

**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 Jahre, die ich in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. *François Diederich* an der ETH Zürich verbracht habe, um diese Arbeit anzufertigen, werde ich in guter Erinnerung behalten. Diese Zeit war natürlich geprägt von naturwissenschaftlichem Arbeiten und vielfältigen Diskussionen über chemische Sachverhalte. Für mich genauso wichtig wie auch erfreulich war die mir gegebene Möglichkeit, viele verschiedene Menschen aus zum Teil anderen Kulturkreisen kennenzulernen und einen Einblick in ihre Sichtweise der Dinge zu erhalten, wodurch es mir vergönnt war, mich auch auf der menschlichen Ebene weiterzuentwickeln. An dieser Stelle möchte ich mich deswegen bei all jenen bedanken, deren Bekanntschaft ich schliessen durfte und deren Hilfsbereitschaft zum Gelingen dieser wissenschaftlichen Arbeit beigetragen hat.

Ganz besonders möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. *François Diederich* für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe bedanken. Die Freiheit, die er mir bei der Gestaltung dieses Forschungsprojektes zugestand sowie die von ihm gewährte materielle Unterstützung trugen maßgeblich zum Erfolg der vorliegenden Arbeit bei. Sein Enthusiasmus für die Wissenschaft sowie seine Freude am Fussball und im speziellen für den BVB 09 Dortmund werden mir unvergesslich in Erinnerung bleiben.

Herrn Prof. Dr. *Hans-Jürg Borschberg* danke ich herzlich für die freundliche Übernahme des Korreferates.

Ein besonderer Dank gilt meinen beiden Lektoren, Dr. *Frieder Mitzel* und *Ralph Paulini*. Ihr sorgfältiges Korrekturlesen sowie ihre vielfältigen Anregungen zur sprachlichen Überarbeitung haben wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

*Boris Thamberger*, den ich in seinem letzten Lehrjahr betreuen durfte, möchte ich nicht nur für die Darstellung vieler wichtiger Edukte danken, sondern vielmehr für seinen unerschöpflichen Vorrat an „Geschichten aus dem Leben“, mit denen er zur guten Stimmung im Labor G312 beigetragen hat. Für seinen weiteren Werdegang wünsche ich ihm viel Erfolg.

Bei Dr. *Walter Amrein*, *Oswald Greter*, *Rolf Häfliger*, *Hans-Ulrich Hediger* und *Oliver Scheidegger* möchte ich mich ganz herzlich für die (meistens sehr schnelle) Aufnahme unzähliger Massenspektren bedanken. Sie waren stets bereit, auch spezielle massenspektrometrische Probleme zu bearbeiten. Ihr Labor hat den Namen „Service“ wirklich verdient.

Des Weiteren geht mein Dank an *Dieter Manser* und *Michael Schneider*, die die Elementaranalysen durchgeführt haben.

Dr. *Corinne Boudon*, Dr. *Jean-Paul Gisselbrecht* und Prof. *Maurice Gross* vom Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Physique du Corps Solide der Université Louis Pasteur Strasbourg haben alle elektrochemischen Untersuchungen der von mir dargestellten Verbindungen durchgeführt, wofür ich ihnen herzlich danken möchte.

Ein grosser Dank gebührt Prof. Dr. *Mogens Brøndsted Nielsen*, Prof. Dr. *Ronald Castellano* und Dr. *Frederic Denonne* für ihre Korrekturen meiner in englischer Sprache verfassten Texte.

Für ihre Hilfe bei Computerproblemen möchte ich mich bei Dr. *Olivier Enger*, Dr. *Michael Edelmann*, *Derk Joester* und *Marcus Frei* bedanken.

Bei allfälligen Nomenklaturfragen konnte ich mich immer an Dr. *Carlo Thilgen* wenden, wofür ich ihm danken möchte.

Für ihre stets freundliche und unbürokratische Hilfe bei administrativen Problemen bedanke ich mich ganz herzlich bei *Irma Näf*.

*Michaela Cichon*, Dr. *Roland Kessinger* und Dr. *Peter Siems* danke ich für die freundliche Aufnahme in den Arbeitskreis und ihre zahlreichen Hilfestellungen zu Beginn meiner Dissertation.

Ganz herzlich bedanken möchte ich mich bei unserer ehemaligen „Kaffeerunde“ im E39 für die vielen interessanten und vor allem auch sehr lustigen nachmittäglichen Stunden. Neben *Raffaella Faraoni*, Dr. *Yoko Yamokoshi*, *Christian Lerner*, Dr. *Philip*

*Skinner*, Dr. *Maurice van Eis* und Prof. Dr. *Mogens Brøndsted Nielsen* aus den Laboren E37/39 gehörten auch *Derk Joester* aus dem „Sky Lab“ und Dr. *Robert Livingston* aus dem „Big Lab“ dazu. Unsere Gespräche drehten sich meistens um Chemie, Computer, Kino und Sport und wurden von *Philips* schwarzem, englischen Humor kommentierend begleitet. Des Weiteren haben wir die Probleme des Nahen Ostens sowie die der EU in der Theorie mehr als nur ein Mal gelöst. Und konnten wir unsere Diskussionen nicht während des Kaffees beenden, so haben wir sie gerne bei einem Bier am See oder im *Oliver Twist* fortgeführt. Sollte uns einmal der Gesprächsstoff ausgehen, dann konnten wir uns stets auf *Maurice* verlassen, der nimmer müde wurde, uns gedanklich in seine täglichen Schwierigkeiten seiner Lebensbewältigung zu involvieren. Zudem möchte ich mich bei *Nicolle Moonen*, *Federica Marotti*, Dr. *Delphine Felder*, *Eliane Schweizer*, *Davide Bonifazi*, *Severin Odermatt*, Dr. *Frieder Mitzel*, *Ralph Paulini*, Dr. *Nikos Chronakis* und Dr. *Jacob „Giacomino“ Olsen* ausser für viele wissenschaftliche Diskussionen und Anregungen vor allem für die zahlreichen Abende in Zürcher Bars, die schönen Stunden am Letten und die zusammen verbrachten Skiwochenenden bedanken.

Die freundliche Atmosphäre in der *Diederich*-Gruppe und die Kollegen aus den Nachbargruppen im LOC machten es mir leicht, mich an der ETH wohlfühlen.

Gerne erinnere ich mich auch an unseren SCZ-Vierer, in dem ich zusammen mit Dr. *Andrew Palmer*, *Tobias Beyer*, und *Andreas Endruweit* gerudert bin.

Nicht zu vergessen sind auch *Jochen Köhler* und *Daniel Straub*, mit denen ich zusammen meinen ersten Marathon in Paris gelaufen bin, und Dr. *Daniel Zennaro* sowie Dr. *Daniel Lührs*, die sich immer auf ein Bier im bQm überreden liessen.

Zuletzt, aber allen voran, möchte ich meiner Frau *Vera* für ihre mir entgegengebrachte Liebe und Unterstützung und für ihr Verständnis danken. Deswegen widme ich ihr, zusammen mit meinen Eltern *Ute* und *Ferdinand*, deren liebevolle wie auch finanzielle Unterstützung mir diese Ausbildung erst ermöglicht hat, diese Dissertation.

## Veröffentlichungen

*Novel Extended Tetrathiafulvalenes Based on Acetylenic Spacers: Synthesis and Electronic Properties.* M. B. Nielsen, N. F. Utesch, N. N. P. Moonen, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, S. Concilio, S. P. Piotto, P. Seiler, P. Günther, M. Gross, F. Diederich, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3601-3613.

*Dramatically Enhanced Fluorescence of Heteroaromatic Chromophores upon Insertion as Spacers into Oligo(triacetylene)s.* M. J. Edelmann, J.-M. Raimundo, N. F. Utesch, F. Diederich, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, *Helv. Chim. Acta* **2002**, *85*, 2195-2213.

*Acetylenic Scaffolding on Solid Support: Poly(triacetylene)-derived Oligomers by Sonogashira and Cadiot-Chodkiewicz-type Cross Coupling Reactions.* N. F. Utesch, F. Diederich, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 237-239.

## Beiträge zu Konferenzen

Posterpräsentation anlässlich des *Fifth International Symposium on Functional  $\pi$ -Electron Systems* in Ulm/Neu-Ulm (Deutschland), 30.05. - 04.06.2002: *Solid Phase Synthesis of Monodisperse Phenyl-linked (E)-1,2-Diethynylethene (DEE) Oligomers.* N. F. Utesch und F. Diederich.

Posterpräsentation am *National Center of Competence in Research Nanoscale Science (NCCR) Meeting* in Pontresina (Schweiz), 03.09. - 06.09.2002: *Solid Phase Synthesis of Monodisperse Phenyl-linked (E)-1,2-Diethynylethene (DEE) Oligomers.* N. F. Utesch und F. Diederich.

---

## **Inhaltsverzeichnis**

---

**Seite Leer /  
Blank leaf**

<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	V
<b>Zusammenfassung</b>	XI
<b>Summary</b>	XVII
<b>1. Einleitung</b>	1
1.1 Polymere – ein Überblick	3
1.2 $\pi$ -Konjugierte Oligomere mit definierter Länge	5
1.3 Allgemeine Synthesestrategien zur Darstellung von $\pi$ -konjugierten Oligomeren definierter Länge	7
1.4 Die effektive Konjugationslänge EKL	9
1.5 Lineare $\pi$ -konjugierte Oligomere mit einem Poly(triacetylen)-Rückgrat	12
1.5.1 <i>Lineare <math>\pi</math>-konjugierte Oligomere mit einem reinem Kohlenstoff-Rückgrat</i>	12
1.5.2 <i>Hybrid-Systeme</i>	20
1.6 Molekulare Elektronik	22
1.6.1 <i>Moleküle als funktionelle Komponenten in der Elektronik</i>	22
1.6.2 <i>Acetylene als molekulare elektronische Komponenten</i>	24
1.7 Ziele dieser Arbeit	31
<b>2. Diethinylethen – der Baustein zur Darstellung von PTA-Oligomeren</b>	33
2.1 Synthese der DEE-Monomereinheiten	35
<b>3. Modulation der <math>\pi</math>-Elektronenkonjugation in Oligo(triacetylen)en</b>	43
3.1 Einleitung	45
3.2 Darstellung von Hybrid-DEE-Trimeren	46
3.2.1 <i>Einleitung</i>	46
3.2.2 <i>Synthese</i>	48
3.2.3 <i>UV/Vis-Studien der Hybrid-DEE-Trimere</i>	50
3.2.4 <i>Fluoreszenz-Studien der Hybrid-DEE-Trimere</i>	53
3.2.5 <i>Elektrochemische Studien der Hybrid-DEE-Trimere</i>	54
3.2.6 <i>Zusammenfassung</i>	56
3.3 <i>End-capped</i> DEE-Dimer oder ausgedehntes Tetrathiafulvalen?	57
3.3.1 <i>Einleitung</i>	57
3.3.2 <i>Synthese</i>	59
3.3.3 <i>UV/Vis-Studien der DEE-substituierten Dithiol- und TTF-Derivate</i>	63
3.3.4 <i>Elektrochemische Studien der DEE-substituierten TTF-Derivate</i>	65
3.3.5 <i>Zusammenfassung</i>	67
3.4 Schlussfolgerungen	68
<b>4. Festphasensynthese von Oligo(triacetylen)en</b>	69
4.1 Generelle Aspekte der Festphasensynthese	71
4.2 Kreuzkupplungsreaktionen auf der Festphase	72
4.2.1 <i>Stille-Kreuzkupplungen auf der festen Phase</i>	72
4.2.2 <i>Heck-Kreuzkupplungen auf der festen Phase</i>	73
4.2.3 <i>Sonogashira-Kreuzkupplungen auf der festen Phase</i>	74



## Inhaltsverzeichnis

---

4.2.4	Suzuki-Kreuzkupplungen auf der festen Phase	75
4.2.5	Cadiot-Chodkiewicz-Kreuzkupplung auf der festen Phase	76
4.3	Synthesestrategien zur Festphasensynthese von $\pi$ -konjugierten Oligomeren	77
4.4	Beispiele kombinatorischer Synthesen von $\pi$ -konjugierten Oligomeren und deren <i>Screening</i>	85
4.5	Entwicklung einer Festphasensynthese von Oligo(triacetylen)en	90
4.5.1	Die Zielverbindungen	90
4.5.2	Synthetische Strategie und Auswahl des Linkersystems	91
4.5.3	Darstellung von Aryltriazen-Linkern und Untersuchung ihrer Reaktivitäten in Lösung	96
4.5.3.1	Darstellung und Untersuchung von 1-(4-Iodphenyl)-3-benzyl-3-propyltriazen ( <b>56</b> )	97
4.5.3.2	Darstellung und Untersuchung von 1-(4-Iodphenyl)-3-benzyloxyethyl-3-ethyltriazen ( <b>67</b> )	101
4.5.3.3	Schlussfolgerungen der Simulationsstudien in Lösung	103
4.5.4	Darstellung und Charakterisierung des immobilisierten Triazen-Linkers <b>H67</b>	104
4.5.4.1	Darstellung des immobilisierten Triazen-Linkers <b>H67</b> und erste Untersuchungen seiner Reaktivität	104
4.5.4.2	Verlaufskontrolle und Bestimmung der Beladungsgrade	106
4.5.5	Darstellung von Oligo(phenyltriacetylen)en auf der Festphase	108
4.5.5.1	Synthese	108
4.5.5.2	UV/Vis- und Fluoreszenz-Studien der Oligo(phenyltriacetylen)e	115
4.5.5.3	Elektrochemische Studien der Oligo(phenyltriacetylen)e	120
4.5.6	Versuchte Darstellung von Homo-DEE-Oligomeren auf der Festphase durch Cadiot-Chodkiewicz-Kupplung	122
4.5.6.1	Synthese	122
4.5.6.2	UV/Vis- und Fluoreszenz-Studien	130
4.5.6.3	Elektrochemische Studien	133
4.6	Zusammenfassung	136
5.	Ausblick	141
6.	Experimenteller Teil	147
6.1	Allgemeine Synthesevorschriften	149
6.2	Allgemeine spektroskopische und analytische Methoden	150
6.3	Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV)	153
6.3.1	Allgemeine Arbeitsvorschriften für Reaktionen der Triazen-Linker in Lösung	153
6.3.2	Allgemeine Arbeitsvorschriften für Reaktionen der Triazen-Festphasenlinker	154
6.4	Synthesevorschriften	156
7.	Literaturverzeichnis	191

---

## **Abkürzungsverzeichnis**

---

Seite Leer /  
Blank leaf

## Abkürzungsverzeichnis

---

Å	Angström
Ac	Acetyl
anal.	analytisch
Äquiv.	Äquivalent
arom.	aromatisch
Bn	Benzyl
br	breit (NMR)
Bu	Butyl
ca.	circa
°C	Grad Celsius
cm	Zentimeter
CV	Zyklovoltametrie
<i>d</i>	Dublett (NMR)
d	Tag(e)
dba	Dibenzylidenaceton
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DC	Dünnschichtchromatografie
DCTB	2-[(2 <i>E</i> )-3-(4- <i>tert</i> -butylphenyl)-2-methyl-prop-2-enyliden]-malonnitril
DEE	( <i>E</i> )-1,2-Diethinylethen, ( <i>E</i> )-Hex-3-en-1,5-diin
DHB	2,5-Dihydroxybenzoesäure
DIBALH	Diisobutylaluminiumhydrid
DMA	<i>N,N</i> -Dimethylacetamid
DME	Dimethoxyethan
DMF	Dimethylformamid
dppf	Bis(diphenylphosphino)ferrocen
DRAM	<i>dynamic random access memory</i>
EA	Elementaranalyse
EDC	1-[3-(Dimethylamino)propyl]-3-ethylcarbodiimid
EI	<i>electron impact</i> (MS)
EKL	effektive Konjugationslänge
Et	Ethyl
eV	Elektronenvolt
Fc <sup>+</sup>	Ferricinium

## Abkürzungsverzeichnis

---

Fc	Ferrocen
FET	Feld-Effekt-Transistor
g	Gramm
G	Generation (von Dendrimeren)
h	Stunde(n)
HOBt	1-Hydroxy-benzotriazol
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital
HPLC	Hochleistungs-Chromatografie
Hz	Hertz
<i>i</i>	<i>iso</i>
IR	Infrarot (Spektroskopie)
J	Joule
<i>J</i>	Kopplungskonstante (NMR)
K	Kelvin
L	Ligand, Liter
$\lambda_{em}$	Emissionswellenlänge (Fluoreszenz)
$\lambda_{End}$	Endabsorption (UV/Vis)
$\lambda_{exc}$	Anregungswellenlänge (Fluoreszenz)
$\lambda_{max}$	längstwelliges Absorptionsmaximum (UV/Vis)
LDA	Lithiumdiisopropylamid
LED	Licht-emittierende Diode
LM	Lösungsmittel
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
M	mega
m	milli, Meter
M	Molarität
<i>M</i>	Molekülmasse (MS)
<i>m</i>	Multiplett (NMR), mittel (IR)
MALDI-TOF	<i>Matrix-Assisted Laser-Desorption-Ionization Time-of-Flight</i> (Massenspektrometrie)
Me	Methyl
$\mu$	mikro
min	Minute(n)
$M_n$	zahlengemitteltes Molekulargewicht

## Abkürzungsverzeichnis

---

MS	Massenspektrometrie
N	normal
"	normal
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NLO	nicht-linear optisch
nm	Nanometer
NMP	<i>N</i> -Methylpyrrolidon
NMR	kernmagnetische Resonanzspektroskopie
<i>p</i>	<i>para</i>
PA	Polyacetylen
PANI	Polyanilin
PDA	Poly(diacetylen)
Ph	Phenyl
PHT	Poly(heptadien)
PMP	1,2,2,5,5-Pentamethylpiperidin
PP	Poly( <i>p</i> -phenylen)
ppm	<i>parts per million</i>
PPS	Poly( <i>p</i> -phenylensulfid)
PPTS	Pyridinium- <i>p</i> -Toluolsulfonat
PPV	Poly( <i>p</i> -phenylenvinylen)
PPy	Polypyrrol
Pr	Propyl
PT	Polythiophen
PTA	Poly(triacetylen)
<i>q</i>	Quartett (NMR)
quant.	quantitativ
R	organischer Rest
RDV	Scheibenrotations-Voltametrie
s	Sekunde
<i>s</i>	Singulett (NMR), stark (IR)
SAM	<i>self-assembled monolayer</i>
sh	Schulter
Smp.	Schmelzpunkt
Steig.	Steigung

## Abkürzungsverzeichnis

---

STM	<i>scanning tunneling microscopy</i>
<i>t</i>	tertiär
TBAF	<i>tert</i> -Butylammoniumfluorid
TEE	Tetraethinylethen, 3,4-Diethinylhex-3-en-1,5-diin
<i>tert</i>	tertiär
Tf	Triflat
TFA	Trifluoressigsäure
TFP	Tri-(2-furyl)phosphin
THF	Tetrahydrofuran
tl	<i>thin layer</i> (MS)
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> ,-Tetramethylethylendiamin
TTF	Tetrathiafulvalen
UV	Ultraviolett (Spektroskopie)
V	Volt
Vis	sichtbar (Spektroskopie)
Vol.	Volumen
<i>vs.</i>	<i>versus</i>
<i>w</i>	schwach (IR)
$X_n$	Polymerisationsgrad

---

## **Zusammenfassung**

---



Seite Leer /  
Blank leaf

Die einzigartigen physikalischen Eigenschaften  $\pi$ -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  $\pi$ -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  $\pi$ -konjugierten Polymeren dar, deren Rückgrate nur aus Kohlenstoffatomen bestehen und keine aromatischen Wiederholungseinheiten aufweisen (*Abbildung I*). 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.



*Abbildung I:* 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  $\pi$ -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  $\pi$ -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  $\pi$ -Elektronen entlang des Rückgrats dieser Hybrid-DEE-Trimere zu delokalisieren, stark von ihrem aromatischen Charakter abhängt. Als Maß für die  $\pi$ -Elektronendelokalisierung wurden die längstwelligsten Absorptionsmaxima  $\lambda_{\max}$  dieser Hybrid-DEE-Trimere herangezogen und mit dem des Homo-DEE-Trimers **40** verglichen. Dabei stellte sich heraus, dass die längstwellige Absorptionsbande  $\lambda_{\max}$  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  $\lambda_{\max}$  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  $\pi$ -Elektronenkongjugation hindeutet. Im Gegensatz zu einer vorangegangenen Untersuchung von Hybrid-DEE-Trimern 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.

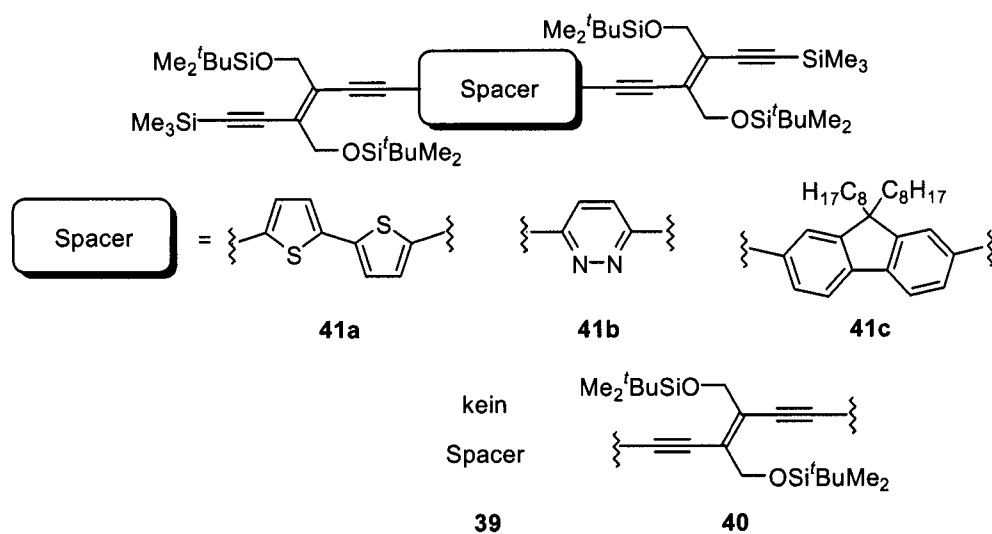


Abbildung II: Hybrid-DEE-Trimere **41a–c** durch formale Insertion von aromatischen Spacern zwischen zwei DEE-Monomere sowie DEE-Dimer **39** und DEE-Trimer **40**.

Eine weitere Möglichkeit zur Modulation der  $\pi$ -Elektronendelokalisierung ist die terminale Funktionalisierung von Oligo(triacetylen)en. Zu diesem Zweck wurde ein DEE-Dimer an beiden Moleküleenden 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  $\lambda_{\max}$ , was die deutliche Fähigkeit der terminalen, elektronenreichen Dithiafulvalen-Einheiten zur Delokalisierung der  $\pi$ -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.

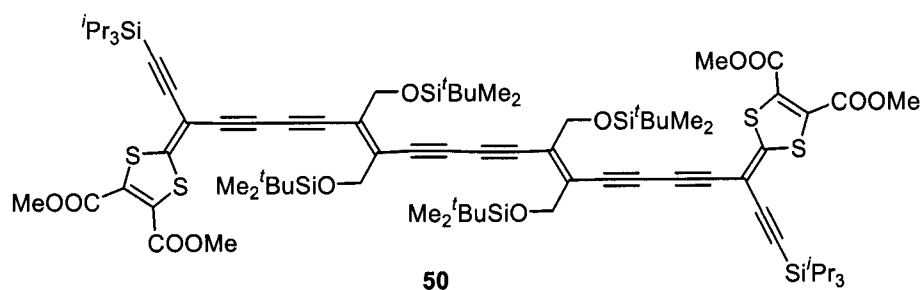


Abbildung III: Dithiafulvalen-*end-capped* DEE-Dimer **50**.

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*).

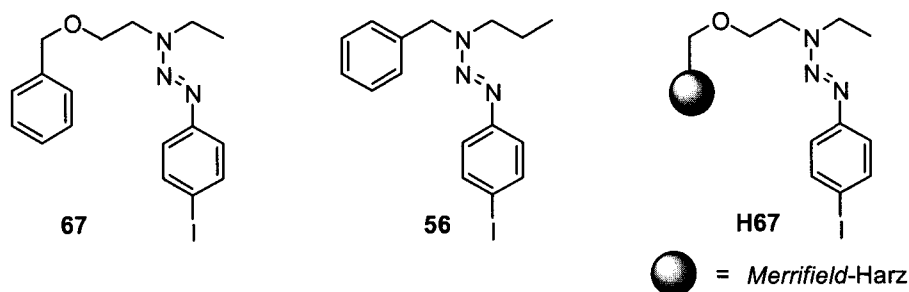


Abbildung IV: Triazen-Linkersysteme – in Lösung (**67** und **56**) und an der festen Phase (**H67**).

## Zusammenfassung

Der schrittweise Aufbau einer Serie von neuartigen, monodispersen Oligo(phenyltriacetylen)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 Me<sub>3</sub>Si-Schutzgruppen und 3) MeI-vermittelte Triazen-Spaltung zur Freisetzung der generierten Oligomere.

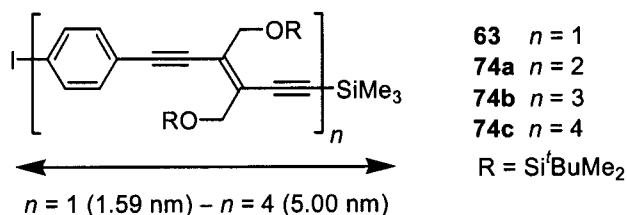


Abbildung V: Die neuen Oligo(phenyltriacetylene) **63/74a-c**.

Die längstwelligen Absorptionsmaxima  $\lambda_{\text{max}}$  der Oligo(phenyltriacetylene) **63/74a-c** erfahren mit wachsender Moleküllänge eine Verschiebung zu niedrigeren Energien von  $\lambda_{\text{max}} = 337 \text{ nm}$  (**63**) bis  $384 \text{ nm}$  (**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**

---

Seite Leer /  
Blank leaf

## Summary

The unique physical properties of  $\pi$ -conjugated oligomers and polymers such as electrochemical behaviour, optical absorption, or luminescence are the reason for the constantly increasing interest in compounds of this type. These interesting properties derive from the delocalization of  $\pi$ -electrons over numerous repeating units and can be specifically influenced by changes of the molecular structure.

Poly(triacetylene)s (PTA) are a class of linearly  $\pi$ -conjugated polymers with a non-aromatic all-carbon backbone (*Figure I*). In former works, a series of monodisperse PTA oligomers was constructed in solution starting from (*E*)-hex-3-ene-1,5-diyne ((*E*)-1,2-diethynylethene, DEE) under oxidative *Hay* coupling conditions. The molecular length of these oligomers ranges from 0.96 nm of the monomer to 17.8 nm of the 24-mer. These compounds feature high molar extinction coefficients and interesting non-linear optical properties.



*Figure I:* Poly(triacetylene) (PTA) and the monomeric building block (*E*)-1,2-diethynylethene (DEE).

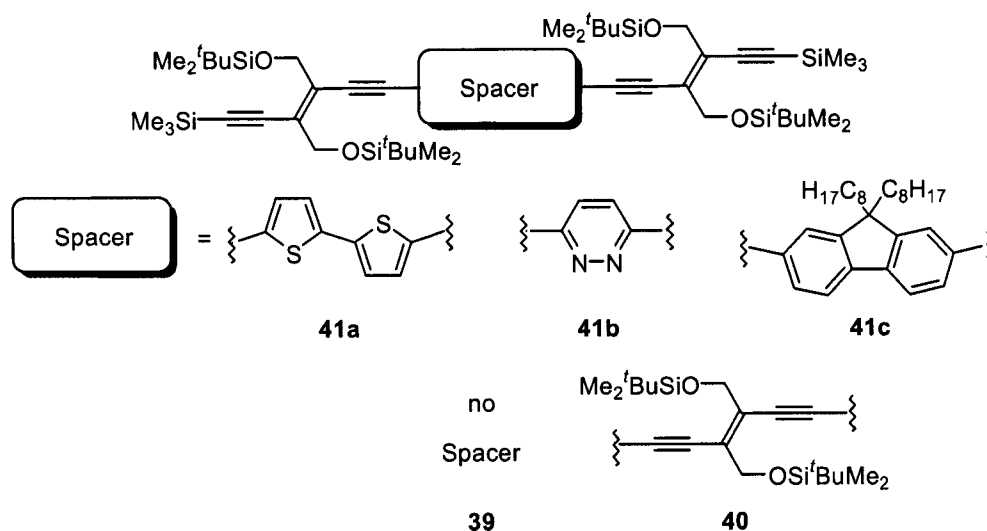
This doctoral thesis is divided into two main parts. The first part (*Chapter 3*) deals with the modulation of the  $\pi$ -electron conjugation in oligo(triacetylene)s. These investigations provide a deeper understanding of the structure-property relationships of PTA-related molecules. The development of a solid-phase synthesis of oligo(triacetylene)s represents the second focal point of this work and is described in *Chapter 4*. The physical properties of all new compounds such as UV/Vis absorption, fluorescence, and redox behaviour are discussed in detail.

The insertion of aromatic chromophores between two DEE monomers represents one way to influence the  $\pi$ -electron conjugation of oligo(triacetylene)s. Therefore, electron-rich bithiophene **41a**, electron-poor pyridazine **41b**, and benzenoid fluorene **41c** were employed as spacer moieties (*Figure II*). The ability of the spacers to delocalize the  $\pi$ -electrons along the backbone of these hybrid DEE trimers is strongly dependent on their aromatic character as revealed by UV/Vis studies. The longest wavelength absorption bands  $\lambda_{\text{max}}$  of these hybrid DEE trimers serve as a measure for the  $\pi$ -electron delocalization and were compared to those of the homo



## Summary

DEE trimer **40**. Owing to the localized benzenoid  $\pi$ -electron system, the longest wavelength absorption band  $\lambda_{\max}$  of the fluorene derivative **41c** is hypsochromically shifted relative to that of **40** as well as  $\lambda_{\max}$  of the electron-poor pyridazine oligomer **41b**. In contrast, the longest wavelength absorption band  $\lambda_{\max}$  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  $\pi$ -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  $\pi$ -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  $\lambda_{\max}$  is dramatically shifted about 77 nm to lower energies which demonstrates the ability of the terminal electron-rich dithiafulvalene units to delocalize the  $\pi$ -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

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.

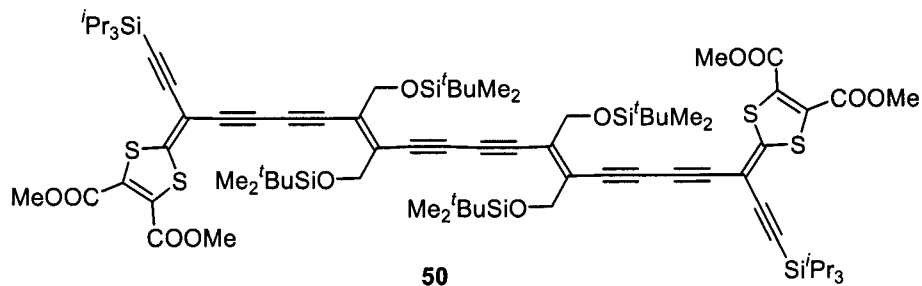


Figure III: Dithiafulvalene end-capped DEE dimer **50**.

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*).

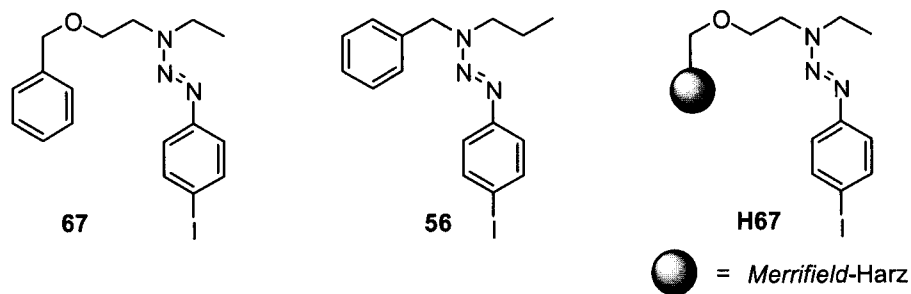


Figure IV: Triazene linker systems – in solution (**67** and **56**) and on solid support (**H67**).

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 Me<sub>3</sub>Si protection group and 3) liberation of the generated oligomers from the the solid support using MeI.

## Summary

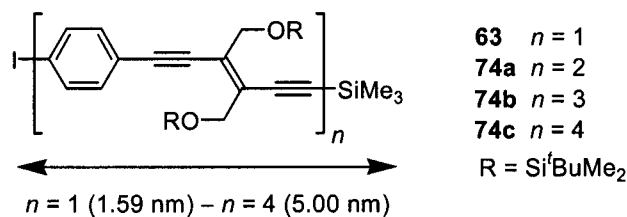


Figure V: The novel oligo(phenylene triacetylene)s **63/74a-c**.

The longest wavelength absorption maxima are shifted bathochromically with increasing oligomeric length, from  $\lambda_{\text{max}} = 337 \text{ nm}$  (**63**) to  $384 \text{ nm}$  (**74c**), and the corresponding molar extinction coefficients also increase in the same direction, reaching  $\varepsilon = 122000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  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.

---

## **1. Einleitung**

---

Seite Leer /  
Blank leaf

### 1.1 Polymere – ein Überblick

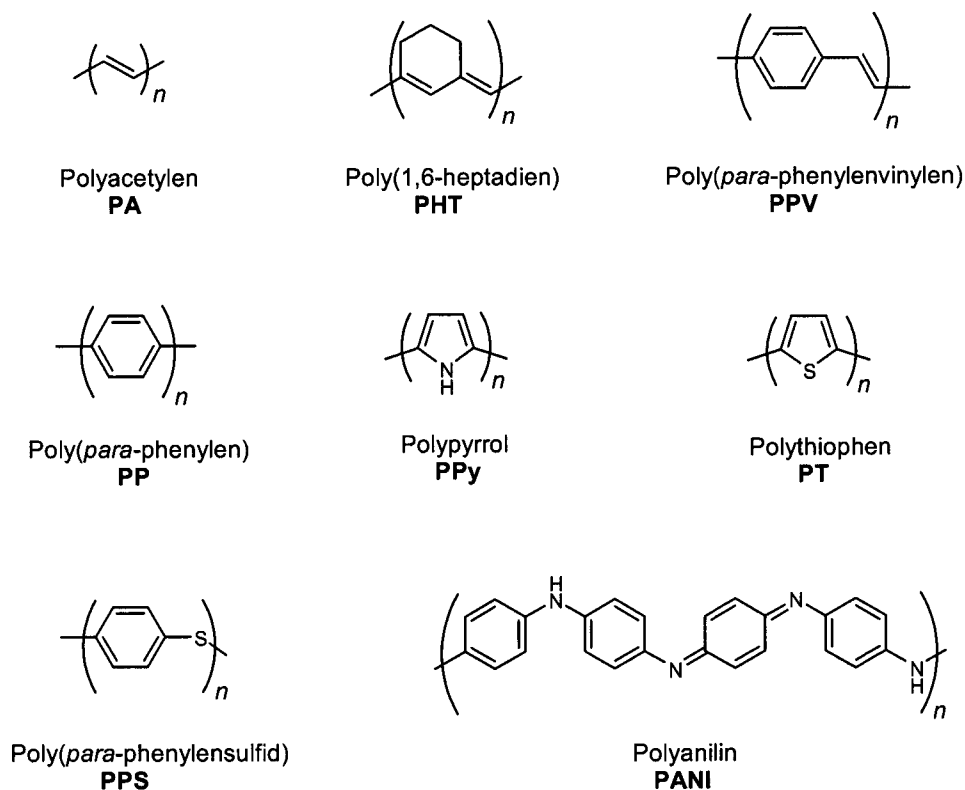
Seit prähistorischer Zeit wurden polymere Materialien in Form von Holz, Knochen, Leder und Fasern vom Menschen verwendet. Die Polymerwissenschaft auf molekularer Ebene hingegen entstand erst in den 20er Jahren des vergangenen Jahrhunderts und wurde bald eine eigenständige wissenschaftliche Disziplin innerhalb der Organischen Chemie. *Staudinger* entwickelte das Konzept makromolekularer Verbindungen, wofür er in wissenschaftlichen Kreisen zunächst heftig attackiert wurde. Experimentelle Daten allerdings bestätigten die Existenz von Makromolekülen, und 1953 erhielt *Staudinger* den Chemie-Nobelpreis für seine Entdeckungen auf dem Gebiet der makromolekularen Chemie [1]. Grundlegende Untersuchungen von Polymerisationsreaktionen in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts führten unter anderem zur Entdeckung von Poly(vinylchlorid) (PVC, 1913), Polystyrol (PS, 1930) und den Polyamid-Fasern Nylon und Perlon (1939) [2]. Ihre Entwicklung war der Beleg für den immensen Bedarf an synthetischen Polymeren. Bis heute stieg die Herstellung und der Verbrauch solcher Polymere stetig an und sie werden in grösseren Mengen verwendet als irgendein anderes Material. *Ziegler* und *Natta* prägten die Polymersynthese der 1950er Jahre. Auf ihrer Entdeckung und Weiterentwicklung von Polymerisationskatalysatoren beruht die Entwicklung der modernen „Plastik“-Industrie. Für ihre Arbeit auf dem Gebiet der Chemie und Technologie hochpolymerer Verbindungen wurden sie 1963 mit dem Chemie-Nobelpreis ausgezeichnet [3, 4]. 1974 wurde ein weiterer Chemie-Nobelpreis an einen Wissenschaftler vergeben, der sich mit makromolekularen Phänomenen beschäftigte. *Flory* begründete mit seinen experimentellen und theoretischen Untersuchungen an Makromolekülen die moderne Polymerwissenschaft [5].

Die von *Staudinger*, *Ziegler*, *Natta* und *Flory* untersuchten Polymere waren durchgängig gesättigte Verbindungen und als solche Isolatoren. Bei diesen Verbindungen werden die vier Valenzelektronen der Kohlenstoffatome im Polymerrückgrat jeweils von einer  $\sigma$ -Bindung beansprucht. Im Gegensatz dazu weisen ungesättigte Verbindungen  $\pi$ -Elektronen auf. Diese Verbindungen bilden durch Überlappung der  $p_z$ -Orbitale benachbarter Kohlenstoffatome delokalisierte  $\pi$ -

## 1. Einleitung

Bindungen aus, womit die Grundlage für freie Beweglichkeit der  $\pi$ -Elektronen entlang des Polymerrückgrats gegeben ist.

1977 entdeckten *MacDiarmid*, *Shirakawa* und *Heeger*, dass Polyacetylen durch Dotierung Leitfähigkeiten erreichen kann, die sich über den gesamten Bereich vom Isolator bis zum Metall hin erstrecken können [6-8]. Diese Entdeckung war der Startschuss für ein völlig neues Forschungsgebiet an der Grenze zwischen Chemie und Festkörperphysik und hat im Jahre 2000 zur Verleihung des Chemie-Nobelpreises geführt [9-11]. Die Erforschung dieses neuen Forschungsgebiets führte nicht nur zu einem signifikanten Fortschritt für das grundlegende Verständnis der Chemie und Physik von Makromolekülen sondern auch zur Entwicklung einer neuen Generation von elektrisch leitfähigen Polymeren (*Abbildung 1.1*).



*Abbildung 1.1:* Beispiele leitfähiger  $\pi$ -konjugierter Polymere.

Die anfängliche Attraktivität leitfähiger Polymere beruhte auf dem grundlegenden Interesse an den Dotierungen, den dotierungsinduzierten Isolator-Metall-Übergängen und an der Möglichkeit und der Herausforderung, die optische Bandlücke  $E_g$  durch Moleküldesign zu steuern. Das ungebrochene Interesse an der Chemie und Physik dieser Polymere im undotierten, halbleitenden Zustand hängt dagegen damit

zusammen, dass diese Materialien einen Zugang zu elektronischen Bauelementen aus „Plastik“ offerieren. Die ersten Polymerdioden wurden bereits in den 1980er Jahren gefertigt [12]. Der entscheidende Durchbruch auf diesem Forschungsgebiet gelang 1990 *Friend* und Mitarbeitern durch ihre Entdeckung, dass Poly(*p*-phenylenvinyl) (PPV) und weitere  $\pi$ -konjugierte Verbindungen nach Anlegen einer elektrischen Spannung Licht emittieren und damit in LEDs (lichtemittierende Diode) verwendet werden können [13-15]. Polymer-LEDs sind nur eine von vielen möglichen technischen Anwendungen innerhalb der umfangreichen Klasse der optoelektronischen Bausteine basierend auf organischen Polymeren [16]. So werden  $\pi$ -konjugierte Verbindungen bereits heute als leitfähige Materialien [6], LASER-Farbstoffe [17], Szintillatoren [17], piezo- und pyroelektrische Materialien [18], Photoleiter [19], optische Datenspeicher [20-23] und Schalter [24, 25], photovoltaische Zellen [26], und in der nicht-linearen Optik [27-29] eingesetzt. Diese hochentwickelten elektronischen Bauelemente weisen eine strukturelle Gemeinsamkeit auf: Es sind Dünnschicht-Applikationen, deren aktive Schichten durch *Casting* (zum Beispiel *Spin-Casting* oder Tintenstrahldrucken) der halbleitenden und/oder metallischen Polymere aus Lösungen gefertigt werden. Sie sind damit im Vergleich zu anorganischen halbleitenden Materialien viel einfacher und vor allem günstiger zu verarbeiten. Des Weiteren erlaubt ihre weitaus grössere synthetische Flexibilität systematisches Moleküldesign, womit es auf direktem Wege möglich ist, die gewünschten Materialeigenschaften zu erzielen und zu optimieren. Ein weiteres Vorteil von  $\pi$ -konjugierten Polymeren ist die Kombination aus einer tiefen Dielektrizitätskonstante und vornehmlich auf elektronischer Natur basierenden Effekten. Diese Voraussetzungen erlauben sehr hohe Operationsgeschwindigkeiten [30], was für zukünftige Computer- und Telekommunikationsanwendungen von entscheidender Bedeutung sein kann [25, 31-36].

### 1.2 $\pi$ -Konjugierte Oligomere mit definierter Länge

Lineare  $\pi$ -konjugierte Polymere und Oligomere sind aufgrund ihrer elektronischen Eigenschaften und ihrer vielfältigen potenziellen Anwendungen als fortschrittliche Materialien für elektronische und photonische Applikationen im Brennpunkt intensiver Forschung [37]. Während in den 80er Jahren des vergangenen



## 1. Einleitung

---

Jahrhunderts vor allem polydisperse konjugierte Polymere erforscht wurden, markierten die frühen 1990er Jahre einen Wendepunkt auf diesem Gebiet. Die Wissenschaft verlor das Interesse an *bulk applications* verbunden mit den leitfähigen Eigenschaften der Polymere und wendete sich stattdessen hin zu neuen Anwendungen basierend auf den halbleitenden Eigenschaften von  $\pi$ -konjugierten Oligo- und Polymeren wie beispielsweise elektronischen Bauteilen und LEDs [13-15, 38, 39]. Im Unterschied zu *bulk applications*, die sich durch verhältnismässig grosse Mengen von einfach strukturiertem Material auszeichnen, werden für diese innovativen Anwendungen kleine Materialmengen benötigt, die allerdings strenge Anforderungen bezüglich Struktur, Prozessibilität sowie elektronischen und optischen Eigenschaften erfüllen müssen. Die Suche nach neuartigen konjugierten Strukturen, die diese hohen Anforderungen erfüllen, unterstreicht die Existenz einer Wissenslücke über die fundamentalen elektronischen Eigenschaften von  $\pi$ -konjugierten Systemen.

Die Notwendigkeit eines detaillierten Verständnisses von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen konjugierter Moleküle in Verbindung mit der Entwicklung definierter Materialien mit massgeschneiderten elektronischen Eigenschaften hat massgeblich zur Erforschung von monodispersen  $\pi$ -konjugierten Oligomeren beigetragen [40-44].

Einer der Hauptgründe für die Untersuchung von monodispersen konjugierten Oligomeren war die Möglichkeit, die elektronischen Eigenschaften ihrer korrespondierenden Polymere modellieren zu können. Die Polydispersität von  $\pi$ -konjugierten Polymeren macht die Etablierung ihrer Struktur-Eigenschafts-Beziehungen schwierig, so dass bis heute ihre elektronischen Eigenschaften und im speziellen die Mechanismen des Ladungstransports nicht vollständig verstanden sind und Gegenstand intensiver wissenschaftlicher Diskussionen und Forschung bleiben. Monodisperse Oligomere mit perfekt definierten Strukturen hingegen ermöglichen das Studium von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen. So erlaubt die Analyse ihrer physikalischen Eigenschaften wie zum Beispiel Oxidationspotenziale oder HOMO-LUMO Abstände in Abhängigkeit von der Kettenlänge die Vorhersage (durch Extrapolation) der Eigenschaften von perfekten, fehlerfreien Polymeren [40, 42, 45].

Gleichzeitig haben monodisperse  $\pi$ -konjugierte Oligomere grosses Interesse als neue, eigenständige Klasse von molekularen Materialien hervorgerufen und werden vor allem als organische Halbleiter in elektronischen Bauteilen wie zum Beispiel Feld-Effekt-Transistoren (FET) untersucht [38, 39]. Im Vergleich zu den früher benutzten korrespondierenden Polymeren, haben monodisperse Oligomere einige herausragende

Vorteile in Bezug auf Reinheit und Materialorganisation. Diese Eigenschaften verbunden mit der Herstellung durch Vakuumsublimation haben eine bedeutende Verbesserung der Leistungsfähigkeit von FETs eingeleitet.

Das jüngste Interesse an monodispersen  $\pi$ -konjugierten Oligomeren hat sich aus ihrer potenziellen Anwendung als molekulare Drähte entwickelt [36, 46, 47]. Die Entwicklung immer leistungsfähigerer Synthese- und Analysemethoden hat zu einem erhöhten Interesse an experimentellen [48-51] und theoretischen [35, 52-58] Untersuchungen mesoskopischer molekularer Funktionseinheiten geführt, mit dem Ziel des ultradichten und ultraschnellen Transports sowie der Verarbeitung und Speicherung von Informationen [40, 59, 60]. Während in den vergangenen zwei Jahrzehnten dieses Gebiet Anlass zu vielen Spekulationen gab, stellen die stetige Weiterentwicklung von *scanning tunneling microscopy* (STM) zusammen mit den Fortschritten in der Synthese und Charakterisierung von monodispersen Oligomeren gute Voraussetzungen für einen signifikanten Fortschritt in der näheren Zukunft dar. Als Gipfel dieser Entwicklung wird die Konstruktion eines ausschliesslich aus organischen Molekülen aufgebauten molekularen Computers angesehen [61].

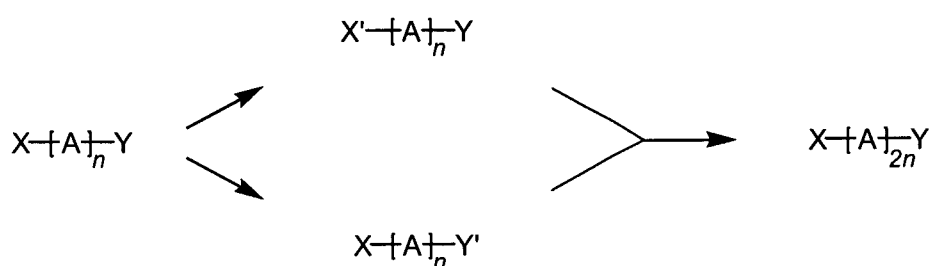
### **1.3 Allgemeine Synthesestrategien zur Darstellung von $\pi$ -konjugierten Oligomeren definierter Länge**

Die Synthese von langen monodispersen Molekülen stellt eine bedeutende Herausforderung dar [40]. Die Methoden der Wahl sind in der Regel entweder die produktorientierte Synthese oder die statistische Polymerisation [62].

Die produktorientierte Synthese besteht aus einer langen Serie von kontrollierten Reaktionsschritten, in denen die Reaktanden jeweils so transformiert und anschliessend gekuppelt werden, dass nur ein Oligomer einer bestimmten Länge gebildet wird. Der Vorteil dieser Methode ist die relativ leichte Reinigung der dargestellten Oligomere. Nachteilig wirkt sich die Länge der Synthesesequenzen aus, die eventuell benötigt werden, um die gewünschten Produkte zu erhalten. Im divergenten Ansatz wird ein Monomer an ein wachsendes Oligomer addiert, während im konvergenten Ansatz kurze Oligomere zu langen kombiniert werden. Eine Kombination aus divergenter und konvergenter Vorgehensweise führt zur iterativen Synthese, die ein exponentielles Wachstum der oligomeren Kette ermöglicht (*Schema*

## 1. Einleitung

1.1). Voraussetzung für die Anwendung dieser iterativen divergent/konvergenten Binominalstrategie [63-70] ist das Vorhandensein von zwei orthogonalen terminalen Schutzgruppen X und Y, die sich selektiv abspalten (X') oder aktivieren (Y') lassen. Der nächste Schritt besteht dann in der Kettenlängenverdoppelung durch Kupplung der generierten reaktiven Spezies. Das Produkt dieser Reaktion lässt sich im Allgemeinen dank hoher Molekulargewichtsunterschiede leicht von den Ausgangsverbindungen und Nebenprodukten abtrennen. Diese drei genannten Verfahren lassen sich auch auf die Festphasensynthese übertragen (siehe Kapitel 4.2).



Schema 1.1: Iterative divergent/konvergente Binominalstrategie zur Darstellung monodisperser Oligomere [63-67, 70].

Bei der statistischen Polymerisation wird ein monomerer Baustein oder ein kürzeres Oligomer in eine Mischung von Oligomeren umgewandelt. Deren Längenverteilung kann zu einem gewissen Grad durch die Wahl des Reaktionsmechanismus und der Reaktionsbedingungen gesteuert werden. Der Vorteil dieser Methode ist die geringe Anzahl an synthetischen Stufen, die oft gerade eins beträgt. Die Nachteile bestehen in der arbeitsaufwendigen und langwierigen Oligomerentrennung und den meist niedrigen Ausbeuten für die einzelnen Oligomere. Dennoch hat diese Methode in Fällen Bedeutung erlangt, bei denen die Voraussetzung für den iterativen binominalen Ansatz nicht gegeben sind, oder wenn ein rascher Zugang zu einer ganzen Reihe von Oligomeren gewünscht ist [71-76].

Zur Darstellung von  $\pi$ -konjugierten Oligomeren werden Übergangsmetall-katalysierte Kupplungsreaktionen bevorzugt eingesetzt [77-79]. Aufgrund der immensen Vielfalt an zugänglichen Metallkatalysatoren können die Kupplungsreaktionen gewöhnlich so optimiert werden, dass neben hohen Selektivitäten auch hohe Ausbeuten erzielt werden können [43, 44]. Alternativen zu diesen Methoden sind klassische Reaktionen wie Kondensationen, Radikalkupplungen, Telomerisierungen und Umlagerungen von geeigneten Vorläufern. Obwohl diese Methoden weniger vielseitig sind, sind sie oft

die einzig mögliche synthetische Route, vor allem wenn die Reaktanden nur eine ungenügende Stabilität gegenüber elektropositiven Metallen aufweisen [43].

Ein allgemeines Problem von ausgedehnten  $\pi$ -konjugierten Systemen ist ihre ausgeprägte Unlöslichkeit. Dadurch wird sowohl ihre chromatografische Reinigung und Trennung als auch ihre physikalische Charakterisierung schwierig wenn nicht gar unmöglich. Aus diesem Grunde ist die Funktionalisierung der Wiederholungseinheiten mit löslichkeitsvermittelnden Seitenketten ein wichtiger Bestandteil jeder Synthesepipeline. Zudem können diese Substituenten stabilitätssteigernde Wirkung haben oder die morphologischen [80] oder elektronischen Eigenschaften der angestrebten Oligomere in gewünschter Weise beeinflussen. Wie stark der Einfluss von Seitenketten auf die optischen Eigenschaften von  $\pi$ -konjugierten Oligomeren sein kann, zeigt das Beispiel von Poly(alkylthiophen)en, die in LEDs je nach Zahl und Art der Seitenketten von Blau nach Rot reichende Emissionen aufweisen [14].

### 1.4 Die effektive Konjugationslänge EKL

Das ursprüngliche Postulat, dass „Konjugation ohne Ende“ eine charakteristische Eigenschaft von linearen  $\pi$ -konjugierten Systemen sei, musste bald zurückgenommen werden, da auch in strukturell perfekten,  $\pi$ -konjugierten Ketten- oder Leiterpolymeren eine effektive Konjugationslänge (EKL) [81] existiert. Die EKL ist, obwohl sie sich als numerische Grösse nur indirekt aus experimentellen Daten erhalten lässt, ein wichtiges Hilfsmittel für das Verständnis zahlreicher Eigenschaften  $\pi$ -konjugierter Oligomere. Ihre Abschätzung erfolgt anhand physikalischer Messungen an homologen Reihen von Oligomeren [73, 82, 83].

Dass physikalische Eigenschaften konjugierter Oligomere und Polymere wie beispielsweise die längstwelligen Absorptionsmaxima  $\lambda_{\max}$  oder Redoxpotenziale mit zunehmender Kettenlänge Sättigung erreichen [82], lässt sich in Lösung mit Abweichung des konjugierten Rückgrats von der Planarität, zum Beispiel durch Rotation um Einfachbindungen, erklären [84, 85]. Die zur Konjugation notwendige Überlappung der  $\pi$ -Orbitale wird dadurch vermindert und somit in ihrer Ausdehnung eingeschränkt. In polymeren Verbindungen, in denen aromatische Ringe Bestandteil des konjugierten Rückgrats sind, wird die Elektronendelokalisierung durch die Resonanzstabilisierung dieser Einheiten herabgesetzt. Schliesslich werden auch

## 1. Einleitung

---

alternierende Bindungslängen als Erklärung herangezogen. Diese sind vor allem bei Polymeren mit Dreifachbindungen relevant, da der Längenunterschied zwischen C–C- und C≡C-Bindungen ausgeprägter ist, als zwischen C–C- und C=C-Bindungen.

Eine oft angewandte Methode zur Bestimmung der EKL besteht in der graphischen Auftragung einer physikalischen Grösse (zum Beispiel  $\lambda_{\max}$ ,  $E_{\max}$ ) gegen die reziproke Zahl der Monomereinheiten  $1/n$  [81]. Die Zahl an Wiederholungseinheiten, bei der Konvergenz einer Eigenschaft eintritt,  $n_{\text{EKL}}$ , wird durch Extrapolation der Werte auf ein unendlich langes Polymer ermittelt. Diese Vorgehensweise einer linearen Korrelation innerhalb einer homologen Reihe von kurzen Oligomeren führt nur dann zu sinnvollen Werten, wenn keine offensichtliche Konvergenz erreicht wird. Grundsätzlich ist diese extrapolative Abschätzung von Sättigungswerten verhältnismässig ungenau und führt in manchen Fällen zu falschen Werten [81]. Relativ exakte Ergebnisse liefert diese Methode nur, wenn längere Oligomere oder polydisperse Polymere untersucht werden können, deren physikalische Daten bereits Sättigung erreicht haben. In diesen Fällen können zwei Geraden den Messwerten angepasst werden. Durch lineare Regression wird eine Gerade für die Oligomere unterhalb des Sättigungsgrades ermittelt. Ihr Schnittpunkt mit der horizontalen Sättigungslinie der Polymere ergibt dann den Wert der EKL [72].

Eine simple, lineare Beziehung zwischen der Monomerenanzahl eines konjugierten Oligomers und dem Quadrat der Absorptionswellenlänge formulierten 1939 *Lewis* und *Calvin* [86] (*Gleichung 1.1*).

$$\lambda^2 = kn \quad (1.1)$$

Ihre Gleichung basiert auf dem Model des harmonischen Oszillators und lieferte für eine Serie von Polyenen hervorragende Ergebnisse [86]. Dabei steht  $n$  für die Monomerenanzahl des konjugierten Oligomers,  $\lambda$  für die Absorptionswellenlänge und  $k$  ist ein Proportionalitätsfaktor. *Hirayama* modifizierte dieses Modell, um die Abhängigkeit der Position von  $\lambda_{\max}$  von der Oligomerenlänge in Polyenderivaten und in Oligo(*para*-phenylen)en zu beschreiben [87-89] (*Gleichung 1.2*).

$$\begin{aligned} \lambda_{\max}^2 &= A - BC^m \\ \lim_{m \rightarrow \infty} \lambda_{\max} &= \sqrt{A} \end{aligned} \quad (1.2)$$

## 1. Einleitung

---

In der *Gleichung 1.2* sind  $A$ ,  $B$  und  $C$  ( $0 < C < 1$ ) empirische Parameter.  $m$  steht für die Anzahl von Wiederholungseinheiten eines Chromophores, muss aber oftmals empirisch angepasst werden. Für Fälle, in denen physikalische Daten von nur drei aufeinanderfolgenden Oligomeren vorhanden sind, entwickelte *Pade* eine Näherungsfunktion, um Sättigungswerte für unendlich lange Polymere abzuschätzen [81] (*Gleichung 1.3*).

$$E(\infty) = \frac{\begin{vmatrix} E(1) - E(2) & E(1) \\ E(2) - E(3) & E(2) \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} E(1) - E(2) & 1 \\ E(2) - E(3) & 1 \end{vmatrix}} \quad (1.3)$$

Dabei ist  $E(n)$  die optische Übergangsenergie für das  $n$ -te Oligomer und  $E(\infty)$  die Energie für ein unendliches Polymer. Diese Funktion liefert genauere Ergebnisse als die lineare  $1/n$ -Methode. Eine genaue Beschreibung der Abhängigkeit der Absorptions- und Fluoreszenzdaten von der Zahl  $n$  der Wiederholungseinheiten liefert die exponentielle Beziehung von *Meier* [81] (*Gleichung 1.4* und *1.5*).

$$E_i(n) = E_i(\infty) - \Delta E_i \cdot \exp[-a_i(n-1)] \quad (1.4)$$

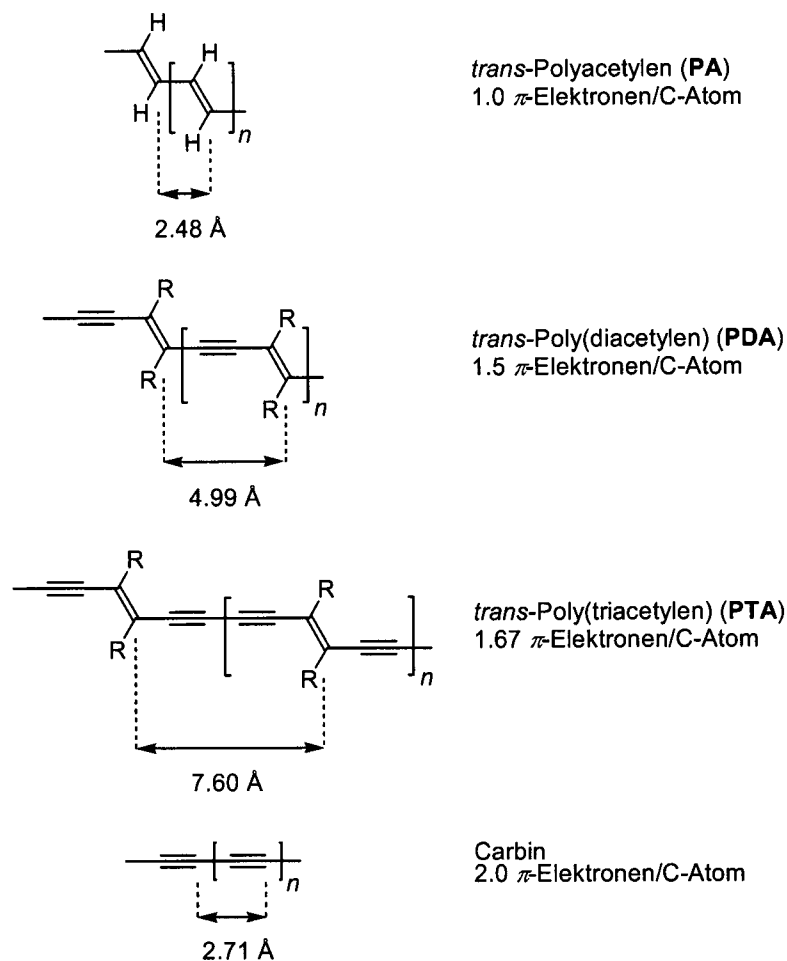
$$\lambda_i(n) = \lambda_i(\infty) - \Delta \lambda_i \cdot \exp[-b_i(n-1)] \quad (1.5)$$

Diese Funktion erlaubt im Gegensatz zu den bisher erläuterten Algorithmen die direkte Charakterisierung des Gesamteffektes der Konjugation.  $\lambda_i(n)$  stellt die Wellenlänge des  $i$ -ten Absorptionsmaximums in Abhängigkeit der Anzahl an Monomereinheiten  $n$  dar.  $\lambda_i(\infty)$  ist die Wellenlänge des Absorptionsmaximums für ein unendliches Polymer und  $\Delta \lambda_i = \lambda_i(\infty) - \lambda_i(n)$ .  $\Delta \lambda_i$  entspricht somit der totalen Verschiebung des  $i$ -ten Absorptionsmaximums ausgehend vom Monomer zu einem unendlichen Polymer, die durch die Ausdehnung der  $\pi$ -Konjugation hervorgerufen wird. Der Parameter  $b$  charakterisiert die Geschwindigkeit des Oligomerenwachstums, die ein Maß dafür ist, wie schnell der Sättigungswert erreicht wird. Die Definition der Energie  $E$  ist dazu analog. Dementsprechend ist die Konvergenzwertgrenze erreicht, wenn das längstwellige Absorptionmaximum  $\lambda_{\max}$  nicht mehr zunimmt.

## 1.5 Lineare $\pi$ -konjugierte Oligomere mit einem Poly(triacetylen)-Rückgrat

### 1.5.1 Lineare $\pi$ -konjugierte Oligomere mit einem reinem Kohlenstoff-Rückgrat

Poly(triacetylen)e (PTA) stellen die dritte Klasse von linear  $\pi$ -konjugierten Polymeren dar, deren Rückgrat nur aus Kohlenstoffatomen besteht und keine aromatischen Wiederholungseinheiten enthält (*Abbildung 1.2*). Diese Art von konjugierten Polymeren beginnt mit Polyacetylen (PA) und führt letztendlich zum Carbin, die die einzigen linear konjugierten Systeme mit gleichartigen Bindungen darstellen.

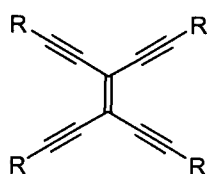


*Abbildung 1.2:* Progression linearer  $\pi$ -konjugierter Polymere mit einem Rückgrat bestehend rein aus C-Atomen ohne aromatische Wiederholungseinheit: vom Polyacetylen zum Carbin.

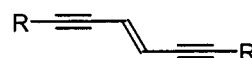
## 1. Einleitung

Durch die zusätzlich vorhandenen Acetylenbindungen in Poly(diacetylen) (PDA) und Poly(triacetylen) kann man bei ihnen von ausgedehnten Polyacetylenen sprechen. Mit jeder weiteren C–C-Dreifachbindung nimmt neben der  $\pi$ -Elektronenanzahl pro Kohlenstoffatom im Rückgrat der Polymere auch der intramolekulare Abstand der C–C-Doppelbindungen zu. Während der Austausch der H-Atome gegen sperrigere Substituenten im PA zur Verdrillung der Hauptkette, und damit zum Verlust der Konjugation führt, ist es im Gegensatz dazu möglich, löslichkeitsvermittelnde Gruppen in Derivate von PDA und PTA einzuführen, ohne dass Abweichungen von der Planarität festgestellt werden (*Abbildung 1.2*).

Durch die Einführung von Tetraethinylethen (TEE) **1** und (*E*)-1,2-Diethinylethen (DEE) **2**, deren Synthesen auf Pd(0)-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen [90] basieren, wurde die effiziente Darstellung von PTA-Oligo- und Polymeren [91] ermöglicht, die zu einer Vielzahl einzigartiger  $\pi$ -konjugierter molekularer Stäbe führte (*Abbildung 1.3*) [92-94].



Tetraethinylethen (TEE), **1**



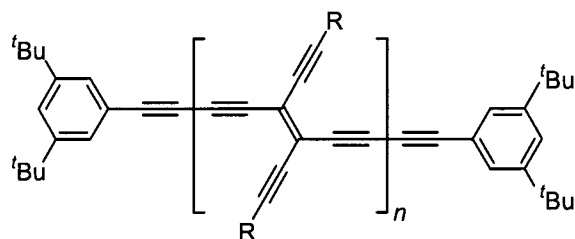
(*E*)-1,2-Diethinylethen (DEE), **2**

*Abbildung 1.3:* Tetraethinyl- (TEE) **1** und Diethinylethen (DEE) **2** – Module zur Darstellung von PTA-Oligo- und Polymeren [90].

Ausgehend von geeigneten TEE- (**1**) oder DEE- (**2**) Monomeren wurden durch oxidative *Hay*-Kupplungen unter *end-capping*-Bedingungen verschiedene luftstabile PTA-Polymere **3–5** synthetisiert (*Abbildung 1.4*). Das rot-braune Polymer **3** ist nur in heissem  $\text{CHCl}_3$  oder 1,2-Dichlorbenzol löslich. UV/Vis-Studien ergaben für **3** eine optische Bandlücke von  $E_g = 2.0$  eV, die mit Werten gemessen für PDA-Polymere [95] vergleichbar ist. **3** kann reversibel bei einem erstaunlich niedrigem Potenzial von  $E = -0.65$  V (vs. Ferrocen (Fc)/Ferricinium ( $\text{Fc}^+$ )) reduziert werden [96]. Das Polymer **4** trägt lateral anstelle von Silylgruppen elektronenschiebende Anilin-Funktionalitäten. Das vermindert die optische Bandlücke im Vergleich zu **3** um 0.4 eV auf  $E_g = 1.6$  eV [97]. Im Gegensatz zu den Polymeren **3** und **4** fehlen in Verbindung **5** die seitlichen Alkylgruppen gänzlich, was zu einem Anstieg der optischen Bandlücke auf  $E_g = 2.4$  eV führt.

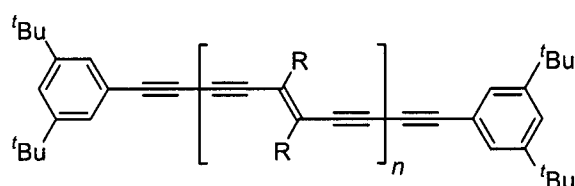


## 1. Einleitung



3, R = Si<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>,  $M_n = 9600$ ,  $X_n = 22$

4, R = *p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)<sub>2</sub>,  $M_n = 16800$ ,  $X_n = 17$



5, R = CH<sub>2</sub>OSi<sup>i</sup>BuMe<sub>2</sub>,  $M_n = 11300$ ,  $X_n = 31$

Abbildung 1.4: Verschiedene Poly(triacetylen)-Polymere dargestellt durch oxidative *Hay*-Kupplung unter *end-capping*-Bedingungen.  $M_n$  = zahlengemitteltetes Molekulargewicht;  $X_n$  = Polymerisationsgrad [96, 97].

Eine interessante Methode zur Darstellung von Poly(triacetylen)en stellten *Fowler* und Mitarbeiter vor. Sie synthetisierten Poly(triacetylen)e als Erste durch kontrollierte topochemische Polymerisation von Hexa-1,3,5-triinen im Kristall (Abbildung 1.5) [98].

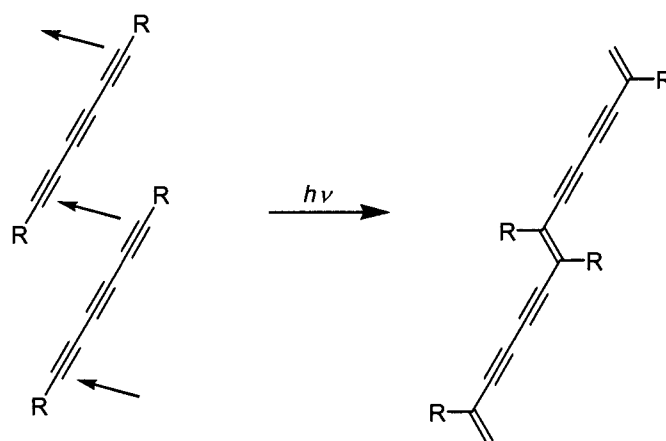
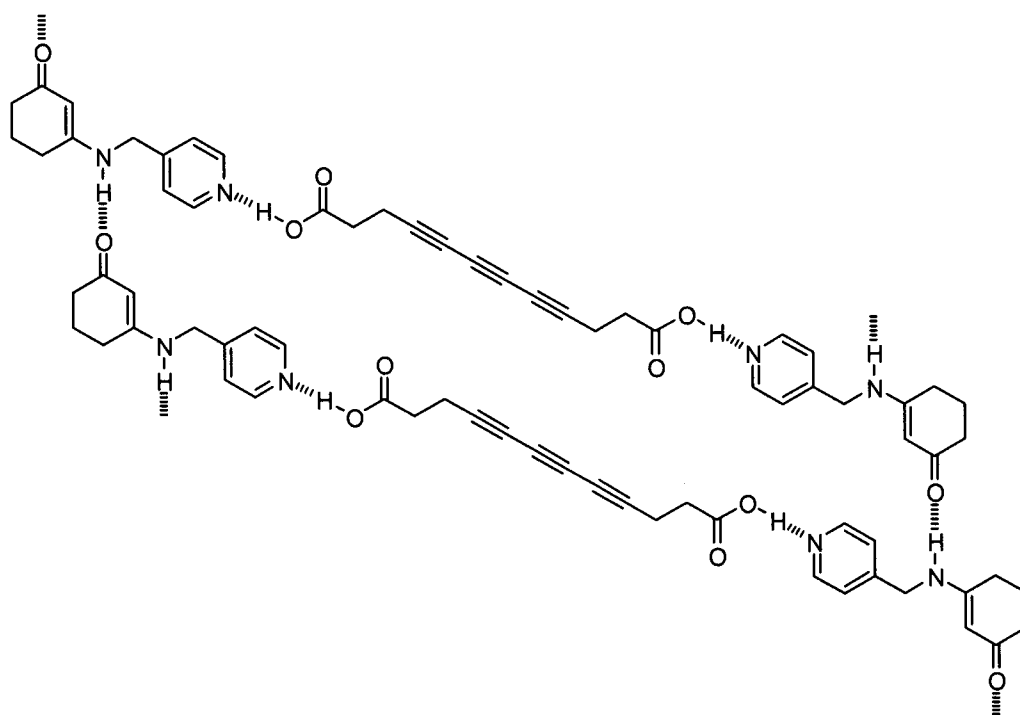


Abbildung 1.5: Topochemische 1,6-Polymerisation von Hexatriinen im Kristall zu Poly(triacetylen) [98].

## 1. Einleitung

Voraussetzung für die Polymerisation war eine hochgeordnete ausgerichtete Anordnung der Triine, ermöglicht durch supramolekulare Kontrolle (*Abbildung 1.6*).



*Abbildung 1.6:* Exakte Orientierung der Hexatriene im Kristall durch Wasserstoffbrückenbindungen [98].

Die erste Serie monodisperser Oligomere **6a–e** wurden aus TEE-Monomeren synthetisiert [71, 99] (*Abbildung 1.7*). Sie erreichen eine Länge von 5 nm und wurden ebenfalls durch oxidative *Hay*-Kupplung unter *end-capping*-Bedingungen dargestellt. Die Verbindungen **6a–e** können leicht in Ein-Elektronen-Schritten reduziert werden, wobei die Anzahl der möglichen reversiblen Reduktionen der Zahl der TEE-Einheiten in den jeweiligen Oligomeren entspricht. Dabei sinken die Erst-Reduktionspotenziale von  $E = -1.57$  V (vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) für Monomer **6a** auf  $-1.07$  V für das Pentamer **6e**. Des Weiteren zeichnen sich die farbigen Oligomere durch äusserst hohe Luftstabilität aus und dementsprechend werden auch keine Oxidationen (in THF) unterhalb von  $+1.0$  V (vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) beobachtet.

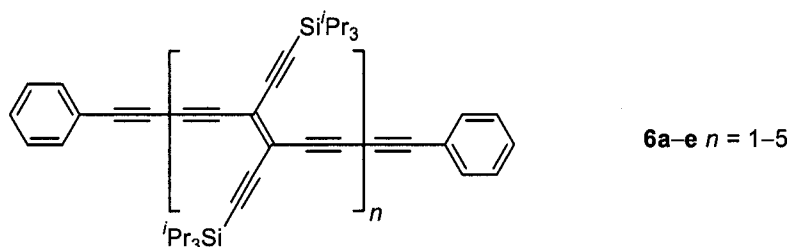


Abbildung 1.7: Die erste Serie monodisperser PTA-Oligomere **6a-e** dargestellt durch oxidative *Hay*-Kupplung in Gegenwart von Phenylacetylen als *end-capping*-Reagenz [71, 99].

Weitere Reihen von monodispersen PTA-Oligomeren wurden auf Basis des DEE-Monomers **2** präpariert. So konnten die Verbindungen **7a-f** [72] und **8a-h** [73, 74, 100] ebenfalls unter *Hay*-Kupplungsbedingungen synthetisiert werden (Abbildung 1.8). In Bezug auf Stabilität und Redoxverhalten ähneln ihre Eigenschaften denen der Oligomere **6a-e**. Allerdings erlaubte ihre deutlich bessere Löslichkeit im Vergleich zu den Verbindungen **6a-e** erstmals die Bestimmung der EKL [81] anhand ihrer linearen und nicht-linearen optischen (NLO) Eigenschaften. Durch die gemeinsame Betrachtung der physikalischen Daten der Oligomere **7a-f** und des Polymers **5** wurde die EKL auf 7 bis 10 Monomereinheiten extrapoliert. Das entspricht 21–30 Doppelbindungen beziehungsweise 42–60 konjugierten Kohlenstoffatomen. Die Oligomerenserie **8a-h**, welche im Unterschied zu **7a-f** mit Triethylsilyl-Endgruppen funktionalisiert ist, reicht vom Monomer bis zum 17.8 nm langen 24-mer. Dieses Oligomer entspricht dem längsten molekularen Stab mit einem durchkonjugierten, nicht-aromatischen Kohlenstoff-Rückgrat. Dadurch, dass sich diese Serie bis zu Oligomeren erstreckt, deren Eigenschaften bereits Sättigung aufweisen, konnte die Entwicklung der physiko-chemischen Charakteristika von PTAs eingehend studiert werden. Die Bestimmung der EKL auf Basis der linearen und nicht-linearen optischen Eigenschaften sowie des Redoxverhaltens ergaben einen Beginn der Sättigung ab 10 Monomeren. Dieser Wert, der 60 Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen entspricht, steht in guter Übereinstimmung mit dem durch Extrapolation ermittelten Wert für die Oligomere **7a-f**. Durch quantenmechanische Simulationen konnten die experimentellen Daten der NLO-Eigenschaften und die sich daraus ergebende EKL bestätigt werden. Spektroskopische Daten wiesen auf eine planare *s-trans*-Konfiguration der Oligomere hin, was inzwischen eindeutig durch eine Kristallstrukturanalyse von **8c** bewiesen wurde [74].

## 1. Einleitung

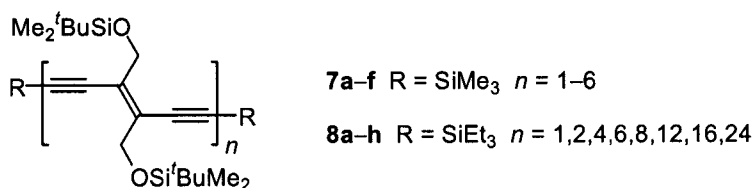


Abbildung 1.8: Monodisperse Poly(triacetylen)-Oligomere **7a-f** und **8a-h** mit guter Löslichkeit [72-74, 100].

Nierengarten und Mitarbeiter synthetisierten DEE-Monomere mit zwei beziehungsweise sechs lateralen langen Alkylketten und oligomerisierten diese unter Hay-Kupplungsbedingungen in Gegenwart von Phenylacetylen [101]. Während die Monomere **9a/10a** und Dimere **9b/10b** kein flüssigkristallines Verhalten zeigen, konnten mesomorphe Eigenschaften für die Trimere **9c/10c** durch optische Untersuchungen und Röntgenbeugung nachgewiesen werden. Trotz der sterisch anspruchsvollen Substituenten der Verbindungen **10a-c**, stimmen ihre Absorptionsspektren mit denen von **9a-c** überein, was die Ausdehnung der  $\pi$ -Konjugation entlang des gesamten Rückgrates bestätigt (Abbildung 1.9).

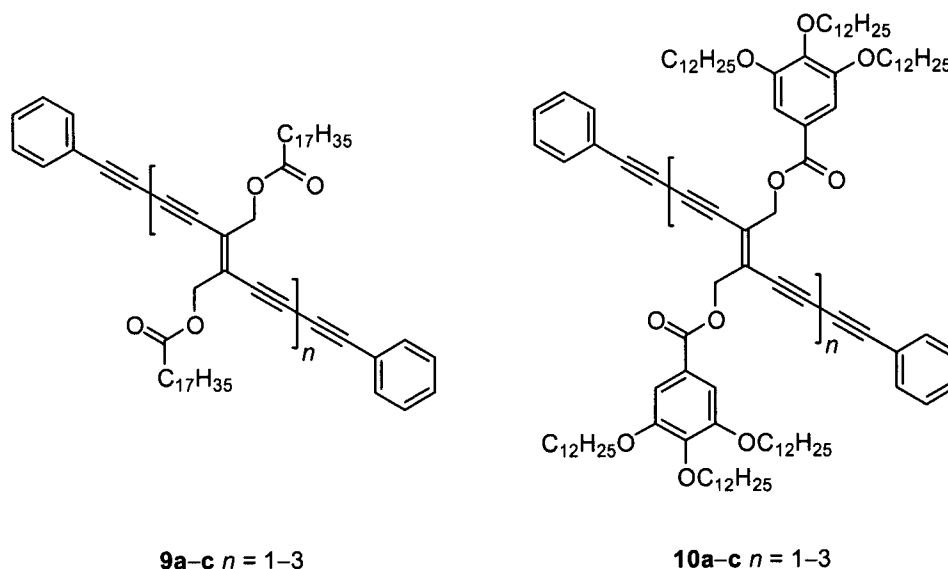


Abbildung 1.9: Die flüssigkristallinen Oligo(triacetylen)e **9a-c** und **10a-c** [101].

Bei der Untersuchung der terminal funktionalisierten Donor-Donor-Oligomere **11a-f** und Akzeptor-Akzeptor-Oligomere **12a-f** wurde ein dramatischer Einfluss der Endgruppen auf die elektronischen Eigenschaften dieser Verbindungen festgestellt [102]. So wurde beispielsweise die Sättigung der linearen optischen Eigenschaften für die Donor-Donor Serie **11a-f** schon für das Tetramer **11d** beobachtet, während die

## 1. Einleitung

Eigenschaften der Akzeptor–Akzeptor Reihe **12a–f** sich in ähnlicher Weise verhalten wie die der Trimethylsilyl-funktionalisierten Oligomere **7a–f** (Abbildung 1.10).

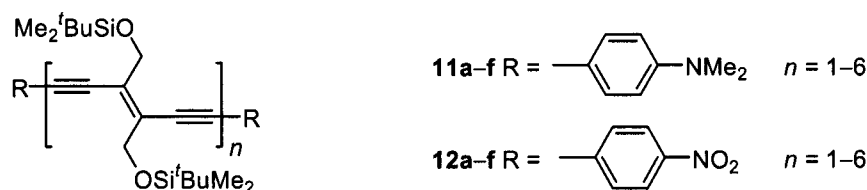


Abbildung 1.10: Monodisperse Donor–Donor- **11a–f** und Akzeptor–Akzeptor- **12a–f** DEE-Oligomere [102].

Eine kleine Reihe molekularer Farbstoffe, bestehend aus mono- und bis-DEE-verbrückten homo- und heterodimetallischen Phthalocyanin-Komplexen, wurde mittels einer Reaktionssequenz aus einer *Sonogshira*- und einer oxidativen *Hay*-Kupplung synthetisiert (Abbildung 1.11) [103].

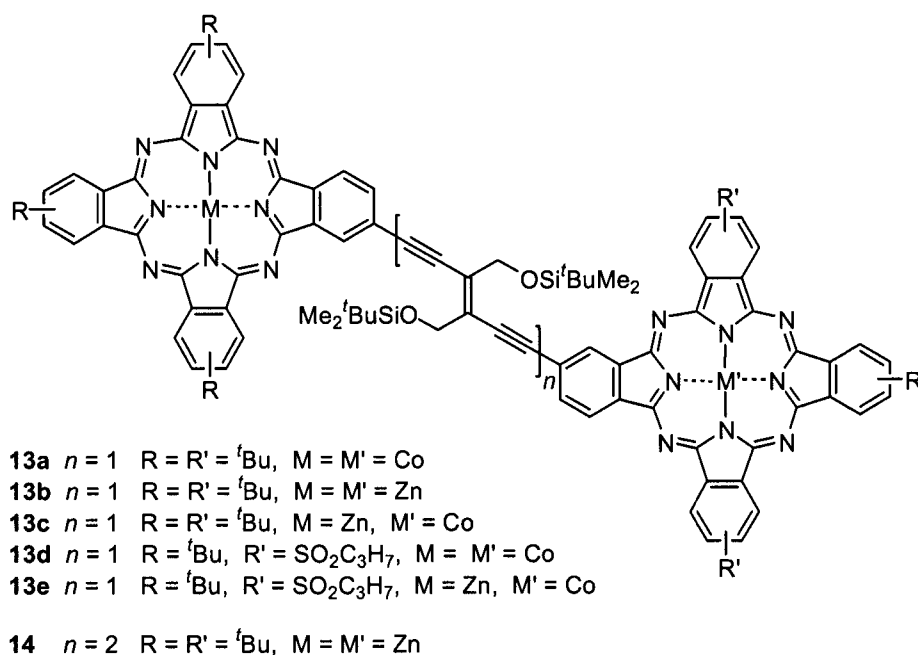


Abbildung 1.11: DEE-verbrückte Bisphthalocyaninkomplexe **13a–e** und **14** [103].

UV/Vis-Studien offenbarten keine signifikante Verringerung der optischen Bandlücke mit länger werdender  $\pi$ -Konjugation. Allerdings konnte durch elektrochemische Untersuchungen deutlich nachgewiesen werden, dass bei einem Spacer-Wechsel vom DEE-Monomer zum Dimer sowohl das erste Reduktions- als auch das Oxidationspotenzial tiefer lagen. Durch zyklische Voltametrie ermittelte Daten lieferten erstmals den Beweis für eine elektronische Kommunikation zwischen durch

## 1. Einleitung

Alkineinheiten verbundenen Phthalocyaninen. Im Vergleich mit DEE-verbrückten Porphyrinen (siehe *Kapitel 1.5.2*) ist die  $\pi$ -Elektronenkongjugation weniger ausgeprägt, was auf die zusätzlichen Benzolringe und ihre lokalisierten  $\pi$ -Elektronensysteme zurückgeführt wird.

