

**Neuartige Oligo(triacetylen)-Chromophore:
Synthese in der flüssigen und auf der festen Phase**

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

NILS FERDINAND UTESCH

Dipl.-Chem. (Universität Dortmund)

geboren am 13. Dezember 1972

in Wilhelmshaven (Deutschland)

Angenommen auf Antrag von:

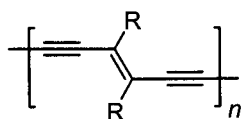
Prof. Dr. François Diederich, Referent

Prof. Dr. Hans-Jürg Borschberg, Korreferent

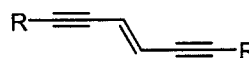
Zürich 2003

Die einzigartigen physikalischen Eigenschaften π -konjugierter Oligomere und Polymere wie elektrochemisches Verhalten, optische Absorption oder Lumineszenz begründen das stetig wachsende Interesse an Verbindungen dieser Art. Diese interessanten Eigenschaften rühren von der Delokalisierung der π -Elektronen über eine Vielzahl sich wiederholender Monomereinheiten her und können durch Veränderungen der molekularen Struktur gezielt beeinflusst werden.

Poly(triacetylen)e (PTA) stellen eine Klasse von linear π -konjugierten Polymeren dar, deren Rückgrate nur aus Kohlenstoffatomen bestehen und keine aromatischen Wiederholungseinheiten aufweisen (*Abbildung 1*). Ausgehend von (*E*)-Hex-3-en-1,5-diin ((*E*)-1,2-Diethinylethen, DEE) wurde in früheren Arbeiten eine Serie monodisperser PTA-Oligomere in Lösung unter oxidativen *Hay*-Kupplungsbedingungen synthetisiert, deren Moleküllängen von 0.96 nm für das Monomer bis zu 17.8 nm für das 24-*mer* reichen. Diese Verbindungen zeichnen sich durch hohe molare Extinktionskoeffizienten und interessante nicht-lineare optische Eigenschaften aus.



trans-Poly(triacetylen) (PTA)



(*E*)-Hex-3-en-1,5-diin
(*E*)-1,2-Diethinylethen, DEE)

Abbildung 1: Poly(triacetylen) (PTA) und der Monomerbaustein (*E*)-1,2-Diethinylethen (DEE).

Die vorliegende Arbeit ist in zwei Themenschwerpunkte aufgeteilt. Der erste Teil (*Kapitel 3*) befasst sich mit der Modulation der π -Elektronenkonjugation in Oligo(triacetylen)en und dient der Vertiefung des Wissensstandes über die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen dieser von PTA abgeleiteten Verbindungen. Die Entwicklung einer Festphasensynthese von Oligo(triacetylen)en stellt den zweiten Schwerpunkt dieser Arbeit dar und wird in *Kapitel 4* beschrieben. Die physikalischen Eigenschaften aller neuen Verbindungen wie UV/Vis-Absorption, Fluoreszenz und Redoxverhalten werden eingehend diskutiert.

Ein Weg zur Beeinflussung der π -Elektronenkonjugation von Oligo(triacetylen)en besteht in der Insertion von aromatischen Chromophoren zwischen zwei DEE-Monomere. Als Spacermoleküle wurden dabei elektronenreiches Bithiophen **41a**, elektronenarmes Pyridazin **41b** und benzoides Fluoren **41c** eingesetzt (*Abbildung II*).

Anhand von UV/Vis-Studien konnte gezeigt werden, dass die Fähigkeit der Spacer, die π -Elektronen entlang des Rückgrats dieser Hybrid-DEE-Trimere zu delokalisieren, stark von ihrem aromatischen Charakter abhängt. Als Maß für die π -Elektronendelokalisierung wurden die längstwelligen Absorptionsmaxima λ_{\max} dieser Hybrid-DEE-Trimere herangezogen und mit dem des Homo-DEE-Trimers **40** verglichen. Dabei stellte sich heraus, dass die längstwellige Absorptionsbande λ_{\max} des Fluoren-enthaltenden Oligomers **41c** aufgrund seiner ausgeprägten Eigenaromatizität ebenso hypsochrom verschoben ist wie die des elektronenarmen Pyridazin-Derivates **41b**. Im Unterschied dazu ist das längstwellige Absorptionsmaximum λ_{\max} des Hybrid-Oligomers **41a** gegenüber dem des Homo-DEE-Trimers **40** um 35 nm bathochrom verschoben, was auf die ausgeprägte Fähigkeit des Bithiophen-Spacers zur Übertragung der π -Elektronenkongjugation hindeutet. Im Gegensatz zu einer vorangegangenen Untersuchung von Hybrid-DEE-Trimeren konnten in der vorliegenden Arbeit durch den Einbau eines *N*-Heterozyklus keine emittierenden Eigenschaften für das entsprechende Hybrid-DEE-Trimer **41b** erzeugt werden, während die Verbindungen **41a** und **41c** Fluoreszenz zeigen.

