

**Spektroskopische Untersuchung reaktiver Acene auf  
einkristallinen Metalloberflächen und Photocyclisierung von  
Bor-Stickstoff-Verbindungen**

**Dissertation**

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Eberhard Karls Universität Tübingen

zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

Peter Grüninger

aus Reutlingen

Tübingen

2019

Gedruckt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Eberhard Karls Universität Tübingen.

Tag der mündlichen Qualifikation:	10.12.2019
Dekan:	Prof. Dr. Wolfgang Rosenstiel
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. Thomas Chassé
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. Holger F. Bettinger

*Meinen Eltern*





# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Motivation . . . . .	1
1.2	Aufbau und Ziel dieser Arbeit . . . . .	3
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1	Acene . . . . .	5
2.1.1	Eigenschaften, Reaktivität und Struktur . . . . .	5
2.1.2	Hexacene und Heptacene . . . . .	7
2.2	Oberflächenchemie großer Acene . . . . .	10
2.3	Bor-Stickstoff-Verbindungen . . . . .	13
2.4	Röntgenspektroskopische Methoden . . . . .	15
2.4.1	Photoelektronenspektroskopie (XPS und UPS) . . . . .	15
2.4.2	Winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie (ARPES) . . . . .	19
2.4.3	Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) . . . . .	21
<b>3</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>24</b>
3.1	Allgemeine Methoden . . . . .	24
3.2	Chemische Synthesen . . . . .	25
3.2.1	Hexacene und Heptacene . . . . .	26
3.2.2	Bor-Stickstoff-Verbindungen . . . . .	32
3.3	Quantenchemische Rechnungen . . . . .	38
3.4	Röntgenspektroskopische Methoden . . . . .	38
3.5	Einkristallpräparation und Herstellung organischer Schichten . . . . .	39
<b>4</b>	<b>Molekülsynthesen</b>	<b>41</b>
4.1	Hexacene und Heptacene . . . . .	41
4.1.1	Hexacene . . . . .	41

4.1.2	Diheptacene und Umsetzung zu Heptacen . . . . .	43
4.2	Bor-Stickstoff-Verbindungen . . . . .	47
4.2.1	B <sub>3</sub> N <sub>3</sub> -Hexabenzotriphenylen . . . . .	47
4.2.2	Hexaphenylborazin . . . . .	48
<b>5</b>	<b>Oberflächenstudien von Hexacen und Heptacen</b>	<b>50</b>
5.1	Hexacen und Heptacen auf Au(110) . . . . .	50
5.1.1	Struktur im Festkörper . . . . .	51
5.1.2	Grenzflächeneigenschaften und Orientierung von Acen-Monolagen . .	66
5.1.3	Zusammenfassung und Diskussion . . . . .	72
5.2	Hexacen auf Cu(110)-p(2x1)O – Untersuchung hochgeordneter Molekülfilme .	74
5.2.1	Wechselwirkungen an der Grenzfläche . . . . .	75
5.2.2	Molekulare Orientierung . . . . .	80
5.2.3	Ergänzende Analytik und Zusammenfassung . . . . .	86
5.3	Heptacen auf Ag(110) – Wechselwirkungen auf einem reaktiven Substrat . . .	88
5.4	Heptacenfilme unter kryogenen Bedingungen . . . . .	91
<b>6</b>	<b>Photocyclisierung von BN-Verbindungen</b>	<b>95</b>
6.1	Photochemische Darstellung von BN-HBC . . . . .	95
6.1.1	Theorie der Photocyclisierung . . . . .	95
6.1.2	Photoreaktionen von B <sub>3</sub> N <sub>3</sub> -Hexabenzotriphenylen . . . . .	97
6.2	Photocyclisierung substituierter Hexaarylborazine . . . . .	99
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>102</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>104</b>
	<b>Spektrenanhang</b>	<b>120</b>
	<b>Publikationen</b>	<b>137</b>
	<b>Konferenzen und Beiträge</b>	<b>138</b>

# Abkürzungen

$\text{\AA}$	Angström
<b>Abb.</b>	Abbildung
<b>Abs.</b>	Absolut
<b>ARPES</b>	Winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie
<b>ARUPS</b>	Winkelaufgelöste UV-Photoelektronenspektroskopie
<b>ATR</b>	Abgeschwächte Totalreflexion (engl. <i>attenuated total reflection</i> )
<b>B3LYP</b>	Becke-3-Parameter Hybridfunktional, Lee-Yang-Parr Korrelationsfunktion
<b>BE</b>	Bindungsenergie
<b>BN-HBC</b>	$\text{B}_3\text{N}_3$ -Hexa- <i>peri</i> -hexabenzocoronene
<b>DCM</b>	Dichlormethan
<b>DFT</b>	Dichtefunktionaltheorie
<b>DMSO</b>	Dimethylsulfoxid
$E_B$	Bindungsenergie
$E_F$	Fermienergie
$E_{kin}$	Kinetische Energie
$E_{i,f}$	Energien des Anfangs- (Index $i$ ) bzw. Endzustands (Index $f$ )
<b>EI</b>	Elektronenstoß-Ionisation
<b>Eq.</b>	Äquivalent(e)
<b>FTIR</b>	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie
<b>FWHM</b>	Halbwertsbreite (engl. <i>full width at half maximum</i> )
<b>GP</b>	Gaussprofil
$\hat{H}'$	Zeitabhängiger Störoperator
$\hbar$	Reduziertes Planck'sches Wirkungsquantum
<b>HBC</b>	Hexa- <i>peri</i> -hexabenzocoronene
<b>HEPT</b>	Heptacen

<b>HEX</b>	Hexacen
<b>HOMO</b>	Höchstes besetztes Molekülorbital
<b>hpmv</b>	Hg-Hochdruckdampfampe
<i>I</i>	Intensität
<b>IR</b>	Infrarot
<b>K</b>	Kelvin
<i>k</i>	Wellenvektor
$\lambda$	Wellenlänge
<b>LEED</b>	Beugung niederenergetischer Elektronen
<b>LDI</b>	Laser-Desorption-Ionisation
<b>LM</b>	Lösemittel
<b>LP</b>	Lorentzprofil
<b>lpmv</b>	Hg-Niederdruckdampfampe
<b>LUMO</b>	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
<b>MS</b>	Massenspektrometrie
<b>NMR</b>	Magnetische Kernresonanz
$\tilde{\nu}_{exp}$	Experimentell bestimmte Wellenzahl
$\omega_{theor}$	Theoretische Wellenzahl
$\omega$	Kreisfrequenz
<b>PAH</b>	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
<b>PEN</b>	Pentacen
<b>PES</b>	Photoelektronenspektroskopie
<b>PMIRRAS</b>	Polarisationsmodulierte Infrarot-Reflektions-Absorptions-Spektroskopie
<b>Rel.</b>	Relativ
<b>RT</b>	Raumtemperatur
$\delta$	Chemische Verschiebung in ppm bezogen auf Tetramethylsilan
<b>STM</b>	Rastertunnelmikroskopie
<b>STS</b>	Rastertunnelspektroskopie
<b>Tab.</b>	Tabelle
<b>THF</b>	Tetrahydrofuran
<b>UHV</b>	Ultrahochvakuum
<b>UPS</b>	UV-Photoelektronenspektroskopie

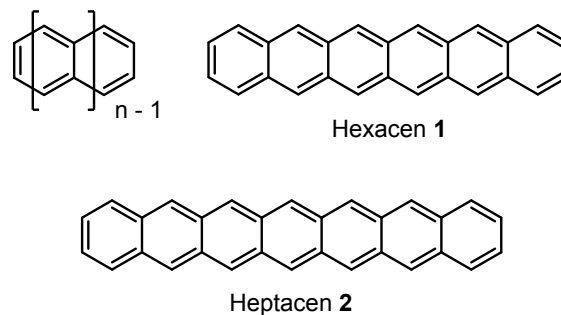
<b>UV</b>	Ultraviolett
<b>VB</b>	Valenzband
$\Psi_{i,f}$	Wellenfunktionen des Anfangs- (Index $i$ ) bzw. Endzustands (Index $f$ )
<b>XAS</b>	Röntgenabsorptionsspektroskopie
<b>XPS</b>	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
$\phi$	Austrittsarbeit



# 1 Einleitung

## 1.1 Motivation

Die stetig wachsenden Materialanforderungen für elektronische Bauteile in der heutigen Zeit erfordern Moleküle mit maßgeschneiderten physikalischen und chemischen Eigenschaften. Acene sind polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (engl. *polycyclic aromatic hydrocarbons*, PAHs) und können als Ausschnitte des Graphengitters<sup>[1,2]</sup> betrachtet werden, die an ihrer Peripherie Wasserstoffatome tragen. Sie werden daher gerne auch als nanographenartige Materialien bezeichnet.<sup>[3]</sup> Diese Molekülsysteme sind aufgrund ihrer Bandstruktur, der hohen Ladungsträgermobilität und mechanischen Flexibilität für organische Halbleitermaterialien besonders interessant. Sie finden heute bereits Anwendung als Bauteile in Sensoren, Batterien sowie organischen Leuchtdioden (engl. *organic light emitting diode*, OLEDs), Solarzellen und organischen Feldeffekttransistoren (engl. *organic field effect transistors*, OFETs).<sup>[4]</sup>



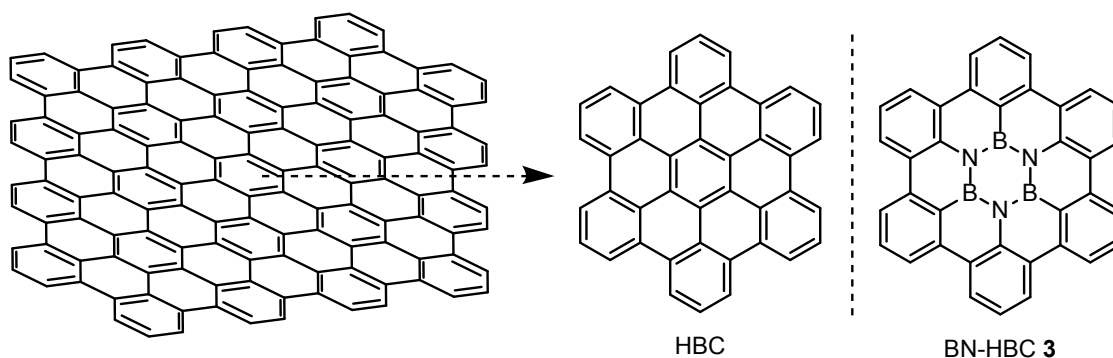
**Abb. 1.1:** Allgemeine Strukturformel für Acene (Anzahl  $n$  linear annellierter Ringe). Molekülstruktur von Hexacen und Heptacen.

Seit seiner erfolgreichen Anwendung als aktive Schicht in OFETs hat sich Pentacen zu einem beispielhaften Material für die organische Halbleiterelektronik entwickelt.<sup>[5,6,7,8]</sup> Über die nächstgrößeren Acene, Hexacen 1 und Heptacen 2, ist hingegen nur wenig bekannt, obwohl erste Synthesversuche bereits vor über 80 Jahren unternommen wurden.<sup>[9,10]</sup> Aufgrund ihrer geringeren Bandlücke und der damit verbundenen höheren Mobilität an Ladungsträgern<sup>[11,12]</sup> sind

diese Materialien für die Halbleiterforschung von großer Bedeutung.<sup>[7,8,13]</sup> Dadurch hat das Interesse an großen Acene in den vergangenen Jahren stark zugenommen. Allerdings erschweren die zunehmende Reaktivität und die geringe Löslichkeit<sup>[9,10,14]</sup> den Zugang zu diesen Materialien, weshalb die spektroskopische Untersuchung der Moleküleigenschaften auch heute noch eine große Herausforderung für die Forschung darstellt. Im Hinblick auf potentielle Anwendungen, aber auch für das grundlegende Verständnis dieser Molekülklasse sind Oberflächenstudien von Hexacen und Heptacen sehr interessant. Die Stabilität der Moleküle auf Oberflächen sowie die elektronischen Eigenschaften im Film, Wechselwirkungen zwischen Molekül und Substrat an der Grenzfläche sowie die strukturelle Orientierung der Moleküle auf definierten Oberflächen sind dabei wichtige Aspekte für ihren Einsatz als Halbleitermaterialien. Erst in den letzten beiden Jahren gelang es unterschiedlichen Forschungsgruppen erstmals Hexacen<sup>[15]</sup>, Heptacen<sup>[16,17,18]</sup>, Octacen,<sup>[17]</sup> Nonacen<sup>[17,19]</sup>, Decacen<sup>[17,20]</sup> und vor kurzem auch Undecacen<sup>[17]</sup> über oberflächenchemische Reaktionen auf einkristallinen Metallsubstraten zu erzeugen und deren elektronische Eigenschaften spektroskopisch zu untersuchen. Auf diese Weise konnten (Sub)Monolagen aller bislang bekannten großen Acene auf Oberflächen nachgewiesen werden. Der Weg zu definierten und größeren Filmen dieser Moleküle blieb jedoch bislang versperrt.

Der atompräzise Aufbau von dotierten PAH bietet eine weitere Möglichkeit Halbleitermaterialien mit definierten Eigenschaften herzustellen.<sup>[21,22,23]</sup> Durch den isoelektronischen Austausch von Kohlenstoffatomen mit Bor und Stickstoff können neue physikalische und chemische Eigenschaften von PAHs, Nanographen und möglicherweise Graphen resultieren, ohne die Molekülgröße maßgeblich zu beeinflussen.<sup>[23,24,25,26]</sup> Nanographenartige Moleküle wie Acene oder Hexa-*peri*-hexabenzocoronen (HBC, C<sub>42</sub>H<sub>18</sub>) sind an ihrer Peripherie mit Wasserstoffatomen abgesättigte Ausschnitte des Graphengitters (Abb. 1.2). Das borazinhaltige HBC-Analogon B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>-Hexa-*peri*-hexabenzocoronen (BN-HBC) hat quantenchemischen Rechnungen zufolge einen größeren HOMO–LUMO Abstand, wodurch neue elektronische Eigenschaften entstehen.<sup>[27]</sup> BN-HBC könnte darüber hinaus auch einen synthetischen Zugang zu B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>-dotiertem Graphen ermöglichen. In der Vergangenheit konnten zwar ähnliche Systeme, wie Hexaphenylborazin, erfolgreich auf Pt(111) graphenisiert werden,<sup>[28]</sup> allerdings ging dabei die Atomkonfiguration des Borazinkerns in der Graphenschicht verloren.





**Abb. 1.2:** Hexa-*peri*-hexabenzocoronen (HBC) als Ausschnitt aus dem Graphengitter und Struktur des BN-HBC.

2015 gelang es Bettinger *et al.* erstmals BN-HBC **3** durch präparative Thermolyse zu erzeugen.<sup>[29]</sup> Die Aufreinigung des gewonnenen Produkts und die Abtrennung von Nebenprodukten gestaltete sich jedoch äußerst schwierig. Auch arylsubstituierte  $B_3N_3$ -Systeme konnten bislang nur in geringen Ausbeuten von etwa 5 % synthetisiert werden.<sup>[30]</sup> Eine alternative und attraktive Synthesestrategie für BN-HBC bietet hingegen die photochemische Cyclodehydrierung von  $B_3N_3$ -hexabenzotriphenylen.<sup>[23]</sup> Erste Belichtungsexperimente konnten bereits zeigen, dass eine photochemische Cyclisierung von Borazinen möglich ist und sich eine der drei C–C Bindungen auf dem Weg zum BN-HBC schließen lässt.

## 1.2 Aufbau und Ziel dieser Arbeit

Diese Dissertation beschäftigt sich mit der Herstellung und spektroskopischen Charakterisierung von Hexacen und Heptacen basierten Molekülfilmen auf einkristallinen Metalloberflächen. Zunächst sollen Hexacen und Diheptacene über bekannte Reduktionen der entsprechenden Acenchinone synthetisiert werden. Anschließend werden im Ultrahochvakuum über physikalische Gasphasenabscheidung dünne Schichten (Monolagen bis wenige Nanometer) auf zuvor präparierten Einkristallen hergestellt und mittels Röntgen- und UV-Photoelektronenspektroskopie (XPS und UPS), winkelaufgelöster UPS (ARUPS), Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS bzw. NEXAFS) sowie mittels IR-Spektroskopie untersucht. Die spektroskopische Analytik soll den Fragestellungen nachgehen, ob sich aus diesen Molekülen Filme definierter Schichtdicke erzeugen lassen und welche elektronischen Eigenschaften diese Moleküle im Film und an der Grenzfläche zum Metallsubstrat im Vergleich zu Pentacen besitzen. Darüber hinaus soll die Orientierung der Moleküle auf definierten einkristallinen Metalloberflächen untersucht werden.

Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Photocyclisierung und den Eigenschaften von BN-HBC. In diesem Zusammenhang sollen die photochemische BN-HBC-Synthese untersucht sowie entstandene Zwischenprodukte und BN-HBC spektroskopisch charakterisiert werden.

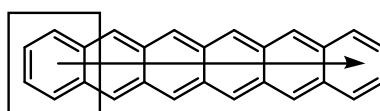
## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Acene

#### 2.1.1 Eigenschaften, Reaktivität und Struktur

Acene ( $C_{4n+2}H_{2n+4}$ ) bestehen aus  $n$  linear anellierten kondensierten Benzolringen und haben besondere photophysikalische und elektrochemische Eigenschaften, die stark von ihrer Länge abhängen. Mit zunehmender Größe der Acene nimmt zum einen die Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen innerhalb des Moleküls zu und zum anderen die Reorganisationsenergie ab.<sup>[12,31]</sup> Dies führt zu einer hohen Mobilität an Ladungsträgern, wodurch die Leitfähigkeit ansteigt. P-Typ Halbleiter wie Pentacen und Hexacen zeigen in polykristallinen Filmen bereits heute Ladungsträgermobilitäten von bis zu  $5.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ .<sup>[7,12,32]</sup> Darüber hinaus sind diese Moleküle auch für optoelektronische Anwendungen hoch interessant.<sup>[13]</sup> Einen ausführlichen Einblick über große Acene als organische Halbleiter und Pentacen in OFETs liefern in diesem Zusammenhang die Reviews von J. Anthony und D. Dimitrakopoulos.<sup>[4,33]</sup>

Acene erfüllen zwar formell die Hückel-Regel mit  $4n + 2$  ( $n =$  Anzahl der  $\pi$ -Elektronen) für planare monozyklische aromatische Systeme,<sup>[34]</sup> insbesondere die höheren Homologen, wie Hexacen (26  $\pi$ -Elektronen,  $n = 6$ ) und Heptacen (30  $\pi$ -Elektronen,  $n = 7$ ) gelten jedoch als hoch reaktiv. Dieses Verhalten kann mit Clars Modell des aromatischen  $\pi$ -Sextetts für PAHs erklärt werden:<sup>[35]</sup> Demnach gewinnt ein System zunehmend an Stabilität, je mehr benzolartige Ringe mit 6 monocyclisch konjugierten  $\pi$ -Elektronen vorhanden sind.<sup>[36]</sup>

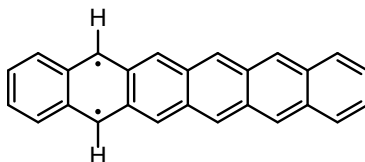


**Abb. 2.1:** Clars Modell des aromatischen  $\pi$ -Sextetts. Sechs monocyclisch konjugierten  $\pi$ -Elektronen (Rechteck) sind über alle anellierten Ringe des Moleküls delokalisiert (angedeutet durch Pfeil).

Alle Acene verfügen nur über ein einziges solches aromatisches Sextett, weshalb deren Re-

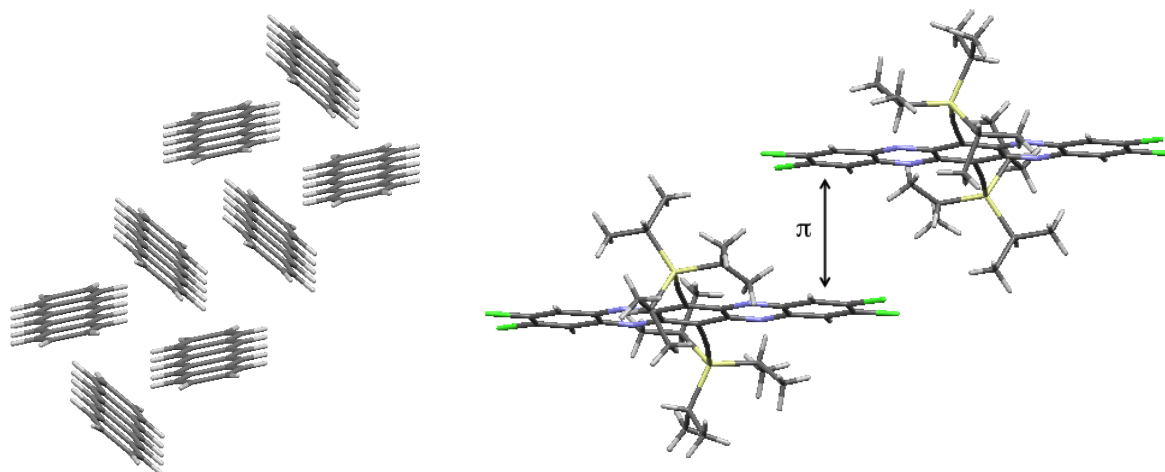
aktivität mit ihrer Länge zunimmt und sie zur Klasse der graphenartigen Verbindungen mit der höchsten Reaktivität zählen (Abb. 2.1).<sup>[37]</sup>

In der homologen Serie der Acene wird der Abstand zwischen dem höchsten besetzten (engl. *highest occupied molecular orbital*, HOMO) und dem am niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (engl. *lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO) mit zunehmender Moleküllänge geringer. Hierdurch nimmt zum einen die chemische Reaktivität mit der Acenlänge stark zu,<sup>[38,39]</sup> zum anderen wird die elektrische Leitfähigkeit durch die kleiner werdende Bandlücke erhöht.<sup>[40]</sup> Dieses Verhalten setzt sich bis zu einer Länge von 11 Ringen fort, denn auch das bislang größte erzeugte Acene, Undecacen, folgt dem Trend eines energetisch kleiner werdenden HOMO–LUMO Übergangs mit zunehmender Acenlänge.<sup>[41]</sup> Theoretischen Rechnungen zufolge soll jedoch mit weiter zunehmender Acenlänge, ab Undecacen, ein oszillierendes Verhalten der Bandlücke zu beobachten sein.<sup>[42]</sup> Quantenchemische DFT-Rechnungen auf RB3LYP/6-31G\* Theorieniveau von Bendikov *et al.* konnten 2004 zudem zeigen, dass die Kohn-Sham Wellenfunktion des elektronischen Grundzustands für Acene größer als Pentacen instabil ist.<sup>[38,43]</sup> Aufgrund der positiven Singulett-Triplett Energie, die von Hexacen nach Octacen abnimmt, haben größere Acene einen Singulett-Grundzustand (diradikalisch, offenschalig).<sup>[38,43]</sup> Nach Hachmann *et al.* hat dieser Singulett-Grundzustand bei größeren Acenen polyradikalischen Charakter.<sup>[44]</sup>



**Abb. 2.2:** Diradikalcharakter von Hexacen.<sup>[45]</sup>

Diese theoretisch beschriebenen Eigenschaften äußern sich in einer hohen Reaktivität. Große Acene haben eine starke Neigung zur Dimerisierung und sind in Gegenwart von Sauerstoff und Licht instabil.<sup>[46,47]</sup> Unter oxidativen Bedingungen kann Hexacen schnell zum Endoperoxid abreagieren.<sup>[48]</sup> Darüber hinaus haben große Acene eine außerordentlich schlechte Löslichkeit. Aus diesem Grund konnten die optischen Eigenschaften von Heptacen in Lösung erstmals 2017 in trockenem und rigoros sorgfältig entgastem 1-Methylnaphthalin bei ca. 230 °C untersucht werden, was auch im Rahmen dieser Arbeit gezeigt wird.<sup>[47]</sup>



**Abb. 2.3:** Fischgrätenstruktur (*edge to face*) bei Pentacen<sup>[49]</sup> (links) und  $\pi$ -Stacking (*face to face*) am Beispiel von 1,2,8,9-Tetrachloro-6,13-bis((triisopropylsilyl)ethynyl)-5,7,12,14-tetraazapentacen (rechts).<sup>[50]</sup>

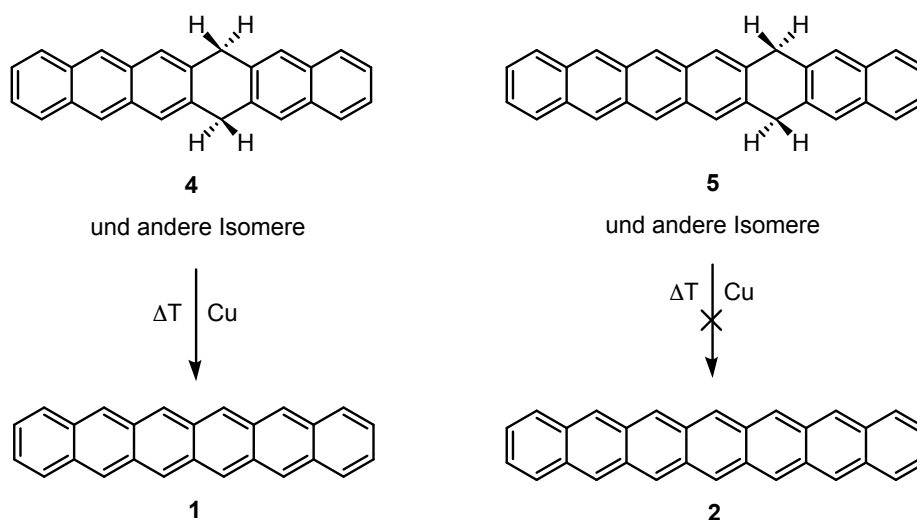
Entscheidend für die elektronische Leistungsfähigkeit in organischen Halbleiterbauteilen ist allerdings auch die Anordnung der Moleküle im Festkörper.<sup>[6]</sup> Bei Acenen lassen sich im Wesentlichen zwei Packungsmuster unterscheiden:<sup>[6]</sup> (I) Die klassische Fischgrätenstruktur (engl. *herringbone structure*), bei der Moleküle wie z. B. Pentacen *edge to face* angeordnet sind (Abb. 2.3).<sup>[49,51]</sup> Diese Struktur sorgt für eine hohe Stabilität der Acene im Festkörper und verhindert eine Dimerisierung der Moleküle.<sup>[12]</sup> (II) Beim  $\pi$ -Stacking bilden die Moleküle hingegen planare Stapel und sind *face to face* orientiert, wodurch eine starke elektronische Kopplung zwischen den aromatischen  $\pi$ -Systemen der Acene begünstigt wird.<sup>[6]</sup> Diese Anordnung kann beispielsweise bei Azapentacenen beobachtet werden.<sup>[50,52,53]</sup>

### 2.1.2 Hexacen und Heptacen

Im Gegensatz zu den kleinen Acenen bis Pentacen ( $C_{22}H_{14}$ ), die heute bereits Anwendungen in vielen elektronischen Bauteilen finden,<sup>[4,6]</sup> ist über die nächst größeren Acene, Hexacen ( $C_{26}H_{16}$ ) und Heptacen ( $C_{30}H_{18}$ ), nur wenig bekannt, obwohl erste Syntheseveruche bereits vor über 80 Jahren unternommen wurden.<sup>[9,10]</sup> Die hohe Reaktivität und die schlechte Löslichkeit dieser Verbindungen sind seit Jahren eine große Herausforderung, um einen Zugang zu diesen Molekülen zu erhalten. Dementsprechend haben sich unterschiedliche Synthesekonzepte etabliert, die im Folgenden kurz zusammengefasst sind.

### Reduktion der Dihydroacene

Bereits 1939 gelang es E. Clar und C. Marschalk unabhängig voneinander durch Dehydrierung von 5,16-Dihydro- oder 6,15-Dihydrohexacenen mit Kupferstaub die erste Synthese für Hexacen zu entwickeln (Abb. 2.4).<sup>[9,10]</sup> Dabei beschrieb Clar, dass er während der Sublimation bei etwa 300–320 °C eine “tief grüne Verbindung mit stahlblauen Reflexen” beobachtete, die sich nur schlecht in siedendem Xylol lösen ließe und ihre Farbe aufgrund der hohen Reaktivität an Luft und Licht wieder schnell verlieren würde.<sup>[9,46,54]</sup>

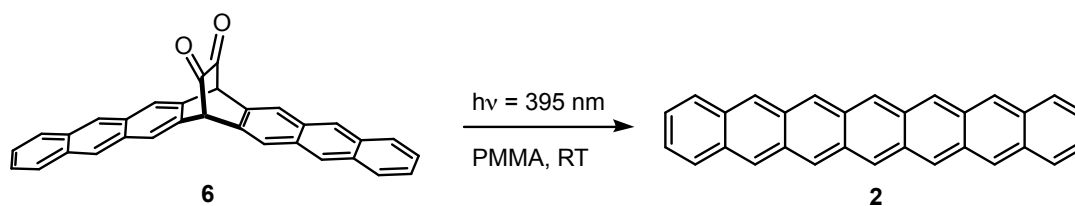


**Abb. 2.4:** Dehydrierung von Dihydroacenen mit Kupfer in der Hitze. Reduktion von 6,15-Dihydrohexacene **4** zu Hexacene **1** (links) und erfolglose Reduktion von 6,17-Dihydroheptacene **5** (rechts).

In analoger Weise versuchte Clar, auch eine Mischung aus Dihydroheptacenen **5** mit Kupferbronze in der Hitze ( $T = 320\text{--}330\text{ °C}$ ) unter  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre zum Heptacene zu reduzieren.<sup>[55]</sup> Doch der Erfolg dieser ersten Heptacensynthese war viele Jahre lang umstritten und Clar selbst revidierte später seine veröffentlichten Ergebnisse wieder.<sup>[46,56,57,58]</sup>

### Photochemische Decarbonylierung von $\alpha$ -Diketonen

Erst fast 70 Jahre später, im Jahr 2006, gelang es Neckers *et al.*, durch Belichtung eines  $\alpha$ -Diketons **6** mit UV-Strahlung in einer festen Polymermatrix (Poly(methyl)methacrylat, kurz: PMMA) die Existenz von Heptacene erstmals eindeutig zu belegen.<sup>[59]</sup>



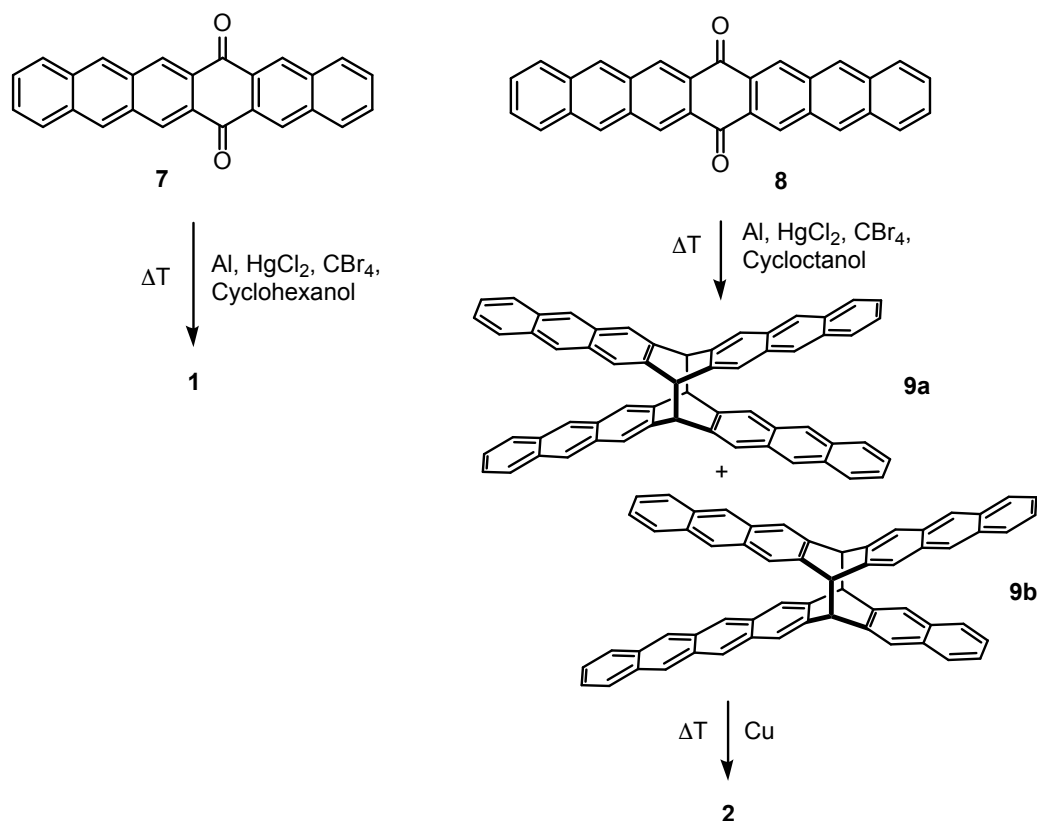
**Abb. 2.5:** Photochemische Decarbonylierung des  $\alpha$ -Diketons **6** zu Heptacen **2** (Strating-Zwanenburg-Reaktion).

Diese erfolgreiche Heptacensynthese über die Strating-Zwanenburg-Reaktion<sup>[60]</sup> des  $\alpha$ -Diketons 7,16-Dihydro-7,16-ethanoheptacene-19,20-dion **6** (Abb. 2.5) motivierte auch Mondal *et al.* wenige Zeit später, Hexacen über photochemische Bisdecarbonylierung von  $\alpha$ -Diketonen in Lösung herzustellen und dessen Stabilität zu untersuchen.<sup>[48]</sup> Hierbei erzeugte die Photolyse in entgastem Toluol kurzlebige Hexacen, welches nach längerer Belichtung entweder dimerisierte oder mit Sauerstoff abreagierte.<sup>[46]</sup> In einer festen PMMA-Matrix konnte jedoch Hexacen photochemisch erhalten werden, so dass es für mehr als zwölf Stunden stabil war.<sup>[48]</sup> Bettinger *et al.* konnten 2009 Pentacen, Hexacen und Heptacen in fester Argonmatrix bei 15 K erzeugen und mittels direkter IR- sowie UV/vis-Spektroskopie deren optische Eigenschaften beschreiben.<sup>[61]</sup> Mit Hilfe dieser Matrixisolationstechniken wurde 2015 zum ersten mal Nonacen nachgewiesen und 2018 auch das optische Absorptionsspektrum von Undecacen in Polystyrol gemessen.<sup>[41,62]</sup> Hexacen kann inzwischen auch (in Lösung oder als Feststoff) über photochemische oder thermische Decarbonylierung eines Monoketons erzeugt werden.<sup>[12]</sup> Hieraus lassen sich Hexacenkristalle züchten, die wie Pentacen eine acentyptische Fischgrätenstruktur (*herringbone structure*) aufweisen und zur triklinischen Raumgruppe P-1 mit  $a = 6.292 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.673 \text{ \AA}$ ,  $c = 16.424 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 98.66^\circ$ ,  $\beta = 91.16^\circ$  und  $\gamma = 95.71^\circ$  gehören.<sup>[12,63]</sup> Dieses Packungsmuster ist für die hohe Stabilität von Hexacen im Festkörper verantwortlich.<sup>[12]</sup> Seit kurzem kann auch Heptacen durch thermische Decarbonylierung eines Monoketons in Lösung bei hohen Temperaturen (ca.  $220 \text{ }^\circ\text{C}$ ) erzeugt werden.<sup>[64]</sup>

### Reduktion der Acenchinone

Eine weitere Synthesestrategie von Acenen ist Reduktion der jeweiligen Acenchinone. Unter Verwendung von Aluminiumtrialkoxiden endet beispielsweise die Reduktion von Anthraquinon nicht beim Dihydro-Dihydroxyanthracen, sondern geht weiter bis zum Anthracen.<sup>[65]</sup> Auch Hexacen kann durch modifizierte Meerwein-Ponndorf-Verley-Reduktion<sup>[66]</sup> des 6,15-Hexacenchinons erhalten werden, wobei zum Großteil aber hydrierte Nebenprodukte entstehen,

die durch Sublimation abgetrennt werden können.<sup>[67,68]</sup> Acene größer als Hexacen lassen sich aufgrund der höheren Reaktivität über diesen Weg nicht direkt herstellen, sondern liefern vor allem dimerisierte Produkte. Die Reduktion von 7,16-Heptacenchinons erzeugt dabei zunächst eine Mischung aus Heptacendimeren und Dihydroheptacenen,<sup>[67,68]</sup> welche durch anschließendes Verreiben mit Kupfer und Erhitzen Heptacen in kryogener Edelgasmatrix (15 K, Ar) und im festen Zustand ergibt.<sup>[47]</sup>



**Abb. 2.6:** Modifizierte Meerwein-Ponndorf-Verley-Reduktion der Acenquinone: Reduktion des 6,15-Hexacenchinons **7** zu Hexacen **1** (links). Reduktion des 7,16-Heptacenchinons **8** zu einer Mischung aus Diheptacenen **9a/9b**, die sich thermisch zu Heptacen **2** umsetzen lässt (rechts).

Einholz *et al.* konnten damit 2017 die Grundlagen für den Zugang zu Heptacen in Substanz liefern, dessen Stabilität bzw. Dimerisierung mittels Festkörper-NMR untersuchen und optische Absorptionsspektren von Heptacen **2** in Lösung aufnehmen.<sup>[47]</sup>

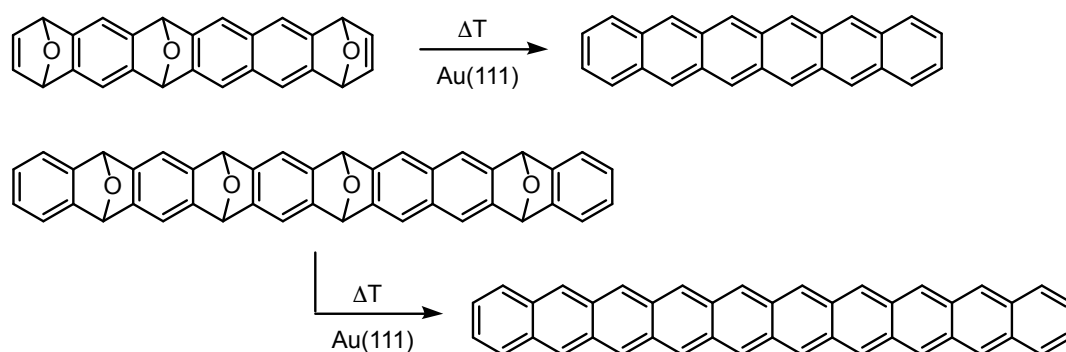
## 2.2 Oberflächenchemie großer Acene

In den vergangenen Jahren wurden an Pentacen umfangreiche Oberflächenstudien durchgeführt und in Abhängigkeit des Substrats konnten sehr unterschiedliche Moleküllorientierungen



auf der Oberfläche beobachtet werden. Im Gegensatz zu Pentacen auf SiO<sub>2</sub>-Substraten, hier stehen die ersten Monolagen senkrecht auf der Oberfläche, adsorbieren die Moleküle auf Au(111) oder Cu(110) Oberflächen zunächst flach liegend.<sup>[69,70,71,72]</sup> STM-Aufnahmen von Pentacen auf Au(110) zeigen ein hochgeordnetes Schichtwachstum, wobei die Längsachse der Moleküle parallel zur [001]-Richtung des Substrats steht, und die Moleküle Reihen bzw. Stapel entlang [1 $\bar{1}$ 0]-Richtung bilden.<sup>[73]</sup> Durch Heizen des Au(110) während der Schichtpräparation gelang es dickere Schichten auch in umgekehrter Orientierung, entlang der [001]-Richtung wachsen zu lassen.<sup>[74]</sup> Ein ähnliches stapelartiges Molekülwachstum in [1 $\bar{1}$ 0]-Substratrichtung lässt sich auch auf deutlich reaktiven Substraten wie z. B. Cu(110) beobachten.<sup>[70]</sup> Auf Cu(110)-(2x1)O konnten an hochgeordneten Pentacenfilmen Bandstrukturmessungen mittels ARUPS erfolgreich durchgeführt und eine starke intramolekulare Banddispersion der am höchsten besetzten Molekülorbitale (HOMO) gezeigt werden,<sup>[75]</sup> während auf SiO<sub>2</sub> nur eine gering ausgeprägte HOMO-Dispersion von etwa 0.2 eV vorhanden war.<sup>[76]</sup>

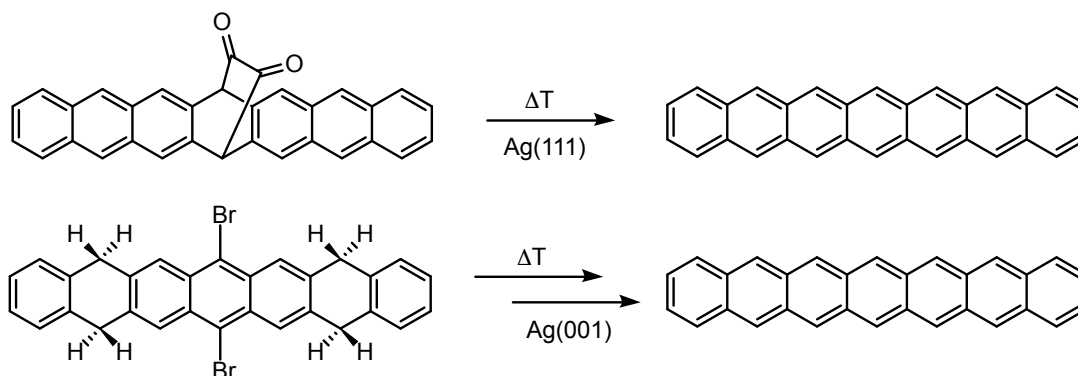
Acene größer als Pentacen konnten auf Oberflächen hingegen erst in den vergangenen beiden Jahren erzeugt werden. Ausgehend von unterschiedlichen Molekülvorstufen gelang es durch Erhitzen im Ultrahochvakuum Hexacen<sup>[15]</sup>, Heptacen<sup>[16,17]</sup>, Octacen<sup>[17]</sup>, Nonacen<sup>[17,19]</sup>, Decacen<sup>[17,20]</sup> und vor kurzem auch Undecacen<sup>[17]</sup> - das bislang längste erzeugte Acen - auf Au(111) nachzuweisen. Heptacen konnte zusätzlich auch auf reaktiveren Substraten, wie Ag(111)<sup>[16]</sup> und Ag(001)<sup>[18]</sup> erzeugt werden.



**Abb. 2.7:** On-Surface-Synthesen von Hexacen und Decacen auf Au(111) aus Epoxyacenen.<sup>[15,20]</sup>

Für Hexacen wurde zunächst eine Epoxyvorstufe über physikalische Gasphasenabscheidung auf Au(111) hergestellt, um anschließend durch Erhitzen der Metalloberfläche einzelne Hexacenmoleküle oder (Sub-)Monolagen zu generieren, die mittels Rastertunnelmikroskopie (STM) und -spektroskopie (STS) charakterisiert wurden. STS-Messungen lieferten dabei für das LUMO +1.20 V und das HOMO -0.65 V, wodurch für Hexacen ein HOMO–LUMO Abstand von

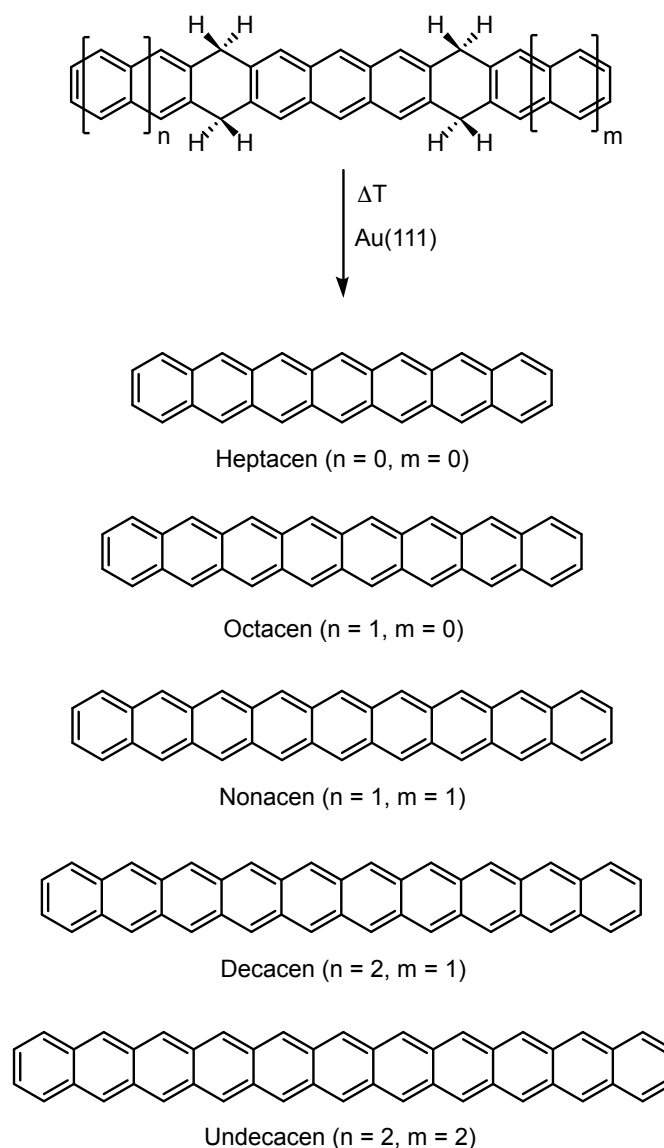
1.85 eV ermittelt werden konnte, was im Vergleich zu Pentacen mit 2.2 eV deutlich geringer ist.<sup>[15]</sup> Auf ähnliche Weise konnten Krüger *et al.* später auch Decacen auf Au(110) darstellen und einen HOMO–LUMO Abstand von 1.17 eV messen.<sup>[20]</sup>



**Abb. 2.8:** On-Surface-Synthesen von Heptacen: Aus  $\alpha$ -Diketon auf Ag(111) oder über dibromiertem Tetrahydroheptacen auf Ag(001).<sup>[16,18]</sup>

Über thermische Bisdecarbonylierung eines  $\alpha$ -Diketons auf Ag(111) gelang es Gottfried *et al.* erstmals Heptacen zu generieren und Röntgen-Photoelektronenspektren zu messen. Während des Erhitzens auf bis zu 620 K konnte in XPS Spektren eine Abnahme der Carbonylpeaks in C 1s Rumpfniveauspektren sowie das Verschwinden des O 1s-Peaks beobachtet werden, was auf eine Reaktion des  $\alpha$ -Diketons auf der Oberfläche hindeutete. Zusätzlich zeigten NEXAFS Spektren eine Änderung der Peakform im  $\pi^*$ -Bereich während des Heizens. Anschließende STM Messungen konnten die Existenz von Heptacen auf Ag(111) zweifelsfrei belegen.<sup>[16]</sup>

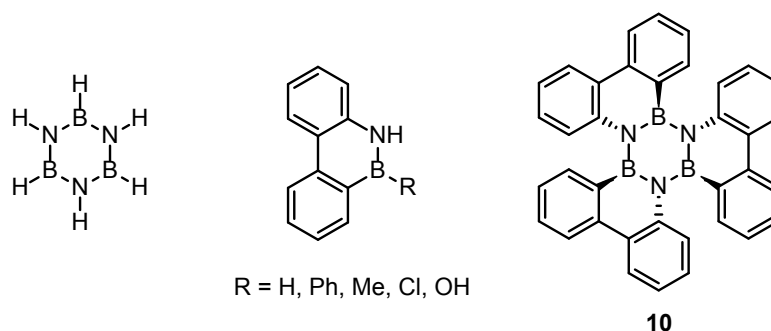
Zuzak *et al.* konnten 2018 zeigen, dass auch durch Dehydrierung von Tetrahydroacenen fast alle bislang bekannten großen Acene auf Au(111) erzeugt werden können.<sup>[77]</sup> Zunächst gelang es Nonacen zu generieren und mit STS eine Bandlücke von 1.19 eV<sup>[19]</sup> zu messen, die im Vergleich zu Decacen (1.17 eV) nur leicht größer ist.<sup>[19,20]</sup> Später konnte mit dieser Methode auch Heptacen, Octacen, Decacen und Undecacen auf Au(111) synthetisiert werden.<sup>[77]</sup> Mit Undecacen gelang es, damit das bislang größte bekannte Acen zu erhalten. Da die Molekülvorstufen Tetrahydrodecacen bzw. Tetrahydroundecacen nicht abtrennbare geknickte Isomere enthielten, welche ebenfalls auf der Oberfläche dehydriert wurden, konnten jedoch nur vereinzelt Decacen- bzw. Undecacenmoleküle auf Au(111) erzeugt werden, die jedoch in hochaufgelösten STM- und AFM-Aufnahmen deutlich zu erkennen waren.



**Abb. 2.9:** On-Surface-Synthesen von Heptacen, Octacen, Nonacen, Decacen und Undecacen auf Au(111) über thermische Dehydrierung von Tetrahydroacenen.<sup>[17,19]</sup>

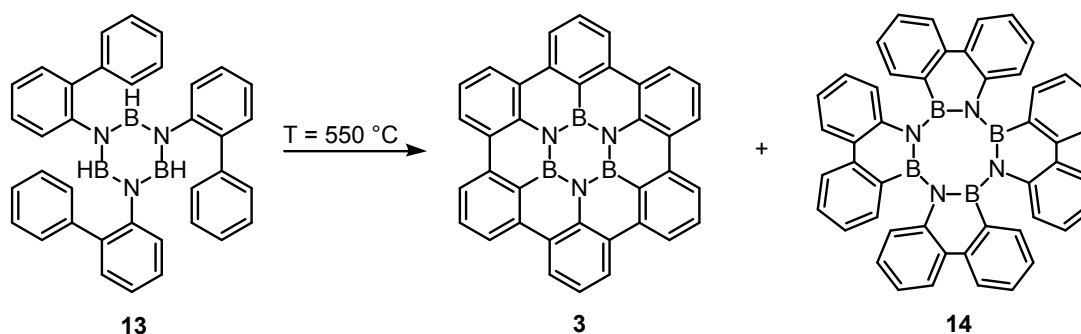
## 2.3 Bor-Stickstoff-Verbindungen

BN-dotierte Moleküle sind isoelektronisch und isoster zu ihren Kohlenstoffanaloga, besitzen jedoch unterschiedliche elektronische, magnetische und strukturelle Eigenschaften.<sup>[78]</sup> Dabei beeinflusst die Polarität der BN-Bindung den Charakter der Grenzorbitale, wodurch sich der Abstand zwischen HOMO und LUMO verändert.<sup>[79]</sup> Eines der bekanntesten und einfachsten BN-substituierten Kohlenstoffanaloga ist das 1926 von Stock und Pohland synthetisierte Borazin,<sup>[80]</sup> welches aufgrund seiner Verwandtschaft zum all-Kohlenstoffsystem gerne auch als “anorganisches Benzol” bezeichnet wird.<sup>[81]</sup>



**Abb. 2.10:** Borazin, substituiertes BN-Phenanthren und borazinhaltige PAHs, wie 1,2:3,4:5,6-Tris(o,o'-biphenylyl)borazin **10**.

Die erste Substitution von CC-Einheiten durch BN-Einheiten in größeren PAHs gelang Dewar *et al.* 1958 am Beispiel von 9,10-Dihydro-9,10-azaboraphenanthren sowie weiteren 9,10-Azaboraphenanthren Derivaten.<sup>[82]</sup> Daraufhin folgten weitere BN-substituierte Kohlenstoffverbindungen und mit der Synthese von 1,2:3,4:5,6-Tris(o,o'-biphenylyl)borazin **10** durch Köster *et al.* im Jahr 1968 auch eine mögliche Ausgangsverbindung für die Synthese von BN-HBC **3**.<sup>[83]</sup> 2015 gelang es Krieg *et al.* BN-HBC **3** erstmals über thermische Cyclodehydrierung von N,N',N''-Tris-(2-biphenylyl)borazin **13** zu synthetisieren.<sup>[29]</sup> Dabei entstand jedoch überwiegend das Tetraazaborocin-Derivat **14**,<sup>[29]</sup> dessen Abtrennung durch Sublimation sich jedoch als schwierig erwies.



**Abb. 2.11:** Thermische Synthese von BN-HBC **3** mit Nebenprodukt **14**.<sup>[29]</sup>

Dennoch konnte das hieraus erhaltene BN-HBC **3** erfolgreich auf einer Au(111) Oberfläche untersucht werden.<sup>[84]</sup> Unabhängig davon gelang es auch aus B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>-haltigen Molekülvorstufen auf einer Oberfläche C–C Bindungen zu einem hexagonalen BN-HBC-Netzwerk zu schließen.<sup>[85]</sup> In Analogie zur Photocyclisierung von Stilbenen<sup>[86]</sup> konnten Müller *et al.* an B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>-hexabenzotriphenylen **10** photochemisch eine C–C Bindung schließen und die Verbindung **11** erhalten.<sup>[23]</sup>

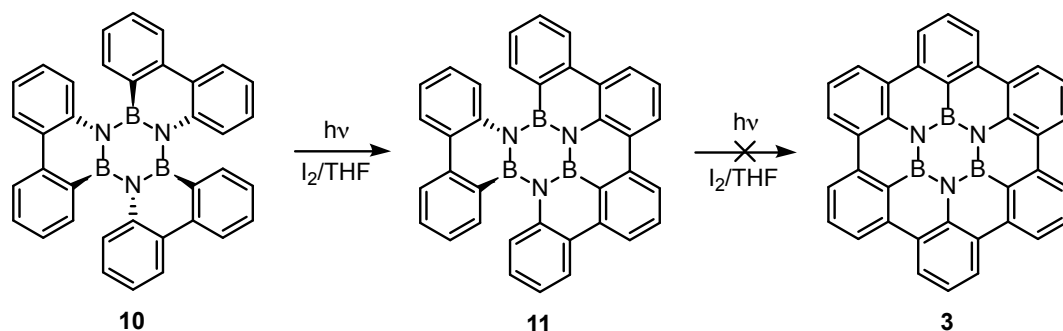


Abb. 2.12: Photocyclisierung von  $B_3N_3$ -hexabenzotriphenylen **10**.<sup>[23]</sup>

Überraschenderweise konnten jedoch auf dem Cyclisierungsweg zu **3** keine weiteren Bindungen geschlossen werden. Snyder *et al.* zeigten später mit Hilfe von Kurzzeitspektroskopie und *pump-probe* Experimenten, dass die weitere Cyclisierung durch die hohen Energiebarrieren der entstandenen Zwischenprodukte gehemmt wird.<sup>[87]</sup>

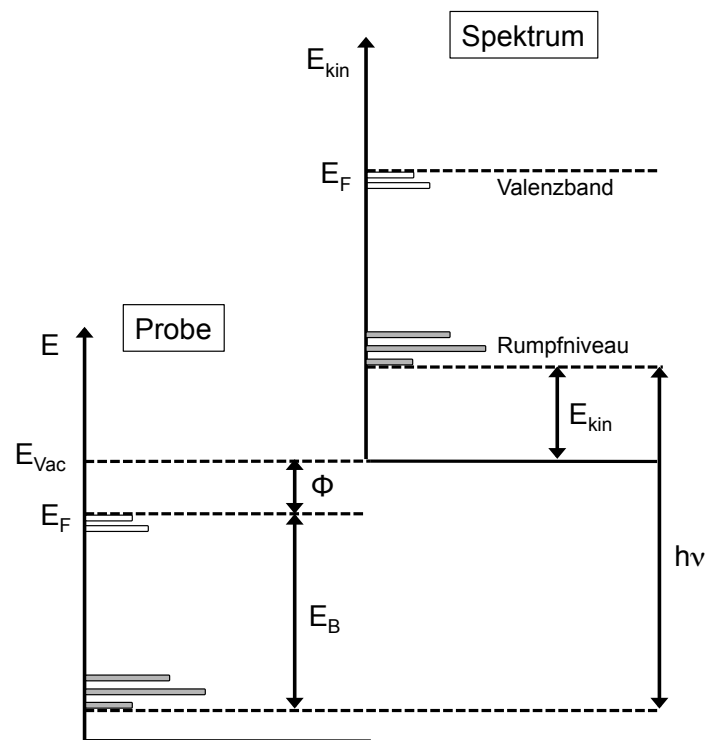
## 2.4 Röntgenspektroskopische Methoden

### 2.4.1 Photoelektronenspektroskopie (XPS und UPS)

Die Photoelektronenspektroskopie (PES) ist eine oberflächenanalytische und nicht-destruktive Methode, mit deren Hilfe die chemischen Bindungen und elektronischen Eigenschaften von Festkörpern untersucht werden können. Seit der Entwicklung hochauflösender Elektronenspektrometer durch Siegbahn *et al.* ist die PES eine Standardmethode der chemischen Analytik und dient insbesondere zum oberflächensensitiven Nachweis chemischer Elemente.<sup>[88]</sup> Dabei liefert sie Informationen über deren chemische Umgebung, über Bindungsverhältnisse und Oxidationsstufen. Grundlage der Photoelektronenspektroskopie ist der äußere photoelektrische Effekt, der von Heinrich Hertz und Wilhelm Hellwachs 1887 entdeckt und später, 1905, durch Albert Einsteins Lichtquantentheorie erklärt werden konnte: Trifft elektromagnetische Strahlung auf eine Metalloberfläche, so können gebundene Elektronen die Energie des Lichtquants  $h\nu$  in diskreten Werten aufnehmen und nach Überwindung einer Potentialbarriere  $\phi$  als sogenannte Photoelektronen aus der Probe herausgelöst werden.<sup>[89,90]</sup> Anhand der kinetischen Energie der Elektronen  $E_{kin}$  kann nun mit Hilfe der Grundgleichung

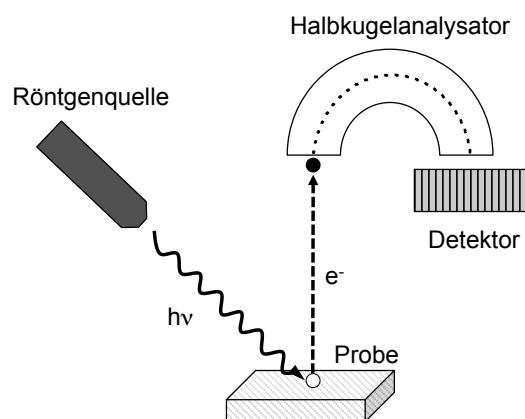
$$E_{kin} = h\nu - E_B - \phi_S$$

die Bindungsenergie der Elektronen  $E_B$  bestimmt werden.



