

**Photochemisch, elektrochemisch und konformativ
schaltbare Fluoreszenzfarbstoffe**

Benzodithiophene, Squaraine und Polysulfanylbenzole



Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.) der naturwissenschaftlichen Fakultät IV

– Chemie und Pharmazie –

der Universität Regensburg

vorgelegt von

Michael Büschel

aus Passau

2002

Diese Arbeit wurde angeleitet von *Prof. Dr. Jörg Daub*

Das Promotionsgesuch wurde eingereicht am: 15.05.2002

Das Kolloquium fand statt am: 27.06.2002

Prüfungsausschuss: Prof. Dr. A. Göpferich (Vorsitzender)

Prof. Dr. J. Daub (Erstgutachter)

Prof. Dr. B. Dick (Zweitgutachter)

Prof. Dr. B. König

Der experimentelle Teil dieser Arbeit entstand in der Zeit von April 1999 bis Februar 2002 am Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg.

Mein besonderer Dank gilt

Herrn Prof. Dr. Jörg Daub

für die Überlassung des interessanten und vielseitigen Themas, die Förderung und das stets mit Anregungen und Diskussionen verbundene Interesse an dieser Arbeit.

Der Studienstiftung des deutschen Volkes e.V. danke ich für das zur Verfügung gestellte Promotionsstipendium.

Meinen Eltern

Die Kleinsten

Sag Atome, sage Stäubchen.
Sind sie auch unendlich klein,
Haben sie doch ihre Leibchen
Und die Neigung dazusein.

Haben sie auch keine Köpfchen,
Sind sie doch voll Eigensinn.
Trotzig spricht das Zwerggeschöpfchen:
»Ich will sein, so wie ich bin.«

Suche nur, sie zu bezwingen,
Stark und findig, wie du bist.
Solch ein Ding hat seine Schwingen,
Seine Kraft und seine List.

Kannst du auch aus ihnen schmieden
Deine Rüstung als Despot,
Schließlich wirst du doch ermüden,
Und dann heißt es: »Er ist tot.«

(Wilhelm Busch)

1	EINLEITUNG	1
1.1	Molekulare Elektronik	1
1.2	Oligopyridylverbindungen	5
1.3	Elektronentransfer und Intervaleanz	7
1.4	Problemstellung	10
2	SYNTHESE DER BENZODITHIOPHEN-SYSTEME	13
2.1	Synthese der Chinon- und Hydrochinon-Grundstrukturen	13
2.2	Synthese linearer Systeme	16
2.2.1	Allgemeines zu Pd katalysierten Kreuzkupplungen	16
2.2.2	Lineare Systeme	18
2.3	Synthese der Oligopyridyl-Benzodithiophen-Konjugate	22
2.3.1	Darstellung der Oligopyridylvorstufen	22
2.3.2	Darstellung der Zielverbindungen	25
2.3.3	Versuchte Darstellung eines Terpyridyl-Hydrochinon-Makrozyklus	28
2.4	Synthese von Komplexen aus Terpyridyl-Hydrochinon-Systemen	29
2.4.1	Allgemeines	29
2.4.2	Ruthenium-Komplexe	29
2.4.3	Platin-Komplexe	30
2.5	Synthese von photochromen Benzodithiophen-Konjugaten	30
2.5.1	Allgemeines	30
2.5.2	Synthese der photochromen Teilstruktur und des Zielsystems	30
3	ELEKTROCHEMISCHE UND SPEKTROSKOPISCHE CHARAKTERISIERUNG DER BENZODITHIOPHEN-SYSTEME	32
3.1	Allgemeines	32
3.1.1	Verwendete elektrochemische und spektroelektrochemische Methoden	32
3.1.2	Theoretische Grundlagen der Intervaleanz	34

3.2 Lineare Systeme	39
3.2.1 Struktur des Hydrochinons 5.....	39
3.2.2 Steady-state Absorption und Fluoreszenz	40
3.2.3 Zeitaufgelöste Fluoreszenz	44
3.2.4 Cyclovoltammetrie und Square-Wave-Voltammetrie.....	45
3.2.5 UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie.....	49
3.2.6 FT-IR-Spektroelektrochemie und Raman-Spektroskopie	52
3.3 Oligopyridyl-Hydrochinon-Systeme.....	53
3.3.1 Allgemeines	53
3.3.2 Steady-state Absorption und Fluoreszenz	54
3.3.3 Zeitaufgelöste Fluoreszenz	55
3.3.4 Komplexierungen.....	56
3.3.5 Cyclovoltammetrie und Square-Wave-Voltammetrie.....	58
3.3.6 UV/Vis/NIR- und FT-IR-Spektroelektrochemie.....	59
3.4 Photochrome Benzodithiophen-Konjugate.....	63
3.5 Zusammenfassung	70
4 LADUNGSTRANSFER IN ELEKTRISCH LEITENDEN POLYMEREN	71
4.1 Allgemeines.....	71
4.2 Elektropolymerisation	74
4.2.1 Filmbildung.....	74
4.2.2 Untersuchung der Polymere.....	85
4.3 Zusammenfassung	95
5 SQUARINE	96
5.1 Allgemeines.....	96
5.2 ‚End-capped‘-Pyrrol-Squaraine	98
5.2.1 Elektrochemie und UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie.....	98
5.2.2 FT-IR-Spektroelektrochemie	104
5.2.3 Berechnungen und Interpretation.....	105

5.3 Alkoxybenzolsubstituierte Squaraine	117
5.4 Pyrrolsubstituierte Squaraine	120
5.5 Polymere Squaraine	126
5.6 Zusammenfassung	129
6 POLYSULFANYLBENZOLE	131
6.1 Allgemeines	131
6.2 Lineare Systeme	132
6.3 Cyclisches System	132
7 EXPERIMENTELLER TEIL	143
7.1 Geräte und Methoden	143
7.1.1 Spektroskopie	143
7.1.2 Analytische Methoden	145
7.1.3 Elektrochemische Methoden	145
7.1.4 Synthese	146
7.1.5 Abkürzungen	147
7.1.6 Quantenchemische Rechnungen	148
7.1.7 Layout	148
7.2 Allgemeine Versuchsvorschriften	148
7.2.1 Sonogashira-Hagihara-Kupplung AV1	148
7.2.2 Stille-Kupplung AV2	148
7.3 Synthese der Hydrochinon-Vorstufen	149
7.3.1 3-Thiophencarbonsäure 1	149
7.3.2 3-Thiophencarbonsäureamid 2	150
7.3.3 Benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophen-4,8-dion 3	151
7.3.4 4,8-bis[(tert.-butyl-dimethyl-silyl)oxy]-benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophen 4	152
7.3.5 Toluol-4-sulfonsäure-butylester 6	153
7.3.6 4,8-Dibutoxy-benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophen 7	153

7.3.7 4,8-Dibutoxy-benzo[1,2-b;4,5-b']difuran 8	153
7.3.8 2-(Tributylstannyl)-4,8-dimethoxy-benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophen 11	155
7.3.9 2-Tributylstannyl-4,8-dibutoxy-benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophen 12	156
7.3.10 2-Iod-4,8-dimethoxy-benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophen 13	157
7.3.11 2-Iod-4,8-dibutoxy-benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophen 14	157
7.3.12 2,6-Bis[tributylstannyl]-4,8-dibutoxy-benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophen 19	158
7.3.13 2,6-Diod-4,8-bis[(tert.-butyl-dimethyl-silyl)oxy]-benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophen 20	159
7.3.14 2,6-Diod-4,8-dibutoxy-benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophen 21	160
7.4 Synthese der linearen Systeme.....	161
7.4.1 2-(2-Trimethylsilyl-1-ethinyl)-4,8-Dibutoxy-benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophen 22a	161
7.4.2 2-(1-ethinyl)-4,8-dibutoxy-benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophen 22b	162
7.4.3 2,6-Bis-[1-trimethylsilylethinyl]-4,8-dibutoxy-benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophen 23a	162
7.4.4 2,6-Bis-(1-ethinyl)-4,8-dibutoxy-benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophen 23b	163
7.4.5 Bis-[2-(4,8-dimethoxy-benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophen)] 24	164
7.4.6 Bis-[2-(4,8-dimethoxy-benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophenyl)]ethin 25	164
7.4.7 Bis-[2-(4,8-dimethoxy-benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophenyl)]diethin 26	165
7.4.8 9,10-Bis[2-(4,8-dibutoxy-benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophenyl)]-anthracen 27	166
7.4.9 2,6-Bis(2-(1-ethinyl)-4,8-dibutoxy-benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophenyl)-4,8-dibutoxy-benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophene 28	167
7.4.10 2,6-Bis(2-(1-ethinyl)-4,8-dibutoxy-benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophenyl)-4,8-bis[(tert.-butyl-dimethyl-silyl)oxy]-benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophene 29	168
7.4.11 2,6-Bis(2-(1-ethinyl)-4,8-dibutoxy-benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophenyl)-benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophen-4,8-dion 30	169
7.4.12 2,6-Bis[2-(4,8-dibutoxy-benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophenyl)]-4,8-dibutoxy-benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophen 31	169
7.4.13 [2-(4,8-dibutoxy-benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophenyl)]-diphenylketimin 32	170
7.5 Synthese der Oligopyridyl-Hydrochinon-Konjugate.....	171
7.5.1 1,5-Bis(6-brom-2-pyridyl)-pentan-1,5-dion 33	171
7.5.2 6,6''-Dibrom-2,2':6',2''-terpyridin 34	172
7.5.3 6,6''-Bis[2-(trimethylsilyl)ethinyl]-2,2':6',2''-terpyridin 35a	173
7.5.4 6,6''- Diethinyl-2,2':6',2''-terpyridin 35b	174
7.5.5 2-Tributylstannyl-5-brom-pyridin 38	174
7.5.6 5,5'-Dibrom-2,2'-bipyridin 39	175
7.5.7 6,6''-Di(2-thiophenyl)-2,2':6',2''-terpyridin 40	176
7.5.8 6,6''-Bis[2-(4,8-dibutoxy-benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophenyl)]-2,2':6',2''-terpyridin 41	177

7.5.9 6,6''-Bis[2-(4,8-dimethoxy-benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophenyl)]-2,2':6',2''-terpyridin 43	178
7.5.10 6,6''-Bis[2-(2-(4,8-dibutoxy-benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophenyl)- ethinyl)]-terpyridin 44	179
7.5.11 6,6''-Bis[2-(4,8-dibutoxy-benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophenyl)]-2,2'-bipyridin 45	180
7.5.12 2,6-Bis[2-(4,8-dibutoxy-benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophenyl)]-pyridin 46	181
7.5.13 2,6-Bis[2-(1-ethinyl-(4,8-dibutoxy-benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophenyl))] -pyridin 47	182
7.5.14 2,6-Bis(2-(4,8-bis[(tert.-butyl-dimethyl-silyl)oxy]-benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophenyl))-pyridin 48	183
7.5.15 2,6-Bis(2-(benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophenyl)-4,8-dionyl))-pyridin 49	183
7.6 Synthese der photochromen Verbindungen	184
7.6.1 2-Chlor-5-methyl-thiophen 58	184
7.6.2 1,5-Bis(5'-chlor-2'-methylthien-3'-yl)penta-1,5-dion 59	185
7.6.3 1,2-Bis(5'-chlor-2'-methylthien-3'-yl)cyclopenten 60	186
7.6.4 1,2-Bis(5'-iod-2'-methylthien-3'-yl)cyclopenten 61	187
7.6.5 1,2-Bis(5'-formyl-2'-methylthien-3'-yl)cyclopenten 62	188
7.6.6 1,2-Bis(5'-dibromethenyl-2'-methylthien-3'-yl)cyclopenten 63	189
7.6.7 1,2-Bis(5'-(1-ethinyl)-2'-methylthien-3'-yl)cyclopenten 64	190
7.6.8 1,2-Bis(5'-2-(2-(4,8-dibutoxy-benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophenyl)-ethinyl)-2'-methylthien-3'-yl)cyclopenten 65a	190
8 ZUSAMMENFASSUNG	192
9 FORMELTAFEL	195
10 PUBLIKATIONEN UND TAGUNGBEITRÄGE	208
ANHANG	210
DANKSAGUNG	

1 Einleitung

1.1 Molekulare Elektronik

Die molekulare Elektronik gilt neben der Gentechnologie als eines der wichtigsten Forschungsgebiete des beginnenden 21. Jahrhunderts, dessen Erforschung sich eine große Zahl an Arbeitsgruppen zum Ziel gesetzt hat¹. Ob und wann der Durchbruch dieser vielversprechenden Technologie erfolgt, ist Gegenstand der Diskussion².

Elementare Prozesse der molekularen Elektronik stellen die Verarbeitung von Information in Form von Licht oder Elektronen, bzw. die Umwandlung von Licht in chemische Energie und umgekehrt dar, wobei diese Vorgänge innerhalb eines eingegrenzten Raums (wenige Nanometer) stattfinden.

Das multidisziplinäre Gebiet der molekularen Elektronik umfasst so unterschiedliche Gebiete wie die Photovoltaik, die Elektrolumineszenz, optische Informationsspeicherung, integrierte Schaltkreise, molekulare Schalter und leitfähige Polymere. Daraus ergeben sich die verschiedensten, meist interdisziplinären Forschungsrichtungen und daraus Anwendungen von zum Teil technischer Reife.

In der Photovoltaik³ wird - durch die Nachahmung der Photosynthese - die Lichtenergie durch Ladungstrennung in chemische Energie umgewandelt. Angesichts der Limitierung fossiler Brennstoffe würde die Nutzung der Sonnenenergie eine neue, nahezu unerschöpfliche Energiequelle erschließen. Umgekehrt dienen elektrochemisch generierte, angeregte Zustände zur Lichtemission, wie sie in Leuchtdisplays Anwendung finden⁴.

¹ a) *Molecular Electronics II*, *Ann. NY Acad. Sci.*, Vol. 960, A. Aviram, M. A. Ratner, V. Mujica (Hrsg.), **2002**, New York;

b) *Molecular Electronics: Science and Technology*, *Ann. NY Acad. Sci.*, Vol. 852, A. Aviram, M. A. Ratner (Hrsg.), **1998**, New York;

c) K. E. Drexler, *Nanosystems, Molecular Machinery, Manufacturing and Applications*, Wiley, New York, **1998**;

d) J. Jortner, M. A. Ratner, (Hrsg.) *Molecular Electronics*, Blackwell, London, **1997**;

e) G. Mahler, *Molecular Electronics*, Dekker, New York, **1996**;

f) G. J. Ashwell (Hrsg.), *Molecular Electronics*, Research Studies Press, Taunton, **1992**;

g) A. Aviram, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5687-5692.

² P. Day, *Proc. R. Inst. G. B.* **1999**, *69*, 85-106.

³ a) W. U. Huynh, J. J. Dittmer, A. P. Alivisatos, *Science* **2002**, *295*, 2425-2427.

b) K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *77*, 347-414;

c) D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 198-205;

d) D. Gust, T. A. Moore, *Science* **1989**, *244*, 35-41.

⁴ a) A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 417-443; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 402-428, und darin zitierte Literatur;

b) F. Garnier, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 209-215.

Die ausschließliche Verwendung von Lichtsignalen dient z. B. der Informationsspeicherung, wobei mittels Licht bestimmter Wellenlänge ein geeignetes Medium „beschrieben“ wird. Photochrome Systeme in monomerer oder polymerer Form sind u. a. hierfür geeignet⁵. Für Anwendungen spielt die Reversibilität dieser Prozesse eine wichtige Rolle⁶.

Das Verständnis, wie Elektronen sich durch Materie bewegen, kann für das Design integrierter Schaltkreise verwendet werden. In der Siliziumtechnologie werden die benötigten Bauelemente in der Regel lithographisch erzeugt, d. h. kleinere Strukturen werden ausgehend von einer größeren gewonnen. Im Gegensatz dazu sind (a) Schalter, (b) Speicher und (c) „Drähte“, welche die einzelnen Bausteine miteinander verbinden, chemisch nach einem „bottom-up“ Prinzip zugänglich⁷. Ausgehend von den molekularen Systemen definierter Art („bottom“), wird durch eine geeignete Technik wie chemische Synthese oder Selbstanordnung, das gewünschte System aufgebaut („up“). Die so erreichte Miniaturisierung soll größere Speicherdichten und schnellere Prozessoren ermöglichen, die auf lithographischem Wege nicht realisierbar oder zu teuer wären⁸.

Molekulare Schalter werden als Systeme definiert, die in zwei oder mehr stabilen Zuständen existieren, wobei letztere reversibel und mit hoher Effizienz durch ein Eingangssignal angesteuert werden können⁹. Das Eingangssignal kann optischer, elektrischer oder chemischer Natur sein. Durch den Schaltprozess werden entweder optische, elektrische oder chemische Ausgangssignale erzeugt¹⁰. Dementsprechend resultiert aus den unterschiedlichen Kombinationen der Ein- und Ausgangssignale eine Vielzahl an Schalthoptionen (elektrisch/elektrisch¹¹, optisch/elektrisch¹² oder elektrisch/chemisch¹³). Besonders die chiroptischen

⁵ a) V. De Waele, U. Schmidhammer, T. Mrozek, J. Daub, E. Riedle, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2438-2439;

b) L. Gobbi, P. Seiler, F. Diederich, V. Gramlich, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 743-777;

c) M. Irie, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1685-1716, und darin zitierte Literatur;

d) J. C. Crano, R. J. Gugliemetti, *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*, Plenum Press, New York, **1999**;

e) S. L. Gilat, S. H. Kawai, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 275-284;

f) H. Dürr, H. Bouas-Laurent, *Photochromism – Molecules and Systems*, Elsevier, New York, **1990**;

g) J. Daub, J. Salbeck, T. Knöchel, C. Fischer, H. Kunkely, K. M. Rapp, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1541-1542; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1494-1495.

⁶ R. Hagen, T. Bieringer, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1805-1810.

⁷ C. Joachim, J. K. Gimzewski, A. Aviram, *Nature* **2000**, *408*, 541-548.

⁸ a) R. F. Service, *Science* **2001**, *294*, 2442-2443;

b) J. D. Meindl, Q. Chen, J. D. Davies, *Science* **2001**, *293*, 2044-2049.

⁹ T. Mrozek, J. Daub, A. Ajayaghosh, in B. L. Feringa (Ed.): *Molecular Switches*, Wiley-VCH, Weinheim **2001**, 63-106.

¹⁰ F. M. Raymo, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 401-414.

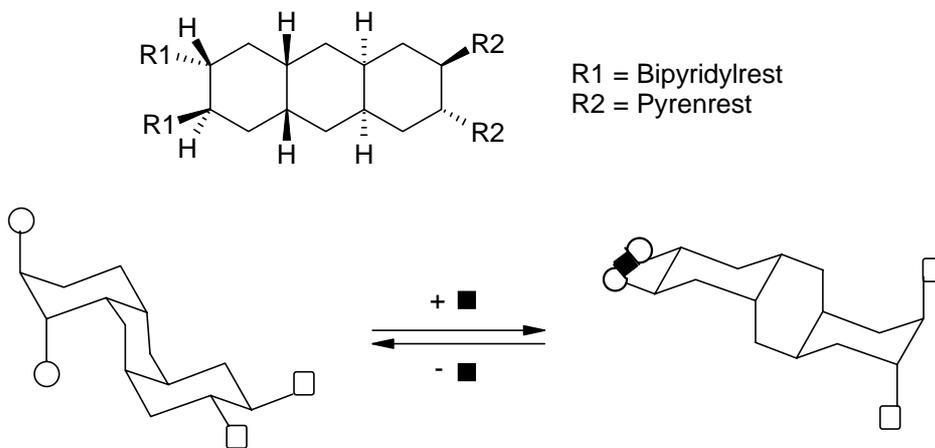
¹¹ a) D. I. Gittins, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. J. Nichols, *Nature* **2000**, *408*, 67-69;

b) P. R. Ashton, V. Balzani, J. Becher, A. Credi, M. C. T. Fyfe, G. Matternsteig, S. Menzer, M. B. Nielsen, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, M. Venturi, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3951-3957;

c) L. Kouwenhoven, *Science* **1997**, *275*, 1896-1897;

Schalter stoßen dabei auf großes Interesse¹⁴. Die Kombination aus chemischem Eingangs- und optischem Ausgangssignal zur Ausführung einfacher logischer Operationen wie AND, NOT, OR¹⁵ bzw. der Signalverstärkung¹⁶ wurde eingehend beschrieben. Auch kombinierte logische Schaltkreise zur Ausführung von NAND-, NOR- oder XOR-Operationen lassen sich so realisieren¹⁷.

Eine weitere Größe, die durch Metallionen, Licht oder über elektrochemische Signale gesteuert werden kann, stellt die Konformation eines Moleküls¹⁸ oder biologischen Systems¹⁹ dar (Schema 1-1).



Schema 1-1: Perhydroanthracen als Konformationsschalter.

Im dargestellten Beispiel erfolgt durch Komplexierung von Bipyridylstrukturen durch Zinkionen eine konformative, axial-äquatorial-Änderung im Rezeptorbereich, welche über einen Tripel-Ringflip des Perhydroanthracens auf den Effektorbereich übertragen wird. Diese

- d) S. Saito, *Science* **1997**, 278, 77-78 ;
 e) A. Aviram, *Int. J. Quantum Chem.* **1992**, 42, 1615-1624.
¹² a) A. Michaelis, H. Berneth, D. Haarer, S. Kostromine, R. Neigl, R. Schmidt, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 1825-1828;
 b) S. Zahn, J. W. Canary, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 321-323; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 305-307;
 c) E. Zahavy, M. A. Fox, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 1647-1652;
 d) M. P. Debreczeny, W. A. Svec, M. R. Wasielewski, *Science* **1996**, 274, 584-587.
¹³ R. Deans, A. Niemz, E. C. Breinlinger, V. M. Rotello, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10863-10864.
¹⁴ a) G. Beer, *Dissertation*, Universität Regensburg, **2001**;
 b) G. Beer, C. Niederalt, S. Grimme, J. Daub, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3385-3388; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3252-3255;
 c) B. L. Feringa, R. A. van Delden, N. Koumura, E. M. Geertsema, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1789-1816.
¹⁵ A. P. DeSilva, H. Q. N. Guarante, C. P. McCoy, *Nature* **1993**, 364, 42-44.
¹⁶ K. Rurack, U. Resch-Genger, *Chem. Soc. Rev.* **2002**, 31, 116-127.
¹⁷ a) A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, A. J. M. Huxley, C. P. McCoy, J. T. Rademacher, T. E. Rice, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1515-1566;
 b) R. A. Bissell, A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, P. L. M. Lynch, G. E. M. Maguire, K. R. A. S. Sandanayake, *Chem. Soc. Rev.* **1992**, 187-195.
¹⁸ H.-G. Weinig, R. Krauss, M. Seydack, J. Bendig, U. Koert, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 2075-2088, und darin zitierte Literatur.
¹⁹ Projekte im Graduiertenkolleg "Sensory Photoreceptors" (GRK 640/1).

„Signaltransduktion“ kann durch EDTA zurückgeschaltet werden. Komplexere, supra-molekulare Konformationsschalter können als molekulare Maschinen gesehen werden²⁰.

Um diverse Schalter elektrisch ansprechen zu können, sind Verknüpfungen (Drähte oder ‚wires‘) zwischen diesen notwendig. Der Transport von Elektronen durch einen molekularen Draht wurde als Funktion der Länge und chemischen Struktur der Moleküle eingehend untersucht²¹. Von diesen konjugierten Systemen bietet die Verwendung von Dreifachbindungen zwischen den Monomeren den Vorteil, dass lokale Konformationsänderungen die Konjugation in der Regel nicht völlig aufheben können²². Molekulare Drähte mit verschiedensten Monomeren²³ sind denkbar, wobei die bisher publizierten Systeme neben Porphyrinen²⁴ auch metallorganische²⁵ oder rein organische Systeme umspannen. Molekulare Gleichrichter²⁶ ermöglichen eine unidirektionale Übermittlung der Information.

Neben Monomeren und Oligomeren stellen Polymere vielversprechende Elemente der molekularen Elektronik dar²⁷. Die Entwicklung lichtemittierender²⁸ oder leitfähiger²⁹

²⁰ a) V. Balzani, A. Credi, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3484-3530; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3348-3391, und darin zitierte Literatur;

b) R. Ballardini, V. Balzani, A. Credi, G. Alberto, T. Maria, M. Venturi, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 445-455.

²¹ a) D. V. Kosynkin, J. M. Tour, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 993-995;

b) J. M. Tour, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 791-804;

c) J. M. Tour, M. Kozaki, J. M. Seminario, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8486-8493;

d) J. M. Tour, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 537-553.

²² F. Diederich, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2001**, 219-227.

²³ a) A. P. H. J. 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;

b) R. E. Martin, U. Gubler, J. Cornil, M. Balakina, C. Boudon, Ch. Bosshard, J.-P. Gisselbrecht, F. Diederich, P. Günter, M. Gross, J.-L. Brédas, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3622-3635;

c) P. F. H. Schwaab, M. D. Levin, J. Michl, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1863-1933;

d) M. D. Ward, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 121-134.

²⁴ a) H. L. Anderson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1999**, 2323-2330;

b) P. N. Taylor, H. L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11538-11545.

²⁵ F. A. Cotton, L. M. Daniels, C. A. Murillo, X. Wang, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1999**, 2461-2462;

F. A. Cotton, L. M. Daniels, C. A. Murillo, X. Wang, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1999**, 2323-2330.

²⁶ a) R. M. Metzger, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 950-957;

b) A. Aviram, M. A. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *29*, 277-283.

²⁷ a) J. Liu, E. Sheina, T. Kowalewski, R. D. McCullough, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 339-342; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 329-332;

b) M. Angelopoulos, *IBM J. Res. Dev.* **2001**, *45*, 57-75;

c) D. T. McQuade, A. E. Pullen, T. M. Swager, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2537-2574;

d) R. E. Martin, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1440-1469; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1350-1379;

e) K. Müllen, G. Wegner, *Electronic Materials: The Oligomer Approach*, Wiley-VCH, Weinheim, **1997**;

f) J. L. Bredas, R. R. Chance, *Conjugated Polymeric Materials: Opportunities in Electronics, Optoelectronics and Molecular Electronics*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, **1990**;

g) A. Mirlach, *Dissertation*, Universität Regensburg, **1993**.

²⁸ a) H. Sirringhaus, N. Tessler, R. H. Friend, *Science* **1998**, *280*, 1741-1744;

b) C. J. Drury, C. M. J. Mutsaers, C. M. Hart, M. Matters, D. M. de Leeuw, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 108-110;

c) J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. R. Holmes, *Nature* **1990**, *347*, 539-541.

²⁹ J. S. Brooks, *Adv. Mater. Opt. Electron.* **1998**, *8*, 269-276.

Polymere führte zur Realisierung integrierter Schaltkreise³⁰, redoxgesteuerter „micro-devices“³¹, photonic devices³² und Anwendungen in der Sensorik³³.

Supramolekulare Polymere³⁴ und die gezielte Strukturierung von π -konjugierten Polymeren³⁵ erlauben eine zusätzliche Optimierung gewünschter Materialeigenschaften. Neben der chemischen Synthese werden durch Elektropolymerisation - auch komplexer Monomere³⁶ - kontrollierbare, polymere Nanostrukturen³⁷ auf Elektroden zugänglich. Die gezielte Kombination von bereits bekannten Verfahren erschließt neuartige Werkstoffe: Neben der „in-situ“-Elektropolymerisation zur Synthese von Polyanilin-Nanoröhren-Kompositen sei die Lithographie an „low band-gap“-Polymeren³⁸ genannt. Die erwähnten Entwicklungen finden teilweise bereits Eingang in die industrielle Nutzung³⁹.

1.2 Oligopyridylverbindungen

Supramolekulare Schalter⁴⁰ arbeiten nach den oben dargestellten Prinzipien, jedoch sind diese durch Synthese und Selbstorganisation gewonnenen Systeme deutlich komplexer. Oligopyridylverbindungen und ihre Metallkomplexe repräsentieren einen bedeutenden Teil dieser supramolekularen Strukturen. Aus der Vielfalt der Literatur seien vor allem die Arbeiten von Stoddart⁴¹, Balzani⁴², Sauvage⁴³, Ziessel⁴⁴, Lehn⁴⁵ und Constable⁴⁶ genannt, in denen die

³⁰ A. Dodabalapur, Z. Bao, A. Maakhija, J. G. Laquindanum, V. R. Raju, Y. Feng, H. E. Katz, J. Rogers, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 142-144.

³¹ M. Lahav, C. Durkan, R. Gabai, E. Katz, I. Willner, M. E. Welland, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4219-4221; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4095-4097.

³² F. Hide, M. A. Díaz-García, B. J. Schwartz, A. J. Heeger, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 430-436.

³³ M. Takeuchi, T. Shioya, T. M. Swager, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3476-3480; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3372-3376.

³⁴ a) H.-A. Klok, S. Lecommandoux, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1217-1229;

b) J.-M. Lehn, *Macromol. Symp.* **2001**, *174*, 5-6;

c) A. Ciferri (Hrsg.), *Supramolecular Polymers*, Marcel Dekker, New-York, **2000**, und darin zitierte Literatur.

³⁵ S. Holdcroft, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1753-1765, und darin zitierte Literatur.

³⁶ R. P. Kingsborough, T. M. Swager, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3019-3022; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2897-2900.

³⁷ C. Jérôme, R. Jérôme, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2639-2642; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2488-2490.

³⁸ J. Yu, S. Holdcroft, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2001**, 1274-1275.

³⁹ a) K. Sommer, D. Haarer, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1749-1750;

b) M. Angelopoulos, *IBM J. Res. Dev.* **2001**, *45*, 57-75;

c) F. Würthner, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1069-1071.

⁴⁰ L. Fabbrizzi, A. Poggi, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 197-202.

⁴¹ A. R. Pease, J. O. Jeppesen, J. F. Stoddart, Y. Luo, C. P. Collier, J. R. Heath, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 433-444, und darin zitierte Literatur.

⁴² a) M. Venturi, A. Credi, V. Balzani, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *185-186*, 233-256;

b) B. Schlicke, P. Belser, L. De Cola, E. Sabbioni, V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4207-4214;

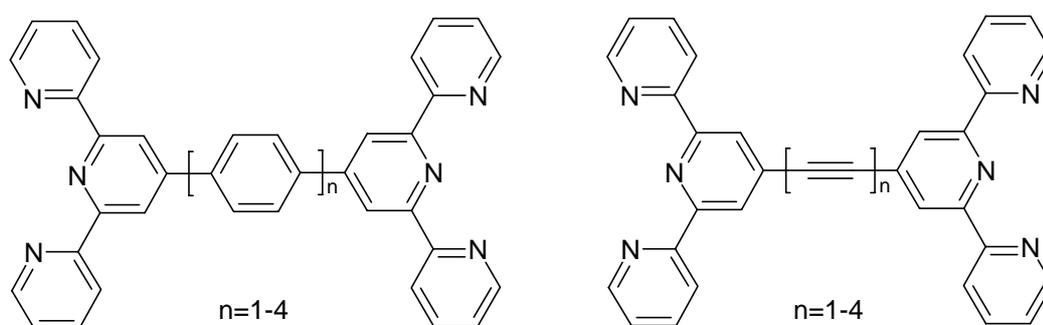
c) V. Balzani, F. Barigelletti, P. Belser, S. Bernhard, L. De Cola, L. Flamigni, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16786-16788.

⁴³ a) M. C. Jimenez-Molero, Ch. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1456-1466;

Synthese und Untersuchung von Catenanen, Rotaxanen, molekularen Pendelbussen, Stapel- und Gitterverbindungen⁴⁷ beschrieben wird. Eine weitere Klasse stellen Helikate⁴⁸ dar.

Neben den Übergangsmetallionen, wie z. B. Ruthenium, Iridium, Osmium, Eisen, Cobalt und Zink, können auch Lanthanide von Terpyridinen komplexiert werden. Im Falle von Europium weisen diese Komplexe scharfe Emissionsbanden auf⁴⁹.

Die erhaltenen Komplexe zeigen interessante elektrochemische Eigenschaften⁵⁰. In der Regel sind die Pyridinliganden bei tiefen Temperaturen (-20°C) reversibel reduzierbar und die Kationen oxidierbar. Das Reduktionspotential von Chinonen und Hydrochinonen, welche kovalent mit Terpyridinliganden verbunden sind, kann durch die Komplexbildung mit Metallionen variiert werden⁵¹.



Schema 1-2: Lineare Bisterpyridinsysteme.

Molekulare Drähte auf Oligopyridinbasis⁵² ermöglichen den Energietransfer zwischen Rutheniumbisterpyridylsystemen (Schema 1-2). Neben den erwähnten Catenanen existieren auch zyklische Verbindungen, die ausschließlich aus Pyridinen aufgebaut sind⁵³.

b) I. M. Dixon, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, L. Flamigni, S. Encinas, F. Barigelletti, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, 29, 385-391, und darin zitierte Literatur.

⁴⁴ a) R. Ziessel, L. Charbonnière, M. Cesario, T. Prangé, H. Nierengarten, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 1017-1021; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 975-979;

b) R. Ziessel, M. Hissler, A. El-ghayoury, A. Harriman, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 178-180, 1251-1298.

⁴⁵ a) V. G. Machado, P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, *J. Brazil. Chem. Soc.* **2000**, 12, 431-462;

b) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, **1995**;

c) J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1347-1362; *Angew. Chem Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1494-1509.

⁴⁶ a) S. Encinas, L. Flamigni, F. Barigelletti, E. C. Constable, C. E. Housecroft, E. R. Schofield, E. Figgemeier, D. Fenske, M. Neuburger, J. G. Vos, M. Zehnder, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 137-150;

b) E. C. Constable, D. Phillips, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1997**, 827-828.

⁴⁷ M. Benaglia, F. Ponzini, C. R. Woods, J. S. Siegel, *Org. Lett.* **2001**, 3, 967-969.

⁴⁸ M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3457-3497, und darin zitierte Literatur.

⁴⁹ A. P. De Silva, H. Q. N. Gunaratne, T. E. Rice, S. Stewart, *Chem. Commun.* **1997**, 1891-1892.

⁵⁰ P. L. Boulas, M. Gómez-Kaifer, L. Echegoyen, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 226-258.

⁵¹ a) G. D. Storrier, S. B. Colbran, D. C. Craig, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1351-1363;

b) G. D. Storrier, S. B. Colbran, D. B. Hibbert, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 239, 1-4.

⁵² a) A. El-ghayoury, A. Harriman, A. Khatyr, R. Ziessel, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 191-195; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 185-189;

b) R. Ziessel, M. Hissler, A. El-ghayoury, A. Harriman, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 178-180, 1251-1298;

1.3 Elektronentransfer und Intervalenz

Der Elektronentransfer⁵⁴ in der molekularen Elektronik bildet die Basis für verschiedene Fragestellungen. Das Design und die Optimierung von optoelektronischen Devices beinhaltet die Untersuchung der elektronischen Kommunikation zwischen individuellen Substrukturen. Dabei spielen die Orientierung und der Abstand zwischen diesen eine wichtige Rolle⁵⁵.

Das Verstehen und die genaue Kontrolle der Delokalisierung in molekularen Drähten stellt eine große Herausforderung dar. In den vergangenen Jahren hat eine rasante Entwicklung stattgefunden und Messungen an Monolagen⁵⁶, Einzelmolekülen⁵⁷ und an Systemen in Lösung liefern einen detaillierten Einblick in die notwendigen strukturellen und elektronischen Eigenschaften geeigneter molekularer Systeme.

Erstmals wurde der Begriff ‚mixed valency‘ 1973 von *Cowan et al.* verwendet⁵⁸, und man versteht darunter ein System mit zwei redoxaktiven Substrukturen, die in unterschiedlichen Oxidationsstufen vorliegen und über eine verbrückende Struktur verfügen (siehe Schema 1-3). Entweder durch photonische oder thermische Anregung kann ein Elektron vom Redoxzentrum mit der niedrigeren Oxidationszahl zum zweiten übergehen. Dieser Elektronentransfer kann nach *Marcus* und *Hush*⁵⁹ in einem Parabelbild dargestellt werden. Ist keine oder nur eine sehr geringe Kopplung vorhanden (Ladungen sind lokalisiert), spricht man nach *Robin* und *Day* von einer Verbindung der Klasse I, für eine mittlere Kopplung von Klasse II und für sehr große Kopplung von Klasse III (delokalisiert)⁶⁰.

c) V. Grosshenny, A. Harriman, R. Ziessel, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2921-2925; *Angew. Chem.Int. Ed.* **1995**, *34*, 2705-2708.

⁵³ U. Lehmann, A. D. Schlüter, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 3483-3487.

⁵⁴ a) B. Jiang, S. W. Yang, S. L. Bailey, L. G. Hermans, R. A. Niver, M. A. Bolcar, W. E. Jones, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *171*, 365-386;

b) W. B. Davis, W. A. Svec, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, *Nature* **1998**, *396*, 60-63;

c) A. Onipho, Y. Klymenko, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 4246-4255;

d) C. C. Moser, J. M. Keske, K. Warncke, R.S. Farid, P.L. Dutton, *Nature* **1992**, *355*, 796-802;

e) G. L. McLendon, A. Helms, *Adv. Electron Transfer Chem.* **1991**, *1*, 149-161.

⁵⁵ M. A. Fox, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 201-207.

⁵⁶ a) R. E. Holmlin, R. F. Ismagilov, R. Haag, V. Mujica, M. A. Ratner, M. A. Rampi, G. M. Whitesides, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2378-2381; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 2316-2320;

b) R. E. Holmlin, R. Haag, M. L. Chabinc, R. F. Ismagilov, A. E. Cohen, A. Terfort, M. A. Rampi, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5075-5085;

c) S. Creager, C. J. Yu, C. Bimbad, S. O'Connor, T. MacLean, E. Lam, Y. Chong, G. T. Olsen, J. Luo, M. Gozin, J. F. Kayssem, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1059-1064.

⁵⁷ M. Mayor, C. von Hänisch, H. B. Weber, J. Reichert, D. Beckmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1228-1231; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1183-1186, und darin zitierte Literatur.

⁵⁸ D. O. Cowan, C. de Vanda, J. Park, F. Kaufman, *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 1-7.