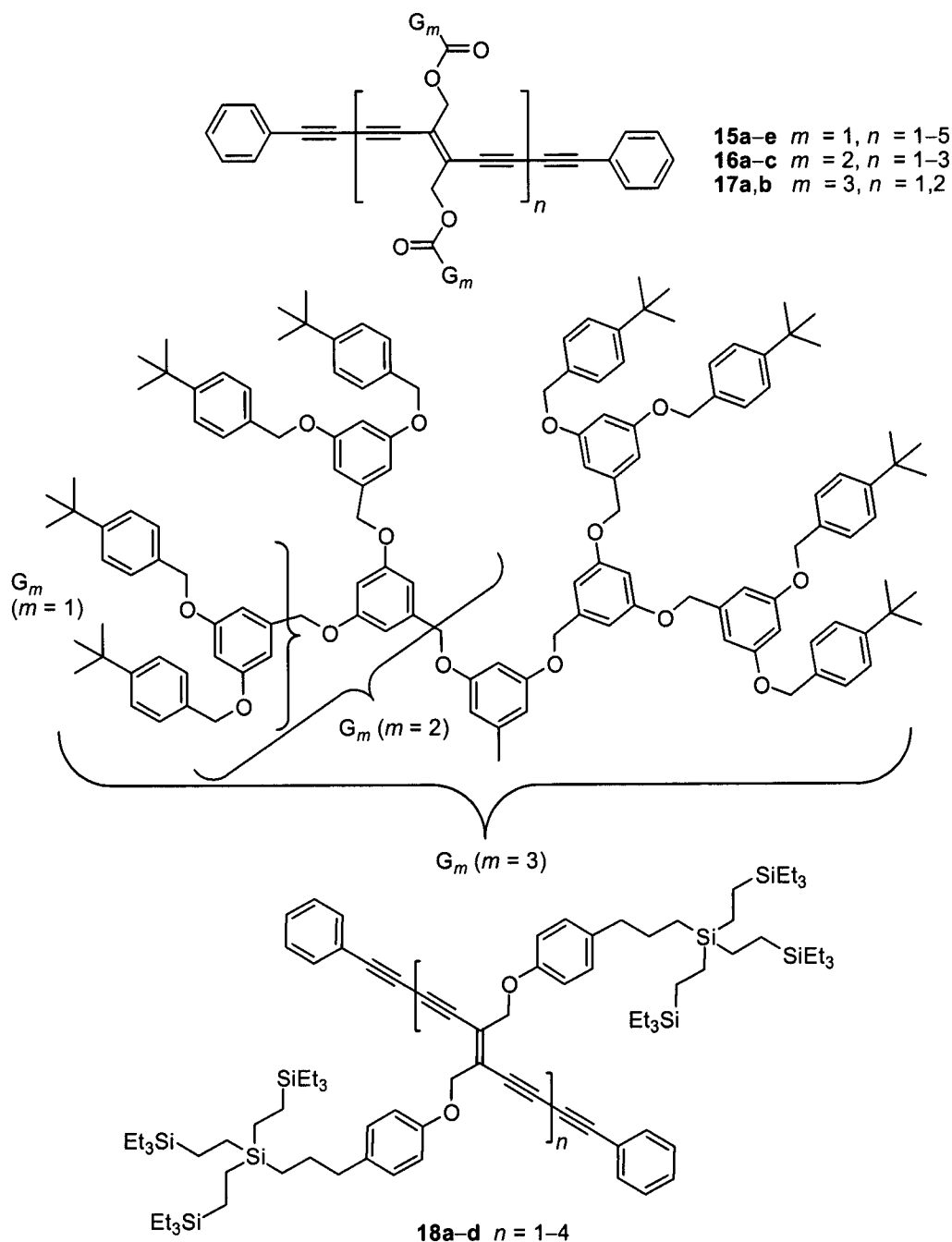


Abbildung 1.12: Verschiedene dendritisch ummantelte monodisperse PTA-Oligomere **15a-e**, **16a-c**, **17a,b**, **18a-d**. [104, 105].

In einem weiteren Ansatz wurden PTA-Oligomere dendritisch ummantelt [104, 105]. Dazu wurden sowohl *Fréchet*- (in **15–17**) [106] als auch Kohlenstoffsilandendrimere (in **18**) [107] verwendet (*Abbildung 1.12*). Die wichtigste Erkenntnis dieser Untersuchungen ist, dass die elektronischen Eigenschaften der Oligomere, charakterisiert durch UV/Vis-Studien, nicht durch die Dendrimere beeinflusst werden. Das gilt auch für die Funktionalisierung mit Dendrimern höherer Generationen. Diese Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass die Konjugation entlang des PTA-Rückgrats sich am ehesten zylindrisch verhält und nicht durch Orbitalüberlappung in nur einer bestimmten Ebene zu beschreiben ist. Sie wird also auch bei Rotationen um die C–C-Einfachbindungen aufrechterhalten. Diese Schlussfolgerung, welche durch weitere Untersuchungen erst noch vollständig bestätigt werden muss, ist von entscheidender Bedeutung für das vielfältige Gebiet der acetylenischen Überstrukturen.

### 1.5.2 Hybrid-Systeme

Durch Kombinationen von TEEs (**1**) und DEEs (**2**) mit anderen molekularen Komponenten können die physikalischen Eigenschaften der acetylenischen Materialien modifiziert werden. So wurde eine umfassende Reihe von gemischten Oligomeren synthetisiert, in denen zwei DEE-Monomere durch eine Spacerkomponente miteinander verbunden sind (*Abbildung 1.13*) [108]. Die gebildeten Hybrid-Oligomere weisen Eigenschaften auf, die nicht charakteristisch für die einzelnen Komponenten sind. So zeigen die heterozyklischen Verbindungen **19a–c**, welche Pyridin, Pyrazin beziehungsweise Thiophen als Spacer beinhalten, eine ausgeprägte Fluoreszenz, die weder von DEE-Homo-Oligomeren noch von den jeweiligen Heteroaromaten bekannt sind. Die Verbindung **19a** weist noch eine weitere interessante Eigenschaft auf. Ihre Absorptions- und Emissionseigenschaften sind pH-abhängig und können reversibel verändert werden. Durch Protonierung wird die intensivste Absorptionsbande bathochrom von  $\lambda = 337$  nm nach 380 nm verschoben. Gleichzeitig fällt die Fluoreszenzquantenausbeute von  $\Phi_F = 0.40$  dramatisch ab auf 0.07.

## 1. Einleitung

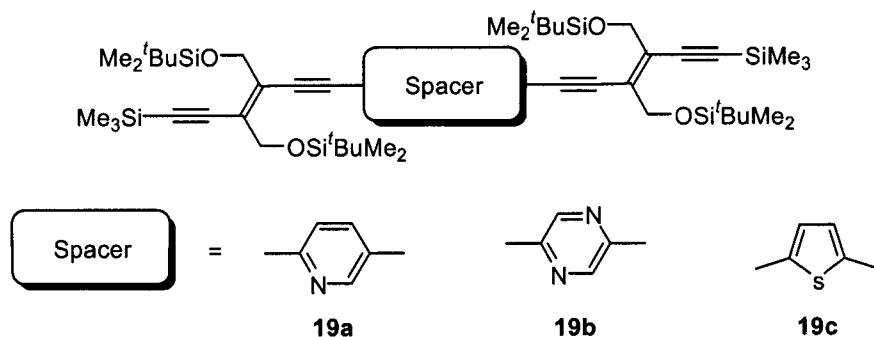


Abbildung 1.13: Hybrid-DEE-Oligomere **19a–c** gebildet durch formale Insertion von Spacerverbindungen in ein DEE-Dimer [108].

Eine andere Reihe von Hybrid-Oligomeren **20a–c** ist durch *Sonogashira*-Kupplungsreaktionen aus meso-iodierten Porphyrinen und DEE-Monomeren dargestellt worden (Abbildung 1.14) [109]. Sowohl UV/Vis-Studien als auch die Untersuchung des Redoxverhaltens belegten deutlich die elektronische Kommunikation zwischen den beiden Porphyrinringen in **20b**. Allerdings lässt sich aufgrund der Ähnlichkeit der Spektren von **20b** und **20c** bereits auf der Stufe des „Dimers“ **20b** eine Sättigung der optischen Eigenschaften feststellen. Die terminalen DEE-Substituenten wirken als Elektronenakzeptoren, was durch die anodischen Verschiebung um  $\Delta E = 190$  mV des ersten, porphyrinbasierten Reduktionspotenzials belegt wird.

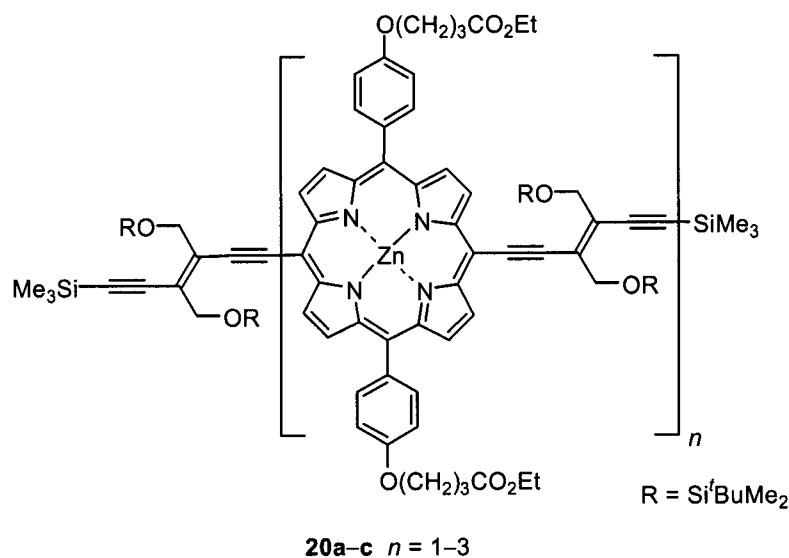
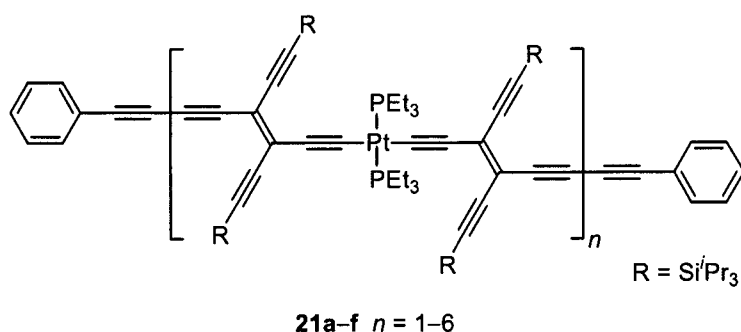


Abbildung 1.14: Porphyrin-DEE-Hybrid-Systeme **20a–c** [109].

Eine neuartige Klasse von langen organometallischen molekularen Stäben **21a–f** wurde durch die Insertion von Pt-Komplexen zwischen TEE-Module generiert [110].



Diese Serie stabiler Verbindungen vom Monomer **21a** bis zum 12.1 nm langen Hexamer **21f** wurde wiederum durch *Hay*-Oligomerisierung unter *end-capping*-Bedingungen dargestellt. Untersuchungen der linearen und NLO-Eigenschaften zeigten jedoch, dass eine  $\pi$ -Konjugation über die Metallzentren hinweg nicht stattfindet, was auf die isolierenden Eigenschaften des Platins und die Abwesenheit von Pt-C-Bindungen mit  $\pi$ -Charakter zurückgeführt wird (*Abbildung 1.15*).



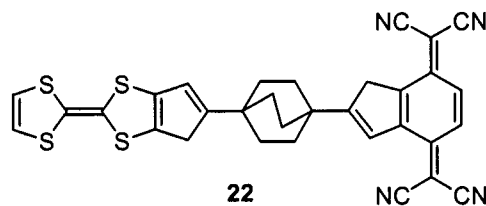
*Abbildung 1.15:* Monodisperse organometallische PTA-Oligomere **21a-f** [110].

## 1.6 Molekulare Elektronik

### 1.6.1 Moleküle als funktionelle Komponenten in der Elektronik

Der Begriff Molekulare Elektronik [35, 47, 111-115] beschreibt die angestrebte Verwendung von Einzelmolekülen oder kleineren Molekülensembeln als fundamentale Funktionseinheiten wie Drähte, Dioden oder Transistoren in der Datenverarbeitungstechnologie. Die Herstellung dieser Bauteile basiert auf der Kombination aus dem *self-assembly* von Molekülen und konventionellen Halbleiterfabrikationsmethoden [111, 116]. Die mit molekularen Bauteilen verbundenen Vorteile sind offensichtlich. Zum einen sind sie um Größenordnungen kleiner als herkömmliche Komponenten. Zum anderen hängt ihre elektronische Funktion direkt von der Struktur des jeweiligen Moleküls ab. Folglich lässt sich durch rationelles Moleküldesign und moderne Synthesemethoden eine gewünschte elektronische Funktion maßschneidern. Diese Idee, dass einige wenige Moleküle oder eventuell sogar einzelne Moleküle zwischen Elektroden platziert werden können, um grundlegende Funktionen digitaler Prozesse wie Gleichrichten, Verstärken und Speichern auszuüben, entstand allerdings nicht erst aus der Vorhersage heraus, dass

die Miniaturisierungsgrenzen in der Siliziumtechnologie innerhalb des nächsten Jahrzehnts erreicht werden [117]. Bereits 1974 sagten *Aviram* und *Ratner* in ihrer theoretischen Arbeit voraus, dass für ein stabförmiges Molekül wie **22** bestehend aus einem  $\pi$ -Elektronendonator (**D**) und einem  $\pi$ -Elektronenakzeptor (**A**), die voneinander durch ein  $\sigma$ -System ( $\sigma$ ) getrennt sind, bei Anlegen einer Spannung eine Vorzugsrichtung des Elektronentransports durch die Molekülorbitale eines einzelnen **D**- $\sigma$ -**A**-Moleküls besteht (*Abbildung 1.16*) [118]. **D** hat als Elektronendonator ein niedriges Ionisierungspotenzial und **A** besitzt als Elektronenakzeptor eine hohe Elektronenaffinität. Damit sollte der zwitterionische Zustand  $\text{D}^+-\sigma-\text{A}^-$  ausgehend vom neutralen Grundzustand **D**- $\sigma$ -**A** verhältnismässig leicht zugänglich sein, während demgegenüber das Zwitterion  $\text{D}^--\sigma-\text{A}^+$  um einige eV höher liegen würde und damit nicht erreichbar wäre. Ein Molekül dieser Struktur entspricht also einer molekularen Diode.



*Abbildung 1.16:* Das 1974 von *Aviram* und *Ratner* vorgeschlagene **D**- $\sigma$ -**A**-Molekül **22**. Aufgrund seiner voneinander getrennten  $\pi$ -Systeme sollte es sich beim Anlegen einer äusseren Spannung wie eine molekulare Diode verhalten [118].

Es sollte allerdings noch 20 Jahre dauern, bis dieses Konzept experimentell bestätigt werden konnte. Da zunächst keine geeigneten Technologien existierten, welche elektrische Kontakte zu einzelnen Molekülen erlaubten, waren Untersuchungen von Elektronentransfer-Prozessen in Molekülen nur in Lösung möglich [119-121]. Die Ausnutzung von definierten *self-assembled monolayers* (SAM) auf Metallelektroden stellten die nächste Entwicklungsstufe dar. So konnte der molekulare Elektronentransport durch elektrochemische Verfahren studiert werden [122-127]. Erst in den späten 1990er Jahren wurde die Herstellung von Metall-Molekül-Metall-Kontakten durch die Kombination aus dem modernen bildgebenden Verfahren *scanning tunneling microscopy* (STM), das den Blick auf Strukturen von atomarer Grösse freigibt, und Nanofabrikationsmethoden, die zuverlässige Kontakte zu einzelnen Molekülen erlauben, möglich. Durch diesen Entwicklungsschub wurde die Tür zur experimentellen molekularen Elektronik weit aufgestossen, und 1997 wurde

erstmals auf diese Weise elektrische Leitfähigkeit durch einen organischen molekularen Draht gemessen [128]. Dieser Startschuss hat weltweit enormes Interesse erregt und zu einer rasanten Entwicklung dieses Forschungsgebietes geführt [57, 58, 115, 129-143]. Inzwischen ist die Technologie soweit fortgeschritten, dass erste einfache Schaltkreise entwickelt werden konnten [36, 144]. Im Jahr 2001 hat das Wissenschaftsmagazin *Science* diese Entwicklungen der Nanotechnologie als *Breakthrough of the Year* bezeichnet [36].

Natürlich sind auf dem Weg zum molekularen Computer noch erhebliche Hürden zu bewältigen. Eine Schwierigkeit ist die gezielte Platzierung der Moleküle auf Oberflächen oder in dreidimensionalen Anordnungen. Von gleicher Bedeutung ist die Problematik, sicherzustellen, dass jedes Molekül seinen Ort beibehält und es dort einzeln ansteuern zu können. Dazu müssen die Ansteuerungsbauteile ebenfalls atomare beziehungsweise molekulare Dimensionen aufweisen, ansonsten kann der Grössenvorteil nicht ausgenutzt werden. Letzlich bleibt noch die Schwierigkeit, wie man die enorme Wärme, die diese ultradichten Komponenten entwickeln, abführen beziehungsweise vermeiden kann [112].

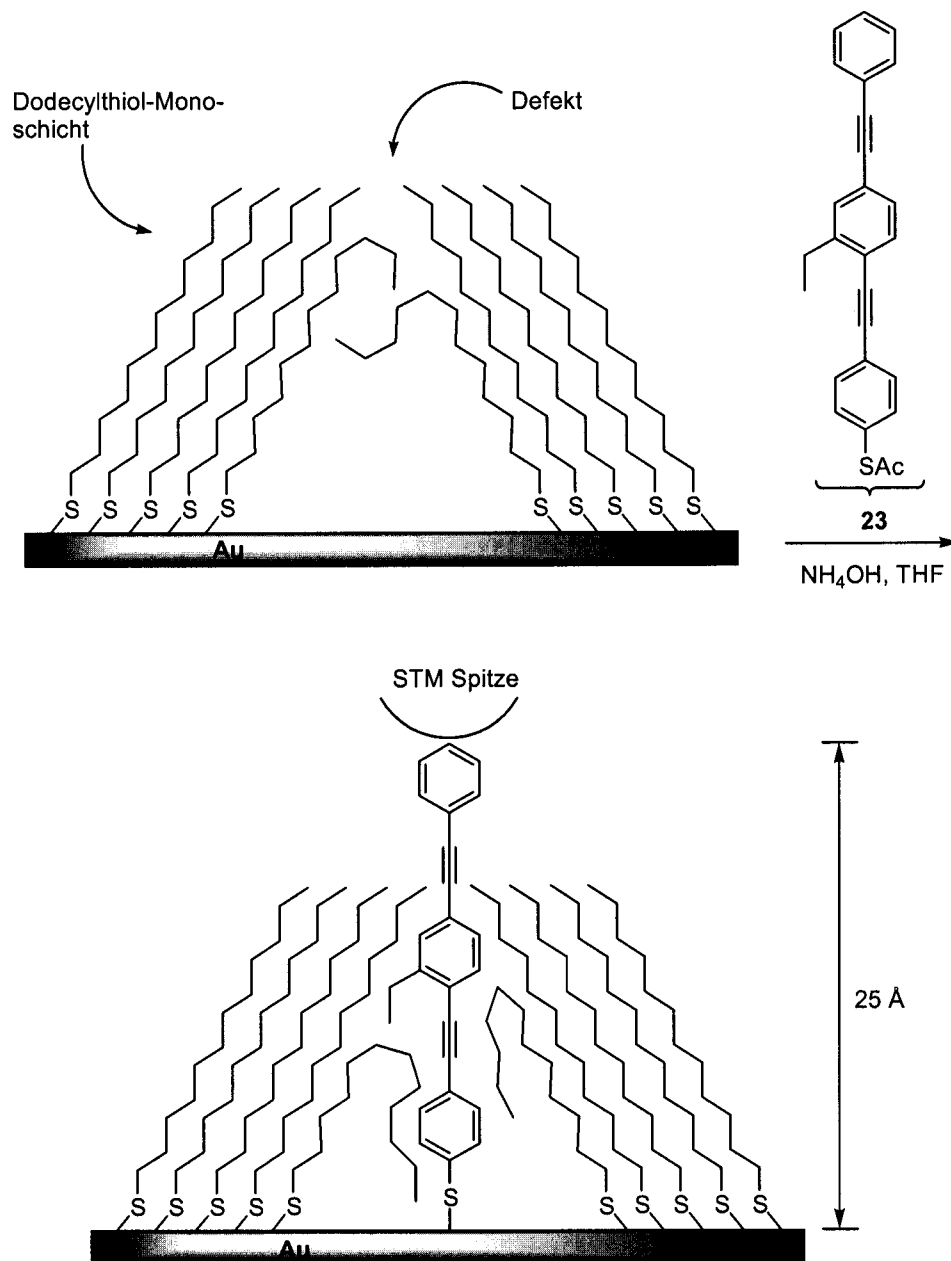
Alles deutet also daraufhin, dass die fundamentalen Herausforderungen der molekularen Elektronik völlig neue Ansätze für das Design und die Fabrikation von molekularen funktionellen Bauteilen verlangen, was schlussendlich zur Abkehr vom Siliziumchip führen könnte.

### **1.6.2 Acetylene als molekulare elektronische Komponenten**

Die einfachste elektronische Komponente ist ein Draht; er erlaubt den Fluss von Elektronen aufgrund einer Potenzialdifferenz zwischen seinen Enden. Um zwei Elektroden miteinander zu verbinden, werden möglichst formstabile, stabförmige Moleküle gebraucht, die mit mindestens einer terminalen Ankergruppe zum festen Kontakt auf einer Elektrodenoberfläche funktionalisiert sind. Diese Voraussetzungen erfüllen Oligo(phenylacetylen)e geradezu ideal, was sie zu den bisher am besten untersuchten molekularen Drähten bestehend aus linearen  $\pi$ -konjugierten Molekülen mittels Metall-Molekül-Metall-Kontakten macht. In der Theorie wird davon ausgegangen, dass ihre Leitfähigkeit auf dem Transfer von Elektronen durch ihre entlang des Rückgrates ausgedehnten  $\pi$ -Orbitale basiert [145].

## 1. Einleitung

Der erste erfolgreiche Ansatz, Elektronentransferprozesse in Molekülen mit Hilfe dieses Konzeptes zu untersuchen, bestand in der kombinierten Anwendung von STM und SAM. Einzelne monodisperse  $\pi$ -konjugierte Phenylacetylen-Oligomere **23**, die einseitig mit geschützten Thiol-Gruppen für die Etablierung einer stabilen Verbindung zur verwendeten Goldelektrode funktionalisiert waren, wurden in zufälliger Weise in die Defektstellen einer aus Alkylthiolen gebildeten SAM inseriert (*Abbildung 1.17*) [112, 131].



*Abbildung 1.17:* Schematische Darstellung der Insertion des molekularen Drahtes **23** in eine Defektstelle einer Dodecylthiol-Monoschicht auf Gold [112, 131].

## 1. Einleitung

Die auf diese Weise isolierten Oligomere konnten einzeln angesteuert und abgebildet werden. Dabei wurde für die Oligomere eine qualitativ deutlich höhere Leitfähigkeit im Vergleich mit den sie umgebenden Alkylthiolen beobachtet.

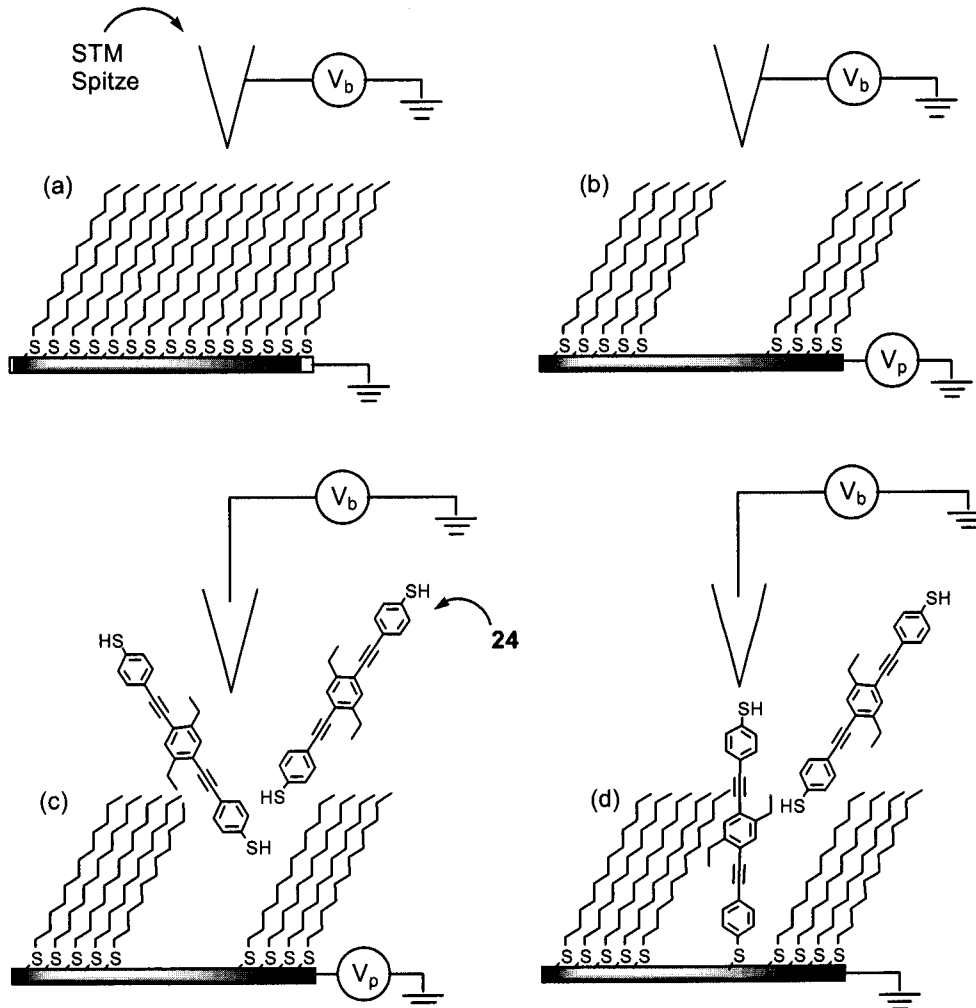


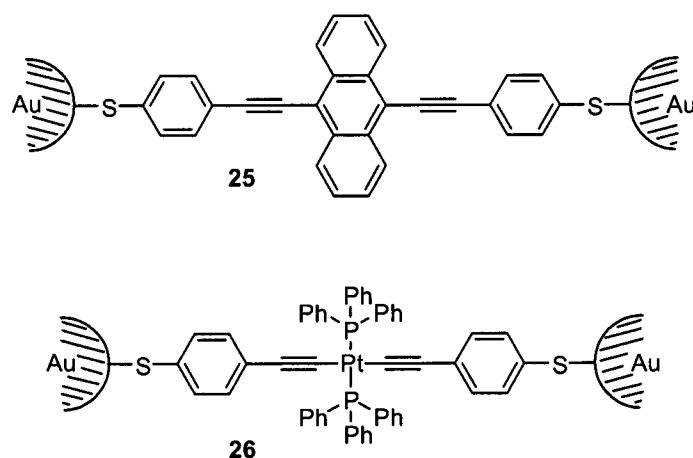
Abbildung 1.18: Schematische Darstellung der lithographischen Insertion des molekularen Drahtes **24** in eine Dodecylthiol-Monoschicht auf Gold. a) Normale STM Aufnahme der Monoschicht mit der regulären Spannung  $V_b$ . b) Generierung eines Defektes durch gepulste Spannung  $V_p$ . c) Gepulste Spannung in Gegenwart von molekularen Drähten führt zu d) ihrer Insertion in die Monoschicht [146].

Diese Methode wurde dahingehend weiterentwickelt, dass die Moleküle in kontrollierter Weise in die Monoschicht eingebaut werden können [146]. Durch gezielte Spannungspulse auf die Alkylthiol-Monoschicht können Defekte generiert werden. Werden anschliessend die Spannungspulse in Gegenwart einer Lösung der konjugierten Oligomere **24** durchgeführt, so werden Molekülbündel ( $< 10$  Moleküle/Bündel) an dieser vorprogrammierten Stelle eingebaut (Abbildung 1.18). Ein weiteres wichtiges Resultat dieser Studien ist, dass die Oligo(phenylacetylene)

## 1. Einleitung

nur bis zu einer Länge von *ca.* 50 Å wohlgeordnete, dichtgepackte Monoschichten bilden. Längere Systeme führen zur Unordnung und verhindern somit reproduzierbare Ergebnisse. Gleichwohl ist eine absolute Bestimmung des Leitfähigkeitswertes mit diesen Methoden aufgrund der Tunnellücke zwischen der STM Spitze und den Molekülen nicht möglich.

Die ideale Anordnung zur quantitativen Bestimmung des Elektronenflusses, der durch ein einzelnes Molekül geleitet werden kann, besteht in der Methode des mechanisch kontrollierten Bruchkontaktes (*Abbildung 1.19*) [112, 129].



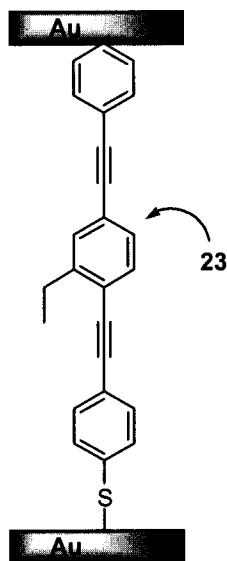
*Abbildung 1.19:* Messung der Leitfähigkeit der Einzelmoleküle **25** und **26** durch die Methode des mechanisch kontrollierten Bruchkontaktes [114, 142, 143].

Bei dieser Methode werden zwei feinste Goldelektroden verwendet, deren Abstand sich auf ein Zehntel Å genau einstellen lässt. Um einen Kontakt herzustellen, werden zweifach terminal Thiol-funktionalisierte Moleküle durch *self-assembly* auf die zunächst weit voneinander entfernten Elektroden aufgebracht. Anschliessend werden die beiden Elektroden in Pikometerschritten aufeinander zu bewegt, bis eines der Moleküle zwischen den beiden Elektroden einrastet. So können nun die Strom/Spannungscharakteristika dieses einzelnen Moleküls aufgezeichnet werden. *Mayor* und Mitarbeiter verwendeten diese Methodik, um die Leitfähigkeit der beiden völlig unterschiedlichen Verbindungen **25** und **26** zu untersuchen [114, 142, 143]. Die konjugierte Verbindung **25** verhielt sich erwartungsgemäss wie ein molekularer Draht und ermöglichte einen Stromfluss von  $I \approx 0.2$  mA bei einer angelegten Spannung von  $U = 1.0$  V. Demgegenüber ist die  $\pi$ -Konjugation in **26** durch die Anwesenheit des Pt(II)-Ions unterbrochen. Und tatsächlich wurde für die Leitfähigkeit des Pt-Komplexes ein um drei Grössenordnungen kleinerer Wert im

## 1. Einleitung

Vergleich zu **25** gemessen, so dass man hier von einem Einzelmolekülisolator sprechen kann.

Die Nanoporen-Technik entspricht einer Kombination der beiden erstgenannten Methoden, denn sie beruht sowohl auf stabilen statischen Kontakten zwischen den Molekülen und den Elektrodenoberflächen als auch auf dem Gebrauch von Monoschichten (*Abbildung 1.20*) [130]. Eine Nanoporenanordnung besteht aus einer kleinsten (30–50 nm im Durchmesser) Metalloberfläche (in der Regel Gold oder Palladium), die der Bildung einer SAM aus molekularen Drähten dient. Ein zweiter Metallkontakt (Gold oder Titan) wird dann von oben auf die SAM aufgebracht, womit diese Metall–SAM–Metall-Anordnung für Leitfähigkeitsstudien präpariert ist. Durch die Verwendung dieser kleinsten Oberflächen (*ca.* 1000 Moleküle) ist die Bildung von defektfreien SAMs höchstwahrscheinlich, da die Gesamtfläche kleiner ist als die typische Defektdichte von herkömmlich dimensionierten SAMs. Mit dieser Vorgehensweise werden also elektrische Kurzschlüsse vermieden, die beim Aufdampfen von Metall auf die Oberfläche von beispielsweise Mikrometer-grossen SAMs auftreten.



*Abbildung 1.20:* Schematische Darstellung des molekularen Drahtes **23** eingebettet in eine Nanopore [130].

Mittels dieser Technik konnten *Tour* und Mitarbeiter die Theorie der Leitfähigkeit von  $\pi$ -konjugierten Molekülen bestätigen. Sie untersuchten die Leitfähigkeit des Moleküls **23** in Abhängigkeit von der Temperatur und stellten oberhalb von 20 K einen linearen Anstieg der Leitfähigkeit bei steigender Temperatur fest (*Abbildung*

1.20) [112, 130, 145]. Beim Senken der Temperatur unter 20 K wurde allerdings ein signifikanter Verlust an Leitfähigkeit von etwa zwei Grössenordnungen beobachtet. Bei diesen tiefen Temperaturen zeigen Phenylacetylene die Tendenz zur Ausbildung von Kristallpackungen, in denen die aromatischen Ringe entlang der jeweiligen Molekülachse senkrecht zueinander stehen, was zu einer deutlichen Verminderung der  $\pi$ -Orbitalüberlappung führt. Dieses Verhalten resultiert in dem ausgeprägten Absinken der Leitfähigkeit. Wird die SAM auf über 20 K erwärmt, erhält das System wieder genügend Energie zur freien Rotation der Phenyl-Ringe, womit eine Anordnung nahe der Planarität ermöglicht wird und die Leitfähigkeit zurückkehrt. Diese Untersuchung demonstriert deutlich den Zusammenhang zwischen der molekularen Struktur eines Moleküls und seiner Fähigkeit zum Elektronentransfer.

Da die Modulation einer molekularen Struktur, und damit der Leitfähigkeit, durch Variation der Temperatur ein ineffizientes und nicht praktikables Verfahren ist, müssen andere Wege gefunden werden, den Grad der  $\pi$ -Orbitalüberlappung zu beeinflussen. Eine Möglichkeit, dies zu tun, ist die Verwendung von Molekülen, die einen Dipol besitzen, der ausserhalb der langen Molekülachse liegt. Dieser könnte durch eine dritte Elektrode, die senkrecht zur SAM-Orientierung angebracht ist, gesteuert werden und damit die Leitfähigkeit beeinflussen. Diese Art der Kontrolle würde einem molekularen Schalter entsprechen. Trotz der Tatsache, dass Nanoporen-Zellen solcher Art bisher nicht hergestellt werden können, wurden dipolare Moleküle bereits auf ihre elektronischen Eigenschaften hin untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass molekulare Schalter auch ohne ein zusätzliches elektrisches Feld erhalten werden können. So wurde die Verbindung **27** mittels Nanoporen-Technik auf ihre Elektronentransferfähigkeiten getestet (*Abbildung 1.21*) [112, 132, 145]. Anhand dieser Studie konnte für dieses Molekül die Eigenschaft eines molekularen Schalters nachgewiesen werden. So wurde ein elektrischer Stromfluss nur bei einer spezifischen äusseren Spannung beobachtet („an“), während bei allen anderen Spannungen keine Elektronen geleitet wurden („aus“). Dabei weist **27** diese Charakteristik bis zu einer Temperatur von 260 K auf. Eine mögliche Erklärung für die Leitfähigkeit besteht in einem konzertierten Zwei-Stufen-Prozess. Bei der spezifischen Spannung wird das Molekül einer Ein-Elektronen-Reduktion unterzogen, die von der Rotation der Phenyl-Ringe in eine planare Anordnung zueinander begleitet wird und so den Weg zum Elektronentransfer öffnet. Bei weiter steigender Spannung erfolgt eine zweite Reduktion und der Stromfluss wird blockiert.



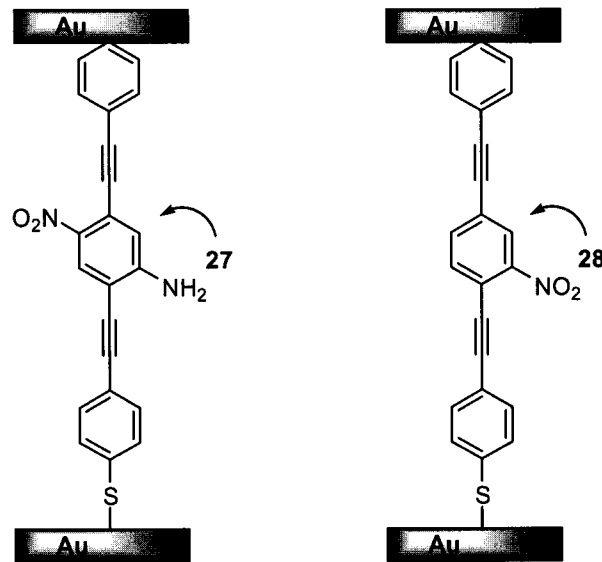


Abbildung 1.21: Beispiele für einen molekularen Schalter **27** und einen molekularen Speicher **28** [112, 132, 145].

Ein weiteres wichtiges elektronisches Bauteil ist ein Speicher. Das Molekül **28** stellt ein molekulares *dynamic random access memory* (mDRAM) Modul dar (Abbildung 1.21) [112, 145]. Die Leitfähigkeit dieses Moleküls ist von der Ab- beziehungsweise Anwesenheit einer Ladung abhängig. Wird eine Ladung in das Molekül durch Anlegen einer äusseren Spannung eingeführt, wird die Leitfähigkeit blockiert. Dieser Zustand entspricht also einer binären „0“. Umgekehrt bedeutet die Abwesenheit einer Ladung hohe Leitfähigkeit und entspricht somit dem Zustand „1“. Dieser molekulare Speicher kann die eingebrachte Ladung und damit den Zustand niedriger Leitfähigkeit für nahezu 10 Minuten bewahren. Dieses ist verglichen mit herkömmlichen Silizium DRAMs, die  $10^4$ – $10^5$  mal pro Sekunde aufgefrischt werden müssen, ein erstaunlich hoher Wert.

Die Konstruktion dieses Speicherelements aus der Kombination der Nanoporen-Technik und des  $\pi$ -konjugierten Moleküls **28**, welches sich direkt vom molekularen Schalter **27** ableitet, demonstriert Einfachheit und Flexibilität, mit welcher molekulare Funktionseinheiten weiterentwickelt werden können.

Diese ersten simplen Beispiele molekularer Funktionseinheiten bestätigen nicht nur das Prinzip der molekularen Elektronik, sondern zeigen deutlich die mit ihr verbundenen Schwierigkeiten auf. Soll allerdings das Tempo, mit dem die Entwicklungen in der Elektronik im Augenblick voranschreiten, beibehalten werden, dann bleibt ausser der Tatsache, diese Schwierigkeiten zu lösen, keine andere Wahl.

### 1.7 Ziele dieser Arbeit

Monodisperse  $\pi$ -konjugierte Oligomere sind nicht mehr nur als Modellverbindungen ihrer korrespondierenden Polymere interessant. Vielmehr haben sie sich zu einer eigenständigen Klasse von Verbindungen mit einzigartigen Eigenschaften entwickelt und gelten vor allem bei der Entwicklung einer zukünftigen Molekularen Elektronik als wichtige Bausteine. Der Zusammenhang zwischen ihren Eigenschaften und ihrer molekularen Struktur ist evident; ein vollkommenes Verständnis dieser Beziehung muss das Ziel der Wissenschaft sein, um so den Schritt von der Erforschung hin zu technischen Anwendungen zu ermöglichen. Eine wichtige Voraussetzung, dieses Ziel zu erreichen, sind flexible und zuverlässige Synthesemethoden.

Die bisherigen Studien von monodispersen PTA-Homo-Oligomeren und ihren Derivaten beweisen ihre herausragenden linearen und nicht-linearen optischen Eigenschaften. Allerdings weist ihre Darstellung in Lösung durch Oligomerisation unter oxidativen *Hay*-Kupplungsbedingungen nur geringe synthetische Flexibilität auf, so dass die gezielte Synthese bestimmter, strukturell definierter Substitutionsmuster nicht möglich ist. Zudem sind die Ausbeuten gerade für die höheren Oligomere äusserst gering.

Der Hauptbestandteil dieser Arbeit besteht in der Entwicklung einer Festphasensynthese zur Darstellung von Oligo(triacetylen)en (*Kapitel 4*). Festphasengestützte Synthesen zeichnen sich nicht nur durch vereinfachte Aufarbeitungsprotokolle und hohe Ausbeuten aus. Vielmehr erlaubt die Immobilisierung eines Eduktes an einem polymeren Trägerharz seine selektive Funktionalisierung. Somit bietet diese Methode die Grundvoraussetzung zur Darstellung strukturell definierter Verbindungen. Die erfolgreiche Anwendung dieses Konzeptes auf die Synthese von Oligo(triacetylen)en würde schliesslich die systematische Analyse ihrer Struktur-Eigenschafts-Beziehungen ermöglichen.

Parallel dazu sollen in Lösung kurze Hybrid-DEE-Systeme und DEE-substituierte Tetrathiafulvalene dargestellt werden. Diese Studien dienen der Modulation der  $\pi$ -Elektronenkonjugation von DEE-Oligomeren und somit neben der Vertiefung des Verständnis ihrer Struktur-Eigenschafts-Beziehungen auch der Evaluierung interessanter Verbindungen für die Festphasenapplikation. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden im *Kapitel 3* vorgestellt.

Seite Leer /  
Blank leaf

---

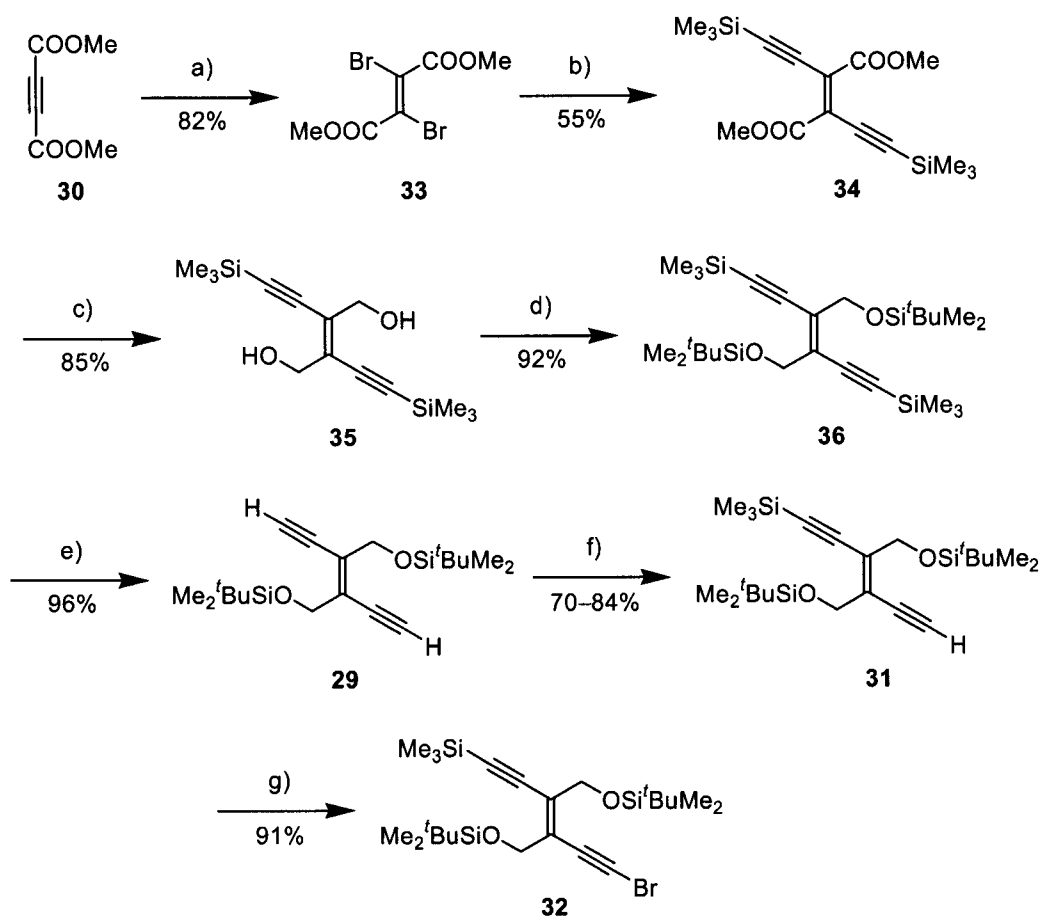
## **2. Diethinylethen – der Baustein zur Darstellung von PTA-Oligomeren**

---

**Seite Leer /  
Blank leaf**

## 2.1 Synthese der DEE-Monomereinheiten

Eine wichtige Voraussetzung zur Darstellung von Oligomeren ist ein schneller und effizienter Zugang zu den Monomerbausteinen, aus denen die Oligomere konstruiert werden sollen. Das (*E*)-Hex-3-en-1,5-diin-Derivat **29** ist die grundlegende Komponente zur Darstellung homologer PTA-Oligomere. Die Verbindung konnte nach literaturbekannten Verfahren in grossen Ansätzen aus käuflich zu erhaltendem Acetylendicarbonsäuredimethylester (**30**) synthetisiert werden (*Schema 2.1*) [83, 147, 148]. Die *tert*-Butyldimethylsilylgruppen führen zu guter Löslichkeit der aus **29** synthetisierten Oligo(triacetylene) in gängigen Lösungsmitteln und wirken zugleich stabilisierend auf das  $\pi$ -konjugierte Rückgrat.



*Schema 2.1:* Darstellung der DEE-Monomereinheiten. a) LiBr, Br<sub>2</sub>, AcOH, - 8 bis - 5 °C, dann 25 °C, 20 h; b) Ethinyltrimethylsilan, [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], CuI, THF/(*i*Pr)<sub>2</sub>NH, 25 °C, 20 h; c) DIBALH, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0 bis 25 °C, 3 h; d) *t*BuMe<sub>2</sub>SiCl, Imidazol, DMF, 50 °C, 3 h; e) NaOH, MeOH/THF; f) 1) *n*BuLi, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, - 78 °C; 2) Me<sub>3</sub>SiCl, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, - 78 bis 25 °C; g) NBS, AgNO<sub>3</sub>, Aceton. DIBALH = Diisobutylaluminiumhydrid. NBS = *N*-Bromsuccinimid.

## 2. Diethinylethen – der Baustein zur Darstellung von PTA-Oligomeren

---

Die Verbindung **29** ist ein kristalliner Feststoff, der luft- und lichtstabil ist und über Monate bei 4 °C ohne Anzeichen von Zersetzung gelagert werden kann. Aus ihm konnten in einem beziehungsweise zwei Schritten die monofunktionalen Bausteine **31** und **32** gebildet werden. **31** eignet sich aufgrund des freien terminalen Alkins hervorragend zur Darstellung von Hybrid-Systemen oder Block-Cooligomeren durch Kupplung mit aromatischen Komponenten mittels *Sonogashira*-Reaktionen [79, 149-151]. Demgegenüber ist Verbindung **32** aufgrund der Bromfunktionalität für *Cadiot-Chodkiewicz*-Reaktionen [152, 153] vorgesehen, aus denen Homo-Oligomere gebildet werden sollen. Im Gegensatz zu **29** sind **31** und **32** Öle, die nur geringe Stabilität aufweisen (in Lösung bei 4 °C ca. drei bis vier Wochen) und aus diesem Grunde direkt vor ihrer Verwendung synthetisiert wurden.

Die grössten Schwierigkeiten des in *Schema 2.1* gezeigten Syntheseweges zur Bildung von **31** und **32** stellten neben der Bromierung des Acetylendicarbonsäure-dimethylesters (**30**) [154] die anschliessende *Sonogashira*-Kreuzkupplung [79, 149, 150] mit Trimethylsilyl-Acetylen dar.

Die Bromierung der C–C-Dreifachbindung von **30** erwies sich als komplexe Aufgabe, da diese nicht nur eine äusserst hohe Sensitivität gegenüber den Reaktionsbedingungen zeigte, sondern auch gegenüber der Abfolge der Aufarbeitungsschritte. In der Zeit, in der sich die *Diederich*-Gruppe mit der Synthese von monodispersen PTA-Oligomeren beschäftigt hat, sind signifikante Fortschritte in Bezug auf diese Bromierung erzielt worden. Die ursprünglich publizierten Ausbeuten für Verbindung **33** lagen in der Grössenordnung von 50% [83, 147]. Durch die Umstellung von Aufarbeitungsschritten ist es gelungen, die Ausbeute auf 68% zu erhöhen. Für gewöhnlich wurde zuerst das überschüssige Brom mit gesättigter Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Lösung abgefangen und anschliessend die Essigsäure mit festem K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> neutralisiert. Bei dieser Vorgehensweise wurde elementarer Schwefel gebildet, der sich bei der abschliessenden Kristallisation von **33** als hinderlich erweisen sollte. Daraufhin wurde die Aufarbeitung von Dr. *M. J. Edelmann* dahingehend geändert, zunächst die Essigsäure zu neutralisieren und anschliessend das Br<sub>2</sub> mit Dithionit abzufangen [148]. So konnte die Bildung des Schwefels unterbunden werden, woraus eine deutliche Steigerung der Ausbeute resultierte.

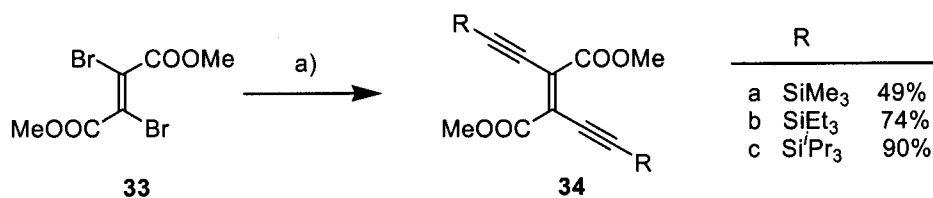
In dieser Arbeit wurde das Augenmerk zur Verbesserung der Ausbeute auf die verwendeten Reagenzien und die Optimierung der Reaktionsbedingungen gelegt.

## 2. Diethynylethen – der Baustein zur Darstellung von PTA-Oligomeren

Die Anwesenheit von geringsten Spuren von Wasser bei der Durchführung dieser Reaktion führt bevorzugt zur Monobromierung von **30**. Um das zu verhindern, wurde ursprünglich Essigsäure aus einer noch nicht geöffneten Flasche verwendet. Um diesen Effekt noch zu erhöhen, wurden zur Essigsäure zusätzlich noch 5 Vol.% Essigsäureanhydrid hinzugegeben. Des Weiteren wurde das verwendete LiBr mindestens 24 h im Reaktionskolben bei 150 °C getrocknet und anschliessend nochmals für 30 min im Hochvakuum mit einem Industriefön ausgeheizt.

Der entscheidendste Aspekt zur Optimierung der Ausbeute liegt aber in der Senkung und exakten Einhaltung der Reaktionstemperatur in Kombination mit einer langsamen Zugabe des Broms. Bisher wurde die Bromierung bei einer Reaktionstemperatur von 0 °C durchgeführt und das Brom innerhalb weniger Minuten addiert. In dieser Arbeit wurde die Reaktionstemperatur hingegen auf Werte zwischen – 5 °C und – 8 °C gesenkt und durch langsame Zugabe des Broms konstant gehalten. Erst zwei Stunden nach Beendigung der Br<sub>2</sub>-Zugabe wurde auf Raumtemperatur erwärmt. Unter diesen Bedingungen wurde ein kontrollierterer Verlauf der Reaktion beobachtet, was in Verbindung mit den oben genannten Verbesserungen zu einer Ausbeute von 82% führte.

Die zweite Reaktionsstufe in der Synthesesequenz zur Darstellung der DEE-Monomere **31** und **32** ist eine *Sonogashira*-Kreuzkupplungsreaktion zwischen einem silylgeschützten Acetylen und dem Dibromfumarat **33**. Dabei zeigen die Reaktionsausbeuten signifikante Abhängigkeiten von den eingesetzten Silylschutzgruppen. Die höchsten Ausbeuten von 90% lassen sich mit Triisopropylsilyl-Acetylen erzielen. Maximal 49% Ausbeute werden bei Verwendung von Trimethylsilyl-Acetylen erreicht, während Triethylsilyl-Acetylen mit 74%iger Ausbeute einen akzeptablen Mittelwert bildet (*Schema 2.2*).



*Schema 2.2:* *Sonogashira*-Kupplungen mit verschieden substituierten Trialkylsilyl-Acetylenen.  
a) Trialkylsilyl-Acetylen, [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], CuI, THF/(<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>NH, 25 °C, 20 h.

Die Ausbeute dieser Kupplungsreaktion nimmt also mit sterisch anspruchsvolleren Silylgruppen zu. Im Vergleich mit Forschungsergebnissen über Cu(I)-katalysierte



## 2. Diethinylethen – der Baustein zur Darstellung von PTA-Oligomeren

---

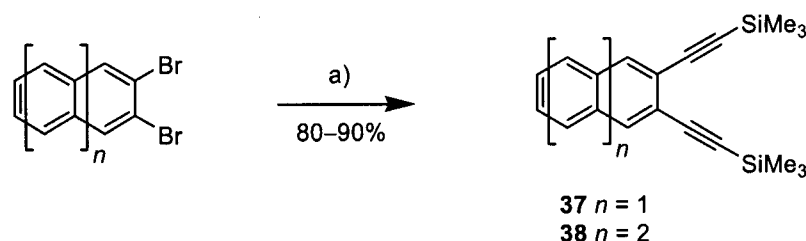
Reaktionen silylierter Alkine aus der jüngeren Literatur lassen sich Parallelen erkennen [155-162]. Im Gegensatz zu Et<sub>3</sub>Si- oder <sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>Si-Funktionalitäten bietet die Me<sub>3</sub>Si-Gruppe nicht genügend Schutz gegenüber einer Koordination des in der Reaktionslösung vorhandenen CuI an die C–C-Dreifachbindungen. Dadurch erscheint eine Transmetallierung vom Silizium zum Kupfer wahrscheinlich und Homokupplungsreaktionen des gebildeten Diethinylfumarats können somit nicht wirkungsvoll unterbunden werden. Diese unerwünschte Nebenreaktion wird als Grund für die ungenügenden Ausbeuten angesehen. Durch die Halbierung der CuI-Äquivalente (Äquiv.) von 8 mol% auf 4 mol% bei der Durchführung dieser Reaktion konnte nur eine unwesentliche Erhöhung der Ausbeute auf 55% festgestellt werden. Deswegen wurde in Betracht gezogen, die Reaktion ohne CuI durchzuführen. Unlängst sind verschiedene kupferfreie *Sonogashira*-Reaktionen beschrieben worden. Industrielle Anwendungen verfolgen vor allem das Ziel, durch die Vermeidung von Kupfersalzen als Cokatalysator Kosten einzusparen [163]. Im Bereich der akademischen Forschung war man darauf bedacht, das Syntheseprotokoll zu vereinfachen und ungewünschte Acetylen–Acetylen-Homokupplungen zu vermeiden [162]. Grossen Nutzen bieten kupferfreie Bedingungen auch bei Kupplungsreaktionen von Alkin-substituierten Porphyrinen, da so die freien Porphyrinbasen miteinander reagieren können [164]. In Anlehnung an diese Untersuchungen wurde versucht, **34** via kupferfreier *Sonogashira*-Reaktionsbedingungen aus **33** darzustellen.

Dazu wurden die Reagenzien bis auf die Nichtberücksichtigung von CuI im gleichen Verhältnis wie bisher eingesetzt. Nach drei Stunden unter Rückfluss zeigte eine Reaktionskontrolle mittels Dünnschichtchromatografie (DC) das gleiche Ergebnis wie bei einer herkömmlichen Kupplung, und die Reaktion wurde abgebrochen. Allerdings konnte nach der Aufarbeitung kein Produkt erhalten werden. Die Daten der NMR-Spektroskopie und der Massenspektrometrie lassen keinen eindeutigen Schluss zu, weisen aber auf die Bildung einer polymeren Verbindung hin. In einem weiteren Versuch wurde als Lösungsmittel reines Triethylamin verwendet. Eine DC-Kontrolle nach drei Stunden Reaktionszeit zeigte wiederum ein analoges Ergebnis zu der herkömmlichen Reaktion und wurde somit abgebrochen. Nach Aufarbeitung konnten 29% des gewünschten Produktes gewonnen werden. Zusätzlich konnte mengenmässig eine nahezu gleich grosse Mischfraktion isoliert werden, deren NMR-spektroskopische Analyse auf mit **34** verwandte Verbindungen hinweist, die entweder

## 2. Diethynylethen – der Baustein zur Darstellung von PTA-Oligomeren

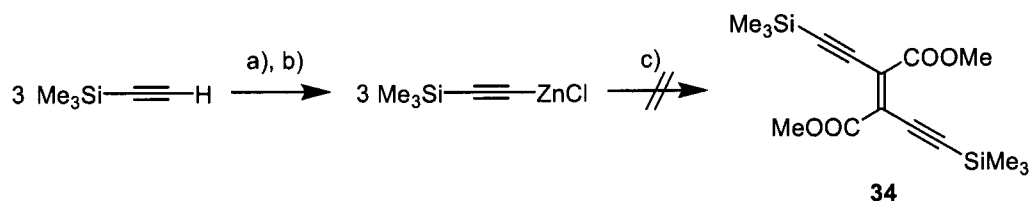
einen entschützten Alkinterminus aufweisen oder denen eine vollständige Alkingruppe fehlt.

Auf weitergehende Untersuchungen zur Erstellung eines erfolgreichen Syntheseprotokolls zur kupferfreien *Sonogashira*-Reaktion wurde verzichtet. Statt dessen wurde die Synthese von **34** durch die Verwendung von Metallacetylidien angestrebt. *Anthony* und Mitarbeiter haben dieses Konzept erfolgreich bei der Darstellung von Bis(trimethylsilylethynyl)naphthalin **37** und -anthrazen **38** eingesetzt, indem sie die bromfunktionalisierten Aromaten mit Zinkacetylidien umsetzten (*Schema 2.3*) [165].



*Schema 2.3:* Pd-katalysierte Darstellung von Bis(trimethylsilylethynyl)naphthalin und -anthrazen durch Zinkacetylide. a) Me<sub>3</sub>SiC≡CZnCl, [Pd(dppf)Cl<sub>2</sub>], THF, - 78 bis 65 °C. dppf = Bis(diphenylphosphino)ferrocen.

Um die Gesamtausbeute der DEE-Monomersynthese zu optimieren, wurde diese Methode auf die Darstellung des Bis(trimethylsilylethynyl)fumarsäureester **34** angewendet (*Schema 2.4*).



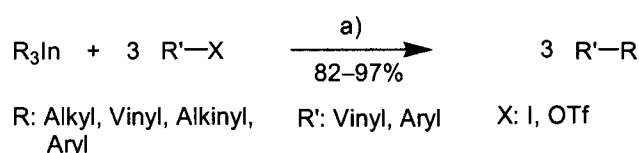
*Schema 2.4:* Versuch zur Darstellung von **34** mittels Anwendung von Zinkacetylidien. a) 3.1 Äquiv. <sup>n</sup>BuLi, THF, - 78 °C; b) 3.6 Äquiv. ZnCl<sub>2</sub>, 25 °C; c) 1 Äquiv. **33**, 0.02 Äquiv. [Pd(dppf)Cl<sub>2</sub>], 65 °C, 20 h. <sup>n</sup>BuLi = <sup>n</sup>Butyllithium.

Die Zinkacetylide wurden aus den entsprechenden Organolithiumverbindungen durch Transmetallierung mit Zinkchlorid gewonnen. Danach wurden der Dibromfumarsäureester **33** sowie [Pd(dppf)Cl<sub>2</sub>] hinzugefügt und 20 h auf 65 °C erhitzt. Trotz säulenchromatografischer Aufarbeitung konnte nur ein nicht separierbares Substanzgemisch erhalten werden. Die Massenbilanz dieser Reaktion

## 2. Diethinylethen – der Baustein zur Darstellung von PTA-Oligomeren

lag bei nur 27%, womit von einer Optimierung dieser Synthesemethode abgesehen wurde.

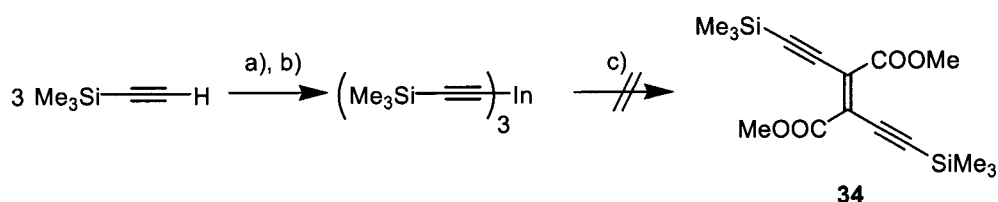
Vor kurzem ist eine weitere Pd(0)-katalysierte Kreuzkupplungsreaktion publiziert worden, bei der Organoindiumverbindungen mit Vinyl- und Aryltriflaten beziehungsweise -iodiden umgesetzt werden (*Schema 2.5*) [166, 167].



*Schema 2.5:* Pd-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen von Triorganoindiumverbindungen mit Vinyl- und Aryltriflaten oder -iodiden. a) Pd-Katalysator, THF,  $\Delta$ .

Bei dieser neuartigen Kreuzkupplungsmethode werden die Triorganoindiumverbindungen ebenfalls aus ihren korrespondierenden Organolithium- oder -magnesiumverbindungen durch Reaktion mit Indiumtrichlorid gewonnen. Die Kupplungsreaktionen zeichnen sich durch exzellente Ausbeuten und hohe Chemoselektivität aus. Alle drei an das Metall gebundenen organischen Gruppen werden bei den beschriebenen Reaktionen transferiert. Des Weiteren ist es mit dieser Methode möglich, Arylchloride unter Ni-Katalyse umzusetzen.

Die grosse Einsatzbreite und Selektivität dieser Methode liessen es sinnvoll erscheinen, sie auf die Darstellung des Bis(trimethylethynylsilyl)fumarsäureesters **34** anzuwenden (*Schema 2.6*).



*Schema 2.6:* Versuch zur Darstellung von **34** mittels Anwendung von Indiumacetylid. a) 3.6 Äquiv.  $n\text{-BuLi}$ , THF,  $-78$  bis  $25$   $^\circ\text{C}$ ; b) 1.0 Äquiv.  $\text{InCl}_3$ ,  $-78$  bis  $25$   $^\circ\text{C}$ ; c) 1.0 Äquiv. **33**, 0.1 Äquiv.  $[\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2]$ ,  $65$   $^\circ\text{C}$ , 20 h.

Die Vorgehensweise war analog zu der Reaktion mit Zinkacetylid. Trimethylsilylacetylen wurde zunächst lithiiert und anschliessend durch Zugabe von  $\text{InCl}_3$  transmetalliert. Nach der Zugabe von **33** und des Pd-Katalysators wurde 20 h unter Rückfluss gerührt. Ebenso wie das Experiment mit Zinkacetylid zur Darstellung von **34** führte dieser Versuch mit einem indiumsubstituierten Acetylen nicht zur

## 2. Diethynylethen – der Baustein zur Darstellung von PTA-Oligomeren

---

Bildung des gewünschten Produktes. Nach Aufarbeitung der Reaktion konnte nur ein nicht separierbares Substanzgemisch erhalten werden.

Abschliessend lässt sich also feststellen, dass bisher keine Synthesestrategie gefunden werden konnte, die zur Überwindung des Engpasses bei der Darstellung von **34** beigetragen hätte.

Die Umsetzung von **34** mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBALH) führte zur Bildung des Diols **35**, welches im Anschluss mit *tert*-Butyldimethylsilylchlorid geschützt wurde. Das so generierte tetrasilylsubstituierte DEE-Monomer **36** konnte sowohl durch die Anwendung von 1 N NaOH-Lösung in MeOH/THF als auch mittels K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in dem selben Lösungsmittel nahezu quantitativ entschützt werden. Die Darstellung von **31** aus **29** wurde durch selektive Deprotonierung eines Alkinterminus mit <sup>n</sup>Butyllithium (<sup>n</sup>BuLi) oder Lithiumdiisopropylamin (LDA) und direktem Abfangen mit Me<sub>3</sub>SiCl realisiert. Die gleiche Vorgehensweise wurde zunächst auch zur Bildung von **32** eingesetzt. **31** wurde mit <sup>n</sup>BuLi behandelt und das intermediär gebildete Li-Acetylid durch Addition von Brom umgesetzt. Allerdings konnte auf diesem Wege nie eine Ausbeute von deutlich mehr als 50% erzielt werden. Deswegen wurde eine andere Variante gewählt, in der **31** in Gegenwart von AgNO<sub>3</sub> mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) unter Lichtausschluss zur Reaktion gebracht wurde. Diese Vorgehensweise führte zur selektiven Bildung von **32** in einer exzellenten Ausbeute von 91%. Versuche, **32** mit dieser Methode direkt aus **36** zu generieren, verliefen immer unter Bildung von Substanzgemischen, die aus dem Edukt, **32** und dem korrespondierenden dibromierten Produkt bestanden.

Trotz des signifikanten Engpasses dieses Syntheseweges, der in der niedrigen Ausbeute der *Sonogashira*-Reaktion zur Generierung von **34** begründet liegt, lassen sich die gewünschten Monomerbausteine **31** und **32** in zufriedenstellenden Gesamtausbeuten von 34% beziehungsweise 31% und in angemessener Zeit darstellen.

Seite Leer /  
Blank leaf

---

### **3. Modulation der $\pi$ -Elektronenkonjugation in Oligo(triacetylen)en**

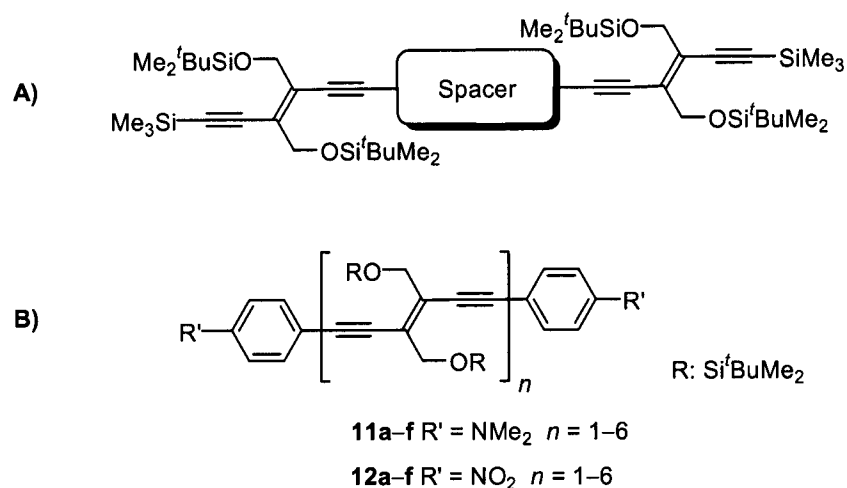
---

**Seite Leer /  
Blank leaf**

### 3.1 Einleitung

Die einzigartigen physikalischen Eigenschaften von  $\pi$ -konjugierten Systemen wie elektrochemisches Verhalten, optische Absorption oder Fluoreszenz rühren von der Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen über eine grosse Zahl sich wiederholender Monomereinheiten her. Es ist daher von grossem Interesse, diese Zusammenhänge detailliert zu verstehen, um zukünftig, von diesem Wissen profitierend, funktionelle organische Materialien mit massgeschneiderten Eigenschaften herstellen zu können.

Eine Möglichkeit, die  $\pi$ -Elektronenkonjugation von Oligo(triacetylen)en zu beeinflussen, besteht in dem Einbau von aromatischen Chromophoren zwischen zwei DEE-Monomere (*Abbildung 3.1, A*). Sie wirken als starre Brückenelemente und erlauben somit einerseits die Erhaltung der linearen  $\pi$ -konjugierten Struktur und andererseits die Elektronenbeweglichkeit entlang des konjugierten Rückgrats [108]. Eine weitere Möglichkeit zur Modulation der  $\pi$ -Elektronendelokalisierung ist die terminale Funktionalisierung von Oligo(triacetylen)en mit Elektronendonoren beziehungsweise -akzeptoren (*Abbildung 3.1, B*). Hierbei wird das nicht-aromatische  $\pi$ -konjugierte Rückgrat der DEE-Oligomere nicht unterbrochen, sondern dient hingegen als elektronischer Vermittler zwischen den aromatischen Endgruppen [102].



*Abbildung 3.1:* Modulation der  $\pi$ -Elektronenkonjugation in Oligo(triacetylen)en. **A)** Einbau von aromatischen Systemen [108]; **B)** Terminale Funktionalisierung mit Elektronendonoren beziehungsweise -akzeptorgruppen [102].



## 3.2 Darstellung von Hybrid-DEE-Trimeren

### 3.2.1 Einleitung

Die Kombination von DEE-Komponenten mit anderen interessanten  $\pi$ -konjugierten Bausteinen zielt auf die Konstruktion von Hybrid-Materialien hin, die im Idealfall erhöhte nicht-lineare optische (NLO-) oder Lumineszenzeigenschaften besitzen. DEE-Homo-Oligomere weisen mit wachsender Kettenlänge steigende NLO-Eigenschaften 3. Ordnung auf. Im Gegensatz dazu zeigen sie aber nahezu keine Fluoreszenz [108]. Die Einführung von aromatischen Spacern hat möglicherweise Einfluss sowohl auf die linearen als auch auf die nicht-linearen optischen Eigenschaften. Obwohl organische NLO-Materialien im Vergleich zu anorganischen Verbindungen generell höhere Quantenausbeuten besitzen, ist ihre Einsetzbarkeit häufig durch eine aufgrund der ausgedehnten  $\pi$ -Konjugation ausgeprägte Rotverschiebung ihrer Absorptionsmaxima vom UV- in den sichtbaren Bereich limitiert. In Publikationen aus der jüngeren Vergangenheit wurde aufgezeigt, dass ein partieller Unterbruch der Konjugation in linearen  $\pi$ -Systemen, zum Beispiel durch geeignete Spacer zu guten NLO-Eigenschaften führt, ohne dass sich gleichzeitig die Absorptionsmaxima bis in den sichtbaren Bereich erstrecken [168, 169]. So wurden benzoide Spacermoleküle zwischen die DEE-Einheiten eingebaut, um so die Gesamt- $\pi$ -Elektronendelokalisierung durch die Konkurrenz mit der lokalen Spacer-Eigenaromatizität zu verringern.

Eine vorhergehende Studie hat gezeigt, dass die  $\pi$ -Konjugation in DEE-Oligomeren durch Insertion von zentralen Spacern moduliert werden kann [108]. Eine Reihe aus zehn Hybrid-Trimeren **19a–j** wurde dazu mittels Einführung von aromatischen Chromophoren synthetisiert und deren Eigenschaften mit denen des DEE-Dimers **39** und des Trimers **40** verglichen. Die elektronischen Eigenschaften der aromatischen Einheiten erstreckten sich von elektronenarm bis elektronenreich (*Abbildung 3.2*).

### 3. Modulation der $\pi$ -Elektronenkongjugation in Oligo(triacetylen)en

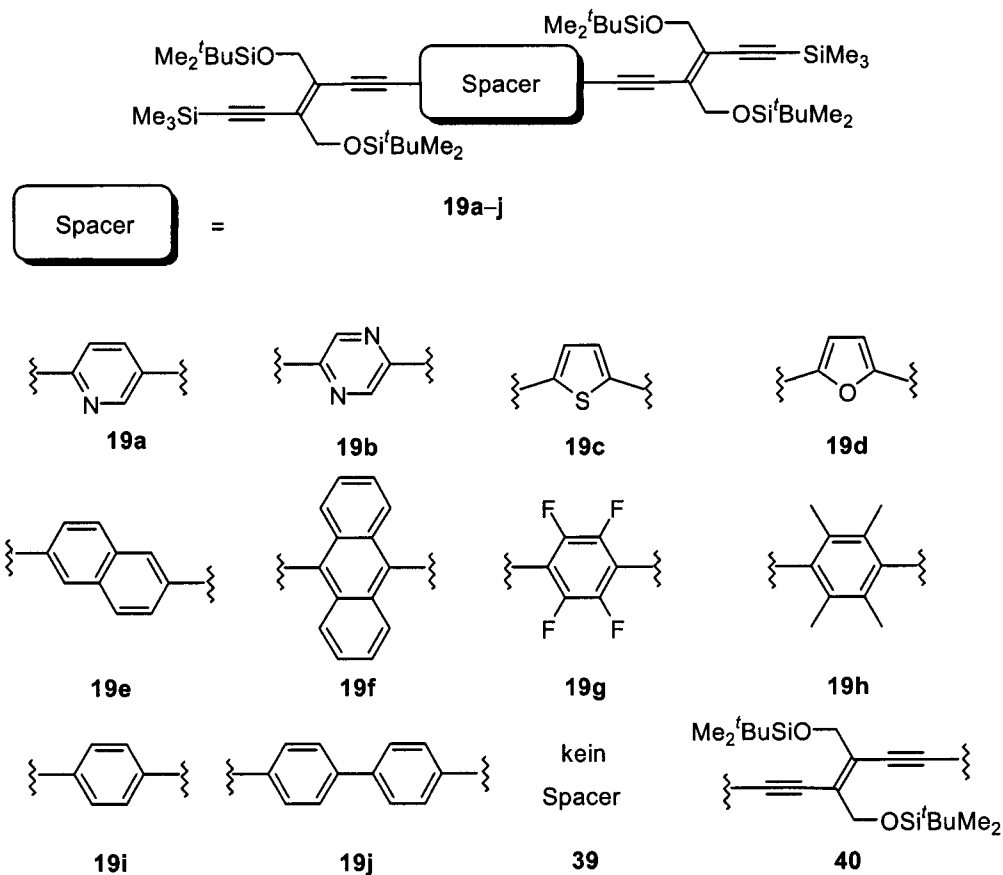


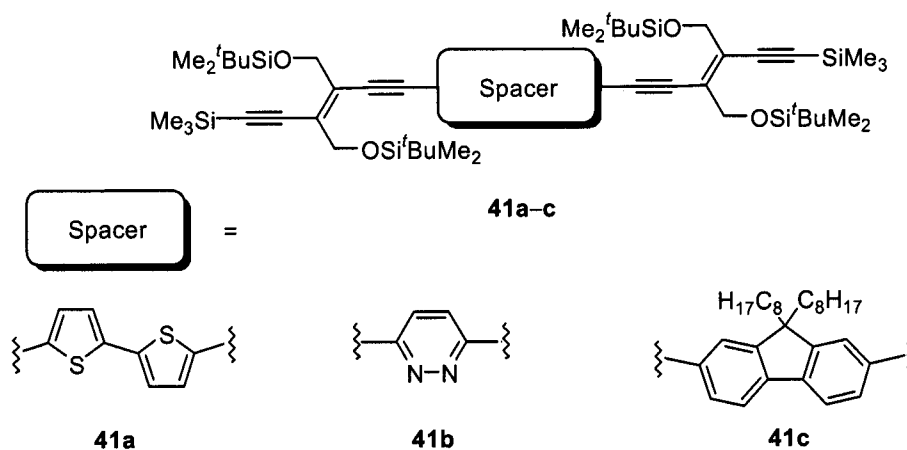
Abbildung 3.2: DEE-Homo-Oligomere **39** und **40** und die erste Reihe von Hybrid-DEE-Trimeren **19a-j**, dargestellt durch formale Insertion von aromatischen Spacern zwischen zwei DEE-Monomeren [108].

Anhand von UV/Vis-Studien konnte gezeigt werden, dass das Ausmaß der  $\pi$ -Elektronendelokalisierung dieser Hybrid-Oligomere stark vom aromatischen Charakter der Spacermoleküle abhängig ist. Die längstwelligen Absorptionsmaxima  $\lambda_{\text{max}}$ , welche als Kriterien für die  $\pi$ -Elektronendelokalisation herangezogen wurden, sind umso stärker zur höheren Energien verschoben, je ausgeprägter die Eigenaromatizität des jeweiligen Spacers ist. Elektrochemische Studien mittels zyklischer (CV) und Scheibenrotations-Voltametrie (RDV) bestätigten diesen Befund. Alle untersuchten Hybrid-Oligomere demonstrierten eine markante Fluoreszenz mit hohen Quantenausbeuten. Da das reine DEE-Dimer **39** und das Trimer **40** nur schwache Emissionen erkennen lassen, muss dieser Anstieg der Fluoreszenz hauptsächlich auf den Einbau der Spacermoleküle zurückgeführt werden.

Um diese Untersuchungen und damit das Verständnis der hier vorliegenden Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zu vertiefen, wurde eine weitere kleine Serie von Hybrid-DEE-Trimeren **41a-c** synthetisiert. Dabei wurden elektronenreiche (Bithiophen

### 3. Modulation der $\pi$ -Elektronenkonjugation in Oligo(triacetylen)en

(**41a**)), elektronenarme (Pyridazin (**41b**)) und benzoide (Fluoren (**41c**)) Spacer eingesetzt (*Abbildung 3.3*).



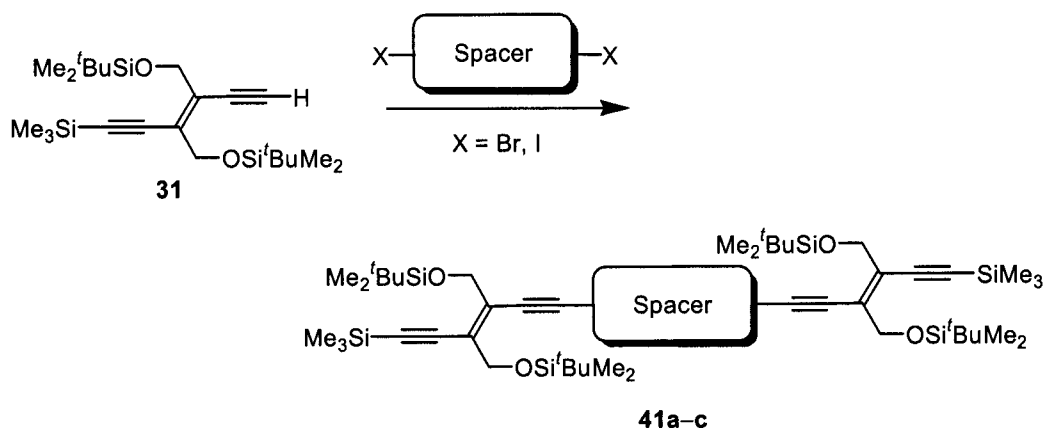
*Abbildung 3.3*: Spacer-Komponenten zur Darstellung der DEE-Hybrid-Systeme **41a-c**.

#### 3.2.2 Synthese

Die Darstellung der Hybrid-Oligo(triacetylene) **41a-c** erfolgte durch Pd(0)-katalysierte *Sonogashira*-Reaktionen, in denen 2.0–2.4 Äquiv. monogeschütztes DEE-Monomer **31** mit jeweils 1 Äquiv. der dihalogenierten Spacerverbindungen **42–44** umgesetzt wurden (*Schema 3.1*). Die einzelnen Reaktionsbedingungen sind in *Tabelle 3.1* beschrieben. Die Ausbeuten variierten zwischen 27% für die Umsetzung mit 3,6-Diodpyridazin **43** und 85% für die Reaktion mit dem Fluorenderivat **44**. Die niedrige Ausbeute im Fall der Kupplung von **31** mit 3,6-Diodpyridazin **43** ist nicht auf eine unvollständig abgelaufene Reaktion zurückzuführen, sondern vielmehr auf die schwierige Aufarbeitung. Eine weitere Besonderheit zeigte die Kupplung zwischen **31** und dem Fluorenderivat **44**. Wie bei den *Sonogashira*-Reaktionen der beiden anderen Spacermoleküle wurde die Reaktionslösung dieser beiden Komponenten ebenfalls mittels *Freeze-Pump-Thaw*-Verfahren von störendem Sauerstoff befreit. Allerdings konnte bei jedem durchgeführten Experiment unter diesen Bedingungen nach 20 h Reaktionszeit neben den Ausgangssubstanzen nur das DEE-Dimer **39** isoliert werden, welches durch oxidative Homokupplung gebildet wurde. Daraufhin wurde das Verfahren zur Entfernung des Sauerstoffs auf Durchleiten von Ar und Behandlung mit Ultraschall umgestellt, worauf die Reaktion

### 3. Modulation der $\pi$ -Elektronenkonjugation in Oligo(triacetylen)en

wie erwartet ablief. Bei allen durchgeführten Kupplungsreaktionen wurde aufgrund der Homokupplung von **31** als Nebenprodukt *ca.* 5–10% DEE-Dimer **39** erhalten. Die neuen Hybrid-Oligomere wurden als licht- und luftstabile Feststoffe isoliert, die ohne Zersetzung schmelzen.



Schema 3.1: Generelle Darstellungsmethode der Hybrid-Systeme **41a-c** durch *Sonogashira*-Kreuzkupplungsreaktion.

Tabelle 3.1: Detaillierte Reaktionsbedingungen zur Darstellung der Hybrid-DEE-Trimere **41a-c**.

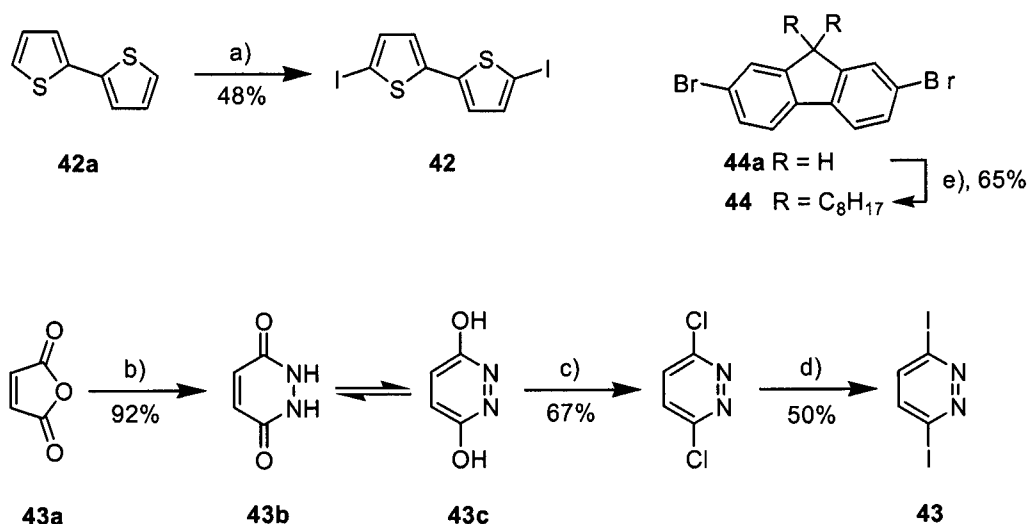
Hybrid-DEE	X-Spacer-X <sup>c)</sup>	Reaktionsbedingungen	Ausbeute / %
<b>41a</b> <sup>a)</sup>	<b>42</b>	0.03 Äquiv. [Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ], 0.07 Äquiv. CuI, PhMe/Et <sub>3</sub> N, 60 °C, 48 h	52
<b>41b</b> <sup>a)</sup>	<b>43</b>	0.05 Äquiv. [Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ], 0.06 Äquiv. CuI, THF/ <sup>i</sup> PrNH <sub>2</sub> , 60 °C, 21 h	27
<b>41c</b> <sup>b)</sup>	<b>44</b>	0.012 Äquiv. [Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ], 0.024 Äquiv. CuI, Et <sub>3</sub> N, 70 °C, 23 h	85

<sup>a)</sup> 2.0 Äquiv.; <sup>b)</sup> 2.4 Äquiv.; <sup>c)</sup> 1.0 Äquiv.

