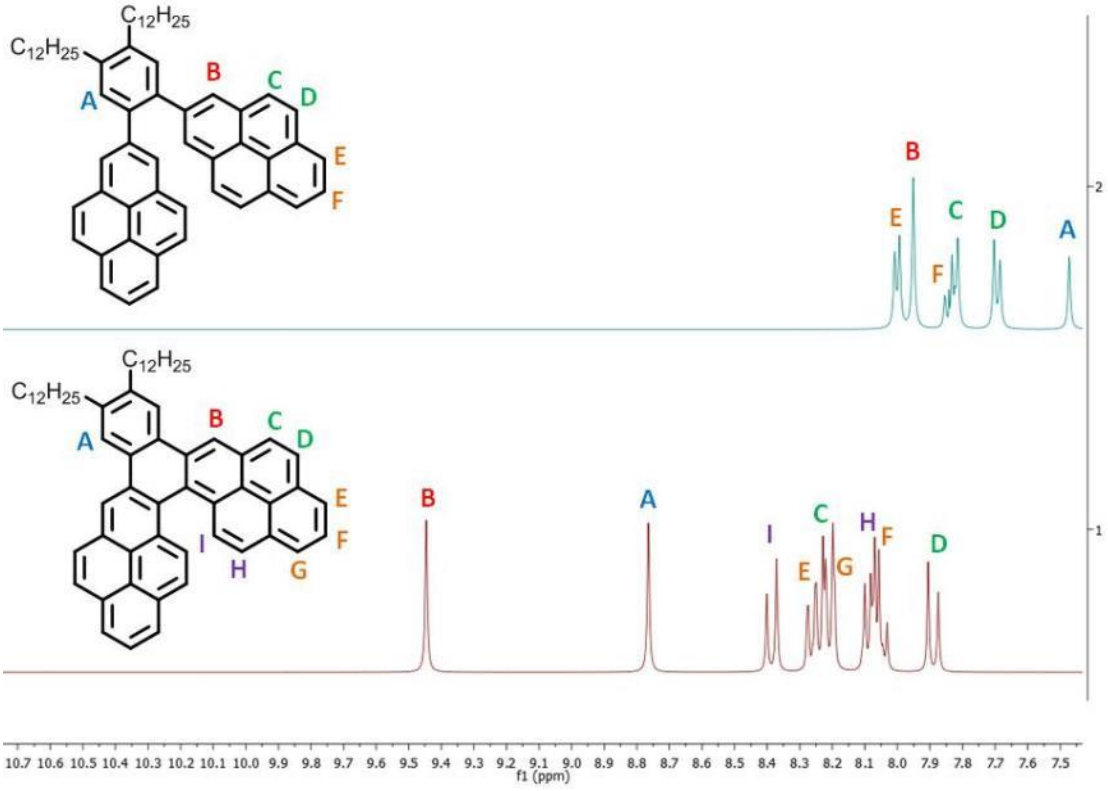


Abbildung 5-14: Ausschnitt des aromatischen Bereichs des ^{1}H-NMR-Spektrums von **5-20** (oben) und **5-21** (unten), gemessen in CD_2Cl_2 bei RT.

Abbildung 5-14 zeigt eine direkte Gegenüberstellung der ^{1}H-NMR-Spektren von **5-20** und dessen Cyclodehydrogenierungsprodukt **5-21**. Durch seine gute Löslichkeit konnte das ^{1}H-NMR-Spektrum von **5-21** bei RT in Methylenchlorid-D_2 aufgenommen werden. Die aromatischen Protonensignale von **5-21** liegen in dem charakteristischen Bereich von 7,7 ppm bis 9,5 ppm und zeigen eine typische Tieffeldverschiebung. Für jeden der Pyrensubstituenten finden sich erwartungsgemäß 8 statt der zuvor 9 Protonen. Durch die Cyclodehydrogenierung wird die Symmetrie innerhalb der Pyrensubstituenten aufgehoben, das führt zu einer Zunahme der Signale. Das Spektrum von **5-20** zeigt 3 Signalgruppen für die Pyrensubstituenten in Form eines Singuletts (**B**), eines AB-Systems (**C D**; 2 Dubletts) und eines ABC-Systems (**E F**; 1 Triplett und 1 Dublett mit der Intensität 2). Die Fusionierungsreaktion führt zu einer Desymmetriesierung der vormaligen Pyreneinheiten in **5-21**. Es finden sich die erwarteten vier Signalgruppen, die sich aus einem Singulett (**B**), zwei AB-Systemen (**C D** und **H I**) und einem ABC-System

(**E F G**) zusammensetzen. Das aromatische Phenylensignal (**A**) unterliegt einer Tieffeldverschiebung von 7,4 ppm auf 8,7 ppm.

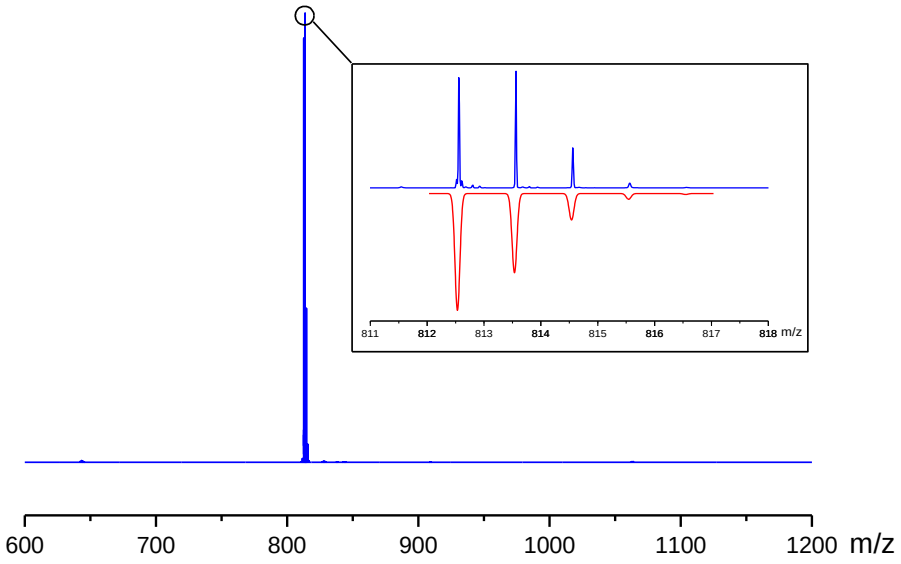


Abbildung 5-15: Hoch aufgelöstes MALDI-TOF-MS-Spektrum von **5-21** nach einer Reaktionsdauer von 90 min. bei 25 °C. Kasten: Vergrößertes Isotopenmuster (rot: berechnet; blau: gemessen); Messmodus: Aus DCM mit DCTB-Matrix.

Die Cyclodehydrogenierung von **5-20** zu **5-21** geht mit der Eliminierung zweier Protonen und somit mit dem Verlust von 2 Masseneinheiten einher. Abbildung 5-15 zeigt das MALDI-TOF-MS-Spektrum von **5-21** nach einer Reaktionsdauer von 1,5 h. Für **5-21** wurde eine Masse von 812,53 m/z gefunden, was dem erwarteten Massenverlust gegenüber **5-20** (814,55 m/z) von 2 m/z entspricht. Dieses Ergebnis wurde zusätzlich durch hochauflösende MALDI-TOF-MS bestätigt. Die Gesamtheit der Ergebnisse bestätigt **5-21** als Cyclodehydrogenierungsprodukt und schließt die Bildung einer weiteren Bindung in 4,4‘-Position aus, verifiziert aber die zuvor gefundene Möglichkeit der Fusionierung der 1,1’-Positionen.

5.3 Synthese von 1,4‘-Bipyrenylen und dessen oxidative Cyclodehydrogenierung in 1,4‘-Position

Wie zuvor beschrieben ist die Fusionierung 1,1‘-verknüpfter Bipyrenylene eine große Herausforderung (Kapitel 4.3 und Kapitel 5.2). Eine Cyclodehydrogenierung des Bipyrenylens war, wie bereits für **5-5**, **5-16** und **5-21** gezeigt, erst durch die Variation der Verknüpfungsposition von 1,1‘ zu 4,4‘ möglich. Dieser Verknüpfungsmodus lieferte eine ausreichend hohe Spindichte, um eine neue C-C-Bindung in 1,1‘-Position auszubilden. Die erfolgreichen Fusionierungen warfen die Frage auf, ob es unter Verwendung von $FeCl_3$ zwischen einer Position höchster Spinndichte (1-Position) und einer Position weniger hoher Spinndichte (4-Position) ebenfalls zu einer C-C-Bindungsausbildung kommen kann. Um diesen Fall der Cyclodehydrogenierung zu untersuchen, wurde das 1,4‘-verknüpfte Bipyrenylen **5-24** dargestellt und der *Scholl*-Reaktion unterworfen.

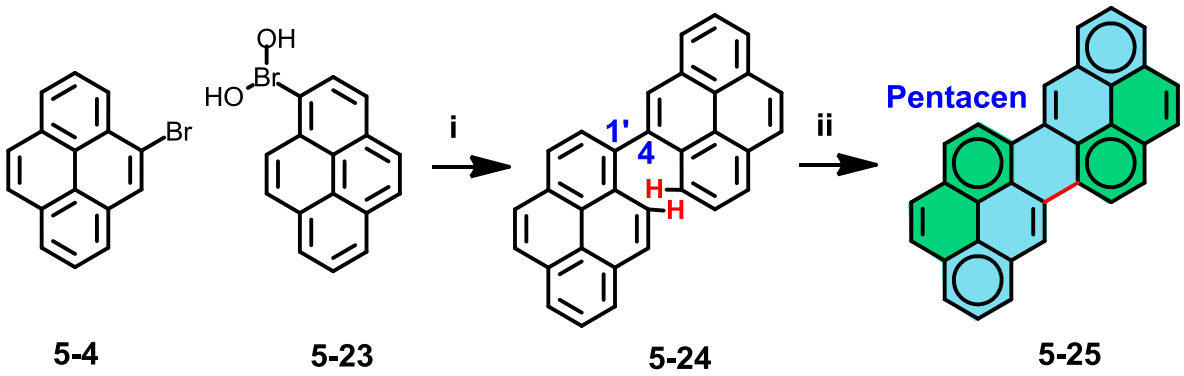


Abbildung 5-16: Synthese des 1,4‘ verknüpften Bipyrenylens **5-24** und dessen Fusionierung zu **5-25**; i) $Pd(PPh_3)_4$, K_2CO_3, Toluol/EtOH (2:1), 80 °C, 82%; ii) $FeCl_3$, CH_3NO_2, DCM, RT, 30%.

Das 1,4‘-Bipyrenylen **5-24** wurde via *Suzuki*-Kreuzkupplung aus den kommerziell erhältlichen Pyrenderivaten 4-Brompyren (**5-4**) und 1-Pyrenylboronsäure (**5-23**) dargestellt. **5-24** wurde unter Verwendung von $Pd(PPh_3)_4$ als Katalysator, K_2CO_3 als Base in einem Toluol/EtOH-Gemisch (2:1) in 82% Ausbeute erhalten. Anschließend wurde **5-24** erfolgreich einer Cyclodehydrogenierung unterzogen. Zur Cyclodehydrogenierung

wurden die bereits zuvor für **5-5** genutzten Reaktionsbedingungen gewählt. **5-24** zeigte gegenüber **5-5** eine verminderte Reaktivität, wodurch **5-24** erst nach einer Verdopplung der Reaktionsdauer auf 2 h als roter Feststoff in einer Ausbeute von 30% erhalten wurde. Die rote Farbe des schwer löslichen Feststoffs entspricht den bereits für **5-6** gemachten Beobachtungen. NMR-Untersuchungen waren auf Grund der geringen Löslichkeit auch bei Temperaturen von bis zu 140 °C nicht möglich.

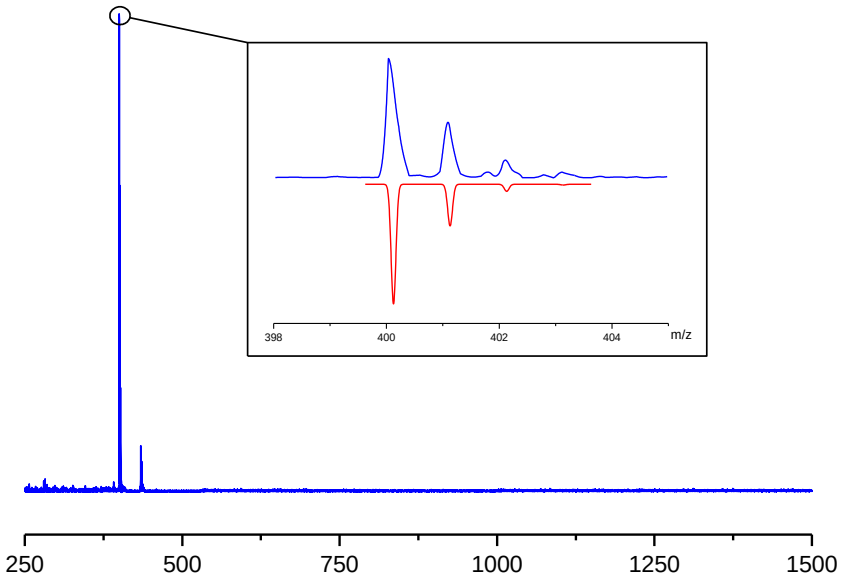


Abbildung 5-17: MALDI-TOF-MS-Spektrum von **5-25** nach einer Reaktionsdauer von 2 h bei 25 °C; Kasten: Vergrößertes Isotopenmuster (rot: berechnet; blau: gemessen); Messmodus: Lösungsmittelfrei mit TCNQ-Matrix.

Die Knüpfung einer neuen C-C-Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen in 1,4'-Position von **5-24** bedingt den Verlust zweier Protonen. Abbildung 1-17 zeigt das MALDI-Tof-MS-Spektrum von **5-25**. Nach einer Reaktionsdauer von 2 h wurde eine Massenabnahme von 2 m/z gefunden. Der Molekülpeak von **5-25** entspricht 400,12 m/z und wurde zusätzlich durch hochauflösende MALDI-TOF-MS bestätigt. Die detektierte Masse von 400,1247 m/z und das gezeigte Isotopenmuster stimmen mit dem

theoretisch gefundenen Wert von 400,1252 m/z überein. Bei einer verkürzten Reaktionsdauer wurde stets noch Edukt detektiert. Erst nach 2 h wurde mittels MALDI-TOF-MS ein quantitativer Umsatz von **5-25** festgestellt, wobei bereits ein monochloriertes Nebenprodukt beobachtet wurde. **5-25** wird als alleiniges Produkt aus der Cyclodehydrogenierung von **5-24** angenommen. Zwar ist die Bildung eines Fünfrings aus der Fusionierung der verfügbaren 4,4‘-Positionen denkbar, wird durch die zuvor gefundenen Ergebnisse aber ausgeschlossen (siehe Kapitel 5.2).

5.4 Expansion der 1,1‘- und 1,4‘-verknüpften Pyrenylene und deren multiple oxidative Cyclodehydrogenierung zu expandierten PAKs

Die Variation der Bindungsknüpfung in den 1,1‘- und 1,4‘-Positionen der Bipyrenylene ist von entscheidender Bedeutung, um verschiedene Struktur- und Randmotive darzustellen. Anhand der Cyclodehydrogenierung von **5-5**, **5-16, 5-20** und **5-24** konnte erstmalig gezeigt werden, dass eine Fusionierung von Pyrenderivaten unter lösungsmittelbasierten Bedingungen möglich ist.

Um die geschaffene Möglichkeit der Cyclodehydrogenierung pyrenbasierter Moleküle auszuschöpfen, muss die Reaktion auch auf expandierte Systeme übertragbar sein. Zur Untersuchung der Anwendung auf ausgedehntere Pyrenylene wurden sowohl das 4,4‘:10‘4‘‘-verknüpfte als auch das 4,1‘:3‘,4‘‘-verknüpfte Terpyrenylen **5-35** und **5-37** dargestellt. Zur Synthese des 4,4‘:10‘4‘‘-Terpyrenylens bedurfte es eines 4,10-funktionalisierten Pyrenbausteins. Da eine selektive Funktionalisierung der 4,10-Positionen des Pyrens nicht möglich ist, wurde eine Strategie zu dessen Darstellung entwickelt. Die Bereitstellung eines 4,10-Dihalogenpyrens schafft einen Zugang zu einzigartigen PAKs mit unterschiedlichen Randstrukturen.

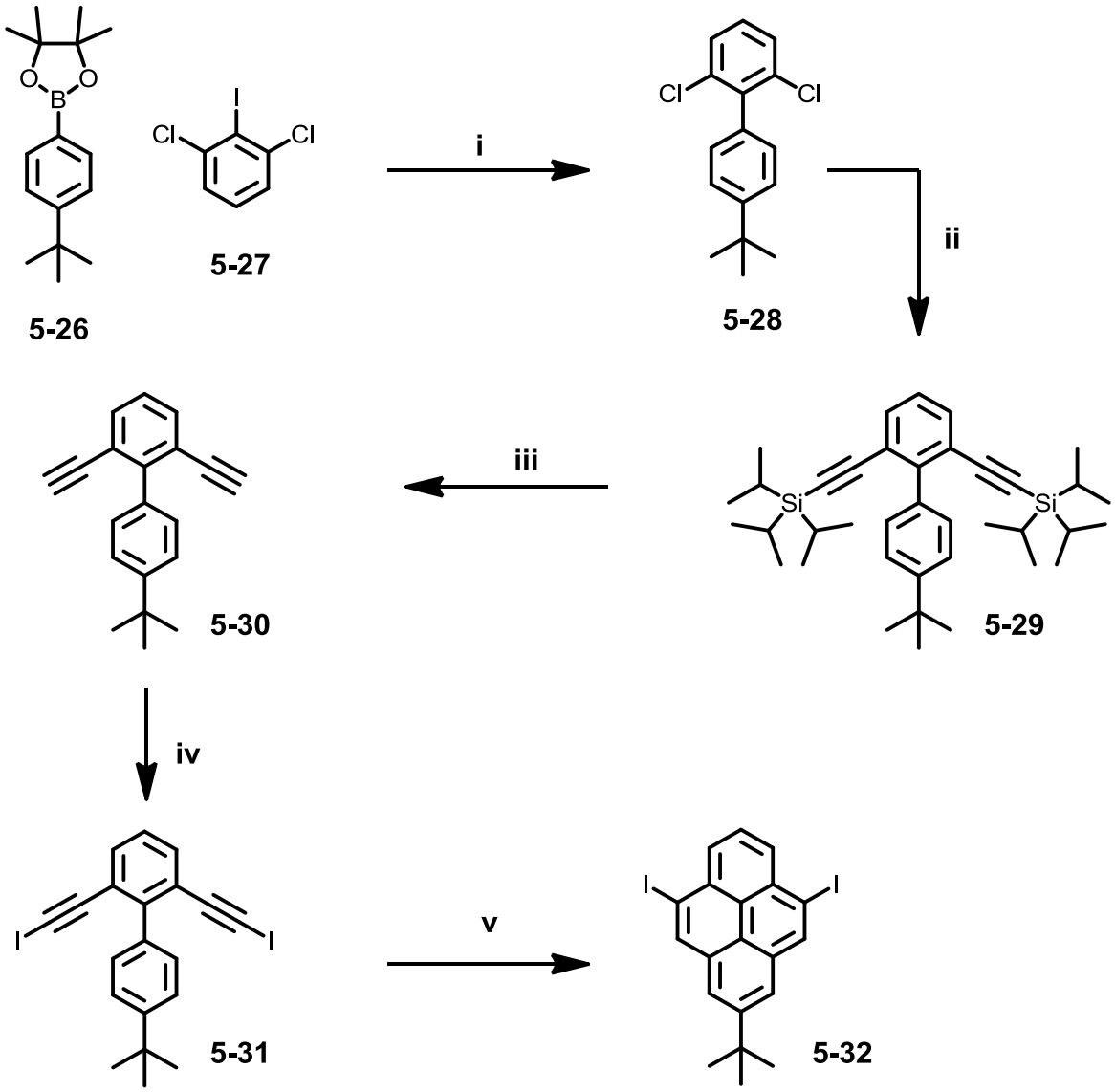


Abbildung 5-18: Synthese von 7-(*tert*-Butyl)-4,10-diiodpyren **5-32** i) Pd(dppf)Cl_2, K_2CO_3, DMF, 60 °C (dppf = 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene), **5-28** in 71 % Ausbeute; ii) Pd/C, XPhos, Ethynyltriisopropylsilan, K_2CO_3, DMF, 110 °C (XPhos = 2-Dicyclohexylphosphino-2',4',6'-triisopropylbiphenyl), **5-29** in 45 % Ausbeute; iii) TBAF, THF, 25 °C, 1h (TBAF = Tetra-*n*-butylammoniumfluorid), **5-30** in 99 % Ausbeute; iv) I_2, DMAP, DCM, 40 °C, 5h (DMAP = 4-Dimethylaminopyridin), **5-31** in 75 % Ausbeute; v) AuCl, Toluol, 60 °C, **5-32** in 45 % Ausbeute.

Ausgehend von 1,3-Dichlor-2-iodbenzol (**5-27**) und 2-(4-(tert-butyl)phenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**5-26**) wurde mittels *SUZUKI*-Kupplung das Biphenyl **5-28** dargestellt. Unter Verwendung von Pd(dppf)Cl_2 als Katalysator und K_2CO_3 als Base wurde die Reaktion in DMF bei 80 °C ausgetragen. Das 4'-(tert-Butyl)-2,6-dichlor-1,1'-biphenyl

(**5-28**) wurde in 71 % Ausbeute erhalten. Die Ethynyl-Gruppen wurde durch *SONOGASHIRA*-Reaktion von **5-28** mit Ethynyltriisopropylsilan eingeführt. Triisopropylsilan (TIPS) dient als Schutzgruppe der Acetylenfunktion. Die *SONOGASHIRA*-Reaktion ist eine der meist genutzten Methoden zur Darstellung neuer C-C-Bindungen zwischen sp- und sp^2-Zentren.[11] Während Aryliodide und –bromide gute Kupplungspartner für terminale Acetylene sind, bedarf die Verwendung von Arylchloriden spezieller Reaktionsbedingungen.[12] Als Katalysator diente Palladium auf Aktivkohle unter Anwesenheit eines elektronenreichen Biphenyls (XPhos) als Ligand, jedoch ohne die übliche Verwendung von Kupfer als Co-Katalysator. **5-29** konnte in einer Ausbeute von 62 % erhalten werden. Die TIPS-Schutzgruppe wurde durch 15-minütiges Rühren von **5-29** über Tetra-*n*-butylammoniumfluorid in THF eliminiert. Das Reaktionsgemisch entsprach einer etwa 15 M Lösung. Das entschützte 4'-(*tert*-Butyl)-2,6-diethynyl-1,1'-biphenyl (**5-30**) wurde nach Zugabe von Wasser durch mehrfache Extraktion mit Dichlormethan und ohne weitere Aufreinigung quantitativ erhalten.

Zur Einführung der beiden Iodsubstituenten in den terminalen Positionen der Acetylen-Gruppen wurde **5-30** mit einem leichten Überschuss von jeweils 2,2 Äquivalenten I_2 und 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) in Dichlormethan versetzt. Unter Verwendung von DMAP als Base wurde die Iodierung ausschließlich in den terminalen Positionen erhalten, wohingegen die Verwendung von Pyridin oder NEt_3 zu einer Mischung aus **5-30** und mehrfach iodierten Derivaten führte.

Der zentrale Schritt der Syntheseroute war die beidseitige Zyklisierung der Acetylengruppen zum Pyren-Grundkörper. Dieser beinhaltete zwei entscheidende Faktoren. Erstens, die gebildete Form entspricht nach den *BALDWIN*-Regeln einer 6-*endo*-dig Zyklisierung und ist dem Konkurrenzprodukt einer 5-*exo*-dig Zyklisierung kinetisch bevorzugt.[13] Es bildet sich der für das Pyren nötige Sechsring. Zweitens, besteht die Besonderheit einer 1,2-Migration der Halogene von der vormals terminalen in die Nachbarposition. Diese Umlagerung ist unbedingt notwendig, um eine 4,10-Substitution zu erhalten. Fände keine Umlagerung statt, führte dies zu einem 5,9-funktionalisiertem Pyren. Die *tert*-Butylgruppe in 7-Position beeinträchtigte dann durch ihren sterischen Anspruch nachfolgende Kupplungs- und Fusionierungsreaktionen. Das angestrebte 4,10-Diiod-7-*tert*-butylpyren (**5-32**) wurde nach Reaktion von **5-31** mit

Au(I)Cl in Toluol bei 60 °C und einer Reaktionszeit von 6 h in einer Ausbeute von 45 % als gelber Feststoff erhalten. Es ergab sich eine Gesamtausbeute über fünf Schritte von etwa 10 %.

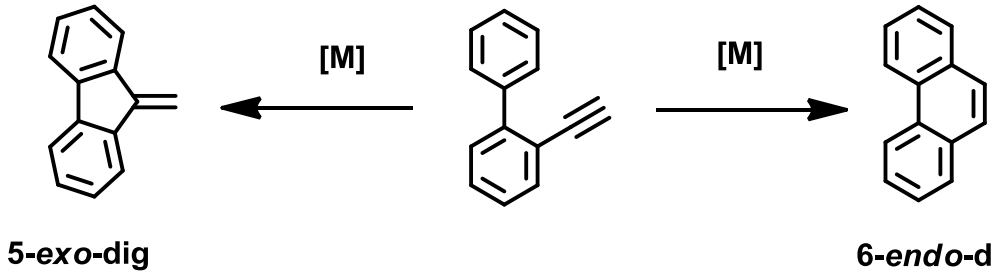


Abbildung 5-19: Schematische Darstellung der Konkurrenz zwischen der 6-*endo*-dig- versus der 5-*exo*-dig-Zyklisierung.

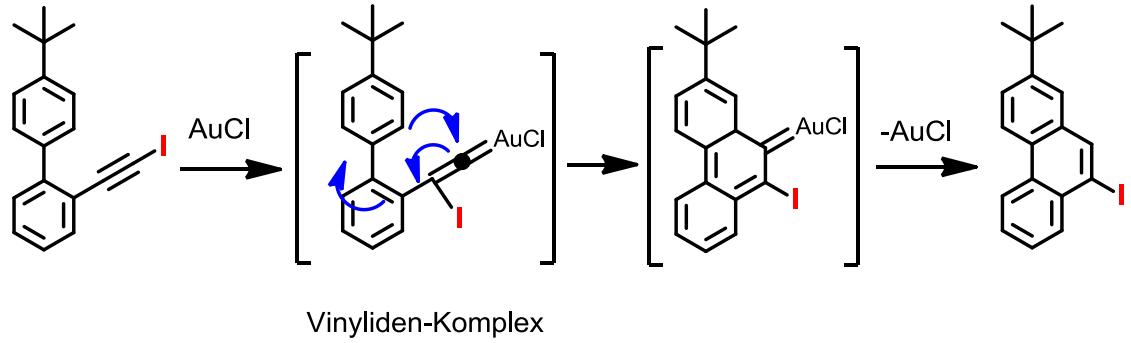


Abbildung 5-20: Elektozyklischer Reaktionsverlauf über einen Vinyliden-Komplex, mit einer 1,2-Migration des Halogens, zum Phenanthrengrundkörper.