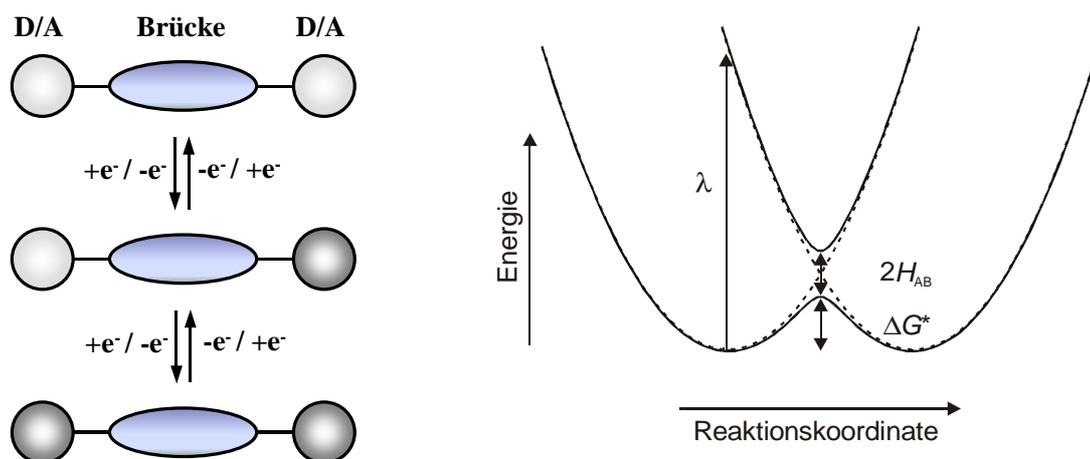
⁵⁹ a) J. R. Reimers, N. S. Hush, *Chem. Phys.* **1989**, *134*, 323-354;

b) N. S. Hush, *Coord. Chem. Rev.* **1985**, *64*, 135-157;

c) N. S. Hush, *Electrochim. Acta* **1968**, *13*, 1005-1023;

d) N. S. Hush, *Prog. Inorg. Chem.* **1967**, *8*, 391-444.

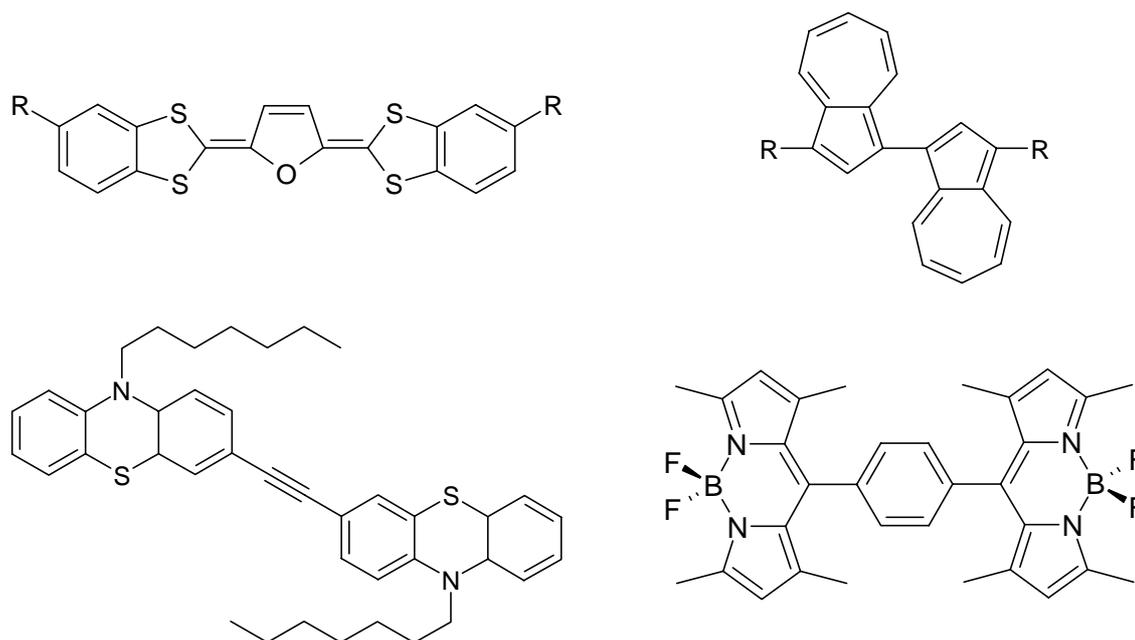
⁶⁰ Eine detaillierte Einführung zur Intervalenz erfolgt in Kapitel 3.



Schema 1-3: Darstellung des Strukturprinzips einer gemischtvalenten Verbindung mit zwei Redoxzentren (links) und des dazugehörigen Parabelbilds (Reorganisationsenergie λ , Kopplungsmatrixelement $V = 2H_{AB}$, und Aktivierungsenergie ΔG^*).

Systeme, die im gemischtvalenten Zustand noch der Klasse II zuzuordnen sind, aber schon sehr nahe an der Klasse II/III-Grenzlinie liegen, weisen einen besonders schnellen Elektronentransfer auf⁶¹. Auch über große Distanzen ist ein Elektronentransfer möglich⁶². Neben der Brücke zwischen den Redoxzentren⁶³ beeinflussen die elektronischen Eigenschaften der redoxaktiven Substrukturen selbst den Elektronentransfer. Neben anorganischen⁶⁴ bzw. metallorganischen⁶⁵ sind auch rein organische Intervalenzverbindungen bekannt⁶⁶.

- ⁶¹ a) K. D. Demadis, Ch. M. Hartshorn, T. J. Meyer, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2655-2685;
 b) M. E. Stoll, S. R. Lovelace, W. E. Geiger, H. Schimanke, I. Hyla-Kryspin, R. Gleiter, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9343-9351;
 c) Ch. Lambert, G. Nöll, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8434-8442;
 d) K. D. Demadis, E.-S. El-Samanody, G. M. Coia, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 535-544.
- ⁶² J.-P. Launay, *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 386-397.
- ⁶³ Z. J. Donhauser, B. A. Mantoosh, K. F. Kelly, L. A. Bumm, J. D. Monnell, J. J. Stapleton, D. W. Price Jr., A. M. Rawlett, D. L. Allara, J. M. Tour, P. S. Weiss, *Science* **2001**, *292*, 2303-2307.
- ⁶⁴ a) M. D. Ward, J. A. McCleverty, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 275-288;
 b) R. W. Saalfrank, U. Reimann, M. Göritz, F. Hampel, F. W. Heinemann, M. Büschel, J. Daub, *Chem. Eur. J.* **2002**, zur Publikation angenommen;
 c) Ch. Stadler, J. Daub, J. Köhler, R. W. Saalfrank, V. Coropceanu, V. Schünemann, C. Ober, A. X. Trautwein, S. F. Parker, M. Poyraz, T. Inomata, R. D. Cannon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 3373-3383;
 d) W. Kaim, A. Klein, M. Glöckle, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 755-763;
 e) T. Ito, T. Hamaguchi, H. Nagino, T. Yamaguchi, H. Kido, I. S. Zavarine, T. Richmond, J. Washington, C. P. Kubiak, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4625-4632;
 f) K. D. Demadis, E.-S. El-Samanody, G. M. Coia, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 535-544;
 g) Ch. E. B. Evans, M. L. Naklicki, A. R. Rezvani, Ch. A. White, V. V. Kondratiev, R. J. Crutchley, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13096-13103;
 h) M. D. Ward, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 121-134;
 j) K. Prasadis (Ed.), *Mixed Valency Systems: Applications in Chemistry, Physics and Biology*, Kluwer, Dordrecht, **1991**;



Schema 1-4: Beispiele der am AK *Daub* untersuchten Intervallenzsysteme.

Schema 1-4 gibt einen Überblick über die im Arbeitskreis *Daub* synthetisierten und untersuchten Verbindungen⁶⁷. *Kochi et al.* verwenden Methoxyhydrochinone als Redoxzentren⁶⁸. Durch die Wahl einer geeigneten Brücke können die gemischtvalenten Zustände auch im Festkörper untersucht werden.

k) D. E. Richardson, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 40-51;

l) C. Creutz, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 1086-1094;

m) C. Creutz, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3988-3989.

⁶⁵ a) M. E. Stoll, S. R. Lovelace, W. F. Geiger, H. Schimanke, I. Hyla-Kryspin, R. Gleiter, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9343-9351;

b) N. Le Narvor, L. Toupet, N. Lapinte, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7129-7138.

⁶⁶ a) C. Rovira, D. Ruiz-Molina, O. Elsner, J. Vidal-Gancedo, J. Bonvoisin, J.-P. Launay, J. Veciana, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 240-250;

b) D. A. Shultz, *Synth. Met.* **2001**, *122*, 495-500;

c) S. F. Nelsen, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 581-588;

d) S. F. Nelsen, R. F. Ismagilov, D. A. Trieber II, *Science* **1997**, *278*, 846-849;

e) Ch. Lambert, G. Nöll, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2239-2242; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2107-2110;

f) J. Bonvoisin, J.-P. Launay, C. Rovira, J. Veciana, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2190-2193;

g) J. Bonvoisin, J.-P. Launay, M. van der Auweraer, F. C. De Schryver, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 5052-5057;

h) S. F. Rak, L. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1388-1394;

i) A. Aviram, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5687-5692.

⁶⁷ a) U. Schöberl, J. Salbeck, J. Daub, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 41-44;

b) Azulene: M. Porsch, *Dissertation*, Universität Regensburg, **1996**;

c) Phenothiazine: R. Engl, *Dissertation*, Universität Regensburg, **1999**;

d) Bordipyromethene: M. Kollmannsberger, *Dissertation*, Universität Regensburg, **1999**.

⁶⁸ a) S. V. Lindemann, S. V. Rosokha, D. Sun, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 843-855;

b) D. Sun, S. V. Lindemann, R. Rathore, J. K. Kochi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **2001**, 1585-1594.

Neben der Cyclovoltammetrie kommen zur Untersuchung der Intervalenzenverbindungen die UV/Vis/NIR- und IR-Spektroelektrochemie, ESR und Resonanz-Raman-Spektroskopie⁶⁹ zum Einsatz.

Der Ladungstransfer zwischen mehr als zwei Redoxzentren tritt in Oligomeren und Polymeren⁷⁰ auf. Da ab einer bestimmten Größe der Oligomere der Ladungstransport nicht nur intramolekular sondern - z. B. durch einen Hopping-Mechanismus - auch intermolekular erfolgen kann, dürfen Erkenntnisse aus monomeren Modellsystemen nur teilweise auf Polymere übertragen werden.

Eine Herausforderung stellt immer noch die Kontrolle der elektronischen Kopplung nicht durch Strukturmodifikation, sondern durch äußere Einflussfaktoren wie Licht oder chemische Signalmoleküle dar. Supramolekulare Verbindungen sind in diesem Zusammenhang von großem Interesse⁷¹.

Auch bei zunehmender Komplexität der Systeme, wie sie bei supramolekularen oder nanoskopischen Anordnungen deutlich wird, bleibt die Untersuchung niedermolekularer, funktioneller Einheiten und ihrer Eigenschaften von essenzieller Bedeutung für das Verständnis des Elektronentransfers in übergeordneten Architekturen.

1.4 Problemstellung

In dieser Arbeit sollen Intervalenzenverbindungen synthetisiert und untersucht werden, die als Strukturelement das Benzodithiophenhydrochinon enthalten. Durch geeignete Modifikation dieses „Grundbausteins“ soll durch C-C-Kupplungen mit geeigneten Verbindungen jeweils die Zielstruktur effizient dargestellt werden. Neben linearen Verbindungen sollen zusätzlich Oligopyridyl- und Dithienylethenyl-verbrückte Bishydrochinonsysteme gewonnen werden (siehe Schema 1-5). Ein Makrozyklus aus den Hydrochinonen und Terpyridin-Strukturen soll synthetisiert werden.

In den linearen Verbindungen wird in Abhängigkeit von der Struktur der Brücke unterschiedliches Kopplungsverhalten erwartet. Neben der „steady-state“ UV/Vis- und Fluores-

⁶⁹ J. T. Hupp, R. D. Williams, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 808-817, und darin zitierte Literatur.

⁷⁰ a) B. Giese, A. Biland, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2002**, 667-672, und darin zitierte Literatur;

b) T. Kageyama, S. Ueno, K. Takimiya, Y. Aso, T. Otsubo, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 2983-2987;

c) P. J. van Meurs, R. A. J. Janssen, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 5712-5719;

d) C. G. Cameron, P. G. Pickup, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11773-11779;

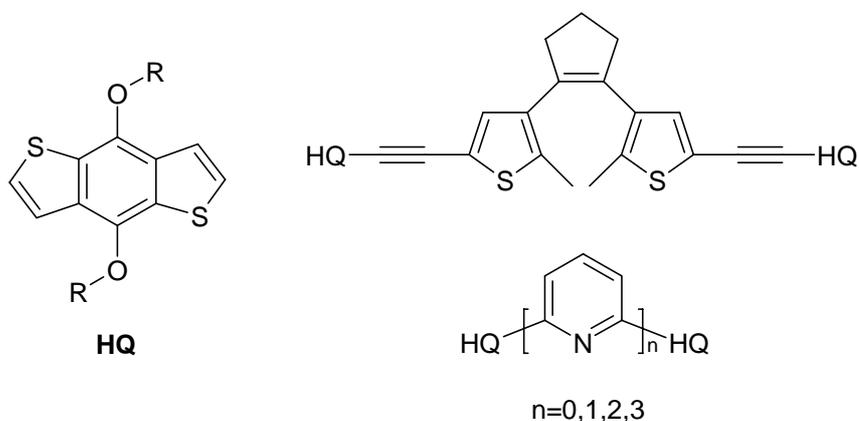
e) F. E. Goodson, S. I. Hauck, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7527-7539;

f) T. Horikoshi, K. Kubo, H. Nishihara, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3355-3360;

g) H. Nishihara, T. Horikoshi, *Synth. Met.* **1999**, *102*, 1523-1524.

⁷¹ S. Brooker, S. J. Hay, P. G. Plieger, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2044-2046; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1968-1970.

zenzspektroskopie werden die Cyclovoltammetrie und entsprechende Kombinationsmethoden (UV/Vis/NIR und FT-IR) verwendet. Zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen⁷² sollen eine weitere Charakterisierung der angeregten Zustände erlauben.



Schema 1-5: Zielsysteme.

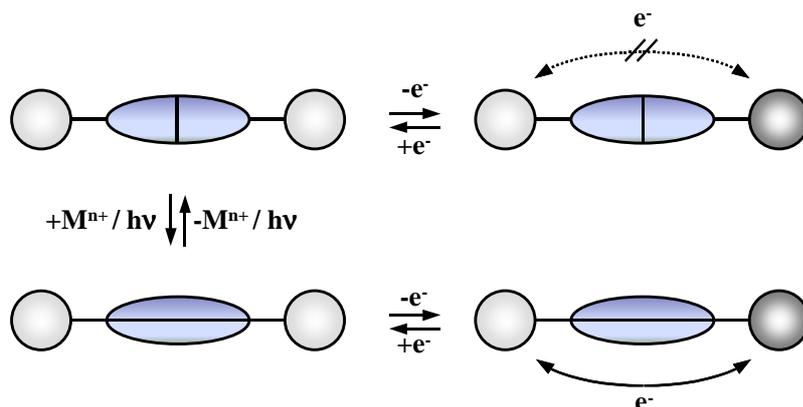
Im Falle der Oligopyridylverbindung können durch Komplexierung mit Protonen oder Metallionen sowohl die elektronischen als auch die konformativen Eigenschaften zwischen verschiedenen Zuständen geschaltet werden. Der Einfluss dieser Faktoren auf die Kopplung zwischen den Hydrochinonen soll ermittelt werden.

Das Dithienylethen kann als photochromes System zwischen zwei Zuständen durch Licht bestimmter Wellenlänge geschaltet werden. Die photophysikalischen Eigenschaften werden mittels UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie ermittelt⁷³. Je nach Zustand sollte eine stark bzw. eine schwach koppelnde Brücke resultieren.

Sowohl für die Oligopyridyl- als auch für die Dithienyl-Bishydrochinoverbindungen erfolgt der Schaltprozess (chemisch bzw. optisch) im Idealfall „orthogonal“ zur elektrochemischen Charakterisierung der gemischtvalenten Zustände. Das bedeutet, das Eingangssignal ist unabhängig vom Ausgangssignal. Das zugrundeliegende Konzept ist in Schema 1-6 dargestellt.

⁷² In Kooperation mit Dr. K. Rurack, Bundesanstalt für Materialprüfung, Berlin.

⁷³ Quantenausbeuten: Kooperation mit PD G. Knör, Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg.



Schema 1-6: Kontrolle der elektronischen Kommunikation zwischen zwei Redoxzentrum durch Komplexierung mit Metallionen oder mittels Licht. (Die unterschiedlichen Schattierungen symbolisieren verschiedene Oxidationszustände.)

In den erwähnten Benzodithiophenhydrochinonen spielt die Polarisierbarkeit des Schwefels wahrscheinlich eine wesentliche Rolle. Hexasulfanylbenzole als reduzierbare Redoxstruktur können als das Gegenstück zum Hydrochinon gesehen werden. Lineare und zyklische Polysulfanylbenzol-Systeme sollen hinsichtlich der Kopplung in den gemischtvalenten Zuständen untersucht werden⁷⁴.

Quadratsäurebispyrrole (Squaraine) sollten durch das Vorhandensein von oxidierbaren Pyrrolsubstrukturen gemischtvalente Zustände aufweisen. Durch geeignete Substitution und den Vergleich mit analogen Polypyrrolsystemen soll der Ladungstransfer in Monomeren und in Polymeren untersucht werden⁷⁵. Zusätzlich zur Cyclovoltammetrie und den optischen Kombinationsmethoden soll die Impedanzspektroskopie zur Charakterisierung von polymermodifizierten Elektroden eingesetzt werden.

⁷⁴ Kooperation mit Dr. M. Mayor, Institut für Nanotechnologie, Karlsruhe, und Prof. Dr. J.-M. Lehn, Université Louis Pasteur, Strasbourg, Frankreich.

⁷⁵ Synthese der Systeme durch die Arbeitsgruppe von Dr. A. Ajayaghosh, CSIR, Trivandrum, Indien.

2 Synthese der Hydrochinonsysteme

2.1 Synthese der Chinon- und Hydrochinon-Grundstrukturen

In Anlehnung an bereits bekannte Synthesevorschriften⁷⁶ wird die chinoide Grundstruktur ausgehend von Thiophen über eine Ortho-Tandem-Cyclisierung von 3-Thiophencarbonsäureamid dargestellt (Abbildung 2-1). Dabei ist 3-Bromthiophen nicht direkt aus Thiophen zugänglich, sondern wird über eine Dreifachbromierung von Thiophen mit anschließender Eliminierung der Bromsubstituenten in 2- und 5-Position durch Refluxieren mit Zink in Eisessig erhalten. In den bisherigen Arbeiten wurde nun durch Lithiierung und Umsetzung mit Dimethylformamid bei -78°C der Carbaldehyd in 70% Ausbeute gewonnen. Die entsprechende Carbonsäure liefert eine Oxidation des Aldehyds mit Ag_2O in 95 % Ausbeute, wobei das Silberreagens teuer und die Handhabung umständlich ist. In dieser Arbeit wurde die direkte Carboxylierung des 3-Bromthiophens mit einer Ausbeute von 92% über einen Halogen-Metall-Austausch und anschließender Umsetzung mit CO_2 durchgeführt und damit die Anzahl der Syntheseschritte bis zum Chinon verringert.

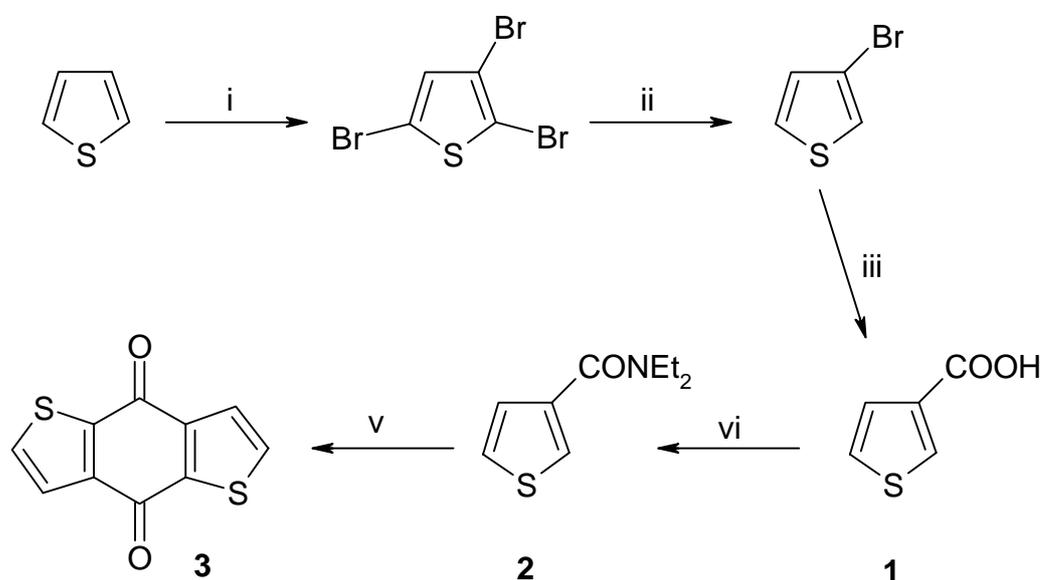


Abbildung 2-1: Synthese der Chinon-Grundstruktur: i) Br_2 , 75%; ii) Zn , HOAc , reflux, 89 %; iii) $n\text{-BuLi}$, CO_2 , -78°C , 92%; iv) SOCl_2 , HNEt_2 , reflux, 85%; v) $n\text{-BuLi}$, -78°C , 63%.

⁷⁶ a) M. Beck, *Dissertation*, Universität Regensburg, 1996;
b) M. Büschel, *Diplomarbeit*, Universität Regensburg, 1999.

Der Zyklisierung liegt ein sogenannter Tandem-Mechanismus zu Grunde (Abbildung 2-2). Das 3-Thiophencarbonsäureamid wird dabei selektiv in 2-Position metalliert. Dieser Nachbargruppeneffekt wird durch die Koordination des Stickstoffs aus der Amidgruppe ermöglicht.

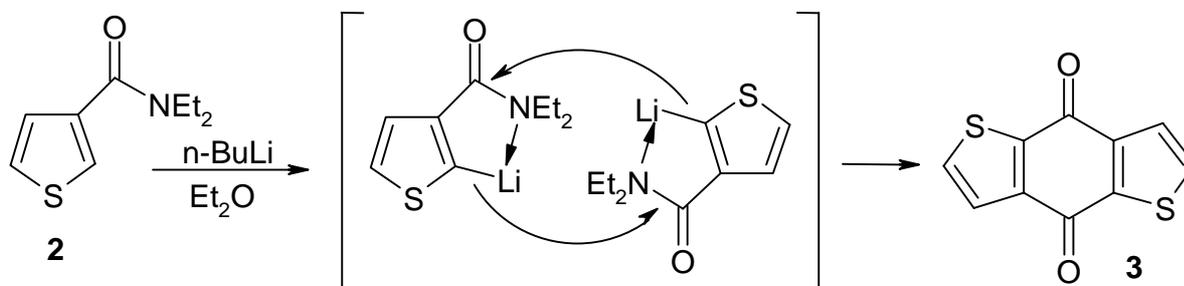


Abbildung 2-2: Mechanismus der Zyklisierung.

Unter Inertgasatmosphäre kann Chinon **3** zum Hydrochinon reduziert und durch Substitution stabilisiert werden. Zur Synthese von **4** wird dabei die Reduktion im sauren Milieu durchgeführt, und nach Entfernen der Essigsäure erfolgt die Silylierung durch TBDMSCl in einem Lösungsmittelgemisch aus DMF und Triethylamin. Hydrochinone **5** und **7** werden durch Umsetzung mit entsprechenden Tosylaten im Basischen erhalten.

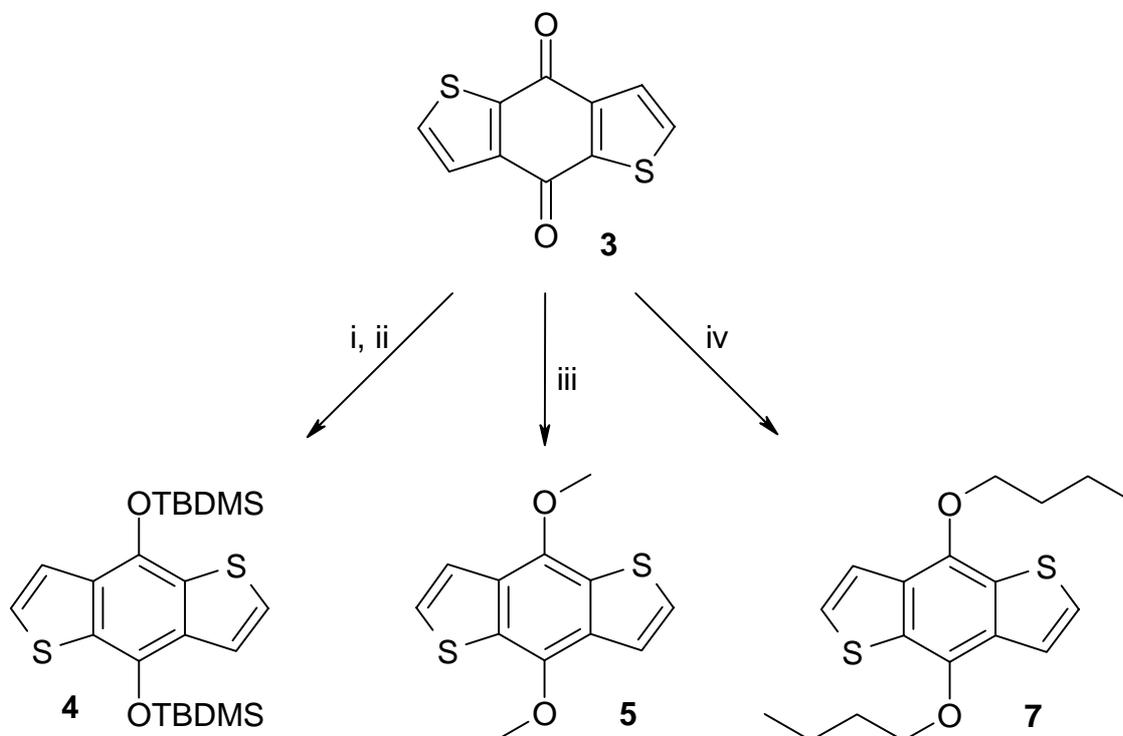


Abbildung 2-3: Darstellung von **4**, **5**, und **7**: i) Zn, HOAc, reflux; ii) DMF, NEt₃, TBDMSCl, 0°C, 96%; iii) Zn, NaOH, Me-Tosylat, reflux, 83%; iv) Zn, NaOH, Bu-Tosylat **6**, reflux, 66 %.

Durch die Wahl entsprechender Tosylatverbindungen können verschiedene Alkylreste eingeführt werden. Während Methyltosylat kommerziell erhältlich ist, gewinnt man das Butyltosylat **6** durch Umsetzung von Butanol mit Toluolsulfonsäurechlorid⁷⁷. Analog zum Thiophenderivat **7** wird als Vergleichsverbindung auch das Furanderivat **8** ausgehend von 3-Furancarbonsäure über das Chinon⁷⁸ dargestellt (Abbildung 2-4).

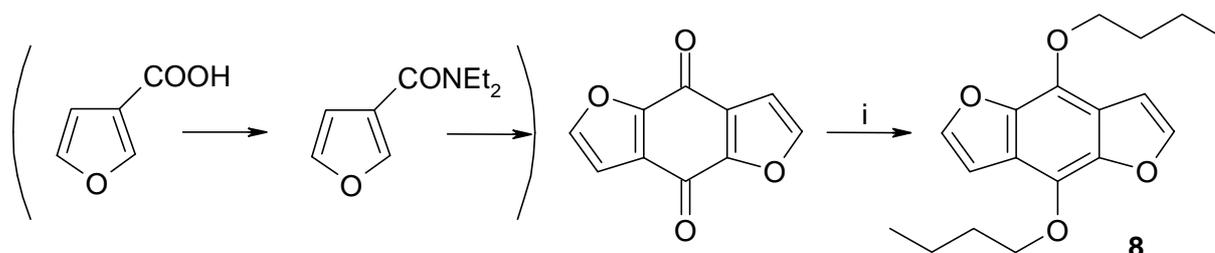


Abbildung 2-4: Darstellung des Benzodifuranderivats **8**: i) Zn, NaOH, Bu-Tosylat **6**, reflux, 62 %.

Die geschützten Hydrochinone **4**, **5** und **7** lassen sich nun durch Lithiierung weiter funktionalisieren. Die alkylsubstituierten Verbindungen können in Ether entweder bei Raumtemperatur oder schwacher Siedehitze ohne Zerstörung des Hydrochinonsystems mono- bzw. dilithiiert werden. Diese Reaktionsbedingungen sind für das TBDMS-geschützte Derivat **7** nicht geeignet, da hierbei die Schutzgruppe abgespalten wird. Durch Verwendung von PE_{40/60} und TMEDA als Cosolvens kann bei 0°C selektiv einfach oder zweifach lithiiert werden.

Ausgehend von den lithiierten Hydrochinonverbindungen, die nicht isoliert werden, kann eine Derivatisierung in 2- und 6- Position zu formylierten, stannylierten bzw. iodierten Verbindungen erfolgen (Abbildung 2-5). Dabei ist jeweils durch eine geeignete Menge an Reagens die mono- bzw. disubstituierte Variante zugänglich. Allgemein sind die Ausbeuten der Bisfunktionalisierung höher, da sie unter einem Überschuß der Lithiierungsreagentien verlaufen. Die erhaltenen Systeme dienen im Folgenden zum Aufbau der Arylethynyl⁷⁹-Zielsysteme durch palladiumkatalysierte Kupplungsreaktionen.

⁷⁷ Autorenkollektiv, *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1988**, 17.

⁷⁸ D. W. Slocum, P. L. Gierer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 305-306.

⁷⁹ a) S. M. Dirk, D. W. Price Jr., S. Chanteau, D. V. Kosynkin, J. M. Tour, *Tetrahedron* **2001**, 57, 5109-5121;

b) U. H. F. Bunz, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1605-1644;

c) H. Kukula, S. Veit, A. Godt, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 277-286.

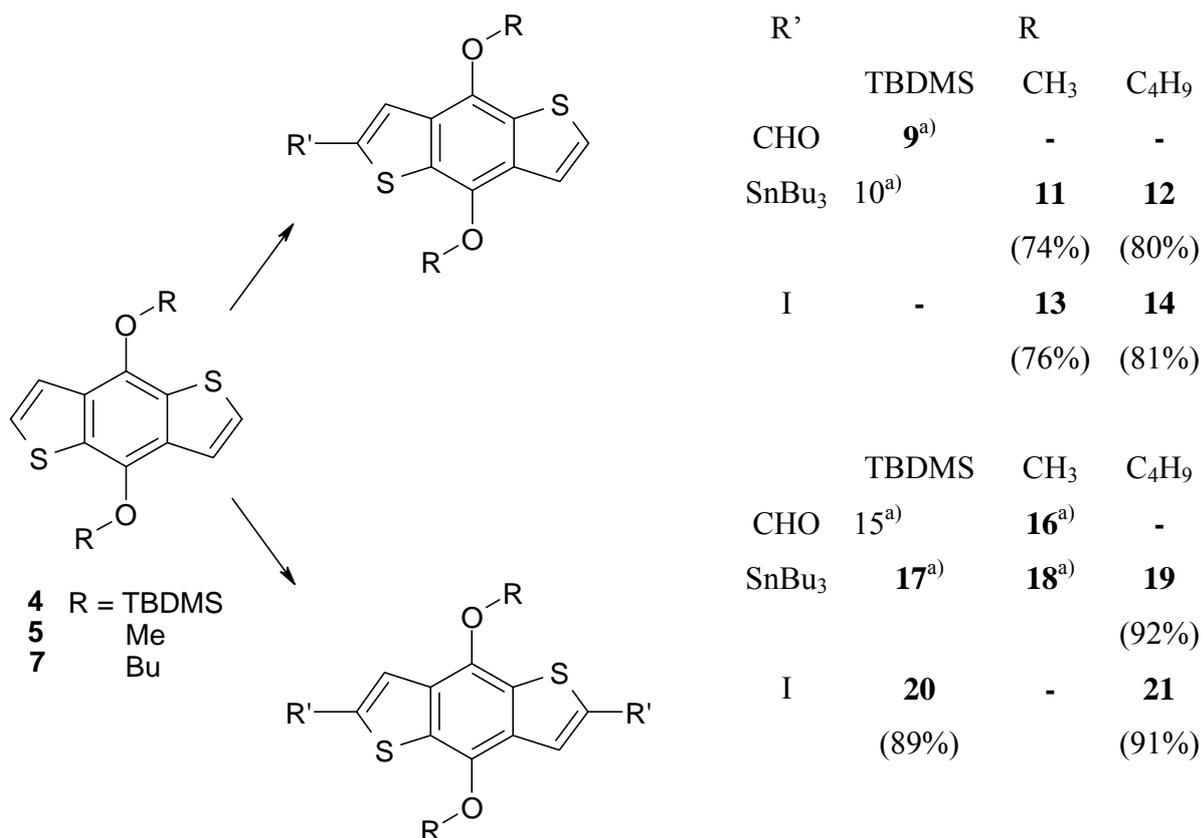


Abbildung 2-5: Derivatisierung der Hydrochinone (mit ^{a)} bezeichnete Verbindungen siehe Lit.⁸⁰⁾ und die Ausbeuten in (%).

2.2 Synthese linearer Systeme

2.2.1 Allgemeines zu Pd-katalysierten Kreuzkupplungen

Für die gezielte Verknüpfung von zwei Arylresten unter Ausbildung einer neuen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung bieten sich vor allem palladiumkatalysierte Kupplungsreaktionen⁸¹ an. Durch Negishi⁸²-, Suzuki⁸³-, Stille⁸⁴- Sonogashira-Hagihara⁸⁵- oder Heck⁸⁶-Kupplung ist

⁸⁰ M. Büschel, *Diplomarbeit*, Universität Regensburg, **1999**.

⁸¹ a) J. Tsuji, *Transition Metal Reagents and Catalysts*, John Wiley & Sons, Chichester, **2000**;

b) F. Diederich, P.J. Stang, *Metal catalyzed Cross-coupling Reactions*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**;

c) S. P. Stanforth, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 263-303;

d) J. Tsuji, *Palladium Reagents and Catalysts*, John Wiley & Sons, Chichester, **1995**.

⁸² E. Negishi, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 340-348.

⁸³ a) N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483;

b) A. Suzuki, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 213-222;

c) T. Oh-e, N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 2201-2208;

d) N. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki, *Synth. Commun.* **1981**, *11*, 513-519.

⁸⁴ a) J. K. Stille, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 504-519; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 508-524;

b) J. K. Stille, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 1771-1780;

c) J. W. Labadie, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6129-6137.

⁸⁵ a) K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4467-4470;

eine Vielzahl an Verbindungen unter weitgehender Tolerierung weiterer anwesender funktioneller Gruppen zugänglich. Den Reaktionen ist gemeinsam, dass eine metallorganische Spezies unter Palladiumkatalyse mit einem Arylhalogenid zu dem betreffenden Kupplungsprodukt reagiert⁸⁷. Die Neigung zur oxidativen Addition nimmt in der Reihenfolge C-I > C-Br >> C-Cl >> C-F ab⁸⁸. Elektronenziehende Substituenten am Arylhalogenid wirken aktivierend.

Die bei der Stille-Kupplung verwendeten Tetraorganostannane sind durch Reaktion eines Triorganozinnhalogenides mit einer metallorganischen Komponente wie Li- oder Mg-Verbindungen darstellbar, wobei vor allem Tributylzinnchlorid als Zinnhalogenid eingesetzt wird, da die Butyl-Reste kaum ausgetauscht werden. Die Suzuki-Kupplung findet u. a. durch die Vermeidung der giftigen Zinnverbindungen ein breites Anwendungsgebiet. In dieser Arbeit wird jedoch ausschließlich die Stille-Kupplung eingesetzt, und aus der Reihe verschiedener Lösungsmittel und Katalysatoren⁸⁹ hat sich Pd(PPh₃)₂Cl₂ in Toluol am besten bewährt. Die Pd-katalysierten Kupplungen werden unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt um Homokupplungen zu unterdrücken⁹⁰.

Bei der Sonogashira-Hagihara-Kupplung wird Bis(triphenylphosphin)-palladium(II)-chlorid bzw. Palladium(II)-acetat und Kupfer(I)-iodid als Katalysator verwendet. Der Palladium(II)-Katalysator wird in situ durch das Lösungsmittel - aliphatische und aromatische Amine, häufig Di- oder Triethylamin - zur katalytisch aktiven Pd(0)-Spezies reduziert. Die Kupfer(I)-Spezies reagiert mit dem terminalen Alkin zu einem Kupferacetylid, der aktiven Acetylenkomponente im Katalysekreislauf⁹¹.

Zum Aufbau von Kohlenstoff-Stickstoff-Bindungen dient neben der Ullmann-Kondensation die Pd-katalysierte C-N-Kupplung nach J. F. Hartwig⁹² und S. L. Buchwald⁹³. Hierbei sind unter milden Bedingungen gezielt primäre, sekundäre und tertiäre Amine darstellbar.

b) S. Takahashi, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis* **1980**, 627-630.

⁸⁶ H. A. Dieck, R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1133-1136.

⁸⁷ Für detaillierte Diskussionen der Reaktionsmechanismen wird auf die zitierte Literatur verwiesen.

⁸⁸ D. A. Evans, W. C. Black, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2260-2262.

⁸⁹ K. C. Nicolaou, Y. He, F. Roschinger, N. King, D. Vourloumis, T. Li, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 89-92; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 81-84.

⁹⁰ T. S. McDermott, A. A. Mortlock, C.H. Heathcock, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 700-709.

⁹¹ P. Siemsen, R. C. Livingston, F. Diederich, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2740-2767, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2632-2657.

⁹² J. F. Hartwig, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2154-2177; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2046-2067.

⁹³ a) J. P. Wolfe, S. Wagaw, J.-F. Marcoux, S. L. Buchwald, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 805-818;

b) J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 6359-6362;

c) J. Ahman, S. L. Buchwald, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 6363-6366;

d) A. S. Guram, R. A. Rennels, S. L. Buchwald, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1456-1459; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1348-1361;

e) S. L. Buchwald, R. A. Singer, J. P. Sadighi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 213-214.

Der katalytisch aktive Pd-Komplex ist wahrscheinlich $\text{Pd}[\text{P}(\text{o-Tolyl})_3]_2$, der sich aus dem Tris(o-tolyl)phosphin und $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ in situ bildet. Neben dem einzähnigen Phosphin-Liganden kommen auch zweizählige wie 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen (dppf), Propan-1,3-diyl-bis(diphenylphosphan) (dppp) oder 2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl (binap) zum Einsatz.

2.2.2 Lineare Systeme

Ausgehend von den iodierten Verbindungen **14** und **21** werden die ethynylsubstituierten Derivate **22a** und **23a** durch Sonogashira-Hagihara-Kupplung mit Trimethylsilylacetylen in 81% bzw. 79% Ausbeute gewonnen (Abbildung 2-6). Obwohl beim Einsatz des iodierten Hydrochinons **14** ein elektronenschiebender Substituent die Reaktivität herabsetzen sollte, sind die ethynylsubstituierten Verbindungen in guten Ausbeuten zugänglich.