Die Synthese des monogeschützten DEE-Monomers **31** ist bereits in *Kapitel 2.1* beschrieben worden. Die Darstellung der halogenierten Spacerkomponenten erfolgte nach literaturbekannten Methoden und ist im *Schema 3.2* gezeigt. Das 5,5'-Diod-2,2'-bithiophen (**42**) wurde durch Iodierung von käuflich zu erhaltendem 2,2'-Bithiophen (**42a**) unter Verwendung von HgO und Iod in Benzol erhalten [170]. 3,6-Diodpyridazin (**43**) wurde ausgehend von Maleinsäureanhydrid (**43a**) synthetisiert. Eine Umsetzung mit Hydrazindihydrochlorid führte zur Bildung der im Gleichgewicht stehenden Verbindungen Maleinsäurehydrazid (**43b**) und 3,6-

### 3. Modulation der $\pi$ -Elektronenkongjugation in Oligo(triacetylen)en

Pyridazindiol (**43c**). Zwei aufeinanderfolgende aromatische nucleophile Substitutionen mit  $\text{POCl}_3$  und Iodmonochlorid in 55%iger HI-Lösung ergaben dann das gewünschte Produkt **43** [171, 172]. Als reiner Kohlenwasserstoffaromat wurde 2,7-Dibrom-9,9'-dioctylfluoren **44** durch Dialkylierung von 2,7-Dibromfluoren **44a** erhalten [173, 174].



Schema 3.2: Darstellung der Spacerkomponenten. a)  $\text{HgO}$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 0 bis 25 °C, 24 h; b)  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , 100 °C, 3 h; c)  $\text{POCl}_3$ ,  $\Delta$ , 5 h; d)  $\text{ICl}$ , HI (55% in  $\text{H}_2\text{O}$ ), 70 °C, 24 h; e)  $\text{NaOH}$ -Lösung (50% in  $\text{H}_2\text{O}$ ),  $\text{PhCH}_2\text{NEt}_3\text{Cl}$ ,  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$ ,  $\text{Me}_2\text{SO}$ , 25 °C, 2 h.

#### 3.2.3 UV/Vis-Studien der Hybrid-DEE-Trimere

Die UV/Vis-Spektren der Hybrid-DEE-Trimere **41a–c** wurden bei 25 °C in  $\text{CHCl}_3$  aufgenommen, und die erhaltenen Daten sind in *Tabelle 3.2* aufgelistet. Die Spektren sind in *Abbildung 3.4* zusammen mit denen des DEE-Dimers **39** und des DEE-Trimers **40** dargestellt.

Der Wechsel vom DEE-Dimer **39** zum DEE-Trimer **40** produziert eine starke bathochrome Verschiebung des langstwelligen Absorptionsmaximums von  $\lambda_{\text{max}} = 376$  nm für das Dimer **39** auf  $\lambda_{\text{max}} = 407$  nm für das Trimer **40**, was in Übereinstimmung mit der grösseren  $\pi$ -Elektronendelokalisation entlang des verlängerten Rückgrats steht. Das gleiche Verhalten konnte für die Insertion des elektronenreichen heterozyklischen Spacers 5,5'-Diodbithiophen **42** beobachtet werden. Das langstwellige Absorptionsmaximum seines korrespondierenden Hybrid-Trimers **41a** wird bei  $\lambda_{\text{max}} = 442$  nm gefunden und weist damit im Vergleich sowohl zum DEE-

### 3. Modulation der $\pi$ -Elektronenkonjugation in Oligo(triacetylen)en

Dimer **39** als auch zum DEE-Trimer **40** eine signifikante bathochrome Verschiebung auf. Die mit **41a** verwandte Verbindung **19c** (Abbildung 3.2), die anstelle des Bithiophens nur Thiophen beinhaltet, hat ihr längstwelliges Absorptionsmaximum  $\lambda_{\max}$  bei 404 nm [108]. Etwa die gleiche Differenz lässt sich bei Betrachtung der Endabsorptionen  $\lambda_{\text{End}}$  dieser beiden Moleküle erkennen. Während die Endabsorption des Thiophenderivats **19c** bei 450 nm liegt, erkennt man für **41a** einen Wert von 490 nm. Diese bedeutende bathochrome Verschiebung deutet auf die ausgeprägte Fähigkeit des Bithiophenspacers **42** hin, die  $\pi$ -Elektronenkonjugation zu übertragen.

Tabelle 3.2: UV/Vis- und Fluoreszenzdaten der Hybrid-DEE-Trimere **41a-c**. Als Vergleich dienen die Daten der DEE-Oligomere **39** und **40** und der Hybrid-DEE-Trimere **19c** und **19b**. Die Spektren wurden bei 25 °C in CHCl<sub>3</sub> gemessen.

Verbindung	$\lambda_{\max} / \text{nm}^{\text{a}}$ ( $\epsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) <sup>b</sup>	$\lambda_{\text{End}} / \text{nm}^{\text{c}}$	$\lambda_{\text{exc}} / \text{nm}^{\text{d}}$ ( $\epsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) <sup>b</sup>	$\lambda_{\text{em}} / \text{nm}^{\text{e}}$	$\Phi_{\text{F}}^{\text{f}}$
<b>39</b> <sup>g</sup>	376 ( <i>sh</i> , 24700)	415	356 (25300)	425	0.01
<b>40</b> <sup>g</sup>	407 ( <i>sh</i> , 36700)	460	356 (31800)	399, 440	0.01
<b>19b</b> <sup>g</sup>	392 ( <i>sh</i> , 41900)	480	356 (39800)	427	0.65
<b>19c</b> <sup>g</sup>	404 ( <i>sh</i> , 32400)	450	356 (32400)	430, 454	0.21
<b>41a</b>	442 ( <i>sh</i> , 15700)	490	350 (12700)	472	0.13
<b>41b</b>	372 ( <i>sh</i> , 31900)	420	—	—	—
<b>41c</b>	393 ( <i>sh</i> , 46500)	440	350 (39900)	409	0.39

<sup>a</sup>) Experimentell ermitteltes längstwelliges Absorptionmaximum; <sup>b</sup>) molarer Extinktionskoeffizient; <sup>c</sup>) Endabsorption; <sup>d</sup>) Anregungswellenlänge; <sup>e</sup>) Fluoreszenzemissionsbande; <sup>f</sup>) Fluoreszenzquantenausbeute (Standard: Anthrazen,  $\Phi_{\text{F}} = 0.33$  in Hexan, [175]); <sup>g</sup>) Daten entnommen aus [108].

Das längstwellige Absorptionmaximum  $\lambda_{\max}$  von **41c** wird bei 393 nm detektiert, womit sein Wert zwischen den längstwelligen Absorptionen des DEE-Dimers **39** (376 nm) und des DEE-Trimers **40** (407 nm) liegt [108]. Folglich führt die Insertion des Fluorens **44** nicht zu einer vergleichbaren Ausdehnung der  $\pi$ -Elektronenkonjugation. Allerdings hat der Einbau von **44** einen grösseren molaren Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  von **41c** im Verhältnis zum DEE-Dimer **39** und zum DEE-Trimer **40** zur Folge. Es ist hier klar ersichtlich, dass ein Kohlenwasserstoffaromat aufgrund seiner ausgeprägten Eigenaromatizität weniger effektiv die  $\pi$ -

### 3. Modulation der $\pi$ -Elektronenkonjugation in Oligo(triacetylen)en

Elektronendelokalisierung gewährleistet als eine zusätzliche DEE-Einheit oder ein elektronenreicher Heteroaromat.

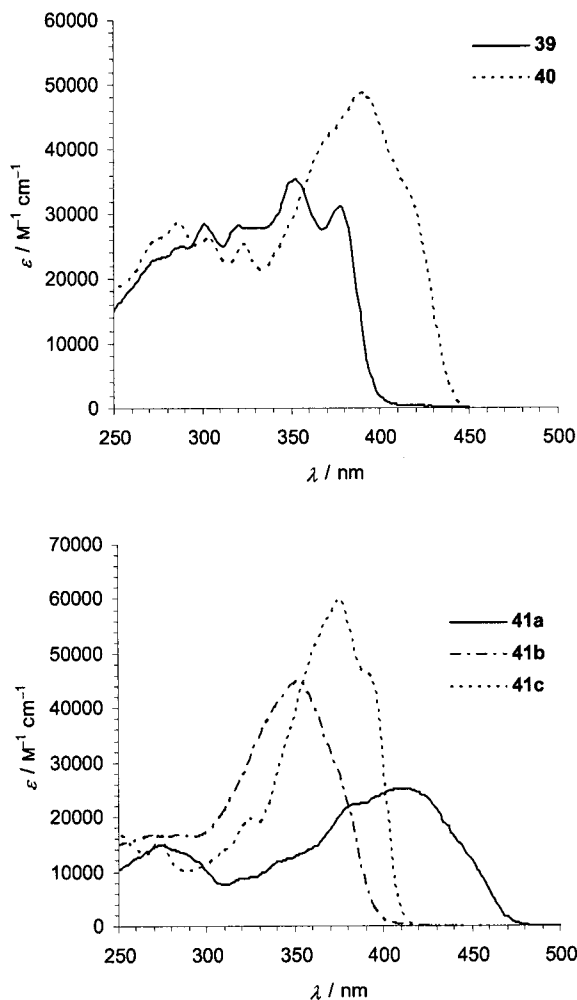


Abbildung 3.4: UV/Vis-Spektren der DEE-Oligomere **39** und **40** und der Hybrid-DEE-Trimere **41a–c**, aufgenommen in  $\text{CHCl}_3$  bei  $25^\circ\text{C}$ .

Die Insertion des Stickstoffheterozyklus **43** ergab für die Hybrid-Verbindung **41b** ein  $\lambda_{\text{max}}$  von 372 nm und für die Endabsorption  $\lambda_{\text{End}}$  einen Wert von 420 nm. Wird anstelle des 1,2-Diazins **43** ein 1,4-Pyrazin (vergleiche Verbindung **19b**, *Abbildung 3.2*) eingebaut, so wird das längstwellige Absorptionsmaximum  $\lambda_{\text{max}}$  bei 392 nm und die Endabsorption  $\lambda_{\text{End}}$  bei 450 nm detektiert [108]. Die  $\pi$ -Elektronenkonjugation wird also besser durch 1,4- als durch 1,2-Diazine gewährleistet. Die Protonierung von **41b** mit 2 M HCl-Lösung in  $\text{Et}_2\text{O}$  erzeugte eine bathochrome Verschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximums  $\lambda_{\text{max}}$  um 48 nm. Da diese Verschiebung

allerdings nicht reversibel war, muss von einer Zersetzung der Substanz ausgegangen werden [176].

#### 3.2.4 Fluoreszenz-Studien der Hybrid-DEE-Trimere

Die Fluoreszenz-Spektren der Hybrid-Trimere **41a–c** wurden in  $\text{CHCl}_3$  bei 25 °C aufgenommen. Die Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute erfolgte relativ zur Emission von Anthrazen in Hexan ( $\Phi_F = 0.33$ ) (Tabelle 3.2) [175].

Im Gegensatz zum DEE-Dimer **39** und zum DEE-Trimer **40**, die nur sehr schwache Emissionen zeigen [108], fluoreszieren die DEE-Hybrid-Trimere **41a** und **41c**. Dieses Verhalten bestätigt die Ergebnisse der früheren Untersuchung und wird auf den Einbau der aromatischen Spacermoleküle in das  $\pi$ -konjugierte Rückgrat zurückgeführt [108]. Dahingegen zeigt das Hybrid-Trimer **41b** keine Fluoreszenz.

Im Vergleich mit Thiophen zeigt 5,5'-Diodbithiophen **42** ein analoges Verhalten. Beide Aromaten sind für sich genommen nicht fluoreszent. Werden sie aber als Spacer zwischen zwei DEE-Einheiten inseriert, so zeigen die gebildeten Hybrid-Verbindungen Emissionen von etwa gleicher Größenordnung. Während für das Thiophen-verbrückte Hybrid-DEE-Trimer **19c** (Abbildung 3.2) ein Wert von  $\Phi_F = 0.21$  (Tabelle 3.2) [108] bestimmt wurde, beträgt die Fluoreszenzquantenausbeute von **41a**  $\Phi_F = 0.13$  (Tabelle 3.2). Da Fluoreszenz generell bei starren Molekülen begünstigt wird, ist dieser Unterschied nachvollziehbar, da bei **41a** eine zusätzliche Rotationsmöglichkeit um die Thiophen–Thiophen-Bindung gegeben ist.

Der Einbau der Fluorenkomponente **44** zwischen zwei DEE-Monomere resultiert in einer Fluoreszenzquantenausbeute von  $\Phi_F = 0.39$  für Verbindung **41c**. Dieser Wert ist in Anbetracht der Quantenausbeute von Fluoren, die nahezu 1 beträgt [177], erstaunlich niedrig. Der Vergleich mit dem Biphenyl-enthaltenden Hybrid-Dimer **19e** (Abbildung 3.1) [108] zeigt ebenso ein bemerkenswertes Ergebnis. Diese Verbindung hat eine Fluoreszenzquantenausbeute von  $\Phi_F = 0.73$ , wobei Biphenyl selbst nur einen Wert von 0.20 erreicht. Eigentlich wäre aufgrund der Rigidität des Fluoren-Spacers **44** ein solcher Wert für Verbindung **41c** zu erwarten gewesen. Umgekehrt wäre für das Biphenyl-Derivat **19e** aufgrund seiner freien Drehbarkeit eine deutlich niedrigere Quantenausbeute der Theorie nach wahrscheinlicher gewesen. Jedoch erfolgt in **41c** sehr wahrscheinlich eine wirksame vibratorische Desaktivierung des angeregten Singletzustands  $S_1$ , bedingt durch die beiden flexiblen Octylseitenketten.



Deutlich unterschiedliche Eigenschaften zeigen die Hybrid-DEE-Trimere, die durch die Insertion von Pyrazin (Verbindung **19b**, *Abbildung 3.2*) [108] und Pyridazin **43** synthetisiert wurden. Diese Differenzen, die auch schon im Absorptionsverhalten beobachtet wurden, setzen sich beim Emissionsverhalten fort. Für das Pyrazin-beinhaltende Hybrid-Trimer **19b** wurde in der vorangegangenen Studie eine Quantenausbeute von  $\Phi_f = 0.65$  ermittelt (*Tabelle 3.2*) [108]. Dahingegen ist die Verbindung **41b** nicht fluoreszent, womit sich ein dramatischer Einfluss der Position der Stickstoffatome in den Heterozyklen auf die Emissionseigenschaften der Hybrid-Trimere abzeichnet.

#### 3.2.5 Elektrochemische Studien der Hybrid-DEE-Trimere

Die Redox Eigenschaften der Hybrid-DEE-Trimere **41a–c** wurden sowohl mit zyklischer (CV) als auch mit Scheibenrotations-Voltametrie (RDV) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (+ 0.1 M  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ) mittels einer herkömmlichen Drei-Elektroden-Zelle bei 20 °C untersucht. Die Arbeitselektrode war eine Kohlenstoffscheibenelektrode mit 3 mm Durchmesser und die Gegenelektrode ein Platindraht. Als Referenzelektrode wurde eine Ag/AgCl-Elektrode ( $\text{H}_2\text{O}$ ) benutzt. Alle Redoxpotenziale sind in Bezug zum Ferrocen/Ferricinium- ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) Redoxpaar angegeben, welches als interner Standard verwendet wurde.

Die Insertion der Spacer **42–44** zieht im Vergleich zum DEE-Trimer **40** keine anodische Verschiebung des ersten Reduktionspotenzials für die Hybrid-Systeme nach sich (*Tabelle 3.3*). Damit werden die Ergebnisse der früheren Studie bestätigt [108].

Das erste Reduktionspotenzial des Pyridazin-Oligomers **41b** wird bei – 1.86 V detektiert. Dieses Hybrid-Trimer zeigt damit das gleiche Verhalten wie das DEE-Trimer **40** (– 1.88 V), und auch zum Pyrazin-verbrückten Hybrid-DEE-System **19b** (– 1.80 V) lässt sich nur ein geringer Unterschied feststellen [108].

### 3. Modulation der $\pi$ -Elektronenkonjugation in Oligo(triacetylen)en

Tabelle 3.3: Redoxdaten der Hybrid-DEE-Trimere **41a–c**. Als Vergleich dienen die Daten der DEE-Oligomere **39** und **40** sowie der Verbindungen **19b** und **19c**. Die Daten wurden bei 20 °C in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (+ 0.1 M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>) durch zyklische (CV) und Scheibenrotations-Voltammetrie (RDV) ermittelt.

Verbindung	CV <sup>a)</sup>			RDV <sup>b)</sup>	
	$E'_0 / V^{c)}$ ( $\Delta E_p / mV$ ) <sup>d)</sup>	$E_{pc} / V^{e)}$	$E_{pa} / V^{e)}$	$E_{1/2}^{red} / V$ Steig. / mV <sup>f)</sup>	$E_{1/2}^{ox} / V$ Steig. / mV <sup>f)</sup>
<b>39</b> <sup>g)</sup>	- 2.10 (130)	—	+ 1.29	- 2.12 (70)	—
<b>40</b> <sup>g)</sup>	- 1.88 (80)	- 2.09	+ 1.25	—	—
<b>19b</b> <sup>g)</sup>	- 1.80 (105)	- 2.20	—	- 1.83 (113)	—
<b>19c</b> <sup>g)</sup>	+ 1.04 (150)	- 2.16	—	- 2.32 (200)	+ 1.02 (71) + 1.37 (181)
<b>41a</b>	+ 0.80 (75)	- 2.12	+ 1.09	—	+ 0.78 (75) + 1.10 (110)
<b>41b</b>	- 1.86 (70)	- 2.15	—	nicht aufgelöst	—
<b>41c</b>	+ 1.05 (100)	- 2.35	—	nicht aufgelöst	+ 1.07 (65)

<sup>a)</sup> Potenziale vs. Ferrocen/Ferricinium (Fc/Fc<sup>+</sup>), Glaskohlenstoffelektrode in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + 0.1 M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>, Abtastgeschwindigkeit  $\nu = 0.1 \text{ Vs}^{-1}$ ; <sup>b)</sup> Potenziale vs. Ferrocen/Ferricinium (Fc/Fc<sup>+</sup>), rotierende Kohlscheibenelektrode in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + 0.1 M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>; <sup>c)</sup> formales Redoxpotenzial  $E'_0 = \frac{1}{2}(E_{pa} + E_{pc})$ , die Subskripte gehören zu den gemeinsamen Oxidations- und Reduktionsstufen; <sup>d)</sup> Peakpotenzialdifferenz  $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$ ; <sup>e)</sup> Peakpotenzial  $E_{pc}$  und  $E_{pa}$  für irreversible Reduktion beziehungsweise Oxidation; <sup>f)</sup> Steigung, logarithmische Analyse der Kurve durch Auftragung von  $E$  vs.  $\log[(I/I_{lim} - 1)]$ ; <sup>g)</sup> entnommen aus [108].

Das Erst-Reduktionspotenzial der Bithiophen-Verbindung **41a** entspricht mit einem Wert von  $E_{pc} = - 2.12 \text{ V}$  nahezu dem der Thiophen-enthaltenden Spacerverbindung **19c** ( $E_{pc} = - 2.16 \text{ V}$ ). Damit sind beide Verbindungen bei leicht negativerem Potenzial zu reduzieren als das DEE-Dimer **39**. Dessen erstes Reduktionspotenzial liegt bei  $E'_0 = - 2.10 \text{ V}$ . Bei dem Fluoren-enthaltenden Hybrid-System **41c** ist die Reduktion noch weniger begünstigt und wird bei  $E_{pc} = - 2.35 \text{ V}$  gemessen. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit den UV/Vis-Daten, die zeigen, dass eine wirksame Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen durch die Fluoren-Einheit nicht vermittelt wird. Die Hybrid-Systeme **41a** und **41c** zeigen jeweils einen auf die Spacer-Komponente beschränkten reversiblen Ein-Elektronen-Oxidationsschritt [178]. Dieser wurde für **41a** bei  $E'_0 = + 0.80 \text{ V}$  gemessen und ist damit um 240 mV kathodisch gegenüber dem des Thiophen-verbrückten Hybrid-DEE-Trimers **19c**

verschoben [108]. Die Fluoren-Verbindung **41c** wird bei  $E'_0 = +1.05$  V reversibel oxidiert.

#### 3.2.6 Zusammenfassung

Im Einklang mit der früheren Studie von Hybrid-DEE-Systemen konnte auch in dieser Untersuchung die Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften der untersuchten Verbindungen **41a–c** von der Natur der Spacer-Komponenten beobachtet werden.

Ein einheitlicher Trend ergab sich für die elektronischen Absorptionseigenschaften der Hybrid-Verbindungen. Die längstwellige Absorptionsbande  $\lambda_{\max}$  des Fluoren-enthaltenden Oligomers **41c** ist im Vergleich mit dem DEE-Trimer **40** aufgrund seiner ausgeprägten Eigenaromatizität ebenso hypsochrom verschoben wie das des elektronenarmen Pyridazin-Derivates **41b**. Demgegenüber wird der Wert für  $\lambda_{\max}$  von Verbindung **41b**, die einen elektronenreichen Bithiophen-Spacer enthält, bei 442 nm detektiert, was einer bathchromen Verschiebung von 35 nm gegenüber dem DEE-Trimer **40** entspricht.

Bei der Betrachtung des Redoxverhaltens zeigt sich, dass alle neuen Hybrid-Verbindungen bei negativerem Potenzial reduziert werden als das DEE-Trimer **40**, wobei die Verbindung **41c** aufgrund der ausgeprägten Resonanzstabilisierungsenergie seines Fluoren-Spacers den negativsten Wert aufweist.

Im Unterschied zur vorangegangenen Studie konnte der Einbau eines *N*-Heterozyklusses in der vorliegenden Arbeit keine emittierenden Eigenschaften für das korrespondierende Hybrid-DEE-Trimer **41b** hervorrufen, während die Verbindungen **41a** und **41c** Fluoreszenz zeigen.

Diese Arbeit zeigt in hervorragender Weise, wie durch strukturelle Veränderungen die physikalischen Eigenschaften von  $\pi$ -konjugierten Systemen modifiziert werden können. Andererseits wird hier am Fluoreszenzverhalten der neuen Hybrid-DEE-Trimere klar ersichtlich, dass bis zum vollkommenen Verständnis der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen dieser Verbindungen noch signifikante Fortschritte erzielt werden müssen.

### 3.3 *End-capped* DEE-Dimer oder ausgedehntes Tetrathiafulvalen?

#### 3.3.1 *Einleitung*

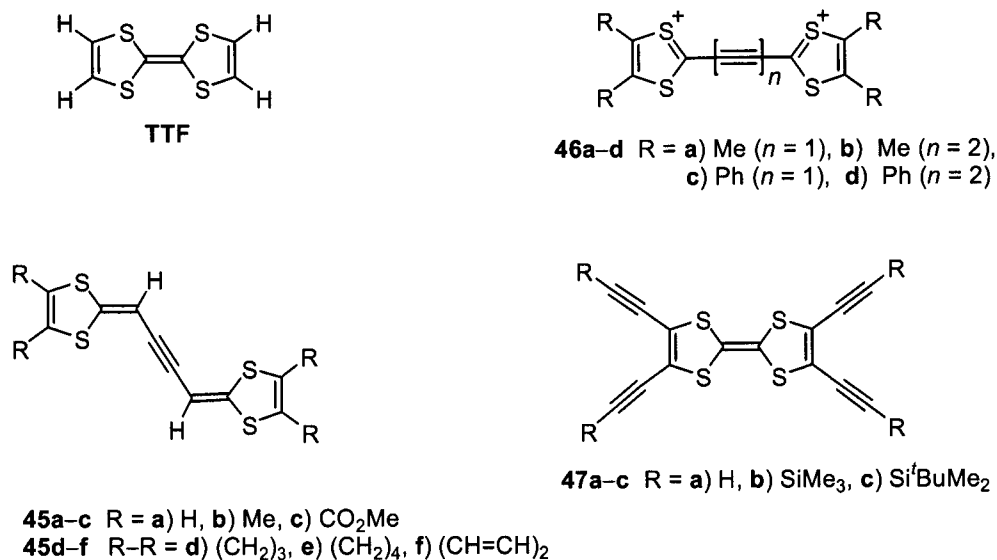
Tetrathiafulvalen (TTF) (*Abbildung 3.5*) und seine Derivate wurden ursprünglich synthetisiert, um bei der Entwicklung von elektrisch leitfähigen organischen Materialien als starke, reversible Zwei-Elektronendonatoren zu dienen. Inzwischen haben TTFs aufgrund dieser Eigenschaft nicht nur breite Anwendung im Bereich der Materialwissenschaften gefunden, sondern werden unter anderem als wichtige Bausteine in der Supramolekularen Chemie und im *crystal engineering* betrachtet. Des Weiteren ist von ihrer Anwendung als Katalysator in Radikalreaktionen, bei denen sie eine dem  $\text{SmI}_2$  ähnliche Reaktivität zeigen, berichtet worden [179-181].

$\pi$ -Konjugierte Polymere beziehungsweise Oligomere und TTF führen zu zwei getrennten Klassen von elektrisch leitfähigen Materialien, welche in der Vergangenheit voneinander unabhängig untersucht wurden [41, 182]. Molekulare Materialien basierend auf TTF sind generell durch die Bildung von Stapeln aus gemischt-valenten Donoren charakterisiert, die die Elektronendelokalisierung und Leitfähigkeit entlang der Überlappungsachse erlauben [183]. In dotierten Polymeren wie zum Beispiel Polythiophen hingegen, basiert die elektrische Leitfähigkeit sowohl auf intramolekularem Ladungstransport entlang des  $\pi$ -konjugierten Systems als auch auf intermolekularem Transport zwischen benachbarten Ketten [37]. Eine Vielzahl von Studien hat deutlich gezeigt, dass durch den Einbau von  $\pi$ -konjugierten Systemen zwischen die 1,3-Dithiol-Ringe die spezifischen Eigenschaften von  $\pi$ -konjugierten Oligomeren und TTF kombiniert werden können [181, 184]. Die Insertion von Alken-Spacern führte zu einer deutlich verbesserten Elektronenübertragung und hohen nicht-linearen optischen (NLO) Eigenschaften 2. Ordnung. Allerdings waren diese Effekte von erhöhter thermischer Instabilität begleitet [185-188]. Durch den Einbau von heteroaromatischen Ringen konnte dieser Nachteil umgangen werden, wobei gleichzeitig die elektronenschiebenden Eigenschaften verstärkt wurden.

Die bedeutenden Fortschritte in der Entwicklung von effizienten Synthesemethoden von acetylenischen Materialien haben inzwischen das Interesse auf ausgedehnte TTF-Derivate basierend auf acetylenischen Spacern gelenkt [78, 79]. Allerdings ist die Zahl der bisher veröffentlichten Arbeiten im Gegensatz zu den mannigfaltigen

### 3. Modulation der $\pi$ -Elektronenkonjugation in Oligo(triacetylen)en

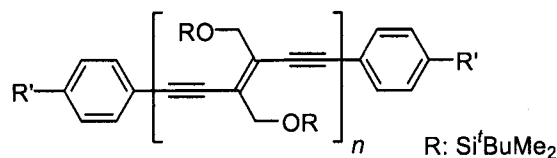
Literaturbeispielen Alken-verbrückter TTF-Derivate klein. Die ersten Derivate **45a–f** wurden von *Gorgues* und Mitarbeitern 1990 synthetisiert [189, 190] (*Abbildung 3.5*). Die Verbindungen **46a–d** konnten nur als Dikationen isoliert werden, da die kummulene neutrale Form instabil ist [191]. Die peralkinierten TTFs **47a–c** repräsentieren eine weitere Verbindungsklasse von funktionellen acetylenischen Materialien und wurden von *Rubin* und Mitarbeitern beschrieben [192]. *Yamamoto* und *Shimizu* stellten Polymere aus 2,6-diethinylierten TTF-Derivaten dar [193], und *Shimada* polymerisierte TTF-substituiertes Diacetylen im Festkörper [194].



*Abbildung 3.5:* Literaturbekannte acetylenische TTF-Derivate [189-194].

Eine frühere Studie untersuchte den Einfluss von terminalen elektronenschiebenden 4-*N,N*-Dimethylaminophenyl- (**D**) und elektronenziehenden 4-Nitrophenylsubstituenten (**A**) auf die  $\pi$ -Elektronenkonjugation von Oligo(triacetylen)en als Funktion der Kettenlänge (*Abbildung 3.6*) [102]. Dazu wurden zwei Serien von symmetrischen **D–D**/(**11a–f**) und **A–A**/(**12a–f**) funktionalisierten Oligomeren synthetisiert und umfassend charakterisiert.

### 3. Modulation der $\pi$ -Elektronenkonjugation in Oligo(triacetylen)en



**11a-f** R' = NMe<sub>2</sub> n = 1-6, ~18

**12a-f** R' = NO<sub>2</sub> n = 1-6, ~12

Abbildung 3.6: Symmetrische D-D/(11a-f) und A-A/(12a-f) funktionalisierte Oligo(triacetylene) [102].

Die Bestimmung der effektiven Konjugationslänge (EKL) anhand der elektrochemischen Reduktionspotenziale ergab sowohl für die D-D/(11a-f) als auch für die A-A/(12a-f)-Serie einen Wert von *ca.* 10 Monomeren, was dem der Silyl-endfunktionalisierten Oligo(triacetylene) entspricht. Der gleiche Wert wurde für die A-A-Oligomere 12a-f erhalten, wenn die Evaluierung mittels des längstwelligen Absorptionsmaximums  $\lambda_{\max}$  vorgenommen wurde. Im Gegensatz dazu ergab die EKL-Bestimmung der D-D-Reihe 11a-f, basierend auf UV/Vis-Daten, einen deutlich reduzierten Wert von  $n_{\text{EKL}} = 4$ .

Generell wurde durch diese Studie festgestellt, dass sich der Einfluss der Endgruppen auf die physikalischen Eigenschaften der Oligomere mit wachsender Kettenlänge immer weiter abschwächt. Andererseits zeigen physikalische Vorgänge wie Elektronenübertragungen lokalisiert an den terminalen Arylgruppen, Invarianz oder werden nur marginal von der Verlängerung des  $\pi$ -konjugierten Rückgrats beeinflusst.

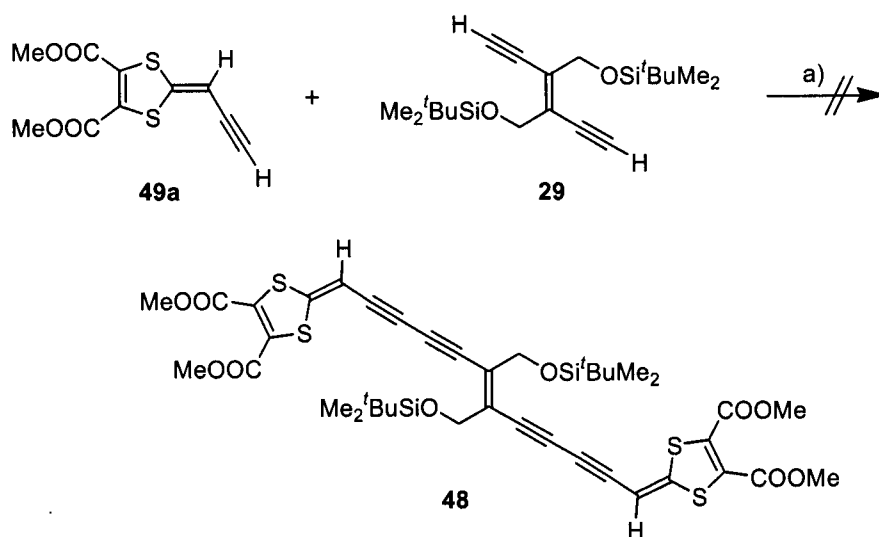
In der vorliegenden Arbeit haben wir ein DEE-Dimer als Spacer in TTF insertiert, um die Auswirkungen auf die ausgedehnte  $\pi$ -Elektronenkonjugation sowie die Veränderung des Redoxsystems zu untersuchen. Zu Vergleichsstudien wurde ein weiteres ausgedehntes TTF dargestellt, welches einen Thiophenring beinhaltet. Im Unterschied zum DEE-Dimer, welches einen guten Elektronenakzeptor darstellt [109], ist Thiophen ein elektronenreicher Aromat.

#### 3.3.2 Synthese

Ursprünglich sollte das ausgedehnte TTF 48 synthetisiert werden, das nur ein DEE-Monomer als Spacer beinhaltet (Schema 3.3). Dazu wurden Dithiafulven 49a [195] und bisentschütztes DEE-Monomer 29 im Verhältnis von 5 : 1 unter oxidativen *Hay-*

### 3. Modulation der $\pi$ -Elektronenkongjugation in Oligo(triacetylen)en

Kupplungsbedingungen miteinander umgesetzt. Bei diesem Reaktandenverhältnis wurde erwartet, dass sich trotz wahrscheinlicher Homokupplungen der Reaktanden untereinander genügend Produkt **48** bilden würde. Anhand einer DC-Kontrolle konnte allerdings festgestellt werden, dass nur Homokupplungen der jeweiligen Reaktanden untereinander stattfanden.

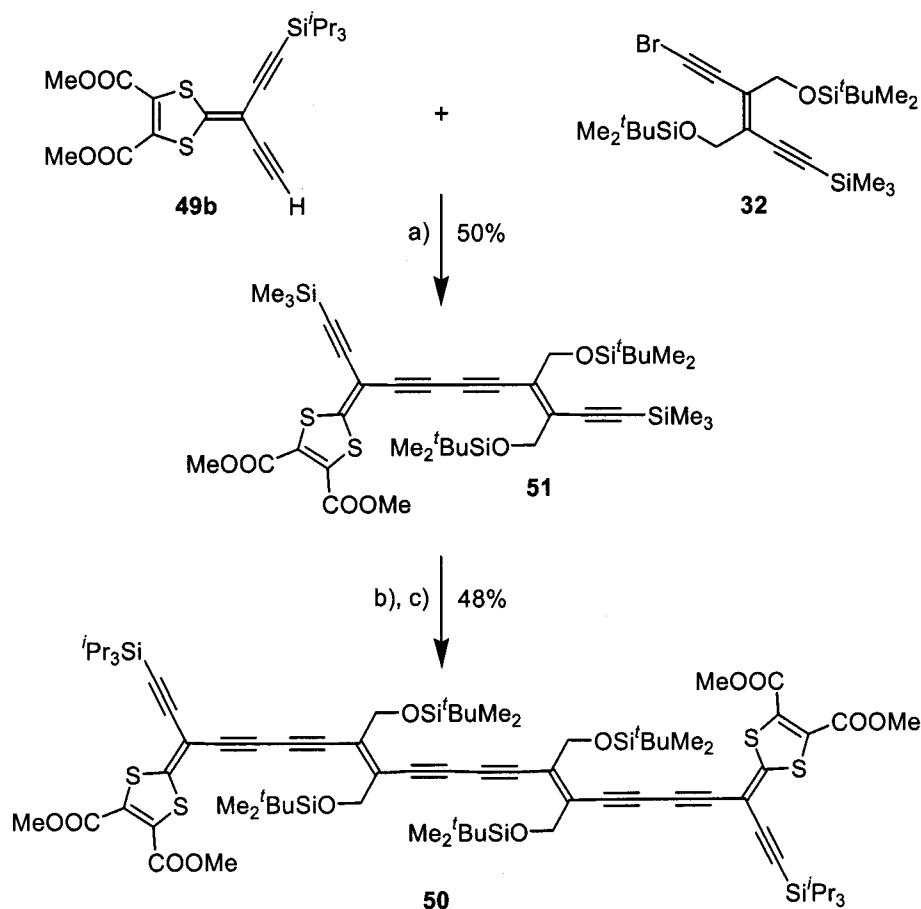


Schema 3.3: Versuch zur Darstellung eines ausgedehnten TTFs unter *Hay*-Kupplungsbedingungen.  
a) CuCl, TMEDA, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C, 80 min. TMEDA = *N,N,N',N'*-Tetramethylethylen-diamin.

Daraufhin wurde die Vorgehensweise zugunsten einer Reaktionssequenz aus einer *Cadiot-Chodkiewicz*-Kupplung gefolgt von einer *Hay*-Kupplung geändert (Schema 3.4). Auf diesem Wege konnte das ausgedehnte TTF **50** gebildet werden, welches als Spacer eine DEE-Dimereinheit beinhaltet. Zunächst wurde dazu einfach entschütztes 1,3-Dithiol **49b** [195] mit dem bromierten DEE-Monomer **32** unter *Cadiot-Chodkiewicz*-Reaktionsbedingungen umgesetzt. Allerdings stellte die säulenchromatografische Trennung des Zwischenproduktes **51** vom (leicht im Überschuss eingesetzten) Dithiol **49b** ein erhebliches Problem dar. Deshalb wurde die Reaktionslösung direkt vor der chromatografischen Aufarbeitung mit *Hay*-Katalysator-Lösung versetzt, womit das entschützte **49b** eine Homodimerisierung einging. Dieses TTF-Dimer ist deutlich polarer als **51**, was dessen chromatografische Reinigung ermöglichte und zu einer Ausbeute von 50% führte. Nach der Abspaltung der Trimethylsilyl-Gruppe des Intermediates **51** bestand der finale Schritt aus einer oxidativen *Hay*-Homokupplung. Das ausgedehnte TTF **50**, welches 18 azyklische

### 3. Modulation der $\pi$ -Elektronenkongjugation in Oligo(triacetylen)en

C(sp)- und C(sp<sup>2</sup>)-Atome in seinem Spacer beinhaltet, konnte so in einer beachtlichen Ausbeute von 48% erhalten werden.



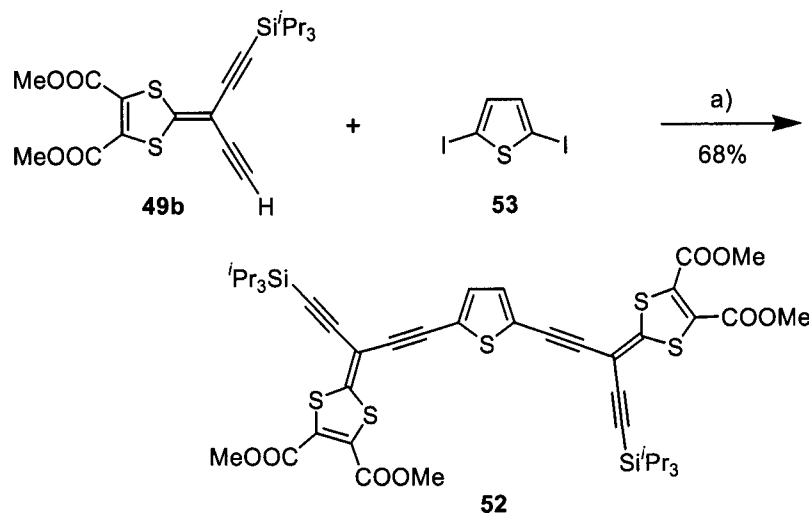
Schema 3.4: Cadiot–Chodkiewicz/Hay-Kupplungssequenz zur Synthese von **50**. a) [Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>], CuI, LiI, PMP, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, 25 °C, 3.5 h; b) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, MeOH/THF, 25 °C, 2 h; c) CuCl, TMEDA, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C, 15 min. PMP = 1,2,2,5,5-Pentamethylpiperidin.

Ebenso konnte gezeigt werden, dass das entschützte Dithiafulvalen **49b** Pd(0)-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen mit Halogenaromaten eingeht. So wurde das ausgedehnte TTF **52**, welches einen elektronenreichen Thiophenring als Spacer enthält, durch eine *Sonogashira*-Reaktion zwischen **49b** und käuflichem 2,5-Diodothiophen **53** in einer Ausbeute von 68% generiert.

Während Verbindung **52** als Öl isoliert wurde, zeigen die DEE-substituierten Dithiol- und TTF-Derivate **50** und **51** semikristalline Eigenschaften. Allen Substanzen gemeinsam ist eine orange Färbung.

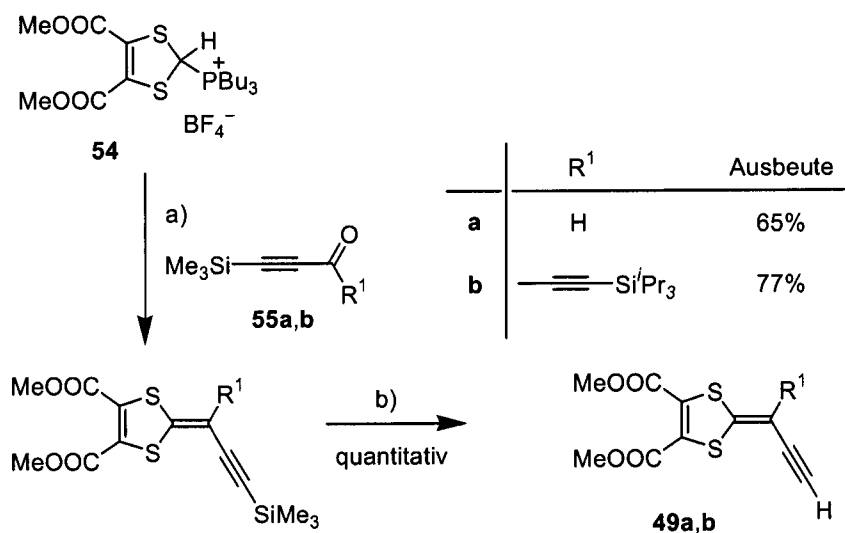


### 3. Modulation der $\pi$ -Elektronenkongjugation in Oligo(triacetylen)en



Schema 3.5: Synthese des Thiophen-verbrückten TTFs **52**. a)  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ ,  $\text{CuI}$ ,  $\text{Et}_2\text{NH}/\text{THF}$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $15\text{ h}$ .

Die Synthese der DEE-Bausteine **29** und **32** wurden bereits im *Kapitel 2.1* beschrieben. Die mono- und diacetylenischen Dithiafulvalen-Komponenten wurden von Prof. Dr. *Mogens Brøndsted Nielsen* mittels einer *Wittig*-Reaktion zwischen dem Phosphoniumsalz **54** und den Aldehyden **55a,b** dargestellt (Schema 3.6) [195, 196]. Die Trimethylsilyl-Schutzgruppe wurde jeweils direkt vor einer Kupplungsreaktion mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in  $\text{MeOH}/\text{THF}$  abgespalten.



Schema 3.6: Synthese der mono- und diacetylenischen Dithiafulvalene **49a,b**. a)  $^n\text{BuLi}$ ,  $\text{THF}$ ,  $-78$  bis  $0\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $1.5\text{ h}$ ; b)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MeOH}/\text{THF}$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $2\text{ h}$ .

### 3.3.3 UV/Vis-Studien der DEE-substituierten Dithiol- und TTF-Derivate

Die UV/Vis-Spektren der DEE-substituierten Dithiol- und TTF-Derivate **50–52** wurden bei 25 °C in  $\text{CHCl}_3$  aufgenommen. In *Tabelle 3.4* sind die erhaltenen Daten und die der Verbindungen **39**, **11b**, **19c** und **41a** aufgelistet. Die Spektren sind in *Abbildung 3.7* zusammen mit dem des DEE-Dimers **39** dargestellt.

*Tabelle 3.4:* UV/Vis-Daten der DEE-substituierten Dithiol- und TTF-Derivate **50–52**. Als Vergleich dienen die Daten des DEE-Dimers **39** und der Verbindungen **11b**, **19c** und **41a**. Die Spektren wurden bei 25 °C in  $\text{CHCl}_3$  gemessen.

Verbindung	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}^{\text{a)}$ ( $\epsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) <sup>b)</sup>	$\lambda_{\text{End}} / \text{nm}^{\text{c)}$
<b>39</b> <sup>d)</sup>	376 ( <i>sh</i> , 24700)	415
<b>11b</b> <sup>e)</sup>	455 (42600)	530
<b>19c</b> <sup>d)</sup>	404 ( <i>sh</i> , 32400)	450
<b>41a</b>	442 ( <i>sh</i> , 15700)	490
<b>50</b>	453 (61400)	540
<b>51</b>	428 (23900)	520
<b>52</b>	452 ( <i>sh</i> , 21900)	520

<sup>a)</sup> Experimentell ermitteltes längstwelliges Absorptionmaximum; <sup>b)</sup> molarer Extinktionskoeffizient; <sup>c)</sup> Endabsorption; <sup>d)</sup> entnommen aus [108]; <sup>e)</sup> entnommen aus [102]

Die neuen Verbindungen zeigen signifikante bathochrome Verschiebungen ihrer Absorptionsmaxima  $\lambda_{\text{max}}$  und ihrer Endabsorptionen  $\lambda_{\text{End}}$  im Vergleich mit denen des DEE-Dimers **39**. Offensichtlich führt die strukturelle Anordnung der Baueinheiten in diesen Verbindungen zu einer ausgeprägten elektronischen Kommunikation zwischen ihnen, die verantwortlich für die stark verbesserte  $\pi$ -Elektronendelokalisierung entlang des jeweiligen Rückgrats ist. Dabei entsteht die ausgeprägte Wechselwirkung nicht nur für das ausgedehnte TTF **50**. Sie ist schon für Verbindung **51** zu beobachten, die aus der Kombination eines Dithiol-Ringes und einer DEE-Einheit besteht. So liegt ihr längstwelliges Absorptionmaximum  $\lambda_{\text{max}}$  bei 428 nm und ist somit um 52 nm gegenüber dem korrespondierenden Absorptionmaximum des DEE-Dimers **39** (376 nm) zu niedrigeren Energien verschoben. Das längstwellige

### 3. Modulation der $\pi$ -Elektronenkongjugation in Oligo(triacetylen)en

Absorptionsmaximum des ausgedehnten TTFs **50** ist nochmals um weitere 25 nm rotverschoben. Die bathochromen Verschiebungen der Endabsorptionen  $\lambda_{\text{End}}$  zu niedrigeren Energiewerten erweisen sich als noch bedeutender. Für **50** liegt dieser Wert bei  $\lambda_{\text{End}} \approx 540$  nm gegenüber 415 nm für das DEE-Dimer **39**.

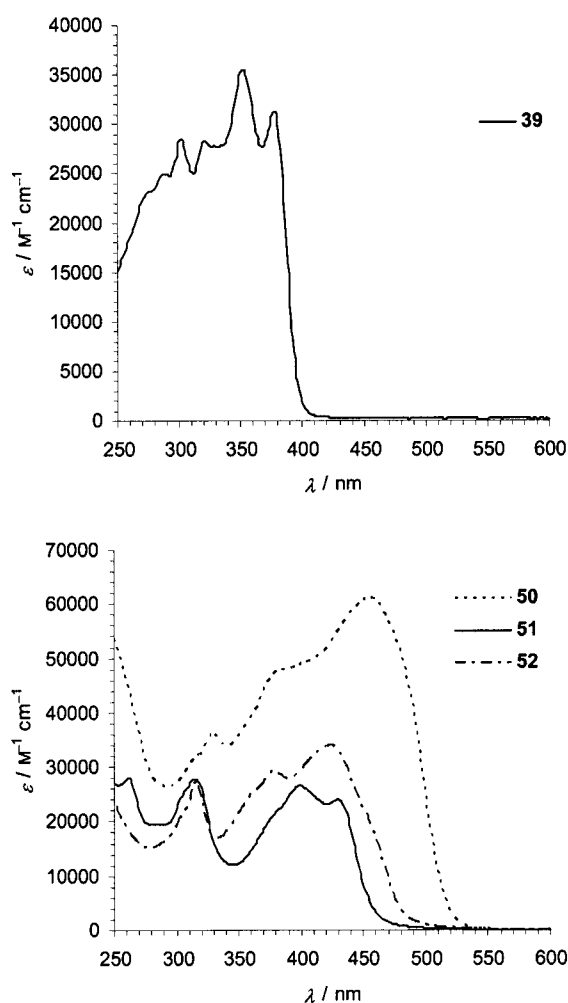


Abbildung 3.7: UV/Vis-Spektren des DEE-Dimers **39** und der TTF-Derivate **50**, **51** und **52**.

Im Vergleich zwischen **50** und der Bis-Anilin-substituierten Verbindung **11b** aus einer früheren Studie (Abbildung 3.1 und Abbildung 3.6) [102] zeigen sich signifikante Gemeinsamkeiten. Das längstwellige Absorptionsmaximum  $\lambda_{\text{max}}$  von **11b** liegt bei 455 nm. Damit weist es neben einer deutlichen bathochromen Verschiebung gegenüber dem DEE-Dimer **39** nahezu den gleichen Wert auf wie **50**. Die Endabsorption ist mit  $\lambda_{\text{End}} \approx 530$  nm etwas kurzwelliger als von Verbindung **50**. Beide Substitutionsmuster zeigen damit eine vergleichbare Fähigkeit,  $\pi$ -Elektronen entlang des konjugierten DEE-Rückgrats zu delokalisieren.

Die Verbindung **52** kann man als komplementär zu den Hybrid-DEE-Trimeren **19c** (*Abbildung 3.2*) [108] und **41a** (*Abbildung 3.3*) bezeichnen, in denen Thiophen-Derivate als Spacer zwischen zwei elektronenziehenden DEE-Einheiten eingebaut sind. Der Vergleich der UV/Vis-Spektren zeigt, dass die  $\pi$ -Elektronenkonjugation am besten von **52** übertragen wird. Das längstwellige Absorptionsmaximum  $\lambda_{\max}$  wird für **52** bei 452 nm detektiert, während die Werte für **41a** (442 nm) und **19c** (404 nm) zum Teil bei deutlich höheren Energien zu finden sind.

#### 3.3.4 Elektrochemische Studien der DEE-substituierten TTF-Derivate

Mittels zyklischer (CV) und Scheibenrotations-Voltametrie (RDV) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (+ 0.1 M  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ) in einer herkömmlichen Drei-Elektroden-Zelle bei 20 °C wurden die Redox Eigenschaften der beiden ausgedehnten TTF-Verbindungen **50** und **52** untersucht. Die Arbeitselektrode war eine Kohlenstoffscheibenelektrode mit 3 mm Durchmesser und die Gegenelektrode ein Platindraht. Als Referenzelektrode wurde eine Ag/AgCl-Elektrode ( $\text{H}_2\text{O}$ ) benutzt. Als interner Standard wurde das Redoxpaar Ferrocen/Ferricinium ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) verwendet. Alle Redoxpotenziale sind in Bezug zu diesem Redoxpaar angegeben. Die erhaltenen Daten werden in *Tabelle 3.5* dokumentiert.

Der Vergleich der elektrochemischen Daten von **50** mit denen des DEE-Dimers **39** beweist die Elektronendonorstärke der Dithiol-Ringe, welche sich in einer erleichterten Oxidation von **50** äussert. Während das Erst-Oxidationspotenzial des DEE-Dimers **39** bei  $E_{\text{pa}} = + 1.29$  V liegt, erfolgt die erste Oxidation vom TTF **50** um 510 mV niedriger bei  $E'_0 = + 0.78$  V. Die erste Reduktion von **50** wurde bei  $E_{\text{pc}} = - 1.73$  V gemessen. Beide Vorgänge beinhalten jeweils einen einzigen Zwei-Elektronen-Schritt. Folglich sind die beiden Dithiol-Einheiten soweit voneinander entfernt, dass sie als unabhängige Redoxzentren agieren. Aus diesem Grunde ist es naheliegend, die Verbindung **50** nicht als ausgedehntes TTF zu klassifizieren, sondern als Dithiafulvalen-*end-capped* DEE-Dimer. Das gleiche Verhalten zeigt das Anilinsubstituierte DEE-Dimer **11b** (*Abbildung 3.1* und *Abbildung 3.6*). Sein erstes Oxidationspotenzial wird bei  $E'_0 = + 0.41$  V beobachtet und kann ausschliesslich den Anilinsubstituenten zugeordnet werden.

### 3. Modulation der $\pi$ -Elektronenkongjugation in Oligo(triacetylen)en

Tabelle 3.5: Redoxdaten der ausgedehnten TTF-Derivate **50** und **52**. Als Vergleich dienen die Daten des DEE-Dimers **39** und der Verbindungen **11b**, **19c** und **41a**. Die Daten wurden bei 25 °C in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (+ 0.1 M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>) durch zyklische (CV) und Scheibenrotations-Voltammetrie (RDV) ermittelt.

Verbindung	CV <sup>a)</sup>			RDV <sup>b)</sup>	
	$E'_0 / V^c)$ ( $\Delta E_p / mV^d)$	$E_{pc} / V^e)$	$E_{pa} / V^e)$	$E_{1/2}^{red} / V$ Steig. / mV <sup>f)</sup>	$E_{1/2}^{ox} / V$ Steig. / mV <sup>f)</sup>
<b>39</b> <sup>g)</sup>	- 2.10 (130)	—	+ 1.29	- 2.12 (70)	—
<b>11b</b> <sup>h)</sup>	+ 0.41 (74)	—	+ 0.99	—	+ 0.42 (80)
<b>19c</b> <sup>g)</sup>	+ 1.04 (150)	- 2.16	—	- 2.32 (200)	+ 1.02 (71) + 1.37 (181)
<b>41a</b>	+ 0.80 (75)	- 2.12	+ 1.09	—	+ 0.78 (75) + 1.10 (110)
<b>50</b>	+ 0.78 (90)	- 1.73 - 2.07	+ 1.13	—	+ 0.81 (60) + 1.21 ( <sup>i)</sup> )
<b>52</b>	+ 0.63 (100)	- 1.78 - 2.08	—	—	+ 0.65 (75)

<sup>a)</sup> Potenziale vs. Ferrocen/Ferricinium (Fc/Fc<sup>+</sup>), Glaskohlenstoffelektrode in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + 0.1 M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>, Abtastgeschwindigkeit  $\nu = 0.1 \text{ Vs}^{-1}$ ; <sup>b)</sup> Potenziale vs. Ferrocen/Ferricinium (Fc/Fc<sup>+</sup>), rotierende Kohlscheibenelektrode in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + 0.1 M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>; <sup>c)</sup> formales Redoxpotenzial  $E'_0 = \frac{1}{2}(E_{pa} + E_{pc})$ , die Subskripte gehören zu den gemeinsamen Oxidations- und Reduktionsstufen; <sup>d)</sup> Peakpotenzialdifferenz  $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$ ; <sup>e)</sup> Peakpotenzial  $E_{pc}$  und  $E_{pa}$  für irreversible Reduktion beziehungsweise Oxidation; <sup>f)</sup> Steigung, logarithmische Analyse der Kurve durch Auftragung von  $E$  vs.  $\log[(I/I_{lim} - 1)]$ ; <sup>g)</sup> entnommen aus [108]; <sup>h)</sup> entnommen aus [102]; <sup>i)</sup> Elektrodeninhibierung verhinderte die Kurvenanalyse.

Die erste Oxidation erfährt Verbindung **52** bei  $E'_0 = + 0.63 \text{ V}$  in einem Zwei-Elektronen-Prozess. Die gegenüber **50** leichtere Oxidation ist mit dem Einbau des elektronenreichen Thiophens zu erklären. Ein Vergleich von **52** mit den Hybrid-DEE-Trimeren **19c** [108] und **41a** (Kapitel 4.1) bestätigt diese These. Für **19c** als elektronenärmste dieser drei Verbindungen wurde ein Erst-Oxidationspotenzial von  $E'_0 = + 1.04 \text{ V}$  gemessen. **41a** bildet mit + 0.80 V einen Mittelwert aufgrund des zusätzlichen Thiophen-Rings, während **52** mit einem um nochmals 170 mV niedrigeren Potenzial am leichtesten oxidiert wird.

#### 3.3.5 Zusammenfassung

Die hier untersuchten Verbindungen gehören einer neuen Klasse von acetylenisch ausgedehnten Tetrathiafulvalenen an. Sie konnten durch Übergangsmetall-katalysierte Homo- und Hetero-Kupplungsreaktionen selektiv und zum Teil in hohen Ausbeuten aus dem diacetylenischen Dithiafulvalenen **49b** und dem DEE-Monomer **32** beziehungsweise dem Heteroaromaten **53** dargestellt werden.

Alle ausgedehnten TTF-Derivate sind gute bis sehr gute Chromophore und zeigen gegenüber dem DEE-Dimer **39** stark bathochrom verschobene längstwellige Absorptionsmaxima  $\lambda_{\max}$  und Endabsorptionen  $\lambda_{\text{End}}$ , was ihre ausgeprägte Fähigkeit zur Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen unterstreicht. In dieser Hinsicht zeigen sie vergleichbare Eigenschaften zur Verbindung **11b**, deren terminale Anilin-Gruppen ebenfalls hervorragende Elektronendonoren sind.

Diese Gemeinsamkeiten werden auch in den elektrochemischen Untersuchungen gefunden. Sowohl für **11b** als auch für die ausgedehnten TTF-Verbindungen **50** und **52** werden niedrigere Erst-Oxidationspotenziale verglichen mit dem des DEE-Dimers **39** beobachtet. Dessen Wert liegt bei  $E_{\text{pa}} = + 1.29$  V, während für die Verbindungen **50** und **52** Oxidationspotenziale von  $E'_0 = + 0.78$  V beziehungsweise  $E'_0 = + 0.63$  V gemessen wurden. Dabei finden für beide TTF-Derivate diese Oxidationen in einem einzigen Zwei-Elektronen-Prozess lokalisiert an den Dithiol-Ringen statt. Aufgrund dieses unabhängigen Verhaltens liegt es näher, Verbindung **50** anstelle eines ausgedehnten TTF-Derivates als *end-capped* DEE-Dimer zu klassifizieren. Das gleiche Oxidationsverhalten wird auch für Verbindung **11b** gefunden, deren erste Oxidation bei einem Wert von  $E'_0 = + 0.41$  V stattfindet und ebenso auf die terminalen Funktionalitäten beschränkt ist.

Diese neuartigen Chromophore stellen interessante acetylenische Bausteine für die Konstruktion von ein- oder zweidimensionalen  $\pi$ -konjugierten Systemen dar, wobei auch hier auf lange Sicht die Synthese von funktionalen organischen Materialien das Ziel sein sollte.

### 3.4 Schlussfolgerungen

Diese beiden Studien sind gute Beispiele dafür, in welcher Weise die physikalischen Eigenschaften  $\pi$ -konjugierter Systeme von ihrer Struktur abhängen beziehungsweise wie sie durch strukturelle Veränderung beeinflusst werden können. Dieser Befund ist unter anderem die treibende Kraft bei der Erforschung organischer Materialien, denn er eröffnet prinzipiell die Möglichkeit, eine gewünschte Funktion durch rationelle Synthese zu generieren. Allerdings wurde hier am Beispiel des Pyridazin-verbrückten Hybrid-DEE-Trimers **41b** deutlich demonstriert, dass ein vollkommenes Verständnis der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen dieser Verbindungen noch nicht vorhanden ist und dass der aktuelle Wissenstand noch nicht ausreicht, um Moleküle mit definierten Eigenschaften vorhersagen zu können. Um dieses ultimative Ziel zu erreichen, wird es nötig sein, durch eine Vielzahl weiterer Studien von DEE-Systemen und  $\pi$ -konjugierten Verbindungen im Allgemeinen eine genügend grosse Datenbank zu generieren, die eine gesicherte Vorhersage von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen erlaubt und somit die Herstellung von funktionalen organischen Materialien ermöglicht. Je effizienter und zuverlässiger die dazu angewendeten Synthesemethoden sind, desto eher kann dieses Ziel erreicht werden. Eine mögliche Lösung dieses Problems stellt die Festphasensynthese dar. Sie zeichnet sich einerseits durch verkürzte Aufarbeitungsschritte und hohe Ausbeuten aus. Andererseits erlaubt sie die selektive Funktionalisierung der an ihr gebundenen Moleküle, was die Voraussetzung zur Darstellung von definierten Strukturen ist. Aus diesem Grunde wurde eine Festphasenmethode zur Darstellung von DEE-Oligomeren entwickelt. Die Ergebnisse dieses Projektes sind in *Kapitel 4* beschrieben.

---

**4. Festphasensynthese von Oligo(tri-  
acetylen)en**

---



Seite Leer /  
Blank leaf

### 4.1 Generelle Aspekte der Festphasensynthese

Seit *Merrifield* 1963 erstmals von der Synthese eines Oligopeptids auf chlormethyliertem Polystyrol als festen Träger berichtete [197, 198], werden synthetische Festphasenmethoden intensiv zur Darstellung von Oligopeptiden, Oligonucleotiden und einer Vielzahl von kleinen Molekülen genutzt [199-208]. Des Weiteren werden sie in der kombinatorischen Chemie eingesetzt, in der durch automatisierte Verfahren simultane Synthesen von zum Beispiel bis zu  $10^6$  verschiedenen Peptiden möglich sind [199, 209]. Wird dieses Verfahren mit einem effizienten *Screening* verbunden, kann eine Vielzahl von Substanzen auf ihre gewünschten Eigenschaften, wie zum Beispiel die Bindung an biologische Rezeptoren, hin untersucht werden. Aufgrund der grossen Erfolge auf dem Gebiet der Wirkstoff-Forschung werden inzwischen die Vorteile dieser Methodik auf andere Forschungsbereiche übertragen. Neben Anwendungen in der anorganischen Materialforschung [203, 210, 211] werden auch  $\pi$ -konjugierte Oligomere auf der festen Phase synthetisiert [60, 70, 212-221]. Inzwischen sind auch auf diesem Forschungsgebiet erste Beispiele von kombinatorischen Synthesen bekannt [222-224].

Im Allgemeinen ist die Aufarbeitung und Reinigung von Produkten der arbeitsaufwendigste und zeitintensivste Schritt einer Synthese. Diese Schwierigkeiten können durch die Anwendung der Festphasensynthese umgangen werden, in der die Aufarbeitung auf einfaches Filtrieren und Waschen des funktionalisierten Harzes reduziert ist. Sowohl überschüssige Reagenzien als auch lösliche Nebenprodukte können somit leicht entfernt werden, wobei die Reagenzien nach ihrer Aufarbeitung wieder eingesetzt werden können. Eine einzige chromatografische Reinigung der Endprodukte ist nach ihrer Abspaltung vom polymeren Trägerharz nötig. Durch die Verwendung von Reagenzien im Überschuss werden nahezu vollständig ablaufende Reaktionen ermöglicht. Insofern ist die Festphasensynthese zur Methode der Wahl für repetitive Kupplungsreaktionen geworden, bei denen hohe Gesamtausbeuten angestrebt werden.

Um die Vorteile der Festphasensynthese zu nutzen, müssen in der Syntheseplanung einige Aspekte beachtet werden: Die Synthese muss in der Art gestaltet sein, dass sowohl die Reaktivität der harzgebundenen Substanzen als auch die Stabilität des Harzes selbst gegenüber den Reaktionsbedingungen berücksichtigt werden. Oftmals

können die Reaktionsbedingungen der flüssigen Phase nicht direkt auf die Festphase übertragen werden. Dies macht Reaktionsoptimierungen am festen Träger notwendig, die zwar zeitaufwendig aber lohnend sind, wenn eine effiziente Synthese angestrebt wird.

Die in der Vergangenheit entwickelten Synthesestrategien von PTA-Oligomeren [72-74, 96, 100, 104] stossen aus zwei Gründen an ihre Grenzen. Zum einen bereitet mit wachsender Kettenlänge ihre Trennung und damit die Möglichkeit ihrer Charakterisierung zunehmend Probleme. Zum anderen ist es mit herkömmlichen Methoden schwierig, der mit wachsender Oligomerenlänge exponentiell steigenden Zahl der strukturellen Variationsmöglichkeiten gerecht zu werden. Die Synthese von Oligo(triacetylen)en auf der festen Phase würde neben den oben genannten Vorteilen zudem folgende Perspektiven bieten:

- Synthese von ungeradzahligen Oligomeren
- Funktionalisierung mit komplementären terminalen Gruppen (zum Beispiel Elektronen-Donoren oder -Akzeptoren)
- Aufbau von Gradienten, das heisst Kupplung lateral verschieden funktionalisierter Monomere (zum Beispiel Dendrimere verschiedener Generationen)
- Synthese von Block-Cooligomeren

### 4.2 Kreuzkupplungsreaktionen auf der Festphase

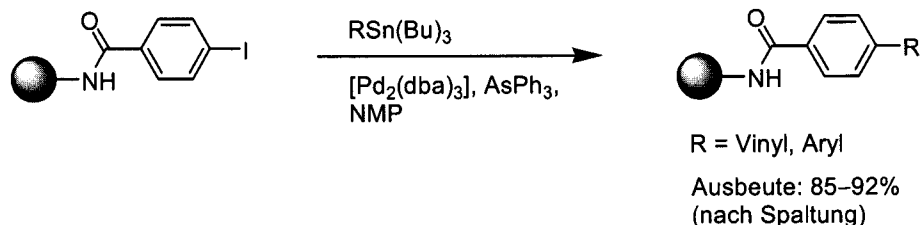
Die Darstellung von Kohlenstoff-Heteroatom-Bindungen auf der festen Phase ist ein weitentwickeltes und etabliertes Forschungsgebiet. Im Verhältnis dazu ist die Zahl der untersuchten Reaktionen zur Bildung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen, die die Schlüsselreaktionen zur Aufbau von DEE-Oligomeren darstellen, klein [200-202], [205-207]. Unter diesen erfahren Pd(0)-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen die grösste Aufmerksamkeit aufgrund ihrer Effizienz und ihren milden Reaktionsbedingungen [225]. Im Anschluss werden einige Beispiele kurz diskutiert.

#### 4.2.1 Stille-Kreuzkupplungen auf der festen Phase

*Deshpande* beschrieb 1994 die erste *Stille*-Kupplung [226] auf der Festphase [208, 227]. Dazu wurde Rink-Amid-Harz mit 4-Iodbenzoesäure funktionalisiert und

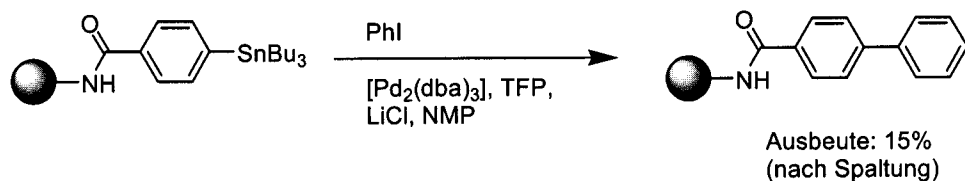
#### 4. Festphasensynthese von Oligo(triacetylen)en

anschliessend mit unterschiedlichen Vinyl- und Arylstannanen unter Pd(0)-Katalyse zu Vinyl- und Biarylen gekuppelt. Auch Reaktionen mit sterisch anspruchsvollen Organozinnverbindungen verliefen in guten Ausbeuten (*Schema 4.1*).



*Schema 4.1:* Stille-Kreuzkupplung von Polymer-gebundenem Aryliodid mit Vinyl- und Arylstannanen. dba = Dibenzylidenaceton; NMP = *N*-Methylpyrrolidon [208, 227].

Dass die Reaktanden gegeneinander ausgetauscht werden können, zeigten *Forman* [228] und andere Arbeitsgruppen [206, 207, 229-233]. Sie setzten harzgebundenes Arylstannan mit in Lösung befindlichem Phenyliodid in allerdings geringer Gesamtausbeute um (*Schema 4.2*).



*Schema 4.2:* Stille-Kreuzkupplung von Polymer-gebundenem Arylstannan mit Phenyliodid. TFP = Tri-(2-furyl)phosphin [228-233].

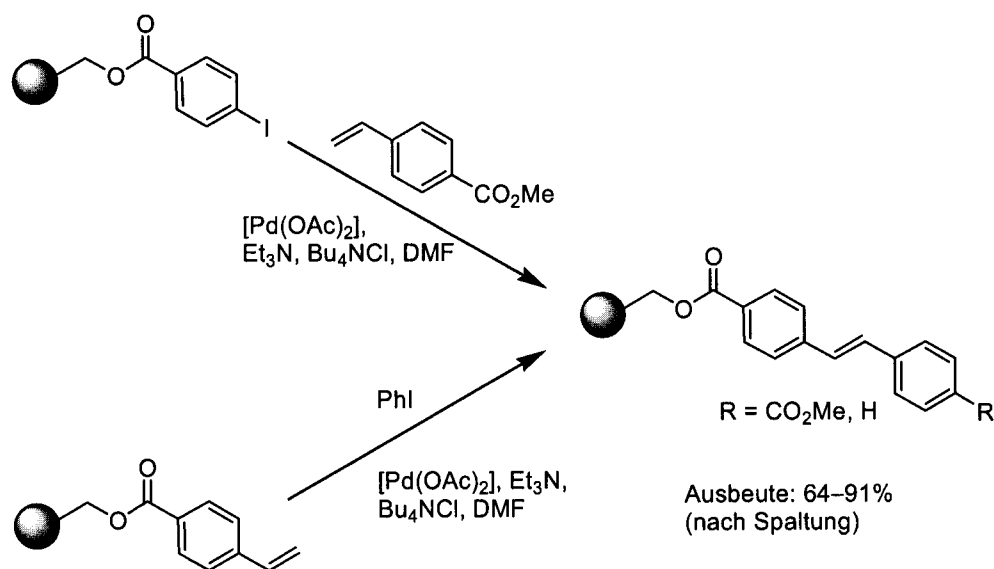
*Hallberg* und Mitarbeiter führten weitere Studien bezüglich der Anwendungsbreite der *Stille*-Kupplung durch und liessen unter Mikrowellenanregung harzgebundenes Aryliodid mit Phenylstannan reagieren. Es wurde eine exzellente Ausbeute bei einer Reaktionsdauer von nur 3.8 Minuten erzielt. Dies bedeutet im Vergleich zu konventionellen Reaktionszeiten, die zwischen 5 und 24 h liegen, einen enormen Zeitvorteil [234, 235].

#### 4.2.2 Heck-Kreuzkupplungen auf der festen Phase

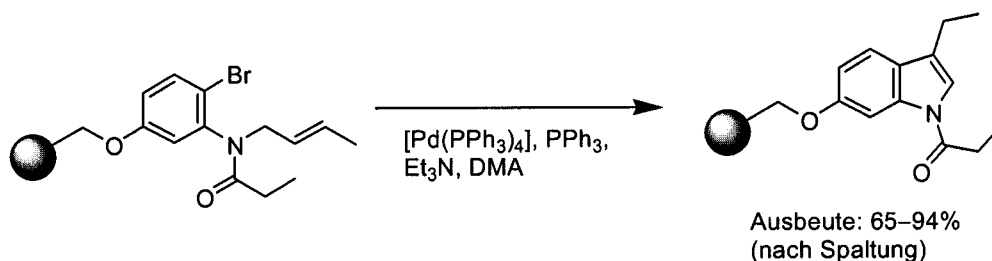
*Heck*-Kupplungsreaktionen [236] auf der festen Phase [206-208, 237-239] wurden sowohl inter- als auch intramolekular zwischen halogenierten Arylen beziehungsweise Heteroarylen und normalerweise elektronenarmen Alkenen

#### 4. Festphasensynthese von Oligo(triacetylen)en

durchgeführt. Für die intermolekulare Variante konnte die gleiche synthetische Flexibilität wie bei den *Stille*-Kupplungen gezeigt werden: es kann sowohl ein Arylhalogenid als auch ein Alken an das Harz gebunden sein (*Schema 4.3*) [237]. Die intramolekulare Variante wurde zur Synthese von heterozyklischen Verbindungen (*Schema 4.4*) [240, 241] und in Makrozyklisierungsreaktionen angewendet [242].



*Schema 4.3:* Heck-Kreuzkupplungen an harzgebundenen Aryliodiden und Alkenen [237].



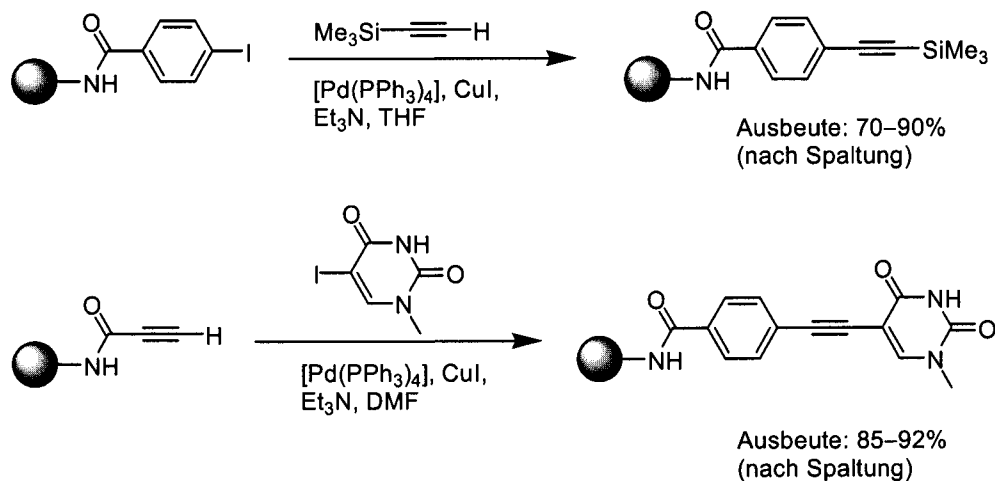
*Schema 4.4:* Intramolekulare Heck-Kupplung auf der festen Phase. DMA = *N,N*-Dimethylacetamid [239].

#### 4.2.3 Sonogashira-Kreuzkupplungen auf der festen Phase

Die *Sonogashira*-Kreuzkupplungsreaktion ist eine weitere wichtige Variante der  $\text{Pd}(0)$ -katalysierten Kohlenstoff-Kohlenstoff-bindungsbildenden Reaktionen [79, 149, 151]. Sie verläuft unter milden Reaktionsbedingungen und weist eine grosse Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen auf. So wurde sie unter anderem in Gegenwart von Alkoholen, Phenolen, Sulfonamiden und geschützten primärem Aminen durchgeführt.

#### 4. Festphasensynthese von Oligo(triacetylen)en

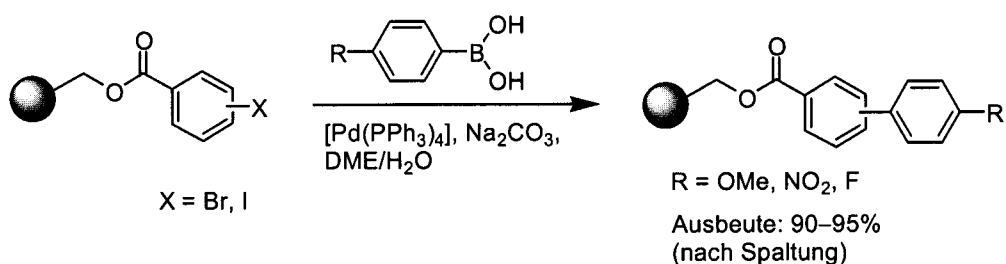
Wie in *Schema 4.5* gezeigt wird, können die Kupplungen entweder an harzgebundenem Acetylen oder harzgebundenem Arylhalogenid vorgenommen werden [208, 243-246].



*Schema 4.5:* Sonogashira-Kreuzkupplungen auf der Festphase [243, 245].

#### 4.2.4 Suzuki-Kreuzkupplungen auf der festen Phase

Die *Suzuki*-Kupplung [247, 248] auf der Festphase ist umfassend untersucht worden [206-208, 249-251]. Dabei fanden die meisten Kupplungen zwischen einem polymergebundenem Arylhalogenid und einer Borsäure beziehungsweise einem Boronester in Lösung statt (*Schema 4.6*).

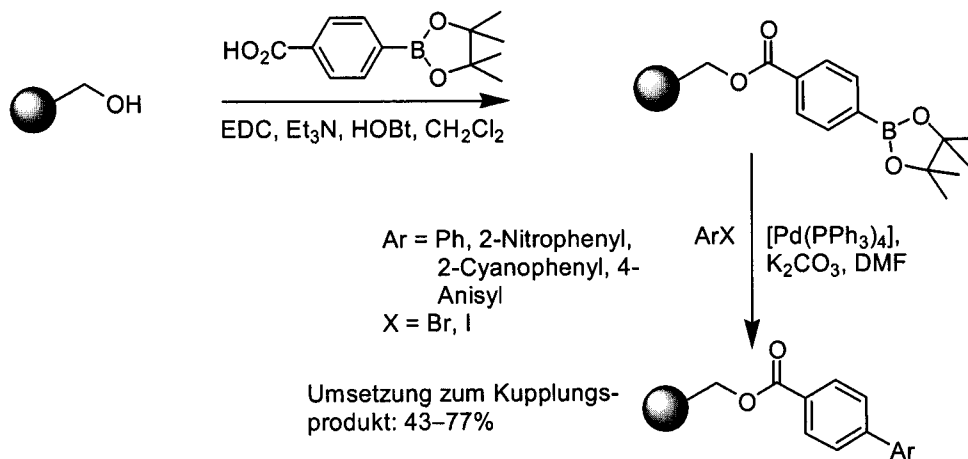


*Schema 4.6:* Synthese von Biarylen mittels *Suzuki*-Kupplung. DME = Dimethoxethan [249, 250].

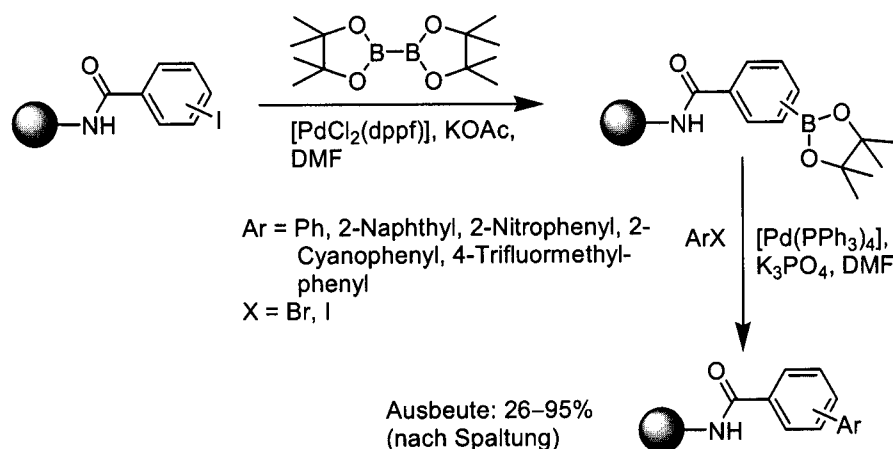
Für Reaktionen in umgekehrter Weise wurde die Borkomponente entweder direkt auf der Festphase angebracht (*Schema 4.7*) [250] oder ein harzgebundenes Aryliodid wurde intermediär in ein Borat transformiert (*Schema 4.8*) [251-253]. Zur Beschleunigung der Reaktion sind ebenfalls Untersuchungen unter

## 4. Festphasensynthese von Oligo(triacetylen)en

Mikrowellenanregung durchgeführt worden [234, 254]. Die gewünschten Kupplungsprodukte wurden dabei in nahezu quantitativen Ausbeuten und in Reaktionszeiten von unter vier Minuten erhalten.



Schema 4.7: Immobilisierung eines Arylboronates und anschließende *Suzuki*-Kupplung. EDC = 1-[3-(Dimethylamino)propyl]-3-ethylcarbodiimid; HOBT = 1-Hydroxy-benzotriazol [250].



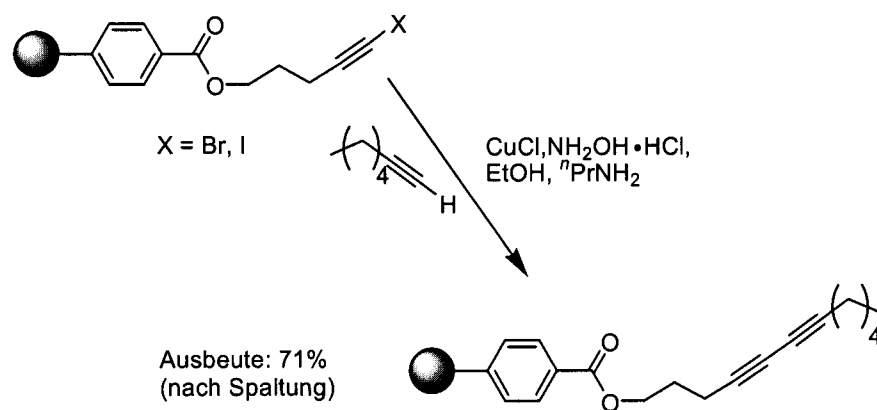
Schema 4.8: Umwandlung eines harzgebundenen Aryliodids in ein Borat und anschließende *Suzuki*-Kupplung [251].

### 4.2.5 Cadiot–Chodkiewicz-Kreuzkupplung auf der festen Phase

Die *Cadiot–Chodkiewicz*-Kupplung zur Darstellung von unsymmetrisch substituierten Diinen ist eine in Lösung häufig angewandte und gut untersuchte Reaktion [79]. So erstaunt es, dass bisher nur ein Beispiel einer Festphasen-gestützten Synthese bekannt geworden ist. *Kurth, Schore* und Mitarbeiter setzten polymergebundene Chlor- oder

#### 4. Festphasensynthese von Oligo(triacetylen)en

Bromalkine mit 1-Octin um (Schema 4.9) [255]. Dabei wurden gute Ausbeuten der gewünschten Kupplungsprodukte erzielt und das unter Vermeidung jeglicher Homokupplung zwischen den Halogenalkinen, die eine schwerwiegende Nebenreaktion bei der Durchführung dieser Reaktion in Lösung darstellt.



Schema 4.9: Cadiot–Chodkiewicz-Kupplung auf der festen Phase [255].

### 4.3 Synthesestrategien zur Festphasensynthese von $\pi$ -konjugierten Oligomeren

Die im Kapitel 4.2 genannten Pd(0)-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen sind in erster Linie in einstufigen Synthesen angewendet worden. Dass Übergangsmetall-katalysierte Kupplungsreaktionen auch zur Darstellung von  $\pi$ -konjugierten Oligomeren eingesetzt werden können, demonstrieren Beispiele aus der jüngeren Vergangenheit.

Wie in Abbildung 4.1 gezeigt, existieren vier effiziente Methoden zur Synthese von  $\pi$ -konjugierten Oligomeren auf der festen Phase [40, 223].

- 1) **Unidirektionaler, schrittweiser Längenzuwachs (A):** Bei dieser Methode werden Monomerkomponenten nacheinander an das wachsende Oligomer gekuppelt. Da das eine Ende des Oligomers durch die feste Phase blockiert ist, findet das Wachstum nur in eine Richtung statt. Dieser Ansatz ist vor allem zur Darstellung von kurzen Homo- und Cooligomeren sowie in der kombinatorischen Synthese nützlich.



- 2) **Unidirektionaler, iterativ divergent/konvergenter Längenzuwachs (B):**  
Bei diesem Ansatz wird die Länge des wachsenden Oligomers bei jedem Kupplungsschritt verdoppelt. Danach wird ein Teil des gebildeten Oligomers vom Harz abgespalten, funktionalisiert und erneut mit dem am Harz verbliebenen Oligomer gekuppelt. Im Vergleich mit Methode A werden oftmals höhere Ausbeuten bei gleichzeitig höherer Produktreinheit erzielt, weil die Anzahl der synthetischen Stufen für ein gegebenes Oligomer geringer ist. Da bei diesem Ansatz die Oligomerenlänge pro Iteration verdoppelt wird, ist er gut zur Synthese von langen Homo-Oligomeren geeignet.
- 3) **Bidirektionaler, schrittweiser Längenzuwachs (C):** Diese Methode ermöglicht einen schnellen Längenzuwachs in zwei Richtungen durch Kupplung von zwei bis-funktionalisierten Monomeren mit einem ebenfalls bis-funktionalisierten Substrat auf der festen Phase. Lange Homo- und Cooligomere können auf diese Weise synthetisiert werden.
- 4) **Bidirektionaler, iterativ divergent/konvergenter Längenzuwachs (D):**  
Wird die iterative divergent/konvergente Methode B in zwei Richtungen auf der Festphase durchgeführt, kann ihre Effizienz noch weiter erhöht werden. So ist die Synthese eines 9-mers in nur zwei Stufen ausgehend von einem bis-funktionalisierten, harzgebundenem Monomer möglich.