Die Darstellung eines Phenanthrengrundkörpers unter 1,2-Migration des Halogens lässt sich durch die Annahme der Bildung eines Vinyliden-Komplexes als reaktives Intermediat beschreiben (*Abbildung 5-20*). Interessanterweise ist diese Migration nicht zu beobachten, wenn dreiwertige Metallsalze wie beispielsweise $Au(III)Cl_3$ oder $In(III)Cl_3$ verwendet werden. Erst seit kurzem wird die Synthese solcher Verbindungen dem Phänomen einer Halogenwanderung zugesprochen.[14] Die 6π-elektrozyklische Ringbildung folgt auf Grund des Vinyliden-Intermediates bevorzugt der Bildung des *endo*-Produktes.[15]

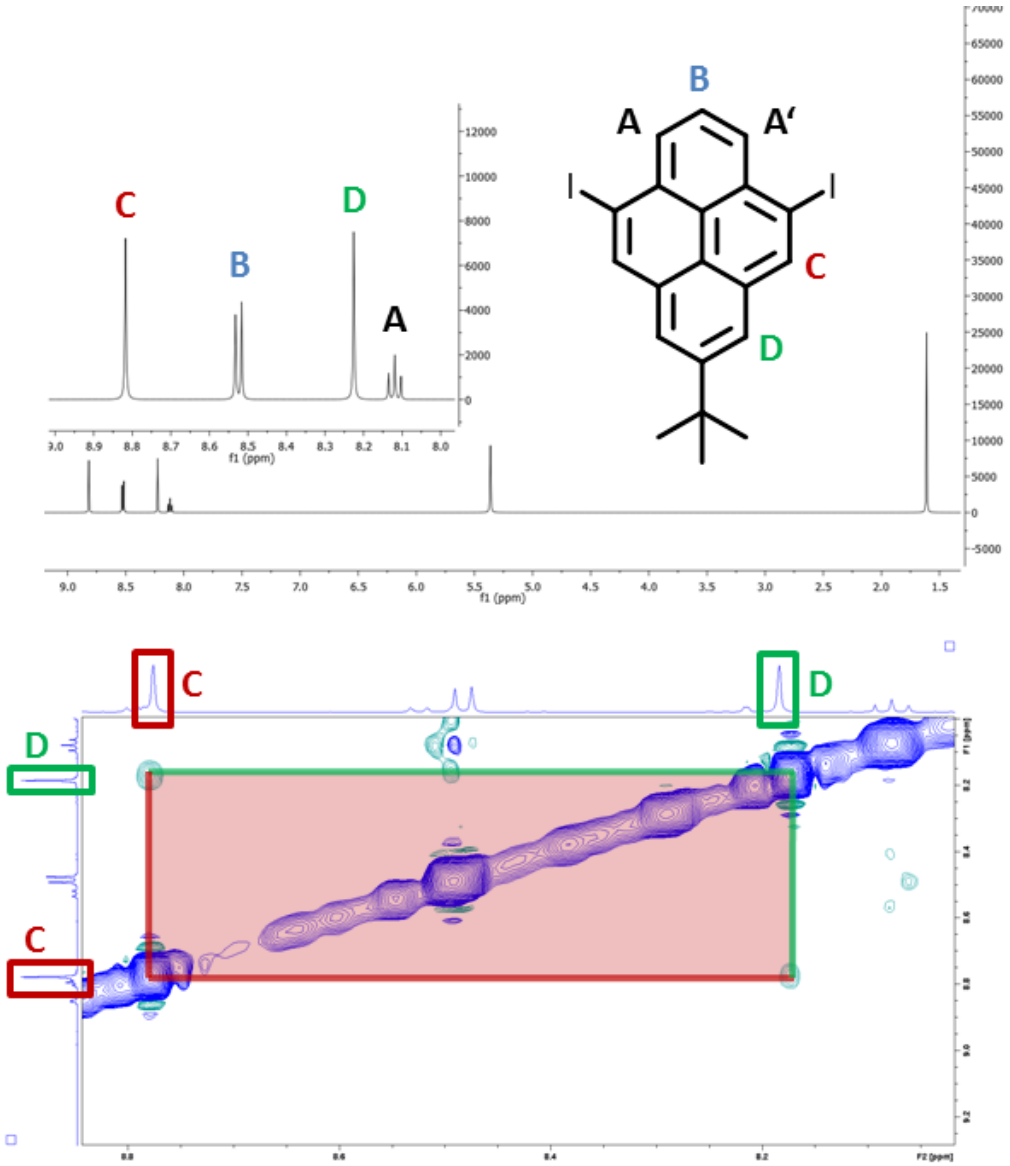
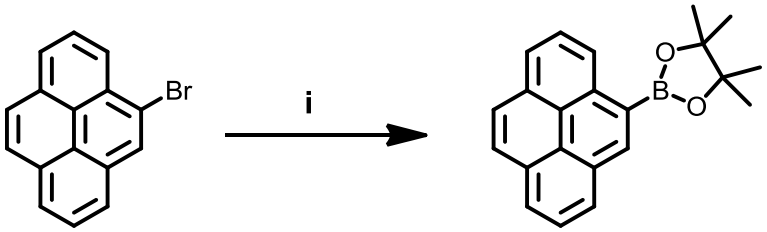


Abbildung 5-21: 700 MHz-^{1}H-NMR- (oben) und NOESY-NMR-Spektrum (unten) von **5-32** in Methylenchlorid-d_2 bei RT.

Der eindeutige Strukturbeweis und die Bestätigung der vorhergesagten Regioisomerie wurden durch NMR-Spektroskopie erbracht. Bei den gefundenen Signalen handelt es sich um ein Dublett und ein Triplett, die einem gemeinsamen ABC-System zuzuordnen sind (**A B A‘**), sowie zwei weiteren Singuletts (**C D**). Die Intensitätenverhältnisse zwischen den Dubletts, den Singuletts und dem Triplet sind erwartungsgemäß 2 : 2 : 1. Die Dubletts und das Triplet weisen einen aufeinander zugerichteten Dacheffekt auf und besitzen gleiche Kopplungskonstanten. Das H,H-COSY-Spektrum (nicht abgebildet) bestätigte ihre direkte Nachbarschaft und somit

die Zusammengehörigkeit der Signale zu einem gemeinsamen ABC-System. Eine Bestätigung der Regioisomerie von 4,10-Diiod-7-*tert*-Butylpyren (**5-32**) wird erst durch NOESY-NMR-Spektroskopie (**N**uclear **O**verhauser **E**ffect Spectroscop**Y**) erbracht. Die Umlagerung der Iod-Atome aus der terminalen Position der Acetylen-Funktion in die 4,10-Position des Pyrenrings wird durch die räumliche Nachbarschaft der Singulett-Protonen belegt.



5-4 **5-33**

Abbildung 5-22: Darsetellung des 4-Pyrenboronsäureesters **5-33**; i) $Pd(dppf)_2Cl_2$, KOAc, $B_2(pin)_2$, 1,4-Dioxan, 90 °C, 85 %.

Zur Darstellung der Terpyrenylene **5-35** und **5-37** wurde der Boronsäureester **5-33** benötigt. **5-33** wurde ausgehend von 4-Brompyren (**5-4**) durch Pd katalysierte Borylierung in 85% Ausbeute erhalten. Als Katalysator diente $Pd(dppf)Cl_2$ (1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen)palladium(II)dichloride) unter Verwendung von KOAc als Base und $B_2(Pin)_2$ als Quelle des Boronsäureesters.

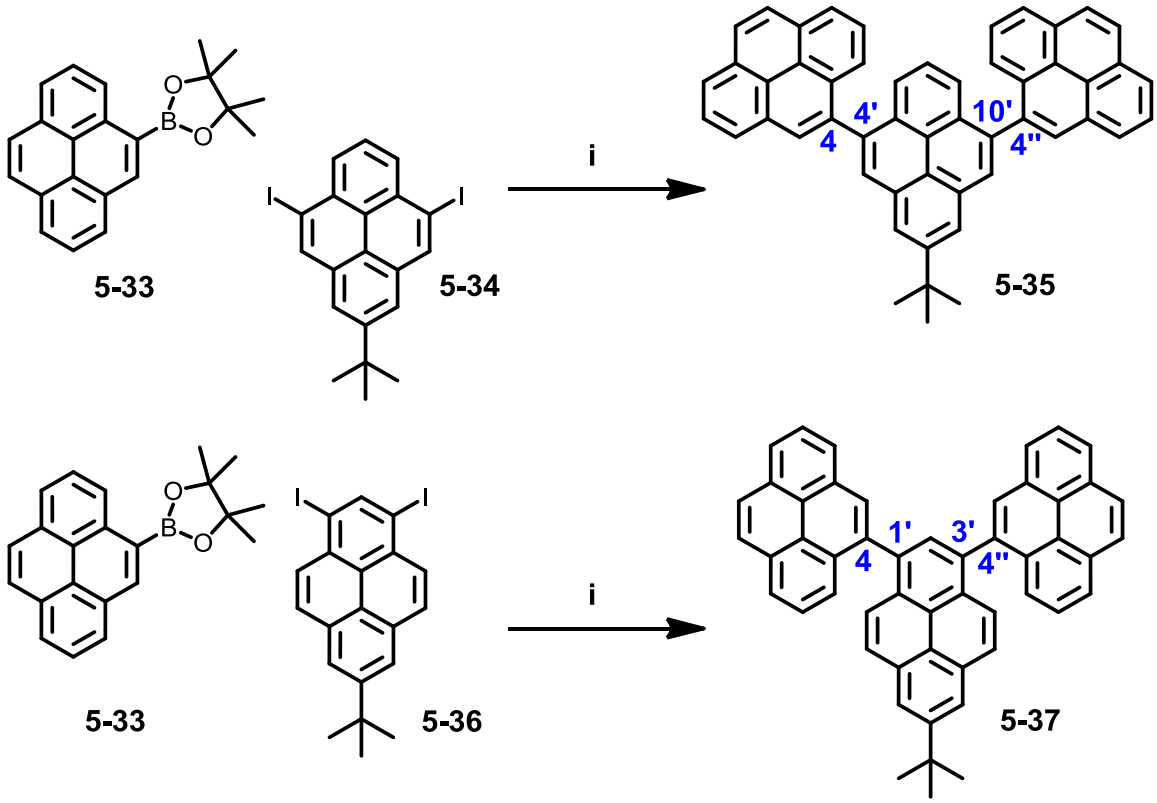


Abbildung 5-23: Synthese der Terpyrenylene **5-35** und **5-37** durch *Suzuki*-Kreuzkupplung; i) $Pd(PPh_3)_4$, K_2CO_3, Aliquat 336, Toluol/H_2O, 80 °C; Ausbeuten: 62 % (**5-35)**, 68 % (**5-37)**.

Die Terpyrenylene **5-35** und **5-37** wurden als Produkte einer *Suzuki*-Kreuzkupplungsreaktion von **5-33** mit dem korrespondierenden Pyrenderivat **5-34** bzw. **5-36** erhalten. Als Katalysator wurde $Pd(PPh_3)_4$, mit K_2CO_3 als Base in einem Toluol/H_2O-Gemisch (2:1) eingesetzt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung und rezyklisierender GPC wurden die Terpyrenylene **5-35** und **5-37** in Ausbeuten von 62 %, respektive 56 % erhalten. Die Strukturen von **5-35** und **5-37** stellen jeweils vier Positionen für die Ausbildung zweier neuer C-C-Bindungen bereit. Dabei handelt es sich um zwei 1,1‘-Positionen für **5-35** und zwei 1,4‘-Positionen für **5-37**. Die Terpyrenylene sind als logische Expansion der erfolgreich dehydrierten Bipyrenylene **5-5** und **5-24** zu verstehen. Die eingeführte *tert*-Butylgruppe dient nur in geringem Maße der Solubilisierung. Ihre Existenz ist vielmehr durch die Überprüfung einer möglichen De-*tert*-Butylierung motiviert.

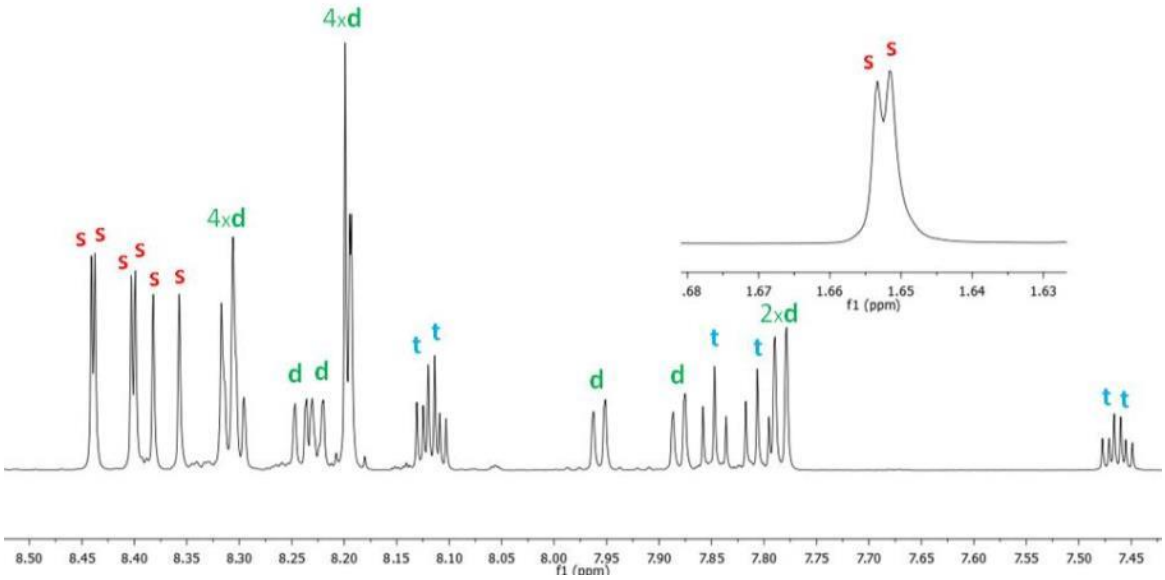


Abbildung 5-24: 700 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum des Atropisomerengemisches von **5-35**.

Das Terpyrenylen **5-35** liegt in Form zweier Atropisomere vor. Diese ließen sich weder separieren noch durch Aufheizen auf bis zu 140 °C ineinander überführen. Abbildung 5-24 zeigt das 700 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum von **5-35**. Im aromatischen Bereich des Spektrums finden sich insgesamt 26 Signale in dem für Pyren charakteristischen Bereich von 7,7 ppm bis 8,5 ppm. Die Anzahl der Signale entspricht dem Vorliegen zweier symmetrischer Isomere. Jedem der Isomere sind 8 Signalgruppen zuzuordnen, die sich aus 3 Singuletts - für die zentrale Pyrenyleneinheit - und einem Singulett, einem AB-System sowie zwei ABC-Systemen - für die beiden terminalen Pyrenyleneinheiten - zusammensetzen. Desweiteren lassen sich zwei Signale für die *tert*-Butylgruppen der Isomere finden. Diese liegen, wie auch die aromatischen Signale, im Verhältnis von 1 : 1 vor. Eine exakte Zuordnung der Signale zu den Atropisomeren ist wegen der Komplexität nicht möglich. Aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum von **5-37** kann nicht auf das Vorliegen eines Atropisomerengemisches geschlossen werden, da dieses durch die Überlagerung zahlreicher aromatischer Signale zu Multipletts ungleich komplizierter ist. Mittels hochauflösender MALDI-TOF-MS wurde für **5-35** und **5-37** eine exakte Masse von 658,2654 m/z gefunden, die im Bereich des theoretisch berechneten Wertes von 658,2661 m/z liegt.

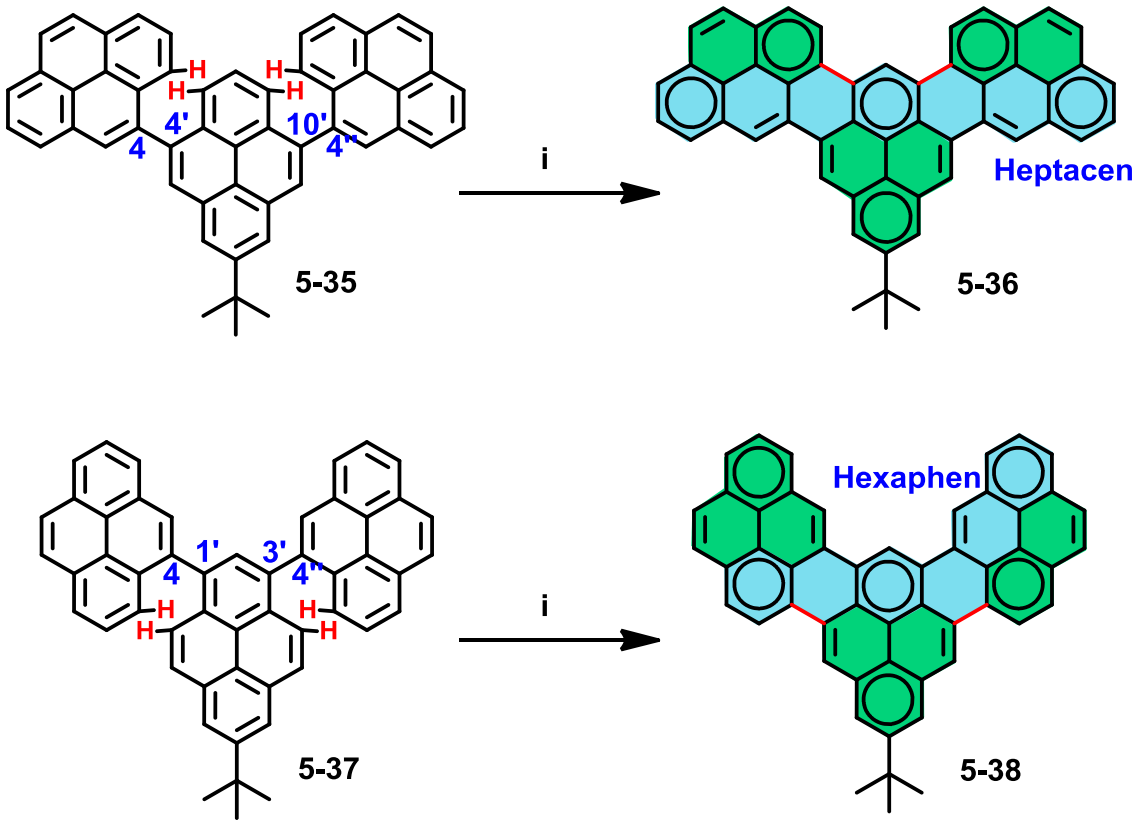


Abbildung 5-25: Cyclodehydrogenierung der Terpyrenylene **5-35** und **5-37** zu dem korrespondierenden Heptacen **5-36** bzw. Hexaphen **5-38**; i) $FeCl_3$, CH_3NO_2, DCM, RT; Ausbeuten: 30 % (**5-36)**, 50 % (**5-37)**.

Der zentrale Punkt dieses Arbeitsprojektes war die Erarbeitung einer Methode zur Cyclodehydrogenierung von Bipyrenylenen und die Übertragung dieser Methode auf ausgedehnte Systeme. Zur Untersuchung der Fusionierung expandierter Systeme wurden die 4,4‘:10‘,4‘‘- und 4,1‘:3‘,4‘‘-verknüpften Terpyrenylene **5-35** und **5-37** der Dehydrierung mit $FeCl_3$ unterworfen. Die in *Kapitel 4.3* beschriebene Cyclodehydrogenierung mit $AlCl_3$/NaCl führt zu einer De-*tert*-butylierung. Unter Verwendung von $FeCl_3$ wird die Eliminierung der *tert*-Butylgruppen vermieden. Durch die angewendete Methode bleiben solubilisierende Substituenten über die Fusionierungsreaktion hinweg erhalten. **5-35** wurde 2 h der Reaktion mit $FeCl_3$ in CH_3NO_2 und DCM bei RT unterzogen, bis kein Edukt mehr gefunden wurde. Die Reaktionsdauer der Cyclodehydrogenierung von **5-37** hat sich gegenüber der von **5-35** von 2 h auf 4 h verlängert. Eine ähnliche Beobachtung wurde bereits für den Vergleich der 1,1‘- und 1,4‘-verknüpften Bipyrenylene **5-4** und **5-24** gemacht. Die Terpyrenylene

5-35 und **5-37** wurden nach Cyclodehydrogenierung mit $FeCl_3$ in DCM und CH_3NO_2 in 30 % bzw. 50 % Ausbeute erhalten. **5-35** und **5-37** zeigten wie das 1,4‘ verknüpfte Pentacen **5-25** eine zu geringe Löslichkeit, um mittels NMR-Spektroskopie untersucht zu werden.

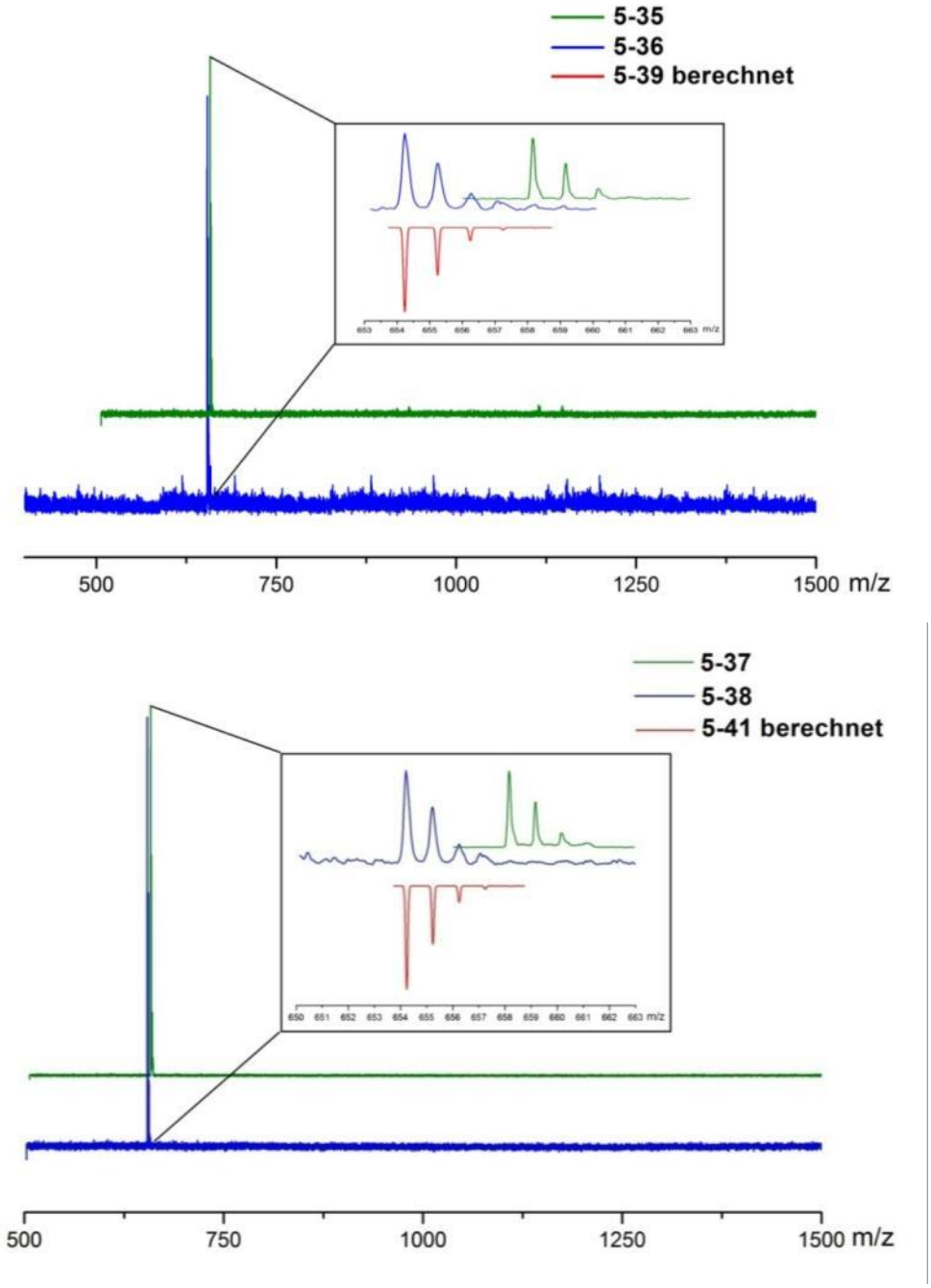


Abbildung 5-26: MALDI-TOF-MS-Spektrum von **5-35** (oben, grün) und **5-36** (oben, blau), sowie **5-37** (unten, grün) und **5-38** (unten, blau) nach einer Reaktionsdauer von 2 bei

25 °C. Kasten: Vergrößerte Isotopenmuster (rot: berechnet; blau: gemessen; grün: Edukt); Messmodus: Lösungsmittelfrei mit TCNQ-Matrix.

Abbildung 5-26 stellt die MALDI-TOF-MS-Spektren der Terpyrenylene **5-35** und **5-37** mit deren Fusionierungsprodukten **5-36** und **5-38** gegenüber. Für die Cyclodehydrogenierungsprodukte **5-36** und **5-38** wurde nach erfolgter Fusionierungsreaktion jeweils eine Massenabnahme von 4 m/z gegenüber den Terpyrenylene **5-35** bzw. **5-37** beobachtet. Die Reduzierung der Molekülmasse um 4 m/z entspricht der formalen Eliminierung von vier Protonen. Dies geschieht durch die Knüpfung zweier neuer C-C-Bindungen innerhalb der Terpyrenylene **5-35** und **5-37**. Für **5-35** werden die neuen C-C-Bindungen zwischen den 1,1‘- und 3‘,1‘‘-Positionen sowie für **5-37** zwischen den 1,4‘- und 10‘,1‘‘-Positionen ausgebildet. Die Isotopenmuster der berechneten Massespektren stimmen mit denen der gemessenen MALDI-TOF-MS-Spektren überein. Die Ergebnisse der hochauflösenden MALDI-TOF-MS bestätigen die gefundenen Massen.

5.5 UV/vis-Absorptionsspektroskopie der PAKs

Eine der herausstechenden Eigenschaften von PAKs sind deren charakteristische UV/vis-Absorptionsbanden. Aus Absorptionsspektren von PAKs in Lösung können eine Reihe von Beobachtungen gemacht werden.[16] Vielschichtige Übergänge in den UV/vis-Absorptionsspektren sind charakteristisch und werden mittels unterschiedlicher Terminologien klassifiziert.[16a, 17] *Clar* identifizierte drei Hauptübergänge mit unterschiedlichen Intensitäten und bezeichnete diese als α-, β- und p-Banden. Die α-Banden treten bei längsten Wellenlängen auf und besitzen eine sehr schwache Intensität. Sie entsprechen dem Übergang vom zweithöchsten besetzten Molekülorbital (HOMO-1) zum niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO) und sind symmetrieverboten. Die Banden mit der höchsten Intensität sind die β-Banden. Sie entsprechen dem Übergang aus dem HOMO in das zweitniedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO+1) und zeigen die Aufspaltung in eine vibronische Feinstruktur. Die p-Banden charakterisieren den Übergang zwischen HOMO und LUMO.