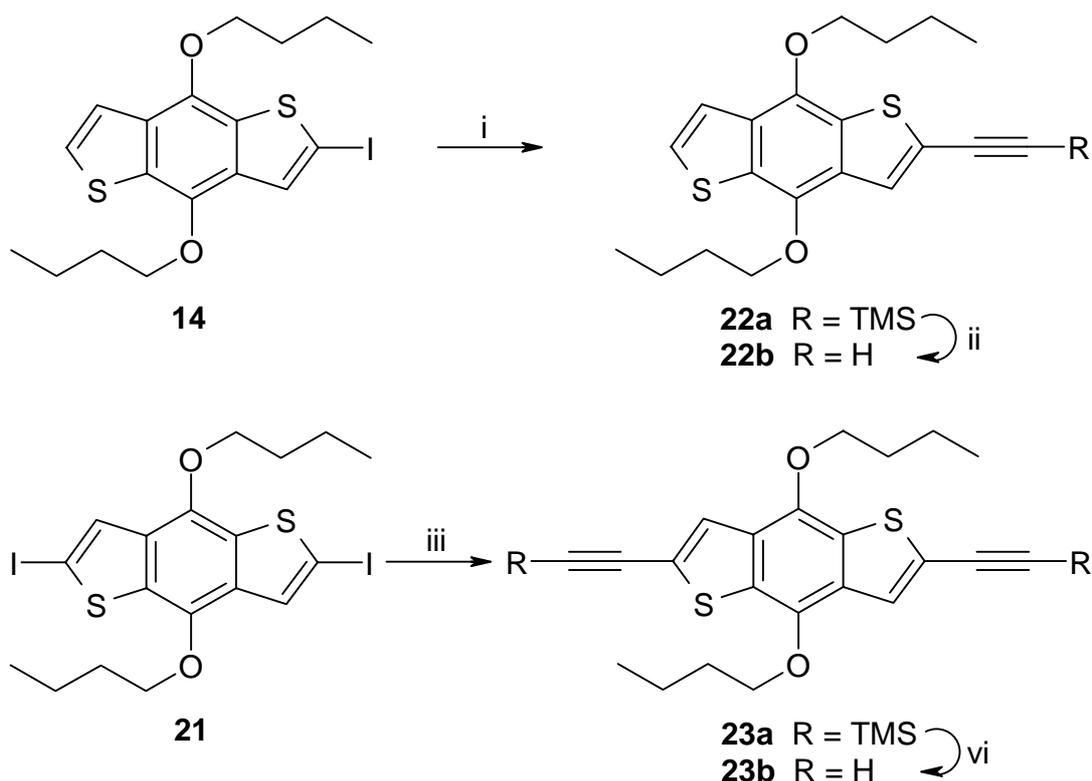


Abbildung 2-6: Darstellung der ethynylierten Hydrochinone: i) 1.1 eq. TMSA, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, CuI, NEt_3 , RT, 81%; ii) K_2CO_3 , MeOH, RT, 96%; iii) 2.2 eq. TMSA, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, CuI, NEt_3 , RT, 79 %; iv) K_2CO_3 , MeOH, RT, 87 %.

Die Silylschutzgruppen werden mit Kaliumcarbonat in Methanol in guten Ausbeuten abgespalten.

Durch die Sonogashira-Hagihara-Kupplung entsprechender Vorstufen unter Verwendung des Katalysatorsystems $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2/\text{CuI}$ in Triethylamin, erhält man die in Abbildung 2-7 dargestellten Verbindungen **25** aus **14** und **22b** in 72% Ausbeute, **26** aus **22b** in 76% Ausbeute, **28** aus **21** und **22b** in 79% Ausbeute und **29** aus **20** und **22b** in 63% Ausbeute.

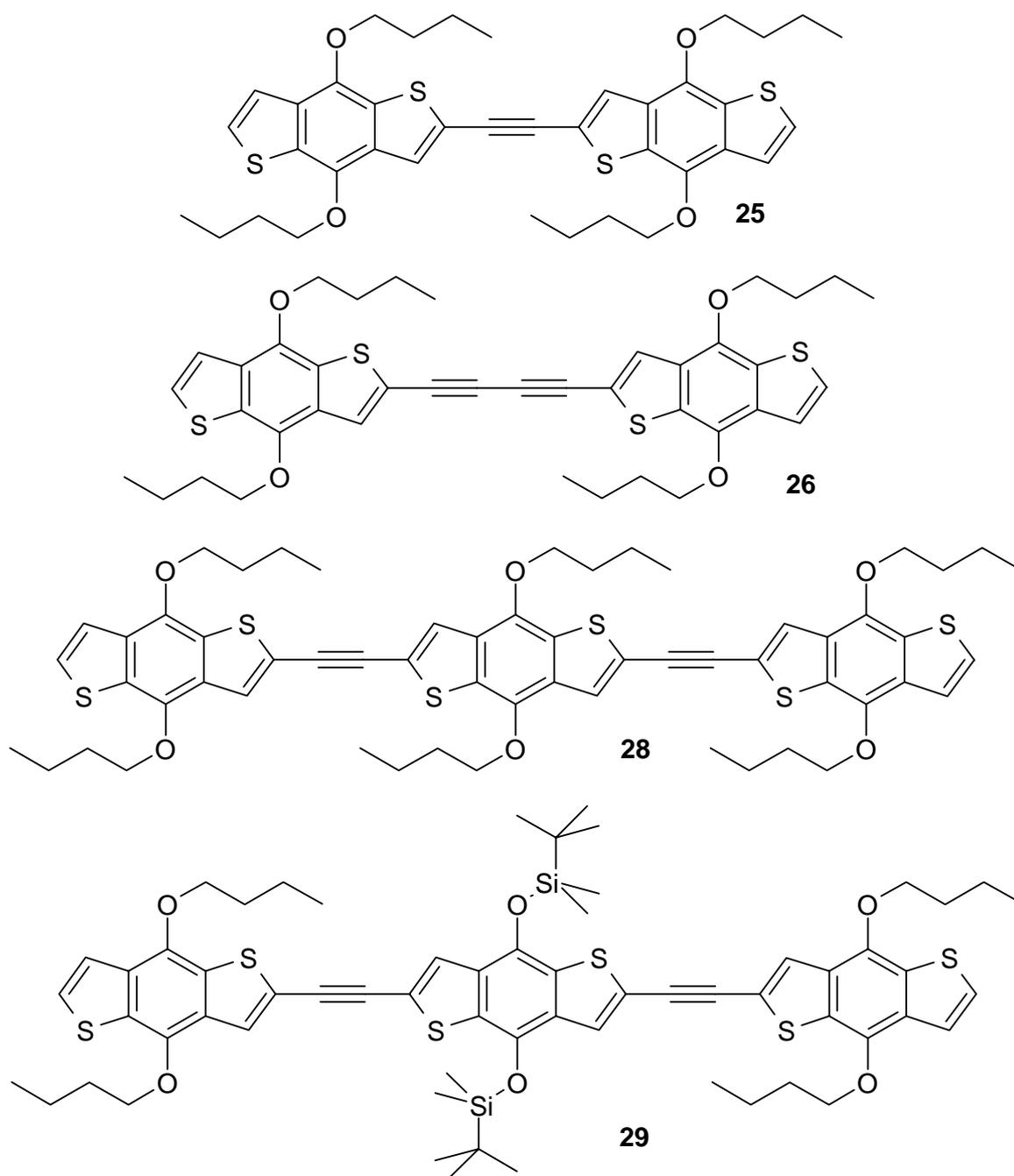


Abbildung 2-7: Strukturen der Hydrochinonsysteme, die über Songashira-Hagihara-Kupplung dargestellt wurden.

Durch Stille-Kupplung entsprechender Vorstufen lassen sich die Bishydrochinonverbindungen **24** aus **11** und **13** in 73% Ausbeute, **27** aus 9,10-Dibromanthracen und **21** in 72% Ausbeute und **31** aus **12** und **21** in 51% Ausbeute gewinnen (Abbildung 2-8).

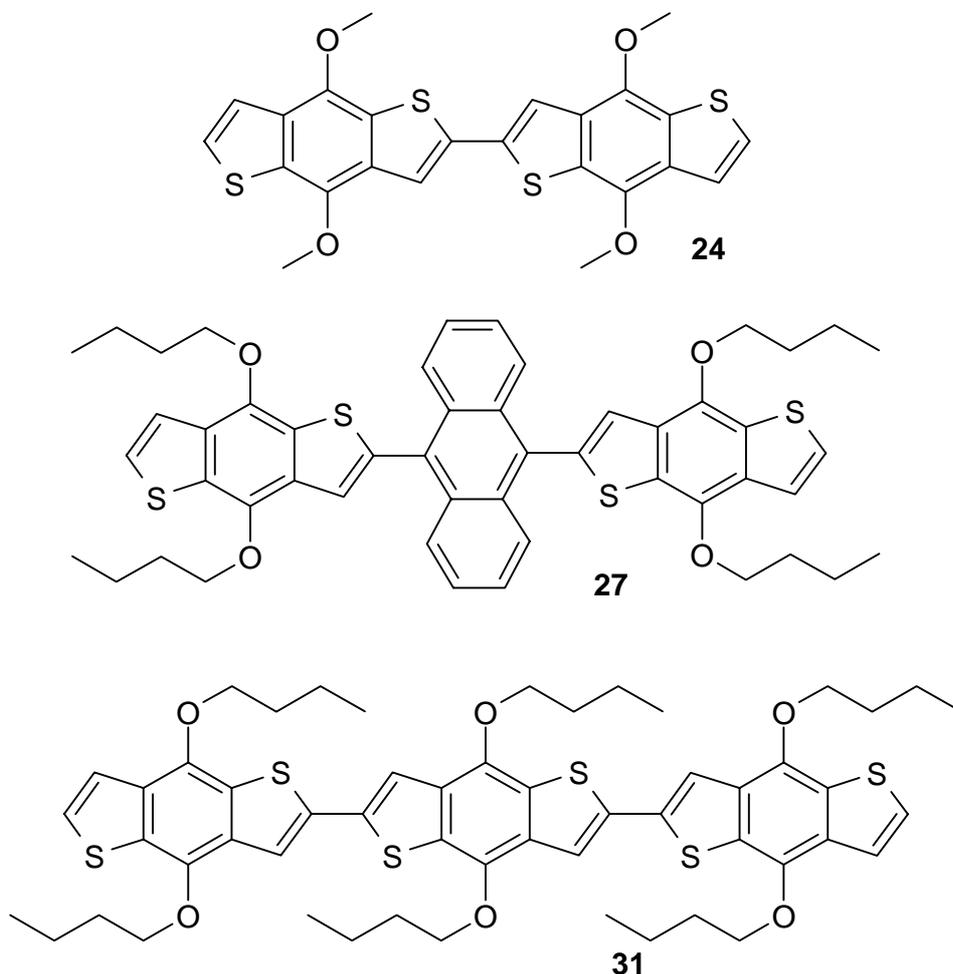


Abbildung 2-8: Durch Stille-Kupplung dargestellte Bishydrochinone.

Als Katalysator wird $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ verwendet, mit dem vergleichbare Ausbeuten wie mit $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ erzielt werden, aber einfacher zu handhaben ist. Ein Zusatz an Reduktionsmittel zur Generierung der katalytisch aktiven $\text{Pd}(0)$ -Spezies ist nicht notwendig. Als Lösungsmittel wird Toluol verwendet.

Die geringere Ausbeute für **31** erklärt sich durch die schwierige Reinigung durch Chromatographie, da die Verbindung nur schlecht in organischen Lösungsmitteln löslich ist. Die Abspaltung der TBDMS-Gruppe in **29** führt zum Chinon **30** (Abbildung 2-9). Eine Charakterisierung dieser Verbindung ist wegen der geringen Löslichkeit nicht vollständig möglich. Das Abspaltungsreagens lässt sich weder durch Chromatographie noch durch Umkristallisation vollständig entfernen.

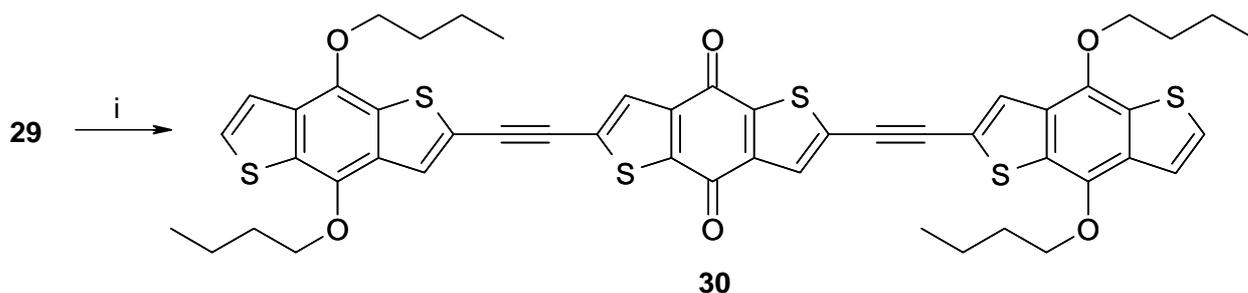


Abbildung 2-9: Darstellung des Chinons **30**: i) 0.1M TBAF, THF.

Neben den Iodo-, Stannyl- und Formylderivaten eröffnet die Aminierung des Hydrochinons **14** nach *Buchwald*⁹⁴ die Möglichkeit, stickstofffunktionalisierte Systeme darzustellen. Die Umsetzung von **14** mit (\pm)-BINAP liefert **32** in einer Ausbeute von 62% (Abbildung 2-10). Mit Tri(tert-butyl)phosphin erfolgt keine Umsetzung. Ausgehend vom Imin **32** ist der Aufbau von C₃-symmetrischen Intervallenzverbindungen denkbar.

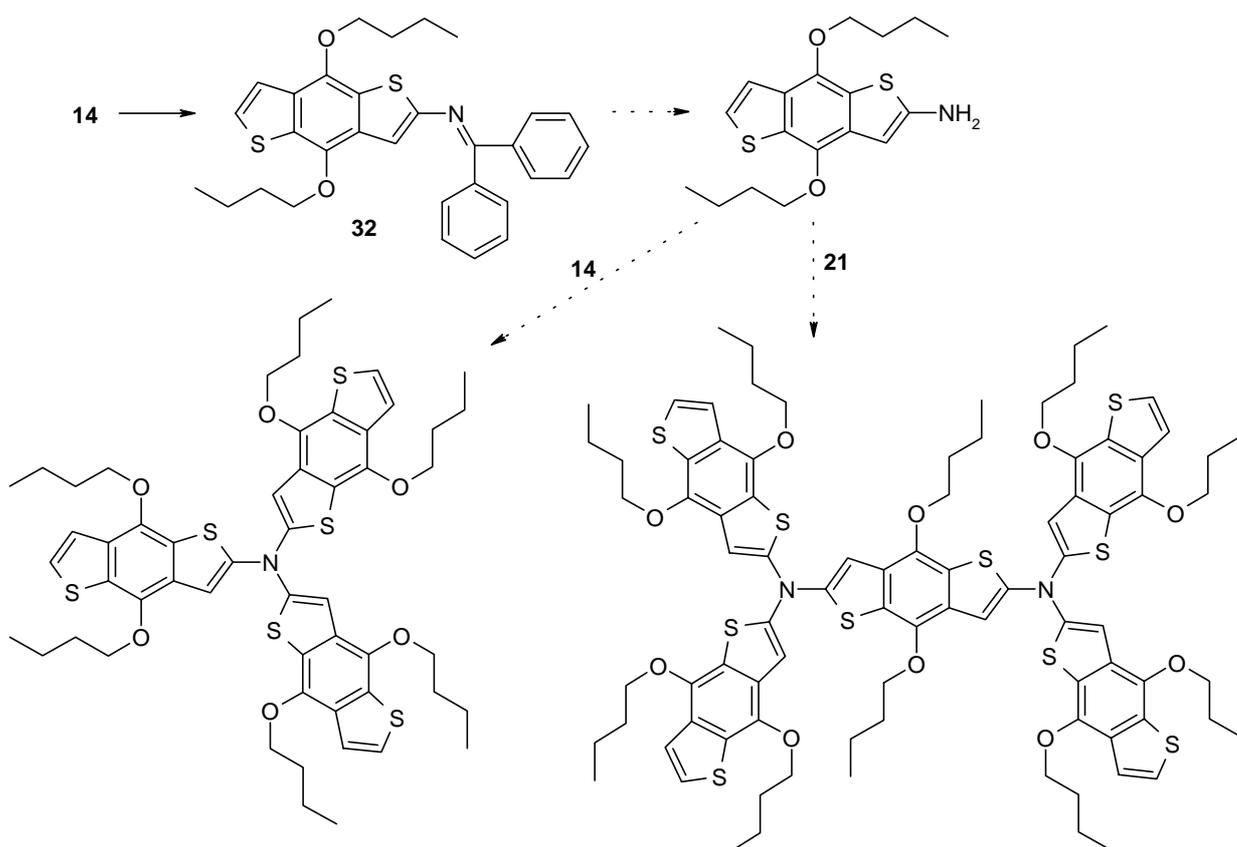


Abbildung 2-10: Darstellung des aminierten Hydrochinons **32** und potentieller weiterer Syntheseweg zu Trishydroquinoylaminen mit C₃-Symmetrie.

⁹⁴ J. P. Wolfe, J. Åhman, J. P. Sadighi, R. A. Singer, S. L. Buchwald, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 6367-6370.

2.3 Synthese der Oligopyridyl-Benzodithiophen-Konjugate

2.3.1 Darstellung der Oligopyridylvorstufen

Die in Kapitel 2.1 dargestellten Hydrochinone eignen sich zusammen mit halogensubstituierten Oligopyridinen zum Palladium-katalysierten Aufbau von Hydrochinon-Oligopyridylkonjugaten. Im Folgenden soll die zugrunde liegende Synthesestrategie erläutert werden.

Zweifach substituierte, C_2 -symmetrische Terpyridine, welche für in Kapitel 3 dargestellten Fragestellungen von Interesse sind, können durch Cycloadditionen⁹⁵, die Kröhnke⁹⁶-Synthese, die Kondensation von Acetylpyridinen mit Aldehyden⁹⁷ oder über Kreuzkupplungen⁹⁸ synthetisiert werden.

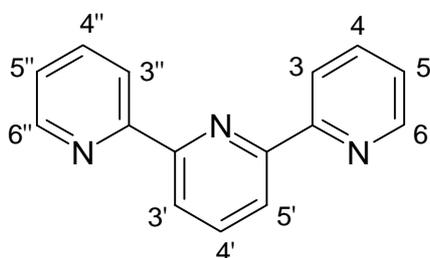


Abbildung 2-11: Nummerierung am 2,2':6',2''-Terpyridin.

Wie in Abbildung 2-11 ersichtlich, sind drei unterschiedliche C_2 -symmetrische Substitutionsmuster am 2,2':6',2''-Terpyridin möglich: die Substitution in den Positionen 5 und 5'' wird durch Kreuzkupplungen^{94a} effektiv realisiert, während in den Positionen 6 und 6'' durch Kröhnke-Synthesen nach Constable⁹⁹ variiert werden kann. Durch Cycloadditionen mit substituierten Tetrazinen ist eine Substitution in den Positionen 4 und 4'' möglich¹⁰⁰.

⁹⁵ a) G. R. Pabst, J. Sauer, *Tetrahedron* **1999**, 55, 8045-8064;
 b) G. R. Pabst, O. C. Pfuller, J. Sauer, *Tetrahedron* **1999**, 55, 5067-5088;
 c) G. R. Pabst, O. C. Pfuller, J. Sauer, *Tetrahedron* **1999**, 55, 5047-5066;
 d) O. C. Pfuller, J. Sauer, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 8825-8828;
 e) O. C. Pfuller, J. Sauer, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 8821-8824;
 f) G. R. Pabst, J. Sauer, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 8817-8820;
 g) G. R. Pabst, J. Sauer, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 6687-6690;
 h) G. R. Pabst, K. Schmid, J. Sauer, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 6691-6694.

⁹⁶ F. Kröhnke, *Synthesis* **1976**, 1-24.

⁹⁷ E. C. Constable, J. Lewis, M. C. Liptrot, P. R. Raithby, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 239, 1-4.

⁹⁸ a) J. C. Loren, J. S. Siegel, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 776-779; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 701-704;

b) U. Lehmann, O. Henze, A. D. Schlüter, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 854-859.

⁹⁹ E. C. Constable, G. Baum, E. Bill, R. Dyson, R. van Eldik, D. Fenske, S. Kaderli, D. Morris, A. Neubrand, M. Neuburger, D. R. Smith, K. Wieghardt, M. Zehnder, A. D. Zuberbühler, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 498-508.

¹⁰⁰ D. K. Heldmann, G. Pabst, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 313-321.

In dieser Arbeit sollen ausgehend von 2,6-Dibrompyridin als vielseitiger Ausgangsverbindung¹⁰¹ die bromsubstituierten Oligopyridyle durch Palladium-katalysierte Kreuzkuppelungen dargestellt werden.

Bei der direkten Stannylierung von Pyridin und anschließender Kupplung zum Terpyridin¹⁰² treten Reinigungsprobleme auf und deshalb wurde diese Syntheseroute nicht weiter verfolgt. Abbildung 2-12 zeigt, wie alternativ das 6,6'-Dibrom-2,2':6',2''-terpyridin in zwei Stufen ausgehend von 2,6-Dibrompyridin dargestellt werden kann¹⁰³.

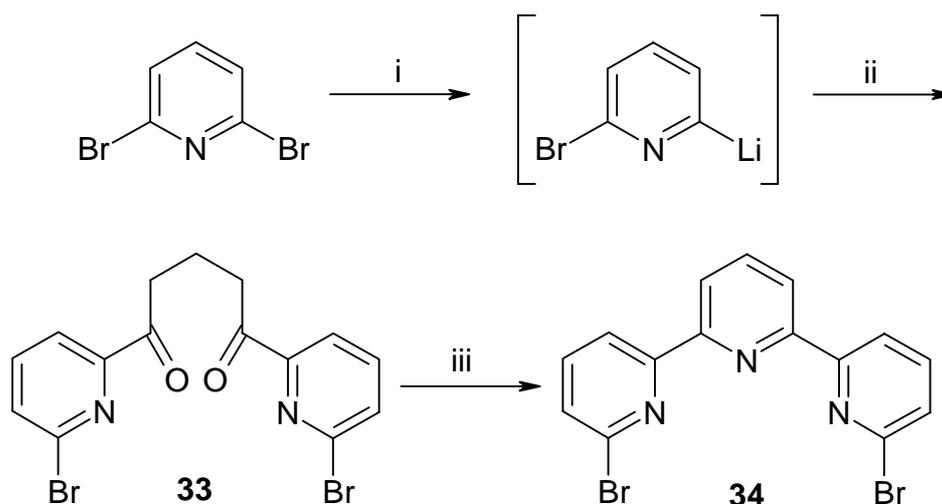


Abbildung 2-12: Darstellung des Dibromoterpyridinderivats **34**: i) n-BuLi, Et₂O, -78°C; ii) Glutarsäurediamid, -78°C→RT, 79%; iii) NH₄OAc, MeOH, reflux, 50%.

Durch Umsetzung der Dibromverbindung **34** mit Trimethylsilylacetylen¹⁰⁴ erhält man die ethinylsubstituierten Terpyridine **35a** und nach Entschützung¹⁰⁵ **35b** (Abbildung 2-13).

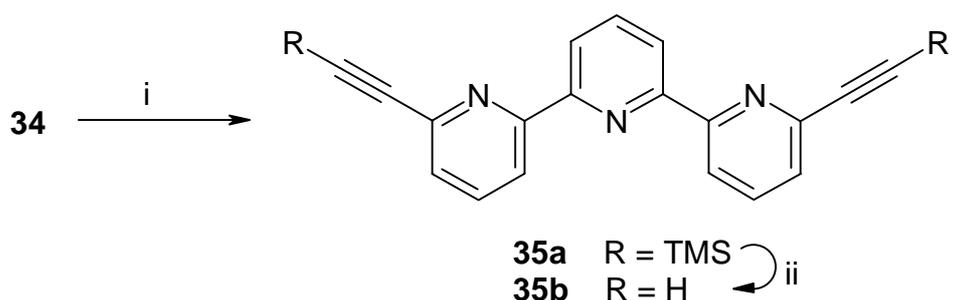


Abbildung 2-13: Ethinylsubstitution des Terpyridins **34**: i) 2.2 eq. TMSA, Pd(PPh₃)₂Cl₂, CuI, NEt₃, RT, 70%; ii) K₂CO₃, MeOH, RT, 83%.

¹⁰¹ M. Alami, J.-F. Peyrat, L. Belachmi, J.-D. Brion, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 4207-4212.

¹⁰² Y. Yamamoto, A. Yanagi, *Chem. Pharm. Bull.* **1982**, *30*, 1731-1737.

¹⁰³ D. C. Owsley, J. M. Nelke, J. J. Bloomfield, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 901-903.

¹⁰⁴ R. Ziessel, J. Suffert, M.-T. Youinou, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 6535-6546.

¹⁰⁵ Die Verwendung von KF in Methanol nach V. Grosshenny, F. M. Romero, R. Ziessel, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1491-1500, lieferte keine höheren Ausbeuten.

Das unsubstituierte Terpyridin **37** wird durch Umsetzung von lithiertem 2-Brompyridin mit 2,2'-Bipyridin erhalten¹⁰⁶.

Bromsubstituierte 2,2'-Bipyridine sind je nach Substitutionsmuster in unterschiedlicher Weise zugänglich¹⁰⁷ (Abbildung 2-14). Neben der 4,4'-Substitution durch Bromierung der Stickstoffoxide¹⁰⁸ bzw. der 5,5'-Substitution durch Bromierung des entsprechenden Hydrobromids¹⁰⁹ oder Kreuzkupplung¹¹⁰ kann man 6,6'-Dibrom-2,2'-bipyridin durch Lithiierung von 2,6-Dibrompyridin¹¹¹ und anschließender Umsetzung mit CuCl₂ und O₂ oder über ein Bipyridylphosphin¹¹² gewinnen. Zur Darstellung eines dem 6,6'-Dibrom-2,2':6',2''-terpyridin analog substituierten 2,2'-Bipyridins, wurde dieses über das Phosphin⁷⁹ dargestellt.

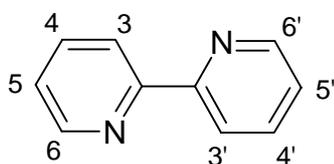


Abbildung 2-14: Symmetrische Substitutionsmuster am 2,2'-Bipyridin.

Im Zuge der Darstellung des 6,6'-Dibrom-2,2'-bipyridins wurde auch eine Eintopfsynthese von 5,5'-Dibrom-2,2'-bipyridin entwickelt (Abbildung 2-15). Ausgehend von 2,5-Dibrompyridin, kann durch einen Halogenmetallaustausch in koordinierenden Lösungsmitteln wie Diethylether oder Tetrahydrofuran in niedrigerer Konzentration, regioselektiv 2-Brom-5-lithiopyridin, jedoch in nicht koordinierenden Lösungsmitteln wie Toluol oder Dichlormethan in niedrigerer Konzentration, regioselektiv 5-Brom-2-lithiopyridin generiert werden.¹¹³ Weiter können diese Stannylpyridine¹¹⁴ Pd-katalysiert mit Halogenaromaten gekuppelt werden. Die Kreuzkupplung am 2,5-Dibrompyridin verläuft wiederum regioselektiv¹¹⁵ da die Position 2 deutlich reaktiver ist als Position 5. Erzeugt man also aus 2,5-Dibrompyridin bei -78° in Toluol die in Position 2 lithiierte Spezies, so kann diese nach Erwärmung auf Raumtemperatur mit einem weiteren Äquivalent an 2,5-Dibrompyridin Pd-katalysiert zum Bipyridin **39** gekuppelt werden.

¹⁰⁶ T. Kauffmann, J. König, A. Woltermann, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 3864-3868.

¹⁰⁷ A. Khatyr, R. Ziessel, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7814-7824.

¹⁰⁸ a) D. Wenkert, R. B. Woodward, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 283-289;

b) G. Maerker, F. H. Case, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 2745-2748.

¹⁰⁹ F. M. Romero, R. Ziessel, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 6471-6474.

¹¹⁰ P. F. H. Schwab, F. Fleischer, J. Michl, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 443-449.

¹¹¹ U. Neumann, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 589-591.

¹¹² G. R. Newkome, D. C. Hager, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5567-5568.

¹¹³ Während dieser Arbeit wurde die zugrunde liegende Idee publiziert: X. Wang, P. Rabbat, P. O'Shea, R. Tillyer, E. J. J. Grabowski, P. J. Reider, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 4335-4338.

¹¹⁴ U. S. Schubert, Ch. Eschbaumer, M. Heller, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3373-3376.

¹¹⁵ J. W. Tilley, S. Zawoiski, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 386-390.

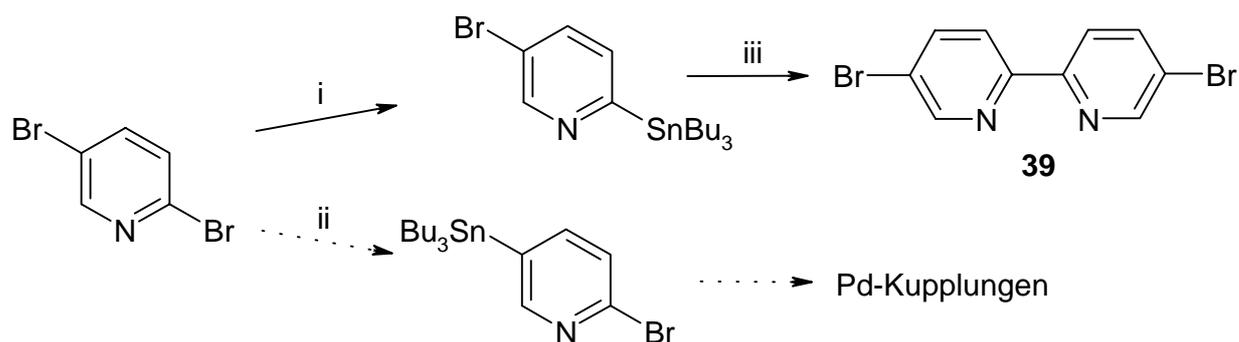


Abbildung 2-15: Darstellung des 2,5-Dibromo-2,2'-bipyridins: i) n-BuLi, Toluol, -78°C , 100%; ii) n-BuLi, Ether, -78°C ; iii) 2,5-Dibromopyridin, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, 90°C , 71%.

Die 2,6-Ethynylpyridine **36a** und **36b** werden durch Sonogashira-Hagihara-Kupplung aus 2,6-Dibrompyridin gewonnen¹¹⁶.

2.3.2 Darstellung der Zielverbindungen

Durch Kreuzkupplungen der Vorstufen erhält man die Terpyridinderivate **40** aus dem Dibrom-terpyridin **34** und 2-Tributylstannylthiophen¹¹⁷ in 63% Ausbeute, **41** aus **34** und **12** in 58% Ausbeute, **43** aus **34** und **11** in 71% Ausbeute und **44** aus **35b** und **14** in 69% Ausbeute (Abbildung 2-16).

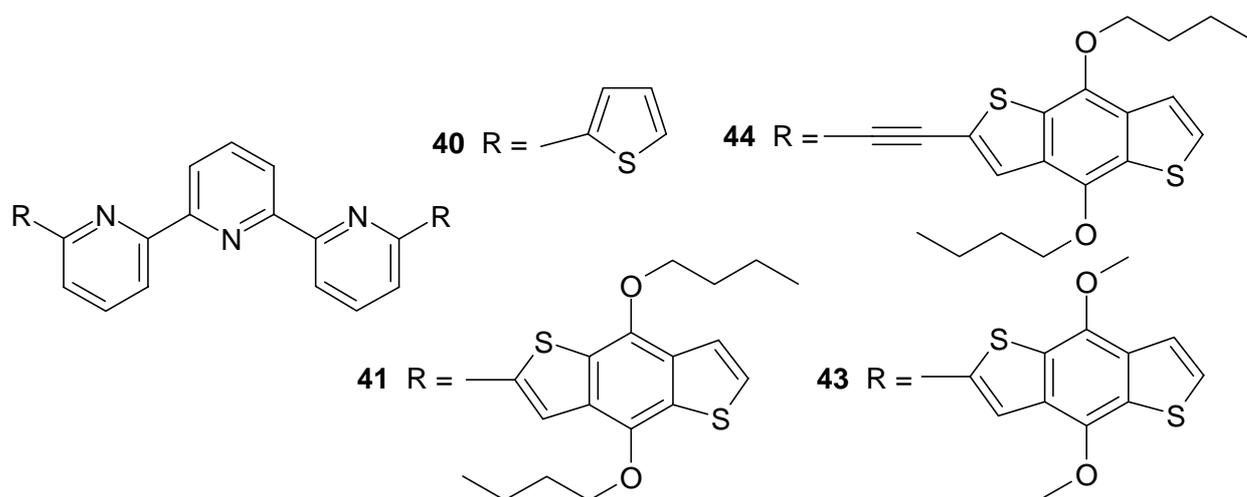


Abbildung 2-16: Terpyridylsysteme **40**, **41**, **43** und **44**.

¹¹⁶ a) J. W. Tilley, S. Zawoiski, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 386-390;

b) J. Dakka, Y. Sasson, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 3224-3226.

¹¹⁷ J. R. Pratt, F. H. Pinkerton, S. F. Thames, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *38*, 29-36.

Das Bipyridylderivat **45** gewinnt man aus 6,6'-Dibrom-2,2'-bipyridin und **12** in 69 % Ausbeute und die Pyridylderivate **46** aus **12** und 2,6-Dibrompyridin in 73% Ausbeute, **47** aus **14** und 2,6-Diethinylpyridin **36b** in 61% Ausbeute, und **48** aus **10** und 2,6-Dibrompyridin in 58% Ausbeute (Abbildung 2-17).

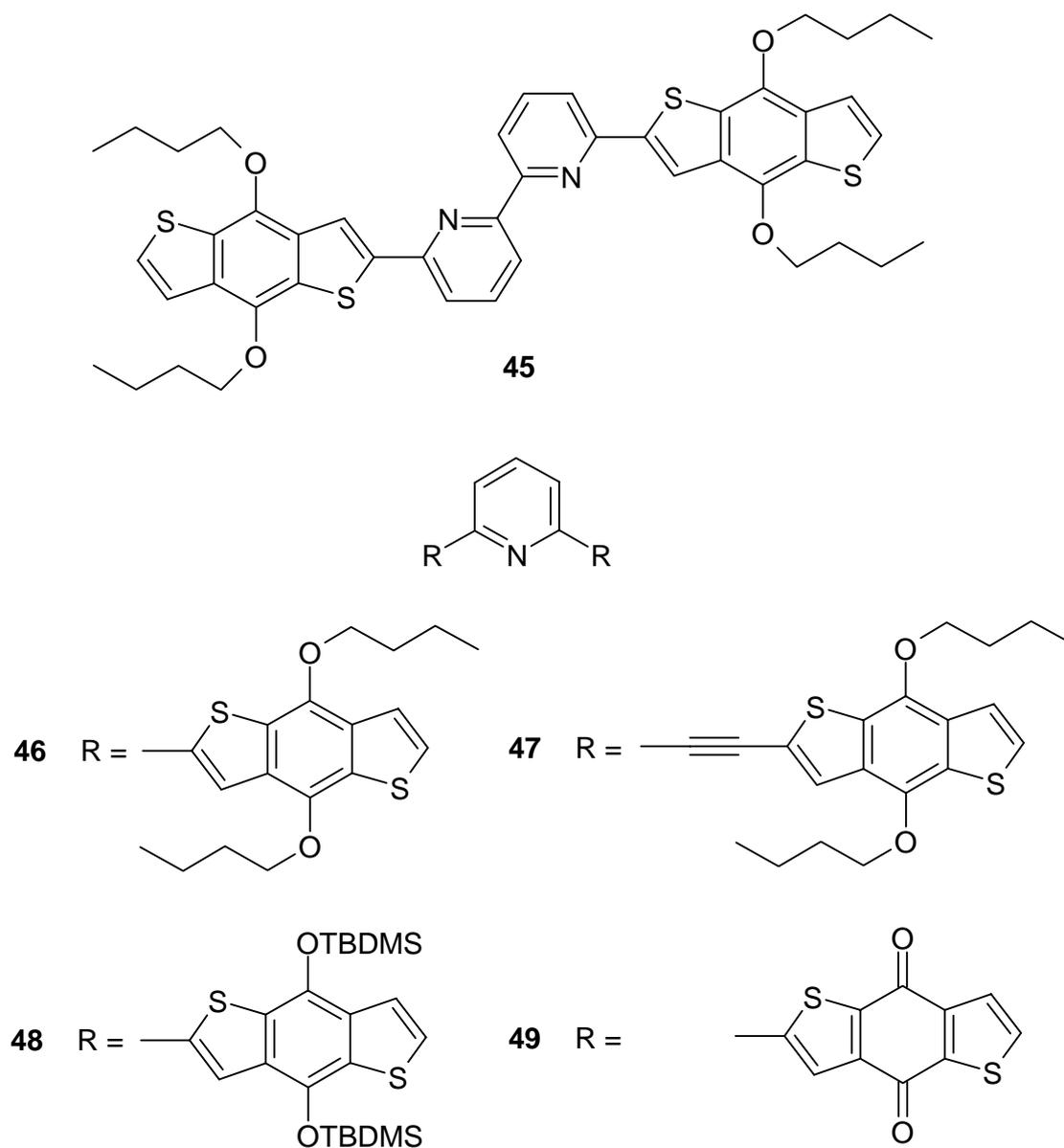


Abbildung 2-17: Bipyridylsystem **45** und Pyridylsysteme **46**, **47**, **48** und **49** durch Stille- bzw. Sonogashira-Hagihara-Kupplung.

Der Versuch **48** zu entschützen und damit das Bischinon **49** zu erhalten gelingt zwar mittels TBAF in THF, aber der resultierende braune Feststoff ist in allen gängigen organischen Lösungsmitteln unlöslich und kann damit nicht weiter charakterisiert werden.

Am Bipyridylderivat **45** soll die Zuordnung der ^1H -NMR-Signale der Benzodithiophenreste durch ein ROESY-Experiment¹¹⁸ erfolgen. Die Zuordnung der Dubletts bei 7.3 ppm bzw. 7.5 ppm durch den NOE ist eindeutig: während die Methylenprotonen des Butoxyrests mit $\text{H}^{\text{thio-7}}$ eine Wechselwirkung durch den Raum eingehen können, ist dies für $\text{H}^{\text{thio-6}}$ nicht möglich.

