

Lösungs-basierte Synthese gewinkelter Graphen-Nanoribbons und elektrochemische Synthese inhärent chiraler Polymerfilme



Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

Eingereicht an der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften

der Bergischen Universität Wuppertal

von

Felix Niebisch

Geb. am 20.05.1996 in Wuppertal

Wuppertal, den 23.09.2025

Meinen Eltern in Dankbarkeit

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 2021 bis September 2024 am Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie für Mathematik und Naturwissenschaften an der Bergischen Universität Wuppertal unter Anleitung von *Prof. Dr. Ullrich Scherf*, sowie zwischen Juni und August 2023 an der School of Chemical Science and Engineering der Universidad Yachay Tech unter der Betreuung von *Assoc. Prof. Dr. Alex Palma-Cando* angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Ullrich Scherf (Bergische Universität Wuppertal)

2. Gutachter: Prof. Dr. Alex Palma-Cando (Yachay Tech Universidad, Urcuqui, Ecuador)

Dissertation eingereicht am: 23.09.2025

Abstract

Graphene nanoribbons (**GNRs**) are considered promising materials for future applications in organic semiconductor electronics due to their unique structural and electronic properties. However, the commonly used Scholl reaction for their synthesis is limited in terms of regioselectivity and substrate scope. Precise and quantitative synthetic methods are essential for targeted tailoring of edge structure, as well as the length and width of graphene nanoribbons. In the first part of this work, the *dehydative π-extension reaction* (DPEX reaction) is successfully employed for the first time as an alternative, solution-based aromatization method for the synthesis of novel, chevron-type **GNRs**. Chevron-type refers to a periodically angled structure of V-shaped patterns and inverted V-shaped patterns forming a corrugated shape of the **GNRs**. The synthesis follows a two-step strategy involving precursor polymer formation followed by aromatization using the DPEX reaction to yield the targeted **GNRs**. NMR and IR spectroscopy, as well as scanning tunnelling microscopy (STM), confirmed the formation of the **GNR** structures.

Due to their planar structure and extended conjugated carbon backbone, **GNRs** tend to aggregate in solution. To largely suppress this behaviour, the *hairy rod* principle was applied using various aromatic and aliphatic side chains. Absorption and photoluminescence spectroscopy revealed that aromatic side groups were more effective in suppressing aggregation. The optical band gaps in the aggregation state of the synthesized **GNRs** ranged from 1.92 to 2.14 eV and were significantly smaller than those of the corresponding model compounds (~2.74 eV), indicating enhanced π -conjugation along the polymer backbone. The HOMO levels of the **GNRs** were found in the range between −5.13 and −5.64 eV.

In the second part of this work, a novel synthetic concept for the preparation of inherently chiral conjugated polymer films based on macrocyclic, cyclophane-type diketopyrrolopyrrole (**DPP**) monomers was developed and successfully implemented for the first time. The monomers exhibit planar chirality introduced via cyclic alkylene bridges at the **DPP** core connecting the two flanking heteroaromatic thiophene, furan, or 3,4-ethylenedioxothiophene (**EDOT**) units. Chiral separation of the racemic compounds was achieved by preparative chiral HPLC, resulting in enantiomeric excesses of up to 99.9% *ee*.

The chiroptical properties of the monomers were investigated by circular dichroism (**CD**) spectroscopy and polarimetry. The **CD** spectra showed mirror-image Cotton effects over the entire absorption range for all enantiomeric pairs, characteristic of the inherent chirality of the monomeric chromophores. Subsequently, electropolymerization was successfully carried out with the **EDOT**-flanked **DPP** monomer. The resulting polymer films adhered firmly to platinum and ITO electrodes and exhibited high stability over multiple redox cycles, strong adhesion, and efficient charge transport through the deposited layer. Enantiomerically pure polymer films were directly deposited on ITO electrodes and characterized in the solid state by **CD** spectroscopy. Artifacts and linear dichroism were excluded by stepwise 90° rotation of the samples and repeated measurements. The polymer films displayed pronounced bisignate Cotton effects with mirror symmetry along the x-axis and a zero crossing near the absorption maximum, indicating Davydov splitting caused by exciton coupling of **DPP** chromophores along the polymer backbones. This work opens new perspectives for the targeted generation of inherently chiral polymer films based on planar chirality and made by electropolymerization, thereby contributing to the exploration of a previously barely studied field.

Zusammenfassung

Graphen-Nanoribbons (deutsch. Graphen-Nanobänder, **GNRs**) gelten aufgrund ihrer strukturellen und elektronischen Eigenschaften als vielversprechende Materialien für zukünftige Anwendungen in der organischen Halbleiterelektronik. Die etablierte Scholl-Reaktion zur Synthese solcher Systeme weist jedoch Limitierungen hinsichtlich ihrer Regioselektivität und Substratbreite auf. Für das gezielte Design von Kantenstruktur sowie Länge und Breite der **GNRs** ist die Entwicklung präziser und quantitativer Synthesemethoden unerlässlich. Im ersten Teil dieser Arbeit wird die *dehydriative π -extension reaction* (DPEX-Reaktion) erstmals erfolgreich als alternative, lösungsbasierte Aromatisierungsmethode zur Synthese von neuartigen, gewinkelten **GNRs** eingesetzt. Die Darstellung erfolgt im Rahmen einer zweistufigen Synthesestrategie, der Präkursor-Polymer-Herstellung mit anschließender Aromatisierung zum anvisierten **GNR**. NMR- und IR-Spektroskopie sowie Rastertunnelmikroskopie bestätigten die Bildung der **GNRs** Strukturen.

Durch ihre Planarität und den Aufbau aus zusammenhängenden Kohlenstoff-Sechsringen neigen **GNRs** zur Aggregation in Lösung, weshalb durch die Anwendung des *Hairy-Rods*-Prinzips verschiedene aromatische und aliphatische Seitengruppen eingesetzt wurden, um diese weitgehend zu unterdrücken. Mittels Absorptions- und Photolumineszenzspektroskopie konnten aromatische Seitengruppen als effizienter in der Aggregationskontrolle identifiziert werden. Die optischen Bandlücken der **GNRs** lagen zwischen 1,92–2,14 eV und waren signifikant kleiner als jene der entsprechenden Modellverbindungen (~2,74 eV), was auf eine ausgedehntere π -Konjugation entlang des Polymerrückgrats zurückgeführt werden kann. Die HOMO-Lagen der **GNRs** variierten zwischen –5,13 und –5,64 eV.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde ein neuartiges Synthesekonzept zur Herstellung inhärent chiraler konjugierter Polymerfilme auf Basis makrozyklischer Diketopyrrolopyrrol-Monomere (**DPP**) vom Cyclophan-Typ entwickelt und erstmals erfolgreich umgesetzt. Die Monomere zeichnen sich durch planare Chiralität aus, die über eine zirkuläre Alkylbrücke am **DPP**-Kern zwischen den beiden flankierenden heteroaromatischen Thiophen-, Furan- oder 3,4-Ethylendioxythiophen-Substituenten (**EDOT**) in das Molekül eingebracht wurden. Die chirale Auftrennung der racemischen Verbindungen erfolgte mittels präparativer chiraler HPLC und resultierte in Enantiomerenüberschüssen von bis zu $\geq 99,9\% ee$.

Die chiroptischen Eigenschaften der Monomere wurden durch Zirkulardichroismus-Spektroskopie (**CD**) und Polarimetrie untersucht. Die **CD**-Spektren zeigten für alle Enantiomerenpaare spiegelbildliche Cotton-Effekte über den gesamten Absorptionsbereich, charakteristisch für die inhärente Chiralität der Monomer-Chromophore. Im Anschluss konnte die Elektropolymerisation erfolgreich mit dem **EDOT**-flankierten **DPP**-Monomer durchgeführt werden. Die so erhaltenen Polymerfilme hafteten stabil auf Platin- und ITO-Elektroden und zeigten eine hohe Stabilität über mehrere Redoxzyklen, gute Haftung und einen effizienten Ladungstransport durch die abgeschiedene Schicht. Enantiomerenreine Polymerfilme konnten direkt auf der ITO-Elektrode erzeugt werden und wurden anschließend in fester Phase mittels **CD**-Spektroskopie charakterisiert. Dabei konnten Artefakte und linearer Dichroismus durch schrittweise Rotation der Proben um 90° in wiederholten Messungen ausgeschlossen werden. Die Polymerfilme zeigten ausgeprägte, bisignate Cotton-Effekte mit Spiegelsymmetrie zur X-Achse und einem Nullpunkt durchgang im Bereich des Absorptionsmaximums, was auf eine Davydov-Aufspaltung infolge der Exciton-Kopplung der **DPP**-Chromophore entlang des Polymerrückgrats schließen lässt. Diese Arbeit eröffnet neue Ansätze für die gezielte Erzeugung inhärent chiraler Polymerfilme, basierend auf planarer Chiralität und hergestellt durch Elektropolymerisation, und trägt damit zur Erschließung eines bisher wenig erforschten Gebietes bei.

X

Inhalt

1	Lösungs-basierte Synthese gewinkelter Graphen-Nanoribbons	1
1.1	Einleitung.....	1
1.1.1	Konjugierte Leiterpolymere.....	1
1.1.2	Graphen-Nanoribbons.....	6
1.2	Motivation und Strategie	15
1.3	Ergebnisse und Diskussion	21
1.3.1	Synthese der Phenanthren- und Pyren-basierten Monomere.....	21
1.3.2	Synthese, Charakterisierung und Eigenschaften neuartiger Graphen-Nanoribbon-Modellverbindungen	33
1.3.3	Synthese, Charakterisierung und Eigenschaften neuartiger Graphen-Nanoribbons.....	47
1.4	Zusammenfassung und Ausblick	70
2	Elektrochemische Synthese inhärent chiraler Polymerfilme	75
2.1	Einleitung.....	75
2.1.1	Chiralität und Zirkulardichroismus.....	75
2.1.2	Elektrochemische Polymerisation konjugierter Polymere.....	80
2.2	Motivation und Strategie	87
2.3	Ergebnisse und Diskussion	89
2.3.1	Darstellung der DPP-Monomere und ihre chiroptischen Eigenschaften	89
2.3.2	Inhärent chirale Polymerfilme und deren mikroskopische und chiroptische Eigenschaften.....	96
2.4	Zusammenfassung und Ausblick	106

3	Experimenteller Teil.....	109
3.1	Allgemeine Hinweise und Verbrauchsmaterialien.....	109
3.2	Geräte und Parameter	110
3.3	Elektrochemische Arbeitsmethoden.....	114
3.4	Synthese der Graphen-Nanoribbons.....	115
3.4.1	Synthese der Phenanthren-basierten Monomere	115
3.4.2	Synthese der Pyren-basierten Monomere.....	143
3.4.3	Synthese der Aldehyd-Monomere.....	148
3.4.4	Synthese der Modellverbindungen.....	150
3.4.5	Synthese der Präkursor-Polymere	165
3.4.6	Synthese der Graphen-Nanoribbons.....	173
3.5	Elektrochemische Synthese inhärent chiraler Polymerfilme	178
3.5.1	Monomer-Synthese	178
3.5.2	Elektrochemische Polymerisation	185
4	Abkürzungsverzeichnis	187
5	Literatuverzeichnis	190
6	Publikationen.....	202

1 Lösungs-basierte Synthese gewinkelten Graphen-Nanoribbons

1.1 Einleitung

1.1.1 Konjugierte Leiterpolymere

Leiterpolymere (**LP**) sind Polymere, deren Rückgrat aus Monomereinheiten besteht, die über mindestens zwei Stränge miteinander verbunden sind und aus einer kontinuierlichen Abfolge von Ringen bestehen.^[1,2] Die Herkunft des Namens bildet die schematische Struktur des realen Leiterpolymers, welche eine visuelle Ähnlichkeit zu Leitern aufweist (Abbildung 1, rechts). Außer über kovalente Kohlenstoff-Kohlenstoff- oder Kohlenstoff-Heteroatom-Bindungen können die beiden Stränge des Leiterpolymers ebenfalls durch Wasserstoffbrückenbindungen, Ionenpaarbindungen, Van-der-Waals Bindungen sowie Metall-Ligand Koordination miteinander verbunden sein.^[1,3]

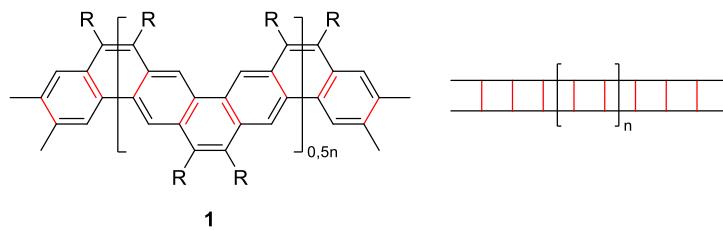
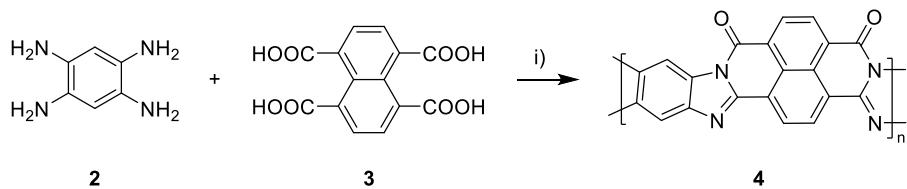


Abbildung 1: Gewinkeltes Polyacen Leiterpolymer, synthetisiert durch Chmil und Scherf sowie die schematische Darstellung eines Leiterpolymers.^[4]

Verfügen die Leiterpolymere über ein konjugiertes π -Elektronensystem, wie zum Beispiel das gewinkelte Polyacen-Leiterpolymer (**1**, Abbildung 1), weisen sie einen potentiell elektrisch halbleitenden Charakter auf und sogenannte organische Halbleiterpolymere heben sich somit von konventionellen, isolierenden Polymeren ab.^[3,5,6] Die Doppelstrangstruktur der konjugierten Leiterpolymere (**cLP**) minimiert dabei die Torsion der einzelnen aromatischen Ringe entlang ihrer Bindungen im Polymerrückgrat, wie sie bei einzelsträngigen konjugierten Polymeren beobachtet werden kann und führt somit zu einer erhöhten Planarität des Polymerrückgrats.^[3,7,8] Die starre Struktur in **cLPs** führt zu einer erhöhten Überlappung der π -Orbitale entlang des Rückgrats und kann in einer zusätzlichen Stabilität resultieren, verhindert Konformationsänderungen und kann die elektronischen, optischen und mechanischen Polymereigenschaften optimieren.^[3,8–10] Dadurch weisen konjugierte Leiterpolymere eine hohe mechanische, chemische und thermische Stabilität auf sowie halbleitende, im dotierten Zustand auch intrinsisch leitende Eigenschaft auf.^[1,3,10–12] Durch ihre einzigartigen Eigenschaften besitzen sie ein

großes Anwendungspotential in der Optik, oder in elektronischen Bauteilen,^[13–15] wie organischen Feldeffekttransistoren (**OFETS**)^[16,17] oder Photodetektoren.^[18,19]

Ein synthetischer Zugang zu Leiterpolymeren kann über zwei unterschiedliche Strategien erfolgen. Die erste Synthesestrategie bildet die Polykondensation tetrafunktionalisierter Monomere zu doppelsträngigen Leiterpolymeren, wie Van Deusen^[20] anhand der Synthese von Poly(benzimidazobenzophenanthrolin) (**4, BBL**) zeigte (Schema 1). Die simultane Verleiterung ist jedoch auf wenige Funktionalitäten begrenzt und führt häufig zu geringen Löslichkeiten der resultierenden Leiterpolymere.^[3,12,21] Van Deusen^[20] synthetisierte mit **BBL** das erste lösliche und somit prozessierbare **cLP** über eine Polykondensation von 1,2,4,5-Tetraaminobenzol (**2**) und 1,4,5,8-Tetracarboxynaphthalen (**3**) in Polyphosphorsäure (Schema 1). Das erhaltene Polymer wies eine hohe thermische und Oxidationsstabilität auf. Die Löslichkeit besteht lediglich in stark sauren Medien wie Polyphosphorsäure, wodurch lösungsmittelbasierte Analysemethoden wie die Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) nicht anwendbar waren. Trotz der geringen Löslichkeit zählt **BBL** aufgrund seiner thermischen Stabilität und der vergleichsweise einfachen Synthese bis heute zu den am intensivsten untersuchten **cLP** im anwendungsbezogenen Kontext.^[3,4,20–23]

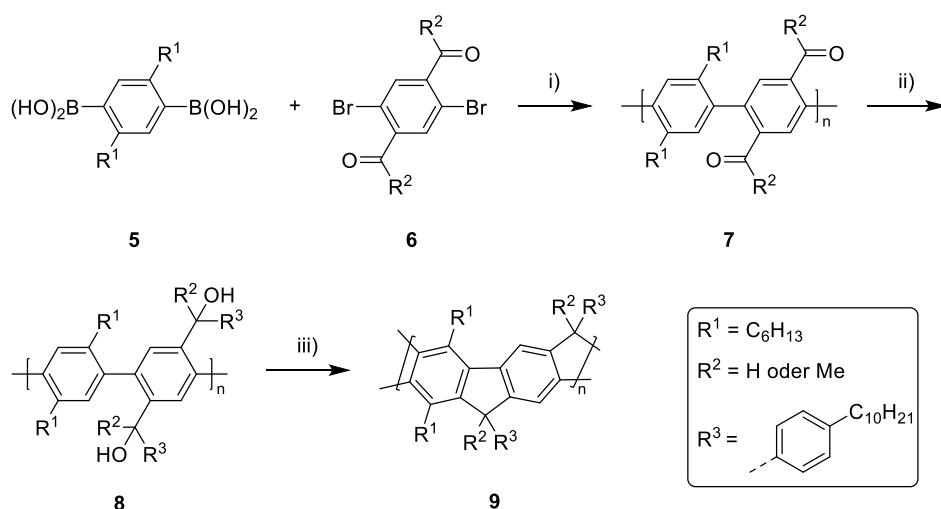


Schema 1: Erstes dokumentiertes prozessierbares **cLP** Poly(benzimidazobenzophenanthrolin) (**BBL**), synthetisiert im Jahr 1966 durch van Deusen.^[20] i) Polyphosphorsäure, 300 °C.

Die zweite und häufiger angewandte Strategie bildet die zweistufige Leiterpolymer-Synthese, welche auch als Zipping-Methode bezeichnet wird. Dabei wird im ersten Reaktionsschritt ein einzelsträngiges, flexibles Prækursor-Polymer synthetisiert, häufig über Metall-katalysierte Kreuz- oder Homokupplungen. Die Ausbildung der Doppelstrangstruktur und somit die Planarisierung des Polymerrückgrats erfolgt im zweiten Reaktionsschritt unter Anwendung von polymeranalogen Reaktionen, der sogenannten „Verleiterung“. Vorteil der Zipping-Methode ist zum einen die vielseitige Auswahl an Monomerbausteinen, sowie das vielseitigere Reaktionsrepertoire der Verleiterungsreaktionen. Durch die geeignete Wahl quantitativer Reaktionen als Verleiterungsmethoden kann die Wahrscheinlichkeit von Defekten im Polymerrückgrat und somit deren Einfluss

auf die Polymereigenschaften minimiert werden. Mögliche polymeranaloge Reaktionen für die Verleiterung bilden unter anderem die elektrophile aromatische Substitution, aromatische Kondensationsreaktionen, die Scholl-Reaktion sowie die Olefin-Metathese.^[1,3,5,6,21,22] Aufgrund ihres planaren und rigiden Polymerrückgrats weisen Leiterpolymere typischerweise eine geringe Löslichkeit auf, wodurch Synthese, Charakterisierung und Verarbeitung erheblich erschwert werden können. Ein Lösungsansatz dafür ist die Anwendung des *Hairy-Rod*-Konzepts, welches während der zweistufigen Synthese besonders effizient realisiert werden kann.^[6,24] Das Polymerrückgrad wird mit löslichkeitsvermittelnden Seitengruppen funktionalisiert, um eine höhere Löslichkeit zu bewirken. Gleichzeitig muss ein Mittelweg gefunden werden zwischen ausreichender Löslichkeit und einem geringen Einfluss löslichkeitsvermittelnder Gruppen auf die Polymereigenschaften. Besonders im Festkörper beeinflussen diese Gruppen die Packung, Kristallinität und Selbst-assemblierung des Leiterpolymers und bestimmen somit mögliche Anwendungsszenarien. Dieses Problem kann potentiell durch die Verwendung von spaltbaren löslichkeitsvermittelnden Gruppen umgegangen werden.^[6,25–28]

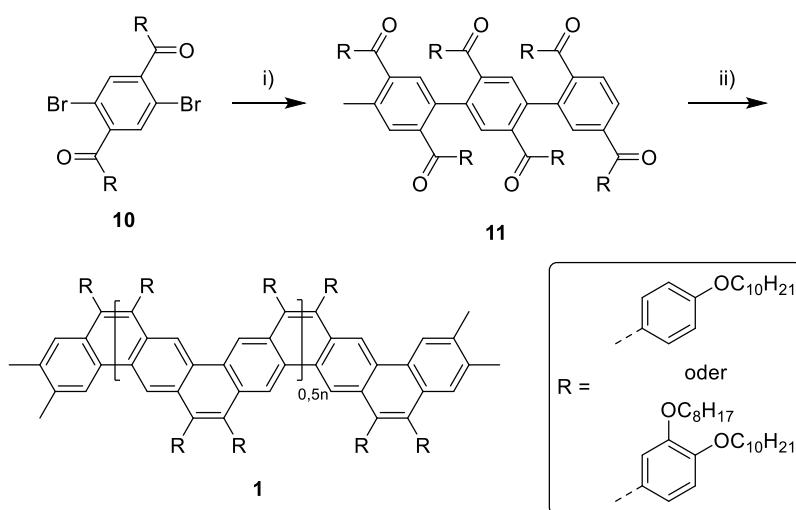
Ein durch seine Eigenschaften und bisher realisierten Anwendungen herausragender Polymertyp ist das methylen-verbrückte Leiter-Poly(*para*-phenylen) (**LPPP**). Dieses wurde in der Form des **H-LPPP** 1991 erstmals durch Scherf und Müllen^[29] unter Anwendung der Zipping-Methode, mittels zwei aufeinanderfolgender polymeranaloger Reaktionen, synthetisiert (Schema 2).



Schema 2: Syntheseroute für Leiter-Poly(*para*-phenylen) **H-LPPP** oder **Me-LPPP** von Scherf und Müllen.^[29,30] i) K_2CO_3 , $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, Toluol, 115°C , 1 d. ii) **H-LPPP**: LiAlH_4 , THF, RT 30 min.; **Me-LPPP**: MeLi , Toluol, RT, 30 min. iii) $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, CH_2Cl_2 , RT, 5 min.

Ausgehend von 2,5-Dihexyl-1,4-phenylenboronsäure (**5**) und 2,5-Dibrom-1,4-di(4-decylbenzoyl)benzol (**6**) wurde die Synthese in einem ersten Reaktionsschritt über eine Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung zum einzelsträngigen Präkursor-Polymer **7** realisiert. Nach erfolgter Reduktion zum Polyalkohol **8** erfolgte die „Verleiterung“ zum **LPPP** über eine Friedel-Crafts-Alkylierung mittels Bortrifluoriddiethyletherat. Die Einführung von disubstituierten Methylenbrücken in **Me-LPPP** verringert die oxidative Empfindlichkeit im Vergleich zu **H-LPPP**. Das Auftreten dieser sogenannten Keto-Defekte und deren negativer Einfluss auf die optischen Eigenschaften kann dadurch verringert werden.^[31] **LPPPs** überzeugen vor allem durch ihre optischen Eigenschaften. Sie besitzen durch das rigide Polymerrückgrat eine geringe Stokes-Verschiebung und weisen hohe Fluoreszenzquantenausbeuten (photoluminescence quantum yield, PLQY) auf. Geringe Differenzen der Absorptions- und Emissionsspektren von **LPPPs** in Lösung und im Festkörper weist auf eine amorphe Struktur im Festkörper hin. Zusätzlich weisen sie hohe PLQY von bis zu 50% im Festkörper auf, wodurch sie erfolgreich in organischen Leuchtdioden^[32-35], in DFB-Lasern^[36] (distributed feedback laser), sowie in quantenoptischen Anwendungen eingesetzt werden konnten.^[37,38]

CLPs aus annelierten Kohlenstoff-Sechsringen können ebenfalls über die Zipping-Methode hergestellt werden, wie Chmil und Scherf anhand eines gewinkelten Polyacens erstmals 1992 zeigen konnten (Schema 3).^[4,7]



Schema 3: Synthese eines konjugierten und nur aus aromatischen Kohlenstoff-sechsringen bestehende Leiterpolymer synthetisiert durch Chmil und Scherf. i) 2,2'-Biypyridin, 1,5-Cyclooctadien, Ni(COD)₂, DMF, 60 °C, 70 h. ii) BCl₃, Bistricyclohexylzinn Sulfid, C₂H₂Cl₄, 115 °C, 12 h.^[4,7]

Die Synthese der Präkursor-Polymere erfolgte über eine Yamamoto-Homokupplung. Im Anschluss wurde die „Verleiterung“ über eine intramolekulare [2+2]-Cycloaddition, mittels *in situ* hergestelltem B₂S₃, durchgeführt. Aufgrund ihrer Struktur, die aus anneliierten Sechsringen besteht, kann das Polyacen-Leiterpolymer in die Kategorie der Graphen-Nanoribbons eingeordnet werden, welche eine spezielle Untergruppe der Leiterpolymere bilden.^[1,39–41] Über die Einführung von großen sperrigen Resten an das Polymerrückgrat konnte eine sehr gute Löslichkeit des Leiterpolymers realisiert werden, welche in vorherigen Syntheseversuchen ein häufiges Problem darstellte. Aufgrund der guten Prozessierbarkeit und den vielversprechenden optischen Eigenschaften konnte das Polyacen-Leiterpolymer in organischen Leuchtdioden eingesetzt werden.^[4,14]

Die strukturelle Integrität des Polymerrückgrats hat einen entscheidenden Einfluss auf die physikalischen und elektronischen Eigenschaften von Leiterpolymeren. Für eine gezielte Steuerung der Polymereigenschaften ist daher ein möglichst defektfreies Polymerrückgrat erforderlich.^[1,3,12] Im Verlauf der Synthese von **cLPS** können jedoch verschiedene Strukturdefekte entstehen, die die Materialeigenschaften erheblich beeinträchtigen können. Zu den häufigsten Defekten zählen insbesondere vier Typen: Eine unvollständige Verleiterung ermöglicht eine Torsion im Polymerrückgrat, welche in einer Unterbrechung der π-Konjugation sowie einer negativen Beeinflussung der elektronischen Eigenschaften resultiert. Eine Torsion im Polymerrückgrat resultiert zusätzlich in einem gestörtem Packungsverhalten der **cLPS**, welches die optischen und elektronischen Eigenschaften negativ beeinflussen kann. Weiteren Einfluss auf die Polymereigenschaften können regiosomere Strukturen des Leiterpolymers haben, die sich während der Verleiterungsreaktion ausbilden. Darüber hinaus bilden nicht reagierte funktionelle Gruppen im Polymerrückgrat oder endständige Gruppen weitere strukturelle Defekte. Für eine Optimierung der Polymereigenschaften ist somit ein möglichst defektfreies Polymerrückgrat erstrebenswert. Dies setzt die Auswahl geeigneter Monomereinheiten sowie den Einsatz hochselektiver und quantitativer, polymeranaloger Reaktionen voraus. Die Entwicklung neuartiger Verleiterungsreaktionen stellt daher weiterhin einen zentralen Forschungsschwerpunkt in der Leiterpolymer-Synthese dar.^[1,3,12]

1.1.2 Graphen-Nanoribbons

Ein besonderer Vertreter der Leiterpolymere sind die sogenannten Graphen-Nanoribbons (engl. *graphene nanoribbons*, **GNRs**). Sie bilden eine eigene Klasse innerhalb der Leiterpolymere, wobei der Übergang fließend verläuft. Ihre Struktur besteht ausschließlich aus miteinander verknüpften, annelierten Kohlenstoff-Sechsringen. **GNRs** zählen somit zu den polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (engl. *polycyclic aromatic hydrocarbons*, **PAH**). Durch ihre planar konjugierte Struktur besitzen sie einen quasi-eindimensionalen Charakter, der sie strukturell und elektronisch zwischen eindimensionalen, einzelsträngigen Polymeren und dem zweidimensionalen Graphen positioniert (Abbildung 2).^[1,42,43]

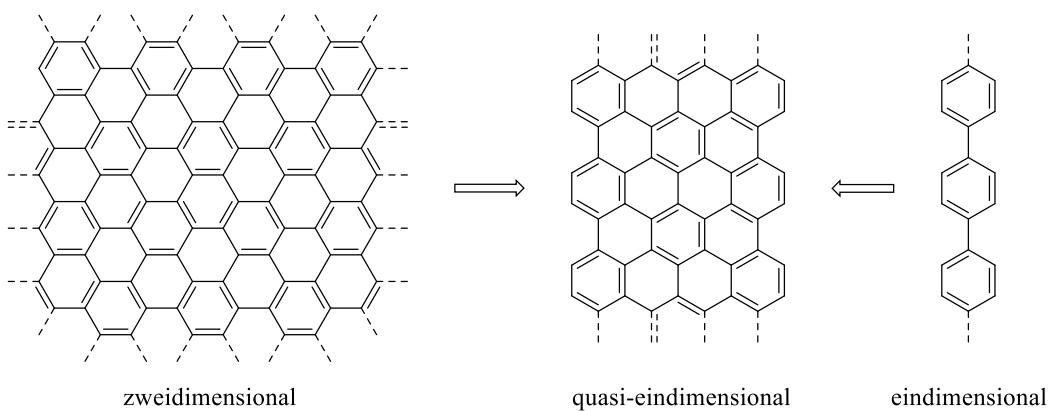


Abbildung 2: Strukturelle Einordnung von Graphen-Nanoribbons (mitte) zwischen Graphen (links) und einzelsträngigem Polyphenylen (rechts).

Durch ihre Position zwischen eindimensionalen Polymeren und zweidimensionalem Graphen kombinieren **GNRs** charakteristische Eigenschaften beider Strukturtypen. Während reines Graphen eine hohe Ladungsträgermobilität und einen elektrisch leitenden Charakter aufweist und somit keine Bandlücke besitzt, zeigen konjugierte, einzelsträngige Halbleiter-Polymeren typischerweise eine ausgeprägte Bandlücke.^[1,42,43] Als Bandlücke wird die energetische Differenz zwischen dem „highest occupied molecular orbital“ (HOMO) und dem „lowest unoccupied molecular orbital“ (LUMO) bezeichnet. Diese weist darauf hin, ob ein Material als Leiter, Halbleiter oder Nichtleiter agiert. Leiter wie Graphen besitzen keine Bandlücke, wohingegen Halbleiter eine Bandlücke zwischen ca. 0,1–4,0 eV sowie Nichtleiter eine Bandlücke von größer als 4,0 eV besitzen.^[44,45] **GNRs** nehmen in dieser Hinsicht eine Zwischenstellung ein. Wegweisend waren die theoretischen Arbeiten von Nakada *et al.*,^[46] die erstmals eindimensionale, nanometerbreite Graphenstreifen modellierten und deren theoretische elektronische Eigenschaften analy-

sierten. Es konnte gezeigt werden, dass die Bandlücke von **GNRs** maßgeblich von deren Randstruktur und Breite abhängt, was eine gezielte Feinjustierung („*tuning*“) dieser Materialien ermöglicht. In Kombination mit ihrer mechanischen Flexibilität, ihrem geringen Gewicht sowie ihrer hohen Ladungsträgermobilität, welche vergleichbar mit denjenigen von Graphen ist, gelten **GNRs** als vielversprechende Kandidaten für den Einsatz in der Halbleiterelektronik.^[1,43,47–52]

Die Bandlücke von **GNRs** hängt direkt mit ihrer Breite, Länge und ihrer Kantenarchitektur zusammen. Die Reduzierung von Graphen auf **GNRs** resultiert in zwei unterschiedlichen Kantenstrukturen, den zickzack (*zigzag*) und den sesselartigen Kantenstrukturen (*armchair*), welche sich in ihren elektronischen Eigenschaften stark unterscheiden. Während zickzack-**GNRs** überwiegend metallischen Charakter besitzen, besitzen sesselartige **GNRs** häufig eine Bandlücke. Die Kantenstruktur von **GNRs** können in weitere Unterkategorien eingeordnet werden, wie den gewinkelten- (*chevron*), den Bucht- (*cove*), Golf- (*gulf*) und Fjord-Kantenstrukturen und sind häufig eine Zusammensetzung aus zickzack und sesselartigen Kantenstrukturen (Abbildung 3).

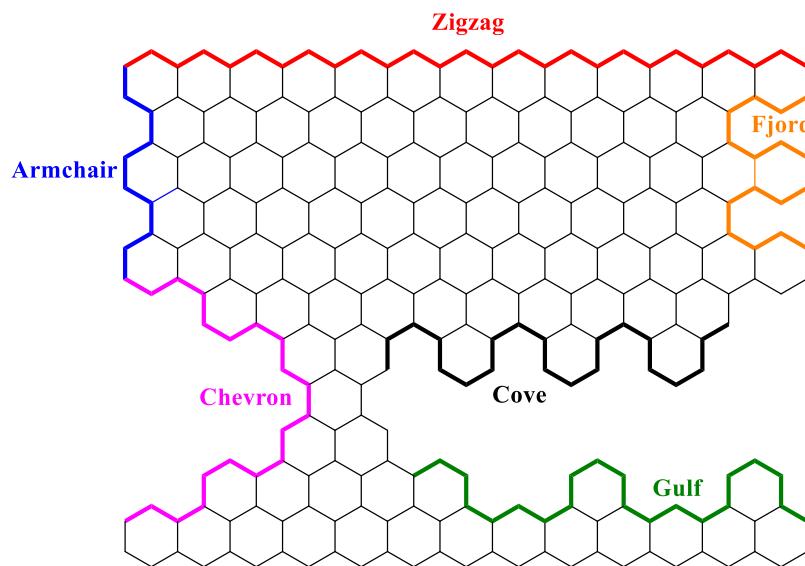


Abbildung 3: Gängige Kantenarchitektur von **GNRs**.^[1]

Im Gegensatz zu Graphen, dessen elektronische Zustände über den gesamten Materialbereich delokalisiert sind, konnten Nakada *et al.*^[46] zeigen, dass zickzack-**GNRs** eine Lokalisierung ihrer elektronischen Zustände entlang der Kante besitzen.^[53,54] Diese elektronischen Zustände befinden sich nahe der Fermi-Energie und sind deshalb für ihre metallischen Eigenschaften verantwortlich.^[46,54,55] Die Fermi-Energie beschreibt die höchstmögliche Energie, die Elektronen eines Materials am absoluten Nullpunkt einnehmen

können.^[56] In Metallen liegt die Fermi-Energie innerhalb des Leitungsbandes während in Halbleitern das Niveau typischerweise in der Bandlücke auffindbar ist.^[56] Die lokalisierten Zustände erzeugen zusätzlich ein magnetisches Moment wodurch zickzack-**GNRs** vielversprechende Kandidaten für spintronische Anwendungen sind.^[54,55,57–59] Die zickzack-Kantenstruktur von **GNRs** führt auch zu einer erhöhten Reaktivität, wodurch Synthesen dieser **GNRs** bisher meist im Hochvakuum realisiert werden konnten.

Die elektronischen Eigenschaften von schmalen, sesselartigen **GNRs** werden stark von ihrer Breite beeinflusst, jedoch weniger von ihrer Kantenstruktur oder Länge. Wird die Bewegungsfreiheit von Elektronen in einer Dimension stark eingeschränkt, dann gehen ihre kontinuierlichen Energieniveaus in diskrete Zustände über, was zur Ausbildung einer Bandlücke führt. Dieser Effekt, welcher als Quanteneinschluss-Effekt bezeichnet wird, tritt dann auf, wenn die Breite des **GNR** kleiner als die de-Broglie-Wellenlänge der Elektronen ist.^[60–63] Die De-Broglie-Wellenlänge beschreibt in der Quantenmechanik die Welleneigenschaften von Teilchen und wird über die Gleichung $\lambda = h/p$ beschrieben, mit p als Impuls des Teilchens. Für Teilchen mit sehr kleiner Masse, wie den Elektronen liegt diese im Bereich atomarer Größenordnungen.^[63,64] Die Größe der Bandlücke hängt somit umgekehrt proportional von der Breite des sesselartigen **GNRs** ab, jedoch ist kein direkter linearer Zusammenhang gegeben.^[65] Nakada *et al.*^[46] zeigten theoretisch, dass eine Erweiterung eines **4-GNR** zu einem **5-GNR** in einem metallischen **GNR** resultiert, jedoch eine Erweiterung zu einem **6-GNR** wieder eine Bandlücke erzeugt. Der numerische Präfix n beschreibt dabei die Breite des **GNR** und wird in sesselartigen und zickzack-**GNRs** über eine unterschiedliche Zählweise bestimmt (Abbildung 4, rot hinterlegt). Die theoretischen Berechnungen resultieren in einer Unterteilung sesselartiger **GNRs** in drei Untergruppen ($n = 3p$; $n = 3p+1$; $n = 3p+2$), wobei n als ganzzahliger Index zur Klassifikation der Breite dient, deren Bandlücken sich nach folgendem Verhältnis einordnen lassen: $3p+1 < 3p < 3p+2$.^[46,65,66]

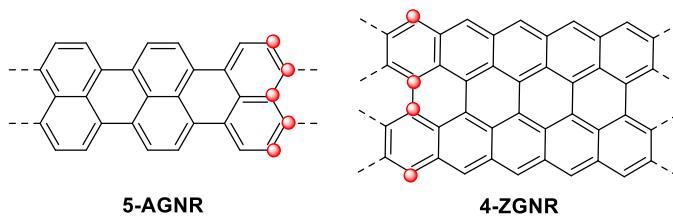


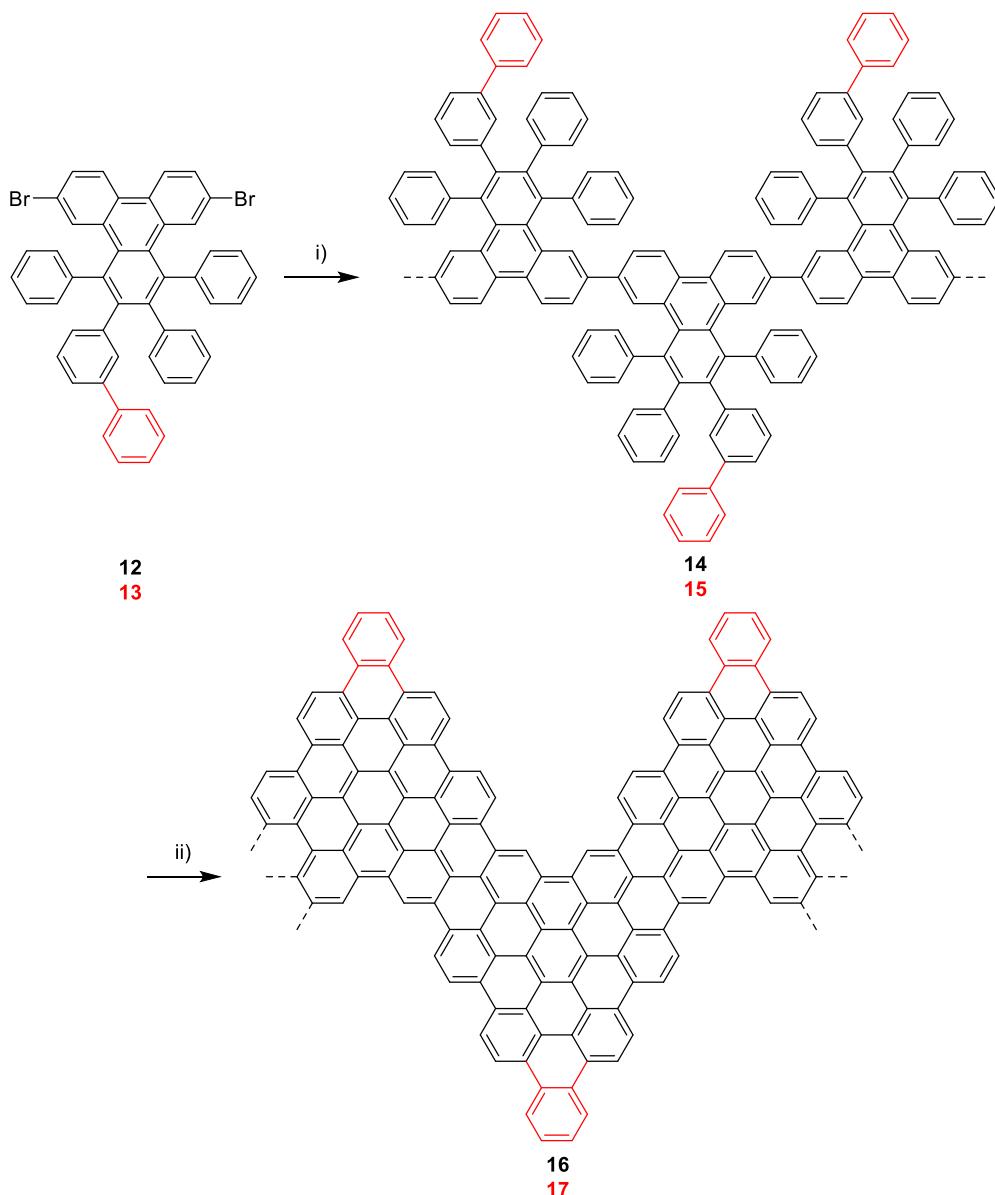
Abbildung 4: Bestimmung der Breite von sesselartigen (AGNR) und zickzack (ZGNR) Graphen-Nanoribbons.

Daraus ergeben sich folgende Anforderungen für eine präzise Einstellung der Bandlücke von **GNRs**: eine einheitliche Kantenstruktur, eine definierte Länge des **GNR** sowie eine kontrollierte Breite. Die vorherrschenden Synthesestrategien in der Literatur für die Herstellung von **GNRs** bilden die *top-down* und die *bottom-up* Strategien. Bei der *top-down* Strategie werden Kohlenstoffnanoröhren (engl.: *carbon nanotubes*, **CNT**) durch unterschiedliche Verfahren gezielt „aufgeschnitten“, um **GNRs** zu erzeugen.^[67,68] Zu den gängigen Techniken zählen die oxidative und reduktive Spaltung,^[69–71] Mikrowellenbehandlungen^[72] sowie lithographiebasierte Ansätze.^[73–75] Diese Herangehensweise zeichnet sich durch ihre Einfachheit und hohe Skalierbarkeit aus, jedoch ist sie mit Nachteilen behaftet: Die durch das Öffnen der **CNTs** entstehende **GNRs** weisen oftmals strukturelle Defekte und unzureichende Kantenpräzision auf. Derartige Defekte sind häufig auf eine unzureichende Reinheit der **CNTs** zurückzuführen, weshalb der Einsatz hochreiner **CNTs** als Voraussetzung für eine reproduzierbare Synthese und den Erhalt homogener **GNRs** unabdingbar ist. Trotz des Einsatzes von **CNTs** in hoher Reinheit werden über diese Methode Mischungen von **GNRs** mit unterschiedlichen Längen, Breiten und Kantenstrukturen erhalten.^[42,68,76–78] Besonders herausfordernd ist die gezielte Synthese von **GNRs** mit einer Breite von etwa 2 nm, welche eine mit konventionellen Silizium-Halbleitern vergleichbare Bandlücke besitzen.^[47,67]

Eine deutlich präzisere Methode ist die *bottom-up* Strategie, bei der die Synthese von **GNRs** ausgehend von kleinen molekularen Bausteinen durchgeführt wird. Diese Methode erlaubt eine präzise Kontrolle über die chemische Zusammensetzung, die Bandstruktur und -breite sowie die Kantenarchitektur der resultierenden **GNRs**. Zudem resultiert sie in einer deutlich höheren Defektfreiheit. Jedoch sind diese Synthesestrategien hinsichtlich ihrer Skalierbarkeit begrenzt und in der Regel mit höheren Kosten sowie einer erhöhten Komplexität der Syntheseprozesse verbunden.^[1,42]

Die *bottom-up* Synthese von **GNRs** lässt sich in zwei grundlegende Strategien unterteilen, eine lösungs-basierte sowie eine Oberflächensynthese.^[1] Beide Ansätze basieren auf der Polymerisations-Aromatisierungs-Strategie, welche eine konzeptionelle Ähnlichkeit zur Zipping-Methode der Leiterpolymer-Synthese aufweist. Die lösungs-basierte Synthese zeichnet sich im Vergleich zur oberflächen-basierten Synthese durch eine höhere strukturelle Vielfalt der Monomere aus. Zudem sind milder Reaktionsbedingungen wie beispielsweise geringere Reaktionstemperaturen möglich und die **GNRs** können in größeren Mengen und als Feststoff erhalten werden. Bei der lösungs-basierten Synthese erfolgt

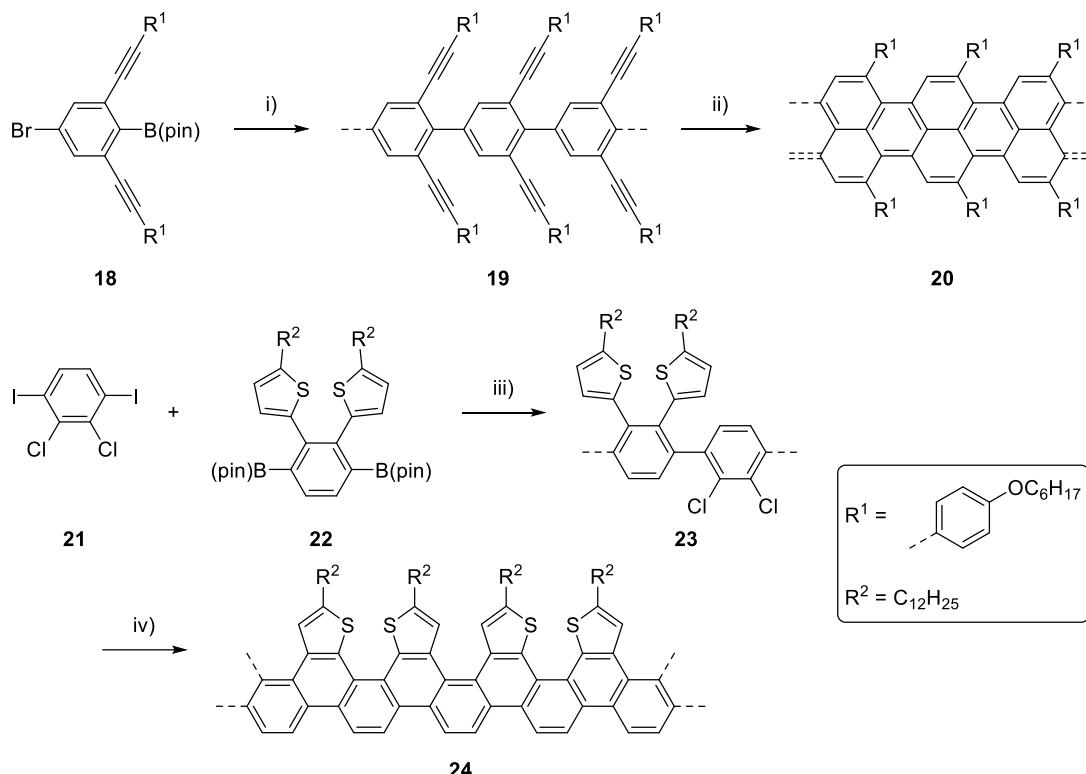
zuerst die Synthese der Präkursor-Polymere über geeignete Homo- oder Heterokupplungen, wie beispielsweise der Yamamoto-Kupplung, Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung oder Diels-Alder-Reaktion. Die nachfolgende Aromatisierung erfolgt in der Regel über eine Zyklodehydrierung, wobei die Scholl-Reaktion als die am weitesten verbreitete Methode gilt, wenngleich mit ihr eine Defektfreiheit nicht komplett erreicht werden kann.^[79] Diese Reaktion wird typischerweise unter Einsatz von Eisen(III)-chlorid in Anwesenheit von Nitromethan durchgeführt. Obwohl der genaue Mechanismus der Scholl-Reaktion bislang nicht vollständig aufgeklärt ist, hat sie sich als zentrale Reaktion für die Herstellung von **GNR**, **CNT** und **PAH** in Lösung etabliert.^[1,80,81] Vo *et al.*^[82] synthetisierten über die Scholl-Reaktion das gewinkelte **GNR**-Polymer **16** welche in 1 nm breiten **GNR** mit Längen von bis zu 100 nm vorliegt (Schema 4). Zusätzlich konnten sie zeigen, dass die Implementierung von Stickstoffatomen in das **GNR** als gezielte Dotierung zu einer vergrößerten optischen Bandlücke von 1,9 eV im Vergleich zu 1,3 eV des reinen **GNR** führt und ebenfalls einen positiven Einfluss auf ihre Selbstassemblierung im Festkörper hat.^[82,83] Eine Erweiterung des **GNR** um eine zusätzliche Phenyl-Einheit in Monomer **13** führte über die gleiche Syntheseroute zu **GNR 17**, welches eine optische Bandlücke von 1,5 eV besitzt.^[47,84] Diese Beispiele verdeutlichen, dass Modifikationen in der Breite oder auch Dotierungen durch Heteroaromaten einen deutlichen Einfluss auf die Eigenschaften des **GNRs** besitzen. **GNR 17** konnte nach erfolgter Synthese als Gas-sensor für die Detektion von niedermolekularen Alkoholen eingesetzt werden.^[47,84]



Schema 4: Lösungs-basierte Synthese von gewinkelten Graphen-Nanoribbonsn durch Vo *et al.*^[82]
i) 2,2'-Biypyridin, 1,5-Cyclooctadien, Ni(COD)₂, DMF, 80 °C, 48 h. ii) FeCl₃, CH₃NO₂, CH₂Cl₂, rt, 24 h.

Neben der lösungs-basierten Polymerisations-Aromatisierungs-Methode wurden weitere Syntheseansätze zu **GNRs** etabliert, wie zum Beispiel die Brønsted-Säure induzierte Alkin-Benanullierung des Alkin-substituierten Präkursor-Polymers **19** zum sehr gut löslichen **GNR 20** unter Verwendung von Trifluoressigsäure, gefolgt von Trifluormethansulfonsäure (Schema 5).^[85] Eine Methode zur Synthese von Thiophen-annelierten **GNRs** bildet die photochemische Zyklorehydrochlorierung von Präkursor **23** zu **GNR 24** (Schema 5).^[86] Diese Synthesemethoden sind bislang deutlich weniger verbreitet als die Polymerisations-Aromatisierungs-Methoden mittels Scholl-Reaktion. Trotzdem erfährt die Erforschung weiterer Synthesemethoden immer größeres wissenschaftliches Interesse. Einerseits um das Portfolio an Monomeren zu erweitern und neuartige **GNRs**

herzustellen. Andererseits, weil die Scholl-Reaktion häufig zu Defekten in **GNRs** führt und somit die elektronischen Eigenschaften negativ beeinflusst werden können.^[1,47,80,81,85–89]



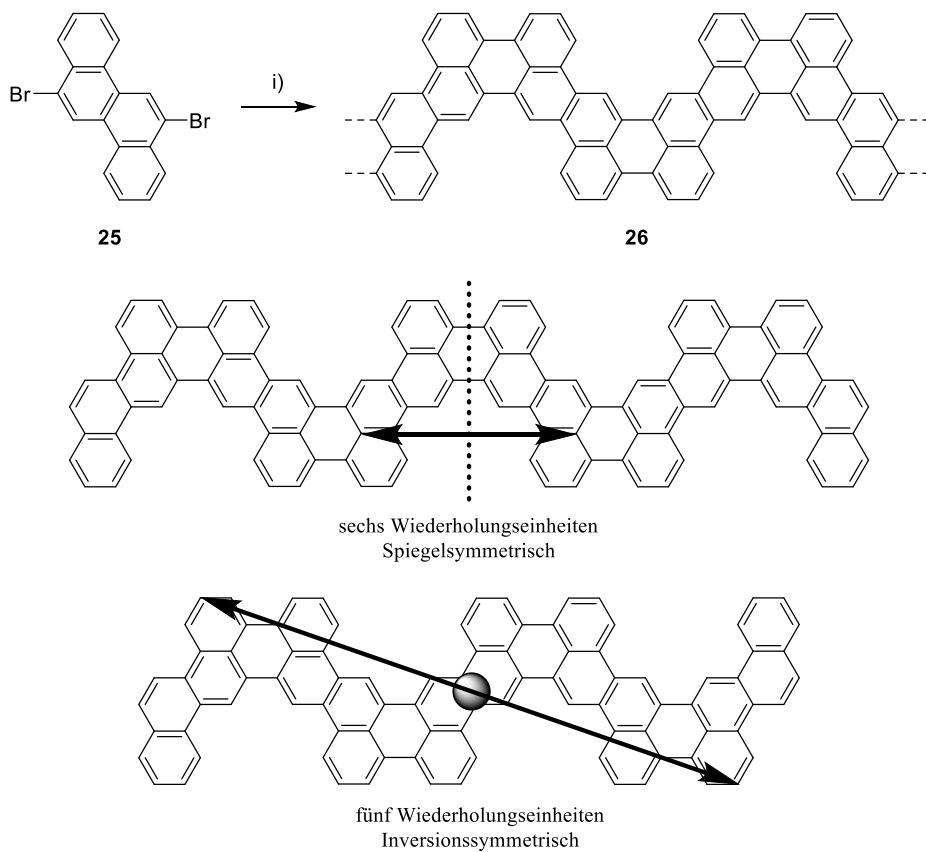
Schema 5: Brønsted-Säure induzierte Alkin-Benzannullierung und photochemische Zyklodehydrochlorierung zur Herstellung von **GNRs**.^[85,86,90] i) Pd(PPh₃)₄, K₂CO₃, Aliquat 336, Toluol/H₂O, 120 °C, 3 d. ii) Zunächst: TFA, CH₂Cl₂, RT, 24 h. Dann: CF₃SO₃H, -40 °C, 1 h. iii) Pd₂dba₃, SPhos, LiOH · H₂O, THF/H₂O, 60 °C, 24 h. iv) hν (300 nm), Decalin, 100 °C, 48 h.

Ein zentrales Problem lösungs-basierter Synthesemethoden für **GNRs** besteht in deren begrenzter Löslichkeit, was eine eingeschränkte Analysierbarkeit zur Folge hat. Deshalb haben sich Methoden wie Festkörper-Magnetresonanzspektroskopie (Festkörper-NMR), Matrix-Assistierte-Laser-Desorption-Ionisierung mit Flugzeitanalyse (Maldi-TOF) und Rastertunnelmikroskopie (STM) zur Strukturaufklärung von **GNRs** etabliert. Zusätzlich ist eine geringe Löslichkeit für die spätere Prozessierbarkeit nachteilig. Diese Problematik erhöht sich mit zunehmender Breite der **GNRs**. Ein Ansatz zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit besteht in der Einführung löslichkeitsvermittelnder Seitengruppen, welche die Dispergierbarkeit und Handhabung der **GNRs** in Lösungsmitteln verbessern können.^[1,6,47,88,89,91]

Der Nachteil der Prozessierbarkeit aufgrund von geringer Löslichkeit kann über die Oberflächensynthese umgangen werden. Müllen und Fasel entwickelten eine Prozedur, bei der

dihalogenierte Monomere auf einer Metalloberfläche sublimiert werden und die Präkursor-Polymere auf der Oberfläche über eine radikalische Kondensation hergestellt werden.^[92] Im Anschluss erfolgt die Aromatisierung mittels thermischer Aktivierung über eine Zyklorehydrierung des Präkursor-Polymers zum **GNR**. Ein weiterer Vorteil dieser Methode ist die Möglichkeit der direkten Strukturuntersuchung durch bildgebende Verfahren wie zum Beispiel mittels Rastertunnelmikroskopie. Zusätzlich ist eine Synthese von reaktiven zickzack-**GNRs** möglich, da die Synthese und die anschließende Analyse unter Hochvakuum durchgeführt werden. Nachteil dieser Methode ist jedoch, dass eine Herstellung in großen Mengen, sowie die Prozessierbarkeit der **GNRs** erschwert ist.^[1,41,89,91,93–96]

Candini *et al.*^[52] konnten **GNR 16** über die Oberflächensynthese direkt auf einer Gold(111)-Oberfläche synthetisieren und die erhaltenen **GNRs** direkt in Feld-Effekt-Transistoren implementieren (Schema 4). Houtsma *et al.*^[97] synthetisierten über die oberflächenbasierte Methode ein schmales gewinkeltes **GNR 26** aus 6,12-Dibromchrysen (**25**) auf einer Goldoberfläche, welches eine Bandlücke von 1,5 eV aufweist (Schema 6). Zusätzlich zeigten sie, dass eine Chiralität der **GNRs** über die gerade oder ungerade Anzahl der verknüpften Monomereinheiten induziert werden kann, was sich in Differenzen von bis zu 1 eV in der Bandlücke widerspiegelt.



Schema 6: Oberflächenbasierte Synthese eines schmalen, gewinkelten **GNR** durch eine dehalogenative Homokupplung^[98] und anschließender Anellierung auf einer Goldoberfläche. i) Au(111), 170 °C, Hochvakuum.^[97] Schematische Darstellung der Chiralität, hervorgerufen durch gerade und ungerade Anzahl an Wiederholungseinheiten.

Trotz großer Fortschritte in der Synthese von **GNRs** konzentriert sich das Forschungsinteresse weiterhin auf der *bottom-up* Strategie zur Synthese neuartiger **GNRs** mit definierten Randformen und Bandstrukturen, um zukünftige Anwendungen vorzubereiten.

1.2 Motivation und Strategie

Die Synthese und Erforschung von Graphen-Nanoribbons entwickelte sich, seit der erstmaligen Synthese von Graphen in den frühen 2000er Jahren, als ein schnell wachsendes Forschungsgebiet innerhalb der organischen Halbleitermaterialien. Aufgrund der einzigartigen Eigenschaften gelten sie als eine vielversprechende Materialklasse für zukünftige technologische Anwendungen in der Halbleiterindustrie. Intramolekulare oxidative Cyclodehydrierungen unter Scholl-Reaktionsbedingungen zählen zu den am häufigsten eingesetzten Methoden zur Synthese von **GNRs**. Allerdings ist ihre Anwendung mit grundlegenden Einschränkungen verbunden. Die Reaktivität ist auf bestimmte Monomerstrukturen begrenzt, und die mangelnde Regioselektivität führt häufig zu unerwünschten Nebenreaktionen, welche infolgedessen die Eigenschaften stark beeinflussen. Daher ist die Entwicklung alternativer und effizienter Syntheserouten für die Herstellung neuartiger **GNRs** von zentraler Bedeutung.^[41,80,99]

Der erste Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Ausnutzung der von Feofanov *et al.*^[100,101] entwickelten *dehydative π-extension reaction* (DPEX-Reaktion) zur Synthese kleiner, gewinkelt-verknüpften Acen-Moleküle als Werkzeug für die lösungs-basierte *bottom-up* Synthese von Leiterpolymeren des Graphen-Nanoribbon-Typs. Die DPEX-Reaktion entspricht einer Säure-induzierten reduktiven intramolekularen Zyclisierung von Aldehyden mit einem aromatischen System. Die Anwendung dieser Reaktion als Verleiterungs- beziehungsweise Aromatisierungsmethode für die **GNR**-Synthese soll in dieser Arbeit zum einen das Repertoire an Syntheserouten zu **GNRs** erweitern und dadurch zwei neuartige, gewinkelte und lineare Graphen-Nanoribbons (**PGNRA-e** und **PyGNRA-e**) synthetisiert werden (Abbildung 5).

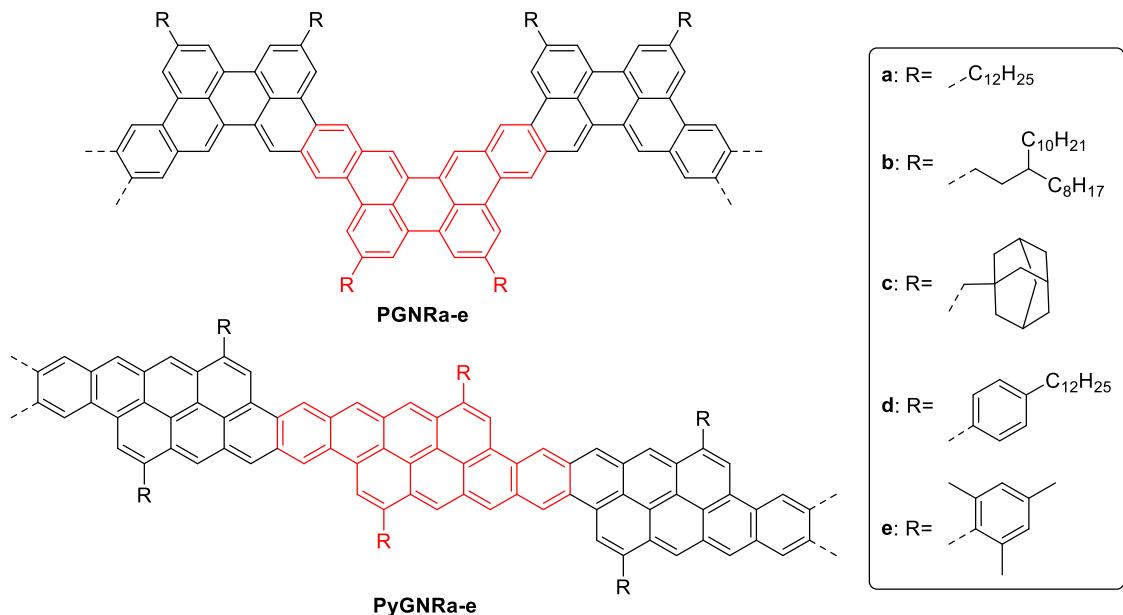
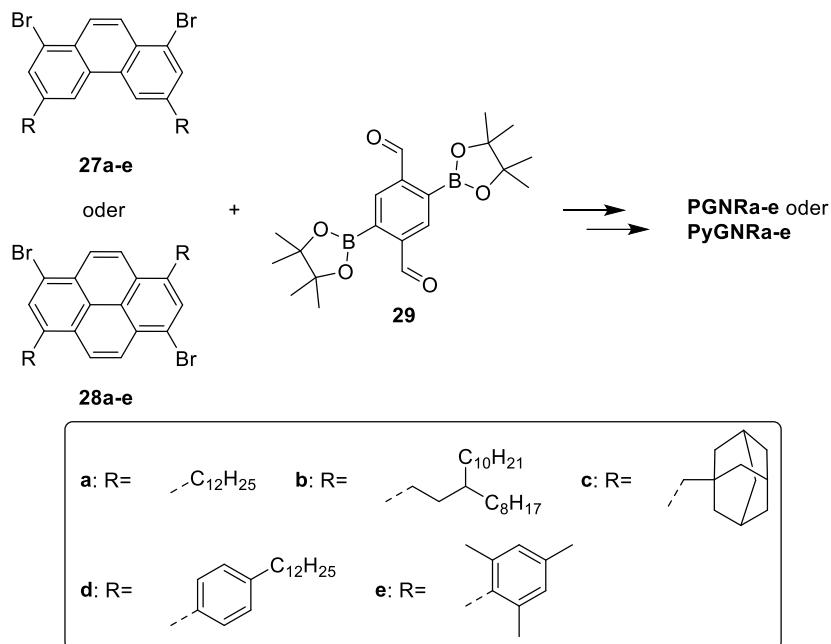


Abbildung 5: Anvisierte GNR-Strukturen basierend auf Monomeren mit löslichkeitsvermittelnden Gruppen auf Phenanthren- und Pyren-Basis.

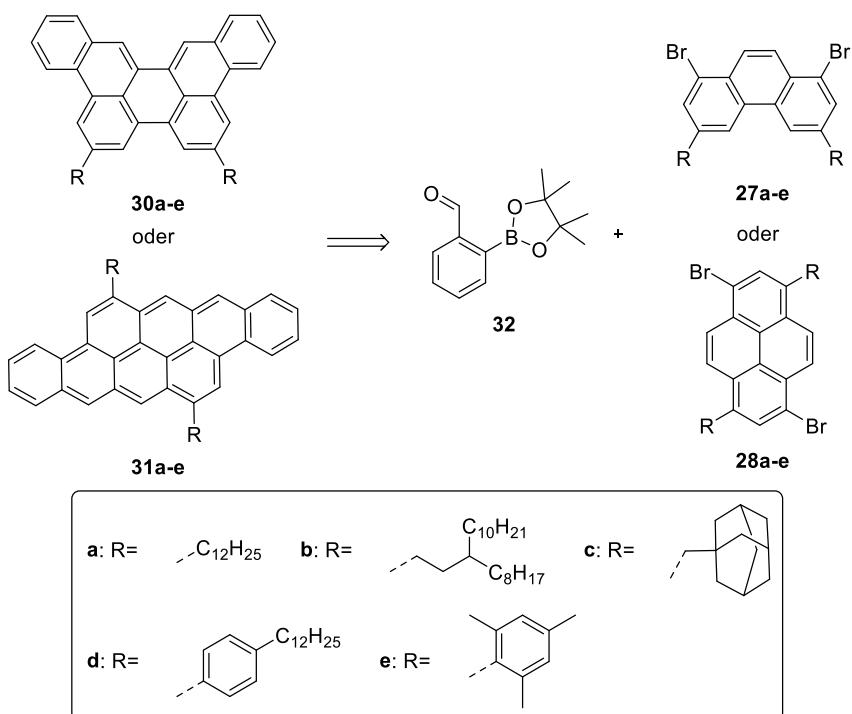
GNRs neigen in Lösung zur Aggregation, weshalb während der lösungs-basierten Synthese das *Hairy-Rod*-Prinzip angewandt werden soll. Dabei wird im Verlauf des Kapitels der Einfluss unterschiedlicher löslichkeitsvermittelnder Gruppen auf ihre Aggregationsunterdrückung untersucht. Nach erfolgter Synthese sollen die erhaltenen **GNRs** auf ihre optischen und elektronischen Eigenschaften untersucht werden und mittels NMR- und IR-Spektroskopie auf Defektfreiheit untersucht werden. Im Anschluss wird in Zusammenarbeit mit einem Kooperationspartner versucht, die **GNRs** über Rastertunnelmikroskopie bildlich darzustellen und auf ihre Selbstassemblierung auf Oberflächen zu untersuchen.

Die Synthese der **GNRs** soll über die zweistufige Polymerisations-Aromatisierungs Methode durchgeführt werden (Schema 7). Dabei werden die zuvor synthetisierten Phenanthren- (**27a-e**) und Pyren-basierten (**28a-e**) Monomere, welche verschiedene löslichkeitsvermittelnde Seitengruppen enthalten, über eine Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung mit dem Co-Monomer **29** polymerisiert. Im Anschluss wird die DPEX-Reaktion als Verleiterungs-, beziehungsweise Aromatisierungsmethode angewandt, um die entsprechenden **GNRs** zu erzeugen.



Schema 7: Allgemeines Reaktionsschema der geplanten Polymerisations-Aromatisierungs Methode für die Graphen-Nanoribbon-Synthese.

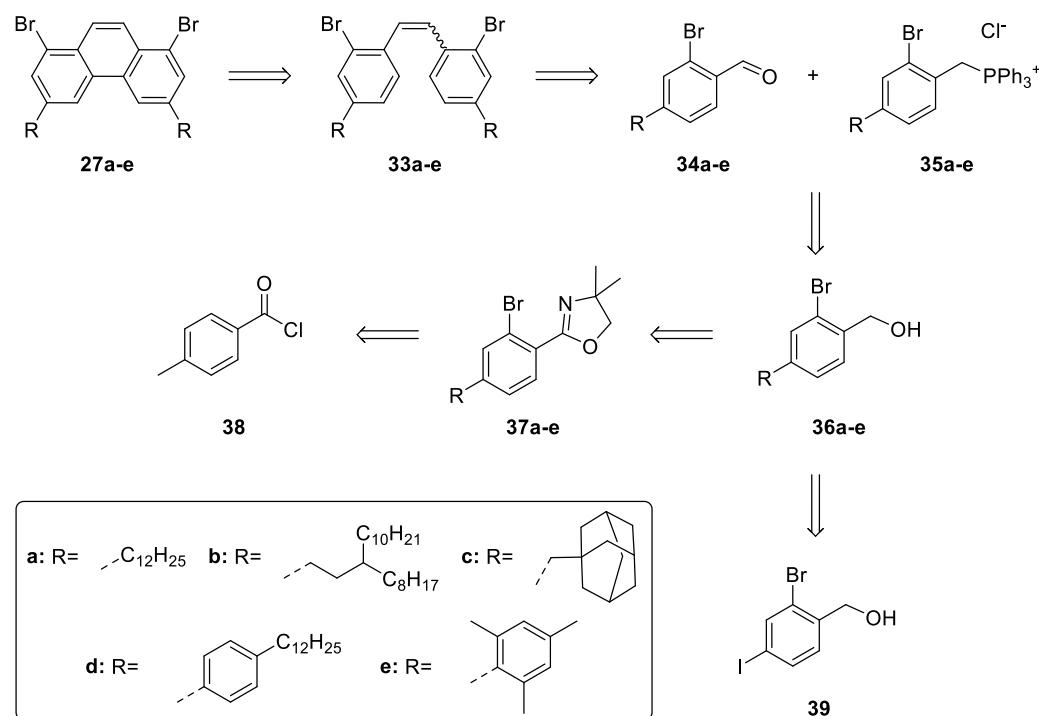
Zusätzlich sollen neben den Polymeren **PGNRa-e** und **PyGNRa-e** auch die entsprechenden Modellverbindungen synthetisiert werden, deren Struktur den rot markierten Untereinheiten (Abbildung 5) der Polymere **PGNRa-e** und **PyGNRa-e** entsprechen (Schema 8). Die Dibenzoperylen-Modellverbindungen **30a-e** sowie die Dibenzanthren-Modellverbindungen **31a-c** sollen ausgehend der Monomere **27a-e** und **28a-e** zusammen mit dem zuvor hergestellten *ortho*-Boronsäureesterbenzaldehyd **32** synthetisiert werden. Die Modellverbindungen sollen zunächst über eine Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung der Verbindungen **27a-e** oder **28a-e** und **32** mit anschließender Aromatisierung unter den DPEX-Bedingungen hergestellt werden. Die erhaltenen Produkte werden im Anschluss auf ihre optischen und elektronischen Eigenschaften untersucht und ebenfalls über Rastertunnelmikroskopie bildlich dargestellt. Speziell die NMR- und IR-spektroskopischen Untersuchungen sollen für die Identifizierung einer Defektfreiheit der Polymere **PGNRa-e** und **PyGNRa-e** wichtige Vorkenntnisse liefern.



Schema 8: Retrosynthese der Dibenzoperylen-Modellverbindungen **30a-e** und der Dibenzanthren-Modellverbindungen **31a-e**.

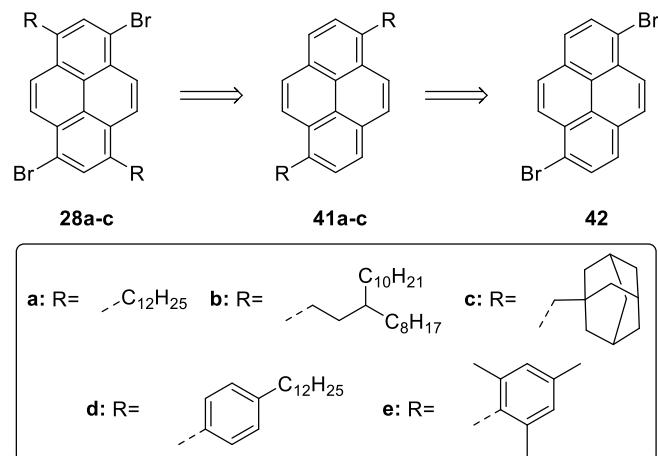
Die Herstellung der Phenanthren-basierten Monomere für die Synthese gewinkelter Graphen-Nanoribbons erfolgt angelehnt an die entwickelte Synthese von Phenacenen durch Mallory *et al.*^[102] Die Synthese wird ausgehend von *p*-Toluoylchlorid (**38**) für die Monomere mit aliphatischen Seitengruppen beziehungsweise von 4-Iod-2-brom-benzoesäure (**39**) für die Monomere mit aromatischen Seitengruppen durchgeführt (Schema 9). Aufgrund der erhöhten Reaktivität des Phenanthren-Gerüsts an der Brückenpositionen 9 und 10 ist eine chemische Modifikation ausgehend von Phenanthren zum anvisierten Substitutionsmuster nicht möglich, weshalb das Phenanthrengerüst aus kleineren aromatischen Untereinheiten aufgebaut werden muss. Die Einführung der aromatischen Seitengruppen erfolgt über eine Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung mit Benzylalkohol **39** und dem entsprechenden aromatischen Boronsäureester oder der Boronsäure der Seitengruppen **d** oder **e**. Die Einführung der aliphatischen Seitengruppen erfolgt über Lithierung der aromatischen Methylgruppe des Oxazolin geschützten *p*-Toluoylchlorid **37a-c** und anschließender Substitution unter Verwendung des entsprechenden halogenierten Alkans **a-c**. Im Anschluss wird die Oxazolin-Schutzgruppe durch die Verwendung von Trifluormethansulfonsäureanhydrid und nachfolgender Reduktion zum benzylischen Alkohol **36a-c** umgewandelt. Ab diesem Zwischenschritt werden die Synthesewege zusammengeführt und aus den benzylischen Alkoholen **36a-e** werden im weiteren Ver-

lauf die entsprechenden Wittig-Salze **35a-e** sowie die entsprechenden Benzaldehyde **34a-e** synthetisiert. Nach erfolgter Wittig-Reaktion wird eine UV-katalysierte Zyklisierung unter Katz-Bedingungen^[103] durchgeführt, um letztlich die Phenanthren-basierten Monomere **27a-e** zu erhalten.



Schema 9: Retrosynthese zur Herstellung der Phenanthren-basierten Monomere **27a-e**.

Zusätzlich sollen für die Synthese der linearen Graphen-Nanoribbons Pyren-basierte Monomere hergestellt werden (Schema 10). Ausgehend von 1,6-Dibrompyren (**42**) werden über Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungen sowohl die aliphatischen als auch aromatischen löslichkeitsvermittelnden Gruppen eingeführt und der Pyren-Kern unter Verwendung von Brom im letzten Schritt bromiert.

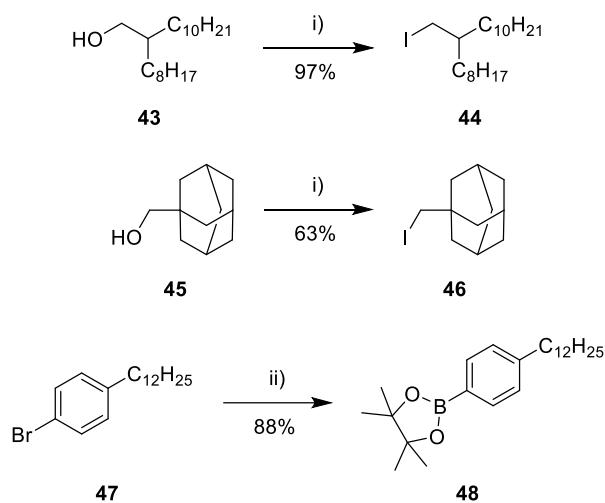


Schema 10: Retrosynthese zur Herstellung der Pyren-basierten Monomere.

1.3 Ergebnisse und Diskussion

1.3.1 Synthese der Phenanthren- und Pyren-basierten Monomere

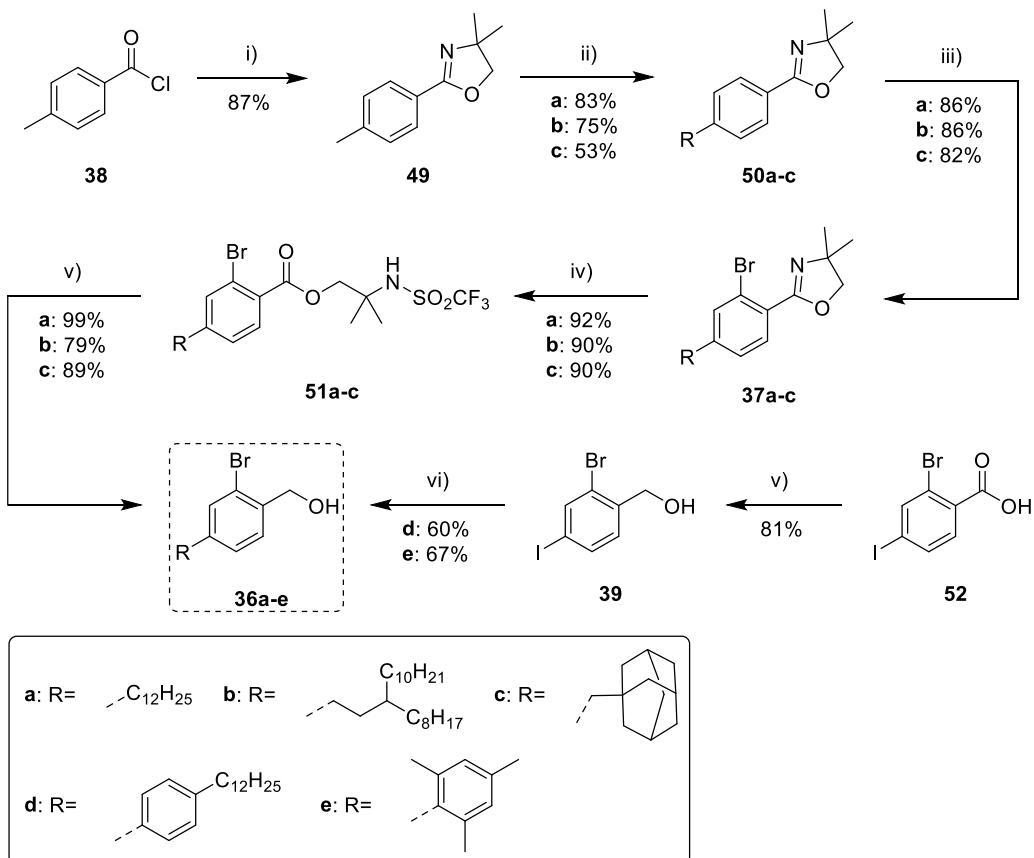
In diesem Kapitel wird die Entwicklung der Synthese der Phenanthren- und Pyren-basierten Monomere für die spätere Graphen-Nanoribbon Synthese diskutiert. Für alle nachfolgenden Synthesen wurden zu Beginn die nicht kommerziell erhältlichen Seitengruppenbausteine, die Iodalkane **44** und **46** sowie der Aryl-Boronsäureester **48**, synthetisiert (Schema 11).