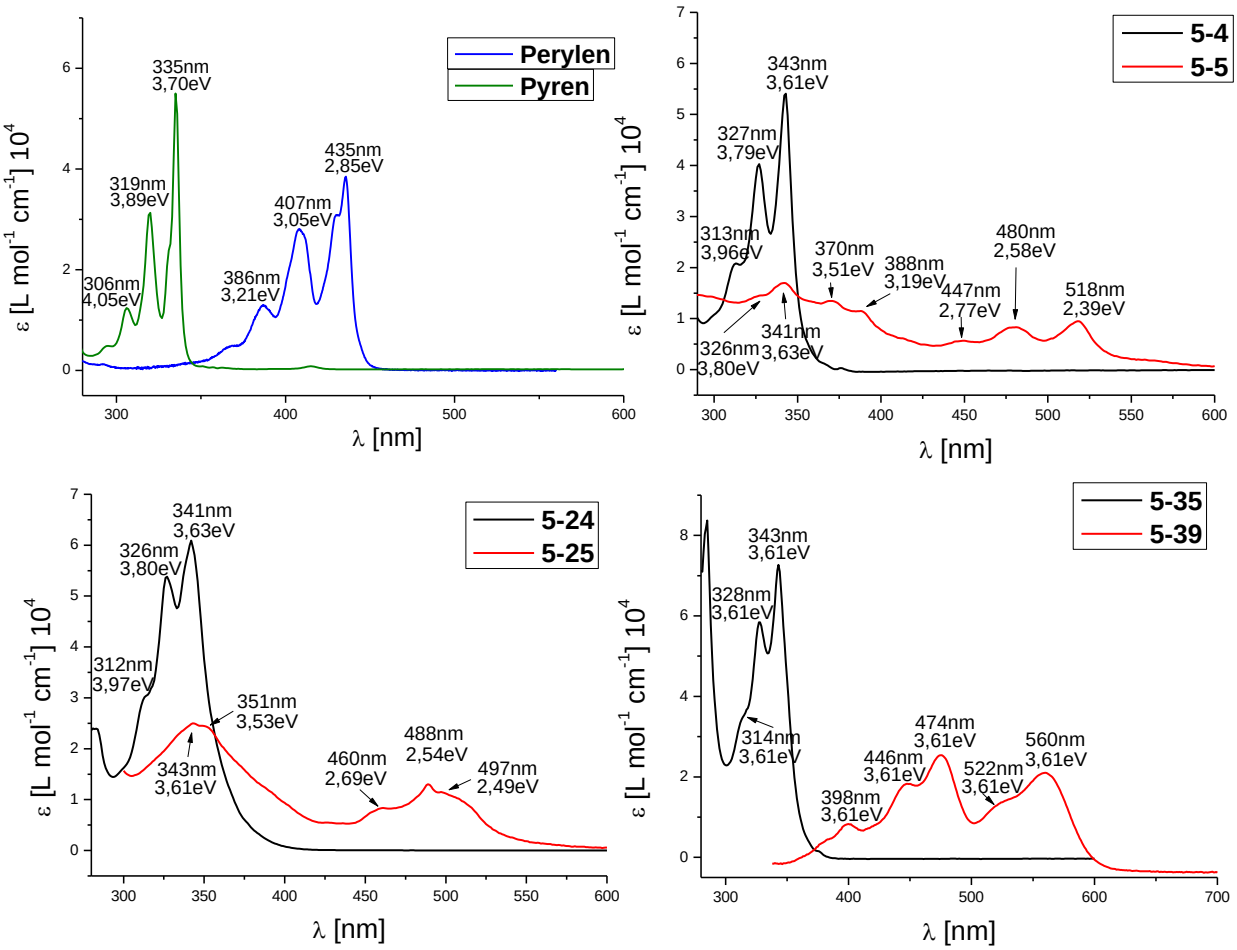


Abbildung 5-27:UV/vis-Absorptionsspektren von Pyren, Perylen[18], **5-4**, **5-24** und **5-35** in Toluol bei RT. Die Spektren für **5-5** und **5-25** wurden in Toluol bei ca. 100 °C und das von **5-36** in 1,3,5-Trichlorbenzol bei ca. 180 °C gemessen.

Die Vorläufermoleküle der PAKs **5-4**, **5-24** und **5-36** wurden jeweils in Toluol bei Raumtemperatur vermessen (Abbildung 5-27). Ihre UV/vis-Absorptionsspektren weisen die Charakteristika des unsubstituierten Pyrenmoleküls auf und zeigen den Übergang aus dem Grund- in den ersten angeregten Zustand mit einer zusätzlichen Aufspaltung in eine vibronische Feinstruktur. Die Maxima sind gegenüber Pyren um 6 nm für **5-24** (λ_{max} = 341 nm) und jeweils 8 nm für **5-4** bzw. **5-35** (λ_{max} = 343 nm) bathochrom verschoben. Im Vergleich zu 1,1'-Bipyrenylen (λ_{max} = 351 nm) besteht eine hypsochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima.[19]

Durch die Fusionierung der Vorläuferstrukturen zu den korrespondierenden PAK's **5-5**, **5-25** und **5-36** (Abbildung 5-28) werden ausgedehnte konjugierte π-Systeme

gebildet. Die Größe der π-Systeme hat einen direkten Einfluss auf die optischen Eigenschaften. Die UV/vis-Absorptionsspektren der PAKs **5-5**, **5-25** und **5-36** wurden bei Temperaturen zwischen 100 °C und 180 °C in Toluol bzw. 1,3,5-Trichlorbenzol aufgenommen. **5-38** konnte aufgrund seiner Unlöslichkeit nicht weiter charakterisiert werden.

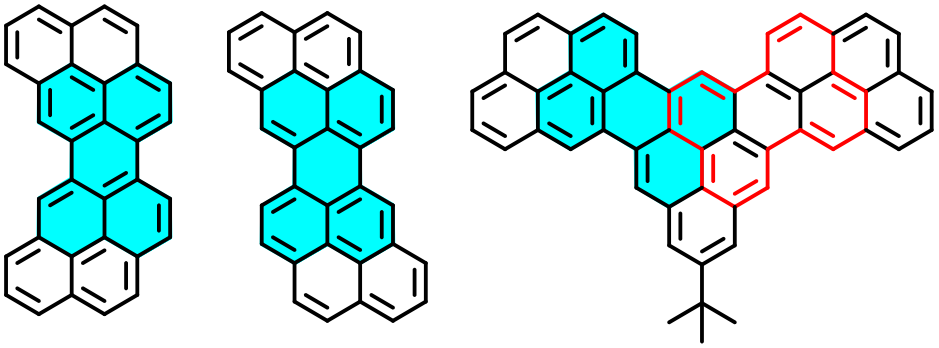


Abbildung 5-28: Strukturelle Verwandschaft zwischen den dargestellten PAKs und Perylen.

Formal basieren die untersuchten PAKs **5-5** und **5-25** auf einem Perylengrundkörper, an den zusätzlich zwei Naphthyl-Reste kondensiert sind (Abbildung 5-28). Die PAK's **5-5** und **5-25** bestehen aus jeweils neun kondensierten Benzolringen und weisen zwei ausgeprägte Absorptionsbanden im Bereich von 310-410 nm (β-Bande) und 430-535 nm (*p*-Bande) auf. Die Absorptionsmaxima liegen bei 341 nm für **5-5** und 343 nm für **5-25**. Vergleicht man die UV/vis-Spektren der PAKs **5-5** und **5-25** mit dem des Perylens, so fällt auf, dass sich die Absorption über einen wesentlich breiteren Wellenlängenbereich erstreckt. Die Symmetriereduktion der PAK's gegenüber Perylen führt zu einer größeren Zahl erlaubter Übergänge und somit zu einer Verbreiterung der UV/vis-Banden. Die Aufspaltung einer Feinstruktur der detektierten β- und p-Banden ist für **5-5** noch schwach zu erkennen. Die Maxima innerhalb der β-Bande liegen bei 326 nm, 341 nm, 370 nm sowie 388 nm und bei 477 nm, 480 nm sowie 518 nm für die p-Bande. Die β- und p-Absorptionsbanden von **5-25** sind beinahe strukturlose. Durch die Abnahme der Symmetrie von **5-5** zu **5-25** kommt es zu einer Verbreiterung der Absorptionsbanden. Eine Feinstruktur ist in den strukturlosen Banden kaum noch zu erkennen.

Das expandierte PAK **5-36** besteht formal aus 14 kondensierten Benzolringen und besitzt ein ähnlich ausgedehntes π-System wie HBC. Die Absorptionsspektren von **5-36** und HBC unterscheiden sich jedoch deutlich voneinander. HBC weist Maximalagen der β-, *p*- sowie α-Bande bei 360 nm, 390 nm und 440 nm auf. Die Beobachtung der drei Banden kann durch die Betrachtung der beiden höchsten besetzten und niedrigsten unbesetzten Molekülorbitale von PAKs erklärt werden (Abbildung 5-29). Die Energiedifferenzen zwischen den Orbitalen $E_m - E_{m+2}$ und $E_{m-1} - E_{m+1}$ sind identisch.[20] Das führt zu einer Entartung der energetisch höchstgelegenen Zustände, wie in Abbildung 5-29 (b) dargestellt. Die Übergangsenergien werden in zwei Zustände α und β aufgespalten. Der α-Übergang kann bei PAKs energetisch oberhalb oder unterhalb des *p*-Zustands liegen.[20] Der β-Übergang weist im Vergleich zu den α- und *p*-Übergängen immer die höchste Energie auf und zeigt die größte Oszillatorstärke.

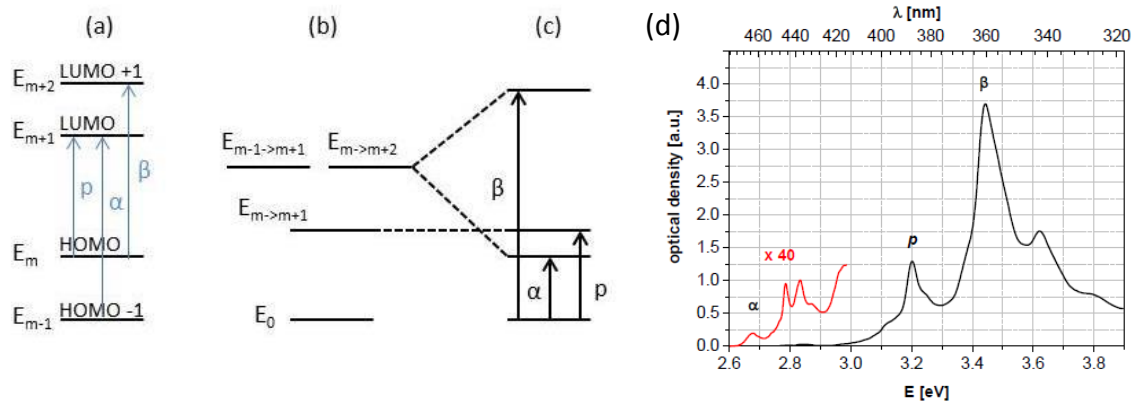


Abbildung 5-29: Molekülorbitale (a), Besetzungsenergie (b), Übergangsenergie (c), Absorptionsspektrum von HBC (d)[21].

Aus dem Absorptionsspektrum von **5-36** lassen sich die Lage der β- und p-Banden ablesen. Die β-Bande besitzt ihr Maximum bei 474 nm und die p-Banden bei 560 nm. Sie sind gegenüber den korrespondierenden Banden für HBC stark batochrom verschoben und verbreitert. Die β- und p-Banden lassen eine Aufspaltung der Feinstruktur mit drei Maxima bei 474 nm, 446 nm und 398 nm bzw. zwei Maxima bei 560 nm und 522 nm erkennen. Eine α-Bande von **5-36** wird nicht dargestellt. Eine mögliche Erklärung ist die Überlagerung der α- durch die p-Bande.

5.6 Oxidative Cyclodehydrogenierung der 4‘,4‘‘-Positionen eines 4,4‘:5,4‘‘-Terpyrenylens

Das dreifach „Zick-Zack“ HBC **5-41** wurde bereits in ähnlicher Form, wenn auch auf einer alternativen und längeren Route, von *KASTLER et al.* dargestellt.[22] Anstelle der beiden Dodekoxyketten trug es sechs Dodecylreste in den jeweilig verbrückenden Ethylen-Positionen. Die Motivation für die Synthese war jedoch verschieden. Es diente der Untersuchung des Einflusses der partiellen „Zick-Zack“-Struktur auf die elektronischen Eigenschaften des Moleküls. In diesem Projekt wurde eine neue, exklusiv auf Pyren basierende Syntheseroute erarbeitet, um in der Folge ein tiefer gehendes Verständnis der Cyclodehydrogenierungsreaktion der 4,4‘-Positionen zweier Pyreneinheiten zu erlangen. Durch die Wahl des Verknüpfungsmodus der drei Pyreneinheiten in **5-40** (siehe Abbildung 5-31) liegen die sechs 1-Positionen in der Peripherie des Moleküls. Zwei 4-Positionen stehen sich räumlich gegenüber im Zentrum des Moleküls. An mehreren Beispielen konnte zuvor gezeigt werden, dass eine Bindungsausbildung in 1,1‘-Position möglich ist, eine solche in 4,4‘-Position jedoch nicht. Die Behandlung von **5-40** mit $FeCl_3$ sollte klären, ob die vollständige Cyclodehydrogenierung der 1,1‘-Positionen die verbleibenden 4,4‘-Positionen zur Fusionierung zwingt.

Abbildung 5-30: Schematische Darstellung der Verdrillung von **5-41** ohne Dehydrogenierung der 4,4‘‘-Positionen.

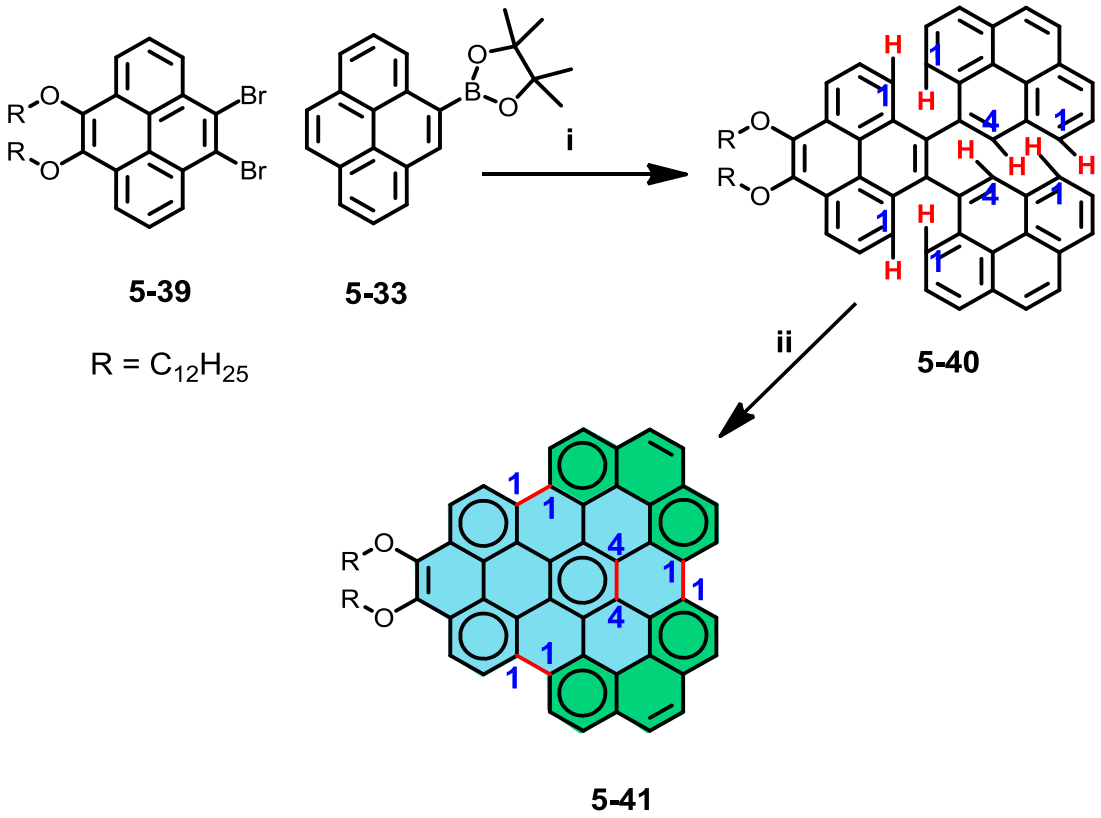


Abbildung 5-31: Synthese des Terpyrenylens **5-40** und dessen Cyclodehydrogenierung zu DPO(OC_{12})$_2$; i) $Pd(PPh_3)_4$, Na_2CO_3, Toluol/EtOH (4:1), 90 °C, 84 %; ii)) $FeCl_3$, CH_3NO_2, DCM, RT, 18 h, 25 %.

Durch *Suzuki*-Reaktion von **5-39** und **5-33** mit $Pd(PPh_3)_4$ als Katalysator, Na_2CO_3 als Base in einem Toluol/EtOH Gemisch (4:1) ergab sich das Terpyrenylen **5-40** in 84% Ausbeute. Zuvor wurde **5-39** nach literaturbekannter Syntheseroute dargestellt.[163] Die Struktur des gut Löslichen **5-40** wurde mittels 1D- und 2D-NMR-Spektroskopie und MALDI-TOF-MS eindeutig belegt. Alle Protonen wurden durch NMR-Korrelationsspektren zweifelsfrei zugeordnet. Die Cyclodehydrogenierung von **5-40** führt zu dem dreifach verbrückten HBC Diphenanthro[3,4,5,6-*uvabc*;3',4',5',6'-*efghi*]ovalene (DPO(OC_{12})$_2$, **5-41**). In Übereinstimmung mit der Regel aromatischer Sextette nach *Clar* ist das dargestellte DPO(OC_{12})$_2$ nicht vollständig benzoid.[2, 23] Die drei verbrückenden Doppelbindungen in der Peripherie des Moleküls liegen „isoliert“ neben den Benzolringen vor. Durch die Fusionierungsreaktion wurde DPO(OC_{12})$_2$ als unlöslicher Feststoff erhalten. Das gemessene MALDI-TOF-MS-Spektrum von **4-41** zeigt eine

Massenabnahme von 8 m/z gegenüber dem Edukt **5-40** und korreliert mit der Ausbildung von vier neuen Bindungen.

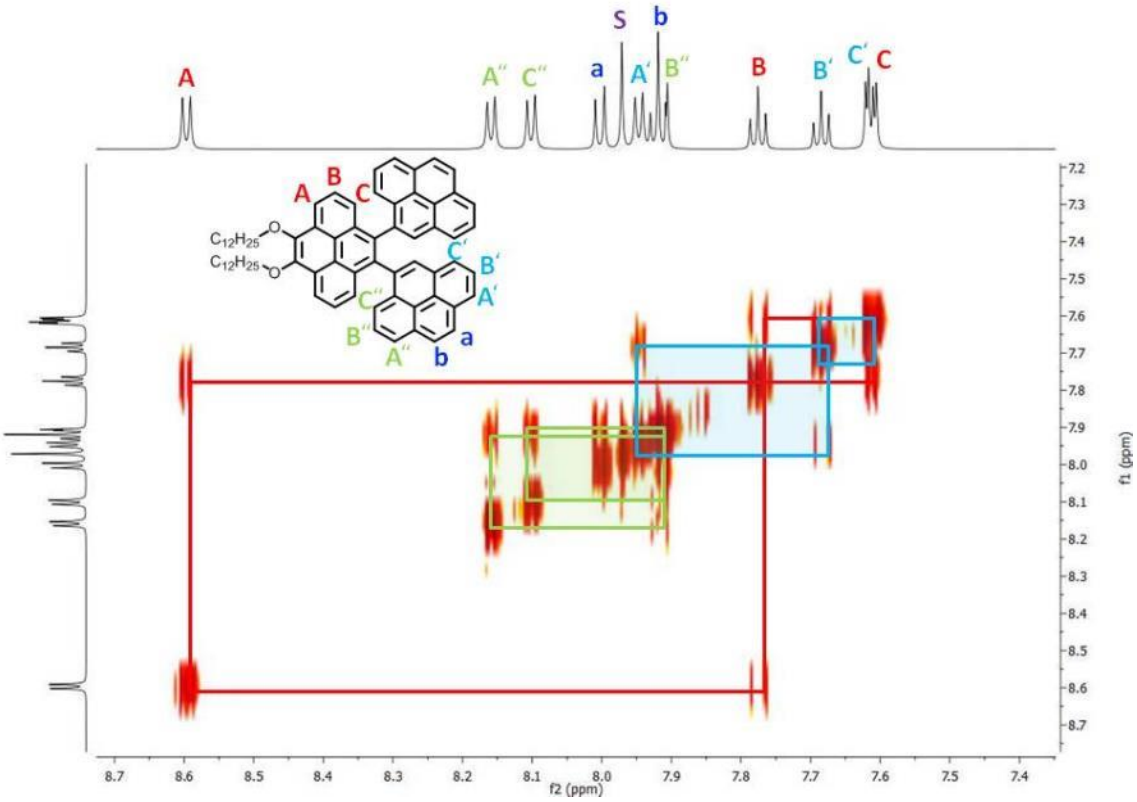


Abbildung 5-32: 700 MHz-H-H-COSY-NMR-Spektrum von **5-40** in Methylenchlorid-d_2 bei RT.

Abbildung 5-32 zeigt den Ausschnitt der Arylprotonen des H-H-COSY-Spetrums von **5-40** in Methylenchlorid-d_2. Die aromatischen Protonen wurden in dem für Pyren charakteristischen Bereich von 7,5 ppm bis 8,6 ppm detektiert. Es finden sich die erwarteten 12 Aromatensignale in Form von fünf Signalgruppen die aus drei ABC-Systemen (**A B C**, **A' B' C'**, **A'' B'' C''**), einem AB-System (**a b**) und einem Singulett (**S**) bestehen. Durch das H-H-COSY-NMR-Spektrum sowie weitere Korrelationsspektren, konnten die Signale zugeordnet und die Struktur von **5-40**, unter Zuhilfenahme von MALDI-TOF-MS, eindeutig belegt werden.

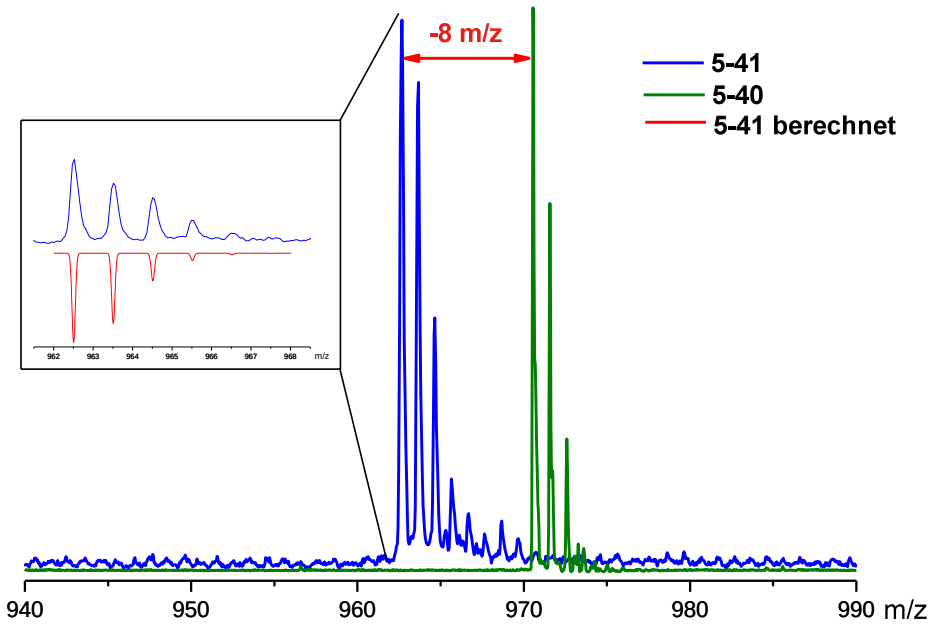


Abbildung 5-33: MALDI-TOF-MS-Spektrum von DPO(OC_{12})$_2$ (blau) und **5-40** (grün) nach einer Reaktionsdauer von 18 h bei RT. Kasten: Vergrößertes Isotopenmuster (rot: berechnet; blau: gemessen); Messmodus: Lösungsmittelfrei mit TCNQ-Matrix.

Die dargestellten MALDI-TOF-MS-Spektren von **5-40** und DPO(OC_{12})$_2$ (**5-41**) zeigen die Abnahme von 8 m/z nach der Cyclodehydrogenierungsreaktion. Kürzere Reaktionszeiten führten zu einer unvollständigen Umsetzung des Ausgangsmaterials, wohingegen eine Verlängerung der Reaktionsdauer zur Bildung von Chlorierungsprodukten führte. Durch Verwendung von mehr als 3 Äquivalenten $FeCl_3$ pro eliminiertem Proton, erhöhte sich die Tendenz zur Chlorierung erheblich. Die Massenabnahme von 8 m/z entspricht der Eliminierung von 8 Protonen und somit der Knüpfung von vier neuen Bindungen. Die Ausbildung dreier neuer C-C-Bindungen ist der Dehydrogenierung in den formalen 1-Positionen der Pyreneinheiten zuzuschreiben und entspricht einer Massenabnahme von insgesamt 6 m/z. Die nötige Eliminierung zweier weiterer Protonen konnte ausschließlich durch die Fusionierung der formalen 4-Positionen geschehen. Die Summe der Indizien und die gewonnenen Erfahrungen über

die oxidative Cyclodehydrogenierungsreaktion an Pyrenderivaten lässt die Annahme zu, dass es sich bei DPO(OC_{12})$_2$ um die postulierte Struktur handelt.

5.7 Zusammenfassung

In diesem Arbeitsprojekt wurde erstmalig gezeigt, dass Strukturen, die exklusiv aus Pyren bestehen, geeignete Vorläufermoleküle für die Synthese definierter PAKs sind. Der Kupplungsmodus der dargestellten Bipyrenylene **5-5**, **5-16**, **5-24** und der Terpyrenylene **5-35**, **5-37** wurde als Schlüssel für eine erfolgreiche Cyclodehydrogenierung identifiziert. Unter Verwendung von $FeCl_3$ ist es notwendig, dass wenigstens eine 1-Position der Pyrenylenvorläuferstrukturen an der Knüpfung einer neuen C-C-Bindung beteiligt ist. Die von CLAR *et al.* beschriebenen Reaktionsbedingungen zur Fusionierung 1,1'-verknüpfter Bipyrenylene greifen auf die drastischen Bedingungen einer $AlCl_3$/NaCl-Schmelze zurück.[125] Innerhalb der Schmelzreaktion ist die Eliminierung von *tert*-Butylgruppen sowie von *n*-Alkylketten zu beobachten (siehe Kapitel 4.3). Um solubilisierende Gruppen über die Cyclodehydrogenierungsreaktion hinaus zu erhalten, mussten die Reaktionsbedingungen angepasst werden. Die lösungsmittelbasierte oxidative Cyclodehydrogenierung mittels $FeCl_3$ wurde auf 4,4'-, 1,4'- und 1,1'-verknüpfte Pyrenylene angewendet. Anhand des 4,4'-verknüpften Bipyrenylens **5-5** konnte erstmals gezeigt werden, dass durch die Verwendung von $FeCl_3$ eine neue C-C-Bindung in 1,1'-Position von **5-5** ausgebildet wird. Die Reaktion des 1,1'-verknüpften Bipyrenylens **5-7** führt unter Reaktion mit $FeCl_3$ nicht zu einer Fusionierung. Entscheidend für die intramolekulare Knüpfung der neuen C-C-Bindungen durch eine SCHOLL-Reaktion ist die bereitgestellte Spindichte der beteiligten Kohlenstoffzentren des Radikalkations. Die Spindichte in 1-Position des Pyren-Radikalkations ist höher als die in 4-Position. Die Beteiligung einer 1-Position an der Fusionierungsreaktion wurde als Schlüssel für die erfolgreiche Cyclodehydrogenierung identifiziert. Die Reaktion des 1,4'-verknüpften Bipyrenylens **5-24** zeigt, dass die Kombination einer 1- und einer 4-Position ebenfalls zum gewünschten PAK führt. Die Verknüpfungsmodi, 4,4' und 1,4', konnten auf ausgedehntere Pyrenylene in Form von 4,4':10'4'' bzw. 4,1':3':4'' verknüpften Terpyrenylenen übertragen werden. Zusätzlich konnte die Stabilität unterschiedlicher solubilisiernder Gruppen (-*t*Bu, -OMe, $OC_{12}H_{25}$, $-C_{12}H_{25}$) während der Reaktion gezeigt werden.

Die oxidative Cyclodehydrogenierungsreaktion mittels $FeCl_3$ wurde auf das 4,4':5',4''-verknüpfte Terpyrenylen **5-40** angewendet. Die Fusionierung von **5-40** zu **5-41**

erfolgte über die Knüpfung von insgesamt vier neuen C-C-Bindung. Drei der C-C-Bindungen wurden zwischen 1,1‘-Positionen und eine weitere zwischen einer 4,4‘-Position ausgebildet. Es konnte erstmalig gezeigt werden, dass die Fusionierung einer 4,4‘-Position unter verwendung von $FeCl_3$ und besonderen sterischen Voraussetzungen möglich ist.