Um die Anwendungsbreite der vier Synthesestrategien A–D zu demonstrieren, werden im Folgenden einige Beispiele aus der Literatur vorgestellt.

1994 stellten Moore und Mitarbeiter die erste Festphasensynthese von  $\pi$ -konjugierten Oligomeren vor [212, 214]. Zur Darstellung von Oligo(1,3-phenylenacetylen)en wendeten sie sowohl die Methode des schrittweisen Längenzuwachs A als auch die iterativ divergent/konvergente Strategie B an (Schema 4.10 und Schema 4.11). Im schrittweisen Ansatz A wurde ein Trimethylsilyl-geschütztes, harzgebundenes Phenylacetylen mittels *tert*-Butylammoniumfluorid (TBAF) in THF entschützt. Dieses wurde anschliessend mit einem Aryliodid unter Sonogashira-Kreuzkupplungsbedingungen umgesetzt. Durch Iteration dieser Sequenz konnten so Phenylacetylenhexamere in Gesamtausbeuten von 48–58% nach Abspaltung vom Harz mit Methyljodid synthetisiert werden.

#### 4. Festphasensynthese von Oligo(triacetylen)en

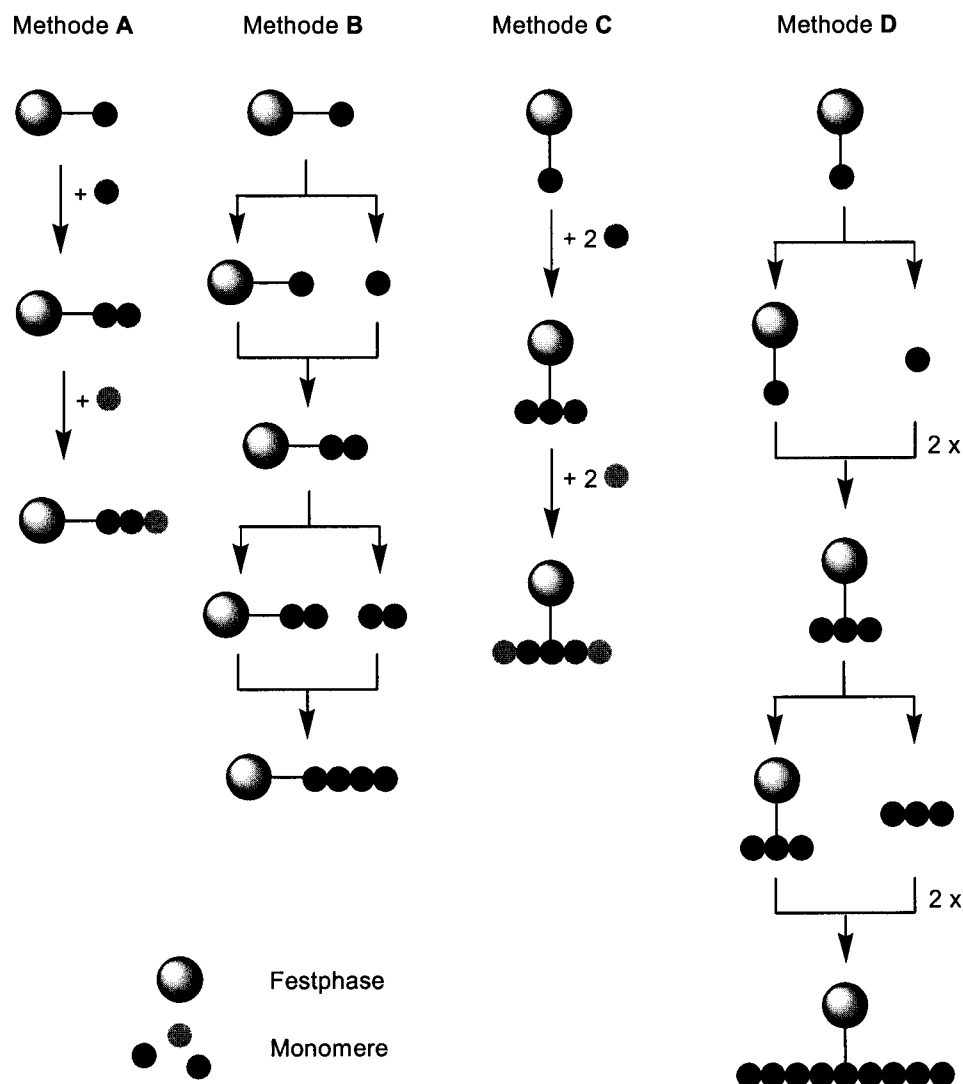
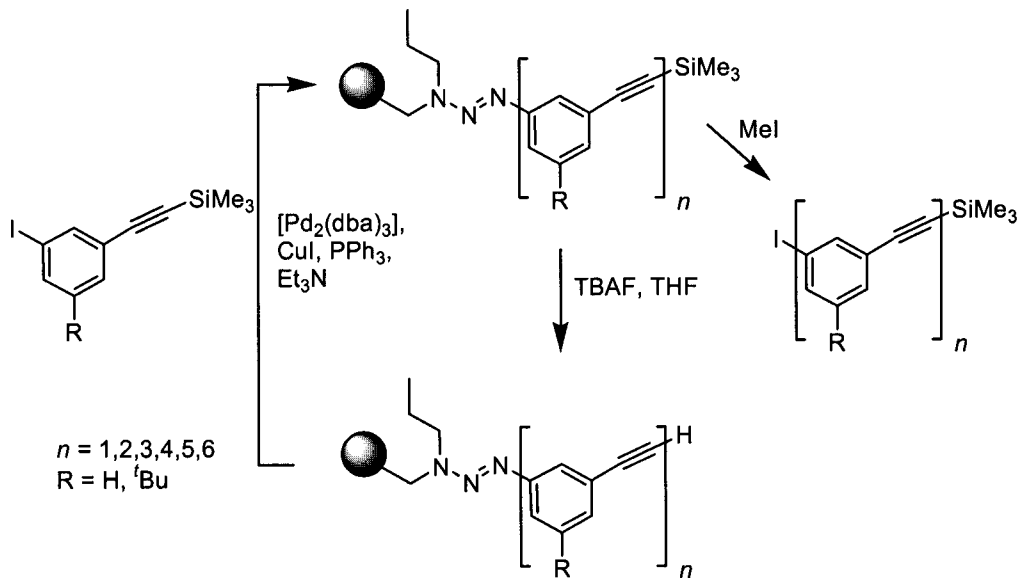


Abbildung 4.1: Synthesestrategien für die Festphasensynthese von  $\pi$ -konjugierten Oligomeren. Methode A: Unidirektionaler, schrittweiser Längenzuwachs; Methode B: Unidirektionaler, iterativ divergent/konvergenter Längenzuwachs; Methode C: Bidirektionaler, schrittweiser Längenzuwachs; Methode D: Bidirektionaler, iterativ divergent/konvergenter Längenzuwachs.

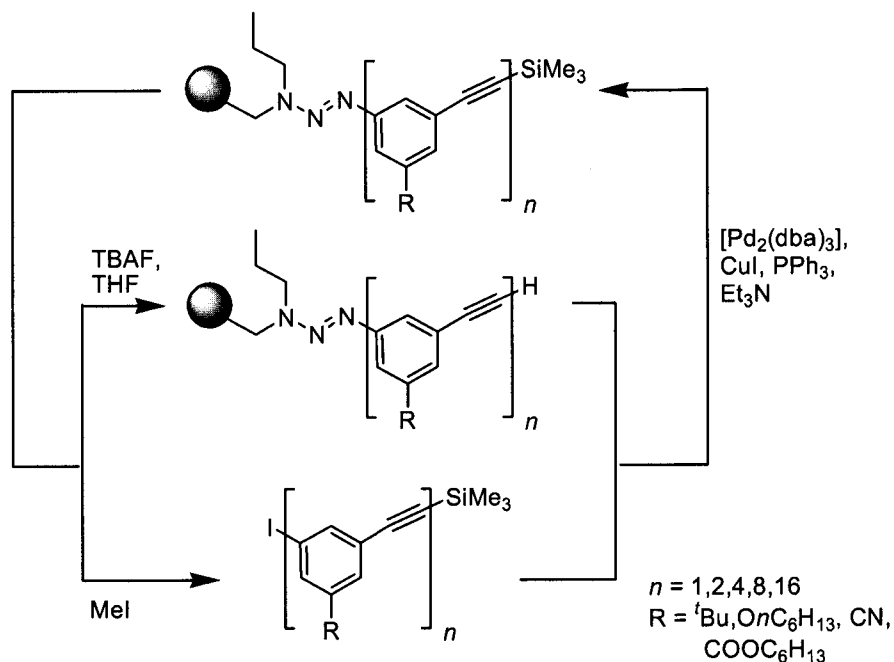
Durch geringe Modifizierung dieser Festphasensynthese war es möglich, Phenylacetylenoligomere in iterativ divergent/konvergenter Art darzustellen. Dazu wurde ein Teil des polymergebundenen Oligomers mit TBAF behandelt, um die Trimethylsilyl-Schutzgruppe zu entfernen. Die zur *Sonogashira*-Kupplung benötigten iodierten Phenylacetylene wurden vom verbleibenden Anteil durch Abspaltung vom Harz mittels Methyljodid generiert. Durch repetitive Anwendung dieser Reaktionssequenz konnten Phenylacetylen-16-*mere* in 11 Reaktionsstufen mit einer Gesamtausbeute von 50% synthetisiert werden. Das harzgebundene Startmonomer wurde durch eine *Sonogashira*-Kupplung von Trimethylsilyl-Acetylen mit einem auf

#### 4. Festphasensynthese von Oligo(triacetylen)en

der Festphase befindlichem Arylbromid generiert. Die Darstellung des Triazenlinkers wurde durch die Umsetzung eines 3-Bromaryldiazoniumsalzes mit "Propylamin-modifiziertem Merrifield-Harz erreicht.



Schema 4.10: Darstellung von Oligo(1,3-phenylenacetylen)en auf der Festphase durch unidirektionalen, schrittweisen Längenzuwachs (A) [212]. TBAF = *tert*-Butylammoniumfluorid.

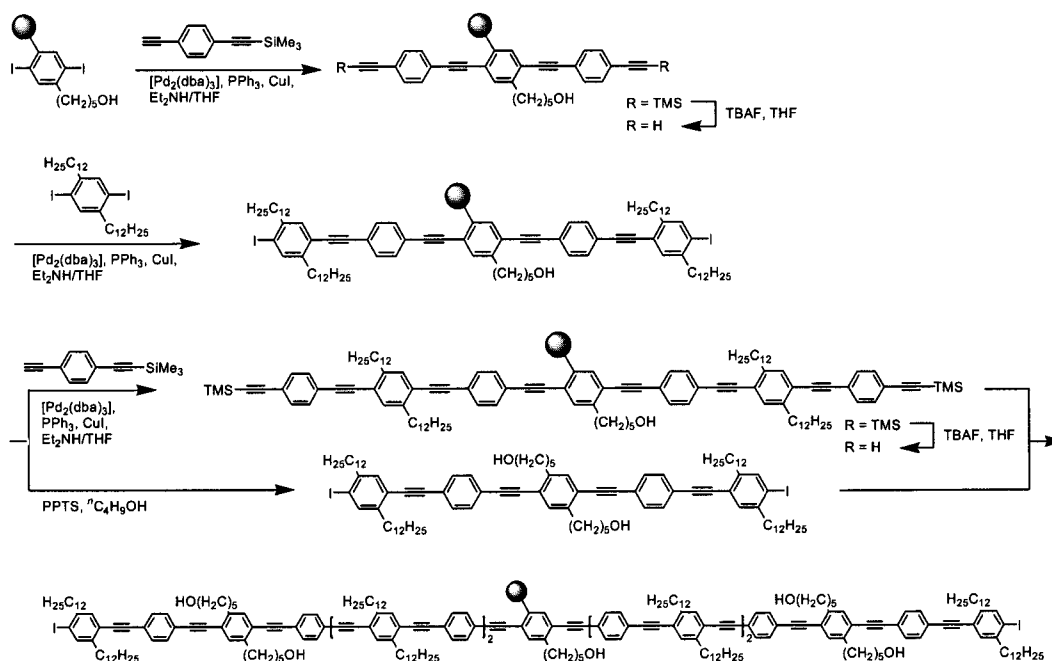


Schema 4.11: Darstellung von Oligo(1,3-phenylenacetylen)en auf der Festphase durch unidirektionalen, iterativ divergent/konvergenten Längenzuwachs (B) [214].

#### 4. Festphasensynthese von Oligo(triacetylen)en

Unter Anwendung des iterativ divergent/konvergenten Ansatzes **B** stellten *Jones* und *Tour* in gleicher Weise lineare 2-alkylsubstituierte Oligo(1,4-phenylenacetylen)e auf der festen Phase dar [70].

Im Unterschied zu den beschriebenen längenverdoppelnden divergent/konvergenten Methoden, in denen die aromatischen Iodide als Dialkyltriazen maskiert werden mussten, beschrieben *Huang* und *Tour* eine effiziente bidirektionale Festphasenstrategie für die Synthese von Oligo(1,4-phenylenacetylen)en, die ohne Maskierung der Aryliodide auskommt [215-217]. Die Synthese, welche eine Kombination aus der bidirektionalen, schrittweisen Methode **C** und einer Variante des bidirektionalen divergent/konvergenten Ansatzes **D** darstellt, ist in *Schema 4.12* gezeigt.



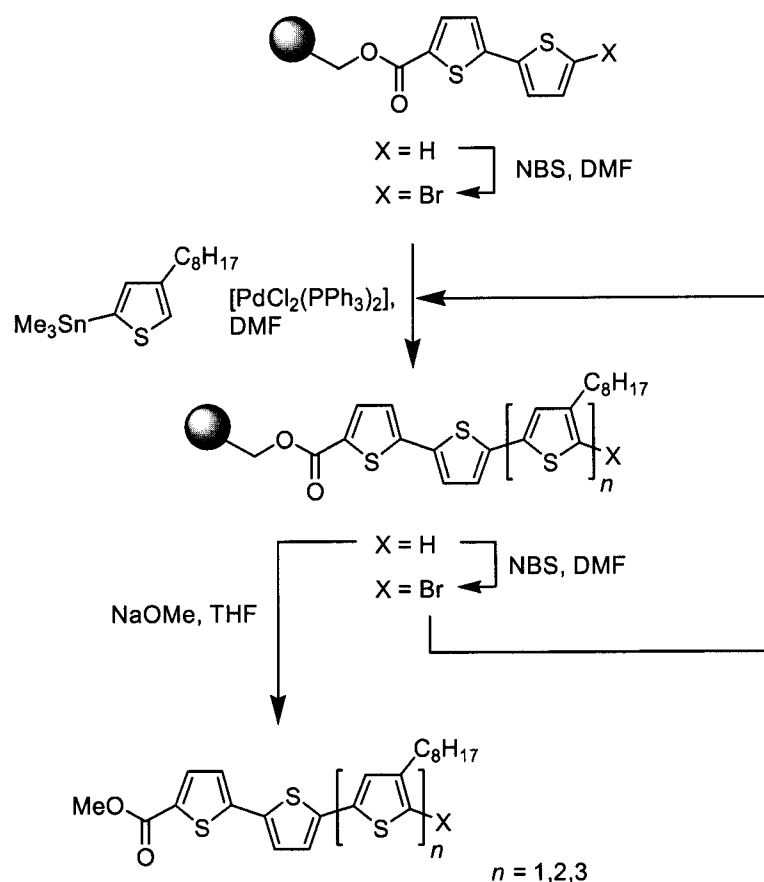
*Schema 4.12*: Darstellung von Oligo(1,4-phenylenacetylen)en auf der Festphase durch eine Kombination der Methoden **C** und **D**. PPTS = Pyridinium-*p*-toluolsulfonat [215-217].

Nachdem 1,4-Diiod-2,5-di(5'-hydroxypentyl)benzol als Startmonomer an das Dihydropyran-modifizierte *Merrifield*-Harz angebracht worden war, wurde es in einer ersten *Sonogashira*-Kupplung mit einseitig geschütztem Phenyl-1,4-diacetylen umgesetzt. Die endständigen Silylschutzgruppen des gebildeten polymergebundenen Trimers wurden mit TBAF entfernt, und die Generierung eines harzgebundenen Pentamers wurde durch eine Reaktion mit 1,4-Diiodbenzol unter *Sonogashira*-Bedingungen erzielt. In Anlehnung an die oben beschriebene iterative

#### 4. Festphasensynthese von Oligo(triacetylen)en

divergent/konvergente Methode wurde eine Portion dieses Pentamers mit einfach geschütztem Phenyl-1,4-diacetylen gekuppelt. Die verbleibende Portion wurde vom Harz abgespalten und anschliessend mit dem entschützten, polymergebundenem 7-mer umgesetzt. Aufgrund der isolierten Reaktionszentren (*site-site isolation*) konnten unerwünschte Oligomerisierungen und Polymerisationen weitgehend unterbunden werden. Nach der abschliessenden Spaltung von der Festphase wurde das 17-mer in 20% Gesamtausbeute erhalten. In ähnlicher Vorgehensweise wurde ein Pentablock-23-mer bestehend aus drei 1,4-Phenylacetylentetramer- und zwei 2,5-Thiophenacetylpentamer-Blöcken in nur 9 Reaktionsstufen und insgesamt 21% Ausbeute erhalten [218].

Die erste Festphasensynthese von asymmetrischen Oligothiophenen nach dem schrittweisen Ansatz A wurde von *Malefant* und *Fréchet* berichtet (*Schema 4.13*) [219].

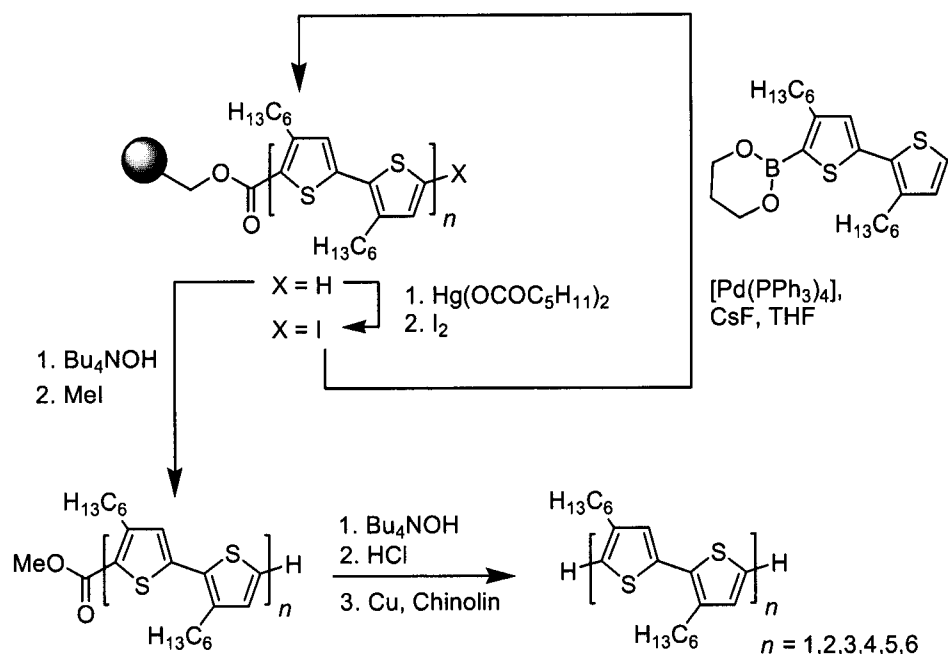


*Schema 4.13*: Darstellung von Oligothiophenen durch unidirektionalen, schrittweisen Längenzuwachs (A) [219].

#### 4. Festphasensynthese von Oligo(triacetylen)en

Dabei gingen sie von unfunktionalisiertem, harzgebundenem Bithiophen aus, welches abwechselnden Bromierungen und *Stille*-Kupplungen unterzogen wurde. Auf diese Weise wurde nach Abspaltung von der Festphase eine carboxylsubstituierte Oligomerenserie vom Trimer bis zum Pentamer in nahezu quantitativen Ausbeuten erhalten. Um mögliche Nebenreaktionen wie zum Beispiel Homokupplungen zu minimieren, wurde für diese Synthese ein stark quervernetztes makroporöses Harz verwendet, welches analog zum *Merrifield*-Harz chlormethylierte Funktionalitäten aufweist. Die Bromierung der terminalen  $\alpha$ -Position der Ester-gebundenen Oligothiophene erfolgte mittels *N*-Bromsuccinimid, wobei es bei der Umsetzung der Tri- und Tetramere in stöchiometrischen Mengen zum Schutz vor Überbromierung eingesetzt werden musste. Eine Kreuzkupplungsreaktion der bromierten Oligomere mit Trimethylstannylthiophen unter *Stille*-Bedingungen generierte die polymergebundenen Trimere, Tetramere und Pentamere, die schliesslich mittels NaOMe vom Harz abgespalten wurden.

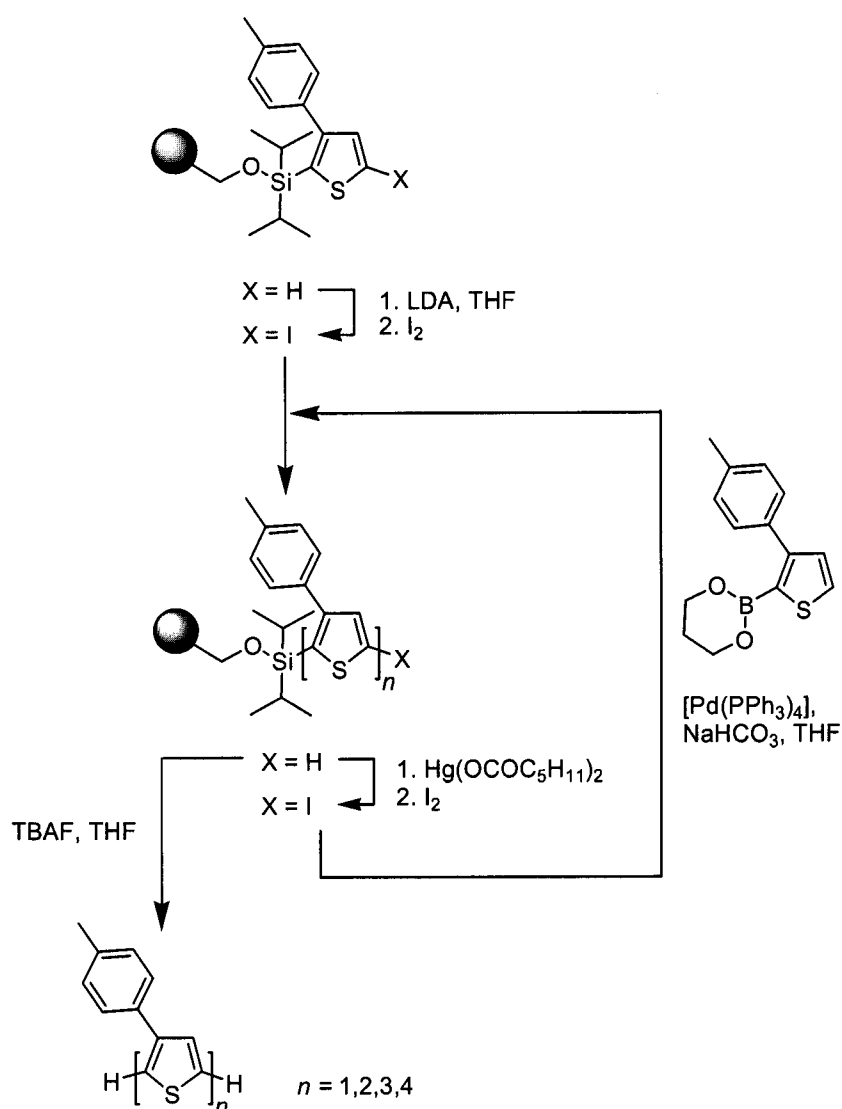
Kürzlich wurden zwei Synthesen von regelmässigen Kopf-Schwanz-gekoppelten Oligothiophenen unter Anwendung der schrittweisen Strategie A von *Bäuerle* und Mitarbeitern veröffentlicht.



Schema 4.14: Darstellung von regelmässig Kopf-Schwanz-gekoppelten Oligothiophenen durch unidirektionalen, schrittweisen Längenzuwachs (A) [221, 256].

#### 4. Festphasensynthese von Oligo(triacetylen)en

Zur Darstellung einer Serie von Oligo(3-alkylthiophen)en wurde in ähnlicher Weise wie bei *Fréchet* vorgegangen (*Schema 4.14*) [221, 256]. Im ersten Schritt wurde ein Bithiophen mittels eines Esterlinkers an das *Merrifield*-Harz gebunden. Um die Synthese der Oligomere zu beschleunigen, wurden Bithiophene anstelle von Thiophenen mit den harzgebundenen Oligomeren umgesetzt. *Suzuki*-Reaktionen zwischen harzgebundenen Iodthiophenen und Bithiophenboronsäureestern konnten mit hoher Effizienz durchgeführt werden. Iodierte Oligomere wurden in nahezu quantitativen Ausbeuten durch die Reaktion der festphasengebundenen Oligothiophene mit  $\text{Hg}(\text{OCOC}_5\text{H}_{11})_2$  und Iod erhalten.



*Schema 4.15:* Darstellung von regelmässig Kopf-Schwanz-gekuppelten Oligo(3-arylthiophen)en durch unidirektionalen, schrittweisen Längenzuwachs (A) [220].

Durch abwechselnde Iodierung und *Suzuki*-Kupplung wurden Oligothiophene bis hin zum 12-*mer* synthetisiert. Dieses konnte nach abschliessender Abspaltung vom Harz mit Bu<sub>4</sub>NOH und MeI und sukzessiver HPLC-Reinigung in 15% Gesamtausbeute erhalten werden. Durch Verseifung der Esterfunktionalitäten und anschliessende Decarboxylierung wurden die korrespondierenden unfunktionalisierten Oligothiophene erhalten.

Unter Verwendung eines spurlosen Silyllinkers konnten die gleichen Autoren eine kurze Serie von Oligo(3-arylthiophen)en auf der Festphase darstellen (*Schema 4.15*) [220, 257]. Chlorsilyliertes Thiophen wurde dazu als Startmonomer an hydroxymethyliertes Polystyrol angebracht. Repetitive Sequenzen aus Iodierungen und *Suzuki*-Kupplungen erlaubten die Synthese von Oligo(3-*p*-toluolthiophen)en vom Dimer bis zum Tetramer, die mittels TBAF vom Trägerharz abgespalten wurden. Die so generierten Oligomere mussten anschliessend durch HPLC gereinigt werden.

#### **4.4 Beispiele kombinatorischer Synthesen von $\pi$ -konjugierten Oligomeren und deren Screening**

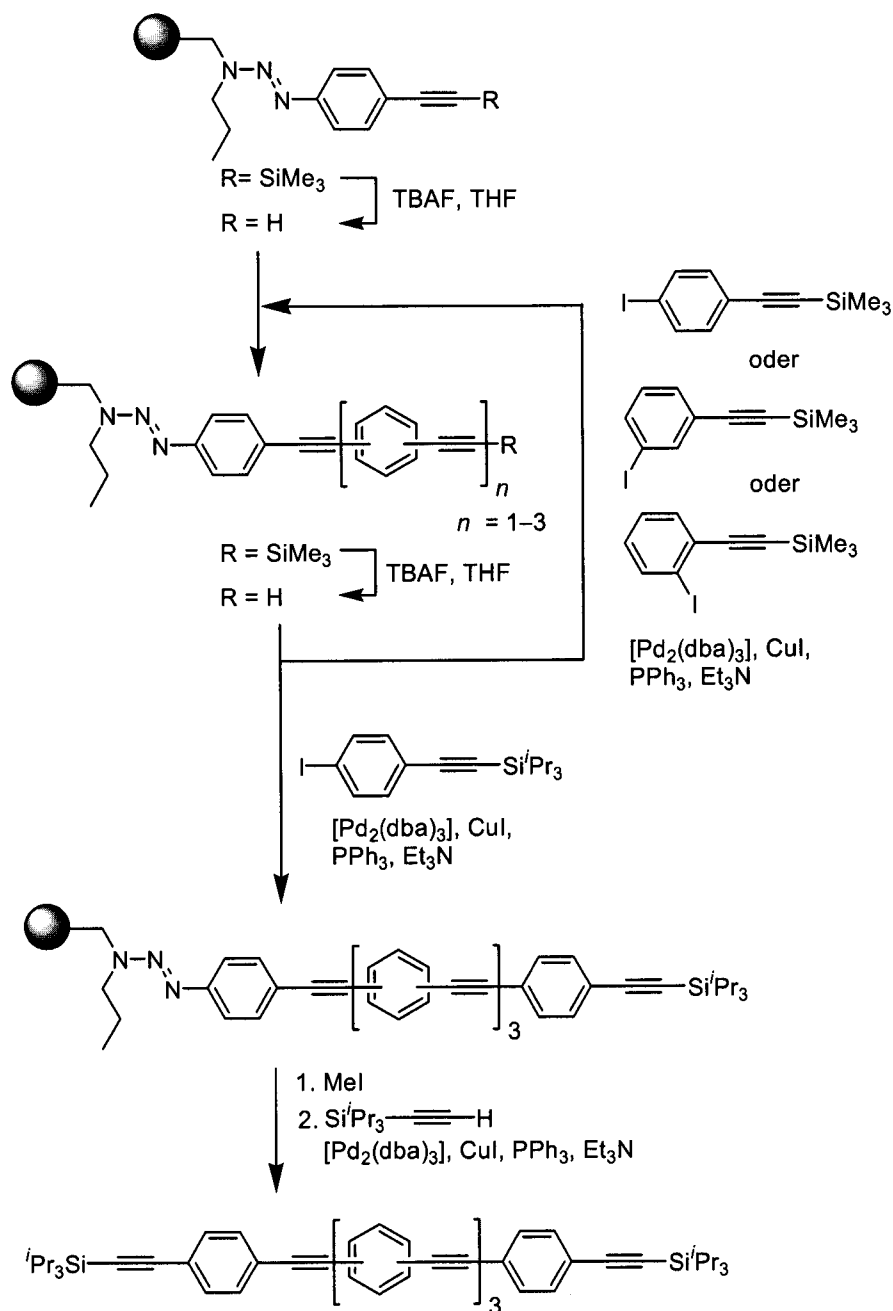
Die Stärken der kombinatorischen Synthese können vor allem in den Bereichen der Chemie ausgenutzt werden, in denen das Verständnis von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen essentiell ist, diese aber auf Basis der existierenden Theorien nicht vorausgesagt werden können. Dieses gilt nicht nur für ihre Anwendung in der Medizinalchemie, sondern auch für die Materialwissenschaften [210, 258, 259]. So wurde diese Methode inzwischen zur Generierung von Bibliotheken anorganisch-funktioneller Materialien [210] und neuartiger Katalysatorsysteme angewendet [260, 261]. Auch in den Polymerwissenschaften ist sie bereits zum Einsatz gekommen [262, 263]. Diese Beispiele illustrieren deutlich den möglichen Nutzen der kombinatorischen Chemie bei der Entwicklung neuer funktioneller organischer Materialien.

Die drei bisher bekannten Beispiele kombinatorischer Strategien zur Darstellung von  $\pi$ -konjugierten Oligomeren auf der Festphase werden im Folgenden kurz vorgestellt. Dabei zeigen die Arbeiten von *Tour* und *Anderson* markante Übereinstimmungen. Beide haben eine Oligo(phenylenacetylen)-Bibliothek auf der festen Phase unter Verwendung des gleichen von *Moore* entwickelten Triazen-Linkers [212, 214, 264]



#### 4. Festphasensynthese von Oligo(triacetylen)en

synthetisiert. Die Verbindungen wurden jeweils nach der schrittweisen Methode A im *mix-and-split*-Verfahren dargestellt. Zudem erfolgte in beiden Arbeiten die finale Funktionalisierung der Oligomere nach ihrer Abspaltung vom Harz in der flüssigen Phase.



Schema 4.16: Synthese einer Bibliothek bestehend aus Phenylacetylen-Pentameren durch unidirektionalen, schrittweisen Längenzuwachs (A) [222].

#### 4. Festphasensynthese von Oligo(triacetylen)en

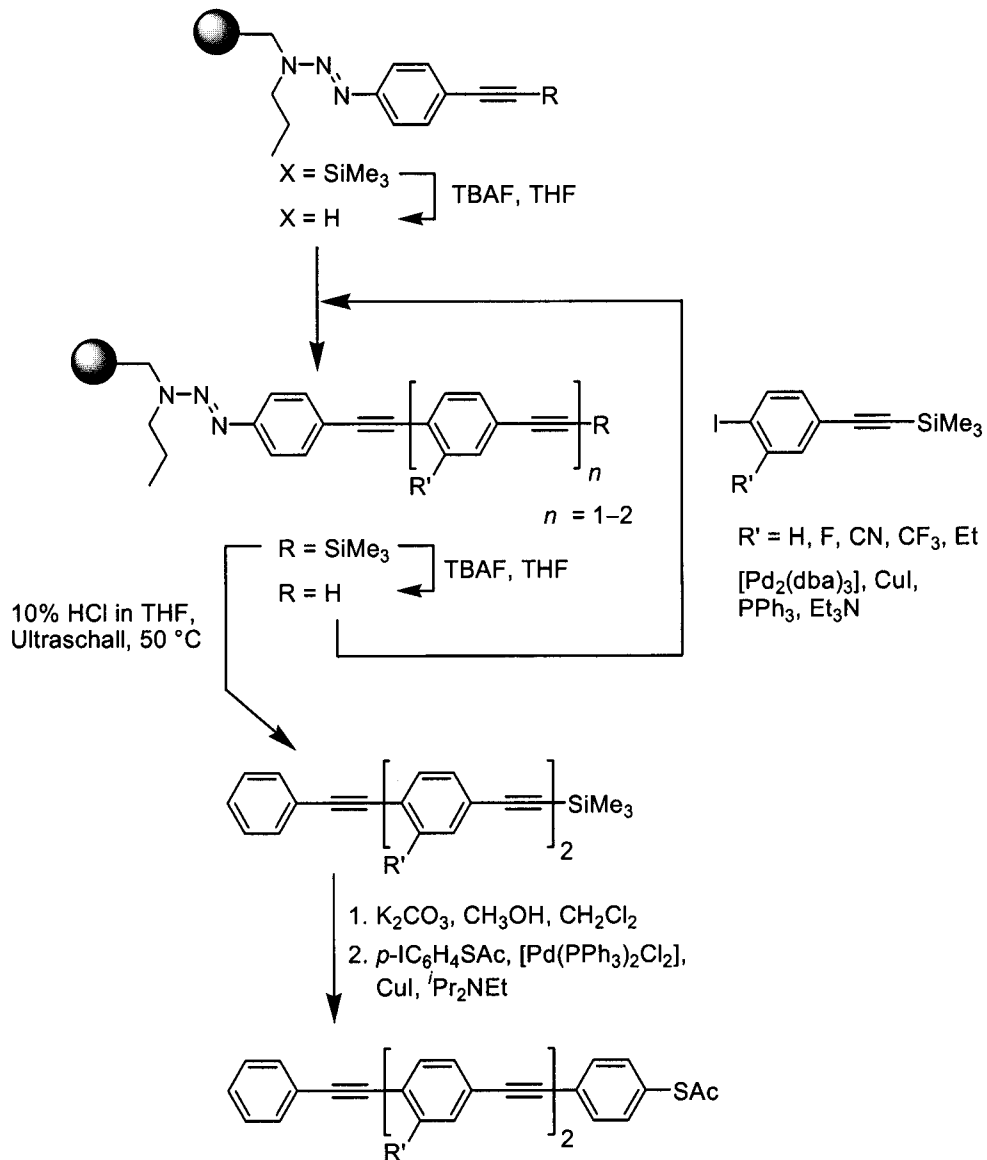
---

*Anderson* stellte eine Bibliothek aus 18 triisopropylgeschützten Oligo(phenylenacetylen)en her, die aufgrund ihrer elektrolumineszenten Eigenschaften von Interesse für Anwendungen in organischen Displays sind (*Schema 4.16*) [222]. Die Oligomere wurden mittels Parallelsynthese im *mix-and-split*-Verfahren dargestellt und durch Reaktion mit MeI vom Harz getrennt. Die 18 verschiedenen Pentamere wurden nach einer abschliessenden *Sonogashira*-Kupplung mit Triisopropyl-Acetylen in Lösung und darauffolgender chromatografischer Reinigung sowie Kristallisation in Ausbeuten von 16–47% erhalten. Nach Untersuchung ihrer Absorptions- und Emissionscharakteristika wurde das vielversprechendeste Pentamer in ein Display eingebaut und auf seine Elektrolumineszenzeigenschaften hin überprüft.

Um auf effiziente und schnelle Weise eine Vielfalt potenzieller molekularer Drähte zu erhalten, stellte *Tour* eine Substanzbibliothek bestehend aus 24 linearen, Elektronen-Donor- und/oder Akzeptor-substituierten 1,4-Phenylacetylen-Trimeren parallel auf der Festphase dar (*Schema 4.17*) [224]. Diese Trimere wurden abschliessend nach ihrer Abspaltung vom Harz unter *Sonogashira*-Bedingungen mit 4-Iod-1-thioacetylbenzol in Lösung funktionalisiert. Die Thioacetyl-Gruppe erlaubt einen festen Kontakt der Moleküle zu Goldoberflächen und somit die Möglichkeit, die Leitfähigkeitseigenschaften dieser Moleküle messen zu können. Im Vergleich mit der Synthese dieser Verbindungen in der flüssigen Phase, erwies sich die Festphasensynthese als vorteilhaft, da zeitaufwendige chromatografische Reinigungen vermieden werden konnten und zusätzlich höhere Ausbeuten von durchschnittlich 78–86% erzielt wurden.

Beide Arbeiten zeigen, dass mit der Festphasen-gestützten Parallelsynthese eine Vielzahl von verschiedenen  $\pi$ -konjugierten Oligomeren schnell und effizient synthetisiert werden können. Mit den so erhaltenen Substanzbibliotheken ist ein systematisches Studium der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen und der Materialeigenschaften dieser Oligomere möglich. Allerdings stehen, wie in den beiden vorgestellten Beispielen, meist noch keine Methoden zur parallelen Evaluierung dieser Beziehungen zur Verfügung, womit der Engpass der Suche nach funktionalen  $\pi$ -konjugierten Materialien von der Synthese zur Analytik weitergereicht wird. Der nächste Schritt besteht also in der Entwicklung von zuverlässigen und schnellen Analysemethoden, um die Vorteile der kombinatorischen Chemie in ihrer ganzen Breite ausnutzen zu können [265].

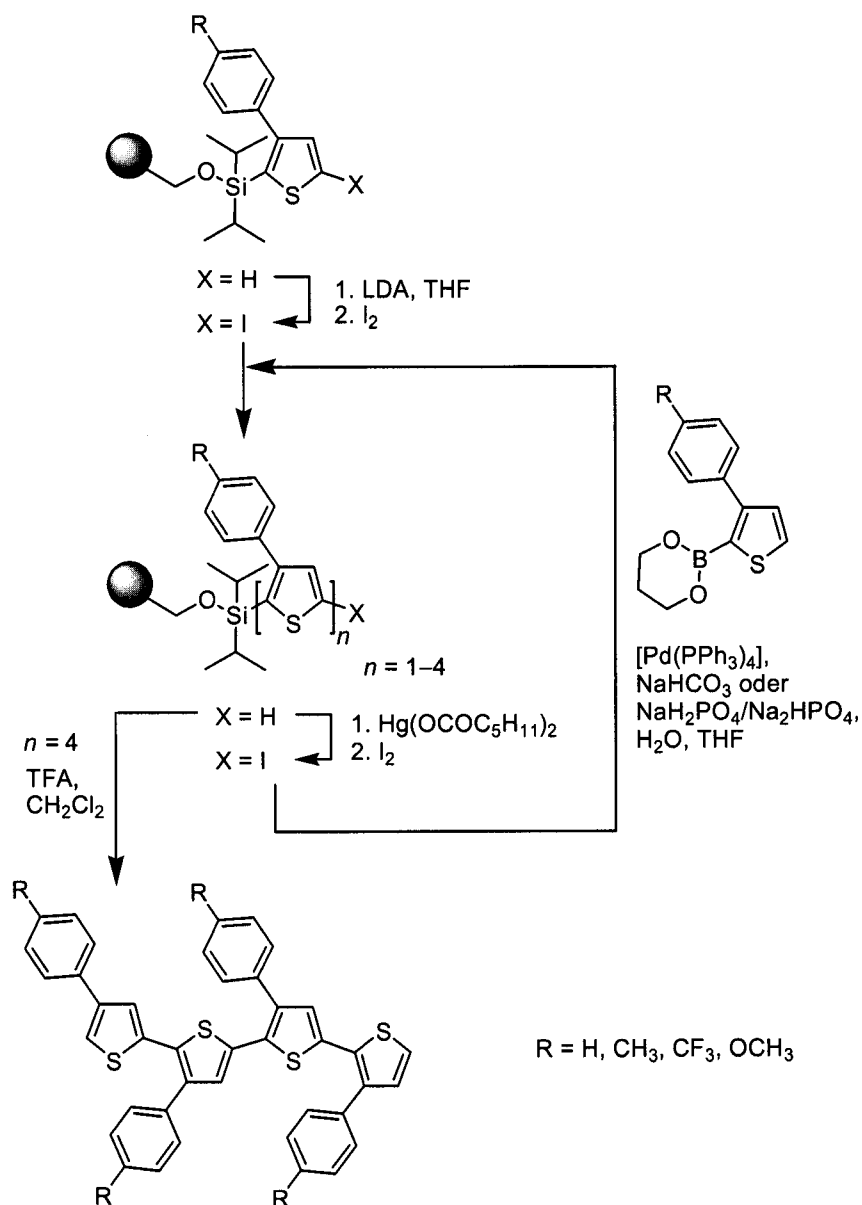
#### 4. Festphasensynthese von Oligo(triacetylen)en



Schema 4.17: Kombinatorische Darstellung von 24 molekularen Drahnten auf der Festphase [224].

Bäuerle und Mitarbeiter sind diesem Ziel einen Schritt näher gekommen. Sie synthetisierten in paralleler Weise auf Basis ihrer oben erwähnten Strategie zur Darstellung von arylsubstituierten Thiophenoligomeren eine Substanzbibliothek bestehend aus 256 regelmässigen Kopf-Schwanz-gekoppelten Oligo(3-arylthiophen)en (Schema 4.18) [223, 266, 267].

#### 4. Festphasensynthese von Oligo(triacetylen)en



Schema 4.18: Synthese einer Substanzbibliothek bestehend aus 256 (3-Arylthiophen)-Tetrameren durch unidirektionalen, schrittweisen Längenzuwachs (A) [223, 266, 267].

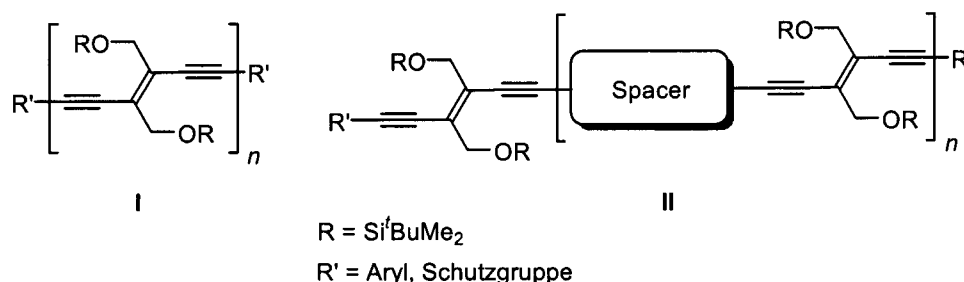
Alle generierten Oligomere wurden mittels automatisierter präparativer HPLC-MS gereinigt und identifiziert, wobei die Ausbeuten für die einzelnen Oligomere 2–51% betragen. Die systematische Analyse ihrer optischen und elektrochemischen Eigenschaften sollte wertvolle Folgerungen bezüglich ihrer Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zulassen. Im Gegensatz zum *Screening* der optischen Eigenschaften, das bereits in einem sequenziellen automatisiertem Verfahren durchgeführt werden kann, war eine solche Methode zur Untersuchung des elektrochemischen Verhaltens chemischer Verbindungen bisher nicht möglich. Zu diesem Zweck entwickelten die

Autoren ein völlig automatisiertes, computergesteuertes Analysegerät, mit dem in sequenzieller Weise 48 Substanzen innerhalb von zwei Stunden vermessen werden können.

### 4.5 Entwicklung einer Festphasensynthese von Oligo(triacetylen)en

#### 4.5.1 Die Zielverbindungen

Die vorgegebenen Zielverbindungen bestimmen nicht nur massgeblich die synthetische Strategie, sondern auch die Wahl eines geeigneten polymeren Trägerharzes und eines dazu passenden Linkersystems. Das hauptsächliche Ziel der vorliegenden Arbeit besteht in der Entwicklung und Evaluierung einer Festphasensynthese für oligomere DEE-Verbindungen. Entsprechend wurden zunächst strukturell einfache Verbindungen ausgewählt (*Abbildung 4.2*). Zum einen sollten Oligomere **I** synthetisiert werden, die rein aus DEE-Wiederholungseinheiten bestehen. Neben der Möglichkeit, diese terminal zu funktionalisieren, um so einen möglichen Einfluss auf die  $\pi$ -Elektronenkonjugation zu erzielen, dient diese Untersuchung in erster Linie dem Vergleich der darzustellenden Oligomere bezüglich Ausbeute und Reinheit mit denjenigen Verbindungen, die durch Oligomerisationen von DEE-Monomer **29** in Lösung erhalten wurden [72-74]. Ein weiterer Aspekt ist der mögliche experimentelle Beweis für eine effektive Konjugationslänge (EKL) von  $n_{\text{EKL}} = 10$  für DEE-Oligomere. Aufgrund der interessanten lumineszenten Eigenschaften, die sich durch Insertion von aromatischen Chromophoren zwischen DEE-Monomere ergeben [108, 268], sollten ausserdem Hybrid-Oligomere **II** auf der festen Phase dargestellt werden.



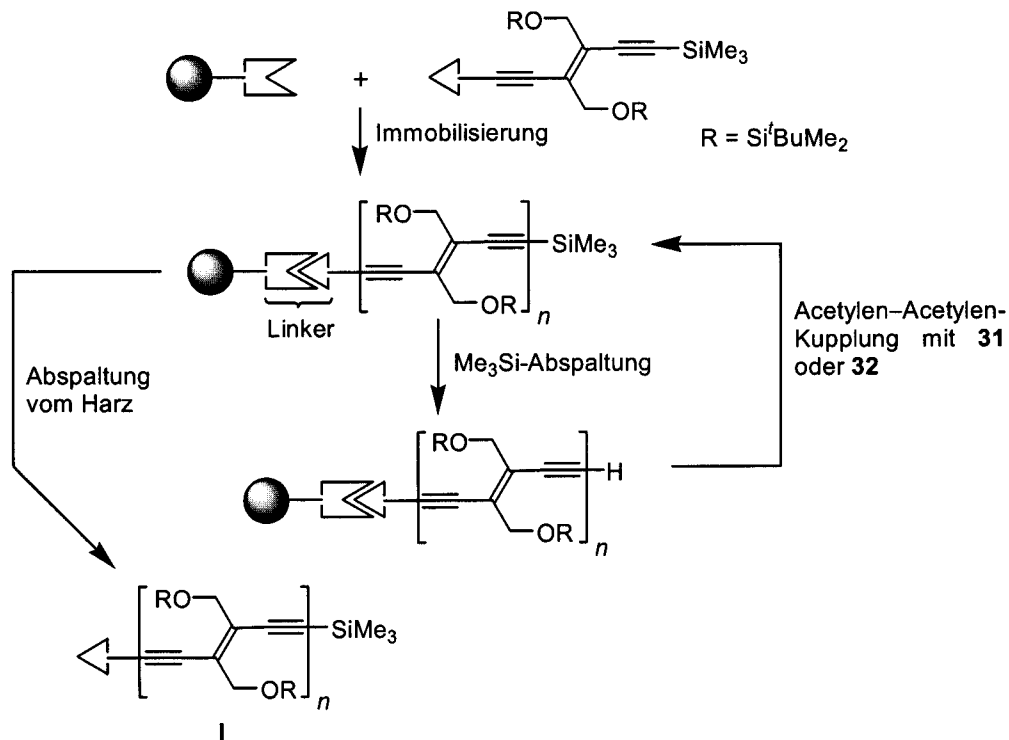
*Abbildung 4.2:* Zielverbindungen der Festphasensynthese von Oligo(triacetylen)en.

### 4.5.2 Synthetische Strategie und Auswahl des Linkersystems

Um eine Festphasensynthese sowohl praktikabel als auch erfolgreich zu gestalten, müssen bestimmte Voraussetzungen erfüllt sein. Erstens sollten alle durchzuführenden synthetischen Schritte effizient sein, womit hohe Reaktionsumsätze und hohe Gesamtausbeuten in einem angemessenen Zeitrahmen sichergestellt werden. Zweitens stellt die Wahl eines geeigneten Linkers einen entscheidenden Aspekt bei der Entwicklung der synthetischen Strategie dar, da die Effizienz, eine Verbindung an der Festphase anzubringen und wieder zu entfernen, massgeblich durch diesen bestimmt wird. Zusätzlich muss die chemische Bindung zwischen dem Linker und der immobilisierten Verbindung gegenüber den anzuwendenden Reaktionsbedingungen stabil sein, um jeglichen Substanzverlust zu vermeiden. Das dritte wichtige Kriterium ist die Wahl eines brauchbaren polymeren Trägerharzes. Dieses sollte auf die Reaktionsbedingungen und das Linkersystem abgestimmt sein, da Quellverhalten, Beladungskapazität und die Stabilität der Polymer-Matrix ausgeprägten Einfluss auf die erfolgreiche Durchführung einer chemischen Transformation auf der Festphase haben.

Prinzipiell sollte die Synthese von DEE-Oligomeren auf der Festphase sowohl in uni- als auch in bidirektionaler Weise möglich sein (*Abbildung 4.1*). Da in dieser Arbeit zunächst nicht ein grosses Längenwachstum der zu synthetisierenden Oligomere im Vordergrund stand, sondern die Durchführbarkeit einer Festphasensynthese von Oligo(triacetylen)en sowie die Ermittlung der dazu notwendigen Reaktionsbedingungen, sollte die Methode des unidirektionalen, schrittweisen Längenzuwaches (**A**) angewendet werden. Den ersten Schritt dazu stellt in jedem Fall die einseitige Immobilisierung eines DEE-Monomers auf der Festphase über einen der Alkintermini dar (*Schema 4.19*).

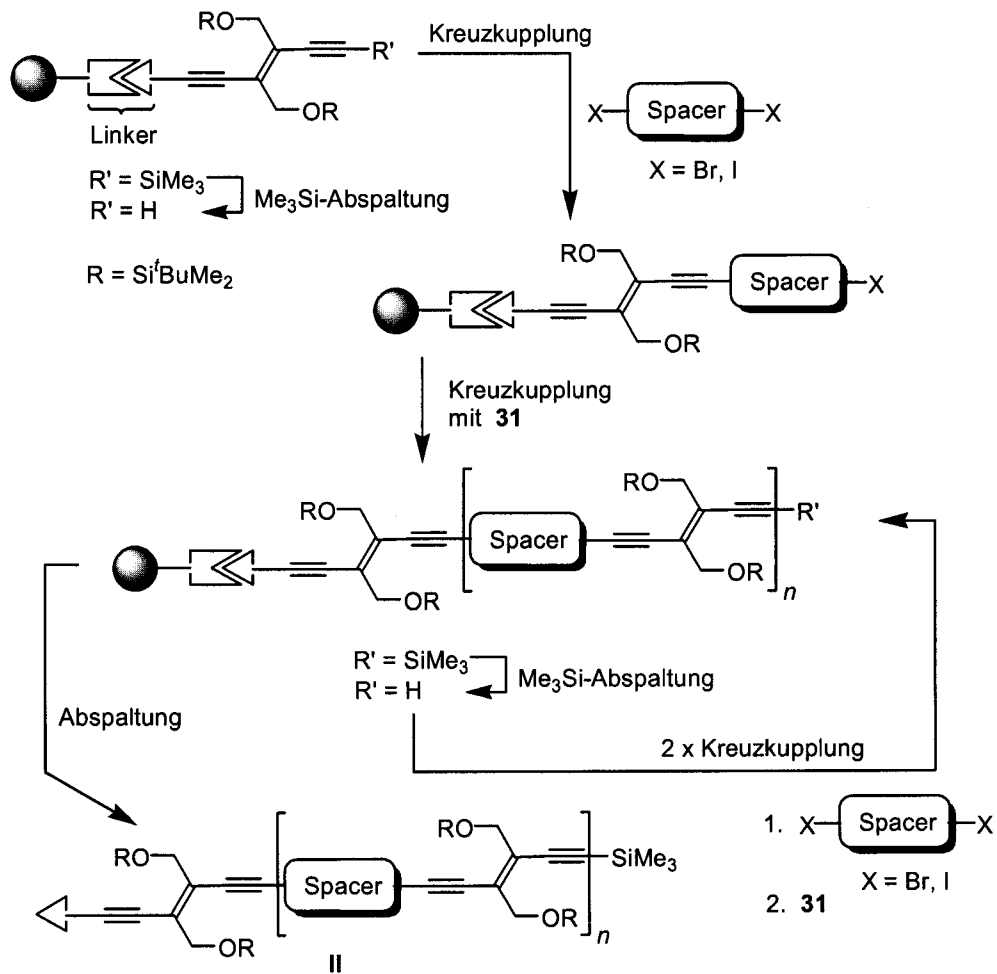
#### 4. Festphasensynthese von Oligo(triacetylen)en



Schema 4.19: Schematische Darstellung von DEE-Homo-Oligomeren **I** an der Festphase.

Die Entschützung der zweiten endständigen Acetylen-Funktionalität der DEE-Komponente eröffnet dann die Möglichkeit zur schrittweisen eindimensionalen Darstellung der Oligo(triacetylen)e **I** und **II**. Die Homooligomere **I** sollten durch Acetylen–Acetylen-Kupplungen zwischen dem an das Harz gebundene Oligomer und den DEE-Monomeren **31** beziehungsweise **32** (Kapitel 2.1) aufgebaut werden können (Schema 4.19). Als geeignete Reaktionen werden sowohl die Variante nach Hay, die eine oxidative Acetylen-Kupplung darstellt [79, 269], als auch die Hetero-Kupplung nach Cadiot–Chodkiewicz [79, 152, 153] angesehen. Durch Wiederholung der Sequenz aus Trimethylsilyl-Abspaltung und Acetylen-Kupplung sollten DEE-Homooligomere **I** nach der Abspaltung vom Harz erhältlich sein.

#### 4. Festphasensynthese von Oligo(triacetylen)en



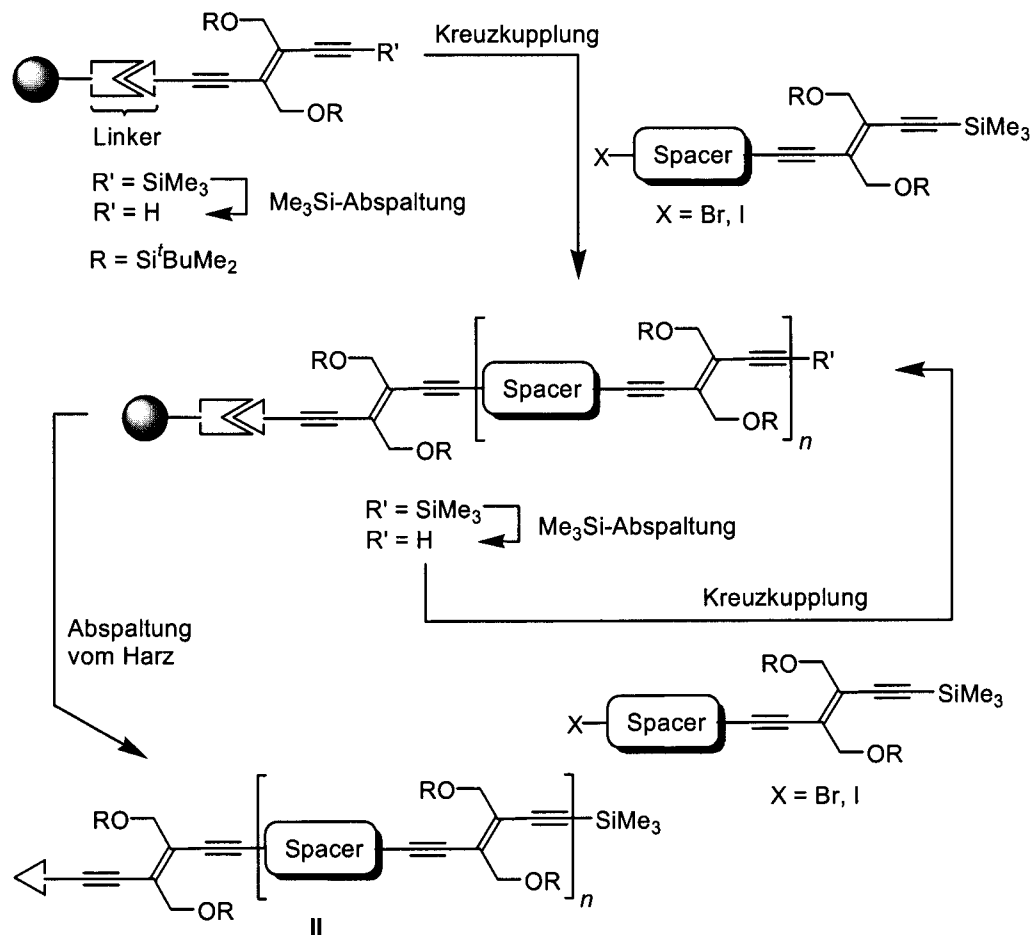
Schema 4.20: Schematische Darstellung von DEE-Hybrid-Oligomeren II an der Festphase. Aufeinanderfolgende Kupplungen eines bisfunktionalen Arylhalogenids und des DEE-Monomers 31.

Die Darstellung von Hybrid-Oligomeren des Typs II sollte durch Pd(0)-katalysierte *Sonogashira*-Kupplungsreaktionen verwirklicht werden. Dabei stehen zwei unterschiedliche Möglichkeiten des Kettenwachstums zur Verfügung. Einerseits können nach der Abspaltung der  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppe einer Festphasen-gebundenen DEE-Komponente bisfunktionale Arylhalogenide an dieses gekuppelt werden (Schema 4.20) und in einem zweiten Schritt erfolgt dann die Kupplung mit dem einseitig geschützten DEE-Monomer 31. Die zweite Variante besteht in der Kupplung von bereits Arylhalogenid-substituierten DEE-Monomeren an die Festphase (Schema 4.21). Dadurch fällt im Vergleich mit der ersten Methode jeder zweite Kupplungsschritt weg, womit nicht nur viel Zeit eingespart werden kann, sondern die Produkte aufgrund der verminderten Zahl von Synthesestufen höhere Reinheit aufweisen sollten. Des Weiteren sollte die Kupplung mit einem solchen



#### 4. Festphasensynthese von Oligo(triacetylen)en

monofunktionalen Monomerbaustein, der ein geschütztes endständiges Alkin aufweist, mögliche Quervernetzungsreaktionen zwischen Harz-gebundenen DEE-Einheiten verhindern.



Schema 4.21: Schematische Darstellung von DEE-Hybrid-Oligomeren **II** an der Festphase. Kupplung eines Arylhalogenid-substituierten DEE-Monomers an die Festphase.

Für den Aufbau von Oligo(triacetylen)en auf der festen Phase wird ein geeigneter Linker benötigt, der möglichst folgende Kriterien erfüllen sollte:

- kurzer Syntheseweg
- effiziente Kupplung an die feste Phase
- effiziente Immobilisierung des ersten DEE-Monomers
- ausreichende chemische Stabilität gegenüber den Reaktionsbedingungen
- gute Verfolgbarkeit der Reaktion
- effizientes Abspalten des aufgebauten Oligomers

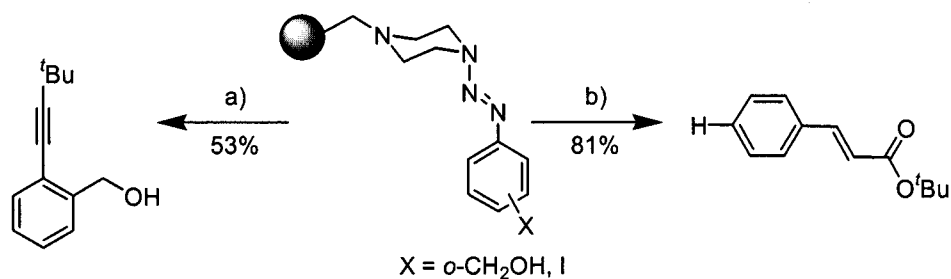
#### 4. Festphasensynthese von Oligo(triacetylen)en

---

Gute Voraussetzungen, diese Anforderungen zu erfüllen, weisen 1-Aryltriazen-Linker auf, die ursprünglich von *Moore* und Mitarbeitern Mitte der 1990er Jahre zur Darstellung von makromolekularen Phenylacetylen-Systemen [212-214, 264] entwickelt wurden und seither mannigfaltige Anwendungen auf diesem Gebiet gefunden haben [40, 70, 112, 222] (siehe auch *Kapitel 4.3* und *4.4*). Sie zeichnen sich vor allem durch eine hohe Kompatibilität gegenüber Pd(0)-katalysierten Kupplungsreaktionen wie auch eine leichte Abspaltung vom Harz aus. Zu diesem Zweck entwickelte die Arbeitsgruppe von *Moore* die Umsetzung von Aryltriazenen mit Methyljodid bei hohen Temperaturen, die Iodarene in hervorragender Ausbeute liefert [270]. Unter diesen Reaktionsbedingungen wird das Triazen zunächst zum Diazoniumion zersetzt. Eine Substitution des Distickstoffs durch Iodid liefert anschliessend das Iodaren, welches für weitere Transformationen zur Verfügung steht. Dieselbe Transformation kann auch durch eine Reihe weiterer Verfahren durchgeführt werden [271-274], allerdings hat sich Methyljodid als das Reagenz der Wahl erwiesen. Weiterhin erlaubt dieses Linker-System, eine ablaufende Reaktion durch Infrarot- (IR) Spektroskopie zu verfolgen (siehe *Kapitel 4.5.4.2*). Triazen-Linker werden in der Regel in Kombination mit *Merrifield*-Harz (chlormethyliertes Polystyrol/Divinylbenzol-Copolymer) verwendet. Die funktionalisierten Harze sind luft- und hydrolysestabil und können über längere Zeit ohne Verlust an Aktivität aufbewahrt werden.

Darüber hinaus gibt es noch zwei weitere Methoden, Triazene zu spalten. Diese sind auf der Festphasen vor allem zur Darstellung von kleinen Molekülen angewendet worden [275-278]. Zum einen führt eine Spaltung mit Trifluoressigsäure (TFA) zur Bildung von aromatischen Diazoniumsalzen [279-281]. Diese können unter anderem ähnlich wie Iod- oder Brom-substituierte Aryle Übergangsmetall-katalysierte Kupplungsreaktionen eingehen, womit die vom Harz abgespaltenen Verbindungen weiter funktionalisiert werden können (*Schema 4.22*).

#### 4. Festphasensynthese von Oligo(triacetylen)en



Schema 4.22: a) (X = *o*-CH<sub>2</sub>OH) Spaltung zum Diazoniumion und anschließende Kreuzkupplung: <sup>t</sup>BuC≡CH, Pd(OAc)<sub>2</sub>, TFA, MeOH, 40 °C, 2 h [279]. b) (X = I) Heck-Kreuzkupplung and anschließende spurlose Spaltung unter Ausbildung einer C-H-Bindung: 1. H<sub>2</sub>C=CHCO<sub>2</sub><sup>t</sup>Bu, Pd(OAc)<sub>2</sub>, PPh<sub>3</sub>, Et<sub>3</sub>N, DMF, 80 °C, 24 h; 2. HSiCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 32 °C, 15 min. [282].

Zum anderen können Aryltriazen-Linker einer spurlosen Spaltung unterzogen werden. Spurlose Linker erlauben die Synthese von Verbindungen, denen man nach ihrer Abspaltung vom Harz nicht ansieht, an welcher Stelle sie mit diesem verbunden waren [276, 277]. Werden Aryltriazen-Linker mit HCl in THF [282], H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub> in Cl<sub>2</sub>CHCOOH [282] oder mit HSiCl<sub>3</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> [283] gespalten, dann bleibt nur eine C-H-Bindung im Zielmolekül zurück (Schema 4.22). Bräse und Mitarbeiter untersuchten diese Eigenschaft anhand mehrerer Festphasensynthesen von substituierten Arenen [276, 280, 282, 283], und Enders hat erfolgreich von dieser Methode bei der Darstellung von  $\beta$ -Lactamen auf der Festphase Gebrauch gemacht [284].

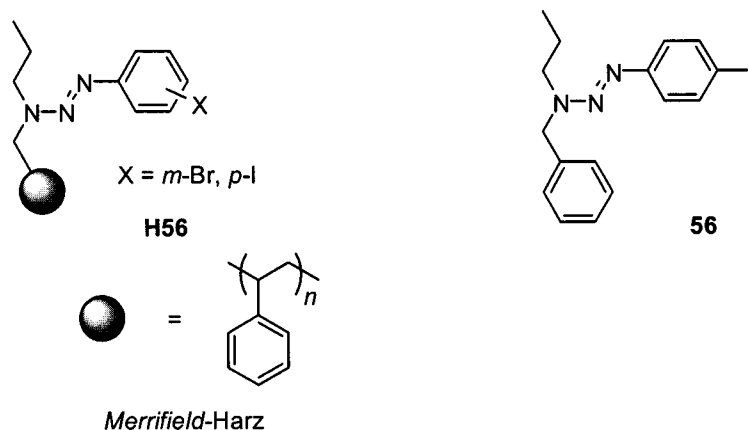
Da bisher noch kein Linker entwickelt wurde, der eine direkte Befestigung von Alkinen auf der festen Phase erlaubt und dies auch nicht Aufgabe dieser Arbeit war, sollte ein Aryltriazen-Linkersystem in Kombination mit Merrifield-Harz zur Festphasensynthese von Oligo(triacetylen)en eingesetzt werden.

#### 4.5.3 Darstellung von Aryltriazen-Linkern und Untersuchung ihrer Reaktivitäten in Lösung

Um die Kompatibilität der DEE-Komponenten mit dem Linkersystem und somit die Durchführbarkeit einer Festphasensynthese von Oligo(triacetylen)en an Triazen-Linkern zu überprüfen, wurden zunächst Simulationsexperimente in Lösung vorgenommen.

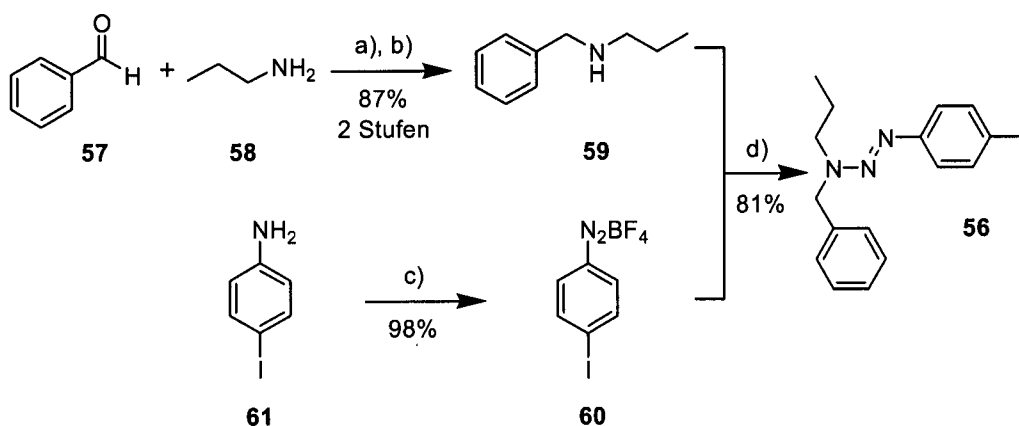
## 4.5.3.1 Darstellung und Untersuchung von 1-(4-Iodphenyl)-3-benzyl-3-propyltriazen (56)

Als geeigneter Linker wurde der von *Moore* entwickelte benzylgebundene Triazen-Linker **H56** (H = Harz) angesehen (*Schema 4.23*), und zur Verifizierung seiner Verwendbarkeit wurde das Triazensystem **56** für Simulationsstudien in Lösung synthetisiert (*Schema 4.23* und *Schema 4.24*).



*Schema 4.23*: 1-Aryltriazene-Linker auf Merrifield-Harz (**H56**) und in Lösung (**56**).

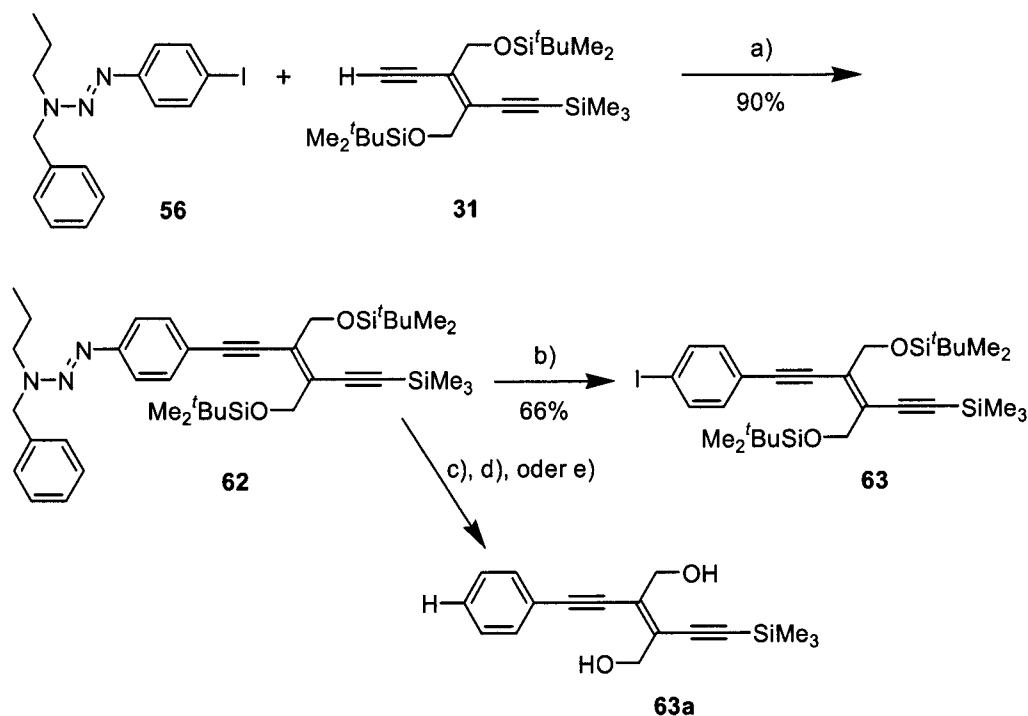
Dazu wurde Benzaldehyd **57** zunächst mit Propylamin **58** und  $\text{NaBH}_4$  in einer reduktiven Aminierung zum sekundären Amin **59** umgesetzt [285, 286]. Eine anschließende Kupplung mit dem Diazoniumsalz **60**, das aus der Diazotierung von 4-Iodanilin **61** hervorgegangen war, führte zur Bildung des Triazensystems **56** [214, 287].



*Schema 4.24*: Darstellung des 1-Aryltriazene-Linkers **56**. a) PhMe, Rückfluss, 15 h; b)  $\text{NaBH}_4$ , MeOH/THF 1 : 1, 25 °C, 12 h; c)  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ,  $t\text{-BuONO}$ , THF, -15 bis 0 °C, 30 min; d)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , DMF, 0 bis 25 °C, 2 h.

#### 4. Festphasensynthese von Oligo(triacetylen)en

Eine *Sonogashira*-Kreuzkupplung [149-151] des Triazens **56** mit dem DEE-Monomer **31** verlief in guter Ausbeute, während die darauffolgende Spaltung der DEE-Triazen-Komponente **62** mit MeI bei 110 °C zum 4-Iodphenyl-substituierten DEE-Monomer **63** mit einer Ausbeute von 66% nur einen moderaten Wert ergab.



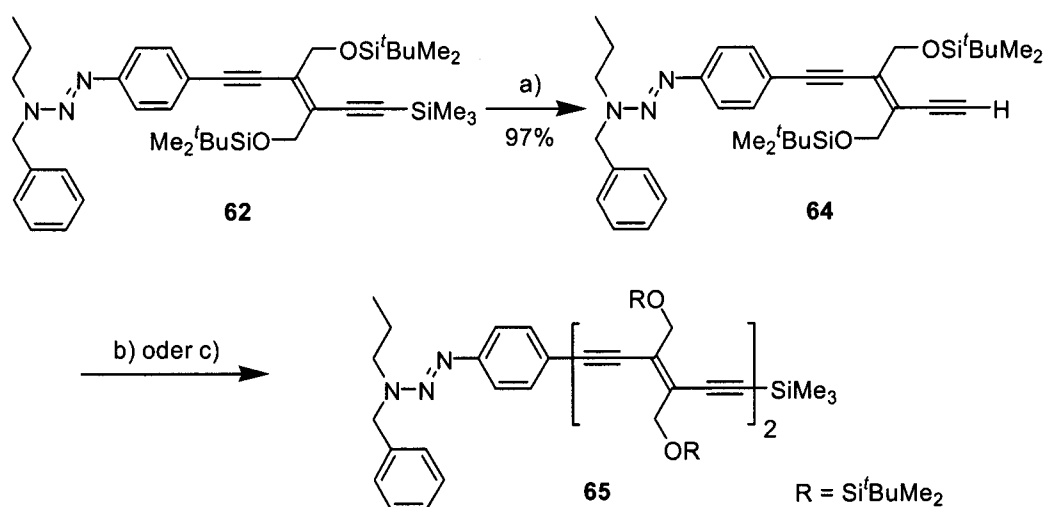
Schema 4.25: *Sonogashira*-Kupplung zwischen dem DEE-Monomer **31** und dem Triazen **56** und darauffolgende Spaltung mit MeI. a) [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], CuI, Et<sub>3</sub>N, 25 °C, 20 h; b) MeI, 110 °C, 6 h; c) 1 N HCl/THF 1 : 10, Ultraschall, 50 °C, 10 min, 43%; d) H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>CHCOOH, 25 °C, 4 h, 37%; e) HSiCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 40 °C, 15 min, 52%.

Bei dem Versuch einer spurlosen Spaltung des Triazens **62** färbte sich die gelbliche Reaktionslösung unter allen angewendeten Reaktionsbedingungen rot, und nach der Aufarbeitung konnte nur das Diol **63a** isoliert werden, das NMR- und massenspektroskopisch nachgewiesen wurde. Es ist offensichtlich, dass diese Bedingungen für die <sup>t</sup>BuMe<sub>2</sub>Si-Schutzgruppen zu sauer sind, was zu deren Abspaltung führt. Ein Versuch, die <sup>t</sup>BuMe<sub>2</sub>Si-Substituenten gegen säurestabilere Schutzgruppen auszutauschen, wurde nicht unternommen, da diese einerseits für die gute Löslichkeit von DEE-Oligomeren notwendig sind, und andererseits stabilisierend auf das π-konjugierte Rückgrat dieser Verbindungen wirken. Somit musste von der Möglichkeit einer spurlosen Spaltung abgesehen werden.

Die nahezu quantitative Entschützung des terminalen Alkins von **62** bei Verwendung von 2 N NaOH-Lösung in MeOH/THF eröffnet zwei Möglichkeiten für

#### 4. Festphasensynthese von Oligo(triacetylen)en

Folgereaktionen (Schema 4.26). Zum einen steht Verbindung **64** für weitere Kreuzkupplungen des *Sonogashira*-Typs zur Verfügung. Da aufgrund der Erkenntnisse aus vorherigen Arbeiten zur Darstellung von Hybrid-DEE-Oligomeren (siehe Kapitel 3) hierbei keine Schwierigkeiten zu erwarten waren, wurde auf eine weitere Untersuchung von *Sonogashira*-Reaktionen verzichtet. Dafür wurde besonderes Augenmerk auf die Untersuchung von Alkin-Alkin-Kupplungen unter *Hay*- [269] beziehungsweise *Cadiot-Chodkiewicz*-Bedingungen [152] und deren Unterschiede in Reaktivität und Selektivität gelegt (Schema 4.26).



Schema 4.26:  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Abspaltung und anschließende Alkin-Alkin-Kupplungen. a) 2 N NaOH-Lösung, MeOH/THF 1 : 1, 25 °C, 45 min; b) *Hay*-Kupplung: DEE-Monomer **31**, CuCl, TMEDA,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C, 3,5 h; c) *Cadiot-Chodkiewicz*-Kupplung: Bromsubstituiertes DEE-Monomer **32**,  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ , CuI, PMP, LiI,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 25 °C, 6 h. TMEDA = *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin; dba = Dibenzylidenacetone; PMP = 1,2,2,5,5-Pentamethylpiperidin.

Tabelle 4.1: Alkin-Alkin-Kupplungen unter *Hay*- und *Cadiot-Chodkiewicz*-Bedingungen.

Versuch	Bedingungen	Äquiv. Monomer	Ausbeute / %	Ausbeute / % DEE-Dimer <b>39</b>
a)	<i>Hay</i>	4	47	50
b)	<i>Cadiot-Chodkiewicz</i>	1	43 (57) <sup>a)</sup>	17

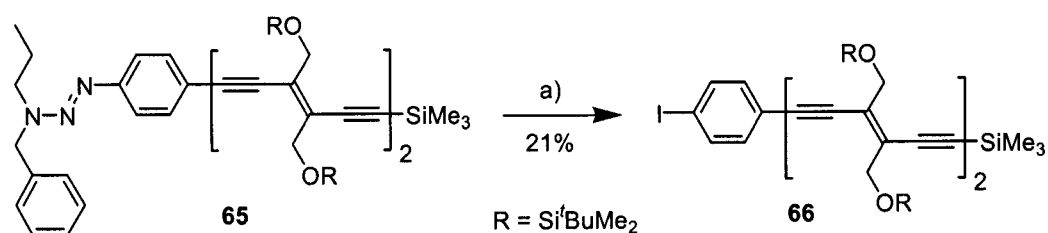
<sup>a)</sup> Ausbeute in Klammern bezogen auf zurückerhaltenes Startmaterial **32**.

Beim Vergleich der Alkin-Alkin-Kupplungen, deren Ergebnisse in Tabelle 4.1 dokumentiert sind, zeichnen sich bedeutende Unterschiede ab. Im Unterschied zur *Hay*-Kupplung, die sich hervorragend zur Darstellung von symmetrischen Diinen eignet, ist die *Cadiot-Chodkiewicz*-Reaktion zur Synthese von unsymmetrisch

#### 4. Festphasensynthese von Oligo(triacetylen)en

substituierten Diinen entwickelt worden. Aus diesem Grunde ist es auch nicht überraschend, dass diese Reaktion das sichtbar bessere Resultat lieferte. Während bei der oxidativen *Hay*-Kupplung 4 Äquiv. DEE-Monomer **31** eingesetzt wurden, erzielte die *Cadiot–Chodkiewicz*-Reaktion fast die gleiche Ausbeute beim Einsatz von nur 1 Äquiv. des bromierten DEE-Monomers **32** (siehe *Kapitel 2, Schema 2.1*). Auf die Anwendung der originalen *Cadiot–Chodkiewicz*-Reaktionbedingungen (CuCl, Et<sub>2</sub>NH, NH<sub>2</sub>OH·HCl, EtOH/H<sub>2</sub>O 95 : 5) [152] musste in diesem Fall verzichtet werden, da *Merrifield*-Harz in alkoholischen Lösungsmitteln äusserst schlecht quillt [208], womit ein Zugang der Reagenzien zu den reaktiven Zentren in den Harzporen nicht gewährleistet ist und somit eine Reaktion nicht stattfinden kann. Deswegen wurde hier auf eine Pd(0)-katalysierte Alkin-Kreuzkupplung ausgewichen, die *Vasella* und Mitarbeiter für ihre Arbeiten zur Darstellung von acetylenischen Oligosacchariden weiterentwickelt haben [288].

Zum Abschluss der Untersuchung dieses Linkersystems wurde **65** mit MeI unter den bekannten Bedingungen mit leider nur 21% Ausbeute zum *p*-Iodphenyl-substituierten DEE-Dimer **66** gespalten (*Schema 4.27*).

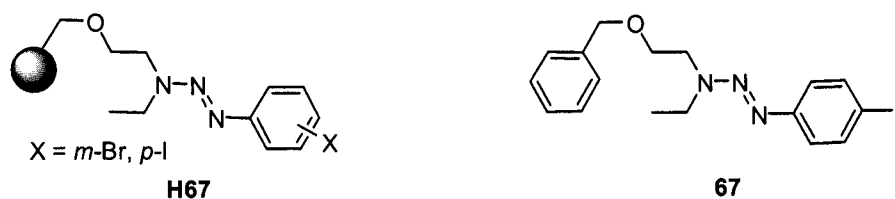


*Schema 4.27*: MeI-Spaltung von **65**. a) MeI, 120 °C, 6 h.

Dieser niedrige Wert wird auf zwei Ursachen zurückgeführt. Untersuchungen haben gezeigt, dass elektronenziehende Substituenten in *ortho*- oder *para*-Stellung zum Triazen stabilisierend auf dieses wirken und somit seine Spaltung erschweren [271, 273]. Dieser Fall liegt hier vor, da DEE-Derivate gute Elektronen-Akzeptoren sind [109]. Ein weiterer Grund für die schwierige Spaltung wird im sterischen Anspruch der Silyl-Schutzgruppen gesehen. Deswegen sollte ein Triazen-Linker dargestellt werden, der einen grösseren Abstand zum Rückgrat des *Merrifield*-Polymers aufweisen würde.

#### 4.5.3.2 Darstellung und Untersuchung von 1-(4-Iodphenyl)-3-benzyloxyethyl-3-ethyltriazen (67)

Der Triazen-Linker **H67** wurde von *Moore* zur Darstellung von Phenylacetylen-Dendrimeren bis zur 4. Generation [213] und von *Tour* in der Festphasensynthese von molekularen Drähten bestehend aus linearen, Dodecyl-substituierten Oligo(phenylenacetylen)en [70] eingesetzt (*Schema 4.28*). Mit diesem Linkersystem konnten also unter anderem auch sterisch anspruchsvolle Moleküle auf der festen Phase dargestellt werden. Dies liess seine erfolgreiche Verwendung in der geplanten Festphasensynthese von Oligo(triacetylen)en möglich erscheinen, worauf sein Analogon **67** für Testreaktionen in der flüssigen Phase synthetisiert wurde.

