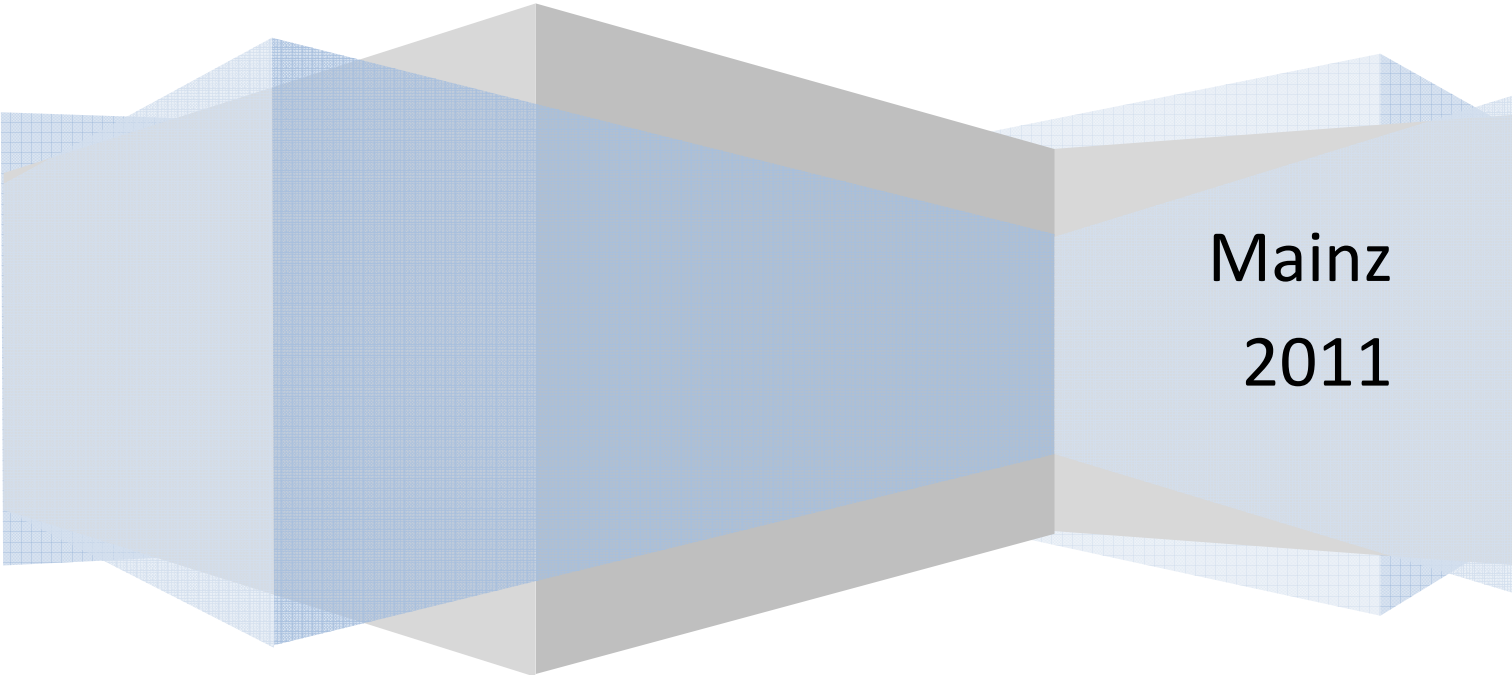


Nanographene als Funktionale Materialien und Synthetische Herausforderung

Dissertation

**zur Erlangung des Grades „Doktor der Naturwissenschaften“
im Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften der
Johannes Gutenberg Universität Mainz und in Kooperation mit
dem Max-Planck-Institut für Polymerforschung Mainz**

vorgelegt von Lukas Dössel, geboren in Wiesbaden



**Mainz
2011**

Dekan:

[REDACTED]

1. Berichterstatter:

[REDACTED]

2. Berichterstatter:

[REDACTED]

Tag der mündlichen Prüfung:

[REDACTED]

D77 Mainzer Dissertation

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 2007 bis November 2010 im Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz unter der Betreuung von [REDACTED] durchgeführt.

„In den Wissenschaften ist viel Gewisses, sobald man sich von den Ausnahmen nicht irre machen läßt und die Probleme zu ehren weiß.“

Johann Wolfgang von Goethe

Abkürzungsverzeichnis

a.u.	arbitrary unit (willkürliche Einheit)
br	breit
d (bei NMR-Daten)	Dublett
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
DSC	Differential Scanning Calorimetry (Dynamische Differenzkalorimetrie)
d ₂ -TCE	deutერიertes Tetrachlorethan CDCl ₂ -CDCl ₂
FD	Feld-Desorption
h	Stunden
HBC	Hexa- <i>peri</i> -hexabenzocoronen
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital (Höchstes besetztes Molekülorbital)
HOPG	Highly Ordered Pyrolytic Graphite (Hoch geordneter pyrolytischer Graphit)
HPB	Hexaphenylbenzol
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital (Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital)
M	Molare Masse
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
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Kernresonanzspektroskopie)
PAK / PAH	Polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoff (Polycyclic Aromatic Hydrocarbon)
PDI	Perylentetracarboxydiimid

POM	Polarisationsmikroskopie (Polarized Optical Microscopy)
ppm	parts per million
PS	Polystyrol
q	Quartett
rpm	Umdrehungen pro Minute (Rounds Per Minute)
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
Smp.	Schmelzpunkt
STM	Scanning Tunneling Microscopy (Rastertunnelmikroskopie)
STS	Scanning Tunneling Spectroscopy (Rastertunnelspektroskopie)
t	Triplett
TBAF	Tetra- <i>n</i> -butylammoniumfluorid
TCNQ	7,7,8,8-Tetracyanochinodimethan
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TIPS	Triisopropylsilyl (Schutzgruppe)
TMS	Trimethylsilyl
UV-VIS	Ultraviolett-Visible
WAXS	Weitwinkelröntgenstreuung (Wide Angle X-Ray Scattering)
z.B.	zum Beispiel
ϵ	molarer dekadischer Extinktionskoeffizient
λ	Wellenlänge [nm]
δ	chemische Verschiebung [ppm]

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
1.1	Benzol und Aromatizität	2
1.2	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe	3
1.2.1	Synthese	5
1.2.2	Supramolekulare Eigenschaften	9
1.2.3	Elektronische Eigenschaften.....	11
1.3	Graphen und Graphennanostreifen	13
1.3.1	Strukturelle Eigenschaften.....	14
1.3.2	Elektronische Eigenschaften.....	15
1.3.3	Herstellungsverfahren.....	16
1.4	Organische Elektronik.....	18
1.4.1	Feldeffekttransistoren	18
1.4.2	Solarzellen	19
1.4.3	Energie- und Ladungstransfer.....	21
1.5	Literatur.....	24
2	Motivation und Zielsetzung	33
2.1	Literatur.....	39
3	Synthese, Selbstorganisation und elektronische Eigenschaften neuartiger Hexa- <i>peri</i> -hexabenzocoronene	43
3.1	Einfluss der Alkylketten auf die supramolekulare Ordnung und die elektronischen Eigenschaften	45
3.1.1	Synthese	47
3.1.2	Charakterisierung.....	56
3.2	Kovalente Verknüpfung von HBC und PDI	91
3.2.1	Synthese	97
3.2.2	Charakterisierung.....	110

3.3	Andere Donor-Akzeptor-Systeme	131
3.3.1	Synthese	133
3.3.2	Charakterisierung	136
3.4	Zusammenfassung	141
3.5	Literatur	143
4	Synthese definierter Nanographen-Scheiben in Lösung	151
4.1	Entwicklung einer optimierten Syntheseroute zu C ₂₂₂	154
4.1.1	Konzept der Vorplanarisierung	157
4.1.2	Synthese	159
4.1.3	Dehydrierung und Charakterisierung	161
4.2	Synthese einer C ₅₄₆ -Graphenscheibe	167
4.2.1	Konzept eines dendritischen Vorläufers auf HBC-Basis	167
4.2.2	Synthese	170
4.3	Zusammenfassung	175
4.4	Literatur	177
5	Synthese definierter Graphennanostreifen in Lösung	183
5.1	Das Konzept eines gewinkelten Rückgrads.....	186
5.2	Via AA-BB-Typ <i>Suzuki</i> -Polykondensation.....	188
5.2.1	Modellverbindung	191
5.2.2	Polymersynthese.....	194
5.2.3	Cyclodehydrierung und Charakterisierung	201
5.3	Via <i>Yamamoto</i> -Polykondensation	212
5.3.1	Modellverbindung	216
5.3.2	Monomersynthese	221
5.3.3	Polymersynthese.....	226
5.3.4	Cyclodehydrierung und Charakterisierung	233
5.4	Zusammenfassung	244
5.5	Literatur	246

Inhaltsverzeichnis

6	Zusammenfassung und Ausblick	253
7	Experimentalteil	263
7.1	Allgemeine Methoden	263
7.1.1	Chemikalien und Lösungsmittel	263
7.1.2	Chromatographie	263
7.1.3	Mikrowellengestützte Synthese	263
7.1.4	Schutzgasatmosphäre	264
7.2	Analytische Methoden	265
7.2.1	Massenspektrometrie	265
7.2.2	NMR-Spektroskopie	265
7.2.3	Elementaranalyse	265
7.2.4	UV/Vis-Spektroskopie	266
7.2.5	IR-Spektroskopie	266
7.2.6	RAMAN-Spektroskopie	266
7.2.7	Fluoreszenz-Spektroskopie	266
7.2.8	Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) und thermogravimetrische Analyse (TGA)	267
7.2.9	Polarisationsmikroskopie	267
7.2.10	Röntgenbeugung	267
7.2.11	Bau von Solarzellen	267
7.2.12	Rastertunnelmikroskopie	268
7.2.13	GPC-Polymeranalytik	269
7.3	Synthese	270
7.3.1	Funktionalisierte Hexa- <i>peri</i> -hexabenzocoronene	270
7.3.2	Nanographen-Scheiben	311
7.3.3	Graphen-Nanostreifen	318
7.4	Literatur	340

1 Einleitung

In der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts und im ersten Jahrzehnt des 21. Jahrhunderts haben technologische Neuentwicklungen unser Leben nachhaltig verändert. Moderne multimediale Elemente wie Laptops, Flachbildschirme oder Mobiltelefone sind aus unserem Alltag nicht mehr wegzudenken und fester Bestandteil unseres Lebens geworden. Der Trend geht hin zu kleineren, leichteren und leistungsfähigeren Bauteilen, die immer neue Ansprüche an die verwendeten Materialien stellen. Bislang dominieren fast ausschließlich anorganische Halbleiter-Materialien in der Fertigung von Transistoren. Doch in den letzten Jahrzehnten hat das wissenschaftliche Interesse an der Entwicklung von Halbleitern auf Basis organischer Moleküle immens zugenommen, was sich in der steigenden Zahl an Publikationen zu diesem Thema zeigte. Diese organischen Halbleiter bieten Vorteile hinsichtlich ihrer Prozessierbarkeit, des Einsatzes auf flexiblen Substraten, ihrer elektronischen Eigenschaften und auch Kostenvorteile, wodurch sie in einigen Anwendungen anorganischen Materialien überlegen sind.^[1] So wurden bereits leistungsstarke organische Feldeffekttransistoren^[2] (FETs), organische Solarzellen^[3] (OPVs), organische Lichtemittierende Dioden^[4] (OLEDs) und Elemente zur Identifizierung von Objekten mit Hilfe elektromagnetischer Wellen^[5] (RFIDs) entwickelt. Die Bauteile können großflächig auf flexiblen Substraten als Lösung aufgebracht werden, beispielsweise durch „Inkjet Printing“ oder durch „Spin-Coating“.^[2c]

Die Herausforderung in der organischen Elektronik auf Basis kleiner organischer Moleküle besteht darin, die Effizienz und die Lebensdauer der Bauteile zu verbessern. In vielen Fällen ist es die niedrige Ladungsträgerbeweglichkeit organischer Halbleiter, die eine Anwendung in elektronischen Bauteilen einschränkt.^[1b, 6] Zurzeit können die organischen Materialien diese Nachteile teilweise durch ihre Vorteile kompensieren, aber in der Forschung wird bereits intensiv versucht, eine Steigerung dieser Ladungsträgerbeweglichkeiten zu erreichen.^[7] Dies kann zum einen durch eine Verbesserung des Transportes innerhalb der Moleküle (intramolekular) erreicht werden oder aber zum anderen durch eine bessere supramolekulare Ordnung, in der der Übergang

eines Ladungsträgers von einem Molekül zum nächsten erleichtert wird.^[8] Hier wurden bereits beachtliche Fortschritte erzielt und es wird prognostiziert, dass der Markt für organische Elektronik bis zum Jahr 2015 auf ein Volumen von 30 Milliarden US Dollar ansteigen wird.^[9] Definierte polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs) und das Graphen – eine Kohlenstoffmodifikation mit extrem hoher Leitfähigkeit – sind von hoher wissenschaftlicher Bedeutung in diesem Forschungsgebiet und fanden bereits Anwendung in elektronischen Bauteilen (siehe Kapitel 1.2). Im Jahr 2010 wurden daher gleich zwei Nobelpreise vergeben für Arbeiten aus diesem Bereich: *Geim* und *Novoselov* erhielten den Nobelpreis für Physik für ihre Experimente an Graphen und *Heck*, *Negishi* und *Suzuki* wurden für die Entwicklung von Kupplungsreaktionen zur C-C-Bindungsknüpfung mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet. Auf die genauen Forschungserkenntnisse und deren Bedeutung – auch im Hinblick auf diese Arbeit – wird im Folgenden noch näher eingegangen.

1.1 Benzol und Aromatizität

Das Benzol (**1-1**) stellt die einfachste und bekannteste aromatische Verbindung dar. Nach seiner Entdeckung im Jahre 1825 durch den englischen Physiker *Michael Faraday* war es lange Zeit nicht gelungen, die genaue Strukturformel des Moleküls festzulegen und es wurden verschiedene Vorschläge heftig diskutiert.

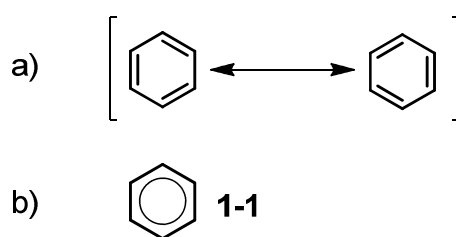


Abbildung 1-1: a) Kekulé- und b) Robinson-Struktur von Benzol

Am bekanntesten sind zwei Vorschläge: *Kekulé* schlug 1865 vor, dass Benzol aus zwei Isomeren des Cyclohexatriens besteht, die sich rasch ineinander umwandeln (Abbildung 1-1a) und definierte den Ausdruck „Aromat“ für Benzol-enthaltende Verbindungen.^[10] Die spätere Analyse mittels Röntgenbeugungsexperimenten zeigte aber gleiche Bindungslängen zwischen allen C-C. Die tatsächliche Struktur wird am besten

Einleitung

durch den sogenannten „Robinsonschen Kreis“ (Abbildung 1-1) dargestellt mit einem komplett delokalisierten π -Elektronensextett. Diese Delokalisation der Bindungselektronen ist für die elektronischen Eigenschaften des Benzols verantwortlich und die daraus resultierende Resonanzenergie ist der Grund für die hohe chemische Stabilität des Benzols. Seine Vielseitigkeit als Grundbaustein für verschiedene Substanzklassen macht es zum wichtigsten Rohstoff in der organischen Aromatenchemie.^[11] Durch selektive kovalente Verknüpfung können größere zweidimensionale kondensierte polyzyklische Kohlenwasserstoffe (PAKs) aufgebaut werden, die wiederum eine eigene bedeutende Substanzklasse darstellen.^[12]

1.2 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

Die Klasse der PAKs ist eine bedeutende Stoffgruppe organischer Verbindungen, die aus mindestens zwei aromatischen Ringsystemen besteht, welche durch gemeinsame Bindungen anelliert sind.

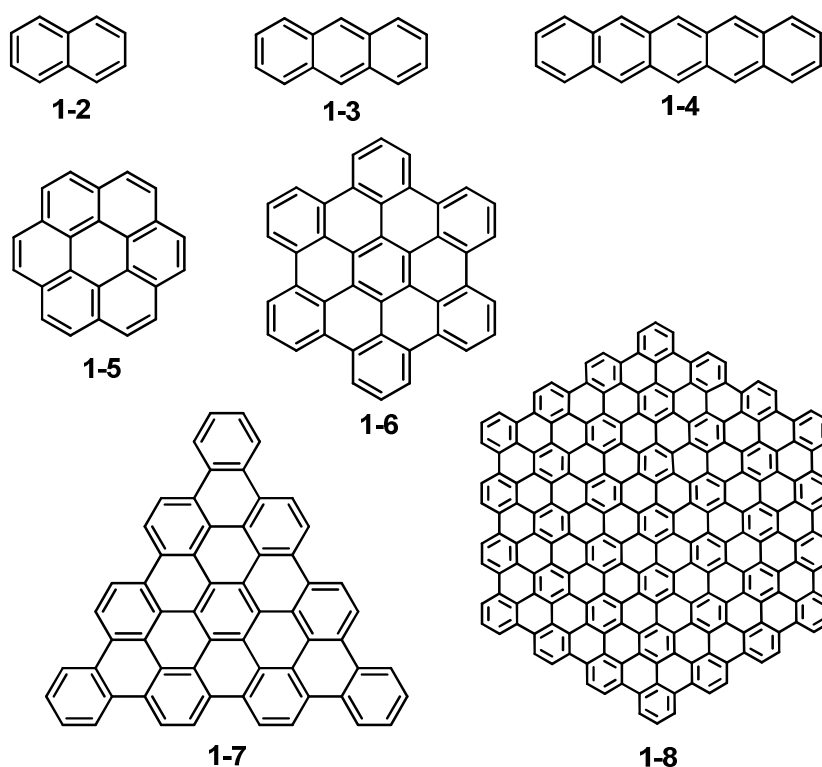


Abbildung 1-2: Überblick über bekannte PAKs: Naphthalin (1-2), Anthracen (1-3), Pentacen (1-4), Coronen (1-5), Hexa-peri-hexabenzocoronen (1-6), „Dreieck“ (1-7) und „C222“ (1-8)

Die einfachsten Fälle von PAKs stellen das Naphthalin (**1-2**) und das Anthracen (**1-3**) dar, die aus zwei bzw. aus drei kondensierten Benzol-Einheiten bestehen (Abbildung 1-2). Im Arbeitskreis von Professor Müllen wurden auch zahlreiche größere definierte PAKs mit bis zu 222 C-Atomen (**1-8**) synthetisiert, um die Veränderung der Eigenschaften mit zunehmender Kerngröße zu untersuchen.^[13] Dabei stellt die hexagonale Wabenstruktur aus sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff einen Ausschnitt aus dem Graphitgitter dar und dient daher für Chemiker und Physiker als Modellverbindung – darauf wird in Kapitel 1.3 näher eingegangen.

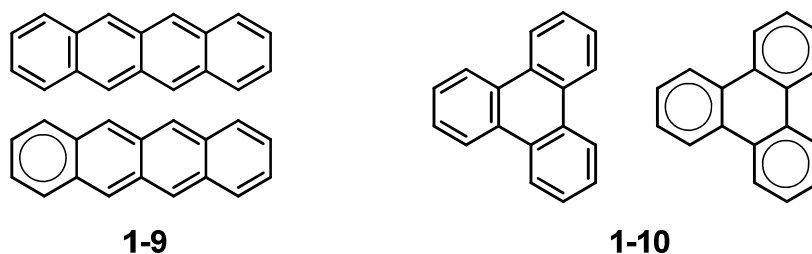


Abbildung 1-3: Isomere Tetracen (**1-9**) und Triphenylen (**1-10**) als Kekulé- und Robinson-Struktur

Bei polyzyklischen Aromaten sind die physikalischen und chemischen Eigenschaften stark abhängig von der Art der Verknüpfung der einzelnen aromatischen Ringsysteme. Dies lässt sich sehr leicht anhand von zwei Isomeren PAKs zeigen, die beide aus vier anellierten Benzol-Einheiten bestehen (Abbildung 1-3). Während Tetracen (**1-9**) chemisch sehr reaktiv ist, verhält sich Triphenylen (**1-10**) eher wie Benzol und zeigt eine geringe Reaktivität, eine höhere Ionisierungsenergie und den größten HOMO-LUMO-Abstand.^[14] Clar entwickelte 1958 das qualitative Modell des „Aromatischen Sextetts“ bei dem innerhalb des PAKs geprüft wird, welche Zyklen formal als Benzol-Einheit betrachtet werden können (siehe Robinsonsche Kreise in Abbildung 1-3).^[15] Tetracen (**1-9**) stellt ein „nicht all-benzoides“ System dar, da drei der vier Zyklen sich nicht als Benzol-Einheit darstellen lassen und so als Doppelbindungen betrachtet werden. Dies erklärt, weshalb Tetracen sich chemisch und physikalisch eher wie ein Olefin verhält. Triphenylen (**1-10**) hingegen besteht nach diesem Modell nur aus Benzol-Einheiten und ist somit der kleinste Vertreter der „all-benzoiden“ Systeme. Diese Klasse ist sehr selten und so lassen sich

Einleitung

beispielsweise unter den rund 21000 denkbaren PAKs aus 4-10 anellierten Benzol-Einheiten nur 17 all-benzoide Strukturen finden.^[16]

In der Natur kommen PAKs als Bestandteil von Kohle, Teer und Erdöl vor, außerdem entstehen sie bei der Pyrolyse (unvollständige Verbrennung) organischer Materialien und lassen sich daher auch in der Atmosphäre nachweisen. Aus Steinkohlenteer beispielsweise werden niedrige PAKs wie Naphthalin und Anthracen durch Destillation gewonnen, während die größeren Homologen nur synthetisch zugänglich sind.^[17]

1.2.1 Synthese

Auf dem Gebiet der größeren PAKs, die nicht aus natürlichen Quellen isoliert werden können, haben sich zahlreiche verschiedene Syntheseansätze entwickelt. Pioniere auf diesem Gebiet waren Scholl^[18], Clar^[15, 19] und Zander^[20], die mit ihren Arbeiten den Zugang zur Synthese von definierten PAKs mit gezielter Funktionalisierung in der Peripherie ermöglichten, um damit die elektronischen und strukturellen Eigenschaften zu kontrollieren. Im Folgenden werden die grundlegenden Schritte vorgestellt, die in dieser Arbeit zur Synthese von Nanographenen verwendet werden. In den letzten Jahren wurden die Methoden weiter optimiert, um die Zielverbindungen unter milderen Bedingungen und mit höheren Ausbeuten zu erhalten. Die Herausforderung liegt darin, dass die Löslichkeit der PAKs mit steigender Größe abnimmt und somit die Aufreinigung und Charakterisierung der Materialien erschwert werden.^[13a] Daher sollen hier Ansätze vorgestellt werden, bei denen zunächst eine gut lösliche und vollständig charakterisierbare Polyphenylen-Vorstufe synthetisiert wird, die erst im letzten Reaktionsschritt durch eine sehr selektive Cyclodehydrierung in den gewünschten planaren PAK überführt wird. Als Beispiel dient hier das Hexa-*peri*-hexabenzocoronon (**1-6**, HBC, siehe Abbildung 1-2).

1.2.1.1 Diels-Alder Cycloaddition

Die *Diels-Alder*-Reaktion stellt eine vielseitige [4+2] Cycloaddition dar, die photochemisch oder thermisch induziert wird und ohne die Verwendung von Katalysatoren funktioniert. Für die Entdeckung wurden im Jahre 1950 *Diels* und *Alder* mit dem Nobelpreis ausgezeichnet. In der Regel wird dabei intermolekular ein konjugiertes Dien mit

einem Alken umgesetzt unter Bildung eines Cyclohexen-Systems.^[21] Für den Aufbau von Polyphenylenen mit nur voll-benzoiden Ringen ist es daher notwendig, ein Tolan (**1-11**) mit einem Cyclopentadienon (**1-12**) umzusetzen (Abbildung 1-4). Dies wurde bereits im Jahre 1934 von *Dilthey* berichtet und es wurde aufgeklärt, dass intermediär ein Carbonyl-überbrücktes Additionsprodukt entsteht, das bei erhöhter Temperatur (200-250 °C) spontan zerfällt unter Abspaltung von Kohlenmonoxid.^[22] Aus dem Reaktionsschema lässt sich erkennen, dass es durch Funktionalisierung der Edukte möglich ist, das entstehende HBC (**1-6**) gezielt an verschiedenen Positionen zu substituieren.

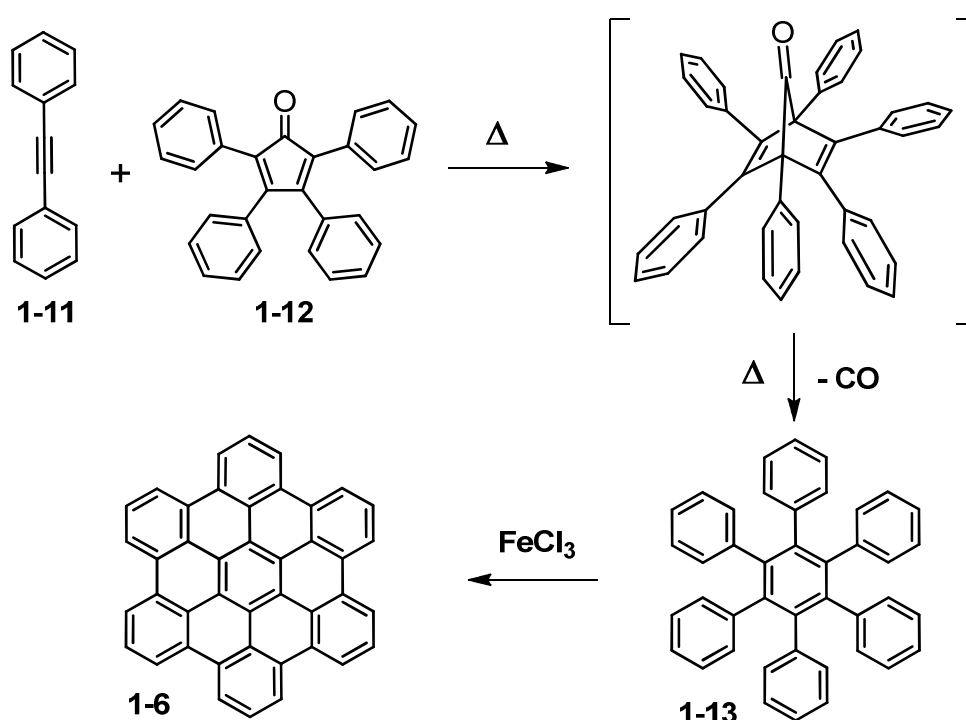


Abbildung 1-4: Diels-Alder-Reaktion zur Synthese von Hexaphenylbenzol (**1-13**) und anschließende oxidative Cyclodehydrierung zum HBC (**1-6**)^[22]

Zwei wichtige Beispiele für die gezielte Funktionalisierung von HBC sind in Abbildung 1-5 dargestellt: Ein monohalogeniertes HBC (**1-14**) und ein dihalogeniertes HBC (**1-15**). Diese sind durch Alkylreste gut löslich in gängigen organischen Lösungsmitteln, und durch die Halogenfunktion ist es möglich, an diesen Stellen verschiedene Palladium-katalysierte Kupplungsreaktionen durchzuführen und das HBC somit weitere zu funktionalisieren.^[23]

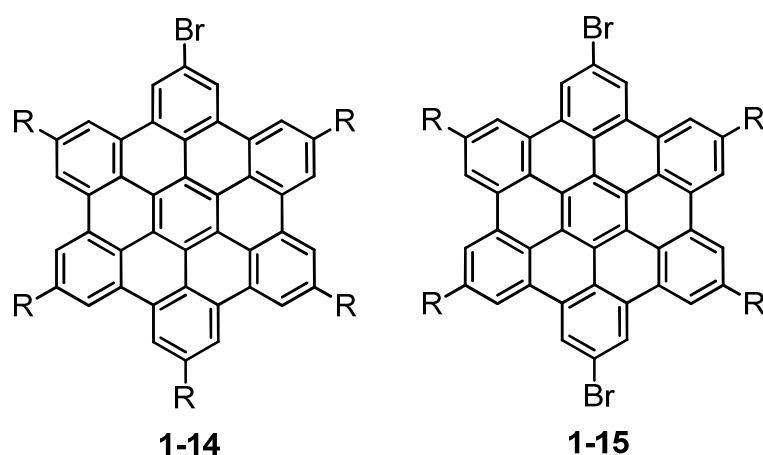


Abbildung 1-5: Beispiele für funktionalisierte HBC Derivate, die weiter funktionalisiert werden können (monohalogeniert und dihalogeniert)^[23]

1.2.1.2 Cyclotrimerisierung

Im Falle von vollständig symmetrisch funktionalisierten HBCs bietet sich eine synthetisch einfachere Route an, bei der Hexaphenylbenzol (**1-13**) durch eine Dicobaltoctacarbonyl-katalysierte [2+2+2]-Cyclotrimerisierungsreaktion von Tolanen erhalten werden kann (Abbildung 1-6).^[24] Dabei werden hauptsächlich vollständig symmetrische Tolanderivate eingesetzt, da es sonst zur Bildung von Isomeren kommt, die nur schwer unterdrückt werden kann.^[25]

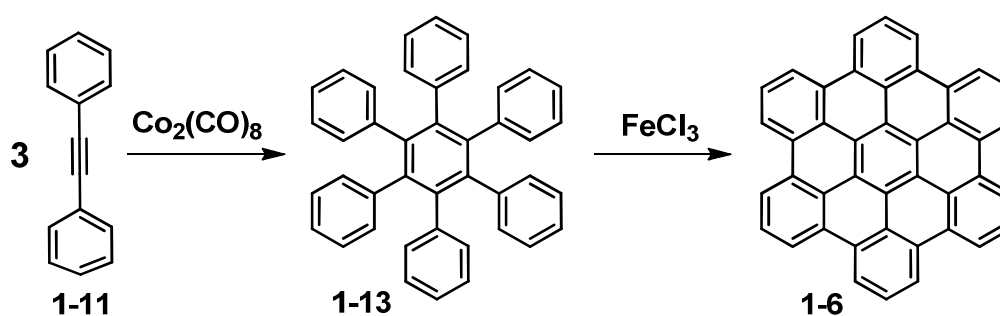


Abbildung 1-6: Synthese von HBC (**1-6**) mittels Cyclotrimerisierung eines Tolans (**1-11**) zum Hexaphenylbenzol (**1-13**) und anschließender Cyclodehydrierung

1.2.1.3 Oxidative Scholl-Cyclodehydrierung

Wie bereits erwähnt, basieren die meisten synthetischen Konzepte zur Darstellung von PAKs auf der Planarisierung dreidimensionaler Polyphenylen-Systeme im letzten Reaktionsschritt, da die Löslichkeit während dieses Schrittes in der Regel stark abnimmt. Dies ist oxidativ, photochemisch, reduktiv und auch Übergangsmetall-katalysiert möglich.^[26] Bei den in Abbildung 1-4 und Abbildung 1-6 gezeigten „Cyclodehydrierungen“ handelt es sich um eine oxidative Aryl-Aryl-Kupplungsreaktion, die durch Lewis-Säuren katalysiert wird und auch unter dem Namen *Scholl*-Reaktion bekannt ist.^[18] Der genaue Mechanismus wurde in der Literatur sehr heftig diskutiert und es war lange unklar, ob die Reaktion über ein Arenium-Ion (Protonentransfer) oder über ein Kation-Radikal (Elektronentransfer) verläuft.^[27] Mittlerweile gilt der radikalische Mechanismus als bewiesen und soll hier kurz schematisch dargestellt werden (Abbildung 1-7, grüne Farbe). Unter Abgabe eines Elektrons an das Oxidationsmittel kommt es zur Bildung eines Radikalkations, das durch Bildung einer neuen C-C Bindung ein distonisches System übergeht. In einem weiteren Oxidationsschritt entsteht ein Dikation, das schließlich durch Abspaltung zweier Protonen das neutrale Produkt bildet.^[28]

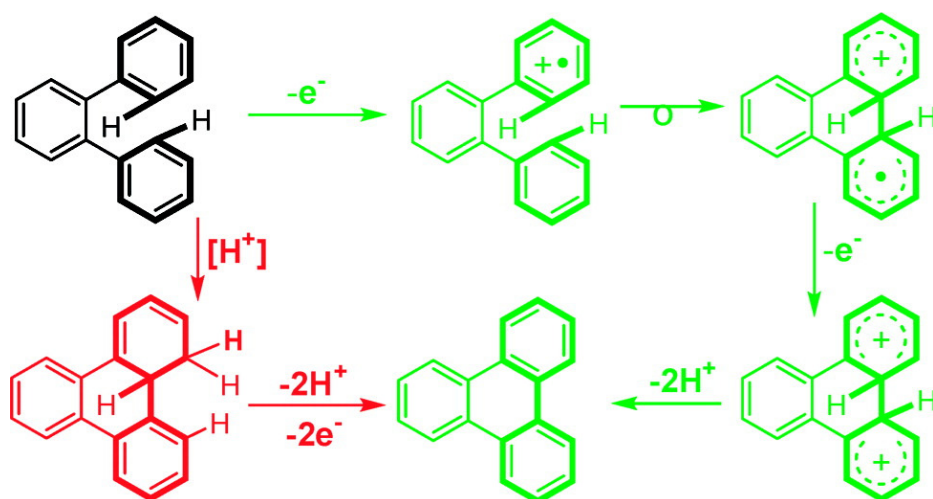


Abbildung 1-7: Radikalischer Mechanismus der Scholl-Reaktion (grün) und Protonentransfer-Mechanismus (rot)^[28]

In unserer Gruppe wird die *Scholl*-Reaktion in der Regel mit $FeCl_3$ als Lewis-Säure und gleichzeitiges Oxidationsmittel durchgeführt, da das Oxidationspotential ausreicht, um die meisten Systeme zu dehydrieren. Als Nachteil ist zu sehen, dass bei der Verwendung

Einleitung

von zu vielen Equivalenten des Oxidationsmittels eine Chlorierung in der Peripherie des Moleküls auftreten kann. Eine Nebenreaktion bei nicht ausreichend sterisch abgeschirmter Peripherie eines Moleküls ist die intermolekulare Aryl-Aryl-Bindungsbildung anstelle einer intramolekularen Cyclodehydrierung.^[29] Dem kann man meist durch ausreichende Verdünnung der Reaktionslösung begegnen. Ein anderes Problem ist eine unvollständige Cyclodehydrierung, die meist durch einen zu hohen sterischen Anspruch während der Transformation in ein zweidimensionales planares Molekül verursacht wird. In dem Fall kommt es nur zu einer partiellen Bindungsbildung, und auch durch drastischere Reaktionsbedingungen kann hier keine vollständige Reaktion erzwungen werden.^[30] Es ist in solch einem Fall notwendig, eine andere Vorstufe zu entwickeln, bei der ggf. bereits eine Vorplanarisierung vorhanden ist, die die spätere Planarisierung erleichtert. Dieses Konzept wurde bereits erfolgreich in der Synthese von PAKs eingesetzt.^[31]

Diese Möglichkeiten der selektiven Funktionalisierung von PAKs erlauben es, solche Verbindungen systematisch zu synthetisieren und den Einfluss verschiedener Substituenten auf die Selbstorganisation, die elektronischen Eigenschaften und die Prozessierbarkeit zu untersuchen.

1.2.2 Supramolekulare Eigenschaften

Unter supramolekularen Eigenschaften versteht man die spontane Assoziation einzelner Moleküle zu strukturell geordneten, stabilen Aggregaten, deren Eigenschaften mehr als nur die Summe der Eigenschaften der einzelnen Moleküle sind.^[32] Diese Strukturen werden durch ein Zusammenspiel nichtkovalenter Wechselwirkungen zusammengehalten wie Wasserstoffbrückenbindungen, *Van-der-Waals*-Wechselwirkungen oder aromatische π - π -Wechselwirkungen.^[33] Diese kompensieren die Abnahme an Entropie bei der Aggregation zu geordneten Strukturen und sind die eigentliche Triebkraft des Vorganges.

Durch gezielte Funktionalisierung von PAKs in der Peripherie ist es möglich, die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen zu beeinflussen und die Eigenschaften der entstehenden Aggregate zu kontrollieren. Die Einführung geeigneter flexibler Alkylketten führt hier zum Auftreten flüssigkristalliner Mesophasen und zu einer Nanophasenseparation

zwischen dem aromatischen Kern und der unpolaren Peripherie. Durch die starken π - π -Wechselwirkungen entstehen sowohl in Lösung als auch im Festkörper kolumnare Superstrukturen (Abbildung 1-8).^[34] Im Fall sogenannter „diskotischer Flüssigkristalle“ gibt es Phasen, die die Fließeigenschaften einer Flüssigkeit besitzen, aber gleichzeitig eine Ordnung und Orientierung der Moleküle zueinander aufweisen. Dieser Aggregatzustand liegt zwischen dem kristallinen Zustand und der ungeordneten Schmelze des Materials und kann bei einem thermotropen Flüssigkristall durch die Temperatur kontrolliert werden.^[35] Das Auftreten von Mesophasen wird durch anisotrope – also ungerichtete – Wechselwirkungen bewirkt. Im Fall von PAKs sind dies die π - π -Wechselwirkungen, die nur senkrecht zum Molekül auftreten und durch eine elektrostatische Anziehung zwischen der partiell negativ geladenen π -Elektronenwolke des aromatischen Kerns und dem partiell positiv geladenen δ -Kohlenstoffgerüst des nächsten Moleküls verursacht werden.^[36]

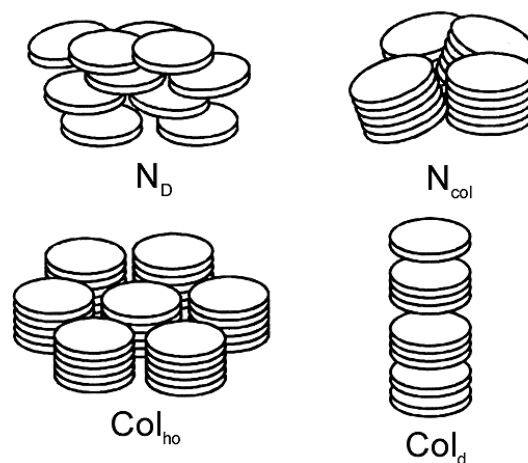


Abbildung 1-8: Mögliche Mesophasen diskotischer Flüssigkristalle: nematisch-diskotisch (N_D), nematisch-kolumnar (N_{col}), kolumnar-hexagonal (Col_{ho}) und kolumnar-geordnet (Col_d)

In Abbildung 1-8 sind mögliche Mesophasen diskotischer Flüssigkristalle dargestellt, die sich in der Ausrichtung und der Positionierung der Moleküle unterscheiden. Im Fall der nematisch-diskotischen Phasen (N_D) zeigen die Scheiben eine hohe Orientierungsfernordnung, jedoch keine Positionsordnung. Im Gegensatz dazu zeigen die kolumnaren Mesophasen eine hohe Positionsordnung entlang der sich bildenden Säulen. Dort unterscheidet man wiederum ungeordnet vorliegende Kolumnen (N_{col} , nematisch-kolumnar), eine kolumnar-hexagonale Packung mit einer zweidimensionalen

Einleitung

Translationsordnung (Col_{ho}) und die fehlgeordnete Anordnung (Col_{d}).^[37] Neben sterischer Hinderungen hat die Größe des aromatischen Kerns einen hohen Einfluss auf die Ordnung innerhalb einer Kolumne, da es bei kleineren Scheiben durch die höhere Beweglichkeit leicht zu einer Verkipfung gegen die Stapelachse kommt.^[38] Die Ausbildung von Mesophasen wird meist durch Dynamische Differenzkalorimetrie (engl.: Differential Scanning Calorimetry, DSC), Polarisationsmikroskopie (POM) und 2D-Weitwinkelröntgenstreuung (2D-WAXS) untersucht.

Substituierte HBCs sind bekannte Vertreter der diskotischen Flüssigkristalle und zeigen über weite Temperaturbereiche stabile Mesophasen. Dabei bilden sich bevorzugt kolumnare Strukturen aus mit einem Abstand von nur 0,35-0,36 nm zwischen den aromatischen Kernen – sehr ähnlich der Struktur im Graphit – und machen HBC und andere PAKs zu wissenschaftlich interessanten Materialien mit kontrollierbaren supramolekularen Eigenschaften.^[6, 35a, 39]

1.2.3 Elektronische Eigenschaften

Das HBC zeigt entlang der durch Selbstorganisation gebildeten Kolumnen eine der höchsten Ladungsträgerbeweglichkeiten aller diskotischen Flüssigkristalle, verursacht durch die gute Überlappung der π -Orbitale der aromatischen Kerne.^[40] Senkrecht zur Ausrichtung dieser Säulen hingegen ist die Ladungsträgerbeweglichkeit niedrig, da die Alkylketten in der Peripherie die Funktion eines isolierenden Mantels haben (siehe Abbildung 1-9), so dass der Übergang eines Ladungsträgers stark gehindert ist. Dadurch entsteht ein eindimensionales „Nanokabel“. Durch diese Einschränkung des Transportweges in eine Dimension ist es notwendig, die Orientierung der Kolumnen in einem elektronischen Bauteil gezielt zu kontrollieren und einen Ladungsfluss zu ermöglichen. In einem organischen Feldeffekttransistor (OFETs, Abbildung 1-9 b) sollten die Moleküle senkrecht zur Oberfläche auf dem Substrat zwischen der Source- und der Drain-Elektrode ausgerichtet sein, während in einer Solarzelle (OPV, Abbildung 1-9c) eine parallele Ausrichtung erforderlich ist.^[1a, 41] Diese Ausrichtung kann durch chemische Modifikation der Moleküle und der Oberfläche oder durch verschiedene Prozessierungsmethoden kontrolliert werden.^[42]

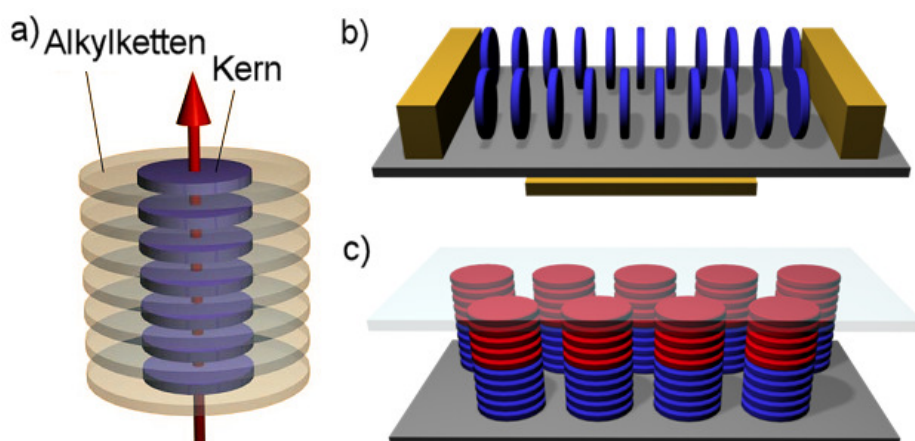


Abbildung 1-9: a) Schematische Darstellung des Ladungstransportes innerhalb einer Kolumne, b) senkrechte Ausrichtung der Moleküle zur Oberfläche und c) parallele Ausrichtung der Moleküle.

Zusätzlich eignen sich PAKs wie das HBC wegen ihrer großen Zahl an π -Elektronen, durch die energetische Lage des niedrigsten besetzten Orbitals (HOMO) und des niedrigsten unbesetzten Orbitals (LUMO) für die Verwendung als Elektronendonormaterialien.^[1a, 43] Die Bandlücke gibt den Abstand zwischen dem Valenz- und dem Leitungsband an und ist stark für die elektronischen und optischen Eigenschaften verantwortlich.^[44] PAKs haben hier den Vorteil, dass sich diese Bandlücke synthetisch leicht kontrollieren lässt durch die Größe des aromatischen Systems und durch die Einführung von elektronenziehenden und -schiebende Substituenten.^[45]

Trotz dieser herausragenden elektronischen Eigenschaften, der steten Weiterentwicklung der Materialien und der erfolgreichen Anwendung in Feldeffekttransistoren^[46] und Solarzellen^[1a, 47], zeigen PAKs im Bereich der organischen Elektronik noch immer Nachteile gegenüber anorganischen Systemen, speziell hinsichtlich der niedrigen Ladungsträgerbeweglichkeiten.^[1b, 6] Doch auch hier gibt es noch großes Potenzial, und es wurde kürzlich vorhergesagt, dass durch gezieltes Moleküldesign von Form und Peripherie kleiner diskotischer Moleküle Mobilitäten von mehr als $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ möglich sein könnten.^[48]

1.3 Graphen und Graphennanostreifen

Erweitert man das Strukturmotiv der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe in zwei Dimensionen, so erhält man eine wabenförmige planare Struktur, die nur aus vollständig sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff besteht (Abbildung 1-10). Dieses sogenannte Graphen stellt eine einzelne Schicht aus der Graphit-Modifikation des Kohlenstoffs dar, hat eine Dicke von einem Atom und wurde in der Literatur sehr lange für thermodynamisch instabil gehalten.^[49] Erst 2004 wurde es von *Geim* und *Novoselov* zum ersten Mal als defektfreie Monolage erhalten und charakterisiert, wofür sie 2010 mit dem Nobelpreis für Physik geehrt wurden.^[50] Davor hatte *Boehm* schon 1964 über „Kohlenstofffolie“ berichtet und den Namen „Graphen“ geprägt, jedoch konnte keine definierte Monolage bewiesen werden.^[51]

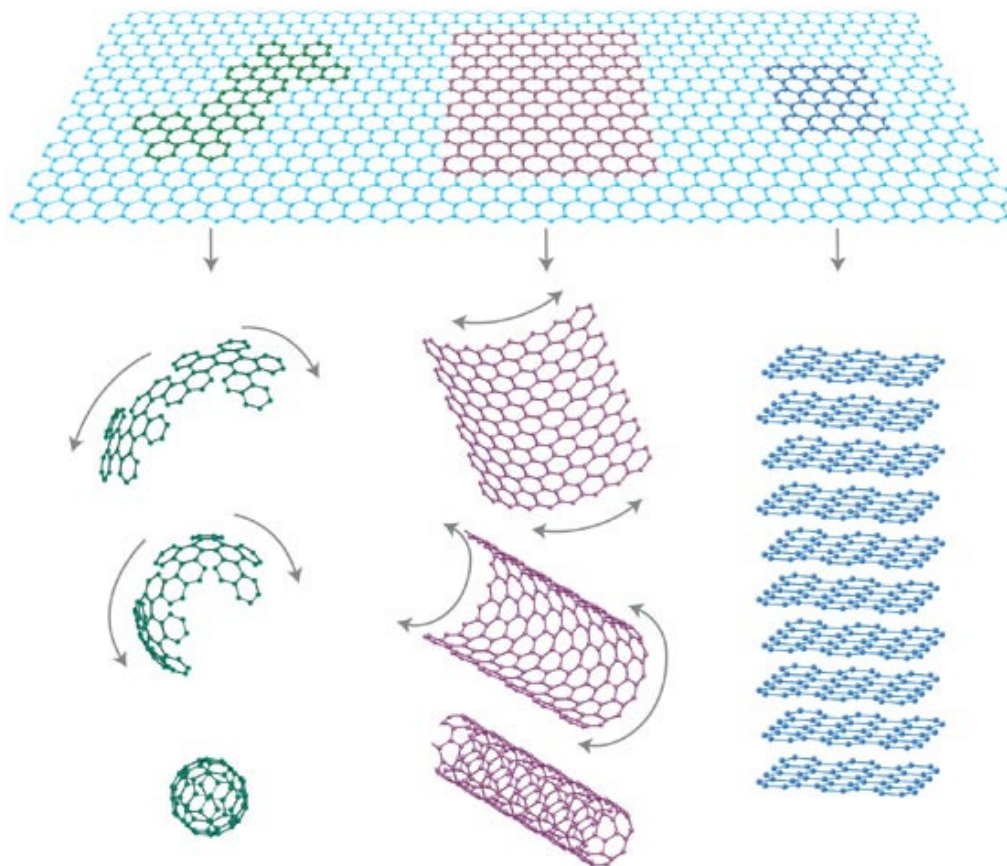


Abbildung 1-10: Graphen kann als Strukturmotiv gesehen werden, aus dem Fullerene (0-dim), Kohlenstoffnanoröhren (1-dim) und Graphit (3-dim) aufgebaut sind^[52]

Wie in Abbildung 1-10 schematisch dargestellt ist, lässt sich Graphen als Strukturmotiv für den Aufbau verschiedener Kohlenstoffmodifikationen betrachten.^[52] PAKs beispielsweise stellen einen ebenfalls zweidimensionalen Ausschnitt dar, während durch Stapelung von Schichten das dreidimensionale Graphit erhalten wird. In niedrigeren Dimensionen sind quasi-eindimensionale Kohlenstoffnanoröhren und null-dimensionale Fullerene als „aufgerolltes“ Graphen vorstellbar. Diese Vielfalt setzt sich auch in den strukturellen und elektronischen Eigenschaften fort und macht dieses Material zu einem der vielversprechendsten Kandidaten für die Anwendung in der organischen Elektronik.

1.3.1 Strukturelle Eigenschaften

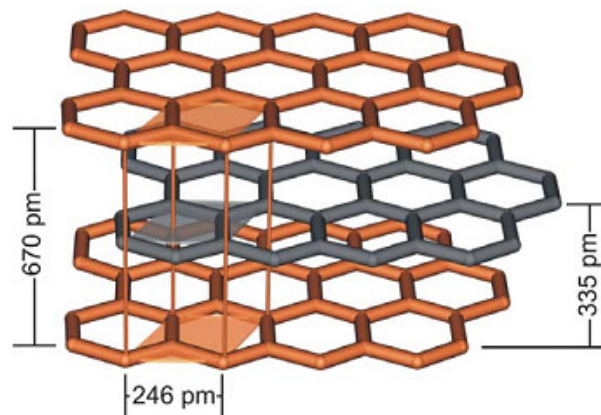


Abbildung 1-11: Schematische Darstellung des Graphit-Gitters und der Einheitszelle^[53]

Strukturell zeigt Graphen eine gleichmäßige Bindungslänge von $1,42 \text{ \AA}$ zwischen benachbarten Kohlenstoffatomen.^[54] In der hexagonal gestapelten Graphitstruktur sind die einzelnen Lage $3,35 \text{ \AA}$ voneinander entfernt (Abbildung 1-11). Dies ist sehr ähnlich dem Abstand in kolumnar aggregierten diskotischen PAKs ($3,5\text{-}3,6 \text{ \AA}$).^[55] Dabei sind alle Kohlenstoffatome sp^2 -hybridisiert und tragen ein freies Elektron im senkrecht zur Ebene stehenden $2p$ -Orbital, das nicht hybridisiert ist und somit zum delokalisierten π -System führt. Die Kombination dieser ausgedehnten Delokalisation mit der kovalenten Wabenstruktur ist für die besonderen Eigenschaften dieses Materials verantwortlich. So ist es sehr gut wärmeleitend und rasterkraftmikroskopische Experimente an Graphen zeigten, dass es die höchste Zugfestigkeit innerhalb der Ebene besitzt, die je bei einem Material gemessen wurde. Mit 42 Nm^{-1} ist sie sogar rund 125fach höher als die von Stahl. Auch die

Einleitung

Flexibilität ist mit einem Elastizitätsmodul von ca. 1020 GPa außergewöhnlich hoch und ermöglicht den Einsatz in flexiblen elektronischen Bauteilen.^[56] Zusätzlich werden nur 2,3 % des sichtbaren Lichtes absorbiert, was eine Verwendung in transparenten Elektroden erlaubt.^[57]

1.3.2 Elektronische Eigenschaften

Neben der hohen mechanischen Stabilität von Graphen, sind es speziell die elektronischen Eigenschaften, die eine Anwendung in der organischen Elektronik ermöglichen und dort in einigen Bereichen das anorganische Silizium als aktives Material verdrängen könnten.^[56] Innerhalb einer Graphen-Monolage stellt es ein Halbmetall dar, bzw. einen Halbleiter ohne Bandlücke und erreicht bei Raumtemperatur eine Ladungsträgerbeweglichkeit von mehr als $15.000 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$. Verursacht wird dieser Effekt durch die Ladungsträger, die sich wie relativistische masselose Dirac-Fermionen verhalten.^[58] Hierdurch und wegen seines Quanten-Hall-Effekts bei Raumtemperatur^[58a] ist es auch ein interessantes Material für die physikalische Grundlagenforschung.

Durch seine metallische Leitfähigkeit und die hohe Transparenz konnte Graphen bereits erfolgreich als transparentes Elektrodenmaterial in elektronischen Bauteilen wie Solarzellen oder Displays verwendet werden.^[59] Erste großtechnische Anlagen können bereits Filme in einem „roll-to-roll“-Prozess mit einer Breite von 76 cm produzieren.^[59d]

Soll Graphen als Transistor in einem Schaltkreis verwendet werden, so muss es allerdings Halbleiter-Eigenschaften zeigen, also eine endliche Bandlücke besitzen. Theoretische Modelle haben gezeigt, dass es möglich sein sollte, in schmalen Graphenstreifen (engl. graphene nanoribbon, GNR) mit einer Breite von weniger als 10 nm solch eine kontrollierte Bandlücke zu erzeugen. Grundsätzlich muss hier zwischen „zigzag“ und „armchair“ Rändern unterschieden werden (Abbildung 1-12), denn nur in der armchair-Konfiguration ist es möglich, die Bandlücke durch die Breite der Streifen zu kontrollieren und so einen metallischen oder halbleitenden Charakter zu erhalten.^[60] Experimentelle Befunde von *Dai* aus dem Jahre 2008 konnten dies zum ersten Mal bestätigen und gleichzeitig gelang die Festigung eines funktionierenden Feldeffekttransistors.^[61]

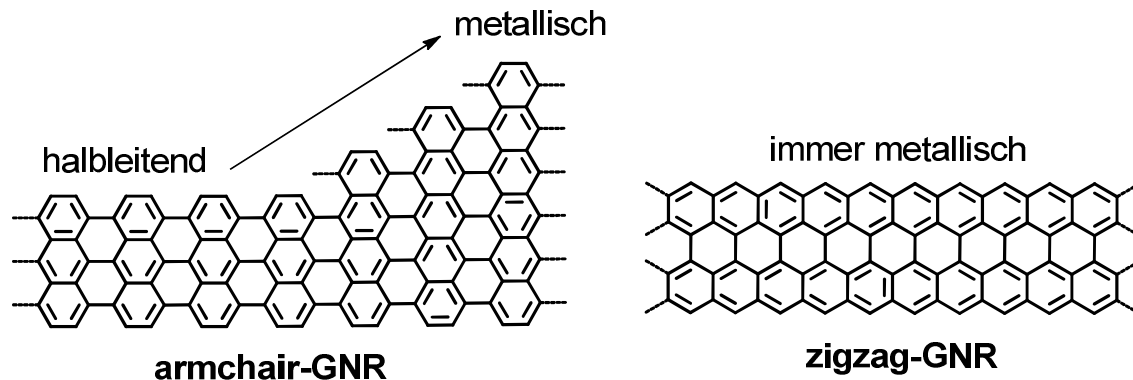


Abbildung 1-12: Schematische Darstellung der verschiedenen Konfigurationen von Graphen-nanostreifen. (armchair und zigzag) sowie deren elektronischen Eigenschaften

Es gibt weitere Anwendungsmöglichkeiten für Graphen, die aber an dieser Stelle nicht näher vorgestellt werden sollen. Als wichtiger Punkt sei hier aber noch erwähnt, dass die elektronischen Eigenschaften von Graphennanostreifen nicht nur von der Randstruktur und der Breite abhängen, sondern dass auch insbesondere Defekte einen starken Einfluss haben.^[60b, 62] Bei den Herstellungsverfahren von Graphen und Graphennanostreifen war es aber bislang noch nicht möglich, diese strukturelle Perfektion zu erreichen.

1.3.3 Herstellungsverfahren

Die ersten Graphen-Monolagen wurden durch sogenanntes „Abpellen“ von einem Stück hochgeordnetem pyrolytischen Graphit erhalten. Dabei wird mit einem Stück Klebeband versucht, eine einzelne Schicht abzulösen und diese anschließend auf ein Substrat zu übertragen.^[50] Dieses Verfahren gehört zu den sogenannten „top-down“-Ansätzen, zu denen auch das Ablösen von Schichten^[63] und die chemische Reduktion von Graphenoxid^[51a, 64] gehören. Auch Graphennanostreifen können auf diese Weise erhalten werden, beispielsweise durch lithographische Methoden^[60a, 65] oder das Aufschneiden von Kohlenstoffnanoröhren^[65-66] (siehe Abbildung 1-13). Jedoch haben alle diese „top-down“-Methoden den Nachteil, dass sich die genaue Randstruktur und der Grad an Defekten nicht kontrollieren lassen und somit nur wenig definierte Graphene erhalten werden können.

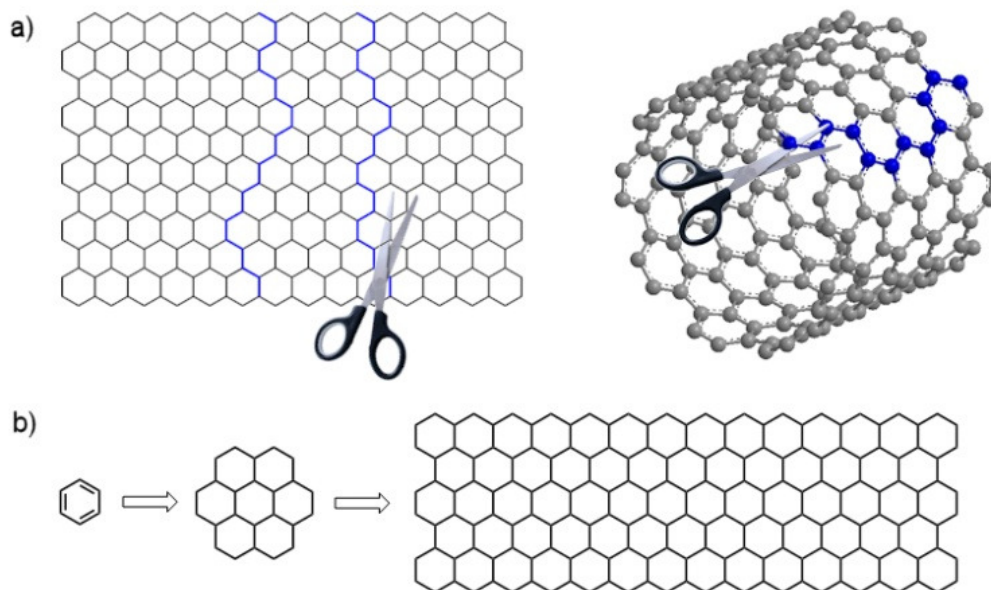


Abbildung 1-13: Schematischer Vergleich der „top-down“ (a) und der „bottom-up“ (b) Ansätze zur Herstellung von Graphennanostreifen^[67]

Im Gegensatz dazu gibt es die synthetischen „bottom-up“ Methoden, die den Aufbau von Graphen ausgehend von definierten Bausteinen versuchen mit dem Ziel einer besseren Kontrolle über die entstehenden Strukturen. Die Pyrolyse von Kohlenstoffmaterialien^[68] oder das epitaktische Wachstum^[59d, 69] auf katalytischen Oberflächen können großflächige Graphenschichten erzeugen, jedoch erlauben auch sie es nicht, definierte Randstrukturen zu erhalten. Halbleitende Graphenstreifen sind auf diesem Wege ebenfalls nicht zugänglich. Für die Synthese solcher Streifen gibt es aber auch schon erfolgreiche Ansätze: Es wurden chemisch Polyphenylen-Vorstufen hergestellt, die anschließend entweder in Lösung^[70] oder thermisch auf Oberflächen^[71] durch Scholl-Cyclodehydrierungsreaktion in die entsprechenden Graphenstreifen umgewandelt werden. Diese definierten „bottom-up“ Synthesen von Nanographenen stellen derzeit den vielversprechendsten Syntheseansatz dar, auf dem Weg zu definierten und defektfreien Strukturen.

1.4 Organische Elektronik

Die organische Elektronik ist ein Zweiggebiet der Elektronik, das sich mit elektronischen Bauteilen beschäftigt, die aus Polymeren oder kleinen organischen Molekülen bestehen. Diese bieten den Vorteil, dass sie günstig produziert werden können, leichte und flexible Bauteile ermöglichen und es oft sogar möglich ist, sie aus Lösung zu verarbeiten oder Leiterbahnen zu drucken.^[72] Lange Zeit galten organische Verbindungen als strikte Isolatoren und erst im Jahre 1976 entdeckten *Heeger*, *McDiarmid* und *Shirakawa* dass durch Dotierung von Polyacetylen eine hohe Leitfähigkeit erhalten werden kann.^[73] Diese bahnbrechende Entdeckung wurde im Jahr 2000 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet.^[74] Graphen besitzt hier eine Sonderrolle, da durch das delokalisierte π -Elektronensystem bereits eine Vielzahl beweglicher Ladungsträger vorhanden ist. Diese müssen bei anderen organischen (Halbleiter-) Materialien zunächst erzeugt werden – sei es durch Dotierung, thermisch, durch ein elektrisches Feld oder durch Licht. Diese Eigenschaften werden bei der Verwendung in organischen Solarzellen, Licht-emittierenden-Dioden (LEDs) und in Feldeffekttransistoren bereits erfolgreich genutzt.^[75]

Die bereits erwähnten Nachteile gegenüber anorganischen Materialien sind hier im Moment noch die geringere Lebensdauer und die niedrigeren Ladungsträgerbeweglichkeiten.^[1b, 6, 76]

1.4.1 Feldeffekttransistoren

Ein Feldeffekttransistor (FET) ist ein unipolares spannungsgesteuertes Schaltelement, das entweder Löcher oder Elektronen leitet. Ähnlich wie bei einem Schalter kann die Stärke des fließenden Stroms gesteuert werden.^[77] Der schematische Aufbau eines FETs ist in Abbildung 1-14 dargestellt: Der Stromfluss zwischen „Source“ (Quelle) und „Drain“ (Abfluss) kann durch Anlegen einer Spannung am „Gate“ (Tor) kontrolliert werden. Das Arbeitsprinzip ist es, dass in dem Halbleitermaterial erst durch das Anlegen eines elektrischen Feldes die Zahl an Ladungsträgern erhöht wird, so dass es zu einem Anstieg der Leitfähigkeit um mehrere Größenordnungen kommt. Ob es sich um einen p- oder einen n-Typ-Halbleiter handelt, hängt von der Lage der Grenzorbitale HOMO und LUMO ab. Um positive Ladungsträger zu injizieren, sollte das Material ein niedriges

Einleitung

Oxidationspotenzial besitzen und analog zur Injektion von Elektronen ein niedriges Reduktionspotenzial.

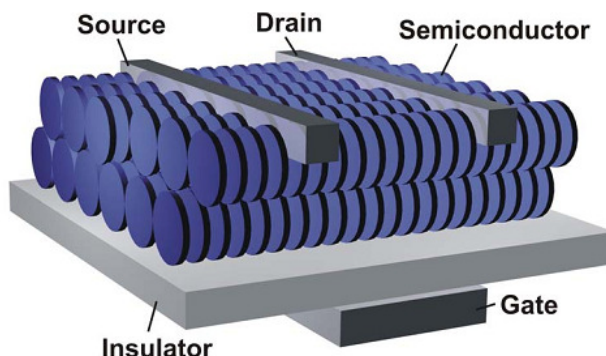


Abbildung 1-14: Schematischer Aufbau eines organischen Feldeffekttransistors (FET)^[53]

Dass es möglich ist, einen FET aus einem einzelnen Molekül (engl. single molecule FET) zu bauen, wurde bereits vielfach in der Literatur gezeigt.^[46b, 78] Das Problem der niedrigen Ladungsträgerbeweglichkeiten kann durch die Verwendung von Graphenstreifen gelöst werden. Durch ihre Breite von unter 10 nm und die daraus resultierende definierte Bandlücke konnte es als Halbleiter in einem FET verwendet werden und zeigte dort ein On-Off-Verhältnis von 10^6 und eine Mobilität von $\sim 200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ – ein Weltrekord im Gebiet der organischen Elektronik.^[61, 79] Hier fehlen aber noch die Synthesemethoden, um solch definierte Graphenstreifen defektfrei und in guten Ausbeuten zu erhalten.

1.4.2 Solarzellen

Ziel der Photovoltaik ist die Erzeugung von elektrischer Energie aus der elektromagnetischen Strahlungsenergie des Sonnenlichts. Der schematische Aufbau einer Solarzelle ist in Abbildung 1-15 dargestellt: In diesem Fall ist das aktive Material eine Mischung aus einem Elektronendonator- und einem Akzeptormaterial, die zwischen einer transparenten Elektrode (hier Anode) und einer Gegenelektrode (hier Kathode) eingebettet sind. Durch das eingestrahelte Licht wird ein Exzitonengpaar aus Loch und Elektron gebildet, das an der Grenzfläche zwischen Donor und Akzeptor getrennt wird. Es wird daher eine Maximierung dieser Grenzfläche angestrebt. Dieser Prozess steht jedoch in Konkurrenz zur Rekombination der Ladungen. Daher ist es erforderlich, die getrennten Ladungen möglichst

schnell zu den Elektroden zu bringen – ein Punkt, an dem die geringe Ladungsträgerbeweglichkeit in organischen Materialien zum Problem wird.^[1a, 80]

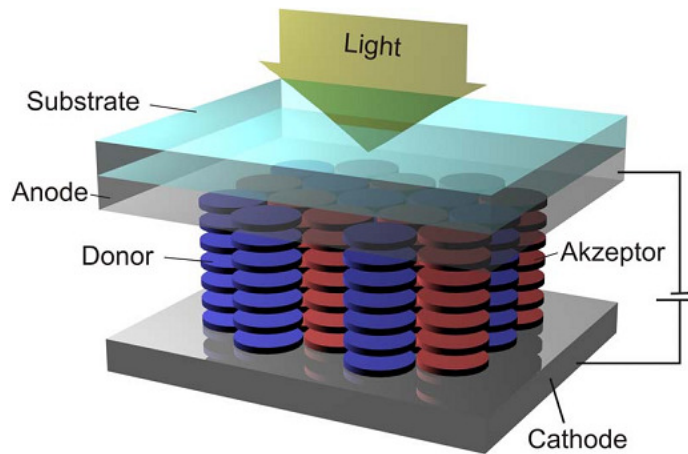


Abbildung 1-15: Schematischer Aufbau einer Solarzelle^[53]

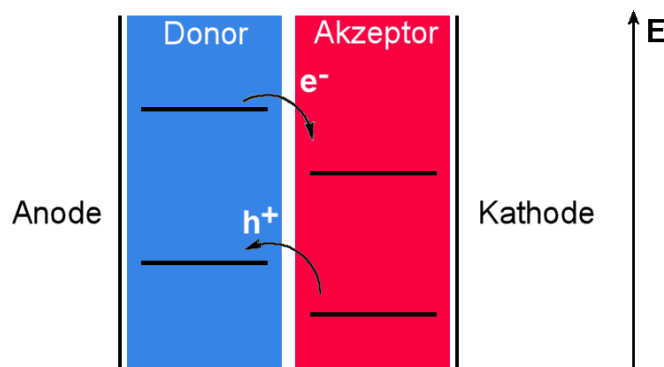


Abbildung 1-16: Energieniveaudiagramm eines Donor-Akzeptor-Systems in einer Solarzelle mit Ladungstrennung und -transport unter Kurzschlussbedingungen

Im Energieniveaudiagramm (Abbildung 1-16) lässt sich erkennen, dass die Grenzorbitale HOMO und LUMO der verwendeten Materialien in einer Solarzelle mehrere Anforderungen erfüllen müssen. Die Bandlücke im Donor (ggf. auch im Akzeptor) muss eine Elektronenanregung ins LUMO durch die Energie des Sonnenlichts erlauben – ist der Abstand zu groß, wäre eine Anregung nicht möglich. Gleichzeitig sollte das LUMO des Akzeptors energetisch niedriger liegen, damit die Trennung des Exzitonenspaars an der Grenzfläche stattfindet und ein Elektron übertragen wird. Die verfügbare Spannung der Solarzelle entspricht etwa dem Abstand zwischen Donor-HOMO und Akzeptor-LUMO.

Einleitung

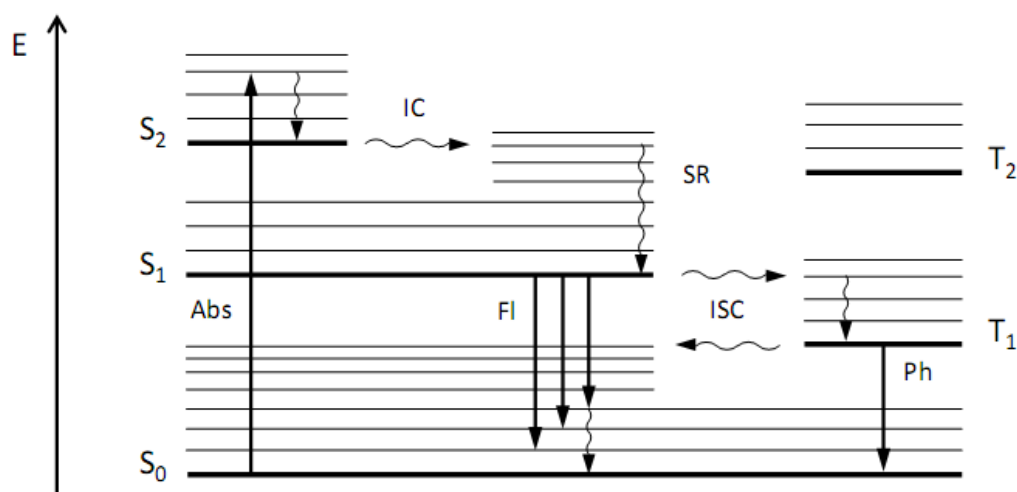
1.4.3 Energie- und Ladungstransfer

Abbildung 1-17: Jablonski-Diagramm zur Veranschaulichung der Prozesse nach einem Absorptionsprozess. S (Singulett) und T (Triplett) bezeichnen elektronische Zustände, die dünnen waagerechten Linien repräsentieren Schwingungszustände. Mögliche Prozesse zur Rückkehr in den Grundzustand S_0 : Schwingungsrelaxation (SR), Innere Konversion (IC), Intersystemcrossing (ISC) und Emission eines Photons durch Phosphoreszenz (Ph) oder Fluoreszenz (Fl).^[81]

Nach der Absorption elektromagnetischer Strahlung kommt es zu einer Anregung aus dem Grundzustand S_0 in einen angeregten elektronischen und vibronischen Zustand S_n . Das Molekül kann nun durch verschiedene strahlungslose oder emittierende Prozesse (Zerfallskanäle) in den Grundzustand zurückkehren – abhängig von den jeweiligen Ratenkonstanten der konkurrierenden Prozesse (siehe Abbildung 1-17). Erlaubte Prozesse sind die Schwingungsrelaxation (SR) und die innere Konversion (IC, isoenergetischer Übergang zwischen Schwingungszuständen, die die gleiche Multiplizität besitzen, aber zu unterschiedlichen elektronischen Anregungszuständen gehören). Der Übergang zwischen Singulett- (S) und Triplettzuständen (T) durch Intersystemcrossing (ISC) ist theoretisch verboten und tritt nur im Fall starker Spin-Bahn-Kopplungen auf. Ein Übergang in den Grundzustand S_0 durch Emission eines Photons (Fluoreszenz, Fl) erfolgt laut *Kasha-Regel* nur aus dem ersten angeregten Zustand S_1 und im Fall einer Phosphoreszenz (Ph) aus dem T_1 -Zustand, da der Übergang in den vibronischen Grundzustand schneller stattfindet als alle anderen Prozesse.

Aus dem angeregten Zustand kann sowohl ein Energie- als auch Ladungstransfer auf ein anderes Molekül stattfinden. Im Fall eines Energietransfers kann die

Anregungsenergie entweder durch Reabsorption der Emission des „Donors“ durch den „Akzeptor“ erfolgen oder strahlungsfrei durch Elektronenaustausch sowie durch Coulomb-Wechselwirkungen mit langer Reichweite. Letzteres wird als *Förster-Resonanzenergietransfer* bezeichnet. Dabei geht der angeregte Donor D^* zunächst schnell durch Schwingungsrelaxation in den Schwingungsgrundzustand des S_1 über und von dort erfolgt durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen eine Anregung des Akzeptors in den Schwingungsgrundzustand S_1 und ist daher irreversibel. Die Energieübertragung ist stark von der räumlichen Entfernung zwischen Donor und Akzeptor abhängig und korreliert mit $1/r^6$. Beim Abstand R_0 – auch bezeichnet als Förster-Radius – beträgt die Energietransfer-effizienz 50%. Der Wert von R_0 für D-A-Systeme liegt in der Literatur typischerweise zwischen 2 und 6 nm.^[82]

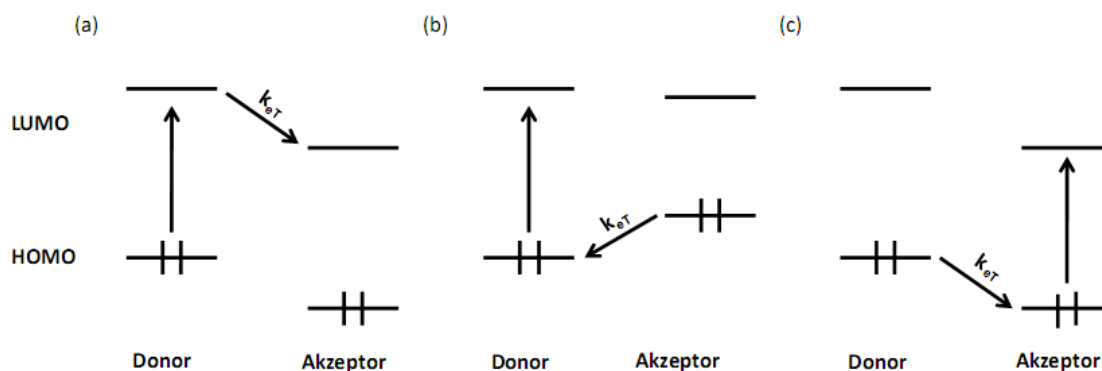


Abbildung 1-18: Schematische Darstellung der Prozesse, die zu einem Elektronentransfer zwischen einem Donor und einem Akzeptor führen. Dabei kann zwischen Photoanregung des Donors (a, b) und des Akzeptors (c) unterschieden werden.^[83]

Bei einem Ladungstransfer zwischen Donor und Akzeptor kommt es zu der Übertragung eines Elektrons oder eines Loches. Dafür müssen sich Donor und Akzeptor in räumlicher Nähe zueinander befinden. Die Energie für solch einen photoinduzierten Transfer und die damit verbundene Ladungstrennung kann sowohl durch Anregung des Donors als auch durch Anregung des Akzeptors bereitgestellt werden (Abbildung 1-18). Die Fälle **a** und **b** zeigen Prozesse, die mit einer Photoanregung eines Elektrons aus dem HOMO des Donors ins LUMO des Donors beginnen. Je nach relativer Lage der Grenzorbitale des Akzeptors kommt es dann zu einem Transfer des angeregten Elektrons ins LUMO des Akzeptors (**a**) oder einem Elektronentransfer aus dem HOMO des Akzeptors zum HOMO des Donors (**b**). Der letzte Fall **c** beginnt mit einer Photoanregung

Einleitung

des Akzeptors und der Übertragung eines Loches zum Donor. Der Ladungstransfer stellt dabei einen Konkurrenzprozess zur Fluoreszenz des angeregten Systems dar. Durch die relative Lage der LUMOs von Donor und Akzeptor zueinander ist der Elektronentransfer meist irreversibel und führt damit zu einer Löschung der Fluoreszenz des ursprünglich angeregten Systems. Der entstehende ladungsgetrennte Zustand selbst kann dann auf den bekannten (meist strahlungslosen) Wegen in den Grundzustand übergehen.

1.5 Literatur

- [1] a)L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkötter, K. Müllen, E. Moons, R. H. Friend, J. D. MacKenzie, *Science* **2001**, 293, 1119; b)F. Würthner, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 1069.
- [2] a)G. Gelinck, H. Huitema, E. van Veenendaal, E. Cantatore, L. Schrijnemakers, J. van der Putten, T. Geuns, M. Beenhakkers, J. Giesbers, B. Huisman, *Nat. Mater.* **2004**, 3, 106; b)B. Crone, A. Dodabalapur, Y. Lin, R. Filas, Z. Bao, A. LaDuca, R. Sarpeshkar, H. Katz, W. Li, *Nature* **2000**, 403, 521; c)H. Yan, Z. Chen, Y. Zheng, C. Newman, J. Quinn, F. Dötz, M. Kastler, A. Facchetti, *Nature* **2009**, 457, 679; d)S. Allard, M. Forster, B. Souharce, H. Thiem, U. Scherf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 4070.
- [3] a)P. Peumans, S. Forrest, *App. Phys. Lett.* **2001**, 79, 126; b)M. Granström, K. Petritsch, A. Arias, A. Lux, M. Andersson, R. Friend, *Nature* **1998**, 395, 257; c)P. Peumans, S. Uchida, S. Forrest, *Nature* **2003**, 425, 158; d)G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang, *Nat. Mater.* **2005**, 4, 864.
- [4] a)T. Figueira-Duarte, P. Del Rosso, R. Trattnig, S. Sax, E. List, K. Müllen, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 990; b)T. Qin, G. Zhou, H. Scheiber, R. Bauer, M. Baumgarten, C. Anson, E. List, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 8292.
- [5] a)P. Baude, D. Ender, M. Haase, T. Kelley, D. Muires, S. Theiss, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 82, 3964; b)K. Myny, S. Steudel, S. Smout, P. Vicca, F. Furthner, B. Putten, A. Tripathi, G. Gelinck, J. Genoe, W. Dehaene, *Org. Electron.* **2010**.
- [6] C. D. Simpson, J. Wu, M. D. Watson, K. Müllen, *J. Mater. Chem* **2004**, 14, 494.
- [7] A. van de Craats, J. Warman, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 130.
- [8] a)D. Hertel, H. Bässler, U. Scherf, H. Hörhold, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 9214; b)V. Sundar, J. Zaumseil, V. Podzorov, E. Menard, R. Willett, T. Someya, M. Gershenson, J. Rogers, *Science* **2004**, 303, 1644; c)H. Sirringhaus, P. Brown, R. Friend, M. Nielsen, K. Bechgaard, B. Langeveld-Voss, A. Spiering, R. Janssen, E. Meijer, P. Herwig, *Nature* **1999**, 401, 685.
- [9] R. Das, D. P. Harrop, *IDTechEx Report: Printed & Organic Electronics Forecasts, Players & Opportunities 2008-2028* **2008**.
- [10] A. Kekulé, *Liebigs Ann. Chem.* **1872**, 162, 77.

Einleitung

- [11] H. Arpe, *Industrielle organische Chemie: Bedeutende vor-und Zwischenprodukte*, Wiley-VCH, **2007**.
- [12] A. Berresheim, M. Müller, K. Müllen, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1747.
- [13] a)C. Simpson, J. Brand, A. Berresheim, L. Przybilla, H. Räder, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 1424; b)X. Feng, J. Wu, M. Ai, W. Pisula, L. Zhi, J. Rabe, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 119, 3093.
- [14] a)B. Hess Jr, L. Schaad, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 305; b)D. Biermann, W. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 3163.
- [15] E. Clar, *The aromatic sextet*, John Wiley & Sons, **1972**.
- [16] I. Gutman, S. Cyvin, *Introduction to the theory of benzenoid hydrocarbons*, Springer-Verlag Berlin, **1989**.
- [17] H. Franck, J. Stadelhofer, *Industrielle Aromatenchemie: Rohstoffe, Verfahren, Produkte*, Springer-Verlag Berlin, **1987**.
- [18] a)R. Scholl, C. Seer, *Liebigs Ann. Chem.* **1912**, 394, 111; b)R. Scholl, C. Seer, R. Weitzenböck, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1910**, 43, 2202.
- [19] a)E. Clar, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1929**, 62, 350; b)E. Clar, Academic Press, NY, **1964**.
- [20] a)M. Zander, *Angew. Chem.* **1960**, 72, 513; b)M. Zander, *Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, E. Dekher, New York, **1983**.
- [21] O. Diels, K. Alder, *Liebigs Ann. Chem.* **1928**, 460, 98.
- [22] a)W. Diltthey, G. Hurtig, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1934**, 67, 495; b)W. Diltthey, G. Hurtig, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1934**, 67, 2004; c)W. Diltthey, I. Thewalt, O. Trösken, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1934**, 67, 1959.
- [23] a)X. Dou, W. Pisula, J. Wu, G. Bodwell, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 240; b)J. Wu, M. Baumgarten, M. Debije, J. Warman, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5331.
- [24] a)V. IYer, M. Wehmeier, J. Brand, M. Keegstra, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 28; b)A. Naiman, K. Vollhardt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1977**, 16, 708.
- [25] X. Feng, W. Pisula, T. Kudernac, D. Wu, L. Zhi, S. De Feyter, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 4439.
- [26] P. Rempala, J. Kroulík, B. King, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 5067.
- [27] P. Rempala, J. Kroulík, B. King, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 15002.

- [28] L. Y. Zhai, R. Shukla, S. H. Wadumethrige, R. Rathore, *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 4748.
- [29] B. T. King, J. Kroulik, C. R. Robertson, P. Rempala, C. L. Hilton, J. D. Korinek, L. M. Gortari, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 2279.
- [30] C. Simpson, G. Mattersteig, K. Martin, L. Gherghel, R. Bauer, H. Räder, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 3139.
- [31] D. Wasserfallen, M. Kastler, W. Pisula, W. Hofer, Y. Fogel, Z. Wang, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 1334.
- [32] J. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, **1995**.
- [33] a)C. Lin, J. Tour, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 7761; b)D. Bong, T. Clark, J. Granja, M. Ghadiri, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 988; c)R. Gearba, M. Lehmann, J. Levin, D. Ivanov, M. Koch, J. Barbera, M. Debijs, J. Piris, Y. Geerts, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 1614; d)D. Wasserfallen, I. Fischbach, N. Chebotareva, M. Kastler, W. Pisula, F. Jäckel, M. Watson, I. Schnell, J. Rabe, H. Spiess, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, 15, 1585; e)T. Nguyen, R. Martel, P. Avouris, M. Bushey, L. Brus, C. Nuckolls, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5234.
- [34] C. Imrie, G. Luckhurst, *In Handbook of Liquid Crystals Vol2B*, D. Demus, J.W. Goodby, G.W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill, **1998**.
- [35] a)Sabine Laschat, Angelika Baro, Nelli Steinke, Frank Giesselmann, Constanze Hägele, Giusy Scalia, Roxana Judele, Elisabeth Kapatsina, Sven Sauer, Alina Schreivogel, M. Tosoni, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 4916; b)G. Vertogen, W. H. de Jeu, *Thermotropic Liquid Crystals: Fundamentals*, Springer-Verlag, **1988**; c)G. W. Gray, *Thermotropic liquid crystals*, Published on behalf of the Society of Chemical Industry by Wiley, **1987**.
- [36] C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5525.
- [37] I. Dierking, *Weinheim: Wiley-VCH* **2003**.
- [38] Z. Tomovic, M. D. Watson, K. Müllen, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 773.
- [39] S. Chandrasekhar, G. S. Ranganath, *Rep. Prog. Phys.* **1990**, 53, 57.
- [40] A. Van de Craats, J. Warman, A. Fechtenkötter, J. Brand, M. Harbison, K. Müllen, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 1469.
- [41] a)H. Räder, A. Rouhanipour, A. Talarico, V. Palermo, P. Samorì, K. Müllen, *Nat. Mater.* **2006**, 5, 276; b)J. Wu, W. Pisula, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 718.

Einleitung

- [42] J. Kopitzke, J. Wendorff, *Chem. unserer Zeit* **2000**, 34, 4.
- [43] a)W. Pisula, M. Kastler, D. Wasserfallen, J. W. Robertson, F. Nolde, C. Kohl, K. Müllen, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 834; b)W. Pisula, Z. Tomovic, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, 15, 893; c)J. Wu, J. Qu, N. Tchegotareva, K. Müllen, *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46.
- [44] P. W. Atkins, A. Höpfner, A. Schleitzer, M. Bär, *Physikalische Chemie*, VCH, **1996**.
- [45] A. M. van de Craats, J. M. Warman, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 130.
- [46] a)T. Mori, H. Takeuchi, H. Fujikawa, *J. Appl. Phys.* **2005**, 97, 066102; b)F. Jäckel, M. D. Watson, K. Müllen, J. P. Rabe, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 92, 188303.
- [47] L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkötter, K. Müllen, R. H. Friend, J. D. MacKenzie, *Physica E* **2002**, 14, 263.
- [48] X. Feng, V. Marcon, W. Pisula, M. Hansen, J. Kirkpatrick, F. Grozema, D. Andrienko, K. Kremer, K. Müllen, *Nat. Mater.* **2009**, 8, 421.
- [49] L. Landau, *Z. Sowjetunion* **1937**, 11, 26.
- [50] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **2004**, 306, 666.
- [51] a)H. Boehm, A. Clauss, G. Fischer, U. Hofmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1962**, 316, 119; b)H. Boehm, R. Setton, E. Stumpp, *Pure Appl. Chem.* **1994**, 66, 1893.
- [52] A. Geim, K. Novoselov, *Nat. Mater.* **2007**, 6, 183.
- [53] D. Wasserfallen, *Dissertation: Synthetical Engineering of Supramolecular Properties of Large Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, Universität Mainz, Mainz, **2006**.
- [54] W. Harrison, *Electronic structure and the properties of solids: the physics of the chemical bond*, Freeman San Francisco, CA, **1980**.
- [55] A. Fechtenkötter, K. Saalwächter, M. Harbison, K. Müllen, H. Spiess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3039.
- [56] C. Lee, X. Wei, J. Kysar, J. Hone, *Science* **2008**, 321, 385.
- [57] A. Kuzmenko, E. Van Heumen, F. Carbone, D. Van Der Marel, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, 100, 117401.

- [58] a)K. Novoselov, A. Geim, S. Morozov, D. Jiang, M. Grigorieva, S. Dubonos, A. Firsov, *Nature* **2005**, 438, 197; b)S. Morozov, K. Novoselov, M. Katsnelson, F. Schedin, D. Elias, J. Jaszczak, A. Geim, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, 100, 16602.
- [59] a)X. Wang, L. Zhi, K. Müllen, *Nano Lett.* **2008**, 8, 323; b)G. Eda, Y. Lin, S. Miller, C. Chen, W. Su, M. Chhowalla, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 92, 233305; c)X. Wang, L. Zhi, N. Tsao, Ž. Tomovi, J. Li, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 2990; d)S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. Kim, Y. Song, *Nat. Nanotechnol.* **2010**.
- [60] a)M. Han, B. Özyilmaz, Y. Zhang, P. Kim, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 98, 206805; b)K. Ritter, J. Lyding, *Nat. Mater.* **2009**, 8, 235; c)V. Barone, O. Hod, G. Scuseria, *Nano Lett.* **2006**, 6, 2748.
- [61] X. Li, X. Wang, L. Zhang, S. Lee, H. Dai, *Science* **2008**, 319, 1229.
- [62] a)D. Areshkin, D. Gunlycke, C. White, *Nano Lett.* **2007**, 7, 204; b)A. Castro Neto, F. Guinea, N. Peres, K. Novoselov, A. Geim, *Rev. Mod. Phys.* **2009**, 81, 109.
- [63] a)M. Lotya, Y. Hernandez, P. J. King, R. J. Smith, V. Nicolosi, L. S. Karlsson, F. M. Blighe, S. De, Z. M. Wang, I. T. McGovern, G. S. Duesberg, J. N. Coleman, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 3611; b)Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Y. Sun, S. De, I. T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. K. Gun'ko, J. J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A. C. Ferrari, J. N. Coleman, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, 3, 563.
- [64] S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, *Carbon* **2007**, 45, 1558.
- [65] Z. Chen, Y. Lin, M. Rooks, P. Avouris, *Physica E* **2007**, 40, 228.
- [66] L. Jiao, X. Wang, G. Diankov, H. Wang, H. Dai, *Nat. Nanotechnol.* **2010**, 5, 321.
- [67] L. Dössel, L. Gherghel, X. Feng, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**.
- [68] a)A. Reina, X. T. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. B. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus, J. Kong, *Nano Lett.* **2009**, 9, 30; b)M. Choucair, P. Thordarson, J. Stride, *Nature Nanotech.* **2008**, 4, 30.
- [69] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, *Science* **2009**, 324, 1312.
- [70] a)Y. Fogel, L. Zhi, A. Rouhanipour, D. Andrienko, H. Räder, K. Müllen, *Macromolecules* **2009**, 42, 6878; b)J. Wu, L. Gherghel, M. Watson, J. Li, Z. Wang,

Einleitung

- C. Simpson, U. Kolb, K. Müllen, *Macromolecules* **2003**, *36*, 7082; c)X. Yang, X. Dou, A. Rouhanipour, L. Zhi, H. Räder, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4216.
- [71] J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A. Seitsonen, M. Saleh, X. Feng, K. Müllen, R. Fasel, *Nature* **2010**, *466*, 470.
- [72] a)T. Kelley, P. Baude, C. Gerlach, D. Ender, D. Muyres, M. Haase, D. Vogel, S. Theiss, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4413; b)S. Forrest, *Nature* **2004**, *428*, 911.
- [73] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. Macdiarmid, *Physical review letters* **1977**, *39*, 1098.
- [74] A. G. McDiarmid, H. Shirakawa, A. J. Heeger, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2642.
- [75] M. Rehahn, *Chem. Unserer Zeit* **2003**, *37*.
- [76] H. Katz, Z. Bao, S. Gilat, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 359.
- [77] S. M. Sze, *New York, Wiley-Interscience, 1981. 878 p.* **1981**.
- [78] S. J. Tans, A. R. M. Verschueren, C. Dekker, *Nature* **1998**, *393*, 49.
- [79] X. Wang, Y. Ouyang, X. Li, H. Wang, J. Guo, H. Dai, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 206803.
- [80] C. Im, W. Tian, H. Bässler, A. Fechtenkötter, M. D. Watson, K. Müllen, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 3952.
- [81] K. E. Schneider, *Diplomarbeit: Einzelmolekülspektroskopische Untersuchungen des Energie- und Ladungstransfers in Donor-Akzeptor-Diaden*, Universität Mainz, Mainz, **2010**.
- [82] J. Lakowicz, B. Masters, *Principles of fluorescence spectroscopy, Vol. 3. Auflage*, Springer, New York, **2006**.
- [83] V. May, O. Kühn, *Charge and energy transfer dynamics in molecular systems*, Wiley Online Library, **2004**.

2 Motivation und Zielsetzung

Die organische Elektronik bildet seit Jahren einen intensiven Schwerpunkt der chemischen Grundlagenforschung, da sie Halbleitermaterialien für eine kostengünstige, umweltverträgliche und großflächige Produktion von elektronischen Bauteilen in Aussicht stellt.^[1] Durch Kombination ihrer optoelektronischen Eigenschaften mit der einfachen Prozessierbarkeit und den mechanischen Eigenschaften von Polymeren sind diese Materialien bereits jetzt den traditionellen anorganischen Halbleitern in einigen Anwendungsbereichen überlegen – beispielsweise bei der Beschichtung flexibler Substrate. Häufig wird eine industrielle Nutzung organischer Halbleitermaterialien jedoch durch ihre niedrige Ladungsträgerbeweglichkeit eingeschränkt.^[1b, 2] Hier zeigen sich **polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe** (PAKs) wie Hexa-*peri*-hexabenzocoronon (HBC) als besonders vielversprechend, da sie durch ihre Fähigkeit zur Ausbildung hochgeordneter kolumnarer Strukturen Transportwege für Ladungsträger bereitstellen.

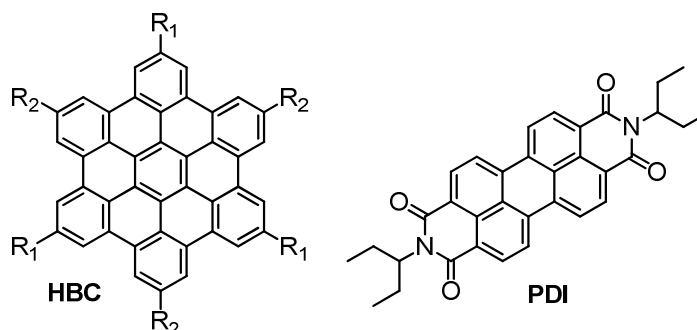


Abbildung 2-1: Chemische Strukturen von Hexa-*peri*-hexabenzocoronon (HBC) und Perylen-tetracarboxydiimid (PDI)

Beim HBC mit sechs *para*-Dodecylphenylresten wurden Rekord-Ladungsträgermobilitäten von $4,6 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ gemessen,^[3] und zusammen mit Perylentetracarboxydiimid (PDI, Abbildung 2-1) als Elektronenakzeptor konnte es erfolgreich in Donor-Akzeptor-Heteroübergangs-Solarzellen eingesetzt werden.^[1a, 4] Trotz der hohen Ladungsträgerbeweglichkeiten beider Moleküle und einer optimal aufeinander abgestimmten Lage der Grenzorbitale für eine Anwendung in Solarzellen, konnten bisher nur sehr geringe Effizienzen erreicht werden. Ziel dieser Arbeit ist es daher, die

Motivation und Zielsetzung

Verbesserung der Effizienzen durch die Verwendung synthetisch optimierter diskotischer PAKs erlauben.

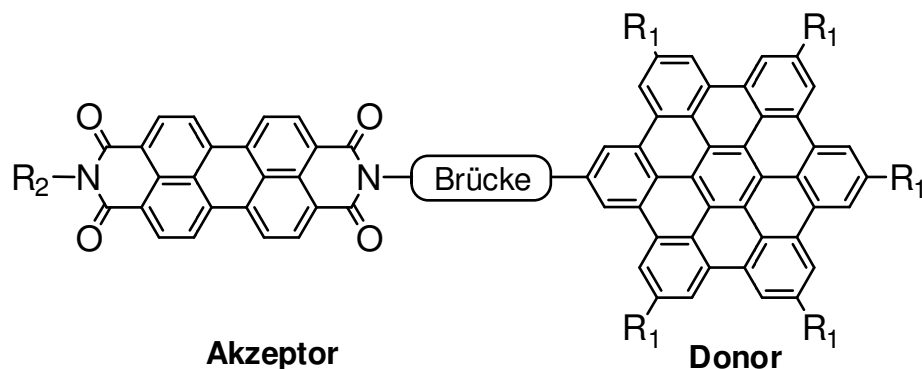


Abbildung 2-3: Struktur einer geplanten kovalent verknüpften Dyade aus HBC und PDI mit einem variablen Brückenbaustein. R_1 : Alkylrest oder weiteres PDI, R_2 : Alkylrest.

In einem zweiten Ansatz wird versucht, die supramolekulare Organisation von HBC und PDI in Heteroübergangs-Solarzellen durch eine kovalente Verknüpfung von Donor und Akzeptor zu optimieren (siehe Abbildung 2-3). Da es bei einer Mischung beider Komponenten kaum möglich ist, das genaue Verhältnis und die durch Mikrophasenseparation entstehende Grenzfläche zu kontrollieren, wird hier ein großes Potenzial zur Erhöhung der Effizienz gesehen. Durch Kupplung von HBC und PDI über einen Brückenbaustein sollte es hier möglichen sein, den exakten Abstand zwischen Donor und Akzeptor einzustellen und die entstehende Morphologie zu steuern. Ziel ist ein effizienter photoinduzierten intramolekularer Ladungstransfer vom HBC zum PDI mit Unterdrückung anderer Zerfallskanäle, wie Emission oder einem Energietransfer.

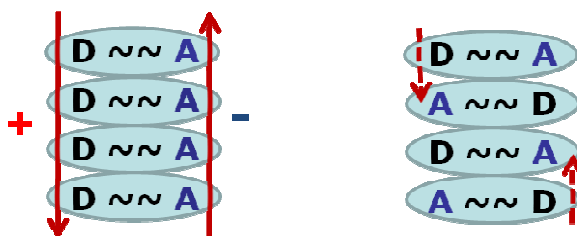


Abbildung 2-4: Schematische Darstellung der Transportwege für Löcher und Elektronen entlang der kolumnaren Strukturen im Fall einer mikrophasenseparierten Stapelung (links) oder einer alternierenden Stapelung (rechts). D: Donor, A: Akzeptor.

Ziel der kovalenten Verknüpfung von HBC und PDI wird es sein, eine vollständige Mikrophasenseparation zwischen Donor und Akzeptor zu erreichen, damit durchgehende Transportwege für Löcher und Elektronen entstehen. Dies ist schematisch in Abbildung 2-4 dargestellt. Durch die erhöhte Ladungsträgermobilität wäre ein schnellerer Transport der Ladungen zu den Elektroden möglich und Verluste durch eine Rekombination von Ladungsträgern würden verhindert. Unter Verwendung verschiedener Brückenbausteine werden hierzu als Modellverbindungen Dyaden mit einem Verhältnis von HBC zu PDI von 1:1, 1:2 und 1:6 vorgestellt und auf ihre Selbstorganisation, den Energie- und den Ladungstransfer hin untersucht.

In einem dritten Ansatz soll die Effizienz von HBC-basierten Solarzellen durch eine bessere Anpassung des Absorptionsspektrums des HBCs an das elektromagnetische Spektrum der Sonne erreicht werden. Bei geeigneter synthetischer Funktionalisierung soll so eine größere Anzahl an Photonen in elektrische Energie umgewandelt werden, was den Wirkungsgrad erhöhen würde.

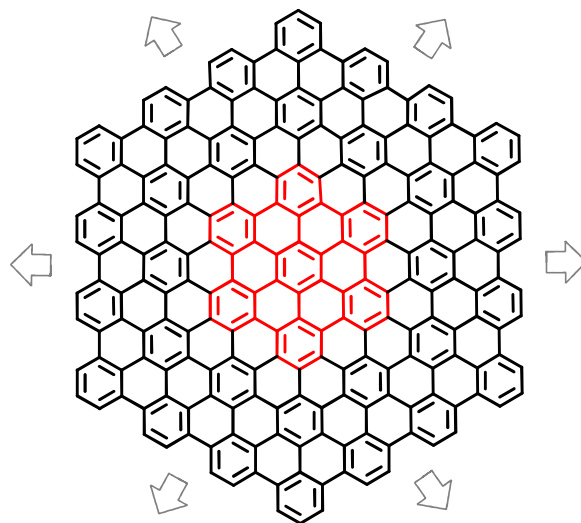


Abbildung 2-5: Schematische Darstellung des Übergangs von PAKs hin zu graphenartigen Strukturen. Als Beispiele sind das HBC C_{42} (rot) und das Nanographen C_{222} (schwarz) hervorgehoben.

Wie in Abbildung 2-5 veranschaulicht ist, stellen PAKs wie das HBC (rot) definierte Ausschnitte aus dem Graphengitter dar – einer Kohlenstoffmodifikation, die durch Ladungsträgerbeweglichkeiten von bis zu $15.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$,^[5] gute Transparenz im sichtbaren Spektrum des Lichts,^[6] eine hohe Flexibilität^[7] und die Möglichkeit zum Bau

Motivation und Zielsetzung

von Mikroprozessoren im Gigahertz-Frequenzbereich als eines der vielversprechendsten Materialien für die organische Elektronik betrachtet wird.^[8] PAKs sind daher von hohem wissenschaftlichen und wirtschaftlichen Interesse. Es war jedoch bislang nicht möglich, eine definierte und defektfreie Synthese von ausgedehnten **Nanographenen** wie dem C_{222} (schwarz) zu erreichen. Da die elektronischen Eigenschaften in sehr starkem Maße von Defekten gestört werden, ist es das Ziel dieser Arbeit neue Synthesestrategien zu entwickeln, die eine strukturdefinierte Synthese von PAKs mit großer Ausdehnung als Graphen-Modellverbindungen erlauben.

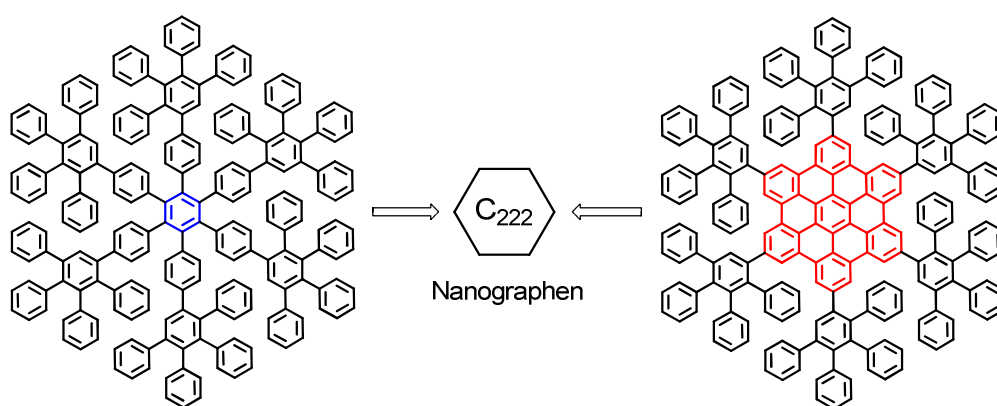


Abbildung 2-6: Darstellung des Konzeptes der Vorplanarisierung der Polyphenylen-Vorläufer am Beispiel des C_{222} -Nanographens: Verwendung eines HBC-Kerns (rot) anstelle eines Phenylkerns.

Dazu soll der Ansatz einer Vorplanarisierung der verwendeten Vorläufer untersucht werden, der in Abbildung 2-6 am Beispiel des C_{222} dargestellt ist. Während der Überführung des ursprünglichen Polyphenylen-Vorläufers mit Benzol-Kern (blau) in das entsprechende planare C_{222} -Nanographen durch oxidative Cyclodehydrierung (*Scholl-Reaktion*) kam es stets zu einer Aggregation und einem vorzeitigen Abbruch der Reaktion. Durch Einführung eines HBC-Kerns (rot) soll hier die Planarisierung zum Nanographen erleichtert und die Anzahl an zu bildenden Aryl-Aryl-Bindungen reduziert werden, um eine vollständige und defektfreie Cyclodehydrierung zu erreichen. Damit wäre es erstmals möglich, die elektronischen Eigenschaften solch definierter und ausgedehnter Nanographene zu untersuchen.

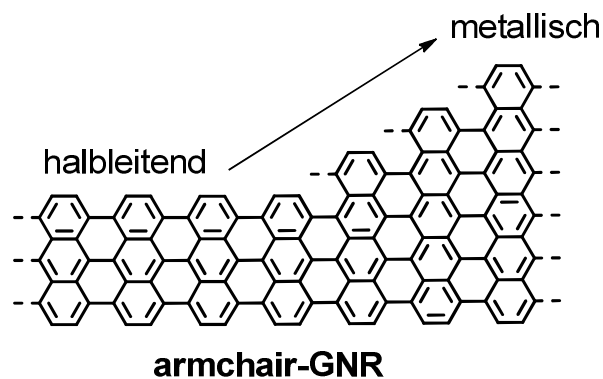


Abbildung 2-7: Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Bandlücke bei GNRs mit einer „armchair“-Randstruktur und einer Breite von unter 10 nm.

Neben den scheibenförmigen Nanographenen mit einem Seitenverhältnis (Länge / Breite) von 1:1 sind auch **Graphen-Nanostreifen** (GNRs) mit einem hohen Seitenverhältnis von höchster Bedeutung als Halbleitermaterialien für die organische Elektronik. Es wird sogar prognostiziert, dass sie Silizium als aktives Material in Mikroprozessoren ablösen könnten.^[8] Während Graphen ein Semi-Metall ohne Bandlücke ist, kann bei GNRs mit einer „armchair“-Randstruktur und einer Breite von unter 10 nm eine künstliche Bandlücke erzeugt werden (siehe Abbildung 2-7).^[9] Jedoch ist auch hier das Vorliegen von strukturdefinierten und defektfreien Strukturen erforderlich, wie sie derzeit weder durch physikalische „top-down“-Methoden, noch durch synthetische „bottom-up“-Synthese zugänglich sind.^[9a, 9c, 10] Durch eine oberflächengestützte Synthese konnten zwar vor kurzem strukturdefinierte GNRs in Sub-Monolagen erhalten werden, eine Untersuchung der elektronischen Eigenschaften war aber nicht möglich, da der Prozess nur auf leitfähigen Oberflächen durchgeführt werden konnte.^[11] Daher ist es das Ziel dieser Arbeit, eine „bottom-up“-Syntheseroute zur Darstellung löslicher und strukturdefinierter GNRs zu entwickeln und diese zu charakterisieren.

Zusammenfassend wird durch verschiedene chemisch-synthetische Ansätze die Entwicklung neuartiger funktionaler Nanographene vorgestellt und es werden deren Eigenschaften untersucht.

2.1 Literatur

- [1] a)L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkötter, K. Müllen, E. Moons, R. H. Friend, J. D. MacKenzie, *Science* **2001**, 293, 1119; b)F. Würthner, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 1069; c)H. Yan, Z. Chen, Y. Zheng, C. Newman, J. Quinn, F. Dötz, M. Kastler, A. Facchetti, *Nature* **2009**, 457, 679; d)C. Lungenschmied, G. Dennler, H. Neugebauer, S. N. Sariciftci, M. Glatthaar, T. Meyer, A. Meyer, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2007**, 91, 379.
- [2] a)A. van de Craats, J. Warman, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 130; b)C. D. Simpson, J. Wu, M. D. Watson, K. Müllen, *J. Mater. Chem* **2004**, 14, 494.
- [3] a)W. Pisula, Z. Tomovic, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, 15, 893; b)J. Wu, A. Fechtenkötter, J. Gauss, M. D. Watson, M. Kastler, C. Fechtenkötter, M. Wagner, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 11311; c)A. Fechtenkötter, N. Tchebotareva, M. Watson, K. Müllen, *Tetrahedron* **2001**, 57, 3769; d)A. Van de Craats, J. Warman, A. Fechtenkötter, J. Brand, M. Harbison, K. Müllen, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 1469; e)A. M. van de Craats, J. M. Warman, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 130.
- [4] a)L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkötter, K. Müllen, R. H. Friend, J. D. MacKenzie, *Physica E* **2002**, 14, 263; b)G. Li, V. Shrotriya, Y. Yao, Y. Yang, *J. Appl. Phys.* **2005**, 98, 043704; c)S. Miller, G. Fanchini, Y. Lin, C. Li, C. Chen, W. Su, M. Chhowalla, *J. Mater. Chem.* **2007**; d)F. Padinger, R. Rittberger, N. Sariciftci, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, 13, 85; e)J. Li, M. Kastler, W. Pisula, J. Robertson, D. Wasserfallen, A. Grimsdale, J. Wu, K. Müllen, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17, 2528.
- [5] a)K. Novoselov, A. Geim, S. Morozov, D. Jiang, M. Grigorieva, S. Dubonos, A. Firsov, *Nature* **2005**, 438, 197; b)S. Morozov, K. Novoselov, M. Katsnelson, F. Schedin, D. Elias, J. Jaszczak, A. Geim, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, 100, 16602.
- [6] A. Kuzmenko, E. Van Heumen, F. Carbone, D. Van Der Marel, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, 100, 117401.
- [7] C. Lee, X. Wei, J. Kysar, J. Hone, *Science* **2008**, 321, 385.
- [8] a)X. Chen, D. Akinwande, K. Lee, G. Close, S. Yasuda, B. Paul, S. Fujita, J. Kong, H. Wong, *IEEE Trans. Electron Devices* **2010**, 57, 3137; b)Y. Lin, C.

- Dimitrakopoulos, K. Jenkins, D. Farmer, H. Chiu, A. Grill, P. Avouris, *Science* **2010**, 327, 662.
- [9] a)X. Li, X. Wang, L. Zhang, S. Lee, H. Dai, *Science* **2008**, 319, 1229; b)Y. Son, M. Cohen, S. Louie, *Nature* **2006**, 444, 347; c)M. Han, B. Özyilmaz, Y. Zhang, P. Kim, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 98, 206805; d)A. V. Rozhkov, S. Savel'ev, F. Nori, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **2009**, 79; e)M. Baldoni, A. Sgamellotti, F. Mercuri, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, 464, 202.
- [10] a)Y. Fogel, L. Zhi, A. Rouhanipour, D. Andrienko, H. Räder, K. Müllen, *Macromolecules* **2009**, 42, 6878; b)J. Wu, L. Gherghel, M. Watson, J. Li, Z. Wang, C. Simpson, U. Kolb, K. Müllen, *Macromolecules* **2003**, 36, 7082; c)X. Yang, X. Dou, A. Rouhanipour, L. Zhi, H. Räder, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 4216; d)S. Stankovich, D. Dikin, R. Piner, K. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. Nguyen, R. Ruoff, *Carbon* **2007**, 45, 1558; e)Z. Chen, Y. Lin, M. Rooks, P. Avouris, *Physica E* **2007**, 40, 228.
- [11] a)J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A. Seitsonen, M. Saleh, X. Feng, K. Müllen, R. Fasel, *Nature* **2010**, 466, 470; b)M. Treier, C. Pignedoli, T. Laino, R. Rieger, K. Müllen, D. Passerone, R. Fasel, *Nature Chemistry* **2010**, 3, 61.

3 Synthese, Selbstorganisation und elektronische Eigenschaften neuartiger Hexa-*peri*-hexabenzocoronene

Hexa-*peri*-hexabenzocoronene (HBC) ist einer der meist-untersuchten Vertreter der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAKs). Nach geeigneter Funktionalisierung mit Alkylresten zeigt es flüssigkristalline Mesophasen, die sich durch die Ausbildung hoch geordneter kolumnarer Strukturen auszeichnen. Entlang dieser Kolumnen besitzt es eine der höchsten Ladungsträgerbeweglichkeiten aller diskotischen Mesogene mit $4,6 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.^[1] Im Bereich der organischen Elektronik ist HBC ein wichtiger Baustein, da die Verwendung vieler anderer kohlenstoffbasierter Materialien aufgrund einer sehr niedrigen Mobilität der Ladungsträger eingeschränkt ist.^[2] Durch seine strukturellen und elektronischen Eigenschaften konnte HBC bereits in vielen Anwendungen erfolgreich eingesetzt werden, beispielsweise als Elektronendonator in Solarzellen^[3], als Sensormaterial^[4] oder in Feldeffekttransistoren^[5]. In dieser Arbeit soll der Schwerpunkt auf die Anwendung der HBCs in organischen Solarzellen gelegt werden.

Synthetisch ist eine gezielte Funktionalisierung des HBCs in der Peripherie möglich, um die intermolekularen Wechselwirkungen zu beeinflussen und die entstehenden kolumnaren Strukturen zu kontrollieren. So können auf molekularer Ebene die makroskopischen Eigenschaften der Aggregate gesteuert werden. Ziel dieses Arbeitsprojektes war ein systematisches Verständnis des Einflusses verschiedener Modifikationen am HBC auf die supramolekulare Organisation und die elektronischen Eigenschaften. Durch eine zusätzliche Untersuchung der HBC-Derivate in organischen Donor-Akzeptor-Heteroübergangs-Solarzellen sollte ein Zusammenhang zwischen der Selbstorganisation und der Solarzelleneffizienz hergestellt werden, um eine systematische Entwicklung verbesserter HBCs für die Anwendung in der organischen Photovoltaik zu erlauben.

Weshalb ist die Verwendung kleiner Moleküle in der organischen Elektronik so vorteilhaft? Im Gegensatz zu Polymeren handelt es sich bei HBC-Derivaten um monodisperse Verbindungen, die ein hohes Maß an Reproduzierbarkeit garantieren und zusätzlich sowohl durch Sublimation als auch aus Lösung großflächig verarbeitet werden können. Die gute Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln erlaubt gleichzeitig eine leichte Aufreinigung der Materialien zu hoher Reinheit, welche für elektronische Anwendungen essentiell erforderlich ist.^[6]

Zur Charakterisierung des Phasenverhaltens und der Selbstorganisation der unterschiedlichen HBC-Derivate wurden zahlreiche Röntgenbeugungsexperimente (2D-WAXS) und dynamische Differenzkalorimetrie-Experimente (DSC) in Zusammenarbeit mit *Wojtek Pisula* und *Alexey Wavrin* in unserem Institut durchgeführt. Photo-physikalische Studien zum Energie- und Ladungstransfer wurden unterstützt durch Ensemble-Messungen in der Gruppe von *Frédéric Laquai* (von *Dr. Ian Howard*, *Valentin Kamm* und *Hun Kim*, MPIP) und durch Einzelmolekülspektroskopie in der Gruppe von *Prof. Thomas Basché* (durch *Kathrin Schneider*, Universität Mainz). Der Bau und die Untersuchung der Solarzellen wurden in München in der Gruppe von *Professor Schmidt-Mende* (von *Holger Hesse*, *Jonas Weickert* und *Mahmoud Al-Hussein*, Universität München) durchgeführt.

3.1 Einfluss der Alkylketten auf die supramolekulare Ordnung und die elektronischen Eigenschaften

Ziel dieses Arbeitsprojektes war die systematische Funktionalisierung der Peripherie von HBC **3-1** (Abbildung 3-1), um den Einfluss unterschiedlicher Alkylreste auf die supramolekulare Organisation und die elektronischen Eigenschaften zu untersuchen und zu kontrollieren. Hierzu wurden auch Mischungen von HBC als Elektronendonator mit Perylentetracarboxydiimid **3-2** (PDI, siehe Abbildung 3-1) als Akzeptor untersucht. Diese HBC/PDI-Mischungen konnten bereits erfolgreich in organischen Heteroübergangssolarzellen eingesetzt werden und es wurde vielfach vermutet, dass hier der Schlüssel zu einer Verbesserung der Effizienz in der besseren Kontrolle der supramolekularen Ordnung von Donor und Akzeptor liegen sollte.^[3a, 3b, 7] Der genaue Zusammenhang ist aber noch nicht vollständig geklärt.^[8] Hier sollte diese Arbeit ansetzen und den Einfluss der makroskopischen Struktur auf die Leistungsfähigkeit der Solarzellen untersuchen.

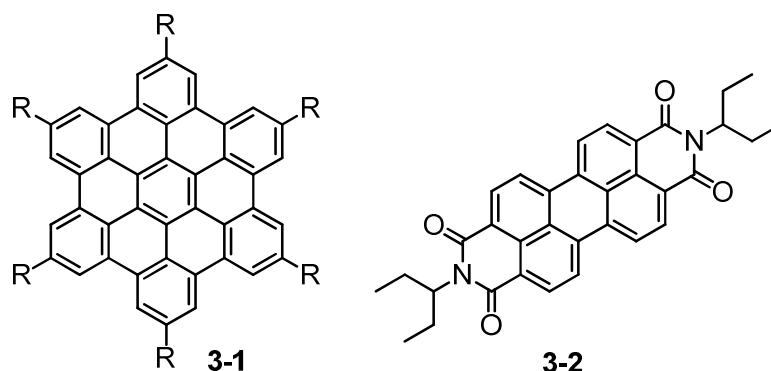


Abbildung 3-1: Funktionalisiertes HBC (**3-1**) als Elektronendonator und kommerzielles PDI(**3-2**) als Elektronenakzeptor zur Verwendung in organischen Solarzellen

Als systematische Zielverbindungen wurden die in Abbildung 3-2 dargestellten HBC-Derivate ausgewählt. Ziel war es, die Anzahl, die Länge, das Volumen, den Winkel der Substituenten zum HBC-Kern und den Grad an Verzweigung in der Peripherie zu variieren und den Einfluss auf die Selbstorganisation zu untersuchen. Von den abgebildeten Verbindungen war das Hexakis(4-dodecylphenyl)-*peri*-hexabenzocoronon **3-6** (HBC-Ph-C12) literaturbekannt^[9]. Es wurde als Ausgangspunkt für synthetische Modifikationen ausgewählt, da es dieses HBC-Derivat war, das die höchste Ladungsträgerbeweglichkeit zeigte^[1d] und in Kombination mit PDI **3-2** erfolgreich in Donor-Akzeptor-

Heteroübergangs-Solarzellen eingesetzt worden war.^[3a, 3b] Dabei zeigte sich, dass die Besonderheit von HBC-Ph-C12 **3-6** in der Ausbildung helikaler kolumnarer Strukturen lag, was theoretischen Berechnungen zufolge wegen einer maximalen Orbitalwechselwirkung in den Kolumnen der Grund für die sehr hohe intrakolumnare Ladungsträgerbeweglichkeit war.^[10] Es sollte daher untersucht werden, ob eine weitere Verbesserung der Eigenschaften des HBC-Ph-C12 **3-6** durch Variation der Substituenten am HBC möglich ist.

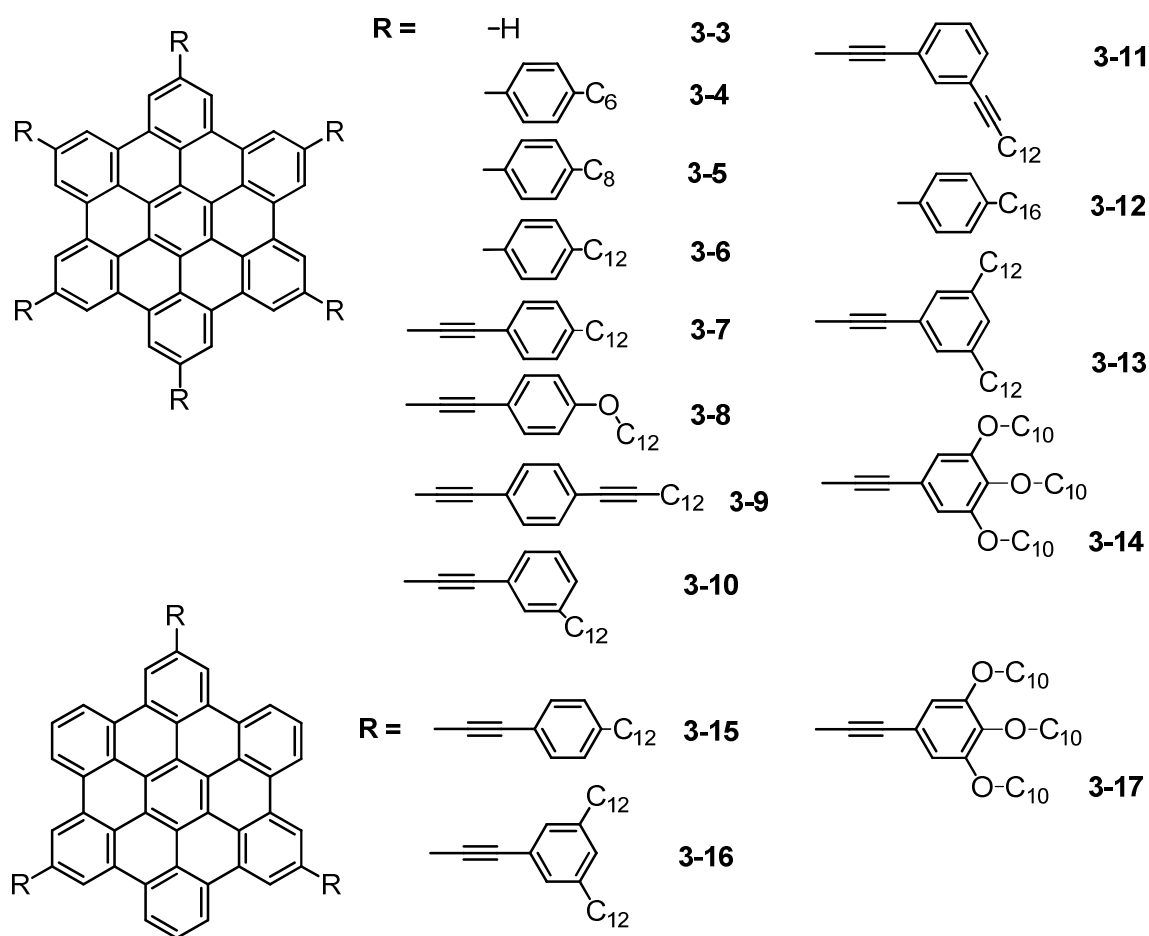


Abbildung 3-2: Übersicht über die geplanten HBC-Derivate mit unterschiedlicher Funktionalisierung und Symmetrie (C3 / C6)

3.1.1 Synthese

Die Synthese von HBC-Derivaten ist seit mehreren Jahren bekannt, und es wurden zahlreiche Routen entwickelt, auf denen sich die Materialien im Gramm-Maßstab synthetisieren lassen. Dies ist notwendig, um eine vollständige Charakterisierung und den Bau elektronischer Bauteile zu ermöglichen. Die Auswahl der Synthesestrategie richtet sich dabei nach dem gewünschten Substitutionsmuster am HBC.