**Abb. 2.13:** Energieniveaudiagramm zur Erklärung der Emission von Photoelektronen (Abbildung nach Göpel/Ziegler).<sup>[91]</sup>

Die emittierten Photoelektronen können nachdem sie die Probe verlassen haben im Analysator energiedispersiv aufgelöst und mit Hilfe eines Detektors erfasst werden. Die Intensität der Signale hängt dabei unter anderem von der Energie der Anregungsstrahlung, der mittleren freien Weglänge und den Wirkungsquerschnitten bzw. Sensitivitätsfaktoren ab.



**Abb. 2.14:** Schematischer Aufbau eines XP-Spektrometers mit Röntgenquelle, Halbkugelanalysator und Detektor.

Dieser Photoemissionsprozess lässt sich durch ein Dreistufenmodell anschaulich erklären:<sup>[92]</sup>

1. Anregung: Die Elektronen mit der Bindungsenergie  $E_B$  absorbieren zunächst die einfallende elektromagnetische Strahlung der Energie  $h\nu$  und werden vom Anfangszustand  $\Psi_i$  in den Endzustand  $\Psi_f$  angeregt. Die Wahrscheinlichkeit für den Übergang erfolgt nach Fermis-Goldener-Regel:

$$w_{f \rightarrow i} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_f | \hat{H}' | \Psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$$

$\Psi_{i,f}$  : Wellenfunktionen des Anfangs- (Index  $i$ ) bzw. Endzustands (Index  $f$ ),  $E_{i,f}$  : Energien des Anfangs- (Index  $i$ ) bzw. Endzustands (Index  $f$ ),  $\hat{H}'$  : Zeitabhängiger Störoperator,  $\omega$  : Kreisfrequenz,  $\hbar$  : Reduziertes Planck'sches Wirkungsquantum

2. Transport zur Oberfläche: Die Photoelektronen wandern unter dem Einfluss von Verlustprozessen zur Probenoberfläche. Hierbei verlieren einige Elektronen Energie durch inelastische Stöße, was sich anhand des Anstiegs des Untergrundsignals von Sekundärelektronen im Spektrum beobachten lässt.

3. Emission ins Vakuum: Austritt der Photoelektronen aus der Probenoberfläche ins Vakuum, nachdem diese die Bindungsenergie  $E_B$  und die Austrittsarbeit aus der Probe überwunden haben, wobei Probe und Spektrometer in elektrischem Kontakt stehen.

Abhängig von der Art der Anregungsstrahlung werden Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) und UV-Photoelektronenspektroskopie (UPS) unterschieden. Mit Röntgenstrahlung von  $h\nu > 1000$  eV können gezielt Informationen über die Rumpfniveaus gesammelt werden, während mit niederenergetischer Strahlung im ultravioletten Energiebereich mit  $h\nu = 10\text{--}100$  eV die Valenzzustände analysiert werden können.

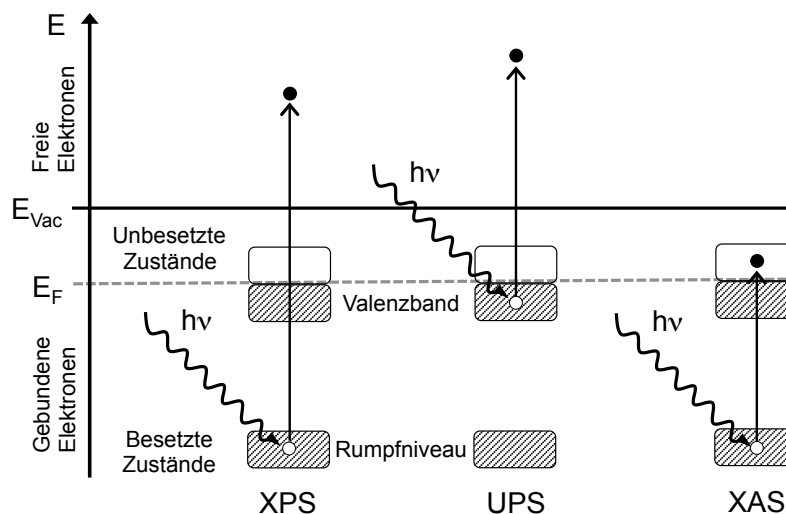


Abb. 2.15: Schematischer Vergleich zwischen XPS, UPS und XAS.

Alternativ kann aber auch Synchrotronstrahlung von einem Elektronenspeicherring (z. B. am Karlsruher Institut für Technologie oder am Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie) genutzt werden, deren kontinuierliche Strahlung durchstimmbare ist und sich mit Hilfe eines Monochromators auf einen gewünschten Energiewert einstellen lässt. Hiermit können Rumpfniveaus oder Zustände im Valenzband in Abhängigkeit der Anregungsenergie untersucht und auch oberflächenempfindliche Messungen durchgeführt werden. Darüber hinaus dient die Synchrotronstrahlung auch zur Messung von Röntgenabsorptionsspektren (XAS), um unbesetzte Zustände zu untersuchen, was im Abschnitt 2.4.3 detailliert erklärt wird.

### **Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)**

Für XPS wird in der Regel charakteristische Röntgenstrahlung als Anregungsquelle verwendet, vor allem Al-K<sub>α</sub>- oder Mg-K<sub>α</sub>-Strahlung, die diskrete Energien von 1486.6 eV bzw. 1253.6 eV liefern. In einer Röntgenröhre wird durch Beschuss einer Metallanode (meist Aluminium oder Magnesium) mit Elektronen Röntgenstrahlung erzeugt. Durch Bragg-Reflektion an einem Einkristall (Rowlandkreis) kann die Strahlung monochromatisiert werden. Aufgrund der hohen Energie der Anregungsstrahlung können aus der Probe kernnahe Elektronen (sog. Rumpfelektronen) emittiert werden, deren gemessene kinetische Energie  $E_{kin}$  sich entsprechend der Grundgleichung in die Bindungsenergie  $E_B$  umrechnen lässt. Anhand dieser lassen sich die chemischen Elemente an der Probenoberfläche identifizieren. Einzige Ausnahmen bilden hierbei Wasserstoff und Helium, deren Photoionisationsquerschnitte zu klein sind. Neben den XPS-Peaks werden im Spektrum auch andere Strukturen beobachtet. Aufgrund von Energieverlustprozessen während der Emission können bei hohen Bindungsenergien neben den Rumpfniveaulinien *shake-off* oder *shake-up* Satellitensignale (HOMO–LUMO Satelliten) auftreten sowie durch kollektive Gitterschwingungen Plasmonensignale entstehen. Zusätzlich können elastisch oder inelastisch gestreute Elektronen (Sekundärelektronen) zu einem Untergrundanstieg führen. Als Folgeprozess der Photoemission können Augerpeaks im Spektrum vorhanden sein. Im Bereich niedriger Bindungsenergien lassen sich Strukturen sehen, die durch Photoemission aus dem Valenzband entstehen. Ebenso können bei Messungen mit nicht-monochromatischer Strahlung Röntgensatelliten beobachtet werden.



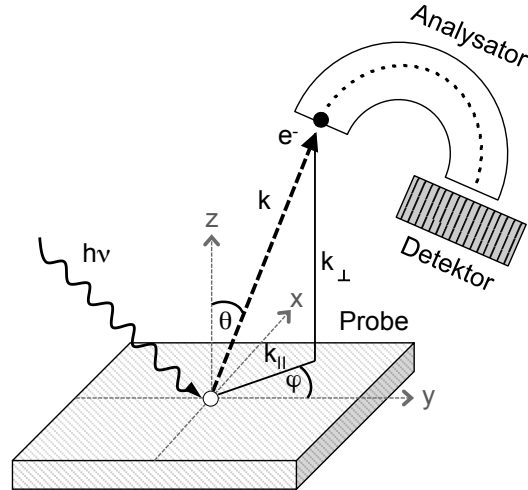
### UV-Photoelektronenspektroskopie (UPS)

Die UV-Photoelektronenspektroskopie basiert auf dem gleichen Grundprinzip wie XPS. Im Gegensatz dazu werden jedoch nur Elektronen niedrigerer Bindungsenergie aus dem Valenzband angeregt. Als Anregungsquelle wird häufig Strahlung einer Helium-Gasentladungslampe verwendet, die nur diskrete Energien emittiert (HeI 21.2 eV oder HeII 40.8 eV). Hierbei sind jedoch zusätzliche He-Satelliten im Spektrum zu berücksichtigen. Da die Energie der Photonen im ultravioletten Spektralbereich liegen, sind diese nur fähig, Elektronen aus dem Valenzband einer Probe anzuregen und schließlich zu emittieren. Wesentlicher Vorteil bei UPS ist, dass durch die geringe Anregungsenergie die Energieauflösung in diesem Spektralbereich sehr viel besser ist. Damit können gezielt Informationen über die besetzten Molekülorbitale, wie zum Beispiel die energetische Lage des HOMO, HOMO-1 oder HOMO-2, erfasst oder bei Metallen Zustandsdichten nahe des Fermi-niveaus untersucht werden. Ebenso lassen sich Austrittsarbeiten messen und damit die Ionisationspotentiale der Moleküle bestimmen. Zusätzlich ist aufgrund der niedrigeren Anregungsenergie UPS auch eine oberflächenempfindlichere Methode als XPS.

### 2.4.2 Winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie (ARPES)

Mit Hilfe winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie (engl. *angle-resolved photoemission spectroscopy*, ARPES) wird sowohl die kinetische Energie  $E_{kin}$  der Photoelektronen als auch deren Emissionswinkel  $\theta$  bezüglich der Probe detektiert. Hierdurch lassen sich Bandstrukturen messen indem z. B. die am höchsten besetzten Molekülorbitale (HOMO) einer Probe impulsabhängig bzw. in Abhängigkeit des Wellenvektors  $k$  auflöst werden.<sup>[93,94]</sup> Speziell für hochgeordnete Moleküle in dünnen Schichten kann die Winkelverteilung der emittierten Photoelektronen wertvolle Informationen über deren elektronische Struktur liefern.<sup>[94,95,96,97]</sup> Hierbei kann die Relation zwischen Energie und Impuls der Elektronen genutzt werden, um Bandstrukturen oder Fermi-Flächen von Metallen zu messen.<sup>[98]</sup>

Für die Realisierung von ARPES-Messungen kann zum einen die Probe um den Winkel  $\theta$  so gekippt werden, sodass nur diejenigen Photoelektronen den Analysator erreichen, die die Oberfläche in einem bestimmten Raumwinkel verlassen. Zum anderen lässt sich der experimentelle Aufbau aber durch den Einsatz von toroid oder winkelaufgelösten Analysatoren (engl. *angle-resolved time of flight*, ARTOF) erreichen, wo die Winkelinformation der emittierten Photoelektronen miterfasst werden kann.



**Abb. 2.16:** Messanordnung für ARPES nach Damascelli *et al.*<sup>[99]</sup> Emission der Photoelektronen unter einem bestimmten Raumwinkel  $\theta$ . Wellenvektor  $k$  mit paralleler und senkrechter Komponente ( $k_{\parallel}$  und  $k_{\perp}$ ). Die polaren Winkel  $\theta$  und azimuthalen Winkel  $\varphi$  definieren die Richtung der emittierten Photoelektronen.

Insbesondere Bandstrukturen lassen sich durch winkelaufgelöste UPS (engl. *angle-resolved UPS*, ARUPS) in Abhängigkeit der Emissionswinkel ( $\theta, \varphi$ ) messen und in Werte im  $k$ -Raum [ $\text{\AA}^{-1}$ ] umrechnen.<sup>[96]</sup> Mit Hilfe der impulsabhängigen kinetischen Energie  $E_{kin}$  der freien Photoelektronen, die aus der Lösung der Schrödinger-Gleichung für das Modell des Teilchens im Kasten resultiert

$$E_{kin} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}$$

und dem zur Ebene parallel stehenden Wellenvektor  $k_{\parallel}$

$$k_{\parallel} = k \cdot \sin\theta$$

lässt sich nach mathematischer Umformung  $k_{\parallel}$  in Abhängigkeit von  $E_{kin}$  angeben:

$$k_{\parallel} = \sqrt{2m_e E_{kin} / \hbar^2} \cdot \sin\theta$$

Ergänzende und hilfreiche Literatur zu den theoretischen Grundlagen der ARPES bieten die Reviews von Damascelli und Ueno.<sup>[96,99]</sup> Eine ausgeprägte Orientierung der Moleküle entlang einer Richtung auf der Oberfläche kann zu Banddispersionen durch intermolekulare  $\pi$ - $\pi$  Wechselwirkungen führen.<sup>[94,97]</sup> Hierfür sind definierte Substrate wie p(2x1) sauerstofftermiiniertes Cu(110) hilfreich, auf denen Moleküle, wie Sexiphenyl oder Pentacen orientiert und mit ihrer langen Molekülachse parallel zu Sauerstoffreihen wachsen können.<sup>[94,100,101]</sup> Eine

weitere Anwendung von ARUPS ist die Orbitaltomographie. Aus den erhaltenen Photoemissionsdaten, wie der Bandstruktur, lassen sich über Fourier-Transformation die Molekülorbitale im Realraum rekonstruieren.<sup>[101]</sup> Umgekehrt kann wiederum aus berechneten Molekülorbitalen die auch theoretisch erwartbare Bandstruktur ermittelt werden.<sup>[97,101]</sup> Puschnig *et al.* konnten dies am Beispiel kristalliner Pentacenfilme auf Cu(110)-p(2x1)O sehr gut bestimmen und die gemessenen HOMO Energien im k-Raum bei 1.3 eV mit den berechneten MO-Werten vergleichen.<sup>[101,102]</sup>

### 2.4.3 Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)

Informationen über die unbesetzten Molekülorbitale einer Probe lassen sich mit Hilfe der Röntgenabsorptionsspektroskopie (engl. *X-Ray absorption spectroscopy*, XAS), auch bekannt als Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (engl. *Near-edge X-ray absorption fine structure*, NEXAFS) erfassen. Mittels XAS können zum einen die Orientierung der Moleküle auf Oberflächen bestimmt und zum anderen ergänzend zur Photoelektronenspektroskopie Grenzfächeneffekte, Ladungsverteilung und chemische Bindungsverhältnisse untersucht werden.<sup>[103,104]</sup>

Hierzu treffen Photonen auf eine Probe und werden zunächst vom Festkörper absorbiert. Bei entsprechender Energie der Photonen können anschließend Rumpfelektronen in die unbesetzten Zustände der Probe, wie z. B. unbesetzte Molekülorbitale (LUMO's), unterhalb des Vakuumniveaus angeregt werden (siehe Abb. 2.16).<sup>[105]</sup> Voraussetzung dafür ist eine durchstimmbare monochromatische Anregungsquelle, wie zum Beispiel die Synchrotronstrahlung am Elektronenspeicherring ANKA oder BESSY II, wodurch die Energie im Bereich der Ionisationsschwelle des Rumpfniveaus variiert wird. Entspricht die Anregungsenergie exakt der Resonanzfrequenz für den Übergang der Elektronen in einen unbesetzten Zustand so lässt sich im Spektrum eine Absorption beobachten. Im Fall von Kohlenstoff erfolgt die Anregung der Rumpfelektronen aus dem C 1s Niveau, weshalb die Absorptionskante auch als C K-Kante bezeichnet wird. Als Folgeprozess der Anregung wird ein positives Elektronenloch im Rumpfniveau hinterlassen, welches wiederum durch Elektronen aus einem höheren besetzten Niveau aufgefüllt werden kann. Dabei verliert das Elektron aus dem höheren Zustand Energie, die entweder in Form von Fluoreszenz oder durch Emission von Augerelektronen abgegeben werden kann. Die emittierten Elektronen können indirekt durch Messung eines Probenstroms (engl. *total electron yield*, TEY) detektiert werden.

Analog zu XPS wird die Intensität der in den XAS-Spektren beobachtbaren Resonanzstruk-

turen durch Fermis-Goldene-Regel (zeitabhängige Störungstheorie) beschrieben und ist damit proportional zur Übergangswahrscheinlichkeit der Elektronenanregung vom Anfangszustand  $\Psi_i$  in den Endzustand  $\Psi_f$ .<sup>[103]</sup>

$$w_{f \rightarrow i} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_f | \hat{H}' | \Psi_i \rangle|^2 \rho_f(E)$$

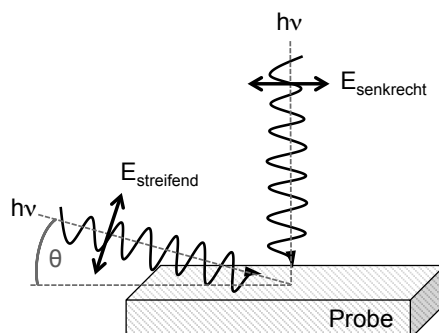
$\Psi_{i,f}$  : Wellenfunktionen des Anfangs- (Index  $i$ ) bzw. Endzustands (Index  $f$ ),  $\rho_f(E)$  : Zustandsdichte des Endzustands (Index  $f$ ),  $\hat{H}'$  : Zeitabhängiger Störoperator,  $\hbar$  : Reduziertes Planck'sches Wirkungsquantum

Nach der elektronischen Dipolnäherung vereinfacht sich der zeitabhängige Störoperator  $\hat{H}' = e^{ikr} \cdot \underline{E} \cdot \underline{\mu}$  zur Gleichung  $\hat{H}' = \underline{E} \cdot \underline{\mu}$  und wird durch das Produkt aus Polarisationsvektor des einfallenden Photonen  $\underline{E}$  und Übergangsdipolmoment  $\underline{\mu}$  gebildet. Der Dipoloperator  $\underline{\mu} = e \cdot \underline{r}$  kann dabei durch den Ortsvektor des Elektrons  $\underline{r}$  beschrieben werden. Im Fall von linear polarisiertem Licht wird nun der elektrische Feldvektor  $\underline{E}$  vorgezogen und es ergibt sich der vereinfachte Zusammenhang zwischen der Intensität der Resonanzen  $I$  und dem Einfallswinkel der Strahlung  $\theta$ :

$$I \sim \underline{E} \langle \Psi_f | \underline{\mu} | \Psi_i \rangle|^2 \sim \cos^2 \theta$$

$E$  : Elektrischer Feldvektor,  $\mu$  : Übergangsdipolmoment

Die ausführliche mathematische Herleitung kann der Literatur entnommen werden.<sup>[103,104]</sup> Die Variation der Winkel  $\theta$  zwischen der Richtung dem elektrischem Feldvektor  $E$  der einfallenden p-polarisierten Strahlung und der Oberflächennormalen kann verwendet werden, um unbesetzte Molekülorbitale wie  $\pi^*$  und  $\sigma^*$  mit unterschiedlicher Geometrie bezüglich der Oberflächennormalen zu untersuchen. Aufgrund der räumlichen Ausrichtung der Orbitale können die Resonanzintensitäten bei orientierten Molekülen eine starke Winkelabhängigkeit aufweisen, da die Resonanzen in  $\pi^*$  und  $\sigma^*$  eine entgegengesetzte Polarisationsabhängigkeit besitzen. Bei planaren Molekülen mit konjugiertem  $\pi$ -System sind die  $\sigma^*$  Orbitale entlang der z-Achse und  $\pi^*$  Orbitale in der x-y Ebene ausgerichtet.<sup>[103,104]</sup>



**Abb. 2.17:** Darstellung der Winkelabhängigkeit der Röntgenabsorption für streifenden ( $\theta = 10\text{--}20^\circ$ ) und senkrechten Einfall ( $\theta = 90^\circ$ ) der p-polarisierten Strahlung mit elektrischem Feldvektor  $E$ .

Die Absorption ist maximal, wenn der elektrische Feldvektor  $E$  der einfallenden Synchrotronstrahlung parallel zum  $\pi^*$  Orbital orientiert ist, während der Übergang für eine senkrechte Orientierung verboten ist. Alternativ können Übergänge ins  $\sigma^*$  Orbital mit gegenläufiger Winkelabhängigkeit interpretiert werden. Im Fall flach liegender Moleküle zeigt die Intensität der C  $1s\text{--}\pi^*$  Übergänge eine starke Abhängigkeit von der Polarisation der Synchrotronstrahlung und ist bei streifendem Einfallswinkel  $\theta$  von beispielsweise  $10\text{--}20^\circ$  maximal. Bei senkrecht einfallender p-polarisierter Strahlung mit  $\theta = 90^\circ$  wären hingegen die  $\sigma^*$  Resonanzen maximal. Auf diese Weise werden die Intensitätsverhältnisse der C  $1s\text{--}\pi^*$  und C  $1s\text{--}\sigma^*$  Übergänge genutzt, um Aussagen zur molekularen Orientierung auf der Oberfläche zu treffen.<sup>[103,104]</sup> Bei geringeren Photonenenergien werden Übergänge in  $\pi^*$  Orbitale wie z.B. LUMO oder LUMO+1 beobachtet, während bei höheren Photonenenergien ( $> 290$  eV) Übergänge ins  $\sigma^*$  Orbital dominieren.<sup>[106,107]</sup> XAS-Spektren werden demnach in Abhängigkeit verschiedener Einfallswinkel  $\theta$  der p-polarisierten Synchrotronstrahlung (z. B.  $90^\circ$ ,  $45^\circ$  und  $10\text{--}20^\circ$ ) dargestellt.

# 3 Experimenteller Teil

## 3.1 Allgemeine Methoden

### NMR-Spektroskopie

Die Kernmagnetresonanzuntersuchungen der Kerne  $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  BS und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  wurden auf einem Bruker DRX-250 (250 MHz), AMX-400 (400 MHz) oder AMX-600 (600 MHz) Spektrometer durchgeführt. Falls nicht anders vermerkt erfolgten alle NMR-Messungen bei Raumtemperatur von 25° C (298 K). Die  $^1\text{H}$  NMR-Signale werden als Singulett (s), Doublett (d), Triplett (t) oder Multiplett (m) angegeben.

### Massenspektrometrie

Für die Massenspektren wurden verschiedene Ionisationsmethoden verwendet. Die Aufnahme der EI-Massenspektren erfolgten auf einem TSQ70 (Finnigan MAT) mit Quadrupolanalytator bei einer Beschleunigungsspannung von 70 eV. Auf demselben Gerät wurden “*Fast atom bombardement*” (FAB)-Messungen durch Beschuss mit Xenonatomen durchgeführt. Für “*Laser desorption ionisation*” (LDI) wurde ein Bruker Daltonics autoflex mit Stickstoff-Laser ( $\lambda = 337 \text{ nm}$ ) und TOF-Analytator mit zusätzlichem Reflectron verwendet.

### IR-Spektroskopie

Fouriertransformierte Infrarotspektren der synthetisierten Feststoffe als KBr-Pressling erfolgten an einem Bruker Vertex 70 FTIR-Spektrometer im Bereich von 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  mit einer Auflösung von 0.5  $\text{cm}^{-1}$  und 50 Scans. Vor jeder Probenmessung wurde ein Referenzspektrum des KBr aufgezeichnet, welches anschließend abgezogen wurde. Die Aufnahme von IR-Spektren nach Matrixisolation wurde an einem Bruker Vertex 70 FTIR-Spektrometer im Bereich von 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  bei einer Auflösung 0.25  $\text{cm}^{-1}$  und 100 Scans durchgeführt. Die

Matrixtemperatur betrug bei jeder Spektrenaufnahme 4 K. Zuvor wurden Referenzspektren des kalten CsI Fensters aufgenommen und nach jeder Messung abgezogen. Für die Oberflächenanalytik der Acenfilme mittels polarisationsmodulierter Infrarot-Reflektions-Absorptions-Spektroskopie (PMIRRAS) wurde ein Bruker Vertex 70v Spektrometer verwendet, welches mit einer Bruker PMA 50 Einheit gekoppelt war. Die Messung der PMIRRAS-Spektren erfolgte mit einer Auflösung von  $2.0 \text{ cm}^{-1}$  und 1000 Scans. IR intensive Signale mit  $I_{rel} > 50 \%$  erhalten nach Angabe der Wellenzahl das Kürzel (s).

## Matrixisolationsspektroskopie

Die Matrixisolationsspektroskopie ermöglicht den direkten spektroskopischen Nachweis hochreaktiver Moleküle.<sup>[108]</sup> Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten wird ein Verdampferofen mit einer Matrixisolationseinheit im Hochvakuum ( $p = 10^{-6} - 10^{-7}$  mbar) verbunden. Hierbei können reaktive Moleküle thermisch erzeugt oder sublimiert werden und in einer festen Edelgasmatrix aus z. B. Argon oder Stickstoff auf einem kalten CsI Fenster ausgefroren werden. Die matrixisolierten Moleküle werden anschließend mit Hilfe direkter IR-Spektroskopie analysiert. Alle Matrixexperimente werden unter Verwendung von Standardtechniken durchgeführt.<sup>[109]</sup> Das Hochvakuum wird nach Erzeugung eines geeigneten Ölpumpenvorvakuums ( $p \approx 10^{-2}$  mbar) durch eine Diffstak Mk2 100/300 Diffusionspumpe hergestellt. Der Kryostat ist eine SHI CKW-21A Heliumkompressoreinheit von Sumitomo, die das aus Cäsiumiodid bestehende Matrixfenster auf bis zu 4 Kelvin abkühlen kann. Als Matrixgas wurde Argon 6.0 T10 MFI Westfalen (Reinheit 99.9999 %) verwendet, welches während der Deposition mit einem Gasfluss von  $2.0 \text{ sccm/min}$  eingeströmt wird. Dabei erhöht sich der Druck auf etwa  $p = 3.0 \times 10^{-5}$  mbar.

## 3.2 Chemische Synthesen

Die präparativen Experimente wurden unter Ausschluss von Feuchtigkeit und Luftsauerstoff mittels Standard-Schlenktechnik durchgeführt. Als Inertgas wurde entweder Stickstoff oder Argon (5.0) verwendet. Die verwendeten Glasgeräte wurden am Ölpumpenvakuum ausgeheizt und inertisiert. Für die Reaktionen wurden HPLC-grade und absolutierte (abs.) Lösemittel eingesetzt. THF, Toluol und Diethylether wurden über das Säulensystem einer MBraun SPS-800 getrocknet und dieser entnommen. Für die Photoreaktionen wurde eine Quecksilber-Hochdruck-

dampflampe (hmpv) von Newport (500 W) oder LOT-Quantum-Design (500 W) mit fokussiertem Strahl ( $\varnothing = 33$  mm) sowie ein dichroitischer Spiegel mit verschiedenen Wellenlängen  $\lambda$  verwendet. Belichtungen mit  $\lambda = 254$  nm wurden mit einer Niederdruck-UV-Lampe Pen-Ray von UVP durchgeführt. Sublimationen sowie Reaktionen bei hohen Temperaturen wurden mit einem Röhrenofen Heraeus ROK/A 4/30 durchgeführt. Das Zentrifugieren erfolgte entweder mit einer EBA 21 für 6 Falcon Tubes à 50 mL bei max. 6 krpm oder mit einer Eppendorf miniSpin mit Festwinkelrotor für insgesamt 12 Cups à 2 mL bei max. 13.4 krpm.

### 3.2.1 Hexacen und Heptacen

#### Reduktion von Naphthalin-2,3-diylmethanol

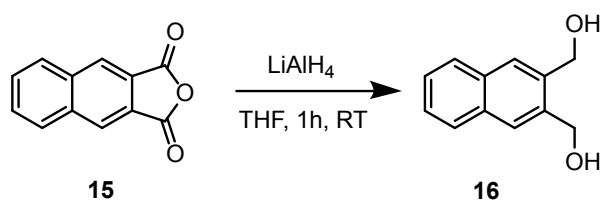


Abb. 3.1: Synthese von Naphthalin-2,3-diylmethanol nach Takahashi *et al.*<sup>[110]</sup>

In einem ausgeheizten 250-mL-Dreihalskolben werden unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre 1.58 g (41.53 mmol, 2.1 eq.) LiAlH<sub>4</sub> in Form von 3 Tabletten in 60 mL abs. THF bei 0 °C für 2 h suspendiert. Zu dieser grauen Suspension werden portionsweise 3.92 g (19.78 mmol, 1.0 eq.) Naphthalin-2,3-dicarbonsäureanhydrid **15** zugegeben. Anschließend wird 19 h bei 40 °C gerührt. Dabei lässt sich eine dunkelgrüne Farbänderung erkennen. Danach wird die Reaktion vorsichtig mit Wasser gequenched und 3N HCl-Lsg. hydrolysiert. Die organische Phase wird abgetrennt und mit Wasser, gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. und gesättigter NaCl-Lsg. gewaschen sowie über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels und anschließendem Trocknen am Ölpumpenvakuum verbleibt das Produkt **16** ( $m = 3.10$  g,  $n = 16.5$  mmol, Ausbeute 83 %) als leicht brauner Feststoff.

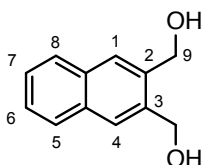


Abb. 3.2: Naphthalin-2,3-diylmethanol



$^1\text{H NMR}$  (400 MHz, DMSO,  $\delta/\text{ppm}$ ) 7.90–7.85 (m, 4H, Ar-H), 7.48–7.43 (m, 2H, Ar-H), 5.24 (t, 2H, OH,  $^3J = 5.56$  Hz), 4.70 (d, 4H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $^3J = 5.31$  Hz);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (400 MHz, DMSO,  $\delta/\text{ppm}$ ) 138.1, 132.0, 127.3, 125.4, 124.9 (C-Aromat), 60.6 (C-9).

### Swern-Oxidation von Naphthalin-2,3-dimethanol

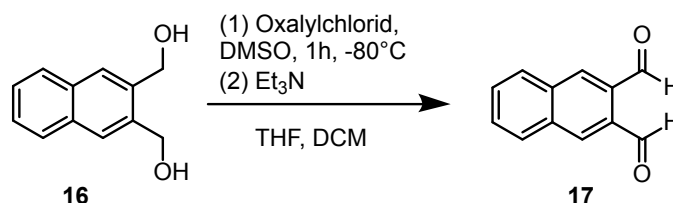


Abb. 3.3: Synthese von Naphthalin-2,3-dialdehyd.<sup>[111]</sup>

In einem ausgeheizten Dreihalskolben mit zwei Tropftrichtern werden unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre 2.6 mL (30.17 mmol, 2.7 eq.) Oxalylchlorid in 46.8 mL abs. DCM bei  $-80^\circ\text{C}$  vorgelegt. Hierzu wird eine Lösung aus 5.6 mL (78.71 mmol, 7.1 eq.) abs. DMSO und 13.2 mL abs. DCM langsam zutropft. Nach 10 min Rühren wird eine zweite Lösung aus 2.08 g (11.08 mmol, 1.0 eq) Naphthalin-2,3-dimethanol **16**, 18.5 mL abs. THF und 6.8 mL (95.58 mmol, 8.6 eq) abs. DMSO tropfenweise zugegeben. Nachdem die Suspension 1 h bei  $-80^\circ\text{C}$  gerührt wurde, werden 17.2 mL (123.80 mmol, 11.2 eq) Triethylamin hinzugefügt und das Reaktionsgemisch langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Die violette Suspension verfärbt sich dabei hellbraun. Nach insgesamt 19 h Rühren wird mit  $\text{H}_2\text{O}$  gequenched und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und am Ölpumpenvakuum vom Lösemittel befreit. Das Produkt **17** ( $m = 1.8$  g,  $n = 9.67$  mmol, Ausbeute 88 %) verbleibt als grauer Feststoff.

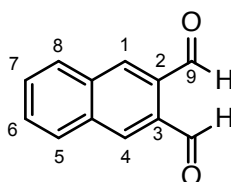
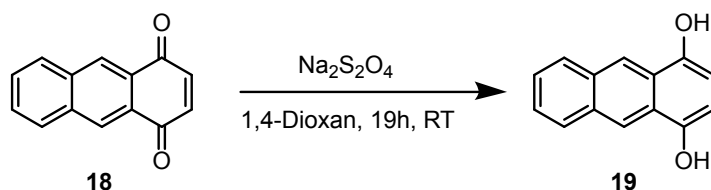


Abb. 3.4: Naphthalin-2,3-dialdehyd

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDBr}_3$ ,  $\delta/\text{ppm}$ ) 10.54 (s, 2H, HC-9), 8.63 (s, 2H, HC-2/4), 8.30–8.25 (m, 2H, Ar-H), 7.87–7.81 (m, 2H, Ar-H);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (400 MHz, DMSO,  $\delta/\text{ppm}$ ) 193.2 (C-9), 133.9, 133.5, 132.8, 130.1, 129.7 (C-Aromat).

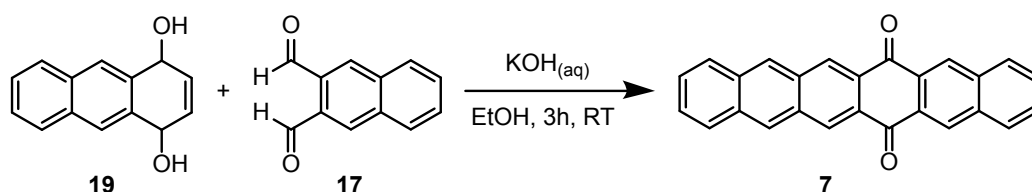
## Reduktion von 1,4-Anthrachinon

Abb. 3.5: Reduktion von 1,4-Anthrachinon zum 1,4-Dihydroxyanthracen.<sup>[112]</sup>

Bei RT werden unter Ar-Atmosphäre 1.22 g (5.86 mmol) 1,4-Anthrachinon **18** in 122 mL 1,4-Dioxan gelöst. Hierzu werden 28 mL gesättigte  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -Lsg. zugegeben und für 20 h bei RT gerührt, wobei eine grüne Suspension entsteht. Nach der Reaktion werden 100 mL DCM hinzu gegeben und das Reaktionsgemisch mit Wasser gewaschen. Nach Abtrennen der organischen Phase wird diese über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und vom Lösemittel befreit. Es verbleiben 0.97 g ( $n = 4.69$  mmol, Ausbeute 80 %) eines ockerfarbenen Feststoffs **19**.

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz, DMSO,  $\delta/\text{ppm}$ ) 9.58 (s, 2H), 8.68 (s, 2H), 8.09 (m, 2H), 7.47 (m, 2H), 6.63 (s, 2H).

## Aldolkondensation zu 6,15-Hexacenchinon

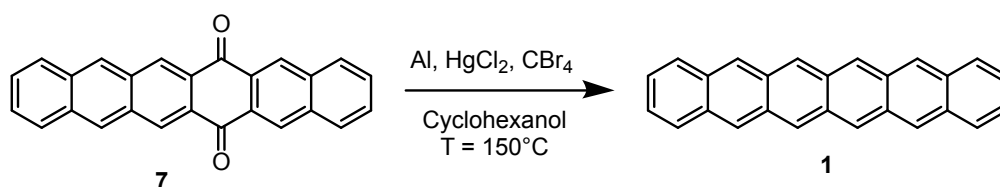
Abb. 3.6: Aldolkondensation zum 6,15-Hexacenchinon.<sup>[112]</sup>

In einem Vierhalskolben werden unter Ar-Atmosphäre 350 mL abs. EtOH vorgelegt und mittels Ölbad zum Sieden erhitzt. Innerhalb von ca. 1,5 h werden unter Rückfluss gleichzeitig 3 Lösungen langsam zugetropft: 1) 405 mg (2.19 mmol, 1.0 eq) Naphthalin-2,3-dialdehyd **17** in 33 mL abs. THF; 2) 460 mg (2.19 mmol, 1.0 eq) 1,4-Dihydroxyanthracen **19** in 33 mL abs. THF; 3) 477 mg (8.51 mmol, 3.9 eq) KOH in 0.45 mL  $\text{H}_2\text{O}$  und 27 mL abs. EtOH. Anschließend wird das dunkle Reaktionsgemisch für weitere 30 min unter Rückfluss erhitzt und nach Entfernen des Ölbad langsam über Nacht auf RT abgekühlt, wobei ein orangebrauner Feststoff ausfällt. Der flüssige Überstand wird abgehoben und der verbleibende Feststoff je dreimal mit

EtOH, EtOH/H<sub>2</sub>O (1/1), n-Hexan, n-Hexan/THF (1/1) und ein weiteres Mal mit EtOH gewaschen. Hierbei wird der Feststoff zunächst im Ultraschallbad mit dem Lösemittel suspendiert, anschließend zentrifugiert (3 Tubes à 50 mL, 10 min) und der flüssige Überstand abgehoben. Die Aufreinigung des Sediments wird so oft durchgeführt, bis der flüssige Überstand farblos erscheint. Es verbleiben 590 mg ( $n = 1.64$  mmol, Ausbeute 75 %) des gelb-orangen Feststoffs **7**.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDBr<sub>3</sub>,  $\delta$ /ppm) 9.15 (s, 2H), 8.95 (s, 2H), 8.78 (s, 2H), 8.17 (m, 2H), 8.11 (m, 2H), 7.75 (m, 2H), 7.63 (m, 2H).

### Reduktion des 6,15-Hexacenchinons



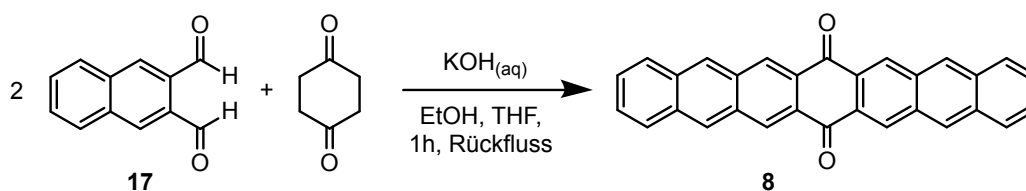
**Abb. 3.7:** Reduktion des 6,15-Hexacenchinons

In einem 50-mL-Zweihalschlenkkolben werden 30 mL Cyclohexanol (Sigma Aldrich, 99 %, ReagentPlus®) über Molsiebe für 24 h getrocknet (4 Å) und mit Argon 2 h lang gesättigt. Unter Ar-Atmosphäre werden 60 mg HgCl<sub>2</sub> (0.22 mmol), 500 mg CBr<sub>4</sub> (1.51 mmol) und mit 600er Schleifpapier 500 mg angerauchte Aluminiumfolie (18.53 mmol, 13.2 eq) zur Lösung hinzugegeben. Nach drei *freeze-pump-thaw* Zyklen wird das Gemisch für 30 Minuten bei 120 °C gerührt bis eine graue Suspension entsteht. Anschließend wird auf 90 °C abgekühlt und unter Argon-Gegenstrom werden 500 mg 6,15-Hexacenchinon **7** (1.4 mmol, 1.0 eq) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird nun mittels Ölbad auf 145 °C geheizt, wobei sich die Suspension nach 5 Minuten braun und nach einer weiteren Stunde dunkel grün färbt. Nach 2 h Rühren bei T = 145 °C wird langsam auf ca. 60 °C abgekühlt und die Reaktion mit 8 mL konz. HCl in 150 mL Ethanol hydrolysiert. Das Reaktionsgemisch wird zentrifugiert (10 min, 6 krpm), wobei die überstehende Flüssigkeit abgehoben wird. Das verbleibende dunkel grüne Sediment wird drei weitere Male mit Ethanol gewaschen und zentrifugiert (10 min, 13.4 krpm), bis das Rohprodukt am Ölpumpenvakuum getrocknet wird. Anschließend wird mit Hilfe eines mit Glasringen (0.8 cm Innendurchmesser) gefüllten Schlenkrohrs über einen Temperaturgradienten im Vakuum ( $p = 4 \cdot 10^{-6}$  mbar) sublimiert. Nachdem Dihydrohexacene (T = 250 °C) entfernt wurden, setzt

sich bei einer Ofentemperatur von 270 °C Hexacen ( $m = 23.9$  mg,  $n = 0.07$  mmol, Ausbeute 5 %) als ein blauer Feststoff an den Glasringen ab. Dieser kann mit abs. Ethanol im Ultraschallbad unter Lichtausschluss von den Glasringen suspendiert und im Anschluss am Ölpumpenvakuum getrocknet werden.

**EI-MS** (70eV, 260 °C,  $m/z$  (Int. %)): 328.0 (100) [ $M^+$ ], 164.0 (22); **HR EI-MS** berechnet für  $C_{26}H_{16}$ ,  $M^+$  328.1247, gefunden 328.1254; **UV/vis** (1-Methylnaphthalin, 120 °C, nm) 518, 570, 618, 676.

### Aldolkondensation zu 7,16-Heptacenchinon



**Abb. 3.8:** Synthese von 7,16-Heptacenchinon.<sup>[47,113]</sup>

In einem 500-mL-Vierhalskolben mit drei Tropftrichtern werden 160 mL Ethanol vorgelegt. Unter Rückfluss werden gleichzeitig langsam drei Lösungen zugetropft: 1) 2.89 g (15.72 mmol, 1.82 eq) Naphthalin-2,3-dialdehyd **17** in 55 mL abs. THF; 2) 0.97 g (8.65 mmol, 1.0 eq) Cyclohexan-1,4-dion in 55 mL abs. THF; 3) 0.54 g (9.59 mmol, 1.1 eq) KOH in 0.58 mL  $H_2O$  und 29 mL Ethanol. Nach erfolgter Zugabe wird 1 h unter Rückfluss gerührt. Sobald die gelbe Suspension auf Raumtemperatur abgekühlt ist wird das Reaktionsgemisch zentrifugiert (50 mL tubes, 6 krpm, 10 min) und der Überstand abgehoben. Das gelbe Sediment wird mit  $H_2O/EtOH$  (1/1) so oft gewaschen und zentrifugiert, bis der Überstand farblos ist. Danach wird ein weiteres Mal gegen EtOH gewaschen. Der Rückstand wird vom Lösemittel befreit und am Ölpumpenvakuum getrocknet. Das Produkt **8** ( $m = 2.05$  g,  $n = 5.02$  mmol, Ausbeute 58 %) ergibt einen gelben Feststoff.

**$^1H$  NMR** (400 MHz,  $D_2SO_4$ ,  $\delta/ppm$ ) 9.53 (s, 4H, HC-5/9/14/18), 8.84 (s, 4H, HC-6/8/15/17), 8.13–8.07 (m, 4H, HC-1/4/10/13), 7.79–7.73 (m, 4H, HC-2/3/11/12);  **$^{13}C\{^1H\}$  NMR** (150 MHz,  $D_2SO_4$ ,  $\delta/ppm$ ) 121.4, 131.3, 131.9, 134.3, 138.1, 140.3, 146.9, 179.5; **EI-MS** (70 eV, 300 °C,  $m/z$  (Int. %)) 408 (100) [ $M^+$ ], 380 (16) [ $M-(CO)^+$ ], 350 (13), 204 (9); **HR EI-MS** berechnet für  $C_{30}H_{16}O_2$ ,  $M^+$  408.1145, gefunden 408.1145.

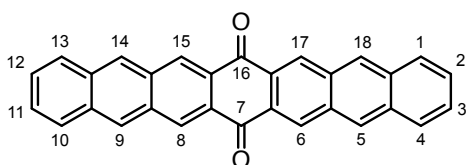
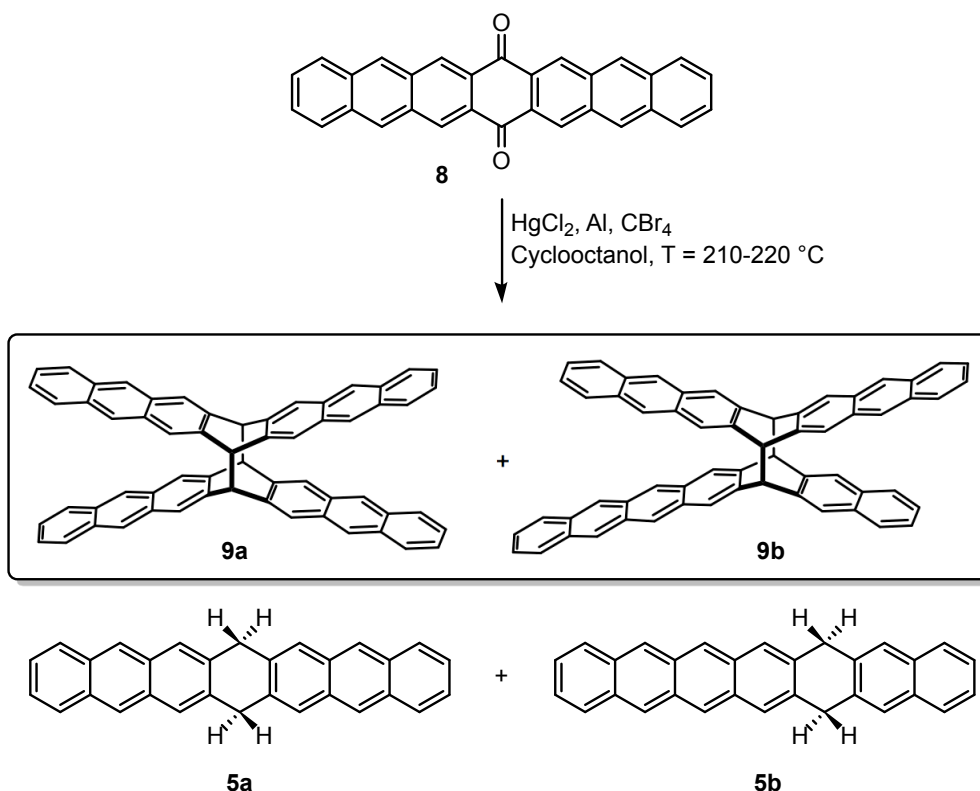


Abb. 3.9: 7,16-Heptacenchinon

## Reduktion des 7,16-Heptacenchinons

Abb. 3.10: Reduktion des 7,16-Heptacenchinons.<sup>[47]</sup>

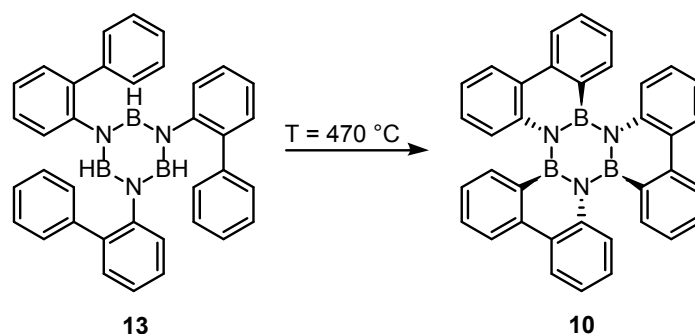
In einem 100-mL-Schlenkcolben werden zunächst 11 mL Cyclooctanol dreimal mittels *freeze pump thaw* entgast. Unter Ar-Atmosphäre werden 200 mg (7.41 mmol) Aluminiumfolie (aufgeraut mit 600er Schleifpapier und zerkleinert auf 2 x 2 mm<sup>2</sup>), 20 mg (0.07 mmol) HgCl<sub>2</sub> und 17 mg (0.05 mmol) CBr<sub>4</sub> zugegeben und entgast. Anschließend wird das Gemisch mittels Ölbad innerhalb von 10 min auf 120 °C erwärmt, wobei eine schwarze Suspension entsteht. Nach 1 h weiterem langsamen Erhitzen auf 210 °C werden 200 mg (0.98 mmol) 7,16-Heptacenchinon **8** zugefügt. Das Reaktionsgemisch wird bei 210 °C gerührt und zeigt nach 100 min eine deutliche Rotfärbung. Durch Entfernen des Ölbad wird langsam auf ca. 30 °C abgekühlt und die Reaktion mit salzsaurem Ethanol (10 mL konz. HCl-Lsg. mit 250 mL EtOH) gequenched. Anschließend wird das Reaktionsgemisch zentrifugiert (tubes à 50 mL, 6 krpm, 8 min) und der

flüssige Überstand abgehoben. Das rote Sediment wird einmal mit H<sub>2</sub>O und fünfmal mit EtOH gewaschen (jeweils im Ultraschallbad suspendiert und zentrifugiert). Nach Trocknen des Sediments am Vakuum verbleiben 130 mg eines orangeroten Feststoffs, der aus einer Mischung aus Dihydroheptacenen und Diheptacenen besteht. Dieser wird so oft mit Toluol suspendiert und zentrifugiert, bis der flüssige Überstand farblos ist. Hierdurch lassen sich die Dihydroheptacene **5a/5b** abtrennen, und es verbleiben Diheptacene **9a/9b** als orangefarbener Feststoff ( $m = 104$  mg,  $n = 0.14$  mmol, Ausbeute 28 %).

**IR** (KBr,  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ ) 1629, 1445, 1296, 950, 909s, 894, 867, 739s, 466. **<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDBr<sub>3</sub>,  $\delta/\text{ppm}$ ) 5.25 (m), 5.30 (s), 7.17 (m), 7.25 (m), 7.29 (m), 7.33 (m), 7.55 (s), 7.68 (s), 7.72 (s), 7.85 (m), 8.09 (s), 8.13 (s), 8.32 (s), 8.42 (s).

### 3.2.2 Bor-Stickstoff-Verbindungen

#### Synthese von B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>-Hexabenzotriphenylen



**Abb. 3.11:** Thermische Dehydrierung von N,N',N''-Tris-(2-biphenyl)borazin zu B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>-Hexabenzotriphenylen.<sup>[83]</sup>

Entsprechend der Versuchsvorschrift aus meiner Diplomarbeit<sup>[114]</sup> werden in einem ausgeheizten Schlenkrohr ( $l = 21$  cm,  $\varnothing = 2.4$  cm) 5.00 g (8.65 mmol) N,N',N''-Tris-(2-biphenyl)borazin **13** vorgelegt. Anschließend wird 1 h im Ölpumpenvakuum auf 140 °C erhitzt, um etwaiges Kristallwasser und überschüssiges Acetonitril zu entfernen. Danach wird unter einem Ar-Fluss von 3 sccm/min und einer Heizrate von 13.3 K/min bei einer Temperatur von 490 °C im Pyrolyseofen für 7 h erhitzt. Nach Abkühlen der Schmelze auf RT wird ein leicht braunes Harz mit vielen eingeschlossenen Nadeln erhalten. Das Harz wird mit 500 mL DCM versetzt und 90 min im Ultraschallbad behandelt. Das Reaktionsgemisch wird über einen Faltenfilter filtriert. Nachdem das Filtrat vom Lösemittel befreit wurde, wird der entstandene gelbe Feststoff mit 20 ml

Aceton versetzt wobei eine Suspension erhalten wird. Diese wird auf 12 Cups à 2 ml verteilt und viermal je 5 min bei 13.4 krpm zentrifugiert. Dieser Vorgang wird so lange wiederholt, bis der flüssige Überstand farblos erscheint. Das ebenfalls farblose Sediment wird über Nacht am Ölpumpenvakuum (1 mbar) getrocknet. Es verbleibt **10** als blassgelber Feststoff ( $m = 0.717$  g,  $n = 1.35$  mmol, Ausbeute 16 %).

$^1\text{H NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta/\text{ppm}$ ) 7.06–7.21 (m, 2H, Ar-H), 7.31 (m, 1H, Ar-H), 7.48–7.68 (m, 3H, Ar-H), 8.17–8.28 (m, 2H, Ar-H);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (63 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta/\text{ppm}$ ) 123.1, 124.8, 125.8, 126.0, 126.9, 134.4; IR (KBr,  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ ) 619, 651, 687, 736, 754, 762, 1264, 1294, 1321, 1366s [ $\nu_{\text{BN}}$ ], 1446, 1482, 1494, 1556, 1577, 1603, 3024, 3061; LDI-MS (TOF,  $m/z$ ) 531.1  $[\text{M}]^{+\bullet}$ .

### Photocyclisierung von $\text{B}_3\text{N}_3$ -Hexabenzotriphenylen zu BN-HBC

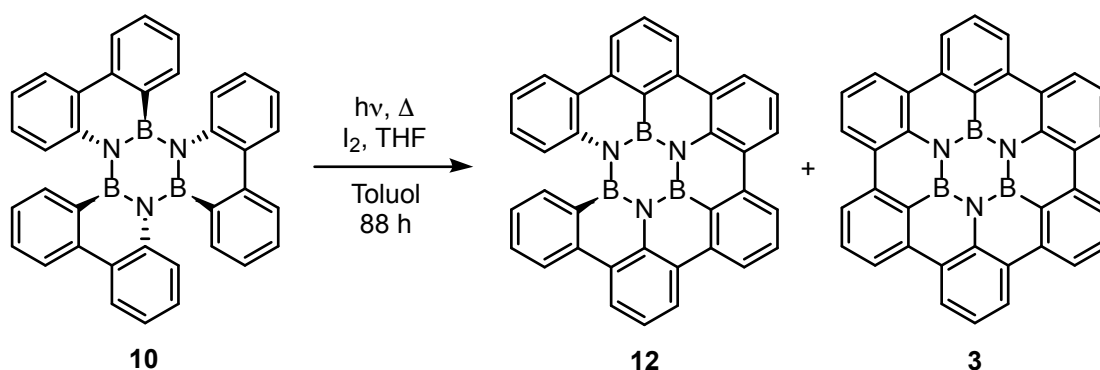


Abb. 3.12: Photocyclisierung von  $\text{B}_3\text{N}_3$ -Hexabenzotriphenylen **10** zu Verbindung **12** und BN-HBC **3**.

In einem Quarzglasrohr werden 20.0 mg (0.038 mmol, 1.0 eq.)  $\text{B}_3\text{N}_3$ -Hexabenzotriphenylen **10** vorgelegt und im Ölpumpenvakuum bei 180 °C für 30 min ausgeheizt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird abs. Toluol (65 mL) zugegeben und mit Argon gesättigt, indem für eine Stunde lang ein Argonstrom durch die Lösung geleitet wird. Anschließend werden 32.5 mg (0.128 mmol, 3.37 eq.) Iod und 0.2 mL abs. THF zugegeben, wodurch sich eine lilafarbene Lösung ergibt. Die Reaktionslösung wird mit einer Quecksilber-Hochdruckdampfampe ( $\lambda = 280\text{--}400$  nm) belichtet, während sie gleichzeitig mit einem Ölbad auf Rückfluss erhitzt wird (Ölbadtemperatur  $T = 150$  °C). Eine deutliche Entfärbung der Lösung ist bereits 24 h später erkennbar. Nach 88 h bildet sich ein gelbbrauner Feststoff in einer ansonsten fast farblosen Reaktionsmischung. Die Suspension wird von ihrem Lösemittel befreit und der Rückstand mit Toluol (4 mL) versetzt, im Ultraschallbad behandelt und zentrifugiert (10 min, 13.4 krpm).