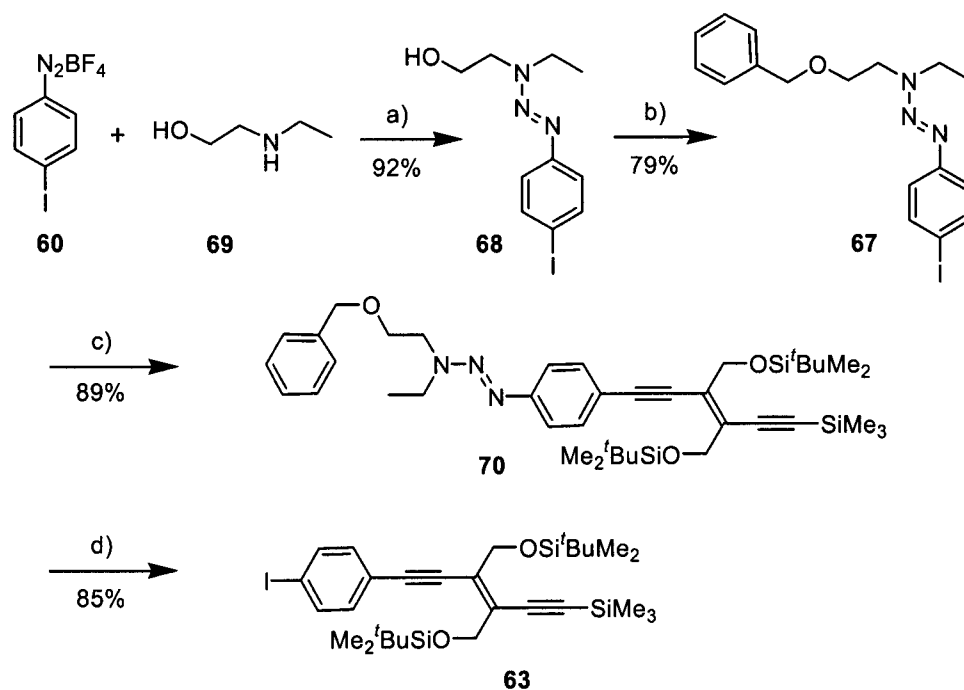


*Schema 4.28:* Das Linkersystem **H67** und sein Analogon **67** für Testreaktionen in der flüssigen Phase.

Die Synthese des Linkers **67** (*Schema 4.29*) bestand aus zwei Stufen beginnend mit der Generierung des Triazens **68** aus dem Diazoniumsalz **60** und 2-(*N*-Ethylamino)ethanol (**69**) und darauffolgender Ethersynthese durch eine Reaktion mit Benzylbromid. Eine weiterführende *Sonogashira*-Kupplung mit DEE-Monomer **31** führte zur Bildung von Verbindung **70** in der angestrebten hohen Ausbeute von annähernd 90%. Im Unterschied zum vorherigen Linker **56** zeigte sich dieses Linkersystem gegenüber einer MeI-Spaltung bedeutend reaktiver. Die Spaltung von **70** zu Verbindung **63** konnte mit einer Ausbeute von 85% durchgeführt werden, was einer Verbesserung von fast 20% gegenüber der Spaltung von Linker **56** entspricht.



#### 4. Festphasensynthese von Oligo(triacetylen)en



Schema 4.29: Darstellung des Triazens-Linkers **67** mit anschliessender *Sonogashira*-Kupplung und finaler Spaltung des Triazens **70**. a)  $K_2CO_3$ , DMF, 0 bis 25 °C, 2 h; b) BnBr, NaH, THF, – 50 bis 65 °C, 4 h; c) **31**,  $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ , CuI,  $Et_3N$ , 25 °C, 20 h, d) MeI, 120 °C, 6 h.

Nach der quantitativen Abspaltung der Trimethylsilyl-Gruppe von **70** wurden an der so generierten Verbindung **71** ebenfalls *Cadiot–Chodkiewicz*- und *Hay*-Kupplungen vorgenommen (Schema 4.30), die im Vergleich zu den vorherigen Untersuchungen die gleichen Selektivitäten bei allerdings um 10 bis 15% höheren Ausbeuten zeigten (Tabelle 4.2).

Tabelle 4.2: Alkin–Alkin-Kupplungen unter *Hay*- und *Cadiot–Chodkiewicz*-Bedingungen.

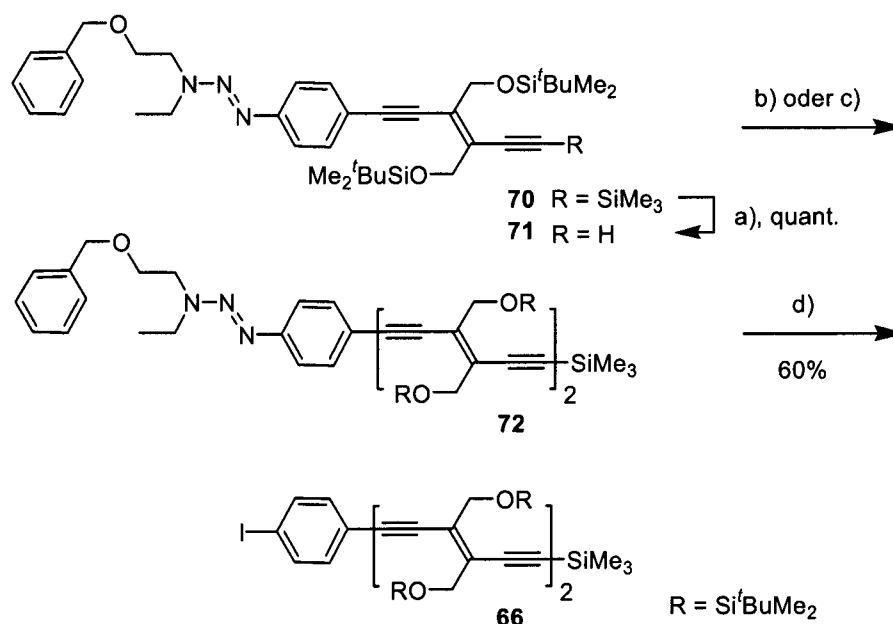
Versuch	Bedingungen	Äquiv. Monomer	Ausbeute / %	Ausbeute / % DEE-Dimer <b>39</b>
a)	<i>Hay</i>	4	58	27
b)	<i>Cadiot–Chodkiewicz</i>	1	56 (74) <sup>a)</sup>	–

<sup>a)</sup> Ausbeute in Klammern bezogen auf zurückerhaltenes Startmaterial **32**.

Auch bei diesen Experimenten fiel das Ergebnis für die *Cadiot–Chodkiewicz*-Kupplung deutlich besser aus als das der *Hay*-Reaktion. Es konnte (bezogen auf zurückerhaltenes DEE-Monomer **32**) eine deutlich höhere Ausbeute erzielt werden, und die Bildung des DEE-Dimers **39** wurde gänzlich unterdrückt. Abschliessend wurde Verbindung **72** mit MeI gespalten (Schema 4.30). Die dabei erzielte Ausbeute

#### 4. Festphasensynthese von Oligo(triacetylen)en

von 60% ist der Spaltung von Linker **56** bedeutend überlegen. Offensichtlich hat die Distanz des tertiären Stickstoffatoms zum benzylichen Phenyl-Ring, die den Abstand der Triazen-Funktionalität eines immobilisierten Linkers zum Merrifield-Polymerrückgrat widerspiegelt, einen Einfluss auf die MeI-vermittelte Spaltung dieser Linker-Systeme.



Schema 4.30: Alkin-Alkin-Kupplungen und anschliessende Triazen-Spaltung. a) 2 N NaOH-Lösung, MeOH/THF 1 : 1, 45 min; b) Hay-Kupplung: DEE-Monomer **31**, CuCl, TMEDA, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, 25 °C, 12 h; c) Cadiot-Chodkiewicz-Kupplung: DEE-Monomer **32**, [Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>], CuI, PMP, LiI, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, 25 °C, 7 h; d) MeI, 120 °C, 6 h.

#### 4.5.3.3 Schlussfolgerungen der Simulationsstudien in Lösung

Die beiden Triazen-Linker **56** und **67** liessen sich in guten Ausbeuten in drei beziehungsweise vier Stufen darstellen. Die für eine effiziente Festphasensynthese wichtige erste Kupplung mit dem DEE-Monomer **31** unter *Sonogashira*-Kreuzkupplungsbedingungen gingen beide Systeme in vergleichbar hohen Ausbeuten ein. Erste Reaktivitätsunterschiede zeichneten sich bei der Abspaltung der Verbindung **63** von dem jeweiligen Linker ab. Während das DEE-Linker-System **62** eine Spaltung nur zu 66% zulies, wurde bei der Spaltung von Verbindung **70** eine Ausbeute von 85% erreicht. Bei der Betrachtung beider Linker kann dieses Verhalten nur auf die unterschiedliche Distanz der benzylichen Phenyl-Ringe zur jeweiligen Triazen-Funktionalität zurückgeführt werden. Die Differenzen im Spaltungsverhalten

nahmen nach den Acetylen-Kupplungen von **64** beziehungsweise **71** mit DEE-Monomer **32** drastisch zu. Das substituierte DEE-Dimer **66** konnte nach der Spaltung von Triazen **65** nur in der niedrigen Ausbeute von 21% erhalten werden. Die Spaltung von Verbindung **72** ergab mit 60% ebenfalls nur eine moderate Ausbeute. Auch in diesem Fall sind die unterschiedlichen Reaktivitäten offensichtlich in den verschiedenen Linker-Längen zu suchen, jedoch verhinderte auch die elektronenziehende Wirkung der DEE-Komponenten höhere Ausbeuten in der Spaltungsreaktion.

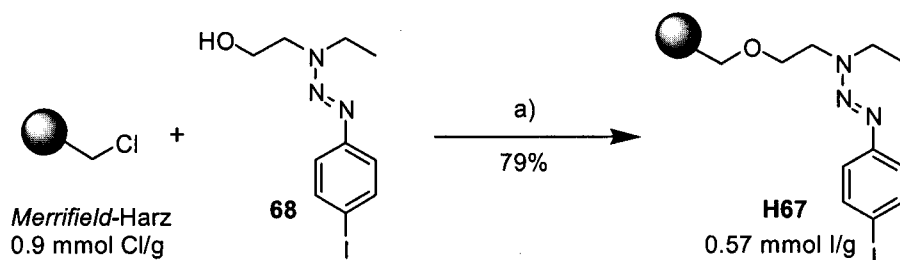
Trotz dieser nicht zur Gänze überzeugenden Ergebnisse wurde das reaktivere Linkersystem **67** zur Übertragung auf die Festphasenstudien ausgewählt.

### **4.5.4 Darstellung und Charakterisierung des immobilisierten Triazen-Linkers H67**

#### **4.5.4.1 Darstellung des immobilisierten Triazen-Linkers H67 und erste Untersuchungen seiner Reaktivität**

Für die Festphasensynthese von DEE-Oligomeren wurde in Anlehnung an literaturbekannte Arbeiten [70, 213] *Merrifield*-Harz (chlormethyliertes, 1% quervernetztes Polystyrol-Divinylbenzol-Copolymer) mit einer Chlorid-Beladungskapazität von 0.9 mmol/g ausgewählt. Das Harz-gebundene Triazen **H67** wurde durch eine Reaktion mit dem Triazen **68** in Gegenwart von 3 Äquiv. NaH in THF erhalten (Schema 4.31). Um eine hohe Beladung des *Merrifield*-Harzes zu erreichen, wurde das Triazen **68** in fünffachem Überschuss eingesetzt. Obwohl die Reaktionsmischung 5 Tage auf 50 °C erhitzt wurde, zeigte eine Untersuchung mittels Gelphasen-<sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie ein kleines Signal bei  $\delta = 46.0$  ppm, welches den nicht umgesetzten Benzylchlorid-Funktionalitäten zugeordnet werden konnte. Durch eine Elementaranalyse wurde dieses Ergebnis bestätigt und eine Iodid-Beladung von 0.57 mmol/g ermittelt. Dieser Wert entspricht einer Ausbeute von 79%; nähere Erläuterungen zur Bestimmung der Ausbeute anhand von Daten aus Elementaranalysen werden in *Kapitel 4.5.4.2* gegeben. Im Vergleich zur Reaktion in Lösung (*Kapitel 4.5.3.2*) als auch mit den von *Moore* [213] und *Tour* [70] veröffentlichten Arbeiten wurde diesbezüglich eine gute Übereinstimmung gefunden: In allen Fällen wurden Ausbeuten zwischen 75 und 79% erzielt.

#### 4. Festphasensynthese von Oligo(triacetylen)en



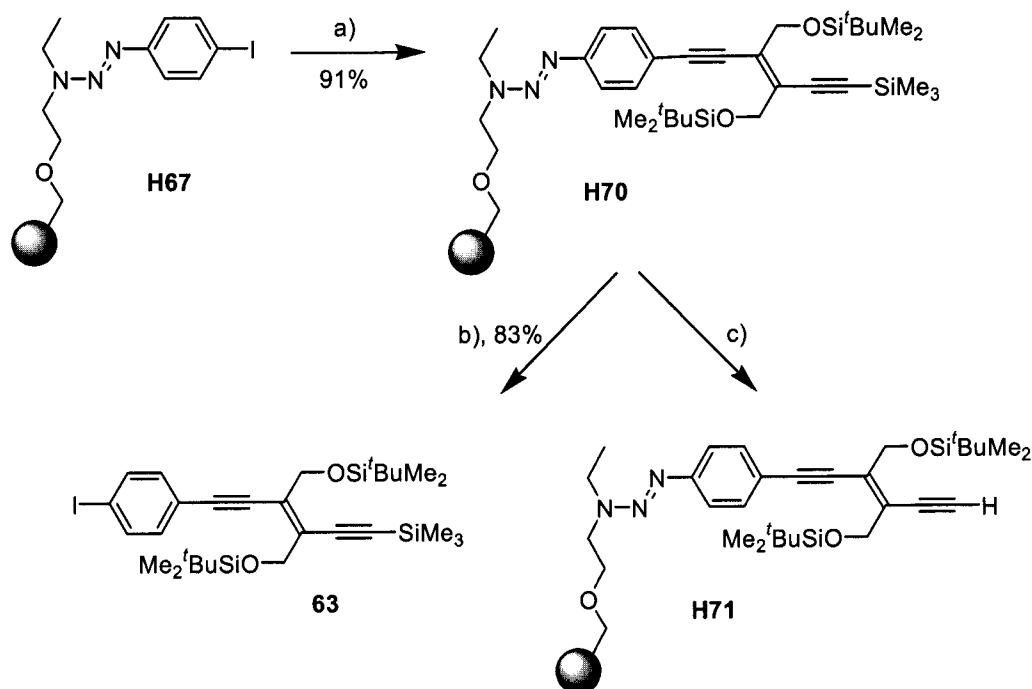
Schema 4.31: Darstellung des immobilisierten Triazen-Linkers **H67**. a) NaH, THF, – 78 bis 50 °C, 5 d [70, 213].

Die Pd(0)-katalysierte Reaktion von **H67** mit dem DEE-Monomer **31** führte unter Verwendung einer entgasten Katalysator-Lösung bestehend aus [Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>] (2.5 mM), CuI (4.0 mM) und PPh<sub>3</sub> (20.0 mM) in Et<sub>3</sub>N zur Generierung des Harz-gebundenen „Start-Monomers“ **H70** (Schema 4.32). Die Katalysator-Lösung wurde vor ihrer Verwendung 2 h bei 70 °C unter einer Stickstoffatmosphäre gerührt und anschliessend mit einer Kanüle in ein Bombenrohr transferiert, in dem das Harz **H67** und das DEE-Monomer **31** unter Stickstoff vorgelegt waren. Dieses Reaktionsgemisch wurde dann auf Rückflusstemperatur erhitzt und regelmässig geschüttelt. Eine typische Kupplung dauerte 20–24 h, wobei das DEE-Monomer **31** in 1.5- bis 2-fachen Überschuss eingesetzt wurde. DEE-Homokupplungen wurden unter diesen Bedingungen unterbunden und bis zu einem Viertel des eingesetzten Startmaterials konnte zurückerhalten und wiederverwendet werden. Nach Beendigung der Reaktion wurde das DEE-substituierte Harz **H70** in eine Glasfilterfritte überführt und mehrfach mit verschiedenen Lösungsmitteln gewaschen. Mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurden zunächst überschüssige Reagenzien und Katalysatorkomponenten entfernt. Dann wurde nacheinander mit DMF, einer 0.05 M Lösung von Natrium-*N,N*-diethyldithiocarbamat in DMF/*Diisopropylethylamin* 99 : 1 und nochmals mit DMF gewaschen, um allfällige Cu(I)-, Cu(II)- oder Pd(II)-Salze aus der Polymer-Matrix herauszuspülen [289]. Um DMF-Rückstände zu entfernen, wurde ein weiteres Mal mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> behandelt, bevor das Harz abschliessend mit MeOH gewaschen und dann im Vakuum getrocknet wurde. Die Spaltung von **H70** mit MeI erfolgte bei 120 °C. Eine Reaktionszeit von 24 h erwies sich dabei als optimal. Bei kürzeren Reaktionszeiten fielen die Ausbeuten niedriger aus, während längere Spaltungen grössere Mengen an Verunreinigungen ergaben, die auf die Zersetzung des *Merrifield*-Harzes zurückgeführt wurden [214]. Im Anschluss an die Spaltungsreaktion wurde überschüssiges MeI im Vakuum entfernt und das

#### 4. Festphasensynthese von Oligo(triacetylen)en

übriggebliebene Harz in eine Glasfilterfritte gegeben. Die Verbindung **63** wurde mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aus der Polymer-Matrix herausgewaschen. Nach dem Einengen dieser Lösung und einer säulenchromatografischen Aufarbeitung ( $\text{SiO}_2$ , Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  2 : 1) wurde das 4-Iodphenyl-substituierte DEE-Monomer **63** in einer Ausbeute von 63% erhalten.

Voraussetzung für den Aufbau von Oligomeren durch Pd(0)-katalysierte Reaktionen ist ein entschütztes terminales Alkin. Dies konnte durch Anwendungen von 2 N NaOH-Lösung in MeOH/THF 1 : 1 bei 70 °C generiert werden. Die Reaktionszeit betrug 2.5 bis 3 Stunden, und die Vollständigkeit der Abspaltung der Trimethylsilyl-Schutzgruppen wurde durch eine IR-Analyse nachgewiesen (siehe *Kapitel 4.5.4.2*).



Schema 4.32: Generierung des „Start-Monomers“ H70, seine Abspaltung vom Harz und Entfernung der Trimethylsilyl-Schutzgruppe. a) **31**,  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ , CuI, PPh<sub>3</sub>, Et<sub>3</sub>N, 70 °C, 24 h; b) MeI, 120 °C, 24 h; c) 2 N NaOH-Lösung, MeOH/THF 1 : 1, 70 °C, 3 h.

#### 4.5.4.2 Verlaufskontrolle und Bestimmung der Beladungsgrade

Die Kontrolle des Reaktionsverlaufs einer Festphasensynthese ist eine verhältnismässig schwierige Aufgabe [290], da für Methoden, die typischerweise für die Untersuchung von Synthesen in der flüssigen Phase eingesetzt werden, wie beispielsweise Dünnschicht- oder Gaschromatografie, noch keine entsprechenden

#### 4. Festphasensynthese von Oligo(triacetylen)en

---

Verfahren existieren. Der häufig angewendete Zwei-Stufen-Prozess bestehend aus der Abspaltung einer Harz-gebundenen Verbindung und ihrer anschliessenden Analyse ist gerade für eine repetitive Vielstufen-Synthese zu zeitaufwendig. Zumal wenn dabei Reaktionszeiten von 24 h aufgewendet werden müssen.

Demgegenüber ist die IR-Spektroskopie eine einfache und schnelle Methode zur Reaktionskontrolle von Festphasensynthesen [291], weswegen sie unter anderem vielfach bei der Synthese von Oligo(phenylenacetylen)en auf der festen Phase Anwendung fand [40, 70, 212, 214]. Dazu wird *ca.* 1 mg funktionalisiertes Harz zwischen zwei NaCl-Platten platziert und mit einem Tropfen  $\text{CCl}_4$  aufgequollen. Im Anschluss wird sofort ein Spektrum aufgenommen. Die Empfindlichkeitsgrenze liegt bei *ca.* 5% an nicht-reagierten Molekülen [214]. Immobilisierte DEE-Komponenten weisen drei charakteristische Signale auf, anhand derer sowohl ihre Kupplung an die feste Phase als auch die Abspaltung der endständigen Trimethylsilyl-Gruppe verfolgt werden kann. Absorptionen bei  $\nu = 3311 \text{ cm}^{-1}$  (*s*) und bei  $2109 \text{ cm}^{-1}$  (*w*) sind charakteristisch für die terminalen  $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ - beziehungsweise  $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ -Streckschwingungen, wohingegen die  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingungsbande der Trimethylsilyl-geschützten Alkine bei  $\nu = 2133 \text{ cm}^{-1}$  (*m*) detektiert wird. Folglich verschwindet bei der Abspaltung der Trimethylsilyl-Gruppe die Bande bei  $2133 \text{ cm}^{-1}$  und gleichzeitig erscheint das Signal für die terminale C-H-Streckschwingung ( $3311 \text{ cm}^{-1}$ ). Das umgekehrte Verhalten wird bei der Kupplung zwischen einer Harz-gebundenen DEE-Einheit mit einem weiteren DEE-Baustein beobachtet.

Gelphasen- $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen wurden nur am Harz **H67** zur Verifizierung der Elementaranalyse durchgeführt. Auf weitere Untersuchungen wurde verzichtet, da sie zum einen zeitaufwendig waren und andererseits ein Grossteil der Signale der gebundenen Verbindungen von denen der Polymer-Matrix überlagert wurden.

Eine weitere erhebliche Schwierigkeit jeder Festphasensynthese ist die Bestimmung des Beladungsgrades  $\sigma$  einer Harz-gebundenen Funktionalität und der davon abhängigen Ausbeuten. In dieser Arbeit wurden die Beladungen auf Basis von Elementaranalysen mit *Gleichung 4.1* ermittelt [70]. Dabei wurde angenommen, dass keine Nebenreaktionen stattfanden und dass nicht umgesetzte Funktionalitäten in anschliessenden Reaktionen nicht involviert waren. Das zu bestimmende Element

war entweder nur auf dem Harz vorhanden oder in der Komponente, die an das Harz angebracht wurde.

$$\sigma_X = m_X/M_X \quad [\text{mol/g}] \quad (4.1)$$

Dabei ist  $\sigma_X$  der Beladungsgrad des Elementes X in mol/g und  $M_X$  entspricht dem Molekulargewicht des Elementes X.  $m_X$  ist der durch Elementaranalyse ermittelte Massenanteil von X in g pro 1 g Harz. Die sich so ergebenden Beladungsgrade werden in Relation zur theoretisch maximalen Beladung  $\sigma_0$  gesetzt (Gleichung 4.2).

$$\sigma_0 = N_0/(1 + N_0 \cdot \Delta M) \quad [\text{mol/g}] \quad (4.2)$$

$N_0$  entspricht der Molmenge der anfänglichen Funktionalität pro 1 g des Ausgangsharzes und  $\Delta M$  ist die Veränderung des Molekulargewichtes der gebundenen Verbindung durch eine Reaktion. Das Verhältnis von experimentell ermittelter Beladung  $\sigma_X$  und der theoretisch maximal möglichen Beladung  $\sigma_0$  ergibt somit die Ausbeute einer Reaktion. Allerdings muss an dieser Stelle angemerkt werden, dass diese Werte keinesfalls exakt sind. Das beruht auf der Tatsache, dass die Harz-gebundenen Verbindungen nur einen geringen Anteil des gesamten Materialgewichts stellen, und somit geringste Fehler in der Elementaranalyse zu signifikanten Abweichungen für den Beladungsgrad beziehungsweise für die Ausbeute führen. Dennoch wird hier davon ausgegangen, dass sich sowohl die Darstellung des Triazen-Systems **H67** als auch die Generierung des „Start-Monomers“ **H70** in sinnvollem Maße durch Elementaranalysen verfolgen lassen, was durch einen Vergleich mit den Ergebnissen der Testreaktionen in Lösung unterstützt wird. Des Weiteren wiesen die jeweils zweifach durchgeführten Elementaranalysen eine gute Reproduzierbarkeit auf.

#### **4.5.5 Darstellung von Oligo(phenyltriacetylen)en auf der Festphase**

##### **4.5.5.1 Synthese**

Eine häufig zum Ausdruck kommende Sorge in der Festphasensynthese sind mögliche Wechselwirkungen zwischen den reaktiven Zentren des Harzes oder sogar Reaktionen

#### 4. Festphasensynthese von Oligo(triacetylen)en

---

zwischen gebundenen Molekülen. Ausgehend von einer starren Polymer-Matrix, in der sich funktionelle Gruppen voneinander isoliert aber dennoch in geringem Abstand zueinander befinden, sollten Reaktionen zwischen ihnen bis zu einem gewissen Maße reduziert oder idealerweise ganz unterdrückt werden. Allerdings muss das Bild von einer starren Polymer-Matrix korrigiert werden, da selbst in Harzen mit hohen Quervernetzungsgraden und niedrigen Beladungen bedeutende Wechselwirkungen zwischen den Reaktionszentren beobachtet wurden [218, 290, 292, 293]. Diese Wechselwirkungen wurden in der Peptidsynthese inzwischen zur Darstellung von zyklischen Peptiden ausgenutzt [294]. Die Limitierung dieses Pseudo-Verdünnungseffektes von polymeren Harzen wurde ebenfalls von *Huang* und *Tour* bei der Darstellung von Oligo(phenylenacetylen)en mittels der iterativen divergent/konvergenten Methode **D** beobachtet (*Schema 4.12*) [218]. Ihre synthetische Strategie basierte auf der Annahme isolierter Reaktionszentren, womit auf die Schützung funktionaler Endgruppen teilweise verzichtet wurde. Obwohl die Bildung von Polymeren, was der dominierende Prozess in Lösung wäre, wirkungsvoll unterdrückt werden konnte, wurden neben den gewünschten Oligomeren auch unerwünschte oligomere Verbindungen erhalten, deren Bildung auf die Konformationsflexibilität des Harzes zurückgeführt wurde.

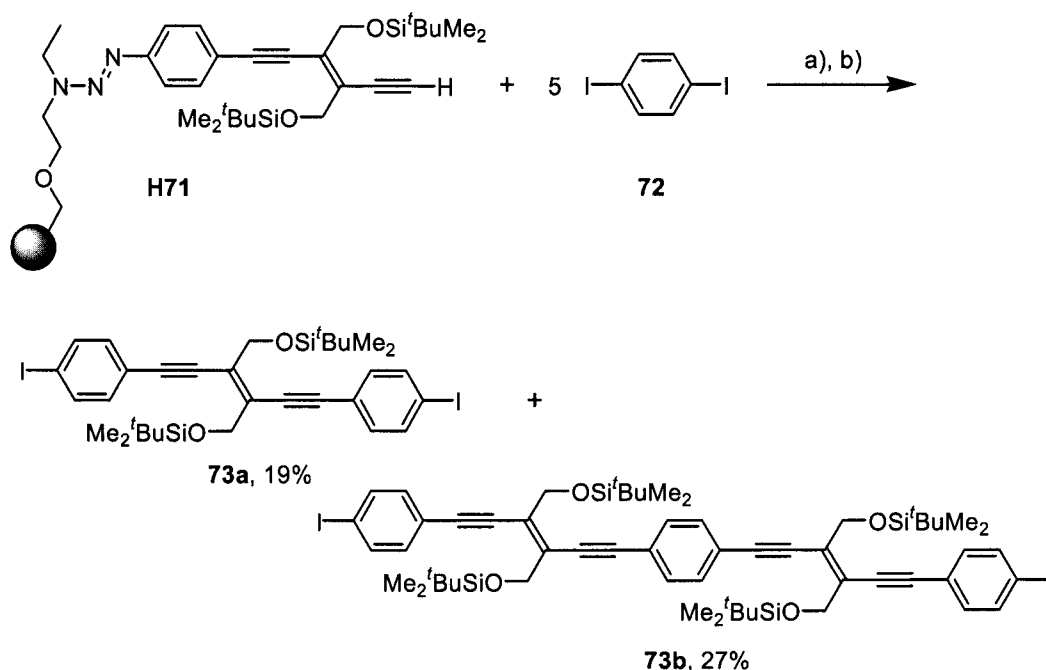
Der gleiche Effekt konnte in der vorliegenden Arbeit bei der Reaktion des Harzgebundenen terminalen Alkyls **H71** mit 1,4-Diodbenzol **72** beobachtet werden, obwohl zu dessen Vermeidung das Reagenz **72** in fünffachem Überschuss eingesetzt wurde (*Schema 4.33*). Diese Reaktion sollte zum schrittweisen Aufbau Phenylverbrückter DEE-Oligomere führen (vergleiche *Schema 4.20*). Der Vorteil dieser Strategie wurde in der Möglichkeit gesehen, jeden Reaktionsschritt nicht nur durch IR-Spektroskopie sondern auch mittels Elementaranalyse verfolgen zu können.

Die Vorgehensweise bei der *Sonogashira*-Kupplung von 1,4-Diodbenzol **72** war analog zu der Immobilisierung des „Start-Monomers“ **H70** (*Schema 4.33*). Das DEE-funktionalisierte Harz **H71** wurde mit **72** in einem Bombenrohr unter einer Stickstoffatmosphäre vorgelegt, worauf die zuvor präparierte Katalysator-Lösung, bestehend aus  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$  (2.5 mM), CuI (4.0 mM) und  $\text{PPh}_3$  (20.0 mM) in  $\text{Et}_3\text{N}$ , hinzugegeben und anschliessend 24 h auf 70 °C erhitzt wurde. Nach dem Waschen und Trocknen des intermediären Harzes wurde es mit MeI bei 120 °C und einer Reaktionsdauer von 24 h gespalten. Dabei wurde nicht nur die gewünschte Bis-(4-iodphenyl)-substituierte DEE-Komponente **73a** erhalten, sondern zusätzlich auch die



#### 4. Festphasensynthese von Oligo(triacetylen)en

dimere Verbindung **73b**. Diese Verbindung wurde offensichtlich durch die Reaktion zweier benachbarter entschützter „Start-Monomere“ **H71** mit einem Äquiv. **72** generiert. Beide Verbindungen sind gelbgefärbte, luft- und lichtstabile Feststoffe, die über Monate hinweg bei Raumtemperatur gelagert werden konnten.

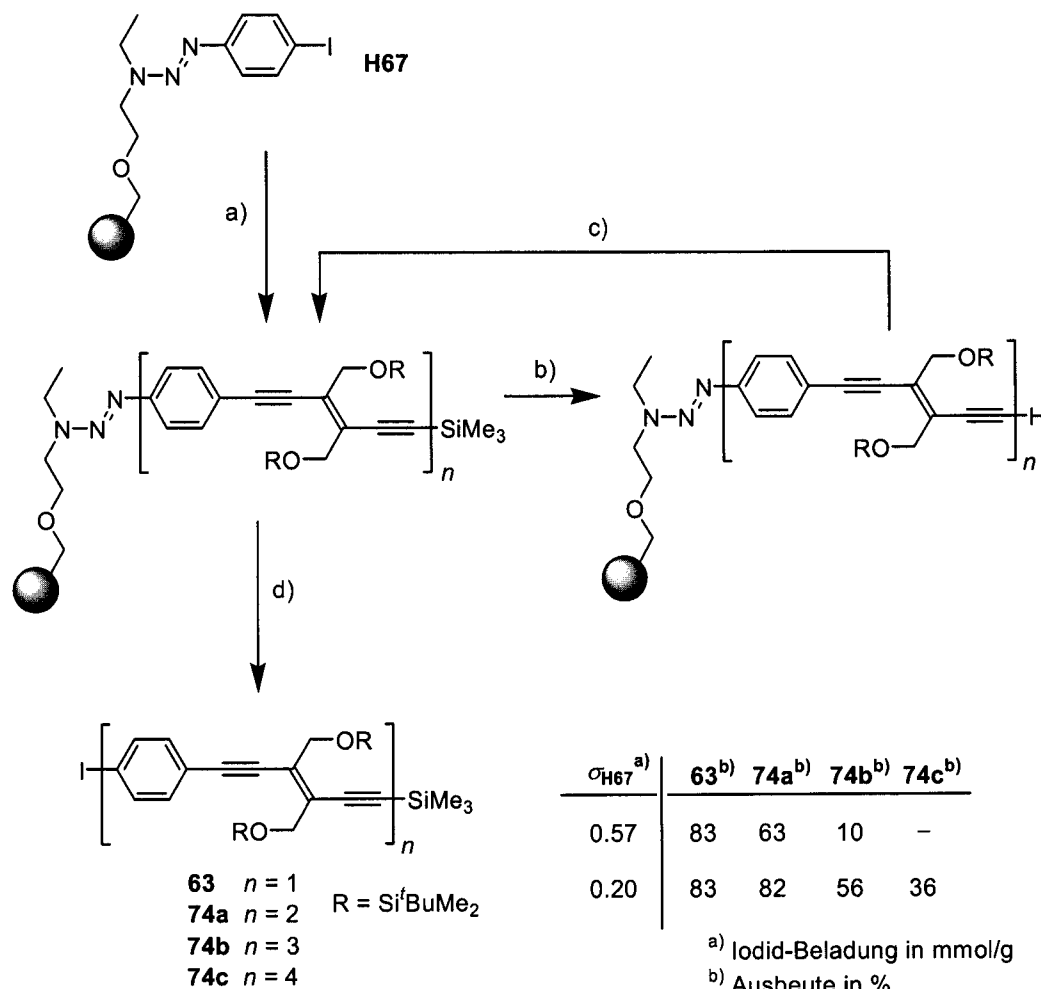


*Schema 4.33:* Beim schrittweisen Aufbau von Phenyl-verbrückten DEE-Oligomeren unter Verwendung von 1,4-Diiodbenzol **72** werden Quervernetzungsreaktionen der Harzgebundenen DEE-Komponenten **H71** beobachtet. a)  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ , CuI,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{Et}_3\text{N}$ ,  $70^\circ\text{C}$ , 24 h; b) MeI,  $120^\circ\text{C}$ , 24 h.

Um diese Quervernetzungsreaktionen zu unterbinden, wurde ein Wechsel zur zweiten Synthesestrategie vorgenommen (*Schema 4.21*), die die Verwendung von bereits Arylhalogenid-substituierten und gleichzeitig  $\text{Me}_3\text{Si}$ -geschützten DEE-Monomeren vorsah. Unter diesen Voraussetzungen kann eine Kupplungsreaktion nur zwischen entschützten DEE-Einheiten auf der festen Phase mit den in Lösung befindlichen Arylhalogenid-substituierten DEE-Monomeren stattfinden.

In *Schema 4.34* ist der sequenzielle Aufbau einer Serie von neuartigen Oligo(phenyltriacetylen)en **74a–c** illustriert. Dies ist das erste Beispiel einer Festphasen-gestützten Synthese von DEE-Derivaten. Zur Darstellung dieser Verbindungen wird ein Satz von nur drei Reaktionen benötigt: 1) Pd(0)-katalysierte Kreuzkupplung, 2) Abspaltung der  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Schutzgruppen und 3) MeI-vermittelte Triazen-Spaltung zur Freisetzung der generierten Produkte.

#### 4. Festphasensynthese von Oligo(triacetylen)en



Schema 4.34: Darstellung von Oligo(phenyltriacylen)en auf der Festphase. a) **31**,  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ ,  $\text{CuI}$ ,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{Et}_2\text{NH}/\text{THF}$  1 : 4, 70 °C, 24 h; b) 2 N  $\text{NaOH}$ -Lösung,  $\text{MeOH}/\text{THF}$  1 : 1, 70 °C, 3 h; c) **63**,  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ ,  $\text{CuI}$ ,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{Et}_2\text{NH}/\text{THF}$  1 : 4, 70 °C, 24 h; d)  $\text{MeI}$ , 120 °C, 24 h.

Der erste Schritt zum Aufbau dieser neuen DEE-Oligomere bestand wie bei den vorherigen Experimenten aus einer *Sonogashira*-Kupplung von DEE-Monomer **31** an das Triazen-System **H67**. Im Unterschied zu den vorherigen Reaktionen, in denen  $\text{Et}_3\text{N}$  als Lösungsmittel verwendet wurde, wurde hier das Lösungsmittelgemisch  $\text{THF}/\text{Et}_2\text{NH}$  4 : 1 bevorzugt, da *Merrifield*-Harz in  $\text{THF}$  ein bedeutend besseres Quellverhalten zeigt [208]. Das so funktionalisierte Harz wurde in zwei Portionen aufgeteilt. Von den DEE-Einheiten des einen Harzanteils wurden die  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppen unter Verwendung von  $\text{NaOH}$ -Lösung abgespalten. Der andere Teil des Harzes wurde mit  $\text{MeI}$  bei 120 °C behandelt, um das DEE-Monomer **63** zu erhalten, das im Anschluss daran mit den entschützten, Harz-gebundenen DEE-Komponenten unter  $\text{Pd}(0)$ -Katalyse zum nächstlängeren Oligomer gekuppelt wurde. Durch sich

#### 4. Festphasensynthese von Oligo(triacetylen)en

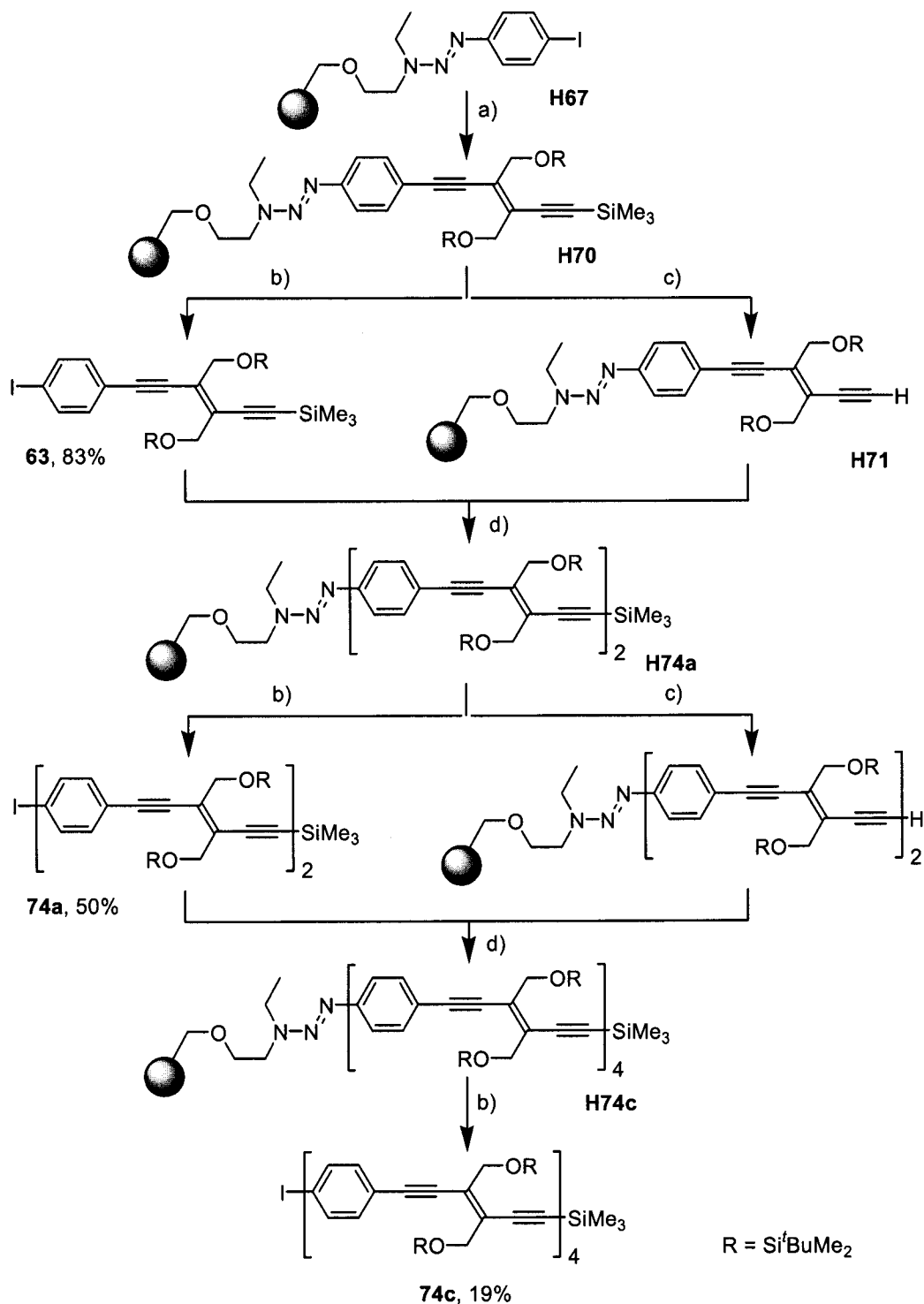
---

wiederholende Zyklen von Schutzgruppen-Abspaltung und Kreuzkupplungsreaktionen mit Verbindung **63** konnten die Oligo(phenyltriacetylene) **74a–c** in kurzer Zeit erhalten werden. Dabei zeigte sich eine deutliche Abhängigkeit der Produktausbeuten vom Beladungsgrad  $\sigma$  des Ausgangsharzes **H67** (*Schema 4.34*). In der ersten Studie wies **H67** einen Iodid-Beladungsgrad von 0.57 mmol/g Harz auf. Auf diesem Harz konnten nur das DEE-Monomer **63** und das Dimer **74a** in guten beziehungsweise moderaten Ausbeuten von 83 beziehungsweise 63% dargestellt werden. Die Ausbeute des Trimers **74b** sank dramatisch auf 10% ab, während sich ein Tetramer nicht synthetisieren liess. Möglicherweise führt die hohe Konzentration von reaktiven Zentren in Kombination mit den an ihnen angebrachten DEE-Einheiten zur Verdichtung der Harzporen, womit eine Weiterreaktion verhindert wird [213]. Aus diesem Grunde wurde ein Ausgangsharz **H67** synthetisiert, das lediglich eine Iodid-Beladung von 0.20 mmol/g Harz aufwies. Tatsächlich führte seine Verwendung zur Darstellung der Oligomere **74a–c** zu deutlich verbesserten Ausbeuten. Während die Ausbeute des Monomers **63** konstant blieb, konnten für das Dimer **74a** und das Trimer **74b** die Ausbeute auf 82 beziehungsweise 56% gesteigert werden. Zudem war es mit diesem Harz möglich, das Tetramer **74c** herzustellen, das in einer Ausbeute von insgesamt 36% erhalten wurde. Dies entspricht einer durchschnittlichen Ausbeute von 89% über neun Reaktionsstufen einschliesslich der Immobilisierung des Triazen-Linkers **68**.

Während das Monomer **63** farblos ist, sind die synthetisierten Oligomere **74a–c** gelb gefärbt. Alle Verbindungen sind luft- und lichtstabile Feststoffe und weisen, abgesehen vom Tetramer **74c**, keine Zersetzungerscheinungen beim Schmelzen auf. Mit steigender Länge der Oligomere verschlechtert sich deren Löslichkeit drastisch. Im Unterschied zum Monomer **63** und Dimer **74a**, die sich gut in allen gängigen organischen Lösungsmitteln lösen lassen, ist das Tetramer **74c** nur noch in chlorierten Solvenzien löslich, wobei  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  am besten geeignet ist. Dies ist ein möglicher Grund dafür, dass alle Versuche zur Synthese längerer Oligomere auf dieser Festphase fehlschlugen.

Zusätzlich zur Darstellung nach der Methode des schrittweisen Längenzuwachses **A** (vergleiche *Abbildung 4.1* und *Schema 4.21*) konnten das Dimer **74a** und das Tetramer **74c** auch durch den iterativ divergent/konvergenten Ansatz **B** synthetisiert werden (*Schema 4.35*).

#### 4. Festphasensynthese von Oligo(triacetylen)en



**Schema 4.35:** Darstellung der Oligomere **74a,c** nach der Methode des unidirektionalen, iterativ divergent/konvergenten Ansatzes **B**. a) **31**,  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ , CuI, PPh<sub>3</sub>, Et<sub>2</sub>NH/THF 1 : 4, 70 °C, 24 h; b) MeI, 120 °C, 24 h; c) 2 N NaOH-Lösung, MeOH/THF 1 : 1, 70 °C, 3 h; d)  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ , CuI, PPh<sub>3</sub>, Et<sub>2</sub>NH/THF 1 : 4, 70 °C, 24 h.

Bei diesen Experimenten wurde eine Festphase **H67** verwendet, deren Iodid-Beladung  $\sigma = 0.31$  mmol/g Harz betrug. Im Unterschied zur sequenziellen

#### 4. Festphasensynthese von Oligo(triacetylen)en

---

Darstellungsmethode wurden bei diesem Ansatz die jeweils abgespaltenen Verbindungen direkt wieder mit ihren Harz-gebundenen, entschützten Duplikaten zur Reaktion gebracht, was zu einer Längenverdoppelung pro Iterationsschritt führte. So konnte die Anzahl der Reaktionsstufen zur Synthese von Tetramer **74c** von neun auf sechs reduziert werden. Die geringere Anzahl an Transformationen zur Darstellung des angestrebten Produktes, wird allgemein zur Erklärung der besseren Ausbeuten und Produktreinheiten gegenüber denen einer schrittweisen Synthese herangezogen [40, 70, 214, 216, 218]. Allerdings wird hier der gegenteilige Fall beobachtet. Die dimere Verbindung **74a** konnte in einer Ausbeute von nur 50% erhalten werden, womit diese weitaus geringer ausfiel als bei der ersten schrittweisen Darstellung, die auf einem Harz **H67** mit einer Iodid-Beladung von 0.57 mmol/g durchgeführt wurde (vergleiche *Schema 4.34*). Das Tetramer **74c** konnte sogar nur in einer Ausbeute von 19% isoliert werden. Auch in diesem Fall konnte also eine ausgeprägte Abhängigkeit der Produktbildung vom Beladungsgrad  $\sigma$  und dem dadurch zur Verfügung stehenden Volumen in den Harzporen beobachtet werden.

Dieses sensible Verhältnis zwischen Beladungsgrad  $\sigma$  und den entsprechenden Produktausbeuten ist noch nicht wirklich verstanden. Tatsächlich wurden in den hier beschriebenen Experimenten, verglichen mit literaturbekannten Arbeiten, bereits Harze mit niedrigen Beladungsgraden  $\sigma$  verwendet. So wurde von *Moore* zur Darstellung von Phenylacetylen-Dendrimeren dasselbe Linker-System **H67** mit einem Bromid-Beladungsgrad  $\sigma$  von 0.50 mmol/g Harz eingesetzt, mit dem sich die Verbindungen problemlos bis zur 3. Generation darstellen liessen [213]. Erst zur Synthese der 4. Generation dieser sphärischen Moleküle musste der Beladungsgrad  $\sigma$  gesenkt werden. Diese Ergebnisse, und auch Resultate anderer Arbeiten über die Darstellung von linearen Oligo(phenylenacetylen)en [216] zeigen, dass die Porenvolumina der verwendeten Harze grundsätzlich ausreichen müssten, um auch grössere DEE-Systeme in angemessenen Ausbeuten zu synthetisieren. Das lässt den Schluss zu, dass zusätzlich die schlechte Löslichkeit der längeren DEE-Oligomere mit für die niedrigen Ausbeuten verantwortlich ist. Dieses Problem sollte durch Funktionalisierung der Phenyl-Ringe mit löslichkeitsvermittelnden Gruppen, wie beispielsweise langen oder verzweigten Alkylketten, überwunden werden können.

## 4.5.5.2 UV/Vis- und Fluoreszenz-Studien der Oligo(phenylentriacetylen)e

Die UV/Vis-Spektren der neuen Verbindungen **73a,b** und **63/74a–c** wurden bei 25 °C in CHCl<sub>3</sub> aufgenommen, und die erhaltenen Daten sind in *Tabelle 4.3* aufgelistet. Zum Vergleich sind die Daten der entsprechenden Homo-DEE-Oligomere (**36**, **39**, **40**, **75** (DEE-Tetramer)) angegeben. Die Spektren aller Verbindungen sind in *Abbildung 4.3* dargestellt.

*Tabelle 4.3:* UV/Vis- und Fluoreszenzdaten der neuen Verbindungen **73a,b** und **63/74a–c**. Als Vergleich dienen die Daten der Homo-DEE-Oligomere **36**, **39**, **40**, **75**. Die Spektren wurden bei 25 °C in CHCl<sub>3</sub> gemessen.

Verb.	$\lambda_{\max} / \text{nm}^{\text{a)}} [\text{eV}]$ ( $\epsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) <sup>b)</sup>	$\lambda_{\text{End}} / \text{nm}^{\text{c)}$	$\lambda_{\text{exc}} / \text{nm}^{\text{d)}$ ( $\epsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) <sup>b)</sup>	$\lambda_{\text{em}} / \text{nm}^{\text{e)}$	$\Phi_{\text{F}}^{\text{f)}$
<b>36</b> <sup>g)</sup>	296 [4.18] ( <i>sh</i> , 19700)	322	—	—	—
<b>39</b> <sup>g)</sup>	376 [3.30] ( <i>sh</i> , 24700)	415	356 (25300)	425	0.01
<b>40</b> <sup>g)</sup>	407 [3.05] ( <i>sh</i> , 36700)	449	356 (31800)	399, 440	0.01
<b>75</b> <sup>g)</sup>	439 [2.82] ( <i>sh</i> , 56800)	494	—	—	—
<b>73a</b>	363 [3.42] ( <i>sh</i> , 23800)	405	350 (32000)	388, 410	0.02
<b>73b</b>	372 [3.33] (60300)	441	350 (51200)	425, 448	0.19
<b>63</b>	337 [3.68] (41100)	362	300 (34200)	364	0.01
<b>74a</b>	360 [3.44] (54200)	443	350 (51000)	414, 439	0.24
<b>74b</b>	381 [3.25] (97800)	457	350 (75700)	436, 459	0.69
<b>74c</b>	384 [3.23] (122000)	462	350 (81100)	444, 475	0.60

<sup>a)</sup> Experimentell ermitteltes längstwelliges Absorptionsmaximum; <sup>b)</sup> molarer Extinktionskoeffizient; <sup>c)</sup> Endabsorption; <sup>d)</sup> Anregungswellenlänge; <sup>e)</sup> Fluoreszenzemissionsbande; <sup>f)</sup> Fluoreszenzquantenausbeute (Standard: Anthrazen,  $\Phi_{\text{F}} = 0.33$  in Hexan, [175]); <sup>g)</sup> Daten entnommen aus [83, 108].

Gemeinsam ist allen Verbindungen eine Verschiebung ihrer längstwelligsten Absorptionsmaxima  $\lambda_{\max}$  zu niedrigeren Energien mit zunehmender Oligomerenlänge (*Abbildung 4.3*). Allerdings können markante Unterschiede sowohl im Ausmaß dieser Verschiebung als auch in den jeweiligen absoluten Werten für  $\lambda_{\max}$  festgestellt werden. So erstrecken sich die längstwelligsten Absorptionsmaxima der DEE-Homo-Oligomere von  $\lambda_{\max} = 296$  nm für das Monomer **36** bis 439 nm für das Tetramer **75**,

was einer Reduzierung der HOMO–LUMO-Lücke von 4.18 eV auf 2.82 eV entspricht. Hingegen sind die längstwelligen Absorptionsmaxima der neuen Oligo(phenyltriacetylen)e **63** und **74a–c** nur um  $\Delta\lambda_{\max} = 47$  nm verschoben, während sie ausserdem bei höheren Energien (abgesehen von Monomer **63**) detektiert werden als die ihrer korrespondierenden Homo-DEE-Moleküle. So wird beispielsweise das längstwellige Absorptionsmaximum des Phenyltriacetylen-Tetramers **74c** bei  $\lambda_{\max} = 384$  nm gefunden, während für das Homo-DEE-Tetramer **75** ein Wert von  $\lambda_{\max} = 439$  nm und somit eine um 0.40 eV kleinere HOMO–LUMO-Lücke ermittelt wurde. Dass die bathochrome Verschiebung der längstwelligen Absorptionsmaxima  $\lambda_{\max}$  der Oligo(phenyltriacetylen)e **63** und **74a–c** nicht so ausgeprägt ist, liegt an der Resonanzstabilisierungsenergie der eingebauten Phenyl-Einheiten, die eine bessere  $\pi$ -Elektronendelokalisierung entlang des  $\pi$ -konjugierten Rückgrats nicht zulässt. Allerdings führt die Insertion der Phenyl-Ringe zu bedeutend höheren molaren Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon$  der neuen Verbindungen im Vergleich mit den Homo-DEE-Oligomeren. Durch die vergleichende Betrachtung der UV/Vis-Spektren der Homo-DEE-Oligomere mit denen der neuen Oligo(phenyltriacetylen)e kann noch ein weiterer Effekt der aromatischen Spacer festgestellt werden (*Abbildung 4.3*). Die UV/Vis-Spektren der Homo-DEE-Derivate sind durch eine ausgeprägte Feinstruktur charakterisiert. Reste dieser Feinstruktur zeigen nur noch die monomeren (**73a**, **63**) und dimeren Derivate (**73b**, **74a**) der neuen Serie von Verbindungen. Mit wachsender Oligomerenlänge geht in den Oligo(phenyltriacetylen)en die Feinstruktur verloren.

Anhand der Verbindungen **36**, **63** und **73a** lässt sich sehr gut die Modulation der  $\pi$ -Elektronenkonjugation des DEE-Monomers **36** durch seine sukzessive terminale Funktionalisierung mit 4-Iodbenzol studieren. Eine detaillierte Beschreibung dieses Effektes wird in *Kapitel 4.5.6.2* gegeben.

#### 4. Festphasensynthese von Oligo(triacetylen)en

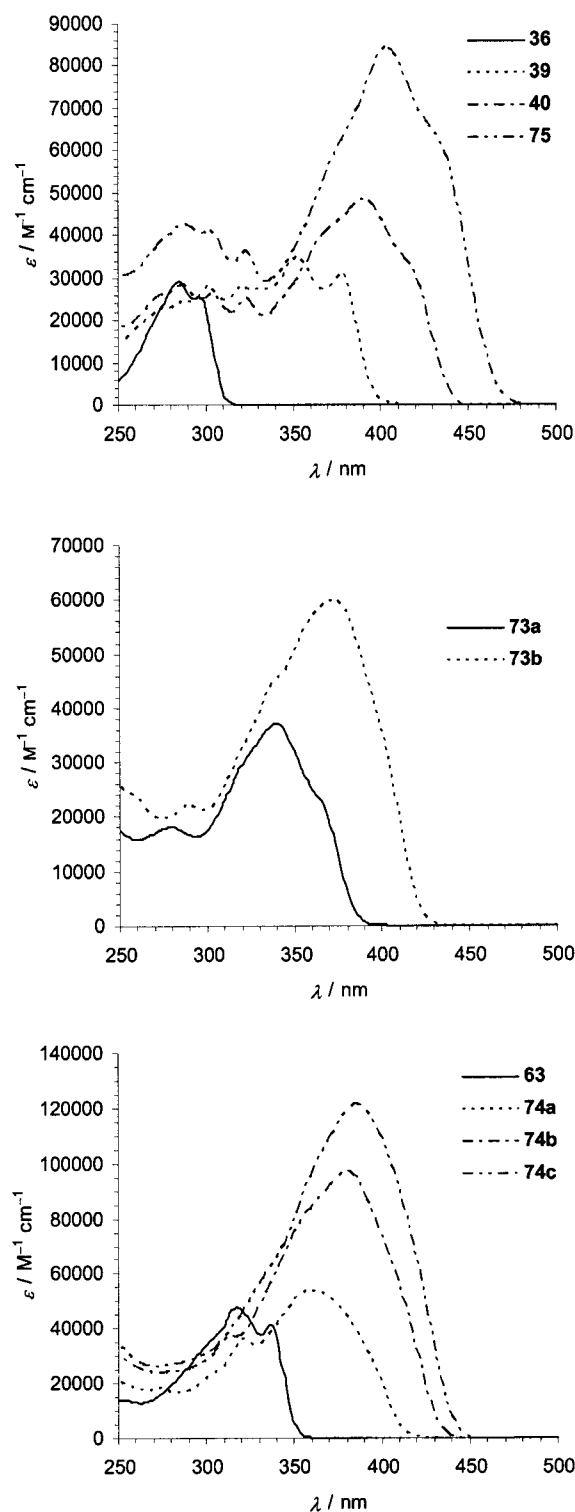


Abbildung 4.3: UV/Vis-Spektren der DEE-Homo-Oligomere (36, 39, 40, 75), der Verbindungen 73a,b sowie der neuartigen Oligo(phenyltriacetylene) 63 und 74a-c aufgenommen in  $\text{CHCl}_3$  bei 25 °C.

Wie es aufgrund der Untersuchungen an Hybrid-DEE-Trimeren (vergleiche *Kapitel* 3.2 und [108, 268] zu erwarten war, zeigen alle neuen Verbindungen Fluoreszenz mit



#### 4. Festphasensynthese von Oligo(triacetylen)en

---

zum Teil sehr hohen Quantenausbeuten  $\Phi_F$ . Dabei konnte eine markante Abhängigkeit der Quantenausbeute  $\Phi_F$  von der Molekülstruktur gefunden werden. So ist eine ausgeprägte Emission nur zu beobachten, wenn wenigstens ein Phenyl-Ring von zwei DEE-Einheiten umgeben ist. Die einseitig DEE-substituierten Aryle **63** und **73a** zeigen nur eine äusserst geringe Fluoreszenz, wohingegen die Oligomere **73b** sowie **74a–c** gute Emittoren sind. Dabei wurde die höchste Quantenausbeute  $\Phi_F = 0.69$  für das trimere Phenyltriacetylen **74b** ermittelt (*Abbildung 4.4*), während die sich ähnelnden Verbindungen **73b** und **74a** vergleichbare Quantenausbeuten  $\Phi_F$  von etwa 0.20 aufweisen. Betrachtet man die Entwicklung der Quantenausbeuten anhand der Moleküle **63** und **74a,b**, so sollte man für das Tetramer **74c** mindestens ebenso gute oder gar bessere Emissionseigenschaften als für Verbindung **74b** erwarten. Allerdings wurde für **74c** eine im Vergleich mit **74b** etwas geringere Quantenausbeute von 0.60 ermittelt. Ein möglicher Grund für die schwächeren Emissionseigenschaften besteht in der Aggregation der Tetramere, ein Verhalten, das auch von Phenylacetylenen bekannt ist [295]. Um die Vermutung zu überprüfen, wurden UV/Vis-Studien einer Verdünnungsreihe von **74c** durchgeführt. Dabei ergab sich ein linearer Zusammenhang zwischen den Absorptionen und der jeweiligen Konzentration von **74c**. Damit folgen die Absorptionseigenschaften vom Tetramer **74c** dem *Lambert-Beer'schen* Gesetz [177], womit ein Aggregationsverhalten ausgeschlossen werden kann. Ein zweiter möglicher Grund wird im Längenunterschied der beiden Verbindungen **74b** und **74c** gesehen. Zwar haben beide Moleküle eine stabartige, rigide Struktur, jedoch sollte **74c** als das längere Molekül mehr Schwingungsfreiheitsgrade aufweisen, welche eine Desaktivierung des ersten angeregten Singletzustands  $S_1$  bewirken können. Weiterhin kann auch die Anzahl der Rotationsfreiheitsgrade nicht vernachlässigt werden, die aufgrund des zusätzlichen Phenyl-Rings in **74c** ebenfalls erhöht sein sollte. Abschliessend muss also festgestellt werden, dass die hier vorgefundenen Struktur-Eigenschafts-Beziehungen keinesfalls umfassend verstanden sind und weitergehende Untersuchungen nötig machen. Als Bestätigung dieser Schlussfolgerung kann die Tatsache gesehen werden, dass das Auftreten von Lumineszenz-Eigenschaften in den neuen Oligo(phenyltriacetylen)en mit ihren terminalen Iodid-Substituenten bemerkenswert ist, da diese ein *intersystem-crossing* vom Singletzustand  $S_1$  in den Triplettzustand  $T_1$  fördern sollten, was zum Verlust der Fluoreszenz führen würde.

#### 4. Festphasensynthese von Oligo(triacetylen)en

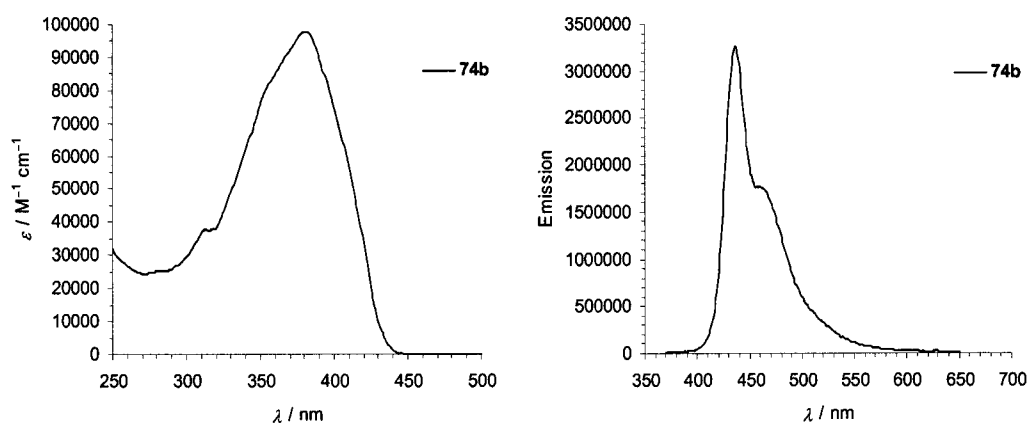


Abbildung 4.4: Absorptions- und Emissions-Spektren der Verbindung **74b**.

Die effektive Konjugationslänge (EKL) der neuen Oligo(phenyltriacetylene) **63/74a–c** kann durch die Gleichung (1.5) (vergleiche Kapitel 1.4) bestimmt werden, die die Abhängigkeit der Absorptions- und Emissionseigenschaften eines Oligomers von der Anzahl seiner Wiederholungseinheiten beschreibt [81]. Wird diese Gleichung nun an die Daten der längstwelligsten Absorptionsmaxima  $\lambda_{\max}$  beziehungsweise an die längstwelligsten Emissionsbanden  $\lambda_{\text{em}}$  der Oligo(phenyltriacetylene) angepasst, so werden folgenden Werte erhalten:

##### Absorption

$$\lambda_{\max}(\infty) = 396.8 \pm 17.1 \text{ nm}$$

$$b_{\max} = 0.566 \pm 0.334$$

$$n_{\text{EKL}} = 8.2 \approx 8$$

##### Emission

$$\lambda_{\text{em}}(\infty) = 477.9 \pm 7.65 \text{ nm}$$

$$b_{\max} = 1.020 \pm 0.215$$

$$n_{\text{EKL}} = 5.6 \approx 6$$

Die bedeutenden Fehlerwerte der erhaltenen Ergebnisse für  $\lambda_{\max}(\infty)$  und  $\lambda_{\text{em}}(\infty)$ , die dem längstwelligsten Absorptions- beziehungsweise Emissionsmaximum eines korrespondierenden unendlich langen Polymers entsprechen, sind auf die zu geringe Zahl von Datenpunkten zurückzuführen. Die Unterschiede der ermittelten  $n_{\text{EKL}}$ -Werte, die der Zahl an Monomereinheiten entspricht, über die sich die effektive  $\pi$ -Elektronenkonjugation erstreckt, können des Weiteren aus den möglicherweise unterschiedlichen molekularen Strukturen des Grundzustandes  $S_0$  und des ersten angeregten Zustandes  $S_1$  resultieren.

Dennoch zeigt diese Bestimmung, dass die EKL der Oligo(phenyltriacetylene) wenigstens 5 Wiederholungseinheiten beziehungsweise 50 konjugierte Kohlenstoff-Atome beinhaltet. Mit diesen Eigenschaften liegen die Oligo(phenyltriacetylene)

erwartungsgemäss zwischen Oligo(phenylenacetylen)en, deren EKL 5 Monomere beziehungsweise 30 C-Atome umfasst [81], und den reinen Homo-DEE-Oligomeren, deren  $\pi$ -Elektronenkonjugation sich über zehn Wiederholungseinheiten oder 60 C-Atome erstreckt [72-74].

##### 4.5.5.3 Elektrochemische Studien der Oligo(phenyltriacetylene)

Die Redox Eigenschaften der neuen Verbindungen **73a,b** und **63/74a-c** wurden sowohl mit zyklischer (CV) als auch mit Scheibenrotations-Voltametrie (RDV) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (+ 0.1 M  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ) mittels einer herkömmlichen Drei-Elektroden-Zelle bei 20 °C untersucht. Die Arbeitselektrode war eine Kohlenstoffscheibenelektrode mit 3 mm Durchmesser und die Gegenelektrode ein Platindraht. Als Referenzelektrode wurde eine Ag/AgCl-Elektrode ( $\text{H}_2\text{O}$ ) benutzt. Alle Redoxpotenziale sind in Bezug zum Ferrocen/Ferricinium- ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) Redoxpaar angegeben, welches als interner Standard verwendet wurde. Zum Vergleich sind die Daten der korrespondierenden Homo-DEE-Oligomere (**36**, **39**, **40**, **75** (DEE-Tetramer)) angegeben (Tabelle 4.4).

Für die neuen Oligo(phenyltriacetylene) **63/74a-c** konnten im untersuchten Potenzialbereich nur irreversible Elektronenübergänge ermittelt werden. Starke Inhibierung der Kohlenstoffscheibenelektrode durch diese Verbindungen verhinderte jegliche Bestimmung ihrer Oxidationspotenziale mittels Scheibenrotations-Voltametrie (RDV), wohingegen die Reduktionspotenziale für die Verbindungen **63** und **74a,b** beobachtet werden konnten. Für Verbindung **74b** war es allerdings nicht möglich, die zwei mit zyklischer Voltametrie (CV) gemessenen Reduktionspotenziale auch in der RDV zu detektieren. Es konnte nur eine weit ausgedehnte Welle, die beide Reduktionsstufen beinhaltet, ermittelt werden. Die Bestimmung eines Reduktionspotenzials für die tetramere Verbindung **74c** war hingegen mit keiner der beiden Untersuchungsmethoden möglich.

Wie es aufgrund der Gegenwart der resonanzstabilisierten Phenyl-Spacer erwartet werden konnte, ist die Konjugation in den Oligo(phenyltriacetylene) **63/74a-c** weniger effizient als in den korrespondierenden Homo-DEE-Oligomeren (**36**, **39**, **40**, **75**), womit die Potenzialentwicklung der neuen Verbindungen mit wachsender Oligomerenlänge weniger ausgeprägt ist als die der Homo-DEE-Derivate. Zwar wird das erste Reduktionspotenzial für die monomere Verbindung **63** bei  $E_{pc} = -2.35$  V gefunden, womit es gegenüber dem Homo-DEE-Monomer **36** um 330 mV zu

positiverem Potenzial verschoben ist. Die Erst-Reduktionspotenziale der beiden Phenyl-verbrückten Verbindungen **74a,b** zeigen allerdings ein gegenläufiges Verhalten und sind im Vergleich zu denen der Verbindungen **39** und **40** um 70 beziehungsweise um 240 mV zu negativeren Werten verschoben. Die terminale Funktionalisierung des DEE-Monomers **36** mit 4-Iodobenzol erleichtert also den Reduktionsvorgang, während der Einbau von Phenyl-Ringen in das  $\pi$ -konjugierte DEE-Rückgrat die Reduktion erschwert. Eine Bestätigung findet dieser Befund in Verbindung **73a**, deren erstes Reduktionspotenzial gegenüber **63** durch sein zweites endständiges Aryl-System nochmals um 110 mV zu positiverem Potenzial verschoben ist. Insgesamt beträgt die anodische Verschiebung der Erst-Reduktionspotenziale der Verbindungen **63/74a-c** 230 mV. Dem gegenüber steht eine Verschiebung von 880 mV für die homologen DEE-Moleküle **36**, **39**, **40**, und **75**.

Ein uneinheitliches Bild ergibt sich für die Oxidationspotenziale der Oligo(phenyltriacetylen)e **63/74a-c**. Während die elektrochemische Oxidation in den Homo-DEE-Verbindungen mit jeder weiteren DEE-Einheit erleichtert wird, wird dieses Verhalten bei den neuen Verbindungen nur bei dem Wechsel vom Monomer **63** zum Dimer **74a** beobachtet, dessen Erst-Oxidationspotenzial mit  $E_{pa} = + 1.15$  V um 100 mV niedriger ist als dasjenige von Monomer **63**. Eine weitere Verschiebung der Oxidationspotenziale zu weniger positiven Werten findet aber nicht statt. So wird die trimere Verbindung **74b** wie das Dimer **74a** bei + 1.15 V oxidiert und das Tetramer **74c** zeigt im Vergleich sowohl mit den Homo-DEE-Oligomeren als auch mit seinen kürzeren Derivaten das höchste Erst-Oxidationspotenzial von  $E_{pa} = + 1.30$  V.

Generell nimmt die Potenzialdifferenz zwischen den jeweiligen Erst-Oxidations- und Erst-Reduktionspotenzialen innerhalb der Phenyltriacetylen-Serie vom Monomer **63** bis zum Tetramer **74c** ab, was im Einklang mit der bathochromen Verschiebung ihrer längstwelligigen Absorptionsmaxima  $\lambda_{max}$  steht. Allerdings entsprechen diese Potenzialdifferenzen nicht der elektrochemischen HOMO-LUMO-Lücke, da die beobachteten Elektronenübergänge nicht reversibel sind.

#### 4. Festphasensynthese von Oligo(triacetylen)en

Tabelle 4.4: Redoxdaten der neuen Verbindungen 73a,b und 63/74a–c. Als Vergleich dienen die Daten der Homo-DEE-Oligomere 36, 39, 40 und 75. Die Daten wurden bei 20 °C in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (+ 0.1 M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>) durch zyklische (CV) und Scheibenrotations-Voltammetrie (RDV) ermittelt.

Verbindung	CV <sup>a)</sup>			RDV <sup>b)</sup>	
	$E'_0 / V^c)$ ( $\Delta E_p / mV^d)$	$E_{pc} / V^e)$	$E_{pa} / V^e)$	$E_{1/2}^{red} / V$ Steig. / mV <sup>f)</sup>	$E_{1/2}^{ox} / V$ Steig. / mV <sup>f)</sup>
36 <sup>h)</sup>	-2.68	—	—	—	—
39 <sup>h)</sup>	-2.10 (130)	—	+1.29	-2.12 (70)	—
40 <sup>h)</sup>	-1.88 (80)	-2.09	+1.25	—	—
75 <sup>h)</sup>	-1.80	-1.95	+1.23	—	—
73a	—	-2.24 -2.39	+1.21	g)	g)
73b	—	-2.13 -2.29	+1.24 +1.16	g)	g)
63	—	-2.35	+1.25	-2.34 (80)	g)
74a	—	-2.17 -2.32	+1.15	-2.17 (70)	g)
74b	—	-2.12 -2.20	+1.15	-2.27 (140)	ca. +1.2
74c	—	—	+1.30	—	g)

<sup>a)</sup> Potenziale vs. Ferrocen/Ferricinium (Fc/Fc<sup>+</sup>), Glaskohlenstoffelektrode in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + 0.1 M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>, Abtastgeschwindigkeit  $\nu = 0.1 \text{ Vs}^{-1}$ ; <sup>b)</sup> Potenziale vs. Ferrocen/Ferricinium (Fc/Fc<sup>+</sup>), rotierende Kohlscheibenelektrode in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + 0.1 M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>; <sup>c)</sup> formales Redoxpotenzial  $E'_0 = \frac{1}{2}(E_{pa} + E_{pc})$ , die Subskripte gehören zu den gemeinsamen Oxidations- und Reduktionsstufen; <sup>d)</sup> Peakpotenzialdifferenz  $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$ ; <sup>e)</sup> Peakpotenzial  $E_{pc}$  und  $E_{pa}$  für irreversible Reduktion beziehungsweise Oxidation; <sup>f)</sup> Steigung, logarithmische Analyse der Kurve durch Auftragung von  $E$  vs.  $\log[(I/I_{lim} - 1)]$ ; <sup>g)</sup> Elektrodeninhibierung; <sup>h)</sup> entnommen aus [83, 108].

#### 4.5.6 Versuchte Darstellung von Homo-DEE-Oligomeren auf der Festphase durch Cadiot–Chodkiewicz-Kupplung

##### 4.5.6.1 Synthese

Die Darstellung von homologen DEE-Oligomeren auf der Festphase war in erster Linie dazu gedacht, diese Methode in Bezug auf Ausbeuten und Produktreinheiten mit

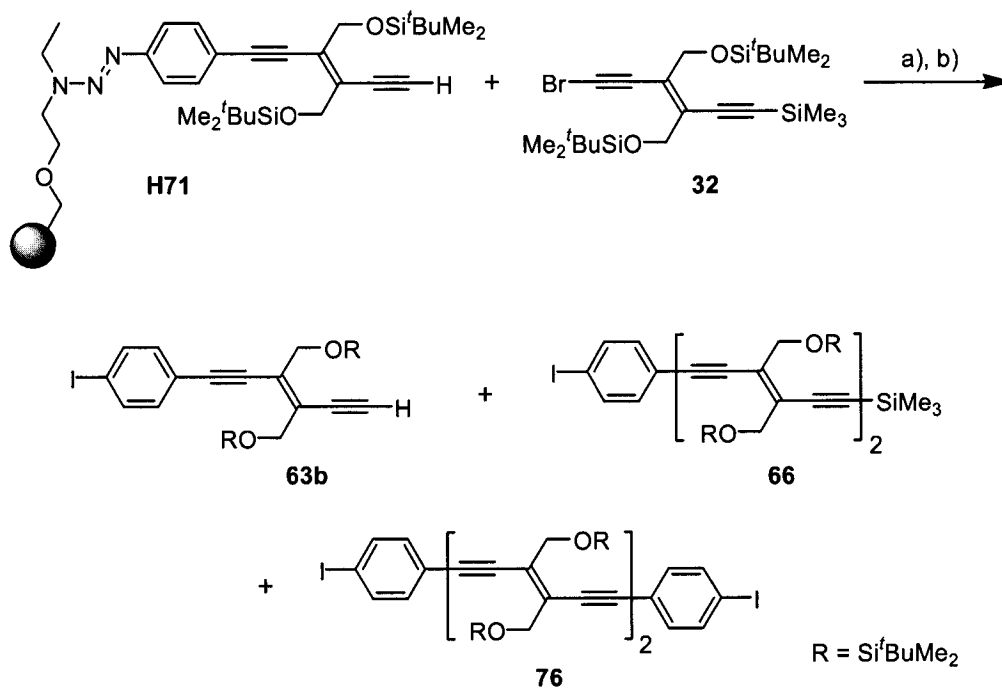
der Oligomerisation von DEE-Monomer **29** in der flüssigen Phase vergleichen zu können, um so Vorteile oder auch Limitierungen dieses synthetischen Ansatzes zu eruieren. Ein zweites Interesse bestand darin, die anhand von spektroskopischen Daten ermittelte effektive Konjugationslänge (EKL) für Homo-DEE-Oligomere von  $n_{\text{EKL}} = 10$  [72-74] durch die möglich erscheinende Synthese von DEE-Nona- und Undecameren, deren selektive Darstellung bisher nicht durchgeführt werden konnte, mit experimentellen Daten zu verifizieren.

Die Darstellung der Homo-DEE-Oligomere sollte durch Übergangsmetall-katalysierte Acetylen–Acetylen-Kupplungen erfolgen. Für die Synthese dieser Oligomere in der flüssigen Phase hat sich die oxidative Kupplungsvariante nach *Hay* [79, 269] aufgrund ihrer einfachen Durchführbarkeit und kurzen Reaktionszeiten mit grossem Erfolg bewährt [72-74]. Allerdings konnte in den Linker-Testreaktionen (vergleiche *Kapitel 4.5.3*) festgestellt werden, dass diese Darstellungsmethode sich aufgrund der bevorzugten Homokupplungsreaktion zwischen den DEE-Monomeren **31** nicht für eine Festphasensynthese eignet. *Cadiot* und *Chodkiewicz* entwickelten ein Syntheseprotokoll, das eine Darstellung von unsymmetrisch substituierten Butadiinen aus Bromalkinen und terminalen Acetylenen in organisch-wässrigem Medium in Gegenwart von Diethylamin und katalytischen Mengen CuCl ermöglicht [79, 152, 153]. Diese Reaktionsbedingungen sind ebenfalls nicht für eine Festphasensynthese anwendbar, da *Merrifield*-Harz nur äusserst schlecht in alkoholischen Lösungsmitteln quillt [208]. Deswegen wurde schon bei den Linker-Simulationen auf eine Pd(0)/Cu(I)-katalysierte Variante der *Cadiot–Chodkiewicz*-Reaktion zurückgegriffen, die den Einsatz von wenig polaren Lösungsmitteln erlaubte [288, 296]. Dabei wurden ausgezeichnete Selektivitäten bei allerdings langen Reaktionszeiten und moderaten Ausbeuten erzielt. Obwohl gerade für die Durchführung einer repetitiven Synthese auf der Festphase hohe Ausbeuten eine Grundvoraussetzung sind, sollte diese Reaktion dennoch auf die Festphase übertragen werden, um erste Erfahrungswerte zur Durchführbarkeit zu erhalten.

Dazu wurde jeweils eine Suspension aus dem Harz-gebundenen, geschützten DEE-Monomer **H71**, [Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>], LiI, 1,2,2,5,5-Pentamethylpiperidin (PMP) und einem Lösungsmittel mittels dreier *Freeze–Pump–Thaw*-Zyklen entgast (*Schema 4.36*). Als Lösungsmittel wurde zum einen aufgrund der guten Erfahrungen aus den Linker-Testreaktionen und anderen Arbeiten [296] Benzol gewählt. Des Weiteren kam noch THF zum Einsatz, da es hervorragende Quelleigenschaften für *Merrifield*-Harz besitzt

#### 4. Festphasensynthese von Oligo(triacetylen)en

[208]. Zu diesen präparierten Reaktionsmischungen wurde zunächst CuI hinzugegeben und nach 3–5 min abschliessend eine entgaste Lösung bestehend aus dem DEE-Monomer **32**, PMP und dem jeweiligen Lösungsmittel addiert. Dann wurde für 20–24 h auf 45 °C erwärmt.



Schema 4.36: Versuchte Darstellung von Homo-DEE-Oligomeren auf der Festphase durch *Cadiot-Chodkiewicz*-Kupplung. a) [Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>], CuI, LiI, PMP, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> oder THF, 45 °C, 20–24 h; b) MeI, 120 °C, 24 h. PMP = 1,2,2,5,5-Pentamethylpiperidin.

Eine Verlaufskontrolle mittels IR-Spektroskopie zeigte für beide Reaktionen einen unvollständigen Umsatz (*Tabelle 4.5*, Nr. 1 und 7). Trotzdem wurden in bekannter Weise die Harz-gebundenen Verbindungen mit MeI bei 120 °C von diesem getrennt. Dabei wurde neben einem hohen Anteil an nicht umgesetzten DEE-Monomer **63b** und dem gewünschten dimeren Heterokupplungsprodukt **66** zusätzlich noch die Verbindung **76** erhalten (*Schema 4.36*).

#### 4. Festphasensynthese von Oligo(triacetylen)en

Tabelle 4.5: Experimente zur Optimierung der Festphasen-gestützten *Cadiot–Chodkiewicz*-Reaktion.

Nr.	Äquiv. <b>32</b>	Äquiv. [Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> ]	Äquiv. CuI	LM	<b>63b</b> <sup>a)</sup>	<b>66 : 76</b> <sup>b)</sup>
1	1.5	0.03	0.02	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	27	21 : 4
2	1.5	0.03	—	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	35	16 : 5
3	1.5	0.20	0.10	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	8	27 : 13
4	1.5	0.20	—	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	20	36 : 8
5	5.0	0.03	—	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	28	23 : 7
6	5.0	0.20	—	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	2	37 : 10
7	1.5	0.03	0.02	THF	31	4 : 7
8	1.5	0.03	—	THF	26	29 : 5
9	1.5	0.20	0.10	THF	17	24 : 9
10	1.5	0.20	—	THF	4	24 : 11
11	5.0	0.03	—	THF	20	17 : 10
12	5.0	0.20	—	THF	15	23 : 12

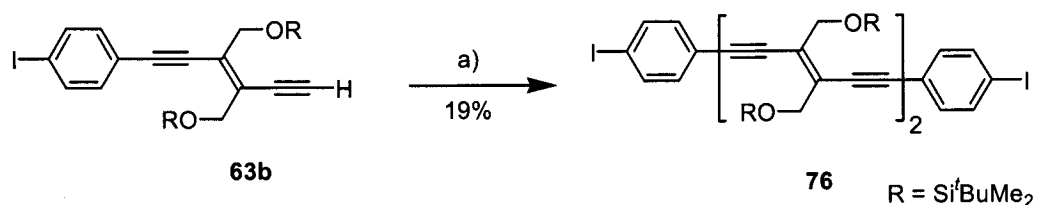
<sup>a)</sup> Isolierte Ausbeuten in [%]. <sup>b)</sup> Ausbeuten in [%] ermittelt durch Integration der analytischen HPLC-Spektren, die bezüglich der Extinktionskoeffizienten der Verbindungen **66** und **76** normalisiert sind und bei einer Wellenlänge von 370 nm aufgenommen wurden.

Das Dimer **76** kann nur durch eine Homokupplung zweier Harz-gebundener, benachbarter Moleküle **H71** gebildet worden sein, und das, obwohl für diese Untersuchungen das verwendete ursprüngliche Harz **H57** (vergleiche *Schema 4.31*) nur einen niedrigen Iodid-Beladungsgrad von  $\sigma = 0.2$  mmol/g aufwies. Eine weitere Schwierigkeit entstand aus der Tatsache, dass sich nur das Monomer **63b** durch eine säulenchromatografische Aufarbeitung an Kieselgel (Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 2 : 1) isolieren liess, während die beiden dimeren Verbindungen **66** und **76** in einem nicht separierbaren Gemisch anfielen. Auch eine versuchte Trennung mittels präparativer HPLC scheiterte. Immerhin war es mit analytischer HPLC möglich, den jeweiligen Anteil der Verbindungen an diesem Gemisch zu ermitteln. Zur eindeutigen Identifikation und Charakterisierung wurde Verbindung **76** durch eine *Hay*-Kupplung aus dem entschützten DEE-Monomer **63b** in Lösung dargestellt (*Schema 4.37*). Die



#### 4. Festphasensynthese von Oligo(triacetylen)en

gewünschte Zielverbindung **66** war bereits zuvor in den Linker-Testreaktionen synthetisiert und charakterisiert worden. Beide Verbindungen sind gelbe Feststoffe, die sich über Monate hinweg unter normalen Laborbedingungen lagern lassen. Demgegenüber ist das Monomer **63b** ein gelbes Öl, das nur in Lösung über eine kürzere Dauer aufbewahrt werden kann.



Schema 4.37: Darstellung von **76** unter Hay-Kupplungsbedingungen in Lösung. a) CuCl, TMEDA, O<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C, 12 h.

Die Beobachtung der Dimerisierungsreaktion zwischen zwei entschützten, Festphasen-gebundenen DEE-Monomeren **H71** gab Veranlassung zu einer detaillierteren Untersuchung der *Cadiot–Chodkiewicz*-Reaktion auf der festen Phase in THF und Benzol, die im Idealfall zur selektiven Bildung von **66** führen sollte. Bei diesen Optimierungsversuchen wurde festgestellt, dass generell bei einer Veränderung der Reaktionsbedingungen in beiden Lösungsmitteln der gleiche Trend beobachtet werden konnte, allerdings zeigten die in Benzol durchgeführten Reaktionen durchweg etwas höhere Selektivitäten und Ausbeuten. Aus diesem Grunde werden im Anschluss die systematisch vorgenommenen Experimente zur Optimierung der Festphasen-gestützten *Cadiot–Chodkiewicz*-Reaktion nur anhand der Reaktionen in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> diskutiert (Tabelle 4.5, Nr. 1 bis 6).