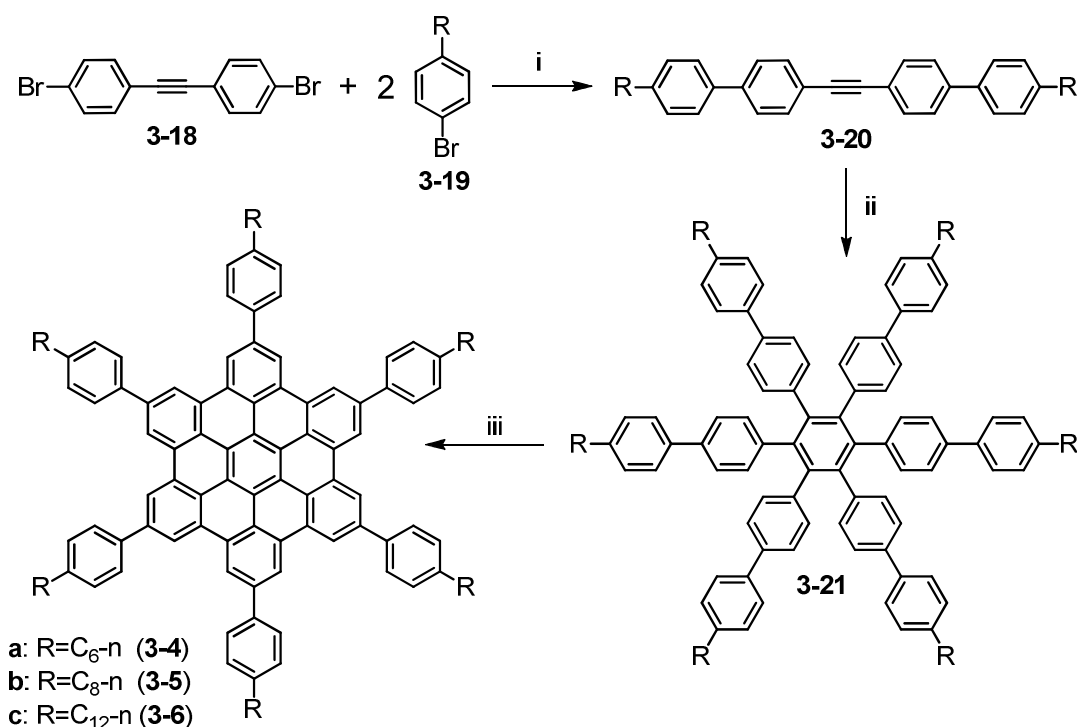


Abbildung 3-3: Syntheseroute zu Alkylphenylen-substituiertem HBC, i) Mg , $PdCl_2(dppf)$, 51-78 %; ii) $Co_2(CO)_8$, 82-88 %; iii) $FeCl_3$; 77-92 %

Bei den Zielverbindungen HBC-Ph-C6 **3-4** und HBC-Ph-C8 **3-5** konnte die geradlinige literaturbekannte^[9] Syntheseroute von HBC-Ph-C12 **3-6** angewendet werden, die schematisch in Abbildung 3-3 dargestellt ist. Ausgehend von 1,2-Bis(4-bromophenyl)acetylen **3-18** wurden durch doppelte *Kumada*-Kupplungsreaktion mit einem *p*-Bromphenylalkan **3-19** (5 Äq) das substituierte Tolan **3-20** in Ausbeuten von über 50 % erhalten. Durch anschließende Cyclotrimerisierung mit katalytischen Mengen Dicobaltoctacarbonyl (10 mol%) konnten die substituierten Hexaphenylbenzol-Derivate **3-20** (HPBs) in über 80 % Ausbeute erhalten werden. Im letzten Reaktionsschritt wurden diese HPBs durch intramolekulare *Scholl*-Reaktion (Cyclodehydrierung) mit $FeCl_3$ als

Lewis-Säure in hohen Ausbeuten von 77 – 92 % in die planarisierten HBC-Derivate **3-4** und **3-5** mit Hexyl- und Octylketten umgewandelt. Dieser allgemeine Ansatz ist auch für die direkte Einführung von Alkylfunktionen geeignet sowie für die Synthese von unsubstituiertem HBC **3-3**.

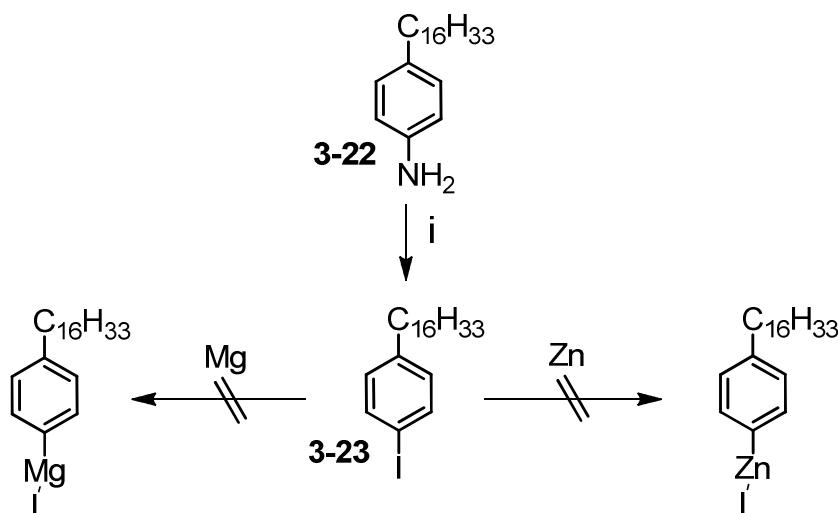


Abbildung 3-4: Umwandlung des 4-Hexadecylanilins (**3-22**) in das 1-Iodo-4-hexadecylbenzol (**3-23**) und Versuch der weiteren Umsetzung; i) $NaNO_2$, NaI , 71 %

Im Fall von Zielverbindung HBC-Ph- C_{16} **3-12** mit Hexadecyl-Rest musste zunächst eine Syntheseroute für das entsprechende 4-Hexadecylphenylbromid entwickelt werden. Durch eine Diazotierung und Umsetzung mit Kaliumiodid konnte das kommerziell verfügbare 4-Hexadecylanilin **3-22** in guter Ausbeute zum entsprechenden Iodid **3-23** umgewandelt werden. Eine Reaktion mit dem Tolan **3-18** war jedoch weder im Rahmen einer *Kumada*-Kupplungsreaktion mit Magnesium noch durch Verwendung von Zink in einer *Negishi*-Kupplungsreaktion möglich. Eine Insertion des Metalls zum entsprechenden Metallorganyl als reaktive Zwischenstufe konnte nicht erreicht werden (Abbildung 3-4). Es konnte stets das 1-Iodo-4-hexadecylbenzol **3-23** nahezu quantitativ zurückgewonnen werden. Grund dafür waren vermutlich sterische Effekte, die die Reaktivität einschränkten. Dieses Problem konnte jedoch durch eine geänderte Syntheseroute umgangen werden, die Hexadecylbromid als Reagenz zur Einführung der Alkylkette verwendete (Abbildung 3-5).

HBC-Derivate

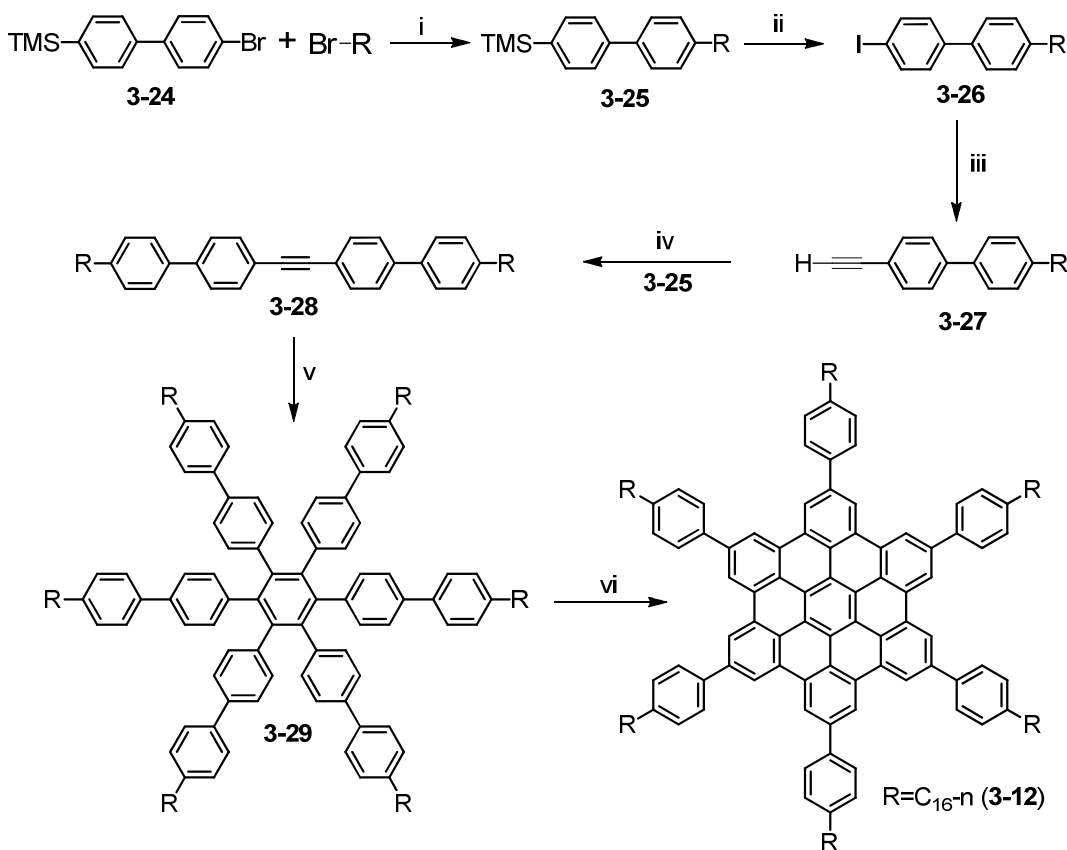


Abbildung 3-5: Syntheseroute zur Darstellung von **3-12**; i) Zn , $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$, 77 %; ii) ICl , 96 %; iii) TIPS-Acetylen, $\text{Pd(PPh}_3)_4$, CuI , TBAF , 74 %; iv) $\text{Pd(PPh}_3)_4$, CuI , 62 %; v) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, 41 %; vi) FeCl_3 ; 81 %

Abbildung 3-5 zeigt das Syntheschema zur Darstellung von HBC-Ph-C16 **3-12**. Entscheidend war, dass hier zunächst die C16-Kette durch eine *Negishi*-Kupplung mit einer Ausbeute von 74 % eingeführt wurde und durch anschließende Umsetzung mit Iodmonochlorid das 4-Iodo-4'-hexadecyl-1,1'-biphenyl **3-26** nahezu quantitativ erhalten werden konnte. Nach der Einführung einer Ethinyl-Funktion durch eine *Sonogashira-Hagihara*-Kupplungsreaktion mit TIPS-Acetylen und der Entschützung mittels Tetra-*n*-butylammoniumfluorid wurde das Biphenyl-Derivat **3-27** mit freier Acetylen-Funktion erhalten. Kupplung mit einem Äquivalent des Iodo-Biphenyl-Bausteins **3-26** lieferte schließlich das gewünschte Tolan **3-28** mit 62 %iger Ausbeute. Wichtig war hier die Verhinderung einer Homokupplung (Glaser-Kupplung) der Ethinyl-Funktion, da dieses Nebenprodukt später kaum abtrennbar gewesen wäre. Die weitere Reaktionsführung wurde wie bei den HBC-Derivaten mit kürzeren Alkylketten (Abbildung 3-3) durchgeführt und ergab schließlich nach Cyclodehydrierung HBC-Ph-C16 **3-12** mit einer Ausbeute von

77 %. Trotz sorgfältiger Optimierung der Reaktionsbedingungen der Cyclodehydrierung von **3-29** im letzten Reaktionsschritt konnte eine schwache Chlorierung des Produktes nicht verhindert werden, was die zusätzlichen Signale im MALDI-TOF-MS (Abbildung 3-6) erklärte. Die erfolgreiche Synthese des Produktes **3-12** konnte durch das intensive Signal bei 2325,3 m/z bestätigt werden, dessen Isotopenmuster eine hohe Übereinstimmung mit der berechneten Isotopenverteilung (grüne Farbe) zeigte sowie durch ^1H -NMR-Spektroskopie.

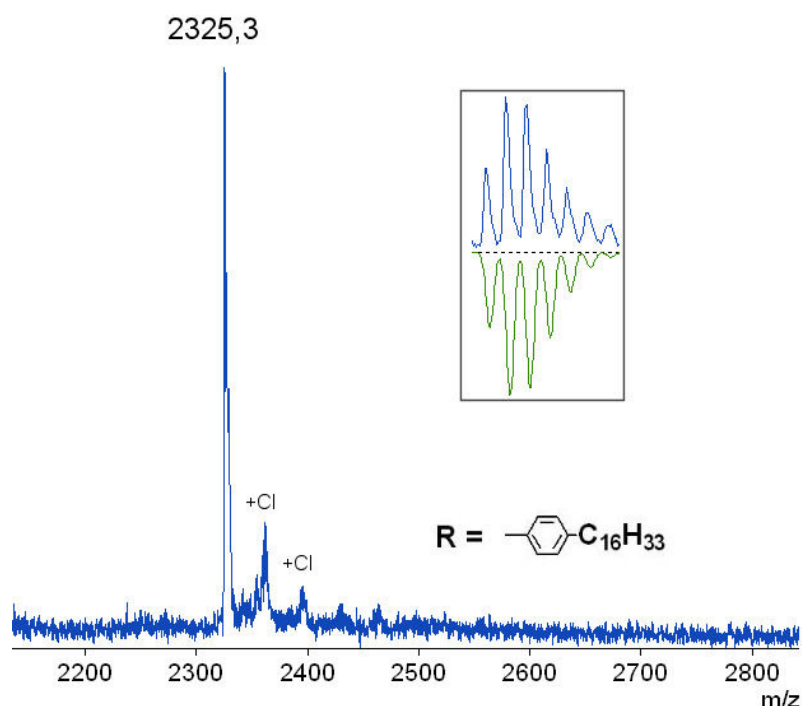


Abbildung 3-6: MALDI-TOF-Massenspektrum von HBC-Ph-C16 **3-12**, lösungsmittelfreie Probenvorbereitung mit TCNQ als Matrix. Kasten: Vergrößertes Isotopenmuster (gemessen: blau, berechnet: grün)

Abbildung 3-6 zeigt mit der einfach und zweifach auftretenden Chlorierung des HBC-Ph-C16 **3-12** die besondere Wichtigkeit der Reaktionsoptimierung bei der Cyclodehydrierungen von Hexaphenylbenzolen. Dabei mussten die Anzahl an Äquivalenten FeCl_3 und die Reaktionsdauer sorgfältig optimiert werden. Bei einem Unterschuss an Oxidationsmittel werden nicht alle intramolekularen C-C-Bindungen geschlossen, während es bei einem starken Überschuss schnell zu einer mehrfachen Chlorierung in der Peripherie des Moleküls kommt.^[11] Gleichzeitig kann eine zu hohe Reaktionszeit ebenfalls zum Auftreten von Chlorierungen führen. Der Effekt soll hier am

HBC-Derivate

Beispiel von HBC-Ph-C12 **3-6** demonstriert werden (siehe Abbildung 3-7). Es wurde erwartet, dass das Molekulargewicht durch die Entfernung von 12 Wasserstoffatomen um 12 m/z abnahm auf 1989 m/z.

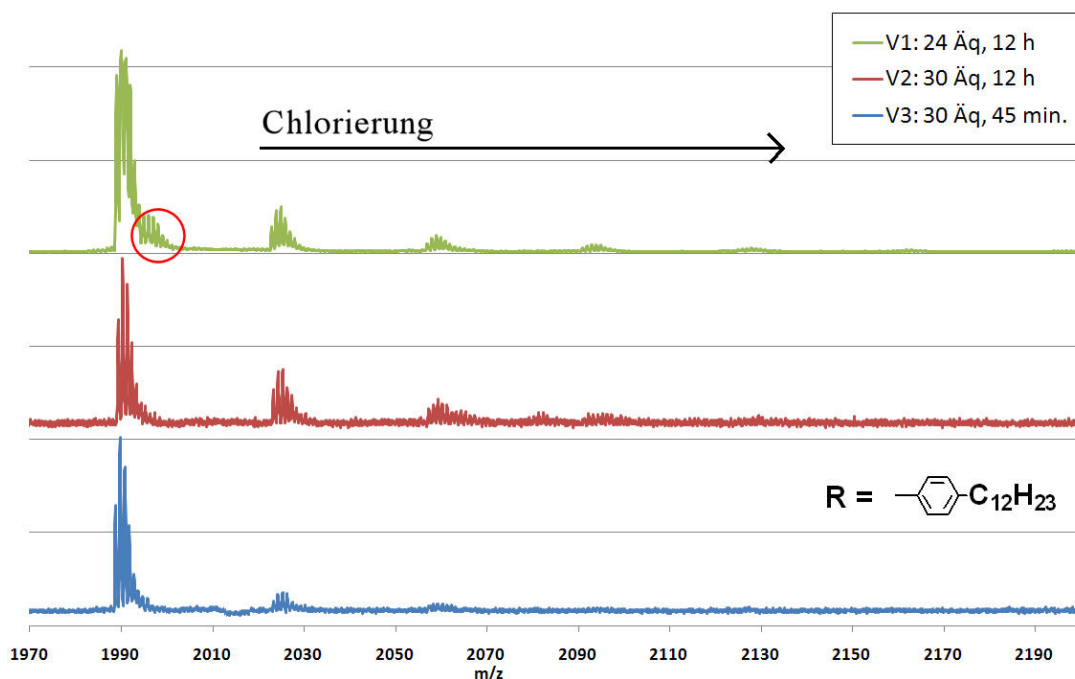


Abbildung 3-7: MALDI-TOF-MS-Spektren nach der Cyclodehydrierung von **3-21c** zu **3-6** (siehe Abbildung 3-3), Lösungsmittelfreie Probenvorbereitung mit TCNQ als Matrix, Vergleich unterschiedlicher Reaktionsbedingungen (Reaktionszeit und Anzahl Äquivalenten FeCl_3).

Bei Verwendung einer zu geringen Menge FeCl_3 zur Cyclodehydrierung des HPBs **3-21c** zu HBC-Ph-C12 **3-6** (Abbildung 3-7, V1, grüne Linie) wurden nicht alle Bindungen geschlossen, und es konnte eine zu hohe Masse gefunden werden (roter Kreis). Zusätzlich war es durch die lange Reaktionsdauer zu einer mehrfachen Chlorierung gekommen (Signale über 2000 m/z). Durch eine Erhöhung auf 30 Äquivalente Oxidationsmittel (V2, rote Linie) war eine vollständige Dehydrierung zum HBC erreicht worden, allerdings konnte noch immer chloriertes Produkt nachgewiesen werden. Eine Verkürzung der Reaktionszeit auf 45 Minuten (V3, blaue Linie) führte schließlich zum vollständig geschlossenen Produkt, und die Chlorierung konnte beinahe vollständig unterdrückt werden.

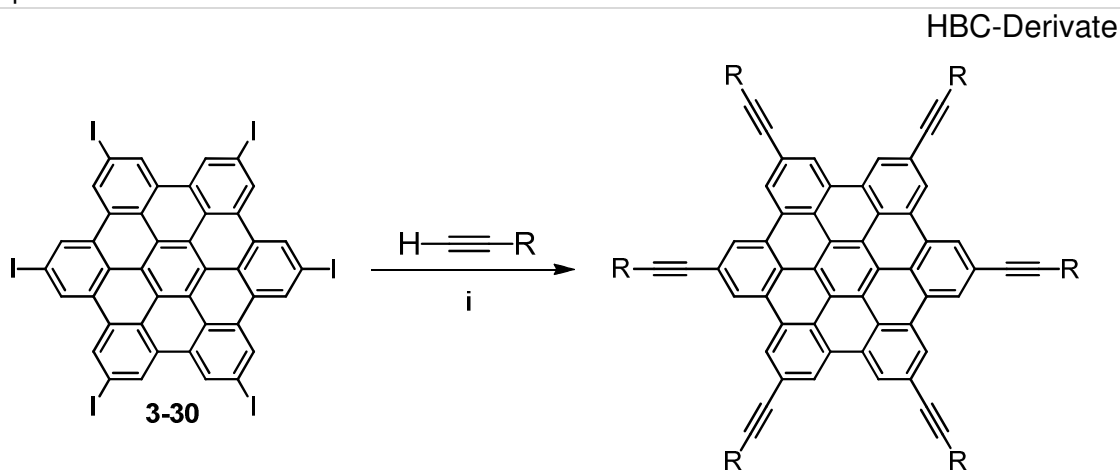


Abbildung 3-8: Syntheschema für Ethynylen-verbrückte HBC-Derivate mit C₆-Symmetrie;
i) Pd(PPh₃)₄, CuI, 29-96 %

Bei der Synthese der Ethynylen-verbrückten HBC-Derivate mit C₆-Symmetrie (**3-7** – **3-14**, siehe Abbildung 3-2) war eine vereinfachte Syntheseroute möglich, bei der vom literaturbekannten^[12] Hexaiodo-HBC **3-30** ausgegangen wurde. In einer sechsfachen *Sonogashira-Hagihara*-Kupplungsreaktion wurden die entsprechenden alkylierten Phenylreste im letzten Reaktionsschritt eingeführt (Abbildung 3-8). Dabei war es nicht notwendig, den HBC-Kern für jede Zielverbindung erst ausgehend vom Tolan neu zu synthetisieren. Ein zusätzlicher Vorteil dieser Route war es, dass auch Reste eingeführt werden konnten, die unter den stark oxidierenden Bedingungen einer Cyclodehydrierung mit FeCl₃ nicht stabil wären. Eine Chlorierung der Moleküle während der Dehydrierung zum Hexaiodo-HBC **3-30** stellte kein Problem dar, da hier auf gut optimierte Reaktionsbedingungen zurückgegriffen werden konnte. Die Syntheserouten zu den entsprechenden Ethinyl-funktionalisierten Bausteinen, die im letzten Reaktionsschritt an das Hexaiodo-HBC gekuppelt wurden, finden sich im Experimentaltail dieser Arbeit (Kapitel 7). Diese *Sonogashira-Hagihara*-Kupplungsreaktion war in sehr hohen Ausbeuten von bis zu 96 % möglich. In Abbildung 3-9 und Abbildung 3-10 sind als Beispiel das ¹H-NMR-Spektrum und das MALDI-TOF-Massenspektrum von **3-30** gezeigt, die die vollständige Substitution aller Iod-Atome bewiesen und zusätzlich zeigten, dass eine störende Chlorierung der Zielverbindungen auf diese Route verhindert werden konnte.

HBC-Derivate

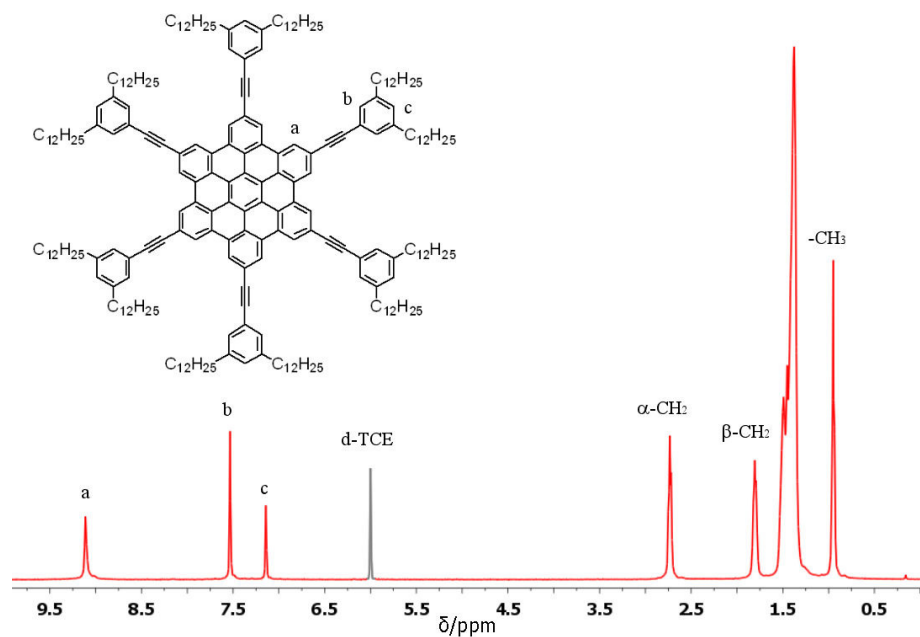


Abbildung 3-9: ^1H -NMR-Spektrum vom HBC-Derivat **3-13** mit C_6 -Symmetrie. Aufgenommen in d_2 -TCE (500 MHz, 120 °C). Lösungsmittelsignale in grauer Farbe.

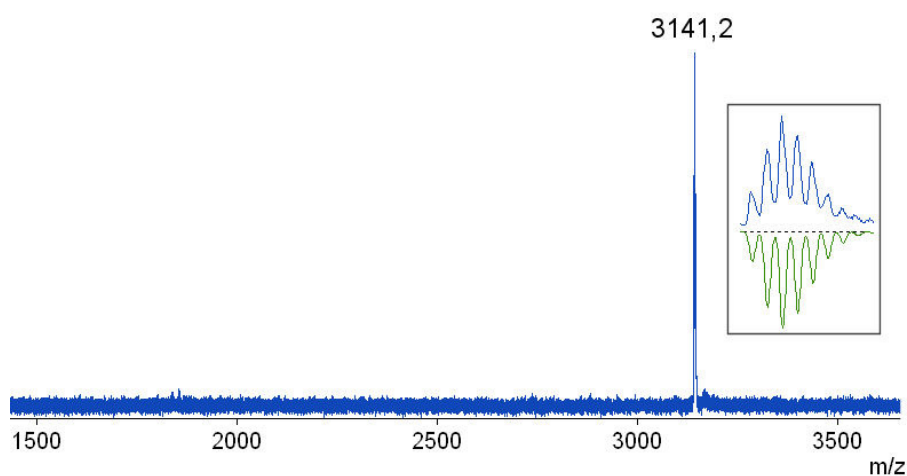


Abbildung 3-10: MALDI-TOF-Massenspektrum von HBC **3-13**, lösungsmittelfreie Probenvorbereitung mit TCNQ als Matrix. Kasten: Vergrößertes Isotopenmuster (gemessen: blau, berechnet: grün)

Alle synthetisierten HBC-Derivate mit C_6 Symmetrie **3-4** bis **3-14** (Abbildung 3-2) zeigten durch die große Zahl an sperrigen Substituenten eine sehr gute Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln und erlaubten dadurch eine säulenchromatographische Aufreinigung. Dadurch ließen sich Katalysator-Reste und

andere Verunreinigungen sehr effektiv abtrennen, was eine Grundvoraussetzung für die Untersuchung der elektronischen Eigenschaften war.

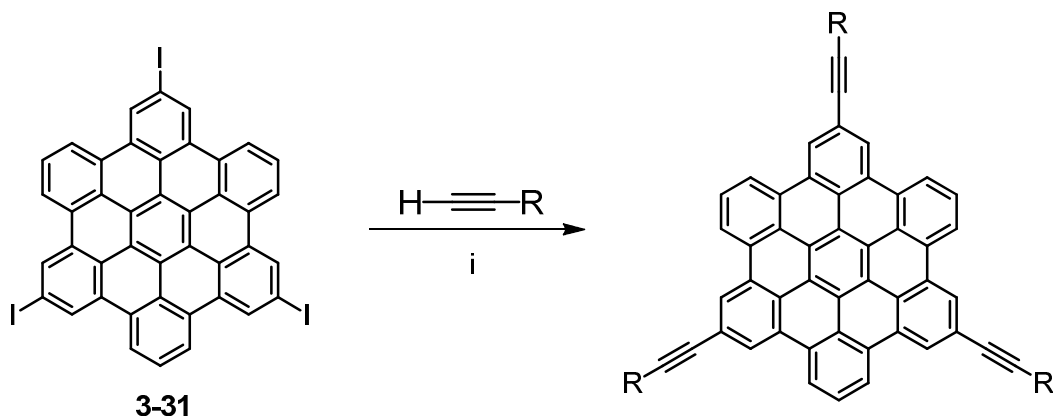


Abbildung 3-11: Syntheschema für Ethynylen-verbrückte HBC-Derivate mit C3-Symmetrie;
i) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, CuI , 35-62 %

Zum Vergleich des Einflusses der Anzahl an Substituenten am HBC-Kern wurden in dieser Serie schließlich noch drei Derivate mit C3-Symmetrie synthetisiert (Abbildung 3-11). Anstelle des Hexaiodo-HBCs **3-30** wurde ein ebenfalls literaturbekanntes^[12] 1,3,5-Triiodo-HBC **3-31** eingesetzt und durch dreifache *Sonogashira-Hagihara*-Kupplungsreaktion funktionalisiert. In der Literatur ist eine solche Funktionalisierung noch nicht bekannt. Es wurden daher die gleichen Reaktionsbedingungen wie bei den C6-symmetrischen HBC-Derivaten verwendet. Die dreifache Kupplung war in allen drei Fällen erfolgreich, und die erhaltenen Produkte **3-15** – **3-17** konnten trotz der geringen Anzahl an löslichkeitsvermittelnden Substituenten in Ausbeuten von 35-62 % erhalten werden. Die Aufreinigung und Charakterisierung waren durch die geringe Löslichkeit allerdings erschwert. Für die Aufnahme von ^1H -NMR-Spektren in Lösung musste die starke Aggregation der Moleküle überwunden werden. Dies war bei Raumtemperatur in gängigen Lösungsmitteln nicht möglich, konnte aber durch Erhitzen der Probe während der Messung auf 100 °C erreicht werden. Beispielsweise konnte so schließlich ein ^1H -NMR-Spektrum von **3-16** aufgenommen werden (Abbildung 3-12). Alle aromatischen Protonen-Signale des HBC-Kerns und auch die Signale der Alkylfunktion konnten hochaufgelöst vermessen werden. Durch Integration der ^1H -Signale und MALDI-TOF-Massenspektrometrie (Abbildung 3-13) konnte die Vollständigkeit der Substitution des Produktes bestätigt werden.

HBC-Derivate

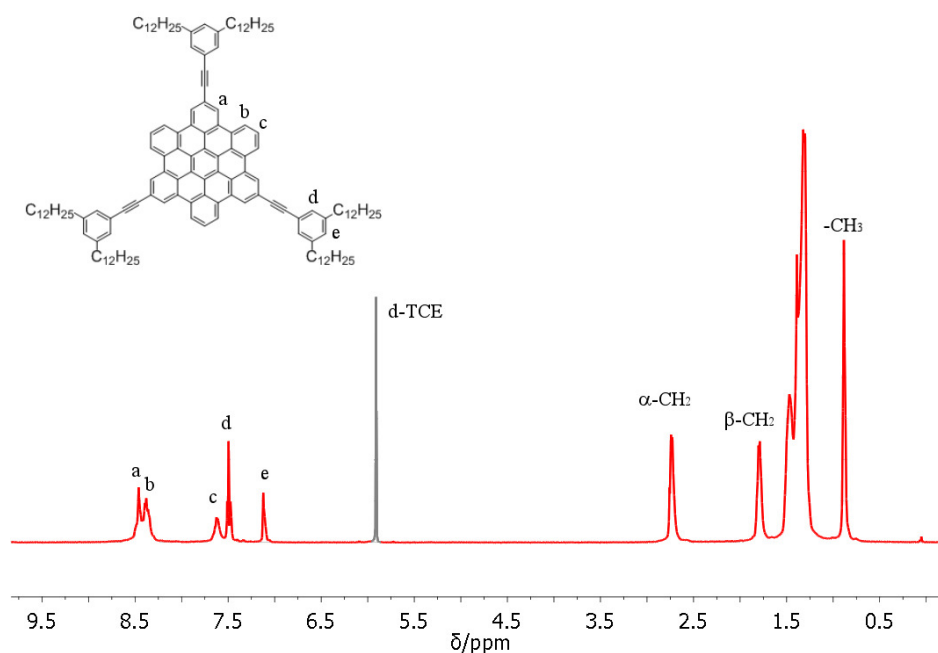


Abbildung 3-12: ^1H -NMR-Spektrum vom HBC-Derivat 3-16 mit C3-Symmetrie. Aufgenommen in d_2 -TCE (500 MHz, 100 °C). Lösungsmittelsignale in grauer Farbe.

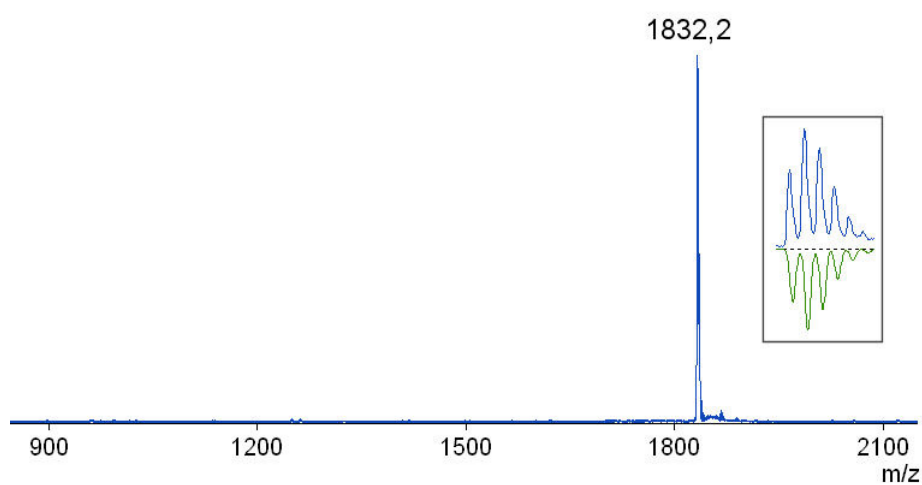


Abbildung 3-13: MALDI-TOF-Massenspektrum von HBC 3-16, lösungsmittelfreie Probenvorbereitung mit TCNQ als Matrix. Kasten: Vergrößertes Isotopenmuster (gemessen: blau, berechnet: grün)

Nach erfolgreicher Synthese und Aufreinigung wurden die Strukturen und die Reinheit aller Zielverbindungen eindeutig durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie und FD- oder MALDI-TOF-Massenspektrometrie bewiesen. Anschließend wurden die Selbstorganisation und die elektronischen Eigenschaften untersucht.

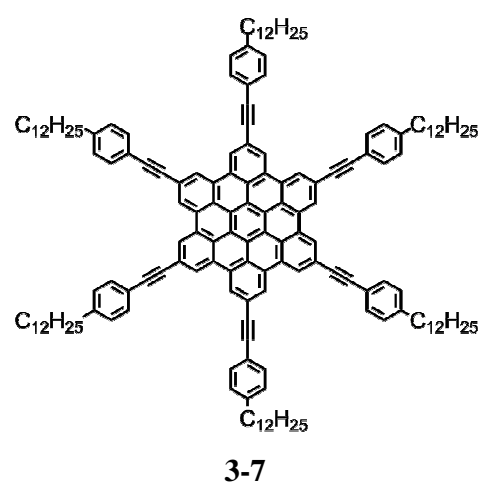
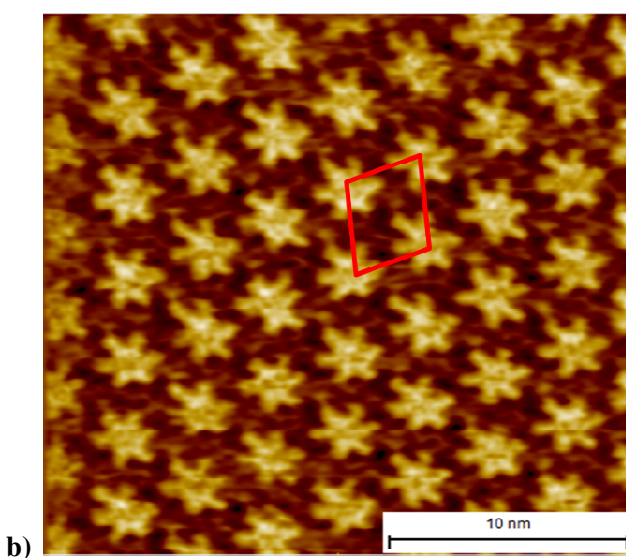
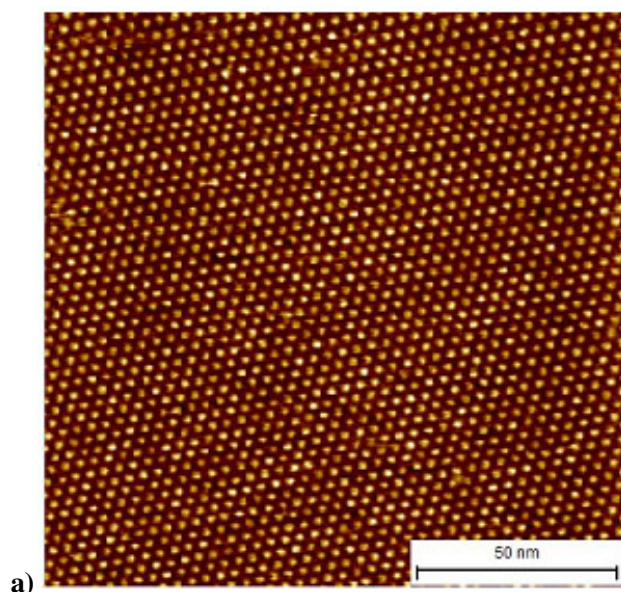
3.1.2 Charakterisierung

3.1.2.1 Selbstorganisation von HBC

Im Fall symmetrisch substituierter HBCs sind es starke π - π -Wechselwirkungen zwischen den planaren aromatischen Kernen und *Van-der-Waals*-Wechselwirkungen zwischen den Alkylfunktionen in der Peripherie, die zu einer intermolekularen Mikrophasenseparation und der Ausbildung kolumnarer Strukturen führen. Dieses Phänomen war zunächst nur bei Blockcopolymeren^[13] bekannt, wurde aber später auch bei alkylsubstituiertem HBC gefunden.^[14] Die entstehenden Mesophasen beim HBC zeigen häufig eine hexagonale kolumnare Struktur, die über große Temperaturbereiche stabil ist und die Grundlage für die Verwendung in der organischen Elektronik bildet.^[2b, 15]

Die synthetisierten HBCs **3-4** – **3-17** wurden mittels DSC auf ihr Phasenverhalten hin untersucht und die supramolekularen Strukturen dann im Festkörper und im Film temperaturabhängig mittels Polarisationsmikroskopie (POM) und 2D-WAXS charakterisiert. Diese Experimente konnten innerhalb unserer Gruppe am Max-Planck-Institut durchgeführt werden. Bei einigen Proben war es zusätzlich möglich, eine Selbstorganisation in Monolagen an der Flüssig-Fest-Grenzfläche zu erreichen und diese mittels molekular-aufgelöster Rastertunnelmikroskopie (STM) abzubilden. Diese STM-Experimente wurden in Zusammenarbeit mit der Gruppe von Professor De Feyter (Universität Leuven, Belgien) und der Gruppe von Professor Besenbacher (Universität Aarhus, Dänemark) durchgeführt. Dazu wurden die Proben in einem hochsiedenden Lösungsmittel gelöst und auf eine Oberfläche aus hochgeordnetem pyrolytischem Graphit (HOPG) gegeben. Durch π - π -Wechselwirkungen zwischen den Molekülen und der Oberfläche lagerte sich dabei eine Monolage der Probe dort an. Bedingt durch die hohe Mobilität der Moleküle konnte sich dabei eine hochgeordnete Struktur ausbilden. Diese Methode wurde in der Vergangenheit bereits mehrfach erfolgreich zur Untersuchung von HBC-Derivaten eingesetzt.^[16]

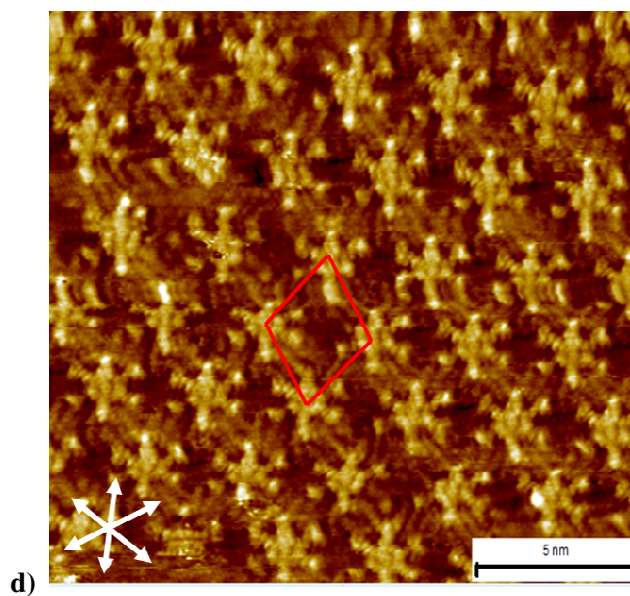
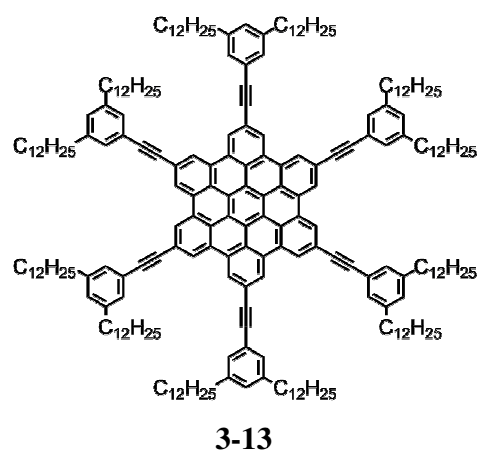
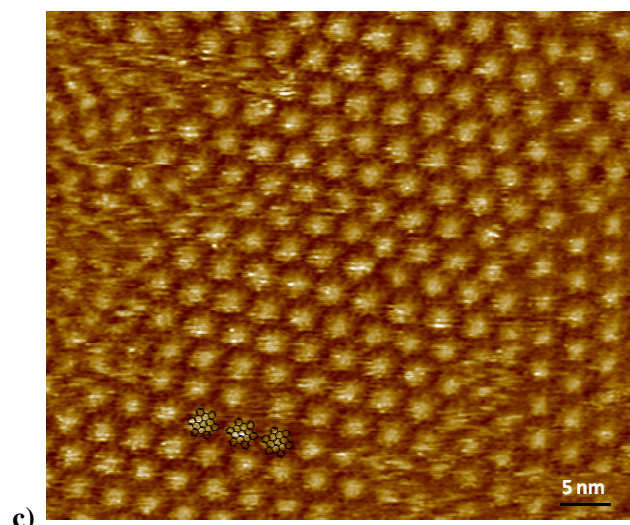
HBC-Derivate



$$a = 3,83 \pm 0,19 \text{ nm}; b = 3,26 \pm 0,05 \text{ nm}$$

$$\alpha = 60,2 \pm 0,4^\circ$$

$$i_T = 85 \text{ pA}, V_S = -1050 \text{ mV}$$



$$a = 2,47 \pm 0,02 \text{ nm}; b = 2,72 \pm 0,05 \text{ nm}$$

$$\gamma = 72,0 \pm 0,7^\circ$$

$$i_T = 80 \text{ pA}, V_S = -860 \text{ mV}$$

HBC-Derivate

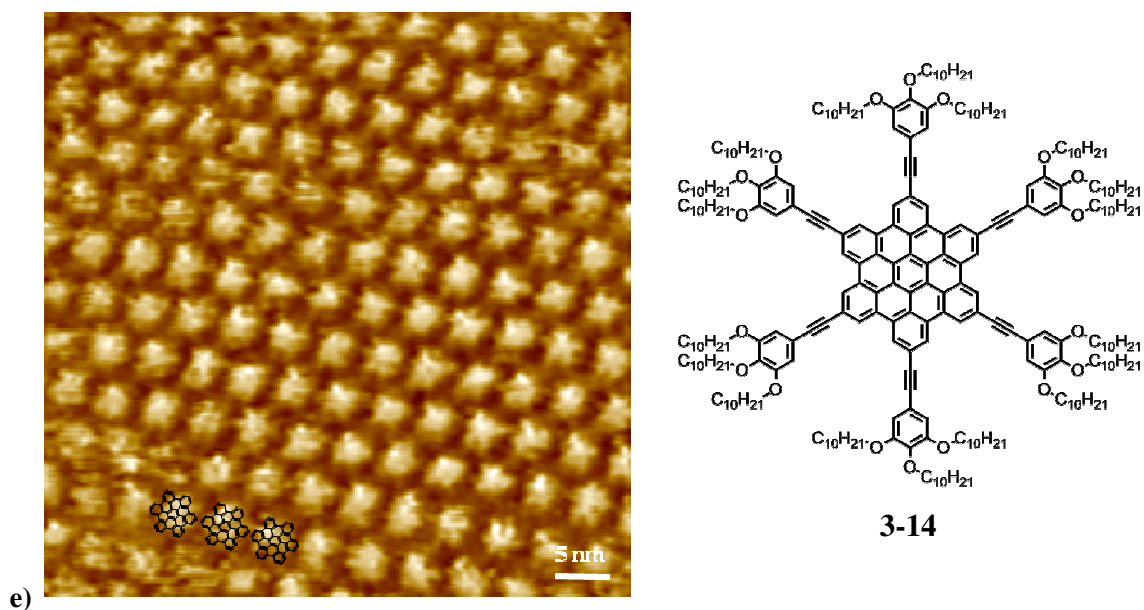


Abbildung 3-14: STM-Aufnahmen der C₆-symmetrischen HBC-Derivate (**3-7**, **3-13** und **3-14**),
 Aufgenommen an der Flüssig-Fest-Grenzfläche auf HOPG mit TCB als Lösungsmittel.
 (experimentelle Details finden sich im Experimentaltel dieser Arbeit)

Es wurden STM-Aufnahmen der C₆-symmetrischen HBC-Derivate **3-7**, **3-13** und **3-14** auf HOPG an der Flüssig-Fest-Grenzfläche aufgenommen. Dazu wurden Lösungen der Proben in 1,2,4-Trichlorbenzol (TCB) mit einer Konzentration von 1 mg / ml verwendet. Diese drei Derivate wurden ausgewählt, da sie alle über Ethinylen-verbrückte Phenyl-Substituenten verfügten, die mit einer (**3-7**), zwei (**3-13**) oder drei (**3-14**) Alkylresten ähnlicher Länge funktionalisiert waren und so gezielt eine systematische Untersuchung des Einflusses der Modifikationen der Peripherie des HBCs auf das Aggregationsverhalten erlaubten. Interessant waren dabei zum einen die Nahordnung (Bereich weniger Nachbarmoleküle), die Fernordnung über mehrere Nanometer sowie das Auftreten von Domänen.

Abbildung 3-14 zeigt die erhaltenen STM-Aufnahmen bei verschiedenen Auflösungen. Alle drei Komponenten bildeten hochgeordnete Monolagen auf HOPG mit regelmäßig angeordneten hellen Bereichen. Diese sternförmigen Punkte ließen sich den HBC-Kernen und den konjugiert verbundenen Phenylringen zuordnen, da diese einen deutlich höheren Tunnelstrom aufweisen als die Alkylreste, die nur teilweise mit einem schwächeren Kontrast zu erkennen waren. Es trat somit ausschließlich eine „face-on“-Adsorption auf, bei der das aromatische π -System des HBC sich parallel zur Oberfläche

anlagerte, wie es ebenfalls in der Literatur für HBCs mit längeren linearen Alkylketten berichtet wurde.^[17] Durch Wechselwirkungen zwischen den Molekülen und mit dem Substrat und die auftretende Mikrophasenseparation zwischen den aromatischen Kernen und den aliphatischen Substituenten bildete **3-7** kristallartige, quasi-zweidimensionale Strukturen aus, die sich defektfrei über mehr als 100 nm erstreckten (Abbildung 3-14-a) und sich dabei an der Symmetrie des darunter liegenden Graphits orientierten. In der Vergrößerung (Abbildung 3-14-b) konnte zusätzlich eine identische Orientierung der einzelnen sternförmig abstehenden Phenylethinylen-Einheiten beobachtet werden, bei der jeder Alkylsubstituent mit zwei Resten benachbarter HBCs in Kontakt war. Bedingt durch die hohe Mobilität der Moleküle auf der Oberfläche war das Auftreten solch hochgeordneter Monolagen durch sogenannte „Selbstheilung“ erklärbar.^[17] Bei Verbindung **3-7** konnte aus der hochaufgelösten Abbildung 3-14-b zusätzlich abgeleitet werden, dass in allen Fällen sämtliche Phenylringe adsorbiert waren. Wenn einzelne Substituenten von der Oberfläche abgelöst worden wären, hätte an dieser Stelle kein Tunnelstrom fließen können und es wären Moleküle mit weniger als sechs Armen in der STM-Aufnahme gefunden worden. Auch ein Durchdringen der Alkylketten benachbarten HBCs konnte in der Vergrößerung beobachtet werden, was in dieser Anordnung besonders starke Van-der-Waals Wechselwirkungen erlaubte.

Im Fall der Verbindungen **3-13** und **3-14** mit sperrigeren Alkylfunktionen zeigte sich ebenfalls eine sehr hohe Ordnung durch Selbstorganisation mit gleichem Ordnungsmuster. Im Fall der Einführung von Alkoxy-Funktionen in Molekül **3-14** wurde am Sauerstoff eine größere Flexibilität der Alkylreste ermöglicht, jedoch zeigte dies keinen Einfluss auf die Symmetrie der entstehenden supramolekularen Struktur. Es waren also vielmehr die Geometrie der Moleküle, die zusammen mit der ebenfalls hexagonalen Gitterstruktur der HOPG-Oberfläche solch eine hexagonale Ordnung erzeugte. Dabei kam es zu einer Ausrichtung entlang der Gitterachsen des Graphits, wie sie in der Literatur bereits beschrieben wurde.^[16a, 18] Bei Betrachtung der vergrößerten Aufnahme von **3-13** in Abbildung 3-14-d ließ sich dort auch erkennen, dass im Gegensatz zu **3-7** nicht mehr alle sechs Phenylringe auf der HOPG-Oberfläche adsorbiert waren, so dass teilweise nur fünf Substituenten visualisiert werden konnten. Dies wurde auf den sterischen Anspruch zurückgeführt, der eine völlige Planarisierung des Moleküls erschwerte, da nicht mehr alle

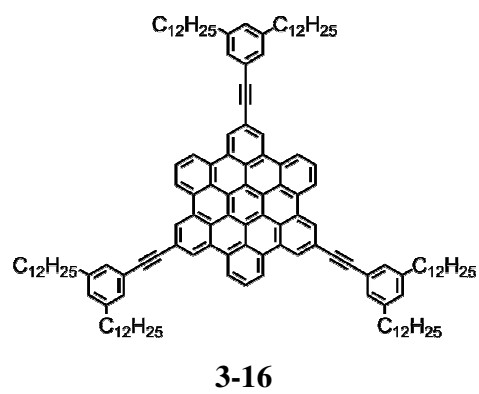
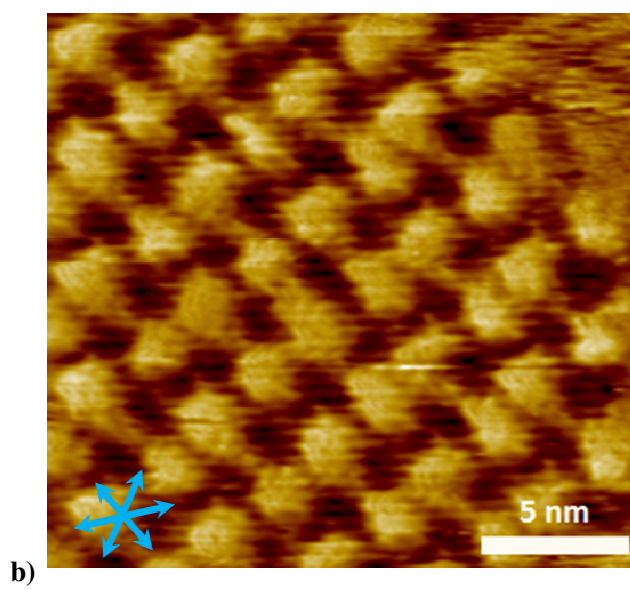
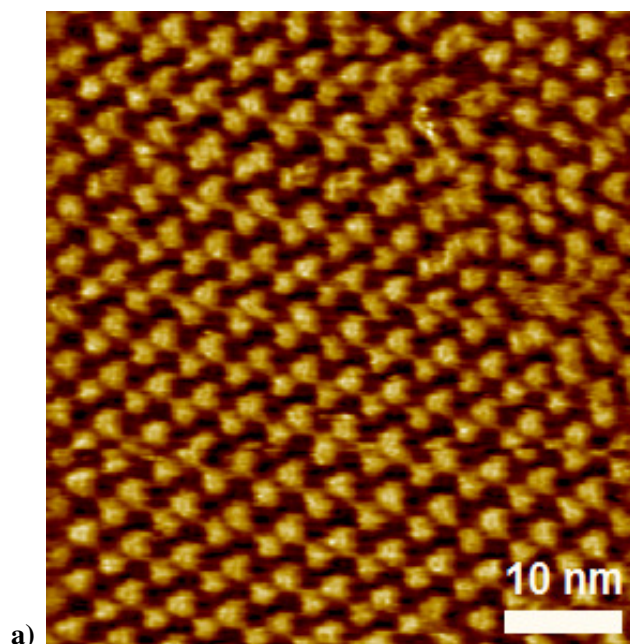
HBC-Derivate

Alkylketten auf der Oberfläche Platz fanden und sich somit einige Ketten in der Lösungsmittelphase befanden. Bei Verbindung **3-14** (Abbildung 3-14-e) war schließlich sogar keine sternförmige Struktur mehr zu erkennen, da eine Adsorption der peripheren Phenylringe nicht mehr möglich war und die Substituenten in hoher Geschwindigkeit zwischen verschiedenen Konformationen wechselten.

Verbindung:	Experimentell bestimmter Kern-Kern-Abstand (nm)	Theoretischer Moleküldurchmesser (nm)
3-7	3,26 – 3,83	5,56
3-13	2,47 – 2,72	5,47
3-14	~ 4,5 nm	5,13

Tabelle 1: Experimentell durch STM-Aufnahmen (aus der ermittelten Einheitszelle) und theoretisch bestimmte Durchmesser der HBC-Derivate (Energiminimierung mit „Spartan V1.2“ von Wavefunction Inc., all-trans-Konformation)

Zuletzt wurden die Kern-Kern-Abstände der drei abgebildeten HBC-Derivate **3-7**, **3-13** und **3-14** verglichen. Durch theoretische Berechnungen mit der Software „Spartan V1.2“ von Wavefunction Inc. konnten die Moleküldurchmesser nach Energiminimierung berechnet und mit den experimentell gefundenen Werten verglichen werden (siehe Tabelle 1). Die Auswertung zeigte, dass der simulierte Moleküldurchmesser in dieser Reihe abnahm von 5,56 nm hin zu 5,13 nm, was durch einen zunehmenden Grad an Verzweigung an der terminalen Phenylgruppe verursacht wurde, bei dem die Alkylketten nicht mehr senkrecht vom HBC-Kern abstanden (all-trans-Konformation). Nach Adsorption auf HOPG wurden für **3-7** und **3-13** deutlich geringere Abstände von 2,47 – 3,83 nm gefunden, was sich auf eine sehr ausgeprägte Durchdringung der Alkylketten zurückführen ließ. Im Fall von meta-alkylierten Phenylsubstituenten bei **3-13** war mit 2,47 – 2,72 nm die stärkste Annäherung möglich, obwohl doppelt so viele Alkylreste in der Peripherie vorhanden waren wie beim HBC **3-7**. Durch die voluminösen Substituenten am HBC **3-14** war hier der gefundene Kern-Kern-Abstand von etwa 4,5 nm in der gleichen Größenordnung wie der simulierte Wert, da nahezu keine Durchdringung möglich war. Die Packungsdichte an Molekülen auf einer Oberfläche sollte folglich maximal werden, wenn kurze lineare Alkylreste in meta-Position am Phenylring eingeführt werden.



HBC-Derivate

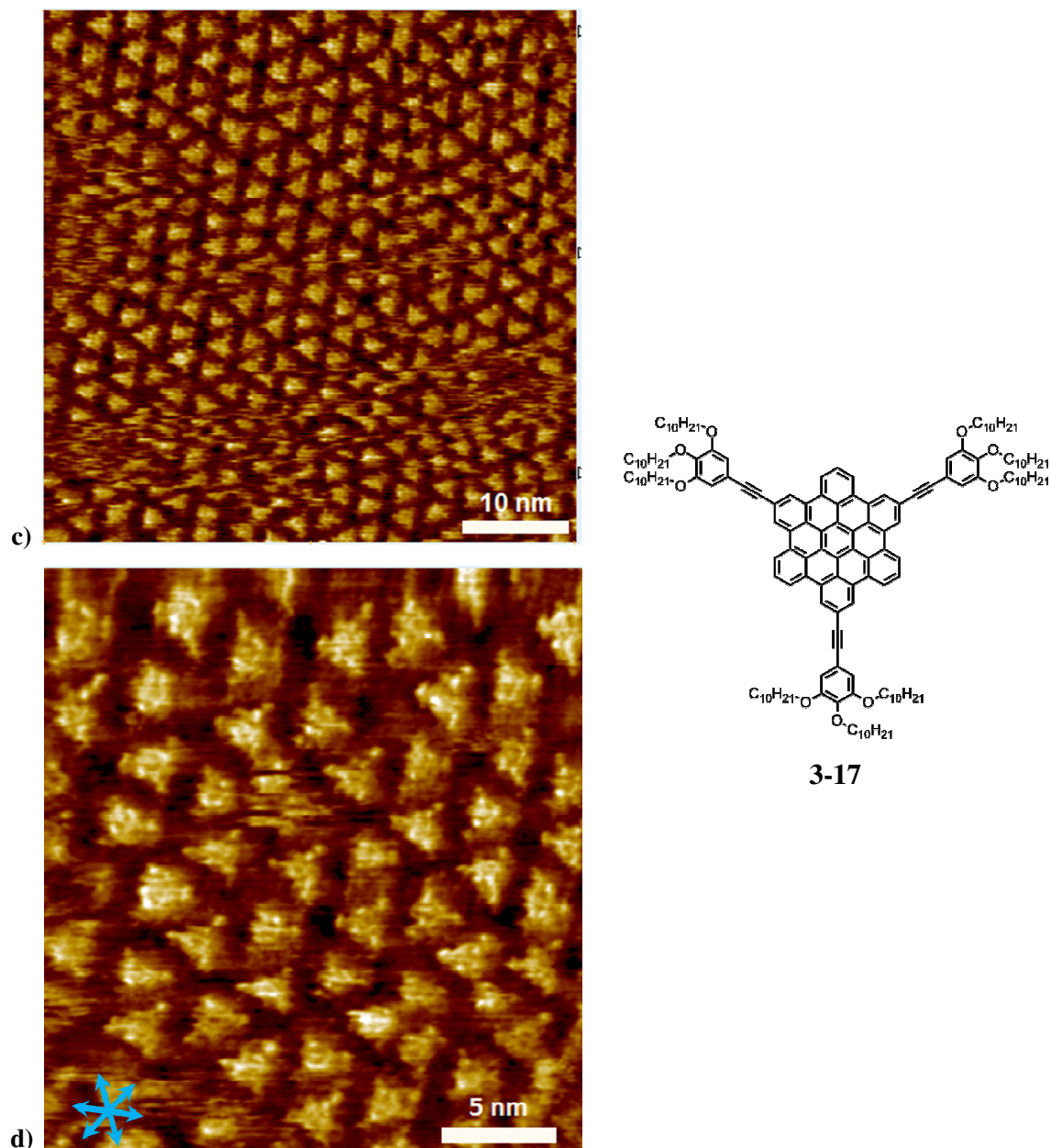


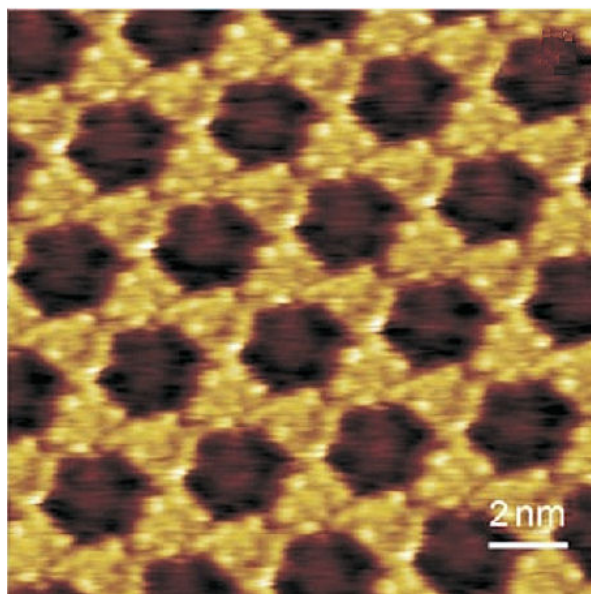
Abbildung 3-15: STM-Aufnahmen der C3-symmetrischen HBC-Derivate (**3-16** und **3-17**), Aufgenommen an der Flüssig-Fest-Grenzfläche auf HOPG mit TCB als Lösungsmittel.

Nach der Untersuchung des Einflusses der Substituenten auf die Selbstorganisation an der Flüssig-Fest-Grenzfläche auf HOPG im Fall der C6-symmetrischen HBC-Derivate wurden die drei entsprechenden HBC-Derivate mit C3-Symmetrie untersucht. Hierzu gab es in der Literatur noch keine systematischen Studien. Die HBCs **3-15**, **3-16** und **3-17** wurden unter den gleichen Bedingungen aus TCB auf die Graphit-Grenzfläche aufgebracht und die entstehenden Strukturen mittels STM abgebildet. Erwartet wurde hier im

Gegensatz zu den HBCs **3-7**, **3-13** und **3-14** ein stärkerer Einfluss der Alkylreste auf die Selbstorganisation, wie er in der Literatur für andere C3-symmetrische HBC-Derivate berichtet wurde.^[19] Dort fanden sich sowohl hexagonale Strukturen als auch Ecken-verknüpfte Muster.

In Abbildung 3-15 sind die STM-Aufnahmen dargestellt. Die Auswertung zeigte, dass Verbindung **3-15** keine Adsorption an der Oberfläche aufweist (daher nicht abgebildet) und somit nur die HBC-Derivate **3-16** und **3-17** untersucht werden konnten. Beide Komponenten bildeten geordnete Monolagen auf HOPG mit regelmäßig angeordneten hellen Bereichen, die sich jedoch deutlich von denen der C6-symmetrischen (Abbildung 3-14) unterschieden. Die HBC-Kerne mit den drei konjugiert verbundenen Phenylringen wurden hier als dreieckige Flächen sichtbar, während die Alkylketten in den Aufnahmen (bedingt durch die zu geringe Auflösung) nicht zu erkennen waren. Es zeigten aber auch hier beide HBCs eine einheitliche „face-on“-Adsorption des aromatischen Kerns und aller drei Phenylringe, was die dreieckige Struktur erklärt. Interessant war bei diesen Verbindungen mit C3-Symmetrie, dass eine deutliche Abhängigkeit zwischen der Substitution und dem Adsorptionsmuster auf der Oberfläche gefunden werden konnte, die bei den HBCs mit C6-Symmetrie nicht auftrat. So wurden zwar jeweils Reihen mit alternierend nach oben und nach unten gerichteten Dreiecken gefunden, die aber bei Verbindung **3-16** eine gemeinsame Ecke bildeten (Abbildung 3-15-a/b), während bei **3-17** (Abbildung 3-15-c/d) eine gemeinsame Seitenfläche zu finden war. Bei den verzweigten Alkylsubstituenten des HBCs **3-16** konnte dies über die freie para-Position des Phenylringes in der Peripherie erklärt werden, der dort eine direkte Annäherung zweier HBCs erlaubte und so zu einer dichteren Packung führte. Beim 3,4,5-Alkoxyphenyl-funktionalisieren HBC **3-17** war durch die höhere Dichte an Alkylketten keine solche Packung möglich und dadurch das Ausbilden einer Orientierung mit gemeinsamen Kanten bevorzugt.

HBC-Derivate



DSC + POM + XRAYs

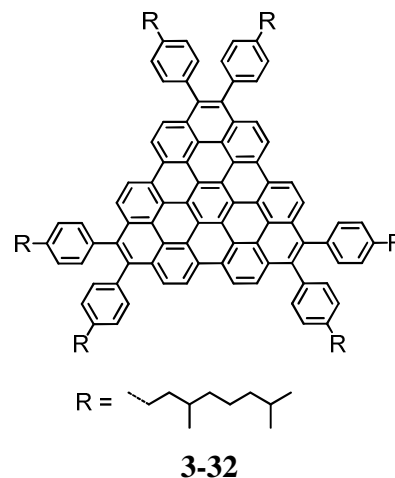


Abbildung 3-16: STM-Aufnahmen eines C3-symmetrischen HBC-Derivats (**3-32**) aus der Literatur^[19], aufgenommen an der Flüssig-Fest-Grenzfläche auf HOPG mit 1,2,4-Trichlorbenzol als Lösungsmittel.

Das literaturbekannte^[19] verbrückte HBC **3-32** mit C3-Symmetrie bildete im Gegensatz zu den zwei untersuchten HBC-Derivaten **3-16** und **3-17** eine hoch geordnete hexagonale Honigwabenstruktur an der Flüssig-Fest-Grenzfläche (Abbildung 3-16), bei der alle Dreiecke über die Ecken mit drei benachbarten Molekülen in Kontakt standen. Eine Auswertung der Einheitszelle zeigte, dass hier ein Großteil der Alkylphenyl-Einheiten nicht auf der HOPG-Oberfläche adsorbiert sein konnte und sich in der Lösungsmittelphase befand, wodurch solch eine dichte Packung ermöglicht wurde.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass die Selbstorganisation funktionalisierter HBC-Derivate an der HOPG-Trichlorbenzol-Grenzfläche stark durch Variation der Substituenten und die Geometrie der Moleküle beeinflusst wurde. Es kam in allen Fällen zu einer reinen „face-on“-Orientierung der aromatischen Kerne, die je nach Sperrigkeit die alkylierten Phenyl-Substituenten vollständig oder nur teilweise adsorbiert werden konnten. Bei den C6-symmetrischen Derivaten **3-7**, **3-13** und **3-14** bildete sich das gleiche Organisationsmuster aus. Nur der Grad an Durchdringung der Alkylfunktionen unterschied sich und erlaubte somit eine Kontrolle des Kern-Kern-Abstandes (Abbildung 3-14). Bei den C3-symmetrischen Derivaten **3-16** und **3-17** hingegen bildete sich bei

weniger sperrigen Substituenten ein Muster mit gemeinsamen Ecken aus, während sterisch anspruchsvollere Alkylreste zu einer Organisation mit gemeinsamen Kanten führten (Abbildung 3-15). Diese Beeinflussung der Selbstorganisation in Monolagen kann bei der Herstellung elektronischer Bauteile von großer Bedeutung sein, da hier eine Kontrolle der Orientierung der Moleküle zueinander und zur Oberfläche einen großen Einfluss auf die Eigenschaften hat. Speziell für den Aufbau von Solarzellen ist die beobachtete „face-on“-Ausrichtung der HBCs erforderlich^[3b, 20] – darauf wird in Kapitel 3.1.2.2 näher eingegangen.

Erhöht man die Dimensionalität und geht von einer zweidimensionalen Monolage an Molekülen über zu einer dreidimensionalen Struktur in einem Film von mehreren Nanometern Dicke, so tritt die Frage auf, wie sich die einzelnen HBC-Moleküle übereinander anordnen. Diese Information konnte direkt durch zweidimensionale Weitwinkel-Röntgenbeugung (2D-WAXS) sowohl an Filmen als auch an extrudierten Fasern untersucht werden. Dabei waren auch Phasenübergänge der Materialien von Bedeutung, die mittels Differenzkalorimetrie-Experimenten (DSC) untersucht werden können. Diese zeigten auch, ob durch thermische Behandlung eine Kontrolle der supramolekularen Ordnung möglich war. Es ist bekannt, dass eine hochgeordnete kolumnare Selbstorganisation die Grundlage bildet für die Verwendung von HBCs in elektronischen Bauteilen, da nur dadurch die notwendigen Transportwege für Ladungen im organischen Material erzeugt werden.^[21] Ähnlich wie bei der Untersuchung von Monolagen auf einer Oberfläche, sollte speziell der intermolekulare Abstand der aromatischen π -Systeme untersucht werden, jedoch nun in drei Dimensionen.

HBC-Derivate

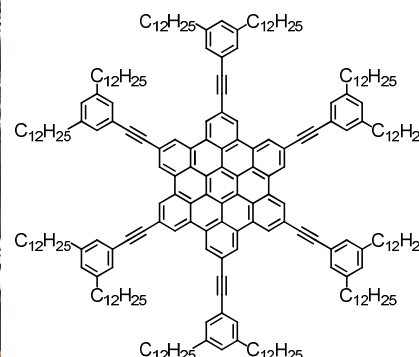
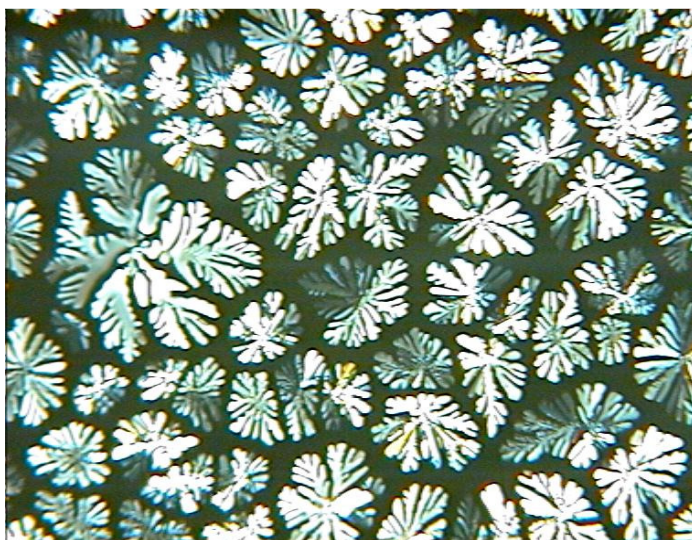


Abbildung 3-17: Polarisationsmikroskopische Aufnahme (x200) eines Filmes von **3-13**, aufgenommen zwischen zwei Glasplättchen und nach Abkühlen auf 30 °C aus der Schmelze mit 1 °C/min. Das Muster zeigt eine flüssigkristalline Phase, bei der die Spalten senkrecht zum Substrat orientiert sind. Gekreuzte Polarisatoren.

Als Beispiel ist in Abbildung 3-17 eine polarisationsmikroskopische Aufnahme von **3-13** dargestellt. Dazu wurde die Probe zwischen zwei Glasplättchen bis zur Schmelze aufgeheizt und anschließend mit einer langsamen Kühlrate von 1 °C pro Minute auf 30 °C gebracht. Die entstehende Textur ist sehr charakteristisch für eine flüssigkristalline Phase mit kolumnarer Struktur und einer senkrechten Ausrichtung der Spalten zur Glasoberfläche (siehe Abbildung 3-18-b). Die einzelnen „dendritischen“ Bereiche repräsentieren dabei einzelne Domänen innerhalb des Films, die durch ihre regelmäßige Ordnung einen Doppelbrechungseffekt erzeugen. Unklar war jedoch, was in den schwarzen Bereichen für eine Struktur vorliegt. Theoretisch hätte man erwartet, dass dort ungeordnete (isotrope) Aggregate vorliegen, die daher keine Doppelbrechung zeigten. Genau diese Frage ist für die Verwendung in elektronischen Bauteilen von hoher Bedeutung, da dort im gesamten Film eine hohe Ordnung benötigt wird. In unserer Gruppe konnte die Erklärung gefunden werden, da dieses Phänomen für ein ähnliches HBC mit verzweigten Alkylketten bereits beobachtet wurde.^[22] Dort bildete sich ebenfalls eine kolumnare Struktur der Moleküle senkrecht zur Oberfläche, für die sowohl in den hellen als auch in den dunklen Bereichen der POM-Aufnahme durch ortsaufgelöste Röntgenbeugungsexperimente eine gleiche hohe Ordnung bestätigt werden konnte. Die dunklen Bereiche der Aufnahme

wurden durch Kontaktprobleme zwischen dem Film und der Glasoberfläche verursacht und stellten keine ungeordneten Bereiche dar.

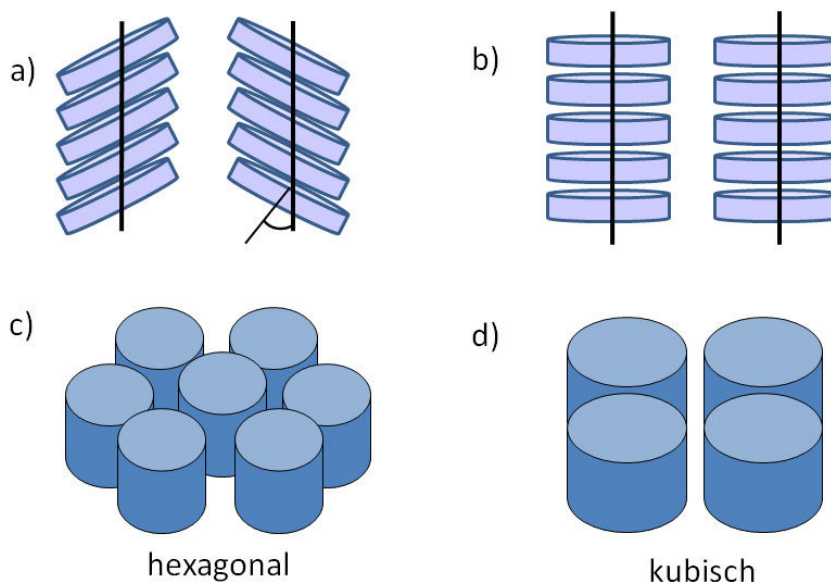


Abbildung 3-18: Schematische Darstellung der im HBC gefundenen Packungsmuster. a) kolumnar verkippt; b) kolumnar; c) hexagonal kolumnar; d) kubisch kolumnar. Zur einfacheren Darstellung wurden die Substituenten nicht abgebildet, sondern nur der HBC-Kern.

Nachdem eine kolumnare Stapelung für **3-13** im Film gefunden werden konnte, sollte als nächstes untersucht werden, welche supramolekulare Überstruktur vorliegt. In Abbildung 3-18 sind einige literaturbekannte^[23] Strukturen dargestellt, die für diskotische Mesogene bekannt sind. Durch zweidimensionale Weitwinkel-Beugungsexperimente in extrudierten Fasern sollte untersucht werden, ob die Moleküle in den Kolumnen verkippt sind und wie sich die Kolumnen zueinander anordnen. Für die Strukturanalyse wurden die Proben mechanisch in Fasern der Dicke 0,5 mm gepresst und anschließend thermisch behandelt, um bei verschiedenen Temperaturen die Anordnung zu bestimmen. Die Untersuchung der genauen Lage der Phasenübergänge erfolgte kalorimetrisch mittels DSC.

HBC-Derivate

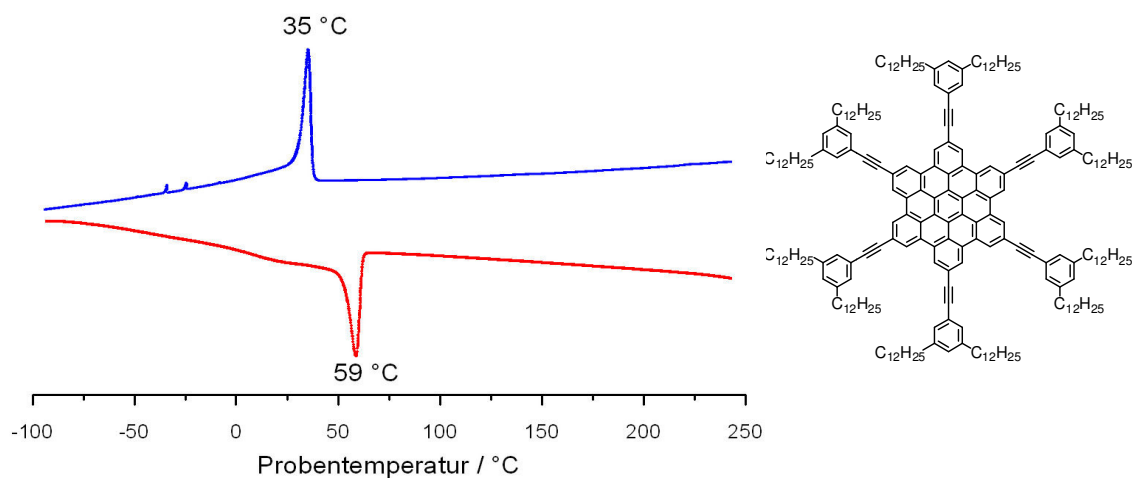


Abbildung 3-19: DSC Kurve von HBC 3-13, aufgenommen bei einer Heiz- und Kühlrate von 10 °C/min in einem Temperaturbereich von -100 bis +250 °C. (rot = Heizen, blau = Kühlen), 2. Zyklus.

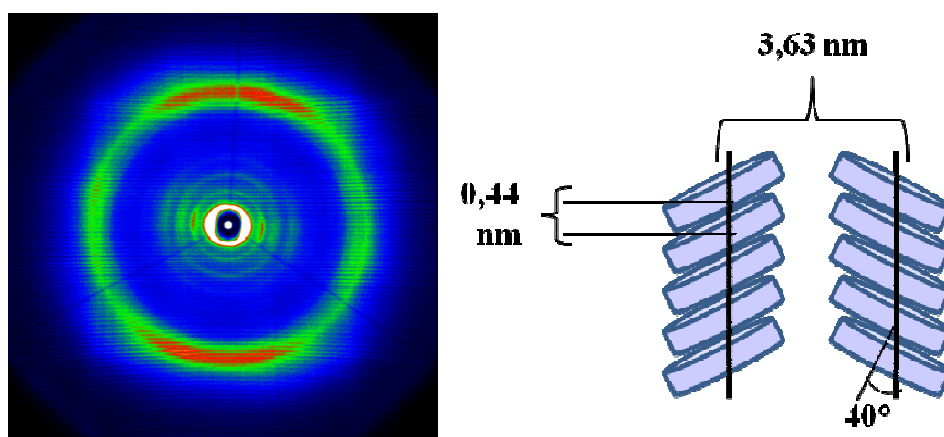


Abbildung 3-20: 2D-WAXS-Muster des HBC 3-13, aufgenommen bei 30 °C nach Extrusion in eine Faser bei 65 °C (flüssigkristalline Phase); Schematische Darstellung der ermittelten Struktur.

Die Auswertung der DSC Kurve des HBCs 3-13 (Abbildung 3-19) zeigte einen reversiblen Phasenübergang bei 59 °C. Entsprechend wurde die Faser zur 2D-WAXS-Untersuchung bei 65 °C extrudiert und nach langsamem Abkühlen auf 30 °C vermessen. Das erhaltene Beugungsmuster (Abbildung 3-20) entsprach eindeutig einer Mikrophasenseparation zu kolumnarer Stapelung der HBC-Kerne mit einem π - π -Abstand von 0,44 nm, einer Verkipfung der einzelnen Scheiben gegeneinander (*Herringbone* Struktur^[24]) und einem Winkel von etwa 40 ° zur Stapelachse. Die einzelnen Kolumnen formten dabei eine hexagonale Struktur, wie sie in Abbildung 3-18-c dargestellt ist, was bei Annäherung der Molekülstapel als Zylinder die dichtest-mögliche Packung darstellt.^[25] Der

experimentell bestimmte interkolumnare Abstand von 3,63 nm liegt deutlich über dem von 2,47 – 2,72 nm, der mittels STM in selbstorganisierten Strukturen auf einer HOPG-Oberfläche gefunden wurden (siehe Tabelle 1). Dort war eine stärkere Durchdringung der Alkylreste möglich, da nicht alle Substituenten in der Peripherie in einer Ebene mit dem Molekül lagen und somit Freiräume vorhanden waren, die in einer kolumnaren Stapelung nicht auftraten.

Probe:	Phasenübergänge: (°C)	Orientierung in extrudierter Faser:		
		Kern-Kern- Abstand (nm)	π - π -Abstand (nm)	Packung
3-4	161	2,76	0,34	hex. kolumnar
3-5	153	2,97	0,35	hex. kolumnar
3-6	-22, 62, 160	3,42	0,35	hex. kolumnar Lit: <i>Helikal</i>
3-7	11, 72	3,37 3,18 3,37	0,35	30 °C hex. kolumnar 90 °C: kubisch Später: <i>Helikal</i>
3-8	-	3,28 3,14	0,35	30 °C hex. kolumnar 90 °C: kubisch
3-9	-	3,35 3,31	0,35	30 °C hex. kolumnar 140 °C: kubisch
3-10	29	3,42	0,35	120°C: hex. kolumnar <i>Helikal</i>
3-11	30	3,59 3,53	0,35	30 °C: kubisch 180 °C hex. kolumnar
3-12	9	3,70	0,35	hex. kolumnar (geringe Ordnung)
3-13	59	3,63	0,44	hex. kolumnar verkippt
3-14	0, 89, 212	4,28	0,48	hex. kolumnar verkippt
3-15 (C3)	-11, 236	4,25	0,34	hex. kolumnar (geringe Ordnung)
3-16 (C3)	-	3,80	0,35	hex. Kolumnar
3-17 (C3)	-	3,70	0,46	hex. kolumnar (geringe Ordnung)

Tabelle 2: Durch 2D-WAXS und DSC bestimmte Phasenübergänge sowie experimentell ermittelte Kern-Kern-Abstände und π - π -Abstände nach Extrusion der Proben in eine Faser. Teilweise konnten abhängig von der Probentemperatur unterschiedliche Packungsformen gefunden werden.

Die Charakterisierung der Selbstorganisation im Festkörper wurde für alle synthetisierten HBCs **3-4** – **3-17** temperaturabhängig durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst und zeigen Gemeinsamkeiten und Trends innerhalb der

HBC-Derivate

Gruppe, die durch Veränderung der Substituenten und der Symmetrie auftraten. Beim Übergang in die flüssigkristallinen Mesophasen kam es bei allen Proben zu einer spontanen kolumnaren Selbstorganisation der Moleküle durch π - π -Wechselwirkungen, wie sie in der Literatur beschrieben wurden.^[2b, 15] Im Folgenden sollen die wichtigsten Trends diskutiert werden.

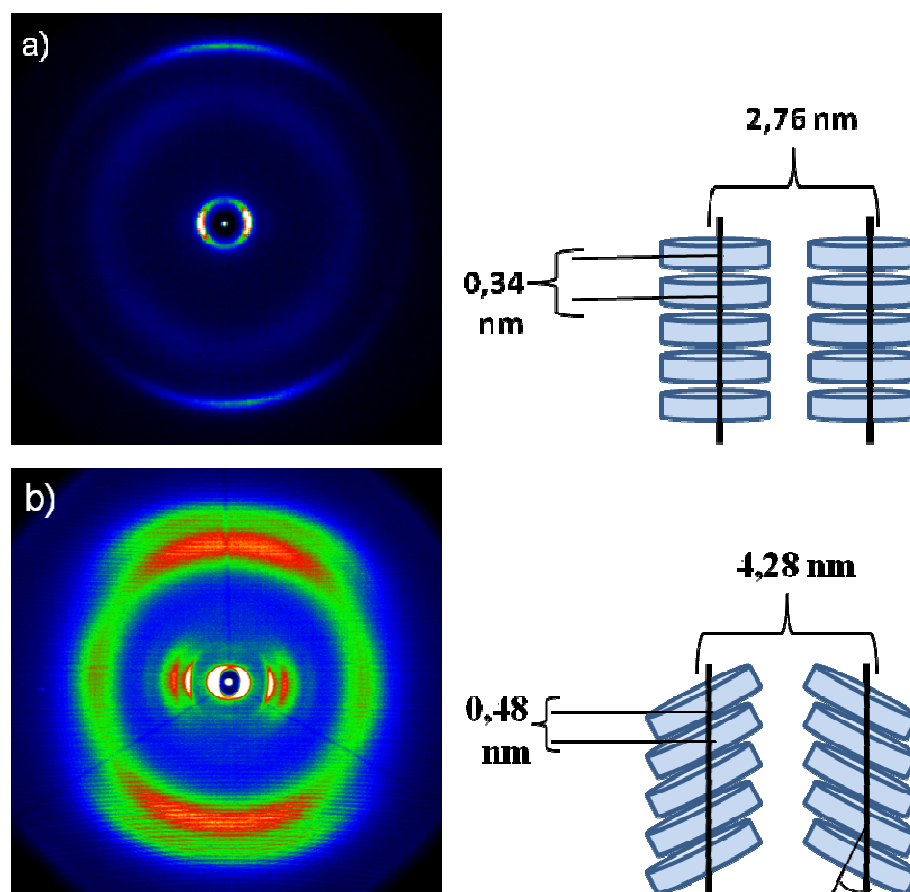


Abbildung 3-21: 2D-WAXS-Muster des HBC 3-4 (a) des HBC 3-14 (b), aufgenommen bei 30 °C nach Extrusion in eine Faser bei erhöhter Temperatur (flüssigkristalline Phase); Schematische Darstellung der ermittelten Strukturen.

Mit steigender Kettenlänge und steigendem sterischen Anspruch der Substituenten wird eine geordnete Stapelung der aromatischen Kerne erschwert, was zunächst zu einer Verkippung der Moleküle innerhalb der Kolumnen führte, wie sie für 3-13 (Abbildung 3-20) gefunden wurde. Als Beispiele sind in Abbildung 3-21 die 2D-WAXS-Beugungsmuster von 3-4 (C6-Ketten) und 3-14 (drei Decyloxy-Ketten pro Arm) und die daraus abgeleiteten Ordnungsmuster dargestellt. Die Analyse ergab, dass zwar beide Verbindungen eine hexagonale Ordnung der Kolumnen bildeten, jedoch durch die sehr

hohe Sperrigkeit der Substituenten bei **3-14** nur eine sehr schwache Ordnung mit einer Verkipfung der Moleküle zur Stapelachse auftrat. Indikator dafür waren die stark verbreiterten meridionalen Reflexe im Vergleich zum Beugungsmuster von **3-4**. Diese Störung der Selbstorganisation, die auch zu einem größeren Abstand der Moleküle sowohl innerhalb als auch zwischen den Spalten führte, beeinflusste dadurch auch die physikalischen Eigenschaften der Proben. So konnte bei **3-14** eine sehr viel höhere Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln beobachtet werden und es war sogar möglich, die Probe bei 212 °C zu schmelzen. Bei **3-4** gelang dies nicht, da vorher eine thermische Zersetzung bei über 300 °C einsetzte. Auch dies ist in Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen an HBCs mit sperrigen Substituenten.^[1a, 26]

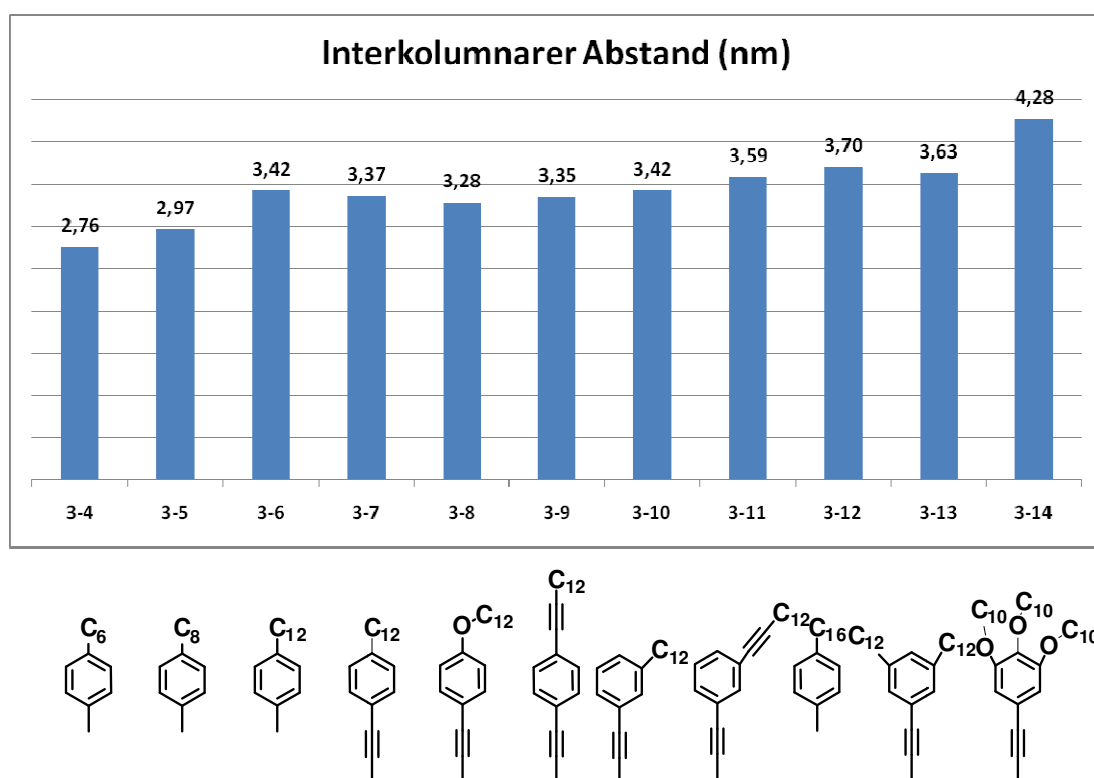


Abbildung 3-22: Durch 2D-WAXS bestimmter interkolumnarer Abstand der HBCs **3-4** bis **3-14** mit C6-Symmetrie in der hexagonalen Phase.

Eine Betrachtung des Verlaufes der interkolumnaren Abstände in der hexagonalen Phase der C6-symmetrischen HBCs **3-4** – **3-14** (Abbildung 3-22) zeigte, dass mit steigendem sterischen Anspruch der Substituenten eine Durchdringung der Alkylketten zunehmend erschwert wurde und somit eine Zunahme des interkolumnaren Abstandes

HBC-Derivate

auftrat. Die Einführung von Heteroatomen wie Sauerstoff bei **3-8** bedeutete eine Zunahme an Flexibilität in der Seitenkette und führte zu einer besseren Annäherung. Als Beispiel sei der experimentell bestimmte Abstand von 3,28 nm bei **3-8** im Vergleich zu 3,37 nm bei HBC **3-7** erwähnt. Beide HBC-Derivate waren mit C12-Alkylresten funktionalisiert, jedoch bei **3-8** als Alkoxyfunktion. Die dichtere Packung der Kolumnen beim Übergang von **3-6** zu **3-7** zeigte zusätzlich, dass sich mit Einführung der Ethinylen-Brücke der Abstand der sperrigen Gruppen vom HBC-Kern erhöht und damit eine bessere Durchdringung ermöglicht wurde. In der Reihe der C6-symmetrischen HBCs war es somit möglich, durch gezielte Funktionalisierung der Peripherie den interkolumnaren Abstand zwischen 2,76 nm bei **3-4** und 4,28 nm bei **3-14** signifikant zu variieren und dadurch großen Einfluss auf einen Ladungstransport senkrecht zur Stapelachse zu nehmen. Bei den C3-symmetrischen HBCs **3-15** – **3-17** war wegen der geringen Ordnung der selbstaggregierten Strukturen eine nähere Analyse der interkolumnaren Abstände nicht möglich.

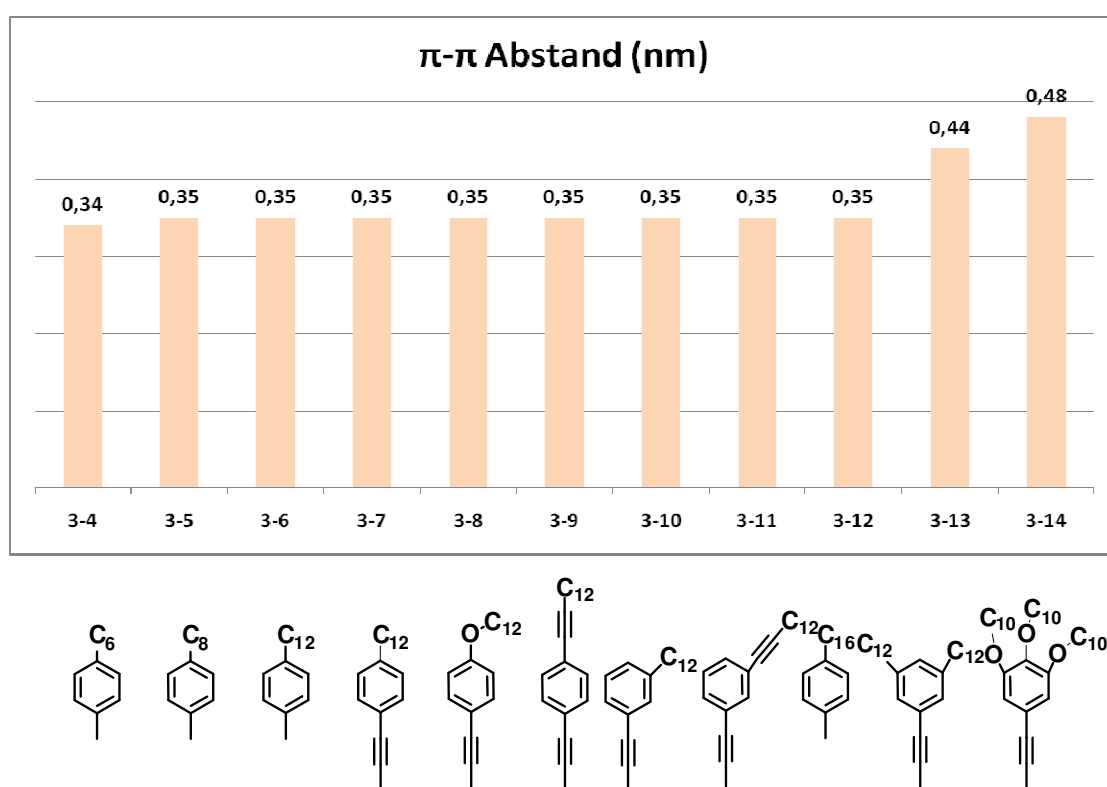


Abbildung 3-23: Durch 2D-WAXS bestimmter intrakolumnarer π - π Abstand der HBCs **3-4** bis **3-14** mit C6-Symmetrie in der hexagonalen Phase.

Auch hinsichtlich der durch 2D-WAXS-Untersuchungen bestimmten intrakolumnaren Abstände der HBCs **3-4** – **3-14** (Abbildung 3-23) ließ sich ein sehr deutlicher Trend erkennen. Bis zu einem gewissen Grad an sterischer Hinderung ergab sich kein Einfluss der Peripherie auf den π - π -Abstand, und es wurde der für substituierte HBCs übliche Wert^[2b, 15] von 0,35 nm experimentell gefunden. Durch Verwendung eines *p*-Hexylphenyl-Substituenten konnte bei HBC **3-4** der Abstand auf 0,34 nm verringert werden, während **3-14** mit drei Decyloxy-Ketten pro Arm zu einer Verkippung der einzelnen HBC-Kerne führte und so den interkolumnaren Abstand auf 0,48 nm erhöhte (siehe auch Abbildung 3-21). Da sich der Unterschied zwischen 0,34 und 0,35 nm im Bereich der Messungenauigkeit befand, konnte daraus abgeleitet werden, dass die lineare Ausdehnung der Alkylreste alleine keinen Einfluss auf den π - π -Abstand hatte und auch gewinkelte Reste keinen messbaren Effekt zeigten. Nur eine kernnahe Verzweigung mit mindestens zwei Alkylketten (**3-13** und **3-14**) war in der Lage, eine Verkippung der Scheiben und einen daraus resultierenden vergrößerten intrakolumnaren Abstand zu erzwingen. Der gleiche Trend wurde für die C3-symmetrischen HBCs **3-15** – **3-17** gefunden und soll daher an dieser Stelle nur kurz diskutiert werden. Wegen der geringeren Anzahl von nur drei Substituenten am HBC wäre auch eine gestaffelte Stapelung denkbar gewesen durch Rotation der HBC-Kerne um 60°. Da in der verdeckten Konformation aber stärkere Wechselwirkungen zwischen den Alkylresten in der Peripherie möglich waren, wurde diese Form der Stapelung vermutlich bevorzugt.

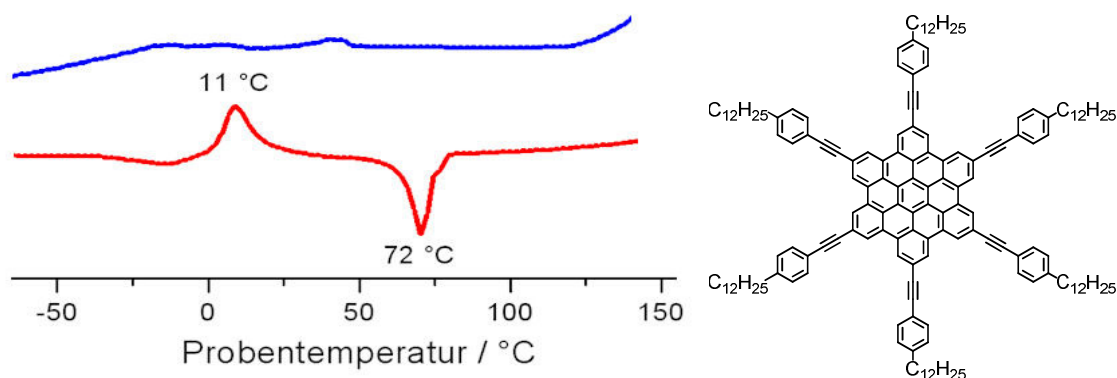


Abbildung 3-24: DSC Kurve von HBC **3-7**, aufgenommen bei einer Heiz- und Kühlrate von 10 °C/min in einem Temperaturbereich von -100 bis +250 °C. (rot = Heizen, blau = Kühlen), 2. Zyklus.

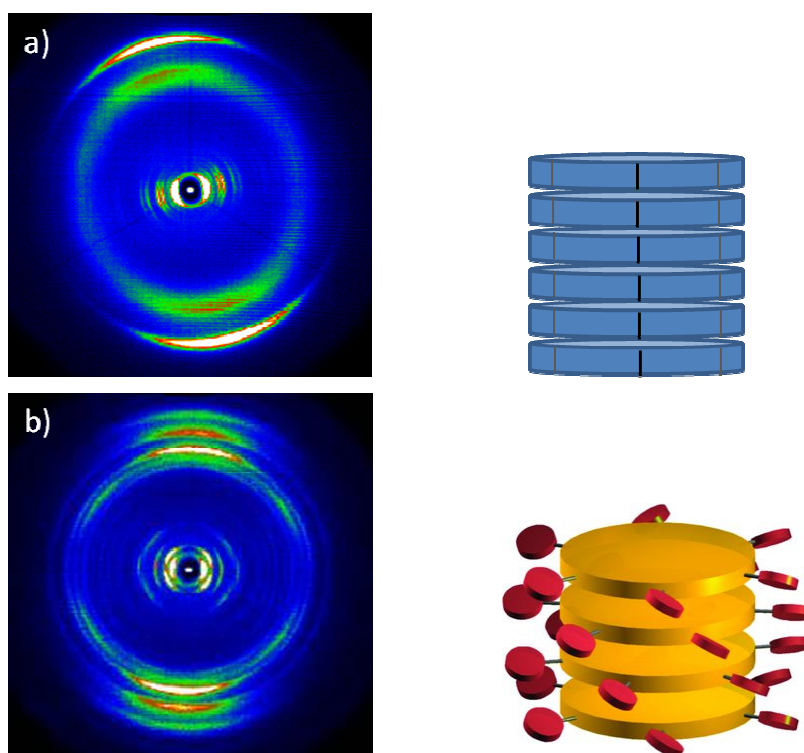


Abbildung 3-25: 2D-WAXS-Muster HBC **3-7**; a) aufgenommen bei 30 °C nach Extrusion in eine Faser bei 90 °C (flüssigkristalline Phase); b) nach 6 Wochen Lagerung bei RT; rechts schematische Darstellung der ermittelten Strukturen.^[26c]

Für das literaturbekannte^[10a] HBC-Ph-C12 **3-6** war eine helikale kolumnare Ordnung berichtet worden, die trotz mehrerer Messungen und verschiedener thermischer Behandlungen nicht nachgestellt werden konnte. Die Erklärung dafür könnte das sogenannte „Supercooling“ gewesen sein, bei dem selbst bei langsamem Abkühlen einer Probe aus der Schmelze oder einer anderen flüssigkristallinen Phase der thermodynamisch günstigste Zustand zunächst kinetisch gehindert war. Die bevorzugte Struktur könnte sich dann erst über einen längeren Zeitraum langsam einstellen. Für HBC-Ph-C12 **3-6** konnte solch ein Effekt allerdings selbst nach mehreren Monaten der Lagerung der Probe bei Raumtemperatur nicht gefunden werden. Hingegen zeigte aber das entsprechende Ethinylen-verbrückte Derivat **3-7** solch ein Verhalten. Bei einer ersten Charakterisierung mittels 2D-WAXS konnte eine hexagonale kolumnare Struktur beobachtet werden, bei der alle HBC-Scheiben exakt übereinander liegen („ecliptisch“, Abbildung 3-25-a). Als die gleiche extrudierte Faser ohne erneutes Aufheizen nach einer Lagerung für 42 Tage bei

Raumtemperatur erneut analysiert wurde, konnte eine helikale Organisation der einzelnen HBCs gefunden werden (Abbildung 3-25-b). Ein erneutes Aufheizen der Probe auf 90 °C und langsames Abkühlen führten wieder zu einer nicht-helikalen Struktur, was die Reproduzierbarkeit dieses Effektes belegte. Der experimentelle Befund konnte schließlich durch DSC-Messungen weiter bestätigt werden. In Abbildung 3-24 sind der zweite Heiz- und Kühlzyklus dargestellt. Beim Aufheizen der Probe treten ein erster exothermer Phasenübergang bei 11 °C und ein zweiter endothermer bei 72 °C auf, die beim Abkühlen mit 1K / min. nicht auftraten. Daher konnte der Übergang bei 11 °C in Kombination mit den Ergebnissen der Röntgenbeugung dem „Supercooling“ zugeordnet werden. Zur Absicherung des Ergebnisses wurde die helikale Probe von **3-7** noch einmal bei -40°C vermessen und auch dort zeigte sich die gleiche helikale Struktur wie bei Raumtemperatur, was bestätigte, dass es sich dabei nicht um einen weiteren Phasenübergang handelte.

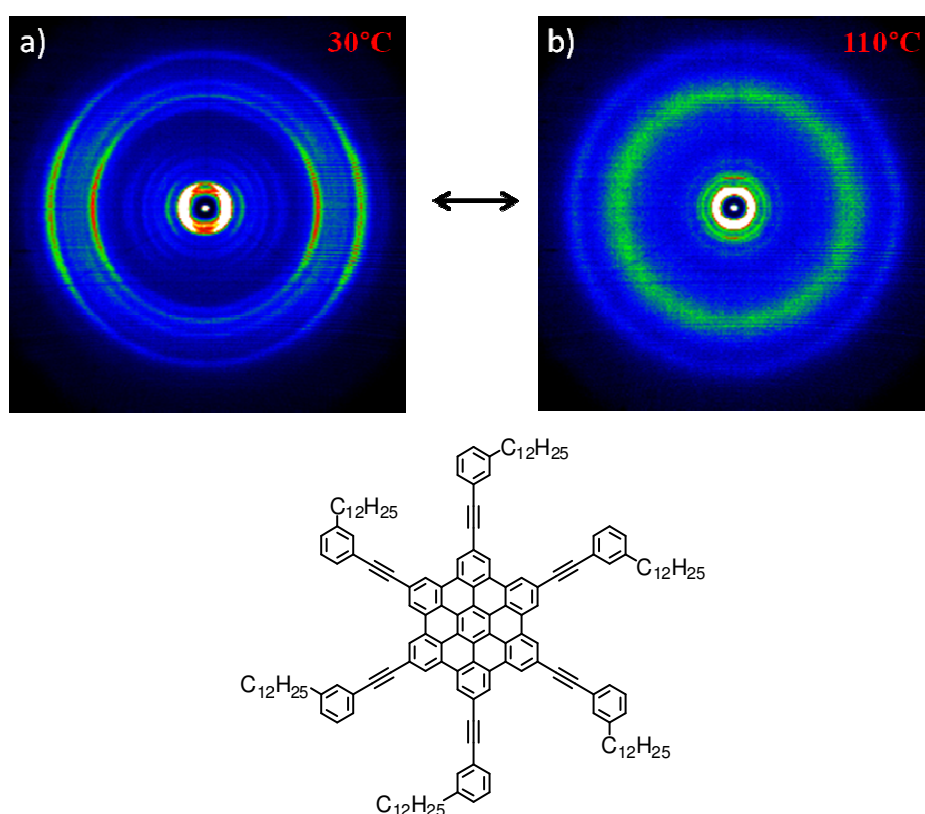


Abbildung 3-26: 2D-WAXS-Muster HBC **3-10**; a) aufgenommen bei 30 °C nach Extrusion in eine Faser bei 50 °C (flüssigkristalline Phase) mit helikaler Struktur; b) aufgenommen bei 110 °C.

Neben den beiden HBCs **3-6** und **3-7** wurde durch Röntgenbeugungsexperimente auch für das gewinkelt substituierte HBC **3-10** eine helikale Packung der Moleküle

HBC-Derivate

innerhalb der Kolumnen gefunden (Abbildung 3-26). Hier stellte sich diese Ordnung unmittelbar nach der Extrusion in eine Faser ein, und die entsprechende DSC Kurve zeigte keinen „Supercooling“-Effekt. Beim Erhöhen der Proben temperatur auf 110 °C kam es durch eine Zunahme der Moleküldynamik zu einer Abnahme der Ordnung (Abbildung 3-26-b), jedoch konnte direkt nach dem Abkühlen auf 30 °C die helikale Struktur reversibel wiederhergestellt werden. Der Vergleich mit den anderen untersuchten C6-symmetrischen HBCs zeigte, dass eine helikale Ordnung ausschließlich bei Dodecylphenyl-substituierten HBCs gefunden werden konnte, wobei es keine Rolle spielte, ob die Alkylketten in para- oder meta-Position verknüpft waren. Ob bei entsprechender thermischer Behandlung oder nach längerer Lagerung auch bei den anderen Proben eine helikale Ordnung eintritt, wird sich noch zeigen müssen.

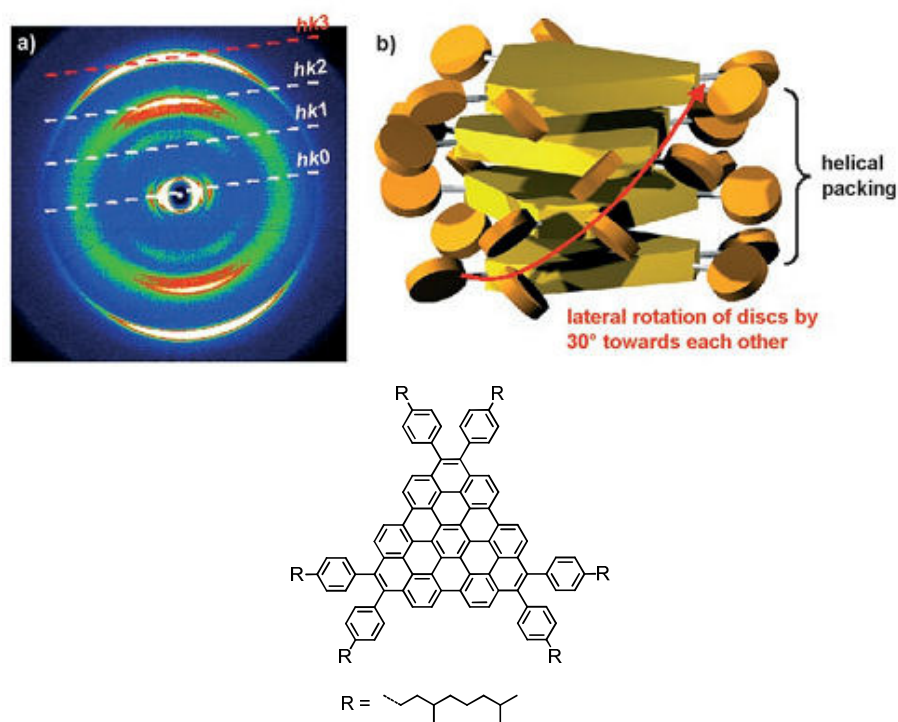


Abbildung 3-27: 2D-WAXS-Muster einer extrudierten Faser des literaturbekannten HBCs **3-32** bei RT mit schematischer Darstellung der helikalen Stapelung^[19]

Auch für das in der Literatur^[19] bekannte HBC **3-32** mit C3-Symmetrie (Abbildung 3-16) war eine helikale Stapelung berichtet worden (siehe Abbildung 3-27). Die Auswertung der DSC- und 2D-WAXS-Experimente ergab hier aber keine Hinweise darauf, dass die HBCs **3-15** – **3-17** eine solche Struktur ausbilden konnten, sondern vielmehr eine

schwach geordnete kolumnare Ordnung bildeten. Der strukturelle Unterschied auf molekularer Ebene war hier die direkte Verknüpfung der Alkylreste mit dem Kern, während **3-32** mit zwei Substituenten pro „Ecke“ funktionalisiert war und diese zusätzlich nicht orthogonal zum Kernmittelpunkt ausgerichtet waren. Zusätzlich war die absolute Anzahl an Substituenten mit Sicherheit maßgeblich für die Organisation verantwortlich, da der HBC-Kern stets der gleiche war und im Gegensatz zu den C6-symmetrischen HBCs **3-4** – **3-14** hier nur drei Reste wechselwirken konnten.

Die Untersuchung der Selbstorganisation der HBCs **3-4** – **3-17** in Monolagen, im Film und im Festkörper zeigte insgesamt, dass durch rein sterische Effekte der Substituenten in der Peripherie des HBCs die interkolumnaren und die intrakolumnaren Abstände systematisch kontrolliert werden konnten. In allen Fällen kam es zu einer Mikrophasenseparation zwischen dem aromatischen π -System und den Alkylketten, was zur Ausbildung hochgeordneter Strukturen über Größenordnungen von hunderten Nanometern führte. In Monolagen auf HOPG bildeten sich bei den C6-symmetrischen HBCs **3-4** – **3-14** dicht gepackte „face-on“-orientierte Muster, bei denen mit zunehmendem sterischen Anspruch nicht mehr alle sechs Substituenten auf der Oberfläche adsorbiert werden konnten. Die C3-symmetrischen HBCs **3-6** und **3-17** zeigten den gleichen Effekt, jedoch bildeten sich hier abhängig von den Substituenten kanten- oder eckenverknüpfte Strukturen aus. Im Festkörper konnten nach Aufheizen der Proben für alle HBCs **3-4** – **3-17** geordnete dreidimensionale (teilweise kristallartige) kolumnare Überstrukturen gefunden werden, bei denen mit steigendem sterischen Anspruch der Substituenten der inter- und der intramolekulare Abstand zunahm, was speziell innerhalb der Kolumnen zu einer Verkipfung der HBC-Kerne führte. Eine gewünschte^[10b] helikale Organisation konnte nur für **3-7** gefunden werden, wobei die Ausbildung der Struktur bedingt durch den „Supercooling“-Effekt eine Lagerung bei Raumtemperatur über sechs Wochen erforderte. So konnte nicht ausgeschlossen werden, dass nach entsprechend langer Zeit auch die anderen Verbindungen eine solche Ordnung hätten ausbilden können.

Diese Ergebnisse sind von hoher Bedeutung für die Verwendung von HBC als aktives Material in der organischen Elektronik. Die durch Selbstorganisation gebildeten Kolumnen können als eindimensionale Leitungsbahnen für Ladungsträger betrachtet werden und sind der Grund für die hohe Ladungsträgerbeweglichkeit des HBCs **3-6**, das

HBC-Derivate

speziell durch seine helikale Ordnung eine maximale Überlappung der π -Orbitale ermöglicht.^[1d, 10b, 21a, 27] Welches Strukturmotiv für die Ausbildung helikaler Mesophasen notwendig ist, konnte leider nicht zweifelsfrei geklärt werden, aber die Vermutung liegt nahe, dass sechs Dodecylphenyl-Substituenten erforderlich sind. Hinsichtlich einer Optimierung des Ladungstransportes muss neben einem geringen intrakolumnaren Abstand aber noch ein anderer Punkt betrachtet werden: Da es innerhalb einer Kolumne zu Defekten kommen kann, ist auch ein geringer interkolumnarer Abstand wünschenswert, um durch „Hüpfen“ des Ladungsträgers auf eine andere Säule solche Fehlstellen zu umgehen. Aus diesen Gesichtspunkten heraus, sollte das HBC **3-4** mit *p*-Hexylphenyl-Substituenten mit einem interkolumnaren Abstand von 2,76 nm und einem π - π Abstand von 0,34 nm den besten Ladungstransport zeigen. Für eine kostengünstige und großflächige Verarbeitung ist aber eine gute Prozessierbarkeit erforderlich, die durch die geringe Löslichkeit und die hohe Phasenübergangstemperatur in die flüssigkristalline Mesophase von 161 °C bei **3-4** eingeschränkt ist. Es müsste folglich ein Kompromiss gefunden werden zwischen der Prozessierbarkeit und der Ordnung der Moleküle, da beides für eine erfolgreiche Anwendung in der organischen Elektronik unabdingbar notwendig ist.

Bei den schmelzbaren Proben **3-7**, **3-13** und **3-14** wurde in der Gruppe von Frédéric Laquai versucht, die Ladungsträgerbeweglichkeiten experimentell mittels „time-of-flight“-Messungen (TOF) zu bestimmen. Dazu wurden die Proben aus der Schmelze in eine Messzelle zwischen zwei leitfähig beschichteten Glassubstraten mit definiertem Abstand eingebracht und untersucht. Trotz gleichen Aufbaus wie bei der Untersuchung früherer HBC-Derivate^[28] konnten keine reproduzierbaren Ergebnisse erhalten werden. Vermutlich kam es bei den hohen Schmelztemperaturen (> 200 °C) trotz Schutzgasatmosphäre zu einer Oxidation der HBCs oder zu einer Reaktion mit der Indiumzinnoxid-Beschichtung der Zellen. Diese Messungen werden in der Zukunft mit anderen Techniken (z.B. mittels „Pulse-Radiolysis Time-Resolved Microwave Conductivity“ oder der Messung in einem Feldeffekttransistor) wiederholt werden, um den Einfluss der supramolekularen Ordnung auf die Leitfähigkeit zu untersuchen.

3.1.2.2 HBC/PDI-Mischungen: Phasenverhalten und Einfluss der supramolekularen Ordnung auf die Effizienz von Heteroübergangs-Solarzellen

Nach detaillierter Untersuchung des Einflusses der Alkylreste auf die Selbstorganisation und die supramolekularen Eigenschaften der HBCs **3-4** – **3-14** wurde gezeigt, dass diese wegen ihrer Fähigkeit zur Ausbildung kontrollierbarer hochgeordneter dreidimensionaler Strukturen hohes Potenzial für eine Verwendung in elektronischen Bauteilen besitzen. In der Literatur wurde von den C₆-symmetrischen HBCs mit linear alkylierten Phenylresten bislang nur über das HBC-Ph-C₁₂ **3-6** berichtet, das die höchste Ladungsträgerbeweglichkeit aller diskotischen Mesogene zeigte^[1d] und bereits erfolgreich als Elektronendonator in organischen Heteroübergangs-Solarzellen eingesetzt wurde.^[3a, 3b] Die Kombination von HBC als Elektronendonator und PDI als Akzeptor war aus theoretischer Sicht durch die energetische Lage der Grenzorbitale optimal für die Verwendung in Solarzellen geeignet (siehe Abbildung 3-31), da ein photoinduzierter Elektronentransfer möglich war^[3b] und zusätzlich beide Komponenten unabhängig voneinander eine starke Tendenz zur Selbstorganisation in kolumnare Strukturen mit hohen Ladungsträgerbeweglichkeiten zeigten^[3b, 29]. Ziel dieses Arbeitsprojektes war es, eine deutliche Steigerung der Effizienz der photovoltaischen Bauteile durch eine bessere Kontrolle der supramolekularen Ordnung zu erreichen, da dies bislang als Ursache für die geringe Leistungsfähigkeit organischer Solarzellen angenommen wurde.^[3a, 3b, 7]

Für eine hohe Effizienz in einer organischen Donor-Akzeptor-Solarzelle gibt es drei wesentliche Kriterien, die hier untersucht werden sollten: Zum einen muss es eine möglichst große Grenzfläche zwischen den beiden Materialien geben, damit dort nach der Photoanregung das Exzitonenpaar durch Elektronenübertragung zum Akzeptor in Loch und Elektron getrennt werden kann. Die einzelnen Domänen müssen aber auch eine möglichst große Ausdehnung besitzen, um innerhalb der aktiven Schicht einen schnellen Ladungstransport an die Elektroden zu gewährleisten, da es sonst zu einer Rekombination der Ladungen kommt (siehe Einleitung, Kapitel 1.4.2). Zuletzt spielt auch die Lichtabsorption eine wichtige Rolle, um einen möglichst großen Teil des Sonnenlichtspektrums einzufangen und so den Zellwirkungsgrad zu erhöhen. Wie in Kapitel 3.1.1 gezeigt, war es möglich, durch Variation der Substituenten am HBC einen

HBC-Derivate

Einfluss auf die Packungsdichte, den inter- und den intramolekularen Abstand der Moleküle zu nehmen. Es sollte daher durch eine gezielte Auswahl an HBC-Derivaten (Abbildung 3-28) versucht werden, die genannten Faktoren zur Verbesserung der Solarzelleneffizienz zu beeinflussen.

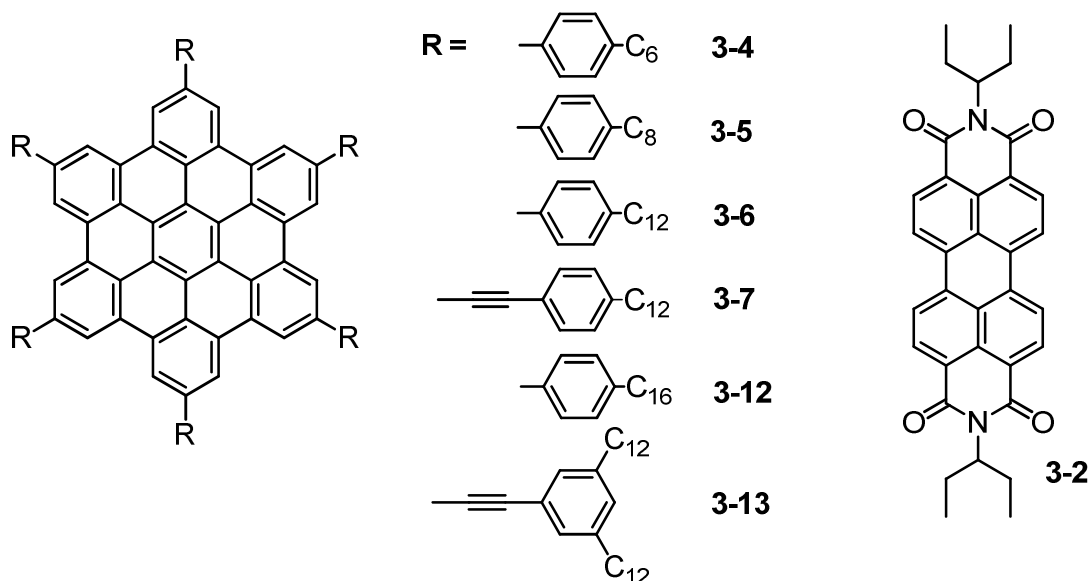


Abbildung 3-28: Chemische Strukturen der untersuchten HBCs und des kommerziellen PDIs (3-2)

Dazu wurde zunächst das Phasenverhalten der sechs ausgewählten HBC-Derivate (Abbildung 3-28) in Mischungen mit PDI mittels Röntgenbeugungsexperimenten untersucht. Anschließend wurden gemeinsam mit der Gruppe von *Prof. Schmidt-Mende* in München Heteroübergangs-Solarzellen aus den Materialien gefertigt und photophysikalisch untersucht hinsichtlich ihrer Absorption, Fluoreszenz, Effizienz, der Lebensdauer angeregter Zustände und der Oberflächenmorphologie.^[30]



Abbildung 3-29: Schematische Darstellung der denkbaren supramolekularen Ordnungen bei Mischung von zwei unterschiedlichen diskotischen Komponenten^[31]

Im Fall einer Mischung zweier diskotischer Komponenten wie HBC und PDI ist die Ausbildung von verschiedenen supramolekularen Ordnungen denkbar (siehe Abbildung 3-29), abhängig von der Mischungsenthalpie.^[31] Vorausgesetzt, dass sich stets kolumnare Strukturen bilden, kann es hierbei zu einer alternierenden Stapelung kommen mit maximalen Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen oder zu einer Mikro- beziehungsweise Nanoseparation mit reinen Donor- und Akzeptorkolumnen. In einer Solarzelle muss eine gewisse Phasentrennung vorhanden sein, damit die entstehenden Ladungen nicht auf der Stelle rekombinieren, sondern entlang der Kolumnen zur Elektrode transportiert werden können. Das wechselseitige Auftreten von Donor- und Akzeptorkolumnen würde dabei die größtmögliche Grenzfläche erzeugen. Um zu untersuchen, welche supramolekulare Ordnung bei Mischungen aus HBC und PDI entsteht, wurden äquimolare Mengen der HBCs **3-4** und **3-6** mit dem entsprechenden PDI **3-2** vermischt, in eine Faser extrudiert und mittels 2D-WAXS charakterisiert.

HBC-Derivate

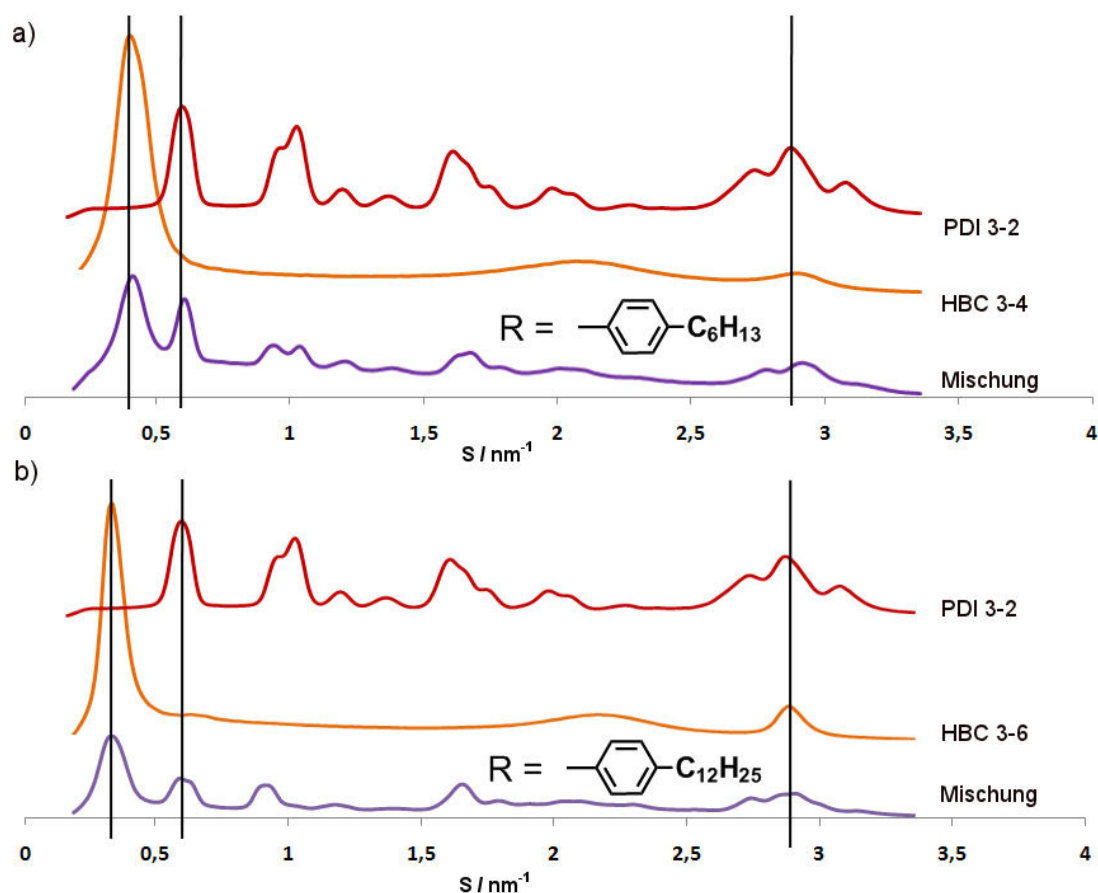


Abbildung 3-30: Röntgendiffraktogramm an extrudierten Fasern des PDI 3-2, an den HBCs 3-4 und 3-6 und an deren Mischungen mit dem PDI, aufgenommen bei Raumtemperatur.