Der flüssige Überstand wird abgetrennt und das Sediment erneut mit Toluol (4 mL) versetzt, beschallt und zentrifugiert. Dies wird so lange wiederholt, bis der flüssige Überstand farblos erscheint. Die vereinigten flüssigen Überstände wurden von ihrem Solvent befreit und mehrmals mit Aceton gewaschen. Aus den Überständen wurde nach Trocknen im Vakuum Verbindung **12** als blassgelber Feststoff erhalten ( $m = 4.2$  mg,  $n = 0.0080$  mmol, Ausbeute 21 %), welche eine Löslichkeit in Toluol und Aceton zeigte. Ebenso konnte die in Toluol schlecht lösliche Verbindung **11** nachgewiesen werden. Das Sediment der Zentrifugation wurde mit Wasser (4 mL) und Aceton (3x4 mL) gewaschen (suspendiert, beschallt und zentrifugiert) und am Ölpumpenvakuum getrocknet. Die zurückbleibende Verbindung **3** kann als farbloser Feststoff ( $m = 13.0$  mg,  $n = 0.0248$  mmol, Ausbeute 66 %) erhalten werden.

**Tab. 3.1:** Reaktionsbedingungen der photochemischen Dehydrocyclisierung von  $B_3N_3$ -Hexabenzotriphenylen **10** mit  $\lambda = 280\text{--}400$  nm (hmpv).

Temperatur	Lösemittel	Ausbeute an <b>12</b>	Ausbeute an <b>3</b>
65 °C	Toluol	7 % (gesamt)	
105 °C	Toluol	26 %	34 %
150 °C	Toluol	21 %	66 %
180 °C	1,2-Dichlorbenzol	-	34 %
110 °C	1,4-Dioxan	-	63 %

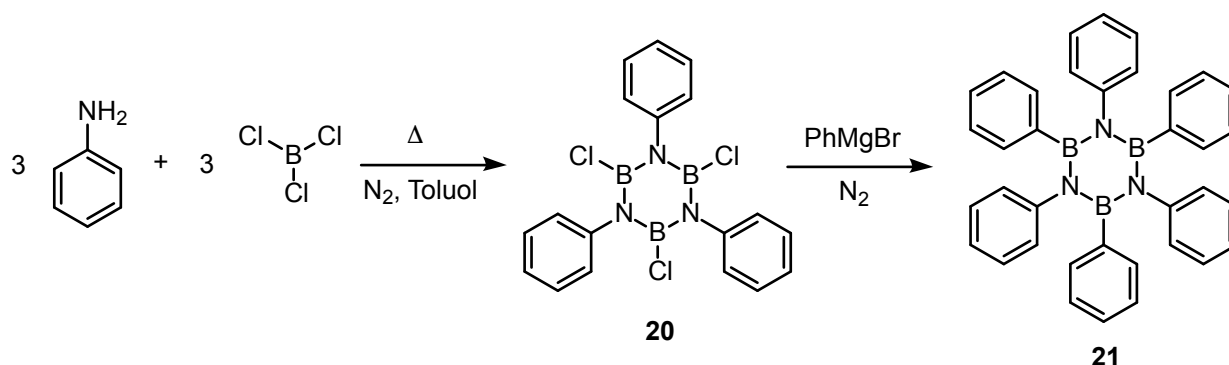
**BN-HBC 3:** **IR** (KBr,  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ ) 667, 674, 739, 748, 769m, 780, 833, 1259, 1327, 1385s [ $\nu_{\text{BN}}$ ], 1466, 1474, 1494, 1502, 1566, 1582, 1603, 3022, 3066; **LDI-MS** (TOF,  $m/z$ ) 525 [ $M$ ]<sup>+</sup>, 615, 705.

**Trimer-4H 12:** **<sup>1</sup>H NMR** (600 MHz, THF-d<sub>8</sub>,  $\delta/\text{ppm}$ ) 8.69 (d, 1H), 8.62 (d, 1H), 8.56 (d, 1H), 8.55 (d, 1H), 8.47-8.39 (m, 6H), 7.99 (vt, 1H), 7.92 (vt, 1H), 7.90 (dd, 1H), 7.77 (dd, 1H), 7.66 (ddd, 1H), 7.57 (vt, 1H), 7.46 (vt, 1H), 7.30 (ddd, 1H), 7.21 (ddd, 1H), 7.11 (ddd, 1H); **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (151 MHz, THF-d<sub>8</sub>,  $\delta/\text{ppm}$ ) 142.1, 142.0, 140.8, 140.5, 136.9, 136.9, 135.9, 133.4, 133.5, 132.5, 129.0, 128.3, 128.1, 127.4, 127.3, 126.9, 126.8, 126.7, 126.4, 126.3, 126.1, 125.9, 125.7, 125.7, 125.4, 125.1, 124.5, 123.3, 123.2, 121.8, 121.6, 121.3, 121.0. **IR** (KBr,  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ ) 676, 755, 784, 829, 1258, 1304, 1320, 1386s [ $\nu_{\text{BN}}$ ], 1409, 1475, 1493, 1564, 1580, 1602, 3028, 3066; **LDI-MS** (TOF,  $m/z$ ) 527 [ $M$ ]<sup>+</sup>, 617, 707. **HR APCI-MS** (TOF, EtOAc,  $m/z$ ) berechnet für  $C_{36}H_{20}B_3N_3+H$  528.20262, gefunden 528.20333 [ $M+H$ ]<sup>+</sup>, 618.25088.

**Trimer-2H 11:** **IR** (KBr,  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ ) 679, 685, 737, 756, 1261, 1294, 1321, 1375s [ $\nu_{\text{BN}}$ ], 1447, 1474, 1481, 1495, 1560, 1576, 1601, 3024, 3061.



## Synthese von Hexaphenylborazin

Abb. 3.13: Darstellung von Hexaphenylborazin.<sup>[114,115]</sup>

Die Durchführung der zweistufigen Reaktion erfolgte nach der Synthesevorschrift aus meiner Diplomarbeit und wird zur Vollständigkeit in dieser Dissertation wiedergegeben.<sup>[114]</sup> Unter  $N_2$ -Atmosphäre werden 42 mL (42 mmol)  $BCl_3$  in 90 mL abs. Toluol bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  vorgelegt und 20 min gerührt. Dazu wird innerhalb von 10 min eine Lösung aus 3.1 mL (34 mmol) Anilin und 20 mL abs. Toluol zugetropft. Es fällt sofort ein farbloser Niederschlag aus, der sich zunehmend gelb färbt. Nach 20 min Rühren bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  wird der  $N_2$ -Strom auf ca. 55 sccm/min eingestellt. Das Gemisch wird nun insgesamt 18 h bei  $120\text{ }^\circ\text{C}$  unter Rückfluss erhitzt, wobei sich nach 10 min eine klare Lösung bildet. Es verbleibt ein farbloser Feststoff N-Triphenyl-B-trichloroborazin **20**, welcher in 40 mL abs. Diethylether suspendiert wird. Zu dieser Suspension wird innerhalb von 5 min eine Lösung aus 12.8 mL (38.4 mmol)  $PhMgBr$  (3M in Diethylether) und 20 mL abs. Diethylether zugetropft. Anschließend wird 2 h unter Rückfluss erhitzt. Dabei entsteht zunächst eine dunkle Lösung, die nach 5 min trüb und bei weiterem Erhitzen farblos wird. Nach 1 h werden weitere 20 mL abs. Diethylether zugegeben. Nach Beenden der Reaktion wird die organische Phase abgezogen, und es verbleibt ein farbloser Rückstand. Die organische Phase verfärbt sich schnell an Luft und wird allmählich schwarz. Der Rückstand wird dreimal mit je 40 mL abs. Diethylether gewaschen und 19 h unter  $N_2$ -Atmosphäre mit 400 ml Chloroform Soxhletiert. In der Blase entsteht ein leicht trübes Gemisch, das nach Filtration eine gelbe Lösung ergibt. Diese wird vom Lösemittel befreit. Der Rückstand wird fünfmal mit je 100 mL n-Hexan gewaschen und am Ölpumpenvakuum getrocknet. Es verbleibt **21** als farbloser Feststoff ( $m = 2.96\text{ g}$ , Ausbeute 16 %).

$^1\text{H NMR}$  (250 MHz,  $CD_2Cl_2$ ,  $\delta$ /ppm) 6.73–6.79 (m, 3H), 6.80–6.90 (m, 21 H), 6.91–6.99 (m, 6H);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (63 MHz,  $CD_2Cl_2$ ,  $\delta$ /ppm) 124.4, 126.5, 126.5, 127.7, 130.1, 132.7, 147.3;

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR (80 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta/\text{ppm}$ ) 36.6;  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  BS NMR (80 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta/\text{ppm}$ ) 36.3; IR (KBr,  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ ) 546, 695, 718, 774, 1310, 1369s [BN], 1432, 1453, 1491, 1600, 3011, 3073; EI-MS (Quadrupol, 70 eV,  $m/z$ ) 537 [ $\text{M}^+$ ], 458, 380, 358, 190, 179 [ $\text{M}_{\text{PhBNPh}}$ ].

### Photocyclisierung von Hexaarylborazinen

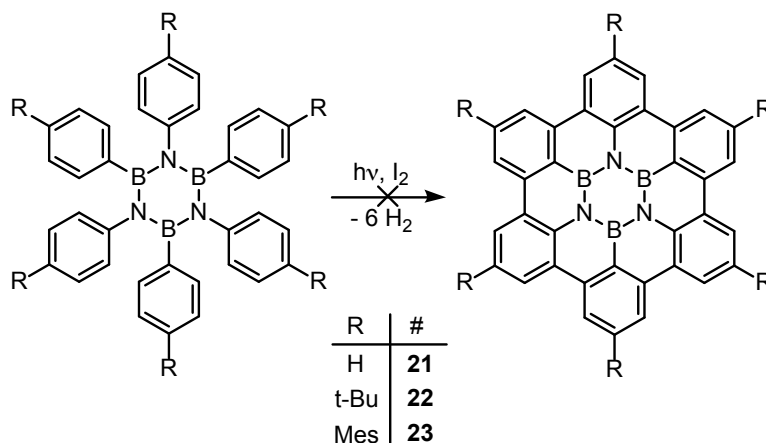


Abb. 3.14: Photocyclisierung von Hexaarylborazinen.

### Hexaphenylborazin

In einem ausgeheizten Quarzglasrohr werden unter Ar-Atmosphäre 20 mg (0.037 mmol, 1.0 eq.) Hexaphenylborazin **21** in 70 mL trockenem Toluol (SPS) gelöst und 4 h mit einem Argonstom gesättigt. Anschließend werden 0.37 mL abs. THF und 65 mg (0.26 mmol, 6.9 eq.) Iod der Lösung zugefügt. Die nunmehr violette Reaktionslösung wird unter leichtem Rückfluss (Ölbadtemperatur 120 °C) mit  $\lambda = 200 \text{ nm} - 30 \mu\text{m}$  einer Hg-Hochdruckdampfampe belichtet. Nach 15 h verliert die Reaktionslösung ihre Farbe und erscheint nach 40 h bräunlich. Nach insgesamt 110 h Reaktionszeit ist ein schwarzer Niederschlag erkennbar. Das Reaktionsgemisch wird nach Abkühlen auf RT mit 5 mL gesättigter  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Lsg. gequenched. Die organische Phase wird incl. der schwarzen Partikel vom Lösemittel befreit und am Ölpumpenvakuum getrocknet. Der schwarze Rückstand wird mit je dreimal Aceton im Ultraschallbad suspendiert und zentrifugiert (3 cups à 2 mL, 10 min, 13.4 krpm) bis der flüssige Überstand farblos ist. Das Sediment wird in gleicher Weise weitere zwei Mal mit Toluol gewaschen. Es verbleiben 17 mg eines schwarzen Feststoffs, der jedoch mittels LDI-MS nicht eindeutig als BN-HBC identifiziert werden konnte.

LDI-MS (TOF,  $m/z$ ) 525 [ $\text{M}^+$ ](nicht eindeutig)

Hexa((4-*tert*-butyl)phenyl)borazin

In analoger Weise wurden die Photolysen von **22** mit unterschiedlichen Wellenlängen und in verschiedenen Lösemitteln durchgeführt. Tabelle 3.2 fasst die Reaktionsparameter zusammen. In einem ausgeheizten Quarzglasschlenkrohr werden 40 mg (0.046 mmol, 1.0 eq) Hexa((4-*tert*-butyl)phenyl)borazin **22** vorgelegt, am Vakuum getrocknet und in 75 mL abs. Lösemittel gelöst. Anschließend wird die Lösung 1 h mit Argon gesättigt. Unter Argon-Gegenstrom werden 0.75 mL abs. THF und 0.13 g Iod (0.51 mmol, 11 eq) dazugegeben. Die daraufhin entstandene violette Lösung wird geheizt (Ölbadtemperatur 110 °C) und gleichzeitig mit einer Quecksilber-Hochdruckdampfampe belichtet, wobei ein leichter Stickstoff-Strom über die Reaktionslösung geleitet wird. Nach Abkühlen auf RT wird das Reaktionsgemisch gegen 100 mL Wasser ausgeschüttelt und mit 3 mL gesättigter Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Lösung versetzt. Die nun gelbe organische Phase wird abgetrennt und vom Lösemittel befreit. Es wird ein braunes Pulver (ca. *m* = 36 mg) erhalten. In der Analytik sind nachfolgende Signale des Edukts **22** nachweisbar:

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ /ppm) 6.77-6.74 (m, 12H), 6.68–6.66 (m, 6H), 6.59–6.57 (m, 6H), 1.05 (s, 18H); **DC** (DCM/n-Hexan, 1/3, 254 nm) R<sub>f</sub> = 0.62; **EI-MS** (Quadrupol, 70 eV, *m/z*) 874.0 [M<sup>+</sup>], 859.0, 465.5, 422.0, 327.3, 276.3, 57.1.

**Tab. 3.2:** Reaktionsbedingungen der photochemischen Dehydrocyclisierung von Hexa((4-*tert*-butyl)phenyl)borazin **22**.

Masse (Edukt); Lösemittel; Iod; THF	Temperatur	Wellenlänge $\lambda$	Reaktionsdauer
40 mg; 75 mL 1,4-Dioxan; 0.13 g Iod; 0.75 mL THF	110 °C	260–320 nm	62 h
40 mg; 75 mL 1,4-Dioxan; 0.13 g Iod; 0.75 mL THF	110 °C	280–400 nm	146 h
40 mg; 75 mL 1,4-Dioxan; 0.13 g Iod; 0.75 mL THF	110 °C	200 nm – 30 $\mu$ m	122 h
40 mg; 75 mL Toluol; 0.13 g Iod; 0.75 mL THF	120 °C	200 nm – 30 $\mu$ m	110 h
20 mg; 30 mL Toluol; 67 mg Iod; 0.38 mL THF	120 °C	254 nm	64 h
40 mg; 75 mL Cyclohexan; 0.13 g Iod; 0.75 mL THF	90 °C	200 nm – 30 $\mu$ m	108 h

Hexa((4-mesityl)phenyl)borazin

In einem ausgeheizten Quarzglasschlenkrohr werden 40 mg (0.032 mmol, 1.0 eq) Hexa((4-mesityl)phenyl)borazin **23** vorgelegt, am Vakuum getrocknet und in 75 mL abs. Cyclohexan gelöst. Anschließend wird die Lösung 1 h lang mit Argon gesättigt. Unter Argon-Gegenstrom werden 0.82 mL abs. THF und 0.13 g Iod (0.51 mmol, 11 eq) dazugegeben. Die daraufhin entstandene violette Lösung wird geheizt (Ölbadtemperatur 90 °C) und gleichzeitig mit einer Quecksilber-Hochdruckdampfampe  $\lambda$  = 200 nm – 30  $\mu$ m belichtet, wobei ein leichter

Stickstoff-Strom über die Reaktionslösung geleitet wird. Nach Abkühlen auf RT wird das Reaktionsgemisch gegen 100 mL Wasser ausgeschüttelt und mit 3 mL gesättigter Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Lösung versetzt. Die nun gelbe organische Phase wird abgetrennt und vom Lösungsmittel befreit. Es wird ein braunes Pulver (56 mg) erhalten, welches in MS und <sup>1</sup>H-NMR Spektren nur Signale des Edukts **23** aufweist.

### 3.3 Quantenchemische Rechnungen

Alle Rechnungen wurden mit Dichtefunktionaltheorie (DFT) am Rechnerzentrum JUSTUS in Ulm durchgeführt. Hierfür wurde die Methode B3LYP und der 6-31G\*-Basissatz gewählt und mit Hilfe von Gaussian 09 realisiert.<sup>[116]</sup> B3LYP ist eine Kombination aus dem von Becke<sup>[117]</sup> entwickelten Hybridfunktional und dem Lee-Yang-Parr (LYP) Korrelationsfunktional.<sup>[118]</sup> Für jede Molekülstruktur wurde im Singulett-Zustand eine Geometrieoptimierung für die Moleküle (z. B. Hexacen in *D*<sub>2h</sub> Symmetrie oder BN-HBC in *D*<sub>3h</sub> Symmetrie) und Frequenzrechnung durchgeführt. Die berechneten Schwingungsfrequenzen bzw. -wellenzahlen der Strukturen sind im Spektrenanhang zu finden. Es werden nur Wellenzahlen mit Intensität  $I \geq 5$  % aufgeführt.

### 3.4 Röntgenspektroskopische Methoden

XPS und UPS Messungen im Heimlabor wurden in einem aus mehreren Kammern bestehenden UHV-System durchgeführt. Die Analysenkammer verfügt über einen Basisdruck von  $p = 2.0\text{--}3.0 \times 10^{-10}$  mbar und ist mit einem Phoibos 150 Hemispherical Energy Analyzer (SPECS), einer Röntgenquelle mit Monochromator (XR 50 M SPECS), einer UV-Quelle (UVS 300 SPECS), und einem Omicron LEED System verbunden. Für die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie beträgt die Anregungsenergie 1486.74 eV und für die UV-Photoelektronenspektroskopie 21.22 eV (HeI) bzw. 40.81 eV (HeII). Falls nicht anders erwähnt wurden alle XPS-Spektren bei normaler Emission aufgenommen, wobei der Winkel zwischen Analysator und Photonenquelle abhängig vom Spektrometer 45–54° beträgt. Es erfolgte eine Energiekalibrierung aller Photoelektronenspektren. XPS-Messungen auf Au(110) wurden auf Au 4f<sub>7/2</sub> (84.0 eV) kalibriert, während Ag(110)-Experimente auf Ag 3d<sub>5/2</sub> (368.2 eV) und Cu(110)-p(2x1)O Experimente auf Cu 2p<sub>3/2</sub> (932.6 eV) referenziert wurden. Für UPS erfolgte eine Energiekalibrierung

auf die Energie des Fermi-niveaus bei  $E_F = 0$  eV. Die Austrittsarbeit des XP-Spektrometers im Heimplabor beträgt  $\phi_S = 4.42$  eV. Peakfits wurden mit dem Programm Unifit 2018 durchgeführt.<sup>[119]</sup>

Messungen mit Synchrotronstrahlung für Röntgenabsorption- und Photoelektronenspektroskopie wurden sowohl an der WERA Beamline des KARA (früheres ANKA, Karlsruhe) und an der PM4 Beamline (Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie) durchgeführt. Die Endstation umfasst einen konventionellen Photoelektronenanalysator (Scienta) und an der PM4 zusätzlich einen ARTOF-Analysator für winkelaufgelöste Messungen.<sup>[120]</sup> Die Energieauflösung der Photoelektronenspektren betrug 720, 375, 250 und 65 meV bei Anregungsenergien von 1000, 500, 385 und 140 eV. Die Röntgenabsorption wurde indirekt durch Messung der totalen Elektronenausbeute (engl. *total electron yield*, TEY) bzw. des Probenstroms bestimmt, wobei die Energieauflösung bei einer Photonenenergie 285 eV auf 100 meV eingestellt wurde. Für polarisationsabhängige Messungen wurde der Polarwinkel verändert, während die azimuthale Orientierung der p-polarisierten Strahlung in der  $[1\bar{1}0]$ -Richtung der Einkristalle beibehalten wurde. Die XAS-Spektren wurden auf die gleiche Stufenhöhe weit oberhalb der Ionisationsschwelle normiert.

## 3.5 Einkristallpräparation und Herstellung organischer

### Schichten

Die Präparation der Einkristalle (8 mm Durchmesser) sowie das Bedampfen mit organischen Molekülen fand im Ultrahochvakuum ( $p = 5.0 \times 10^{-9}$  mbar) statt. Durch Sputtern mit Ar-Ionen (Spannung von 800–900 V, 30 min) und anschließendem Heizen auf ca. 500 °C (780 K, 30 min) in abwechselnden Zyklen wurden zunächst die Einkristalle Au(110), Ag(110) und Cu(110) gereinigt. Um eine möglichst gute atomare Orientierung auf der Oberfläche zu erhalten wurde jeder Reinigungsprozess mit einem Heizen (780 K, 15 min) beendet. Die Sauerstoffterminierung des Cu(110) erfolgte nach dem letzten Heizzyklus. Hierfür wurde 20 Sekunden lang Sauerstoff mit einem Druck von  $p_{O_2} = 1.0 \times 10^{-6}$  mbar auf die etwa 300 °C (573 K) heiße Metalloberfläche geleitet. Die Orientierung der einkristallinen Oberfläche wurde mittels LEED kontrolliert.

Nach der erfolgreichen Synthese wurden die Moleküle ( $m = 5\text{--}10$  mg) in einen  $Al_2O_3$ -Keramiktigel einer Knudsenzelle abgefüllt. Unter inerten Bedingungen und Lichtausschluss lässt sich Hexacen in Substanz handhaben. Für die Heptacenexperimente wurde eine Mischung aus

Diheptacenen und der 10-fachen Menge an Kupferstaub mit einem Achatmörser verrieben und in den ausgeheizten Tiegel einer Verdampferzelle überführt.

Im Anschluss an die Einkristallpräparation wurden im UHV ( $p = 5.0 \times 10^{-9} - 3.0 \times 10^{-8}$  mbar) Hexacen oder Heptacen durch physikalische Gasphasenabscheidung auf die Oberfläche des Einkristalls mit einer Rate von etwa 0.1 nm/min aufgedampft, welche mittels Schwingquarz bestimmt wurde. Die Werte für die Schichtdicken wurden aus dem Vergleich der Photoemissionsintensitäten des Substrats mit der Deckschicht erhalten und gehen von einem schichtweisen Wachstumsverhalten aus. Die Wirkungsquerschnitte wurden dabei der Literatur entnommen.<sup>[121]</sup> Analog zur Kristallstruktur von Pentacen, kann von einem Molekülabstand etwa 0.35 nm ausgegangen werden.<sup>[122]</sup> Unter der Annahme, dass die Moleküle auf der Oberfläche flach orientiert sind, beträgt die Dicke einer Monolage (ML) demnach 0.35 nm.

## 4 Molekülsynthesen

Sowohl die Oberflächenstudien von Hexacen und Heptacen, als auch die Photoreaktionen der BN-Verbindungen erfordern chemisch synthetisierte Moleküle. Im Folgenden werden die Syntheserouten und Einzelreaktionen sowie die analytischen Ergebnisse der (Zwischen-)Produkte dargestellt. Hexacen und Heptacen wurden direkt oder indirekt über die Reduktion der jeweiligen Acenchinonen gewonnen. Die entsprechenden Syntheserouten und Versuchsvorschriften orientierten sich hierbei stark an den Dissertationen von T. Fang und R. Einholz.<sup>[67,68]</sup> Die Synthese der Ausgangsmaterialien für die Photocyclisierung zu BN-HBC erfolgten ebenfalls nach literaturbekannten Vorschriften.

### 4.1 Hexacen und Heptacen

#### 4.1.1 Hexacen

Die Darstellung von Hexacen kann über eine fünfstufige Syntheseroute erreicht werden (Abb. 4.1). Hierfür wurden zunächst die beiden Verbindungen Naphthalin-2,3-dialdehyd **17** und 1,4-Dihydroxyanthracen **19** hergestellt, aus denen 6,15-Hexacenchinon **7** erzeugt werden konnte. Durch Reduktion von Naphthalin-2,3-dicarbonsäureanhydrid **15** mit  $\text{LiAlH}_4$  wurde Naphthalin-2,3-diylmethanol **16** als leicht brauner Feststoff in 82 % Ausbeute erhalten.<sup>[110]</sup> Die anschließende Swern-Oxidation von **16** zu Naphthalin-2,3-dialdehyd **17** konnte ebenfalls mit einer hohen Ausbeute von 91 % realisiert werden.<sup>[111]</sup> 1,4-Dihydroxyanthracen **19** ließ sich durch Reduktion von 1,4-Anthrachinon **18** mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  in 78 % Ausbeute synthetisieren.<sup>[112]</sup> Anschließend wurden **17** und **19** über eine Aldolkondensation zu 6,15-Hexacenchinon **7** umgesetzt, wobei ein gelber Feststoff in 75 % Ausbeute erhalten wurde.<sup>[112]</sup> Der darauffolgenden Reduktion von **7** zu Hexacen **1** durch modifizierte Meerwein-Ponndorf-Verley Reaktion (MPV)<sup>[66]</sup> mit  $\text{HgCl}_2$ , Aluminium und  $\text{CBr}_4$  in Cyclohexanol kommt eine besondere Bedeutung zu. Die von Fang beschriebene Abhängigkeit der synthetisierten Produkte von der Reaktions-

zeit findet sich auch in dieser Arbeit wieder.<sup>[67]</sup> So ließ sich nach 2 h Reaktionsdauer Hexacene gewinnen, während bei längeren Reaktionszeiten von etwa 20 h hauptsächlich dimerisierte Hexacene erhalten werden konnten. Da die Reduktion des Chinons **7** zum Acen **1** nicht beim Alkohol stehen blieb musste sorgfältig unter inerten Bedingungen und Lichtausschluss gearbeitet werden. Das nach 2 h entstandene dunkelgrüne Rohprodukt konnte mittels Gradientensublimation im Hochvakuum ( $p = 2.0 \times 10^{-6}$  mbar) aufgereinigt werden. Hierdurch gelang es Nebenprodukte wie Dihydrohexacene abzutrennen, welche im kühleren Bereich des Sublimationsrohres einen farblosen bis hellgrünen Niederschlag bilden. Hexacene resublimiert hingegen als dunkelblauer Feststoff im wärmeren Bereich des Rohres. Der dunkelblaue Niederschlag lässt sich unter Ausschluss von Licht kurzzeitig in entgastem EtOH suspendieren und in entsprechende Glaskolben überführen. Nach Entfernen des Lösemittels konnte Hexacene **1** mit einer Ausbeute von etwa 5 % erhalten werden. Unter Schutzgasatmosphäre und Lichtausschluss ist Hexacene weitestgehend stabil und kann mehrere Monate lang in einer Glovebox gelagert werden.

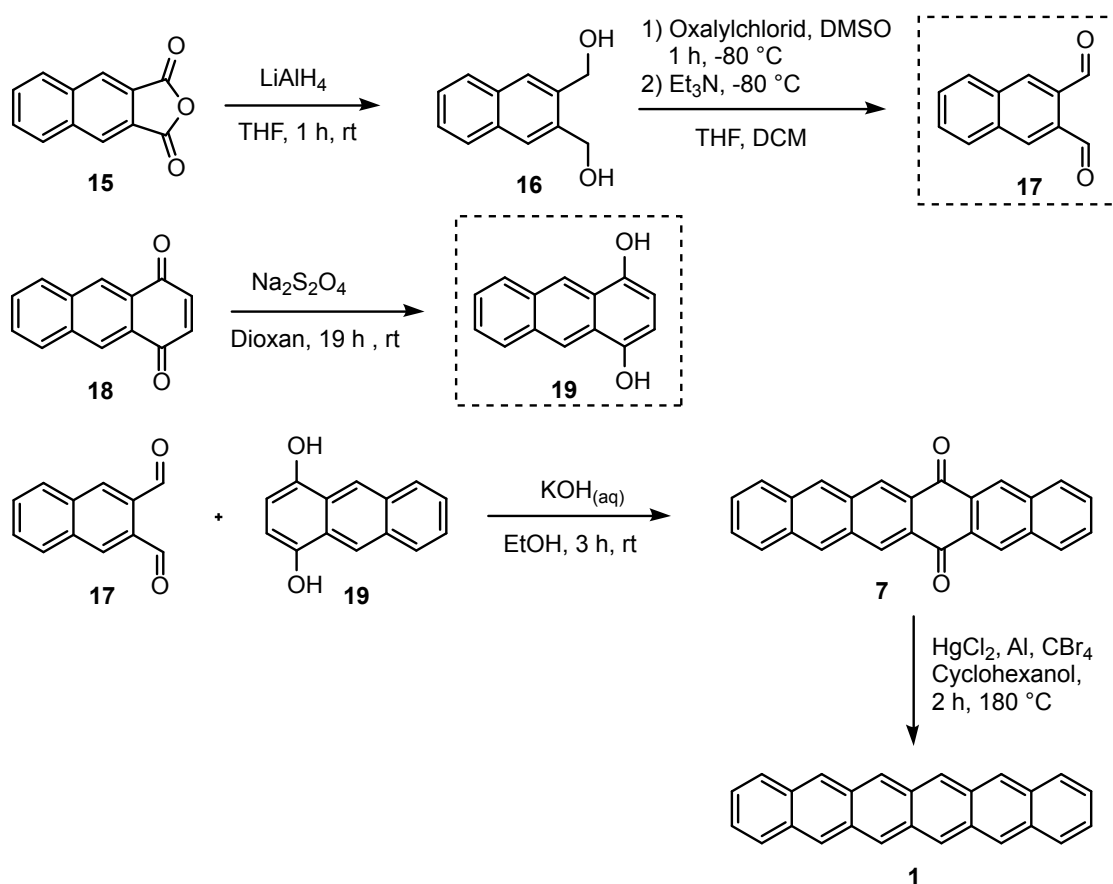


Abb. 4.1: Fünfstufige Syntheseroute zum Hexacene.



Die spektroskopischen Daten von **1** sind allesamt in sehr guter Übereinstimmung mit literaturbekannten Werten.<sup>[47,68]</sup> Über hochaufgelöste EI-Massenspektren des blauen Feststoffs konnte Hexacen frei von Dihydrohexacenen **4** oder anderen möglichen oxidierten Nebenprodukten, wie Endoperoxiden nachgewiesen werden (siehe Spektrenanhang). Die optischen Eigenschaften wurden in heißem 1-Methylnaphthalin ( $T = 120\text{ °C}$ ) untersucht (Abb. 4.2). Die Absorptionsbanden von Hexacen sind bei 518, 570, 618 und 676 nm zu sehen und mit literaturbekannten UV/vis Spekten von **1** in Lösung oder Argonmatrix sehr gut vergleichbar.<sup>[14,54,61]</sup> Nach E. Clar kann in UV-Absorptionsspektren von Acenen zwischen  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $p$  Banden unterschieden werden.<sup>[123]</sup> Im untersuchten Wellenlängenbereich sind die  $p$  Banden von Pentacen, Hexacen und Heptacen dargestellt (Abb. 4.2). Für Hexacen tritt die intensivste Absorption bei 676 nm (1.83 eV) auf. Sie entspricht dem  $0 \rightarrow 0$  Übergang der  $p$  Bande und beschreibt damit den HOMO–LUMO Übergang, der parallel zur kurzen Molekülachse polarisiert ist.<sup>[124]</sup> Die weiteren Banden bei 618, 570 und 518 nm gehören ebenfalls zur  $p$  Bande des Hexacens und können als Schwingungsprogressionen interpretiert werden.

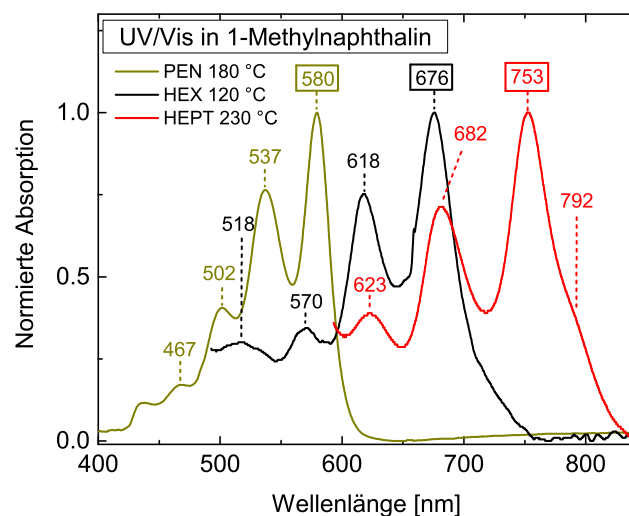
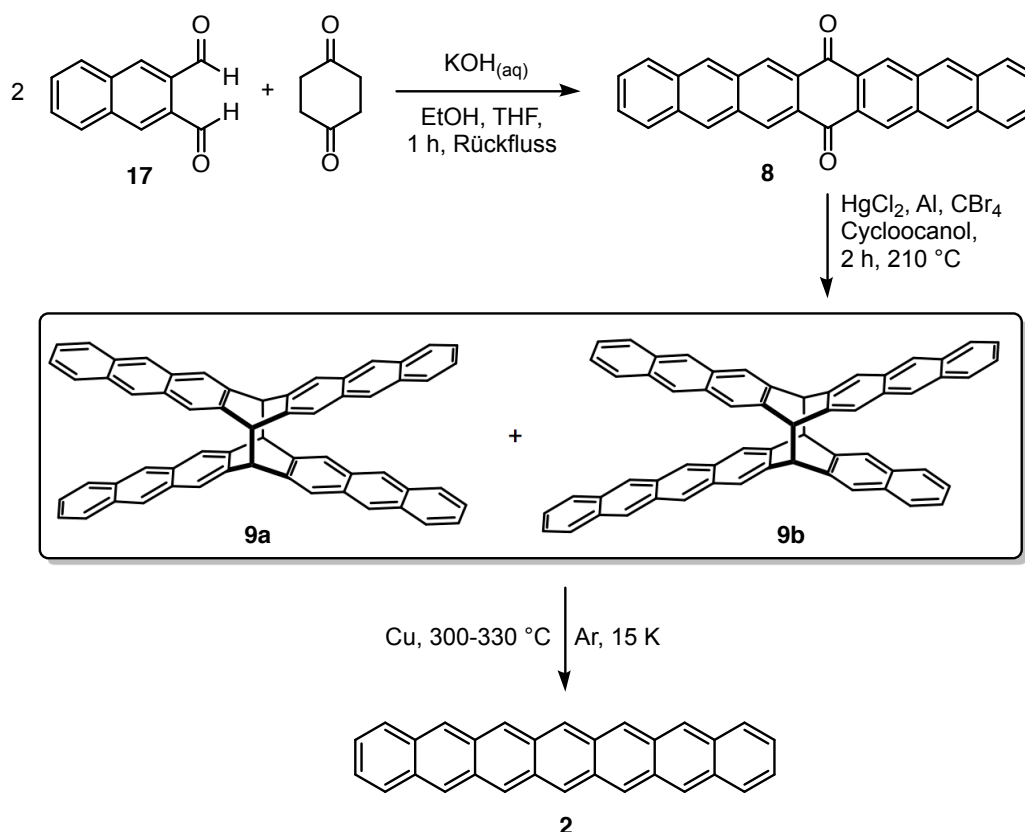


Abb. 4.2: UV/vis Spektren von Pentacen, Hexacen und Heptacen in 1-Methylnaphthalin.<sup>[47]</sup>

#### 4.1.2 Diheptacene und Umsetzung zu Heptacen

Die Syntheseroute von Heptacen **2** bzw. Diheptacenen **9a/9b** verläuft über ebenfalls ein Acenchinon (Abb. 4.3). Durch vierfache Aldolkondensation von Naphthalin-2,3-dialdehyd **17** mit Cyclohexan-1,4-dion konnte nach bereits 1 h Reaktionszeit 7,16-Heptacenchinon **8** als gelber Feststoff in 58 % Ausbeute erhalten werden. In analoger Weise zum Hexacenchinon erfolgte anschließend eine modifizierte MPV-Reduktion von **8** mit  $\text{HgCl}_2$ , Al und  $\text{CBr}_4$  in Cyclooctanol

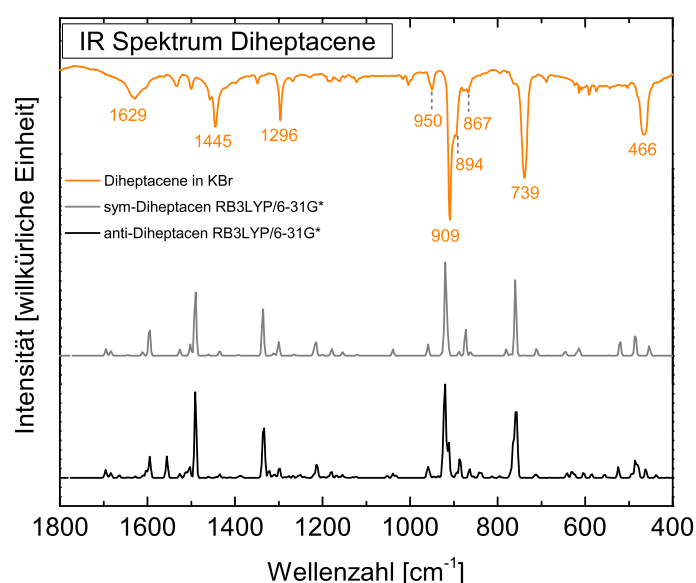
bei  $T = 210\text{ °C}$ .<sup>[47,67,68]</sup> Dabei wurde ein rotes Sediment erhalten, welches nach  $^1\text{H-NMR}$ -Analytik eine Mischung aus Dihydroheptacenen **5a/5b** und dimerisierten Heptacenmolekülen **9a/9b** zeigt.<sup>[47]</sup> Aufgrund der deutlich erhöhten Reaktivität von Heptacen im Vergleich zu Hexacen konnte nach der MPV-Reduktion von **8** auf direktem Wege noch kein Heptacen **2** erhalten werden.



**Abb. 4.3:** Mehrstufige Syntheseroute zu Heptacen.

Dieses Produktgemisch konnte allerdings durch nasschemische Aufreinigung mit Toluol von den beiden Dihydroheptacenen **5a/5b** befreit werden, was sich gut in  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in  $\text{CDBr}_3$  verfolgen ließ. Wiederholtes Suspendieren mit Ultraschall und anschließendes Zentrifugieren ermöglichte die Dihydroheptacene **5a/5b** als flüssigen Überstand abzutrennen, während die Diheptacene **9a/9b** als rotes Sediment verblieben. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte sich, dass die aliphatischen C–H's der Dihydroheptacene **5a/5b** bei  $4.7\text{ ppm}$  nach intensiver Behandlung der Produktmischung mit Toluol nicht mehr zu erkennen waren. Hingegen konnten die Brückenkopfprotonen der Diheptacene **9a/9b** bei  $5.3\text{ ppm}$  nach wie vor detektiert werden. Die in  $\text{CDBr}_3$  gelösten NMR-Probe ließ nach 24 h bei RT einen roten Niederschlag mit orangenem flüssigen Überstand erkennen. Eine erneute  $^1\text{H-NMR}$ -Messung ergab ausschließlich die Signale des hochsymmetrischen *sym*-Diheptacens **9a**, was auf eine bessere Löslichkeit von **9a** im Ver-

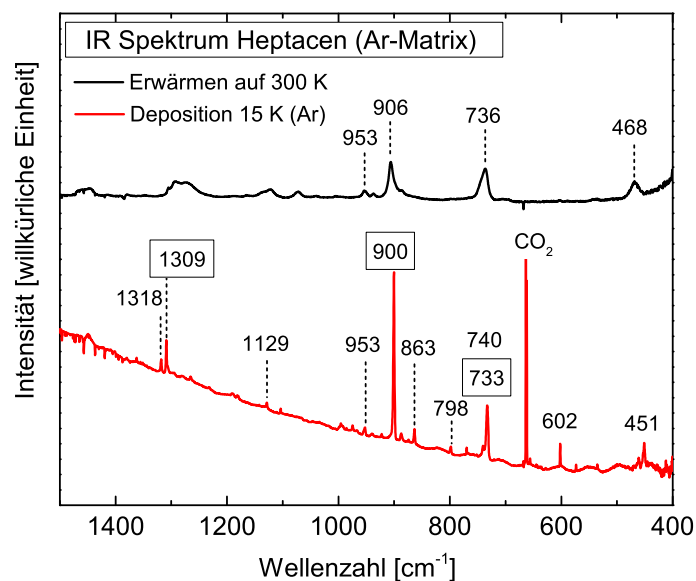
gleich zu **9b** in  $\text{CDBr}_3$  schließen lässt. Vermutlich ist dabei das *anti*-Diheptacene **9b** ausgefallen. IR-Spektren der Diheptacene Mischung **9a/9b** in KBr zeigen intensive Signale bei 909 und 739  $\text{cm}^{-1}$  und lassen sich gut mit DFT-berechneten (RB3LYP/6-31G\*) Schwingungsbanden von *sym*-Diheptacene **9a** und *anti*-Diheptacene **9b** vergleichen (Abb. 4.4). Eine Charakterisierung der Dimere mittels Massenspektrometrie konnte aufgrund der thermischen Zersetzung der Diheptacene zum Monomer nicht erfolgreich durchgeführt werden. Erschwerender war jedoch, dass das entstehende Heptacene unter den Bedingungen des EI-Massenspektrometers reagiert. Die ionisierten Heptacene-Moleküle wurden abwechselnd hydriert und dehydriert, was sich eindrucksvoll an den alternierenden Massenpeaks 358.0  $[\text{M}^+]$  und 360.0  $[\text{M}^+ + 2\text{H}]$  während der Messung beobachten ließ. Diese Phänomene beschrieb bereits R. Einholz in seiner Dissertation 2016.<sup>[68]</sup>



**Abb. 4.4:** IR-Transmissionsspektrum der synthetisierten Diheptacene **9a/9b** in KBr und Vergleich mit berechneten IR-Absorptionsbanden des *sym*-Diheptacens **9a** sowie *anti*-Diheptacens **9b**.

Die Diheptacene **9a/9b** ließen sich nach Verreiben mit Kupferstaub in der Hitze zu Heptacene **2** umsetzen. Einholz *et al.* konnten dies bereits mit UV/vis Messungen an matrixisolierten Heptacene-Molekülen zeigen.<sup>[47]</sup> In analoger Weise wurden 10 mg der synthetisierten Diheptacene **9a/9b** mit der zehnfachen Menge an Kupferstaub verrieben, auf 300–330 °C erhitzt und unter einem Argonstrom von 2.0 sccm/min 5 h lang auf ein 15 K gekühltes CsI Fenster gedampft. Abbildung 4.5 zeigt das IR-Spektrum der matrixisolierten Moleküle, in dem die für Heptacene charakteristischen *out of plane* Deformationsschwingungen der aromatischen C–H's bei etwa 900 und 733  $\text{cm}^{-1}$  zu sehen sind. Diese, sowie weitere IR-Signale, stimmen mit literaturbekannten Schwingungsbanden von matrixisoliertem Heptacene (Ar, 15 K) sehr gut überein (vgl. Tab. 4.1),

welches durch Belichtung des  $\alpha$ -Diketons **6** erhalten wurde.<sup>[61]</sup> Das in Argon eingefrorene Heptacen wurde anschließend von 15 K langsam auf 285 K erwärmt und erneut vermessen. Dabei lässt sich eine für die Filmbildung typische Verbreiterung und geringe Verschiebung der Absorptionsbanden der beiden CH-Deformationsschwingungen zu höheren Energien beobachten. Zusätzlich zu den IR-Signalen bei 906 und 736  $\text{cm}^{-1}$  treten im Spektrum neue, aber schwache Signale bei 955 und 468  $\text{cm}^{-1}$  auf.



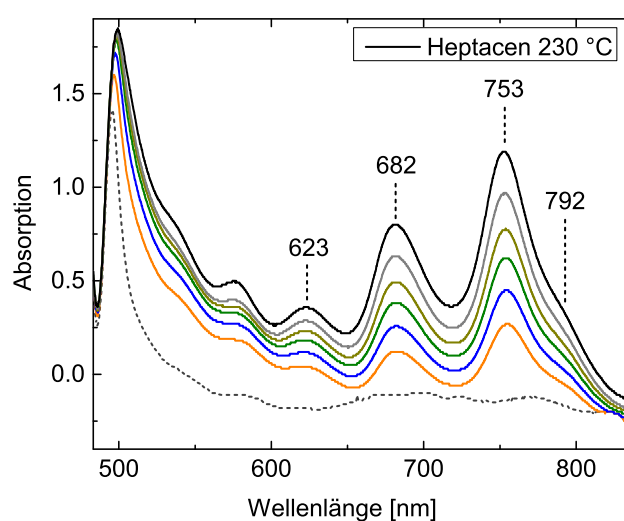
**Abb. 4.5:** IR Spektren von matrixisoliertem Heptacen bei 15 K und Spektrum nach Tempern auf 300 K.

**Tab. 4.1:** Vergleich der IR-Absorptionsbanden in  $[\text{cm}^{-1}]$  von Heptacen **2** aus thermischer Cycloreversion von **9a/9b** mit literaturbekannten IR-Banden von Heptacen **2** nach Belichtung des  $\alpha$ -Diketons **6**.<sup>[61]</sup>

Heptacen	IR-Absorptionsbanden in $[\text{cm}^{-1}]$
Experiment (Ar, 15 K)	1318, 1309, 1129, 953, 900s, 863, 798, 740, 733s, 602, 451
Literaturwerte <sup>[61]</sup>	1319, 1309, 1129, 953, 901s, 863, 799, 741, 733s, 602, 468, 461

Die thermische Cycloreversion der Diheptacene **9a/9b** zu Heptacen **2** wurde auch in Lösung untersucht. Beim Erhitzen von **9a/9b** in sorgfältig entgastem und trockenem 1-Methylnaphthalin waren ab einer Temperatur von etwa 150 °C die UV-Absorptionsbanden von **2** bei 623, 682, 753 und 792 nm erkennbar, die bis zu einer maximalen Temperatur von 230 °C stetig intensiver wurden (Abb. 4.6).<sup>[47]</sup> Zum Vergleich des UV/vis Spektrums wurden Pentacen und Hexacen im gleichen Lösemittel vermessen. Die Maxima der p Banden ( $0 \rightarrow 0$  Übergänge) bzw. HOMO-LUMO Übergänge ( $1^1A_g \rightarrow 1^1B_{2u}$ ) traten für Pentacen bei 580 nm (2.14 eV), Hexacen

bei 676 nm (1.83 eV) und Heptacen bei 753 nm (1.65 eV) auf und sind in der homologen Reihe bathochrom verschoben.<sup>[125]</sup> Hierdurch kann der Trend einer kleiner werdenden optischen Bandlücke mit wachsender Acenlänge bestätigt werden. Im Gegensatz zu Pentacen und Hexacen kann für Heptacen bei 792 nm eine Schulter der p Bande beobachtet werden. Diese bei geringerer Energie liegende schwache Absorptionsbande könnte nach der Franck-Condon Näherung einem Übergang in einen verbotenen Zustand entsprechen.<sup>[47]</sup> Die HOMO–LUMO Abstände für Hexacen und Pentacen in Lösung sind darüber hinaus auch sehr gut mit kürzlich publizierten Daten aus STS-Messungen auf Au(110) vergleichbar (1.85 eV für Hexacen und 2.2 eV für Pentacen).<sup>[15]</sup>



**Abb. 4.6:** UV/vis Spektren von Heptacen **2** in heißem 1-Methylnaphthalin nach thermischer Cycloreversion der Diheptacene **9a/9b**.<sup>[47]</sup> Entwicklung der p Bande von 150–230 °C (Temperaturschritte ca. 15 °C).

## 4.2 Bor-Stickstoff-Verbindungen

### 4.2.1 B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>-Hexabenzotriphenylen

Die Synthese des B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>-Hexabenzotriphenylen **10**, welches als Ausgangsverbindung für die Photocyclisierungen zu BN-HBC **3** verwendet wird, wurde erstmals von Köster *et al.* im Jahr 1968 beschrieben (Abb. 4.7).<sup>[83]</sup> Durch langsames Erhitzen von N,N',N''-Tris-(2-biphenyl)-borazin (BH-Borazin) **13** in einem Pyrolyseofen auf 470 °C unter Ar-Atmosphäre bildete sich nach 7 h ein leicht braunes Harz mit vielen eingeschlossenen Nadeln. Nach DCM-Extraktion ließ sich daraus **10** als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 16 % isolieren.

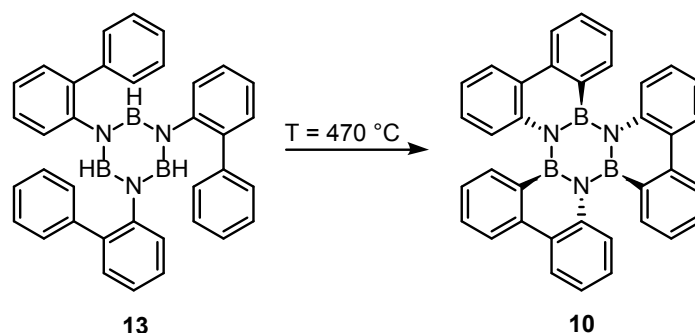


Abb. 4.7: Thermische Dehydrierung von BH-Borazin **13** zu B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>-Hexabenzotriphenylen **10**.<sup>[83]</sup>

Biswas *et al.* beobachteten, dass die Thermolyse von **13** bei  $T = 405\text{ }^{\circ}\text{C}$  auch zur Bildung eines Tetraazateraborocin-Derivats **14** führt, einem Tetramer von 9,10-Azaboraphenanthrin.<sup>[126]</sup> Weitere Untersuchungen zum Mechanismus der Reaktion von Müller *et al.* lassen vermuten, dass sowohl die Entstehung von **14** als auch **10** über eine Cyclotetramerisierung bzw. Cyclotri-merisierung des BN-Arins (9,10-Azaboraphenanthrin) als Zwischenstufe verläuft, weshalb **10** auch als Trimer dessen bezeichnet wird.<sup>[127,128,129]</sup>

## 4.2.2 Hexaphenylborazin

Die Darstellung von Hexaphenylborazin **21** erfolgte zunächst über die Bildung des N-Triphenyl-B-trichlorborazins **20** aus Anilin und Bortrichlorid (Abb. 4.8). Die anschließende Umsetzung von **20** mit Grignard-Reagenz PhMgBr ergab einen dunkelbraunen Feststoff, der in Chloroform soxhletiert wurde. Nach Filtration und Entfernung des Lösemittels verblieb **21** als farbloser Feststoff in 16% Ausbeute.

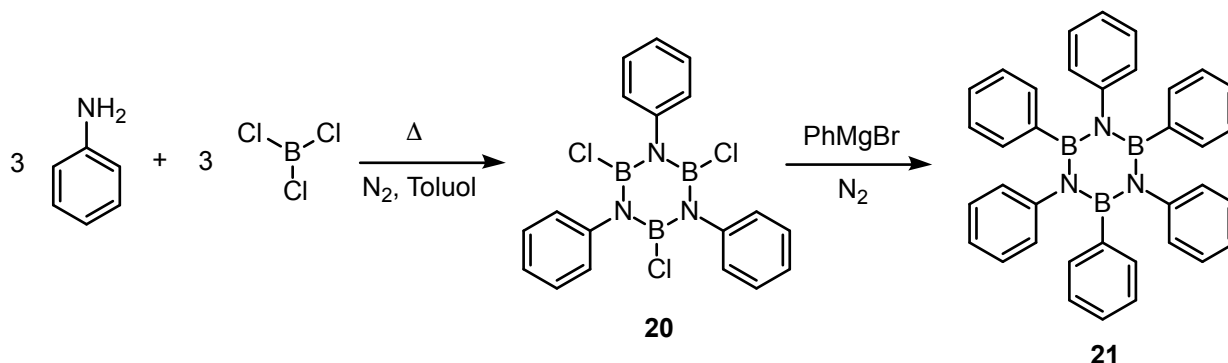


Abb. 4.8: Darstellung von Hexaphenylborazin.<sup>[114,115]</sup>

Obwohl die Borazinbildung bereits seit 1926 bekannt ist, ist der Mechanismus zur Bildung cyclischer B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>-Systeme aus Bortrichlorid und Anilinen R-NH<sub>2</sub> immer noch Gegenstand ak-

tueller Forschungsarbeiten.<sup>[130,131,132,133,134]</sup> In den vergangenen Jahren wurden unterschiedliche Zwischenstufen zur Bildung des NR<sub>3</sub>-B-Trichlorborazins (R = Ph, p-FPh, p-BrPh, p-MeOPh) diskutiert. Für R = Ph wurde lange die schrittweise HCl-Abspaltung zum Aminoboran Cl<sub>2</sub>B–NHR und weiter zum Iminoboran Cl–B=N–R vermutet, bevor eine Cyclisierung zum NR<sub>3</sub>-B-Trichlorborazin **20** erfolgt.<sup>[130]</sup> Aktuelle Arbeiten von Hahn *et al.* konnten jedoch für R = p-FPh zeigen, dass das Aminoborans Cl<sub>2</sub>B–NHR die einzig nachweisebare Zwischenstufe bei der Reaktion von BCl<sub>3</sub> und Anilinen R–NH<sub>2</sub> zu NR<sub>3</sub>-B-Trichlorborazin ist und die Bildung eines Iminoborans ausschließen.<sup>[134]</sup> Das unsubstituierte Hexaphenylborazin **21** wurde für die Photoreaktionen nach bekanntem Schema synthetisiert. Die *para*-substituierten Hexaphenylborazine mit *tert*-Butyl- oder Mesitylresten hingegen vom Arbeitskreis Prof. Bettinger für die Photoreaktionen bereitgestellt.

# 5 Oberflächenstudien von Hexacen und Heptacen

Nach umfassenden Oberflächenstudien von Pentacen auf Cu(110) und Au(110)<sup>[73,74,135,136]</sup> sowie der ersten On-Surface-Synthese von Hexacen-Submonolagen auf Au(111) durch Krüger *et al.* 2017,<sup>[15]</sup> lag die Überlegung nahe, Hexacenfilme mit definierter Schichtdicke auf einkristallinen Metalloberflächen zu untersuchen. Zudem konnten Einholz *et al.* vor kurzem anhand von Festkörper-NMR Messungen zeigen, dass Heptacen im Festkörper für mehrere Tage bei Raumtemperatur unter Schutzgas stabil ist. Darüber hinaus gelang es mittels UV/vis-Spektroskopie Heptacenfilme auf gekühlten transparenten Substraten nachzuweisen.<sup>[47]</sup> Dies wirft die Frage auf, ob sich auch definierte Heptacenfilme über physikalische Gasphasenabscheidung auf Metalloberflächen herstellen und deren elektronische Eigenschaften untersuchen lassen.

## 5.1 Hexacen und Heptacen auf Au(110)

Im ersten Teil des Kapitels werden Hexacen- und Heptacenfilme mit einer Schichtdicke von mehreren Nanometern auf der vergleichsweise schwach reaktiven Oberfläche eines Au(110)-Einkristalls untersucht. Der Schwerpunkt liegt zunächst auf den elektronischen Festkörpereigenschaften der Moleküle. Diese wurden mittels Photoelektronen- und Röntgenabsorptionsspektroskopie (PES und XAS) untersucht und mit experimentellen Spektren von Pentacen verglichen. Zur weiteren Analyse der Molekülschichten wurden IR-Spektren der nanometerdicken Filme gemessen und DFT-berechneten Schwingungsbanden der Einzelmoleküle gegenübergestellt. Im Anschluss an die Charakterisierung der Multilagenfilme erfolgt die Untersuchung ultradünner Hexacen- und Heptacenfilme auf Au(110). Die Schichtdicken betragen dabei nur wenige Monolagen. Im Fokus stehen hierbei die Wechselwirkungen der Moleküle an der Grenzflä-

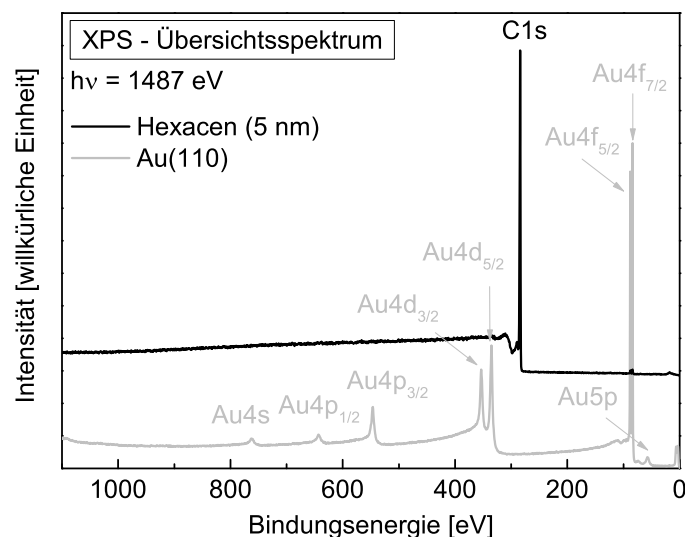


che zum Metall sowie die molekulare Orientierung von Monolagen auf der Au(110)-Oberfläche. An dieser Stelle sei explizit darauf hingewiesen, dass die hier gezeigten Ergebnisse von Pentacen und Hexacen auf Au(110) bereits in der einschlägigen Fachliteratur von mir publiziert wurden.<sup>[137]</sup>

### 5.1.1 Struktur im Festkörper

#### Photoelektronenspektroskopie

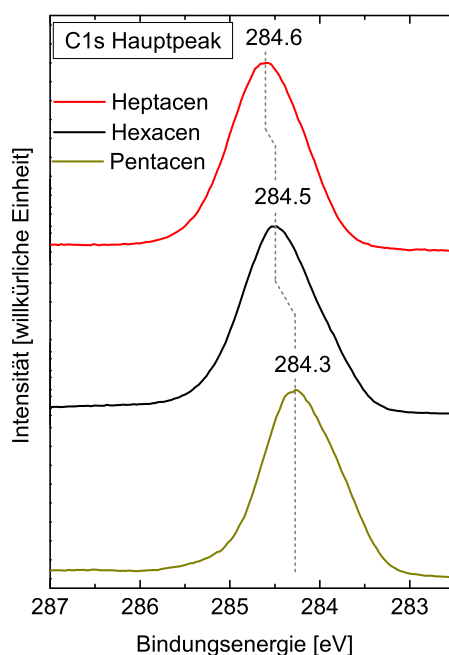
Die elektronischen Eigenschaften der Moleküle im Festkörper wurden zuerst mittels Röntgen- und UV-Photoelektronenspektroskopie untersucht. Hierfür wurden Molekülfilme von Hexacen (HEX) und Heptacen (HEPT) mit einer Schichtdicke etwa 5–6 nm auf einem präparierten Au(110)-Einkristall hergestellt, so dass die Festkörpereigenschaften der Moleküle unabhängig von der Substratoberfläche untersucht werden konnten. Zum Vergleich dient ein ebenfalls 6 nm dicker Pentacenfilm (PEN) auf einem Siliziumwafer. Abbildung 5.1 zeigt beispielhaft ein mit monochromatischer Al- $K_{\alpha}$ -Strahlung gemessenes XPS-Übersichtsspektrum einer 5 nm dicken Hexacenschicht auf Au(110) sowie das Referenzspektrum des zuvor präparierten Au(110)-Einkristalls.