Das Auftreten der Dimerisierungsreaktion zwischen zwei Triazen-gebundenen DEE-Monomeren **H71** wurde zunächst auf die Gegenwart von Cu(I)-Ionen in der Reaktionsmischung zurückgeführt. Um diese Vermutung zu verifizieren, wurde die *Cadiot–Chodkiewicz*-Reaktion auf der festen Phase unter Ausschluss von CuI vorgenommen (Tabelle 4.5, Nr. 2). Dieses Vorgehen resultierte in einer langsameren Reaktion. So konnte nach der MeI-vermittelten Abspaltung vom Polymer und Aufarbeitung an Kieselgel (Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 2 : 1) sowohl ein höherer Anteil an nicht reagiertem Monomer **63b** als auch ein geringerer Anteil an dem Gemisch bestehend aus den dimeren Verbindungen **66** und **76** erhalten werden. Deswegen sollte in einem weiteren Experiment versucht werden, durch den Einsatz von verhältnismässig viel [Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>] und CuI die Kreuzkupplungsreaktion zu

beschleunigen. Tatsächlich führten diese Reaktionsbedingungen erstmalig dazu, dass die gewünschte Verbindung **66** mit einer Ausbeute von 27% den Hauptanteil aller Produkte stellte, während Verbindung **63b** den geringsten Teil des Produktgemisches ausmachte (Tabelle 4.5, Nr. 3). Zusätzlich wurde aber auch eine dreifach höhere Ausbeute des Homo-Dimerisierungsproduktes **76** im Vergleich zu den vorherigen Reaktionen erhalten. Die Ausbeute des angestrebten Produktes **66** konnte weiter bis auf 36% verbessert werden, wenn wie schon im Versuch Nr. 2 auf CuI verzichtet wurde, aber der Anteil des Pd(0)-Katalysator bei 0.20 Äquiv. belassen wurden (Tabelle 4.5, Nr. 4). Gleichzeitig konnte so die Ausbeute des Nebenproduktes **76** wieder von 13 auf 8% reduziert werden. Zudem wurde gegenüber Versuch Nr. 3 wieder eine gestiegene Menge des Monomers **63b** erhalten.

Aus diesen Experimenten können zwei Schlüsse gezogen werden. Zum einen wird hier der bedeutende Einfluss des CuI auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Kreuzkupplungsreaktion sichtbar. Untersuchungen von *Vasella* und Mitarbeitern bestätigen diesen Befund. Sie konnten mittels NMR-Experimenten nachweisen, dass die oxidative Addition eines Brom-Alkins an die katalytisch wirksame Pd(0)-Spezies in Gegenwart von Cu(I)-Ionen um Grössenordnungen beschleunigt ist [288]. Zum anderen erkennt man anhand der Optimierungsreaktionen auch einen Effekt der Cu(I)-Ionen auf die Homokupplungsreaktion, aus der das homo-dimere Nebenprodukt **76** hervorgeht. Aus diesem Grunde wurde bei den weiteren Reaktionen auf CuI als Bestandteil des katalytischen Systems verzichtet. Stattdessen wurde das DEE-Monomer **32** in fünffachem Überschuss eingesetzt, um so die Kreuzkupplungsreaktion mit **H71** zu fördern. Wurde die Umsetzung in Gegenwart von 0.03 Äquiv.  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$  durchgeführt, so wurden neben 23% des gewünschten Hetero-Dimers **66** nur 7% der Verbindung **76** erhalten. Allerdings wurden gleichzeitig auch 28% des nicht umgesetzten Monomers **63b** isoliert. Dieses Verhältnis konnte durch die Verwendung von 0.20 Äquiv. des Pd(0)-Katalysators verbessert werden. Eine Durchführung der *Cadiot-Chodkiewicz*-Kupplung unter diesen Bedingungen ergab für das Monomer **63b** nur noch eine Ausbeute von 2% wobei gleichzeitig von dem erwünschten Dimer **66** 37% erhalten wurden. Letztendlich war es aber auch in diesem Fall nicht möglich, die Homo-Dimerisierungsreaktion zu unterbinden. Das Homo-Dimer **76** wurde mit einem Anteil von 10% isoliert. Dementsprechend ist nicht nur CuI für die Homokupplung zweier Harz-gebundener, entschützter DEE-Monomere **H71** verantwortlich. Es wurden zwar

#### 4. Festphasensynthese von Oligo(triacetylen)en

---

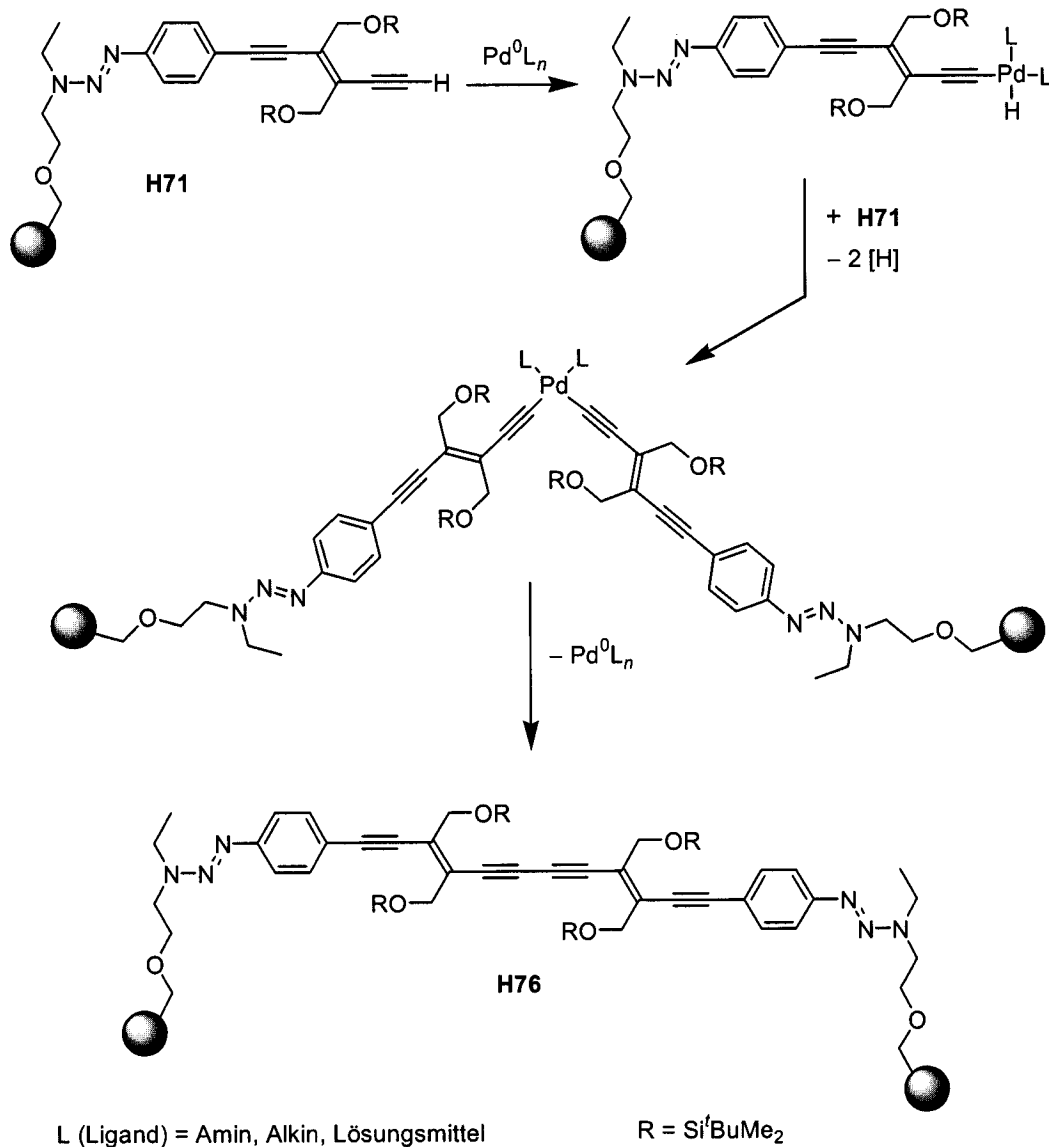
keine detaillierten Untersuchungen zur Bestimmung des Reaktionsmechanismus der Homo-Dimerisierungsreaktion durchgeführt. Allerdings erscheint es möglich, dass in Konkurrenz zur oxidativen Addition des Brom-Alkins **32** an die katalytisch aktive Pd(0)-Spezies ebenfalls einige der terminalen, Harz-gebundenen Alkine **H71** die gleiche Reaktion eingehen (*Schema 4.38*). Eine solche oxidative Addition einer acetylenischen C–H-Bindung an einen Pd(0)-Komplex haben unter anderem *Trost* [297] und *Amatore* [298] beobachtet. Das bei dieser Reaktion intermediär gebildete Hydridoalkinylpalladat könnte durch ein weiteres terminales Alkin unter Ausbildung einer Dialkinylpalladat-Spezies komplexiert werden. Durch eine abschliessende reduktive Eliminierung kann dieser Bis(acetylid)-Komplex zerfallen, wobei die dimere, Harz-gebundene Verbindung **H76** unter Regenerierung des Pd(0)-Katalysatorsystems entsteht [298].

Trotz vielfältiger Optimierungsexperimente konnten bisher noch keine zuverlässigen Reaktionsbedingungen etabliert werden, die hohe Ausbeuten der Kreuzkupplungsreaktion garantieren und dabei gleichermassen wirksam Homokupplungen unterbinden. Moderate Ausbeuten des gewünschten Dimers **66** waren nach den Erfahrungen aus den Linker-Testreaktionen (vergleiche *Kapitel 4.5.3*) und aufgrund weiterer literaturbekannter Arbeiten zu erwarten [224, 271, 273]. Allerdings wurde sich von der Verwendung eines Harzes **H67** mit niedriger Iodid-Beladung erhofft, Reaktionen zwischen den reaktiven Zentren in den Harzporen vermeiden zu können, die in diesem Fall zu einem nicht trennbaren Produktgemisch führten. Offensichtlich befinden sich die Reaktionszentren selbst bei einem Iodid-Beladungsgrad von  $\sigma = 0.20$  mmol/g noch in so unmittelbarer Nähe zueinander, dass sie miteinander wechselwirken können. Diese Wechselwirkungen fanden allerdings nur aufgrund der niedrigen Reaktionsgeschwindigkeit der *Cadiot–Chodkiewicz*-Kupplung statt, wodurch sich die Homo-Dimerisierungsreaktion zwischen den terminalen Alkinen **H71** als Konkurrenzreaktion etablieren konnte.

Die hier durchgeführten Studien sind also ein weiteres Beispiel für die Grenzen des Pseudo-Verdünnungs-Effektes von polymeren Harzen in der Festphasensynthese. Eine noch niedrigere Iodid-Beladung des Harzes **H67** zur Vermeidung der Homokupplungsreaktionen macht allerdings keinen Sinn, da so die benötigte Harzmenge im Verhältnis zur erwarteten Produktmenge überproportional ansteigen würde, was aus ökonomischer Sicht nicht mehr tragbar wäre.

#### 4. Festphasensynthese von Oligo(triacetylen)en

Durch die Verwendung eines makroporösen Harzes ließe sich diese Nebenreaktion eventuell unterbinden, da die reaktiven Zentren aufgrund der deutlich grösseren Harzporen einen grösseren Abstand zueinander aufweisen sollten [219, 299]. Allerdings zeigen diese Harze generell eine geringere Reaktivität als herkömmliche Merrifield-Harze [300].



Schema 4.38: Vorgeschlagener Mechanismus zur Bildung des homo-dimeren Nebenproduktes 76 [297, 298].

Eine andere Alternative sind lösliche Polymere, die Reaktionen unter homogenen Bedingungen erlauben [301, 302]. Durch sie können die Probleme fester Phasen, die durch die heterogenen Reaktionsbedingungen hervorgerufen werden, wie

#### 4. Festphasensynthese von Oligo(triacetylen)en

beispielsweise eine ungleichmässige Verteilung reaktiver Zentren oder dem Quellverhalten, umgangen werden.

Für die effiziente Darstellung von Oligomeren durch eine repetitive Synthese gilt grundsätzlich, dass die Kupplungsschritte mit hohen Ausbeuten verbunden sein müssen. Dies war allerdings für die *Cadiot-Chodkiewicz*-Kupplung schon in den Linker-Testreaktionen nicht der Fall. Deswegen sollte hier vor der Suche nach einem geeigneten polymeren Träger zunächst die Optimierung der eigentlichen Kupplungssequenzen erfolgen, bevor an immobilisierten Substraten fortgefahren wird.

##### 4.5.6.2 UV/Vis- und Fluoreszenz-Studien

Die UV/Vis-Spektren der neuen Verbindungen **66** und **76** wurden bei 25 °C in CHCl<sub>3</sub> aufgenommen. Die erhaltenen Daten sind in *Tabelle 4.6* dokumentiert. Zum Vergleich sind die Daten der Homo-DEE-Verbindungen **36** und **39** sowie der Verbindungen **63** und **73a** angegeben. Die Spektren aller Verbindungen sind in *Abbildung 4.5* dargestellt.

*Tabelle 4.6:* UV/Vis- und Fluoreszenzdaten der neuen Verbindungen **66** und **76**. Als Vergleich dienen die Daten der Verbindungen **36**, **39**, **63** sowie **73a**. Die Spektren wurden bei 25 °C in CHCl<sub>3</sub> gemessen.

Verb.	$\lambda_{\max} / \text{nm}^{\text{a}}$ [eV] ( $\epsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) <sup>b</sup>	$\lambda_{\text{End}} / \text{nm}^{\text{c}}$	$\lambda_{\text{exc}} / \text{nm}^{\text{d}}$ ( $\epsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) <sup>b</sup>	$\lambda_{\text{em}} / \text{nm}^{\text{e}}$	$\Phi_{\text{F}}^{\text{f}}$
<b>36</b> <sup>g</sup>	296 [4.18] ( <i>sh</i> , 19700)	322	—	—	—
<b>63</b>	337 [3.68] (41100)	362	300 (34200)	364	0.01
<b>73a</b>	363 [3.42] ( <i>sh</i> , 23800)	405	350 (32000)	388, 410	0.02
<b>39</b> <sup>g</sup>	376 [3.30] ( <i>sh</i> , 24700)	415	356 (25300)	425	0.01
<b>66</b>	391 [3.17] ( <i>sh</i> , 27300)	441	300 (26600)	425, 448	0.02
<b>76</b>	408 [3.04] ( <i>sh</i> , 37100)	451	350 (49300)	439, 464	0.10

<sup>a</sup>) Experimentell ermitteltes längstwelliges Absorptionsmaximum; <sup>b</sup>) molarer Extinktionskoeffizient; <sup>c</sup>) Endabsorption; <sup>d</sup>) Anregungswellenlänge; <sup>e</sup>) Fluoreszenzemissionsbande; <sup>f</sup>) Fluoreszenzquantenausbeute (Standard: Anthrazen,  $\Phi_{\text{F}} = 0.33$  in Hexan, [175]); <sup>g</sup>) Daten entnommen aus [108].

Die sukzessive terminale Funktionalisierung der DEE-Derivate **36** und **39** führt zu einer bathochromen Verschiebung ihrer längstwelligsten Absorptionsmaxima  $\lambda_{\max}$  (Abbildung 4.5). Dabei wird dieses Verhalten nicht nur beim Wechsel von den monomeren zu den dimeren Verbindungen beobachtet, sondern dieser Effekt ist auch innerhalb der jeweiligen Verbindungsserie wirksam. So erfahren die längstwelligsten Absorptionsmaxima der Monomerserie eine Verschiebung ausgehend von  $\lambda_{\max} = 296$  nm für das unsubstituierte DEE-Monomer **36** bis zu einem Wert von 363 nm für die bis-substituierte Verbindung **73a**. Ein analoges Verhalten ist für die dimeren Verbindungen **39**, **66** und **76** zu beobachten, wobei allerdings das Ausmaß dieser Verschiebung geringer ausfällt. Dieser Effekt der sich schrittweise verbessernden elektronischen Kommunikation zwischen den Molekülen wurde auch schon bei ausgedehnten TTF-Derivaten **50** und **51** sowie den Donor-Donor-funktionalisierten DEE-Oligomeren **11a–f** beobachtet (vergleiche Kapitel 3). In Übereinstimmung mit den neuartigen Oligo(phenyltriacetylen)en **63** und **74a–c** führt die terminale Funktionalisierung der Verbindungen **36** und **39** mit 4-Iodbenzol zu höheren molaren Extinktionskoeffizienten. Dabei kommt es aber ebenso zum Verlust der Schwingungsfeinstruktur, möglicherweise verursacht durch die Rotation der eingeführten Phenyl-Ringe. So sind nur noch in den Spektren der einseitig substituierten DEE-Moleküle **63** und **74a** Reste der Feinstruktur ihrer vergleichbaren Homo-DEE-Verbindungen zu erkennen, während die Spektren der bis-substituierten DEE-Verbindungen **73a** und **74b** die Einführung der Phenyl-Einheiten widerspiegeln.

#### 4. Festphasensynthese von Oligo(triacetylen)en

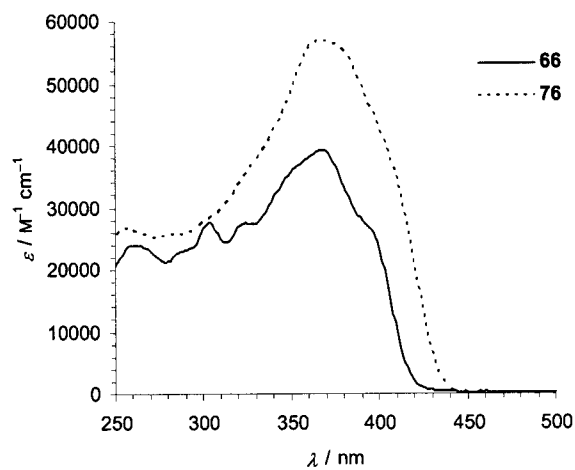
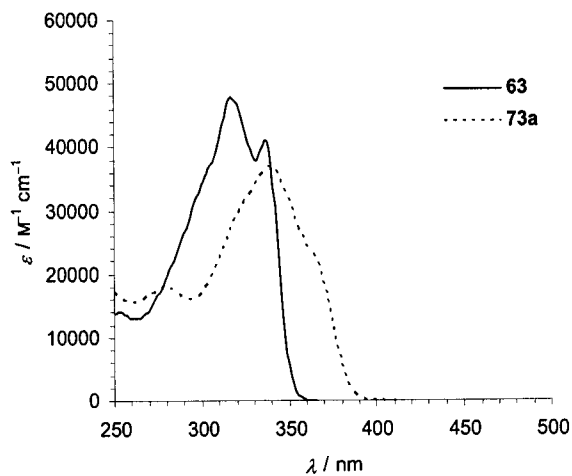
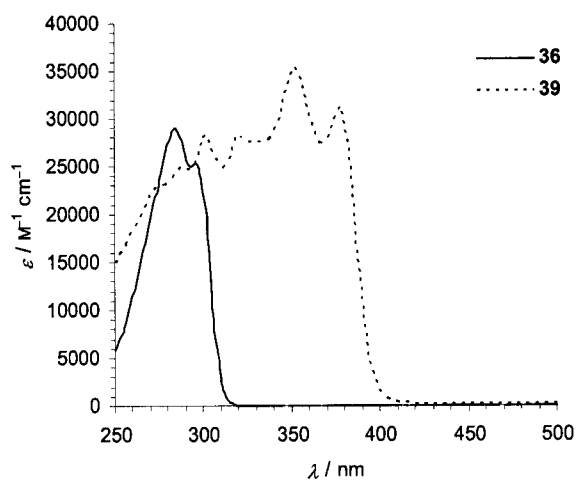


Abbildung 4.5: UV/Vis-Spektren der DEE-Homo-Oligomere **36** und **39** sowie der Verbindungen **63**, **73a**, **66** und **76** aufgenommen in  $\text{CHCl}_3$  bei 25 °C.

Bezüglich ihrer Fluoreszenz-Eigenschaften verhalten sich die hier untersuchten Verbindungen entsprechend der in *Kapitel 4.5.5.2* gefundenen Beziehung zwischen der Quantenausbeute und der molekularen Struktur. Eine ausgeprägte Lumineszenz stellt sich für phenyl-substituierte DEE-Derivate demnach nur ein, wenn wenigstens ein Phenyl-Ring mit zwei DEE-Einheiten *para*-funktionalisiert ist. Dies ist hier für keine der Verbindungen der Fall und entsprechend wurden auch nur sehr geringe Quantenausbeuten von  $0.01 \leq \Phi_f \leq 0.02$  ermittelt. Einzig Verbindung **76** stellt mit einer Quantenausbeute von 0.10 eine Ausnahme dar und kann somit als weiteres Beispiel dafür herangezogen werden, dass die strukturabhängigen Eigenschaften von DEE-Derivaten keineswegs bis zu ihrer Vollständigkeit erforscht und zuverlässige Vorhersagen dieser Beziehungen vom jetzigen Standpunkt der Forschung aus nur bedingt möglich sind.

##### 4.5.6.3 Elektrochemische Studien

Mittels zyklischer (CV) und Scheibenrotations-Voltametrie (RDV) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (+ 0.1 M  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ) in einer herkömmlichen Drei-Elektroden-Zelle bei 20 °C wurden die Redoxeigenschaften der neuen Verbindungen **66** und **76** untersucht. Die Arbeitselektrode war eine Kohlenstoffscheibenelektrode mit 3 mm Durchmesser und die Gegenelektrode ein Platindraht. Als Referenzelektrode wurde eine Ag/AgCl-Elektrode ( $\text{H}_2\text{O}$ ) benutzt. Als interner Standard wurde das Redoxpaar Ferrocen/Ferricinium ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) verwendet. Alle Redoxpotenziale sind in Bezug zu diesem Redoxpaar angegeben. Zum Vergleich sind die Daten der Verbindungen **36**, **39**, **63** und **73a** angegeben. Alle Daten werden in *Tabelle 4.7* dokumentiert.

Die Untersuchungen der Moleküle **66** und **76** mittels Zyklovoltametrie ergab für beide Verbindungen jeweils zwei irreversible Reduktionspotenziale und ein irreversibles Oxidationspotenzial. Eine vollständige Bestimmung des Redoxverhaltens dieser Verbindungen durch die Scheiben-Rotationsvoltametrie war aufgrund einer ausgeprägten Elektrodeninhibierung nicht möglich. Abgesehen von der Messung des Erst-Oxidationspotenzials für das Molekül **76a** konnten keine weiteren Daten erhalten werden.



#### 4. Festphasensynthese von Oligo(triacetylen)en

*Tabelle 4.7:* Redoxdaten der der neuen Verbindungen **66** und **76**. Als Vergleich dienen die Daten der Homo-DEE-Oligomere **36** und **39** sowie der Verbindungen **63** und **73a**. Die Daten wurden bei 20 °C in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (+ 0.1 M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>) durch zyklische (CV) und Scheibenrotations-Voltammetrie (RDV) ermittelt.

Verbindung	CV <sup>a)</sup>			RDV <sup>b)</sup>	
	$E'_0 / V^c)$ ( $\Delta E_p / mV^d)$	$E_{pc} / V^e)$	$E_{pa} / V^e)$	$E_{1/2}^{red} / V$ Steig. / mV <sup>f)</sup>	$E_{1/2}^{ox} / V$ Steig. / mV <sup>f)</sup>
<b>36<sup>h)</sup></b>	-2.68	—	—	—	—
<b>63</b>	—	-2.35	+1.25	-2.34 (80)	g)
<b>73a</b>	—	-2.24 -2.39	+1.21	g)	g)
<b>39<sup>h)</sup></b>	-2.10 (130)	—	+1.29	-2.12 (70)	—
<b>66</b>	—	-2.07 -2.32	+1.30	-2.12 (125)	g)
<b>76</b>	—	-2.07 -2.30	+1.23	g)	g)

a) Potentiale vs. Ferrocen/Ferricinium (Fc/Fc<sup>+</sup>), Glaskohlenstoffelektrode in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + 0.1 M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>, Abtastgeschwindigkeit  $\nu = 0.1 \text{ Vs}^{-1}$ ; b) Potentiale vs. Ferrocen/Ferricinium (Fc/Fc<sup>+</sup>), rotierende Kohlscheibenelektrode in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + 0.1 M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>; c) formales Redoxpotenzial  $E'_0 = \frac{1}{2}(E_{pa} + E_{pc})$ , die Subskripte gehören zu den gemeinsamen Oxidations- und Reduktionsstufen; d) Peakpotenzialdifferenz  $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$ ; e) Peakpotenzial  $E_{pc}$  und  $E_{pa}$  für irreversible Reduktion beziehungsweise Oxidation; f) Steigung, logarithmische Analyse der Kurve durch Auftragung von  $E$  vs.  $\log[(I/I_{lim} - 1)]$ ; g) Elektrodeninhibierung; h) entnommen aus [108].

Bei der schrittweisen Funktionalisierung des DEE-Monomers **36** mit den *p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>I-Substituenten wurde ein bedeutender Einfluss der Arylsubstituenten auf die Erst-Reduktionspotenziale der korrespondierenden Verbindungen **63** und **73a** beobachtet (siehe auch Kapitel 4.5.5.3). Eine vergleichbare Wirkung wurde für die dimeren Verbindungen **66** und **76** nicht beobachtet. Die erste Reduktion beider Verbindungen findet bei  $E_{pc} = -2.07 \text{ V}$  statt und ist somit nur 30 mV zu positiveren Werten gegenüber dem Homo-DEE-Dimer **39** verschoben. Ebenso gering fiel der Einfluss auf die Erst-Oxidationspotenziale aus. So konnte kaum ein Unterschied zwischen den ersten Oxidationen der Verbindungen **39** und **66** festgestellt werden, und das Erst-Oxidationspotenzial von Verbindung **76** wurde ebenfalls lediglich um 60 mV anodisch verschoben. Insgesamt gesehen nimmt die Potenzialdifferenz zwischen den jeweiligen Erst-Oxidations- und Erst-Reduktionspotenzialen dieser Verbindungsreihen in Übereinstimmung mit der Verschiebung ihrer längstwelligeren

#### 4. Festphasensynthese von Oligo(triacetylen)en

---

Absorptionsmaxima  $\lambda_{\text{max}}$  zu niedrigeren Energien ab, allerdings ist das Ausmaß dieser Potenzialdifferenzabnahme für die Monomeren-Serie **36**, **63** und **73a** grösser als für die Dimeren-Serie **39**, **66** und **76**. Analog zum Fall der Oligo(phenyltriacetylene) **63/74a-c** entspricht diese Potenzialdifferenz auch hier aufgrund der irreversiblen Elektronenübergänge nicht der der elektrochemischen HOMO-LUMO-Lücke.

### 4.6 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde eine Serie von neuartigen, monodispersen Oligo(phenyltriacetylen)en **63/74a–c** synthetisiert (*Abbildung 4.6*), die die ersten auf der Festphase generierten Poly(triacetylen)-Derivate darstellen. Die Synthese dieser Verbindungen auf Triazen-funktionalisiertem *Merrifield*-Harz **H67** konnte durch die Anwendung von nur drei verschiedenen Reaktionen realisiert werden: 1) Pd(0)-katalysierte *Sonogashira*-Kreuzkupplung, 2) Schutzgruppenabspaltung und 3) MeI-vermittelte Abspaltung der generierten Produkte vom Harz. Die Aufarbeitung zwischen den einzelnen Reaktionsschritten zum Aufbau der Oligomere bestand jeweils nur aus Filtrieren, Waschen und Trocknen des Harzes. Nur nach der finalen Abspaltung der synthetisierten Produkte vom Harz war eine säulenchromatografische Reinigung der erhaltenen Verbindungen notwendig. Durch dieses Festphasen-gestützte Syntheseverfahren konnten die neuen Oligomere **63/74a–c** in kurzer Zeit und hohen Ausbeuten dargestellt werden. So wurde das Tetramer **74c** in 9 Stufen mit einer Gesamtausbeute von 36% synthetisiert, was einer durchschnittlichen Ausbeute von 89% pro Synthesestufe entspricht.

Vor der eigentlichen Festphasensynthese der Oligo(phenyltriacetylen)e **63/74a–c** wurden Linker-Testreaktionen in der flüssigen Phase durchgeführt, bei denen sich 3-(Benzyloxy)ethyltriazen **67** gegenüber 3-Benzyltriazen **56** als das reaktivere Linkersystem herausstellte. Aus diesem Grund wurde das mit 3-Hydroxyethyltriazen **68** funktionalisierte *Merrifield*-Harz **H67** synthetisiert, an das anschliessend monoentschütztes DEE-Monomer **31** mittels einer *Sonogashira*-Reaktion gekuppelt wurde. Nach der Abspaltung der Me<sub>3</sub>Si-Schutzgruppe konnten die Oligo(phenyltriacetylen)e **63/74a–c** durch sich wiederholende Sequenzen aus Pd(0)-katalysierten Kupplungsreaktionen und Abspaltung der Trimethylsilyl-Gruppen aufgebaut werden. Dabei wurden deutliche Unterschiede in der Produktbildung und den Ausbeuten festgestellt, die eine komplexe Abhängigkeit von den eingesetzten Reagenzien, dem Harz-Beladungsgrad  $\sigma$  und den Löslichkeitseigenschaften der Produkte zeigten.

Zunächst sollte der Aufbau der Oligomere **63/74a–c** nach der schrittweisen Methode (A) unter Verwendung von 1,4-Diiodobenzol **72** als kettenverlängernden Baustein durchgeführt werden. Diese Vorgehensweise resultierte allerdings in

#### 4. Festphasensynthese von Oligo(triacetylen)en

Quervernetzungsreaktionen zwischen benachbarten, Harz-gebundenen DEE-Molekülen **H71** mit einem Äquivalent **72**. Demgegenüber führte die Verwendung des 4-Iodphenyl-substituierten DEE-Monomers **63**, dessen zweite Alkineinheit mit einer Trimethylsilyl-Gruppe geschützt ist, zur selektiven Bildung der gewünschten Oligomere. Zur Darstellung des Tetramers **74c** musste allerdings der Iodid-Beladungsgrad des eingesetzten Harzes von ursprünglich  $\sigma_1 = 0.57$  auf  $0.20 \text{ mmol/g}$  gesenkt werden. Die Synthese längerer Moleküle war nicht möglich, was auf die schlechten Löslichkeitseigenschaften der höheren Oligomere zurückgeführt wird.

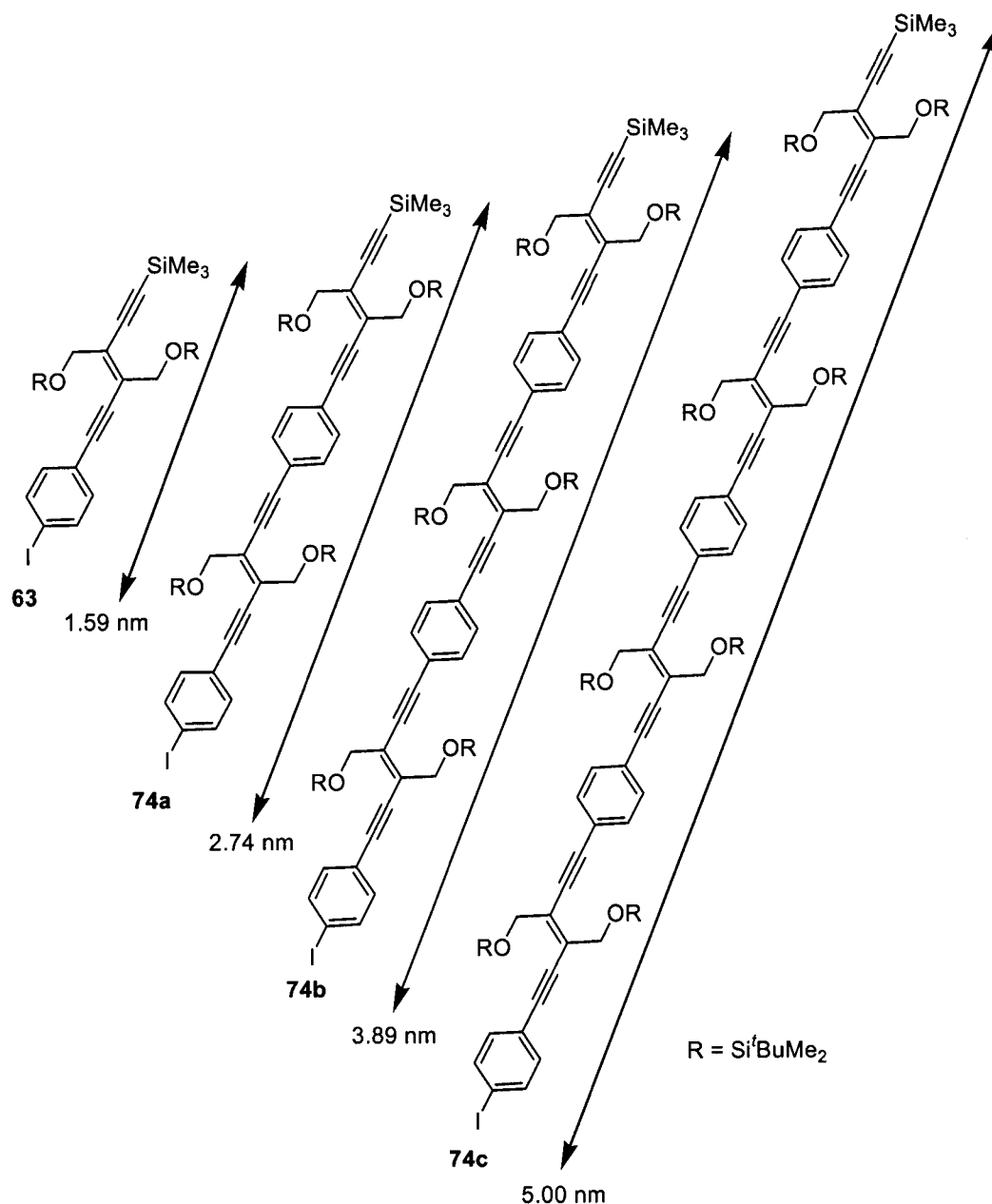


Abbildung 4.6: Oligo(phenyltriacetylene) – vom Monomer zum Tetramer.

#### 4. Festphasensynthese von Oligo(triacetylen)en

---

Die Synthesen des Dimers **74a** und des Tetramers **74c** mit dem iterativ divergent/konvergenten Verfahren (**B**) wurden auf einem Harz mit einer Iodid-Beladung von  $\sigma_I = 0.30$  mmol/g durchgeführt. Ob die dabei erzielten niedrigeren Ausbeuten auf den höheren Beladungsgrad im Vergleich zu dem vorher in der sequenziellen Methode benutzten Harz, die Löslichkeitseigenschaften der synthetisierten Verbindungen oder die Synthesestrategie zurückzuführen sind, ist noch nicht eingehend verstanden.

Die neuen Oligo(phenyltriacetylen)e **63/74a–c** zeigen eine Verschiebung ihrer längstwelligen Absorptionsmaxima  $\lambda_{\max}$  zu niedrigeren Energien mit zunehmender Oligomerenlänge. Allerdings verhindern die eingebauten Phenyl-Ringe aufgrund ihrer Resonanzstabilisierungsenergie eine den korrespondierenden Homo-DEE-Oligomeren vergleichbare  $\pi$ -Elektronendelokalisierung entlang des  $\pi$ -konjugierten Rückgrates. So fällt das Ausmaß der Verschiebung der längstwelligen Absorptionsmaxima  $\lambda_{\max}$  vom Monomer **63** bis zum Tetramer **74c** mit  $\Delta\lambda_{\max} = 47$  nm gegenüber 143 nm in der Serie der entsprechenden Homo-DEE-Oligomere gering aus. Zusätzlich werden ihre längstwelligen Absorptionsmaxima  $\lambda_{\max}$ , abgesehen vom Monomer **63**, bei höheren Energien detektiert als die der homologen DEE-Moleküle. Ein analoges Verhalten zeigen die Oligo(phenyltriacetylen)e **63/74a–c** in den elektrochemischen Studien. Die anodische Verschiebung der Erst-Reduktionspotenziale mit wachsender Oligomerenlänge ist aufgrund der resonanzstabilisierten Phenyl-Ringe weniger ausgeprägt als in den entsprechenden Homo-DEE-Oligomeren. Des Weiteren werden ihre ersten Reduktionspotenziale, wiederum abgesehen vom Monomer **63**, bei deutlich negativeren Werten detektiert als die der homologen DEE-Derivate. Im Unterschied zu den Homo-DEE-Oligomeren waren allerdings alle beobachteten Elektronenübergänge der Oligo(phenyltriacetylen)e **63/74a–c** durchweg irreversibel. Abgesehen vom Homo-DEE-Dimer **39** und Homo-DEE-Trimer **40**, die jeweils eine minimale Fluoreszenzquantenausbeute von  $\Phi_F = 0.01$  aufweisen, zeigen alle anderen Homo-DEE-Verbindungen keine Fluoreszenz. Demgegenüber sind die neuen Hybrid-DEE-Oligomere **63/74a–c** gute Emitter, wobei die höchste Quantenausbeute  $\Phi_F$  von 69% für das Trimer **74b** gemessen wurde. Dieses Verhalten wurde einerseits aufgrund der Studien an Hybrid-DEE-Trimeren (vergleiche *Kapitel 3.2*) erwartet, andererseits ist es wegen der terminalen Iodid-Substituenten der neuen Oligomere bemerkenswert, da

diese ein *intersystem-crossing* in den angeregten Tripletzustand  $T_1$  erleichtern sollten. Anhand der Absorptions- und Emissionsdaten wurde eine Bestimmung der effektiven Konjugationslänge (EKL) der Oligo(phenyltriacetylene) **63/74a–c** mittels *Gleichung 1.5* vorgenommen, die allerdings aufgrund der wenigen Datenpunkte sehr ungenau ausfällt. Dennoch lässt die Berechnung den Schluss zu, dass die effektive Konjugation wenigstens über fünf Wiederholungseinheiten beziehungsweise 50 Kohlenstoff-Atome wirkt, was eine deutliche Steigerung gegenüber Oligo(phenylacetylen)en bedeutet, deren EKL sich über 30 C-Atome erstreckt.

Neben der Darstellung von Hybrid-DEE-Oligomeren auf der festen Phase sollten auch oligomere Homo-DEE-Derivate durch Acetylen-Acetylen-Kupplungen synthetisiert werden. Als mögliche Reaktionen standen die oxidative *Hay*-Kupplung und eine Pd(0)/Cu(I)-katalysierte Variante der *Cadiot-Chodkiewicz*-Reaktion zur Wahl. Bei der Überprüfung ihrer Anwendbarkeit während der einleitenden Linker-Testreaktionen wurde die *Cadiot-Chodkiewicz*-Kupplung aufgrund höherer Selektivitäten und Ausbeuten als die geeignetere Transformation identifiziert. Allerdings gelang die Übertragung dieser Reaktion auf die Festphase nur teilweise. Zwar konnte das gewünschte DEE-Dimer **66** unter diesen Reaktionsbedingungen erhalten werden, aber jede der durchgeführten Reaktionen war ausserdem mit der Bildung des unerwünschten Homo-Dimers **76** verbunden. Diese Verbindung war offensichtlich aus einer Homokupplungsreaktion von zwei benachbarten, Harzgebundenen DEE-Molekülen **H71** hervorgegangen. Aufgrund ihrer strukturellen Ähnlichkeit fielen die Dimere **66** und **76** als nicht separierbares Substanzgemisch an, weswegen beide Verbindungen zu ihrer vollständigen Charakterisierung zusätzlich separat in Lösung dargestellt wurden. Durch systematische Optimierungsexperimente wurden verschiedene Abhängigkeiten der Produktbildung von den eingesetzten Reagenzien festgestellt. Dennoch konnten keine Reaktionsbedingungen etabliert werden, die eine selektive Synthese des DEE-Dimers **66** zuließen. Die Experimente zur Optimierung dieser Reaktion zeigten, dass die Anwesenheit von CuI zwei Auswirkungen zur Folge hatte. Zum einen wurde die Kreuzkupplungsreaktion durch die Cu(I)-Ionen wesentlich beschleunigt. Zum anderen musste damit aber auch eine grössere Homokupplungstendenz festgestellt werden, womit auf eine weitere Verwendung von CuI verzichtet wurde. Dagegen führte die Erhöhung der Menge des Pd(0)-Katalysators von 0.03 auf 0.20 Äquiv. zur dominierenden Generierung des

#### 4. Festphasensynthese von Oligo(triacetylen)en

---

gewünschten DEE-Dimers **66**. Auch unter diesen Reaktionsbedingungen wurde jedoch die Bildung des Nebenproduktes **76** beobachtet, was zu dem Schluss führt, dass auch die katalytisch aktive Pd-Spezies für die Homokupplungsreaktion verantwortlich ist. Eine eingehende Untersuchung dieses Befundes wurde nicht unternommen. Als mögliche Erklärung für diese Dimerisierungsreaktion wird eine oxidative Addition eines terminalen, Harz-gebundenen Alkins **H71** an die katalytisch aktive Pd-Spezies unter Ausbildung eines Hydridoalkinylpalladium-Komplexes gesehen. Nach der Addition dieses Intermediats an ein weiteres terminales Acetylen zerfällt der gebildete Bis(acetylid)-Komplex anschliessend durch reduktive Eliminierung, wobei das dimere Harz-gebundene DEE-Derivat **H76** entsteht.

Für eine angestrebte Umgehung dieser Nebenreaktion in zukünftigen Untersuchungen sollte allerdings von der Verwendung eines makroporösen Harzes oder eines löslichen Polymers vorerst abgesehen werden. Zunächst sollten die Reaktionsbedingungen der *Cadiot-Chodkiewicz*-Reaktion in der flüssigen Phase soweit optimiert werden, dass nahezu quantitative Ausbeuten erzielt werden können. Erst danach erscheint ein erneuter Versuch der Durchführung einer Acetylen-Acetylen-Kupplung auf der festen Phase sinnvoll.

---

## **5. Ausblick**

---



Seite Leer /  
Blank leaf

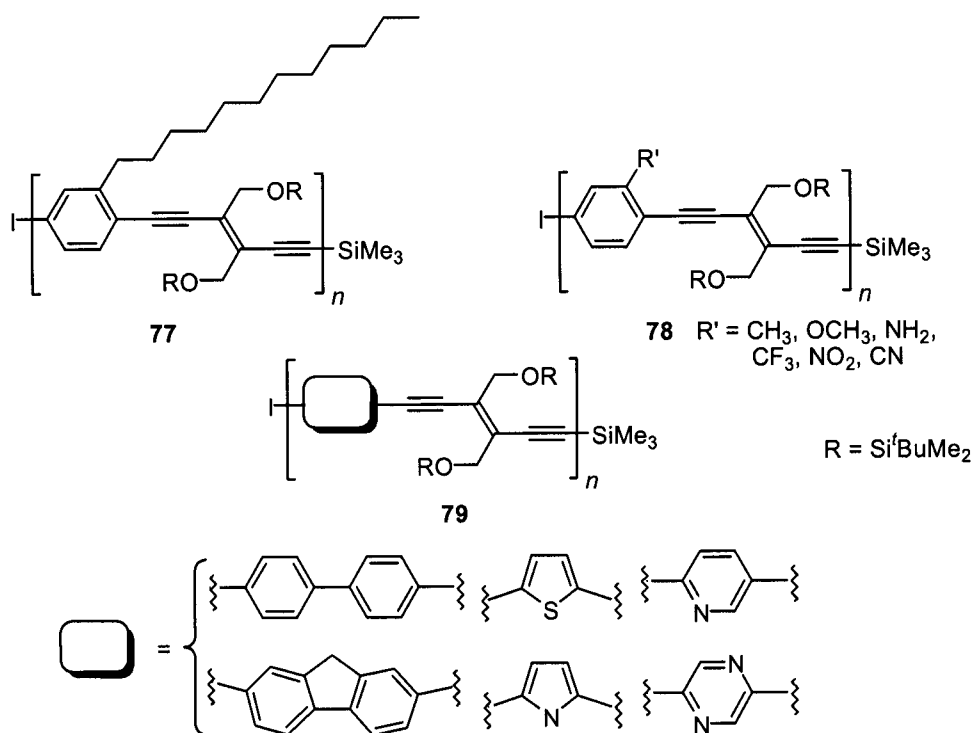
Die vorliegende wie auch frühere Arbeiten [73, 74, 102, 108, 268] illustrieren die interessanten physikalischen Eigenschaften von PTA-Derivaten. Diese Eigenschaften, wie beispielsweise interessantes optisches und elektrochemisches Verhalten, hängen direkt von der Ketten- und der effektiven Konjugationslänge der DEE-Oligomere ab, und sie können somit durch strukturelle Modifikationen der Moleküle gezielt verändert werden. Allerdings zeigt das Beispiel dieser Arbeit, dass die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von DEE-Derivaten noch nicht vollständig verstanden werden und eine Vorhersage dieser Beziehungen vom jetzigen Stand der Forschung aus noch nicht möglich ist.

Eine systematische Erforschung dieser Beziehungen zur Vertiefung des Erkenntnisstandes verlangt nach effizienten und zuverlässigen Synthesemethoden. Zu diesem Zweck wurde in dieser Arbeit eine Festphasen-gestützte Synthese für DEE-Oligomere entwickelt. Jedoch erfüllt dieses Verfahren bezüglich der Darstellung von DEE-Homo-Oligomeren durch eine Acetylen-Acetylen-Kupplungsreaktion nach *Cadiot* und *Chodkiewicz* noch nicht die gestellten Anforderungen. Die dabei auftretenden Schwierigkeiten werden zum einen auf das verwendete *Merrifield*-Harz zurückgeführt, dessen reaktive Zentren sich offenbar in so geringem Abstand zueinander befinden, dass sie miteinander wechselwirken können. Viel schwerwiegender erscheint jedoch die geringe Reaktionsgeschwindigkeit der *Cadiot-Chodkiewicz*-Reaktion und die damit verbundenen moderaten Ausbeuten (Konkurrenz von Nebenreaktionen), die auch bei Versuchen in Lösung beobachtet werden [83, 303]. Eine Optimierung dieser Reaktion in der flüssigen Phase muss das vorrangige Ziel für zukünftige Anwendungen auf der Festphase sein. Bei früheren Studien der *Cadiot-Chodkiewicz*-Reaktion zur Darstellung von DEE-Oligomeren wurde eine sich mit der Oligomerenlänge verändernde Reaktivität des terminalen Alkins beobachtet, was möglicherweise für jeden kettenverlängernden Schritt auf der festen Phase eine Optimierungssequenz in Lösung notwendig machen könnte.

Hingegen eröffnet die erfolgreich durchgeführte Synthese der neuen Oligo(phenyltriacetylene) **63/74a-c** auf der festen Phase vielfältige Perspektiven. Längere Oligo(phenyltriacetylene) **77** sollten durch die Funktionalisierung der Phenyl-Ringe mit löslichkeitsvermittelnden Alkyl-Substituenten generiert werden können (*Abbildung 5.1*). Bei der Darstellung von Phenylacetylen-Oligomeren haben sich dabei Dodecyl-Ketten gegenüber 3-Ethylheptyl- beziehungsweise Hexadecyl-Substituenten bewährt, da sie einerseits die Bildung konfigurativ einheitlicher

## 5. Ausblick

Moleküle erlauben und andererseits keine Seitenkettenkristallisation zeigen [70, 304]. Die Phenyl-Einheiten können ausserdem mit elektronenziehenden und/oder elektronenschiebenden Gruppen **78** funktionalisiert werden, um so einen weiteren Einfluss auf die  $\pi$ -Elektronenkonjugation auszuüben (*Abbildung 5.1*). Des Weiteren können die Phenyl-Spacer gegen andere aromatische Systeme **79** ausgetauscht werden (*Abbildung 5.1*). Analog zur Darstellung von Hybrid-DEE-Trimeren kommen dabei sowohl Kohlenwasserstoffaromaten als auch Heteroaromaten in Frage [108, 268]. Dabei erscheint vor allem die Fragestellung interessant, ob und in welcher Art sich die Eigenschaften der Hybrid-DEE-Trimere in den längeren Oligomeren wiederfinden lassen. Zusätzlich können diese Aromaten in einem fortgeschrittenen Stadium der Untersuchungen ebenso mit Elektronen-Donoren oder -Akzeptoren versehen werden, was eventuell eine Feinjustierung der Eigenschaften dieser Hybrid-DEE-Oligomere erlaubt.



*Abbildung 5.1:* Beispiele möglicher zukünftiger DEE-Oligomere.

Die Immobilisierung eines Tetraethynylethen- (TEE) Monomers (**80**) stellt eine weitere Entwicklungsstufe der Festphasensynthese von PTA-Derivaten dar (*Abbildung 5.2*). Dies lässt die Darstellung von Oligomeren in bidirektionaler Weise

zu, was ein schnelles Längenwachstum bei einer deutlich verminderten Anzahl von Syntheseschritten erlaubt.

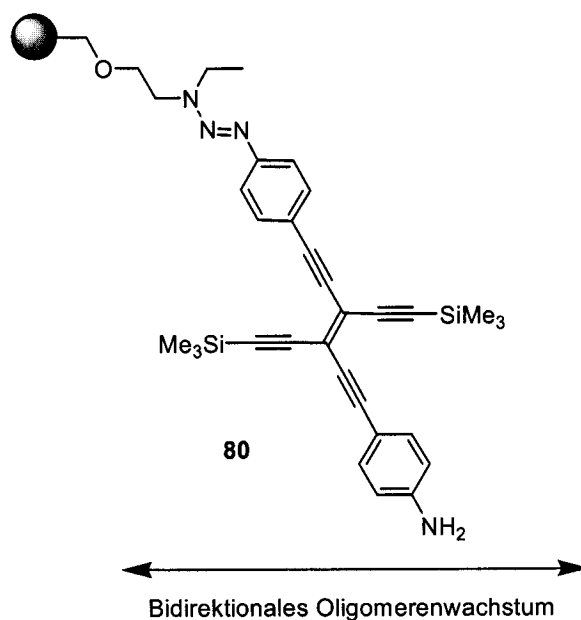


Abbildung 5.2: Immobilisierung eines TEE-Monomers, das eine Kettenverlängerung in zwei Richtung ermöglicht.

Zur Kettenverlängerung können sowohl DEE- als auch TEE-Komponenten eingesetzt werden, wobei gerade die Verwendungen letzterer Interesse weckt, da sie einen zweiten Konjugationsweg transversal zum Oligomerenrückgrat aufweisen. Zudem sollte ein elektronenschiebender Substituent in *trans*-Stellung zum Triazen dessen MeI-vermittelte Spaltung erleichtern (Abbildung 5.2).

Eine konsequente Fortführung der Darstellung von DEE-Oligomeren auf der festen Phase besteht in der simultanen Generierung einer Vielzahl verschiedener PTA-Derivate durch Parallelsynthese. Die Stärken eines solchen kombinatorischen Verfahrens liegen vor allem in den Gebieten, wo Struktur-Eigenschafts-Beziehungen aufgrund des aktuellen Wissenstandes und gängiger Theorien nicht vorhergesagt werden können, was für den Fall der DEE- und TEE-Verbindungen gültig ist. Erste Beispiele kombinatorischer Synthesen von  $\pi$ -konjugierten Oligomeren auf der festen Phasen demonstrieren die Anwendbarkeit dieser Vorgehensweise [222-224, 266]. Andererseits zeigen diese Arbeiten auch, dass die gleichzeitige Synthese vieler unterschiedlicher Verbindungen zur Evaluierung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen nicht ausreicht. Ohne die Möglichkeit einer parallelen Charakterisierung wird der Engpass nur von der Synthese zur Analyse weitergegeben,

womit ein möglicher Zeitgewinn wieder zunichte gemacht wird. Zur Bestimmung von Absorptions- und Emissionseigenschaften und neuerdings auch des Redoxverhaltens [223] von chemischen Verbindungen stehen automatisierte Verfahren zur Verfügung, mit denen zum Teil mehrere Tausend Substanzen pro Tag getestet werden können [208]. Die Existenz dieser für die Charakterisierung von acetylenischen Verbindungen wichtigen Analysemethoden lässt die Synthese von DEE- und TEE-Oligomeren in kombinatorischer Weise als lohnendes Ziel erscheinen.

---

## **6. Experimenteller Teil**

---

Seite Leer /  
Blank leaf

### 6.1 Allgemeine Synthesevorschriften

**Synthesen.** Alle Synthesen wurden in trockenen Glas-Normschliff-Apparaturen durchgeführt. Wurden bei den Reaktionen hydrolyse- oder sauerstoffempfindliche Substanzen verwendet bzw. hergestellt, so wurde unter einer Schutzgasatmosphäre von Argon oder Stickstoff gearbeitet. Vor dem Befüllen wurde die Apparatur zur Beseitigung der Restluftfeuchtigkeit mit einem Heissluftgebläse im Ölpumpenvakuum ausgeheizt. Lösungsmittel für *Sonogashira-* und *Cadiot-Chodkiewicz-*Kupplungsreaktionen wurden vor der Umsetzung entweder durch drei *Freeze-Pump-Thaw-*Zyklen oder durch Durchleiten von Argon entgast.

Die **Nomenklatur** folgt im Wesentlichen den Vorschlägen der Applikation *AutoNom 2000* des Computerprogramms *Beilstein Commander 2000*.

**Chemikalien.** Kommerziell erhältliche Feinchemikalien wurden in den Reinheitsstufen *puriss. p.a.* oder *purum* ohne weitere Reinigung verwendet und stammten von den Firmen *ACT, Aldrich, Baker, Fluka, Merck, Riedel-deHaen* oder *Sigma*. Wässrige Lösungen für Extraktionen wurden aus Salzen technischer Qualität mit entionisiertem H<sub>2</sub>O hergestellt. Zum Trocknen organischer Phasen wurden ebenfalls Salze technischer Qualität verwendet.

**Lösungsmittel.** Wasserfreies THF und Et<sub>2</sub>O wurden durch Destillation über Na und Benzophenon unter N<sub>2</sub>, wasserfreies Toluol durch Destillation über Na unter N<sub>2</sub> und wasserfreies CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> durch Destillation über CaH<sub>2</sub> unter N<sub>2</sub> hergestellt. Lösungsmittel technischer Qualität für Extraktionen und Chromatografie wurden vor Gebrauch destilliert. Für Umkristallisationen wurden Lösungsmittel der Reinheitsstufe *puriss. p.a.* eingesetzt.

**Adsorptionschromatografie.** Es wurde *Fluka Kieselgel 60* (40–63 µm) in Chromatografierohren mit Durchmessern von 1–8 cm verwendet.

Das **Einengen** bzw. **Abdestillieren** von Lösungsmitteln erfolgte im Membranpumpenvakuum mit einem Rotationsverdampfer *Büchi Rotavapor R* und einem *Vacuum/Destillation Controller B168* bei Temperaturen von 30–70 °C.

Das **Trocknen** von Produkten erfolgte bei Raumtemperatur und einem Druck 0.05–0.01 mbar bis zur Gewichtskonstanz.



## 6.2 Allgemeine spektroskopische und analytische Methoden

*Analytische Dünnschichtchromatografie* wurde mittels DC-Aluminium-Fertigplatten *ALUGRAM SIL G/UV<sub>254</sub>* der Firma *Macherey-Nagel* durchgeführt.

*Analytische Gaschromatografie* erfolgte auf einem *Perkin Elmer PE Auto System* mit FID-Dektor und H<sub>2</sub> als Trägergas. Alle Trennungen wurden in Temperaturgradienten auf einer *OPTIMA-1701* 0.25 µm Kapillarsäule von *Macherey-Nagel* (0.25 mm × 25 m) bei einem Trägergasdruck von 2.6 bar durchgeführt.

*Analytische Hochleistungschromatografie* erfolgte mittels einer *Merck-Hitachi* HPLC Anlage bestehend aus einer *Merck-Hitachi Pumpe L-7100*, eines *Merck-Hitachi Autosampler L-7200*, eines *Merck-Hitachi UV Detector L-7400* und eines *Merck-Hitachi Interface L-7000*. Alle Trennungen wurden bei Raumtemperatur auf einer *LiChrosorb 4.0 mm* Säule von *Knauer* (Säulenmaterial *Kieselgel 60* (7 µm)) bei einer Durchflussrate von 1 mL/Minute und einem Druck von 35 bar durchgeführt.

*Schmelzpunkte* wurden in offenen Kapillaren auf einer *Büchi Melting Point B540*-Schmelzpunktbestimmungsapparatur gemessen und sind unkorrigiert angegeben.

*IR-Spektren* wurden mit dem Spektrometer *1600 FT-IR* der Firma *Perkin-Elmer* aufgenommen. Feste Substanzen wurden als KBr-Presslinge, flüssige Substanzen entweder als ca. 2%ige CHCl<sub>3</sub>- bzw. CCl<sub>4</sub>-Lösungen oder als Film vermessen. Funktionalisiertes *Merrifield*-Harz wurde mittels CCl<sub>4</sub> zum Schwellen gebracht und zwischen NaCl-Platten gemessen. Die Banden sind in cm<sup>-1</sup> angegeben und durch *s* (stark), *m* (mittel), *w* (schwach) und *br* (breit) charakterisiert.

*UV/Vis* Spektren wurden von ca. 10<sup>-6</sup> M CHCl<sub>3</sub>-Lösungen mit einem *Varian CARY-5 Spektrometer* oder einem *Varian CARY-500 Spektrometer* bei einer Auflösung von 1 nm in CHCl<sub>3</sub> gemessen. Die Wellenlänge der Absorptionsmaxima sind in nm angegeben und teilweise durch *sh* (Schulter) charakterisiert.

*Fluoreszenz-Spektren* wurden von ca. 10<sup>-8</sup> M CHCl<sub>3</sub>-Lösungen auf einem *Spex FluoroLog-2 1860 0.22 m double*-Spektrometer oder *Spex FluoroLog-3.22*-Spektrometer bei einer Auflösung von 1 nm gemessen. Die Wellenlängen der Emissionsmaxima sind in nm angegeben. Zur Bestimmung der Quantenausbeute wurde Anthrazen als Standard benutzt [175]. Die unbekannte

Fluoreszenzquantenausbeute  $\Phi_F(X)$  der zu bestimmenden Verbindung X wurde durch folgende Formel berechnet:

$$\Phi_F(X) = \Phi_F(R) \cdot \frac{F_X}{F_R} \cdot \frac{I_R}{I_X} \cdot \frac{A_R}{A_X} \cdot \frac{n_X^2}{n_R^2} \quad (6.1)$$

Dabei ist  $\Phi_F(R)$  die Fluoreszenzquantenausbeute der Referenzsubstanz,  $F_X$  und  $F_R$  sind die integrierten Flächen der Fluoreszenzspektren,  $I_X$  und  $I_R$  sind die relativen Lichtintensitäten bei der Anregungswellenlänge  $\lambda_{exc}$  (Höhe des Emissionssignals bei der Anregungswellenlänge  $\lambda_{exc}$ ),  $A_X$  und  $A_R$  sind die Absorptionen bei der Anregungswellenlänge  $\lambda_{exc}$  und  $n_X$  und  $n_R$  sind die Brechungsindizes der Lösungsmittel der Verbindungen X und R bei der Anregungswellenlänge  $\lambda_{exc}$ .

**CHN-Elementaranalysen** wurden im mikroanalytischen Labor des Laboratoriums für Organische Chemie der ETH Zürich ermittelt.

Die **elektrochemischen Studien** erfolgten mittels zyklischer (CV) als auch mit Scheibenrotations-Voltametrie (RDV) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (+ 0.1 M  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ) unter Verwendung einer herkömmlichen Drei-Elektroden-Zelle bei 20 °C. Die Arbeitselektrode war eine Glas-Kohlenstoffscheibenelektrode mit 3 mm Durchmesser und die Gegenelektrode ein Platindraht. Als Referenzelektrode wurde eine Ag/AgCl-Elektrode ( $\text{H}_2\text{O}$ ) benutzt. Alle Redoxpotenziale sind in Bezug zum Ferrocen/Ferricinium- ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) Redoxpaar angegeben, welches als interner Standard verwendet wurde. Der messbare Potenzialbereich der Glas-Kohlenstoffscheibenelektrode betrug + 1.4 bis - 2.4 V vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Die elektrochemische Zelle war mit dem elektrochemischen Gerät *AUTOLAB* (Eco Chemie BV, Utrecht, Niederlande) verbunden und wurde mit der *GPSE*-Software über einen Personalcomputer gesteuert.

**$^1\text{H-NMR-Spektren}$**  wurden mit den Geräten *Gemini 200* (200 MHz) oder *Gemini 300* (300 MHz) der Firma *Varian* bei Raumtemperatur und soweit nicht anders angegeben in  $\text{CDCl}_3$  als Lösungsmittel aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  (ppm) sind bezüglich  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  ( $\delta = 0$  ppm) angegeben. Als interner Standard dient die chemische Verschiebung von  $\text{CHCl}_3$  ( $\delta = 7.26$  ppm). Die Multiplizitäten der einzelnen Signale sind durch *s* (Singulett), *d* (Dublett), *t* (Triplet), *q* (Quartett) und *m* (Multipllett) angegeben. Die Kopplungskonstanten *J* sind in Hertz angegeben und in Bezug auf die Kopplungspartner gemittelt.

<sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurden auf einem *Gemini 300* (75 MHz) oder *Gemini 500* (125 MHz) der Firma *Varian* bei Raumtemperatur und soweit nicht anders angegeben in CDCl<sub>3</sub> als Lösungsmittel aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  (ppm) sind bezüglich Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> ( $\delta = 0$  ppm) angegeben. CDCl<sub>3</sub> ( $\delta = 77.0$  ppm) dient als interner Standard.

**Massenspektren** wurden auf folgenden Geräten gemessen: *Hitachi VG TRIBRID*-Massenspektrometer (Ionisationsenergie 70 eV) für EI-MS, *VG ZAB2-SÄQUIV*-Massenspektrometer für FAB-MS und *Bruker-Reflex-MALDI-TOF* oder *Ionspec Fourier Transform Mass Spectrometer ULTIMA FT-ICR* (337 nm Stickstoff-Lasersystem) für MALDI-TOF-MS. Die jeweils verwendete Matrixsubstanz wird in Klammern angegeben. Es sind die wichtigsten Signale in *m/z*-Einheiten aufgeführt und in Klammern die relative Intensität bezüglich des Basissignals angegeben. Das Molekülion wird mit  $[M]^+$  bezeichnet.

**Beladungsgrade**  $\sigma$  der Festphasen. Die Beladungen der jeweiligen Festphasen wurden durch Elementaranalysen ermittelt, sofern ein leicht zu bestimmendes Element vorhanden war. Aufgrund der Polydispersität des *Merrifield*-Harzes und des im Verhältnis zum gesamten Materialgewicht kleinen Anteils der Harz-gebundenen Verbindungen handelt es sich hierbei nicht um exakte Daten sondern nur um Näherungswerte. Die Beladungsgrade wurden mit *Gleichung* (4.1) bestimmt [70].

$$\sigma_X = m_X/M_X \quad [\text{mol/g}] \quad (4.1)$$

Dabei ist  $\sigma_X$  der Beladungsgrad des Elementes X in mol g<sup>-1</sup> und  $M_X$  entspricht dem Molekulargewicht des Elementes X.  $m_X$  ist der durch Elementaranalyse ermittelte Massenanteil von X in g pro 1 g Harz. Die sich so ergebenden Beladungsgrade werden in Relation zur theoretisch maximalen Beladung  $\sigma_0$  gesetzt (*Gleichung* 4.2).

$$\sigma_0 = N_0/(1 + N_0 \cdot \Delta M) \quad [\text{mol/g}] \quad (4.2)$$

$N_0$  entspricht der Molmenge der anfänglichen Funktionalität pro 1 g des Ausgangsharzes und  $\Delta M$  ist die Veränderung des Molekulargewichtes der gebundenen Verbindung durch eine Reaktion. Das Verhältnis von experimentell ermittelter Beladung  $\sigma_X$  und der theoretisch maximal möglichen Beladung  $\sigma_0$  ergibt somit die Ausbeute einer Reaktion.

## 6.3 Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV)

### 6.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften für Reaktionen der Triazen-Linker in Lösung

#### AAV 1: Abspaltung der Trimethylsilyl-Schutzgruppe

Trimethylsilyl-geschütztes Alkin wird in MeOH/THF 1 : 1 (80 mL Lösungsmittelgemisch/2 mmol Alkin) gelöst. Nach Zugabe von 2 N NaOH-Lösung (2.5 mL/2 mmol Alkin) wird ca. 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt (DC-Kontrolle). Die Reaktion wird durch Addition von gesättigter NH<sub>4</sub>Cl-Lösung (120 mL/2 mmol Alkin) abgebrochen, dreimal mit je 120 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer eingengt. Die erhaltenen Produkte werden ohne weitere Reinigung direkt weiterverwendet.

#### AAV 2: Sonogashira-Reaktionen

Ein ofengetrocknetes Schlenkgefäß wird im Stickstoffgegenstrom mit der jeweiligen Linkerverbindung (1.0 Äquiv.), dem DEE-Monomer **31** (1.1 Äquiv.), [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (5 mol%) und Et<sub>3</sub>N (20 mL/1 mmol Linker) befüllt. Nach drei *Freeze-Pump-Thaw*-Zyklen wird die Reaktionslösung ein weiteres Mal eingefroren und im Stickstoffgegenstrom CuI (0.1 Äquiv.) hinzugefügt. Anschliessend wird dreimal evakuiert und mit N<sub>2</sub> belüftet und 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Man nimmt die Suspension in Hexan auf und trennt die Katalysatorrückstände durch adsorptive Filtration an Kieselgel (SiO<sub>2</sub>; Hexan → Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1 : 1) ab. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und abschliessend wird säulenchromatografisch gereinigt.

#### AAV 3: MeI-Spaltung der Triazen-Linker

Ein ofengetrocknetes Bombenrohr wird im Stickstoffgegenstrom mit der jeweiligen Linkerkomponente und MeI (1 mL/0.1 mmol Triazen) befüllt. Nach drei *Freeze-Pump-Thaw*-Zyklen wird die Reaktionslösung für 6–18 h bei 110 bis 120 °C gerührt. Man nimmt die Lösung in Hexan auf und filtriert adsorptiv an Kieselgel (SiO<sub>2</sub>; Hexan → Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 2 : 1). Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und abschliessend wird säulenchromatografisch gereinigt.

### **AAV 4: Cadiot–Chodkiewicz-Kreuzkupplung**

Ein ofengetrocknetes Schlenkgefäß wird im Stickstoffgegenstrom mit Alkin (1.0 Äquiv.), LiI (0.2 Äquiv.), PMP (2.8 Äquiv.), [Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>] (3 mol%) und C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (3 mL für 0.05 mmol Alkin) befüllt. Durch Einleiten von Argon für 10 Minuten wird die Suspension vom Sauerstoff befreit. Anschliessend wird zuerst CuI (2 mol%) und dann das Halogenalkin (1.0 Äquiv.) hinzugegeben und bei Raumtemperatur gerührt. Man nimmt die Suspension in Hexan auf und trennt die Katalysatorrückstände durch adsorptive Filtration an Kieselgel (SiO<sub>2</sub>; Hexan → Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1 : 1) ab. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und abschliessend wird säulenchromatografisch oder mittels präparativer DC gereinigt.

### **6.3.2 Allgemeine Arbeitsvorschriften für Reaktionen der Triazen-Festphasenlinker**

#### **AAV 5: Sonogashira-Kupplung des DEE-Monomers 31 an die feste Phase**

Ein ofengetrocknetes Bombenrohr wird einmal mit einem Heissluftgebläse im Ölpumpenvakuum ausgeheizt und im Stickstoffgegenstrom mit harzgebundenem Aryliodid (1.0 Äquiv.), DEE-Monomer **31** (1.5–2.0 Äquiv.) und Et<sub>3</sub>N beziehungsweise THF/Et<sub>2</sub>NH 4 : 1 (2 mL/g Harz) gefüllt. Die Suspension wird mittels dreier *Freeze–Pump–Thaw*-Zyklen entgast und anschliessend mit Argon belüftet. In einem ofengetrockneten Schlenkgefäß wird eine Katalysator-Lösung (Et<sub>3</sub>N oder THF/Et<sub>2</sub>NH 4 : 1, [Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>] (2.5 mM), CuI (4.0 mM), PPh<sub>3</sub> (20.0 mM)) durch drei *Freeze–Pump–Thaw*-Zyklen entgast und zwei Stunden unter Stickstoff auf 70 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen und dem Absetzen der Feststoffanteile wird die überstehende Katalysatorlösung mit einer Kanüle in das Bombenrohr transferiert (6 mL/g Harz). Dieses wird verschlossen, 20 h auf 65 °C erhitzt und regelmässig geschüttelt, um den an der Glaswand befindlichen Harzanteil in die Reaktionslösung zurück zu mischen. Anschliessend wird die Suspension in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen, in eine Glasfilterfritte überführt und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30 mL/g Harz) gewaschen. Anschliessend wird das Harz mit den folgenden Lösungsmitteln gewaschen (jeweils 30 mL/g Harz): DMF, 0.05 M Lösung aus Natriumdiethyldithiocarbamat in DMF/*Diisopropylethylamin* 99 : 1, DMF, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, MeOH. Abschliessend wird im Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

### **AAV 6: Abspaltung der Trimethylsilyl-Schutzgruppe**

Ein Dreihalskolben wird mit harzgebundenem, Trimethylsilyl-geschütztem Alkin gefüllt, dreimal evakuiert und mit Stickstoff belüftet. Nach Zugabe einer Lösung aus MeOH/THF 1 : 1 (25 mL/g Harz) und 2 N NaOH-Lösung (1.0 mL/g Harz) wird 2.5–3 h auf 70 °C erhitzt und in Abständen von 15 Minuten jeweils kurz gerührt. Danach wird das Harz in eine Glasfilterfritte überführt, filtriert und mit folgenden Lösungsmitteln gewaschen (jeweils 30 mL/g Harz): MeOH, H<sub>2</sub>O, MeOH, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, DMF, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und MeOH. Abschliessend wird im Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

### **AAV 7: *Sonogashira*-Kupplung von Arylhalogeniden an die feste Phase**

Ein ofengetrocknetes Bombenrohr wird einmal mit einem Heissluftgebläse im Ölpumpenvakuum ausgeheizt und im Stickstoffgegenstrom mit harzgebundenem Alkin (1.0 Äquiv.), Arylhalogenid (2.0 Äquiv.) und Et<sub>3</sub>N bzw. THF/Et<sub>2</sub>NH 4 : 1 (2 mL/g Harz) gefüllt. Die Suspension wird mittels drei *Freeze–Pump–Thaw*-Zyklen entgast und anschliessend mit Argon belüftet. In einem ofengetrockneten Schlenkgefäss wird eine Katalysator-Lösung (Et<sub>3</sub>N oder THF/Et<sub>2</sub>NH 4 : 1, [Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>] (2.5 mM), CuI (4.0 mM), PPh<sub>3</sub> (20.0 mM)) durch drei *Freeze–Pump–Thaw*-Zyklen entgast und zwei Stunden unter Stickstoff auf 70 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen und dem Absetzen der Feststoffanteile wird die überstehende Katalysatorlösung mit einer Kanüle in das Bombenrohr transferiert (6 mL/g Harz). Dieses wird verschlossen, 20 h auf 65 °C erhitzt und regelmässig geschüttelt, um den an der Glaswand befindlichen Harzanteil in die Reaktionslösung zurück zu mischen. Anschliessend wird die Suspension in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen, in eine Glasfilterfritte überführt und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30 mL/g Harz) gewaschen. Anschliessend wird das Harz mit den folgenden Lösungsmitteln gewaschen (jeweils 30 mL/g Harz): DMF, 0.05 M Lösung aus Natriumdiethyldithiocarbamat in DMF/*Diisopropylethylamin* 99 : 1, DMF, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, MeOH. Abschliessend wird im Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

### **AAV 8: *Cadiot–Chodkiewicz*-Kreuzkupplung des DEE-Monomers 32 an die feste Phase**

Ein ofengetrocknetes Bombenrohr wird einmal mit einem Heissluftgebläse im Ölpumpenvakuum ausgeheizt und im Stickstoffgegenstrom mit harzgebundenem Alkin

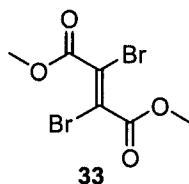
(1.0 Äquiv.), LiI (0.2 Äquiv.), PMP (2.8 Äquiv.) und C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (18 mL/g Harz) gefüllt. Die Suspension wird durch drei *Freeze-Pump-Thaw*-Zyklen entgast und anschliessend wird im Argongegenstrom, welcher durch die Suspension geleitet wird, [Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>] (3 mol%) hinzugegeben. Nach fünf Minuten wird zunächst CuI (2 mol%) und anschliessend eine entgaste Lösung aus Halogenalkin (1.5 Äquiv.) in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (18 mL/g Harz) addiert. Das Bombenrohr wird verschlossen, 20–24 h auf 45 °C erhitzt und regelmässig geschüttelt, um den an der Glaswand befindlichen Harzanteil in die Reaktionslösung zurück zu mischen. Anschliessend wird die Suspension in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen, in eine Glasfilterfritte überführt und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30 mL/g Harz) gewaschen. Das Harz wird mit den folgenden Lösungsmitteln gewaschen (jeweils 30 mL/g Harz): DMF, 0.05 M Lösung aus Natriumdiethyldithiocarbamat in DMF/*Diisopropylethylamin* 99 : 1, DMF, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, MeOH. Abschliessend wird im Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

### AAV 9: MeI-Spaltung

Ein ofengetrocknetes Bombenrohr wird im Stickstoffgegenstrom mit dem jeweiligen Harz und MeI (8 mL/g Harz) befüllt. Nach drei *Freeze-Pump-Thaw*-Zyklen wird für 24 h bei 110 bis 120 °C gerührt. Nachdem überschüssiges MeI im Vakuum entfernt worden ist, wird das Harz in eine Glasfilterfritte überführt, mit heissem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen und das Filtrat über SiO<sub>2</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) filtriert. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und abschliessend wird säulenchromatografisch gereinigt.

## 6.4 Synthesevorschriften

*2,3-Dibromfumarsäuredimethylester (33).*

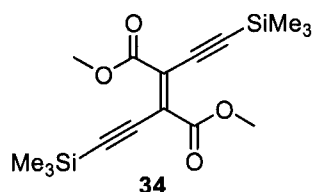


In 35 mL 100%iger Essigsäure (+ 5 Vol.% Ac<sub>2</sub>O) wurden 8.18 g (94.2 mmol, 1.15 Äquiv.) trockenes LiBr gelöst. Dazu wurden 10 mL (81.4 mmol, 1.0 Äquiv.) Acetylendicarbon-säuredimethylester **30** gegeben und die Lösung wurde auf – 8 °C

gekühlt. Der Kolben wurde mit Aluminiumfolie abgedeckt, und 5 mL (97.7 mmol, 1.2 Äquiv.) Br<sub>2</sub> wurden so zur Lösung getropft, dass die Temperatur nicht über -5 °C anstieg. Anschliessend wurde 20 h gerührt, wobei sich die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt hatte. Zur Neutralisation der Essigsäure wurden H<sub>2</sub>O und K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> unter Kühlung langsam hinzugegeben, bis das Gemisch basisch war. Der Bromrückstand wurde mittels 40 mL 1 M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung abgefangen. Nach Extraktion mit 80 mL Et<sub>2</sub>O wurde die organische Phase mit 100 mL H<sub>2</sub>O gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer eingengt. Unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff und mittels Addition von wenig Methanol und Hexan wurde der erhaltene ölige Rückstand ausgefällt. Nach Filtration wurden 20.65 g (71.0 mmol, 84%) farblose Kristalle erhalten.

Smp.: 34–35 °C ([305]: 36–37°C). FT-IR (CHCl<sub>3</sub>): 2955 *m*, 2833 *w*, 1741 *s*, 1599 *w*, 1452 *s*, 1436 *m*, 1252 *s*, 1044 *w*, 1016 *m*, 892 *m*. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 3.93 (*s*, 6 H, OCH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 53.6; 112.7; 163.7. EI-MS: 301.9 (34, [M]<sup>+</sup>); 270.8 (100, [M - 2 × Me - H]<sup>+</sup>); 222.9 (35, [M - <sup>79</sup>Br]<sup>+</sup>); 220.9 (35, [M - <sup>81</sup>Br]<sup>+</sup>).

*2,3-Bis(trimethylsilylethynyl)fumarsäuredimethylester (34)*.



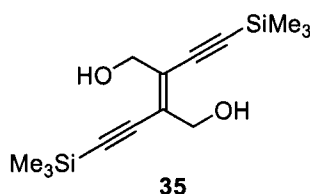
Ein Gemisch aus 21 mL Diisopropylamin, 140 mL abs. THF, 7.0 g (23.1 mmol, 1.0 Äquiv.) **33**, 7.98 mL (57.8 mmol, 2.5 Äquiv.) Trimethylsilyl-Acetylen und 0.568 g (0.81 mmol, 3.5 mol%) [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] wurde mittels Einleiten von Argon entgast. Anschliessend wurden 0.362 g (1.89 mmol, 4.0 mol%) CuI hinzugegeben und es wurde nochmals kurz mittels Einleiten von Argon entgast. Nach 20 h Rühren bei Raumtemperatur nahm man die Suspension in Hexan auf und filtrierte die Katalysatorrückstände adsorptiv an Kieselgel (SiO<sub>2</sub>; Hexan → Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1 : 1) ab. Farblose Kristalle wurden nach flashchromatografischer Aufarbeitung an Kieselgel (Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 2:1) in einer Ausbeute von 5.38 g (12.8 mmol, 55%) erhalten.



## 6. Experimenteller Teil

Smp.: 71–72 °C ([147]: 72–73 °C). FT-IR (CHCl<sub>3</sub>): 3008 w, 2958 w, 2067 w, 1735 s, 1435 m, 1252 s, 1148 m, 1018 w, 847 s. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.24 (s, 18 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 3.86 (s, 6 H, OCH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.5; 52.7; 98.2; 112.4; 127.9; 163.7. EI-MS: 336.1 (51, [M]<sup>+</sup>); 321.1 (73, [M – Me]<sup>+</sup>); 305.1 (7, [M – 2 × Me – H]<sup>+</sup>); 277.1 (6, [M – COOMe]<sup>+</sup>).

(E)-2,3-Bis(trimethylsilylethynyl)but-2-en-1,4-diol (**35**).

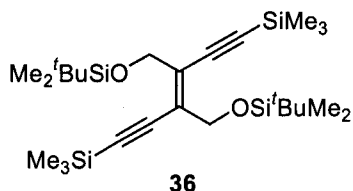


Zu einer Lösung von 1.75 g (5.19 mmol, 1.0 Äquiv.) **34** in 6 mL trockenem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurden unter Ar bei 0 °C innerhalb von 1 Stunde 26 mL (26 mmol, 1.0 M Lösung in Hexan, 5.0 Äquiv.) DIBALH zugetropft. Nach 3-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung auf 50 mL gesättigte NH<sub>4</sub>Cl-Lösung (0 °C) gegeben. Das entstandene Gel wurde in eine mit *Celite* gefüllte Glasfilterfritte überführt und mit 5 L CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Die organische Phase wurde über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer eingeengt. Durch Umkristallisation aus Hexan wurden 1.23 g (4.39 mmol, 85%) Produkt in Form farbloser Nadeln erhalten.

Smp.: 118–119 °C ([147]: 118 °C). FT-IR (CHCl<sub>3</sub>): 3599 m, 3008 m, 2960 m, 2147 m, 1456 m, 1383 m, 1250 s, 1161 m, 1057 m, 1022 m, 915 m, 846 m, 701 m, 633 m. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.24 (s, 18 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 1.94 (t, *J* = 6.7 Hz, 2 H, OH); 4.40 (d, *J* = 6.7 Hz, 4 H, CH<sub>2</sub>OH). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): –0.40; 63.2; 100.3; 109.1; 130.7. EI-MS: 280.2 (9, [M]<sup>+</sup>); 262.1 (2, [M – H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>); 219.1 (9, [M – 4 × Me – H]<sup>+</sup>); 190.1 (11, [M – 6 × Me]<sup>+</sup>); 73.0 (100, [SiMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>).

## 6. Experimenteller Teil

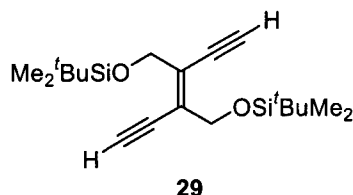
(E)-1,6-Bis(trimethylsilyl)-3,4-bis[(tert-butyl dimethylsilyloxy)methyl]hex-3-en-1,5-diin (**36**).



In 16.2 mL trockenem DMF (gelagert über Molekularsieb 4 Å) wurden 1.016 g (3.63 mmol, 1.0 Äquiv.) Diol **35** und 0.744 g (10.89 mmol, 3.0 Äquiv.) Imidazol gelöst. Dazu wurden innerhalb von 5 Minuten 1.32 g (8.72 mmol, 2.4 Äquiv.)  $t\text{BuMe}_2\text{SiCl}$ , gelöst in wenig DMF, zutropft und 3 h bei 50 °C gerührt (DC-Kontrolle). Die Reaktionslösung wurde in 50 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen und dreimal mit 150 mL gesättigter LiCl-Lösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde anschließend dreimal mit jeweils 100 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  nachextrahiert, die vereinigten organischen Phasen über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Eine abschliessende Kristallisation aus Methanol lieferte 1.70 g (3.34 mmol, 92%) Produkt in Form farbloser Nadeln.

Smp.: 47–48 °C ([147]: 48 °C). FT-IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 3003 w, 2961 m, 2932 m, 2859 m, 2147 m, 1475 s, 1463 m, 1412 w, 1382 w, 1377 m, 1253 s, 1183 m, 1105 m, 1042 m, 1006 w, 937 m, 847 s, 638 w.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 0.09 (s, 12 H,  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3(\text{CH}_3)_2$ ); 0.19 (s, 18 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ); 0.92 (s, 18 H,  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3(\text{CH}_3)_2$ ); 4.43 (s, 4 H,  $\text{CH}_2\text{OR}$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): -5.3; -0.3; 18.3; 25.8; 63.8; 101.7; 107.1; 130.6. FT-ICR-MALDI-MS: 531.2932 (100,  $[M + \text{Na}]^+$ ; berechnet für  $\text{C}_{26}\text{H}_{52}\text{NaO}_2\text{Si}_4$ : 531.2942).

(E)-3,4-Bis[(tert-butyl dimethylsilyloxy)methyl]hex-3-en-1,5-diin (**29**).



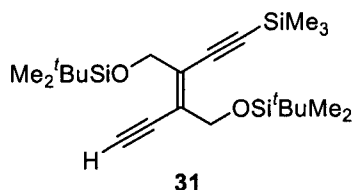
Zu einer Lösung aus 1.0 g (1.96 mmol) **36** in 80 mL THF/MeOH 1 : 1 wurden 2.5 mL 2 N NaOH-Lösung gegeben und 15 Minuten gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 120 mL wässriger  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung abgebrochen, dreimal mit je 120 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer

## 6. Experimenteller Teil

eingengt. Durch Umkristallisation aus Hexan wurden 0.677 g (1.87 mmol, 96%) hellgelbe Kristalle erhalten.

Smp.: 69–70 °C ([147]: 70 °C). FT-IR (CHCl<sub>3</sub>): 3310 *m*, 3302 *s*, 2954 *s*, 2929 *s*, 2883 *m*, 2855 *s*, 1602 *w*, 1470 *m*, 1389 *w*, 1361 *w*, 1254 *s*, 1151 *m*, 1101 *s*, 1041 *m*, 1004 *m*, 937 *w*, 891 *w*, 648 *m*. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.10 (*s*, 12 H, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 0.91 (*s*, 18 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 3.53 (*s*, 2 H, C≡CH); 4.46 (*s*, 4 H, CH<sub>2</sub>OR). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): –5.2; 18.4; 25.9; 63.9; 80.3; 89.0; 130.7. EI-MS: 364.2 (1, [M]<sup>+</sup>); 349.2 (1, [M – Me]<sup>+</sup>); 307.2 (23, [M – 'Bu]<sup>+</sup>); 73.0 (100, [SiMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>).