In den Diffraktogrammen von extrudierten Fasern der HBCs 3-4 und 3-6 (orange Farbe) sowie des PDIs 3-2 (rote Farbe, Abbildung 3-30) konnten scharfe Reflexe gefunden werden, die charakteristisch für eine hohe Ordnung der Moleküle waren. Die Beugungsmuster der entsprechenden Mischungen sind in violetter Farbe dargestellt und bestätigten, dass es zu einer makroskopischen Phasentrennung zwischen Donor und Akzeptor gekommen war. Im Fall einer alternierenden Stapelung hätten neue Reflexe auftreten müssen, was hier nicht beobachtet werden konnte – auch nicht nach thermischer Behandlung der Proben oder einer Lagerung bei Raumtemperatur über mehrere Wochen. Das gleiche Verhalten wurde für dünne Filme gefunden, die durch Rotationsbeschichtung von Glassubstraten aus Lösung hergestellt worden waren (nicht abgebildet). Frühere in der Literatur bekannte Beispiele einer alternierenden Stapelung von HBC und PDI führten diesen Effekt auf ähnliche Alkylreste und vergleichbare Moleküldurchmesser zurück.^[31] Da das PDI 3-2 selbst mit dem „kleinsten“ HBC 3-4 mit Hexylketten eine

Makrophasenseparation zeigte, wurde davon ausgegangen, dass alle Komponenten für eine Verwendung in Donor-Akzeptor-Heteroübergangs-Solarzellen geeignet waren.

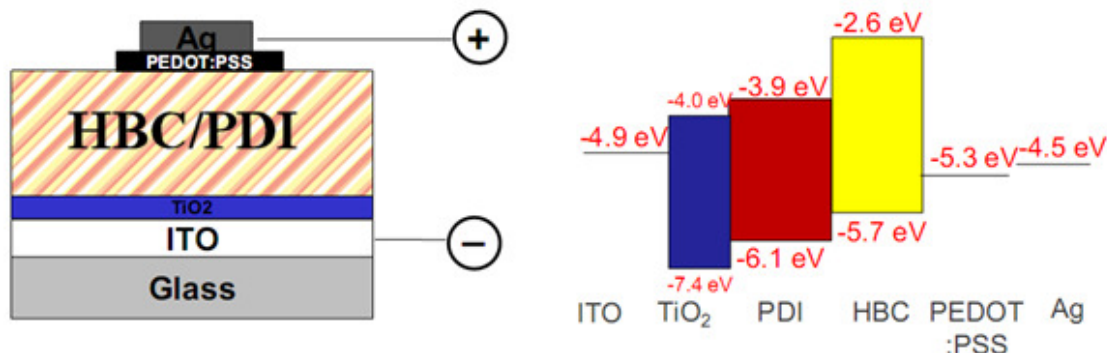


Abbildung 3-31: Schematischer Aufbau einer invertierten Solarzelle und Energieniveauschema der verwendeten Komponenten

Für den Bau der Solarzellen wurde eine invertierte Struktur (siehe Abbildung 3-31) verwendet mit einer unteren Titandioxidschicht zur Aufnahme der Elektronen des PDIs und Weitergabe an das Indiumzinnoxid (ITO) sowie einer Silberelektrode auf der Oberfläche. Dieser Aufbau erlaubt im Gegensatz zu „normalen“ Strukturen eine deutlich verbesserte Luftstabilität unter atmosphärischen Bedingungen, da die sonst zum Sammeln der Elektronen eingesetzte Aluminiumschicht sehr schnell an Luft oxidiert. Gleichzeitig erlaubt der invertierte Aufbau eine Herstellung der Solarzellen ohne aufwendige Schritte im Vakuum,^[32] was für eine spätere großtechnische Produktion mittels „roll-to-roll“-Prozessen von Bedeutung wäre.^[33] Die einzelnen Schritte zum Aufbau der Solarzellen sind im Experimententeil dieser Arbeit näher beschrieben. Wichtig ist an dieser Stelle, dass die HBCs **3-4 – 3-7, 3-12** und **3-14** und das PDI **3-2** zunächst in unterschiedlichen Verhältnissen mit einer Konzentration von 15 mg / ml in Chloroform gelöst, dann für 48 h bei RT gerührt und schließlich die Lösungen durch einen Teflon-Spritzenfilter mit einer Porengröße von 45 µm gefiltert wurden. Die Aufbringung der aktiven Schicht auf die Substrate erfolgte durch Rotationsbeschichtung bei 2000 Umdrehungen / Minute und führte zu Filmen mit einer Dicke von rund 120 nm. Nach Abschluss des Herstellungsprozesses wurden die Bauteile für mehrere Stunden bei 120 °C thermisch behandelt, um eine verbesserte Selbstorganisation zu erreichen. Die aktive Fläche wurde mikroskopisch bestimmt und lag bei etwa 0,125 cm².

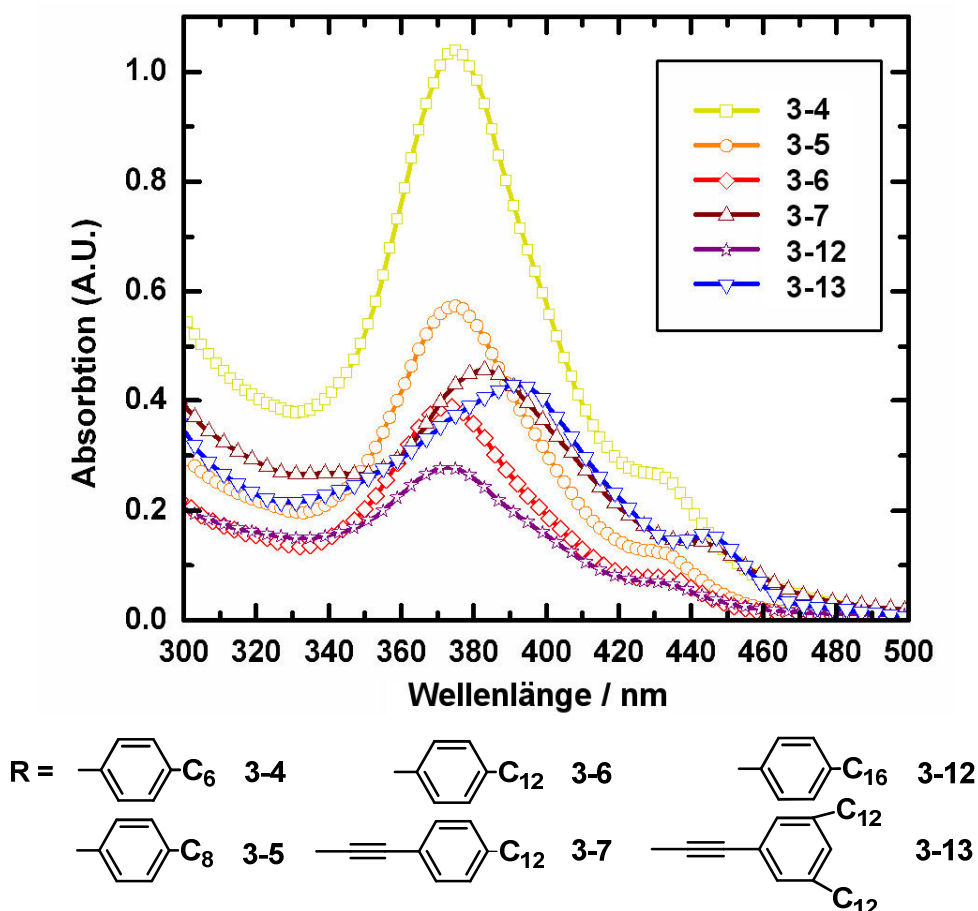


Abbildung 3-32: Absorptionsspektren der HBC-Derivate in Filmen von ca. 100 nm Dicke auf Quarzglas, hergestellt durch Rotationsbeschichtung aus Chloroform-Lösung.

In Abbildung 3-32 sind die Absorptionsspektren der HBC-Komponenten dargestellt. Die Spektren wurden in Filmen einer Dicke von etwa 100 nm auf Quarzglas aufgenommen, die durch Rotationsbeschichtung aus Chloroformlösungen der HBCs hergestellt worden waren. Alle Proben zeigten eine intensive Absorption im Bereich 350-430 nm, während PDI bei 430-650 nm absorbierte.^[3b] Bei den Proben **3-7** und **3-13** mit Ethynylen-Brücke zwischen dem HBC-Kern und den Substituenten trat eine leichte bathochrome Verschiebung auf. Bei gleicher Filmdicke nahm die Absorption bei den Derivaten mit kürzeren Ketten deutlich zu, was sich durch die Packungsdichte gut erklären ließ. Mit kürzeren Alkylketten packten sich die Moleküle interkolumnar deutlich dichter (siehe Abbildung 3-22) und durch die erhöhte Anzahl an Chromophoren pro Volumen kam es zu einer intensiveren Absorption. Hinsichtlich der Effizienz sprach dies folglich für den Einsatz von kleinen Donor-Molekülen, um möglichst viele Photonen einzufangen.

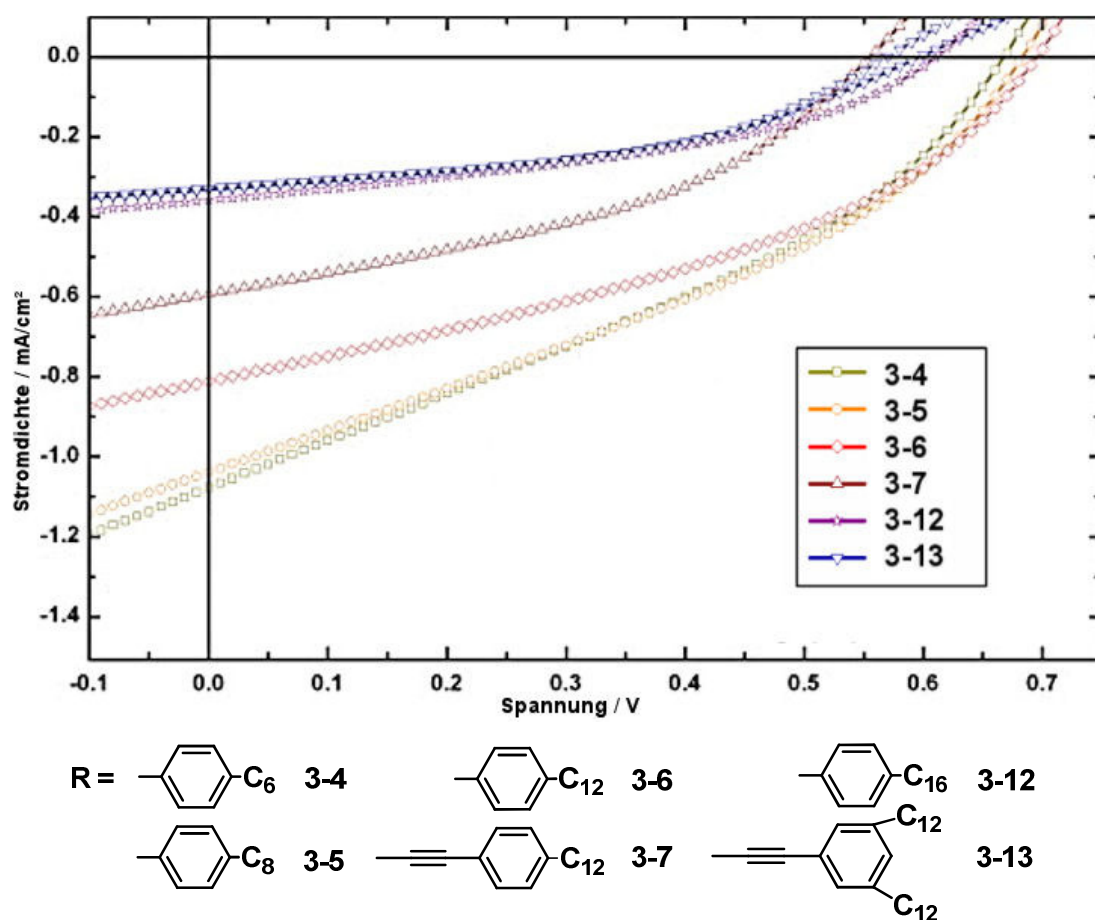


Abbildung 3-33: IV-Charakteristiken der Solarzellen der verschiedenen HBCs und dem PDI (40:60 Gew%), gemessen unter Belichtung mit dem natürlichen Sonnenspektrum (1 sun, 1,5 g), 100 mW/cm².

Verbindung:	I _{SC} / mA/cm ²	V _{OC} / V	FF / %	IPCE / %
3-4	-1,035	0,643	33,4	0,22
3-5	-1,065	0,665	34,3	0,24
3-6	-0,815	0,690	39,3	0,22
3-7	-0,580	0,542	38,8	0,12
3-12	-0,340	0,593	39,2	0,08
3-13	-0,306	0,549	44,5	0,07

Tabelle 3: Mittelwerte der charakteristische Daten der untersuchten Solarzellen der verschiedenen HBCs und dem PDI (40:60 Gew%), gemessen unter Belichtung mit dem natürlichen Sonnenspektrum (1 sun, 1,5 g), 100 mW/cm².

Um die Eignung der verschiedenen HBC-Derivate in Solarzellen zu testen, wurden Donor-Akzeptor-Heteroübergangs-Solarzellen angefertigt und unter standardisierten

HBC-Derivate

Bedingungen vermessen (siehe Abbildung 3-33 und Tabelle 3). Dazu wurden HBC und PDI im Verhältnis 40:60 Gewichtsprozent verwendet, und die Bestrahlung erfolgte mit dem natürlichen Sonnenspektrum („1 sun, 1,5 g“) bei einer Leistung von 100 mW/cm². In den Experimenten zeigten alle Verwendeten HBC-Derivate einen photovoltaischen Effekt. Die ermittelten Effizienzen (engl. „internal power conversion efficiency“, IPCE) wurden nach einer thermischen Behandlung für 14 h bei 120 °C bestimmt, da durch die bessere Orientierung der HBC- und PDI-Moleküle sowie einem besseren Kontakt zur Silberlektrode (siehe spätere AFM Experimente) eine deutliche Verbesserung der Effizienz bewirkte. Zusätzlich wurde eine starke Abhängigkeit vom Donor-Akzeptor-Verhältnis gefunden. Das HBC **3-4** mit dem niedrigsten Molekulargewicht zeigte die höchste Effizienz bei einem Mischungsverhältnis von 50:50 Gew% mit PDI, während HBC **3-13** mit der höchsten molaren Masse bei einem HBC-Anteil von nur 30 Gew% die beste Performance zeigte. Dies wurde darüber erklärt, dass die HBCs mit sperrigen Alkylketten weniger dicht packten, somit ein größeres Volumen einnahmen und so zusätzlich die Grenzfläche zwischen Donor und Akzeptor beeinflussten. Zur besseren Vergleichbarkeit werden hier nur die Ergebnisse vorgestellt, die bei einem Verhältnis aus HBC und PDI von 40:60 Gew% bestimmt wurden.

Kurzschlussstrom I_{SC} : Der Kurzschlussstrom variierte deutlich und nahm mit steigender Sperrigkeit der Substituenten am HBC von -1,035 mA/cm² bei HBC **3-4** mit Hexylketten hin zu -0,306 mA/cm² beim voluminösesten HBC **3-13** ab. Dabei spielten der inter- und der intrakolumnare Abstand in der HBC-Phase eine bedeutende Rolle. Wie schon vorher berichtet wurde, konnten sich bei weniger voluminösen Alkylketten die einzelnen HBCs deutlich besser annähern und erlaubten so vermutlich einen besseren Ladungstransport, der sich im höheren Kurzschlussstrom äußerte. Gleichzeitig war eine bessere Annäherung zwischen Donor und Akzeptor möglich, was die Geschwindigkeit der Exzitonenpaartrennung an der Grenzfläche beschleunigte. Diese Ergebnisse wurden durch verschiedene, teilweise zeitaufgelöste spektroskopische Untersuchungen bestätigt (siehe Publikation der Partnergruppe^[30])

Leerlaufspannung V_{OC} : Die höchsten Spannungen von 0,643 – 0,690 V wurden hier für HBCs **3-4** – **3-6** mit kurzen Alkylketten und ohne eine Ethinylen-Brücke zwischen dem HBC-Kern und den substituierten Phenylringen in der Peripherie gefunden. In der

Literatur^[3c] wurde berichtet, dass eine räumliche Abschirmung der Kolumnen zu einer Erniedrigung des HOMO-Energieniveaus am HBC führt und somit den Spannungsabfall hin zu 0,549 V bei **3-13** erklärte (siehe Abbildung 3-31).

Füllfaktor FF: Der Füllfaktor stellt das Verhältnis aus maximaler erzielter Leistung einer Solarzelle zu dem Produkt aus Kurzschlussstrom und Leerlaufspannung dar, wobei ein Wert von 1 für eine ideale theoretische Solarzelle steht. Der Wert gibt an, wie stark Verluste innerhalb der Solarzelle unter Arbeitsbedingungen sind und erreicht bei optimierten, kristallinen Solarzellen auf Siliziumbasis Werte bis zu 81 %.^[34] Für die hier untersuchten HBCs konnten Werte von 33,4 bis 44,5 % bestimmt werden, wobei es zunächst stark verwunderte, dass die höchsten Werte bei den HBCs **3-12** – **3-13** mit den sterisch anspruchsvollsten Resten gefunden wurden. Bei diesen sterisch gut abgeschirmten HBCs war zwar der Ladungstransport erschwert und es wurden weniger Ladungsträger erzeugt, jedoch kam es eben durch diese gute Isolation zu deutlich weniger Rekombinationsprozessen von Ladungen und somit zu dem hohen Wert des Füllfaktors. Spektroskopische Experimente mittels zeitabhängiger Messungen der Fotospannung und des Fotostroms (siehe Publikation^[30]) bestätigten dies.

Wirkungsgrad IPCE: Die Effizienz über das gesamte Spektrum ist neben dem Füllfaktor der wichtigste Anhaltspunkt für die Qualität einer Solarzelle. Auch hier zeigte sich ein deutlicher Trend, dass HBCs mit kürzeren Alkylketten höhere Wirkungsgrade erzielten, mit einem Maximum von 0,24 % bei HBC **3-5** mit Octylketten. Dieser Wert erscheint niedrig, ist aber eine Steigerung im Vergleich zum literaturbekannten^[3b] HBC **3-6** mit Dodecylketten. Dass die kürzesten Hexylketten bei HBC **3-4** nur eine Effizienz von 0,22 % erzielten, konnte durch die hohe Rekombinationsrate wegen der schlechteren „Isolation“ der Ladungstransportwege (siehe Füllfaktor) erklärt werden.

Im nächsten Schritt wurde auch der Einfluss der Alkylreste auf die Filmbildung der HBC-PDI-Mischungen untersucht. Dazu wurden die charakterisierten Solarzellen-Elemente vorsichtig von der oberen Silberelektrode befreit und die freigelegten Oberflächen mittels Rasterkraftmikroskopie (engl. „atomic force microscopy“, AFM) untersucht.

HBC-Derivate

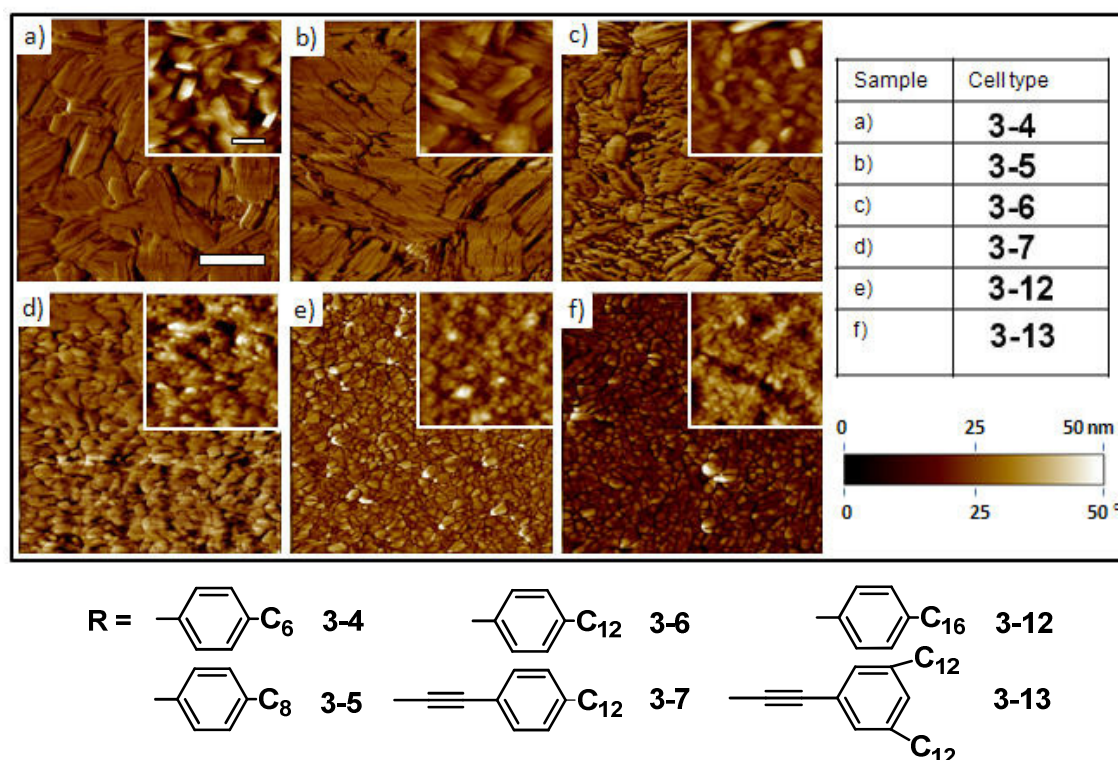


Abbildung 3-34: AFM-Aufnahmen im „tapping mode“ der thermisch behandelten Solarzellen-Elemente, nachdem die obere Silberelektrode vorsichtig entfernt worden war. Die Oberfläche zeigt die Mischphase zwischen dem HBC und dem PDI (40:60 Gew%). Maßstabsbalken entspricht 500 nm.

Die AFM-Aufnahmen der Oberfläche der HBC-PDI-Mischphase nach Entfernen der Silberelektrode sind in Abbildung 3-34 dargestellt. Aus früheren Untersuchungen war bekannt, dass reines PDI zu Nadeln kristallisiert und reines HBC hingegen eine sehr homogene und ebene Oberfläche bildet.^[3b] Die Aufnahmen erlaubten die Ermittlung der Oberflächenrauigkeit (4-7 nm) und belegten damit, dass die Ausbildung von nadelförmigen PDI-Kristallen in den Mischungen erfolgreich unterdrückt wurde. Dies war zwingend für den erfolgreichen Betrieb von Solarzellen erforderlich, da die Nadeln ansonsten durch die gesamte aktive Schicht hindurch einen „Kurzschluss“ zwischen den Elektroden erzeugen könnten.^[35] Die AFM-Abbildungen zeigten für alle Mischungen die Ausbildung einer gekörnten Musterung. HBCs **3-4** und **3-5** mit kurzen Alkylketten bildeten dabei kristalline Strukturen mit flockenartigen Domänen über Bereiche von bis zu 500 nm, was die deutlich verbesserte Ladungsträgerbeweglichkeit gegenüber den HBCs **3-12** und **3-13** mit sperrigen Substituenten erklärte. Für diese wurden auch nur Domänengrößen von rund 100 nm erreicht, da die Domänen durch ungeordnete Bereiche unterbrochen wurden. Durch die

somit stärker behinderten Transportwege für Ladungsträger erklärte dies auch die niedrigere Leerlaufspannung dieser Solarzellen. Auch schien es mit zunehmender Kettenlänge zu einer Entmischung zwischen dem HBC und dem PDI zu kommen (Inhomogenität der Oberflächenstruktur), was eine geringere Grenzfläche zwischen Donor und Akzeptor bewirkte und die Ladungstrennung weiter erschwerte.

Die experimentellen Ergebnisse deckten sich sehr gut mit anderen Literaturbeispielen, bei denen Solarzellen aus verschiedenen substituierten HBCs als Elektronendonoren und PDI als Elektronenakzeptor untersucht wurden. Dort konnte gezeigt werden, dass bei kürzeren Alkylketten am HBC die Filme eine bessere Homogenität und Kristallinität aufwiesen und dadurch die höchsten Effizienzen in Solarzellen erreichten.^[3c] Dabei waren lineare Alkylreste besser geeignet, da verzweigte Ketten die Kristallisation störten.^[3a]

Zusammenfassend zeigten diese Experimente, dass die supramolekulare Ordnung innerhalb der Phasen und die Grenzfläche zwischen Donor- und Akzeptorphase von entscheidender Bedeutung war für die elektronischen Eigenschaften der Solarzellen. Durch die Verwendung kurzer Hexyl- und Octylketten am HBC (**3-4** und **3-5**) konnte in der HBC-Donorphase ein sehr niedriger inter- und intrakolumnare Abstand erreicht werden mit einem hohen Grad an Kristallinität im Film. Dadurch war im Vergleich zum literaturbekannten^[3a, 3b] HBC-Ph-C12 (**3-4**) ein verbesserter Ladungstransport innerhalb der HBC-Phase möglich, der Kurzschlussstrom I_{SC} nahm aber deutlich zu. Absorptionsmessungen zeigten auch, dass durch die kürzeren Ketten eine höhere Chromophordichte mit einer verbesserten Absorption erreicht werden kann. Gegenläufig dazu gab es den Effekt, dass durch die bessere sterische Abschirmung eine Rekombination von getrennten Ladungspaaren erschwert wurde, was den hohen Füllfaktor verursachte. Jedoch konnte trotzdem durch Einführung kürzerer Alkylreste eine relative Verbesserung der Solarzelleneffizienz um 9 % erreicht werden.

Aktuell laufen weitere Experimente, bei denen mit Hilfe eines hoch fokussierten Röntgenstrahls die exakte Orientierung der Moleküle in den Filmen orts aufgelöst untersucht werden soll, um ein noch besseres Verständnis der Auswirkungen der supramolekularen Ordnung auf die Effizienz von organischen Solarzellen zu erreichen.

3.2 Kovalente Verknüpfung von HBC und PDI

Bei organischen Heteroübergangs-Solarzellen auf Basis von HBC und PDI ist ein photoinduzierter Ladungstransfer zwischen Donor und Akzeptor verantwortlich für den photovoltaischen Effekt.^[3b] In Konkurrenz zu diesem Prozess steht der Energietransfer, bei dem es nicht zum Auftreten von Ladungen kommt. Die Idee dieses Arbeitsprojektes war es, durch kovalente Verknüpfung von HBC und PDI in einem Molekül die entstehende supramolekulare Struktur gezielt zu kontrollieren und den daraus abgeleiteten Effekt auf das Auftreten von Energie- und Ladungstransfer zu untersuchen.

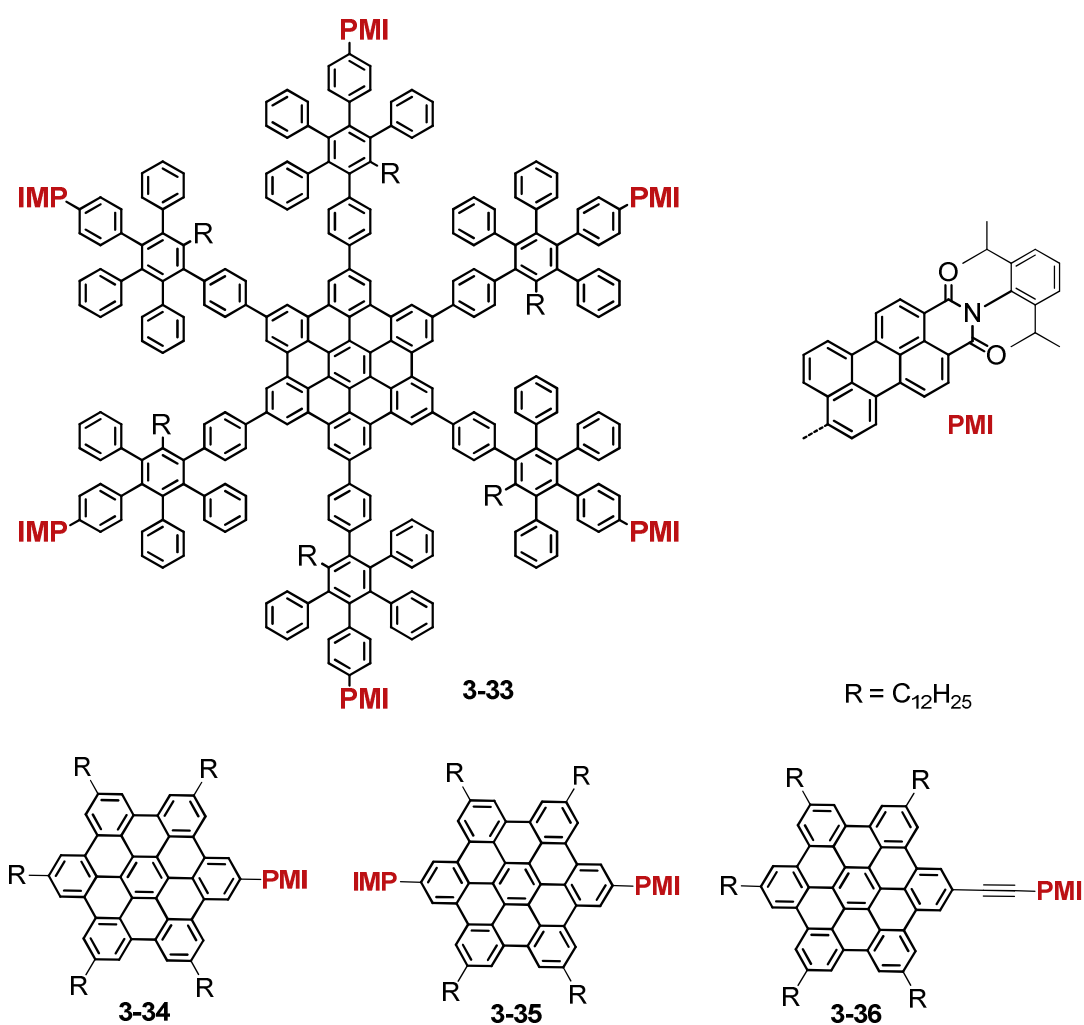


Abbildung 3-35: Literaturbekannte HBC-Derivate 3-33 bis 3-36 mit kovalent verknüpftem Perylenmonoimid-Farbstoff als Akzeptorbaustein^[36]

In der Literatur waren zahlreiche Kombinationen von HBC mit Akzeptormolekülen bekannt,^[5b, 12] jedoch wurde meist das chemisch ähnliche Perylendicarboxy-monoanhydrid (PMI) verwendet.^[36] Bei den publizierten Verbindungen **3-33** – **3-36** (Abbildung 3-35) war das HBC über eine konjugierte Brücke an bis zu sechs PMIs als Akzeptoren gebunden. Diese sogenannten „Dyaden“ wurden in der Gruppe von Prof. Müllen synthetisiert und hinsichtlich ihrer Selbstorganisation und der photophysikalischen Eigenschaften untersucht. Dabei zeigte sich, dass beispielsweise das einfach funktionalisierte HBC **3-36** in extrudierten Fasern noch immer eine kolumnare Ordnung bildete, bei der Donor und Akzeptor durch Nanophasentrennung separate Spalten formten (Abbildung 3-36).^[36c]

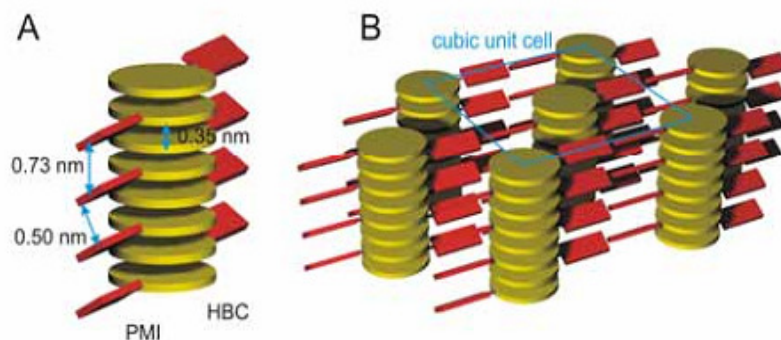


Abbildung 3-36: Schematische Darstellung der supramolekularen Ordnung für das HBC-1PDI **3-36** in der Kolumne (a) und kubische Anordnung der Spalten (b), bestimmt durch 2D-WAXS.^[36c, 37]

Am intensivsten wurde das sternförmige, sechsfach substituierte HBC **3-33** spektroskopisch charakterisiert.^[36a] Absorptionsmessungen in Lösung zeigten eine Überlagerung der Absorption des reinen HBCs und des reinen PMIs – jedoch nicht das Auftreten von Charge-Transfer-Banden (CT-Banden), die auf eine intramolekulare Ladungstrennung hingewiesen hätten. Durch die direkte und konjugierte Verknüpfung hätte es aber zu solch einem Ladungsübertrag vom HBC zum PMI als Akzeptor kommen sollen, zumindest nach einer Photoanregung des HBCs. Es konnte aber gezeigt werden, dass PMI in Kombination mit HBC ein zu schwacher Akzeptor ist und es daher nicht zur Übertragung eines Elektrons kam. Nach Anregung des HBCs bei 380 nm kam es nur zu einem Energietransfer auf das PMI. Daher wurde im nächsten Schritt PDI als stärkerer Elektronenakzeptor eingesetzt und kovalent mit dem HBC-Kern verbunden.

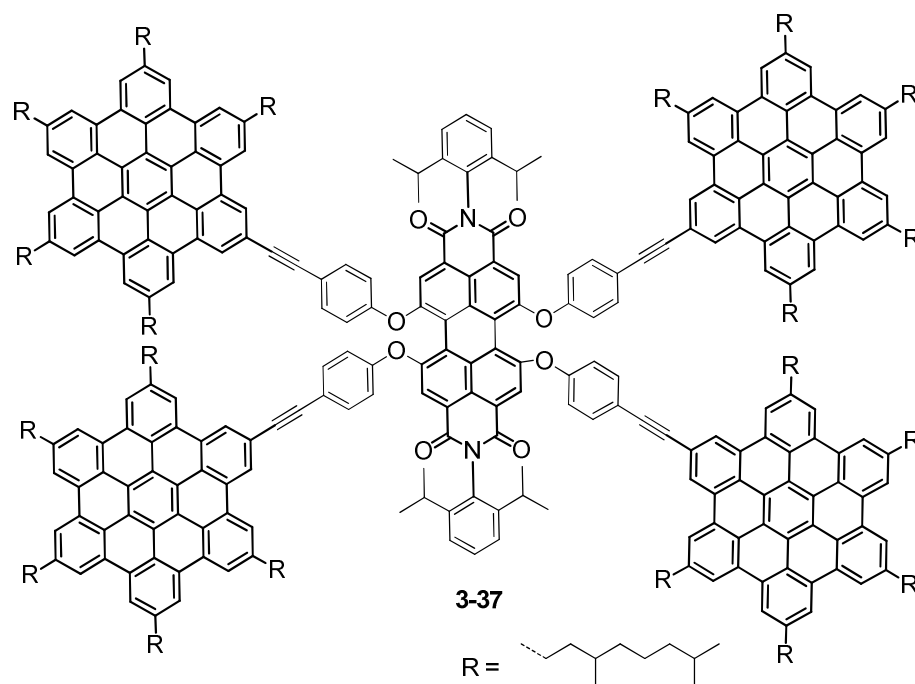


Abbildung 3-37: Kovalent verknüpfte Modellverbindung **3-37** aus HBC und PDI^[36a]

Daher wurde anschließend die Modellverbindung **3-37** (Abbildung 3-37) aus HBC und PDI untersucht,^[36a] jedoch konnte auch hier keine CT-Bande in der Absorption gefunden werden, die auf einen intramolekularen Ladungstransfer hindeuten könnte. Nach einer Photoanregung des HBC-Kerns oder des PDIs am jeweiligen Absorptionsmaximum konnte aber eine vollständige Unterdrückung der Fluoreszenz des PDIs gefunden werden. Dies belegte, dass ein effizienter Elektronentransfer zum PDI auftrat und PDI somit einen geeigneten Elektronenakzeptor in Kombination mit HBC darstellte. Experimente zur Selbstorganisation wurden an diesem System nicht durchgeführt.

Basierend auf diesen Ergebnisse der Charakterisierung der Dyaden **3-33** – **3-37** wurden im Rahmen dieser Arbeit fünf neue, kovalent verbrückte HBC-PDI Modellsysteme **3-38** – **3-42** entwickelt (Abbildung 3-38 und Abbildung 3-39). Eine Verknüpfung über die „bay“-Position des PDIs – wie im Fall von **3-37** – wurde als unvorteilhaft gesehen, da durch die starke sterische Abschirmung des PDI-Kerns π - π -Wechselwirkungen zwischen erschwert wurden. Daher wurde die Kopplung über die Imidstruktur am Anhydrid vorgesehen. Durch Variation der Anzahl an gekoppelten PDI-Bausteinen am HBC und gleichzeitige Variation der löslichkeitsvermittelnden Reste am PDI sollte systematisch der Einfluss auf die Selbstorganisation und das Phasenverhalten untersucht werden. Als

Brückenbaustein wurde zum einen bei den Dyaden **3-38** – **3-41** eine nicht-konjugierte Ethylen-Brücke gewählt, die zwar ein gewisses Maß an Flexibilität erlaubte, aber die Bildung eines intramolekularen Charge-Transfer-Komplexes zwischen Donor und Akzeptor verhinderte. Gleichzeitig wurde durch solch eine kovalente Verbrückung eine exakte Kontrolle des Abstandes zwischen HBC und PDI möglich, wodurch der Einfluss auf Energie- und Ladungstransfer systematisch untersucht werden konnte. Zum Vergleich wurde auch die Modellverbindung **3-42** mit einer konjugierten Phenylethinylen-Brücke zwischen Donor und Akzeptor synthetisiert und charakterisiert. Die Kupplung erfolgte über eine Ethinylen-Gruppe und nicht durch direkte Aryl-Aryl-Kupplung, da so eine deutlich geringere sterische Hinderung und durch die Verbrückung innerhalb der Ebene des HBCs eine bessere Konjugation möglich wurden.

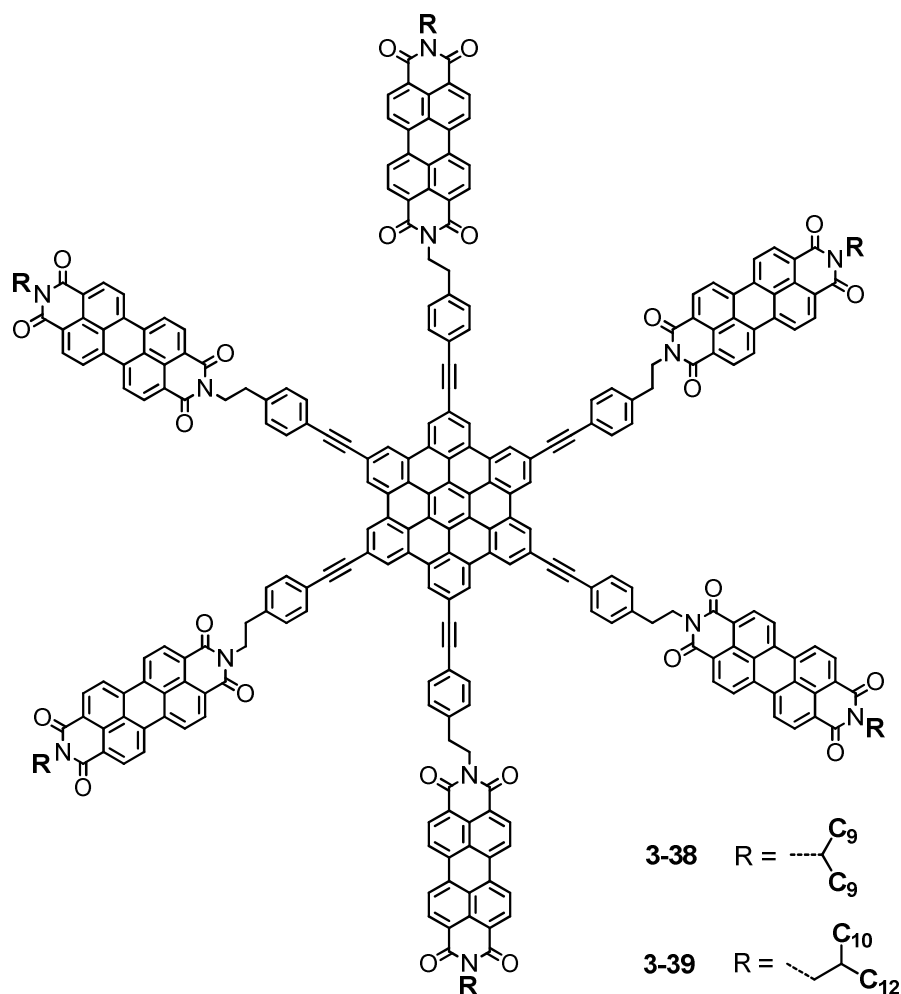


Abbildung 3-38: Strukturen der Modellverbindungen **3-38** und **3-39** aus HBC und sechs PDI-Einheiten (HBC-6PDI)

HBC-Derivate

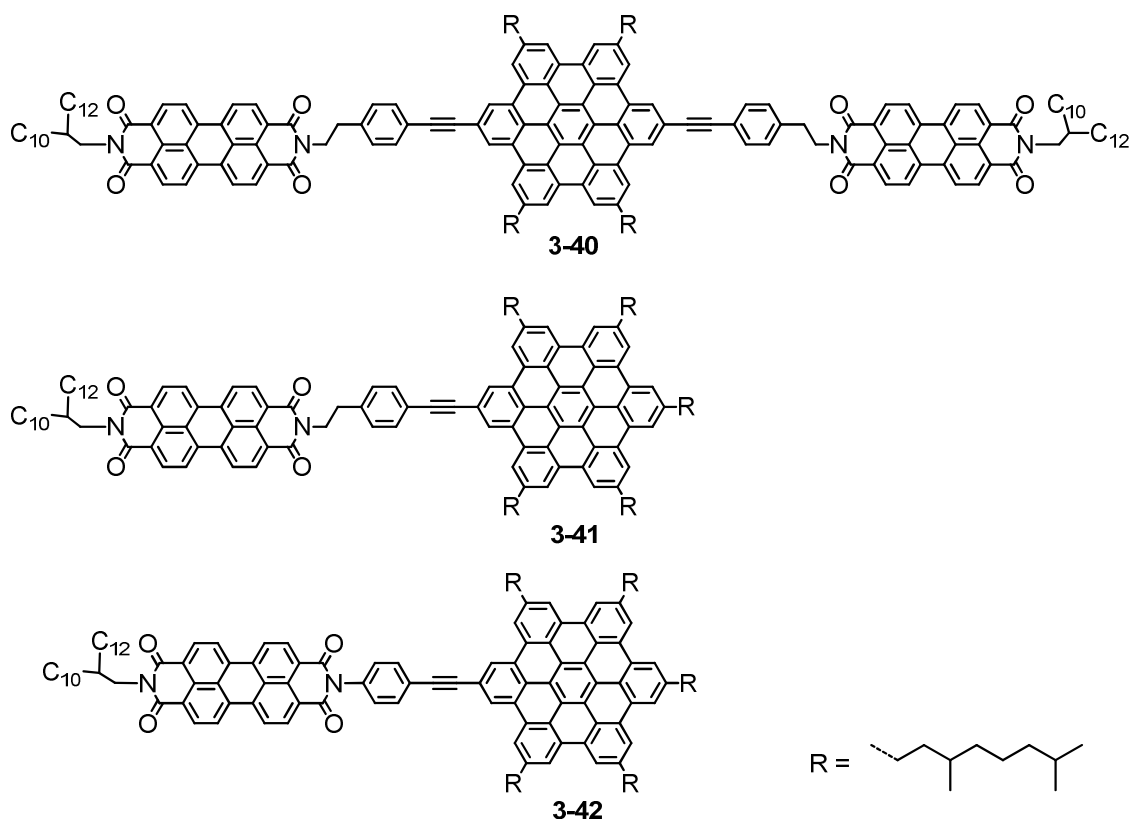


Abbildung 3-39: Strukturen der Modellverbindungen **3-40** (HBC-2PDI) und **3-41** (HBC-1PDI) mit unkonjugierter Verbrückung und Verbindung **3-42** (HBC=1PDI) mit direkter Konjugation zwischen HBC und PDI

Da eine kolumnare Stapelung für die Komponenten **3-38** – **3-42** erwartet wurde, bei der sich HBC und PDI mikrophasensepariert stapeln, sollten die Modellverbindungen Transportwege sowohl für Löcher innerhalb der HBC-Kolumnen als auch für Elektronen in den PDI-Kolumnen zeigen. In der Literatur wurden bereits zahlreiche Beispiele vorgestellt, wo es durch Selbstorganisation von Donor-Akzeptor-Systemen zur Ausbildung solch getrennter Kanäle zum Ladungstransport kam.^[38] Dies bezeichnet man auch als „ambipolaren Ladungstransport“. Einen Sonderfall stellten die sechsfach substituierten HBC-6PDIs **3-38** und **3-39** dar, die durch ihre hohe Symmetrie eine Art „koaxiales Kabel“ bilden sollten (siehe schematische Darstellung in Abbildung 3-40), wie es auch für andere HBC-Derivate bei geeigneter Funktionalisierung beobachtet wurde.^[39] Hinsichtlich der Anwendung in einer Solarzelle wären diese Dyaden wegen der Kontrolle der supramolekularen Ordnung (Mikrophasenseparation), der Grenzfläche zwischen HBC und PDI sowie wegen des Vorhandenseins von parallelen Transportwegen für Löcher und

Elektronen sehr vielversprechend.^[3a, 3b, 7] Gleichzeitig sollte ein tieferes Verständnis der Energie- und Ladungstransferprozesse in einer Dyade eine weitere Optimierung organischer Solarzellen ermöglichen.

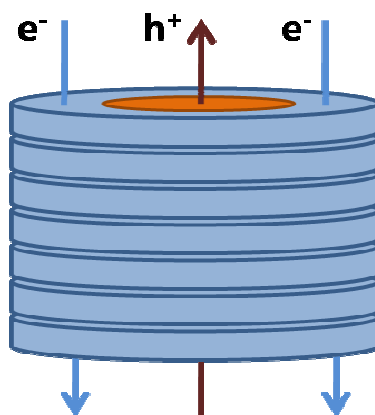


Abbildung 3-40: Schematische Darstellung der Dyaden-Kolumnen **3-38** und **3-39** als „coaxiale Kabel“, die sowohl Transportwege für Löcher als auch für Elektronen aufweisen. Der braune HBC-Kern agiert dabei ein Lochleiter, während das blau dargestellte PDI ein Elektronenleiter ist.

Im Folgenden werden zunächst die Synthesen der Dyaden **3-38** – **3-42** erläutert und die Charakterisierungen des Phasenverhaltens und der Selbstorganisation. Schließlich werden die Ergebnisse der photophysikalischen Untersuchung der Modellverbindungen im Ensemble (in Lösung und im Film) und an Einzelmolekülen vorgestellt. Eine Untersuchung einzelner Moleküle wurde mittels konfokaler Einzelmolekülspektroskopie bei starker Verdünnung der Proben in einer Polymermatrix durchgeführt.

3.2.1 Synthese

Bei den literaturbekannten Dyaden **3-33** – **3-37** erfolgte die Kupplung zwischen Donor und Akzeptor entweder durch *Diels-Alder-Cycloaddition*^[36a], durch *Suzuki-Miyaura* Kupplung^[36b] oder durch *Sonogashira-Hagihara* Kupplung^[36a, 36c] mit Ethinyl-funktionalisiertem HBC. Wegen der hohen Ausbeuten (91 % bei **3-37**)^[36a], der wenigen Nebenprodukte und der einfachen Möglichkeit zur Einführung von Dreifachbindungen wurde eine *Sonogashira-Hagihara*-Kupplungsreaktion zur Synthese der Dyaden **3-38** – **3-42** verwendet. Da durch Spuren an Sauerstoff und Kupfer stets die *Glaser*-Kupplung als Nebenreaktion auftreten und zu einer oxidativen Homokupplung zwischen zwei Ethinylgruppen führen kann, wurde beschlossen, die Ethinylfunktion am PDI einzuführen (Abbildung 3-41). Im Falle eines Hexaethinyl-HBCs, wie es zur Synthese der HBC-6PDIs **3-38** und **3-39** notwendig wäre, käme es sonst mit hoher Wahrscheinlichkeit zu einer Vernetzung des HBCs und einer deutlichen Abnahme der Ausbeuten. Gleichzeitig wäre wegen der geringen Löslichkeit eines solchen Hexaethinyl-HBCs eine Aufreinigung des Eduktes nur schwer möglich, wohingegen leicht eine Synthese und Aufreinigung des gut löslichen Ethinyl-funktionalisierten PDIs im Grammmaßstab möglich sein sollte. So könnte es bei den Kupplungen im deutlichen Überschuss eingesetzt werden und somit zu hohen Ausbeuten führen.

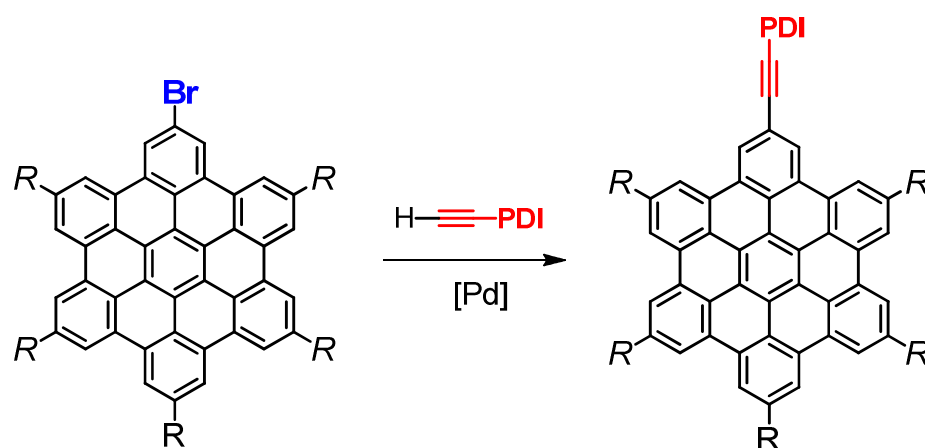


Abbildung 3-41: Schematische Darstellung der Funktionalisierung von Halogen-funktionalisiertem HBC durch Sonogashira-Hagihara Kreuzkupplungsreaktion mit einem Ethinylrest unter Palladium-Katalyse.

Die entsprechenden PDI-Bausteine erforderten eine asymmetrische Funktionalisierung des PDIs, um auf der einen Seite die Ethinyl-Gruppe zur Kupplung an

das HBC einzuführen und auf der anderen Seite eine lange verzweigte Alkylkette, welche die Löslichkeit des Produktes sicherstellte. Alkylreste waren auch notwendig, um das Auftreten flüssigkristalliner Mesophasen zu bewirken. Dazu gab es in der Literatur verschiedene Ansätze, wobei der Aufbau des Perylentetracarboxy-Gerüsts aus PMI oder Naphthalindicarboxyanhydrid nicht verwendet werden sollte, da durch eine statistische Imidisierung von Perylentetracarboxydianhydrid **3-43** das asymmetrische PDI in nur einem Reaktionsschritt erhalten werden konnte.^[40] Die theoretische Ausbeute lag bei nur 50 %, jedoch war es leicht möglich, diese Imidisierung im Grammmaßstab durchzuführen und die drei Produkte voneinander zu isolieren. Ein anderer Ansatz wäre es, zunächst ein symmetrisches PDI zu synthetisieren, das partiell zum Monoanhydrid hydrolysiert wird und dann mit einem zweiten Amin umgesetzt wird.^[41] Dieser Ansatz ist bei aromatischen Aminen notwendig, da bei einer statistischen Imidisierung durch die geringere Reaktivität im Vergleich zum aliphatischen Amin kaum asymmetrisches Produkt entstehen würde.^[42]

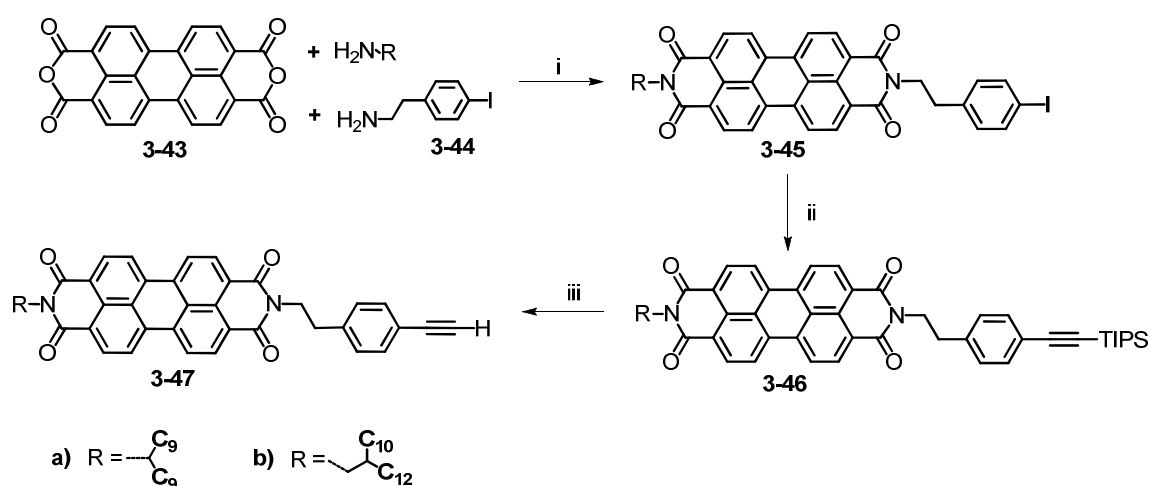


Abbildung 3-42: Syntheseroute zur Darstellung des PDI-Bausteins **3-47** mit 10-Nonadecyl- bzw. 2-Decyl-tetradecyl-Alkylresten und einer unkonjugierten Ethylen-Brücke; i) NMP, HCl, 34 % (a), 26 % (b) ; ii) TIPS-Acetylen, $\text{Pd(PPh}_3)_4$, CuI, 83 % (a), 73 % (b); iii) TBAF, 95 % (a), 97 % (b).

In Abbildung 3-42 ist die Syntheseroute zur Darstellung des asymmetrischen PDIs **3-43** mit 10-Nonadecyl- (a) beziehungsweise 2-Decyl-tetradecyl-Alkylresten (b) und einer unkonjugierten Ethylen-Brücke dargestellt. Dieser PDI-Baustein wurde zur späteren Kupplung an den HBC-Kern benötigt, um die Dyaden **3-38** – **3-42** zu erhalten. Die grundlegende Synthesestrategie wurde im Rahmen meiner Diplomarbeit entwickelt und dort zur Synthese des HBC-6PDI **3-38** verwendet.^[43] Das Perylentetracarboxydianhydrid

HBC-Derivate

3-43 wurde mit jeweils zwei Äquivalenten des Alkylamins^[44] und des Brückenbausteins *p*-Iodphenylethylamin **3-4**^[45] in NMP bei 130 °C in das Perylentetracarboxydiimid **3-45** überführt. Rein statistisch sollte es zu einer Ausbeute von 50 % an asymmetrischem PDI **3-45** kommen. Im Experiment konnten aber nach säulenchromatographischer Aufreinigung nur 26-34 % Produkt als roter wachsartiger Feststoff isoliert werden. Grund dafür war eine starke Aggregation des PDIs in der polaren Umgebung des Silicagels, wodurch das Produkt nur teilweise von der Säule eluiert werden konnte. Anschließend konnte durch eine Palladium-katalysierte *Sonogashira-Hagihara*-Kupplung mit TIPS-Acetylen die Ethinylfunktion mit hohen Ausbeuten von 73-83 % eingeführt werden. Bei der abschließenden Entschützung des PDIs **3-46** mit Tetrabutylammoniumfluorid in THF-Lösung konnte das PDI **3-47** mit freier Acetylen-Funktion nahezu quantitativ (95-97 % Ausbeute) als roter Feststoff erhalten werden.

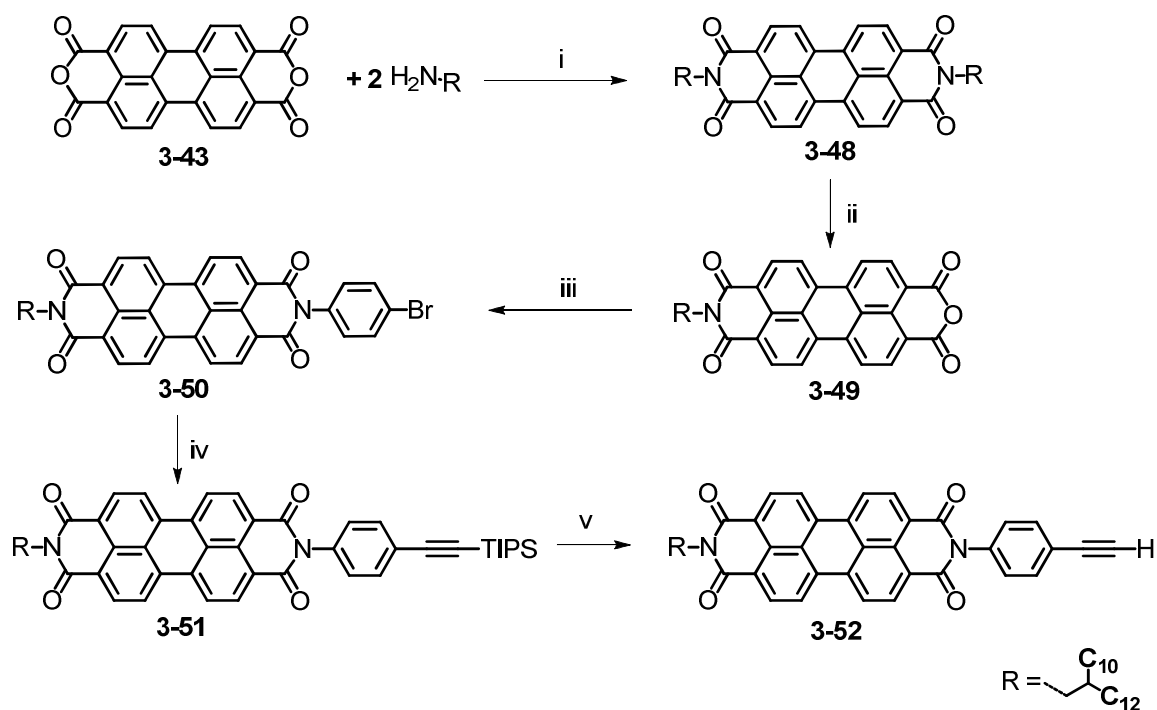


Abbildung 3-43: Syntheseroute zur Darstellung des PDI-Bausteins **3-52** mit 2-Decyl-tetradecyl-Alkylrest und einem konjugierten Brückenbaustein; i-ii) literaturbekannt iii) *p*-Bromanilin, Propionsäure, 54 %; iv) TIPS-Acetylen, Pd(PPh₃)₄, CuI, 67 %; v) TBAF, 99 %.

Um das asymmetrische PDI **3-52** mit 2-Decyl-tetradecyl-Rest und konjugierter Phenylethynylen-Brücke zu synthetisieren, musste eine veränderte Syntheseroute gewählt werden (Abbildung 3-43). Bedingt durch die geringere Reaktivität von Anilinen im Gegensatz zu aliphatischen Aminen, konnte keine statistische Imidisierung durchgeführt werden. Daher wurde durch doppelte Imidisierung das Perylentetracarboxydianhydrid **3-43** mit 2-Decyl-tetradecylamin zunächst in das symmetrische PDI **3-48** überführt und nach selektiver basischer Hydrolyse in das entsprechende Perylentetracarboxymonoanhydrid (PMI) **3-49** umgewandelt.^[46] Anschließend konnte unter drastischeren Reaktionsbedingungen als bei aliphatischen Aminen (Propionsäure, 160 °C, 6 d) eine Imidisierung zum asymmetrischen PDI **3-50** erzielt werden. Das Produkt wurde als roter Feststoff in 54 %iger Ausbeute erhalten. Wegen der Steifheit des Bromphenyl-Restes, kam es zu einer sehr starken Aggregation des Produktes in Lösung, die eine Aufreinigung erschwerte und die geringe Ausbeute erklärt. Wie beim PDI-Baustein **3-47** konnte durch eine Palladium-katalysierte *Sonogashira-Hagihara*-Kupplungsreaktion mit TIPS-Acetylen die Ethinylfunktion mit 67 % Ausbeute eingeführt werden. Nach abschließender Entschützung des PDIs **3-51** mit Tetrabutylammoniumfluorid in THF-Lösung konnte das PDI **3-52** mit freier Acetylen-Funktion nahezu quantitativ mit 99 % Ausbeute als roter Feststoff erhalten werden.

Von besonderer Bedeutung war die vollständige Entfernung des Kupfer(I)-iodids, das im vorletzten Reaktionsschritt zur Einführung der Ethinylfunktion verwendet wurde. Sofern noch Spuren vorhanden waren, konnte nach der Entschützung zum freien Acetylen kein Produkt isoliert werden, sondern nur das durch *Glaser*-Homokupplung entstandene „Dimer“. Die finalen PDI-Bausteine **3-47** und **3-52** wurden daher unter Schutzgasatmosphäre in der Tiefkühltruhe aufbewahrt, um diese Nebenreaktion während der Lagerung zu unterdrücken.

mehrfaches Entgasen mittels des „freeze-pump-thaw“-Prozesses stark reduziert werden. Dabei wurde durch Einfrieren der Reaktionslösung mit flüssigem Stickstoff und langsamem Auftauen der Probe im Vakuum eine Ausgasung des gelösten Sauerstoffs erreicht. Die Dyaden **3-38** und **3-39** konnten wegen ihrer starken Tendenz zur Selbstaggregation und des geringen Polaritätsunterschiedes zwischen fünffach und sechsfach substituiertem Produkt nicht säulenchromatographisch aufgetrennt werden. Unreagiertes PDI und das homogekuppelte Nebenprodukt konnten wegen eines deutlichen Größenunterschiedes zum Produkt sehr leicht durch Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) abgetrennt werden. Dazu wurden die Proben in Dichlormethan (DCM) gelöst und über eine präparative GPC-Säule mit 5 cm Durchmesser und 60 cm Länge filtriert. Wegen des größeren hydrodynamischen Radius der Produkte konnten diese als erstes eluiert werden, und durch die unpolare Struktur des Gels konnte eine Aggregation verhindert werden. Eine Abtrennung von unvollständig substituiertem Nebenprodukt konnte schließlich nur durch eine präparative „Recycling-GPC-Anlage“ erreicht werden. Dabei wurde das Rohprodukt in Chloroform gelöst und wiederholt über eine GPC-Säule gepumpt (2 x 30 cm Säule, Durchmesser 3 cm). Nach etwa 12 Zyklen konnten die reinen Produkte **3-38** und **3-39** erhalten werden – dies entsprach einer effektiven Säulenlänge von 7,2 Metern. Da es auch in verdünnten Lösungen zu einer starken Aggregation kam, war es nicht möglich, die Reinheit und die Struktur mittels NMR-Spektroskopie zu beweisen. Durch hochauflösende MALDI-TOF-MS (Abbildung 3-50) und STM-Abbildungen der Zielverbindungen (siehe Kapitel 3.2.2.1) konnten die Verbindungen aber zweifelsfrei identifiziert werden.

Zur Synthese des HBC-2PDI **3-40** wurde das zweifach Brom-funktionalisierte HBC **3-54**^[1c] mit dem PDI-Baustein **3-47b** gekoppelt. Das HBC war zur Verbesserung der Löslichkeit mit vier verzweigten 3,7-Dimethyloctyl-Alkylketten substituiert, die durch den sterischen Anspruch die Aggregation verringern. Wegen der geringeren Reaktivität der Bromfunktion im Gegensatz zur Iodfunktion des HBCs **3-47** konnte bei 80 °C Reaktionstemperatur und mehreren Tagen Reaktionszeit keine vollständige zweifache Kupplung mit PDI erreicht werden. Daher wurde das Rohprodukt aufgereinigt und erneut mit einem doppelten Überschuss an PDI **3-47b** umgesetzt. So konnte schließlich ein vollständiger Umsatz erreicht werden. Das Produkt **3-40** zeigte aber trotz der Alkylreste am

HBC-Derivate

HBC-Kern eine sehr geringe Löslichkeit, und es war nur durch mehrtägige Soxhlet-Extraktion mit Dichlormethan möglich, das Produkt vom unlöslichen homgekuppelten PDI abzutrennen, was notwendig war, da dieses sonst die GPC-Säule verstopfen würde. Mittels der Recycling-GPC-Anlage konnte das Produkt schließlich in einer Ausbeute von 10 % als schwarz-violetter Feststoff rein erhalten werden. Die vollständige Substitution des HBC-Kerns mit zwei PDIs konnten in diesem Fall auch nur durch MALDI-TOF-MS nachgewiesen werden (Abbildung 3-50), da durch die starke Aggregation selbst bei erhöhter Temperatur keine aufgelösten NMR-Spektren aufgenommen werden konnten.

Die HBC-1PDIs **3-41** und **3-42** mit nur einem PDI Substituenten wurden durch Kupplung eines einfach bromierten HBCs **3-55**^[1c] mit dem unkonjugierten PDI-Baustein **3-47b** beziehungsweise dem konjugiert verbrückten PDI **3-52** synthetisiert. Das sehr gut lösliche HBC-1PDI **3-41** konnte mit einer Ausbeute von 86 % nach GPC-Aufreinigung als rotes wachsartiger Feststoff erhalten werden, während das HBC=1PDI **3-42** nur in 5 %iger Ausbeute aufgereinigt werden konnte. Grund dafür waren die schlechtere Löslichkeit durch die unflexible Brücke und das Vorhandensein von unreaktiertem HBC. Da nur eine geringe Menge des PDIs **3-52** erhalten wurde, konnte nicht wie beim HBC-2PDI **3-40** eine erneute Kupplung durchgeführt werden, und so musste das Edukt durch insgesamt fünf Reinigungsvorgänge auf der „Recycling GPC-Anlage“ abgetrennt werden. Die Reinheit der beiden Produkte konnte aber abschließend durch Hochtemperatur-¹H-NMR-Spektroskopie (Abbildung 3-45) und MALDI-TOF-MS gezeigt werden (Abbildung 3-50).

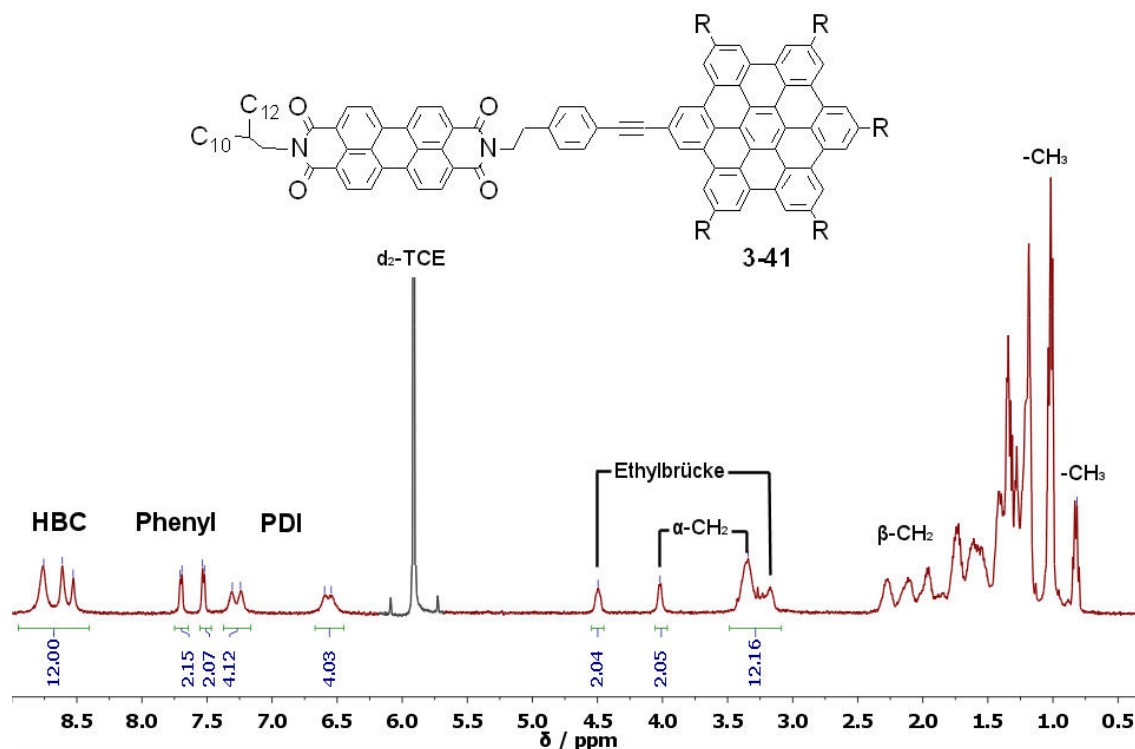


Abbildung 3-45: ^1H -NMR-Spektrum der Dyade HBC-1PDI **3-41**. Aufgenommen in d_2 -TCE (500 MHz, 120 °C). Lösungsmittelsignale in grauer Farbe.

Die Zuordnung der aromatischen und aliphatischen Protonen-Signale im ^1H -NMR-Spektrum von HBC-1PDI **3-41** (Abbildung 3-45) war zunächst nicht vollständig möglich. Die aromatischen Protonen bei 8,5 ppm konnten dem HBC-Kern zugeordnet werden, und die des Phenylringes im Brückenbaustein bei etwa $\delta = 7,5$ ppm waren durch einen Vergleich mit dem Protonenspektrum des reinen PDI-Bausteines **3-47b** (Abbildung 3-46) leicht zu erkennen und konnten über die Integrationsverhältnisse der Signale bestätigt werden. Auch die Signale der Ethylen-Brücke bei $\delta = 4,5$ und $\delta = 3,1$ ppm konnten so zugeordnet werden. Die Protonen des sehr elektronenarmen PDI-Körpers wurden beim PDI bei $\delta = 8$ ppm als Dublett (d) und Dublett von Dublett (dd) beobachtet. Die Dyade HBC-1PDI **3-41** zeigte aber in diesem Bereich keine Signale, sondern nur zwei Dubletts (d) bei $\delta = 6,6$ und $\delta = 7,3$ ppm, was eine Verschiebung um mehr als 1,5 ppm in Richtung Hochfeld bedeutete und daher zunächst unwahrscheinlich erschien.

HBC-Derivate

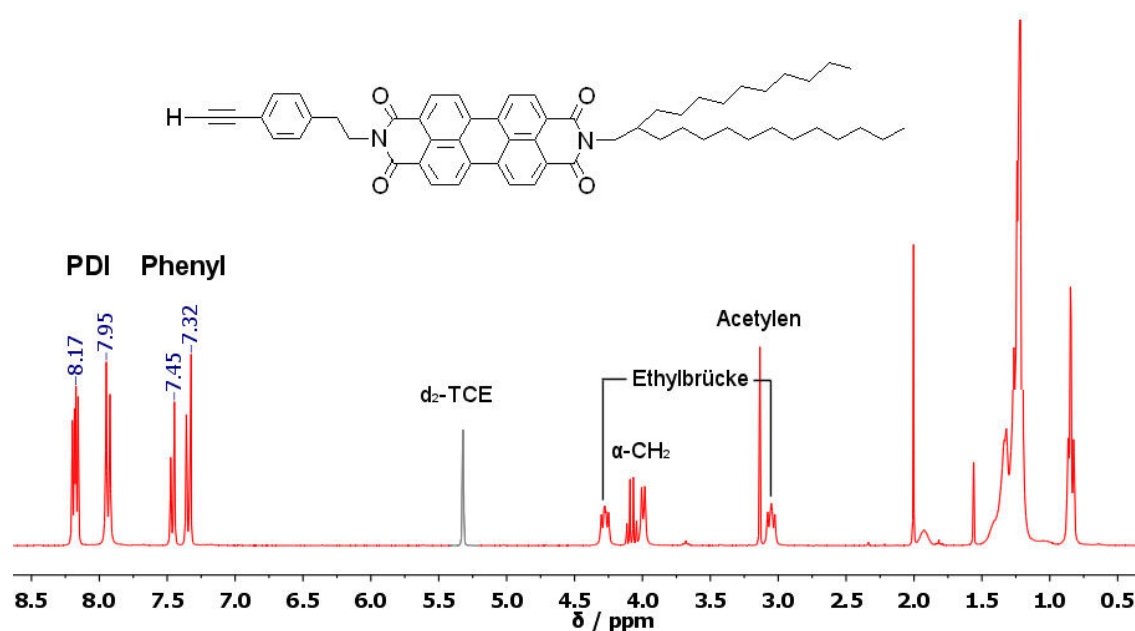


Abbildung 3-46: ¹H-NMR-Spektrum des PDI-Bausteins 3-47b. Aufgenommen in d₂-DCM (300 MHz, RT). Lösungsmittelsignale in grauer Farbe.

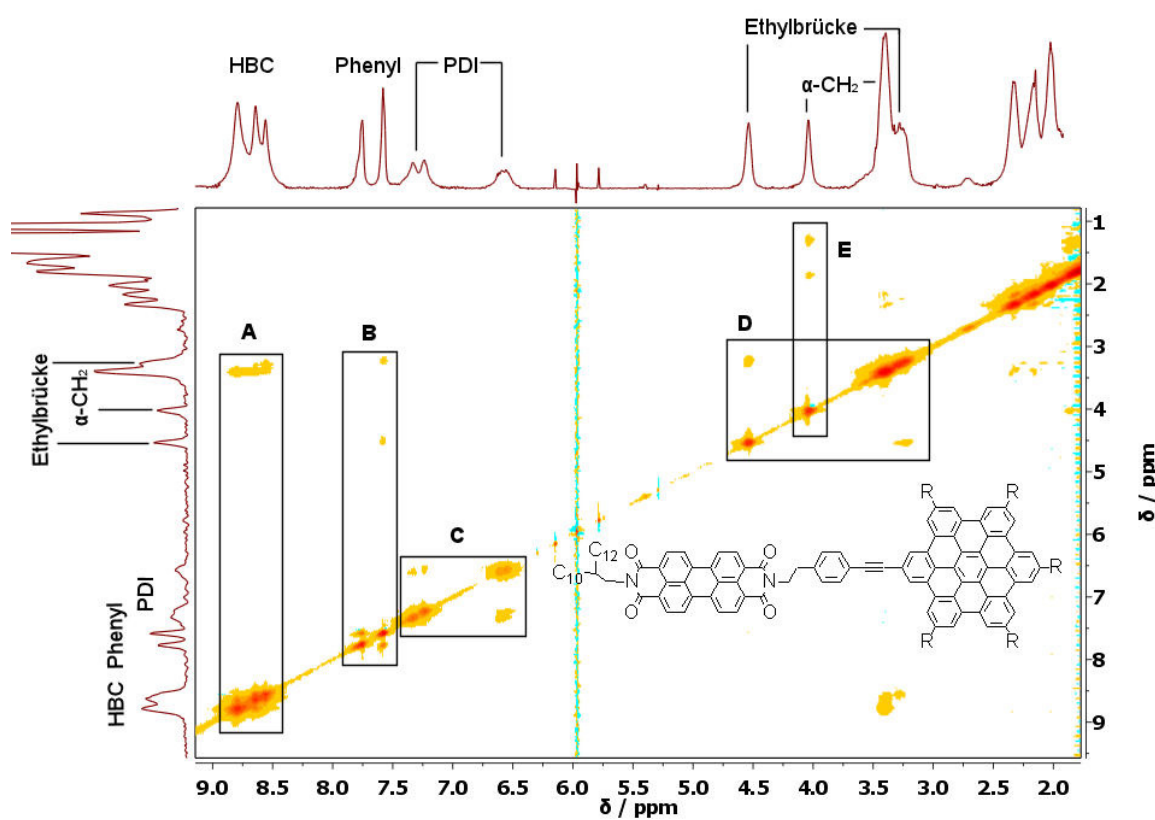


Abbildung 3-47: Relevanter Ausschnitt aus dem Spektrum des ¹H-¹H-NOESY-Experiments der Dyade HBC-1PDI 3-41. Aufgenommen in d₂-TCE (500 MHz, 120 °C). Lösungsmittelsignale wurden unterdrückt.

Eine präzise Zuordnung der aromatischen Signale im ^1H -NMR-Spektrum von HBC-1PDI **3-41** (Abbildung 3-45) war nur durch zusätzliche ^1H - ^1H -COSY- (CORrelated SpectroscopY, Spin-Spin-Kopplungen über Bindungen) und ^1H - ^1H -NOESY-Experimente (Nuclear Overhauser Enhancement SpectroscopY, Kopplung der Kerndipole über den Raum) möglich. Hier soll beispielhaft der relevante Ausschnitt aus dem NOESY-Spektrum diskutiert werden (Abbildung 3-47). Im markierten Bereich (**A**) konnte eine starke räumliche Kopplung der aromatischen Protonen des HBCs untereinander beobachtet werden bei $\delta = 8,5 - 9,0$ ppm und die ebenfalls zu erwartende räumliche Wechselwirkung mit den $\alpha\text{-CH}_2$ -Protonen der Alkylketten am HBC bei $\delta = 3,4$ ppm. Dass es sich bei den beiden aromatischen Signalen bei $\delta = 7,5 - 8,0$ ppm um den Phenylring im Brückenbaustein handelt, konnte zweifelsfrei bewiesen werden durch die Kupplung untereinander und mit den beiden Signalen der Ethylen-Brücke bei $\delta = 4,5$ und $\delta = 3,2$ ppm (**B**). Da für das PDI nur räumlichen Wechselwirkungen innerhalb des Perylen-Körpers erwartet wurden, konnten die Signale bei $\delta = 7,3$ und $\delta = 6,6$ ppm klar dem PDI zugeordnet werden (**C**). Dies wurde ebenfalls durch COSY-Experimente bestätigt (nicht abgebildet). Eine Zuordnung der aliphatischen Signale im Bereich von $\delta = 3,0 - 4,5$ ppm (**D** und **E**) zur war ebenfalls möglich. Dabei konnte gezeigt werden, dass es sich bei $\delta = 4,5$ ppm und $\delta = 3,3$ ppm um die Ethylen-Brücke, bei $\delta = 4,0$ ppm um die $\alpha\text{-CH}_2$ -Protonen der Alkylketten am PDI und bei $\delta = 3,4$ ppm um die $\alpha\text{-CH}_2$ -Protonen der Alkylreste am HBC handelt. Diese Zuordnungen konnten allesamt durch Integration der Signale bestätigt werden (Abbildung 3-45).

Die starke Hochfeldverschiebung der Protonen-Signale des PDIs im ^1H -NMR-Spektrum der Dyade HBC-1PDI **3-41** um 1,5 ppm im Vergleich zum einzelnen PDI-Baustein **3-47b** konnte durch eine Aggregatbildung in Lösung erklärt werden. Dabei wurde die Elektronendichte im PDI durch Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen mit dem HBC-Kern eines benachbarten Moleküls stark erhöht. Dies erklärte diese starke Verschiebung der Signale der Protonen. Die Aggregation der Dyaden in Lösung wird in den Kapiteln 3.2.2.1 und 3.2.2.2 näher diskutiert.

HBC-Derivate

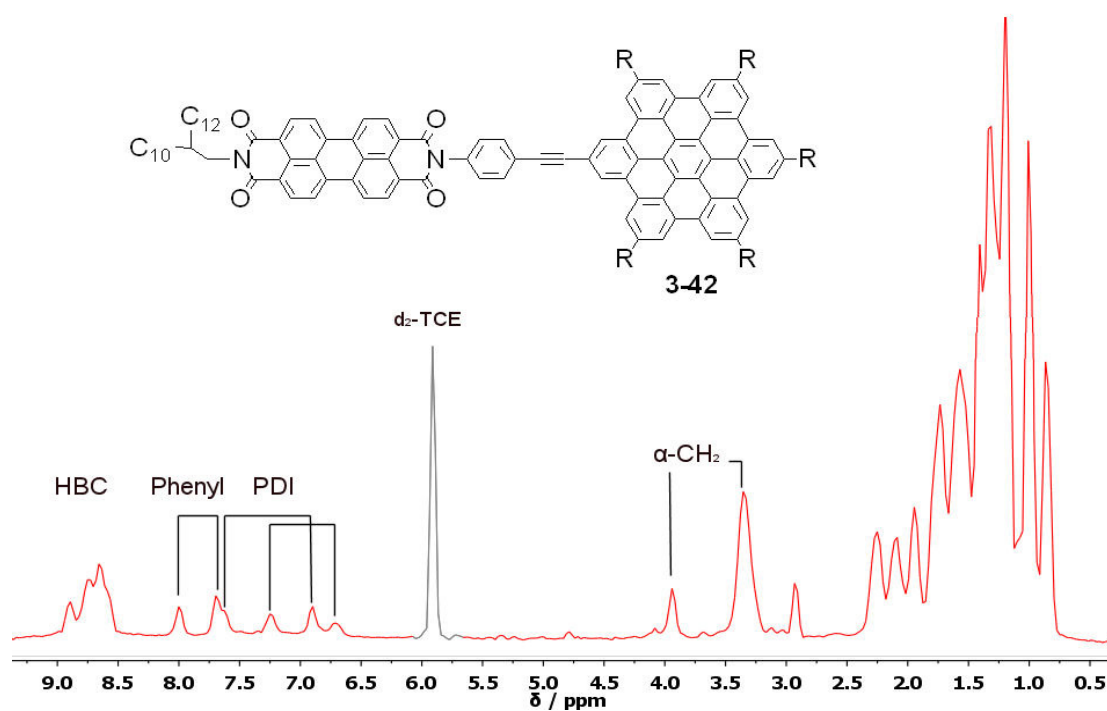


Abbildung 3-48: ^1H -NMR-Spektrum der Dyade HBC=1PDI **3-42**. Aufgenommen in $\text{d}_2\text{-TCE}$ (500 MHz, 120 °C). Lösungsmittelsignale in grauer Farbe.

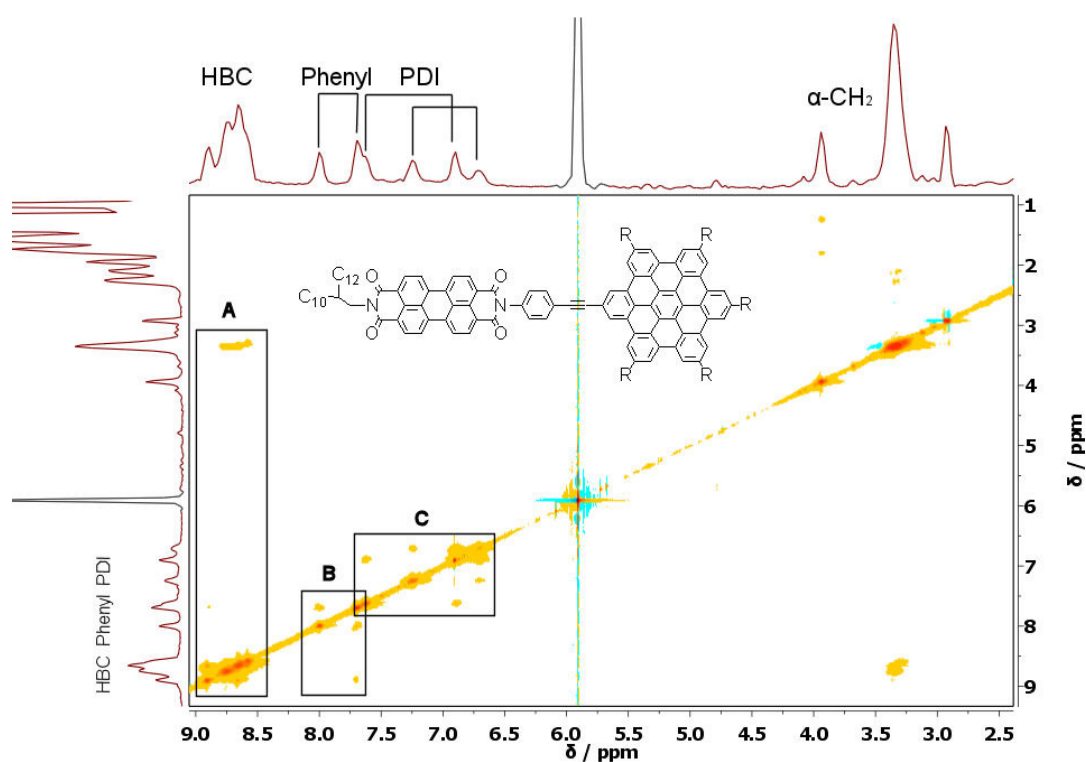


Abbildung 3-49: Relevanter Ausschnitt aus dem ^1H - ^1H -NOESY-Experiment der Dyade HBC=1PDI **3-42**. Aufgenommen in $\text{d}_2\text{-TCE}$ (500 MHz, 120 °C). Lösungsmittelsignale in grauer Farbe.

Das ^1H -NMR-Spektrum der Dyade HBC=1PDI **3-42** (Abbildung 3-48) konnte wegen der starken Aggregation der Verbindung nur in d_2 -Tetrachlorethan bei 120 °C gemessen werden. Durch die geringe Konzentration und die Aggregationseffekte kam es dabei zu einer Verbreiterung der Signale, so dass keine Feinstruktur mehr aufgelöst werden konnte. Durch ein NOESY-Experiment (Abbildung 3-49) konnten aber auch hier sämtliche aromatischen Signale zugeordnet werden und die Korrektheit durch Integration der Resonanzen bestätigt werden. Die räumlichen Kopplungen der Protonen des HBC-Kerns bei $\delta = 8,5 - 9,0$ ppm untereinander waren in der gleichen Form beim HBC-1PDI **3-41** (Abbildung 3-47) beobachtet worden, ebenso die Kupplung mit den $\alpha\text{-CH}_2$ -Protonen der Alkylreste am HBC bei $\delta = 3,3$ ppm (A). In diesem Fall war es sogar möglich, die Kern-Kern-Kopplung zwischen dem HBC und einer Seite des Phenylrings in der Brücke zum PDI bei $\delta = 7,7$ ppm nachzuweisen (B). Die aromatischen Protonen des Perylen-Gerüsts (C) waren durch die direkte Konjugation zum HBC und die Aggregation auch hier um bis zu 1,5 ppm in Richtung Hochfeld verschoben und zeigten eine Aufspaltung in vier Signale über einen Bereich von $\delta = 6,7 - 7,6$ ppm. Das Signal der $\alpha\text{-CH}_2$ -Protonen des Alkylrests am PDI lag wie erwartet bei $\delta = 3,9$ ppm, vergleichbar mit dem reinen PDI bei dem eine chemische Verschiebung von $\delta = 4,1$ ppm beobachtet worden war.

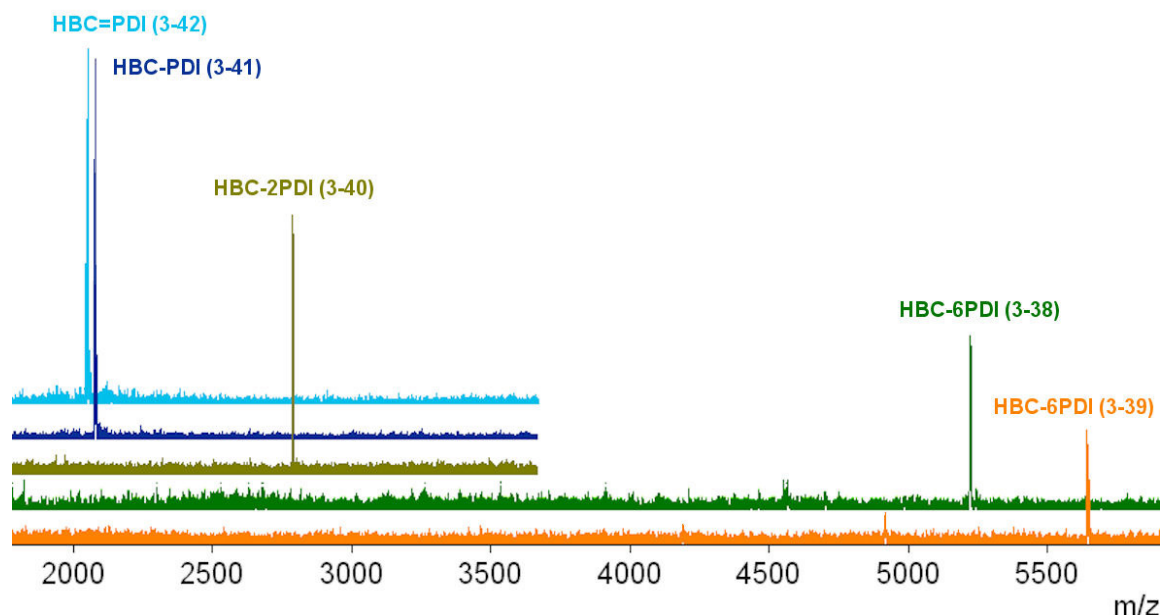


Abbildung 3-50: MALDI-TOF-Massenspektren der Dyaden **3-38** – **3-42**. Messmodus: **3-38**: lösungsmittelfrei mit TCNQ als Matrix; **3-39**: lösungsmittelfrei mit Luftmann-Matrix, negative Ionisierung; **3-40** und **3-41**: aus THF-Lösung mit Dithranol-Matrix; **3-42**: aus DCM-Lösung mit Dithranol-Matrix.

HBC-Derivate

In Abbildung 3-50 sind die MALDI-TOF-MS-Spektren der aufgereinigten Dyaden **3-38** – **3-42** dargestellt. Es war in allen Fällen möglich, die Produkte durch das „recycling-GPC“-Verfahren aufzureinigen, die Zielverbindungen nachzuweisen und gleichzeitig die Abwesenheit von unvollständig substituiertem Produkt zu belegen. Bei den HBC-6PDIs **3-38** und **3-39** war es durch die sehr starke Aggregation nur schwer möglich, das Produkt zu ionisieren. So konnte **3-39** nur durch lösungsmittelfreie Probenvorbereitung mit Luftmann-Matrix (trans-2-[3-(4-*tert*-Butylphenyl)-2-methyl-2-propenylidene]malonsäuredinitril) und negativer Ionisierung nachgewiesen werden und **3-40** nur mit Dithranol als Matrix und Probenvorbereitung aus sehr stark verdünnter Lösung in DCM. Bei beiden Verbindungen kam es zur Fragmentierung des Moleküls, was für die schwachen Signale bei niedrigeren Molekulargewichten verantwortlich war (~ 700 m/z Differenz, was einem PDI-Substituenten entsprach). Bei Erhöhung der Leistung des Lasers während der Messung konnten diese Signale der Fragmente in ihrer Intensität stark erhöht werden, wobei es zu einer Intensitätsabnahme beim Produkt kam. Bei einer Reduzierung der Laserleistung konnten diese Peaks nahezu vollständig unterdrückt werden. Dies bestätigte, dass es sich um einen Fragmentierungsprozess während der Ionisation der Moleküle handelte und nicht um unvollständig substituierte Nebenprodukte.

Im Folgenden wurden die fünf Dyaden **3-38** – **3-42** hinsichtlich ihrer Selbstorganisation im Festkörper und in Lösung charakterisiert, speziell hinsichtlich des Einflusses der Symmetrie und der Anzahl an PDI-Einheiten. Aufbauend auf diesen Informationen wurde dann der Einfluss der unterschiedlichen supramolekularen Ordnung auf den inter- und intramolekularen Energie- und Ladungstransfer untersucht. Dazu wurden die Verbindungen in Lösung, in Filmen und eingebettet in eine Polymermatrix spektroskopisch analysiert.

3.2.2 Charakterisierung

3.2.2.1 Selbstorganisation und Phasenverhalten

Das Phasenverhalten von Dyaden aus HBC und PDI wurde noch nie zuvor erforscht. Einzig die Modellsysteme **3-34** – **3-36** aus HBC und PMI (Abbildung 3-35) wurden die Selbstorganisation in Monolagen auf HOPG mittels STM und die dreidimensionale Packung in extrudierten Fasern mittels 2D-WAXS-Experimenten charakterisiert. Dabei zeigte sich, dass es durch Mikrophasenseparation zur Ausbildung kolumnarer Strukturen kam, bei denen HBC auf HBC und PMI auf PMI gestapelt waren.^[36b, 36c] Die neu entwickelten Dyaden **3-38** – **3-39** wurden zunächst in Submonolagen auf Goldoberflächen an der Flüssig-Fest-Grenzfläche auf ihre Selbstorganisation hin untersucht.

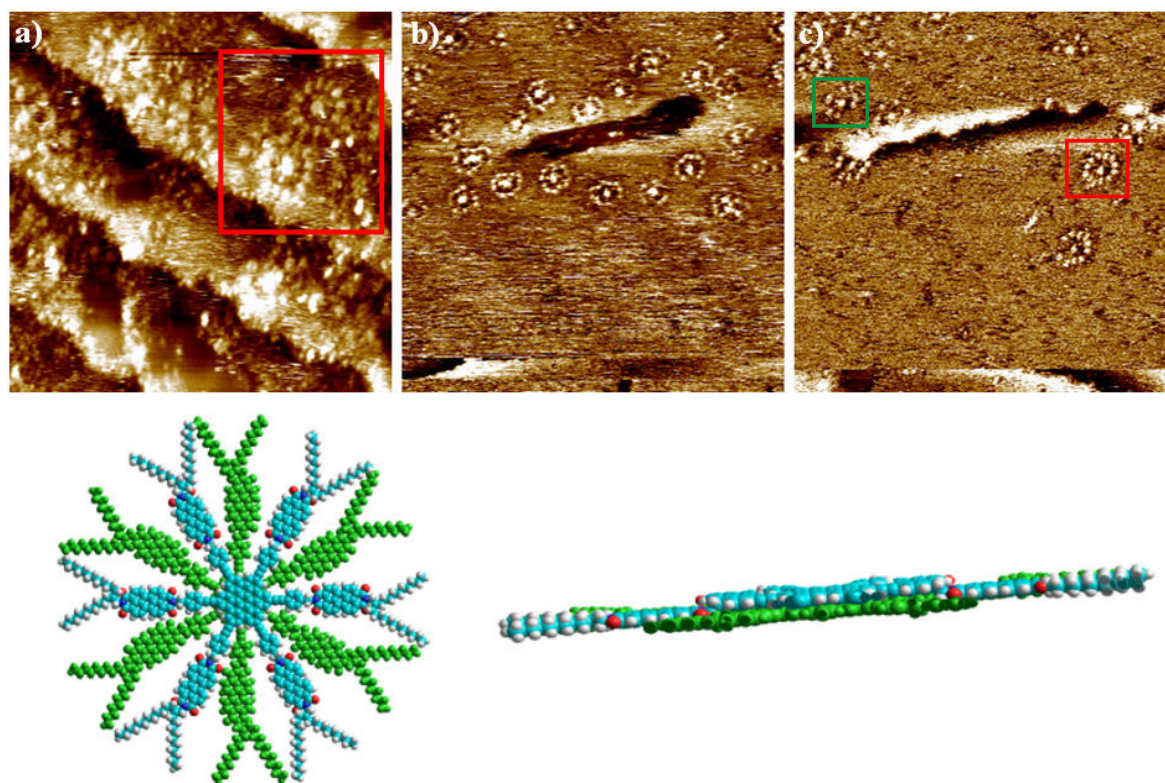


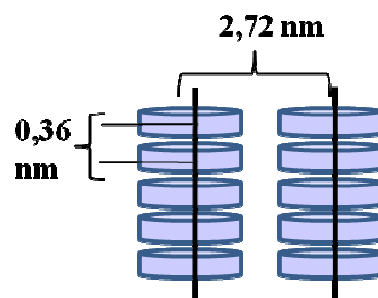
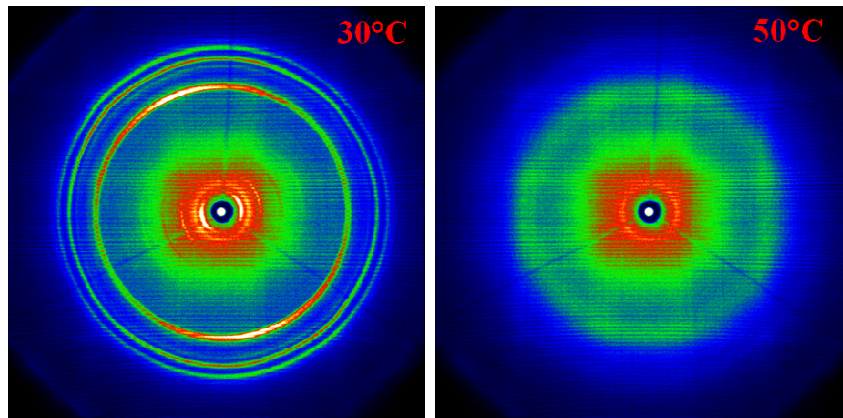
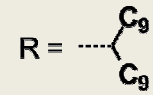
Abbildung 3-51: STM-Aufnahmen der HBC-6PDI Dyaden **3-38** und **3-39**, aufgenommen an der Flüssig-Fest-Grenzfläche auf Gold und eine Simulation der gefundenen Aggregatstruktur.

a) **3-39**, Phenyloctane/Au(111) Grenzfläche, $39 \times 39 \text{ nm}^2$, $I_{\text{set}} = 100 \text{ pA}$, $V_{\text{bias}} = 560 \text{ mV}$; b) **3-39**, TCB/Au(111) Grenzfläche, $69,7 \times 69,7 \text{ nm}^2$, $I_{\text{set}} = 80 \text{ pA}$, $V_{\text{bias}} = 423 \text{ mV}$; c) **3-38**, TCB/Au(111) Grenzfläche, $107,2 \times 107,2 \text{ nm}^2$, $I_{\text{set}} = 109 \text{ pA}$, $V_{\text{bias}} = 352 \text{ mV}$

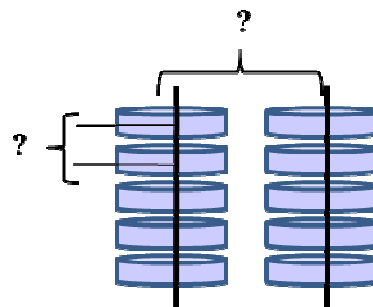
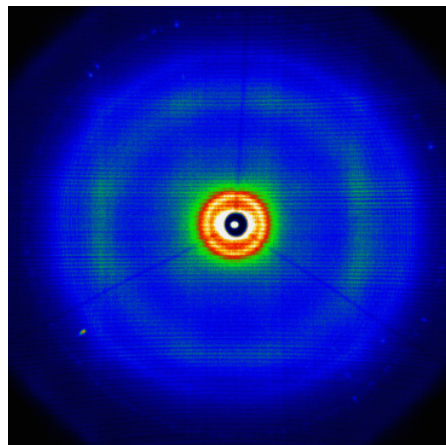
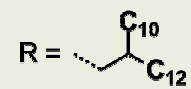
HBC-Derivate

Da es bereits bei Mischungen aus PDI und HBC zu einer Mikrophasenseparation in kolumnare Strukturen kam (Abbildung 3-30), wurde ein ähnliches Verhalten für die Dyaden erwartet. Zur Charakterisierung wurden die Verbindungen HBC-6PDI **3-38** und **3-39** zunächst auf ihre Selbstorganisation hin in Monolagen an der Flüssig-Fest-Grenzfläche untersucht. Dazu wurden die Dyaden auf Gold adsorbiert und mittels molekular-aufgelöster Rastertunnelmikroskopie abgebildet (Abbildung 3-51). Diese STM-Experimente wurden in Zusammenarbeit mit der Gruppe von Professor De Feyter (Universität Leuven, Belgien) durchgeführt. Die sternförmigen hellen Punkte in der STM-Aufnahme ließen sich den Dyaden zuordnen. Beim HBC-6PDI **3-38** mit 10-Nonadecyl-Alkylresten (Abbildung 3-51-c) konnte ein einzelnes Molekül abgebildet werden, bei dem deutlich der HBC-Kern und die symmetrisch angeordneten PDIs zu erkennen waren (grüner Kasten). Ansonsten wurden auch beim HBC-6PDI **3-39** mit 2-Decyl-tetradecyl-Resten (Abbildung 3-51-a/b) ausschließlich Aggregate gefunden, bei denen zwei Dyaden in einer gestaffelten Konformation vorlagen (rote Kästen. Die Struktur dieser „Dimeren“ ist als Modell in Abbildung 3-51 abgebildet. Solch eine Dimerisierung deutete auf eine sehr starke Tendenz der Moleküle zur Aggregation hin,^[1b] da auch bei Konzentrationen von $\ll 1$ mg / ml kaum isolierte Moleküle gefunden werden konnten. Diese starke Aggregation erklärte auch, weshalb es selbst bei starker Verdünnung nicht möglich war, ¹H-NMR-Spektren dieser beiden Verbindungen aufzunehmen, da die Moleküle als Aggregate vorlagen. Wie erwartet, zeigten die Dyaden auf der Oberfläche eine reine „face-on“-Adsorption. Im Vergleich zu den HBC-Derivaten mit C₆-Symmetrie (Abbildung 3-14) bildeten sich keine geordneten Muster auf der Oberfläche. Dies lag vermutlich einerseits an der unebenen Oberfläche, die deutlich Terrassen und Furchen in den STM-Aufnahmen zeigte, und andererseits an dem Fehlen einer PAK-artigen Gitterstruktur im Gold(111), die mit den aromatischen Systemen wechselwirken könnten.

Weiter wurde die supramolekulare Organisation der Proben **3-38** – **3-41** mittels 2D-WAXS charakterisiert. Für die Röntgenbeugungsexperimente wurden die Dyaden in eine Faser extrudiert und temperaturabhängig analysiert. Phasenübergangstemperaturen möglicher flüssigkristalliner Mesophasen wurden dazu vorher mittels DSC-Experimenten und Polarisationsmikroskopie bestimmt.

**HBC-6PDI 3-38**

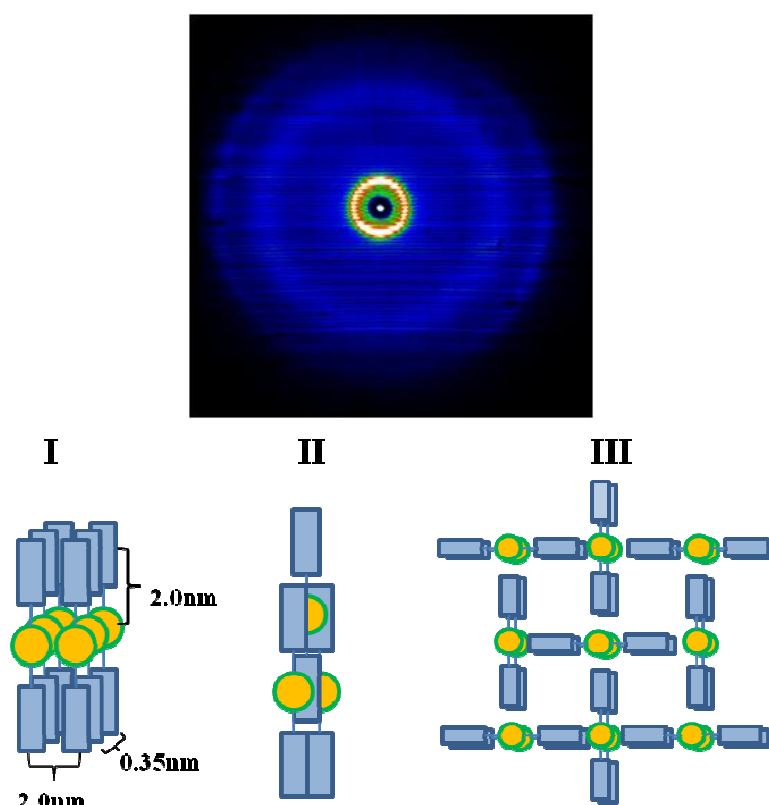
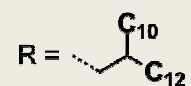
extrudiert bei 40 °C,
gemessen bei 30 °C
und 50 °C

**HBC-6PDI 3-39**

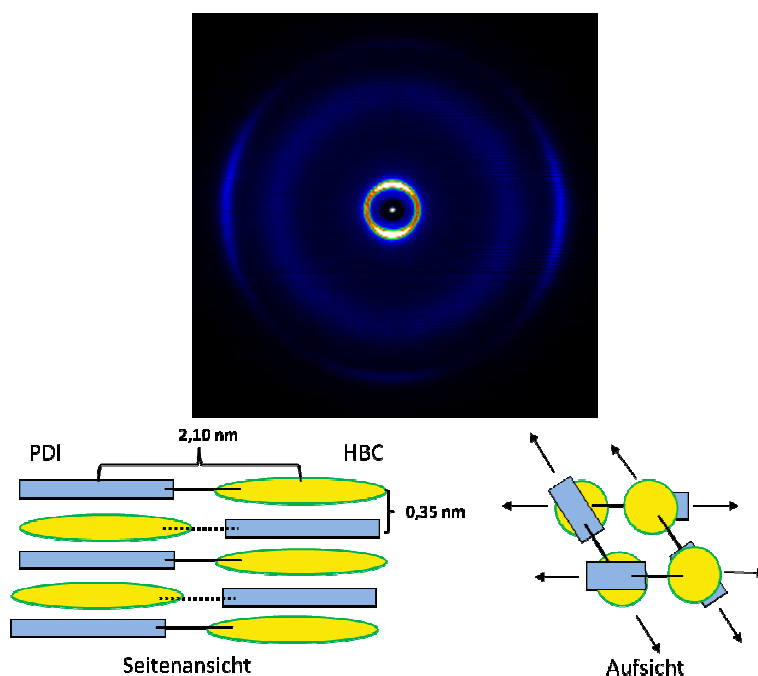
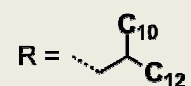
extrudiert bei 100 °C,
gemessen bei 30 °C

Nur schwache kolumnare Ordnung, keine genaue Auswertung möglich

HBC-Derivate

**HBC-2PDI 3-40**

extrudiert bei 150 °C,
gemessen bei 30 °C

**HBC-1PDI 3-41**

extrudiert bei 90 °C,
gemessen bei 30 °C

Abbildung 3-52: 2D-WAXS-Muster der Dyaden 3-38 – 3-41, aufgenommen nach Extrusion in eine Faser bei erhöhter Temperatur; Schematische Darstellung der ermittelten Strukturen.

HBC-Derivate

gestört, so dass es nicht möglich war, einen intra- oder interkolumnaren Abstand experimentell zu bestimmen.

Bei der linearen Dyade HBC-2PDI **3-40** waren verschiedene Packungsformen möglich, die in Abbildung 3-52 schematisch dargestellt sind. Durch das 2:1-Verhältnis von PDI zu HBC konnten sich einerseits kolumnare Strukturen ausbilden, bei denen HBC-HBC- und PDI-PDI-Wechselwirkungen möglich waren (**I** und **III**), und andererseits alternierende Packungsformen mit Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen HBC und PDI (**II**). Durch die Auswertung des 2D-WAXS-Beugungsmusters konnten ein intramolekularer Abstand von 2,0 nm und ein π - π -Abstand von 0,35 nm bestimmt werden. Diese Daten ließen jedoch keinen Rückschluss auf die vorliegende Struktur zu. Die geringe Anzahl an Reflexen im Beugungsbild gab aber deutliche Hinweise darauf, dass es sich um Struktur **II** handelte, da sonst noch eine Vielzahl weiterer Reflexe erwartet worden wäre. Phasenübergänge konnten für **3-40** im DSC-Experiment nicht gefunden werden. Dies lag vermutlich an der Art der Packung, die durch starke Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen und eine Netzwerkbildung keine Übergänge im Temperaturbereich zwischen -100 und 250 °C zuließen.

Eine ähnliche Struktur wurde für das ebenfalls lineare HBC-1PDI **3-41** beobachtet, bei dem durch die Röntgenbeugungsexperimente eindeutig eine vernetzte alternierende Stapelung der Dyaden mit einem intramolekularer Abstand von 2,1 nm zwischen HBC und PDI und einem π - π -Abstand im Aggregat von 0,35 nm gefunden wurde (Abbildung 3-52). Auch hier wurden im DSC-Experiment keine Phasenübergänge festgestellt, vermutlich bedingt durch die Art der Packung. Dass es sowohl beim HBC-2PDI **3-40** als auch beim HBC-1PDI **3-41** nicht zu einer HBC-HBC und PDI-PDI-Packung kam, konnte auch durch die sperrigen 2,7-Dimethyloctyl-Alkylketten am HBC-Kern erklärt werden. Diese waren in β -Position zum HBC verzweigt und störten damit deutlich eine HBC-HBC-Aggregation, so dass eine alternierende / versetzte Stapelung sterisch bevorzugt war. Für das konjugiert verknüpfte HBC=1PDI **3-42** wurden ebenfalls keine Phasenübergänge im DSC gefunden, und die synthetisierte Menge reichte leider nicht für ein 2D-WAXS-Experiment aus.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass die Dyaden **3-38** – **3-41** eine sehr starke Tendenz zur Selbstaggregation und -organisation zeigten. Durch Variation der Anzahl an PDI-Substituenten am HBC-Kern konnte die supramolekulare Ordnung so beeinflusst werden, so dass entweder eine kolumnare Stapelung mit HBC-auf-HBC und PDI-auf-PDI als „koaxiales Kabel“ resultierte (**3-38** und **3-39**) oder eine alternierende Stapelung mit Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen und Netzbildung (**3-40** und **3-41**). Solch eine Struktur mit direktem Kontakt zwischen HBC und PDI schien bevorzugt aufzutreten und konnte nur durch eine Molekülstruktur wie beim HBC-6PDI verhindert werden, die durch das HBC / PDI –Verhältnis von 1:6 keine solche Stapelung erlaubte. Hinsichtlich eines ambipolaren Ladungstransportes wären somit nur die HBC-6PDIs **3-38** und **3-39** geeignet. Flüssigkristalline Mesophasen und Phasenübergänge konnten im Temperaturbereich von -100 – 250 °C nur für das HBC-6PDI **3-38** mit sechs 10-Nonadecyl-Alkylresten gefunden werden. Diese Alkylreste waren im Gegensatz zu den 2-Decyl-tetradecyl-Alkylketten direkt in der α -Position verzweigt und konnten daher die Aggregation stärker abschwächen. Auch ohne das Vorhandensein flüssigkristalliner Mesophasen zeigten die restlichen Dyaden **3-39** und **3-42** nach mechanischer Extrusion geordnete kolumnare Strukturen. Um selbstheilende Strukturen mit geringer Dichte an Defekten zu erreichen, müssten die Dyaden schmelzbar sein oder zumindest flüssigkristalliner Mesophasen aufweisen.^[47] Das Erreichen solch einer isotropen Schmelze vor der thermischen Zersetzung könnte vermutlich durch eine noch größere Anzahl oder noch sterisch anspruchsvollere Alkylreste erreicht werden.

Im nächsten Schritt wurde der Einfluss der unterschiedlichen supramolekularen Ordnung auf den Energie- und Ladungstransfer untersucht. Speziell von Interesse war dabei der Einfluss der Aggregatbildung, die sowohl im Festkörper als auch in Lösung beobachtet werden konnten und deutliche Auswirkungen auf den Abstand und den Winkel zwischen Donor und Akzeptor hatte.

3.2.2.2 Energie- und Ladungstransfer

Wie in Kapitel 3.2.2.1 gezeigt wurde, neigten die Dyaden **3-38** – **3-42** zu einer Selbstorganisation im Film und selbst bei stark verdünnten Lösungen noch zu einer Aggregatbildung. Bislang waren in der Literatur für HBC- und PDI-basierende Systeme nur Studien hinsichtlich des Energie- und Ladungstrfers in Lösung durchgeführt worden.^[36a] Experimente im Festkörper oder in Filmen wurden nicht durchgeführt, so dass der Einfluss der supramolekularen Ordnung auf das Auftreten von intra- oder intermolekularem Transfer nicht bekannt war. Genau dieser Einfluss auf den Energie- und Ladungstransfer sollte für die Dyaden **3-38** – **3-42** in diesem Arbeitsprojekt untersucht werden. Da Abstand und Winkel zwischen Donor und Akzeptor durch die steife Verknüpfung in den Dyaden und deren hochgeordnete Selbstorganisation genau festgelegt waren, erlaubte dies eine direkte Korrelation und eine systematische Untersuchung.^[48] Die Effizienz der auftretenden Prozesse ist auch von hoher Bedeutung für die potenzielle Verwendung in der organischen Elektronik, speziell in organischen Solarzellen. Zur spektroskopischen Charakterisierung der Dyaden wurden Ensemble-Messungen in Filmen und Lösungen unterschiedlicher Konzentration untersucht und mit Einzelmolekülmessungen verglichen.

Damit die Dyaden in einer Solarzelle eine Spannung erzeugen könnten, müsste es zu einem lichtinduzierten Elektronentransfer zwischen HBC als Donor und PDI als Akzeptor kommen. Die absorbierte Strahlungsenergie und der daraus entstehende angeregte Zustand dürften dabei aber nicht zu einem Energietransfer oder einer Emission führen. Dies sollte durch spektroskopische Experimente untersucht werden. Gleichzeitig sollte die Frage beantwortet werden, ob der HBC-PDI-Abstand in diesen Modellverbindungen durch den Brückenbaustein so gewählt worden war, dass ein Ladungstransfer über diese Distanz innerhalb der Moleküle möglich wäre. In der Literatur wurden zahlreiche kovalent verknüpfte Dyaden berichtet und es konnte vielfach gezeigt werden, dass Länge, Konjugation und Flexibilität des Brückenbausteins beeinflussen, ob ein intramolekularer Elektronentransfer stattfindet.^[49]

Diese Experimente wurden in Zusammenarbeit mit der Gruppe von *Frédéric Laquai* (von *Dr. Ian Howard*, *Valentin Kamm* und *Hun Kim*) am MPI für Polymerforschung und

mit der Gruppe von *Prof. Thomas Basché* (durch *Kathrin Schneider*) an der Universität Mainz durchgeführt.^[50]

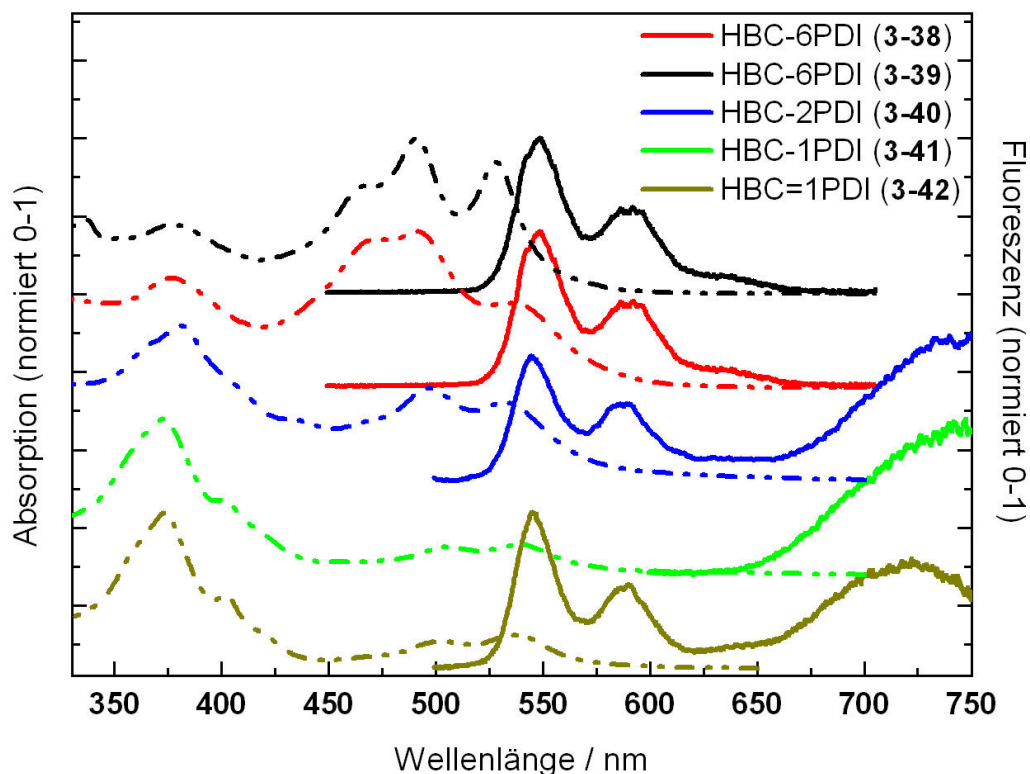


Abbildung 3-54: Normierte Absorptions- (gestrichelt) und Fluoreszenzspektren (durchgehende Linien) der Dyaden **3-38** – **3-42** in Toluol mit $c=10^{-4}$ mol/L. Emission bei Anregung des HBC-Kerns bei $\lambda_{exc} = 375$ nm.

In Abbildung 3-54 sind die Absorptions- und die Fluoreszenzspektren der fünf Dyaden **3-38** – **3-42** in Lösung dargestellt, aufgenommen in Toluol mit einer Konzentration von 10^{-4} mol/L und für eine einfachere Vergleichbarkeit auf den Bereich 0-1 normiert. Die Absorptionsspektren zeigten eine klare Überlagerung der Absorption von reinem HBC und reinem PDI, wobei kein Auftreten von zusätzlichen CT-Banden beobachtet werden konnte, die auf einen ladungstrennten Zustand bei Raumtemperatur und ohne weitere Anregung hindeutet hätten. Den HBC-PDI-Verhältnissen in den Dyaden entsprechend, konnten unterschiedliche Intensitätsverhältnisse zwischen den Absorptionsmaxima des HBCs bei ~ 370 nm und des PDIs bei ~ 500 nm gefunden werden. Durch die bereits erwähnten starken Aggregationseffekte, kam es zu dem gefundenen Verlust der Feinstrukturen der Absorptionsbanden und der bathochromen Verschiebung der Absorption gegenüber den einzelnen Komponenten. Die HBC-6PDIs **3-38** und **3-39** bildeten in Lösung vermutlich

HBC-Derivate

kolumnare Strukturen mit PDI-PDI-Stapelungen, während die restlichen Dyaden **3-40** – **3-42** alternierende Netzwerke ausbildeten (siehe Abbildung 3-52), bei denen es durch Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen benachbarter HBCs und PDIs zu einer stärkeren bathochromen Verschiebung der PDI-Absorption kam. Um die Aggregation zu untersuchen, wurde die Dyade HBC-1PDI **3-41** konzentrationsabhängig untersucht und mit reinen PDI-Lösungen (**3-47b**) der gleichen Konzentration verglichen.

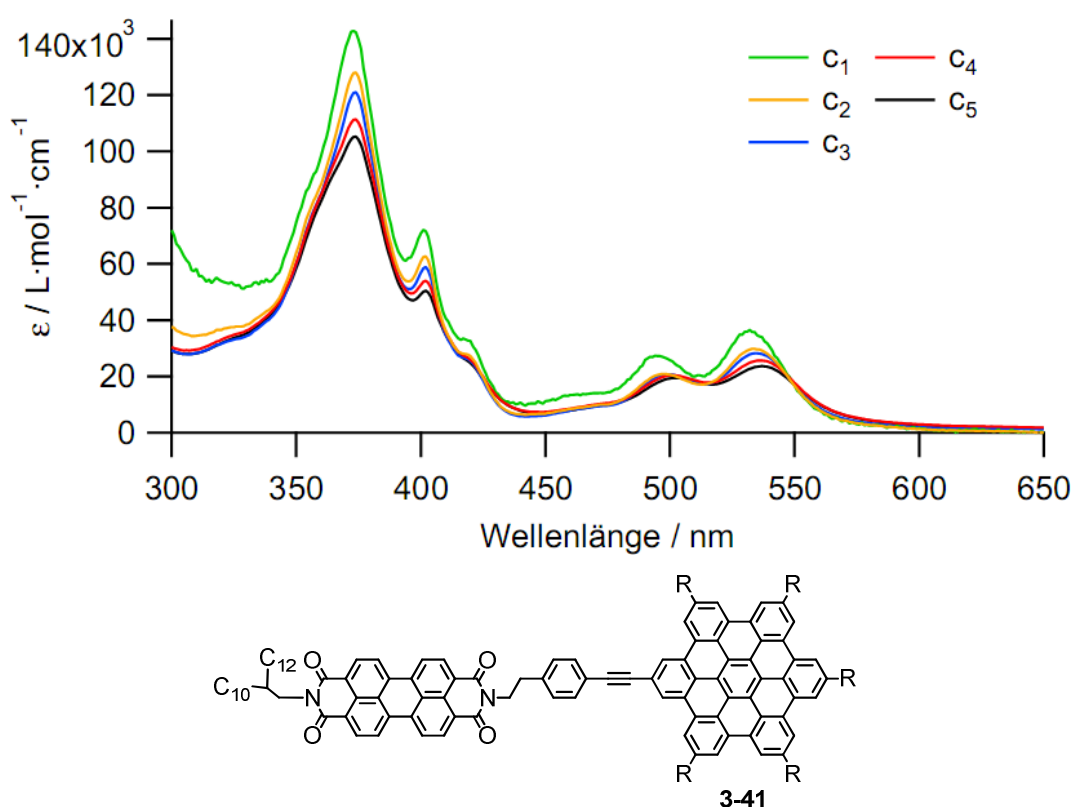


Abbildung 3-55: Konzentrationsabhängige Absorptionsspektren des HBC-PDI **3-41** in Toluol mit ($c_1=1 \cdot 10^{-7}$ mol/L, $c_2=5 \cdot 10^{-7}$ mol/L, $c_3=1 \cdot 10^{-6}$ mol/L, $c_4=5 \cdot 10^{-6}$ mol/L, $c_5=1 \cdot 10^{-5}$ mol/L)

c / mol · L ⁻¹	ε / L · mol ⁻¹ cm ⁻¹	
	HBC-PDI	PDI
$1 \cdot 10^{-7}$	$2,46 \cdot 10^6$	$2,83 \cdot 10^6$
$5 \cdot 10^{-7}$	$2,00 \cdot 10^6$	$3,35 \cdot 10^6$
$1 \cdot 10^{-6}$	$1,79 \cdot 10^6$	$3,12 \cdot 10^6$
$5 \cdot 10^{-6}$	$1,74 \cdot 10^6$	$3,09 \cdot 10^6$
$1 \cdot 10^{-5}$	$1,66 \cdot 10^6$	$3,05 \cdot 10^6$

Tabelle 4: Vergleich der konzentrationsabhängigen Extinktion von PDI in der Dyade HBC-PDI **3-41** mit der von reinem PDI **3-47b**. Integrationsbereich von 450 nm bis 600 nm.