Schema 11: Darstellung der Seitengruppenbausteine für die nachfolgenden mehrstufigen Monomersynthesen. i) PPh₃, Imidazol, Iod, CH₂Cl₂, 0 °C → RT, 16 h. ii) Bis(pinacolato)diboron, KOAc, Pd(dppf)Cl₂, 1,4-Dioxan, 90 °C, 18 h.

Die iodierten Alkane wurden angelehnt an eine literaturbekannte Synthese, ausgehend vom entsprechenden kommerziell erhältlichen Alkohol über eine Appel-ähnliche Reaktion unter Zuhilfenahme von Triphenylphosphan, 1*H*-Imidazol und Iod hergestellt.^[104] Aryl-Boronsäureester **48** wurde ausgehend von 1-Brom-4-dodecylbenzol (**47**) über eine Palladium-(II) katalysierte Miyaura-Borylierung synthetisiert.^[105]

Die Synthese der alkyesubstituierten Phenanthren-Monomere wurde anhand einer Syntheseroute von Mallory *et al.*^[102] ausgehend von *p*-Toluoylchlorid (**38**) entwickelt (Schema 12). Die Einführung der Arylsubstituenten hingegen bedarf einer Modifikation der vorherigen Route und wurde ausgehend von 2-Brom-4-iodbenzoësäure (**52**) durchgeführt. Beide Syntheserouten vereinen sich im späteren Verlauf auf der Stufe des Benzylalkohols **36a-e** als Zwischenprodukt.



Schema 12: Synthesepfad zur Herstellung der Benzylalkohole **36a-e**. i) Zunächst: 2-Amino-2-methylpropanol, Net_3 , CH_2Cl_2 , $0^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$, 16 h. Dann: Thionylchlorid, CH_2Cl_2 , $0^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$, 16 h. Dann: 2 M NaOH , MeOH , RT, 16 h. ii) Diisopropylamin, $n\text{-BuLi}$, Iodalkane **a-c**, THF , $0^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$, 16 h. iii) $n\text{-BuLi}$, Br_2 , THF , $-40^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$, 16 h. iv) Trifluormethansulfonsäureanhydrid, CH_2Cl_2 , $0^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$, 30 min. v) AlCl_3 , NaBH_4 , THF , 70°C , 16 h. vi) **48** oder Mesitylboronsäure, K_2CO_3 , $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, $\text{THF}/\text{H}_2\text{O}$ 4/1, 75°C , 16 h.

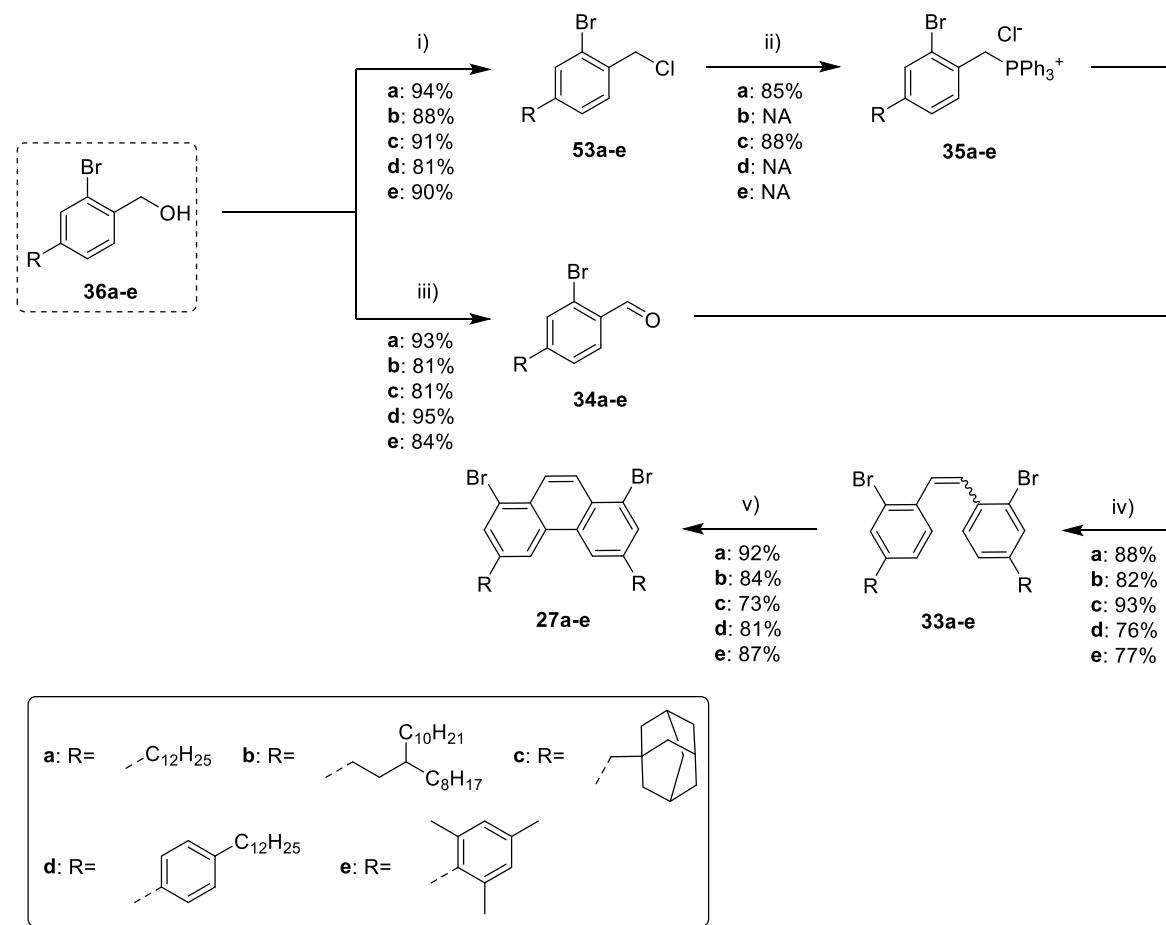
Die Herstellung der alkylsubstituierten Phenanthrene wurde ausgehend von *p*-Toluylchlorid (**38**) realisiert. Zunächst wurde eine Oxazolin-Schutzgruppe über eine dreistufige Synthese mit 2-Amino-2-methylpropanol eingeführt. Dabei erfolgt ein nucleophiler Angriff der Aminogruppe an das Carbonsäurechlorid und im nächsten Schritt der Ringschluss zum Oxazolin **49** unter Zugabe von Thionylchlorid. Die Einführung der Alkyl-Seitenketten erfolgte über einen Wasserstoff-Lithium-Austausch an der benzyllischen Methylgruppe durch die sterisch anspruchsvolle Base Lithiumdiisopropylamin (LDA) mit anschließender Zugabe des entsprechenden Iodalkans **a-c**. Eine Lithierung an der benzyllischen Position ist aufgrund des starken elektronenziehenden Charakters der Oxazolin-Schutzgruppe und durch die Verwendung der sterisch anspruchsvollen Base bevorzugt. Verbindungen **50a-c** konnten in Ausbeuten von 53-83% erhalten werden. Im nächsten Schritt erfolgte eine Lithierung des aromatischen Kerns mittels *n*-Butyllithium in *ortho*-Position zur Oxazolin-Schutzgruppe. Durch die Zugabe von elementarem Brom fand ein Lithium-Brom-Austausch statt und Verbindungen **37a-c** wurden in hohen Aus-

beuten von 82-86% erhalten. Nach Mallory *et al.*^[102] sollte die Hydrolyse der Oxazolin-Schutzgruppe zur Carbonsäure durch die Verwendung von wässriger 3 M-Salzsäure-Lösung durchgeführt werden und diese im Anschluss durch Boran zu den Benzylalkoholen **36a-c** reduziert werden. Dies führte jedoch nicht zur Produktbildung. ¹H-NMR-Analysen der erhaltenen Substanzmischungen ergaben eine hohe Konzentration an Edukt, wässrige 3 M-Salzsäure-Lösung führt demnach nicht zu einer Entschützung des hergestellten Oxazolins. Aufgrund dessen wurde Trifluormethansulfonsäureanhydrid als Ringöffnungsreagenz verwendet.^[106] Die Carbonsäureester **51a-c** konnten in sehr hohen Ausbeuten von 90-92% erhalten werden. Im ¹³C-NMR-Spektrum zeigt sich die erfolgreiche Ringöffnung durch das Auftreten des stark tieffeldverschobenen Carbonyl-Kohlenstoffsignals bei 165,9 ppm. Im letzten Schritt zur Herstellung der Benzylalkohole **36a-c** wurde ein von Brown *et al.*^[107] entwickeltes Reduktionsmittel aus Natriumborhydrid und Aluminiumchlorid verwendet und die Alkohole konnten in hohen Ausbeuten von 79-99% erhalten werden. Der Erfolg der Reaktion ließ sich an dem Fehlen des Carbonyl-Kohlenstoffsignals im ¹³C-NMR-Spektrum belegen. Vorangegangene Experimente unter Verwendung gängiger Reduktionsmittel wie Lithiumaluminiumhydrid (LAH) oder Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL-H) führten nicht zum angestrebten Produkt. Während der Einsatz von LAH eine zusätzliche Debromierung des aromatischen Kerns bewirkte, zeigte DIBAL-H eine unzureichende Reaktivität, um eine Reduktion der Carbonsäureester **51a-c** zu ermöglichen.

Neben den Alkylsubstituenten als löslichkeitsvermittelnde Seitengruppen wurden auch Arylsubstituenten eingeführt, weshalb die Syntheseroute adaptiert werden musste. Begonnen wurde mit der Reduktion von 2-Brom-4-iodbenzoësäure (**52**) zum 2-Brom-4-iodbenzylalkohol (**39**) durch die Verwendung des zuvor beschriebenen Reduktionsmittels aus Natriumborhydrid und Aluminiumchlorid. Das Produkt **39** wurde mit einer Ausbeute von 81% isoliert. Die Produktbildung konnte durch das Verschwinden des Carbonyl-Kohlenstoff-Signals im ¹³C-NMR-Spektrum belegt werden. Darüber hinaus deuten die drei aromatischen Signale bei 7,89; 7,66 und 7,24 ppm im ¹H-NMR-Spektrum auf das Vorhandensein der Iod- und Brom-Substituenten hin, was zusätzlich durch die FD-Massenspektrometrie unterstützt wurde ($m/z [M]^+$ gefunden: 311,8649; berechnet für $[C_7H_6OBrI]^+$: 311,8647). Für die Einführung der aromatischen Substituenten in para-Position wurde im nächsten Schritt eine Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung^[108] mit Tetraakis(triphenylphosphin)palladium(0) als Katalysator durchgeführt. Dabei wurde die sehr

unterschiedliche Reaktivität der Brom- und Iod-Substituenten ausgenutzt, um Boronsäureester **48** und Mesitylboronsäure in *para*-Position zur Hydroxyethylgruppe zur Reaktion zu bringen. Die Benzylalkohole **36d-e** wurden in Ausbeuten von 60% und 67% erhalten. Die Einführung des Substituenten in *para*-Position konnte durch NMR-Spektroskopie und ESI-Massenspektrometrie belegt werden (*m/z* [M+Na]⁺ gefunden: 453,1763; berechnet für **36d** [C₂₅H₃₅BrO+Na]⁺; 453,1763; *m/z* [M+Na]⁺ gefunden: 327,0355; berechnet für **36e** [C₁₆H₁₇BrO+Na]⁺: 327,0355).

Die Syntheserouten des alkyl- und arylsubstituierten Phenanthrens sind ab der Stufe der Benzylalkohole **36a-e** identisch und in Schema 13 abgebildet.



Schema 13: Synthesepfad zur Herstellung der aryl- und alkylsubstituierten Phenanthrene **27a-e**.

- i) Thionylchlorid, Pyridin, Toluol, 0 °C → 110 °C, 2 h.
- ii) Triphenylphosphan, Xylol, 140 °C, 16 h.
- iii) Pyridiniumchlorochromat, CH₂Cl₂, RT, 16 h.
- iv) 50gew% wässrige NaOH, CH₂Cl₂, 50 °C, 1 h.
- v) Propylenoxid, Iod, Cyclohexan, RT, hν (365 nm, 30 Watt), 18 h.

Ausgehend von den Benzylalkoholen **36a-e** wurde eine Pyridin-katalysierte Substitution des Alkohols mittels Thionylchlorid durchgeführt und die Produkte **53a-e** in hohen Ausbeuten von 81-94% erhalten. Im nächsten Schritt wurde unter der Verwendung von

Triphenylphosphan das entsprechende Triphenylphosphonium-Salz für die nachfolgende Wittig-Reaktion^[109] synthetisiert. Verbindungen **35a** und **35c** fielen aufgrund ihrer geringen Löslichkeit aus der Reaktionslösung aus und konnten als reiner Feststoff in einer Ausbeute von 85% und 88% erhalten werden. Die Triphenylphosphonium-Salze **35b**, **35d** und **35e** konnten aufgrund der deutlich höheren Löslichkeit nicht durch Ausfällen sauber isoliert werden. Daher wurde versucht, nicht reagiertes Triphenylphosphan durch Ausfällen aus Hexan zu entfernen, wobei keine vollständige Entfernung erzielt werden konnte. Im Anschluss wurden die erhaltenen Rohprodukte **35b**, **35d** und **35e** ohne weitere Aufarbeitung und Analytik im nächsten Schritt weiterverwendet. Die Benzaldehyde **34a-e** wurden über die Oxidation der Benzylalkohole **36a-e** durch das Corey-Reagenz^[110] Pyridiniumchlorochromat in Ausbeuten von 81-95% erhalten. Die Reaktion wurde unter Ausschluss von Wasser durchgeführt, wodurch sichergestellt wurde, dass eine Oxidation zur Carbonsäure unterdrückt wird und die Oxidation auf der Stufe des Aldehyds stehen bleibt. Der Erhalt des Produkts lässt sich durch das stark tieffeldverschobene Aldehydprotonensignal bei ungefähr 10,4 ppm im ¹H-NMR-Spektrum belegen. Im nächsten Schritt erfolgte eine Wittig-Reaktion^[109] zwischen den zuvor synthetisierten Benzaldehyden **34a-e** und den Triphenylphosphonium-Salzen **35a-e** zu entsprechenden Stilbenen **33a-e**. Unter Verwendung von 50%iger wässriger Natronlauge-Lösung erfolgte die Aktivierung der Triphenylphosphin-Salze **35a-e** zu den entsprechenden Yliden. Die Stabilität des Ylids bestimmt dabei die bevorzugte Bildung eines *E*- oder *Z*-Isomers. In Abbildung 7 ist der aromatische Bereich des ¹H-NMR-Spektrums des Stilbens **33a** abgebildet. Die Signale bei 7,41; 6,93; 6,84 und 6,73 ppm können im Vergleich zur Literatur dem *Z*-Isomer des Stilbens zugeordnet werden.^[102] Alle weiteren aromatischen Signale mit geringerer Intensität sind dem *E*-Isomers des Stilbens zuzuordnen und mit *E* gekennzeichnet. Die geringere Intensität der Signale deutet auf einen Überschuss des *Z*-Isomers hin, wie ihn auch Mallory *et al.*^[102] beim entsprechenden Stilben mit Hexyl-Seitengruppen beobachteten, wie also auch beim hier verwendeten Stilben mit einer Dodecyl-Seitengruppe. Im ¹H-NMR-Spektrum der Stilbene **33d+e** ist hingegen kein Signal für das zum *E*-Isomer sichtbar. Das deutet auf eine hohe Stabilität der Ylide mit aromatischen Seitengruppen hin, und somit wird eine Bildung des *Z*-Isomers bevorzugt.

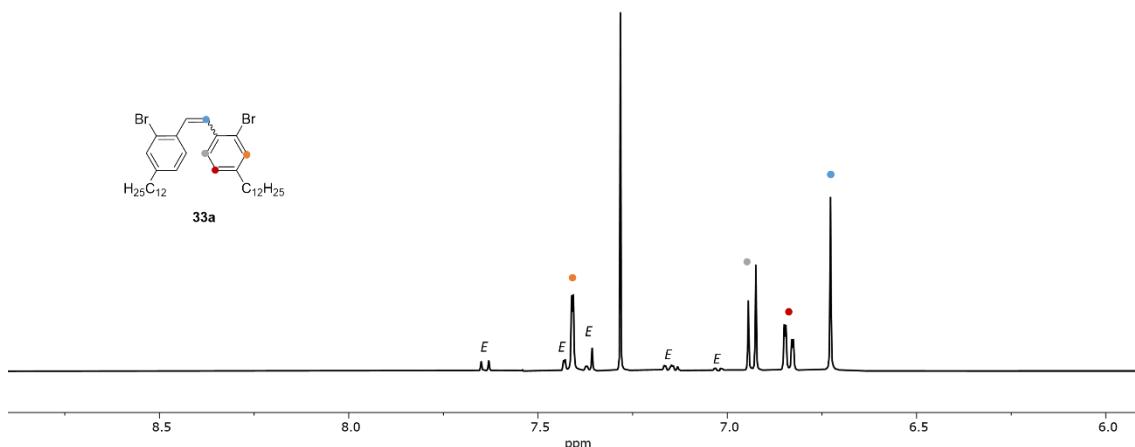
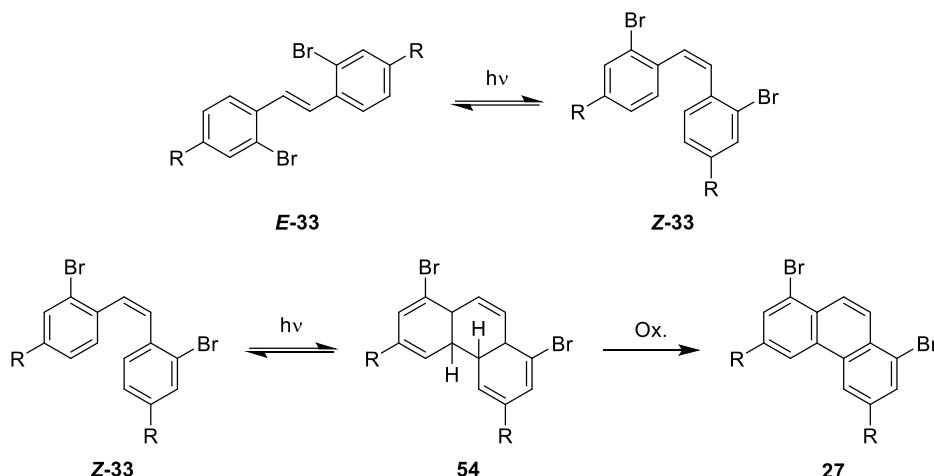


Abbildung 6: Ausschnitt des aromatischen Bereichs des ¹H-NMR-Spektrums des Stilben Isomerengemisches am Beispiel des Stilbens **33a** (in CDCl₃).

Im letzten Schritt erfolgte eine photochemische Zyklisierung unter Katz-Bedingungen, welche eine Erweiterung der photochemischen oxidativen Zyklisierung nach Mallory darstellt.^[103] Der Mechanismus der Mallory-Reaktion ist im folgenden abgebildet (Schema 14). Bei der Reaktion hat das Vorhandensein des *E*-Isomers keinen negativen Einfluss auf einen erfolgreichen Verlauf, da eine photokatalysierte Isomerisierung zum *Z*-Isomer und zurück erfolgen kann.^[111] Somit ist eine Verwendung eines *E/Z*-Isomerengemisch möglich, obwohl aufgrund der räumliche Nähe der reaktiven Positionen lediglich das *Z*-Isomer zur photochemischen Zyklisierung fähig ist. Mallory^[112] postulierte, dass die photokatalytische Spaltung von Iod den Start der Reaktion bildet. Die dabei entstehenden Iod-Radikale reagieren über eine H-Abstrahierung des aromatischen Kerns in *ortho*-Position zum Alkensubstituenten zu Iodwasserstoff, wobei ein Diradikal des Stilbens an den entsprechenden Positionen entsteht. Eine Radikalkombination führt im Anschluss zur Bildung des Dihydrophenanthrens **54**. Die Iod-Radikale abstrahieren im letzten Schritt beide Protonen des Dihydrophenanthrens **54**, was in der Ausbildung des Phenanthrens **27** resultiert. Der bei der Reaktion entstehende Iodwasserstoff wird durch den Einsatz von Propylenoxid erneut zu Iod oxidiert, welches dann im weiteren Verlauf wieder photokatalytisch gespalten werden kann.



Schema 14: Allgemeines Reaktionsschema der Mallory-Reaktion.^[103]

Die Katz-Bedingungen lösten 1991 das Problem von auftretenden Nebenreaktionen bei erhöhter Iod-Konzentration, höhere Iod-Konzentrationen führten wiederum zu höheren Reaktionsausbeuten. In den neu entwickelten Bedingungen wird Propylenoxid eingesetzt, um den entstehenden Iodwasserstoff abzufangen, als Konsequenz müssen anstatt katalytischer Mengen nun stöchiometrische Mengen Iod eingesetzt werden. Zusätzlich beeinflusst die Wellenlänge des UV-Lichts die Reaktion. Es stellte sich heraus, dass Licht der Wellenlänge von 254 nm zu unsauberen Produkten führte, 390 nm-Licht zu keiner Produktbildung, jedoch die Verwendung von Licht mit einer Wellenlänge von 365 nm zu sauberen Phenanthrenen in hohen Ausbeuten von bis zu 92% führte. Ein beispielhafter Vergleich der aromatischen Bereiche der ^1H -NMR-Spektren des Stilbens **33a** und Phenanthrens **27a** ist in Abbildung 7 aufgeführt, die aliphatischen Signale wurden hier der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt. Wie oben bereits beschrieben sind im Spektrum des Stilbens sowohl das *E*- als auch das *Z*-Isomer vorhanden. Nach der Photozyklisierung sind lediglich drei Signale im aromatischen Bereich bei 8,43 ppm (rot), 8,20 ppm (blau), und 7,79 ppm (orange) sichtbar, welche den drei vorhandenen Protonen des Stilben **27a** zugeordnet werden können. Zudem ist eine Änderung des roten Doublets hin zu einem Singulett sichtbar, aufgrund des Verschwindens des benachbarten Protons (graues Signal in **33a**). Die erfolgreiche Produktbildung wurde über FD-Massenspektrometrie ($m/z [M]^+$ gefunden: 670,2658; berechnet für $[\text{C}_{38}\text{H}_{56}\text{Br}_2]^+$: 670,2743) unterstrichen. Gleiche Ergebnisse wurden für die Verbindungen **27b-e** erhalten und werden hier nicht gesondert diskutiert.

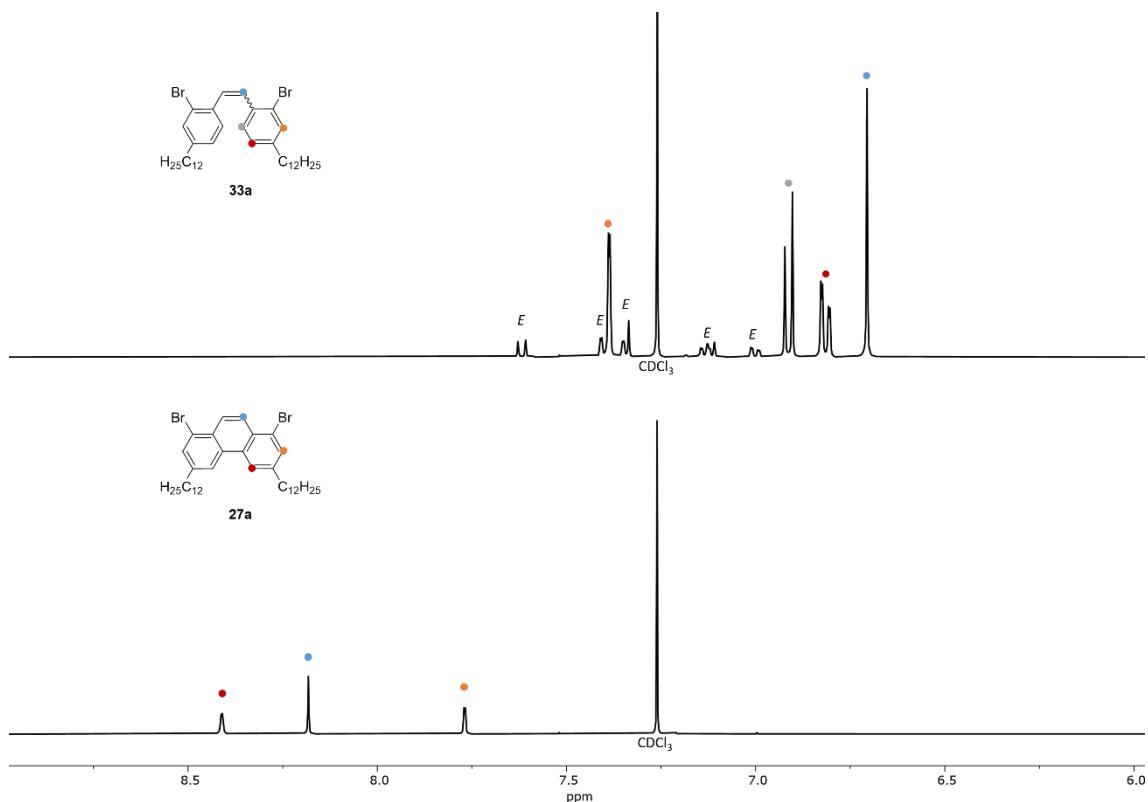


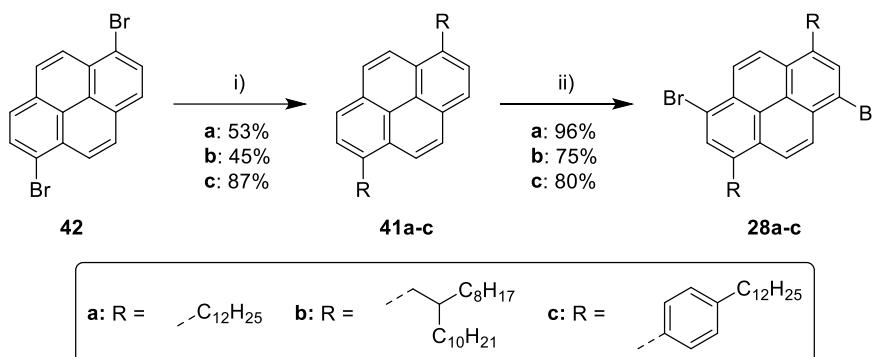
Abbildung 7: Abbildung des aromatischen Bereichs im ¹H-NMR-Spektrum des Stilben Isomerengemisches **33a** (oben, in CDCl₃) und Phenanthrens **27a** (unten, in CDCl₃).

Die Gesamtausbeuten über elf, beziehungsweise oder sieben Reaktionsschritte für die Synthese der alkyl- oder arylsubstituierten Phenanthrene sind in Tabelle 1 aufgelistet. Die Optimierung der einzelnen Syntheseschritte wurde an den Verbindungen der Reihe **38a**→**27a** durchgeführt und im Anschluss auf die weiteren Verbindungen **b-e** übertragen. Die geringe Gesamtausbeute von Stilben **27c** mit 16% lässt sich vor allem über die geringe Ausbeute bei der Einführung des Adamantyl-Rests in Verbindung **50c** mit lediglich 53% Ausbeute erklären.

Tabelle 1: Gesamtausbeuten der Phenanthren-basierten Monomer Synthese.

	27a	27b	27c	27d	27e
Gesamtausbeute	34%	21%	16%	24%	23%

Zusätzlich wurden neben den Phenanthren-basierten Monomeren ebenfalls Pyren-basierte Monomere synthetisiert, deren Syntheseroute in Schema 15 abgebildet sind.



Die Synthese wurde ausgehend von 1,6-Dibrompyren (**42**) durchgeführt. Für die Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung der Alkylsubstituenten wurde das entsprechende Alken unter Verwendung von 9-Borabicyclo[3,3,1]nonan (9-BBN) einer Hydroborierung unterzogen. Die Hydroborierung findet durch das sterisch anspruchsvolle 9-BBN quantitativ in der endständigen Position der Alkylkette statt. Die Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung des Pyrens und der borierten Alkylketten wurde unter Verwendung des Katalysatorsystems aus Palladiumacetat und SPhos durchgeführt. 1,6-Dialkylpyrene **41a+b** wurden in Ausbeuten von 53% und 45% erhalten. Die Dodecylphenyl-Substituenten wurden über eine Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung von Verbindung **48** und 1,6-Dibrompyren unter Verwendung von Pd(dppf)Cl₂ als Katalysator eingeführt und Verbindung **41c** wurde mit einer hohen Ausbeute von 87% erhalten. Im letzten Schritt erfolgte eine Bromierung in den Positionen 3 und 8 des Pyrens unter Verwendung von elementarem Brom. Die Durchführung bei geringer Temperatur und unter Lichtausschluss führte zur bevorzugten Bromierung des aromatischen Kerns und zu hohen Ausbeuten von bis zu 96%. Die Produkte konnten über ¹H-NMR-Spektroskopie identifiziert werden, exemplarisch sind die Spektren von Verbindung **41a** und **28a** in Abbildung 8 gezeigt. Eine genaue Zuordnung der aliphatischen Signale kann im experimentellen Teil nachvollzogen werden (3.4.2). Im aromatischen Bereich von Verbindung **40a** sind drei Signale bei 8,22 ppm (violett), 8,10–8,03 ppm (Dublett, rot) und 7,85 ppm (blau) sichtbar mit einem Gesamtintegral von acht Protonen, welche dem Pyren-Kern gemäß der Abbildung zugeordnet werden können. Durch die Bromierung in 3. und 8. Position des Pyren-Kerns sind im unteren Spektrum weiterhin drei Signale sichtbar, deren Integrale aber zu sechs Protonen addieren. Bei

8,20 ppm (rot) befindet sich ein Singulett, welches eindeutig dem Proton in 2. Position des Pyrens zugeordnet werden kann. Die beiden Doublets bei 8,50 (violett) und 8,31 ppm (blau) besitzen beide ein Integral von zwei Protonen und zeigen den für zugewandte Kopplungspartner typischen Dacheffekt. Gleiche Ergebnisse wurden für Verbindungen **41b+c** und **28b+c** erhalten.

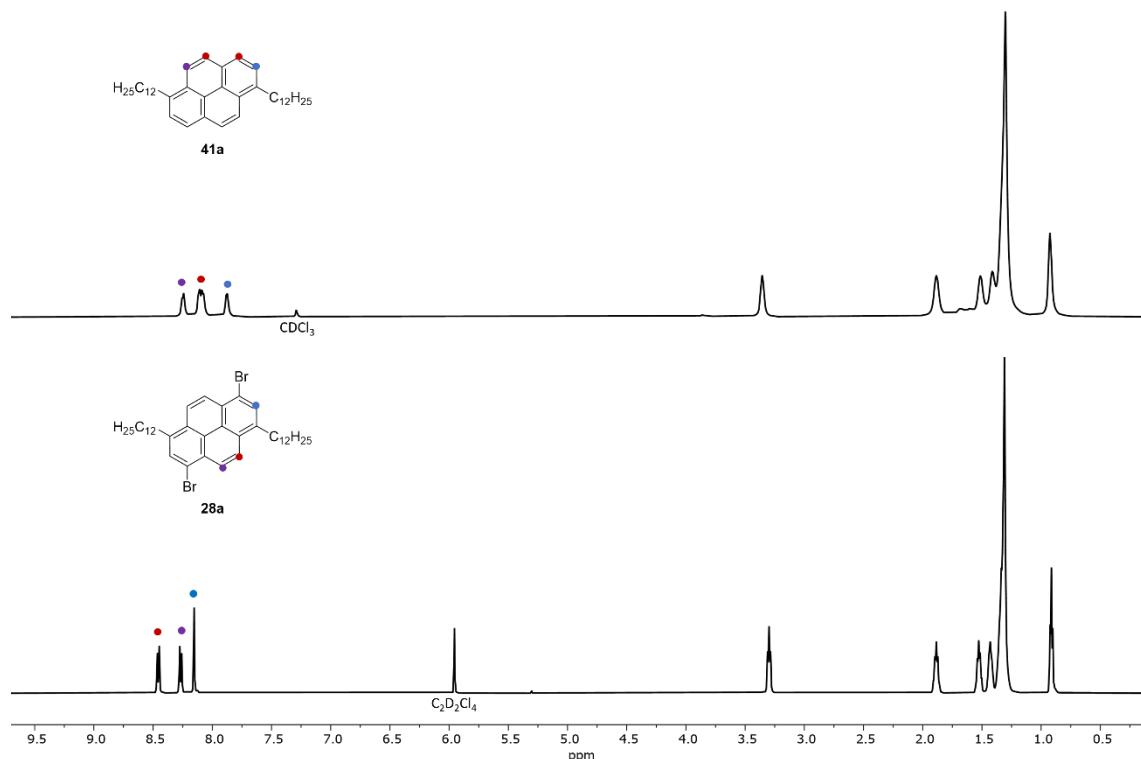
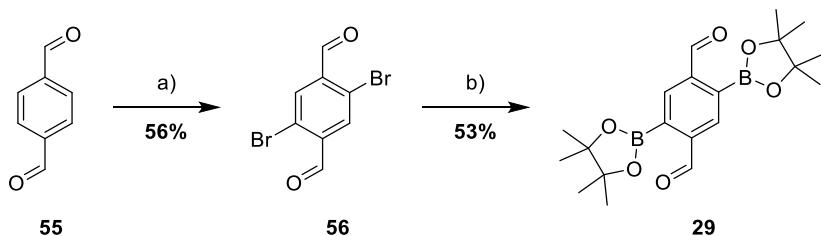


Abbildung 8: ¹H-NMR-Spektren der hergestellten Verbindungen **41a** (oben, in CDCl_3) und **28a** (unten, in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$).

Es wurde ebenfalls versucht, Ethyladamantan sowie Mesitylen als löslichkeitsvermittelnde Seitengruppe einzuführen, jedoch scheiterte die Synthese des Ethyladamantansubstituierten Pyrens an der sehr geringen Löslichkeit. Bei der Bromierung des Mesitylen substituierten Pyrens konnte kein sauberes Produkt aufgrund von vielfältigen Nebenreaktionen erhalten werden.

Für die später folgende Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung zur Herstellung der Präkursor-Polymeren wurde neben dem bromierten Reaktanten, den Phenanthren-basierten und Pyren-basierten Monomeren, ebenfalls das Dialdehyd-Co-Monomer **29** als Co-Monomer synthetisiert, wie im Folgenden abgebildet (Schema 16).



Schema 16: Synthese des Dialdehyd Comonomers **29**. i) *N*-Bromsuccinimid, konzentrierte H₂SO₄, 60 °C, 3 h. ii) Bis(pinacolato)diboron, KOAc, Pd(dppf)Cl₂, 1,4-Dioxan, 90 °C, 18 h.

Ausgehend von Terephthalaldehyd (**55**) wurde eine Bromierung in Position 2 und 5 durch *N*-Bromsuccinimid in konzentrierter Schwefelsäure durchgeführt, um 2,5-Dibromterephthalaldehyd (**56**) in einer Ausbeute von 56% zu erhalten. Im nächsten Schritt erfolgte eine Miyaura-Borylierung mit Bis(pinacolato)diboron, durch die bereits angewandten Bedingungen mit Pd(dppf)Cl₂ als Katalysator und Kaliumacetat als Base und Comonomer **29** wurde in einer Ausbeute von 53% erhalten. Beide Produkte konnten über ihre ¹H-NMR-Spektren identifiziert werden (Abbildung 9). Im Spektrum von Verbindung **56** sind zwei aromatische, beziehungsweise Carbonyl-Signale sichtbar. Das Signal bei 10,34 ppm (blau) kann den Aldehyd-Protonen zugeordnet werden, das Signal bei 8,15 ppm (rot) den zwei aromatischen Protonen. Nach der Borylierung sind weiterhin die beiden Tieffeld-Signale bei 10,59 ppm (blau) und 8,38 ppm (rot) sichtbar, bei 1,41 ppm bildet sich zusätzlich ein Singulett mit einem Integral von 24 Protonen, welches den acht Methylgruppen des Boronsäureesters zugeordnet werden kann.

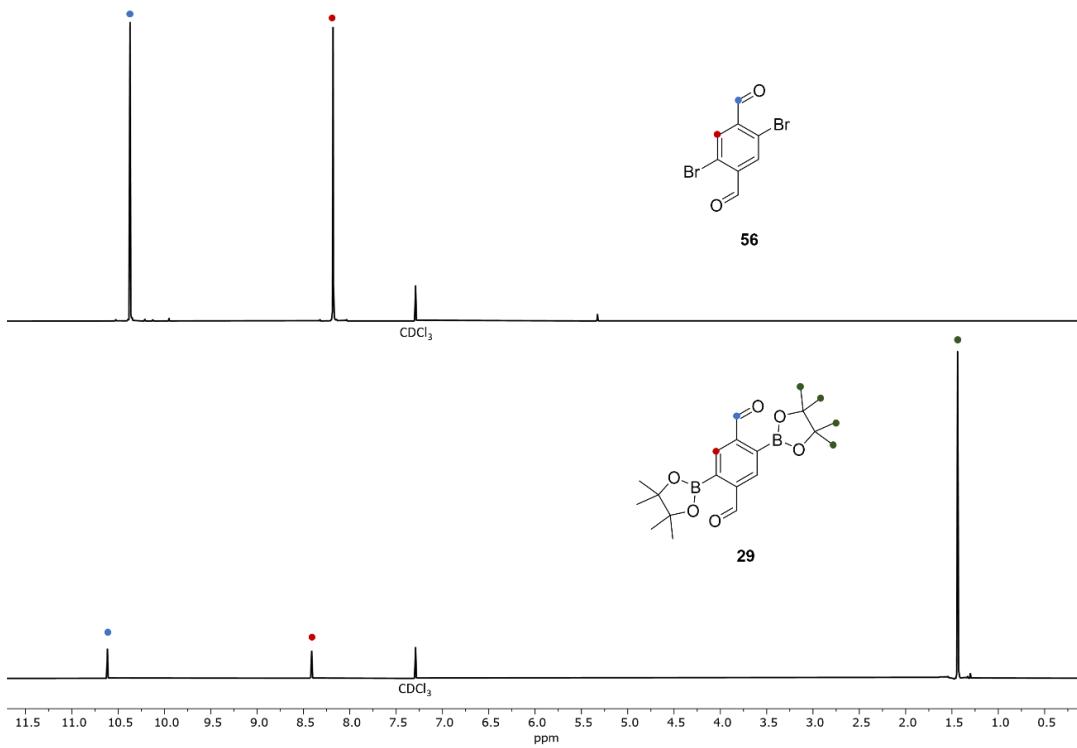
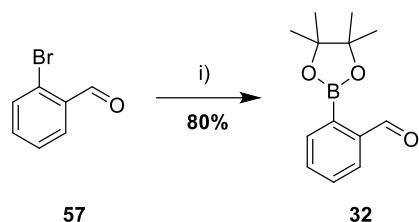


Abbildung 9: ¹H-NMR-Spektrum der Dialdehyd-Verbindungen **56** (oben, in CDCl₃) und **29** (unten, in CDCl₃).

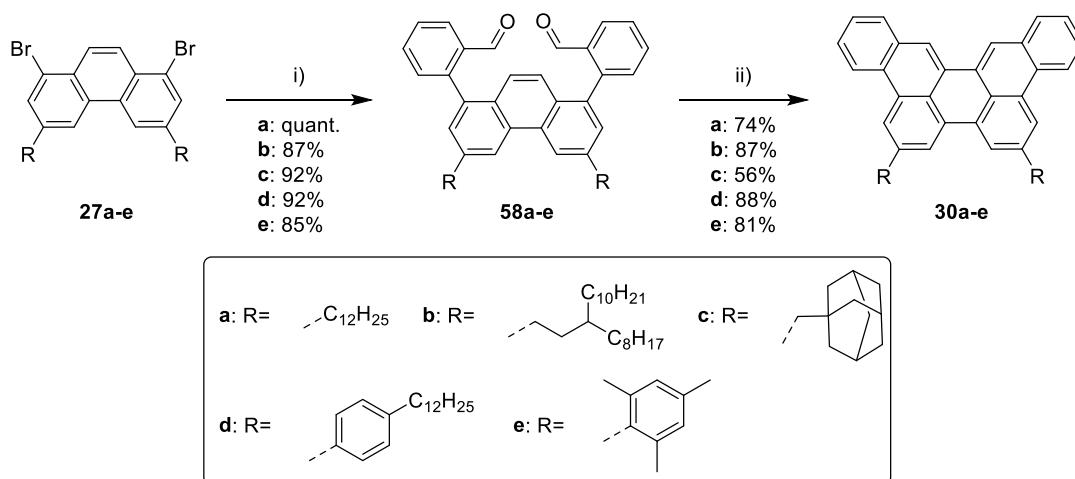
1.3.2 Synthese, Charakterisierung und Eigenschaften neuartiger Graphen-Nanoribbon-Modellverbindungen

In diesem Kapitel soll für jedes der geplanten, herzustellenden Phenanthren- und Pyren-basierten **GNRs** eine entsprechende Modellverbindung synthetisiert werden, welche jeweils eine Untereinheit des jeweiligen **GNR** repräsentiert. Die Untersuchung der synthetisierten Modellverbindungen soll ein einführendes Verständnis der optischen und elektronischen Eigenschaften der Zielstrukturen ermöglichen. Dafür wurde zuerst Brombenzaldehyd **57** gleichermaßen, wie 2,5-Dibromterephthalaldehyd (**56**), über eine Miyaura-Borylierung zum Boronsäureester **32** umgesetzt und das Produkt wurde in einer hohen Ausbeute von 80% erhalten.



Schema 17: Synthese des Monoaldehyd-Bausteins 32. i) Bis(pinacolato)diboron, KOAc, Pd(dppf)Cl₂, 1,4-Dioxan, 90 °C, 18 h.

Die Synthese der Dibenzoperylen-Modellverbindungen (**DBP**) erfolgte, angelehnt an die geplante Polymerisierung-Aromatisierung-Strategie in zwei Stufen (Schema 18). Zunächst wurde über eine Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung die Präcursor-Modellverbindungen **58a-e** synthetisiert und im Anschluss die bereits erwähnte *dehydriptive π-extension* Reaktion, kurz DPEX-Reaktion eingesetzt.



Schema 18: Synthese der Dibenzoperylen-Modellverbindungen **30a-e**. i) **32**, Pd(PPh₃)₄, K₂CO₃, Toluol/H₂O (4:1), Aliquat 336, 115 °C, 16 h. ii) SnCl₂ · H₂O, i-PrOH, H₂SO₄, CHCl₃, RT, 16 h.

Im ersten Syntheseschritt erfolgte eine Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung mit Tetraakis(triphenylphosphin)palladium(0) als Katalysator und Kaliumcarbonat als Base in einem Toluol-Wasser-Gemisch bei 115 °C. Die Präkursor-Modellverbindungen **58a-e** konnten in hohen Ausbeuten von 85% bis hin zu quantitativen Ausbeuten erhalten werden. Im nächsten Schritt erfolgte die Säure-induzierte reduktive intramolekulare Zyklisierung durch Schwefelsäure und Zinnchlorid. Die von Feofanov *et al.*^[100,113] optimierten Reaktionsbedingungen wurden adaptiert, Dichlormethan wurde jedoch durch Chloroform als Lösungsmittel ersetzt, da im weiteren Verlauf der **GNRs** Synthese durch Dichlormethan keine vollständige Löslichkeit gegeben ist. Die Reaktion lieferte hohe Ausbeuten von bis zu 88%. Bereits bei der Synthese der Modellverbindungen traten Löslichkeitsprobleme auf, die vor allem zu einer niedrigen Ausbeute von Verbindung **30c** führten. Ein weiterer Grund für die nicht quantitativen Ausbeuten liegt in der durchgeführten Aufreinigung. In einer Soxhlet-Apparatur wurden die Produkte durch Waschen mit Methanol von möglichen Zinnresten gereinigt und im Anschluss mit Chloroform herausgespült. Dabei verblieb immer ein Teil des Produktes in der Soxhlet-Hülse hängen, erkennbar an der Farbänderung, was zur Verringerung der Ausbeute führte und auch hier auf die generell geringe Löslichkeit zurückzuführen ist. Die erste Identifizierung der Produkte wurde über ¹H-NMR-Spektroskopie vollzogen (Abbildung 10). Sichtbar ist dabei beispielsweise in der Präkursor-Modellverbindung **58a** ein Vorhandensein von Doppel-Peaks, welche auch im ¹³C-^{1}H}-NMR Spektrum auftreten. Diese Beobachtungen werden ebenfalls in der Literatur beschrieben.^[100,113] Eine mögliche Erklärung wäre eine eingeschränkte Rotation der Bindung zwischen Phenanthren-Kern und dem Benzaldehyd-Rest, welche in Diastereomeren resultieren würde. Die Trennung von Diastereomeren auf einer chiralen HPLC wurde untersucht, jedoch konnten keine eindeutigen Ergebnisse erhalten werden. In der Literatur sowie im weiteren Verlauf der Modellverbindungssynthese zeigte sich, dass das erhaltene Produktgemisch keinen Einfluss auf die nachfolgende Produktbildung hat. Indiz für eine erfolgreiche Zyklisierung zu **30a** ist das Verschwinden der Aldehyd-Protonen, die im Spektrum **30a** gänzlich fehlen. Auch in der FD-Massenspektrometrie ist im Molekülpeak sichtbar, dass das gewünschte Produkt gebildet wurde ($m/z [M]^+$ gefunden: 688,5297; berechnet für $[C_{52}H_{64}]^+$: 688,5008).

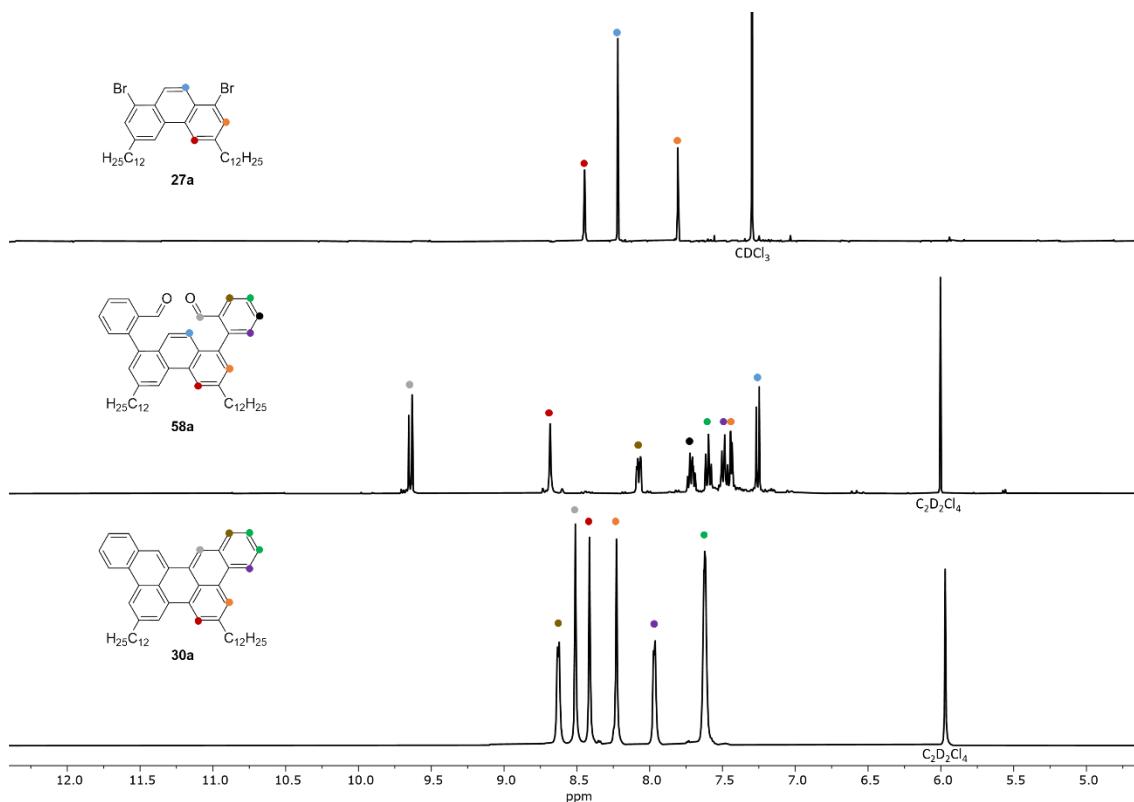
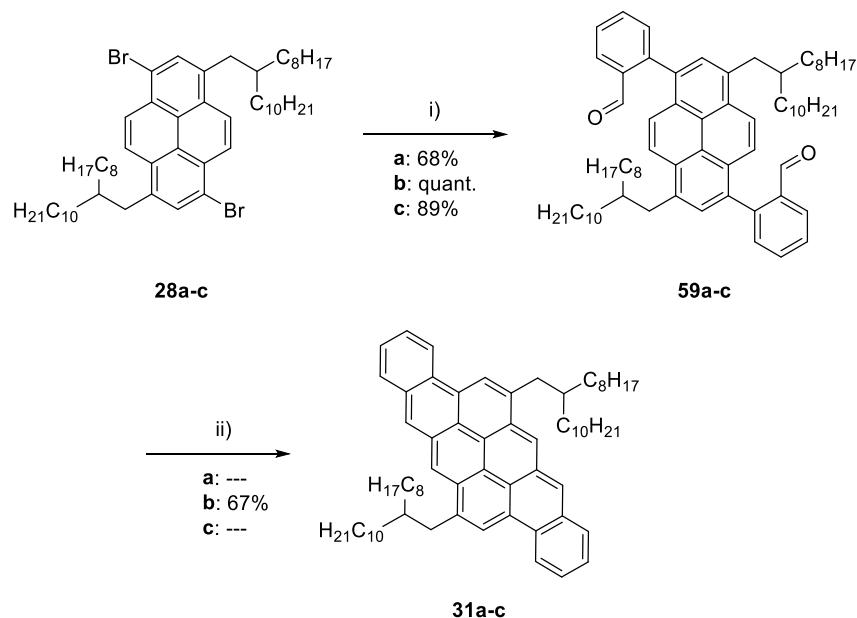


Abbildung 10: Ausschnitt des aromatischen Bereichs der ^1H -NMR-Spektrum von Phenanthren **27a** (oben, in CDCl_3), der Präkursor-Modellverbindung **58a** (mitte, in CDCl_3) und der Dibenzoperylen-Modellverbindung **30a** (unten, in CDCl_3).

Zusätzlich zu den Dibenzoperylen-Modellverbindungen wurde ebenfalls versucht Dibenzanthrenen-Modellverbindungen **31a-c (DBAAT)** zu synthetisieren (Schema 19).



Schema 19: Syntheseroute zu 2,3,8,9-Dibenzanthrenen (**DBATT, 31b**). i) **32**, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, K_2CO_3 , Toluol/ H_2O / Aliquat, 115°C , 16 h. ii) $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $i\text{-PrOH}$, H_2SO_4 , CHCl_3 , RT, 16 h.

Im Folgenden wird nur die Synthese ausgehend vom Pyren-basierten Monomer **28b** beschrieben, weil eine saubere Isolierung der Modellverbindungen **31a** und **31c** auch nach wiederholtem Waschen des Rohprodukts mit Methanol sowie einer säulenchromatographischen Aufreinigung nicht möglich war. Erneut wurde eine Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung unter denselben Bedingungen durchgeführt wie zuvor unter Verwendung von Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) als Katalysator und Kaliumcarbonat als Base. Präcursor-Modellverbindung **59b** wurde in einer Ausbeute von 89% erhalten. Im nächsten Schritt erfolgte dann die Säure-induzierte reduktive intramolekulare Zyklisierung durch Schwefelsäure und Zinnchlorid mit einer Ausbeute von 67%. Bei Betrachtung der ¹H-NMR-Spektren (Abbildung 11) sind für Verbindung **59b** erneut Doppel-Peaks sichtbar, wie bereits bei den oben beschriebenen Phenanthren-basierten Präcursor-Modellverbindungen. Nach der erfolgten Zyklisierung ist im Spektrum von **31b** ebenfalls das Signal des Aldehyd-Protons verschwunden sowie eine Tieffeldverschiebung der aromatischen Signale sichtbar. Auffallend war während der Synthese von Verbindung **31b** die geringe Löslichkeit, wodurch ebenfalls die geringe Ausbeute erklärt werden kann. Zusätzlich zeigt Verbindung **31b** eine Instabilität an der Luft, welche ebenfalls durch Signalverschiebungen im ¹H-NMR-Spektren belegt werden, konnte und thermisch bei einer Messtemperatur von 80°C reversibel ist. Möglich ist eine Photooxygenierung, wie sie auch bei Anthracen und Tetracen vorkommen kann.^[114] Eine Lagerung und Handhabung unter Argon-Atmosphäre eliminierte das Problem. Eine Instabilität der Dibenzoperylen-Modellverbindungen **30a-e** an Luft konnte nicht beobachtet werden.

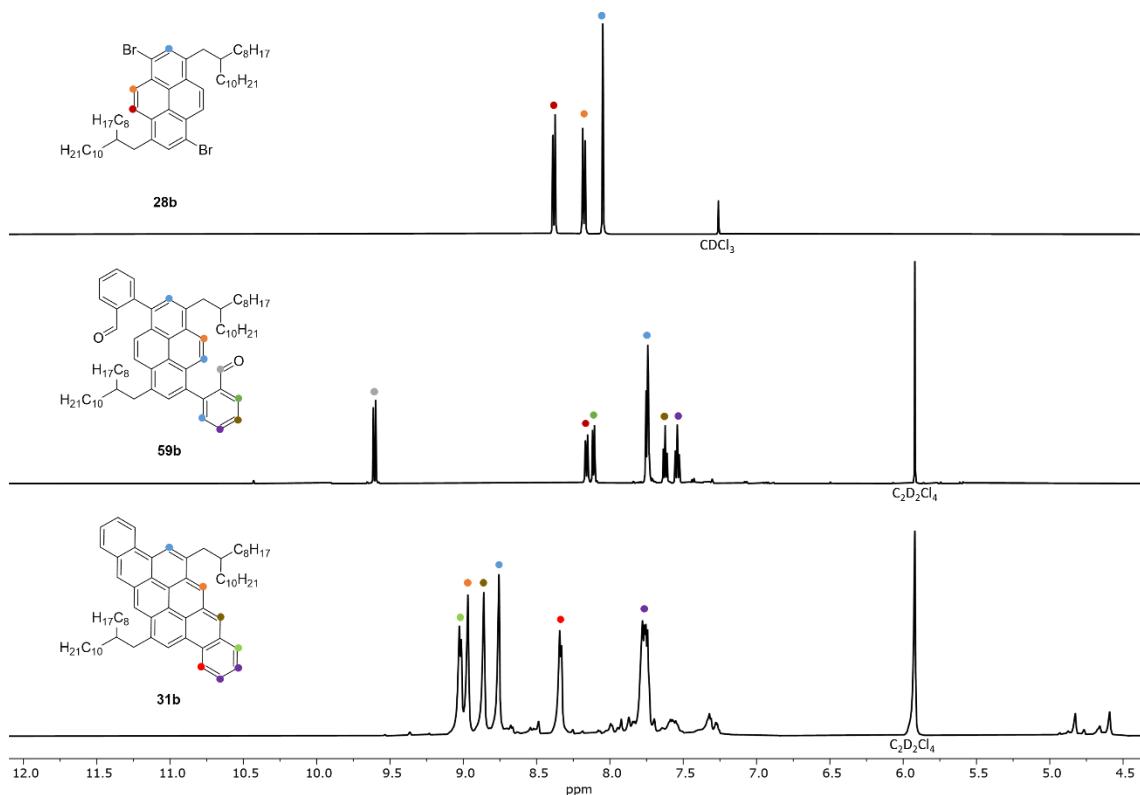


Abbildung 11: Ausschnitt des aromatischen Bereichs der ^1H -NMR-Spektren von Pyren **28b** (oben, in CDCl_3), der Prækursor-Modellverbindung **59b** (mitte, in CDCl_3) und der **DBATT**-Modellverbindung **31b** (unten, in CDCl_3).

Zur weiteren Charakterisierung der Dibenzoperylen-Modellverbindungen wurden IR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. In Abbildung 12 sind die IR-Spektren der Prækursor-Verbindungen **58a-e**, sowie die der Dibenzoperylen-Modellverbindungen **30a-e** nebeneinandergestellt. Rot markiert ist dabei der Bereich der stark ausgeprägten $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingungsbande. Bei Betrachtung der Spektren ist erkennbar, dass die Valenzschwingungsbanden der Prækursor-Modellverbindungen bei etwa 1690 cm^{-1} nach der Zyklisierung verschwinden, was ein Nachweis für eine vollständige und defektfreie Zyklisierung ist. Somit eignet sich die Infrarotspektroskopie ebenfalls für Identifizierungen von Defekten in den nachfolgend synthetisierten polymeren Graphen-Nanoribbons. Zusätzlich ist in den IR-Spektren der Modellverbindungen jeweils ein neu gebildeter, stark ausgeprägter Peak bei ca. 800 cm^{-1} sichtbar, welcher den aromatischen C-H-Deformationsschwingungen zugeordnet werden kann.

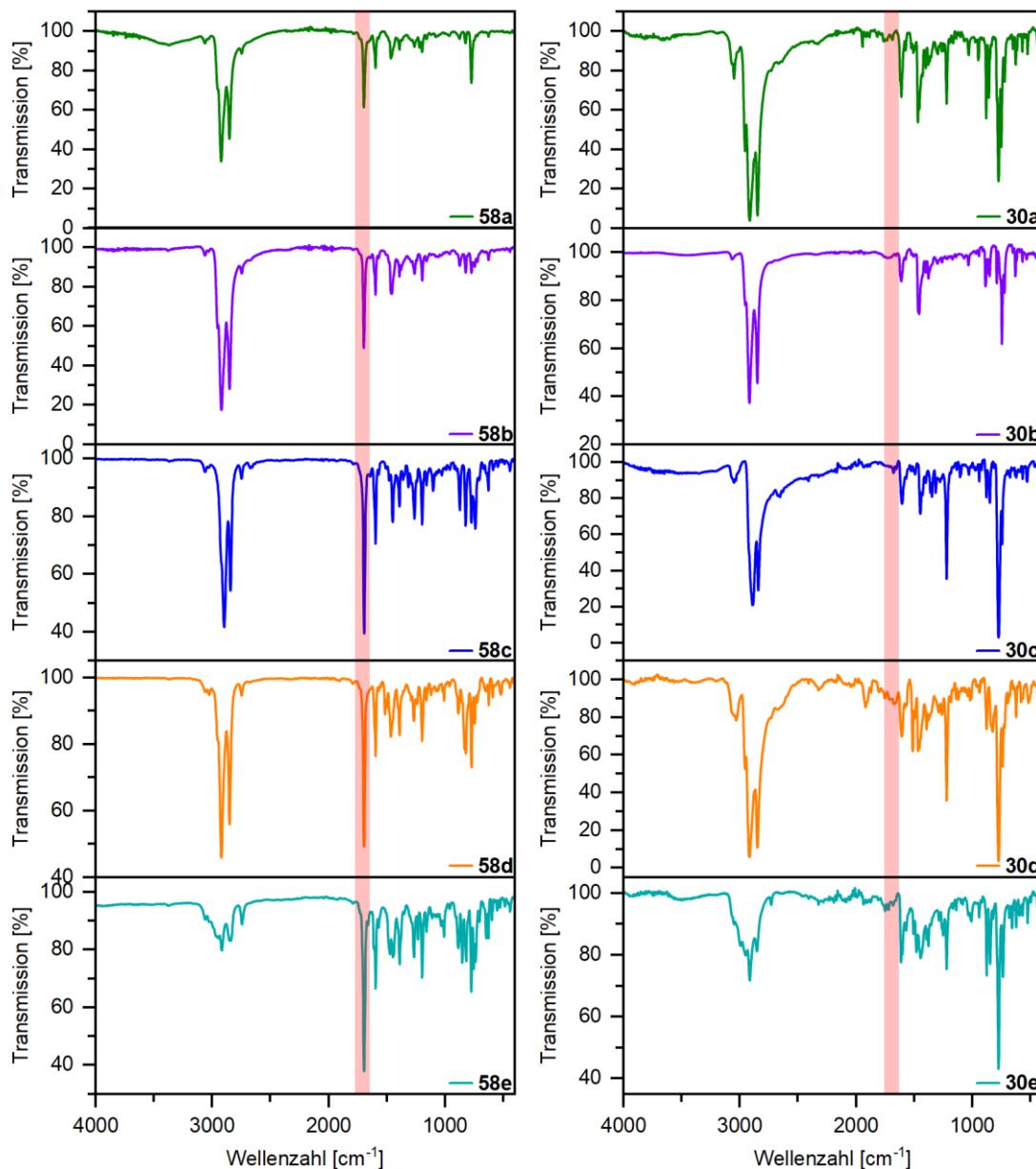


Abbildung 12: Links: IR-Spektren (ATR) der Präkursor-Modellverbindungen **58a-e**. Rechts: IR-Spektren (ATR) der Dibenzoperylen-Modellverbindungen **30a-e**. Rot unterlegt ist der Bereich der C=O-Valenzschwingungsbande.

Zur Untersuchung der optischen und elektronischen Eigenschaften wurden UV/Vis- und Photolumineszenzspektroskopische Messungen durchgeführt. Abbildung 13 stellt die normierten Absorptions- (durchgezogene Linie) und Emissionsspektren (gepunktete Linie) dar. Die Formen der Absorption- und Emissionsspektren sind bei allen Modellverbindungen **30a-e** gleichartig. Auffallend ist eine Spiegelsymmetrie der Absorptions- und Emissionsspektren, sowie gut aufgelöste vibronische Banden.^[1,115] Am langwelligsten Absorptionsmaximum, sowie am kurzwelligsten Emissionsmaximum sind scharfe Kanten sichtbar. In diesem Bereich ist der 0-0-Übergang am intensivsten und die Differenzen der beiden Absorption- und Emissions-Maxima, auch als Stokes-Verschiebung^[116]

bezeichnet, liegen für **30a-e** zwischen 10 und 12 nm (Tabelle 2).^[1,29,115] Diese geringe Stokes-Verschiebung kann durch eine rigide, planare und somit geometrisch fixierte Struktur der Modellverbindung erklärt werden.^[29] Bei der elektronischen Anregung vom Grundzustand in den angeregten Zustand der Modellverbindung erfolgt lediglich eine geringe Änderung der Molekülgeometrie, wodurch der mit der Geometrieänderung verbundene energetische Aufwand minimal bleibt und Grundzustand sowie angeregter Zustand geometrisch nahezu deckungsgleich aufgebaut sind. Dieses Phänomen kann vor allem in Leiterpolymeren und gleichartigen rigidien und planaren Verbindungen beobachtet werden.^[1]

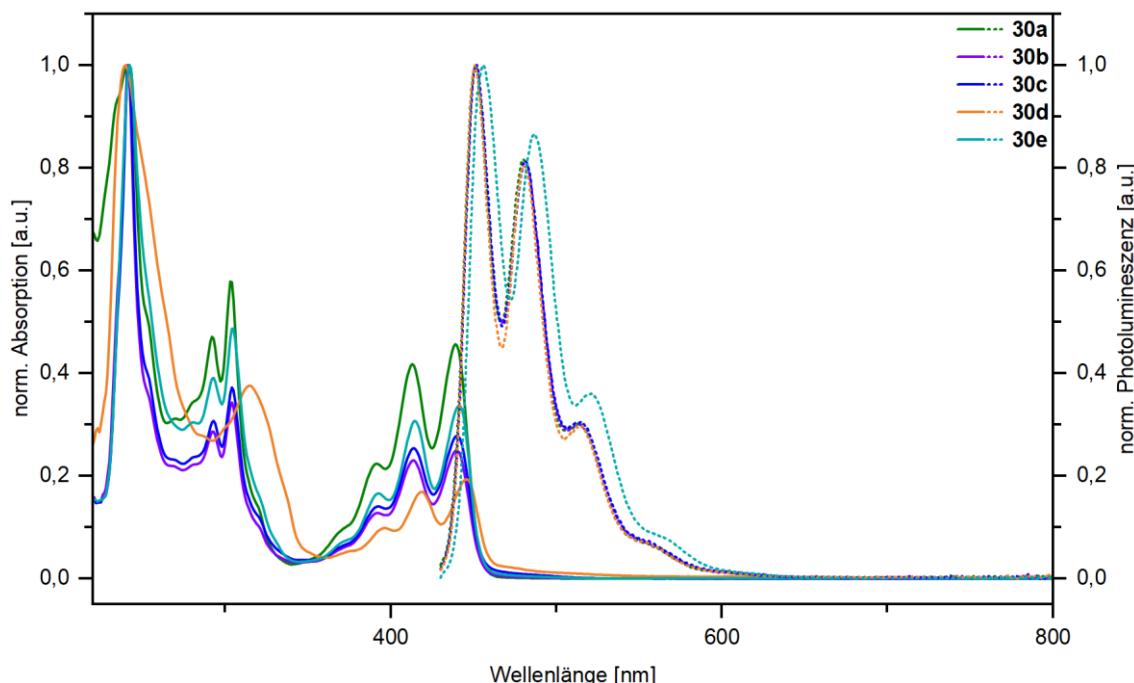


Abbildung 13: Normierte Absorptions- (durchgezogene Linie) und Emissionsspektren (gepunktet) der Dibenzoperylen-Modellverbindungen **30a-e** aufgenommen in THF als Lösungsmittel.

Infrarot-, Absorptions- und Emmissionsspektren wurden ebenfalls von der Modellverbindung **DBATT 31b** aufgenommen (Abbildung 14). Im IR-Spektrum der Präkursor-Verbindung ist erneut bei 1690 cm^{-1} die C=O-Valenzschwingungsbande sichtbar, welche nach erfolgter Zyklisierung verschwindet. Bei Betrachtung der Absorptions- und Emissionsspektren ist im Vergleich zu den Dibenzoperylen-Modellverbindungen ein deutlich bathochromer verschobenes Absorptionsmaximum sichtbar. Erneut ist eine Spiegelsymmetrie der Absorption und Emission vorhanden inklusive scharfer Kanten am langwelligsten Absorptionsmaximum, sowie am kurzwelligsten Emissionsmaximum. In diesem Bereich ist erneut der 0-0-Übergang am intensivsten und die Stokes-Verschiebung beträgt in dieser Modellverbindung 5 nm (Tabelle 2) und fällt somit geringer als bei der

Dibenzoperylen-Modellverbindungen aus. Dies ist ein Indiz für eine etwas rigider Molekülstruktur für die **DBATT** Modellverbindung im Vergleich zu den Dibenzoperylen-Modellverbindungen. Das Absorptions-maximum ist zudem deutlich weiter bathochrom verschoben, was gleichbedeutend mit einem weiter ausgedehnteren π -Elektronensystem ist.

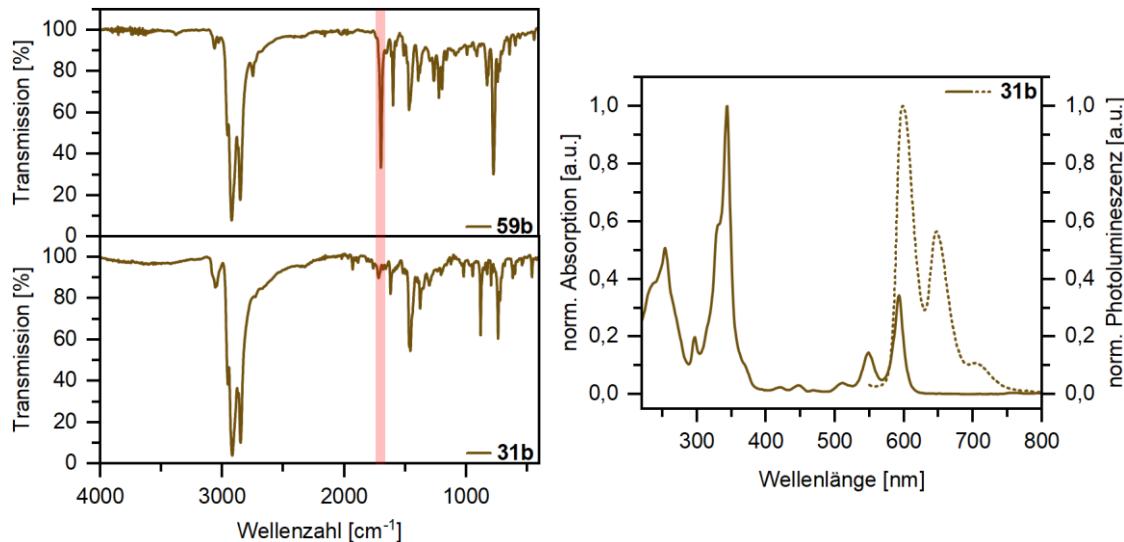


Abbildung 14: Links: Vergleich der IR-Spektren der Präkursor-Modellverbindung **59** und **DBATT 31b**. Rot unterlegt ist der Bereich der C=O-Valenzschwingungsbande. Rechts: Absorptions- (durchgezogene Linie) und Emissions-Spektren (gepunktete Linie) der **DBATT**-Modellverbindung **31b** aufgenommen in THF als Lösungsmittel.

Die berechneten Stokes-Verschiebungen der synthetisierten Modellverbindungen sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2: Vergleich der Langwelligsten Maxima der Absorptions- und Emissionsspektren sowie der berechneten Stokes-Verschiebung.

Modellverbindung	$\lambda_{\text{max. Abs.}} [\text{nm}]$	$\lambda_{\text{max. Em.}} [\text{nm}]$	Stokes-Verschiebung [nm]
30a	439	451	12
30b	441	452	11
30c	440	452	12
30d	446	456	10
30e	441	451	10
31b	593	598	5

Zusätzlich wurden die HOMO- und LUMO-Lagen der Modellverbindungen bestimmt (Abbildung 15). Dafür wurden im ersten Schritt die HOMO-Energien über UV-Photoelektronenspektroskopie ermittelt. Die optische Bandlücke, welche die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO beschreibt, wurde über den Tauc-Plot abgeschätzt. Der Bezug zwischen der Absorption und der optischen Bandlücke ergibt sich für direkt erlaubte Übergänge nach folgender Gleichung:^[117]

$$A \cdot h \cdot v = (h \cdot v - E_g^{opt})^{0,5} \quad (1)$$

Dabei ist E_g^{opt} die optische Bandlücke, A ist die Absorption und $h \cdot v$ die Energie eines Photons. Durch das Auftragen von $(A \cdot h \cdot v)^2$ gegen die Photonenergie $h \cdot v$ lässt sich über den Schnittpunkt der Tangente an die Flanke des langwelligen Maximums mit der x-Achse direkt die Bandlückenenergie ablesen (Tauc-Plot).

Wie oben bereits erwähnt ist die Bandlücke die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO, somit ergibt sich die Energie des LUMO nachfolgender Gleichung:

$$\begin{aligned} E_g^{opt}[eV] &= E_{LUMO}[eV] - E_{HOMO}[eV] \\ \rightarrow E_{LUMO}[eV] &= E_g^{opt}[eV] + E_{HOMO}[eV] \end{aligned} \quad (2)$$

Bei Betrachtung der Bandlücken (Abbildung 15) ist erkennbar, dass die Dibenzoperylen-Modellverbindungen mit 2,71–2,76 eV in gleichen Größenordnungen liegen. Die Lage der HOMOs ist jedoch leicht unterschiedlich, **30d** besitzt dabei höchste HOMO-Energie mit –5,00 eV. Unterschiede in den HOMO Lagen können zum Beispiel durch unterschiedliches Aggregationsverhalten, beeinflusst durch die verschiedenen Substituenten, resultieren. Die Modellverbindung **31b** hingegen besitzt eine deutlich kleinere Bandlücke von 2,06 eV und eine HOMO-Energie von –5,22 eV. Diese Daten sind vergleichbar mit den in der Literatur berechneten Werten für das reine **DBATT** Gerüst.^[113] Die Unterschiede in der Bandlücke zwischen den **DBP**- und **DBATT**-Modellverbindungen sollten auf den unterschiedlich ausgedehnten π -Elektronensystemen, einer erhöhten Aggregation der Verbindungen auch in Lösung und einer unterschiedlichen Planarität der Moleküle beruhen.

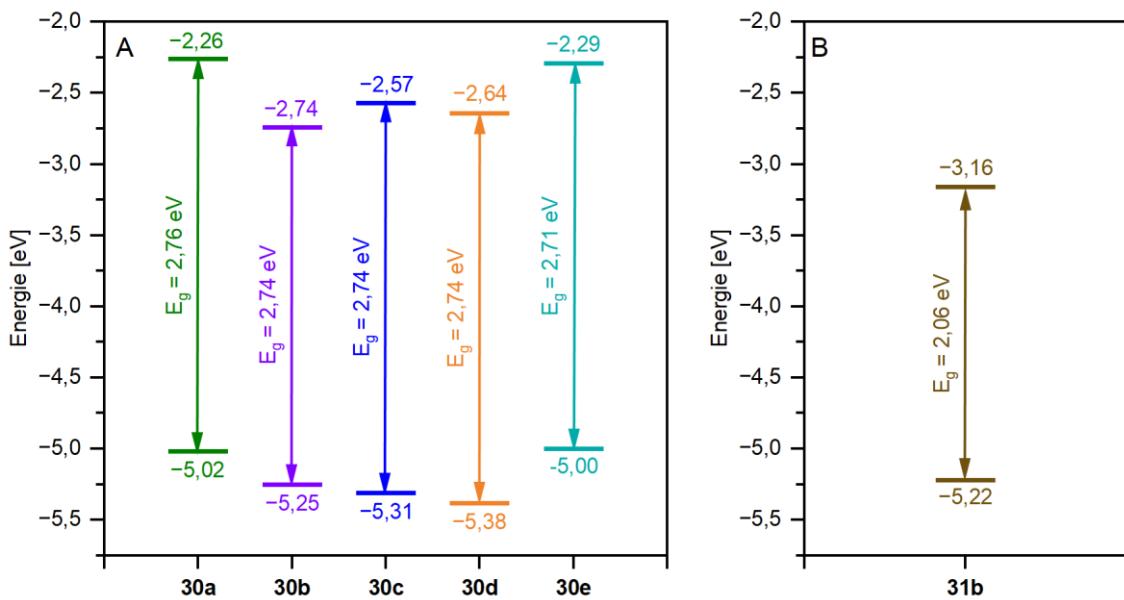


Abbildung 15: Lage der HOMO-/LUMO-Niveaus sowie deren Bandlücken der Dibenzoperylen-Modellverbindungen (A) und der **DBATT**-Modellverbindung (B).