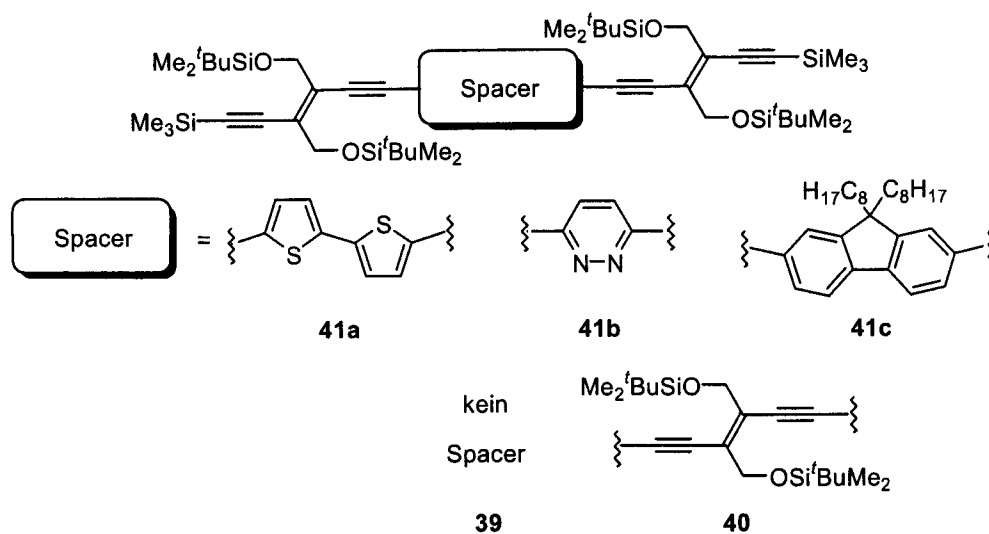


Abbildung II: Hybrid-DEE-Trimere **41a–c** durch formale Insertion von aromatischen Spacern zwischen zwei DEE-Monomere sowie DEE-Dimer **39** und DEE-Trimer **40**.

Eine weitere Möglichkeit zur Modulation der π -Elektronendelokalisierung ist die terminale Funktionalisierung von Oligo(triacetylen)en. Zu diesem Zweck wurde ein DEE-Dimer an beiden Molekülenden mit elektronenreichen 1,3-Dithiol-Ringen substituiert (Abbildung III). Diese zu einer neuen Klasse von acetylenisch ausgedehnten Tetrathiafulvalenen (TTF) gehörende Verbindung **50** weist gegenüber

dem Homo-DEE-Dimer **39** nicht nur einen erhöhten molaren Extinktionskoeffizienten auf. Vielmehr beeindruckt das um 77 nm zu niedrigeren Energien verschobene längstwellige Absorptionsmaximum λ_{\max} , was die deutliche Fähigkeit der terminalen, elektronenreichen Dithiafulvalen-Einheiten zur Delokalisierung der π -Elektronen unterstreicht. Die Untersuchung des Redoxverhaltens von Verbindung **50** bestätigt diesen Befund. So wurde deren Erst-Oxidationspotenzial bei $E'_0 = + 0.78$ V gemessen und ist damit gegenüber dem des Homo-DEE-Dimers **39** um 510 mV kathodisch verschoben. Dabei findet die Oxidation in einem einzigen Zwei-Elektronen-Übergang lokalisiert an den 1,3-Dithiol-Ringen statt. Aufgrund dieses unabhängigen Verhaltens liegt es näher, Verbindung **50** anstelle eines ausgedehnten TTF-Derivates als *end-capped* DEE-Dimer einzustufen.