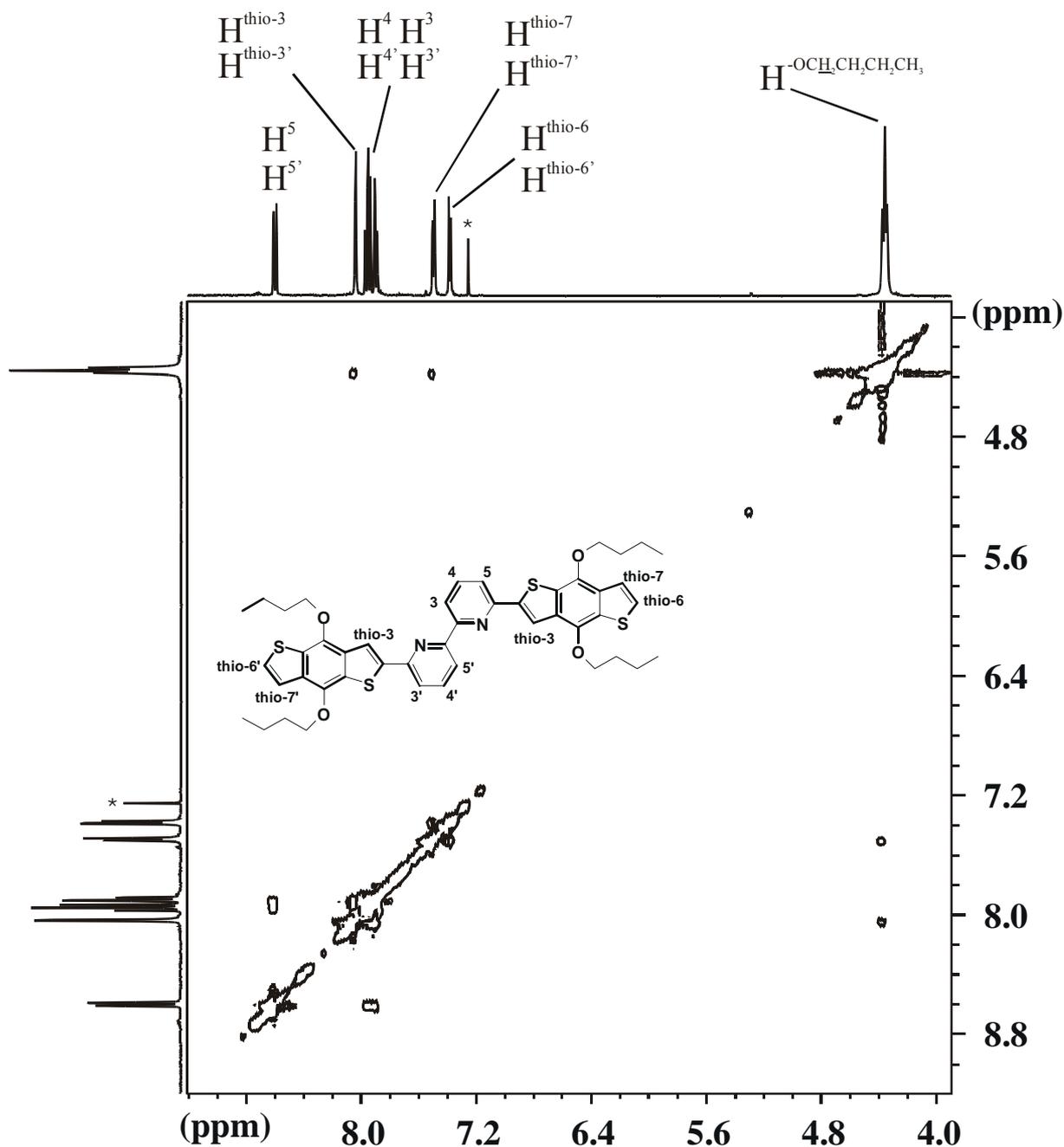


Abbildung 2-18: Ausschnitt aus dem ROESY-Spektrum von **45** in CDCl_3 (Lösungsmittelpicks sind mit * gekennzeichnet).

¹¹⁸ W. R. Croasmun, R. M. K. Carlson, *Two-Dimensional NMR Spectroscopy – Application for Chemists and Biochemists*, VCH, Weinheim, 1992.

2.3.3 Versuchte Darstellung eines Terpyridin-Hydrochinon-Makrozyklus

Um konformativ rigide Terpyridin-Hydrochinon-Konjugate untersuchen zu können, wurde versucht, das in Abbildung 2-18 dargestellte System zu synthetisieren. Eine direkte Palladium-katalysierte Hagihara-Sonogashira-Kupplung von Bromterpyridin **34** mit Ethinylhydrochinon **23b** unter hoher Verdünnung (Abbildung 2-19, a) führt zu polymeren Produkten. Bei der Synthese von **44** zeigte sich, dass die Kupplung des Iodohydrochinons **14** mit Ethinylterpyridin **35b** mit deutlich höheren Ausbeuten verläuft, als die Kupplung von Ethinylhydrochinon **22b** mit dem Bromterpyridin **34**. Die Übertragung auf die Synthese des Ringsystems (Abbildung 2-19, b) führt jedoch nicht zum Ringschluss. Für beide dargestellten Versuche führte auch eine vorherige Komplexierung mit Zn-Ionen als Templat nicht zum gewünschten Ergebnis.

Will man die schon synthetisierten Terpyridylsysteme wie **44** oder **41** nutzen, bietet es sich an, diese an den freien Positionen am Hydrochinon - analog zur Darstellung von **12** - zu lithieren und anschließend in das Iodo- oder Tributylstannylderivat zu überführen. Damit wird die Anzahl der zu knüpfenden Bindungen auf zwei reduziert (Abbildung 2-19, c). Die Lithiierung gelingt jedoch nicht, da wahrscheinlich eine Komplexierung des Butyllithiums an den Pyridinen stattfindet. Der Einsatz von bis zu fünf Äquivalenten n-Butyllithium zur Kompensation der Komplexierung bzw. der Einsatz von s- oder t-Butyllithium unter Verkürzung der Reaktionszeiten - zur Vermeidung von Nebenreaktionen - war nicht erfolgreich.

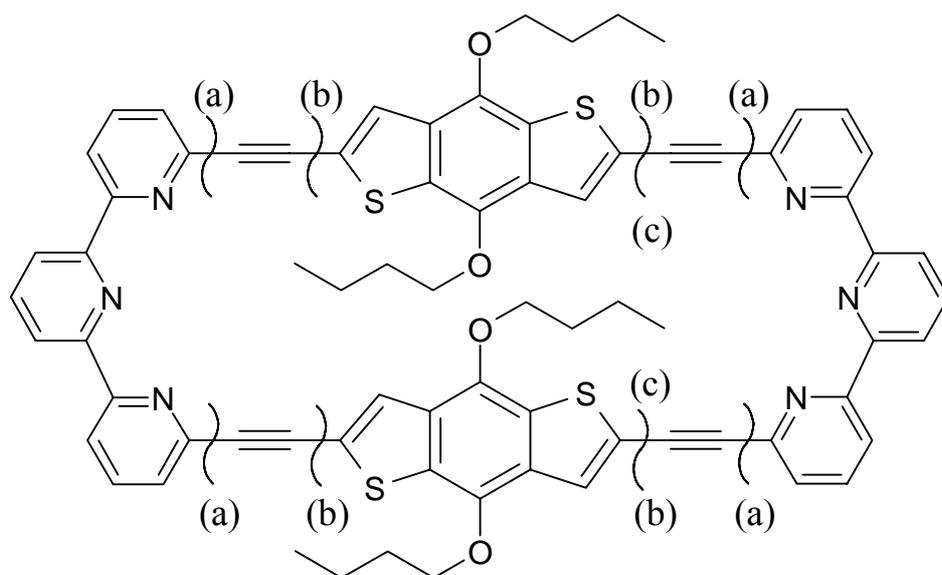


Abbildung 2-19: Makrozyklisches Terpyridin-Hydrochinon-System und potentiell geeignete Positionen der Bindungsknüpfung (a), (b) und (c).

2.4 Synthese von Komplexen aus Terpyridyl-Hydrochinon-Systemen

2.4.1 Allgemeines

Wie in Kapitel 3 gezeigt wird, erfolgen in den Terpyridin-Hydrochinon-Konjugaten konformative Änderungen in der Molekülstruktur, wenn die Terpyridinstrukturen mit Protonen oder Metallionen komplexiert werden. Dabei werden die Komplexe nicht isoliert. Es sollen Ruthenium- und Platinkomplexe synthetisiert werden, um die Möglichkeiten zur Synthese von vierfach substituierten Bisterpyridylsystemen (Abbildung 2-20) zu überprüfen.

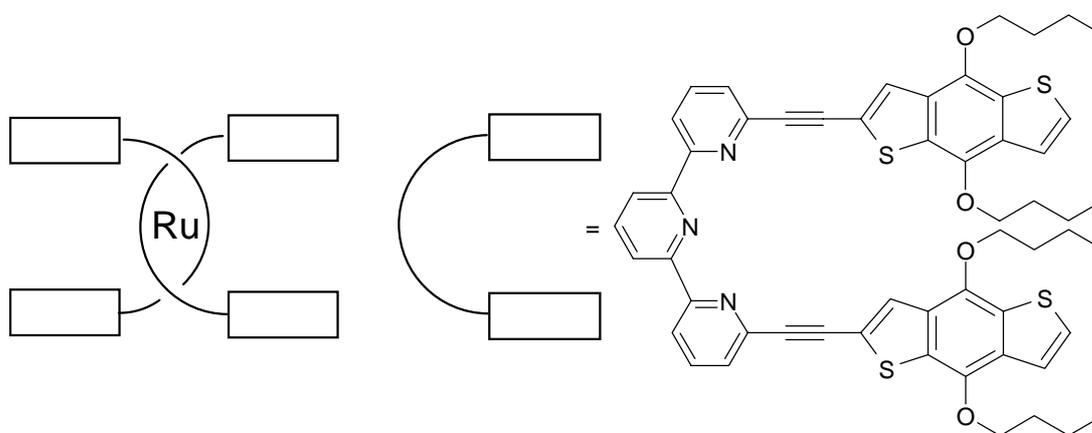


Abbildung 2-20: Rutheniumbisterpyridylkomplex.

2.4.2 Ruthenium-Komplexe

Durch Refluxieren von $\text{Ru}(\text{terpyridin})\text{Cl}_3$ **50**¹¹⁹ mit 2,2':6',2''-Terpyridin und anschließender Methathese mit $[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$ erhält man den Komplex $[\text{Ru}(\text{terpyridin})_2][\text{PF}_6]$ **51**. Die analoge Umsetzung von **50** mit **41** oder **44** führte nicht zum gewünschten gemischten Komplex. Die direkte Umsetzung von **41** mit RuCl_3 gelingt nicht. Die sterische Hinderung durch den Terpyridylrest, der zwischen oder sehr nahe den Hydrochinonsubstituenten zu liegen kommt, ist wahrscheinlich die Ursache dafür.

¹¹⁹ B. P. Sullivan, J. M. Calvert, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1404-1407.

2.4.3 Platin-Komplexe

Durch Umsetzen von 2,2':6',2''-Terpyridin mit $[\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2]$, welches durch AgBF_4 in situ aktiviert wird, gelingt die Darstellung des Platinkomplexes **55**¹²⁰. Eine analoge Umsetzung von **44** mit dem aktivierten Komplex liefert zwar die Verbindung **56**, diese ist aber mit freiem Liganden verunreinigt, der sich weder durch Umkristallisation noch durch Chromatographie (Zersetzung des Komplexes) abtrennen lässt (Abbildung 2-21).

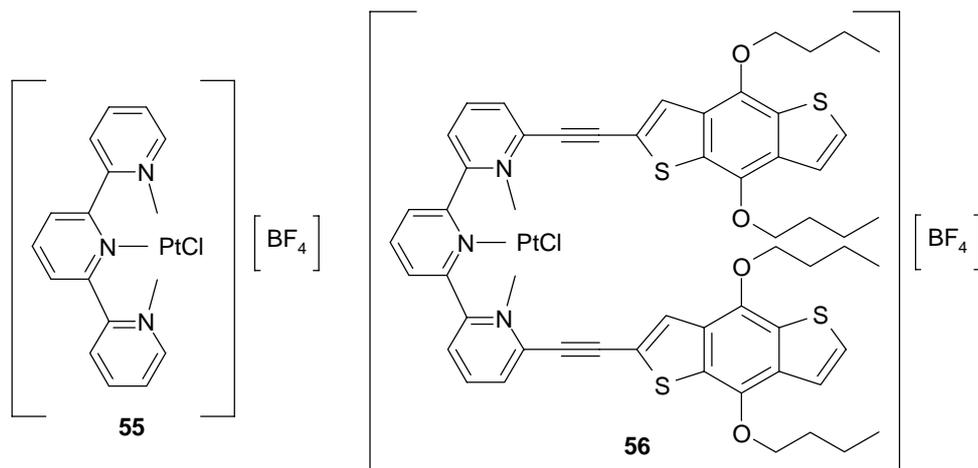


Abbildung 2-21: Platinchloroterpyridylkomplexe **55** und **56**.

2.5 Synthese von photochromen Benzodithiophen-Konjugaten

2.5.1 Allgemeines

Wie in Kapitel 3 gezeigt wird, soll die photochemische Kontrolle des Elektronentransfers in gemischtvalenten Systemen durch die Verwendung einer photochromen Brücke zwischen den Redoxzentren möglich sein. Im Folgenden soll die Synthese der Dithienylcyclopentenylstruktur dargestellt werden.

2.5.2 Synthese der photochromen Teilstruktur und des Zielsystems

Wie in Abbildung 2-22 erkennbar, erfolgt der Aufbau der photochromen Brückenstruktur durch Chlorierung des 2-Methylthiophens in 80% Ausbeute, anschließender Friedel-Crafts-Acylierung an der 3-Position und McMurry-Ringschluss in 32% Ausbeute. Ein Austausch der

¹²⁰ a) J. F. Michalec, S. A. Bejune, D. G. Cuttall, G. C. Summerton, J. A. Gertenbach, J. S. Field, R. J. Haines, D. R. McMillin, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2193-2200;
 b) R. Büchner, C. T. Cunningham, J. S. Field, R. J. Haines, D. R. McMillin, G. C. Summerton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 711-717.

Chlorsubstituenten gegen Iod durch Lithiierung und Abfangen mit Iod gelang zwar, aber die folgende Sonogashira-Hagihara-Kupplung mit Ethinylhydrochinon **22b** lieferte nur das Homokupplungsprodukt. Analoges gilt für die Stille-Kupplung mit **12**. Einen Zugang zur Zielstruktur machte die Verwendung der Corey-Fuchs-Reaktion¹²¹ möglich. Hierbei werden Aldehyde mit einem Reagens aus Triphenylphosphin, Tetrabrommethan und Zink umgesetzt, wobei ein 1,1-Dibromolefin entsteht. Durch Behandlung mit zwei Äquivalenten n-BuLi bildet sich durch Eliminierung und Halogen-Metall-Austausch das gewünschte Alkin. Aus Triphenylphosphin und Tetrabrommethan entsteht zuerst ein Ylid, das mit dem Aldehyd zum 1,1-Dibromolefin reagieren kann¹²². Das bei der Reaktion zwischen $P(C_6H_5)_3$ und CBr_4 freigesetzte Brom wird durch das zugefügte Zink abgefangen. Auf diese Weise sind die terminalen Alkine aus den entsprechenden Aldehyden in guten Ausbeuten zugänglich. Im letzten Schritt erfolgt die Kupplung zu **65a** in 68% Ausbeute.

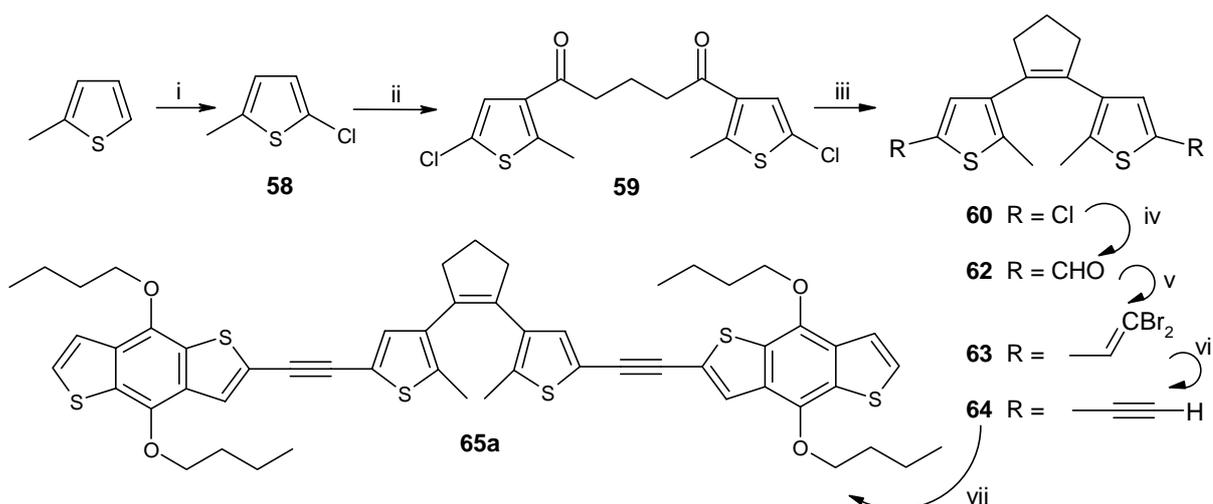


Abbildung 2-22: Darstellung der photochromen Bishydrochinonverbindung **65a**: i) NCS, 80%; ii) Glutarsäuredichlorid, $AlCl_3$, RT, 39%; iii) $TiCl_4$, Zn, THF, 66 °C, 32%; iv) tBuLi, DMF, THF, -78 °C, 58%; v) PPh_3 , Zn, CBr_4 , 100%; vi) nBuLi, THF, -78 °C, 52%; vii) **14** (2.1 eq.), $Pd(PPh_3)_2Cl_2$, NEt_3 , CuI, 68%.

¹²¹ a) B. König, H. Zieg, *Synthesis* **1998**, 171-174;

b) E. J. Corey, P. L. Fuchs, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 3769-3772.

¹²² A. Wagner, M.P. Heitz, C. Mioskowski, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 3141-3144.

3 Elektrochemische und spektroskopische Charakterisierung der Benzodithiophensysteme

3.1 Allgemeines

3.1.1 Verwendete elektrochemische und spektroelektrochemische Methoden

Zur Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften von chemischen Verbindungen sind elektrochemische Methoden und die spektroskopische Untersuchung der geladenen Spezies von großem Nutzen. Im Folgenden sollen die in dieser Arbeit verwendeten, voltammetrischen und spektroelektrochemischen Messmethoden kurz vorgestellt werden.

Sowohl bei der Cyclovoltammetrie¹²³ als auch bei der Square-Wave- bzw. der Differential-Pulse-Voltammetrie¹²⁴ handelt es sich um potentiodynamische Methoden, d.h. das an eine Messzelle angelegte Potential wird mit der Zeit in definierter Art variiert und der resultierende Strom aufgezeichnet. Je nach Form des Zeit-Spannungs-Profiles erhält man unterschiedliche Strom-Spannungs-Kurven. In Abbildung 3-1 sind der zeitliche Verlauf des Potentials und die dazugehörige Strom-Spannungskurve für die Cyclovoltammetrie und die Square-Wave-Voltammetrie dargestellt.

In der Cyclovoltammetrie erzeugt eine lineare Erhöhung der Spannung mit der Zeit - bis zu einem Umkehrpotential und wieder zurück zum Ausgangspotential - eine typische Strom-Spannungskurve, wobei für den ideal reversiblen Fall die Peakströme gleich groß sind und die Peakpotentialseparation 59 mV beträgt.

In der Square-Wave-Voltammetrie liefert ein stufenartiges Zeit-Spannungs-Profil, welches einem zweifachen Pulsexperiment entspricht, durch die Auftragung der Stromdifferenz ($\delta i = i_2 - i_1$) gegen das Potential eine gaußförmige Strom-Spannungs-Kurve. Das Peakpotential ist dem Halbstufenpotential der Cyclovoltammetrie äquivalent und die Vorschubgeschwindigkeit ergibt sich aus dem Quotienten $\Delta E_s/\tau$. Die Square-Wave-Voltammetrie erlaubt im Vergleich zur Cyclovoltammetrie durch die Unterdrückung von kapazitiven Strömen in der Regel höhere Vorschubgeschwindigkeiten, eine erhöhte Sensitivität und damit eine bessere Auflösung von kleinen Peakpotentialdifferenzen benachbarter Prozesse.

¹²³ J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823-840.

¹²⁴ a) L. Ramaley, M. S. Krause, Jr., *Anal. Chem.* **1969**, *41*, 1362-1369;

b) J. Osteryoung, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 77-83.

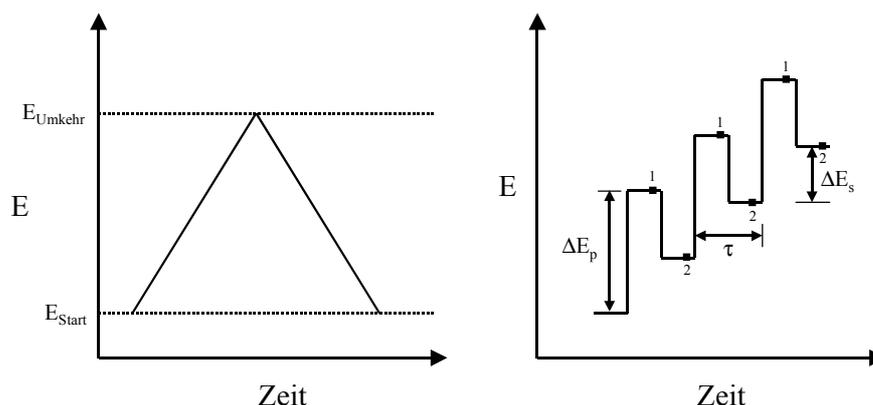


Abbildung 3-1: Cyclovoltammetrie und Square-Wave-Voltammetrie. ΔE_p bezeichnet den Potentialunterschied vor und nach dem Puls, ΔE_s ist der Potentialunterschied zwischen zwei Zyklen und τ gibt die Zeitdauer eines Zyklus an.

Durch Simulation¹²⁵ der Cyclovoltammogramme lassen sich wichtige Parameter sowohl des heterogenen Elektronentransfers zwischen Elektrode und Lösung als auch chemischer Folgeschritte nach der Elektronenübertragung gewinnen. Die dafür benötigten Diffusionskonstanten können entweder dem Cyclovoltammogramm selbst entnommen oder - mit größerer Genauigkeit - durch Messungen an der rotierenden Scheibenelektrode ermittelt werden.

Durch spektroelektrochemische Kombinationsmethoden¹²⁶ wie UV/Vis/NIR¹²⁷- oder FT-IR-Spektroelektrochemie¹²⁸ lassen sich die elektronischen Eigenschaften der geladenen Spezies untersuchen. Voraussetzung dafür ist neben dem strikten Ausschluss von Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit die ausreichende Stabilität der Spezies im jeweiligen Lösungsmittel. Da die Aufnahme der Spektren einige Stunden dauern kann, ist für kurzzeitstabile Systeme die Messung mittels einer Diodenarray-Anordnung¹²⁹ nötig. Neben der Transmissions-Spektroelektrochemie bietet sich für Polymerschichten auf Oberflächen die Messung in Reflexion durch die Verwendung einer Spiegelanordnung an.

¹²⁵ M. Rudolph, D. P. Reddy, S. W. Feldberg, *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 589A-600A;

¹²⁶ a) A. F. Slaterbeck, T. H. Ridgway, C. J. Seliskar, W. R. Heinemann, *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 1196-1203.

b) A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical methods – Fundamentals and Applications*, Wiley, New York, **2001**, Kap. 17;

c) L. R. Sharpe, W. R. Heinemann, R. C. Elder, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 705-722;

d) R. J. Gale (Hrsg.), *Spectroelectrochemistry - Theory and Practice*, Plenum Press, New York, **1988**;

e) T. Kuwana, W. R. Heinemann, *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 241-248.

¹²⁷ a) J. Salbeck, *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 2169-2173;

b) T. Kuwana, R. K. Darlington, D. W. Leedy, *Anal. Chem.* **1964**, *36*, 2023-2026.

¹²⁸ a) M. Büschel, Ch. Stadler, Ch. Lambert, M. Beck, J. Daub, *J. Electroanal. Chem.* **2000**, *484*, 24-32;

b) J. Daub, C. Stadler, *GIT Labor-Fachz.* **1999**, *43*, 441;

c) W. R. Heinemann, J. N. Burnett, R. W. Murray, *Anal. Chem.* **1968**, *40*, 1974-1978.

Während die UV-Spektren nur Aussagen über die elektronischen Zustände des gesamten Moleküls erlauben, gibt die IR-Spektroskopie Aufschluss über die molekulare Struktur im Sinne von Bindungsstärken bzw. Kraftkonstanten.

Die in einer Wechselstromanordnung erzeugten geladenen Spezies können zu angeregten Zuständen rekombinieren (Abbildung 3-2). Die Lichtemission wird Elektrolumineszenz (ECL) genannt und in organischen Leuchtdioden genutzt¹³⁰.

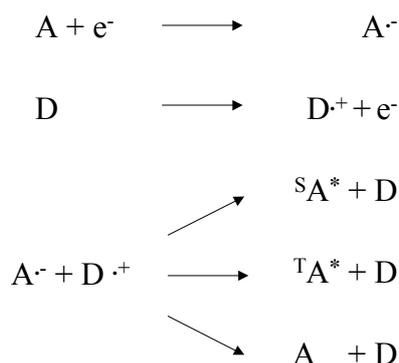


Abbildung 3-2: Rekombination von Radikalkationen und -anionen und Besetzung der angeregten Zustände.

3.2.2 Theoretische Grundlagen der Intervallenz

Der Begriff ‚mixed valency‘ wurde erstmalig 1973 von *Cowan et al.* verwendet¹³¹. Darunter versteht man ein System mit zwei redoxaktiven Substrukturen, die in unterschiedlichen Oxidationsstufen vorliegen und über eine verbrückende Struktur verfügen (siehe Abbildung 3-3, links). Entweder durch photonische oder thermische Anregung kann ein Elektron vom Redoxzentrum mit der niedrigeren Oxidationszahl zum zweiten übergehen. Dieser Elektronentransfer, der als „Intervallenz-Charge-Transfer-Übergang“ bezeichnet wird, kann nach *Marcus*¹³² und *Hush*¹³³ in einem Parabelbild dargestellt werden (Abbildung 3-3, rechts).

¹²⁹ J. Salbeck, *J. Electroanal. Chem.* **1992**, 340, 169-174.

¹³⁰ a) A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical methods – Fundamentals and Applications*, Wiley, New York, **2001**, Kap. 18;

b) N. R. Armstrong, R. M. Wightman, E. M. Gross, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2001**, 52, 391-422;

c) R. Engl, *Dissertation*, Universität Regensburg, **1999**;

d) K. Kelnhofer, *Dissertation*, Universität Regensburg, **1997**;

e) A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 416-443;

f) D. Clery, *Science* **1994**, 263, 1700-1702;

g) G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Reacy, F. Klavetter, N. Colaneri, A. J. Heeger, *Nature* **1992**, 357, 477-479;

h) C. W. Tang, S. A. Van Slyke, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, 51, 913-915.

¹³¹ D. O. Cowan, C. de Vanda, J. Park, F. Kaufman, *Acc. Chem. Res.* **1973**, 6, 1-7.

¹³² R. A. Marcus, *J. Electroanal. Chem.* **1997**, 438, 251-259, und darin zitierte Literatur.

¹³³ a) J. R. Reimers, N. S. Hush, *Chem. Phys.* **1989**, 134, 323-354;

Es handelt sich dabei um eine eindimensionale Darstellung, d. h. der Elektronentransfer wird durch eine Reaktionskoordinate beschrieben, wobei in Wirklichkeit ein multidimensionales Problem vorliegt, da alle Kernkoordinaten des betrachteten Moleküls und seiner Solvathülle berücksichtigt werden müssten. Allerdings ist der Beitrag letzterer in vielen Systemen vernachlässigbar klein.

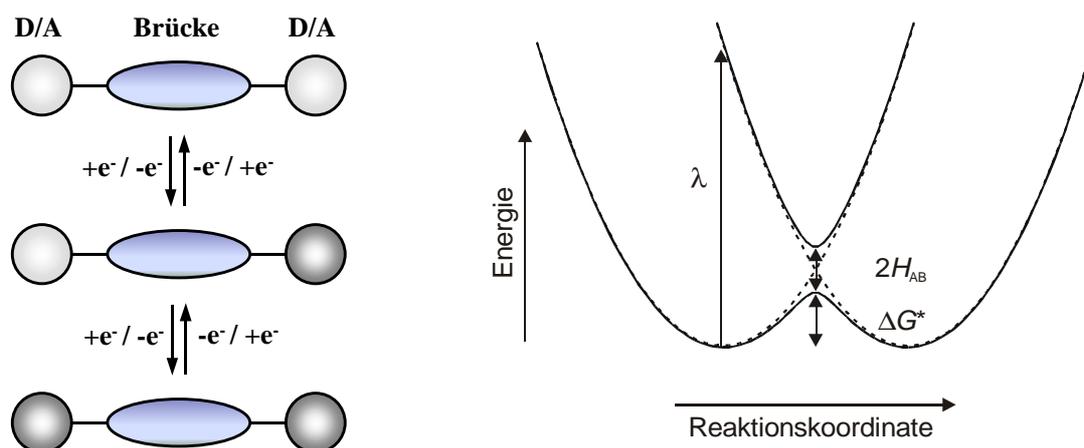


Abbildung 3-3: Darstellung des Strukturprinzips einer gemischt-valenten Verbindung mit zwei Redoxzentren (links) und des dazugehörigen Parabelbilds (Reorganisationsenergie λ , Kopplungsmatrixelement $V = 2H_{AB}$, und Aktivierungsenergie ΔG^*).

Wie später gezeigt wird, vereinfachen sich die Gleichungen zur Beschreibung des Elektronentransfers durch den Umstand, dass Edukte und Produkte identisch sind. Dies ermöglichte einer Reihe von Arbeitsgruppen Untersuchungen an verschiedensten Systemen¹³⁴ anzustellen, deren Ergebnisse auch auf andere Elektronentransferreaktionen übertragen werden konnten¹³⁵.

Ist im gemischtvalenten Zustand keine oder nur eine sehr geringe Kopplung vorhanden - die Ladungen sind lokalisiert - spricht man nach Robin und Day¹³⁶ von einer Verbindung der Klasse I, für eine mittlere Kopplung der Klasse II und für eine sehr große Kopplung, die einer delokalisierten Ladungsverteilung entspricht, von einer Verbindung der Klasse III.

b) N. S. Hush, *Coord. Chem. Rev.* **1985**, *64*, 135-157;

c) N. S. Hush, *Electrochim. Acta* **1968**, *13*, 1005-1023;

d) N. S. Hush, *Prog. Inorg. Chem.* **1967**, *8*, 391-444.

¹³⁴ Siehe Einleitung, Intervallenz und Elektronentransfer.

¹³⁵ M. Bixon, J. Jortner, *Adv. Chem. Phys.* **1999**, *106*, 35-202.

¹³⁶ M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem.* **1967**, *8*, 391-444.

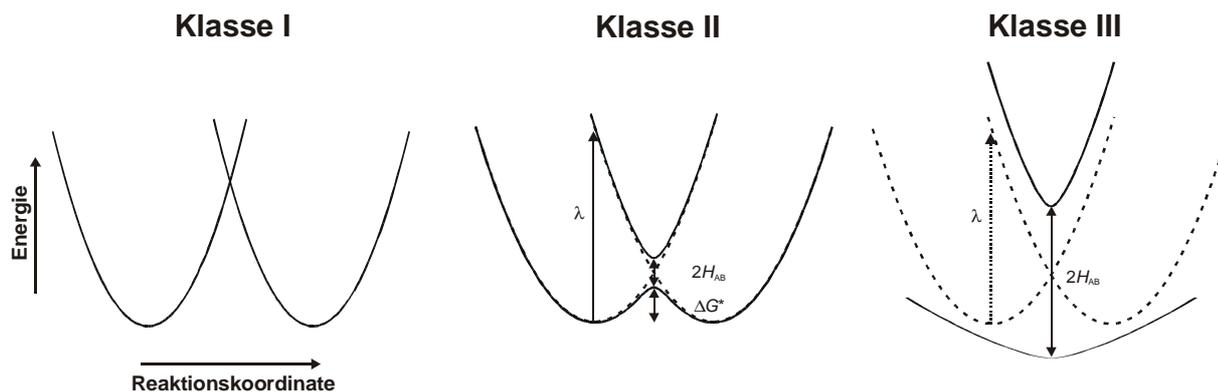


Abbildung 3-4: Klassifizierung nach Robin und Day.

Wie aus Abbildung 3-4 ersichtlich, ist im Parabelbild für die Klasse I der thermische Übergang eines Elektrons von einem Redoxzentrum zum anderen durch eine hohe Aktivierungsenergie nicht möglich. In der Cyclovoltammetrie erwartet man daher nur ein Signal, welches der Übertragung von zwei Elektronen entspricht. In Intervallenzverbindungen mit zwei Redoxzentren können zwei Elektronen addiert (reduzierbare Verbindungen) oder abstrahiert (oxidierbare Verbindungen) werden. Man spricht dann von einem EE-Mechanismus. In Abhängigkeit von der theoretischen Differenz zwischen den einzelnen Redoxreaktionen können mehrere Fälle unterschieden werden. Da neben dem heterogenen Elektronentransfer von der Elektrode auf die Moleküle auch ein homogener Elektronentransfer erfolgen kann, resultiert die tatsächliche Form des Cyclovoltammogramms aus einem Zusammenwirken beider Effekte. Für Redoxzentren, die keine Wechselwirkung zeigen, finden die Elektronenübertragungen rein statistisch statt. Für Verbindungen, die der Klasse II oder III angehören, sind im Cyclovoltammogramm zwei Signale zu beobachten, die im Falle der Reduktion der Generierung eines Radikalanions und Dianions bzw. im Falle der Oxidation der Bildung eines Radikalkations und Dikations entsprechen.

Eine Erweiterung des obigen Modells stellt die ‚vibronic coupling theory‘¹³⁷ dar. Dabei werden durch die Berücksichtigung von Schwingungsmoden, die an den Elektronenübergang gekoppelt sind, bessere Übereinstimmungen zwischen berechneter und experimenteller Kurvenform der IV-CT-Bande erreicht. In der Regel sind hierfür Resonanz-Raman-

¹³⁷ a) W. Grochala, R. Hoffmann, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 9740-9749;

b) A. Bencini, I. Ciofini, C. A. Daul, A. Ferretti, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11418-11424;

c) J. J. Borrás, E. Coronado, S. M. Ostrovsky, A. V. Palii, B. S. Tsukerblat, *Chem. Phys.* **1999**, *240*, 149-161;

d) S. B. Piepho, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4197-4206;

e) S. B. Piepho, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6319-6326;

f) S. B. Piepho, E. R. Krausz, P. N. Schatz, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2996-3005.

Messungen¹³⁸ an den gemischtvalenten Systemen nötig. Im Rahmen dieser Arbeit soll der Elektronentransfer nur über eine Reaktionskoordinate beschrieben werden.

Einen weiteren Zugang zur Bestimmung der Kopplung in gemischtvalenten Zuständen stellt die Verwendung von CI-Methoden¹³⁹ dar. Durch die Berechnung von konischen Durchdringungen¹⁴⁰ wird eine weitere Reaktionskoordinate eingeführt, wodurch - als Grenzfälle des Marcus-Hush-Modells - neben einem konzertierten, „nicht-adiabatischen“ Mechanismus gleichzeitig auch ein stufenweiser „chemischer“ Mechanismus auftreten kann.

Neben der Cyclovoltammetrie kommen in dieser Arbeit die UV/Vis/NIR- und die IR¹⁴¹-Spektroskopie zur Charakterisierung der geladenen Spezies zum Einsatz. Da der thermische Elektronentransfer auch photonisch induziert werden kann, ermöglicht die Auswertung der UV-Spektren der gemischtvalenten Zustände - d. h. der Intervallenz-Charge-Transfer-Banden (IV-CT) - die Berechnungen des Kopplungsmatrixelements H_{ab} nach Gleichung 3-1 und der Elektronentransferrate k nach Gleichung 3-2¹⁴².

$$H_{ab} = 0.0205 \sqrt{\epsilon_{\max} \bar{v}_{\max} \Delta \bar{v}_{1/2}} R^{-1} \quad \text{Gleichung 3-1}$$

$$k = v_n \kappa \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{RT}\right) \quad \text{Gleichung 3-2}$$

Die IR-Spektroskopie ermöglicht ähnlich der ESR-Spektroskopie¹⁴³ die Bestimmung von Ladungsverteilungen in Molekülen¹⁴⁴.

Eine weitere wichtige Größe stellt die Reorganisationsenergie dar. Die Redoxzentren sind in den unterschiedlichen Oxidationszuständen vom Lösungsmittel in verschiedener Weise

¹³⁸ a) J. T. Hupp, R. D. Williams, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 808-817;

b) A. B. Myers, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 911-926;

c) H. Lu, V. Petrov, J. T. Hupp, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *235*, 521-527.

¹³⁹ O. Castell, R. Caballol, V. M. García, K. Handrick, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1609-1615.

¹⁴⁰ a) L. Blancafort, F. Jolibois, M. Olivucci, M. A. Robb, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 722-732;

b) E. Fernández, L. Blancafort, M. Olivucci, M. A. Robb, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7528-7533.

¹⁴¹ a) M. E. Stoll, S. R. Lovelace, W. E. Geiger, H. Schimanke, I. Hyla-Kryspin, R. Gleiter, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9343-9351;

b) T. Ito, T. Hamaguchi, H. Nagino, T. Yamaguchi, H. Kido, I. S. Zavarine, T. Richmond, J. Washington, C. P. Kubiak, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4625-4632;

c) K. D. Demadis, E.-S. El-Samanody, G. M. Coia, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 535-544;

d) T. Ito, T. Hamaguchi, H. Nagino, T. Yamaguchi, J. Washington, C. P. Kubiak, *Science* **1997**, *277*, 660-663;

e) S. P. Best, R. J. H. Clark, R. C. S. McQueen, S. Joss, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 548-550.

¹⁴² Größen aus der IV-CT-Bande: ϵ_{\max} : Extinktionskoeffizient, v_{\max} : Maximum, $v_{1/2}$: Halbwertsbreite; R: Abstand der Redoxzentren, v_n : Kernfrequenz, κ : Adiabazitätsfaktor.

¹⁴³ S. F. Nelsen, R. S. Imagilov, D. R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10213-10222.

¹⁴⁴ Zeitskalen: NMR (10^3 bis 10^8 s⁻¹), Mößbauer (10^7 - 10^9 s⁻¹), ESR (10^7 - 10^{11} s⁻¹), IR/Raman (10^{13} s⁻¹), UV/Vis/NIR (10^{13} - 10^{15} s⁻¹).

koordiniert. In Abbildung 3-5 werden die beiden möglichen Situationen für den thermisch und den photonisch angeregten Elektronentransfer (ET) dargestellt. Im gemischtvalenten Zustand liegen die Redoxzentren in unterschiedlichen Geometrien vor, wie durch die Größe der Kugeln angedeutet wird. Erfolgt ein photonisch induzierter ET, befinden sich nach der Elektronenübertragung die Redoxzentren jeweils in einer energetisch ungünstigen Situation, die eine Relaxation der Geometrie (innere Reorganisation, λ_{in}) und der Lösungsmittelmoleküle (äußere Reorganisation, λ_{out}) bewirkt. Im Falle der thermischen Anregung wird ein Übergangszustand durchlaufen, bei dem sich die Geometrien der beiden Redoxzentren angleichen und damit den ET ermöglichen.