Abschließend wurden rastertunnelmikroskopische (STM) Untersuchungen von der lösungsabgeschiedenen Verbindung **30a** auf hochorientierten pyrolytischem Graphit (**HOPG**) durchgeführt. Die Funktionsweise der Rastertunnelmikroskopie basiert auf dem quantenmechanischen Tunneleffekt im Vakuum zwischen zwei leitenden Festkörpern, in diesem Fall zwischen einer metallischen, einatomigen Instrumentenspitze und der zu analysierenden Probe, häufig als Monoschicht auf einer **HOPG**- oder einer Au(111)-Oberfläche (Abbildung 16). In der klassischen Mechanik ist eine Überwindung der Vakuumbarriere eines Elektrons nur möglich, wenn das Elektron die nötige Energie zur Austrittsarbeit besitzt. Der Tunneleffekt tritt dann auf, wenn sich beide Festkörper in einem Abstand zwischen 1–5 nm befinden und sich somit die Wellenfunktionen der Elektronen der beiden Festkörper überlappen. Resultat ist eine endliche Wahrscheinlichkeit, dass Elektronen sich auf der gegenüberliegenden Seite der Vakuumbarriere befinden, obwohl die Elektronen keine ausreichende Energie für die Überwindung der Barriere besitzen.^[118–123]

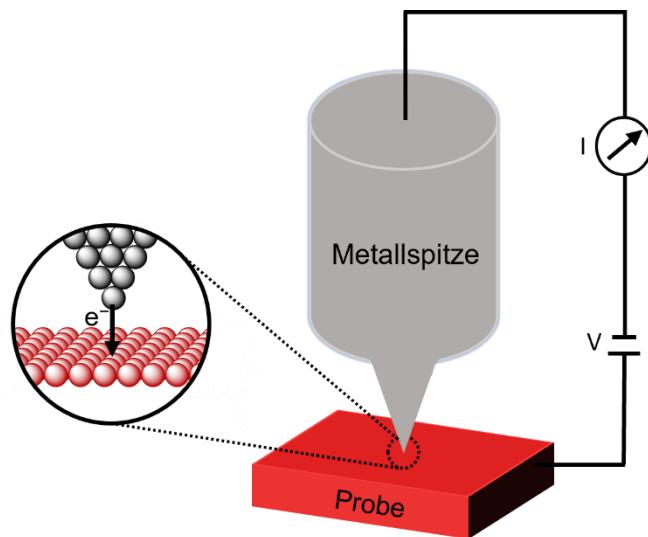


Abbildung 16: Schematischer Aufbau eines Rastertunnelmikroskops.^[119]

Wird während der Messung an das Rastertunnelmikroskop eine Vorschubspannung angelegt entsteht ein Energiegefälle zwischen den gegenüberliegenden Festkörpern und es findet ein bevorzugtes Tunneln von Elektronen vom Festkörper der höheren Energie zum Festkörper mit geringerer Energie statt, welches in einem messbaren Tunnelstrom resultiert. Der Tunnelstrom ergibt sich aus folgendem Zusammenhang, mit I_t für den Tunnelstrom, V_s für die Vorschubspannung, der Materialkonstante C und d für den Abstand zwischen der Probe und der Spitze (Formel 3).^[118,122,124]

$$I_t = V_s e^{-C d} \quad (3)$$

Erkennbar ist die exponentiell abhängige Abnahme des Tunnelstroms bei Vergrößerung des Abstands zwischen der Probe und der Spitze. Diese exponentielle Abhängigkeit erklärt die einhergehende hohe Auflösung der erhaltenen STM-Bilder.^[124] STM-Messungen werden hauptsächlich im Konstantstrommodus durchgeführt. Dabei wird der Tunnelstrom über die Variation des Abstands der Instrumentenspitze in z -Richtung zur Probe konstant gehalten. Die Instrumentenspitze fährt dann in x - und y -Richtung die zu analysierende Probe rasterartig ab und die erhaltenen Ergebnisse werden in einem STM-Bild zusammengefasst werden.^[122,125]

STM-Messungen sind äußerst empfindlich gegenüber äußeren Einflüssen. Diese Empfindlichkeit ist insbesondere auf den offenen Aufbau des Messsystems sowie die Verwendung piezoelektrischer Kristalle zurückzuführen. Eine zentrale Störquelle stellt die Temperaturdarstellung dar: Bereits geringe Temperaturschwankungen beeinflussen die Piezoelemente und führen zu thermisch bedingtem Drift, der sich als Verzerrung im Bild

der untersuchten Probe äußert. Eine Kompensation dieser Verzerrung erfolgte durch Aufnahme eines Referenzbildes des Substrats (**HOPG**) an derselben Position wie das Bild der untersuchten Probe. Aufgrund der bekannten Gitterparameter von **HOPG** kann über eine Fourier-Transformation des verzerrten Strombildes eine Korrektur vorgenommen werden, indem die ermittelten Parameter mit den idealen Gitterparametern verglichen werden. Auf diese Weise lässt sich der Drift aus den Probenbildern rechnerisch entfernen. Ein weiteres Problem bei der STM-Messtechnik stellt die Empfindlichkeit gegenüber Vibrationen dar, deren Quellen vielfältig sein können. Die Auswirkung dieser Vibrationen hängt sowohl von deren Intensität als auch von der Qualität der Vibrationsentkoppelung der STM-Anordnung ab. Kritische Frequenzen liegen typischerweise im Bereich von 1–100 Hz bei Amplituden von 0,5–150 nm. Zur Minimierung dieser Einflüsse ist eine gute Isolierung des Mikroskops erforderlich, ebenso wie eine Platzierung an einem vibrationsarmen Ort.^[118,119,122,124]

STM-Aufnahmen wurden von Modellverbindung **30a** an der Fest-Flüssig-Grenze von hochorientiertem pyrolytischem Graphit (**HOPG**) und 1,2,4-Trichlorbenzol als Lösungsmittel durchgeführt (Abbildung 17, a).

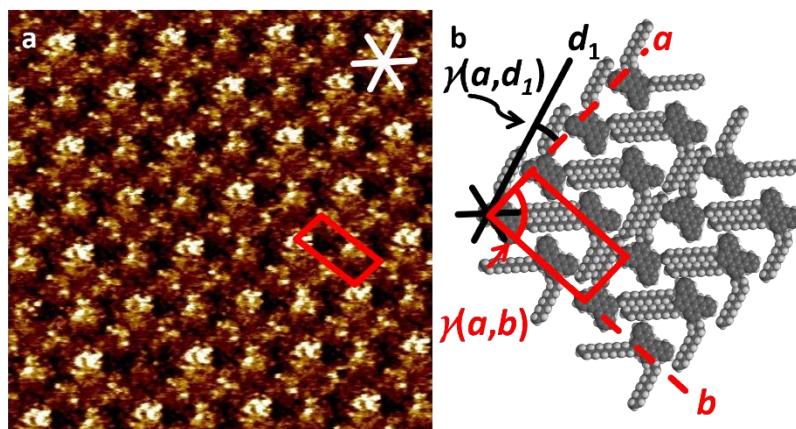


Abbildung 17: (a) STM-Aufnahme von **30a** an der Grenzfläche zwischen **HOPG** und in einer 1,2,4-Trichlorbenzol-Lösung. Probenzubereitung: $c(30a) = 2,5 \cdot 10^{-4}$ M in 1,2,4-Trichlorbenzol, 20 s temperiert bei 80 °C auf **HOPG**. $V_s = -0,552$ V, $I_t = 15$ pA. Bildgröße $20 \cdot 20$ nm, Einheitszelle in rot eingezeichnet. (b) Supramolekulares Modell von **30a**, Gitterparameter $a = (1,8 \text{ nm} \pm 0,1 \text{ nm})$, $b = (3,7 \text{ nm} \pm 0,1 \text{ nm})$, $\gamma(a,b) = (88^\circ \pm 1^\circ)$, $\gamma(a,d_1) = (17^\circ \pm 1^\circ)$. Die gezeigten spektroskopischen Daten sowie deren supramolekulare Modelle wurden im Rahmen einer Kooperation mit Herrn Dr. Stefan-S. Jester und Herrn Jakob Gabriel des Kekulé Instituts für organische Chemie der Universität Bonn zur Verfügung gestellt.

Bei einer Analytkonzentration von $2,5 \cdot 10^{-4}$ M und Temperaturbehandlung bei 80 °C (tempern) für 20 Sekunden ist in der STM-Aufnahme eine vollständig bedeckte Oberfläche sowie über den gesamten Bildbereich eine gleichmäßige Verteilung von hellen und

dunklen Regionen erkennbar. Eine helle Fläche kennzeichnet einen hohen fließenden Tunnelstrom, eine dunkle Fläche entsprechend einen niedrigen fließenden Tunnelstrom.^[125,126] Die hellen Regionen entsprechen somit dem aromatischen Ringsystem von Verbindung **30a**, da diese aufgrund ihrer delokalisierten π -Elektronen eine erhöhte Leitfähigkeit gegenüber den Alkylseitenketten aufweisen, was in der STM-Messung in einem intensiveren Tunnelstrom resultiert. Die dunklen Regionen hingegen lassen sich den Alkylseitenketten und nicht bedeckten Bereichen zuordnen, da diese aufgrund geringerer Leitfähigkeit elektrisch isolierend wirken, wodurch der Tunnelstrom in diesen Bereichen deutlich geringer ausfällt.

Die Ausbildung einer einlagigen molekularen Schicht ermöglicht die Identifizierung einer schrägen Einheitszelle sowie die Analyse des Selbstassemblierungsverhaltens anhand eines supramolekularen Modells. In der STM-Aufnahme ist die Einheitszelle rot markiert und wird durch folgende Parameter beschrieben: $a = (1,8 \pm 0,1)$ nm, $b = (3,7 \pm 0,1)$ nm, $\gamma(a,b) = (88 \pm 1)^\circ$, $\gamma(a,d_1) = (17 \pm 1)^\circ$. Die Alkylseitenketten benachbarter Moleküle greifen intermolekular ineinander, wie anhand des supramolekularen Modells veranschaulicht werden kann und beeinflussen somit die zweidimensionale Selbstassemblierung auf der Graphitoberfläche (Abbildung 17, b).^[127] Entlang des Gittervektors a ist eine parallele Ausrichtung der Molekülstränge erkennbar, entlang des Gittervektors b ist hingegen eine alternierende Orientierung erkennbar. Diese Ausrichtung resultiert in einer gegenläufigen Orientierung in der Einheitszelle bedingt durch das intermolekulare Ineinandergreifen der linearen Alkylketten von Verbindung **30a**. Zusammenfassend kann von einer geordneten Selbstassemblierung gesprochen werden, welche im wesentlichen durch intermolekulare Verzahnung der Alkylseitenketten bestimmt wird und in einer drehsymmetrischen und gleichmäßigen Einheitszelle resultiert.^[126,127]

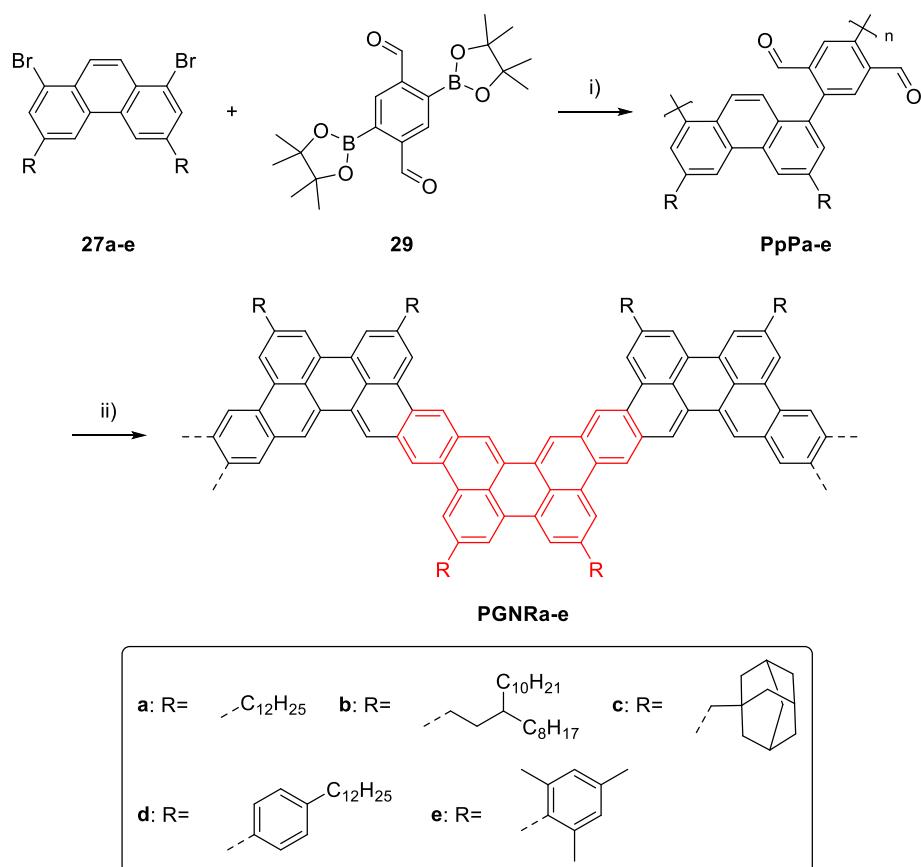
Abschließend kann festgehalten werden, dass die Synthese von sechs unterschiedlichen Modellverbindungen erfolgreich durchgeführt werden konnte, davon zählen fünf zu der Gruppe der **DBP**-Modellverbindung und eine zu den **DBATT**-Modellverbindungen. Optische und elektronische Eigenschaften wurden mit einschlägigen Analysemethoden wie der Absorptions-, Photolumineszenz-, sowie Photoelektronenspektroskopie untersucht. Dabei konnten deutlich Unterschiede der Eigenschaften der beiden Verbindungsklassen beobachtet werden, welche anhand der unterschiedlichen Molekülgeometrie des aromatischen Systems erklärt werden können. Beiden Klassen ist jedoch ihre Planarität

und Starrheit gemein, welche sich in einer Schwingungsauflösung der Absorptions- und Photoluminesenzspektren sowie in einer geringen Stokes-Verschiebung widerspiegeln. Unter Zuhilfenahme der Photoelektronenspektroskopie zur Bestimmung der HOMO-Lagen und der Bestimmung der optischen Bandlücke anhand des Tauc-Plots, wurden die elektronischen Eigenschaften der Modellverbindungen analysiert. Dabei befanden sich die Bandlücken der Modell-verbindungen **30a-e** in einer gleichen Größenordnung von ungefähr 2,7 eV, wobei leichte Differenzen in den HOMO-Lagen festgestellt werden konnten. Diese können zum Beispiel durch unterschiedliches Aggregationsverhalten hervorgerufen werden, beeinflusst durch die verschiedenen Seitengruppen, mit der höchsten HOMO-Lage von -5,00 eV für Verbindung **30e**. Modellverbindung **31b (DBATT)** hingegen zeigt eine deutlich geringere Bandlücke von 2,06 eV, was durch das weiter ausgedehntere π -Elektronensystem erklärt werden kann, und liegt in der gleichen Größenordnung wie in der Literatur für andere **DBATT**-Aromaten bereits beschrieben wurde.^[113]

Abschließend wurden STM-Messungen von Verbindung **30a** durch Herrn Dr. Stefan-S. Jester und Herrn Jakob Gabriel am Kekulé Institut für organische Chemie der Universität Bonn als Kooperationspartner angefertigt. Dabei konnte eine durch die linearen Alkylketten induzierte Selbstassemblierung beobachtet werden, die in einer drehsymmetrischen Einheitszelle bei einer homogenen Bedeckung der HOPG-Oberfläche resultierte.

1.3.3 Synthese, Charakterisierung und Eigenschaften neuartiger Graphen-Nanoribbons

Im letzten Teil dieses Kapitels werden die Synthesen der Graphen-Nanoribbons beschrieben, sowie die optischen und elektronischen Eigenschaften der erhaltenen Polymere diskutiert. Wie zur Herstellung der Modellverbindungen wird für die Synthese der Präkursor-Polymeren anstelle des Monoaldehyd-Bausteins das Dialdehyd-Comonomer **29** verwendet. Die zuvor gewonnenen Erkenntnisse in der Synthese und Charakterisierung der Modellverbindungen werden nun auf die Herstellung der Phenanthren- (**PGNRa-e**) und im weiteren Verlauf auf die Pyren-basierten (**PyGNRa-c**) Graphen-Nanoribbons angewandt (Schema 20).



Schema 20: Synthesepfad zur Herstellung der Phenanthren-basierten gewinkelten GNRs. **PGNRa-e.** i) Pd(dppf)Cl₂, K₃PO₄, DMF, 95 °C, 16 h. ii) SnCl₂·H₂O, *i*-PrOH, H₂SO₄, CHCl₃, rt, 16 h.

Begonnen wurde mit einer Optimierung der Polymerisationsbedingungen, um ausreichend hohe Molmassen der Präkursor-Polymeren (**PpPa-e**) zu erzielen, wobei eine zahlenmittlere Molmassen von über 10.000 g/mol anvisiert wurden. Für den Erhalt möglichst langer Polymerketten in Polykondensationen ist der äquimolare Einsatz beider Monomere notwendig, was sich aus den Arbeiten von Carothers und Flory ergibt.^[128,129]

Der Einfluss verschiedener Katalysatoren, Basen, Temperaturen und Lösungsmittel auf die Präkursor-Polymer Synthese wurde anhand von Monomer **27a** untersucht, dessen Ergebnisse in Tabelle 3 aufgeführt sind. Die Aufreinigung und Fraktionierung der erhaltenen Polymere erfolgte durch Soxhlet-Extraktion mit Methanol, Aceton und Chloroform als Lösungsmittel und die Molmassenverteilungen wurden im Anschluss durch Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt.

Tabelle 3: Optimierung der Polymerisationsbedingungen der Präkursor-Polymer Synthese anhand von Monomer **27a**.

	Katalysator System	Lösungsmittel (Verhältnis)	Temp. [°C]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	D ^a	Ausbeute [%]
1	Pd(PPh ₃) ₄ , K ₂ CO ₃	THF/ H ₂ O (4:1)	75	3700	4400	1,19	10
2	Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂ , K ₂ CO ₃	THF/ H ₂ O (4:1)	75	---	---	---	---
3	Pd(dppf) ₂ Cl ₂ , K ₂ CO ₃	THF/ H ₂ O (4:1)	75	2500	5300	2,15	5
4	Pd(PPh ₃) ₄ , K ₂ CO ₃	Toluol/ H ₂ O/ Butanol (4:1:1)	115	4800	5600	1,78	6
5	Pd(PPh ₃) ₄ , K ₂ CO ₃	Toluol/ H ₂ O/ Aliquat 336 (4:1)	115	6500	9100	1,40	28
6	Pd(dppf) ₂ Cl ₂ , K ₃ PO ₄	DMF	135	---	---	---	---
7	Pd(dppf) ₂ Cl ₂ , K ₃ PO ₄	DMF	115	16800	64900	3,86	18
8	Pd(dppf) ₂ Cl ₂ , K ₃ PO ₄	DMF	95	11300	35200	3,11	40

^a Polydispersität der Chloroform-Fraktion. ^b Jegliches Polymer wurde mit Aceton bereits gelöst, sodass kein Rückstand in der Soxhlet-Hülse zurückblieb. ^c Nach der Soxhlet-Extraktion konnte kein Polymer durch Chloroform extrahiert werden, es blieb ein unlöslicher Rückstand in der Soxhlet-Hülse zurück.

Begonnen wurde mit dem Vergleich von drei verschiedenen Katalysatoren Tetraakis(triphenylphosphin)palladium(0) (Pd(PPh₃)₄), Bis(triphenylphosphin)palladium-(II)-chlorid (Pd(PPh₃)₂Cl₂) und [1,1'-Bis(diphenylphosphino)-ferrocen]dichlorpalladium(II) (Pd(dppf)₂Cl₂) unter Verwendung von Kaliumcarbonat als Base. Tetrahydrofuran und Wasser als Lösungsmittelgemisch und eine Reaktionstemperatur von 75 °C führt zu maximalen Molmassen von 3700 g/mol unter Verwendung von Pd(PPh₃)₄ (Eintrag **1**). Die Verwendung von Pd(PPh₃)₂Cl₂ resultierte unter den gleichen Bedingungen zu keiner Präkursor-Polymerisation, Pd(dppf)₂Cl₂ resultierte in geringeren Molmassen von 2500 g/mol, weshalb im weiteren Verlauf Pd(PPh₃)₄ bevorzugt wurde. Einen großen Einfluss auf die Ausbeute und Reaktivität in Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungen besitzen

die elektronischen Eigenschaften der eingesetzten Monomere. Im Idealfall wird ein elektronenreicher Boronsäureester und ein elektronenarmes Arylbromid eingesetzt, um die Reaktivität zu steigern.^[130] In dem vorherrschenden Fall besitzen die Monomere jedoch entgegengesetzte elektronische Eigenschaften, sodass die Reaktivität durch höhere Temperaturen sowie andere Katalysatorsysteme gesteigert werden musste. Der Wechsel des Lösungsmittelgemischs von THF/Wasser zu Toluol/Wasser und der damit umsetzbaren Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 115 °C führte zu einer Steigerung der Molmassen. Der Einsatz von Pd(PPh₃)₄ als Katalysator in Kombination mit Toluol/Wasser und Butanol oder Aliquat 336 als Phasentransfer-katalysator ermöglichte den Erhalt von Molmassen von 4800 g/mol, beziehungsweise 6500 g/mol der Chloroform-Fraktion (Eintrag 4-5), was weiterhin unter der anvisierten Molmasse liegt.

Pd(dppf)₂Cl₂ in Verbindung mit Kaliumphosphat als Base in Dimethylformamid bildet ein weiteres potentes Katalysatorsystem, mit welchem der Einfluss von drei verschiedenen Reaktionstemperaturen (135–95 °C) auf die Polymerisation untersucht wurde (Eintrag 6-8). Bei 135 °C bildete sich ein unlöslicher Rückstand aus, der in der Soxhlet-Extraktion nicht fraktioniert werden konnte. Bei 115 °C wurde in der Chloroform-Fraktion eine Molmasse von 16800 g/mol erhalten, jedoch lag die Polydispersität mit 3,86 deutlich über der Polydispersität von 2, erzielt in idealen Polykondensationsreaktionen.^[129] Bei einer Temperatur von 95 °C wurde ein Molmasse von 11300 g/mol mit einer Polydispersität von 3,11 erhalten. Auffallend ist, dass, je größer die Molmasse des Präkursor-Polymers ist, desto höher ist auch die Polydispersität. Die hohe Polydispersität weist auf eine molmassenabhängige Aggregation bereits auf der Stufe der Präkursor-Polymeren hin.

Zur Untersuchung des Einflusses löslichkeitsvermittelnder Seitengruppen auf eine Aggregationsunterdrückung wurden anschließend Präkursor-Polymeren mit Dodecyl- (**PpPa**), Octyldodecyl- (**PpPb**), Adamantyl- (**PpPc**), Dodecylphenyl- (**PpPd**) und Mesityl-Rest (**PpPe**) dargestellt. Die Synthese dieser Präkursor-Polymeren wurde unter Anwendung der Reaktionsbedingungen aus Eintrag 8 (Tabelle 3) durchgeführt. Zur Verringerung der Polydispersität, wurden die Lösungsmittel der Soxhlet-Extraktion zu folgender Extraktionsreihe geändert: Methanol, Isopropanol, Pentanol, Aceton, Ethylacetat, Hexan, Dichlormethan, Chloroform und Tetrahydrofuran. GPC-Untersuchungen wurden für die Pentanol- bis Tetrahydrofuran-Fraktionen durchgeführt und können vollständig im experimentellen Teil nachvollzogen werden (siehe Kapitel 3.4.5). Im weiteren

Verlauf werden die Fraktionen aufgeführt, mit denen auch die späteren Synthesen der **GNRs** durchgeführt wurden (Tabelle 4).

Adamantyl-Reste wurden in der Literatur für eine Aggregations-Unterdrückung in Farbstoff-basierten Solarzellen genutzt, weshalb sie für dieses Projekt in Betracht gezogen wurden.^[131] Bei der Präkursor-Polymer Synthese zeigte sich jedoch, dass die Löslichkeitsvermittlung durch den Adamantyl-Rest deutlich geringer ausfällt im Vergleich zu den anderen Substituenten. Dadurch wurden lediglich sehr geringe Molmassen erhalten (siehe Kapitel 3.4.5) und aufgrund der bereits geringen Löslichkeit des Präkursor-Polymers auf eine Aromatisierung verzichtet.

Die Synthese der Graphen-Nanoribbons **PGNRA-e** erfolgte im zweiten Reaktionsschritt nach der Präkursor-Polymer-Herstellung, durch die bereits diskutierte Säure-induzierte, reduktive intramolekulare Zyklisierung (siehe Kapitel 1.3.2). Die Aufreinigung nach der Zyklisierung erfolgte zunächst über eine Soxhlet-Extraktion mit Methanol zur Entfernung verbliebener Zinnreste. Anschließend wurden die **GNRs** mit Chloroform aus der Soxhlet-Hülse gewaschen. Dabei zeigte die Hülse insbesondere bei Fraktionen höherer Molmassen eine Verfärbung, was auf in der Hülse verbliebene Polymerreste hindeutet und zu Ausbeuteverlusten führte. Trotz dieses Effekts wurden die **GNRs** in überwiegend hohen Ausbeuten von bis zu nahezu 100% erhalten. Ein alternativer Reinigungsversuch durch Fällung des Polymers in kaltem Methanol ergab deutlich über den Erwartungen liegende Ausbeuten, sodass das Soxhlet-Waschen als notwendiger Reinigungsschritt beibehalten wurde.

Tabelle 4: Molmassen der Präkursor-Polymeren und Graphen-Nanoribbons.

Polymer Fraktion	Präkursor-Polymer				Graphen-Nanoribbons				P_n^a
	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	\bar{D}	Y [%]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	\bar{D}	Y [%]	
PpPa/ PGNRa Pentanol	6400	16100	1,91	75	6300	20600	3,26	97	10
PpPb/ PGNRb^b Pentanol	7500	12000	1,60	40	7800	18200	2,34	84	8
PpPb/ PGNRb^b Hexan	14000	53200	3,81	13	6800	67200	9,87	95	16
PpPd/ PGNRd Pentanol	6800	8600	1,27	28	7600	11700	1,53	64	8
PpPd/ PGNRd Ethylacetat	8300	10500	1,28	19	12300	22300	1,82	qt.	10
PpPd/ PGNRd^c Dichlormethan	11700	29100	2,48	35	10100	24200	2,39	67	15
PpPe/ PGNRe Pentanol	3900	6300	1,62	64	3200	6900	2,17	99	7
PpPe/ PGNRe Ethylacetat	6600	12200	1,84	22	8000	25800	3,23	94	12
PpPe/ PGNRe Dichlormethan	8200	18200	2,22	20	9700	40600	4,19	88	15

^a Die Wiederholungseinheiten wurden über die Gleichung: M_n / M (Wiederholungseinheit) bestimmt und sind gerundet und bilden daher nur einen ungefähren Richtwert. ^b Nach der erfolgten Aromatisierung und Erhalt des Feststoffs war ein erneutes Lösen des Graphen-Nanoribbons nicht mehr möglich. ^c Nach erfolgter Aromatisierung löste sich nur noch ein Teil von **PGNRe**.

Von **PpPa** und **PpPb** wurden die Pentanol-Fraktion beziehungsweise die Pentanol- und Hexan-Fraktion weiter umgesetzt. Grund dafür war zum einen eine bereits sehr geringe Löslichkeit der höhermolekularen Fraktionen sowie die geringe Ausbeute der anderen Präkursor-Polymer-Fraktionen. Von **PpPd** und **PpPe** wurden die Pentanol-, Ethylacetat- und Dichlormethan-Fraktionen der Zyklisierung unterzogen. Bei allen vier **GNRs** ist auffallend, dass die Polydispersität nach der erfolgten Zyklisierung deutlich ansteigt, mit einem maximalen Wert für **PGNRb** von 9,87. Im Vergleich der Dichlormethan-Fraktionen von **PGNRd** und **PGNRe** lässt sich schlussfolgern, dass Alkylsubstituenten für eine erfolgreiche Unterdrückung der Aggregation der **GNR** nicht geeignet sind. Nach der erfolgten Aromatisierung erfährt das Polymerrückgrat eine teilweise Planarisierung,

die die Starrheit und die Neigung zur Aggregation der Polymerketten untereinander erhöht, wobei dieses Verhalten mit zunehmender Kettenlänge verstärkt wird. Am geeigneten lassen sich die Polymere **PpPd/ PGNRd** und **PpPe/ PGNRe** vergleichen, weil sich die Kettenlängen in derselben Größenordnung befinden und beide ähnliche Löslichkeitsvermittelnde Seitengruppen besitzen. Die schrittweise Fraktionierung der Präkursor-Polymeren unter Verwendung verschiedener Lösungsmittel führte zu sehr geringen Polydispersitäten im Bereich von 2–4. Nach erfolgter Aromatisierung ist eine Erhöhung der zahlen- und gewichtsmittleren Molmassen in allen Fraktionen erkennbar, ausgenommen davon sind die Dichlormethan-Fraktion von **PGNRd** und die Pentanol-Fraktion von **PGNRe**. Für die Dichlormethan-Fraktion von **PGNRd** lässt sich dieser Umstand durch einen nicht löslichen Rückstand nach erfolgter Aromatisierung erklären, was auf Löslichkeitsprobleme hindeutet. Die Polydispersitäten von **PGNRd/e** deuten darauf hin, dass im Bereich niedriger Molmassen der Phenyldecyl-Substituent Aggregationen stärker unterdrückt, während im Bereich höherer Molmassen der Mesityl-Substituent effektiver zu sein scheint. Bei der Diskussion der Ergebnisse der Dichlormethan-Fraktion von **PGNRd** ist zu beachten, dass sich lediglich ein Teil der Dichlormethan-Fraktion nach erfolgter Zyklisierung löste. Die Aggregationseigenschaften der **PGNRa-e** werden im weiteren Verlauf dieses Kapitels durch geeignete Methoden näher untersucht.^[132,133]

Die synthetisierten **GNRs** wurden auf ihre defektfreie Aromatisierung hin untersucht. Begonnen wurde mit einem ¹H-NMR-spektroskopischen Vergleich des aromatischen Bereichs der Präkursor-Polymeren und der **GNRs** (Abbildung 18). Jedes Spektrum des Präkursor-Polymer und des **GNRs** wurde von der gleichen Fraktion aufgenommen, für eine bessere Vergleichbarkeit. Für **PpPd/e** sowie **PGNRd/e** wurden die NMR-Spektren von der Ethylacetat-Fraktion aufgenommen, da sie einen guten Kompromiss zwischen einer ausreichenden Löslichkeit und einer hohen Molmasse darstellen. In allen Spektren ist der Bereich der Aldehyd-Protonen rot unterlegt. Sichtbar ist, dass in jedem Präkursor-Polymer ein Signal der Aldehyd-Protonen bei ca. 9,70 ppm vorkommt, welches nach der durchgeföhrten Aromatisierung nicht mehr vorhanden ist. Auch sichtbar ist die polymertypische Verbreiterung der NMR-Signale. Auch die ¹³C-Kohlenstoff-NMR-Spektren der Polymeren zeichnen sich durch geringe Signalintensitäten und Signalverbreiterungen aus, weshalb die Anzahl der Signale nicht genau der Anzahl der tatsächlich vorhandenen, nichtäquivalenten Kohlenstoffatome entspricht. Beide Effekte

sind bedingt durch eine eingeschränkte Beweglichkeit des Polymers in Lösung sowie durch eine hohe Relaxationszeit der Polymere.^[134] Eine eindeutige Signalzuordnung der Protonen der ¹H-NMR-Spektren ist bei diesen Spektren durch die Überlappung der sehr breiten einzelnen Signale nicht mehr eindeutig möglich, jedoch ist das Verschwinden des Aldehydprotonen-Signals ein eindeutiges Indiz für eine erfolgreiche und weitgehend vollständige Aromatisierung.

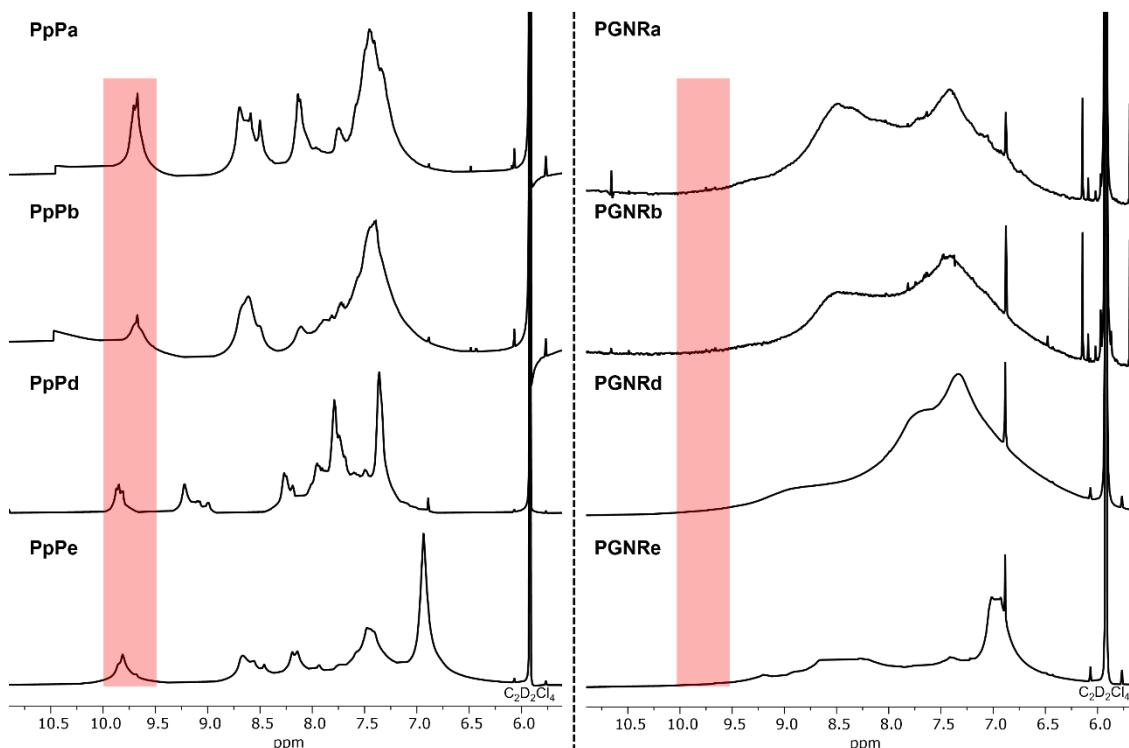


Abbildung 18: Vergleich der aromatischen Bereiche der ¹H-NMR-Spektren der Präkursor-Polymere (links) und der Graphen-Nanoribbons (rechts). Rot unterlegt ist der Bereich der Aldehyd-Protonen Signale aus dem Präkursor-Polymer Spektrum.

Eine sensitivere Methode zur Untersuchung des Vorhandenseins von Carbonylgruppen in den **PGNRs** ist die Infrarot-Spektroskopie (Abbildung 19). Abgebildet ist jeweils nur ein Spektrum für jedes **PGNR**, aufgrund der Ähnlichkeit der Spektren. In den Spektren der Präkursor-Polymere ist bei ca. 1670 cm^{-1} ein stark ausgeprägtes Signal der C=O-Valenzschwingungsbande sichtbar (rot unterlegt), welches in den Spektren der **GNRs** nicht mehr vorhanden ist. Dies kann somit als weiteres Indiz für eine erfolgreiche und weitgehend defektfreie Aromatisierung angesehen werden.

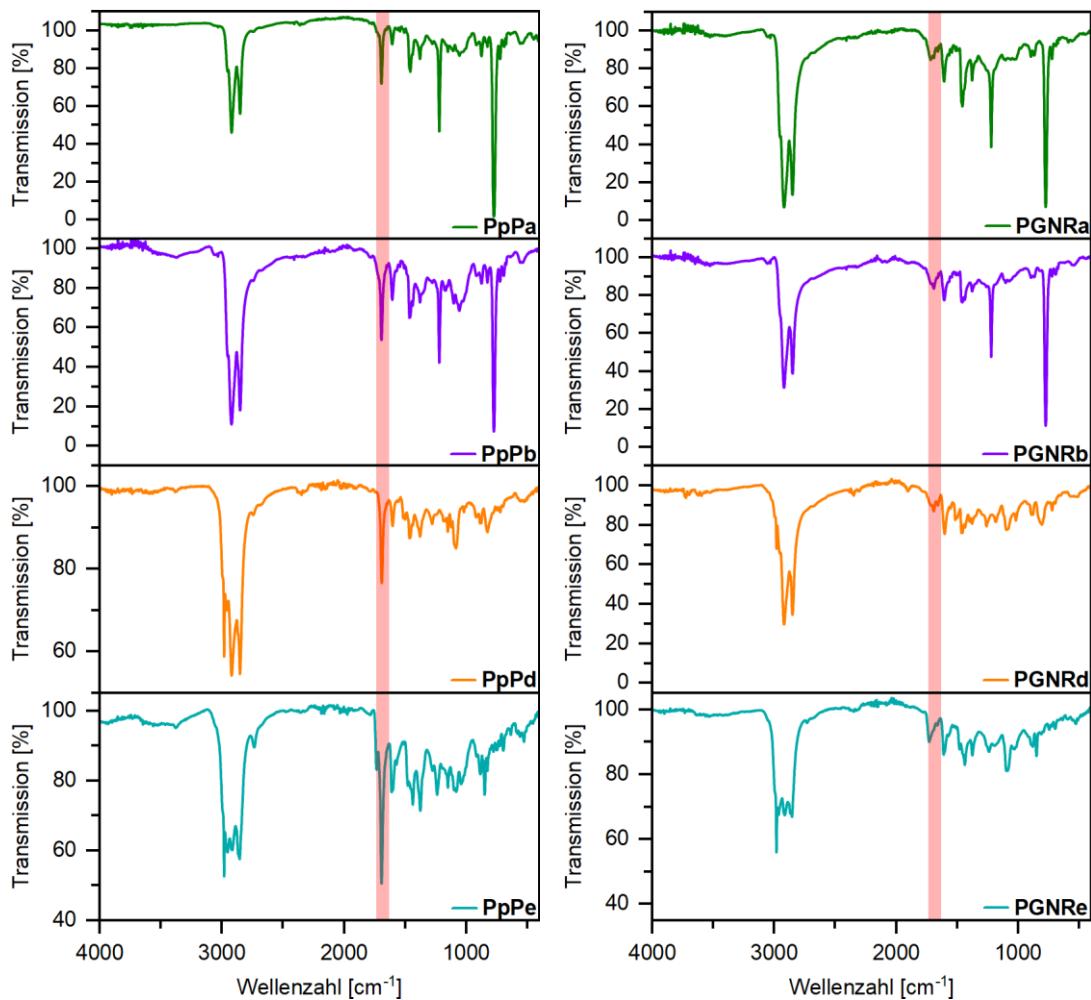


Abbildung 19: Vergleich der IR-Spektren (ATR) der Präkursor-Polymeren **PpPa-e** (links) sowie der Graphen-Nanoribbons **PGNRa-e** (rechts). Der Bereich der C=O Valenzschwingungsbande ist rot unterlegt.

Optische Untersuchung der **GNRs** wurden in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel durchgeführt, da dieses die beste Lösungsfähigkeit aufwies. Für eine bessere Vergleichbarkeit wurde jedes Spektrum in einer Konzentration von 0,01 mg/ml aufgenommen, da die Absorption bei der Anregungswellenlänge für die Emissionsspektren bei ca. 0,1 lag. Die Anregungswellenlänge wurde bei 400 nm gewählt, da ein 0-0-Übergang, wie er zum Beispiel in Leiterpolymeren auffindbar ist, in den UV/Vis Spektren nicht exakt identifiziert werden kann.^[1,29,115] Eine genaue Identifizierung des 0-0-Übergangs ist zudem nicht notwendig, da die Kasha-Regel besagt, dass ein angeregtes Molekül strahlungslos in den niedrigsten angeregten Zustand übergeht und im Anschluss unter Emission in den Grundzustand abfällt.^[135]

Bei erster Betrachtung der Absorptionsspektren sowie der Emissionsspektren der **PGNRs** ist auffallend, dass keine komplette Schwingungsauflösung, wie zuvor bei den Modell-

verbindungen, sichtbar ist (Abbildung 20). In den Emissionsspektren ist ein Anstieg der Schwingungsauflösung in Abhängigkeit des löslichkeitsvermittelnden Rests erkennbar. Für **PGNRa** und **PGNRb** sind breite Emissionssignale erhalten worden wohingegen die Emissionsspektren der Verbindungen **PGNRd** und **PGNRe** eine höhere Schwingungsauflösung aufweisen. Neben einem breiten Emissionssignal sind ebenfalls im Bereich von 450–550 nm Schultern sowie kleine Emissionsmaxima auffindbar. In allen Spektren sind Emissionsbanden sichtbar, die energiereicher als das langwelligste Absorptionsmaximum sind. Die scheinbar negative Stokes-Verschiebung lässt sich durch das gleichzeitige Vorhandensein unterschiedlicher Spezies wie isolierten Molekülen, Oligomeren und Aggregaten erklären, deren Absorptions- und Emissionseigenschaften sich überlagern. Die beste Schwingungsauflösung kann in den Emissionsspektren von **PGNRe** beobachtet werden. Jedoch ist durch die unvollständige Löslichkeit von **PGNRe** ein Vergleich zwischen der Ethylacetat- und Dichlormethan-Fraktion beeinträchtigt. Sichtbar für **PGNRe** ist ein leichtes Abnehmen der Schwingungsauflösung in Abhängigkeit der Kettenlänge des Polymers und die Emissionssignale werden breiter und erfahren eine leichte bathochrome Verschiebung. Dies ist ein Indiz für eine Aggregation in Lösung der **GNRs**. Um dieses Aggregationsverhalten weiter zu untersuchen, wurden im nächsten Schritt konzentrationsabhängige Absorptions- und Emissionsspektren der niedermolekularen Pentanol-Fraktionen gemessen (Abbildung 21).

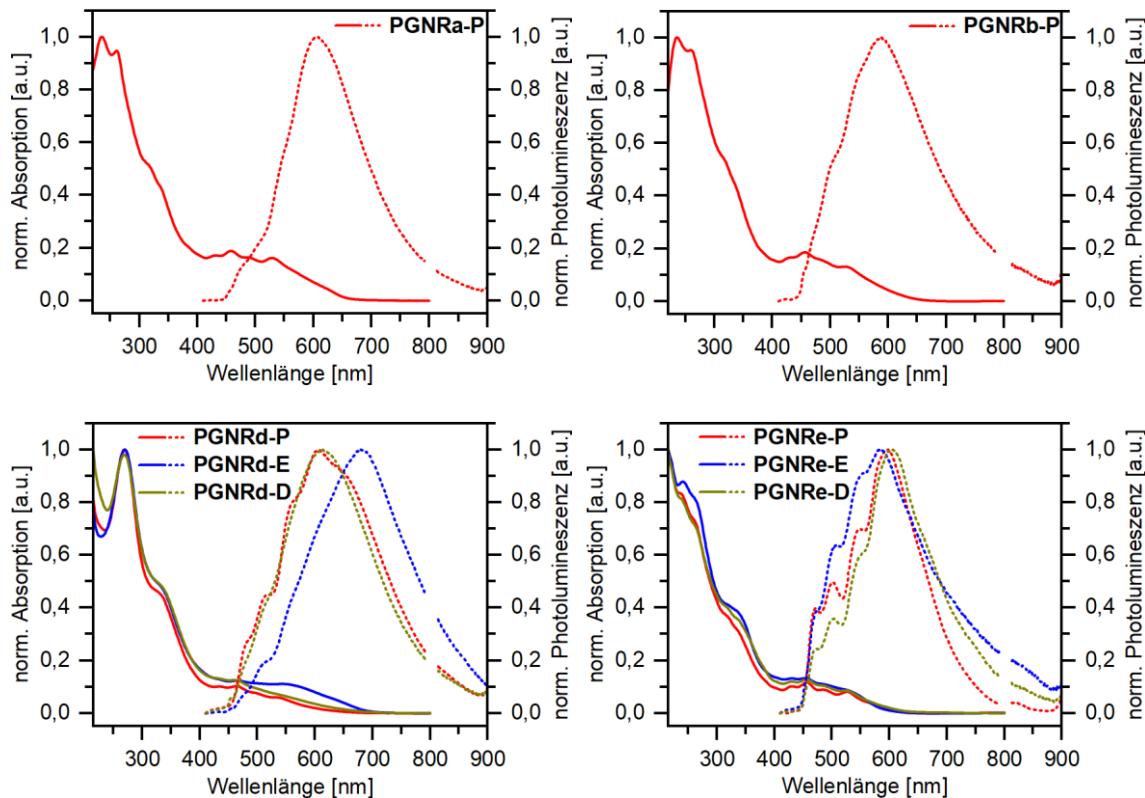
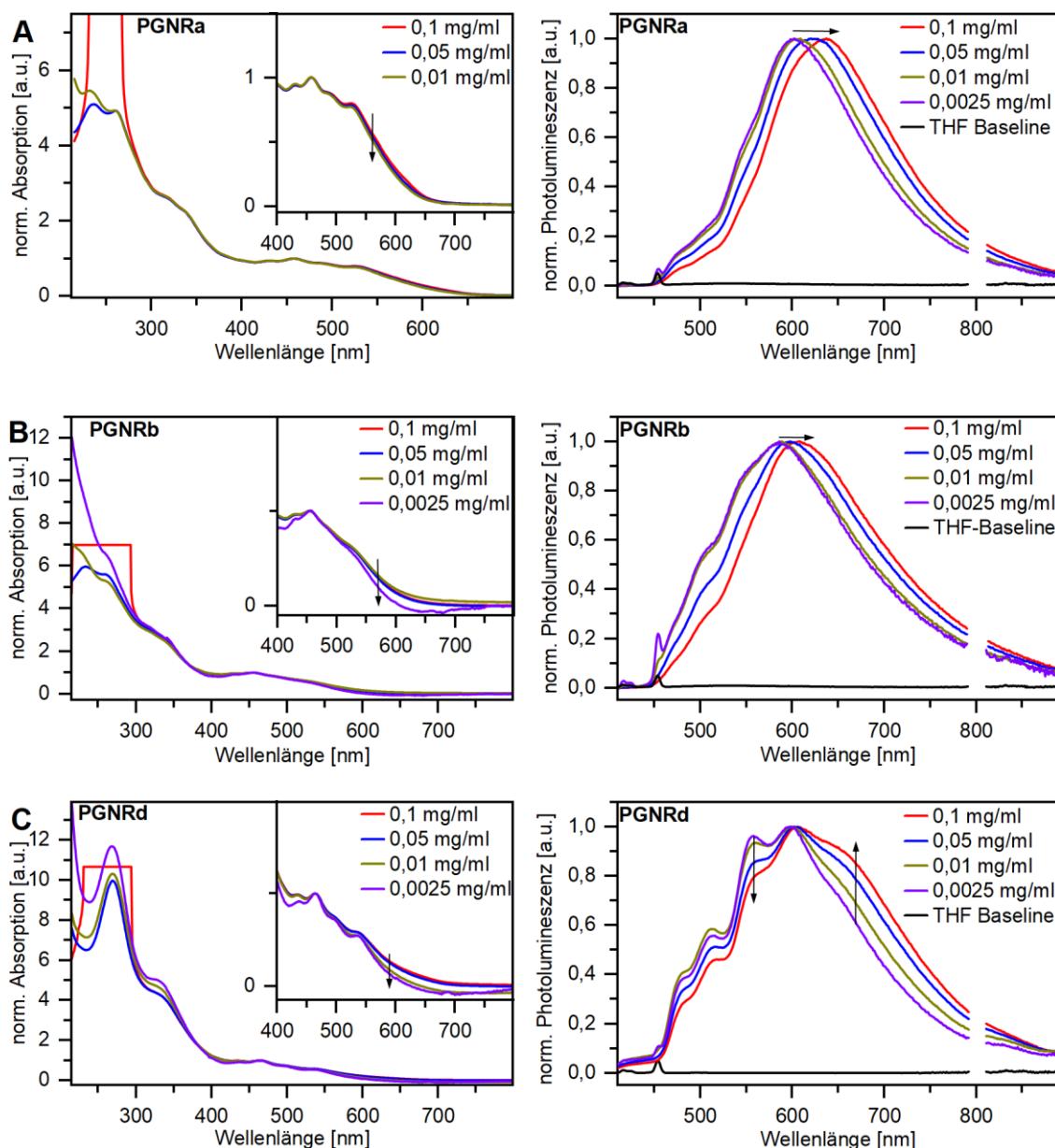


Abbildung 20: Absorptions- (durchgezogene Linie) und Emissionsspektren (gepunktete Linie) der Pentanol- (rot), Ethylacetat- (blau) und Dichlormethan-Fraktionen (gelb) von **PGNRA-e** in THF. $\lambda_{\text{exc}} = 400 \text{ nm}$, daher ist das Signal der zweiten harmonischen Schwingung der Lichtquelle ausgebendet. Der letzte Buchstabe der Bezeichnung gibt die entsprechend verwendete Soxhlet-Fraktion an, nach dem folgenden Schema: **Pentanol, Hexan, Ethylacetat, Dichlormethan.**

Für jedes **PGNR** wurde eine Verdünnungsreihe mit vier unterschiedlichen Konzentrationen ($0,1; 0,05; 0,01; 0,0025 \text{ mg/ml}$ in THF) hergestellt und die Absorption und Emission gemessen, für eine bessere Vergleichbarkeit unter den exakt selben Messparametern (Abbildung 21). Bei einer Konzentration von $0,1 \text{ mg/ml}$ liegt die Intensität der Absorption nicht mehr im detektierbaren Bereich des Messinstruments und sind daher abgeschnitten.

Die Absorptionsspektren zeigen nur geringe konzentrationsabhängige Änderungen in Form einer leichten Verbreiterung der bathochromen Flanke. In den Emissionsspektren ist für **PGNRA/b** bei steigender Konzentration eine bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums identifizierbar sowie eine Abnahme der Schulter bei etwa 500 nm an der hypsochromen Flanke des Emissionsspektrums. Für **PGNRd/e** ist im Bereich von etwa 550–600 nm bei höherer Konzentration eine leichte Abnahme der Schwingungsauflösung sowie eine Abnahme der Intensität erkennbar, während an der bathochromen Flanke zwischen 600–700 nm die Intensität und Bandenbreite zunehmen. Für alle Emissionsspektren sind die Veränderungen zwischen der Konzentration von $0,0025 \text{ g/ml}$ und

0,01 g/ml weniger stark ausgeprägt als im Vergleich von 0,05 g/ml und 0,1 g/ml. In den Emissionsspektren von **PGNRd/e** ist im hypsochromen Bereich des Spektrums zwischen 450–550 nm keine konzentrationsabhängige Veränderung der Schwingungsauflösung erkennbar, was die zuvor aufgestellte Annahme unterstützt, dass in diesem Bereich isolierte Moleküle oder Oligomere zum Gesamtspektrum beitragen, während vorkommende Aggregate überwiegend für den bathochromen Bereich des Emissionsspektrums verantwortlich sind. Diese isolierten Chromophore resultieren dann in einer scheinbar negativen Stokes-Verschiebung.



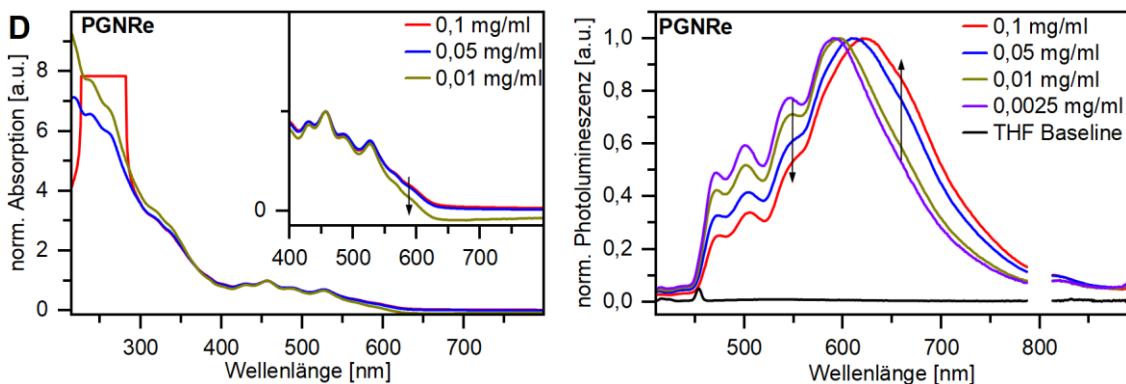


Abbildung 21: Verdünnungsreihen der Pentanol-Faktionen der Graphen-Nanoribbons **PGNRe-e**. Links: Absorptionsspektren in verschiedenen Konzentrationen in THF, normiert im Absorptionsmaximum ab 400 nm. Rechts: Emissionsspektren in verschiedenen Konzentrationen in THF. Die Anregung erfolgte bei 400 nm, ausgeschnitten ist die zweite harmonische Schwingung der Lichtquelle.

Geordnete Aggregatsstrukturen, H- und J-Aggregate, zeigen unterschiedliche optische Effekte: H-Aggregate bewirken im Absorptionsspektrum eine hypsochrome Verschiebung inklusive einer Verbreiterung des Emissionssignals, wohingegen J-Aggregate eine bathochrome Verschiebung sowie scharfe Absorptionsbanden erzeugen.^[136] Die synthetisierten Graphen-Nanoribbons **PGNRe-e** zeigen eine bathochromen Verschiebung mit einer Signalverbreiterung, was auf eine weitere Delokalisierung des π -Elektronensystems durch Aggregation hinweist. Aufgrund der aufgezeigten Eigenschaften handelt es sich jedoch vermutlich um Aggregate ungeordneter Natur, was auch durch das Ausbleiben einer Festkörperemission gestützt wird.^[137] Die Abhängigkeit der Adsorptions- und Photolumineszenz-Spektren von der Konzentration wurde bereits häufig für verschiedene Arten von **GNRs** beobachtet.^[138]

Werden die Emissionsspektren von Modellverbindung **30e** und der Pentanol-Faktion von **PGNRe** verglichen (Abbildung 22), kann das Emissionsspektrum von **PGNRe** als eine Zusammensetzung aus Emissionen von angeregten, isolierten Chromophoren und angeregten, aggregierten Chromophoren interpretiert werden. Der Bereich zwischen 450–550 nm lässt sich einem isolierten Chromophor zuordnen, dessen Anregung zu delokalisierten Zuständen innerhalb des einzelnen Polymerrückgrat führt. Dieser Bereich zeigt formal eine scheinbar negative Stokes-Verschiebung, die durch das gleichzeitige Vorhandensein unterschiedlicher Spezies wie isolierten Molekülen und Oligomeren auftreten kann. Im Bereich oberhalb von 550 nm treten hingegen Anregungen auf, die vermutlich über mehrere Polymerketten in Aggregaten verteilt sind und statt diskreter Energieniveaus zu einer Verbreiterung des Emissionssignals führen. Die Beobachtungen aus dieser Überlagerung stimmen mit den konzentrationsabhängigen Emissionsspektren zur Aggre-

gationsuntersuchung aus Abbildung 21 überein und unterstützen die Annahme, dass das Emissionssignal von **PGNRe** durch sowohl isolierte und als auch aggregierte Chromophore zusammengesetzt ist. Ein Vorhandensein von Oligomeren in den untersuchten Fraktionen ist möglich, wurde jedoch durch die Verringerung der Polydispersität mittels verschiedener Lösungsmittel in der Soxhlet-Aufreinigung auf ein möglichst geringes Maß beschränkt.

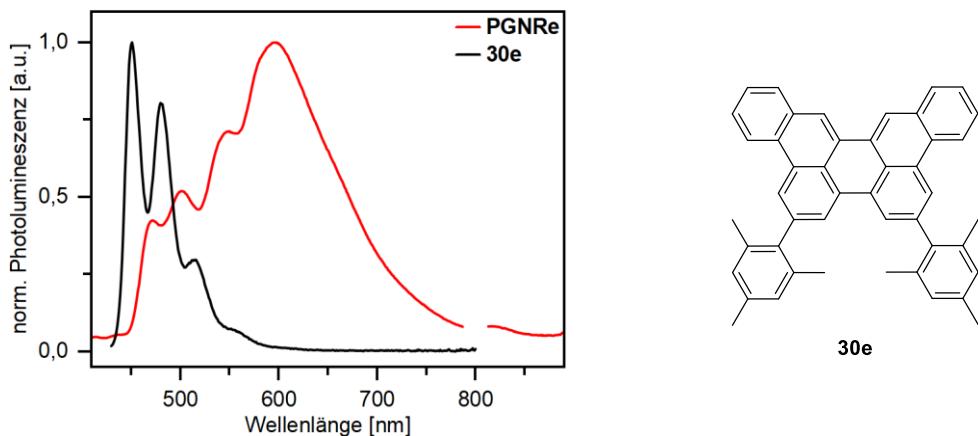


Abbildung 22: Vergleich der Emissionsspektren der Modellverbindung **30e** (rechts) und der Pentanol-Fraktion des Graphen-Nanoribbons **PGNRe**.

Anhand der UV/Vis- und Emissionsuntersuchungen lässt sich schließen, dass aromatische Seitengruppen eine effektivere Aggregationsunterdrückung an diesem **GNR** bewirken als aliphatische Gruppen. Dieses Ergebnis wird zusätzlich durch die verbesserte Löslichkeit von **PGNRd/e** gegenüber **PGNRa/b** unterstützt. Darüber hinaus zeigen die Emissionsspektren eine ausgeprägtere Schwingungsaufspaltung, wobei **PGNRe** das maximale Auflösungsvermögen zeigt. Diese Erkenntnisse deuten darauf hin, dass die molekulare Struktur der eingesetzten Seitengruppen einen entscheidenden Einfluss auf die optischen Eigenschaften und das Aggregationsverhalten der hier synthetisierten **GNRs** hat. Ergänzend wurden UV/Vis-Messungen in THF bis 60 °C durchgeführt, die jedoch keine Auflösung der Aggregate im Absorptionsspektrum zeigten.

Die Lagen der HOMO- und LUMO-Energien der **GNRs** wurden analog zu Kapitel 1.3.2 über die UV-Photoelektronenspektroskopie sowie der Abschätzung der optischen Bandlücke über den Tauc-Plot bestimmt (Abbildung 23). Für die Bestimmung der Bandlücke wurde wir im vorherigen Kapitel eine Tangente an die langsam abnehmende bathochrome Absorptionskante angelegt. Aufgrund des unpräzisen Übergangs ist eine

exakte Quantifizierung der Bandlücke nur eingeschränkt möglich. Daher sollte der Schwerpunkt der Auswertung primär auf der beobachtbaren Tendenz liegen, weniger auf den absoluten Zahlenwerten. Die optischen Bandlücken befinden sich überwiegend im Bereich von 2,00 eV und sind somit deutlich geringer als die der zuvor synthetisierten Modellverbindungen (~2,74 eV). Insbesondere **PGNRd** kann aufgrund der vollständigen Löslichkeit alle **PGNRs**-Fraktionen für die Betrachtung der HOMO-und LUMO-Lagen herangezogen werden. Die Lage des HOMOs verschiebt sich zu höheren Energien bei steigender Kettenlänge und die Bandlücke zeigt eine fallende Tendenz. Eine geringere Bandlücke sowie ein energiereiches HOMO sind typische längen- und breitenabhängige Eigenschaften von **GNRs**, jedoch erzeugt deren Kantenstruktur einen größeren Einfluss, die somit in jedem **GNRs** identisch ist. Die sich leicht vergrößernde optische Bandlücke der Dichlormethan-Fraktion von **PGNRd** lässt sich mit der beschränkten Löslichkeit des **GNRs** erklären. Für **PGNRb** ist eine deutliche Erhöhung der HOMO-Lagen von der Pentanol- zur Hexan-Fraktion sichtbar, jedoch bleibt die Bandlücke mit 2,12 eV und 2,14 eV nahezu konstant. Für **PGNRe** sind lediglich marginale Unterschiede erkennbar, die optische Bandlücke bleibt in einem Bereich zwischen 2,03 eV und 1,99 eV und die HOMO-Energien liegen zwischen –5,59 eV und –5,64 eV.

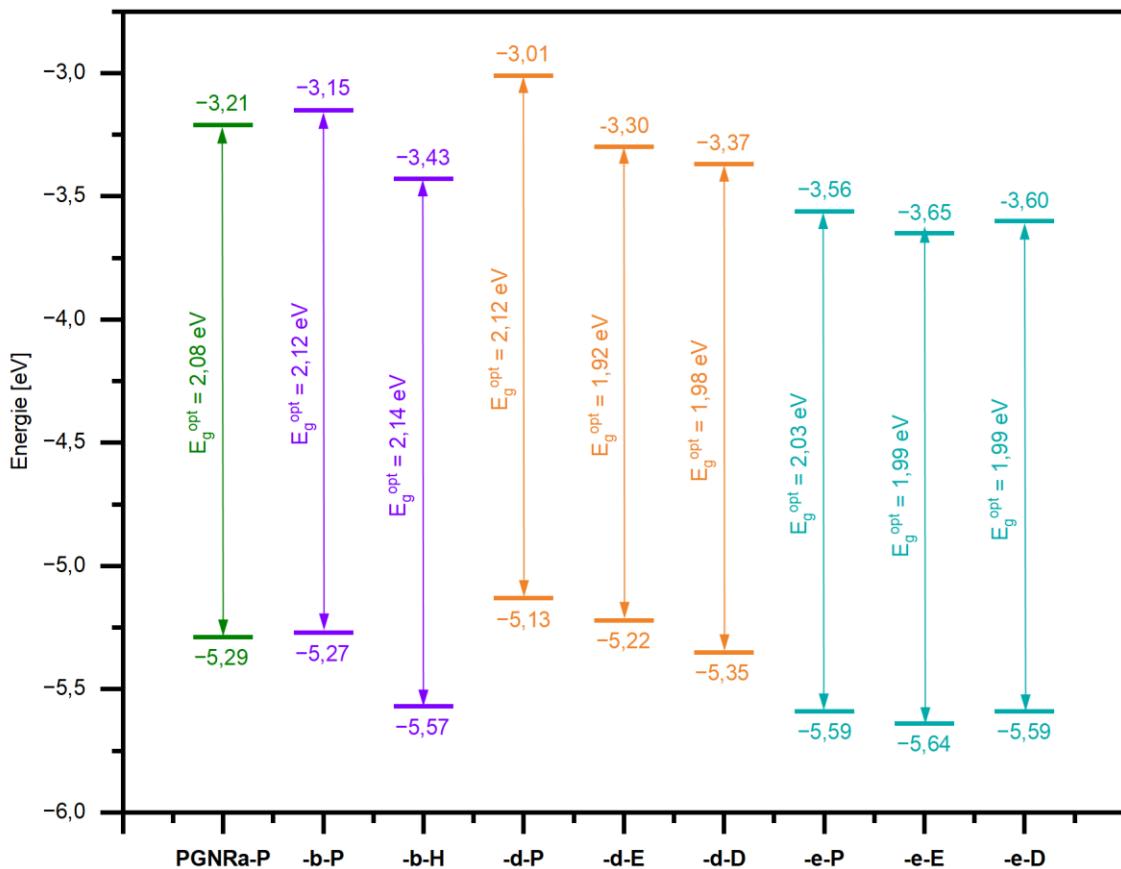


Abbildung 23: Lage der HOMO-/LUMO-Niveaus sowie Bandlücken der synthetisierten Phenanthren-basierten Graphen-Nanoribbons. Für eine bessere Übersicht wurden die Farben an die der gewinkelt verknüpften Modellverbindungen angelehnt. Der letzte Buchstabe der Bezeichnung gibt die entsprechend verwendete Soxhlet-Fraktion an, nach dem folgenden Schema: Pentanol, Hexan, Ethylacetat, Dichlormethan.

Die Bandlücken der synthetisierten **GNRs** liegen im Bereich von 1,92 bis 2,14 eV. Im Vergleich zu literaturbekannten gewinkelten **GNRs**, wie den Verbindungen **GNR 1**, **26** und **16**, können **PGNRA-e** mittig eingeordnet werden. So ist die Bandlücke der **PGNRA-e** im Vergleich zu **GNR 1** um etwa 0,7 eV verringert, was auf die breitere Struktur sowie die Delokalisation über gewinkelt verknüpfte Heptacen Einheiten anstatt gewinkelten Anthracen Einheiten zurückzuführen ist. Durch die Verwendung von sterisch anspruchsvollen Seitengruppen wurde eine bessere Aggregationsunterdrückung erzielt, welche ebenfalls einen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften hat. Im Gegensatz dazu weist **PGNRA-e** eine um etwa 0,5 eV größere Bandlücke auf als das schmalere **GNR 26**. Beachtet werden muss, dass **GNR 26** keine einflussnehmenden löslichkeits-vermittelnden Gruppen besitzt und ausschließlich als Monoschicht auf einer Metalloberfläche synthetisiert wurde, wodurch die Bandlücken für einzelne diskrete Polymerstränge direkt ermittelt werden konnten. Ein ähnliches Verfahren wurde für **GNR 16** angewandt, wel-

ches mit einer Bandlücke von 1,3 eV die geringste Bandlücke in diesem Vergleich zeigt. Dies ist auf die deutlich breitere Struktur von **GNR 16** zurückzuführen.

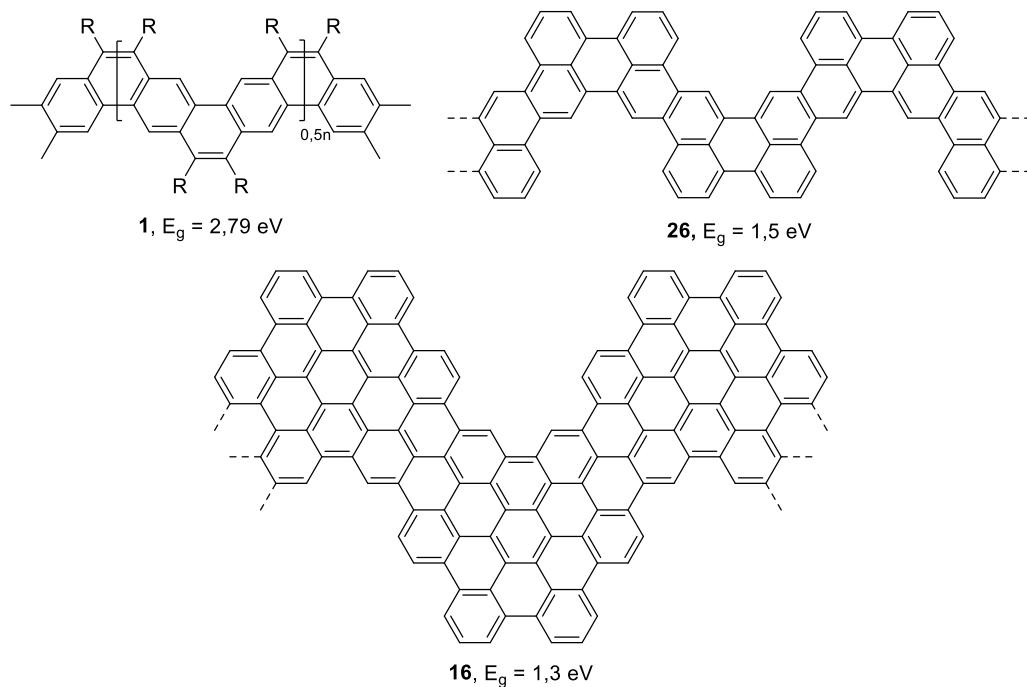


Abbildung 24: Bandlücken verschiedener gewinkelter GNRs.

STM-Messungen wurden von **PGNRA** an der Fest-Flüssig-Grenze von **HOPG** und 1,2,4-Trichlorbenzol gemessen, wobei STM-Bild **a** und **d** auf dem gleichen Substrat gemessen wurden (Abbildung 25). Bei einer Analytkonzentration von $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ und Temperaturbehandlung bei 80°C (tempern) für 20 Sekunden ist bei Betrachtung der STM-Aufnahmen eine vollständig bedeckte Oberfläche, jedoch im Vergleich zur Modellverbindung keine gleichmäßige Verteilung von hellen und dunklen Regionen, erkennbar. Erneut können die hellen Regionen dem leitfähigeren π -konjugierten Polymerrückgrat zugeordnet werden und entsprechen dem aromatischen Ringsystem von Verbindung **PGNRA**, da diese aufgrund ihrer delokalisierten π -Elektronen eine erhöhte Leitfähigkeit gegenüber den Alkylseitenketten aufweisen, was in der STM-Messung in einem intensiveren Tunnelstrom resultiert. Die dunklen Regionen hingegen lassen sich den Alkylseitenketten oder unbedeckter Oberflächen zuordnen, da diese aufgrund geringerer Leitfähigkeit elektrisch isolierend wirken, wodurch der Tunnelstrom in diesen Bereichen deutlich geringer ausfällt.

In Bild **a** sind mehrere gleichmäßig aufgebaute und lamellenartig angeordnete Bereiche sichtbar, welche den assemblierten **GNRs** zugeordnet werden können. Vergrößerung **b**

zeigt einen Ausschnitt dieses Bereichs, in dem die parallele Anordnung des linearen GNRs eindeutig erkennbar ist. Diese lamellenartige, auch spaghettiartige Struktur genannt, ist bei der Selbstassemblierung von konjugierten Polymeren, wie Polythiophenen, Polyanillinen und GNRs häufig beobachtbar und belegt die erfolgreich durchgeführte Synthese.^[139] Bei Betrachtung des supramolekularen Modells c befinden sich die Graphen-Nanoribbon Ketten im Abstand w zueinander, der hauptsächlich durch die linearen Alkylseitenketten definiert wird. Dabei tritt, wie zuvor bei Verbindung **30a** beobachtbar eine Verzahnung der Alkylketten auf, die die Selbstassemblierung steuern.^[127]

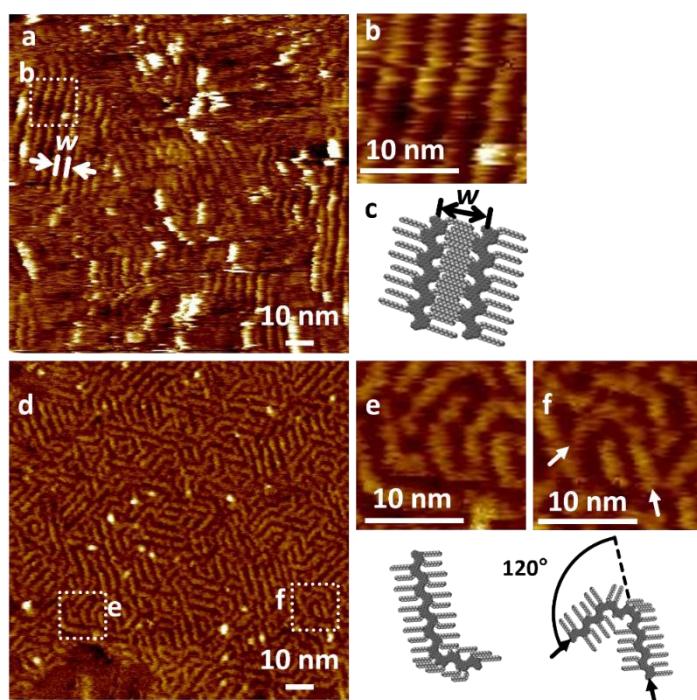


Abbildung 25: a) Erster Ausschnitt einer rastertunnelmikroskopischen Aufnahme von **PGNra** an der Grenzfläche zwischen **HOPG** und einer Lösung aus **PGNra** in 1,2,4-Trichlorbenzol. $c(\text{PGNra}) = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ Lösung in 1,2,4-Trichlorbenzol, 20 s getempert bei 80°C . $V_s = -0,645 \text{ V}$, $I_t = 30 \text{ pA}$. Bildgröße $120 \cdot 120 \text{ nm}$. Die weißen Pfeile markieren den Abstand zwischen den einzelnen GNR-Strängen. b) Vergrößerter Bildausschnitt aus dem STM-Bild (a), Bildgröße $17,14 \cdot 17,14 \text{ nm}$. c) Supramolekulares Modell von **PGNra** inklusive des Abstands w , übernommen aus STM-Bild a. d) Zweiter Ausschnitt einer Rastertunnelmikroskopische Aufnahmen von **PGNra** an der Grenzfläche zwischen **HOPG** und einer Lösung aus **PGNra** in 1,2,4-Trichlorbenzol. Bildgröße $120 \cdot 120 \text{ nm}$. e + f) Vergrößerter Bildausschnitt aus dem STM-Bild (b) der Spaghetti-artigen Regionen, Bildgröße $17,14 \cdot 17,14 \text{ nm}$, inklusive den dazugehörigen Modellen. Der Beginn und das Ende eines **PGNra** mit einem Winkel von 120° sind jeweils mit einem weißen Pfeil markiert. Die gezeigten spektroskopischen Daten sowie deren supramolekularen Modelle wurden im Rahmen einer Kooperation mit Herrn Dr. Stefan-S. Jester und Herrn Jakob Gabriel des Kekulé Instituts für organische Chemie der Universität Bonn zur Verfügung gestellt.

Neben den lamellenartigen Bereichen auf der untersuchten Probe konnten ebenfalls eine variable und netzwerkartige Struktur mit auftretenden Versetzungen der Moleküle iden-

tifiziert werden (**d**), welche jedoch keine bevorzugte Ausrichtung erkennen lässt. Bei Betrachtungen der Vergrößerungen **e** und **f** können Versetzungen von 60° und 120° beobachtet werden. Händisch angepasste Modelle könnten auf das Vorhandensein von Fünfringen als Defekte schließen, welche in gewinkelten Strukturen resultieren würden (Abbildung 26). Durch Feofanov *et al.*^[100] wurde die Ausbildung von Fünfringen jedoch ausgeschlossen und wird daher bei der Interpretation nicht weiter in Betracht gezogen.

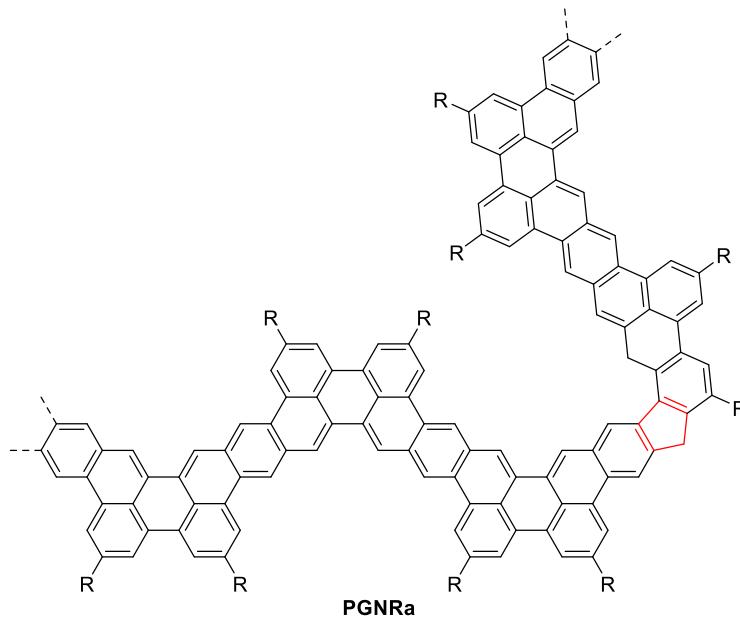
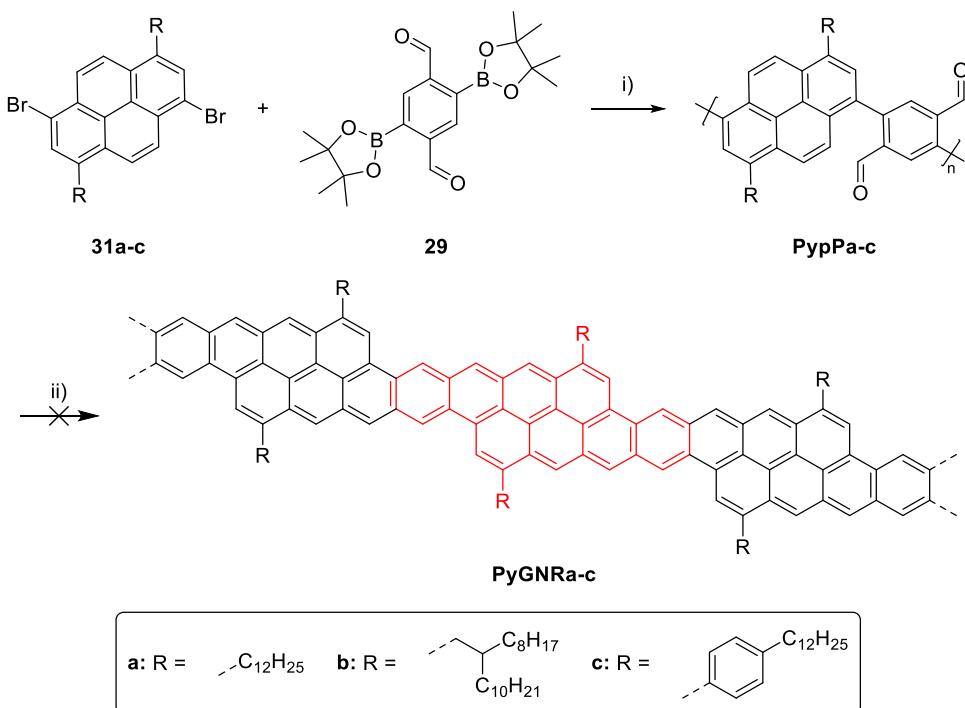


Abbildung 26: Mögliche Defektstelle (rot) im **PGNra**, welche zu einer gewinkelten Struktur des **GNR** führen kann.

Eine unvollständige Aromatisierung des **PGNra** kann grundsätzlich auch zu gewinkelten Defekten führen, ob diese jedoch tatsächlich Krümmungen von 60° und 120° verursachen, ist unwahrscheinlich und sollten durch die Symmetrie der **HOPG**-Oberfläche bedingt sein. Aufgrund der geringen Bildauflösung ist eine genaue Interpretation zudem nicht exakt möglich. Hinweise auf eine unvollständige Aromatisierung der gesamten Graphen-Nanoribbon-Fraktion konnten in den zuvor erläuterten analytischen Untersuchungen zudem nicht festgestellt werden, sodass ein häufiges Auftreten als eher unwahrscheinlich eingestuft werden kann. Vielmehr ist es möglich, dass sich diese Bereiche aus vielen kleinen Oligomeren zusammensetzen, deren Beginn und Ende, aufgrund einer geringeren Auflösung des Bildes, teilweise nicht explizit identifiziert werden kann. Dieser Umstand kann bei Betrachtung der Polydispersität von **PGNra** von 3,26 und einer mittleren Länge der Graphen-Nanoribbon Ketten von 10 als wahrscheinlich betrachtet werden. Zusätzlich sind in Bild **d** mehrere sehr stark ausgeprägte helle Punkte sichtbar, die auf einen hohen Tunnelstrom in diesem Bereich hindeuten. Möglicherweise

können lokale Aggregate, beziehungsweise Überlagerungen der **GNRs** diese hohen Tunnelströme auslösen. Zusätzlich sind metallische Verunreinigungen aus der Präkursor-Polymer Synthese als ein weiterer Grund für die hellen Spots zumindest theoretisch möglich. Das Strukturmotiv von **PGNR** besteht aus sieben annelierten Kohlenstoff-Sechsringen, von denen jeweils drei ein Clar-Sextett besitzen.^[140] Zusätzlich befinden sich in der Bay-Region Sechsringe, die einen Dien-Charakter aufweisen, ein Strukturmerkmal, welches ebenfalls im Perylen beobachtet werden kann.^[141] Der bildliche Nachweis in den STM-Aufnahmen belegt eine hinreichende Stabilität von **PGNR**.

Ebenfalls wurde versucht die Synthese der auf Pyren-basierten **GNRs** zu realisieren (Schema 21). Dafür wurden Präkursor-Polymeren **PypPa-c** synthetisiert und im Anschluss die Säure-induzierte reduktive intramolekulare Zyklisierung unter den bereits beschriebenen Bedingungen durchgeführt.



Schema 21: Synthesepfad zur Herstellung der Pyren-basierten Graphen-Nanoribbons **PGNRA-c**.