5.8 Literatur

[1] a)A. A. O. Sarhan, C. Bolm, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2730; b)A. Pradhan, P. Dechambenoit, H. Bock, F. Durola, *The Journal of Organic Chemistry* **2013**, *78*, 2266; c)M. Takase, T. Narita, W. Fujita, M. S. Asano, T. Nishinaga, H. Benten, K. Yoza, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8031.

[2] E. Clar, O. Kühn, *Liebigs Ann. Chem.* **1956**, *601*, 181.

[3] L. Zhai, R. Shukla, S. H. Wadumethrige, R. Rathore, *The Journal of Organic Chemistry* **2010**, *75*, 4748.

[4] a) M. Schwoerer, H. C. Wolf, *Organic Molecular Solids*, WILEY-VCH, Weinheim, **2007**; b) N. S. Hush, J. A. Pople, *Trans. Faraday Soc.* **1955**, *51*, 600; c) M. E. Wacks, V. H. Dibeler, *J. chem. Physics* **1959**, *31*, 1557; d) A. S. Jr., *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, Wiley, New York, **1961**.

[5] F. Gerson, *Hochauflösende ESRSpektroskopie*, Verlag Chemie, Weinheim, **1967**.

[6] Y. Avlasevich, C. Kohl, K. Mullen, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 1053.

[7] J. Hu, D. Zhang, F. W. Harris, *The Journal of Organic Chemistry* **2004**, *70*, 707.

[8] L. Zöphel, D. Beckmann, V. Enkelmann, D. Chercka, R. Rieger, K. Mullen, *Chemical Communications* **2011**, *47*, 6960.

[9] D. N. Coventry, A. S. Batsanov, A. E. Goeta, J. A. K. Howard, T. B. Marder, R. N. Perutz, *Chemical Communications* **2005**, 2172.

[10] X.-G. Li , Y.-W. Liu, M.-R. Huang, S. Peng, L.-Z. Gong, M. G. Moloney, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 4803.

[11] a) H. Doucet, J.-C. Hierso, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2007**, 834; b) R. Chinchilla, C. Najera, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2007**, 874.

[12] a)A. Pinto, L. Neuville, J. Zhu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3291; b)J. Gil-Moltó, C. Nájera, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, *2005*, 4073; c)D. A. Alonso, C. Nájera, M. C. Pacheco, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 1146; d)M. J. Mio, L. C. Kopel, J. B. Braun, T. L. Gadzikwa, K. L. Hull, R. G. Brisbois, C. J. Markworth, P. A. Grieco, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3199; e)T. Hundertmark, A. F. Littke, S. L. Buchwald, G. C. Fu, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1729; f)A. Köllhofer, H. Plenio, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 1295; g)R. A. Batey, M. Shen, A. J. Lough, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1411.

[13] J. E. Baldwin, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1976**, *18*, 734.

[14] a) H.-C. Shen, S. Pal, J.-J. Lian, R.-S. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 15762; b) T. Miura, N. Iwasawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 518.

[15] V. Mamane, P. Hannen, A. Fürstner, *Chem. Eur. J.* **2004**, 4556.

[16] a) M. Zander, *Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, Marcel Dekker, New York, **1983**; b) E. Clar, *Polycyclic Hydrocarbons, Vol. 1+2*, Wiley and Sons, New York, **1964**.

[17] a) H. B. Klevens, J. R. Platt, *J. Chem. Phys.* **1949**, 470; b) R. G. Par, *The Quantum Theory of Molecular Electronic Structure*, New York, Amsterdam, **1963**.

[18] I. B. Berlman, *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*, Academic Press, New York, **1971**.

[19] T. M. Figueira-Duarte, S. C. Simon, M. Wagner, S. I. Drtezhinin, K. A. Zachariasse, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 10175.

[20] M. Zander, *Polycyclische Aromaten*, B.G. Teubner, Stuttgart, **1995**.

[21] W. Hendel, Z. H. Schmidt, *Tetrahedron*, 1986, *42*, 1127.

[22] M. Kastler, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **2006**.

[23] M. Grzybowski, K. Skonieczny, H. Butenschön, D. T. Gryko, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9900.

6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neuartige Pyren-basierte Copolymere dargestellt und auf ihre Fähigkeit als Emittermaterial in PLEDs untersucht. Das aussichtsreichste der Copolymere wurde als in eine PLED integriert, die durch Einbringen zusätzlicher ladungsträgertransportierender Schichten und die Variation der verwendeten Schichtmaterialien optimiert wurde. Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden 1,3-, 1,4- sowie 4,10-verknüpfte Pyrenylene dargestellt und durch oxidative Cyclodehydrogenierung in die korrespondierenden annulierten polyaromatischen Kohlenwasserstoffe (PAKs) überführt. Die regioselektive Funktionalisierung der 4,10-Positionen an Pyren stellte den Schlüssel für eine erfolgreiche Dehydrierung dar und bietet eine entscheidende Erweiterung der Synthesemöglichkeiten von Pyren.

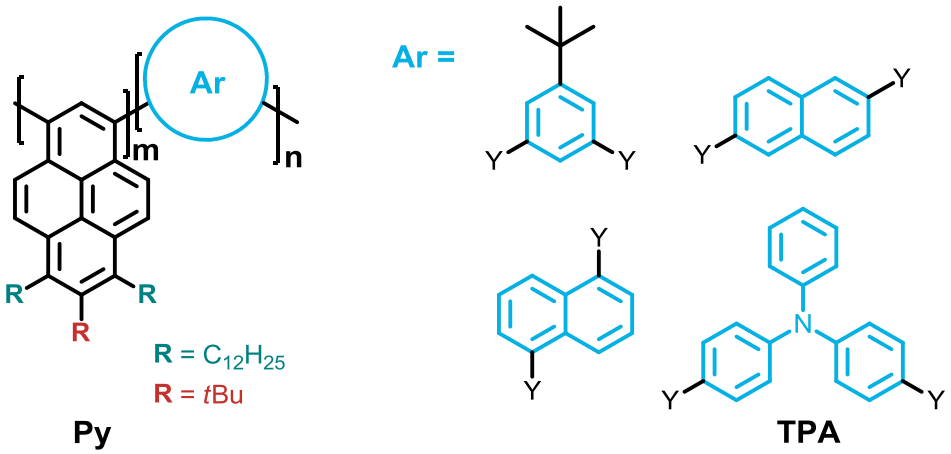


Abbildung 6-1: Dargestellt Copolymere.

Im ersten Teil (Kapitel 3) dieser Arbeit wurden eine Reihe von Pyren-Copolymeren dargestellt (siehe Abbildung 6-1). Das bereits bekannte 1,3-Dibrom-7-*tert*-butylpyren wurde für die Synthese der Pyren-Copolymere und für die Darstellung eines weiteren alkylsubstituierten Bausteins verwendet. Hierbei handelte es sich um das 1,3-Dibrom-6,8-Didodecylpyren, das über drei zusätzliche Schritte erhalten und ebenfalls für die Copolymerisation mit verschiedenen Arylen-Verbindungen verwendet wurde. Die Pyrenylen-Naphthylen- und Pyrenylen-*m*-Phenylen-Copolymere zeigten gegenüber ihren Homopolymeren ein gesteigertes Potential für die Verwendung als blau emittierende Materialien. Die aus Filmen gemessenen Emissionspeaks der Copolymere lagen zwischen

440 nm und 460 nm. Beeinflussende Faktoren der Emissionsspektren der Homopolymere, wie „tailing“-Effekte und das Auftreten von zusätzlichen Photolumineszenz-Banden im Film wurden durch die Copolymerisation mit Pyren erheblich reduziert. Als aussichtsreichste Substanz für den Einsatz als blau emittierendes Material innerhalb einer PLED stellte sich das **PPyTPA**-Copolymer heraus. Bei dem **PPyTPA**-Copolymer handelt es sich um ein statistisches Copolymer, das zu 3% aus dem **TPA**-Baustein besteht. Der **TPA**-Baustein ist bekannt für seine Eigenschaft zur Steigerung der Lochleitfähigkeit.[1] In Kooperation mit der Gruppe um [redacted] sind PLED’s auf Basis von **PPyTPA** prozessiert, charakterisiert und eingehend untersucht worden. Es wurde demonstriert, dass es sich bei **PPyTPA** um eine tief blau fluoreszente Verbindung handelt. Detailierte Photolumineszenzmessungen zeigten weder in Lösung noch im Film Anzeichen auf Aggregation oder Exzimerenbildung. Die Photolumineszquantenausbeuten lagen bei 77% für **PPyTPA** gegenüber 88% für Poly-1,3-pyrenylen (**PPy**). Mit Hilfe der Gruppe von [redacted] konnte gezeigt werden, dass die Lebensdauer der Singlett- und Triplettzustände, im Vergleich zu monomeren Pyrenmolekülen, signifikant verkürzt wurden und sich in der Größenordnung von Polyfluoren befindet. Das **PPyTPA**-Copolymer wurde als Emittermaterial in eine PLED mit ITO/PEDOT:PSS/Polymer/TPBI/Ca/Al-Geometrie eingebracht. Diese wurde mit einer baugleichen PLED unter Verwendung von **PPy** als Emittermaterial verglichen. **TPBi** (2,2‘,2‘‘-(1,3,5-Benzintriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazol) wurde auf Kathodenseite zwischen Emitter- und Calciumschicht als elektronentransportierendes Material eingebaut und die Effizienz der **PPyTPA**-PLED gegenüber der **PPy**-PLED um das 2,2-fache gesteigert.

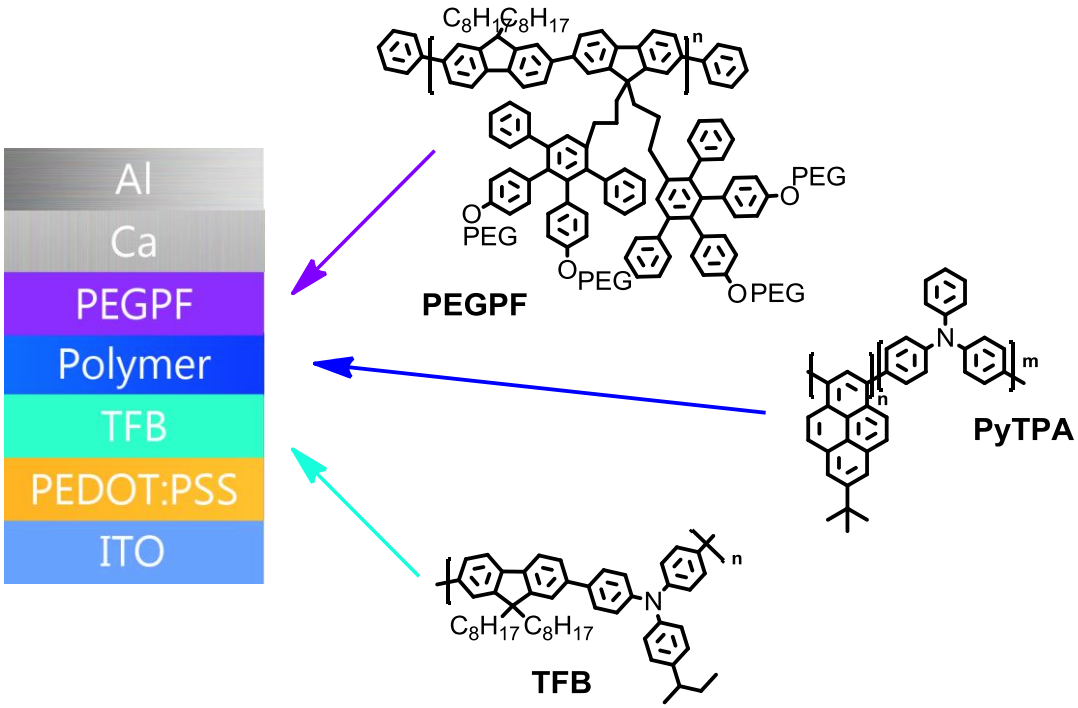


Abbildung 6-2: Aufbau des blauen emittierenden, verbesserten PLED-Bauteils.

Zur Steigerung der Effizienz wurde eine lösungsmittelprozessierte dreilagige PLED eingeführt. Unter Verwendung von **PPyTPA** als Emittermaterial wurden zwei weitere Schichten als zusätzliche Lochinjektionsschicht (**TFB**) und elektronenleitende bzw. lochblockierende Schicht (**PEGPF**) eingeführt. Der dreilagige Aufbau ermöglicht einen leichteren Übergang von Löchern aus der Lochtransportschicht und Elektronen aus der elektronen leitenden Schicht in das Emittermaterial. Die ausgeprägten Energiebarrieren von **TFB** und **PEGPF** verhindern zugleich den Übergang von Elektronen und Löchern an der Emitterschicht/Lochtransportschicht- bzw. Emitterschicht/Elektronentransportschicht-Grenzfläche, wodurch eine Ladungsträgerbeschränkung innerhalb der Emitterschicht erreicht wurde. Die gefundenen Ergebnisse resultieren in einer tief blau elektrolumineszenten und einer signifikanten Effizienzsteigerung als Konsequenz der erhöhten Exzitonenbildungswahrscheinlichkeit innerhalb der Emitterschicht. Im Detail wurden eine Effizienzsteigerung auf 1,42 cd A^{-1} und eine Luminanzsteigerung auf 16 540 cd m^{-1} erreicht, was einer fünfachen Steigerung gegenüber der einlagigen **PPyTPA**-PLED entspricht.

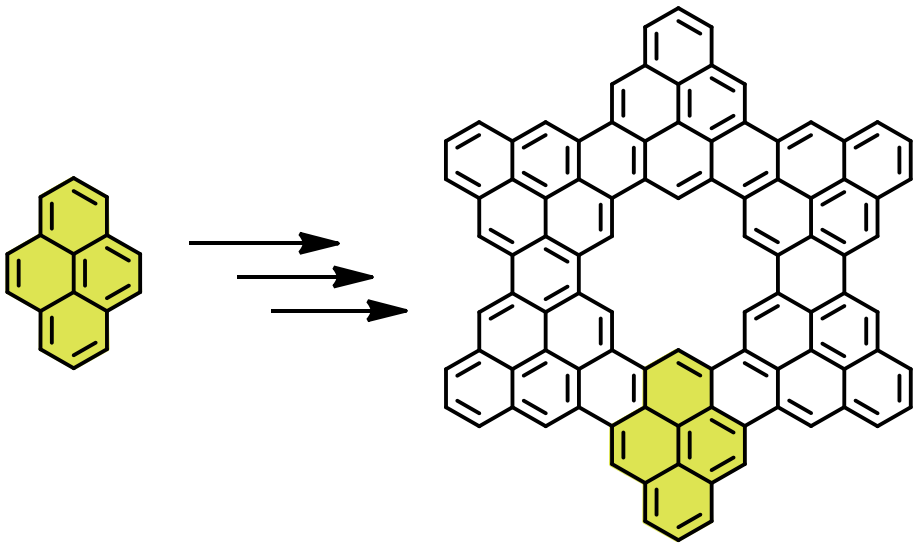


Abbildung 6-3: Planarisierte Form des Cyclo-*hexa*-1,3-Pyrenylen-Makrozyklus (**MC**)**.**

Im zweiten Teil (Kapitel 4) dieser Arbeit wurde die Synthese eines Cyclo-*hexa*-1,3-Pyrenylne-Makrozyklus (**MC**) bearbeitet. Dieser stellt eine Vorläuferstruktur dar, die durch Cyclodehydrogenierung in den korrespondierenden PAK überführt wurde. PAKs mit definierten Fehlstellen dienen als Modellverbindung zur Untersuchung des Einflusses von Defekten auf die elektronischen Eigenschaften von Graphenen. Die Darstellung des **MC** erfolgte über die Kupplung zweier endständig bromierter Terpyrenylene zu einem linearen Hexamer und anschließender Ausbildung einer zyklischen Struktur in einem Syntheseschritt. Die Bildung des Zyklus erfolgte unter YAMAMOTO-Bedingungen bei hoher Verdünnung ($c = 10^{-4}$ mol l^{-1}). Die Synthesestrategie folgte einem bereits für andere Makrozyklen (z.B. Cyclo-*hexa*-*m*-Phenylen) erprobten Reaktionsfolge. Die limitierten Ausbeuten der Zyklisierung zum **MC** ergeben sich aus den Kombinationsmöglichkeiten der Terpyrenylene, die in einem Gemisch aus zwei Atropisomeren vorliegen. Nur aus der Reaktion eines der Terpyrenylene mit sich selbst erfolgt die erfolgreiche Zyklisierung zum **MC**. Eine vorherige Trennung der trimeren Atropsiomere war nicht möglich. Der gebildete **MC** lag ebenfalls in Form eines 1 : 1 Gemisches zweier Atropisomere vor, die durch Aufheizen auf 200 °C in das stabilere Isomer überführt werden konnten. Anhand des MC konnte gezeigt werden, dass eine Planarisierung des Systems durch oxidative Cyclodehydrogenierung möglich ist. Unter

Verwendung von $AlCl_3$ und NaCl in einer Schmelzreaktion bei 140 °C verlief die Reaktion unter quantitativem Verlust aller solubilisierenden *tert*-Butylgruppen und die Zielstruktur war ein unlöslicher PAK.

Der dritte Teil (Kapitel 5) dieser Arbeit motivierte sich aus dem Verlust der solubilisierenden *tert*-Butyl- und *n*-Alkylgruppen während der Cyclodehydrogenierung von Pyrenylendimeren und höheren Oligomeren. Anhand unterschiedlicher verknüpfter Bipyrenylene konnte gezeigt werden, dass eine oxidative Cyclodehydrogenierung unter milderen Bedingungen als der zuvor gebräuchlichen Schmelzreaktion ($AlCl_3$ + NaCl bei 140 °C) erreicht wird. Die Erfolgreiche Cyclodehydrogenierung in Lösung bei Raumtemperatur und unter Verwendung von $FeCl_3$, benötigt die Beteiligung mindestens einer 1-Position des Pyrens an der Knüpfung einer neuen C-C-Bindung. Als Schlüssel für eine erfolgreiche Fusionierung stellte sich die erhöhte Spinndichte in 1-Position des Pyrens, gegenüber der 4-Position, heraus. Die Cyclodehydrogenierungsreaktion wurde auf analog verknüpfte Terpyrenylene übertragen. Entlang unterschiedlicher 4,4-verknüpfter Pyrenylene wurde die Stabilität verschiedener solubilisierender Substituenten (-OMe, -*tert*-Butyl, -*n*Alkyl, -OAlkyl) untersucht und belegt.

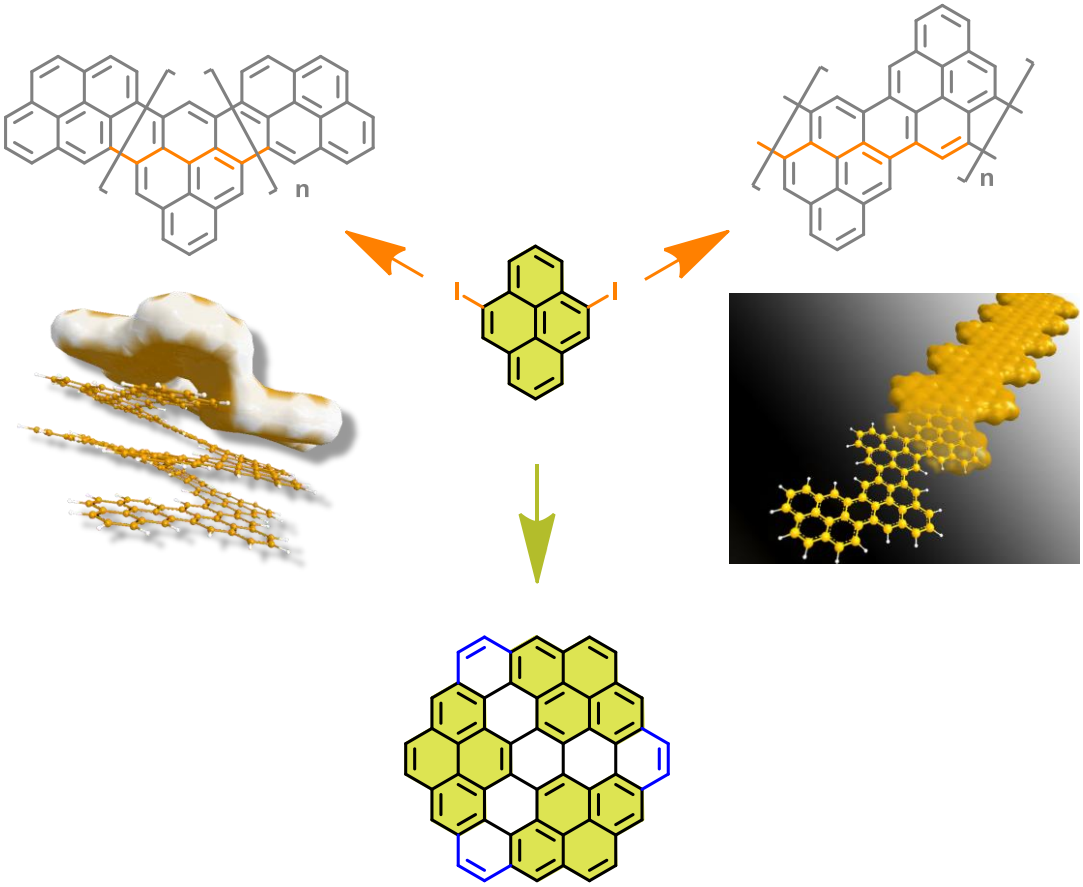


Abbildung 6-4: Erreichbare Strukturmotive durch Cyclodehydrogenierung der Pyrenbausteine in 1,1‘ respektive 1,4‘ Position.

Basierend auf dem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Synthesekonzept eröffnet sich die Möglichkeit zur Entwicklung neuer PAKs, Nanographenen und Graphennanostreifen (GNS). Die Möglichkeit der Cyclodehydrogenierung in den 1,4- und 1,1-Positionen der Pyreneinheiten könnte beispielsweise zur Darstellung des vollständig „zick-zack“ verbrückten HBCs (Abbildung 6-4, unten) sowie linearer (Abbildung 6-4, oben rechts) und helikaler (Abbildung 6-4, oben links) GNS verwendet werden. PAKs sind von großer Bedeutung wegen ihrer wichtigen Rolle als Mesogene, Chromophore und Halbleiter.[2] GNS werden wegen ihrer vorhergesagten Bandlücke als vielversprechende halbleitende Materialien angesehen.[3] Der Aspekt einer „zick-zack“ Randstruktur von PAKs sowie einer helikalen Geometrie von GNS rückt diese Verbindungsklassen für die Anwendung in Spintronikbauteilen in den Fokus. Die mögliche Kontrolle des Spins eines Elektrons innerhalb halbleitender Materialien wurde als Funktionsprinzip für eine neue

Generation von Spintronikbauteilen ausgemacht. Durch die Nutzung von Elektronenspins wird der heutigen Ladungsträgerbasierten Mikroelektronik eine signifikante Verbesserung in Bezug auf ihre Operationsgeschwindigkeit und ihren Energieverbrauch vorhergesagt.[4]

6.1 Literatur

[1] a)Y. Schirota, H. Kageyama, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2007**, *107*, 953; b)Y. T. Tao, E. Balasubramaniam, A. Danel, P. Tomasik, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 933.

[2] a)T. Weil, T. Vosch, J. Hofkens, K. Peneva, K. Mu¨llen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9068; b)M. G. Debije, J. Piris, M. P. d. Haas, J. M. Warman, Z. Tomovic, C. D. Simpson, M. D. Watson, K. Mu¨llen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4641; c)W. Pisula, Z. Tomovic, B. E. Hamaoui, M. D. Watson, T. Pakula, K. Mu¨llen, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 893.

[3] a)M. G. Schwab, A. Narita, Y. Hernandez, T. Balandina, K. S. Mali, S. D. Feyter, X. Feng, K. Müllen, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **2012**, *134*, 18169; b)L. Chen, Y. Hernandez, X. Feng, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7640.

[4] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnár, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, D. M. Treger, *Science* **2001**, *294*, 1488.

7 Experimentalteil

7.1 Allgemeine Methoden

7.1.1 Chemikalien und Lösungsmittel

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

7.1.2 Chromatographie

Für die analytische Dünnschichtchromatographie wurden mit Kieselgel beschichtete Aluminiumfolien mit Fluoreszenzindikator 60 F254 der Firma Machery-Nagel verwendet. Die Detektion der Substanzen erfolgte anhand der Eigenfarbe, durch Fluoreszenzlöschung bei 254 nm und durch Eigenfluoreszenz bei 366 nm. Für die präparative Säulenchromatographie wurde als stationäre Phase Kieselgel (Silica) der Korngrößen 0,040-0,063 mm oder 0,063-0,200 mm der Firma Merck eingesetzt. Für die präparative Gel-Permeations-Chromatographie wurde das Gel „Bio-Beads S-X1 Beads, 200-400 Mesh“ der Firma Bio-Rad Laboratories Inc. verwendet, das vor der Verwendung mehrfach mit dem jeweiligen Laufmittel extrahiert wurden.

7.1.3 Schutzgasatmosphäre

Wenn Reaktionen unter Schutzgas durchgeführt wurden, wurde Argon der Firma Linde verwendet. Bei der Reaktionsdurchführung wurden die Reaktionslösungen – sofern nicht anders angegeben – durch Einleiten eines Argonstroms entgast. Kolben wurden vor Beginn der Reaktion durch erhitzen mit einem Heisluftfön auf > 600°C unter Vakuum getrocknet.

7.2 Analytische Methoden

7.2.1 Massenspektrometrie

FD-Massenspektren wurde aufgenommen auf einem VG Instruments ZAB 2-SE-FPD mit 8 kV.

MALDI-TOF-Spektren auf einem Bruker Daltonic Reflex Gerät. Zur Kalibrierung wurde jeweils eine Fulleren-Mischung (Sigma–Aldrich, CAS 131159-39-2) verwendet. Falls nicht anders angegeben wurde bei MALDI-Messungen aus Lösung Dithranol (1,8,9-Anthracenetriol) als Matrix verwendet und bei lösungsmittelfreier Probenvorbereitung Tetracyanoquinodimethan (TCNQ), das in einer Kugelmühle mechanisch mit der Probe homogenisiert wurde.

Hochauflösende MALDI Massenspektrometrie wurde aufgenommen auf einem Solarix ESI-/MALDI-ICR (9.4T) System (Bruker Daltonics, Germany) mit einem SmartBeam laser II. Das System wurde intern im positiv Modus kalibriert, unter Verwendung von Natrium Perfluorheptanoate (Fluka, >99%) oder Trifluoracetat (Fluka, >99%) und einem quadratischen Kalibrierungsmodus. Proben wurden, wenn nicht anders angegeben, mit trans-2-[3-(4-*tert*Butylphenyl)-2-Methyl-2-Propenyliden]-Malononitrile (DCTB; Aldrich, >99%) oder alpha-Cyano-4-Hydroxyzimtsäure (CCA; Aldrich, >99%) als Matrix versetzt.

Hochauflösende Experimente wurden von Louis Bertschi (MS LOC, ETH Zürich) durchgeführt. Sofern nicht anders beschrieben, wurde das Isotop der höchsten Intensität als Referenz angegeben.