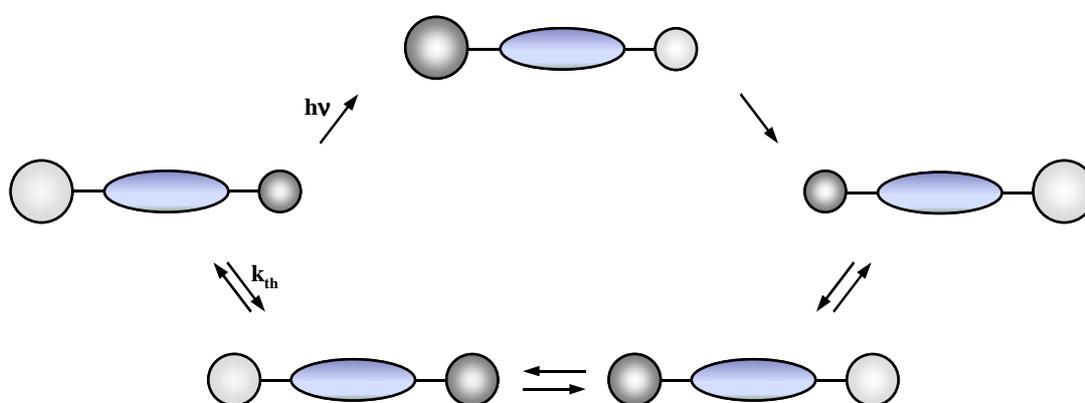


Abbildung 3-5: Reorganisation in gemischtvalenten Verbindungen mit zwei Redoxzentren.

Die Berechnung der Reorganisationsenergien erfolgt mit Hilfe der berechneten Bildungsenthalpien nach den Gleichungen 3-3 bis 3-6¹⁴⁵.

$$\lambda_{in,calc} = \Delta H_f(c^0) - \Delta H_f(c^+) + \Delta H_f(n^+) - \Delta H_f(n^0) \quad \text{Gleichung 3-3}$$

$$\lambda_{out} = 14.41g(r, R)\gamma \quad \text{Gleichung 3-4}$$

$$g(r, R) = \frac{1}{r} - \frac{1}{R} \quad \text{Gleichung 3-5}$$

$$\gamma = (n_D^2)^{-1} - \epsilon_s^{-1} \quad \text{Gleichung 3-6}$$

Weiterhin existiert ein Zusammenhang von Komproportionierungskonstante und elektronischer Kopplung im gemischtvalenten Zustand¹⁴⁶: Aus der Aufspaltung ΔE_c^0 im Cyclo-

¹⁴⁵ S. F. Nelsen, S.C.Blackstock, Y. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 677- 682; c^0 : Kationgeometrie, neutral, c^+ : Kationgeometrie, positiv geladen, n^+ : Neutralgeometrie, positiv geladen, n^0 : Neutralgeometrie, neutral; r: Radius des Redoxzentrums, R: Abstand zwischen den Redoxzentren.

¹⁴⁶ a) B. S. Brunschwig, N. Sutin, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *187*, 233-254;
b) N. Sutin, *Adv. Chem. Phys.* **1999**, *106*, 7-34;

voltammogramm ergibt sich die Komproportionierungskonstante K_c (Gleichung 3-7). Die freie Energie der Disproportionierung ΔG_c^0 lässt sich in zwei Anteile aufspalten (Gleichung 3-8 und 3-9). Während ΔG_{nr}^0 alle nichtresonanten Beiträge umfasst und in der Regel vernachlässigt werden kann, gibt ΔG_r^0 die Stabilisierung von zwei Mol der gemischtvalenten Verbindung an. In Abhängigkeit der Klasse (II oder III) ergeben sich die Gleichungen 3-10 bzw. 3-11.

$$K_c = \exp(\Delta E_c^0 F / RT) \quad \text{Gleichung 3-7}$$

$$\Delta G_c^0 = -\Delta E_c^0 F \quad \text{Gleichung 3-8}$$

$$\Delta G_c^0 = \Delta G_{nr}^0 + \Delta G_r^0 \quad \text{Gleichung 3-9}$$

$$-\Delta G_r^0 = 2 H_{ab}^2 / \lambda \quad (\text{für Klasse II}) \quad \text{Gleichung 3-10}$$

$$-\Delta G_r^0 = 2(H_{ab} - \lambda/4) \quad (\text{für Klasse III}) \quad \text{Gleichung 3-11}$$

3.2 Lineare Systeme

3.2.1 Struktur des Hydrochinons 5

Eine Röntgenstrukturanalyse (RSA) des Methoxyhydrochinons **5** liefert die in Tabelle 3-1 angegebenen Bindungslängen. Der Phenylring bildet eine Ebene mit den annelierten Thiophenen (maximale Abweichung: 0.78°). Die Methylgruppen nehmen einen Winkel von 78° gegen den zentralen Phenylkern ein. Ein Vergleich der Bindungslängen mit Rechnungen auf semiempirischem Niveau mit AM1 bzw. PM3 Parameterisierung sowie DFT Rechnungen zeigen eine gute Übereinstimmung mit der Geometrie im Festkörper.

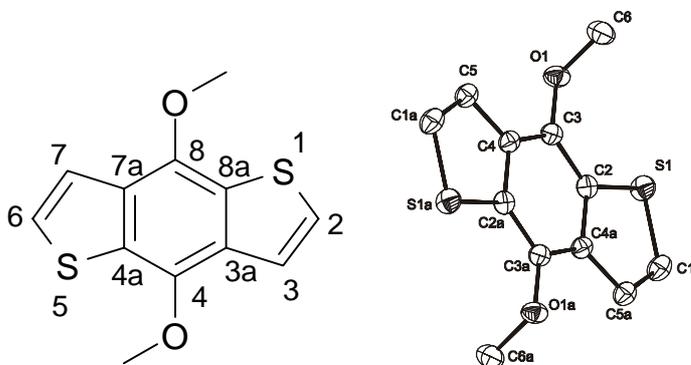


Abbildung 3-6: Struktur und Röntgenstruktur des Methoxyhydrochinons **5**.

Tabelle 3-1: Bindungslängen in **5** aus der Röntgenstrukturanalyse und Rechnungen bzw. in **8** aus Rechnungen.

	RSA	AM1	PM3	DFT ^{a)}	8 , DFT ^{b)}
d (S1-C2)	1.7353	1.6858	1.7360	1.7481	1.3532
d (C2-C3)	1.3532	1.3637	1.3540	1.3582	1.3532
d (C3-C3a)	1.4492	1.4447	1.4498	1.4432	1.4519
d (C3a-C4)	1.4002	1.3995	1.4027	1.4064	1.4093
d (C4-O)	1.3779	1.3880	1.3872	1.3714	1.3869
d (O-C ^{methyl})	1.4392	1.4288	1.4106	1.4328	1.4167
d (C3a-C8a)	1.4232	1.4318	1.4215	1.4235	1.4206
d (S1-C8a)	1.7434	1.6949	1.7569	1.7555	1.3727
d (C8-C8a)	1.3922	1.3980	1.4009	1.3950	1.3937

a) B3LYP/6-31G*; b) berechnete Bindungslängen im Furanderivat **8**, S1 ist durch O1 zu ersetzen.

3.2.2 Steady-state Absorption und Fluoreszenz

Ausgehend von der C₂-symmetrischen Benzodithiophenstruktur ist der Aufbau linearer Verbindungen möglich (siehe Kapitel 2). Abbildung 3-7 gibt einen Überblick über die linearen Systeme. Abbildung 3-8 zeigt die Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **7** und **8**. Beide unterscheiden sich nur durch das Heteroatom in den annelierten Ringen, jedoch absorbiert das Thiophenderivat **7** deutlich langwelliger als das Furanderivat **8**.

Die Absorptionsspektren von **7** und **8**, die in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität gemessen wurden, sind nahezu identisch und besitzen eine ausgeprägte vibronische Feinstruktur. Aus den Fluoreszenzspektren wird erkennbar, dass der angeregte Zustand eine schwach ausgeprägte positive Solvatochromie zeigt.

Die Berechnung der UV-Spektren auf DFT-Niveau (CIS, B3LYP/6-31G*) liefert - trotz des einfachen Ansatzes - für beide Hydrochinone eine gute Übereinstimmung von gemessenen und berechneten Absorptionsmaxima sowie von Absorptionskoeffizienten und Oszillatorstärken (Tabelle 3-2). Der HOMO-LUMO-Übergang repräsentiert jeweils den Hauptanteil an der langwelligsten Absorption.

Sowohl das HOMO als auch das LUMO von **7** und **8** erstrecken sich über den gesamten Chromophor (Abbildung 3-9).

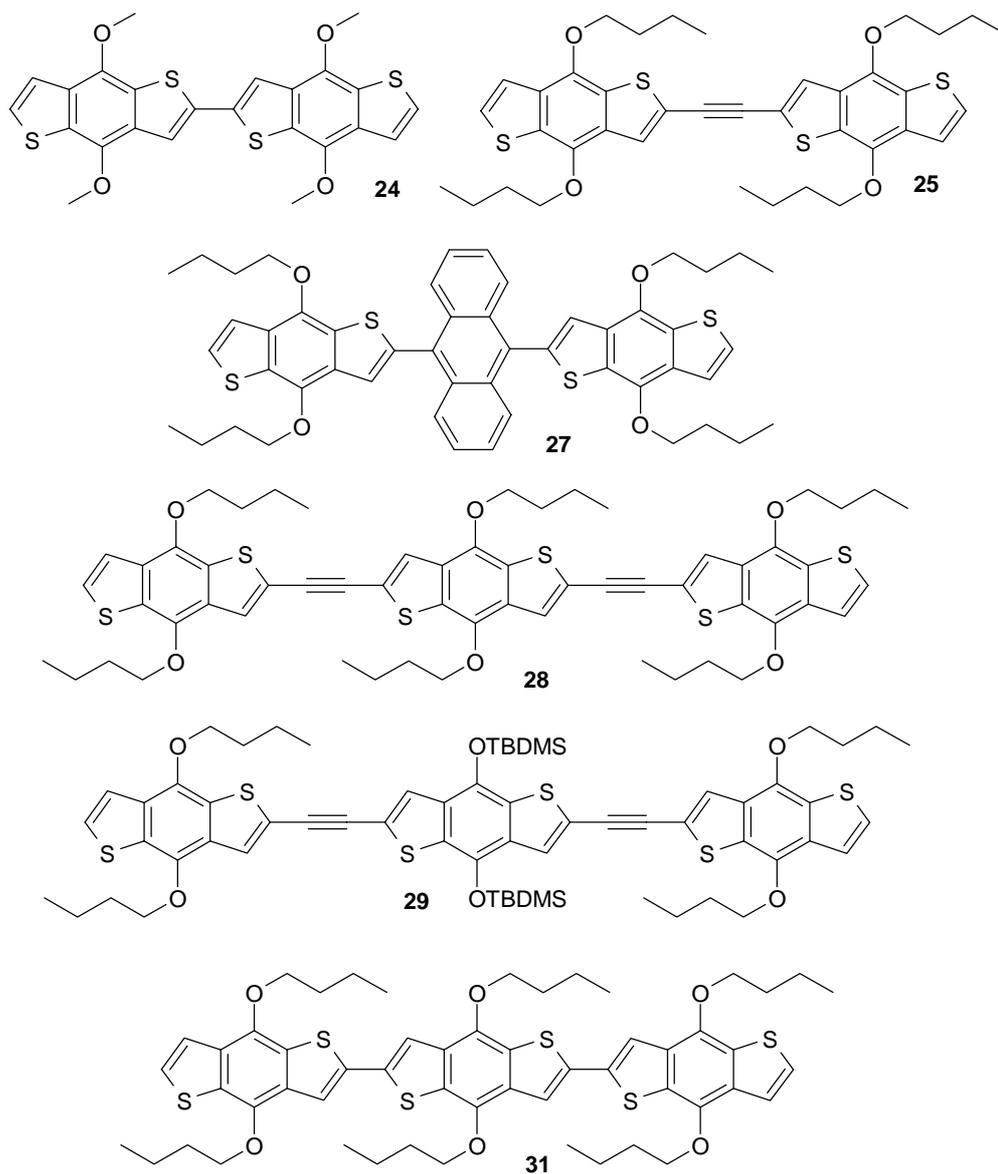


Abbildung 3-7: Lineare Systeme.

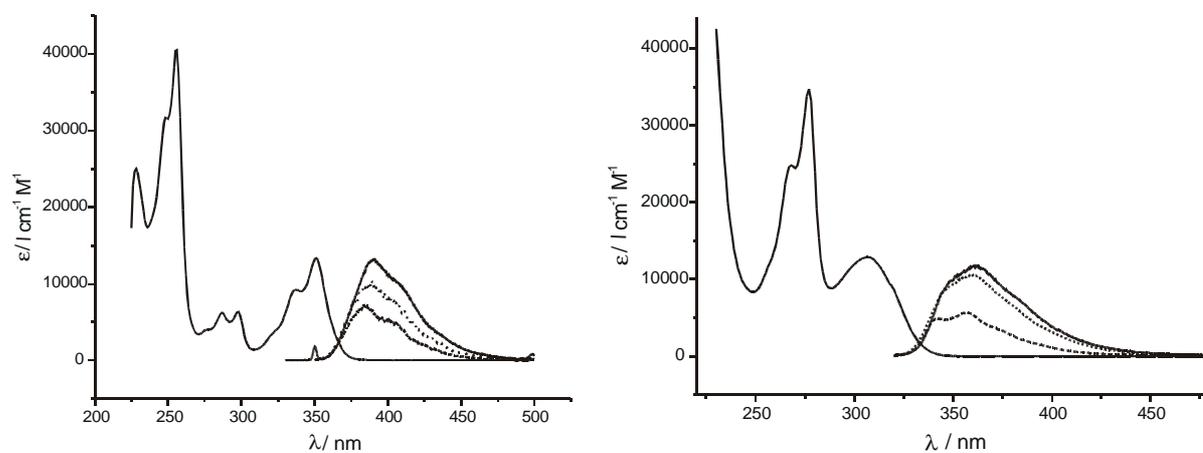
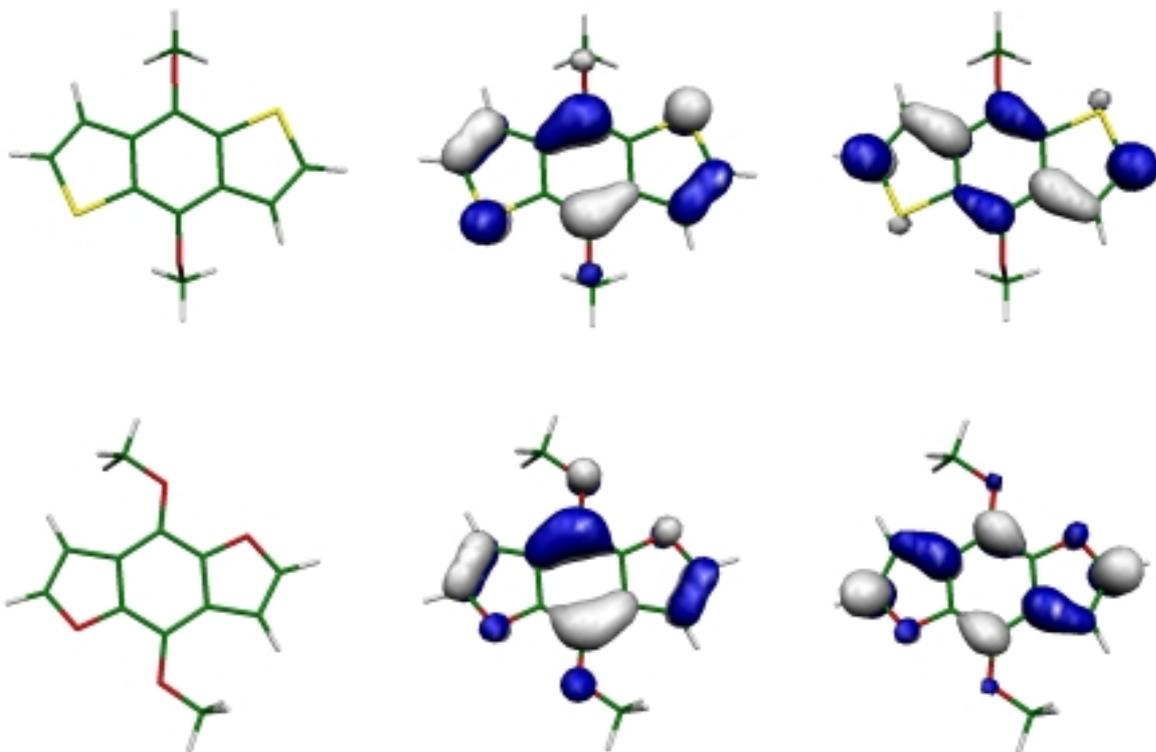
Abbildung 3-8: Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Hydrochinone 7 und 8 in CH_2Cl_2 (—), CH_3CN (.....) und C_6H_{12} (----).

Tabelle 3-2: Berechnete Absorptionsmaxima (Oszillatorstärke in Klammern).

System	berechnete Absorptionen		
Benzodithiophenhydrochinon 7	247 nm (0.488)	229 nm (0.014)	201 nm (0.006)
Benzodifuranhydrochinon 8	228 nm (0.413)	217 nm (0.061),	173 nm (1.114)

**Abbildung 3-9:** Geometrien (links), HOMO (mitte) und LUMO (rechts) des Benzodifuranhydrochinons **7** (oben) und des Benzodifurandithiophens **8** (unten).

In Abbildung 3-10 sind die Absorptions- und Fluoreszenzspektren der linearen Verbindungen **25**, **27** und **28** dargestellt. Ähnlich den Hydrochinonen bleiben die Absorptionen energetisch jeweils unverändert, während die Fluoreszenzspektren vom Lösungsmittel abhängen. Auch hier treten in den Absorptionsspektren ausgeprägte vibronische Feinstrukturen auf. In der Reihe **7**, **25** und **28** wird die langwelligste Absorption zu kleineren Energien hin verschoben, wobei der Unterschied zwischen **25** und **28** gering ausfällt.

Für alle Verbindungen kann eine Aggregatbildung ausgeschlossen werden, da die Spektren konzentrationsunabhängig sind. Tabelle 3-3 gibt die gemessenen Absorptionsmaxima und die $\log \epsilon$ -Werte aller Verbindungen wieder.

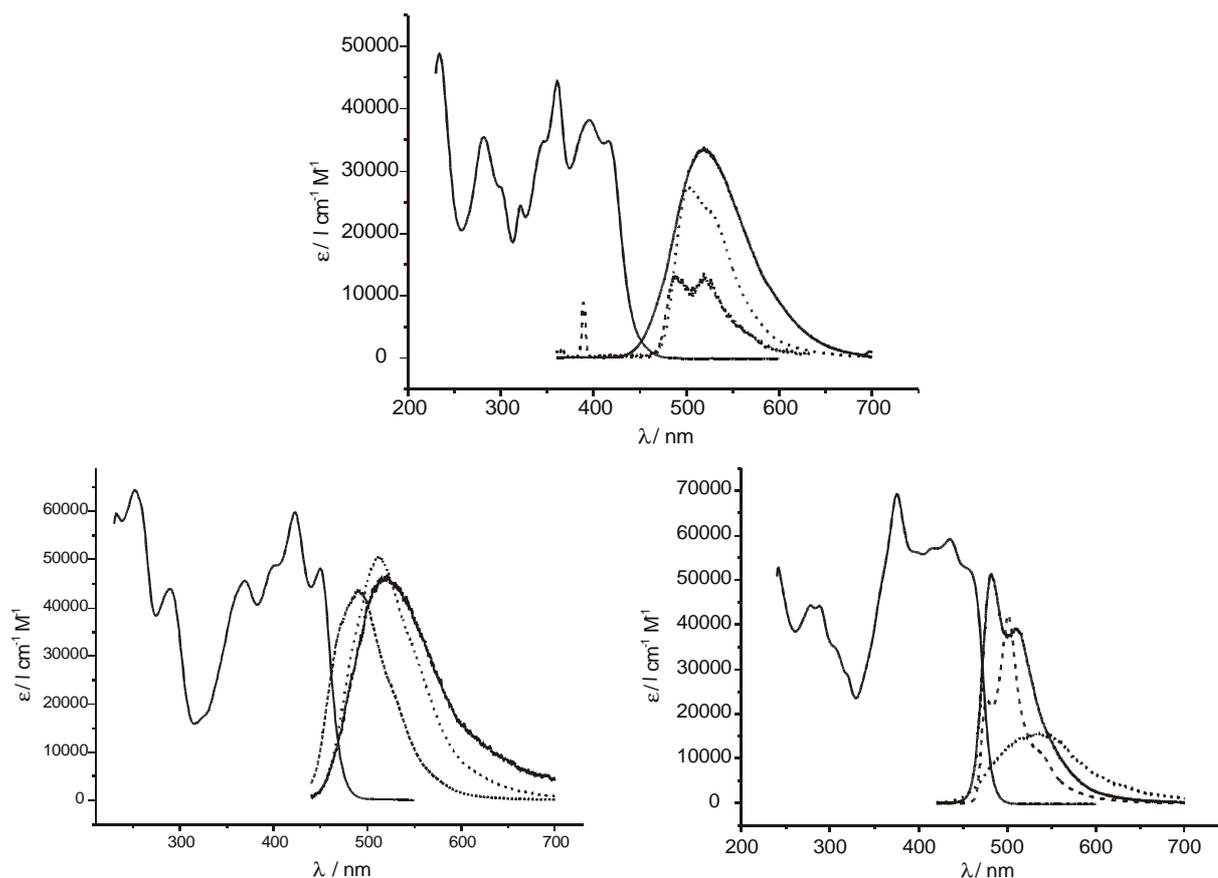


Abbildung 3-10: Absorptions- und Fluoreszenzspektren der linearen Verbindungen **25** (oben), **28** (links unten) und **29** (rechts unten) in CH_2Cl_2 (—), CH_3CN (.....) und C_6H_{12} (----).

Tabelle 3-3: Absorptionsmaxima und $\log \epsilon$ -Werte der linearen Verbindungen.

	λ [nm] ($\log \epsilon$)
5	227 (4.44), 248 (4.52), 255 (4.64), 286 (3.81), 297 (3.80), 335 (3.96), 349 (4.14)
7	228 (4.40), 248 (4.50), 256 (4.61), 286 (3.79), 298 (3.80), 337 (3.96), 351 (4.12)
8	267 (4.39), 277 (4.54), 307 (4.11)
23a	243 (4.12), 274sh, 313sh, 326 (4.45), 341 (2.53), 381 (4.00), 401 (4.14)
24	237 (4.67), 259 (4.36), 310 (4.14), 334 (3.93), 382 (4.45)
25	235 (4.69), 261 (4.56), 299 (4.45), 321 (4.40), 361 (4.66), 395 (4.59), 416 (4.55)
27	237 (4.45), 259 (4.24), 321 (4.34), 386 (4.45)
28	235 (4.69), 281 (4.55), 300sh, 321 (4.39), 345sh, 361 (4.65), 396 (4.58), 417 (4.54)
29	241 (4.72), 278 (4.65), 288 (4.64), 306 (4.54), 320 (4.46), 375 (4.79), 397 (4.75), 416 (4.76), 436 (4.77), 460 (4.71)
31	252 (4.81), 289 (4.64), 368 (4.66), 399 (4.68), 423 (4.77), 451 (4.68)

3.2.2 Zeitaufgelöste Fluoreszenz¹⁴⁷

Um mehr über die Eigenschaften der linearen Verbindungen im angeregten Zustand zu erfahren, wurden zeitaufgelöste Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3-4 zusammen mit Daten aus stationären Absorptions- und Fluoreszenzmessungen aufgelistet.

Tabelle 3-4: Photophysikalische Daten der Verbindungen **7**, **25** und **28**.

	Absorptions- maximum [cm ⁻¹]	Emissions- maximum [cm ⁻¹]	Quantenausbeute ϕ_f	Lebensdauer τ_f [10 ⁻⁹ s]
7				
MeCN	28793	25633	0.050	n.b. ^a
THF	28628	25706	0.061	n.b.
Et ₂ O	28696	25874	0.054	n.b.
Hexan	28665	25866	0.063	n.b.
25				
MeCN	25090	17480	0.075	<i>b</i>
THF	24917	19124	0.100	0.98
Et ₂ O	25177	20069	0.130	1.03
Hexan	25178	21125	0.190	1.16
28				
MeCN	23507	17600	0.039	<i>b</i>
THF	23820	18482	0.150	0.020, 0.933 ^c
Et ₂ O	23893	19602	0.260	0.84
Hexan	24263	20067	0.230	0.79

^a Nicht bestimmt. ^b Keine Angabe, da die Löslichkeit der Verbindungen in MeCN sehr gering ist; die Fits sind nicht monoexponentiell. ^c Precursor-successor relationship, Bestimmung nach Lit.¹⁴⁸.

Die Strukturierung der Absorptionsbanden von **7** ist unabhängig von der Lösungsmittelpolarität. Für **25** und **28** tritt eine geringfügig stärker aufgelöste Schwingungsfeinstruktur in der Absorption auf. In **7** erfolgt die Emission nur aus einem Zustand. In **25** hat der emittierende Zustand ein höheres Dipolmoment als der Grundzustand: Eine klare vibronische Feinstruktur ist nur in Hexan erkennbar, und die Maxima werden mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels zu kleineren Energien verschoben. Die mäßige Abnahme der Fluoreszenz-

¹⁴⁷ Messungen von Dr. K. Rurack, Bundesanstalt für Materialprüfung, Berlin; siehe auch Experimentellen Teil; die Anregung erfolgte bei 380 nm für **25** und **28** bzw. bei 330 nm für **7**.

quantenausbeuten und -lebensdauern deutet darauf hin, dass die Emissionen aus dem relaxierten Franck-Condon-Zustand (=locally excited, LE) und dem Charge-Transfer-Zustand (CT), der nur in Acetonitril klar gesehen werden kann, stark überlappen. Verbindung **28** weist ein ähnliches Verhalten wie **25** auf, wobei die CT-Anteile stärker zur Fluoreszenz beitragen. Eine Verlängerung der Ketten auf vier oder mehr Hydrochinoneinheiten könnte eine weitere Verstärkung der CT-Anteile an der Fluoreszenz bewirken, was aber im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht wird. Dazu müssten löslichkeitserhöhende Alkoxyreste in die monomere Struktur integriert werden. Dies sollte durch das in Kapitel 2 dargestellte Synthesekonzept realisierbar sein.

3.2.3 Cyclovoltammetrie und Square-Wave-Voltammetrie

Neben den günstigen Symmetrie-Eigenschaften der Hydrochinone zum Aufbau linearer Systeme zeigen diese auch interessante elektrochemische Eigenschaften. Eine reversible Oxidation bei 420 mV vs. Fc^+/Fc macht sie zu einer der wenigen Verbindungen, die bei relativ niedrigem Potential oxidierbar¹⁴⁹ sind.

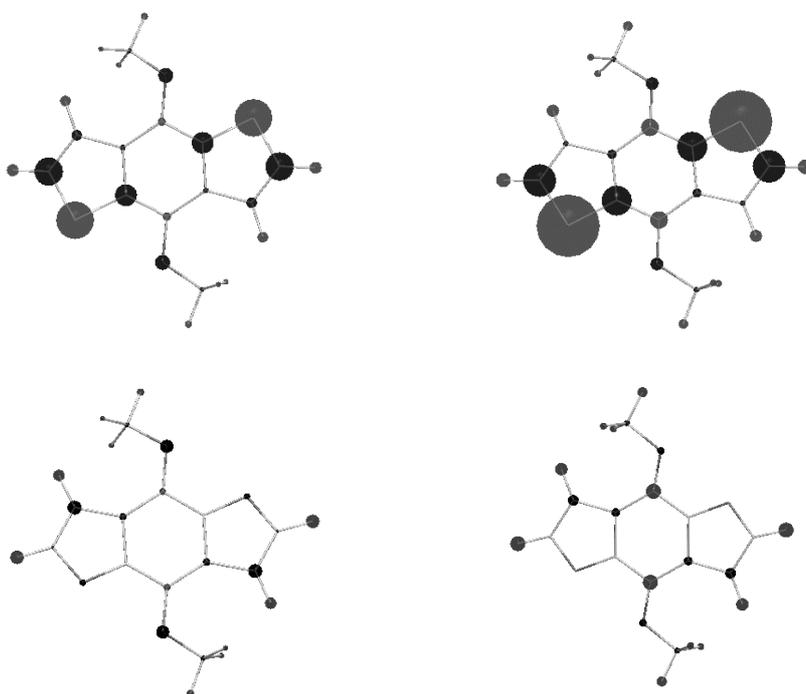


Abbildung 3-11: Berechnete Ladungsverteilungen (semiempirisch, nach Mulliken) in **7** (links oben), **7⁺** (rechts oben), **8** (links unten) und **8⁺** (rechts unten).

¹⁴⁸ M. Kollmansberger, K. Rurack, U. Resch-Genger, J. Daub, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 10211-10220.

¹⁴⁹ Y. Yamashita, K. Ono, M. Tomura, K. Imaeda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1997**, 1851-1852.

Nicht annelierte Methoxyhydrochinone werden bei deutlich höherem Potential oxidiert¹⁵⁰.

Beim Vergleich der Ladungsverteilungen (Abbildung 3-11) für die Hydrochinonsysteme **7** und **8** wird deutlich, dass in **7** die Stabilisierung der positiven Ladung in erster Linie durch die Schwefelatome geleistet wird, während in **8** die Sauerstoffatome der Alkoxy substituenten diese Rolle übernehmen.

Die Bestimmung der inneren Reorganisationsenergien¹⁵¹ nach Gleichung 3-3 liefert für **5** die vergleichsweise (siehe Tabelle 3-5) hohe Reorganisationsenergie von 11.6 kcal mol⁻¹ (0.503 eV). Laut DFT-Rechnungen erfolgt bei der Oxidation von **5** eine Streckung des Systems entlang einer gedachten Achse durch die beiden Schwefelatome.

Tabelle 3-5: Übersicht der Reorganisationsenergien verschiedener gemischt-valenter Systeme.

	$\lambda_{in} / \text{kcal mol}^{-1}$	λ_{in} / eV
Bishydrazin ¹⁵²	15.95 – 25.27	0.6930 – 1.100
Triarylamin ¹⁵³	4.6	0.20
Triarylamin ¹⁵⁴	1.6	0.070
Triphenylmethyl ¹⁵⁵	4.92	0.214
Hydrochinon 5 ^{a)}	11.6	0.503
Hexasulfanylbenzol ps1 ^{a)b)}	6.47 / 3.66	0.282 / 0.159
“Vinyl-Pyrrol” ^{c)}	13.0	0.567
Phenothiazin ¹⁵⁶	6.00 – 18.4	0.261 – 0.800

a) Berechnung sowohl mit AM1 als auch mit PM3 Parameterisierung;

b) Berechnung siehe Kapitel 6: Polysulfanylbenzole;

c) Berechnung siehe Kapitel 5: Squaraine.

Die in Abbildung 3-7 angeführten Verbindungen wurden elektrochemisch hinsichtlich ihrer Kopplungen in eventuellen gemischt-valenten Zuständen untersucht. In Tabelle 3-6 sind die elektrochemischen Potentiale angegeben, die sich aus der Cyclovoltammetrie oder Square-Wave-Voltammetrie ergeben. Für Potentialdifferenzen, die kleiner als 120 mV sind, wird die

¹⁵⁰ a) S. V. Lindemann, S. V. Rosokha, D. Sun, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 843-855;

b) D. Sun, S. V. Lindemann, R. Rathore, J. K. Kochi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **2001**, 1585-1594.

¹⁵¹ S. F. Nelsen, S. C. Blackstock, Y. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 677-682.

¹⁵² S. F. Nelsen, R. F. Ismagilov, D. R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10213-10222.

¹⁵³ Ch. Lambert, G. Nöll, *Angew. Chem.* **1998**, *37*, 2107-2110; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2107-2110.

¹⁵⁴ J. Bonvoisin, J.-P. Launay, M. van der Auweraer, F. C. De Schryver, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 5052-5057.

¹⁵⁵ C. Rovira, D. Ruiz-Molina, O. Elsner, J. Vidal-Gancedo, J. Bonvoisin, J.-P. Launay, J. Veciana, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 240-250.

¹⁵⁶ R. Engl, *Dissertation*, Universität Regensburg, **1999**.

tatsächliche Aufspaltung durch Simulation der Cyclovoltammogramme ermittelt. In den dimeren bzw. trimeren Verbindungen ist eine Kopplung detektierbar. Für die anthracenverbrückte Verbindung **27** ist keine Aufspaltung des Oxidationssignals zu beobachten.

Tabelle 3-6: Redoxpotentiale der linearen Verbindungen.

	1. Ox.	$ E_{pc}-E_{pa} $	2. Ox.	$ E_{pc}-E_{pa} $	3. Ox.	$ E_{pc}-E_{pa} $	$E^{ox2}-E^{ox1}$
	[mV]	[mV]	[mV]	[mV]	[mV]	[mV]	[mV]
5	470	70	-	-	-	-	-
7	420	70	-	-	-	-	-
8	455	60	-	-	-	-	-
22a	490	70	-	-	-	-	-
23a	540	70	-	-	-	-	-
24	480	75	605	60	-	-	125
25	470	60	580	60	-	-	110
27	400	70	-	-	-	-	-
28	280	60	360	70	490	- ^{a)}	100/80 ^{b)}
29	580	90	660	70	775	- ^{a)}	80/115 ^{b)}
31	380	60	470	70	540	70	90/70 ^{b)}

a) nicht bestimmbar.

b) $E^{ox2}-E^{ox1} / E^{ox3}-E^{ox2}$

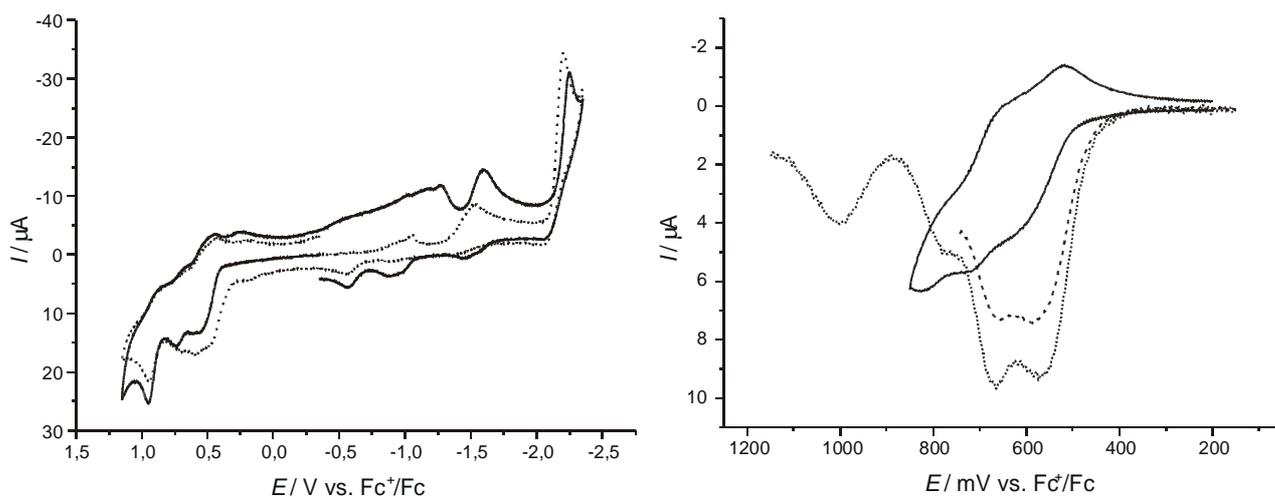


Abbildung 3-12: Cyclovoltammogramme und Square-Wave-Voltammogramme von **29** im gesamten Lösungsmittelfenster (links; Vorschubrichtung zu positivem (—) oder negativem (----) Potential) und des oxidativen Bereichs (rechts; CV mit 30 mV/s (—), SWV mit 60 mV/s (----) und SWV mit 15 mV/s (.....)) in CH_2Cl_2 , 0,1 M TBAHFP.

Exemplarisch seien die Cyclovoltammogramme von **29** dargestellt (Abbildung 3-12). Neben den reversiblen Oxidationen zum Kation und Dikation und der quasireversiblen Oxidation zum Trikation (Oxidation des silylgeschützten Hydrochinons) finden bei höheren positiven Potentialen (1.0 V vs. Fc^+/Fc) irreversible Prozesse statt, welche Oxidationen des Trikations zu höher geladenen Spezies entsprechen. Die Potentiale der reversiblen Oxidationen sind auch dem Square-Wave-Voltammogramm zu entnehmen.

Zum Aufbau organischer Leuchtdioden¹⁵⁷ sind Moleküle von Interesse die - wie in Kapitel 3-1 gezeigt - unter Rekombination von Radikalanionen und -kationen einen angeregten Zustand populieren, welcher unter Aussendung von Licht in den elektronischen Grundzustand zurückkehrt. In einem ECL-Experiment mit dem Hydrochinon **7** und Diphenylanthracen konnte Lichtemission beobachtet werden (Abbildung 3-13).

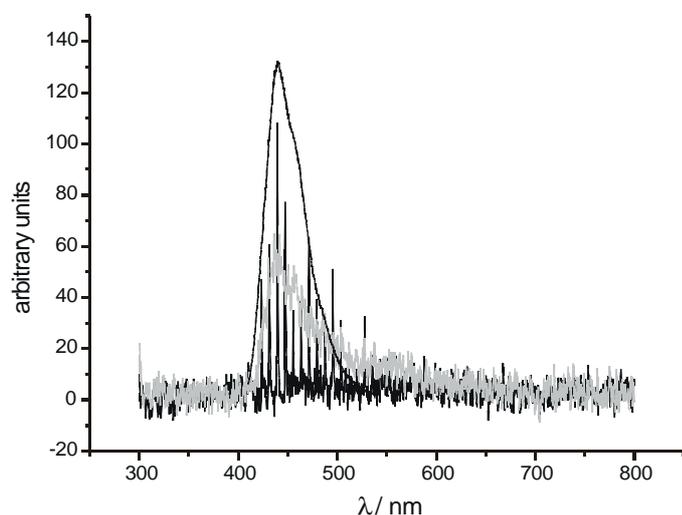


Abbildung 3-13: ECL einer Lösung von 9,10-Diphenylanthracen und **7** in DMSO, Schaltdauer: 25 ms (grau) bzw. 1s (schwarz), und Photolumineszenzspektrum (durchgezogen).

N- und p-dotierbare Materialien werden in Transistoren verwendet¹⁵⁸. Eine Messung an **5** und **7** zeigte einen schwachen Transistoreffekt, der durch Lichteinstrahlung verstärkbar ist¹⁵⁹. Zur Optimierung könnten längere Oligomere verwendet werden (vergleiche Kapitel 3.2.2).