**Abb. 5.1:** XPS-Übersichtsspektrum eines 5 nm Hexacenfilms auf Au(110) und Referenzspektrum des Au(110), aufgenommen mit  $h\nu = 1486.7$  eV.

Die XPS-Signalintensitäten sind in Abhängigkeit der Bindungsenergie aufgetragen. Für das Referenzspektrum Au(110)-Einkristalls ergeben sich die charakteristischen Goldsignale frei von Kohlenstoff- oder Sauerstoffkontaminationen: Au 4s (762.1 eV), Au 4p<sub>1/2</sub> (646.1 eV),

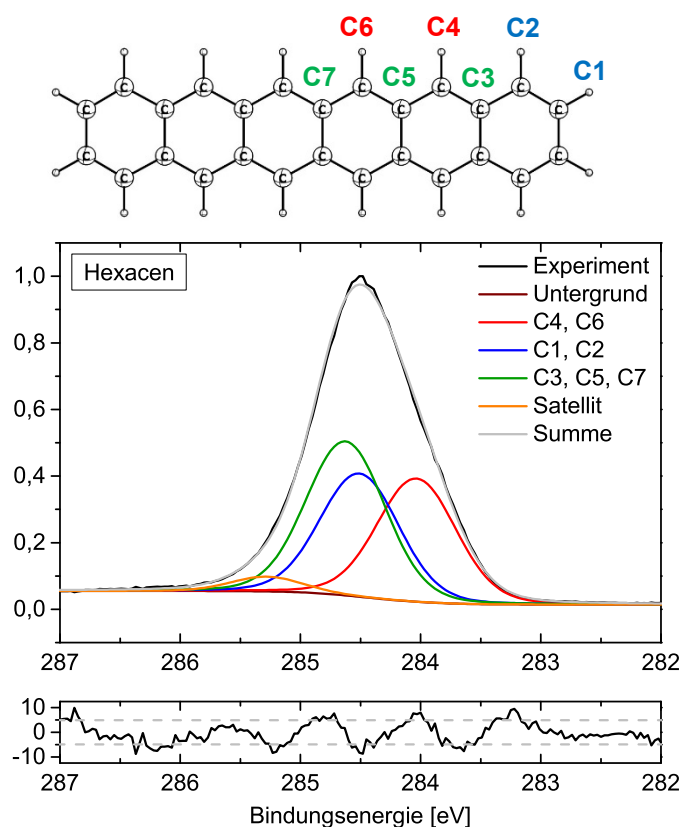
Au  $4p_{3/2}$  (546.7 eV), Au  $4d_{3/2}$  (353.4 eV), Au  $4d_{5/2}$  (335.2 eV), Au  $4f_{5/2}$  (87.7 eV), Au  $4f_{7/2}$  (84.0 eV) und Au  $5p$  (57.1 eV). Nach dem Aufdampfen von 5 nm Hexacen sind die Goldsignale nahezu vollständig unterdrückt und kaum noch im Spektrum zu sehen. Aufgrund der großen Schichtdicke des organischen Films wird die Emission der Röntgenphotoelektronen des Au(110)-Substrats derart geschwächt, dass diese nicht mehr detektiert werden. Andererseits ist bei ca. 284.5 eV ein deutlicher C 1s Peak des Hexacens zu sehen. Wichtig ist an dieser Stelle anzumerken, dass außer dem intensiven C 1s Peak keine weiteren Signale, wie z. B. Sauerstoff O 1s bei 531–532 eV erkennbar sind, die auf mögliche Verunreinigungen der organischen Schicht hindeuten könnten. Nachdem in den XPS Übersichtsspektren Verunreinigungen ausgeschlossen werden konnten, erfolgt die genaue Analyse der C 1s Rumpfniveaueaks und die Messung der Valenzbandspektren. In Abbildung 5.2 werden zunächst die Bindungsenergien (BE) und Peakformen der C 1s Signale von Pentacen, Hexacen und Heptacen näher betrachtet.



**Abb. 5.2:** C 1s Rumpfniveauspektren nach Deposition von 6 nm Pentacen, Hexacen und Heptacen, aufgenommen mit  $h\nu = 1486.7$  eV.

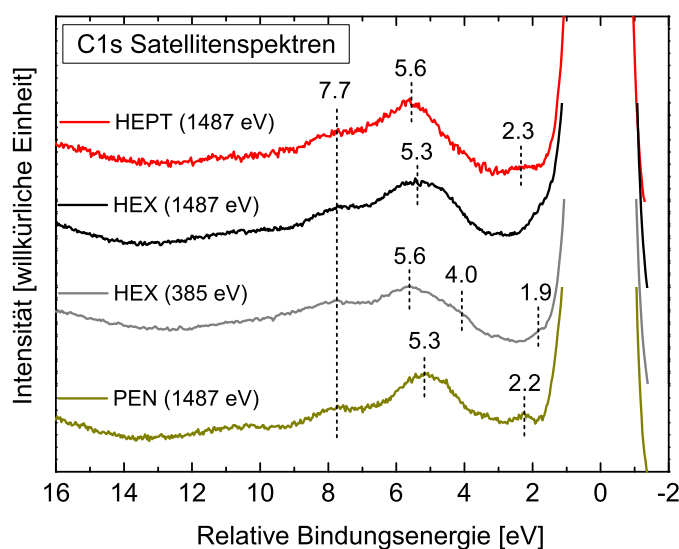
Die C 1s Peakmaxima liegen für Pentacen bei 284.25 eV, für Hexacen bei 284.50 eV und für Heptacen bei einer Bindungsenergie von 284.60 eV. Die Signale nach Deposition von Hexacen und Heptacen sind im Vergleich zu Pentacen zu leicht höherer Energie verschoben. Die C 1s Bindungsenergie von Pentacen ist hierbei in sehr guter Übereinstimmung mit einer litera-

turbekannten 8 Monolagen dicken Pentacenschicht auf Au(111).<sup>[138]</sup> Verglichen mit Pentacen auf reaktiveren Oberflächen, wie zum Beispiel Ag(111), ist die BE auf Au(110) aber deutlich geringer ( $\sim 1.0$  eV).<sup>[139]</sup> Die unterschiedliche C 1s Bindungsenergie zwischen Pentacen auf Au(111) und Ag(111) deutet auf einen anderen Wechselwirkungsmechanismus auf beiden Metallsubstraten hin. Die geringe Zunahme der C 1s BE für Heptacen und Hexacen im Vergleich zu Pentacen ist nur schwer anhand unterschiedlicher Moleküleigenschaften erklärbar, da die kleineren Acene von Benzol bis Pentacen auf Ag(111) keinen eindeutigen Trend in der C 1s Bindungsenergie aufweisen.<sup>[139]</sup> Auf Ag(111) nimmt die C 1s BE von Benzol (285.45 eV) zu Naphthalin (286.15 eV) zuerst zu, dann jedoch für die nächst größeren Acene, wie Anthracen (285.61 eV) und Tetracen (285.27 eV) wieder ab, wobei zwischen Tetracen und Pentacen (285.27 eV) keine Unterschiede mehr auszumachen sind.<sup>[139]</sup> Die geringfügigen Unterschiede könnten hierbei durch Wechselwirkungen an den Grenzflächen verursacht sein. Dies würde auch die literaturbekannten Unterschiede der C 1s Bindungsenergien für Pentacen auf Au(111) und Ag(111) erklären.<sup>[135,139]</sup>



**Abb. 5.3:** Hexacenmolekül mit verschiedenen Kohlenstoffarten (oben) und C 1s Spektrum eines 6 nm Multilagenfilms (unten) von Hexacen aufgenommen mit  $h\nu = 1486.7$  eV mit detailliertem Peakfit und Residuen.

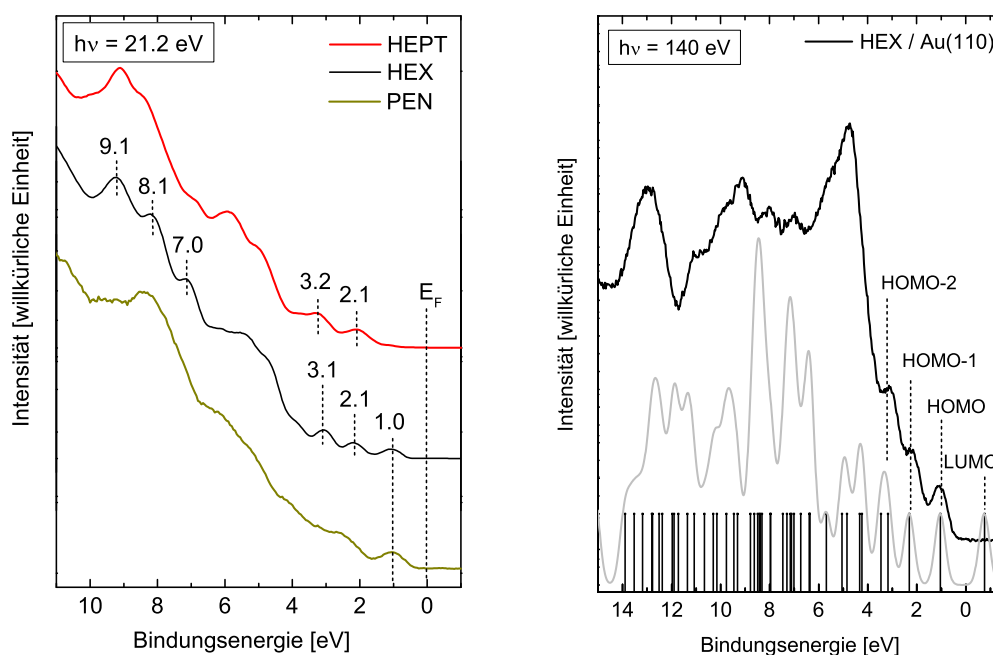
Die C 1s Hauptpeaks setzen sich bei Acenen aus Signalen von Kohlenstoffatomen zusammen, die eine unterschiedliche chemische Umgebung haben. Dies kann sich in einer Änderung der Peakform äußern. Die leicht asymmetrischen Peakformen des C 1s Signale deuten auf unterschiedliche Kohlenstoffkomponenten der Moleküle hin und sind bei Pentacen im Vergleich zu Hexacen und Heptacen am stärksten ausgeprägt (vgl. Spektrenanhang). Dieser Effekt lässt sich besonders eindrucksvoll an Photoelektronenspektren von Pentacen in der Gasphase beobachten.<sup>[106]</sup> In dünnen Filmen ist die Interpretation der Peakform jedoch aufgrund von möglichen intermolekularen Wechselwirkungen im kondensierten Zustand erheblich schwieriger.<sup>[139]</sup> Analog zu Pentacen in der Gasphase kann die Peakform des C 1s Spektrums von Hexacen mit einem Modell aus drei verschiedenen Kohlenstoffkomponenten beschrieben werden.<sup>[106]</sup> Demnach werden Bindungsenergien der äußeren C–H Kohlenstoffatome (C1 und C2), inneren C–H Kohlenstoffatome (C4 und C6) sowie der Kohlenstoffatome ohne C–H Bindung (C3, C5 und C7) unterschieden und entsprechend ihrer Stöchiometrie gewichtet. Demnach existieren im Hexacenmolekül 8 Kohlenstoffatome für die C4/C6, 8 Kohlenstoffatome für die C1/C2 und 10 Kohlenstoffatome für C3/C5/C7 Gruppe. Abbildung 5.3 zeigt den stöchiometrischen Peakfit eines 6 nm Hexacenfilms auf Au(110). Zusätzlich wurde eine kleine Komponente bei höherer BE für Satellitenstrukturen eingefügt. Die daraus abgeleitete Summenkurve stimmt mit dem experimentellen Spektrum sehr gut überein. Die schwarze Kurve unterhalb des gefitteten C 1s Peaks zeigt das Residuum des Fits (gestrichelte graue Linie entspricht der Standardabweichung).



**Abb. 5.4:** Vergrößerung der Satellitenregion der C 1s Rumpfniveauspektren nach Deposition von 6 nm Pentacen, Hexacen und Heptacen bei unterschiedlichen Anregungsenergien ( $h\nu = 1487$  eV und 385 eV).

Neben den C 1s Hauptpeaks lassen sich bei höherer Bindungsenergie C 1s Satelliten beobachten. Die Satellitenstruktur der C 1s Photoelektronenspektren nach Deposition von Heptacen, Hexacen und Pentacen ist in Abbildung 5.4 vergrößert dargestellt und kann wichtige Informationen über die unbesetzten elektronischen Zustände liefern. Diese Strukturen kommen durch einen Verlust der kinetischen Energie der Photoelektronen aufgrund gleichzeitiger Elektronenanregung (vor allem  $\pi \rightarrow \pi^*$  Übergänge) zustande und werden auch als *shake-up* Strukturen bezeichnet. Obwohl für Benzol die vorhergesagten Übergänge gut mit dem Experiment übereinstimmen, wird die theoretische Beschreibung mit zunehmender Molekülgröße deutlich komplizierter. Dies liegt hauptsächlich an der steigenden Anzahl der elektronischen Zustände, weshalb das *shake-up* Spektrum aus einer Fülle an Peaks und Schultern besteht.<sup>[139]</sup> Aus diesem Grund wird der C 1s Satellitenbereich von Hexacen bei zwei verschiedenen Anregungsenergien gezeigt und mit den Satellitenspektren von Heptacen und Pentacen qualitativ verglichen. Bei gleicher Anregungsenergie von  $h\nu = 1487$  eV gibt es nur geringe Unterschiede zwischen Heptacen, Hexacen und Pentacen. Für alle drei Moleküle sind bei 10.3, 7.7 und 5.6–5.3 eV sehr ähnliche Strukturen erkennbar, die auch mit literaturbekannten Daten für Pentacen sehr gut übereinstimmen.<sup>[139]</sup> Die Peakform des Hexacen Satellitenspektrums ändert sich jedoch in Abhängigkeit der Anregungsenergie. Das oberflächensensitivere Spektrum mit  $h\nu = 385$  eV zeigt zwei Strukturen bei etwa 5.6 and 4.0 eV, die auch bei C 1s Spektren von Pentacen auf Ag(111) mit  $h\nu = 334$  eV (5.6 and 4.5 eV) auftreten.<sup>[139]</sup> Die Struktur, die bei niedrigster Energie für Hexacen sichtbar ist, überlappt mit dem C 1s Hauptpeak und zeigt eine Schulter bei etwa 1.9 eV. Für Heptacen kann bei 2.3 eV eine Satellitenstruktur beobachtet werden, die mit Pentacen gut vergleichbar ist. Satelliten mit noch geringerer relativer Bindungsenergie kommen aufgrund von HOMO–LUMO *shake-up* Prozessen zu Stande, werden jedoch vom Hauptpeak überlagert und sind daher in den abgebildeten Spektren nicht sichtbar.<sup>[139]</sup> Insgesamt weisen die Satellitenstrukturen von Hexacen und Heptacen ein typisches Muster für große Acene auf, was andeutet, dass die Filmpräparationen auf Au(110) erfolgreich waren.

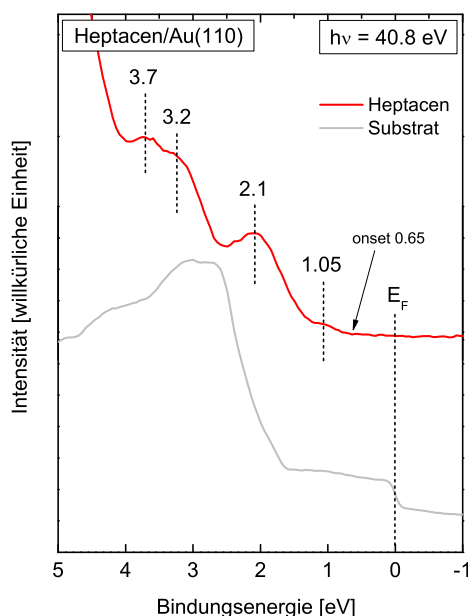
Im Folgenden werden die Zustandsdichten der besetzten Molekülorbitale der Acenfilme durch UPS Messungen mit unterschiedlichen Anregungsenergien untersucht. Im Gegensatz zu kleineren Acenen sind die Valenzbandspektren von Heptacen, Hexacen und Pentacen deutlich komplexer, was sich durch eine Zunahme der Molekülorbitale bei größerer Anzahl anellierter Ringe erklären lässt.



**Abb. 5.5:** Valenzbandspektren nach Deposition von 6 nm Pentacen, Hexacen und Heptacen bei senkrechter Emission und Anregung mit HeI Strahlung ( $h\nu = 21.2$  eV), links. Hexacen Valenzbandspektrum aufgenommen mit Synchrotronstrahlung ( $h\nu = 140$  eV) und berechnete MO Energien (DFT, B3LYP/6-31G\*) mit Gaussverbreiterung (FWHM 0.5 eV), rechts.

Die mit  $h\nu = 21.2$  eV gemessenen Spektren zeigen für Hexacen und Pentacen das HOMO-Maximum bei einer Bindungsenergie von etwa 1.0 eV, während nach Deposition von Heptacen in diesem Energiebereich zunächst kein eindeutiges Signal abgrenzbar ist. Für Pentacen beträgt der HOMO onset 0.5 eV und ist damit ähnlich zu literaturbekannten Werten von Pentacen auf Au-Oberflächen,<sup>[135,140]</sup> allerdings geringer im Vergleich zu Pentacen auf reaktiveren Substraten wie Ag oder Cu.<sup>[139,141]</sup> Der HOMO onset für Hexacen liegt bei ungefähr 0.6 eV und deutet eine leicht veränderte Peakbreite des HOMO im Vergleich zu Pentacen an. Kleine Unterschiede in den Energiewerten, die sich auch in C 1s Bindungsenergien zeigen können durch leicht veränderte Pinning-Energiewerte des Fermi-niveaus in der Bandlücke organischer Halbleiter wie in diesem Fall für Pentacen und Hexacen an der Au(110)-Grenzfläche verursacht sein. Bei höheren Bindungsenergien treten im Bereich 2–4 eV für Heptacen und Hexacen ähnliche Valenzbandstrukturen auf, die sich deutlich von Pentacen unterscheiden. Während es für Pentacen nur eine breite Struktur bei 2.6 eV gibt, lassen sich bei Hexacen und Heptacen zwei gut aufgelöste Peaks bei 2.1 and 3.1/3.2 eV abgrenzen. Diese beiden Strukturen sind auch in hochaufgelösten VB-Spektren von Hexacen zu sehen, die mit Synchrotronstrahlung bei  $h\nu =$

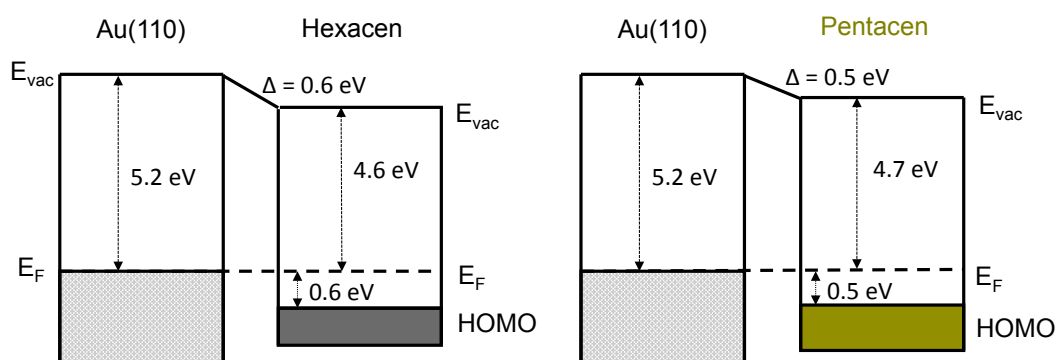
140 eV gemessen wurden. Sie können beim Vergleich mit DFT-Rechnungen (B3LYP/6-31G\*) dem HOMO-1 und HOMO-2 des Hexacens zugeordnet werden. Insgesamt stimmen die Energiepositionen der Valenzbandpeaks von Hexacen sehr gut mit den berechneten Energien der Molekülorbitale (schwarze Balken in Abbildung 5.5) überein, wenn die Energie des berechneten HOMO auf 1.05 eV gesetzt wird. Für hochgeordnete Molekülfilme kann die Winkelverteilung der emittierten Photoelektronen wertvolle Informationen über deren elektronische Struktur liefern.<sup>[94,95,96,97]</sup> ARUPS-Messungen an einem 5 nm dicken Hexacenfilm auf Au(110) zeigten jedoch sowohl in  $k_x$  als auch  $k_y$  Richtung keine eindeutige Dispersion der HOMO Intensitäten (siehe Spektrenanhang), was vermuten lässt, dass die Moleküle auf Au(110) nicht stark geordnet sind.



**Abb. 5.6:** Valenzbandspektren nach Deposition von 6 nm Heptacen auf Au(110), aufgenommen mit  $h\nu = 40.8$  eV. Vergrößerte Darstellung des Bereichs bei niedriger Bindungsenergie.

Zur genaueren Analyse der Heptacenfilme wird ein HeII ( $h\nu = 40.8$  eV) Valenzbandspektrum einer 6 nm Schicht auf Au(110) diskutiert (Abb. 5.6). Im Gegensatz zur Anregung mit HeI ( $h\nu = 21.2$  eV) wird dieses weniger stark von Heliumsatelliten im Bereich niedriger Bindungsenergien beeinflusst. Das Spektrum zeigt ähnliche Signale wie mit  $h\nu = 21.2$  eV (vgl. Abb. 5.5). Bei etwa 1.05 eV unterhalb des Fermi-niveaus lässt sich allerdings eine neue, wenngleich wenig intensive Struktur detektieren. Gut abgrenzbare Signalintensitäten treten hingegen

erst bei höheren Bindungsenergien von 2.1, 3.2 und 3.7 eV auf. Wegen des kleiner werdenden HOMO–LUMO Abstands von Pentacen zu Heptacen kann die Struktur bei 2.1 eV jedoch nicht dem HOMO von Heptacen zugeordnet werden. Das Signal bei 1.05 eV hätte eine vergleichbare Bindungsenergie wie das HOMO von Hexacen oder Pentacen auf Au(110), allerdings wäre eine stärkere Intensität zu erwarten. Diese Resultate lassen daher vermuten, dass bei der physikalischen Gasphasenabscheidung von Heptacen auf die Au(110)-Oberfläche kein mit Pentacen oder Hexacen vergleichbarer Molekülfilm entstanden ist.



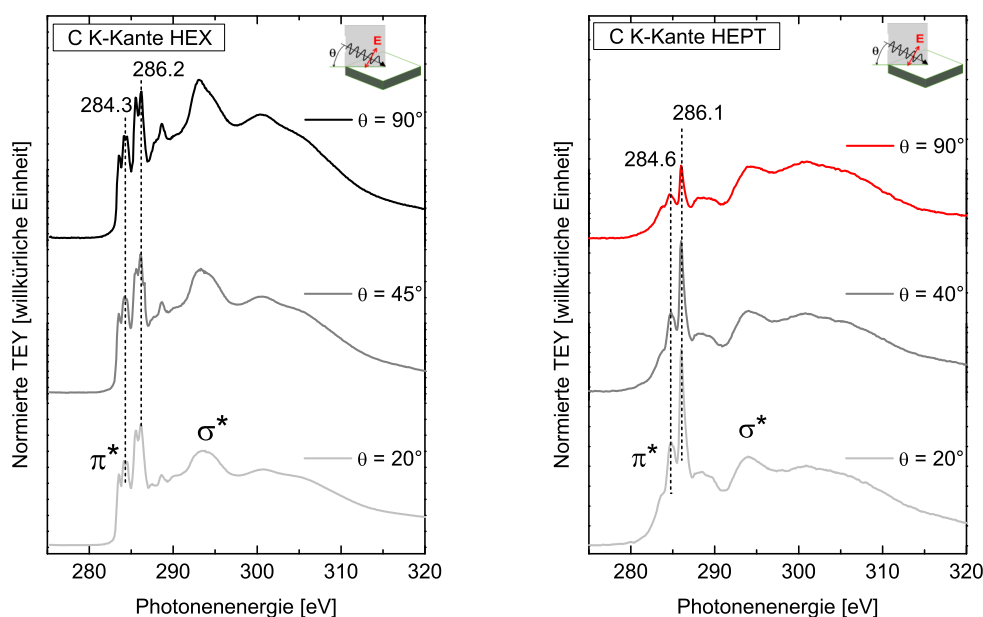
**Abb. 5.7:** Schematische Energieniveaudiagramme nach Bestimmung der HOMO onset Positionen und den Austrittsarbeiten von Substrat und Molekülschichten: Hexacen (links) und Pentacen (rechts) auf Au(110). Die Schichtdicke beträgt etwa 6 nm.

Für Pentacen und Hexacen auf Au(110) lassen sich aus den Energieniveaudiagrammen (Abb. 5.7) die Austrittsarbeiten oder Ionisationspotentiale sowie die Grenzflächendipole bestimmen. Diese Werte können jedoch stark von der Orientierung der Moleküle abhängen.<sup>[69]</sup> Die Austrittsarbeit von Au(110) beträgt 5.2 eV. Sie wird nach Adsorption der Moleküle kleiner. Hexacen hat mit 4.6 eV eine ähnliche Austrittsarbeit wie Pentacen (4.7 eV) und das gleiche Ionisationspotential (5.2 eV). Für Heptacen auf Au(110) wurde mit 4.2 eV hingegen eine deutlich geringere Austrittsarbeit gemessen (hier nicht dargestellt).

### Röntgenabsorptionsspektroskopie

Mittels XAS lassen sich Informationen über die unbesetzten Zustände erfassen und Aussagen zur Orientierung der Moleküle treffen. Die Absorptionsspektren der C K-Kante nach Deposition von 4–5 nm Hexacen und Heptacen auf Au(110) sind in Abbildung 5.8 dargestellt und zeigen die Röntgenabsorption für drei verschiedene Winkel der einfallenden p-polarisierten Synchrotronstrahlung. Hierbei wurde der Polarwinkel  $\theta$  verändert, während die azimutale Orientierung der einfallenden Strahlung in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung des Au(110)-Substratkristalls beibehalten wurde.





**Abb. 5.8:** XAS-Spektren der C K-Kante nach Deposition von 4–5 nm Hexacen (links) und Heptacen (rechts) auf Au(110) als Funktion des Winkels  $\theta$  zwischen der Oberflächennormalen und dem elektrischen Feldvektor der p-polarisierten Synchrotronstrahlung. Die niederenergetischen Strukturen (< 290 eV) entsprechen den  $\pi^*$  Resonanzen, während die Strukturen oberhalb von 290 eV  $\sigma^*$  Resonanzen zeigen.

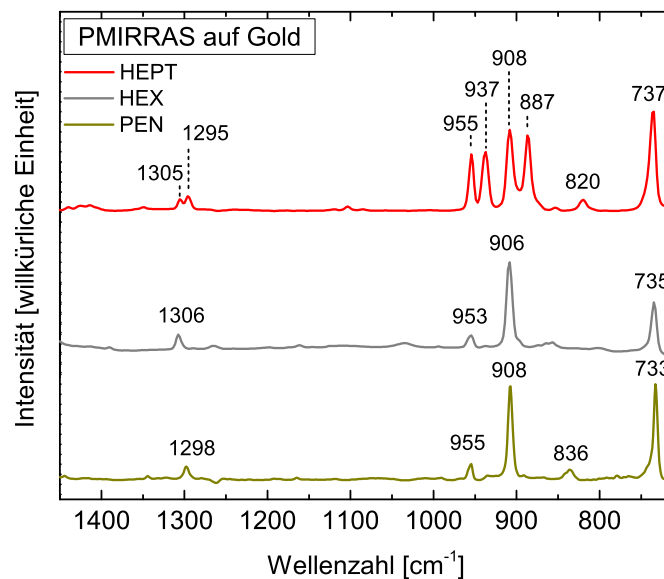
Bei den niedrigeren Photonenergien werden grundsätzlich Übergänge in  $\pi^*$  Orbitale beobachtet, während bei höheren Photonenergien (> 290 eV) Übergänge in  $\sigma^*$  Orbitale dominieren. Für Hexacen können bei Energien < 290 eV zwei Peakgruppen unterschieden werden, welche eine zusätzliche Aufspaltung zeigen (283.6/284.3 eV und 285.6/286.2 eV). Analog zu Pentacen lassen sich für Hexacen Strukturen unterhalb 285.0 eV als Übergänge ins LUMO interpretieren, während Peaks im Energiebereich von 285–287 eV dem zweitniedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO+1) zugeschrieben werden.<sup>[106,107]</sup> Theoretische berechnete NEXAFS-Spektren von Anthracen und Tetracen konnten zeigen, dass die Intensität der ersten Peakgruppe im  $\pi^*$  Bereich vor allem durch die mittleren C–H Kohlenstoffatome (vgl. Hexacen C6-Atom in Abb. 5.3) bestimmt ist. Hingegen wird der zweite Peak maßgeblich durch Anregung mittlerer Kohlenstoffatome (vgl. Hexacen C7-Atom in Abb. 5.3) verursacht, die keine Wasserstoffatome tragen.<sup>[142]</sup> In NEXAFS-Spektren von Benzol bis Pentacen lässt sich ein Trend beobachten, wonach mit größer werdender Acenlänge die Strukturen im  $\pi^*$  Bereich eine komplexere Form annehmen.<sup>[107,142,143]</sup> Die breiten Signale jenseits von 290 eV sind Übergän-

ge ins  $\sigma^*$  Orbital. Die Intensität der C 1s- $\pi^*$  Übergänge für die hier untersuchten Hexacenfilme (Multilag) ist nahezu unabhängig von der Polarisierung der einfallenden Strahlung, was zeigt, dass die Moleküle vorzugsweise nicht flach liegen, sondern möglicherweise in einer für Hexacenkristalle typischen Fischgrätenstruktur angeordnet sind.<sup>[12]</sup> Bei flach liegenden Molekülen (*face on*) wäre in diesem Zusammenhang eine starke Abhängigkeit der Intensitätsverhältnisse zwischen  $\pi^*$  und  $\sigma^*$  Resonanzen vom Einfallswinkel  $\theta$  der p-polarisierten Strahlung zu erwarten.

Die XAS-Signale nach der Deposition von Heptacen auf Au(110) unterscheiden sich vor allem im Bereich der  $\pi^*$  Resonanzen deutlich von Hexacen und Pentacen auf Goldsubstraten.<sup>[107]</sup> Die beiden intensiven Peaks bei 284.6 und 286.1 eV zeigen zum einen keine weitere Signalaufspaltung und zum anderen mit 1.5 eV auch eine geringere Energiedifferenz als die LUMO und LUMO+1 Peaks von Hexacen ( $\Delta E = 1.9$  eV). Im Gegensatz zu Hexacen lässt sich nach der Deposition von 5 nm Heptacen auf Au(110) eine stärkere Winkelabhängigkeit der C 1s- $\pi^*$  Übergänge beobachten, während sich die C 1s- $\sigma^*$  Resonanzen nahezu unabhängig von der Polarisierung der einfallenden Strahlung darstellen. Die  $\pi^*$  Signale von Heptacen (284.6 und 286.1 eV) zeigen allerdings eine ähnliche Peakform wie zum Beispiel Anthracen auf Au(111), wo im  $\pi^*$  Bereich zwei scharfe Strukturen bei 284.5 und 285.8 eV zu finden sind.<sup>[144]</sup> Die deutlich sichtbaren Unterschiede in den Photoelektronen- und Röntgenabsorptionsspektren nach der Deposition von Heptacen auf Au(110) im Vergleich zu Hexacen und Pentacen (s.o.) erfordern eine weitergehende Oberflächenanalytik.

#### IR-Analytik der Molekülfilme auf Au(110)

Im Anschluss an die PES-Messungen der Acenfilme erfolgten daher Untersuchungen mittels polarisationsmodulierter Infrarot-Reflektions-Absorptions-Spektroskopie (PMIRRAS). Als Referenzmessung dient ein 6 nm dicker Pentacenfilm auf einer Goldfolie.



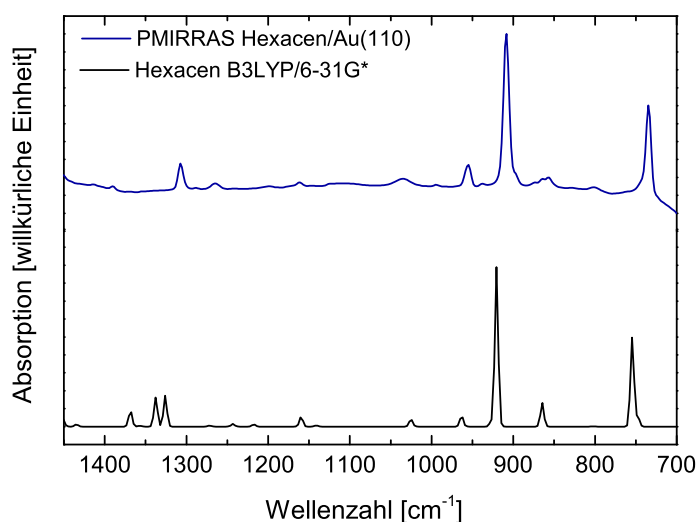
**Abb. 5.9:** PMIRRAS Spektren nach Deposition von Pentacen auf Goldfolie, sowie Hexacen und Heptacen auf Au(110). Die Schichtdicken betragen 5–6 nm.

Dieser zeigt in Abbildung 5.9 die intensiven und für Acene typischen Absorptionbanden der *out of plane* CH-Deformationsschwingungen bei 908 und 733  $\text{cm}^{-1}$ , sowie weitere weniger intensive IR-Absorptionsbanden bei 1298, 955 und 836  $\text{cm}^{-1}$ . Die Schwingungsbanden stimmen allesamt mit literaturbekannten PMIRRAS-Signalen von Pentacen auf Gold sehr gut überein.<sup>[145,146]</sup> Das PMIRRAS-Spektrum des 6 nm Hexacenfilms auf Au(110) zeigt ebenfalls die beiden acentypischen Absorptionsbanden bei 906 und 735  $\text{cm}^{-1}$  (CH-Deformationsschwingungen, *out of plane*) sowie weitere schwache Signale bei 1306, 953 und 865  $\text{cm}^{-1}$ . Die Intensitätsverhältnisse sowie die energetische Lage der Schwingungsbanden sind mit den PMIRRAS-Signalen von Pentacen sehr gut vergleichbar und darüber hinaus in guter Übereinstimmung mit bereits publizierten IR-Spektren von Hexacen als Feststoff oder in Form matrixisolierter Moleküle.<sup>[12,61]</sup> Für den Heptacenfilm auf Au(110) sind Absorptionsbanden bei 737  $\text{cm}^{-1}$  sowie vier intensive Signalen bei 955, 937, 908 und 887  $\text{cm}^{-1}$  beobachtbar. Hier zeigt sich ein deutlicher Unterschied im Vergleich zu Pentacen und Hexacen auf Gold. Zum einen sind bei 937 und 887  $\text{cm}^{-1}$  zwei neue IR-Banden sichtbar. Zum anderen gewinnt das bereits bei Pentacen und Hexacen beobachtbare Signal bei 955  $\text{cm}^{-1}$  stark an Intensität, während die Schwingungsbande bei 908  $\text{cm}^{-1}$  in Relation zum Signal bei 737  $\text{cm}^{-1}$  etwas weniger intensiv erscheint. Desweiteren treten im Bereich höherer Wellenzahlen zwei Peaks bei 1295 und 1305  $\text{cm}^{-1}$  auf. Die Frage, ob die starken spektralen Differenzen möglicherweise der Methode PMIRRAS geschuldet sind, konnte anhand Kontrollmessungen durch ATR-Infrarotspektroskopie derselben Proben ausge-

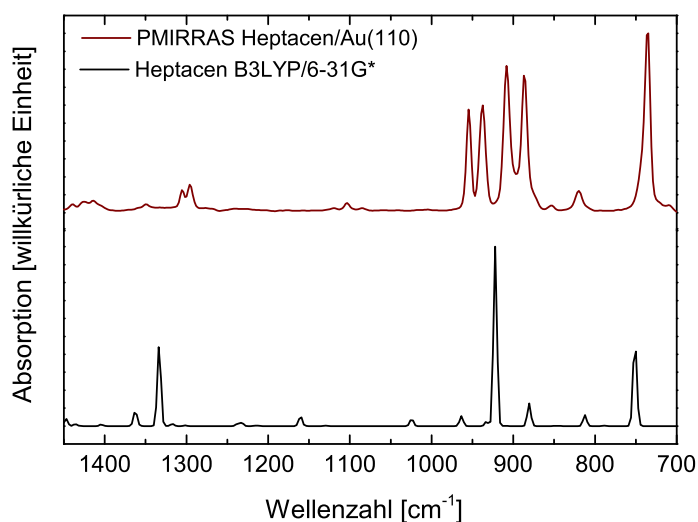
geschlossen werden (siehe Spektrenanhang). Unabhängig von der Spektroskopieart ließen sich die gleichen IR-Banden detektieren. Ebenso wurde der Heptacenfilm auf Strahlenschäden untersucht, indem eine frisch präparierte Probe mittels PMIRRAS gemessen wurde, ohne dass zuvor eine Charakterisierung mit Röntgen- oder UV-Photoelektronenspektroskopie erfolgte. Auch hier zeigte sich keine Veränderung zu dem in Abbildung 5.9 dargestellten Heptacenspektrum.

#### Vergleich der IR-Signale mit quantenchemischen Rechnungen

Zur weiteren Untersuchung der nun auch mittels PMIRRAS-Messungen beobachtbaren Unterschiede zwischen Heptacen und Hexacen wurden DFT-Rechnungen (B3LYP/6-31G\*) zur Bestimmung der theoretisch erwartbaren Schwingungsbanden durchgeführt. Im Folgenden werden die experimentellen Spektren mit quantenchemisch berechneten IR-Schwingungsbanden der Einzelmoleküle verglichen.



**Abb. 5.10:** PMIRRAS von Hexacen auf Au(110) im Vergleich zur DFT-Molekülrechnung (B3LYP/6-31G\*, GP-FWHM 5 cm<sup>-1</sup>).



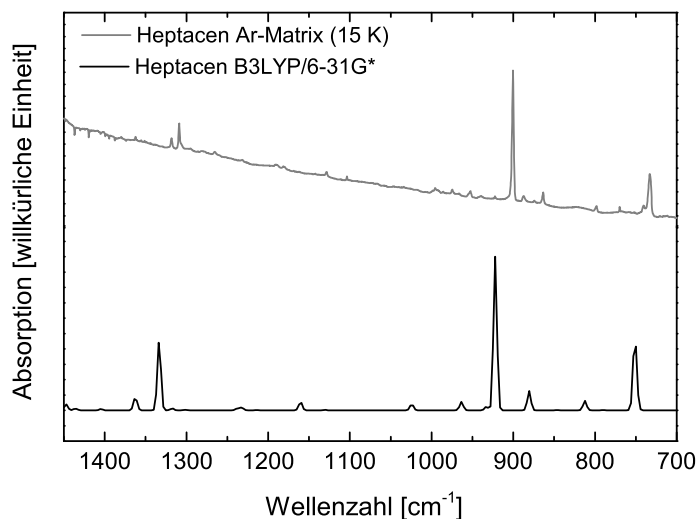
**Abb. 5.11:** PMIRRAS von Heptacen auf Au(110) im Vergleich zur DFT-Molekülrechnung (B3LYP/6-31G\*, GP-FWHM 5 cm<sup>-1</sup>).

Für Hexacen sind die experimentell gemessenen IR-Absorptionsbanden des Molekülfilms auf Au(110) sowohl bezüglich der energetischen Lage der IR-Schwingungen, als auch im Hinblick auf die Intensitätsverhältnisse mit den berechneten Werten in sehr guter Übereinstimmung (Abb. 5.10). Deutliche Differenzen sind jedoch beim Vergleich des mehrere Nanometer dicken Heptacenfilms auf Au(110) mit den theoretisch ermittelten Schwingungen des Einzelmoleküls ersichtlich (Abb. 5.11). Während die berechneten IR-Absorptionsbanden zwischen Hexacen und Heptacen eine starke Ähnlichkeit aufweisen, treten in den experimentellen Spektren insbesondere im Bereich 960–880 cm<sup>-1</sup> große Unterschiede zwischen diesen beiden Molekülen auf. Die genauen Werte der experimentellen PMIRRAS-Messungen und der theoretisch ermittelten IR-Absorptionsbanden im Bereich 1450–700 cm<sup>-1</sup> sind in Tabelle 5.1 gegenübergestellt.

**Tab. 5.1:** Vergleich der experimentell bestimmten PMIRRAS Schwingungsbanden der Molekülfilme auf Au(110) mit theoretisch berechneten Schwingungsfrequenzen (B3LYP/6-31G\*) von Heptacen und Hexacen nach Geometrieoptimierung. Die Intensitäten werden relativ zur CH-Deformationsschwingung  $\delta(\text{C-H})$  bei  $921\text{ cm}^{-1}$  (Hexacen) bzw.  $922\text{ cm}^{-1}$  (Heptacen) angegeben, wobei nur Signale mit  $I \geq 10\%$  und der Bereich  $1450\text{--}700\text{ cm}^{-1}$  näher betrachtet werden.

Hexacen		Heptacen	
$\omega_{\text{theor}}/\text{cm}^{-1}$ ( $I_{\text{rel}}/\%$ )	$\nu_{\text{exp}}/\text{cm}^{-1}$	$\omega_{\text{theor}}/\text{cm}^{-1}$ ( $I_{\text{rel}}/\%$ )	$\nu_{\text{exp}}/\text{cm}^{-1}$
1369 (10)	-	-	-
1338 (19)	1306	1333 (47)	1305
1326 (19)	-	-	1295
	953		955s
	-		935s
921 (100)	906s	922 (100)	908s
	-		887s
865 (15)	-	881 (13)	820
755 (57)	735s	752 (45)	737s

Demgegenüber zeigt ein Vergleich des IR-Spektrum von matrixisoliertem Heptacen (15 K, Ar) mit den quantenchemisch berechneten Schwingungsbanden eine sehr gute Übereinstimmung.

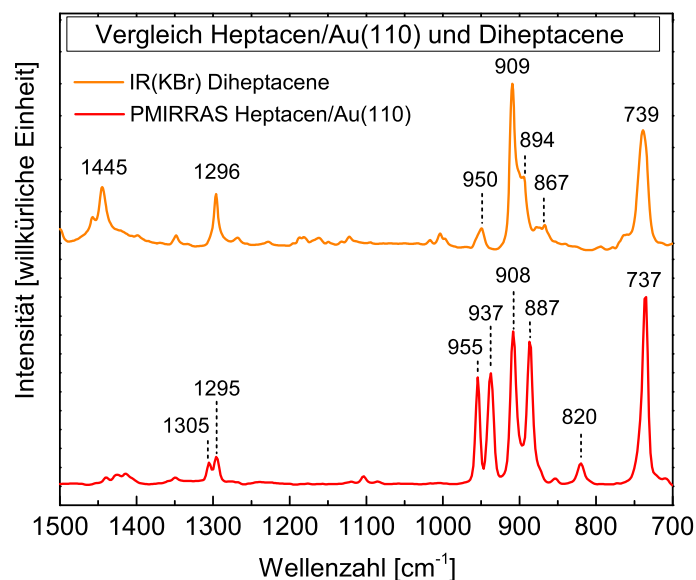


**Abb. 5.12:** Matrix-IR-Spektrum von Heptacen (Ar, 15 K) im Vergleich zur DFT-Rechnung (B3LYP/6-31G\*, GP-FWHM  $5\text{ cm}^{-1}$ ).

#### Anmerkungen und Diskussion zu den Heptacenfilmen auf Au(110)

Aufgrund der ausgeprägten Ähnlichkeit der Spektren zwischen Hexacen- und Pentacenfilmen und den deutlichen Differenzen zu Heptacenfilmen auf Au(110) sollen an dieser Stelle

mögliche Erklärungen diskutiert werden. Zunächst sei bemerkt, dass die XPS Übersichtsspektren aller aufgedampften organischen Moleküle neben dem C 1s Peak ausschließlich Signale des Substrats zeigen, die je nach Schichtdicke unterschiedlich stark unterdrückt sind. Eine Reaktion mit Sauerstoff oder anderen Elemente kann aus diesem Grund ausgeschlossen werden. Heptacen ist ein hochreaktives Molekül und im Vergleich zu Hexacen um ein Vielfaches instabiler. Im Festkörper könnte Heptacen daher starke intermolekulare  $\pi$ - $\pi$  Wechselwirkungen ausbilden, die andere Eigenschaften im Film hervorbringen könnten. Wenngleich eine Dimerisierung der Heptacenmoleküle im dicken Film eine naheliegende Vermutung ist, so scheint diese nicht vollständig zu **9a/9b** abzulaufen. Beim Vergleich der PMIRRAS Spektren der Heptacenfilme auf Au(110) und den IR(KBr)-Spekten der Diheptacene **9a/9b** zeigt sich keine Übereinstimmung (Abb. 5.13).



**Abb. 5.13:** Vergleich der PMIRRAS-Spektren von 6 nm Heptacen auf Au(110) mit IR(KBr)-Absorptionsspektren der Diheptacene.

Zusätzliche IR-Signale bei organischen Molekülfilmen könnten auch Folge eines *Davydov-Splittings* sein.<sup>[69]</sup> FTIR-Spektren stehender Perfluorpentacenfilme auf SiO<sub>x</sub>-Substraten zeigen im Bereich 1000–900 cm<sup>-1</sup> eine Aufspaltung der C–F und C–C *in plane* Schwingungen.<sup>[69]</sup> Im Gegensatz dazu lassen sich bei Pentacenfilmen auf dem gleichen Substrat kein *Davydov-Splitting* der C–H *out of plane* Schwingungen beobachten.<sup>[69]</sup> IR-Messungen an Pentacenkristallen, die aus der Gasphase erzeugt wurden, konnten hingegen den Heptacenfilmen ähnliche intensive Signale im Bereich 1000–800 cm<sup>-1</sup> hervorbringen, wenn Strahlung senkrecht zur Achse der Nadeln polarisiert war.<sup>[122]</sup> Diese Signale konnten jedoch weder in PMIRRAS- noch in

ATR-Spektren der hier untersuchten Pentacen- oder Hexacenfilme beobachtet werden. Aus diesen Gründen ist davon auszugehen, dass sich Heptacen im Film deutlich anders verhält als Hexacen oder Pentacen. Wenngleich eine vollständige Dimerisierung zu **9a/9b** unwahrscheinlich ist, könnte es jedoch sein, dass die Dimerisierung der Heptacenmoleküle im Film nicht vollständig ablief und hierbei nur eine der beiden C–C Bindungen bei der Reaktion von Heptacen **2** zu Diheptacen **9a/9b** geschlossen wurde. Vorstellbar wäre aber auch, dass eine Mischung aus Heptacen, Diheptacenen **9a/9b** und teildimerisierten Molekülen vorliegt.

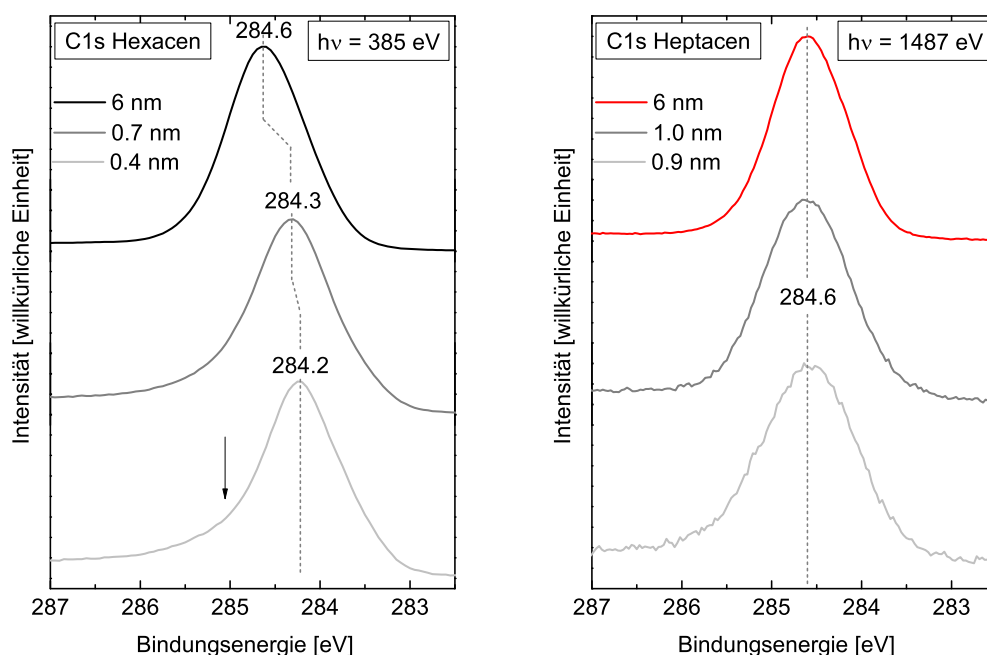
### 5.1.2 Grenzflächeneigenschaften und Orientierung von Acen-Monolagen

Im Anschluss an die Oberflächenanalytik der dicken Filme erfolgt die Untersuchung der elektronischen Grenzflächeneigenschaften von Hexacen und Heptacen auf Au(110). Hierfür wurden ultradünne Filme mit einer Schichtdicke von wenigen Monolagen auf Au(110) hergestellt und mittels PES und XAS analysiert. Die Daten werden mit den bereits dargestellten Multilagenfilmen verglichen.

#### Photoelektronenspektroskopie

Aus schichtdickenabhängigen C 1s Photoelektronenspektren können wichtige Informationen über Wechselwirkungen zwischen den organischen Molekülen und Au(110) an der Grenzfläche erhalten werden. Für Hexacen auf Au(110) verändert sich mit abnehmender Schichtdicke die C 1s Bindungsenergie von 284.6 eV im 6 nm Film zu kleineren Energiewerten und beträgt für die 0.4 nm Schicht (etwa eine Monolage) 284.2 eV (Abb. 5.14). Wegen überlagerten Beiträgen unterschiedlicher Kohlenstoffatome sind starke Änderungen in der Peakform jedoch kaum ersichtlich. Für die Monolage ist die C 1s Peakform weniger symmetrisch im Vergleich zum 6 nm Film und es deutet sich zunehmende Intensität bei höherer BE an. Starke Wechselwirkungen können hingegen auf reaktiven Oberflächen beobachtet werden, wie in C 1s Spektren von Acenen auf Cu Oberflächen bereits gezeigt wurde.<sup>[141,147,148]</sup> Die Wechselwirkung zwischen Hexacen auf Au(110) scheint demnach etwas geringer zu sein, da in den C 1s Photoemissionsspektren keine Peakformänderungen zu sehen sind (Abb. 5.14). Die geringeren C 1s Bindungsenergien der Hexacenmonolagen sind typisch für organische Moleküle an Metallgrenzflächen, und Energieshifts im Bereich von 0.3–0.5 eV können durch Polarisierungseffekte (Bildladung) an der Hexacen-Gold-Grenzfläche nach Emission eines Photoelektrons erklärt werden.<sup>[149]</sup>



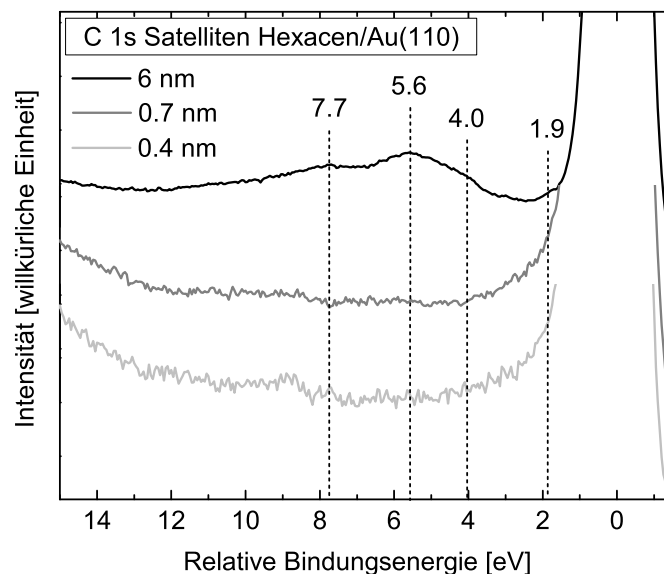


**Abb. 5.14:** C 1s Rumpfniveauspektren von Hexacen auf Au(110) als Funktion der Schichtdicke, aufgenommen mit  $h\nu = 385$  eV, links. C 1s Rumpfniveauspektren von Heptacen auf Au(110) als Funktion der Schichtdicke, aufgenommen mit  $h\nu = 1487$  eV, rechts.

Die C 1s Spektren von Hexacen zeigen insgesamt keine klaren Zeichen einer starken Wechselwirkung oder Bandverbiegung an der Grenzfläche.

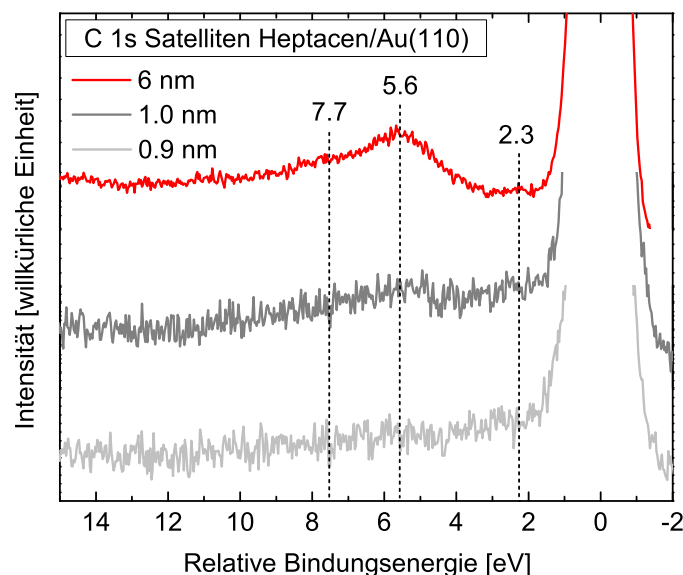
Für den 6 nm Heptacenfilm auf Au(110) ergibt sich eine C 1s BE von 284.6 eV, welche mit dem 6 nm Hexacenfilm gut vergleichbar ist. Im Gegensatz zu Hexacen lässt sich bei Heptacen auf Au(110) jedoch keine schichtdickenabhängige Veränderung der C 1s Bindungsenergie beobachten.