(E)-3,4-Bis[(tert-butyl)dimethylsilyloxy)methyl]-1-(trimethylsilyl)hex-3-en-1,5-diin  
(31).

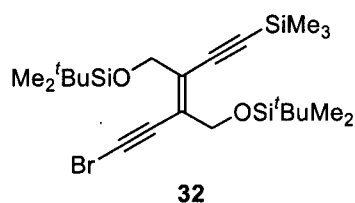


Zu einer Lösung aus 2.0 g (5.50 mmol, 1.0 Äquiv.) **29** in 200 mL trockenem THF wurden bei –78 °C langsam 3.96 mL (6.08 mmol, 1.6 M in Hexan, 1.1 Äquiv.) <sup>n</sup>BuLi zugegeben. Nach 30 Minuten wurde 1.05 mL (8.30 mmol, 1.5 Äquiv.) Me<sub>3</sub>SiCl addiert, und man liess die Lösung innerhalb einer Stunde auf Raumtemperatur aufwärmen. Es wurden 200 mL gesättigte NH<sub>4</sub>Cl-Lösung hinzugegeben und mit 300 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Die wässrige Phase wurde zweimal mit je 80 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> nachextrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer eingengt. Nach säulenchromatografischer Aufarbeitung an Kieselgel (Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 2 : 1) wurde ein gelbliches Öl in einer Ausbeute von 2.02 g (4.62 mmol, 84%) erhalten.

FT-IR (Film): 3313 *m*, 2957 *s*, 2940 *s*, 2910 *s*, 2880 *s*, 2141 *m*, 1472 *m*, 1361 *m*, 1252 *s*, 1161 *m*, 1102 *s*, 1044 *m*, 839 *s*, 777 *s*. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.12 (*s*, 12 H, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 0.23 (*s*, 9 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 0.94 (*s*, 18 H, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 3.54 (*s*, 1 H, C≡CH); 4.46 (*s*, 2 H, CH<sub>2</sub>OR); 4.49 (*s*, 2 H, CH<sub>2</sub>OR). <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): –5.3; –0.3; 18.3; 25.8; 63.6; 64.0; 80.3; 88.9; 101.4; 107.0; 123.5; 131.6. EI-MS: 379.2 (15, [M – 'Bu]<sup>+</sup>); 73.0 (100, [SiMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>).

## 6. Experimenteller Teil

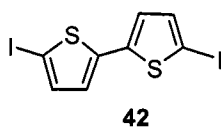
(E)-1-Brom-3,4-bis[(tert-butyl-dimethylsilyloxy)methyl]-6-(trimethylsilyl)hex-3-en-1,5-diin (**32**).



Zu einer Lösung aus 0.38 g (0.87 mmol, 1.0 Äquiv.) **31** in 30 mL Aceton (getrocknet über *Drierite*) wurden unter Lichtausschluss nacheinander 0.185 g (1.05 mmol, 1.2 Äquiv.) NBS und 0.01 g (0.061 mmol, 7 mol%) AgNO<sub>3</sub> gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 45–60 Minuten (DC-Kontrolle) bei Raumtemperatur gerührt. Anschliessend wurde in Hexan aufgenommen, über Kieselgel (Hexan) adsorptiv filtriert und am Rotationsverdampfer eingeengt. Nach säulenchromatografischer Aufarbeitung an Kieselgel (Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 2 : 1) wurde ein leicht gelbes Öl in einer Ausbeute von 0.408 g (0.792 mmol, 91%) erhalten, welches in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> unter Ar bei 4 °C aufbewahrt wurde.

FT-IR (Film): 2957 *s*, 2922 *s*, 2889 *s*, 2856 *s*, 2144 *w*, 1472 *m*, 1251 *m*, 1183 *w*, 1104 *m*, 1006 *w*, 939 *w*, 841 *s*, 776 *s*. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.09 (*s*, 12 H, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 0.19 (*s*, 9 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 0.91 (*s*, 18 H, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 4.39 (*s*, 2 H, CH<sub>2</sub>OR); 4.44 (*s*, 2 H, CH<sub>2</sub>OR). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): -5.3; -0.1; 18.2; 25.8; 61.0; 63.7; 63.8; 77.6; 101.4; 107.5; 130.4; 131.2. EI-MS: 459.1 (2, [M - <sup>t</sup>Bu]<sup>+</sup>).

5,5'-Diod-2,2'-bithiophen (**42**) [170].



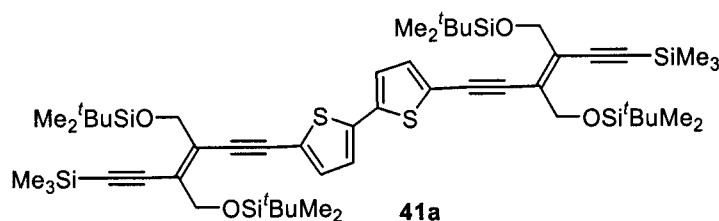
Zu einer Lösung von 0.25 g (1.3 mmol, 1.0 Äquiv.) Bithiophen **42a** in 3 mL Benzol wurden alternierend (in kleinen Portionen) bei 0 °C 0.64 g (3 mmol, 2.3 Äquiv.) Quecksilberoxid und 0.75 g (3 mmol, 2.3 Äquiv.) I<sub>2</sub> zugegeben. Die Mischung wurde 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Eine weitere Portion I<sub>2</sub> (0.1 g, 0.4 mmol, 0.3 Äquiv.) wurde hinzugegeben und es wurde nochmals 12 h gerührt. Die Mischung wurde anschliessend in CHCl<sub>3</sub> aufgenommen und mit 50 mL gesättigter KI-Lösung und 50 mL gesättigter Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer eingeengt. Der erhaltene

## 6. Experimenteller Teil

Feststoff wurde aus  $\text{CHCl}_3$  umkristallisiert. Es wurden 0.274 g (0.62 mmol, 48%) eines cremefarbenen Feststoffes erhalten.

Smp.: 166 °C ([170]: 165–166 °C). FT-IR (KBr): 1593 *m*, 1495 *m*, 1410 *s*, 1311 *w*, 1173 *w*, 949 *m*, 865 *m*.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_6\text{C}_6$ ): 6.27 (*m*, 2 H, arom.); 6.70 (*m*, 2 H, arom.).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 72.6; 125.6; 137.7; 142.1.

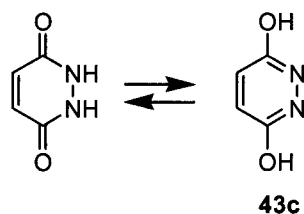
5,5'-[(*E*)-3,4-Bis[(*tert*-butyldimethylsilyloxy)methyl]-6-(trimethylsilyl)hex-3-en-1,5-diinyl]-2,2'-bithiophen (**41a**).



In ein trockenes Schlenkrohr wurden 2 mL  $\text{Et}_3\text{N}$ , 5 mL Toluol, 0.100 g (0.23 mmol, 1.0 Äquiv.) DEE-Monomer **31**, 0.046 g (0.11 mmol, 0.48 Äquiv.) Diiodbithiophen **42** und 0.005 g (0.007 mmol, 3.0 mol%)  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  gegeben. Die Mischung wurde durch drei *Freeze-Pump-Thaw*-Zyklen entgast. Die Lösung wurde ein weiteres Mal eingefroren und 0.003 g (0.016 mmol, 6.9 mol%)  $\text{CuI}$  zugegeben. Abschliessend wurde nochmals evakuiert und mit  $\text{N}_2$  belüftet. Nach 48 h Rühren bei Raumtemperatur wurde in Hexan aufgenommen und über Kieselgel (Hexan/PhMe 1 : 1) adsorptiv filtriert. Nach säulenchromatografischer Reinigung (Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  3 : 1) wurden 0.063 g (0.06 mmol, 52%) eines gelblichen Feststoffes erhalten.

Smp.: 72 °C. UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ): 273 (14900), 289 (13100); 318 (8600); 338 (11400); 380 (21800); 410 (25200); 447 (13300). FT-IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 3688 *s*, 2953 *m*, 2904 *m*, 2838 *m*, 2106 *w*, 1601 *s*, 1073 *m*, 844 *s*.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 0.12 (*s*, 24 H,  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3(\text{CH}_3)_2$ ); 0.21 (*s*, 18 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ); 0.94 (*s*, 36 H,  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3(\text{CH}_3)_2$ ); 4.47 (*s*, 4 H,  $\text{CH}_2\text{OR}$ ); 4.54 (*s*, 4 H,  $\text{CH}_2\text{OR}$ ); 7.04–7.15 (*m*, 4 H, arom.).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): – 5.1; – 0.2; 18.4; 25.9; 63.9; 64.1; 81.1; 85.6; 102.1; 107.7; 111.2; 122.9; 129.6; 129.9; 130.7; 133.7. FT-ICR-MALDI-MS (DCTB mix): 1057.4779 (11,  $[\text{M} + \text{Na}]^+$ ; berechnet für  $\text{C}_{54}\text{H}_{90}\text{NaO}_4\text{S}_2\text{Si}_6^+$ : 1057.4790); 1034.4843 (9,  $[\text{M}]^+$ ; berechnet für  $\text{C}_{54}\text{H}_{90}\text{O}_4\text{S}_2\text{Si}_6^+$ : 1034.4892); 977.4134 (100,  $[\text{M} - \text{tBu}]^+$ ). EA berechnet für  $\text{C}_{54}\text{H}_{90}\text{O}_4\text{S}_2\text{Si}_6$  (1035.95): C 62.61, H 8.76; gefunden: C 62.41, H 8.72.

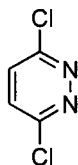
3,6-Pyridazindiol (**43c**) [171].



Zu einer siedenden Lösung von 11.09 g (102 mmol, 1.0 Äquiv.) Hydrazindihydrochlorid in 100 mL H<sub>2</sub>O wurden 10.00 g (102 mmol, 1.0 Äquiv.) Maleinsäureanhydrid (**43a**) gegeben. Nach drei Stunden (DC-Kontrolle) wurde die Reaktion abgebrochen und die Reaktionsmischung auf Eis gegossen. Nach Filtration erhielt man 10.54 g (93.8 mmol, 92%) eines farblosen Feststoffes.

Smp.: 298–300°C ([171]: 300°C). FT-IR (KBr): 3171 *m*, 3055 *m*, 2597 *m*, 2525 *m*, 2473 *m*, 1662 *m*, 1547 *s*, 1409 *s*, 1274 *s*, 1208 *m*, 1132 *w*, 1010 *m*, 897 *w*, 845 *m*, 813 *m*. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): 6.9 (*s*, 2 H, arom.).

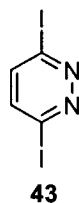
3,6-Dichlorpyridazin [171].



In 50 mL POCl<sub>3</sub> wurden 3.99 g (35.5 mmol, 1.0 Äquiv.) 3,6-Pyridazindiol **43c** gelöst und für 5 h auf Rückflusstemperatur erhitzt (DC-Kontrolle). Überschüssiges POCl<sub>3</sub> wurde durch eine Filtration über Kieselgel (EtOAc) abgetrennt. Der bei der Neutralisation des Filtrates mit wässriger NH<sub>4</sub>OH-Lösung entstandene farblose Feststoff wurde abfiltriert und das Filtrat wurde mit CHCl<sub>3</sub> (3 × 100 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert, am Rotationsverdampfer eingedunstet und der zusätzlich erhaltene Feststoff mit dem ersten vereinigt. Die Ausbeute an farblosem Feststoff betrug dem Trocknen im Ölpumpenvakuum 3.54 g (23.8 mmol, 67%).

Smp.: 62 °C ([171]: 59–63 °C). FT-IR (CCl<sub>4</sub>): 3116 *w*, 3072 *w*, 3045 *w*, 1682 *m*, 1587 *w*, 1555 *m*, 1528 *m*, 1382 *s*, 1140 *s*, 1042 *m*. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7.50 (*s*, 2 H, arom.). <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz): 130.4; 155.6.

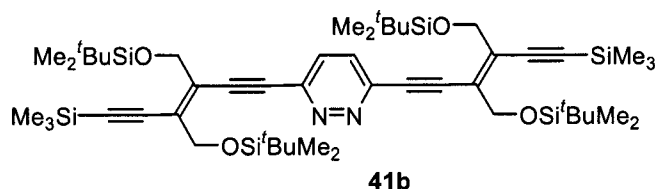
3,6-Diiodpyridazin (**43**) [172].



Eine Mischung aus 1.17 g (7.85 mmol, 1.0 Äquiv.) 3,6-Dichlorpyridazin, 5 mL HI-Lösung (55%ig) und 0.700 g (4.31 mmol, 0.55 Äquiv.) ICl wurde für 24 h bei 70 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung in Eiswasser gegossen und mit 15 mL wässriger KOH-Lösung (20%ig) neutralisiert. Der gebildete Niederschlag wurde filtriert, und nacheinander mit 120 mL H<sub>2</sub>O, 6 mL Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Lösung (10%ig) und 2 mL Hexan gewaschen. Nach einer Umkristallisation aus EtOAc wurden 1.31 g (3.96 mmol, 50%) eines rötlichen Feststoffes erhalten.

Smp.: 154 °C ([306]: 157–158 °C). FT-IR (CHCl<sub>3</sub>): 2989 *m*, 2942 *w*, 1770 *w*, 1750 *s*, 1674 *m*, 1470 *s*, 1416 *s*, 1370 *s*. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7.80 (*s*, 2 H, arom.). <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 138.3; 205.3.

3,6-[(*E*)-3,4-Bis[(*tert*-butyldimethylsilyloxy)methyl]-6-(trimethylsilyl)hex-3-en-1,5-diinyl]-pyridazin (**41b**).



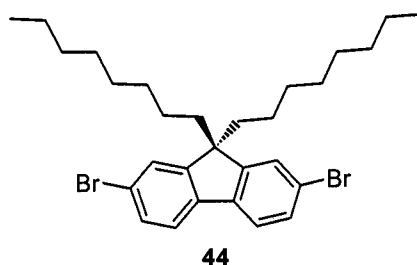
Ein Gemisch aus 0.100 g **31** (0.227 mmol, 2.0 Äquiv.) monogeschütztem DEE-Monomer **31**, 0.0376 g (0.113 mmol, 1.0 Äquiv.) 3,6-Diiodpyridazin **43**, 0.0007 g (0.0028 mmol, 2.5 mol%) PPh<sub>3</sub>, und 0.0089 g (0.0113 mmol, 0.1 Äquiv.) [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] in 10 mL abs. THF/Diisopropylamin 3 : 1 wurde mittels dreier *Freeze–Pump–Thaw*-Zyklen entgast. Anschliessend wurden 0.002 g (0.0113 mmol, 0.1 Äquiv.) CuI unter einer Argon-Schutzgasatmosphäre hinzugegeben. Nach 21 h Rühren bei 60 °C wurde in Hexan aufgenommen und über Kieselgel (Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 2 : 1) filtriert. Nach einer präparativen DC-Trennung in Hexan/EtOAc 10 : 1 wurden 0.029 g (0.03 mmol, 27%) eines farblosen Feststoffes erhalten.

Smp.: 81 °C. UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>): 351 (45200); 373 (29800). FT-IR (CHCl<sub>3</sub>): 2953 *s*, 2924 *s*, 2852 *s*, 2201 *w*, 2134 *w*, 1471 *m*, 1461 *m*, 1395 *m*, 1250 *s*, 1099 *s*, 937 *m*. <sup>1</sup>H-

## 6. Experimenteller Teil

NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 0.12 (s, 24 H,  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3(\text{CH}_3)_2$ ); 0.21 (s, 18 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ); 0.92 (s, 36 H,  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3(\text{CH}_3)_2$ ); 4.55 (s, 4 H,  $\text{CH}_2\text{OR}$ ); 4.57 (s, 4 H,  $\text{CH}_2\text{OR}$ ); 7.26 (d,  $J = 7.2$ , 1 H, arom.); 7.46 (d,  $J = 7.2$ , 1 H, arom.).  $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): -5.2; -0.3; 18.3; 25.8; 63.9; 64.0; 92.4; 96.9; 101.4; 108.9; 128.6; 129.1; 133.1; 145.7. FT-ICR-MALDI-MS (DHB tl): 971.5248 (100,  $[M + \text{Na}]^+$ ; berechnet für  $\text{C}_{50}\text{H}_{88}\text{N}_2\text{O}_4\text{Si}_6\text{Na}^+$ : 971.5253); 950.5397 (6,  $[M]^+$ ; berechnet für  $\text{C}_{50}\text{H}_{88}\text{N}_2\text{O}_4\text{Si}_6$ : 950.5512); 891.4668 (65,  $[M - \text{tBu}]^+$ ); 818.4486 (59,  $[M - \text{tBu} - \text{SiMe}_3]^+$ ).

2,7-Dibrom-9,9'-dioctyl-9H-fluoren (**44**) [173, 174].



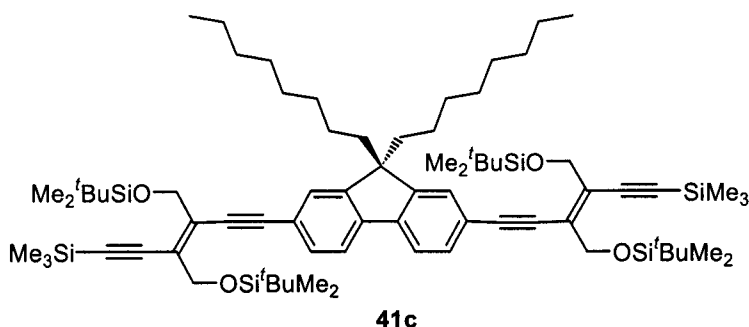
In 30 mL  $\text{Me}_2\text{SO}$  wurden 1.002 g (3.09 mmol, 1.0 Äquiv.) 2,7-Dibromfluoren **44a** gelöst. Durch die Zugabe von 1.3 mL 1 M NaOH-Lösung sowie 0.057 g (0.25 mmol, 0.08 Äquiv.)  $\text{PhCH}_2\text{NEt}_3\text{Cl}$  färbte sich die Reaktionsmischung tiefrot. Nach einer Stunde wurden 1.52 g (7.86 mmol, 2.5 Äquiv.) Octylbromid zugegeben und die Reaktion 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Die nun violette Lösung wurde in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen und 4 × mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen, wobei sich die Lösung gelb färbte. Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, filtriert, am Rotationsverdampfer eingeeengt und der Rückstand schliesslich säulenchromatografisch an Kieselgel ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$  1 : 4) gereinigt. Es wurden 1.11 g (2.00 mmol, 68%) eines gelblichen Feststoffes erhalten.

Smp.: 44 °C ([307]: 44–47 °C). FT-IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 2929 s, 2856 m, 1600 w, 1450 m, 812 m.  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz): 0.62 (m, 4 H, alkyl); 0.86 (t,  $J = 6.6$ , 6 H,  $\text{CH}_3$ ); 1.02–1.37 (m, 20 H, alkyl); 1.88–1.99 (m, 4 H, alkyl); 7.44–7.48 (m, 6 H, arom.).  $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz): 14.0; 22.5; 23.6; 29.1; 29.8; 31.7; 40.1; 55.8; 121.2; 121.5; 126.3; 128.4; 130.3; 139.2; 152.7.



## 6. Experimenteller Teil

2,7-[(E)-3,4-Bis[(tert-butyltrimethylsilyloxy)methyl]-6-(trimethylsilyl)hex-3-en-1,5-diinyl]-9,9'-dioctyl-9H-fluoren (**41c**).

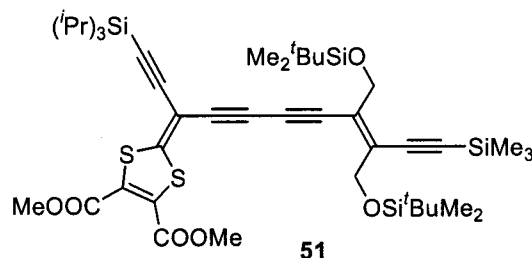


Eine Lösung aus 0.102 g (0.229 mmol, 2.5 Äquiv.) monogeschütztem DEE **31**, 0.050 g (0.0917 mmol, 1.0 Äquiv.) Dibromid **44**, 0.0019 g (0.00275 mmol, 3.0 mol%) [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] sowie 0.0012 g (0.00458 mmol, 5 mol%) PPh<sub>3</sub> in 10 mL Et<sub>3</sub>N wurde während 5 Minuten mit Argon gesättigt. Nach 15 Minuten Entgasen im Ultraschallbad wurden 0.001 g (0.0055 mmol, 6.0 mol%) CuI hinzugefügt. Anschliessend wurde nochmals 10 Minuten Argon durch die Lösung geströmt. Nach 23 h Rühren bei 70 °C wurde in Hexan aufgenommen und über Kieselgel (Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1 : 1) adsorptiv filtriert. Nach säulenchromatografischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1 : 1) wurden 0.098 g (0.0782 mmol, 85%) eines gelblich gefärbten Feststoffes erhalten.

Smp.: 54 °C. UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>): 273 (17200); 323 (20000); 375 (60000); 392 (46400). FT-IR (CHCl<sub>3</sub>): 2930 *m*, 2856 *s*, 2133 *w*, 1465 *s*, 1252 *m*, 1103 *m*, 843 *s*. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.14 (*s*, 24 H, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 0.23 (*s*, 18 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 0.59 (*m*, 4 H, alkyl); 0.82 (*t*, *J* = 6.9, 6 H, CH<sub>3</sub>); 0.97 (*s*, 36 H, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1.05–1.26 (*m*, 20 H, alkyl); 1.86–1.98 (*m*, 4 H, alkyl); 4.58 (*s*, 8 H, CH<sub>2</sub>OR); 7.41 (*s*, 2 H, arom.); 7.42 (*d*, *J* = 8.4; 2 H, arom.); 7.63 (*d*, *J* = 8.4; 2 H, arom.). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): -5.1; -0.1; 14.1; 18.5; 22.6; 23.8; 26.0; 29.3; 30.1; 31.8; 40.4; 55.2; 64.2; 87.3; 102.3; 102.7; 107.1; 102.2; 122.3; 126.3; 129.1; 130.7; 131.4; 141.1; 151.4. FT-ICR-MALDI-MS (DHB *tl*): 1281.8193 (100, [*M* + Na]<sup>+</sup>; berechnet für C<sub>75</sub>H<sub>126</sub>NaO<sub>4</sub>Si<sub>6</sub><sup>+</sup>: 1281.8169); 1258.8225 (9, [*M*]<sup>+</sup>; berechnet für C<sub>75</sub>H<sub>126</sub>O<sub>4</sub>Si<sub>6</sub><sup>+</sup>: 1258.8266). EA berechnet für C<sub>75</sub>H<sub>126</sub>O<sub>4</sub>Si<sub>6</sub> (1260.35): C 71.48, H 10.08; gefunden: C 71.49, H 10.25.

## 6. Experimenteller Teil

2-{6,7-Bis[(tert-butyl dimethylsilyloxy)methyl]-1-[(triisopropylsilyl)ethinyl]-9-trimethylsilyl-non-6-en-2,4,8-triynyliden}-[1,3]dithiol-4,5-dicarbonsäuredimethylester (51).

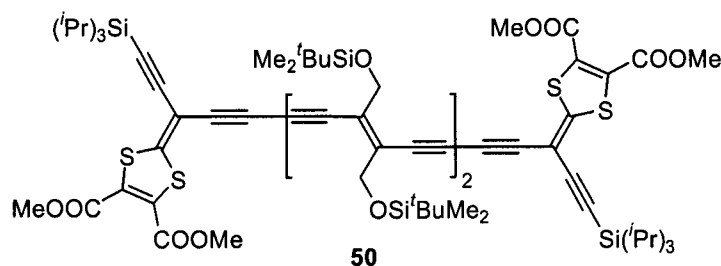


Die Darstellung erfolgte nach AAV 4. Die Ansatzgrösse betrug: 0.042 g (0.085 mmol, 1.1 Äquiv.) Dithiol **49b** (entschützt nach AAV 1); 0.040 g (0.077 mmol, 1.0 Äquiv.) **32**; 0.002 g (0.0024 mmol, 3.1 mol%)  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ ; 0.00043 g (0.002 mmol, 2.6 mol%) CuI; 0.039 mL (0.216 mmol, 2.80 Äquiv.) PMP; 0.0021 g LiI (0.015 mmol, 0.2 Äquiv.); 3 mL  $\text{C}_6\text{H}_6$ . Das Reaktionsgemisch wurde adsorptiv an Kieselgel filtriert und am Rotationsverdampfer eingengt. Um die Trennung vom überschüssigen Edukt **49b** zu erleichtern, wurde der Rückstand in 5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Die Zugabe von 0.3 mL *Hay*-Katalysator-Lösung (0.16 g TMEDA, 0.13 g CuCl, 4.5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) resultierte nach fünfminütigem Rühren in der Homo-Kupplung des entschützten Dithiols **49b**. Von diesem deutlich polarerem Dimer konnte das Produkt **51** leicht durch eine säulenchromatografische Reinigung an Kieselgel (Hexan/  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  1 : 1) separiert werden. Es wurden 0.031 g (0.034 mmol, 50%) oranges, viskoses Öl als Produkt erhalten.

UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ): 259 (27600), 284 (19600), 305 (*sh*, 25100), 313 (27700), 386 (23300), 396 (26300), 428 (23900). FT-IR (Film): 2955 *s*, 2866 *m*, 2133 *w*, 1738 *m*, 1577 *w*, 1450 *m*, 1255 *m*, 1094 *m*, 834 *m*.  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 0.12 (*s*, 12 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3(\text{CH}_3)_2$ ); 0.21 (*s*, 9 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ); 0.93 (*s*, 18 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3(\text{CH}_3)_2$ ); 1.11 (*s*, 21 H,  $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$ ); 3.87 (*s*, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ); 3.88 (*s*, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ); 4.42 (*s*, 2 H,  $\text{CH}_2\text{OR}$ ); 4.49 (*s*, 2 H,  $\text{CH}_2\text{OR}$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): - 5.0; - 0.1; 11.3; 18.5; 18.8; 26.0; 53.6; 53.7; 63.8; 64.0; 80.3; 82.8; 85.3; 88.0; 100.2; 101.3; 101.5; 109.2; 129.6; 132.0; 132.5; 133.4; 156.8; 159.0; 159.4. FT-ICR-MALDI-MS (DCTB mix): 893.3595 (21,  $[M + \text{Na}]^+$ ; berechnet für  $\text{C}_{44}\text{H}_{70}\text{NaO}_6\text{S}_2\text{Si}_4^+$ : 893.3589); 499.2885 (100,  $[M - \text{CH}_4 - 2 \times (\text{MeOSi}^t\text{BuMe}_2) - \text{HSiMe}_3 - \text{HSi}^i\text{Pr}_3]$ ).

## 6. Experimenteller Teil

(E,E)-6,7,12,13-Tetrakis[(tert-butyl dimethylsilyloxy)methyl]-1,18-bis{1-([1,3]-dithiol-4,5-di-carbonsäuredimethylester)-2-[(triisopropylsilyl)ethinyl]}-icosa-6,12-dien-2,4,8,10,14,16,19-heptainyliden (**50**).

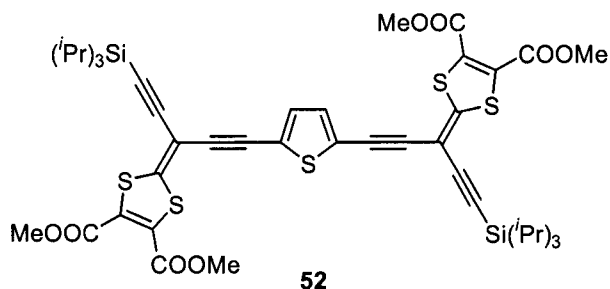


In einer Lösung aus 7 mL MeOH und 2 mL THF wurden 0.06 g (0.069 mmol, 0.98 Äquiv.) Dithiol **51** und 0.009 g (0.070 mmol, 1.00 Äquiv.) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gelöst und für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschliessend wurden 200 mL Et<sub>2</sub>O zugegeben, die organische Phase mit 200 mL Wasser gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer bei Raumtemperatur eingengt. Das so erhaltene Zwischenprodukt wurde ohne weitere Reinigung in 15 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. Nach Zugabe von 0.6 mL Hay-Katalysator-Lösung (0.16 g TMEDA, 0.13 g CuCl, 4.5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) wurde 20 Minuten gerührt, anschliessend im Rotationsverdampfer bei Raumtemperatur eingengt und säulenchromatografisch an Kieselgel (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan 4 : 1 → CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan 1 : 0) gereinigt. Es wurden 0.028 g (0.016 mmol, 48%) oranges, hochviskoses Öl erhalten.

UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>): 314 (*sh*, 31900), 328 (36400), 358 (*sh*, 38900), 378 (47700), 400 (49300), 453 (61400). FT-IR (CCl<sub>4</sub>): 2945 *s*, 2929 *s*, 2892 *s*, 2865 *m*, 2181 *w*, 2135 *w*, 1737 *s*, 1580 *m*, 1471 *m*, 1463 *m*, 1259 *s*, 1097 *m*, 1027 *m*, 883 *w*, 839 *s*. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.12 (*s*, 24 H, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 0.93 (*s*, 36 H, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1.11 (*s*, 42 H, Si(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>); 3.87 (*s*, 6 H, OCH<sub>3</sub>); 3.88 (*s*, 6 H, OCH<sub>3</sub>); 4.46 (*s*, 8 H, CH<sub>2</sub>OR). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): - 5.2; 11.2; 18.4; 18.6; 25.9; 53.5; 53.7; 63.8; 64.0; 81.7; 82.7; 83.3, 83.4; 87.2, 87.6; 87.9; 100.1; 101.6; 131.4; 132.1; 132.7; 133.6; 157.5; 159.1; 159.5. MALDI-TOF-MS (DCTB): 1618.2 (8, [M + H + Na]<sup>+</sup>; berechnet für C<sub>82</sub>H<sub>123</sub>NaO<sub>12</sub>S<sub>4</sub>Si<sub>6</sub><sup>+</sup>: 1618.6); 1595.3 (12, [M + H]<sup>+</sup>; berechnet für C<sub>82</sub>H<sub>123</sub>O<sub>12</sub>S<sub>4</sub>Si<sub>6</sub><sup>+</sup>: 1595.6). EA berechnet für C<sub>82</sub>H<sub>122</sub>O<sub>12</sub>S<sub>4</sub>Si<sub>6</sub> (1596.62): C 61.69, H 7.70; gefunden: C 61.95, H 7.75.

## 6. Experimenteller Teil

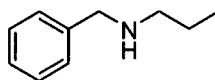
2,5-Bis{3-[4,5-bis(methoxycarbonyl)-1,3-dithiol-2-yliden]-5-triisopropylsilyl}penta-1,4-diyne}thiophen (**52**).



Die Darstellung erfolgte nach **AAV 2**. Die Ansatzgrösse betrug: 0.372 g (0.74 mmol, 5.0 Äquiv.) Dithiol **49b** (entschützt nach **AAV 1**); 0.050 g (0.149 mmol, 1.0 Äquiv.) Diioddithiophen **53**; 0.009 g (0.0074 mmol, 5.0 mol%) [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]; 0.0023 g (0.012 mmol, 8.0 mol%) CuI; 1.5 mL Et<sub>2</sub>NH; 12 mL THF. Nach säulenchromatografischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1 : 1 → 1 : 0) wurden 0.097 g (0.102 mmol, 68%) oranges, hochviskoses Öl erhalten.

UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>): 305 (*sh*, 20900), 315 (27700), 363 (*sh*, 26100), 378 (29600), 423 (34300), 452 (*sh*, 21900). FT-IR (CCL<sub>4</sub>): 2954 *m*, 2944 *m*, 2925 *w*, 2891 *w*, 2866 *m*, 2135 *w*, 1736 *s*, 1580 *m*, 1479 *w*, 1462 *w*, 1435 *m*, 1254 *s*, 1095 *w*, 1029 *w*, 997 *w*, 921 *w*; 883 *w*. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1.12 (*s*, 42 H, Si(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>); 3.87 (*s*, 6 H, OCH<sub>3</sub>); 3.88 (*s*, 6 H, OCH<sub>3</sub>); 7.09 (*s*, 2 H, arom.). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 11.3; 18.8; 53.6; 88.6; 89.8; 100.7; 100.8; 124.3; 131.8; 131.9; 133.1; 153.7; 159.2; 159.5. FT-ICR-MALDI-MS (DCTB tl): 952.2119 (100, [M]<sup>+</sup>; berechnet für C<sub>46</sub>H<sub>56</sub>O<sub>8</sub>S<sub>5</sub>Si<sub>2</sub><sup>+</sup>: 952.2117).

Benzylpropylamin (**59**) [285].



**59**

Eine Lösung aus 3.713 g (0.035 mol, 1.0 Äquiv.) Benzaldehyd und 2.066 g (0.035 mol, 1.0 Äquiv.) n-Propylamin in trockenem Toluol wurde 15 h unter Rückfluss erhitzt. Das dabei gebildete Wasser wurde mittels Wasserabscheider aus der Reaktionslösung entfernt. Die Lösung wurde heiss filtriert und am Rotationsverdampfer eingengt. Es wurden 5.149 g (0.035 mol, 100%) Benzylidenpropylamin als Zwischenprodukt erhalten.

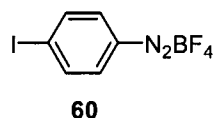
## 6. Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1.02 (*t*,  $J = 7.2$ , 3 H,  $\text{CH}_3$ ); 1.79 (*m*, 2 H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ); 3.62 (*t*,  $J = 6.9$ , 2 H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ); 7.42 (*m*, 3 H, arom.), 7.79 (*m*, 2 H, arom.); 8.29 (*s*, 1 H, vinyl).  $^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 11.5; 23.7; 63.2; 127.9; 128.4; 130.3; 136.4; 161.2.

In 200 ml THF/MeOH 1 : 1 wurden 5.149 g (0.035 mol, 1.0 Äquiv.) dieser Verbindung gelöst, und 1.37 g (0.036 mol, 1.03 Äquiv.)  $\text{NaBH}_4$  wurde portionsweise dazugegeben und bei Raumtemperatur gerührt. Nach drei Stunden wurden weitere 1.33 g (0.035 mol, 1.0 Äquiv.)  $\text{NaBH}_4$  addiert und nochmals 12 h gerührt. Es wurden 280 mL 2 M HCl-Lösung hinzugegeben und alle Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der erhaltene gelblich-weiße Feststoff wurde in 50 mL 2 M NaOH-Lösung gelöst und mit 250 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer eingeengt. Es wurden 4.559 g (0.031 mol, 87%) farbloses Öl erhalten.

FT-IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 3067 w, 3029 w, 2961 s, 2932 m, 2879 m, 2798 w, 1680 m, 1580 w, 1491 w, 1451 m, 1379 w, 1365 w, 1070 w, 1029 w.  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 0.96 (*t*,  $J = 8.0$ , 3 H,  $\text{CH}_3$ ); 1.34 (*s*, 1 H,  $\text{NH}$ ); 1.64 (*m*, 2 H,  $\text{NHCH}_2\text{CH}_2$ ); 2.63 (*t*,  $J = 7.6$ , 2 H,  $\text{NHCH}_2\text{CH}_2$ ); 3.81 (*s*, 2 H,  $\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ); 7.33 (*m*, 5 H, arom.).  $^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 11.5; 22.9; 51.1; 53.8; 126.6; 127.8; 128.1; 140.4. EI-MS: 149. 1 (3,  $[\text{M}]^+$ ); 120.0 (31,  $[\text{M} - \text{Et}]^+$ ); 91.0 (100,  $[\text{M} - \text{C}_3\text{H}_7\text{N}]^+$ ).

*4-Iodphenyldiazonium Tetrafluoroborat* **60** [214, 287, 308].

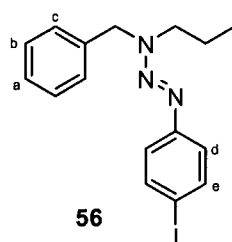


Nachdem 16.4 mL (137 mmol, 1.0 Äquiv.)  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  auf  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt wurden, wurden 10.0 g (45.66 mmol, 0.33 Äquiv.) 4-Iodanilin, gelöst in 32 mL abs. THF, innerhalb von 10 Minuten hinzugegropft. Nach 20 minütigem Rühren wurden 16.4 mL (137 mmol, 1.0 Äquiv.) *n*-Butylnitrit, gelöst in 20 mL abs. THF, innerhalb von 30 Minuten so zur Reaktionslösung gegeben, dass die interne Temperatur nicht über  $-15\text{ }^\circ\text{C}$  stieg. Anschliessend wurde 30 Minuten gerührt, wobei die Temperatur auf  $5\text{--}10\text{ }^\circ\text{C}$  anstieg. Durch die Zugabe von Hexan fiel ein farbloser Feststoff aus. Dieser wurde abfiltriert, mit kaltem  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wurden 14.27 g (44.89 mmol, 98%) eines farblosen Feststoffes erhalten.

## 6. Experimenteller Teil

Smp.: 121–122 °C ([308]: 123–124 °C. FT-IR (KBr): 2355 *m*; 2255 *m*; 1544 *s*; 1455 *w*; 1400 *w*; 1311 *w*; 1283 *w*; 1183 *w*; 1083 *s*; 1040 *s*; 822 *m*; 755 *w*; 677 *w*; 522 *w*. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, Me<sub>2</sub>SO-*d*<sub>6</sub>): 8.32 (*d*, *J* = 8.9, 2 H, arom.); 8.40 (*d*, *J* = 8.9, 2 H, arom.). <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): 113.6; 115.1; 132.8; 140.3. EI-MS: 222.0 (100, [*M* – (N<sub>2</sub> + BF<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>); 127.0 (10, [I]<sup>+</sup>); 95.1 (45, [N<sub>2</sub> + BF<sub>3</sub>]<sup>+</sup>). EA berechnet für C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>IN<sub>2</sub> (317.78): C 22.68, H 1.27, N 8.82, I 39.94; gefunden: C 22.76, H 1.20, N 8.83, I 39.76.

*1*-(4-Iodphenyl)-3-benzyl-3-propyltriazen (**56**) [214].

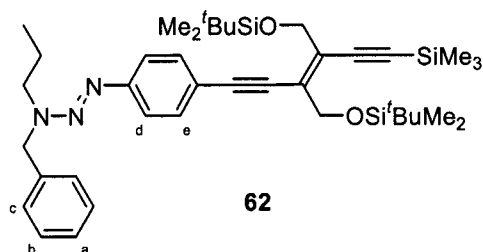


Zu einer gerührten Suspension aus 2.237 g (15.0 mmol, 1.0 Äquiv.) Benzylpropylamin **59** und 8.291 g (60.0 mmol, 4.0 Äquiv.) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 100 mL DMF wurden bei 0 °C portionsweise 4.639 g (14.6 mmol, 0.97 Äquiv.) 4-Iodphenyldiazonium Tetrafluoroborat **60** gegeben und anschliessend noch eine Stunde bei Raumtemperatur weitergerührt. Nach Zugabe von 200 mL H<sub>2</sub>O und Extraktion mit 200 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde die organische Phase erst mit 2 L H<sub>2</sub>O und anschliessend mit 500 mL gesättigter LiCl-Lösung gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer eingengt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatografisch an Kieselgel (Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 2 : 1) gereinigt. Es wurden 4.595 g (12.12 mmol, 81%) rotes Öl erhalten.

FT-IR (Film): 3028 *m*, 2965 *s*, 2873 *m*, 2367 *w*, 1894 *w*, 1677 *w*, 1600 *w*, 1495 *m*, 1478 *s*, 1450 *s*, 1388 *s*, 1344 *s*, 1172 *s*, 1150 *s*, 1094 *s*. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1.04 (*t*, *J* = 7.6, 3 H, CH<sub>3</sub>); 1.80 (*q*, *J* = 7.6, 2 H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 3.77 (*t*, *J* = 7.6, 2 H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 5.07 (*s*, 2 H, NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 7.41 (*m*, 5 H, arom. (a,b,c)); 7.78 (*s* br, 2 H, arom. (d)); 7.81 (*s* br, 2 H, arom. (e)). <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 11.3; 21.6; 49.3; 55.7; 89.4; 122.5; 127.3; 127.8; 128.4; 136.5; 137.6; 150.3. FT-ICR-MALDI-MS (DHB-*tl*): 379.0447 (17, [*M*]<sup>+</sup>; berechnet für C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>IN<sub>3</sub><sup>+</sup>: 379.0545); 378.0414 (100, [*M* – H]<sup>+</sup>); 364.2017 (11, [*M* – Me]<sup>+</sup>); 252.1477 (3, [*M* – I]<sup>+</sup>). EA berechnet für C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>IN<sub>3</sub> (379.08): C 50.67, H 4.78, N 11.08; gefunden: C 50.85, H 4.90, N 10.92.

## 6. Experimenteller Teil

3-Benzyl-1-[4-((E)-3,4-bis{[(tert-butyl)dimethylsilyl]oxy}methyl)-6-(trimethylsilyl)hex-3-en-1,5-diin-1-yl]phenyl]-3-propyltriazen (**62**) [214].

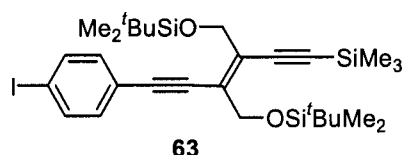


Die Darstellung erfolgte nach AAV 2. Die Ansatzgrösse betrug: 0.394 g (1.04 mmol, 1.0 Äquiv.) Triazen **56**; 0.500 g (1.15 mmol, 1.1 Äquiv.) monogeschütztes DEE-Monomer **31**; 0.036 g (0.052 mmol, 5.0 mol%) [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]; 0.020 g (0.104 mmol, 0.1 Äquiv.) CuI; 6 mL Et<sub>3</sub>N. Nach säulenchromatografischer Reinigung des Rohproduktes an Kieselgel (Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 2 : 1) wurden 0.658 g (0.957 mmol, 90%) rotes Öl erhalten.

FT-IR (Film): 2963 *s*, 2918 *s*, 2823 *s*, 2133 *m*, 1494 *m*, 1448 *m*, 1400 *m*, 1361 *m*, 1251 *m*, 1097 *m*, 931 *w*, 839 *s*. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.16 (*s*, 12 H, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 0.26 (*s*, 9 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 0.94 (*t*, *J* = 6.6, 3 H, CH<sub>3</sub>); 0.97 (*s*, 18 H, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1.69 (*q*, *J* = 6.6, 2 H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 3.68 (*t*, *J* = 6.6, 2 H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 4.58 (*s* br, 4 H, CH<sub>2</sub>OR); 4.99 (*s*, 2 H, NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 7.33 (*m*, 5 H, arom. (a,b,c)); 7.47 (*m*, 4 H, arom. (d,e)). <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): - 5.1; - 0.1; 11.4; 18.4; 25.8; 63.8; 64.1; 86.6; 102.0; 102.1; 106.4; 119.7; 120.5; 127.4; 127.9; 128.5; 131.0; 132.1; 136.8; 150.7. MALDI-TOF-MS (DCTB): 688.4 (90, [M + H]<sup>+</sup>; berechnet für C<sub>39</sub>H<sub>62</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>3</sub><sup>+</sup>: 688.4); 631.3 (65, [M - 'Bu]<sup>+</sup>). EA berechnet für C<sub>39</sub>H<sub>61</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>3</sub> (688.19): C 68.07, H 8.93, N 6.11; gefunden; C 68.67, H 8.46, N 6.04.

## 6. Experimenteller Teil

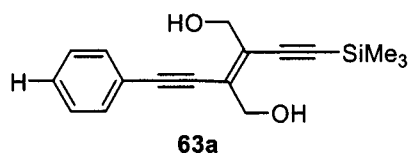
(E)-3,4-Bis{[(tert-butyl dimethylsilyl)oxy]methyl}-1-(4-iodphenyl)-6-trimethylsilylhex-3-en-1,5-din (**63**).



Die Darstellung erfolgte nach **AAV 3**. Die Ansatzgrösse betrug: 0.097 g (0.146 mmol, 1.0 Äquiv.) Triazen **62**; 1.5 mL MeI. Nach säulenchromatografischer Reinigung des Rohproduktes an Kieselgel (Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 2 : 1) wurden 0.062 g (0.097 mmol, 66%) eines farblosen Feststoffes erhalten.

Smp.: 51 °C. UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>): 253 (14100), 317 (47800), 337 (41100). FT-IR (CHCl<sub>3</sub>): 3013 *m*, 2957 *m*, 2924 *m*, 2857 *m*, 2135 *w*, 1599 *w*, 1499 *w*, 1489 *w*, 1388 *w*, 1252 *m*, 1222 *s*. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.11 (*s*, 12 H, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 0.22 (*s*, 9 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 0.93 (*s*, 18 H, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 4.49 (*s*, 2 H, CH<sub>2</sub>OR); 4.54 (*s*, 2 H, CH<sub>2</sub>OR); 7.15 (*d*, *J* = 8.4, 2 H, arom.); 7.72 (*d*, *J* = 8.4, 2 H, arom.). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): - 5.3; - 0.3; 18.2; 25.8; 63.9; 64.0; 88.0; 94.5; 100.1; 101.8; 107.2; 122.8; 129.9; 130.5; 132.9; 137.6. FT-ICR-MALDI-MS (DHB tl): 661.1825 (24, [M + Na]<sup>+</sup>; berechnet für C<sub>29</sub>H<sub>47</sub>INaO<sub>2</sub>Si<sub>3</sub><sup>+</sup>: 661.1826); 638.1867 (46, [M]<sup>+</sup>; berechnet für C<sub>29</sub>H<sub>47</sub>IO<sub>2</sub>Si<sub>3</sub><sup>+</sup>: 638.1928); 637.1841 (100, [M - H]<sup>+</sup>); 581.1235 (29, [M - 'Bu]<sup>+</sup>). EA berechnet für C<sub>29</sub>H<sub>47</sub>IO<sub>2</sub>Si<sub>3</sub> (638.85): C 54.52, H 7.42; gefunden: C 55.07, H 7.80.

(E)-2-Phenylethynyl-3-trimethylsilylethynyl-but-2-en-1,4-diol (**63a**) [283].



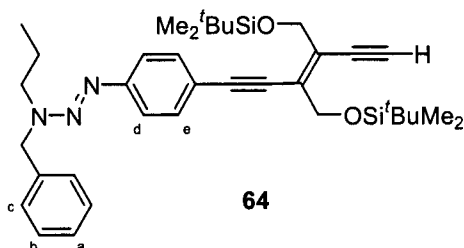
Eine Lösung aus 0.10 g (0.15 mmol, 1.0 Äquiv.) Triazen **62** in 40 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde bei Raumtemperatur mit 15 µL (0.15 mmol, 1.0 Äquiv.) HSiCl<sub>3</sub> versetzt und 15 Minuten gerührt. Es wurden 0.15 g Kieselgel hinzugegeben, filtriert und das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer eingengt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatografisch an Kieselgel (Hexan/EtOAc 5 : 2) gereinigt. Es wurden 0.022 g (0.077 mmol, 52%) eines gelben Feststoffes erhalten.



## 6. Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 0.24 (*s*, 9 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ); 1.85–1.95 (1 H, *OH*); 4.47 (*s*, 2 H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ); 4.49 (*s*, 2 H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ); 7.3–7.5 (*m*, 5 H, arom.). EI-MS: 284.1 (27,  $[\text{M}]^+$ ).

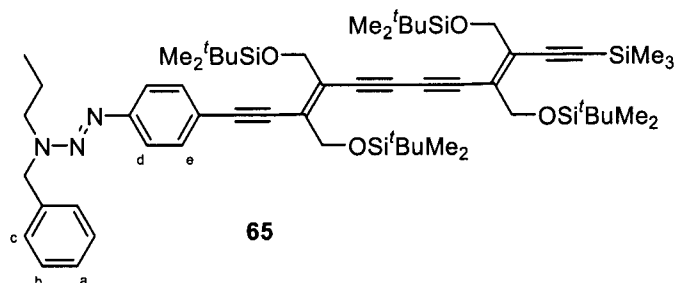
3-Benzyl-1-[4-((*E*)-3,4-bis{[(*tert*-butyldimethylsilyl)oxy]methyl}hex-3-en-1,5-diin-1-yl)phenyl]-3-propyltriazen (64).



Die Darstellung erfolgte nach AAV 1. Die Ansatzgrösse betrug: 0.10 g (0.146 mmol, 1.0 Äquiv.) Triazen 62; 10 mL THF; 10 mL MeOH; 1.0 mL 2 N NaOH-Lösung. Nach Aufarbeitung wurden 0.087 g (0.142 mmol, 97%) rotbraunes Öl erhalten.

FT-IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 3300 *m*, 2928 *s*, 2845 *s*, 2189 *w*, 1600 *w*, 1494 *m*, 1448 *s*, 1400 *s*, 1355 *s*, 1250 *s*, 1094 *s*, 839 *s*, 778 *s*.  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 0.15 (*s*, 12 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3(\text{CH}_3)_2$ ); 0.89 (*t*,  $J = 7.0$ , 3 H,  $\text{CH}_3$ ); 0.96 (*s*, 18 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3(\text{CH}_3)_2$ ); 1.69 (*q*,  $J = 7.0$ , 2 H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ); 3.56 (*s*, 1 H,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ); 3.68 (*t*,  $J = 7.0$ , 2 H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ); 4.58 (*s* br, 4 H,  $\text{CH}_2\text{OR}$ ); 4.99 (*s*, 2 H,  $\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ); 7.30 (*m*, 5 H, arom. (a,b,c)); 7.45 (*m*, 4 H, arom. (d,e)).  $^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): -5.0; 11.4; 18.4; 25.9; 64.0; 64.1; 80.9; 86.3; 88.3; 102.0; 119.7; 120.6; 127.6; 128.0; 128.6; 131.9; 132.2; 150.9. FT-ICR-MALDI-MS (DHB *tl*): 614.3619 (39,  $[\text{M}]^+$ ; berechnet für  $\text{C}_{36}\text{H}_{52}\text{N}_3\text{O}_2\text{Si}_2^+$ : 614.3598); 569.2479 (7,  $[\text{M} - 3 \text{ Me}]^+$ ); 481.2674 (100,  $[\text{M} - \text{H}_2 - \text{Si}^t\text{BuMe}_2]^+$ ).

3-Benzyl-3-propyl-1-[4-((*E,E*)-3,4,9,10-tetrakis{[(*tert*-butyldimethylsilyl)oxy]methyl}-12-(trimethylsilyl)dodeca-3,9-dien-1,5,7,11-tetrain-1-yl)phenyl]triazen (65).



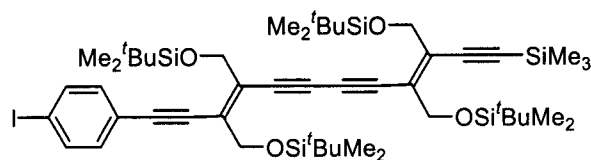
Die Darstellung erfolgte nach AAV 4. Die Ansatzgrösse betrug: 0.034 g (0.055 mmol, 1.0 Äquiv.) Triazen 64; 0.028 g (0.055 mmol, 1.0 Äquiv.) bromiertes DEE-

## 6. Experimenteller Teil

Monomer **32**; 0.0014 g (0.0017 mmol, 3.1 mol%) [Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>]; 0.00025 g (0.0012 mmol, 2.2 mol%) CuI; 0.023 mL (0.126 mmol, 2.3 Äquiv.) PMP; 0.0012 g LiI (0.009 mmol, 0.16 Äquiv.); 3 mL C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. Nach präparativer DC (Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1 : 1) wurden 0.020 g (0.0195 mmol, 43%) rotbraunes, viskoses Öl erhalten.

FT-IR (CHCl<sub>3</sub>): 3677 w, 3611 w, 3011 s, 2389 m, 2134 w, 1517 m, 1416 m, 1228 s, 1200 s, 1044 m, 794 s. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.11 (s, 12 H, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 0.12 (s, 12 H, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 0.21 (s, 9 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 0.92 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>, überlagert); 0.93 (s, 36 H, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1.67 (q, J = 7.0, 2 H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 3.66 (t, J = 7.0, 2 H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 4.43 (s br, 2 H, CH<sub>2</sub>OR); 4.49 (s br, 2 H, CH<sub>2</sub>OR); 4.53 (s br, 2 H, CH<sub>2</sub>OR); 4.58 (s br, 2 H, CH<sub>2</sub>OR); 4.98 (s, 2 H, NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 7.20–7.40 (m, 5 H, arom. (a,b,c)); 7.43 (m, 4 H, arom. (d,e)). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): -5.1; -0.2; 11.4; 18.4; 25.9; 63.9; 64.1; 64.2; 81.9; 82.6; 85.1; 85.7; 86.9; 88.3; 101.6; 104.2; 119.5; 120.7; 127.7; 128.0; 128.6; 129.7; 130.9; 132.2; 132.3; 133.1; 133.8; 151.1. FT-ICR-MALDI-MS (DHB tl): 1072.6055 (18, [M + Na]<sup>+</sup>; berechnet für C<sub>59</sub>H<sub>95</sub>N<sub>3</sub>NaO<sub>4</sub>Si<sub>5</sub><sup>+</sup>: 1072.6068). EA berechnet für C<sub>59</sub>H<sub>95</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Si<sub>5</sub> (1050.85): C 67.44, H 9.11, N 4.00; gefunden: C 67.48, H 9.13, N 3.73.

(E,E)-1-(4-Iodphenyl)-3,4,9,10-tetrakis[(tert-butyl dimethylsilyloxy)methyl]-12-(trimethylsilyl)dodeca-3,9-dien-1,5,7,11-tetraen (**66**) [214].



**66**

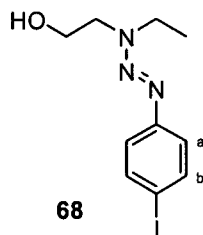
Die Darstellung erfolgte nach AAV 3. Die Ansatzgrösse betrug: 0.010 g (0.0097 mmol, 1.0 Äquiv.) Triazen **65**; 1.0 mL MeI. Nach säulenchromatografischer Reinigung des Rohproduktes an Kieselgel (Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1 : 1) wurden 0.006 g (0.002 mmol, 21%) eines gelben Feststoffes erhalten.

Smp.: 62 °C. UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>): 260 (30500), 287 (29000), 303 (33100), 324 (33300), 367 (46700), 391 (sh, 33200). FT-IR (CHCl<sub>3</sub>): 2955 s, 2929 s, 2911 m, 2856 s, 2381 w, 2133 w, 1475 m, 1389 w, 1361 w, 1252 s, 1104 s, 838 s. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.08–0.12 (s br, 24 H, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 0.21 (s, 9 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 0.92 (s, 36 H, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 4.43 (s br, 2 H, CH<sub>2</sub>OR); 4.48 (s br, 2 H, CH<sub>2</sub>OR); 4.51 (s br, 2 H, CH<sub>2</sub>OR); 4.53 (s br, 2 H, CH<sub>2</sub>OR); 7.16 (d, J = 8.4, 2 H, arom.); 7.69

## 6. Experimenteller Teil

(*d*,  $J = 8.4$ , 2 H, arom.).  $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $-5.1$ ;  $-0.2$ ;  $18.4$ ;  $25.9$ ;  $63.9$ ;  $64.1$ ;  $82.3$ ;  $82.6$ ;  $85.6$ ;  $85.7$ ;  $88.3$ ;  $94.8$ ;  $101.7$ ;  $102.0$ ;  $102.2$ ;  $122.5$ ;  $128.9$ ;  $129.0$ ;  $129.7$ ;  $133.0$ ;  $133.3$ ;  $133.5$ ;  $137.8$ . FT-ICR-MALDI-MS (DHB tl):  $1023.3815$  (100,  $[M + \text{Na}]^+$ ; berechnet für  $\text{C}_{49}\text{H}_{81}\text{INaO}_4\text{Si}_5^+$ :  $1023.3924$ );  $897.4863$  (13,  $[M - \text{OSi}^t\text{BuMe}_2]^+$ ). EA berechnet für  $\text{C}_{49}\text{H}_{81}\text{IO}_4\text{Si}_5$  (1001.51): C 58.77, H 8.15; gefunden: C 59.13, H 7.75.

*1-(4-Iodphenyl)-3-(2-hydroxyethyl)-3-ethyltriazen (68)* [213].

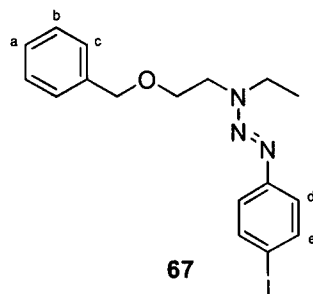


Zu einer gerührten Suspension aus 1.66 mL (17.0 mmol, 1.0 Äquiv.) 2-(Ethylamino)ethanol **69** und 9.396 g (68.0 mmol, 4.0 Äquiv.)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in 50 mL DMF wurden bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  portionsweise 5.402 g (17.0 mmol, 1.0 Äquiv.) 4-Iodphenyldiazonium Tetrafluoroborat **60** gegeben und anschliessend noch eine Stunde bei Raumtemperatur weitergerührt. Nach Zugabe von 100 mL Wasser und Extraktion mit 150 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde die organische Phase erst mit 1.5 L Wasser und anschliessend mit 500 mL gesättigter  $\text{LiCl}$ -Lösung gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer eingeengt. Es wurden 4.888 g (15.30 mmol, 92%) rotes Öl erhalten.

FT-IR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $3011\text{ }m$ ,  $2977\text{ }w$ ,  $2878\text{ }w$ ,  $1433\text{ }s$ ,  $1390\text{ }s$ ,  $1338\text{ }s$ ,  $1239\text{ }m$ ,  $1224\text{ }s$ ,  $1158\text{ }m$ ,  $1046\text{ }m$ ,  $1002\text{ }m$ ,  $825\text{ }m$ .  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $1.24\text{ } (t, J = 7.0, 3\text{ H}, \text{CH}_3)$ ;  $2.00\text{ } (s, 1\text{ H}, \text{OH})$ ;  $3.70\text{--}3.85\text{ } (m, 6\text{ H}, \text{alkyl})$ ;  $7.14\text{ } (d, J = 8.4, 2\text{ H}, \text{arom. (a)})$ ;  $7.60\text{ } (d, J = 8.4, 2\text{ H}, \text{arom. (b)})$ .  $^{13}\text{C}$ -NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $13.4$ ;  $52.5$ ;  $60.9$ ;  $89.5$ ;  $122.2$ ;  $137.6$ ;  $149.6$ . FT-ICR-MALDI-MS (DHB tl):  $319.0131$ (3,  $[M]^+$ ; berechnet für  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{IN}_3\text{O}^+$ :  $319.0182$ );  $318.0095$  (31,  $[M - \text{H}]^+$ );  $299.9987$  (100,  $[M - \text{H} - \text{H}_2\text{O}]^+$ ). EA berechnet für  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{IN}_3\text{O}$  (319.15): C 37.63, H 4.42, N 13.17; gefunden: C 37.80, H 4.38, N 12.97.

## 6. Experimenteller Teil

1-(4-Iodphenyl)-3-[2-(benzyloxy)ethyl]-3-ethyltriazen (67) [213].

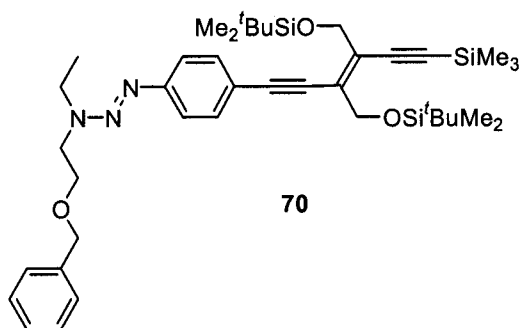


Eine Lösung aus 0.855 g (5.0 mmol, 1.0 Äquiv.) Benzylbromid und 1.595 g (5.0 mmol, 1.0 Äquiv.) Triazen **68** in 100 mL trockenem THF wurde auf  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Im Argongegenstrom wurde portionsweise 0.400 g (10.0 mmol, 2.0 Äquiv.) NaH addiert. Nach vollständiger Zugabe wurde für 6 h unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von mit 100 mL Wasser abgebrochen und mit 200 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer eingengt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatografisch an Kieselgel (Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  4 : 1) gereinigt. Es wurden 1.625 g (3.97 mmol, 79%) gelbes Öl erhalten.

FT-IR (Film): 3022 *m*, 2978 *m*, 2931 *s*, 2855 *s*, 1472 *s*, 1427 *s*, 1389 *s*, 1344 *s*, 1239 *s*, 1193 *m*, 1161 *m*, 1093 *s*, 1001 *m*, 825 *m*.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1.33 (*t*,  $J = 6.9$ , 3 H,  $\text{CH}_3$ ); 3.79 (*t*,  $J = 5.7$ , 2 H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ); 3.89 (*q*,  $J = 6.9$ , 2 H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ); 3.99 (*t*,  $J = 5.7$ , 2 H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ); 4.59 (*s*, 2 H,  $\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ); 7.25 (*d*,  $J = 8.7$ , 2 H, arom. (d)); 7.30–7.45 (*m*, 5 H, arom. (a,b,c)); 7.68 (*d*,  $J = 8.7$ , 2 H, arom. (e)).  $^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 14.0; 46.7; 50.0; 67.2; 73.0; 89.2; 122.5; 127.5; 127.6; 128.4; 137.6; 138.0; 150.6. FT-ICR-MALDI-MS (DHB tl): 409.0610 (19,  $[M]^+$ ; berechnet für  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{IN}_3\text{O}^+$ : 409.0651); 408.0571 (100,  $[M - \text{H}]^+$ ). EA berechnet für  $[\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{IN}_3\text{O}]_{10}\text{C}_6\text{H}_{14}$  (4178.88): C 50.59, H 5.16, N 10.06; gefunden: C 50.58, H 5.19, N 10.23.

## 6. Experimenteller Teil

3-[(2-Benzyloxy)ethyl]-1-{4-[(E)-3,4-bis{[(tert-butyl dimethylsilyl)oxy]methyl}-6-(trimethylsilyl)hex-3-en-1,5-diin-1-yl]phenyl}-3-ethyltriazen (**70**).

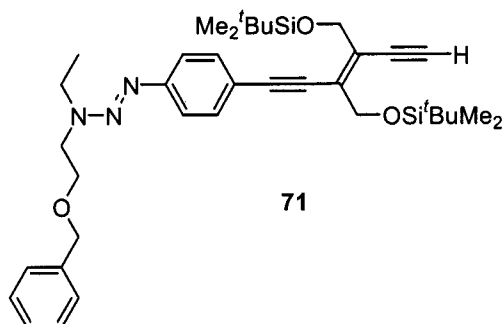


Die Darstellung erfolgte nach **AAV 2**. Die Ansatzgrösse betrug: 0.425 g (1.04 mmol, 1.0 Äquiv.) Triazen **67**; 0.500 g (1.15 mmol, 1.1 Äquiv.) monogeschütztes DEE-Monomer **31**; 0.036 g (0.052 mmol, 5.0 mol%) [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]; 0.020 g (0.104 mmol, 0.1 Äquiv.) CuI; 20 mL Et<sub>3</sub>N. Nach säulenchromatografischer Reinigung des Rohproduktes an Kieselgel (Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1 : 1 → Hexan/EtOAc 10 : 1 → Hexan/EtOAc 5 : 1) wurden 0.665 g (0.93 mmol, 89%) rotes Öl erhalten.

FT-IR (Film): 2951 *s*, 2929 *s*, 2856 *s*, 2133 *w*, 1494 *w*, 1462 *m*, 1428 *m*, 1394 *m*, 1344 *m*, 1251 *s*, 1097 *s*, 931 *w*, 840 *s*. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.13 (*s*, 12 H, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 0.26 (*s*, 9 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 0.98 (*s*, 18 H, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1.31 (*t*, *J* = 7.0, 3 H, CH<sub>3</sub>); 3.77 (*t*, *J* = 5.8, 2 H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O); 3.88 (*q*, *J* = 7.2, 2 H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 3.98 (*t*, *J* = 5.4, 2 H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O); 4.56 (*s*, 2 H, OCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 4.58 (*s*, 2 H, CH<sub>2</sub>OR); 4.59 (*s*, 2 H, CH<sub>2</sub>OR); 7.25–7.50 (*m*, 9 H, arom.). <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): - 5.1; - 0.1; 11.4; 18.4; 25.8; 63.9; 64.2; 73.2; 81.4; 86.6; 102.1; 102.2; 106.4; 119.7; 120.5; 127.6; 127.7; 128.4; 128.7; 131.1; 132.1; 138.0; 150.9. FT-ICR-MALDI-MS (DHB tl): 717.4117 (13, [M]<sup>+</sup>; berechnet für C<sub>40</sub>H<sub>63</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>Si<sub>3</sub><sup>+</sup>: 717.4177); 608.3524 (100, [M - BnOH - H]<sup>+</sup>). EA berechnet für C<sub>40</sub>H<sub>63</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>Si<sub>3</sub> (717.22): C 66.89, H 8.84, N 5.85; gefunden: C 66.94, H 8.67, N 5.60.

## 6. Experimenteller Teil

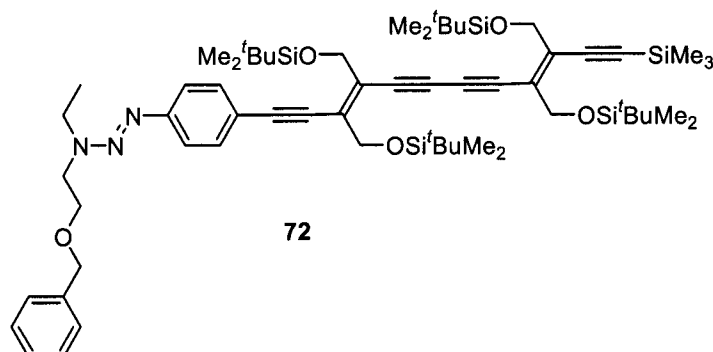
3-[(2-Benzyloxy)ethyl]-1-{4-[(E)-3,4-bis{[(tert-butyl dimethylsilyl)oxy]methyl}hex-3-en-1,5-diin-1-yl]phenyl}-3-ethyltriazen (71).



Die Darstellung erfolgte nach AAV 1. Die Ansatzgrösse betrug: 0.048 g (0.067 mmol, 1.0 Äquiv.) Triazen **70**; 10 mL THF; 10 mL MeOH; 0.5 mL 2 N NaOH-Lösung. Nach Aufarbeitung wurden 0.043 g (0.067 mmol, 100%) gelbes Öl erhalten. FT-IR (CHCl<sub>3</sub>): 3312 *m*, 3289 *w*, 3054 *s*, 2930 *m*, 2856 *m*, 2188 *w*, 1461 *w*, 1422 *w*, 1394 *w*, 1343 *w*, 1256 *s*, 1096 *m*, 841 *m*. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.13 (*s*, 12 H, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 0.94 (*s*, 18 H, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1.29 (*t*, *J* = 7.2, 3 H, CH<sub>3</sub>); 3.54 (*s*, 1 H, C≡CH); 3.75 (*t*, *J* = 5.7, 2 H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O); 3.86 (*q*, *J* = 7.2, 2 H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 3.96 (*t*, *J* = 5.4, 2 H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O); 4.54 (*s*, 2 H, OCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 4.55 (*s*, 2 H, CH<sub>2</sub>OR); 4.56 (*s*, 2 H, CH<sub>2</sub>OR); 7.25–7.45 (*m*, 9 H, arom.). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): – 5.3; 18.3; 25.7; 63.9; 64.0; 73.2; 81.1; 86.2; 88.3; 102.1; 115.0; 119.5; 120.5; 127.5; 127.6; 127.8; 128.4; 132.1; 132.4; 139.3; 151.1. FT-ICR-MALDI-MS (DHB tl): 646.3754 (2, [M]<sup>+</sup>; berechnet für C<sub>37</sub>H<sub>55</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>Si<sub>2</sub><sup>+</sup>: 646.0300); 536.3134 (100, [M – BnOH – H<sub>2</sub>]<sup>+</sup>).

## 6. Experimenteller Teil

3-[(2-Benzyloxy)ethyl]-3-ethyl-1-{4-[(E,E)-3,4,9,10-tetrakis{[(tert-butyl)dimethylsilyl]oxy)methyl}-12-(trimethylsilyl)dodeca-3,9-dien-1,5,7,11-tetraen-1-yl]phenyl}triazen (72).

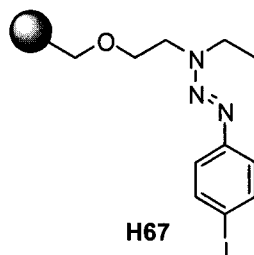


Die Darstellung erfolgte nach AAV 4. Die Ansatzgrösse betrug: 0.036 g (0.050 mmol, 1.0 Äquiv.) Triazen **71**; 0.025 g (0.050 mmol, 1.0 Äquiv.) bromiertes DEE-Monomer **32**; 0.0012 g (0.0014 mmol, 2.8 mol%)  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ ; 0.00025 g (0.0012 mmol, 2.0 mol%) CuI; 0.023 mL (0.126 mmol, 2.80 Äquiv.) PMP; 0.0012 LiI g (0.009 mmol, 0.2 Äquiv.); 3 mL  $\text{C}_6\text{H}_6$ . Nach präparativer DC (Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  1 : 1) wurden 0.030 g (0.028 mmol, 56%) rotbraunes, hochviskoses Öl erhalten.

FT-IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 2956 *s*, 2856 *s*, 2367 *w*, 2133 *w*, 1472 *m*, 1433 *m*, 1389 *m*, 1344 *m*, 1252 *m*, 1100 *s*, 839 *s*.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 0.11 (*s*, 12 H,  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3(\text{CH}_3)_2$ ); 0.13 (*s*, 12 H,  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3(\text{CH}_3)_2$ ); 0.21 (*s*, 9 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ); 0.93 (*s*, 36 H,  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3(\text{CH}_3)_2$ ); 1.28 (*t*,  $J = 7.2$ , 3 H,  $\text{CH}_3$ ); 3.75 (*t*,  $J = 5.7$ , 2 H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ); 3.86 (*q*,  $J = 7.2$ , 2 H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ); 3.96 (*t*,  $J = 5.4$ , 2 H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ); 4.44 (*s*, 2 H,  $\text{CH}_2\text{OR}$ ); 4.49 (*s*, 2 H,  $\text{CH}_2\text{OR}$ ); 4.54 (*s*, 2 H,  $\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ); 4.55 (*s*, 2 H,  $\text{CH}_2\text{OR}$ ); 4.58 (*s*, 2 H,  $\text{CH}_2\text{OR}$ ); 7.25–7.45 (*m*, 9 H, arom.).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): -5.3; -0.3; 10.8; 18.3; 25.8; 63.9; 64.2; 68.1; 73.2; 81.9; 82.6; 85.1; 85.7; 86.9; 101.6; 104.2, 109.2; 119.4; 120.6; 127.6; 127.7; 128.5; 128.9; 129.7; 132.3; 133.1; 133.9; 138.1; 151.3. FT-ICR-MALDI-MS (DHB tl): 1102.6140 (39,  $[M + \text{Na}]^+$ ; berechnet für  $\text{C}_{60}\text{H}_{97}\text{N}_3\text{NaO}_5\text{Si}_5^+$ : 1102.6172); 1079.6144 (41,  $[M]^+$ ; berechnet für  $\text{C}_{60}\text{H}_{97}\text{N}_3\text{O}_5\text{Si}_5^+$ : 1079.6275); 897.4910 (100,  $[M - \text{BnOH} - \text{H}_2]^+$ ).

## 6. Experimenteller Teil

3-Ethyl-3-[(2-hydroxy)ethyl]-1-(4-iodphenyl)triazen; mit Merrifield-Harz verethert  
H67 [213].



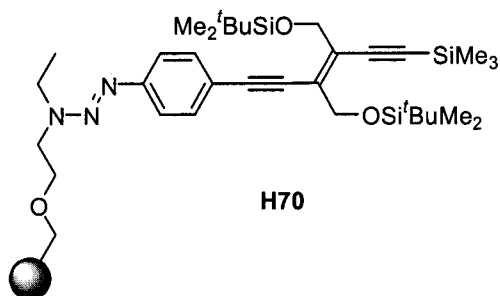
1.684 g (1.57 mmol Cl/g Harz, 1.0 Äquiv.) *Merrifield*-Harz wurde im Stickstoffgegenstrom in ein Schlenkgefäß gefüllt und dreimal im Wechsel evakuiert und wieder mit Stickstoff belüftet. 2.50 g (7.80 mmol, 4.97 Äquiv.) Triazen **68** wurden in 20 mL trockenem THF gelöst und mit einer Kanüle zum Harz überführt. 0.186 g (4.65 mmol, 2.96 Äquiv.) NaH wurde portionsweise addiert, nachdem die Suspension auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt worden war. Nach vollständiger Zugabe wurde zunächst auf Raumtemperatur erwärmt und dann fünf Tage auf  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 10 mL MeOH/H<sub>2</sub>O 1 : 1 abgebrochen, das Harz in eine Glasfilterfritte überführt und mit folgenden Lösungsmitteln gewaschen (je 3 × 100 mL): CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, MeOH, EtOAc, Hexan, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, MeOH. Im Hochvakuum wurde bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es wurden 1.79 g Triazen-substituiertes *Merrifield*-Harz erhalten. Anhand einer Elementaranalyse wurde ein Iodid-Beladungsgrad von 0.57 mmol/g Harz ermittelt.

FT-IR (CCl<sub>4</sub>): 3062 *s*, 3029 *s*, 2928 *s*, 2852 *s*, 1942*w*, 1871 *w*, 1803 *w*, 1602 *s*, 1493 *s*, 1454 *s*, 1369 *m*, 1344 *m*, 1327 *m*, 1179 *m*, 1091 *m*, 1028 *m*, 906 *w*. Gel-Phasen-<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 14.4; 22.8; 31.7; 40.5; 42.0; 42.7; 44.0; 45.5; 46.0; 73.2; 89.3; 122.5, 127.9; 137.7; 145.3; 150.5.



## 6. Experimenteller Teil

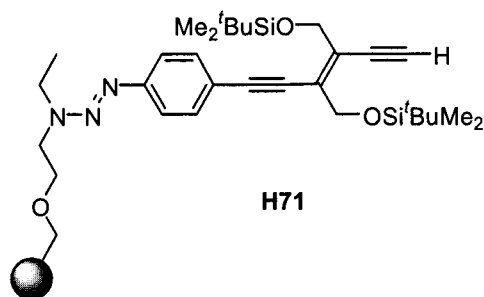
*1-{4-[(E)-3,4-Bis{[(tert-butyl)dimethylsilyl]oxy}methyl]-6-(trimethylsilyl)hex-3-en-1,5-diin-1-yl}phenyl}-3-ethyl-3-[(2-hydroxy)ethyl]triazen; mit Merrifield-Harz verethert **H70** [214].*



Die Darstellung erfolgte nach **AAV 5**. Die Ansatzgrösse betrug: 0.500 g (0.29 mmol I/g Harz, 1.0 Äquiv.) immobilisiertes Triazen **H67**; 0.308 g (0.60 mmol, 2 Äquiv.) monogeschütztes DEE-Monomer **31**; 0.011 g (0.012 mmol, 4.1 mol%)  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ ; 0.0036 g (0.019 mmol, 6.6 mol%) CuI; 0.025 g (0.095 mmol, 0.33 Äquiv.)  $\text{PPh}_3$ ; 6 mL  $\text{Et}_3\text{N}$ . Es wurden 0.516 g Harz mit einem durch Elementaranalyse ermittelten Beladungsgrad von  $\sigma = 0.42$  mmol DEE/g Harz erhalten.

FT-IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3067 w, 3022 m, 2927 s, 2855 m, 2367 w, 2133 w, 1452 s, 1390 m, 1344 m, 1092 m, 1033 w, 928 w.

*1-{4-[(E)-3,4-Bis{[(tert-butyl)dimethylsilyl]oxy}methyl}hex-3-en-1,5-diin-1-yl]phenyl}-3-ethyl-3-[(2-hydroxy)ethyl]triazen; mit Merrifield-Harz verethert **H71** [214].*

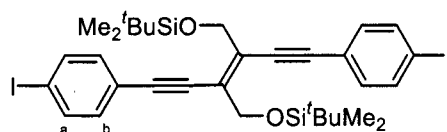


Die Darstellung erfolgte nach **AAV 6**. Die Ansatzgrösse betrug: 0.300 g (0.13 mmol immobilisiertes DEE/g Harz, 1.0 Äquiv.) **H70**; 5 mL THF; 5 mL MeOH; 1 mL 2 N NaOH-Lösung. Es wurden 0.230 g Harz mit einer Beladung von 0.52 mmol entschütztem DEE/g Harz erhalten.

FT-IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3311 m, 3022 w, 2955 m, 2927 m, 2855 m, 1448 s, 1428 m, 1389 m, 1344 m, 1173 w.

## 6. Experimenteller Teil

(E)-3,4-Bis{[(tert-butyl dimethylsilyl)oxy]methyl}-1,6-bis(4-iodphenyl)hex-3-en-1,5-diin (**73a**).

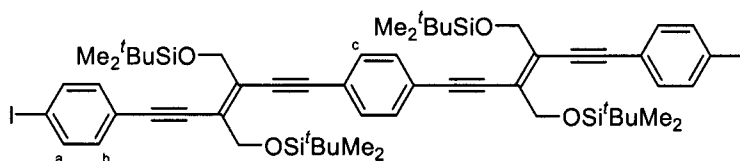


**73a**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV 9**. Die Ansatzgrösse betrug: 1.00 g (0.16 mmol 4-Iodphenyl-substituiertes DEE/g Harz, 1.0 Äquiv.) **H71**; 10 mL MeI. Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatografisch an SiO<sub>2</sub> (Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 2 : 1). Es wurden 0.023 g (0.030 mmol, 19%) eines gelben Feststoffes erhalten.

Smp.: 154–155 °C. UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>): 279 (18200), 316 (27200), 340 (37200), 363 (23800). FT-IR (CHCl<sub>3</sub>): 2958 *s*, 2872 *m*, 1705 *w*, 1647 *w*, 1432 *s*, 1391 *m*, 1362 *m*, 1314 *m*, 1248 *m*, 1232 *s*, 1215 *m*, 1158 *s*, 1120 *m*, 1026 *w*, 861 *m*. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.13 (*s*, 12 H, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 0.93 (*s*, 18 H, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 4.58 (*s*, 4 H, CH<sub>2</sub>OR); 7.17 (*d*, *J* = 8.7, 4 H, arom. (b)); 7.68 (*d*, *J* = 8.7, 4 H, arom. (a)). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): - 5.2; 18.3; 25.8; 64.0; 88.2; 94.5; 100.2; 122.8; 129.8; 132.9; 137.7. FT-ICR-MALDI-MS (DHB tl): 791.0708 (9, [M + Na]<sup>+</sup>; berechnet für C<sub>32</sub>H<sub>42</sub>I<sub>2</sub>NaO<sub>2</sub>Si<sub>2</sub><sup>+</sup>: 791.0711); 768.0758 (22, [M]<sup>+</sup>; berechnet für C<sub>32</sub>H<sub>42</sub>I<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>2</sub><sup>+</sup>: 768.0813); 753.0613 (11, [M - Me]<sup>+</sup>); 711.0112 (25, [M - <sup>t</sup>Bu]<sup>+</sup>). EA berechnet für C<sub>32</sub>H<sub>42</sub>I<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (768.66): C 50.00, H 5.51; gefunden: C 50.11, H 5.51.

1,4-Bis((E)-3,4-bis{[(tert-butyl dimethylsilyl)oxy]methyl}-6-(4-iodphenyl)hex-3-en-1,5-diin-1-yl)benzol (**73b**).



**73b**

Die Darstellung erfolgte nach **AAV 9**. Die Ansatzgrösse betrug: 1.00 g (0.16 mmol Phenyl-quervernetzte DEE-Moleküle/g Harz, 1.0 Äquiv.) **H71**; 10 mL MeI. Die Reinigung des Produktes erfolgte säulenchromatografisch an SiO<sub>2</sub> (Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 2 : 1). Es wurden 0.052 g (0.043 mmol, 27%) eines gelben Feststoffes erhalten.

Smp.: 224–226 °C. UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>): 257 (24400), 289 (22500), 336 (44500), 372 (60300). FT-IR (CHCl<sub>3</sub>): 3008 *s*, 2975 *m*, 2924 *w*, 2896 *w*, 2857 *w*, 2431 *w*, 2397 *m*,

## 6. Experimenteller Teil

1698 w, 1652 w, 1600 m, 1516 w, 1508 w, 1471 w, 1443 w, 1415 w, 1244 m, 1046 m, 928 m, 872 m, 836 m.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 0.15 (s, 24 H,  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3(\text{CH}_3)_2$ ); 0.94 (s, 36 H,  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3(\text{CH}_3)_2$ ); 4.61 (s, 8 H,  $\text{CH}_2\text{OR}$ ); 7.18 (d,  $J = 8.4$ , 4 H, arom. (b)); 7.42 (s, 4 H, arom. (c)); 7.69 (d,  $J = 8.4$ , 4 H, arom. (a)).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): -5.2; 18.3; 25.8; 64.0; 64.1; 88.3; 89.0; 94.5; 100.2; 100.9; 122.8; 123.4; 129.8; 129.9; 131.5; 132.9; 137.7. FT-ICR-MALDI-MS (DHB tl): 1229.3074 (29,  $[M + \text{Na}]^+$ ; berechnet für  $\text{C}_{58}\text{H}_{80}\text{I}_2\text{NaO}_4\text{Si}_4^+$ : 1229.31201); 1206.3191 (83,  $[M]^+$ ; berechnet für  $\text{C}_{58}\text{H}_{80}\text{I}_2\text{O}_4\text{Si}_4^+$ : 1206.3223); 1205.3175 (100,  $[M - \text{H}]^+$ ; berechnet für  $\text{C}_{58}\text{H}_{79}\text{I}_2\text{O}_4\text{Si}_4^+$ : 1205.3145).

### Generelle Verfahren zur Darstellung der Oligo(phenyltriacetylen)e 74a-c

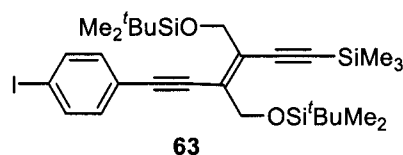
#### a) Unidirektionaler, schrittweiser Längenzuwachs (A)

Auf die Funktionalisierung des Merrifield-Harzes mit dem monogeschützten DEE-Monomer **31** analog **AAV 5** folgen sich wiederholende Sequenzen aus **AAV 6** und **AAV 7**, bis das gewünschte Harz-gebundene Oligomer synthetisiert ist. Abschliessend wird dieses analog **AAV 9** abgespalten und einer säulenchromatografischen Reinigung an Kieselgel unterzogen.

#### b) Unidirektionaler, iterativ divergent/konvergenter Längenzuwachs (B)

Auf die Funktionalisierung des Merrifield-Harzes mit dem monogeschützten DEE-Monomer **31** analog **AAV 5** folgt eine Reaktionssequenz aus **AAV 6**, **AAV 7** und **AAV 9**. Die so erhaltene Verbindung wird säulenchromatografisch an Kieselgel gereinigt und steht so einer weiteren Sequenz aus **AAV 6**, **AAV 7** und **AAV 9** zur Verfügung.

(E)-3,4-Bis{[(tert-butyl dimethylsilyl)oxy]methyl}-1-(4-iodphenyl)-6-trimethylsilylhex-3-en-1,5-diin (**63**).