¹⁵⁷ J. D. Anderson, E. M. McDonald, P. A. Lee, M. L. Anderson, E. L. Richie, H. K. Hall, T. Hopkins, E. A. Mash, J. Wang, A. Padias, S. Thayumanavan, S. Barlow, S. R. Marder, G. E. Jabbour, S. Shaheen, B. Kippelen, N. Peyghambarin, R. M. Wightman, N. R. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9646-9655.

¹⁵⁸ a) D. L. Feldheim, C. D. Keating, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 1-12;

b) C. D. Dimitrakopoulos, D. J. Mascaró, *IBM J. Res. Dev.* **2001**, *45*, 11-27.

3.2.4 UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie

Die UV/Vis/NIR-spektroskopische Charakterisierung der gemischtvalenten Zustände ermöglicht gemäß Gleichung 3-1 die Berechnung des Kopplungsmatrixelements. Zunächst sollen die Spektren von 7^+ und 8^+ betrachtet werden. Messungen bei verschiedenen Konzentrationen belegen, dass eine Dimerisierung¹⁶⁰ der Kationen im Sinne von π -Dimeren auszuschließen ist.

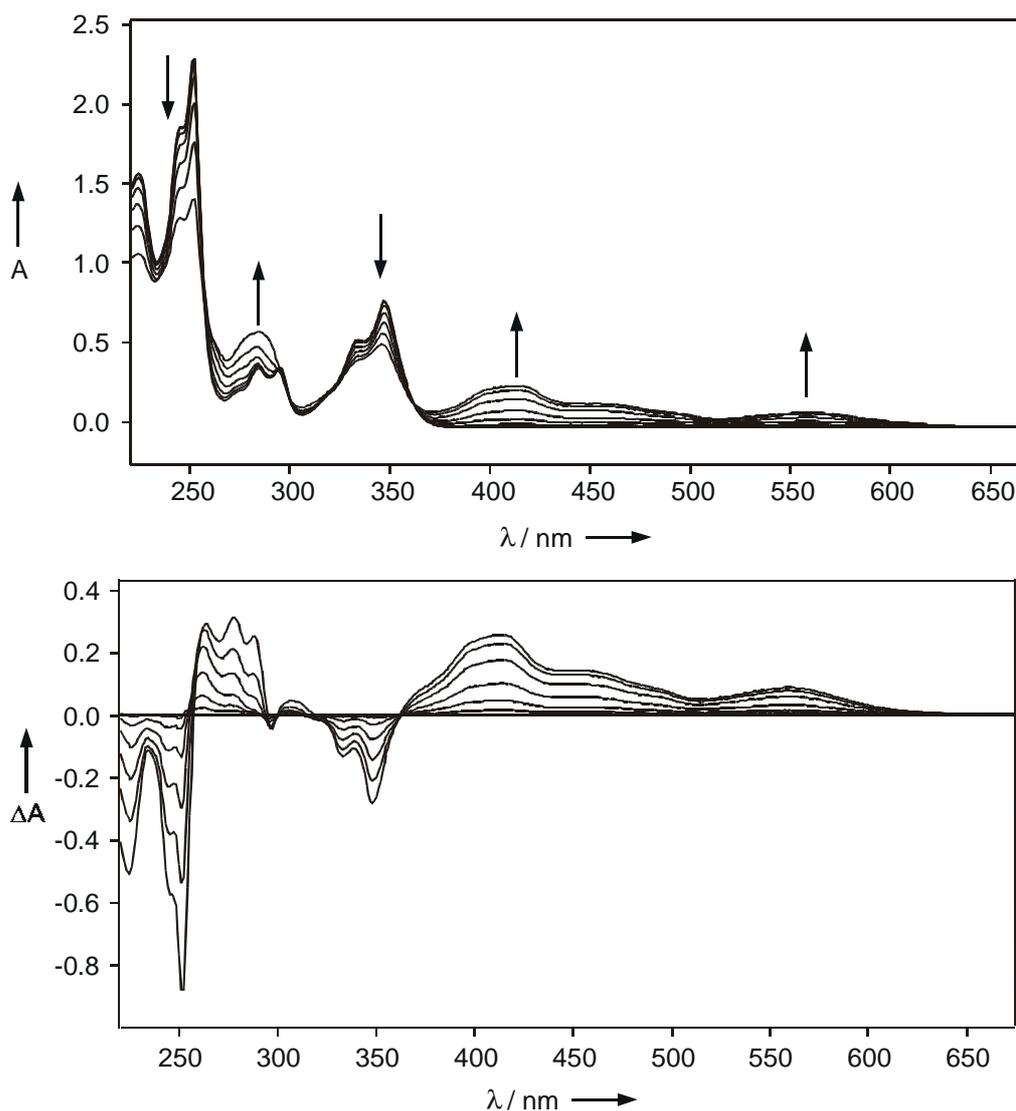


Abbildung 3-14: UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie von Hydrochinon **7** in CH_2Cl_2 , 0.1 M TBAHFP.

¹⁵⁹ Die Messungen wurden von Dr. O. Köthe, Fraunhofer Institut für Zuverlässigkeit und Mikrointegration, München, durchgeführt: HP Transistor Analyzer, Goldkammstruktur auf Si, $1\ \mu\text{m}$ SiO_2 , Kanalbreite 50 μm , Substanz wurde in THF gelöst und aufgetragen.

¹⁶⁰ J. K. Kochi, R. Rathore, P. Le Maguères, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 6826-6836.

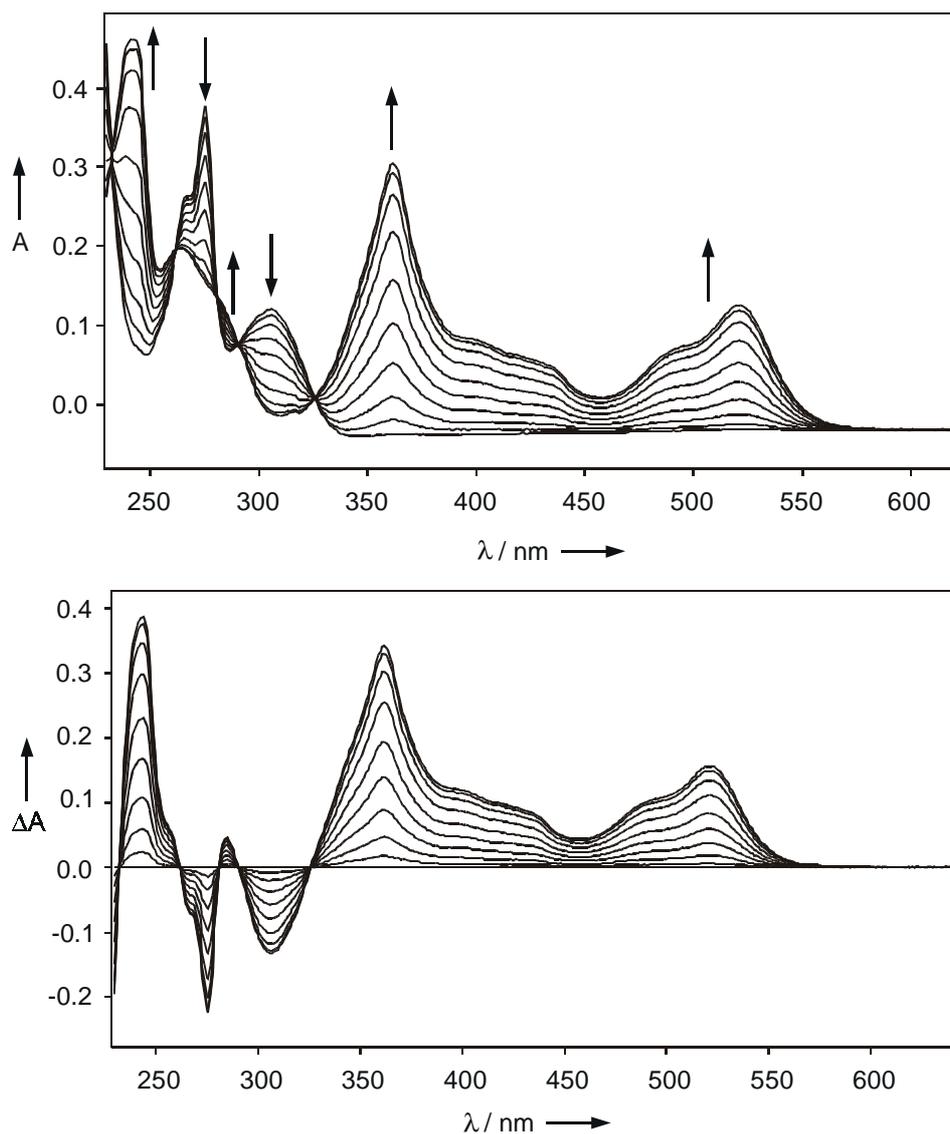


Abbildung 3-15: UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie von Hydrochinon **8** in CH₂Cl₂, 0.1 M TBAHFP.

Die Spektren der Kationen zeigen jeweils Absorptionen im Bereich von 350 nm bis zu 550 nm. Obwohl Neutralverbindung **7** deutlich langwelliger absorbiert als **8**, scheint auf der Stufe des Kations das Absorptionsverhalten ähnlich zu sein, d. h. für beide Verbindungen findet man drei Absorptionen im genannten Bereich. Dabei ist die für **7** beobachtbare vibronische Feinstruktur im Kation nicht mehr vorhanden.

Exemplarisch für die linearen Verbindungen sollen die UV-Spektren des Bishydrochinons **25** diskutiert werden (Abbildung 3-16). Trotz einer Kopplung zwischen den Hydrochinonstrukturen, die sich in einer Aufspaltung der Oxidationswelle von 110 mV in der Cyclovoltammetrie bemerkbar macht, ist die eventuell auftretende Intervallenzbande im NIR nicht zu detektieren. Neben der Abnahme der Absorptionen des Neutramoleküls kann die Zunahme bei ca. 600 nm und 1200 nm dem Hydrochinonradikal zugeordnet werden. Das

beschriebene Verhalten der Absorption im Laufe der Oxidation gilt für alle linearen Verbindungen. Eine Begründung könnte in der Relaxation bzw. der Polarisation von Orbitalen¹⁶¹ liegen, die an der Kopplung beteiligt sind. Des Weiteren ist die elektrostatische Wechselwirkung vermutlich dahingehend eingeschränkt, dass sich die Ladungs- bzw. Spindichten an den Kohlenstoffatomen C-2 und C-6 durch die Oxidation nur geringfügig ändern¹⁶².

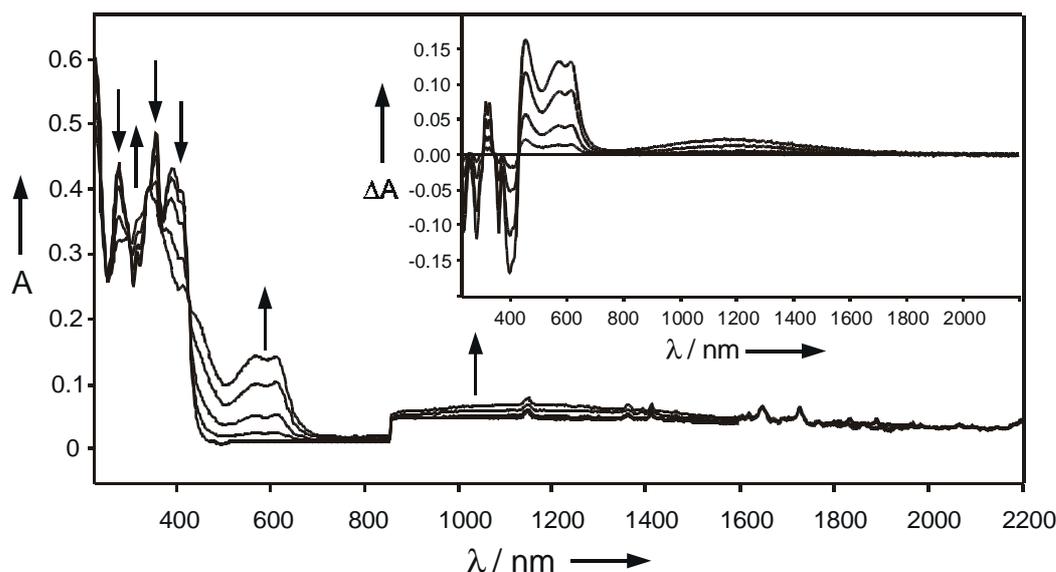


Abbildung 3-16: UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie von **25** in CH_2Cl_2 , 0.1 M TBAHFP (die Stufe bei 860 nm wird durch einen Filterwechsel verursacht).

In Tabelle 3-7 sind die Absorptionsänderungen im Verlauf der Oxidation zum Dikation zusammengefasst.

Tabelle 3-7: Absorptionsmaxima und -minima der UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie (eine Zunahme der Absorption ist mit $\hat{\uparrow}$ gekennzeichnet).

	λ_{max} [nm]	isosb. Punkte [nm]
5	221, 249, 263 $\hat{\uparrow}$, 276 $\hat{\uparrow}$, 286 $\hat{\uparrow}$, 331, 344, 405 $\hat{\uparrow}$, 468 $\hat{\uparrow}$, 562 $\hat{\uparrow}$	297, 307, 365
7	224, 251, 264 $\hat{\uparrow}$, 278 $\hat{\uparrow}$, 288 $\hat{\uparrow}$, 333, 348, 413 $\hat{\uparrow}$, 462 $\hat{\uparrow}$, 560 $\hat{\uparrow}$	298, 305, 361
8	243 $\hat{\uparrow}$, 276, 285 $\hat{\uparrow}$, 307, 362 $\hat{\uparrow}$, 400 $\hat{\uparrow}$, 490 $\hat{\uparrow}$, 521 $\hat{\uparrow}$	265, 81, 292, 325
25	235, 280, 313 $\hat{\uparrow}$, 357, 399, 454 $\hat{\uparrow}$, 576 $\hat{\uparrow}$	298, 350, 419
27	255, 270 $\hat{\uparrow}$, 300, 351, 380, 430 $\hat{\uparrow}$, 475 $\hat{\uparrow}$, 572 $\hat{\uparrow}$	291, 410

¹⁶¹ C. J. Calzado, J.-P. Malrieu, J. F. Sanz, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 3659-3667.

¹⁶² Darauf deuten auch Berechnungen an den Radikalanionen der analogen Chinonsysteme hin: M. Büschel, Ch. Stadler, Ch. Lambert, M. Beck, J. Daub, *J. Electroanal. Chem.* **2000**, *484*, 24-32.

3.2.5 FT-IR-Spektroelektrochemie und Raman-Spektroskopie

Zur weiteren Charakterisierung der geladenen Spezies dient die FT-IR-Spektroelektrochemie. Ähnlich den Benzodithiophen- bzw. Benzodifuranchinonen, bei denen die C=O-Streckschwingung im Verlauf der Reduktion zum Radikalanion bzw. Dianion verfolgt werden kann¹⁶³, gibt es sowohl im neutralen Benzodithiophen als auch im Kation charakteristische IR-Absorptionen (Tabelle 3-8). Diese sind zum einen von genügend großer Intensität und zum anderen energetisch deutlich voneinander getrennt, um sie gut voneinander unterscheiden zu können. Berechnungen der IR-Spektren von **5** und **5**⁺ zeigen, dass sowohl die Absorption von **5** bei 1485 cm⁻¹ und 1424 cm⁻¹ als auch die von **5**⁺ bei 1020 cm⁻¹ und 996 cm⁻¹ Normalschwingungen zugeordnet werden können, die Streckschwingungen der zentralen Hydrochinonstruktur entsprechen. Wie bei den Oligopyridylverbindungen gezeigt werden wird, erlaubt die FT-IR-Spektroskopie - zusammen mit den Berechnungen - Aussagen zur Delokalisierung im gemischt-valenten Zustand zu machen.

Tabelle 3-8: Maxima und Minima aus der FT-IR-Spektroelektrochemie (eine Zunahme der Absorption ist mit $\hat{\uparrow}$ gekennzeichnet).

	Absorption [cm ⁻¹]	Isosbestische Punkte
7	1482, 1424, 1370 $\hat{\uparrow}$, 1350 $\hat{\uparrow}$, 1020 $\hat{\uparrow}$, 993 $\hat{\uparrow}$, 869, 879	1501, 1331, 1062, 956
5	1532 $\hat{\uparrow}$, 1485, 1424, 1381, 1020 $\hat{\uparrow}$, 996 $\hat{\uparrow}$, 930 $\hat{\uparrow}$, 895, 879	1504, 1333, 1065, 957

Für die Vermessung der C \equiv C-Streckschwingung in den gemischtvalenten Zuständen der linearen Verbindungen ist die IR-Spektroskopie aufgrund der Symmetrie der Systeme und der Auswahlregeln für IR-Absorptionen nicht geeignet. Sowohl **25** als auch **28** zeigen aber Absorptionen in der Raman-Spektroskopie¹⁶⁴ (Abbildung 3-17, Tabelle 3-9).

Tabelle 3-9: Absorptionsmaxima der Ramanspektren.

	$\bar{\nu}$ [cm ⁻¹]						
25	2186	1591	1515	1470	1321	1246	1038
28	2190	1576	1508	1465	1311	1246	1038

¹⁶³ M. Büschel, Ch. Stadler, Ch. Lambert, M. Beck, J. Daub, *J. Electroanal. Chem.* **2000**, 484, 24-32.

¹⁶⁴ Die Ramanspektren wurden von Dr. S. Schlücker, AK Prof. Kiefer, Universität Würzburg, gemessen. Eine Raman-Spektroelektrochemie wurde nicht durchgeführt.

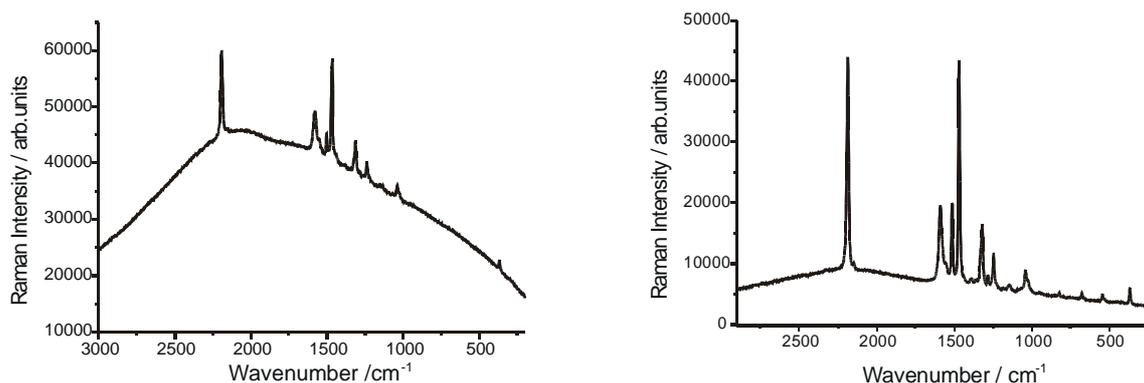


Abbildung 3-17: Ramanspektren der linearen Verbindungen **25** und **28**.

3.3 Oligopyridin-Hydrochinon-Systeme

3.3.1 Allgemeines

Die Kontrolle der elektronischen Kommunikation zwischen Redoxzentren durch äußere Faktoren wie Licht oder chemische Signalmoleküle stellt immer noch eine große Herausforderung dar. In ferrocenhaltigen 2,5-Diethinlypyridinen kann z. B. durch Modifikation des Pyridinstickstoffs die elektronische Kopplung gesteuert werden¹⁶⁵, wobei es sich in diesem Fall allerdings auch um eine chemische Modifikation handelt. Ebenso wurde ein An/Aus-Schalten der Wechselwirkung in einem bipyridylverbrückten Bisporphyrin durch Zinkionen¹⁶⁶ publiziert.

Ein weiteres Beispiel für einen konformativen Schalter ist in Abbildung 3-18 dargestellt¹⁶⁷. Dabei erfolgt durch Komplexierung von Zinkionen eine konformative Axial-Äquatorial-Änderung im Rezeptorbereich, welche über einen Tripel-Ringflip des Perhydroanthracens auf den Effektorbereich übertragen wird. Diese „Signaltransduktion“ kann auch als on/off-Schalter interpretiert werden, wobei Zinkionen das Einschalten und die Komplexierung derselben durch EDTA das Ausschalten einer Excimeremission bewirken.

¹⁶⁵ Ch. Engtrakul, L. R. Sita, *Nano Lett.* **2001**, *1*, 541-549.

¹⁶⁶ Y. Tomohiro, A. Satake, Y. Kobuke, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 8442-8446.

¹⁶⁷ a) H.-G. Weinig, R. Krauss, M. Seydack, J. Bendig, U. Koert, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2075-2088;

b) U. Koert, R. Krauss, H.-G. Weinig, C. Heumann, B. Ziemer, C. Mügge, M. Seydack, J. Bendig, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 575-586;

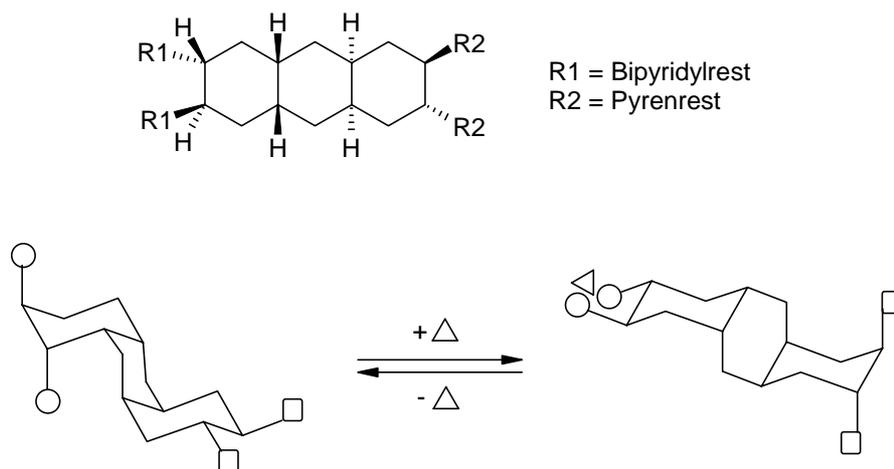


Abbildung 3-18: Beispiel eines konformativen Schalters.

Durch die Verwendung von Oligopyridyl-Brücken zwischen zwei Hydrochinonen als Redoxzentren soll in dieser Arbeit untersucht werden, ob die alleinige Komplexierung mit Protonen oder Metallionen als chemisches Schalten eines gemischtvalenten Zustands möglich ist.

Des Weiteren kann das Studium des Elektronentransfers in supramolekularen Architekturen¹⁶⁸ Erkenntnisse über den Elektronentransfer in natürlichen Systemen liefern. Die hier dargestellten Oligopyridylsysteme könnten als Modellsysteme in supramolekulare Architekturen¹⁶⁹ integriert werden und zu einem besseren Verständnis des Elektronentransfers in komplexen Strukturen beitragen.

3.3.2 Steady-state Absorption and Emission

Die Oligopyridin-Hydrochinon-Systeme zeigen in Analogie zu den linearen Systemen lösungsmittelunabhängige Absorptionsspektren, während die Maxima der Fluoreszenzspektren stark von der Polarität des Lösungsmittels abhängen. Die Hydrochinon-Verbindungen weisen wie bei den linearen Verbindungen eine stark ausgeprägte Schwingungsfeinstruktur auf. In Tabelle 3-2 sind die Absorptionsmaxima und die jeweiligen Extinktionskoeffizienten zusammengefasst.

c) R. Krauss, H.-G. Weing, M. Seydack, J. Bendig, U. Koert, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1905-1908; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1835-1837.

¹⁶⁸ U. S. Schubert, M. Heller, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 5252-5259.

¹⁶⁹ a) M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3457-3497;

b) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, **1995**.

Tabelle 3-10: Absorptionsmaxima und log ϵ -Werte der untersuchten Verbindungen.

	λ [nm] (log ϵ)
35a	255 (4.52), 262sh, 302 (4.49), 313sh
35b	254 (4.34), 261sh, 298 (4.42), 309sh
36a	226, 235 (4.52), 249 (4.26), 261, 293, 300 (4.06), 309 (4.04)
36b	240 (4.07), 246, 283, 290 (3.80), 299 (3.78)
37	237 (4.28), 247, 279 (4.28), 299
40	232 (4.51), 256 (4.40), 296 (4.54), 320 (4.49)
41	234 (4.83), 272, 282 (4.78), 326 (4.69), 340 (4.70), 376, 394 (4.48)
42	232 (4.73), 255, 284 (4.66), 306 (4.56), 319, 339 (4.41), 376, 394 (4.17)
44	231 (4.90), 276, 287 (4.80), 317 (4.79), 337 (4.83), 349 (4.90), 383 (4.52), 395 (4.53)

3.3.3 Zeitaufgelöste Fluoreszenz¹⁷⁰

Ähnlich wie für die linearen Systeme sollen auch zeitaufgelöste Messungen einen tieferen Einblick in die Eigenschaften der angeregten Zustände geben.

Für **41** ist die Schwingungsfeinstruktur in Acetonitril leicht verändert bzw. in Hexan und THF unverändert. Mit abnehmender Lösungsmittelpolarität nimmt die Auflösung der Schwingungsfeinstruktur für **44** leicht und für **47** deutlich zu. Diese Zunahme deutet auf eine verstärkte Diversität an Rotameren mit zunehmender Lösungsmittelpolarität hin.

Im Gegensatz zum Hydrochinon **7** scheinen bei **41** und **47** zwei angeregte Zustände - vor allem in CH₃CN - populiert zu werden, wobei der polarere kaum oder sogar überhaupt nicht emittiert. Ähnliches gilt für **44**, wobei die Effekte deutlich schwächer ausfallen. Es bleibt zu klären, warum die ethinylsubstituierten Verbindungen ein deutlich unterschiedliches Emissionsverhalten zeigen. Wahrscheinlich sind stark verdrehte Strukturen beteiligt, die dementsprechend nicht emittieren.

¹⁷⁰ Messungen wurden von Dr. K. Rurack, Bundesanstalt für Materialprüfung, Berlin, durchgeführt; siehe auch Experimentellen Teil. Weitere Messungen an Vergleichsverbindungen werden z.Zt.durchgeführt.

Tabelle 3-11: Photophysikalische Daten der Verbindungen **41**, **44** und **47**.

	Absorptions- maximum [cm^{-1}]	Emissions- maximum [cm^{-1}]	Quantenausbeute ϕ_f	Lebensdauer $\tau_f \cdot 10^{-9} \text{s}$
41				
MeCN	25914	19387	0.030	0.95
THF	25600	20310	0.320	4.05
Et ₂ O	25675	20888	0.270	2.99
Hexan	25525	21600	0.190	1.79
44				
MeCN	25794	19065	0.320	3.34
THF	25718	19786	0.350	4.06
Et ₂ O	25831	20613	0.230	2.36
Hexan	25736	21618	0.130	1.05
47				
MeCN	25671	17796	0.009	0.22
THF	25570	19328	0.400	4.54
Et ₂ O	25721	20264	0.300	3.12
Hexan	25700	21344	0.150	1.38

3.3.4 Komplexierungen

Durch Fluoreszenz- und UV-Titrations der in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ gelösten Terpyridinverbindungen **41** und **44** mit Zink- bzw. Cobalt-Perchloraten ergeben sich die in Tabelle 3-12 aufgeführten Komplexbildungskonstanten und die Ligand-Metal-Stöchiometrien. Die starke Bindung der Metallionen und die 1:1-Stöchiometrie lässt auf eine U-förmige Konformation der Terpyridinliganden im komplexierten Zustand schließen.

Tabelle 3-12: Komplexbildungskonstanten **41** und **44** mit Zn^{2+} und Co^{2+} .

	K [M^{-1}]	r^2	Stöchiometrie
41 , Zn^{2+}	102000 ± 2500	0.994	1:1
44 , Zn^{2+}	$\gg 10^7$	>0.99	1:1
41 , Co^{2+}	12200 ± 1100	0.993	1:1
44 , Co^{2+}	$\gg 10^7$	>0.99	1:1

Im Falle einer Protonierung weisen Berechnungen zusammen mit experimentellen Daten auf die in Abbildung 3-19 dargestellte Konformation hin¹⁷¹.

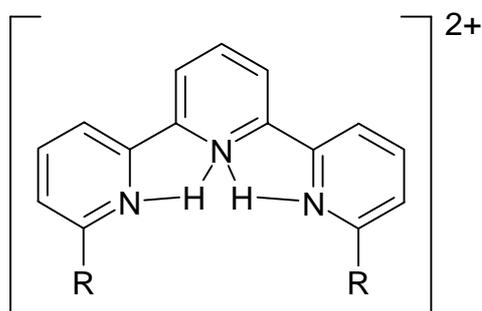


Abbildung 3-19: Konformation des diprotonierten Terpyridins [$41 \cdot 2H^+$].

Im 1H -NMR¹⁷² und aus den UV-Spektren ergeben sich für das Hydrochinon **7** konzentrationsunabhängige Signale. Im ungeladenen Zustand tritt demnach keine Aggregation zu Dimeren auf. Auch geladene Systeme wie Methylviologen binden nicht an den Hydrochinonchromophor. Im 1H -NMR-Spektrum von 1:1-Mischungen von **5**/Paraquat bzw. **7**/Paraquat in CD_3CN wird weder eine Änderung der chemischen Verschiebung, noch eine Intensitätsabnahme der Signale festgestellt, die auf das Vorhandensein einer paramagnetischen Spezies hinweisen könnte¹⁷³. Eine Bindung des Paraquats an den in Abbildung 3-20 gezeigten Komplex kann im UV/Vis nicht detektiert werden.

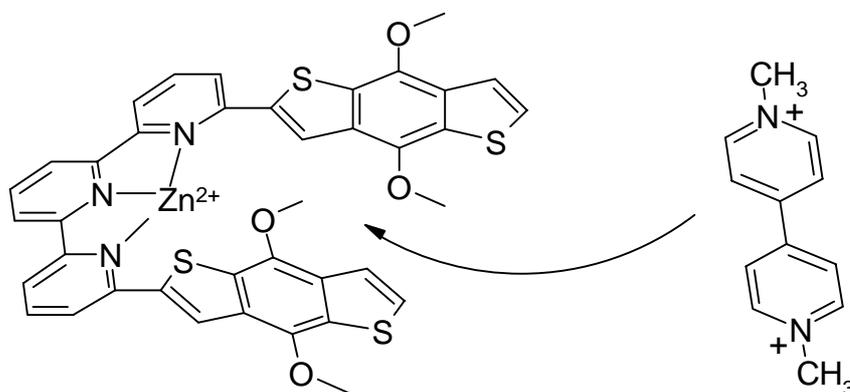


Abbildung 3-20: Darstellung einer potentiellen Konformationsfixierung im Terpyridin durch Zn^{2+} -Ionen und anschließendem Einschluss der Bispyridiniumverbindung (Gegenion: PF_6^-).

¹⁷¹ M. G. B. Drew, M. J. Hudson, P. B. Iveson, M. L. Russell, J.-O. Liljenzin, M. Skålberg, L. Spjuth, C. Madic, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2973–2980.

¹⁷² N. J. Heaton, P. Bello, B. Herradón, A. del Campo, J. Jiménez-Barbero, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9632–9645.

¹⁷³ a) G. Cooke, H. A. de Creliers, F. M. A. Duclairoir, M. Gray, P. Vaqueiro, A. V. Powell, G. Rosair, V. M. Rotello, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 5089–5091;
 b) A. Mirzolian, A. E. Kaifer, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1052–1058;
 c) W. Geuder, S. Hünig, A. Suchy, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 1665–1677.

3.3.4 Cyclovoltammetrie und Square-Wave Voltammetrie

Alle oligopyridylverbrückten, unkomplexierten Bishydrochinone weisen zwei Oxidations-signale im Cyclovoltammogramm auf (Tabelle 3-13). Dies stellt für metasubstituierte Systeme (2,6-Substitution am Pyridin), die in der Regel kaum Wechselwirkungen zeigen, eine Ausnahme dar¹⁷⁴. Die Komplexierung mit Metallionen verursacht in den Terpyridylsystemen eine Verstärkung der Kopplung. Am Beispiel der Terpyridinverbindung **41** wird die erhöhte Aufspaltung klar ersichtlich (Abbildung 3-21). Die Verstärkung der Kopplung ist für alle Komplexe sehr ähnlich und da sie nahezu unabhängig vom Metallion ist, wird neben einem eventuell vorhandenen elektronischen Beitrag¹⁷⁵ vor allem die Änderung der Konformation - von linear zu einer U-förmigen Form - als Ursache der Verstärkung gesehen.

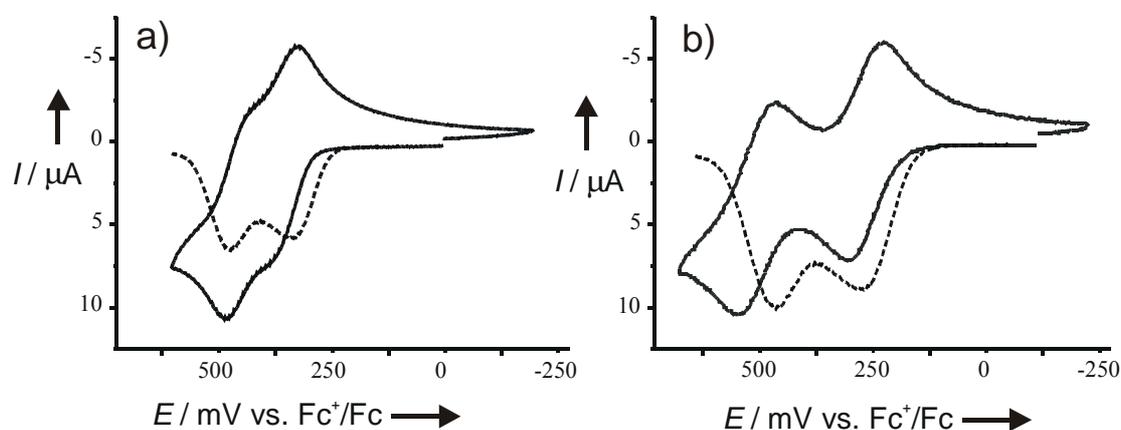


Abbildung 3-21: Cyclo- und Square-Wave-Voltammogramme von **41** in CH_2Cl_2 , 0.1 M TBAHFP, $v=250$ mV/s; a) unkomplexiert, b) geringer Überschuss an TFA.

Die versuchte Synthese des Platinkomplexes **52** (siehe Kapitel 2) führte zwar zum gewünschten Komplex, aber Spuren an freiem Ligand konnten nicht abgetrennt werden. Im Cyclovoltammogramm (ohne Abbildung) sind keine Signale des freien Liganden detektierbar, aber die Oxidationen des komplexierten Liganden erweisen sich als nicht reversibel. Die Platin-Terpyridyl-Brücke ist also zur Kopplungsverstärkung nicht geeignet.

¹⁷⁴ a) R. Engl, Dissertation, **1999**, Universität Regensburg;
 b) J. Bonvoisin, J.-P. Launay, M. van der Auweraer, F. C. De Schryver, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 17079-17082;
 c) J. J. Sumner, S. E. Creager, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11914-11920;
 d) C. Patoux, Ch. Coudret, J.-P. Launay, Ch. Joachim, A. Gourdon, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5037-5049.
¹⁷⁵ a) Z. J. Donhauser, B. A. Mantooth, K. F. Kelly, L. A. Bumm, J. D. Monnell, J. J. Stapleton, D. W. Price Jr., A. M. Rawlett, D. L. Allara, J. M. Tour, P. S. Weiss, *Science* **2001**, *292*, 2303-2307;

Tabelle 3-13: Redoxpotentiale der freien Liganden und der Komplexe.

	1. Oxidation	$ E_{pc}-E_{pa} $ [mV]	2. Oxidation	$ E_{pc}-E_{pa} $ [mV]	$E^{ox1}-E^{ox2}$
41	350	60	470	60	120
44	440	60	540	60	100
45	360	60	470	60	110
46	320	60	445	60	125
47	430	60	520	60	90
[41 ·2H ⁺]	280	70	520	75	240
[41 ·Zn ²⁺]	290	75	520	70	230
[41 ·Co ²⁺]	290	70	530	70	240
[44 ·2H ⁺]	390	60	610	70	220
[44 ·Zn ²⁺]	400	70	610	70	210
[44 ·Co ²⁺]	405	70	620	70	215

3.3.5 UV/Vis/NIR- und FT-IR-Spektroelektrochemie

Durch die Auswertung der UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie-Experimente kann die Kopplung zwischen den Hydrochinonen im gemischtvalenten Zustand nach Gleichung 3-1 quantifiziert werden. In Abbildung 3-22 sind die Absorptionsänderungen während der ersten und zweiten Oxidation von **46** dargestellt. Neben den Radikalbanden des Hydrochinons bei 400 nm bis 600 nm wird vor allem im Differenzspektrum eine schwache Absorption im NIR erkennbar. Der Fit dieser Bande mit zwei Gaußfunktionen liefert die in Tabelle 3-14 angegebenen Maxima und die Halbwertsbreiten. Für die Verbindungen **44**, **45**, **47** ist keine Intervallenzbande detektierbar.

Die Kopplung verdoppelt sich also durch die Komplexbildung. Dabei ist durch fehlende Daten zu den Komplexen - z. B. aus Röntgenstrukturen - die Abschätzung des Abstandes durch Berechnungen mit Fehlern behaftet.