Ausgeprägte Veränderungen zeigt hingegen die C 1s Satellitenregion als Funktion der Schichtdicke. Die zum C 1s Hauptpeak relativen Bindungsenergien für 0.4, 0.7 und 6 nm dicke Hexacenschichten bei  $h\nu = 385$  eV sind in Abbildung 5.15 dargestellt. Mit abnehmender Schichtdicke bis zu einer Monolage verschwinden nahezu alle Satellitenstrukturen bei 7.7, 5.6, 4.0, und 1.9 eV. Diese Veränderungen deuten auf eine elektronische Wechselwirkung zwischen den Hexacenmonolagen und dem Au(110) Substrat hin und geben einen ersten Hinweis auf eine elektronische Kopplung des aromatischen  $\pi$ -Systems mit dem Au(110) Substrat.<sup>[150,151]</sup>



**Abb. 5.15:** Satellitenregion des Hexacen C 1s Rumpfniveauspektrums als Funktion der Schichtdicke für Hexacen auf Au(110), aufgenommen mit  $h\nu = 385$  eV.

Die C 1s Satellitenspektren der 0.9, 1.0 und 6.0 nm dicken Heptacenfilme auf Au(110) wurden mit  $h\nu = 1487$  eV gemessen (Abb. 5.16). Insgesamt sind die schichtdickenabhängigen Satellitenstrukturen sehr gut mit denen des Hexacen auf Au(110) vergleichbar, welches mit einer geringeren Anregungsenergie aufgenommen wurde (Abb. 5.15).

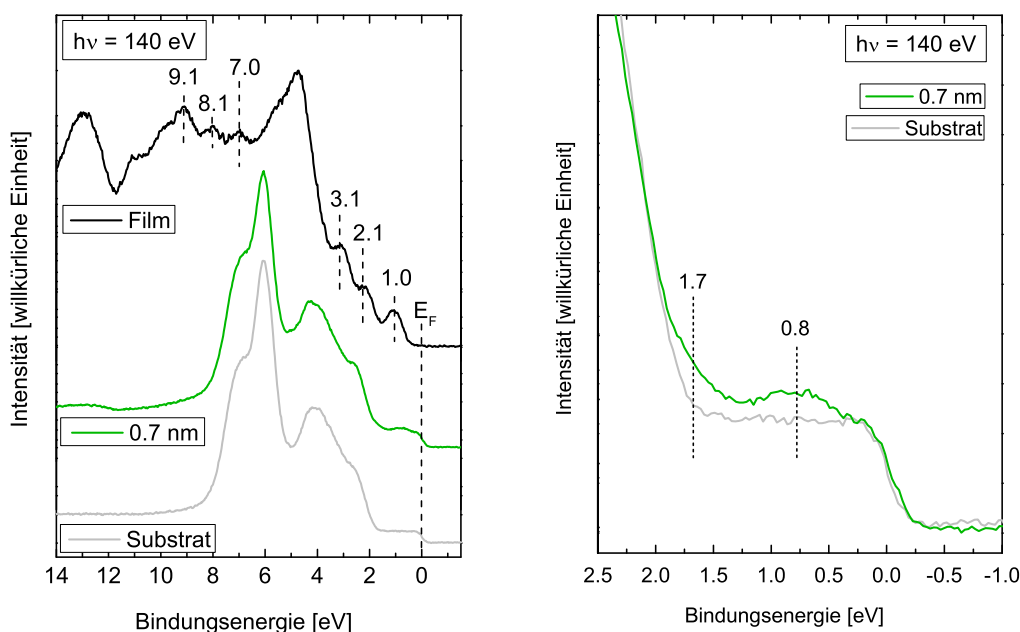


**Abb. 5.16:** Satellitenregion des Heptacen C 1s Rumpfniveauspektrums als Funktion der Schichtdicke für Heptacen auf Au(110), aufgenommen mit  $h\nu = 1487$  eV.

Die relativen Bindungsenergien zum C 1s Hauptpeak betragen im dicken Film 7.7, 5.6 und 2.3 eV, wobei niederenergetische Satellitenstrukturen vom Hauptpeak überlagert sein können.

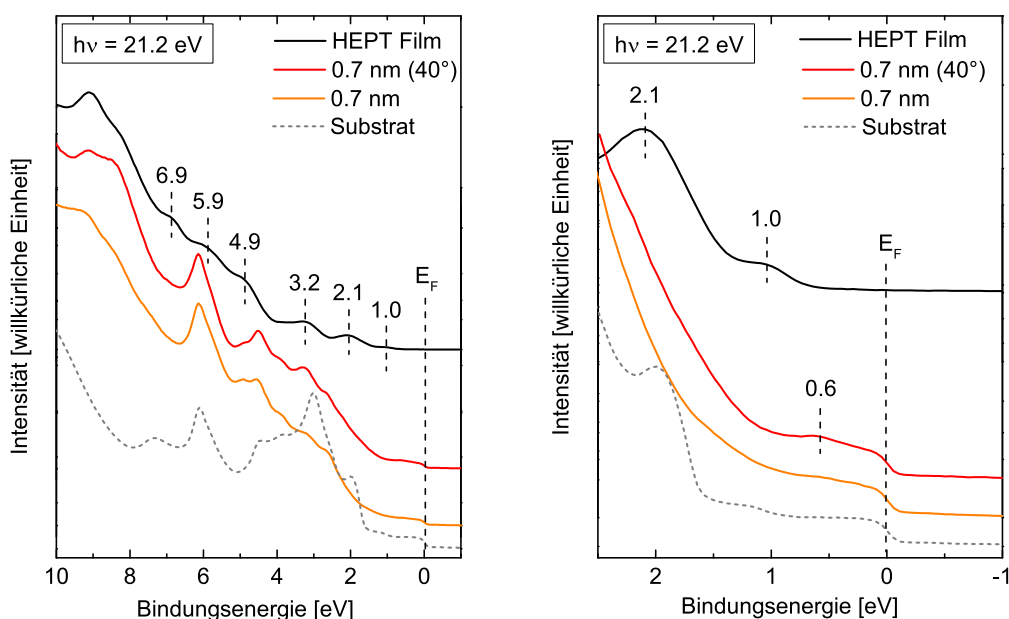
Genau wie bei Hexacen verschwinden auch bei Heptacen auf Au(110) alle Satellitenpeaks mit abnehmender Schichtdicke, weshalb auch hier von einer elektronischen Wechselwirkung von Heptacen an der Metallgrenzfläche ausgegangen werden kann.

Weitere Hinweise für Grenzflächenwechselwirkungen können aus schichtdickenabhängigen Valenzbandspektren erhalten werden. Im Gegensatz zu den Valenzbandspektren des Multilagfilms (Abb. 5.5) werden die VB-Spektren bei geringen Schichtdicken von Substratstrukturen, insbesondere der d-Bänder des Au(110) dominiert.



**Abb. 5.17:** Valenzbandspektren von Hexacen auf Au(110) als Funktion der Schichtdicke, aufgenommen mit  $h\nu = 140$  eV, links. Vergrößerte Darstellung des Bereichs bei niedriger Bindungsenergie, rechts. Die gestrichelten Linien deuten die Position der spektralen Valenzbandstrukturen von Hexacen an.

Im Bereich niedriger Bindungsenergie ist nach Aufdampfen von Hexacen eine Signalintensität bei 0.8 eV klar zu sehen (Abb. 5.17). Neben kleinen Energieshifts zu geringeren Bindungsenergien, die durch verstärkte Polarisierungseffekte an der Metallgrenzfläche zu Stande kommen, können die typischen Strukturen des HOMO bei 0.8 eV und des HOMO-1 bei etwa 1.7 eV identifiziert werden. Aufgrund der breiten Peakform des HOMO kann jedoch zusätzliche Intensität nahe des Fermi-niveaus, z. B. durch Bildung von sogenannten *gap-states*, nicht komplett ausgeschlossen werden und auf eine Wechselwirkung an der Grenzfläche hinweisen. Die exakte Analyse hängt hierbei jedoch stark von der Subtraktion des Golduntergrunds ab.

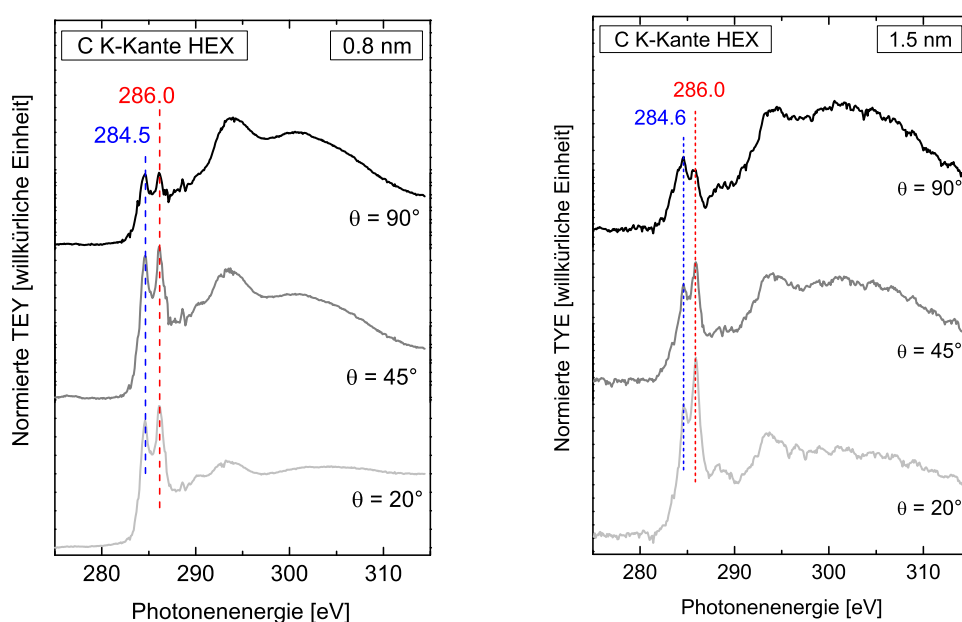


**Abb. 5.18:** Valenzbandspektren nach Deposition von Heptacen auf Au(110) als Funktion der Schichtdicke, aufgenommen mit  $h\nu = 21.2$  eV, links. Vergrößerte Darstellung des Bereichs bei niedriger Bindungsenergie, rechts. Die gestrichelten Linien deuten die Position der spektralen Valenzbandstrukturen an.

Die schichtdickenabhängigen Valenzbandspektren nach der Deposition von Heptacen auf Au(110) bei  $h\nu = 21.2$  eV (Abb. 5.18) unterscheiden sich stark von Hexacen auf Au(110) bei  $h\nu = 140$  eV (Abb. 5.17). Für eine 0.7 nm Heptacenschicht sind die Substratintensitäten weitestgehend unterdrückt. Dies könnte durch eine höhere Reaktivität von Heptacen mit Au(110) bedingt sein. Im Bereich der niedrigen Bindungsenergien unterhalb des Fermi-niveaus sind insgesamt nur schwache Signalintensitäten des Heptacens abzugrenzen. Erst durch Verkippung der Probe um  $\theta = 40^\circ$  in [001]-Richtung des Au(110) lässt sich eine Struktur bei 0.6 eV beobachten, die dem HOMO des Heptacens entsprechen könnte. Für dieses Signal lässt sich eine kinetische Energie von 16.2 eV berechnen ( $E_{kin} = h\nu - E_B - \phi_S = 21.22$  eV - 0.6 eV - 4.42 eV = 16.2 eV). Bei einem Polarwinkel von  $\theta = 40^\circ$  ergibt sich nach  $k_{||} = \sqrt{2m_e E_{kin}/\hbar^2} \cdot \sin\theta$  ein Wert von  $k_{||} = 1.3 \text{ \AA}^{-1}$ . Im Vergleich dazu konnte an kristallinen Pentacenfilmen auf Cu(110)-p(2x1)O ein Maximalwert  $k_{||}$  von  $1.18 \text{ \AA}^{-1}$  für das HOMO beobachtet werden.<sup>[75]</sup> Der für Heptacen ermittelte Wert des Wellenvektors wäre demnach leicht größer als für Pentacen.

## Röntgenabsorptionsspektroskopie

Den ersten Hinweisen zu Wechselwirkungen von Hexacen an der Grenzfläche zu Au(110) folgend wurden weitere Grenzflächenuntersuchungen mittels Röntgenabsorption durchgeführt. Hierdurch lassen sich auch Informationen über die molekulare Orientierung der Monolagen erfassen. Abbildung 5.19 zeigt die Absorptionsspektren der C K-Kante von 0.8 nm (2–3 ML) und 1.5 nm dünnen Hexacenfilmen auf Au(110) in Abhängigkeit verschiedener Einfallswinkel der p-polarisierten Strahlung. Dabei wurde der elektrische Feldvektor verändert, während die Azimutwinkel in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung des Au(110)-Einkristalls beibehalten wurden.



**Abb. 5.19:** Winkelabhängige XAS Spektren der C K-Kante von Hexacen 0.8 nm und 1.5 nm auf Au(110). Für Hexacen hat sich die Peakform signifikant verändert im Vergleich zum dickeren Film (siehe Abb. 5.8).

Wie oben diskutiert können Strukturen bei niedrigerer Photonenergie ( $< 290$  eV) durch Übergänge in das LUMO und LUMO+1 beschrieben werden. Die Peakformen der XAS Spektren für dünne (Abb. 5.19) und dickere Hexacenfilme (Abb. 5.8) ändern sich deutlich. Für dünne Hexacenschichten (0.8 nm und 1.5 nm) ist die Aufspaltung innerhalb der beiden  $\pi^*$  Strukturen nicht mehr zu beobachten und die energetisch am niedrigsten liegenden  $\pi^*$  Resonanzen bei 284.5 eV (0.8 nm) und 284.6 eV (1.5 nm) verschieben sich im Vergleich zum dickeren Film (284.3 eV) zu höheren Energien. Ähnlich zu Pentacen auf Au(111)<sup>[107]</sup> und Ag(111)<sup>[152]</sup> kann

die Ursache der Peakformänderung eine elektronische Kopplung der unbesetzten Molekülzustände mit den Zuständen des Substrates sein. Diese Ergebnisse bestätigen die in den Valenzbandspektren beobachteten Hinweise auf eine Wechselwirkung von Hexacen an der Metallgrenzfläche. Beim Vergleich der Intensitätsverhältnisse der C 1s- $\pi^*$  und C 1s- $\sigma^*$  Anregungen wird im Gegensatz zum dickeren Film (Abb. 5.8) eine stärkere Abhängigkeit von der Polarisation der einfallenden Strahlung beobachtet. Bei senkrechtem Einfallswinkel ( $\theta = 90^\circ$ ) sind die  $\sigma^*$  Strukturen maximal, während Übergänge ins  $\pi^*$  eine geringere Intensität aufweisen. Dieses Verhalten ist bei der 0.8 nm (2–3 ML) Schicht besonders ausgeprägt. Hingegen zeigen die Intensitäten der  $\pi^*$  und  $\sigma^*$  Resonanzen bei steifendem Einfallswinkel ( $\theta = 20^\circ$ ) ein umgekehrtes Verhalten mit starken Übergängen ins  $\pi^*$  Orbital. Diese stärkere Anisotropie in den Spektren deutet darauf hin, dass die Hexacencmoleküle in dünnen Schichten ähnlich wie Pentacen auf Au(111)<sup>[135,140]</sup> und Au(110)<sup>[73,74]</sup> bevorzugt flach auf dem Au(110) Substrat adsorbiert sind. Pentacencmoleküle adsorbieren auf Au(110) zunächst in einer *head to head* Orientierung zwischen den Goldkanälen des (110) Substrats. Sobald diese Goldkanäle gefüllt sind, erfolgt die weitere Adsorption auf den Goldreihen, wobei die Moleküle eine *side by side* Orientierung zeigen.<sup>[74]</sup> Unter der Annahme, dass die Adsorptionsgeometrien von Hexacen auf Au(110) und Pentacen auf Au(110) ähnlich sind, würde der schwächere Dichroismus in dicken Filmen auf größere Kippwinkel parallel zu den Molekülstapeln hindeuten. Diese können durch intermolekulare Wechselwirkungen erklärt werden, die in dickeren Schichten dominant werden und analog zu Pentacen zu einer typischen Fischgrätenstruktur im Festkörper führen.<sup>[153]</sup>

### 5.1.3 Zusammenfassung und Diskussion

#### Hexacen auf Au(110)

Nach der erfolgreichen Synthese von Hexacen **1** über Meerwein-Ponndorf-Verley Reduktion des 6,15-Hexacencchinons **7** wurden Molekülfilme über physikalische Gasphasenabscheidung mit variabler Schichtdicke von wenigen Monolagen bis mehreren Nanometern auf Au(110) aufgedampft. Die C 1s Photoelektronenspektren mit Satellitenstruktur verhalten sich ähnlich zu Pentacen und sind charakteristisch für ausgeprägte aromatische Systeme. Die in Valenzbandspektren detektierten Signale des HOMO, HOMO-1 und HOMO-2 stimmen sehr gut mit DFT berechneten Zustandsdichten der Einzelmoleküle überein. Die Intensität des HOMO bei 1.0 eV unterhalb des Fermi-niveaus ist typisch für organische Halbleiter und passt gut zur optischen Bandlücke des Hexacens (1.83 eV). In Röntgenabsorptionsspektren (XAS) konnten gut aufge-

löste Peaks detektiert werden, die vergleichbar zu Pentacen sind und den Übergängen in LUMO und LUMO+1 zugeordnet werden können. Insbesondere die schichtdickenabhängigen Peakformveränderungen in XAS deuten auf eine Wechselwirkung zwischen Hexacen und Au(110) an der Grenzfläche hin. Zusätzlich zeigen polarisationsabhängige XAS-Messungen Änderungen in der molekularen Orientierung als Funktion der Schichtdicke. Während die Monolagen von Hexacen eine nahezu flache Orientierung auf dem Au(110)-Substrat bevorzugen, können in dickeren Filmen größere Kippwinkel gefunden werden. Die ergänzende PMIRRAS-Analytik der Filme zeigte eine große Ähnlichkeit mit Pentacenfilmen und eine sehr gute Übereinstimmung mit quantenchemisch berechneten Schwingungsbanden des Einzelmoleküls. Dies bestätigt die erfolgreiche Filmpräparation von Hexacen auf Au(110).

#### Heptacen auf Au(110)

Für die Oberflächenstudien von Heptacen auf einkristallinen Metalloberflächen wurden zunächst Diheptacene **9a/9b** synthetisiert. Zuvor durchgeführte Matrixisolationsexperimente konnten erfolgreich belegen, dass sich durch Erhitzen einer Mischung aus Dimeren **9a/9b** mit Kupferstaub im Hochvakuum Heptacen erzeugen lässt. Die Oberflächenexperimente von Heptacen auf Au(110) im UHV zeigen hingegen große Differenzen zu Pentacen und Hexacen auf Au(110). Diese können besonders bei den dickeren Heptacenfilmen beobachtet werden. Während in Valenzbandspektren von Pentacen und Hexacen die Intensität des HOMO bei 1.0 eV deutlich ausgeprägter zu sehen war, ließ sich an 6 nm dicken Heptacenfilmen in diesem Bereich nur eine sehr schwache Signalintensität nahe des Fermi-niveaus beobachten. In Röntgenabsorptionsspektren der Multilagenfilme ließen sich darüber hinaus andere Peakformen im Vergleich zu Hexacen beobachten, welche eine starke Ähnlichkeit zu literaturbekannten XAS-Spektren von Anthracenfilmen aufweisen.<sup>[144]</sup> In PMIRRAS-Spektren der nanometerdicken Heptacenfilme konnten neben den acentypischen Schwingungsbanden zwei weitere intensive Signale beobachtet werden. Diese Signale waren weder bei Hexacen- oder Pentacenfilmen zu finden, noch mit einfachen DFT-Rechnungen zu erklären. Es könnte sein, dass Heptacen aufgrund seiner hohen Reaktivität starke intermolekulare  $\pi$ - $\pi$  Wechselwirkungen ausbildet oder dass in dicken Filmen neben Heptacen eine weitere möglicherweise teildimerisierte Spezies vorliegt, die bislang noch nicht identifiziert wurde. Anschließend erfolgte die Untersuchung von ultradünnen Heptacenfilmen, bestehend aus wenigen Monolagen. Zwar sind die C 1s Satellitenstrukturen typisch für aromatische Moleküle und nehmen mit geringer werdender Schichtdicke analog zu Hexacen ab, jedoch lässt sich beim deutlich reaktiveren Heptacen keine schichtdickenabhängige

Veränderung des C 1s Bindungsenergie beobachten. Zusätzlich konnte in Valenzbandspektren erst nach Verkipfung der Probe ein schwaches Signal bei einer Bindungsenergie von ca. 0.6 eV beobachtet werden, welche dem HOMO entsprechen könnte. Diese Daten deuten insgesamt auf eine gewisse Instabilität von Heptacen auf Au(110) hin, sobald die Schichtdicke mehr als ein bis zwei Monolagen beträgt.

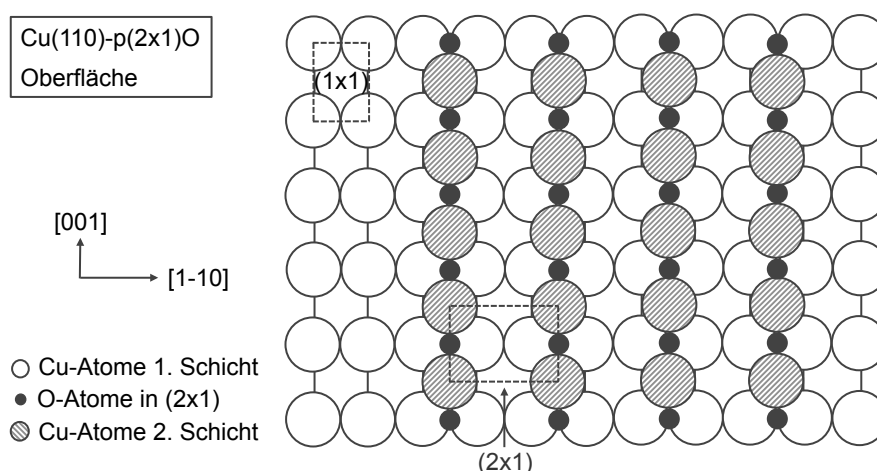
## 5.2 Hexacen auf Cu(110)-p(2x1)O – Untersuchung

### hochgeordneter Molekülfilme

Nach den erfolgreichen Hexacenexperimenten auf Au(110) stellte sich die Frage, ob sich auf geeigneten Substraten auch hochgeordnete Molekülfilme erzeugen lassen. Die Herstellung hochgeordneter Schichten auf einkristallinen Oberflächen ist hilfreich, um die zweidimensionale elektronische Struktur von Molekülen zu untersuchen.<sup>[154]</sup> Auf schwach wechselwirkenden Oberflächen wie Cu(110)-p(2x1)O konnte bereits gezeigt werden, dass sich Schichten aus aromatischen Molekülen wie Pentacen<sup>[75,100]</sup> oder Sexiphenyl<sup>[94]</sup> mit bevorzugter Orientierung herstellen lassen. Hierbei ließ sich eine starke Dispersion der besetzten Molekülorbitale beobachten. In diesem Abschnitt werden die Grenzflächeneigenschaften und die molekulare Orientierung von Hexacen auf Cu(110)-p(2x1)O mit Hilfe von XPS und UPS sowie winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie (ARUPS und ARTOF) untersucht.

Im Anschluss an die erfolgreiche Präparation des Cu(110)-p(2x1)O und nach Bestätigung der Oberflächenstruktur durch LEED wurden dünne Molekülfilme mit Schichtdicken von wenigen Monolagen sowie Multilagenfilme mit 10 nm und 16 nm Schichtdicke durch physikalische Gasphasenabscheidung hergestellt. Im Folgenden wird zunächst die Oberflächenstruktur des Cu(110)-p(2x1)O erläutert. Bei der p(2x1) Sauerstoffterminierung des Cu(110) entsteht eine (2x1) Überstruktur<sup>[155]</sup>, welche zu einer Rekonstruktion der Kupferoberfläche führt (Abb. 5.20).





**Abb. 5.20:** Schematische Darstellung der p(2x1) sauerstoffterminierten Cu(110) Oberfläche.<sup>[156]</sup> Die (1x1) Einheitszelle  $2.55 \times 3.6 \text{ \AA}$  des Cu(110) mit  $2.55 \text{ \AA} \times 3.6 \text{ \AA}$  vergrößert sich nach Sauerstoffterminierung auf eine (2x1) Einheitszelle des Cu(110)-p(2x1)O mit  $5.1 \text{ \AA} \times 3.6 \text{ \AA}$ .

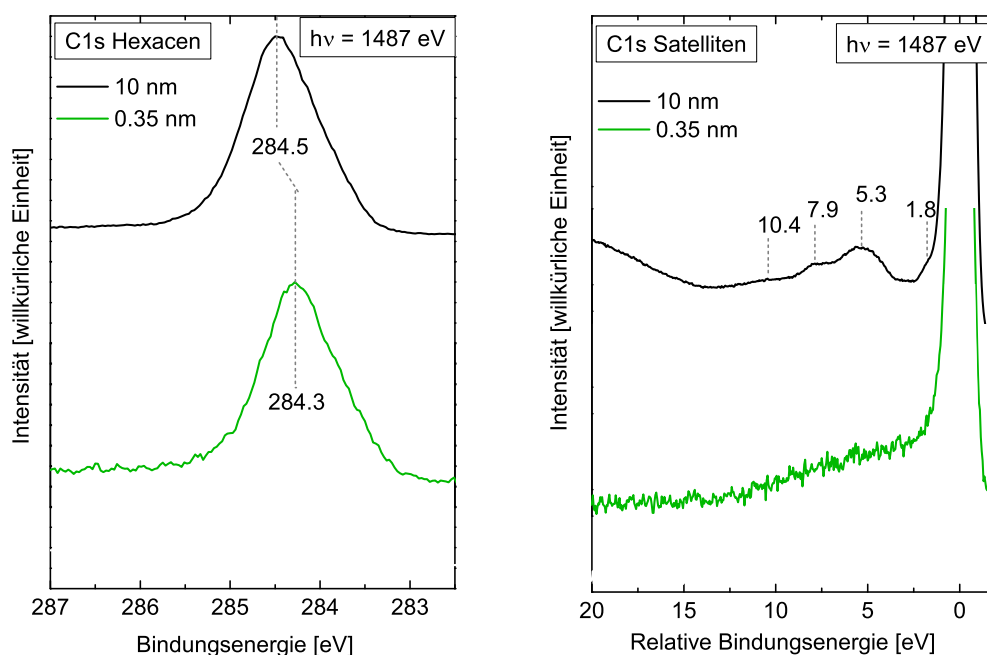
Nach Adsorption von 0.5 Monolagen Sauerstoff auf den Cu(110) Einkristall bei  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  verbinden sich die Cu-Atome mit den O-Atomen, und es entstehen parallele Cu-O Ketten entlang der [001]-Richtung. Damit wird an der Oberfläche jede zweite Atomreihe in [001]-Richtung verdrängt (*“missing row model”*).<sup>[156,157]</sup> Die adsorbatinduzierte Überstruktur sorgt dafür, dass die vormalige (1x1) Einheitszelle des Cu(110) mit der fcc-Gitterkonstanten von  $a = 3.61 \text{ \AA}$  auf eine (2x1) Einheitszelle vergrößert wird, bei der die Cu-O Ketten eine Entfernung von  $a\sqrt{2} = 5.10 \text{ \AA}$  haben.<sup>[156]</sup> Mit der elektronische Struktur des Cu(110)-p(2x1)O Substrats haben sich in der Vergangenheit diverse ARPES Studien beschäftigt, weshalb an dieser Stelle auf die einschlägige Literatur hingewiesen sei.<sup>[154,158,159,160]</sup> Die p(2x1) Sauerstoffterminierung des Cu(110) lässt sich experimentell leicht erzeugen und begünstigt, dass sich Moleküle zwischen den Sauerstoffreihen in [001]-Richtung ausrichten und hochgeordnet wachsen können.<sup>[75,100]</sup>

### 5.2.1 Wechselwirkungen an der Grenzfläche

Die Grenzflächeneigenschaften von Hexacen auf Cu(110)-p(2x1)O wurden mittels PES und XAS untersucht. Hierfür werden Hexacenfilme mit einer Schichtdicke von 0.35 nm (Monolage) und 10 nm verglichen und mit den bereits besprochenen Ergebnissen von Hexacen auf Au(110) diskutiert.

#### Photoelektronenspektroskopie

Zunächst werden die C 1s Rumpfelektronenspektren mit vergrößertem Satellitenbereich näher betrachtet.

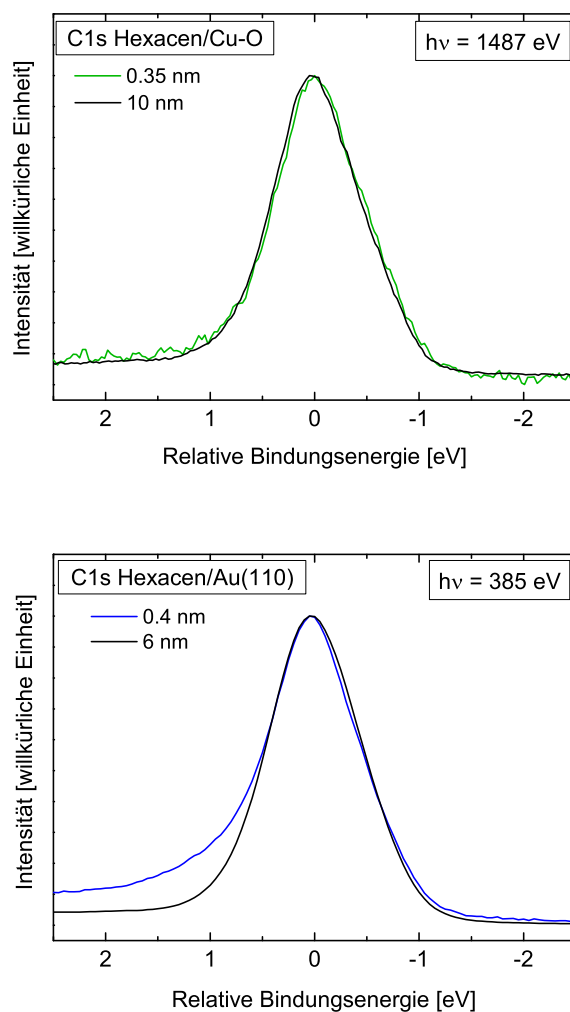


**Abb. 5.21:** C 1s Rumpfniveauspektren (links) mit vergrößertem Satellitenbereich (rechts) von Hexacen auf Cu(110)-p(2x1)O als Funktion der Schichtdicke, aufgenommen mit  $h\nu = 1487$  eV.

Die Bindungsenergie des C 1s Peaks der 10 nm Schicht beträgt 284.5 eV und ist mit der 6 nm dicken Schicht auf Au(110) sehr gut vergleichbar (284.6 eV). Mit abnehmender Schichtdicke bis zu einer Monolage ändert sich auch auf Cu(110)-p(2x1)O die Bindungsenergie des C 1s Hauptpeaks. Die C 1s BE der Monolage beträgt 284.3 eV und ist damit um 0.2 eV geringer als beim 10 nm dicken Film. Im Vergleich zu Au(110), hier verschiebt sich die C 1s BE schichtdickenabhängig um 0.4 eV zu niedrigeren Energien, ist der Energieshift auf Cu(110)-p(2x1)O etwas kleiner. Dies lässt vermuten, dass hier eine geringere Wechselwirkung durch Polarisation des Hexacens an der Grenzfläche zum Substrat vorhanden ist. Die Satellitenstruktur lässt beim 10 nm dicken Film Signale bei 10.4, 7.9, 5.3 und 1.8 eV erkennen, die in sehr guter Übereinstimmung zum 6 nm dicken Film auf Au(110) sind. Ähnlich zum Schichtdickenexperiment auf Au(110) verändern sich auch auf Cu(110)-p(2x1)O die Satellitenstrukturen mit abnehmender Schichtdicke und sind für die Monolage nicht mehr sichtbar.

Beim Vergleich der C 1s Peakformen zwischen der Monolage (0.35 nm) und dem 10 nm dicken Filmen ergeben sich auf Cu(110)-p(2x1)O keine Unterschiede (Abb. 5.22). Im Gegensatz dazu lässt sich auf Au(110) für die Monolage (0.4 nm) eine Intensitätszunahme im Bereich höherer BE beobachten, wengleich die Unterschiede zwischen Monolage und Multilagenfilm

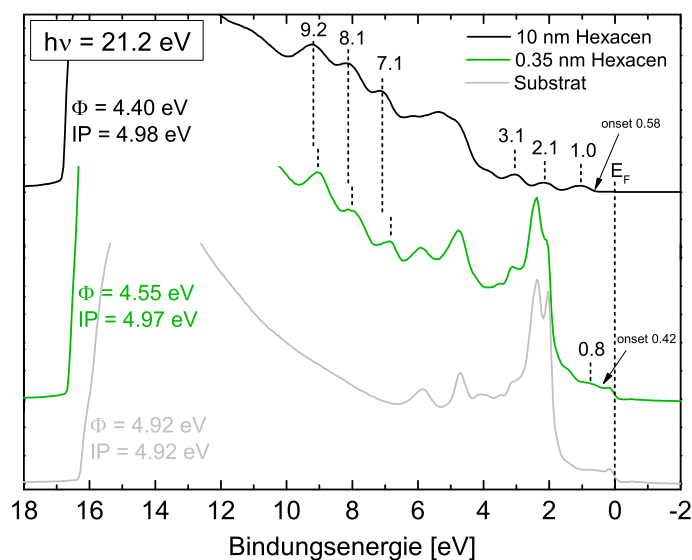
nur marginal sind. Insgesamt zeigen die C 1s Hauptpeaks und Satellitenstrukturen von HEX auf Cu(110)-p(2x1)O ein sehr ähnliches Verhalten wie auf der schwach reaktiven Au(110)-Oberfläche. Die Wechselwirkung von Hexacen an der Grenzfläche scheint durch den weniger starken Energieshift der C 1s BE und der nicht vorhandenen C 1s Peakformveränderung zwischen der 0.35 nm und 10 nm dicken Schicht auf Cu(110)-p(2x1)O sogar noch geringer als auf Au(110) zu sein.



**Abb. 5.22:** Veränderungen in der C 1s Peakform bei Hexacen auf Cu(110)-p(2x1)O und Hexacen auf Au(110).

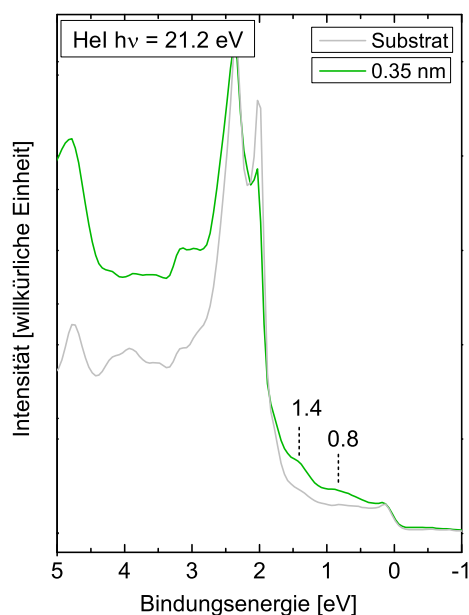
Wichtige Informationen über die besetzten Zustände und Wechselwirkungen an der Grenzfläche zum Substrat können schichtdickenabhängige Valenzbandspektren liefern. Abbildung 5.23 zeigt die mit HeI ( $h\nu = 21.2$  eV) gemessenen VB-Spektren für das Cu(110)-p(2x1)O Substrat und die darauf hergestellten 0.35 nm bzw. 10 nm Hexacenfilme. Der 10 nm dicke Film zeigt nahe des Fermi-niveaus deutliche Signale bei 1.0, 2.1 und 3.1 eV, während bei höheren Bin-

ungsenergien Intensitäten bei 7.1, 8.1 und 9.2 eV identifiziert werden können. Diese Signale stimmen allesamt sehr gut mit HeI gemessenen VB-Spektren des 6 nm dicken Hexacenfilms auf Au(110) überein (Abb. 5.5).



**Abb. 5.23:** Valenzbandspektrum von 0.35 nm (Monolage) und 10 nm Hexacen auf Cu(110)-p(2x1)O, aufgenommen mit  $h\nu = 21.2$  eV bei senkrechter Emission ( $\theta = 0^\circ$ ).

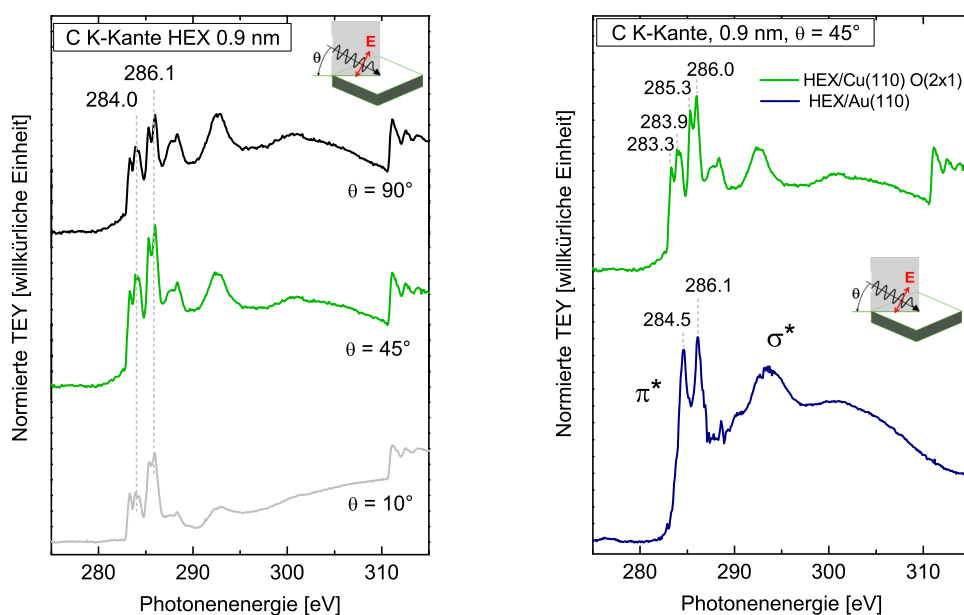
Nach dem Aufdampfen von Hexacen nimmt die Austrittsarbeit  $\phi$  deutlich ab. Während sich für das sauerstoffterminierte Cu(110)-p(2x1)O Werte von  $\phi = 4.9$  eV ergeben, zeigt sich für die Monolage (0.35 nm) eine Austrittsarbeit von  $\phi = 4.55$  eV und für den 10 nm Film ein Wert von  $\phi = 4.40$  eV. Die Differenz von 0.5 eV zwischen Substrat und Film ist vergleichbar zu Sexiphenyl auf Cu(110)-p(2x1)O, wo sich zwischen Substrat und einem Multilagenfilm ein Rückgang von um 0.45 eV in der Austrittsarbeit einstellt.<sup>[161]</sup> Das Valenzbandspektrum der Monolage wird stark durch die Signale des Substratuntergrunds geprägt. Im Bereich niedrigerer Bindungsenergien lässt sich bei 0.8 eV eine schwache Struktur abgrenzen. Bei höheren BE zeigen sich hingegen drei deutliche Signale, die auch im dickeren 10 nm Film vorhanden, jedoch geringfügig zu niedrigeren Energiewerten verschoben sind. Eine vergrößerte Darstellung (Abb. 5.24) zeigt die Entstehung neuer Valenzbandstrukturen nahe der Fermienergie nach Bedampfen des Substrats Cu(110)-p(2x1)O mit einer Monolage Hexacen. Neben der bereits erwähnten Intensität bei 0.8 eV lässt sich bei 1.4 eV ein weiteres Signal abgrenzen. Beim Vergleich mit der 0.7 nm dicken Schicht auf Au(110) in Abbildung 5.17 würde das Signal bei 0.8 eV dem HOMO entsprechen. Entsprechend die Struktur bei 1.4 eV dem HOMO-1 des Hexacens, so wäre dieses zu deutlich geringeren Bindungsenergien in Vergleich zum Multilagenfilm verschoben.



**Abb. 5.24:** VB-Spektrum von einer Monolage (0.35 nm) Hexacen auf Cu(110)-p(2x1)O, aufgenommen mit  $h\nu = 21.2$  eV bei senkrechter Emission ( $\theta = 0^\circ$ ).

### Röntgenabsorptionsspektroskopie

Zur weitergehenden Untersuchung der Wechselwirkungen ultradünner Hexacenfilme an der Cu(110)-p(2x1)O-Grenzfläche wurden Röntgenabsorptionsmessungen bei drei verschiedenen Einfallswinkeln der p-polarisierten Strahlung durchgeführt (Abb. 5.25). Beim Vergleich der Intensitätsverhältnisse zwischen C 1s- $\pi^*$  und C 1s- $\sigma^*$  Anregungen lässt sich eine Abhängigkeit vom Einfallswinkel  $\theta$  der Synchrotronstrahlung beobachten. Für  $\theta = 90^\circ$  ist die Intensität der  $\sigma^*$  Resonanzen maximal, während für  $\theta = 10^\circ$  diese Anregungen weniger intensiv sind. Diese Winkelabhängigkeit kann darauf hinweisen, dass die Moleküle in der 0.9 nm Schicht annähernd flach bzw. mit kleinem Kippwinkel auf dem Substrat adsorbiert sind. Im Bereich niedrigerer Photonenenergie ( $< 290$  eV), wo typischerweise die C 1s- $\pi^*$  Resonanzen von organischen Moleküle liegen, können für 0.9 nm Hexacen auf Cu(110)-p(2x1)O zwei Peakgruppen bei 284.0 und 286.1 eV beobachtet werden, die eine weitere Aufspaltung zeigen. Dies unterscheidet sich deutlich von Absorptionsspektren ultradünner Hexacenfilme auf Au(110).



**Abb. 5.25:** XAS Spektren von 0.9 nm Hexacen auf Cu(110)-p(2x1)O bei drei verschiedenen Einfallswinkeln, links. Vergleich der Absorptionsspektren von 0.9 nm Hexacen auf Cu(110)-p(2x1)O und 0.8 nm Hexacen auf Au(110) bei gleichem Einfallswinkel von  $\theta = 45^\circ$ , rechts.

Ein detaillierter Vergleich zwischen den XAS Spektren von 0.8 nm Hexacen auf Au(110) und 0.9 nm Hexacen auf Cu(110)-p(2x1)O bei jeweils  $\theta = 45^\circ$  zeigt stark veränderte Peakformen im Bereich der  $\pi^*$  Resonanzen. Während es bei Hexacen auf Au(110) eine schwache Wechselwirkung an der Grenzfläche gibt und dies in einer ausgeprägten Peakformänderung zwischen Monolagen und Multilagen zu sehen ist, haben die XAS-Signale der 3 Hexacen-Monolagen auf Cu(110)-p(2x1)O eine sehr ähnliche Peakform wie die Hexacen-Multilagenfilme auf Cu(110)-p(2x1)O oder der Au(110) (vgl. Abb. 5.26). Aus diesem Grund ist auf Cu(110)-p(2x1)O von einer sehr schwachen, womöglich kaum noch vorhandenen Grenzflächenwechselwirkung des Hexacens auszugehen.

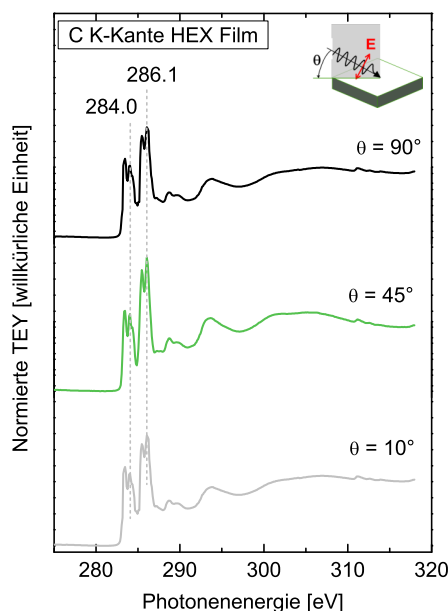
## 5.2.2 Molekulare Orientierung

Die molekulare Orientierung der Multilagenfilme wurde mit Hilfe der Röntgenabsorption und winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie (ARPES und ARTOF) untersucht.

### Röntgenabsorptionsspektroskopie

Abbildung 5.26 zeigt die C K-Kante eines Hexacen-Multilagenfilms auf Cu(110)-p(2x1)O als

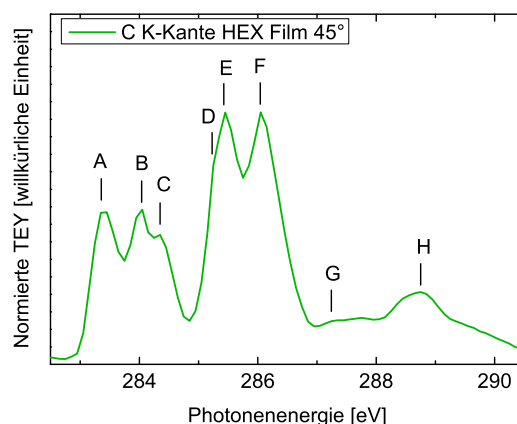
Funktion von drei verschiedenen Einfallswinkeln zwischen der Oberflächennormalen und dem elektrischen Feldvektor  $E$  der p-polarisierten Synchrotronstrahlung. Hierfür wurde der elektrische Feldvektor variiert, während der Azimutalwinkel in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung des Einkristalls beibehalten wurde.



**Abb. 5.26:** XAS Spektren eines Hexacen-Multilagenfilms auf Cu(110)-p(2x1)O bei drei verschiedenen Einfallswinkeln der p-polarisierten Synchrotronstrahlung.

Bei Photonenergien von 284.0 und 286.1 eV lassen sich zwei Peakgruppen mit Signalaufspaltungen beobachten. Im Gegensatz zur 0.9 nm Schicht sind für den Multilagenfilm die Intensitätsverhältnisse der C  $1s-\pi^*$  und C  $1s-\sigma^*$  Resonanzen bei Variation der Einfallswinkel von  $10^\circ$  bis  $90^\circ$  nahezu konstant. Daraus lässt sich schließen, dass die Moleküle nicht entlang der  $[1\bar{1}0]$ -Richtung, möglicherweise aber in  $[001]$ -Richtung ausgerichtet sind. Des Weiteren gibt es im Bereich der C  $1s-\pi^*$  Anregungen zwischen den Mono- und Multilagen auf Cu(110)-p(2x1)O ähnliche und nur leicht intensitätsveränderte Peakformen. In analoger Weise zu NEXAFS-Daten eines 15 nm Pentacenfilms auf Cu(110) lassen sich in einer vergrößerten Darstellung des  $\pi^*$  Bereichs nach Subtraktion eines linearen Untergrunds acht Signale (Bezeichnung A–H) im Energiebereich von 283.4 bis 288.7 eV beschreiben.<sup>[162]</sup> Die Strukturen A–C entstehen vermutlich durch Anregung der mittleren Kohlenstoffatome C7 und C5 (vgl. Abb. 5.3) und repräsentieren Übergänge ins LUMO, während D-F hauptsächlich aus einer An-

regung der peripheren C–H Kohlenstoffatome C6 und C4 hervorgehen und Übergängen ins LUMO+1 zugeordnet werden können.<sup>[106,107,142]</sup>



**Abb. 5.27:** Vergrößerter  $\pi^*$  Bereich der C K-Kante eines Hexacenfilms auf Cu(110)-p(2x1)O bei  $\theta = 45^\circ$  nach Abzug eines linearen Untergrunds.

### Winkelaufgelöste UV-Photoelektronenspektroskopie

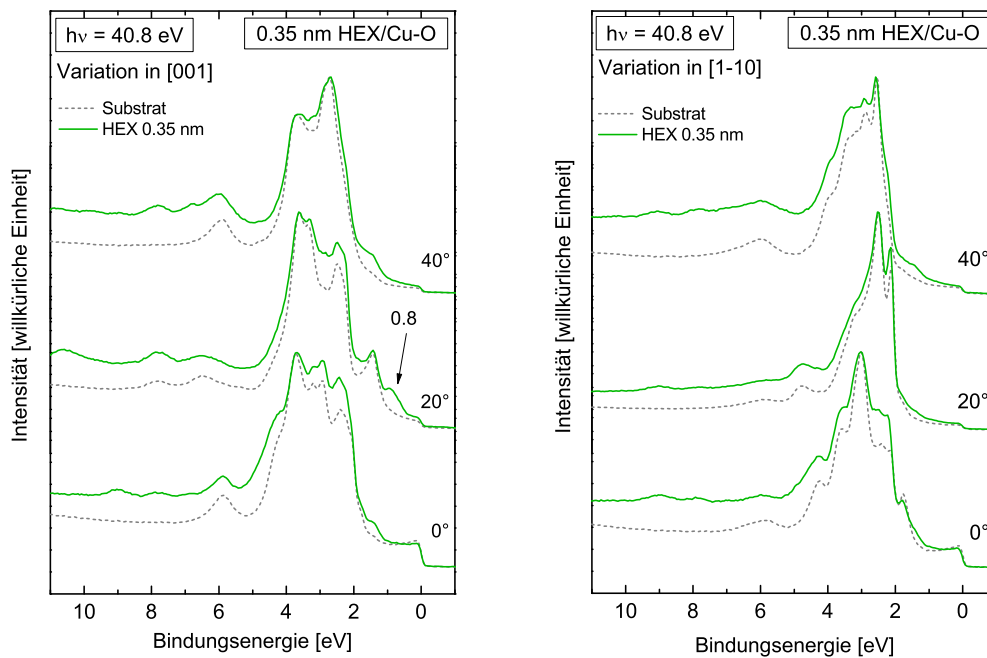
Die Winkelverteilung der emittierten Photoelektronen ( $\theta, \varphi$ ) kann wertvolle Informationen über Orbitalintensitäten des Hexacens geben und Banddispersionen der am höchsten besetzten Molekülorbitale untersuchen.<sup>[101]</sup> Eine hierfür unverzichtbare Methode ist die winkelaufgelöste UV-Photoelektronenspektroskopie (ARUPS).<sup>[102,163]</sup> Die Messungen erfolgten in zwei um  $\varphi = 90^\circ$  versetzte azimutale Orientierungen entlang der  $[1\bar{1}0]$ - und der  $[001]$ -Richtung des Einkristalls. Während der Azimutwinkel konstant gehalten wurde, wurde jeweils der polare Emissionswinkel  $\theta$  von  $0^\circ$ – $40^\circ$  bezüglich der Oberflächennormalen verändert. Die Emissionsebene, welche die Oberflächennormale beinhaltet, war dabei entlang der  $[001]$ -Richtung orientiert (Abb. 5.27, links). In diesem Fall wurde der Emissionswinkel in  $[001]$ -Richtung variiert, während die  $[1\bar{1}0]$ -Richtung des Einkristalls nicht verändert wurde. Im anderen Fall, bei Messung der ARUPS-Spektren in Abhängigkeit der Emissionswinkel in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung, wurde die  $[001]$ -Richtung des Einkristalls konstant gehalten (Abb. 5.27, rechts). Aus den Polarwinkeln der Emission  $\theta$  können bei bekannter kinetischer Energie der Photoelektronen die Werte des Wellenvektors  $k_{||} = \sqrt{2m_e E_{kin}/\hbar^2} \cdot \sin\theta$  berechnet werden. Ausgehend von einer Bindungsenergie  $E_B$  des HOMO bei etwa 1.0 eV und einer bekannten Austrittsarbeit des Spektrometers von  $\phi_S = 4.42$  eV ergibt sich bei  $h\nu = 40.8$  eV eine kinetische Energie von  $E_{kin} = 35.4$  eV für die Photoelektronen aus dem HOMO. Daraus lassen sich nachfolgende  $k_{||}$  Werte in Abhängigkeit der Polarwinkel  $\theta$  berechnen:



**Tab. 5.2:**  $k_{\parallel}$  Werte in Abhängigkeit der polaren Emissionswinkel  $\theta$  bei  $h\nu = 40.8$  eV und  $E_{kin} = 35.4$  eV. Berechnet mit  $k_{\parallel} = \sqrt{2m_e E_{kin}}/\hbar^2 \cdot \sin\theta$ .

$\theta/^\circ$	0	5	10	15	20	25	30	35	40
$k_{\parallel}/\text{\AA}^{-1}$	0	0.27	0.53	0.79	1.04	1.29	1.52	1.75	1.96

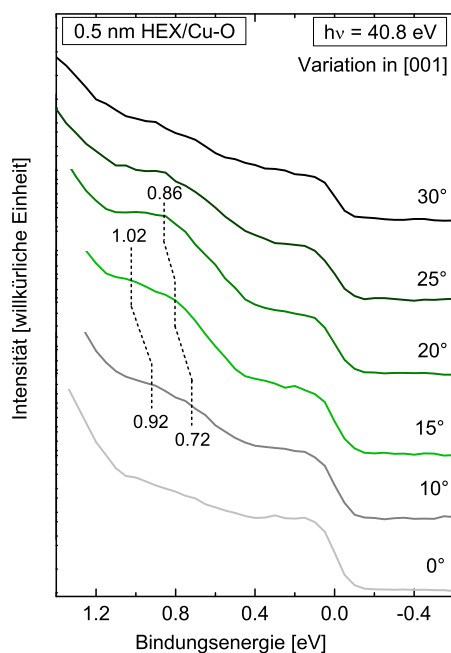
Zunächst werden mit unpolarisierter HeII-Strahlung ( $h\nu = 40.8$  eV) gemessene ARUPS-Spektren von einer Monolage Hexacen (0.35 nm) auf Cu(110)-p(2x1)O näher betrachtet (Abb. 5.28). Bei senkrechter Emission  $\theta = 0^\circ$ , also entlang der Oberflächennormalen unterschieden sich sowohl die Hexacen- als auch die Substratspektren in beiden azimuthalen Richtungen.



**Abb. 5.28:** ARUPS-Spektren von 0.35 nm Hexacen auf Cu(110)-p(2x1)O bei Variation der Emissionswinkel  $\theta$  in [001]-Richtung (links) und  $[1\bar{1}0]$ -Richtung (rechts), aufgenommen mit  $h\nu = 40.8$  eV.

Abhängig von der Veränderung der Polarwinkel in [001]-Richtung zeigen sich unterschiedlich starke Emissionen der Photoelektronen aus dem Valenzband des Hexacens. Strukturen mit niedrigerer Bindungsenergie nahe des Fermi-niveaus sind hingegen erst durch Verkippung der Probe auf bzw. bei anderen  $k$ -Werten zu beobachten. Analog den Experimenten auf Au(110) kann die Struktur bei ca. 0.8 eV dem HOMO des Hexacens zugeordnet werden. Diese Intensität scheint ihr Maximum bei einem Polarwinkel von  $\theta = 20^\circ$  bzw. einem  $k_{\parallel}$  Wert von  $1.0 \text{ \AA}^{-1}$  auszubilden. Nachdem die Probe in azimuthaler Richtung um  $\varphi = 90^\circ$  gedreht wurde, erfolgte die Mes-

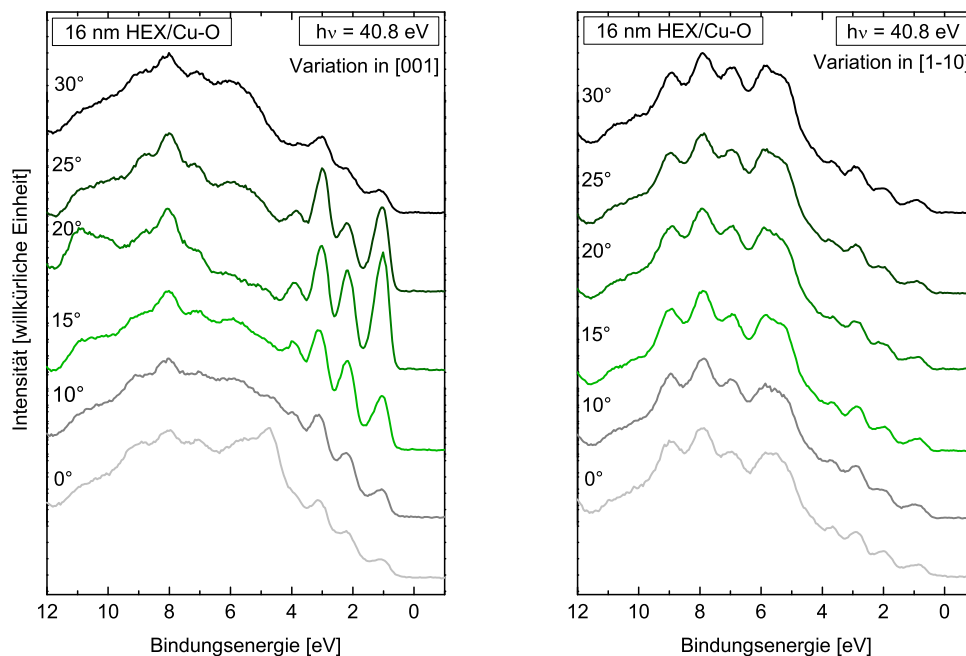
sung mit Variation der Polarwinkel  $\theta$  in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung (Abb. 5.27, rechts). In dieser Richtung lassen sich keine Orbitalintensitäten nahe der Energie des Fermi-niveaus beobachten. Zur Verifikation wurde ein 0.5 nm Hexacenschicht untersucht (siehe Spektrenanhang). Auch hier zeigen sich nur bei Veränderung der Emissionswinkel in einer Richtung die HOMO-Intensitäten mit 0.8 eV, die ebenfalls bei  $\theta = 20^\circ$  in  $[001]$ -Richtung maximal sind. Eine vergrößerte Darstellung dieser HOMO-Intensitäten zeigt Abbildung 5.29.