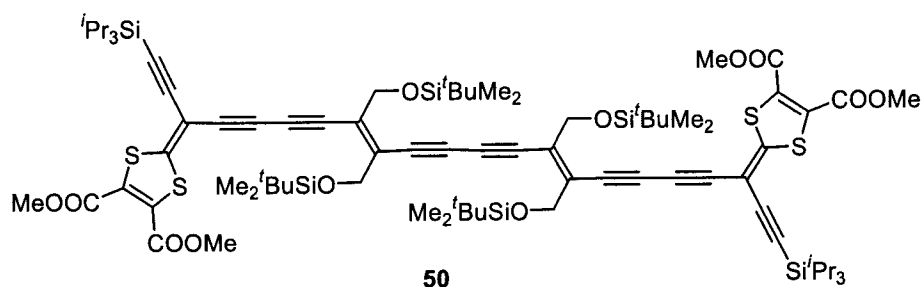


Abbildung III: Dithiafulvalen-*end-capped* DEE-Dimer **50**.

Die Entwicklung einer Festphasensynthese von Oligo(triacetylen)en stellt den zweiten Schwerpunkt dieser Arbeit dar (*Kapitel 4*). Als polymeres Trägermaterial wurde *Merrifield*-Harz in Kombination mit einem 1-(4-Iodaryl)triazen als Linker ausgewählt. In Testreaktionen in Lösung erwies sich 3-(Benzyloxyethyl)triazen **67** gegenüber 3-Benzyltriazen **56** als das reaktivere Linkersystem und wurde auf die feste Phase übertragen (**H67**) (*Abbildung IV*).

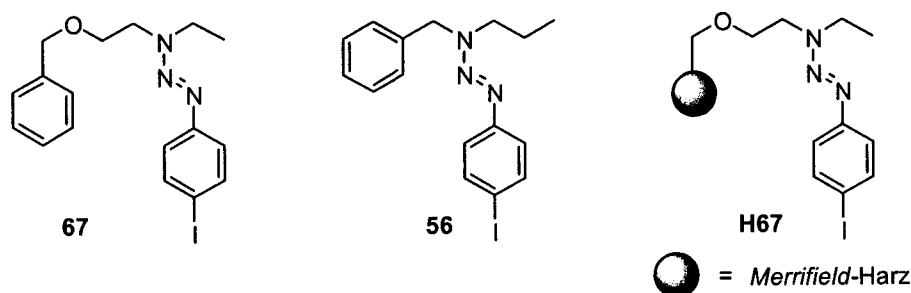


Abbildung IV: Triazen-Linkersysteme – in Lösung (**67** und **56**) und an der festen Phase (**H67**).

Der schrittweise Aufbau einer Serie von neuartigen, monodispersen Oligo(phenylentriacetylen)en **63/74a-c** (Abbildung V) ist das erste Beispiel einer Festphasensynthese von oligomeren DEE-Derivaten. Zur Darstellung dieser Verbindungen wurde ein Satz von nur drei Reaktionen angewendet: 1) Pd(0)-katalysierte *Sonogashira*-Kreuzkupplung, 2) Abspaltung der Me₃Si-Schutzgruppen und 3) MeI-vermittelte Triazen-Spaltung zur Freisetzung der generierten Oligomere.

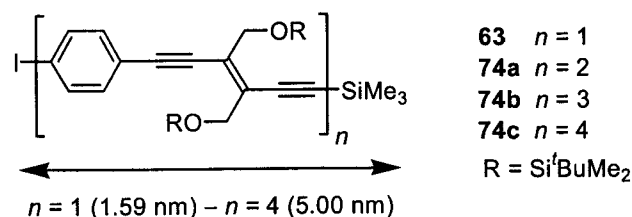


Abbildung V: Die neuen Oligo(phenylentriacetylene) **63/74a-c**.

Die längstwelligen Absorptionsmaxima λ_{max} der Oligo(phenylentriacetylene) **63/74a-c** erfahren mit wachsender Moleküllänge eine Verschiebung zu niedrigeren Energien von $\lambda_{\text{max}} = 337 \text{ nm}$ (**63**) bis 384 nm (**74c**). Im gleichen Maße steigen die molaren Extinktionskoeffizienten bis auf $\epsilon = 122000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ für das Tetramer **74c**. Interessanterweise zeigen das Dimer **74a** und vor allem das Trimer **74b** und das Tetramer **74c** starke Fluoreszenz, wobei die höchste Fluoreszenzquantenausbeute von $\Phi_{\text{F}} = 0.69$ für die trimere Verbindung **74b** gemessen wurde. Dieses Verhalten steht in scharfem Kontrast zu den entsprechenden Homo-DEE-Oligomeren, von denen nur das Dimer **39** und das Trimer **40** äusserst geringe Fluoreszenz aufweisen. Die hohen Fluoreszenzquantenausbeuten der Oligomere **74a-c** sind in Anbetracht ihrer endständigen Iodid-Funktionalitäten bemerkenswert, da diese ein *intersystem-crossing* vom Singletzustand S_1 in den Triplettzustand T_1 fördern sollten.