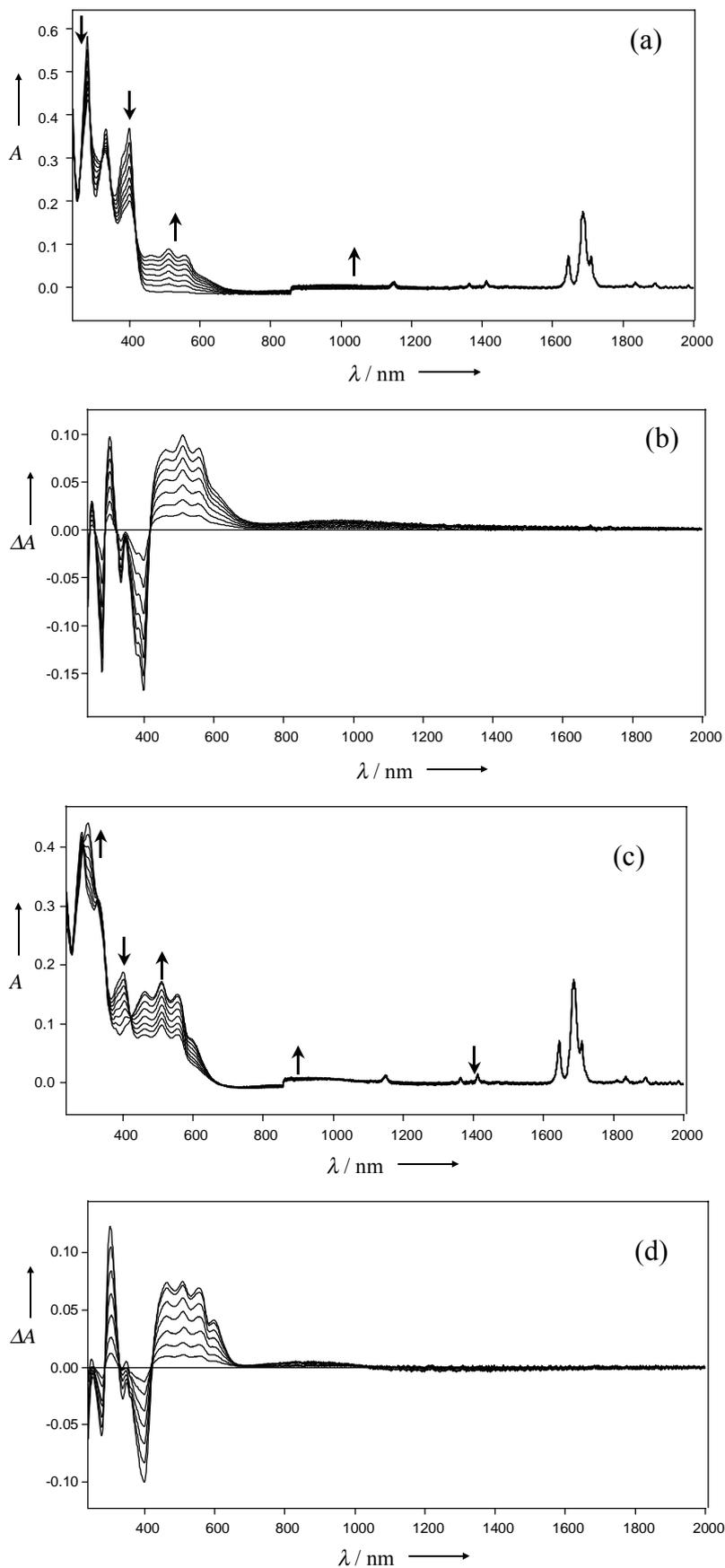


Abbildung 3-22: UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie von **46**, in CH_2Cl_2 , 0.1 M TBAHFP; 1. Oxidation: (a) und (b); 2.Oxidation: (c) und (d) (jeweils Absolut- und Differenzspektren).

Tabelle 3-14: Auswertung der IV-CT-Banden.

	d [Å]	$\bar{\nu}_{\max} / \text{cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_{1/2} / \text{cm}^{-1}$	$\epsilon_{\max} [\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}]$	H_{ab}
41	16.5	8120	2780	2820	710
46	9.4	8190	2375	2590	550
[41 ·2H ⁺]	6.2	7420	2950	3140	1540
[41 ·Zn ²⁺]	6.2	7310	2920	2740	1360

In Tabelle 3-14 sind die Daten aus der Spektroelektrochemie der vermessenen Oligopyridinverbindungen und der Komplexe aufgeführt.

Tabelle 3-15: UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie (zunehmende Banden sind mit $\hat{\uparrow}$ bezeichnet).

	$\lambda_{\max} [\text{nm}]$	Isosb. [nm]
41	235, 276, 302 $\hat{\uparrow}$, 340, 394, 463 $\hat{\uparrow}$, 507 $\hat{\uparrow}$, 549 $\hat{\uparrow}$, 596 $\hat{\uparrow}$,	286, 321, 421
1.Oxidation	1200 $\hat{\uparrow}$	
41	235, 276, 302 $\hat{\uparrow}$, 342, 394, 463 $\hat{\uparrow}$, 507 $\hat{\uparrow}$, 549 $\hat{\uparrow}$, 594 $\hat{\uparrow}$, 1200	287, 320, 421
2.Oxidation		
42	231, 278, 299 $\hat{\uparrow}$, 337, 391, 462 $\hat{\uparrow}$, 503 $\hat{\uparrow}$, 548 $\hat{\uparrow}$, 600 $\hat{\uparrow}$, 900 $\hat{\uparrow}$	286, 318, 418
44	233, 275, 308, 349 $\hat{\uparrow}$, 396, 455 $\hat{\uparrow}$, 520 $\hat{\uparrow}$, 564 $\hat{\uparrow}$, 875 $\hat{\uparrow}$	316, 356, 419
45	232, 277, 304 $\hat{\uparrow}$, 343, 396, 461 $\hat{\uparrow}$, 509 $\hat{\uparrow}$, 547 $\hat{\uparrow}$, 592 $\hat{\uparrow}$, 900 $\hat{\uparrow}$	287, 320, 422
46	251 $\hat{\uparrow}$, 280, 305 $\hat{\uparrow}$, 333, 400, 463 $\hat{\uparrow}$, 512 $\hat{\uparrow}$, 560 $\hat{\uparrow}$, 970 $\hat{\uparrow}$,	288, 323, 419
1. Oxidation	1200 $\hat{\uparrow}$	
46	278, 302 $\hat{\uparrow}$, 339, 400, 465 $\hat{\uparrow}$, 512 $\hat{\uparrow}$, 557 $\hat{\uparrow}$, 600 $\hat{\uparrow}$, 880 $\hat{\uparrow}$	286, 331, 421
2. Oxidation		
47	234, 276, 305 $\hat{\uparrow}$, 350, 396, 459 $\hat{\uparrow}$, 517 $\hat{\uparrow}$, 565 $\hat{\uparrow}$, 910 $\hat{\uparrow}$	289, 337, 420
[41 ·2H ⁺]	256, 283, 305 $\hat{\uparrow}$, 333, 394, 518 $\hat{\uparrow}$, 565 $\hat{\uparrow}$, 870 $\hat{\uparrow}$, 1350 $\hat{\uparrow}$	288, 320, 433
1. Oxidation		
[41 ·2H ⁺]	280, 296 $\hat{\uparrow}$, 326, 391, 481 $\hat{\uparrow}$, 571, 1020 $\hat{\uparrow}$, 1400	436, 536, 621
2. Oxidation		
[41 ·Zn ²⁺]	258, 282, 307 $\hat{\uparrow}$, 331, 396, 520 $\hat{\uparrow}$, 566 $\hat{\uparrow}$, 890 $\hat{\uparrow}$, 1400 $\hat{\uparrow}$	290, 321, 430
1. Oxidation		
[41 ·Zn ²⁺]	287, 299 $\hat{\uparrow}$, 323, 394, 483 $\hat{\uparrow}$, 570, 1050 $\hat{\uparrow}$, 1400	438, 534, 620
2. Oxidation		

Zur Bestimmung der thermischen Geschwindigkeitskonstanten müssen die spektralen Daten aus der Spektroelektrochemie durch chemische Oxidation¹⁷⁶ ohne Leitsalz gemessen werden, um Salzeffekte ausschließen zu können. Allerdings sind alle Systeme instabil, wenn mit antimonhaltigen Oxidationsmitteln wie SbCl₅ gearbeitet wird. Die Oxidation mit p-Tribromtriphenylamin¹⁷⁷ führte ebenso zu instabilen geladenen Spezies. Auf eine Bestimmung der thermischen Geschwindigkeitskonstanten wird deshalb verzichtet.

Aus den UV-Spektren können Parameter der Kopplung und des Elektronentransfers gewonnen werden. Eine Voraussetzung dafür sind definierte Redoxzentren. In den Hydrochinonkationen ist die positive Ladung stark delokalisiert. Erstrecken sich die Redoxzentren eventuell über die Hydrochinone hinaus bis in die Oligopyridylbrücke hinein? Dadurch würde im gemischtvalenten Zustand ein kürzerer Abstand zwischen den Redoxzentren resultieren als er durch die Strukturformel angenommen wird. Durch einen Vergleich der IR-Spektren der Hydrochinonkationen **5**⁺ bzw. **7**⁺ mit denen von **41**⁺ und **44**⁺ wird deutlich, dass die charakteristischen Schwingungen (siehe Kapitel 3.2.5) von **5**⁺ bzw. **7**⁺ in **41**⁺ und **44**⁺ wiedergefunden werden (Abbildung 3-23, Tabelle 3-16). Außerdem ergibt sich für **44**⁺ eine energetisch kaum veränderte C≡C-Streckschwingung als weiterer Hinweis darauf, dass die Redoxzentren als „abgeschlossen“ betrachtet werden dürfen. In den oligopyridylverbrückten Bishydrochinonen liegen also die Hydrochinonsubstrukturen als Redoxzentren vor.

Tabelle 3-16: Maxima und Minima aus der FT-IR-Spektroelektrochemie (zunehmende Banden sind mit \hat{u} bezeichnet).

	$\bar{\nu}$ [cm ⁻¹]
7	1482, 1424, 1370 \hat{u} , 1350 \hat{u} , 1020 \hat{u} , 993 \hat{u} , 869, 879
5	1532 \hat{u} , 1485, 1424, 1381, 1020 \hat{u} , 996 \hat{u} , 930 \hat{u} , 895, 879
41	1483, 1423, 1395 \hat{u} , 1019 \hat{u} , 995 \hat{u} , 895, 879
44	2200 \hat{u} , 1671 \hat{u} , 1622 \hat{u} , 1482, 1469, 1439, 1423, 1393 \hat{u} , 1365, 1020 \hat{u} , 995 \hat{u} , 896, 880

¹⁷⁶ a) R. Engl, *Dissertation*, Universität Regensburg, **1999**;

b) N. G. Conelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877-910.

¹⁷⁷ M. Oyama, J. Matsui, H. Park, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2002**, 604-605, und darin zitierte Literatur.

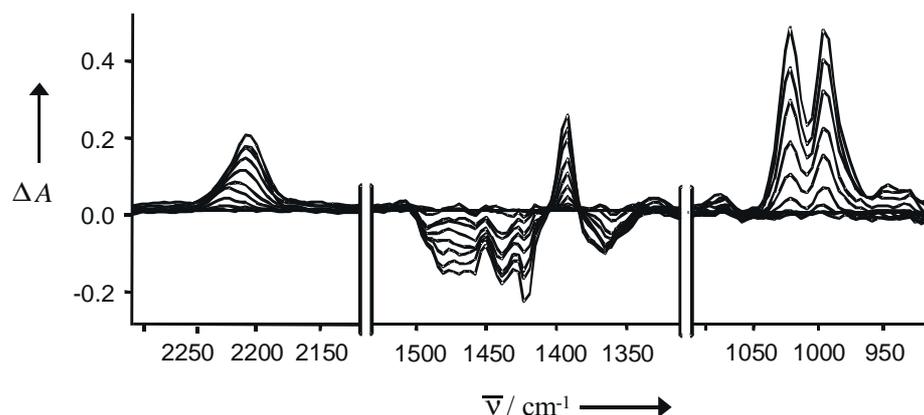


Abbildung 3-23: FT-IR-Spektroelektrochemie von **44** in CH_2Cl_2 , 0.1 M TBAHFP; erste und zweite Oxidation; Leitsalzabsorptionen bei ca. 2000 cm^{-1} und 1200 cm^{-1} sind nicht abgebildet.

3.4 Photochrome Benzodithiophen-Konjugate

Wie in der Einleitung und dem vorherigen Kapitel dargestellt wurde, ist die Kontrolle der elektronischen Wechselwirkung in gemischtvalenten Systemen durch äußere Signalgebung von großem Interesse. Neben der chemischen Erkennung kann auch die Verwendung von Licht zur Steuerung dienen, da dieser Vorgang - analog zur Komplexbildung - das elektrochemische Auslesen der Information nicht beeinflusst.

Eine wichtige Voraussetzung bei der Wahl einer geeigneten, photochemisch schaltbaren Brücke zwischen zwei elektroaktiven Substrukturen ist die geeignete Symmetrie des Zielsystems. Wie in Abbildung 3-24 erkennbar, wäre die Änderung der elektronischen Eigenschaften im Dihydroazulen(DHA)/Vinylheptafulven(VHF)¹⁷⁸-System im Bereich der Doppelbindung und damit der Kopplungsänderung zwischen zwei Redoxzentren R vermutlich stark ausgeprägt, allerdings liegen die Reste R in unterschiedlichen chemischen Umgebungen vor¹⁷⁹, wodurch eine unsymmetrische Intervalenzverbindung resultieren würde. Um eine symmetrische Intervalenzverbindung aufzubauen, ist das Dithienylethen(DTE)/Dihydrothienobenzothiophen(DHB)-System¹⁸⁰ besser geeignet.

¹⁷⁸ b) T. Mrozek, H. Görner, J. Daub, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 1028-1040;

c) J. Daub, J. Salbeck, T. Knöchel, C. Fischer, H. Kunkely, K. M. Rapp, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1541-1542; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1494-1495.

¹⁷⁹ Analoge Überlegungen gelten auch für Azobenzolderivate und Spiropyrane, die für symmetrische Intervalenzverbindungen als Brücke ungeeignet sind.

¹⁸⁰ a) M. Irie, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1685-1716, und darin zitierte Literatur;

b) A. J. Myles, N. R. Branda, *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 167-173.

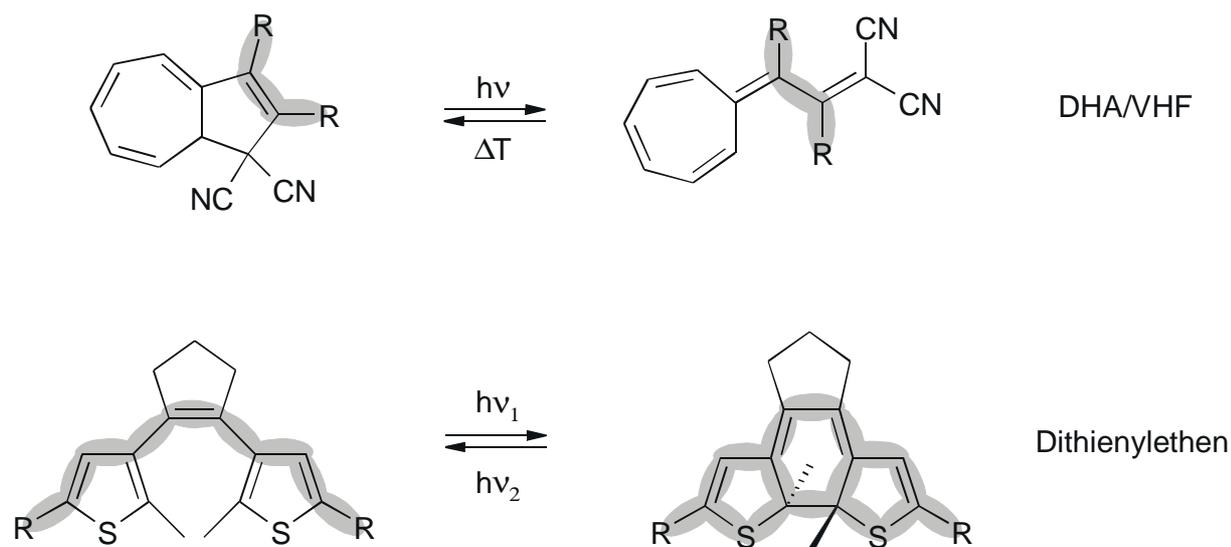


Abbildung 3-24: Vergleich zweier photochromer Systeme, DHA/VHF und DTE/DHB; die Bindungen, welche formal durch die Änderung der elektronischen Eigenschaften am stärksten betroffen werden, sind grau unterlegt.

Die Idee, photochrome Systeme zur Steuerung der Delokalisation zu verwenden, geht auf *Lehn et al.* zurück¹⁸¹. Die Konjugation kann in diesen dithienylethylverbrückten Bispyridiniumverbindungen photochemisch geschaltet werden. In Dithienylethenen, die Rutheniumbipyridylstrukturen als Redoxzentrum enthalten, kann zwar im Cyclovoltammogramm keine Aufspaltung detektiert werden, aber es wird durch das Komproportionierungsgleichgewicht genügend gemischtvalente Spezies gebildet, um eine Intervallenzbande im NIR messen und auswerten zu können¹⁸². Auch ESR-Signale können photochemisch geschaltet werden¹⁸³.

In Abbildung 3-25 sind die offene (**65a**) und die geschlossene (**65b**) Form des dithienylethylverbrückten Bishydrochinons dargestellt. Durch Bestrahlung bei 335 nm kann die offene Form in die geschlossene überführt werden (Abbildung 3-26). Eine Bestrahlung mit einer DC-Lampe für mehr als 30 min führt zu einer Sekundärphotolyse, die auch für andere Dithienylethylverbindungen beobachtet wurde¹⁸⁴. Laut den Woodward-Hoffman-Regeln findet der Ringschluss konrotatorisch statt. Dies bewirkt, dass der Ringschluss nur aus der antiparallelen Konformation erfolgen kann.

¹⁸¹ a) S. L. Gilat, S. H. Kawai, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 275-284;

b) S. H. Kawai, S. L. Gilat, R. Ponsinet, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 285-293.

¹⁸² S. Fraysse, Ch. Coudret, J.-P. Launay, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1581-1590.

¹⁸³ K. Matsuda, M. Irie, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3466-3473.

¹⁸⁴ M. Irie, T. Lifka, K. Uchida, S. Kobatake, Y. Shindo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1999**, 747-748.

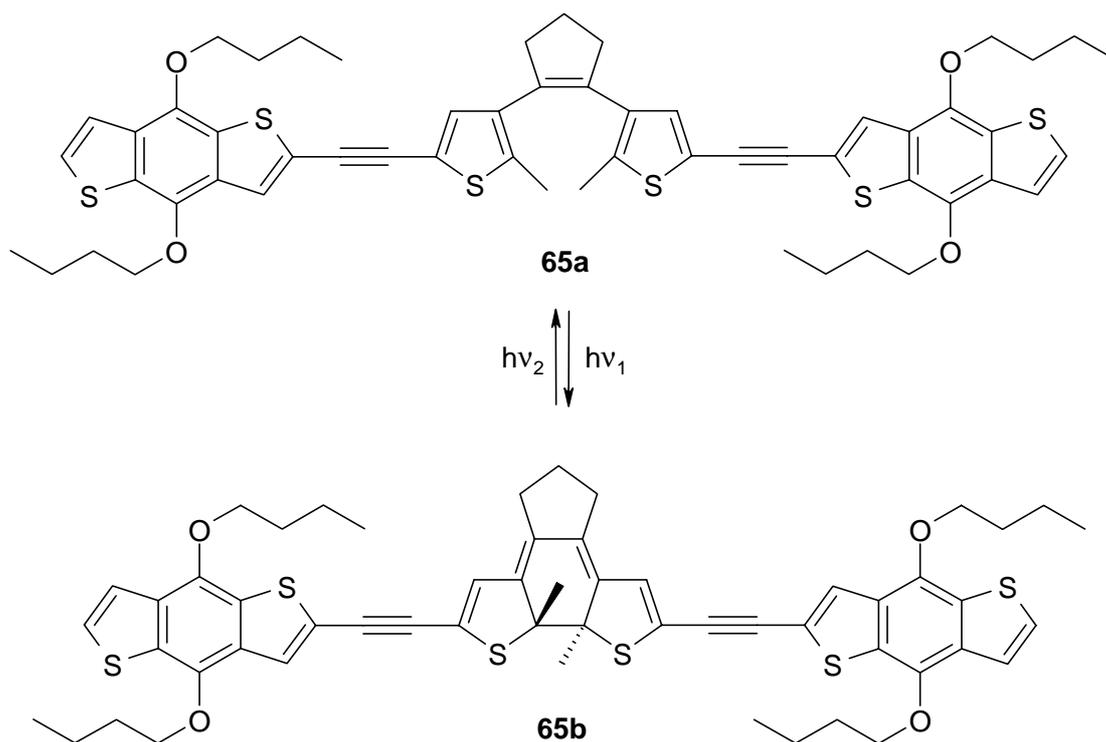


Abbildung 3-25: Photochrome Bishydrochinonverbindung **65a/65b**.

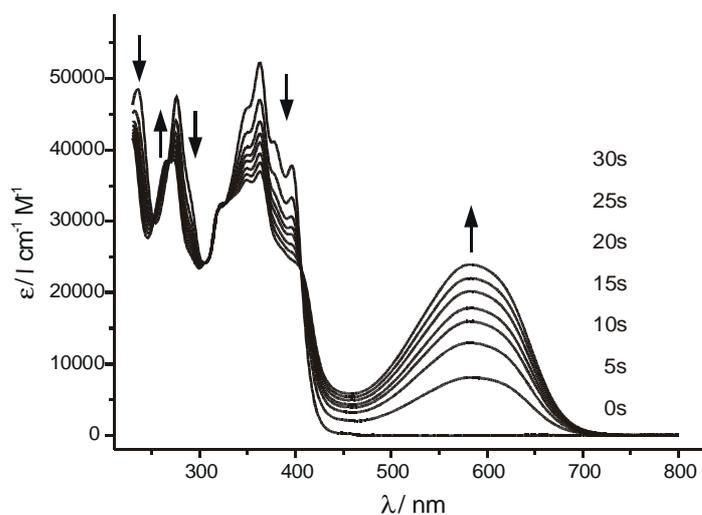


Abbildung 3-26: Absorptionsänderungen bei der Bestrahlung (335 nm) von **65a** in CH_2Cl_2 , Konzentration ca. 10^{-5} M .

In Abbildung 3-27 sind die berechneten Strukturen¹⁸⁵ der offenen und der geschlossenen Form dargestellt.

¹⁸⁵ Berechnung auf semiempirischem Niveau mit AM1 Parameterisierung.

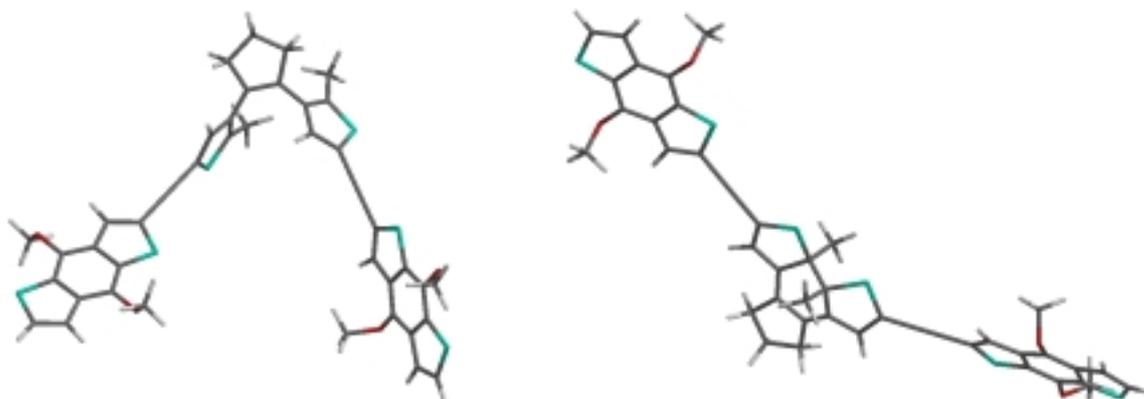


Abbildung 3-27: Berechnete Strukturen der offenen Form **65a** (links) und der geschlossenen Form **65b** (rechts).

Wie in Abbildung 3-26 erkennbar erfolgt keine vollständige Umwandlung der offenen in die geschlossene Form. Das Spektrum der reinen geschlossenen Form kann erhalten werden, wenn die Ringschlussreaktion bei zwei verschiedenen Wellenlängen durchgeführt wird und die so erhaltenen Spektren nach einem Formalismus¹⁸⁶ ausgewertet werden, der in den Gleichungen 3-12 bis 3-14 angegeben ist. Durch die Definition des Verhältnisses n aus den Änderungen der Absorption bei einer Wellenlänge (mit möglichst großen Absorptionsänderungen) wenn mit zwei unterschiedlichen Wellenlängen bestrahlt wird, kann das Spektrum von **65b** berechnet werden.

$$n = \frac{\alpha_1}{\alpha_2} \quad \text{Gleichung 3-12}$$

$$\alpha_2 = \left(\frac{\Delta_1}{D_1} - \frac{\Delta_2}{D_2} \right) \left(1 + \frac{\Delta_1}{D_1} - n \left(1 + \frac{\Delta_2}{D_2} \right) \right) \quad \text{Gleichung 3-13}$$

α_1, α_2 = Ausmaß der Photokonversion, Δ_1, Δ_2 = Absorptionsänderung, D_1, D_2 = Absorption, jeweils bei einer bestimmten Wellenlänge nach Bestrahlung mit Licht der Wellenlängen λ_1 bzw. λ_2 .

$$\Phi = \frac{\Delta n}{I \cdot \Delta t} = \frac{\Delta n \cdot h \cdot c \cdot N_L}{E \cdot A \cdot \lambda \cdot \Delta t} \quad \text{Gleichung 3-14}$$

Δn bezeichnet die Stoffmenge des gebildeten Photoprodukts [mol], I die Intensität der absorbierten Strahlung [Es/s], Δt die Belichtungsdauer [s], E die Strahlungsdichte [mW/cm²], A die bestrahlte Fläche (2.13 cm²) und λ die Wellenlänge des Anregungslichts [nm].

¹⁸⁶ E. Fischer, *J. Phys. Chem.* **1967**, *71*, 3704-3706.

In Abbildung 3-28 sind die Spektren von **65a**, **65b** und des photostationären Zustands dargestellt.

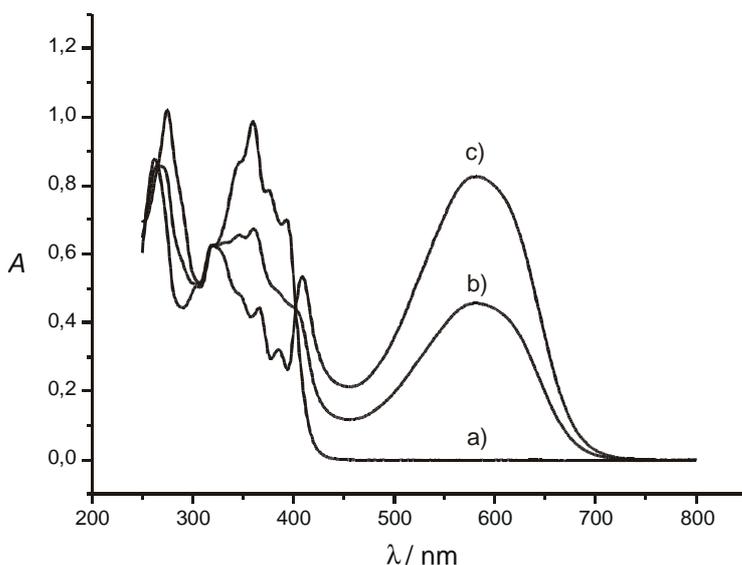


Abbildung 3-28: Absorptionen der offenen Verbindung (a), des photostationären Gleichgewichts (b) und der geschlossenen Form (c).

In Tabelle 3-17 sind die Konversionsraten und die Quantenausbeuten des Ringschlusses in Abhängigkeit von der Wellenlänge aufgelistet¹⁸⁷. Die Quantenausbeute der Ringöffnung beträgt 0.002.

Tabelle 3-17: Photophysikalische Daten der photochemischen Ringschlussreaktion.

λ [nm]	Konversionsrate [%]	Quantenausbeute
333	51.5	0.0551
365	55.2	0.0730
407	54.5	0.0823

Durch Bestrahlung einer stark verdünnten Lösung von **65a** in CH_2Cl_2 und anschließender Säulenchromatographie konnte **65b** in Reinform gewonnen werden, wie auch eine HPLC-Messung bestätigt ($^1\text{H-NMR}$ von **65b**: siehe Experimenteller Teil).

¹⁸⁷ Die Messungen wurden zusammen mit PD Dr. G. Knör durchgeführt.

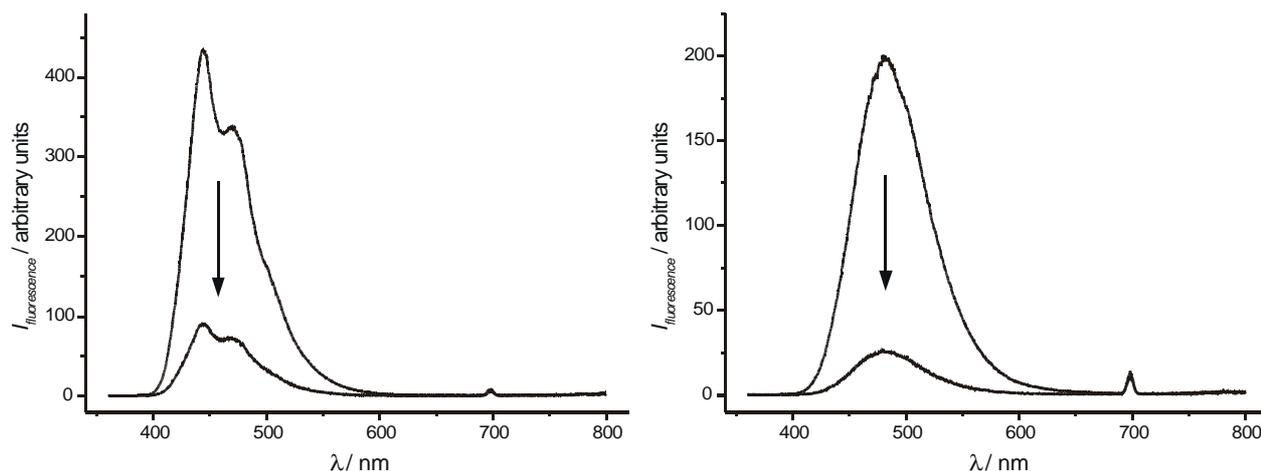


Abbildung 3-29: Änderung des Fluoreszenzspektrums durch Bestrahlen von **65a** mit 335 nm.

In der geschlossenen Form wird die Fluoreszenz der Hydrochinone gequenchet. Dieses Schalten der Fluoreszenz wurde schon bei analogen fluorophorfunktionalisierten DTE/DHB-Systemen beobachtet¹⁸⁸.

Das Cyclovoltammogramm der offenen Form zeigt neben einer irreversiblen Oxidation bei höherem Potential, die für die Hydrochinone typisch ist, eine reversible Oxidation bei 280 mV vs. Fc^+/Fc (Peakpotentialseparation: 65 mV), wobei zwei Elektronen übertragen werden, wie die Referenzierung gegen eine bekannte Menge an Ferrocen belegt (Abbildung 3-30).

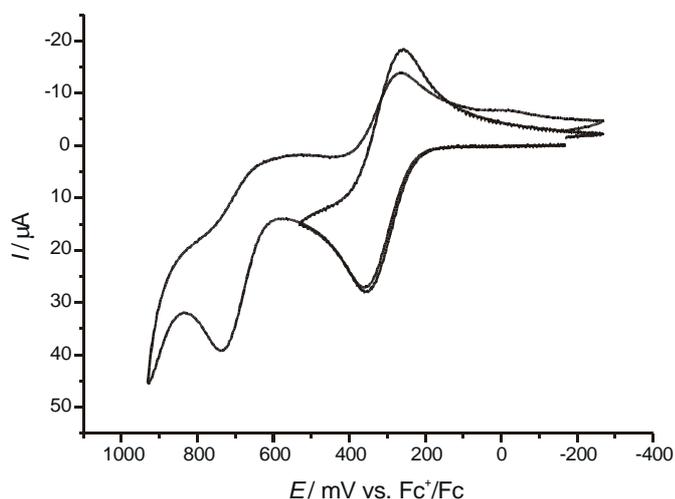


Abbildung 3-30: Cyclovoltammetrie der offenen Form **65a** in CH_2Cl_2 , 0.1 TBAHFP, $v = 250 \text{ mV/s}$.

Die geschlossene Form zeigt drei Oxidationssignale, die durch Referenzierung gegen Ferrocen als Einelektronenübergänge bestimmt werden (Abbildung 3-30).

¹⁸⁸ G. M. Tsivgoulis, J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1188-1191.

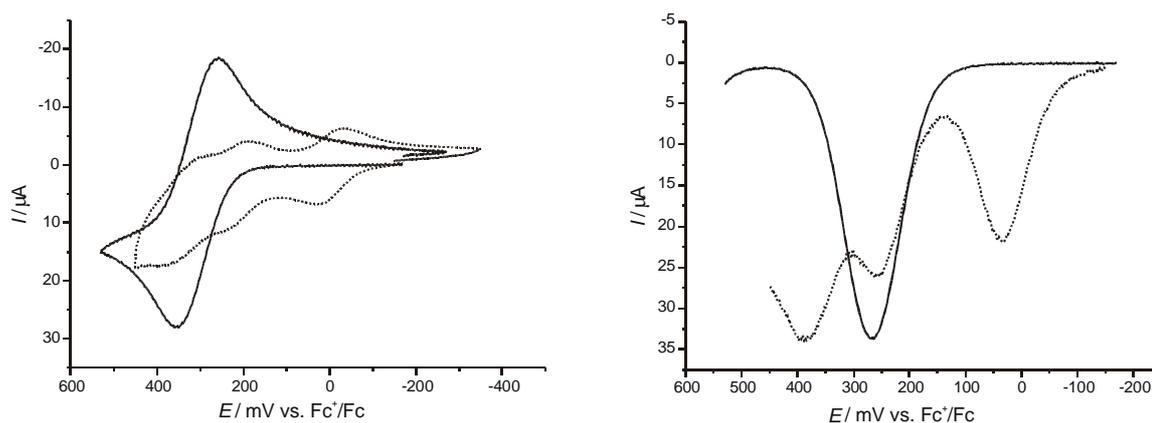


Abbildung 3-31: Cyclovoltammetrie und Square-Wave-Voltammetrie von **65a** (—) und **65b** (····).

Während die beiden oxidativen Prozesse bei 390 mV und 260 mV den Oxidationen der Hydrochinone zugeordnet werden können, wird bei 40 mV vs. Fc^+/Fc die photochrome Dihydrothienobenzothiophenstruktur oxidiert. Im Multisweep-Experiment unter Dünnschichtbedingungen zeigt sich, dass diese Oxidation bzgl. des Zeitfensters der Spektroelektrochemie nicht reversibel ist.

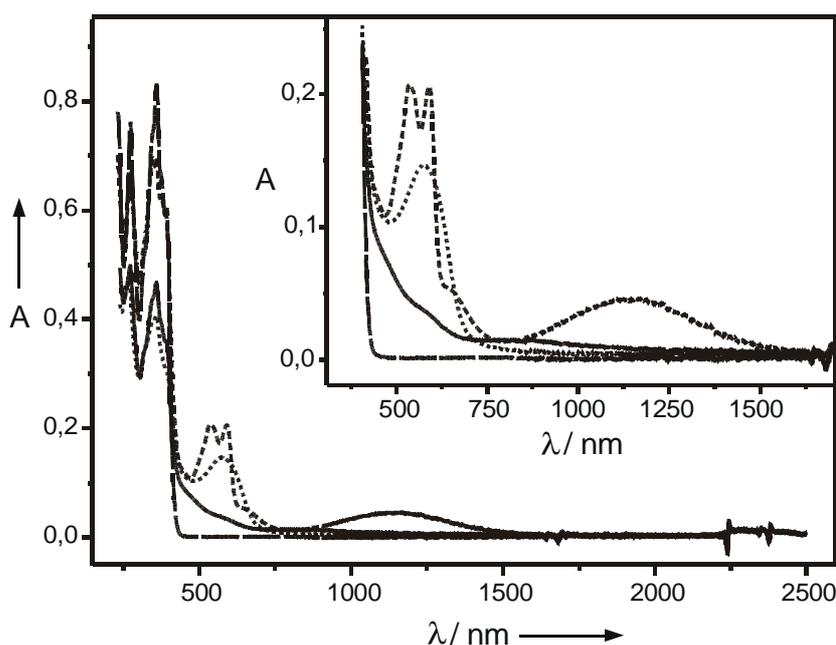


Abbildung 3-32: UV/Vis/NIR-Spektren von **65a** (---), **65b** (-----), **65a²⁺** (····), **65b²⁺** (—).

Die Aufspaltung der Signale zeigt, dass die Kommunikation zwischen den Hydrochinonen im gemischtvalenten Zustand photochemisch gesteuert werden kann.

Die Oxidation des zentralen Strukturteils¹⁸⁹ induziert wahrscheinlich eine Ringöffnung¹⁹⁰, wie das UV-Spektrum des zweifach positiven geladenen, geschlossenen Systems durch das Fehlen

¹⁸⁹ G. M. Tsvigoulis, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1399-1406.

der Absorption bei 500 nm zeigt. Allerdings wird auch nach längerer Elektrolysedauer das Spektrum der zweifach positiv geladenen, offenen Form nicht gebildet. Die Oxidation von **65b** scheint eine Ringöffnung zu induzieren, wobei die daraus resultierende, offene Form weiterreagiert (z. B. durch eine Dimerisierung). Die Irreversibilität der ersten Oxidation im Zeitfenster der UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie verhindert eine weitere spektroskopische Charakterisierung der Kopplungsverstärkung in der geschlossenen Form **65a**.

3.6 Zusammenfassung

Die linearen Verbindungen zeigen lösungsmittelabhängige Fluoreszenz. In den dimeren und trimeren Verbindungen wird in polaren Lösungsmitteln neben einem LE- (locally excited) auch ein CT- (charge transfer) Zustand populiert, der energetisch sehr dicht am LE-Zustand liegt und schwächer emittiert. Die Hydrochinon-Basisstruktur kann reversibel zum Radikalkation oxidiert und UV/Vis/NIR- bzw. FT-IR-spektroskopisch charakterisiert werden. In den Cyclovoltammogrammen ist eine elektronische Kopplung in den dimeren und trimeren Strukturen erkennbar. Eine Auswertung der Intervallenz-Charge-Transfer-Banden ist aufgrund der geringen Extinktionswerte nicht möglich.

In den terpyridylverbrückten Verbindungen liegen neben dem LE-Zustand auch ein CT-Zustand nach der Anregung vor. Im unkomplexierten Zustand besteht eine schwache Wechselwirkung im gemischvalenten Zustand die durch Komplexierung von Protonen oder Metallionen stark erhöht wird. Dies zeigen sowohl die Cyclovoltammogramme als auch die Auswertung der IV-CT-Banden. Es kann also von einem chemischen Schalten der Intervallenz gesprochen werden. Dabei wird die Verstärkung durch eine Konformationsänderung induziert, da die elektronischen Anteile der Komplexierung zweitrangig sind.

Die DTE-Bishydrochinone zeigen photochromes Verhalten. Die Konversionsraten und Quantenausbeuten der Hin- und Rückreaktion erlauben die Berechnung des UV-Spektrums der reinen, geschlossenen Verbindung **65b**. Durch das photochemische Schalten lässt sich die Kopplung im gemischtvalenten Zustand von sehr schwach nach stark und wieder zurückschalten. Die Oxidation der Brückenstruktur induziert wahrscheinlich eine Ringöffnung.

¹⁹⁰ N. L. Bauld, D. J. Bellville, B. Harirchian, K. T. Lorenz, R. A. Pabon, Jr., D. W. Reynolds, D. D. Wirth, H.-S. Chiou, B. K. Marsh, *Acc. Chem. Res.* **1987**, *20*, 371-378.