Die konzentrationsabhängigen Absorptionsmessungen des HBC-1PDI **3-41** in Toluol-Lösungen im Bereich von 10^{-7} bis 10^{-5} mol/L sind in Abbildung 3-55 abgebildet. Die bestimmten molaren Extinktionskoeffizienten ϵ der Dyade und des entsprechenden freien PDI-Bausteins **3-47b** sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Es konnte für HBC-1PDI **3-41** eine deutliche bathochrome Verschiebung der Absorptionsbanden mit zunehmender Konzentration beobachtet werden, wie sie für die Aggregatbildung in Lösung erwartet wurde. Dass die Dyade dabei deutlich stärkere Tendenzen zur Selbstaggregation zeigte als das PDI **3-47b**, konnte durch den Vergleich der Extinktionen veranschaulicht werden. Während beim freien PDI nach Erhöhung der Konzentration von 10^{-7} auf 10^{-5} mol/L der molare Extinktionskoeffizienten ϵ von $2,83 \cdot 10^6$ auf $3,05 \cdot 10^6$ mol $^{-1}$ cm $^{-1}$ leicht gestiegen war, nahm der Wert beim HBC-1PDI **3-41** beim gleichen Konzentrationsanstieg von $2,46 \cdot 10^6$ auf $1,66 \cdot 10^6$ mol $^{-1}$ cm $^{-1}$ ab. Diese Abnahme um 33 % bei einer Konzentrationserhöhung um den Faktor 100 war ein deutlicher Beweis für die Bildung von Aggregaten in Lösung.^[51]

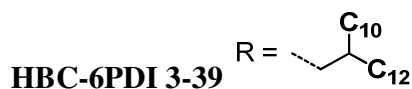
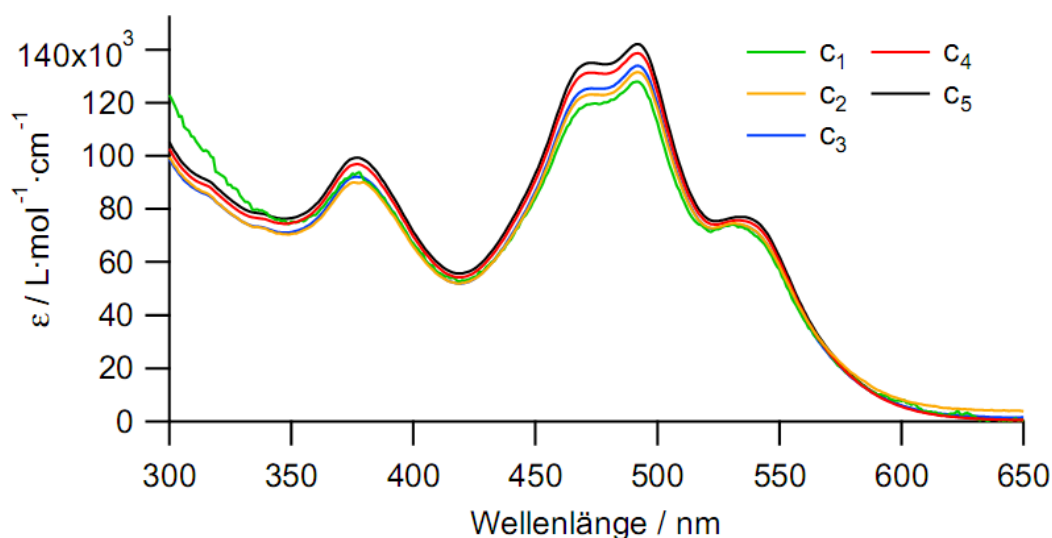


Abbildung 3-56: Konzentrationsabhängige Absorptionsspektren des HBC-6PDI **3-39** in Toluol mit ($c_1=1 \cdot 10^{-7}$ mol/L, $c_2=5 \cdot 10^{-7}$ mol/L, $c_3=1 \cdot 10^{-6}$ mol/L, $c_4=5 \cdot 10^{-6}$ mol/L, $c_5=1 \cdot 10^{-5}$ mol/L)

HBC-Derivate

Im Gegensatz zum HBC-1PDI **3-41** zeigte die konzentrationsabhängige Absorptionsmessung des HBC-6PDI **3-39** in Toluol-Lösungen im Bereich von 10^{-7} bis 10^{-5} mol/L ein deutlich anderes Verhalten (Abbildung 3-56). Es konnte keine bathochrome Verschiebung beobachtet werden, und mit steigender Konzentration nahmen die Extinktion des HBC und des PDI zu. Dies wurde durch eine unterschiedliche Form der Aggregatbildung erklärt. Während sich bei **3-41** mit zunehmender Konzentration Aggregate und schließlich Netzwerke mit alternierenden Stapelungen von PDI und HBC bildeten, wurde bereits durch die STM-Aufnahmen von **3-39** (siehe Abbildung 3-51) gezeigt, dass sich in Lösung nur „Dimere“ bildeten und es nicht zu einer Ausbildung größerer Aggregate oder Netzwerke kam. Grund dafür war vermutlich der sternförmige Aufbau des Moleküls, der eine geordnete Packung mit alternierenden HBC-PDI-Einheiten nicht erlaubte. Wie im STM gezeigt werden konnte, erfolge die „Dimerbildung“ in einer gestaffelten Stapelung, so dass sterisch keine Packung von mehr als zwei Molekülen möglich war.

Die Frage nach dem Auftreten von Energie- oder Ladungstransfer in den verdünnten Lösungen der Dyaden **3-38** – **3-42** konnte nach Auswertung der Fluoreszenzspektren beantwortet werden (Abbildung 3-54). Durch Wahl der Anregungswellenlänge war es möglich, entweder gezielt das HBC anzuregen (375 nm / 405 nm) oder das PDI (488 nm). Für die hier diskutierten Emissionsspektren wurde dabei $\lambda_{\text{exc}} = 375$ nm verwendet, um selektiv den HBC-Kern anzuregen. Im Falle eines effektiven Energietransfers wäre keine HBC-Emission zu beobachten, sondern nur eine PDI-Emission mit einem Maximum bei ~ 530 nm. Diese kann aber durch Aggregatbildung verschoben sein, abhängig von der Art der Aggregate. Zeitaufgelöste spektroskopische Experimente erlaubten es, zusätzlich die Lebensdauer der angeregten Zustände zu bestimmen und genauere Auskunft über die auftretenden Prozesse zu geben.^[50a, 52] Das Auftreten dieser unterschiedlichen Prozesse soll im Folgenden für die fünf Dyaden diskutiert werden.

Die aufgenommenen Fluoreszenzspektren zeigten für die HBC-6PDIs **3-38** und **3-39** nach Anregung des HBC-Kerns nur eine typische PDI-Emission, die auf einen Energietransfer vom HBC auf das PDI hindeutete. Da die Fluoreszenzbanden im Vergleich zu freiem PDI nicht verschoben waren, musste es in Lösung nicht-aggregiertes und nicht-geladenes PDI geben. Vermutlich befanden sich innerhalb der gebildeten „Dimeren“ einige PDI-Einheiten frei von Wechselwirkungen und verhielten sich daher wie freies PDI. Dies

erlaubte aber noch keine Aussage über das Auftreten eines photoinduzierten Elektronentransfers zum PDI, da in diesem Fall die Fluoreszenz des PDIs gelöscht werden würde und die Ladungsrekombination des PDI-Anions möglicherweise strahlungsfrei innerhalb des Aggregates stattfinden könnte. Spätere Einzelmolekülexperimente (siehe Abbildung 3-59 und Abbildung 3-60) zeigten jedoch, dass ein solcher intramolekularer Ladungstransfer über die unkonjugierte Brücke zwischen HBC und PDI nicht stattfand.

Die beiden unkonjugiert verbrückten Dyaden HBC-2PDI **3-40** und HBC-PDI **3-41** zeigten nach Anregung des HBC-Kerns keine PDI-Emission, sondern nur eine stark bathochrom verschobene Emissionsbande bei 650-800 nm, die zunächst nicht zugeordnet werden konnte. Dass ein Energietransfer über die unkonjugierte Brücke stattfand, konnte bereits an den HBC-6PDIs **3-38** und **3-39** gezeigt werden. Da aber in diesem Fall eine alternierende Stapelung der Moleküle gefunden wurde (siehe Abbildung 3-52), ergab sich ein intermolekularer Abstand von nur 0,35 nm zwischen HBC und PDI mit direkten π - π -Wechselwirkungen, was einen Ladungstransfer erleichtern würde.^[53] Die Erklärung für die Emissionsbande bei über 650 nm wurde auf eine Ladungsrekombination des PDI-Anions mit dem HBC-Kation innerhalb des Aggregates zurückgeführt. Durch zusätzliche Experimente (nicht abgebildet^[50b]) konnten PDI-Anionen spektroskopisch nachgewiesen werden, und auch die Lebensdauer der angeregten Zustände entsprach der eines ladungsgetrennten Zustandes. Die Rate des auftretenden Ladungstransfers war dabei deutlich höher als die des Energietransfers, so dass nur die Emission durch Ladungsrekombination beobachtet wurde. Diese Erkenntnisse wurden durch spätere Einzelmolekülspektroskopie bestätigt (siehe Abbildung 3-59 und Abbildung 3-60) und werden später in diesem Kapitel detaillierter diskutiert.

Im konjugiert verknüpften HBC=1PDI **3-42** konnten nach Anregung des HBC-Kerns sowohl die Emission des freien PDIs als auch die Emissionsbande der Ladungsrekombination im Aggregat beobachtet werden. Da sich Absorption und die Emissionsbande bei 650-800 nm nicht von denen der Dyaden HBC-2PDI **3-40** und HBC-PDI **3-41** unterschieden, wurde davon ausgegangen, dass es sich um die gleiche Art von intermolekularem Ladungstransfer handelte. Dass hier auch ein merklicher Energietransfer erfolgte, zeigte die sehr intensivere Fluoreszenz des PDIs bei 500 – 620 nm. Hier wurde zunächst vermutet, dass sich durch die Konjugation der Brücke im Molekül die Rate des

HBC-Derivate

intramolekularen Energietransfers gegenüber dem Ladungstransfer auf ein benachbartes PDI deutlich erhöhte. Diese Frage wurde durch spätere Einzelmolekülspektroskopie geklärt.

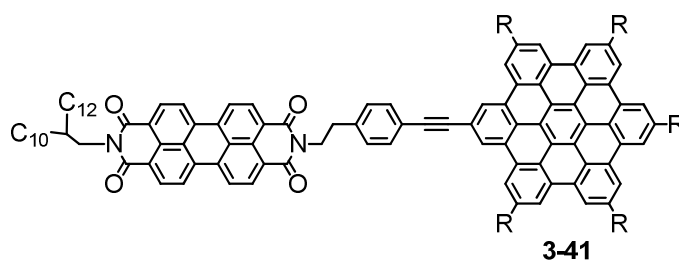
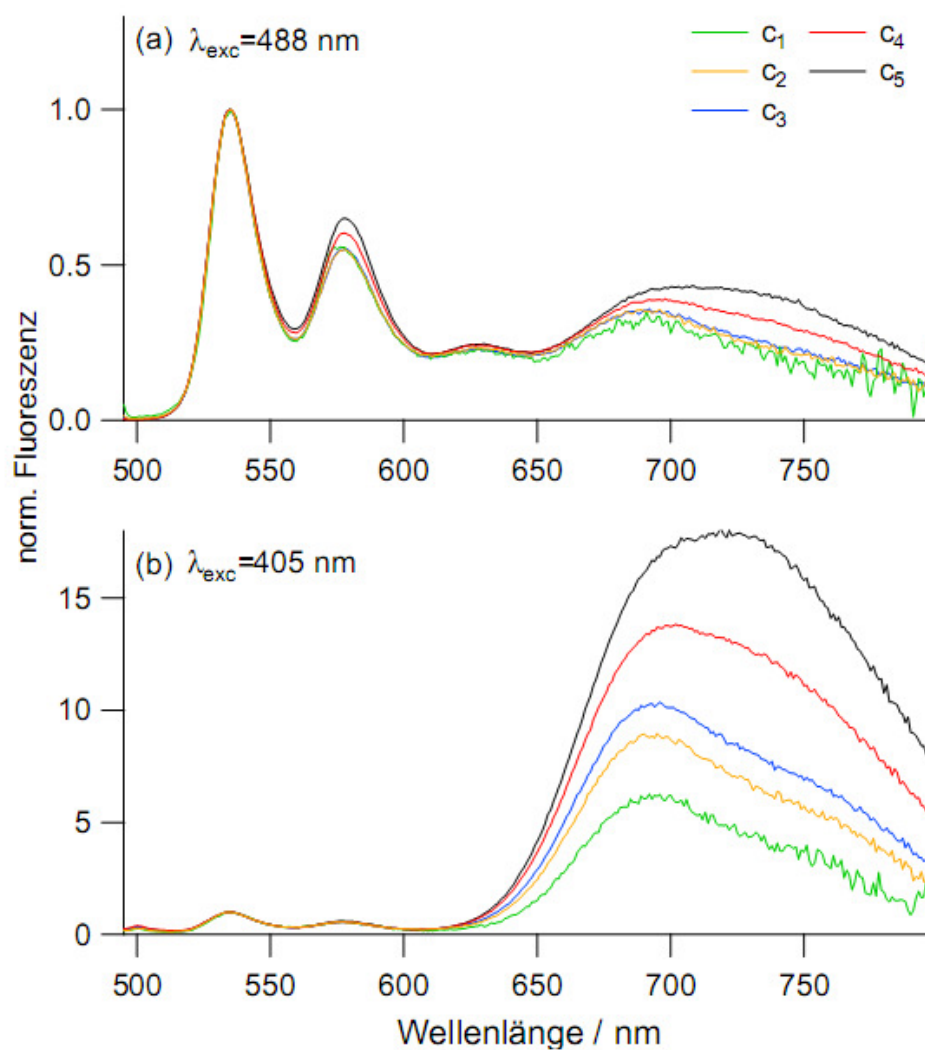


Abbildung 3-57: Konzentrationsabhängige Fluoreszenz des HBC-PDI **3-41** in Toluol mit ($c_1 = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$, $c_2 = 5 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$, $c_3 = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$, $c_4 = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$, $c_5 = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$) bei einer Anregung des HBCs bei $\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$ (a) und des PDIs bei $\lambda_{\text{exc}} = 405 \text{ nm}$ (b).

Exemplarisch soll hier für die Dyade HBC-1PDI **3-41** die konzentrationsabhängige Fluoreszenz vorgestellt werden, sowohl nach Anregung des HBCs bei 405 nm als auch nach Anregung des PDIs bei 488 nm. Die Emission des freien PDIs wurde dazu auf 1 normiert. Bei Anregung des PDIs kam es zwar auch zu einer schwachen Ladungstrennung und der entsprechenden Emission bei 650 – 800 nm, jedoch wurde primär eine PDI-Emission beobachtet (Abbildung 3-57-a), auch bei erhöhten Konzentrationen mit starker Aggregatbildung. Eine Anregung des HBCs führte kaum zu einer PDI-Emission durch Energietransfer, sondern primär zu einem Ladungstransfer auf das PDI. Mit steigender Konzentration wurde die Aggregatbildung begünstigt und folglich die Wahrscheinlichkeit für einen intermolekularen Elektronentransfer nach Anregung des HBCs erhöht (Abbildung 3-57-b). Dieses Experiment zeigte auch deutlich, dass selbst bei einer Konzentration von 10^{-7} mol/L noch Aggregate in Lösung vorlagen. Die Untersuchung noch stärker verdünnter Lösungen war im Ensemble technisch aber nicht möglich, wegen eines zu schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses.

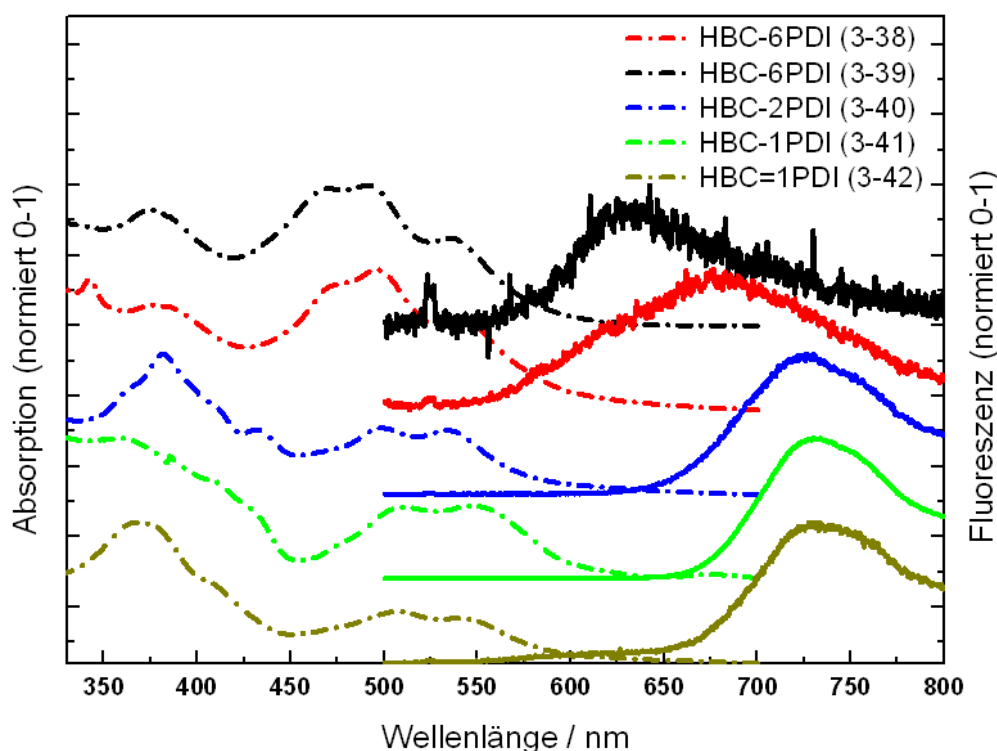


Abbildung 3-58: Normierte Absorptions- (gestrichelt) und Fluoreszenzspektren (durchgehende Linien) der Dyaden **3-38** – **3-42** in dünnen Filmen auf Quarzglas-Substraten. Hergestellt durch Eintrocknen eines Tropfens aus Toluol-Lösung. Anregung der Fluoreszenz mit $\lambda_{exc} = 375$ nm.

HBC-Derivate

Zur Überprüfung der aufgestellten Thesen wurden die Dyaden **3-38** – **3-42** nun in Filmen auf Quarzglas spektroskopisch untersucht. Im Unterschied zu verdünnten Lösungen wurde hier eine dichte Packung der Moleküle erzwungen. Dadurch war eine höhere Chromophorendichte möglich, jedoch traten gleichzeitig Effekte wie Streuung und Reabsorption verstärkt auf.

In Abbildung 3-58 sind die Ergebnisse der Absorptions- und Fluoreszenzmessungen der Dyaden **3-38** – **3-42** dargestellt. Die Spektren wurden in dünnen Filmen auf Quarzglas-Substraten aufgenommen und für die Anregung des HBC-Kerns wurde die Wellenlänge $\lambda_{\text{exc}} = 375$ nm verwendet. Wie bei den Experimenten in verdünnten Lösungen (Abbildung 3-54) setzten sich die Absorptionsspektren aus einer Überlagerung der Absorptionen von reinem HBC und reinem PDI zusammen. Durch starke intermolekulare Wechselwirkungen und die Ausbildung supramolekularer Strukturen kam es aber zu einer Verbreiterung der Banden und einem Verlust der Feinstruktur. Im Vergleich zu den alternierend stapelnden Dyaden **3-40** – **3-42** wurden bei den kolumnar gestapelten HBC-6PDIs **3-38** und **3-39** eine deutliche hypochrome Verschiebung und eine Abschwächung der energieärmsten Absorptionsbande bei 550 nm beobachtet. Dies konnte durch das Auftreten von H-Aggregaten erklärt werden, die bei paralleler „face-to-face“-Aggregation von PDI in der kolumnaren Stapelung entstanden waren. Durch Wechselwirkungen der Übergangsdipole wurden eine Blauverschiebung der Absorption, ein Verbot des 0-0-Überganges (Bande bei 550 nm) und auch eine Rotverschiebung der Fluoreszenz bewirkt.^[51]

In den Emissionsspektren fanden sich deutliche Unterschiede zu denen in verdünnten Lösungen: Keine der Verbindungen zeigte mehr eine Emission von freiem PDI im Bereich 500 – 600 nm, wie sie vorher bei den HBC-6PDIs **3-38** und **3-39** sowie dem konjugiert verbrückten HBC=1PDI **3-42** beobachtet worden war. Durch dieses Ergebnis ließ sich eine Erklärung für das Verhalten in Lösung finden: Alle diese drei Dyaden scheinen in Lösung teilweise als nicht-aggregierte PDIs vorgelegt und sich daher wie ein freies PDI verhalten zu haben. Von den vollständig aggregierten PDIs im Film wurde – wie erwartet – keine entsprechende Fluoreszenz beobachtet. Bedingt durch die H-Aggregate der PDI-Substituenten der HBC-6PDIs **3-38** und **3-39**, zeigten diese eine bathochrom verschobene PDI-Aggregat-Emission bei 600 – 700 nm. Wegen der kürzeren Alkylreste bei **3-38** konnten die Moleküle noch dichter packen (siehe 2D-WAXS-Experimente), weshalb

hier die Rotverschiebung am deutlichsten ausgeprägt war. Es konnte über die Lebensdauer der angeregten Zustände zusätzlich bewiesen werden (nicht abgebildet), dass es sich hier tatsächlich um Aggregat-Emission des PDIs handelte und es nicht zu einem Ladungstransfer gekommen war. Für die alternierend stapelnden Dyaden **3-40** – **3-42** konnte ausschließlich ein intermolekularer Ladungstransfer unter anschließender Ladungsrekombination des PDI-Anions mit dem HBC-Kation innerhalb des Aggregates beobachtet werden, der zu einer Emission bei 700 – 800 nm führte.

Diese bisher vorgestellten Ergebnisse waren durch sogenannte „Ensemble“-Messungen erhalten worden. Da in den untersuchten Volumina – sowohl in Lösung als auch in Filmen – eine sehr große Zahl an Molekülen gleichzeitig mit der elektromagnetischen Strahlung wechselwirkte, stellten die erhaltenen Spektren stets eine Mittelung dar. Nur mittels Einzelmolekülspektroskopie wurden die Eigenschaften einzelner Spezies experimentell zugänglich. Durch die Verwendung sehr starker Verdünnungen (bis zu 10^{-9} mol/L) war es sogar möglich, die Selbstaggregation der Dyaden vollständig zu verhindern. Neben der Untersuchung des reinen intermolekularen Energie- und Ladungstransfers ermöglichte diese Methode auch die Beobachtung der zeitlichen Fluktuationen der Messgrößen und eine Quantifizierung der Effizienz des Energietransfers. Da die molekulare Fluoreszenz im Vergleich zur Absorption ein erheblich besseres Signal-Rausch-Verhältnis zeigte, wurde konfokale Fluoreszenzmikroskopie zur Untersuchung der Dyaden **3-39** und **3-41** angewendet.^[54] Dazu wurden die Proben in einer Polymermatrix aus PMMA immobilisiert und zu dünnen Filmen verarbeitet.^[50a]

HBC-Derivate

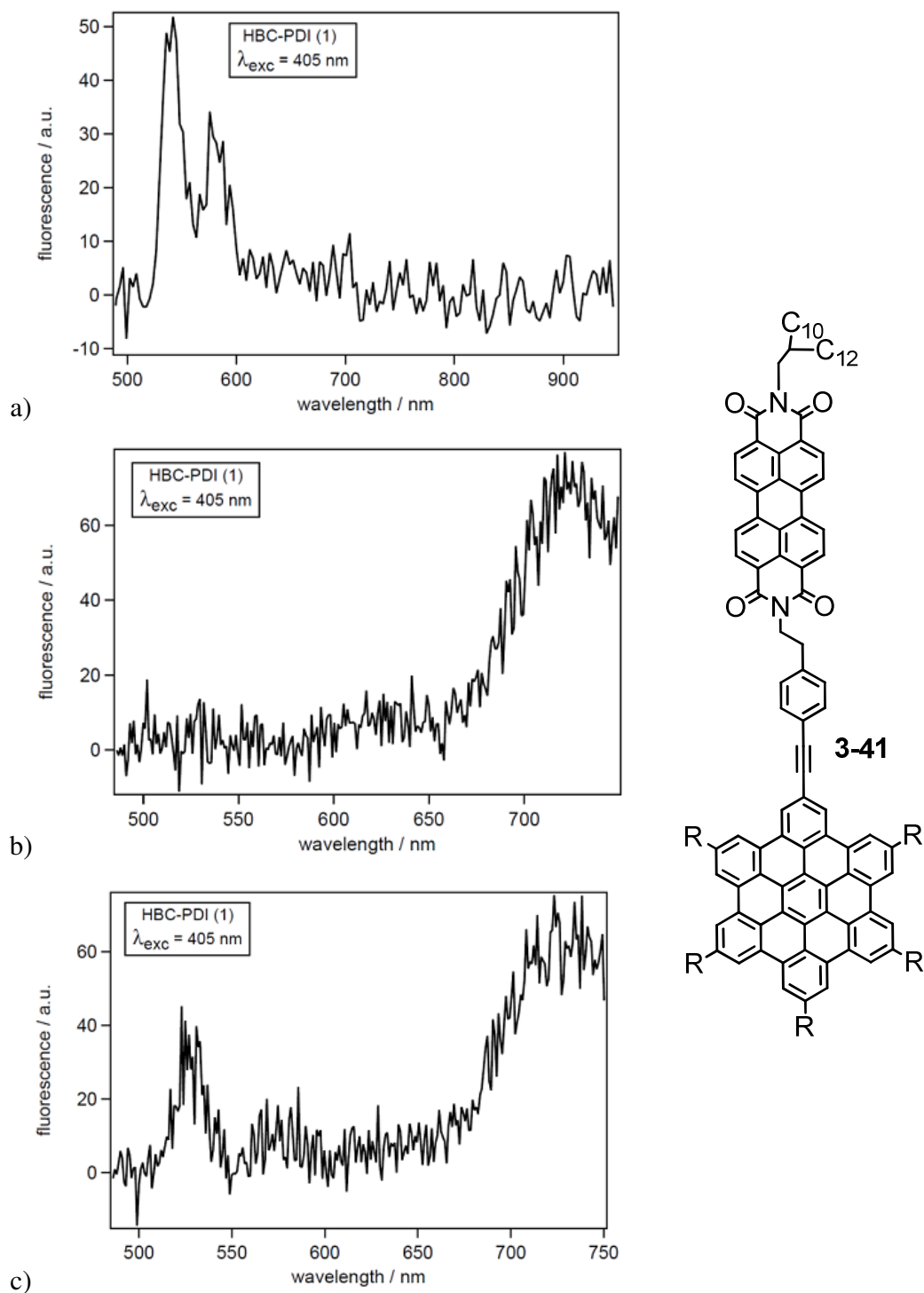


Abbildung 3-59: Durch konfokale Fluoreszenzmikroskopie aufgenommene Emissionsspektren der Dyade HBC-1PDI **3-41** bei einer Anregung des HBCs mit $\lambda_{exc} = 405$ nm. Einzelnes Molekül bei $c = 3,6 \cdot 10^{-8}$ mol/L (a) und Aggregat bei $c = 6,7 \cdot 10^{-5}$ mol/L (b, c).

In Abbildung 3-59 sind die Einzelmolekül-Emissionsspektren des HBC-1PDI **3-41** nach Anregung des HBC-Kerns bei $\lambda_{\text{exc}} = 405 \text{ nm}$ abgebildet. Es wurden zwei verschiedene Konzentrationen untersucht, um zum einen bei $3,6 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$ isolierte Einzelmoleküle untersuchen zu können und im Vergleich dazu Aggregate bei $6,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$. In der stark verdünnten Probe (a) konnte nach Anregung des HBCs stets ein vollständiger intramolekularer Energieübertrag auf das PDI gefunden werden, das dann eine charakteristische PDI-Emission zeigte. Dies war der Beweis, dass innerhalb des Moleküls über die unkonjugierte Brücke kein photoinduzierter intramolekularer Ladungstransfer stattfand, da der Konkurrenzprozess des Energietransfers deutlich effizienter (schneller) ablief. Nach Erhöhung der Konzentration bildeten sich die bekannten alternierenden Aggregate mit einer „face-to-face“-Anordnung zwischen HBC und PDI. Durch den geringen intermolekularen Abstand von 0,35 nm und die direkte π - π -Wechselwirkung war nun ein schneller Elektronentransfer nach Anregung des HBCs möglich. Daher wurden nun Emissionsspektren gefunden, die entweder nur die Emission der Ladungsrekombination des PDI-Anions mit dem HBC-Kation zeigten (b) oder in seltenen Fällen ein paralleles Auftreten beider Prozesse (c). Auch bei Anregung des PDIs (nicht abgebildet), kam es primär zu einer PDI-Emission und nicht zu einer Ladungstrennung, was durch den geringen Energieunterschied der HOMOs erklärt werden konnte, der die Anregung eines Loches zum HBC nicht begünstigte.^[3b]

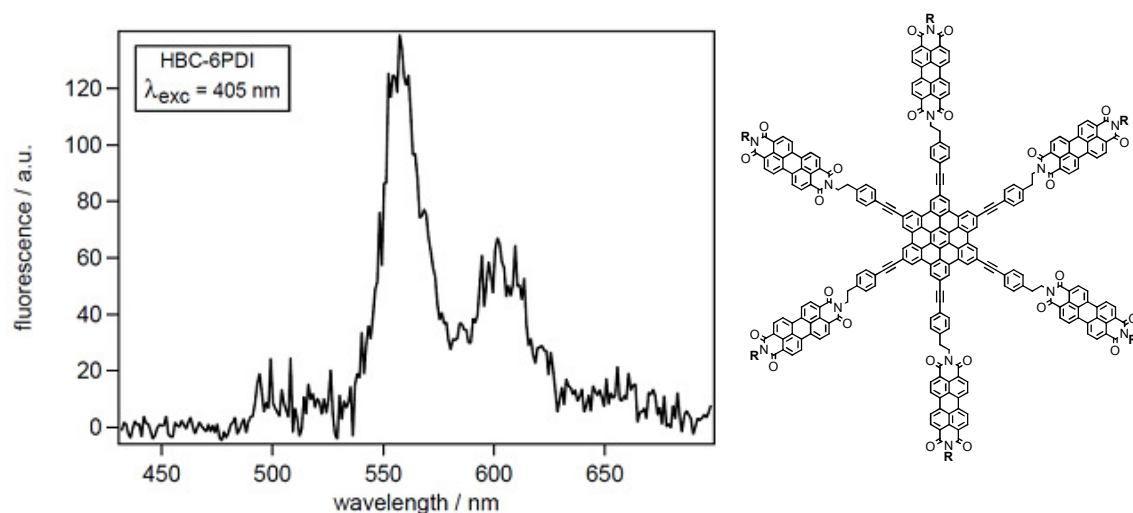


Abbildung 3-60: Durch konfokale Fluoreszenzmikroskopie aufgenommenes Emissionsspektrum einer einzelnen Dyade HBC-6PDI **3-39** bei einer Anregung des HBCs mit $\lambda_{\text{exc}} = 405 \text{ nm}$ und $c = 6,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$.

HBC-Derivate

In Abbildung 3-60 ist das Einzelmolekül-Emissionsspektrum des HBC-6PDI **3-39** nach Anregung des HBC-Kerns bei $\lambda_{\text{exc}} = 405 \text{ nm}$ abgebildet. Wie erwartet, konnten auch hier nur ein intramolekularer Energietransfer zum PDI und die entsprechende Fluoreszenz des freien PDIs beobachtet werden. Durch die unkonjugierte Brücke zwischen HBC und PDI war weder im Einzelmolekül noch im Aggregat (hier nicht abgebildet) ein Elektronentransfer möglich, da es auch in der kolumnaren Stapelung / den „Dimeren“ keine Annäherung zwischen HBC und PDI gab. Weitere Experimente an den anderen Dyaden werden aktuell in der Gruppe von Prof. Basché an der Universität Mainz durchgeführt.

Der Vergleich mit anderen Donor-Akzeptor-Dyaden aus der Literatur zeigte, dass nicht Länge und Konjugation des Brückenbausteins alleine dafür verantwortlich sein konnten, dass kein intramolekularer Elektronentransfer nach Anregung des HBCs auftrat. Es gab zahlreiche Berichte über kovalent verknüpfte Dyaden aus HBC/PDI,^[36a] Tetrathiafulvalen/PDI,^[55] Porphyrin/PDI^[49a] oder auch Perphyrin/Anthraquinon,^[56] bei denen teilweise auch ein photoinduzierter Ladungstransfer über unkonjugierte Brücken möglich war. Auch die kovalente Verknüpfung zum PDI über die Imidstruktur stellte hier keine Hinderung dar. Somit mussten bei den Dyaden **3-38 – 3-42** die Effizienz und die Geschwindigkeit des intramolekularen Energietransfers deutlich höher sein als die des Ladungstransfers und diesen dadurch unterdrücken. Das Emissionsspektrum des HBC zeigte eine hohe Überlappung mit dem Absorptionsspektrum des PDIs, was für einen effizienten Energietransfer notwendig war und diesen begünstigte.^[57] Erst durch die Annäherung von HBC und PDI in den alternierend stapelnden Aggregaten der Dyaden **3-40 – 3-42** wurde eine direkte π - π -Wechselwirkung möglich, die die Geschwindigkeit und die Effizienz des intermolekularen Ladungstransfers erhöhten und diesen zum dominanten Prozess machten.

Zusammenfassend konnte für keine der Dyaden **3-38 – 3-42** ein photoinduzierter intramolekularer Elektronentransfer vom HBC zum PDI beobachtet werden. Dies wurde durch den großen Abstand von rund 2 nm zwischen Donor und Akzeptor innerhalb der Moleküle verursacht, der durch die starre Verbrückung keine π - π -Wechselwirkung zwischen den Orbitalen und auch keine direkte Konjugation ermöglichte. Durch Fluoreszenzexperimente in Lösung, im Film und an immobilisierten Einzelmolekülen konnte bewiesen werden, dass ein effizienter intramolekularer Energietransfer nach

Anregung des HBC-Kerns auftrat. Dieser Prozess wurde durch eine Überlagerung des Emissionsspektrums des HBCs mit dem Absorptionsspektrum des PDIs begünstigt. Ein intramolekularer Ladungstransfer erfolgte selbst bei einer kürzeren und konjugierten Verbrückung von HBC und PDI (HBC=1PDI **3-42**) nicht. Ob ein schneller intermolekularer Elektronentransfer vom angeregten HBC zum PDI eines benachbarten Moleküls erfolgen konnte, hing von der Struktur der gebildeten Aggregate ab. Bei HBC-2PDI **3-40**, HBC-1PDI **3-41** und HBC=1PDI **3-42** konnte durch 2D-WAXS-Experimente gezeigt werden, dass es zu einer alternierenden Stapelung kam mit einem intermolekularen HBC-PDI Abstand von nur noch 0,35 nm und direkten π - π -Wechselwirkung. Dieser Abstand reichte für einen effizienten Elektronentransfer nach Anregung des HBC-Kerns aus. Ein Nachweis des ladungsgetrennten Zustandes war über eine bislang unbekannte Emissionsbande zwischen 650 und 800 nm möglich, die einer Ladungsrekombination des PDI-Anions mit dem HBC-Kation innerhalb des Aggregates zugeordnet wurde (intermolekular). Der Elektronentransfer konnte durch Anregung sowohl des HBCs als auch des PDIs induziert werden, jedoch führte eine PDI-Anregung primär zu einer PDI-Emission und nicht zu einer Ladungstrennung, was durch den geringen Energieunterschied der HOMOs erklärt werden konnte, der die Anregung eines Loches zum HBC nicht begünstigte.

Hinsichtlich einer Anwendung in Solarzellen sind die hier untersuchten Dyaden somit nicht geeignet, da eine kolumnare Stapelung der Moleküle und ein intramolekularer Ladungstransfer erforderlich wären. Bei einer alternierenden Stapelung von HBC und PDI würde es – wie beobachtet bei HBC-2PDI **3-40**, HBC-1PDI **3-41** und HBC=1PDI **3-42** – sofort zu einer Rekombination der Ladungen kommen, da es keine Transportwege der Ladungen zu den Elektroden gäbe. Die HBC-6PDIs **3-38** und **3-39** zeigten zwar eine geeignete kolumnare Aggregatbildung, jedoch konnte keine photoinduzierte Ladungstrennung erreicht werden. Andererseits könnten die HBC-6PDIs **3-38** und **3-39** aber eine Verwendung als koaxiale Kabel ermöglichen mit isolierten Transportwegen für sowohl Löcher als auch Elektronen. Experimente dazu werden derzeit in der Gruppe von Prof. Samori an der Universität Straßburg (Frankreich) durchgeführt und werden zeigen, ob es möglich ist, defektfreie Kolumnen zu erreichen und an die hohen Ladungsträgebeweglichkeiten des HBCs anzuknüpfen.

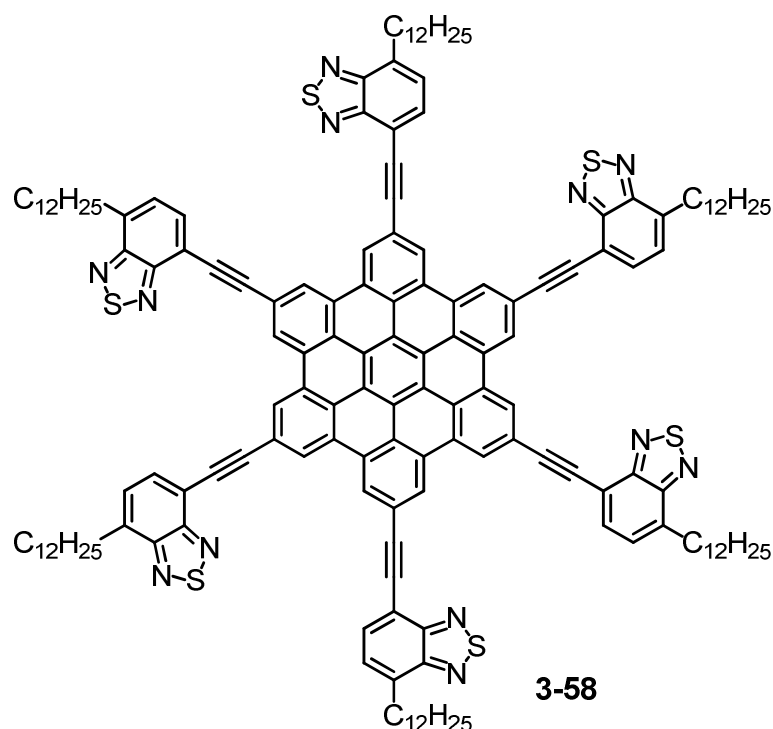


Abbildung 3-62: Struktur der geplanten Modellverbindung **3-58** aus HBC und sechs BTZ-Einheiten (HBC-6BTZ)

In Abbildung 3-62 ist die geplante Modellverbindung HBC-6BTZ **3-58** gezeigt, die im Rahmen dieses Arbeitsprojektes entwickelt wurde. Durch die C₆-Symmetrie sollte – wie bei den HBC-6PDIs **3-38** und **3-39** und den alkylierten HBCs **3-4** – **3-14** – eine kolumnare Selbstorganisation erreicht werden, um eine hohe Ladungsträgermobilität entlang der Spalten zu erreichen. Eine alternierende Stapelung von Donor und Akzeptor wurde wegen des HBC / BTZ – Verhältnisses von 1:6 und der Struktur des Moleküls **3-58** nicht erwartet. Für eine spätere Anwendung in der organischen Elektronik wurde dieses Moleküldesign bewusst so gewählt, dass Transportwege für Ladungen entstehen. Durch Einführung von sechs linearen Dodecyl-Alkylresten in der Peripherie sollten bessere Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln und die Ausbildung flüssigkristalliner Mesophasen erzielt werden im Vergleich zu den Modellverbindungen **3-56** und **3-57**.

3.3.1 Synthese

Entsprechend der Syntheseroute der Dyaden **3-38** – **3-42** wurde das HBC-6BTZ **3-58** im letzten Reaktionsschritt durch eine *Sonogashira-Hagihara*-Kupplungsreaktion des BTZ an das HBC synthetisiert. Der aufwendigste Teil der Synthese war die Herstellung des asymmetrischen BTZ-Bausteins, da durch die ähnliche Polarität der jeweiligen Produkte, Edukte und Nebenprodukte eine säulenchromatische Aufreinigung erschwert war.

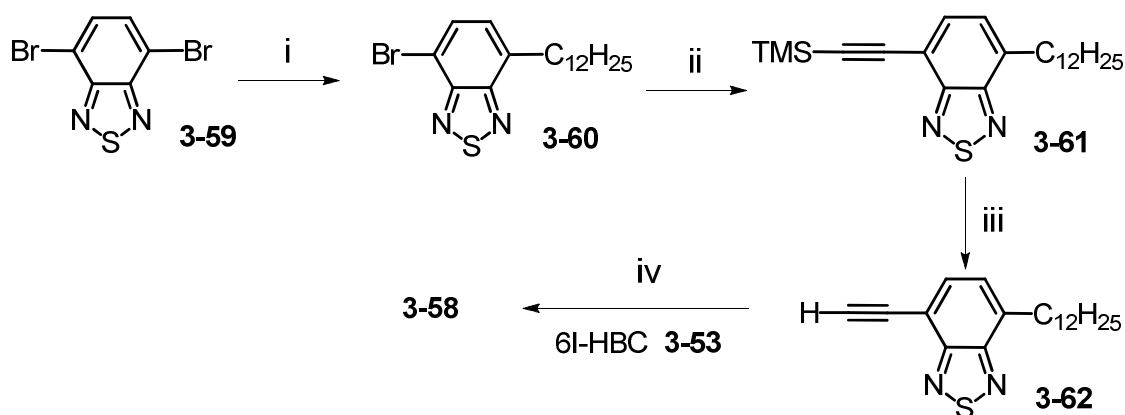


Abbildung 3-63: Syntheseroute zur Darstellung des HBC-6BTZ **3-58** mit einer konjugierten Ethinylen-Brücke; i) 1-Dodecylbromid, Zn, PdCl₂(dppf), 52 %; ii) TMS-Acetylen, Pd(PPh₃)₄, CuI, 84 %; iii) TBAF, 91 %; iv) Pd(PPh₃)₄, CuI, 64 %.

In Abbildung 3-63 ist die Syntheseroute zur Darstellung der Zielverbindung HBC-6BTZ **3-58** mit konjugierter Ethinylen-Brücke dargestellt. Zunächst wurde kommerziell verfügbares 4,7-Dibromo-2,1,3-benzothiadiazol **3-59** im Rahmen einer *Negishi*-Kupplungsreaktion selektiv mit einem Dodecylrest funktionalisiert. Durch stöchiometrischen Einsatz des zunächst hergestellten Zinkorganyls konnte dabei eine zweifache Substitution verhindert werden. Die Abtrennung von unreaktiertem Edukt und zweifach alkyliertem Nebenprodukt war trotz mehrfacher präparativer Säulenchromatographie nicht erfolgreich. Erst durch die Verwendung von Toluol:Hexan 1:1 als Laufmittel war eine säulenchromatographische Auftrennung möglich und ergab das Produkt **3-60** als gelbliches Öl mit einer Ausbeute von 52 %. Die Einführung der Dreifachbindung erfolgte durch eine *Sonogashira-Hagihara*-Kupplungsreaktion mit einem doppelten Überschuss Trimethylsilylacetylen (TMS-Acetylen). Obwohl diese Kupplung bei aromatischen Bromiden (z.B. PDI **3-51**) stets bei 70 °C durchgeführt wurde, kam es hier zum Auftreten mehrerer Nebenreaktionen und einer Zerstörung der BTZ-Einheit. Erst

durch Reduktion der Temperatur auf 50 °C konnte dies verhindert werden. Das Produkt **3-61** konnte nach säulenchromatographischer Aufreinigung mit Toluol:Hexan 3:5 als Laufmittel schließlich mit 84 %iger Ausbeute als gelbes Wachs erhalten werden. Die Entschützung mittels TBAF in THF-Lösung konnte nahezu quantitativ mit 91 % Ausbeute durchgeführt werden und ergab das freie Acetylen **3-62** als gelben Feststoff. Im letzten Reaktionsschritt erfolge eine sechsfache *Sonogashira-Hagihara*-Kupplung dieses Bausteins an das Hexaiodo-HBC **3-53** zur Zielverbindung. Nach mehrfachem Umfällen des Rohproduktes aus THF in Methanol konnte das vollständig substituierte HBC-6BTZ **3-58** durch „Recycling-GPC“ mit einer hohen Ausbeute von 64 % als rot-braunes Wachs isoliert werden. Struktur und vollständige Substitution des Produktes wurden durch MALDI-TOF-MS und ^1H -NMR-Spektroskopie bewiesen.

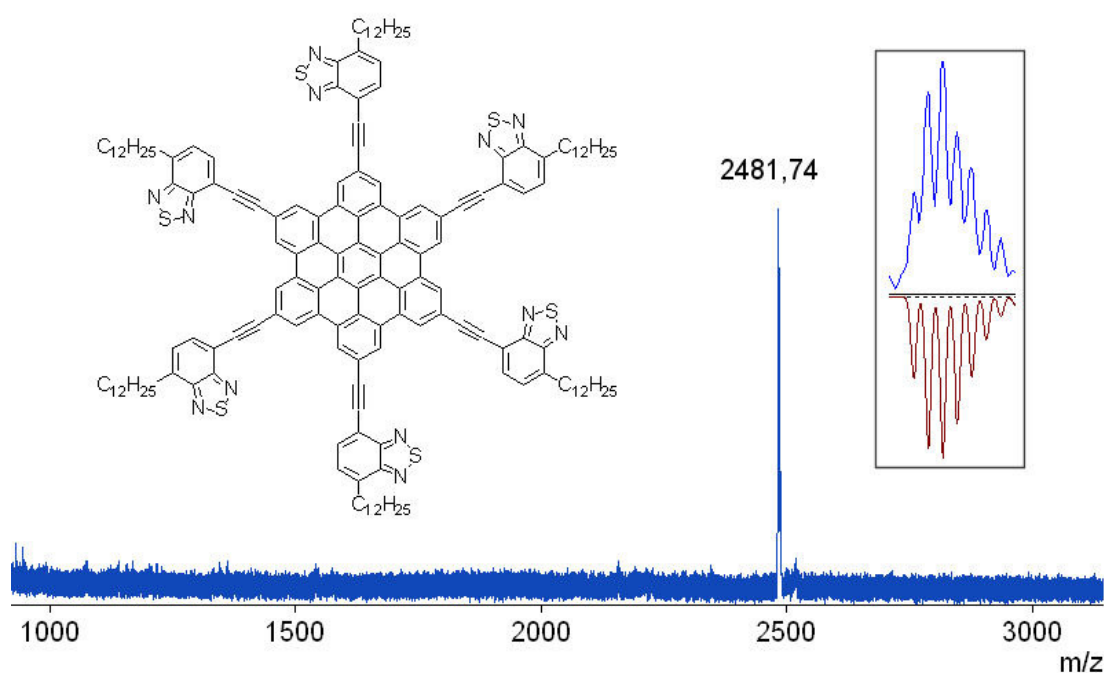


Abbildung 3-64: MALDI-TOF-Massenspektrum des HBC-6BTZ **3-58**, Probenvorbereitung aus THF-Lösung mit Dithranol als Matrix. Kasten: Vergrößertes Isotopenmuster (gemessen: blau, berechnet: braun)

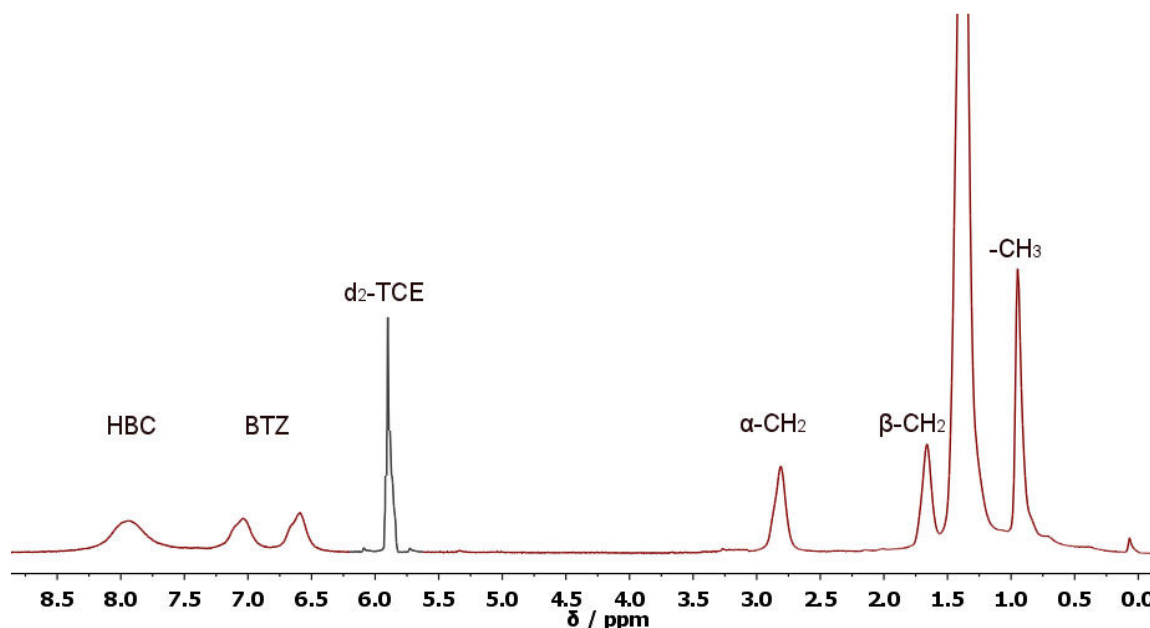


Abbildung 3-65: ^1H -NMR-Spektrum des HBC-6BTZ **3-58**. Aufgenommen in d_2 -TCE (500 MHz, 140 °C). Lösungsmittelsignale in grauer Farbe.

In Abbildung 3-64 ist das MALDI-TOF-MS der aufgereinigten Zielverbindung HBC-6BTZ **3-58** abgebildet. Es konnte nur das gesuchte Produkt nachgewiesen werden mit einer Masse von 2481,59 g/mol. Unvollständig substituiertes Nebenprodukt war vorher mittels „Recycling-GPC“ erfolgreich abgetrennt worden. Das Isotopenmuster (grauer Kasten) zeigte eine sehr hohe Übereinstimmung mit dem für die Summenformel $\text{C}_{162}\text{H}_{174}\text{N}_{12}\text{S}_6$ berechneten, das in roter Farbe abgebildet ist. Die Charakterisierung mittels ^1H -NMR-Spektroskopie wurde durch die starke Aggregation des Moleküls in Lösung erschwert. Nur in Tetrachlorethan als Lösungsmittel und bei einer Messtemperatur von 140 °C war es möglich, ein Spektrum aufzunehmen. Es ist deutlich zu erkennen, dass trotzdem nur breite Signale ohne erkennbare Feinstruktur erhalten werden konnten. Durch Integration konnte aber trotzdem die Struktur der Zielverbindung **3-58** bestätigt werden.

Wie die anderen Komponenten zuvor auch, wurde das Donor-Akzeptor-System HBC-6BTZ im Folgenden mittels DSC und 2D-WAXS auf seine Selbstorganisation und sein Phasenverhalten hin charakterisiert. Zusätzlich wurde der Einfluss der Substituenten auf die Eigenschaften des HBC-Kerns spektroskopisch untersucht.

3.3.2 Charakterisierung

3.3.2.1 Selbstorganisation

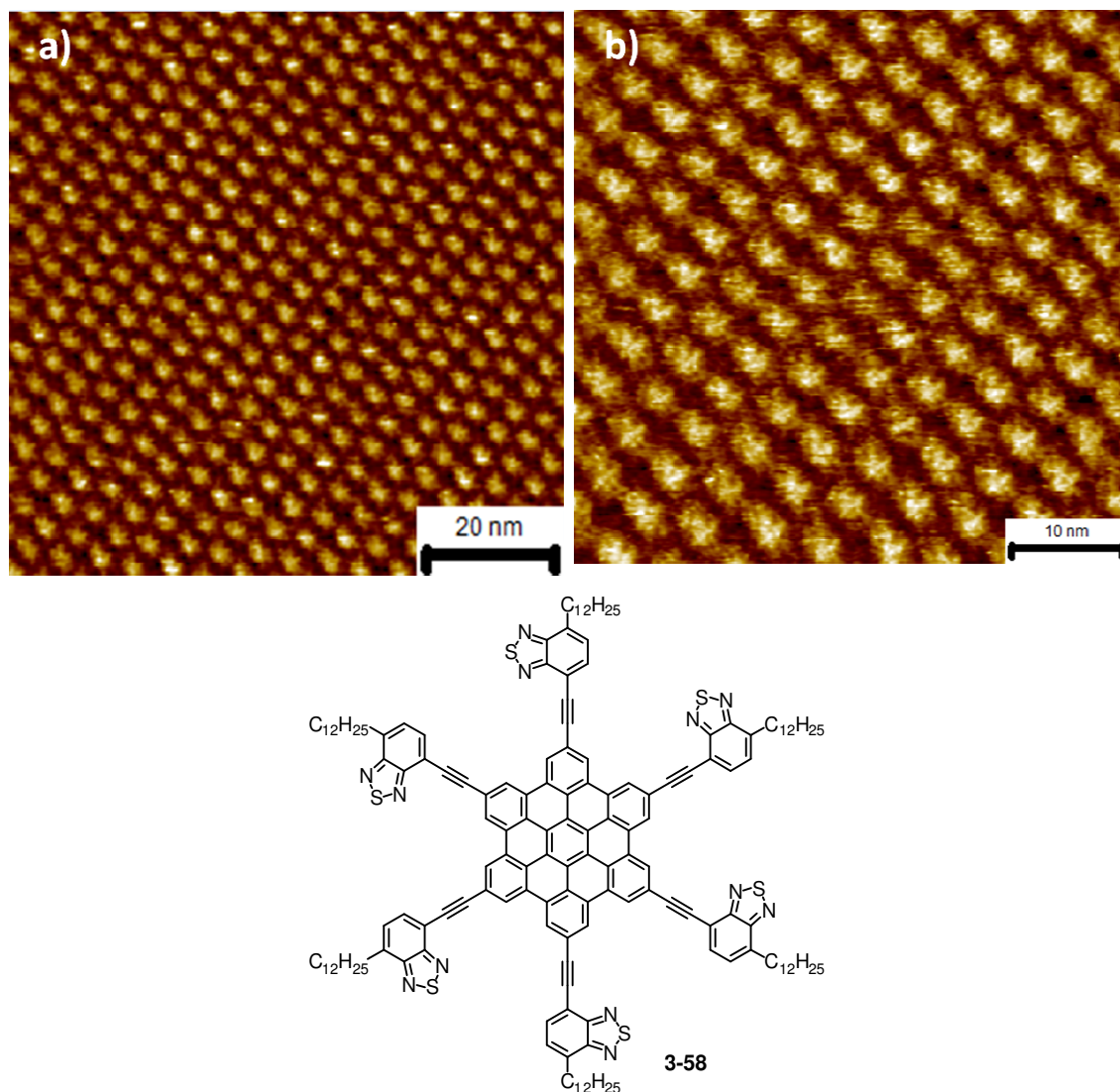


Abbildung 3-66: STM-Aufnahmen des HBC-6BTZ **3-58**, aufgenommen an der Flüssig-Fest-Grenzfläche Trichlorbenzol / HOPG. a) $i_T = 80 \text{ pA}$, $V_S = -800 \text{ mV}$; b) $i_T = 80 \text{ pA}$, $V_S = -900 \text{ mV}$.

Zunächst wurde die Selbstorganisation des HBC-6BTZ **3-58** in Monolagen auf HOPG untersucht. Dazu das Molekül aus einer Trichlorbenzol-Lösung an der Flüssig-Fest-Grenzfläche adsorbiert und mittels molekular-aufgelöster Rastertunnelmikroskopie abgebildet (Abbildung 3-66). Dieses STM-Experiment wurden in Zusammenarbeit mit der Gruppe von Professor De Feyter (Universität Leuven, Belgien) durchgeführt. Dabei zeigte

HBC-Derivate

sich die Ausbildung einer defektfreien und hochgeordneten Struktur über Größenordnungen von mindestens 60 nm. Die hellen Bereiche der Abbildung ließen sich den aromatischen HBC-Kernen zuordnen, wobei nur teilweise durch einen erhöhten Tunnelstrom der BTZ-Einheiten eine sternförmige Struktur beobachtet werden konnte. Insgesamt schienen aber im Gegensatz zu beispielsweise den Aufnahmen des Dodecylphenyl-substituierten HBCs **3-7** (Abbildung 3-14) hier nicht alle Substituenten vollständig auf der Oberfläche adsorbiert gewesen zu sein. Vermutlich kam es durch die freie Rotation der BTZ-Einheit um die Ethinylen-Brücke nach der Immobilisierung auf der HOPG-Oberfläche zum Auftreten von Isomeren, da benachbarte Thiodiazol-Einheiten entweder in die gleiche (siehe Struktur in Abbildung 3-66) oder in die entgegengesetzte Richtung zeigen konnten.

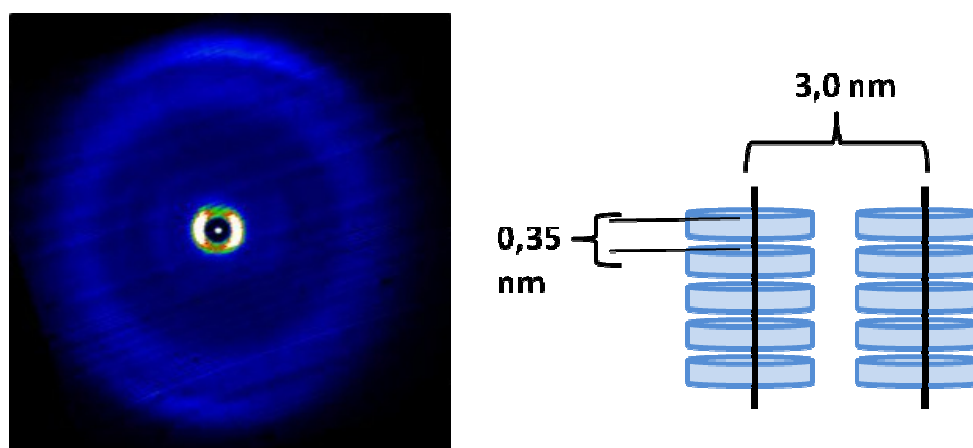


Abbildung 3-67: 2D-WAXS-Muster des HBC-6BTZ **3-58**, aufgenommen bei 30 °C nach Extrusion in eine Faser bei 90 °C (flüssigkristalline Phase); kolumnare Organisation.

Die Auswertung des 2D-WAXS-Beugungsmusters des HBC-6BTZ **3-58** (Abbildung 3-67), nach Extrusion in eine Faser bei 90 °C, zeigte die Ausbildung einer hexagonalen kolumnaren Struktur. Wie auch beim vergleichbaren Dodecylphenyl-substituierten HBCs **3-7** wurden ein intrakolumnarer π - π -Abstand von 0,35 nm und ein interkolumnarer Abstand von 3,0 nm experimentell bestimmt. Die Packungsdichte innerhalb der Kolumnen wurde durch die BTZ-Einheit demnach nicht gestört, und wie bei den ebenfalls sechsfach substituierten Donor-Akzeptor-Dyaden HBC-6PDI **3-38** und **3-39** kam es nicht zu einer alternierenden Stapelung, die verstärkte D-A-Wechselwirkungen erlaubt hätte. Phasenübergänge konnten mittels DSC im Temperaturbereich von -100 bis 250 °C nicht gefunden werden, jedoch erstreckte sich eine flüssigkristalline Mesophase

über den gesamten Bereich, so dass das Material für eine Verarbeitung bei Raumtemperatur geeignet wäre. Durch die kolumnare Struktur wäre außerdem eine Anwendung in der organischen Elektronik – beispielsweise in Solarzellen – denkbar. Daher wurde das Auftreten von Energie- und Ladungstransfer spektroskopisch untersucht.

3.3.2.2 Spektroskopie

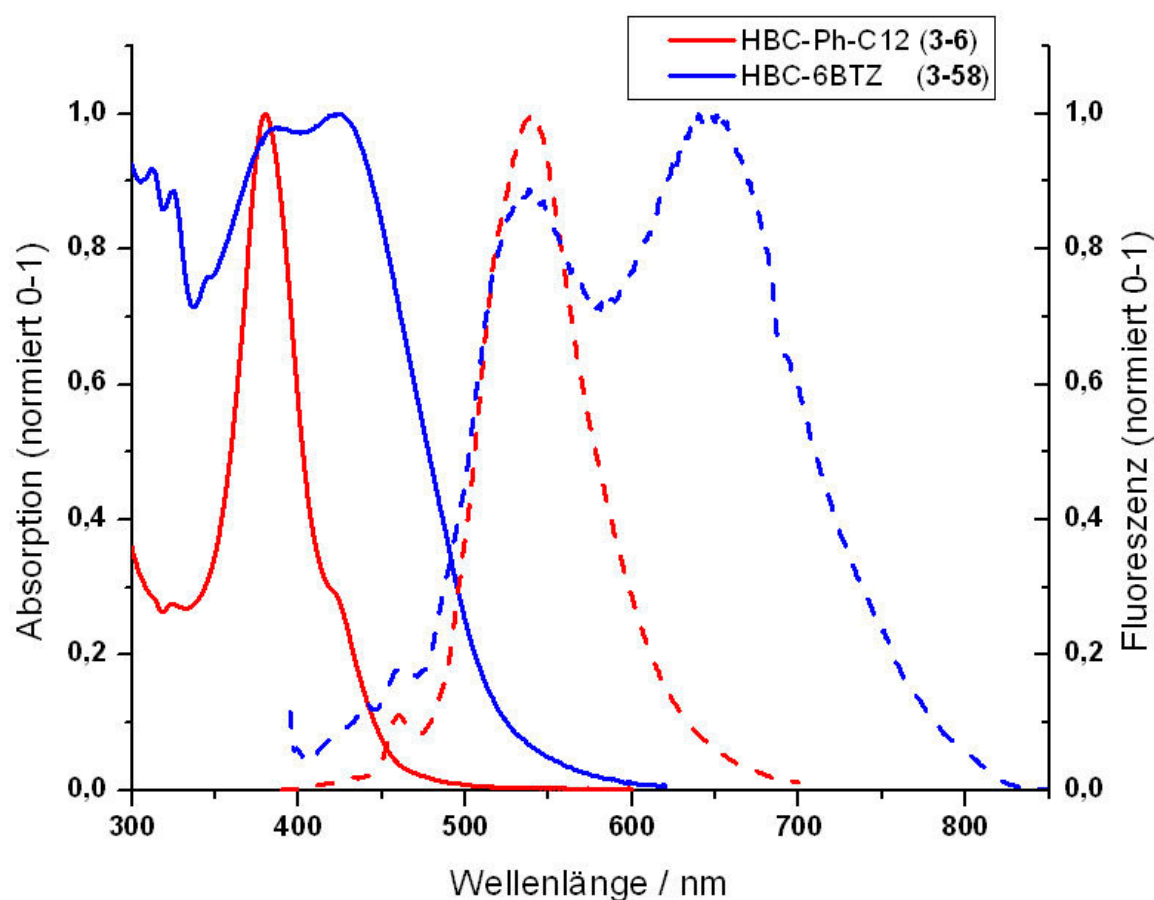


Abbildung 3-68: Normierte Absorptions- (durchgehende Linien) und Fluoreszenzspektren (gestrichelt) des HBC-6BTZ **3-58** und als Referenz HBC-Ph-C12 **3-6** in Chloroform mit $c=10^{-5}$ mol/L. Emission nach Anregung des HBC-Kerns bei $\lambda_{exc} = 380$ nm.

Die Absorption und Fluoreszenz des HBC-6BTZ **3-58** wurden in verdünnten Lösungen in Chloroform aufgenommen und mit denen des HBC-Ph-C12 **3-6** verglichen (Abbildung 3-68, normiert für bessere Vergleichbarkeit). Das HBC **3-6** wurde als Vergleichssubstanz ausgewählt, da es eine ähnliche Struktur besaß und bereits erfolgreich in organischen Solarzellen verwendet worden war.^[3b] Das Absorptionsspektrum des HBC-6BTZ **3-58** (blaue Linie) zeigte neben der charakteristischen Absorptionsbande von HBC

HBC-Derivate

bei 380 nm (rote Linie) und der Absorption von Benzothiadiazol bei 320 nm^[61] noch eine weitere breite Bande zwischen 400 und 550 nm. Dabei handelte es sich um die sogenannte „CT-Bande“ (engl. charge-transfer), die auf einer Anregung eines Elektrons zwischen dem HOMO des HBC und dem LUMO des BTZ beruhte. Durch die direkte konjugierte Verknüpfung von Donor und Akzeptor konnte diese intramolekulare Anregung erfolgen. Bei der Verknüpfung von HBC und PDI (Kapitel 3.2) war dies durch einen zu großen Abstand und unvollständig konjugierte Verbrückung nicht möglich. Bei der Fluoreszenz des HBC-6BTZ **3-58** (blaue gestrichelte Linie) konnten nach Anregung des HBC-Kerns bei $\lambda_{exc} = 380$ nm auch sowohl eine Emission von HBC bei 550 nm beobachtet werden als auch eine weitere breite Emissionsbande bei 650 nm, die von den oben genannten CT-Zuständen stammte. Ein Energietransfer auf das BTZ und eine entsprechende Emission wurden nicht gefunden, da es vermutlich durch den Ladungstransfer zu einer Löschung der Fluoreszenz kam.

Wäre das HBC-6BTZ **3-58** mit diesen spektroskopischen Eigenschaften für die Verwendung in organischen Donor-Akzeptor-Heteroübergangs-Solarzellen interessant? Zur Steigerung der Effizienz solcher Solarzellen wurden hier bisher zwei Ansätze vorgestellt: Einerseits die bessere Kontrolle der Nanophasenseparation zwischen HBC / PDI und eine Erhöhung der Ladungsträgerbeweglichkeit innerhalb der aktiven Schicht durch eine Verkürzung der Alkylreste am HBC (Kapitel 3.1). Ein zweiter Ansatz versuchte, diese Kontrolle der supramolekularen Ordnung durch kovalente Verknüpfung von HBC und PDI zu erreichen (Kapitel 3.2). Dabei konnte gezeigt werden, dass die fünf untersuchten Modellsysteme **3-38** – **3-42** nicht mehr für eine Anwendung in Solarzellen geeignet waren, da es entweder zu keiner photoinduzierten Ladungstrennung kam oder es keine Transportwege für die Ladungen zu den Elektroden gab. Als weiteren Ansatz könnte das Modellsystem HBC-6BTZ **3-58** durch eine bessere Anpassung des Absorptionsspektrums an das elektromagnetische Spektrum der Sonne mehr Photonen in Energie umzuwandeln und damit den Wirkungsgrad der Solarzelle im Vergleich zum HBC-Ph-C12 **3-6** erhöhen.

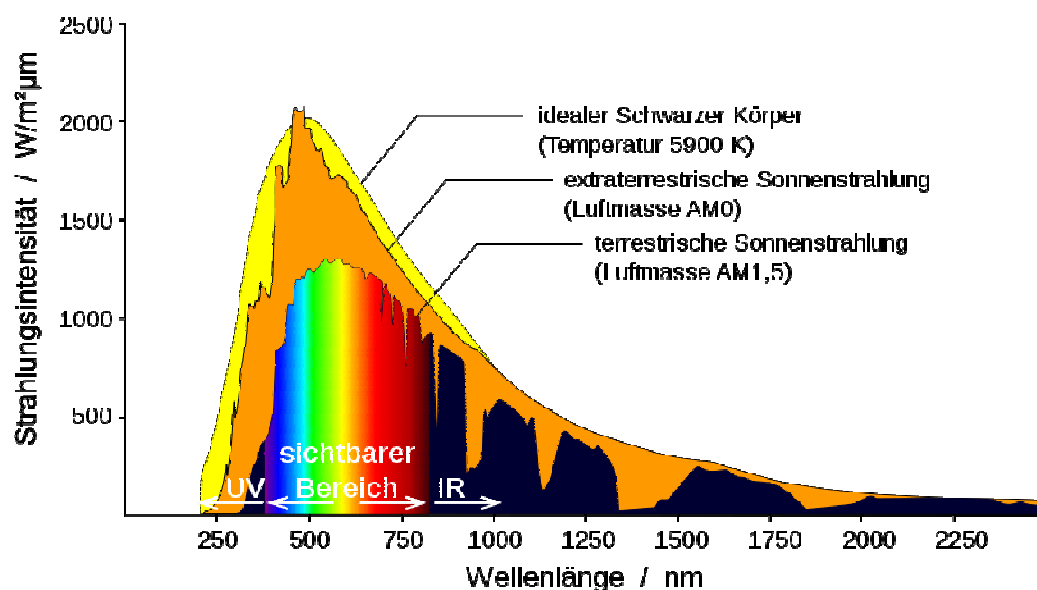


Abbildung 3-69: Spektrale Verteilung der elektromagnetischen Strahlung der Sonne, wie sie auf der Erdoberfläche auftritt. Für die Ermittlung der Effizienz von Solarzellen wird in der Regel „AM 1,5“ verwendet.^[62]

Da alkyliertes HBC nur eine Absorption im Bereich von 340 – 440 nm zeigte (siehe Abbildung 3-32 und Abbildung 3-68), wurde das elektromagnetische Spektrum der Sonne nur zu einem Bruchteil abgedeckt (Abbildung 3-69). In der Literatur wurden daher häufig andere Farbstoffe als Donoren verwendet oder es wurde der Ansatz einer „Tandem Solarzelle“ entwickelt, bei dem zwei aktive Schichten übereinander verarbeitet werden, um nacheinander verschiedene spektrale Bereiche zu erfassen.^[63] Dies ist jedoch mit einem hohen Herstellungsaufwand verbunden. Bei einfacher Verarbeitung aus Lösung könnte hier das HBC-6BTZ **3-58** in Verbindung mit PDI als Akzeptor – wie in Kapitel 3.2 gezeigt – auf einfachem Wege eine deutliche Verbesserung der Quantenausbeute und damit auch der Effizienz erzielen. Ob **3-58** als Elektronendonator für PDI geeignet ist und ob es möglich ist, Donor-Akzeptor-Heteroübergangs-Solarzellen herzustellen, wird derzeit in der Gruppe von Prof. Schmidt-Mende (LMU München) untersucht.

3.4 Zusammenfassung

Durch einfache synthetische Modifikationen der Alkylreste der HBC-Derivate **3-4** – **3-17** war es möglich, die supramolekularen Eigenschaften auf molekularer Ebene zu beeinflussen und damit die Phasenübergänge, die inter- und die intramolekularen Abstände gezielt zu kontrollieren. Entscheidend waren die Länge und die Anordnung der Substituenten am HBC. Röntgenbeugungsanalysen in Monolagen, Filmen und im Festkörper zeigten, dass mit steigendem sterischen Anspruch der Alkylreste die Fähigkeit zur Kristallisation abnahm, die π - π -Wechselwirkungen zunehmend gestört und die Ausbildung kolumnarer Superstrukturen erschwert wurden. Eine Reduzierung der Symmetrie auf C3-Symmetrie durch Einführung von nur drei Substituenten reduzierte ebenfalls die Fähigkeit zur Ausbildung hochgeordneter Strukturen, zeigte aber ansonsten die gleichen Trends. Kurze unverzweigte Alkylketten führten zu maximalen π - π -Wechselwirkungen und den geringsten intra- und interkolumnaren Abständen. Innerhalb der Reihe an HBC-Derivaten konnte zusätzlich gezeigt werden, dass eine Substitution mit Dodecylphenyl-Resten bei den C6-symmetrischen HBCs (**3-6**, **3-7** und **3-10**) zu einer helikalen Organisation der Moleküle innerhalb der Kolumnen führte, unabhängig von der Art der Verknüpfung. Die Ursache für dieses Verhalten und der Einfluss auf die Ladungsträgerbeweglichkeit werden aktuell in unserer Gruppe weiter untersucht.

Bei der Verwendung von HBC als Elektronendonator mit PDI als Akzeptor in organischen Heteroübergangs-Solarzellen konnte gezeigt werden, dass durch die synthetische Modifikation des früher verwendeten HBC-Ph-C12 **3-6** eine Optimierung der supramolekularen Ordnung und eine relative Verbesserung der Effizienz um 9 % mit HBC **3-5** (Octylketten) erreicht wurden. Durch die dichtere Packung der Moleküle konnte dabei außerdem die Absorption verbessert werden, da im gleichen Volumen mehr Chromophore vorlagen. Durch eine kovalente Verknüpfung von HBC als Elektronendonator mit PDI als Elektronenakzeptoren (**3-38** – **3-42**) war es möglich, das Verhältnis zwischen Donor und Akzeptor, die Grenzfläche zwischen beiden und die supramolekulare Organisation zu kontrollieren. Zweidimensionale Röntgenbeugungsanalysen in extrudierten Fasern zeigten im Fall hochsymmetrischer sechsfacher Substitutionen bei den HBC-6PDIs **3-38** und **3-39** die Ausbildung hexagonaler kolumnarer Strukturen, die potenzielle Transportwege für Löcher und Elektronen aufwiesen („koaxial Kabel“). Eine einfache oder zweifache

Substitution mit PDI (**3-40** – **3-42**) hingegen führte zu einer alternierenden Stapelung, so dass keine Transportwege für Ladungen vorlagen. Diese Unterschiede in der Ausbildung von Aggregaten zeigten auch einen großen Einfluss auf das Auftreten von intra- und intermolekularem Energie- und Ladungstransfer, was durch spektroskopische Untersuchungen der HBC-PDI Dyaden **3-38** – **3-42** in Lösungen, in Filmen und an Einzelmolekülen belegt wurde. Bei isolierten Molekülen trat sowohl für die unkonjugiert verbrückten als auch für die konjugiert verbrückten Modellverbindungen stets ein effizienter intramolekularer Energietransfer auf, jedoch in keinem Fall ein intramolekularer Ladungstransfer. Dies wurde durch den großen Abstand von rund 2 nm zwischen Donor und Akzeptor innerhalb der Moleküle verursacht, der durch die starre Verbrückung keine π - π -Wechselwirkung zwischen den Orbitalen und auch keine direkte Konjugation ermöglichte. Dieser Abstand wurde aber bei den alternierenden Stapelungen innerhalb der Aggregate bei den Dyaden **3-40** – **3-42** auf 0,35 nm reduziert und es wurden direkte π - π -Wechselwirkung möglich, so dass es dort bei Photoanregung des HBCs zu einem schnellen intermolekularen Ladungstransfer zum benachbarten PDI kam. Für eine Verwendung in organischen Donor-Akzeptor-Heteroübergangs-Solarzellen konnten die fünf vorgestellten Modellverbindungen somit nicht eingesetzt werden, die kolumnar stapelnden Dyaden HBC-6PDIs **3-38** und **3-39** werden aber derzeit in der Gruppe von Prof. Samori (Straßburg) auf ihre Fähigkeit zum ambipolaren Ladungstransport hin untersucht.

Durch die ethylen-verbrückte Kupplung von Benzothiadiazol als Elektronenakzeptor an das HBC konnte das C6-symmetrische HBC-6BTZ **3-58** erhalten werden. Mittels Röntgenbeugungsanalyse konnte – wie erwartet – ebenfalls eine kolumnare supramolekulare Ordnung in extrudierten Fasern gefunden werden. Im Gegensatz zu den HBC-BTZ-Modellverbindungen **3-56** und **3-57** konnte durch die Einführung der Dreifachbindung bei **3-58** eine Verdrillung der BTZ-Einheiten verhindert werden, und die spektroskopische Untersuchungen zeigten das Vorliegen von CT-Zuständen in Lösung. HBC-6BTZ **3-58** erreichte insgesamt auch eine deutlich breitere Absorption des Sonnenspektrums als die sonst verwendeten alkylierten HBCs und wird daher derzeit in der Gruppe von Prof. Schmidt-Mende (München) auf seine Eignung als mögliches Donormaterial in organischen Donor-Akzeptor-Heteroübergangs-Solarzellen untersucht.

3.5 Literatur

- [1] a)W. Pisula, Z. Tomovic, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 893; b)J. Wu, A. Fechtenkötter, J. Gauss, M. D. Watson, M. Kastler, C. Fechtenkötter, M. Wagner, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11311; c)A. Fechtenkötter, N. Tchegotareva, M. Watson, K. Müllen, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 3769; d)A. Van de Craats, J. Warman, A. Fechtenkötter, J. Brand, M. Harbison, K. Müllen, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1469; e)A. M. van de Craats, J. M. Warman, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 130.
- [2] a)F. Würthner, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1069; b)C. D. Simpson, J. Wu, M. D. Watson, K. Müllen, *J. Mater. Chem* **2004**, *14*, 494.
- [3] a)L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkötter, K. Müllen, R. H. Friend, J. D. MacKenzie, *Physica E* **2002**, *14*, 263; b)L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkötter, K. Müllen, E. Moons, R. H. Friend, J. D. MacKenzie, *Science* **2001**, *293*, 1119; c)J. Li, M. Kastler, W. Pisula, J. Robertson, D. Wasserfallen, A. Grimsdale, J. Wu, K. Müllen, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 2528.
- [4] Y. Zilberman, U. Tisch, G. Shuster, W. Pisula, X. Feng, K. Müllen, H. Haick, *Adv. Mater.*
- [5] a)T. Mori, H. Takeuchi, H. Fujikawa, *J. Appl. Phys.* **2005**, *97*, 066102; b)F. Jäckel, M. D. Watson, K. Müllen, J. P. Rabe, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 188303.
- [6] O. Jurchescu, J. Baas, T. Palstra, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 3061.
- [7] a)G. Li, V. Shrotriya, Y. Yao, Y. Yang, *J. Appl. Phys.* **2005**, *98*, 043704; b)S. Müller, G. Fanchini, Y. Lin, C. Li, C. Chen, W. Su, M. Chhowalla, *J. Mater. Chem.* **2007**; c)F. Padinger, R. Rittberger, N. Sariciftci, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 85.
- [8] X. Yang, J. Loos, *Macromolecules* **2007**, *40*, 1353.
- [9] A. Fechtenkötter, K. Saalwächter, M. Harbison, K. Müllen, H. Spiess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3039.
- [10] a)W. Pisula, Ž. Tomovi, M. Watson, K. Müllen, J. Kussmann, C. Ochsenfeld, T. Metzroth, J. Gauss, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 7481; b)X. Feng, V. Marcon, W. Pisula, M. Hansen, J. Kirkpatrick, F. Grozema, D. Andrienko, K. Kremer, K. Müllen, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 421.
- [11] L. Zhai, R. Shukla, R. Rathore, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3474.

- [12] J. Wu, M. Baumgarten, M. Debije, J. Warman, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5331.
- [13] L. Leibler, *Macromolecules* **1980**, *13*, 1602.
- [14] P. Herwig, C. Kayser, K. Müllen, H. Spiess, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 510.
- [15] a) Sabine Laschat, Angelika Baro, Nelli Steinke, Frank Giesselmann, Constanze Hägele, Giusy Scalia, Roxana Judele, Elisabeth Kapatsina, Sven Sauer, Alina Schreivogel, M. Tosoni, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4916; b) S. Chandrasekhar, G. S. Ranganath, *Rep. Prog. Phys.* **1990**, *53*, 57.
- [16] a) J. Rabe, S. Buchholz, L. Askadskaya, *Synth. Met.* **1993**, *54*, 339; b) J. Rabe, S. Buchholz, *Science* **1991**, *253*, 424; c) A. Stabel, R. Heinz, J. Rabe, G. Wegner, F. De Schryver, D. Corens, W. Dehaen, C. Süling, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 8690.
- [17] S. Ito, M. Wehmeier, J. D. Brand, C. Kübel, R. Epsch, J. P. Rabe, K. Müllen, *Chemistry* **2000**, *6*, 4327.
- [18] J. Krim, J. Suzanne, H. Shechter, R. Wang, H. Taub, *Surf. Sci.* **1985**, *162*, 446.
- [19] X. Feng, J. Wu, M. Ai, W. Pisula, L. Zhi, J. Rabe, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *119*, 3093.
- [20] a) H. Räder, A. Rouhanipour, A. Talarico, V. Palermo, P. Samorì, K. Müllen, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 276; b) J. Wu, W. Pisula, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 718.
- [21] a) W. Pisula, M. Kastler, D. Wasserfallen, M. Mondeshki, J. Piris, I. Schnell, K. Müllen, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3634; b) I. Fischbach, T. Pakula, P. Minkin, A. Fechtenkötter, K. Müllen, H. Spiess, K. Saalwächter, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 6408.
- [22] W. Pisula, M. Kastler, B. El Hamaoui, M. García Gutiérrez, R. Davies, C. Riekel, K. Müllen, *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 1025.
- [23] S. Laschat, A. Baro, N. Steinke, F. Giesselmann, C. Hägele, G. Scalia, R. Judele, E. Kapatsina, S. Sauer, A. Schreivogel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4832.
- [24] G. R. Desiraju, A. Gavezzotti, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1989**, *45*, 473.
- [25] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie, 5. Auflage*, Vieweg+ Teubner Verlag, **2008**.
- [26] a) M. Kastler, W. Pisula, D. Wasserfallen, T. Pakula, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4286; b) W. Pisula, Ž. Tomovi, C. Simpson, M. Kastler, T. Pakula, K.

HBC-Derivate

- Müllen, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4296; c) W. Pisula, X. Feng, K. Müllen, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3634.
- [27] D. Andrienko, J. Kirkpatrick, V. Marcon, J. Nelson, K. Kremer, *Phys. Status Solidi B* **2008**, *245*, 830.
- [28] M. Kastler, F. Laquai, K. Müllen, G. Wegner, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 252103.
- [29] W. Shin, H. Jeong, M. Kim, S. Jin, M. Kim, J. Lee, J. Lee, Y. Gal, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 384.
- [30] H. Hesse, J. Weickert, M. Al-Hussein, L. Dössel, X. Feng, K. Müllen, L. Schmidt-Mende, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2010**, *94*, 560.
- [31] W. Pisula, M. Kastler, D. Wasserfallen, J. Robertson, F. Nolde, C. Kohl, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 819.
- [32] J. Weickert, H. Sun, C. Palumbiny, H. Hesse, L. Schmidt-Mende, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2010**.
- [33] a) F. Krebs, *Org. Electron.* **2009**, *10*, 761; b) F. Krebs, S. Gevorgyan, J. Alstrup, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 5442.
- [34] N. Jensen, R. A. Hausner, R. B. Bergmann, J. H. Werner, U. Rau, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **2002**, *10*, 1.
- [35] J. Schmidtke, R. Friend, M. Kastler, K. Müllen, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 174704.
- [36] a) J. Wu, J. Qu, N. Tchebotareva, K. Müllen, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*; b) P. Samorì, A. Fechtenkötter, E. Reuther, M. Watson, N. Severin, K. Müllen, J. Rabe, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1317; c) J. Mativetsky, M. Kastler, R. Savage, D. Gentilini, M. Palma, W. Pisula, K. Müllen, P. Samorì, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2486.
- [37] M. Kastler, *Dissertation: Discotic Materials for Organic Electronics*, Universität Mainz, Mainz, **2006**.
- [38] a) P. Jonkheijm, N. Stutzmann, Z. Chen, D. M. de Leeuw, E. Meijer, A. P. H. J. Schenning, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9535; b) A. Opitz, M. Bronner, W. Brütting, *J. Appl. Phys.* **2007**, *101*, 063709.
- [39] a) P. Samorì, X. Yin, N. Tchebotareva, Z. Wang, T. Pakula, F. Jäckel, M. D. Watson, A. Venturini, K. Müllen, J. P. Rabe, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3567; b) Y. Yamamoto, T. Fukushima, A. Saeki, S. Seki, S. Tagawa, N. Ishii, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9276.

- [40] Y. Che, X. Yang, G. Liu, C. Yu, H. Ji, J. Zuo, J. Zhao, L. Zang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5743.
- [41] a)X. Zhang, S. Rehm, M. Safont-Sempere, F. Würthner, *Nat. Chem. Biol.* **2009**, *1*, 623; b)Y. Nagao, T. Misono, *Dyes and Pigments* **1984**, *5*, 171; c)L. Wescott, D. Mattern, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 10058.
- [42] X. Zhang, Z. Chen, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4886.
- [43] L. Dössel, *Diplomarbeit: Phasenbildende Hexa-peri-hexabenzocoronene mit komplexen elektronischen Eigenschaften*, Universität Mainz, Mainz, **2007**.
- [44] a)E. Kozma, F. Munno, D. Kotowski, F. Bertini, S. Luzzati, M. Catellani, *Synth. Met.* **2010**, *160*, 996; b)X. Guo, M. Watson, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 5333.
- [45] L. Wyffels, G. Muccioli, S. De Bruyne, L. Moerman, J. Sambre, D. Lambert, F. De Vos, *J. Med. Chem.* **2009**, *52*, 4613.
- [46] a)C. Xue, R. Sun, R. Annab, D. Abadi, S. Jin, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 853; b)S. Odom, R. Kelley, S. Ohira, T. Ensley, C. Huang, L. Padilha, S. Webster, V. Coropceanu, S. Barlow, D. Hagan, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 10826.
- [47] X. Feng, M. Liu, W. Pisula, M. Takase, J. Li, K. Müllen, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2684.
- [48] M. A. Fox, M. Chanon, *Photoinduced Electron Transfer*, Elsevier, Amsterdam, **1988**.
- [49] a)M. Ghirelli, C. Chiorboli, C. C. You, F. Würthner, F. Scandola, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 3376; b)D. M. Guldi, M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 974.
- [50] a)K. E. Schneider, *Diplomarbeit: Einzelmolekülspektroskopische Untersuchungen des Energie- und Ladungstransfers in Donor-Akzeptor-Diaden*, Universität Mainz, Mainz, **2010**; b)L. Dössel, V. Kamm, F. Laquai, W. Pisula, X. Feng, S. De Feyter, K. Müllen, manuscript in preparation, **2011**.
- [51] P. Bohn, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1993**, *44*, 37.
- [52] C. Hofmann, P. Bauer, S. Haque, M. Thelakkat, J. Köhler, *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 144512.
- [53] V. May, O. Kühn, *Charge and energy transfer dynamics in molecular systems*, Wiley Online Library, **2004**.

HBC-Derivate

- [54] a)E. Brooks Spera, N. Seitzinger, L. Davis, R. Keller, S. Soper, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 174, 553; b)J. Lakowicz, B. Masters, *Principles of fluorescence spectroscopy*, Vol. 3. Auflage, Springer, New York, **2006**; c)W. Moerner, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 910; d)P. Tamarat, A. Maali, B. Lounis, M. Orrit, *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 1.
- [55] R. Gomez, C. Coya, J. L. Segura, *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 3225.
- [56] P. Zhao, J. W. Huang, L. C. Xu, L. Ma, L. N. Ji, *Spectrochim. Acta, Part A* **2010**.
- [57] A. P. Demchenko, *Introduction to fluorescence sensing*, Springer Verlag, **2008**.
- [58] a)M. Zhang, H. Tsao, W. Pisula, C. Yang, A. Mishra, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 3472; b)H. Tsao, D. Cho, J. Andreasen, A. Rouhanipour, D. Breiby, W. Pisula, K. Müllen, *Adv. Mater.* **2009**, 21, 209; c)M. Zhang, H. N. Tsao, W. Pisula, C. D. Yang, A. K. Mishra, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 3472.
- [59] a)E. Bundgaard, F. C. Krebs, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2007**, 91, 1019; b)N. Blouin, A. Michaud, M. Leclerc, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 2295.
- [60] D. Cho, *Dissertation: Donor-Acceptor Materials for Organic Field Effect Transistors* Universität Mainz, Mainz, **2010**.
- [61] M. Watanabe, K. Goto, M. Fujitsuka, S. Tojo, T. Majima, T. Shinmyozu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2010**, 83, 1155.
- [62] Degreen, Quilbert, in http://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Datei:Sonne_Strahlungsintensitaet.svg, Wikipedia, Creative Commons-Lizenz, **13.01.2011**.
- [63] a)J. Kim, K. Lee, N. Coates, D. Moses, T. Nguyen, M. Dante, A. Heeger, *Science* **2007**, 317, 222; b)G. Dennler, H. J. Prall, R. Koeppe, M. Egginger, R. Autengruber, N. S. Sariciftci, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 89.

4 Synthese definierter Nanographen-Scheiben in Lösung

Als Graphen bezeichnet man eine zweidimensionale Monolage aus wabenförmig angeordneten sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen, die in Multilagen der Kohlenstoffmodifikation Graphit entsprechen.^[1] Solch eine einatomige Lage galt lange Zeit als thermodynamisch instabil^[2] und erst 2004 gelang es, defektfreie Graphen-Monolagen zu isolieren und experimentell zu untersuchen.^[3] Von den zahlreichen beeindruckenden Eigenschaften sind für die Anwendung in der organischen Elektronik besonders die Ladungsträgerbeweglichkeit von bis zu $15.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei Raumtemperatur,^[4] seine hohe Transparenz im sichtbaren Spektrum des Lichts,^[5] seine Flexibilität^[6] und die Möglichkeit zum Bau von Mikroprozessoren im Gigahertz-Frequenzbereich interessant.^[7]

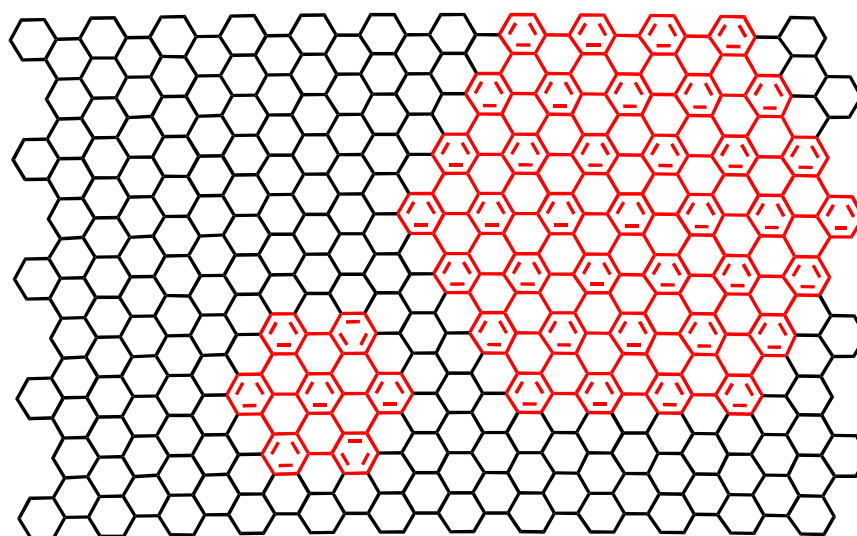


Abbildung 4-1: Schematische Darstellung verschiedener polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (rote Farbe) als Ausschnitt aus dem Strukturmotiv des Graphens (schwarze Farbe). Zur einfacheren Übersicht sind im Graphengitter die π -Elektronen nicht dargestellt.

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs) – wie bereits in Kapitel 3 vorgestellt – bilden eine bedeutende Stoffklasse der organischen Aromatenchemie und stellen einen definierten Ausschnitt aus dem Graphengitter dar (siehe Abbildung 4-1). Bei

einer Ausdehnung von über einem Nanometer spricht man hier auch von „Nanographenen“. Diese Nanographene, wie beispielsweise das Hexa-*peri*-hexabenzocoronen (HBC) mit 42 aromatischen π -Elektronen, zeigen außergewöhnliche elektronische Eigenschaften, so dass sie bereits in der Vergangenheit intensiv untersucht wurden und Anwendung in Solarzellen^[8], als Sensormaterial^[9] oder in Feldeffekttransistoren^[10] gefunden haben. Mit steigender Größe des aromatischen π -Systems ändern sich die Eigenschaften von Nanographenen und nähern sich denen des Graphens an, was sie zu bedeutende Modellverbindungen macht.^[11] So zeigen sie beispielsweise mit zunehmender Größe des π -Systems eine Abnahme der Bandlücke. Bei unendlicher Ausdehnung – also einer Annäherung an Graphen – käme es zu der erwarteten Konvergenz gegen null. Theoretische Berechnungen zeigten, dass die Ränder der Nanographene für diese Aufweitung der Bandlücke verantwortlich sind und erst bei starker Ausdehnung vernachlässigt werden können.^[12] Durch Synthese von immer größeren Modellverbindungen soll dieser Übergang systematisch untersucht werden.

Um solche Nanographene strukturdefiniert zu erhalten, wurden stets „bottom-up“-Synthesemethoden verwendet, bei denen zunächst eine geeignete Polyphenylen-Vorstufe synthetisiert wurde, die durch eine oxidative Cyclodehydrierungsreaktion (*Scholl*-Reaktion, siehe Einleitung) im letzten Reaktionsschritt zum planaren PAK umgewandelt wurde. In unserer Gruppe wurden dabei die größte bekannte Nanographen-Scheibe C_{222} (siehe Abbildung 4-1) synthetisiert.^[13] Da mit steigender Ausdehnung des aromatischen Kerns auch die Tendenz zur Aggregation stieg, wurde die Synthese zunehmend durch eine schwere Löslichkeit und unzureichende Charakterisierbarkeit der Produkte eingeschränkt. Aus diesem Grund waren bislang größere Nanographene synthetisch nicht zugänglich und bereits beim C_{222} war es kaum mehr möglich, eine vollständige Dehydrierung – und damit eine defektfreie Struktur – zu erreichen.

Die Motivation dieses Teilprojektes bestand daher darin, eine verbesserte Syntheseroute zur Darstellung von C_{222} zu entwickeln, die ein strukturdefiniertes Produkt in hoher Ausbeute und Reinheit ergibt. An einem defektfreien Molekül wäre es dann möglich, die elektronischen Eigenschaften eines solchen Graphen-Ausschnittes zu untersuchen. Basierend auf solch einem verbesserten Synthesekonzept sollte weiter untersucht werden, inwiefern dadurch Nanographene mit einer noch größeren Ausdehnung

Nanographen-Scheiben

synthetisiert werden könnten. Dendritische Polyphenylen-Systeme – wie sie stets als Vorläufer für die Synthese von Nanographenen eingesetzt wurden – konnten bereits monodispers mit einem Durchmesser von bis zu 33 nm erhalten werden.^[14] Falls eine vollständige Cyclodehydrierung erreicht werden könnte, wäre dadurch PAKs mit einem Vielfachen des Durchmessers von C₂₂₂ möglich.

An dieser Stelle wurde bewusst nur auf eine Synthese in Lösung eingegangen und nicht auf die Möglichkeit einer oberflächen-unterstützten Synthese definierter Nanographene. Diese wurde kürzlich in Zusammenarbeit mit der Gruppe von Professor Fasel (EMPA, Schweiz) entwickelt, ist aber auf sublimierbare Vorläufer beschränkt.^[15]

4.1 Entwicklung einer optimierten Syntheseroute zu C₂₂₂

Das C₆-symmetrische Nanographen **4-2** mit 222 aromatischen π -Elektronen und einem Durchmesser von rund 3 nm stellte den größten definierten durch „bottom-up“ Synthese zugänglichen Graphen-Ausschnitt dar (Abbildung 4-2). Dazu wurde die Polyphenylen-Vorstufe **4-1** synthetisiert und im letzten Reaktionsschritt mit einer Mischung aus Aluminium(III)chlorid und Kupfer(II)triflat unter oxidativer Abspaltung von 108 Wasserstoffatomen in den planaren PAK **4-2** umgewandelt^[13]. Wegen ihrer guten Löslichkeit und der Fähigkeit zur Kristallisation, konnte die Struktur der Vorstufe **4-1** vollständig durch Einkristall-Röntgenbeugungsexperimente und ¹H- sowie ¹³C-NMR-Spektroskopie bestätigt werden. Eine Charakterisierung der unlöslichen Zielverbindung **4-2** war hingegen nur durch MALDI-TOF-Massenspektrometrie und UV-VIS-Messungen in dünnen Filmen möglich, die keinen Beweis für die vollständige Cyclodehydrierung geben konnten.

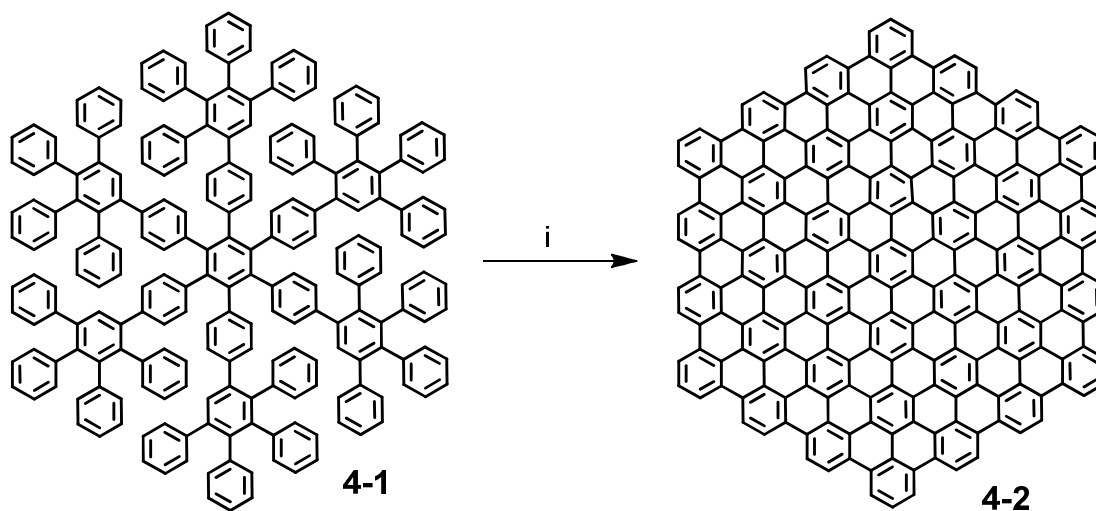


Abbildung 4-2: Publierte Syntheseroute zur Darstellung der Nanographen-Scheibe C₂₂₂ **4-2**, durch Cyclodehydrierung des Polyphenylensystems **4-1**. i) AlCl₃/Cu(SO₃CF₃)₂/CS₂, 30 °C, 24 h, 62 %.^[13]

Da im MALDI-TOF-MS des C₂₂₂ **4-2** neben den Produktsignalen stets Signale gefunden werden konnten, die unvollständig cyclodehydriertem Produkt zugeordnet wurden, musste davon ausgegangen werden, dass die vollständige Planarisierung des Moleküls nicht erfolgreich war. Eine Quantifizierung des Anteils an unvollständig dehydrierten Nebenprodukten war mit dieser Methode jedoch nicht möglich. Speziell für

Nanographen-Scheiben

die Untersuchung von C_{222} **4-2** als Modellverbindung für Graphen war es aber notwendig, ausschließlich defektfreies und strukturell definiertes Nanographen zu erzielen. Zahlreiche Studien zeigten, dass das Vorliegen kleinster Defekte im Gitter des Graphens oder in der Peripherie zu einer dramatischen Änderung der elektronischen Eigenschaften führt.^[16]

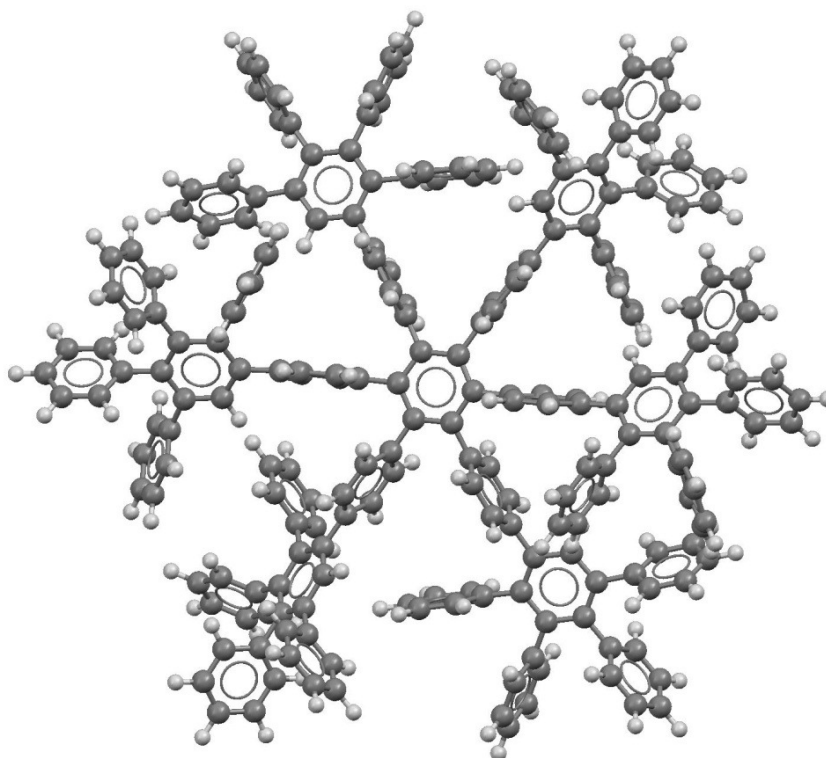


Abbildung 4-3: Computer-simuliertes Modell der dreidimensionalen Struktur der Polyphenylen-Vorstufe 4-1 (Energieminimierung mittels der Software Spartan V1.2.0 von Wavefunction Inc.).

Die unvollständige Cyclodehydrierung des Vorläufers **4-1** zur C_{222} -Scheibe **4-2** konnte einerseits durch die starke Zunahme der Aggregation des entstehen PAKs erklärt werden, die dazu führte, dass es bereits vor Abschluss der Reaktion zu einer Aggregatbildung und damit einem vorzeitigen Abbruch der Reaktion kam. Gleichzeitig war es synthetisch eine große Herausforderung, in nur einem Reaktionsschritt 108 Wasserstoffatome abzuspalten und insgesamt 54 neue Aryl-Aryl-Bindungen zu bilden. Ein anderer Erklärungsansatz basierte auf der Energie, die zur Planarisierung des dreidimensionalen Dendrimers **4-1** in ein planares Molekül notwendig war. In Abbildung 4-3 ist die durch Computersimulation (Energieminimierung mittels Spartan V1.2.0 von Wavefunction Inc.) berechnete Struktur dargestellt, die eine deutliche Verdrillung aller

Phenylringe zueinander zeigt. Wegen der starken Abnahme an Entropie und der sterischen Hinderung der Wasserstoffatome bei einer Annäherung an den planaren Zustand, wurde diese Reaktion zusätzlich erschwert. Gleichzeitig erklärte dies auch, weshalb eine Cyclodehydrierung unter Standardbedingungen (FeCl_3 , DCM, RT) nicht erfolgreich war.

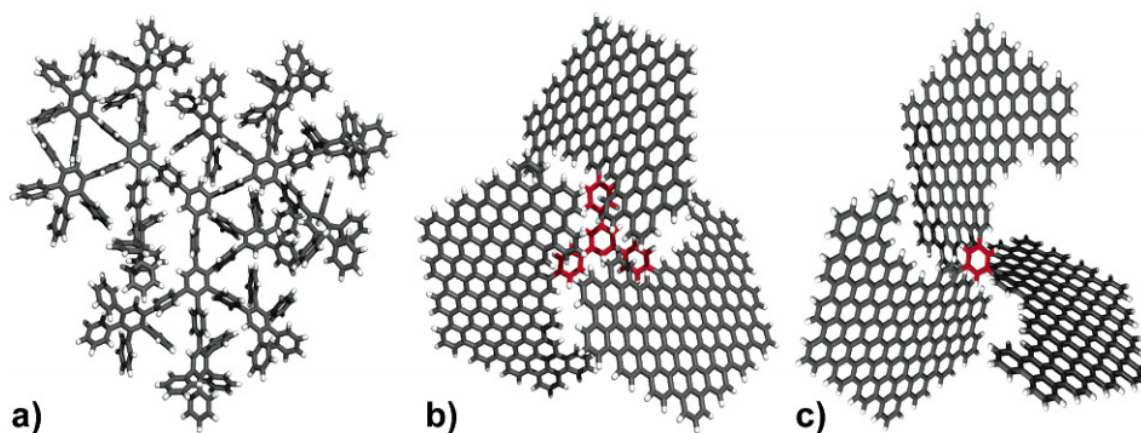


Abbildung 4-4: Computer-simulierte Modelle der dreidimensionalen Struktur der Polyphenylen-Vorstufe eines C_{474} -Nanographens (a) und der vermutlich entstandenen Produkte bei der Cyclodehydrierung (b, c) (Energiminimierung mittels der Software Spartan V1.0.5 von Wavefunction Inc.).^[17]

C. Simpson hatte an einem noch größeren Dendrimer die Synthese eines C_{474} -Nanographens untersucht (Abbildung 4-4) und musste dort ebenfalls feststellen, dass eine vollständige Cyclodehydrierung nicht möglich war.^[17] Stattdessen bildeten sich propeller-artige Strukturen aus (siehe b, c), bei denen im Fall einer weiteren Planarisierung mehrere Aryl-Aryl-Bindungen hätten gleichzeitig gebildet werden müssen. Dies war synthetisch nicht möglich und führte im weiteren Reaktionsverlauf zur Fragmentierung des Moleküls.

Wegen der hohen wissenschaftlichen Bedeutung ausgedehnter PAKs als Modellverbindungen, wurde eine verbesserte Syntheseroute zur Synthese des C_{222} -Nanographens **4-2** entwickelt, basierend auf dem Prinzip der „Vorplanarisierung“.

4.1.1 Konzept der Vorplanarisierung

Wie in Abbildung 4-3 gezeigt, erforderte die bekannte Syntheseroute zur Darstellung des Nanographens C_{222} **4-2** eine vollständige Planarisierung des dendritischen Polyphenylen-Vorläufers **4-1** unter Abspaltung von 108 Wasserstoffatomen. Dieser Reaktionsschritt sollte durch eine „Vorplanarisierung“ des Vorläufer-Dendrimers **4-1** deutlich erleichtert und die Ausbildung von Nebenprodukten reduziert werden.

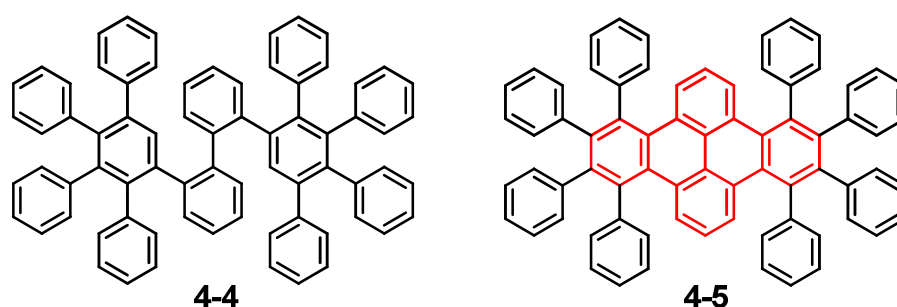


Abbildung 4-5: Beispielstrukturen für eine erfolgreiche Cyclodehydrierung durch Einbau eines Dibenzo[e,l]pyren-Kerns (**4-5**) im Vergleich zum reinen Polyphenylen-System (**4-4**)^[18]

D. Wasserfallen hatte am Beispiel eines C_{72} -Nanographens (Abbildung 4-5) zeigen können, dass dort eine reproduzierbare vollständige Cyclodehydrierung des Polyphenylen-Vorläufers **4-4** nicht möglich war, wohingegen die Reaktion nach Einführung eines Dibenzo[e,l]pyren-Kerns (rot hervorgehoben) in der Vorstufe **4-5** unter milden Bedingungen mit $FeCl_3$ als Oxidationsmittel in 85%iger Ausbeute zum gewünschten Produkt führte. Daher wurde dieser Ansatz auch im Fall der Synthese des C_{222} -Nanographens **4-2** gewählt und es wurde eine vorplanarisierte C_{222} -Vorstufe **4-3** entwickelt, die in Abbildung 4-6 dargestellt ist. Sie besaß ebenfalls eine dendritische Struktur, jedoch mit einem HBC-Kern (rot hervorgehoben) anstelle eines Benzol-Kerns, so dass dort eine planare Struktur erzwungen wurde. Die Computersimulation der energieminierten Molekülstruktur von **4-3** (Abbildung 4-6) zeigte deutlich, dass nur eine Verdrillung der äußeren Phenylringe möglich war. Durch diese strukturelle Verbesserung waren so schon zu Reaktionsbeginn die kritischen Bindungen in Kernnähe ausgebildet. Eine unvollständige Cyclodehydrierung unter Ausbildung einer propellerartigen Struktur – wie sie beim C_{474} (Abbildung 4-4) beobachtet wurde – war hier somit nicht möglich. Gleichzeitig mussten im Vergleich zum ursprünglichen Vorläufermolekül **4-1** bei **4-3** statt 108 hier nur noch 96

Wasserstoffatome entfernt werden. So wurde erwartet, dass eine Cyclodehydrierung von **4-3** das C₂₂₂-Nanographen **4-2** defektfrei und mit hoher Reinheit Synthetisch zugänglich machen sollte.

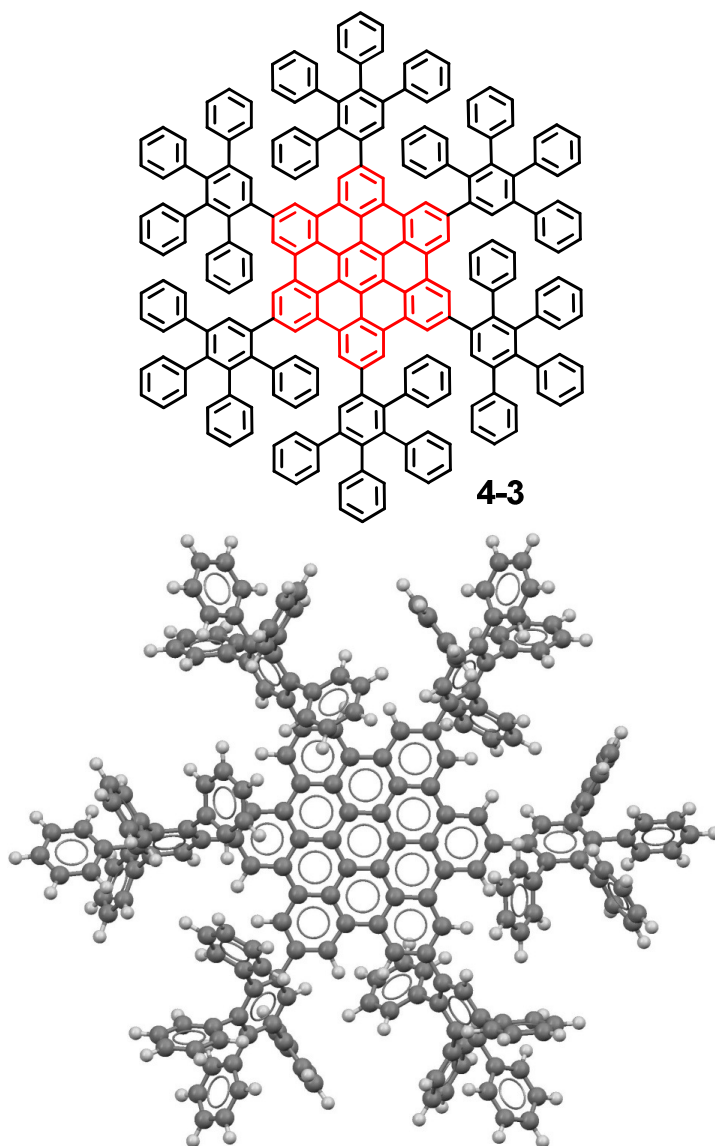


Abbildung 4-6: Struktur der geplanten vorplanarisierten C₂₂₂-Vorstufe **4-3** mit HBC-Kern. Computersimuliertes Modell der dreidimensionalen Struktur (Energiminimierung mittels der Software Spartan V1.2.0 von Wavefunction Inc.).

4.1.2 Synthese

Zur Synthese der neu entwickelten Polyphenylen-Vorstufe **4-3** sollte zunächst der HBC-Kern aufgebaut werden und dann nach geeigneter Funktionalisierung durch eine sechsfache *Diels-Alder* [4+2]-Cycloaddition zur C₂₂₂-Vorstufe ausgedehnt werden. Dieses Vorgehen gehört zu den Standardverfahren in der Synthese dendritischer Polyphenylen-Systeme und basiert auf der Reaktion zwischen einer Ethinylgruppe als Dien und einem vierfach Aryl-substituierten Cyclopentadienon als Dienophil.

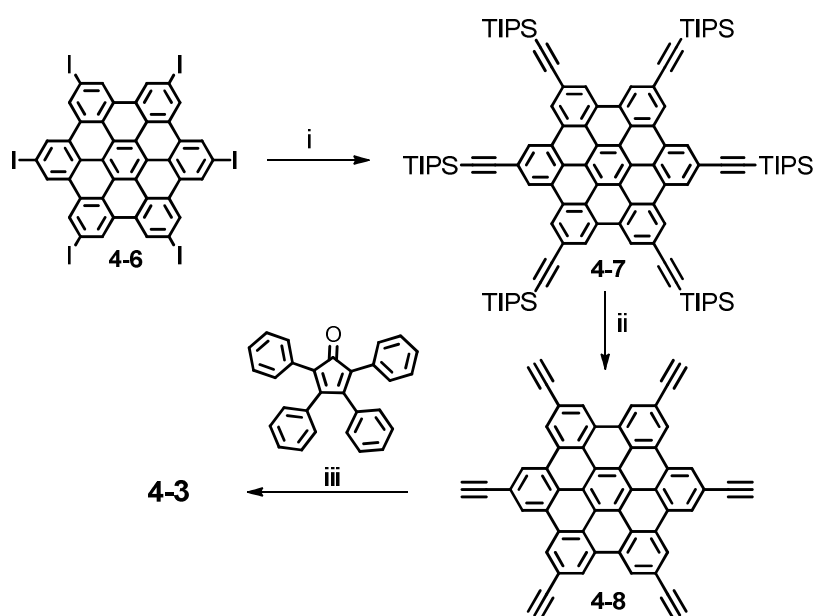


Abbildung 4-7: Syntheseroute zur Darstellung der neuentwickelten vorplanarisierten Vorstufe **4-3** mit HBC-Kern. i) Pd(PPh₃)₄, CuI, TIPS-Acetylen, 90 %; ii) TBAF, 98 %; iii) Tetraphenylcyclopentadienon, Mikrowellenbestrahlung, 21 %

Bei der Synthese der vorplanarisierten Polyphenylen-Vorstufe **4-3** wurde vom literaturbekannten^[19] Hexaiodo-HBC **4-6** ausgegangen, das zunächst in einer sechsfachen *Sonogashira-Hagihara*-Kupplungsreaktion mit Triisopropylsilyl-geschütztem Acetylen (TIPS-Acetylen) umgesetzt wurde. Trotz der sehr geringen Löslichkeit des Eduktes konnte eine sehr hohe Ausbeute von 90 % erzielt werden, da mit der Einführung der sperrigen TIPS-Gruppen in der Peripherie die Selbstaggregation des HBC-Kerns unterdrückt werden konnte. Dies ermöglichte eine säulenchromatographische Aufreinigung und sogar die Aufnahme von ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von **4-7**. Während der Entschützung der Ethinylgruppen mit Tetra-*n*-butylammoniumfluorid (TBAF) fiel das Hexaethinyl-HBC **4-8**

direkt als unlöslicher Niederschlag aus und konnte nur durch Extraktion mit THF und Methanol aufgereinigt werden. Durch die sechsfache *Diels-Alder*-Cycloaddition mit Tetraphenylcyclopentadienon zur C_{222} -Vorstufe **4-3** wurde erneut Löslichkeit induziert und die Aggregation wurde aufgebrochen. So konnte das lösliche Produkt in einer Ausbeute von 21 % erhalten werden. Als Nebenreaktion wurde das Auftreten einer intermolekularen *Glaser*-Kupplung der Ethinylfunktionen des HBC-Kerns beobachtet, die durch Spuren an Sauerstoff in der Reaktionslösung katalysiert zu einer Vernetzung führte und die vorhandene Menge an Edukt stark reduzierte. Bei völligem Sauerstoffausschluss sollte hier eine Steigerung der Ausbeute möglich sein, jedoch ist dies bei Verwendung eines Mikrowellenreaktors kaum zu erreichen.

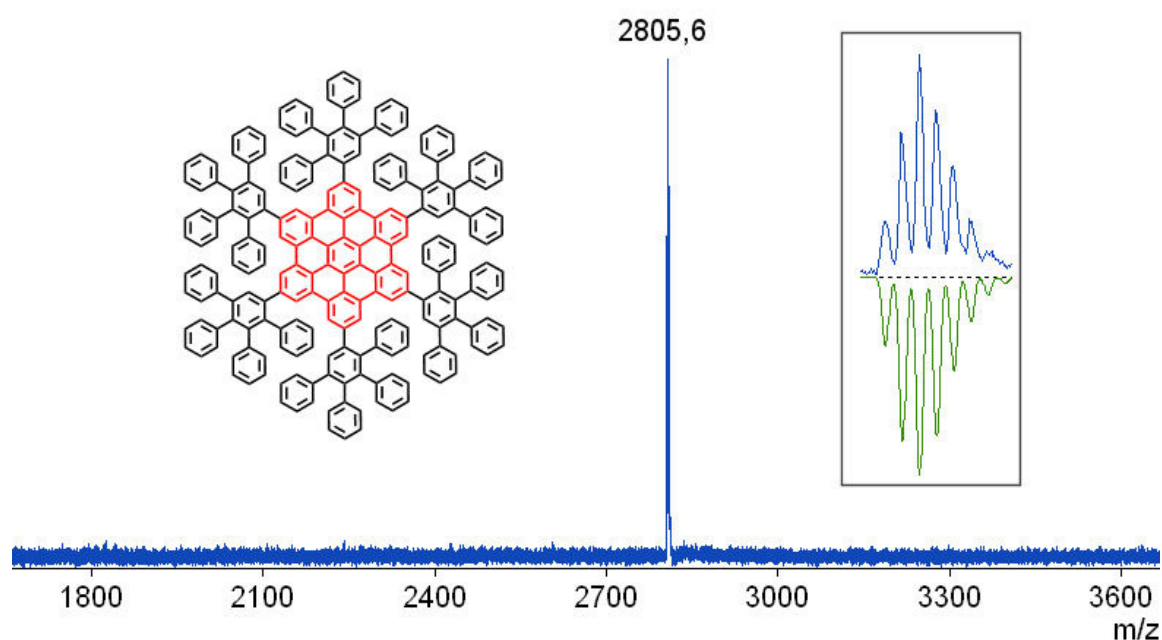


Abbildung 4-8: MALDI-TOF-Massenspektrum der vorplanarisierten C_{222} -Vorstufe **4-3**, Lösungsmittelfreie Probenvorbereitung mit Luftmann-Matrix. Kasten: Vergrößertes Isotopenmuster (gemessen: blau, berechnet: grün)

Eine Aufreinigung der C_{222} -Vorstufe **4-3** war durch präparative Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) möglich und erlaubte es, unvollständig reagiertes Edukt abzutrennen. Im MALDI-TOF-MS (Abbildung 4-8, Matrix: trans-2-[3-(4-*tert*-Butylphenyl)-2-methyl-2-propenylidene]malonsäuredinitril) konnte daher nur ein einziges Signal gefunden werden bei 2805,6 m/z , das dem Produkt zugeordnet wurde. Die Vergrößerung des Isotopenmusters zeigte ein sehr hohes Maß an Übereinstimmung mit der

Nanographen-Scheiben

berechneten Verteilung (grüne Farbe). Trotz der flexiblen und frei drehbaren Phenylringe in der Peripherie des Moleküls kam es zu einer starken Selbstaggregation in Lösung, so dass es auch bei starker Verdünnung und erhöhten Temperaturen nicht möglich war, aufgelöste ^1H - oder ^{13}C -NMR-Spektren aufzunehmen.

Die Cyclodehydrierung der neu entwickelten Vorstufe **4-3** zum C_{222} -Nanographen **4-2** wird im folgenden Kapitel beschrieben und die Vollständigkeit der Reaktion wird diskutiert.

4.1.3 Dehydrierung und Charakterisierung

Bei der literaturbekannten Syntheseroute zum C_{222} -Nanographen **4-2** war es nur nach Verwendung drastischer Reaktionsbedingungen möglich, massenspektrometrisch das Produkt nachzuweisen. Dazu musste eine Mischung aus Aluminium(III)chlorid und Kupfer(II)triflat als Oxidationsmittel unter erhöhter Temperatur eingesetzt werden, was zur Bildung von Nebenprodukten führte, die aufgrund der geringen Löslichkeit nicht abgetrennt werden konnten. Bei Verwendung einer vorplanarisierten Vorstufe **4-3** sollte es möglich sein, eine vollständige Dehydrierung zu erreichen und die Bildung von Nebenprodukten zu verhindern (Abbildung 4-9).

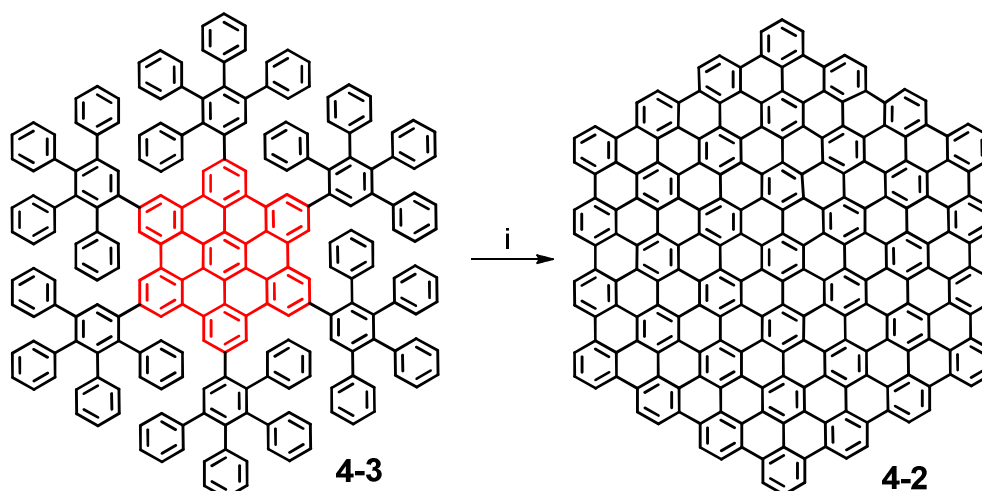


Abbildung 4-9: Cyclodehydrierung der vorplanarisierten Vorstufe **4-3**. i) FeCl_3/DCM , RT, 76 %.