**Abb. 5.29:** Vergrößerte Darstellung der HOMO-Intensitäten von 0.5 nm Hexacen auf Cu(110)-p(2x1)O bei Variation der Polarwinkel  $\theta$  in  $[001]$ -Richtung.

Die winkelaufgelösten HOMO-Intensitäten des Hexacens liegen im Bereich von 0.72–1.02 eV. In ARUPS-Studien von Tetracen auf Cu(110) zeigte sich für Monolagen bei einer Variation der Emissionswinkel in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung, dass sich die Orbitalintensitäten ändern.<sup>[164]</sup> Offenbar ordneten sich die Moleküle mit ihrer langen Molekülachse parallel zur  $[1\bar{1}0]$ -Richtung des Cu(110) Substrats an, wo die Abstände zwischen den Cu-Atomreihen mit 3.6 Å am größten sind.<sup>[164]</sup> STM-Aufnahmen konnten diese Aussagen verifizieren.<sup>[164]</sup> Die Variation der Orbitalintensitäten in  $[001]$ -Richtung könnten demnach so interpretiert werden, dass die Hexacenmonolagen auf Cu(110)-p(2x1)O mit ihrer langen Molekülachse parallel zur  $[001]$ -Richtung orientiert sind. Dies wäre parallel zu den Sauerstoffreihen, die einen Abstand von 5.1 Å haben. Ein einzelnes Hexacenmolekül hat eine Geometrie von 5.0 Å x 16.6 Å (Breite x Länge). Unter Berücksichtigung des kovalenten Atomradius von Sauerstoff (0.73 Å), würde das Molekül nur unter leichter Verkippung der Längsachse zwischen die Lücken der Sauerstoffreihen passen.

Um die bevorzugte Orientierung von Multilagen auf Cu(110)-p(2x1)O zu bestimmen wurde anschließend eine 16 nm dicke Hexacenschicht unter gleichen Messbedingungen wie bei den ultradünnen Schichten analysiert (Abb. 5.30).

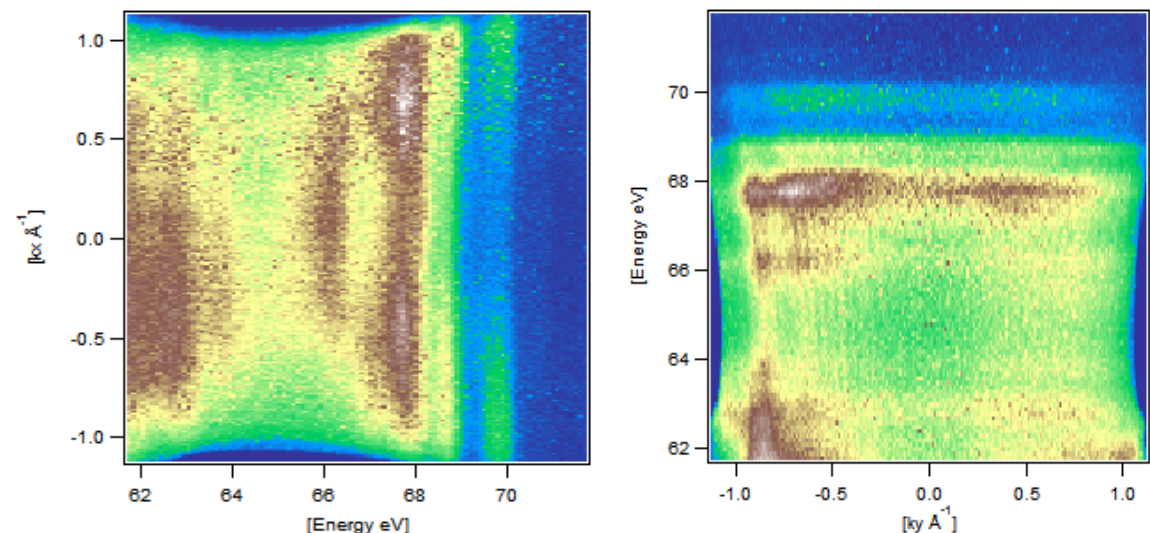


**Abb. 5.30:** ARUPS Spektren von 16 nm Hexacen auf Cu(110)-p(2x1)O bei Variation der Polarwinkel  $\theta$  in [001]-Richtung (links) und  $[1\bar{1}0]$ -Richtung (rechts), aufgenommen mit  $h\nu = 40.8$  eV.

Aufgrund der 16 nm Schichtdicke sind in den ARUPS Spektren die Substratsignale unterdrückt und ausschließlich Molekülsignale detektierbar. Bereits bei senkrechter Emission  $\theta = 0^\circ$  lassen sich deutliche Orbitalintensitäten im Bereich niedriger Bindungsenergien von 0–4 eV beobachten. Entsprechend den 6 nm Hexacenfilmen auf Au(110) lassen bei 1.0 eV das HOMO, 2.2 eV das HOMO-1 und bei 3.1 eV die Intensität des HOMO-2 zuordnen. Zwischen den beiden azimutalen Ausrichtungen gibt es bei Variation des Polarwinkels erhebliche Unterschiede. Die Intensitäten der HOMO, HOMO-1 und HOMO-2 Peaks ändern sich nur bei Variation der Emissionswinkel der [001]-Richtung des Cu(110)-p(2x1)O-Einkristalls, was vermuten lässt, dass sich auch die 16 nm dicken Multilagen von Hexacen auf Cu(110)-p(2x1)O mit ihrer langen Molekülachse parallel zu den Sauerstoffreihen ausrichten. Puschnig *et al.* konnten diese bevorzugte azimutale Orientierung parallel zu den O-Reihen des Cu(110)-p(2x1)O Substrats auch bei Multilagenfilmen von Pentacen beobachten.<sup>[101]</sup> Die maximalen Intensitäten der drei am höchsten besetzten Molekülorbitale sind bei der 16 nm Schicht bei einem  $k_{||}$  Wert von  $1.0 \text{ \AA}^{-1}$  ( $\theta = 20^\circ$ ) zu beobachten.

## ARTOF-Messungen

Bandstrukturmessungen an der Synchrotronstrahlungsquelle BESSY II des Helmholtz-Zentrum Berlin (HZB) geben zusätzliche Informationen zu den im Heimlabor manuell durchgeführten ARUPS Experimenten.



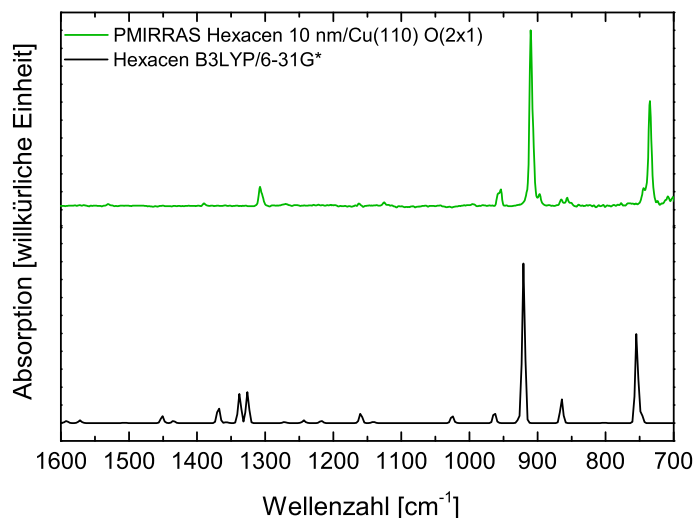
**Abb. 5.31:** ARTOF Bandstruktur eines Hexacenfilms auf Cu(110)-p(2x1)O, aufgenommen bei  $h\nu = 75$  eV.  $k_x$  entspricht der [001]- und  $k_y$  der  $[1\bar{1}0]$ -Richtung des Einkristalls.

Abbildung 5.31 zeigt die Messung eines Hexacenfilms auf Cu(110)-p(2x1)O für  $k_x$  bzw.  $k_y$  in Abhängigkeit der kinetischen Energie der Photoelektronen nach Anregung mit  $h\nu = 75$  eV. Auf der einkristallinen Oberfläche entspricht  $k_x$  der [001]- und  $k_y$  der  $[1\bar{1}0]$ -Richtung des Substratkristalls. Das bei etwa 70 eV kinetischer Energie beobachtbare Signal kann dem HOMO des Hexacens zugeordnet werden. Insbesondere in  $k_x$ , also der [001]-Substratrichtung ergeben sich starke Intensitätsunterschiede, die zwischen  $0.6$  und  $1.0 \text{ \AA}^{-1}$  maximal sind. Dies lässt sich gut mit Pentacenen auf Cu(110)-p(2x1)O vergleichen, denn dort liegen die Intensitätsmaxima bei etwa  $1.1\text{--}1.2 \text{ \AA}^{-1}$ .<sup>[75,101]</sup> Die HOMO-Intensitäten von Hexacenen zeigen jedoch keine ausgeprägte Winkelabhängigkeit der Dispersion. Wenig ausgeprägte Banddispersionen von etwa  $0.19$  eV lassen sich auch beim HOMO von Pentacenen auf Graphit (HOPG) bei Raumtemperatur beobachten, die allerdings bei niedrigeren Temperaturen geringfügig zunehmen ( $0.24$  eV bei  $120$  K).<sup>[76]</sup>

### 5.2.3 Ergänzende Analytik und Zusammenfassung

Im Anschluss an die Charaktisierung der Filme mit PES und XAS wurden PMIRRAS Messungen der  $10$  nm dicken Hexacenschicht auf Cu(110)-p(2x1)O durchgeführt. Die Spektren in

Abbildung 5.32 zeigen IR aktive Signale bei 1307, 958, 910s, 866 und 736s  $\text{cm}^{-1}$ .



**Abb. 5.32:** PMIRRAS von 10 nm Hexacen auf Cu(110)-p(2x1)O vs. DFT-Molekülrechnung von Hexacen (B3LYP/6-31G\*, GP-FWHM 5  $\text{cm}^{-1}$ )

Diese Intensitäten sind in guter Übereinstimmung sowohl mit Experimenten von Hexacen auf Au(110) als auch mit theoretisch berechneten Schwingungsbanden auf B3LYP/6-31G\* Niveau. Die exakten Werte der experimentellen und theoretisch berechneten Schwingungsbanden sind in nachfolgender Tabelle gegenübergestellt.

**Tab. 5.3:** Vergleich der experimentelle PMIRRAS Schwingungsbanden von 10 nm Hexacen auf Cu(110)-p(2x1)O mit theoretisch berechneten Schwingungsfrequenzen (B3LYP/6-31G\*) von Hexacen. Die Intensitäten werden relativ zur CH-Deformationsschwingung  $\delta(\text{C-H})$  bei 921  $\text{cm}^{-1}$  angegeben, wobei Signale mit  $I \geq 5\%$  und der Bereich 1600 bis 700  $\text{cm}^{-1}$  näher betrachtet werden.

Hexacen	
$\omega_{\text{theor}}/\text{cm}^{-1}$ ( $I_{\text{rel}}/\%$ )	$\nu_{\text{exp}}/\text{cm}^{-1}$
1369 (10)	
1338 (19)	1307
1326 (19)	
1160 (6)	-
963 (6)	958
921 (100)	910s
865 (15)	866
755 (57)	736s

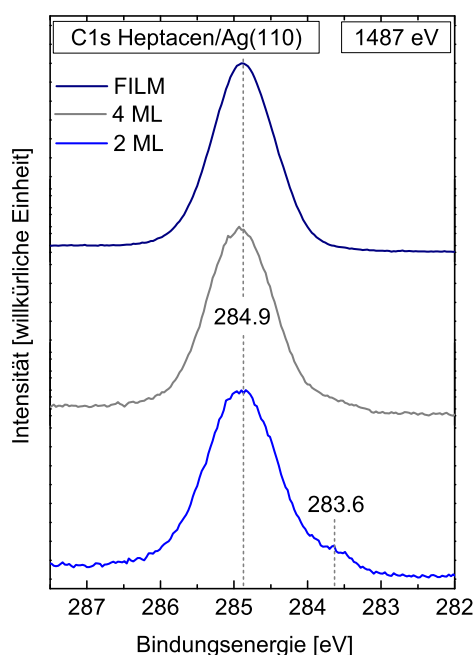
Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass sich auf Cu(110)-p(2x1)O hochorientierte Hexacenfilme herstellen lassen. Durch die p(2x1) Sauerstoffterminierung des Cu(110) wird eine Ober-

flächenstruktur erzeugt, wodurch sich die Hexacenmoleküle mit ihrer langen Molekülachse parallel zu den Sauerstoffreihen entlang der [001]-Richtung ausrichten können. Diese Orientierung ließ sich schichtdickenabhängig von einer Monolage bis hin zu 16 nm dicken Filmen verfolgen. Die Passivierung des Cu(110) durch Sauerstoff zeigt sich auch bei der Untersuchung der Grenzflächeneigenschaften. Deutliche Unterschiede in der XAS und C 1s Peakform zwischen Hexacen-Monolagen auf Cu(110)-p(2x1)O und Au(110) sprechen dafür, dass auf Cu(110)-p(2x1)O keine messbare Wechselwirkung an der Grenzfläche mehr vorhanden ist.

### **5.3 Heptacen auf Ag(110) – Wechselwirkungen auf einem reaktiven Substrat**

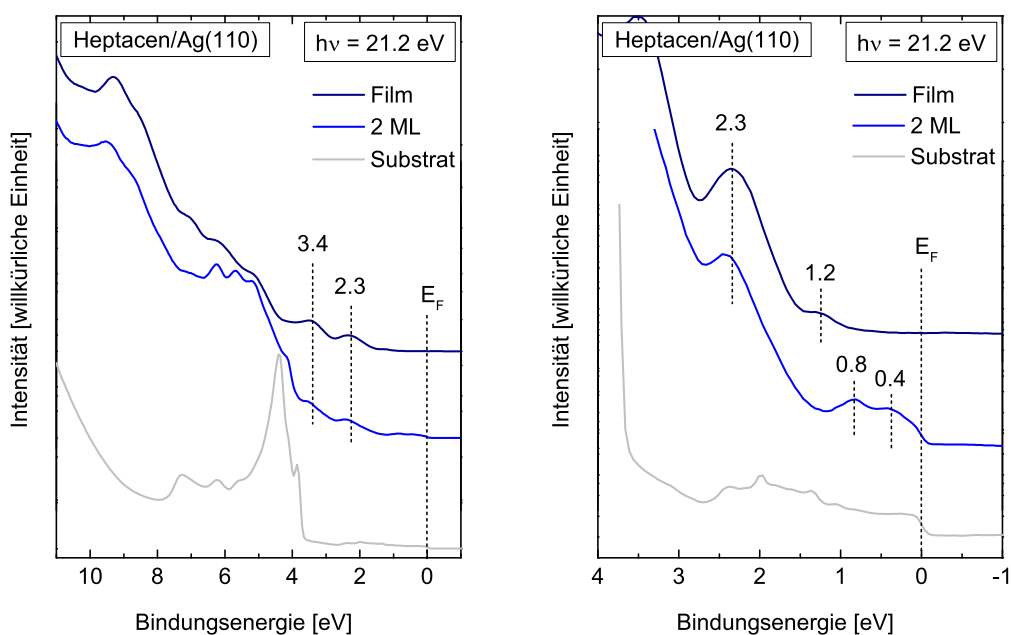
Aufgrund der interessanten, aber unklaren Datenlage bezüglich der Existenz von Heptacen in Multilagenfilmen auf Au(110) soll ein vergleichsweise kurzes Experiment auf einer deutlich reaktiveren Oberfläche betrachtet werden. Der Fokus liegt hierbei auf den Wechselwirkungen von Heptacen mit Ag(110) an der Grenzfläche. Möglicherweise kann die reaktivere Silberoberfläche die Adsorption der einzelnen Moleküle und auch das Schichtwachstum im Film positiv beeinflussen und eine bisher nicht auszuschließende Dimerisierung einzelner Heptacenmoleküle unterdrücken. Es werden daher ein 7 nm dicker Multilagenfilm und eine 2 Monolagenschicht auf Ag(110) mittels Photoelektronenspektroskopie (XPS und UPS) untersucht.

Die Bindungsenergie der C 1s Hauptpeaks beträgt nach der Deposition von Heptacen auf Ag(110) für alle drei Schichten etwa 284.9 eV und verändert sich mit abnehmender Schichtdicke nicht (Abb. 5.33). Dieses schichtdickenunabhängige Verhalten wurde bereits in C 1s Photoelektronenspektren von Heptacen auf Au(110) beobachtet (Abb. 5.14). Die C 1s Peakmaxima sind jedoch im Vergleich zu Heptacen auf Au(110) um 0.3 eV zu höherer BE verschoben. Insbesondere für die Monolagen ist der Wert der C 1s BE von 284.9 eV mit literaturbekannten Bindungsenergien von Pentacen Submonolagen auf Ag(111) sehr gut vergleichbar (Lit.: C 1s 284.9 eV).<sup>[165]</sup> Bei der 2 Monolagenschicht lässt sich bei niedriger BE eine Schulter des Hauptpeaks bei 283.6 eV identifizieren, die bei größeren Schichtdicken auf Ag(110) oder bei Multilagen auf Au(110) nicht zu sehen ist. Dies könnte auf eine starke Wechselwirkung von Heptacen an der Ag(110)-Grenzfläche im Vergleich zu Au(110) hindeuten.



**Abb. 5.33:** C 1s Rumpfniveauspektren nach Deposition von Heptacen auf Ag(110) als Funktion der Schichtdicke, aufgenommen mit  $h\nu = 1487$  eV.

Schichtdickenabhängige Valenzbandspektren können wichtige Informationen über die elektronischen Zustände an der Grenzfläche geben. Nach Subtraktion der Heliumsatelliten sind für den Multilagenfilm auf Ag(110) ähnliche Zustandsdichten wie auf Au(110) bei 1.2, 2.3 und 3.4 eV zu finden (Abb. 5.34). Unterhalb der Fermienergie erscheint auch hier bei etwa 1.2 eV eine schwache Intensität, die erst in einer vergrößerten Darstellung zu sehen ist. Die elektronische Struktur im Film scheint demnach unabhängig vom Gold- oder Silbersubstrat zu sein. Interessanter verhält sich jedoch die dünne Schicht von etwa 2 ML Heptacen auf der Ag(110) Oberfläche. Nahe des Fermi-niveaus lassen sich Strukturen bei 0.4 und 0.8 eV finden, die bei Heptacen auf Au(110) nicht beobachtet werden können. Das Signal bei 0.8 eV lässt sich gut mit den Hexacenmonolagen auf Au(110) vergleichen, bei denen bei genau dieser Bindungsenergie die Intensität des HOMO zu sehen ist. Demnach könnte es sich bei diesem Signal um das HOMO von Heptacen handeln. Das bei etwa 0.4 eV beobachtbare Signal könnte auf Grund des vergleichsweise reaktiven Ag(110)-Substrats durch einen Zustand an der Grenzfläche bedingt sein.



**Abb. 5.34:** Valenzbandspektren nach Deposition von Heptacen auf Ag(110) als Funktion der Schichtdicke, aufgenommen mit  $h\nu = 21.2$  eV, links. Vergrößerte Darstellung des Bereichs niedriger Bindungsenergie, rechts.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich die C 1s Rumpfniveau- und Valenzbandspektren nach der Deposition von mehreren Nanometern Heptacen auf Ag(110) und Au(110) keine starken Unterschiede zeigen. Analog zu den Experimenten auf Au(110) könnte auch hier im Film eine Mischung aus Heptacen, Diheptacenen **9a/9b** und teildimerisierten Molekülen vorliegen. Für die Monolagen auf dem reaktiveren Ag(110)-Einkristall treten hingegen intensive Valenzbandsignale auf, die möglicherweise dem HOMO des Heptacens zugeordnet werden können. Zusätzlich konnten nahe des Fermi-niveaus Signale beobachtet werden, die auf eine Wechselwirkung an der Grenzfläche zwischen Heptacen und Ag(110) hindeuten. Weitere Hinweise auf Grenzflächeneffekte deuten sich auch in C 1s Spektren an. Insgesamt lassen die hier dargestellten Spektren vermuten, dass auf dem reaktiven Ag(110) ultradünne Heptacenfilme vorhanden sind. Literaturbekannte On-Surface-Synthesen konnten in diesem Zusammenhang ebenfalls einzelne Heptacenmoleküle bzw. Submonolagen auf Ag(111) generieren.<sup>[16]</sup> Weitergehende Untersuchungen mittels XAS und STM oder Monolagenexperimente auf anderen reaktiven Oberflächen wie Kupfer oder Nickel könnten daher eine sinnvolle Ergänzung sein.

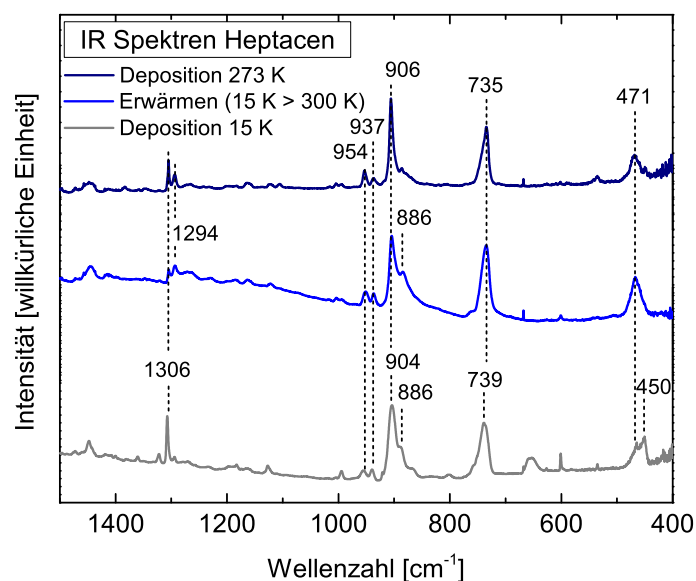


## 5.4 Heptacenfilme unter kryogenen Bedingungen

Nachdem einerseits zwischen den ‘‘Heptacen-Multilagenfilmen’’ auf Au(110) oder Ag(110) nach wie vor erhebliche Differenzen zu Hexacen bzw. Pentacen bestehen, andererseits jedoch in Matrixisolationsexperimenten das Verdampfen von Heptacen bestätigt werden konnte, soll die Filmbildung von Heptacen auf gekühlten Substraten untersucht werden. Es stellt sich die Frage, ob die hohe Reaktivität von Heptacen zu einem anderen Verhalten der Einzelmoleküle im Film (z. B. Dimerisierung) führt und ob dieses durch kryogene Bedingungen unterdrückt werden könnte.

### Heptacenfilme auf gekühltem CsI-Fenster

Zunächst wurden unter ähnlichen Bedingungen wie bei Matrixisolationsexperimenten, allerdings ohne Argon, auf einem 15 K kalten transparenten Fenster aus CsI Heptacenfilme generiert (Abb. 5.35). Der erzeugte Film wurde anschließend auf 300 K langsam erwärmt und erneut gemessen. Zur Kontrolle, ob die Substrattemperatur während des Aufdampfens entscheidend ist, wurde zusätzlich ein neuer Film auf einem 273 K kalten Fenster aufgebracht.



**Abb. 5.35:** IR-Absorptionsspektren von Heptacen auf CsI unter kryogenen Bedingungen.

Das Spektrum nach Deposition auf das 15 K gekühlte CsI Fenster zeigt intensive Schwingungsbanden bei 1306, 904, 886 und 739  $\text{cm}^{-1}$ , die allesamt sehr gut mit den berechneten Frequenzen des Einzelmoleküls übereinstimmen. Diese Beobachtung legt die Vermutung nahe, dass eine Filmbildung von Heptacen unter diesen Bedingungen größtenteils möglich ist, wenn-

gleich weitere schwache Signale u.a. bei  $937\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten sind.

**Tab. 5.4:** Vergleich der experimentell bestimmten Schwingungsbanden der bei 15 K hergestellten Molekülfilme auf CsI mit theoretisch berechneten Schwingungsfrequenzen (B3LYP/6-31G\*) von Heptacen. Die Intensitäten werden relativ zur C–H Deformationsschwingung  $\delta(\text{C–H})$  bei  $922\text{ cm}^{-1}$  angegeben, wobei nur Signale mit  $I \geq 10\%$  und der Bereich  $1450$  bis  $700\text{ cm}^{-1}$  näher betrachtet werden.

Heptacen	
$\omega_{\text{theor}}/\text{cm}^{-1}$ ( $I_{\text{rel}}/\%$ )	$\nu_{\text{exp}}/\text{cm}^{-1}$
1333 (47)	1306
922 (100)	904
881 (13)	886
752 (45)	737

*Anmerkung:* An dieser Stelle sei explizit darauf hingewiesen, dass die hier durchgeführten Experimente und IR Messungen im Hochvakuum bei einem Druck von  $p = 10^{-6}$ – $10^{-7}$  mbar auf einem 15 K gekühlten transparenten CsI Fenster erfolgten. Hingegen fanden die Oberflächenexperimente auf einem hochreinen und präparierten Au(110) Einkristall im Ultrahochvakuum bei  $p = 5.0 \times 10^{-9}$  –  $3.0 \times 10^{-8}$  mbar statt. Bei der anschließenden PMIRRAS Messung unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre erfuhr die Probe aus technischen Gründen eine Kontaktzeit von maximal 20 Sekunden an Atmosphäre unter Lichtausschluss.

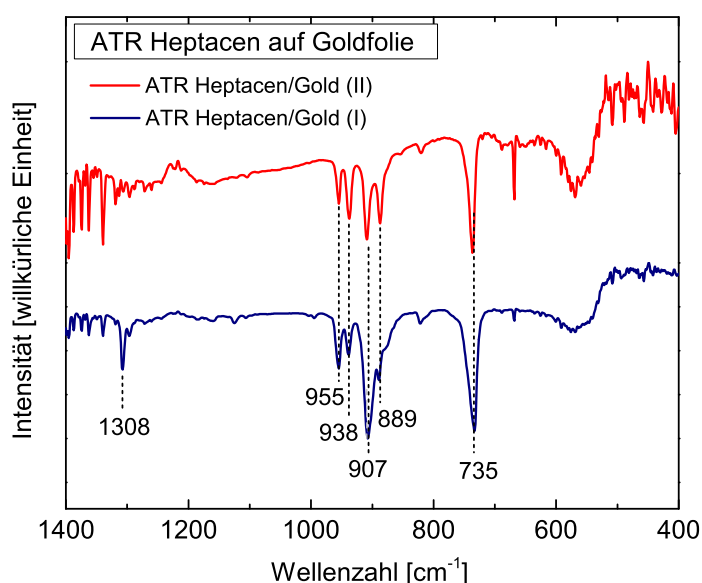
Nach langsamem Tempern dieser Schicht von 15 K auf bis zu 300 K scheint die Intensität des Signals bei  $1306\text{ cm}^{-1}$  abzunehmen. Alle weiteren IR-Banden zeigen hingegen keine maßgeblichen Veränderungen. Überraschenderweise lässt sich nach Deposition auf das 273 K ( $0\text{ }^\circ\text{C}$ ) gekühlte CsI Fenster ein vergleichbares IR Absorptionsspektrum detektieren, wenngleich die Schwingungsbande bei  $886\text{ cm}^{-1}$  etwas weniger intensiv erscheint. Deshalb lässt sich vermuten, dass die Temperatur des CsI Substrats im Bereich von 15 K bis 273 K keinen erheblichen Einfluss auf die Bildung des Heptacenfilms hat. Allerdings wäre es denkbar, dass das Substrat an sich eine entscheidende Rolle spielt, und sich die Filme auf CsI anders verhalten als auf Gold. Zudem besteht ein wesentlicher Unterschied in der Schichtdicke der Heptacenfilme zwischen den Experimenten unter kryogenen Bedingungen (geschätzt  $> 50\text{ nm}$ ) und den UHV-Experimenten am XP-Spektrometer ( $5$ – $10\text{ nm}$ ).

#### Heptacenfilme auf gekühlter Goldfolie

Zusätzliche Informationen könnte ein weiteres Vergleichsexperiment liefern, welches unterschiedliche Filmpräparationen auf Goldfolien untersucht:

Experiment I: Eine zuvor nasschemisch mit EtOH gereinigte Goldfolie wird getrocknet und anschließend auf ca. 10–30 K im Hochvakuum bei  $p = 10^{-6}$ – $10^{-7}$  mbar gekühlt. Anschließend wird auf diesem Au-Substrat matrixisoliertes Heptacen in Argon erzeugt. Nach langsamen Tempern auf RT im Hochvakuum und Ausschleusen der Probe wird möglichst schnell ein ATR-Infrarotspektrum (Abb. 5.36, blaues Spektrum) unter Luftatmosphäre gemessen.

Experiment II: Im Ultrahochvakuum bei  $p = 5.0 \times 10^{-9}$  –  $3.0 \times 10^{-8}$  mbar wird ein Molekülfilm auf einer zuvor mit gesputterten (Ar-Ionen) Goldfolie bei RT hergestellt. Daraufhin wird die Probe aus der UHV-Kammer ausgeschleust und es wird ebenfalls schnell ein ATR-Infrarotspektrum (Abb. 5.36, rotes Spektrum) unter Luftatmosphäre aufgezeichnet.



**Abb. 5.36:** ATR-Transmissionsspektren von Heptacen auf Goldfolie nach unterschiedlicher Präparation.

Abbildung 5.36 zeigt die beiden gemessenen ATR-Transmissionsspektren. Beide Filme zeigen im Bereich  $960$ – $880$   $\text{cm}^{-1}$  die vorbeschriebenen Schwingungsbanden, die sich allerdings in ihren Intensitätsverhältnissen unterscheiden. Während sich in Experiment II (rotes Spektrum) auf der gesputterten Goldfolie ein ähnliches Heptacenspektrum wie auf dem Au(110) Einkristall beobachten lässt, zeigt Experiment I (blaues Spektrum) ein intensiveres Signal der Heptacen typischen *out of plane* CH-Deformationsschwingung bei  $907$   $\text{cm}^{-1}$ . Zudem sind die Signale  $955$  und  $938$   $\text{cm}^{-1}$  weniger intensiv im Vergleich zu Experiment I, jedoch leicht stärker ausgeprägt als in den IR Spektren von Heptacen auf gekühltem CsI (vgl. Abb. 5.34).

Im Gegensatz zu den Oberflächenexperimenten von Heptacen auf Au(110) oder Ag(110), die bei Raumtemperatur durchgeführt wurden, ergeben die Experimente auf gekühlten Sub-

straten starke Hinweise, dass eine Filmbildung unter bestimmten Bedingungen möglich ist. Nach mehrstündiger Deposition von Heptacen auf 15 K oder 273 K (0 °C) gekühlte CsI Fenster zeigten die IR-Spektren eine gute Übereinstimmung mit theoretisch berechneten Spektren. Die Unterschiede zwischen diesen Experimenten und den UHV-Oberflächenexperimenten auf Au(110) liegen zum einen in der Art des Substrats und der Substrattemperatur, zum anderen aber auch in der Schichtdicke, die hier um ein Vielfaches größer ist. Insbesondere unter Einbeziehung der PES- und XAS-Spektren nach Deposition mehrerer Nanometer Heptacen bei Raumtemperatur auf den Au(110)-Einkristall liegt der Verdacht nahe, dass Heptacen im Film (teilweise) reagiert. Neben starken intermolekularen  $\pi$ - $\pi$  Wechselwirkungen, wäre es denkbar, dass im Film eine Mischung aus Heptacen, Diheptacenen oder teildimerisierten Molekülen vorliegt. Perspektivisch könnten UHV-Experimente auf einer gekühlten einkristallinen Oberfläche möglicherweise Heptacen-Multilagenfilme hervorbringen, so dass deren elektronische Festkörpereigenschaften mittels XPS oder XAS untersucht werden könnte.

# 6 Photocyclisierung von BN-Verbindungen

Die Darstellung des  $B_3N_3$ -substituierten Hexa-*peri*-hexabenzocoronens **3** (BN-HBC) wurde in den vergangenen Jahren unter verschiedenen Reaktionsbedingungen untersucht.<sup>[22,23,166]</sup> Die in der Kohlenstoffchemie häufig verwendeten Scholl-Reaktionen mit  $AlCl_3$  zur C-C Bindungsbildung von PAHs konnten bislang nicht zur BN-HBC Synthese genutzt werden.<sup>[133]</sup> Über thermische Dehydrierung von **13** gelang es hingegen Krieg *et al.* BN-HBC **3** erstmals 2015 zu erzeugen.<sup>[22]</sup> Da jedoch geringe Ausbeuten von ca. 5 % und schwer abtrennbare Nebenprodukte wie **14** erhalten wurden, wurden alternative Synthesestrategien angestrebt. Die in meiner Diplomarbeit durchgeführten Blitzvakuumpyrolysen der Verbindungen **10**, **13** und **21** konnten dabei keine Cyclisierungsprodukte liefern.<sup>[114]</sup> Die Pyrolyse des Hexaphenylborazins **21** führte hingegen zum Nachweis des bislang nicht zugänglichen Diphenyliminoborans  $PhB=NPh$  und zeigte zugleich die erste Cycloreversion eines Borazins zu einem Iminoboran außerhalb von massenspektrometrischen Experimenten.<sup>[114]</sup>

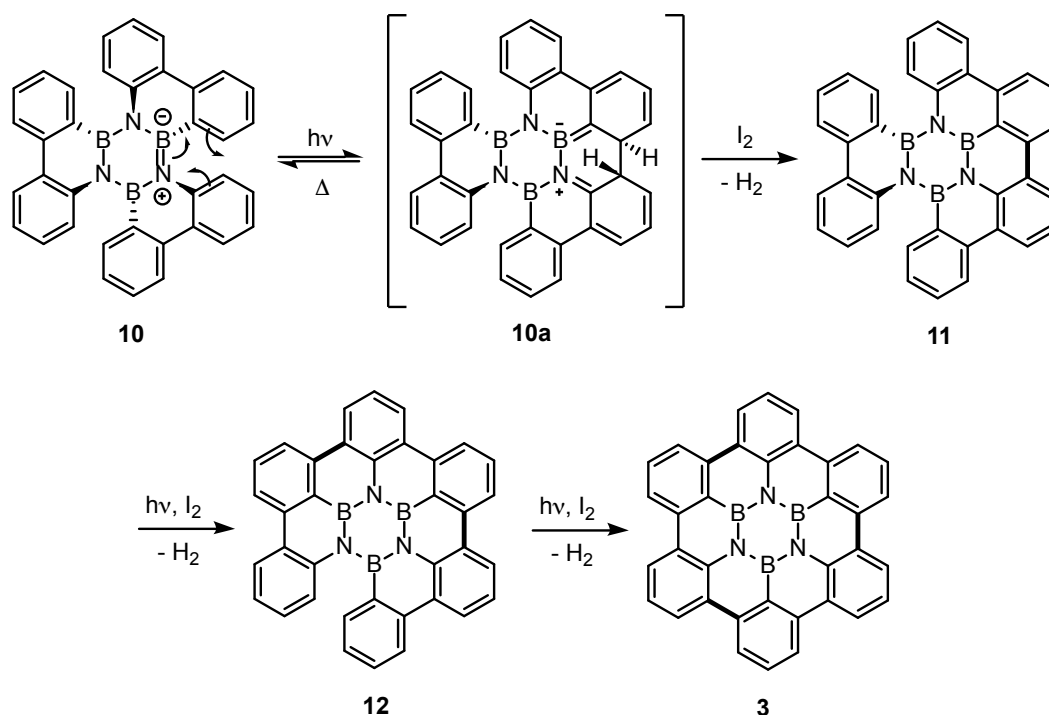
## 6.1 Photochemische Darstellung von BN-HBC

In den vergangenen Jahren konnten Müller *et al.* in Belichtungsexperimenten an  $B_3N_3$ -Hexabenzotriphenylen **10** zeigen, dass sich die bekannte Photocyclisierung von Stilbenen zu Phenanthren<sup>[23,86]</sup> auch auf ausgedehnte BN-substituierte aromatische Systeme übertragen lässt.

### 6.1.1 Theorie der Photocyclisierung

Während bei Stilbenen zunächst eine *trans-cis* Isomerisierung durchlaufen wird, befinden sich die Doppelbindungen von **10** bereits in der für die Elektrocyclisierung günstigen *cis*-Konfiguration. Durch Belichtung mit  $\lambda = 280\text{--}400$  nm einer Quecksilber-Hochdruckdampflampe

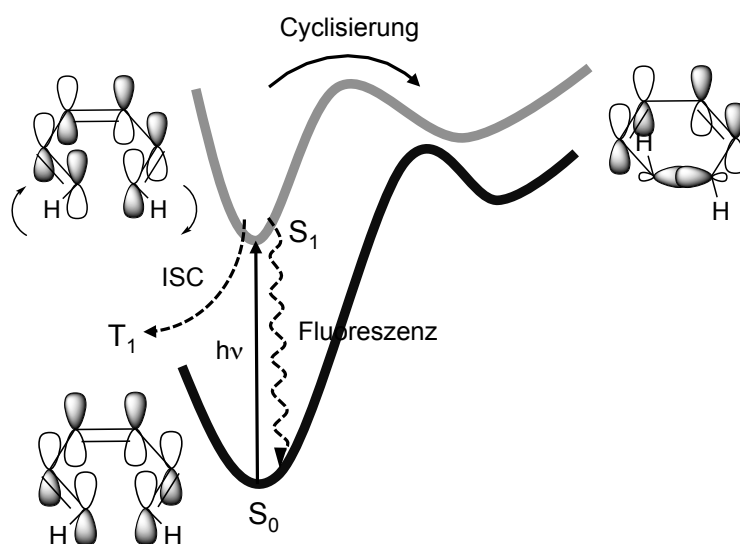
konnte **10** in das  $S_1$ -Niveau angeregt werden und die entstandene Dihydrozwischenstufe **10a** mit 3 eq.  $I_2$  zum Aromaten **11** oxidiert werden.<sup>[23]</sup> In Toluol ließ sich auf diese Weise **11** in einer Ausbeute von bis zu 66 % synthetisieren. Es stellte sich jedoch die Frage, weshalb bei der Belichtung von **10** nur eine C–C Bindung geschlossen wurde und die Photolyse nicht zu weitercyclisierten, weitaus stabileren Produkten wie **12** oder BN-HBC **3** führte. Photophysikalische Experimente von Snyder *et al.* untersuchten daraufhin den Mechanismus mit Hilfe von Kurzzeitspektroskopie und *pump-probe* Experimenten.<sup>[87]</sup> Hierbei zeigte sich, dass die photoinduzierte Elektrocyclisierung bei diesem System mit nur kleinen Quantenausbeuten von bestenfalls 5–10 % stattfand.<sup>[87]</sup> Ebenso konnten theoretische Rechnungen beschreiben, dass hohe Energiebarrieren auf der  $S_1$ -Potentialenergiefläche entlang der C–C Bindungsbildung vorhanden sind, die eine mögliche Produktbildung hemmen können.<sup>[87]</sup> Um diese Energiebarrieren zu überwinden, soll in diesem Kapitel die Photolyse von **10** unter erhöhten Temperaturen untersucht werden.



**Abb. 6.1:** Reaktionsschema der Photocyclisierung von B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>-Hexabenzotriphenylen **10** zu BN-HBC **3** über Dihydro-Zwischenstufen, wie **10a**.<sup>[133]</sup>

Bei der hier durchgeführten Photocyclisierung sind zur Bildung einer neuen C–C Bindung sechs  $\pi$ -Elektronen beteiligt. Damit die Woodward-Hoffmann Regeln erfüllt sind, muss die photochemische elektrocyclische Reaktion mit  $4n + 2$   $\pi$ -Elektronen ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ) konrotatorisch ablaufen.<sup>[167]</sup> Daraus ergibt sich, dass die H-Atome nach dem Ringschluss in Verbindung

**10a** *trans* zueinander stehen. Am Beispiel von Hexatrien (Abb. 6.2) sollen die photochemischen Prozesse der Reaktion verdeutlicht werden. Aus dem Singulett-Grundzustand ( $S_0$ ) lassen sich Moleküle in das  $S_1$ -Niveau mittels  $h\nu$  anregen. Aus dem ersten angeregten Grundzustand können Fluoreszenz, ISC (*inter system crossing*) oder nach Überwindung einer Energiebarriere die Cyclisierung zu Dihydro-Zwischenstufen erfolgen.



**Abb. 6.2:** Schema der photoinduzierten Elektrocyclisierung am Beispiel des Hexatriens. Nach Anregung aus dem Singulett-Grundzustand ( $S_0$ ) in den ersten angeregten Zustand ( $S_1$ ) können Fluoreszenz zurück in den  $S_0$ , ISC (*inter system crossing*) in den Triplettzustand  $T_1$  oder ein  $6\pi$  konrotatorischer Ringschluss erfolgen.

### 6.1.2 Photoreaktionen von $B_3N_3$ -Hexabenzotriphenylen

Im Gegensatz zu den Belichtungsexperimenten bei Raumtemperatur von Müller *et al.*<sup>[23]</sup> sind die hier durchgeführten Experimente durch zusätzliches Heizen der Reaktionslösung bis maximal  $T = 150\text{ °C}$  bei ansonsten vergleichbaren Reaktionsbedingungen durchgeführt worden. Die Belichtung von **10** in Toluol mit  $\lambda = 280\text{--}400\text{ nm}$  einer Hg-Hochdruckdampflampe (hmpv) bei  $T = 100\text{ °C}$  zeigte nach 24 h Reaktionsdauer eine Entfärbung der zuvor lilafarbigen Reaktionslösung. Nach insgesamt 96 h Reaktionszeit und nasschemischer Aufarbeitung konnte eine neue schwarzgraue schwer lösliche Verbindung in 34 % Ausbeute erhalten werden. Die Analytik des Feststoffs zeigte in IR(KBr)-Spektren eine intensive Absorptionsbande bei  $1385\text{ cm}^{-1}$  entsprechend einer BN-Streckschwingung und eine Masse von 525 m/z in LDI-Massenspektren mit einem für BN-HBC typischen Isotopenmuster.<sup>[29]</sup> Der neu entstandene Feststoff legt die Vermutung nahe, dass durch Heizen der Belichtungsreaktion Energiebarrie-

ren auf der  $S_1$ -Potentialenergiefläche überwunden werden können und die Photocyclisierung bis zum vollständig cyclodehydrierten BN-HBC **3** weitergetrieben werden kann. Zur genaueren Analyse der Reaktion wurden Photolysen unter diversen Reaktionsbedingungen untersucht (siehe Experimententeil). Es zeigte sich, dass bei der Photolyse Zwischenprodukt **12** entsteht und in Abhängigkeit von Reaktionstemperaturen und Lösemitteln unterschiedlich zusammengesetzte Produktmischungen von **12** und **3** erhalten werden können. Aufgrund der besseren Löslichkeit von **12** in Lösemitteln wie Toluol, Ethylacetat oder THF war eine nasschemische Trennung der Produkte leicht möglich. Insgesamt erzielte die Photolyse in Toluol mit 66 % die größte Ausbeute an BN-HBC **3**. LDI-Massenspektren ergaben jedoch neben dem intensiven 525 m/z Peak weitere, wenngleich schwache Signale bei 615 und 705 m/z, welche auf eine Nebenreaktion mit dem Lösemittel Toluol hindeuten könnten. Reaktionen von **10** in 1,2-Dichlorbenzol brachten ebenfalls schwache LDI-MS Signale bei 599 m/z hervor, deren Masse einer Reaktion von BN-HBC mit 1,2-Dichlorbenzol nach zweifacher HCl-Abspaltung entsprechen könnte. In nichtaromatischen Lösemitteln wie 1,4-Dioxan wurde hingegen ein farbloser Feststoff erhalten, welcher ausschließlich das 525 m/z Signal des BN-HBC **3** frei von weiteren Massenpeaks zeigt. Die relativen Intensitäten des Isotopenmusters waren in sehr guter Übereinstimmung mit simulierten Massenpeaks des BN-HBC. Bei der Reaktion in 1,4-Dioxan musste jedoch strikt auf trockenes und entgastes Lösemittel geachtet werden. IR(KBr)-Spektren der isolierten Reaktionsprodukte **11**, **12** und **3** werden in Abbildung 6.3 für den Bereich 1800–1100  $\text{cm}^{-1}$  dargestellt.

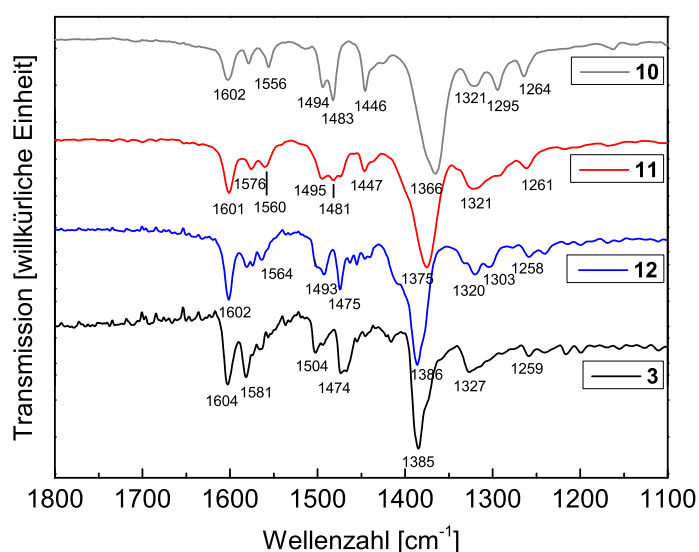


Abb. 6.3: IR(KBr)-Transmissionsspektren von Trimer **10**, Trimer-2H **11**, Trimer-4H **12** und BN-HBC **3**.



Ein Vergleich der intensiven Streckschwingungen  $\nu(\text{B-N})$  zeigt, dass die Energie der Schwingung von **10** ( $1366\text{ cm}^{-1}$ ) nach **3** ( $1385\text{ cm}^{-1}$ ) steigt, was mit einem zunehmend planaren und starren System einher geht. Das IR-Spektrum des photochemisch erzeugten BN-HBC ist in sehr guter Übereinstimmung mit literaturbekannten Spektren des thermisch synthetisierten Moleküls.<sup>[29]</sup> Beim Vergleich der experimentellen und theoretischen (B3LYP/6-31G\*) Schwingungsbanden lässt sich ein ähnlicher Trend einer energetisch zunehmenden BN-Streckschwingung von **10** nach BN-HBC **3** feststellen (Tab. 6.1). Da Verbindung **12** nahezu planar ist, sind zwischen **12** und **3** kaum noch Unterschiede in den Wellenzahlen auszumachen.

**Tab. 6.1:** Vergleich der experimentellen BN-Streckschwingungen mit berechneten Werten auf B3LYP/6-31G\* Theorieniveau.

Molekül	$\nu(\text{BN})_{\text{exp}} [\text{cm}^{-1}]$	$\omega(\text{BN})_{\text{theor}} [\text{cm}^{-1}]$	Masse [ $m/z$ ]
Trimer <b>10</b>	1366	1391	531
Trimer-2H <b>11</b>	1375	1405	529
Trimer-4H <b>12</b>	1386	1420	527
BN-HBC <b>3</b>	1385	1417	525

Der hohen Stabilität und geringen Löslichkeit geschuldet sind die analytischen Methoden zur Charakterisierung des BN-HBC jedoch sehr eingeschränkt. Im Gegensatz dazu konnte **12** in Lösung erfolgreich mittels  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR charakterisiert werden (siehe Spektrenanhang).

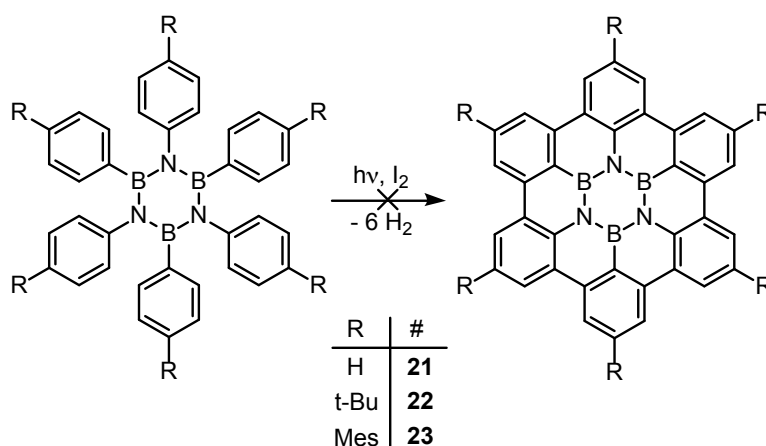
Die thermisch unterstützte Photocyclisierung stellt eine neue und attraktive Synthesestrategie zur Darstellung von BN-HBC **3** dar. Die in der Literatur beschriebenen photophysikalischen und quantenchemischen Untersuchungen zum Mechanismus der Photocyclisierung konnten experimentell bestätigt werden. Durch Zufuhr thermischer Energie während der Photoreaktion war es möglich Energiebarrieren auf der  $S_1$ -Potentialenergiefläche von **11** zur C–C Bindungsbildung zu überwinden. Nach der Dehydrierung wurde zunächst **12** gebildet, welches in analoger Weise zu BN-HBC **3** umgesetzt werden konnte. Im Gegensatz zur bekannten BN-HBC Synthese über die thermische Dehydrierung von BH-Borazin **13** ließ sich hier BN-HBC in deutlich gesteigerter Ausbeute (max. 66 %) und Reinheit gewinnen.<sup>[22]</sup>

## 6.2 Photocyclisierung substituierter Hexaarylborazine

Motiviert durch die erfolgreiche Photocyclisierung von  $\text{B}_3\text{N}_3$ -Hexabenzotriphenylen **10** zu BN-HBC **3** bei hohen Temperaturen wurde nach einer möglichen Strategie zur Funktionali-

sierung von **3** gesucht. Aufgrund der synthetisch leicht zugänglichen Hexaphenylborazine mit *para*-substituierten Resten ( $R = \text{H}, t\text{-Bu}, \text{Mes}$ ) sollen Belichtungsexperimente unter ähnlichen Reaktionsbedingungen untersuchen, ob sich auch substituiertes BN-HBC erzeugen lässt.

Im Gegensatz zu Hexaphenylbenzol konnte bei Raumtemperatur bislang keine photochemische Cyclisierung der  $\text{B}_3\text{N}_3$ -substituierten Verbindung Hexaphenylborazin (HPB) **21** erreicht werden. Photophysikalische Studien untersuchten den angeregten Zustand von **21** und zeigten dass dieser deutlich kurzlebiger ist als der des *all*-Kohlenstoffsystems.<sup>[168]</sup> Dies ging einher mit quantenchemischen Rechnungen, wonach cyclisierte Zwischenstufen einen starken Diradikalcharakter besitzen und die Aktivierungsenergie  $E_a$  für eine Ringöffnung bei der Rückreaktion sehr gering ist.<sup>[168]</sup> Diese Resultate warfen die Frage auf, ob die Photolyse von **21**, aber auch **22** und **23** bei höheren Temperaturen möglicherweise zu neuen cyclisierten Produkten führt.



**Abb. 6.4:** Photocyclisierung substituerter Hexaarylborazine.

Die hier durchgeführten Photoreaktionen wurden in verschiedenen Lösemitteln unter Rückfluss und bei Bestrahlung diverser Wellenbereiche untersucht. Belichtungen bei  $\lambda = 254 \text{ nm}$  erfolgten mit einer Hg-Niederdruckdampfampe (lpmv), während bei der Bestrahlung mit allen anderen Wellenlängen eine Hg-Hochdruckdampfampe (hpmv) verwendet wurde. Die Photolyse von **21** wurden in Toluol bei  $\lambda = 200 \text{ nm} - 30 \mu\text{m}$  und  $T = 120 \text{ }^\circ\text{C}$  untersucht. Hexa((*tert*-butyl)phenyl)borazin **22** wurde in 1,4-Dioxan ( $T = 110 \text{ }^\circ\text{C}$ ) bei diversen Wellenlängen von  $\lambda = 260\text{--}320 \text{ nm}$ ,  $280\text{--}400 \text{ nm}$  und  $200 \text{ nm} - 30 \mu\text{m}$  belichtet. Im Lösemittel Toluol bei  $T = 120 \text{ }^\circ\text{C}$  erfolgten Belichtungen von **22** bei  $\lambda = 200 \text{ nm} - 30 \mu\text{m}$  oder  $\lambda = 254 \text{ nm}$  Wellenlänge. Des Weiteren fanden Belichtungsreaktionen von **22** in heißem Cyclohexan ( $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$ ) mit Bestrahlung bei  $\lambda = 200 \text{ nm} - 30 \mu\text{m}$  statt. Die Photocyclisierungsexperimente von Hexa((*4*-mesityl)phenyl)borazin **23** wurden ebenfalls in Cyclohexan bei  $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$  und einer Wellenlänge

von  $\lambda = 200 \text{ nm} - 30 \text{ }\mu\text{m}$  durchgeführt. Bei allen Reaktionen konnten jedoch bislang keine Hinweise auf Cyclisierungsprodukte oder Fragmente in LDI-Massenspektren nachgewiesen werden. EI-Massenspektren,  $^1\text{H-NMR}$ -Analysen und Reaktionskontrollen mittels Dünnschichtchromatographie (DC) zeigten ausschließlich die unveränderten Signale der Edukte. Eine mögliche Erklärung wäre, dass die Quantenausbeuten für die electrocyclische Reaktion von **21** zu gering sind und aus dem photochemisch angeregten  $S_1$ -Zustand größtenteils Fluoreszenz oder strahlungslose Deaktivierung erfolgt. Insbesondere wäre bei **22** und **23** denkbar, dass eine Cyclisierung durch sterisch anspruchsvollen Substituenten verhindert wird.

## 7 Zusammenfassung

Motiviert durch die erfolgreiche Anwendung von Pentacen als organisches Halbleitermaterial wurden in dieser Dissertation die Oberflächeneigenschaften der beiden nächstgrößeren Acene, Hexacen und Heptacen untersucht. Hierfür wurden zunächst die Moleküle über mehrstufige Syntheseverfahren hergestellt und anschließend mittels physikalischer Gasphasenabscheidung im UHV auf einkristalline Metalloberflächen aufgedampft. Auf diese Weise konnten Molekülfilme mit variabler Schichtdicke von wenigen Monolagen bis mehrere Nanometer erzeugt werden, wohingegen aus bekannten On-Surface-Synthesen typischerweise geringere Bedeckungen resultieren.<sup>[15]</sup> Daraufhin konnten die elektronischen Eigenschaften und Orientierungen der Filme mittels Photoelektronenspektroskopie (XPS und UPS) sowie Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) analysiert werden.

Bei Hexacen auf Au(110) konnte insgesamt eine starke Ähnlichkeit zu Pentacen beobachtet werden. Die gemessenen Zustandsdichten von nanometerdicken Multilagenfilmen stimmten mit DFT berechneten Werten sehr gut überein und es ließen sich die drei am höchsten besetzten Molekülorbitale HOMO, HOMO-1 und HOMO-2 zuordnen. Gut aufgelöste Resonanzstrukturen in Röntgenabsorptionmessungen konnten als Übergänge in die beiden am niedrigsten unbesetzten Molekülorbitale LUMO und LUMO+1 interpretiert werden. Ultradünne Schichten aus wenigen Monolagen zeigten eine Wechselwirkung zwischen Hexacen und Au(110) an der Grenzfläche. Diese Monolagen adsorbierten nahezu flach liegend auf dem Au(110) Substrat, während die Orientierung der Multilagenfilme größere Kippwinkel aufwiesen. Auf Cu(110)-p(2x1)O wurde ein hochgeordnetes Schichtwachstum mit Ausrichtung der langen Molekülachse parallel zu den Sauerstoffreihen in [001]-Richtung beobachtet. Im Vergleich zu Au(110) zeigten die C 1s Photoelektronen- und Röntgenabsorptionmessungen der Monolagen auf Cu(110)-p(2x1)O eine geringere, möglicherweise kaum noch nachweisbare Wechselwirkung der Grenzfläche. Abschließende IR-Messungen der Multilagenfilme mittels PMIRRAS waren sehr guter Übereinstimmung mit theoretisch berechneten Schwingungsbanden. Die erfolgreiche Oberflächenstu-

die von Hexacen macht deutlich, dass die Präparation gut definierter Molekülfilme möglich ist. Darüber hinaus zeigen die elektronischen Eigenschaften, dass Hexacen ein potentiell Material für organische Halbleiteranwendungen ist.