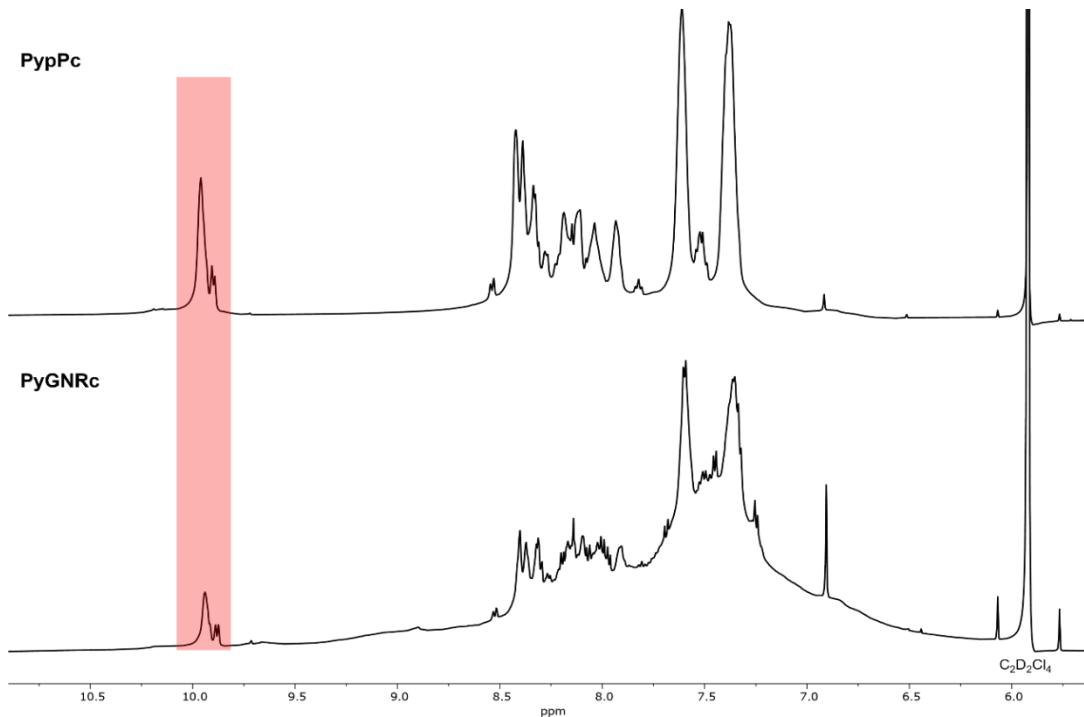
i) $\text{Pd(dppf)Cl}_2, \text{K}_3\text{PO}_4, \text{DMF}, 95^\circ\text{C}, 16\text{ h.}$ ii) $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O, }i\text{-PrOH, H}_2\text{SO}_4, \text{CHCl}_3, \text{RT, 16 h.}$

Es wurden drei verschiedene alkyl- und arylsubstituierte Präkursor-Polymeren synthetisiert. Weil im vorherigen Abschnitt der Phenanthren-basierten Präkursor-Polymer-Synthese das Katalysatorsystem Pd(dppf)Cl_2 zu den höchsten Molmassen führte, wurden diese Bedingungen auf die Pyren-basierten Monomere erneut angewandt. Die Molmassen von **PypPa/c** wurden erneut in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur untersucht. **PypPa** zeigte jedoch eine geringe Löslichkeit, weshalb die GPC-Messungen keine Aussagekraft besitzen und daher nicht aufgeführt werden. Die zahlenmittleren und gewichtsmittleren Molmasse sowie die Polydispersität der Chloroform-Fraktionen sind für **PypPc** in Tabelle 5 zusammengefasst. Wie bereits bei der Phenanthren-basierten Präkursor-Polymer-Synthese ergab eine Reaktionstemperatur von 95°C ein lösliches Präkursor-Polymer mit einer ausreichend großen Molmasse. Bei Temperaturen von 135°C und 115°C konnte keine komplette Löslichkeit des Präkursor-Polymer erreicht werden, wodurch die Ergebnisse verfälscht sind und die Ausbeuten der Chloroform-Fraktion geringer ausfallen.

Tabelle 5: Temperaturabhängigkeit der Molmassen und die Ausbeuten der Chloroform-Fraktion des Präkursor-Polymer **PypPc**.

Präkursor-Polymer	Temp. [°C]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	\overline{D}	Ausbeute [%]
1 PypPc	135	10300	30200	1,78	1
2 PypPc	115	6100	37400	6,14	11
3 PypPc	95	10100	34100	3,38	57

Für den Erhalt einer engen Molmassenverteilung wurde die Anzahl der Lösungsmittel für die Soxhlet-Extraktion erhöht. Die DPEX-Reaktion wurden erneut mit der Pentanol-, Ethylacetat- und Dichlormethan-Fraktion für **PyGNRc** durchgeführt. Nach Reaktionsende war eine deutliche violette Färbung der Lösung sichtbar, welche auf eine erfolgreiche Graphen-Nanoribbon-Synthese hindeutete. ¹H-NMR-Spektroskopische Untersuchungen aller Fraktion von **PypPc** und **PyGNRc** zeigen jedoch alle ein deutliches Signal bei ca. 9,80 ppm, welches Aldehydprotonen zugeordnet werden kann, von denen die Spektren der Pentanol-Fraktion in Abbildung 27 sichtbar sind. Das Vorhandensein des Aldehydprotonensignals deutet auf eine unvollständige Aromatisierung hin.

**Abbildung 27:** Vergleich der aromatischen Bereiche des ¹H-NMR-Spektrums der Pentanol-Fraktion des Präkursor-Polymer **PypPc** und des Graphen-Nanoribbons **PyGNRc**. Der Bereich der Aldehyd Protonen ist rot unterlegt.

Zudem ist bei IR-spektroskopischen Untersuchungen auch nach der durchgeführten Zyklisierungsreaktion weiterhin eine C=O-Valenzschwingungsbande sichtbar (Abbildung 28). Beide Analysen führen zu dem Schluss, dass eine defektfreie Aromatisierung zu den Pyren-basierten **GNRs**, anders als bei den zuerst beschriebenen gewinkelten **GNRs**, nicht möglich ist. Die geringe Löslichkeit des Produktes nach erfolgter Aromatisierung kann ein möglicher Grund für eine unvollständige Zyklisierung sein. Zudem kann eine geringe Stabilität erwartet werden, die bereits in der **DBATT**-Modellverbindung sichtbar war. Das Strukturmotiv des **PyGNR** besteht zudem aus annealierte Heptacen-artige Strukturausteine, die anfällig für Oxidationen sind.

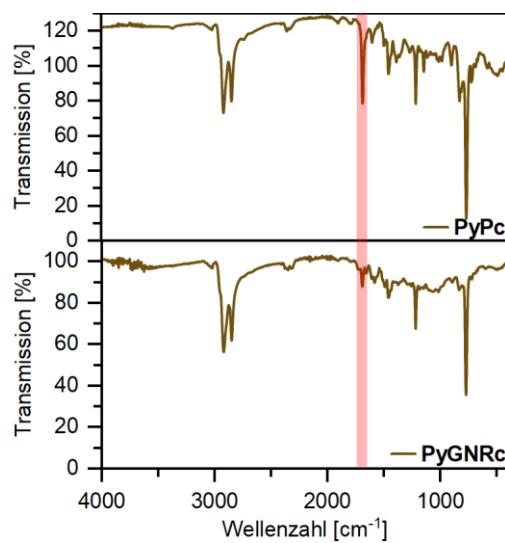


Abbildung 28: Vergleich der IR-Spektren des Präkursor-Polymers **PyPc** und des Leiterpolymers **PyGNRc**. Der Bereich der C=O-Valenzschwingungsbande ist rot unterlegt.

In diesem Abschnitt konnte die DPEX-Reaktion erfolgreich für die Synthese vier neuartiger **GNRs** mit unterschiedlichen Substituenten eingesetzt werden. Die weitgehende Defektfreiheit konnte über NMR- und IR-Spektroskopie nachgewiesen werden, für Verbindung **PGNRA** auch unter Zunahme von STM-Aufnahmen. Absorptions- und Emissionsuntersuchungen zeigten einen Zusammenhang zwischen der Länge des **GNR** und der Tendenz zur Aggregation. Ebenfalls wurden konzentrationsabhängige Absorptions- und Emissionsspektren aufgenommen, aus denen eine bathochrome Verschiebung des Hauptemissionspeaks mit steigender Konzentration festzustellen ist, begleitet von einer Verbreiterung des Signals sowie einer Verringerung der Schwingungsauflösung. Untersuchungen zur Fluoreszenzauslöschung ergaben eine deutliche Verringerung der Intensität des Emissionssignals bei einem Wasseranteil von 30% in THF-Lösung. Zusätzlich ist dabei eine bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums beobachtbar.

Aufgrund dieser Eigenschaften ist eine Zuordnung in einen Aggregationstyp nicht möglich, es handelt sich wahrscheinlich um ungeordnete Aggregate, wie sie bei planaren, elektronenreichen Verbindungen häufig auftreten.

Die Untersuchung der elektronischen Eigenschaften zeigten bei Verbindungen **PGNRd/e** eine Tendenz zur Abnahme der Bandlücke bei längeren **GNRs**. Dabei wurden HOMO-Lagen zwischen $-5,13\text{ eV}$ bis $-5,64\text{ eV}$ der verschiedenen **PGNRs** bestimmt. Dabei besaß **PGNRe** mit $-5,64\text{ eV}$ das energiereichste HOMO. Die Bandlücken der **PGNRs** lagen im Bereich zwischen $1,92\text{ eV}$ und $2,14\text{ eV}$ und sind dementsprechend deutlich geringer als die der synthetisierten Modellverbindungen mit ungefähr $2,7\text{ eV}$. Über STM-Messungen konnte die Struktur von **PGNRa** bildlich dargestellt werden und eine für **GNRs** typische lamellenartige Struktur beobachtet werden.

Die anvisierten Graphen-Nanoribbons **PyGNR-a-e** konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht erhalten werden. NMR- und IR-Untersuchungen wiesen auf eine unvollständige Aromatisierung hin. Bereits während der Synthese der Modellverbindungen konnte eine hohe Instabilität an Luft festgestellt werden. Dies lässt im anvisierten **PyGNR** auf eine leichte Oxidierbarkeit und eine damit verbundene Instabilität der Heptacen-artigen Strukturbauusteine schließen. Im Gegensatz dazu basiert **PGNR** auf einem Strukturmotiv mit sieben annelierten Sechsringen, von denen jeweils drei ein Clar-Sextett besitzen.^[140] Zusätzlich befindet sich in der Bay-Region Sechsringe, die einen Dien-Charakter aufweisen, wie er auch im Strukturmotiv des Perylens beobachtet werden kann.^[141] Aufgrund dieser elektronischen Struktur ist eine höhere Stabilität von **PGNR** zu erwarten, welche durch den bildlichen Nachweis des **GNRs** durch lamellenartiger Strukturen in den STM-Aufnahmen von **PGNRa** bestätigt wurde.

1.4 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen des ersten Kapitels konnte die *dehydriative π-extension reaction* (DPEX-Reaktion) erstmals für die lösungs-basierte Synthese der Graphen-Nanoribbons **PGNR_a**, **PGNR_b**, **PGNR_d** und **PGNR_e** eingesetzt werden und mit ihr eine Gruppe neuartiger gewinkelten **GNRs** synthetisiert und charakterisiert werden (Abbildung 29).

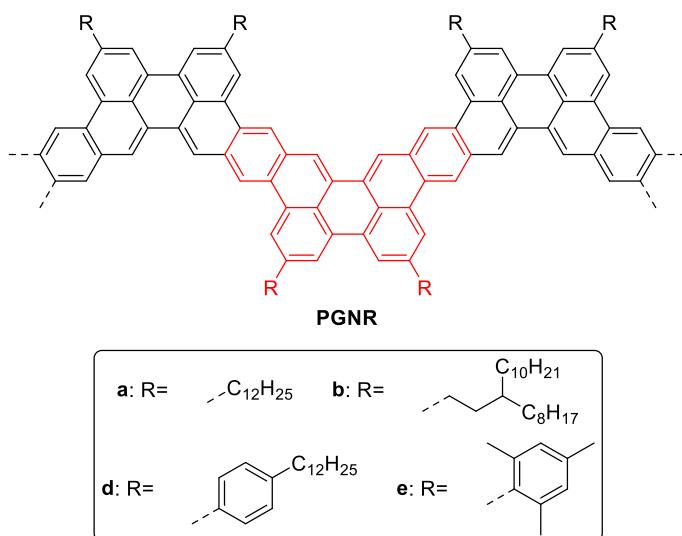


Abbildung 29: Die erfolgreich synthetisierten **GNRs** über die Polymerisation-Aromatisierungs Methode mittels der DPEX-Reaktion.

Die Herstellung der Monomere für die **GNRs** Synthese konnte in diesem Kapitel durch eine optimierte Syntheseroute in sehr hohen Ausbeuten durchgeführt werden. Die Synthese der Phenanthren-basierten Monomere erfolgte über eine angepasste mehrstufige Syntheseroute ausgehend von *p*-Toluoylchlorid, beziehungsweise 4-Iod-2-brombenzoesäure und die Monomere **30a-e** konnten erfolgreich in Gesamtausbeuten von bis zu 34% über alle Stufen erhalten werden. Die Synthese der Pyren-basierten Monomere erfolgte über eine neu entwickelte zweistufige Synthese mit hohen Gesamtausbeuten von bis zu 70%. Entgegen der erfolgreichen Synthese der Adamantyl- und Mesityl-substituierten Phenanthren-Monomere, konnten diese Seitengruppen an den Pyren-Kern nicht erfolgreich eingeführt werden. Grund dafür war zum einen die sehr geringe Löslichkeit und die Reaktivität der Mesityl-Gruppe im Schritt der Bromierung des Pyrenkerns.

Zusätzlich wurden, angelehnt an eine Untereinheit der **GNRs** 6 verschiedene Modellverbindungen erfolgreich synthetisiert (Abbildung 30).

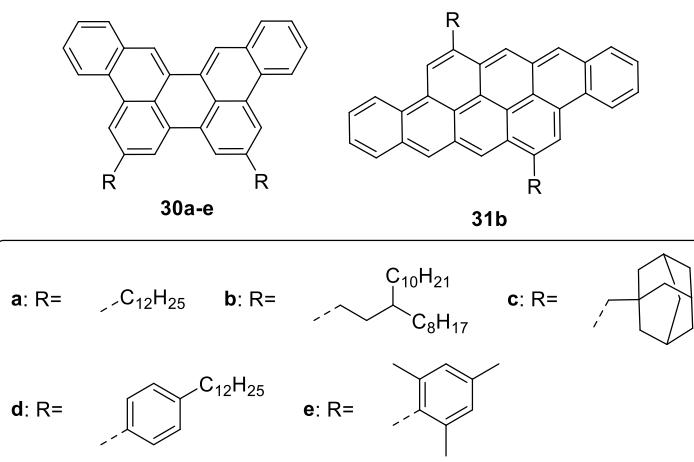


Abbildung 30: Die erfolgreich synthetisierten Dibenzoperylen-Modellverbindungen **30a-e** und die Dibenzanthren-Modellverbindung **31b**.

Ihre optischen und elektronischen Eigenschaften wurden mit einschlägigen Analysemethoden wie der Absorptions-, Photolumineszenz- sowie Photoelektronenspektroskopie untersucht. Dabei konnten deutlich Unterschiede der Eigenschaften beider Verbindungsklassen beobachtet werden, welche anhand der unterschiedlichen Molekülgeometrie des aromatischen Systems erklärt werden können. Beiden Klassen ist jedoch ihre Planarität und Starrheit gemein, welche sich in einer Schwingungsauflösung der Absorptions- und Photolumineszenzspektren sowie in einer geringen Stokes-Verschiebung widerspiegeln. Dabei befanden sich die Bandlücken der Modellverbindungen **30a-e** in gleicher Größenordnung von ungefähr 2,74 eV, wobei leichte Differenzen in den HOMO-Lagen festgestellt werden konnten. Diese können zum Beispiel durch unterschiedliche Aggregationsverhalten hervorgerufen werden, ausgelöst durch die verschiedenen Seitengruppen, mit der höchsten HOMO-Lage von -5,00 eV von Verbindung **30e**. Modellverbindung **31b** hingegen zeigt eine deutlich geringere Bandlücke von 2,06 eV.

Abschließend wurden STM-Messungen durch einen Kooperationspartner von Verbindung **30a** angefertigt. Dabei konnte eine durch die linearen Alkylketten induzierte Selbstassemblierung beobachtet werden, die in einer drehsymmetrischen und gleichmäßigen 2D-Einheitszelle resultierte.

Eine schlechte Prozessierbarkeit in Lösungsmitteln von **GNRs** ist aufgrund ihrer Planarität und ihrer Struktur bestehend aus anneliierten Kohlenstoff-Sechsringen ein weit verbreitetes Problem. Deshalb wurden verschiedene löslichkeitsvermittelnde Seitengruppen für die Anwendung des *Hairy-Rod*-Prinzips verwendet und deren Einfluss auf die Aggregation der **PGNRs** unter der Zuhilfenahme adäquater Analysemethoden unter-

sucht. Anhand von konzentrationsabhängigen Absorptions- und Photolumineszenzmessungen konnte ein für ungeordnete Aggregate typisches Verhalten festgestellt werden, das sich in einer bathochromen Verschiebung und eine Verringerung der Schwingungsauflösung im Photoluminesenzspektrum bemerkbar machte. Entsprechend der optischen Analysenergebnisse tendieren aromatische Seitengruppen zu einer besseren Aggregationsunterdrückung als die verwendeten aliphatischen Seitengruppen, wobei Mesitylgruppen die beste Wirksamkeit aufwiesen.

Außerdem lassen sich lamellenartige Strukturen in STM-Aufnahmen erkennen die auf das Vorhandensein komplett verleiterter Graphen-Nanoribbons **PGNRa** schließen, die durch intermolekulare Verzahnungen auftreten, wie sie auch bei weiteren konjugierten Polymeren, wie Polythiophenen, Polyanillinen und anderen **GNRs** erhalten werden.^[139]

Die erhaltenen **GNRs** wurden zudem auf ihre elektronischen Eigenschaften hin untersucht und die Lagen des HOMOs und LUMOs, sowie die optische Bandlücken bestimmt. Dabei wurden HOMO-Lagen von $-5,13$ eV bis $-5,64$ eV der verschiedenen **PGNRs** bestimmt. Mit einer Energie von $5,64$ eV besaß **PGNRe** das energiereichste HOMO. Die Bandlücken der **PGNRs** lagen im Bereich zwischen $1,92$ eV und $2,14$ eV und sind dementsprechend deutlich geringer als die der synthetisierten Modellverbindungen mit ungefähr $2,74$ eV aufgrund der größeren Ausdehnung der konjugierten Systeme. Speziell bei **PGNRd** konnte ein ausgeprägter Trend beobachtet werden zwischen der Länge des **GNRs** und der Lage der HOMO-Energieniveaus. Die Bandlücken der synthetisierten **PGNRa-e** unterscheiden sich von den Bandlücken der bekannten gewinkelten **GNRs 1, 16 und 26**. Gegenüber **GNR 1** ist die Bandlücke um etwa $0,7$ eV reduziert, was auf die breitere Struktur und die Delokalisation über Heptacen-artige Untereinheiten zurückzuführen ist. Im Vergleich zu **GNR 26** ist die Bandlücke von **PGNRa-e** um etwa $0,5$ eV größer. **GNR 16** zeigt mit $1,3$ eV die geringste Bandlücke, bedingt durch seine deutlich breitere und längere Struktur.

Diese Arbeit untersucht die DPEX-Reaktion erstmals als Methode zur kontrollierten Synthese neuartiger schmaler gewinkelter **GNRs**. Aufbauend auf diesen Ergebnissen sollte die DPEX-Reaktion künftig eine robuste und reproduzierbare Methode darstellen, die eine gezielte Feinabstimmung der elektronischen und optischen Eigenschaften schmaler **GNRs** ermöglicht. Um eine umfassende Strukturaufklärung, idealerweise mittels NMR-Spektroskopie zu ermöglichen, sind eine enge Momassenverteilung sowie eine

hohe Löslichkeit der Produkte notwendig. Wie Bronstein *et al.*^[142] bereits anhand von Anthracen-Polymeren zeigen konnten, kann eine Aggregation durch das „Einkapseln“ des Polymer-Rückgrats in adäquate Seitenketten unterdrückt werden. Für zukünftige Absorptions- und Emissionsuntersuchungen könnten hochsiedenden Lösungsmittel genutzt werden, um bei hohen Temperaturen bestehende Aggregate gezielt aufzubrechen. Sollten diese Versuche keine geeigneten Messungen ermöglichen, gilt es für zukünftige Untersuchungen weitere geeignete Seitengruppen zu identifizieren, die eine komplette Aggregationsunterdrückung durch besagtes Einkapseln ermöglichen. Eine Implementierung von Bis- oder Trisphenolen in der 3- und 6-Position des Phenanthrens würde sich anbieten, an denen durch einfache Substitutionsreaktionen unterschiedlich lange und verzweigte Alkylketten eingeführt werden könnten, wie Chmil und Scherf bereits für **GNR 1** zeigen konnten.^[4]

Eine präzisere Analytik könnte in fortlaufenden Untersuchungen über eine Auf trennung der **GNRs** in der Recycling-GPC unterstützt werden. Sofern die unterschiedlich langen **GNRs** voneinander getrennt werden, sollten Untersuchungen der Bandlücken in Abhängigkeit der Polymerlänge getätigt werden. Dadurch kann eine Identifizierung der effektiven Konjugationslänge erfolgen und zusätzlich der Einfluss von Chiralität der **GNRs**, durch eine gerade oder ungerade Anzahl an Wiederholungseinheiten, auf ihre Bandlücke untersucht werden.

Neben einem *para*-substituierten Aldehyd Co-Monomer wäre eine Einführung eines *meta*-substituierten Dialdehyd Co-Monomers interessant, um formal Makrozyklen oder Helices auszubilden. Durch eine zusätzliche Implementierung von chiralen, enantiomerenreinen Seitenketten an das Phenanthrengerüst wäre ein steuerbarer Helix-Drehsinn realisierbar, wodurch chiroptisch aktive **GNRs** realisiert werden könnten.

Zusätzlich wären Variationen neuer Monomere denkbar. Somit könnten neuartige, auf 1,4-Dibrom- und 1,5-Dibromanthracen basierende Monomere funktionalisiert werden, um das Konzept der DPEX-Reaktion auf weitere Graphen-Nanoribbon-Synthesen anzuwenden (Abbildung 31).

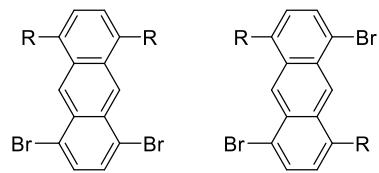


Abbildung 31: Mögliche Variation von Anthracen als Monomer-Baustein für neuartige **GNRs**.

Insbesondere eine Funktionalisierung der **GNRs** Kanten über die Implementierung von Heteroatomen ist eine Herausforderung.^[93,143] Bei Betrachtung des Phenanthren Strukturmotivs wäre eine Einführung von Stickstoffatomen und somit eine Nachahmung des Phenanthrolin-motivs denkbar (Abbildung 32), sowie eine anschließende Untersuchung der Einflüsse auf die optischen und elektronischen Eigenschaften.

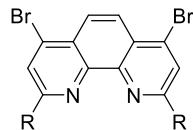


Abbildung 32: Phenanthrolin-basiertes Monomer.

2 Elektrochemische Synthese inhärent chiraler Polymerfilme

2.1 Einleitung

2.1.1 Chiralität und Zirkulardichroismus

Enantiomere bilden eine spezielle Untergruppe der Stereoisomere und sind zueinander chiral. Der Begriff Chiralität leitet sich dabei aus dem griechischen Begriff *cheir* für Hand ab.^[144] Chiralität beschreibt den Umstand, dass die Isomeren, genauso wie unsere Handflächen, nicht identisch sondern wie Spiegelbilder zueinander sind. Unterschieden wird zwischen vier Arten von Chiralitäten (Abbildung 33):^[145,146]

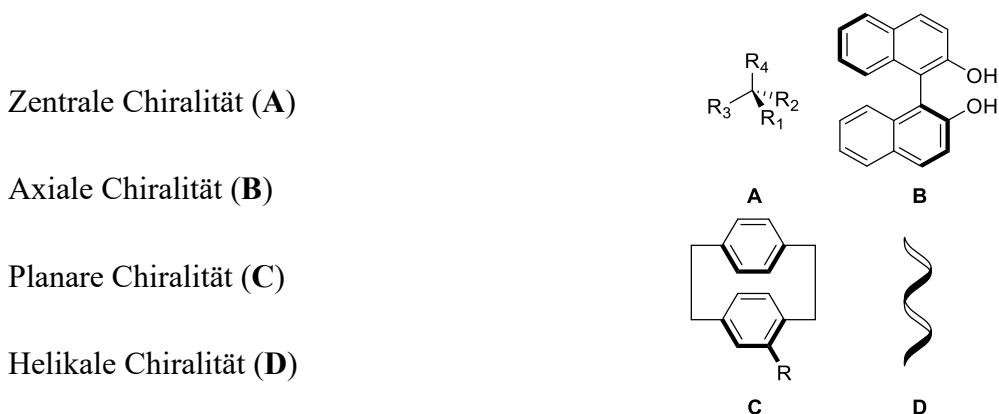


Abbildung 33: Die vier Arten der Chiralität.

Dabei kann anhand der Bezeichnung auf die Herkunft der Chiralität geschlossen werden. Zentrale Chiralität kommt durch ein tetraedrisches Kohlestoffatom mit vier unterschiedlichen Substituenten zustande. Eine chirale Achse oder eine chirale Ebene erzeugen axiale, beziehungsweise planare Chiralität. Helikale Chiralität kommt aus einem schraubenförmigen Verlauf der chiralen Achse zustande, wodurch Bänder mit entgegengesetztem Drehsinn entstehen, und bildet einen Sonderfall der Chiralität.^[145] Ein Substanzgemisch, das äquimolare Mengen beider Enantiomere enthält, wird als Racemat bezeichnet.

Enantiomere sind chemisch und physikalisch identisch, unterscheiden sich jedoch in zwei Punkten: In ihrer optischen Aktivität, beschrieben durch die optische Rotation und den Zirkulardichroismus und durch ihre unterschiedliche Interaktion mit chiralen Medien und Substanzen.^[147,148] Enantiomere und deren ungleiche biologische Wirkungsweise sind häufig in der Biologie und Medizin anzutreffen. Ein prominentes Beispiel ist die Desoxy-

ribonucleinsäure-Doppelhelix (DNS), welche den Grundstein des Lebens bildet. Des Weiteren nimmt zum Beispiel die menschliche Nase S-Carvon als einen Kümmel-artigen Geruch wahr, während R-Carvon nach Minze riecht.^[149] Die Präfixe *S* und *R* beschreiben dabei die räumliche Ausrichtung der Substituenten gemäß der Regeln der CIP-Konvention, nach Cahn, Ingold und Prelog.^[145,150] Anwendungsgebiete von chiralen Materialien in Bauteilen bilden die Optoelektronik^[151–153] oder die elektronische Sensorik.^[154,155]

Für die wissenschaftliche und kommerzielle Nutzung von Enantiomeren ist es entscheidend, diese in möglichst hoher Reinheit zu gewinnen und zu verwenden. Die seit der Entdeckung der Chiralität, 1848 durch Pasteur,^[156] entwickelten Trennmethoden lassen sich in zwei Kategorien einteilen. Die asymmetrische Synthese zu reinen Enantiomeren und die Auftrennung von racemischen Gemischen nach erfolgter Synthese.^[157] Die asymmetrische Katalyse und Synthese ist ein sehr spezifisches Werkzeug, weitaus häufiger werden Trennungen von racemischen Gemischen durchgeführt. Grob kann dabei zwischen vier Trennmethoden unterschieden werden, mit der manuellen Sortierung von unterschiedlich kristallisierendem Natrium-Ammoniumtatrat durch Pasteur als Pionierarbeit.^[157] Dabei ist teilweise eine Derivatisierung von Enantiomeren in Diastereomere erforderlich. Im Gegensatz zu Enantiomeren sind diese nicht spiegelbildlich zueinander und zeigen zudem unterschiedliche chemische sowie physikalische Eigenschaften. Trennungen erfolgen dabei durch:

- Kristallisation von Diastereomeren
- Chromatographische Trennung von Diastereomeren auf chiralen Phasen
- Kinetische Racematspaltung

Eine direkte Racematspaltung ist durch chromatographische Methoden unter Verwendung von chiralen stationären Phasen möglich. Die am weitesten verbreitete und vielseitigste Trennmethode bildet die chirale Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC).^[158] Der Einsatz von chiralen Medien in der stationären Phase ermöglicht eine Differenzierung der Enantiomere aufgrund ihrer unterschiedlichen Interaktion mit dem chiralen Medium der Chromatographiesäule. Dieses Phänomen wird als Enantioselektivität bezeichnet und führt zu unterschiedlichen Retentionszeiten der Enantiomere auf der Trennsäule und bildet die Basis der chiralen HPLC-Trennung.^[159,160] Maßgebliche Wechselwirkungen zwischen Enantiomer und chiralem Medium bilden dabei Dipol-Dipol-, Van-der-Waals-, π - π -, ionische-, sowie Wasserstoffbrückenwechselwirkungen.^[158,161]

Trennsäulen mit Polysacchariden als chirales Medium sind am weitesten verbreitet.^[162,163] Ein Elugramm einer chromatographischen Trennung von Enantiomeren ist in Abbildung 34 abgebildet.

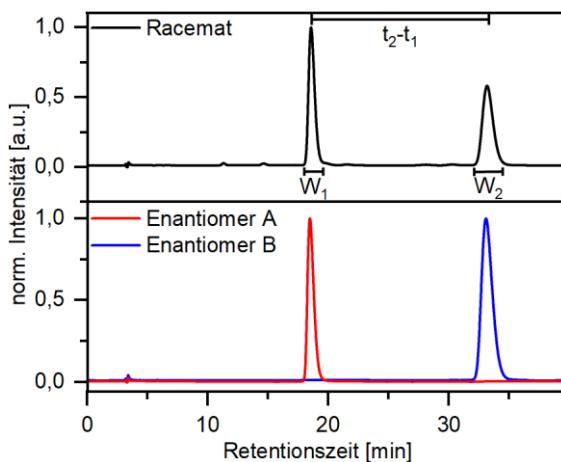


Abbildung 34: Beispielhafte chromatographische Trennung zweier Enantiomere mittels chiraler HPLC.

Ein wichtiges Maß in der Chromatographie bildet die Auflösung und wird durch Formel 4 beschrieben. Sie gibt die unterschiedliche Retentierbarkeit zweier Analyten an und spiegelt die Trennfähigkeit der gewählten Methode wider. Je höher die Auflösung, desto größer der Unterschied der Retentionszeit der Analyten.^[164] Dabei ist R_s die chromatographische Auflösung, t_x die Retentionszeit und W_x die Basislinienbreite des Signals:

$$R_s = \frac{2(t_2 - t_1)}{W_1 + W_2} \quad (4)$$

Bei der Trennmethodenentwicklung ist demnach das Ziel, die chromatographische Auflösung auf ein Höchstmaß zu bringen, um eine möglichst saubere Trennung zu erreichen. Dabei wird häufig ein Mittelmaß zwischen einer hohen Auflösung und einer möglichst geringer Dauer des Trennungsgangs gewählt, um möglichst ökonomisch zu verfahren. Ab einer Auflösung von ca. 1,5 können Trennungen in der Regel erfolgreich durchgeführt werden.

Enantiomerenreine Verbindungen können mithilfe chiroptischer Methoden auf ihre optische Aktivität, chemische Reinheit und molekulare Struktur analysiert werden. Die wichtigsten Methoden bilden dabei die Messung der optischen Rotation (**OR**)^[165,166] und die Zirkulardichroismus-Spektroskopie (**CD**)^[167,168] unter Verwendung von linear (**OR**), beziehungsweise zirkular polarisiertem Licht (**CD**). Natürliches Licht ist nicht polarisiert, weshalb Polarisationsfilter verwendet werden. Linear polarisiertes Licht schwingt mit

konstanter Ausrichtung entlang der Ausbreitungsrichtung.^[169] Die Ausrichtung der Welle in zirkular polarisiertem Licht ändert sich hingegen periodisch und verläuft schraubenförmig und kann sowohl rechts- als auch links zirkular polarisiert sein.^[169]

Beim Durchgang des linear polarisierten Lichts durch ein chirales Medium wird die Polarisationsebene an jedem Molekül um einen kleinen Teil gedreht und akkumuliert sich beim Durchtritt des gesamten Mediums.^[165] Dabei wird der Drehwinkel linear-polarisierten Lichts gemessen, nachdem dieses durch ein optisch aktives Medium hindurchtritt.^[170] Je nach räumlicher Ausrichtung des chiralen Mediums kann das Licht links oder rechts zur Polarisationsebene gedreht werden.^[165] Wird hingegen ein racemisches Gemisch gemessen heben sich die Drehungen statistisch auf und es wird keine optische Drehung detektiert.^[165]

Dem gegenüber beschreibt das Phänomen des Zirkulardichroismus (**CD**) die unterschiedliche Absorption eines chiralen Chromophors für links-, bzw. rechtszirkular polarisiertem Licht und wird als Elliptizität Θ angegeben (Formel 5).^[167]

$$\Theta = A^l - A^r \quad (5)$$

Ein **CD**-Signal, auch als Cotton-Effekt bezeichnet, resultiert aus der selektiven Absorption eines bestimmten Anteils zirkular polarisierten Lichts. Der Cotton-Effekt kann entsprechend Formel 4 sowohl negativ als auch positiv ausfallen und ist somit eine vorzeichenbehaftete Größe.^[167]

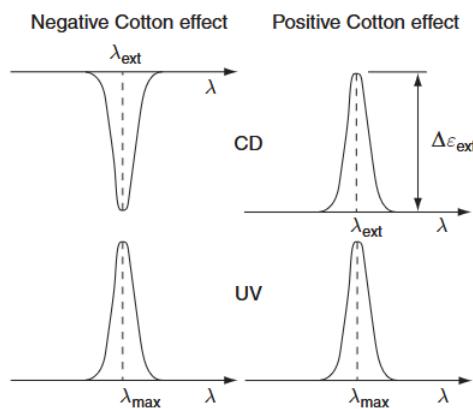


Abbildung 35: Beispielhafter positiver und negativer, monosignater Cotton-Effekt. Abbildung entnommen aus Berova *et al.*^[166]

Liegen Enantiomere vor, bildet sich im **CD**-Spektrum eine Spiegelebene aus, da Enantiomere genau entgegengesetzt zirkular polarisiertes Licht absorbieren.^[167] Zirkulardichro-

ismus kann nur in Abhängigkeit von der Absorption gemessen werden und ist somit konzentrationsabhängig, was in unterschiedlichen Absorptionskoeffizienten resultiert. Dies stellt insbesondere bei der Analyse von Festkörpern oder Proben mit unbekannter Konzentration eine Herausforderung dar, da die Messergebnisse schwer vergleichbar sind. Deshalb wurde der konzentrationsunabhängige Dissymmetriefaktor g eingeführt, der durch Formel 6 beschrieben wird.^[167]

$$g_{abs} = \frac{\Delta\epsilon}{\epsilon} = \frac{A^l - A^r}{A} \quad (6)$$

Die entstehenden Signale können in mono- und bisignate-Cotton-Effekte unterteilt werden und unterscheiden sich in ihrem Entstehungsmechanismus. Dabei wird zwischen achiralen, inhärent chiralen Chromophoren sowie Exciton-gekoppelten Systemen unterschieden. Signale von achiralen Chromophoren, die durch chirale Nebengruppen beeinflusst werden, sind sehr schwach und haben einen monosignaten Charakter. Ebenfalls monosignate Signale werden durch inhärent chirale Chromophore erzeugt, deren Signale deutlich ausgeprägter als die der achiralen Chromophore mit chiralen Seitengruppen sind. Exciton-gekoppelte Systeme führen zu einem stark ausgeprägten bisignaten Cotton-Effekt. Konsequenz dieser Kopplung ist die Aufspaltung in zwei unterschiedliche Energieniveaus, auch Davydov-Aufspaltung genannt, mit unterschiedlichen Vorzeichen und einem Nulldurchgang im Bereich des Absorptionsmaximums des isolierten Chromophors.^[166,167] Solche Signale werden häufig bei Lösungen konjugierter Polymere oder auch im Festkörpern dieser Materialien beobachtet, da in diesen mehrere Chromophore miteinander interagieren.^[171–173]

2.1.2 Elektrochemische Polymerisation konjugierter Polymere

Konjugierte Polymere (**cPs**) repräsentieren eine bedeutende Klasse von Polymeren, deren elektronischen Eigenschaften den Zugang zu organischen Halbleitern eröffnen. Sie zeichnen sich durch ein konjugiertes, delokalisiertes π -Elektronensystem in ihrem Rückgrat aus, wodurch halbleitende- oder intrinsisch leitfähige Polymereigenschaften erlangt werden. Bekannte Vertreter dieser Polymerklasse bilden zum Beispiel das Polyanilin (**PANI**), Poly-*para*-phenylen (**PPP**) und Poly-3-hexylthiophen-2,5-diyl (**P3HT**, Abbildung 36). **PANI** wurde während des 19. Jahrhunderts über nasschemische und elektrochemische Oxidation von Anilin erstmals synthetisiert und gilt als erster Vertreter der **cPs**, dessen polymere Struktur jedoch lange unentdeckt blieb.^[6,174] **PPP**, dessen Rückgrat aus *para*-verknüpften Benzolringen besteht, ist ein weiterer Vertreter der **cPs**, welcher einen halbleitenden Charakter aufweist. Aufgrund der häufig auftretenden Ringtorsion für einzelsträngige konjugierte Polymerrückgrate zeigt **PPP** eine geringere Leitfähigkeit im Vergleich zu theoretischen Berechnungen eines absolut planaren Polymerrückgrats.^[8,175,176] **P3HT** wurde erstmals in den 1990er Jahren synthetisiert und erfreut sich seitdem aufgrund seiner herausragenden Eigenschaften vielerlei Anwendungen in organischen Photovoltaik-Bauelementen (**OPV**), organischen Leuchtdioden (**OLEDs**) sowie in Feldeffekttransistoren.^[177–179] **cPs** können somit aufgrund ihrer halbleitenden oder intrinsischen leitfähigen Eigenschaften dadurch als Chromophore und Elektrophore agieren.^[6,180]

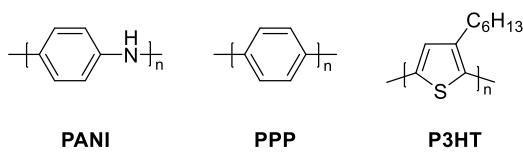


Abbildung 36: Polyanilin (**PANI**), Poly-*para*-phenylen (**PPP**) und Poly-3-hexylthiophen-2,5-diyl (**P3HT**) als bekannte Vertreter konjugierter Polymere.

Häufig werden nasschemische Synthesemethoden zur Polymerbildung angewandt, wie zum Beispiel die Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung,^[181,182] Yamamoto-Kupplungen,^[183] sowie oxidative-^[184] und reduktive Kupplungen.^[185] Ohne die Anwendung des *Hairy-Rod*-Prinzips,^[6,186] welches die Einführung löslichkeitvermittelnder Gruppen an das Polymerrückgrat beschreibt, sind **cPs** meist schwer löslich. Jene Löslichkeitvermittelnden Seitenketten haben im finalen Polymer einen großen Einfluss auf die Selbstassemblierung^[27] und können Eigenschaften wie die Leitfähigkeit des **cPs**, zum Teil auch negativ, beeinflussen.^[25,26] Eine weitere Methode um Löslichkeitprobleme von **cPs** zu

umgehen, bildet die elektrochemische Synthese, genauer gesagt die Elektropolymerisation (**EP**), bei der das Polymer direkt auf einer Elektrode abgeschieden und als Film weiter verwendet werden kann.

Unterschiedliche Versuchsdurchführungen können für die **EP** angewendet werden, die potentiostatische und dynamische Verfahren unterteilt werden können. In den letzten Jahren verschob sich dabei der Fokus auf die Cyclovoltammetrie (**CV**).^[187] Üblicherweise ist die **CV** ein Mittel zur Analyse von elektronischen Prozessen eines Analyten, sie kann jedoch auch präparativ eingesetzt werden.^[187,188] Die **CV** wird in einer Drei-Elektroden-Anordnung durchgeführt (Abbildung 37, links), bestehend aus einer Referenz- (**RE**), einer Arbeits- (**WE**) und Gegenelektrode (**CE**).^[189] Die Reaktionslösung besteht aus einem organischen Lösungsmittel, wie beispielsweise Dichlormethan oder Acetonitril, dem Monomer sowie einem leitfähigkeitssteigernden Elektrolyten. In der **CV** wird zwischen der **WE** und **CE** ein sich zeitlich änderndes zyklisches Potenzial angelegt (Abbildung 37, rechts **A**). Dabei bilden die beiden Maxima der Potential-Zeit-Kurve den für die Reaktion (z. B. Polymerisation) festgesetzten Potentialbereich der **CV** ab. Das Ergebnis der elektrochemischen Reaktion wird im Anschluss in einem Cyclovoltammogramm dargestellt (Abbildung 37, rechts **B**).^[189] Sichtbar ist ein typisches Cyclovoltammogramm eines Produktes nach dem E-Mechanismus, wobei „E“ für einen einfachen Elektronentransfer steht, bei dem der Analyt einen ausgeprägten Redox-Peak zeigt.^[188] Finden am Analyten chemische Reaktionen statt, wird zum Beispiel bei einer oxidativen Polymerisation ein Reduktionspeak mit geringerer Ausprägung sichtbar. Das ist gleichbedeutend mit einer Oxidation des Monomers und einer nachfolgenden, irreversiblen chemischen Reaktion und wird in der Literatur als EC-Mechanismus bezeichnet.^[188] Bedingung dafür ist ein sich im Arbeitsbereich befindliches, ausreichend geringes Oxidations- oder Reduktionspotential eines Monomers. Dabei ist die oxidative deutlich häufiger als die reduktive Polymerisation in der Literatur vertreten, da die reduktive Polymerisation auf wenige Strukturmotive begrenzt ist. Scherf und Palma-Cando setzten das Konzept der reduktiven elektrochemischen Polymerisation erfolgreich um, um mikroporöse Polymernetzwerke herzustellen, indem sie tetrafunktionalisierte Monomere polymerisierten, die Carbazol-2-yl- oder Thiophen-2-yl-Einheiten als elektrochemisch Aktive Gruppe enthielten.^[190,191] Die Polymerbildung findet an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Reaktionslösung statt. Eine Zunahme des Stroms in Abhängigkeit der Zyklenzahl wird dabei primär bei **cPs** beobachtet und weist auf einen an der

Elektrodenoberfläche haftenden, ausreichend leitfähigen Polymerfilm hin.^[192] Eine weitere häufig angewandte EP-Methode ist die Chronoamperiometrie, bei der ein konstantes Potenzial über eine festgelegte Zeit angelegt wird, um eine chemische Reaktion zu forcieren.

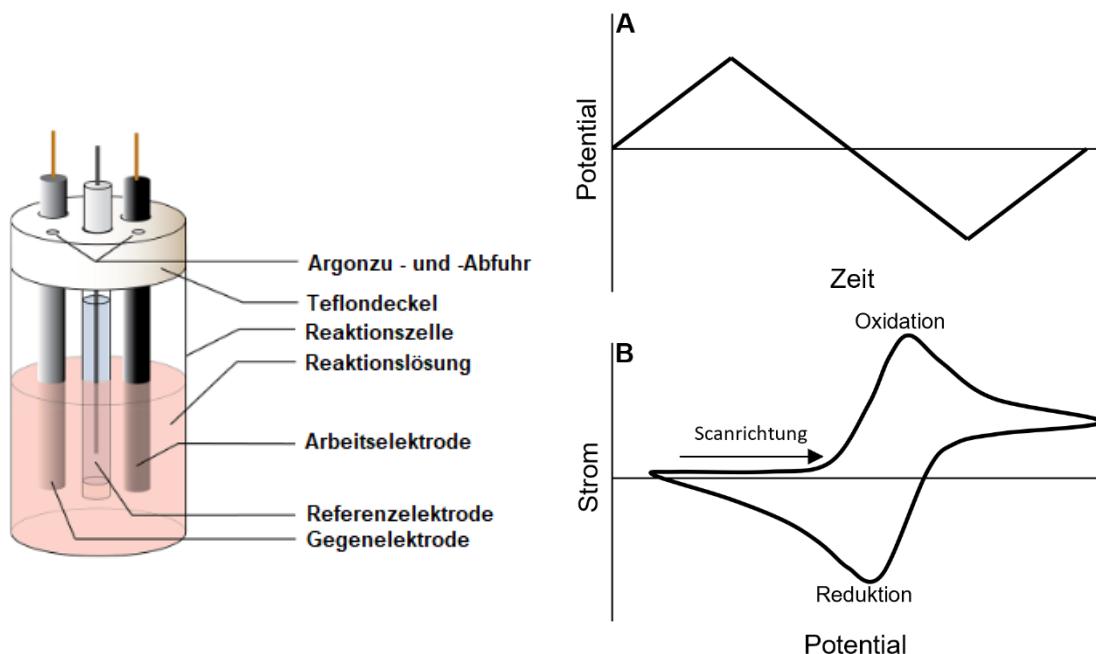


Abbildung 37: Links: Schematischer Aufbau einer Drei-Elektroden-Zelle für cyclovoltammetrische Synthesen. Abbildung adaptiert und übersetzt nach: Elgrishi et al., J. Chem. Educ. **2018**, 95, 197. DOI: 10.1021/acs.jchemed.7b00361^[189] „This is an unofficial adaptation of an article that appeared in an ACS publication. ACS has not endorsed the content of this adaptation or the context of its use.“ Rechts: Allgemeines, schematisches Beispiel einer cyclovoltammetrischen Analyse im Zeit/ Potential-Diagramm (A) und im Potential/ Strom-Diagramm (B).^[193]

Seit der ersten EP im Jahre 1862 durch Lethaby^[194] von Anilin zu Polyanilin, durchgeführt in Schwefelsäure, zeichneten sich einige Vorteile der EP gegenüber den nasschemischen Methoden ab. Bei der CV ist ein direktes Abscheiden des Polymers auf der verwendeten WE möglich, zusätzlich kann dabei die Schichtdicke über die Zyklenzahl gesteuert werden.^[192] Ebenso wird sie metall- und katalysatorfrei durchgeführt. Es bedarf keiner weiteren Aufarbeitung und nach Waschen mit Lösungsmitteln kann das Polymer direkt erhalten werden. Bei der Verwendung von Indium-Zinn-Oxid-beschichtetem Glas können die abgeschiedenen Polymerfilme direkt in elektronischen oder optischen Bauteilen genutzt werden.

Beispielhaft kann die Synthese von Poly-3,4-ethylendioxythiophen (**PEDOT**) herangezogen werden. Das geringe Oxidationspotentials von 3,4-Ethylendioxythiophen ermöglichte eine cyclovoltammetrische Herstellung, wie 1988 erstmals von Mitarbeitern

der Bayer AG^[195] beschrieben wurde. Elektrogeneerte **PEDOT**-Filme zeigen eine hohe chemische und thermische Stabilität, eine intrinsische Leitfähigkeit und die Eigenschaften des Polymers und des daraus hergestellten elektronischen Bauteils können maßgeschneidert werden. Mögliche Einflüsse bilden die Wahl des Lösungsmittels, Polymerisationspotentiale und die Anzahl der durchlaufenden CV-Zyklen.^[192,196,197] **PEDOT** mit Polystyrol-Sulfonat (**PSS**) als Gegenionen werden zum Beispiel in organischen Photovoltaik-Elementen (**OPV**)^[198–200] verwendet. Schematisch befindet sich die **PEDOT:PSS**-Schicht als Lochleitungsschicht (**HTL**) meist auf der Kathode bildenden ITO-Elektrode. Shpak *et al.*^[201] fertigten eine ITO/PEDOT:PSS/MDMO-PPV:PCBM/Al Solarzelle an (Abbildung 38). Poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenvinylen] (MDMO-PPV) und [6,6]-Phenyl-C₆₁ Buttersäuremethylester (PCBM) bildeten dabei die photoaktive Schicht. Elektrochemisch synthetisiertes **PEDOT** fungierte als die **HTL**. Es wurden *power conversion efficiencies* (**PCE**) von 1,3% erhalten. Die **PCE** beschreibt das Verhältnis zwischen eingespeister Energie in Form von Sonnenlicht und der durch die Umwandlung erhaltenen Energie. Song *et al.* fertigten auf **PEDOT:PSS** basierte **OPV**-Bauelemente mit einer **PCE** von 10,6% durch Behandlung der **PEDOT/PSS**-Polymerschicht mittels Methansulfonsäure an.^[202]

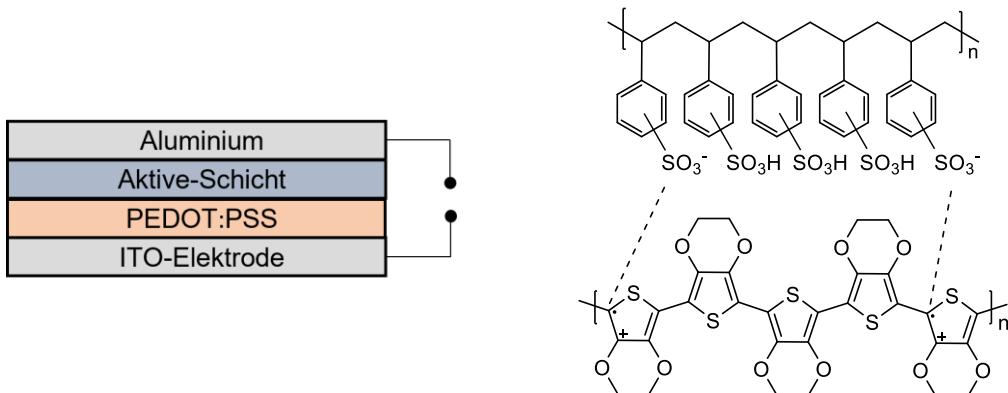


Abbildung 38: Links: Schematischer Aufbau eines **OPV**-Bauelements. Rechts: Schema der **PEDOT:PSS**-Schicht eines **OPV**-Elements, verwendet als Lochleitungsschicht. Abbildung angelehnt an Ong *et al.*^[203]

Ende der 90er Jahre wurden erstmals **OLEDs** cyclovoltammetrisch hergestellten Poly(*para*-phenylen)^[204] (**PPP**) und Poly(*para*-phenylen-vinylen)^[205] (**PPV**) von Östegård *et al.* angefertigt (Abbildung 39; rechts). Diese bilden eine der wenigen Beispiele zur Verwendung von elektrochemisch hergestellten **cPs** in derartigen Bauteilen. Die externen Quanteneffizienzen (**EQE**) der entsprechend hergestellten einlagigen **OLEDs** (Abbildung 39, links) lagen mit $0,35 \cdot 10^{-3}\%$ und $4,6 \cdot 10^{-5}\%$ jedoch deutlich unter dem damaligen Stand der Technik von ca. 2% der auf **PPV** basierten **OLEDs**.^[206]

Die **EQE** gibt das Verhältnis der insgesamt emittierten Photonen zu den injizierten Ladungsträgern an und hängt meist mit der Fluoreszenzquantenausbeute (**PLQY**) zusammen.^[207] Die **PLQY** beschreibt das Verhältnis zwischen emittierten Photonen und absorbierten Photonen.^[207] Beeinflusst wird die **PLQY** dieser **OLEDs** durch ein Auslöschen der Fluoreszenz aufgrund eines dotierten Polymerrückgrates sowie ungeordneter Aggregation, bzw. Packung der **cPs**.^[208]



Abbildung 39: Links: Vereinfachte Abbildung einer OLED mit einem konjugierten Polymer als emittierende Schicht. Abbildung entnommen aus Östegård *et al.*^[205] Rechts: Schema der eingesetzten konjugierte Polymere in der emittierenden Schicht der **OLED**.

Yuguang Ma *et al.*^[208,209] untersuchten den Einfluss der Polymerisationsbedingungen auf die **PLQY** von elektrochemisch hergestellten Polymeren. Sie nutzten ein System mit einem lumineszierenden Rückgrat aus Fluoren- sowie Benzo-, Naphthothiadiazol- oder Tetraphenylethen-Einheiten, die durch periphere Carbazole als Verknüpfungseinheiten nach einer oxidativen elektrochemischen Vernetzung ergänzt wurden. Variiert wurden dabei das Lösungsmittel, der Elektrolyt, der Polymerisationsbereich und die spätere Aufbereitung des Polymerfilms. Ein tieferes, negativ erreichtes Potential führte beispielsweise zu einer besseren Dedotierung. Eine höhere Dotierung hingegen führte im Absorptionsspektrum zu einem nicht erwünschten breiten Absorptionssignal. Die Verwendung von *tert*-Butylammonium-AsF₆ (TBAAsF₆) als Elektrolyt (Leitsalz) führte zu **PLQY** von bis zu 65%, wohingegen TBAPF₆ und TBABF₄ zu deutlich geringeren Ausbeuten von 45%, beziehungsweise 25% führten. Zudem führen dickere und homogenere Filme, hergestellt durch Cyclovoltammetrie, zu höheren **PLQY** im Vergleich zu chronoamperometrisch hergestellten. Ma *et al.* zeigten demnach, dass durch sorgfältige Auswahl der Polymerisationsparameter und Bedingungen optische Eigenschaften positiv beeinflusst werden können.

Neue Anwendungsgebiete elektropolymerisierter **cPs**, insbesondere im Bereich der Sensorik, könnten sich durch die Einführung von Chiralität als Moleküleigenschaft ergeben. Diese kann entweder durch die Verwendung inhärent chiraler Monomere oder durch die Polymerisation in chiralen Medien erreicht werden.^[154,210–213] Das Konzept der

EP in chiralen Medien ist dabei in der Literatur vorherrschend. So wurde beispielsweise **EDOT** in Anwesenheit von Collagen, Hyaluronsäure oder Hydroxypropyl-Cellulose elektropolymerisiert.^[210] Dabei zeigten die Produkte zum Beispiel eine höhere elektrochemische Sensitivität gegenüber (*R*)-(-)-Mandelsäure als gegenüber (*S*)-(+)-Mandelsäure.^[210] Barrio *et al.*^[213] synthetisierten elektrochemisch Polyanilin in Anwesenheit von L- und D-Camphersulfonsäure. Mittels dieser chiralen Polymerfilme konnten sie (*R*)- und (*S*)-Dinoseb (Abbildung 40) in Konzentrationen im ppm-Bereich elektronisch detektieren. Sensoren auf Basis elektrochemisch hergestellter chiraler konjugierter Polymere sind in der Literatur kaum vertreten. Dong *et al.*^[154] synthetisierten ein wasserlösliches **PEDOT**-Derivat (2'-Hydroxymethyl-3,4-ethylendioxythiophen, **PEDTM**) und elektropolymerisierten dieses in wässriger LiClO₄-Lösung. Über Differentialpulsvoltammetrie konnten durch die hergestellten chiralen Polymerfilme, haftend an einer *Glassy-Carbon*-Elektrode, D- und L-3,4-Dihydroxy-phenylalanin, D- und L-Tryptophan sowie (*R*)- und (*S*)-Propanolol diskriminiert werden. Die Diskriminierung machte sich dabei durch eine unterschiedlich hohe Stromstärke bei gleicher Konzentration des Analyten bemerkbar. Diese Unterschiede beruhen auf einer möglichen Drei-Punkt-Interaktion des chiralen Polymers mit den untersuchten Aminosäuren (Abbildung 40, links). Bei Verwendung von (*R*)-**PEDTM** wurde immer das (*S*)-Enantiomer des Analyten bevorzugt detektiert. Bei Betrachtung des Modells (Abbildung 40, links) kann geschlussfolgert werden, dass in dieser Konfiguration bevorzugt mit dem (*S*)-Enantiomer der Aminosäure Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden und somit eine Diskriminierung zustande kommt.^[154] Die entsprechend reversen Eigenschaften wurden für (*S*)-**PEDTM** erhalten.^[154]

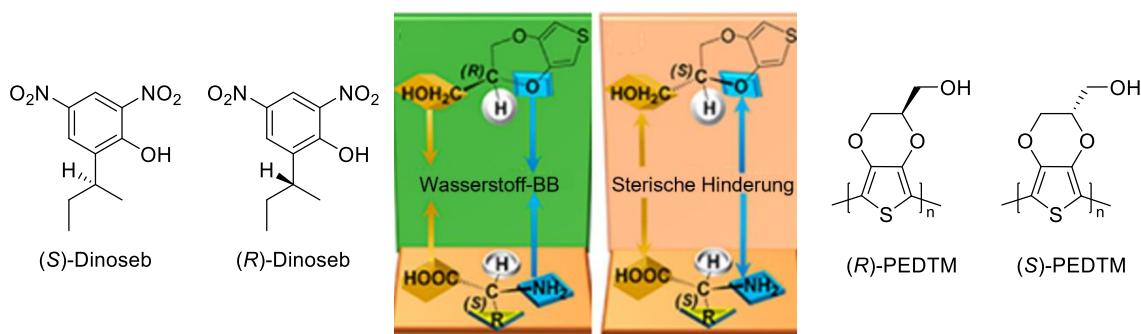


Abbildung 40: Links: (*S*) und (*R*)-Dinoseb. Mitte: Drei-Punkt-Interaktion von (*R*)-**PEDTM** und (*S*)-**PEDTM** mit dem (*S*)-Enantiomer einer Aminosäure. Abbildung entnommen aus Dong et al.^[154] Rechts: (*R*)-**PEDTM** und (*S*)-**PEDTM**

Die Elektropolymerisation stellt somit eine vielseitige und nützliche Methode zur Synthese von cPs dar. Sie kann als kosteneffizientes Verfahren genutzt werden und

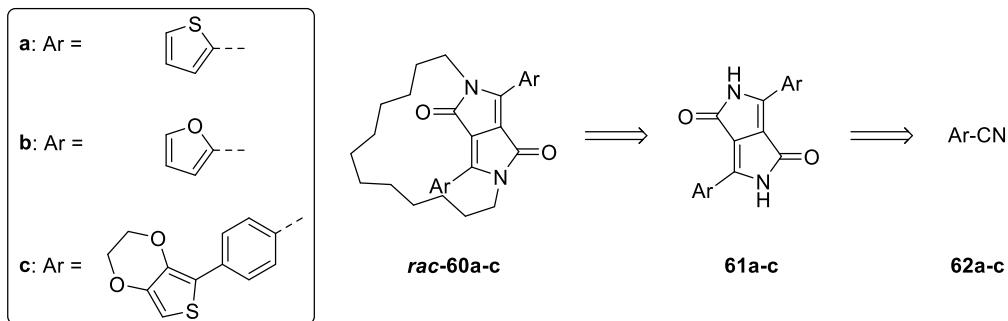
Prozessierbarkeitsprobleme umgehen. Darüber hinaus können die hierbei erzeugten Polymerfilme direkt in elektronischen und optischen Bauteilen wie **OVP**-Bauelementen, **OLEDs** sowie in Sensoren eingesetzt werden.

2.2 Motivation und Strategie

Der zweite Teil dieser Arbeit behandelt die Entwicklung neuartiger inhärent chiraler Polymere basierend auf einem Diketopyrrolopyrrol-Kern (**DPP**) flankiert von zwei elektronenreichen Heteroaromaten als elektroaktive Gruppen. Planare Chiralität wird in die Monomere über das Einführen einer verbrückenden Kohlenstoffkette erzielt und die Enantiomere werden mittels chiraler HPLC aufgetrennt. Nach der erfolgreichen Elektropolymerisation werden die resultierenden inhärent chiralen konjugierten Polymerfilme dann mithilfe chiroptischer Methoden auf ihre Eigenschaften hin analysiert. Während Elektropolymerisationen von Monomeren in chiralen Medien in der Literatur häufig beschrieben werden, konzentriert sich dieses Kapitel auf die Elektropolymerisation neuartiger inhärent chiraler Monomere. Durch die Elektropolymerisation wird ein Synthesekonzept umgesetzt, das bislang nur in wenigen Beispielen für die Synthese von inhärent chiralen konjugierten Polymere genutzt wird.^[154,214–216]

Die Wahl eines geeigneten Grundbausteins für die Elektropolymerisation des anvisierten konjugierten chiralen Polymers fiel auf das Diketopyrrolopyrrol. **DPP** bildet eine bedeutsame Farbstoffklasse und wird als einzelnes Molekül oder als Bestandteil von Polymeren in Pigmenten, in **OPV**-Bauelementen^[217–219] sowie in der Sensorik^[220–222] eingesetzt. **DPP** überzeugt durch eine hohe thermische, chemische und Photostabilität und kann ebenfalls kostengünstig hergestellt werden.^[223,224] Probleme der Prozessierbarkeit können durch die Einführung von löslichkeitsvermittelnden Gruppen umgangen werden.^[225] Aufgrund des hohen Oxidationspotentials ist eine Elektropolymerisation des **DPP**-Kerns nicht möglich. Ein in der Literatur beschriebener Ansatz zur Lösung dieses Problems besteht darin, den **DPP**-Kern mit elektronenreichen Aromaten oder Heteroaromaten zu flankieren, was in Donor-Akzeptor-Donor-Bausteinen resultiert, welche sich durch eine hohe **PLQY** auszeichnen.^[226] Elektrochemische Polymerisationen solcher Triaden wurden bereits in der Literatur dokumentiert.^[222,225–227] Aufgrund des geringen Oxidationspotentials des Donor-Comonomers sowie der hohen thermischen und chemischen Stabilität ist die Kombination aus **DPP**- und **EDOT**-Bausteinen im Zusammenhang mit einer planaren Chiralität, ein vielversprechendes Strukturmotiv für die Elektropolymerisation zu chiralen Polymerfilmen.^[227]

Daher wird das erste Ziel dieses Kapitels die erfolgreiche Synthese von drei verschiedenen makrozyklischen **DPP**-basierten Monomeren sein, deren Retrosynthesepfad in Schema 22 abgebildet ist.



Schema 22: Retrosynthese der makrozyklischen auf Diketopyrrolopyrrol basierten Monomere.

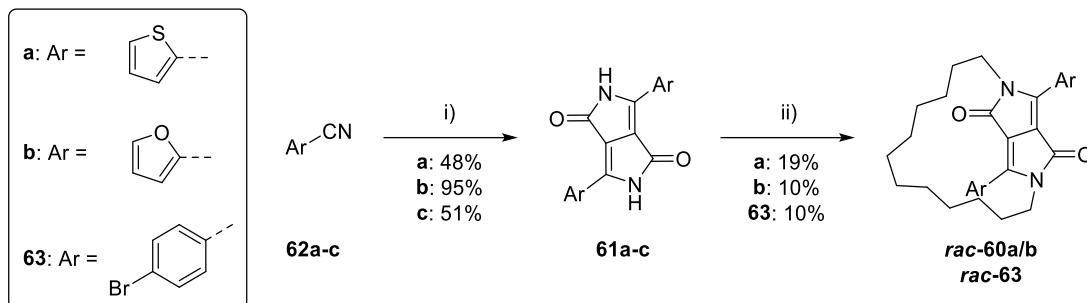
Ausgehend vom entsprechenden Arylnitril **62** wird über die Bernsteinsäureester-Route^[228] der Aryl-flankierte Diketopyrrolopyrrol-Kern **61a-c** hergestellt, Verbindung **62c**. Über eine Deprotonierung der Stickstoffe soll unter Verwendung von 1,12-Dibromdodecan unter Nutzung des Ruggli-Ziegler-Verdünnungsprinzips^[229] makrozyklisiert werden, um die entsprechende racemische *ansa*-**DPP**-Verbindung **rac-60a-c** zu erhalten. Für den Erhalt von Verbindung **rac-60c** muss eine zusätzliche zweifache Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung mit einem zuvor synthetisierten borylierten **EDOT** durchgeführt werden. Über die Alkylenbrücke wird eine planare Chiralität in den Molekülen induziert. Die entstandenen Enantiomere sollen mittels präparativer chiraler HPLC getrennt werden. Zuvor wird eine Methodenentwicklung an einer analytischen chiralen HPLC durchgeführt, deren Ergebnisse anschließend auf die präparative chirale HPLC übertragen werden.

Das zweite Ziel dieses Kapitels besteht darin, geeignete elektrochemische Polymerisationsbedingungen zu bestimmen und die daraus resultierenden racemischen sowie enantiomererenreinen Polymerfilme hinsichtlich ihrer Eigenschaften zu untersuchen. Stabilitätsmessungen sowie Adhäsionsmessungen werden mit auf Platin-Scheiben-Elektroden anhaftenden Polymerfilme durchgeführt. Des Weiteren werden morphologische Untersuchung durch Rasterkraftmikroskopie (AFM) und optische Untersuchungen durch IR-, UV/Vis- und CD-Spektroskopie an auf ITO-Elektroden haftenden Polymerfilmen durchgeführt.

2.3 Ergebnisse und Diskussion

2.3.1 Darstellung der DPP-Monomere und ihre chiroptischen Eigenschaften

Die Synthese der **DPP**-Monomere führte über die literaturbekannte Bernsteinsäureester-Route^[228] und ist im Folgenden dargestellt (Schema 23 und Schema 24). Kritischer Punkt dieser Synthese ist die Einführung der Alkylenbrücke an das **DPP**-Grundgerüst, wodurch planar chirale Verbindungen entstehen.

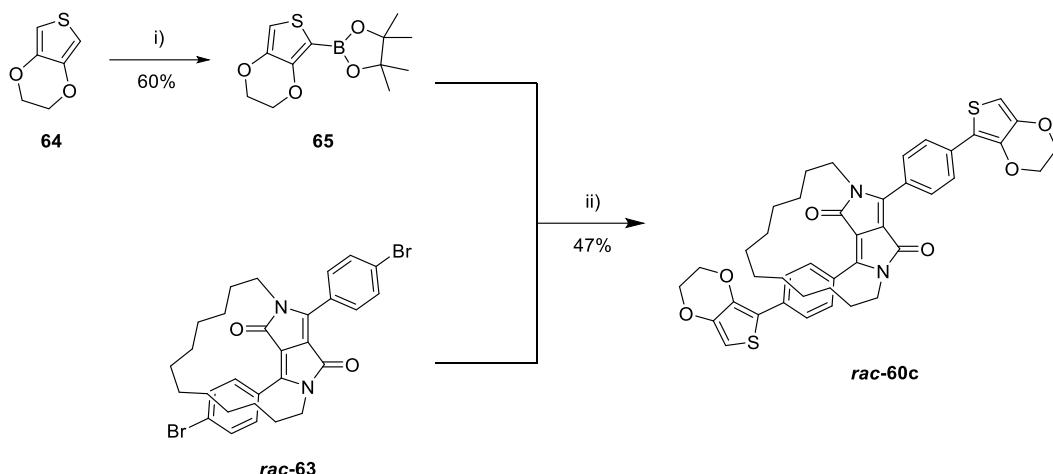


Schema 23: Synthesepfad zur Herstellung makrozyklischer aromatisch flankierter Diketopyrrolopyrrol-Derivate **rac-60a/b** und **rac-63**. i) Zunächst: *t*-BuONa, *t*-Amylalkohol, 80 °C, 1 h, dann: Diethylsuccinat, *t*-Amylalkohol, 105 °C, 16 h. ii) Zunächst: K₂CO₃, DMF, 120 °C, 30 min. dann: 1,12-Dibromdodecan, DMF, 80 °C, 16 h.

Basierend auf einer angepassten literaturbekannten Synthese wurde das **DPP**-Grundgerüst **61a-c** über die Bernsteinsäureester-Route aus dem entsprechenden aromatischen Nitril hergestellt.^[230] Aufgrund der geringen Löslichkeit der **DPP**-Verbindungen **61a-c** wurden diese ohne weitere Aufarbeitung im darauffolgenden Schritt verwendet. Die Einführung der Alkylenbrücke wurde anhand einer literaturbekannten Syntheseroute, durch Deprotonierung des Stickstoffs mittels Kaliumcarbonat und mit anschließendem nucleophilen Angriff der α,ω -dibromierten C₁₂-Kette durchgeführt.^[231] Dabei wurde sich das Ruggli-Ziegler-Prinzip von hochverdünnnten Reaktionen zunutze gemacht.^[229] Das Prinzip besagt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit von intermolekularen Reaktionen, was in diesem Fall einer Polymerisation gleichkommt, bei erhöhter Verdünnung abnimmt. Die überbrückten *ansa*-**DPP** Verbindungen (**rac-60a/b** und **rac-63**) konnten in Ausbeuten von bis zu 19% erhalten werden. Die geringe Ausbeute kann durch mögliche intermolekulare Nebenreaktionen erklärt werden.

Verbindung **rac-63** wurde im weiteren Verlauf mit 3,4-Ethylendioxythiophen (**EDOT**, **64**) flankiert (Schema 24). Einfach boryliertes **EDOT** (**65**) wurde nach einer literaturbekannten Synthese durch Verwendung von *n*-Butyllithium mit anschließender Zugabe von Isopropoxyboronsäurepinacolester erhalten.^[232] Im nächsten Schritt erfolgte dann

eine zweifache Suzuki-Miyaura Kreuzkupplung des borylierten **EDOT 65** mit Verbindung **rac-63**. Die Reaktion wurde in einem Toluol/ Wasser-Gemisch durchgeführt, mit Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) als Katalysator und Kaliumcarbonat als Base. Die **EDOT-DPP-EDOT-Triade rac-60c** wurde in einer Ausbeute von 47% erhalten.



Schema 24: Synthese des makrozyklischen Monomers **rac-60c**. i) *n*-BuLi, Isopropoxyboronsäurepinacolester, THF, -78 °C → 0 °C, 16 h. ii) K₂CO₃, Pd(PPh₃)₄, Aliquat 336, Tol/H₂O (4:1), 115 °C, 16 h.

Alle Verbindungen konnten über NMR-Spektroskopie, sowie Massenspektrometrie identifiziert werden. Exemplarisch ist das ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **rac-60c** abgebildet (Abbildung 41). Verbindung **rac-63** zeigt im aromatischen Bereich des Spektrums ein Dublett vom Dublett, welches dem flankierten Phenylring des **DPP** zugeordnet werden kann. Die beiden Signale bei 3,6 und 4,3 ppm sind über 2D-Spektren den Wasserstoffatomen des stickstoffbenachbarten Methylengruppe zuzuordnen. Die weiteren Signale des aliphatischen Bereichs sind der Alkylenbrücke zugehörig. Eine deutliche Signalaufspaltung des hochfeld-verschobenen Signals des aromatischen Phenyl-Rings ist nicht mehr sichtbar im Spektrum von Verbindung **rac-60c**. Eine leichte hochfeld-Verschiebung durch eine größere abschirmende Wirkung des **EDOT**-Rests zu ca. 7,9 ppm ist dabei erkennbar. Die erfolgreiche Einführung der terminalen **EDOT**-Ringe kann über das Singulett bei 6,4 ppm, zugehörig zum Proton des Thiophen-Rings, verifiziert werden. Die aliphatischen Signale sind bei einer ähnlichen chemischen Verschiebung aufzufinden, jedoch ist ein Signal bei 4,4 ppm durch das Signal der Protonen der Ethyldioxid-Kette überlagert. Die FD-Massenanalyse von Verbindung **rac-60c** deutete ebenfalls auf eine erfolgreiche Produktbildung hin (*m/z* [M]⁺ gefunden: 734,2517; berechnet für [C₄₂H₄₂N₂O₆S₂]⁺: 734,2484).

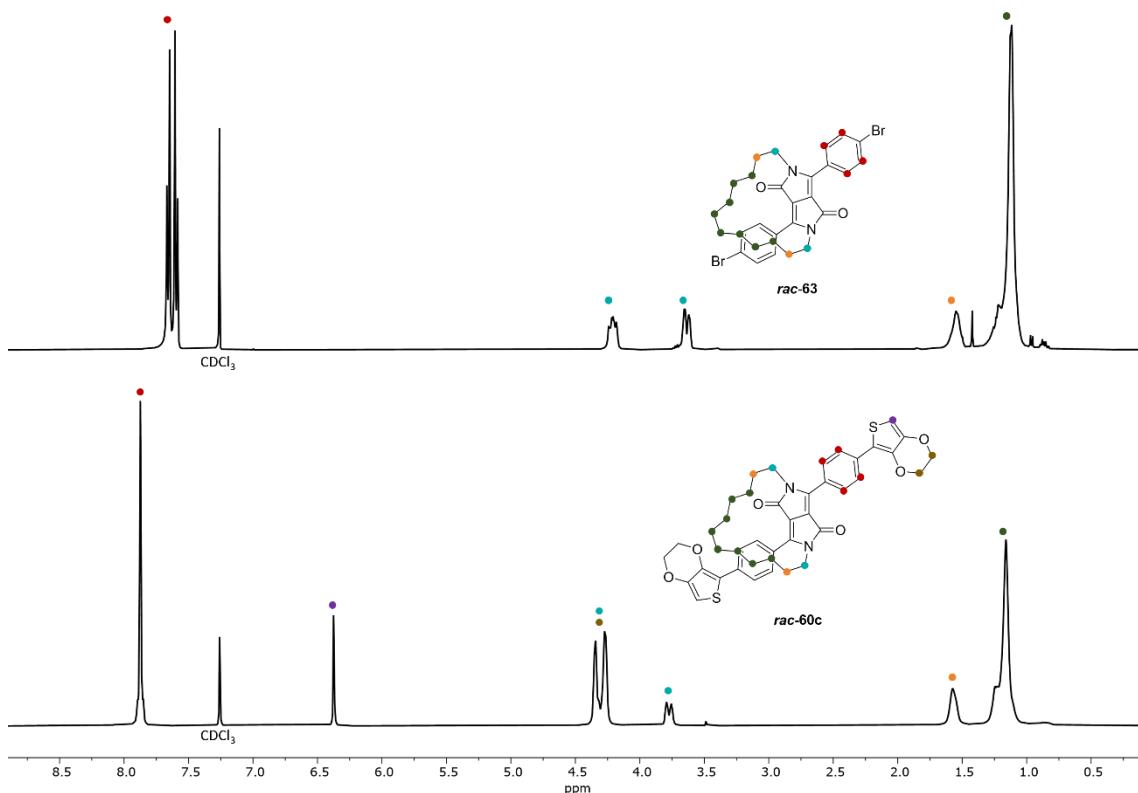


Abbildung 41: Vergleich der ¹H-NMR-Spektren von Verbindung **rac-63** (oben) und **rac-60c** (unten).

Im Absorptionsspektrum (Abbildung 42) zeigen alle drei hergestellten Monomere eine weit bathochrom gelagerte Absorptionsbande mit langwelligen Absorptionsmaxima bei 545 nm (**rac-60a**), 539 nm (**rac-60a**) und 511 nm (**rac-63c**), das dem π -Elektronensystem des gesamten Chromophors zugehörig ist. Monomere **rac-60a+b** zeigen sowohl im Absorptions- als auch in Photolumineszenzspektrum eine vibronische Auflösung der Banden und besitzen eine Spiegelsymmetrie mit geringen Stokes-Verschiebungen von 9 beziehungsweise 11 nm. Alle drei Eigenschaften deuten auf ein starres System des Monomer Grundgerüsts hin mit einer geringen Änderung der Molekülgeometrie, wodurch der mit der Geometrieveränderung verbundene energetische Aufwand minimal bleibt und Grundzustand sowie angeregter Zustand geometrisch nahezu deckungsgleich aufgebaut sind. Dem gegenüber steht ein breiter Absorptionspeak von Verbindung **rac-60c** mit einem vibronisch aufgelösten Photolumineszenzspektrum, was letzten Endes auf ein und weniger planares π -Elektronensystem hindeutet.

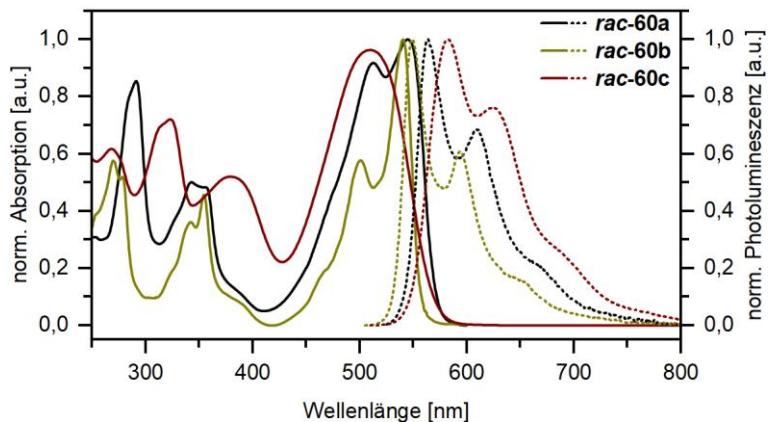


Abbildung 42: Absorptions- und Photolumineszenzspektren der makrozyklischen auf **DPP** basierten Monomere **rac-60a-c**.