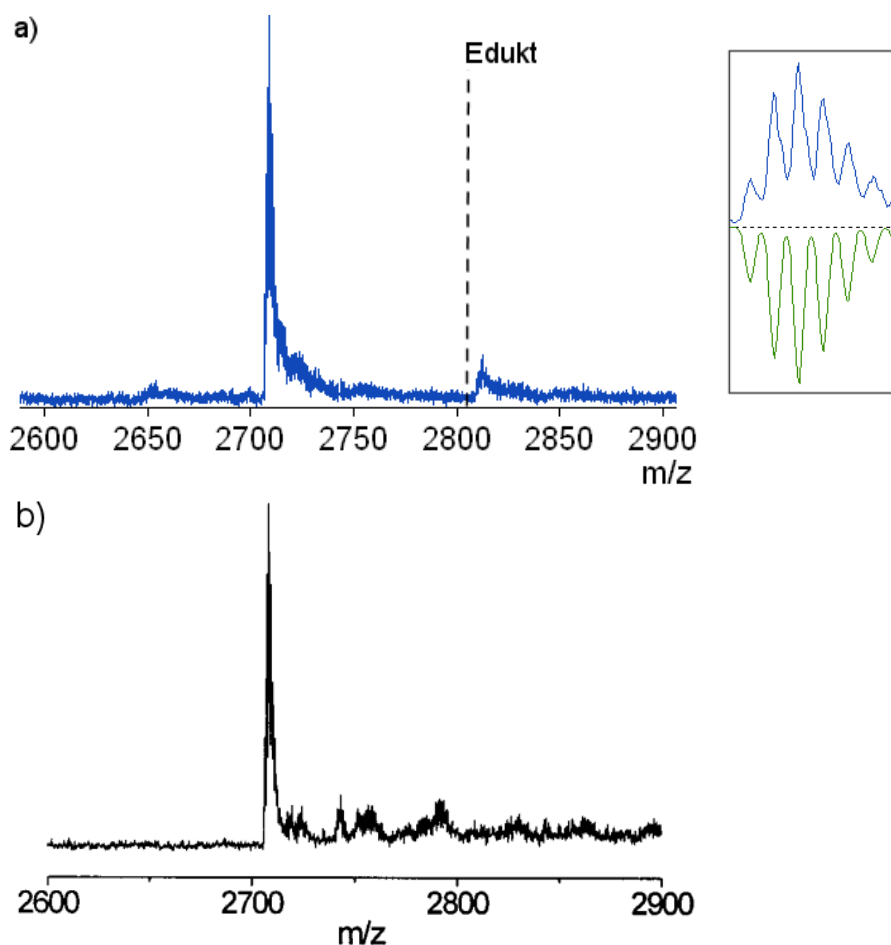


Abbildung 4-10: MALDI-TOF-Massenspektrum des C_{222} -Nanographens **4-2**, Lösungsmittelfreie Proben-vorbereitung mit TCNQ als Matrix. a) neue Syntheseroute über vorplanarisierten Vorläufer **4-3**, Kasten: Vergrößertes Isotopenmuster (gemessen: blau, berechnet: grün); b) alte Route über Vorläufer **4-1**^[13, 20].

Zur Cyclodehydrierung wurde der Vorläufer **4-3** in unstabilisiertem Dichlormethan gelöst, mit einem Argonstrom entgast und schließlich mit 400 Äquivalenten Eisen(III)chlorid umgesetzt. Nach zwei Stunden Reaktionszeit konnte das Produkt durch Zugabe von Methanol vollständig ausgefällt werden und durch mehrfache Extraktion mit Wasser, Methanol und THF wurden alle anorganischen Verunreinigungen und Reste des Eduktes abgetrennt. Das aufgereinigte Produkt wurde mit einer Ausbeute von 76 % als schwarzer schwer-löslicher Feststoff erhalten. In Abbildung 4-10 ist das MALDI-TOF-MS des Produktes **4-2** nach Cyclodehydrierung des vorplanarisierten Vorläufers **4-3** abgebildet (a). Es konnte fast ausschließlich das vollständig dehydrierte Nanographen mit einer Masse von 2708,3 m/z gefunden werden und auch das gemessene Isotopenmuster zeigte eine sehr hohe Übereinstimmung mit dem berechnete Isotopenmuster (grüne Farbe). Das Signal bei

Nanographen-Scheiben

2812 m/z mit einer höheren Masse als die Vorstufe konnte nicht zugeordnet werden. Theoretisch könnte es sich um eine dreifache Chlorierung des Produktes handeln. Bei Wiederholung der Cyclodehydrierung unter gleichen Reaktionsbedingungen konnte dieses Signal nicht mehr gefunden werden, so dass es sich vermutlich um ein Artefakt oder eine Verunreinigung handelte. Zum Vergleich ist das publizierte Massenspektrum (b) des Produktes **4-2** abgebildet, synthetisiert auf der alten Route durch Dehydrierung der unplanarisierten Vorstufe **4-1** mit Aluminium(III)chlorid und Kupfer(II)triflat als Oxidationsmittel. Dort konnten deutlich intensivere Signale von unvollständig dehydriertem Produkt im Bereich 2710 – 2800 m/z beobachtet werden. Da die MS-Spektren in beiden Fällen unter Verwendung der gleichen Matrix, der gleichen lösungsmittelfreien Probenvorbereitung und des gleichen Messmodus untersucht worden sind, konnte durch die Auswertung der Spektren gezeigt werden, dass unter Verwendung der neuen vorplanarisierten Vorstufe **4-3** eine Cyclodehydrierung unter milderen Reaktionsbedingungen erreicht werden konnte. Eine Chlorierung als Nebenreaktion konnte durch Wahl der Äquivalente an FeCl_3 und der Reaktionsdauer unterdrückt werden.

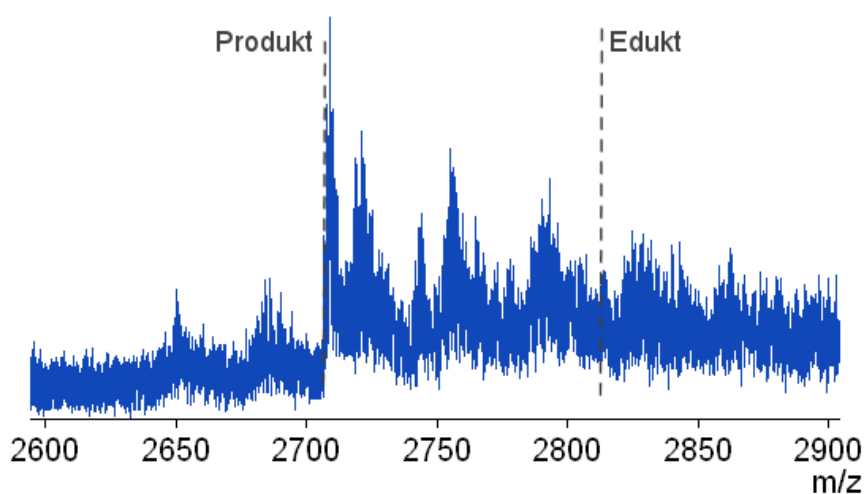


Abbildung 4-11: MALDI-TOF-Massenspektrum des C_{222} -Nanographens **4-2**, lösungsmittelfreie Proben-vorbereitung mit TCNQ als Matrix, Synthetisiert aus dem unplanarisierten Vorläufer **4-1** unter Verwendung der milden Reaktionsbedingungen, die zur Dehydrierung von **4-3** verwendet wurden.

Zum Vergleich wurde zusätzlich eine Dehydrierung des unplanarisierten Vorläufers **4-1** unter den milderen Reaktionsbedingungen (FeCl_3 , RT) der neuen Route untersucht. Dabei wurde die Menge an Oxidationsmittel entsprechend erhöht, da 54 statt 48 Bindungen gebildet werden mussten. Nach Abschluss der Reaktion konnten im MALDI-TOF-MS

(Abbildung 4-11) deutliche Signale von unvollständig dehydriertem Produkt nachgewiesen werden, was bestätigte, dass die Einführung eines HBC-Kerns im Vorläufer **4-3** die Cyclodehydrierung und damit die Planarisierung erleichterte.

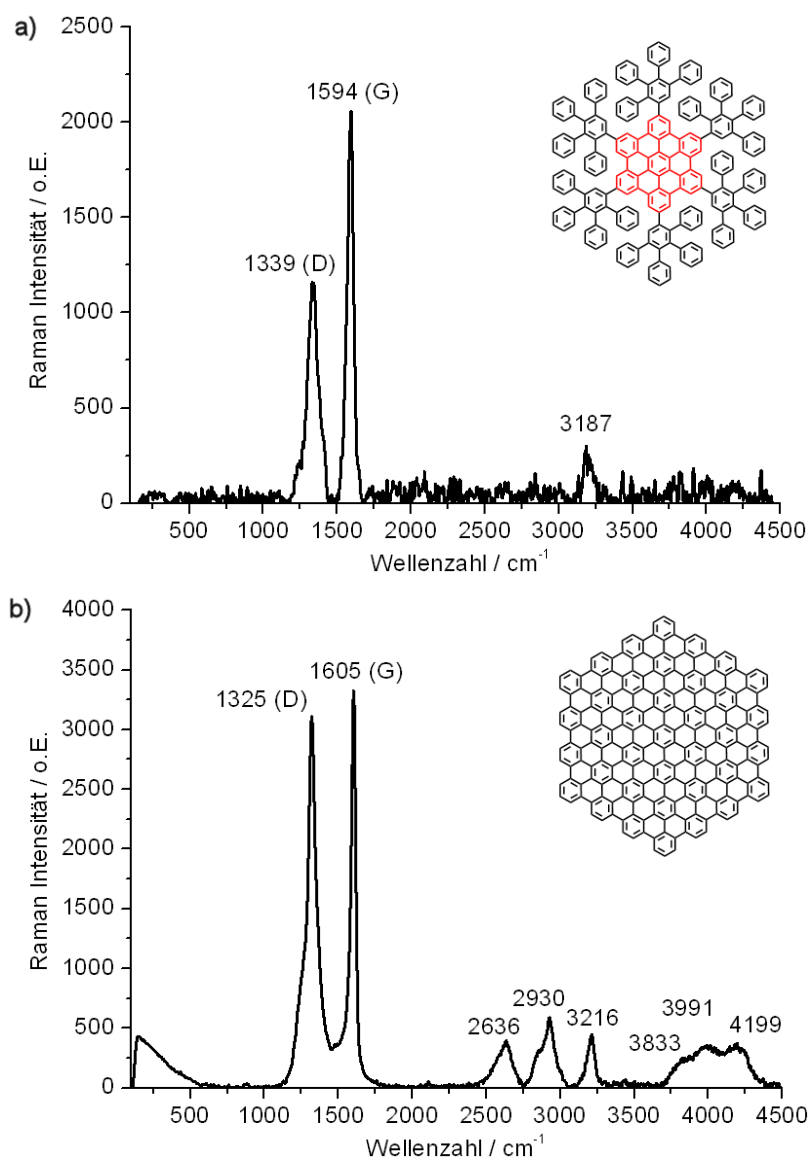


Abbildung 4-12: Raman Spektrum der Vorstufe **4-3** (a) und des Nanographens C_{222} **3-2** (b), synthetisiert nach der neuen Route. Aufgenommen im KBr-Pressling mit Laser-Anregung bei $\lambda = 532$ nm.

Um die vollständige Dehydrierung und die Qualität des C_{222} -Nanographens **4-2** zu belegen, wurden Proben des Vorläufers **4-3** und des Produktes spektroskopisch charakterisiert. Raman-Spektroskopie erlaubte es, relevante Informationen über die Ausdehnung der π -Systeme innerhalb der Moleküle zu erhalten und dadurch den

Nanographen-Scheiben

Moleküldurchmesser zu berechnen.^[21] Zur Aufnahme von Raman-Spektren wurden die Proben im Verhältnis 1:100 mit Kaliumbromid homogenisiert und in ein dünnes Pellet gepresst. Charakteristisch für Graphen waren dabei zwei Banden. Die D-Bande (engl. disorder), die durch Defekte innerhalb des Graphens und durch Randeffekte auftritt, würde bei defektfreiem und unendlich ausgedehntem Graphen nicht auftreten. Die G-Bande hingegen entsteht durch C-C-Schwingungen innerhalb eines graphitischen Materials und kann in fast allen sp^2 -Kohlenstoffsystemen beobachtet werden. Die aufgenommenen Raman-Spektren des Vorläufers **4-3** und des C_{222} -Nanographens **4-2** sind in Abbildung 4-12 dargestellt. Da es sich bei beiden Verbindungen um ein kondensiertes aromatisches System aus sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen handelte, konnte jeweils eine G-Bande beobachtet werden (bei $1594 / 1605 \text{ cm}^{-1}$). Bei Vielfachen dieser Wellenzahlen konnten die Signale zweiter und dritter Ordnung gefunden werden, die jedoch bei der Vorstufe schlecht aufgelöst wurden, da die Probe bei der Anregungswellenlänge stark absorbierte. Für eine Berechnung der Dimensionen L_a der C_{222} -Scheibe wurde das Verhältnis der Integrale (I) von D- und G-Bande erster Ordnung gemäß der Formel $I(D)/I(G) = C(\lambda)/L_a$ ermittelt. $C(\lambda)$ stellte dabei einen wellenlängenabhängigen Faktor dar, der für $\lambda = 532 \text{ nm}$ den Wert $C(\lambda) = 4,4 \text{ nm}$ annahm.^[21] So konnte eine Dimension von $2,9 - 3,0 \text{ nm}$ berechnet werden, was in guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Durchmesser von $2,87 \text{ nm}$ war und eine vollständige Cyclodehydrierung des C_{222} -Nanographens **4-2** bestätigte (Berechnung nach Energieminimierung mittels der Software Spartan V1.2.0 von Wavefunction Inc.).

Eine weitere Charakterisierung des C_{222} -Nanographens **4-2** wurde durch die starke Aggregation eingeschränkt. Durch Erhitzen der Proben oder eine Behandlung mit Ultraschall konnten keine stabilen Lösungen in gängigen organischen Lösungsmitteln wie Toluol, THF, Tetrachlorethan oder Chloroform erhalten werden. Zunächst wurde daher versucht, durch Verwendung aromatischer ionischer Flüssigkeiten („ionic liquids“) auf Basis von Imidazolium-, Pyridinium- und Ammoniumkationen eine *Coulomb*-Wechselwirkung mit dem aromatischen π -System des C_{222} zu erzeugen und dadurch eine Löslichkeit zu erreichen. Dieser Ansatz war bereits zur Herstellung stabiler Dispersionen dünner Graphenschichten verwendet worden und schien daher sehr erfolgversprechend.^[22] Leider konnte weder mittels MALDI-TOF-MS noch durch ^1H -NMR-Spektroskopie Produkt in den Lösungen nachgewiesen werden. In Kooperation mit Dr. Yenny Hernandez

wurde daher versucht, die Aggregate des Nanographens **4-2** durch „liquid-phase exfoliation“ (engl. „Abblättern in Lösung“) aufzubrechen und eine erneute Reaggregation der Moleküle zu verhindern. Auch dieses Verfahren wurde bereits erfolgreich zur Herstellung von Graphen aus Graphit eingesetzt.^[23] Durch Einwirkung von Ultraschall sollten die Aggregate zunächst aufgebrochen und die isolierten Partikel dann durch geeignete Tenside in der Lösung stabilisiert werden.^[24] Dazu wurden verschiedene Lösungsmittel ausgewählt, die eine ähnliche Oberflächenspannung wie Graphen aufwiesen, beispielsweise N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP). Erste Versuche zeigten, dass sich in NMP selbst ohne Zugabe eines Tensids eine stabile molekulare Dispersion bildete. Auch nach Zentrifugation (500 rpm) und Lagerung bei Raumtemperatur für mehrere Tage konnte das C₂₂₂-Nanographen **4-2** noch durch MALDI-TOF-MS in der Lösung nachgewiesen werden. Hierzu werden derzeit weitere Experimente in unserer Gruppe durchgeführt, insbesondere um zu klären, ob isolierte Moleküle vorliegen oder doch kleinere Aggregate. Ziel ist es auf lange Sicht, das Material vollständig in Lösung zu charakterisieren und es später in dünnen Filmen auf Oberflächen aufzubringen, um die elektronischen Eigenschaften zu untersuchen.

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass es möglich war, durch synthetische Vorplanarisierung des Polyphenylen-Vorläufers **4-1** hin zu **4-3** eine vollständige Cyclodehydrierung zum defektfreien C₂₂₂-Nanographen **4-2** zu erreichen. Die Struktur des Produktes konnte zudem erstmals durch Raman-Spektroskopie zweifelsfrei bestätigt werden und auch das MALDI-TOF-MS zeigte eine deutlich höhere Reinheit, als sie auf früheren Routen erreicht werden konnte. Für eine Untersuchung der elektronischen Eigenschaften ist dieser Syntheserfolg von hoher Bedeutung, da es nicht zu einer Beeinflussung der Messungen durch Defekte kommt. Dieser Erfolg wurde als Anreiz gesehen, die Synthese von noch weiter ausgedehnten Nanographenen zu untersuchen, basierend auf dendritischen Vorläufern mit einem HBC-Kern.

4.2 Synthese einer C₅₄₆-Graphenscheibe

4.2.1 Konzept eines dendritischen Vorläufers auf HBC-Basis

Basierend auf dem Erfolg der vollständigen Cyclodehydrierung der vorplanarisierten Vorstufe **4-3** zum C₆-symmetrischen Nanographen C₂₂₂ **4-2** unter milden Reaktionsbedingungen, wurde im nächsten Schritt versucht, ein System mit einer größeren Ausdehnung zu entwickeln. Da der Polyphenylen-Vorläufer **4-3** durch *Diels-Alder*-Cycloaddition in einem Dendrimer-analogen Verfahren synthetisiert wurde, bot sich das sogenannte „divergente“ Verfahren zur Vergrößerung des Systems an.^[25] Dabei wird der Kern zunächst mit einem „A₂B“-Baustein (beispielsweise **4-9** in Abbildung 4-13) umgesetzt, wobei A für ein Dienophil und B für ein geschütztes Dien stehen. Nachdem die erste Generation (G1) erhalten wurde, werden Diene entschützt und es kann erneut umgesetzt werden. In der äußersten Schale wird schließlich zum Abschluss als „Endgruppe“ ein unfunktionalisiertes Tetraphenylcyclopentadienon verwendet.

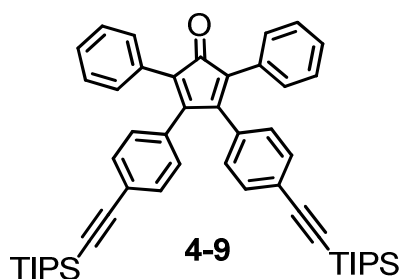


Abbildung 4-13: A₂B-Baustein **4-9**, der zunächst als Dienophil reagiert und nach einer anschließenden Entschützung der Ethynylfunktionen als zweifaches Dien.

Die C₂₂₂-Vorstufe **4-3** stellte eine erste Generation (G1) eines Dendrimers mit HBC-Kern dar. Durch Synthese der zweiten Generation (G2) würde das Polyphenylensystem **4-10** mit insgesamt 582 aromatischen Kohlenstoffatomen entstehen (Abbildung 4-14). Eine Dehydrierung zu einer C₅₈₂-Scheibe wäre aber in diesem Fall nicht mehr möglich. In der zweiten Generation käme es unweigerlich zu einer Überlappung von Phenylringen, die zunächst eine Planarisierung und damit eine vollständige Cyclodehydrierung verhindern würden.

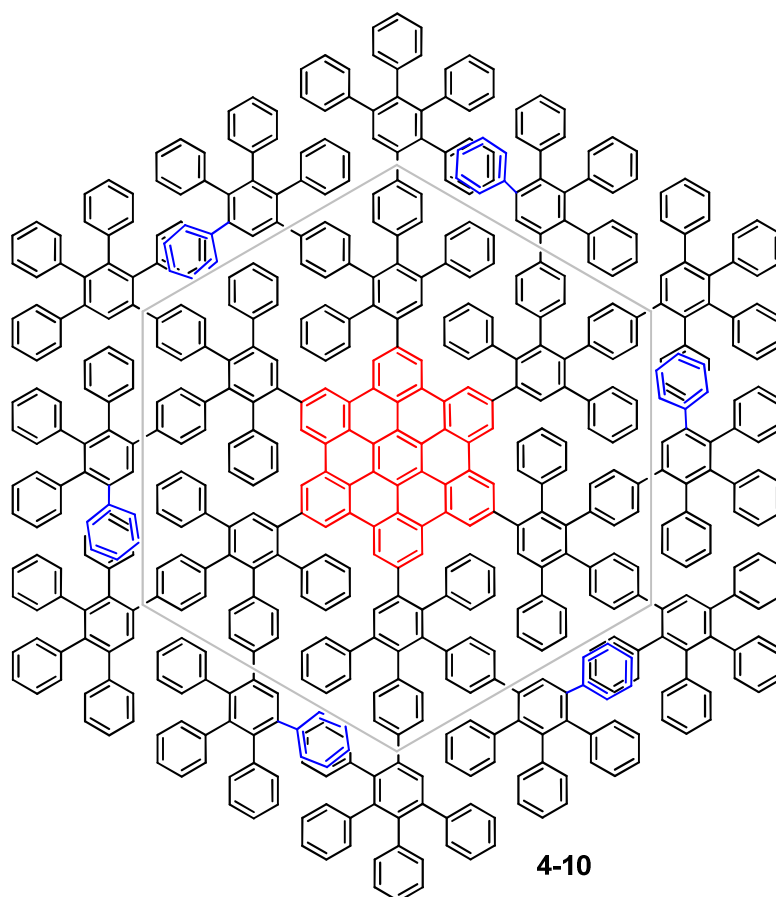


Abbildung 4-14: Struktur der zweiten Generation des dendritischen Vorläufers **4-10** mit HBC-Kern (rote Farbe) und einer Überlappung von sechs Phenyleinheiten im Falle einer Planarisierung (blaue Farbe). Zum Vergleich ist die Dimension von C_{222} **4-2** in grauer Farbe eingezeichnet.

In Abbildung 4-14 ist die Struktur der zweiten Generation des dendritischen Polyphenylens **4-10** auf Basis eines HBC-Kerns (rote Farbe) abgebildet. In der Peripherie des Moleküls käme es im Falle einer Planarisierung zu einer Überlappung von sechs Phenylringen – diese sind in blauer Farbe eingezeichnet. Obwohl es durch Rotation um die vorhandenen Bindungen nicht möglich war, eine Konformation zu finden, die eine vollständige Dehydrierung ermöglichen würde, wurde eine erfolgreiche Cyclodehydrierung vorhergesagt. In der Literatur waren Beispiele berichtet worden, bei denen es unter Einwirkung einer *Lewis*-Säure während der Dehydrierung zu einer Migration von Phenylringen und dem Auftreten von Phenyl-Umlagerungsreaktionen gekommen war. Getrieben durch den Energiegewinn beim Erreichen eines ausgedehnten aromatischen Systems war es möglich, überlappende Polyphenylen-Vorstufen selektiv zu einer definierten Zielverbindungen zu dehydrieren (siehe Abbildung 4-15).^[26]

Nanographen-Scheiben

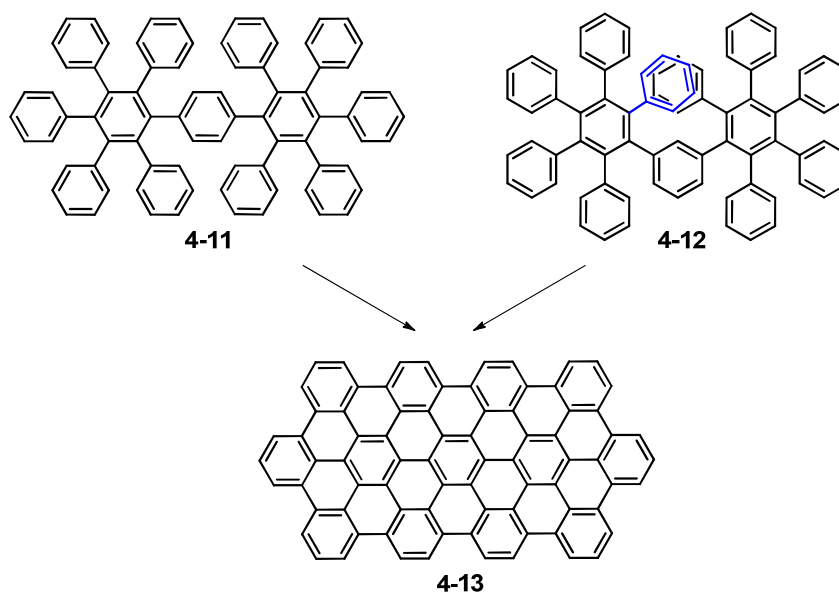


Abbildung 4-15: Synthese eines C₇₈-Nanographens **4-13**, dass durch Cyclodehydrierung eines vollständig planarisierbaren Polyphenylens **4-11** oder eines nicht-planarisierbaren Isomers **4-12** erhalten werden konnte.^[26a]

In Abbildung 4-15 sind zwei Routen dargestellt, die beide selektiv durch Cyclodehydrierung von Polyphenylenen zum C₇₈-Nanographen **4-13** führten.^[26a] Im Fall der Vorstufe **4-10** wurde eine vollständige Dehydrierung erwartet, da eine Planarisierung leicht möglich war. Das Polyphenylen-System **4-12** hingegen (ein Isomer von **4-11**) sollte theoretisch zu einer helikalen Struktur aus einem vollständig und einem unvollständig geschlossenen HBC-Kern führen.^[27] Dass trotzdem ausschließlich das Nanographen **4-13** entstanden war, wurde durch die Aromatisierungsenergie erklärt, die bei der Bildung graphenartiger Bereiche frei wurde und Triebkraft für das Auftreten solch einer 1,2-Phenylmigration war. Aus dieser Motivation heraus wurde das dendritische Polyphenylen **4-10** mit 582 aromatischen C-Atomen (Abbildung 4-14) synthetisiert und einer Cyclodehydrierung unter verschiedenen Reaktionsbedingungen unterzogen – in der Hoffnung, selektiv das Nanographen mit der größtmöglichen Ausdehnung zu erhalten. Bei chemischer Abspaltung der sechs überlagernden Phenylringe würde so ein C₅₄₆-Nanographen mit einem Durchmesser von 4,7 nm entstehen.

4.2.2 Synthese

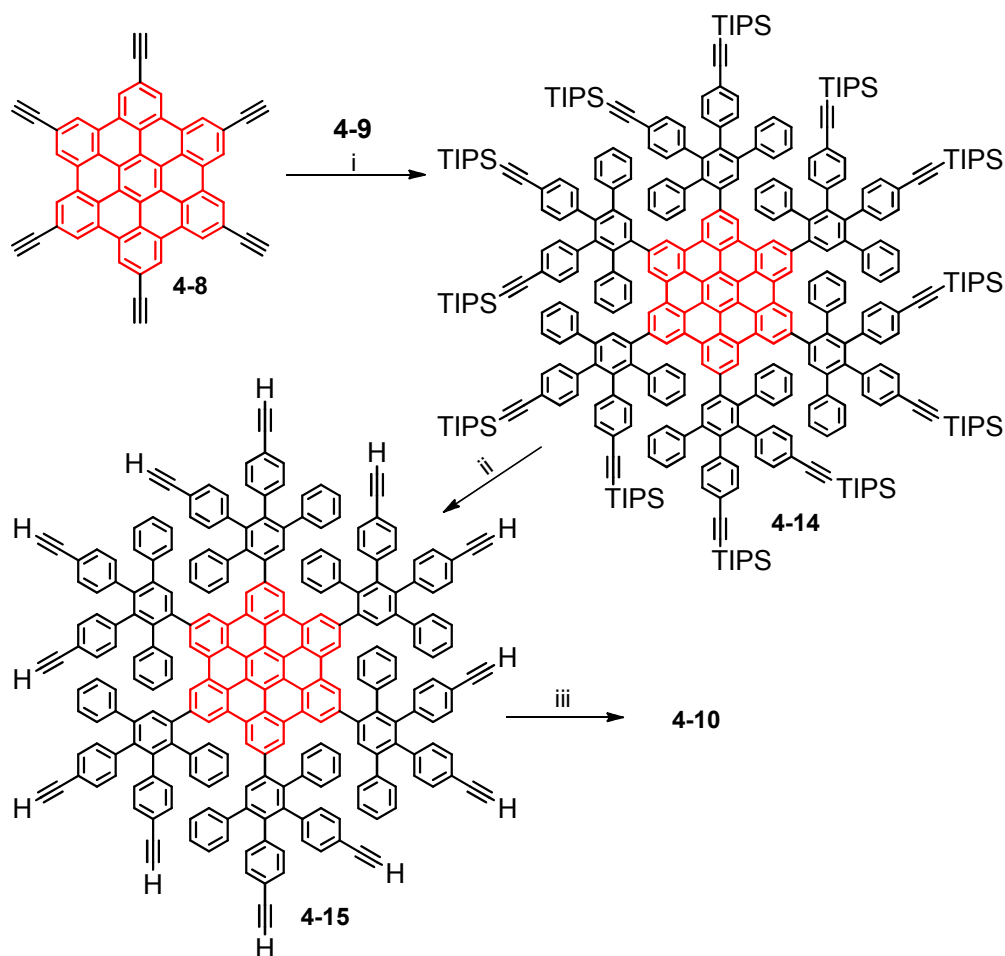


Abbildung 4-16: Syntheseroute zur Darstellung des G2-Dendrimers 4-10 als Vorstufe zur Dehydrierung zu einem C_{546} Nanographen. i) A_2B -Baustein, TCE, Mikrowellenbestrahlung, 61 %; ii) TBAF, 51 %; iii) Tetraphenylcyclopentadienon, Mikrowellenbestrahlung, 8 %.

Wie geplant, wurde der vorplanarisierte Vorläufer **4-10** durch Aufbau einer zweiten Generation (G2) eines Dendrimers auf Basis des HBC-Kerns **4-8** synthetisiert. Die verwendete Syntheseroute ist in Abbildung 4-16 dargestellt. Anstelle des unfunktionalisierten Cyclopentadienons als Dien wurde hier der A_2B -Baustein **4-9** eingesetzt, um die erste Generation (G1) **4-14** des Dendrimers zu erhalten. Wegen des starken Größenunterschiedes zwischen Edukten und dem Produkt, war eine Aufreinigung durch präparative Säulenchromatographie mit GPC-Gel möglich und ergab das Produkt **4-14** in 61 %iger Ausbeute. Eine Entschützung zur Zwischenstufe **4-15** mit 12 freien Ethinylgruppen war mit TBAF möglich, jedoch zeigte das Produkt während der

Nanographen-Scheiben

Aufreinigung mittels GPC eine starke Tendenz zur Selbstaggregation, so dass nur 51 % in Form eines schwach-gelben Wachses erhalten werden konnten. Eine Charakterisierung von **4-15** durch ^1H -NMR-Spektroskopie war wegen der Aggregationseffekte auch bei erhöhter Temperatur nicht möglich. Im letzten Reaktionsschritt wurde durch Umsetzung des entschützten G1-Bausteins **4-15** mit Tetraphenylcyclopentadienon die zweite Generation (G2) **4-10** erhalten. Auch hier ließ sich das Produkt wegen des deutlichen Größenunterschiedes zu den Edukten mittels GPC abtrennen und die vollständige Substitution konnte durch MALDI-TOF-MS nachgewiesen werden. Nach Aufreinigung konnte die Zielverbindung **4-15** mit 8 %iger Ausbeute als gelber Feststoff erhalten werden. Als Nebenreaktion konnte auch hier das Auftreten von *Glaser-Kupplung* des Eduktes **4-15** während des letzten Reaktionsschrittes beobachtet werden, da während der mikrowellengestützten Synthese das Eindringen von Spuren an Sauerstoff in das Reaktionsgefäß nicht vollständig verhindert werden konnte. So kam es zu einer Vernetzung des Eduktes und einem Ausfällen als unlösliches Nebenprodukt. Eine Synthese im Kolben unter sauerstofffreien Bedingungen lieferte hingegen kein vollständig reagiertes Produkt und eignete sich somit nicht zur Durchführung der Reaktion. Im letzten Schritt wurde schließlich die Cyclodehydrierung des Vorläufers **4-10** in Lösung untersucht.

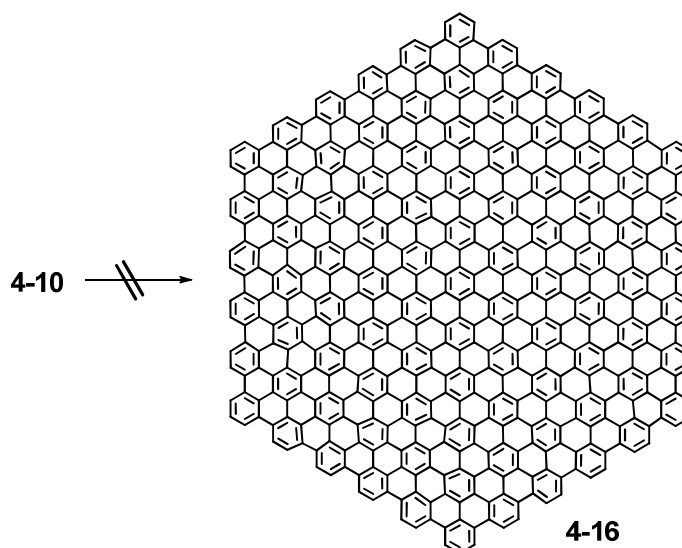


Abbildung 4-17: Versuchter Cyclodehydrogenierungsschritt des Vorläufers **4-10** zum C₅₄₆-Nanographen **4-16** unter Abspaltung / Migration von sechs Phenylringen.

Nach erfolgreicher Synthese des vorplanarisierten Polyphenylen-Vorläufers **4-10** mit insgesamt 582 aromatischen Kohlenstoffatomen wurde die Cyclodehydrierung bei verschiedenen Reaktionsbedingungen durchgeführt. Ziel war es zu prüfen, ob ein definiertes Produkt nach der Dehydrierung erhalten werden konnte. Erhofft wurde die Bildung einer symmetrischen C_{546} -Scheibe **4-16** (Abbildung 4-17), die nach Abspaltung der sechs überlappenden Phenylringen erhalten worden wäre, oder die Bildung eines C_{582} -Nanographens durch Migration dieser Phenyleinheiten in die Peripherie des Moleküls. Da bei der Dehydrierung des C_{222} -Vorläufers **4-3** mit HBC-Kern eine vollständige Dehydrierung mit Eisen(III)chlorid erzielt werden konnte, wurden die gleichen Reaktionsbedingungen gewählt. Während der Reaktion mit 1300 Äquivalenten $FeCl_3$ (4 Äq pro abzuspaltendem Wasserstoffatom) kam es zur Ausbildung eines schwarzen, unlöslichen Niederschlages, der nur Massenspektrometrisch untersucht werden konnte.

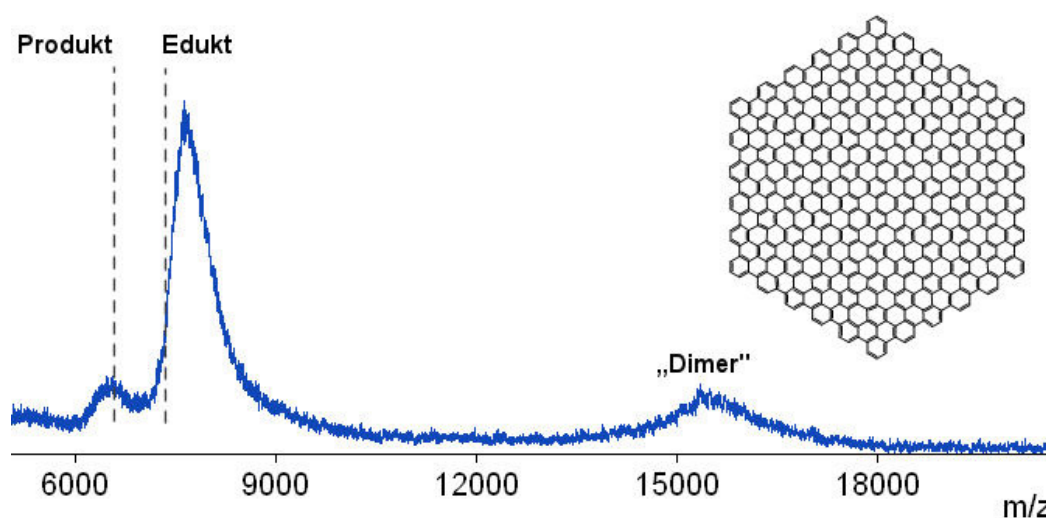


Abbildung 4-18: MALDI-TOF-Massenspektrum des Rohproduktes nach Dehydrierung des C_{582} -Vorläufers **4-10**, lösungsmittelfreie Probenvorbereitung mit TCNQ als Matrix, linearer Messmodus.

Das MALDI-TOF-Massenspektrum des dehydrierten Vorläufers **4-10** ist in Abbildung 4-18 gezeigt. Zum besseren Vergleich sind die berechneten Signale des Eduktes und des erwarteten C_{546} -Nanographens **4-16** als graue Linien eingezeichnet. Das korrespondierende Signal der gesuchten Masse des Produktes **4-16** mit 6624 g/mol konnte nicht gefunden werden. In dem Spektrum konnten stattdessen drei stark verbreiterte Signale mit einer Breite von über 1000 m/z beobachtet werden, die Maxima bei etwa 6500, 7650 und 15500 m/z aufwiesen. Das Intensitätsmaximum bei 7650 m/z zeigte eine höhere Masse

Nanographen-Scheiben

als das Edukt, was sich durch eine starke Chlorierung der Verbindung erklären ließ. Das Auftreten einer Fragmentierung des Moleküls während der Reaktion führte zum Auftreten einer Bande bei 6500 m/z mit einer niedrigeren Masse als das Produkt **4-16**.^[13, 17] Als weitere Nebenreaktionen trat anstelle der intramolekularen Dehydrierung vermutlich eine intermolekulare Bindungsknüpfung zwischen zwei Molekülen auf, was das Signal bei 15500 m/z verursachte.^[28] Daher wurden unterschiedliche Reaktionsbedingungen untersucht und die Ergebnisse miteinander verglichen.

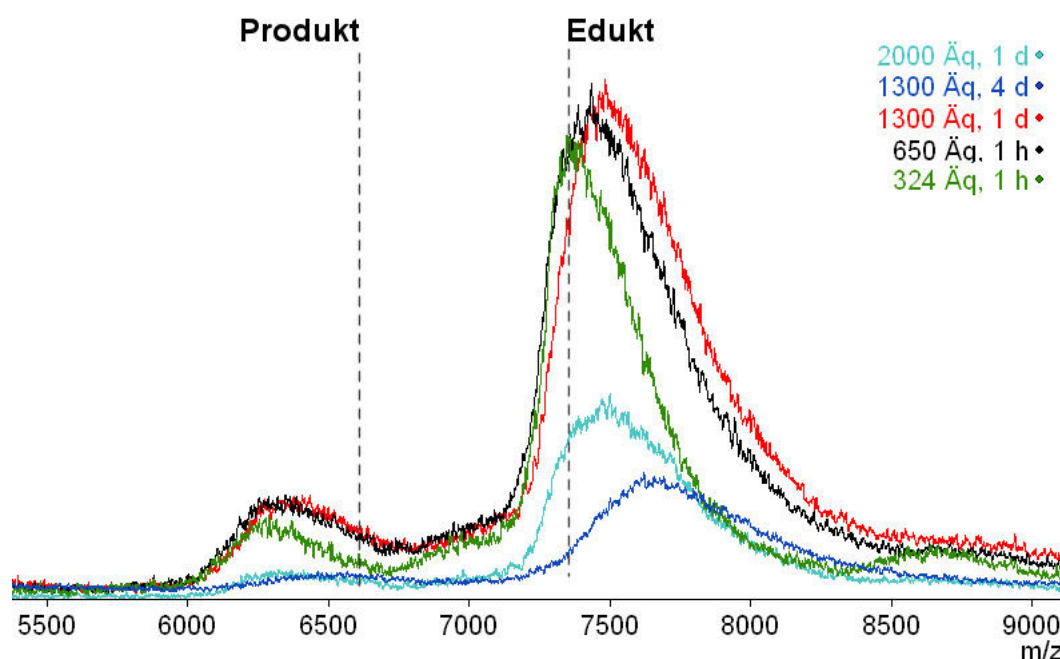


Abbildung 4-19: MALDI-TOF-Massenspektren der Rohprodukte nach Dehydrierung des C_{582} -Vorläufers **4-10** in Abhängigkeit von der Anzahl Äquivalenten an $FeCl_3$ und der Reaktionsdauer; lösungsmittelfreie Probenvorbereitung mit TCNQ als Matrix, linearer Messmodus.

In Abbildung 4-19 sind die überlagerten MALDI-TOF-MS-Spektren nach der Dehydrierung des Vorläufers **4-10** bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen zusammengestellt. Im Vergleich zum ersten Ansatz mit 1300 Äquivalenten Eisen(III)chlorid (blaue Farbe, entspricht 4 Äq / H) wurden die Reaktionsdauer und die Anzahl an Äquivalenten Oxidationsmittel variiert. Es konnte gezeigt werden, dass die Reaktionsbedingungen kaum einen Einfluss auf die Fragmentierung und die Chlorierung des Eduktes hatten. In allen Fällen wurden die intensivsten Signale bei einer Masse oberhalb des Vorläufers **4-10** beobachtet und eine schwächere bei m/z-Verhältnissen unter dem des gesuchten Produktes **4-16**. Mit steigender Menge an Oxidationsmittel nahm der

Grad an Chlorierung zu. Die Abwesenheit an Signalen von unvollständig dehydriertem Dendrimer zwischen 6600 und 7400 m/z, selbst bei Verwendung milder Reaktionsbedingungen (1-2 $\text{\AA}$ q / H, 1 h), zeigte eindeutig, dass selbst eine partielle Planarisierung des dreidimensionalen Vorläufers **4-10** nicht möglich war.

Im Vergleich zu der erfolgreichen Planarisierungen des C_{78} -Vorläufers **4-12** (mit Überlappung) und der reproduzierbaren Propellerbildung beim C_{474} -Dendrimer (Abbildung 4-4) zeigte das Vorläufer-System **4-10** zwei Nachteile, die eine definierte Dehydrierung verhinderten: Im Gegensatz zu **4-12** war es beim Vorläufer **4-10** nicht möglich, das System durch eine 1,2-Phenylumlagerung in eine vollständig planarisierbare Struktur zu überführen. Eine partielle Dehydrierung einzelner Molekülbereiche war auch nicht möglich, da es in jedem der sechs Dendrimer-„Arme“ eine Überlappung gab und so kein ausgedehntes aromatisches Teilsystem erhalten werden konnte.

Der Ansatz eines dendritischen Polyphenylen-Vorläufers auf Basis eines HBC-Kerns, der durch divergente Synthese mit einem A_2B -Baustein aufgebaut wurde, war somit nur bis zur ersten Generation (G1) vollständig dehydrierbar (**4-3**). Zum Aufbau von Nanographenen mit einer größeren Ausdehnung eignete sich diese Route nicht, da ab der zweiten Generation (G2) eine Überlappung von Phenylringen nicht verhindert werden konnte. Hier könnte die Verwendung eines konvergenten Ansatzes helfen, bei dem die Seitenketten zunächst einzeln synthetisiert werden und im letzten Schritt erst an den Kern gekoppelt werden.

4.3 Zusammenfassung

Durch Einführung eines HBC-Kerns in der dendritischen Polyphenylen-Vorstufe **4-3** konnte das größte bekannte Nanographen C_{222} **4-2** erstmals strukturdefiniert und in hoher Reinheit synthetisiert werden. Die Vorplanarisierung verringerte die Anzahl an Bindungen, die im letzten Reaktionsschritt geschlossen werden mussten und verminderte den Energiebedarf für eine Planarisierung durch eine schwächere Verdrehung der Phenylringe. Gleichzeitig konnte die Struktur des C_{222} -Nanographens **4-2** auch erstmalig mittels Raman-Spektroskopie belegt werden. Die experimentell bestimmte Ausdehnung des aromatischen Systems von 2,9 – 3,0 nm war in sehr guter Übereinstimmung mit dem berechneten Durchmesser von 2,87 nm und bedeutete eine vollständige Cyclodehydrierung des Systems (Berechnung nach Energieminimierung mittels der Software Spartan V1.2.0 von Wavefunction Inc.).

Erste Experimente zeigten, dass das „liquid-phase exfoliation“-Verfahren mit Lösungsmitteln wie NMP in der Lage ist, die Aggregation des C_{222} -Nanographens **4-2** aufzubrechen und auch ohne Zugabe von Tensiden eine stabile Dispersion zu erzeugen. Dies war möglich, da NMP eine ähnliche Oberflächenspannung wie Graphen besitzt und daher Graphen-artige Materialien in Lösung stabilisieren kann. Dies könnte in der Zukunft eine detailliertere Charakterisierung und eine Verarbeitung des C_{222} -Nanographens **4-2** aus Lösung erlauben.

Um ein weiter ausgedehntes C_{546} -Nanographens **4-16** zu synthetisieren, sollte das Konzept der Vorplanarisierung auf einen dendritischen Vorläufer mit HBC-Kern in der zweiten Wachstums-Generation (G2) angewendet werden. Der so erhaltene Vorläufer **4-10** mit 582 aromatischen Kohlenstoffatomen zeigte aber eine Überlappung von sechs Phenylringen und trotz Variation der Reaktionsbedingungen war weder eine vollständige Cyclodehydrierung unter Migration / Abspaltung der überlappenden Phenyleinheiten noch eine Dehydrierung von definierten Teilbereichen des Vorläufers möglich. Es kam ausschließlich zu einer Fragmentierung und einer starken Chlorierung des Moleküls. Dies wurde dadurch erklärt, dass unter Einwirkung der *Lewis*-Säure während der Reaktion eine Migration von Phenylringen innerhalb des Polyphenylen-Systems nur durch eine 1,2-Phenylumlagerung erfolgen konnte – so wie es bei Verbindung **4-12** beobachtet wurde. Im

Fall des Vorläufers **4-10** war solch eine Umlagerung an der entscheidenden Überlappungsstelle nicht möglich, so dass keine planarisierbare Struktur entstehen konnte. Zur Synthese definierter Nanographene mit größeren Dimensionen als denen des C₂₂₂-Nanographens **4-2** müssen daher andere Vorläufer entwickelt werden, die eine vollständige Cyclodehydrierung erlauben.

4.4 Literatur

- [1] a)H. Boehm, A. Clauss, G. Fischer, U. Hofmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1962**, 316, 119; b)H. Boehm, R. Setton, E. Stumpp, *Pure Appl. Chem.* **1994**, 66, 1893.
- [2] L. Landau, *Z. Sowjetunion* **1937**, 11, 26.
- [3] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **2004**, 306, 666.
- [4] a)K. Novoselov, A. Geim, S. Morozov, D. Jiang, M. Grigorieva, S. Dubonos, A. Firsov, *Nature* **2005**, 438, 197; b)S. Morozov, K. Novoselov, M. Katsnelson, F. Schedin, D. Elias, J. Jaszczak, A. Geim, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, 100, 16602.
- [5] A. Kuzmenko, E. Van Heumen, F. Carbone, D. Van Der Marel, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, 100, 117401.
- [6] C. Lee, X. Wei, J. Kysar, J. Hone, *Science* **2008**, 321, 385.
- [7] a)X. Chen, D. Akinwande, K. Lee, G. Close, S. Yasuda, B. Paul, S. Fujita, J. Kong, H. Wong, *IEEE Trans. Electron Devices* **2010**, 57, 3137; b)Y. Lin, C. Dimitrakopoulos, K. Jenkins, D. Farmer, H. Chiu, A. Grill, P. Avouris, *Science* **2010**, 327, 662.
- [8] a)L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkötter, K. Müllen, R. H. Friend, J. D. MacKenzie, *Physica E* **2002**, 14, 263; b)L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkötter, K. Müllen, E. Moons, R. H. Friend, J. D. MacKenzie, *Science* **2001**, 293, 1119; c)J. Li, M. Kastler, W. Pisula, J. Robertson, D. Wasserfallen, A. Grimsdale, J. Wu, K. Müllen, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17, 2528.
- [9] Y. Zilberman, U. Tisch, G. Shuster, W. Pisula, X. Feng, K. Müllen, H. Haick, *Adv. Mater.*
- [10] a)T. Mori, H. Takeuchi, H. Fujikawa, *J. Appl. Phys.* **2005**, 97, 066102; b)F. Jäckel, M. D. Watson, K. Müllen, J. P. Rabe, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 92, 188303.
- [11] a)E. Clar, *The aromatic sextet*, John Wiley & Sons, **1972**; b)E. Clar, Academic Press, NY, **1964**; c)M. Zander, *Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, E. Dekher, New York, **1983**; d)F. Diederich, Y. Rubin, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1123; e)F. Diederich, Y. Rubin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, 31, 1101; f)D. Hudgins, L. Allamandola, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 3033; g)R. Faust, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1559; h)M. Müller, J. Petersen, R. Strohmaier, C. Günther, N.

- Karl, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 947; i)M. Müller, J. Petersen, R. Strohmaier, C. Günther, N. Karl, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 886; j)M. Müller, C. Kübel, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2099.
- [12] a)M. Han, B. Özyilmaz, Y. Zhang, P. Kim, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 206805; b)K. Ritter, J. Lyding, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 235; c)V. Barone, O. Hod, G. Scuseria, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 2748.
- [13] C. Simpson, J. Brand, A. Berresheim, L. Przybilla, H. Räder, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1424.
- [14] a)C. Clark Jr, R. Wenzel, E. Andreitchenko, W. Steffen, R. Zenobib, K. Müllen, *New J. Chem.* **2007**, *31*, 1300; b)E. Andreitchenko, C. Clark Jr, R. Bauer, G. Lieser, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6348.
- [15] a)J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A. Seitsonen, M. Saleh, X. Feng, K. Müllen, R. Fasel, *Nature* **2010**, *466*, 470; b)M. Treier, C. Pignedoli, T. Laino, R. Rieger, K. Müllen, D. Passerone, R. Fasel, *Nature Chemistry* **2010**, *3*, 61.
- [16] a)M. Vozmediano, M. López-Sancho, T. Stauber, F. Guinea, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **2005**, *72*, 155121; b)E. Hwang, S. Adam, S. Das Sarma, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 186806; c)A. Neto, F. Guinea, N. Peres, K. Novoselov, A. Geim, *Rev. Mod. Phys.* **2009**, *81*, 109; d)T. Li, S. Lu, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **2008**, *77*, 85408.
- [17] C. Simpson, G. Mattersteig, K. Martin, L. Gherghel, R. Bauer, H. Räder, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3139.
- [18] D. Wasserfallen, M. Kastler, W. Pisula, W. Hofer, Y. Fogel, Z. Wang, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1334.
- [19] J. Wu, M. Baumgarten, M. Debije, J. Warman, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5331.
- [20] L. Przybilla, J. Brand, K. Yoshimura, H. Räder, K. Müllen, *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 4591.
- [21] a)C. Mapelli, C. Castiglioni, E. Meroni, G. Zerbi, *J. Mol. Struct.* **1999**, *480*, 615; b)C. Mapelli, C. Castiglioni, G. Zerbi, K. Müllen, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1999**, *60*, 12710; c)C. Castiglioni, C. Mapelli, F. Negri, G. Zerbi, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 963; d)C. Castiglioni, F. Negri, M. Rigolio, G. Zerbi, *J. Chem. Phys.*

Nanographen-Scheiben

- 2001**, 115, 3769; e)M. Rigolio, C. Castiglioni, G. Zerbi, F. Negri, *J. Mol. Struct.* **2001**, 563, 79; f)F. Negri, C. Castiglioni, M. Tommasini, G. Zerbi, *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 3306.
- [22] X. Wang, P. F. Fulvio, G. A. Baker, G. M. Veith, R. R. Unocic, S. M. Mahurin, M. Chi, S. Dai, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 4487.
- [23] a)M. Lotya, Y. Hernandez, P. J. King, R. J. Smith, V. Nicolosi, L. S. Karlsson, F. M. Blighe, S. De, Z. Wang, I. McGovern, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 3611; b)Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Sun, S. De, I. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. K. Gun'Ko, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, 3, 563.
- [24] a)Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Y. Sun, S. De, I. T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. K. Gun'ko, J. J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A. C. Ferrari, J. N. Coleman, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, 3, 563; b)A. A. Green, M. C. Hersam, *Nano Lett.* **2009**, 9, 4031; c)A. A. Green, M. C. Hersam, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, 1, 544; d)M. Lotya, Y. Hernandez, P. King, R. Smith, V. Nicolosi, L. Karlsson, F. Blighe, S. De, Z. Wang, I. McGovern, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 3611.
- [25] a)A. Padias, H. Hall Jr, D. Tomalia, J. McConnell, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 5305; b)G. Newkome, A. Nayak, R. Behera, C. Moorefield, G. Baker, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 358; c)U. Wiesler, A. Berresheim, F. Morgenroth, G. Lieser, K. Müllen, *Macromolecules* **2001**, 34, 187.
- [26] a)M. Müller, V. Iyer, C. Kübel, V. Enkelmann, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 1607; b)F. Dötz, J. Brand, S. Ito, L. Gherghel, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7707.
- [27] a)K. Laali, J. Houser, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1994**, 1994, 1303; b)H. Staab, M. Diehm, C. Krieger, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 8357.
- [28] B. T. King, J. Kroulik, C. R. Robertson, P. Rempala, C. L. Hilton, J. D. Korinek, L. M. Gortari, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 2279.

5 Synthese definierter Graphennanostreifen in Lösung

Neben den in Kapitel 4 beschriebenen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAKs) stellen auch Graphennanostreifen (GNRs, engl. **graphene nanoribbons**) einen definierten Ausschnitt aus der Struktur des Graphens dar (siehe Abbildung 5-1). Sie bestehen aus einer streifenförmigen Monolage an wabenförmig angeordneten sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen und haben ein besonders hohes Seitenverhältnis (Länge / Breite), so dass sie gemeinsam mit Kohlenstoff-Nanoröhren die Klasse der quasi-eindimensionalen Kohlenstoffmodifikationen darstellen.^[1] Das Konzept eines Graphenstreifens wurde von *Fujita* im Jahr 1996 als Modell für den Einfluss der Randstruktur auf die elektronischen Eigenschaften von Graphen entwickelt.^[2] Bei GNRs können diese Randeffekte wegen der geringen Breite der Streifen nicht vernachlässigt werden und beeinflussen deutlich die elektronischen Eigenschaften.^[3] Dies kann genutzt werden, um gezielt die Eigenschaften des Graphens zu verändern.

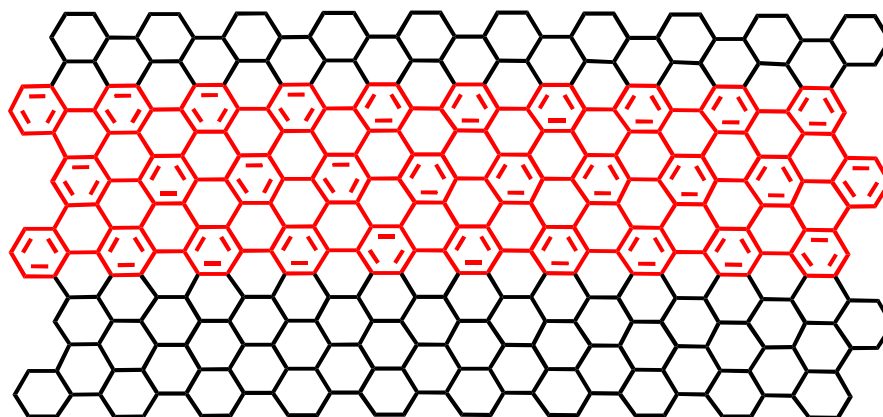


Abbildung 5-1: Schematische Darstellung der Struktur eines Graphennanostreifens (rote Farbe) als Ausschnitt aus dem Strukturmotiv des Graphens (schwarze Farbe). Zur einfacheren Übersicht sind im Graphengitter die π -Elektronen nicht dargestellt.

Graphen wurde bereits vielfach in der organischen Elektronik eingesetzt, beispielsweise als transparentes Elektrodenmaterial oder als aktives Material in Feldeffekttransistoren.^[4] Jedoch besitzt Graphen keine natürliche Bandlücke und verhält

Graphen-Nanostreifen

Ränder.^[11c] Die Synthese basierte dabei – wie für PAKs üblich – stets auf der Entwicklung maßgeschneiderter Polyphenylen-Vorläufer (hier **5-1**), die im letzten Reaktionsschritt durch eine intramolekulare *Scholl*-Reaktion (oxidative Cyclodehydrierung) in die zweidimensionalen Graphenstrukturen überführt wurden. Sowohl bei dem hier vorgestellten System (Abbildung 5-2) als auch bei früheren Systemen konnte jedoch nie eine vollständige Cyclodehydrierung erreicht werden, so dass durch das Vorliegen von Defekten eine Untersuchung der elektronischen Eigenschaften nicht möglich war.^[11a-c] Für GNR **5-2** wurde beispielsweise ein Dehydrierungsgrad von 96 % berichtet. Die Entwicklung optimierter Vorstufen sollte helfen, eine vollständige und defektfreie Planarisierung zu erreichen und Nebenreaktionen wie Fragmentierung oder Phenyl-Umlagerungsreaktionen zu unterdrücken.^[12]

Im Gegensatz zu diesen Ansätzen einer Synthese in Lösung konnten kürzlich in Zusammenarbeit mit der Gruppe von Professor Fasel (EMPA, Schweiz) definierte GNRs mit einer Länge von über 100 nm durch oberflächen-unterstützte Synthese hergestellt werden.^[13] Trotz dieses Erfolges war dieses Verfahren aber auf die Synthese von Sub-Monolagen auf leitfähigen Oberflächen beschränkt und es konnte bislang nur mit sublimierbaren Vorläufern durchgeführt werden. Da eine katalytisch aktive Metalloberfläche benötigt wurde, konnte auch keine Synthese auf Isolatoroberflächen erreicht werden, wie sie aber zur späteren Verwendung der GNRs als Halbleiter notwendig wäre. Daher war es das Ziel dieses Arbeitsprojektes neue Synthesestrategien in Lösung zu entwickeln, um auch hier defektfreie und lösliche GNRs mit „armchair“-Rändern zu erhalten und diese aus Lösung weiter zu verarbeiten. Auch sollte eine stärkere Ausdehnung entlang der Längsachse erreicht werden, um die Verarbeitung zu erleichtern und den Bau von Einzelmolekültransistoren zu ermöglichen.

5.1 Das Konzept eines gewinkelten Rückgrats

Um das Ziel von definierten und löslichen GNRs mit einer Länge von mehr als 12 nm zu erreichen, mussten zwei Syntheseschritte verbessert werden. Neben der vollständigen Cyclodehydrierung im letzten Reaktionsschritt musste bereits die Polymerisation zum Polyphenylen-Vorläufer optimiert werden, da dessen Kettenlänge der Ausdehnung des endgültigen Graphenstreifens nach der Dehydrierung entspricht. Hier musste folglich ein möglichst hohes Molekulargewicht erzielt werden. Limitierende Faktoren dieser Reaktion sollen am Beispiel der Synthese des bekannten GNRs **5-2** demonstriert werden.

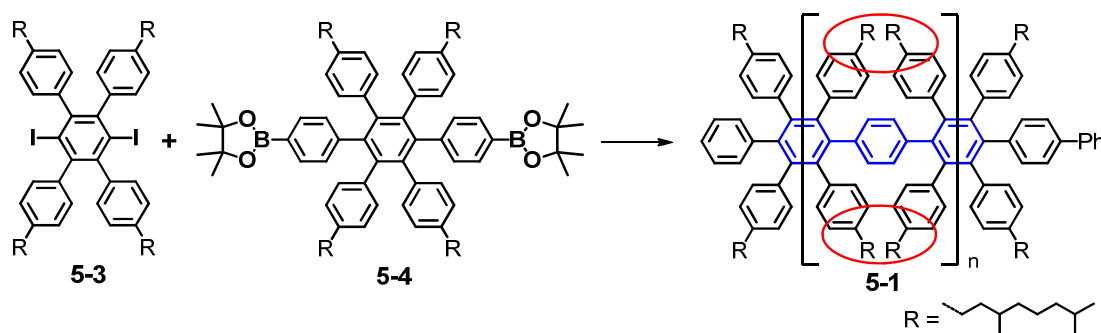


Abbildung 5-3: Schematische Darstellung des Polymerisationsschrittes zur Synthese des Polymers **5-1**^[11c]

In Abbildung 5-3 ist der Polymerisationsschritt zum Polyphenylen-Vorläufer **5-1** dargestellt, der später zum GNR **5-2** cyclodehydriert wurde.^[11c] Die maximale Länge des Polymers mit rund 10 nm wurde durch eine starke sterische Hinderung während der *Suzuki*-Polykondensation aus den Monomeren **5-3** und **5-4** verursacht, da die Iodfunktion bei **5-3** durch zwei Phenylreste in ortho-Position stark abgeschirmt wurde und dies eine Kupplung erschwerte. Auch wurde die Reaktion bei 111 °C durchgeführt, wo es leicht zu einer thermischen Spaltung der Kohlenstoff-Iod-Bindung kommen kann, was einen Kettenabbruch verursachen würde. Gleichzeitig kam es zu einer räumlichen Hinderung im Polymer durch überlappende Alkylreste (rote Kreise in Abbildung 5-3), was auch im folgenden Dehydrierungsschritt ein Ausbilden der Aryl-Aryl-Bindung benachbart zu diesen Resten behinderte und die unvollständige Cyclodehydrierung erklärte. Ein anderer wichtiger Aspekt war das Rückgrat des Polymers **5-1**: Es handelte sich hier um eine strikte Poly(*para*-phenylen)-Struktur, die entlang der Polymerkette nur wenig Flexibilität erlaubte

Graphen-Nanostreifen

(hervorgehoben in blauer Farbe).^[14] So konnte angenommen werden, dass es schon während der Polymerisation zu einer verstärkten Aggregation und einem Ausfällen der Moleküle kam, bevor höhere Molekulargewichte erreicht wurden.

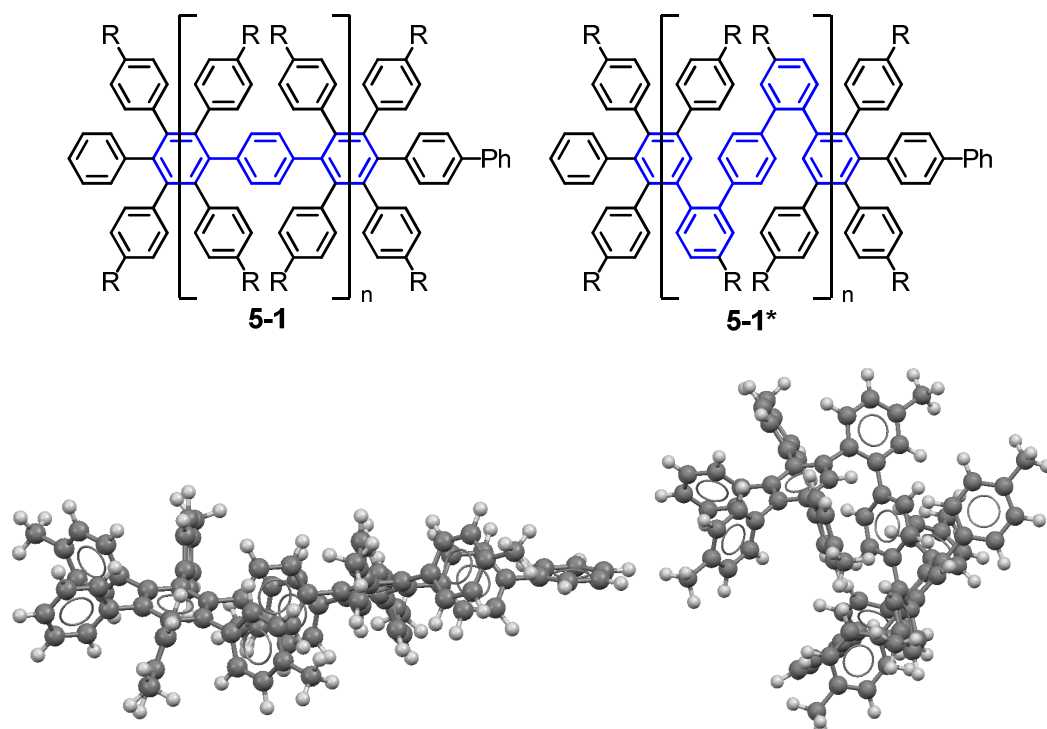


Abbildung 5-4: Vergleich der chemischen Strukturen der Polymere **5-1** (lineares Rückgrat) und **5-1*** (gewinkeltes Rückgrat) sowie eine Simulation der Strukturen mit $n=1$ und $R=CH_3$ (Energienminimierung mittels der Software Spartan V1.2.0 von Wavefunction Inc.).

Im Rahmen dieses Arbeitsprojektes wurde daher das Konzept eines gewinkelten Rückgrades in den Vorläufer-Polymeren entwickelt. Anstelle einer steifen Poly(*para*-phenylen)-Struktur, wie sie im Fall des Polymers **5-1** verwendet wurde, könnte beispielsweise der optimierte Vorläufer **5-1*** (Abbildung 5-4) eingesetzt werden. Nach der Cyclodehydrierung würden beide Systeme das gleiche GNR **5-2** ergeben. Die Simulation der Strukturen zeigte, dass es bei Polymer **5-1*** mit dem gewinkelten Rückgrat durch die höhere Flexibilität zu einer stärkeren Verdrillung kommen würde. So könnte die Aggregation unterdrückt werden und es sollte möglich sein, höhere Molekulargewichte zu erreichen. Auch während der Cyclodehydrierung im letzten Reaktionsschritt sollte die verbesserte Löslichkeit helfen, eine vollständige Planarisierung zu erzielen.

Basierend auf diesem Konzept wurden neuartige Ansätze entwickelt, die darauf abzielen, die sterische Hinderung während des Polymerisationsschrittes und während der abschließenden Cyclodehydrierung zum GNR zu reduzieren. Durch die Einführung von sterisch anspruchsvollen Alkylresten wurde zusätzlich eine erhöhte Löslichkeit induziert, die auch eine Charakterisierung der Substanzen in Lösung vereinfachte. Im Folgenden werden zwei unterschiedliche Systeme vorgestellt, die sich in ihrer Struktur und der Art des Polykondensationsschrittes zum jeweiligen Polyphenylen-Vorläufer unterscheiden. Dabei wird jeweils zunächst das Synthesekonzept vorgestellt, dann wird anhand eines Modellsystems gezeigt, inwiefern eine vollständige Cyclodehydrierung möglich war und anschließend wird die Charakterisierung der entsprechenden GNRs vorgestellt und diskutiert.

5.2 Via AA-BB-Typ Suzuki-Polykondensation

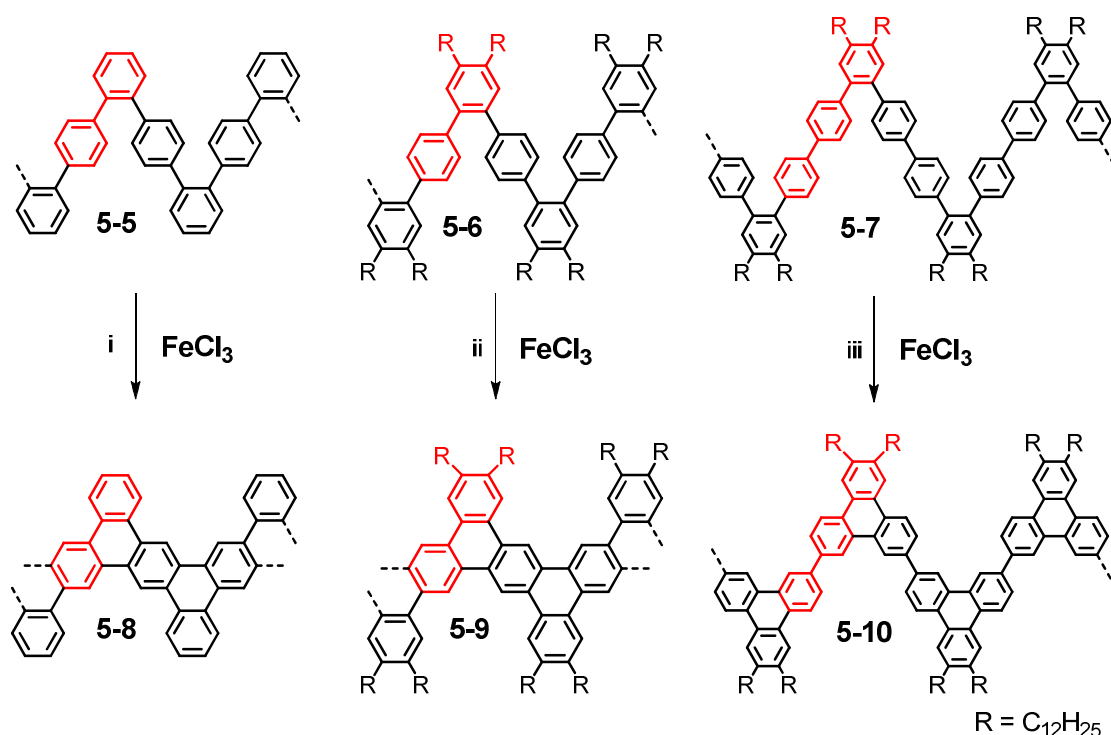


Abbildung 5-5: Synthese der konjugierten Nanobänder **5-8 – 5-10** aus den entsprechenden Polyphenylen-Vorläufern **5-5 – 5-7** durch Dehydrierung mit FeCl_3/DCM bei RT. i) 91 %; ii) 63 %; iii) 67 %. Die Wiederholungseinheiten sind in roter Farbe hervorgehoben.

Graphen-Nanostreifen

Die *Suzuki*-Polykondensation ist eine vielseitige Kupplungsreaktion, die schon mehrfach erfolgreich für die Synthese von Polymeren eingesetzt worden ist.^[15] In Abbildung 5-5 sind die Polyphenylen-Vorläufer **5-5**, **5-6** und **5-7** dargestellt, die auf dieser Route synthetisiert worden sind (Wiederholungseinheiten sind in roter Farbe markiert). Entsprechend den Anforderungen wurde ein gewinkeltes Rückgrat durch alternierende *ortho*- und *para*-verknüpfte Phenylringe erreicht und bei **5-9** und **5-10** wurden zusätzlich Alkylreste in der Peripherie eingeführt. Die entsprechenden GNRs **5-8** und **5-9** hatten eine Breite von 0,99 nm, die beim Nanostreifen **5-10** auf 1,35 nm erhöht wurde.

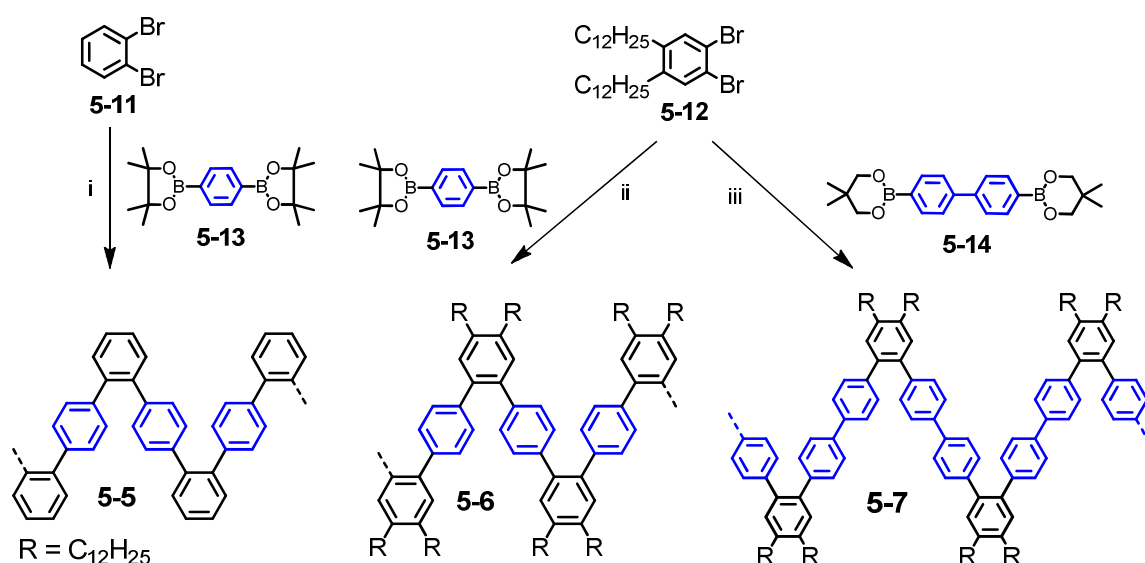


Abbildung 5-6: Synthese der Polyphenylen-Vorläufer **5-5** – **5-7** durch Suzuki-Polymerisation aus einem *o*-Dibrombaustein und einer *p*-Diborsäure unter Katalyse durch $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, Aliquat 336 und K_2CO_3 in Toluol/ H_2O . i) 74 %; ii) 79 %; iii) 71 %.

Die Synthese der Polyphenylen-Vorläufer **5-5**, **5-6** und **5-7** erfolgte durch Kupplung zweier bifunktionaler Monomere, weshalb dieser Ansatz auch als „AA-BB-Typ“ bezeichnet wird. Das Syntheschema ist in Abbildung 5-6 dargestellt. Es wurde jeweils ein *o*-Dibrombenzol mit einem *p*-Diborsäureester umgesetzt, was in diesem Fall mehrere Vorteile brachte: Die Monomere **5-11**, **5-12** und **5-13** waren kommerziell verfügbar und erlaubten daher die Durchführung der Reaktionen in einem großen Maßstab, so dass ausreichend Material für eine vollständige Charakterisierung erhalten wurde. Durch Verwendung des alkylsubstituierten 1,2-Dibrom-4,5-didodecylbenzols **5-12** konnten direkt löslichkeitsvermittelnde Gruppen in der Peripherie eingeführt werden und die Breite des

entstehenden Systems konnte ebenfalls sehr einfach durch die Wahl des verwendeten Diborsäureesters eingestellt werden (siehe blaue Markierung in Abbildung 5-6).

Ein Nachteil der *Suzuki*-Polykondensation vom „AA-BB-Typ“ war allerdings die Empfindlichkeit der Polymerisation hinsichtlich der Stöchiometrie der eingesetzten Monomerbausteine. Ein geringer Wägefehler von einem Prozent hätte bereits das Erreichen eines hohen Molekulargewichtes verhindert, selbst bei einem vollständigen Umsatz. Dieser Zusammenhang wurde von *Carothers* im Jahre 1936 untersucht und ist seitdem als „Carothers Gleichung“ bekannt.^[16] Definiert man einen Parameter r , der das Monomerverhältnis von AA und BB, angibt als

$$r = \frac{N_{AA}}{N_{BB}} \quad \text{mit } N_{AA} < N_{BB}$$

und p als den Umsatz der Komponente, die im Unterschuss eingesetzt wurde, so ergibt sich die durchschnittliche Polymer-Kettenlänge X_n (mittlerer Polymerisationsgrad) als

$$X_n = \frac{1 + r}{1 + r - 2pr}$$

Eine theoretisch unendliche Kettenlänge X_n konnte gemäß dieser Formel nur erreicht werden bei einem Umsatz von 100 % ($p = 1$) und einem exakten stöchiometrischen Verhältnis der beiden Monomere von 1 : 1. Es musste daher ein hoher Aufwand betrieben werden, um die Edukte der Polymerisationen so präzise wie möglich abzuwiegen, um die Polymer-Vorläufer **5-5 – 5-7** mit hohem Molekulargewicht zu erhalten. Dass Ansätze im Grammmaßstab möglich waren, erleichterte hierbei die Reduzierung von Wägefehlern.

Im Folgenden wurde zunächst anhand eines Modellsystems die Vollständigkeit der Cyclodehydrierung des Polymers **5-7** untersucht, um sicherzustellen, dass ein Polymer mit gewinkeltem Rückgrat für die Synthese von GNRs geeignet war. Anschließend wurden die drei Polymersysteme **5-5 – 5-7** synthetisiert und dehydriert. Eine Charakterisierung der erhaltenen Nanostreifen **5-8 – 5-10** erfolgte mittels IR- und Raman-Spektroskopie, MALDI-TOF-MS und Verfahren in Lösung wie Gel-Permeations-Chromatographie (GPC), Absorptions-, Fluoreszenz- und NMR-Spektroskopie.

5.2.1 Modellverbindung

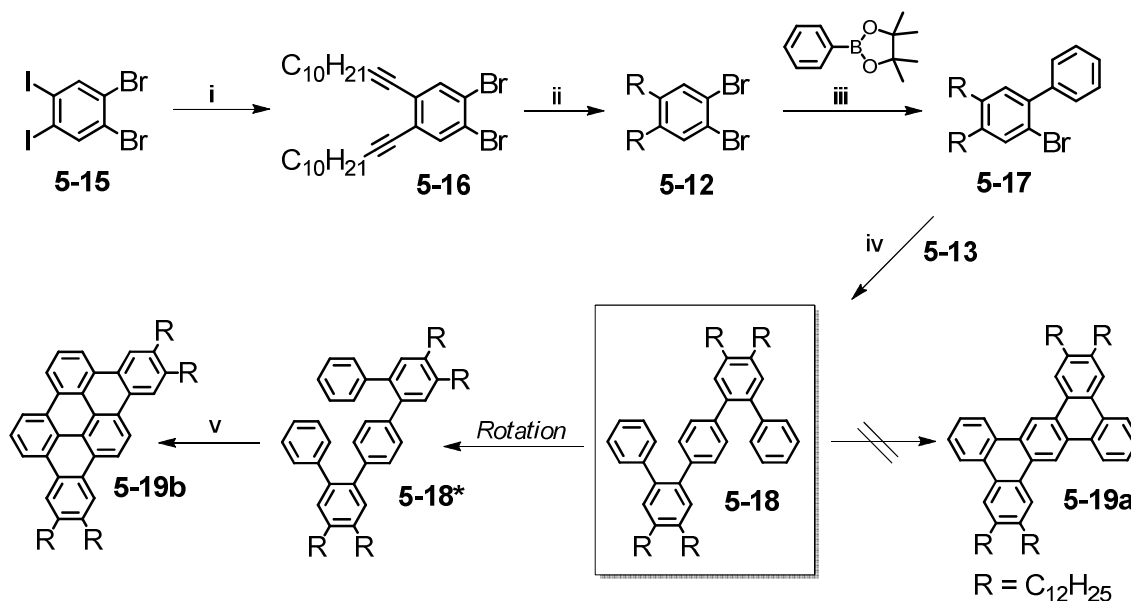


Abbildung 5-7: Syntheschema zur Darstellung und Cyclodehydrierung der Modellverbindung **5-18**, die einen Ausschnitt aus der Polymerkette des Vorläufers **5-6** darstellt. i) Pd(PPh₃)₄, CuI, 1-Dodecin, 60 %; ii) PtO₂, H₂, 98 %; iii) Pd(PPh₃)₄, Aliquat 336, K₂CO₃, Toluol/H₂O, 71 %; iv) Pd(PPh₃)₄, Aliquat 336, K₂CO₃, Toluol/H₂O, 68 %; v) FeCl₃, 91 %.

Die Modellverbindung **5-18** (schwarzer Kasten in Abbildung 5-7) wurde als definierter Ausschnitt aus dem Polymer-Vorläufer **5-7** synthetisiert und anschließend im Rahmen einer *Scholl*-Reaktion cyclodehydriert. In der Literatur waren zahlreiche Beispiele bekannt, wo es unter der Einwirkung von Lewis-Säuren wie Eisen(III)chlorid selektiv zu einer Phenylringumlagerung kam, bevor die oxidative Ringbildung einsetzte.^[12d, 17] Da solch eine Nebenreaktion die Ausbildung strikt linearer GNRs aus dem Polyphenylen-System **5-7** unmöglich machen würde, musste dies im Vorfeld überprüft werden. Gleichzeitig konnte anhand der Modellverbindung **5-18** überprüft werden, ob eine vollständige Cyclodehydrierung möglich wäre und welcher der zwei denkbaren polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAKs) **5-19a** oder **5-19b** bei der Reaktion entstehen würde. Es war bereits vielfach beobachtet worden, dass bei der Synthese von PAKs nicht alle theoretisch geeigneten Polyphenylen-Vorläufer vollständig dehydriert werden konnten (siehe auch Kapitel 4).^[11d, 12a, 18] Die Einführung der vier Dodecylreste war besonders wichtig, um zum einen die Löslichkeit des Produktes **5-19**

sicherzustellen, und um andererseits jegliche Art von Umlagerungsreaktionen im Molekül mittels ^1H -NMR-Spektroskopie nachweisen zu können.

Zur Synthese der Modellverbindung **5-18** wurde zunächst das literaturbekannte^[19] 1,2-Dibrom-4,5-diiodobenzol **5-15** selektiv zweifach an der Iodfunktion in einer *Sonogashira-Hagihara*-Kupplungsreaktion mit 1-Dodecin umgesetzt. Nach Reduktion der Dreifachbindungen der Zwischenstufe **5-16** mit Platin(IV)oxid und Wasserstoff konnte das 1,2-Dibrom-4,5-didodecylbenzol **5-12** in einer Ausbeute von 98 % als farbloser Feststoff erhalten werden. Um eine spätere Polymerisation zu verhindern, wurde selektiv eine der freien Bromfunktionen mit einem Phenylborsäureester gekuppelt, um den einfach funktionalisierten „Endcapper“ **5-17** mit einer Ausbeute von 71 % zu erhalten. Durch Umsetzen von 2,2 Äquivalenten **5-17** mit p-Phenyldiborsäureester **5-13** konnte die Modellverbindung **5-18** als farbloses Öl mit 68 %iger Ausbeute erhalten werden. Trotz des eingesetzten Überschusses an Endcapper wurde massenspektrometrisch einfach reagiertes Nebenprodukt gefunden. Wegen der ähnlichen Polarität war eine säulenchromatische Abtrennung mit Silicagel nicht erfolgreich, jedoch konnte das Produkt durch mehrfache „Recycling-GPC“ schließlich rein erhalten werden.

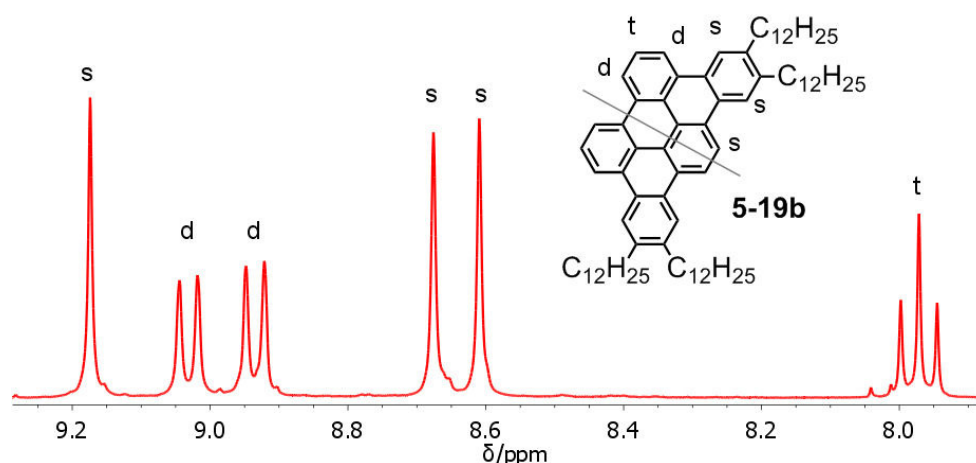


Abbildung 5-8: *Relevanter Bereich des ^1H -NMR-Spektrum der dehydrierten Modellverbindung **5-19b**. Aufgenommen in d_8 -THF (300 MHz, RT).*

Die Cyclodehydrierung der Modellverbindung **5-18** mit Eisen(III)chlorid ergab selektiv den PAK **5-19b** als wachsartige Substanz in einer Ausbeute von 91 %. Die Struktur und die vollständige und defektfreie Dehydrierung konnten durch ^1H -NMR-Spektroskopie (Abbildung 5-8) eindeutig bewiesen werden. Das Protonen-NMR-Spektrum zeigte sehr

Graphen-Nanostreifen

deutlich die hohe Symmetrie des entstandenen Produktes und bestätigte, dass es nicht zu Umlagerungsreaktionen oder der Bildung des PAKs **5-19a** gekommen war.

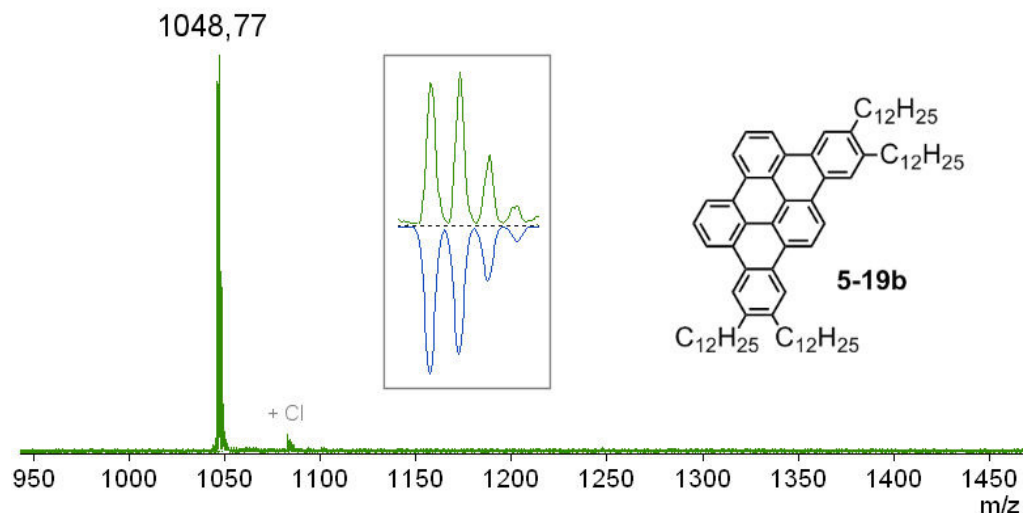


Abbildung 5-9: MALDI-TOF-Massenspektrum des PAK **5-19b**, Probenvorbereitung aus THF mit Dithranol als Matrix. Kasten: Vergrößertes Isotopenmuster (gemessen: grün, berechnet: blau)

Zusätzlich konnte die Bildung des PAK **5-19b** bei der Dehydrierung der Modellverbindung **5-18** durch hochaufgelöste MALDI-TOF-MS (Abbildung 5-9) bestätigt werden. Es konnte nur ein Signal gefunden werden, welches eine sehr hohe Übereinstimmung mit der berechneten Masse von 1048,88 g/mol zeigte. Bei PAK **5-19a** hingegen wäre es bedingt durch eine unterschiedliche Zahl an neu gebildeten Aryl-Aryl-Bindungen zu einer abweichenden Masse gekommen. Diese konnte aber nicht gefunden werden, sondern nur ein weiteres sehr schwaches Signal, das dem einfach chlorierten Produkt zugeordnet werden konnte.

Durch die Untersuchung der Modellverbindung **5-18** konnte gezeigt werden, dass eine vollständige Cyclodehydrierung der entwickelten Polymere möglich war, ohne dass es zum Auftreten von störenden Nebenreaktionen kam. Die Ausbildung des PAKs **5-19b** anstelle von **5-19a** bestätigte die hohe Selektivität der Scholl-Reaktion. Die Faktoren, die diese Reaktion beeinflussen, konnten bislang nicht vollständig geklärt werden. Es wurde vermutet, dass sich das aromatische System mit der größten Ausdehnung und damit dem größten Energiegewinn bildete.

5.2.2 Polymersynthese

Da der Polymerisationsgrad direkt mit der Länge der späteren Nanostreifen **5-8** – **5-10** korrelierte, war es das Ziel einen möglichst hohen Polymerisationsgrad zu erreichen. Neben der strukturellen Verbesserung der Polymere **5-5** – **5-7** mit einem gewinkelten Rückgrat und der Einführung von löslichkeitsvermittelnden Alkylresten in der Peripherie wurde auch die chemische Reaktionsführung sorgfältig optimiert. Da bei *Suzuki*-Polykondensationen vom AA-BB-Typ die Stöchiometrie der Monomerbausteine von so hoher Bedeutung ist, wurden alle Monomere mehrfach umkristallisiert bzw. säulenchromatographisch aufgereinigt, unter Hochvakuum getrocknet und das Abwiegen erfolgte an einer hochpräzisen Analysenwaage. Auch wurden die Polymerisationen in einem Mikrowellenreaktor durchgeführt, da dies die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich erhöhte und auch Reaktionstemperaturen oberhalb des Siedepunktes der Lösungsmittel erlaubte.^[20]

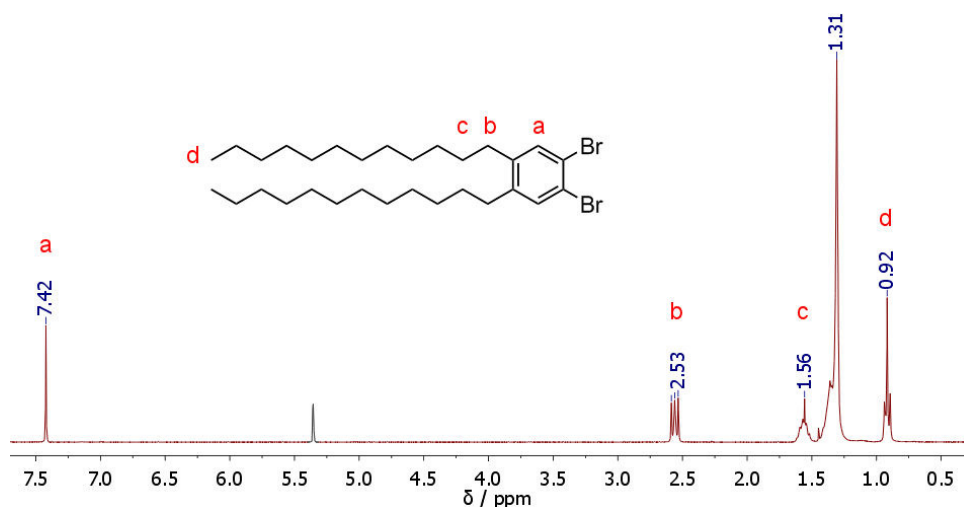


Abbildung 5-10: ¹H-NMR-Spektrum des Monomers **5-12**, das die hohe Reinheit bestätigt. Aufgenommen in d₂-DCM (300 MHz, RT). Lösungsmittelsignale in grauer Farbe.

Die Synthese des alkylierten Monomers 1,2-Dibrom-4,5-didodecylbenzol **5-12** wurde bereits in Kapitel 5.2.1 vorgestellt. Die hohe Reinheit des Monomers konnte mittels Massenspektrometrie und ¹H-NMR-Spektroskopie bestätigt werden (Abbildung 5-10), die nur ein einziges Singulettsignal im aromatischen Bereich zeigte. So konnte die Abwesenheit von einfach funktionalisiertem Monomer sichergestellt werden.

Graphen-Nanostreifen

Das Syntheschema der drei Polymer-Vorläufer **5-5** – **5-7** ist in Abbildung 5-6 dargestellt. Die *Suzuki*-Polykondensationsreaktionen wurden in einem mikrowelleneigneten Reaktionsgefäß aus Glas durchgeführt, das vor der Reaktion mit einem Septum luftdicht verschlossen wurde. Äquimolare Mengen der Monomere wurden zunächst unter atmosphärischen Bedingungen abgewogen und zusammen mit dem Phasentransferkatalysator „Aliquat 336“ in Toluol gelöst (50 mg / ml). Nach Zugabe der wässrigen Kaliumcarbonat-Lösung wurde die Lösung für 15 Minuten mit einem Argonstrom entgast, bevor der Palladiumkatalysator zugegeben wurde. Schließlich wurde die Reaktionsmischung in einem Mikrowellenreaktor mit einer Leistung von 300 Watt für 10 h auf 100 °C erhitzt. Dabei kam es teilweise schon zu einem Ausfällen des Polymers in der organischen Phase. Die Polymerkettenenden wurden zuletzt durch zwei angeschlossene Reaktionen mit Phenylborsäureester an der Bromfunktion und mit Brombenzol am Borsäureende abgeschlossen (engl. „endcapping“). Zur Entfernung von Katalysatorresten im Polymer wurde die organische Phase abgetrennt in eine HCl/Methanol-Mischung getropft und über Nacht gerührt. Der entstehende Niederschlag wurde in der Zentrifuge abgetrennt und wiederholt von THF in Methanol umgefällt, bevor er abfiltriert und im Vakuum getrocknet wurde.

Da niedermolekulare Oligomere nach der Cyclodehydrierung der Polymere die Charakterisierung der GNRs stören würden, war es notwendig diese abzutrennen. Durch das wiederholte Umfällen der Polymere war es bereits möglich gewesen, selektiv die hohen Molekulargewichte auszufällen. Zur Vollständigen Abtrennung wurden die Polymere **5-6** und **5-7** über eine manuelle präparative GPC-Säule fraktioniert. Eine genaue Bestimmung der erhaltenen Molekulargewichte war nicht möglich, da MALDI-TOF-MS bei polydispersen Proben erhebliche Probleme beim Nachweis hochmolekularer Spezies zeigte und für eine GPC-Analyse kein geeigneter Standard verfügbar war.^[21] Wegen des gewinkelten Rückgrats der Polymere **5-5** – **5-7** wurde Polystyrol anstelle des steifen Poly(*para*-phenylen) als GPC-Standard verwendet. So konnten relative Näherungswerte zum Vergleich der Molekulargewichte und Informationen über die Polydispersität der Proben gewonnen werden. Absolute Werte der Molmassen wurden durch MALDI-TOF-MS bestimmt, jedoch musste davon ausgegangen werden, dass die höchsten nachweisbaren Molmassen nicht das tatsächlich vorliegende Maximum darstellten.

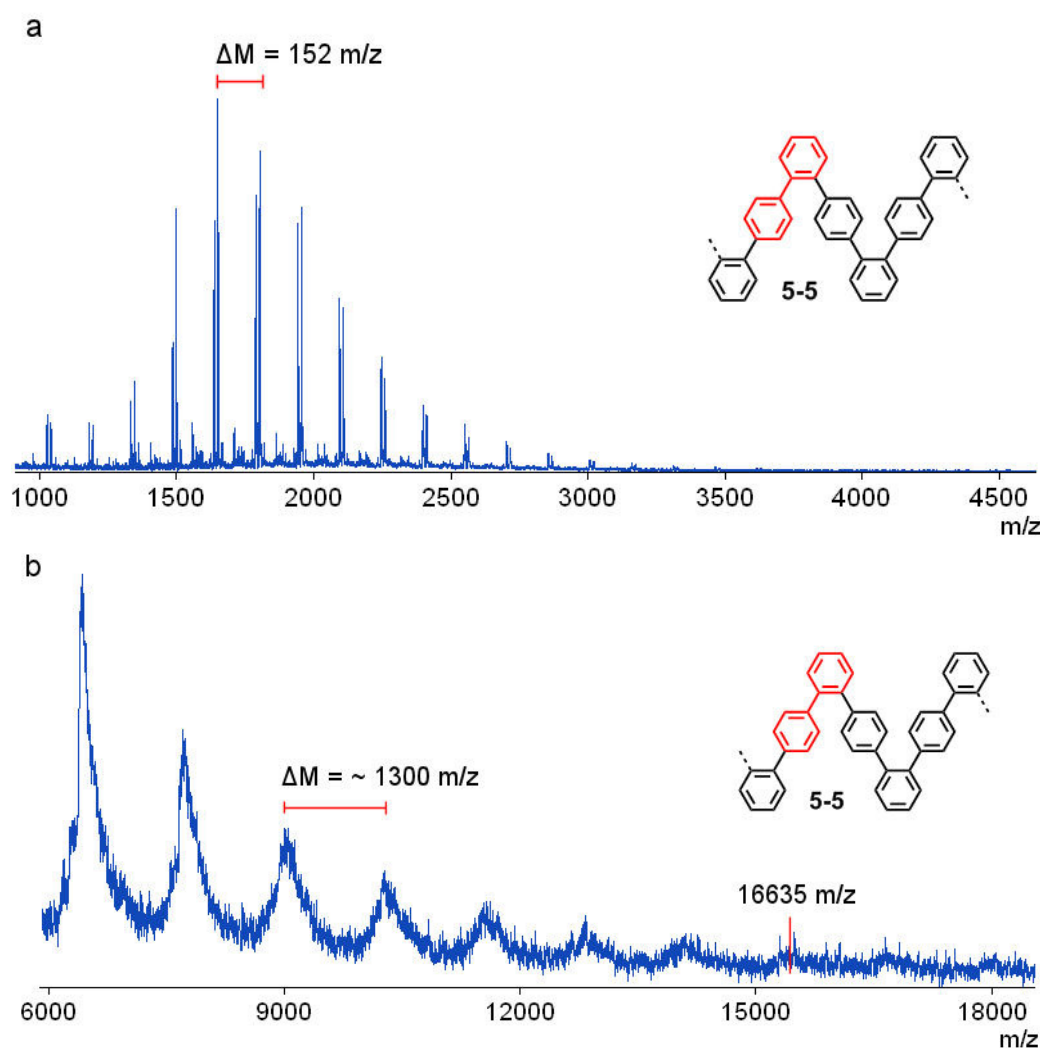


Abbildung 5-11: MALDI-TOF-MS der löslichen (**a**, THF, Dithranol-Matrix) und der unlöslichen Fraktion (**b**, lösungsmittelfreie Probenvorbereitung, TCNQ-Matrix, linearer Messmodus) des GNR-Vorläufers **5-5**.

Beim Polyphenylen-Vorläufer **5-5** kam es wegen des Fehlens von Löslichkeitsvermittelnden Alkylresten zu einem Ausfällen des Polymers schon bei niedrigen Molekulargewichten. Für die lösliche Fraktion konnte mittels MALDI-TOF-MS ein Molgewicht von 1300 – 2500 g/mol gefunden werden (Abbildung 5-11-a) mit einem Abstand von 152 m/z zwischen den Signalen, was in hoher Übereinstimmung mit dem berechneten Wert von 152,05 m/z war. Für die Fraktion, die während der Reaktion ausgefallen war, konnten im linearen Messmodus Molekulargewichte von bis zu 16000 m/z nachgewiesen werden (Abbildung 5-11-b). Dies entsprach etwa 105 Wiederholungseinheiten und ergab eine berechnete Kettenlänge von mindestens 40

Graphen-Nanostreifen

nm. Eine GPC-Analyse ergab sogar ein mittleres Molekulargewicht von $M_w = 30970$ g/mol. Es konnte somit durch den Syntheseansatz eines gewinkelten Rückgrats eine signifikante Steigerung des Polymerisationsgrades im Vergleich zu den bekannten Systemen wie **5-1** (Abbildung 5-2) erzielt werden, trotz der geringen Löslichkeit in Toluol. Für die Polymere **5-6** und **5-7** wurde daher das Erreichen noch höherer Molekulargewichte erwartet.

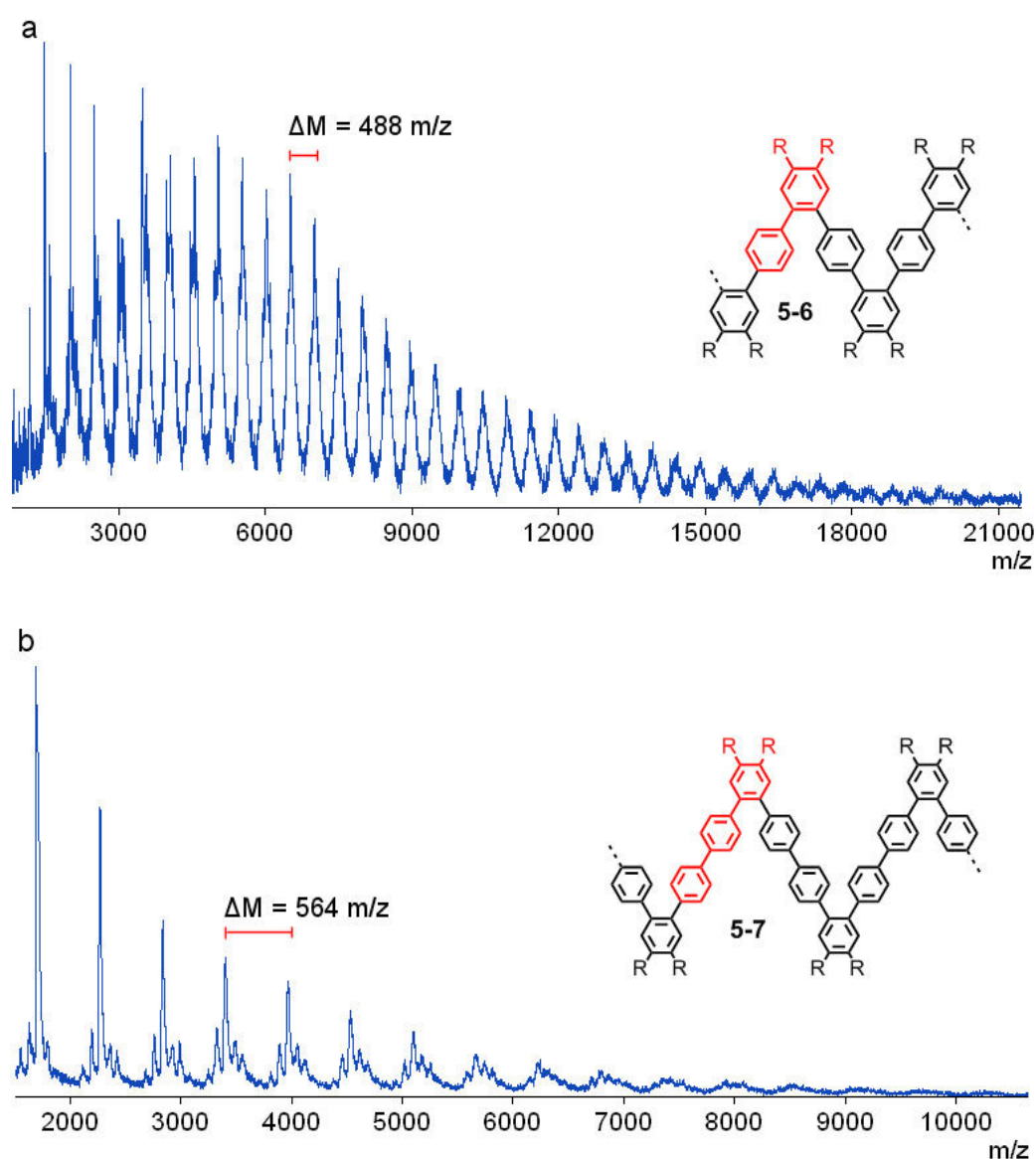


Abbildung 5-12: MALDI-TOF-MS der unfractionierten Polyphenylen-Vorläufer **5-6** (a) und **5-7** (b) mit Dodecyl-Alkylresten. Lösungsmittelfreie Probenvorbereitung mit TCNQ als Matrix, linearer Messmodus.

Bei den Polymer-Vorläufer **5-6** und **5-7** mit Dodecylresten konnten Aggregationseffekte während der Reaktion erfolgreich unterdrückt werden, so dass nach Abschluss der Reaktion und Abkühlen der Reaktionslösungen auf Raumtemperatur kein Niederschlag auftrat. Das höchste Molekulargewicht, das mittels MALDI-TOF-MS (lösungsmittelfreie Probenvorbereitung mit TCNQ als Matrix) im linearen Messmodus nachgewiesen werden konnte, lag bei Polymer **5-6** im Bereich von 20000 g/mol, was rund 41 Wiederholungseinheiten entsprach (Abbildung 5-12-a). Für den Polymer-Vorläufer **5-7** konnten mindestens 10000 g/mol nachgewiesen werden, was rund 18 Wiederholungseinheiten entsprach (Abbildung 5-12-b). Im Spektrum konnte sehr deutlich ein für AA-BB-Polymerisationen typisches Muster gefunden werden, das auch das erfolgreiche Endcapping der Polymere zeigte, da keine Bor- bzw. Bromfunktion mehr nachweisbar war.

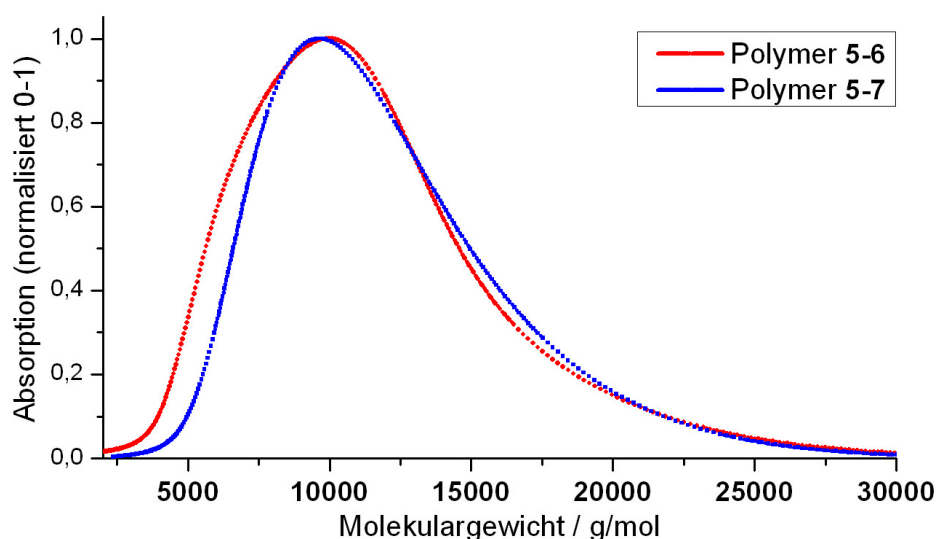


Abbildung 5-13: Durch GPC-Analyse bestimmte Molekulargewichtsverteilungen der Polymere **5-6** und **5-7**, berechnet gegen einen PS-Standard, Lösungsmittel THF, UV-Detektor.

In Abbildung 5-13 sind die durch GPC-Analyse gegen einen Polystyrol-Standard berechneten Molekulargewichtsverteilungen der Polymere **5-6** und **5-7** abgebildet. Die Messungen wurden in THF als Lösungsmittel durchgeführt und mittels UV-Detektor ausgewertet. Die Auswertung zeigte, dass beide Polymere eine nahezu identische Molekulargewichtsverteilung erreichten mit einem Maximum bei 10000 g/mol. Für **5-6** konnte so ein mittleres Molekulargewicht von $M_w = 9900$ g/mol mit einer niedrigen Polydispersität (M_w / M_n) von 1,21 ermittelt werden, was durch das Abtrennen der

Graphen-Nanostreifen

niedermolekularen Oligomeren bedingt war. Für Polymer **5-7** wurde ein vergleichbarer Mittelwert von $M_w = 10700$ g/mol mit einer Polydispersität von 1,13 ermittelt. Interessant war der direkte Vergleich mit den höchsten durch MALDI-TOF-MS nachweisbaren Molmassen, die trotz einer vergleichbaren Molekulargewichtsverteilung deutlich unterschiedlich waren mit 20000 g/mol bei Polymer **5-6** und 10000 g/mol bei **5-7**. Dies bestätigte, dass eine absolute Bestimmung der maximalen Molekulargewichte kaum möglich war. Andere Methoden wie dynamische Lichtstreuung konnte bei den Polyphenylenen nicht angewendet werden, da die Proben eine zu starke Absorption und Fluoreszenz bei allen verfügbaren Laser-Wellenlängen zeigten und so eine korrekte Messung verhinderten.

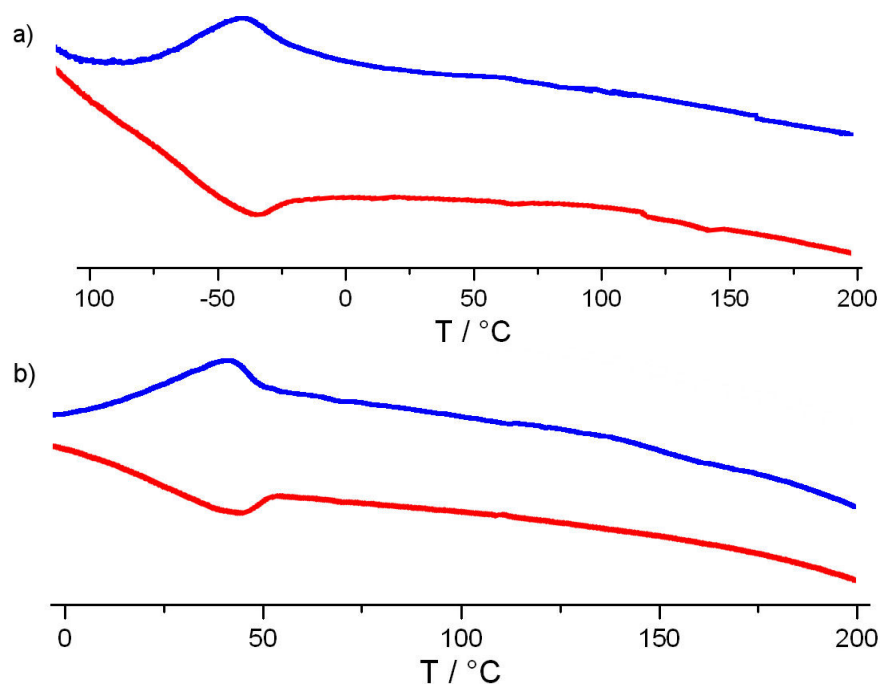


Abbildung 5-14: DSC-Kurven der Polymere **5-6** (a) und **5-7** (b), aufgenommen bei einer Heiz- und Kühlrate von 10 °C/min in einem Temperaturbereich von -100 bis +250 °C. (rot = Heizen, blau = Kühlen), 2. Zyklus.

Die Polymere **5-6** und **5-7** wurden außerdem auf ihr Phasenverhalten hin untersucht, da durch die hohe Anzahl an Alkylresten die Ausbildung von Mesophasen möglich sein sollte. Durch dynamische Differenzkalorimetrie-Experimente (DSC, siehe Abbildung 5-14) konnten für beide Proben reversible Phasenübergänge bei -31 °C bzw. 45 °C beobachtet werden. 2D-Röntgenbeugungsexperimente (2D-WAXS) zeigen aber eine

ungeordnete Packung der Moleküle, so dass es sich bei den Übergängen wohl um eine Reorganisation der Alkylketten handelte. Eine Selbstorganisation der Polymere zu lamellaren Strukturen war in der Literatur bereits für andere Polymere berichtet worden^[22] und hätte den Vorteil, dass eventuell eine thermische Dehydrierung an geordneten Filmen auf Oberflächen möglich wäre.

Eine weitergehende Charakterisierung der Polymere mit Methoden wie ¹H-NMR-Spektroskopie sowie IR-, Raman-, UV-VIS- und Fluoreszenzspektroskopie wird im folgenden Kapitel vorgestellt und mit den Eigenschaften der erhaltenen GNRs verglichen.

5.2.3 Cyclodehydrierung und Charakterisierung

Die Cyclodehydrierung der Polymer-Vorläufer **5-5** – **5-7** zu den entsprechenden Nanostreifen **5-8** – **5-10** (siehe Abbildung 5-5) wurde mittels intramolekularer *Scholl*-Reaktion unter Verwendung von Eisen(III)chlorid als *Lewis*-Säure und Oxidationsmittel durchgeführt. Typischerweise wurde die Reaktion mit einer sehr niedrigen Polymer-Konzentration von unter 1 mg / ml in unstabilisiertem Dichlormethan durchgeführt, um das Auftreten intermolekularer Aryl-Aryl-Kupplungen zu verhindern. Die Reaktionslösungen wurden während der gesamten Reaktionszeit von 3 Tagen mit einem Argonstrom entgast, um Sauerstoff und das entstehende HCl auszutreiben. Zu Beginn der Reaktion wurden fünf Äquivalente Eisen(III)chlorid pro zu bildender Bindung als konzentrierte Lösung in Nitromethan rasch zugegeben. Nach Abschluss der Dehydrierung wurden die GNRs mit Methanol ausgefällt und weiter aufgereinigt.

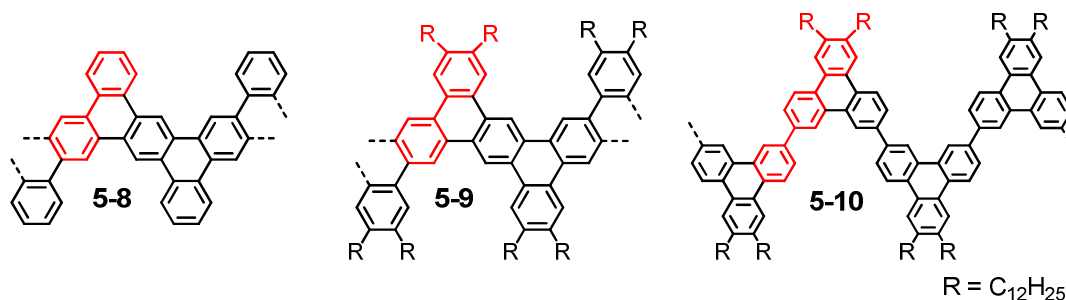


Abbildung 5-15: Strukturen der synthetisierten Nanostreifen **5-5** – **5-8**

GNR **5-8** ohne Alkylreste konnte mit einer Ausbeute von 91 % als schwarzer unlöslicher Feststoff erhalten werden. Zur Aufarbeitung wurde das Rohprodukt daher durch Soxhletextraktion mit THF und Methanol von allen löslichen Verunreinigungen befreit und schließlich im Hochvakuum getrocknet. Die Nanostreifen **5-9** und **5-10** zeigten eine sehr gute Löslichkeit von mehr als 40 mg / ml in allen gängigen organischen Lösungsmitteln wie Toluol, THF oder DCM. Die Rohprodukte wurden daher durch mehrfaches Umfällen aus THF in Methanol und anschließende Soxhletextraktion mit Aceton von allen Verunreinigungen, Nebenprodukten und anorganischen Rückständen befreit. Die aufgereinigten Nanostreifen wurden dabei – wie auch schon die Modellverbindung **5-19b** (siehe Abbildung 5-7) – als braune, wachsartige Feststoffe erhalten.

Eine Charakterisierung der Nanostreifen und ein Nachweis der vollständigen und defektfreien Dehydrierung sollen im Folgenden anhand verschiedener Charakterisierungsmethoden erbracht werden. Da es bei der Ausbildung der neuen Aryl-Aryl-Bindungen in den Vorläufern zu einer Abspaltung von Wasserstoff kam, konnte die Massenabnahme zwischen Polymer und Graphenstreifen massenspektrometrisch nachgewiesen werden und mit theoretischen Werten verglichen werden.

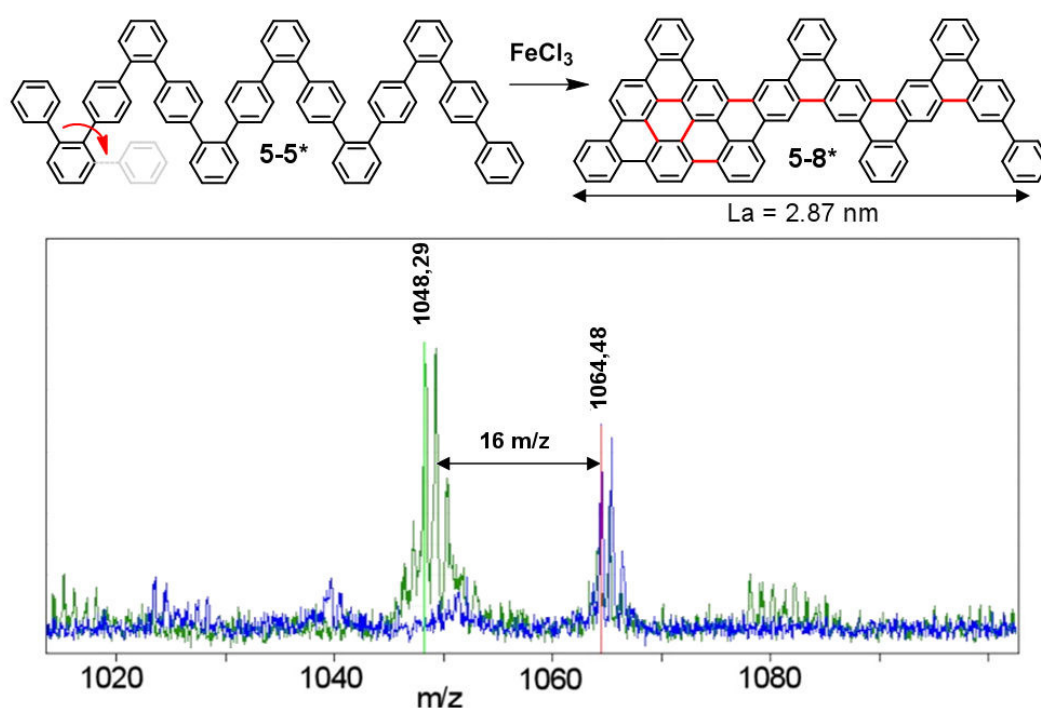


Abbildung 5-16: Überlagerte MALDI-TOF-MS eines Oligomers **5-5*** (7 Wiederholungseinheiten) von Polymer **5-5** (blau) und des entsprechenden GNRs **5-8*** (grün). Das Spektrum zeigt den Verlust von exakt 16 Wasserstoffatomen während der Cyclodehydrierung.

Beispielhaft soll an dieser Stelle die Dehydrierung eines Oligomers **5-5*** ($n = 6$ mit Endcapping an beiden Enden) von Polymer **5-5** und des entsprechenden GNRs **5-8*** vorgestellt werden. Die chemischen Strukturen und ein vergrößerter Ausschnitt der überlagerten MALDI-TOF-MS der beiden Komponenten sind in Abbildung 5-16 dargestellt. Ähnlich wie bei der Modellverbindung **5-18b** war eine freie Rotation der *ortho*-Biphenylgruppe am Ende des Oligomers möglich und erlaubte somit die Bildung zweier verschiedener GNRs nach der Cyclodehydrierung (siehe roter Pfeil). Jedoch wurde genau wie beim PAK **5-19b** selektiv nur der GNR **5-8*** gebildet mit acht neuen Aryl-Aryl-Bindungen. In voller Übereinstimmung mit der erwarteten Abspaltung von

Graphen-Nanostreifen

16 Wasserstoffatomen konnte massenspektrometrisch nur das Signal des Produktes **5-8*** bei 1048,29 m/z gefunden werden (in grüner Farbe), was die vorhersagbare strukturelle Perfektion dieser Reaktion zeigte.

Um die vollständige Dehydrierung und die defektfreie Struktur des GNR **5-8*** weiter zu belegen, wurden Proben des Oligomers **5-5*** und des Produktes spektroskopisch charakterisiert. Raman-Spektroskopie erlaubte es, relevante Informationen über die Ausdehnung des π -Systems innerhalb der Zielverbindung zu erhalten und dadurch die Konjugationslänge zu berechnen.^[23]

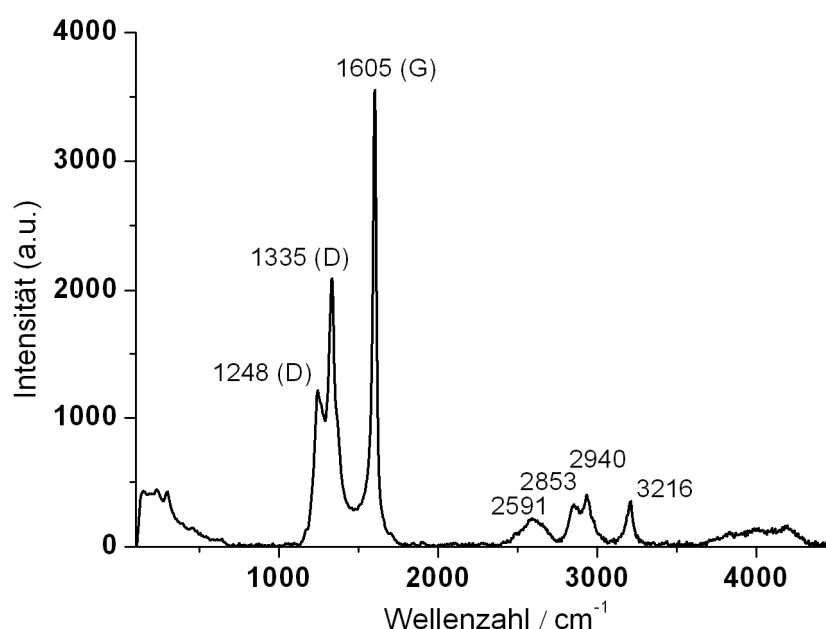


Abbildung 5-17: Raman Spektrum des GNR **5-8***. Aufgenommen in einem KBr-Pressling mit Laser-Anregung bei $\lambda = 532$ nm.

Zur Aufnahme von Raman-Spektren wurden die Proben im Verhältnis 1:100 mit Kaliumbromid homogenisiert und in ein dünnes Pellet gepresst. Charakteristisch für Graphen waren dabei zwei Banden. Die D-Bande (engl. disorder), die durch Defekte innerhalb des Graphens und durch Randeffekte auftritt und bei defektfreiem und unendlich ausgedehntem Graphen nicht auftreten würde. Die G-Bande hingegen entsteht durch C-C-Schwingungen innerhalb eines graphitischen Materials und tritt in fast allen sp^2 -Kohlenstoffsystemen auf. Das aufgenommene Raman-Spektrum des GNR **5-8*** ist in Abbildung 5-17 dargestellt. Durch eine hohe Auflösung konnte bei der D-Bande eine Feinstruktur mit Intensitätsmaxima bei 1248 und 1335 cm^{-1} gefunden werden und eine

scharfe G-Bande bei 1605 cm^{-1} . Die Lage dieser Banden war in hoher Übereinstimmung mit literaturbekannten Werten für Graphenstreifen.^[24] Bei Vielfachen dieser Wellenzahlen konnten auch die Signale zweiter und dritter Ordnung gefunden werden. Für eine Berechnung der Dimensionen L_a des GNR **5-8*** wurde das Verhältnis der Integrale (I) von D- und G-Bande erster Ordnung gemäß der Formel $I(D)/I(G) = C(\lambda)/L_a$ umgerechnet. $C(\lambda)$ stellte dabei einen wellenlängenabhängigen Faktor dar, der für $\lambda = 532\text{ nm}$ den Wert $C(\lambda) = 4,4\text{ nm}$ annahm.^[23] So konnte eine Dimension von $2,8 - 2,9\text{ nm}$ berechnet werden, was in sehr hoher Übereinstimmung mit dem berechneten Durchmesser von $2,87\text{ nm}$ war (siehe Abbildung 5-17) und eine vollständige Cyclodehydrierung des GNRs bestätigte (Berechnung nach Energieminimierung mittels der Software Spartan V1.2.0 von Wavefunction Inc.).