Deutliche Unterschiede zu Hexacen und Pentacen ergaben hingegen die Oberflächenstudien von Heptacen. Insbesondere bei Multilagenfilmen mit einer Dicke mehrerer Nanometer auf Au(110) ließen in Valenzbandspektren nur schwache Strukturen nahe des Energie des Fermi-niveaus erkennen. In Röntgenabsorptionspektren zeigten sich stark veränderte Peakformen im Vergleich zu Hexacen und Pentacen. Des Weiteren konnten in IR-Spektren der Heptacenfilme auf Au(110) intensive Signale detektiert werden, die bei matrixisolierten Molekülen nicht vorhanden und auch mit Hilfe theoretisch berechneter Schwingungsfrequenzen auf B3LYP/6-31G\* Niveau nicht erklärbar waren. Zwar ist eine Dimerisierung der Moleküle im Festkörper nicht ausgeschlossen, jedoch konnten bislang keine Belege hierfür erbracht werden. Demgegenüber scheint eine Filmbildung unter kryogenen Bedingungen möglich zu sein. Ebenso deuten Untersuchungen von Monolagen auf einem vergleichsweise reaktiveren Ag(110)-Einkristall stark darauf hin, dass Heptacen in ultradünnen Schichten auf reaktiveren Metallsubstraten existieren kann.

Das letzte Kapitel beschäftigte sich mit der Photocyclisierung aromatischer Bor-Stickstoff-Verbindungen. Durch Belichtung von  $B_3N_3$ -Hexabenzotriphenylen in der Hitze ( $T = 150\text{ °C}$ ) gelang es erstmals,  $B_3N_3$ -Hexa-*peri*-hexabenzocorenen (BN-HBC) über eine neue photochemische Syntheseroute herzustellen. Im Gegensatz zur bekannten thermischen Synthese<sup>[22]</sup> konnte BN-HBC in deutlich höherer Ausbeute von 66 % und hoher Reinheit erhalten werden. Die in der Literatur beschriebenen photophysikalischen und quantenchemischen Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus experimentell konnten in diesem Zusammenhang bestätigt werden. Zusätzlich wurden bei der Photocyclisierung bisher unbekannte Zwischenprodukte isoliert und mittels Massenspektrometrie, IR- und  $^1H$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Hier-von motiviert wurde versucht, Hexaarylborazine in ähnlicher Weise photochemisch zu cyclisieren, um einen Zugang zu funktionalisiertem BN-HBC mit *tert*-Butyl- oder Mesitylresten in *para*-Position zu ermöglichen. Allerdings ergaben sich bislang keine Hinweise, dass die erhoffte Synthese von *para*-substituiertem BN-HBC über den Weg der Photocyclisierung realisiert werden kann.

# Literaturverzeichnis

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **2004**, *306*, 666–669.
- [2] A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 183–191.
- [3] A. Narita, X. Feng, K. Müllen, *Chem. Rec.* **2015**, *15*, 295–309.
- [4] J. E. Anthony, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 452–483.
- [5] H. Klauk, M. Halik, U. Zschieschang, G. Schmid, W. Radlik, W. Weber, *J. Appl. Phys.* **2002**, *92*, 5259–5263.
- [6] J. E. Anthony, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5028–5048.
- [7] C. Wang, H. Dong, W. Hu, Y. Liu, D. Zhu, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2208–2267.
- [8] F. Ortmann, K. S. Radke, A. Günther, D. Kasemann, K. Leo, G. Cuniberti, *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 1933–1954.
- [9] E. Clar, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* **1939**, *72B*, 1817–1821.
- [10] C. Marschalk, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1939**, *6*, 1112.
- [11] Y. C. Cheng, R. J. Silbey, D. A. da Silva Filho, J. P. Calbert, J. Cornil, J. L. Brédas, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 3764–3774.
- [12] M. Watanabe, Y. J. Chang, S. W. Liu, T. H. Chao, K. Goto, M. M. Islam, C. H. Yuan, Y. T. Tao, T. Shinmyozu, T. J. Chow, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 574–578.
- [13] S. Zade, M. Bendikov, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4104–4107.
- [14] H. Angliker, E. Rommel, J. Wirz, *Chem. Phys. Lett.* **1982**, *87*, 208–212.
- [15] J. Krüger, F. Eisenhut, J. M. Alonso, T. Lehmann, E. Guitian, D. Perez, D. Skidin, F. Gamaleja, D. A. Ryndyk, C. Joachim, D. Peña, F. Moresco, G. Cuniberti, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 1583–1586.
- [16] M. Zugermeier, M. Gruber, M. Schmid, B. P. Klein, L. Ruppenthal, P. Müller, R. Einholz, W. Hieringer, R. Berndt, H. F. Bettinger, J. M. Gottfried, *Nanoscale* **2017**, *9*, 12461–12469.
- [17] R. Zuzak, R. Dorel, M. Kolmer, M. Szymonski, S. Godlewski, A. M. Echavarren, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 10500–10505.
- [18] L. Colazzo, M. S. G. Mohammed, R. Dorel, P. Nita, C. G. Fernandez, P. Abufager, N. Lorente, A. M. Echavarren, D. G. Oteyza, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 10260–10263.

- [19] R. Zuzak, R. Dorel, M. Krawiec, B. Such, M. Kolmer, M. Szymonski, A. M. Echavarren, S. Godlewski, *ACS Nano* **2017**, *11*, 9321–9329.
- [20] J. Krüger, F. Garcia, F. Eisenhut, D. Skidin, J. M. Alonso, E. Guitian, D. Perez, G. Cuni-berti, F. Moresco, D. Peña, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11945–11948.
- [21] L. Ci, L. Song, C. H. Jin, D. Jariwala, D. X. Wu, Y. J. Li, A. Srivastava, Z. F. Wang, K. Storr, L. Balicas, F. Liu, P. M. Ajayan, *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 430–435.
- [22] M. Krieg, F. Reicherter, P. Haiss, M. Ströbele, K. Eichele, M.-J. Treanor, R. Schaub, H. F. Bettinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *Just Accepted*.
- [23] M. Müller, S. Behnle, C. Maichle-Mössmer, H. F. Bettinger, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 7821–7823.
- [24] S.-M. Jung, E. K. Lee, M. Choi, D. Shin, I.-Y. Jeon, J.-M. Seo, H. Y. Jeong, N. Park, J. H. Oh, J.-B. Baek, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2398–2401.
- [25] C. A. Jaska, D. J. H. Emslie, M. J. D. Bosdet, W. E. Piers, T. S. Sorensen, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10885–10896.
- [26] T. Hatakeyama, S. Hashimoto, S. Seki, M. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18614–18617.
- [27] C. Tönshoff, M. Müller, T. Kar, F. Latteyer, T. Chassé, K. Eichele, H. F. Bettinger, *Chem-PhysChem* **2012**, *13*, 1173–1181.
- [28] G. Imamura, C. W. Chang, Y. Nabae, M.-a. Kakimoto, S. Miyata, K. Saiki, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 16305–16310.
- [29] M. Krieg, F. Reicherter, P. Haiss, M. Ströbele, K. Eichele, M. J. Treanor, R. Schaub, H. F. Bettinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 8284–8286.
- [30] J. Dosso, J. Tasseroul, F. Fasano, D. Marinelli, N. Biot, A. Fermi, D. Bonifazi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 4483–4487.
- [31] J. L. Brédas, D. Beljonne, V. Coropceanu, J. Cornil, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4971–5003.
- [32] T. W. Kelley, D. V. Muires, P. F. Baude, T. P. Smith, T. D. Jones, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2003**, *771*, 169–179.
- [33] C. D. Dimitrakopoulos, P. R. L. Malenfant, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 99–117.
- [34] E. Hückel, *Z. Phys. Chem.* **1931**, *70*, 207–286.
- [35] E. Clar, *The Aromatic Sextet*, NY: Wiley, New York, **1972**.
- [36] M. Sola, *Front. Chem.* **2013**, *1*, 22.
- [37] D. Biermann, W. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3173–3181.
- [38] M. Bendikov, H. M. Duong, K. Starkey, K. N. Houk, E. A. Carter, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7416–7417.
- [39] H. F. Bettinger, *Pure Appl. Chem.* **2010**, *82*, 905–915.

- [40] M. Bendikov, F. Wudl, D. F. Perepichka, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4891–946.
- [41] B. Shen, J. Tatchen, E. Sanchez-Garcia, H. F. Bettinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 10506–10509.
- [42] R. Korytár, D. Xenioti, P. Schmitteckert, M. Alouani, F. Evers, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 5000.
- [43] M. Bendikov, H. M. Duong, K. Starkey, K. N. Houk, E. A. Carter, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10493–10493.
- [44] J. Hachmann, J. J. Dorando, M. Aviles, G. K. Chan, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 134309.
- [45] C.-N. Yeh, J.-D. Chai, *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 30562.
- [46] C. Tönshoff, H. F. Bettinger, *Top. Curr. Chem.* **2014**, *349*, 1–30.
- [47] R. Einholz, T. Fang, R. Berger, P. Grüniger, A. Früh, T. Chassé, R. F. Fink, H. F. Bettinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 4435–4442.
- [48] R. Mondal, R. M. Adhikari, B. K. Shah, D. C. Neckers, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2505–2508.
- [49] D. Holmes, S. Kumaraswamy, A. J. Matzger, K. P. C. Vollhardt, *Chem. Eur. J.* **1999**, *11*, 3399–3412.
- [50] M. Chu, J.-X. Fan, S. Yang, D. Liu, C. F. Ng, H. Dong, , A.-M. Ren, Q. Miao, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1803467.
- [51] C. C. Mattheus, A. B. Dros, J. Baas, , A. Meetsma, J. L. de Boer, T. T. M. Palstra, *Acta Cryst.* **2001**, *C57*, 939–941.
- [52] Q. Miao, *Synlett* **2012**, *23*, 326–336.
- [53] Q. Miao, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 5541–5549.
- [54] E. Clar, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* **1942**, *75B*, 1283–1287.
- [55] E. Clar, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* **1942**, *75B*, 1330–1338.
- [56] E. Clar, C. Marschalk, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1950**, 444.
- [57] C.-W. Bailey, W. J.; Liao, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 992–993.
- [58] B. Boggiano, E. Clar, *J. Chem. Soc.* **1957**, *519*, 2681–2689.
- [59] R. Mondal, B. K. Shah, D. C. Neckers, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9612–9613.
- [60] J. Strating, B. Zwanenburg, A. Wagenaar, A. C. Udding, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 125.
- [61] R. Mondal, C. Tönshoff, D. Khon, D. C. Neckers, H. F. Bettinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14281–14289.
- [62] H. F. Bettinger, C. Tönshoff, *Chem. Rec.* **2015**, *15*, 364–369.
- [63] J. Campbell, R. B.; Monteath Robertson, *Acta Cryst.* **1962**, *15*, 289–290.



- [64] A. Jancarik, G. Levet, A. Gourdon, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 2366–2374.
- [65] S. Coffey, V. Boyd, *J. Chem. Soc.* **1954**, *0*, 2468–2470.
- [66] V. Bruckner, A. K. Karczag Wilhelms, K. Kormendy, M. Meszaros, J. Tomasz, *Tetrahedron Lett.* **1960**, *5*.
- [67] T. Fang, Heptacene, Octacene, Nonacene, Supercene and Related Polymers. PhD Thesis, University of California, Los Angeles, **1986**.
- [68] R. Einholz, Über die Reaktivität großer Acene. Doktorarbeit, Universität Tübingen, **2016**.
- [69] I. Salzmann, S. Duhm, G. Heimel, M. Oehzelt, R. Kniprath, R. L. Johnson, J. P. Rabe, N. Koch, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12870–12871.
- [70] S. Lukas, G. Witte, C. Wöll, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *88*, 028301.
- [71] J. H. Kang, X. Y. Zhu, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 3248–3250.
- [72] S. E. Fritz, S. M. Martin, C. D. Frisbie, M. D. Ward, M. F. Toney, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4084–4085.
- [73] P. Guaino, D. Carty, G. Hughes, O. McDonald, A. A. Cafolla, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 2777–2779.
- [74] J. Ren, D.-L. Bao, L. Dong, L. Gao, R. Wu, L. Yan, A. Wang, J. Yan, Y. Wang, Q. Huan, J.-T. Sun, S. Du, H.-J. Gao, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 21650–21657.
- [75] S. Berkebile, P. Puschnig, G. Koller, M. Oehzelt, F. P. Netzer, C. Ambrosch-Draxl, M. G. Ramsey, *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 115312.
- [76] N. Koch, A. Vollmer, I. Salzmann, B. Nickel, H. Weiss, J. P. Rabe, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 156803.
- [77] R. Zuzak, R. Dorel, M. Kolmer, M. Szymonski, S. Godlewski, A. M. Echavarren, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 10500–10505.
- [78] P. G. Campbell, A. J. V. Marwitz, S. Y. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6074–6092.
- [79] Z. Liu, T. B. Marder, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2008**, *47*, 242–244.
- [80] A. Stock, E. Pohland, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1926**, *59*, 2210–2215.
- [81] A. Wiberg, E.; Bolz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* **1940**, *73B*, 209.
- [82] M. J. S. Dewar, V. P. Kubba, R. Pettit, *J. Chem. Soc. (Res.)* **1958**, 3073–3076.
- [83] R. Köster, K. Iwasaki, S. Hattori, Y. Morita, *Liebigs Ann. Chem.* **1968**, *720*, 23–31.
- [84] F. Ciccullo, A. Calzolari, I. Píš, S. A. Savu, M. Krieg, H. F. Bettinger, E. Magnano, T. Chassé, M. B. Casu, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 17645–17651.
- [85] C. Sánchez-Sánchez, S. Brüller, H. Sachdev, K. Müllen, M. Krieg, H. F. Bettinger, A. Nicolai, V. Meunier, L. Talirz, R. Fasel, P. Ruffieux, *ACS Nano* **2015**, *9*, 9228–9235.

- [86] F. B. Mallory, C. S. Wood, J. T. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3094–3102.
- [87] J. A. Snyder, P. Grüniger, H. F. Bettinger, A. E. Bragg, *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121*, 5136–5146.
- [88] K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, K. Hamrin, J. Hedman, R. Nordberg, C. Johansson, T. Bergmark, S.-E. Karlsson, I. Lindgren, B. Lindberg, *Nova Acta Regiae Soc. Sci. Ups.* **1967**, *20*, 1–282.
- [89] H. Hertz, *Ann. Phys.* **1887**, *267*, 983–1000.
- [90] A. Einstein, *Ann. Phys.* **1905**, *322*, 132–148.
- [91] W. Göpel, C. Ziegler, *Struktur der Materie: Grundlagen, Mikroskopie und Spektroskopie*, SpringerVieweg / Teubner, **1994**.
- [92] C. N. Berglund, W. E. Spicer, *Phys. Rev.* **1964**, *136*, A1030–A1044.
- [93] W. S. Lee, I. M. Vishik, D. H. Lu, Z. X. Shen, *J. Phys. Condens. Matter* **2009**, *21*, 164217.
- [94] G. Koller, S. Berkebile, M. Oehzelt, P. Puschnig, C. Ambrosch-Draxl, F. P. Netzer, M. G. Ramsey, *Science* **2007**, *317*, 351–355.
- [95] H. Yamane, S. Kera, K. K. Okudaira, D. Yoshimura, K. Seki, N. Ueno, *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 033102.
- [96] N. Ueno, S. Kera, *Progr. Surf. Sci.* **2008**, *83*, 490–557.
- [97] H. Offenbacher, D. Lüftner, T. Ules, E. M. Reinisch, G. Koller, P. Puschnig, M. G. Ramsey, *J. Electron Spectr. Relat. Phen.* **2015**, *204*, Part A, 92–101.
- [98] A. Damascelli, D. H. Lu, K. M. Shen, N. P. Armitage, F. Ronning, D. L. Feng, C. Kim, Z. X. Shen, T. Kimura, Y. Tokura, Z. Q. Mao, Y. Maeno, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 5194–5197.
- [99] A. Damascelli, Z. Hussain, Z. X. Shen, *Rev. Mod. Phys.* **2003**, *75*, 473–541.
- [100] M. Koini, T. Haber, O. Werzer, S. Berkebile, G. Koller, M. Oehzelt, M. G. Ramsey, R. Resel, *Thin Solid Films* **2008**, *517*, 483–487.
- [101] P. Puschnig, S. Berkebile, A. J. Fleming, G. Koller, K. Emtsev, T. Seyller, J. D. Riley, C. Ambrosch-Draxl, F. P. Netzer, M. G. Ramsey, *Science* **2009**, *326*, 702–706.
- [102] H. Sitter, C. Draxl, M. Ramsey, *Small Organic Molecules on Surfaces*, Springer, **2013**.
- [103] J. Stöhr, D. A. Outka, *Phys. Rev. B* **1987**, *36*, 7891–7905.
- [104] J. Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy*, Springer, **1992**.
- [105] M. Knupfer, *Surf. Sci. Rep.* **2001**, *42*, 1–74.
- [106] M. Alagia, C. Baldacchini, M. G. Betti, F. Bussolotti, V. Carravetta, U. Ekstrom, C. Mariani, S. Stranges, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 124305.

- [107] T. Breuer, M. Klues, G. Witte, *J. Electron Spectr. Relat. Phen.* **2015**, *204*, 102–115.
- [108] E. Whittle, D. A. Dows, G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 1943.
- [109] I. R. Dunkin, *Matrix-Isolation-Techniques*, Oxford University Press, **1998**.
- [110] T. Takahashi, S. Li, W. Y. Huang, F. Z. Kong, K. Nakajima, B. J. Shen, T. Ohe, K. Kanno, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 7967–7977.
- [111] R. G. Carlson, K. Srinivasachar, R. S. Givens, B. K. Matuszewski, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3978–3983.
- [112] M. M. Payne, S. R. Parkin, J. E. Anthony, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8028–8029.
- [113] W. Ried, F. Anthöfer, *Angew. Chem.* **1954**, *66*, 604.
- [114] P. Grüninger, Untersuchung von Bor-Stickstoff-Verbindungen mittels Matrixisolationsspektroskopie. Diplomarbeit, Universität Tübingen, **2015**.
- [115] S. J. Groszos, S. F. Stafiej, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1357–1360.
- [116] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. Montgomery, J. A., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, N. J. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian 09* **2013**, revision D.01.
- [117] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [118] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [119] R. Hesse, T. Chassé, P. Streubel, R. Szargan, *Surf. Interface Anal.* **2004**, *36*, 1373–1383.
- [120] A. Vollmer, R. Ovsyannikov, M. Gorgoi, S. Krause, M. Oehzelt, A. Lindblad, N. Martensson, S. Svensson, P. Karlsson, M. Lundvuist, T. Schmeiler, J. Pflaum, N. Koch, *J. Electron Spectr. Relat. Phen.* **2012**, *185*, 55–60.
- [121] J. J. Yeh, I. Lindau, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **1985**, *32*, 1–155.
- [122] T. Siegrist, C. Kloc, J. H. Schon, B. Batlogg, R. C. Haddon, S. Berg, G. A. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1732–1736.
- [123] E. Clar, *Chem. Ber.* **1949**, *82*, 495–514.
- [124] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, S. Bienz, L. Bigler, T. Fox, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, **2016**.

- [125] N. Nijegorodov, V. Ramachandran, D. P. Winkoun, *Spectrochim. Acta Part A* **1997**, *53*, 1813–1824.
- [126] S. Biswas, M. Müller, C. Tönshoff, K. Eichele, C. Maichle-Mössmer, A. Ruff, B. Speiser, H. F. Bettinger, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, *2012*, 4634–4639.
- [127] M. Müller, C. Maichle-Mössmer, P. Sirsch, H. F. Bettinger, *ChemPlusChem* **2013**, *78*, 988–994.
- [128] M. Müller, C. Maichle-Mössmer, H. F. Bettinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9380–9383.
- [129] H. F. Bettinger, M. Müller, *J. Phys. Org. Chem.* **2015**, *28*, 97–103.
- [130] W. Gerrard, E. F. Mooney, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 4028–4036.
- [131] R. K. Barlett, H. S. Turner, R. J. Warne, M. A. Young, I. J. Lawrenson, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 479–500.
- [132] D. B. Atkinson, I. B. and Clapp, C. A. Beck, B. R. Currell, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 182–185.
- [133] M. Müller, Bor-Stickstoff-Analoga der Azide, Arine und Aromaten. Doktorarbeit, Universität Tübingen, **2014**.
- [134] J. Hahn, M. Krieg, C. Keck, C. Maichle-Mössmer, R. F. Fink, H. F. Bettinger, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 17304–17316.
- [135] P. G. Schroeder, C. B. France, J. B. Park, B. A. Parkinson, *J. Appl. Phys.* **2002**, *91*, 3010–3014.
- [136] G. Bavdek, A. Cossaro, D. Cvetko, C. Africh, C. Blasetti, F. Esch, A. Morgante, L. Floreano, *Langmuir* **2008**, *24*, 767–772.
- [137] P. Grüniger, M. Polek, M. Ivanović, D. Balle, R. Karstens, P. Nagel, M. Merz, S. Schuppler, R. Ovsyannikov, H. F. Bettinger, H. Peisert, T. Chassé, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 19491–19498.
- [138] Y.-Y. Lo, J.-H. Chang, G. Hoffmann, W.-B. Su, C.-I. Wu, C.-S. Chang, *Jap. J. Appl. Phys.* **2013**, *52*, 101601.
- [139] M. L. Rocco, M. Haeming, D. R. Batchelor, R. Fink, A. Schöll, E. Umbach, *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 074702.
- [140] N. Koch, A. Vollmer, S. Duhm, Y. Sakamoto, T. Suzuki, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 112–116.
- [141] C. Baldacchini, F. Allegretti, R. Gunnella, M. G. Betti, *Surf. Sci.* **2007**, *601*, 2603–2606.
- [142] H. Ågren, O. Vahtras, V. Carravetta, *J. Chem. Phys.* **1995**, *196*, 47–58.
- [143] M. L. M. Rocco, M. Häming, C. E. V. de Moura, M. Barbatti, A. B. Rocha, A. Schöll, E. Umbach, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 28692–28701.
- [144] M. Klues, K. Hermann, G. Witte, *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 014302.

- [145] W. S. Hu, Y. T. Tao, Y. J. Hsu, D. H. Wei, Y. S. Wu, *Langmuir* **2005**, *21*, 2260–2266.
- [146] S. Piranej, D. A. Turner, S. M. Dalke, H. Park, B. A. Qualizza, J. Vicente, J. X. Chen, J. W. Ciszek, *CrystEngComm* **2016**, *18*, 6062–6068.
- [147] A. Ferretti, C. Baldacchini, A. Calzolari, R. Di Felice, A. Ruini, E. Molinari, M. G. Betti, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 046802.
- [148] N. Koch, A. Gerlach, S. Duhm, H. Glowatzki, G. Heimel, A. Vollmer, Y. Sakamoto, T. Suzuki, J. Zegenhagen, J. P. Rabe, F. Schreiber, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7300–7304.
- [149] H. Peisert, D. Kolacyak, T. Chassé, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 19244–19250.
- [150] H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, K. Seki, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 605–625.
- [151] A. Schöll, Y. Zou, M. Jung, T. Schmidt, R. Fink, E. Umbach, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 10260–10267.
- [152] M. Pedio, B. Doyle, N. Mahne, A. Giglia, F. Borgatti, S. Nannarone, S. K. M. Henze, R. Temirov, F. S. Tautz, L. Casalis, R. Hudej, M. F. Danisman, B. Nickel, *Appl. Surf. Sci.* **2007**, *254*, 103–107.
- [153] G. Heimel, I. Salzmann, S. Duhm, N. Koch, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 359–377.
- [154] R. Courths, B. Cord, H. Wern, H. Saalfeld, S. Hübner, *Solid State Commun.* **1987**, *63*, 619–623.
- [155] G. Ertl, *Surf. Sci.* **1967**, *6*, 208–232.
- [156] K. Berge, A. Goldmann, *Surf. Sci.* **2003**, *540*, 97–106.
- [157] M. Bader, A. Puschmann, C. Ocal, J. Haase, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *57*, 3273–3276.
- [158] R. A. DiDio, D. M. Zehner, E. W. Plummer, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1984**, *2*, 852–855.
- [159] R. Ozawa, A. Yamane, K. Morikawa, M. Ohwada, K. Suzuki, H. Fukutani, *Surf. Sci.* **1995**, *346*, 237–242.
- [160] R. Courths, S. Hübner, P. Kemkes, G. Wiesen, *Surf. Sci.* **1997**, *376*, 43–59.
- [161] G. Koller, B. Winter, M. Oehzelt, J. Ivanco, F. P. Netzer, M. G. Ramsey, *Org. Electron.* **2007**, *8*, 63–68.
- [162] S. Söhnchen, S. Lukas, G. Witte, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 525–34.
- [163] S. Hübner, *Photoelectron Spectroscopy*, Springer, Berlin, **2003**.
- [164] W. Dou, N. Li, D. Guan, F. Song, H. Huang, H. Zhang, H. Li, P. He, S. Bao, Q. Chen, W. Zhou, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 224709.
- [165] S. Duhm, C. Burker, J. Niederhausen, I. Salzmann, T. Hosokai, J. Duvernay, S. Kera, F. Schreiber, N. Koch, N. Ueno, A. Gerlach, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 9377–81.

- [166] C. Tönshoff, M. Müller, T. Kar, F. Latteyer, T. Chassé, K. Eichele, H. F. Bettinger, *Chem-PhysChem* **2012**, *13*, 1173–1181.
- [167] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *81*, 797–869.
- [168] J. A. Snyder, P. Grüniger, H. F. Bettinger, A. E. Bragg, *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121*, 8359–8367.

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Allgemeine Strukturformel für Acene (Anzahl $n$ linear annelierter Ringe). Molekülstruktur von Hexacen und Heptacen. . . . .	1
1.2	Hexa- <i>peri</i> -hexabenzocoronen (HBC) als Ausschnitt aus dem Graphengitter und Struktur des BN-HBC. . . . .	3
2.1	Clars Modell des aromatischen $\pi$ -Sextetts. Sechs monocyclisch konjugierten $\pi$ -Elektronen (Rechteck) sind über alle annelierten Ringe des Moleküls delokalisiert (angedeutet durch Pfeil). . . . .	5
2.2	Diradikalcharakter von Hexacen. <sup>[45]</sup> . . . . .	6
2.3	Fischgrätenstruktur ( <i>edge to face</i> ) bei Pentacen <sup>[49]</sup> (links) und $\pi$ -Stacking ( <i>face to face</i> ) am Beispiel von 1,2,8,9-Tetrachloro-6,13-bis((triisopropylsilyl)ethynyl)-5,7,12,14-tetraazapentacen (rechts). <sup>[50]</sup> . . . . .	7
2.4	Dehydrierung von Dihydroacenen mit Kupfer in der Hitze. Reduktion von 6,15-Dihydrohexacen <b>4</b> zu Hexacen <b>1</b> (links) und erfolglose Reduktion von 6,17-Dihydroheptacen <b>5</b> (rechts). . . . .	8
2.5	Photochemische Decarbonylierung des $\alpha$ -Diketons <b>6</b> zu Heptacen <b>2</b> (Strating-Zwanenburg-Reaktion). . . . .	9
2.6	Modifizierte Meerwein-Ponndorf-Verley-Reduktion der Acenchinone: Reduktion des 6,15-Hexacenchinons <b>7</b> zu Hexacen <b>1</b> (links). Reduktion des 7,16-Heptacenchinons <b>8</b> zu einer Mischung aus Diheptacenen <b>9a/9b</b> , die sich thermisch zu Heptacen <b>2</b> umsetzen lässt (rechts). . . . .	10
2.7	On-Surface-Synthesen von Hexacen und Decacen auf Au(111) aus Epoxyacenen. <sup>[15,20]</sup> . . . . .	11
2.8	On-Surface-Synthesen von Heptacen: Aus $\alpha$ -Diketon auf Ag(111) oder über dibromiertem Tetrahydroheptacen auf Ag(001). <sup>[16,18]</sup> . . . . .	12
2.9	On-Surface-Synthesen von Heptacen, Octacen, Nonacen, Decacen und Undecacen auf Au(111) über thermische Dehydrierung von Tetrahydroacenen. <sup>[17,19]</sup> . . . . .	13
2.10	Borazin, substituiertes BN-Phenanthren und borazinhaltige PAHs, wie 1,2:3,4:5,6-Tris(o,o'-biphenylylen)borazin <b>10</b> . . . . .	14
2.11	Thermische Synthese von BN-HBC <b>3</b> mit Nebenprodukt <b>14</b> . <sup>[29]</sup> . . . . .	14
2.12	Photocyclisierung von B <sub>3</sub> N <sub>3</sub> -hexabenzotriphenylen <b>10</b> . <sup>[23]</sup> . . . . .	15
2.13	Energieniveaudiagramm zur Erklärung der Emission von Photoelektronen (Abbildung nach Göpel/Ziegler). <sup>[91]</sup> . . . . .	16
2.14	Schematischer Aufbau eines XP-Spektrometers mit Röntgenquelle, Halbkugelanalysator und Detektor. . . . .	16
2.15	Schematischer Vergleich zwischen XPS, UPS und XAS. . . . .	17
2.16	Messanordnung für ARPES nach Damacelli <i>et al.</i> <sup>[99]</sup> Emission der Photoelektronen unter einem bestimmten Raumwinkel $\theta$ . Wellenvektor $k$ mit paralleler und senkrechter Komponente ( $k_{\parallel}$ und $k_{\perp}$ ). Die polaren Winkel $\theta$ und azimuthalen Winkel $\varphi$ definieren die Richtung der emittierten Photoelektronen. . . . .	20

2.17	Darstellung der Winkelabhängigkeit der Röntgenabsorption für streifenden ( $\theta = 10\text{--}20^\circ$ ) und senkrechten Einfall ( $\theta = 90^\circ$ ) der p-polarisierten Strahlung mit elektrischem Feldvektor $E$ . . . . .	23
3.1	Synthese von Naphthalin-2,3-diylmethanol nach Takahashi <i>et al.</i> <sup>[110]</sup> . . . . .	26
3.2	Naphthalin-2,3-diylmethanol . . . . .	26
3.3	Synthese von Naphthalin-2,3-dialdehyd. <sup>[111]</sup> . . . . .	27
3.4	Naphthalin-2,3-dialdehyd . . . . .	27
3.5	Reduktion von 1,4-Anthrachinon zum 1,4-Dihydroxyanthracen. <sup>[112]</sup> . . . . .	28
3.6	Aldolkondensation zum 6,15-Hexacenchinon. <sup>[112]</sup> . . . . .	28
3.7	Reduktion des 6,15-Hexacenchinons . . . . .	29
3.8	Synthese von 7,16-Heptacenchinon. <sup>[47,113]</sup> . . . . .	30
3.9	7,16-Heptacenchinon . . . . .	31
3.10	Reduktion des 7,16-Heptacenchinons. <sup>[47]</sup> . . . . .	31
3.11	Thermische Dehydrierung von N,N',N''-Tris-(2-biphenyl)borazin zu B <sub>3</sub> N <sub>3</sub> -Hexabenzotriphenylen. <sup>[83]</sup> . . . . .	32
3.12	Photocyclisierung von B <sub>3</sub> N <sub>3</sub> -Hexabenzotriphenylen <b>10</b> zu Verbindung <b>12</b> und BN-HBC <b>3</b> . . . . .	33
3.13	Darstellung von Hexaphenylborazin. <sup>[114,115]</sup> . . . . .	35
3.14	Photocyclisierung von Hexaarylborazinen. . . . .	36
4.1	Fünfstufige Syntheseroute zum Hexacen. . . . .	42
4.2	UV/vis Spektren von Pentacen, Hexacen und Heptacen in 1-Methylnaphthalin. <sup>[47]</sup> 43	
4.3	Mehrstufige Syntheseroute zu Heptacen. . . . .	44
4.4	IR-Transmissionsspektrum der synthetisierten Diheptacene <b>9a/9b</b> in KBr und Vergleich mit berechneten IR-Absorptionsbanden des <i>sym</i> -Diheptacens <b>9a</b> sowie <i>anti</i> -Diheptacens <b>9b</b> . . . . .	45
4.5	IR Spektren von matrixisoliertem Heptacen bei 15 K und Spektrum nach Tempern auf 300 K. . . . .	46
4.6	UV/vis Spektren von Heptacen <b>2</b> in heißem 1-Methylnaphthalin nach thermischer Cycloreversion der Diheptacene <b>9a/9b</b> . <sup>[47]</sup> Entwicklung der p Bande von 150–230 °C (Temperaturschritte ca. 15 °C). . . . .	47
4.7	Thermische Dehydrierung von BH-Borazin <b>13</b> zu B <sub>3</sub> N <sub>3</sub> -Hexabenzotriphenylen <b>10</b> . <sup>[83]</sup> . . . . .	48
4.8	Darstellung von Hexaphenylborazin. <sup>[114,115]</sup> . . . . .	48
5.1	XPS-Übersichtsspektrum eines 5 nm Hexacenfilms auf Au(110) und Referenzspektrum des Au(110), aufgenommen mit $h\nu = 1486.7$ eV. . . . .	51
5.2	C 1s Rumpfniveauspektren nach Deposition von 6 nm Pentacen, Hexacen und Heptacen, aufgenommen mit $h\nu = 1486.7$ eV. . . . .	52
5.3	Hexacenmolekül mit verschiedenen Kohlenstoffarten (oben) und C 1s Spektrum eines 6 nm Multilagenfilms (unten) von Hexacen aufgenommen mit $h\nu = 1486.7$ eV mit detailliertem Peakfit und Residuen. . . . .	53
5.4	Vergrößerung der Satellitenregion der C 1s Rumpfniveauspektren nach Deposition von 6 nm Pentacen, Hexacen und Heptacen bei unterschiedlichen Anregungsenergien ( $h\nu = 1487$ eV und 385 eV). . . . .	54



5.5	Valenzbandspektren nach Deposition von 6 nm Pentacen, Hexacen und Heptacen bei senkrechter Emission und Anregung mit HeI Strahlung ( $h\nu = 21.2$ eV), links. Hexacen Valenzbandspektrum aufgenommen mit Synchrotronstrahlung ( $h\nu = 140$ eV) und berechnete MO Energien (DFT, B3LYP/6-31G*) mit Gaussverbreiterung (FWHM 0.5 eV), rechts. . . . .	56
5.6	Valenzbandspektren nach Deposition von 6 nm Heptacen auf Au(110), aufgenommen mit $h\nu = 40.8$ eV. Vergrößerte Darstellung des Bereichs bei niedriger Bindungsenergie. . . . .	57
5.7	Schematische Energieniveaudiagramme nach Bestimmung der HOMO onset Positionen und den Austrittsarbeiten von Substrat und Molekülschichten: Hexacen (links) und Pentacen (rechts) auf Au(110). Die Schichtdicke beträgt etwa 6 nm. . . . .	58
5.8	XAS-Spektren der C K-Kante nach Deposition von 4–5 nm Hexacen (links) und Heptacen (rechts) auf Au(110) als Funktion des Winkels $\theta$ zwischen der Oberflächennormalen und dem elektrischen Feldvektor der p-polarisierten Synchrotronstrahlung. Die niederenergetischen Strukturen ( $< 290$ eV) entsprechen den $\pi^*$ Resonanzen, während die Strukturen oberhalb von 290 eV $\sigma^*$ Resonanzen zeigen. . . . .	59
5.9	PMIRRAS Spektren nach Deposition von Pentacen auf Goldfolie, sowie Hexacen und Heptacen auf Au(110). Die Schichtdicken betragen 5–6 nm. . . . .	61
5.10	PMIRRAS von Hexacen auf Au(110) im Vergleich zur DFT-Molekülrechnung (B3LYP/6-31G*, GP-FWHM $5\text{ cm}^{-1}$ ). . . . .	62
5.11	PMIRRAS von Heptacen auf Au(110) im Vergleich zur DFT-Molekülrechnung (B3LYP/6-31G*, GP-FWHM $5\text{ cm}^{-1}$ ). . . . .	63
5.12	Matrix-IR-Spektrum von Heptacen (Ar, 15 K) im Vergleich zur DFT-Rechnung (B3LYP/6-31G*, GP-FWHM $5\text{ cm}^{-1}$ ). . . . .	64
5.13	Vergleich der PMIRRAS-Spektren von 6 nm Heptacen auf Au(110) mit IR(KBr)-Absorptionsspektren der Diheptacene. . . . .	65
5.14	C 1s Rumpfniveauspektren von Hexacen auf Au(110) als Funktion der Schichtdicke, aufgenommen mit $h\nu = 385$ eV, links. C 1s Rumpfniveauspektren von Heptacen auf Au(110) als Funktion der Schichtdicke, aufgenommen mit $h\nu = 1487$ eV, rechts. . . . .	67
5.15	Satellitenregion des Hexacen C 1s Rumpfniveauspektrums als Funktion der Schichtdicke für Hexacen auf Au(110), aufgenommen mit $h\nu = 385$ eV. . . . .	68
5.16	Satellitenregion des Heptacen C 1s Rumpfniveauspektrums als Funktion der Schichtdicke für Heptacen auf Au(110), aufgenommen mit $h\nu = 1487$ eV. . . . .	68
5.17	Valenzbandspektren von Hexacen auf Au(110) als Funktion der Schichtdicke, aufgenommen mit $h\nu = 140$ eV, links. Vergrößerte Darstellung des Bereichs bei niedriger Bindungsenergie, rechts. Die gestrichelten Linien deuten die Position der spektralen Valenzbandstrukturen von Hexacen an. . . . .	69
5.18	Valenzbandspektren nach Deposition von Heptacen auf Au(110) als Funktion der Schichtdicke, aufgenommen mit $h\nu = 21.2$ eV, links. Vergrößerte Darstellung des Bereichs bei niedriger Bindungsenergie, rechts. Die gestrichelten Linien deuten die Position der spektralen Valenzbandstrukturen an. . . . .	70
5.19	Winkelabhängige XAS Spektren der C K-Kante von Hexacen 0.8 nm und 1.5 nm auf Au(110). Für Hexacen hat sich die Peakform signifikant verändert im Vergleich zum dickeren Film (siehe Abb. 5.8). . . . .	71

5.20	Schematische Darstellung der p(2x1) sauerstoffterminierten Cu(110) Oberfläche. <sup>[156]</sup> Die (1x1) Einheitszelle 2.55 x 3.6 Å des Cu(110) mit 2.55 Å x 3.6 Å vergrößert sich nach Sauerstoffterminierung auf eine (2x1) Einheitszelle des Cu(110)-p(2x1)O mit 5.1 Å x 3.6 Å. . . . .	75
5.21	C 1s Rumpfniveauspektren (links) mit vergrößertem Satellitenbereich (rechts) von Hexacen auf Cu(110)-p(2x1)O als Funktion der Schichtdicke, aufgenommen mit $h\nu = 1487$ eV. . . . .	76
5.22	Veränderungen in der C 1s Peakform bei Hexacen auf Cu(110)-p(2x1)O und Hexacen auf Au(110). . . . .	77
5.23	Valenzbandspektrum von 0.35 nm (Monolage) und 10 nm Hexacen auf Cu(110)-p(2x1)O, aufgenommen mit $h\nu = 21.2$ eV bei senkrechter Emission ( $\theta = 0^\circ$ ). . . . .	78
5.24	VB-Spektrum von einer Monolage (0.35 nm) Hexacen auf Cu(110)-p(2x1)O, aufgenommen mit $h\nu = 21.2$ eV bei senkrechter Emission ( $\theta = 0^\circ$ ). . . . .	79
5.25	XAS Spektren von 0.9 nm Hexacen auf Cu(110)-p(2x1)O bei drei verschiedenen Einfallswinkeln, links. Vergleich der Absorptionsspektren von 0.9 nm Hexacen auf Cu(110)-p(2x1)O und 0.8 nm Hexacen auf Au(110) bei gleichem Einfallswinkel von $\theta = 45^\circ$ , rechts. . . . .	80
5.26	XAS Spektren eines Hexacen-Multilagenfilms auf Cu(110)-p(2x1)O bei drei verschiedenen Einfallswinkeln der p-polarisierten Synchrotronstrahlung. . . . .	81
5.27	Vergrößerter $\pi^*$ Bereich der C K-Kante eines Hexacenfilms auf Cu(110)-p(2x1)O bei $\theta = 45^\circ$ nach Abzug eines linearen Untergrunds. . . . .	82
5.28	ARUPS-Spektren von 0.35 nm Hexacen auf Cu(110)-p(2x1)O bei Variation der Emissionswinkel $\theta$ in [001]-Richtung (links) und $[1\bar{1}0]$ -Richtung (rechts), aufgenommen mit $h\nu = 40.8$ eV. . . . .	83
5.29	Vergrößerte Darstellung der HOMO-Intensitäten von 0.5 nm Hexacen auf Cu(110)-p(2x1)O bei Variation der Polarwinkel $\theta$ in [001]-Richtung. . . . .	84
5.30	ARUPS Spektren von 16 nm Hexacen auf Cu(110)-p(2x1)O bei Variation der Polarwinkel $\theta$ in [001]-Richtung (links) und $[1\bar{1}0]$ -Richtung (rechts), aufgenommen mit $h\nu = 40.8$ eV. . . . .	85
5.31	ARTOF Bandstruktur eines Hexacenfilms auf Cu(110)-p(2x1)O, aufgenommen bei $h\nu = 75$ eV. $k_x$ entspricht der [001]- und $k_y$ der $[1\bar{1}0]$ -Richtung des Einkristalls. . . . .	86
5.32	PMIRRAS von 10 nm Hexacen auf Cu(110)-p(2x1)O vs. DFT-Molekülrechnung von Hexacen (B3LYP/6-31G*, GP-FWHM 5 cm <sup>-1</sup> ) . . . . .	87
5.33	C 1s Rumpfniveauspektren nach Deposition von Heptacen auf Ag(110) als Funktion der Schichtdicke, aufgenommen mit $h\nu = 1487$ eV. . . . .	89
5.34	Valenzbandspektren nach Deposition von Heptacen auf Ag(110) als Funktion der Schichtdicke, aufgenommen mit $h\nu = 21.2$ eV, links. Vergrößerte Darstellung des Bereichs niedriger Bindungsenergie, rechts. . . . .	90
5.35	IR-Absorptionsspektren von Heptacen auf CsI unter kryogenen Bedingungen. . . . .	91
5.36	ATR-Transmissionsspektren von Heptacen auf Goldfolie nach unterschiedlicher Präparation. . . . .	93
6.1	Reaktionsschema der Photocyclisierung von B <sub>3</sub> N <sub>3</sub> -Hexabenzotriphenylen <b>10</b> zu BN-HBC <b>3</b> über Dihydro-Zwischenstufen, wie <b>10a</b> . <sup>[133]</sup> . . . . .	96

6.2	Schema der photoinduzierten Electrocyclisierung am Beispiel des Hexatriens. Nach Anregung aus dem Singulett-Grundzustand ( $S_0$ ) in den ersten angeregten Zustand ( $S_1$ ) können Fluoreszenz zurück in den $S_0$ , ISC ( <i>inter system crossing</i> ) in den Triplettzustand $T_1$ oder ein $6\pi$ konrotatorischer Ringschluss erfolgen. . . . .	97
6.3	IR(KBr)-Transmissionsspektren von Trimer <b>10</b> , Trimer-2H <b>11</b> , Trimer-4H <b>12</b> und BN-HBC <b>3</b> . . . . .	98
6.4	Photocyclisierung substituierter Hexaarylborazine. . . . .	100
7.1	Pentacenmolekül mit verschiedenen Kohlenstoffarten (oben) und C 1s Spektrum eines 6 nm Multilagenfilms (unten) von Pentacen aufgenommen mit $h\nu = 1487$ eV mit detailliertem Peakfit und Residuen. . . . .	121
7.2	ARUPS-Spektren von 0.5 nm Hexacen auf Cu(110)-p(2x1)O bei Variation der Emissionswinkel $\theta$ in [001]-Richtung (links) und $[1\bar{1}0]$ -Richtung (rechts), aufgenommen mit $h\nu = 40.8$ eV. . . . .	122
7.3	ARUPS-Spektren von 0.3 nm Heptacen auf Cu(110)-p(2x1)O bei Variation der Emissionswinkel $\theta$ in [001]-Richtung (links) und $[1\bar{1}0]$ -Richtung (rechts), aufgenommen mit $h\nu = 40.8$ eV. . . . .	123
7.4	XAS-Spektren von 0.9 nm Heptacen auf Cu(110)-p(2x1)O. . . . .	124
7.5	Bandstruktur eines Hexacenfilms (5 nm) auf Au(110), aufgenommen bei 40.8 eV. $k_x$ entspricht der $[1\bar{1}0]$ und $k_y$ der [001]-Substratrichtung. Unter Berücksichtigung der Austrittsarbeit des Spektrometers sind die HOMO-Intensitäten von HEX bei einer kinetischen Energie zwischen 35–36 eV zu beobachten. Sowohl in $k_x$ als auch $k_y$ Richtung lässt jedoch keine eindeutige Dispersion erkennen, die vermuten lässt, dass die Moleküle auf Au(110) stark orientiert sind. . . . .	124
7.6	ATR- und PMIRRAS-Spektren von 6 nm Pentacen auf Goldfolie. . . . .	125
7.7	ATR- und PMIRRAS-Spektren von 16 nm Hexacen auf Cu(110)-p(2x1)O. . . . .	125
7.8	ATR- und PMIRRAS-Spektren von 6 nm Heptacen auf Cu(110)-p(2x1)O. . . . .	126
7.9	EI-MS von Hexacen <b>1</b> bei 300 °C. . . . .	126
7.10	$^1\text{H}$ NMR (600 MHz, THF-d8) von Trimer-4H <b>12</b> . . . . .	127
7.11	LDI-MS von BN-HBC (Reaktion CS <sub>2</sub> in 1,4 Dioxan) . . . . .	127
7.12	LDI-MS Isotopenmuster des 525 m/z Peaks von BN-HBC <b>3</b> (Reaktion in 1,4 Dioxan). . . . .	128
7.13	LDI-MS von Trimer-4H <b>12</b> . . . . .	128
7.14	LDI-MS Isotopenmuster des 527 m/z Peaks von Trimer-4H <b>12</b> . . . . .	129

# Tabellenverzeichnis

3.1	Reaktionsbedingungen der photochemischen Dehydrocyclisierung von B <sub>3</sub> N <sub>3</sub> -Hexabenzotriphenylen <b>10</b> mit $\lambda = 280\text{--}400$ nm (hmpv). . . . .	34
3.2	Reaktionsbedingungen der photochemischen Dehydrocyclisierung von Hexa((4- <i>tert</i> -butyl)phenyl)borazin <b>22</b> . . . . .	37
4.1	Vergleich der IR-Absorptionsbanden in [cm <sup>-1</sup> ] von Heptacen <b>2</b> aus thermischer Cycloreversion von <b>9a/9b</b> mit literaturbekannten IR-Banden von Heptacen <b>2</b> nach Belichtung des $\alpha$ -Diketons <b>6</b> . <sup>[61]</sup> . . . . .	46
5.1	Vergleich der experimentell bestimmten PMIRRAS Schwingungsbanden der Molekülfilme auf Au(110) mit theoretisch berechneten Schwingungsfrequenzen (B3LYP/6-31G*) von Heptacen und Hexacen nach Geometrieoptimierung. Die Intensitäten werden relativ zur CH-Deformationsschwingung $\delta(\text{C-H})$ bei 921 cm <sup>-1</sup> (Hexacen) bzw. 922 cm <sup>-1</sup> (Heptacen) angegeben, wobei nur Signale mit $I \geq 10$ % und der Bereich 1450–700 cm <sup>-1</sup> näher betrachtet werden. . . . .	64
5.2	$k_{\parallel}$ Werte in Abhängigkeit der polaren Emissionswinkel $\theta$ bei $h\nu = 40.8$ eV und $E_{kin} = 35.4$ eV. Berechnet mit $k_{\parallel} = \sqrt{2m_e E_{kin}/\hbar^2} \cdot \sin\theta$ . . . . .	83
5.3	Vergleich der experimentelle PMIRRAS Schwingungsbanden von 10 nm Hexacen auf Cu(110)-p(2x1)O mit theoretisch berechneten Schwingungsfrequenzen (B3LYP/6-31G*) von Hexacen. Die Intensitäten werden relativ zur CH-Deformationsschwingung $\delta(\text{C-H})$ bei 921 cm <sup>-1</sup> angegeben, wobei Signale mit $I \geq 5$ % und der Bereich 1600 bis 700 cm <sup>-1</sup> näher betrachtet werden. . . . .	87
5.4	Vergleich der experimentell bestimmten Schwingungsbanden der bei 15 K hergestellten Molekülfilme auf CsI mit theoretisch berechneten Schwingungsfrequenzen (B3LYP/6-31G*) von Heptacen. Die Intensitäten werden relativ zur C–H Deformationsschwingung $\delta(\text{C-H})$ bei 922 cm <sup>-1</sup> angegeben, wobei nur Signale mit $I \geq 10$ % und der Bereich 1450 bis 700 cm <sup>-1</sup> näher betrachtet werden. . . . .	92
6.1	Vergleich der experimentellen BN-Streckschwingungen mit berechneten Werten auf B3LYP/6-31G* Theorieniveau. . . . .	99
7.1	Peakfit Parameter für C 1s der 6 nm Hexacenschicht auf Au(110), relativ zur Summe aus C4 und C6. Experimentelles Spektrum aufgenommen bei 1487 eV mit Passenergie 10 eV und 0.03 eV Schrittweite. . . . .	120
7.2	Peakfit Parameter für C 1s der 6 nm Pentacenschicht auf Siliziumwafer, relativ zur Summe aus C4 und C6. Experimentelles Spektrum aufgenommen bei 1487 eV mit Passenergie 10 eV und 0.03 eV Schrittweite. . . . .	120
7.3	Berechnung der $k_{\parallel}$ Werte in Abhängigkeit des Polarwinkels $\theta$ bei HeII Anregungsenergie von $h\nu = 40.8$ eV und $E_{kin} = 35.4$ eV (Bindungsenergie $E_B = 1.0$ eV). Berechnet nach $k_{\parallel} = \sqrt{2m_e E_{kin}/\hbar^2} \cdot \sin\theta$ . . . . .	123

7.4	Berechnung der $k_{\parallel}$ Werte in Abhängigkeit des Polarwinkels $\theta$ bei HeI Anregungsenergie von $h\nu = 21.2$ eV und $E_{kin} = 15.8$ eV (Bindungsenergie $E_B = 1.0$ eV). Berechnet nach $k_{\parallel} = \sqrt{2m_e E_{kin}}/\hbar \cdot \sin\theta$ . . . . .	123
7.5	Theoretisch berechnete Schwingungsfrequenzen (B3LYP/6-31G*) von Hexacen <b>1</b> nach Geometrieoptimierung. Absolute Intensität $123.7$ km mol <sup>-1</sup> . Alle Intensitäten $I \geq 5$ % sind relativ zur CH-Deformationsschwingung $\delta(\text{C-H})$ bei $920.5$ cm <sup>-1</sup> angegeben. . . . .	129
7.6	Theoretisch berechnete Schwingungsfrequenzen (B3LYP/6-31G*) von Heptacen <b>2</b> nach Geometrieoptimierung. Absolute Intensität $144.3$ km mol <sup>-1</sup> . Alle Intensitäten $I \geq 5$ % sind relativ zur CH-Deformationsschwingung $\delta(\text{C-H})$ bei $922.1$ cm <sup>-1</sup> angegeben. . . . .	130
7.7	Theoretisch berechnete Schwingungsfrequenzen (B3LYP/6-31G*) von <i>sym</i> -Diheptacen <b>9a</b> nach Geometrieoptimierung. Absolute Intensität $172.7$ km mol <sup>-1</sup> . Alle Intensitäten $I \geq 5$ % sind relativ zur CH-Deformationsschwingung $\delta(\text{C-H})$ bei $919.5$ cm <sup>-1</sup> angegeben. . . . .	131
7.8	Theoretisch berechnete Schwingungsfrequenzen (B3LYP/6-31G*) von <i>anti</i> -Diheptacen <b>9b</b> nach Geometrieoptimierung. Absolute Intensität $76.4$ km mol <sup>-1</sup> . Alle Intensitäten $I \geq 5$ % sind relativ zur CH-Deformationsschwingung $\delta(\text{C-H})$ bei $919.8$ cm <sup>-1</sup> angegeben. . . . .	132
7.9	Theoretisch berechnete Schwingungsfrequenzen (B3LYP/6-31G*) von B <sub>3</sub> N <sub>3</sub> -Hexabenzotriphenylen <b>10</b> nach Geometrieoptimierung. Absolute Intensität $862.1$ km mol <sup>-1</sup> . Alle Intensitäten $I \geq 5$ % sind relativ zur BN-Strecksschwingung $\nu(\text{B-N})$ bei $1390.7$ cm <sup>-1</sup> angegeben. . . . .	133
7.10	Theoretisch berechnete Schwingungsfrequenzen (B3LYP/6-31G*) des Trimer-2H <b>11</b> nach Geometrieoptimierung. Absolute Intensität $718.7$ km mol <sup>-1</sup> . Alle Intensitäten $I \geq 5$ % sind relativ zur BN-Strecksschwingung $\nu(\text{B-N})$ bei $1405.2$ cm <sup>-1</sup> angegeben. . . . .	134
7.11	Theoretisch berechnete Schwingungsfrequenzen (B3LYP/6-31G*) des Trimer-4H <b>12</b> nach Geometrieoptimierung. Absolute Intensität $574.1$ km mol <sup>-1</sup> . Alle Intensitäten $I \geq 5$ % sind relativ zur BN-Strecksschwingung $\nu(\text{B-N})$ bei $1419.6$ cm <sup>-1</sup> angegeben. . . . .	135
7.12	Theoretisch berechnete Schwingungsfrequenzen (B3LYP/6-31G*) von BN-HBC <b>3</b> nach Geometrieoptimierung. Absolute Intensität $371.4$ km mol <sup>-1</sup> . Alle Intensitäten $I \geq 5$ % sind relativ zur BN-Strecksschwingung $\nu(\text{B-N})$ bei $1417.3$ cm <sup>-1</sup> angegeben. . . . .	136

# Spektrenanhang

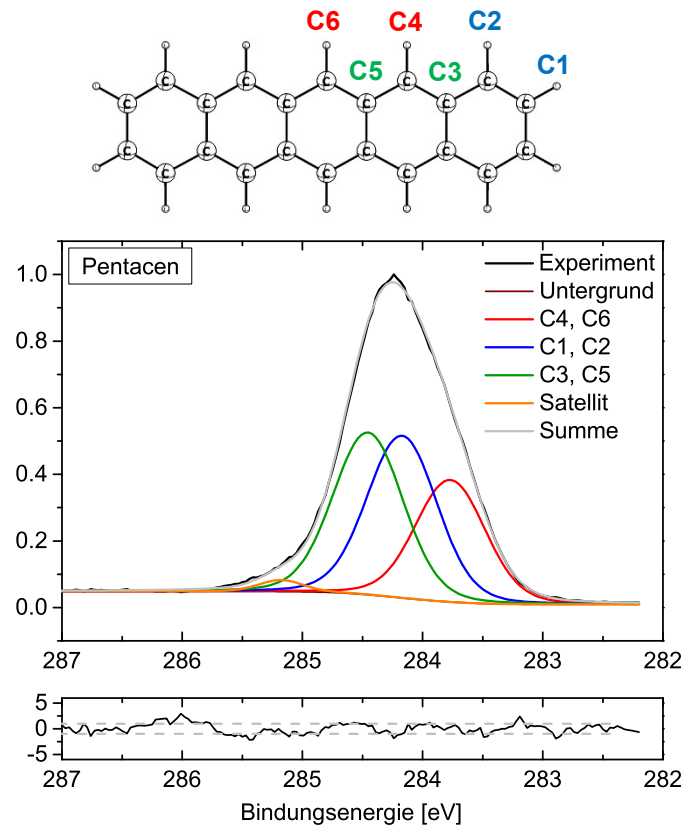
## XPS C 1s Spektren – Peakfit und Parameter

**Tab. 7.1:** Peakfit Parameter für C 1s der 6 nm Hexacenschicht auf Au(110), relativ zur Summe aus C4 und C6. Experimentelles Spektrum aufgenommen bei 1487 eV mit Passenergie 10 eV und 0.03 eV Schrittweite.