Die selektive Darstellung von Homo-DEE-Oligomeren auf der Festphase durch eine Alkin-Alkin-Kupplung unter Anwendung von modifizierten *Cadiot-Chodkiewicz*-Bedingungen konnte bisher trotz umfangreicher Experimente noch nicht verwirklicht werden.

Summary

DEE trimer **40**. Owing to the localized benzenoid π -electron system, the longest wavelength absorption band λ_{\max} of the fluorene derivative **41c** is hypsochromically shifted relative to that of **40** as well as λ_{\max} of the electron-poor pyridazine oligomer **41b**. In contrast, the longest wavelength absorption band λ_{\max} of **41a** experiences a bathochromic shift of about 35 nm compared to that of homo DEE trimer **40**. This behaviour indicates the better ability of the electron-rich bithiophene spacer to transfer π -electron conjugation through the corresponding hybrid DEE trimer **41a**. Unlike a previous investigation, the insertion of an *N*-heterocycle did not generate any fluorescence for the corresponding hybrid DEE trimer **41b**, whereas compounds **41a** and **41c** display fluorescence.

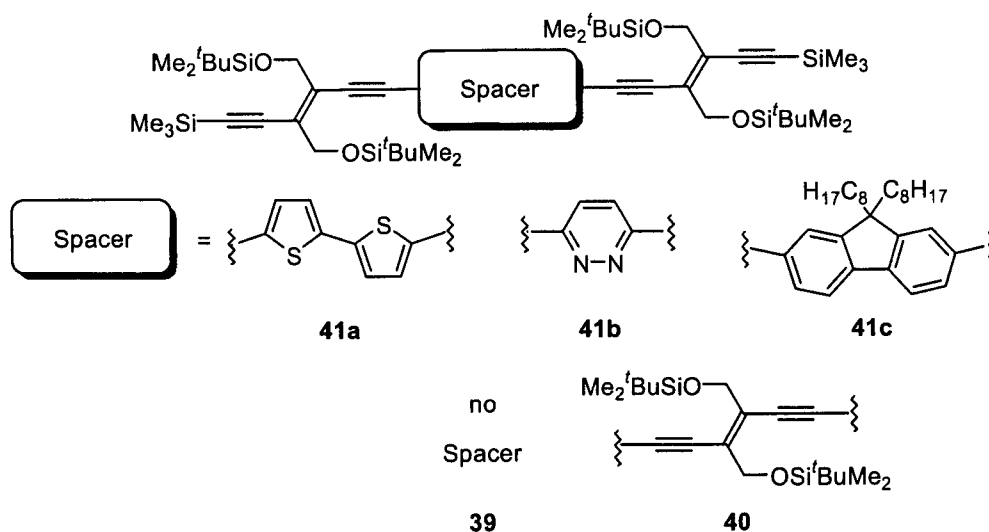


Figure II: Hybrid DEE trimers **41a–c** by formal insertion of aromatic spacers between two DEE monomers and DEE dimer **39** and DEE trimer **40**.

The terminal substitution of oligo(triacetylene)s is another possibility to modulate the π -electron conjugation. For this purpose a DEE dimer was functionalized at both ends with electron-rich 1,3-dithiol rings (Figure III). Compound **50** belongs to a novel class of acetylenic extended tetrathiafulvalenes (TTF) and features an increased molar extinction coefficient relative to the homo DEE dimer **39**. Moreover, the longest wavelength absorption band λ_{\max} is dramatically shifted about 77 nm to lower energies which demonstrates the ability of the terminal electron-rich dithiafulvalene units to delocalize the π -electrons. The investigation of the redox behaviour supports this observation. The first oxidation potential of compound **50** was measured at $E'_0 = +0.78$ V which corresponds to a cathodic shift of 510 mV compared to that of homo DEE dimer **39**. This oxidation takes place in a two-electron process localised at

Summary

the 1,3-dithiol rings. Due to this independent behaviour it may therefore be more meaningful to classify **50** as a dithiafulvalene end-capped DEE dimer rather than an extended TTF.