Wie oben bereits erwähnt, führt die Kohlenstoffüberbrückung des **DPP** zu planar chiralen Verbindungen, genauer gesagt zu Enantiomeren, welche mit chiralen Medien unterschiedlich interagieren sollen. Dieser Umstand wurde sich bei der Trennung der Enantiomere mittels chiraler HPLC zunutze gemacht. Als chirales Medium werden bei dieser Trennung Säulen aus Poly-Amylose verwendet. Als Eluenten wurden verschiedene Lösungsmittelgemische verwendet, deren Zusammensetzungen im experimentellen Teil zu finden sind. Die HPLC-Trennungsbedingungen wurde zu Beginn über analytische HPLC-Messungen determiniert, die zugehörigen Elugramme sind in Abbildung 43 (oben) gezeigt. Die Bedingungen der analytischen Messungen wurden im Anschluss auf die präparative Racematspaltung übertragen. Im Anschluss an die präparativen Trennungen wurden die Enantiomerenüberschüsse durch Integration der jeweiligen Enantiomer-Peaks nach erfolgreicher Trennung bestimmt (Tabelle 6). Die Benennung der Enantiomere mit den Präfixen (–) und (+) erfolgte anhand der Vorzeichen ihrer Drehwerte. Erkennbar ist, dass Trennungen mit höheren Auflösungen zu deutlich höheren Enantiomerenüberschüssen führen, wie bei Verbindung **rac-60c**. Alle Enantiomere konnten nach chiraler präparativer HPLC in hohen Reinheiten zwischen 95,3%ee und ≤99,9%ee erhalten werden. Die Drehwerte der enantiomerenreinen Verbindungen wurden über ein Polarimeter in einer Dichlormethan-Lösung mit einer Konzentration von 0,25 mg · ml⁻¹ bestimmt (Tabelle 6). Aufgrund der starken Absorption der Chromophore wurde dabei eine notwendig geringe Konzentration gewählt. Sowohl der spezifische als auch der molare spezifische Drehwinkel der Enantiomere **60a** und **60c** liegen im gleichen Größenbereich. Für die Enantiomere **60b** zeigen sich deutlichere Unterschiede bei beiden Werten. Dabei ist der spezifische Drehwinkel von (+)-**60b** mit +0,099 ° · ml · dm⁻¹ · g⁻¹ mehr als das Zweifache erhöht als der von (–)-**60b** mit -0,041 ° · ml · dm⁻¹ · g⁻¹, was an

der unvollständigen Trennung von **rac-60b** liegen sollte. Für die Verbindungen **(-)-60c** und **(+)-60c** sind die gemessenen Drehwinkel um den Faktor 1000 größer als die der Verbindungen **60a/b**, was auf die deutlich geringere Analytkonzentration während der Messung zurückzuführen ist.

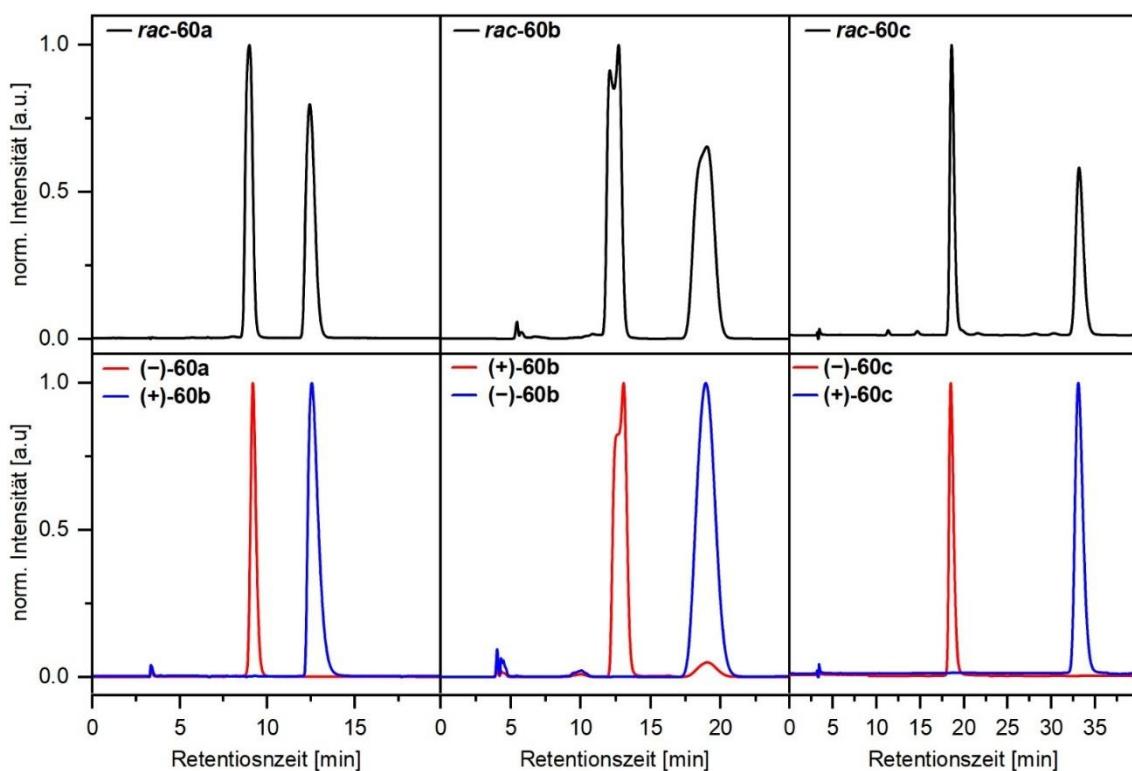


Abbildung 43: Links: Analytisches Chromatogramm der Trennung von **rac-60a** (CHIRALPAK IA in Hexan: Chloroform = 70: 30, 0,5 mg/ml, 1,0 ml/min, 40 °C, $\lambda = 254$ nm. Mitte: Analytisches Chromatogramm der Trennung von **rac-60b** (CHIRALPAK IA in Hexan: THF = 84: 16, 0,5 mg/ml, 0,4 ml/min, 40 °C, $\lambda = 254$ nm. Rechts: Analytisches Chromatogramm der Trennung von **rac-60c** (CHIRALPAK IA in Hexan: Chloroform = 60: 40, 0,5 mg/ml, 0,5 ml/min, 40 °C, $\lambda = 254$ nm).

Tabelle 6: Resultate der präparativen Trennungen der racemischen Monomere sowie deren spezifischer und molarer spezifischer Drehwinkel.

Auflösung R_s	Enantiomeren- -überschüsse	spezifischer Drehwinkel, $[\alpha]_D^{20}$		mol. spezifischer
		[° · ml · dm ⁻¹ · g ⁻¹]	[° · cm ² · dmol ⁻¹]	Drehwinkel, $[\alpha_m]_D^{20}$
(-)-60a	4,55	≥99,9%ee	-0,597	-11144
(+)-60a		99,8%ee	+0,695	+12973
(+)-60b	2,77	95,3%ee	+0,099	+17208
(-)-60b		97,7%ee	-0,041	-7126
(-)-60c	11,2	≥99,9%ee	-572	-4204
(+)-60c		≥99,9%ee	564	4145

Die chiroptischen Eigenschaften der Enantiomere wurden mittels Zirkulardichroismus-Spektroskopie untersucht. Abbildung 44 zeigt den Dissymmetriefaktor (g_{abs}), die Ellipti-

zität sowie die Absorptionsspektren der Enantiomere **60a-c**. Die **CD**-Spektren der entsprechenden Monomere weisen eine Spiegelsymmetrie zueinander auf, was ein weiterer Beweis für das Vorliegen von Enantiomeren ist.^[167] Die **CD**-Spektren der Enantiomere **60b** und **60c** zeigen ausschließlich monosignate Cotton-Effekte der langwolligen Absorptionsbande. Monosignat bedeutet in diesem Fall, dass kein Nulldurchgang im Peak-Maximum vorkommt. Monosignate Cotton-Effekte entstehen, wenn das **CD**-Signal von einzelnen, nicht gekoppelten Chromophoren erzeugt wird.^[167,168] Die am weitesten bathochrom verschobenen Signale bei 542 nm (**60a**), 540 nm (**60b**) und 511 nm (**60c**) der Absorptionsspektren können dem gesamten konjugierten π -Elektronensystem der chromophoren Einheit zugeordnet werden.^[233] In allen drei Spektren tritt in diesem Bereich eine leichte hypsochrome Verschiebung der Cotton-Effekte auf. Wie bereits für die Absorptionsspektren (Abbildung 42) beschrieben, zeigen auch die **CD**-Spektren der Enantiomere **60c** in diesem Bereich ein breites Absorptionsmaximum ohne vibronische Aufspaltungen, während die Enantiomere **60a+b** zwei vibronische Niveaus aufweisen, die sich auch in den **CD**-Spektren widerspiegeln. Das **CD**-Spektrum der Enantiomere **60c** zeigt einen isolierten Cotton-Effekt im Absorptionsmaximum über das Absorptionssignal bei 511 nm. Die Enantiomere **60a+b** zeigen mit $-1,47 \cdot 10^{-3}$ und $1,53 \cdot 10^{-3}$ bei 400 nm (**60a**) und mit $-1,75 \cdot 10^{-3}$ und $1,51 \cdot 10^{-3}$ bei 413 nm (**60b**) ein absolutes Maximum der Dissymmetriefaktoren. Im Bereich des am weitesten bathochrom verschobenen Signals zeigen sie einen nahezu konstanten g_{abs} -Wert. Das absolute Maximum des Dissymmetriefaktors der Enantiomere **60c** liegt mit $-0,656 \cdot 10^{-3}$ und $0,657 \cdot 10^{-3}$ bei 324 nm. Zudem befindet sich ebenfalls ein lokales Maximum mit Dissymmetriefaktoren von $-0,341 \cdot 10^{-3}$ und $0,363 \cdot 10^{-3}$ bei 460 nm. Bei allen drei Verbindungen befindet sich der Maximalwert von g_{abs} somit nicht im Bereich des globalen Absorptionsmaximums.

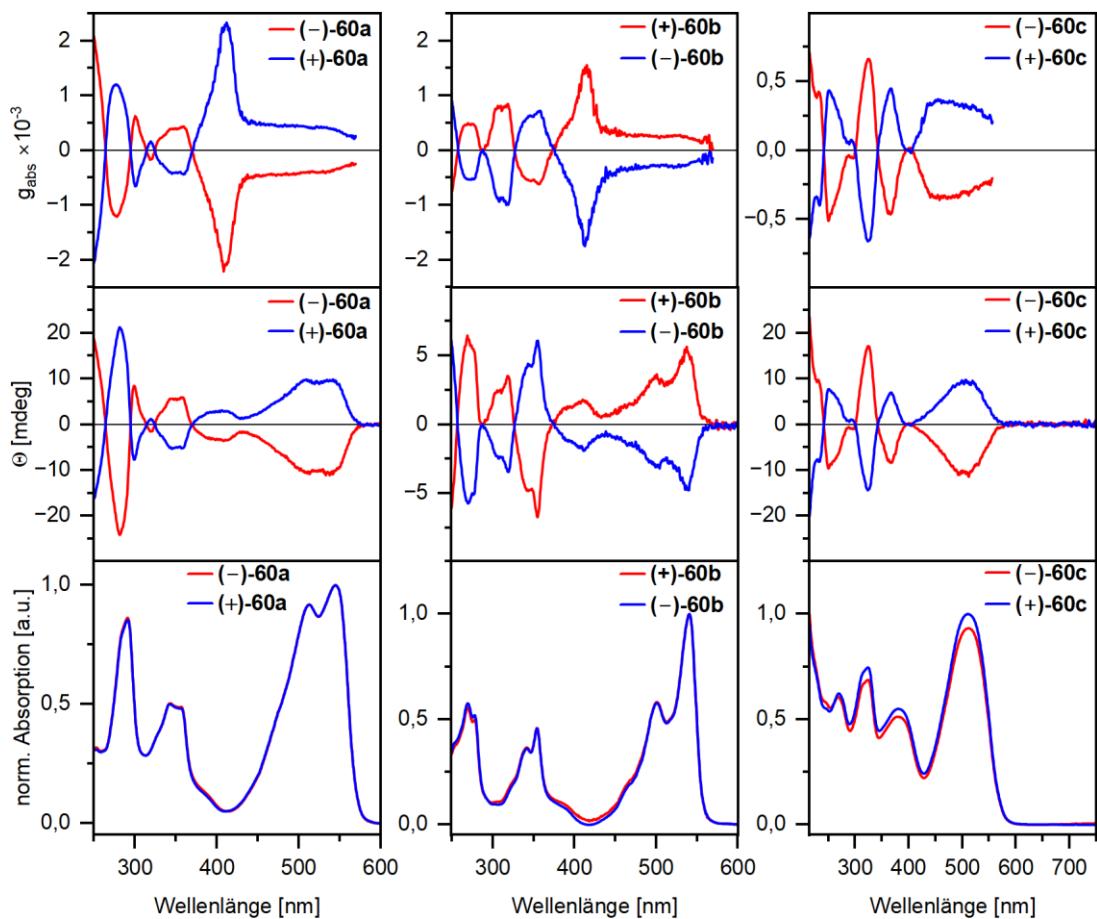
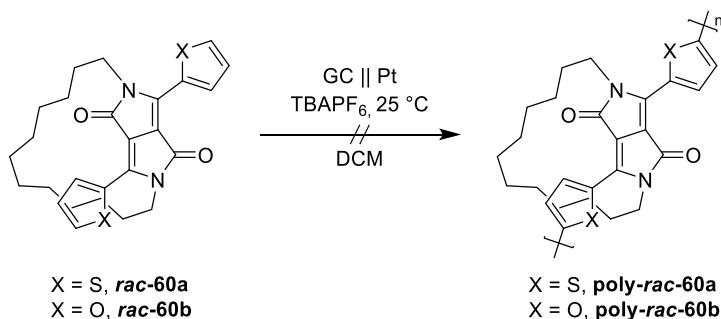


Abbildung 44: (oben) Dissymmetriefaktor g_{abs} , (mitte) Elliptizität Θ und (unten) Absorptionsspektren der reinen Enantiomere, gemessen in THF. Die Farbgebung erfolgte gleichermaßen wie in den vorangegangenen analytischen Chromatogrammen.

2.3.2 Inhärent chirale Polymerfilme und deren mikroskopische und chiroptische Eigenschaften

Die elektrochemischen Polymerisationen wurden zuerst mit den racemischen Monomeren durchgeführt und dann die erhaltenen präparativen Ergebnisse im weiteren Verlauf auf die enantiomerenreinen Monomere übertragen. Die elektrochemischen Untersuchungen wurden in einer analytischen Messzelle unter Verwendung einer Drei-Elektroden-Anordnung durchgeführt.

Begonnen wurde mit dem Versuch der Elektropolymerisation der Verbindungen **rac-60a/b** (Schema 25). In der Literatur wurde die elektrochemische Polymerisation von verwandten Monomeren beschrieben, welche anstelle einer Kohlenstoffbrücke verzweigte Alkylketten am Stickstoff enthielten.^[234,235] Das Polymer schied sich dabei auf der *Glassy-Carbon WE* als ein blauer, dünner Film ab.



Schema 25: Elektrochemische Polymerisation der Verbindungen **rac-60a+b**.

Es wurden die Reaktionsbedingungen der Literatur adaptiert und eine *Glassy-Carbon WE*, ein Platindraht als **CE** und eine Silber/ Silbernitrat-Elektrode als **RE** verwendet. Die Reaktion wurde in Dichlormethan mit TBAPF₆ als Elektrolyt und unter Argon-Atmosphäre durchgeführt. Entgegen der in der Literatur aufgeführten Ergebnisse führten die Polymerisationsversuche zu keinem an der Elektrode haftenden Polymerfilm. In beiden Cyclovoltammogrammen (Abbildung 45) findet nach dem 1. Zyklus (rot markiert) und Erreichen des Oxidationspotentials bei 1,1 V (**rac-60a**), bzw. 1,5 V (**rac-60b**) eine konstante Abnahme des Stroms statt, welches mit einem Pfeil veranschaulicht wurde. Eine Polymerfilmbildung an der Elektrode sollte aber für ein konjugiertes und somit leitfähiges Polymer, eine konstante Zunahme des Stroms sowie einen neu erscheinenden Oxidations- und Reduktionspeak herbeiführen. Ein neu aufkommender Reduktions-Oxidations-Peak (Redox-Peak), welcher dann einem entstandenen Polymer zugeordnet

werden könnte, entstand in diesem Fall nicht. Somit sind beide hinreichenden Merkmale der Bildung eines leitfähigen Polymerfilms in den CV nicht sichtbar.

Es wurde ebenfalls versucht, die Polymerisation unter verschiedenen abgewandelten Bedingungen zu forcieren. Dafür wurden Polymerisationen mit anderen **WE** (Pt oder Au) durchgeführt und andere Elektrolyte, verschiedene Temperaturen, sowie Lösungsmittel untersucht. Des Weiteren wurden Reagenzien, die das Oxidationspotential der Monomere verringern sollen, wie Perchlorsäure und Bortrifluoriddiethyletherat zugesetzt. Keine dieser Polymerisationsversuche führte zu einer Filmbildung an der Elektrode.

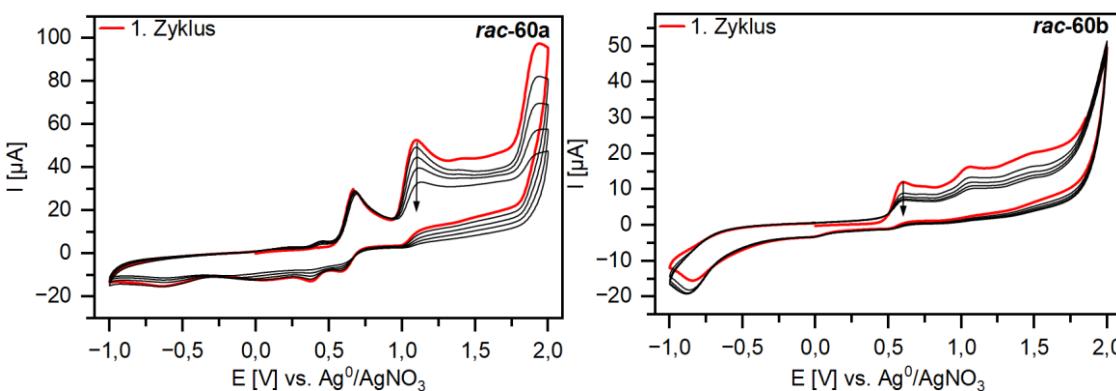
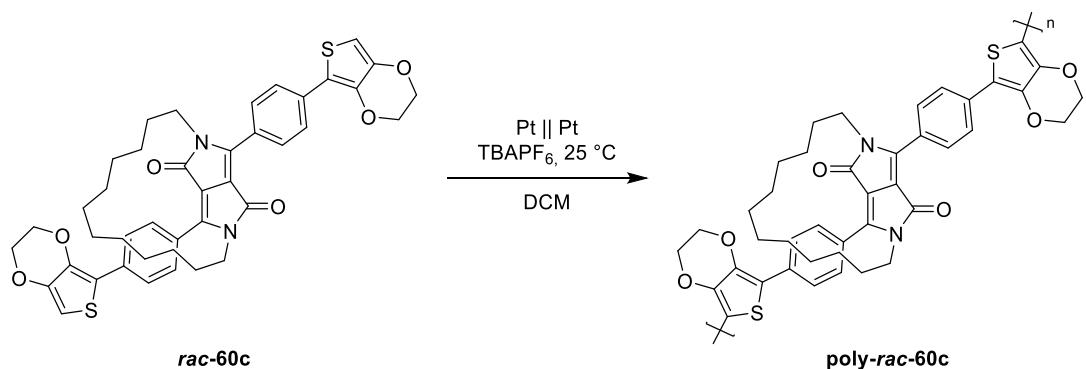


Abbildung 45: Elektropolymerisations-Versuche der Monomere **rac-60a/b**. Analytische Messzelle mit folgenden Reaktionsbedingungen: 2,5 mM Monomer (**rac-60a** oder **rac-60b**), 0,1 M TBAPF₆, CH₂Cl₂, GC, -1,0 V–2,0 V, 0,1 V/s, 5 Zyklen. Der jeweils erste Zyklus ist rot markiert.

Aufgrund der nicht funktionierenden Elektropolymerisation der beiden Monomere **rac-60a+b**, wurde der **DPP**-Baustein, angelehnt an weitere Literaturbeispiele,^[236] modifiziert. Dafür wurden die Seiten mit **EDOT** flankiert und als Spacer ein Phenylring eingebaut.^[236] Die erhaltene **EDOT-DPP-EDOT**-Triade **60c** besitzt durch die hohe Elektronendichte des **EDOT** ein geringeres Oxidationspotential für nachfolgende Elektropolymerisationen.

Die Elektropolymerisation wurde erneut in einer analytischen Dreielektroden-Zelle durchgeführt mit einer Platin-Scheiben **WE**, einer Platindraht **CE** sowie einer Silber/Silbernitrat **RE**. Die Polymerisation wurde in Dichlormethan unter Argon-Atmosphäre durchgeführt mit TBAPF₆ als Elektrolyt (Schema 26). Dabei haftete ein dunkelblauer Polymerfilm nach der Elektropolymerisation an der Elektrode.



Schema 26: Schema der Elektropolymerisation von **rac-60c**.

Der optimale, voltammetrische Polymerisationsbereich wurde zu Beginn mit **rac-60c** bestimmt. Die Oxidationspotentiale des Monomers befinden sich bei 0,75 V und 0,90 V. Der optimale Polymerisationsbereich befindet sich zwischen –0,05 V bis 1,00 V (Abbildung 47, links). Nach erstmaligem Erreichen des Oxidationspotentials von 0,90 V bildet sich ein neuer Redoxpeak bei ca. 0,50 V aus. Bei weiterem Durchlauf erscheint zusätzlich der dazugehörige Oxidationspeak. In Abhängigkeit der Zyklenzahl nimmt der Strom kontinuierlich zu, was auf einen an der Elektrodenoberfläche haftenden, elektrisch leitfähigen Polymerfilm hindeutet. Somit kann von einem stetigen Wachstum des Polymerfilms in Abhängigkeit der Zyklenzahl gesprochen werden. Der Redox-Peak bei ca. 0,50 V kann dem Be- und Entladen des neu gebildeten Polymerfilms zugeordnet werden. Die Stabilität des Polymerfilms wurde im Anschluss in einem Potentialbereich von 0,05–0,65 V in einer monomerfreien TBAPF₆-Lösung bestimmt (Abbildung 47, rechts). Die aufgenommenen Cyclovoltamogramme sind deckungsgleich, somit zeigt der Polymerfilm eine hohe Stabilität während der Be- und Entladung über 20 Zyklen bei einer Vorschubspannung von 0,2 V/s.

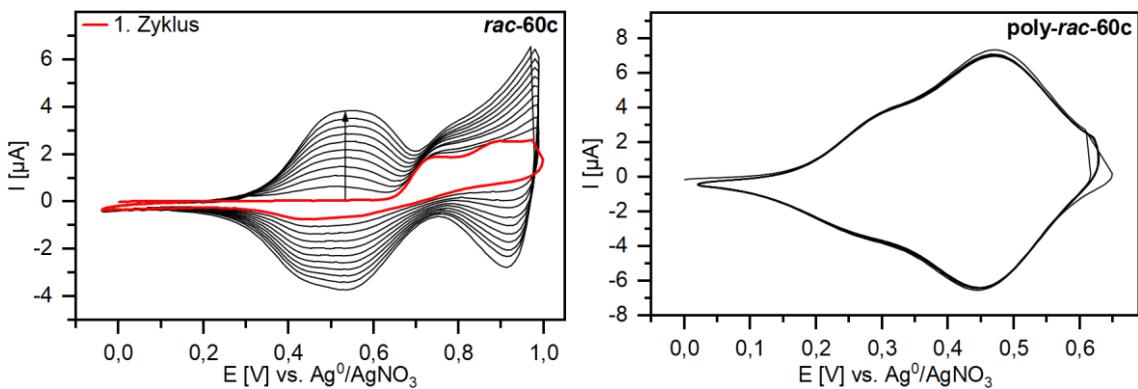


Abbildung 46: Links: Elektropolymerisaton des Monomers **rac-60c** in einer analytische Messzelle unter folgenden Reaktionsbedingungen: Pt-Scheibenelektrode, 1,0 mM Monomer **rac-60c**, 0,1 M TBAPF₆, CH₂Cl₂, -0,05–1,0 V vs. Ag⁰/AgNO₃, 0,1 V/s, 10 Zyklen. Der erste Zyklus ist rot markiert. Rechts: Stabilitätsmessung des an der Elektrode haftenden Polymerfilms **poly-rac-60c/Pt** in Monomer freier Lösung: **poly-rac-60c/Pt**, 0,1 M TBAPF₆, CH₂Cl₂, 0,05–0,65 V vs. Ag⁰/AgNO₃, 0,2 V/s, 20 Zyklen.

Die Haftung des Polymerfilms wurde ebenfalls in einer Monomer-freien, mit TBAPF₆ versetzten Lösung in einem Potentialbereich von 0,05–0,65 V untersucht (Abbildung 47, links). Dieser Potentialbereich wurde in unterschiedlichen Vorschub-spannungen durchfahren von 0,2–0,005 V/s. Es ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen der Scan-Rate und dem Peak-Strom (Abbildung 47, rechts). Dies deutet auf eine gute Haftung des Polymerfilms hin und zusätzlich auf einen effektiven Ladungstransport zwischen den einzelnen Schichten des Films.^[237]

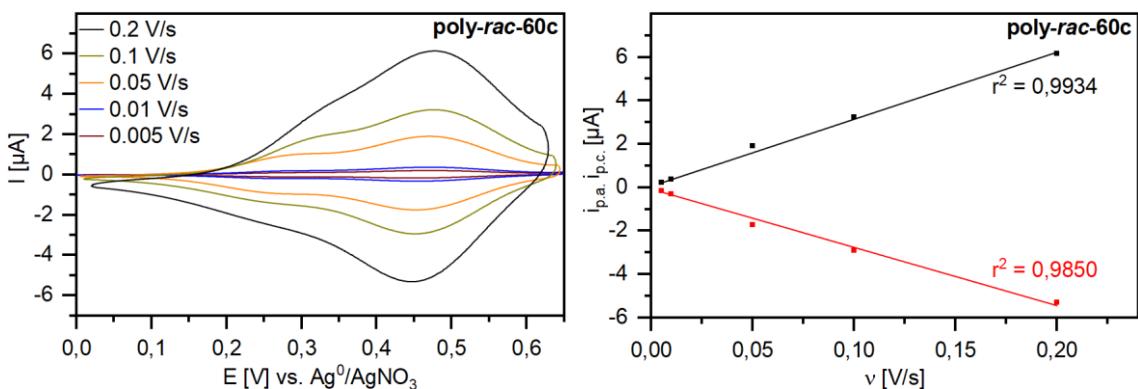


Abbildung 47: Links: Haftfähigkeitsmessung des an der Elektrode haftenden Polymerfilms **poly-rac-60c/Pt** in Monomer freier Lösung: 0,1 M TBAPF₆, CH₂Cl₂, 0,05–0,65 V vs. Ag⁰/AgNO₃, 0,2–0,005 V/s, 2 Zyklen. rechts: Geplottet ist der Peak-Strom im Maximum der Oxidations-, bzw. Reduktionspeaks als Funktion der Scan-Rate der Haftfähigkeitsmessung.

Die erfolgreich erprobten Polymerisationsbedingungen für **rac-60c** wurden im nächsten Schritt für die enantiomerenreinen Monomere **(-)-60c** und **(+)-60c** adaptiert (Abbildung 49, oben). Große Unterschiede zwischen dem racemischen und den enantiomerenreinen Monomeren sind nicht erkennbar. Nach Durchlaufen des ersten Zyklus bildet sich erneut ein Redox-Peak bei ca. 0,50 V, welcher in diesem Fall den enantiomerenreinen Polymer-

filmen zugeordnet werden kann. Beide an der Elektrode haftenden Polymerfilme zeigen eine hohe Stabilität im Bereich von 0,05–0,65 V über 20 Zyklen bei einer Vorschubspannung von 0,2 V/s (Abbildung 49, unten).

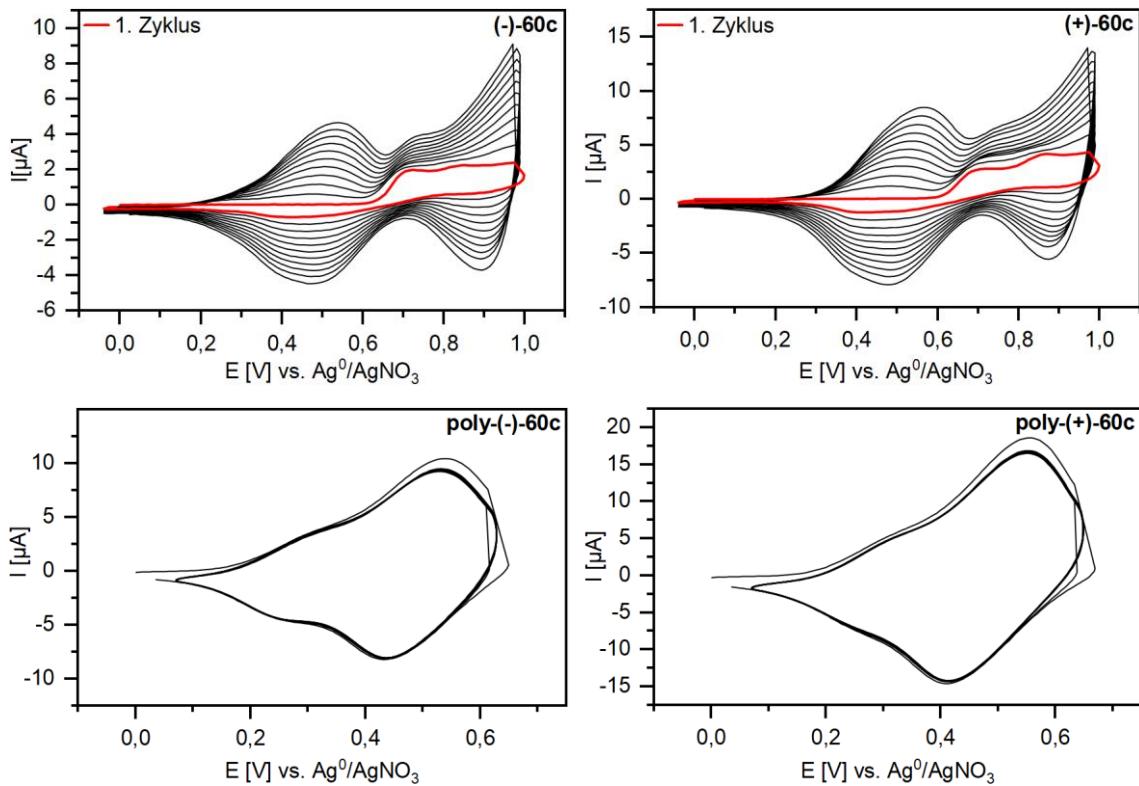


Abbildung 48: Oben: Elektropolymerisation der Monomere **(-)-60c** und **(+)-60c** in einer analytischen Messzelle auf Platinscheiben-Elektrode unter folgenden Reaktionsbedingungen: Pt-Scheibenelektrode, 1,0 mM Monomer **(-)**- oder **(+)-60c**, 0,1 M TBAPF₆, CH₂Cl₂, -0,05–1,0 V vs. $\text{Ag}^0/\text{AgNO}_3$, 0,1 V/s, 10 Zyklen. Der erste Zyklus ist rot markiert. Unten: Stabilitätsmessungen der an der Elektrode haftenden Polymerfilme **poly(-)-60c/Pt** und **poly(+)-60c/Pt** in monomer freier Lösung: 0,1 M TBAPF₆, CH₂Cl₂, 0,05–0,65 V vs. $\text{Ag}^0/\text{AgNO}_3$, 0,2 V/s, 20 Zyklen.

Haftungsmessungen der Polymerfilme wurden im Potentialbereich von 0,05 V–0,65 V durchgeführt (Abbildung 49, oben). Für beide Polymerfilme ist ein linearer Zusammenhang zwischen der Scan-Rate und dem Peak-Strom im Maximum vorhanden, was auf eine gute Haftung des Polymerfilms und einen effektiven Ladungstransport zwischen den einzelnen Schichten des Films hinweist (Abbildung 49, unten).^[237]

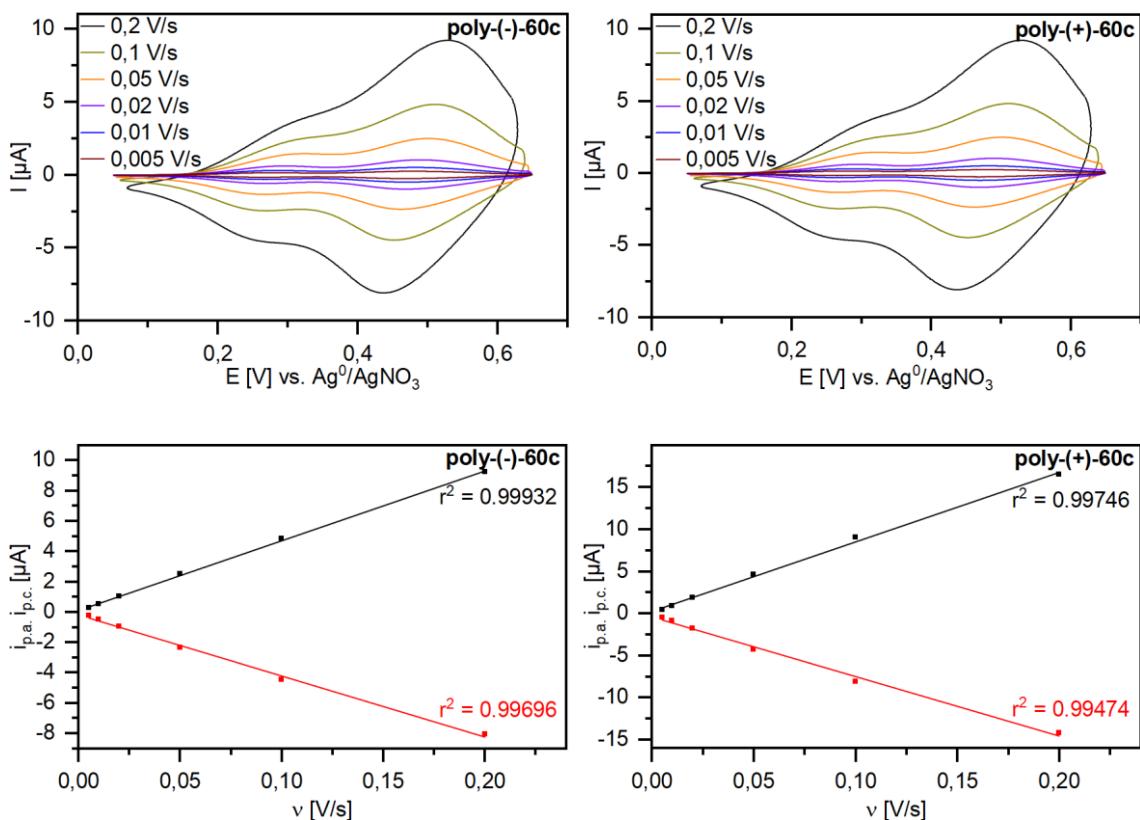


Abbildung 49: Oben: Haftfähigkeitsmessung des an der Elektrode haftenden Polymerfilms **poly-(-)-60c/Pt** und **poly-(+)-60c/Pt** in Monomer freier Lösung: **poly-rac-60c/Pt**, 0,1 M TBAPF₆, CH₂Cl₂, 0,05–0,65 V vs. Ag⁰/AgNO₃, 0,2–0,005 V/s, 2 Zyklen. Unten-rechts: Geplottet ist der Peak-Strom im Maximum der Oxidations-, bzw. Reduktionspeaks als Funktion der Scan-Rate der Haftfähigkeitsmessung.

Für nachfolgende AFM-Untersuchungen wurden alle drei Polymerfilme auf einer Indium-Zinnoxid beschichteten Elektrode cyclovoltammetrisch im Potentialbereich zwischen –0,05–1,00 V über 10 Zyklen abgeschieden. Ausreichend dicke Polymerfilme für die anschließenden CD-spektroskopischen Untersuchungen wurden von den enantiomerenreinen Monomeren chronoamperiometrisch mit einer konstanten Spannung von 0,90 V über 10 Minuten erzeugt.

Über das gleiche chronoamperiometrische Verfahren wurden Polymerfilme für IR-Messungen hergestellt und diese dann mit einem Skalpell von der Elektrode entfernt, bis eine ausreichend große Menge Polymer für die Messungen erhalten wurde. Bei Vergleich der Monomer- und Polymerspektren ist eine polymertypische Verbreiterung der Signale erkennbar.

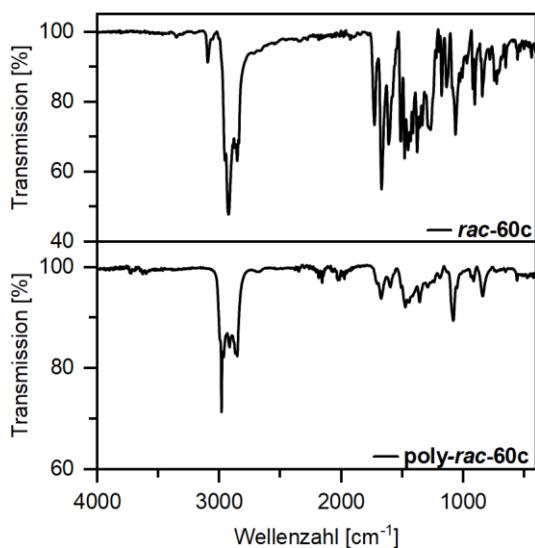


Abbildung 50: Vergleich der IR-Spektren des racemischen Monomers **rac-60c**, sowie des racemischen Polymers **poly-rac-60c**.

Die Morphologie der synthetisierten Polymerfilme wurde mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) untersucht (Abbildung 51). Für einen geeigneten Vergleich wurden die Polymerfilme unter den exakt gleichen Bedingungen cyclovoltammetrisch synthetisiert. Alle drei Polymerfilme **poly-rac-60c**, **poly-(−)-60c** und **poly-(+)-60c** zeigen die für elektrochemisch hergestellte Polymerfilme typische blumenkohlartige Oberflächenstruktur. Die durchschnittliche Rauheit des Polymerfilms **poly-rac-60c** ist ca. viermal so groß wie die der Polymerfilme aus den enantiomerenreinen Monomeren (Tabelle 7). Parallel dazu nimmt die Schichtdicke der Polymerfilme ab, da diese dichter gepackt sind. Die Schichtdicke wurde bestimmt, indem ein Kratzer auf der Oberfläche des Polymerfilms erzeugt wurde, die Höhe dann mittels des AFM-Gerätes gemessen wurde und diese Werte im Anschluss gemittelt wurden. Basierend auf diesen Messergebnissen kann interpretiert werden, dass bei der Verwendung der enantiomerenreinen Monomere eine deutlich dichter gepackter Polymerfilm erzeugt wird. Die Verwendung des racemischen Monomers führt dann, aufgrund der statistischen Reihenfolge der einzelnen Enantiomere im gesamten Polymer, zu einer deutlich lockeren Packung im Polymerfilm. Dieses Phänomen wurde in der Literatur für elektrochemisch hergestellte makrozyklische Polymere noch nicht beobachtet.

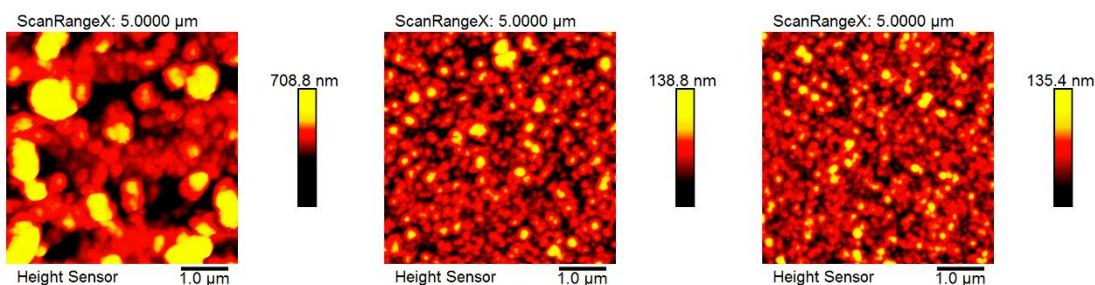


Abbildung 51: AFM-Aufnahmen der Polymerfilme, gemessen auf einer ITO-Elektrode. **Links:** poly-*rac*-60c, **Mitte:** poly-(-)-60c, **Rechts:** poly-(+)-60c. Die Polymerfilme wurden unter den exakt selben Bedingungen cyclovoltammetrisch von -0,05 V–1,0 V unter folgenden Bedingungen hergestellt: ITO-Elektrode, 1,0 mM Monomer, 0,1 M TBAPF₆, CH₂Cl₂, -0,05 V–1,0 V vs. Ag⁰/AgNO₃, 0,1 V/s, 10 Zyklen.

Tabelle 7: Vergleich der gemittelten Rauheiten und Schichtdicken der elektrochemisch polymerisierten Filme auf ITO.

Polymer	Rauheit [nm]	Schichtdicke ^a [nm]
poly- <i>rac</i> -60c	105	~990
poly-(-)-60c	18	~280
poly-(+)-60c	18	~265

^a Schichtdicke wurde anhand eines Kratzer im Polymerfilm mit anschließender AFM-Höhenmessungen bestimmt.

Für die chiroptischen Untersuchungen der Polymerfilme wurden die dickeren Polymerfilme in einem individuell angefertigten Probenhalter direkt auf der ITO-Elektrode gemessen. Ein Vergleich der **CD**-Spektren der Monomere und der Polymere sind in Abbildung 52 aufgeführt. Während der Messung des Zirkulardichroismus in Festkörpern können aufgrund von Anisotropie-Effekten Artefakte auftreten, wodurch **CD**-Signale verfälscht oder beispielsweise durch linearen Dichroismus (**LD**) überlagert werden.^[238–240] Linearer Dichroismus bezeichnet die Differenz in der Absorption von linear polarisiertem Licht parallel und senkrecht zur Propagationsachse und dient der Charakterisierung anisotroper Festkörper.^[241] Wie Yao *et al.*^[239] zeigen konnten, lässt sich der Einfluss solcher Artefakte und damit eine künstliche Entstehung des **CD**-Signals durch schrittweise Rotation der Probe um 90° und Messen an derselben Position eliminieren, ein Verfahren, das auch in dieser Arbeit angewandt wurde.

Zunächst ist erkennbar, dass das Absorptionsmaximum im Polymerfilm eine Verbreiterung erfährt und eine bathochrome Verschiebung aufweist im Vergleich zum Monomerspektrum. Diese bathochrome Verschiebung kommt durch die Vergrößerung des π -Elektronensystems des Polymers zustande. Anders als im Monomerspektrum ist im

Polymerspektrum ein einzelner bisignater Cotton-Effekt sichtbar, mit einem hypsochrom zum Absorptionsmaximum verschobenen Nulldurchgang bei 542 nm. Der bisignate Cotton-Effekt kommt durch die Davydov-Aufspaltung zustande und ist ein zusätzlicher Hinweis für die Herkunft des Cotton-Effekts aus einer zirkularoptischen Aktivität.^[168] Dieser lässt sich durch Exciton-Kopplung der Chromophore im planar-chiralen Rückgrat der Polymere erklären, welche nach der Polymerisation miteinander interagieren können. Die Dissymmetriefaktoren erreichen Werte von $-2,71 \cdot 10^{-4}$ für **poly-(−)-60c** und $1,63 \cdot 10^{-4}$ für **poly-(+)-60c** und liegen damit leicht unter den Werten von $-3,41 \cdot 10^{-4}$ (**−)-60c**) für und $3,63 \cdot 10^{-4}$ für **(+)-60c** für die Monomere. Eine Analyse der Fluoreszenz der Polymerfilme mit unterschiedlichen Schichtdicken führte zu keinem Ergebnis bezüglich einer zirkular polarisierten Emission. Wie in der Literatur bereits beschrieben, ist ein Auslöschen der Fluoreszenz durch ein teilweise dotiertes Polymerrückgrat oder durch ungeordnete Aggregation der Polymerstränge im Film wahrscheinlich.^[208,209]

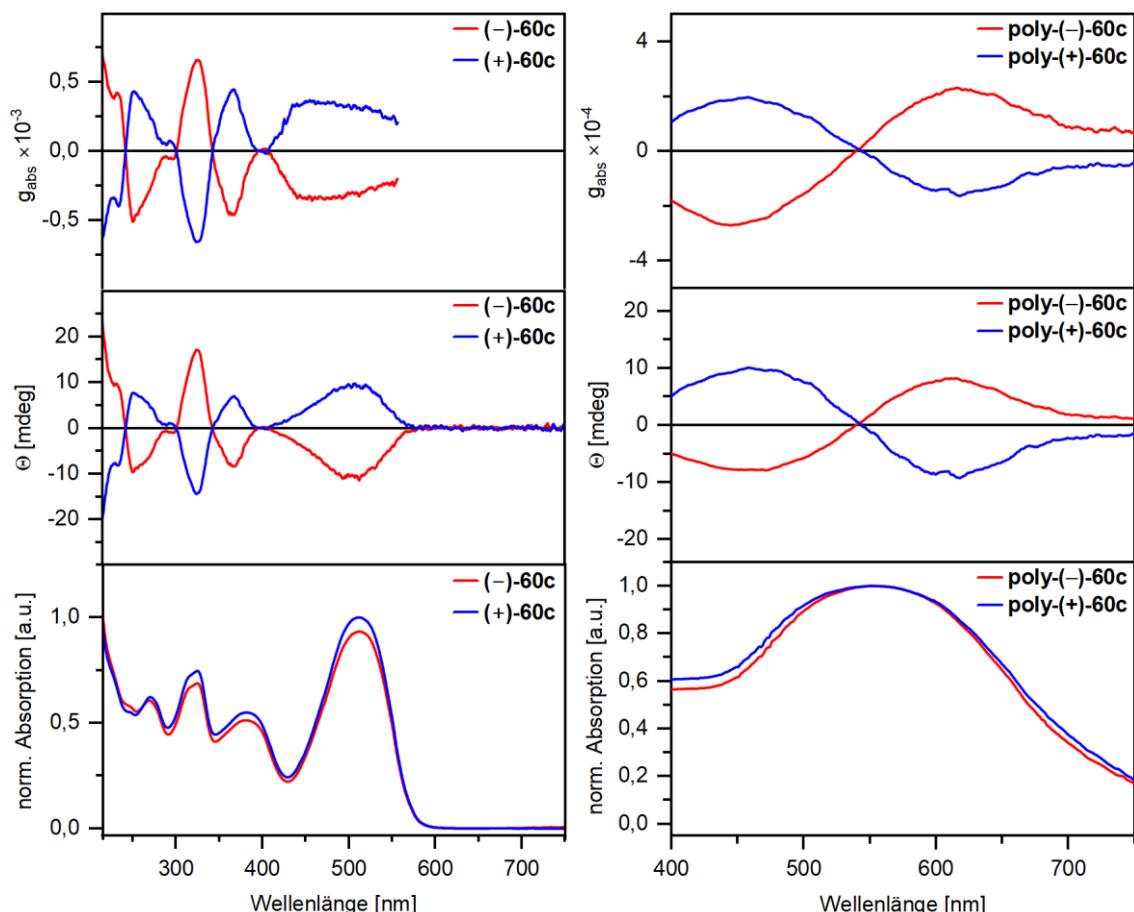


Abbildung 52: Vergleich der CD-Spektren des Monomers (links) und Polymers (rechts) der Enantiomere (−)-60c und (+)-60c und enantiomerenreinen Polymerfilme **poly-(−)-60c** und **poly-(+)-60c**. (oben) Dissymmetriefaktoren g_{abs} , (mitte) Elliptizität Θ und (unten) Absorptionsspektren.

In diesem Kapitel wurde die elektrochemische Polymerisation von makrozyklischen, planar chiralen **DPP**-Monomeren erstmalig erfolgreich durchgeführt. Die erhaltenen, leitfähigen Polymerfilme zeigten eine gute Stabilität und Haftung an der Elektrodenoberfläche und einen linearen Zusammenhang zwischen dem Peak-Potential und der Scan-Rate. Interessanterweise zeigt der Polymerfilm **poly-*rac*-60c** eine viermal höhere Schichtdicke und Rauheit als Polymerfilme aus den enantiomerenreinen Monomeren **poly-(−)-60c** und **poly-(+)-60c**. Die chiroptischen Messungen der Polymerfilme in fester Phase konnten ohne die Detektion von Artefakten, speziell linearem Dichroismus, durchgeführt werden und ergaben Dissymmetriefaktoren von $-2,71 \cdot 10^{-4}$ und $1,63 \cdot 10^{-4}$ für **poly-(−)-60c** und **poly-(+)-60c** mit dem Auftreten eines klaren bisignaten CD-Couplets und einem Null-durchgang bei 542 nm in der Nähe des langwelligsten Absorptionsmaximums bei 511 nm.

2.4 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wurde das neuartige Konzept der elektrochemischen Synthese inhärent chiraler Polymerfilme, basierend auf einer makrozyklischen **EDOT-DPP-EDOT**-Triade **60c**, erstmals erfolgreich durchgeführt. Charakterisiert wurden die chiralen Polymerfilme im Anschluss mittels CD-Spektroskopie und zeigten in fester Phase chiroptische Aktivität. Dabei wurde durch die Rotation der Probe der Einfluss von linearem Dichroismus weitestgehend ausgeschlossen.

Die Synthese der chiralen, überbrückten Monomere basierend auf einem mit Thiophen-, Furan- oder **EDOT**-flankierten (**60a-c**) **DPP**-Grundkörper konnte erfolgreich durchgeführt werden. Ausgehend vom entsprechenden Arylnitril wurde über die Bernsteinsäureester-Route das Aryl-flankierte **DPP**-Grundgerüst aufgebaut. Darauffolgend wurde die Alkylenbrücke über Deprotonierung des Stickstoffs und unter Verwendung von 1,12-Dibromdodecan eingeführt, wobei die Produkte in Ausbeuten von bis zu 19% erhalten wurden. HPLC-Trennungen der racemischen Monomere **rac-60a/b** wurden unmittelbar im Anschluss durchgeführt, wohingegen eine nachgeordnete Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung durchgeführt wurde, um das racemische Monomer **rac-60c** zu erhalten. Die getrennten Enantiomere wurden in Enantiomerenüberschüssen von bis zu 99,9%ee erhalten und im Anschluss auf ihre chiroptischen Eigenschaften untersucht. Die CD-Spektren der drei Enantiomeren-Paare zeigten eine Spiegelsymmetrie über den gesamten Absorptionsbereich und zeigten primär monosignate Cotton-Effekte, welche dem inhärent chiralen Chromophor zugeordnet werden können. Die Bestimmung der spezifischen und molar spezifischen Drehwinkel wurde mittels Polarimetrie durchgeführt. Die Drehwinkel der Enantiomere **60a** und **60c** lagen dabei im gleichen Größenbereich, für die Enantiomere **60b** zeigte sich eine größere Diskrepanz zwischen (-)- und (+)-Form, ursächlich in der unterschiedlichen Reinheit der Enantiomere.

Elektropolymerisationen wurden erfolgreich von Verbindung **60c** sowohl mit racemischen als auch enantiomerenreinen Monomeren durchgeführt. Elektropolymerisationen mit den Verbindungen **60a/b** führten dabei zu keinem an der Elektrode haftenden Polymerfilmen. Die dunkelblauen Polymerfilme **poly-60c** konnten sowohl an einer Platin- als auch ITO-Elektrode haftend erhalten werden. Sie zeigten eine hohe Stabilität während der Be- und Entladung über 20 Zyklen und eine gute Adhäsion an die Elektro-

denoberfläche inklusive einem effektiven Ladungstransport durch die einzelnen Schichten.

Chiroptischen Messungen der enantiomerenreinen Polymerfilme **poly-(*-*)-60c** und **poly-(+)-60c** wurden in fester Phase, haftend an der ITO-Elektrode durchgeführt. Dabei wurde die Probe nach jeder Messung um 90° gedreht und an derselben Position erneut gemessen, um Artefakte hervorgerufen insbesondere durch linearen Dichroismus, auszuschließen. Die Polymerfilme zeigten einen bisignaten Cotton-Effekt mit einem Nullniendurchgang nahe des Absorptionsmaximum und einer Spiegelsymmetrie. Der bisignate Cotton-Effekt kommt durch die Kopplung der Chromophore des Polymerrückgrate zustande und führt zu einer sogenannten Davydov-Aufspaltung. Die gemessenen Dissymmetriefaktoren lagen bei $-2,71 \cdot 10^{-4}$ und $1,63 \cdot 10^{-4}$ für **poly-(*-*)-60c** und **poly-(+)-60c**. Untersuchungen zur Fluoreszenz ergaben, trotz des ausgedehnten π -Elektronensystems, keine Ergebnisse, da die Fluoreszenz durch Dotierungseffekte oder Aggregationen gequencht wird.

Im weiteren Forschungsverlauf könnte der Einfluss einer Dotierung auf die CD-Spektren untersucht werden. Dabei wird der Polymerfilm unter verschiedenen Dotierungen spektroskopisch untersucht. Ein ähnliches Monomer mit diesem Effekt, mit einer linearen Alkylkette anstelle einer Alkylenbrücke zeigte bereits diesen Effekt.^[236]

Weiterführend kann das Strukturmotiv ebenfalls erweitert werden und neben **EDOT** eine Flankierung durch andere Substituenten realisiert werden, gefolgt von einer anschließenden Elektropolymerisation. Geeignete Substituenten wären in diesem Fall zum Beispiel Carbazol-*N*-yl, Bithiophen-2-yl und Pyrrol-2-yl.^[236] Im Anschluss könnten auch Untersuchungen zur Sensorik durchgeführt werden. Aufgrund der Beschaffenheit des Polymers sollte die erste Evaluation in einem organischen Medium erfolgen. Im weiteren Verlauf können jedoch auch Untersuchungen in wässrigen Medien erfolgen, insbesondere im Hinblick auf eine mögliche Anwendung im Bereich der Abwasseranalytik. Als geeignete Testsubstanzen bieten sich hierbei Aminosäuren sowie Abbauprodukte von Medikamenten an.

In vertiefenden Arbeiten kann zudem der Einfluss von verschiedenen Polymerisationsbedingungen auf die Zirkulardichroismus-Spektren und eine eventuelle auftretende zirkular polarisierte Photolumineszenz untersucht werden. Potenzielle Parameter wären dabei, wie in der Literatur beschrieben, das Lösungsmittel, der Elektrolyt, das voltametrische

Polymerisationsfenster die Vorschubspannung sowie die Aufarbeitung des Polymerfilms.^[209] Ein photolumineszierender Polymerfilm würde dabei den Weg zu Anwendungsbereichen wie optische Fluoreszenz-Sensoren ebnen.

3 Experimenteller Teil

3.1 Allgemeine Hinweise und Verbrauchsmaterialien

Allgemeine Synthesevorschriften

Sich wiederholende Synthesevorschriften sind in einer allgemeinen Form zusammengefasst. Die Stoffmengenkonzentration, Äquivalente sowie die verwendeten Reaktionskonzentration beziehen sich immer auf das limitierende Reagenz. Aufgrund von variierenden Löslichkeitsvermittelnden Substituenten werden diese in der allgemeinen Vorschrift als *Alkyl* oder *Aryl*, in kursiver Schrift für eine Differenzierung, bezeichnet, deren Namen im späteren Verlauf dann definiert werden.

Nomenklatur

Die Benennung der Verbindungen erfolgte systematisch. Der Übersichtlichkeit halber wurden einige Bezeichnungen nicht nach IUPAC-Regeln benannt, sondern bei komplexeren Verbindungen Kurznamen verwendet. In der Diskussion erfolgt die Bezeichnung nach Nummern, nicht nach Kurznamen, um einen besseren Lesefluss zu erhalten. Die Nummerierung zur Protonen-Zuordnung sind ebenfalls nicht nach IUPAC durchgeführt worden. Die Bezeichnung der enantiomerenreinen Verbindungen erfolgte über die Präfixe (+) und (-) und wurden anhand der Vorzeichen ihrer Drehwerte zugeteilt.

Chemikalien und Lösungsmittel

Alle verwendeten kommerziell erhältlichen Chemikalien und Lösungsmittel wurden von den Firmen abcr GmbH, Fisher Scientific GmbH, chemPUR Feinchemikalien und Forschungsbedarf GmbH, Deutero GmbH, Merck KGaA, TCI Deutschland GmbH, VWR International GmbH, Carl Roth GmbH + Co. KG, BLD Pharmatech erworben und ohne Aufreinigung verwendet.

Dünnschichtchromatographie (DC)

Für die Dünnschichtchromatographie wurden ALUGRAM® SIL G/UV 254 0,2 nm Kieselgelplatten der Firma Macherey-Nagel verwendet. UV-sensitive Substanzen wurden in Kombination mit einer UV-Lampe bei 254 nm, beziehungsweise 365 nm sichtbar gemacht. Nicht UV-sensitive Substanzen wurden mit Kaliumpermanganat-Lösung angefärbt.

Säulenchromatographische Reinigungen

Für säulenchromatographische Reinigungen wurde entweder das Kieselgel Geduran® Si60 (0,063–0,200 nm) der Firma VWR International GmbH oder das Flash-Chromatographie-System *Revelaris-X2* der Firma Büchi Labortechnik GmbH mit den entsprechenden Säulen des Typs *FlashPure ID* oder *Flaspure EcoFlex* verwendet. Die verwendete flüssige Phase und deren Zusammensetzung in Prozent werden in Klammern angegeben.

Schutzgas

Luft- und wasserempfindliche Substanzen, bzw. Reaktionen wurden unter Argon-Atmosphäre gelagert, bzw. durchgeführt.

Lösungsmittel

Luft- und wasserempfindliche Reaktionen wurden mit kommerziell erhältlichen trockenen Lösungsmitteln durchgeführt. Reaktionen die weder luft-, noch wasser-empfindlich waren, wurden mit kommerziell erhältlichen Lösungsmitteln in HPLC-Reinheit durchgeführt. Bei säulenchromatographischen Reinigungen und Dünnschichtchromatographie wurden Lösungsmittel in technischer Reinheit verwendet.

3.2 Geräte und Parameter

Analysenwaage

Massen im niedrigen Milligramm-Bereich wurden mittels einer Analysenwaage des Typs XS205 der Firma Mettler Toledo abgewogen.

IR-Spektroskopie

IR-Spektren wurden mit einem FT-IR-4700 Fourier-Transform-Spektrometer mit ATR-Einheit der Firma Jasco gemessen und mit dem Spectra Manager von Jasco ausgewertet. Für die Beschreibung der Signal-intensitäten wurden folgenden Abkürzungen verwendet: s (*strong*, stark), m (*medium*, mittel), w (*weak*, schwach).

Massenspektrometer

FD-MS: Bei der Massenspektrometrie mit Felddesorption (FD) als Ionisationsmethode wurde ein AccuTOF-GCX der Firma JEOL verwendet.

APCI: Zur Bestimmung der Massen mit Hilfe der APCI („*atmospheric pressure chemical ionization*“) wurde ein Massenspektrometer microOTOF der Firma Bruker Daltonik mit einer APCI-Quelle und Corona-Entladungsnadel genutzt.

ESI: Zur Bestimmung der Massen mit Hilfe der ESI (Elektrospray-Ionisation) wurde ein Massenspektrometer microOTOF der Firma Bruker Daltonik genutzt.

Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Die ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurden entweder an einem Avance Gerät der Firma Bruker mit einer Frequenz von 400 MHz oder einem Avance III Gerät der Firma Bruker mit einer Frequenz von 600 MHz aufgenommen. Die Spektren wurden auf das jeweilige Signal des deuterierten Lösungsmittels referenziert, die verwendeten deuterierten Lösungsmittel können den Synthesevorschriften entnommen werden. Sofern in den Synthesevorschriften nicht anders angegeben, wurde standardmäßig bei 300 K gemessen. Polymer-Proben wurden mit erhöhter Scan-Zahl von 1024 Scans für ^1H -Spektren und 13000 Scans für $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektren gemessen. Für die Beschreibungen der Multiplizitäten werden folgende Abkürzungen verwendet: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quadruplett), m (Multiplett), dd (Dublett von Doublets), ddd (Dublett von Doublets von Doublets), td (Triplet von Doublets), dt (Dublett von Triplets). Die Zuordnung der NMR-Signale erfolgte durch Nummerierung der Kohlenstoffatome und ist nicht nach IUPAC durchgeführt worden.

UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-Absorptionsspektren wurden mit einem V-670 Spektrometer der Firma Jasco bei Raumtemperatur und einer optischen Dichte unter 1 aufgenommen. Die Lösungsmittel der Messungen sind jeweils in den Synthesevorschriften angegeben. Die Schultern sind in Klammern gekennzeichnet.

Photolumineszenzspektroskopie (PL)

Photolumineszenzspektren wurden mit einem FluroMax-4 Spektrometer der Firma Horiba Scientific bei Raumtemperatur und einer optischen Dichte unter 0,1 aufgenommen. Die Maxima sind mit $\lambda_{\text{max.}}$ gekennzeichnet und die Anregungswelle mit $\lambda_{\text{exc.}}$. Lösungsmittel, in denen die Spektren aufgenommen wurden, können den Synthesevorschriften entnommen werden.

Photoelektronenspektroskopie

Die Bestimmung der HOMO-Lagen erfolgte über Photoelektronenspektroskopie mit einem Atmosphären-Druck-Photoelektronenspektrometer der Firma Riken Keiki.

Rasterunelmikroskopie (STM)

Rastertunnelmikroskopie wurde im Rahmen einer Kooperation mit Herrn Dr. Stefan-S. Jester und Herrn Jakob Gabriel des Kekulé Instituts für organische Chemie der Universität Bonn durchgeführt und zur Verfügung gestellt. Die Messungen wurden an einem 5500 STM der Firma Agilent Technologies durchgeführt unter der Verwendung von **HOPG**-Substraten der Firma TipsNano in ZYB Qualität. Die zu untersuchenden Substanzen wurden in 1,24-Trichlorbenzol gelöst und per *Drop-Casting* über eine Eppendorf Pipette auf der Oberfläche abgeschieden und für 20 Sekunden einer Temperaturbehandlung bei 80 °C unterzogen. Alle Abbildungen wurden unter Verwendung eines Setpoints im Bereich von 7 pA bis 84 pA sowie einer Vorschubspannung zwischen –0,39 V und –1,38 V aufgenommen. Zur Kompensation des thermischen Drifts wurde ein Kalibrationsverfahren durchgeführt, bei dem ein Bild vom **HOPG**-Substrat bei reduzierter Vorschubspannung, jedoch identischer Position und Bildgröße wie das jeweilige Messbild aufgenommen wurde. Die Kalibration, Bildverarbeitung sowie die Ermittlung der dargestellten Packungsparameter und Flächen erfolgten mittels der Software SPIP 5.2.

Supramolekulare Modellierung basierend auf den entsprechenden STM-Aufnahmen und wurden mit den Programmen Spartan Student V.8 und Spartan'10 erstellt. Die grafische Darstellung der Abbildungen und die Anfertigung schematischer Modelle erfolgten mit Microsoft PowerPoint 360. Die ermittelten Gitterparameter und Winkel sind daher eine graphische Abschätzung.

Zirkulardichroismus-Spektroskopie (CD)

Zur Analyse von chiralen Verbindungen wurde der Zirkulardichroismus an einem Jasco J-810 Spektropolarimeter mit PTC-423S Peltier-Element und 150 W Xenon-Lampe untersucht. Die Proben wurden bei 25 °C in gelöster Form (Lösungsmittel jeweils angegeben) in einer Quarz-Messküvette (Schichtdicke: 1,0 cm) oder im Festkörper, in Form eines abgeschiedenen Polymerfilms auf einer Indium-Zinn-Oxid-Elektrode in einem dafür speziell aus Teflon angefertigten Probenhalter, analysiert.

Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die AFM-Aufnahmen wurden an einem diInnova Gerät der Firma Bruker unter Anwendung des intermittierenden Modus durchgeführt. Das Präparat wurde dabei direkt auf einem Indium-Zinnoxid beschichteten Glas-Träger (ITO-Platte) gemessen. Zur Schichtdickenbestimmung wurde mittels eines Diamantschneiders ein Schnitt in die Schicht gemacht.

Gelpermeationschromatographie (GPC)

Für GPC-Analysen wurde ein Agilent SECurity GPC System mit einem Diiodenarray-Detektor (ALS G1329A) und einem Brechungsindex-Detektor (G1362A) verwendet. Als stationäre Phase wurde ein Säulensatz bestehend aus 2 PSS-SDV-Linear M-Säulen (8 × 300 mm, Partikelgröße: 5 µm) und einer PSS-SDV-Vorsäule (8 × 300 mm, Partikelgröße: 5 µm) genutzt. Die flüssige Phase bestand aus THF und dem Analyten in einer Konzentration von 1 mg/ml mit einer Flussrate von 1 ml/min. Die molaren Massen wurden anhand des Brechungsindex-Detektors durch externe Kalibrierung mit Polystyrol bestimmt.

Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)

Zur Ermittlung der Enantiomer-Trennbedingungen für die präparative HPLC wurden zuerst die Trennungen auf einer analytischen HPLC durchgeführt. Diese Trennungen wurden an einem System der Firma Jasco mit einem UV-2075 UV-Detektor sowie einer chiralen Säule CHIRALPAK® IA (4,6 x 250 mm, Partikelgröße: 5 µm) der Firma DAICEL Chemical Industries mit einer CHIRALPAK® IA-Vorsäule (4,6 x 250 mm, Partikelgröße: 5 µm) durchgeführt. Die Säulen wurden über einen Säulenofen der Firma Jasco temperiert. Die racemischen Gemische wurden dabei in Konzentrationen von

0,5 mg/ml und einer Menge von 0,5 µl injiziert. Die mobile Phase und deren Zusammensetzung können den Synthesevorschriften verwendet werden.

Präparative Trennungen der Enantiomere wurden an einem HPLC-System der Firma Shimadzu mit der Bezeichnung Nexera Prep System mit einem SPD-40AV UV/Vis-Detektor durchgeführt. Es wurde eine chirale Säule CHIRALPAK® IA (20 x 250 mm, Partikelgröße: 5 µm) und einer CHIRALPAK® IA-Vorsäule (20 x 250 mm, Partikelgröße: 5 µm) der Firma DIRACEL Chemical Industries verwendet. Die Säulen wurden über einen Säulenofen der Firma Shimadzu temperiert. Die racemischen Gemische wurden dabei in Konzentrationen von 5,0 mg/ml und einer Menge von 5 ml injiziert. Die mobile Phase und deren Zusammensetzung können den Synthesevorschriften entnommen werden.

Polarimetrie

Zur Messung der Drehwerte wurde ein P8000-T Polarimeter der Firma A. Krüss Optonics GmbH verwendet. Die Messungen wurden in einer Küvette mit der Schichtdicke von 10 cm und in Dichlormethan als Lösungsmittel durchgeführt. Angegeben wird der Drehwert mit folgender Form: $[\alpha]_D^T$, wobei T die Messtemperatur, üblicherweise 20 °C, darstellt und D für die Wellenlänge der Natrium-D-Linie (589 nm) steht.

3.3 Elektrochemische Arbeitsmethoden

Analytische sowie präparative elektrochemische Messungen wurden mit einem VersaSTAT 4 Potentiostaten der Firma Princeton Applied Research durchgeführt. Alle Messungen wurden bei 25 °C in einer „Drei-Elektroden-Anordnung“ in getrockneten Lösungsmitteln unter Argon-Atmosphäre durchgeführt. Die elektrochemischen Messungen wurden in über Molsieb getrocknetem und erworbenen Dichlormethan oder Acetonitril und mit Tetrapropylammoniumhexafluorophosphat (TBAPF₆, c = 0,1 mol/l) als Elektrolyt (Leitsalz) durchgeführt. Als Referenzelektrode für die analytischen, präparativen und gravimetrischen Messungen wurde eine Ag⁰/AgNO₃-Elektrode (c = 0,01 M AgNO₃; U = 0,60 V vs. NHE) verwendet.

Analytische Messungen wurden in einer Zelle mit einem Lösungsmittelvolumen von 5 ml und einer Dreielektronen-Anordnung durchgeführt. Als Arbeitselektrode wurde dabei eine mit Teflon-ummantelte Platinscheibe (d = 1 mm) verwendet und ein Platindraht

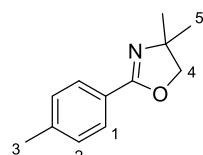
($d = 0,7 \text{ mm}$) als Gegenelektrode verwendet. Als Referenzelektrode wurde eine $\text{Ag}^0/\text{AgNO}_3$ -Elektrode ($c = 0,01 \text{ M AgNO}_3$; $U = 0,60 \text{ V}$ vs. NHE) verwendet.

Präparative Filmbildungen wurden in einer Zelle in einer Dreielektroden-Anordnung mit einem Lösungsmittelvolumen von 10 ml durchgeführt. Als Arbeitselektrode wurden dabei halbseitig mit Indium-zinnoxid beschichtete Glas-Träger (ITO-Elektroden) der Firma PGO GmbH verwendet, die eine Fläche von 500 mm^2 (12,5 mm x 40,0 mm) besitzen. Als Gegenelektrode wurde ein platinbeschichtetes Metallnetz mit einer Fläche von ebenfalls 500 mm^2 (12,5 mm x 40 mm) verwendet. Als Referenzelektrode wurde eine $\text{Ag}^0/\text{AgNO}_3$ -Elektrode ($c = 0,01 \text{ M AgNO}_3$; $U = 0,60 \text{ V}$ vs. NHE) verwendet. Zur Akkumulation ausreichender Substanzmassen wurden entweder einige Zyklen mit dem für das jeweilige Monomer spezifischem Potentialfenster durchlaufen oder die Abscheidung des Films chronoamperometrisch mit dem für das jeweilige Monomer spezifische Oxidationspotential herbeigeführt. Die erhaltenen Polymerefilme wurden mit HPLC-Dichlormethan und HPLC-Acetonitril gespült und an der Luft getrocknet.

3.4 Synthese der Graphen-Nanoribbons

3.4.1 Synthese der Phenanthren-basierten Monomere

3.4.1.1 4,4-Dimethyl-2-(*p*-toluyl)-4,5-dihydrooxazol (49)



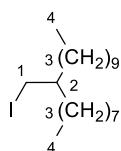
2-Amino-2-methyl-1-propanol (19,0 g, 214 mmol, 1,1 Äq.) wird in einem Zweihalskolben vorgelegt, dann Dichlormethan (500 ml), und im Anschluss Triethylamin (108 ml, 776 mmol, 4,0 Äq.) zugegeben. Die Reaktionslösung wird auf $0 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und anschließend 4-Methylbenzoylchlorid (30,0 g, 194 mmol) hinzugegeben. Die Reaktionslösung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für 16 Stunden gerührt. Danach wird das Lösungsmittel unter verminderterem Druck entfernt und der erhaltene Rückstand in einem Zweihalskolben erneut in Dichlormethan (500 ml) gelöst. Thionylchlorid (70,4 ml, 970 mmol, 5,0 Äq.) wird bei $0 \text{ }^\circ\text{C}$ hinzugefügt, und im Anschluss wird die Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für 16 Stunden gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter verminderterem Druck entfernt und der erhaltenen Rückstand wird langsam mit wässriger NaHCO_3 -Lösung aufgenommen und die wässrige Phase mit

Dichlormethan extrahiert (3×150 ml). Die vereinigte organische Phase wird über MgSO_4 getrocknet und unter verminderterem Druck eingeengt. Der erhaltene Rückstand wird in einem Rundkolben in Methanol (200 ml) gelöst und es wird wässrige 2 M Natronlauge (200 ml) hinzugegeben und bei Raumtemperatur für 16 Stunden gerührt. Das Methanol wird unter verminderterem Druck entfernt und die wässrige Phase wird mit Dichlormethan (3×150 ml) extrahiert. Die vereinigte organische Phase wird über MgSO_4 getrocknet und unter verminderterem Druck entfernt. Das Produkt wird ohne weitere Aufarbeitung als ein gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 87 % erhalten. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7,86–7,79 (m, 2H, H-1); 7,24–7,16 (m, 2H, H-2); 4,09 (s, 2H, H-4); 2,38 (s, 3H, H-3); 1,37 (s, 6H, H-5). **$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR** (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 162,3; 144,6; 129,1; 128,3; 125,5; 79,2; 67,6; 28,6; 21,7. **HRMS** (APCI): m/z [$\text{M}+\text{H}]^+$ gefunden: 190,1234; berechnet für $[\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}+\text{H}]^+$: 190,1226.

3.4.1.2 Allgemeine Synthesevorschrift zur Herstellung von 1-Iodalkanen

In einem Rundkolben werden unter Argon-Atmosphäre Triphenylphosphan (1,5 Äq.), Imidazol (3,0 Äq.) und Iod (1,5 Äq.) vorgelegt und in Dichlormethan (0,15 M) gelöst. Das Reaktionsgemisch wird auf 0 °C gekühlt, das jeweilige Alkanol (1,0 Äq.) wird hinzugegeben und das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für 16 Stunden gerührt. Nach Abschluss dieser Zeit wird, bis die Lösung entfärbt ist, wässrige gesättigte Natriumthiosulfat-Lösung hinzugegeben. Die wässrige Phase wird mit Dichlormethan (3×150 ml) extrahiert. Die vereinigte organische Phase wird über MgSO_4 getrocknet und anschließend das Lösungsmittel unter verminderterem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird im Anschluss säulenchromatographisch aufgereinigt.

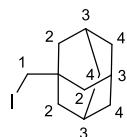
3.4.1.3 9-(Iodomethyl)nonadecan (44)



Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 3.4.1.2 wird die Synthese ausgehend von Octyldodecanol (16,7 g, 50,3 mmol) durchgeführt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Hexan) wird das Produkt als farbloses Öl in einer Ausbeute von 97% (20,0 g, 48,9 mmol) erhalten. **$^1\text{H-NMR}$** (600 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 3,27 (d, J = 4,6 Hz, 2H, H-1); 1,28 (t, J = 10,8 Hz, 32H, H-3); 1,12 (p, J = 5,1 Hz, 1H, H-2); 0,88 (t,

$J = 6,9$ Hz, 6H, H-4). **$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR** (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 77,5; 77,2; 76,8; 38,8; 34,6; 32,1; 32,0; 29,9; 29,8; 29,7; 29,7; 29,5; 29,5; 26,7; 22,8; 17,0; 14,3. **GC-MS (EI)**: m/z [M]⁺ = 281.

3.4.1.4 1-(Iodomethyl)adamantan (46)

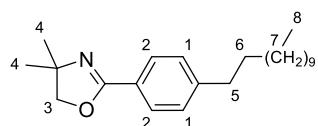


Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 3.4.1.2 wird die Synthese ausgehend von Adamantan-1-ylmethanol (15,0 g, 90,2 mmol) durchgeführt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Hexan) wird das Produkt als weißer Feststoff in einer Ausbeute von 63% (15,6 g, 56,3 mmol) erhalten. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 3,02 (s, 2H, H-1); 1,96 (p, $J = 3,1$ Hz, 3H, H-3); 1,69–1,55 (m, 6H, H-4); 1,52 (d, $J = 2,9$ Hz, 6H, H-2). **$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR** (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 42,2; 36,7; 32,6; 28,8; 27,2. **GC-MS (EI)**: m/z [M]⁺ = 276.

3.4.1.5 Allgemeine Synthesevorschrift zur Herstellung von 2-(4-Alkylphenyl)-4,4-dimethyl-4,5-dihydrooxazolen

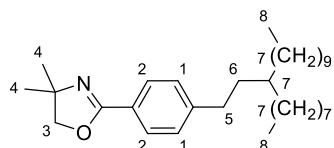
In einem Zweihalskolben werden Diisopropylamin (1,5 Äq.) und trockenes THF (0,02 M) unter Argon-Atmosphäre vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Danach wird langsam *n*-Butyllithium (1,6 M in Hexan, 1,5 Äq.) und 4,4-Dimethyl-2-(*p*-tolyl)-4,5-dihydrooxazol (1,0 Äq.) hinzugegeben und die Reaktionslösung wird für 30 Minuten bei der angegebenen Temperatur gerührt. Anschließend wird das jeweilige Alkylhalogenid (1,5/ 2,0 Äq.) hinzugegeben und die Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für 16 Stunden gerührt. Nach Abschluss dieser Zeit wird Wasser zur Reaktionslösung hinzugegeben und die wässrige Phase mit Dichlormethan (3 x 150 ml) extrahiert. Die vereinigte organische Phase wird über MgSO_4 getrocknet und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird im Anschluss säulenchromatographisch aufgereinigt.

3.4.1.6 2-(4-Dodecylphenyl)-4,4-dimethyl-4,5-dihydrooxazol (50a)



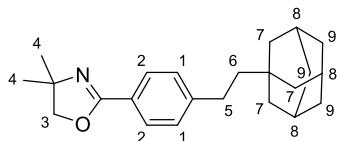
Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 3.4.1.5 wird die Synthese ausgehend von 4,4-Dimethyl-2-(*p*-tolyl)-4,5-dihydrooxazol (10,0 g, 52,8 mmol) unter der Verwendung von 1-Bromundecan (25,4 g, 106 mmol, 2,0 Äq.) durchgeführt. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Cyclohexan: Ethylacetat, 100:0 → 95:5) als gelbliches Öl in einer Ausbeute von 83% (15,1 g, 44,0 mmol) erhalten. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7,88–7,80 (m, 2H, H-2); 7,24–7,16 (m, 2H, H-1); 4,08 (s, 2H, H-3); 2,62 (dd, *J* = 8,6; 6,8 Hz, 2H, H-5); 1,66–1,54 (m, 2H, H-6); 1,37 (s, 6H, H-4); 1,34–1,20 (m, 18H, H-7); 0,91–0,84 (m, 3H, H-8). **¹³C{¹H}-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 162,3; 146,7; 128,5; 128,3; 125,6; 79,2; 67,6; 36,1; 32,1; 31,4; 29,8; 29,8; 29,7; 29,6; 29,5; 29,4; 28,6; 22,8; 14,3. **HRMS** (ESI): m/z [M+H]⁺ gefunden: 344,2948; berechnet für [C₂₃H₃₇NO+H]⁺: 344,2948.