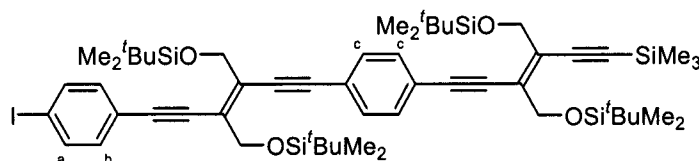
Die Darstellung erfolgte nach **AAV 9**. Die Ansatzgrösse betrug: 0.500 g (0.085 mmol, immobilisiertes DEE/g Harz, 1.0 Äquiv.) **H71**; 5 mL MeI. Nach

## 6. Experimenteller Teil

säulenchromatografischer Reinigung des Rohproduktes an Kieselgel (Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 2 : 1) wurden 0.045 g (0.07 mmol, 83%) eines farblosen Feststoffes erhalten.

Smp.: 51 °C. UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>): 253 (14100), 317 (47800), 337 (41100). FT-IR (CHCl<sub>3</sub>): 3013 *m*, 2957 *m*, 2924 *m*, 2857 *m*, 2135 *w*, 1599 *w*, 1499 *w*, 1489 *w*, 1388 *w*, 1252 *m*, 1222 *s*. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.11 (*s*, 12 H, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 0.22 (*s*, 9 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 0.93 (*s*, 18 H, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 4.49 (*s*, 2 H, CH<sub>2</sub>OR); 4.54 (*s*, 2 H, CH<sub>2</sub>OR); 7.15 (*d*, *J* = 8.4, 2 H, arom.); 7.72 (*d*, *J* = 8.4, 2 H, arom.). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): - 5.3; - 0.3; 18.2; 25.8; 63.9; 64.0; 88.0; 94.5; 100.1; 101.8; 107.2; 122.8; 129.9; 130.5; 132.9; 137.6. FT-ICR-MALDI-MS (DHB *tl*): 661.1825 (24, [M + Na]<sup>+</sup>; berechnet für C<sub>29</sub>H<sub>47</sub>INaO<sub>2</sub>Si<sub>3</sub><sup>+</sup>: 661.1826); 638.1867 (46, [M]<sup>+</sup>; berechnet für C<sub>29</sub>H<sub>47</sub>IO<sub>2</sub>Si<sub>3</sub><sup>+</sup>: 638.1928); 637.1841 (100, [M - H]<sup>+</sup>); 581.1235 ([M - 'Bu]<sup>+</sup>). EA berechnet für C<sub>29</sub>H<sub>47</sub>IO<sub>2</sub>Si<sub>3</sub> (638.85): C 54.52, H 7.42; gefunden: C 55.07, H 7.80.

*1-((E)-3,4-Bis{[(tert-butyl dimethylsilyl)oxy]methyl}-6-(4-iodphenyl)hex-3-en-1,5-diin-1-yl)-4-((E)-3,4-bis{[(tert-butyl dimethylsilyl)oxy]methyl}-6-(trimethylsilyl)hex-3-en-1,5-diin-1-yl)benzol (74a).*



74a

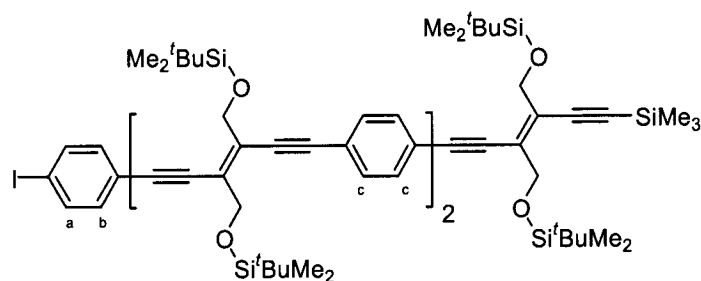
Die Darstellung erfolgte nach AAV 9. Die Ansatzgrösse betrug: 0.800 g (0.12 mmol, immobilisiertes, substituiertes DEE/g Harz, 1.0 Äquiv.) H71; 10 mL MeI. Nach säulenchromatografischer Reinigung des Rohproduktes an Kieselgel (Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 2 : 1) wurden 0.106 g (0.098 mmol, 82%) eines gelben Feststoffes erhalten.

Smp.: 179–180 °C. UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>): 273 (18900), 321 (37000), 360 (54200). FT-IR (CCl<sub>4</sub>): 2952 *m*, 2928 *m*, 2925 *w*, 2857 *m*, 2129 *w*, 1504 *w*, 1481 *w*, 1471 *w*, 1465 *w*, 1387 *w*, 1359 *w*, 1251 *m*, 1101 *m*, 1006 *w*, 928 *w*, 838 *s*. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.12 (*s*, 12 H, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 0.14 (*s*, 12 H, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 0.22 (*s*, 9 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 0.93 (*s*, 36 H, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 4.51 (*s*, 2 H, CH<sub>2</sub>OR); 4.54 (*s*, 2 H, CH<sub>2</sub>OR); 4.59 (*s*, 2 H, CH<sub>2</sub>OR); 4.61 (*s*, 2 H, CH<sub>2</sub>OR); 7.16 (*d*, *J* = 8.4, 2 H, arom. (b)); 7.40 (*s*, 4 H, arom. (c)); 7.68 (*d*, *J* = 8.4, 2 H, arom. (a)). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): - 4.9; 0.0; 18.5; 26.2; 63.9; 64.1; 64.2; 88.2; 88.7; 88.8; 94.5; 100.1; 100.7;

## 6. Experimenteller Teil

100.8; 101.8; 107.1; 122.6; 123.1; 123.2; 129.6; 129.7; 130.3; 131.2; 132.7, 137.5. FT-ICR-MALDI-MS (DHB tl): 1099.4236 (100,  $[M + Na]^+$ ; berechnet für  $C_{55}H_{85}INaO_4Si_5^+$ : 1099.4237); 1076.4361 (17,  $[M]^+$ ; berechnet für  $C_{55}H_{85}IO_4Si_5^+$ : 1076.4339); 1019.3694 (32,  $[M - 'Bu]^+$ ). EA berechnet für  $C_{55}H_{85}IO_4Si_5$  (1077.61): C 61.30, H 7.95; gefunden: C 61.51, H 7.93.

(E)-3,4-Bis{[(tert-butyl dimethylsilyl)oxy]methyl}-1-[4-((E)-3,4-bis{[(tert-butyl dimethylsilyl)oxy]methyl}-6-(4-iodphenyl)hex-3-en-1,5-diin-1-yl)phenyl]-6-[4-((E)-3,4-bis{[(tert-butyl dimethylsilyl)oxy]methyl}-6-(trimethylsilyl)hex-3-en-1,5-diin-1-yl)phenyl]hex-3-en-1,5-diin (**74b**).



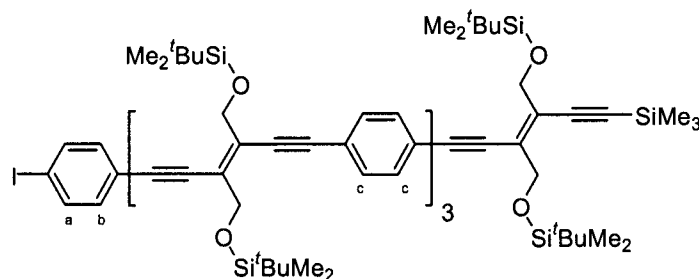
**74b**

Die Darstellung erfolgte nach AAV 9. Die Ansatzgrösse betrug: 1.300 g (0.17 mmol, immobilisiertes, substituiertes DEE/g Harz, 1.0 Äquiv.) **H71**; 13 mL MeI. Nach säulenchromatografischer Reinigung des Rohproduktes an Kieselgel (Hexan/ $CH_2Cl_2$  2 : 1) wurden 0.144 g (0.095 mmol, 56%) eines gelben Feststoffes erhalten.

Smp.: 230–231 °C. UV/Vis ( $CHCl_3$ ): 283 (25400), 309 (sh, 36200), 381 (97800). FT-IR ( $CCl_4$ ): 3005 *s*, 2973 *m*, 2927 *w*, 2890 *w*, 2853 *w*, 2433 *w*, 2396 *m*, 1600 *m*, 1510 *w*, 1443 *w*, 1253 *m*, 1138 *w*, 1043 *m*, 931 *m*, 836 *m*.  $^1H$ -NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ): 0.11 (*s*, 12 H,  $SiC(CH_3)_3(CH_3)_2$ ); 0.13 (*s*, 24 H,  $SiC(CH_3)_3(CH_3)_2$ ); 0.21 (*s*, 9 H,  $Si(CH_3)_3$ ); 0.92 (*s*, 54 H,  $SiC(CH_3)_3(CH_3)_2$ ); 4.50 (*s*, 2 H,  $CH_2OR$ ); 4.53 (*s*, 2 H,  $CH_2OR$ ); 4.59 (*s* br, 8 H,  $CH_2OR$ ); 7.15 (*d*,  $J = 8.1$ , 2 H, arom. (b)); 7.39 (*m*, 4 H, arom. (c)), 7.40 (*m*, 4 H, arom. (c)); 7.67 (*d*,  $J = 8.1$ , 2 H, arom. (a)).  $^{13}C$ -NMR (75 MHz,  $CDCl_3$ ): - 5.0; - 0.2; 18.6; 25.9; 63.9; 64.1; 88.3; 88.7; 88.8; 94.5; 100.2; 100.8; 100.9; 101.0; 101.8 107.2; 122.6; 123.2; 123.3; 128.7; 129.8; 130.5; 130.9; 131.4; 132.4; 132.8, 137.6. FT-ICR-MALDI-MS (DHB tl): 1537.6630 (77,  $[M + Na]^+$ ; berechnet für  $C_{81}H_{123}INaO_6Si_7^+$ : 1537.6647); 1514.6686 (44,  $[M]^+$ ; berechnet für  $C_{81}H_{123}IO_6Si_7^+$ : 1514.6749); 1457.6062 (6,  $[M - 'Bu]^+$ ). EA berechnet für  $C_{81}H_{123}IO_6Si_7$  (1516.37): C 64.16, H 8.18; gefunden: C 64.31, H 7.99.

## 6. Experimenteller Teil

1-*{(E)-3,4-bis{[(tert-butyl dimethylsilyl)oxy]methyl}-6-[4-((E)-3,4-bis{[(tert-butyl dimethylsilyl)oxy]methyl}-6-(4-iodophenyl)hex-3-en-1,5-diin-1-yl)phenyl]hex-3-en-1,5-diin-1-yl}-4-((E)-3,4-bis{[(tert-butyl dimethylsilyl)oxy]methyl}-6-[4-((E)-3,4-bis{[(tert-butyl dimethylsilyl)oxy]methyl}-6-(trimethylsilyl)hex-3-en-1,5-diin-1-yl)phenyl]hex-3-en-1,5-diin-1-yl)benzol (74c).*



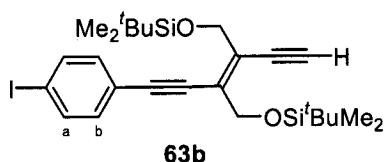
74c

Die Darstellung erfolgte nach AAV 9. Die Ansatzgrösse betrug: 0.830 g (0.099 mmol, immobilisiertes, substituiertes DEE/g Harz, 1.0 Äquiv.) H71; 10 mL MeI. Nach säulenchromatografischer Reinigung des Rohproduktes an Kieselgel (Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 2 : 1 → 0 : 1) wurden 0.070 g (0.036 mmol, 36%) eines gelben Feststoffes erhalten.

Smp.: > 240 °C (Zersetzung). UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>): 384 (122000). FT-IR (CCl<sub>4</sub>): 3009 *s*, 2973 *m*, 2928 *w*, 2854 *w*, 2431 *w*, 2394 *m*, 1600 *m*, 1517 *w*, 1445 *w*, 1332 *w*, 1253 *m*, 1140 *w*, 1045 *m*, 1029 *w*, 965 *w*, 929 *m*, 875 *w*, 836 *m*. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.12–0.16 (48 H, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 0.21 (*s*, 9 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 0.92–0.95 (72 H, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 4.51 (*s*, 2 H, CH<sub>2</sub>OR); 4.54 (*s*, 2 H, CH<sub>2</sub>OR); 4.59–4.63 (12 H, CH<sub>2</sub>OR); 7.17 (*d*, *J* = 8.4, 2 H, arom. (b)); 7.40–7.42 (*m*, 12 H, arom. (c)); 7.68 (*d*, *J* = 8.4, 2 H, arom. (a)). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): – 5.1; – 0.2; 18.3; 25.9; 63.7; 63.9; 88.0; 88.5; 88.7; 88.8; 94.2; 100.0; 100.5; 100.6; 100.7; 101.6; 106.9; 122.4; 123.0; 123.3; 128.5; 129.5; 130.1; 130.5; 131.1; 132.1; 132.5, 137.3. FT-ICR-MALDI-MS (DCTB mix): 1976.9069 (100, [*M* + H + Na]<sup>+</sup>; berechnet für C<sub>107</sub>H<sub>162</sub>INaO<sub>8</sub>Si<sub>9</sub><sup>+</sup>: 1976.9316); 1895.8357 (37, [*M* – <sup>t</sup>Bu]<sup>+</sup>). EA berechnet für C<sub>107</sub>H<sub>161</sub>IO<sub>8</sub>Si<sub>9</sub> (1955.12): C 65.73, H 8.30; gefunden: C 65.77, H 8.29.

## 6. Experimenteller Teil

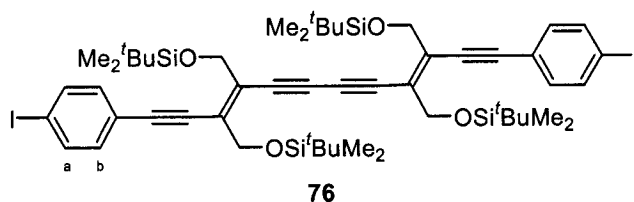
(E)-3,4-Bis{[(tert-butyl dimethylsilyl)oxy]methyl}-1-(4-iodphenyl)hex-3-en-1,5-din (63b).



Die Darstellung erfolgte nach AAV 1. Die Ansatzgrösse betrug: 0.120 g (0.188 mmol, 1.0 Äquiv.) DEE-Derivat **63**; 40 mL THF; 40 mL MeOH; 1.0 mL 2 N NaOH-Lösung. Nach Aufarbeitung wurden 0.091 g (0.160 mmol, 85%) eines farblosen Feststoffes erhalten.

Smp.: 119–120 °C. FT-IR (CCl<sub>4</sub>): 3308 w, 2955 s, 2929 s, 2856 m, 1712 m, 1583 w, 1471 m, 1389 w, 1253 s, 1057 m, 1005 m. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0.11 (12 H, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 0.92 (18 H, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 3.56 (s, 1 H, C≡CH); 4.52 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>OR); 4.53 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>OR); 7.16 (d, J = 8.4, 2 H, arom. (b)); 7.67 (d, J = 8.4, 2 H, arom. (a)). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): -5.0; 18.4; 25.9; 63.8; 64.0; 80.5; 87.6; 90.0; 94.6; 100.0; 122.5; 131.3; 132.4; 133.5; 137.3. FT-ICR-MALDI-MS (DHB tl): 589.1421 (100, [M + Na]<sup>+</sup>; berechnet für C<sub>26</sub>H<sub>39</sub>INaO<sub>2</sub>Si<sub>2</sub><sup>+</sup>: 589.1431). EA berechnet für C<sub>26</sub>H<sub>39</sub>IO<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (566.67): C 55.11, H 6.94; gefunden: C 55.28, H 6.78.

(E,E)-3,4,9,10-Tetrakis{[(tert-butyl dimethylsilyl)oxy]methyl}-1,12-bis(4-iodphenyl)-dodeca-3,9-dien-1,5,7,11-tetraen (76).



Zu einer Lösung aus 0.091 g (0.16 mmol, 1.0 Äquiv.) DEE-Derivat **63b** in 40 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurden 0.6 mL Hay-Katalysator-Lösung (0.16 g TMEDA, 0.13 g CuCl, 4.5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) hinzugegeben und 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach einer adsorptiven Filtration an Kieselgel (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) wurde am Rotationsverdampfer eingengt und säulenchromatografisch an Kieselgel (Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 2 : 1 → Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 0 : 1) gereinigt. Es wurden 0.035 g (0.031 mmol, 19%) eines gelben Feststoffes erhalten.

Smp.: 166–168 °C. UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>): 256 (26900), 366 (57100), 379 (sh, 55800), 408 (sh, 37100). FT-IR (CCl<sub>4</sub>): 2952 s, 2925 s, 2885 m, 2857 s, 2358 m, 1482 m,

## 6. Experimenteller Teil

---

1471 *m*, 1459 *w*, 1359 *w*, 1256 *m*, 1099 *m*, 1024 *w*, 1008 *m*, 906 *s*, 836 *s*.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 0.12 (*s*, 24 H,  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3(\text{CH}_3)_2$ ); 0.93 (*s*, 36 H,  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3(\text{CH}_3)_2$ ); 4.52 (*s*, 2 H,  $\text{CH}_2\text{OR}$ ); 4.54 (*s*, 2 H,  $\text{CH}_2\text{OR}$ ); 7.16 (*d*,  $J = 8.4$ , 2 H, arom. (b)); 7.68 (*d*,  $J = 8.4$ , 2 H, arom. (a)).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): -4.9; 18.5; 25.9; 63.9; 64.0; 82.4; 85.9; 88.0; 94.7; 102.0; 122.3; 128.7; 132.7; 133.1, 137.5. FT-ICR-MALDI-MS (DCTB mix): 1153.2789 (100,  $[M + \text{Na}]^+$ ; berechnet für  $\text{C}_{52}\text{H}_{76}\text{INaO}_4\text{Si}_4^+$ : 1153.2808); 1130.2777 (18,  $[M]^+$ ; berechnet für  $\text{C}_{52}\text{H}_{76}\text{O}_4\text{Si}_4\text{I}^+$ : 1130.2910); 1073.2084 (17,  $[M - \text{tBu}]^+$ ). EA berechnet für  $\text{C}_{52}\text{H}_{76}\text{I}_2\text{O}_4\text{Si}_4$  (1131.32): C 55.21, H 6.77; gefunden: C 55.04, H 6.84.



**Seite Leer /  
Blank leaf**

---

## **7. Literaturverzeichnis**

---

Seite Leer /  
Blank leaf

## 7. Literaturverzeichnis

---

- [1] H. Staudinger, *Prix Nobel 1954*, 115-138, *Macromolecular Chemistry (Nobel Lecture)*.
- [2] H. Beyer, W. Walter, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, S. Hirzel Verlag, Stuttgart 1991.
- [3] K. Ziegler, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 545-553, *Folgen und Werdegang einer Erfindung (Nobel Vortrag)*.
- [4] G. Natta, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 553-566, *Von der stereospezifischen Polymerisation zur asymmetrischen Synthese von Makromolekülen (Nobel Vortrag)*.
- [5] P. J. Flory, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 787-797, *Die Konformation linearer Makromoleküle (Nobel Vortrag)*.
- [6] C. K. Chiang, C. R. Fincher, W. Y. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* **1977**, 39, *Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene*.
- [7] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 578-580, *Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>*.
- [8] C. K. Chiang, M. A. Druy, S. C. Gau, A. J. Heeger, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, Y. W. Park, H. Shirakawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 1013-1015, *Synthesis of Highly Conducting Films of Derivatives of Polyacetylenes*.
- [9] H. Shirakawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2575-2581, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2642-2648, *The Discovery of Polyacetylene Film: The Dawning of an Era of Conducting Polymers (Nobel Lecture)*.
- [10] A. G. MacDiarmid, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2581-2590, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2649-2659, *Synthetic Metals: A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture)*.
- [11] A. J. Heeger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2591-2611, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2660-2682, *Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials (Nobel Lecture)*.
- [12] H. Tomozawa, D. Braun, S. Philips, A. J. Heeger, H. Kroemer, *Synth. Met.* **1987**, 22, 63-69, *Metal-Polymer Schottky Barriers on Cast Films of Soluble Poly(3-alkylthiophenes)*.

- [13] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. MacKay, R. H. Friend, P. L. Burn, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, *347*, 539-541, *Light-Emitting Diodes Based on Conjugated Polymers*.
- [14] A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 402-428, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 416-433, *Electroluminescent Conjugated Polymers - Seeing Polymers in a New Light*.
- [15] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. D. Santos, J. L. Brédas, M. Lögdlund, W. R. Salaneck, *Nature* **1999**, *397*, 121-128, *Electroluminescence in Conjugated Polymers*.
- [16] M. Gross, D. C. Müller, H.-G. Nothofer, U. Scherf, D. Neher, C. Bräuchle, K. Meerholz, *Nature* **2000**, *405*, 661-665, *Improving the Performance of Doped  $\pi$ -Conjugated Polymers for Use in Organic Light-Emitting Diodes*.
- [17] H. Meier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 1399-1420, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1425-1466, *The Photochemistry of Stilbenoid Compounds and Their Role in Materials Technology*.
- [18] D. K. Das-Gupta, *Piezoelectric and Pyroelectric Materials*, in *Introduction to Molecular Electronics*, M. C. Petty, M. R. Bryce, D. Bloor (Hrsg.), Edward Arnold, London 1995, 47-71.
- [19] R. O. Loutfy, A.-M. Hor, C.-K. Hsiao, G. Baranyi, P. Katzmaier, *Pure Appl. Chem.* **1998**, *60*, 1047-1054, *Organic Photoconductive Materials*.
- [20] L. Feringa, W. F. Jager, B. d. Lange, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 8267-8310, *Organic Materials for Reversible Optical Data Storage*.
- [21] G. H. W. Buning, *Organic Materials in Photonics*, in *Organic Materials in Optical Data Storage*, G. Zerbi (Hrsg.), Elsevier, Amsterdam 1993, 367-397.
- [22] G. Kämpf, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 1179-1190, *Polymere als Träger und Speicher von Informationen*.
- [23] A. Aviram, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5687-5692, *Molecules for Memory, Logic and Amplifications*.
- [24] J.-M. Lehn, *Switching Devices and Signals. Semio-Chemistry*, in *Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspectives.*, J.-M. Lehn (Hrsg.), VCH, Weinheim 1995, 124-138.

- [25] K. Lösch, *Macromol. Symp.* **1995**, *100*, 65-69, *Optical Polymers for Telecom Applications*.
- [26] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, *Science* **1995**, *270*, 1789-1791, *Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions*.
- [27] A. J. Heeger, J. Long, *Optics & Photonic News* **1996**, *7*, 24-30, *Opto-Electronic Devices Fabricated from Semiconducting Polymers*.
- [28] H. S. Nalwa, *Organic Materials for Third-Order Nonlinear Optics*, in *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers.*, H. S. Nalwa, S. Miyata (Hrsg.), CRC Press, New York 1997, 611-797.
- [29] S. R. Marder, B. Kippelen, A. K.-Y. Jen, N. Peyghambarian, *Nature* **1997**, *388*, 845-851, *Design and Synthesis of Chromophores and Polymers for Electro-Optic and Photorefractive Applications*.
- [30] D. Neher, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 691-702, *Substituted Rigid Rod-Like Polymers: Building Blocks for Photonic Devices*.
- [31] G. Y. Tseng, J. C. Ellenbogen, *Science* **2001**, *294*, 1293-1294, *Nanotechnology: Toward Nanocomputers*.
- [32] Y. Huang, X. F. Duan, Y. Cui, L. J. Lauhon, K.-H. Kim, C. M. Lieber, *Science* **2001**, *294*, 1313-1317, *Logic Gates and Computation from Assembled Nanowire Building Blocks*.
- [33] A. Bachthold, P. Hadley, T. Nakanishi, C. Dekker, *Science* **2001**, *294*, 1317-1320, *Logic Circuits with Carbon Nanotube Transistors*.
- [34] R. F. Service, *Science* **1997**, *277*, 474-475, *High-Speed Materials Design*.
- [35] C. Joachim, J. K. Gimzewski, A. Aviram, *Nature* **2000**, *408*, 541-548, *Electronics Using Hybrid-Molecular and Mono-Molecular Devices*.
- [36] R. F. Service, *Science* **2001**, *294*, 2442-2443, *Molecules Get Wired*.
- [37] T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds, *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker, New York 1998.
- [38] H. E. Katz, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 369-376, *Organic Molecular Solids as Thin Film Transistor Semiconductors*.
- [39] F. Garnier, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 209-215, *Organic-Based Electronics à la carte*.

## 7. Literaturverzeichnis

---

- [40] J. M. Tour, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 537-553, *Conjugated Macromolecules of Precise Length and Constitution. Organic Synthesis for the Construction of Nanoarchitectures.*
- [41] H. S. Nalwa, *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, Vol. 1-4*, Wiley, Chichester 1997.
- [42] R. E. Martin, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1350-1377, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1440-1469, *Linear Monodisperse  $\pi$ -Conjugated Oligomers: Model Compounds for Polymers and More.*
- [43] P. F. Schwab, M. D. Levin, J. Michl, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1863-1933, *Molecular Rods. 1. Simple Axial Rods.*
- [44] U. H. F. Bunz, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1605-1644, *Poly(aryleneethynylene)s: Syntheses, Properties, Structures, and Applications.*
- [45] *Electronic Materials: The Oligomer Approach*, K. Müllen, G. Wegner (Hrsg.), Wiley-VCH, Weinheim 1998.
- [46] D. Bloor, *Molecular Electronics: Science and Technology for Today and Tomorrow*, in *Introduction to Molecular Electronics*, M. C. Petty, M. R. Bryce, D. Bloor (Hrsg.), Edward Arnold, London 1995, 1-28.
- [47] *Molecular Electronics: Science and Technology*, A. Aviram, M. Ratner (Hrsg.), Annual of New York Academy of Science, Vol. 852, The New York Academy of Science, New York 1998.
- [48] D. Goldhaber-Gordon, M. S. Montemerlo, J. C. Love, G. J. Opiteck, J. C. Ellenbogen, *Proc. IEEE* **1997**, *85*, 521-540, *Overview of Nanoelectronic Devices.*
- [49] C. J. Muller, B. J. Vleeming, M. A. Reed, J. J. S. Lamba, R. Hara, L. Jones, II., J. M. Tour, *Nanotechnology* **1996**, *7*, 409-411, *Atomic Probes: A Search for Conduction through a Single Molecule.*
- [50] D. D. C. Bradley, *Chem. Brit.* **1991**, 719-723, *Molecular Electronics - Aspects of the Physics.*
- [51] P. Seta, E. Bienvenue, *Photoinduced Electron Transfer in Supramolecular Wires Incorporated in Ultrathin Artificial Membranes*, in *Molecular Electronics and Molecular Electronic Devices*, K. Sienicki (Hrsg.), CRC, New York 1994, 59-78.

- [52] M. Magoga, C. Joachim, *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, 4722-4729, *Conductance and Transparency of Long Molecular Wires*.
- [53] C. Joachim, J. F. Vinuesa, *Europhys. Lett.* **1996**, *33*, 635-640, *Length Dependence of the Electronic Transparency (Conductance) of a Molecular Wire*.
- [54] V. Mujica, M. Kemp, A. Roitberg, M. Ratner, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 7296-7305, *Current-Voltage Characteristics of Molecular Wires*.
- [55] J. L. Brédas, *Synth. Met.* **1997**, *84*, 3-10, *Electronic Structure and Optical Properties of Conducting and Semiconducting Conjugated Oligomers and Polymers: An Overview of the Quantum-Mechanical Approaches*.
- [56] J. L. Brédas, J. Cornil, D. Beljonne, D. A. D. Santos, Z. Shuai, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 267-276, *Excited-State Electronic Structure of Conjugated Oligomers and Polymers: A Quantum-Chemical Approach to Optical Phenomena*.
- [57] Y. Karzazi, J. Cornil, J. L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10076-10084, *Negative Differential Resistance Behaviour in Conjugated Molecular Wires Incorporating Spacers: A Quantum-Chemical Description*.
- [58] J. Cornil, Y. Karzazi, J. L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3516-3517, *Negative Differential Resistance in Phenylene Ethynylene Oligomers*.
- [59] K. Müllen, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 89-96, *Extended  $\pi$ -Systems in Conjugated Oligomers and Polymers: the Longer, the Better?*
- [60] D. L. Pearson, J. M. Tour, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1376-1387, *Rapid Synthesis of Oligo(2,5-thiophene ethynylene)s with Thioester Termini: Potential Molecular Scale Wires with Alligator Clips*.
- [61] M. D. Ward, *Chem. Ind.* **1996**, *15*, 568-573, *Current Developments in Molecular Wires*.
- [62] Y. Geerts, G. Klärner, K. Müllen, *Hydrocarbon Oligomers*, in *Electronic Materials: The Oligomer Approach.*, K. Müllen, G. Wegner (Hrsg.), Wiley-VCH, Weinheim 1998, 1-103.
- [63] I. Bidd, D. J. Kelly, P. M. Ottley, O. I. Paynter, D. J. Simmonds, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1983**, 1369-1372, *Studies on the Synthesis of Linear Aliphatic Compounds. Part 1. Convenient Syntheses of Bifunctional C12-Acyclic Compounds from Cyclododecanone*.



- [64] E. Igner, O. I. Paynter, D. J. Simmonds, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1987**, 2447-2454, *Studies on the Synthesis of Linear Aliphatic Compounds. Part 2. The Realization of a Strategy for Repeated Molecular Doubling.*
- [65] J. Zhang, J. S. Moore, Z. Xu, R. A. Aguirre, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2273-2274, *Nanoarchitectures. 1. Controlled Synthesis of Phenylacetylene Sequences.*
- [66] Z. Xu, J. S. Moore, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 1354-1357, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1394-1396, *Stiff Dendritic Macromolecules. 3. Rapid Formation of Large Phenylacetylene Dendrimers with Molecular Diameters up to 12.5 Nanometers.*
- [67] J. S. Schumm, D. L. Pearson, J. M. Tour, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 1360-1363, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1445-1448, *Synthesis of Linear Conjugated Oligomers with an Iterative Divergent/Convergent Method to the Doubling of Monomer Purity: Rapid Access to a 128-Å Length Potentially Conductive Molecular Wire.*
- [68] C. Cai, A. Vasella, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 732-757, 58. *Oligosaccharides Analogues of Polysaccharides. Part 3. A New Protecting Group for Alkynes: Orthogonally Protected Dialkynes.*
- [69] C. Cai, A. Vasella, *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 255-268, 25. *Oligosaccharide Analogues of Polysaccharides. Part 6. Orthogonal Protecting/Activating Groups in an Improved Binominal Synthesis of 'Acetyleno-oligosaccharides'.*
- [70] L. Jones, II., J. S. Schumm, J. M. Tour, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1388-1410, *Rapid Solution and Solid Phase Synthesis of Oligo(1,4-phenylene ethynylene)s with Thioester Termini: Molecular Scale Wires with Alligator Clips. Derivation of Iterative Reaction Efficiencies on a Polymer Support.*
- [71] J. Anthony, C. Boudon, F. Diederich, J.-P. Gisselbrecht, V. Gramlich, M. Gross, M. Hobi, P. Seiler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 763-766, *Angew. Chem.* **1994**, *104*, 794-798, *Stable Soluble Conjugated Carbon Rods with a Persilylethynylated Polytriacetylene Backbone.*
- [72] R. E. Martin, U. Gubler, C. Boudon, V. Gramlich, C. Bosshard, J.-P. Gisselbrecht, P. Günter, M. Gross, F. Diederich, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1505-1512, *Poly(triacetylene) Oligomers: Synthesis, Characterisation, and*

- Estimation of the Effective Conjugation Length by Electrochemical, UV/VIS and Nonlinear Optical Methods.*
- [73] R. E. Martin, T. Mäder, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 817-821, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 834-838, *Monodisperse Poly(triacetylene) Rods: Synthesis of a 11.9 nm Long Molecular Wire and Direct Determination of the Effective Conjugation Length by UV/VIS and Raman Spectroscopies.*
- [74] M. J. Edelmann, M. A. Estermann, V. Gramlich, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 473-480, *Poly(triacetylene) Oligomers: Conformational Analysis by X-Ray Crystallography and Synthesis of a 17.8-nm-Long Monodisperse 24-mer.*
- [75] L. Groenendaal, H. W. I. Peerlings, J. L. J. v. Dongen, E. E. Havinga, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer, *Macromolecules* **1995**, *28*, 116-123, *Well-Defined Oligo(pyrrole-2,5-diyl)s by the Ullmann Reaction.*
- [76] M. Altmann, V. Enkelmann, F. Beer, U. H. F. Bunz, *Organometallics* **1996**, *15*, 394-399, *Synthesis of Linear Oligomers of [1,3-Diethynyl-2,4-bis(trimethylsilyl)cyclobutadiene]cyclopentadienylcobalt: Dimer to Nonamer.*
- [77] L. S. Hegedus, *Transition Metals in the Synthesis of Complex Organic Molecules*, University Science Books, Mill Valley 1994.
- [78] *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, F. Diederich, P. J. Stang (Hrsg.), Wiley-VCH, Weinheim 1998.
- [79] P. Siemsen, R. C. Livingston, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2632-2657, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2740-2767, *Acetylenic Coupling: A Powerful Tool in Molecular Construction.*
- [80] C. Weder, M. S. Wrighton, R. Spreiter, C. Bosshard, P. Günter, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 18931-18936, *Effect of the Solid State Structure on the Third-Order Nonlinear Optical Response of Poly(2,5-dialkoxy-p-phenylene ethynylene)s.*
- [81] H. Meier, U. Stalmach, H. Kolshorn, *Acta Polym.* **1997**, *48*, 379-384, *Effective Conjugation Length and UV/Vis Spectra of Oligomers.*
- [82] J. Grimme, M. Kreyenschmidt, F. Uckert, K. Müllen, U. Scherf, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 292-295, *Conjugation Length in Poly(para-phenylene)-Type Polymers.*
- [83] R. E. Martin, *Monodisperse Poly(triacetylene) Oligomers. Synthesis, Characterization, and Investigation of their Physical Properties as a Function*

- of Chain-Length and Functionalization*, Dissertation ETH 12821, Zürich, **1998**.
- [84] H. Meier, H. Aust, D. Ickenroth, H. Kolshorn, *J. Prakt. Chem.* **1999**, *341*, 529-535, *Convergence of Absorption and Fluorescence in Cross-Conjugated Oligomers Consisting of Chalcone Building Blocks*.
- [85] G. Klaerner, R. D. Miller, *Macromolecules* **1998**, *31*, 2007-2009, *Polyfluorene Derivatives: Effective Conjugation Lengths from Well-Defined Oligomers*.
- [86] G. N. Lewis, M. Calvin, *Chem. Rev.* **1939**, *25*, 273-328, *The Color of Organic Substances*.
- [87] K. Hirayama, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 373-379, *Absorption Spectra and Chemical Structure. 1. Conjugated Polyenes and p-Polyphenyls*.
- [88] K. Hirayama, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 379-381, *Absorption Spectra and Chemical Structure. 2. Solvent Effect*.
- [89] K. Hirayama, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 382-383, *Absorption Spectra and Chemical Structure. 3. Effects of Substituents and Structure*.
- [90] Y. Rubin, C. B. Knobler, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 698-700, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 708-710, *Tetraethynylethene*.
- [91] A. M. Boldi, J. Anthony, C. B. Knobler, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 1240-1242, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1270-1273, *New Cross-Conjugated Compounds Derived from Tetraethynylethene*.
- [92] F. Diederich, L. Gobbi, *Top. Curr. Chem.* **1999**, *201*, 44-79, *Cyclic and Linear Acetylenic Molecular Scaffolding*.
- [93] F. Diederich, *Pure & Appl. Chem.* **1999**, *71*, 256-273, *Functional Acetylenic Molecular Architecture*.
- [94] F. Diederich, *Chem. Commun.* **2001**, 219-227, *Carbon-rich Acetylenic Scaffolding: Rods, Rings, and Switches*.
- [95] R. H. Baughman, J. L. Brédas, R. R. Chance, R. L. Elsenbaumer, L. W. Shacklette, *Chem. Rev.* **1982**, *82*, 209-222, *Structural Basis for Semiconducting and Metallic Polymer Dopant Systems*.
- [96] M. Schreiber, J. Anthony, F. Diederich, M. E. Spahr, R. Nesper, M. Hubrich, F. Bommeli, L. Degiorgi, P. Wachter, P. Kaatz, C. Bosshard, P. Günther, M. Colussi, U. W. Suter, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 786-790, *Poly(triacetylene)s: Conjugated Polymers with a Novel All-Carbon Backbone*.

- [97] M. Schreiber, R. R. Tykwinski, F. Diederich, R. Spreiter, U. Gubler, C. Bosshard, I. Poberaj, P. Günter, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, U. Jonas, H. Ringsdorf, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 339-343, *Tetraethynylethene Molecular Scaffolding. Nonlinear Optical, Redox, and Amphiphilic Properties of Donor-Functionalized Polytriacetylene and Expanded Radialenes.*
- [98] J. Xiao, M. Yang, J. W. Lauher, F. W. Fowler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2132-2135, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2216-2219, *A Supramolecular Solution to a Long-Standing Problem: The 1,6-Polymerisation of a Triacetylene.*
- [99] A. M. Boldi, J. Anthony, V. Gramlich, C. B. Knobler, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 779-796, *Acyclic Tetraethynylethene Molecular Scaffolding: Multinanometer-Sized Linearly Conjugated Rods with the Poly(triacetylene) Backbone and Cross-Conjugated Expanded Dendralenes.*
- [100] R. E. Martin, U. Gubler, J. Cornil, M. Balakina, C. Boudon, C. Bosshard, J.-P. Gisselbrecht, F. Diederich, P. Günter, M. Gross, J. L. Brédas, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3622-3635, *Monodisperse Poly(triacetylene) Oligomers Extending from Monomer to Hexamer: Joint Experimental and Theoretical Investigation of Physical Properties.*
- [101] J.-F. Nierengarten, D. Guillon, B. Heinrich, J.-F. Nicoud, *Chem. Commun.* **1997**, 1233-1234, *Synthesis of Liquid-crystalline Oligotriacetylene Derivatives.*
- [102] R. E. Martin, U. Gubler, C. Boudon, C. Bosshard, J.-P. Gisselbrecht, P. Günter, M. Gross, F. Diederich, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4400-4412, *Synthesis and Physical Investigation of Donor-Donor and Acceptor-Acceptor End-Functionalized Monodisperse Poly(triacetylene) Oligomers.*
- [103] E. M. Maya, P. Vázquez, T. Torres, L. Gobbi, F. Diederich, S. Pyo, L. Echegoyen, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 823-830, *Synthesis and Electrochemical Properties of Homo- and Heterodimetallic Diethynylethene Bisphthalocyaninato Complexes.*
- [104] A. P. Schenning, J.-D. Arndt, M. Ito, A. Stoddart, M. Schreiber, P. Siemsen, R. E. Martin, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, V. Gramlich, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 296-334, *Insulated Molecular Wires: Dendritic Encapsulation of Poly(triacetylene) Oligomers, Attempted Dendritic*

- Stabilization of Novel Poly(pentaacetylene) Oligomers, and an Organometallic Approach to Dendritic Rods.*
- [105] A. D. Schlüter, J. P. Rabe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 864-883, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 860-880, *Dendronized Polymers: Characterization, Assembly at Interfaces, and Manipulation.*
- [106] C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1010-1013, *A New Convergent Approach to Monodisperse Dendritic Macromolecules.*
- [107] A. W. v. d. Made, P. W. N. M. v. Leeuwen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1400-1401, *Silane Dendrimers.*
- [108] R. E. Martin, J. A. Wytko, F. Diederich, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, *Helv. Chim. Acta* **1999**, 82, 1470-1485, *Modulation of  $\pi$ -Electron Conjugation in Oligo(triacetylene) Chromophores by Incorporation of a Central Spacer.*
- [109] J. Wytko, V. Berl, M. McLaughlin, R. R. Tykwinski, M. Schreiber, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **1998**, 81, 1964-1977, *Porphyrim-[(E)-1,2-Diethynylethene] Scaffolding: Synthesis and Optical and Electrochemical Properties of Multinanometer-Sized Porphyrin Arrays.*
- [110] P. Siemsen, U. Gubler, C. Bosshard, P. Günter, F. Diederich, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 1333-1341, *Pt-Tetraethynylethene Molecular Scaffolding: Synthesis and Characterization of a Novel Class of Organometallic Molecular Rods.*
- [111] M. A. Reed, *Proc. IEEE* **1999**, 87, 652-658, *Molecular-Scale Electronics.*
- [112] J. M. Tour, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 791-804, *Molecular Electronics. Synthesis and Testing of Components.*
- [113] J. C. Ellenbogen, J. C. Love, *Proc. IEEE* **2000**, 88, 386-426, *Architectures for Molecular Electronic Computers: 1. Logic Structures and Adder Designed from Molecular Electronic Diodes.*
- [114] M. Mayor, H. B. Weber, *Nachr. Chem.* **2002**, 50, 1212-1217, *Molekulare Elektronik.*
- [115] J. Chen, W. Wang, J. Klemic, M. A. Reed, B. W. Axelrod, D. M. Kaschak, D. W. Price, S. M. Dirk, J. M. Tour, D. S. Grubisha, D. W. Bennett, *Ann. NY Acad. Sci.* **2002**, 960, 69-99, *Molecular Wires, Switches, and Memories.*

- [116] D. L. Allara, T. D. Dunbar, P. S. Weiss, L. A. Bumm, M. T. Cygan, J. M. Tour, L. Jones, II., *Ann. NY Acad. Sci.* **1998**, *852*, 349-370, *Evolution of Strategies for Self-Assembly and Hookup of Molecule-Based Devices.*
- [117] P. Packan, *Science* **1999**, *285*, 2079-2081, *Pushing the Limits.*
- [118] A. Aviram, M. A. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *29*, 277-283, *Molecular Rectifiers.*
- [119] W. B. Davies, W. A. Svec, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, *Nature* **1998**, *396*, 60-63, *Molecular-wire Behaviour in p-Phenylenevinylene Oligomers.*
- [120] W. B. Davies, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7877-7886, *Conformational Gating of Long Distance Electron Transfer through Wire-like Bridges in Donor-Bridge-Acceptor Molecules.*
- [121] V. Balzani, *Electron Transfer in Chemistry, Vol. 1-5*, Wiley-VCH, Weinheim 2001.
- [122] Y. Xia, J. A. Rogers, K. E. Paul, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1823-1848, *Unconventional Methods for Fabricating and Patterning Nanostructures.*
- [123] C. E. D. Chidsey, *Science* **1991**, *251*, 919-922, *Free Energy and Temperature Dependence of Electron Transfer at the Metal-Electrolyte Interface.*
- [124] H. O. Finklea, D. Hanshew, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3173-3181, *Electron-Transfer Kinetics in Organized Thiol Monolayers with Attached Pentaammine(pyridine)ruthenium Redox Centers.*
- [125] K. Slowinski, R. V. Chamberlain, C. J. Miller, M. Majda, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11910-11919, *Through-Bond and Chain-to-Chain Coupling. Two Pathways in Electron Tunneling through Liquid Alkanethiol Monolayers on Mercury Electrodes.*
- [126] S. Creager, C. J. Yu, C. Bamdad, S. O'Connor, T. MacLean, E. Lam, Y. Chong, G. T. Olsen, J. Luo, M. Gozin, J. F. Kayyem, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1059-1064, *Electron Transfer at Electrodes through Conjugated "Molecular Wire" Bridges.*
- [127] H. D. Sikes, J. F. Smalley, S. P. Dudek, A. R. Cook, M. D. Newton, C. E. D. Chidsey, S. W. Feldberg, *Science* **2001**, *291*, 1519-1523, *Rapid Electron Tunneling through Oligophenylenevinylene Bridges.*
- [128] R. M. Metzger, B. Chen, U. Hopfner, M. V. Lakshmikantham, D. Vuillaume, T. Kawai, X. Wu, H. Tachibana, T. V. Hughes, H. Sakurai, J. W. Baldwin, C.

- Hosch, M. P. Cava, L. Brehmer, G. J. Ashwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10455-10466, *Unimolecular Electrical Rectification in Hexadecylquinolinium Tricyanodimethanide*.
- [129] M. Reed, C. Zhou, C. J. Muller, T. P. Burgin, J. M. Tour, *Nature* **1997**, *278*, 252-254, *Conductance of a Molecular Junction*.
- [130] C. Zhou, M. R. Deshpande, M. A. Reed, L. Jones, II., J. M. Tour, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71*, 611-613, *Nanoscale Metal/Self-Assembled Monolayer/Metal Heterostructures*.
- [131] M. T. Cygan, T. D. Dunbar, J. J. Arnold, L. A. Bumm, N. F. Shedlock, T. P. Burgin, L. Jones, II., D. L. Allara, J. M. Tour, P. S. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2721-2732, *Insertion, Conductivity, and Structure of Conjugated Organic Oligomers in Self-Assembled Alkanethiol Monolayers on Au {111}*.
- [132] J. Chen, M. A. Reed, A. M. Rawlett, J. M. Tour, *Science* **1999**, *286*, 1550-1552, *Large On-Off Ratios and Negative Differential Resistance in a Molecular Electronic Device*.
- [133] R. M. Metzger, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 950-957, *Electrical Rectification by a Molecule: The Advent of Unimolecular Electronic Devices*.
- [134] J. M. Seminario, A. G. Zacarias, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3015-3020, *Theoretical Study of a Molecular Resonant Tunneling Diode*.
- [135] Z. J. Donhauser, B. A. Mantooh, K. F. Kelly, L. A. Bumm, J. D. Monell, J. J. Stapleton, D. W. Price, A. M. Rawlett, D. L. Allara, J. M. Tour, P. S. Weiss, *Science* **2001**, *292*, 2303-2307, *Conductance Switching in Single Molecules through Conformational Changes*.
- [136] M. A. Reed, J. Chen, A. M. Rawlett, D. W. Price, J. M. Tour, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 3735-3737, *Molecular Random Access Memory Cell*.
- [137] R. M. Metzger, T. Xu, I. R. Peterson, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 7280-7290, *Electrical Rectification by a Monolayer of Hexadecylquinolinium Tricyanoquinodimethanide Measured between Macroscopic Gold Electrodes*.
- [138] F. F. Fan, J. Yang, S. M. Dirk, D. W. Price, D. Kosynkin, J. M. Tour, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2454-2455, *Determination of the Molecular Electrical Properties of Self-Assembled Monolayers of Compounds of Interest in Molecular Electronics*.
- [139] F. F. Fan, J. Yang, L. Cai, D. W. Price, S. M. Dirk, D. V. Kosynkin, Y. Yao, A. D. Rawlett, J. M. Tour, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5550-

- 5560, *Charge Transport through Self-Assembled Monolayers of Compounds of Interest in Molecular Electronics*.
- [140] L. Cai, J. Yang, D. W. Price, J. M. Tour, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2905-2909, *Chemical and Potential-Assisted Assembly of Thiolacetyl-Terminated Oligo(phenylene ethynylene)s on Gold Surfaces*.
- [141] M. A. Rampi, G. M. Whitesides, *Chem. Phys.* **2002**, *281*, 373-391, *A Versatile Experimental Approach for Understanding Electron Transport through Organic Materials*.
- [142] M. Mayor, C. v. Hänisch, H. B. Weber, J. Reichert, D. Beckmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1183-1186, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1228-1231, *A trans-Platinum(II) Complex as a Single Molecular Isolator*.
- [143] H. B. Weber, J. Reichert, F. Weigend, R. Ochs, D. Beckmann, M. Mayor, R. Ahlrichs, H. v. Löhneysen, *Chem. Phys.* **2002**, *281*, 113-125, *Electronic Transport through Single Conjugated Molecules*.
- [144] G. Y. Tseng, J. C. Ellenbogen, *Science* **2001**, *294*, 1293-1294, *Toward Nanocomputers*.
- [145] J. M. Tour, A. M. Rawlett, M. Kozaki, Y. Yao, R. C. Jagessar, S. M. Dirk, D. W. Price, M. A. Reed, C.-W. Zhou, J. Chen, W. Wang, I. Campbell, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 5118-5134, *Synthesis and Preliminary Testing of Molecular Wires*.
- [146] J. Chen, M. A. Reed, C. L. Asplund, A. M. Cassell, M. L. Myrick, A. M. Rawlett, J. M. Tour, P. G. V. Patten, *Appl. Phys. Lett* **1999**, *75*, 624-626, *Placement of Conjugated Oligomers in an Alkanethiol Matrix by Scanned Probe Microscope Lithography*.
- [147] J. Anthony, *New Materials from Tetraethynylethenes*, Dissertation UCLA, Los Angeles, **1993**.
- [148] M. J. Edelmann, *Herstellung monodisperser Diethynylethen-Oligomere mit interessanten Materialeigenschaften*, Dissertation ETH 14712, Zürich, **2002**.
- [149] K. Sonogashira, T. Thoda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4467-4470, *Convenient Synthesis of Acetylenes. Catalytic Substitutions of Acetylenic Hydrogen with Bromo Alkenes, Iodo Arenes, and Bromopyridines*.
- [150] S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis* **1980**, 627-630, *A Convenient Synthesis of Ethynylarenes and Diethynylarenes*.



## 7. Literaturverzeichnis

---

- [151] K. Sonogashira, *Cross-Coupling Reactions to sp Carbon Atoms*, in *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, F. Diederich, P. J. Stang (Hrsg.), VCH, Weinheim 1998, 203-227.
- [152] W. Chodkiewicz, P. Cadiot, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1955**, *241*, 1055-1057, *Nouvelle Synthèse de Composés Polyacétyléniques Conjugués Symétriques et Dissymétriques*.
- [153] P. Cadiot, W. Chodkiewicz, *Couplings of Acetylenes*, in *Chemistry of Acetylenes*, H. G. Viehe (Hrsg.), Vol. 597-647, Dekker, New York 1969.
- [154] E. A. Shilov, I. V. Zmirnov-Zamkov, *Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R., Otdel. Khim. Nauk.* **1951**, 32-41, *Stereochemistry and Mechanism of the Addition of Bromine to a Triple Bond*.
- [155] H. Ito, K. Arimoto, H.-O. Sensui, A. Hosomi, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, *Direct Alkynyl Group Transfer from Silicon to Copper: New Preparation Method of Alkynylcopper (I) Reagents*.
- [156] A. K. Franz, K. A. Woerpel, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 949-957, *Stereospecific and Regioselective Reactions of Silacyclopropanes with Carbonyl Compounds Catalyzed by Copper Salts: Evidence for a Transmetalation Mechanism*.
- [157] K. Ikegashira, Y. Nishihara, K. Hirabayashi, A. Mori, T. Hiyama, *Chem. Commun.* **1997**, 1039-1040, *Copper(I) Salt Promoted Homo-Coupling Reaction of Organosilanes*.
- [158] Y. Nishihara, K. Ikegashira, K. Hirabayashi, J. Ando, A. Mori, T. Hiyama, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1780-1787, *Coupling Reactions of Alkynylsilanes Mediated by a Cu(I) Salt: Novel Syntheses of Conjugated Diynes and Substituted Ethynes*.
- [159] A. Mori, J. Kawashima, T. Shimada, M. Suguro, K. Hirabayashi, Y. Nishihara, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2935-2937, *Non-Sonogashira-Type Palladium-Catalyzed Coupling Reactions of Terminal Alkynes Assisted by Silver(I) Oxide or Tetrabutylammonium Fluoride*.
- [160] N. Tamaoki, S. Song, M. Moriyama, H. Matsuda, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 94-97, *Rewritable Full-Color Recording in a Photon Mode*.
- [161] S.-K. Kang, T.-H. Kim, S.-J. Pyun, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1997**, 797-798, *Copper(I) Catalyzed Homocoupling of Organosilicon Compounds: Synthesis of Biaryls, Dienes and Diynes*.

- [162] V. P. W. Böhm, W. A. Herrmann, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 3679-3681, *Coordination Chemistry and Mechanisms of Metal-Catalyzed C-C Coupling Reactions, 13. A Copper-Free Procedure for the Palladium-Catalyzed Sonogashira Reaction of Aryl Bromides with Terminal Alkynes at Room Temperature.*
- [163] W. A. Hermann, C.-P. Reisinger, K. Öfele, C. Broßmer, M. Beller, H. Fischer, *J. Mol. Catal. A* **1996**, *108*, 51-56, *Coordination Chemistry and Mechanisms of Metal-Catalyzed C-C Coupling Reactions. Part 8. Facile Catalytic Coupling of Aryl Bromides with Terminal Alkynes by Phospha-Palladacycles.*
- [164] R. W. Wagner, T. E. Johnson, F. Li, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 5266-5273, *Synthesis of Ethyne-Linked or Butadiyne-Linked Porphyrin Arrays Using Mild, Copper-Free, Pd-Mediated Coupling Reactions.*
- [165] D. M. Bowles, J. E. Anthony, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 85-87, *A Reiterative Approach to 2,3-Disubstituted Naphthalenes and Anthracenes.*
- [166] I. Pérez, J. P. Sestelo, L. A. Sarandes, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1267-1269, *Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Triorganoindium Compounds with Vinyl and Aryl Triflates or Iodides.*
- [167] I. Pérez, J. P. Sestelo, L. A. Sarandeses, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4155-4160, *Atom-Efficient Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Indium Organometallics with Organic Electrophiles.*
- [168] J. L. Brédas, R. R. Chance, *Conjugated Polymeric Materials: Opportunities in Electronics*, in *Optoelectronics and Molecular Electronics*, J. Zyss (Hrsg.), Vol. 182, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht 1990, 545-557.
- [169] C. R. Moylan, R. D. Miller, R. J. Twieg, K. M. Betterton, V. Y. Lee, T. J. Matray, C. Nguyen, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 1499-1508, *Synthesis and Nonlinear-Optical Properties of Donor-Acceptor Substituted Triaryl Azole Derivatives.*
- [170] L. L. Miller, Y. Yu, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 6813-6919, *Synthesis of  $\beta$ -Methoxy, Methyl-Capped  $\alpha$ -Oligothiophenes.*
- [171] R. H. Mizzoni, P. E. Spoerri, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 1873-1874, *Synthesis in the Pyradizine Series. I. Pyradizine and 3,6-Dichloropyradizine.*

- [172] M.-S. Shin, Y.-J. Kang, H.-A. Chung, J.-W. Park, D.-H. Kweon, W. S. Lee, Y.-J. Yoon, *J. Heterocycl. Chem.* **1999**, *36*, 1135-1142, *Synthesis of Some 3,6-Disubstituted Pyridazines.*
- [173] S. Setayesh, D. Marsitzky, K. Müllen, *Macromolecules* **2000**, *33*, 2016-2020, *Bridging the Gap between Polyfluorene and Ladder-Poly-p-Phenylene: Synthesis and Characterization of Poly-2,8-indenofluorene.*
- [174] S. Setayesh, A. C. Grimsdale, T. Weil, V. Enkelmann, K. Müllen, F. Meghdadi, E. J. W. List, G. Leising, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 946-953, *Polyfluorenes with Polyphenylene Dendron Side Chains: Toward Non-Aggregating, Light-Emitting Polymers.*
- [175] G. G. Guilbault, M. Dekker, *General Aspects of Luminescence Spectroscopy*, in *Practical Fluorescence*, G. G. Guilbault (Hrsg.), New York 1990, 1-40.
- [176] M. R. Grimmet, B. R. T. Keene, *Reactions of Annular Nitrogens of Azines with Electrophiles*, in *Advances in Heterocyclic Chemistry*, A. R. Katritzky (Hrsg.), Vol. 43, Academic Press, San Diego 1988, 127-177.
- [177] D. A. Skoog, J. L. Leary, *Principles of Instrumental Analysis*, Saunders College Publishing, New York 1992.
- [178] K. Meerholz, J. Heinze, *Electrochim. Acta* **1996**, *41*, 1839-1854, *Electrochemical Solution and Solid-State Investigations on Conjugated Oligomers and Polymers of the  $\alpha$ -Thiophene and the p-Phenylene Series.*
- [179] M. R. Bryce, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 589-598, *Functionalised Tetrathiafulvalenes: New Applications as Versatile  $\pi$ -Electron Systems in Materials Chemistry.*
- [180] M. B. Nielsen, C. Lomholt, J. Becher, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 153-164, *Tetrathiafulvalenes as Building Blocks in Supramolecular Chemistry II.*
- [181] J. L. Segura, N. Martín, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *2001*, 1372-1409, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1416-1455, *New Concepts in Tetrathiafulvalen Chemistry.*
- [182] J. P. Farges, *Organic Conductors*, Marcel Dekker, New York 1994.
- [183] R. M. Metzger, P. Day, G. C. Papavassiliou, *Lower Dimensional Systems and Molecular Electronics, Vol. 1-3*, Plenum, New York 1990.
- [184] J. Roncali, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 2307-2321, *Linearly Extended  $\pi$ -Donors: When Tetrathiafulvalene Meets Conjugated Oligomers and Polymers.*

- [185] U. Schöberl, J. Salbeck, J. Daub, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 41-44, *Precursor Compounds for Organic Metals and Nonlinear Optical Devices from Carbohydrate-Derived Hydroxymethylfurfuraldehyde: Furanoid Electron Donors and Push/Pull Substituted Compounds.*
- [186] M. Sylla, J. Zaremba, R. Chevalier, G. Rivoire, A. Khanous, A. Gorgues, *Synth. Met.* **1993**, *59*, 111-121, *Third-Order Nonlinear Optical Susceptibility of Acetylenic Analogs of Tetrathiafulvalene.*
- [187] S. Gilmour, R. A. Montgomery, S. R. Marder, L.-T. Cheng, A. K.-Y. Jen, Y. M. Cai, J. W. Perry, L. R. Dalton, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1603-1604, *Synthesis of Diarylthiobarbituric Acid Chromophores with Enhanced Second-Order Optical Nonlinearities and Thermal Stability.*
- [188] B. Sahraoui, M. Sylla, J. P. Bourdin, G. Rivoire, J. Zaremba, T. T. Nguyen, M. Sallé, *J. Mod. Opt.* **1995**, *42*, 2095-2107, *Third-Order Nonlinear Optical Properties of Ethylenic Tetrathiafulvalene Derivatives.*
- [189] A. Khanous, A. Gorgues, F. Texier, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 7307-7310, *2-Butyne-1,4-diylidene-2,2'-bis(1,3-dithiole): Acetylenic Analogs of Tetrathiafulvalene.*
- [190] A. Khanous, A. Gorgues, M. Jubalt, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 7311-7314, *Acetylenic Analogs of Tetrathiafulvalene: Alkyne-Hexacarbonyldicobalt Complexes Mediated Synthesis and  $\pi$ -Donor Properties.*
- [191] H. Awaji, T. Sugimoto, Z. Yoshida, *J. Phys. Org. Chem.* **1988**, *1*, 47-51, *Ethenediylidene-2,2'-bis(1,3-dithiole) and Butatriene-1,4-diylidene-2,2'-bis(1,3-dithiole).*
- [192] D. Solooki, T. C. Parker, S. I. Khan, Y. Rubin, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 1327-1330, *Synthesis and Redox Properties of Tetraethynyl Tetrathiafulvalenes.*
- [193] T. Yamamoto, T. Shimizu, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 1967-1968, *New  $\pi$ -Conjugated Polymers Containing Tetrathiafulvalene as the Monomeric Unit.*
- [194] S. Shimada, A. Masaki, K. Hayamizu, H. Matsuda, S. Okada, H. Nakanishi, *Chem. Commun.* **1997**, 1421-1422, *Synthesis and Solid-State Polymerization of a Diacetylene Containing a Tetrathiafulvalene Group.*

## 7. Literaturverzeichnis

---

- [195] M. B. Nielsen, N. N. P. Moonen, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, P. Seiler, M. Gross, F. Diederich, *Chem. Commun.* **2001**, 1848-1849, *Tetrathiafulvalene-Acetylene Scaffolding: New  $\pi$ -Electron Systems for Advanced Materials*.
- [196] M. B. Nielsen, N. F. Utesch, N. N. P. Moonen, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, S. Concilio, S. P. Piatto, P. Seiler, P. Günther, M. Gross, F. Diederich, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3601-3613, *Novel Extended Tetrathiafulvalenes Based on Acetylenic Spacers: Synthesis and Electronic Properties*.
- [197] R. B. Merrifield, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2149-2154, *Solid Phase Peptide Synthesis. I. The Synthesis of a Tetrapeptide*.
- [198] B. Merrifield, *Science* **1986**, *232*, 341-347, *Solid Phase Synthesis*.
- [199] L. A. Thompson, J. A. Ellman, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 555-600, *Synthesis and Applications of Small Molecule Libraries*.
- [200] P. H. H. Hermkens, H. C. J. Ottenheijm, D. C. Rees, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 4527-4554, *Solid-Phase Organic Reactions: A Review of the Recent Literature*.
- [201] P. H. H. Hermkens, H. C. J. Ottenheijm, D. C. Rees, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 5643-5678, *Solid-Phase Organic Reactions II: A Review of the Literature Nov 95-Nov 96*.
- [202] P. H. H. Hermkens, H. C. J. Ottenheijm, D. C. Rees, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 15385-15443, *Solid-Phase Organic Reactions III: A Review of the Literature Nov 96-Dec 97*.
- [203] J. S. Früchtel, G. Jung, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 17-42, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 19-46, *Organic Chemistry on Solid Phase*.
- [204] R. C. D. Brown, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 3293-3320, *Recent Developments in Solid-Phase Organic Synthesis*.
- [205] C. L. Kingsbury, S. T. Mehrmann, J. M. Takacs, *Curr. Org. Chem.* **1999**, *3*, 497-555, *A Comprehensive Review of the Applications of Transition Metal-Catalyzed Reactions to Solid Phase Synthesis*.
- [206] B. A. Lorsbach, M. J. Kurth, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1549-1581, *Carbon-Carbon Bond Forming Solid-Phase Reactions*.
- [207] R. E. Sammelson, M. J. Kurth, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 137-202, *Carbon-Carbon Bond Forming Solid-Phase Reactions. Part II*.

- [208] F. Z. Dörwald, *Organic Synthesis on Solid Phase*, Wiley-VCH, Weinheim 2000.
- [209] N. K. Terrett, M. Gardner, D. W. Gordon, R. J. Kobylecki, J. Steele, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 8135-8173, *Combinatorial Synthesis - The Design of Compound Libraries and their Application to Drug Discovery*.
- [210] B. Jandeleit, D.-J. Schaefer, T. S. Powers, H. W. Turner, W. H. Weinberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2494-2532, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2648-2689, *Combinatorial Materials Science and Catalysis*.
- [211] B. Archibald, O. Brümmer, M. Devenney, D. M. Giaquinta, B. Jandeleit, H. Weinberg, T. Weskamp, *Combinatorial Aspects of Materials Science*, in *Handbook of Combinatorial Chemistry*, K. C. Nicolaou, R. Hanco, W. Hartwig (Hrsg.), Vol. 2, Wiley-VCH, Weinheim 2002, 1017-1062.
- [212] J. K. Young, J. C. Nelson, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10841-10842, *Synthesis of Sequence Specific Phenylacetylene Oligomers on a Insoluble Solid Support*.
- [213] P. Bharathi, U. Patel, T. Kawaguchi, D. J. Pesak, J. S. Moore, *Macromolecules* **1995**, *28*, 5955-5963, *Improvements in the Synthesis of Phenylacetylene Monodendrons Including a Solid-Phase Convergent Method*.
- [214] J. C. Nelson, J. K. Young, J. S. Moore, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8160-8168, *Solid-Phase Synthesis of Phenylacetylene Oligomers Utilizing a Novel 3-Propyl-3-(benzyl-supported) Triazene Linkage*.
- [215] S. Huang, J. M. Tour, *Polym. Prepr.* **1998**, *39*, 525-526, *Rapid Solid-Phase Synthesis of Oligo(1,4-phenylene ethynylene)s*.
- [216] S. Huang, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4908-4909, *Rapid Solid-Phase Synthesis of Oligo(1,4-phenylene ethynylene)s by a Divergent/Convergent Tripling Strategy*.
- [217] S. Huang, J. M. Tour, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 3347-3350, *Rapid Bi-directional Synthesis of Oligo(1,4-phenylene ethynylene)s*.
- [218] S. Huang, J. M. Tour, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 8898-8906, *Rapid Solid-Phase Syntheses of Conjugated Homooligomers and [AB] Alternating Block Cooligomers of Precise Length and Constitution*.
- [219] P. R. L. Malefant, J. M. J. Fréchet, *Chem. Commun.* **1998**, 2657-2658, *The First Solid-Phase Synthesis of Oligothiophenes*.

## 7. Literaturverzeichnis

---

- [220] C. A. Briehn, T. Kirschbaum, P. Bäuerle, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 352-359, *Polymer-Supported Synthesis of Regioregular Head-to-Tail-Coupled Oligo(3-arylthiophene)s Utilizing a Traceless Silyl Linker*.
- [221] T. Kirschbaum, C. A. Briehn, P. Bäuerle, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1* **2000**, 1211-1216, *Efficient Solid-Phase Synthesis of Regioregular Head-to-Tail-Coupled Oligo(3-alkylthiophene)s up to a Dodecamer*.
- [222] S. Anderson, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4706-4714, *Phenylene Ethynylene Pentamers for Organic Electroluminescence*.
- [223] C. A. Briehn, P. Bäuerle, *Chem. Commun.* **2002**, 1015-1023, *From Solid-Phase Synthesis of  $\pi$ -Conjugated Oligomers to Combinatorial Library Construction and Screening*.
- [224] J.-J. Hwang, J. M. Tour, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 10387-10405, *Combinatorial Synthesis of Oligo(phenylene ethynylene)s*.
- [225] Y. Uozumi, T. Hayashi, *Solid-Phase Palladium Catalysis for High-Throughput Organic Synthesis*, in *Handbook of Combinatorial Chemistry*, K. C. Nicolaou, R. Hanco, W. Hartwig (Hrsg.), Vol. 1, Wiley-VCH, Weinheim 2002, 531-584.
- [226] J. K. Stille, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 508-524, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 504-519, *The Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organotin Reagents with Organic Electrophiles*.
- [227] M. S. Deshpande, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 5613-5614, *Formation of Carbon-Carbon Bond on Solid Support: Application of the Stille Reaction*.
- [228] F. W. Forman, I. Sucholeiki, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 523-528, *Solid-Phase Synthesis of Biaryls via the Stille Reaction*.
- [229] M. J. Plunkett, J. A. Ellman, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 6006-6007, *A Silicon-Based Linker for Traceless Solid-Phase Synthesis*.
- [230] M. J. Plunkett, J. A. Ellman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2885-2893, *Germanium and Silicon Linking Strategies for Traceless Solid-Phase Synthesis*.
- [231] F. X. Woolard, J. Paetsch, J. A. Ellman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 6102-6103, *A Silicon Linker for Direct Loading of Aromatic Compounds to Supports. Traceless Synthesis of Pyridine-Based Tricyclics*.

- [232] N. D. Hone, S. G. Davies, N. J. Devereux, S. L. Taylor, A. D. Baxter, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 897-900, *A Highly Acid Labile Silicon Linker for Solid Phase Synthesis*.
- [233] M. S. Brody, M. G. Finn, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 415-418, *Palladium-Catalyzed Coupling of Functionalized Bromoarenes to a Polystyrene-Bound Aryl Tributylstannane*.
- [234] M. Larhed, G. Lindeberg, A. Hallberg, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 8219-8222, *Rapid Microwave-Assisted Suzuki Coupling on Solid-Phase*.
- [235] M. Larhed, A. Hallberg, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 9582-9584, *Microwave-Promoted Palladium-Catalyzed Coupling Reactions*.
- [236] J. E. Plvyak, R. F. Heck, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2454-2456, *Palladium-Catalyzed Arylation of Ethylene*.
- [237] K.-L. Yu, M. S. Deshpande, D. M. Vyas, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 8919-8922, *Heck Reactions in Solid Phase Synthesis*.
- [238] M. Hiroshige, J. R. Hauske, P. Zhou, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 4567-4570, *Formation of C-C Bond in Solid Phase Synthesis Using The Heck Reaction*.
- [239] W. Yun, R. Mohan, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 7189-7192, *Heck Reaction on Solid Support: Synthesis of Indole Analogs*.
- [240] A. Nefzi, J. M. Ostresh, R. A. Houghten, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 449-472, *The Current Status of Heterocyclic Combinatorial Libraries*.
- [241] J. W. Corbett, *Org. Prep. Proc. Int.* **1998**, *30*, 489-550, *Recent Progress in Solid Phase Heterocycle Syntheses. A Review*.
- [242] M. Hiroshige, J. R. Hauske, P. J. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11590-11591, *Palladium-Mediated Macrocyclization on Solid Support and Its Application to Combinatorial Synthesis*.
- [243] A. B. Dyatkin, R. A. Rivero, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 3647-3650, *The Solid Phase Synthesis of Complex Propargylamines Using the Combination of Sonogashira and Mannich Reactions*.
- [244] S. Berteina, S. Wendeborn, W. K.-D. Brill, A. D. Mesmaeker, *Synlett* **1998**, *10*, 676-678, *Pd-Mediated C-C Bond Formation with Olefins and Acetylenes on Solid Support: A Scope and Limitations Study*.
- [245] S. I. Khan, M. W. Grinstaff, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4704-4705, *Palladium(0)-Catalyzed Modification of Oligonucleotides during Automated Solid-Phase Synthesis*.



- [246] F. Stieber, U. Grether, H. Waldmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1073-1077, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1142-1145, *An Oxidation-Labile Traceless Linker for Solid-Phase Synthesis*.
- [247] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483, *Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds*.
- [248] A. Suzuki, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 147-168, *Recent Advances in the Cross-Coupling Reactions of Organoboron Derivatives with Organic Electrophiles, 1995-1998*.
- [249] R. Frenette, R. W. Friesen, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 9177-9180, *Biaryl Synthesis via Suzuki Coupling on a Solid Support*.
- [250] J. W. Guiles, S. G. Johnson, W. V. Murray, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 5169-5171, *Solid-Phase Suzuki Coupling for C-C Bond Formation*.
- [251] S. R. Piettre, S. Baltzer, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1197-1200, *A New Approach to the Solid-Phase Suzuki Coupling Reaction*.
- [252] B. Ruhland, A. Bombrun, M. A. Gallop, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7820-7826, *Solid-Phase Synthesis of 4-Arylazetidins via Suzuki and Heck Cross-Coupling Reactions*.
- [253] P. A. Tempest, R. W. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7607-7608, *Cyclobutenedione Derivatives on Solid Support: Toward Multiple Core Structure Libraries*.
- [254] C. G. König, W. A. König, W. Stenzel, T. Schotten, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3885-3890, *Microwave-Assisted Aqueous Suzuki Cross-Coupling Reactions*.
- [255] J. M. Monteirh, D. R. DeMario, M. J. Kurth, N. E. Schore, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 11741-11748, *The Polymer-Supported Cadiot-Chodkiewicz Coupling of Acetylenes to Produce Unsymmetrical Dienes*.
- [256] T. Kirschbaum, P. Bäuerle, *Synth. Met.* **2001**, *119*, 127-128, *Polymer-Supported Synthesis of Regioregular Head-to-Tail Coupled Oligo(3-alkylthiophene)s*.
- [257] C. A. Briehn, P. Bäuerle, *Synth. Met.* **2001**, *119*, 121-122, *Solid-Phase Synthesis and Characterization of Regioregular Head-to-Tail Coupled Oligo(3-p-tolylthiophene)s*.
- [258] D. R. Liu, P. G. Schulz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 36-54, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 36-56, *Generating New Molecular Function: A Lesson from Nature*.

## 7. Literaturverzeichnis

---

- [259] W. F. Maier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1216-1218, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1294-1296, *Combinatorial Chemistry - Challenge and Chance for the Development of New Catalysts and Materials*.
- [260] G. T. Copeland, S. J. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4306-4307, *A Chemosensor-Based Approach to Catalyst Discovery in Solution and on Solid Support*.
- [261] M. T. Reetz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 284-310, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 292-320, *Combinatorial and Evolution-Based Methods in the Creation of Enantioselective Catalysts*.
- [262] M. S. Bratcher, M. S. DeClue, A. Grunnet-Jepsen, D. Wright, B. Smith, W. E. Moerner, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9680-9681, *Synthesis of Bifunctional Photorefractive Polymers with Net Gain: Design Strategy Amenable to Combinatorial Optimization*.
- [263] D. J. Gravert, A. Datta, P. Wentworth, K. D. Janda, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9481-9495, *Soluble Supports Tailored for Organic Synthesis: Parallel Polymer Synthesis via Sequential Normal/Living Free Radical Process*.
- [264] J. S. Moore, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 402-413, *Shape-Persistent Molecular Architectures of Nanoscale Dimension*.
- [265] C. Schmitz, M. Thelakkat, H.-W. Schmidt, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 821-825, *A Combinatorial Study of the Dependence of Organic LED Characteristics on Layer Thickness*.
- [266] C. A. Briehn, M.-S. Schiedel, E. M. Bensen, W. Schuhmann, P. Bäuerle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4680-4683, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4817-4820, *Single-Compound Libraries of Organic Materials: From the Combinatorial Synthesis of Conjugated Oligomers to Structure-Property-Relationships*.
- [267] M.-S. Schiedel, C. A. Briehn, P. Bäuerle, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 200-208, *C-C Cross-Coupling Reactions for the Combinatorial Synthesis of Novel Organic Materials*.
- [268] M. J. Edelmann, J.-M. Raimundo, N. F. Utesch, F. Diederich, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, *Helv. Chim. Acta* **2002**, *85*, 2195-2213, *Dramatically Enhanced Fluorescence of Heteroaromatic Chromophores upon Insertion as Spacers into Oligo(triacetylene)s*.

## 7. Literaturverzeichnis

---

- [269] A. S. Hay, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 3320-3321, *Oxidative Coupling of Acetylenes*.
- [270] J. S. Moore, E. J. Weinstein, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 2465-2466, *A Convenient Masking Group for Aryl Iodides*.
- [271] J. R. Barrio, H. Ku, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 5239-5241, *Convenient Synthesis of Aryl Halides from Arylamines via Treatment of 1-Aryl-3,3-dialkyltriazenes with Trimethylsilyl Halides*.
- [272] N. Satyamurthy, J. R. Barrio, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4394-4396, *Cation Exchange Resin (Hydrogen Form) Assisted Decomposition of 1-Aryl-3,3-dialkyltriazenes. A Mild and Efficient Method for the Synthesis of Aryl Iodides*.
- [273] Z. Wu, J. S. Moore, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 5539-5542, *Iodine-Promoted Decomposition of 1-Aryl-3,3-dialkyltriazenes: A Mild Method for the Synthesis of Aryl Iodides*.
- [274] A. Khalaj, D. Beiki, H. Rafiee, R. Najafi, *J. Labelled Compd. Radiopharm.* **2001**, *44*, 235-240, *A New and Simple Synthesis of N-Succinimidyl-4-<sup>[127/125]</sup>I iodobenzoate Involving a Microwave-Accelerated Iodination Step*.
- [275] F. Guillier, D. Orain, M. Bradley, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2091-2157, *Linkers and Cleavage Strategies in Solid-Phase Organic Synthesis and Combinatorial Chemistry*.
- [276] S. Bräse, S. Dahmen, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1899-1905, *Traceless Linkers - Only Disappearing Links in Solid-Phase Organic Synthesis?*
- [277] A. C. Comley, S. E. Gibson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1012-1032, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1042-1063, *Tracelessness Unmasked: A General Linker Nomenclature*.
- [278] D. B. Kimball, M. M. Haley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3338-3351, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3484-3498, *Triazenes: A Versatile Tool in Organic Synthesis*.
- [279] S. Bhattacharya, S. Majee, R. Mukherjee, S. Sengupta, *Synth. Commun.* **1995**, *25*, 651-657, *Heck Reaction of 1-Aryltriazenes*.
- [280] S. Bräse, M. Schroen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1071-1073, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1139-1142, *Efficient Cleavage-Cross-Coupling Strategy for Solid-Phase Synthesis - A Modular Building System for Combinatorial Chemistry*.

## 7. Literaturverzeichnis

---

- [281] A. d. Meijere, H. Nüske, M. Es-Sayed, T. Labahn, M. Schroen, S. Bräse, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3669-3672, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3881-3884, *New Efficient Multicomponent Reactions with C-C Coupling for Combinatorial Application in Liquid and on Solid Phase.*
- [282] S. Bräse, D. Enders, J. Köbberling, F. Avemaria, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3413-3415, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3614-3616, *A Surprising Solid-Phase Effect: Development of a Recyclable "Traceless" Linker System for Reactions on Solid Support.*
- [283] M. Lormann, S. Dahmen, S. Bräse, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 3813-3816, *Hydro-Dediazotiation of Diazonium Salts Using Trichlorosilane: New Cleavage Conditions for the T1 Traceless Linker.*
- [284] S. Schunk, D. Enders, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 907-910, *Solid-Phase Synthesis of  $\beta$ -Amino Ketones and Six-Ring Carbamates via Immobilized  $\alpha$ -Alkoxy-carbonylamino Sulfoxes.*
- [285] S. D. Bull, S. G. Davies, G. Fenton, A. W. Mulvaney, R. S. Prasad, A. D. Smith, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 3765-3774, *Chemoselective Debenzylation of N-Benzyl Tertiary Amines with Ceric Ammonium Nitrate.*
- [286] M. B. Nielsen, *Catenanes and Pseudorotaxanes*, Dissertation Odense University, Odense, **1999**.
- [287] M. P. Doyle, W. J. Bryker, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 1572-1574, *Alkyl Nitrite-Metal Halide Deamination Reactions. 6. Direct Synthesis of Arenediazonium Tetrafluoroborate Salts from Aromatic Amines, tert-Butyl Nitrite, and Boron Trifluoride Etherate in Anhydrous Media.*
- [288] C. Cai, A. Vasella, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 2053-2064, *155. Oligosaccharide Analogues of Polysaccharides. Part 5. Studies on the Cross-Coupling of Alkynes and Haloalkynes.*
- [289] G. B. Briscoe, S. Humphries, *Talanta* **1969**, *16*, 1403-1419, *Investigation of the Diethyldithiocarbamates of Palladium, Including the Determination of Their Stability Constants.*
- [290] J. I. Crowley, H. Rapoport, *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 135-144, *Solid-Phase Organic Synthesis: Novelty or Fundamental Concept?*
- [291] B. Yan, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 621-630, *Monitoring the Progress and the Yield of Solid-Phase Organic Reactions Directly on Resin Supports.*

## 7. Literaturverzeichnis

---

- [292] L. Scott, J. Rebek, L. Ovysanko, C. L. Sims, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 625-626, *Organic Chemistry on the Solid Phase. Site-Site Interactions on Functionalized Polystyrene.*
- [293] A. R. Vaino, K. D. Janda, *J. Comb. Chem.* **2000**, *2*, 579-596, *Solid-Phase Organic Synthesis: A Critical Understanding of the Resin.*
- [294] M. Rothe, M. Lohmüller, U. Breuksch, G. Schmidtberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 1960-1961, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2047-2048, *Linear and Cyclic Oligomers. 29. Ring Closure Reactions on Polymeric Supports - Formation of Very Large Macrocycles by Intrapolymeric Cyclooligomerizations.*
- [295] J. Zhang, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2655-2656, *Nanoarchitectures. 6. Liquid Crystals Based on Shape-Persistent Macrocyclic Mesogens.*
- [296] D. Elbaum, T. B. Nguyen, W. L. Jorgensen, S. L. Schreiber, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 1503-1518, *Synthesis and Investigation of Enetetraynes.*
- [297] B. M. Trost, C. Chan, G. J. Ruther, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3486-3487, *Metal-Mediated Approach to Enynes.*
- [298] C. Amatore, E. Blart, J. P. Genet, A. Jutand, S. Lemaire-Audoire, M. Savignac, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 6829-6839, *New Synthetic Applications of Water-Soluble Acetate Pd/TPPTS Catalyst Generated in Situ. Evidence for a True Pd(0) Species Intermediate.*
- [299] D. C. Sherrington, *Chem. Commun.* **1998**, 2275-2286, *Preparation, Structure and Morphology of Polymer Supports.*
- [300] R. Haag, A. Hebel, J.-F. Stumbé, *Solid Phase and Soluble Polymers for Combinatorial Synthesis*, in *Handbook of Combinatorial Chemistry*, K. C. Nicolaou, R. Hanks, W. Hartwig (Hrsg.), Vol. 1, Wiley-VCH, Weinheim 2002, 24-58.
- [301] D. J. Gravert, K. D. Janda, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 489-509, *Organic Synthesis on Soluble Polymer Supports: Liquid-Phase Methodologies.*
- [302] R. Haag, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 327-335, *Dendrimers and Hyperbranched Polymers as High-Loading Supports for Organic Synthesis.*
- [303] M. Schreiber, *Synthese und Charakterisierung funktionalisierter Tetraethinylethen-, Oligo(pentaacetylen)- und Poly(triacetylen)-Derivate sowie expandierter Radialene*, Dissertation ETH 11904, Zürich, **1996**.

- [304] J. S. S. Lamba, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11723-11736, *Imine-Bridged Planar Poly(p-phenylene) Derivatives for Maximization of Extended  $\pi$ -Conjugation. The Common Intermediate Approach.*
- [305] J. L. Charlton, G. Chee, H. McColeman, *Can. J. Chem.-Rev. Can. Chim.* **1995**, *73*, 1454-1462, *Synthesis of Acetylenedicarboxylic Acid-Esters and Asymmetric Diels-Alder-Reactions of the Bis(methyl (S)-lactyl) Esters.*
- [306] P. Coad, R. A. Coad, S. Clough, J. Hyepock, R. Salisbury, C. Wilkins, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 218-221, *Nucleophilic Substitution at the Pyridazine Ring Carbons. I. Synthesis of Iodopyridazines.*
- [307] M. Ranger, D. Rondeau, M. Leclerc, *Macromolecules* **1997**, *30*, 7686-7691, *New Well-Defined Poly(2,7-fluorene) Derivatives: Photoluminescence and Base Doping.*
- [308] S. H. Korzeniowski, A. Leopold, J. R. Beadle, M. F. Ahern, W. A. Sheppard, R. K. Khanna, G. W. Gokel, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 2153-2159, *Crown Cation Complex Effects. 12. Dissolution and Complexation of Arenediazonium Cations in Nonpolar Media. An Assessment of Solvent Effects and Reactivity by Infrared and Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy.*

## Lebenslauf

Am 13. Dezember 1972 wurde ich als Sohn von *Ute* und *Ferdinand Utesch* in Wilhelmshaven, Deutschland geboren. Nach dem Besuch der Grundschule von 1979 bis 1983 und der Orientierungsstufe von 1983 bis 1985 wechselte ich 1985 zur Max-Planck-Schule Wilhelmshaven. Dort erwarb ich 1992 die Allgemeine Hochschulreife. Die dreimonatige Grundausbildung während meines Wehrdienstes 1992/1993 erhielt ich im 14. Ausbildungsregiment in Budel, Niederlande. Anschliessend versah ich meinen Dienst in der Kraftfahrzeugstaffel des Jagdbombergeschwaders 38 „Friesland“, Jever. Im Oktober 1993 begann ich das Studium der Chemie an der Universität Dortmund, welches ich im Juni 1999 mit der Diplomarbeit zum Thema „*Tandem-Silylcyclocarbamylierung von 1,6-Diinen*“ in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. *P. Eilbracht* abschloss. Im Oktober 1999 wechselte ich an die ETH Zürich, Schweiz, in die Arbeitsgruppe von Prof. Dr. *F. Diederich*, um dort meine Dissertation mit dem Thema „*Neuartige Oligo(triacetylen)-Chromophore: Synthese in der flüssigen und auf der festen Phase*“ durchzuführen. Während meiner Dissertationszeit war ich als Praktikumsassistent in verschiedenen Grund- und Fortgeschrittenenpraktika in der Organischen Chemie tätig. Zudem hatte ich die Gelegenheit, neun Monate einen Lehrling zum Chemielaboranten auszubilden. Am 16. August 2002 ging ich in Wilhelmshaven die Ehe mit Dr. *Vera Utesch*, geb. *Reinstorf* ein.

Zürich, im Januar 2003

Nils F. Utesch