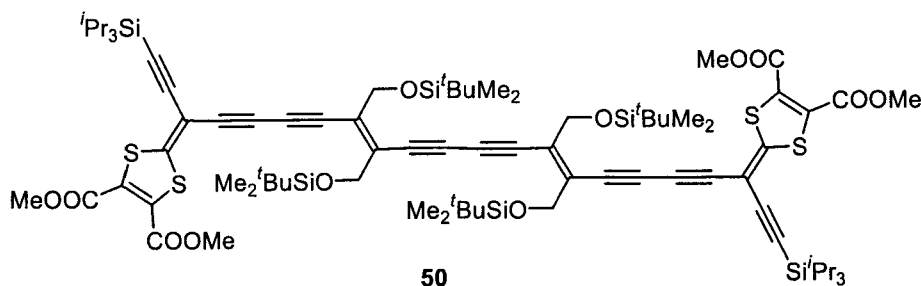


Figure III: Dithiafulvalene end-capped DEE dimer **50**.

The development of a solid-phase synthesis of oligo(triacetylene)s represents the second focal point of this doctoral thesis (*Chapter 4*). For these investigations, *Merrifield* resin was chosen as polymeric support in combination with a 1-(4-iodoaryl)triazene as linker. Test reactions in the liquid phase revealed substantial advantages of 3-(benzyloxyethyl)triazene **67** over 3-benzyltriazene **56**. Therefore, the resin-linker combination **H67** was used in these studies (*Figure IV*).

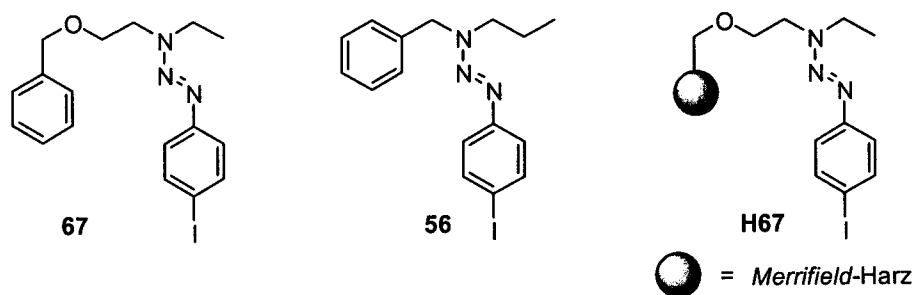


Figure IV: Triazene linker systems – in solution (**67** and **56**) and on solid support (**H67**).

The sequential construction of the novel oligo(phenylene triacetylene)s **63/74a-c** (*Figure V*) represents the first example of a solid-phase synthesis of DEE derivatives. For the synthesis of these compounds, a set of only three reactions was needed: 1) Pd(0)-catalyzed *Sonogashira* cross-coupling, 2) cleavage of the Me₃Si protection group and 3) liberation of the generated oligomers from the the solid support using MeI.

Summary

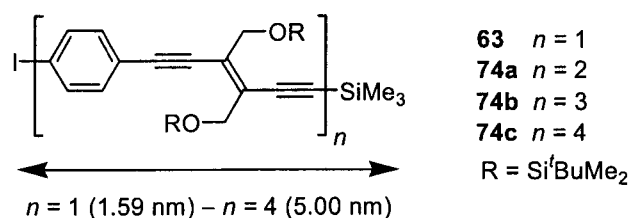


Figure V: The novel oligo(phenylene triacetylene)s **63/74a–c**.

The longest wavelength absorption maxima are shifted bathochromically with increasing oligomeric length, from $\lambda_{\text{max}} = 337$ nm (**63**) to 384 nm (**74c**), and the corresponding molar extinction coefficients also increase in the same direction, reaching $\epsilon = 122000$ M⁻¹ cm⁻¹ for tetramer **74c**. Interestingly, dimer **74a** and, in particular, trimer **74b** and tetramer **74c** display strong fluorescence with the highest quantum yield of $\Phi_{\text{F}} = 0.69$ being measured for trimer **74b**. This strong luminescence is in sharp contrast to the poor emitting behaviour of the corresponding homo DEE oligomers, of which only dimer **39** and trimer **40** are weakly fluorescent. The high fluorescence quantum yields of compounds **74a–c** are remarkable considering that their terminal iodide substituents should promote intersystem crossing from the singlet excited state S_1 to the triplet excited state T_1 .

A selective synthesis of homo DEE oligomers on the solid phase *via* an alkyne–alkyne coupling reaction employing modified *Cadiot–Chodkiewicz* conditions has not been successfully established yet, despite extensive experimentation.