7.2.2 NMR-Spektroskopie

^{1}H NMR, ^{13}C NMR, H-H COSY NMR, C-H COSY NMR und NOESY Spektren wurden in verschiedenen deuterieren Lösungsmitteln und bei beschriebenen Temperaturen auf Bruker DPX 250, Bruker AMX 300, Bruker DRX 500 oder einem Bruker DRX 700 Spektrometer gemessen. Die Spektren wurden wie folgt auf verschiedene deuterierte Lösungsmittel normiert: CD_2Cl_2 $\delta(^{1}H)$ = 5.32 ppm und CD_2Cl_2 $\delta(^{13}C)$ = 54.00 ppm; für $CDCl_3$ $\delta(^{1}H)$ = 7.24 ppm und $\delta(^{13}C)$ = 77.23 ppm; für THF $\delta(^{1}H$ Tieffeldsignal) = 3.58 ppm und THF-d8 $\delta(^{13}C)$ = 67.57 ppm; für $C_2D_2Cl_4$ $\delta(^{1}H)$ = 5.91 ppm und $\delta(^{13}C)$ = 74.20 ppm.

Temperatur bezogene Experimente wurden zwischen 298 K und 393 K durchgeführt und durch Standard 1H Methanol (Tieftemperatur) und Glycol (Hochtemperatur) NMR Messungen kalibriert.

7.2.3 Elementaranalyse

Die elementare Zusammensetzung von Festkörperproben wurde mittels eines „Foss Heraeus Vario EL“ im analytischen Labor der organischen Chemie an der Johannes Gutenberg Universität Mainz ermittelt. Proben mit einer öligen Konsistenz wurden nicht analysiert, da es dort kaum möglich ist, Reste an Gasen oder Lösungsmittel vollständig zu entfernen.

7.2.4 Thermische Analyse (TGA)

Zur thermischen Charakterisierung der Proben wurden Thermogravimetrische Analysen (TGA) auf einem Gerät der Firma Mettler (Mettler TGA-851) durchgeführt. Die Proben wurden jeweils unter einer Stickstoffatmosphäre vermessen.

7.2.5 UV/Vis Spektroskopie

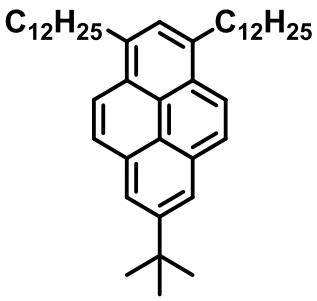
UV-VIS-Spektren wurden bei Raumtemperatur an einem Perkin-Elber V900 Spektrometer aufgenommen. Messungen in Lösung wurden in Küvetten aus Quarzglas mit 1cm Dicke (Hellma) durchgeführt, Filme wurden auf Quarzglasplättchen mit einer Dicke von 1 mm gemessen. Als Lösungsmittel wurde, falls nicht anders angegeben, Chloroform, DCM und THF (Reinheitsgrad „für die Spektroskopie, Uvasol“) verwendet. Die molare Extinktion ist in der Einheit m^2 mol^{-1} angegeben.

7.2.6 Fluoreszenzspektroskopie

Fluoreszenzspektren wurden bei Raumtemperatur an einem SPEX-Fluorolog II (212) Spektrometer mit PMT R 508 und PMT R 928 Detektor aufgenommen. Messungen in Lösung wurden in Küvetten von Hellma mit 1 cm Dicke durchgeführt, Filme wurden auf Quarzglasplättchen, mit einer Dicke von 1 mm, gemessen.

7.3 Pyren basierte Polymere

7.3.1 7-(tert-Butyl)-1,3-didodecylpyren (3-4)



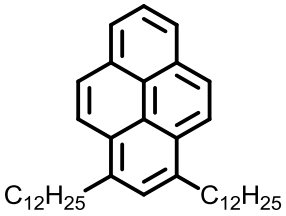
In einem Schlenkkolben wurden 7-*tert*-Butyl-1,3-dibrompyren (2 g, 4,8 mmol) in 20 ml trockenem THF und das Grignardreagenz $C_{12}H_{25}MgBr$ (1 M in Diethylether; 57 ml, 57 mmol) vorgelegt. Es wurde durch drei „freeze-vacuum-thaw"-Zyklen entgast, $Pd(dppf)Cl_2$ (0,2 g, 0,24 mmol) zugegeben und durch drei weitere „freeze-vacuum-thaw"-Zyklen entgast. Das Reaktionsgemisch wurde bei 40 °C für 24 h unter Argon Atmosphäre gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wurde in DCM aufgenommen mit verdünnter HCl-Lösung (2M) und H_2O gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer bis zur trockene eingeengt. Das Produkt **3-4** lag nach säulenchromatographischer (Silicagel, 100 %PE mit Siedepunkt 30 – 40 °C) Aufreinigung in einer Ausbeute von 2,23 g (78 %, 3,75 mmol) als farbloses Öl vor.

^{1}H NMR (700 MHz, CD_2H_2) δ = 8.23 (d, *J* = 9.2 Hz, 2H), 8.19 (s, 2H), 8.01 (d, *J* = 9.1 Hz, 2H), 7.72 (s, 1H), 3.30 (t, *J* = 7.4 Hz 4H), 1.85 (m, 4H), 1.49 (m, 4H), 1.40 (m, 4H), 1.34 – 1.27 (m, 28H), 0.89 (t, *J* = 7.1 Hz, 6H).

^{13}C NMR (176 MHz, CD_2Cl_2) δ = 149.37, 137.48, 131.66, 129.14, 127.50, 126.79, 125.98, 124.14, 124.05, 122.28, 34.06, 32.54, 32.53, 32.21, 30.41, 30.40, 30.29, 30.27, 30.26, 30.20, 29.97, 29.96, 23.29, 14.48.

MS (FD, 8kV) m/z = 594.5 g/mol für $C_{44}H_{66}$ (berechnet: 593.6 g/mol).

7.3.2 1,3-Didodecylpyren (3-5)



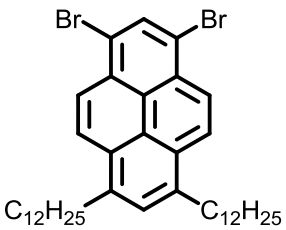
Zu einer Lösung aus 7-*tert*-Butyl-1,3-didodecylpyren (**3-4**, 2,3 g, 0,39 mmol) in *o*-Xylol (500 ml) wurden 2 g Nafion hinzugefügt und unter Argonatmosphäre bei 160°C für 6 Tage gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vacuum abdestilliert und das Rohprodukt in DCM aufgenommen. Die organische Phase wurde mehrfach mit H_2O extrahiert, über wasserfreiem $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer bis zur trockene eingeengt. Das Produkt **3-5** wurde nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Silicagel, 100 %PE mit Siedepunkt 30 – 40 °C) in einer Ausbeute von 66 % (1,37 g, 2,55 mmol) als farbloses Öl erhalten.

^{1}H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ = 8.30 (d, *J* = 9.1 Hz, 2H), 8.16 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 8.06 (d, *J* = 9.1 Hz, 2H), 8.03 – 7.95 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.80 (s, 1H), 3.47 – 3.27 (m, 4H), 2.01 – 1.78 (m, 4H), 1.62 – 1.24 (m, 36H), 0.97 (t, *J* = 6.4 Hz, 6H).

^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ = 137.67, 131.91, 129.53, 127.76, 126.67, 126.24, 126.18, 126.04, 125.01, 124.23, 34.21, 32.67, 30.54, 30.43, 30.11, 23.43, 14.63.

MS (FD, 8kV) m/z = 535,8 g/mol für $C_{40}H_{58}$ (berechnet: 538,5 g/mol).

7.3.3 1,3-Dibrom-6,8-didodecylpyren (3-6)



1,3-Didodecylpyren (**3-5**, 3,8 g, 7 mmol) wurde in 100 ml DCM gelöst und auf -78 °C gekühlt. Über einen Zeitraum von 3 h wurden 2,79 g Br_2 (0,9 ml, 17,5 mmol) in 100 ml DCM zugesetzt, auf Raumtemperatur aufgewärmt und für weiter 12 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit $Na_2S_2O_3$ versetzt, mehrfach mit DCM extrahiert, über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel wurde am Vakkum abdestilliert. Das Produkt **3-5** wurde nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Silicagel, 100 %PE mit Siedepunkt 30 – 40 °C) in einer Ausbeute von 70 % (3,4 g, 4,9 mmol) als weißer Feststoff erhalten.

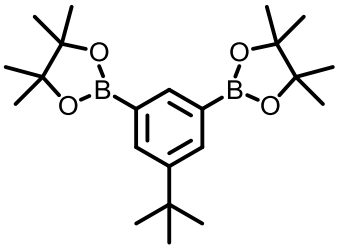
^{1}H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ = 8.45 (s, 1H), 8.35 (d, *J* = 9.5 Hz, 2H), 8.29 (d, *J* = 9.4 Hz, 2H), 7.80 (s, 1H), 3.30 (t, *J* = 8.1 Hz; 4H), 1.83 (p, *J* = 7.5 Hz, 4H), 1.51–1.44 (m, 4H), 1.42–1.34 (m, 4H), 1.33–1.19 (m, 28H), 0.87 (t, *J* = 7.0 Hz; 6H).

^{13}C NMR (175 MHz, CD_2Cl_2) δ =139.31, 133.59, 130.78, 129.72, 127.78, 127.59, 126.07, 124.85, 124.76, 119.02, 34.16, 32.55, 32.51, 30.32, 30.26, 30.24, 30.23, 30.21, 30.12, 29.94, 23.27, 14.46.

MS (FD, 8kV) m/z = 696,2 g/mol für $C_{40}H_{56}Br_2$ (berechnet: 696,3 g/mol).

Elementaranalyse (%) gefunden: C, 69,07; H, 8,26; berechnet: C, 68,96; H, 8,10.

7.3.4 2,2'-(5-(*tert*-Butyl)-1,3-phenylen)bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan) (3-8)



In einem 250 ml Schlenkkolben wurden 1,3-Dibrom-5-*tert*-butylbenzol (5 g, 17,2 mmol), KOAc (10,1 g, 103,2 mmol) und Bis(pinacolato)diboronsäureester (10,5 g, 41,4 mmol) in 100 ml trockenem DMF vorgelegt und durch 30 minütiges Einleiten eines Argonstroms entgast. Anschließend wurde Pd(dppf)Cl_2 (1,26 g,

1,7 mmol) zugesetzt und über Nacht bei 100 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit H_2O versetzt und mehrfach mit DCM extrahiert. Die organische Phase wurde über $MgSO_4$ getrocknet und säulenchromatographisch (Silicagel, 30 %DCM/70 %PE mit Siedepunkt 30 – 40 °C) aufgereinigt. Das Produkt **3-8** wurde als weißer Feststoff in einer Ausbeute von 87 % (5,7 g, 14,9 mmol) erhalten.

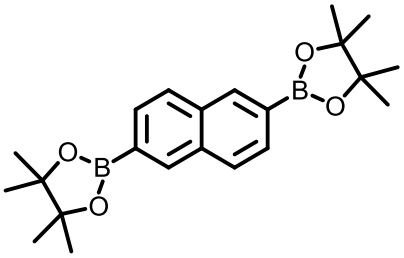
^{1}H NMR (700 MHz, CD_2Cl_2) δ = 7.96 (s, 1H), 7.87 (s, 1H), 7.87 (s, 1H), 1.34 (s, 9H), 1.34 (s, 24H).

^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ = ^{13}C NMR (176 MHz, CD_2Cl_2) δ = 135.78, 134.22, 130.28, 127.57, 83.96, 83.21, 24.84, 24.71. Die gefundenen Werte stimmen mit den Literaturbekannten überein.[167]

MS (FD, 8kV) m/z = 386,8 g/mol für $C_{22}H_{36}B_2O_4$ (berechnet: 386,1 g/mol).

Elementaranalyse (%) gefunden: C, 68,19 H, 9,66; berechnet: C, 68,43; H, 9,40.

7.3.5 2,6-bis(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)naphthalen (3-10)



In einem 250 ml Schlenkkolben wurden 2,6-Dibromnaphthalin (5 g, 17,5 mmol), KOAc (10,3 g, 105 mmol) und Bis(pinacolato)diboronsäureester (10,7 g, 42 mmol) in 100 ml trockenem DMF vorgelegt und durch 30 minütiges Einleiten eines Argonstroms entgast. Anschließend wurde $Pd(dppf)Cl_2$ (1,28 g, 1,7 mmol) zugesetzt und über Nacht bei 100 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit H_2O versetzt und mehrfach mit DCM extrahiert. Die organische Phase wurde über $MgSO_4$ getrocknet und säulenchromatographisch (Silicagel,

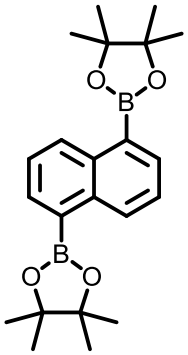
30 %DCM/70 %PE mit Siedepunkt 30 – 40 °C) aufgereinigt. Das Produkt **3-10** wurde als weißer Feststoff in einer Ausbeute von 78 % (5,2 g, 13,6 mmol) erhalten.

^{1}H NMR (700 MHz, CD_2Cl_2) δ = 8.32 (s, 2H), 7.87 (d, J = 8,1 Hz, 2H), 7.79 (d, J = 8,1 Hz, 2H), 1.37 (s, 24).

^{13}C NMR (176 MHz, CD_2Cl_2) δ = 146.40, 139.48, 133.35, 130.05, 126.74, 95.88, 23.27.Die gefundenen Werte stimmen mit den Literaturbekannten überein.[168]

Elementaranalyse (%) gefunden: C, 69,31 H, 7,72; berechnet: C, 69,52; H, 7,96.

7.3.6 1,5-bis(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)naphthalen (3-12)



In einem 250 ml Schlenkkolben wurden 1,5-Dibromnaphthalin (5 g, 17,5 mmol), KOAc (10,3 g, 105 mmol) und Bis(pinacolato)diboronsäureester (10,7 g, 42 mmol) in 100 ml trockenem DMF vorgelegt und durch 30 minütiges Einleiten eines Argonstroms entgast. Anschließend wurde $Pd(dppf)Cl_2$ (1,28 g, 1,7 mmol) zugesetzt und über Nacht bei 100 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit H_2O versetzt und mehrfach mit DCM extrahiert. Die organische Phase wurde über $MgSO_4$ getrocknet und säulenchromatographisch (Silicagel, 30 %DCM/70 %PE mit Siedepunkt 30 – 40 °C) aufgereinigt. Das Produkt **3-12** wurde als weißer Feststoff in einer Ausbeute von 75 % (5,0 g, 13,1 mmol) erhalten.

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 8,89 (d; J = 8,4 Hz; 2H), 8,07 (d; J = 6,9 Hz; 2H), 7,52 (dd; J_1 = 6,9 Hz; J_2 = 8,4 Hz; 2H), 1.43 (s, 24H).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ = 136.70, 135.31, 131.92, 125.39, 83.68, 24.86. Die gefundenen Werte stimmen mit den Literaturbekannten überein.[169]

MS (FD, 8kV) m/z = 381,8 g/mol für $C_{22}H_{36}B_2O_4$ (berechnet: 380,2 g/mol).

Elementaranalyse (%) gefunden: C, 69,89 H, 8,15; berechnet: C, 69,52; H, 7,96.

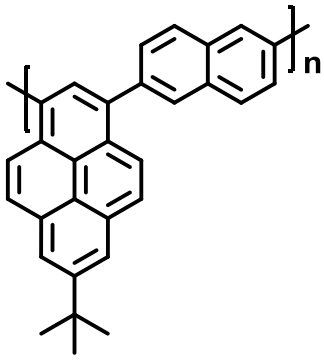
7.3.7 Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Copolymere P1, P2, P3

Die Polymere **P1a**, **P1b** **P2a**, **P3a**, **P3b** wurden durch eine SUZUKI-Kreuzkupplungsreaktion dargestellt. Folgend werden die allgemeinen Reaktionsbedingungen beschrieben.

1,3-Dibrompyren (**3-3** bzw. **3-5**), der jeweilige Boronsäureester (**3-8**, **3-10**, **3-12**) und K_2CO_3 wurden in einem 25 ml Schlenkrohr vorgelegt und 30 min im Vakuum evakuiert. Unter Argonatmosphäre wurden Toluol, H_2O (im Verhältnis 2:1) und ein Tropfen Aliquat 336 zugegeben. Die Reaktionslösung wurde eingefroren und durch drei „freeze-vacuum-thaw"-Zyklen entgast. Nach Zugabe von $Pd(PPh_3)_4$ wurde erneut durch drei „freeze-vacuum-thaw"-Zyklen entgast. Das Reaktionsgemisch wurde drei Tage bei 100 °C gerührt. Nach abkühlen auf Raumtemperatur wurde 1 ml Brombenzol zugegeben, durch drei „freeze-vacuum-thaw"-Zyklen entgast und 12 h bei 100 °C gerührt. Dieser Vorgang wurde mit 50 mg Phenylboronsäureester wiederholt. Das Reaktionsgemisch wurde in 200 ml MeOH und 70 ml 2 M HCl-Lösung gegeben, 4 h gerührt und abfiltriert. Der Filterrückstand wurde in THF aufgenommen, aus MeOH gefällt und im Vakuum getrocknet. Nach SOXLETH-Extraktion mit Aceton und GPC wurden die Polymer als glasartige gelb-braune Feststoffe erhalten.

7.3.7.1

Poly(2,6-Naphthylen-*alt*-(7-*tert*-Butyl-1,3-pyrenylen)) (P1a)



3-3 (200 mg, 0,48 mmol) und **3-10** (182,67 mg, 0,48 mmol), K_2CO_3 (66 mg, 5,76 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (27,8 mg, 0,024 mmol), 3 ml Toluol, 1,3 ml H_2O. Ausbeute: 88 mg.

^{1}H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ = 8,50-7,89 (m, 7H), 7,83-7,44 (m, 6H), 1,65-1,57 (m, 9H).

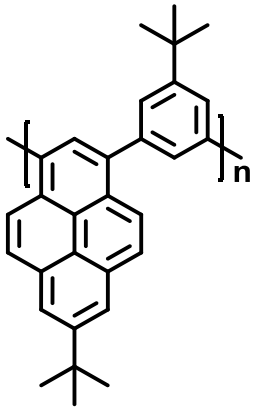
^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ = 151.20, 150.74, 150.69, 150.53, 134.83, 134.25, 133.97, 133.84, 133.55, 133.49, 133.36, 133.32, 133.26, 133.23, 133.20, 133.15, 132.61, 132.55, 132.52, 132.48, 132.11, 132.07, 132.04, 131.84, 131.75, 131.74, 131.72, 131.56, 131.52, 131.49, 131.46, 131.34, 131.12, 131.04, 130.13, 129.99, 129.95, 129.82, 129.73, 129.72, 129.51, 129.48, 129.46, 129.43, 129.35, 129.27, 129.18, 129.11, 129.02, 128.94, 128.69, 128.65, 128.61, 128.48, 128.41, 128.30, 128.23, 128.20, 128.16, 128.12, 128.09, 127.99, 127.96, 127.93, 127.91, 127.89, 127.85, 127.82, 127.47, 127.09, 126.94, 126.85, 126.71, 126.68, 126.61, 126.51, 126.45, 126.22, 126.19, 126.16, 126.10, 126.01, 125.97, 125.92, 125.75, 125.66, 125.49, 125.44, 125.37, 125.22, 124.31, 123.79, 123.73, 123.66, 123.49, 123.47, 123.03, 123.01, 119.97, 119.90, 119.88, 119.85, 119.80, 119.54, 35.76, 35.74, 32.58, 32.18, 32.17, 32.13, 30.38, 30.29, 30.26, 30.00, 29.78, 28.56, 25.02, 24.95, 23.26, 20.15, 20.10, 20.04, 14.53.

Analytische-GPC in THF gegen PPP-Standard: M_n = 3300 g mol^{-1}; M_w = 8700 g mol^{-1}; PDI = 2,6.

UV/vis: λ_{max}-Lsg.: 355 nm; λ_{max}-Film: 354 nm.

PL: λ_{max}-Lsg.: 422 nm; λ_{max}-Film: 448 nm.

7.3.7.2 Poly(1,3-Phenylen-*alt*-(7-*tert*-Butyl-1,3-pyrenylen)) (P2a)



3-3 (200 mg, 0,48 mmol) und **3-8** (185,58 mg, 0,48 mmol), K_2CO_3 (66 mg, 5,76 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (27,8 mg, 0,024 mmol) 3 ml Toluol, 1,3 ml H_2O. Ausbeute: 109 mg.

^{1}H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ = 8,48-8,34 (m, 1H), 8,34-8,17 (m, 2H), 8,15-7,99 (m, 2H), 7,93-7,84 (m, 1H), 7,71-7,62 (m, 1H), 7,61-7,54 (m, 1H), 7,53-7,44 (m, 2H), 1,63-1,39 (m, 18H).

^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ = 152.33, 152.31, 152.28, 152.26, 152.18, 150.02, 150.01, 149.98, 149.95, 149.89, 141.38, 141.35, 138.24, 133.83, 132.61, 132.55, 132.51, 132.48, 131.75, 131.71, 131.15, 130.68, 130.44, 129.86, 129.78, 129.17, 129.01, 128.96, 128.42, 128.31, 128.16, 127.95, 127.93, 127.89, 127.81, 127.52, 127.30, 126.68, 126.64, 126.18, 126.17, 126.14, 126.11, 125.98, 125.76, 125.71, 125.58, 125.40, 125.19, 123.94, 123.73, 123.60, 123.53, 122.99, 122.84, 119.91, 35.74, 35.69, 35.63, 35.61, 35.59, 35.55, 32.49, 32.18 (br), 32.17 (br), 31.91 (br), 31.76, 30.28, 30.25, 29.98, 29.73, 24.97, 23.33, 14.48.

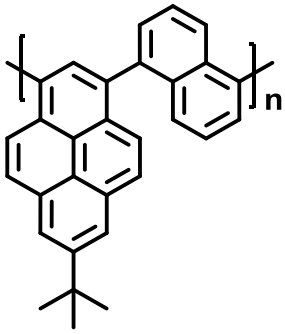
Analytische-GPC in THF gegen PPP-Standard: M_n = 2300 g mol^{-1}; M_w = 4800 g mol^{-1}; PDI = 2,1.

UV/vis: λ_{max}-Lsg.: 354 nm; λ_{max}-Film: 356 nm.

PL: λ_{max}-Lsg.: 420 nm; λ_{max}-Film: 454 nm.

7.3.7.3

Poly(1,5-Naphthylen-*alt*-(7-*tert*-Butyl-1,3-pyrenylen)) (P3a)



3-3 (200 mg, 0,48 mmol) und **3-12** (185,58 mg, 0,48 mmol), K_2CO_3 (66 mg, 5,76 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (27,8 mg, 0,024 mmol) 3 ml Toluol, 1,3 ml H_2O. Ausbeute: 71 mg.

^{1}H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ = 8,34-7,81 (m, 7H), 7,79-7,23 (6H), 1,63-1,57 (m, 9H).

^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ = 152.47, 152.42, 150.74, 150.18, 150.14, 150.11, 141.66, 141.58, 141.54, 141.41, 138.40, 138.27, 135.38, 135.16, 133.99, 132.77, 132.71, 132.67, 132.64, 132.01, 131.91, 131.87, 131.78, 131.70, 131.69, 131.31, 130.90, 130.84, 130.78, 130.60, 129.94, 129.89, 129.86, 129.33, 129.17, 129.04, 128.72, 128.64, 128.50, 128.47, 128.39, 128.32, 127.68, 127.57, 125.92, 124.10, 123.82, 123.72, 123.07, 68.61, 35.88, 35.84 (br), 35.75, 32.34, 32.07, 31.92.

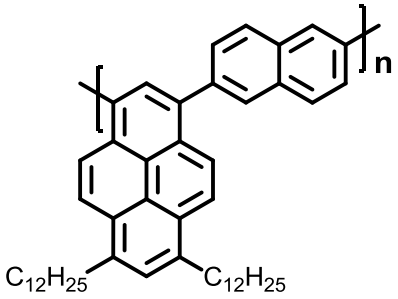
Analytische-GPC in THF gegen PPP-Standard: M_n = 3700 g mol^{-1}; M_w = 9400 g mol^{-1}; PDI = 2,5.

UV/vis: λ_{max}-Lsg.: 354 nm; λ_{max}-Film: 372 nm.

PL: λ_{max}-Lsg.: 422 nm; λ_{max}-Film: 442 nm.

7.3.7.4

Poly(2,6-Naphthylen-*alt*-(6,8-Didodecyl-1,3-pyrenylen)) (P1b)



3-5 (200 mg, 0,29 mmol) und **3-12** (109,12 mg, 0,29 mmol), K_2CO_3 (0,48 mg, 3,45 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (16,7 mg, 0,014 mmol), 2 ml Toluol, 1 ml H_2O. Ausbeute: 69 mg.

^{1}H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ = 8.85-7.98 (m, 9H), 7.98-7.53 (m, 6H), 3.44-3.06 (m, 4H), 1.95-1.67 (m, 4H), 1.46-1.05 (m, 36H), 0.92-0.73 (m, 6H).

^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ = 152.34, 139.68, 139.58, 139.51, 137.90, 137.78, 137.69, 137.63, 137.25, 137.06, 136.36, 134.86, 134.19, 133.42, 133.15, 133.01, 130.10, 130.01, 129.85, 129.70, 129.65, 129.60, 128.66, 128.61, 128.51, 128.46, 128.42, 127.86, 127.77, 126.88, 126.82, 126.77, 126.60, 125.41, 124.59, 124.52, 124.36, 124.27, 38.71, 34.79, 32.50 (br), 30.72, 30.61, 30.41, 30.28(br), 29.93, 29.86, 29.83, 29.77, 29.67, 28.57, 28.48, 27.82, 24.75, 23.26, 14.47.

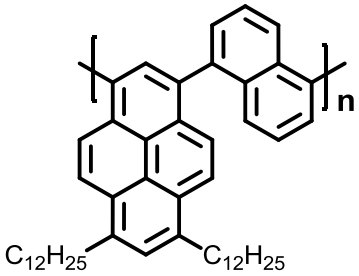
GPC in THF gegen PPP-Standard: M_n = 5200 g mol^{-1}; M_w = 11400 g mol^{-1}; PDI = 2,2.

UV/vis: λ_{max}-Lsg.: 378 nm; λ_{max}-Film: 377 nm.

PL: λ_{max}-Lsg.: 441 nm; λ_{max}-Film: 451 nm.

7.3.7.5

Poly(1,5-Naphthylen-*alt*-(6,8-Didodecyl-1,3-pyrenylen)) (P3b)



3-5 (300 mg, 0,43 mmol) und **3-12** (163,67 mg, 0,43 mmol), K_2CO_3 (0,71 mg, 5,16 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (21,5 mg, 0,025 mmol), 3 ml Toluol, 1,5 ml H_2O. Ausbeute: 153 mg.

^{1}H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ = 8,42-8,06 (m, 2H), 8,06-7,63 (m, 7H), 7,63-7,32 (m, 3H), 3,53-3,05 (m, 4H), 2,02-1,66 (m, 4H), 1,49-0,94 (m, 36H)0,94-0,59 (m, 6H)

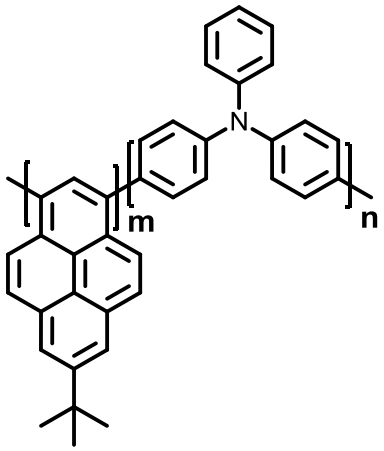
^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ = 150.23, 150.12, 138.23, 138.15, 138.09, 137.97, 137.92, 137.86, 134.12, 133.94, 133.86, 133.67, 133.53, 131.48, 130.66, 130.54, 130.42, 130.30, 130.24, 129.24, 129.05, 128.96, 127.91, 127.80, 127.78, 127.73, 127.10, 126.55, 126.43, 126.39, 126.27, 126.22, 126.15, 124.44, 124.41, 124.36, 124.34, 124.30, 124.27, 124.25, 124.13, 123.10, 122.86, 122.79, 118.73, 118.62, 32.65, 32.62, 32.61, 32.59, 32.57, 32.51, 32.47, 30.29 (br), 30.25, 29.98, 29.95, 29.92, 23.28, 14.47 (br).