3.4.1.7 4,4-Dimethyl-2-(4-(3-octyltridecyl)phenyl)-4,5-dihydrooxazol (50b)



Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 3.4.1.5 wird die Synthese ausgehend von 4,4-Dimethyl-2-(*p*-tolyl)-4,5-dihydrooxazol (5,00 g, 26,4 mmol) unter der Verwendung von 9-(Iodomethyl)nonadecan (16,5 g, 39,6 mmol, 1,5 Äq.) durchgeführt. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Cyclohexan: Ethylacetat, 100:0 → 95:5) als gelbliches Öl in einer Ausbeute von 75% (9,28 g, 19,8 mmol) erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7,88 (d, *J* = 7,8 Hz, 2H, H-2); 7,24 (d, *J* = 8,0 Hz, 2H, H-1); 4,13 (s, 2H, H-3); 2,66–2,61 (m, 2H, H-5); 1,61–1,54 (m, 2H, H-6); 1,42 (s, 6H, H-4); 1,29 (d, *J* = 5,8 Hz, 33H, H-7); 0,91 (t, *J* = 6,9 Hz, 6H, H-8). **¹³C{¹H}-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 162,2; 147,0; 128,4; 128,3; 125,5; 79,1; 67,6; 37,2; 35,6; 33,6; 33,3; 32,1; 30,2; 29,8; 29,8; 29,5; 28,6; 26,7; 22,8; 14,2. **HRMS** (APCI): m/z [M+H]⁺ gefunden: 470,4356; berechnet für [C₃₂H₅₅NO+H]⁺: 470,4356.

3.4.1.8 2-(4-(2-(Adamantan-1-yl)ethyl)phenyl)-4,4-dimethyl-4,5-dihydrooxazol (50c)

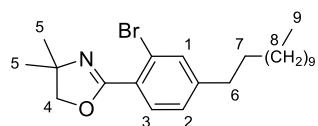


Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 3.4.1.5 wird die Synthese ausgehend von 4,4-Dimethyl-2-(*p*-tolyl)-4,5-dihydrooxazol (6,00 g, 26,4 mmol) unter der Verwendung von 1-(Iodomethyl)adamantan (4,81 g, 47,6 mmol, 1,5 Äq.) durchgeführt. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Cyclohexan: Ethylacetat, 100:0 → 95:5) als gelblicher Feststoff in einer Ausbeute von 53% (5,63 g, 16,7 mmol) erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7,84 (d, *J* = 7,9 Hz, 2H, H-2); 7,20 (d, *J* = 8,0 Hz, 2H, H-1); 4,09 (s, 2H, H-3); 2,61–2,55 (m, 2H, H-5); 1,99–1,95 (m, 3H, H-8); 1,75–1,62 (m, 6H, H-9); 1,54 (s, 6H, H-7); 1,37 (s, 6H, H-4); 1,35 (dd, *J* = 8,3; 4,5 Hz, 2H, H-7). **¹³C{¹H}-NMR** (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 162,4; 147,8; 128,4; 128,4; 125,3; 79,2; 67,5; 46,7; 42,6; 37,4; 32,7; 29,4; 28,9; 28,5. **HRMS** (APCI): m/z [M+H]⁺ gefunden: 338,2478; berechnet für [C₂₃H₃₁NO+H]⁺: 338,2474.

3.4.1.9 Allgemeine Synthesevorschrift zur Herstellung von 2-(2-Brom-4-alkylphenyl)-4,4-dimethyl-4,5-dihydrooxazolen

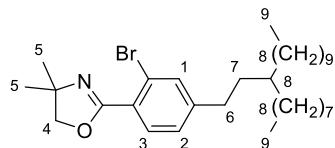
In einem Zweihalskolben wird unter Argon-Atmosphäre das entsprechende 2-(4-Alkylphenyl)-4,4-dimethyl-4,5-dihydrooxazol (1,0 Äq.) in trockenem THF (0,2 M) gelöst, und auf -40 °C gekühlt (Acetonitril/Trockeneis-Bad). Danach wird langsam *n*-Butyllithium (1,6 M in Hexan, 1,5 Äq.) hinzugeropft und das Reaktionsgemisch für zwei Stunden bei gegebener Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird Brom (1,5 Äq.) tropfenweise hinzugegeben. Im Anschluss wird das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für 16 Stunden gerührt. Eine gesättigte wässrige Natriumthiosulfat-Lösung wird bis zur Entfärbung der Lösung hinzugegeben. Die wässrige Phase wird mit Dichlormethan (3 x 150 ml) extrahiert. Die vereinigte organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt.

3.4.1.10 2-(2-Brom-4-dodecylphenyl)-4,4-dimethyl-4,5-dihydrooxazol (37a)



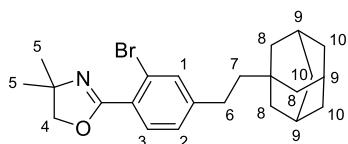
Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 3.4.1.9 wird die Synthese ausgehend von 2-(4-Dodecylphenyl)-4,4-dimethyl-4,5-dihydrooxazol (12,0 g, 35,0 mmol) durchgeführt. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Cyclohexan: Ethylacetat, 100:0 → 95:5) als ein gelbliches Öl in einer Ausbeute von 86% (12,7 g, 30,1 mmol) erhalten. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7,58 (d, *J* = 7,9 Hz, 1H, H-3); 7,46 (d, *J* = 1,7 Hz, 1H, H-1); 7,14 (dd, *J* = 7,9; 1,7 Hz, 1H, H-2); 4,14 (s, 2H, H-4); 2,69–2,56 (m, 2H, H-6); 1,61 (m, 2H, H-7); 1,42 (s, 6H, H-5); 1,29 (d, *J* = 11,5 Hz, 18H, H-8); 0,96–0,86 (m, 3H, H-9). ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 161,8; 147,2; 133,5; 131,1; 127,5; 127,2; 121,6; 79,3; 68,0; 35,4; 31,9; 30,9; 29,6; 29,6; 29,5; 29,4; 29,3; 29,1; 28,3; 22,7; 14,1. HRMS (ESI): m/z [M+H]⁺ gefunden: 422,2060; berechnet für [C₂₃H₃₆BrNO+H]⁺: 422,2053.

3.4.1.11 2-(2-Brom-4-(3-octyltridecyl)phenyl)-4,4-dimethyl-4,5-dihydrooxazol (37b)



Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 3.4.1.9 wird die Synthese ausgehend von 4,4-Dimethyl-2-(4-(3-octyltridecyl)phenyl)-4,5-dihydrooxazol (9,28 g, 19,8 mmol) durchgeführt. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Cyclohexan: Ethylacetat, 100:0 → 95:5) als ein gelbliches Öl in einer Ausbeute von 86% (9,33 g, 17,0 mmol) erhalten. ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7,6 (d, *J* = 7,9 Hz, 1H, H-3); 7,44 (s, 1H, H-1); 7,12 (dd, *J* = 7,9; 1,6 Hz, 1H, H-2); 4,11 (s, 2H, H-4); 2,59–2,53 (m, 2H, H-6); 1,57–1,49 (m, 2H, H-7); 1,40 (s, 6H, H-5); 1,33–1,22 (m, 33H, H-8); 0,88 (td, *J* = 7,0; 2,0 Hz, 6H, H-9). ¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 161,9; 147,7; 133,6; 131,3; 128,3; 127,3; 121,8; 79,4; 68,1; 37,2; 35,3; 33,6; 32,8; 32,1; 30,2; 29,8; 29,8; 29,5; 28,4; 26,7; 22,8; 14,3. HRMS (APCI): m/z [M+H]⁺ gefunden: 548,3472; berechnet für [C₃₂H₅₄BrNO+H]⁺: 548,3462.

3.4.1.12 2-(4-(2-(Adamantan-1-yl)ethyl)-2-bromphenyl)-4,4-dimethyl-4,5-dihydro-oxazol (37c)

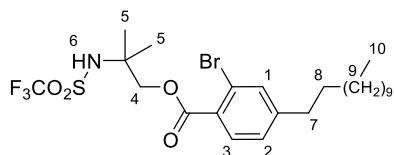


Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 3.4.1.9 wird die Synthese ausgehend von 2-(4-(2-(Adamantan-1-yl)ethyl)phenyl)-4,4-dimethyl-4,5-dihydrooxazol (5.30 g, 15,7 mmol) durchgeführt. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Cyclohexan: Ethylacetat, 100:0 → 95:5) als ein gelblicher Feststoff in einer Ausbeute von 82% (5,37 g, 12,9 mmol) erhalten. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7,55 (d, *J* = 7,9 Hz, 1H, H-3); 7,43 (d, *J* = 1,6 Hz, 1H, H-1); 7,13 (dd, *J* = 7,9; 1,7 Hz, 1H, H-2); 4,12 (s, 2H, H-4); 2,57–2,50 (m, 2H, H-6); 2,00–1,94 (m, 3H, H-9); 1,76–1,60 (m, 6H, H-10); 1,53 (t, *J* = 3,1 Hz, 6H, H-8); 1,40 (s, 6H, H-5); 1,37–1,30 (m, 2H, H-7). **¹³C{¹H}-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 162,0; 148,4; 133,6; 131,3; 128,4; 127,3; 121,7; 79,4; 68,1; 46,4; 42,6; 42,5; 37,4; 37,3; 32,7; 29,0; 28,9; 28,9; 28,4. **HRMS** (APCI): m/z [M+H]⁺ gefunden: 416,1585; berechnet für [C₂₃H₃₀BrNO+H]⁺: 416,1584.

3.4.1.13 Allgemeine Synthesevorschrift zur Herstellung von 2-Methyl-2-((trifluormethyl)sulfamoyl)propyl-2-brom-4-alkylbenzoaten

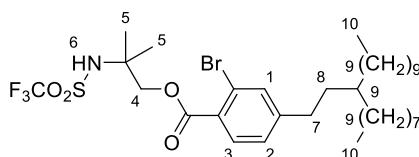
Zu einer Lösung aus 2-(2-Brom-4-alkylphenyl)-4,4-dimethyl-4,5-dihydrooxazolen (1,0 Äq.) in Dichlormethan (0,21 M) wird Trifluormethansulfonsäureanhydrid (1,0 Äq.) hinzugegeben und bei 0 °C für 15 min gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung auf ein Eis-Wasser-Gemisch (1:1) gegeben und für 15 Minuten gerührt. Die wässrige Phase wird mit Dichlormethan extrahiert (3 x 100 ml). Die vereinigte organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet. Anschließend wird das Lösungsmittel unter verminderter Druck entfernt. Das Rohprodukt wird einer säulenchromatographischen Reinigung unterzogen.

**3.4.1.14 2-Methyl-2-((trifluormethyl)sulfonamid)propyl-2-brom-4-dodecylbenzoat
(51a)**



Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 3.4.1.13 wird die Synthese ausgehend von 2-(2-Brom-4-dodecylphenyl)-4,4-dimethyl-4,5-dihydrooxazol (3,00 g, 7,10 mmol) durchgeführt. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Cyclohexan: Ethylacetat, 100:0 → 95:5) als ein leicht gelbliches Öl in einer Ausbeute von 92% (3,74 g, 6,54 mmol) erhalten. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7,81 (d, *J* = 8,0 Hz, 1H, H-3); 7,53 (d, *J* = 1,6 Hz, 1H, H-1); 7,23 (dd, *J* = 8,0; 1,6 Hz, 1H, H-2); 5,33 (s, 1H, H-6); 4,32 (s, 2H, H-4); 2,64 (dd, *J* = 8,7; 6,8 Hz, 2H, H-7); 1,64 (p, *J* = 7,2 Hz, 2H, H-8); 1,56 (s, 6H, H-5); 1,37–1,24 (m, 18H, H-9); 0,94–0,86 (m, 3H, H-10). **¹³C{¹H}-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 165,8; 149,5; 134,5; 132,1; 128,2; 127,6; 121,7; 72,2; 59,1; 35,5; 31,9; 30,9; 29,6; 29,6; 29,5; 29,4; 29,3; 29,2; 25,0; 22,7; 14,1. **HRMS** (APCI): m/z [M+H]⁺ gefunden: 572,1647; berechnet für [C₂₄H₃₇BrF₃NO₄S+H]⁺: 572,1652.

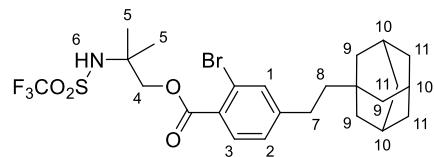
3.4.1.15 2-Methyl-2-((trifluormethyl)sulfonamid)propyl-2-brom-4-(3-octyltricetyl)-benzoat (51b)



Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 3.4.1.13 wird die Synthese ausgehend von 2-(2-Brom-4-(3-octyltridecyl)phenyl)-4,4-dimethyl-4,5-dihydrooxazol (9,33 g, 17,0 mmol) durchgeführt. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Cyclohexan: Ethylacetat, 100:0 → 95:5) als ein leicht gelbliches Öl in einer Ausbeute von 90% (10,65 g, 15,2 mmol) erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7,79 (d, *J* = 8,0 Hz, 1H, H-3); 7,51 (s, 1H, H-1); 7,21 (d, *J* = 8,0 Hz, 1H, H-2); 5,31 (s, 1H, H-6); 4,30 (s, 2H, H-4); 2,63–2,57 (m, 2H, H-7); 1,56–1,53 (m, 8H, H-5+ H-8); 1,37–1,21 (m, 33H, H-9); 0,88 (td, *J* = 7,1; 2,4 Hz, 6H, H-10). **¹³C{¹H}-NMR** (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 165,9; 150,1; 134,6; 132,3; 128,3; 127,7; 121,8; 72,3; 59,2; 37,3; 35,3; 33,6;

32,9; 32,1; 30,2; 29,8; 29,8; 29,5; 26,7; 25,1; 22,8; 14,3. **HRMS** (APCI): m/z [M+H]⁺ gefunden: 698,3052; berechnet für [C₃₃H₅₅BrF₃NO₄S+H]⁺: 698,3060.

3.4.1.16 2-Methyl-2-(((trifluoromethyl)sulfinyl)oxy)amin)propyl-4-(adamantan-1-yl)ethyl)-2-bromobenzoat (51c)



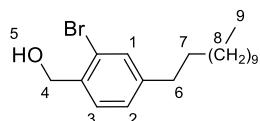
Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 3.4.1.13 wird die Synthese ausgehend von 2-(4-(2-(Adamantan-1-yl)ethyl)-2-bromphenyl)-4,4-dimethyl-4,5-dihydrooxazol (5,34 g, 12,8 mmol) durchgeführt. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Cyclohexan: Ethylacetat, 100:0 → 95:5) als ein leicht gelblicher Feststoff in einer Ausbeute von 74% (5,36 g, 9,47 mmol) erhalten. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7,78 (d, J = 8,0 Hz, 1H, H-3); 7,51 (d, J = 1,6 Hz, 1H, H-1); 7,20 (dd, J = 8,0; 1,7 Hz, 1H, H-2); 5,32 (s, 1H, H-6); 4,29 (s, 2H, H-4); 2,63–2,53 (m, 2H, H-7); 1,98 (q, J = 3,1 Hz, 3H, H-10); 1,78–1,60 (m, 6H, H-11); 1,55–1,52 (m, 12H, H-5+ H-9); 1,39–1,32 (m, 2H, H-8). **¹³C{¹H}-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 165,9; 150,7; 134,6; 132,3; 128,1; 127,8; 121,8; 72,3; 59,2; 46,3; 42,5; 42,5; 37,3; 32,7; 31,7; 29,1; 28,9; 28,8; 25,1; 22,8; 20,8; 14,3. **HRMS** (ESI): m/z [M+Na]⁺ gefunden: 588,1002; berechnet für [C₂₄H₃₁BrF₃NO₄S+Na]⁺: 588,1001.

3.4.1.17 Allgemeine Synthesevorschrift zur Herstellung von (2-Brom-4-alkylphenyl)methanol

2-Methyl-2-((trifluoromethyl)sulfonamid)propyl-2-brom-4-alkylbenzoat (1,0 Äq.), Aluminiumchlorid (5,0 Äq) und Natriumborhydrid (10 Äq.) werden in einem Mehrhalskolben unter Argon-Atmosphäre vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Über einen Tropftrichter wird THF (0,06 M) hinzugegeben und im Anschluss wird das Reaktionsgemisch für 16 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird der Reaktionsansatz erneut auf 0 °C gekühlt und Wasser vorsichtig hinzugegeben, bis keine Gasentwicklung mehr sichtbar ist. Es wird wässrige 2 M HCl-Lösung hinzugegeben, bis sich der entstandene Feststoff löst. Die wässrige Phase wird mit Dichlormethan extrahiert (5 x 100 ml). Anschließend wird die vereinigte organische Phase über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter

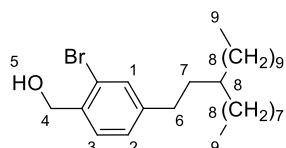
vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird im Anschluss einer säulenchromatographischen Aufreinigung unterzogen.

3.4.1.18 (2-Brom-4-dodecylphenyl)methanol (36a)



Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 3.4.1.17 wird die Synthese ausgehend von 2-Methyl-2-((trifluoromethyl)sulfonamid)propyl-2-brom-4-dodecylbenzoat (2,32 g, 4,05 mmol) durchgeführt. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Cyclohexan: Ethylacetat, 100:0 → 95:5) als ein weißer Feststoff in einer Ausbeute von 99% (1,43 g, 4,02 mmol) erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7,41 (d, *J* = 1,7 Hz, 1H, H-1); 7,38 (d, *J* = 7,7 Hz, 1H, H-3); 7,16 (dd, *J* = 7,8; 1,7 Hz, 1H, H-2); 4,75 (d, *J* = 6,4 Hz, 2H, H-4); 2,63–2,57 (m, 2H, H-6); 1,94 (t, *J* = 6,5 Hz, 1H, H-5); 1,66–1,58 (m, 2H, H-7); 1,37–1,24 (m, 18H, H-8); 0,91 (t, *J* = 7,0 Hz, 3H, H-9). **¹³C{¹H}-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 144,6; 136,8; 132,5; 129,0; 127,8; 122,6; 65,0; 35,2; 31,9; 31,2; 29,7; 29,6; 29,5; 29,4; 29,3; 29,2; 26,9; 22,7; 14,1. **HRMS** (APCI): m/z [M+H]⁺ gefunden: 354,1554; berechnet für [C₁₉H₃₁BrO+H]⁺: 354,1553.

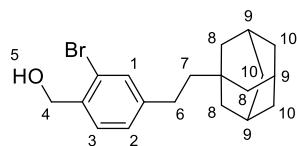
3.4.1.19 (2-Brom-4-(3-octyltridecyl)phenyl)methanol (36b)



Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 3.4.1.17 wird die Synthese ausgehend von 2-Methyl-2-((trifluoromethyl)sulfonamid)propyl-2-brom-4-(3-octyltridecyl)-benzoat (10,7 g, 15,2 mmol) durchgeführt. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Cyclohexan: Ethylacetat, 100:0 → 95:5) als ein weißer Feststoff in einer Ausbeute von 79% (5,81 g, 12,1 mmol) erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7,38 (s, 1H, H-1); 7,35 (d, *J* = 7,7 Hz, 1H, H-3); 7,13 (d, *J* = 7,7 Hz, 1H, H-2); 4,72 (s, 2H, H-4); 2,57–2,52 (m, 2H, H-5); 1,56–1,50 (m, 2H, H-6); 1,34–1,23 (m, 33H, H-8); 0,89 (td, *J* = 7,0; 2,2 Hz, 6H, H-9). **¹³C{¹H}-NMR** (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 145,2; 137,0; 132,6; 129,2; 127,9; 122,8; 65,2; 37,3; 35,6; 33,6; 32,6; 32,1; 30,3; 29,9; 29,8;

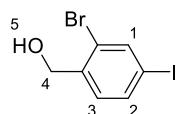
29,5; 26,8; 22,8; 14,3. **HRMS** (ESI): m/z [M+Na]⁺ gefunden: 503,2860; berechnet für [C₂₈H₄₉BrO+Na]⁺: 503,2859.

3.4.1.20 (4-(2-(Adamantan-1-yl)ethyl)-2-bromphenyl)methanol (36c)



Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 3.4.1.17 wird die Synthese ausgehend von 2-Methyl-2-(((trifluormethyl)sulfinyl)oxy)amin)propyl-4-(2-(adamantan-1-yl)ethyl)-2-brombenzoat (4,88 g, 8,61 mmol) durchgeführt. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Cyclohexan: Ethylacetat, 100:0 → 95:5) als ein weißer Feststoff in einer Ausbeute von 89% (2,68 g, 7,67 mmol) erhalten. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7,38 (d, J = 1,7 Hz, 1H, H-1); 7,35 (d, J = 7,7 Hz, 1H, H-3); 7,13 (dd, J = 7,7; 1,7 Hz, 1H, H-2); 4,71 (s, 2H, H-4); 2,57–2,48 (m, 2H, H-6); 1,98 (p, J = 3,1 Hz, 3H, H-9); 1,76–1,61 (m, 6H, H-10); 1,53 (d, J = 2,8 Hz, 6H, H-8); 1,38–1,30 (m, 2H, H-7). **¹³C{¹H}-NMR** (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 145,7; 136,9; 132,6; 129,2; 127,9; 122,8; 65,2; 46,8; 42,5; 37,3; 32,6; 28,9; 28,7. **HRMS** (ESI): m/z [M+Na]⁺ gefunden: 371,0983; berechnet für [C₁₉H₂₅BrO+Na]⁺: 371,0981.

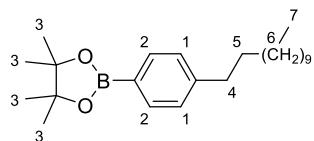
3.4.1.21 (2-Bromo-4-iodophenyl)methanol (39)



2-Brom-4-iodbenzoësäure (15,0 g, 45,9 mmol), Aluminiumchlorid (30,6 g, 229 mmol, 5,0 Äq) und Natriumborhydrid (17,4 g, 459 mmol, 10 Äq.) werden in einem Mehrhalskolben unter Argon-Atmosphäre vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Über einen Tropftrichter wird THF (450 ml) langsam hinzugegeben und im Anschluss wird das Reaktionsgemisch über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird der Reaktionsansatz erneut auf 0 °C gekühlt und Wasser vorsichtig hinzugegeben, bis keine Gasentstehung mehr sichtbar ist. Es wird wässrige 2 M HCl-Lösung hinzugegeben, bis sich der entstandene Feststoff löst. Die wässrige Phase wird mit Dichlormethan extrahiert (5 x 150 ml). Anschließend wird die vereinigte organische Phase über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderter Druck entfernt. Das Rohprodukt wird im Anschluss einer säulenchroma-

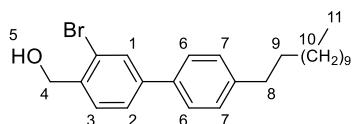
tographischen Aufreinigung (Cyclohexan: Ethylacetat, 100:0 → 95:5) unterzogen. Das Produkt wird als ein weißer Feststoff in einer Ausbeute von 81% (11,7 g, 37,4 mmol) erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7,89 (d, *J* = 1,7 Hz, 1H, H-1); 7,66 (dd, *J* = 8,1; 1,9 Hz, 1H, H-2); 7,24 (d, *J* = 8,1 Hz, 1H, H-3); 4,70 (s, 2H, H-4). **¹³C{¹H}-NMR** (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 140,6; 139,7; 136,9; 130,3; 123,2; 93,0; 64,7. **HRMS** (FD(MS)): m/z [M]⁺ gefunden: 311,8649; berechnet für [C₇H₆OB_{Br}I]⁺: 311,8647.

3.4.1.22 2-(4-Dodecylphenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (48)



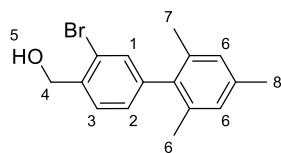
In einem Schlenk-Kolben werden unter Argon-Atmosphäre 1-Brom-4-dodecylbenzol (10,0 g, 30,7 mmol), Bis(pinacolato)diboron (1,5 Äq., 11,7 g, 46,1 mmol), Kaliumacetat (2,0 Äq., 6,03 g, 61,5 mmol) und 1,1'-Bis(diphenylphosphin)ferrocen-palladium(II)-dichlorid (5 mol%, 1,13 g, 1,54 mmol) vorgelegt und 1,4-Dioxan (60 ml) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 18 Stunden bei 90 °C erhitzt und im Anschluss auf Raumtemperatur abgekühlt. Es wird Wasser hinzugegeben und die wässrige Phase mit Ethylacetat (3x150 ml) extrahiert. Die vereinigte organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter verminderter Druck entfernt. Das Rohprodukt wird einer säulenchromatographischen Aufreinigung (Cyclohexan: Ethylacetat, 100:0 → 98:2) unterzogen, um das Produkt in einer Ausbeute von 88% (10,0 g, 26,9 mmol) als ein bräunliches Öl zu erhalten. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7,76–7,69 (m, 2H, H-2); 7,22–7,16 (m, 2H, H-1); 2,65–2,57 (m, 2H, H-4); 1,59 (d, *J* = 7,7 Hz, 2H, H-5); 1,34 (s, 12H, H-3); 1,25 (s, 18H, H-6); 0,88 (t, *J* = 6,8 Hz, 3H, H-7). **¹³C{¹H}-NMR** (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 146,6; 134,9; 128,0; 83,7; 36,3; 32,1; 31,5; 29,8; 29,8; 29,7; 29,7; 29,5; 29,5; 25,2; 25,0; 22,8; 14,3. **HRMS** (ESI): m/z [M+Na]⁺ gefunden: 395,3094; berechnet für [C₂₄H₄₁BO₂+Na]⁺: 395,3092.

3.4.1.23 (3-Brom-4'-dodecyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)methanol (36d)



In einem Schlenk-Kolben werden unter Argon-Atmosphäre (2-Bromo-4-iodophenyl)methanol (2,00 g, 6,39 mmol), 2-(4-Dodecylphenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (1,05 Äq., 2,50 g, 6,71 mmol), Kaliumcarbonat (2,0 Äq., 1,77 g, 12,8 mmol) und Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) (5 mol%, 369 mg, 320 µmol) vorgelegt und THF (50 ml) sowie entgastes VE-Wasser (13 ml) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 16 Stunden bei 75 °C erhitzt und im Anschluss auf Raumtemperatur abgekühlt. Es wird VE-Wasser (30 ml) hinzugegeben, die wässrige Phase mit Dichlormethan (3x50 ml) extrahiert. Die vereinigte organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderter Druck entfernt. Das Rohprodukt wird einer säulenchromatographischen Aufreinigung (Cyclohexan: Ethylacetat, 100:0 → 95:5) unterzogen. Das Produkt wird in einer Ausbeute von 60% (1,64 g, 3,80 mmol) als ein gelblicher Feststoff erhalten. ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7,78 (d, *J* = 1,8 Hz, 1H, H-1); 7,55 (dd, *J* = 7,9; 1,8 Hz, 1H, H-2); 7,51 (d, *J* = 7,9 Hz, 1H, H-3); 7,48 (d, *J* = 7,9 Hz, 2H, H-6); 7,26 (d, *J* = 7,8 Hz, 2H, H-7); 4,76 (d, *J* = 6,1 Hz, 2H, H-4); 2,63 (t, *J* = 7,8 Hz, 2H, H-8); 1,63 (q, *J* = 7,4 Hz, 2H, H-9); 1,37–1,20 (m, 18H, H-10); 0,87 (t, *J* = 6,9 Hz, 3H, H-11). ¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 142,8; 142,1; 137,9; 136,0; 130,7; 129,1; 128,8; 126,7; 125,9; 122,9; 64,6; 35,4; 31,7; 31,2; 29,5; 29,5; 29,4; 29,3; 29,2; 29,2; 22,5; 14,0. HRMS (ESI): m/z [M+Na]⁺ gefunden: 453,1763; berechnet für [C₂₅H₃₅BrO+Na]⁺: 453,1763.

3.4.1.24 (3-Brom-2',4',6'-trimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)methanol (36c)



In einem Schlenk-Kolben werden unter Argon-Atmosphäre (2-Bromo-4-iodophenyl)methanol (4,00 g, 12,8 mmol), Mesitylboronsäure (1,05 Äq. 2,20 g, 13,4 mmol), Kaliumcarbonat (2,0 Äq., 3,53 g, 25,6 mmol) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (5 mol%, 739 mg, 639 µmol) vorgelegt und THF (100 ml) sowie entgastes VE-Wasser (25 ml) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 16 Stunden bei 75 °C erhitzt und im Anschluss auf Raumtemperatur abgekühlt. Es wird VE-Wasser hinzugegeben und die wässrige Phase mit Dichlormethan (3x100 ml) extrahiert. Die vereinigte organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderter Druck entfernt. Das Rohprodukt wird einer säulenchromatographischen

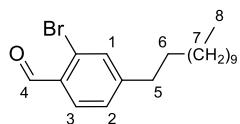
Aufreinigung (Cyclohexan: Ethylacetat, 100:0 → 95:5) unterzogen. Das Produkt wird in einer Ausbeute von 67% (2,62 g, 8,59 mmol) als ein gelblicher Feststoff erhalten.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7,53 (d, *J* = 7,7 Hz, 1H, H-3); 7,36 (d, *J* = 1,7 Hz, 1H, H-1); 7,12 (dd, *J* = 7,8; 1,7 Hz, 1H, H-2); 6,94 (s, 2H, H-6); 4,81 (s, 2H, H-4); 2,33 (s, 3H, H-8); 2,01 (s, 6H, H-7). **¹³C{¹H}-NMR** (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 142,6; 138,0; 137,3; 137,2; 136,0; 133,5; 129,1; 129,0; 128,3; 122,8; 65,2; 21,2; 20,9. **HRMS** (ESI): m/z [M+Na]⁺ gefunden: 327,0355; berechnet für [C₁₆H₁₇BrO+Na]⁺: 327,0355.

3.4.1.25 Allgemeine Synthesevorschrift zur Herstellung von 2-Brom-4-alkyl/aryl-benzaldehyden

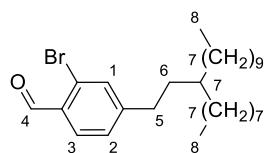
In einem trockenen Zweihalskolben werden unter Argon-Atmosphäre (2-Bromo-4-alkyl/aryl-phenyl)methanol (1,0 Äq.) und Pyridiniumchlorochromat (1,5 Äq.) vorgelegt und Dichlormethan (0,15 M) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 17 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird über Celite filtriert und der Filterkuchen mit viel Dichlormethan gewaschen. Das Lösungsmittel wird unter verminderter Druck entfernt und das Rohprodukt einer säulenchromatographischen Aufreinigung unterzogen.

3.4.1.26 2-Brom-4-dodecylbenzaldehyd (34a)



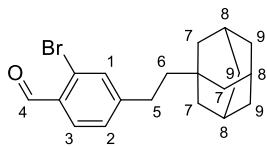
Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 3.4.1.25 wird die Synthese ausgehend von (2-Brom-4-dodecylphenyl)methanol (400 mg, 1,13 mmol) durchgeführt. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Cyclohexan: Ethylacetat, 95:5) als ein farbloses Öl in einer Ausbeute von 93% (370 mg, 1,05 mmol) erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 10,34 (s, 1H, H-4); 7,86 (d, *J* = 7,9 Hz, 1H, H-3); 7,49 (d, *J* = 1,5 Hz, 1H, H-1); 7,26 (dd, *J* = 7,8; 1,6 Hz, 1H, H-2); 2,69–2,62 (m, 2H, H-5); 1,66 (t, *J* = 7,5 Hz, 2H, H-6); 1,38–1,25 (m, 18H, H-7); 0,91 (t, *J* = 7,0 Hz, 3H, H-8). **¹³C{¹H}-NMR** (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 191,7; 152,0; 133,8; 131,6; 129,9; 128,3; 127,3; 35,9; 32,1; 30,9; 29,8; 29,8; 29,8; 29,6; 29,5; 29,5; 29,3; 22,8; 14,2. **HRMS** (APCI): m/z [M+H]⁺ gefunden: 353,1483; berechnet für [C₁₉H₂₉BrO+H]⁺: 353,1475.

3.4.1.27 2-Brom-4-(3-octyltridecyl)benzaldehyd (34b)



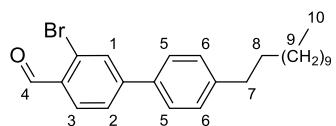
Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 3.4.1.25 wird die Synthese ausgehend von (2-Bromo-4-(3-octyltridecyl)phenyl)methanol (2,62 g, 5,43 mmol) durchgeführt. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Cyclohexan: Ethylacetat, 95:5) als ein farbloses Öl in einer Ausbeute von 81% (2,10 g, 4,38 mmol) erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 10,31 (s, 1H, H-4); 7,83 (d, *J* = 7,9 Hz, 1H, H-3); 7,46 (d, *J* = 1,6 Hz, 1H, H-1); 7,23 (dd, *J* = 7,8; 1,6 Hz, 1H, H-2); 2,64–2,58 (m, 2H, H-5); 1,59–1,53 (m, 2H, H-6); 1,37–1,21 (m, 33H, H-7); 0,88 (td, *J* = 7,0; 2,2 Hz, 6H, H-8). **¹³C{¹H}-NMR** (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 191,7; 152,4; 133,7; 131,5; 130,0; 128,3; 127,4; 37,3; 35,2; 33,6; 33,3; 32,1; 30,2; 29,8; 29,8; 29,8; 29,8; 29,5; 26,7; 22,8; 14,3. **HRMS** (APCI): m/z [M+H]⁺ gefunden: 479,2886; berechnet für [C₂₈H₄₇BrO+H]⁺: 479,2883.

3.4.1.28 4-(2-(Adamantan-1-yl)ethyl)-2-brombenzaldehyd (34c)



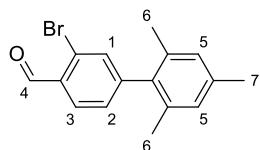
Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 3.4.1.25 wird die Synthese ausgehend von (4-(2-(Adamantan-1-yl)ethyl)-2-bromophenyl)methanol (2,62 g, 5,43 mmol) durchgeführt. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Cyclohexan: Ethylacetat, 95:5) als ein weißer Feststoff in einer Ausbeute von 81% (2,10 g, 4,38 mmol) erhalten. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 10,30 (d, *J* = 0,8 Hz, 1H, H-4); 7,82 (d, *J* = 7,9 Hz, 1H, H-3); 7,46 (d, *J* = 1,6 Hz, 1H, H-1); 7,23 (dd, *J* = 7,8; 1,6 Hz, 1H, H-2); 2,63–2,54 (m, 2H, H-5); 1,99 (s, 3H, H-8); 1,77–1,61 (m, 6H, H-9); 1,54 (d, *J* = 3,0 Hz, 6H, H-7); 1,40–1,32 (m, 2H, H-6). **¹³C{¹H}-NMR** (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 191,7; 153,1; 133,7; 131,5; 130,0; 128,3; 127,4; 46,2; 42,5; 37,3; 32,7; 29,4; 28,9. **HRMS** (ESI): m/z [M+Na]⁺ gefunden: 369,0823; berechnet für [C₁₉H₂₃BrO+Na]⁺: 369,0824.

3.4.1.29 3-Brom-4'-dodecyl-[1,1'-biphenyl]-4-carbaldehyd (34d)



Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 3.4.1.25 wird die Synthese ausgehend von (3-Brom-4'-dodecyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)methanol (1,50 g, 3,48 mmol) durchgeführt. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Cyclohexan: Ethylacetat, 95:5) als ein weißer Feststoff in einer Ausbeute von 95% (1,42 g, 3,31 mmol) erhalten. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 10,38 (d, *J* = 0,9 Hz, 1H, H-4); 7,97 (d, *J* = 8,1 Hz, 1H, H-3); 7,87 (d, *J* = 1,7 Hz, 1H, H-1); 7,67–7,60 (m, 1H, H-2); 7,57–7,49 (m, 2H, H-5); 7,32–7,26 (m, 2H, H-6); 2,66 (dd, *J* = 8,7; 6,8 Hz, 2H, H-7); 1,65 (t, *J* = 7,4 Hz, 2H, H-8); 1,40–1,22 (m, 18H, H-9); 0,92–0,84 (m, 3H, H-10). **¹³C{¹H}-NMR** (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 191,6; 148,4; 144,4; 135,6; 132,0; 131,9; 130,3; 129,3; 127,7; 127,3; 126,4; 35,8; 32,1; 31,5; 29,8; 29,8; 29,8; 29,7; 29,6; 29,5; 29,4; 25,0; 22,8; 14,3. **HRMS** (APCI): m/z [M+H]⁺ gefunden: 429,1788; berechnet für [C₂₅H₃₃BrO+H]⁺: 429,1788.

3.4.1.30 3-Brom-2',4',6'-trimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-carbaldehyd (34e)

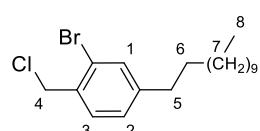


Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 3.4.1.25 wird die Synthese ausgehend von (3-Brom-2',4',6'-trimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)methanol (1,50 g, 4,91 mmol) durchgeführt. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Cyclohexan: Ethylacetat, 95:5) als ein weißer Feststoff in einer Ausbeute von 84% (1,25 g, 4,21 mmol) erhalten. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 10,41 (s, 1H, H-4); 7,98 (d, *J* = 7,9 Hz, 1H, H-3); 7,48 (d, *J* = 1,5 Hz, 1H, H-1); 7,24 (d, *J* = 7,8 Hz, 1H, H-2); 6,95 (s, 2H, H-5); 2,34 (s, 3H, H-7); 2,01 (s, 6H, H-6). **¹³C{¹H}-NMR** (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 191,7; 149,5; 137,9; 136,5; 135,4; 134,8; 132,2; 130,0; 129,5; 128,5; 127,3; 21,2; 20,7. **HRMS** (APCI): m/z [M+H]⁺ gefunden: 303,0365; berechnet für [C₁₆H₁₅BrO+H]⁺: 303,0379.

3.4.1.31 Allgemeine Vorschrift zur Synthese von 2-Brom-1-(chlormethyl)-4-alkyl/aryl-benzolen

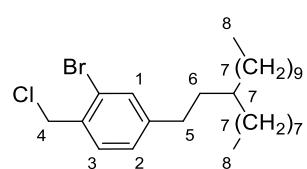
Unter Argon-Atmosphäre wird zu einer Lösung aus (2-Brom-4-alkyl/aryl-phenyl)methanol (1,0 Äq.) in Toluol (0,21 M) Thionylchlorid (2,0 Äq.) tropfenweise bei 0 °C hinzugegeben und anschließend zwei Tropfen Pyridin als Katalysator hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird für eine Stunde bei 0 °C gerührt. Im Anschluss wird das Reaktionsgemisch für zwei Stunden unter Rückfluss bei 110 °C erhitzt. Nach dieser Zeit wird Wasser zum Abbruch der Reaktion hinzugegeben und die wässrige Phase mit Dichlormethan (3 x 50 ml) extrahiert. Die vereinigte organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderter Druck entfernt. Das Rohprodukt wird im Anschluss einer säulenchromatographischen Aufreinigung unterzogen.

3.4.1.32 2-Brom-1-(chlormethyl)-4-dodecylbenzol (53a)



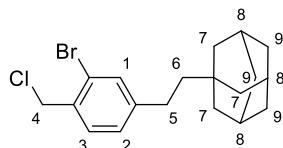
Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 3.4.1.31 wird die Synthese ausgehend von (2-Brom-4-dodecylphenyl)methanol (1,00 g, 2,81 mmol) durchgeführt. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Cyclohexan) als ein leicht gelbliches Öl in einer Ausbeute von 94% (0,99 g, 2,60 mmol) erhalten. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7,43 (d, *J* = 1,7 Hz, 1H, H-1); 7,39 (d, *J* = 7,8 Hz, 1H, H-3); 7,14 (dd, *J* = 7,8; 1,7 Hz, 1H, H-2); 4,71 (s, 2H, H-4); 2,64–2,55 (m, 2H, H-5); 1,61 (td, *J* = 8,9; 8,1; 4,2 Hz, 2H, H-6); 1,38–1,26 (m, 18H, H-7); 0,95–0,87 (m, 3H, H-8). **¹³C{¹H}-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 145,6; 133,8; 133,0; 130,7; 128,0; 124,0; 46,1; 35,3; 31,9; 31,1; 29,7; 29,6; 29,5; 29,4; 29,3; 29,2; 22,7; 14,1. **HRMS** (APCI): m/z [M+H]⁺ gefunden: 372,1215; berechnet für [C₁₉H₃₀BrCl+H]⁺ 372,1214.

3.4.1.33 2-Brom-1-(chlormethyl)-4-(3-octyltridecyl)benzol (53b)



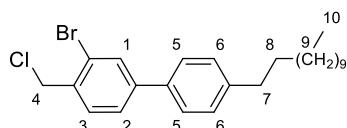
Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 3.4.1.31 wird die Synthese ausgehend von (2-Brom-4-(3-octyltridecyl)phenyl)methanol (3,20 g, 6,64 mmol) durchgeführt. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Cyclohexan) als ein farbloses Öl in einer Ausbeute von 88% (2,94 g, 5,87 mmol) erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7,41 (d, *J* = 1,7 Hz, 1H, H-1); 7,36 (d, *J* = 7,8 Hz, 1H, H-3); 7,12 (dd, *J* = 7,8; 1,7 Hz, 1H, H-2); 4,68 (s, 2H, H-4); 2,58–2,52 (m, 2H, H-5); 1,56–1,50 (m, 2H, H-6); 1,35–1,22 (m, 33H, H-7); 0,89 (td, *J* = 7,0; 2,1 Hz, 6H, H-8). **¹³C{¹H}-NMR** (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 146,1; 133,8; 132,9; 130,7; 127,9; 124,0; 46,1; 37,1; 35,3; 33,5; 32,5; 31,9; 30,1; 29,7; 29,6; 29,4; 26,6; 22,7; 14,1. **HRMS** (FD(MS)): m/z [M]⁺ gefunden: 498,2813; berechnet für [C₂₈H₄₈BrCl]⁺: 498,2628.

3.4.1.34 1-(3-Brom-4-(chlormethyl)phenethyl)adamantan (53c)



Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 3.4.1.31 wird die Synthese ausgehend von (4-(2-(Adamantan-1-yl)ethyl)-2-bromphenyl)methanol (1,28 g, 3,66 mmol) durchgeführt. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Cyclohexan) als ein weißer Feststoff in einer Ausbeute von 91% (1,22 g, 3,32 mmol) erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7,43 (d, *J* = 1,7 Hz, 1H, H-1); 7,38 (d, *J* = 7,8 Hz, 1H, H-3); 7,14 (dd, *J* = 7,8; 1,8 Hz, 1H, H-2); 4,70 (s, 2H, H-4); 2,59–2,49 (m, 2H, H-5); 2,00 (p, *J* = 3,1 Hz, 3H, H-8); 1,80–1,62 (m, 6H, H-9); 1,56 (d, *J* = 2,9 Hz, 6H, H-7); 1,42–1,31 (m, 2H, H-6). **¹³C{¹H}-NMR** (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 146,7; 133,8; 133,1; 130,9; 128,1; 124,2; 46,6; 46,3; 42,5; 37,3; 32,6; 28,9; 28,8. **HRMS** (APCI): m/z [M+H]⁺ gefunden: 331,1060; berechnet für [C₁₉H₂₄Br+H]⁺: 331,1056.

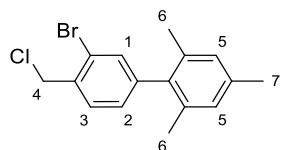
3.4.1.35 3-Brom-4-(chlormethyl)-4'-dodecyl-1,1'-biphenyl (53d)



Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 3.4.1.31 wird die Synthese ausgehend von (3-Brom-4'-dodecyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)methanol (1,49 g, 4,88 mmol) durchgeführt. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Cyclohexan) als ein weißer

Feststoff in einer Ausbeute von 81% (1,28 g, 3,95 mmol) erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 7,82 (s, 1H, H-1); 7,54 (q, *J* = 8,0 Hz, 2H, H-2 + H-3); 7,49 (d, *J* = 7,8 Hz, 2H, H-5); 7,27 (d, *J* = 7,9 Hz, 2H, H-6); 4,76 (s, 2H, H-4); 2,65 (t, *J* = 7,8 Hz, 2H, H-7); 1,64 (t, *J* = 7,6 Hz, 2H, H-8); 1,39–1,23 (m, 18H, H-9); 0,89 (t, *J* = 6,9 Hz, 3H, H-10). **¹³C{¹H}-NMR** (151 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 143,1; 143,0; 135,7; 134,7; 131,2; 131,0; 128,9; 126,7; 126,1; 124,3; 46,1; 35,4; 31,7; 31,1; 29,5; 29,5; 29,4; 29,3; 29,2; 22,5; 14,0. **HRMS** (FD(MS)): m/z [M]⁺ gefunden: 448,1495; berechnet für [C₂₅H₃₄BrCl]⁺: 488,1532.

3.4.1.36 3'-Brom-4'-(chlormethyl)-2,4,6-trimethyl-1,1'-biphenyl (53e)

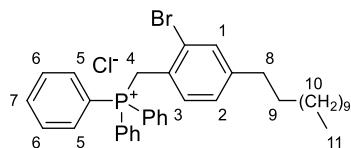


Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 3.4.1.31 wird die Synthese ausgehend von (3-Brom-2',4',6'-trimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)methanol (1,50 g, 3,48 mmol) durchgeführt. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Cyclohexan) als ein weißer Feststoff in einer Ausbeute von 90% (1,40 g, 3,12 mmol) erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7,54 (d, *J* = 7,8 Hz, 1H, H-3); 7,41 (d, *J* = 1,7 Hz, 1H, H-1); 7,12 (dd, *J* = 7,8; 1,7 Hz, 1H, H-2); 6,94 (s, 2H, H-5); 4,77 (s, 2H, H-4); 2,34 (s, 3H, H-7); 2,01 (s, 6H, H-6). **¹³C{¹H}-NMR** (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 143,6; 137,4; 137,0; 135,9; 135,0; 134,0; 131,0; 129,2; 128,4; 124,2; 46,2; 21,2; 20,8. **HRMS** (FD(MS)): m/z [M]⁺ gefunden: 322,0117; berechnet für [C₁₆H₁₆BrCl]⁺: 322,0124.

3.4.1.37 Allgemeine Vorschrift zur Synthese von (2-Brom-4-alkyl/aryl-benzyl)triphenylphosphoniumchloriden

Unter Argon-Atmosphäre wird zu einer Lösung aus Triphenylphosphan (2,2 Äq.) in Xylol (0,3 M) 2-Brom-1-(chlormethyl)-4-alkyl/aryl-benzol (1,0 Äq.) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wird für 16 Stunden bei 140 °C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur abgekühlt und der entstandene Feststoff abfiltriert und mit Hexan gewaschen, um das Produkt ohne weitere Aufarbeitung zu erhalten.

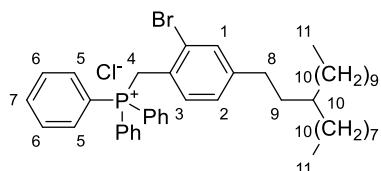
3.4.1.38 (2-Brom-4-dodecylbenzyl)triphenylphosphoniumchlorid (35a)



Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 3.4.1.37 wird die Synthese ausgehend von 2-Brom-1-(chlormethyl)-4-dodecylbenzol (1,84 g, 4,93 mmol) durchgeführt. Das Produkt wird ohne weitere Aufreinigung als ein weißer Feststoff in einer Ausbeute von 85% (2,67 g, 4,20 mmol) erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7,80 (td, J = 7,4; 1,7 Hz, 3H, H-7); 7,73 (ddd, J = 12,5; 8,4; 1,4 Hz, 6H, H-6); 7,64 (td, J = 7,8; 3,5 Hz, 6H, H-5); 7,51 (dd, J = 7,9; 2,8 Hz, 1H, H-2); 7,18 (d, J = 1,7 Hz, 1H, H-1); 7,04–6,95 (m, 1H, H-3); 5,76 (d, J = 14,0 Hz, 2H, H-4); 2,57–2,46 (m, 2H, H-8); 1,53 (p, J = 6,9 Hz, 2H, H-9); 1,27 (d, J = 3,9 Hz, 18H, H-10); 0,93–0,83 (m, 3H, H-11). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 145,8; 135,1; 135,1; 134,6; 134,5; 133,2; 133,1; 132,7; 132,7; 130,3; 130,2; 128,8; 128,8; 127,2; 127,1; 124,9; 124,8; 118,4; 117,5; 35,3; 32,0; 31,3; 30,6; 30,2; 29,8; 29,8; 29,8; 29,7; 29,5; 29,5; 29,2; 22,8; 14,3. HRMS* (APCI): m/z [M]⁺ gefunden: 599,2441; berechnet für $[\text{C}_{37}\text{H}_{45}\text{BrP}]^+$: 599,2437.

* Das nicht kovalent gebundene Cl^- -Ion kann durch die gewählte Analysemethode nicht detektiert werden.

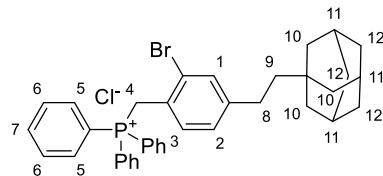
3.4.1.39 (2-Brom-4-(3-octyltridecyl)benzyl)triphenylphosphoniumchlorid (35b)



Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 3.4.1.37 wird die Synthese ausgehend von 2-Brom-1-(chlormethyl)-4-(3-octyltridecyl)benzol (2,93 g, 5,86 mmol) durchgeführt. Bedingt durch die hohe Löslichkeit des entstehenden Produktes wird nach Abkühlen der Reaktionsmischung das Lösungsmittel unter verminderterem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird mit Hexan versetzt und über Nacht im Gefrierschrank bei $-22\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Der entstandene Feststoff wird abgenutscht und verworfen. Dieser Vorgang wird mit einer geringeren Menge Hexan wiederholt und das Rohprodukt wurde erneut bei $-22\text{ }^\circ\text{C}$ für drei Tage gekühlt. Der entstandene Feststoff wird erneut abgenutscht und verworfen. Das

Lösungsmittel wird unter verminderter Druck entfernt und das Rohprodukt ohne weitere Aufarbeitung im nächsten Schritt weiterverwendet.

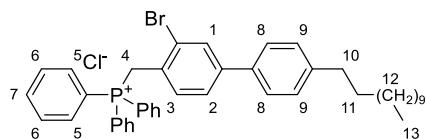
3.4.1.40 (4-(2-(Adamantan-1-yl)ethyl)-2-brombenzyl)triphenylphosphoniumchlorid (35c)



Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 3.4.1.37 wird die Synthese ausgehend von 1-(3-Brom-4-(chlormethyl)phenethyl)adamantan (1,10 g, 2,99 mmol) durchgeführt. Das Produkt wird ohne weitere Aufreinigung als ein weißer Feststoff in einer Ausbeute von 88% (1,66 g, 2,63 mmol) erhalten. **$^1\text{H-NMR}$** (600 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7,76 (t, J = 7,6 Hz, 3H, H-7); 7,70–7,58 (m, 12H, H-5+H-6); 7,43 (dd, J = 7,9; 2,7 Hz, 1H, H-2); 7,15 (s, 1H, H-1); 6,95 (d, J = 7,9 Hz, 1H, H-3); 5,65 (d, J = 14,0 Hz, 2H, H-4); 2,43 (dd, J = 11,2; 6,2 Hz, 2H, H-8); 1,94 (s, 3H, H-11); 1,74–1,58 (m, 6H, H-12); 1,48 (d, J = 2,9 Hz, 6H, H-10); 1,27–1,21 (m, 2H, H-9). **$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR** (151 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 146.9; 146.9; 135.1; 135.1; 134.5; 134.5; 133.1; 133.1; 132.7; 132.7; 130.3; 130.2; 128.7; 128.7; 127.1; 127.1; 124.7; 124.6; 118.2; 117.6; 46.6; 42.5; 37.3; 32.6; 28.8; 28.7. **HRMS*** (APCI): m/z [M]⁺ gefunden: 593,1966, berechnet für $[\text{C}_{37}\text{H}_{39}\text{BrP}]^+$: 593,1967.

* Das nicht kovalent gebundene Cl^- -Ion kann durch die gewählte Analysemethode nicht detektiert werden.

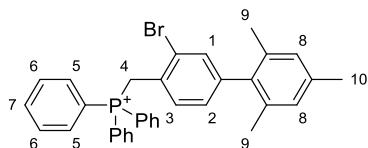
3.4.1.41 ((3-Brom-4'-dodecyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)methyl)triphenylphosphoniumchlorid (35d)



Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 3.4.1.37 wird die Synthese ausgehend von 3-Brom-4-(chlormethyl)-4'-dodecyl-1,1'-biphenyl (1,35 g, 3,00 mmol) durchgeführt. Das Reaktionsgemisch wird auf -22°C gekühlt und der entstandene Feststoff wird abge-

nutscht. Der Feststoff wird unter verminderter Druck getrocknet und das Rohprodukt ohne weitere Aufarbeitung im nächsten Schritt verwendet.

3.4.1.42 ((3-Brom-2',4',6'-trimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)methyl)triphenylphosphoniumchlorid (35e)

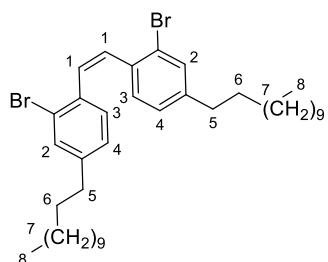


Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 3.4.1.37 wird die Synthese ausgehend von 3'-Brom-4'-(chlormethyl)-2,4,6-trimethyl-1,1'-biphenyl (1,22 g, 3,77 mmol) durchgeführt. Das Reaktionsgemisch wird auf $-22\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und der entstandene Feststoff wird abge-nutscht. Der Feststoff wird unter verminderter Druck getrocknet und das Rohprodukt ohne weitere Aufarbeitung im nächsten Schritt verwendet.

3.4.1.43 Allgemeine Vorschrift zur Synthese von 1,2-Bis(2-brom-4-alkyl/aryl-phenyl)ethenen

In einem Mikrowellengefäß werden unter Argon-Atmosphäre das entsprechende Phosphoniumsalz (1,0 Äq.), sowie der aromatische Aldehyd (1,0 Äq.) in Dichlormethan (0,65 M) vorgelegt. Unter starkem Rühren wird eine 50% wässrige Natriumhydroxid-Lösung (2,0 Äq.) hinzugegeben. Im Anschluss wird das Reaktionsgemisch für eine Stunde bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Nach Ablauf dieser Zeit wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und mit VE-Wasser versetzt. Die wässrige Phase wird mit Dichlormethan extrahiert (3 x 50 ml) und die vereinigte organische Phase über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter verminderter Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt.

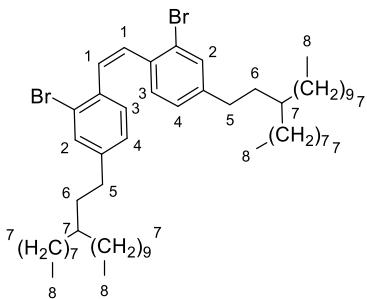
3.4.1.44 1,2-Bis(2-brom-4-dodecylphenyl)ethen (33a)



Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 3.4.1.43 wird die Synthese ausgehend von (2-Brom-4-dodecylbenzyl)triphenylphosphonium-chlorid (3,73 g, 5,86 mmol) und 2-Brom-4-dodecylbenzaldehyd (2,07 g, 5,86 mmol) durchgeführt. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Hexan) als ein weißer Feststoff in einer Ausbeute von 88% (3,50 g, 5,18 mmol) erhalten. **¹H-NMR*** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7,41 (d, *J* = 1,7 Hz, 2H, H-2); 6,93 (d, *J* = 7,9 Hz, 2H, H-3); 6,84 (dd, *J* = 8,0; 1,7 Hz, 2H, H-4); 6,73 (s, 2H, H-1); 2,53 (dd, *J* = 8,8, 6,7 Hz, 4H, H-5); 1,58 (p, *J* = 6,4; 5,9 Hz, 4H, H-6); 1,35–1,26 (m, 36H, H-7); 0,96–0,86 (m, 6H, H-8). **¹³C{¹H}-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 144,2; 134,4; 132,5; 130,7; 130,4; 127,3; 124,0; 35,4; 32,1; 31,2; 29,8; 29,7; 29,6; 29,5; 29,4; 22,8; 14,3. **HRMS** (FD(MS)): m/z [M]⁺ gefunden: 672,2910, berechnet für [C₃₈H₅₈Br₂]⁺: 672,2900.

*Im **¹H-NMR**-Spektrum sind, wie in der Literatur beschrieben, im aromatischen Bereich ebenfalls kleine Mengen des (*E*)-Isomers sichtbar, das Hauptprodukt bildet das (*Z*)-Isomer. Eine Trennung der beiden Isomere ist für die nachfolgende Reaktion nicht notwendig.^[102]

3.4.1.45 1,2-Bis(2-brom-4-(3-octyltridecyl)phenyl)ethen (33b)

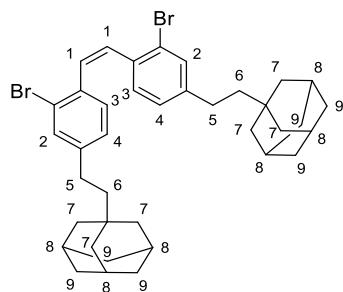


Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 3.4.1.43 wird die Synthese ausgehend von (2-Brom-4-(3-octyltridecyl)benzyl)triphenylphosphoniumchlorid (4,31 g, 5,65 mmol) und 2-Brom-4-(3-octyltridecyl)benzaldehyd (2,71 g, 5,65 mmol) durchgeführt. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Hexan) als ein weißer Feststoff in einer Ausbeute von 82% (4,32 g, 4,66 mmol) erhalten. **¹H-NMR*** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7,39 (d, *J* = 1,7 Hz, 2H, H-2); 6,92 (d, *J* = 7,9 Hz, 2H, H-3); 6,82 (dd, *J* = 7,9; 1,7 Hz, 2H, H-4); 6,70 (s, 2H, H-1); 2,52–2,44 (m, 4H, H-4); 1,57–1,45 (m, 4H, H-5); 1,33–1,21 (m, 66H, H-7); 0,88 (t, *J* = 6,7 Hz, 12H, H-8). **¹³C{¹H}-NMR** (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 144,6; 133,9; 132,4; 130,7; 130,4; 127,2; 123,2; 37,3; 35,3; 34,9; 33,6;

32,6; 32,1; 30,2; 29,9; 29,8; 29,5; 26,7; 22,9; 14,3. **HRMS** (FD(MS)): m/z [M]⁺ gefunden: 924,5723, berechnet für [C₅₆H₉₄Br₂]⁺: 924,5722.

*Im **¹H-NMR**-Spektrum sind, wie in der Literatur beschrieben, im aromatischen Bereich ebenfalls kleine Mengen des (*E*)-Isomers sichtbar, das Hauptprodukt bildet das (*Z*)-Isomer. Eine Trennung der beiden Isomere ist für die nachfolgende Reaktion nicht notwendig.^[102]

3.4.1.46 1,2-Bis(4-(2-(adamantan-1-yl)ethyl)-2-bromphenyl)ethen (33c)

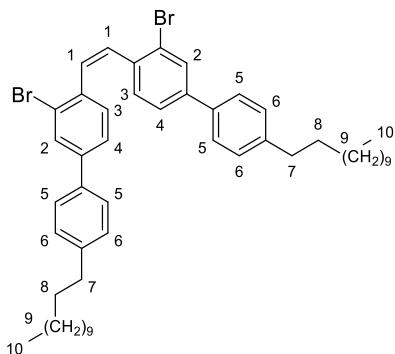


Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 3.4.1.43 wird die Synthese ausgehend von (4-(2-(Adamantan-1-yl)ethyl)-2-brombenzyl)triphenylphosphoniumchlorid (1,55g, 2,46 mmol) und 4-(2-(Adamantan-1-yl)ethyl)-2-bromobenzaldehyd (854 g, 2,46 mmol) durchgeführt. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Hexan) als ein weißer Feststoff in einer Ausbeute von 93% (1,51 g, 2,28 mmol) erhalten.

¹H-NMR* (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7,39 (d, *J* = 1,6 Hz, 2H, H-2); 6,91 (d, *J* = 7,9 Hz, 2H, H-3); 6,82 (dd, *J* = 8,0; 1,7 Hz, 2H, H-4); 6,69 (s, 2H, H-1); 2,50–2,44 (m, 4H, H-5); 1,98 (d, *J* = 11,8 Hz, 6H, H-8); 1,77–1,61 (m, 12H, H-9); 1,51 (d, *J* = 2,8 Hz, 12H, H-7); 1,35–1,29 (m, 4H, H-6). **¹³C{¹H}-NMR** (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 145,1; 134,3; 132,4; 130,8; 130,3; 127,3; 124,0; 46,4; 42,6; 37,4; 32,7; 28,9; 28,7. **HRMS** (APCI): m/z [M]⁺ gefunden: 660,1927; berechnet für [C₃₈H₄₆Br₂]⁺: 660,1966.

*Im **¹H-NMR**-Spektrum sind, wie in der Literatur beschrieben, im aromatischen Bereich ebenfalls kleine Mengen des (*E*)-Isomers sichtbar, das Hauptprodukt bildet das (*Z*)-Isomer. Eine Trennung der beiden Isomere ist für die nachfolgende Reaktion nicht notwendig.^[102]

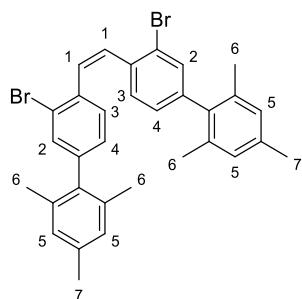
3.4.1.47 (Z)-1,2-Bis(3-brom-4'-dodecyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)ethen (33d)



Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 3.4.1.43 wird die Synthese ausgehend von ((3-Bromo-4'-dodecyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)methyl)triphenylphosphoniumchlorid (1,91 g, 2,68 mmol) und 3-Brom-4'-dodecyl-[1,1'-biphenyl]-4-carbaldehyd (1,15 g, 2,68 mmol) durchgeführt. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Hexan) als ein weißer Feststoff in einer Ausbeute von 76% (1,69 g, 2,05 mmol) erhalten. **¹H-NMR*** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7,84 (d, *J* = 1,9 Hz, 2H, H-2); 7,47 (d, *J* = 7,8 Hz, 4H, H-5); 7,29 (dd, *J* = 8,1; 1,8 Hz, 2H, H-4); 7,23 (d, *J* = 7,9 Hz, 4H, H-6); 7,12 (d, *J* = 8,1 Hz, 2H, H-3); 6,83 (s, 2H, H-1); 2,62 (t, *J* = 7,8 Hz, 4H, H-7); 1,62 (q, *J* = 7,4 Hz, 4H, H-8); 1,40–1,24 (m, 36H, H-9); 0,88 (t, *J* = 6,9 Hz, 6H, H-10). **¹³C{¹H}-NMR** (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 142,8; 141,4; 135,8; 135,1; 130,9; 130,5; 130,3; 128,8; 126,4; 125,2; 124,3; 35,4; 31,7; 31,2; 29,5; 29,5; 29,5; 29,4; 29,3; 29,2; 29,1; 22,5; 14,0. **HRMS** (APCI): m/z [M]⁺ gefunden: 824,3526; berechnet für [C₅₀H₆₆Br₂]⁺: 824,3526.

*Im **¹H-NMR**-Spektrum sind im aromatischen Bereich in diesem Fall keine Signale des (*E*)-Isomers sichtbar.

3.4.1.48 (Z)-1,2-Bis(3-brom-2',4',6'-trimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)ethen (33e)



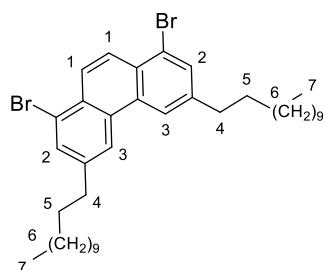
Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 3.4.1.43 wird die Synthese ausgehend von ((3-Brom-2',4',6'-trimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)methyl)triphenylphosphoniumchlorid (1,90 g, 3,24 mmol) und 3-Bromo-2',4',6'-trimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-carbaldehyd (983 mg, 3,24 mmol) durchgeführt. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Hexan) als ein weißer Feststoff in einer Ausbeute von 77% (1,44 g, 2,51 mmol) erhalten. ¹H-NMR* (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7,38 (d, *J* = 1,7 Hz, 2H, H-2); 7,04 (d, *J* = 7,9 Hz, 2H, H-3); 6,92 (s, 4H, H-5); 6,89 (s, 2H, H-1); 6,80 (dd, *J* = 7,9; 1,8 Hz, 2H, H-4); 2,32 (s, 6H, H-7); 1,97 (s, 12H, H-6). ¹³C{H}-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 142,2; 137,3; 137,2; 135,8; 135,7; 133,3; 131,4; 131,2; 128,3; 128,1; 124,1; 21,1; 20,7. HRMS (APCI): m/z [M]⁺ gefunden: 572,0713, berechnet für [C₃₂H₃₀Br₂]⁺: 572,0709.

*Im ¹H-NMR-Spektrum sind im aromatischen Bereich in diesem Fall keine Signale des (E)-Isomers sichtbar.

3.4.1.49 Allgemeine Vorschrift zur Synthese von 1,8-Dibrom-3,6-di-alkyl/aryl-phenanthrenen

In einem Schlenk-Kolben werden unter Argon-Atmosphäre 1,2-Bis(2-brom-4-alkyl/aryl-phenyl)ethen (1,0 Äq.), Propylenoxid (200 Äq.) und Iod (1,0 Äq.) vorgelegt und in trockenem Cyclohexan (5,0 mM) gelöst. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur gerührt und für 18 Stunden, bis zur Entfärbung der Lösung, mit UV-Licht bestrahlt (365 nm, 30 Watt). Nach Ablauf dieser Zeit wird das Lösungsmittel unter verminderter Druck entfernt und das Rohprodukt einer säulenchromatographischen Aufreinigung unterzogen.

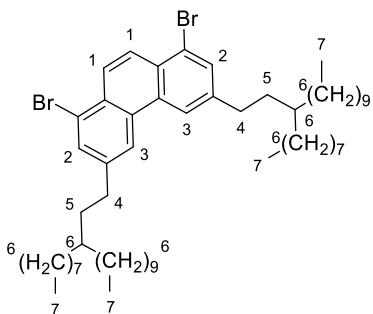
3.4.1.50 1,8-Dibrom-3,6-didodecylphenanthren (27a)



Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 3.4.1.49 wird die Synthese ausgehend von 1,2-Bis(2-brom-4-dodecylphenyl)ethen (140 mg, 208 µmol) durchgeführt. Das Produkt

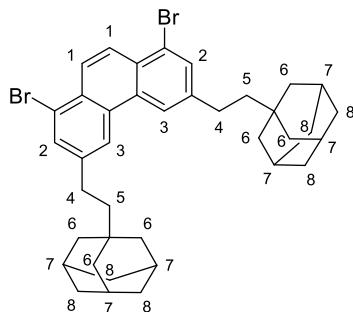
wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Hexan) als ein weißer Feststoff in einer Ausbeute von 92% (129 mg, 192 µmol) erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8,43 (d, *J* = 1,5 Hz, 2H, H-3); 8,20 (s, 2H, H-1); 7,79 (d, *J* = 1,4 Hz, 2H, H-2); 2,90–2,82 (m, 4H, H-4); 1,77 (p, *J* = 7,6 Hz, 4H, H-5); 1,48–1,21 (m, 36H, H-6); 0,94–0,86 (m, 6H, H-7). **¹³C{¹H}-NMR** (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 142,5; 132,2; 131,6; 129,0; 125,9; 123,8; 122,0; 36,4; 32,1; 31,8; 29,8; 29,8; 29,7; 29,5; 29,5; 22,8; 14,3. **HRMS** (FD(MS)): m/z [M]⁺ gefunden: 670,2658; berechnet für [C₃₈H₅₆Br₂]⁺: 670,2743.

3.4.1.51 1,8-Dibrom-3,6-bis(3-octyltridecyl)phenanthren (27b)



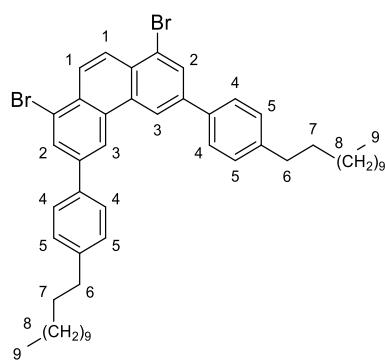
Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 3.4.1.49 wird die Synthese ausgehend von 1,2-Bis(2-brom-4-(3-octyltridecyl)phenyl)ethen (200 mg, 216 µmol) durchgeführt. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Hexan) als ein weißer Feststoff in einer Ausbeute von 84% (167 mg, 181 µmol) erhalten. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8,41 (d, *J* = 1,5 Hz, 2H, H-3); 8,18 (s, 2H, H-1); 7,77 (d, *J* = 1,4 Hz, 2H, H-2); 2,87–2,78 (m, 4H, H-4); 1,74–1,64 (m, 4H, H-5); 1,38–1,22 (m, 66H, H-6); 0,91–0,84 (m, 12H, H-7). **¹³C{¹H}-NMR** (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 142,9; 132,2; 131,6; 128,9; 125,9; 123,8; 121,9; 37,5; 36,0; 33,7; 32,1; 30,3; 29,9; 29,8; 29,8; 29,5; 26,9; 22,8; 14,3. **HRMS** (FD(MS)): m/z [M]⁺ gefunden: 924,5710; berechnet für [C₅₆H₉₄Br₂]⁺: 924,5722.

3.4.1.52 1,1'-((1,8-Dibromphenanthren-3,6-diyl)bis(ethan-2,1-diyl))bis-adamantan (27c)



Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 3.4.1.49 wird die Synthese ausgehend von 1,2-Bis(4-(2-(adamantan-1-yl)ethyl)-2-bromphenyl)ethen (1,40 g, 2,11 mmol) durchgeführt. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Hexan) als ein weißer Feststoff in einer Ausbeute von 73% (1,02 g, 1,54 mmol) erhalten. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8,42 (d, *J* = 1,5 Hz, 2H, H-3); 8,19 (s, 2H, H-1); 7,78 (d, *J* = 1,5 Hz, 2H, H-2); 2,87–2,78 (m, 4H, H-4); 2,04 (s, 6H, H-7); 1,82–1,68 (m, 12H, H-8); 1,65 (d, *J* = 2,8 Hz, 12H, H-6); 1,57–1,48 (m, 4H, H-5). **¹³C{¹H}-NMR** (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 143,4; 132,2; 131,6; 128,8; 125,9; 123,7; 121,9; 47,1; 42,6; 37,4; 32,8; 29,8; 28,9. **HRMS (FD(MS)):** m/z [M]⁺ gefunden: 658,1814; berechnet für [C₃₈H₄₄Br₂]⁺: 658,1810.

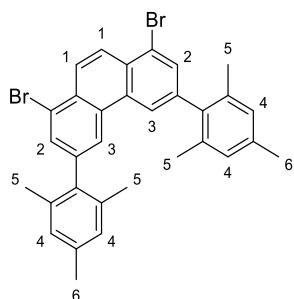
3.4.1.53 1,8-Dibrom-3,6-bis(4-dodecylphenyl)phenanthren (27d)



Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 3.4.1.49 wird die Synthese ausgehend von 1,2-Bis(3-brom-4'-dodecyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)ethen (1,22 g, 1,48 mmol) durchgeführt. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Hexan) als ein weißer Feststoff in einer Ausbeute von 81% (985 mg, 1,19 mmol) erhalten. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8,87 (d, *J* = 1,7 Hz, 2H, H-3); 8,29 (s, 2H, H-1); 8,18 (d, *J* = 1,5 Hz,

2H, H-2); 7,70–7,63 (m, 4H, H-4); 7,38–7,31 (m, 4H, H-5); 2,74–2,65 (m, 4H, H-6); 1,68 (p, $J = 7,6$ Hz, 4H, H-7); 1,41–1,14 (m, 36H, H-8); 0,92–0,84 (m, 6H, H-9). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 143,2; 140,5; 137,3; 131,9; 130,8; 129,7; 129,3; 127,5; 126,5; 124,4; 120,7; 35,8; 32,1; 31,7; 29,9; 29,8; 29,8; 29,7; 29,5; 29,2; 22,9; 14,3. HRMS (FD(MS)): m/z [M]⁺ gefunden: 822,3364; berechnet für $[\text{C}_{50}\text{H}_{64}\text{Br}_2]^+$: 822,3375.

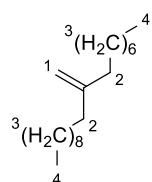
3.4.1.54 1,8-Dibrom-3,6-dimesitylphenanthren (27e)



Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 3.4.1.49 wird die Synthese ausgehend von 1,2-Bis(3-brom-2',4',6'-trimethyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)ethen (1,00 g, 1,74 mmol) durchgeführt. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Hexan) als ein weißer Feststoff in einer Ausbeute von 87% (865 mg, 1,51 mmol) erhalten. ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 8,36 (d, $J = 1,3$ Hz, 4H, H-1+H-3); 7,77 (d, $J = 1,3$ Hz, 2H, H-2); 6,98–6,94 (m, 4H, H-4); 2,34 (s, 6H, H-6); 2,03 (s, 12H, H-5). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 140,6; 137,4; 137,3; 135,8; 132,8; 131,7; 129,3; 128,3; 126,5; 123,8; 123,3; 21,0; 20,9. HRMS (FD(MS)): m/z [M]⁺ gefunden: 570,0496; berechnet für $[\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{Br}_2]^+$: 570,0558.

3.4.2 Synthese der Pyren-basierten Monomere

3.4.2.1 9-Methylenonadecan



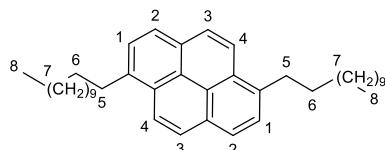
In einem Zweihalskolben werden unter Argon-Atmosphäre 9-(Iodomethyl)nonadecan (2,00 g, 4,90 mmol) und Kalium-*tert*-butanolat (1,65 g, 3,0 Äq., 14,7 mmol) in THF (10 ml) gelöst. Das Reaktionsgemisch wird für 16 Stunden bei 70 °C erhitzt und nach

Abschluss dieser Zeit auf Raumtemperatur abgekühlt und die Reaktion durch Zugabe von Wasser beendet. Die wässrige Phase wird mit Ethylacetat (3x50 ml) extrahiert und die vereinigte organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter verminderter Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Hexan). 9-Methylenonadecan wird in einer Ausbeute von 95% (1,31 g, 4,66 mmol) als ein farbloses Öl erhalten. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 4,68 (t, *J* = 1,2 Hz, 2H, H-1); 2,03–1,95 (m, 4H, H-2); 1,46–1,21 (m, 28H, H-3); 0,92–0,84 (m, 6H, H-4). ¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 150,6; 108,5; 36,3; 32,1; 32,1; 29,8; 29,7; 29,7; 29,6; 29,5; 29,5; 28,0; 22,9; 14,3.

3.4.2.2 Allgemeine Synthesevorschrift zur Synthese von 1,6-Dialkylpyrenen

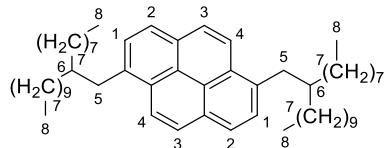
In einem Zweihalskolben wird unter Argon-Atmosphäre bei 0 °C eine Lösung aus 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan in THF (2,2 Äq., 0,5 M) zu einer Lösung des entsprechenden Alkens (2,2 Äq.) in THF (0,46 M) langsam hinzutropft und das Reaktionsgemisch wird für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit werden in einem Schlenk-Kolben 1,6-Dibrompyren (1,0 Äq.), Palladium(II)-acetat (10 mol%), 2-Dicyclohexyl-phosphin-2,6-dimethoxy-1,1-biphenyl (20 mol%) und Kaliumphosphat (4,0 Äq.) vorgelegt und in THF (0,13 M) gelöst. Die zuvor bereitete Reaktionslösung mit dem hydroborierten Alkan wird im Anschluss hinzugegeben und es wird eine zweite Lösung dieser Art, wie oben beschrieben, angesetzt. Das Suzuki-Kupplungs-Reaktionsgemisch wird bei 70 °C für zwei Tage erhitzt. Nach 16 Stunden wird die erneut hergestellte Lösung mit dem hydroborierten Alkan hinzugegeben und für weitere 16 Stunden gerührt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird auf Raumtemperatur abgekühlt und Wasser hinzugegeben. Die wässrige Phase wird mit Chloroform extrahiert (4 x 100 ml) und die vereinigte organische Phase über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter verminderter Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt.

3.4.2.3 1,6-Didodecylpyren (41a)



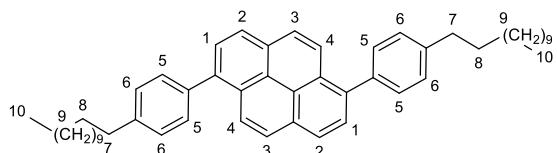
Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 3.4.2.2 wird die Synthese ausgehend von 1,6-Dibrompyren (2,00 g, 5,55 mmol) und Dodec-1-en (4,12 g, , 27,8 mmol ,4 Äq.) durchgeführt. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Hexan) als ein leicht gelblicher Feststoff in einer Ausbeute von 53% (1,59 g, 2,95 mmol) erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8,22 (d, *J* = 9,4 Hz, 2H, H-4); 8,10-8,03 (m, *J* = 19,7; 8,5 Hz, 4H, H-2+H-3); 7,85 (d, *J* = 7,7 Hz, 2H, H-1); 3,32 (m, 4H, H-5); 1,88–1,83 (m, 4H, H-6); 1,42–1,20 (m, 36H, H-7); 0,89 (t, *J* = 7,9 Hz, 6H, H-8). **¹³C{¹H}-NMR** (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 137,2; 129,7; 129,0; 127,4; 127,3; 125,7; 124,5; 122,7; 33,9; 32,1; 32,1; 30,0; 29,8; 29,8; 29,8; 29,5; 22,8; 14,3. **HRMS** (FD(MS)): m/z [M]⁺ gefunden: 538,4537; berechnet für [C₄₀H₅₈]⁺: 538,4539.