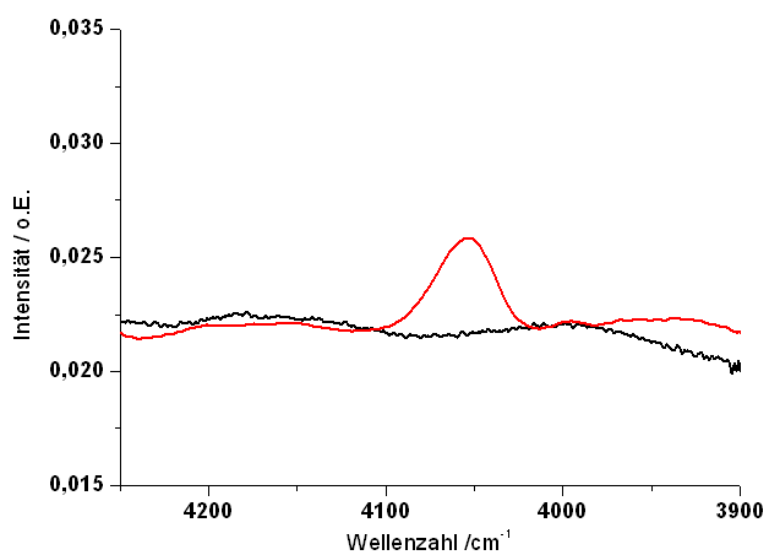


Abbildung 5-18: *Relevanter spektraler Bereich des IR-Spektrums des Oligomers **5-5*** (rote Linie) und des GNRs **5-8*** (schwarze Linie), der das vollständige Verschwinden der Bande bei 4050 cm^{-1} (freie Phenylrotation) nach der Cyclodehydrierung zeigt.*

Die Vollständigkeit der Cyclodehydrierung beim GNR **5-8*** konnte durch IR-Spektroskopie zusätzlich bestätigt werden (Abbildung 5-18). Die Bande bei 4050 cm^{-1} war charakteristisch für die freie Rotation von Phenylringen und sie konnte eindeutig im Spektrum der Vorstufe **5-5*** beobachtet werden (rote Linie).^[25] Nach Abschluss der Dehydrierung konnte durch eine vollständige Abwesenheit dieser Bande ein Vorhandensein uncondensierter Phenylringe im Molekül ausgeschlossen und somit die vollständige Cyclodehydrierung nachgewiesen werden.

Graphen-Nanostreifen

Wegen der geringen Löslichkeit des GNR **5-8** war eine weitergehende Charakterisierung nicht möglich. Die Nanostreifen **5-9** und **5-10** hingegen erlaubten neben MALDI-TOF-MS und IR-Spektroskopie zum ersten Mal auch eine Charakterisierung von GNRs mittels $^1\text{H-NMR}$ -, UV-VIS- und Fluoreszenzspektroskopie in Lösung.

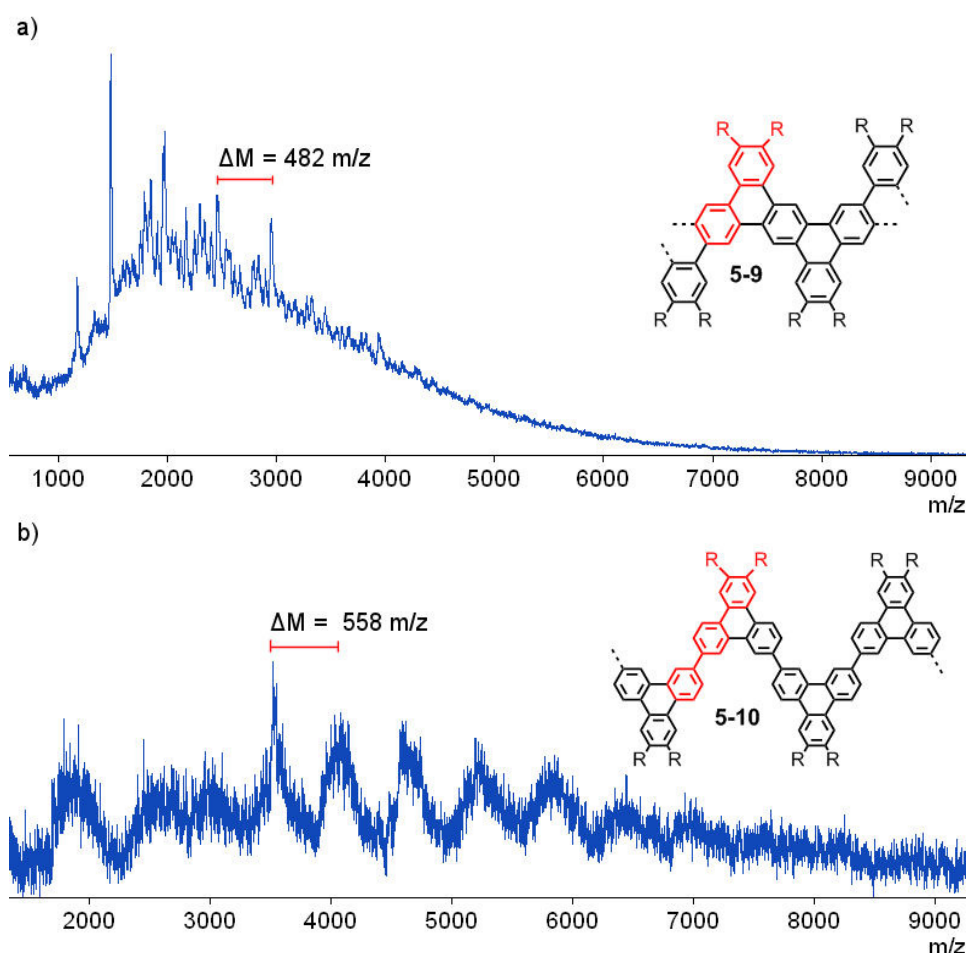


Abbildung 5-19: MALDI-TOF-MS der Nanostreifen **5-9** (a) und **5-10** (b). Lösungsmittelfreie Probenvorbereitung mit TCNQ als Matrix, linearer Messmodus.

Die Aufnahme von MALDI-TOF-MS der Nanostreifen **5-9** und **5-10** war nur sehr schwer möglich, da es nicht gelang die Graphenstreifen unfragmentiert zu ionisieren. Im Reflektor-Modus konnten keine Produktsignale gefunden werden und erst bei lösungsmittelfreier Probenvorbereitung mit TCNQ als Matrix konnten im linearen Messmodus schwache Signale erhalten werden. Unter Berücksichtigung der deutlich reduzierten Auflösung von MALDI-TOF-MS im linearen Modus und der starken Signalverbreiterung, zeigten diese Signale trotzdem Abstände zueinander, die in der

Größenordnung der berechneten Masse der jeweiligen Wiederholungseinheiten lagen. Für **5-9** war ein Abstand von 486 m/z berechnet worden und ein Abstand von 482 m/z konnte experimentell gefunden werden. Bei **5-10** wurden 558 m/z gemessen und der berechnete Wert lag bei 562 m/z. Die Struktur der Polymere blieb somit während der Dehydrierungsreaktion erhalten, jedoch war es mittels MALDI-TOF-MS nicht mehr möglich, Nanostreifen mit einem Molgewicht über 7000 g/mol nachzuweisen. Durch GPC-Analyse konnte hingegen für **5-9** noch immer ein mittleres Molekulargewicht von $M_w = 9000$ g/mol und für **5-10** sogar ein Mittelwert von $M_w = 20300$ g/mol bestimmt werden. Dies zeigte, dass MALDI-TOF-MS bei Nanostreifen mit hohen Molekulargewichten keinen zuverlässigen Nachweis mehr ermöglichte.

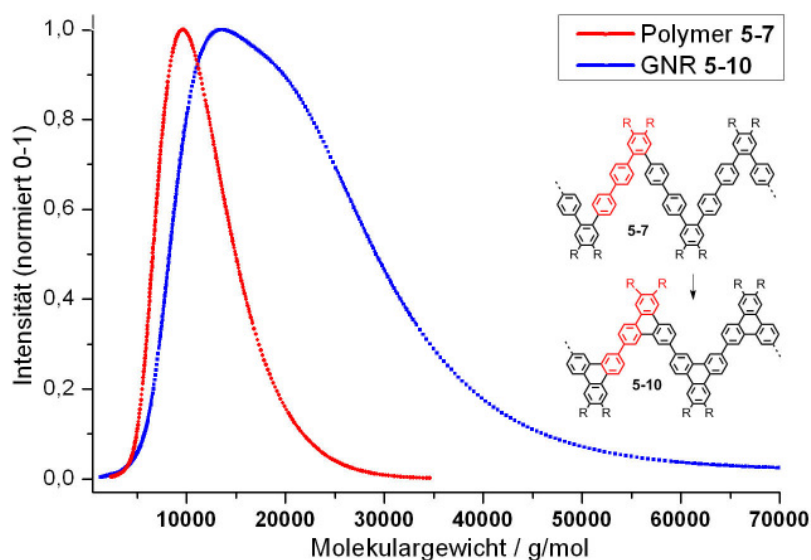


Abbildung 5-20: Durch GPC-Analyse bestimmte Molekulargewichtsverteilungen des Polymer-Vorläufers **5-7** (rot) und des dehydrierten Produktes **5-10** (blau), berechnet gegen einen PS-Standard, Lösungsmittel THF, UV-Detektor.

In Abbildung 5-20 sind die durch GPC-Analyse gegen einen Polystyrol-Standard berechneten Molekulargewichtsverteilungen des Polymer-Vorläufers **5-7** und des entsprechenden Nanostreifens **5-10** abgebildet. Die Messungen wurden in THF als Lösungsmittel durchgeführt und mittels UV-Detektor ausgewertet. Wie erwartet, zeigte der Verlauf der Kurven, dass das bestimmte Molekulargewicht während der Cyclodehydrierung deutlich zunahm. Da in der GPC-Analytik der hydrodynamische Radius der Moleküle entscheidend war für die Retentionszeit auf der Säule, führte die Transformation des flexiblen Polyphenylen-Vorläufers **5-7** in den steifen Nanostreifen **5-10**

Graphen-Nanostreifen

zu einer scheinbaren Zunahme des Molekulargewichtes und bestätigte damit die erfolgreiche Cyclodehydrierung.

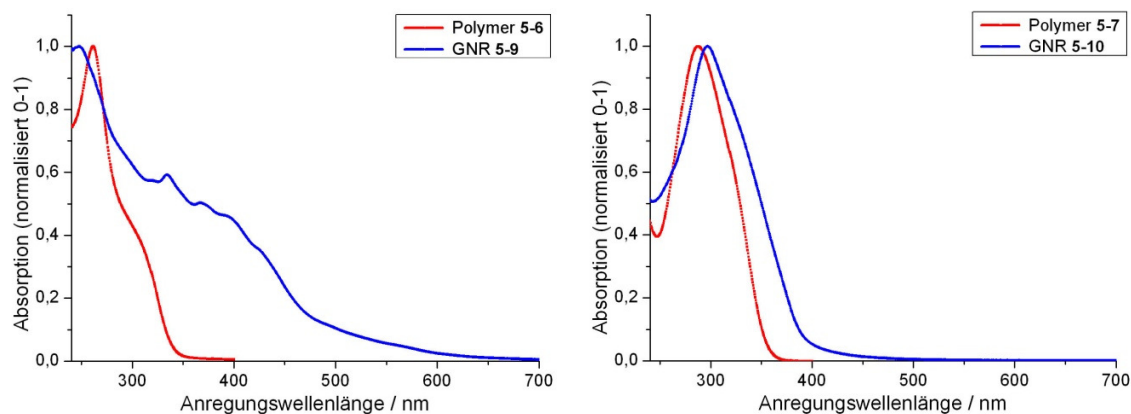


Abbildung 5-21: Normierte UV-VIS-Absorptionsspektren der Polymere **5-6** und **5-7** (rot), zusammen mit den entsprechenden Nanostreifen **5-9** und **5-10** (blau). Aufgenommen in Chloroform mit einer Konzentration von $c=10^{-5}$ mol/L

In Abbildung 5-21 sind die normierten UV-VIS-Absorptionsspektren der Polymere **5-6** und **5-7** (rote Linien) zusammen mit denen der entsprechenden Nanostreifen **5-9** und **5-10** (blaue Linien) dargestellt. Die Spektren wurden in Chloroform mit einer Konzentration von $c = 10^{-5}$ mol/L aufgenommen. In beiden Fällen wurde während der Cyclodehydrierung zum Nanostreifen eine bathochrome Verschiebung gegenüber der Absorption der Polymere beobachtet. Diese konnte durch die Vergrößerung des aromatischen Systems entlang der Ausdehnungsachse der Nanostreifen erklärt werden, die eine ausgedehntere Konjugation ermöglichte und damit die Bandlücke verringerte. So zeigte Polymer **5-6** eine Absorptionsbande zwischen 240 und 350 nm, die sich beim entsprechenden GNR **5-9** über den sichtbaren Bereich bis über 600 nm erstreckte. Durch Aggregationseffekte und die Polydispersität der Proben kam es zu einer starken Verbreiterung der Signale, die eine genaue Auswertung und Zuordnung der Banden verhinderte. Beim Übergang von Polymer **5-7** zum Nanostreifen **5-10** kam es nur zu einer Rotverschiebung der Absorptionsbande um etwa 50 nm. Dies konnte über die eingeschränkte Konjugation im GNR **5-10** erklärt werden, da es sich um ein Polytriphenylen-System handelte, bei dem eine Verdrillung der einzelnen Triphenylene zueinander möglich war. Ein deutlich stärkerer Effekt konnte bei den Fluoreszenz-

Emissionsspektren der Verbindungen beobachtet werden, die ebenfalls aus Lösung aufgenommen wurden (siehe Abbildung 5-22).

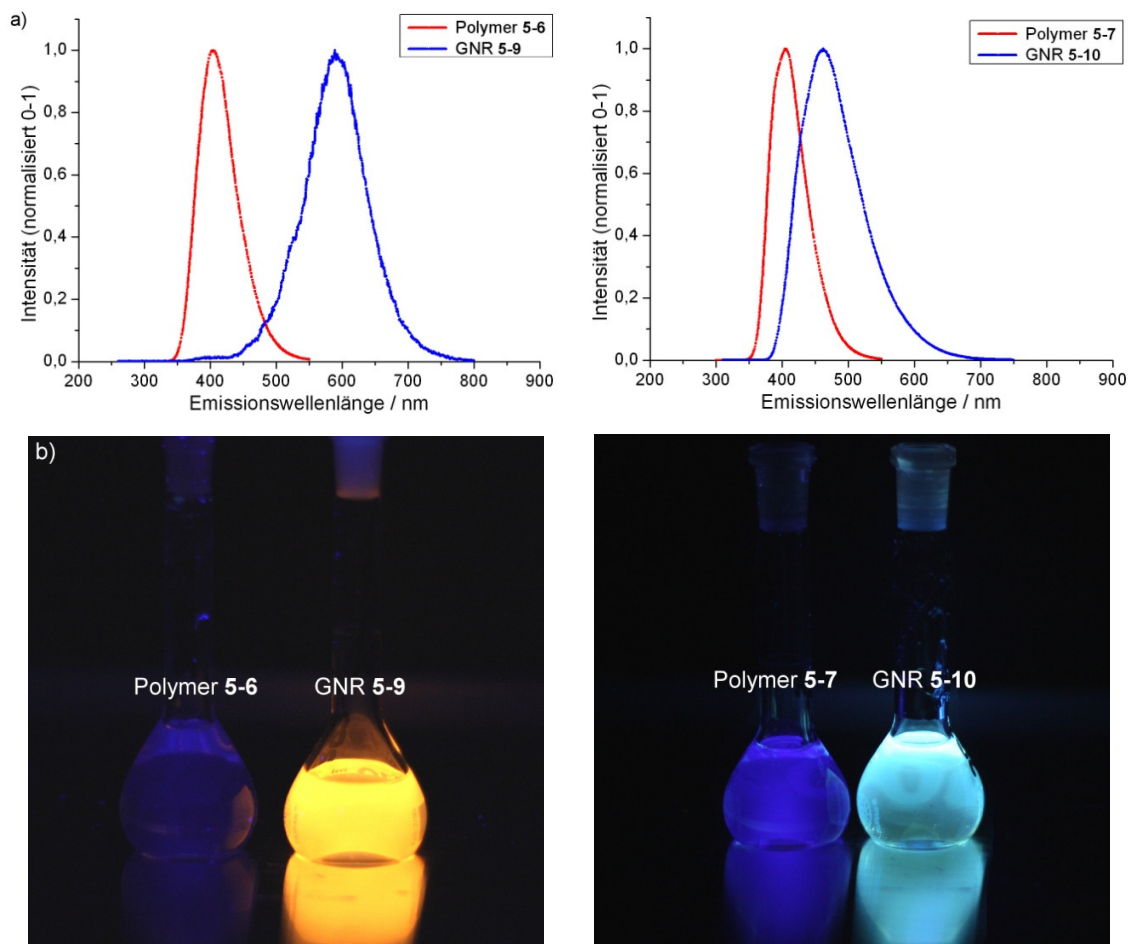


Abbildung 5-22: a) Normierte Fluoreszenz-Emissionsspektren der Polymere **5-6** und **5-7** (rot) und der entsprechenden Nanostreifen **5-9** und **5-10** (blau). Aufgenommen in Chloroform mit $c=10^{-5}$ mol/L. Anregungswellenlänge: **5-6**: 261 nm; **5-7**: 290 nm; **5-9**: 248 nm; **5-10**: 297 nm. b) Fotografien der entsprechenden Lösungen bei Anregung mit UV-Licht der Wellenlänge $\lambda_{\text{ex}} = 366$ nm.

Abbildung 5-22 zeigt die Fluoreszenz der Polymere **5-6** und **5-7** (rote Linien) zusammen mit denen der entsprechenden Nanostreifen **5-9** und **5-10** (blaue Linien). Die Spektren wurden in Chloroform mit einer Konzentration von $c = 10^{-5}$ mol/L aufgenommen nach Anregung am jeweils langwelligsten Absorptionsmaximum. Bedingt durch die bessere Konjugation und die Verkleinerung der Bandlücke beim Übergang in einen planarisierten Graphenstreifen, kam es auch hier zu einer deutlichen bathochromen Verschiebung der Emissionsbanden. GNR **5-9** zeigte eine massive Rotverschiebung der Emission um rund 200 nm gegenüber dem Polymer-Vorläufer **5-6**. Entsprechend der leicht

Graphen-Nanostreifen

eingeschränkten Konjugation beim Nanostreifen **5-10** kam es hier zu einer bathochromen Verschiebung der Emissionsmaxima um rund 60 nm. Zur Veranschaulichung sind in Abbildung 5-22-b Fotografien der verwendeten Lösungen der Polymere und der Nanostreifen unter Bestrahlung mit UV-Licht der Wellenlänge $\lambda_{\text{ex}} = 366$ nm abgebildet, die qualitativ eine deutliche Rotverschiebung der emittierten Strahlung der dehydrierten Produkte zeigten. Auch wenn eine genauere Auswertung der UV-VIS- und Fluoreszenz-Spektren nicht möglich war, so konnte in beiden Systemen quantitativ eine deutliche Ausdehnung der aromatischen Systeme gezeigt werden, die auf eine erfolgreiche Cyclodehydrierung der Polymer-Vorläufer hindeutete.

Bedingt durch die intensive Fluoreszenz der Nanostreifen **5-9** und **5-10** war es nicht möglich, Raman-Spektroskopie oder dynamische Lichtstreuung zur Charakterisierung dieser Systeme einzusetzen, da die Messsignale durch die Emission überlagert wurden. Jedoch konnte die Cyclodehydrierung dieser löslichen Nanostreifen durch ^1H -NMR-Spektroskopie in Lösung verfolgt werden, was im Folgenden am Beispiel der Dehydrierung des Polymer-Vorläufers **5-6** demonstriert werden soll.

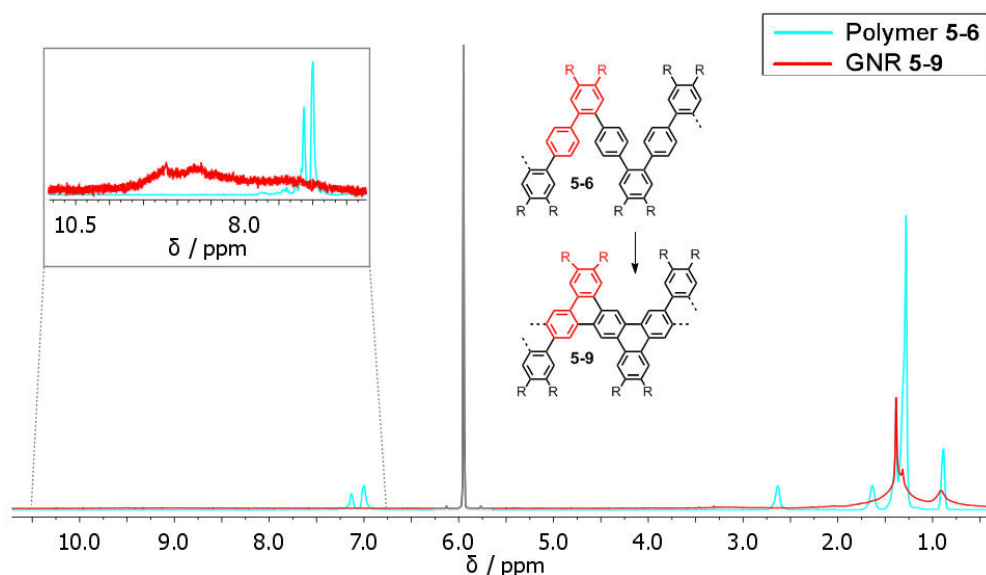


Abbildung 5-23: ^1H -NMR-Spektrum des Polymers **5-6** und des entsprechenden GNRs **5-9**.
Aufgenommen in d_2 -TCE (500 MHz, 120 °C). Lösungsmittelsignale in grauer Farbe.

In Abbildung 5-23 sind die ^1H -NMR-Spektren des Polymer-Vorläufers **5-6** (türkis) und des entsprechenden GNRs **5-9** (rote Farbe) abgebildet. Wegen der hohen Aggregation

beider Verbindungen konnten die Spektren nur mittels Hochtemperaturmessungen bei 120 °C in d₂-Tetrachlorethan aufgenommen werden. Die Struktur des Polymers **5-6** erlaubte wegen der guten Auflösung eine vollständige Bestätigung der Struktur durch Integration der Signale. So wurden im aromatischen Bereich nur ein Singulett bei $\delta = 7,09$ ppm und ein Doublett bei 6,96 ppm ($J = 7,3$ Hz) mit dem exakten Integralverhältnis von 1:2 gefunden. Da das planare GNR **5-9** auch bei starker Verdünnung und hohen Temperaturen noch immer nur in Form von Aggregaten vorlag, konnten hier keine hochaufgelösten Spektren erhalten werden. Die völlige Abwesenheit von aromatischen Signalen bei 6,9 – 7,1 ppm zeigte, dass kein Polyphenylen-Vorläufer mehr in der Lösung vorhanden war. In Übereinstimmung mit der erwarteten Tieffeldverschiebung durch die Vergrößerung des aromatischen Systems konnten schwache Signale bei 8,5 – 9,5 ppm gefunden werden. Im Hochfeldbereich konnten zudem die Signale der Dodecylketten beobachtet werden. So bot ¹H-NMR-Spektroskopie einen weiteren qualitativen Beweis für die vollständige Cyclodehydrierung des Systems.

Versuche einer Aufnahme von ¹³C-NMR-Spektren des Polymer-Vorläufers **5-6** und des entsprechenden GNRs **5-9** durch Festkörper-NMR in Zusammenarbeit mit Anne Bohle (AK Prof. Spiess, MPIP Mainz) erzielten leider keine integrierbaren Spektren. Da die Polymerketten und die GNRs auch nach thermischer Behandlung keine geordneten Strukturen bildeten, verursachte die uneinheitliche Umgebung der Moleküle eine zu starke Verbreiterung der Signale. DSC- und 2D-WAXS-Experimente bestätigten, dass **5-9** und **5-10** keine Phasenübergänge aufwiesen und eine amorphe Struktur besaßen. Es wurde auch eine Bestimmung des Kohlenstoff- und des Wasserstoffanteils in den Vorläufern und den Nanostreifen mittels Elementaranalyse untersucht. In Übereinstimmung mit Berichten aus der Literatur, war hier aber eine vollständige Verbrennung der Proben nicht möglich, so dass eine Bestimmung der genauen Zusammensetzung nicht möglich war.^[11d]

Aktuell wird in der Gruppe von Prof. Rabe (Berlin) versucht die Nanostreifen **5-9** und **5-10** auf Oberflächen mittels Rasterkraftmikroskopie (STM) abzubilden und auf ihre Selbstorganisation hin zu untersuchen. Dazu werden die Moleküle aus stark verdünnten Lösungen an der Flüssig-Fest-Grenzfläche auf HOPG- oder Goldoberflächen adsorbiert und anschließend mikroskopisch analysiert. Im Fall einer atomaren Auflösung

Graphen-Nanostreifen

wäre diese Methode zusätzlich geeignet, um die vollständige Cyclodehydrierung zu einem defektfreien GNR zu beweisen.^[13]

Zusammenfassend konnte erstmals gezeigt werden, dass eine defektfreie Synthese definierter GNRs aus Polyphenylen-Vorläufern durch klassische „bottom-up“-Methoden möglich war. Die Polymere **5-5** – **5-7** konnten dank eines flexiblen Rückgrats und einer geringeren sterischen Hinderung während der *Suzuki*-Polymerisation mit guter Löslichkeit und Kettenlängen von über 40 nm erhalten werden. Im letzten Reaktionsschritt wurde diese dann im Rahmen einer oxidativen Cyclodehydrierung (*Scholl*-Reaktion) mit Eisen(III)chlorid selektiv in die planaren Nanostreifen **5-8** – **5-10** überführt. Durch Einführung von Dodecylketten in der Peripherie der Moleküle konnte die Aggregation reduziert werden und so zeigten die Nanostreifen **5-9** und **5-10** eine hohe Löslichkeit von über 40 mg/ml in gängigen organischen Lösungsmitteln wie THF und Toluol. Dies war eine wichtige Anforderung an die Materialien, um eine großflächige und kostengünstige Herstellung elektronischer Bauteile aus Lösung zu ermöglichen. Die strukturelle Perfektion der synthetisierten GNRs wurde mittels MALDI-TOF-MS, IR- und Raman-Spektroskopie eindeutig belegt. Basierend auf diesem Synthesekonzept können in der Zukunft durch einfache Variation der Monomerbausteine Graphenstreifen mit gezielt einstellbaren Breiten und Randstrukturen entwickelt werden.

5.3 Via Yamamoto-Polykondensation

In einem parallelen Ansatz wurde die Synthese von GNRs in Lösung durch eine Nickel(0)-katalysierte *Yamamoto*-Polykondensation untersucht.^[26] Im Gegensatz zu den in Kapitel 5.2 vorgestellten Systemen, die durch „AA-BB-Typ“ *Suzuki*-Polykondensation synthetisiert worden waren, war hier die Verwendung einzelner „AA“-Monomere mit zweifacher Halogenfunktion möglich. Entsprechend der *Carothers*-Gleichung wurde so automatisch ein Verhältnis der funktionellen Gruppen von $r = 1$ erzielt und das Erreichen hoher Molekulargewichte war nicht mehr von der Stöchiometrie abhängig. Da es nur eine Sorte funktioneller Gruppen gab, war auch kein zweifaches „Endcapping“ mehr notwendig, was die Synthese weiter vereinfachte und die Reproduzierbarkeit erhöhte. Viele Beispiele in der Literatur demonstrierten erfolgreich, dass durch *Yamamoto*-Kupplungen sowohl sterisch sehr anspruchsvolle Monomere als auch stark aggregierende Poly(*para*-phenylene) zu hohen Molekulargewichten polymerisiert werden konnten, was weitere Vorteile gegenüber der *Suzuki*-Polymerisation sind.^[27]

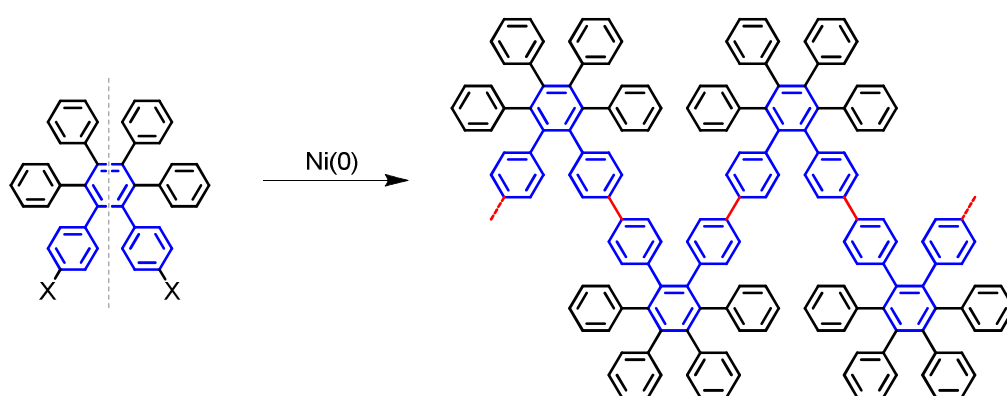


Abbildung 5-24: Schematische Darstellung der Synthese eines GNR-Vorläuferpolymers mit einem gewinkelten Rückgrat (blau) und definierten Löchern durch Yamamoto-Polykondensation. ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

In Abbildung 5-24 ist eine schematische *Yamamoto*-Polykondensation zu einem GNR-Vorläuferpolymer mit gewinkeltem Rückgrat (in blauer Farbe) dargestellt. Ziel dieses Rückgrats war auch hier die erhöhte Flexibilität der Polymere, um das Erreichen hoher Molekulargewichte – entsprechend einer hohen Längenausdehnung der GNRs – zu ermöglichen. Wie auch bei der *Suzuki*-Polymerisation aus Kapitel 5.2 (siehe Abbildung 5-6) mussten die eingesetzten Monomere eine hohe Symmetrie aufweisen (Spiegelebene zwischen den funktionellen Gruppen). Ansonsten käme es zur Ausbildung von Isomeren

Graphen-Nanostreifen

während der Polymerisation, die die spätere Cyclodehydrierung zu strukturdefinierten linearen Graphenstreifen verhindern würde. Im gezeigten Beispiel würde ein GNR mit definierten Löchern entstehen, was zunächst nicht Ziel dieses Arbeitsprojektes war. Durch Einführung frei drehbarer Biphenylreste im Monomer **5-20** konnte ein Polymer-Vorläufer **5-21** für die Synthese exakt definierter GNRs **5-22** ohne Leerstellen im Kern oder der Peripherie erhalten werden (Abbildung 5-25). Wegen der hohen Bedeutung der Randstruktur der Graphenstreifen war dies von besonderem synthetischen Interesse.

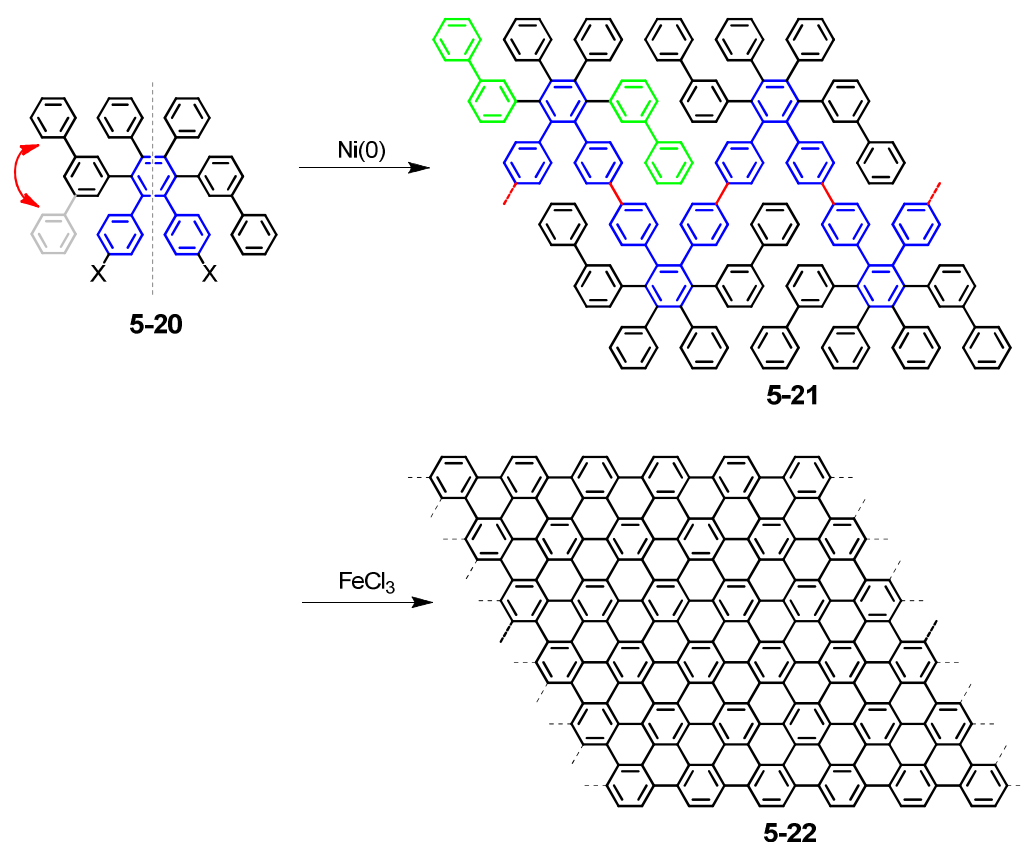


Abbildung 5-25: Schematische Darstellung der Synthese eines GNR-Vorläuferpolymers **5-21** mit einem gewinkelten Rückgrat (blau) und frei drehbaren Biphenyleinheiten (grün) durch Yamamoto-Polykondensation. Nach der Dehydrierung entsteht GNR **5-22** mit einer Breite von 2,1 nm. (X = Cl, Br, I)

Die Besonderheit des neu entwickelten Monomers **5-20** lag in der *meta*-verknüpften Biphenylgruppe (grüne Farbe), die durch ihre freie Drehbarkeit die notwendige Symmetrie des Monomerbausteins sicherstellte und später bei einer Planarisierung des dreidimensionalen Polymers **5-21** die Ausbildung eines lückenlosen Graphenstreifens **5-22** mit reiner „armchair“-Randstruktur ermöglichte. Mit einer Breite von 2,1 nm wäre es der

breiteste Graphennanostreifen, der jemals durch „bottom-up“-Synthese hergestellt wurde. Die tatsächliche Wiederholungseinheit des Polymers konnte dabei nicht exakt angegeben werden, da verschiedene Möglichkeiten zur Ausrichtung der Biphenylgruppen innerhalb des Streifens denkbar waren, die sich durch Rotation ineinander umwandeln konnten. Diese sind in Abbildung 5-26 farblich hervorgehoben.

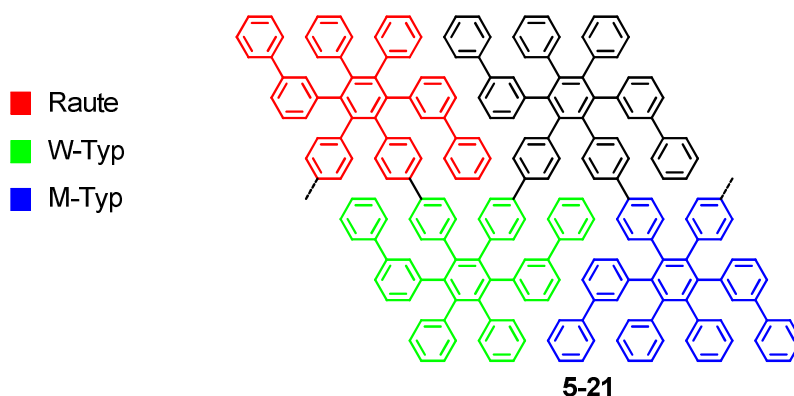


Abbildung 5-26: Schematische Darstellung der auftretenden Wiederholungseinheiten innerhalb des Polymers **5-21**: Raute-Form (rot), „W-Typ“ (grün) und „M-Typ“ (blau).

Je nach Orientierung der Biphenylgruppen innerhalb des Polymers **5-21** konnten unterschiedliche Wiederholungseinheiten definiert werden: Eine Raute-Form (rot), eine W-Form (grün) oder eine M-Form (blau). Dies spielte für die Dehydrierung zum GNR **5-22** innerhalb des Graphenstreifens keine Rolle, hatte aber einen Einfluss auf die Struktur an den beiden Enden. Darauf wird am Beispiel einer Modellverbindung im folgenden Kapitel näher eingegangen. Wichtig ist an dieser Stelle aber, dass keine der in Abbildung 5-26 gezeigten Wiederholungseinheiten als Monomer geeignet wäre, wenn die Biphenyleinheiten durch eine zusätzliche Bindung fixiert wären. Die asymmetrische Raute-Form würde Isomere bei der Polymerisation bilden und der W- / M-Typ ließen sich wegen überlappender Phenylringe im Polymer nicht vollständig in einen GNR planarisieren.

Zur Untersuchung der Möglichkeit einer definierten und defektfreien GNR-Synthese wurden insgesamt drei Monomere **5-20 a-c** untersucht, die in Abbildung 5-27 zusammengefasst sind. Auch hier wurden alle späteren strukturellen Eigenschaften des Graphenstreifens bereits im Monomer „einprogrammiert“: Die armchair-Randstruktur, die Breite von 2,1 nm und in diesem Fall die Art der Alkylreste in der Peripherie. Wegen der großen Ausdehnung des späteren GNRs wurde neben den Dodecylresten in Monomer

Graphen-Nanostreifen

5-20b auch das System **5-20c** mit noch voluminöseren 2-Decyl-tetradecyl-Alkylresten entwickelt, mit dem Ziel einen löslichen GNR zu erhalten. Um eine thermische Spaltung der Kohlenstoff-Halogen-Bindung und einen damit verbundenen Kettenabbruch bei der Polymerisation zu verhindern, wurden Brom- und Chlorfunktionen zur *Yamamoto-Kupplung* in den Monomeren eingeführt und keine reaktiveren Iodfunktionen.

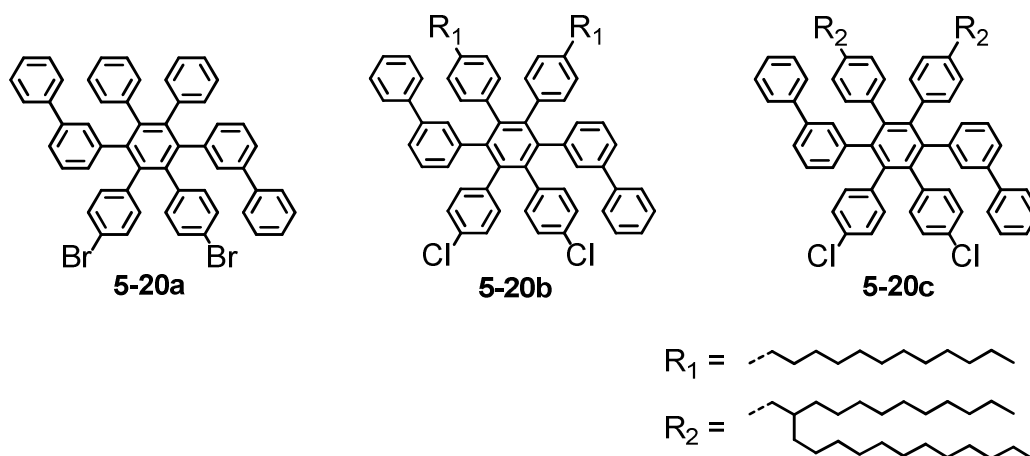


Abbildung 5-27: Im Rahmen einer Yamamoto-Polymerisation eingesetzte Monomere **5-20 a-c** mit unterschiedlichen Alkylresten / Halogenfunktionen.

Wie auch beim vorherigen Syntheseansatz mittels *Suzuki*-Polykondensation (Kapitel 5.2) wurde im Folgenden zunächst die Cyclodehydrierung einer alkylierten Modellverbindung untersucht, um die vollständige und selektive Planarisierung in einen PAK massenspektrometrisch und mittels ^1H -NMR-Spektroskopie zu beweisen. Anschließend wurden die drei Monomere **5-20 a-c** synthetisiert, polymerisiert und einer Cyclodehydrierung unterzogen. Eine Charakterisierung der erhaltenen GNRs erfolgte mittels IR- und Raman-Spektroskopie, MALDI-TOF-MS und Verfahren in Lösung wie analytische Gel-Permeations-Chromatographie (GPC), Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie.

5.3.1 Modellverbindung

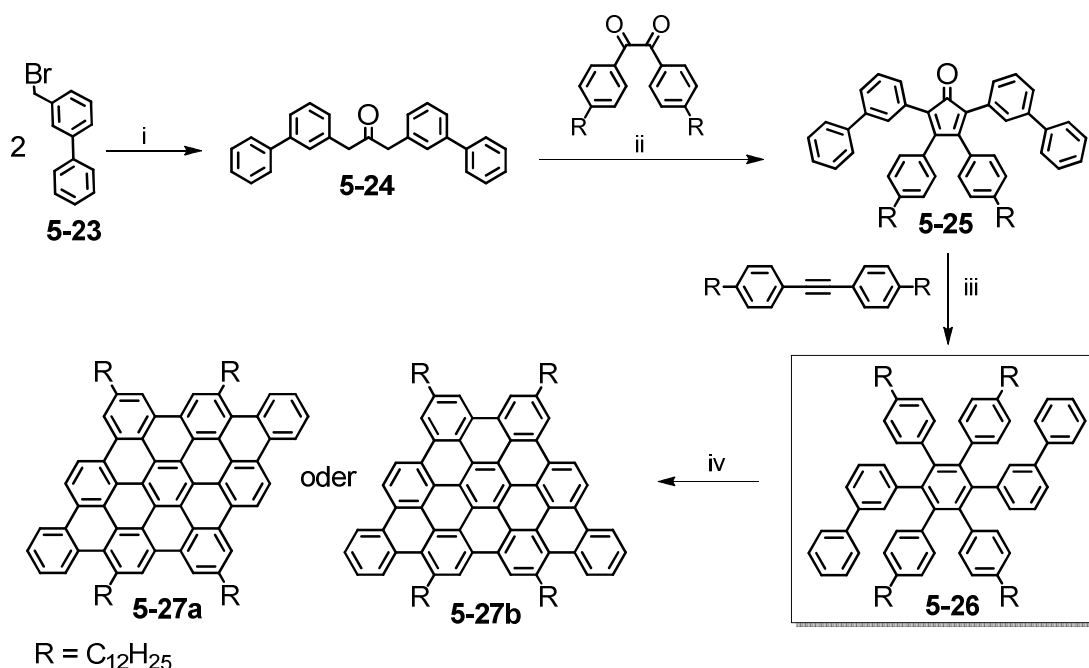


Abbildung 5-28: Syntheschema zur Darstellung und Cyclodehydrierung der Modellverbindung **5-26**, die einer Wiederholungseinheit des geplanten Polymers **5-21** entspricht. i) $\text{Fe}(\text{CO})_5$, Triethylbenzylammoniumchlorid, KOH, 41 %; ii) Tetrabutylammoniumhydroxid, 66 %; iii) Ph_2O , 59 %; iv) FeCl_3 , 72 %.

Die Modellverbindung **5-26** (schwarzer Kasten in Abbildung 5-28) mit vier Dodecylresten wurde als Ausschnitt des Polymers **5-21** synthetisiert und anschließend im Rahmen einer *Scholl*-Reaktion cyclodehydriert. Dabei sollte sichergestellt werden, dass es durch Einwirkung von Lewis-Säuren wie Eisen(III)chlorid nicht zu einer Phenylringumlagerung oder einer Fragmentierung des Moleküls kam, wie es in der Literatur für einige Polyphenylensysteme berichtet worden war.^[12d, 17] Da solch eine Nebenreaktion die Ausbildung strikt linearer GNRs aus dem Polymer **5-21** unmöglich machen würde, musste dies im Vorfeld überprüft werden. Speziell die Dehydrierung der *meta*-verknüpften Biphenyleinheiten konnte eine Schwachstelle darstellen, da beispielsweise eine Synthese von Hexa-*peri*-hexabenzocorononen (HBC) aus einem strukturell ähnlichen Vorläufer mit Biphenyleinheiten nicht möglich war.^[18] Gleichzeitig konnte anhand der Modellverbindung **5-26** überprüft werden, ob selektiv einer der zwei denkbaren polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAKs) **5-27a** oder **5-27b** bei der Reaktion entstehen würde. Die Einführung der vier Dodecylreste war besonders

Graphen-Nanostreifen

wichtig, um zum einen die Löslichkeit des Produktes **5-27** sicherzustellen, und um andererseits jegliche Art von Umlagerungsreaktionen im Molekül mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie nachweisen zu können, da diese die Symmetrie verändern würden.

Zur Synthese der Modellverbindung **5-26** wurde zunächst durch carbonylierende Kupplung von 3-(Bromethyl)-biphenyl **5-23** das 1,3-Di(biphenyl-3-yl)propan-2-on **5-24** in 41 %iger Ausbeute in Form farbloser Kristalle erhalten. In diesem Reaktionsschritt wurden bereits die zwei späteren flexiblen Biphenyleinheiten der Modellverbindung eingeführt. Durch eine *Knoevenagel*-Kondensation mit 4,4'-Didodecyl-benzil^[28] konnte **5-24** in 66 %iger Ausbeute zum Tetraaryl-Cyclopentadienon **5-25** umgesetzt werden, das als violetter Feststoff isoliert wurde. Die Einführung der letzten zwei Dodecylreste erfolgte mittels *Diels-Adler*-Cycloaddition mit 4,4'-Didodecyl-tolan^[29]. Wegen der hohen sterischen Hinderung musste diese Reaktion bei 230 °C in siedendem Diphenylether und einer Laufzeit von 110 h durchgeführt werden, bis keine Edukte mehr nachgewiesen werden konnten. Die Modellverbindung **5-26** konnte durch mehrfaches Umfällen aus DCM in Methanol und säulenchromatographische Aufreinigung schließlich als farbloser Feststoff mit 59 %iger Ausbeute erhalten werden.

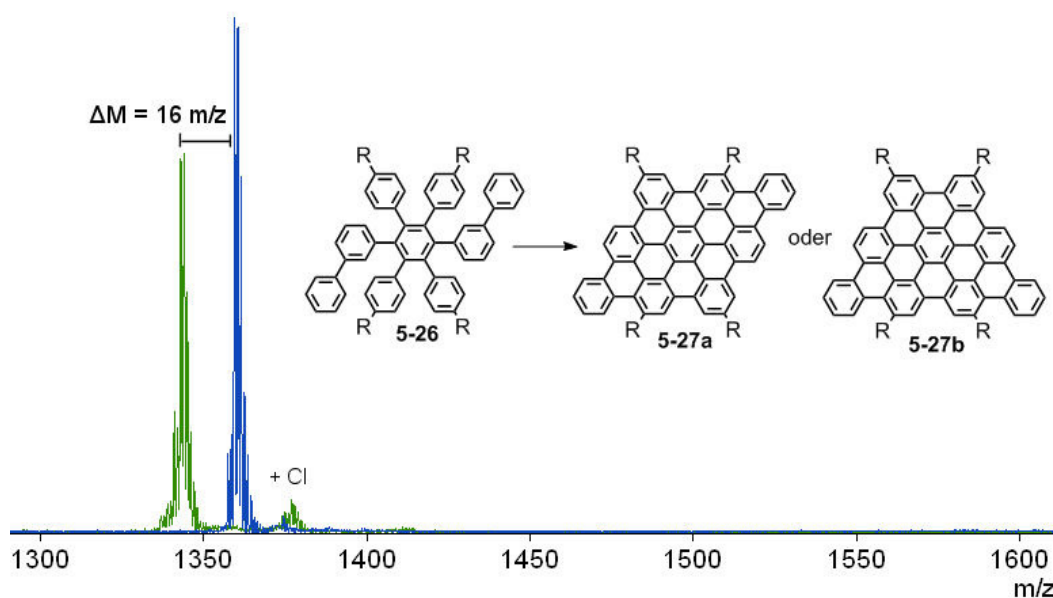


Abbildung 5-29: Überlagerte MALDI-TOF-MS der Modellverbindung **5-26** (blau) und des entsprechenden PAK **5-27** (grün). Das Spektrum zeigt den Verlust von exakt 16 Wasserstoffatomen während der Cyclodehydrierung. Eine Unterscheidung zwischen **5-27a** und **5-27b** ist hier nicht möglich.

Die Cyclodehydrierung der Modellverbindung **5-26** mit drei Äquivalenten Eisen(III)chlorid pro abzuspaltem Wasserstoffatom ergab PAK **5-27** als dunkelbraunen Feststoff in einer Ausbeute von 72 %. Durch MALDI-TOF-MS konnte der Verlust von exakt 16 Wasserstoffatomen – entsprechend der Ausbildung von acht neuen intramolekularen Aryl-Aryl-Bindungen – bewiesen werden (Abbildung 5-29). Dies entsprach genau der theoretisch möglichen Anzahl neuer Bindungen und bestätigte damit die vollständige Cyclodehydrierung. Da sich massenspektrometrisch keine Unterscheidung zwischen den beiden PAKs **5-27a** und **5-27b** treffen ließ, wurde die Probe mittels ^1H -NMR-Spektroskopie untersucht. Wegen der hohen Symmetrie beider Komponenten war es zunächst leicht möglich, das Auftreten von Umlagerungen als Nebenreaktionen auszuschließen, da diese zu einer asymmetrischen Anordnung der Alkylreste geführt hätten.

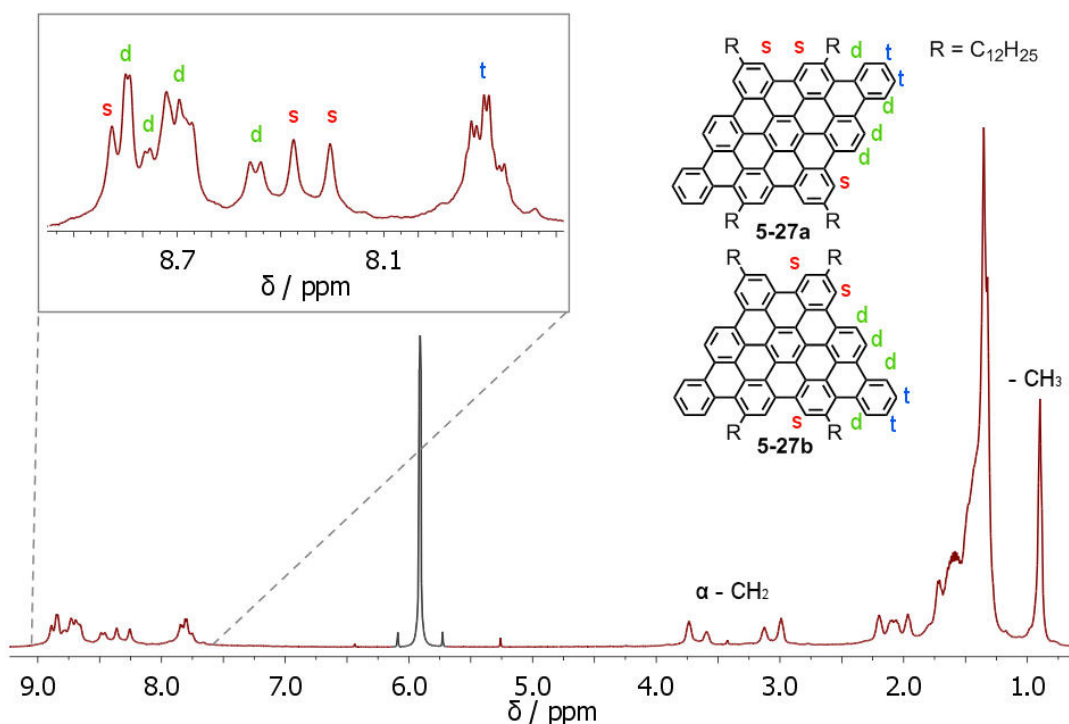


Abbildung 5-30: ^1H -NMR-Spektrum des erhaltenen Produktes **5-27** nach Cyclodehydrierung der Modellverbindung **5-26**. Aufgenommen in d_2 -TCE (500 MHz, 120 °C). Lösungsmittelsignale in grauer Farbe. Vergrößerung des aromatischen Bereiches von 7,6 – 9,1 ppm.

Da das Produkt **5-27** der Cyclodehydrierung der Modellverbindung **5-26** trotz der vier Dodecylketten eine starke Selbstaggregation in Lösung zeigte, mussten die ^1H -NMR-Spektren bei 120 °C in d_2 -Tetrachlorethan aufgenommen werden. Da selbst bei dieser

Graphen-Nanostreifen

erhöhten Temperatur noch zu eine Aggregation auftrat, kam es zu einer Verbreiterung der Signale, was eine Auswertung zusätzlich erschwerte (siehe Abbildung 5-30). Es konnten aber alle erwarteten aromatischen Signale beobachtet werden. Auch das Integrationsverhältnis der Signale entsprach dem exakten Verhältnis im Molekül, so dass das Vorliegen der vollständig und defektfrei dehydrierten PAKs **5-27a** / **5-27b** bestätigt wurde. Aufgrund der hohen Symmetrie beider Zielverbindungen mit der zufällig identischen Signalaufspaltung war es anhand der aromatischen Protonen-Signale nicht möglich, eine strukturelle Zuordnung vorzunehmen. Eine Auswertung der Signale der α -CH₂-Protonen im aliphatischen Bereich zwischen 2,9 und 3,8 ppm zeigt aber eine Aufspaltung in vier Signale mit gleicher Integralfäche, was für jeden PAK einzeln betrachtet so nicht zu erwarten war. Es kam daher zu der Vermutung, dass es sich um eine statistische 1:1-Mischung beider PAKs **5-27a** / **5-27b** handeln könnte, bei denen jeweils zwei Signale der α -CH₂-Protonen mit unterschiedlicher chemischer Verschiebung auftraten. Es wurde daher durch ein ¹H-¹H-NOESY-Experiment (Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy, Kopplung der Kerndipole über den Raum) versucht, eine Kopplung zwischen den α -CH₂-Protonen nachzuweisen, um diese Vermutung zu überprüfen.

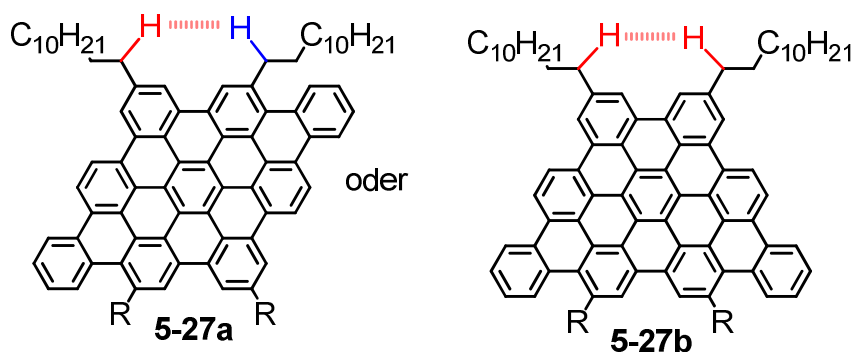


Abbildung 5-31: Struktur der PAKs **5-27a** und **5-27b**, die mittels eines ¹H-¹H-NOESY-Experimentes unterschieden werden sollten. Bei **5-27a** fände eine räumliche Kopplung zwischen unterschiedlichen α -CH₂-Protonen statt, bei **5-27b** zwischen chemisch identischen.

In Abbildung 5-31 sind die beiden Produkte **5-27a** und **5-27b** mit den im NOESY-Experiment erwarteten ¹H-¹H-Kopplungen dargestellt. Für PAK **5-27a** wurde eine räumliche Wechselwirkung zwischen zwei unterschiedlichen α -CH₂-Protonen erwartet, die in roter und blauer Farbe hervorgehoben sind. Bei **5-27b** hingegen würde durch Spiegelebene in der Molekülmitte keine Wechselwirkung beobachtet werden können, da beide Protonen chemisch identisch sind. So hätte eine Unterscheidung und entsprechend

eine Zuordnung der entsprechenden Protonen im ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 5-30) möglich werden können. Leider konnten wegen der starken Aggregation der PAKs auch bei erhöhter Temperatur und Verwendung verschiedener Lösungsmittel keine räumlichen Wechselwirkungen der aliphatischen Protonen aufgelöst werden.

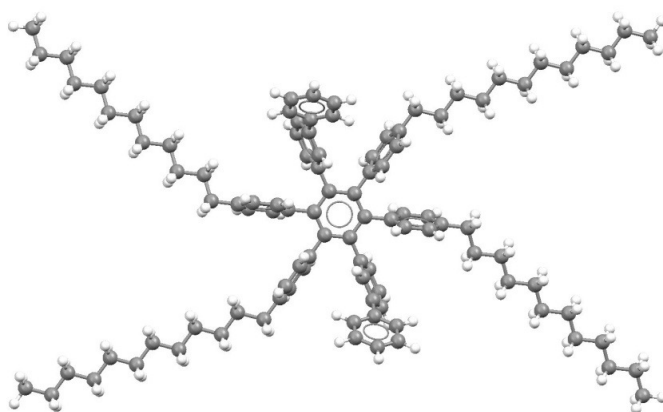


Abbildung 5-32: Simulation der Struktur der Modellverbindung **5-26**. (Energieminimierung mittels der Software Spartan V1.2.0 von Wavefunction Inc.).

Computersimulationen bestätigten zusätzlich, dass die Biphenyleinheiten der Modellverbindung **5-26** aus ihrer energetisch günstigsten Struktur (Abbildung 5-32) keinen der PAKs **5-27a** / **5-27b** bevorzugt bilden konnte. Auch ergaben Berechnungen keinen signifikanten Unterschied im Energiegewinn bei den jeweiligen Dehydrierungen. So musste davon ausgegangen werden, dass es sich um einen statistischen Prozess handelte.

Trotz der offenen Frage, ob einer der PAKs **5-27a** / **5-27b** bevorzugt entstanden ist, konnte eine vollständige und defektfreie Dehydrierung der Modellverbindung **5-26** mittels MALDI-TOF-MS und ^1H -NMR-Spektroskopie eindeutig belegt werden. Im nächsten Schritt wurden daher mit der Synthese der Monomere **5-20a-c** fortgefahren, die anschließend zu den entsprechenden Polyphenylen-Vorläufern polymerisiert wurden.

5.3.2 Monomersynthese

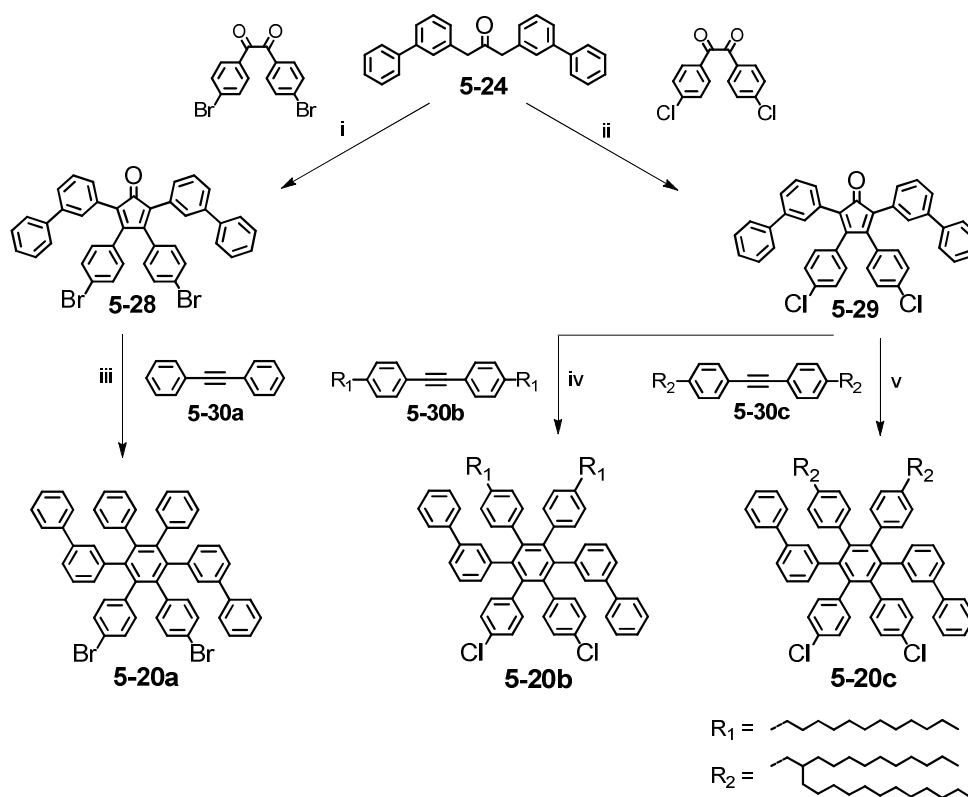


Abbildung 5-33: Syntheseschema zur Darstellung der Monomere **5-20 a-c** für die Yamamoto-Polymerisation. i) Tetrabutylammoniumhydroxid, 77 %; ii) Tetrabutylammoniumhydroxid, 53 %; iii) Ph₂O, 40 %; iv) Ph₂O, 56 %; v) Ph₂O, 41 %.

Das Syntheseschema zur Darstellung der Monomere **5-20 a-c** ist in Abbildung 5-33 dargestellt. Ähnlich wie bei der Modellverbindung **5-26** wurde von 1,3-Di(biphenyl-3-yl)propan-2-on **5-24** ausgegangen, das bereits die beiden flexiblen *meta*-Biphenyleinheiten enthält. Durch *Knoevenagel*-Kondensation mit 4,4'-Dibrom-benzil bzw. 4,4'-Dichlor-benzil^[30] unter Verwendung von Tetrabutylammoniumhydroxid als Base konnten die zwei Halogenfunktionen für die spätere *Yamamoto*-Polymerisation eingeführt werden. Die Tetraaryl-Cyclopentadienone **5-28** und **5-29** konnten säulenchromatographisch nicht von den Edukten abgetrennt werden, jedoch war ein selektives Ausfällen der Produkte aus DCM in Methanol möglich. So konnte **5-28** mit einer Ausbeute von 77 % und **5-29** mit 53 % als violette Feststoffe erhalten werden. Im letzten Reaktionsschritt wurden die löslichkeitsvermittelnden Gruppen eingeführt und die Cyclopentadienone wurden durch *Diels-Adler*-Cycloaddition mit funktionalisierten Tolanen zu den Zielverbindungen

umgesetzt. Diese Reaktion musste wegen des hohen sterischen Anspruches im Mikrowellenreaktor bei 220 °C mit 300 Watt und über 24 h Reaktionszeit durchgeführt werden. Erst dann konnten keine Edukte mehr nachgewiesen werden. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung mit Silicagel und mehrfachem Umfällen wurden alle Monomere mittels „Recycling-GPC“ bestmöglich aufgereinigt. Trotz einer damit verbundenen Verringerung der Ausbeute, war diese hohe Reinheit für das Erreichen hoher Molekulargewichte bei der Polymerisation notwendig. Monomer **5-20a** ohne Alkylreste konnte so in 40 %iger Ausbeute als farbloser Feststoff erhalten werden. Addition von **5-29** mit 4,4'-Didodecyl-tolan^[29] **5-30b** ergab Monomer **5-20b** mit einer Ausbeute von 56 % und eine Reaktion mit 4,4'-Bis(2-decyl-tetradecyl)-tolan^[31] **5-30c** ergab Monomer **5-20c** mit 41 % Ausbeute. Beide alkylierten Produkte wurden als farblose Öle erhalten.

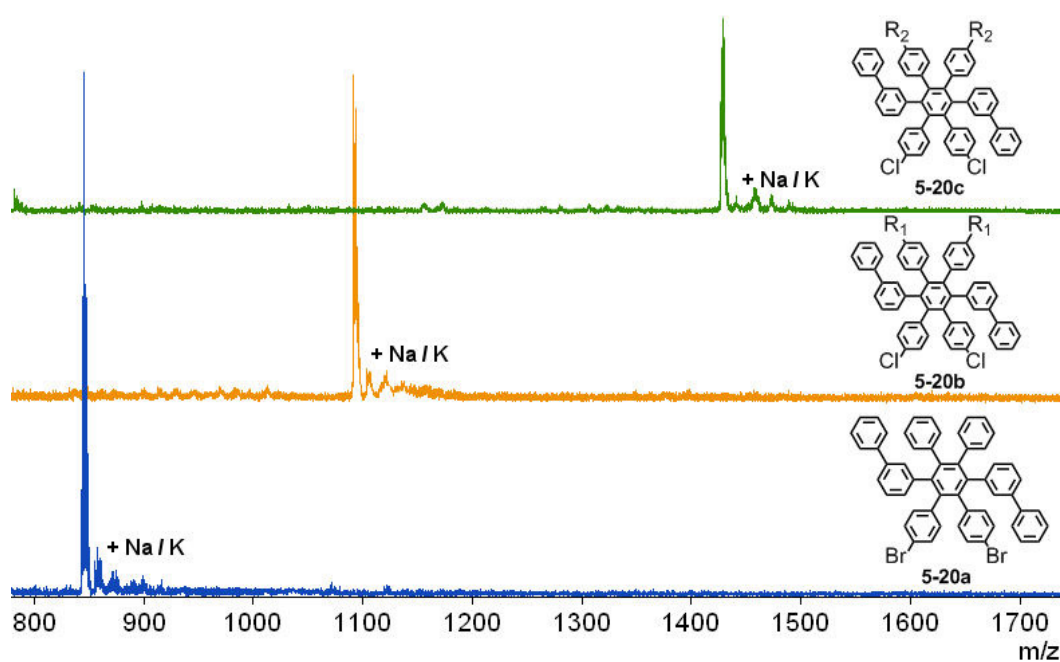


Abbildung 5-34: Überlagerte MALDI-TOF-Massenspektren der Monomere **5-20 a-c**. Probenvorbereitung aus THF-Lösung mit Dithranol-Matrix.

In Abbildung 5-34 sind die überlagerten MALDI-TOF-Massenspektren der synthetisierten Monomere **5-20 a-c** dargestellt. Es war in allen drei Fällen möglich, die Produkte rein zu erhalten und sicherzustellen, dass keine Nebenprodukte mehr enthalten waren, die einen Abbruch des Kettenwachstums während der späteren Polymerisation

Graphen-Nanostreifen

verursachen könnten. Die genaue Struktur der Monomere wurde durch ^1H -NMR-Spektroskopie bestätigt.

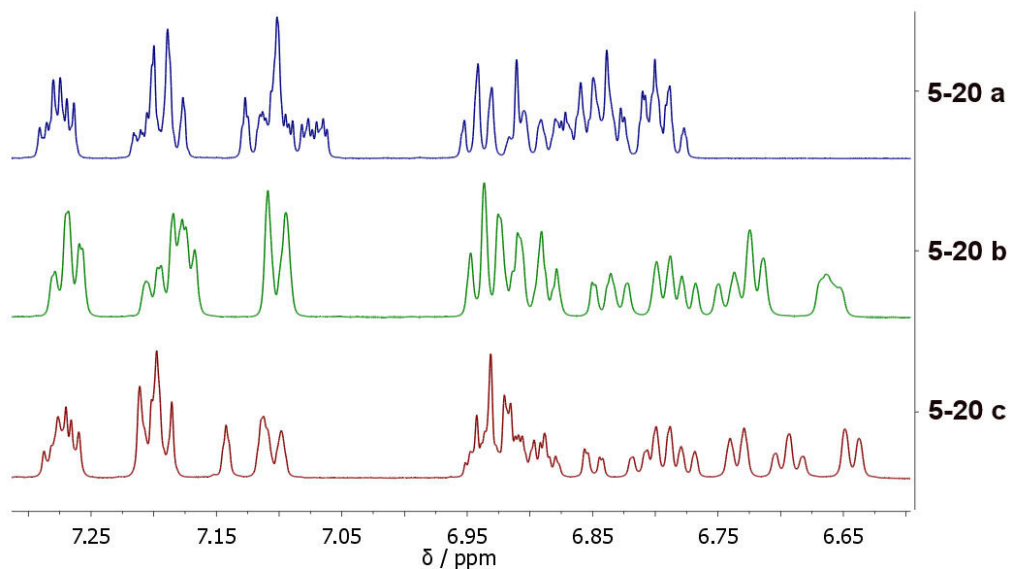


Abbildung 5-35: *Relevanter aromatischer Bereich der ^1H -NMR-Spektren der Monomere 5-20 a-c. Aufgenommen in d_8 -THF (700 MHz, RT).*

Die ^1H -NMR-Spektren der Monomere **5-20 a-c** konnten nur schwer aufgelöst werden, da alle 34 – 36 aromatischen Protonen eine sehr ähnliche chemische Verschiebung zeigten. Die Signale lagen in einem schmalen Bereich von 6,6 – 7,3 ppm und waren zudem teilweise überlagert. Messungen in anderen Lösungsmitteln und bei erhöhten Temperaturen führten zu keiner Verbesserung. Durch zwei Folgeexperimente konnte aber eine genauere Auswertung erfolgen: Mittels DOSY (Diffusion ordered spectroscopy) konnten die Diffusionseigenschaften der Moleküle in der Probe bestimmt werden und durch COSY-Experimente konnten Kopplungen zwischen den Signalen konjugierter Protonen im NMR bestimmt werden. Dies soll hier beispielhaft anhand des Monomers **5-20a** demonstriert werden, da dieses die größte Anzahl überlagernder Signale besaß. Die entsprechenden Spektren sind in Abbildung 5-36 dargestellt.

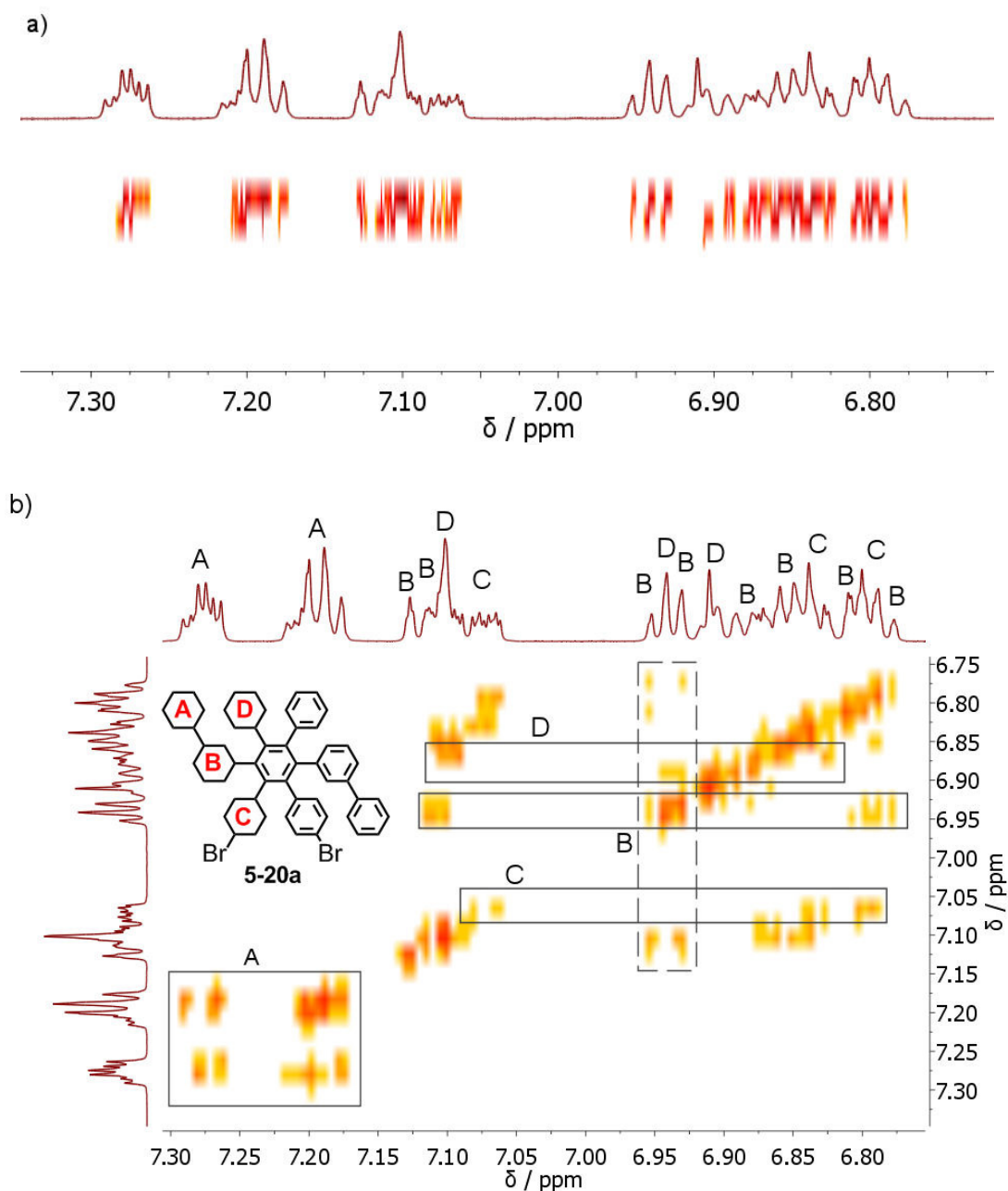


Abbildung 5-36: Zusätzliche NMR-Experimente am Monomer **5-20a**. a) DOSY zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten und Korrelation zu den Signalen des ^1H -NMR-Spektrums. b) Relevanter Ausschnitt aus dem ^1H - ^1H -COSY-Spektrum zur Bestimmung von Konjugation zwischen Protonen. (THF, 700 MHz, RT)

Durch ein DOSY-Experiment im NMR (Abbildung 5-36-a) war es möglich, am Beispiel des Monomers **5-20a** zu zeigen, dass sämtliche Signale im aromatischen Bereich zu einem Molekül mit gleichem Diffusionskoeffizienten gehörten. Dies war ein Beweis, dass es sich um das reine Produkt handelte und alle Signale zum entsprechenden Monomer gehörten, auch wenn einige scheinbare Singulett-Signale zunächst nicht zugeordnet werden

Graphen-Nanostreifen

konnten (beispielsweise bei 6,78, 6,95, 7,13 und 7,17 ppm). Eine Zuordnung der Signale zu den einzelnen Phenylringen des Monomers war schließlich durch ein zweidimensionales ^1H - ^1H -COSY-Experiment (Abbildung 5-36-b) erfolgreich möglich. Die Besonderheit dabei war es, dass bei Raumtemperatur eine Atropisomerie auftrat, bedingt durch eine Hinderung der Rotation der Biphenyleinheiten. Dies führte zu einer weiteren Aufspaltung der Signale und zu nicht-ganzzahligen Integralen sowie zu der beobachteten Vielzahl an beispielsweise Singulett-Signalen. Der terminale Phenylring des Biphenyls konnte den Signalen mit der Bezeichnung „A“ zugeordnet werden und zeigte die stärkste Tieffeldverschiebung. Durch die eingeschränkte Rotation fand sich beim Phenylring „B“ eine sehr starke Aufspaltung in mindestens acht Signale, verursacht durch die unterschiedliche chemische Umgebung. Dieser Effekt beeinflusste auch den Phenylring „C“ mit der Bromfunktion, der eine Aufspaltung in vier Signale zeigte. Im Vergleich zu den Spektren der anderen Monomere **5-20 b-c** gab es bei **5-20a** keine Alkylreste am Ring „D“, so dass sich dessen Signale am stärksten von denen der anderen Monomere unterschieden (siehe Abbildung 5-35).

Nachdem Struktur und Reinheit der Monomere **5-20 a-c** bestätigt worden waren, konnten die entsprechenden Polymere durch *Yamamoto*-Polymerisation synthetisiert werden. Ziel war es auch in diesem Ansatz eine spätere Länge von über 10 nm bei den GNRs zu erreichen, so dass durch Optimierung der Reaktionsbedingungen ein möglichst hohes Molekulargewicht erreicht werden sollte.

5.3.3 Polymersynthese

Graphen-Nanostreifen

Toluol durch das Septum in das Reaktionsgefäß gegeben und die Polymerisation wurde bei 80 °C für 6-10 Stunden durchgeführt. Dabei wurde eine Monomerkonzentration von rund 50 mg/ml verwendet, um das Erreichen hoher Molekulargewichte zu begünstigen. Zum Endcapping der Polymere wurde zuletzt eine entgaste Lösung von Brom- / Chlorbenzol in Toluol hinzugegeben und es wurde erneut für 20 Minuten auf 80 °C erhitzt. Zur Aufreinigung der Produkte und Entfernung von Katalysatorresten wurde die Reaktionslösung in eine HCl/Methanol-Mischung getropft und über Nacht gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde in der Zentrifuge abgetrennt und wiederholt von THF in Methanol umgefällt, bevor er abfiltriert und im Vakuum getrocknet wurde. Die Polymere **5-21a** ohne Alkylreste und **5-21b** mit Dodecylketten konnte in Ausbeuten von 84 – 86 % als farblose Feststoffe erhalten werden. Erst durch die Einführung von verzweigten 2-Decyl-tetradecyl-Resten wurde der Schmelzpunkt so stark herabgesetzt, dass das Polymer **5-21c** als farbloses Öl bei Raumtemperatur vorlag. Vor der anschließenden Cyclodehydrierung zu den entsprechenden GNRs wurden niedermolekulare Oligomere durch eine manuelle präparative GPC-Fraktionierung abgetrennt, da diese nach ihrer Dehydrierung zu kleinen PAKs eine Fluoreszenz zeigen und dadurch die spätere Charakterisierung erschweren würden. Dies war möglich, da alle drei Polymere durch ihre hohe Flexibilität in gängigen organischen Lösungsmitteln wie THF, DCM oder Toluol vollständig löslich waren.

Die Bestimmung der erreichten Molekulargewichte bei den Polymeren **5-21 a-c** erfolgte durch MALDI-TOF-MS und GPC-Analyse. Da für eine GPC-Analyse kein geeigneter Standard verfügbar war, wurde wegen des gewinkelten Rückgrats der Polymere ein Polystyrol-Standard eingesetzt, so dass die berechneten Molmassen nur grobe Abschätzungen darstellten. Bei MALDI-TOF-MS gab es die Einschränkung, dass wegen der Polydispersität der Proben ein Nachweis hochmolekularer Spezies nicht möglich war.^[21] Die hier gewonnenen Daten ließen daher nur Rückschlüsse auf die Mindest-Molekulargewichte in der Probe zu. Die aufgenommenen MALDI-TOF-Massenspektren der Polymer-Vorläufer **5-21 a-c** sind in Abbildung 5-38 dargestellt. Wie auch bei den *Suzuki*-Polymeren **5-5** – **5-7** konnten die höchsten Molekulargewichte bei lösungsmittelfreier Probenvorbereitung mit TCNQ als Matrix und im linearem Messmodus nachgewiesen werden.

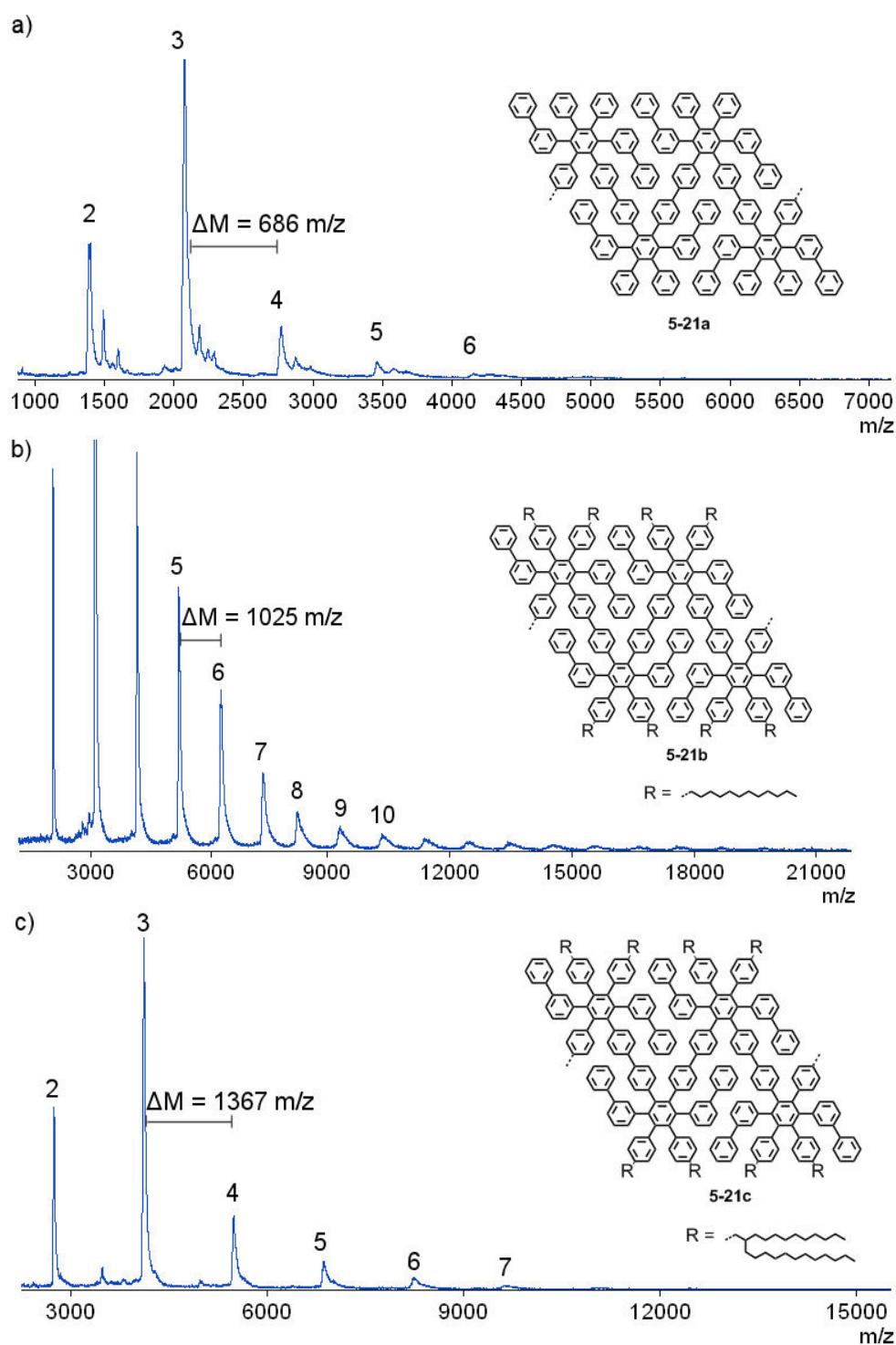


Abbildung 5-38: MALDI-TOF-MS der unfractionierten Polyphenylen-Vorläufer **5-21a** (a), **5-21b** (b) und **5-21c** (c) mit verschiedenen Alkylresten. Lösungsmittelfreie Probenvorbereitung mit TCNQ als Matrix, linearer Messmodus.

Graphen-Nanostreifen

Die Analyse der Polymere **5-21 a-c** mittels MALDI-TOF-MS (Abbildung 5-38) zeigte, dass in allen Fällen sehr regelmäßige Signalmuster beobachtet werden konnten, bei denen eine hohe Übereinstimmung zwischen den Abständen der Signale und den berechneten Molekulargewichten der jeweiligen Wiederholungseinheiten bestand. Bei **5-21a** konnten die intensiven Signale dem vollständig debromierten Produkt zugeordnet werden. Die schwachen Signale kamen durch eine Anlagerung von Silberionen während der Ionisation zustande und konnten im Reflektor-Modus nicht beobachtet werden. Es gelang der Nachweis von Molekulargewichten bis 5000 g/mol, was einem Maximum von sieben Wiederholungseinheiten entsprach. Da kein bromiertes oder durch Endcapping abgeschlossenes Polymer gefunden wurde, musste es während der Polymerisation zu einem Abbruch durch thermische C-Br-Bindungsspaltung oder einer Hydrolyse des reaktiven Nickel-Komplexes gekommen sein. Aus diesem Grunde wurden die beiden alkylierten Monomere **5-20 b-c** mit einer Chlorfunktion ausgestattet, die eine höhere thermische Stabilität besaß. Durch diese Modifikation und die verbesserte Löslichkeit des Polymers **5-21b** mit Dodecylketten war es möglich, Molekulargewichte bis zu 20000 g/mol zu erreichen (19 Wiederholungseinheiten, Abbildung 5-38-b). Trotzdem fanden sich auch hier im Spektrum nur Signale von ganzzahligen Vielfachen der Wiederholungseinheit, was auf einen Abbruch der Reaktion durch Dehalogenierung hindeutete. Das Spektrum von Polymer **5-21c** wies die gleichen Charakteristika auf, jedoch konnten nur maximal sieben Wiederholungseinheiten mit einem Molgewicht bis 10000 g/mol nachgewiesen werden. Vermutlich kam es durch die voluminösen 2-Decyl-tetradecyl-Reste zu sterischen Hinderungen während der Polymerisation.

Da alle drei Polymere **5-21 a-c** (abgesehen von den Alkylresten) die gleiche Wiederholungseinheit besaßen, war es leicht möglich, die Molekulargewichte in die Kettenlänge umzurechnen. Diese Länge entsprach der späteren Längsausdehnung der GNRs nach der Dehydrierung. Für den Polyphenylen-Vorläufer **5-21b** mit Dodecylketten entsprach das Molgewicht von 20000 g/mol einem späteren Graphenstreifen mit einer Breite von 2,1 nm und einer Länge von etwa 12 nm ($\sim 1,2$ nm / Wiederholungseinheit), was einer gewünschten Ausdehnung von über 10 nm entsprach.

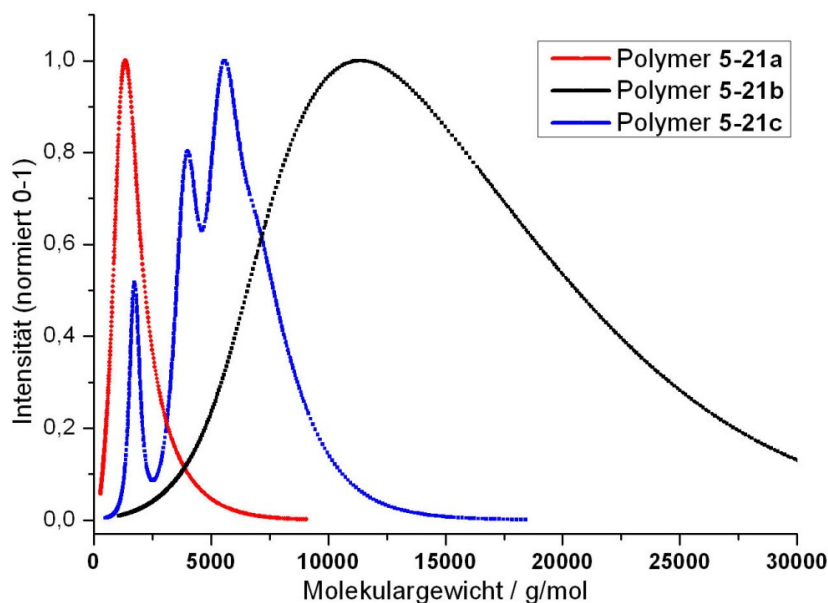


Abbildung 5-39: Durch GPC-Analyse bestimmte Molekulargewichtsverteilungen der Polymere **5-21 a-c**, berechnet gegen einen PS-Standard, Lösungsmittel THF, UV-Detektor.

Die Molekulargewichte der Polymere **5-21 a-c** wurden zusätzlich durch GPC-Analytik bestimmt. In Abbildung 5-39 sind die normierten Molekulargewichtsverteilungen dargestellt, die durch Auswertung des Intensität eines UV-Detektors gegen einen Polystyrol-Standard berechnet worden sind. Da alle drei Systeme unterschiedliche Alkylreste besaßen, die einen deutlich unterschiedlichen hydrodynamischen Radius verursachten, war es nur möglich, qualitative Aussagen zu treffen. Die Verteilungen zeigten aber deutlich, dass Polymer **5-21b** mit Dodecylketten (schwarze Kurve) das mit Abstand höchste Molekulargewicht erreichte, so wie es auch durch MALDI-TOF-MS (Abbildung 5-38-b) bestimmt worden war. Für Polymere **5-21a** und **5-21b** wurden Molekulargewichtsverteilungen bestimmt, die in sehr hoher Übereinstimmung mit den Ergebnissen der MALDI-TOF-MS waren. Insgesamt konnte eindeutig gezeigt werden, dass die Polymerisation des Chlor-funktionalisieren Monomers **5-20b** die höchsten Molekulargewichte erreichte mit einem Mittelwert von $M_w = 12500$ g/mol.

Graphen-Nanostreifen

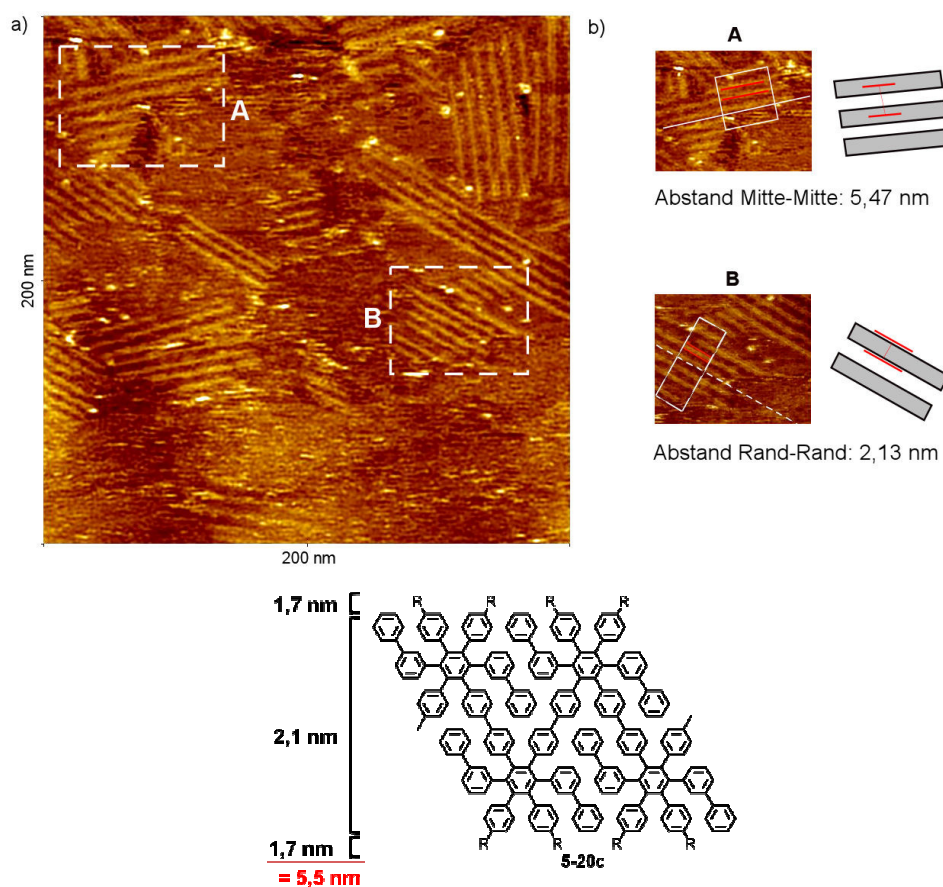


Abbildung 5-40: a) STM-Aufnahmen des Polymers **5-21c**, aufgenommen an der HOPG-Luft-Grenzfläche nach Aufbringung eines dünnen Filmes durch Auftropfen einer verdünnten Toluol-Lösung. b) Berechnete Dimensionen der Polymerstreifen. (experimentelle Details finden sich im Experimentalteil dieser Arbeit)

Wegen der geringen Breite der Polymere von 2,1 nm bei **5-21a** ohne Alkylreste und 5,5 nm beim Polyphenylen-Vorläufer **5-21c** mit 2-Decyl-tetradecyl-Ketten war eine mikroskopische Abbildung nur durch Rastertunnelmikroskopie (engl. Scanning Tunneling Microscopy, STM) denkbar, da diese eine Auflösung im nm-Bereich ermöglichte. Frühere Experimente zeigten, dass Alkylketten die vollständig planare Physisorption auf einer Oberfläche aus hochgeordnetem pyrolytischem Graphit (HOPG) und die Selbstorganisation der Moleküle begünstigen.^[32] Daher wurde eine Abbildung einer Monolage des Polymers **5-21c** an der HOPG-Luft-Grenzfläche untersucht. Die Probe wurde dazu aus einer verdünnten Toluol-Lösung auf eine frisch abgepeelte HOPG-Oberfläche aufgetropft und dort langsam getrocknet. Die erhaltene STM-Aufnahme ist in Abbildung 5-40-a dargestellt. Es konnten Domänen an hochgeordneten lamellaren Strukturen beobachtet werden, wobei die hellen Bereiche den Polyphenylenen zugeordnet werden konnten, die durch das

aromatische System einen erhöhten Tunnelstrom aufwiesen. Wie aus der Literatur für einzelne Polymere bekannt, kam es zu einer Separation der Polymerketten und der parallelen Anlagerung von Kettenstücken gleicher Länge.^[22] Für eine mögliche thermische Dehydrierung zu orientierten Monolagen an GNRs wäre dies eine wichtige Voraussetzung. Hierzu laufen aktuell Experimente in der Gruppe von Professor Rabe (Berlin), wo versucht wird, die Selbstorganisation der Polymere zu reproduzieren, diese mit atomarer Auflösung abzubilden und anschließend thermisch eine Cyclodehydrierung zu induzieren.

Die Auswertung der Dimensionen des Polymers **5-21c** ergab eine Breite des aromatischen Bereiches von 2,13 nm und einen Abstand zwischen den Mitten zweier Streifen von 5,47 nm (siehe Abbildung 5-40-b). Diese Werte waren in sehr hoher Übereinstimmung mit den Werten, die durch Computersimulationen ermittelt worden sind (Energieminimierung mittels der Software Spartan V1.2.0 von Wavefunction Inc.). Dort wurden eine Breite des Polyphenylen-Bereiches von 2,1 nm und eine Gesamtbreite mit Alkylketten von 5,5 nm berechnet. Dies bestätigte mit hoher Sicherheit, dass es sich bei den gefundenen Strukturen auf der HOPG-Oberfläche um das gesuchte Polymer handelte und nicht um Artefakte. Die Länge der gefundenen Strukturen erreichte Dimensionen von über 100 nm, was einer Polymerkette mit einem Molekulargewicht von über 200000 g/mol entsprechen würde. Solche hohe Molmassen waren weder mittels MALDI-TOF-MS noch durch GPC-Analytik in der Probe nachgewiesen worden. Hier wurde daher vermutet, es sich um eine zweidimensionale Selbstorganisation der Polymere handelt, bei der sich durch eine Phasentrennung zwischen den aromatischen Polyphenylenen und der Alkylketten solch eine Struktur ausbildete. Hochauflösende STM-Experimente aus der Gruppe von Professor Rabe werden hier weitere Informationen geben können.

Eine weitergehende spektroskopische Charakterisierung der Polymere **5-21 a-c** mit Methoden wie IR-, Raman-, UV-VIS- und Fluoreszenzspektroskopie wird im folgenden Kapitel vorgestellt und mit den Eigenschaften der erhaltenen GNRs verglichen.

5.3.4 Cyclodehydrierung und Charakterisierung

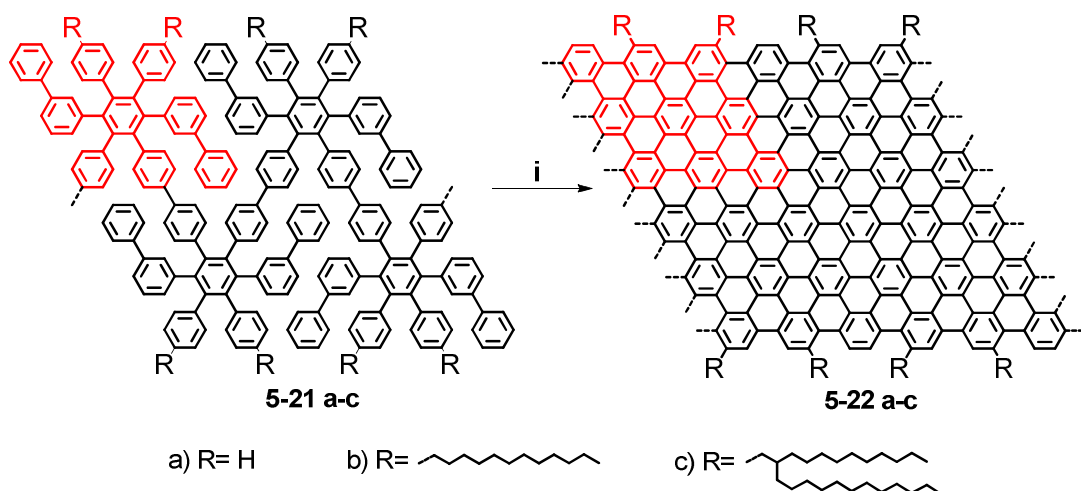


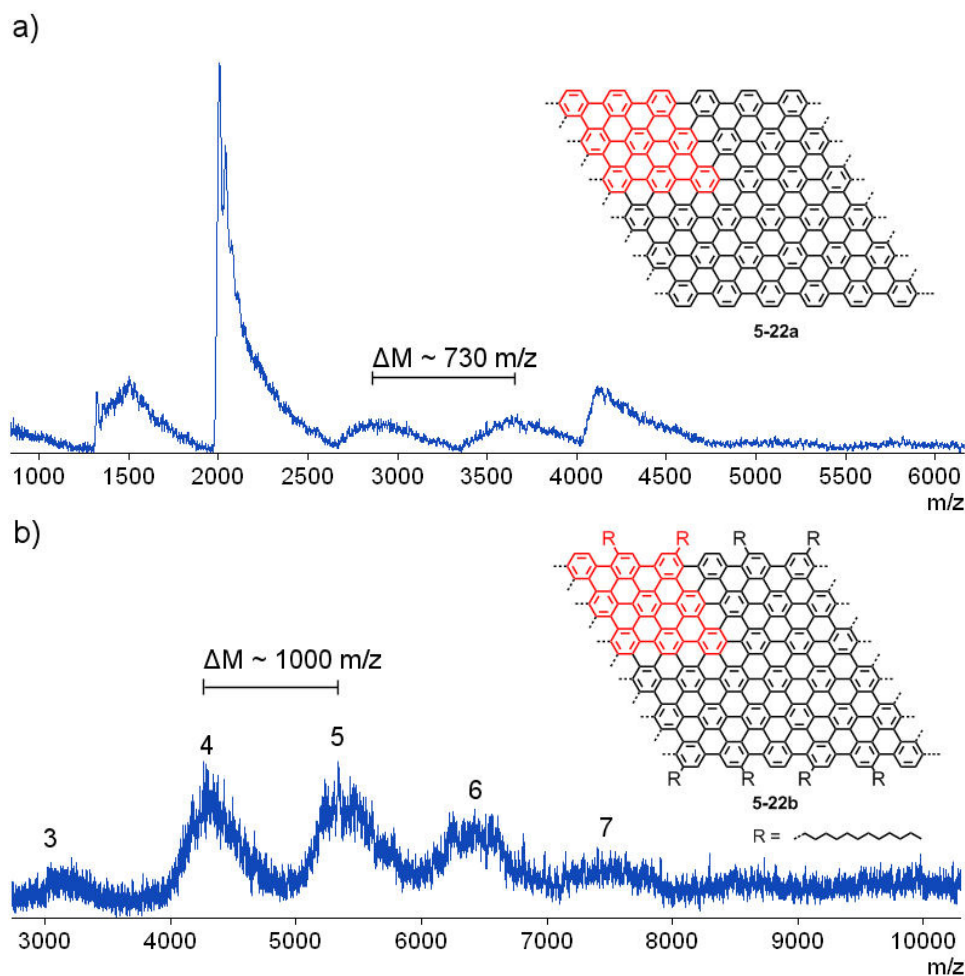
Abbildung 5-41: Synthese der GNRs **5-22 a-c** aus den entsprechenden Polyphenylen-Vorläufern **5-21 a-c** durch Dehydrierung mit FeCl_3/DCM bei RT. i) 64 %; ii) 98 %; iii) 81 %. Die Wiederholungseinheiten sind in roter Farbe hervorgehoben.

Die Cyclodehydrierung der Polymer-Vorläufer **5-21 a-c** zu den entsprechenden GNRs **5-22 a-c** (siehe Abbildung 5-41) wurde mittels intramolekularer *Scholl*-Reaktion unter Verwendung von Eisen(III)chlorid als *Lewis*-Säure und Oxidationsmittel durchgeführt. Typischerweise wurde die Reaktion mit einer sehr niedrigen Polymer-Konzentration von unter 1 mg / ml in unstabilisiertem Dichlormethan durchgeführt, um das Auftreten intermolekularer Aryl-Aryl-Kupplungen zu verhindern. Die Reaktionslösungen wurden während der gesamten Reaktionszeit mit einem Argonstrom entgast, um Sauerstoff und das entstehende HCl auszutreiben. Zu Beginn der Reaktion wurden sechs Äquivalente Eisen(III)chlorid pro zu bildender Bindung als konzentrierte Lösung in Nitromethan rasch zugegeben und es wurde für drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abschluss der Dehydrierung wurden die GNRs mit Methanol ausgefällt und weiter aufgereinigt.

GNR **5-22a** ohne Alkylreste und GNR **5-22b** mit Dodecylresten konnten mit einer Ausbeute von 64 und 98 % als schwarze Feststoffe erhalten werden, die in gängigen organischen Lösungsmitteln wie Toluol, THF, Tetrachlorethan oder Chloroform nicht löslich waren. Bei einer Breite des Graphenstreifens von 2,1 kam es zu so starken π - π -Wechselwirkungen, dass zwei Dodecylreste pro Wiederholungseinheit bei **5-22b** nicht ausreichten, um eine Aggregation zu verhindern. Zur Aufarbeitung wurden die

Rohprodukte daher durch Soxhletextraktion mit THF und Methanol von allen löslichen Verunreinigungen befreit und schließlich im Hochvakuum getrocknet. GNR **5-22c** mit 2-Decyl-tetradecyl-Ketten konnte hingegen in einer Ausbeute von 81 % als schwarzer Feststoff erhalten, der in gängigen organischen Lösungsmitteln wie THF oder Toluol löslich war. Die Aufreinigung erfolgte daher durch mehrfaches Umfällen aus THF in Methanol und anschließende Soxhletextraktion mit Aceton, um Verunreinigungen, Nebenprodukten und anorganischen Rückständen zu entfernen.

Eine Charakterisierung der GNRs **5-22 a-c** und eine Untersuchung der vollständigen und defektfreien Dehydrierung sollen im Folgenden anhand verschiedener Charakterisierungsmethoden vorgestellt werden. Da es bei der Ausbildung der neuen Aryl-Aryl-Bindungen in den Polymeren zu einer Abspaltung von Wasserstoff kam, wurde zunächst versucht, die Massenabnahme zwischen Polymer und GNR massenspektrometrisch nachzuweisen.



Graphen-Nanostreifen

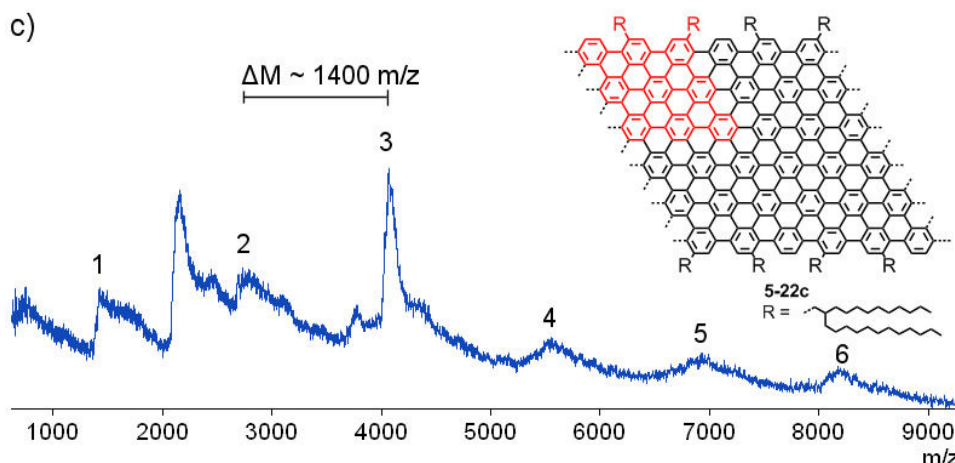


Abbildung 5-42: MALDI-TOF-MS der GNRs **5-22a** (a), **5-22b** (b) und **5-22c** (c) mit verschiedenen Alkylresten. Lösungsmittelfreie Probenvorbereitung mit TCNQ als Matrix, linearer Messmodus.

Es zeigte sich leider, dass es kaum mehr möglich war, die erhaltenen GNRs **5-22 a-c** massenspektrometrisch zu charakterisieren. Trotz lösungsmittelfreier Probenvorbereitung durch mechanisches Homogenisieren von Probe und Matrix, der Verwendung verschiedener Matrizen (TCNQ, Luftmann-Reagenz, Dithranol) und Messmodi (linear-, Reflektormodus) konnten keine aufgelösten Spektren erhalten werden. Vermutlich war es nicht möglich, die Aggregate aufzubrechen und die GNRs ionisiert in die Gasphase zu bringen. In Abbildung 5-42 sind die besten Ergebnisse der MALDI-TOF-MS dargestellt. Für alle drei GNRs konnten Signalmuster mit regelmäßigen Abständen beobachtet werden, die in der Größenordnung der Molmassen der jeweiligen Wiederholungseinheiten lagen. Für GNR **5-22a** (a) wurden Molekulargewichte bis 5000 g/mol bestimmt, was genau dem Massenbereich des eingesetzten Vorläufer-Polymers **5-21a** entsprach. Durch die sehr starke Verbreiterung der Signale und das schlechte Signal-Rausch-Verhältnis, war es allerdings nicht möglich, einen Vorher-Nachher-Vergleich der Molekulargewichte durchzuführen. Die berechnete Wiederholungseinheit im Fall einer vollständigen Cyclodehydrierung lag bei 654,1 g/mol. Experimentell konnten Abstände im Bereich von 700 – 750 g/mol gefunden, was einer zweifachen Chlorierung (je Wiederholungseinheit) entsprechen würde. Genauere Aussagen waren hier nicht möglich. Beim GNR **5-22b** wurde ein Signalabstand von rund 1000 g/mol bestimmt, der in guter Übereinstimmung mit dem berechneten Wert von 990,4 g/mol lag. Es konnten aber nur Molekulargewichte bis 9000 g/mol nachgewiesen werden, obwohl beim zur Dehydrierung eingesetzten Polymer **5-21b** Molmassen bis 20000 g/mol massenspektrometrisch detektiert worden waren. MALDI-TOF-MS wies

somit deutliche Einschränkungen zur Charakterisierung von GNRs auf, vermutlich verursacht durch eine zu starke Aggregation der Moleküle. Bei GNR **5-22c** konnte auch ein Muster gefunden werden, dass neben dem Abstand der Wiederholungseinheit von rund 1400 g/mol auch eine starke Fragmentierung aufwies mit Signalen, die keinem Oligomeren zugeordnet werden konnten. Die Struktur der Polymere **5-21 a-c** scheint somit bei der Cyclodehydrierung in die GNRs **5-22 a-c** erhalten geblieben zu sein, jedoch konnte massenspektrometrisch keine Aussage über die Vollständigkeit und den Erfolg der Dehydrierungsreaktion getroffen werden. Der einzige lösliche GNR **5-22c** erlaubte hier eine weitergehende Charakterisierung mittels GPC-Analytik, UV-VIS- und Fluoreszenz-Spektroskopie.

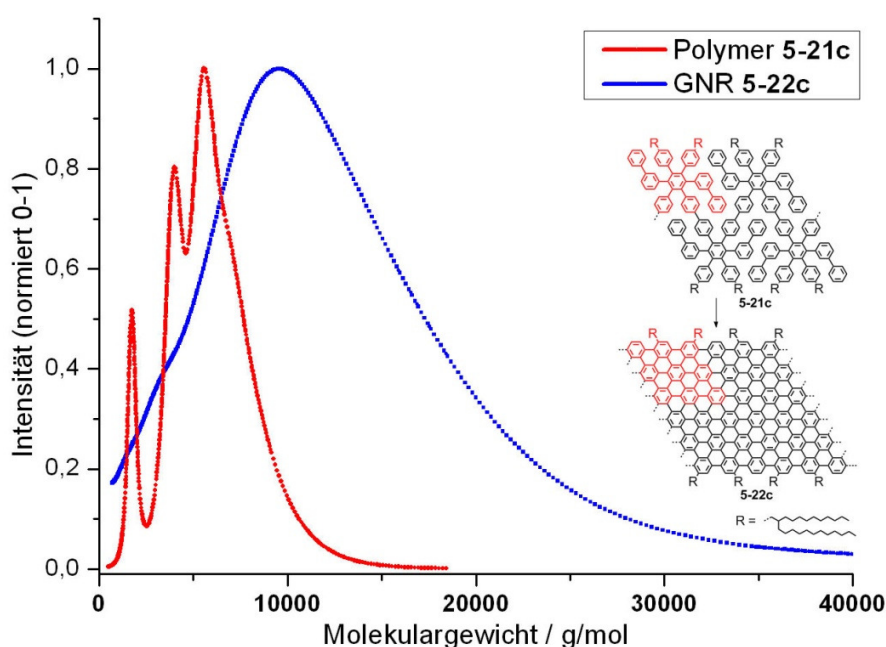


Abbildung 5-43: Durch GPC-Analyse bestimmte Molekulargewichtsverteilungen des Polymer-Vorläufers **5-21c** (rot) und des dehydrierten GNRs **5-22c** (blau), berechnet gegen einen PS-Standard, Lösungsmittel THF, UV-Detektor.

In Abbildung 5-43 sind die durch GPC-Analyse gegen einen Polystyrol-Standard berechneten Molekulargewichtsverteilungen des Polymer-Vorläufers **5-21c** (rot) und des entsprechenden GNRs **5-22c** (blau) abgebildet. Die Messungen wurden in THF als Lösungsmittel durchgeführt und mittels UV-Detektor ausgewertet. Wie erwartet, zeigte der Verlauf der Kurven, dass das bestimmte Molekulargewicht während der Cyclodehydrierung deutlich zunahm. Da in der GPC-Analytik der hydrodynamische Radius

Graphen-Nanostreifen

der Moleküle entscheidend war für die Retentionszeit auf der Säule, führte die Transformation des flexiblen Polyphenylen-Vorläufers **5-21c** in das steife Nanographen-Band **5-22c** zu einer scheinbaren Zunahme des Molekulargewichtes und bestätigte damit die erfolgreiche Cyclodehydrierung.

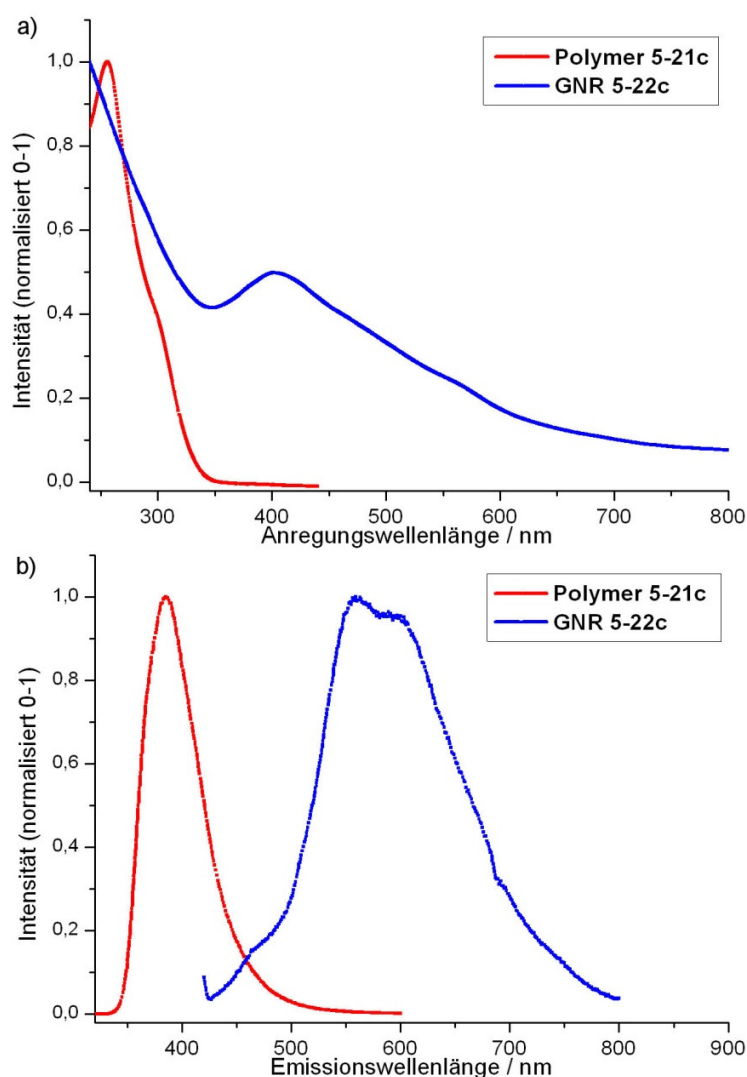


Abbildung 5-44: a) Normierte Absorptionsspektren des Polymer-Vorläufers **5-21c** (rot) und des dehydrierten GNRs **5-22c** (blau), aufgenommen in Chloroform mit $c=10^{-5}$ mol/L b) Normierte Fluoreszenzspektren der gleichen Proben. Anregungswellenlänge: **5-21c**: 290 nm; **5-22c**: 404 nm.

Abbildung 5-44-a zeigt die normierten UV-VIS-Absorptionsspektren des Polymer-Vorläufers **5-21c** (rot) und des entsprechenden GNRs **5-22c** (blau). Die Spektren wurden jeweils in Chloroform mit einer Konzentration von $c = 10^{-5}$ mol/L aufgenommen. Das Polymer zeigte eine Absorption im UV-Bereich bis 350 nm mit einem Maximum bei

255 nm. Während der Cyclodehydrierung zum GNR kam es zu einer deutlichen bathochromen Verschiebung der Absorption, welche sich bei **5-21c** über den gesamten sichtbaren bis in den infraroten Bereich erstreckte und ein lokales Maximum bei rund 400 nm aufwies. Diese Veränderung konnte durch die Vergrößerung des aromatischen Systems entlang der Ausdehnungsachse des Graphenstreifens erklärt werden, die eine ausgedehnte Konjugation ermöglichte und damit die Bandlücke verringerte. Durch Aggregationseffekte und die Polydispersität der Proben kam es zu einer starken Verbreiterung der Signale, die eine genaue Auswertung und Zuordnung der Banden verhinderte. Wie aus dem MALDI-TOF-MS des GNR **5-21c** (siehe Abbildung 5-42-c) ersichtlich war, handelte es sich hier um ein Gemisch verschiedener Oligomere, die eine Konjugationslänge von 1-5 nm aufwiesen. Entsprechend setzte sich das Absorptionsspektrum aus einer Überlagerung der Einzelspektren zusammen, was die asymmetrische Kurvenform erklärte. Eine ebenfalls signifikante Veränderung konnte bei der Fluoreszenz beobachtet werden (Abbildung 5-44-b). Dort kam es beim Übergang vom Polymer **5-21c** (rot) zum entsprechenden GNR **5-22c** (blau) zu einer deutlichen Rotverschiebung der Emission um rund 200 nm. Auch wenn eine genauere Auswertung der UV-VIS- und Fluoreszenz-Spektren nicht möglich war, so konnte quantitativ eine deutliche Ausdehnung des aromatischen Systems gefunden werden, was auf eine erfolgreiche Cyclodehydrierung des Polymer-Vorläufers **5-21c** hindeutete.

Der breite Absorptionsbereich und die Fluoreszenz des GNRs **5-22c** verhinderten eine weitergehende Untersuchung der Probe mittels dynamischer Lichtstreuung und Raman-Spektroskopie, da die Emission das Messsignal überlagerte. Eine genaue Bestimmung der Struktur und der Dimensionen des Graphenstreifens wurde daher durch Rastertunnelmikroskopie an dünnen Filmen auf einer HOPG-Oberfläche versucht. Unter den gleichen Bedingungen, die zur erfolgreichen Abbildung des Polymer-Vorläufers **5-21c** verwendet worden waren (siehe Abbildung 5-40; Aufbringung einer Sub-Monolage durch Auftropfen einer verdünnten Toluol-Lösung auf HOPG) konnten aber keine Partikel mit den erwarteten Dimensionen gefunden werden. Vermutlich kam es einerseits nicht zur Ausbildung einer lamellaren Struktur, da die GNRs wegen der starken π - π -Wechselwirkungen nicht als isolierte Moleküle vorlagen, sondern noch immer in Form von Aggregaten. Andererseits erschwerte auch der schwache Kontrast eines Graphenstreifens

Graphen-Nanostreifen

auf einer Graphenoberfläche die Abbildung. Derzeit wird in der Gruppe von Professor De Feyter (Leuven, Belgien) und der Gruppe von Professor Rabe (Berlin) eine hochauflösende Abbildung auf Goldoberflächen im Hochvakuum und Ultrahochvakuum untersucht. Beim Erreichen atomarer Auflösung sollte es hier auch möglich sein, die Vollständigkeit der Dehydrierung und die Abwesenheit von Defekten in den GNRs zu zeigen.

Für eine vollständige Charakterisierung der GNRs und eine spätere Verarbeitung ist es von hoher Bedeutung, stabile Lösungen oder Dispersionen zu erhalten. Die GNRs **5-22a/b** konnten in gängigen organischen Lösungsmitteln wie Toluol, THF, Tetrachlorethan oder Chloroform nicht gelöst werden, und es war unklar, ob beim GNR **5-22c** durch Erhitzen oder Behandlung mit Ultraschall ein vollständiges Aufbrechen der Aggregate in Lösung erreicht worden war. Daher wurden weitere Ansätze verfolgt, um stabile molekular-disperse Lösungen zu erhalten. Zunächst wurde versucht, durch Verwendung aromatischer ionischer Flüssigkeiten („ionic liquids“) auf Basis von Imidazolium-, Pyridinium- und Ammoniumkationen *Coulomb*-Wechselwirkung mit dem aromatischen π -System der GNRs zu erreichen, um die Aggregation zu verhindern. Dieser Ansatz war bereits zur Herstellung stabiler Dispersionen dünner Graphenschichten verwendet worden und schien daher sehr erfolgversprechend für die Stabilisierung von isolierten Graphennanostreifen in Lösung.^[33] Nach längerer Behandlung mit Ultraschall konnte eine schwach-gelbliche Färbung der ionischen Flüssigkeiten erreicht werden, es war aber nicht möglich, mittels MALDI-TOF-MS darin GNRs nachzuweisen oder im ^1H -NMR-Experiment zusätzliche aromatische Signale zu beobachten. Vermutlich wurden nur Reste des Eisen(III)chlorids aus den Proben extrahiert.

Es wurde daher zusammen mit Dr. Yenny Hernandez versucht, die Aggregate der GNRs **5-22 a-c** durch „liquid-phase exfoliation“ (engl. „Abblättern in Lösung“) aufzubrechen. Dieses Verfahren konnte bereits erfolgreich zur Dispergierung des C_{222} -Nanographens **4-2** (siehe Kapitel 4.1.3) und zur Herstellung von Graphen aus Graphit verwendet werden.^[34] Durch Einwirkung von Ultraschall sollten die Aggregate aufgebrochen und die isolierten Partikel dann durch geeignete Tenside in der Lösung stabilisiert werden.^[35] Dazu wurden die Lösungsmittel N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP), 1-Chlornaphthalin und 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin eingesetzt, da diese eine ähnliche Oberflächenspannung wie Graphen besitzen. Auch ohne Zugabe eines Tensids wurde mit

Graphen-Nanostreifen

die Untersuchungen mittels Raman- und IR-Spektroskopie. Raman-Spektroskopie erlaubte es, relevante Informationen über die Ausdehnung des π -Systems innerhalb der GNRs zu erhalten und dadurch die Konjugationslänge zu berechnen.^[23] Hierzu durfte die Probe aber keine Fluoreszenz zeigen, so wie es bei GNR **5-22c** der Fall war. Unabhängig davon konnte durch IR-Absorptionsmessungen bei allen Proben die Anwesenheit einer Bande bei 4050 cm^{-1} untersucht werden, die charakteristisch für die freie Rotation von Phenylringen war und im Fall einer vollständigen Cyclodehydrierung nicht mehr nachweisbar sein durfte.^[25]

GNR **5-22b** zeigte als einzige Probe keine Fluoreszenz im Festkörper und erlaubte damit die Aufnahme von Raman-Spektren an dünnen Pulverfilmen mit einer Laser-Anregungswellenlänge von 488 nm. Das MALDI-TOF-MS in Abbildung 5-42-b belegte, dass hier keine niedermolekularen Oligomere enthalten waren, die vermutlich für die Fluoreszenz der GNRs **5-22a/c** verantwortlich waren. Das erhaltene Spektrum ist in Abbildung 5-45 dargestellt. Sowohl die charakteristische D-Bande bei 1331 cm^{-1} als auch die scharfe G-Bande bei 1579 cm^{-1} konnten gut aufgelöst werden. Die Lage dieser Banden war in hoher Übereinstimmung mit literaturbekannten Werten für Graphenstreifen, was den Graphen-Charakter der Probe bestätigte.^[24] Bei Vielfachen dieser Wellenzahlen konnten auch die Signale zweiter und dritter Ordnung gefunden werden. Für eine Berechnung der Dimensionen L_a des GNR **5-22b** wurde das Verhältnis der Integrale (I) von D- und G-Bande erster Ordnung gemäß der Formel $I(D)/I(G) = C(\lambda)/L_a$ umgerechnet. $C(\lambda)$ stellte dabei einen wellenlängenabhängigen Faktor dar, der für $\lambda = 488\text{ nm}$ den Wert $C(\lambda) = 4,4\text{ nm}$ annahm.^[23] So konnte eine Dimension von $4,6 - 4,7\text{ nm}$ berechnet werden, was einem Graphenstreifen mit etwa acht Wiederholungseinheiten und einem Molekulargewicht von rund 8000 g/mol entsprach. Dies war in guter Übereinstimmung mit dem höchsten Molekulargewicht, das durch MALDI-TOF-MS nachgewiesen werden konnte (Abbildung 5-42) und lag in der Größenordnung des Molekulargewichtsmittels des Polymers **5-21b**, welches durch GPC-Analytik bestimmt worden war.