GPC in THF gegen PPP-Standard: M_n = 6800 g mol^{-1}; M_w = 12300 g mol^{-1}; PDI = 1,8.

UV/vis: λ_{max}-Lsg.: 372 nm; λ_{max}-Film: 374 nm.

PL: λ_{max}-Lsg.: 430 nm; λ_{max}-Film: 432 nm.

7.3.8 Poly(7-*tert*-Butyl-1,3-pyrenylen-*co*-4,4'-Triphenylamin) (PPyTPA)



In einer Glovebox wurden 515 mg $Ni(COD)_2$ (1.87 mmol), 0,229 ml 1,5-Cyclooctadien (1.87 mmol) und 292 mg 2,2´-Bipyridyl (1.87 mmol) in 2,5 ml absolutem Toluol und 3,5 ml absolutem N,N-Dimethylformamid gelöst und das Reaktionsgefäß vor Lichteinstrahlung geschützt. Die Katalysatormischung wurde 30 min unter Argonatmosphäre bei 60 °C gerührt und anschließend mit einer Mischung aus **3-3** (300 mg, 0,72 mmol) und 4,4'-Dibromtriphenylamin (8,7 mg, 0,02 mmol) in 18 ml absolutem Toluol bei 60 °C versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 3 Tage auf 80 °C erhitzt, mit 1 ml Brombenzol versetzt und für weitere 12 h bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum verdampft und das Rohprodukt wurde in einem MeOH/HCl 3:1 Gemisch ($2M_{HCl}$) gerührt ausgefällt. Der Reaktionsrückstand wurde abfiltriert, mit HCl (2M) und MeOH gewaschen, in THF aufgenommen und erneut aus MeOH gefällt. Nach SOXLETH-Extraktion mit Aceton und GPC wurde das Polymer als glasartiger gelb-brauner Feststoff in einer Ausbeute von 180 mg erhalten.

^{1}H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) δ = 8.8–7.0 (br s, 7,6 Hz), 1.58 (br s, 9 Hz).

^{13}C NMR (125 MHz, CD_2Cl_2) δ = 152.33, 152.31, 152.26, 150.02, 150.01, 149.98, 149.95, 149.89, 141.38, 141.35, 138.24, 133.83, 132.61, 132.55, 132.51, 132.48, 131.75, 131.71, 131.15, 130.68, 130.44, 129.86, 129.78, 129.17, 129.01, 128.96, 128.42, 128.31, 128.16, 127.95, 127.93, 127.89, 127.81, 127.52, 127.30,

126.68, 126.64, 126.18, 126.17, 126.14, 126.11, 125.98, 125.76, 125.71, 125.58, 125.40, 125.19, 123.94, 123.73, 123.60, 123.53, 122.99, 122.84, 119.91, 32.25, 32.20, 32.15, 30.63, 29.80, 29.70.

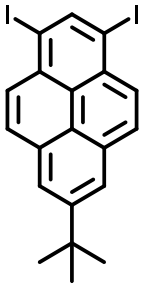
GPC in THF gegen PPP-Standard: M_n = 10300 g mol^{-1}; M_w = 27400 g mol^{-1}; PDI = 2,6.

UV/vis: λ_{max}-Lsg.: 360 nm; λ_{max}-Film: 360 nm.

PL: λ_{max}-Lsg.: 450 nm; λ_{max}-Film: 460 nm.

7.4 Synthese des *hexa*-1,3-Pyrenylen-Makrozyklus

7.4.1 7-(*tert*-Butyl)-1,3-diiodpyren (4-8)



Eine Lösung aus 200 mg 1,3-Dibromo-7-*tert*-butylpyren (0,48 mmol) in 10 ml trockenem THF wurde auf -78 °C gekühlt und unter Argon mit 2,5 ml *tert*-Butyllithium (1,7M in Pentane) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 2,5 h bei -78 °C gerührt und im Anschluss über eine Zeit von 10 min mit 2,6 g Iod (10,24 mmol) in 5 ml trockenem THF versetzt. Es wurde für weitere 3 h bei -78 °C und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der Überschuss an Iod wurde mit $Na_2S_2O_3$ neutralisiert und das Lösungsmittel am Vakuum abdestilliert. Das Rohprodukt wurde in CH_2Cl_2 aufgenommen, mit H_2O und NH_4Cl gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und filtriert. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum und Rekristallisation aus Hexan konnte das Produkt in einer Ausbeute von 150 mg (62 %, 0,3 mmol) als gelblicher Feststoff erhalten werden.

^{1}H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) δ = 8.85 (s, 1H), 8.21 (s, 2H), 8.12 (d, *J* = 9 Hz, 2H), 8.05 (d, *J* = 9 Hz, 2H), 1.49 (s, 9H).

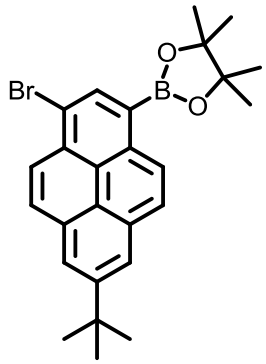
^{13}C NMR (126 MHz, $C_2Cl_4D_2$) δ = 151.08, 145.97, 133.16, 131.34, 130.98, 130.38, 126.15, 123.94, 121.87, 120.63, 96.02, 35.39, 32.01.

MS (FD, 8kV) m/z = 510,6 g/mol für $C_{20}H_{16}I_2$ (berechnet: 509.9 g/mol).

HRMS (MALDI): m/z für $[C_{20}H_{16}I_2]$+: 509.9344 - berechnet: 509.9341.

Elementaranalyse (%) gefunden: C, 47,32; H, 2,95; berechnet: C, 47,09; H, 3,16.

7.4.2 2-(3-Bromo-7-(*tert*-butyl)pyren-1-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (4-9)



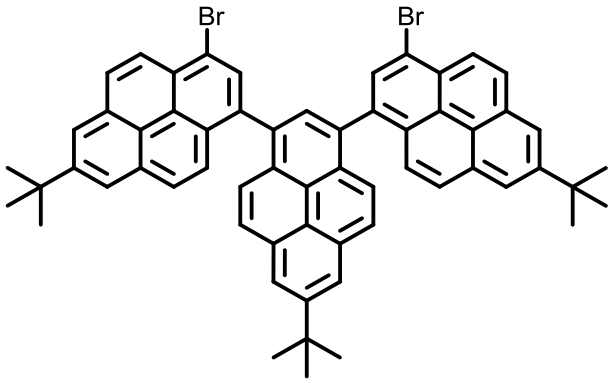
*i*PrMgCl.LiCl (1,0 M in THF) (2,88 ml, 2,88 mmol) wurde bei -78 °C zu einer Lösung aus 7-*tert*-Butyl-1,3-dibrompyrene (**3-3**, 0,4 g, 0,96 mmol) in abs. THF (50 ml) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 3 h bei Raumtemperatur gerührt, mit 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (0,65 ml, 3,17 mmol) versetzt und für weitere 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde mit aq. NH_4Cl-Lösung versetzt, das THF im Vakuum abdestilliert und mit Diethylether extrahiert. Die Organische Phase wurde mit H_2O gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum verdampft. Das Produkt **4-9** wurde nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Silicagel, 20 % CH_2Cl_2 / 80 % PE zu Beginn; dann CH_2Cl_2; dann CH_2Cl_2 / 5% MeOH) in 81 % (0,36 g, 0,77 mmol) Ausbeute erhalten.

^{1}H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ = 8.99 (d, *J* = 8 Hz, 1H), 8,69 (s, 1H), 8,42 (d, *J* = 7 Hz, 1H), 8,33 (s, 1H), 8,31 (s, 1H), 8,24 (d, *J* = 7 Hz, 1H), 8.15 (d, *J* = 8 Hz, 1H), 1,58 (s, 9H), 1,45 (s, 12H).

^{13}C NMR (75MHz, C2D2Cl4, 373K) δ = 150.2, 137.49, 135.93, 131.83, 131.17, 131.04, 130.72, 128.53, 128.01, 126.06, 123.94, 123.64, 122.48, 119.56, 84.65, 35.51, 31.95, 25.19, 15.47.

MS (FD, 8kV) m/z = 463,9 g/mol für $C_{26}H_{28}BBrO_2$ (berechnet: 462,1 g/mol).

7.4.3 3,3''-Dibrom-7,7',7''-tri-*tert*-butyl-1,1':3',1''-terpyren (4-10)



7-*tert*-Butyl-1,3-diiodpyren (**4-8**, 0,2 g, 0,39 mmol), 2-(3-Brom-7-(*tert*-butyl)pyren-1-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**4-9**, 0,4 g, 0,86 mmol), K_2CO_3 (0,65 g, 4,70 mmol) und Aliquat 336 (2 Tropfen) wurden in 5 ml eines Gemisches aus Toluol/H_2O (2:1) gelöst und durch drei „freeze-vacuum-thaw" Zyklen entgast. $Pd(PPh_3)_4$ (45 mg, 0,039 mmol) wurde hinzugefügt und es wurde erneut durch drei „freeze-vacuum-thaw" Zyklen entgast. Das Reaktionsgemisch wurde 3 Tage unter Argonatmosphäre bei 80 °C gerührt. Nach abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mehrfach mit DCM extrahiert. Die organische Phase wurde mit aq. HCl-Lösung und H_2O gewaschen, über MgSO4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Nach säulenchromatographie (Silicagel, 10 %CH_2Cl_2/90 %PE) und GPC wurde das Produkt **4-10** als gelblicher Feststoff in 40 % (0,14 g, 0,16 mmol) Ausbeute erhalten.

^{1}H-NMR (700 MHz, CD_2Cl_2) δ = 8.55-8.50 (m, 4H), 8.37-8.35 (m, 2H), 8.29 (s, 2H), 8.28-8.25 (m, 5H), 7.98 (d, *J* = 9.2 Hz, 1H), 7.98 (d, *J* = 9.2 Hz, 1H), 7.95 (d, *J* = 9.3 Hz, 1H), 7.95 (d, *J* = 9.3 Hz, 1H), 7.80 (d, *J* = 9.2 Hz, 1H), 7.73 (2xd, 2H), 7.71 (d, *J* = 9.2 Hz, 1H), 1.69-1.59 (m, 18H), 1.58 (s, 9H). Die Pyren- und Alkylprotonen der Isomere sind nicht unabhängig voneinander aufgelöst.

^{13}C NMR (175 MHz, CD_2Cl_2) δ = 150.61, 150.59, 150.26, 137.07, 134.73, 134.63, 132.65, 131.52, 131.45, 131.37, 131.35, 131.34, 131.20, 130.21, 130.21, 129.97, 129.79, 129.78, 129.60, 128.68, 128.56, 128.53, 126.27, 126.25, 126.09,

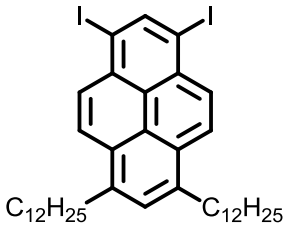
126.05, 125.88, 125.83, 125.75, 125.73, 125.24, 125.20, 123.73, 123.68, 123.43, 123.32, 122.72, 119.65, 119.61, 35.57, 31.99, 31.97, 31.96.

MS (FD, 8kV) m/z = 928,8 g/mol für $C_{60}H_{48}Br_2$ (berechnet: 926,2 g/mol).

HRMS (MALDI): m/z berechnet für $[C_{60}H_{48}Br_2]$+: 926,2123; gefunden: 926,2117.

Elementaranalyse (%) gefunden: C, 77,12; H, 5,44; berechnet: C, 77,59; H, 5,21.

7.4.4 1,3-Diiod-6,8-didodecylpyren (4-16)



Eine Lösung aus 500 mg 1,3-Dibromo-6,8-didodecylpyren (0,72 mmol) in 20 ml trockenem THF wurde auf -78 °C gekühlt und unter Argon mit 5,2 ml *tert*-Butyllithium (1,7 M in Pentane) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 2,5 h bei -78 °C gerührt und im Anschluss über eine Zeit von 10 min mit 3,6 g I_2 (14,18 mmol) in 20 ml trockenem THF versetzt. Es wurde für weitere 3 h bei -78 °C und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der Überschuss an I_2 wurde mit $Na_2S_2O_3$ neutralisiert und das Lösungsmittel am Vakuum abdestilliert. Das Rohprodukt wurde in CH_2Cl_2 aufgenommen, mit H_2O und NH_4Cl gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und filtriert. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum und Rekristallisation aus Hexan konnte das Produkt **4-16** in einer Ausbeute von 60 % (340 mg, 0,43 mmol) als gelblicher Feststoff erhalten werden.

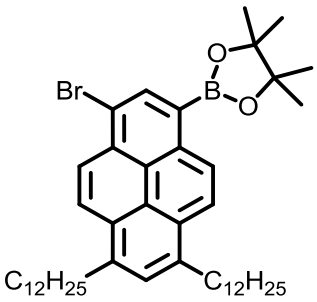
^{1}H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) δ = 8.82 (s, 1H), 8.13 (d, *J* = 9 Hz, 2H), 8.11 (d, *J* = 9 Hz, 2H), 7.71 (s, 1H), 3.28 (t, *J* = 7.8 Hz, 4H), 1.88-1.80 (m, 4H), 1.50-1.43 (m, 4H), 1.41-1.32 (m, 4H), 1.29-1.17 (m, 28H), 0.82 (t, *J* = 7.0 Hz, 6H).

^{13}C NMR (125 MHz, $C_2Cl_4D_2$) δ = 144.11, 135.37, 134.92, 128.48, 126.61, 126.09, 124.87, 124.66, 122,71, 97,72, 151.08, 145.97, 133.16, 131.34, 130.98, 130.38, 126.15, 123.94, 121.87, 120.63, 96.02, 35.39, 32.01.

MS (FD, 8kV) m/z = 791,8 g/mol für $C_{40}H_{56}I_2$ (berechnet: 790,2 g/mol).

Elementaranalyse (%) gefunden: C, 60,52; H, 7,42; berechnet: C, 60,76; H, 7,14.

7.4.5 2-(3-Brom-6,8-didodecylpyren-1-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (4-17)



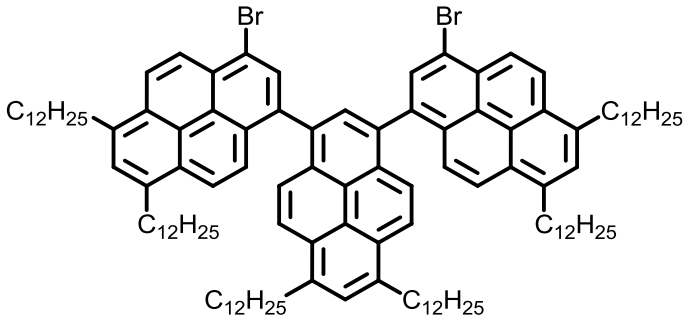
*i*PrMgCl.LiCl (1,0 M in THF) (0,87 ml, 0,87 mmol) wurde bei -78 °C zu einer Lösung aus 1,3-Dibrom-6,8-didodecylpyren (**3-3**, 0,2 g, 0,29 mmol) in abs. THF (50 mL) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 3 h bei Raumtemperatur gerührt, mit 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (0,20 ml, 0,96 mmol) versetzt und weitere 12 h bei Raumtemperatur reagiert. Im Anschluss wurde mit aq. NH_4Cl-Lösung versetzt, THF im Vakuum abdestilliert und mit Diethylether extrahiert. Die Organische Phase wurde mit H_2O gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet, abfiltriert das Lösungsmittel im Vakuum verdampft. Das Produkt **4-17** wurde nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Silicagel, 20 % CH_2Cl_2 / 80 % PE zu Beginn; dann 100 % CH_2Cl_2; dann 95% CH_2Cl_2 / 5 % MeOH) in 50 % (0,32 g, 0,44 mmol) Ausbeute erhalten.

^{1}H NMR (700 MHz, CD_2Cl_2) δ = 8.98 (d, *J* = 9.4 Hz, 1H), 8.68 (s, 1H), 8.45 (d, *J* = 9.5 Hz, 1H), 8.41 (d, *J* = 9.4 Hz, 1H), 8.36 (d, *J* = 9.4 Hz, 1H), 7.81 (s, 1H), 3.34 (t, *J* = 7.8 Hz, 4H), 1.88-1.81 (m, 4H), 1.50-1.49 (m, 4H), 1.48 (s, 12H), 1.41-1.35 (m, 4H), 1.34-1.21 (m, 28H), 0.87 (t, *J* = 7.0 Hz, 6H).

^{13}C NMR (176 MHz, CD_2Cl_2) δ = 139.22, 138.83, 137.88, 136.46, 132.23, 130.17, 127.53, 127.37, 127.15, 127.00, 126.94, 125.49, 125.06, 124.80, 119.34, 84.79, 34.28, 34.16, 32.72, 32.71, 32.50, 30.40, 30.34, 30.25, 30.23, 30.22, 30.17, 30.14, 29.93, 25.40, 23.27, 14.45.

MS (FD, 8kV) m/z = 741,3 g/mol für $C_{40}H_{56}I_2$ (berechnet: 742,5 g/mol).

7.4.6 3,3''-Dibrom-6,6',6'',8,8',8''-hexadodecyl-1,1':3',1''-terpyren (4-18)



1,3-Diiod-6,8-didodecylpyren (**4-16**, 0,16 g, 0,20 mmol), 2-(3-Brom-6,8-didodecylpyren-1-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**4-17**, 0,3 g, 0,40 mmol), K_2CO_3 (0,33 g, 2,4 mmol) und Aliquat 336 (2 Tropfen) wurden in 4 ml eines Gemisches aus Toluol/H_2O (2:1) gelöst und durch drei „freeze-vacuum-thaw“ Zyklen entgast. $Pd(PPh_3)_4$ (23 mg, 0,02 mmol) wurde hinzugefügt und es wurde erneut durch drei „freeze-vacuum-thaw“ Zyklen entgast. Das Reaktionsgemisch wurde 3 Tage unter Argonatmosphäre bei 80 °C gerührt. Nach abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mehrfach mit DCM extrahiert. Die organische Phase wurde mit aq. HCl-Lösung und H_2O gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Nach säulenchromatographie (Silicagel, 10 %CH_2Cl_2/90 %PE) und GPC wurde das Produkt **4-18** als gelb-braunes Öl in 70 % (0,25 g, 0,14 mmol) Ausbeute erhalten.

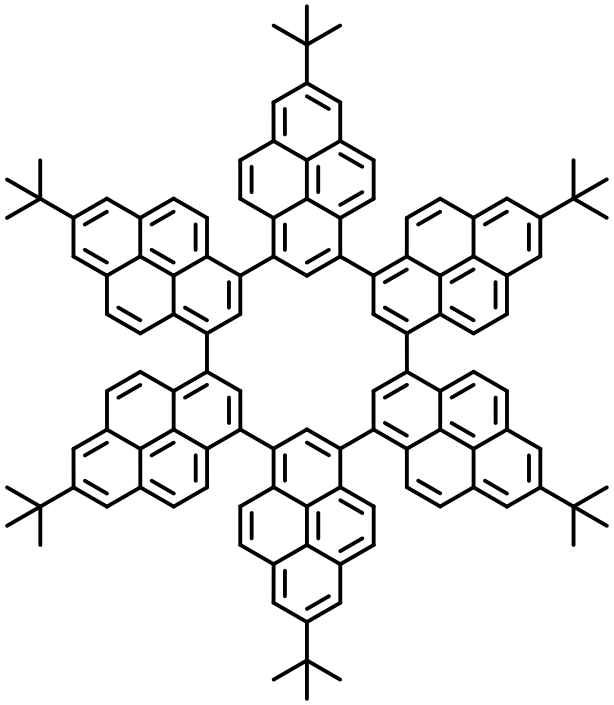
^{1}H NMR (700 MHz, CD_2Cl_2) δ = 8.54-8.51 (m, 6H), 8.31 (s, 1H), 8.21 (d, *J* = 9.3 Hz, 1H), 8.20 (d, *J* = 9.3 Hz, 1H), 7.87-7.84 (m, 3H), 7.81 (d, *J* = 9.5 Hz, 1H), 7.75 (d, *J* = 9.5 Hz, 1H), 7.68 (2xd, J_1 = 9.5 Hz, J_2 = 9.4 Hz, 2H), 3.45-3.22 (m, 12H),

1.95-1.76 (m, 12H), 1.48-1.40 (m, 12H), 1.38-1.19 (s, 96H), 0.90-0.82 (m, 18H). Die Pyren- und Alkylprotonen der Isomere sind nicht unabhängig voneinander aufgelöst.

^{13}C NMR (176 MHz, CD_2Cl_2) δ = 139.88, 139.79, 139.76, 139.41, 138.35, 138.32, 135.94, 135.88, 134.20, 134.19, 134.10, 134.08, 132.02, 132.00, 131.82, 131.78, 131.63, 131.61, 131.21, 129.21, 129.16, 129.09, 129.05, 128.63, 127.72, 127.64, 127.19, 127.17, 127.08, 127.06, 126.76, 126.25, 126.20, 126.18, 126.10, 126.03, 35.26, 35.23, 35.20, 33.96, 33.89, 33.85, 33.78, 33.75, 33.71, 31.56, 31.52, 31.46, 31.39, 31.36, 31.19, 31.14, 26.63, 26.42, 26.31, 26.19, 26.07, 25.96, 24.44, 24.41, 15.32, 15.31.

MS (FD, 8kV) m/z = 1770,2 g/mol für $C_{40}H_{56}I_2$ (berechnet: 1767,2 g/mol).

7.4.7 Cyclo-(7,7‘,7“,7“‘,7““,7“““-h*exa-tert*-butyl)-*hexa*-1,3-pyrenylen (4-11)



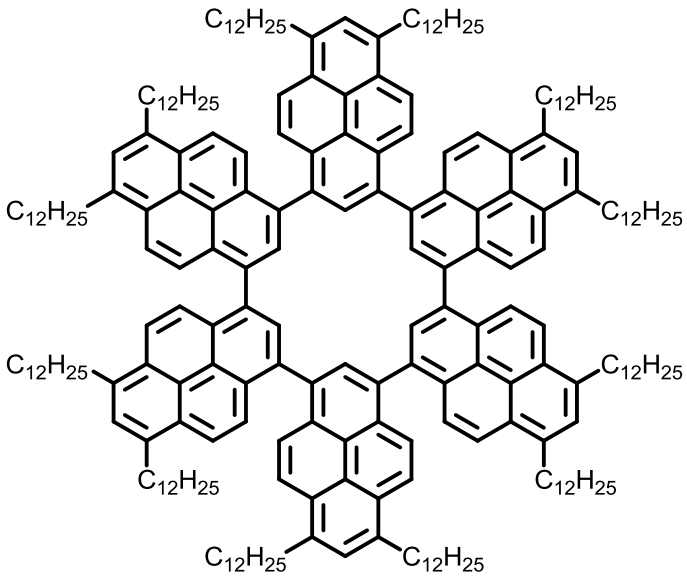
In einer Glovebox wurden $Ni(COD)_2$ (28 mg, 0,1 mmol), 1,5-Cyclooctadien (0,013 ml, 0,1 mmol) und 2,2´-Bipyridyl (16 mg, 0,1 mmol) in 3 ml abs. Toluol und

2 ml abs. N,N-Dimethylformamid gelöst und das Reaktionsgefäß vor Lichteinstrahlung geschützt. Die Katalysatormischung wurde 30 min unter Argonatmosphäre bei 60 °C gerührt und anschließend mit einer Lösung von **3-10** (40 mg, 0,04 mmol) in 20 ml abs. Toluol bei 60 °C versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 3 Tage auf 80 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum verdampft. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Silicagel, 20 %CH_2Cl_2/80 %PE) und GPC wurde das Produkt **4-11** als gelber Feststoff in 25 % (10 mg, 0,001 mmol) Ausbeute erhalten.

^{1}H-NMR (700 MHz, CD_2Cl_2): 8.75 (s, 6H), 8.34 (s, 12H), 8.19 (d, *J* = 9 Hz, 12H), 8.12 (d, *J* = 9 Hz, 12H), 1.61 (s, 54H); Chemische Verschiebungen des stabilsten Isomers.

HRMS (MALDI): m/z berechnet für $[C_{120}H_{96}]$+: 1536,7507; gefunden: 1536,7510.

7.4.8 Cyclo-(6,6‘,6“,6‘“,6““,6‘““,8,8‘,8“,8‘“,8““,8‘““-Dodeca-dodecyl)-*hexa*-1,3-pyrenylen (4-19)

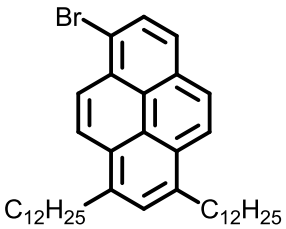


In einer Glovebox wurden $Ni(COD)_2$ (12 mg, 0,042 mmol), 1,5-Cyclooctadien (5 µl, 0,042 mmol) und 2,2´-Bipyridyl (7 mg, 0,042 mmol) in 6 ml abs. Toluol und 15 ml abs. N,N-Dimethylformamid gelöst und das Reaktionsgefäß vor

Lichteinstrahlung geschützt. Die Katalysatormischung wurde 30 min unter Argonatmosphäre bei 60 °C gerührt und anschließend mit einer Lösung von **3-10** (31 mg, 0,0175 mmol) in 12 ml abs. Toluol bei 60 °C versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 3 Tage auf 80 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum verdampft. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Silicagel, 20 %CH_2Cl_2/80 %PE) und GPC wurde das Produkt **4-19** als gelber Feststoff (<1 mg) erhalten.

HRMS (MALDI): m/z berechnet für $[C_{240}H_{336}]$+: 3218,6292; gefunden: 3218,6982.

7.4.9 6,8-Didodecyl-1,3-dibrompyren (4-22)



Zu einer Lösung aus 1,3-Didodecylpyren (**3-4**, 2 g, 3,71 mmol) in 50 ml trockenem DCM, wurden über einen Zeitraum von 3 h 0,19 ml (3,71 mmol) Brom in 50 ml DCM bei -78 °C zugetropft. Es wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und die Reaktion wurde durch Zugabe von $Na_2S_2O_4$ abgebrochen. Das Reaktionsgemisch wurde mehrfach mit H_2O extrahiert, die organische Phase abgetrennt, über $MgSO_4$ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Vakuum abdestilliert und das Produkt **4-22** nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Silicagel, 100 % PE mit Siedepunkt 30 – 40°C) in einer Ausbeute von 1,63 g (71 %, 2,63 mmol) als weißer Feststoff erhalten.

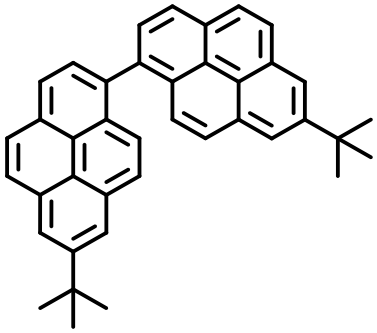
^{1}H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ = 8.37 (s, 2H), 8.29 (d, *J* = 9.3 Hz, 1H), 8.19 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 7.99 (d, *J* = 9.3 Hz, 1H), 7.97 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 7.80 (s, 1H), 3.37-3.26 (m, 4H), 1.84 (p, *J* = 7.5 Hz, 4H), 1.26 (m, 36H), 0.94-0.82 (m, 6H).

^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ = 139.79, 138.69, 138.48, 133.53, 130.36, 130.22, 127.53, 127.17, 126.31, 125.91, 125.51, 125.29, 124.97, 124.58, 123.93, 34.20, 34.07, 32.59, 32.56, 32.53, 30.37, 30.35, 30.28, 30.27, 30.16, 29.95, 23.29, 14.46.