3.4.2.4 1,6-Bis(2-octyldodecyl)pyren (41b)



Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 3.4.2.2 wird die Synthese ausgehend von 1,6-Dibrompyren (2,00 g, 5,55 mmol) und 9-Methylenonadecan (7,80 g, 4,4 Äq., 27,8 mmol) durchgeführt. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Hexan) als ein leicht gelblicher Feststoff in einer Ausbeute von 56% (2,30 g, 3,13 mmol) erhalten. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8,23 (d, *J* = 9,2 Hz, 2H, H-4); 8,07 (dd, *J* = 13,8; 8,5 Hz, 4H, H-2+H-3); 7,82 (d, *J* = 7,7 Hz, 2H, H-1); 3,25 (d, *J* = 7,3 Hz, 4H, H-5); 1,95 (p, *J* = 6,4 Hz, 2H, H-6); 1,48–1,23 (m, 64H, H-7); 0,89 (dt, *J* = 11,1; 7,0 Hz, 12H, H-8). **¹³C{¹H}-NMR** (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 136,3; 129,6; 129,5; 128,5; 127,3; 125,7; 124,2; 123,0; 40,2; 38,8; 36,3; 33,8; 33,8; 32,1; 32,1; 30,2; 29,9; 29,8; 29,8; 29,8; 29,7; 29,7; 29,6; 29,5; 29,5; 28,0; 26,8; 22,9; 22,8; 14,3; 14,3. **HRMS** (FD(MS)): m/z [M]⁺ gefunden: 762,7038; berechnet für [C₅₆H₉₀]⁺: 762,7043.

3.4.2.5 1,6-Bis(4-dodecylphenyl)pyren (41c)

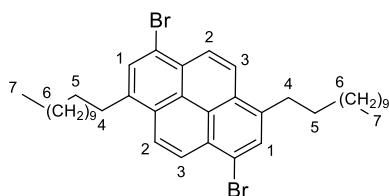


In einem Schlenk-Kolben werden unter Argon-Atmosphäre 1,6-Dibrompyren (500 mg, 1,39 mmol), 2-(4-Dodecylphenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**48**, 1,55 g, 3,0 Äq. 4,17 mmol), Kaliumphosphat (1,18 g, 5,55 mmol, 4,0 Äq.) und 1,1'-Bis(diphenylphosphin)ferrocen-palladium(II)-dichlorid (5 mol%, 50,8 mg, 69,4 µmol) vorgelegt und DMF (14 ml) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für drei Tage bei 135 °C erhitzt. Danach wird Wasser hinzugegeben und die wässrige Phase wird mit Chloroform extrahiert (3x50 ml). Die vereinigte organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderterem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt (Hexan) und das Produkt wird in einer Ausbeute von 87% (833 mg, 1,21 mmol) als ein weißer Feststoff erhalten. ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8,24 (d, *J* = 9,2 Hz, 2H, H-4); 8,19 (d, *J* = 7,8 Hz, 2H, H-2); 8,04 (d, *J* = 9,2 Hz, 2H, H-3); 8,00 (d, *J* = 7,8 Hz, 2H, H-1); 7,57 (d, *J* = 7,7 Hz, 4H, H-5); 7,40 (d, *J* = 7,7 Hz, 4H, H-6); 2,77 (t, *J* = 7,8 Hz, 4H, H-7); 1,76 (q, *J* = 7,7 Hz, 4H, H-8); 1,50–1,26 (m, 36H, H-9); 0,92 (t, *J* = 6,9 Hz, 6H, H-10). ¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 142,2; 138,7; 138,0; 130,6; 130,5; 129,1; 128,6; 127,9; 127,5; 125,5; 125,4; 124,5; 36,0; 32,1; 31,7; 29,9; 29,8; 29,8; 29,7; 29,5; 22,9; 14,3. HRMS (FD(MS)): m/z [M]⁺ gefunden: 690,5156; berechnet für [C₅₂H₆₆]⁺: 690,5165.

3.4.2.6 Allgemeine Vorschrift zur Synthese von 1,6-Dibrom-3,8-di-alkyl/aryl-pyrenen

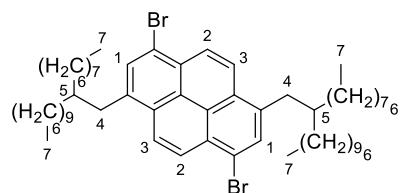
In einem Zweihalskolben wird unter Argon-Atmosphäre bei 0 °C zu einer Lösung aus 1,6-Bis(4-alkyl/aryl)pyren (1,0 Äq.) in Dichlormethan (30 mM) tropfenweise Brom (2,5 Äq.) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt und für 30 Minuten gerührt. Die Reaktion wird mit Methanol gestoppt und der ausgefallene Feststoff abgenutscht. Der Feststoff wird mit Methanol und kaltem Hexan gewaschen. Das Produkt wurde ohne weitere Aufreinigung weiterverarbeitet.

3.4.2.7 1,6-Dibrom-3,8-didodecylpyren (**28a**)



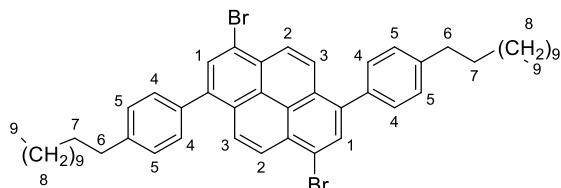
Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 3.4.2.6 wird die Synthese ausgehend von 1,6-Didodecylpyren (1,50 g, 2,78 mmol) durchgeführt. Das Produkt wird in einer Ausbeute von 96% (1,87 g, 2,68 mmol) als ein gelber Feststoff erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 8,50 (d, *J* = 9,5 Hz, 2H, H-3); 8,31 (d, *J* = 9,5 Hz, 2H, H-2); 8,20 (s, 2H, H-1); 3,34 (t, *J* = 7,8 Hz, 4H, H-4); 1,93 (p, *J* = 7,6 Hz, 4H, H-5); 1,62–1,29 (m, 36H, H-6); 0,96 (t, *J* = 6,8 Hz, 6H, H-7). **¹³C{¹H}-NMR** (151 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 139,0; 131,9; 128,8; 128,4; 126,5; 126,3; 124,1; 120,7; 33,5; 32,1; 31,8; 29,9; 29,8; 29,7; 29,7; 29,4; 22,8; 14,2. **HRMS** (FD(MS)): m/z [M]⁺ gefunden: 694,2737; berechnet für [C₄₀H₅₆Br₂]⁺: 694,2749.

3.4.2.8 1,6-Dibrom-3,8-bis(2-octyldodecyl)pyren (28c)



Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 3.4.2.6 wird die Synthese ausgehend von 1,6-Bis(2-octyldodecyl)pyren (1,00 g, 1,36 mmol) durchgeführt. Das Produkt fällt durch die Zugabe von Methanol nicht aus, daher wird eine gesättigte Natriumthiosulfat-Lösung hinzugegeben, die wässrige Phase mit Dichlormethan (3 x 50 ml) extrahiert und die vereinigte organische Phase über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und im Anschluss das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Hexan). 1,6-Dibrom-3,8-bis(2-octyldodecyl)pyren wird in einer Ausbeute von 75% (0,91 g, 1,00 mmol) als ein gelbes Öl erhalten. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8,38 (d, *J* = 9,5 Hz, 2H, H-3); 8,18 (d, *J* = 9,6 Hz, 2H, H-2); 8,05 (s, 2H, H-1); 3,15 (d, *J* = 7,3 Hz, 4H, H-4); 1,88 (p, *J* = 6,4 Hz, 2H, H-5); 1,43–1,17 (m, 64H, H-6); 0,87 (dt, *J* = 9,5; 7,1 Hz, 12H, H-7). **¹³C{¹H}-NMR** (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 137,8; 132,9; 128,9; 128,1; 126,3; 126,0; 124,2; 120,2; 40,2; 38,5; 33,7; 33,7; 32,1; 32,0; 30,2; 29,9; 29,8; 29,8; 29,8; 29,7; 29,5; 29,5; 26,7; 22,8; 22,8; 14,3; 14,3. **HRMS** (FD(MS)): m/z [M]⁺ gefunden: 918,5265; berechnet für [C₅₆H₈₈Br₂]⁺: 918,5253.

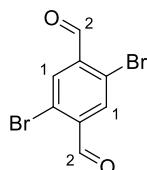
3.4.2.9 1,6-Dibrom-3,8-bis(4-dodecylphenyl)pyren (28d)



Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 3.4.2.6 wird die Synthese ausgehend von 1,6-Bis(4-dodecylphenyl)pyren (780 mg, 1,13 mmol) durchgeführt. Das Produkt wird in einer Ausbeute von 80% (765 mg, 901 µmol) als ein gelber Feststoff erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8,41 (d, *J* = 9,5 Hz, 2H, H-3); 8,28 (s, 2H, H-1); 8,24 (d, *J* = 9,5 Hz, 2H, H-2); 7,51 (d, *J* = 7,7 Hz, 4H, H-4); 7,38 (d, *J* = 7,7 Hz, 4H, H-5); 2,76 (t, *J* = 7,8 Hz, 4H, H-6); 1,74 (q, *J* = 7,6 Hz, 4H, H-7); 1,50–1,24 (m, 36H, H-8); 0,90 (t, *J* = 6,9 Hz, 6H, H-9). **¹³C{¹H}-NMR** (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 142,9; 139,2; 137,0; 132,4; 130,5; 129,0; 128,8; 128,5; 126,9; 126,3; 126,2; 120,4; 36,0; 32,1; 31,7; 29,9; 29,8; 29,7; 29,6; 29,5; 22,9; 14,3. **HRMS (FD(MS))**: m/z [M]⁺ gefunden 846,3365; berechnet für [C₅₂H₆₄Br₂]⁺: 846,3375.

3.4.3 Synthese der Aldehyd-Monomere

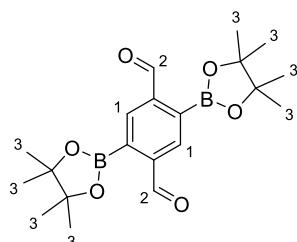
3.4.3.1 2,5-Dibromterephthalaldehyd (56)



In einem Dreihalskolben wird unter Argon-Atmosphäre Terephthaldialdehyd (10,0 g, 73,1 mmol, 1,0 Äq.) in konzentrierter Schwefelsäure (120 ml) gelöst und auf 60 °C erhitzt. Anschließend wird *N*-Bromsuccinimid (29,2 g, 161,0 mmol, 2,2 Äq.) portionsweise über 15 Minuten hinzugefügt. Der Reaktionsansatz wird dann für drei Stunden bei 60 °C erhitzt. Die Reaktionslösung wird zur Aufarbeitung in ein Eis-Wasser-Gemisch gegeben und der entstandene weiße Feststoff wird abfiltriert. Der Feststoff wird mit Dichlormethan aufgenommen und die organische Phase mit gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderter Druck entfernt. 2,5-Dibromterephthalaldehyd wird nach Umkristallisation aus Chloroform in einer Ausbeute von 56% (11,96 g, 40,97 mmol) als gelber Feststoff in Form von feinen Nadeln isoliert. **¹H-NMR** (600 MHz,

CDCl_3): δ [ppm] = 10,34 (d, J = 1,1 Hz, 2H, H-2); 8,15 (d, J = 1,0 Hz, 2H, H-1). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 189,9; 137,5; 135,1; 125,6. HRMS (FD(MS)): m/z [M]⁺ gefunden 289,8594; berechnet für $[\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{Br}_2]^+$: 289,8573.

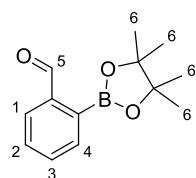
3.4.3.2 2,5-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)terephthalaldehyd (29)



In einem Schlenk-Kolben werden unter Argon-Atmosphäre 2,5-Dibromterephthalaldehyd (1,00 g, 3,43 mmol), Bis(pinacolato)diboron (2,61 g, 10,3 mmol, 3,0 Äq.), Kaliumacetat (1,51 g, 4,5 Äq., 15,4 mmol) und 1,1'-Bis(diphenylphosphin)ferrocen-palladium(II) dichlorid (125 mg, 171 μmol , 5 mol%) in 1,4-Dioxan (23 ml) gelöst. Das Reaktionsgemisch wird bei 90 °C für 18 Stunden gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von Wasser beendet und die Reaktionslösung anschließend mit Ethylacetat (4 x 100 ml) extrahiert und die organische Phase wird über MgSO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel werden unter verminderem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Cyclohexan: Ethylacetat, 100:0 → 90:10) und anschließend aus Hexan: Ethylacetat umkristallisiert. 2,5-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)terephthalaldehyd wird in einer Ausbeute von 53% (0,70 g, 1,80 mmol) als ein weißer Feststoff erhalten. ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 10,59 (s, 2H, H-2); 8,38 (s, 2H, H-1); 1,41 (s, 24H, H-3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 194,2; 143,4; 135,3; 85,0; 25,0.* HRMS (FD(MS)): m/z [M]⁺ gefunden: 387,2152; berechnet für $[\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{B}_2\text{O}_6\text{H}]^+$: 387,2152.

* Die NMR-Signale stimmen mit denen aus der Literatur überein.^[242]

3.4.3.3 2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzaldehyd (32)



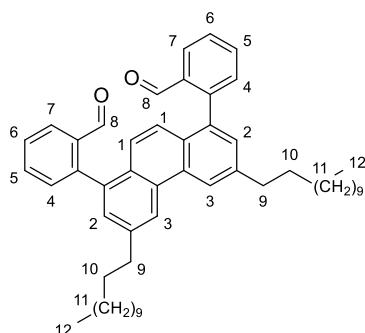
In einem Schlenk-Kolben werden unter Argon-Atmosphäre 2-Brombenzaldehyd (4,00 g, 3,07 ml, 21,6 mmol), Bis(pinacolato)diboron (8,78 g, 17,3 mmol, 1,6 Äq.), Kaliumacetat (6,37 g, 64,9 mmol, 3,0 Äq.) und 1,1‘Bis(diphenylphosphin)ferrocen-palladium(II)-dichlorid (791 mg, 1,08 mmol, 5 mol%) in 1,4-Dioxan (18 ml) gelöst. Das Reaktionsgemisch wird bei 90 °C für 18 Stunden gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von Wasser beendet und die Reaktionslösung anschließend mit Ethylacetat (4x100 ml) extrahiert und die vereinigte organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter verminderterem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Cyclohexan: Ethylacetat, 100:0 → 95:5). 2,5-2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzaldehyd wird in einer Ausbeute von 81% (4,04 g, 17,4 mmol) als ein bräunliches Öl erhalten. ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 10,54 (s, 1H, H-5); 7,96 (dd, J = 7,5; 1,5 Hz, 1H, H-1); 7,86 (dd, J = 7,2; 1,6 Hz, 1H, H-4); 7,64–7,49 (m, 2H, H-2+H-3); 1,40 (s, 12H, H-6). ¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 194,8; 141,5; 135,6; 133,1; 130,9; 128,0; 84,6; 25,0. HRMS (APCI): m/z [M+H]⁺ gefunden: 233,1366; berechnet für [C₁₃H₁₇BO₃+H]⁺: 233,1344.

3.4.4 Synthese der Modellverbindungen

3.4.4.1 Allgemeine Synthesevorschrift zur Herstellung der Präkursor-Modellverbindungen

In einem 20 ml-Mikrowellengefäß werden unter Argon-Atmosphäre das entsprechende Phenanthren- oder Pyren-Monomer (1,0 Äq.), 2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzaldehyd (2,05 Äq.), Kaliumcarbonat (5,0 Äq.) sowie Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) vorgelegt und in einem Toluol/ Wasser-Gemisch (32 mM, 4:1) gelöst und ein Tropfen Aliquat 336 hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für drei Tage bei 115 °C erhitzt. Nach Abschluss dieser Zeit wird Wasser hinzugegeben und die wässrige Phase wird mit Chloroform extrahiert (3 x 50 ml). Die vereinigte organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wird unter verminderterem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird im Anschluss säulenchromatographischen aufgereinigt.

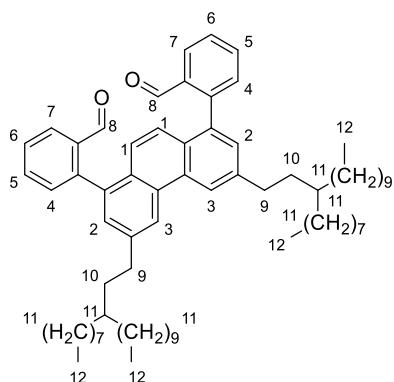
3.4.4.2 2,2'-(3,6-Didodecylphenanthren-1,8-diyl)dibenzaldehyd (58a)



Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 3.4.4.1 wird die Synthese ausgehend von 1,8-Dibrom-3,6-didodecylphenanthren (150 mg, 232 µmol) durchgeführt. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Hexan: Ethylacetat, 100:0 → 95:5) in quantitativer Ausbeute als ein gelbes Öl erhalten. **$^1\text{H-NMR}$ *** (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 9,55 (d, J = 9,1 Hz, 2H, H-8); 8,59 (d, J = 1,8 Hz, 2H, H-3); 7,98 (ddd, J = 7,8; 3,1; 1,4 Hz, 2H, H-7); 7,62 (tdd, J = 7,2; 5,2; 1,5 Hz, 2H, H-5); 7,50 (t, J = 7,6 Hz, 2H, H-6); 7,42–7,37 (m, 2H, H-4); 7,35 (dd, J = 4,9; 1,4 Hz, 2H, H-2); 7,16 (d, J = 8,2 Hz, 2H, H-1); 2,87 (t, J = 7,8 Hz, 4H, H-9); 1,73 (p, J = 7,5 Hz, 4H, H-10); 1,43–1,10 (m, 36H, H-11); 0,84–0,75 (m, 6H, H-12). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}-\text{NMR}$ *** (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 192,7; 192,6; 144,8; 144,7; 141,3; 141,3; 136,2; 134,9; 134,8; 134,2; 134,0; 132,2; 132,1; 130,5; 130,4; 130,4; 129,2; 129,2; 128,5; 127,5; 127,4; 124,2; 122,8; 36,9; 32,2; 32,2; 30,0; 30,0; 29,9; 29,8; 29,7; 23,0; 14,6. **HRMS** (APCI): m/z [M]⁺ gefunden: 722,5058; berechnet für $[\text{C}_{52}\text{H}_{66}\text{O}_2]^+$: 722,5057. **FT-IR** (ATR): ν [cm^{-1}] = 2923, 2852 (s, aliph. -C-H Valenzschwingungsbande), 1697 (s, C=O Valenzschwingungsbande), 1597 (w), 1465 (w), 1196 (w), 722 (s).

*Wie in der Literatur^[101,113] erscheinen in dem Wasserstoff- und Kohlenstoff-NMR-Spektren Signalaufspaltungen.

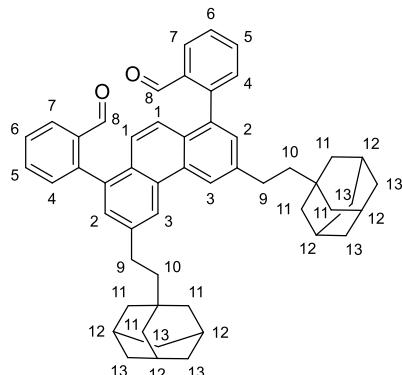
3.4.4.3 2,2'-(3,6-Bis(3-octyltridecyl)phenanthren-1,8-diyl)dibenzaldehyd (58b)



Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 3.4.4.1 wird die Synthese ausgehend von 1,8-Dibrom-3,6-bis(3-octyltridecyl)phenanthren (250 mg, 270 µmol) durchgeführt. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Hexan: Ethylacetat, 100:0 → 95:5) in einer Ausbeute von 87% (230 mg, 236 µmol) als ein gelbes Öl erhalten. **¹H-NMR*** (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 9,64 (d, J = 20,5 Hz, 2H, H-8); 8,65 (s, 2H, H-3); 8,08 (t, J = 7,6 Hz, 2H, H-7); 7,67 (dt, J = 13,5; 7,5 Hz, 2H, H-5); 7,56 (t, J = 7,6 Hz, 2H, H-4); 7,44 (dd, J = 13,6; 7,6 Hz, 2H, H-6); 7,40 (d, J = 8,3 Hz, 2H, H-2); 7,24 (d, J = 20,5 Hz, 2H, H-1); 2,93 (t, J = 8,2 Hz, 4H, H-8); 1,76 (q, J = 7,3 Hz, 4H, H-9); 1,49–1,23 (m, 66H, H-10); 0,88 (t, J = 6,9 Hz, 12H, H-11). **¹³C{¹H}-NMR*** (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 192,2; 192,1; 144,8; 144,7; 141,4; 141,3; 136,2; 136,2; 135,0; 134,9; 133,8; 133,6; 131,9; 131,9; 130,5; 130,4; 130,3; 130,2; 129,2; 129,1; 128,3; 127,3; 127,1; 124,0; 122,6; 37,5; 36,2; 34,0; 33,7; 32,1; 30,3; 29,9; 29,8; 29,8; 29,5; 26,9; 22,8; 14,3. **HRMS** (APCI): m/z [M]⁺ gefunden: 974,7858; berechnet für [C₇₀H₁₀₂O₂]⁺: 974,7874. **FT-IR** (ATR): ν [cm⁻¹] = 2921, 2851 (s, aliph. -C-H Valenzschwingungsbande), 1697 (s, C=O Valenzschwingungsbande), 1597 (w), 1456 (w), 1195 (w), 822 (w), 772 (w).

*Wie in der Literatur^[101,113] erscheinen in dem Wasserstoff- und Kohlenstoff-NMR-Spektren Signalaufspaltungen.

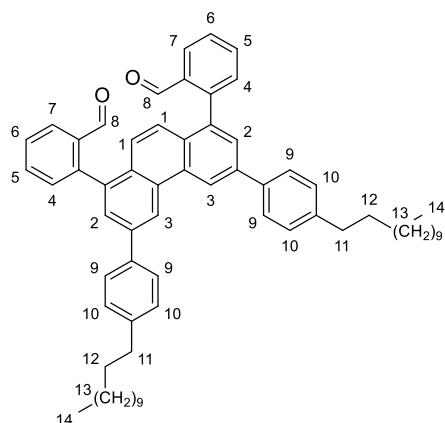
3.4.4.4 2,2'-(3,6-Bis(2-(adamantan-1-yl)ethyl)phenanthren-1,8-diyl)dibenzaldehyd (58c)



Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 3.4.4.1 wird die Synthese ausgehend von 1,1'-((1,8-Dibromphenanthren-3,6-diyl)bis(ethan-2,1-diyl))bis-adamantan (100 mg, 151 µmol) durchgeführt. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Hexan: Ethylacetat, 100:0 → 95:5) in einer Ausbeute von 92% (99 mg, 138 µmol) als ein orangefarbener Feststoff erhalten. **¹H-NMR*** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 9,64 (dd, *J* = 13,2, 0,8 Hz, 2H, H-8); 8,64 (d, *J* = 1,7 Hz, 2H, H-3); 8,08 (ddd, *J* = 7,9, 4,7, 1,5 Hz, 2H, H-7); 7,75–7,49 (2H, H-5); 7,56 (dq, *J* = 7,6, 1,2 Hz, 2H, H-4); 7,44 (td, *J* = 8,0, 1,3 Hz, 2H, H-6); 7,41–7,37 (m, 2H, H-2); 7,24 (d, *J* = 13,8 Hz, 2H, H-1); 2,95–2,86 (m, 4H, H-9); 2,05–1,99 (m, 6H, H-7); 1,81–1,66 (m, 12H, H-12+H-13); 1,65 (d, *J* = 2,9 Hz, 12H, H-11); 1,61–1,52 (m, 4H, H-10). **¹³C{¹H}-NMR*** (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 192,1; 192,0; 144,6; 144,6; 141,7; 141,7; 136,0; 136,0; 134,8; 134,7; 133,7; 133,4; 131,8; 131,7; 130,3; 130,2; 130,2; 130,1; 129,0; 128,8; 128,6; 128,2; 128,1; 128,1; 127,1; 127,0; 126,3; 123,8; 122,5; 99,9; 82,6; 47,2; 42,5; 37,2; 32,7; 29,9; 28,8; 24,3; 22,2. **HRMS** (APCI): m/z [M+H]⁺ gefunden: 711,4200; berechnet für [C₅₂H₅₄O₂+H]⁺: 711,4197. **FT-IR** (ATR): ν [cm⁻¹] = 2896, 2843 (s, aliph. -C-H Valenzschwingungsbande), 1695 (s, C=O Valenzschwingungsbande), 1596 (s), 1449 (w), 1262 (w), 1196 (w), 872 (w), 823 (w), 773 (w), 738 (w).

*Wie in der Literatur^[101,113] erscheinen in dem Wasserstoff- und Kohlenstoff-NMR-Spektren Signalaufspaltungen.

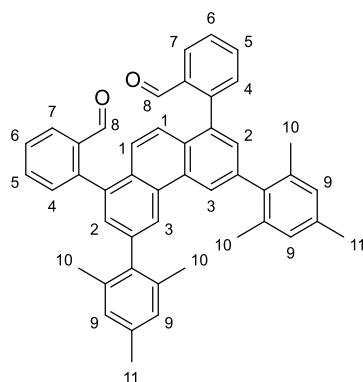
3.4.4.5 2,2'-(3,6-Bis(4-dodecylphenyl)phenanthren-1,8-diyl)dibenzaldehyd (58d)



Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 3.4.4.1 wird die Synthese ausgehend von 1,8-Dibrom-3,6-bis(4-dodecylphenyl)phenanthren (100 mg, 121 µmol) durchgeführt. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Hexan/ Ethylacetat 100:0 → 95:5) in einer Ausbeute von 92% (97 mg, 111 µmol) als ein bräunlicher Feststoff erhalten. **¹H-NMR*** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 9,75 (d, *J* = 12,3 Hz, 2H, H-8); 9,14 (t, *J* = 1,5 Hz, 2H, H-3); 8,12 (ddd, *J* = 7,9; 4,4; 1,4 Hz, 2H, H-6); 7,83 (dd, *J* = 6,1; 1,6 Hz, 2H, H-2); 7,78–7,73 (m, 4H, H-9); 7,70 (ddd, *J* = 8,9; 7,5; 1,5 Hz, 2H, H-5); 7,60 (tt, *J* = 8,0; 1,3 Hz, 2H, H-7); 7,54–7,48 (m, 2H, H-4); 7,38 (d, *J* = 1,7 Hz, 2H, H-1); 7,35 (d, *J* = 7,1 Hz, 4H, H-10); 2,75–2,67 (m, 4H, H-11); 1,75–1,65 (m, 4H, H-12); 1,44–1,24 (m, 36H, H-13); 0,92–0,84 (m, 6H, H-14). **¹³C{¹H}-NMR*** (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 192,1; 191,9; 144,4; 144,3; 143,1; 139,3; 139,2; 138,1; 138,1; 136,9; 136,9; 135,0; 134,9; 134,0; 133,7; 132,0; 131,9; 131,1; 131,0; 130,1; 130,0; 129,3; 128,9; 128,7; 128,6; 127,7; 127,5; 127,4; 124,7; 121,6; 35,8; 32,1; 31,7; 29,8; 29,8; 29,8; 29,7; 29,5; 22,8; 14,3. **HRMS (APCI):** m/z [M+H]⁺ gefunden: 875,5772; berechnet für [C₆₄H₇₄O₂+H]⁺: 875,5762. **FT-IR (ATR):** ν [cm⁻¹] = 2921, 1851 (s, aliph. -C-H Valenzschwingungsbande), 1695 (s, C=O Valenzschwingungsbande), 1596 (s), 1466 (w), 1389 (w), 1196 (w), 886 (w), 820 (w), 771 (s).

* Wie in der Literatur^[101,113] erscheinen in dem Wasserstoff- und Kohlenstoff-NMR-Spektren Signalaufspaltungen.

3.4.4.6 2,2'-(3,6-Dimesitylphenanthren-1,8-diyl)dibenzaldehyd (58e)

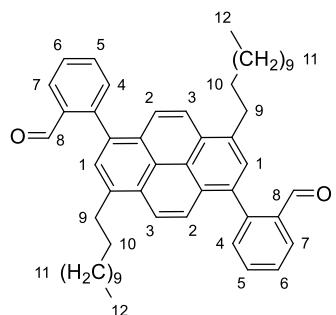


Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 3.4.4.1 wird die Synthese ausgehend von 1,8-Dibrom-3,6-dimesitylphenanthren (100 mg, 175 µmol) durchgeführt. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Hexan: Ethylacetat, 100:0 → 95:5) in einer Ausbeute von 85% (93 mg, 149 µmol) als ein bräunlicher Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ * (600 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 9,80 (dd, J = 10,8; 0,8 Hz, 2H, H-8); 8,63 (t, J = 1,4 Hz, 2H, H-3); 8,11 (ddd, J = 7,8; 3,1; 1,4 Hz, 2H, H-7); 7,70 (tdd, J = 8,0; 6,6; 1,5 Hz, 2H, H-5); 7,59 (ddt, J = 7,5; 6,3; 1,2 Hz, 2H, H-6); 7,50 (ddd, J = 7,6; 5,0; 1,3 Hz, 2H, H-4); 7,46–7,41 (m, 4H, H-1+ H-2); 6,99 (s, 4H, H-9); 2,36 (s, 6H, H-11); 2,12 (dd, J = 14,8; 8,5 Hz, 12H, H-10). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ *** (151 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 191,9; 191,7; 144,2; 144,2; 139,4; 139,4; 138,2; 138,2; 137,3; 136,6; 136,6; 136,1; 136,0; 135,9; 135,8; 135,0; 135,0; 133,9; 133,7; 131,9; 131,9; 131,1; 131,0; 130,8; 130,8; 129,6; 129,5; 128,5; 128,5; 128,5; 128,4; 128,4; 127,6; 127,5; 124,8; 124,3; 27,1; 25,0; 24,5; 21,2; 21,2; 21,2; 21,1. **HRMS** (APCI): m/z [$\text{M}+\text{H}]^+$ gefunden: 623,2948; berechnet für $[\text{C}_{46}\text{H}_{38}\text{O}_2+\text{H}]^+$: 623,2945. **FT-IR** (ATR): ν [cm^{-1}] = 2917, 2841 (s, aliph. -C-H Valenzschwingungsbande), 1695 (s, C=O Valenzschwingungsbande), 1596 (s), 1474 (w), 1477 (w), 1389 (w), 1266 (w), 1196 (s), 851 (w), 816 (w), 773 (s) 625 (w).

* Wie in der Literatur^[101,113] erscheinen in dem Wasserstoff- und Kohlenstoff-NMR-Spektren Signalaufspaltungen.

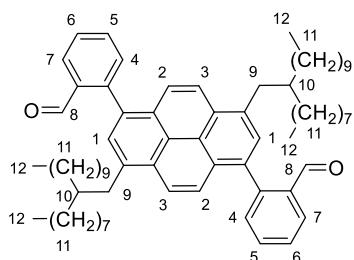
3.4.4.7 2,2'-(3,8-Didodecylpyren-1,6-diyl)dibenzaldehyd (59a)



Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 3.4.4.1 wird die Synthese ausgehend von 1,6-Dibrom-3,8-didodecylpyren (300 mg, 947 µmol) durchgeführt. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Hexan: Ethylacetat, 100:0 → 95:5) in einer Ausbeute von 68% (218 mg, 292 µmol) als ein gelber Feststoff erhalten. **¹H-NMR*** (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 9,69 (d, J = 4,6 Hz, 2H, H-8); 8,26–8,17 (m, 4H, H-2+ H-7); 7,86–7,75 (m, 6H, H-1+ H-3+ H-5); 7,66 (t, J = 7,5 Hz, 2H, H-6); 7,60 (dt, J = 7,6; 1,7 Hz, 2H, H-4); 3,36–3,28 (m, 4H, H-9); 1,90–1,78 (m, 4H, H-10); 1,51–1,18 (m, 36H, H-11); 0,87 (t, J = 6,8 Hz, 6H, H-12). **¹³C{¹H}-NMR*** (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 192,3; 192,2; 145,1; 145,0; 137,0; 135,2; 135,1; 133,8; 133,7; 132,8; 132,3; 132,3; 130,1; 128,9; 128,7; 128,4; 127,4; 127,3; 125,6; 125,6; 125,2; 123,6; 33,8; 32,0; 30,0; 29,8; 29,8; 29,7; 29,7; 29,6; 29,4; 25,1; 25,0; 24,7; 24,2; 22,8; 14,2. **HRMS** (FD(ES)): m/z [M]⁺ gefunden: 746,5054; berechnet für [C₅₄H₆₆O₂]⁺: 746,5063. **FT-IR** (ATR): ν [cm⁻¹] = 2918, 2848 (s, aliph. -C-H Valenzschwingungsbande), 1693 (s, C=O Valenzschwingungsbande), 1652 (s), 1594 (s), 1506 (w), 1465 (w), 1390 (w), 1260 (w), 1219 (w), 1193 (w), 824 (w), 813 (w), 770 (s), 740 (w).

* Wie in der Literatur^[101,113] erscheinen in dem Wasserstoff- und Kohlenstoff-NMR-Spektren Signalaufspaltungen.

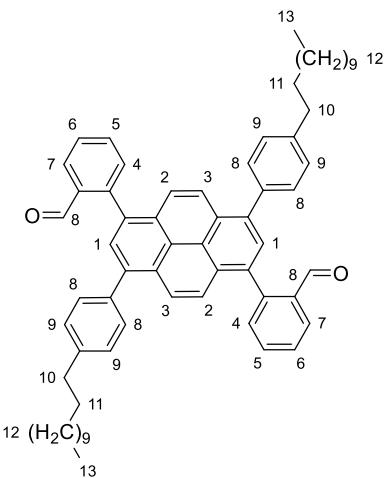
3.4.4.8 2,2'-(3,8-Bis(2-octyldodecyl)pyren-1,6-diyl)dibenzaldehyd (59b)



Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 3.4.4.1 wird die Synthese ausgehend von 1,6-Dibrom-3,8-bis(2-octyldodecyl)pyren (150 mg, 358 µmol) durchgeführt. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Hexan: Ethylacetat, 100:0 → 95:5) in quantitativer Ausbeute als ein gelber Feststoff erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 9,60 (d, *J* = 9,5 Hz, 2H, H-8); 8,15 (d, *J* = 9,6 Hz, 2H, H-2); 8,10 (d, *J* = 7,9 Hz, 2H, H-7); 7,76 - 7,70 (m, 6H, H-1+ H-3+ H-4); 7,61 (t, *J* = 7,6 Hz, 2H, H-6); 7,53 (t, *J* = 7,8 Hz, 2H, H-5); 3,16 (qd, *J* = 14,0; 7,1 Hz, 4H, H-9); 1,84 (p, *J* = 6,3 Hz, 2H, H-10); 1,36–1,03 (m, 64H, H-11); 0,84–0,73 (m, 12H, H-12). **¹³C{¹H}-NMR*** (151 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 192,5; 192,5; 145,1; 145,1; 136,4; 135,2; 134,2; 134,1; 132,6; 132,5; 131,4; 129,4; 129,4; 128,8; 128,6; 127,6; 127,5; 125,7; 125,7; 125,2; 124,0; 40,3; 38,9; 33,9; 33,9; 33,8; 33,8; 32,2; 32,1; 32,1; 30,4; 30,4; 30,4; 30,4; 30,4; 30,3; 30,0; 30,0; 29,9; 29,9; 29,9; 29,8; 29,6; 29,6; 29,6; 29,5; 26,8; 26,7; 26,7; 23,0; 22,9; 14,5; 14,5. **HRMS** (APCI): m/z [M+H]⁺ gefunden: 971,7638; berechnet für [C₇₀H₉₈O₂+H]⁺: 971,7640. **FT-IR** (ATR): ν [cm⁻¹] = 2954, 2920, 2849 (s, aliph. -C-H Valenzschwingungsbande), 1695 (s, C=O Valenzschwingungsbande), 1596 (s), 1465 (s), 1389 (w), 1261 (w), 1220 (w), 1194 (w), 824 (w), 771 (s).

* Wie in der Literatur^[101,113] erscheinen in dem Wasserstoff- und Kohlenstoff-NMR-Spektren Signalaufspaltungen.

3.4.4.9 2,2'-(3,8-Bis(4-dodecylphenyl)pyren-1,6-diyl)dibenzaldehyd (59c)



Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 3.4.4.1 wird die Synthese ausgehend von 1,6-dibromo-3,8-bis(4-dodecylphenyl)pyren (300 mg, 353 µmol) durchgeführt. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Hexan: Ethylacetat, 100:0 → 95:5) in einer Ausbeute von 61% (195 mg, 217 µmol) als ein gelber Feststoff erhalten.

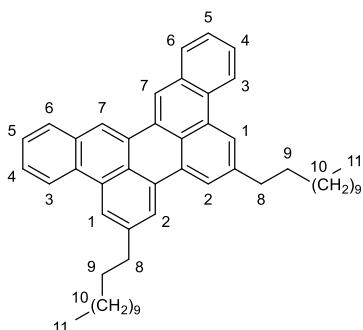
¹H-NMR* (600 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 9,68 (d, *J* = 8,1 Hz, 2H, H-8); 8,19 (d, *J* = 9,5 Hz, 2H, H-2); 8,08 (dd, *J* = 7,9; 1,4 Hz, 2H, H-7); 7,93 (d, *J* = 2,4 Hz, 2H, H-1); 7,75–7,69 (m, 4H, H-3+ H-4); 7,61–7,54 (m, 4H, H-5+ H-6); 7,48 (d, *J* = 7,7 Hz, 4H, H-8); 7,27 (d, *J* = 7,9 Hz, 4H, H-9); 2,64 (t, *J* = 7,7 Hz, 4H, H-10); 1,63 (q, *J* = 7,5 Hz, 4H, H-11); 1,38–1,15 (m, 36H, H-12); 0,81 (t, *J* = 7,0 Hz, 6H, H-13). **¹³C{¹H}-NMR*** (151 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 192,6; 144,7; 144,6; 142,8; 142,5; 138,0; 138,0; 137,6; 135,1; 135,1; 134,2; 134,2; 133,1; 132,6; 130,7; 130,6; 129,6; 129,6; 129,0; 128,9; 128,8; 127,8; 127,7; 126,6; 125,6; 125,5; 125,4; 36,0; 35,1; 34,7; 32,2; 31,8; 31,7; 30,7; 30,5; 30,0; 30,0; 29,9; 29,9; 29,8; 29,7; 29,7; 24,8; 23,0; 14,5. **HRMS** (APCI): m/z [M+H]⁺ gefunden: 899,5753; berechnet für [C₆₆H₇₄O₂+H]⁺: 899,5762. **FT-IR** (ATR): ν [cm⁻¹] = 2918, 2850 (s, aliph. -C-H Valenzschwingungsbande), 1694 (s, C=O Valenzschwingungsbande), 1652 (s), 1595 (s), 1501 (w), 1462 (w), 1388 (w), 1262 (w), 1218 (w), 1194 (w), 1007 (w), 835 (w), 772 (s).

* Wie in der Literatur^[101,113] erscheinen in dem Wasserstoff- und Kohlenstoff-NMR-Spektren Signalaufspaltungen.

3.4.4.10 Allgemeine Synthesevorschrift zur Synthese der Modellverbindungen

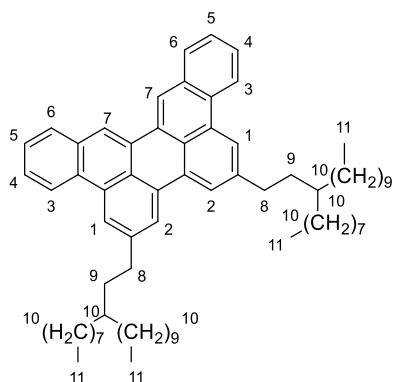
In einem Zweihalskolben wird unter Argon-Atmosphäre die entsprechende Präkursor-Modellverbindung (1,0 Äq.) vorgelegt und in Chloroform (0,50 mM) gelöst. Unter ständigem Rühren wird eine Lösung aus Zinn(II)-chlorid-Dihydrat (43,0 Äq.), gelöst in Isopropanol (500 Äq.), hinzugeropft. Im Anschluss wird konzentrierte Schwefelsäure (363 Äq.) ebenfalls hinzugeropft und das Reaktionsgemisch wird für 18 Stunden unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abschluss dieser Zeit wird VE-Wasser und Chloroform hinzugegeben und die organische Phase wird mit VE-Wasser gewaschen (3 x 50 ml). Die vereinigte organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet und die Lösungsmittel unter verminderter Druck entfernt. Das Rohprodukt wird im Anschluss säulenchromatographisch aufgereinigt.

3.4.4.11 6,9-Didodecyldibenz[fg,ij]pentaphen (30a)



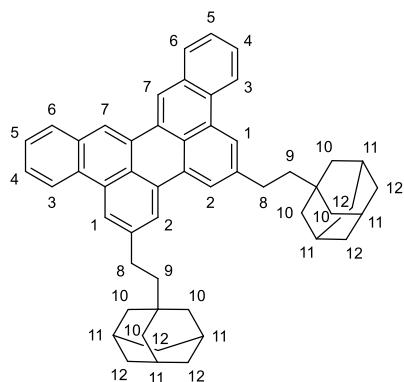
Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 3.4.4.10 wird die Synthese ausgehend von 2,2'-(3,6-Didodecylphenanthren-1,8-diyl)dibenzaldehyd (130 mg, 180 µmol) durchgeführt. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Hexan: Ethylacetat, 100:0 → 98:2) in einer Ausbeute von 74% (92 mg, 134 µmol) als ein gelblicher Feststoff erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 8,58 (d, *J* = 7,6 Hz, 2H, H-6); 8,46 (s, 2H, H-7); 8,36 (s, 2H, H-2); 8,18 (s, 2H, H-1); 7,92 (d, *J* = 7,7 Hz, 2H, H-3); 7,57 (q, *J* = 7,1; 5,7 Hz, 4H, H-4+H-5); 2,94 (t, *J* = 7,8 Hz, 4H, H-8); 1,87 (p, *J* = 7,6 Hz, 4H, H-9); 1,57–1,19 (m, 36H, H-10); 0,88 (t, *J* = 6,9 Hz, 6H, H-11). **¹³C{¹H}-NMR** (151 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 141,8; 132,8; 131,7; 131,5; 130,3; 129,4; 129,2; 127,2; 126,8; 125,8; 123,1; 122,6; 122,2; 120,6; 37,0; 32,1; 31,7; 29,9; 29,9; 29,8; 29,8; 29,7; 29,5; 22,8; 14,2. **HRMS** (FD(MS)): m/z [M]⁺ gefunden: 688,5297; berechnet für [C₅₂H₆₄]⁺: 688,5008. **UV/Vis** (THF): λ_{max} Abs. [nm] = 242, (254), (281), 292, 303, (368), 391, 413, 439. **PL** (THF, λ_{exc.} [nm] = 420): λ_{max} [nm] = 451, 480, 515, (560). **HOMO/LUMO-Energien und Bandlücke:** E_{HOMO} [eV] = -5,02; E_{LUMO} [eV] = -2,26; E_{g,opt} [eV] = 2,76. **FT-IR** (ATR): ν [cm⁻¹] = 3050 (w, arom. -C-H Valenzschwingungsbande), 2955, 2914, 2847 (s, aliph. -C-H Valenzschwingungsbande), 1609 (w), 1467 (w), 1220 (w), 878 (w), 856 (w), 772 (s), 748 (w).

3.4.4.12 6,9-Bis(3-octyltridecyl)dibenz[fg,ij]pentaphen (30b)



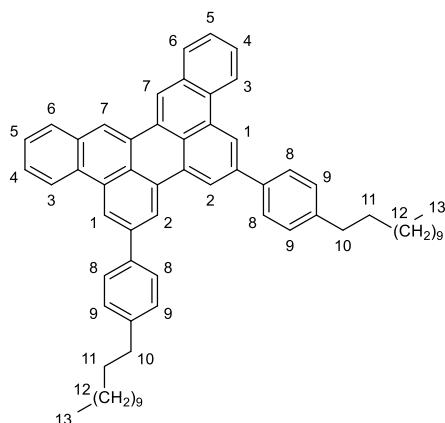
Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 3.4.4.10 wird die Synthese ausgehend von 2,2'-(3,6-Bis(3-octyltridecyl)phenanthren-1,8-diyl)dibenzaldehyd (230 mg, 236 µmol) durchgeführt. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Hexan: Ethylacetat, 100:0 → 98:2) in einer Ausbeute von 87% (192 mg, 204 µmol) als ein roter Feststoff erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 8,70–8,65 (m, 2H, H-3); 8,58 (s, 2H, H-7); 8,47 (s, 2H, H-1); 8,28 (s, 2H, H-2); 8,04–7,99 (m, 2H, H-6); 7,69–7,63 (m, 4H, H-4+H-5); 3,09–3,00 (m, 4H, H-8); 1,94–1,88 (m, 4H, H-9); 1,64–1,30 (m, 66H, H-10); 0,95 (td, *J* = 7,0; 2,7 Hz, 12H, H-11). **¹³C{¹H}-NMR** (151 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 145,2; 135,8; 134,7; 134,5; 133,3; 132,4; 132,1; 130,2; 129,7; 128,8; 126,0; 125,6; 125,1; 123,6; 77,4; 40,8; 39,2; 37,3; 37,2; 35,0; 33,3; 32,9; 32,9; 32,8; 32,8; 32,5; 32,4; 30,1; 25,8; 17,1. **HRMS** (MS(FD)): m/z [M]⁺ gefunden: 940,7825; berechnet für [C₇₀H₁₀₀]⁺: 940,7825. **UV/Vis** (THF): λ_{max} Abs. [nm] = 294, 306, (320), 415, 441. **PL** (THF, λ_{exc.} [nm] = 420): λ_{max} [nm] = 452, 481, 513, (560). **HOMO/LUMO-Energien und Bandlücke:** E_{HOMO} [eV] = -5,25; E_{LUMO} [eV] = -2,51; E_{g,opt} [eV] = 2,74. **FT-IR** (ATR): ν [cm⁻¹] = 3066 (w, arom. -C-H Valenzschwingungsbande), 2916, 2849 (s, aliph. -C-H Valenzschwingungsbande), 1611 (w), 1469 (s), 1455 (s), 1377(w), 1281 (w), 887 (w), 789 (w), 744 (s), 722 (w) 629 (w).

3.4.4.13 6,9-Bis(2-(adamantan-1-yl)ethyl)dibenz[fg,ij]pentaphen (30c)



Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 3.4.4.10 wird die Synthese ausgehend von 2,2'-(3,6-Bis(2-(adamantan-1-yl)ethyl)phenanthren-1,8-diyil)dibenzaldehyd (81 mg, 114 µmol) durchgeführt. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Hexan: Ethylacetat, 100:0 → 98:2) in einer Ausbeute von 56% (43 mg, 64 µmol) als ein dunkelorangener Feststoff erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 8,64 (d, *J* = 7,3 Hz, 2H, H-3); 8,52 (s, 2H, H-7); 8,42 (s, 2H, H-1); 8,22 (s, 2H, H-2); 7,98 (d, *J* = 7,4 Hz, 2H, H-6); 7,63 (q, *J* = 7,6; 5,8 Hz, 4H, H-4+ H-5); 3,01–2,93 (m, 4H, H-8); 2,10 (s, 6H, H-11); 1,88–1,78 (m, 12H, H-12); 1,77 (s, 12H, H-10); 1,73–1,67 (m, 4H, H-9). **¹³C{¹H}-NMR** (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 142,3; 132,3; 131,2; 131,0; 129,8; 128,9; 128,6; 126,7; 126,3; 125,2; 122,6; 122,2; 121,5; 120,1; 46,4; 42,6; 37,2; 32,6; 29,7; 28,9. **HRMS** (FD(MS)): m/z [M]⁺ gefunden: 676,4063; berechnet für [C₅₂H₅₂]⁺: 676,4069. **UV/Vis** (THF): λ_{max} Abs. [nm] = 242, (280), 293, 304, (371), 392, 414, 440. **PL** (THF, λ_{exc.} [nm] = 420): λ_{max} [nm] = 452, 481, 513, (560). **HOMO/LUMO-Energien und Bandlücke:** E_{HOMO} [eV] = -5,31; E_{LUMO} [eV] = -2,57; E_g^{opt} [eV] = 2,74. **FT-IR** (ATR): ν [cm⁻¹] = 3051 (w, arom. C-H-Valenzschwingungsbande), 2890, 2842 (s, aliph. C-H-Valenzschwingungsbande), 1604 (w), 1446 (w), 1220 (s), 876 (w), 848 (w), 772 (s), 741 (w).

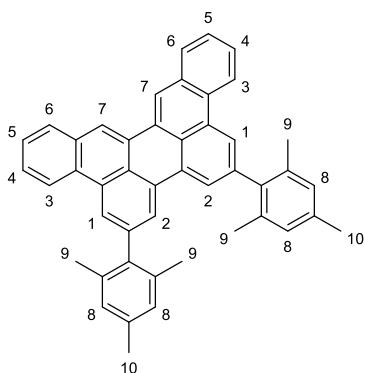
3.4.4.14 6,9-Bis(4-dodecylphenyl)dibenz[fg,ij]pentaphen (30d)



Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 3.4.4.10 wird die Synthese ausgehend von 2,2'-(3,6-Bis(4-dodecylphenyl)phenanthren-1,8-diyl)dibenzaldehyd (77,0 mg, 88 µmol) durchgeführt. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Hexan: Ethylacetat, 100:0 → 98:2) in einer Ausbeute von 88% (65 mg, 77 µmol) als ein dunkel-orangener Feststoff erhalten. **¹H-NMR** (400 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 8,58 (s, 2H, H-1); 8,52 (dt, *J* = 6,4; 3,6 Hz, 2H, H-3); 8,44 (s, 2H, H-2); 8,29 (s, 2H, H-7); 7,85 (dt, *J* = 7,2; 3,6 Hz, 2H, H-6); 7,70 (d, *J* = 7,7 Hz, 4H, H-8); 7,59 (dt, *J* = 6,1; 3,5 Hz, 4H, H-4+H-5); 7,38 (d, *J* = 7,8 Hz, 4H, H-9); 2,74 (t, *J* = 7,8 Hz, 4H, H-10); 1,74 (p, *J* = 7,7; 7,3 Hz, 4H, H-11); 1,49–1,18 (m, 36H, H-12); 0,89 (t, *J* = 6,6 Hz, 6H, H-13). **¹³C{¹H}-NMR** (151 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 143,0; 139,5; 138,7; 132,5; 131,5; 130,2; 129,4; 129,3; 128,7; 127,7; 127,5; 127,1; 126,1; 123,0; 121,3; 121,1; 120,9; 36,0; 32,3; 31,9; 30,1; 30,0; 30,0; 29,9; 29,7; 23,1; 14,6.* **HRMS** (FD(MS)): m/z [M]⁺ gefunden: 840,5635; berechnet für [C₆₄H₇₂]⁺: 840,5634. **UV/Vis** (THF): λ_{max} Abs. [nm] = 240, 315, 396, 419, 446. **PL** (THF, λ_{exc.} [nm] = 420): λ_{max} [nm] = 456, 487, 519, (561). **HOMO/LUMO-Energien und Bandlücke:** E_{HOMO} [eV] = -5,00; E_{LUMO} [eV] = -2,29; E_{g,opt} [eV] = 2,74. **FT-IR** (ATR): ν [cm⁻¹] = 3033 (w, arom. C-H-Valenzschwingungsbande), 2954, 2917, 2849 (s, aliph. C-H-Valenzschwingungsbande), 1917 (w), 1671 (w), 1605 (s), 1511 (s), 1466 (s), 1391 (w), 1259 (w), 1220 (s), 876 (w), 823 (w), 772 (s), 738 (w), 621 (w).

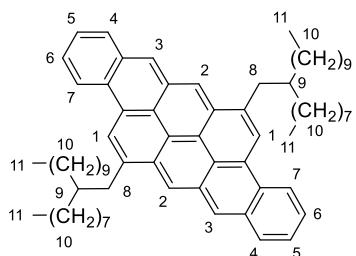
* Durch Überlappung zweier aromatischer Signale können nur 17 anstatt 18 erwarteten Signalen aufgeführt werden, das fehlende Signal ist jedoch durch 2D-NMR-Spektren nachweisbar.

3.4.4.15 6,9-Dimesityldibenz[fg,ij]pentaphen (30e)



Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 3.4.4.10 wird die Synthese ausgehend von 2,2'-(3,6-Dimesitylphenanthren-1,8-diyl)dibenzaldehyd (93 mg, 149 µmol) durchgeführt. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Hexan: Ethylacetat, 100:0 → 98:2) in einer Ausbeute von 81% (71 mg, 121 µmol) als ein dunkelbrauner Feststoff erhalten. **¹H-NMR** (400 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 8,66 (s, 2H, H-7); 8,53 (dd, *J* = 7,1; 2,5 Hz, 2H, H-3); 8,42 (d, *J* = 1,4 Hz, 2H, H-2); 8,12 (d, *J* = 1,5 Hz, 2H, H-1); 8,05–7,96 (m, 2H, H-6); 7,67–7,53 (m, 4H, H-4+H-5); 6,96 (s, 4H, H-8); 2,31 (s, 6H, H-10); 2,07 (s, 12H, H-9). **¹³C{¹H}-NMR** (151 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 140,3; 139,1; 137,2; 136,4; 132,6; 131,8; 131,7; 130,4; 129,5; 129,3; 128,7; 127,7; 127,3; 126,0; 123,8; 123,6; 123,3; 121,5; 21,5; 21,4. **HRMS** (FD(MS)): m/z [M]⁺ gefunden: 588,2805; berechnet für [C₄₆H₃₆]⁺: 588,2817. **UV/Vis** (THF): λ_{max} Abs. [nm] = 242, (280), 293, 304, (370), 392, 415, 441. **PL** (THF, λ_{exc.} [nm] = 420): λ_{max} [nm] = 451, 487, 521, (569). **HOMO/ LUMO-Energien und Bandlücke:** E_{HOMO} [eV] = -5,38; E_{LUMO} [eV] = -2,64; E_{g,opt} [eV] = 2,74. **FT-IR** (ATR): ν [cm⁻¹] = 3049 (w, arom. C-H-Valenzschwingungsbande), 2995, 2949, 2915 (s, aliph. C-H-Valenzschwingungsbande), 1612 (s), 1601 (w), 1568 (w), 1480 (w), 1444 (w), 1376 (w), 1220 (w), 875 (s), 845 (s), 772 (s), 735 (s), 656 (w).

3.4.4.16 6,14-Bis(2-octyldodecyl)tetracen[2,1,12,11-opqra]tetracen (31b)



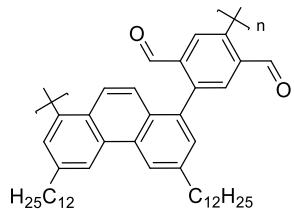
Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 3.4.4.10 wird die Synthese ausgehend von 2,2'-(3,8-Bis(2-octyldodecyl)pyren-1,6-diyl)dibenzaldehyd (120 mg, 124 µmol) durchgeführt. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Hexan: Ethylacetat, 100:0 → 98:2) in einer Ausbeute von 67% (78 mg, 83 µmol) als ein dunkelblauer Feststoff erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 9,01 (d, *J* = 8,5 Hz, 2H, H-4); 8,96 (s, 2H, H-2); 8,85 (s, 2H, H-3); 8,75 (s, 2H, H-1); 8,33 (d, *J* = 8,1 Hz, 2H, H-7); 7,80–7,72 (m, 4H, H-5+H-6); 3,37 (d, *J* = 7,3 Hz, 4H, H-8); 2,28–2,22 (m, 2H, H-9); 1,70–1,08 (m, 64H, H-10); 0,87–0,78 (m, 12H, H-11). **¹³C{¹H}-NMR** (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 138,2; 129,3; 129,1; 127,2; 125,8; 125,5; 125,0; 124,8; 123,5; 123,4; 122,4; 121,4; 39,8; 38,6; 34,5; 32,0; 30,4; 29,9; 29,9; 29,8; 29,5; 29,4; 27,1; 22,8; 22,8; 14,2; 14,1. **HRMS (FD(MS)):** m/z [M]⁺ gefunden: 936,7009; berechnet für [C₇₀H₉₆]⁺: 936,7512. **UV/Vis (THF):** λ_{max} Abs. [nm] = 254, 297, (330), 344, 421, 447, 511, 549, 593. **PL (THF, λ_{exc.} [nm] = 540):** λ_{max} [nm] = 598, 647, 705. **HOMO/ LUMO-Energien und Bandlücke:** E_{HOMO} [eV] = -5,22; E_{LUMO} [eV] = -3,16; E_g^{opt} [eV] = 2,06. **FT-IR (ATR):** ν [cm⁻¹] = 3056 (w, arom. -C-H Valenzschwingungsbande), 2954, 2918, 2850 (s, aliph. -C-H Valenzschwingungsbande), 1717 (w), 1619 (w), 1456 (s), 1376 (s), 1301 (w), 879 (s), 794 (w), 737 (s).

3.4.5 Synthese der Präkursor-Polymeren

3.4.5.1 Allgemeines Synthesevorschript der Präkursor-Polymeren

In einem 20 ml-Mikrowellengefäß werden unter Argon-Atmosphäre das entsprechende Phenanthren- oder Pyren-Monomer (1,0 Äq.), 2,5-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)terephthalaldehyd (1,0 Äq.), Kaliumphosphat (4,0 Äq.) und 1,1'-Bis(diphenylphosphin)ferrocen-palladium(II)dichlorid (10 mol%) vorgelegt und in trockenem DMF (49 mM) gelöst. Das Reaktionsgemisch wird für drei Tage auf 90 °C erhitzt. Nach Abschluss dieser Zeit wird das Reaktionsgemisch mit Chloroform verdünnt und die organische Phase mit Wasser (3 x 50 ml) gewaschen. Im Anschluss wird das Lösungsmittel unter verminderterem Druck entfernt und das Rohpolymer in eiskaltes Methanol gefällt. Über eine Soxhlet-Extraktion wird das Polymer im Anschluss fraktioniert. Das Lösungsmittel jeder Fraktion wird erneut unter verminderterem Druck weitgehend entfernt, die Polymer-Fraktionen in eiskaltes Methanol gefällt und die erhaltenen Feststoffe im Hochvakuum getrocknet.

3.4.5.2 PpPa

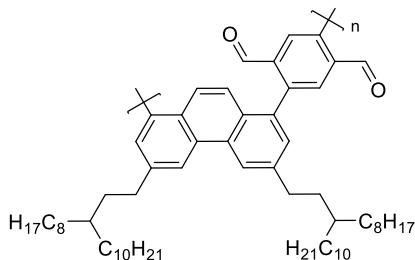


Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 3.4.5.1 wird die Synthese ausgehend von 1,8-Dibrom-3,6-didodecylphenanthren (300 mg, 446 µmol) und 2,5-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)terephthalaldehyd (181 mg, 446 µmol) durchgeführt. Das Produkt **PpPa** wird nach Fraktionierung durch Soxhlet-Extraktion als ein bräunlicher Feststoff erhalten. **¹H-NMR*** (400 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 9;91–9;47 (m, 2H), 8;82–6;97 (m, 8H), 8;30–6;97 (m, 4H), 2;88 (s, 2H), 2;04–0;33 (m, 50H). **¹³C{¹H}-NMR*** (151 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 191,1; 143,3; 141,5; 138,4; 131,7; 130,7; 128,8; 123,6; 123,3; 103,5; 99,8; 65,8; 37,9; 36,4; 34,2; 33,9; 33,6; 32,2; 30,5; 30,1; 30,0; 29,9; 29,7; 28,7; 28,2; 27,3; 27,1; 27,0; 23,0; 23,0; 22,9; 22,9; 22,8; 14,5; 14,5; 14,4. **UV/Vis*** (THF): λ_{max. Abs.} [nm] = 224, 264, (309) (Pentanol-Fraktion). **FT-IR (ATR)**: ν [cm⁻¹] = 2921, 2851 (s, aliph. -C-H Valenzschwingungsbande), 1693 (s, C=O Valenzschwingungsbande), 1605 (w), 1457 (s), 1378 (w), 1220 (s), 875 (w), 772 (s).

*: NMR- und IR-Spektren, sowie Absorptionsspektren wurden nur von der Pentanol-Fraktion aufgenommen.

Fraktion	Ausbeute	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	D	P _n
Pentanol	214 mg/ 75%	6400	16100	1,91	10
Aceton	2 mg/ 1%	7600	13500	1,77	12
Ethylacetat	3 mg/ 1%	10100	23000	2,27	16
Hexan	3 mg/ 1%	12600	38900	3,10	20
Dichlormethan	3 mg/ 1%	11700	30900	2,64	18
Chloroform	2 mg/ 1%	11300	35200	3,12	18
Tetrahydrofuran	17 mg/ 6%	16500	63600	3,86	26

3.4.5.3 PpPb

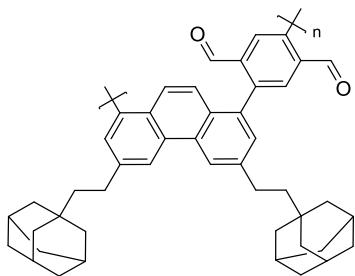


Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 3.4.5.1 wird die Synthese ausgehend von 1,8-Dibrom-3,6-bis(3-octyltridecyl)phenanthren (300 mg, 324 µmol) und 2,5-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)terephthalaldehyd (125 mg, 324 µmol) durchgeführt. Das Produkt **PpPb** wird nach Fraktionierung durch Soxhlet-Extraktion als ein bräunlicher Feststoff erhalten. **¹H-NMR*** (600 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 9,83–9,53 (m, 2H), 8,94–6,74 (m, 8H), 2,95–2,92 (m, 4H), 2,03–0,42 (m, 82H). **¹³C{¹H}-NMR*** (151 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 191,7; 141,2; 138,3; 129,9; 128,2; 123,9; 120,6; 117,0; 103,5; 65,8; 63,3; 37,0; 33,6; 32,8; 32,2; 30,0; 30,0; 29,9; 29,7; 28,7; 28,2; 27,3; 23,0; 22,9; 22,8; 22,8; 14,5; 14,5; 14,4. **UV/Vis*** (THF): λ_{max. Abs.} [nm] = 223, 265, (312) (Pentanol-Fraktion); 225, 264 (313) (Hexan-Fraktion). **FT-IR (ATR)** ν [cm⁻¹] = 2922, 2851 (s, aliph. -C-H Valenzschwingungsbande), 1693 (s, C=O Valenzschwingungsbande), 1605 (w), 1464 (w), 1377 (w), 1220 (s), 1056 (w), 874 (w), 825 (w), 772 (s), 722 (w).

*: NMR- und IR-Spektren wurden nur von der Pentanol-Fraktion aufgenommen, Absorptionsspektren von den Pentanol- und Hexan-Fraktionen.

Fraktion	Ausbeute	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	\overline{D}	P_n
Pentanol	117 mg/ 40%	7500	12000	1,60	8
Aceton	8 mg/ 3%	9000	21200	2,34	10
Ethylacetat	10 mg/ 3%	11600	21800	1,89	13
Hexan	37 mg/ 13%	14000	53200	3,81	16
Dichlormethan	3 mg/ 1%	16600	60700	3,65	18
Chloroform	2 mg/ 1%	20000	79500	3,97	22
Tetrahydrofuran	17 mg/ 6%	22100	100900	4,92	25

3.4.5.4 PpPc

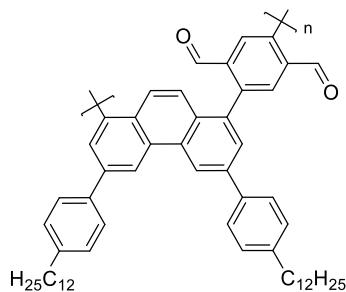


Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 3.4.5.1 wird die Synthese ausgehend von 1,1'-(1,8-Dibromphenanthren-3,6-diyl)bis(ethan-2,1-diyl)bis(adamantan) (375 mg, 567 µmol) und 2,5-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)terephthalaldehyd (219 mg, 567 µmol) durchgeführt. Das Produkt **PpPc** wird nach Fraktionierung durch Soxhlet-Extraktion als ein bräunlicher Feststoff erhalten. **1H-NMR** (600 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 9,84–9,46 (m, 2H), 8,87–6,72 (m, 8H), 3,09–2,60 (m, 4H), 2,21–1,07 (m, 34H). **13C{1H}-NMR** (151 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 190,1; 142,0; 137,6; 135,2; 130,6; 128,4; 123,3; 47,4; 42,8; 37,5; 32,9; 30,2; 29,1. **UV/Vis** (THF): λ_{max. Abs.} [nm] = 221, 266, 301, 314, (360) (Chloroform-Fraktion). **FT-IR (ATR)**: ν [cm⁻¹] = 2896, 2842 (s, aliph. -C-H Valenzschwingungsbande), 1691 (s, C=O Valenzschwingungsbande), 1601 (s), 1447 (s), 1314 (w), 1098 (w), 869 (w), 773 (w).

*: NMR-, IR-Spektren und Absorptionsspektren wurden nur von der Chloroform-Fraktion aufgenommen.

Fraktion	Ausbeute	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	D	P _n
Pentanol	114 mg/ 32%	1200	2000	1,67	2
Aceton	6 mg/ 2%	1800	3500	1,89	3
Ethylacetat	4 mg/ 1%	1500	2100	1,38	2
Hexan	5 mg/ 1%	1300	1500	1,17	2
Dichlormethan	174 mg/ 48%	2700	4200	1,56	4
Chloroform	79 mg/ 22%	3000	5200	1,74	5
Tetrahydrofuran	14 mg/ 4%	3200	6600	2,05	5

3.4.5.5 PpPd



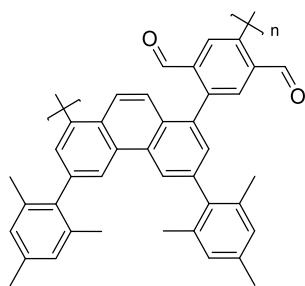
Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 3.4.5.1 wird die Synthese ausgehend von 1,8-Dibrom-3,6-bis(4-dodecylphenyl)phenanthren (375 mg, 456 µmol) und 2,5-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)terephthalaldehyd durchgeführt. Das Produkt **PpPd** wird nach Fraktionierung durch Soxhlet-Extraktion als ein bräunlicher Feststoff erhalten. **¹H-NMR*** (600 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 10,03–9,70 (m, 2H); 9,34–8,95 (m, 4H); 8,40–7,11 (m, 12H); 2,71–2,64 (m, 4H); 1,78–0,55 (m, 50H). **¹³C{¹H}-NMR*** (151 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 191,5; 143,5; 137,9; 134,5; 131,3; 129,6; 127,9; 125,8; 121,9; 36,0; 34,4; 32,2; 31,8; 30,7; 30,0; 30,0; 29,9; 29,8; 29,8; 29,7; 23,0; 14,5. **UV/Vis*** (THF): λ_{max. Abs.} [nm] = 273, 331 (Pentanol-Fraktion); 271, 326 (Ethylacetat-Fraktion); 271, 328 (Dichlormethan-Fraktion). **FT-IR*** (ATR): ν [cm⁻¹] = 2981, 2921, 2852 (s, aliph. -C-H Valenzschwingungsbande), 1691 (s, C=O Valenzschwingungsbande), 1603 (w), 1463 (w), 1377 (w), 1084 (w), 825 (w).

*: NMR-Spektren wurden nur von der Ethylacetat-Fraktion aufgenommen, Absorptions-Spektren und IR-Spektren von den Pentanol-, Ethylacetat und Dichlormethan-Fraktionen.

Das IR-Spektrum ist nur für die Ethylacetat-Fraktion aufgeführt, für die anderen Fraktionen werden ähnliche Spektren erhalten.

Fraktion	Ausbeute	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	\overline{D}	P_n
Pentanol	103 mg/ 28%	6800	8600	1,27	9
Aceton	10 mg/ 3%	5200	6200	1,19	7
Ethylacetat	67 mg/ 19%	8300	105000	1,28	10
Hexan	6 mg/ 2%	10700	14700	1,38	13
Dichlormethan	126 mg/ 35%	11700	29100	2,48	15
Chloroform	14 mg/ 4%	13200	47000	3,57	17
Tetrahydrofuran	9 mg/ 3%	11600	43000	3,71	15

3.4.5.6 PpPe

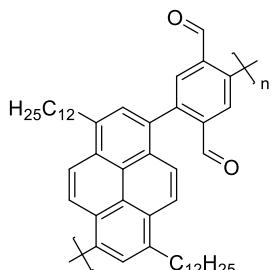


Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 3.4.5.1 wird die Synthese ausgehend von 1,8-Dibrom-3,6-dimesitylphenanthren (375 mg, 654 µmol) und 2,5-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)terephthalaldehyd (253 mg, 654 µmol) durchgeführt. Das Produkt **PpPe** wird nach Fraktionierung durch Soxhlet-Extraktion als ein bräunlicher Feststoff erhalten. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 10,10–9,59 (m, 2H), 8,89–6,69 (m, 12H), 2,68–1,68 (m, 32H). **$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR** (151 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 191,4; 171,5; 138,1; 137,4; 136,1; 131,2; 128,7; 125,2; 120,6; 103,4; 65,8; 60,8; 33,6; 32,7; 30,7; 29,9; 28,7; 28,2; 27,3; 22,9; 22,9; 22,8; 21,5; 14,6; 14,5; 14,4. **UV/Vis** (THF): $\lambda_{\text{max. Abs.}}$ [nm] = 218, 265, (478) (Pentanol-Fraktion); 220, 265, (310) (Ethylacetat-Fraktion); 217, 265, (313) (Dichlormethan-Fraktion). **FT-IR** (ATR): ν [cm^{-1}] = 2954, 2923, 2855 (s, aliph. -C-H Valenzschwingungsbande), 1694 (s, C=O Valenz-schwingungsbande), 1612 (w), 1456 (s), 1377 (s), 1103 (w), 884 (w), 849 (w).

*: NMR-Spektren wurden nur von der Ethylacetat-Fraktion aufgenommen, Absorptionspektren und IR-Spektren von den Pentanol-, Ethylacetat und Dichlormethan-Fraktionen. Das IR-Spektrum ist nur für die Ethylacetat-Fraktion aufgeführt, für die anderen Fraktionen werden ähnliche Spektren erhalten.

Fraktion	Ausbeute	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	D	Pn
Pentanol	230 mg/ 64%	3900	6300	1,62	7
Aceton	51 mg/ 14%	5100	8500	1,69	9
Ethylacetat	80 mg/ 22%	6600	12200	1,84	12
Hexan	3 mg/ 1%	10500	22100	2,11	19
Dichlormethan	20 mg/ 6%	8200	18200	2,22	15
Chloroform	19 mg/ 5%	10400	22900	2,19	19
Tetrahydrofuran	11 mg/ 3%	6800	15500	2,28	13

3.4.5.7 PypPa



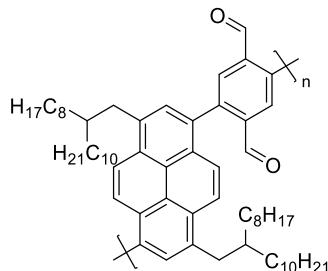
Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 3.4.5.1 wird die Synthese ausgehend von 1,6-Dibrom-3,8-didodecylpyren (300 mg, 431 µmol) und 2,5-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)terephthalaldehyd (166 mg, 431 µmol) durchgeführt. Das Produkt **PypPa** wird nach Fraktionierung durch Soxhlet-Extraktion als ein bräunlicher Feststoff erhalten. **1H-NMR*** (400 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 10,04–9,63 (m, 2H), 8,74–7,52 (m, 8H), 3,30–3,15 (m, 4H), 2,17–0,51 (m, 46H). **13C{¹H}-NMR*** (151 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 192,3; 147,1, 138,3; 136,9; 131,6; 129,0; 126,1; 124,0; 40,5; 39,2; 34,0; 32,3; 32,3; 30,5; 30,1; 29,7; 28,8; 27,0; 23,1; 14,6. **UV/Vis*** (THF): λ_{max. Abs.} [nm] = 250, 288, 364, 371. **FT-IR*** (ATR): ν [cm⁻¹] = 3062, 3030 (w, arom. -C-H Valenzschwingungsbande), 2953, 2920, 2851, (s, aliph. -C-H Valenzschwingungsbande), 1692 (s, C=O Valenzschwingungsbande), 1607 (w), 1462 (w), 1376 (w), 1273 (w), 1149 (w), 902 (w), 821 (w), 721 (w).

*: NMR- und IR-Spektren und Absorptionsspektren wurden von der Pentanol-Fraktion aufgenommen.

Fraktion	Ausbeute	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	\bar{D}	P_n
Pentanol	76 mg/ 26%	4600	8000	1,74	7
Aceton	2 mg/ 1%	3300	3700	1,11	5
Ethylacetat	17 mg/ 6%	5300	7300	1,39	8
Hexan	26 mg/ 9%	6800	9200	1,36	10
Dichlormethan	9 mg/ 3%	8400	49100	5,84	12
Chloroform^a	115 mg/ 40%	3200	5200	1,63	5
Tetrahydrofuran^a	36 mg/ 13%	7800	73900	9,48	12

^a Die Chloroform- und Tetrahydrofuran-Fraktion konnte für die GPC-Messungen nicht komplett gelöst werden.

3.4.5.8 PypPb



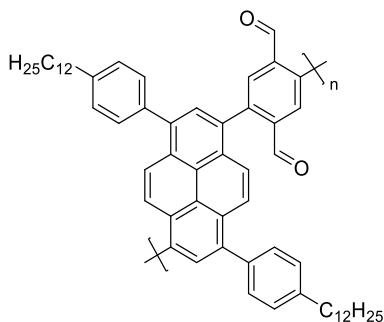
Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 3.4.5.1 wird die Synthese ausgehend von 1,6-Dibrom-3,8-bis(2-octyldodecyl)pyren (300 mg, 326 μmol) und 2,5-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)terephthalaldehyd (126 mg, 326 μmol) durchgeführt. Das Produkt **PypPb** wird nach Fraktionierung durch Soxhlet-Extraktion als ein brauner Feststoff erhalten. **$^1\text{H-NMR}^*$** (400 MHz, $C_2D_2Cl_4$): δ [ppm] = 10,02–9,67 (m, 2H), 8,54–7,27 (m, 8H), 3,63–3,11 (m, 4H), 2,05–0,59 (m, 56H). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}^*$** (151 MHz, $C_2D_2Cl_4$): δ [ppm] = 191,2; 140,7; 137,3; 128,3; 125,5; 123,6; 103,4; 65,8; 33,5; 32,2; 30,0; 29,9; 29,7; 28,7; 27,3; 23,0; 22,9; 14,5. **UV/Vis^{*}** (THF): $\lambda_{\text{max. Abs.}}$ [nm] = 248, (274), 285, 359. **FT-IR^{*}** (ATR): ν [cm^{-1}] = 3060 (w, arom. -C-H Valenzschwingung), 2952, 2921, 2850 (s, aliph. -C-H Valenzschwingungsbande), 1689 (s, C=O

Valenzschwingungsbande), 1607 (w), 1465 (w), 1395 (w), 1376 (w), 1184 (w), 1105 (w), 1052 (w), 1024 (w), 851 (w), 721 (w).

*: NMR- und IR-Spektren und Absorptionsspektren wurden von der Pentanol-Fraktion aufgenommen.

Fraktion	Ausbeute	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	D	P _n
Pentanol	31 mg/ 11%	2400	3800	1,57	3
Aceton	6 mg/ 2%	600	700	1,19	1
Ethylacetat	7 mg/ 2%	3400	7600	2,21	4
Hexan	8 mg/ 3%	7200	15100	2,10	8
Dichlormethan	4 mg/ 1%	3300	4800	1,43	4
Chloroform	6 mg/ 2%	6600	67700	10,15	8
Tetrahydrofuran	29 mg/ 10%	5800	34000	5,85	7

3.4.5.9 PypPc



Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 3.4.5.1 wird die Synthese ausgehend von 1,6-Dibrom-3,8-bis(4-dodecylphenyl)pyren (300 mg, 353 µmol) und 2,5-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)terephthalaldehyd (136 mg, 353 µmol) durchgeführt. Das Produkt **PypPc** wird nach Fraktionierung durch Soxhlet-Extraktion als ein bräunlicher Feststoff erhalten. **¹H-NMR*** (600 MHz, C₂D₂Cl₄): 10,03–9,85 (m, 2H), 8,65–7,20 (m, 16H), 2,89–2,59 (m, 4H), 1,89–0,67 (m, 46H). **¹³C{¹H}-NMR*** (151 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 191.3, 144.0, 143.0, 138.8, 138.4, 137.6, 131.8, 130.7, 129.7, 128.8, 127.1, 125.9, 103.8, 74.5, 74.4, 74.2, 74.0, 66.1, 46.1, 36.0, 33.7, 32.1, 31.5, 30.8, 29.9, 29.9, 29.8, 29.7, 29.7, 29.5, 28.7, 28.5, 27.2, 22.8, 22.7, 22.7, 21.8, 14.2, 14.1. **UV/Vis*** (THF): $\lambda_{\text{max. Abs.}}$ [nm] = 253, 293, 370 (Pentanol-Fraktion). **FT-IR*** (ATR): ν [cm⁻¹] =

2921, 2851 (s, aliph. -C-H Valenzschwingungsbande), 1687 (s, C=O Valenzschwingungsbande), 1606 (w), 1459 (w), 1220 (s), 1151 (w), 772 (s).

*: NMR- und IR-Spektren und Absorptionsspektren wurden von der Pentanol-Fraktion aufgenommen.