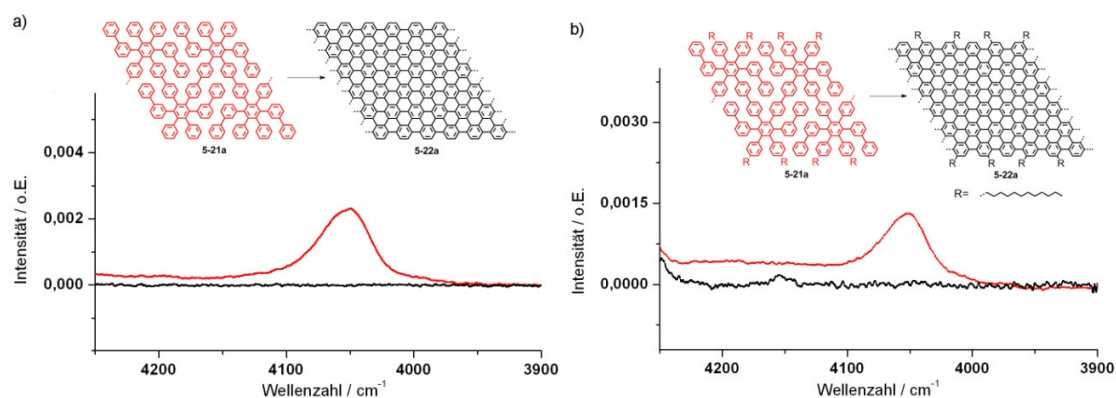


Abbildung 5-46: *Relevanter spektraler Bereich der IR-Spektren der Polymere 5-21a/b (rote Linien) und der entsprechenden GNRs 5-21a/b (schwarze Linien), die das vollständige Verschwinden der Bande bei 4050 cm⁻¹ (freie Phenylrotation) nach der Cyclodehydrierung zeigen.*

Die Vollständigkeit der Cyclodehydrierung der GNRs **5-22a** und **5-22b** konnte durch IR-Spektroskopie zusätzlich bestätigt werden (Abbildung 5-46). Die Bande bei 4050 cm⁻¹ war jeweils charakteristisch für die freie Rotation von Phenylringen und sie wurde eindeutig im Spektrum der Polymer-Vorstufen **5-21a** und **5-21b** beobachtet (rote Linien).^[25] Nach Abschluss der Dehydrierung konnte durch eine vollständige Abwesenheit dieser Bande ein Vorhandensein unkondensierter Phenylringe in den Molekülen ausgeschlossen und somit die vollständige Cyclodehydrierung nachgewiesen werden.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass es durch Variation der Monomerbausteine möglich war, strukturdefinierten GNRs **5-22 a-c** (Abbildung 5-41) mit einer Breite von über 2 nm durch eine klassische „bottom-up“-Methoden zu synthetisieren. Im Vergleich zu den Nanostreifen **5-8 – 5-10**, die durch „AA-BB-Typ“ *Suzuki*-Polymerisation aus zwei Monomeren hergestellt worden waren, konnten hier alle relevanten Strukturinformationen in ein einzelnes Monomer **5-20 a-c** „einprogrammiert“ werden: Die Breite der späteren Graphenstreifen, die exakte „armchair“-Randstruktur und die löslichkeitsvermittelnden Alkylreste. Von besonderer struktureller Bedeutung waren die flexiblen *meta*-verknüpften Biphenylreste, die bei der späteren Cyclodehydrierung einen lückenlosen GNR bildeten. Durch *Yamamoto*-Polykondensation konnten die Polymere **5-21 a-c** mit einem gewinkelten Rückgrat, hoher Löslichkeit und Kettenlängen von über 12 nm erhalten werden, was zunächst das Ziel dieses Arbeitsprojektes war. Höhere Molekulargewichte waren wegen eingeschränkter Analysetechniken bislang nicht nachweisbar. Im letzten Reaktionsschritt wurde die Polymere **5-21 a-c** dann im Rahmen

Graphen-Nanostreifen

einer oxidativen Cyclodehydrierung (*Scholl*-Reaktion) mit Eisen(III)chlorid selektiv in die planaren GNRs **5-22 a-c** überführt.

Die komplette und defektfreie Cyclodehydrierbarkeit des Polyphenylen-Systems konnte erfolgreich anhand der Modellverbindung **5-26** demonstriert werden, deren vollständige Dehydrierung zum PAK **5-27** massenspektrometrisch und durch ^1H -NMR-Spektroskopie nachgewiesen wurde. Auch wenn hier die beiden Isomere **5-27a** und **5-27b** als statistisches Gemisch auftraten, so konnte innerhalb der späteren GNRs während der Planarisierung nur eine einzige denkbare Zielstruktur auftreten. Die erfolgreiche Dehydrierung der Polymer-Vorläufer **5-21 a-c** zu den entsprechenden GNRs **5-22 a-c** wurde durch IR- und Raman-Spektroskopie eindeutig belegt. Dies demonstrierte die Vielfältigkeit des entwickelten Synthesekonzeptes hinsichtlich der Darstellung von GNRs mit kontrolliert einstellbarer Breite und Randstruktur. Eine Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften einzelner GNRs wird derzeit durchgeführt, jedoch ist dafür das Aufbringen einer (Sub-)Monolage auf einer Isolatoroberfläche notwendig. Die hierfür notwendige Größe für den Bau von Einzelmolekül-Bauteilen wurde mit einer Kerngröße von mindestens 12 x 2,1 nm bei GNR **5-22b** bereits erreicht.

Wegen der hohen Ausdehnung des aromatischen Systems und der daraus resultierenden verstärkten Aggregation, konnte eine Löslichkeit der GNRs in gängigen organischen Lösungsmitteln erst durch Einführung von 2-Decyl-tetradecyl-Ketten in der Peripherie der Moleküle erzielt werden (**5-22c**). Hinsichtlich eines möglichen Ladungstransportes sind solch sperrige Alkylreste aber störend, da diese isolieren wirken.^[36] Erste Experimente zeigten hier, dass das „liquid-phase exfoliation“-Verfahren mit Lösungsmitteln wie NMP, 1-Chlornaphthalin und 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin ein sehr vielversprechender Ansatz ist, um die Aggregation aufzubrechen und stabile molekulare Dispersionen der GNRs **5-22 a-c** zu erzeugen – selbst bei GNR **5-22a** ohne Alkylreste. Dies könnte in der Zukunft eine detaillierte Charakterisierung der GNRs erlauben und eine weitere Verarbeitung ermöglichen.

5.4 Zusammenfassung

Strukturdefinierte und defektfreie GNRs sollten im Rahmen dieses Arbeitsprojektes durch eine „bottom-up“-Synthese hergestellt werden. Dafür wurde das neuartige Konzept eines gewinkelten Rückgrats entwickelt, das zum einen durch die erhöhte Flexibilität in den Polyphenylen-Vorläufern die Löslichkeit verbesserte und gleichzeitig die spätere vollständige Cyclodehydrierung erleichterte. Anhand zweier Ansätze mittels *Suzuki*- und *Yamamoto*-Polymerisation konnte erstmals gezeigt werden, dass eine Synthese von definierten GNRs auf diesem Weg möglich war und defektfreie Graphenstreifen mit einer Länge von über 40 nm bei einer Breite von einem Nanometer (**5-5**), bzw. einer Länge von über 12 nm bei einer Breite von 2,1 nm erhalten werden konnten (**5-22b**).

Bisherige literaturbekannte Ansätze zur „bottom-up“-Synthese von GNRs verwendeten einheitlich *Suzuki*-Polykondensationen zur Darstellung der Polyphenylen-Vorläufer und ein lineares Rückgrat.^[11a-c] Durch das besondere flexible Rückgrat in den Polymeren **5-5** – **5-7** und eine Reduzierung der sterischen Hinderung zwischen den Monomeren konnten Polymerkettenlängen von über 40 nm erreicht werden. Obwohl das gewinkelte Rückgrat durch seine stärkere Verdrillung theoretisch eine vollständige Planarisierung erschwerte (siehe Kapitel 4), konnten die planaren Nanostreifen **5-8** – **5-10** durch oxidative Cyclodehydrierung (*Scholl*-Reaktion) mit Eisen(III)chlorid selektiv und defektfrei erhalten werden. Durch Einführung von Dodecylketten in der Peripherie der Nanostreifen **5-9** und **5-10** konnten die Aggregation verhindert und eine hohe Löslichkeit von über 40 mg/ml in gängigen organischen Lösungsmitteln wie THF und Toluol erreicht werden. Der Nachweis der strukturellen Perfektion der GNRs wurde mittels MALDI-TOF-MS, IR- und Raman-Spektroskopie eindeutig erbracht und belegte das vollständige Ausbilden sämtlicher Aryl-Aryl-Bindungen. Die GNRs stellen somit potenzielle Materialien für die Anwendung in der organischen Elektronik dar, was derzeit im Rahmen zahlreicher Kooperationen experimentell untersucht wird.

Die Vielseitigkeit des Synthesekonzeptes hinsichtlich der verwendeten Polymerisationsmethode, der späteren Randstruktur und der Ausdehnung der entstehenden GNRs wurde durch die Entwicklung der zweifach halogenierten Monomere **5-20 a-c** demonstriert. Hier konnten sämtliche strukturellen Informationen der späteren GNRs

Graphen-Nanostreifen

5-22 a-c in einzelnen „AA“-Typ-Monomeren einprogrammiert werden, die durch *Yamamoto*-Polykondensation zu den entsprechenden Polyphenylen-Vorläufern **5-21 a-c** mit gewinkelterm Rückgrat polymerisiert wurden. Durch Einführung frei rotierender Biphenyleinheiten gelang es hier, die streng linearen und lückenlosen GNRs **5-22 a-c** mit einer Breite von 2,1 nm und einer vollständigen „armchair“-Randstruktur zu erhalten. Die Dehydrierung der Polymere **5-21 a-c** erfolgte auch hier im Rahmen einer oxidativen Cyclodehydrierung (*Scholl*-Reaktion) mit Eisen(III)chlorid. So konnten mit hoher Spezifität die planaren GNRs **5-22 a-c** erhalten werden, die die breitesten bislang durch „bottom-up“-Synthese hergestellten Graphenstreifen darstellen. Die vollständige und defektfreie Dehydrierung wurde zunächst anhand der Modellverbindung **5-26** demonstriert, deren vollständige Cyclodehydrierung zum PAK **5-27** massenspektrometrisch und durch ^1H -NMR-Spektroskopie nachgewiesen wurde. Bei den GNRs **5-22 a-c** gelang dieser Nachweis durch IR- und Raman-Spektroskopie, die die Ausdehnung der Konjugation und die Abwesenheit unkondensierter Phenylringe zeigten. Durch die starke Aggregation der GNRs wurde eine weitere Charakterisierung erschwert, und erst durch Einführung von sterisch anspruchsvollen 2-Decyl-tetradecylresten konnte beim GNR **5-22c** eine Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln wie THF oder Toluol erreicht werden. Das „liquid-phase exfoliation“-Verfahren stellt hier ein vielversprechender Ansatz dar, um molekulare Dispersionen aller GNRs **5-22 a-c** zu erzeugen. Dazu wurden Lösungsmittel wie NMP, 1-Chlornaphthalin und 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin eingesetzt, die eine ähnliche Oberflächenspannung wie Graphen besitzen. Erste Experimente bestätigten die Ausbildung stabiler Dispersionen der GNRs **5-22 a-c** in NMP. Dieser Ansatz wird derzeit in unserer Gruppe weiter verfolgt.

Nachdem die erfolgreiche Synthese definierter, defektfreier und löslicher GNRs gelungen ist, werden nun die Eigenschaften dieser neuen Klasse an Materialien weiter untersucht. Dazu wird es auch notwendig sein, diese auf einer Isolatoroberfläche zu immobilisieren und mit Kontakten zu versehen. Mit den erreichten Dimensionen von mindestens 12 x 2 nm bei GNR **5-22b** könnten sogar Einzelmolekül-Bauteile möglich sein – dies wird aktuell untersucht. Neben der Anwendung als Halbleiter wäre auch eine Eignung als Elektrodenmaterial oder beispielsweise als Elektronendonator in organischen Solarzellen denkbar.

5.5 Literatur

- [1] a)H. Boehm, A. Clauss, G. Fischer, U. Hofmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1962**, 316, 119; b)H. Boehm, R. Setton, E. Stumpp, *Pure Appl. Chem.* **1994**, 66, 1893.
- [2] a)K. Nakada, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1996**, 54, 17954; b)K. Wakabayashi, M. Fujita, H. Ajiki, M. Sigrist, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1999**, 59, 8271; c)M. Fujita, K. Wakabayashi, K. Nakada, K. Kusakabe, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1996**, 65, 1920.
- [3] a)D. Areshkin, D. Gunlycke, C. White, *Nano Lett.* **2007**, 7, 204; b)A. Castro Neto, F. Guinea, N. Peres, K. Novoselov, A. Geim, *Rev. Mod. Phys.* **2009**, 81, 109; c)K. Ritter, J. Lyding, *Nat. Mater.* **2009**, 8, 235; d)Y. Son, M. Cohen, S. Louie, *Nature* **2006**, 444, 347; e)J. H. Lan, J. S. Wang, C. K. Gan, S. K. Chin, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **2009**, 79; f)A. V. Rozhkov, S. Savel'ev, F. Nori, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **2009**, 79; g)P. Zhao, J. Guo, *J. Appl. Phys.* **2009**, 105; h)Y. C. Huang, C. P. Chang, M. F. Lin, *Nanotechnology* **2007**, 18; i)Y. Yoon, J. Guo, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 91.
- [4] a)F. Jäckel, M. D. Watson, K. Müllen, J. P. Rabe, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 92, 188303; b)K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **2004**, 306, 666; c)X. Wang, L. Zhi, N. Tsao, Ž. Tomovi, J. Li, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 2990; d)G. Eda, Y. Lin, S. Miller, C. Chen, W. Su, M. Chhowalla, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 92, 233305; e)X. Wang, L. Zhi, K. Müllen, *Nano Lett.* **2008**, 8, 323; f)S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. Kim, Y. Song, *Nat. Nanotechnol.* **2010**.
- [5] a)X. Li, X. Wang, L. Zhang, S. Lee, H. Dai, *Science* **2008**, 319, 1229; b)M. Han, B. Özyilmaz, Y. Zhang, P. Kim, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 98, 206805; c)M. Baldoni, A. Sgamellotti, F. Mercuri, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, 464, 202.
- [6] a)X. Chen, D. Akinwande, K. Lee, G. Close, S. Yasuda, B. Paul, S. Fujita, J. Kong, H. Wong, *IEEE Trans. Electron Devices* **2010**, 57, 3137; b)Y. Lin, C. Dimitrakopoulos, K. Jenkins, D. Farmer, H. Chiu, A. Grill, P. Avouris, *Science* **2010**, 327, 662.

Graphen-Nanostreifen

- [7] S. Stankovich, D. Dikin, R. Piner, K. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. Nguyen, R. Ruoff, *Carbon* **2007**, *45*, 1558.
- [8] Z. Chen, Y. Lin, M. Rooks, P. Avouris, *Physica E* **2007**, *40*, 228.
- [9] a)L. Jiao, X. Wang, G. Diankov, H. Wang, H. Dai, *Nat. Nanotechnol.* **2010**, *5*, 321; b)D. Kosynkin, A. Higginbotham, A. Sinitskii, J. Lomeda, A. Dimiev, B. Price, J. Tour, *Nature* **2009**, *458*, 872.
- [10] E. Fort, L. Scott, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *122*, 6776.
- [11] a)Y. Fogel, L. Zhi, A. Rouhanipour, D. Andrienko, H. Räder, K. Müllen, *Macromolecules* **2009**, *42*, 6878; b)J. Wu, L. Gherghel, M. Watson, J. Li, Z. Wang, C. Simpson, U. Kolb, K. Müllen, *Macromolecules* **2003**, *36*, 7082; c)X. Yang, X. Dou, A. Rouhanipour, L. Zhi, H. Räder, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4216; d)C. Simpson, J. Brand, A. Berresheim, L. Przybilla, H. Räder, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1424.
- [12] a)C. Simpson, G. Mattersteig, K. Martin, L. Gherghel, R. Bauer, H. Räder, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3139; b)F. Dötz, J. Brand, S. Ito, L. Gherghel, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7707; c)D. Wasserfallen, M. Kastler, W. Pisula, W. Hofer, Y. Fogel, Z. Wang, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1334; d)M. Müller, V. Iyer, C. Kübel, V. Enkelmann, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1607.
- [13] a)J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A. Seitsonen, M. Saleh, X. Feng, K. Müllen, R. Fasel, *Nature* **2010**, *466*, 470; b)M. Treier, C. Pignedoli, T. Laino, R. Rieger, K. Müllen, D. Passerone, R. Fasel, *Nature Chemistry* **2010**, *3*, 61.
- [14] a)M. Rehahn, A. Schlüter, W. Wegner, *Polymer* **1989**, *30*, 1054; b)R. Kandre, K. Feldman, H. Meijer, P. Smith, A. Schlüter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4956.
- [15] a)J. Li, Z. S. Bo, *Macromolecules* **2004**, *37*, 2013; b)A. D. Schlüter, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 1533; c)E. E. Neuteboom, S. C. J. Meskers, P. A. van Hal, J. K. J. van Duren, E. W. Meijer, R. A. J. Janssen, H. Dupin, G. Pourtois, J. Cornil, R. Lazzaroni, J. L. Bredas, D. Beljonne, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8625; d)W. Stocker, B. Karakaya, B. L. Schurmann, J. P. Rabe, A. D. Schlüter, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7691.
- [16] W. H. Carothers, *Trans. Faraday Soc.* **1936**, *32*, 39.

- [17] B. King, J. Kroulík, C. Robertson, P. Rempala, C. Hilton, J. Korinek, L. Gortari, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 2279.
- [18] X. Feng, J. Wu, V. Enkelmann, K. Müllen, *Org. Lett.* **2006**, 8, 1145.
- [19] M. Juricek, P. Kouwer, J. Rehak, J. Sly, A. Rowan, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 21.
- [20] a) S. Sinnwell, H. Ritter, *Aust. J. Chem.* **2007**, 60, 729; b) F. Wiesbrock, R. Hoogenboom, U. S. Schubert, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, 25, 1739.
- [21] a) H. C. M. Byrd, C. N. McEwen, *Anal. Chem.* **2000**, 72, 4568; b) K. Martin, J. Spickermann, H. Räder, K. Müllen, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1996**, 10, 1471.
- [22] C. Albrecht, G. Lieser, G. Wegner, *Prog. Colloid Polym. Sci.* **1993**, 111.
- [23] a) C. Mapelli, C. Castiglioni, E. Meroni, G. Zerbi, *J. Mol. Struct.* **1999**, 480, 615; b) C. Mapelli, C. Castiglioni, G. Zerbi, K. Müllen, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1999**, 60, 12710; c) C. Castiglioni, C. Mapelli, F. Negri, G. Zerbi, *J. Chem. Phys.* **2001**, 114, 963; d) C. Castiglioni, F. Negri, M. Rigolio, G. Zerbi, *J. Chem. Phys.* **2001**, 115, 3769; e) M. Rigolio, C. Castiglioni, G. Zerbi, F. Negri, *J. Mol. Struct.* **2001**, 563, 79; f) F. Negri, C. Castiglioni, M. Tommasini, G. Zerbi, *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 3306.
- [24] A. Ferrari, J. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. Novoselov, S. Roth, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 97, 187401.
- [25] A. Centrone, L. Brambilla, T. Renouard, L. Gherghel, C. Mathis, K. Müllen, G. Zerbi, *Carbon* **2005**, 43, 1593.
- [26] a) T. Yamamoto, A. Morita, Y. Miyazaki, T. Maruyama, H. Wakayama, Z. H. Zhou, Y. Nakamura, T. Kanbara, S. Sasaki, K. Kubota, *Macromolecules* **1992**, 25, 1214; b) T. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, 72, 621; c) T. Yamamoto, *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, 23, 583.
- [27] a) J. Lee, H. J. Cho, B. J. Jung, N. S. Cho, H. K. Shim, *Macromolecules* **2004**, 37, 8523; b) S. Setayesh, A. C. Grimsdale, T. Weil, V. Enkelmann, K. Müllen, F. Meghdadi, E. J. W. List, G. Leising, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 946; c) M. Rehahn, A. D. Schlüter, W. J. Wegner, *Polymer* **1989**, 30, 1054; d) G. Grem, V. Martin, F. Meghdadi, C. Paar, J. Stampfl, J. Sturm, S. Tasch, G. Leising, *Synth. Met.* **1995**, 71, 2193; e) T. Yamamoto, T. Maruyama, Z. H. Zhou, T. Ito, T. Fukuda, Y. Yoneda, F. Begum, T. Ikeda, S. Sasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4832.

Graphen-Nanostreifen

- [28] S. Ito, M. Wehmeier, J. D. Brand, C. Kübel, R. Epsch, J. P. Rabe, K. Müllen, *Chemistry* **2000**, *6*, 4327.
- [29] T. Izawa, E. Miyazaki, K. Takimiya, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 903.
- [30] D. C. Neckers, G. Hauck, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4691.
- [31] M. Kastler, W. Pisula, D. Wasserfallen, T. Pakula, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4286.
- [32] a)J. Rabe, S. Buchholz, L. Askadskaya, *Synth. Met.* **1993**, *54*, 339; b)J. Rabe, S. Buchholz, *Science* **1991**, *253*, 424; c)A. Stabel, R. Heinz, J. Rabe, G. Wegner, F. De Schryver, D. Corens, W. Dehaen, C. Süling, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 8690; d)L. Kampschulte, S. Griessl, W. M. Heckl, M. Lackinger, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 14074.
- [33] X. Wang, P. F. Fulvio, G. A. Baker, G. M. Veith, R. R. Unocic, S. M. Mahurin, M. Chi, S. Dai, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4487.
- [34] a)Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Sun, S. De, I. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. K. Gun'Ko, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 563; b)M. Lotya, Y. Hernandez, P. J. King, R. J. Smith, V. Nicolosi, L. S. Karlsson, F. M. Blighe, S. De, Z. Wang, I. McGovern, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3611.
- [35] a)Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Y. Sun, S. De, I. T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. K. Gun'ko, J. J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A. C. Ferrari, J. N. Coleman, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 563; b)A. A. Green, M. C. Hersam, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 4031; c)A. A. Green, M. C. Hersam, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 544; d)M. Lotya, Y. Hernandez, P. King, R. Smith, V. Nicolosi, L. Karlsson, F. Blighe, S. De, Z. Wang, I. McGovern, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3611.
- [36] a)W. Pisula, M. Kastler, D. Wasserfallen, M. Mondeshki, J. Piris, I. Schnell, K. Müllen, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3634; b)C. D. Simpson, J. Wu, M. D. Watson, K. Müllen, *J. Mater. Chem* **2004**, *14*, 494.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neuartige funktionale Nanographene synthetisiert und hinsichtlich ihrer strukturellen und elektronischen Eigenschaften charakterisiert.

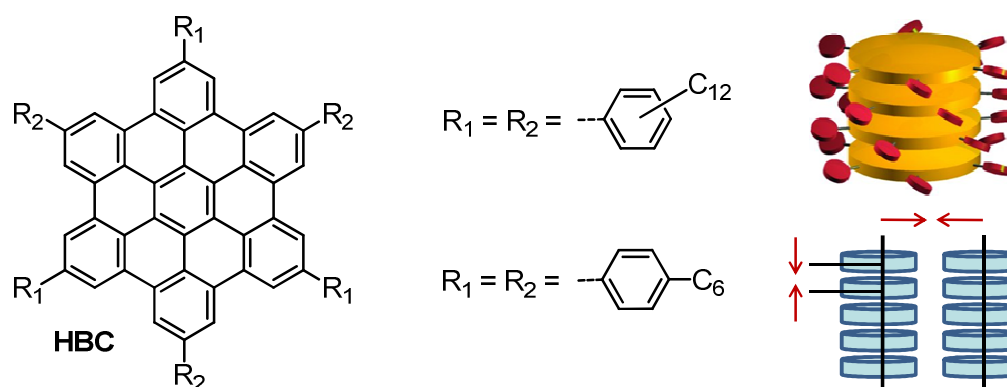


Abbildung 6-1: *Neuartige, mit Alkylphenylresten funktionalisierte HBCs, bei denen in der hexagonal kolumnaren Packung eine helikale Stapelung bzw. eine engere Packungsdichte erzielt wurde.*

Basierend auf dem Strukturmotiv des Graphens konnten anellierte **polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe** (PAKs) mit unterschiedlichen Seitenverhältnissen strukturdefiniert erhalten und gezielt in der Peripherie funktionalisiert werden. Beim diskotischen PAK Hexa-*peri*-hexabenzocoronon (HBC, Abbildung 6-1) war es möglich, durch Variation der Substituenten R_1 und R_2 die intermolekularen π - π -Wechselwirkungen und die Mikrophasenseparation zwischen den aromatischen Kernen und der aliphatischen Peripherie zu kontrollieren. Durch Rastertunnelmikroskopie in Monolagen sowie Polarisationsmikroskopie und 2D-Röntgenstrukturanalyse in Filmen und im Festkörper wurde gezeigt, dass mit steigendem sterischen Anspruch der Alkylreste die Fähigkeit zur Kristallisation abnahm, die π - π -Wechselwirkungen zunehmend gestört und die Ausbildung kolumnarer Superstrukturen erschwert wurden. Eine Reduzierung der Symmetrie auf C3-Symmetrie durch Einführung von nur drei Substituenten ($R_2 = \text{H}$) reduzierte ebenfalls die Fähigkeit zur Ausbildung hochgeordneter Strukturen, zeigte aber ansonsten die gleichen Trends. Kurze und unverzweigte Alkylreste in der Peripherie des HBC führten dabei zu maximalen π - π -Wechselwirkungen und der dichtesten intra- und interkolumnaren Packung.

Im Vergleich zum literaturbekannten HBC-Ph-C12 **3-6** mit *p*-Dodecylphenylresten war es beim HBC-Ph-C6 **3-6** mit *p*-Hexylphenylresten möglich, den intrakolumnaren Abstand auf 0,34 nm und den interkolumnaren auf 2,76 nm zu reduzieren. Innerhalb der Reihe an HBC-Derivaten konnte zusätzlich gezeigt werden, dass eine Substitution mit Dodecylphenyl-Resten bei den C6-symmetrischen HBCs (**3-6**, **3-7** und **3-10**) zu einer helikalen Organisation der Moleküle innerhalb der Kolumnen führte, unabhängig von der Art der Verknüpfung. Die Ursache für dieses Verhalten und ein möglicher Einfluss auf die Ladungsträgerbeweglichkeit werden derzeit in unserer Gruppe weiter untersucht.

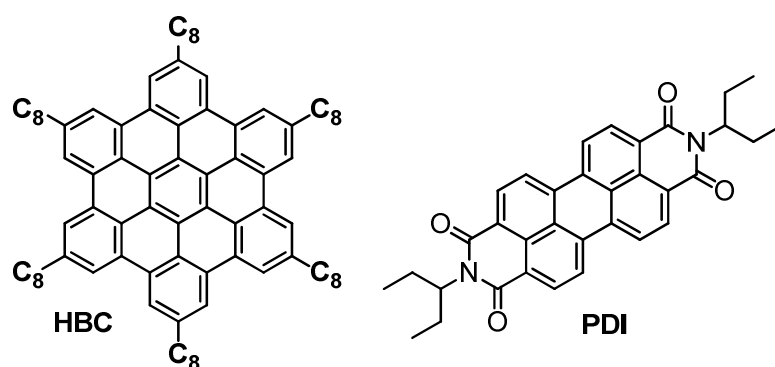


Abbildung 6-2: Verbesserung der Ladungsträgermobilität und der Effizienz organischer Heteroübergangs-Solarzellen durch Verwendung eines HBC-Derivats mit Octylresten.

Für Donor-Akzeptor-Heteroübergangs-Solarzellen aus HBC und Perylen-tetracarboxydiimid (PDI, Abbildung 6-2) konnte durch eine neu entwickelte invertierte Zellstruktur eine deutlich verbesserte Luft- und Langzeitstabilität erreicht werden. Die relative Effizienz wurde gegenüber dem zuvor eingesetzten HBC-Ph-C12 **3-6** durch Verwendung des HBC-Ph-C8 **3-5** um 9 % verbessert. Eine spektroskopische Charakterisierung in Kombination mit 2D-Röntgenbeugungsexperimenten und Rasterkraftmikroskopie zeigte, dass es in Abhängigkeit von der Länge der Alkylreste zu zwei gegenläufigen Effekten kam: Kürzere Ketten führten zu einer erhöhten Chromophorendichte, einer höheren Kristallinität und verbesserten Ladungsträgerbeweglichkeiten durch geringere inter- und intrakolumnare Abstände. Gleichzeitig kam es aber durch die geringere sterische Abschirmung zwischen HBC und PDI zu einer verstärkten Rekombination von getrennten Ladungspaaren und damit zu Effizienzverlusten. Das HBC-Ph-C8 **3-5** stellte hier den besten Kompromiss dar.

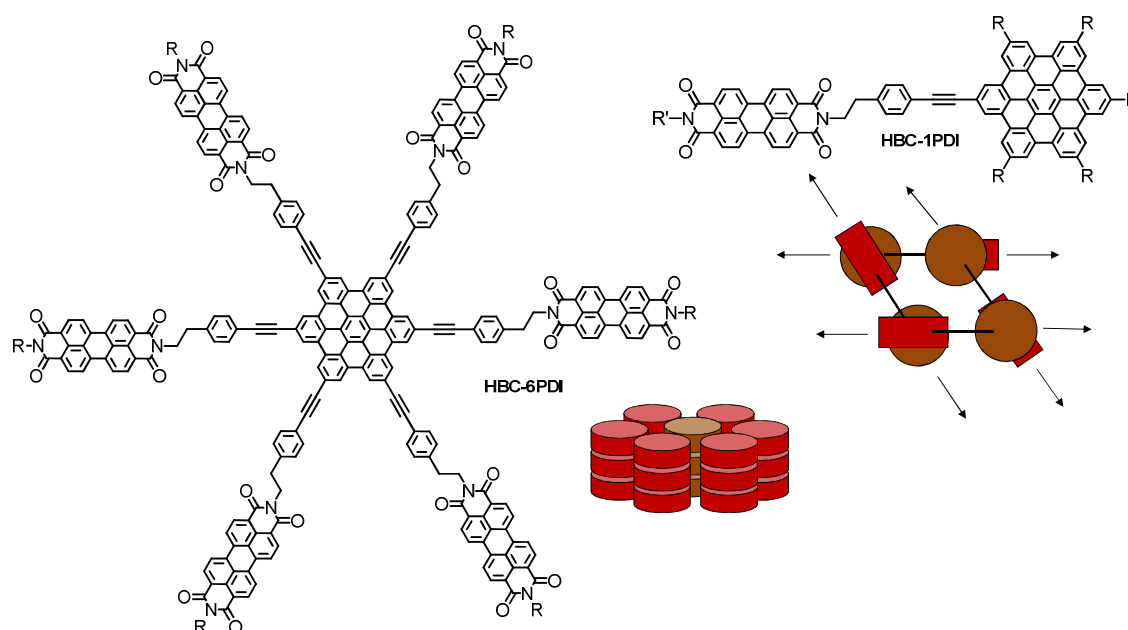


Abbildung 6-3: Selbstorganisation der synthetisierten Dyaden, die je nach Verhältnis zwischen HBC und PDI eine kolumnare Stapelung (HBC-6PDI) oder eine alternierende (HBC-1PDI) zeigen.

Durch die kovalente Verknüpfung von HBC und PDI über einen starren linearen Brückenbaustein war es möglich, das genaue Verhältnis zwischen Donor und Akzeptor, das Phasenverhalten und die supramolekulare Organisation zu kontrollieren. Durch 2D-Röntgenstrukturanalyse wurde die Selbstorganisation zu hochgeordneten Strukturen nachgewiesen. Die HBC-6PDIs **3-38** und **3-39** bildeten dabei mikrophasenseparierte hexagonale Kolumnen mit einem definierten intrakolumnaren Abstand von 0,36 nm und einem Abstand von 2,1 nm zwischen HBC und PDI (Abbildung 6-3). Beim HBC-1PDI **3-41** und dem HBC-2PDI **3-40** kam es hingegen zu einer alternierenden Stapelung von HBC und PDI mit einem intrakolumnaren Abstand von 0,35 nm. Potenzielle Transportkanäle für einen Ladungstransport waren demnach nur in den kolumnar stapelnden HBC-6PDIs **3-38** und **3-39** vorhanden.

Eine intensive photophysikalische Charakterisierung des intra- und intermolekularen Energie- und Ladungstransfers der synthetisierten Dyaden wurde in Lösung, in Filmen und an Einzelmolekülen durchgeführt. Konfokale Einzelmolekülspektroskopie bei 10^{-9} mol/l erlaubte das vollständige Aufbrechen der Aggregate und zeigte, dass ein effizienter intramolekularer Energietransfer auftrat, es aber

nicht zu einem erhofften photoinduzierten intramolekularen Ladungstransfer zwischen HBC und PDI kam. Dies wurde durch den großen Abstand von rund 2 nm zwischen Donor und Akzeptor innerhalb der Dyaden verursacht, der durch die starre Verbrückung keine π - π -Wechselwirkung zwischen den Orbitalen und auch keine direkte Konjugation ermöglichte. Durch eine Überlagerung des Emissionsspektrums des HBCs mit dem Absorptionsspektrum des PDIs wurde hingegen ein effizienter und schneller Energietransfer begünstigt. Innerhalb der alternierenden Stapelungen der Aggregate der Dyaden **3-40** – **3-42** bei höherer Konzentration reduzierte sich der (nun intermolekulare) Abstand zwischen Donor und Akzeptor auf 0,35 nm, so dass dort nach Photoanregung des HBCs ein schneller intermolekularer Ladungstransfer zum benachbarten PDI durch direkte π - π -Wechselwirkung möglich wurde. Für eine Verwendung der Dyaden in Heteroübergangs-Solarzellen müsste somit eine andere Art der kovalenten Verknüpfung von HBC und PDI gewählt werden, um einen intramolekularen Ladungstransfer gegenüber dem Energietransfer zu begünstigen. Dies könnte beispielsweise durch eine konjugierte Verknüpfung über die sogenannte „Bay“-Position des PDIs anstelle der hier verwendeten Kupplung über das Carbonsäureimid erreicht werden. Die kolumnar stapelnden HBC-6PDIs **3-38** und **3-39** werden derzeit noch in der Gruppe von Prof. Samori (Straßburg, Frankreich) auf ihre Fähigkeit zum ambipolaren Ladungstransport entlang der Kolumnen hin untersucht. Wegen der guten „Isolation“ zwischen HBC und PDI wird dieser Ansatz als sehr vielversprechend betrachtet.

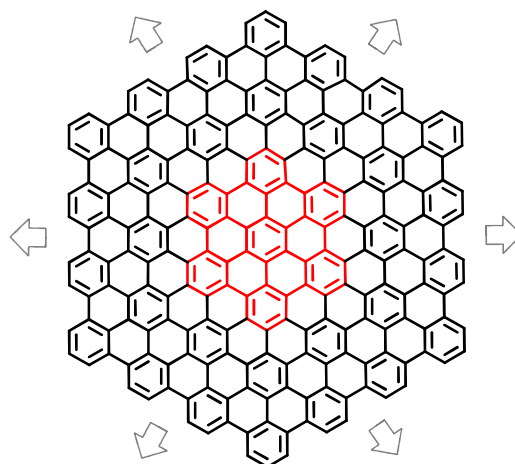


Abbildung 6-4: Ausdehnung des HBC zu größeren Nanographen-Scheiben wie dem C_{222} **4-2**

Im zweiten Teil der Arbeit konnte durch die synthetische Entwicklung des vorplanarisierten Polyphenylen-Vorläufers **4-3** – eines G1-Dendrimers auf Basis eines HBC-Kerns – das C_{222} -Nanographen **4-2** erstmals strukturdefiniert und in hoher Reinheit erhalten und dessen Struktur durch Raman-Spektroskopie bestätigt werden. Diese vollständige oxidative Cyclodehydrierung (Scholl-Reaktion) war möglich, da im Gegensatz zu früheren Ansätzen nur eine geringere Zahl an neuen Aryl-Aryl-Bindungen ausgebildet werden musste und der Energiebedarf für die Planarisierung durch eine eingeschränkte Flexibilität der Phenylringe verringert wurde. Auch wurde die sonst häufig auftretende Bildung eines propellerartigen Nebenproduktes (durch partielle Dehydrierung einzelner Dendrimerarme) erfolgreich verhindert. Eine Dehydrierung des entsprechenden G2-Dendrimers **4-10** zu einem C_{546} -Nanographen war nicht erfolgreich, da es hier zu einer Überlappung von Phenylringen kam, die eine vollständige Planarisierung durch oxidative Cyclodehydrierung verhinderte.

Erste Experimente zeigten, dass das „liquid-phase exfoliation“-Verfahren mit Lösungsmitteln wie N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) in der Lage ist, die starke Aggregation des C_{222} -Nanographens **4-2** aufzubrechen und eine stabile Dispersion zu erzeugen – auch ohne die sonst notwendige Zugabe eines Tensids. Dies war möglich, da NMP eine ähnliche Oberflächenspannung wie Graphen besitzt und daher Graphen-artige Materialien in Lösung gut stabilisieren kann. Dies könnte in der Zukunft eine detailliertere Charakterisierung und eine Verarbeitung des C_{222} -Nanographens **4-2** aus Lösung erlauben.

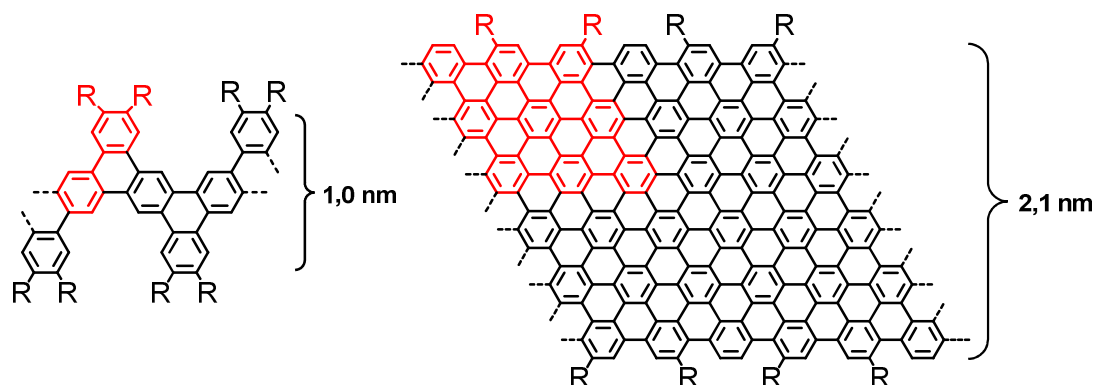


Abbildung 6-5: GNRs mit einer „armchair“-Konfiguration und einer Breite von 1,0 - 2,1 nm (Wiederholungseinheit in roter Farbe)

Im dritten Teil der Arbeit konnte erstmalig eine Synthese definierter und defektfreier **Graphennanostreifen** (GNRs) mit einem hohen Seitenverhältnis in Lösung erreicht werden (Abbildung 6-5). Durch die Entwicklung neuartiger Polyphenylen-Vorläufer mit einem gewinkelten Rückgrat konnten deren Flexibilität erhöht und die Cyclodehydrierung erleichtert werden. Dabei wurden GNRs mit einer definierten „armchair“-Randstruktur und einer Länge von über 40 nm bei einer Breite von einem Nanometer (**5-5**), bzw. einer Länge von über 12 nm bei einer Breite von 2,1 nm erhalten (**5-22b**). Die GNRs **5-22 a-c** stellen damit die breitesten jemals durch „bottom-up“-Synthese hergestellten Graphenstreifen dar. Durch geeignete Funktionalisierung der Peripherie mit sterisch anspruchsvollen Alkylresten wurde sogar eine hohe Löslichkeit von über 40 mg/ml (**5-5**) in gängigen organischen Lösungsmitteln wie THF oder Toluol erzielt. Unabhängig davon gelang es auch hier, mit Hilfe des „liquid-phase exfoliation“-Verfahrens und Lösungsmitteln wie NMP, 1-Chlornaphthalin und 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin die starke Aggregation der GNRs **5-22 a-c** aufzubrechen und stabile Dispersionen zu erzeugen. Dies sollte eine detailliertere Charakterisierung und eine Verarbeitung dieser neuen Klasse an definierten Graphen-Ausschnitten erlauben, ohne dass synthetisch sterisch anspruchsvolle Alkylreste eingeführt werden müssen.

Anhand der löslichen Modellsysteme (**5-18** und **5-26**), die einen definierten Ausschnitt aus der Struktur der in Abbildung 6-5 gezeigten GNRs darstellten, konnte die vollständige und defektfreie Cyclodehydrierung der Vorläufer mittels MALDI-TOF-MS und ^1H -NMR-Spektroskopie eindeutig belegt werden. Bei den GNRs selber erfolgte eine

Zusammenfassung und Ausblick

weitere Charakterisierung durch IR-, Raman-, UV-VIS- und Fluoreszenzspektroskopie, die insgesamt eine strukturdefinierte und defektfreie Synthese der GNRs zweifelsfrei bestätigten.

Basierend auf den im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Synthesekonzepten, eröffnen sich nun zahlreiche Möglichkeiten zur Entwicklung weiterer PAKs, Nanographene und GNRs, die entsprechend der gewünschten Anwendung funktionalisiert werden können und ein besseres Verständnis der Eigenschaften graphenartiger Materialien erlauben werden.

7 Experimentalteil

7.1 Allgemeine Methoden

7.1.1 Chemikalien und Lösungsmittel

Die Reagenzien und Lösungsmittel wurden von den Firmen ABCR, Bio-Rad Laboratories Inc., Acros Organics, Fluka, Merck, Riedel-de-Haën, Sigma-Aldrich, Strem 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 Mikrowellengestützte Synthese

Einige Reaktionen wurden in einem Mikrowellenreaktor der Baureihe „Discover-S“ der Firma CEM GmbH (Carl-Friedrich-GauB-Str. 9, 47475 Kamp-Lintfort) durchgeführt mit einer maximalen Heizleistung von 300 Watt und regulierbarer Luftstromkühlung. Die verwendeten Glas-Reaktionsgefäße hatten ein Volumen von 10 bzw. 30 ml.

7.1.4 Schutzgasatmosphäre

Wenn Reaktionen unter Schutzgas ausgeführt wurden, wurde Argon der Firma Linde verwendet, das vorher mittels Hydrosorb und Oxysorbfiltern der Firma Messer-Griessheim von Feuchtigkeits- und Sauerstoffspuren befreit wurde. Bei der Reaktionsdurchführung wurden die Reaktionslösungen – sofern nicht anders angegeben – durch Einleiten eines Argonstroms entgast.

7.2 Analytische Methoden

7.2.1 Massenspektrometrie

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

7.2.2 NMR-Spektroskopie

^1H -, ^{13}C -, H-H-COSY-, C-H-COSY-, DOESY- und NOESY-NMR-Spektroskopie wurde durchgeführt in den angegebenen deuterierten Lösungsmitteln an den Geräten Bruker DPX 250 (250 MHz), Bruker AMX 300 (300 MHz), Bruker DRX 500 (500 MHz) und Bruker DRX 700.

7.2.3 Elementaranalyse

Die elementare Zusammensetzung von Festkörperproben hinsichtlich des Gehaltes an Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff 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. Da es bei polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAKs) oft zu einer unvollständigen Verbrennung kommt, ist hier eine korrekte Ermittlung der Zusammensetzung nur schwer möglich. So haben hier wiederholte Messungen der gleichen Substanz zu stark schwankenden Ergebnissen geführt.

7.2.4 UV/Vis-Spektroskopie

UV-VIS-Spektren wurden bei Raumtemperatur an einem Perkin-Elmer 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 (Reinheitsgrad „für die Spektroskopie, Uvasol“) verwendet.

7.2.5 IR Spektroskopie

IR Spektroskopie wurde in dünnen Filmen auf Goldsubstraten an einem Nicolet Magna FT-IR850 Spektrometer durchgeführt, das zusätzlich mit einem Nic-Plan IR Mikroskop ausgestattet war.

7.2.6 RAMAN Spektroskopie

Raman-Spektren wurden aufgenommen auf einem Bruker RFS 100/S FT-Raman Spektrometer mit einer YAG:Nd Laserquelle (1064 nm, 500mW). Die Proben wurden zur Messung als dünner Film auf einen Aluminium-Probenhalter aufgebracht.

7.2.7 Fluoreszenz-Spektroskopie

Fluoreszenz-Spektren wurden bei Raumtemperatur an einem SPEX-Fluorolog II (212) Spektrometer aufgenommen unter Anregung durch eine Xenon-Bogenlampe XBO (450 W, Osram) mit den Detektoren PMT R 508 und PMT R 928 (Hamatsu). 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 (Reinheitsgrad „für die Spektroskopie, Uvasol“) verwendet.

7.2.8 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) und thermogravimetrische Analyse (TGA)

Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) wurde im Temperaturbereich von -150 °C bis zur thermischen Zersetzung gemessen an einem Mettler DSC 30 Gerät mit einer Heiz- und Kühlrate von 10°C pro Minute. Sofern nicht anders angegeben, wurde der zweite Heiz- / Kühlzyklus ausgewertet und die angegebenen Übergänge sind endotherm. Eine thermogravimetrische Analyse (TGA) wurde an einem Mettler TG 50 durchgeführt.

7.2.9 Polarisationsmikroskopie

Ein Zeiss Mikroskop mit verstellbaren Polarisationsfiltern und einer Hitachi KPD50 digital CCD Farbkamera wurde verwendet, um die optische Textur der Materialien zu untersuchen. Die Proben wurden dazu zwischen zwei Objektträgern aus Glas eingebettet und mit einem digitalen UNKAM TMS 591 Heizelement unter Schutzgas temperiert.

7.2.10 Röntgenbeugung

Zweidimensionale Weitwinkel-Röntgenbeugungsexperimente (2D-WAXS) wurden durchgeführt unter Verwendung einer Rigaku 18 kW Drehanode mit Punktfokus-Geometrie und Cu-K α Strahlung ($\lambda = 0,154$ nm, die mit einem doppelten Graphit-Monochromator gefiltert wurde. Zur Detektion wurde ein 2D Siemens Detektor eingesetzt.

7.2.11 Bau von Solarzellen

Kooperation mit der Gruppe von Prof. Schmidt-Mende, München: Solarzellen wurde auf ITO-beschichtete Glassubstraten gefertigt, die vorher im Ultraschallbad mittels Aceton und Isopropanol und anschließend sieben Minuten lang im O₂-Plasma (Diener Femto) gereinigt. Ungefähr 150 nm TiO₂ wurden auf diese gereinigte Oberfläche durch Sprüh-Pyrolyse bei 450 °C aus einer Diisopropoxytitanium bis(acetylacetonat)-Lösung aufgebracht. Ein zweiter Plasma-Reinigungsschritt wurde ausgeführt, um die beste Benetzung mit den organischen Materialien vor dem Spin-Coating zu gewährleisten. Donor- und

Akzeptormoleküle wurden mit einer Konzentration von 15 mg / ml in Chloroform in unterschiedlichen Verhältnissen durch Spin-Coating (2000 rpm) aufgetragen. Die gemischten Lösungen wurden vorher 48 h gerührt und durch einen Teflonfilter (45 µm Porengröße) gefiltert. Die Filme hatten eine durchschnittliche Dicke von 120 nm. PEDOT/PSS wurden ebenfalls durch Spin-Coating auf die organischen Schichten aufgebracht (30s, 6000 rpm) und ohne weitere Behandlung mit Top-Kontakten versehen durch eine Schatten-Maske und „Sputtern“ oder Aufdampfen. Die fertigen Bauteile wurden für 1 oder 14 h bei 120 °C temperiert. Die Zellgröße wurde mikroskopisch bestimmt.

7.2.12 Rastertunnelmikroskopie

1) Mainz (MPIP):

STM-Aufnahmen bei Raumtemperatur wurden an einem Veeco Mikroskop an der Flüssig-Fest-Grenzfläche mit n-Dodekan, bzw. unter Luft auf HOPG durchgeführt.

2) Prof. S. De Feyter, Belgien:

Die STM-Experimente wurden bei Raumtemperatur durchgeführt an einem Nanoscope IIID (Veeco Instruments, Santa Barbara, CA 93117, USA) unter Verwendung von mechanisch durch Abschneiden von Pt/Ir-Draht (80:20, Durchmesser 0,25 mm) hergestellter Spitzen auf HOPG- / Gold-Oberflächen. Das Gerät wurde im Modus mit konstanter Stromstärke betrieben, wobei die Messspitze in das Lösungsmittel eingetaucht war. Die zu untersuchenden Proben wurden mit einer Konzentration von 1 mg/ml in 1,2,4-Trichlorbenzol gelöst (gekauft von Sigma-Aldrich und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt) und je nach Bedarf weiter verdünnt auf rund 10^{-5} mol/L, bis Monolage erhalten werden konnten. Ein Tropfen der Lösungen wurde dazu auf die frisch abgepellte Basalebene einer HOPG-Oberfläche gegeben und nach Eintauchen der Spitze wurden die Aufnahmen durchgeführt. Alle Experimente wurden mehrfach wiederholt mit jeweils frisch hergestellten Messspitzen, um Reproduzierbarkeit zu gewährleisten und Artefakte auszuschließen. Die Vorspannung wurde so angelegt, dass bei negativer Spannung Elektronen aus der Probe in die Spitze

Experimentalteil

tunneln. Durch Variation der Tunnel-Parameter war es möglich, die HOPG-Oberfläche abzubilden und dadurch die Piezo-Steuerung in situ zu kalibrieren. Das Graphitgitter wurde aufgenommen durch Erniedrigung der Vorspannung direkt im Anschluss an die Abbildung der selbstorganisierten Proben. Die thermische Drift der Bilder wurde gegen das Graphitgitter korrigiert mittels der „Scanning Probe Image Processor“ (SPIP) Software von Image Metrology ApS.

3) Prof. R. Fasel, Schweiz:

STM-Aufnahmen bei variablen Temperaturen wurden mittels eines Gerätes von Omicron Nanotechnology durchgeführt. Bilder wurden bei konstanter Spannung („constant current mode“) unter Ultrahochvakuumbedingungen aufgenommen.

4) Prof. Prof. F. Besenbacher, Dänemark:

Die STM-Experimente wurden unter Ultrahochvakuumbedingungen durchgeführt an einem „VT Aarhus STM“ auf HOPG-Oberflächen.

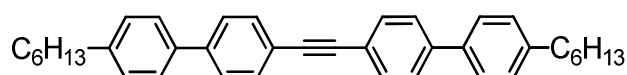
7.2.13 GPC-Polymeranalytik

Analytische GPC wurde in trockenem THF als Lösungsmittel durchgeführt mit Säulenmaterial SD+ (PSS) 0,8x30 cm mit 10 µm Partikelgröße, einer Flussrate von 1 ml/min und einer Säulentemperatur von 30°C. Probenauftragung erfolgte mittels „Waters 717plus“ und das System arbeitete mit einer „Waters 515“ Pumpe und einer Kombination aus ERC RI-101 und UV S-3702 (SOMA) Detektoren. Als Referenz wurde ein Polystyrol-Standard verwendet.

7.3 Synthese

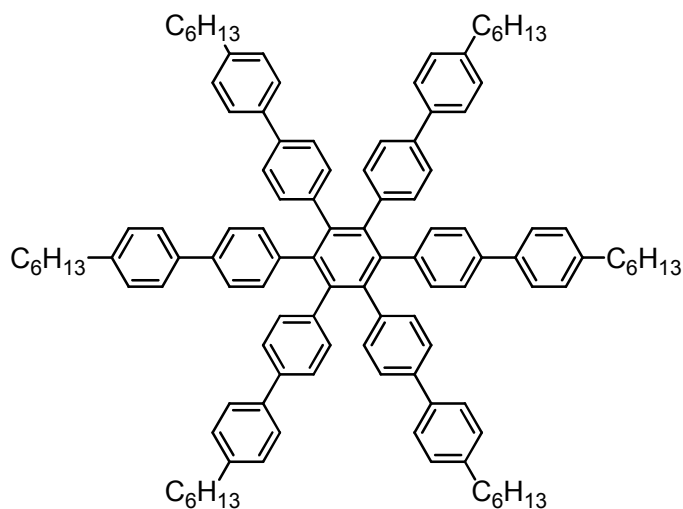
7.3.1 Funktionalisierte Hexa-peri-hexabenzocoronene

1,2-Bis(4'-hexylbiphenyl-4-yl)acetylen (3-20a)

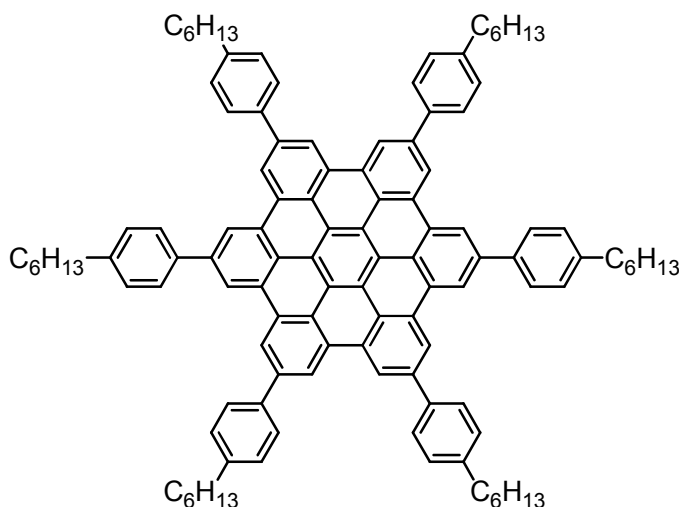


In einem ausgeheizten Zweihalskolben wurden unter Argonatmosphäre 1,48 g Magnesiumspäne (61,0 mmol) vorgelegt, mit einigen Iodkristallen versetzt und heftig gerührt. Dann wurde eine Lösung aus 9,80 g 1-Brom-4-hexylbenzol (40,6 mmol) in 30 ml wasserfreiem THF vorsichtig zugegeben und die entstandene Suspension wurde für eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. In einem zweiten Zweihalskolben wurde unter Schutzgas eine Lösung von 2,73 g 4,4'-Dibromdiphenylacetylen (8,13 mmol) und 531 mg Dichloro[1,1'-bis(diphenyl-phosphino)ferrocene]palladium(II)-Katalysator (0,65 mmol) in 20 ml wasserfreiem THF angesetzt. Das abgekühlte Grignardreagenz wurde durch eine Doppelkanüle überführt und die Reaktionsmischung wurde für 15 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur bildeten sich farblose Kristalle, die abfiltriert und mehrfach mit kaltem THF, Hexan und Methanol gewaschen wurden. Es konnten 2,07 g des Produktes **3-20a** in Form farbloser Kristalle erhalten werden (51 %, 4,15 mmol). EA gefunden: C, 91,5; H, 8,4 %. (Berechnet für C₃₈H₄₂: C, 91,5; H, 8,5 %); ¹H-NMR (500 MHz, d₂-TCE, 393 K): δ = 7,56 (br m, 8H, CH), 7,49 (d, J = 8,0 Hz, 4H, CH), 7,23 (d, J = 8,0 Hz, 4H, CH), 2,65 (m, 4H, α-CH₂), 1,66 (m, 4H, β-CH₂), 1,43-1,28 (m, 12H, CH₂), 0,90 (t, J = 6,9, 6,9 Hz, 6H, CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, d₂-TCE, 393 K): δ = 142,84, 141,27, 137,87, 132,23, 129,08, 127,00, 126,95, 122,40, 90,49, 35,78, 31,84, 31,19, 29,13, 22,66, 14,03; MS (FD, 8KV): m/z (%): 498,5 (100) [M⁺] (Berechnet für C₃₈H₄₂: 498,3).

Experimentalteil

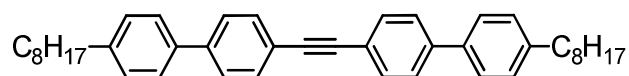
Hexakis(4'-hexylbiphenyl-4-yl)benzol (3-21a)

1,34 g 1,2-Bis(4'-hexylbiphenyl-4-yl)acetylen (**3-20a**, 2,69 mmol) wurden in 50 ml wasserfreiem 1,4-Dioxan gelöst und mit Argon entgast. 91,8 mg Dicobaltoctacarbonyl (0,27 mmol, 10 mol%) wurden hinzugegeben und die Reaktionslösung wurde unter Argonatmosphäre für 15 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und das Rohprodukt wurde mehrfach mit Methanol gewaschen. Wiederholtes Umfällen aus Dichlormethan in Methanol ergab 1,18 g des gewünschten Produktes **3-21a** in Form farbloser Kristalle (88 %, 0,79 mmol). EA gefunden: C, 91,3; H, 8,6 %. (Berechnet für $C_{114}H_{126}$: C, 91,5; H, 8,5 %); 1H -NMR (300 MHz, d_2 -TCE): δ = 7,31 (d, J = 8,2 Hz, 12H, CH), 7,08 (dd, J = 11,8, 8,3 Hz, 24H, CH), 6,88 (d, J = 8,3 Hz, 12H, CH), 2,49 (m, 12H, α -CH₂), 1,50 (m, 12H, β -CH₂), 1,29-1,17 (br m, 36H, CH₂), 0,80 (t, J = 6,6, 6,6 Hz, 18H, CH₃); ^{13}C -NMR (75 MHz, d_2 -TCE): δ = 142,05, 140,30, 139,92, 138,04, 137,15, 132,23, 128,91, 126,81, 125,15, 35,80, 32,02, 31,75, 29,34, 22,94, 14,53; MS (FD, 8KV): m/z (%): 1495,9 (100) [M^+] (Berechnet für $C_{114}H_{126}$: 1495,0).

Hexakis(4-hexylphenyl)-hexa-*peri*-hexabenzocoronen (3-4)

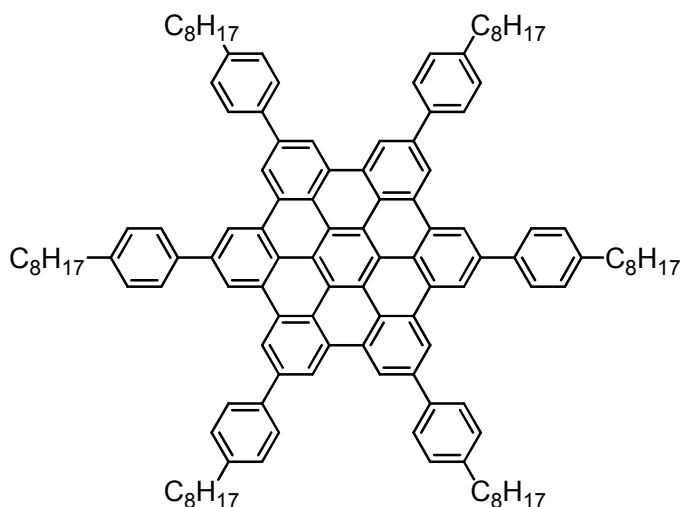
400,0 mg Hexakis(4'-hexylbiphenyl-4-yl)benzol (**3-21a**, 0,267 mmol) wurden in 400 ml unstabilisiertem Dichlormethan gelöst und ein Argonstrom wurde mittels eines Teflonschlauches durch die Lösung geleitet. 1,30 g wasserfreies Eisen(III)chlorid (8,02 mmol) wurden in 5,0 ml Nitromethan gelöst und rasch zugetropft. Nach einer Reaktionszeit von 45 Minuten wurde die Reaktion durch Zugabe von Methanol gestoppt und die organische Phase wurde mehrfach mit Wasser extrahiert. Nach Abdestillation des Lösungsmittels im Vakuum wurde das Rohprodukt in heißem Toluol gelöst und über ein Silica-Pad filtriert. Die reine Zielverbindung **3-4** wurde durch wiederholtes Umfällen aus THF in Methanol als braunes Wachs mit einer Ausbeute von 306 mg erhalten (77 %, 0,206 mmol). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{d}_2\text{-TCE}$, 393 K): δ = 7,87 (br s, 12H, CH), 7,25 (br s, 12H, CH), 7,13 (br s, 12H, CH), 2,84 (br m, 12H, $\alpha\text{-CH}_2$), 1,91 (br m, 12H, $\beta\text{-CH}_2$), 1,70-1,48 (br m, 36H), 1,09 (br m, 18H, CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{d}_2\text{-TCE}$, 393 K): δ = 141,78, 139,13, 136,50, 129,00, 127,81, 120,63, 119,52, 36,12, 32,13, 29,65, 22,91, 14,24; MS (MALDI-TOF): m/z (%): 1484,3 (100) [M^+] (Berechnet für $\text{C}_{114}\text{H}_{114}$: 1483,9); DSC ($^\circ\text{C}$): 161.

Experimentalteil

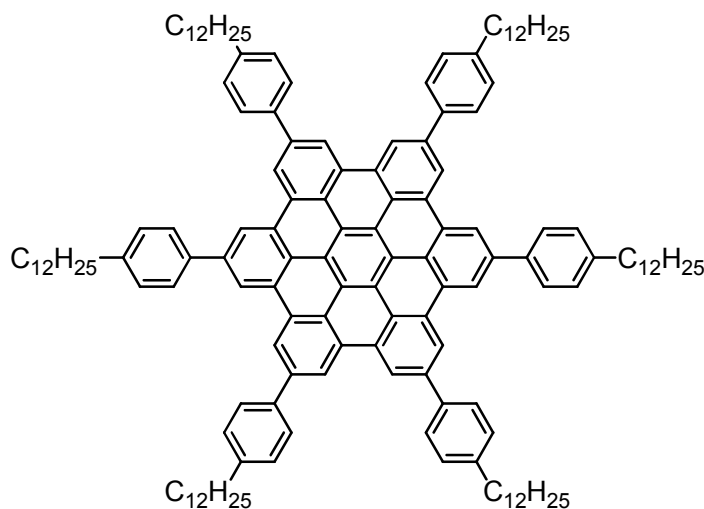
1,2-Bis(4'-octylbiphenyl-4-yl)acetylen (3-20b)

In einem ausgeheizten Zweihalskolben wurden unter Argonatmosphäre 677,0 mg Magnesiumspäne (27,85 mmol) vorgelegt, mit einigen Iodkristallen versetzt und heftig gerührt. Dann wurde eine Lösung aus 5,00 g 1-Brom-4-hexylbenzol (18,57 mmol) in 30 ml wasserfreiem THF vorsichtig zugegeben und die entstandene Suspension wurde für eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. In einem zweiten Zweihalskolben wurde unter Schutzgas eine Lösung von 1,25 g 4,4'-Dibromdiphenylacetylen (3,72 mmol) und 243 mg Dichloro[1,1'-bis(diphenyl-phosphino)ferrocene]palladium(II)-Katalysator (0,30 mmol) in 20 ml wasserfreiem THF angesetzt. Das abgekühlte Grignardreagenz wurde durch eine Doppelkanüle überführt und die Reaktionsmischung wurde für 15 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur bildeten sich farblose Kristalle, die abfiltriert und mehrfach mit Diethylether und Methanol gewaschen wurden. Es konnten 1,60 g des Produkte **3-20b** in Form farbloser Kristalle erhalten werden (78 %, 2,89 mmol). EA gefunden: C, 90,5; H, 8,9 %. (Berechnet für C₄₂H₅₀: C, 90,9; H, 9,1 %); ¹H-NMR (500 MHz, d₂-TCE, 393 K): δ = 7,55 (s, 8H, CH), 7,48 (d, J = 8,0 Hz, 4H, CH), 7,22 (d, J = 8,0 Hz, 4H, CH), 2,63 (m, 4H, α-CH₂), 1,65 (m, 4H, β-CH₂), 1,38-1,23 (m, 20H, CH₂), 0,87 (t, J = 7,1, 7,1 Hz, 6H, CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, d₂-TCE, 393 K): δ = 143,00, 141,52, 138,14, 132,38, 129,23, 127,17, 127,12, 122,67, 90,68, 35,95, 32,16, 31,34, 29,46, 22,84, 14,11; MS (FD, 8KV): m/z (%): 553,5 (100) [M⁺] (Berechnet für C₄₂H₅₀: 554,4).

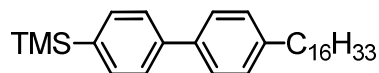
Experimentalteil

Hexakis(4-octylphenyl)-hexa-*peri*-hexabenzocoronen (3-5)

600,0 mg Hexakis(4'-octylbiphenyl-4-yl)benzol (**3-21b**, 0,36 mmol) wurden in 600 ml unstabilisiertem Dichlormethan gelöst und ein Argonstrom wurde mittels eines Teflonschlauches durch die Lösung geleitet. 1,75 g wasserfreies Eisen(III)chlorid (10,8 mmol) wurden in 7,0 ml Nitromethan gelöst und rasch zugetropft. Nach einer Reaktionszeit von 45 Minuten wurde die Reaktion durch Zugabe von Methanol gestoppt und die organische Phase wurde mehrfach mit Wasser extrahiert. Nach Abdestillation des Lösungsmittels im Vakuum wurde das Rohprodukt in heißem Toluol gelöst und über ein Silica-Pad filtriert. Die reine Zielverbindung **3-5** wurde durch wiederholtes Umfällen aus THF in Methanol als braunes Wachs mit einer Ausbeute von 545 mg erhalten (92 %, 0,330 mmol). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{d}_2\text{-TCE}$, 413 K): δ = 7,84 (s, 12H, CH), 7,24 (br s, 12H, CH), 7,09 (br s, 12H, CH), 2,78 (br m, 12H, $\alpha\text{-CH}_2$), 1,85 (br m, 12H, $\beta\text{-CH}_2$), 1,53-1,36 (m, 60H), 0,95 (br m, 18H, CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{d}_2\text{-TCE}$, 413 K): δ = 141,62, 139,11, 136,31, 128,88, 127,73, 122,08, 119,31, 117,72, 36,12, 32,20, 31,72, 30,07, 29,88, 29,59, 22,83, 14,09; MS (MALDI-TOF): m/z (%): 1652,5 (100) [M^+] (Berechnet für $\text{C}_{126}\text{H}_{138}$: 1652,08); DSC ($^\circ\text{C}$): 153.

Hexakis(4-dodecylphenyl)-hexa-*peri*-hexabenzocoronen (3-6)

Synthese erfolgte gemäß Literaturvorschrift.^[1]

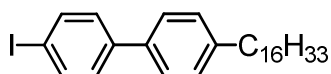
(4'-Hexadecylbiphenyl-4-yl)trimethylsilan (3-25)

In einem ausgeheizten Zweihalskolben wurden unter Argonatmosphäre 1,54 g Zinkpulver (23,6 mmol) vorgelegt, mit einigen Iodkristallen versetzt und heftig gerührt. Dann wurde eine Lösung aus 4,81 g 1-Bromhexadecan (15,7 mmol) in 30 ml wasserfreiem Dimethylacetamid vorsichtig zugegeben und die entstandene Suspension wurde für 24 h bei 80 °C gerührt. In einem zweiten Zweihalskolben wurde unter Schutzgas eine Lösung von 3,70 g (4'-Brom-[1,1'-biphenyl]-4-yl)trimethylsilan **3-24** (12,12 mmol) und 495 mg Dichloro[1,1'-bis(diphenyl-phosphino)ferrocene]palladium(II)-Katalysator (0,61 mmol) in 20 ml wasserfreiem Dimethylacetamid angesetzt. Das abgekühlte Zinkorganyl wurde durch eine Doppelkanüle überführt und die Reaktionsmischung wurde für 15 Stunden bei 50 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktion durch Zugabe 2N HCl abgebrochen und das Produkte wurde mit 3 x 50 ml DCM extrahiert. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Silicagel, Laufmittel Hexan/Dichlormethan 6:1) konnten 4,21 g des

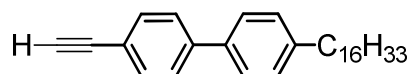
Experimentalteil

gewünschten Produktes **3-25** als farbloses Öl erhalten werden (77 %, 9,31 mmol). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $\text{d}_2\text{-DCM}$): δ = 7,60 (s, 4H, CH), 7,54 (d, J = 8,3 Hz, 2H, CH), 7,27 (d, J = 8,3 Hz, 2H, CH), 2,66 (m, 2H, $\alpha\text{-CH}_2$), 1,66 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 1,29 (m, 26H, CH_2), 0,88 (t, J = 6,7, 6,7 Hz, 3H, CH_3), 0,88 (s, 9H, TMS); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{d}_2\text{-DCM}$): δ = 142,82, 141,77, 139,31, 138,66, 134,34, 132,23, 129,08, 126,48, 35,94, 32,34, 31,95, 30,10, 29,77, 23,10, 14,28, -1,08; MS (FD, 8 kV): m/z (%): 449,3 (100) [M^+] (Berechnet für $\text{C}_{31}\text{H}_{50}\text{Si}$: 450,4).

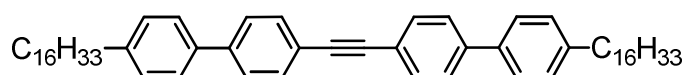
4-Hexadecyl-4'-iodbiphenyl (3-26)



1,20 g (4'-Hexadecylbiphenyl-4-yl)trimethylsilan (**3-25**, 2,66 mmol) wurde in 100 ml Dichlormethan gelöst und mittels eines Argonstroms entgast. Dann wurden 5,32 ml einer 1M Iodmonochlorid-Lösung (5,32 mmol) in Dichlormethan zugegeben und es wurde unter Lichtausschluss für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 20 ml konzentrierter wässriger Natriumthiosulfat-Lösung abgebrochen. Nach vollständiger Entfärbung der Lösung wurde die organische Phase noch zweifach mit Wasser extrahiert und schließlich über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum zu 2/3 abdestilliert und das Produkt wurde schließlich in Methanol ausgefällt und mehrfach mit Methanol gewaschen. Es konnten 1,29 g des 4-Hexadecyl-4'-iodbiphenyl **3-26** in Form farbloser Kristalle erhalten werden (96 %, 2,56 mmol). EA gemessen: C, 66,8; H, 8,6 %. (Bestimmt für $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{I}$: C, 66,7; H, 8,2 %); $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $\text{d}_2\text{-DCM}$): δ = 7,76 (m, 2H, CH), 7,48 (m, 2H, CH), 7,35 (m, 2H, CH), 7,26 (m, 2H, CH), 2,64 (m, 2H, $\alpha\text{-CH}_2$), 1,64 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 1,30-1,25 (m, 26H, CH_2), 0,88 (t, J = 6,7, 6,7 Hz, 3H, CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{d}_2\text{-DCM}$): δ = 143,26, 141,03, 138,17, 137,51, 129,35, 129,13, 126,96, 92,76, 35,92, 32,33, 31,88, 30,10, 29,76, 23,09, 14,27; MS (FD, 8 kV): m/z (%): 503,4 (100) [M^+] (Berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{I}$: 504,2).

4-Ethynyl-4'-hexadecylbiphenyl (3-27)

3,20 g 4-Hexadecyl-4'-iodbiphenyl (**3-27**, 6,34 mmol) und 3,47 g TIPS-Acetylen (19,03 mmol) wurden in einer Lösungsmittelmischung aus 90 ml THF und 30 ml Triethylamin gelöst durch drei “freeze-vacuum-thaw“-Zyklen entgast. Schließlich wurden 293 mg Tetrakis-(triphenylphosphino)-palladium(0) (0,254 mmol) und 72,5 mg Kupfer(I)iodid (0,381 mmol) hinzugegeben und die Reaktionsmischung wurde für 14 h bei 70 °C unter Argonatmosphäre gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert, der Rückstand wurde in 100 ml DCM gelöst und über ein kurzes Silica-Pad filtriert. Dann wurde das rohe Zwischenprodukt in 100 ml THF gelöst und nach dem Entgasen mit einem Argonstrom mit 25 ml einer 1M Tetra-*n*-butylammoniumfluorid-Lösung in THF (25 mmol) versetzt. Nach 30 Minuten Reaktionszeit bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel erneut im Vakuum abdestilliert und das nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Silicagel, Laufmittel Hexan mit 1 % Ethylacetat) konnten 1,89 g des Produktes **3-27** als schwach rötlicher Feststoff erhalten werden (74 %, 4,69 mmol). EA gemessen: C, 89,1; H, 10,9 %. (Berechnet für C₃₀H₄₂: C, 89,5; H, 10,5 %); ¹H-NMR (300 MHz, d₂-DCM): δ = 7,56 (m, 4H, CH), 7,52 (m, 2H, CH), 7,27 (m, 2H, CH), 3,18 (s, 1H, Acetylen), 2,65 (m, 2H, α-CH₂), 1,64 (m, 2H, β-CH₂), 1,34-1,25 (m, 26H, CH₂), 0,89 (t, J = 6,7, 6,7 Hz, 3H, CH₃); ¹³C-NMR (75 MHz, d₂-DCM): δ = 143,33, 141,91, 137,69, 132,84, 129,34, 127,12, 120,96, 83,82, 77,87, 35,93, 32,33, 31,89, 30,09, 30,06, 30,00, 29,90, 29,76, 29,73, 23,09, 14,27; MS (FD, 8 kV): m/z (%): 401,7 (100) [M⁺] (Berechnet für C₃₀H₄₂: 402,3).

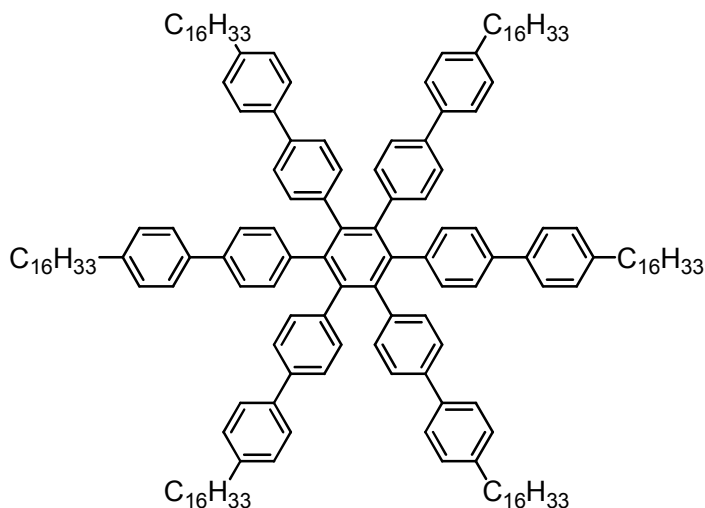
1,2-Bis(4'-hexadecylbiphenyl-4-yl)acetylen (3-28)

680,5 mg 4-Hexadecyl-4'-iodbiphenyl (**3-26**, 1,35 mmol) und 570,0 mg 4-Ethynyl-4'-hexadecylbiphenyl (**3-27**, 1,42 mmol) wurden in 20 ml Piperidin gelöst und durch drei

Experimentalteil

“freeze-vacuum-thaw“-Zyklen entgast. Schließlich wurden 62,4 mg Tetrakis-(triphenylphosphino)-palladium(0) (54,0 μ mol) und 15,4 mg Kupfer(I)iodid (81 μ mol) hinzugegeben und die Reaktionsmischung wurde für 14 h bei 70 °C unter Argonatmosphäre gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde das Produkt durch Zugabe von Methanol ausgefällt und mehrfach mit Methanol gewaschen. Es konnten 657 mg des 1,2-Bis(4'-hexadecylbiphenyl-4-yl)acetylen **3-28** in Form eines farblosen Feststoffes erhalten werden (62 %, 0,843 mmol). EA gemessen: C, 89,8; H, 10,1 %. (Berechnet für C₅₈H₈₂: C, 89,4; H, 10,6 %); ¹H-NMR (500 MHz, d₂-TCE, 393 K): δ = 7,56 (m, 8H, CH), 7,49 (m, 4H, CH), 7,23 (m, 4H, CH), 2,64 (m, 4H, α -CH₂), 1,66 (m, 4H, β -CH₂), 1,40-1,22 (m, 52H, CH₂), 0,88 (t, J = 6,8, 6,8 Hz, 6H, CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, d₂-TCE, 393 K): δ = 142,82, 141,32, 137,94, 132,19, 129,09, 129,04, 126,98, 126,93, 122,47, 90,49, 35,75, 31,99, 31,14, 29,75, 29,66, 29,57, 29,47, 29,36, 22,66, 13,94; MS (MALDI-TOF): m/z (%): 779,6 (100) [M⁺] (Berechnet für C₅₈H₈₂: 778,6).

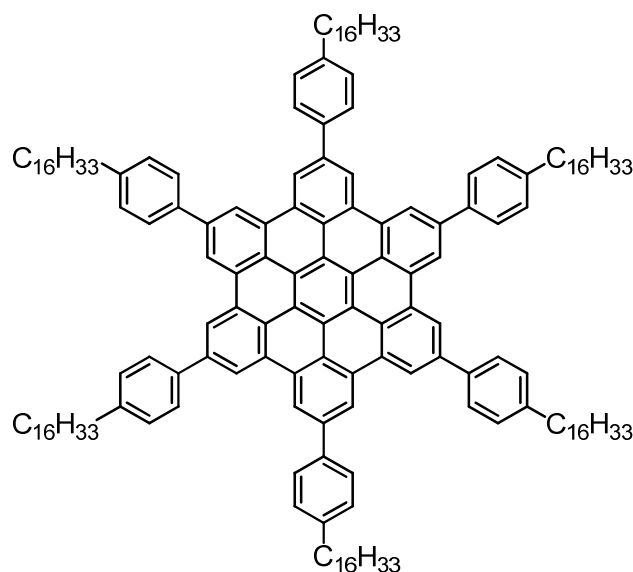
Hexakis(4'-hexadecylbiphenyl-4-yl)benzol (3-29)



657 mg 1,2-Bis(4'-hexadecylbiphenyl-4-yl)acetylen (**3-28**, 0,843 mmol) wurden in 20 ml wasserfreiem 1,4-Dioxan gelöst und mit Argon entgast. 28,8 mg Dicobaltoctacarbonyl (84,3 μ mol, 10 mol%) wurden hinzugegeben und die Reaktionslösung wurde unter Argonatmosphäre für 15 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und nach säulenchromatographischer Aufreinigung

(Silicagel, Laufmittel Hexan mit 6 % Ethylacetat) konnten 271 mg des gewünschten Produktes **3-29** als gelbliches Wachs erhalten werden (41 %, 116 μmol). EA gemessen: C, 89,6; H, 10,5 %. (Berechnet für $\text{C}_{174}\text{H}_{246}$: C, 89,4; H, 10,6 %); ^1H -NMR (300 MHz, d_2 -DCM): δ = 7,33 (d, J = 8,2 Hz, 12H, CH), 7,14 (dd, J = 16,3, 8,3 Hz, 24H, CH), 6,99 (d, J = 8,4 Hz, 12H, CH), 2,55 (m, 12H, α -CH₂), 1,55 (m, 12H, β -CH₂), 1,29-1,22 (m, 156H, CH₂), 0,88 (t, J = 6,6, 6,6 Hz, 18H, CH₃); ^{13}C -NMR (75 MHz, d_2 -TCE): δ = 219,39, 142,06, 140,30, 139,92, 138,04, 137,15, 135,93, 132,25, 128,91, 126,81, 35,82, 34,39, 32,24, 31,82, 30,68, 30,03, 30,00, 29,92, 29,84, 29,69, 23,04, 14,56; MS (MALDI-TOF): m/z (%): 2336,9 (100) [M^+] (Berechnet für $\text{C}_{174}\text{H}_{246}$: 2335,9).

Hexakis(4-hexadecylphenyl)-hexa-*peri*-hexabenzocoronon (3-12)

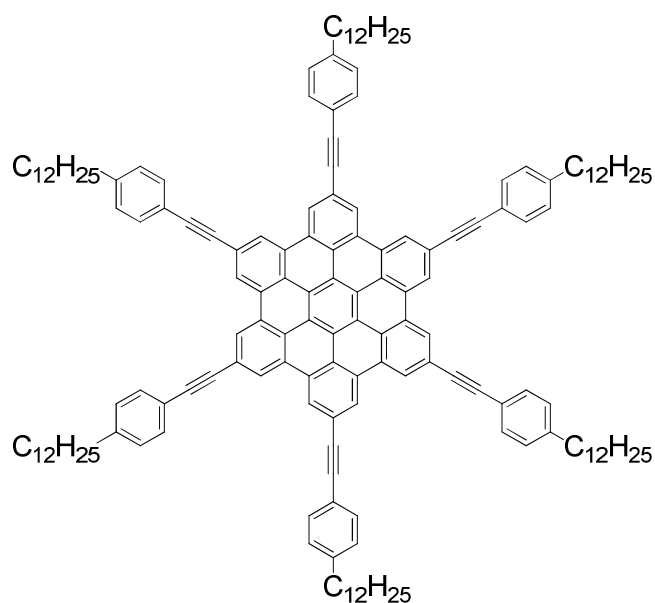


100,0 mg Hexakis(4'-hexadecylbiphenyl-4-yl)benzol (**3-29**, 42,77 μmol) wurden in 100 ml unstabilisiertem Dichlormethan gelöst und ein Argonstrom wurde mittels eines Teflonschlauches durch die Lösung geleitet. 208 mg wasserfreies Eisen(III)chlorid (1,28 mmol) wurden in 0,7 ml Nitromethan gelöst und rasch zugetropft. Nach einer Reaktionszeit von 45 Minuten wurde die Reaktion durch Zugabe von Methanol gestoppt und die organische Phase wurde mehrfach mit Wasser extrahiert. Nach Abdestillation des Lösungsmittels im Vakuum wurde das Rohprodukt in heißem Toluol gelöst und über ein Silica-Pad filtriert. Die reine Zielverbindung **3-12** wurde durch wiederholtes Umfällen aus

Experimentalteil

THF in Methanol als braunes Wachs mit einer Ausbeute von 81 mg erhalten (81 %, 34,84 μmol). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, d_4 -o-Dichlorbenzol, 433 K): δ = 8,89 (br s, 12H, CH), 8,00 (br s, 12H, CH), 7,60 (br s, 12H, CH), 3,11 (br m, 12H, α -CH₂), 2,15 (br m, 12H, β -CH₂), 1,70-1,31 (br m, 156H), 1,01 (br m, 18H, CH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ Spektren konnten wegen der starken Aggregationstendenz der Verbindung in Lösung nicht aufgenommen werden, auch nicht bei erhöhter Temperatur; MS (MALDI-TOF): m/z (%): 2324,6 (100) [M^+] (Berechnet für $\text{C}_{174}\text{H}_{234}$: 2323,8); DSC ($^{\circ}\text{C}$): 9.

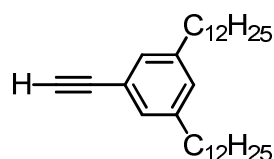
Hexakis(4-dodecylphenylethynyl)-hexa-*peri*-hexabenzocoronen (3-7)



200 mg Hexakis(4-iod)-hexa-*peri*-hexabenzocoronen^[2] (**3-30**, 157 μmol) und 508 mg 1-Dodecyl-4-ethynylbenzol^[3] (1,88 mmol) wurden in 15 ml Piperidin gelöst und durch drei “freeze-vacuum-thaw“-Zyklen entgast. Schließlich wurden 54,2 mg Tetrakis(triphenylphosphino)-palladium(0) (47,0 μmol) und 17,9 mg Kupfer(I)iodid (93,9 μmol) hinzugegeben und die Reaktionsmischung wurde für 14 h bei 60 $^{\circ}\text{C}$ unter Argonatmosphäre gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde das Produkt durch Zugabe von Methanol ausgefällt und mehrfach mit Methanol gewaschen. Es konnten 161 mg des Produktes **3-7** als braunes Wachs erhalten werden (48 %, 75,5 μmol). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, d_2 -TCE, 393 K): δ = 7,96 (br s, 12H, CH), 7,61 (br s, 12H, CH), 7,08 (br s, 12H, CH), 2,70

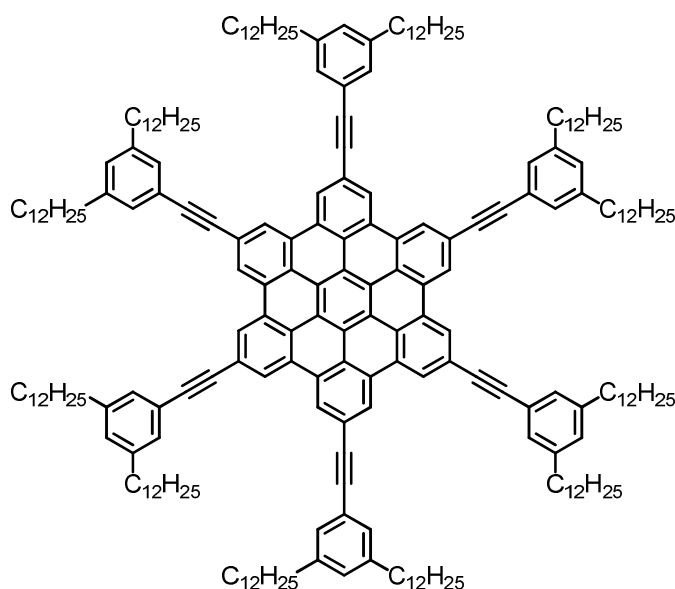
(br m, 12H, α -CH₂), 1,76 (br m, 12H, β -CH₂), 1,55-1,32 (br m, 108H), 0,96 (br s, 18H, CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, d₂-TCE, 393 K): δ = 142,91, 132,58, 128,37, 127,78, 124,29, 122,26, 121,66, 121,43, 120,63, 118,31, 90,92, 90,62, 36,36, 32,12, 31,38, 29,97, 29,94, 29,88, 29,51, 22,80, 14,11; MS (MALDI-TOF): m/z (%): 2132,4 (100) [M⁺] (Berechnet für C₁₆₂H₁₈₆: 2131,5); DSC (°C): 11, 72.

1,3-Didodecyl-5-ethinylbenzol

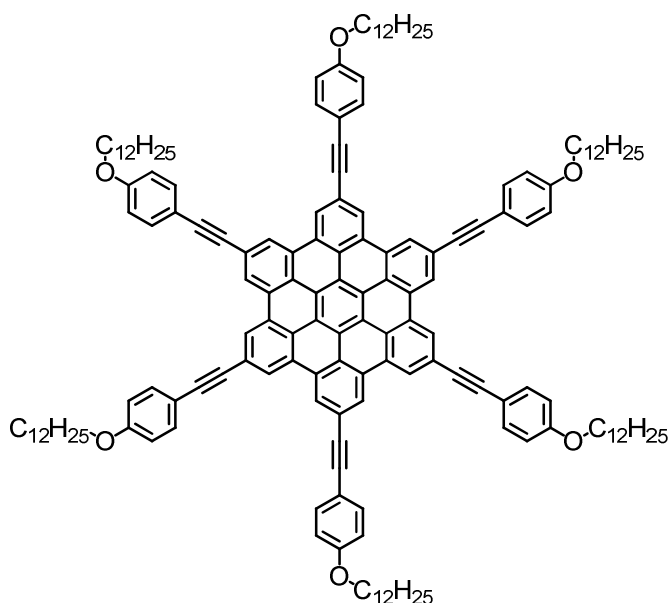


In einem ausgeheizten Zweihalskoben wurden vorsichtig 203 ml einer 1M 1-Dodecylmagnesiumbromid-Lösung (203 mmol) in Diethylether zu einer entgasten Lösung zugegeben aus 12,07 g ((3,5-Dibromphenyl)ethinyl)triisopropylsilan^[4] (29,0 mmol) und 1,90 g Dichloro[1,1'-bis(diphenyl-phosphino)ferrocene]palladium(II) (2,32 mmol) in 500 ml wasserfreiem THF. Die Reaktionsmischung wurde für eine Stunde unter Rückfluss in einer Argonatmosphäre gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser abgebrochen, das Produkt mit DCM extrahiert und die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abdestilliert und der Rückstand wurde in 250 ml THF gelöst. Nach einer Entgasung im Argonstrom wurden 45 ml einer 1M Lösung Tetra-*n*-butylammoniumfluorid (45 mmol) in THF zugegeben und die Lösung wurde für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Zuletzt wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Silicagel, Laufmittel DCM) konnten 5,1 g des gewünschten Produktes als farbloses Öl erhalten werden (40 %, 11,62 mmol). ¹H-NMR (300 MHz, d₂-DCM): δ = 7,12 (br s, 2H, CH), 7,00 (br s, 1H, CH), 3,06 (s, 1H, Acetylen), 2,55 (m, 4H, α -CH₂), 1,58 (m, 4H, β -CH₂), 1,38-1,22 (m, 36H, CH₂), 0,89 (t, J = 6,6, 6,6 Hz, 6H, CH₃); ¹³C-NMR (75 MHz, d₂-DCM): δ = 143,55, 129,95, 129,69, 121,86, 84,51, 76,43, 35,94, 32,32, 31,73, 30,04, 29,97, 29,86, 29,75, 29,62, 23,08, 14,27; MS (FD, 8 kV): m/z (%): 437,9 (100) [M⁺] (Berechnet für C₃₂H₅₄: 438,4).

Experimentalteil

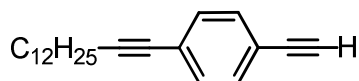
Hexakis(1,3-didodecylphenyl-5-ethynyl)-hexa-*peri*-hexabenzocoronen**(3-13)**

100 mg Hexakis(4-iod)-hexa-*peri*-hexabenzocoronene^[2] (**3-30**, 78,2 μmol) und 412 mg 1,3-Didodecyl-5-ethynylbenzol (938 μmol) wurden in 15 ml Piperidin gelöst und durch drei “freeze-vacuum-thaw“-Zyklen entgast. Schließlich wurden 27,1 mg Tetrakis-(triphenylphosphino)-palladium(0) (23,5 μmol) und 8,9 mg Kupfer(I)iodid (46,8 μmol) hinzugegeben und die Reaktionsmischung wurde für 14 h bei 60 °C unter Argonatmosphäre gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde das Produkt durch Zugabe von Methanol ausgefällt und mehrfach mit Methanol gewaschen. Es konnten 190 mg des Produktes **3-13** als braunes Wachs erhalten werden (77 %, 60,5 μmol). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{d}_2\text{-TCE}$, 393 K): δ = 9,02 (s, 12H, CH), 7,44 (s, 12H, CH), 7,05 (s, 6H, CH), 2,64 (t, J = 7,4, 7,4 Hz, 24H, $\alpha\text{-CH}_2$), 1,72 (td, J = 14,70, 7,35, 7,35 Hz, 24H, $\beta\text{-CH}_2$), 1,45-1,23 (br m, 216H), 0,86 (t, J = 6,6, 6,6 Hz, 36H, CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{d}_2\text{-TCE}$, 393 K): δ = 143,27, 130,39, 130,35, 129,78, 129,09, 126,23, 124,95, 124,45, 123,41, 123,03, 120,90, 99,96, 92,40, 89,81, 36,08, 32,04, 31,37, 30,81, 30,66, 30,41, 30,38, 29,84, 29,43, 28,82, 22,71, 21,73, 14,53, 13,54; MS (MALDI-TOF): m/z (%): 3141,2 (100) [M^+] (Berechnet für $\text{C}_{234}\text{H}_{330}$: 3142,6); DSC (°C): 59.

Hexakis(4-dodecyloxyphenylethynyl)-hexa-*peri*-hexabenzocoronen (3-8)

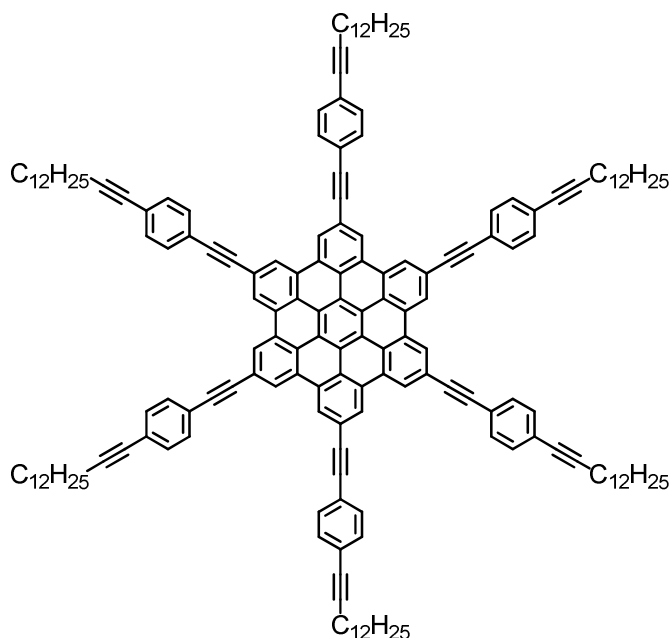
300 mg Hexakis(4-iod)-hexa-*peri*-hexabenzocoronene^[2] (235 μmol) und 673 mg 1-Dodecyloxy-4-ethynylbenzol^[5] (2,35 mmol) wurden in 15 ml Piperidin gelöst und durch drei “freeze-vacuum-thaw“-Zyklen entgast. Schließlich wurden 81,4 mg Tetrakis(triphenylphosphino)-palladium(0) (70,5 μmol) und 26,8 mg Kupfer(I)iodid (141 μmol) hinzugegeben und die Reaktionsmischung wurde für 14 h bei 60 °C unter Argonatmosphäre gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde das Produkt durch Zugabe von Methanol ausgefällt und mehrfach mit Methanol gewaschen. Es konnten 403 mg des Produktes **3-8** als braunes Wachs erhalten werden (77 %, 181 μmol). ¹H-NMR (500 MHz, d₂-TCE, 373 K): δ = 8,13 (br s, 12H, CH), 7,65 (d, J = 6,4 Hz, 12H, CH), 6,84 (d, J = 6,4 Hz, 12H, CH), 4,02 (t, J = 6,2 Hz, 12H, α -CH₂), 1,88 (br m, 12H, β -CH₂), 1,53-1,30 (br m, 108H), 0,93 (t, J = 6,4 Hz, 18H, CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, d₂-TCE, 373 K): δ = 158,99, 133,56, 127,31, 123,60, 120,95, 117,81, 116,20, 114,61, 90,14, 89,53, 68,31, 31,73, 29,53, 29,49, 29,44, 29,13, 26,07, 22,44, 13,79; MS (MALDI-TOF): m/z (%): 2228,0 (100) [M⁺] (Berechnet für C₁₆₂H₁₈₆O₆: 2228,4); DSC (°C): keine Übergänge.

Experimentalteil

1-Ethynyl-4-(tetradec-1-in-1-yl)benzol

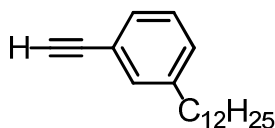
4,00 g ((4-Bromphenyl)ethynyl)trimethylsilan (15,8 mmol) und 4,61 g 1-Tetradecin (23,7 mmol) wurden in 40 ml Piperidin gelöst und durch drei “freeze-vacuum-thaw“-Zyklen entgast. Schließlich wurden 912 mg Tetrakis-(triphenylphosphino)-palladium(0) (0,79 mmol) und 300 mg Kupfer(I)iodid (1,58 mmol) hinzugegeben und die Reaktionsmischung wurde für 14 h bei 60 °C unter Argonatmosphäre gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde das Zwischenprodukt mit Methanol ausgefällt, mehrfach gewaschen und in 100 ml THF gelöst. Nach einer Entgasung im Argonstrom wurden 25 ml einer 1M Lösung Tetra-*n*-butylammoniumfluorid (25 mmol) in THF zugegeben und die Lösung wurde für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Zuletzt wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Silicagel, Laufmittel Hexan mit 1 % Ethylacetat) konnten 3,45 g des gewünschten Produktes als gelbliches Öl erhalten werden (74 %, 11,72 mmol). EA gemessen: C, 89,1; H, 10,9 %. (Berechnet für C₂₂H₃₀: C, 89,7; H, 10,3 %); ¹H-NMR (300 MHz, d₂-DCM): δ = 7,41 (d, *J* = 8,5 Hz, 2H), 7,33 (d, *J* = 8,5 Hz, 2H), 3,20 (s, 1H, Acetylen), 2,41 (t, *J* = 7,0 Hz, 2H, α-CH₂), 1,58 (m, 2H, β-CH₂), 1,51 – 1,28 (m, 18H, CH₂), 0,89 (t, *J* = 6,7 Hz, 3H, CH₃); ¹³C-NMR (75 MHz, d₂-DCM): δ = 132,29, 131,77, 125,20, 121,39, 93,34, 83,52, 80,25, 78,69, 32,33, 30,07, 30,05, 30,02, 29,93, 29,76, 29,54, 29,31, 29,07, 23,09, 19,76, 14,28; MS (FD, 8 kV): *m/z* (%): 293,9 (100) [M⁺] (Berechnet für C₂₂H₃₀: 294,2).

Hexakis(4-(tetradec-1-in-1-yl)phenylethynyl)-hexa-*peri*-hexabenzocoronen (3-9)

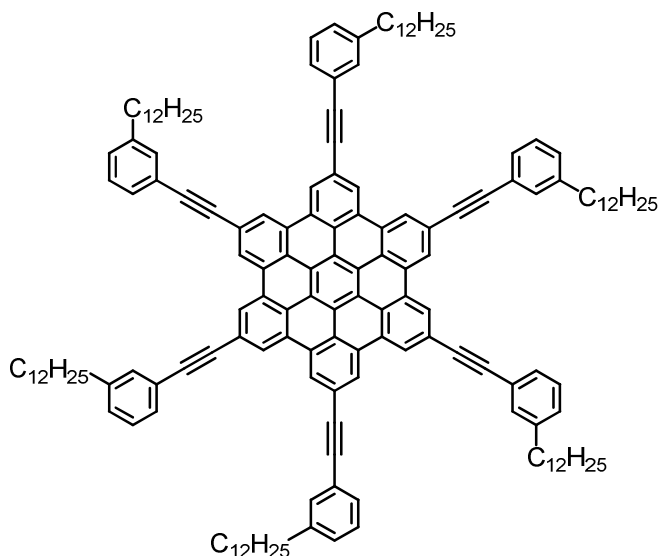


300 mg Hexakis(4-iod)-hexa-*peri*-hexabenzocoronene^[2] (235 μmol) und 801 mg 1-Ethynyl-4-(tetradec-1-in-1-yl)benzol (2,73 mmol) wurden in 15 ml Piperidin gelöst und durch drei “freeze-vacuum-thaw“-Zyklen entgast. Schließlich wurden 81,4 mg Tetrakis(triphenylphosphino)-palladium(0) (70,5 μmol) und 26,8 mg Kupfer(I)iodid (141 μmol) hinzugegeben und die Reaktionsmischung wurde für 14 h bei 60 °C unter Argonatmosphäre gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde das Produkt durch Zugabe von Methanol ausgefällt und mehrfach mit Methanol gewaschen. Es konnten 511 mg des Produktes **3-9** als braunes Wachs erhalten werden (96 %, 224 μmol). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{d}_2\text{-TCE}$, 373 K): δ = 7,82 (br s, 12H, CH), 7,48 (br s, 12H, CH), 7,34 (br s, 12H, CH), 2,56 (m, 12H, $\alpha\text{-CH}_2$), 1,78 (br m, 12H, $\beta\text{-CH}_2$), 1,65-1,25 (br m, 108H), 0,94 (m, 18H, CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ Spektren konnten wegen der starken Aggregationstendenz der Verbindung in Lösung nicht aufgenommen werden, auch nicht bei erhöhter Temperatur; MS (MALDI-TOF): m/z (%): 2276,4 (100) [M^+] (Berechnet für $\text{C}_{174}\text{H}_{186}$: 2276,5); DSC (°C): keine Übergänge.

Experimentalteil

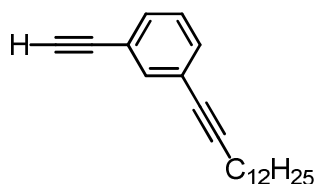
1-Dodecyl-3-ethinylbenzol

In einem ausgeheizten Zweihalskoben wurden vorsichtig 15,8 ml einer 1M 1-Dodecylmagnesiumbromid-Lösung (15,8 mmol) in Diethylether zu einer entgasten Lösung zugegeben aus 2,00 g ((3-Bromphenyl)ethinyl)triisopropylsilan^[4] (7,91 mmol) und 258,1 mg Dichloro[1,1'-bis(diphenyl-phosphino)ferrocene]palladium(II) (0,316 mmol) in 50 ml wasserfreiem THF. Die Reaktionsmischung wurde für 20 h unter Rückfluss in einer Argonatmosphäre gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser abgebrochen, das Produkt mit DCM extrahiert und die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abdestilliert und der Rückstand wurde in 80 ml THF gelöst. Nach einer Entgasung im Argonstrom wurden 16 ml einer 1M Lösung Tetra-*n*-butylammoniumfluorid (16 mmol) in THF zugegeben und die Lösung wurde für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Zuletzt wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Silicagel, Laufmittel DCM) konnten 915 mg des gewünschten Produktes als farbloses Öl erhalten werden (43 %, 3,38 mmol). EA gemessen: C, 88,6; H, 12,1 %. (Berechnet für C₂₀H₃₀: C, 88,8; H, 11,2 %); ¹H-NMR (500 MHz, d₂-DCM): δ = 7,32 (s, 1H, CH), 7,30 (dt, *J* = 7,5, 1,5 Hz, 1H, CH), 7,24 (t, *J* = 7,5 Hz, 1H, CH), 7,19 (dd, *J* = 7,6, 1,5 Hz, 1H, CH), 3,10 (s, 1H, Acetylen), 2,58 (m, 2H, α-CH₂), 1,60 (m, 2H, β-CH₂), 1,36 – 1,23 (m, 18H, CH₂), 0,89 (t, *J* = 7,0 Hz, 3H, CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, d₂-DCM): δ = 143,97, 132,63, 129,89, 129,75, 128,82, 122,41, 84,41, 77,13, 36,19, 32,55, 31,92, 30,28, 30,26, 30,18, 30,07, 29,97, 29,84, 23,31, 14,49; MS (FD, 8 kV): *m/z* (%): 269,2 (100) [M⁺] (Berechnet für C₂₀H₃₀: 270,2).

Hexakis(3-dodecylphenylethynyl)-hexa-*peri*-hexabenzocoronen (3-10)

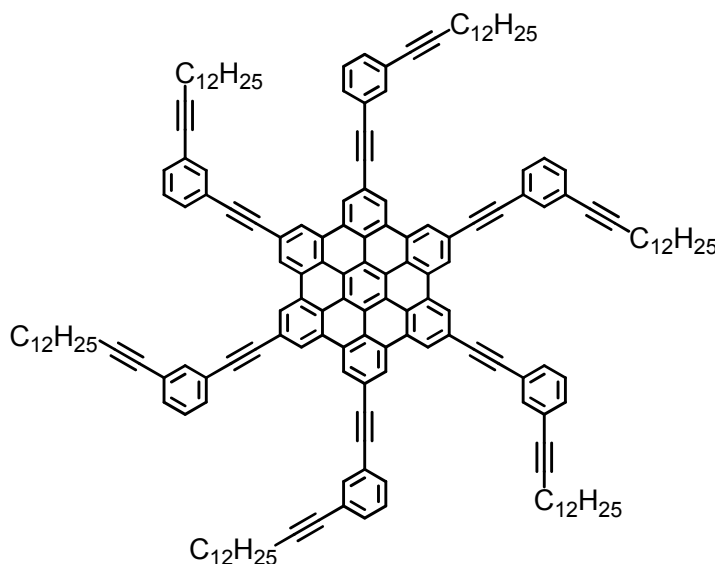
200 mg Hexakis(4-iod)-hexa-*peri*-hexabenzocoronen^[2] (**3-30**, 157 μmol) und 422 mg 1-Dodecyl-3-ethynylbenzol (1,56 mmol) wurden in 10 ml Piperidin gelöst und durch drei “freeze-vacuum-thaw“-Zyklen entgast. Schließlich wurden 54,2 mg Tetrakis-(triphenylphosphino)-palladium(0) (47,0 μmol) und 17,9 mg Kupfer(I)iodid (93,9 μmol) hinzugegeben und die Reaktionsmischung wurde für 14 h bei 60 °C unter Argonatmosphäre gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und das Produkt in Ethylacetat gelöst und über ein Silica-Pad filtriert. Das Rohprodukt konnte nur durch Verwendung der „Recycling-GPC Anlage“ vollständig aufgereinigt werden und ergab 97 mg des Produktes **3-10** als braunes Wachs (29 %, 45,5 μmol). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{d}_2\text{-TCE}$, 393 K): δ = 8,60 (br s, 12H, CH), 7,66 (d, J = 6,7 Hz, 6H), 7,59 (s, 6H, CH), 7,24 (m, 12H, CH), 2,64 (t, J = 7,7 Hz, 12H, $\alpha\text{-CH}_2$), 1,70 (br m, 12H, $\beta\text{-CH}_2$), 1,54-1,22 (br m, 108H), 0,87 (t, J = 6,4 Hz, 18H, CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{d}_2\text{-TCE}$, 393 K): δ = 142,84, 131,73, 129,80, 128,07, 124,40, 123,58, 122,59, 121,55, 118,78, 91,09, 90,16, 35,71, 31,69, 31,05, 29,51, 29,45, 29,42, 29,09, 22,40, 13,75; MS (MALDI-TOF): m/z (%): 2132,4 (100) [M^+] (Berechnet für $\text{C}_{162}\text{H}_{186}$: 2132,5); DSC (°C): 29.

Experimentalteil

1-Ethynyl-3-(tetradec-1-in-1-yl)benzol

2,00 g ((3-Bromphenyl)ethynyl)trimethylsilan (7,90 mmol) und 2,30 g 1-Tetradecin (11,9 mmol) wurden in 20 ml Piperidin gelöst und durch drei “freeze-vacuum-thaw“-Zyklen entgast. Schließlich wurden 456 mg Tetrakis-(triphenylphosphino)-palladium(0) (0,395 mmol) und 150 mg Kupfer(I)iodid (0,79 mmol) hinzugegeben und die Reaktionsmischung wurde für 14 h bei 60 °C unter Argonatmosphäre gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde das Zwischenprodukt mit Methanol ausgefällt, mehrfach gewaschen und in 80 ml THF gelöst. Nach einer Entgasung im Argonstrom wurden 16 ml einer 1M Lösung Tetra-*n*-butylammoniumfluorid (16 mmol) in THF zugegeben und die Lösung wurde für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Zuletzt wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Silicagel, Laufmittel Hexan mit 1 % Ethylacetat) konnten 1,50 g des gewünschten Produktes als gelbliches Öl erhalten werden (65 %, 5,09 mmol). EA gemessen: C, 89,3; H, 10,4 %. (Berechnet für C₂₂H₃₀: C, 89,7; H, 10,3 %); ¹H-NMR (300 MHz, d₂-DCM): δ = 7,49 (s, Hz, 1H, CH), 7,37 (m, 2H, CH), 7,24 (t, *J* = 7,7 Hz, 1H, CH), 3,12 (s, 1H, Acetylen), 2,39 (t, *J* = 7,0 Hz, 2H, α-CH₂), 1,60 (m, 2H, β-CH₂), 1,51 – 1,23 (m, 18H, CH₂), 0,88 (t, *J* = 6,7 Hz, 4H, CH₃). ¹³C-NMR (75 MHz, d₂-DCM): δ = 135,50, 132,43, 131,59, 128,97, 125,19, 122,84, 92,15, 83,35, 79,96, 77,98, 32,54, 30,28, 30,26, 30,15, 29,97, 29,76, 29,51, 29,29, 23,30, 19,87, 14,48.; MS (FD, 8 kV): *m/z* (%): 293,1 (100) [M⁺] (Berechnet für C₂₂H₃₀: 294,2).

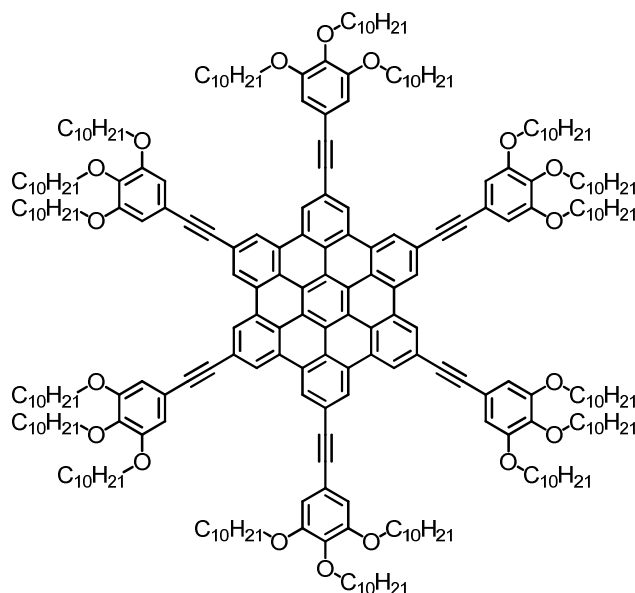
Hexakis(3-(tetradec-1-in-1-yl)phenylethynyl)-hexa-*peri*-hexabenzocoronen (3-11)



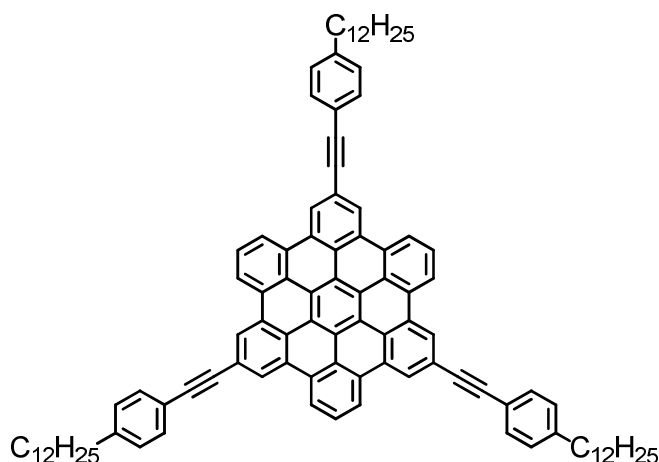
200 mg Hexakis(4-iod)-hexa-*peri*-hexabenzocoronene^[2] (**3-30**, 156 μmol) und 460 mg 1-Ethynyl-3-(tetradec-1-in-1-yl)benzol (1,56 mmol) wurden in 10 ml Piperidin gelöst und durch drei “freeze-vacuum-thaw“-Zyklen entgast. Schließlich wurden 54,2 mg Tetrakis(triphenylphosphino)-palladium(0) (47,0 μmol) und 17,9 mg Kupfer(I)iodid (93,9 μmol) hinzugegeben und die Reaktionsmischung wurde für 14 h bei 60 °C unter Argonatmosphäre gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und das Produkt in Ethylacetat gelöst und über ein Silica-Pad filtriert. Durch wiederholtes Umfällen aus THF in Methanol konnten 128 mg des Produktes **3-11** als braunes Wachs erhalten werden (36 %, 56,2 μmol). ¹H-NMR (500 MHz, d₂-TCE, 393 K): δ = 8,42 (br s, 12H, CH), 7,76 (s, 6H, CH), 7,67 (d, J = 6,6 Hz, 6H, CH), 7,40 (d, J = 7,5 Hz, 6H, CH), 7,25 (t, J = 7,2 Hz, 6H, CH), 2,47 (t, J = 7,0 Hz, 12H, α -CH₂), 1,70 (br m, 12H, β -CH₂), 1,58-1,25 (br m, 108H), 0,87 (t, J = 6,1 Hz, 18H, CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, d₂-TCE, 393 K): δ = 134,60, 131,27, 131,20, 128,08, 127,76, 124,50, 124,17, 123,61, 122,27, 121,16, 120,23, 118,46, 118,36, 91,00, 90,74, 90,16, 80,27, 31,69, 29,50, 29,45, 29,08, 29,01, 28,87, 22,39, 19,49, 13,75.; MS (MALDI-TOF): m/z (%): 2276,5 (100) [M^+] (Berechnet für C₁₇₄H₁₈₆: 2276,5); DSC (°C): 30.

Experimentalteil

Hexakis(1,2,3-tris(decyloxy)-phenyl-5-ethiny)-hexa-*peri*-hexabenzocoronen (3-14)

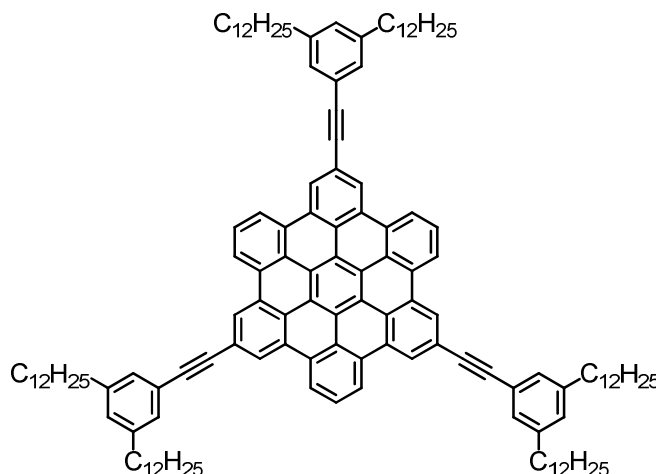


40 mg Hexakis(4-iod)-hexa-*peri*-hexabenzocoronen^[2] (**3-30**, 31,3 μmol) und 214 mg 1,2,3-Tris(decyloxy)-5-ethynylbenzol^[6] (376 μmol) wurden in 8 ml Piperidin gelöst und durch drei “freeze-vacuum-thaw“-Zyklen entgast. Schließlich wurden 10,8 mg Tetrakis(triphenylphosphino)-palladium(0) (9,4 μmol) und 3,58 mg Kupfer(I)iodid (18,8 μmol) hinzugegeben und die Reaktionsmischung wurde für 14 h bei 60 °C unter Argonatmosphäre gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde das Produkt durch Zugabe von Methanol ausgefällt und mehrfach mit Methanol gewaschen. Es konnten 120 mg des Produktes **3-14** als gelblicher Feststoff erhalten werden (97 %, 30,5 μmol). ¹H-NMR (300 MHz, d₈-THF): δ = 8,93 (br s, 12H, CH), 7,01 (s, 12H, CH), 4,03 (m, 36H, α -CH₂), 1,98-1,21 (br m, 288H + THF), 0,86 (m, 54H, CH₃); ¹³C-NMR (75 MHz, d₈-THF): δ = 154,45, 140,79, 130,15, 125,99, 120,94, 118,97, 111,40, 92,75, 90,08, 74,15, 70,07, 33,23, 31,94, 31,09, 30,73, 27,62, 23,86, 14,72; MS (MALDI-TOF): m/z (%): 3934,4 (100) [M⁺] (Berechnet für C₂₃₄H₃₃₀: 3935,1); DSC (°C): 0, 89 212.

1,7,13-Tris(4-dodecylphenylethynyl)-hexa-*peri*-hexabenzocoronen (3-15)

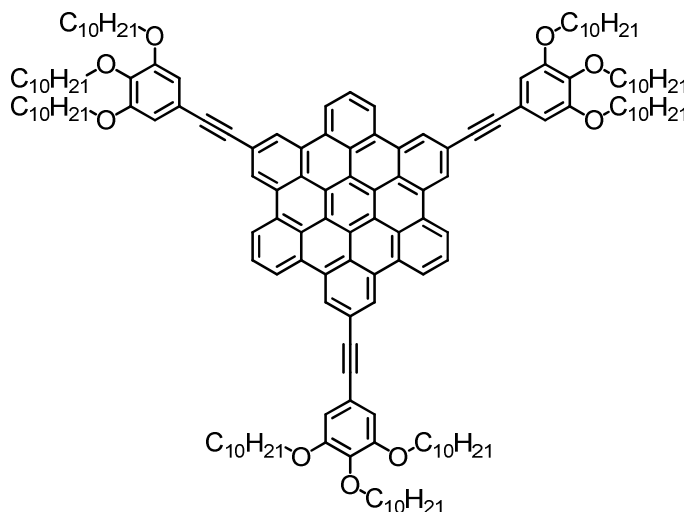
150 mg 1,7,13-Triiod-hexa-*peri*-hexabenzocoronen^[2] (**3-31**, 167 μmol) und 271 mg 1-Dodecyl-4-ethynylbenzol^[3] (1,00 mmol) wurden in 12 ml Piperidin gelöst und durch drei “freeze-vacuum-thaw“-Zyklen entgast. Schließlich wurden 28,9 mg Tetrakis-(triphenylphosphino)-palladium(0) (25,1 μmol) und 9,54 mg Kupfer(I)iodid (50,1 μmol) hinzugegeben und die Reaktionsmischung wurde für 14 h bei 60 °C unter Argonatmosphäre gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde das Rohprodukt durch Zugabe von Methanol ausgefällt und mehrfach mit Methanol gewaschen. Dann wurde das Produkt durch Soxhlet-Extraktion mit DCM extrahiert und nach Einengen des Lösungsmittels auf 10 ml in Methanol ausgefällt. Es konnten 78 mg des Produktes **3-15** als brauner Feststoff erhalten werden (35 %, 58,7 μmol). ¹H-NMR (500 MHz, d₂-TCE, 403 K): δ = 7,92 (br m, 15H, CH), 7,64 (d, J = 6,8 Hz, 6H, CH), 7,20 (d, J = 7,0 Hz, 6H, CH), 2,69 (br m, 6H, α -CH₂), 1,73 (br m, 6H, β -CH₂), 1,50-1,22 (br m, 54H), 0,89 (s, 9H, CH₃); ¹³C-NMR Spektren konnten wegen der starken Aggregationstendenz der Verbindung in Lösung nicht aufgenommen werden, auch nicht bei erhöhter Temperatur; MS (MALDI-TOF): m/z (%): 1328,7 (100) [M⁺] (Berechnet für C₁₀₂H₁₀₂: 1327,8); DSC (°C): -11, 236.

Experimentalteil

**1,7,13-Tris(1,3-didodecylphenyl-5-ethynyl)-hexa-*peri*-hexabenzocoronen
(3-16)**


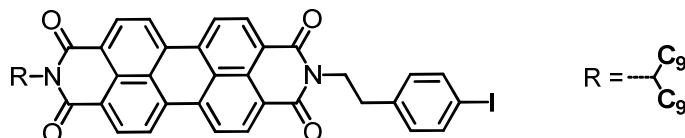
102,6 mg 1,7,13-Triiod-hexa-*peri*-hexabenzocoronene^[2] (**3-31**, 114 μmol) und 300 mg 1,3-Didodecyl-5-ethynylbenzol (684 μmol) wurden in 8 ml Piperidin gelöst und durch drei „freeze-vacuum-thaw“-Zyklen entgast. Schließlich wurden 19,7 mg Tetrakis(triphenylphosphino)-palladium(0) (17,1 μmol) und 6,51 mg Kupfer(I)iodid (34,2 μmol) hinzugegeben und die Reaktionsmischung wurde für 14 h bei 60 °C unter Argonatmosphäre gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde das Rohprodukt durch Zugabe von Methanol ausgefällt und mehrfach mit Methanol gewaschen. Eine abschließende Aufreinigung und Abtrennung von unvollständig substituiertem Produkt erfolgte durch „Recycling-GPC“ und lieferte 130 mg des Produktes **3-16** als braunes Wachs (62 %, 71 μmol). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{d}_2\text{-TCE}$, 373 K): δ = 8,40 (br m, 12H, CH), 7,62 (m, 3H, CH), 7,49 (s, 6H, CH), 7,12 (s, 3H, CH), 2,74 (m, 12H, $\alpha\text{-CH}_2$), 1,80 (m, 12H, $\beta\text{-CH}_2$), 1,55-1,25 (br m, 108H), 0,88 (s, 18H, CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ Spektren konnten wegen der starken Aggregationstendenz der Verbindung in Lösung nicht aufgenommen werden, auch nicht bei erhöhter Temperatur; MS (MALDI-TOF): m/z (%): 1832,1 (100) [M^+] (Berechnet für $\text{C}_{138}\text{H}_{174}$: 1832,4); DSC (°C): keine Übergänge.

1,7,13-Tris(1,2,3-tris(decyloxy)-phenyl-5-ethiny)-hexa-*peri*-hexabenzocoronen (3-17)

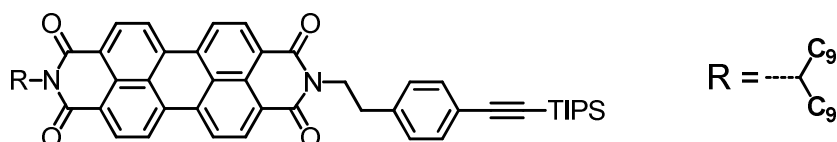


79,0 mg 1,7,13-Triiod-hexa-*peri*-hexabenzocoronene^[2] (**3-31**, 87,6 μmol) und 300 mg 1,2,3-Tris(decyloxy)-5-ethynylbenzol^[7] (525 μmol) wurden in 8 ml Piperidin gelöst und durch drei “freeze-vacuum-thaw“-Zyklen entgast. Schließlich wurden 15,2 mg Tetrakis-(triphenylphosphino)-palladium(0) (13,1 μmol) und 5,0 mg Kupfer(I)iodid (2,6 μmol) hinzugegeben und die Reaktionsmischung wurde für 14 h bei 60 °C unter Argonatmosphäre gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde das Rohprodukt durch Zugabe von Methanol ausgefällt und mehrfach mit Methanol gewaschen. Eine abschließende Aufreinigung und Abtrennung von unvollständig substituiertem Produkt erfolgte durch mehrfache „Recycling-GPC“-Auftrennung und lieferte nach fünf Reinigungsschritten 30 mg des Produktes **3-17** als braunes Wachs (15 %, 13,5 μmol). ¹H-NMR (500 MHz, d₂-TCE, 373 K): δ = 8,53 (m, 12H, CH), 7,74 (m, 3H, CH), 7,08 (s, 3H, CH), 4,16 (m, 18H, α -CH₂), 1,90 (m, 18H, β -CH₂), 1,70-1,22 (br m, 126H), 0,91 (m, 27H, CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, d₂-TCE, 373 K): δ = 153,32, 151,34, 140,48, 136,03, 129,42, 128,72, 127,91, 125,20, 124,13, 123,34, 121,72, 121,47, 120,02, 119,35, 117,78, 111,66, 90,83, 89,39, 69,84, 33,97, 31,72, 31,70, 30,35, 29,61, 29,54, 29,48, 29,45, 29,42, 29,35, 29,13, 29,10, 26,13, 26,06, 22,43, 22,41, 21,01, 13,76; MS (MALDI-TOF): m/z (%): 2227,8 (100) [M⁺] (Berechnet für C₁₅₆H₂₁₀O₉: 2228,6); DSC (°C): keine Übergänge.