MS (FD, 8kV) m/z = 615,9 g/mol - berechnet: 616,4 g/mol für $C_{40}H_{57}Br$.

Elementaranalyse (%) gefunden: C, 77,42; H, 8,95; berechnet: C, 77,77; H, 9,30.

7.4.10 7,7'-Di-*tert*-butyl-1,1'-bipyrenylen (4-21)



In einer Glovebox wurden $Ni(COD)_2$ (99 mg, 0,36 mmol), 1,5-Cyclooctadien (0,044 ml, 0,36 mmol) und 2,2´-Bipyridyl (56 mg, 0,36 mmol) in 1 ml abs. Toluol und 1,2 ml abs. N,N-Dimethylformamid gelöst und das Reaktionsgefäß vor Lichteinstrahlung geschützt. Die Katalysatormischung wurde 30 min unter Argonatmosphäre bei 60 °C gerührt und anschließend mit einer Lösung von **4-22** (100 mg, 0,30 mmol) in 2,5 ml abs. Toluol bei 60 °C versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 12 h auf 80 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum verdampft. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Silicagel, 20 %CH_2Cl_2/80 %PE) wurde das Produkt **4-21** als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 65 % (99 mg, 0,19 mmol) erhalten.

^{1}H NMR (700 MHz, THF-d_8) δ = 8.35 (d, *J* = 6Hz, 4H), 8.25 (d, *J* = 2Hz, 2H), 8.18 (AB, *J* = 6Hz, 4H), 8.11 (d, *J* = 6Hz, 2H), 7.88 (d, *J* = 7Hz, 2H), 7.56 (d, *J* = 7Hz, 2H), 1.59 (s, 18H).

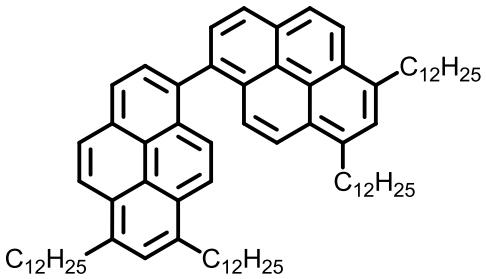
^{13}C NMR (175 MHz, THF-d_8) δ = 149.36, 136.50, 131.80, 131.32, 131.21, 130.14, 128.54, 127.97, 127.94, 127.41, 125.67, 124.94, 124.59, 123.37, 122.65,

122.54, 35.24, 31.55. Die gefundenen Werte stimmen mit den Literaturbekannten überein.[17]

MS (FD, 8kV) m/z = 514,8 g/mol - berechnet: 514,7 g/mol für $C_{40}H_{34}$.

Elementaranalyse (%) gefunden: C, 93,57; H, 6,83; berechnet: C, 93,34; H, 6,66.

7.4.11 6,6',8,8'-Tetradodecyl-1,1'-bipyrenylen (4-23)



In einer Glovebox wurden $Ni(COD)_2$ (52 mg, 0,19 mmol), 1,5-Cyclooctadien (0,023 ml, 0,19 mmol) und 2,2´-Bipyridyl (30 mg, 0,19 mmol) in 1 ml abs. Toluol und 1,2 ml abs. N,N-Dimethylformamid gelöst und das Reaktionsgefäß vor Lichteinstrahlung geschützt. Die Katalysatormischung wurde 30 min unter Argonatmosphäre bei 60 °C gerührt und anschließend mit einer Lösung von **4-22** (100 mg, 0,16 mmol) in 2 ml abs. Toluol bei 60 °C versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 12 h auf 80 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum verdampft. Säulenchromatographische Aufreinigung (Silicagel, 20 %CH_2Cl_2/80 %PE) ergabe das Produkt **4-23** als gelbliches Öl in einer Ausbeute von 76 % (132 mg, 0,14 mmol).

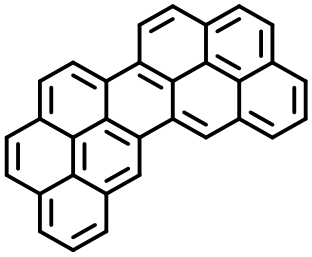
^{1}H NMR (300 MHz, THF-d_8) δ = 8.38 (d, *J* = 9.2 Hz, 2H), 8.32 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 8.17 (d, *J* = 9.3 Hz, 2H), 8.08 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 8.06 (d, *J* = 9.6 Hz, 2H), 7.80 (s, 2H), 7.56 (d, *J* = 9.6 Hz, 2H), 3.45-3.32 (m, 4H), 3.31-3.19 (m, 4H), 1.97-1.84 (m, 4H), 1.84-1.75 (m, 4H), 1.60-1.49 (m, 4H), 1.49-1.14 (m, 68H), 0.94–0.80 (m, 12H).

^{13}C NMR (75 MHz, THF-d_8) δ = 138.09, 137.90, 137.16, 132.27, 131.28, 130.13, 129.50, 128.72, 128.22, 127.29, 126.98, 126.77, 125.55, 125.02, 124.62,

124.60, 34.60, 34.41, 33.21, 33.06, 33.00, 30.90, 30.85, 30.84, 30.80, 30.75, 30.72, 30.67, 30.50, 30.42, 25.75, 25.52, 25.26, 23.74, 23.69, 14.61, 14.58.

MS (FD, 8kV) m/z = 1075,6 g/mol - berechnet: 1074,9 g/mol für $C_{80}H_{114}$.

7.4.12 Dinaphtho[2,1,8,7-defg:2',1',8',7'-ijkl]pentaphen (4-25)



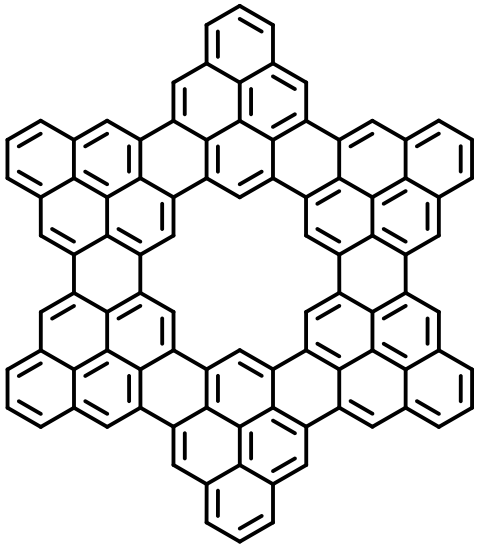
4-21 (10 mg, 0,0013 mmol) wurde mit 12 Äquivalenten $AlCl_3$ (2,1 mg, 0,0156) und 24 Äquivalenten NaCl (1,8 mg, 0,0312 mmol) in einem Schlenkrohr über 1 h bei Raumtemperatur miteinander verrührt. Anschließend wurde für 1 h auf 140 °C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit HCl (2 M), siedendem H_2O und DCM gewaschen. Der Rückstand wurde in siedendem *o*-Xylol aufgenommen und mit MeOH ausgefällt. Das Produkt **4-25** wurde als roter Feststoff in einer Ausbeute von 65 % (5 mg, 0,013 mmol) erhalten.

^{1}H NMR (500 MHz, bei 393K, in $C_2D_2Cl_4$) δ = 9.06 (d, *J* = 9.07, 2H), 9.06 (s, angenommen aus der Signalintegration, 2H) 8.77 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 8.37-8.31 (m, 4H), 8.16 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 8.10 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 7.93 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H).

HRMS (MALDI): m/z berechnet für $[C_{32}H_{16}]^+$: 400.1252; gefunden: 400.1247.

Elementaranalyse (%) gefunden: C, 96,57; H, 3,43; berechnet: C, 95,97; H, 4,03.

7.4.13 (4-28)

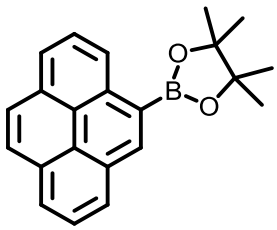


4-11 (2 mg, 0,0013 mmol) wurde mit 12 Äquivalenten $AlCl_3$ (2,1 mg, 0,0156) und 24 Äquivalenten NaCl (1,8 mg, 0,0312 mmol) in einem Schlenkrohr über 1 h bei Raumtemperatur miteinander verrührt. Anschließend wurde für 24 h auf 140 °C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit HCl (2 M), siedendem H_2O, heißem Toluol und heißem *o*-Xylol gewaschen.

MS (MALDI): m/z berechnet für $[C_{96}H_{36}]$+: 926,2123; gefunden: 926,2117.

7.5 Fusionierung von Pyrenylenen zu definierten PAKs

7.5.1 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(pyren-4-yl)-1,3,2-dioxaborolan (5-4)



Eine Lösung aus 4-Brompyren (1 g, 3,56 mmol), Kaliumacetat (0,786 g, 7,85 mmol) und Bis(pinacolato)diboron (0,768 g, 7,85 mmol) wurde in 10 ml trockenem 1,4-Dioxan durch drei „freeze-pump-thaw“-Zyklen entgast und mit $Pd(dppf)Cl_2$ (0,29 g, 0,356 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 16 h bei 90°C unter Argonatmosphäre gerührt und anschließend mit H_2O versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt, mehrfach mit Wasser gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum und säulenchromatographischer Aufreinigug (Silicagel, Laufmittel: 30 %DCM/70 %PE mit Siedepunkt 30 – 40°C) konnte das Produkt in einer Ausbeute von 85 % (72 mg, 0,18 mmol) als gelblicher Feststoff erhalten werden.

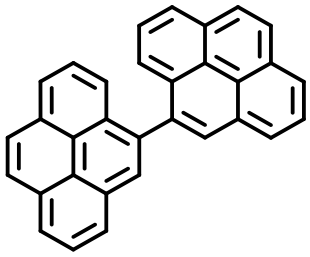
^{1}H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ = 9.16 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 8.78 (s, 1H), 8.32 – 8.19 (m, 3H), 8.14 – 8.00 (m, 4H), 1.53 (s, 12H).

^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ = 139.02, 134.05, 131.75, 131.64, 130.83, 128.42, 127.27, 126.81, 126.53, 126.42, 126.25, 126.21, 125.49, 125.07, 84.59, 25.43.

HRMS (MALDI): m/z für $[C_{32}H_{18}]$+: 328.1629 - berechnet: 328.1639.

Elementaranalyse (%) gefunden: C, 78,06; H, 6,76; berechnet: C, 80,51; H, 6,45.

7.5.2 4,4'-Bipyrenylen (5-5)



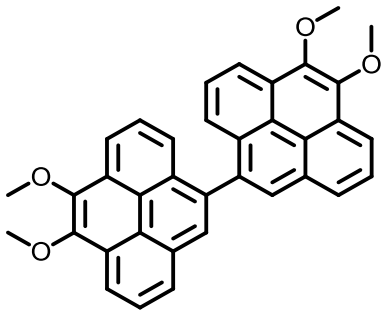
Das Katalysatorgemisch aus $Ni(COD)_2$ (58 mg, 0,213 mmol), 1,5-Cyclooctadien (0,024 ml, 0,213 mmol) und 2,2'-Bipyridin (33 mg, 0,213 mmol) wurde in einer Glovebox unter Argonatmosphäre abgewogen und in einem Schlenkkolben vorgelegt. Es wurden 1 ml wasserfreies DMF und 1 ml wasserfreies Toluol zugesetzt und das Reaktionsgefäß vor Lichteinstrahlung geschützt. Das Katalysatorgemisch wurde für 30 min bei 60 °C gerührt und mit 4-Brompyren (50 mg, 0,18 mmol) in 3 ml wasserfreiem Toluol versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde bei 80 °C für 16 h gerührt. Nach abkühlen auf Raumtemperatur wurde 2 M HCl-Lösung zugegeben und für 2 h gerührt. Die wässrige Phase wurde mehrfach mit DCM extrahiert und die die organische Phase über $MgSO_4$ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abdestilliert und nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Silicagel, Laufmittel: PE mit Siedepunkt 30 – 40 °C) konnte das Produkt **5-5** in einer Ausbeute von 77 % (55 mg, 0,14 mmol) als farblose Nadeln erhalten werden.

^{1}H NMR (700 MHz, CD_2Cl_2) δ = 8.23 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H), 8.21 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H), 8.14 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 8.12 (d, *J* = 7.4 Hz, 4H), 8.03 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.74 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.70 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H).

^{13}C NMR (176 MHz, CD_2Cl_2) δ = 138.51, 132.02, 131.95, 131.78, 131.54, 129.47, 128.21, 127.89, 126.86, 126.40, 125.84, 125.78, 125.76, 125.36, 125.03.

HRMS (MALDI): m/z berechnet für $[C_{32}H_{18}]$+: 401.1409; gefunden: 402.1401.

7.5.3 9,9',10,10'-Tetramethoxy-4,4'-bipyrenyl (5-16)



In einer Glovebox wurden $Ni(COD)_2$ (96 mg, 0,35 mmol), 1,5-Cyclooctadien (0,043 ml, 0,35 mmol) und 2,2´-Bipyridyl (55 mg, 0,35 mmol) in 1 ml abs. Toluol und 2 ml abs. N,N-Dimethylformamid gelöst und das Reaktionsgefäß vor Lichteinstrahlung geschützt. Das Katalysatorgemisch wurde 30 min unter Argonatmosphäre bei 60 °C gerührt und anschließend mit einer Lösung von 9-Brom-4,5-dimethoxypyren (100 mg, 0,29 mmol) in 4 ml abs. Toluol bei 60 °C versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 12 h auf 80 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum verdampft. Säulenchromatographische Aufreinigung (Silicagel, 50 %CH_2Cl_2/50 %PE mit Siedepunkt 30 – 40 °C) ergab das Produkt **5-16** als gelblichen Feststoff in einer Ausbeute von 74 % (112 mg, 0,21 mmol).

^{1}H NMR (700 MHz, CD_2Cl_2) δ = 8.59 (d, *J* = 8,0 Hz, 2H), 8.51 (d, *J* = 7,6 Hz, 2H), 8.29 (s, 2H), 8.24 (d, *J* = 8,0 Hz, 2H), 8.13 (t, *J* = 7,9 Hz, 2H), 7.79 (t, *J* = 7,7 Hz, 2H), 7.75 (d, *J* = 7,7 Hz, 2H), 4.28 (s, 6H), 4.25 (s, 6H).

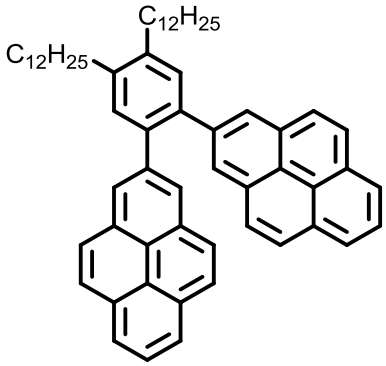
^{13}C NMR (176 MHz, CD_2Cl_2) δ = 145.45, 145.33, 138.36, 132.00, 131.41, 129.47, 129.27, 128.94, 126.95, 126.53, 125.29, 124.42, 123.52, 123.20, 120.15, 120.09, 61.70, 61.67.

MS (FD, 8 kV) m/z = 523.4 g mol^{-1} – berechnet: 522.6 g mol^{-1} für $C_{36}H_{26}O_4$.

MS (MALDI): berechnet für $C_{36}H_{26}O_4$: 522.58 g mol^{-1}; gefunden 522.13 g mol^{-1}

Elementaranalyse (%) gefunden: C, 82,62; H, 5,07; berechnet: C, 82,74; H, 5,01.

7.5.4 2-(4‘,5‘-Didodecyl-2‘-(2“-pyrenyl)-phenylen)pyren (5-20)



Ein Gemisch aus 1,2-Dibrom-4,5-didodecylbenzol (100 mg, 0,17 mmol) und 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(pyren-2-yl)-1,3,2-dioxaborolan (223 mg, 0,068 mmol), K_2CO_3 (140 mg, 1,02 mmol) und 1 Tropfen des Phasentransferkatalysators Aliquat® 336 wurde in 1,5 ml abs. Toluol und 0,5 ml H_2O gelöst und mit einem Argonstrom für 30 min entgast. Im Anschluss wurde $Pd(PPh_3)_4$ (39 mg, 0,034 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung wurde für 16 h bei 80 °C unter Argonatmosphäre gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt, mehrfach mit Wasser gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und abfiltriert. Das Produkt **5-20** wurde nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Silicagel, 100 %PE mit Siedepunkt 30 – 40°C) in einer Ausbeute von 78 % (110 mg, 0,13 mmol) als weißer Feststoff erhalten.

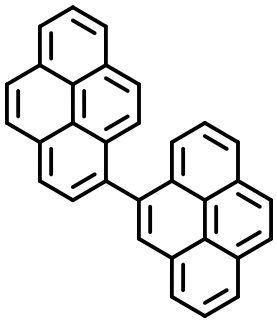
^{1}H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2) δ = 8.09 (d, *J* = 7.6 Hz, 4H), 8.04 (s, 4H), 7.93 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.91 (d, *J* = 9.1 Hz, 2H), 7.78 (d, *J* = 9.1 Hz, 4H), 7.56 (s, 2H), 2.83 (t, *J* = 7.8 Hz, 4H), 1.83-1.70 (m, 4H), 1.56-1.47 (m, 4H), 1.46-1.38 (m, 4H), 1.37-1.18 (m, 28H), 0.87 (t, *J* = 6.4 Hz, 6H).

^{13}C NMR (126 MHz, CD_2Cl_2) δ = 141.18, 140.17, 138.87, 133.28, 131.58, 131.34, 127.85, 127.80, 127.32, 126.29, 125.39, 124.93, 123.57, 33.13, 32.51, 32.16, 30.48, 30.30, 30.26, 30.23, 30.17, 29.96, 23.27, 14.45.

MS (FD, 8kV) m/z = 813,9 g/mol - berechnet: 814,5 g/mol für $C_{62}H_{70}$.

Elementaranalyse (%) gefunden: C, 90,96; H, 8,96; berechnet: C, 91,35; H, 8,65.

7.5.5 1,4'-Bipyrenyl (5-24)



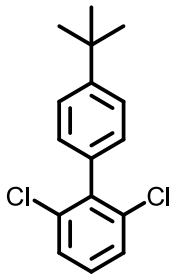
Ein Gemisch aus 4-Brompyren (51,4 mg, 0,18 mmol) und Pyren-1-ylboronsäure (50 mg, 0,20 mmol), K_2CO_3 (84 mg, 0,61 mmol) und 1 Tropfen des Phasentransferkatalysators Aliquat® 336 wurde in 2 ml Toluol gelöst und mit einem Argonstrom für 30 min entgast. Anschließend wurde $Pd(PPh_3)_4$ (8 mg, 0,01 mmol) hinzugegeben und die Reaktionsmischung wurde für 16 h bei 80 °C unter Argonatmosphäre gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt, mehrfach mit Wasser gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und abfiltriert. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum und säulenchromatographischer Aufreinigug (Silicagel, 100 %PE mit Siedepunkt 30 – 40°C) konnte das Produkt **5-24** in einer Ausbeute von 88 % (72 mg, 0,18 mmol) als gelblicher Feststoff erhalten werden.

^{1}H NMR (700 MHz, THF-d_8) δ = 8.40 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 8.29 (dd, J_1 = 10.0 Hz, J_2 = 7.5 Hz, 2H), 8.26 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 8.24 (s, 1H), 8.22 (d, *J* = 7.2 Hz, 1H), 8.20 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 8.19 (d, *J* = 9.2 Hz, 2H), 8.16 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 8.08 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 8.02 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.88 (d, *J* = 9.3 Hz, 1H), 7.78 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H), 7.76 (d, *J* = 9.4 Hz, 1H), 7.63 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H).

^{13}C NMR (176 MHz, THF-d_8) δ = 139.47, 137.01, 132.76, 132.71, 132.65, 132.45, 132.37, 132.27, 132.06, 131.26, 130.31, 129.39, 128.60, 128.58, 128.47, 128.45, 128.33, 127.26, 127.10, 126.87, 126.69, 126.32, 126.26, 126.23, 126.17, 126.11, 125.95, 125.91, 125.90, 125.76, 125.53.

HRMS (MALDI): m/z berechnet für $[C_{32}H_{18}]^+$: 401.1409; gefunden: 402.1402.

7.5.6 4'-(*tert*-Butyl)-2,6-dichlor-1,1'-biphenyl (5-28)



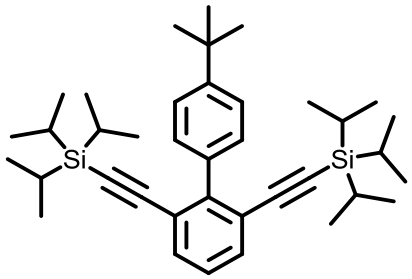
Ein Gemisch aus 2-(4-(*tert*-Butyl)phenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (1 g, 3,85 mmol), 1,3-Dichlor-2-iodbenzol (1 g, 3,66 mmol) und K_2CO_3 (0,64 g, 4,66 mmol) in 20 ml trockenem DMF wurde durch 30 minütiges Einleiten eines Argonstroms entgast. Anschließend wurde mit $Pd(dppf)Cl_2$ (149 mg, 0,183 mmol) versetzt und unter Argonatmosphäre für 16 h auf 60 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden dem Reaktionsgemisch 100 ml Ethylacetat zugesetzt, mehrfach mit H_2O gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel am Vakuum verdampft. Das Produkt **5-28** wurde nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Silicagel, 100 %PE mit Siedepunkt 30 – 40°C) in einer Ausbeute von 71 % (1,63 g, 2,63 mmol) als farbloses Öl erhalten.

^{1}H NMR (700 MHz, CD_2Cl_2) δ = 7.52 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.43 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.24 (m, 3H), 1.40 (s, 9H).

^{13}C NMR (176 MHz, CD_2Cl_2) δ = 151.64, 139.99, 135.54, 134.59, 129.78, 129.56, 128.69, 125.68, 35.18, 31.71.

HRMS (MALDI): m/z berechnet für $[C_{16}H_{16}Cl_2]^+$: 278,0624; gefunden 278,0623. R_f = 0.73 (100%PE).

7.5.7 ((4'-(tert-Butyl)-[1,1'-biphenyl]-2,6-diyl)bis(ethin-2,1-diyl))bis(triisopropylsilane) (5-29)



In einem ausgeheizten Schlenkrohr wurden unter Argonatmosphäre 10%iges Palladium auf Aktivkohle (382 mg, 0,294 mmol Pd), XPhos (182 mg, 0,38 mmol), K_2CO_3 (2,64 g, 19,13 mmol) und 4'-(*tert*-Butyl)-2,6-dichlor-1,1'-biphenyl (**5-28**, 1,78 g, 6,38 mmol) in 30 ml trockenem DMF vorgelegt und durch 30 minütiges Einleiten eines Argonstroms entgast. Anschließend wurde Ethinyltriisopropylsilane (4,29 ml, 19,13 mmol) zugegeben und 16 h auf 110 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Aktivkohle durch Filtration abgetrennt. Es wurde mit H_2O versetzt, die wässrige Phase mehrfach mit DCM extrahiert und die organische Phase wurde über $MgSO_4$ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Vakuum abdestilliert und das Produkt **5-29** konnte nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Silicagel, 100 %PE mit Siedepunkt 30 – 40°C) in einer Ausbeute von 62 % (2,25 g, 3,96 mmol) als farbloses Öl erhalten werden.

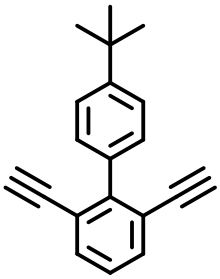
^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ = 7.53 (d, *J* = 7 Hz, 2H), 7.35 (m, 4H), 7.23 (t, *J* = 7 Hz, 1H), 1.32 (s, 9H), 0.94 (s, 42H).

^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ = 150.51, 147.92, 136.69, 133.25, 131.87, 130.05, 129.95, 128.56, 127.22, 125.44, 125.17, 124.08, 106.25, 94.97, 34.96, 31.70, 18.90, 11.79.

MS (FD, 8 kV) m/z = 570,4 g/mol – berechnet 571,4 g/mol für $C_{38}H_{58}Si_2$.

HRMS (MALDI): m/z berechnet für $[C_{38}H_{58}Si_2+H]^+$: 571.4104; gefunden: 571.3937. Rf = 0.48 (100%PE).

7.5.8 4'-(*tert*–Butyl)-2,6-diethinyl-1,1'-biphenyl (5-30)



Zu einer Lösung aus ((4'-(*tert*-Butyl)-[1,1'-biphenyl]-2,6-diyl)bis(ethin-2,1-diyl))bis(triisopropylsilane) (**5-29**, 500 mg, 0,87 mmol) in 25 ml DCM wurden 2,5 ml TBAF-Lösung (1 M in THF) gegeben und für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde mit 100 ml H_2O versetzt und die organische Phase abgetrennt. Nach mehrfachem Waschen mit H_2O und gesättigter NaCl-Lösung wurde über $MgSO_4$ getrocknet, abfiltriet und das Lösungsmittel am Vakuum abdestilliert. Das Produkt **5-30** konnte nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Silicagel, 100 %PE mit Siedepunkt 30 – 40°C) in einer Ausbeute von 94 % (212 mg, 3,96 mmol) in Form als farblose Nadeln erhalten werden.

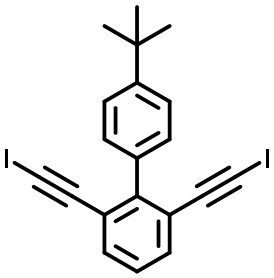
^{1}H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ = 7.60 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.51-7.37 (m, 4H), 7.28 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 3.04 (s, 2H), 1.38 (s, 9H).

^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ = 151.48, 147.32, 135.79, 134.53, 130.26, 127.51, 125.10, 122.76, 82.97, 81.15, 31.71, 30.29.

HRMS (MALDI): m/z berechnet für $[C_{20}H_{18}+H]+$: 259.1442; gefunden: 259.1481.

Elementaranalyse (%) gefunden: C, 90,81; H, 6,58; berechnet: C, 92,98; H, 7,02.

7.5.9 4'-(tert-Butyl)-2,6-bis(iodethinyl)-1,1'-biphenyl (5-31)



Zu einer Lösung aus 4'-(*tert*-Butyl)-2,6-diethinyl-1,1'-diphenyl (**5-30**, 200 mg, 0,39 mmol) in 40 ml trockenem DCM wurden I_2 (432 mg, 1,7 mmol) und DMAP (208 mg, 1,7 mmol) unter Argongegenstrom zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 6 h bei 42 °C gerührt. Durch Zugabe von $Na_2S_2O_3$ wurde die Reaktion beendet, die organische Phase abgetrennt, mehrfach mit H_2O gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel am Vakuum abdestilliert. Das Produkt **5-31** konnte nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Silicagel, 100 %PE mit Siedepunkt 30 – 40°C) und anschließender GPC Aufreinigung (Laufmittel: $CHCl_3$) in einer Ausbeute von 68 % (267 mg, 0,53 mmol) als gelbliches Öl erhalten werden.

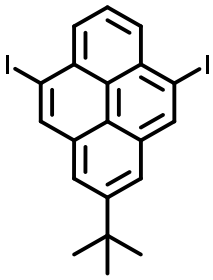
^{1}H NMR (700 MHz, CD_2Cl_2) δ = 7.50 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.48-7.41 (m, 4H), 7.24 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 1.38 (s, 9H).

^{13}C NMR (176 MHz, CD_2Cl_2) δ = 151.48, 147.89, 135.13, 134.57, 134.51, 130.28, 130.25, 127.30, 125.00, 123.66, 93.56, 81.11, 35.11, 31.63.

MS (FD, 8 kV) m/z = 510,4 g/mol für $C_{20}H_{16}I_2$ (berechnet 509,9 g/mol).

HRMS (MALDI) m/z berechnet für $[C_{20}H_{16}I_2]^+$: 509.9341; gefunden: 509.9336.