Fraktion	Ausbeute	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	D	P_n
Pentanol	72 mg/ 25%	2700	4500	1,65	3
Aceton	5 mg/ 2%	1400	2300	1,64	2
Ethylacetat	26 mg/ 9%	5000	7200	1,43	6
Hexan	30 mg/ 10%	10300	15500	1,50	13
Dichlormethan	137 mg/ 47%	10100	34100	3,38	13
Chloroform^a	37 mg/ 13%	9800	54000	5,51	12
Tetrahydrofuran^a	49 mg/ 17%	6790	20400	3,01	8

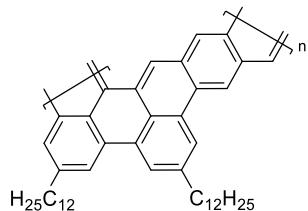
^a Die Chloroform- und Tetrahydrofuran-Fraktion konnten nicht vollständig gelöst werden für die GPC-Messungen.

3.4.6 Synthese der Graphen-Nanoribbons

3.4.6.1 Allgemeine Synthesevorschrift zur Aromatisierung zu Graphen-Nanoribbons

In einem Rundkolben wird unter Argon-Atmosphäre das Prädursor-Polymer (1,0 Äq.) vorgelegt und in Chloroform (0,50 mM) gelöst. Unter ständigem Rühren wird eine Lösung aus Zinn(II)-chlorid-dihydrat (43,0 Äq.), gelöst in Isopropanol (500 Äq.), hinzuge tropft. Im Anschluss wird konzentrierte Schwefelsäure (363 Äq.) ebenfalls hinzugeropft und das Reaktionsgemisch wird für 18 Stunden unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abschluss dieser Zeit wird Wasser und Chloroform hinzugegeben. Die organische Phase wird mit Wasser (3 x 50 ml) gewaschen. Die vereinigte organische Phase wird unter verminderter Druck entfernt und das Rohprodukt in kaltes Methanol gefällt. Das Rohprodukt wird in einer Soxhlet-Apparatur über Nacht mit heißem Methanol gewaschen und im Anschluss mit Chloroform aus dem Filter extrahiert. Das Produkt wird erneut in kaltes Methanol gefällt und im Anschluss im Hochvakuum getrocknet und unter Argon-Atmosphäre gelagert.

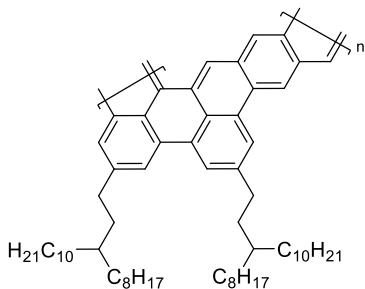
3.4.6.2 PGNRa



Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 3.4.6.1 wird die Synthese ausgehend von der Pentanol-Faktion des **PpPa** (300 mg, 446 µmol) durchgeführt. Das Produkt **PGNRa** wird nach der Aufarbeitung durch Soxhlet-Extraktion als ein bräunlicher Feststoff erhalten. **¹H-NMR** (400 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 9,15–6,61 (m, 7H); 3,27–0,47 (m, 50H). **¹³C{¹H}-NMR** (101 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 138,7; 133,1; 33,9; 32,2; 30,5; 30,0; 29,7; 28,0; 27,1; 23,0; 14,6; 14,5. **UV/Vis** (THF): λ_{max}. Abs. [nm] = 231, 259, (320), 431, 457, 493, 523. **PL** (THF, λ_{exc.} [nm] = 400): λ_{max} [nm] = (473), (547), 609. **HOMO/ LUMO-Energien und Bandlücke:** E_{HOMO} [eV] = -5,29; E_{LUMO} [eV] = -3,21; E_g^{opt} [eV] = 2,08. **FT-IR** (ATR): ν [cm⁻¹] = 2920, 2850 (s, aliph. -C-H Valenzschwingungsbande), 1716 (w), 1606 (w), 1456 (s), 1376 (w), 1220 (s), 894 (w), 772 (s), 721 (w).

Fraktion	Ausbeute	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	D	P _n
Pentanol	36 mg / 97%	6300	20600	3,26	9

3.4.6.3 PGNRb



Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 3.4.6.1 wird die Synthese ausgehend von der Pentanol- und Hexan-Faktion des **PpPb** (300 mg, 446 µmol) durchgeführt. Das Produkt **PGNRb** wird nach der Aufarbeitung durch Soxhlet-Extraktion als ein bräunlicher Feststoff erhalten. **¹H-NMR*** (400 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 9,11–6,66 (m, 7H); 3,42–0,51 (m, 84H). **¹³C{¹H}-NMR*** (101 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 130,2; 32,2; 30,0; 29,7; 23,0;

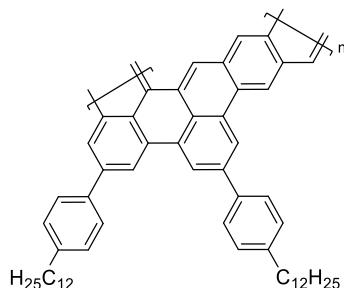
21,9; 14,5. **UV/Vis** (THF): λ_{\max} . Abs. [nm] = (236), 262, (325), 430, 454, 530 (Pentanol-Fraktion). **PL** (THF, λ_{exc} [nm] = 400): λ_{\max} [nm] = (454), (504), 588 (Pentanol-Fraktion). **HOMO/LUMO-Energien und Bandlücke:** E_{HOMO} [eV] = -5,27 (Pentanol-Fraktion), -5,57 (Hexan-Fraktion); E_{LUMO} [eV] = -3,15 (Pentanol-Fraktion), -3,43 (Hexan-Fraktion); E_g^{opt} [eV] = 2,12 (Pentanol-Fraktion), 2,14 (Hexan-Fraktion). **FT-IR*¹** (ATR): ν [cm^{-1}] = 2920, 2850 (s, aliph. -C-H Valenzschwingungsbande), 1690 (w), 1605 (w), 1457 (w), 1220 (s), 893 (w), 772 (s).

*: NMR-Spektren wurden nur von der Pentanol-Fraktion aufgenommen. Das IR-Spektrum wird nur von der Pentanol-Fraktion aufgelistet, für die anderen Fraktionen werden ähnliche Spektren erhalten.

Fraktion	Ausbeute	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	D	P _n
Pentanol	32 mg/ 84%	7800	18200	2,34	9
Hexan^a	18 mg/ 95%	6800	67200	9,87	13

^a Die Hexan-Fraktion ließ sich nach der Aromatisierung nicht mehr komplett lösen.

3.4.6.4 PGNRd



Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 3.4.6.1 wird die Synthese ausgehend von der Pentanol-, Ethylacetat- und Dichlormethan-Fraktion des **PpPd** (300 mg, 446 μmol) durchgeführt. Das Produkt **PGNRd** wird nach der Aufarbeitung durch Soxhlet-Extraktion als ein bräunlicher Feststoff erhalten. **$^1\text{H-NMR}$ *** (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 9,23–6,27 (m, 15H); 3,30–0,38 (m, 50H). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}-\text{NMR}$ *** (151 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] = 130,7; 128,7; 125,8; 123,9; 120,6; 34,4; 32,2; 30,7; 30,0; 23,0; 14,5. **UV/Vis** (THF): λ_{\max} . Abs. [nm] = 269, (336), 435, 464, (506), 541 (Pentanol-Fraktion); 270, (336), 465, 551 (Ethylacetat-Fraktion); 269, (335), 459, (528) (Dichlormethan-Fraktion). **PL** (THF, λ_{exc} [nm] = 400): λ_{\max} [nm] = (480), 515, (559), 606 (Pentanol-Fraktion); (512), 680 (Ethylacetat-Fraktion); (513), 614 (Dichlormethan-Fraktion). **UV/Vis HOMO/LUMO-**

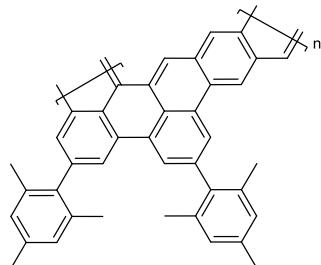
Energie und Bandlücke: E_{HOMO} [eV] = -5,13 (Pentanol-Fraktion), -5,22 (Ethylacetat-Fraktion), -5,35 (Dichlormethan-Fraktion); E_{LUMO} [eV] = -3,01 (Pentanol-Fraktion), -3,30 (Ethylacetat-Fraktion), -3,37 (Dichlormethan-Fraktion); E_g^{opt} [eV] = 2,12 (Pentanol-Fraktion), 1,92 (Ethylacetat-Fraktion), 1,98 (Dichlormethan-Fraktion). **FT-IR*** (ATR): ν [cm^{-1}] = 2981, 2920, 2850 (s, aliph. -C-H Valenzschwingungsbande), 1692 (w), 1602 (s), 1514 (w), 1463 (w), 1258 (w), 1095 (w), 805 (w).

*: NMR-Spektren wurden nur von der Ethylacetat-Fraktion aufgenommen. Das IR-Spektrum wird nur von der Pentanol-Fraktion aufgelistet, für die anderen Fraktionen werden ähnliche Spektren erhalten.

Fraktion	Ausbeute	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	D	P _n
Pentanol	18 mg/ 64%	7600	11700	1,53	9
Ethylacetat	quant.	12300	22300	1,82	10
Dichlormethan^a	19 mg/ 67%	10100	24200	2,39	15

^a Keine Vollständige Löslichkeit der Dichlormethan-Fraktion in THF für die GPC-Messung.

3.4.6.5 PGNRe



Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 3.4.6.1 wird die Synthese ausgehend von der Pentanol-, Ethylacetat- und Dichlormethan-Fraktion des **PpPe** durchgeführt. Das Produkt **PGNRe** wird nach der Aufarbeitung durch Soxhlet-Extraktion als ein bräunlicher Feststoff erhalten. **¹H-NMR*** (600 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 9,38–6,57 (m, 11H); 2,61–1,67 (m, 18H). **¹³C{¹H}-NMR*** (151 MHz, C₂D₂Cl₄): δ [ppm] = 136,7; 130,2; 125,8; 120,6; 21,5. **UV/Vis** (THF): $\lambda_{\text{max, Abs.}}$ [nm] = (239), (265), (320), (341), 431, 457, 485, 526 (Pentanol-Fraktion); 241, (266), (340), 431, 454 (523) (Ethylacetat-Fraktion); (242), (266), 316, (342), 431, 457, 486 524 (Dichlormethan-Fraktion). **PL** (THF, λ_{exc} [nm] = 400): λ_{max} [nm] = 471, 503, 550, 598 (Pentanol-Fraktion); 471, 507, (550), 585

(Ethylacetat-Fraktion); (471), 503, (550), 606 (Dichlormethan-Fraktion).

HOMO/LUMO-Energien und Bandlücke: E_{HOMO} [eV] = -5,59 (Pentanol-Fraktion), -5,64 (Ethylacetat-Fraktion), -5,59 (Dichlormethan-Fraktion); E_{LUMO} [eV] = -3,56 (Pentanol-Fraktion), -3,65 (Ethylacetat-Fraktion), -3,60 (Dichlormethan-Fraktion); E_g^{opt} [eV] = 2,03 (Pentanol-Fraktion), 1,99 (Ethylacetat-Fraktion), 1,99 (Dichlormethan-Fraktion). **FT-IR (ATR):** ν [cm^{-1}] = 2981, 2964, 2914, 2854 (s) (s, aliph. -C-H Valenzschwingungsbande), 1729 (w), 1610 (w), 1436 (w), 1374 (w), 1238 (w), 1094 (s), 878 (w), 849 (w).

*: NMR-Spektren wurden nur von der Ethylacetat-Fraktion aufgenommen. Das IR-Spektrum wird nur von der Pentanol-Fraktion aufgelistet, für die anderen Fraktionen werden ähnliche Spektren erhalten.

Fraktion	Ausbeute	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	D	P_n
Pentanol	18 mg/ 99%	3200	6900	2,17	9
Ethylacetat	17 mg/ 94%	8000	25800	3,23	10
Dichlormethan	12 mg/ 88%	9700	40600	4,19	15

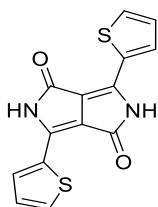
3.5 Elektrochemische Synthese inhärent chiraler Polymerfilme

3.5.1 Monomer-Synthese

3.5.1.1 Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der 1,8-Diarylierten Diketopyrrolopyrrol-Derivate

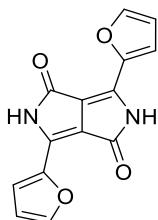
In einem Dreihalskolben wird unter Argon-Atmosphäre Natrium-*tert*-butanolat (4,5 Äq.) in *tert*-Amylalkohol (112 mM) hinzugegeben und bei 80 °C für eine Stunde erhitzt, bis der Feststoff komplett gelöst ist. Im Anschluss wird das entsprechende Cyanoaryl (3,0 Äq.) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für eine Stunde gerührt. Nach Abschluss dieser Zeit wird tropfenweise Diethylsuccinat (1,0 Äq.) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch bei 105 °C für 16 Stunden gerührt. Das Gemisch wird auf 50 °C herabgekühlt, Methanol (30 ml) und konzentrierte wässrige Salzsäure Lösung (15 ml) hinzugegeben und der entstehende Feststoff abfiltriert. Der Filterkuchen wird mehrmals mit Methanol und heißem VE-Wasser gewaschen und im Anschluss im Vakuum getrocknet. Das entstandene Produkt wird ohne weitere Aufarbeitung weiterverwendet.

3.5.1.2 1,8-Dithiophenyl-DPP (61a)



Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 3.5.1.1 wird 1,8-Dithiophenyl-DPP ausgehend von Diethylsuccinat (4,30 g, 24,7 mmol) und Thiophen-2-carbonitril (9,98 g, 91,4 mmol, 3,7 Äq.) hergestellt. Das Produkt 1,8-Dithiophenyl-DPP wird in einer Ausbeute von 48% (3,52 g, 24,7 mmol) als ein dunkelroter Feststoff erhalten und ohne weitere Aufarbeitung und Strukturanalyse im nächsten Schritt weiterverwendet.

3.5.1.3 1,8-Difuranyl-DPP (61b)



Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 3.5.1.1 wird 1,8-Difuranyl-DPP ausgehend von Diethylsuccinat (3,00 g, 17,2 mmol) und Furan-2-carbonitril (4,81 g, 51,7 mmol, 3,0 Äq.) hergestellt. Das Produkt 1,8-Difuranyl-DPP wird in einer Ausbeute von 95% (4,38 g, 16,3 mmol) als ein dunkler Feststoff erhalten und ohne weitere Aufarbeitung und Strukturanalyse im nächsten Schritt weiterverwendet.

3.5.1.4 1,8-Di-*p*-bromphenyl-DPP (61c)

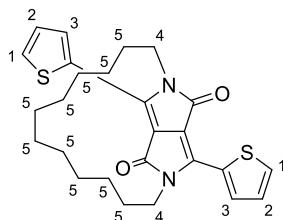


Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 3.5.1.1 wird 1,8-Di-*p*-bromphenyl-DPP ausgehend von Diethylsuccinat (5,50 g, 31,6 mmol) und 4-Brombenzonitril (17,2 g, 94,7 mmol, 3,0 Äq.) durchgeführt. Das Produkt wird in einer quantitativen Ausbeute als ein dunkler Feststoff erhalten und ohne weitere Aufarbeitung und Strukturanalyse im nächsten Schritt weiterverwendet.

3.5.1.5 Allgemeine Synthesevorschrift zur Herstellung der *ansa*-1,8-Aryl-DPP Verbindungen

In einem 250-ml-Dreihalskolben werden unter Argon-Atmosphäre 1,8-Diaryl-DPP (1,0 Äq.) und Kaliumcarbonat (5,0 Äq.) vorgelegt und in trockenem DMF gelöst (25 mM). Das Gemisch wird für 30 Minuten bei 120 °C erhitzt und im Anschluss auf 80 °C heruntergekühlt. Dann wird 1,12-Dibromdodecan (2,5 Äq.) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wird für 16 Stunden bei gegebener Temperatur erhitzt. Nach Abschluss dieser Zeit wird das auf Raumtemperatur abgekühlte Reaktionsgemisch in ein Eis/Wasser-Gemisch gegeben und der entstandene Feststoff abfiltriert. Der Filterkuchen wird mit Chloroform aufgenommen, das Lösungsmittel unter verminderter Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt und im Anschluss aus Chloroform und Hexan umkristallisiert.

3.5.1.6 *racansa*-1,8-Thiophenyl-DPP (60a)



Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 3.5.1.5 wird das Produkt ausgehend von 1,8-Dithiophenyl-DPP (1,10 g, 3,66 mmol) hergestellt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Dichlormethan) und Umkristallisation aus Chloroform und Hexan wird das Produkt *racansa*-1,8-Thiophenyl-DPP in einer Ausbeute von 21% (350 mg, 750 µmol) als ein violetter Feststoff erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8,84 (s, 2H, H-1), 7,65 (s, 2H, H-2), 7,30 (s; 2H, H-3), 4,30 (d, 4H, H-4), 1,85–1,00 (m, 20H, H-5). **¹³C{¹H}-NMR** (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 162,5; 140,4; 134,9; 130,7; 130,3; 128,5; 109,0; 42,0; 29,8; 28,6; 28,5; 27,9; 27,8; 25,3; 25,2; 22,8. **HRMS** (APCI): m/z [M]⁺ gefunden: 467,1820; berechnet für [C₂₆H₃₀N₂O₂S₂+H]⁺: 467,1821. **UV/Vis** (THF): λ_{max} Abs. [nm] = 292, 343, 358, (389), 512, 545. **PL** (THF, λ_{exc.} [nm] = 510): λ_{max} [nm] = 564, 610, 671. **FT-IR** (ATR): ν [cm⁻¹] = 3315 (w), 3106, 3078 (w, arom. C-H-Valenzschwingungsbande), 2917, 2849 (s, aliph. -C-H Valenzschwingungsbande), 1651 (s, C=O Valenzschwingungsbande), 1557 (s), 1498 (w), 1461(s), 1398 (s), 1323 (s), 1231 (s), 1135 (w), 1097 (w), 1053 (w), 1023 (w), 859 (w), 771 (s), 728 (s), 698 (s).

Präparative Trennung der Enantiomere (−)- und (+)-*ansa*-1,8-Dithiophenyl-DPP

Analytische HPLC: (CHIRALPAK IA) in Hexan: Chloroform (70:30), 0,5 mg · ml⁻¹, 1,0 ml · min⁻¹, 40 °C, λ = 254 nm): t_R (−)-*ansa*-1,8-Dithiophenyl-DPP = 11,7 min, ≥99,9%ee, t_R (+)-*ansa*-1,8-Dithiophenyl-DPP = 17,5 min, 99,8%ee, R_s = 4,55.

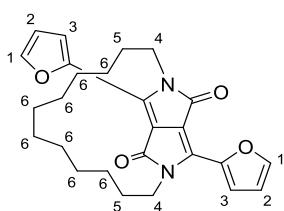
Präparative HPLC: Das racemische Gemisch *racansa*-1,8-Dithiophenyl-DPP wurde über präparative HPLC getrennt (CHIRALPAK IA in Hexan: Chloroform (70:30), 5 mg · ml⁻¹, 16 ml · min⁻¹, 40 °C, λ = 530 nm, Injektionsvolumen: 5 ml) und die enantiomerenreinen Verbindungen als dunkler Feststoff erhalten.

(−)-*ansa*-1,8-Dihiophenyl-DPP Drehwerte: [α]_D²⁰ [° · ml · dm⁻¹ · g⁻¹] (c = 0,25 mg · ml⁻¹, CH₂Cl₂) = −0,597; [α]_m²⁰ [° · cm² · dmol⁻¹] (c = 0,25 mg · ml⁻¹, CH₂Cl₂) = −11144. **CD (THF):** λ [nm] (Θ [mdeg]; g_{abs} · 10^{−3}) = 250 (18,69; 2,08), 281

(−24,11; 1,15), 300 (8,36; 0,603), 320 (−1,51, −0,168), 344 (5,53; 0,383), 359 (5,82; 0,431), 400 (−3,22; −1,47), 514 (−10,82; −0,403), 542 (−10,80; −0,379).

(+)-ansa-1,8-Dithiophenyl-DPP **Drehwerte:** $[\alpha]_D^{20}$ [$^\circ \cdot \text{ml} \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$] ($c = 0,25 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}, \text{CH}_2\text{Cl}_2$) = 0,695; $[\alpha_m]_D^{20}$ [$^\circ \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{dmol}^{-1}$] ($c = 0,25 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}, \text{CH}_2\text{Cl}_2$) = 12973. **CD (THF):** λ [nm] (Θ [mdeg]; $g_{\text{abs}} \cdot 10^{-3}$) = 250 (−16,24; −2,06), 281 (21,07; 1,15), 300 (−7,64; −0,644), 320 (1,01; 0,143), 344 (−5,02; −0,398), 359 (−5,12; −0,433), 400 (2,79; 1,53), 514 (9,45; 0,412), 542 (9,84; 0,396).

3.5.1.7 *rac*-ansa-1,8-Difuranyl-DPP (60b)



Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 3.5.1.5 wird das Produkt ausgehend von 1,8-Difuranyl-DPP (1,63 g, 7,46 mmol) hergestellt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Dichlormethan) und Umkristallisation aus Chloroform und Hexan wird das Produkt *rac*-ansa-1,8-Difuranyl-DPP in einer Ausbeute von 10% (310 mg, 713 µmol) als ein violetter Feststoff erhalten. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 8.31 (d, $J = 3.5 \text{ Hz}$, 2H, H-1), 7.64 (s, 2H, H-2), 6.69 (dd, $J = 3.5, 1.6 \text{ Hz}$, 2H, H-3), 4.47–4.09 (m, 4H, H-4), 1.89–1.48 (m, 4H, H-5), 1.35–0.81 (m, 16H, H-6). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}-\text{NMR}$** (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 161,8; 145,3; 144,9; 134,0; 120,2; 113,6; 107,2; 42,3; 28,8; 28,5; 28,0; 27,9; 25,0; 14,2. **HRMS (ESI):** m/z [M] $^+$ gefunden: 457,2096; berechnet für $[\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_4+\text{Na}]^+$: 457,2098. **UV/Vis (THF):** $\lambda_{\text{max. Abs.}}$ [nm] = 270, 278, 341, 354, 499, 539. **PL (THF, $\lambda_{\text{exc.}}$ [nm] = 490):** λ_{max} [nm] = 550, 595, 656. **FT-IR (ATR):** ν [cm^{-1}] = 3335 (w), 3148, 3118 (w, arom. C-H-Valenzschwingungsbande), 2954, 2919, 2847 (s, aliph. -C-H Valenzschwingungsbande), 1668 (s, C=O Valenzschwingungsbande), 1590 (s), 1546 (w), 1505 (w), 1478 (w), 1442 (w), 1378 (s), 1336 (s), 1279 (w), 1230 (w), 1139 (w), 1094 (w), 1019 (s), 914 (w), 884 (w), 845 (w), 750 (w), 727 (w), 587 (w).

Präparative Trennung der Enantiomere (+)- und (-)-*ansa*-1,8-Difuranyl-DPP

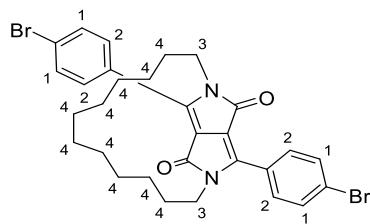
Analytische HPLC: (CHIRALPAK IA in Hexane: THF (84:16), $0,5 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$, $0,4 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, 40°C , $\lambda = 254 \text{ nm}$): t_R (+)-***ansa*-1,8-Difuranyl-DPP** = 13,3 min, 95,3%ee, t_R (-)-***ansa*-1,8-Difuranyl-DPP** = 19,9 min, 97,7%ee, $R_s = 2,77$.

Präparative HPLC: Das racemische Gemisch *rac*-*ansa*-1,8-Difuranyl-DPP wurde über präparative HPLC getrennt (CHIRALPAK IA in Hexan: THF (86:14), $5 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$, $13 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, 39°C , $\lambda = 254 \text{ nm}$, Injektionsvolumen: 5 ml) und die enantiomerenreinen Verbindungen als dunkler Feststoff erhalten.

(+)-*ansa*-1,8-Difuranyl-DPP Drehwerte: $[\alpha]_D^{20}$ [$^\circ \cdot \text{ml} \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$] ($c = 0,025 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$, CH_2Cl_2) = 0,099; $[\alpha_m]_D^{20}$ [$^\circ \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{dmol}^{-1}$] ($c = 0,025 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$, CH_2Cl_2) = 17208. **CD (THF):** λ [nm] (Θ [mdeg]; $g_{\text{abs}} \cdot 10^{-3}$) = 270 (6,43; 0,492), 280 (4,27; 0,377), 344 (-4,80; -0,551), 355 (-6,69; -0,614), 413 (1,71; 1,51), 501 (3,56; 0,259), 540 (5,02; 0,217).

(-)-*ansa*-1,8-Difuranyl-DPP Drehwerte: $[\alpha]_D^{20}$ [$^\circ \cdot \text{ml} \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$] ($c = 0,025 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$, CH_2Cl_2) = -0,041; $[\alpha_m]_D^{20}$ [$^\circ \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{dmol}^{-1}$] ($c = 0,025 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$, CH_2Cl_2) = -7126. **CD (THF):** λ [nm] (Θ [mdeg]; $g_{\text{abs}} \cdot 10^{-3}$) = 270 (-5,71; -0,536), 280 (-3,89; -0,414), 344 (4,36; 0,624), 355 (6,04; 0,698), 413 (-1,87; -1,75), 501 (-3,06; -0,286), 540 (-4,74; 0,267).

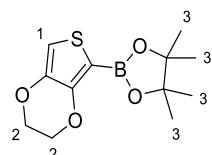
3.5.1.8 *ansa*-1,8-Di-*p*-Bromphenyl-DPP (63)



Gemäß der allgemeinen Synthesevorschrift 3.5.1.5 wird das Produkt ausgehend von 1,8-Di-*p*-bromphenyl-**DPP** (1,63 g, 3,66 mmol) hergestellt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Dichlormethan) und nach Umkristallisation aus Chloroform und Hexan wird das Produkt *ansa*-1,8-Di-*p*-bromphenyl-**DPP** in einer Ausbeute von 8% (171 mg, 279 μmol) als ein roter Feststoff erhalten. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7,70–7,56 (m, 8H, H-1+H-2), 4,30–3,58 (m, 4H, H-3), 1,29–1,02 (m, 20H, H-4).

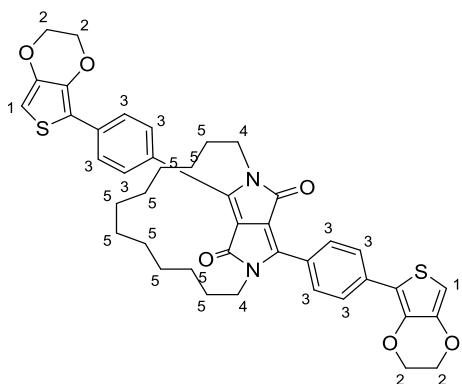
$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 163,3; 148,0; 132,3; 130,1; 127,4; 125,9; 110,8; 41,8; 28,6; 27,8; 27,8; 27,7; 27,0; 25,3. **HRMS** (FD(MS)): m/z [M]⁺ gefunden: 610,0867; berechnet für $[\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2\text{Br}_2]^+$: 610,0831.

3.5.1.9 2(3,4-Ethylendioxythiophen-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,2,3-dioxaborolan (65)



In einem Zweihalskolben werden unter Argon-Atmosphäre trockenes THF (15 ml) vorgelegt und 2,3-Dihydrothien[3,4-b][1,4]dioxin (1,00 g, 746 µl, 7,03 mmol) hinzugegeben. Das Gemisch wird auf -78 °C heruntergekühlt und langsam eine 1,6 M *n*-Butyllithium-Lösung in THF zugegeben (496 mg, 4,84 ml, 1,1 Äq., 7,74 mmol). Im Anschluss wird das Reaktionsgemisch langsam auf 0 °C erwärmt und für 30 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Erneut wird das Reaktionsgemisch auf -78 °C heruntergekühlt und Isopropoxyboronsäurepinacolester (2,49 g, 2,73 ml, 1,9 Äq., 13,4 mmol) langsam hinzugetropft. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 16 Stunden gerührt. Es wird langsam VE-Wasser hinzugegeben. Die wässrige Phase wird mit Dichlormethan (3 x 75ml) extrahiert. Die vereinigte organische Phase wird über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderter Druck entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt (Cyclohexan: Ethylacetat, 100:0 → 90:10) und das Produkt in einer Ausbeute von 60% (1,13 g, 4,21 mmol) als ein weißer Feststoff erhalten. **$^1\text{H-NMR}$** (600 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 6.62 (d, J = 0.9 Hz, 1H, H-1), 4.34–4.15 (m, 4H, H-2), 1.34 (d, J = 0.9 Hz, 12H, H-3). **$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR** (151 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 149,2; 142,4; 107,6; 83,9; 65,2; 64,4; 24,8. **HRMS** (APCI): m/z [M]⁺ gefunden: 291,0837; berechnet für $[\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{BO}_4\text{S}+\text{Na}]^+$: 291,0833.

3.5.1.10 *rac*-EDOT-DPP-EDOT (60c)



In einem 20 ml-Mikrowellengefäß werden unter Argon-Atmosphäre *ansa*-1,8-Di-*p*-bromphenyl-**DPP** (250 mg, 408 µmol), 2(3,4-Ethylendioxythiophen-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,2,3-dioxaborolan (438 mg, 4,0 Äq., 1,63 mmol), Kaliumcarbonat (226 mg, 4,0 Äq., 1,63 mmol) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (47,2 mg, 10 mol%, 40,8 µmol) vorgelegt und in trockenem Toluol (11,3 ml) gelöst. Dann wird entgastes VE-Wasser (2,83 ml) und ein Tropfen Aliquat 336 hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für 16 Stunden bei 115 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden Chloroform und Wasser zugegeben und die wässrige Phase mit Chloroform (3 x 100 ml) extrahiert. Die vereinigte organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet und die Lösungsmittel unter verminderter Druck entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt (Dichlormethan: Methanol, 98:2) und aus Chloroform und Hexan umkristallisiert, um das Produkt in einer Ausbeute von 47% (141 mg, 192 µmol) als einen dunkelvioletten Feststoff zu erhalten. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.87 (s, 8H, H-3), 6.37 (d, *J* = 1.8 Hz, 2H, H-1), 4.41–4.21 (m, 10H, H2+H-4), 3.82–3.72 (m, 2H, H-4), 1.36–1.04 (m, 20H, H-5). **¹³C{¹H}-NMR** (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 163.7, 148.3, 142.5, 139.6, 136.0, 129.0, 126.6, 126.0, 116.9, 110.9, 99.3, 65.0, 64.5, 42.1, 28.7, 28.0, 27.8, 27.7, 25.4. **HRMS** (FD(MS)): m/z [M]⁺ gefunden: 734,2517; berechnet für [C₄₂H₄₂N₂O₆S₂]⁺: 734,2484. **UV/Vis** (THF): λ_{max} [nm] = 269, 324, 380, 511. **PL** (THF, λ_{exc.} [nm] = 500): λ_{max} [nm] = 583, 624, (697). **FT-IR** (ATR): ν [cm⁻¹] = 3097 (w, arom. C-H-Valenzschwingungsbande), 2954, 2925, 2871, 2853, 2839 (s, aliph. -C-H-Valenzschwingungsbande), 1727 (s), 1669 (s, C=O-Valenzschwingungsbande), 1610 (s), 1512 (s), 1480 (s), 1450 (w), 1412 (w), 1376 (s), 1335 (w), 1267 (w), 1175 (w), 1136 (w), 1063 (s), 921 (w), 904 (w), 842 (w), 723 (w), 650 (w)

HPLC-Trennung der Enantiomere (+)- und (-)-EDOT-DPP-EDOT

Analytische HPLC: (CHIRALPAK IA in Hexan: Chloroform (60:40), $0,5 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$, $0,5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, 40°C , $\lambda = 254 \text{ nm}$): t_R (**(-) -EDOT-DPP-EDOT**) = 18,6 min, $\geq 99,9\%$ ee, t_R (**(+) -EDOT-DPP-EDOT**) = 33,2 min, $\geq 99,9\%$ ee, $R_s = 11,2$.

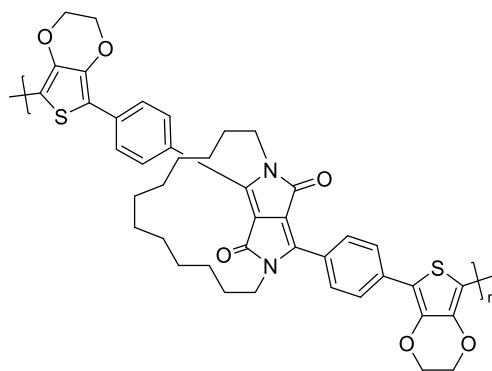
Präparative HPLC: Das racemische Gemisch *rac*-EDOT-DPP-EDOT wurde über präparative HPLC getrennt (CHIRALPAK IA in Hexan: Chloroform (50:50), $5 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$, $16 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, 39°C , $\lambda = 510 \text{ nm}$, Injektionsvolumen: 5 ml) und die enantiomerenreinen Verbindungen als dunkler Feststoff erhalten.

(-) -EDOT-DPP-EDOT Drehwerte: $[\alpha]_D^{20} [\text{°} \cdot \text{ml} \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}]$ ($c = 0,25 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$, CH_2Cl_2) = -572; $[\alpha_m]_D^{20} [\text{°} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{dmol}^{-1}]$ ($c = 0,25 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$, CH_2Cl_2) = -4204. **CD (THF):** λ [nm] (Θ [mdeg]) = 269 (-6,45; 0,298), 324 (17,08; 0,657), 380 (-3,54; -0,0185), 511 (-11,12; -0,320).

(+) -EDOT-DPP-EDOT Drehwerte: $[\alpha]_D^{20} [\text{°} \cdot \text{ml} \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}]$ ($c = 0,25 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$, CH_2Cl_2) = 564; $[\alpha_m]_D^{20} [\text{°} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{dmol}^{-1}]$ ($c = 0,25 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$, CH_2Cl_2) = 4145. **CD (THF):** λ [nm] (Θ [mdeg]) = 269 (5,13; 0,266), 324 (-14,31; -0,656), 380 (3,29; 0,200), 511 (9,09; 0,312).

3.5.2 Elektrochemische Polymerisation

3.5.2.1 Poly-EDOT-DPP-EDOT



Die Polymerisationen wurden entweder in einer analytischen Messzelle (1. Mengenangabe) oder in einer präparativen Reaktionskammer (2. Mengenangabe) unter Argon-Atmosphäre durchgeführt. *rac*-EDOT-DPP-EDOT, (**(-) -EDOT-DPP-EDOT**) oder (**(+) -EDOT-DPP-EDOT**) (3,67 mg, bzw. 7,34 mg, 1 mM) zusammen mit TBAPF₆ (193 mg, bzw. 386 mg, 0,1 M) in 5 ml, bzw. 10 ml trockenem Dichlormethan gelöst. Als Arbeitselektrode wird eine Platinscheibenelektrode, oder ein mit Indium-Zinnoxid beschichteter

Glas-Träger verwendet. Die Polymerfilm-Bildung erfolgte cyclovoltammetrisch in einem Potentialbereich von $-0,05\text{ V}$ – $1,00\text{ V}$ mit einer Vorschubsspannung von $0,1\text{ Vs}^{-1}$. Nach erfolgter Polymerisation wurde der entstandene Film mit HPLC-grade Acetonitril und HPLC-grade Dichlormethan gewaschen.

Für Zirkulardichroismus-Messungen wurden Polymerfilme chronoamperiometrisch in einer präparativen Reaktionskammer hergestellt. *rac*-EDOT-DPP-EDOT, ($-$)-EDOT-DPP-EDOT oder ($+$)-EDOT-DPP-EDOT (7,34 mg, 1 mM) wurde zusammen mit TBAPF₆t (386 mg, 0,1 M) mit einer konstanten Spannung von 0,9 V über 10 Minuten und einer anschließend Entladung bei 0,0 V für eine Minute synthetisiert. Die Polymerfilme wurden im Anschluss mit HPLC-grade Acetonitril und HPLC-grade Dichlormethan gewaschen. **UV/VIS** (ITO-Glas): $\lambda_{\max}\text{ [nm]} = 551$. **FT-IR** (ATR): $[\text{cm}^{-1}] = 2981\text{ (s)}, 2966\text{ (s)}, 2917\text{ (s)}, 2865\text{ (s)}, 2853\text{ (s)}, 1672\text{ (s)}, 1597\text{ (w)}, 1473\text{ (w)}, 1357\text{ (w)}, 1010\text{ (s)}, 834\text{ (s)}$.

P-($-$)-EDOT-DPP-EDOT CD (THF): $\lambda\text{ [nm]} (\Theta\text{ [mdeg]}; g_{\text{abs}} \cdot 10^{-4}) = 461 (-7,79; -2,55), 618 (8,02; 2,28)$

P-($+$)-EDOT-DPP-EDOT CD (THF): $\lambda\text{ [nm]} (\Theta\text{ [mdeg]}; g_{\text{abs}} \cdot 10^{-4}) = 461 (10,09, 1,96), 618 (-9,23, -1,63)$

4 Abkürzungsverzeichnis

°C	Grad Celsius
a.u.	arbitrary units (dt. willkürliche Einheiten)
Abs	Absorption
AFM	atomic-force-microscopy (dt. Rasterkraftmikroskopie)
aliph	aliphatische
Äq.	Äquivalente
arom	aromatische
br	broad (dt. breit)
ca	circa
CD	circular dichroism (dt. Zirkulardichoismus)
CH	Cyclohexan
cLP	conjugated ladder polymer (dt. konjugiertes Leiterpolymer)
D	Polydispersität
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen
E	Elektrodenpotential
EA	Ethylacetat
ee	enantiomeric excess (dt. Enantiomerenüberschuss)
EtOAc	Ethylacetat
<i>et al.</i>	<i>et allii</i> (dt. und andere)
ESI	Elektronensprayionisation
exc.	excitation (dt. Anregung)
FD	Felddesorption
FT-IR	Fouriertransformation-Infrarotspektroskopie
ges.	gesättigt

GPC	Gelpermeationschromatographie
h	hour (dt. Stunde)
HPLC	high performance liquid chromatography (dt. Hochleistungsflüssigkeitschromatographie)
HRMS	high resolution mass spectrometry (dt. hochauflösende Massenspektrometrie)
Hz	Hertz
ITO	indium tin oxide (dt. Indium-Zinnoxid)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
<i>J</i>	Kopplungskonstante
LPL	linear polarized ligh (dt. linear polarisiertes Licht)
Lsg.	Lösung
m	Medium oder Multiplett
M	molar
max.	Maximum oder maximal
mg	Milligramm
min	Minute
ml	Milliliter
mmol	Millimol
M_n	zahlenmittlere Molmasse
M_w	gewichtsmittlere Molmasse
m/z	Masse-zu-Ladung-Verhältnis
n	Wiederholungseinheit
nm	Nanometer
norm.	normiert
NMR	nuclear magnetic resonance (dt. Kernresonanzspektroskopie)
OR	optical rotation (dt. optische Rotation)

org.	organisch
PL	Photolumineszenz
ppm	parts per million (dt. Teile von einer Million)
quant.	quantitativ
<i>rac</i>	racemisch
RT	Raumtemperatur
s	Singulett oder small (dt. klein)
t	Triplet
TBABF ₄	Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat
TBAP	Tetrabutylammoniumperchlorat
THF	Tetrahydrofuran
UV	ultraviolet
VIS	visible (dt. sichtbarer Spektralbereich)
w	weak (dt. schwach)
α	Drehwert
μmol	micromol
λ_{exc}	Anregungswellenlänge
λ_{max}	Absorptions- oder Emissionsmaximum
ν	Wellenzahl

5 Literatuverzeichnis

- [1] Y. Xia, M. Yamaguchi, T.-Y. Luh (Eds.) *Ladder Polymers*, Wiley, **2023**.
- [2] A. D. Jenkins, P. Kratochvíl, R. F. T. Stepto, U. W. Suter, *Pure & Appl. Chem.* **1996**, *68*, 2287.
- [3] J. Lee, A. J. Kalin, T. Yuan, M. Al-Hashimi, L. Fang, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 2503.
- [4] K. Chmil, U. Scherf, *Acta Polym.* **1997**, *48*, 208.
- [5] J. S.-J. Yang, L. Fang, *Chem* **2024**, *10*, 1668.
- [6] K. Müllen, U. Scherf, *Macromol. Chem. Phys.* **2023**, 224.
- [7] K. Chmil, U. Scherf, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1993**, *14*, 217.
- [8] Z. Cao, M. Leng, Y. Cao, X. Gu, L. Fang, *J. Poly. Sci.* **2022**, *60*, 298.
- [9] F. C. Grozema, P. T. van Duijnen, Y. A. Berlin, M. A. Ratner, L. D. A. Siebbeles, *J. Phys. Chem.* **2002**, *106*, 7791.
- [10] A. C. Grimsdale, K. Müllen (Eds.) *Emissive Materials Nanomaterials. Advances in Polymer Science. Polyphenylene-type Emissive Materials: Poly(para-phenylene)s, Polyfluorenes, and Ladder Polymers.*, Springer Berlin Heidelberg, **2006**.
- [11] L. Ding, Z.-D. Yu, X.-Y. Wang, Z.-F. Yao, Y. Lu, C.-Y. Yang, J.-Y. Wang, J. Pei, *Chem. Rev.* **2023**, *123*, 7421.
- [12] Y. C. Teo, H. W. H. Lai, Y. Xia, *Chemistry* **2017**, *23*, 14101.
- [13] J. Wu, X. Rui, C. Wang, W.-B. Pei, R. Lau, Q. Yan, Q. Zhang, *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*.
- [14] S. Kirstein, G. Cohen, D. Davidov, U. Scherf, M. Klapper, K. Chmil, K. Müllen, *Synth. Met.* **1995**, *69*, 415.
- [15] M. M. Alam, S. A. Jenekhe, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4647.
- [16] H. Sun, M. Vagin, S. Wang, X. Crispin, R. Forchheimer, M. Berggren, S. Fabiano, *Adv. Mater.* **2018**, *30*.
- [17] A. Babel, S. A. Jenekhe, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13656.
- [18] Q. Wang, J. Qi, W. Qiao, Z. Y. Wang, *Dyes & Pigment.* **2015**, *113*, 160.
- [19] J. He, Z. Wang, Y. Gao, B. Xiong, M. Shao, Z. Li, *Macromolecules* **2024**, *57*, 6123.
- [20] R. L. van Deusen, *J. Polym. Sci. B Polym. Lett.* **1966**, *4*, 211.
- [21] U. Scherf, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 1853.

- [22]K. C. Chong, T. L. D. Tam, R. Tao, K. O. Le Chin, M. H. Chua, J. Xu, *Energy Mater. Adv.* **2025**, 6.
- [23]C. Latte Bovio, P. Campione, H.-Y. Wu, Q. Li, A. de La Fuente Durán, A. Salleo, S. Fabiano, G. M. L. Messina, F. Santoro, *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2025**, 21, e2404451.
- [24]M. Ballauff, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1986**, 7, 407.
- [25]C. R. Bridges, M. J. Ford, E. M. Thomas, C. Gomez, G. C. Bazan, R. A. Segalman, *Macromolecules* **2018**, 51, 8597.
- [26]Y. Yang, Z. Liu, G. Zhang, X. Zhang, D. Zhang, *Adv. Mater.* **2019**, 31, e1903104.
- [27]M. Knaapila, R. Stepanyan, B. P. Lyons, M. Torkkeli, A. P. Monkman, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, 16, 599.
- [28]M. Knaapila, R. Stepanyan, A. P. Monkman, *Liquid Crystalline Polymers* **2020**, 317.
- [29]U. Scherf, K. Müllen, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1991**, 12, 489.
- [30]U. Scherf, A. Bohnen, K. Müllen, *Makromol. Chem.* **1992**, 193, 1127.
- [31]E. List, R. Guentner, P. Scanducci de Freitas, U. Scherf, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 374.
- [32]J. Grüner, H. F. Wittmann, P. J. Hamer, R. H. Friend, J. Huber, U. Scherf, K. Müllen, S. C. Moratti, A. B. Holmes, *Synth. Met.* **1994**, 67, 181.
- [33]E. Khodabakhshi, C. Ramanan, J. J. Michels, S. Bonus, D. Hertel, K. Meerholz, M. Forster, U. Scherf, P. W. M. Blom, *Adv. Elect. Mater.* **2020**, 6.
- [34]G. Leising, S. Tasch, F. Meghdadi, L. Athouel, G. Froyer, U. Scherf, *Synth. Met.* **1996**, 81, 185.
- [35]S. Tasch, E. J. W. List, O. Ekström, W. Graupner, G. Leising, P. Schlichting, U. Rohr, Y. Geerts, U. Scherf, K. Müllen, *App. Phys. Lett.* **1997**, 71, 2883.
- [36]M. Reufer, S. Riechel, J. M. Lupton, J. Feldmann, U. Lemmer, D. Schneider, T. Benstem, T. Dobbertin, W. Kowalsky, A. Gombert et al., *App. Phys. Lett.* **2004**, 84, 3262.
- [37]R. F. Mahrt, T. Pauck, U. Lemmer, U. Siegner, M. Hopmeier, R. Hennig, H. Bässler, E. O. Göbel, P. H. Bolivar, G. Wegmann et al., *Phys. Rev. B* **1996**, 54, 1759.
- [38]U. Scherf, S. Riechel, U. Lemmer, R. Mahrt, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **2001**, 5, 143.
- [39]K. Müllen (Ed.) *Graphene as a Target for Polymer Synthesis*, Springer, Cham, **2013**.
- [40]M. T. Unruh, U. Scherf, H. Bahmann, A. C. B. Rodrigues, C. Cunha, J. S. Seixas de Melo, J. Schedlbauer, J. M. Lupton, *J. Mater. Chem.* **2021**, 9, 16208.

- [41]A. Narita, X. Feng, K. Müllen, *Chem. Rec.* **2015**, *15*, 295.
- [42]Y. Gu, Z. Qiu, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 11499.
- [43]S. Lou, B. Lyu, X. Zhou, P. Shen, J. Chen, Z. Shi, *Quantum Front.* **2024**, *3*.
- [44]J. C. Costa, R. J. Taveira, C. F. Lima, A. Mendes, L. M. Santos, *Opt. Mater.* **2016**, *58*, 51.
- [45]M. C. Scharber, N. S. Sariciftci, *Adv. Mater. Technol.* **2021**, *6*.
- [46]K. Nakada, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 17954.
- [47]K.-Y. Yoon, G. Dong, *Mater. Chem. Front.* **2020**, *4*, 29.
- [48]W. Niu, J. Ma, X. Feng, *Acc. Chem. Res.* **2022**, *55*, 3322.
- [49]Z. Chen, W. Zhang, C.-A. Palma, A. Lodi Rizzini, B. Liu, A. Abbas, N. Richter, L. Martini, X.-Y. Wang, N. Cavani et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 15488.
- [50]X. Wang, Y. Ouyang, X. Li, H. Wang, J. Guo, H. Dai, *Phys. Rev. B* **2008**, *100*, 206803.
- [51]J. P. Llinas, A. Fairbrother, G. Borin Barin, W. Shi, K. Lee, S. Wu, B. Yong Choi, R. Braganza, J. Lear, N. Kau et al., *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 633.
- [52]A. Candini, L. Martini, Z. Chen, N. Mishra, D. Convertino, C. Coletti, A. Narita, X. Feng, K. Müllen, M. Affronte, *J. Phys. Chem.* **2017**, *121*, 10620.
- [53]K. Wakabayashi, M. Fujita, H. Ajiki, M. Sigrist, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 8271.
- [54]O. V. Yazyev, *Rep. Prog. Phys.* **2010**, *73*, 56501.
- [55]H. Wang, H. S. Wang, C. Ma, L. Chen, C. Jiang, C. Chen, X. Xie, A.-P. Li, X. Wang, *Nat. Rev. Phys.* **2021**, *3*, 791.
- [56]P. Y. Yu, M. Cardona (Eds.) *Fundamentals of Semiconductors*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2010**.
- [57]Y.-W. Son, M. L. Cohen, S. G. Louie, *Nature* **2006**, *444*, 347.
- [58]S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnár, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, D. M. Treger, *Science* **2001**, *294*, 1488.
- [59]G.-P. Guo, Z.-R. Lin, T. Tu, G. Cao, X.-P. Li, G.-C. Guo, *New J. Phys.* **2009**, *11*, 123005.
- [60]O. D. Neikov, N. A. Yefimov (Eds.) *Nanopowders handbook of non-ferrous metal powders*, Springer, Singapore, **2019**.
- [61]J. Vohlídal, C. F. O. Graeff, R. C. Hiorns, R. G. Jones, C. Luscombe, F. Schué, N. Stingelin, M. G. Walter, *Pure & Appl. Chem.* **2022**, *94*, 15.

- [62]D. J. Norris, M. G. Bawendi, L. E. Brus. (Ed.) *Molecular electronics*, Blackwell Science Ltd, Oxford, **1997**.
- [63]D. J. Griffiths, *Introduction to quantum mechanics*, Pearson Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, London, **2005**.
- [64]E. L. Alpen (Ed.) *Electromagnetic Radiation: Its Nature and Properties // Radiation biophysics*, Acad. Press, San Diego, Calif., **1998**.
- [65]H. Luo, G. Yu, *Chem. Mater.* **2022**, *34*, 3588.
- [66]Y.-W. Son, M. L. Cohen, S. G. Louie, *Phys. Rev. B* **2006**, *97*, 216803.
- [67]A. Celis, M. N. Nair, A. Taleb-Ibrahimi, E. H. Conrad, C. Berger, W. A. de Heer, A. Tejeda, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2016**, *49*, 143001.
- [68]Y. Yano, N. Mitoma, H. Ito, K. Itami, *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 4.
- [69]S. Fujii, T. Enoki, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10034.
- [70]T. Wang, Z. Wang, R. V. Salvatierra, E. McHugh, J. M. Tour, *Carbon* **2020**, *158*, 615.
- [71]D. B. Shinde, M. Majumder, V. K. Pillai, *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 4363.
- [72]L. Jiao, X. Wang, G. Diankov, H. Wang, H. Dai, *Nat. Nanotechnol.* **2010**, *5*, 321.
- [73]L. Jiao, L. Zhang, X. Wang, G. Diankov, H. Dai, *Nature* **2009**, *458*, 877.
- [74]A. Sinitskii, J. M. Tour, *App. Phys. Lett.* **2012**, *100*.
- [75]Z. Wei, D. Wang, S. Kim, S.-Y. Kim, Y. Hu, M. K. Yakes, A. R. Laracuente, Z. Dai, S. R. Marder, C. Berger et al., *Science* **2010**, *328*, 1373.
- [76]L. Xie, H. Wang, C. Jin, X. Wang, L. Jiao, K. Suenaga, H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10394.
- [77]T. C. Li, S.-P. Lu, *Phys. Rev. B* **2008**, *77*.
- [78]X. Jia, J. Campos-Delgado, M. Terrones, V. Meunier, M. S. Dresselhaus, *Nanoscale* **2011**, *3*, 86.
- [79]R. Scholl, J. Mansfeld, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1910**, *43*, 1734.
- [80]P. Rempala, J. Królík, B. T. King, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15002.
- [81]P. Rempala, J. Królík, B. T. King, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 5067.
- [82]T. H. Vo, M. Shekhirev, D. A. Kunkel, M. D. Morton, E. Berglund, L. Kong, P. M. Wilson, P. A. Dowben, A. Enders, A. Sinitskii, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3189.
- [83]T. H. Vo, U. G. E. Perera, M. Shekhirev, M. Mehdi Pour, D. A. Kunkel, H. Lu, A. Gruverman, E. Sutter, M. Cotlet, D. Nykypanchuk et al., *Nano Lett.* **2015**, *15*, 5770.

- [84]M. Mehdi Pour, A. Lashkov, A. Radocea, X. Liu, T. Sun, A. Lipatov, R. A. Korlacki, M. Shekhirev, N. R. Aluru, J. W. Lyding et al., *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 820.
- [85]W. Yang, A. Lucotti, M. Tommasini, W. A. Chalifoux, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9137.
- [86]D. Miao, M. Daigle, A. Lucotti, J. Boismenu-Lavoie, M. Tommasini, J.-F. Morin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 3588.
- [87]T. J. Sisto, Y. Zhong, B. Zhang, M. T. Trinh, K. Miyata, X. Zhong, X.-Y. Zhu, M. L. Steigerwald, F. Ng, C. Nuckolls, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 5648.
- [88]A. Jolly, D. Miao, M. Daigle, J.-F. Morin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 4624.
- [89]M. Shekhirev, A. Sinitskii, *Phys. Sci. Rev.* **2017**, *2*.
- [90]V. Vallejos González, J. Kahle, C. Hüßler, R. Heckershoff, A. S. K. Hashmi, B. Birenheide, A. Hauser, J. Podlech, *Eur. J. Org. Chem.* **2023**, *26*.
- [91]Z. Hao, H. Zhang, Z. Ruan, C. Yan, J. Lu, J. Cai, *ChemNanoMat* **2020**, *6*, 493.
- [92]J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A. P. Seitsonen, M. Saleh, X. Feng et al., *Nature* **2010**, *466*, 470.
- [93]A. Narita, Z. Chen, Q. Chen, K. Müllen, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 964.
- [94]J. D. Teeter, P. Zahl, M. Mehdi Pour, P. S. Costa, A. Enders, A. Sinitskii, *Chemphyschem* **2019**, *20*, 2281.
- [95]Z. Chen, A. Narita, K. Müllen, *Adv. Mater.* **2020**, *32*, e2001893.
- [96]L. Talirz, P. Ruffieux, R. Fasel, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 6222.
- [97]R. S. K. Houtsma, M. Enache, R. W. A. Havenith, M. Stöhr, *Nanoscale Adv.* **2022**, *4*, 3531.
- [98]Q. Sun, B. V. Tran, L. Cai, H. Ma, X. Yu, C. Yuan, M. Stöhr, W. Xu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 12165.
- [99]X. Liu, A. Matej, T. Kratky, J. I. Mendieta-Moreno, S. Günther, P. Mutombo, S. Decurtins, U. Aschauer, J. Repp, P. Jelinek et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202112798.
- [100]D. Lungerich, O. Papaianina, M. Feofanov, J. Liu, M. Devarajulu, S. I. Troyanov, S. Maier, K. Amsharov, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 4756.
- [101]Mikhail, M. Feofanov, *Towards Nanographenes with zigzag periphery*, Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg, **2021**.
- [102]Frank B. Mallory, Kelly E. Butler, Amanda C. Evans, Emilie J. Brondyke, Clelia W. Mallory, Changqing Yang, and Aviva Ellenstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *2119*.

- [103]K. B. Jørgensen, *Molecules* **2010**, *15*, 4334.
- [104]X. Guo, M. D. Watson, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 5333.
- [105]T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaura, *J. Org. Chem.* **1995**, *7508*.
- [106]D. P. Phillion, J. K. Pratt, *Synth. Commun.* **1992**, *22*, 13.
- [107]Herbert C. Brown, B. C. Subba Rao, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *2582*.
- [108]N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.
- [109]G. Wittig, U. Schöllkopf, *Chem. Ber.* **1954**, *87*, 1318.
- [110]E. J. Corey, J. Suggs, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 2647.
- [111]H. Meier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 1399.
- [112]F. B. Mallory, C. W. Mallory (Eds.) *Organic Reactions. Photocyclization of Stilbenes and Related Molecules*, Wiley, **2004**.
- [113]M. Feofanov, V. Akhmetov, D. I. Sharapa, K. Amsharov, *Org. Lett.* **2020**, *22*, 1698.
- [114]M. Klaper, T. Linker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11896.
- [115]U. Scherf (Ed.) *Polyfluorenes Advances in polymer science*, Vol. 212, Springer, Berlin, Heidelberg, **2008**.
- [116]J. R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy*, Springer Science+Business Media LLC, Boston, MA, **2006**.
- [117]A. Misra, P. Kumar, R. Srivastava, S.K. Dhawan, M. N. Kamalasan, S. Chandra, *Indian J. Pure Appl. Phys.* **2005**, *921*.
- [118]P. Sutter (Ed.) *Scanning Tunneling Microscopy in Surface Science*, Springer, Cham, **2019**.
- [119]K. Bian, C. Gerber, A. J. Heinrich, D. J. Müller, S. Scheuring, Y. Jiang, *Nat. Rev. Methods Primers* **2021**, *1*.
- [120]J. M. Blanco, F. Flores, R. Pérez, *Prog. Surf. Sci.* **2006**, *81*, 403.
- [121]M. Tsukada, K. Kobayashi, N. Isshiki, H. Kageshima, *Surf. Sci. Rep.* **1991**, *13*, 267.
- [122]M. Henini, *III-Vs Review* **1993**, *6*, 58.
- [123]E. L. Wolf, *Principles of electron tunneling spectroscopy*, Oxford University Press, Oxford, **2012**.
- [124]D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch, *Principles of instrumental analysis*, Thomson Brooks/Cole, Belmont, Calif., **2007**.

- [125]L. C. Giancarlo, G. W. Flynn, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1998**, *49*, 297.
- [126]M. Hündgen, K. A. Maier, S. Höger, S.-S. Jester, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 10558.
- [127]T. Yang, S. Berber, J.-F. Liu, G. P. Miller, D. Tománek, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 124709.
- [128]W. H. Carothers, *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, *51*, 2548.
- [129]H. Kricheldorf (Ed.) *Polycondensation*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2014**.
- [130]A. Suzuki, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 147.
- [131]D. M. Almenningen, B. S. Haga, H. E. Hansen, A. F. Buene, B. H. Hoff, O. R. Gautun, *Chemistry* **2022**, *28*, e202201726.
- [132]M. Shekhirev, T. H. Vo, D. A. Kunkel, A. Lipatov, A. Enders, A. Sinitskii, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 54491.
- [133]J. D. Saathoff, P. Clancy, *Carbon* **2017**, *115*, 154.
- [134]R. N. Ibbett (Ed.) *NMR Spectroscopy of Polymers*, Springer Netherlands, Dordrecht, s.l., **1993**.
- [135]Michael Kasha, *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, *14*.
- [136]F. C. Spano, C. Silva, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2014**, *65*, 477.
- [137]W. Ji, H. I. Elim, J. He, F. Fitriawati, C. Baskar, S. Valiyaveettil, W. Knoll, *J. Phys. Chem.* **2003**, *107*, 11043.
- [138]W. Miao, L. Wang, X. Mu, J. Wang, *J. Mater. Chem.* **2021**, *9*, 13600.
- [139]A. Narita, X. Feng, Y. Hernandez, S. A. Jensen, M. Bonn, H. Yang, I. A. Verzhbitskiy, C. Casiraghi, M. R. Hansen, A. H. R. Koch et al., *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 126.
- [140]E. Clar, D. Rondia, M. Cooke, R. K. Haroz (Eds.) *Mobile Source Emissions Including Polycyclic Organic Species NATO ASI Series, Series C, Vol. 112*, Springer, Dordrecht, **1983**.
- [141]E. Clar, M. Zander, *J. Chem. Soc.* **1957**, 4616.
- [142]J. Royakkers, A. Minotto, D. G. Congrave, W. Zeng, A. Hassan, A. Leventis, F. Cacialli, H. Bronstein, *Chem. Mater.* **2020**, *32*, 10140.
- [143]R. S. K. Houtsma, J. de La Rie, M. Stöhr, *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 6541.
- [144]L. D. Barron, *Space Sci. Rev.* **2008**, *135*, 187.
- [145]R. S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1966**, *5*, 385.

- [146]G. P. Moss, *Pure & Appl. Chem.* **1996**, *68*, 2193.
- [147]L. D. Barron, *Chem. Soc. Rev.* **1986**, *15*, 189.
- [148]M. B. Smith, J. March, *March's Advanced Organic Chemistry*, Wiley, **2006**.
- [149]K. Roth, H. Bauer, L. Kvittingen, B. J. Sjursnes, R. Schmid, *Chemie in unserer Zeit* **2023**, *57*, 288.
- [150]R. S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 413.
- [151]I. Song, L. You, K. Chen, W.-J. Lee, J. Mei, *Adv. Mater.* **2024**, *36*, e2307057.
- [152]W. Moormann, T. Tellkamp, E. Stadler, F. Röhricht, C. Näther, R. Puttreddy, K. Rissanen, G. Gescheidt, R. Herges, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 15081.
- [153]Z. Zheng, H. Hu, Z. Zhang, B. Liu, M. Li, D.-H. Qu, H. Tian, W.-H. Zhu, B. L. Feringa, *Nature Photon.* **2022**, *16*, 226.
- [154]L. Dong, Y. Zhang, X. Duan, X. Zhu, H. Sun, J. Xu, *Anal. Chem.* **2017**, *89*, 9695.
- [155]L. Zagitova, Y. Yarkaeva, V. Zagitov, M. Nazyrov, S. Gainanova, V. Maistrenko, *J. Electroanal. Chem.* **2022**, *922*, 116744.
- [156]H. D. Flack, *Acta Crystallogr A* **2009**, *65*, 371.
- [157]Y. Okamoto, T. Ikai, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2593.
- [158]J. Sui, N. Wang, J. Wang, X. Huang, T. Wang, L. Zhou, H. Hao, *Chem. Sci.* **2023**, *14*, 11955.
- [159]S. Allenmark, V. Schurig, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 1955.
- [160]V. A. Davankov, *Chromatographia* **1989**, *27*, 475.
- [161]I. Ilisz, A. Aranyi, Z. Pataj, A. Péter, *Methods Mol. Biol.* **2013**, *970*, 137.
- [162]L. A. Papp, Z. I. Szabó, G. Hancu, L. Farczádi, E. Mircia, *Molecules* **2024**, *29*.
- [163]F. Toda (Ed.) *Enantiomer Separation*, Springer Netherlands, Dordrecht, **2004**.
- [164]L. S. Ettre, *Pure & Appl. Chem.* **1993**, *65*, 819.
- [165]P. L. Polavarapu, *Chirality* **2002**, *14*, 768.
- [166]N. Berova, G. A. Ellestad, N. Harada, "Characterization by Circular Dichroism Spectroscopy" in *Comprehensive Natural Products II*, Elsevier, **2010**, pp. 91–146.
- [167]N. Berova, L. Di Bari, G. Pescitelli, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 914.
- [168]N. Berova, N. Harada, K. Nakanishi, "Exciton Coupling" in *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, Elsevier, **2017**, pp. 539–557.

- [169]R. A. Chipman, W.-S. T. Lam, G. Young, *Polarized Light and Optical Systems*, CRC Press, Boca Raton : Taylor & Francis, CRC Press, 2019. | Series: Optical sciences and applications of light, **2018**.
- [170]T. Nakano, A. Pietropaolo, M. Kamata, *Chem. Teach. Int.* **2021**, 3, 131.
- [171]H. Goto, Y. S. Jeong, K. Akagi, *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, 26, 164.
- [172]L. Pu, *Acta Polym.* **1997**, 48, 116.
- [173]X. Yang, S. Seo, C. Park, E. Kim, *Macromolecules* **2014**, 47, 7043.
- [174]S. C. Rasmussen, *Substantia* **2017**.
- [175]J. L. Brédas, G. B. Street, B. Thémans, J. M. André, *J. Chem. Phys.* **1985**, 83, 1323.
- [176]P. Kovacic, A. Kyriakis, *Tetrahedron Lett.* **1962**, 3, 467.
- [177]S. Ludwigs (Ed.) *P3HT Revisited – From Molecular Scale to Solar Cell Devices*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2014**.
- [178]A. T. Kleinschmidt, S. E. Root, D. J. Lipomi, *J. Mater. Chem. A* **2017**, 5, 11396.
- [179]T. an Chen, R. D. Rieke, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10087.
- [180]Z. Qiu, B. A. Hammer, K. Müllen, *Prog. Polym. Sci.* **2020**, 100, 101179.
- [181]T. Yokozawa, H. Kohno, Y. Ohta, A. Yokoyama, *Macromolecules* **2010**, 43, 7095.
- [182]M. T. Howell, P. Kei, M. V. Anokhin, Y. Losovyj, F. R. Fronczek, E. E. Nesterov, *Polym. Chem.* **2023**, 14, 4319.
- [183]T. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2010**, 83, 431.
- [184]W.-S. Huang, *MRS Proc.* **1993**, 328.
- [185]Y. Chujo (Ed.) *Conjugated Polymer Synthesis. Methods and Reactions*, Wiley-VCH, Weinheim, **2011**.
- [186]M. Knaapila, R. Stepanyan, A. P. Monkman (Eds.) *Liquid Crystalline Conjugated Polymers. Liquid Crystalline Conjugated Polymers*, **2020**.
- [187]M. A. Jafar Mazumder, H. Sheardown, A. Al-Ahmed (Eds.) *Functional Polymers*, Springer International Publishing, Cham, **2019**.
- [188]J. Heinze, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, 23, 831.
- [189]N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, J. L. Dempsey, *J. Chem. Educ.* **2018**, 95, 197.
- [190]A. Palma-Cando, U. Scherf, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7, 11127.

- [191]A. Palma-Cando, G. Brunklaus, U. Scherf, *Macromolecules* **2015**, *48*, 6816.
- [192]A. U. Palma-Cando, B. A. Frontana-Uribe, J. L. Maldonado, M. R. Hernández, *Procedia Chem.* **2014**, *12*, 92.
- [193]C. Schotten, T. P. Nicholls, R. A. Bourne, N. Kapur, B. N. Nguyen, C. E. Willans, *Green Chem.* **2020**, *22*, 3358.
- [194]H. Letheby, *J. Chem. Soc.* **1862**, *15*, 161.
- [195]M. N. Gueye, A. Carella, J. Faure-Vincent, R. Demadrille, J.-P. Simonato, *Progress in Materials Science* **2020**, *108*, 100616.
- [196]E. Nasybulin, S. Wei, I. Kymmissis, K. Levon, *Electrochim. Acta* **2012**, *78*, 638.
- [197]E. A. Erazo, P. Ortiz, M. T. Cortés, *Electrochim. Acta* **2023**, *439*, 141573.
- [198]Y. Saito, T. Kitamura, Y. Wada, S. Yanagida, *Chem. Lett.* **2002**, *31*, 1060.
- [199]Á. Terán-Alcocer, F. Bravo-Plascencia, C. Cevallos-Morillo, A. Palma-Cando, *Nanomaterials* **2021**, *11*.
- [200]J. Yan, C. Sun, F. Tan, X. Hu, P. Chen, S. Qu, S. Zhou, J. Xu, *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells.* **2010**, *94*, 390.
- [201]I. A. Shpak, B. V. Malanchuk, S. V. Ponomarenko, G. V. Bulavko, *Chem. Chem. Technol.* **2024**, *18*, 517.
- [202]W. Song, X. Fan, B. Xu, F. Yan, H. Cui, Q. Wei, R. Peng, L. Hong, J. Huang, Z. Ge, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1800075.
- [203]G. L. Ong, T. S. Ong, S. L. Yap, D.-J. Liaw, T. Y. Tou, S. S. Yap, C. H. Nee, *Nanotechnol. Rev.* **2022**, *11*, 1870.
- [204]T. Östergård, C. Kvarnström, H. Stubb, A. Ivaska, *Thin Solid Films* **1997**, *311*, 58.
- [205]P. Damlin, T. Östergård, A. Ivaska, H. Stubb, *Synth. Met.* **1999**, *102*, 947.
- [206]G. Yu, A. J. Heeger, *Synth. Met.* **1997**, *85*, 1183.
- [207]J. Song, H. Lee, E. G. Jeong, K. C. Choi, S. Yoo, *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 1907539.
- [208]B.-H. Wang, Y.-G. Ma, Y. Cao, *Chin. J. Polym. Sci.* **2023**, *41*, 621.
- [209]J. Li, X. Han, Q. Bai, T. Shan, P. Lu, Y. Ma, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2017**, *55*, 707.
- [210]Y. Sulaiman, R. Kataky, *Analyst* **2012**, *137*, 2386.
- [211]E. Granot, R. Tel-Vered, O. Lioubashevski, I. Willner, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 478.
- [212]Y. Sulaiman, R. Kataky, *Analyst* **2012**, *137*, 2386.

- [213]I. Basozabal, A. Gómez-Caballero, N. Unceta, M. Aranzazu Goicolea, R. J. Barrio, *Electrochim. Acta* **2011**, *58*, 729.
- [214]G. Albano, L. A. Aronica, G. Pescitelli, L. Di Bari, *Chirality* **2024**, *36*, e23608.
- [215]M. Otaki, K. Komaba, H. Goto, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2023**, *5*, 311.
- [216]J. Vacek, J. Hrbáč, T. Strašák, V. Církva, J. Sýkora, L. Fekete, J. Pokorný, J. Bulíř, M. Hromadová, J. Crassous et al., *ChemElectroChem* **2018**, *5*, 2080.
- [217]M. M. Wienk, M. Turbiez, J. Gilot, R. A. J. Janssen, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2556.
- [218]K. Gao, S. B. Jo, X. Shi, L. Nian, M. Zhang, Y. Kan, F. Lin, B. Kan, B. Xu, Q. Rong et al., *Adv. Mater.* **2019**, *31*, e1807842.
- [219]Y. Ji, C. Xiao, Q. Wang, J. Zhang, C. Li, Y. Wu, Z. Wei, X. Zhan, W. Hu, Z. Wang et al., *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 943.
- [220]H. Zhang, K. Yang, C. Chen, Y. Wang, Z. Zhang, L. Tang, Q. Sun, S. Xue, W. Yang, *Polymer* **2018**, *149*, 266.
- [221]L. Jia, J. Hao, S. Wang, L. Yang, K. Liu, *RSC Adv.* **2023**, *13*, 2392.
- [222]S. P. Ponnappa, Q. Liu, M. Umer, J. MacLeod, J. Jickson, G. Ayoko, M. J. A. Shiddiky, A. P. O'Mullane, P. Sonar, *Polym. Chem.* **2019**, *10*, 3722.
- [223]J. David, M. Weiter, M. Vala, J. Vyňuchal, J. Kučerík, *Dyes & Pigment.* **2011**, *89*, 137.
- [224]M. Grzybowski, D. T. Gryko, *Adv. Opt. Mater.* **2015**, *3*, 280.
- [225]M. A. Naik, N. Venkatramaiah, C. Kanimozhi, S. Patil, *J. Phys. Chem.* **2012**, *116*, 26128.
- [226]J. Dhar, N. Venkatramaiah, A. A., S. Patil, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 3457.
- [227]Y. Zhu, K. Zhang, B. Tieke, *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, *210*, 431.
- [228]A. Iqbal, M. Jost, R. Kirchmayr, J. Pfenninger, A. Rochat, O. Wallquist, *Bull. Soc. Chim. Bel.* **1988**, *97*, 615.
- [229]P. Ruggli, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1912**, *392*, 92.
- [230]H. Zhu, W. Huang, Y. Huang, J. Yang, W. Wang, *Dyes & Pigment.* **2016**, *127*, 37.
- [231]Q. Yang, J. Zhang, L. Wang, *Dyes & Pigment.* **2022**, *198*, 110024.
- [232]O. Hassan Omar, S. La Gatta, R. R. Tangorra, F. Milano, R. Ragni, A. Operamolla, R. Argazzi, C. Chiorboli, A. Agostiano, M. Trotta et al., *Bioconjug. Chem.* **2016**, *27*, 1614.
- [233]M. Kirkus, L. Wang, S. Mothy, D. Beljonne, J. Cornil, R. A. J. Janssen, S. C. J. Meskers, *J. Phys. Chem.* **2012**, *116*, 7927.

- [234]S. P. Ponnappa, S. Arumugam, S. Manzhos, J. MacLeod, H. J. Spratt, A. P. O'Mullane, P. Sonar, *J. Mater. Res.* **2017**, *32*, 2707.
- [235]S. P. Ponnappa, S. Arumugam, H. J. Spratt, S. Manzhos, A. P. O'Mullane, G. A. Ayoko, P. Sonar, *J. Mater. Res.* **2017**, *32*, 810.
- [236]Y. Zhu, K. Zhang, B. Tieke, *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, *210*, 431.
- [237]W.-C. Chen, T.-C. Wen, A. Gopalan, *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, E427.
- [238]T. J. Ugras, Y. Yao, R. D. Robinson, *Chirality* **2023**, *35*, 846.
- [239]Y. Yao, T. J. Ugras, T. Meyer, M. Dykes, Da Wang, A. Arbe, S. Bals, B. Kahr, R. D. Robinson, *ACS Nano* **2022**, *16*, 20457.
- [240]H.-G. Kuball, T. Hfer, *Chirality* **2000**, *12*, 278.
- [241]A. Rodger, B. Nordén, *Circular dichroism and linear dichroism*, Oxford University Press, Oxford, **1997**.
- [242]S. Ma, Q. Sun, B. Aguila, "Multifunctional porous materials for water purification and remediation", WO2019-US13393, **2019**.

6 Publikationen

F. Niebisch, U. Scherf, A. Palma-Cando, *Nanomaterials*, **2024**, 22, 1776.

„*Electropolymerization of a New Diketopyrrolopyrrole Derivative into Inherent Chiral Polymer Films*“

I. Rendón-Enriquez, A. Palma-Cando, F. Körber, F. Niebisch, M. Forster, M. W. Tausch, U. Scherf, *Molecules*, **2023**, 28, 883.

„*Thin polymer films by oxidative or reductive electropolymerization and their application in electrochromic windows and thin-film sensors*“

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn *Prof. Dr. Ullrich Scherf* für die herzliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis seit dem Beginn meiner Masterarbeit, die andauernde Unterstützung seinerseits und die spannende Themenstellung. Ich schätze besonders seine stets offene Art, seine Bereitschaft zur Unterstützung bei fachlichen Fragen und Problemen, auch in schwierigeren Zeiten, sowie seine verlässliche Erreichbarkeit und seine konstruktiven Vorschläge, die meine Arbeit bereichert haben. Für die Ermöglichung meines Forschungsaufenthalts in Ecuador sowie für die Chance, an internationalen Konferenzen teilzunehmen, bin ich ihm sehr dankbar.

Herrn *Prof. Dr. Alex Palma-Cando* möchte ich für die überaus produktive und bereichernde Zusammenarbeit danken. Der Forschungsaufenthalt in Ecuador stellte für mich nicht nur eine fachliche, sondern auch eine persönliche Weiterentwicklung dar und mündete in einer gemeinsamen Publikation. Für die gesamte Unterstützung während dieser Zeit bin ich überaus dankbar. Darüber hinaus danke ich ihm für die Übernahme des Zweitgutachtens meiner Arbeit.

Dr. Sybille Allard danke ich für das sorgfältige Korrekturlesen meiner Arbeit. Ebenfalls danke ich ihr für ihre Hilfsbereitschaft, ihre fachlichen Ratschläge und Diskussionen. *Dr. Michael Forster* danke ich für die fachliche und administrative Unterstützung.

Silvia Adamczyk gilt mein Dank für die Messung zahlreicher GPC- und AFM-Proben und der Auftrennung meiner Substanzen an der HPLC.

Meinen Gruppenkollegen *Hauke, Tobias* und *Marvin* danke ich für die zahllosen Fachdiskussionen und die immer angenehme Arbeitsatmosphäre nach dem Umzug in die neuen, alten Labore. Während der Promotionszeit sind wir drei als die letzten der Scherf-Gruppe durch Dick und Dünn gegangen, haben chemische Herausforderungen und einen Umzug gemeistert und die zum Ende hin kleiner werdende Arbeitsgruppe immer mit Leben gefüllt. Vielmehr seid ihr mir auch über die Arbeit hinaus sehr ans Herz gewachsen durch zahlreiche Spieleabende, spontane Feierabendbiere, spannende Rollhockey-Spiele, Pizzaabende bei Hauke und nicht zuletzt durch die gemeinsame Zeit in England.

Mein Dank gilt auch *Bercin, Simay, Ronja, Ozan, Matteo* die als Teil der Göstl-Gruppe unseren Arbeitskreis nicht nur persönlich und fachlich, sondern auch als Freunde begleitet

haben. Ich hoffe auf viele folgende „Scherföstl“-Gruppentreffen. Ebenfalls möchte ich mich bei *Paulo*, *Christin*, *Markus*, *Robin*, und *Timon* bedanken, die mich auf dem Weg zur Fertigstellung dieser Arbeit ein Stück, wenn auch nur kurz, begleitet haben und diese Reise auf ihre ganz eigene Weise bereichert haben. Zudem danke ich *Till* für die gemeinsamen Jahre an der BUW, ich freue mich auf die zukünftige Zusammenarbeit. Zudem möchte ich mich bei Doktoranden des *Stammtisch* für die fachlichen Diskussionen, lustigen Treffen und die „Tempel des Schreckens Abende“ bedanken. Ich glaube jetzt habe ich es wirklich verstanden.

Von Herzen ein großes Dankeschön an meine Eltern *Michael* und *Antje*, meine Stiefeltern *Carla* und *Wup* für die Unterstützung während meines gesamten Studiums. Ohne eure vielfältige und weitreichende Hilfe vom Beginn meines Studiums bis zum Ende meiner Promotion hätte ich die letzten 11 Jahre nicht so leicht bewältigen können. Ihr habt mir den Rücken freigehalten und an meinen Weg geglaubt. Zusätzlich will ich mich bei meinem weiteren Teil der Familie, meinen Schwestern *Maike*, *Leonie*, *Juliane* und *Viktoria* und bei meinen Großeltern *Gerd* und *Gertrud* bedanken, die mir immer eine wichtige Stütze waren. Zu guter Letzt möchte ich mich bei meiner Freundin *Gökçe* bedanken, die mich besonders im letzten und schwierigsten Teil meiner Arbeit, den Schreibsitzungen, unterstützt hat. Deine bedingungslose Hilfe, das unter-die-Arme-greifen bei den vielen nächtlichen Schreibarbeiten, dem ruhe Bewahren in stressigen Momenten, den fachlichen und stilistischen Ratschlägen und den Ablenkungen während meiner Freizeit haben mir sehr geholfen. Ohne Euch wäre das alles nicht möglich gewesen!

Danke!