Experimentalteil

N-(10-Nonadecyl)-N'-(4-iodophenylethyl)-perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid) (3-45a)

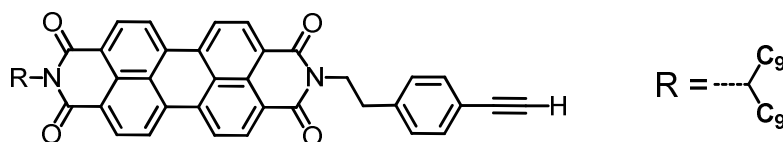
860 mg Perylentetracarboxydianhydrid **3-43** (2,19 mmol), 1,30 g 10-Aminononadecan (4,58 mmol) und 1,00 g p-(Iodphenyl)-ethylamin^[8] **3-44** (4,58 mmol) wurden unter Argon-Atmosphäre in 40 ml NMP für 2,5 h bei 130 °C gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde die Lösung mit verdünnter HCl neutralisiert und das Produkt wurde mit DCM extrahiert. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum wurden 661 mg des Produktes nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Silica, Laufmittel DCM) als roter Feststoff erhalten (34 %, 0,74 mmol). ¹H-NMR (250 MHz, d₂-DCM) δ = 8,65 (s, 8H, CH), 7,65 (m, 2H, CH), 7,13 (m, 2H, CH), 5,18 (m, 1H, CH), 4,37 (m, 2H, CH₂), 3,00 (m, 2H, CH₂), 2,20-0,76 (br m, 39H, CH₂ und CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, d₂-TCE, 373 K): δ = 163,98, 163,52, 140,24, 138,67, 135,02, 134,77, 132,09, 131,43, 131,38, 129,85, 126,72, 126,67, 124,30, 124,14, 124,06, 92,26, 45,32, 42,31, 37,84, 34,66, 33,02, 31,20, 30,80, 30,77, 30,42, 27,61, 25,98, 25,81, 25,65, 25,49, 25,33, 25,18, 23,66, 14,51; MS (FD, 8 kV): m/z (%): 886,3 (100) [M⁺] (Berechnet für C₅₁H₅₅IN₂O₄: 886,3); Smp (°C): Zersetzung bei > 200 °C.

N-(10-Nonadecyl)-N'-(4-(triisopropylsilylethynyl)phenylethyl)-perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid) (3-46a)

705 mg N-(10-Nonadecyl)-N'-(4-iodophenylethyl)-perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid) (**3-45a**, 0,795 mmol) und 365 mg TIPS-Acetylen (1,99 mmol) wurden in einer Lösungsmittelmischung aus 10 ml THF und 2,5 ml Triethylamin gelöst und durch drei

“freeze-vacuum-thaw“-Zyklen entgast. Schließlich wurden 22,5 mg Tetrakis-(triphenylphosphino)-palladium(0) (32 μ mol) und 9,1 mg Kupfer(I)iodid (48 μ mol) hinzugegeben und die Reaktionsmischung wurde für 14 h bei 70 °C unter Argonatmosphäre gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde das Produkt durch Zugabe von Methanol ausgefällt und mehrfach gewaschen. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Silica, Laufmittel DCM mit 1,5 % Triethylamin) konnten 621 mg des Produktes **3-46a** als roter Feststoff erhalten werden (83 %, 0,66 mmol). EA gemessen: C, 78,8; H, 18,1; N, 2,8 %. (Berechnet für C₆₂H₇₆N₂O₄Si: C, 79,1; H, 8,1; N, 3,0 %); ¹H-NMR (250 MHz, d₂-DCM) δ = 8,61 (m, 8H, CH), 7,42 (d, J = 8,14 Hz, 2H, CH), 7,31 (d, J = 8,12 Hz, 2H, CH), 5,18 (m, 1H, CH), 4,39 (m, 2H, CH₂), 3,06 (m, 2H, CH₂), 2,24-1,15 (br m, 33H), 1,13 (m, 21H), 0,82 (br m, 6H, CH₃); ¹³C-NMR (75 MHz, d₂-DCM) δ = 162,1, 138,9, 133,5, 133,0, 131,4, 130,1, 128,6, 128,3, 125,2, 125,1, 122,1, 122,1, 121,0, 106,4, 89,5, 40,7, 33,3, 31,7, 31,2, 29,0, 28,7, 26,4, 22,0, 17,8, 13,2, 10,7; MS (FD, 8 kV): m/z (%): 941,0 (100) [M⁺] (Berechnet für C₆₂H₇₆N₂O₄Si: 940,6).

N-(10-Nonadecyl)-N'-(4-ethinylphenylethyl)-perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid) (3-47a)

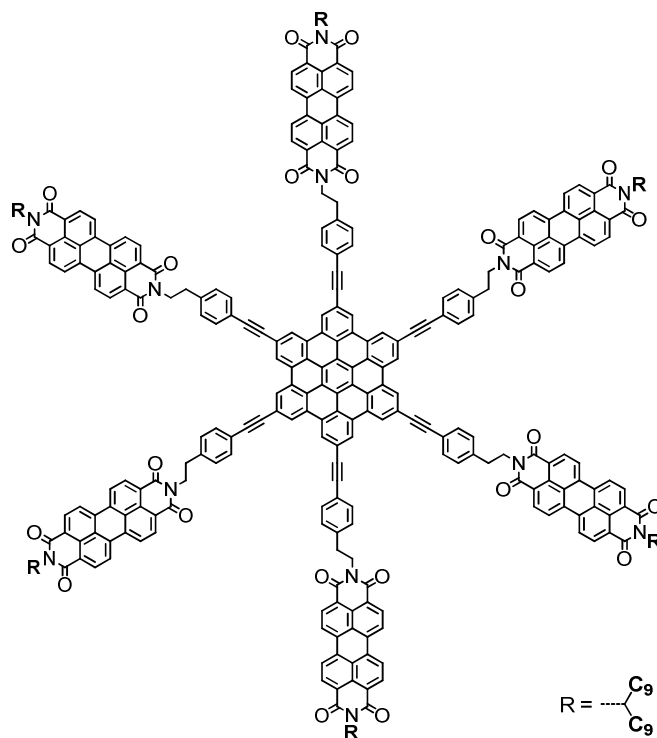


532 mg N-(10-Nonadecyl)-N'-(4-(triisopropylsilylethynyl)phenylethyl)-perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid) (**3-46a**, 0,565 mmol) wurden in 25 ml THF vorgelegt, mit einem Argonstrom entgast und mit 1,13 ml einer 1M Lösung Tetra-*n*-butylammoniumfluorid (1,13 mmol) in THF versetzt. Die Lösung wurde für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, dann wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Silicagel, Laufmittel DCM) konnten 404 mg des gewünschten Produktes **3-47a** als roter Feststoff erhalten werden (93 %, 0,525 mmol). EA gemessen: C, 80,6; H, 7,1; N, 3,3 %. (Berechnet für C₅₃H₅₆N₂O₄: C, 81,1; H, 7,2; N, 3,6 %); ¹H-NMR (250 MHz, d₂-DCM) δ = 8,63 (m, 8H, CH), 7,38 (d, J=8,13 Hz, 2H, CH), 7,25 (d, J=8,16 Hz, 2H, CH), 5,08 (s, 1H, CH), 4,32 (m, 2H, CH₂), 3,03 (s, 1H, Acetylen),

Experimentalteil

2,98 (m, 2H, CH₂), 2,16-1,15 (m, 33H), 0,75 (m, 6H, CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, d₂-DCM) δ = 163,33, 140,66, 134,72, 134,23, 132,80, 131,27, 129,78, 129,65, 129,42, 126,44, 126,34, 123,38, 123,28, 120,75, 84,09, 77,39, 55,28, 41,93, 34,55, 32,97, 32,50, 30,21, 29,91, 27,66, 23,26, 18,08, 14,44, 12,95; MS (FD, 8 kV): m/z (%): 785,6 (100) [M⁺] (Berechnet für C₅₃H₅₆N₂O₄: 784,4); Smp (°C): 238.

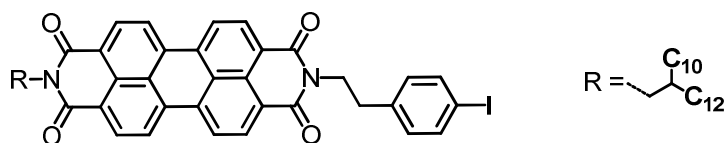
Sechsfach PDI-substituiertes HBC mit unkonjugierter Brücke und 10-Nonadecyl-Alkylketten (HBC-6PDI, 3-38)



156 mg N-(10-Nonadecyl)-N'-(4-ethynylphenylethyl)-perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid) (**3-47a**, 199,2 μmol) und 21,2 mg Hexakis(4-iod)-hexa-*peri*-hexabenzocoronene^[2] (**3-30**, 16,6 μmol) wurden in einem Gemisch aus 4 ml Piperidin und 1 ml THF gelöst und durch drei "freeze-vacuum-thaw"-Zyklen entgast. Schließlich wurden 5,7 mg Tetrakis(triphenylphosphino)-palladium(0) (5,0 μmol) und 1,9 mg Kupfer(I)iodid (10 μmol) hinzugegeben und die Reaktionsmischung wurde für 14 h bei 70 °C unter Argonatmosphäre gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde das Rohprodukt durch Zugabe von Methanol ausgefällt und mehrfach gewaschen. Mittels Soxhlet-Extraktion mit

DCM konnte das Produkt von unlöslichen Bestandteilen abgetrennt werden und in einem ersten Reinigungsschritt durch manuelle präparative GPC (Bio-Beads S-X1, Toluol) aufgereinigt werden. Mittels „Recycling-GPC“ konnten 44,2 des Produktes HBC-6PDI **3-38** als roter Feststoff isoliert werden (51 %, 8,47 μmol). ^1H - und ^{13}C -NMR Spektren konnten wegen der starken Aggregationstendenz der Verbindung in Lösung nicht aufgenommen werden, auch nicht bei erhöhter Temperatur oder starker Verdünnung; MS (MALDI-TOF, TCNQ, lösungsmittelfrei): m/z (%): 5220,8 (100) [M^+] (Berechnet für $\text{C}_{360}\text{H}_{342}\text{N}_{12}\text{O}_{24}$: 5220,6); UV-VIS (THF, $3,8 \cdot 10^{-6}$ mol/L): λ_{max} / nm (ϵ / L/mol*cm) 379 (76827), 471 (125289), 490 (133614); DSC ($^{\circ}\text{C}$): 14, 41.

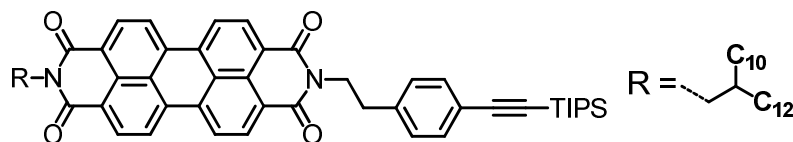
N-(2-Decyl-tetradecyl)-N'-(4-iodphenylethyl)-perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid) (**3-45b**)



2,38 g Perylentetracarboxydianhydrid **3-43** (6,07 mmol), 4,29 g 1-Amino-2-Decyl-tetradecan (12,14 mmol) und 3,00 g p-(Iodphenyl)-ethylamin^[8] **3-44** (12,14 mmol) wurden unter Argon-Atmosphäre in 100 ml NMP für 3 h bei 130 $^{\circ}\text{C}$ gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde die Lösung mit verdünnter HCl neutralisiert und das Produkt wurde mit DCM extrahiert. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum wurden 1,51 g des Produktes **3-45b** nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Silica, Laufmittel DCM) als roter Feststoff erhalten (26 %, 1,57 mmol). EA gemessen: C, 70,3; H, 7,1; N, 3,0 %. (Berechnet für $\text{C}_{56}\text{H}_{55}\text{IN}_2\text{O}_4$: C, 70,3; H, 6,9; N, 2,9 %); ^1H -NMR (500 MHz, d_8 -THF) δ = 8,16 (s, 8H, CH), 7,68 (d, J = 7,9 Hz, 2H, CH), 7,19 (d, J = 7,9 Hz, 2H, CH), 4,27 (m, 2H, CH_2), 4,04 (d, J = 6,8 Hz, 2H, α - CH_2), 3,03 (m, 2H, CH_2), 1,55-1,20 (m, 41H, CH_2), 0,86 (t, J = 6,5 Hz, 6H, CH_3); ^{13}C -NMR Spektren konnten wegen der starken Aggregationstendenz der Verbindung in Lösung nicht aufgenommen werden, auch nicht bei erhöhter Temperatur; MS (FD, 8 kV): m/z (%): 955,3 (100) [M^+] (Berechnet für $\text{C}_{56}\text{H}_{55}\text{IN}_2\text{O}_4$: 956,4); Smp ($^{\circ}\text{C}$): 235-237.

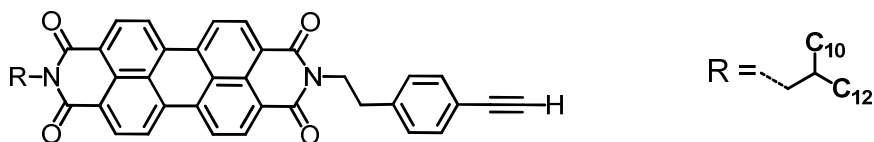
Experimentalteil

**N-(2-Decyl-tetradecyl)-N'-(4-(triisopropylsilylethynyl)phenylethyl)-
perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid) (3-46b)**



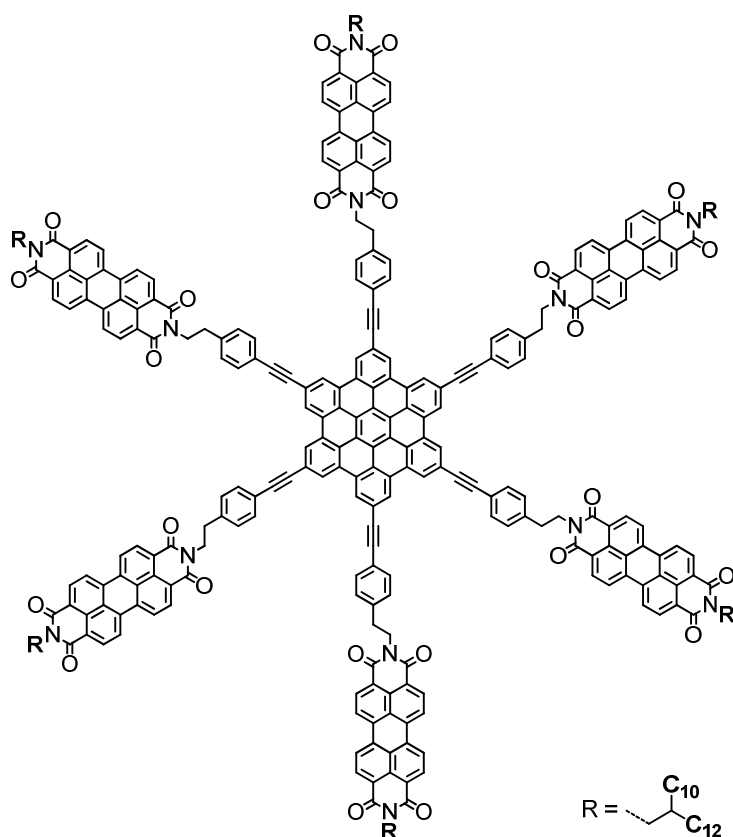
761 mg N-(2-Decyl-tetradecyl)-N'-(4-iodphenylethyl)-perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid) (**3-45b**, 0,795 mmol) und 365 mg TIPS-Acetylen (1,99 mmol) wurden in einer Lösungsmittelmischung aus 5,5 ml THF und 1,4 ml Triethylamin gelöst und durch drei "freeze-vacuum-thaw"-Zyklen entgast. Schließlich wurden 22,5 mg Tetrakis-(triphenylphosphino)-palladium(0) (32 μ mol) und 9,1 mg Kupfer(I)iodid (48 μ mol) hinzugegeben und die Reaktionsmischung wurde für 14 h bei 70 °C unter Argonatmosphäre gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde das Produkt durch Zugabe von Methanol ausgefällt und mehrfach gewaschen. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Silica, Laufmittel DCM mit 1,5 % Triethylamin) konnten 583 mg des Produktes **3-46b** als roter Feststoff erhalten werden (73 %, 0,576 mmol). EA gemessen: C, 79,4; H, 8,5; N, 2,6 %. (Berechnet für $C_{67}H_{86}N_2O_4Si$: C, 79,6; H, 8,6; N, 2,8 %); 1H -NMR (300 MHz, d_2 -DCM) δ = 8,31 (dd, J = 7,8, 7,0 Hz, 4H, CH), 8,31 (d, J = 8,1 Hz, 4H, CH), 7,45 (d, J = 8,2 Hz, 2H, CH), 7,34 (d, J = 8,2 Hz, 2H, CH), 4,32 (m, 2H, CH_2), 4,03 (d, J = 7,2 Hz, 2H, α - CH_2), 3,06 (m, 2H, CH_2), 1,48-1,18 (m, 41H, CH_2), 1,14 (br s, 21H, TIPS), 0,86 (m, 6H, CH_3); ^{13}C -NMR (75 MHz, d_2 -DCM) δ = 163,72, 163,30, 140,15, 134,51, 134,17, 132,63, 131,24, 129,53, 123,66, 123,35, 122,17, 41,48, 37,21, 34,57, 32,51, 32,28, 30,63, 30,25, 29,94, 27,06, 23,26, 19,02, 14,44, 11,93; MS (FD, 8 kV): m/z (%): 1010,8 (100) [M^+] (Berechnet für $C_{67}H_{86}N_2O_4Si$: 1010,6).

N-(2-Decyl-tetradecyl)-N'-(4-ethinylphenylethyl)-perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid) (3-47b)



560 mg N-(2-Decyl-tetradecyl)-N'-(4-(triisopropylsilylethynyl)phenylethyl)-perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid) (**3-46b**, 0,554 mmol) wurden in 25 ml THF vorgelegt, mit einem Argonstrom entgast und mit 1,2 ml einer 1M Lösung Tetra-*n*-butylammoniumfluorid (1,2 mmol) in THF versetzt. Die Lösung wurde für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, dann wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Silicagel, Laufmittel DCM) konnten 460 mg des gewünschten Produktes **3-47b** als roter Feststoff erhalten werden (97 %, 0,538 mmol). EA gemessen: C, 80,9; H, 7,9; N, 3,1 %. (Berechnet für C₅₈H₆₆N₂O₄: C, 81,5; H, 7,8; N, 3,3 %); ¹H-NMR (300 MHz, d₂-DCM) δ = 8,18 (dd, *J* = 7,9, 4,9 Hz, 4H, CH), 7,94 (d, *J* = 8,1 Hz, 4H, CH), 7,46 (d, *J* = 8,2 Hz, 2H, CH), 7,35 (d, *J* = 8,2 Hz, 2H, CH), 4,28 (m, 2H, CH₂), 4,08 (q, *J* = 7,1 Hz, 1H, β-CH), 3,99 (d, *J* = 7,1 Hz, 2H, α-CH₂), 3,14 (s, 1H, Acetylen), 3,05 (m, 2H, CH₂), 1,50 – 1,14 (m, 41H), 0,85 (m, 6H, CH₃); ¹³C-NMR (75 MHz, d₂-DCM) δ = 163,54, 163,12, 140,66, 134,20, 133,83, 132,81, 131,03, 129,62, 129,11, 125,92, 123,54, 123,18, 123,05, 120,73, 84,09, 78,11, 77,38, 60,80, 45,08, 42,01, 37,25, 34,53, 32,52, 32,28, 30,69, 30,31, 30,27, 29,96, 27,05, 23,26, 21,35, 14,45; MS (FD, 8 kV): *m/z* (%): 854,0 (100) [M⁺] (Berechnet für C₅₈H₆₆N₂O₄: 854,5).

Experimentalteil

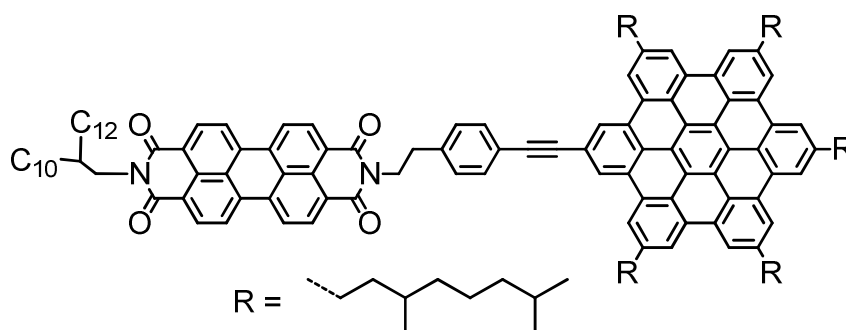
Sechsfach PDI-substituiertes HBC mit unkonjugierter Brücke und 2-Decyl-tetradecyl-Alkylketten (HBC-6PDI, 3-39)

545 mg N-(2-Decyl-tetradecyl)-N'-(4-ethynylphenylethyl)-perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid) (**3-47b**, 0,637 mmol) und 67,9 mg Hexakis(4-iod)-hexa-*peri*-hexabenzocoronene^[2] (**3-30**, 53,1 μmol) wurden in einem Gemisch aus 6 ml Piperidin und 8 ml THF gelöst und durch drei "freeze-vacuum-thaw"-Zyklen entgast. Schließlich wurden 18,4 mg Tetrakis-(triphenylphosphino)-palladium(0) (15,9 μmol) und 6,1 mg Kupfer(I)iodid (31,8 μmol) hinzugegeben und die Reaktionsmischung wurde für 14 h bei 80 °C unter Argonatmosphäre gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde das Rohprodukt durch Zugabe von Methanol ausgefällt und mehrfach gewaschen. Mittels Soxhlet-Extraktion mit DCM konnte das Produkt von unlöslichen Bestandteilen abgetrennt werden und in einem ersten Reinigungsschritt durch manuelle präparative GPC (Bio-Beads S-X1, Toluol) aufgereinigt werden. Mittels „Recycling-GPC“ konnten 92 mg des Produktes HBC-6PDI **3-39** als roter Feststoff isoliert werden (31 %, 16,3 μmol). ¹H- und ¹³C-NMR Spektren konnten wegen der starken Aggregationstendenz der Verbindung in Lösung nicht

Experimentalteil

Aggregationstendenz der Verbindung in Lösung nicht aufgenommen werden, auch nicht bei erhöhter Temperatur oder starker Verdünnung; MS (MALDI-TOF, Dithranol, aus THF-Lösung): m/z (%): 2788,7 (100) [M^+] (Berechnet für $C_{198}H_{226}N_4O_8$: 2789,8); DSC (°C): keine Übergänge.

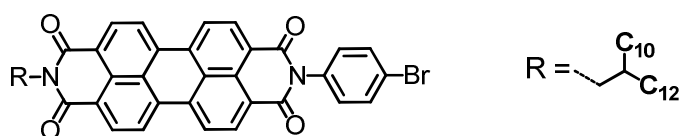
Einfach PDI-substituiertes HBC mit unkonjugierter Brücke und 2-Decyl-tetradecyl-Alkylketten am PDI (HBC-1PDI, 3-41)



196,8 mg N-(2-Decyl-tetradecyl)-N'-(4-ethynylphenylethyl)-perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid) (**3-47b**, 230 μmol) und 165,8 mg 1-Brom-4,7,10,13,16-penta(3,7-dimethyloctanyl)-hexa-*peri*-hexabenzocoronene^[9] (**3-55**, 127 μmol) wurden in einem Gemisch aus 5 ml Piperidin und 1 ml THF gelöst und durch drei "freeze-vacuum-thaw"-Zyklen entgast. Schließlich wurden 6,93 mg Tetrakis-(triphenylphosphino)-palladium(0) (6,3 μmol) und 2,3 mg Kupfer(I)iodid (12,7 μmol) hinzugegeben und die Reaktionsmischung wurde für 14 h bei 80 °C unter Argonatmosphäre gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde das Rohprodukt durch Zugabe von Methanol ausgefällt und mehrfach gewaschen. In einem ersten Reinigungsschritt wurde das Rohprodukt durch manuelle präparative GPC (Bio-Beads S-X1, Toluol) aufgereinigt. Mittels „Recycling-GPC“ konnten 227 mg des Produktes HBC-1PDI **3-41** als roter Feststoff isoliert werden (86 %, 109 μmol). EA gemessen: C, 86,2; H, 8,7; N, 1,1 %. (Berechnet für $C_{150}H_{182}N_2O_4$: C, 86,7; H, 8,8; N, 1,4 %); $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, d_2 -TCE, 393 K) δ = 8,85 – 8,46 (m, 12H, CH_{HBC}), 7,70 (d, J = 6,6 Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$), 7,53 (d, J = 7,1 Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$), 7,27 (m, 4H, CH_{PDI}), 6,57 (m, 4H, CH_{PDI}), 4,50 (s, 2H, $\text{CH}_{2\text{Brücke}}$), 4,02 (s, 2H, $\alpha\text{-CH}_2$), 3,34 (s, 10H, $\alpha\text{-CH}_2$), 3,17 (s, 2H, $\text{CH}_{2\text{Brücke}}$), 2,37 – 0,90 (m, 136H, CH_2 und CH_3), 0,81 (m, 6H, CH_3);

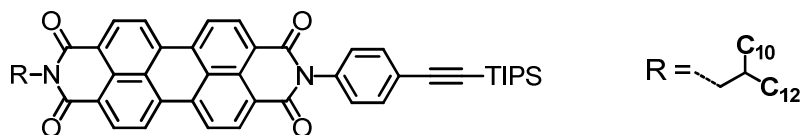
^{13}C -NMR Spektren konnten wegen der starken Aggregationstendenz der Verbindung in Lösung nicht aufgenommen werden, auch nicht bei erhöhter Temperatur oder starker Verdünnung; MS (MALDI-TOF, Dithranol, aus THF-Lösung): m/z (%): 2075,8 (100) [M^+] (Berechnet für $\text{C}_{150}\text{H}_{182}\text{N}_2\text{O}_4$: 2076,4); DSC ($^\circ\text{C}$): keine Übergänge.

N-(2-Decyl-tetradecyl)-N'-(4-bromphenyl)-perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid) (3-50)

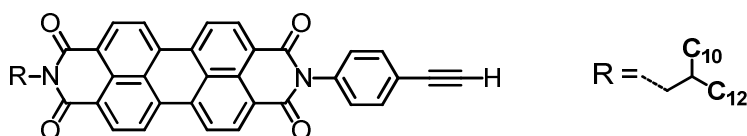


100 mg N-(2-Decyl-tetradecyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid^[10] (**3-49**, 137 μmol) und 118 mg p-Bromanilin (685 μmol) wurden unter Argon-Atmosphäre in 5 ml Propionsäure für 6 d bei 160 $^\circ\text{C}$ gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser abgebrochen und das Produkt wurde mit DCM extrahiert. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum wurden 65,1 mg des Produktes **3-50** nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Silica, Laufmittel DCM) als roter Feststoff erhalten (54 %, 73,9 μmol). ^1H -NMR (300 MHz, d_2 -TCE) δ = 8,48 (d, J = 8,0 Hz, 2H, CH), 8,36 (dd, J = 13,6, 8,1 Hz, 4H, CH), 8,28 (d, J = 8,2 Hz, 2H, CH), 7,65 (d, J = 8,7 Hz, 2H, CH), 7,23 (d, J = 8,6 Hz, 2H, CH), 4,00 (d, J = 7,0 Hz, 2H, α -CH₂), 1,98 – 0,97 (m, 41H, CH₂), 0,76 (m, 6H, CH₃); ^{13}C -NMR (75 MHz, d_2 -TCE) δ = 163,18, 162,98, 134,61, 133,87, 133,69, 132,46, 131,44, 130,98, 130,48, 129,33, 128,71, 125,94, 125,73, 123,14, 123,01, 122,68, 31,79, 31,54, 29,98, 29,58, 29,54, 29,24, 26,35, 22,59, 14,13; MS (FD, 8 kV): m/z (%): 880,3 (100) [M^+] (Berechnet für $\text{C}_{54}\text{H}_{61}\text{BrN}_2\text{O}_4$: 880,4); Smp ($^\circ\text{C}$): Zersetzung bei > 300 $^\circ\text{C}$.

Experimentalteil

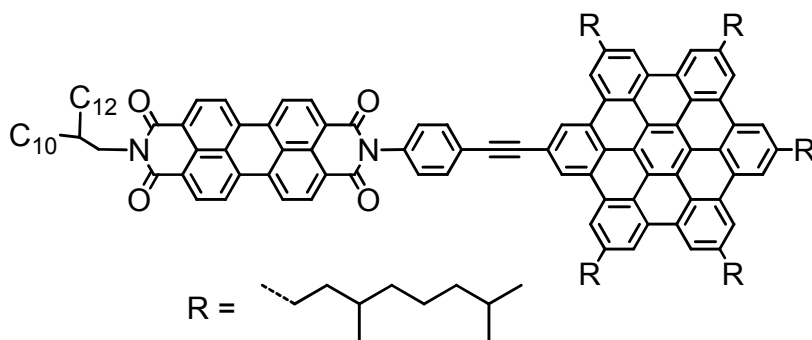
N-(2-Decyl-tetradecyl)-N'-(4-(triisopropylsilylethynyl)phenyl)-perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid) (3-51)

1,33 g N-(2-Decyl-tetradecyl)-N'-(4-bromphenyl)-perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid) (**3-50**, 1,51 mmol) und 551 mg TIPS-Acetylen (3,02 mmol) wurden in 25 ml Piperidin gelöst und durch drei "freeze-vacuum-thaw"-Zyklen entgast. Schließlich wurden 87,2 mg Tetrakis-(triphenylphosphino)-palladium(0) (75,5 μ mol) und 28,8 mg Kupfer(I)iodid (151 μ mol) hinzugegeben und die Reaktionsmischung wurde für 14 h bei 70 °C unter Argonatmosphäre gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde das Produkt durch Zugabe von Methanol ausgefällt und mehrfach gewaschen. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Silica, Laufmittel DCM mit 1,5 % Triethylamin) konnten 993 mg des Produktes **3-51** als roter Feststoff erhalten werden (67 %, 1,01 mmol). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{d}_2\text{-DCM}$) δ = 8,52 (d, J = 8,0 Hz, 2H, CH), 8,32 (dd, J = 16,3, 8,1 Hz, 4H, CH), 8,22 (d, J = 8,2 Hz, 2H, CH), 7,69 (d, J = 8,5 Hz, 2H, CH), 7,42 (d, J = 8,5 Hz, 2H, CH), 4,05 (d, J = 7,1 Hz, 2H, $\alpha\text{-CH}_2$), 1,62 – 1,09 (m, 62H, CH_2 und TIPS), 0,76 (m, 6H, CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{d}_2\text{-DCM}$) δ = 163,63, 135,99, 134,97, 134,16, 133,31, 131,68, 131,22, 129,53, 126,49, 126,23, 124,71, 124,69, 123,71, 123,62, 123,39, 106,92, 92,55, 44,92, 32,50, 32,29, 30,60, 30,25, 29,94, 29,72, 27,02, 23,26, 19,04, 14,44, 11,93; MS (FD, 8 kV): m/z (%): 981,9 (100) [M^+] (Berechnet für $\text{C}_{65}\text{H}_{82}\text{N}_2\text{O}_4\text{Si}$: 982,6); Smp (°C): Zersetzung bei > 300 °C.

N-(2-Decyl-tetradecyl)-N'-(4-ethynylphenyl)-perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid) (3-52)

255,7 mg N-(2-Decyl-tetradecyl)-N'-(4-(triisopropylsilylethynyl)phenyl)-perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid) (**3-51**, 0,260 mmol) wurden in 25 ml THF vorgelegt, mit einem Argonstrom entgast und mit 0,6 ml einer 1M Lösung Tetra-*n*-butylammoniumfluorid (6 mmol) in THF versetzt. Die Lösung wurde für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, dann wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und das Produkt durch mehrfaches Umfällen aus DCM in Methanol aufgereinigt. So konnten 212 mg des gewünschten Produktes **3-52** als roter Feststoff erhalten werden (99 %, 0,257 mmol). EA gemessen: C, 81,0; H, 7,7; N, 3,5 %. (Berechnet für C₅₆H₆₂N₂O₄: C, 81,3; H, 7,6; N, 3,4 %); ¹H-NMR (300 MHz, d₈-THF) δ = 8,40 – 8,20 (m, 8H, CH), 7,64 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H, CH), 7,50 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H, CH), 4,06 (m, 2H, α-CH₂), 3,64 (s, 1H, Acetylen), 1,97 (m, 1H, β-CH), 1,54 – 1,19 (m, 41H, -CH₂-), 0,85 (m, 6H, -CH₃); ¹³C-NMR (75 MHz, d₈-THF) δ = 163,99, 163,57, 137,46, 135,17, 134,74, 133,35, 131,57, 131,36, 130,55, 130,24, 129,59, 124,46, 124,24, 124,08, 123,62, 37,78, 33,05, 32,94, 31,25, 30,86, 30,82, 30,50, 27,54, 23,73, 14,61; MS (FD, 8 kV): *m/z* (%): 826,4 (100) [M⁺] (Berechnet für C₅₆H₆₂N₂O₄: 826,5); Smp (°C): Zersetzung bei > 300 °C.

Einfach PDI-substituiertes HBC mit konjugierter Brücke und 2-Decyl-tetradecyl-Alkylketten am PDI (HBC=1PDI, **3-42**)

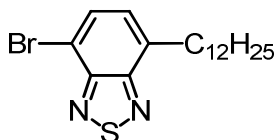


137,8 mg N-(2-Decyl-tetradecyl)-N'-(4-ethynylphenyl)-perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximid) (**3-52**, 93,3 μmol) und 93,5 mg 1-Brom-4,7,10,13,16-penta(3,7-dimethyloctanyl)-hexa-*peri*-hexabenzocoronene^[9] (**3-55**, 71,8 μmol) wurden in einem Gemisch aus 3 ml Piperidin und 0,5 ml THF gelöst und durch drei “freeze-vacuum-thaw“-Zyklen entgast. Schließlich wurden 4,18 mg Tetrakis-(triphenylphosphino)-palladium(0) (3,6 μmol) und 1,3 mg

Experimentalteil

Kupfer(I)iodid (7,2 μ mol) hinzugegeben und die Reaktionsmischung wurde für 14 h bei 80 °C unter Argonatmosphäre gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde das Rohprodukt durch Zugabe von Methanol ausgefällt und mehrfach gewaschen. In einem ersten Schritt wurde das Rohprodukt durch manuelle präparative GPC (Bio-Beads S-X1, Toluol) aufgereinigt. Erst nach fünf Reinigungsschritten unter Verwendung der „Recycling-GPC“-Anlage konnten schließlich 5,1 mg des Produktes HBC=1PDI **3-42** als roter Feststoff isoliert werden (5 %, 3,6 μ mol). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{d}_2\text{-TCE}$, 393 K) δ = 8,97 – 8,50 (m, 12H, CH_{HBC}), 8,00 (s, 2H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$), 7,69 (s, 2H, $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$), 7,62 (s, 2H, CH_{PDI}), 7,24 (s, 2H, CH_{PDI}), 6,90 (s, 2H, CH_{PDI}), 6,71 (s, 2H, CH_{PDI}), 3,94 (s, 2H, $\alpha\text{-CH}_2$), 3,35 (s, 10H, $\alpha\text{-CH}_2$), 2,98 – 0,90 (m, 142H, CH_2 und CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ Spektren konnten wegen der geringen Menge und der starken Aggregatbildung in Lösung nicht aufgenommen werden; MS (MALDI-TOF, Dithranol, aus DCM-Lösung): m/z (%): 2048,9 (100) [M^+] (Berechnet für $\text{C}_{148}\text{H}_{178}\text{N}_2\text{O}_4$: 2048,4); DSC (°C): keine Übergänge.

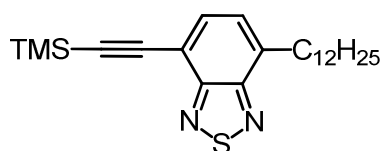
4-Brom-7-dodecyl-[2,1,3]-benzothiadiazol (**3-60**)



In einem ausgeheizten Zweihalskolben wurden unter Argonatmosphäre 1,07 g Zinkpulver (16,3 mmol) vorgelegt, mit einigen Iodkristallen versetzt und heftig gerührt. Dann wurde eine Lösung aus 3,39 g 1-Bromdodecan (13,6 mmol) in 15 ml wasserfreiem Dimethylacetamid vorsichtig zugegeben und die entstandene Suspension wurde für 24 h bei 80 °C gerührt. In einem zweiten Zweihalskolben wurde unter Schutzgas eine Lösung von 4,0 g 4,7-Dibrom-[2,1,3]-benzothiadiazol **3-59** (13,6 mmol) und 555 mg Dichloro[1,1'-bis(diphenyl-phosphino)ferrocene]palladium(II)-Katalysator (0,68 mmol) in 20 ml wasserfreiem Dimethylacetamid angesetzt. Das abgekühlte Zinkorganyl wurde durch eine Doppelkanüle überführt und die Reaktionsmischung wurde für 15 Stunden bei 50 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktion durch Zugabe 2N HCl abgebrochen und das Produkte wurde mit 3 x 50 ml DCM extrahiert. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und nach säulenchromatographischer

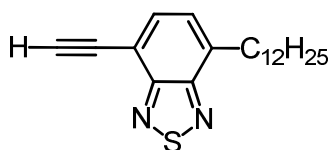
Aufreinigung (Silicagel, Laufmittel Toluol/Hexan 1:1) konnten 2,71 g des gewünschten Produktes **3-25** als gelb-braunes Öl erhalten werden (52 %, 7,07 mmol). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $\text{d}_2\text{-DCM}$): δ = 7,76 (d, J = 7,4 Hz, 1H, CH), 7,25 (dt, J = 7,4, 0,8 Hz, 1H, CH), 3,06 (m, 2H, $\alpha\text{-CH}_2$), 1,78 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 1,46 – 1,16 (m, 18H), 0,87 (t, J = 6,6 Hz, 3H, CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, $\text{d}_2\text{-DCM}$): δ = 155,37, 153,93, 136,70, 132,65, 128,33, 111,49, 32,50, 30,23, 30,20, 30,13, 29,99, 29,92, 23,26, 14,45; MS (FD, 8 kV): m/z (%): 382,1 (100) [M^+] (Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{BrN}_2\text{S}$: 382,1).

4-(Trimethylsilylethynyl)-7-dodecyl-[2,1,3]-benzothiadiazol (**3-61**)



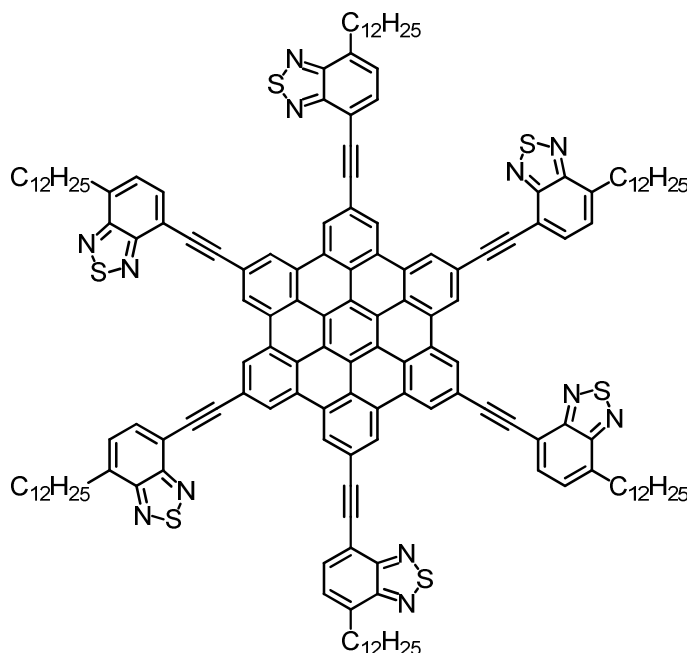
273 mg 4-Brom-7-dodecyl-[2,1,3]-benzothiadiazol (**3-60**, 0,712 mmol) und 260 mg TMS-Acetylen (1,43 mmol) wurden in einem Lösungsmittelgemisch aus 1 ml Piperidin und 1 ml THF gelöst und durch drei “freeze-vacuum-thaw“-Zyklen entgast. Schließlich wurden 41 mg Tetrakis-(triphenylphosphino)-palladium(0) (35,6 μmol) und 13,6 mg Kupfer(I)iodid (71,2 μmol) hinzugegeben und die Reaktionsmischung wurde für 14 h bei 50 °C unter Argonatmosphäre gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde das Produkt durch Zugabe von Methanol ausgefällt und mehrfach gewaschen. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Silica, Laufmittel Toluol / Hexan 3:5) konnten 240 mg des Produktes **3-51** als gelbes Wachs erhalten werden (84 %, 0,60 mmol). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{d}_2\text{-DCM}$) δ = 7,69 (d, J = 7,1 Hz, 1H, CH), 7,32 (d, J = 7,1, 1H, CH), 3,11 (m, 2H, $\alpha\text{-CH}_2$), 1,78 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$), 1,46 – 1,18 (m, 18H), 0,88 (t, J = 6,7 Hz, 3H, CH_3), 0,31 (s, 9H, TMS); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{d}_2\text{-DCM}$) δ = 155,27, 138,39, 134,42, 127,54, 114,55, 101,24, 100,54, 32,88, 32,51, 30,67, 30,24, 30,21, 30,15, 30,04, 30,00, 29,93, 23,27, 14,46, 0,19; MS (FD, 8 kV): m/z (%): 400,7 (100) [M^+] (Berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{SSi}$: 400,2).

Experimentalteil

4-Ethynyl-7-dodecyl-[2,1,3]-benzothiadiazol (3-62)

400 mg 4-(Trimethylsilylethynyl)-7-dodecyl-[2,1,3]-benzothiadiazol (**3-61**, 1,00 mmol) wurden in 25 ml THF vorgelegt, mit einem Argonstrom entgast und mit 2,0 ml einer 1M Lösung Tetra-*n*-butylammoniumfluorid (2 mmol) in THF versetzt. Die Lösung wurde für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, dann wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und das Produkt säulenchromatographisch aufgereinigt (Silica, Laufmittel Toluol / Hexan 1:1). So konnten 300 mg des gewünschten Produktes **3-62** als gelblicher Feststoff erhalten werden (91 %, 0,913 mmol). EA gemessen: C, 72,5; H, 7,9; N, 8,4; S, 7,6 %. (Berechnet für C₂₀H₂₈N₂S: C, 73,1; H, 8,6; N, 8,5; S, 9,8 %); ¹H-NMR (300 MHz, d₂-DCM) δ = 7,65 (d, *J* = 7,1 Hz, 1H, CH), 7,26 (dd, *J* = 7,1, 0,8 Hz, 1H, CH), 3,46 (s, 1H, Acetylen), 3,04 (m, 2H, α-CH₂), 1,71 (m, 2H, β-CH₂), 1,39 – 1,10 (m, 18H), 0,79 (t, *J* = 6,7 Hz, 3H, CH₃); ¹³C-NMR (75 MHz, d₂-DCM) δ = 155,51, 155,22, 138,82, 134,67, 129,92, 127,45, 113,46, 82,78, 80,17, 32,88, 32,50, 30,23, 30,20, 30,16, 30,13, 30,04, 29,99, 29,92, 23,26, 14,45; MS (FD, 8 kV): *m/z* (%): 328,4 (100) [M⁺] (Berechnet für C₂₀H₂₈N₂S: 328,2).

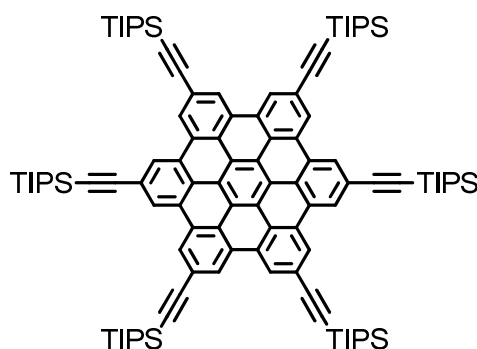
Sechsfach BTZ-substituiertes HBC mit Ethinylbrücke und Dodecyl-Alkylketten (HBC-6BTZ, **3-58**)



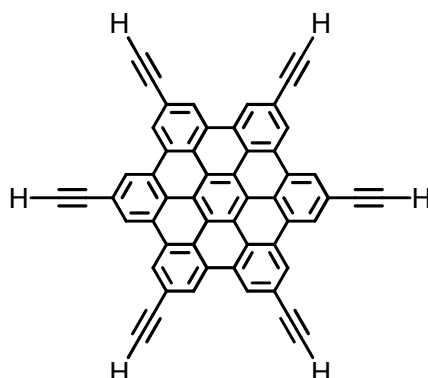
96,5 mg Hexakis(4-iod)-hexa-*peri*-hexabenzocoronene^[2] (**3-30**, 75,5 μmol) und 248 mg 4-Ethynyl-7-dodecyl-[2,1,3]-benzothiadiazol (0,755 mmol) wurden in 5 ml Piperidin gelöst und durch drei “freeze-vacuum-thaw“-Zyklen entgast. Schließlich wurden 26,2 mg Tetrakis-(triphenylphosphino)-palladium(0) (22,7 μmol) und 8,6 mg Kupfer(I)iodid (45,3 μmol) hinzugegeben und die Reaktionsmischung wurde für 14 h bei 60 °C unter Argonatmosphäre gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde das Produkt durch Zugabe von Methanol ausgefällt und mehrfach mit Methanol gewaschen. Nach abschließender Aufreinigung durch „Recycling-GPC“ konnten 119 mg des Produktes **3-58** als rot-braunes Wachs erhalten werden (64 %, 48,0 μmol). ¹H-NMR (500 MHz, d₂-TCE, 413 K): δ = 7,94 (br s, 12H, CH), 7,04 (s, 6H, CH), 6,59 (s, 6H, CH), 2,81 (s, 12H, α -CH₂), 1,66 (s, 12H, β -CH₂), 1,55-1,16 (br m, 108H), 0,95 (s, 18H, CH₃); ¹³C-NMR Spektren konnten wegen der starken Aggregationstendenz der Verbindung in Lösung nicht aufgenommen werden, auch nicht bei erhöhter Temperatur oder starker Verdünnung; MS (MALDI-TOF): m/z (%): 2480,7 (100) [M⁺] (Berechnet für C₁₆₂H₁₇₄N₁₂S₆: 2480,2); DSC (°C): keine Übergänge.

7.3.2 Nanographen-Scheiben

Hexakis(4-(triisopropylsilyl)ethynyl)-hexa-*peri*-hexabenzocoronen (**4-7**)

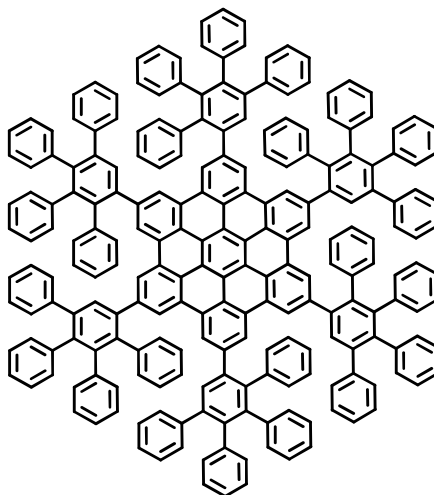


437 mg Hexakis(4-iod)-hexa-*peri*-hexabenzocoronene^[2] (**4-6**, 342 μmol) und 749 mg TIPS-Acetylen (4,10 mmol) wurden in 25 ml Piperidin gelöst und durch drei “freeze-vacuum-thaw“-Zyklen entgast. Schließlich wurden 79,0 mg Tetrakis-(triphenylphosphino)-palladium(0) (68,4 μmol) und 39,1 mg Kupfer(I)iodid (205 μmol) hinzugegeben und die Reaktionsmischung wurde für 14 h bei 70 °C unter Argonatmosphäre gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde das Produkt durch Zugabe von Methanol ausgefällt und mehrfach gewaschen. Mehrfaches Umfällen aus DCM in Methanol ergab 495 mg des Produktes **4-7** als orangener Feststoff (90 %, 308 μmol). EA gemessen: C, 80,0; H, 8,3 %. (Berechnet für $\text{C}_{108}\text{H}_{138}\text{Si}_6$: C, 80,8; H, 8,7 %; ^1H -NMR (300 MHz, d_8 -THF) δ = 9,34 (s, 12H, CH), 1,36 (s, 126H, TIPS); ^{13}C -NMR (75 MHz, d_8 -THF) δ = 130,87, 127,32, 125,88, 123,82, 122,47, 109,10, 93,51, 19,48, 12,69; MS (MALDI-TOF): m/z (%): 1603,9 (100) [M^+] (Berechnet für $\text{C}_{108}\text{H}_{138}\text{Si}_6$: 1603,9); Smp (°C): Zersetzung bei > 300 °C.

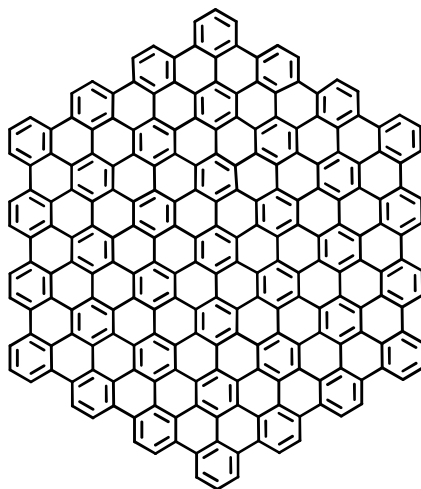
Hexakis(4-ethinyl)-hexa-*peri*-hexabenzocoronen (4-8)

495 mg Hexakis(4-(triisopropylsilyl)ethinyl)-hexa-*peri*-hexabenzocoronen (**4-7**, 0,308 mmol) wurden in 40 ml THF vorgelegt, mit einem Argonstrom entgast und mit 3,7 ml einer 1M Lösung Tetra-*n*-butylammoniumfluorid (3,7 mmol) in THF versetzt. Die Lösung wurde für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, wobei das Produkt als hellbrauner Niederschlag ausfiel. Nach mehrfacher Extraktion mit Methanol, Wasser und THF konnten 179 mg des gewünschten Produktes **4-8** als brauner unlöslicher Feststoff erhalten werden (87 %, 0,269 mmol). EA gemessen: C, 89,6; H, 3,0 %. (Berechnet für C₅₄H₁₈: C, 97,3; H, 2,7 %); ¹H- und ¹³C-NMR Spektren konnten wegen der starken Aggregationstendenz der Verbindung in Lösung nicht aufgenommen werden, auch nicht bei erhöhter Temperatur oder starker Verdünnung; MS (MALDI-TOF): m/z (%): 666,2 (100) [M⁺] (Berechnet für C₅₄H₁₈: 666,1); Smp (°C): Zersetzung bei > 300 °C.

Experimentalteil

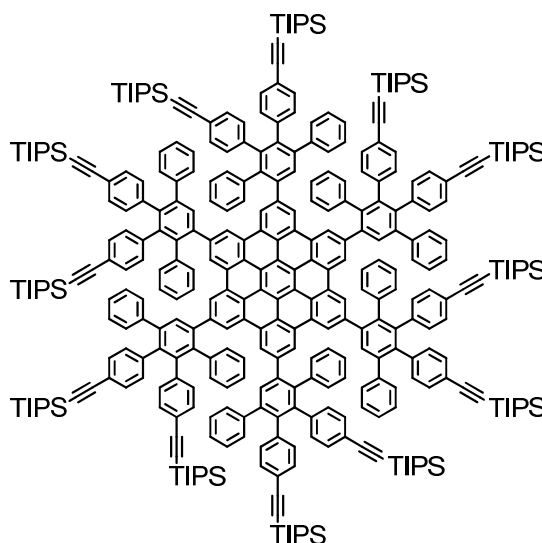
C₂₂₂-Vorläufer: HBC-G₁(-H)₁₂ (4-3)

In einem 30 ml Reaktionsgefäß für Mikrowellenreaktionen wurden 66,7 mg Hexakis(4-ethinyl)-hexa-*peri*-hexabenzocoronon (**4-8**, 100 μ mol) und 385 mg Tetraphenylcyclopentadienon (1,00 mmol) in 10 ml *o*-Xylol vorgelegt und für 10 Minuten mit einem Argonstrom entgast. Unter Argonatmosphäre wurde die Reaktionsmischung für 12 h in einem Mikrowellenreaktion bei 170 °C gerührt (Leistung: 300 W, aktive Luftkühlung). Nach Abschluss der Reaktion wurde die Reaktionslösung mit DCM verdünnt und unlösliche Bestandteile wurden abfiltriert. Durch manuelle präparative GPC (Bio-Beads S-X1, DCM) konnten 60 mg des Produktes **4-3** als brauner Feststoff isoliert werden (21 %, 21,4 μ mol). EA gemessen: C, 90,7; H, 4,3 %. (Berechnet für C₂₂₂H₁₃₈: C, 95,0; H, 5,0 %); ¹H- und ¹³C-NMR Spektren konnten wegen der starken Aggregationstendenz der Verbindung in Lösung nicht aufgenommen werden, auch nicht bei erhöhter Temperatur oder starker Verdünnung; MS (MALDI-TOF): m/z (%): 2805,4 (100) [M⁺] (Berechnet für C₂₂₂H₁₃₈: 2805,1); Smp (°C): Zersetzung bei > 250 °C.

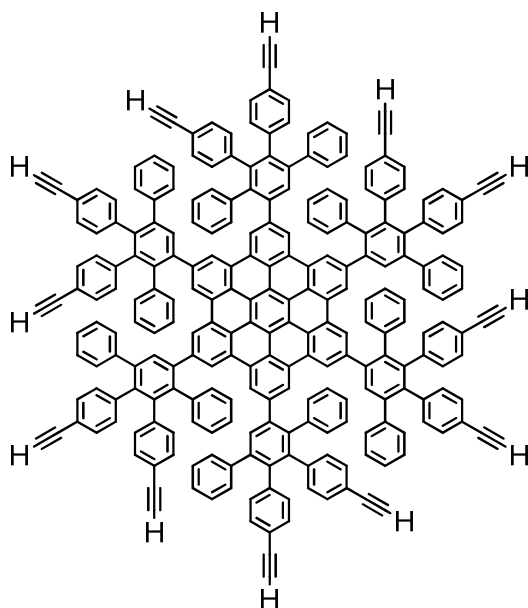
C₂₂₂-Nanographen (4-2)

30,0 mg des C₂₂₂-Vorläufers HBC-G₁(-H)₁₂ (**4-3**, 10,7 μ mol) wurden in 30 ml unstabilisiertem Dichlormethan gelöst und ein Argonstrom wurde mittels eines Teflonschlauches durch die Lösung geleitet. 694 mg wasserfreies Eisen(III)chlorid (4,28 mmol, 400 Äq) wurden in 1,5 ml Nitromethan gelöst und rasch zugetropft. Nach einer Reaktionszeit von 2 h Minuten wurde die Reaktion durch Zugabe von Methanol gestoppt und der unlösliche Niederschlag wurde in der Zentrifuge abgetrennt. Das Rohprodukt wurde nacheinander mehrfach mit THF, Wasser und Methanol aufgeschlämmt, im Ultraschallbad dispergiert und erneut in der Zentrifuge abgetrennt. So konnte die Zielverbindung **4-2** als schwarzer, glänzender Feststoff mit einer Ausbeute von 22 mg erhalten werden (76 %, 7,8 μ mol).). EA gemessen: C, 75,7; H, 4,4 %. (Berechnet für C₂₂₂H₄₂: C, 97,3; H, 2,7 %); ¹H- und ¹³C-NMR Spektren konnten wegen der starken Aggregationstendenz der Verbindung in Lösung nicht aufgenommen werden, auch nicht bei erhöhter Temperatur oder starker Verdünnung; MS (MALDI-TOF): m/z (%): 2708,7 (100) [M⁺] (Berechnet für C₂₂₂H₁₃₈: 2708,3).

Experimentalteil

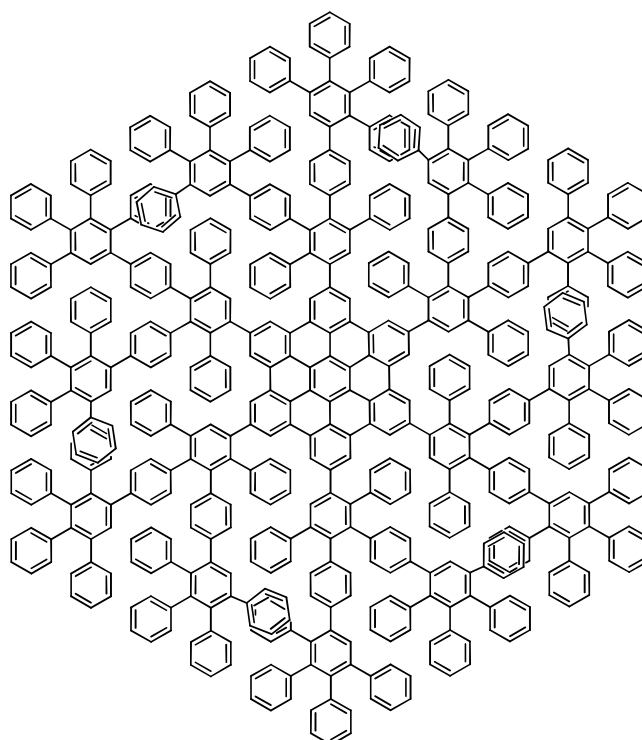
HBC-G₁(A₂B)(-Ethinyl-TIPS)₁₂ (4-14)

In einem 10 ml Reaktionsgefäß für Mikrowellenreaktionen wurden 30,0 mg Hexakis(4-ethinyl)-hexa-*peri*-hexabenzocoronene (**4-8**, 45 μmol) und 403 mg des A₂B-Tetraphenylcyclopentadienons^[11] (**4-9**, 0,54 mmol) in 4 ml 1,1,2,2-Tetrachlorethan vorgelegt und für 10 Minuten mit einem Argonstrom entgast. Unter Argonatmosphäre wurde die Reaktionsmischung für 6 h in einem Mikrowellenreaktion bei 160 °C gerührt (Leistung: 300 W, aktive Luftkühlung). Nach Abschluss der Reaktion wurde die Reaktionslösung mit DCM verdünnt und unlösliche Bestandteile wurden abfiltriert. Durch manuelle präparative GPC (Bio-Beads S-X1, DCM) konnten 136 mg des Produktes **4-14** als orangenes Wachs isoliert werden (61 %, 27,4 μmol). EA gemessen: C, 84,8; H, 7,7 %. (Berechnet für C₃₅₄H₃₇₈Si₁₂: C, 85,6; H, 7,7 %); ¹H-NMR (700 MHz, d₈-THF, RT): δ = 8,69 (s, 12H, CH), 7,80 (s, 6H, CH), 7,24 (d, J = 9,2 Hz, 12H, CH), 7,20 (t, J = 8,6 Hz, 12H, CH), 7,16 (t, J = 8,6 Hz, 6H, CH), 7,11 (d, J = 8,2 Hz, 12H, CH), 7,06 (d, J = 8,8 Hz, 12H, CH), 7,02 (d, J = 9,1 Hz, 12H, CH), 6,93 (d, J = 8,9 Hz, 12H, CH), 6,88 (d, J = 8,9 Hz, 12H, CH), 6,65 (t, J = 8,6 Hz, 12H, CH), 6,56 (t, J = 8,6 Hz, 6H, CH), 1,40 (s, 252H, TIPS); ¹³C-NMR Spektren konnten wegen der starken Aggregationstendenz der Verbindung in Lösung nicht aufgenommen werden, auch nicht bei erhöhter Temperatur oder starker Verdünnung; MS (MALDI-TOF): m/z (%): 4971,6 (100) [M^+] (Berechnet für C₃₅₄H₃₇₈Si₁₂: 4968,7); Smp (°C): 75-80.

HBC-G₁(A₂B)(-Ethynyl)₁₂ (4-15)

134 mg HBC-G₁(A₂B)(-Ethynyl-TIPS)₁₂ (**4-14**, 27,0 μ mol) wurden in 50 ml THF vorgelegt, mit einem Argonstrom entgast und mit 1,0 ml einer 1M Lösung Tetra-*n*-butylammoniumfluorid (1,0 mmol) in THF versetzt. Die Lösung wurde für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, dann wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und das Rohprodukt über ein Silica-Pad filtriert mit DCM als Lösungsmittel. Durch manuelle präparative GPC (Bio-Beads S-X1, DCM) konnten 43 mg des Produktes **4-15** als braunes Wachs isoliert werden (51 %, 13,9 μ mol). EA gemessen: C, 88,5; H, 4,8 %. (Berechnet für C₂₄₆H₁₃₈: C, 95,5; H, 4,5 %); ¹H- und ¹³C-NMR Spektren konnten wegen der starken Aggregationstendenz der Verbindung in Lösung nicht aufgenommen werden, auch nicht bei erhöhter Temperatur oder starker Verdünnung; MS (MALDI-TOF): m/z (%): 3093,9 (100) [M⁺] (Berechnet für C₂₄₆H₁₃₈: 3093,1); Smp (°C): Zersetzung bei > 250 °C.

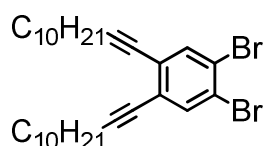
Experimentalteil

HBC-G₂(A₂B)(-H)₁₂ (4-10)

In einem 10 ml Reaktionsgefäß für Mikrowellenreaktionen wurden 43,0 mg HBC-G₁(A₂B)(-Ethynyl)₁₂ (**4-15**, 13,9 μ mol) und 128 mg Tetraphenylcyclopentadienon (0,333 mmol) in 3 ml o-Xylol vorgelegt und für 10 Minuten mit einem Argonstrom entgast. Unter Argonatmosphäre wurde die Reaktionsmischung für 12 h in einem Mikrowellenreaktion bei 170 °C gerührt (Leistung: 300 W, aktive Luftkühlung). Nach Abschluss der Reaktion wurde die Reaktionslösung mit DCM verdünnt und unlösliche Bestandteile wurden abfiltriert. Durch manuelle präparative GPC (Bio-Beads S-X1, DCM) konnten 8,7 mg des Produktes **4-10** als gelber Feststoff isoliert werden (8 %, 1,18 μ mol). ¹H- und ¹³C-NMR Spektren konnten wegen der starken Aggregationstendenz der Verbindung in Lösung nicht aufgenommen werden, auch nicht bei erhöhter Temperatur oder starker Verdünnung; MS (MALDI-TOF, Additiv Ag⁺): m/z (%): 7368,4 (100) [M⁺] (Berechnet für C₅₈₂H₃₇₈: 7371,0).

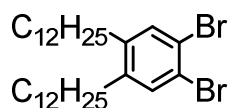
7.3.3 Graphen-Nanostreifen

1,2-Dibrom-4,5-di(dodec-1-yn-1-yl)benzol (**5-16**)



3,20 g 1,2-Dibrom-4,5-diiodobenzol^[12] (**5-15**, 10,3 mmol) und 4,26 g 1-Dodecin (25,6 mmol) wurden in 40 ml Piperidin gelöst und durch drei “freeze-vacuum-thaw“-Zyklen entgast. Schließlich wurden 1,18 g Tetrakis-(triphenylphosphino)-palladium(0) (1,03 mmol) und 390,0 mg Kupfer(I)iodid (2,05 mmol) hinzugegeben und die Reaktionsmischung wurde für 14 h bei Raumtemperatur unter Argonatmosphäre gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Silica, Laufmittel Hexan). So konnten 3,51 g des Produktes **5-16** als gelbe Nadeln erhalten werden (60 %, 6,20 mmol). EA gemessen: C, 63,9; H, 7,7 % (Berechnet für C₃₀H₄₄Br₂: C, 63,8; H, 7,8 %); ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 293 K): δ = 7,61 (s, 2H, CH), 2,44 (t, 4H, J=7,01 Hz, α-CH₂), 1,7-1,1 (m, 32 H, -CH₂-), 0,88 (t, 6H, J=6,73 Hz, CH₃); ¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂, 293K) δ = 136,45, 127,32, 123,51, 97,16, 77,90, 32,34, 30,05, 29,98, 29,76, 29,62, 29,33, 29,03, 23,10, 19,96, 14,28; MS (FD, 8 kV): m/z (%): 564,0 (100) [M⁺] (Berechnet für C₃₀H₄₄Br₂: 564,2); R_f(Hexan) = 0,55.

1,2-Dibrom-4,5-didodecylbenzol (**5-12**)

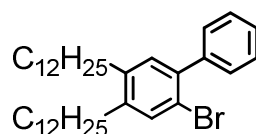


16,0 mg PtO₂ (70,3 γmol) wurden in einem Schlenkkolben im Hochvakuum getrocknet und in 2 ml trockenem Ethylacetat aufgeschlämmt. Dann wurden 1,00 g 1,2-Dibrom-4,5-di(dodec-1-yn-1-yl)benzol (**5-11**, 1,77 mmol) in 20 ml trockenem Ethylacetat hinzugegeben

Experimentalteil

und die Reaktionsmischung wurde unter Wasserstoffatmosphäre für 14 h gerührt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum konnte das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt werden (Silica, Laufmittel Hexan) und ergab 992 mg des Produktes **5-12** als farblosen Feststoff (98 %, 1,73 mmol). EA gemessen: C, 63,0; H, 9,2 % (Berechnet für $C_{30}H_{52}Br_2$: C, 62,9; H, 9,2 %); 1H -NMR (300 MHz, CD_2Cl_2 , 293 K) δ = 7,42 (s, 2H, CH), 2,73 – 2,36 (m, 4H, α -CH₂), 1,65 – 1,47 (m, 4H, β -CH₂), 1,44 – 1,20 (m, 36H), 0,92 (t, J =6,7 Hz, 6H, CH₃); ^{13}C -NMR (75 MHz, CD_2Cl_2 , 293 K) δ = 142,61, 134,25, 121,35, 32,33, 31,27, 30,08, 30,05, 29,96, 29,92, 29,83, 29,76, 23,10, 14,28; MS (FD, 8 kV): m/z (%): 576,5 (100) [M^+] (Berechnet für $C_{30}H_{52}Br_2$: 572,2); Rf(Hexan) = 0,92.

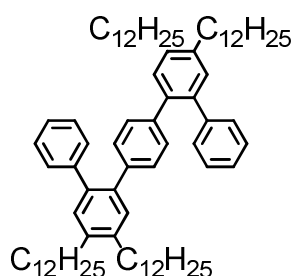
2-Brom-4,5-didodecyl-1,1'-biphenyl (5-17)



Ein Gemisch aus 400 mg 1,2-Dibrom-4,5-didodecylbenzol (**5-16**, 0,699 mmol) und 142,6 mg 4,4,5,5-Tetramethyl-2-phenyl-1,3,2-dioxaborolan (0,699 mmol), K_2CO_3 (2M in H_2O , 2,1 mL, 4,2 mmol) und 1 Tropfen des Phasentransferkatalysators Aliquat® 336 wurde in 10 ml Toluol gelöst und mit einem Argonstrom für 15 Minuten entgast. Schließlich wurden 40,4 mg Tetrakis-(triphenylphosphino)-palladium(0) (34,6 μ mol) hinzugegeben und die Reaktionsmischung wurde für 14 h bei 80 °C unter Argonatmosphäre gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt, mehrfach mit Wasser extrahiert und über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Silica, Lösungsmittel Hexan mit 1 % Ethylacetat). So konnten 282 mg des Produktes **5-17** als farbloses Öl erhalten werden (71 %, 0,495 mmol), EA gemessen: C, 75,5; H, 10,2 % (Berechnet für $C_{36}H_{57}Br$: C, 75,9; H, 10,1 %); 1H -NMR (300 MHz, CD_2Cl_2 , 293 K) δ = 7,44 (s, 1H, CH), 7,43-7,34 (m, 5H, CH), 7,12 (s, 1H, CH), 2,67 – 2,55 (m, 4H, α -CH₂), 1,67 – 1,52 (m, 4H, β -CH₂), 1,46 – 1,20 (m, 36H), 0,94-0,85 (m, 6H, CH₃); ^{13}C -NMR (75 MHz, CD_2Cl_2 , 293 K) δ = 142,44, 141,64, 140,75, 139,91, 133,65, 132,42, 129,84, 128,24, 127,67, 119,35, 32,55, 32,49,

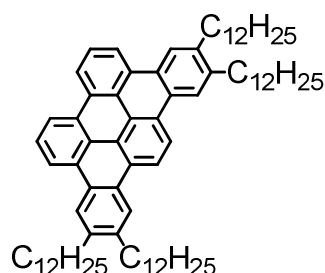
32,34, 31,54, 31,52, 30,08, 30,00, 29,98, 29,89, 29,87, 29,77, 23,09, 14,27; MS (FD, 8 kV): m/z (%): 569,7 (100) $[M^+]$ (Berechnet für $C_{36}H_{57}Br$: 568,4); R_f (Hexan, 1 % Ethylacetat) = 0,51.

Polymer-Modellverbindung (5-18)



Ein Gemisch aus 152 mg **2-Brom-4,5-didodecyl-1,1'-biphenyl (5-17)**, 0,267 mmol) und 39,65 mg **1,4-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzol (5-13)**, 0,120 mmol), K_2CO_3 (2M in H_2O , 0,8 mL, 1,6 mmol) und 1 Tropfen des Phasentransferkatalysators Aliquat® 336 wurde in 4 ml Toluol gelöst und mit einem Argonstrom für 15 Minuten entgast. Schließlich wurden 9,3 mg Tetrakis-(triphenylphosphino)-palladium(0) (8,05 μ mol) hinzugegeben und die Reaktionsmischung wurde für 14 h bei 80 °C unter Argonatmosphäre gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt, mehrfach mit Wasser extrahiert und über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Silica, Lösungsmittel Hexan). So konnten 86,1 mg der Modellverbindung **5-18** als farbloses Öl erhalten werden (68 %, 81,6 μ mol). 1H -NMR (700 MHz, d_8 -THF, 293 K) δ = 7,20-7,10 (m, 10H, CH), 7,09-7,06 (m, 5H, CH), 6,92 (s, 4H, CH), 2,71 – 2,65 (m, 8H, α -CH₂), 1,68 – 1,61 (m, 8H, β -CH₂), 1,48 – 1,23 (m, 72H), 0,89 (t, J =6,9 Hz, 12H); ^{13}C -NMR (75 MHz, CD_2Cl_2 , 293 K) δ = 142,18, 140,50, 140,47, 140,08, 138,15, 137,91, 131,82, 131,71, 130,28, 129,73, 128,16, 126,50, 125,81, 32,82, 32,36, 31,92, 31,89, 30,51, 30,25, 30,12, 30,08, 30,05, 29,96, 29,79, 23,11, 14,29; MS (FD, 8 kV): m/z (%): 1054,72 (100) $[M^+]$ (Berechnet für $C_{78}H_{118}$: 1054,92); R_f (Hexan) = 0,44.

Experimentalteil

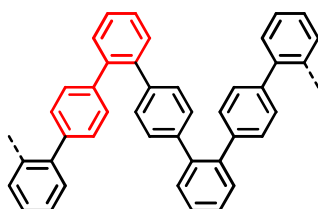
Cyclodehydrierte Modellverbindung (PAH 5-19b)

43,0 mg der Modellverbindung **5-18** (40,7 μ mol) wurden in 43 ml unstabilisiertem Dichlormethan gelöst und ein Argonstrom wurde mittels eines Teflonschlauches durch die Lösung geleitet. 79,3 mg wasserfreies Eisen(III)chlorid (0,489 mmol) wurden in 0,3 ml Nitromethan gelöst und rasch zugetropft. Nach einer Reaktionszeit von 60 Minuten wurde die Reaktion durch Zugabe von Methanol gestoppt und die organische Phase wurde mehrfach mit Wasser extrahiert und über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum wurde das Rohprodukt in heißem Toluol gelöst und über ein Silica-Pad filtriert. Die reine Zielverbindung **3-12** wurde durch wiederholtes Umfällen aus THF in Methanol als braunes Wachs mit einer Ausbeute von 39 mg erhalten (91 %, 37,1 μ mol). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{d}_8\text{-THF}$) δ = 9,28 (s, 2H, CH), 9,14 (d, $J=7,8$, 2H, CH), 9,04 (d, $J=8,0$, 2H, CH), 8,78 (s, 2H, CH), 8,72 (s, 2H, CH), 8,08 (t, $J=7,9$, 2H, CH), 3,10-2,90 (m, 8H, $\alpha\text{-CH}_2$), 1,93-1,78 (m, 8H, $\beta\text{-CH}_2$), 1,65-1,20 (m, 72H), 0,88 (t, $J = 6,4$, 12H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{d}_8\text{-THF}$) δ = 141,51, 141,37, 131,28, 131,03, 129,31, 129,13, 128,27, 127,26, 125,29, 124,78, 124,18, 122,22, 122,14, 121,73, 34,09, 34,06, 32,89, 32,61, 30,88, 30,70, 30,65, 30,34, 23,57, 14,44; MS (MALDI-TOF): m/z (%): 1048,77 (100) [M^+] (Berechnet für $\text{C}_{78}\text{H}_{112}$: 1048,88).

Allgemeine Vorschrift zur Durchführung der *Suzuki*-Polymerisationen im Mikrowellenreaktor

Alle eingesetzten Monomere wurden vor der Polymerisation säulenchromatographisch aufgereinigt, mehrfach umkristallisiert (falls möglich) und anschließend im Hochvakuum getrocknet. In einem mikrowellengeeigneten Glaskolben mit 35 ml Volumen wurde ein Gemisch des dihalogenierten Monomers (2,42 mmol) und des Diborsäureesters (2,42 mmol), K_2CO_3 (2 M / H_2O , 7,27 ml, 14,5 mmol) und drei Tropfen Aliquat® 336 in 25 ml Toluol gelöst und mit einem Argonstrom für 15 Minuten entgast. Schließlich wurden 140,1 mg Tetrakis-(triphenylphosphino)-palladium(0) (0,121 mmol) hinzugegeben und die Reaktionsmischung wurde erneut mit Argon entgast und schließlich mit einem Aluminiumdeckel und einem Septum verschlossen. Die Reaktionsmischung wurde im Mikrowellenreaktor bei 300 Watt Leistung und einem maximalen Druck von 7 bar für 10 h auf 100 °C erhitzt. Zum „Endcapping“ wurden nacheinander durch das Septum entgaste Lösungen von Brombenzol / Chlorbenzol und Phenylborsäure-pinacolester (0,45 ml, 0,01M / Toluol) mittels einer Kanüle zugegeben und es wurde jeweils für weitere 20 Minuten auf 100 °C erhitzt. Die organische Phase wurde abgetrennt, in eine Mischung aus Methanol (150 ml) und konzentrierter HCl (20 ml) getropft und über Nacht gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde in einer Zentrifuge abgetrennt und wiederholt aus THF (5 ml) in Methanol (100 ml) umgefällt. Dann wurde das Polymer abfiltriert, einer zweitägigen Soxhlet-Extraktion mit Aceton unterzogen, um niedermolekulare Spezies zu extrahieren und schließlich im Hochvakuum getrocknet.

Polymer 1 (5-5)

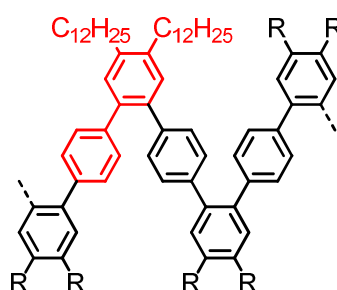


571,8 mg 1,2-Dibrombenzol (**5-11**, 2,424 mmol) und 800,5 mg 1,4-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzol (**5-13**, 2,424 mmol) wurden für diese Reaktion eingesetzt.

Experimentalteil

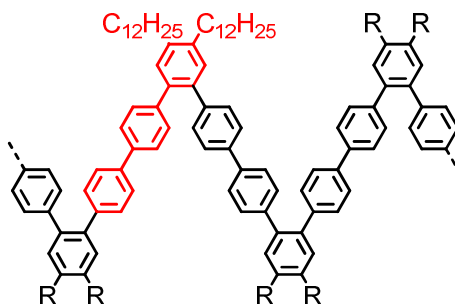
Nach dem Abkühlen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur konnte in der organischen Phase ein farbloser Niederschlag gefunden werden. Nach Aufreinigung konnten 273,5 mg des Polymers **5-5** als farbloser Feststoff erhalten werden (74 %). GPC-Analytik: $M_n = 2,20 \times 10^4$ g/mol, $M_w = 3,10 \times 10^4$ g/mol, Polydispersität $D = 1,41$ (UV-Detektor, PS-Standard), DSC (°C): keine Übergänge.

Polymer 2 (5-6)



1,388 g 1,2-Dibrom-4,5-didodecylbenzol (**5-12**, 2,424 mmol) und 800,5 mg 1,4-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzol (**5-13**, 2,424 mmol) wurden für diese Reaktion eingesetzt. Nach dem Abkühlen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur konnte kein Niederschlag beobachtet werden. Nach Aufreinigung konnten 936,1 mg des Polymers **5-6** als farbloser wachsartiger Feststoff erhalten werden (79 %). GPC-Analytik: $M_n = 0,84 \times 10^4$ g/mol, $M_w = 0,99 \times 10^4$ g/mol, Polydispersität $D = 1,18$ (UV-Detektor, PS-Standard), DSC (°C): -31 °C.

Polymer 3 (5-7)

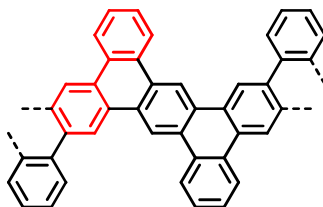


1,388 g 1,2-Dibrom-4,5-didodecylbenzol (**5-12**, 2,424 mmol) und 917 mg 4,4'-Bis(5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaborinan-2-yl)-1,1'-biphenyl (**5-14**, 2,424 mmol) wurden für diese Reaktion eingesetzt. Nach dem Abkühlen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur konnte kein Niederschlag beobachtet werden. Nach Aufreinigung konnten 972,2 mg des Polymers **5-7** als farbloser wachsartiger Feststoff erhalten werden (71 %). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 393 K) δ = 7,09 (s, 2H), 6,96 (d, J = 7,3 Hz, 4H), 2,59 (br s, 4H, $\alpha\text{-CH}_2$), 1,59 (br s, 4H, $\beta\text{-CH}_2$), 1,29 (br m, 36H, $\text{-CH}_2\text{-}$), 0,84 (br s, 6H, -CH_3), GPC-Analytik: $M_n = 0,94 \times 10^4$ g/mol, $M_w = 1,07 \times 10^4$ g/mol, Polydispersität $D = 1,13$ (UV-Detektor, PS-Standard), DSC ($^\circ\text{C}$): 45 $^\circ\text{C}$.

Allgemeine Vorschrift zur Durchführung der Cyclodehydrierung mit Eisen(III)chlorid

100 mg des Polymers wurden in 100 ml unstabilisiertem Dichlormethan gelöst und mit einem Argonstrom für 15 Minuten entgast. Dann wurde eine Lösung von 5 Äquivalenten wasserfreiem Eisen(III)chlorid in Nitromethan (300 mg / ml) rasch zugegeben und es wurde während der gesamten Reaktionszeit von drei Tagen ein leichter Argonstrom mittels eines Teflonschlauches durch die Reaktionslösung geleitet. Die Reaktion wurde dann durch Zugabe von 100 ml Methanol abgebrochen, was zur Ausfällen der Nanostreifen führte.

GNR 1 (**5-8**)

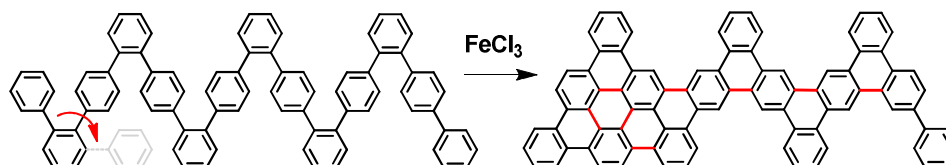


100 mg des Polymer-Vorläufers **5-5** wurden mit 533 mg FeCl_3 (3,28 mmol, 5 Äq., gelöst in 1,8 ml Nitromethan) umgesetzt. Nach drei Tagen Reaktionszeit hatte sich bereits ein schwarzer Niederschlag gebildet, der in einer Zentrifuge abgetrennt wurde. Zur Aufreinigung wurde das Rohprodukt jeweils einer zweitägigen Soxhlet-Extraktion mit THF

Experimentalteil

und Methanol unterzogen und schließlich im Hochvakuum getrocknet. So konnten 90,0 mg des GNR **5-8** als schwarzer unlöslicher Feststoff erhalten werden (91 %). DSC (°C): keine Übergänge.

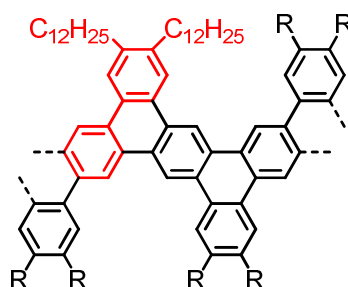
Oligomer von **5-5** / **5-8** mit 7 Wiederholungseinheiten



Polymer: MS (MALDI-TOF): m/z (%): 1065,4 (100) [M^+] (Berechnet für $C_{84}H_{58}$: 1066,5)

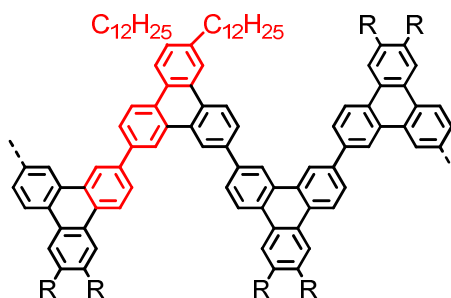
GNR: MS (MALDI-TOF): m/z (%): 1049,3 (100) [M^+] (Berechnet für $C_{84}H_{42}$: 1050,3)

GNR **2** (**5-9**)



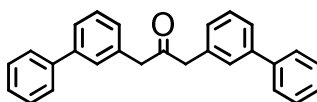
100 mg des Polymer-Vorläufers **5-6** wurden mit 166 mg $FeCl_3$ (1,02 mmol, 5 Äq., gelöst in 0,6 ml Nitromethan) umgesetzt. Nach Zugabe des Methanols bildete sich ein brauner Niederschlag, der in der Zentrifuge abgetrennt und durch Umfällen aus THF in Methanol und anschließende zweitägige Soxhletextraktion mit Aceton von allen Verunreinigungen, Nebenprodukten und anorganischen Rückständen befreit wurde. Nach dem Trocknen im Hochvakuum konnten 62,7 mg des GNR **5-9** als gelblicher wachsartiger Feststoff erhalten werden (63 %). DSC (°C): keine Übergänge.

Nanostreifen 3 (5-10)



100 mg des Polymer-Vorläufers **5-7** wurden mit 144 mg FeCl_3 (0,86 mmol, 5 Äq., gelöst in 0,5 ml Nitromethan) umgesetzt. Nach Zugabe des Methanols bildete sich ein brauner Niederschlag, der in der Zentrifuge abgetrennt und durch Umfällen aus THF in Methanol und anschließende zweitägige Soxhletextraktion mit Aceton von allen Verunreinigungen, Nebenprodukten und anorganischen Rückständen befreit wurde. Nach dem Trocknen im Hochvakuum konnten 66,7 mg des Nanostreifens **5-10** als gelblicher wachsartiger Feststoff erhalten werden (67 %). GPC-Analytik: $M_n = 1,37 \times 10^4$ g/mol, $M_w = 1,97 \times 10^4$ g/mol, Polydispersität $D = 1,44$ (UV-Detektor, PS-Standard), DSC ($^{\circ}\text{C}$): keine Übergänge.

1,3-Di(biphenyl-3-yl)propan-2-on (5-24)

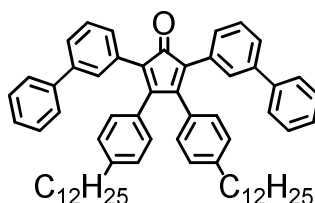


Ein Gemisch aus 17,6 g 3-(Bromethyl)-biphenyl (**5-23**, 71 mmol), 7,3 g $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (37 mmol) und 0,54 g Benzyltriethylammoniumchlorid (1,93 mmol) wurde in 170 ml DCM gelöst und mit einer Lösung aus 17,3 g KOH (307 mmol) in 9 ml H_2O versetzt und über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit halbkonzentrierter HCl angesäuert und die organische Phase wurde abgetrennt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum wurde das Rohprodukt **5-24** säulenchromatographisch aufgereinigt (Silica, Hexan mit 6 % Ethylacetat) und schließlich durch Umfällen aus DCM in Methanol in Form farbloser Kristalle mit 5,31 g Ausbeute erhalten (41 %, 14,7 mmol). EA gemessen: C 89,5; H 6,3 %

Experimentalteil

(Berechnet für $C_{27}H_{22}O$: C 89,5; H 6,1 %); 1H -NMR (500 MHz, d_8 -THF, 303 K) δ = 7,56 (d, J = 7,3 Hz, 4H), 7,47 (d, J = 7,8 Hz, 2H), 7,44 (s, 2H), 7,37 (t, J = 7,7 Hz, 4H), 7,34 (t, J = 7,7 Hz, 2H), 7,28 (t, J = 7,4 Hz, 2H), 7,16 (d, J = 7,6 Hz, 2H), 3,83 (s, 4H); ^{13}C -NMR (125 MHz, d_2 -TCE, 303 K) δ = 205,65, 141,34, 140,40, 134,21, 129,06, 128,70, 128,41, 128,22, 127,39, 127,03, 125,81, 120,18, 49,14; MS (FD, 8 kV): m/z (%): 361,6 (100) [M^+] (Berechnet für $C_{27}H_{22}O$: 362,2); Rf(Hexan mit 30 % Ethylacetat) = 0,75; Smp ($^{\circ}C$): 104,3.

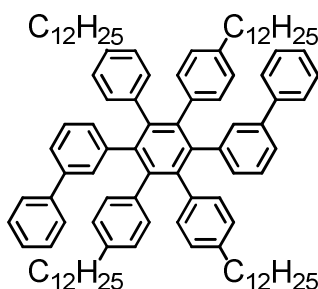
2,5-Di([1,1'-biphenyl]-3-yl)-3,4-bis(4-dodecylphenyl)cyclopenta-2,4-dienon (5-25**)**



Zu einer entgasten Lösung aus 400 mg 4,4'-Didodecyl-benzil^[3] (0,731 mmol) und 265 mg 1,3-Di(biphenyl-3-yl)propan-2-on (**5-24**, 0,731 mmol) in 10 ml *tert*-Butanol wurde bei 80 $^{\circ}C$ eine methanolische Tetrabutylammoniumhydroxid-Lösung (1M, 1,10 ml, 1,10 mmol) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 20 Minuten bei 80 $^{\circ}C$ gerührt und dann durch Zugabe von Wasser abgebrochen. Es wurde dreifach mit Dichlormethan extrahiert und die gesammelten organischen Phasen wurden mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet bevor das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert wurde. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Silica, Laufmittel Hexan mit 20 % Toluol) und ergab 420 mg des Tetraaryl-Cyclopentadienons **5-25** als violetten Feststoff (66 %, 0,481 mmol). EA gemessen: C 89,0; H 9,3 % (Berechnet für $C_{65}H_{76}O$: C 89,4; H 8,8 %); 1H -NMR (700 MHz, d_2 -DCM) δ = 7,47 (d, J = 7,6 Hz, 2H, CH), 7,41 (s, 2H, CH), 7,39 – 7,32 (m, 12H, CH), 7,31 – 7,27 (m, 2H, CH), 7,06 (d, J = 8,0 Hz, 4H, CH), 6,93 (d, J = 8,0 Hz, 4H, CH), 2,63 – 2,56 (m, 4H, α -CH₂), 1,66 – 1,54 (m, 4H, β -CH₂), 1,38 – 1,21 (br m, 36H, -CH₂-), 0,88 (t, J = 7,0 Hz, 6H, -CH₃); ^{13}C -NMR (75 MHz, d_2 -DCM) δ = 200,69, 155,82, 144,34, 141,25, 141,02, 132,05, 131,02, 129,74, 129,46, 129,39, 129,07, 128,88, 128,51, 127,64, 127,36, 126,39, 125,40, 36,23, 32,38,

31,91, 30,15, 30,13, 30,11, 30,08, 29,95, 29,82, 29,75, 23,14, 14,32; MS (MALDI-TOF): m/z (%): 873,8 (100) $[M^+]$ (Berechnet für $C_{65}H_{76}O$: 872,6); Rf(Hexan mit 20 % Toluol) = 0,15; Smp ($^{\circ}C$): 77-78.

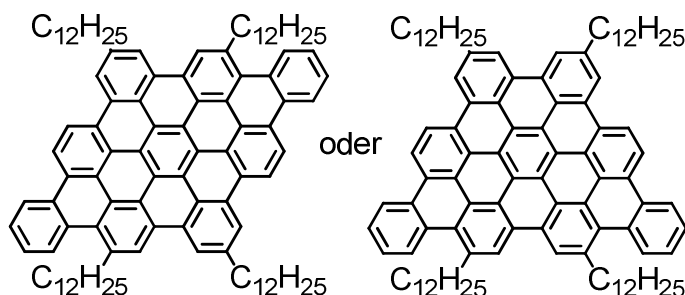
1,4-Bis(biphenyl-3-yl)-2,3,4,5-tetrakis(4-dodecylphenyl)-benzol (5-26)



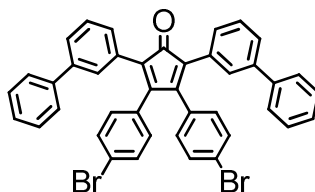
Eine entgast Lösung aus 300 mg 2,5-Di([1,1'-biphenyl]-3-yl)-3,4-bis(4-dodecylphenyl)cyclopenta-2,4-dienon (**5-25**, 0,344 mmol) und 178 mg 4,4'-Didodecyltolan^[13] (0,346 mmol) in 2 ml Diphenylether wurde mittels eines Heizpilzes für 110 h auf Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung mit Hexan verdünnt und säulenchromatographisch aufgereinigt (Silica, Hexan mit 10 % DCM). Nach dem Trocknen im Hochvakuum konnten 277 mg der Modellverbindung **5-26** als schwach gelblicher Feststoff erhalten werden (59 %, 0,204 mmol). EA gemessen: C 90,1; H 9,3 % (Berechnet für $C_{102}H_{134}$: C 90,1; H 9,9 %); 1H -NMR (700 MHz, d_2 -DCM) δ = 7,29 (q, J = 7,2 Hz, 4H, CH), 7,23 (dd, J = 13,3, 6,9 Hz, 2H, CH), 7,16 (t, J = 7,2 Hz, 4H, CH), 7,07 (d, J = 8,8 Hz, 4H, CH), 6,93 (td, J = 7,6, 2,5 Hz, 2H, CH), 6,82 (d, J = 7,8 Hz, 4H, CH), 6,80 (d, J = 7,9 Hz, 2H, CH), 6,76 (d, J = 7,8 Hz, 2H, CH), 6,73 (t, J = 8,6 Hz, 6H, CH), 6,68 (t, J = 8,4 Hz, 4H, CH), 2,42 – 2,29 (m, 8H, α -CH₂), 1,41 – 1,33 (m, 8H, β -CH₂), 1,33 – 1,00 (m, 72H, -CH₂-), 0,88 (t, J = 7,0 Hz, 12H, -CH₃); ^{13}C -NMR (75 MHz, d_2 -DCM) δ = 141,99, 141,88, 141,08, 140,93, 140,36, 139,87, 138,83, 132,08, 131,88, 131,40, 131,19, 129,00, 127,51, 127,43, 127,30, 127,24, 124,29, 35,91, 32,56, 31,90, 30,33, 30,29, 30,25, 30,09, 30,00, 29,50, 23,31, 14,49; MS (MALDI-TOF): m/z (%): 1359,2 (100) $[M^+]$ (Berechnet für $C_{102}H_{134}$: 1360,1); Rf(Hexan mit 10 % DCM) = 0,27; Smp ($^{\circ}C$): 103,6.

Experimentalteil

Cyclodehydrierte Modellverbindung (PAH 5-27 a/b)

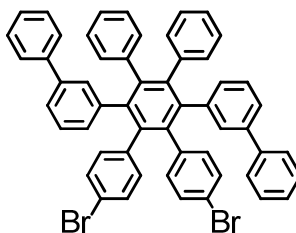


99,8 mg 1,4-Bis(biphenyl-3-yl)-2,3,4,5-tetrakis(4-dodecylphenyl)-benzol **5-26** (73,4 μmol) wurden in 100 ml unstabilisiertem Dichlormethan gelöst und mit einem Argonstrom für 15 Minuten entgast. Dann wurde eine Lösung von 581 mg wasserfreiem Eisen(III)chlorid (3,58 mmol) in 2,0 ml Nitromethan rasch zugegeben und es wurde während der gesamten Reaktionszeit von drei Stunden ein leichter Argonstrom mittels eines Teflonschlauches durch die Reaktionslösung geleitet. Die Reaktion wurde dann durch Zugabe von 100 ml Methanol abgebrochen, was zur Ausfällen des Rohproduktes als brauner Niederschlag führte. Nach wiederholtem Umfällen in Methanol aus THF konnten 71,4 mg des PAH **5-27 a/b** als schwarzer Feststoff erhalten werden (72 %, 51,1 μmol). EA gemessen: C, 89,0; H, 8,6 % (Berechnet für C₁₀₂H₁₁₈: C 91,1; H 8,8 %); ¹H-NMR (500 MHz, d₂-TCE, 393 K) δ = 8,98 (s, 2H, CH), 8,93 (d, J = 5,8 Hz, 2H, CH), 8,88 (d, J = 7,0 Hz, 2H, CH), 8,80 (d, J = 18,8 Hz, 4H, CH), 8,56 (d, J = 15,6 Hz, 2H, CH), 8,45 (s, 2H, CH), 8,35 (s, 2H, CH), 7,99 – 7,82 (m, 4H, CH), 3,82 (s, 2H, α -CH₂), 3,68 (s, 2H, α -CH₂), 3,22 (s, 2H, α -CH₂), 3,08 (s, 2H, α -CH₂), 2,35 – 1,98 (m, 8H, β -CH₂), 1,97 – 1,17 (m, 72H, -CH₂-), 0,99 (s, 12H, -CH₃); ¹³C-NMR Spektren konnten wegen der starken Aggregationstendenz der Verbindung in Lösung nicht aufgenommen werden, auch nicht bei erhöhter Temperatur oder starker Verdünnung; MS (MALDI-TOF): m/z (%): 1343,7 (100) [M⁺] (Berechnet für C₁₀₂H₁₁₈: 1343,9); Smp (°C): Zersetzung bei > 320 °C.

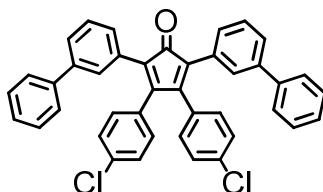
**2,5-Di([1,1'-biphenyl]-3-yl)-3,4-bis(4-bromphenyl)cyclopenta-2,4-dienon
(5-28)**

Zu einer entgasten Lösung aus 2,84 g 4,4'-Dibrom-benzil (7,73 mmol) und 2,80 g 1,3-Di(biphenyl-3-yl)propan-2-on (**5-24**, 7,73 mmol) in 30 ml *tert*-Butanol wurde bei 80 °C eine methanolische Tetrabutylammoniumhydroxid-Lösung (1M, 2,84 ml, 2,84 mmol) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 20 Minuten bei 80 °C gerührt und durch dann durch Zugabe von Wasser abgebrochen. Es wurde dreifach mit Dichlormethan extrahiert und die gesammelten organischen Phasen wurden mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet bevor das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert wurde. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Silica, Laufmittel Hexan mit 20 % DCM) und ergab 2,85 g des Tetraaryl-Cyclopentadienons **5-28** als violette Wachs (53 %, 4,10 mmol). EA gemessen: C 70,5; H 3,3 % (Berechnet für $C_{41}H_{26}Br_2O$: C 70,9; H 3,8 %); 1H -NMR (700 MHz, d_8 -THF) δ = 7,51 – 7,49 (m, 4H, CH), 7,49 – 7,46 (m, 4H, CH), 7,41 (dd, J = 8,2, 1,1 Hz, 4H, CH), 7,36 (t, J = 7,8 Hz, 4H, CH), 7,32 (t, J = 8,0 Hz, 2H, CH), 7,29 – 7,25 (m, 2H, CH), 7,25 – 7,22 (m, 2H, CH), 7,01 – 6,99 (m, 4H, CH); ^{13}C -NMR (175 MHz, d_8 -THF) δ = 154,28, 141,92, 141,83, 133,58, 132,72, 132,34, 132,30, 132,12, 129,99, 129,89, 129,71, 129,53, 128,26, 127,80, 127,21, 126,74, 123,92; MS (FD, 8 kV): m/z (%): 693,8 (100) [M^+] (Berechnet für $C_{41}H_{26}Br_2O$: 694,0); R_f (Hexan mit 6 % Ethylacetat) = 0,47.

Experimentalteil

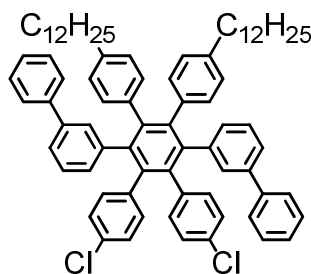
1,2-Bis(4-bromophenyl)-3,6-bis(biphenyl-3-yl)-4,5-diphenyl-benzol (5-20a)

Eine entgast Lösung aus 300 mg 2,5-Di([1,1'-biphenyl]-3-yl)-3,4-bis(4-bromophenyl)cyclopenta-2,4-dienon (**5-28**, 0,432 mmol) und 77,0 mg 4,4'-Dibrom-tolan (0,432 mmol) in 3 ml Diphenylether wurde in einem Mikrowellenreaktor bei 300 Watt Leistung und einem maximalen Druck von 7 bar für 3x12 h auf 230 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung mit Hexan verdünnt und säulenchromatographisch aufgereinigt (Silica, Hexan mit 6 % Ethylacetat). Nach einer Aufreinigung mittels „Recycling-GPC“ und dem Trocknen im Hochvakuum konnten 145 mg des Monomers **5-20a** in Form farbloser Kristalle erhalten werden (40 %, 0,172 mmol). EA gemessen: C 76,7; H 3,1 % (Berechnet für C₅₄H₃₆Br₂: C 76,8; H 4,3 %); ¹H-NMR (700 MHz, d₈-THF) δ = 7,30 – 7,25 (m, 4H, CH), 7,23 – 7,17 (m, 6H, CH), 7,13 (d, *J* = 1,5 Hz, 1H, CH), 7,12 – 7,11 (m, 1H, CH), 7,11 – 7,09 (m, 4H, CH), 7,09 – 7,06 (m, 2H, CH), 6,95 (s, 1H, CH), 6,94 (br s, 2H, CH), 6,93 (s, 1H, CH), 6,91 (t, *J* = 4,1 Hz, 2H, CH), 6,89 (d, *J* = 8,0 Hz, 2H, CH), 6,85 (d, *J* = 7,0 Hz, 4H, CH), 6,83 (d, *J* = 2,0 Hz, 2H, CH), 6,81 (d, *J* = 1,4 Hz, 1H, CH), 6,79 (d, *J* = 8,3 Hz, 2H, CH), 6,78 (s, 1H, CH); ¹³C-NMR (125 MHz, d₂-TCE) δ = 141,05, 140,74, 140,20, 140,00, 139,44, 139,03, 138,52, 133,03, 132,92, 131,30, 131,15, 130,26, 129,92, 129,85, 128,42, 127,17, 126,87, 126,62, 126,52, 125,20, 124,15, 120,18, 119,51; MS (MALDI-TOF): *m/z* (%): 845,1 (100) [M⁺] (Berechnet für C₅₄H₃₆Br₂: 844,1); R_f(Hexan mit 6 % Ethylacetat) = 0,40; Smp (°C): Zersetzung bei > 400 °C.

**2,5-Di([1,1'-biphenyl]-3-yl)-3,4-bis(4-chlorophenyl)cyclopenta-2,4-dienone
(5-29)**

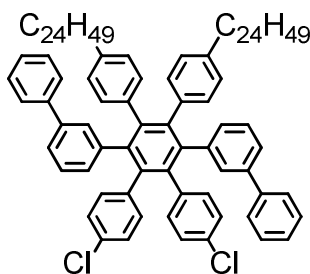
Zu einer entgasten Lösung aus 940 mg 4,4'-Dichlor-benzil^[14] (3,37 mmol) und 1,22 g 1,3-Di(biphenyl-3-yl)propan-2-on (**5-24**, 3,37 mmol) in 20 ml *tert*-Butanol wurde bei 80 °C eine methanolische Tetrabutylammoniumhydroxid-Lösung (1M, 1,7 ml, 1,7 mmol) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 20 Minuten bei 80 °C gerührt und durch dann durch Zugabe von Wasser abgebrochen. Es wurde dreifach mit Dichlormethan extrahiert und die gesammelten organischen Phasen wurden mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet bevor das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert wurde. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Silica, Laufmittel Hexan mit 20 % DCM) und ergab 1,56 g des Tetraaryl-Cyclopentadienons **5-29** als schwach violetten Feststoff (77 %, 2,58 mmol). EA gemessen: C 81,3; H 3,3 % (Berechnet für C₄₁H₂₆Cl₂O: C 81,3; H 4,3 %); ¹H-NMR (700 MHz, d₈-THF) δ = 7,52 (s, 2H, CH), 7,50 (d, *J* = 7,8 Hz, 2H, CH), 7,42 (d, *J* = 7,2 Hz, 4H, CH), 7,36 (t, *J* = 7,7 Hz, 4H, CH), 7,32 (m, 6H, CH), 7,27 (t, *J* = 7,3 Hz, 2H, CH), 7,23 (d, *J* = 7,8 Hz, 2H, CH), 7,06 (d, *J* = 8,5 Hz, 4H, CH); ¹³C-NMR (175 MHz, d₈-THF) δ = 199,86, 154,28, 141,91, 141,82, 135,61, 133,14, 132,14, 132,10, 129,98, 129,90, 129,70, 129,69, 129,52, 128,27, 127,78, 127,20, 126,73; MS (MALDI-TOF): *m/z* (%): 604,6 (100) [M⁺] (Berechnet für C₄₁H₂₆Cl₂O: 604,1); R_f(Hexan mit 10 % Ethylacetat) = 0,47.

Experimentalteil

1,2-Bis(4-chlorphenyl)-3,6-bis(biphenyl-3-yl)-4,5-bis(4-dodecylphenyl)-benzol (5-20b)

Eine entgast Lösung aus 1,84 g 2,5-Di([1,1'-biphenyl]-3-yl)-3,4-bis(4-chlorphenyl)cyclopenta-2,4-dienon (**5-29**, 3,03 mmol) und 1,72 g 4,4'-Didodecyl-tolan^[13] (3,34 mmol) in 12 ml Diphenylether und 5 ml Propylencarbonat wurde in einem Mikrowellenreaktor bei 300 Watt Leistung und einem maximalen Druck von 7 bar für 2 x 12 h auf 230 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung mit Hexan verdünnt und säulenchromatographisch aufgereinigt (Silica, Hexan mit 6 % Ethylacetat). Nach einer Aufreinigung mittels „Recycling-GPC“ und dem Trocknen im Hochvakuum konnten 1,85 g des Monomers **5-20b** als farbloses Öl erhalten werden (56 %, 1,69 mmol). EA gemessen: C 85,6; H 7,9 % (Berechnet für C₇₈H₈₄Cl₂: C 85,8; H 7,8 %); ¹H-NMR (700 MHz, d₈-THF) δ = 7,27 (dt, *J* = 7,7, 4,0 Hz, 4H, CH), 7,22 – 7,16 (m, 6H, CH), 7,10 (d, *J* = 10,0 Hz, 4H, CH), 6,94 (t, *J* = 7,7 Hz, 4H, CH), 6,91 (s, 2Hv), 6,88 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H, CH), 6,87 – 6,81 (m, 2H, CH), 6,81 – 6,77 (m, 2H, CH), 6,77 – 6,70 (br m, 6H, CH), 6,66 (d, *J* = 7,5 Hz, 2H, CH), 2,41 – 2,28 (m, 4H, α-CH₂), 1,44 – 1,34 (m, 4H, β-CH₂), 1,34 – 1,03 (m, 36H, -CH₂-), 0,89 (t, *J* = 6,9 Hz, 6H, -CH₃); ¹³C-NMR (175 MHz, d₈-THF) δ = 142,44, 142,42, 142,27, 141,88, 141,74, 140,76, 140,74, 140,68, 140,59, 140,56, 140,14, 140,10, 139,09, 139,05, 134,18, 134,14, 134,06, 134,01, 132,56, 132,50, 132,47, 132,30, 132,26, 131,69, 131,41, 129,37, 128,20, 128,07, 127,90, 127,88, 127,84, 127,81, 127,80, 127,74, 125,14, 125,12, 36,36, 36,33, 33,06, 32,37, 32,34, 30,85, 30,81, 30,77, 30,75, 30,61, 30,60, 30,51, 30,00, 29,98, 25,94, 25,82, 23,74, 14,62; MS (MALDI-TOF): *m/z* (%): 1091,0 (100) [M⁺] (Berechnet für C₇₈H₈₄Cl₂: 1090,6); R_f(Hexan mit 6 % Ethylacetat) = 0,65.

1,2-Bis(4-chlorphenyl)-3,6-bis(biphenyl-3-yl)-4,5-bis(4-(2-decyl-tetradecyl)dodecylphenyl)-benzol (5-20c)



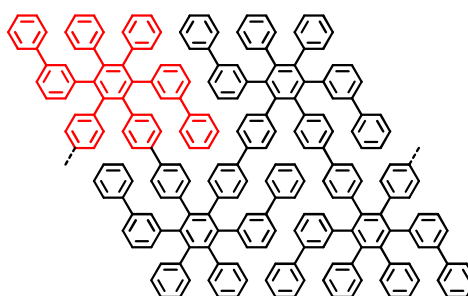
Eine entgast Lösung aus 636 mg 2,5-Di([1,1'-biphenyl]-3-yl)-3,4-bis(4-chlorphenyl)cyclopenta-2,4-dienon (**5-29**, 1,05 mmol) und 895 mg 4,4'-Bis(2-decyl-tetradecyl)-tolan^[15] (1,05 mmol) in 10 ml Diphenylether wurde in einem Mikrowellenreaktor bei 300 Watt Leistung und einem maximalen Druck von 7 bar für 2 x 12 h auf 230 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung mit Hexan verdünnt und säulenchromatographisch aufgereinigt (Silica, Hexan mit 6 % Ethylacetat). Nach einer Aufreinigung mittels „Recycling-GPC“ und dem Trocknen im Hochvakuum konnten 613 mg des Monomers **5-20c** als farbloses Öl erhalten werden (41 %, 0,429 mmol). EA gemessen: C 86,0; H 9,7 % (Berechnet für C₁₀₂H₁₃₂Cl₂: C 85,8; H 9,3 %); ¹H-NMR (700 MHz, d₈-THF) δ = 7,29 – 7,25 (m, 4H, CH), 7,20 (m, 6H, CH), 7,14 (s, 1H, CH), 7,11 (d, *J* = 10,0 Hz, 3H, CH), 6,95 – 6,88 (m, 9H, CH), 6,85 (d, *J* = 8,4 Hz, 1H, CH), 6,81 (d, *J* = 8,0 Hz, 1H, CH), 6,79 (d, *J* = 7,8 Hz, 2H, CH), 6,77 (d, *J* = 7,7 Hz, 1H, CH), 6,73 (d, *J* = 7,8 Hz, 2H, CH), 6,69 (t, *J* = 7,6 Hz, 2H, CH), 6,64 (d, *J* = 7,9 Hz, 2H, CH), 2,33 – 2,24 (m, 4H, α-CH₂), 1,44 – 1,37 (m, 2H, β-CH₂), 1,35 – 0,95 (br m, 80H, -CH₂-), 0,89 (m, 12H, -CH₃); ¹³C-NMR (175 MHz, d₈-THF) δ = 142,43, 142,41, 142,20, 142,18, 141,94, 141,77, 140,69, 140,65, 140,55, 140,52, 140,10, 140,07, 139,61, 139,08, 134,13, 134,04, 133,98, 132,48, 132,31, 132,13, 131,70, 131,37, 129,41, 128,67, 128,53, 128,21, 128,07, 127,87, 127,77, 125,08, 40,92, 40,61, 33,94, 33,86, 33,81, 33,08, 33,06, 31,20, 31,12, 31,10, 30,89, 30,86, 30,82, 30,54, 30,52, 27,49, 27,45, 25,93, 25,82, 23,76, 23,75, 14,63; MS (MALDI-TOF): *m/z* (%): 1427,8 (100) [M⁺] (Berechnet für C₁₀₂H₁₃₂Cl₂: 1428,0); R_f(Hexan mit 6 % Ethylacetat) = 0,76.

Experimentalteil

Allgemeine Vorschrift zur Durchführung der Yamamoto-Polymerisationen im Mikrowellenreaktor

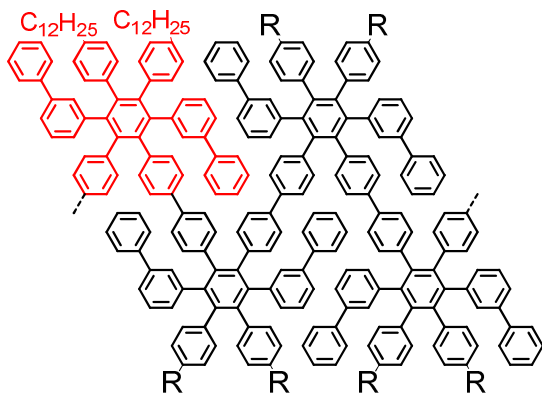
Alle eingesetzten Monomere wurden vor der Polymerisation säulenchromatographisch und durch präparative „Recycling-GPC“ aufgereinigt und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Das Katalysatorgemisch aus 59,4 mg $\text{Ni}(\text{COD})_2$, 23,4 mg 1,5-Cyclooctadien und 33,7 mg 2,2'-Bipyridin (je 0,216 mmol) wurde zunächst in einer Glovebox unter Argonatmosphäre abgewogen und in einem mikrowelleneigneten Reaktionsgefäß aus Glas vorgelegt. Dann wurden 1,0 ml wasserfreies DMF und 0,5 ml wasserfreies Toluol zugegeben und das Reaktionsgefäß wurde mit einem gasdichten Aluminiumdecken mit Septum verschlossen und vor jeglicher Lichteinstrahlung geschützt. Nach einer Aktivierung des Katalysators für 20 Minuten bei 60 °C wurde eine entgaste Lösung von 0,09 mmol des dihalogenierten Monomers in 1 ml wasserfreiem Toluol durch das Septum zugegeben und die Polymerisation wurde im Mikrowellenreaktor bei 300 Watt Leistung und einem maximalen Druck von 7 bar für 10 h bei 80 °C durchgeführt. Zum Endcapping der Polymere wurde zuletzt eine entgaste Lösung von Brom- / Chlorbenzol in Toluol (0,5 ml 0,01 M) hinzugegeben und es wurde erneut für 20 Minuten auf 80 °C erhitzt. Zur Aufreinigung der Produkte und Entfernung von Katalysatorresten wurde die Reaktionslösung in eine HCl/Methanol-Mischung getropft und über Nacht gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde in der Zentrifuge abgetrennt und wiederholt von THF in Methanol umgefällt. Durch präparative GPC-Fraktionierung wurden niedermolekulare Oligomere abgetrennt, bevor das Polymer schließlich im Hochvakuum getrocknet wurde.

Yamamoto-Polymer 1 (5-21a)



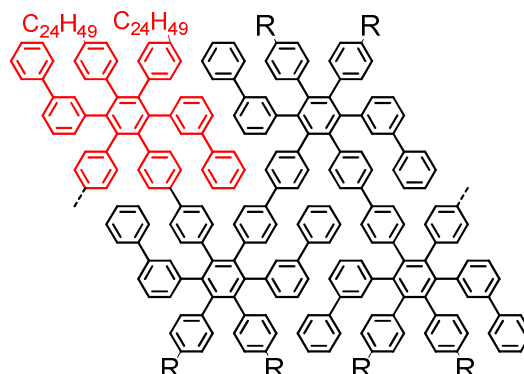
Als Monomer wurden 76,0 mg 1,2-Bis(4-bromphenyl)-3,6-bis(biphenyl-3-yl)-4,5-diphenylbenzol (**5-20a**, 0,09 mmol) eingesetzt. Nach Abschluss der Reaktion und Abkühlen auf Raumtemperatur hatte sich bereits ein farbloser Niederschlag gebildet. Nach Aufreinigung des Rohproduktes konnten 43,7 mg des Polymers **5-21a** als farbloser Feststoff erhalten werden (84 %). GPC-Analytik: $M_n = 0,11 \times 10^4$ g/mol, $M_w = 0,15 \times 10^4$ g/mol, Polydispersität $D = 1,35$ (UV-Detektor, PS-Standard), DSC (°C): keine Übergänge.

Yamamoto-Polymer 2 (5-21b)



Als Monomer wurden 98,3 mg 1,2-Bis(4-bromphenyl)-3,6-bis(biphenyl-3-yl)-4,5-bis(4-dodecylphenyl)-benzol (**5-20b**, 0,09 mmol) eingesetzt. Nach Abschluss der Reaktion und Abkühlen auf Raumtemperatur war die Reaktionslösung dunkelbraun gefärbt und es gab einen schwarzen Niederschlag auf der Kolbenwand. Nach Aufreinigung des Rohproduktes konnten 79,0 mg des Polymers **5-21b** als farbloser Feststoff erhalten werden (86 %). GPC-Analytik: $M_n = 0,93 \times 10^4$ g/mol, $M_w = 1,25 \times 10^4$ g/mol, Polydispersität $D = 1,34$ (UV-Detektor, PS-Standard), DSC (°C): keine Übergänge.

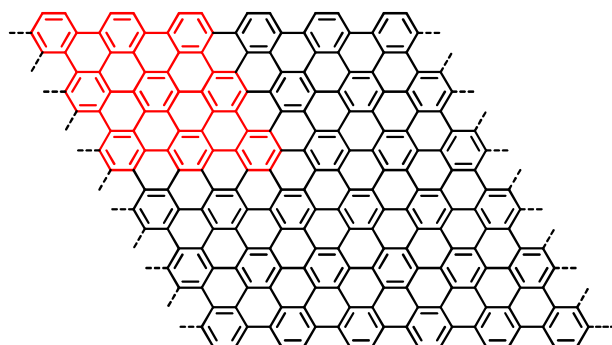
Experimentalteil

Yamamoto-Polymer 3 (5-21c)

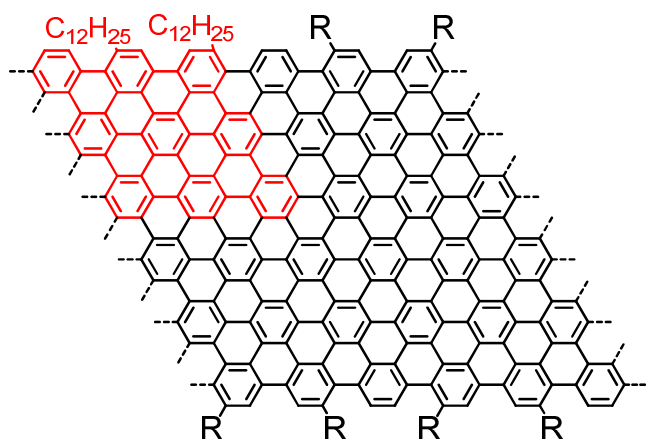
Als Monomer wurden 128,6 mg 1,2-Bis(4-bromphenyl)-3,6-bis(biphenyl-3-yl)-4,5-bis(4-(2-decyl-tetradecyl)dodecylphenyl)-benzol (**5-20c**, 0,09 mmol) eingesetzt. Nach Abschluss der Reaktion und Abkühlen auf Raumtemperatur war die Reaktionslösung dunkelbraun gefärbt und es gab einen schwarzen Niederschlag auf der Kolbenwand. Nach Aufreinigung des Rohproduktes konnten 81,9 mg des Polymers **5-21c** als farbloses Öl erhalten werden (67 %). GPC-Analytik: $M_n = 0,35 \times 10^4$ g/mol, $M_w = 0,48 \times 10^4$ g/mol, Polydispersität $D = 1,37$ (UV-Detektor, PS-Standard), DSC (°C): keine Übergänge.

Allgemeine Vorschrift zur Durchführung der Cyclodehydrierung der Yamamoto-Polymere mit Eisen(III)chlorid

Die Polymer-Vorläufer wurden mit einer Konzentration von 1 mg / ml in unstabilisiertem Dichlormethan gelöst und mit einem Argonstrom für 15 Minuten entgast. Dann wurde eine Lösung von 90 Äquivalenten wasserfreiem Eisen(III)chlorid pro Wiederholungseinheit (3 Äq / H) in Nitromethan (300 mg / ml) rasch zugegeben und es wurde während der gesamten Reaktionszeit von drei Tagen ein leichter Argonstrom mittels eines Teflonschlauches durch die Reaktionslösung geleitet. Die Reaktion wurde dann durch Zugabe von Methanol abgebrochen, was zur Ausfällen der Nanostreifen führte.

Yamamoto-GNR 1 (5-22a)

50 mg des Polymer-Vorläufers **5-21a** wurden mit 1,12 g FeCl_3 (6,87 mmol, gelöst in 4 ml Nitromethan) umgesetzt. Nach drei Tagen Reaktionszeit hatte sich bereits ein schwarzer Niederschlag gebildet, der in einer Zentrifuge abgetrennt wurde. Zur Aufreinigung wurde das Rohprodukt jeweils einer zweitägigen Soxhlet-Extraktion mit THF und Methanol unterzogen und schließlich im Hochvakuum getrocknet. So konnten 32,0 mg des GNR **5-22a** als schwarzer unlöslicher Feststoff erhalten werden (64 %). DSC ($^{\circ}\text{C}$): keine Übergänge.

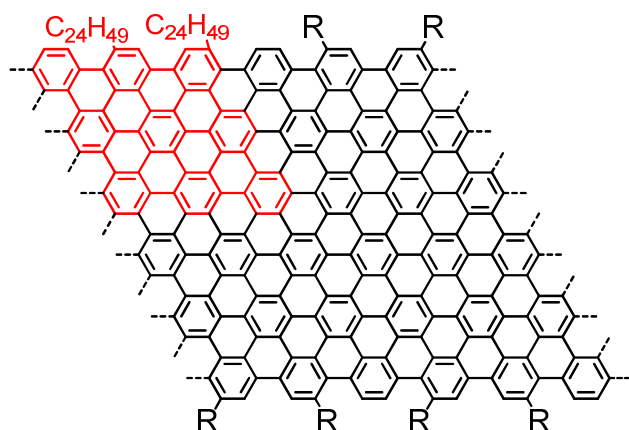
Yamamoto-GNR 2 (5-22b)

76,6 mg des Polymer-Vorläufers **5-21b** wurden mit 1,10 g FeCl_3 (6,76 mmol, gelöst in 3,5 ml Nitromethan) umgesetzt. Nach drei Tagen Reaktionszeit hatte sich bereits ein schwarzer Niederschlag gebildet, der in einer Zentrifuge abgetrennt wurde. Zur Aufreinigung wurde das Rohprodukt jeweils einer zweitägigen Soxhlet-Extraktion mit THF und Methanol

Experimentalteil

unterzogen und schließlich im Hochvakuum getrocknet. So konnten 72,9 mg des GNR **5-22b** als schwarzer unlöslicher Feststoff erhalten werden (98 %). DSC (°C): keine Übergänge.

Yamamoto-GNR 3 (**5-22c**)



38,11 mg des Polymer-Vorläufers **5-21c** wurden mit 410 mg FeCl_3 (2,53 mmol, gelöst in 1,3 ml Nitromethan) umgesetzt. Nach Zugabe des Methanols bildete sich ein schwarzer Niederschlag, der in der Zentrifuge abgetrennt und durch Umfällen aus THF in Methanol und anschließende zweitägige Soxhletextraktion mit Aceton von allen Verunreinigungen, Nebenprodukten und anorganischen Rückständen befreit wurde. Nach dem Trocknen im Hochvakuum konnten 30,2 mg des GNR **5-22c** als schwarzer Feststoff erhalten werden (81 %). DSC (°C): keine Übergänge.

7.4 Literatur

- [1] A. Fechtenkötter, K. Saalwächter, M. Harbison, K. Müllen, H. Spiess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3039.
- [2] J. Wu, M. Baumgarten, M. Debije, J. Warman, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5331.
- [3] S. Ito, M. Wehmeier, J. D. Brand, C. Kübel, R. Epsch, J. P. Rabe, K. Müllen, *Chemistry* **2000**, 6, 4327.
- [4] K. Onitsuka, M. Fujimoto, H. Kitajima, N. Ohshiro, F. Takei, S. Takahashi, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10.
- [5] K. Weiss, G. Beernink, F. Dötz, A. Birkner, K. Müllen, C. Wöll, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3748.
- [6] Zur Verfügung gestellt von Dr. Chang-Qi Ma`, Universität Ulm
- [7] Zur Verfügung gestellt von Dr. Chang-Qi Ma`, Universität Ulm
- [8] L. Wyffels, G. Muccioli, S. De Bruyne, L. Moerman, J. Sambre, D. Lambert, F. De Vos, *J. Med. Chem.* **2009**, 52, 4613.
- [9] A. Fechtenkötter, N. Tchegotareva, M. Watson, K. Müllen, *Tetrahedron* **2001**, 57, 3769.
- [10] C. Xue, R. Sun, R. Annab, D. Abadi, S. Jin, *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 853.
- [11] F. Morgenroth, E. Reuther, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 631.
- [12] M. Juricek, P. Kouwer, J. Rehak, J. Sly, A. Rowan, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 21.
- [13] T. Izawa, E. Miyazaki, K. Takimiya, *Chem. Mater.* **2009**, 21, 903.
- [14] D. C. Neckers, G. Hauck, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 4691.
- [15] M. Kastler, W. Pisula, D. Wasserfallen, T. Pakula, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 4286.