7.5.10 2-(*tert*-Butyl)-5,9-diiodpyren (5-32)



Eine Mischung aus 4'-(*tert*-Butyl)-2,6-bis(iodethinyl)-1,1'-biphenyl (**5-31**, 200 mg, 0,39 mmol) in 50 ml trockenem Toluol wurde durch 30 minütiges Einleiten eines Argonstroms entgast. Anschließend wurde mit Au(I)Cl (36 mg, 0,16 mmol) versetzt und für 16 h bei 40 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde unter Zugabe von H_2O abgebrochen und mit DCM versetzt. Es wurde mehrfach mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet, abfiltriert, das Lösungsmittel am Vakuum abdestilliert und über Silicagel filtriert. Das Produkt **5-32** konnte nach GPC Aufreinigung (Laufmittel: 100 %$CHCl_3$) in einer Ausbeute von 45 % (90 mg, 0,18 mmol) als gelber Feststoff erhalten werden.

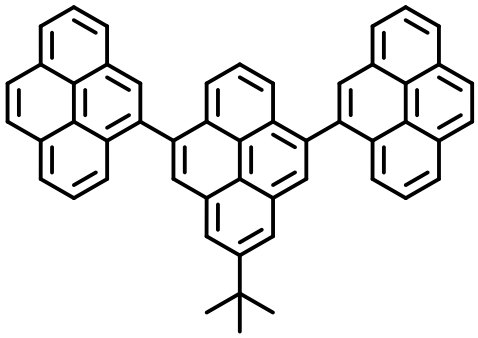
^{1}H NMR (700 MHz, CD_2Cl_2) δ = 8.76 (s, 1H), 8.49 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 8.14 (s, 2H), 8.07 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H), 1.57 (s, 8H).

^{13}C NMR (126 MHz, CD_2Cl_2) δ = 150.79, 139.85, 132.36, 131.73, 131.64, 127.60, 124.77, 123.19, 122.51, 98.90, 35.80, 32.06.

HRMS (MALDI) m/z berechnet für $[C_{20}H_{16}I_2]^+$: 509.9341; gefunden: 509.9336.

Elementaranalyse (%) gefunden: C, 47,29; H, 3,01; berechnet: C, 47,09; H, 3,16.

7.5.11 7'-(*tert*-Butyl)-4,4':10',4''-terpyrenyl (5-35)



Ein Gemisch aus 2-(*tert*-Butyl)-5,9-diiodpyren (51,3 mg, 0,10 mmol) und 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(pyren-4-yl)-1,3,2-dioxaborolan (66 mg, 0,20 mmol), Na_2CO_3 (50 mg, 0,60 mmol) und 1 Tropfen des Phasentransferkatalysators Aliquat® 336 wurde in 3 ml Toluol gelöst und durch Einleiten eines Argonstroms für 30 min entgast. Anschließend wurde $Pd(PPh_3)_4$ (5,8 mg, 0,005 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung wurde unter Argonatmosphäre für 16 h bei 80 °C gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt, mehrfach mit Wasser gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Filtration über Silicagel und GPC Aufreinigug (Laufmittel: $CHCl_3$) ergaben das Produkt **5-35** in einer Ausbeute von 62 % (41 mg, 0,06 mmol) als gelblichen Feststoff.

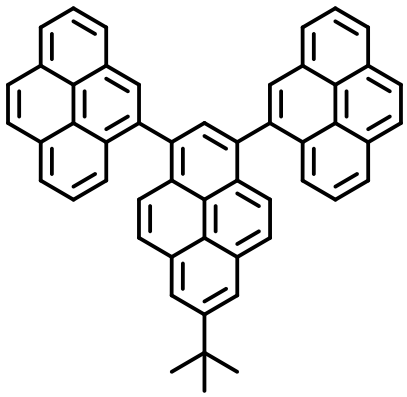
^{1}H NMR (700 MHz, CD_2Cl_2) δ = 8.44 (s, 2H), 8.44 (s, 2H), 8.40 (s, 2H), 8.40 (s, 2H), 8.38 (s, 2H), 8.36 (s, 2H), 3 Singuletts für jedes Isomer, 8.32–8.29 (4xd, 8H), 8.24 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H), 8.23 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H), 8.20 (2xd, *J* = 9.4 Hz, 4H), 8.19 (2xd, *J* = 9.4 Hz, 4H), 8.12 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 8.11 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.96 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.88 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.85 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.81 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.78 (2xd, *J* = 7.6 Hz, 4H), 7.47 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H), 7.46 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H), 1.65 (s, 9H), 1.65 (s, 9H), 1 Singulett für jedes Isomer.

^{13}C NMR (176 MHz, CD_2Cl_2) δ = ppm 150.60, 150.58, 138.73, 138.71, 138.61, 138.60, 132.13, 132.10, 132.07, 131.97, 131.78, 131.59, 131.38, 129.68, 129.67, 129.49, 129.48, 128.21, 127.89, 126.86, 126.43, 125.92, 125.88, 125.86, 125.81,

125.80, 125.75, 125.55, 125.51, 125.39, 125.10, 125.07, 125.05, 125.04, 123.47, 123.43, 123.19, 123.18, 35.87, 32.26.

HRMS (MALDI): m/z berechnet für $[C_{52}H_{34}]^+$: 658.2661; gefunden: 658.2654.

7.5.12 7'-(*tert*-Butyl)-4,1':3',4''-terpyrenyl (5-37)



Ein Gemisch aus 1,3-Dibromo-7-(*tert*-butyl)pyren (30,19 mg, 0,073 mmol), 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(pyren-4-yl)-1,3,2-dioxaborolan (50 mg, 0,15 mmol), K_2CO_3 (80,21 mg, 0,58 mmol) und 1 Tropfen des Phasentransferkatalysators Aliquat® 336 wurde in 1 ml Toluol und 0,5 ml H_2O gelöst und durch 30 minütiges Einleiten eines Argonstroms entgast. Anschließend wurde $Pd(PPh_3)_4$ (4,19 mg, 0,0036 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung wurde unter Argonatmosphäre 16 h bei 80 °C gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt, mehrfach mit Wasser gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Nach Filtration über Silicagel und GPC Aufreinigug (Laufmittel: $CHCl_3$) konnte das Produkt **5-37** in einer Ausbeute von 68 % (22 mg, 0,05 mmol) als gelblicher Feststoff erhalten werden.

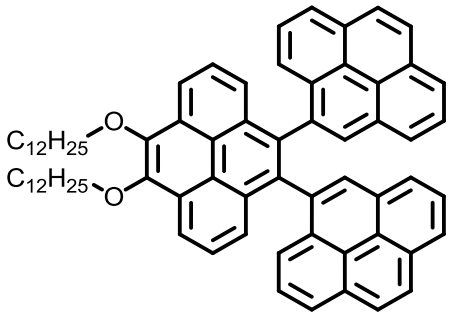
^{1}H NMR (700 MHz, CD_2Cl_2) δ = 8.40-8.37 (m, 3H), 8.30-8.27 (m, 5H), 8.26 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H) 8.24 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 8.22 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 8.18 (d, *J* = 6.3 Hz, 4H), 8.09 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H), 8.07 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H), 7.97–7.93 (m, 3H), 7.92–7.86 (m, 5H), 1.59 (s, 9H).

^{13}C NMR (176 MHz, CD_2Cl_2) δ = 150.24, 138.74, 138.71, 136.04, 135.93, 132.25, 132.21, 131.94, 131.93, 131.74, 131.70, 131.44, 131.42, 131.05, 130.93,

130.46, 130.45, 130.09, 130.04, 128.36, 128.34, 128.17, 127.88, 126.85, 126.52, 126.50, 126.27, 126.24, 125.81, 125.79, 125.71, 125.65, 125.59, 125.34, 125.21, 125.14, 124.94, 123.71, 123.34, 32.18, 30.28.

HRMS (MALDI) m/z berechnet für $[C_{52}H_{34}]^+$: 658.2661; gefunden: 658.2654.

7.5.13 9',10'-Bis(dodecyloxy)-4,4':5',4''-terpyrenyl (5-40)



Ein Gemisch aus 4,5-Dibrom-9,10-bis(dodecyloxy)pyren (50,00 mg, 0,069 mmol), **5-4** (45 mg, 0,137 mmol), Na_2CO_3 (43 mg, 0,41 mmol) und 1 Tropfen des Phasentransferkatalysators Aliquat® 336 wurde in 2 ml Toluol und 1 ml H_2O gelöst und durch 30 minütiges Einleiten eines Argonstroms entgast. Anschließend wurde $Pd(PPh_3)_4$ (4 mg, 0,0034 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung wurde unter Argonatmosphäre 24 h bei 80 °C gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt, mehrfach mit Wasser gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Nach Filtration über Silicagel und GPC Aufreinigug (Laufmittel: $CHCl_3$) konnte das Produkt **5-40** in einer Ausbeute von 84 % (56 mg, 0,058 mmol) als gelblicher Feststoff erhalten werden.

^{1}H NMR (700 MHz, CD_2Cl_2) δ = 8.60 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 8.16 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 8.10 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 8.00 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H), 7.97 (s, 2H), 7.95 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.92 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.91 (d, *J* = 9 Hz, 2H), 7.77 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.68 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.61 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.61 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 4.49-4.44 (m, 4H), 2.09–2.03 (m, 4H), 1.72-1.66 (m, 4H), 1.51–1.45 (m, 4H), 1.44–1.38 (m, 4H), 1.37-1.23 (m, 24H), 0.89 (t, *J* = 7.1 Hz, 6H).

^{13}C NMR (176 MHz, CD_2Cl_2) δ = 144.69, 137.60, 137.19, 132.29, 132.26, 131.74, 131.33, 130.86, 129.63, 128.68, 128.65, 127.94, 127.91, 127.57, 127.54, 126.71, 126.68, 126.37, 126.34, 126.30, 126.27, 125.59, 125.56, 125.34, 125.31, 125.27, 125.15, 125.12, 125.03, 124.95, 124.55, 123.43, 120.48, 120.45, 74.50, 32.53, 31.25, 30.32, 30.28, 30.23, 29.98, 26.97, 23.29.

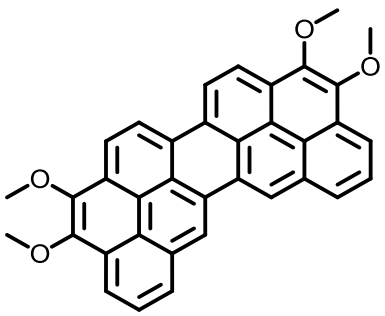
MS (FD, 8 kV) m/z = 971,4 g/mol für $C_{72}H_{74}O_2$ (berechnet 970,6 g/mol).

Elementaranalyse (%) gefunden: C, 88,69; H, 7,81; berechnet: C, 89,03; H, 7,68.

7.5.14 Allgemeine Vorschrift zur Durchführung der Cyclodehydrogenierung

Die PAK-Vorläufer wurden mit einer Konzentration von 1 mg / ml in unstabilisiertem Dichlormethan gelöst und mit einem Argonstrom für 30 Minuten entgast. Dann wurde eine Lösung von 3 Äquivalenten wasserfreiem Eisen(III)chlorid pro Waserstoffatom in Nitromethan (300 mg $FeCl_3$ / ml) rasch zugegeben und es wurde während der ersten 30 min der Reaktion ein leichter Argonstrom mittels eines Teflonschlauches durch die Reaktionslösung geleitet. Die Reaktion wurde dann durch Zugabe von Wasser oder MeOH abgebrochen.

7.5.14.1 4,5,10,11-Tetramethoxydinaphtho[2,1,8,7-defg:2',1',8',7'-ijkl]pentaphen (5-17)



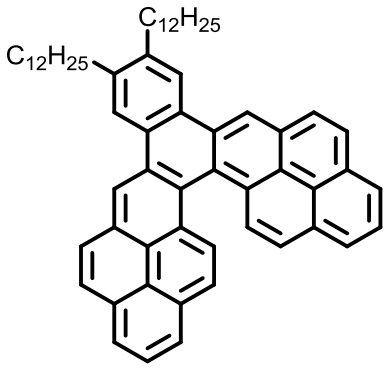
9,9',10,10'-Tetramethoxy-4,4'-bipyrenyl (**5-16**, 20 mg, 0,038 mmol) wurden in 20 ml trockenem, unstabilisiertem DCM gelöst und durch 30 minütiges Einleiten eines Argonstroms entgast. Die Lösung wurde auf -78 °C gekühlt und unter bestehendem Argonstrom mit 0,054 ml einer 1,85 M $FeCl_3$-Lösung (16 mg, 0,099 mmol) in Nitromethan versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 5 min wurde die Reaktion unter Zugabe von H_2O beendet. Das Reaktionsgemisch wurde mehrfach mit 2M HCl-Lösung und H_2O extrahiert und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Das Produkt **5-17** wurde als roter Feststoff in 78 % (16 mg, 0,016 mmol) Ausbeute erhalten.

^{1}H NMR (700 MHz, CD_2Cl_2) δ = 8.96 (s, 2H), 8.83 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 8.51 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 8.36 (d, *J* = 7.1 Hz, 2H), 8.13 (d, *J* = 7.1 Hz, 2H), 7.97 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H), 4.24 (s, 6H), 4.23 (s, 6H).

MS (FD, 8 kV) m/z = 520.0 g mol^{-1} – berechnet: 520.2 g mol^{-1} für $C_{36}H_{24}O_4$.

MS (MALDI): berechnet für $C_{36}H_{24}O_4$: 520.17 g mol^{-1}; gefunden: 520.19 g mol^{-1}.

7.5.14.2 8,9-Didodecylbenzo[h]dinaphtho[8,1,2-opq:2',1',8'-uva]pentaphen (5-21)



4,4'-Bipyrenyl (**5-20**, 10 mg, 0,012 mmol) wurden in 10 ml trockenem, unstabilisiertem DCM gelöst und durch 30 minütiges Einleiten eines Argonstroms entgast. Unter bestehendem Argonstrom wurden 0,04 ml einer 1,85 M $FeCl_3$-Lösung (12 mg, 0,074 mmol) in Nitromethan zugesetzt. Nach einer

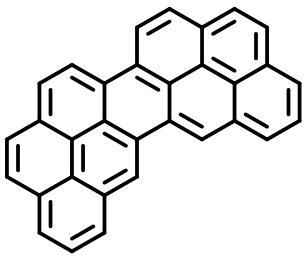
Reaktionszeit von 30 min wurde der Argonstrom entfernt und es wurde für weiter 60 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mehrfach mit 2M HCl-Lösung und H_2O extrahiert und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Nach Filtration über Silica und Aufreinigung mittels GPC (Laufmittel: $CHCl_3$) wurde das Produkt **5-21** als gelber Feststoff in 58 % (6 mg, 0,07 mmol) Ausbeute erhalten.

^{1}H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ = 9.45 (s, 2H), 8.76 (s, 2H), 8.39 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 8.26 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H), 8.24-8.18 (d, *J* = 9.2 Hz, 4H), 8.08 (d, *J* = 9.3 Hz, 2H), 8.06 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.89 (d, *J* = 9.2 Hz, 2H), 3.01 (t, *J* = 7.8 Hz, 4H), 1.93-1.80 (m, 4H), 1.43-1.22 (m, 36H), 0.86 (t, *J* = 7.0 Hz, 6H).

^{13}C NMR (176 MHz, CD_2Cl_2) δ = 147.36, 142.14, 132.13, 131.53, 131.17, 130.33, 129.88, 129.49, 129.18, 129.16, 128.57, 128.43, 126.71, 126.58, 125.79, 125.55, 124.59, 118.85, 33.89, 32.51, 32.27, 30.49, 30.32, 30.27 (br), 30.24, 29.94, 23.28, 14.46, 11.57.

HRMS (MALDI): m/z für $[C_{62}H_{68}]^+$: 812.5308 - berechnet: 812.5316.

7.5.14.3 Phenaleno[2,1,9,-aqr]-naphtho[2,1,8,7-fghi]tetracen (5-6)



4,4'-Bipyrenyl (**5-5**, 10 mg, 0,025 mmol) wurden in 10 ml trockenem, unstabilisiertem DCM gelöst und durch 30 minütiges Einleiten eines Argonstroms entgast. Unter bestehendem Argonstrom wurden 0,08 ml einer 1,85 M $FeCl_3$-Lösung (24,18 mg, 0,149 mmol) in Nitromethan zugesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 30 min wurde der Argonstrom entfernt und es wurde für weiter 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit MeOH versetzt und der entstandene Niederschlag durch Zentrifugieren abgetrennt. Zur

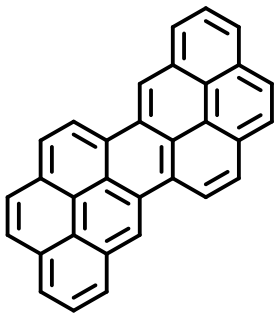
Aufreinigung wurde das Rohprodukt vielfach mit Methanol und 2M HCl gewaschen, in heißem o-Xylol aufgenommen und mit MeOH gefällt. Das Produkts **5-6** wurde als roter Feststoff in einer Ausbeute von 60 % (6 mg, 0,015 mmol) erhalten werden.

^{1}H NMR (500 MHz, bei 393K, in $C_2D_2Cl_4$) δ = 9.06 (d, *J* = 9.1 Hz, 2H), 9.06 (s, angenommen aus der Signalintegration, 2H) 8.77 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 8.37-8.31 (m, 4H), 8.16 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 8.10 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 7.93 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H).

HRMS (MALDI) m/z berechnet für $[C_{32}H_{16}]^+$: 400.1252; gefunden: 400.1247.

Elementaranalyse (%) gefunden: C, 96,57; H, 3,43; berechnet: C, 95,97; H, 4,03.

7.5.14.4 Dinaphtho[2,1,8,7-defg:2',1',8',7'-opqr]pentacen (5-25)

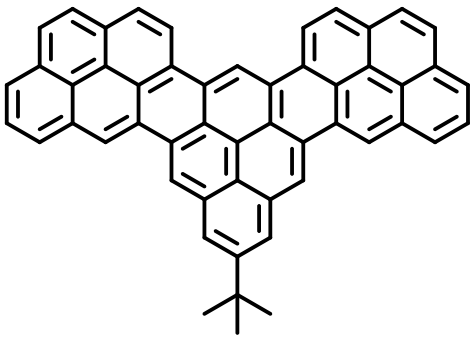


1,4'-Bipyrenyl (**5-24**, 10 mg, 0,025 mmol) wurden in 10 ml trockenem, unstabilisiertem DCM gelöst und durch 30 minütiges Einleiten eines Argonstroms entgast. Unter bestehendem Argonstrom wurden 0,08 ml einer 1,85 M $FeCl_3$-Lösung (24,18 mg, 0,149 mmol) in Nitromethan zugesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 30 min wurde der Argonstrom entfernt und es wurde für weitere 90 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit MeOH versetzt und der entstandene Niederschlag durch Zentrifugieren abgetrennt. Zur Aufreinigung wurde das Rohprodukt vielfach mit Methanol und 2M HCl gewaschen, in heißem o-Xylol aufgenommen und mit MeOH gefällt. Das Produkts **5-25** wurde als roter Feststoff in einer Ausbeute von 30 % (3 mg, 0,007 mmol) erhalten werden.

HRMS (MALDI) m/z for $[C_{32}H_{16}]^+$: 400.1247 - calculated: 400.1252.

Elementaranalyse (%) gefunden: C, 96,71; H, 3,29; berechnet: C, 95,97; H, 4,03.

7.5.14.5 Dinaphtho[2,1,8,7-ABCD:2',1',8',7'-stuv]-5-(*tert*-butyl)phenaleno[2,1,9,8-hijk]heptacen (5-36)

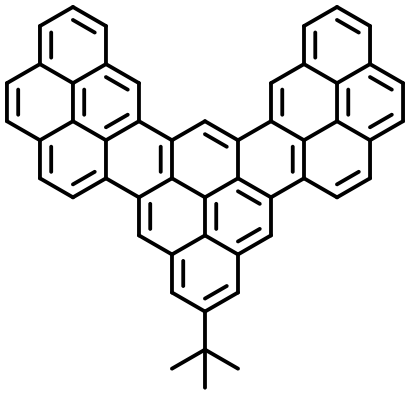


7'-(*tert*-Butyl)-4,4':10',4''-terpyrenyl (**5-35**, 10 mg, 0,015 mmol) wurden in 10 ml trockenem, unstabilisiertem DCM gelöst und durch 30 minütiges Einleiten eines Argonstroms entgast. Unter bestehendem Argonstrom wurden 0,098 ml einer 1,85 M $FeCl_3$-Lösung (29,54 mg, 0,098 mmol) in Nitromethan zugesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 30 min wurde der Argonstrom entfernt und es wurde für weitere 90 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit MeOH versetzt und der entstandene Niederschlag durch Zentrifugieren abgetrennt. Zur Aufreinigung wurde das Rohprodukt jeweils einer 12 stündigen Soxhlet-Extraktion mit THF und Methanol unterzogen und schließlich im Hochvakuum getrocknet. So konnte das Produkt **5-36** als roter Feststoff in einer Ausbeute von 30 % (3 mg, 0,005 mmol) erhalten werden.

HRMS (MALDI) m/z berechnet für $[C_{52}H_{30}]^+$: 654.2348; gefunden: 654.2342.

Elementaranalyse (%) gefunden: C, 96,38; H, 3,62; berechnet: C, 95,38; H, 4,62.

7.5.14.6 Naphtho[2,1,8,7-defg]-5-*tert*-butylphenaleno[2,1,9,8-ijkl]-phenaleno[9',1',2'-qrs]hexaphen (5-38)

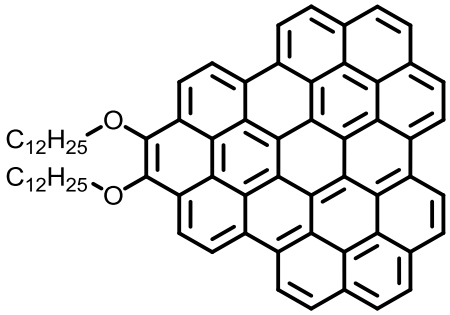


7'-(*tert*-Butyl)-4,1':3',4''-terpyrenyl (**5-37**, 10 mg, 0,015 mmol) wurden in 10 ml trockenem, unstabilisiertem DCM gelöst und durch 30 minütiges Einleiten eines Argonstroms entgast. Unter bestehendem Argonstrom wurden 0,098 ml einer 1,85 M $FeCl_3$-Lösung (29,54 mg, 0,098 mmol) in Nitromethan zugesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 30 min wurde der Argonstrom entfernt und es wurde für weitere 3,5 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit MeOH versetzt und der entstandene Niederschlag durch Zentrifugieren abgetrennt. Zur Aufreinigung wurde das Rohprodukt jeweils einer 12 stündigen Soxhlet-Extraktion mit THF und Methanol unterzogen und schließlich im Hochvakuum getrocknet. So konnte das Produkt **5-38** als roter Feststoff in einer Ausbeute von 50 % (5 mg, 0,008 mmol) erhalten werden.

HRMS (MALDI) m/z berechnet für $[C_{52}H_{30}]^+$: 654.2348; gefunden: 654.2342.

Elementaranalyse (%) gefunden: C, 96,51; H, 3,49; berechnet: C, 95,38; H, 4,62

7.5.14.7 5,6,-Di-dodecyloxy-diphenanthro[3,4,5,6-*uvabc*;3',4',5',6'-*efghi*]ovalene (5-41)



9',10'-Bis(dodecyloxy)-4,4':5',4''-terpyrenyl (**5-40**, 10 mg, 0,010 mmol) wurden in 10 ml trockenem, unstabilisiertem DCM gelöst und durch 30 minütiges Einleiten eines Argonstroms entgast. Unter bestehendem Argonstrom wurden 0,133 ml einer 1,85 M $FeCl_3$-Lösung (40,08 mg, 0,247 mmol) in Nitromethan zugesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 1 h wurde der Argonstrom entfernt und es wurde für weitere 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit MeOH versetzt und der entstandene Niederschlag durch Zentrifugieren abgetrennt. Zur Aufreinigung wurde das Rohprodukt jeweils einer 12 stündigen Soxhlet-Extraktion mit THF und Methanol unterzogen und schließlich im Hochvakuum getrocknet. So konnte das Produkt **5-36** als oranger Feststoff in einer Ausbeute von 25 % (2,5 mg, 0,003 mmol) erhalten werden.

MS (MALDI) m/z berechnet für $[C_{72}H_{66}O_2]^+$: 962.51; gefunden: 962.29

Elementaranalyse (%) gefunden: C, 88,92; H, 7,38; berechnet: C, 89,77; H, 6,91.

7.6 Literatur

[1] W.-J. Hu, M.-L. Ma, X.-L. Zhao, F. Guo, X.-Q. Mi, B. Jiang, K. Wen, *Tetrahedron* **2012**, *68*, 6071.

[2] H.-S. Lee, J. S. Lee, S. Cho, H. Kim, K.-W. Kwak, Y. Yoon, S. K. Son, H. Kim, M. J. Ko, D.-K. Lee, J. Y. Kim, S. Park, D. H. Choi, S. Y. Oh, J. H. Cho, B. Kim, *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 26204.

[3] M. Mas-Montoya, R. P. Ortiz, D. Curiel, A. Espinosa, M. Allain, A. Facchetti, T. J. Marks, *Journal of Materials Chemistry C* **2013**, *1*, 1959.

[4] T. M. Figueira-Duarte, S. C. Simon, M. Wagner, S. I. Drtezhinin, K. A. Zachariasse, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 10175.

8 Danksagung

Meinem Doktorvater [redacted] danke ich für die wissenschaftliche Anleitung bei der Durchführung dieser Arbeit, seine Diskussionsbereitschaft, die gewährte Freiheit bei der Ausgestaltung des Themas und die persönliche Unterstützung.

Meinem Projektleiter [redacted] bin ich dankbar für die enge Zusammenarbeit. Mein besonderer Dank gilt [redacted] für seine Unterstützung, Motivation und eine Vielzahl wertvoller Diskussionen. Die Unterstützung durch seine NMR-Abteilung hat einen signifikanten Beitrag zum Erfolg dieser Arbeit geleistet. Ebenso möchte ich mich bei den übrigen Projektleitern [redacted], [redacted] [redacted] und [redacted] für ihre stetige Unterstützung und Diskussionsbereitschaft bedanken.

Des Weiteren möchte ich mich bei meinen Kooperationspartner [redacted] und seiner Arbeitsgruppe für die Zusammenarbeit bedanken.

Meinen Kollegen des Max-Planck-Institutes für Polymerforschung, insbesondere dem „AK Müllen“ danke ich herzlich für die gute Atmosphäre und Zusammenarbeit.

Ich danke zudem allen Personen, die mich in den vergangenen Jahren auf meinem Weg begleitet und gefördert haben. Mein besonderer Dank gilt *meiner Familie*, welche mich immer unterstützt und mir diese Ausbildung ermöglicht hat.

9 Lebenslauf

PERSÖNLICHES

Name	Dominik Steinberger, geb. Lorbach
[redacted]	[redacted]
[redacted]	[redacted]
[redacted]	[redacted]
	[redacted]

WERDEGANG

[redacted]	[redacted]
[redacted]	[redacted]
[redacted]	[redacted]

[redacted]

[redacted]

[redacted]

10 Publikationen

“Deep blue polymer light emitting diodes based on easy to synthesize, non-aggregating polypyrene”; Optics Express 19 (S6), A1281-A1293, 2011

“A Universal Scheme to Convert Aromatic Molecular Monolayers into Functional Carbon Nanomembranes“; *ACS Nano, 2013.*

“The Right Way to Self-fuse Bi- and Terpyrenyls to Afford Graphenic Cutouts”, *ChemComm*, 2013, DOI: 10.1039/c3cc45235b.

“From Linear Pyrene Oligomers to Cyclohexa(1,3-pyrenylene)”; Angew. Chem. Int. Ed., 2015, DOI: 10.1002/anie.201508180.