Peakname	Peakhöhe [Counts]	GP-FWHM [eV]	Position [eV]	LP-FWHM [eV]	FWHM [eV]	Abs. Fläche [Counts · eV]	Rel. Fläche [%]
C4, C6	13791.7	0.71731	284.0343	0.1	0.772	11908	29.77
C1, C2	1	1	0.4738	1	0.772	11909	29.78
C3, C5, C7	1.25	1	0.5905	1	0.772	14889	37.23
Satellit	0.12	0.88793	1.2466	1	0.692	1289	3.22

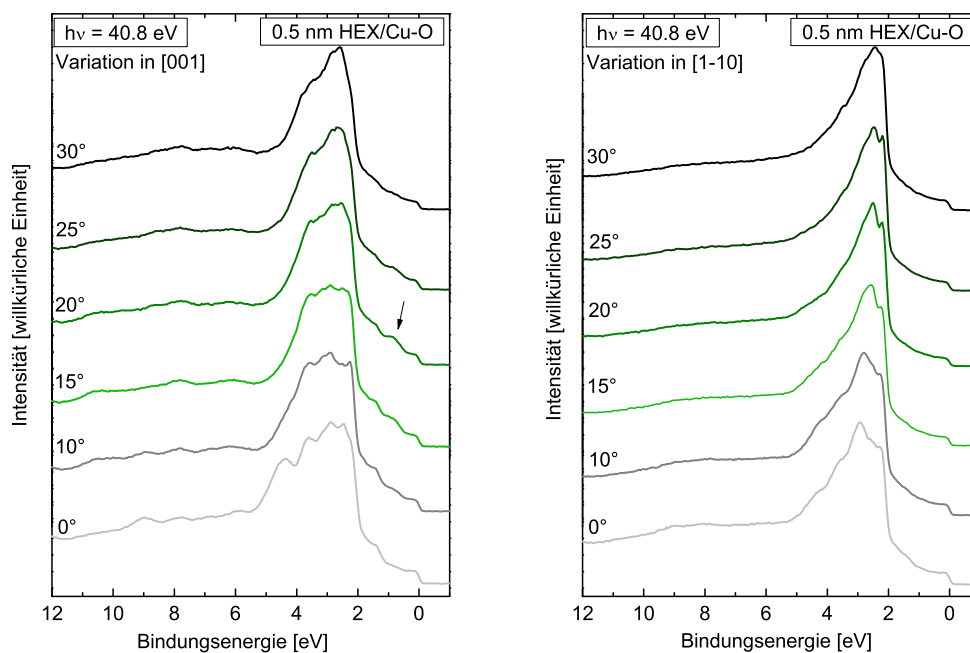
**Tab. 7.2:** Peakfit Parameter für C 1s der 6 nm Pentacenschicht auf Siliziumwafer, relativ zur Summe aus C4 und C6. Experimentelles Spektrum aufgenommen bei 1487 eV mit Passenergie 10 eV und 0.03 eV Schrittweite.

Peakname	Peakhöhe [Counts]	GP-FWHM [eV]	Position [eV]	LP-FWHM [eV]	FWHM [eV]	Abs. Fläche [Counts · eV]	Rel. Fläche [%]
C4, C6	2110.4	0.62933	283.7694	0.1	0.685	1625	26.86
C1, C2	1.33	1	0.4016	1	0.685	2161	35.74
C3, C5	1.33	1	0.6846	1	0.685	2161	35.73
Satellit	0.094811	0.6	1.4082	1	0.434	101.16	1.67



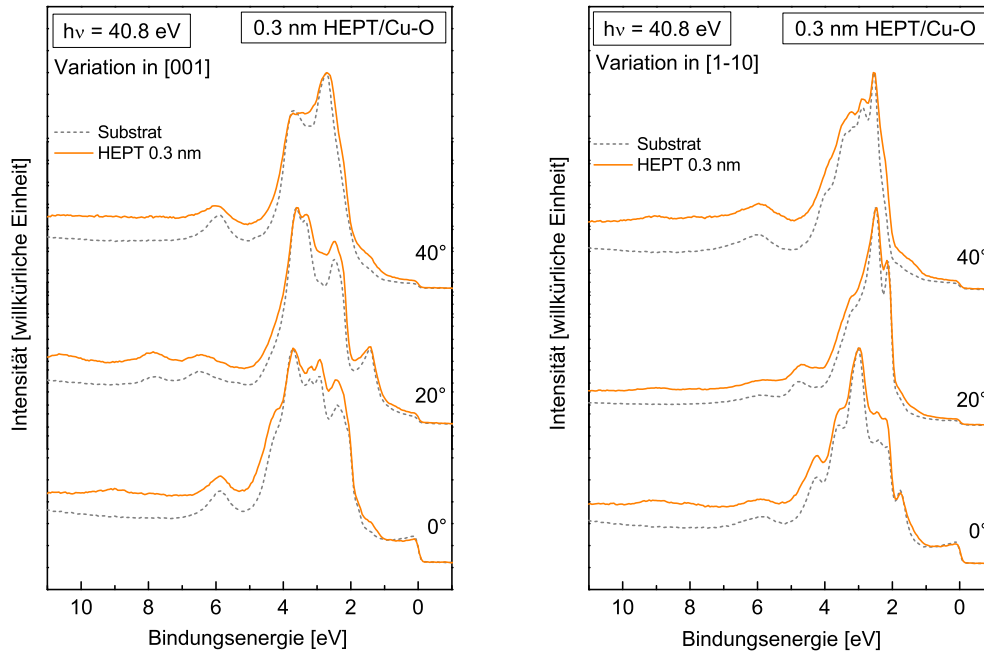
**Abb. 7.1:** Pentacenmolekül mit verschiedenen Kohlenstoffarten (oben) und C 1s Spektrum eines 6 nm Multilagenfilms (unten) von Pentacen aufgenommen mit  $h\nu = 1487$  eV mit detailliertem Peak-fit und Residuen.

## ARUPS-Spektren



**Abb. 7.2:** ARUPS-Spektren von 0.5 nm Hexacen auf Cu(110)-p(2x1)O bei Variation der Emissionswinkel  $\theta$  in [001]-Richtung (links) und  $[1\bar{1}0]$ -Richtung (rechts), aufgenommen mit  $h\nu = 40.8$  eV.





**Abb. 7.3:** ARUPS-Spektren von 0.3 nm Heptacen auf Cu(110)-p(2x1)O bei Variation der Emissionswinkel  $\theta$  in [001]-Richtung (links) und  $[1\bar{1}0]$ -Richtung (rechts), aufgenommen mit  $h\nu = 40.8$  eV.

## Berechnung der $k$ -Werte für bestimmte kinetische Energien

**Tab. 7.3:** Berechnung der  $k_{\parallel}$  Werte in Abhängigkeit des Polarwinkels  $\theta$  bei HeII Anregungsenergie von  $h\nu = 40.8$  eV und  $E_{kin} = 35.4$  eV (Bindungsenergie  $E_B = 1.0$  eV). Berechnet nach  $k_{\parallel} = \sqrt{2m_e E_{kin}} / \hbar \cdot \sin\theta$ .

$\theta / ^\circ$	0	5	10	15	20	25	30	35	40
$k_{\parallel} / \text{\AA}^{-1}$	0	0.27	0.53	0.79	1.04	1.29	1.52	1.75	1.96

**Tab. 7.4:** Berechnung der  $k_{\parallel}$  Werte in Abhängigkeit des Polarwinkels  $\theta$  bei HeI Anregungsenergie von  $h\nu = 21.2$  eV und  $E_{kin} = 15.8$  eV (Bindungsenergie  $E_B = 1.0$  eV). Berechnet nach  $k_{\parallel} = \sqrt{2m_e E_{kin}} / \hbar \cdot \sin\theta$ .

$\theta / ^\circ$	0	5	10	15	20	25	30	35	40
$k_{\parallel} / \text{\AA}^{-1}$	0	0.18	0.35	0.53	0.70	0.86	1.02	1.17	1.31

# XAS-Spektren

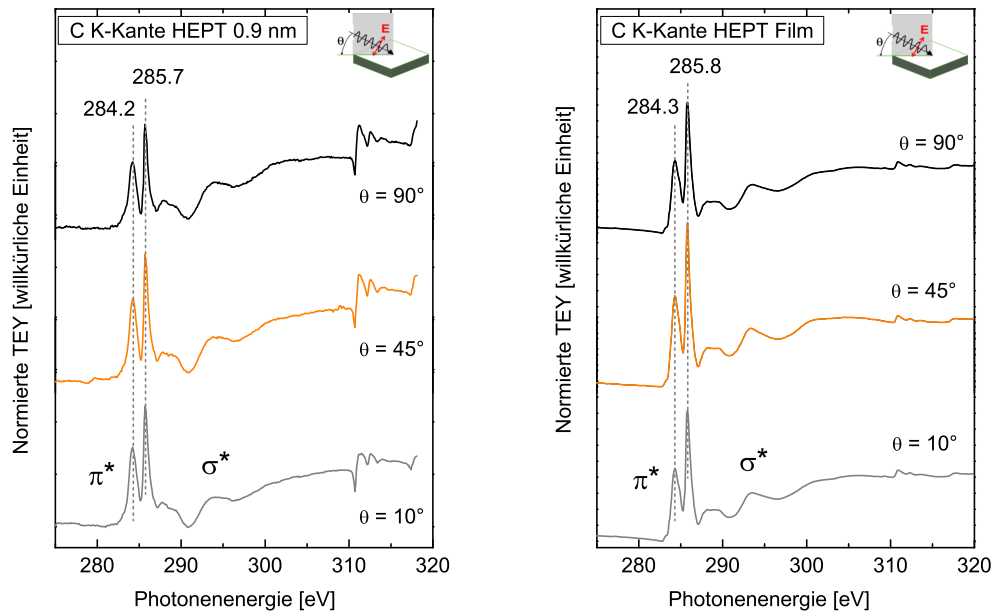


Abb. 7.4: XAS-Spektren von 0.9 nm Heptacen auf Cu(110)-p(2x1)O.

# ARTOF-Messungen

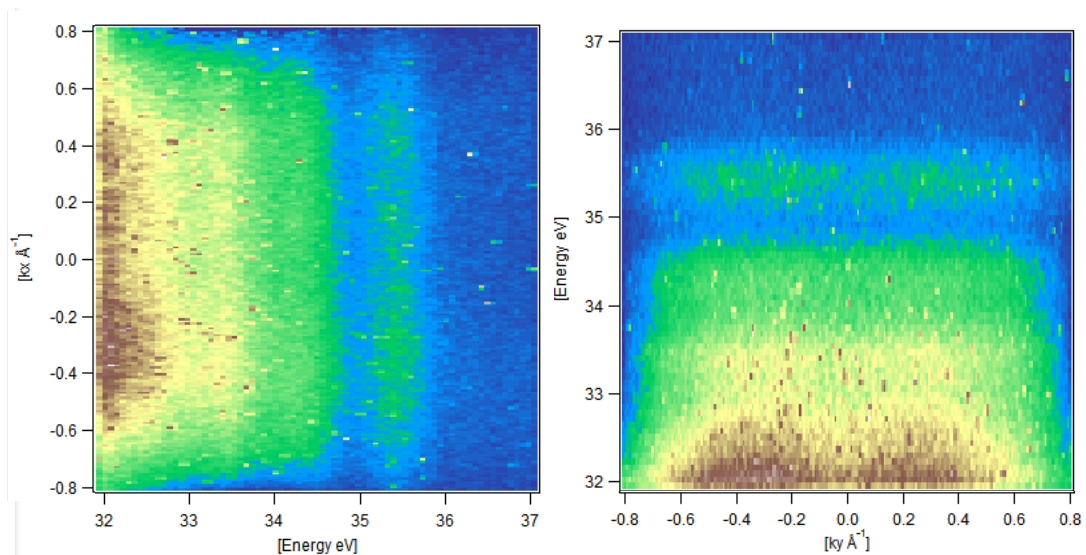
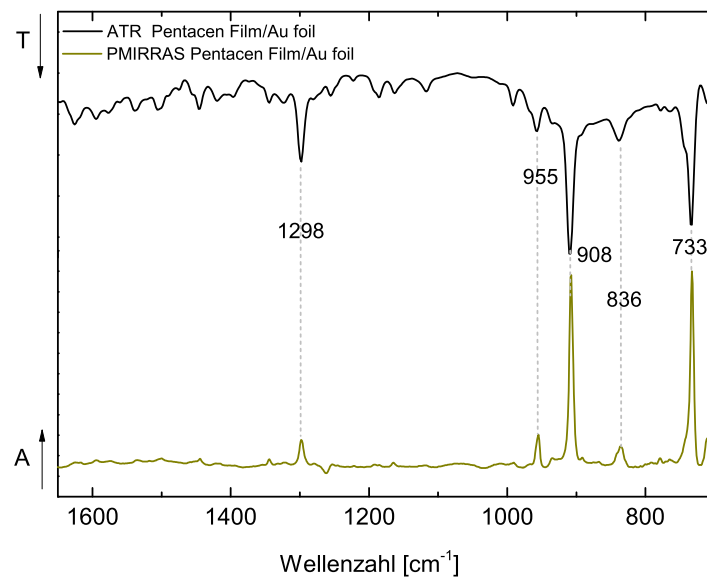
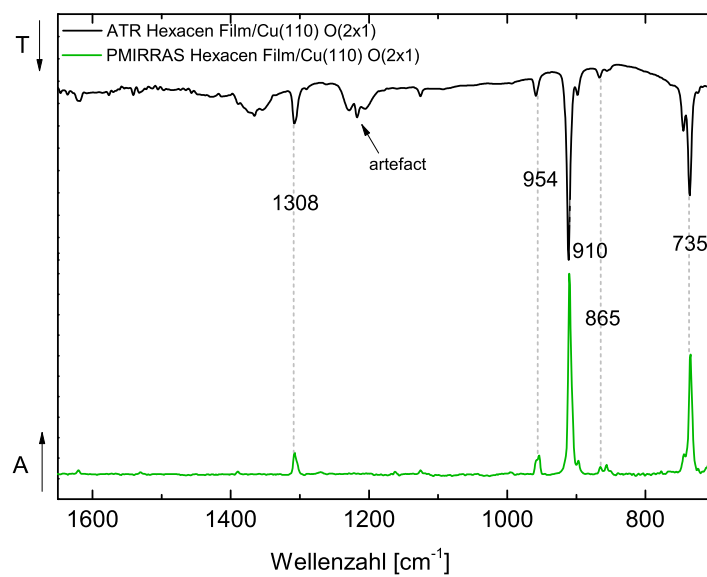


Abb. 7.5: Bandstruktur eines Hexacenfilms (5 nm) auf Au(110), aufgenommen bei 40.8 eV.  $k_x$  entspricht der  $[1\bar{1}0]$  und  $k_y$  der  $[001]$ -Substratrichtung. Unter Berücksichtigung der Austrittsarbeit des Spektrometers sind die HOMO-Intensitäten von HEX bei einer kinetischen Energie zwischen 35–36 eV zu beobachten. Sowohl in  $k_x$  als auch  $k_y$  Richtung lässt jedoch keine eindeutige Dispersion erkennen, die vermuten lässt, dass die Moleküle auf Au(110) stark orientiert sind.

# IR-Spektren



**Abb. 7.6:** ATR- und PMIRRAS-Spektren von 6 nm Pentacen auf Goldfolie.



**Abb. 7.7:** ATR- und PMIRRAS-Spektren von 16 nm Hexacen auf  $\text{Cu}(110)\text{-p}(2\times 1)\text{O}$ .



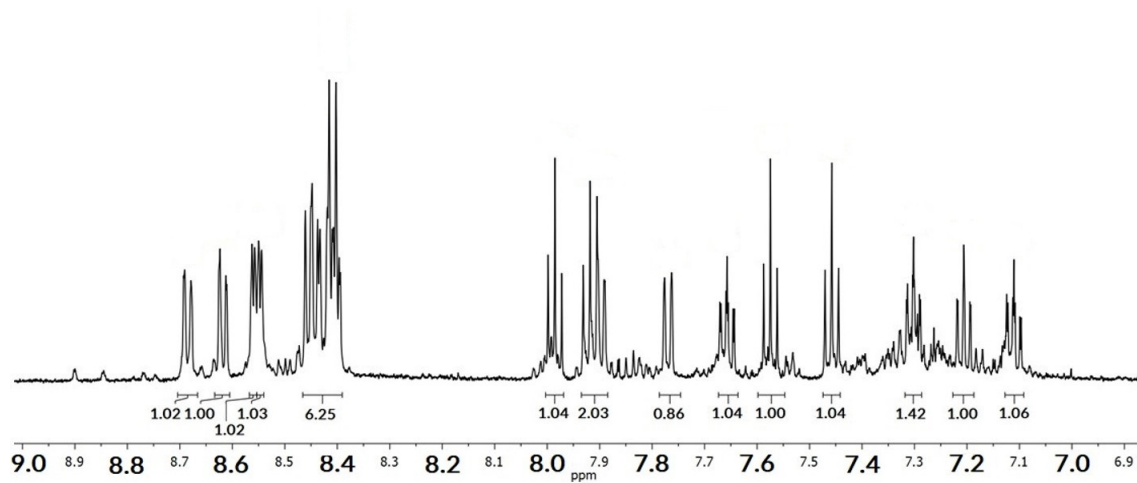


Abb. 7.10:  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz, THF-d8) von Trimer-4H 12.

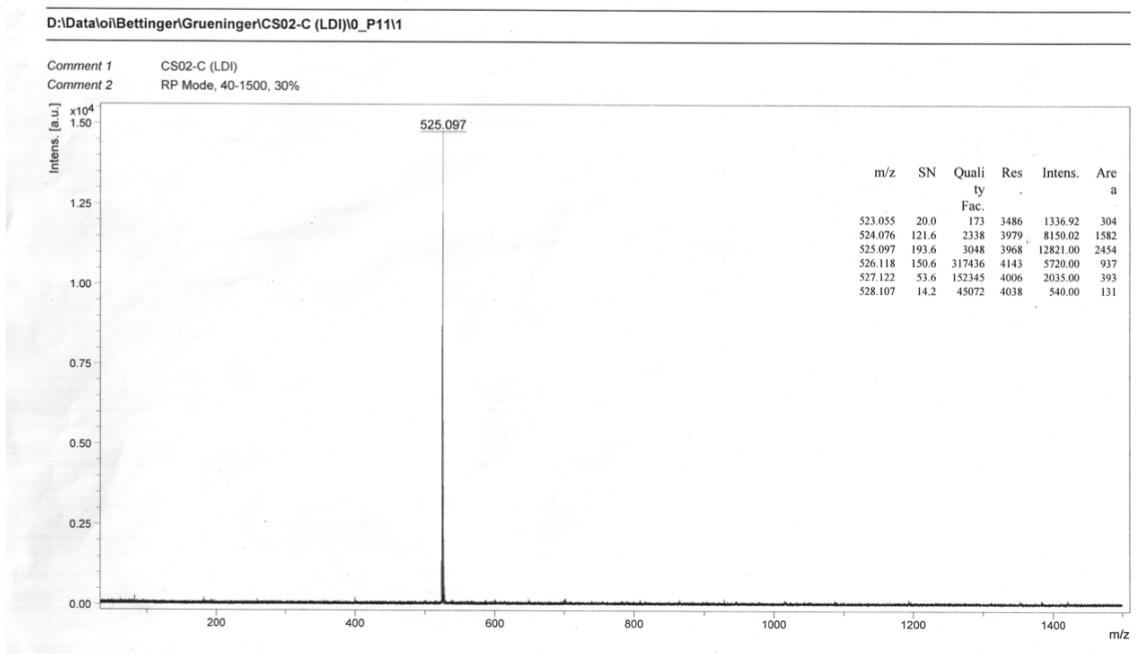


Abb. 7.11: LDI-MS von BN-HBC (Reaktion CS02 in 1,4 Dioxan)

D:\Data\olBettinger\Grueninger\CS02-C (LDI)\0\_P1111

Comment 1 CS02-C (LDI)  
Comment 2 RP Mode, 40-1500, 30%

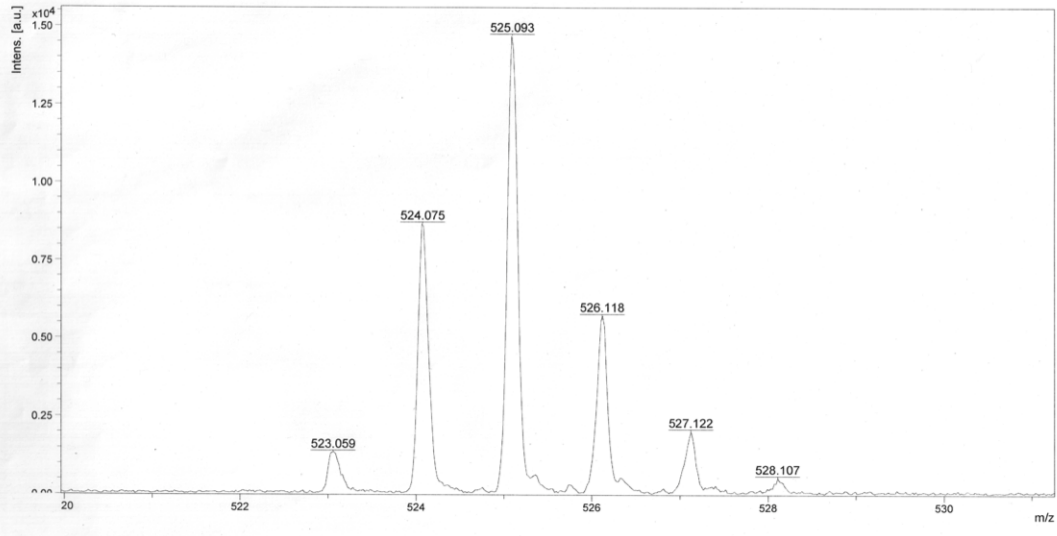


Abb. 7.12: LDI-MS Isotopenmuster des 525 m/z Peaks von BN-HBC 3 (Reaktion in 1,4 Dioxan).

D:\Data\olBettinger\Grueninger\PGS84\_gruen1cup (LDI)\0\_H312

Comment 1 PGS84\_gruen1cup (LDI)  
Comment 2 RP Mode, ACN, 29%

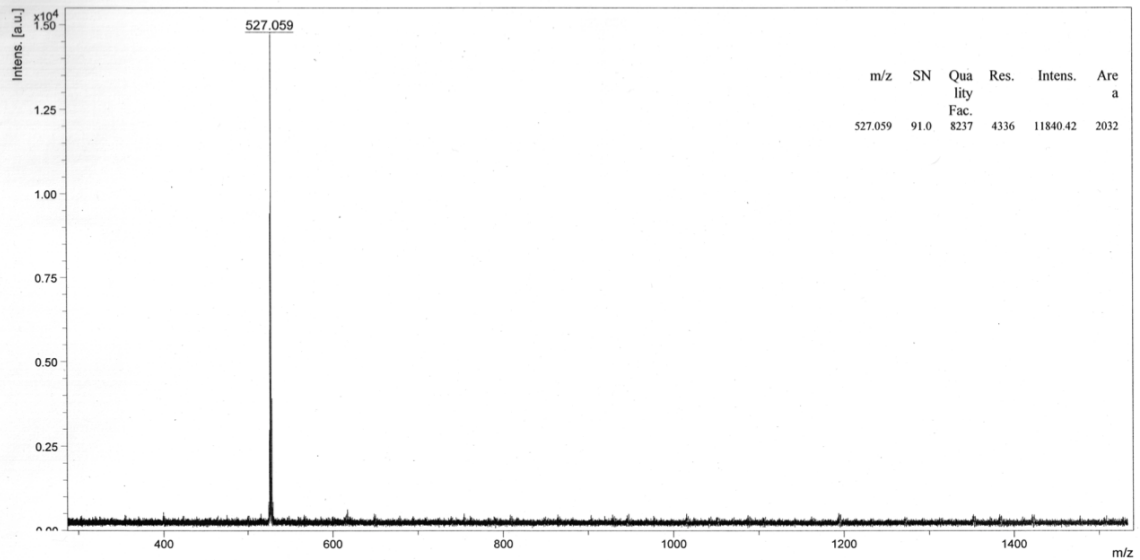


Abb. 7.13: LDI-MS von Trimer-4H 12.

Comment 1 PGS84\_gruen1cup (LDI)  
 Comment 2 RP Mode, ACN, 29%

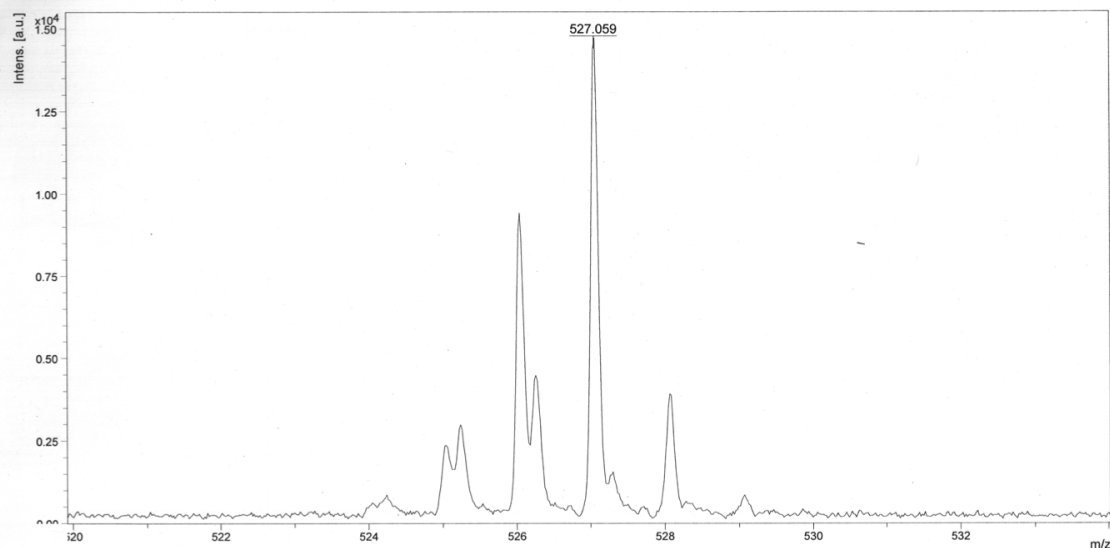
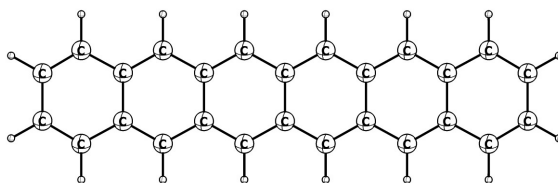


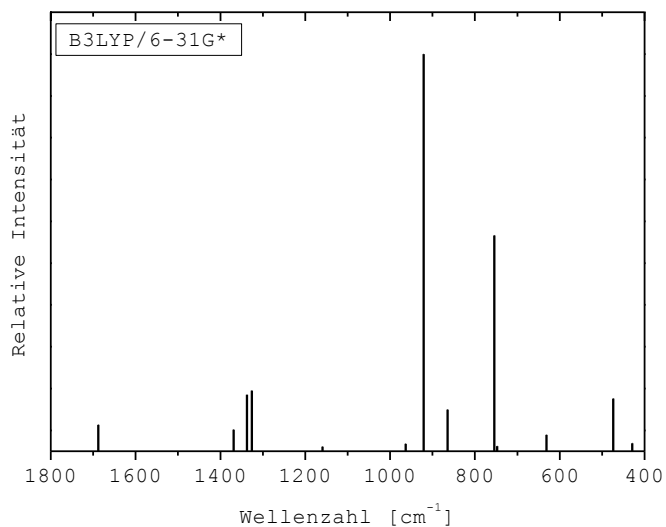
Abb. 7.14: LDI-MS Isotopenmuster des 527 m/z Peaks von Trimer-4H 12.

## Quantenchemische Rechnungen

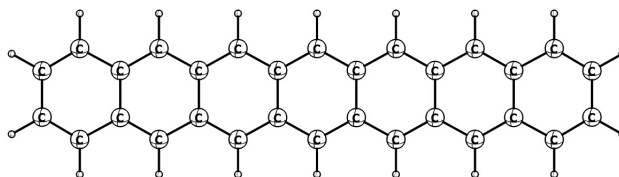
Tab. 7.5: Theoretisch berechnete Schwingungsfrequenzen (B3LYP/6-31G\*) von Hexacen **1** nach Geometrieoptimierung. Absolute Intensität 123.7 km mol<sup>-1</sup>. Alle Intensitäten  $I \geq 5\%$  sind relativ zur CH-Deformationsschwingung  $\delta(\text{C-H})$  bei 920.5 cm<sup>-1</sup> angegeben.



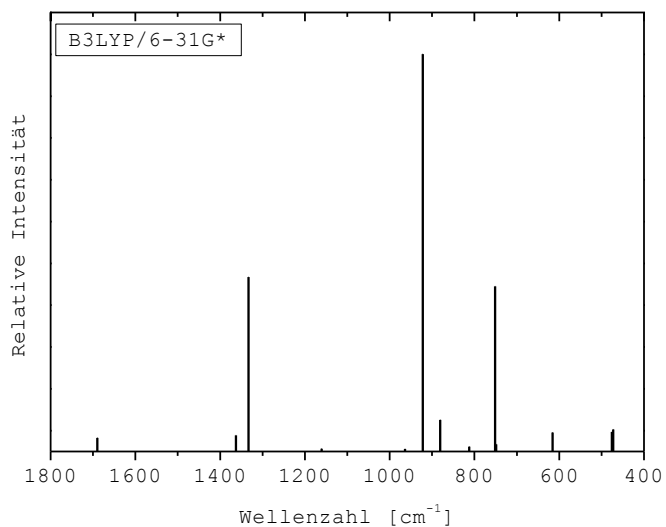
$\omega_{\text{theor}}/\text{cm}^{-1}$	$I/\text{km cm}^{-1}$	$I_{\text{relativ}}/\%$
3209.7	6.7	6.3
3209.5	123.7	115.5
3197.2	46.9	43.8
3197.2	28.4	26.5
3183.5	9.8	9.2
3180.1	69.8	65.2
1687.7	12.1	11.3
1451.2	4.9	4.5
1368.6	10.9	10.2
1337.6	19.9	18.5
1325.9	20.9	19.5
1159.6	6.5	6.1
1025.3	5.0	4.6
963.3	7.2	6.8
920.5	107.1	100.0
864.6	16.0	14.9
754.5	60.6	56.6
474.0	18.8	17.6
429.2	7.4	6.9



**Tab. 7.6:** Theoretisch berechnete Schwingungsfrequenzen (B3LYP/6-31G\*) von Heptacen **2** nach Geometrieoptimierung. Absolute Intensität 144.3 km mol<sup>-1</sup>. Alle Intensitäten  $I \geq 5\%$  sind relativ zur CH-Deformationsschwingung  $\delta(\text{C-H})$  bei 922.1 cm<sup>-1</sup> angegeben.

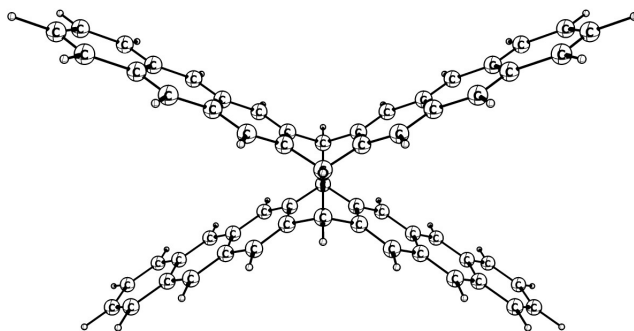


$\omega_{\text{theor}}/\text{cm}^{-1}$	$I/\text{km cm}^{-1}$	$I_{\text{relativ}}/\%$
3209.6	144.3	113.6
3197.3	75.3	59.3
3183.6	16.3	12.8
3180.5	83.7	65.8
3179.8	8.6	6.7
3175.7	5.9	4.6
1689.8	10.5	8.2
1362.5	11.3	8.9
1333.4	59.4	46.7
1160.4	7.2	5.6
963.5	7.1	5.6
922.1	127.1	100.0
880.6	16.0	12.6
812.4	7.8	6.1
751.5	56.5	44.5
749.0	8.5	6.7
615.7	12.1	9.5
475.6	12.3	9.7
472.7	13.1	10.3
378.7	6.6	5.2

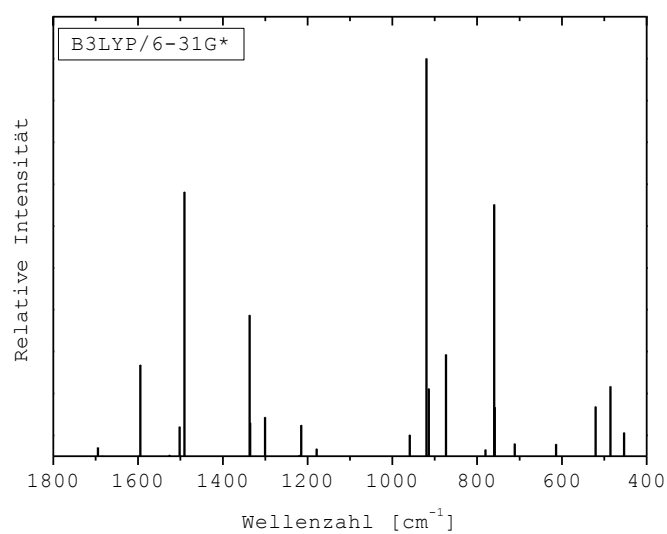




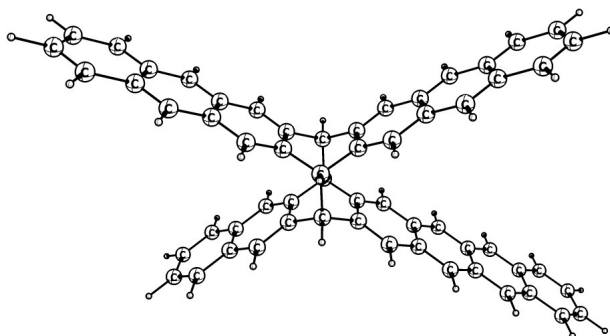
**Tab. 7.7:** Theoretisch berechnete Schwingungsfrequenzen (B3LYP/6-31G\*) von *sym*-Diheptacen **9a** nach Geometrieoptimierung. Absolute Intensität 172.7 km mol<sup>-1</sup>. Alle Intensitäten  $I \geq 5\%$  sind relativ zur CH-Deformationsschwingung  $\delta(\text{C-H})$  bei 919.5 cm<sup>-1</sup> angegeben.



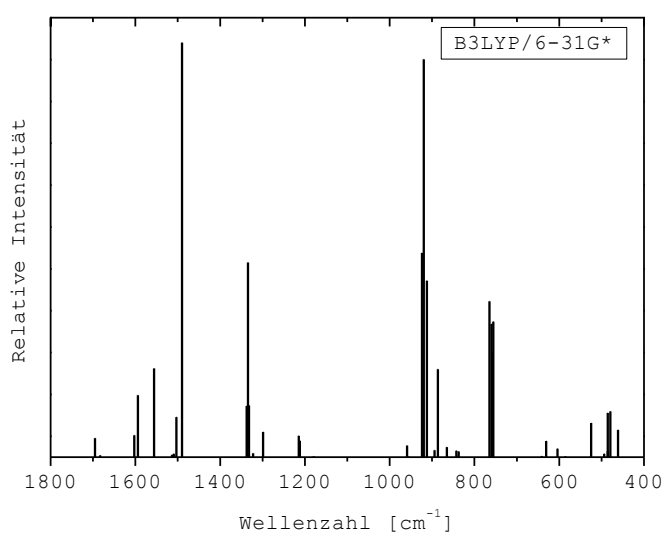
$\omega_{\text{theor}}/\text{cm}^{-1}$	$I/\text{km cm}^{-1}$	$I_{\text{relativ}}/\%$
3208.2	172.7	138.8
3208.2	52.6	42.3
3195.4	141.5	113.7
3177.4	60.2	48.4
3173.8	101.8	81.9
3171.1	7.8	6.3
3091.8	41.7	33.5
1694.6	8.8	7.1
1683.4	6.3	5.1
1596.0	6.5	5.2
1595.0	33.3	26.8
1525.9	6.6	5.3
1501.8	15.0	12.0
1490.7	84.8	68.2
1336.5	48.2	38.7
1335.5	16.1	13.0
1300.2	17.8	14.3
1219.5	6.6	5.3
1214.9	15.5	12.4
1178.8	8.5	6.8
958.7	12.6	10.1
919.5	124.4	100.0
914.3	26.3	21.1
884.4	5.7	4.6
873.3	36.5	29.3
780.3	8.2	6.6
759.4	81.0	65.1
758.7	20.8	16.8
711.2	10.0	8.0
613.7	9.8	7.9
520.5	20.9	16.8
485.2	27.0	21.7
453.3	13.2	10.6



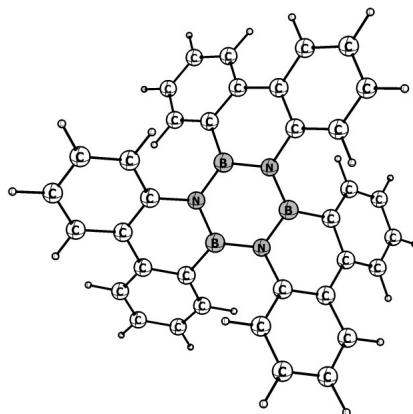
**Tab. 7.8:** Theoretisch berechnete Schwingungsfrequenzen (B3LYP/6-31G\*) von *anti*-Diheptacen **9b** nach Geometrieoptimierung. Absolute Intensität  $76.4 \text{ km mol}^{-1}$ . Alle Intensitäten  $I \geq 5 \%$  sind relativ zur CH-Deformationsschwingung  $\delta(\text{C-H})$  bei  $919.8 \text{ cm}^{-1}$  angegeben.



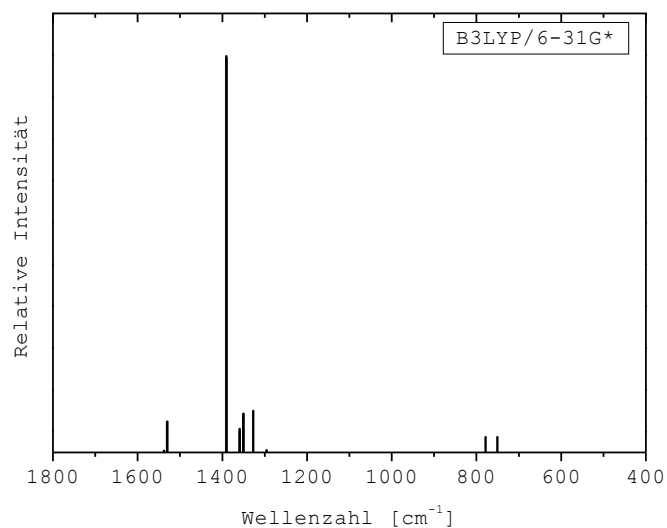
$\omega_{\text{theor}}/\text{cm}^{-1}$	$I/\text{km cm}^{-1}$	$I_{\text{relativ}}/\%$
3208.6	58.3	79.5
3208.5	27.9	38.0
3208.3	94.1	128.2
3208.1	45.0	61.4
3196.0	41.7	56.8
3195.6	33.0	44.9
3195.4	37.1	50.6
3194.7	27.3	37.1
3178.2	28.8	39.2
3177.7	14.2	19.4
3177.4	14.3	19.4
3176.6	11.2	15.3
3176.1	12.1	16.5
3176.0	18.4	25.1
3174.4	6.4	8.8
3173.8	45.4	61.9
3173.5	3.9	5.3
3170.5	10.9	14.8
3169.4	3.9	5.3
3091.3	42.7	58.2
1695.3	7.0	9.5
1602.5	7.5	10.3
1594.2	14.6	19.8
1555.7	19.2	26.2
1513.7	4.1	5.6
1509.4	4.3	5.8
1503.5	10.7	14.6
1490.1	76.4	104.0
1337.1	12.7	17.3
1334.4	37.8	51.5
1331.7	12.7	17.4
1322.5	4.4	5.9
1298.6	8.1	11.1
1214.2	7.4	10.1
1212.2	6.5	8.9
959.0	5.7	7.7
923.5	39.5	53.8
919.8	73.4	100.0
912.1	34.6	47.2
894.1	4.9	6.7
886.1	19.1	26.0
864.8	5.4	7.4
842.7	4.8	6.6
837.4	4.7	6.3
764.7	31.0	42.2
760.0	27.0	36.8
758.6	12.2	16.7
757.6	22.0	29.9
755.5	27.4	37.4
641.2	3.9	5.3
603.9	5.2	7.0
524.5	9.8	13.2
485.4	4.7	6.4
485.2	11.4	15.6
479.2	11.7	15.9
461.3	8.5	11.1
372.5	3.8	5.2



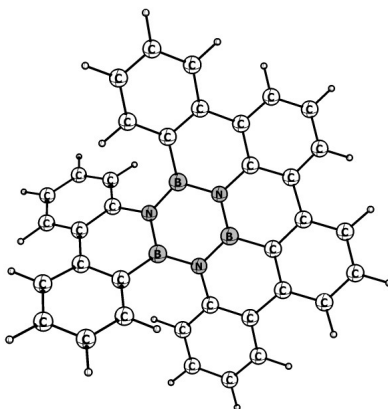
**Tab. 7.9:** Theoretisch berechnete Schwingungsfrequenzen (B3LYP/6-31G\*) von B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>-Hexabenzotriphenylen **10** nach Geometrieoptimierung. Absolute Intensität 862.1 km mol<sup>-1</sup>. Alle Intensitäten  $I \geq 5\%$  sind relativ zur BN-Strecksschwingung  $\nu(\text{B-N})$  bei 1390.7 cm<sup>-1</sup> angegeben.



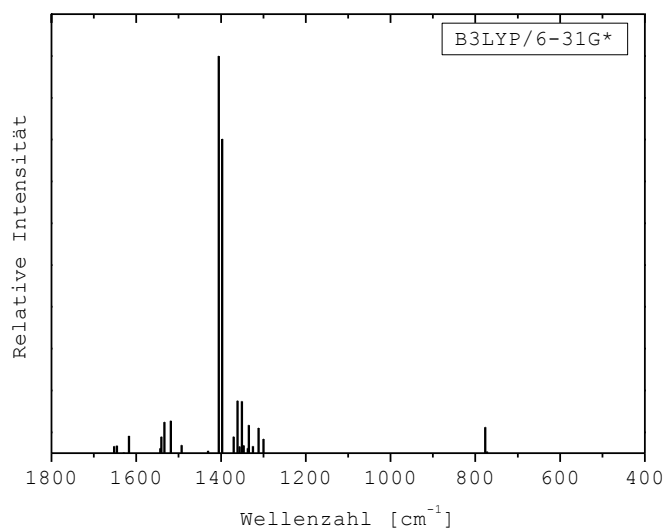
$\omega_{\text{theor}}/\text{cm}^{-1}$	$I/\text{km cm}^{-1}$	$I_{\text{relativ}}/\%$
3219.3	44.0	5.1
3218.6	75.3	8.7
1537.5	48.6	5.6
1530.6	107.9	12.5
1530.1	108.4	12.6
1390.7	862.1	100.0
1390.3	858.2	99.6
1359.3	88.6	10.3
1358.9	93.3	10.8
1350.6	123.3	14.3
1350.2	124.7	14.7
1327.2	130.3	15.1
1327.0	130.5	15.1
1295.2	47.0	5.4
778.2	76.6	8.9
750.9	76.6	8.9



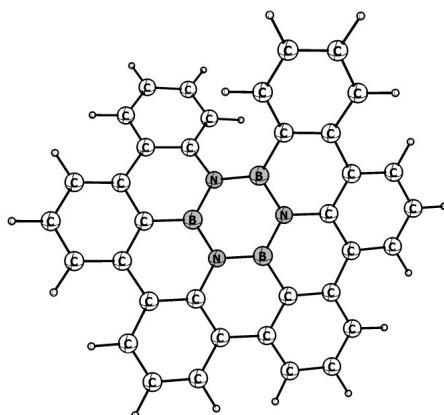
**Tab. 7.10:** Theoretisch berechnete Schwingungsfrequenzen (B3LYP/6-31G\*) des Trimer-2H **11** nach Geometrieoptimierung. Absolute Intensität 718.7 km mol<sup>-1</sup>. Alle Intensitäten  $I \geq 5\%$  sind relativ zur BN-Strecksschwingung  $\nu(\text{B-N})$  bei 1405.2 cm<sup>-1</sup> angegeben.



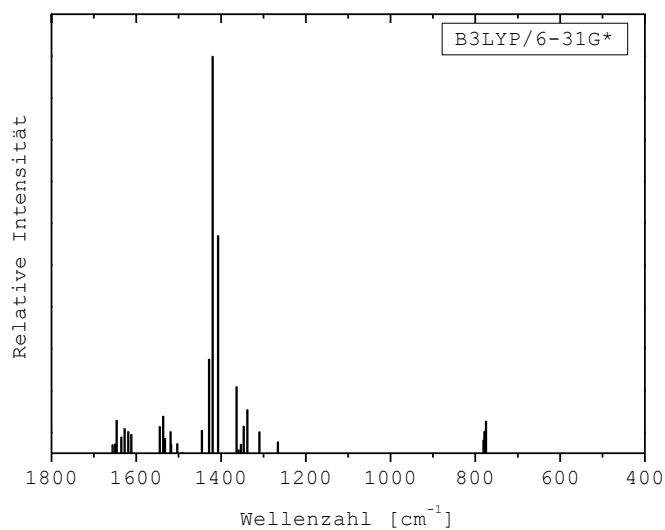
$\omega_{\text{theor}}/\text{cm}^{-1}$	$I/\text{km cm}^{-1}$	$I_{\text{relativ}}/\%$
3216.4	38.2	5.3
3213.7	36.8	5.1
3200.8	37.3	5.2
1652.1	48.0	6.7
1645.5	48.5	6.8
1629.2	36.9	5.1
1617.1	65.3	9.1
1543.4	44.2	6.1
1541.1	64.0	8.9
1533.4	89.4	12.4
1518.4	91.7	12.8
1493.3	49.6	6.9
1430.8	39.8	5.5
1405.2	718.7	100.0
1397.3	575.8	80.1
1370.0	47.2	6.6
1360.8	126.2	17.6
1356.1	47.2	6.6
1350.4	124.9	17.4
1346.5	49.4	6.9
1336.6	44.2	6.2
1334.2	84.0	11.7
1324.6	47.9	6.7
1311.5	79.4	11.0
1299.6	60.4	8.4
776.9	80.4	11.2
772.7	38.7	5.4



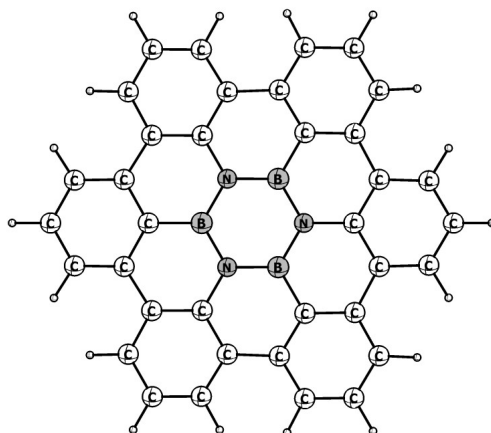
**Tab. 7.11:** Theoretisch berechnete Schwingungsfrequenzen (B3LYP/6-31G\*) des Trimer-4H **12** nach Geometrieoptimierung. Absolute Intensität 574.1 km mol<sup>-1</sup>. Alle Intensitäten  $I \geq 5\%$  sind relativ zur BN-Strecksschwingung  $\nu(\text{B-N})$  bei 1419.6 cm<sup>-1</sup> angegeben.



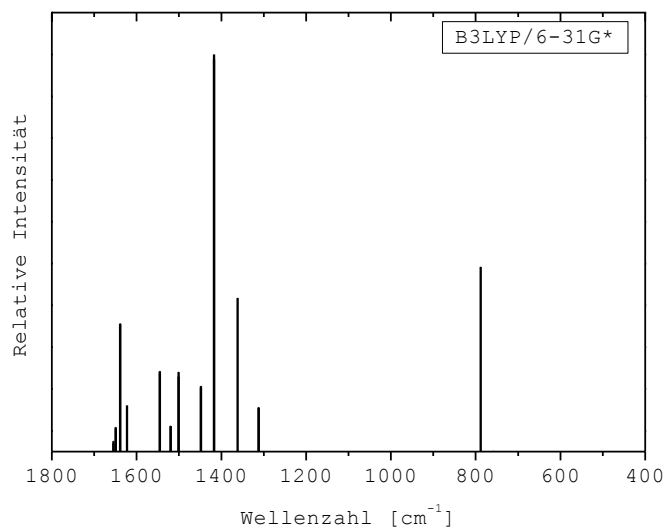
$\omega_{\text{theor}}/\text{cm}^{-1}$	$I/\text{km cm}^{-1}$	$I_{\text{relativ}}/\%$
3235.4	37.6	6.5
3234.0	50.7	8.8
3221.3	39.2	6.8
1655.8	40.7	7.1
1649.5	41.7	7.3
1646.1	74.1	12.9
1635.2	51.4	9.0
1627.7	62.8	10.9
1618.8	58.5	10.2
1611.6	54.8	9.5
1544.3	65.6	11.4
1536.5	79.8	13.9
1534.8	31.4	5.5
1532.3	49.6	8.6
1518.9	58.8	10.2
1517.5	40.9	7.1
1503.6	42.0	7.3
1491.5	30.1	5.3
1445.4	60.4	10.5
1428.0	158.2	27.6
1419.6	574.1	100.0
1406.8	328.0	57.1
1363.6	120.3	21.0
1358.6	33.6	5.8
1353.3	41.5	7.2
1346.7	66.1	11.5
1337.7	88.5	15.4
1309.7	58.4	10.2
1265.8	44.6	7.8
780.7	47.0	8.2
778.6	58.9	10.3
775.0	73.3	12.8



**Tab. 7.12:** Theoretisch berechnete Schwingungsfrequenzen (B3LYP/6-31G\*) von BN-HBC **3** nach Geometrieoptimierung. Absolute Intensität 371.4 km mol<sup>-1</sup>. Alle Intensitäten  $I \geq 5\%$  sind relativ zur BN-Strecksschwingung  $\nu(\text{B-N})$  bei 1417.3 cm<sup>-1</sup> angegeben.



$\omega_{\text{theor}}/\text{cm}^{-1}$	$I/\text{km cm}^{-1}$	$I_{\text{relativ}}/\%$
3244.4	80.4	21.6
3196.8	36.5	9.8
3186.2	33.1	8.9
1654.8	27.9	7.5
1649.2	40.3	10.9
1639.2	132.1	35.6
1622.4	59.7	16.1
1545.1	90.0	24.2
1519.6	41.4	11.1
1500.8	89.3	24.0
1448.3	76.7	20.6
1417.3	371.4	100.0
1361.8	155.1	41.8
1312.1	57.9	15.6
788.1	182.5	49.1
757.8	18.9	5.1



# Publikationen

- [1] Einholz, R.; Fang, T.; Berger, R.; Grüninger, P.; Früh, A.; Chassé, T.; Fink, R. F.; Bettinger, H. F.; Heptacene: Characterization in Solution, in the Solid State and in Films; *The Journal of American Chemical Society* **2017**, 139, 4435–4442.
- [2] Snyder, J. A.; Grüninger, P.; Bettinger, H. F.; Bragg, A. E.; Excited-State Deactivation Pathways and the Photocyclization of BN-Doped Polyaromatics; *The Journal of Physical Chemistry A* **2017**, 121, 5136–5146.
- [3] Snyder, J. A.; Grüninger, P.; Bettinger, H. F.; Bragg, A. E.; BN-Doping and the Photochemistry of Polyaromatic Hydrocarbons: Photocyclization of Hexaphenyl Benzene and Hexaphenyl Borazine.; *The Journal of Physical Chemistry A* **2017**, 121, 8359–8367.
- [4] Balle, D.; Adler, H.; Grüninger, P.; Karstens, R.; Ovsyannikov, R.; Giangrisostomi, E.; Chassé, T.; Peisert, H.; Influence of the Fluorination of CoPc on the Interfacial Electronic Structure of the Coordinated Metal Ion; *The Journal of Physical Chemistry C* **2017**, 121, 18564–18574.
- [5] Kar, T.; Grüninger, P.; Scheiner, S.; Bettinger, H. F.; Roy A. K.; Can HCCH/HBNH Break BN/CC Bonds of Single-Wall BN/Carbon Nanotubes at Their Surface?; *The Journal of Physical Chemistry C* **2017**, 121, 26044–26053.
- [6] Belser, A.; Karstens, R.; Grüninger, P.; Nagel, P.; Merz, M.; Schuppler, S.; Suturina, E. A.; Chassé, A.; Chassé, T.; Peisert, H.; Spin State in Perfluorinated FePc Films on Cu(111) and Ag(111) in Dependence on Film Thickness; *The Journal of Physical Chemistry C* **2018**, 122, 15390–15394.
- [7] Grüninger, P.; Polek, M.; Ivanović, M.; Karstens, R.; Nagel, P.; Merz, M.; Schuppler, S.; Ovsyannikov, R.; Bettinger, H. F.; Peisert, H.; Chassé, T.; Electronic Structure of Hexacene and Interface Properties on Au(110); *The Journal of Physical Chemistry C* **2018**, 122, 19491–19498.
- [8] Grüninger, P.; Greulich, K.; Karstens, R.; Belser, A.; Ovsyannikov, R.; Giangrisostimi, E.; Bettinger, H. F.; Batchelor, D.; Peisert, H.; Chassé, T.; Highly Oriented Hexacene Molecules Grown in Thin Films on Cu(110) – (2 × 1)O; *The Journal of Physical Chemistry C* **2019**, 123, 27672–27680.
- [9] Bettinger, H. F.; Grüninger, P.; Heptacene In: *21st Century Nanoscience – A Handbook*; Sattler, K., Ed.; Taylor and Francis: London, to be published **2020**.

# Konferenzen und Beiträge

[1] Bor-Chemiker Treffen **2015**, Blaubeuren

[2] International Symposium on Inorganic Ring Systems, IRIS **2015**, Regensburg  
Posterbeitrag: Cycloreversion vs. Dehydrocyclisation of B<sub>3</sub>N<sub>3</sub> aromatic compounds

[3] 1st European Conference on Chemistry of Two-Dimensional Materials, **2017**, Straßburg  
Posterbeitrag: Hexacene - Synthesis and thin film properties on Au(110)

[4] BESSY User Meeting **2017**, Berlin  
Posterbeitrag: Electronic structure of hexacene and interfacial properties on Au(110)

[5] Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, DPG **2018**, Berlin  
Posterbeitrag: Hexacene - Thin film studies on Au(110) with x-ray spectroscopies



# Danksagung

Meinen größten Dank möchte ich Herrn Prof. Dr. Thomas Chassé und Herrn Prof. Dr. Holger F. Bettinger für die Auswahl des Themas, die anregenden Diskussionen und die hervorragende Betreuung aussprechen. Die Freiheiten und das mir entgegengebrachte Vertrauen während der Arbeit auf unterschiedlichen Themengebieten habe ich sehr zu schätzen gewusst.

Des Weiteren danke ich Herrn Prof. Dr. Heiko Peisert für die Unterstützung beim Verfassen der Publikationen. Bedanken möchte ich mich auch bei den Mitarbeitern des ANKA und des BESSY II, speziell bei Dr. Ruslan Ovsyannikov für den technisch reibungslosen Ablauf bei den Messungen am Elektronenspeicherring in Berlin-Adlershof. Mein Dank gilt auch den internationalen Kooperationspartnern Prof. Dr. Arthur E. Bragg (Johns Hopkins University, USA) und Prof. Dr. Tapas Kar (Utah State University, USA).

Dem Arbeitskreis Chassé danke ich für die kollegiale Atmosphäre, insbesondere Hilmar Adler, Małgorzata Polek, Milutin Ivanović, Reimer Karstens, David Balle, Axel Belser und Katharina Greulich für ihre tatkräftige Mitarbeit bei den Messzeiten in Berlin und Karlsruhe, sowie Andreas Früh für die PMIRRAS- und ATR-Messungen im Heimplabor. Ich danke auch allen aktuellen und früheren Mitarbeitern des Arbeitskreis Bettinger, vor allem Thomas Geiger, Florian Reicherter und Dr. Christina Tönshoff.

Darüber hinaus bin ich meinen Praktikanten (Stefanie, Mario, Christoph und Andreas) für ihre wertvolle geleistete Arbeit, sowie der NMR-Abteilung um Dr. Markus Kramer und der Abteilung für Massenspektrometrie zu Dank verpflichtet.

Marie Sättele danke ich für die weiterführenden Experimente, die Durchsicht der Dissertation und die zahlreichen konstruktiven Hinweise während meiner gesamten Doktorandenzeit.