4 Ladungstransfer in elektrisch leitenden Polymeren

4.1 Allgemeines

Konjugierte organische Verbindungen finden weitverbreitete Anwendung auf dem rasch wachsenden Gebiet der elektrooptischen Materialien. In diesem Zusammenhang sind π -konjugierte Oligomere und Polymere von besonderem Interesse, da sie in großem Umfang strukturell modifiziert und verarbeitet werden können¹⁹¹. Das gezielte ‚Tuning‘ bestimmter Eigenschaften spielt eine grundlegende Rolle beim Design derartiger Materialien. Die Wahl der Monomere beeinflusst entscheidend die Eigenschaften des Polymers¹⁹². Neben dem Aufbau von Polymeren durch Synthese stellt die Elektropolymerisation geeigneter Monomere ein Gebiet von großer Bedeutung dar, da verschiedene Anwendungen der so generierten Filme in elektrochromen Materialien, Kondensatoren¹⁹³ oder in der Sensorik¹⁹⁴ möglich sind. Dabei kommen neben verschiedenen heterozyklischen Verbindungen wie Thiophen¹⁹⁵- oder Pyrrolderivaten auch aromatische Kohlenwasserstoffe wie Azulene¹⁹⁶ oder sogar Metallo-

-
- ¹⁹¹ a) D. T. McQuade, A. E. Pullen, T. M. Swager, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2537-2574;
b) R. E. Martin, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1440-1469; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1350-1379;
c) K. Müllen, G. Wegner, *Electronic Materials: The Oligomer Approach*, Wiley-VCH, Weinheim, **1997**;
d) J. L. Bredas, R. R. Chance, *Conjugated Polymeric Materials: Opportunities in Electronics, Optoelectronics and Molecular Electronics*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, **1990**.
- ¹⁹² a) J. Roncali, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 173-205;
b) A. K. Mohanakrishnan, M. V. Lakshmikantham, C. McDougal, M. P. Cava, J. W. Baldwin, R. M. Metzger, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 3105-3112;
c) J. L. Segura, N. Martin, M. Hanack, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 643-651.
- ¹⁹³ a) C. Arbizzani, M. Catellani, M. Mastragostino, C. Mingazzani, *Electrochim. Acta* **1995**, *40*, 1871-1876;
b) S. A. Hashmi, R. J. Latham, R. G. Linford, W. S. Schindwein, *Polym. Int.* **1998**, *47*, 28-33.
- ¹⁹⁴ M. Takeuchi, T. Shioya, T. M. Swager, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3476-3480; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3372-3376.
- ¹⁹⁵ a) R. Danieli, P. Ostoja, M. Tiecco, R. Zamboni, C. Taliani, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1473-1474;
b) T. Mitsuhara, K. Kaeriyama, S. Tanaka, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 764-765;
c) S. Martina, A.-D. Schlüter, *Macromolecules* **1992**, *25*, 3607-3608;
d) T. B. Higgins, C. A. Mirkin, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1589-1595;
e) A. Cravino, G. Zerza, M. Maggini, S. Bucella, M. Svensson, M. R. Andersson, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2000**, 2487-2488.
- ¹⁹⁶ a) R. Burzynski, P. N. Prasad, S. Buckenstein, J. W. Sharkey, *Synth. Met.* **1985**, *11*, 293-304;
b) J. Daub, M. Feuerer, A. Mirlach, J. Salbeck, *Synth. Met.* **1991**, *41 - 43*, 1551-1555;
c) P. A. Bross, U. Schoeberl, J. Daub, *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 198-200;
d) P. A. Bross, *Dissertation*, Universität Regensburg, **1992**;
e) A. Mirlach, *Dissertation*, Universität Regensburg, **1993**;
f) A. Mirlach, M. Feuerer, J. Daub, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 450-453;
g) W. Schuhmann, J. Huber, A. Mirlach, J. Daub, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 124-126;
h) G. Sigl-Seifert, *Dissertation*, Universität Regensburg, **1993**;
i) M. Scholz, G. Gescheidt, U. Schöberl, J. Daub, *Magn. Reson. Chem.* **1995**, *33*, S94-S97;
j) M. Porsch, G. Sigl-Seifert, J. Daub, *Adv. Mater.* **1997**, 635-639;
k) F. X. Redl, O. Köthe, K. Röckl, W. Bauer, J. Daub, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 2091-2100.

rotaxane¹⁹⁷ zum Einsatz. Die reichhaltige Literatur zur Elektropolymerisation¹⁹⁸ unterstreicht die Wichtigkeit, die dieses Forschungsgebiet zwischen der Chemie und der Physik vor allem in den letzten Jahren gewonnen hat. Dies wird auch durch die Vergabe des Nobelpreises 2000 an A. G. MacDiarmid, A. J. Heeger und H. Shirakawa in besonderem Maße deutlich¹⁹⁹. Auch in industrielle Anwendungen hat die Elektropolymerisation Eingang gefunden²⁰⁰.

Der Ladungs- bzw. Elektronentransfer spielt in elektrisch leitenden konjugierten Polymeren eine entscheidende Rolle²⁰¹. Wie später genauer dargestellt werden soll, findet der Ladungstransport in Polymeren im Vergleich zu monomeren Systemen (siehe Kapitel 3) nicht nur innerhalb der Polymerketten, sondern auch zwischen den Ketten statt²⁰². Dies wird auch als ‚electron hopping‘ bezeichnet. Die elektronischen Eigenschaften werden durch ein Bändermodell beschrieben, d.h. die Molekülorbitale der monomeren Basisstrukturen kombinieren im Festkörper zu sehr dicht liegenden Zuständen, die als Valenz- bzw. Leitungsband analog zum HOMO bzw. LUMO zu sehen sind.

Die elektronischen Eigenschaften verschiedener Bispyrrolverbindungen²⁰³ im oxidierten Zustand sollen in Abhängigkeit der Brückenstruktur untersucht werden. Neben stabilen gemischtvalenten Zuständen in den monomeren Bispyrrolen ist auch eine Reaktion der

¹⁹⁷ J. Buey, T. M. Swager, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 622-626; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 608-612.

¹⁹⁸ a) A. F. Diaz, K. K. Kanazawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 635-636;
b) K. K. Kanazawa, A. F. Diaz, R. H. Geiss, W. D. Gill, J. F. Kwak, J. A. Logan, J. F. Rabolt, G. B. Street, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 854-855;
c) J. Heinze, *Top. Curr. Chem.* **1990**, *152*, 1-47;
d) A. Merz, *Top. Curr. Chem.* **1990**, *152*, 49-65;
e) S.-M. Park, in: H. S. Nalwa (Hrsg.), *Handbook of organic conductive molecules and polymers*, Band 3, Kap. 9, 429-469, Wiley, New York, **1997**;
f) R. Menon, in: H. S. Nalwa (Hrsg.), *Handbook of organic conductive molecules and polymers*, Band 4, Kap. 2, 47-145, Wiley, New York, **1997**;
g) S. J. Higgins, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 247-257;
h) C. Jerome, R. Jerome, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2639-2642; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2488-2490;
i) A. Merz, J. Kronberger, L. Dunsch, A. Neudeck, A. Petr, L. Parkanyi, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1533-1538; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 1442-1446;
j) J. Joo, J. K. Lee, S. Y. Lee, K. S. Jang, E. J. Oh, A. J. Epstein, *Macromolecules* **2000**, *33*, 5131-5136;
k) S. Sadki, P. Schottland, N. Brodie, G. Sabouraud, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 283-293;
l) J. D. Tovar, T. M. Swager, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1775-1780.

¹⁹⁹ a) A. J. Heeger, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2660-2682; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2591-2611;
b) A. G. MacDiarmid, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2649-2659; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2581-2590;
c) H. Shirakawa, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2642-2648; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2574-2580;
d) A. J. Heeger, *Synth. Met.* **2002**, *125*, 23-42;
e) A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.* **2002**, *125*, 11-22.

²⁰⁰ L. B. Groenendaal, J. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J. R. Reynolds, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 481-494.

²⁰¹ a) W. R. Salaneck, D. T. Clark, E. J. Samuelsen (Eds.), *Science and Applications of Conducting Polymers*, Hilger, Bristol, **1991**;

b) H. J. Mair, S. Roth (Eds.), *Elektrisch leitende Kunststoffe*, 2. Auflage, Hanser, München, **1989**.

²⁰² J. Cornil, D. Beljonne, J.-P. Calbert, J.-L. Brédas, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1053-11067, und darin zitierte Literatur.

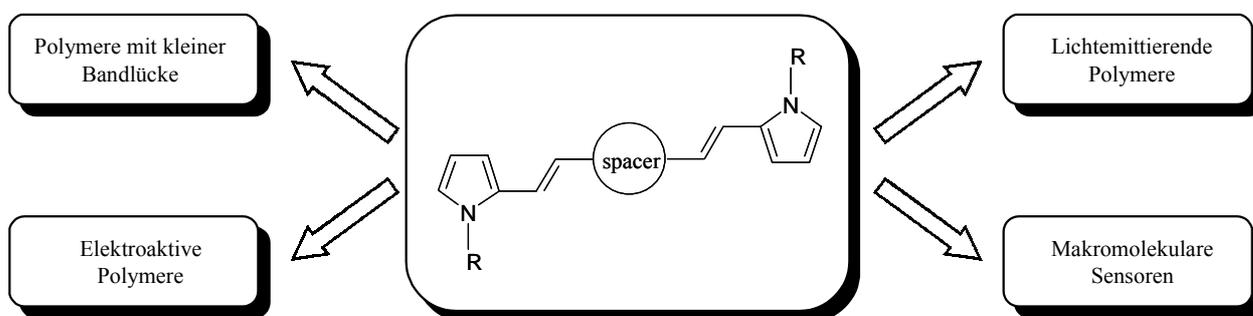
²⁰³ Die Synthese der Bispyrrolverbindungen wurde in der Arbeitsgruppe von A. Ajayaghosh am CSIR (Trivandrum, Indien) durchgeführt; siehe auch: J. Eldo, E. Arunkumar, A. Ajayaghosh, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 6241-6244.

Kationen zu Oligomeren bzw. Polymeren denkbar. Für einige Bispyrrolverbindungen werden ausgezeichnete Polymerisationseigenschaften beschrieben, da durch niedrige Oxidationspotentiale unerwünschte Nebenreaktionen unterdrückt werden²⁰⁴.

Neben der Cyclovoltammetrie sollen hier auch die UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie und die Impedanzspektroskopie zur Charakterisierung der geladenen Zustände dienen.

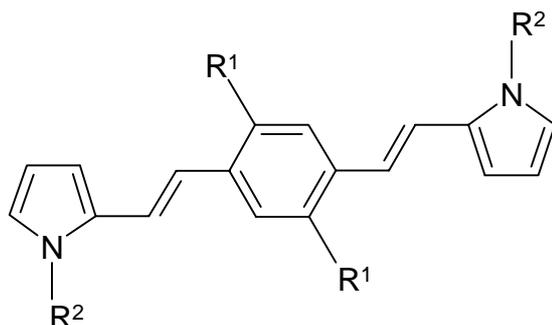
Einen Überblick über die eingesetzten Verbindungen gibt Schema 6-1. Die einzelnen Systeme unterscheiden sich sowohl hinsichtlich des Spacers als auch bezüglich der Länge der Alkylketten an den Pyrrolen bzw. den Alkoxybenzolstrukturen.

Die dargestellten Strukturen können in Verbindung mit den in Kapitel 5 untersuchten Systemen gesehen werden (Schema 4-1). Je nach aromatischer Überbrückung werden verschiedene Systeme bzw. Anwendungen erschlossen.

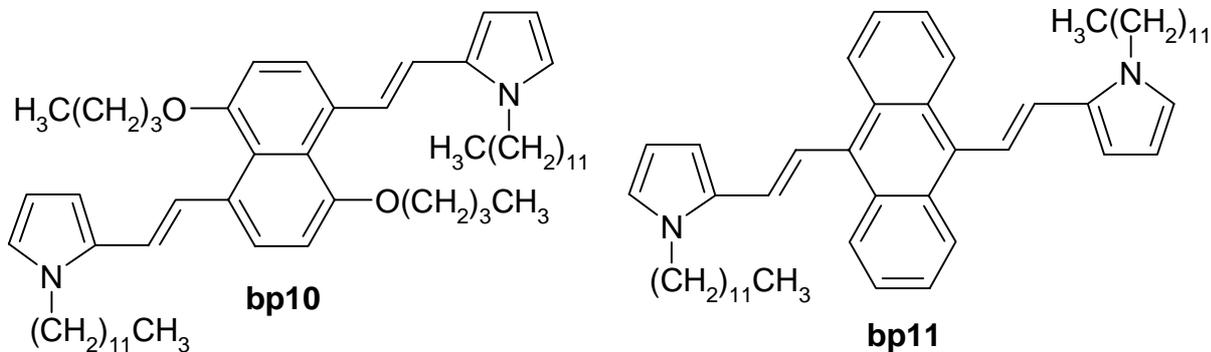


Schema 4-2: Anwendungsmöglichkeiten der in Kapitel 4 und 5 untersuchten Verbindungen.

²⁰⁴ a) C. Gatti, G. Frigerio, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1490-1499;
 b) T. Benincori, E. Brenna, F. Sannicolò, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1480-1489;
 c) P. Schottland, K. Zong, C. L. Gaupp, B. C. Thompson, C. A. Thomas, I. Giurgiu, R. Hickman, K. A. Abboud, J. R. Reynolds, *Macromolecules* **2000**, *33*, 7051-7061
 d) C. L. Gaupp, K. Zong, P. Schottland, B. C. Thompson, C. A. Thomas, J. R. Reynolds, *Macromolecules* **2000**, *33*, 1132-1133;
 e) K. I. Chane-Ching, J. C. Lacroix, R. Baudry, M. Jouini, S. Aeiyaich, C. Lion, P. C. Lacaze, *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *453*, 139-149;
 f) G. A. Sotzing, J. R. Reynolds, A. R. Katritzky, J. Soloduchov, S. Belyakov, R. Musgrave, *Macromolecules* **1996**, *29*, 1679-1684;
 g) J. R. Reynolds, A. R. Katritzky, J. Soloduchov, S. Belyakov, G. A. Sotzing, M. Pyo, *Macromolecules* **1994**, *27*, 7225-7227.



bp1	$R^1 = \text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	$R^2 = \text{CH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$
bp2	$R^1 = \text{OCH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	$R^2 = \text{CH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$
bp3	$R^1 = \text{OCH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$	$R^2 = \text{CH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$
bp4	$R^1 = \text{OCH}_3$	$R^2 = \text{CH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$
bp5	$R^1 = \text{OCH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	$R^2 = \text{CH}_3$
bp6	$R^1 = \text{OCH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$	$R^2 = \text{CH}_3$
bp7	$R^1 = \text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	$R^2 = \text{CH}_3$
bp8	$R^1 = \text{H}$	$R^2 = \text{CH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$
bp9	$R^1 = \text{H}$	$R^2 = \text{CH}_3$



Schema 4-1: Untersuchte Bispyrrolverbindungen.

4.2 Elektropolymerisation

4.2.1 Filmbildung

Die in Schema 4-1 angegebenen Verbindungen werden potentiodynamisch auf ihre Eigenschaften als Filmbildner untersucht. Das Monomer wird in einem geeigneten Lösungsmittel wie Acetonitril oder Dichlormethan in einer Konzentration von ca. 10^{-4} M bis 10^{-3} M vorgelegt und anschließend wird eine bestimmte Anzahl an Cyclovoltammogrammen gemessen. Aus Gründen der Löslichkeit hat sich Dichlormethan im Vergleich zu Acetonitril

als geeigneter erwiesen, weil damit alle Verbindungen im gleichen Lösungsmittel unter Verwendung von Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat als Leitsalz oxidiert werden können. In einem typischen Polymerisationsexperiment wird versucht, durch die geeignete Wahl der Umkehrpotentiale ein optimales Filmwachstum zu erreichen, d. h. bei jedem neuen Zyklus ist eine regelmäßige Zunahme der Peakströme zu beobachten. Dabei wird bei allen Monomeren darauf geachtet, eine Überoxidation zu vermeiden, da dies zu Nebenreaktionen wie z.B. Quervernetzung führt. Zur Bestimmung der optimalen Vorschubgeschwindigkeit wird diese für jedes Monomer von 100 mV/s bis 2000 mV/s variiert.

Wie später aus den Cyclovoltammogrammen der Verbindungen erkennbar wird, erweist sich eine Einteilung der Momomere in Gruppen als sinnvoll. Es soll anhand je eines Beispiels aus den Gruppen **bp1/bp2/bp3/bp4**, **bp5/bp6/bp7** und **bp8/bp9** bzw. an den Einzelsystemen **bp10** und **bp11** die Neigung der daraus generierten Kationen zur Polymerisation dargestellt werden. Die erhaltenen Potentiale sind in Tabelle 4-1 angegeben.

Bispyrrol **bp1** liefert zwar einen redoxaktiven Polymerfilm (Abbildung 4-1, inset), jedoch wird durch das Multisweep-Cyclovoltammogramm erkennbar, dass die Polymerisation nicht einheitlich verläuft (Abbildung 4-1).

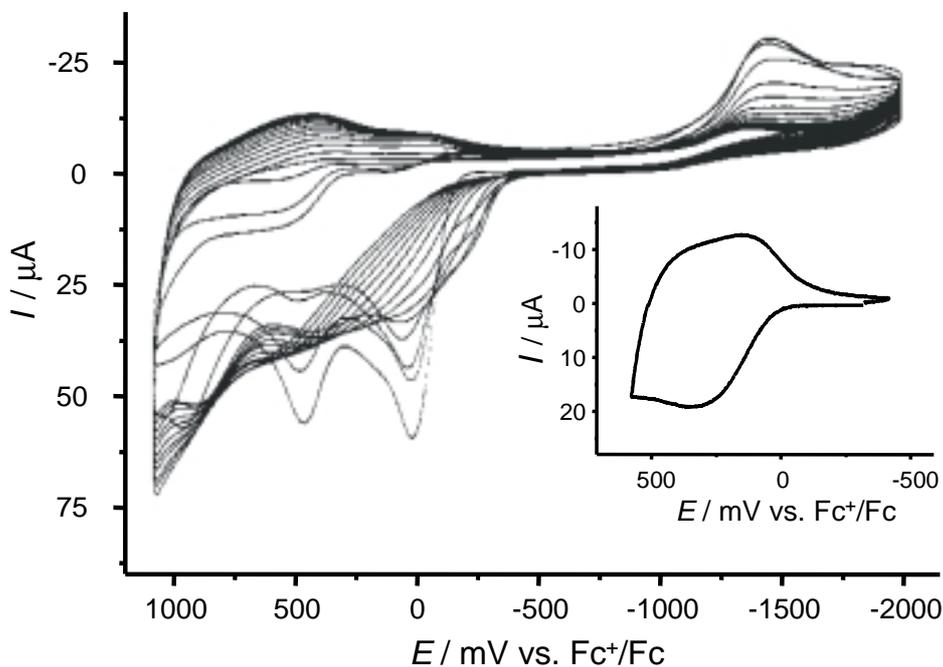


Abbildung 4-1: Elektropolymerisation von **bp1**; Vorschubgeschwindigkeit 500 mV/s; inset: Cyclovoltammogramm des Films (Vorschubgeschwindigkeit 25 mV/s).

Auf eine Zunahme der Peakströme während der ersten Zyklen, welche aus der Oligomerisierung der Monomerspezies stammt, folgt keine regelmäßige Abscheidung für

höhere Zyklenzahlen. Außerdem ist für Vorschubgeschwindigkeiten unter 500 mV/s kein Filmwachstum zu beobachten. Dies kann ein Hinweis sein, daß die an der Elektrode gebildeten Oligomere sehr gut löslich sind und in die Bulklösung diffundieren können, bevor eine Abscheidung erfolgt²⁰⁵. Zusätzlich ist von N-substituierten Pyrrolen bekannt, dass sterisch anspruchsvolle Substituenten am Pyrrolstickstoff eine Elektropolymerisation erschweren²⁰⁶. Schließlich kann sich der Film bei dem Potential, das für die Bildung des Films notwendig ist, zersetzen. Dies wird als „polythiophene paradox“ in der Literatur beschrieben²⁰⁷.

Das Cyclovoltammogramm des Polymerfilms in monomerfreier Lösung zeigt keine Veränderung der Peakströme im Multisweep-Experiment. Eine Auftragung der Peakströme gegen die Vorschubgeschwindigkeit ergibt für Geschwindigkeiten größer als 70 mV/s eine Abweichung vom - für redoxaktive Polymerfilme typischen - linearen Verhalten (Abbildung 4-2).

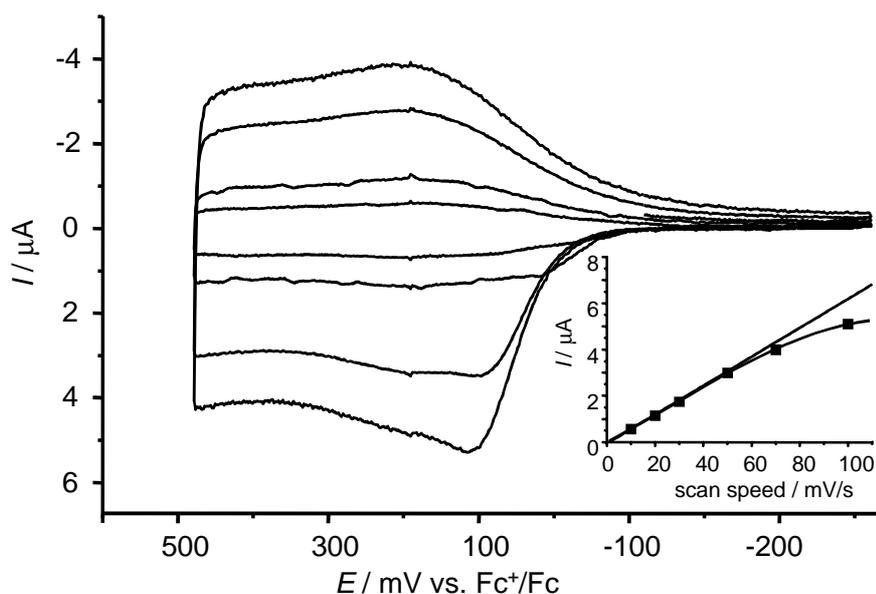


Abbildung 4-2: Cyclovoltammogramme von poly-bp1 bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten; inset: Auftragung des anodischen Peakstroms gegen die Vorschubgeschwindigkeit.

Bei geringen Vorschubgeschwindigkeiten spielen Diffusionsvorgänge keine Rolle, jedoch wird die Diffusion der Ladungen und der Gegenionen bei höheren Geschwindigkeiten bestimmend. Dies führt zu höheren Peakpotentialseparationen oder einer Abweichung vom

²⁰⁵ T. Benincori, E. Brenna, F. Sannicolò, G. Zotti, S. Zecchin, G. Schiavon, C. Gatti, G. Frigerio, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1480-1489.

²⁰⁶ A. F. Diaz, J. I. Castillo, J. A. Logan, W.-Y. Lee, *J. Electroanal. Chem.* **1981**, *129*, 115-119.

²⁰⁷ a) S.-C. Lin, J.-A. Chen, M.-H. Liu, Y. O. Su, M. Leung, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 5059-5063;
b) J. Roncali, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 771-792.

linearen Zusammenhang zwischen Peakstrom und Vorschubgeschwindigkeit, wie hier beobachtet²⁰⁸.

Im Gegensatz zu **bp1** neigt die Bispyrrolverbindung **bp5** stärker zur Elektropolymerisation. Die Potentiale sind in Tabelle 4-1 angegeben. Durch den geringeren sterischen Anspruch der Methylgruppen an den Pyrrolstickstoffen²⁰⁹ wird wahrscheinlich die Oligomerisierung erleichtert.

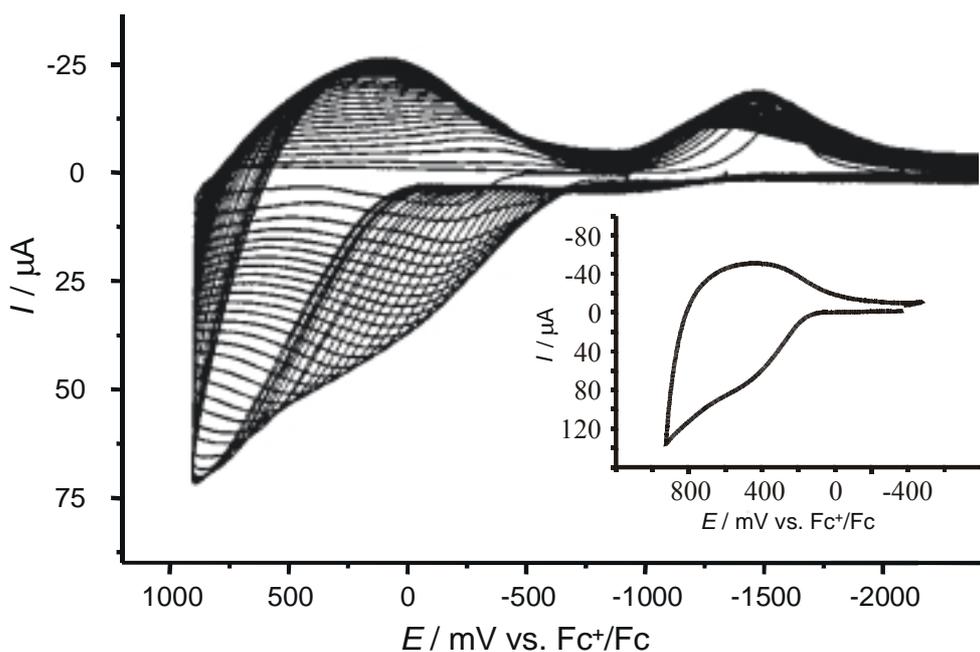


Abbildung 4-3: Elektropolymerisation von **bp5**; Vorschubgeschwindigkeit 500 mV/s; inset: Cyclovoltammogramm des Films (Vorschubgeschwindigkeit 25 mV/s).

Dies drückt sich in einem regelmäßigeren Anstieg der Peakströme bei der Elektropolymerisation aus. Für eine höhere Zyklenzahl (>20) wird jedoch auch hier die Degradation des Polymers beobachtet. Das Cyclovoltammogramm des Polymerfilms zeigt zwar einen oxidativen Peak, aber für höhere Potentiale tritt Zersetzung ein.

Die Monomere **bp8** und **bp9** werden am besten polymerisiert. Die Potentiale sind in Tabelle 4-1 angegeben. Wie in Abbildung 4-4 dargestellt, zeigt das Monomer **bp8** zwei Oxidationswellen im Cyclovoltammogramm. Ein sogenannter „Trace-Crossing“²¹⁰ Effekt,

²⁰⁸ Y.-B. Shim, S.-M. Park, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 3027-2033.

²⁰⁹ T. Benincori, E. Brenna, F. Sannicolò, G. Zotti, S. Zecchin, G. Schiavon, C. Gatti, G. Frigerio, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1480-1489, und darin zitierte Literatur.

²¹⁰ a) S. Asavapiriyant, G. K. Chandler, G. A. Gunawerdana, D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.* **1984**, *177*, 229-244;

b) S. Asavapiriyant, G. K. Chandler, G. A. Gunawerdana, D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.* **1984**, *177*, 245-251;

wie er bei manchen Pyrrolelektropolymerisationen auftritt, ist nicht zu beobachten. Die gebildeten Oligomere werden leichter oxidiert als die Monomere. Dies wird durch einen zusätzlichen Oxidationsprozess bei niedrigerem Potential erkennbar. Mit zunehmender Zyklenzahl nehmen die Peakströme gleichmäßig zu. Auch für hohe Zyklenzahlen wird noch ein Filmwachstum beobachtet.

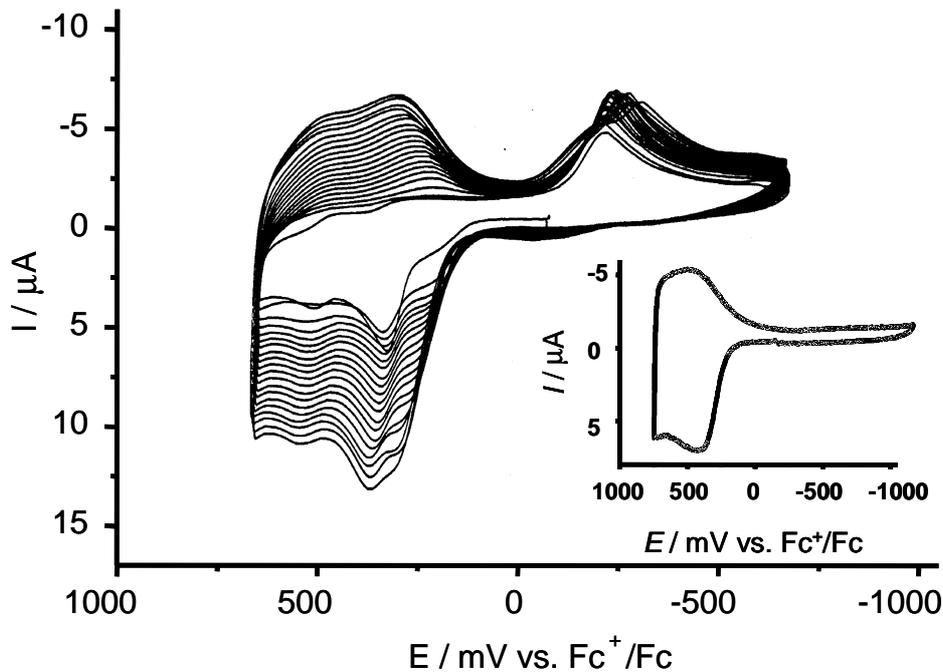


Abbildung 4-4: Elektropolymerisation von **bp8**; Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s; inset: Cyclovoltammogramm des Films (Vorschubgeschwindigkeit 25 mV/s).

Im Cyclovoltammogramm des Films in monomerfreier Lösung wird deutlich, dass neben dem eigentlichen Oxidationspeak auch ein typisches Plateau bei höherem Potential auftritt. Die Ursache des Plateaus wurde von *Heinze*²¹¹ eingehend untersucht, doch auf eine Diskussion soll an dieser Stelle verzichtet werden. Multisweep-Cyclovoltammogramme des Polymerfilms belegen die Reversibilität des Ladungsprozesses. Abbildung 4-5 zeigt, dass bis zu Vorschubgeschwindigkeiten von 100 mV/s ein linearer Zusammenhang mit den Peakpotentialen resultiert.

c) A. J. Downard, D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.* **1986**, 206, 139-145.

²¹¹ J. Heinze, *Top. Curr. Chem.* **1990**, 152, 1-47.

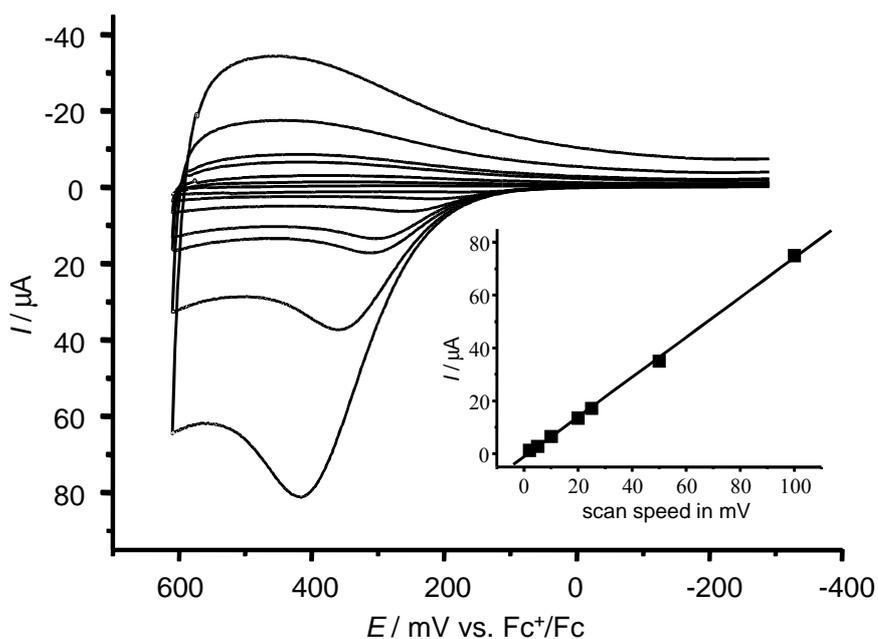


Abbildung 4-5: Cyclovoltammogramme von poly-**bp8** bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten; inset: Auftragung des anodischen Peakstroms gegen die Vorschubgeschwindigkeit.

Monomer **bp9** lässt sich wie **bp8** polymerisieren. Zusätzlich zu den beiden Oxidationspeaks (siehe **bp8**) wird für **bp9** ein weiterer Peak erkennbar, der sehr wahrscheinlich auf einer Adsorption der geladenen Verbindung beruht. Dies erzeugt einen Peak bei niedrigerem Potential, da die freie Energie der Adsorption die Oxidation von adsorbiertem **bp9** energetisch begünstigt.

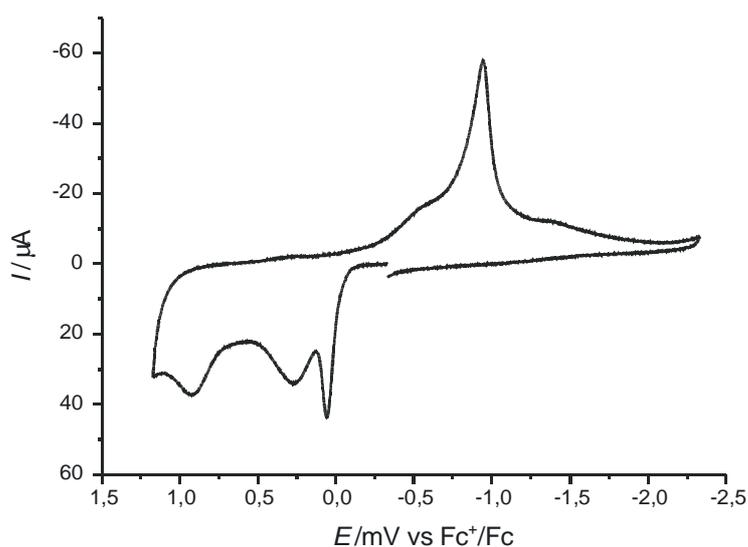


Abbildung 4-6: Cyclovoltammogramm des Monomers **bp9**; Vorschubgeschwindigkeit 250 mV/s .

Cyclovoltammogramme bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten zeigen, dass der Peakstrom der Oxidation der adsorbierten Spezies nahezu proportional zur

Vorschubgeschwindigkeit v anwächst, wohingegen der Peakstrom der diffusionskontrollierten Oxidation proportional zu $v^{1/2}$ ist (ohne Abbildung). Diese Änderung des Peakstromverhältnisses (aus den beiden genannten Prozessen in Cyclovoltammogrammen bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten) gilt als Hinweis auf den postulierten Mechanismus²¹². Durch das Fehlen längerer Alkylketten ist das Monomer im neutralen Zustand deutlich schlechter löslich als Vergleichsverbindung **bp8**.

Die Elektropolymerisation von **bp9** verläuft ähnlich wie für **bp8**, allerdings ergibt sich hier ein stabilerer Film, wenn das positive Umkehrpotential kleiner als das maximal mögliche gewählt wird. Der Grund liegt wahrscheinlich in einer regelmäßigeren Abscheidung der gebildeten oligomeren Spezies. Anstatt 1.20 V wird ein Umkehrpotential von 0.70 V vs. Fc^+/Fc gewählt. Die dazugehörigen Cyclovoltammogramme sind in Abbildung 4-7 dargestellt. Weiterhin fällt auf, dass der Reduktionspeak im Vergleich zu den restlichen Monomeren sehr klein ist. Dies kann ein Hinweis darauf sein, dass die Abspaltung der Protonen aus den Oligomeren spontan erfolgt.

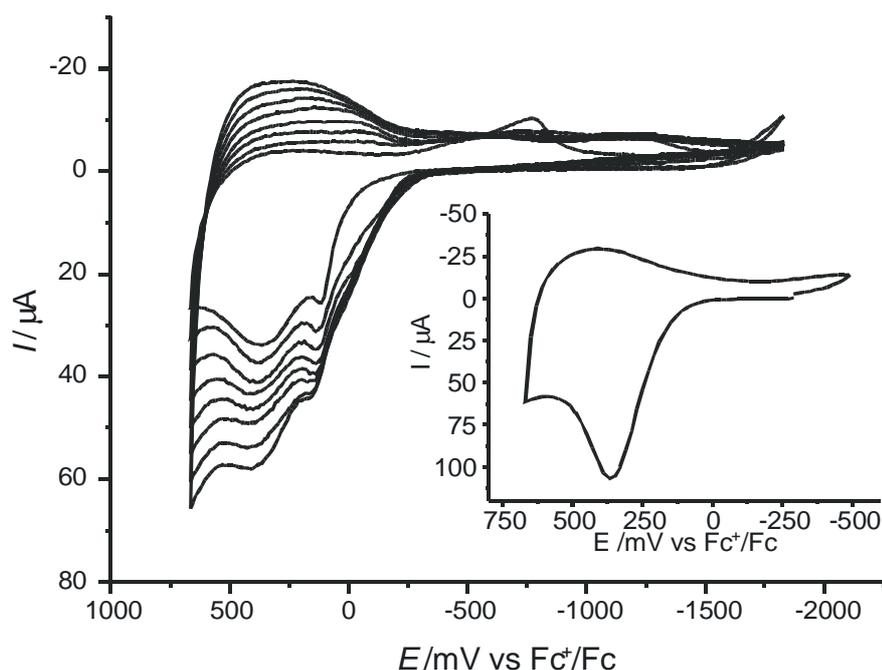


Abbildung 4-7: Elektropolymerisation von **bp9**; Vorschubgeschwindigkeit 250 mV/s; inset: Cyclovoltammogramm des Films (Vorschubgeschwindigkeit 25 mV/s).

Das Cyclovoltammogramm von poly-**bp9** weist analog zu poly-**bp8** einen Oxidationspeak und ein anschließendes Plateau auf. Das Peakpotential ist vergleichsweise zu etwas niedrigerem Potential verschoben. Dies könnte an der höheren Packungsdichte²¹³ oder wegen

²¹² R. H. Wopschall, I. Shain, *Anal. Chem.* **1967**, *39*, 1514-1527.

²¹³ a) P. F. van Hutten, J. Wildemann, A. Meetsma, G. Hadziioannou, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5910-5918.

eines kleineren Winkels zwischen den Pyrrolen²¹⁴ an der verstärkten Konjugation im Polymer liegen.

Auch Monomer **bp10** kann sehr gut polymerisiert werden. Wie in Abbildung 4-8 zu sehen, wächst neben den Peakströmen der Monomerverbindung eine zusätzliche Oxidationswelle bei niedrigem Oxidationspotential (-100 mV vs. Fc^+/Fc) an, die auf die Entstehung von leichter oxidierbaren Oligomeren zurückzuführen ist. Das Filmwachstum setzt sich auch nach höheren Zyklenzahlen fort.

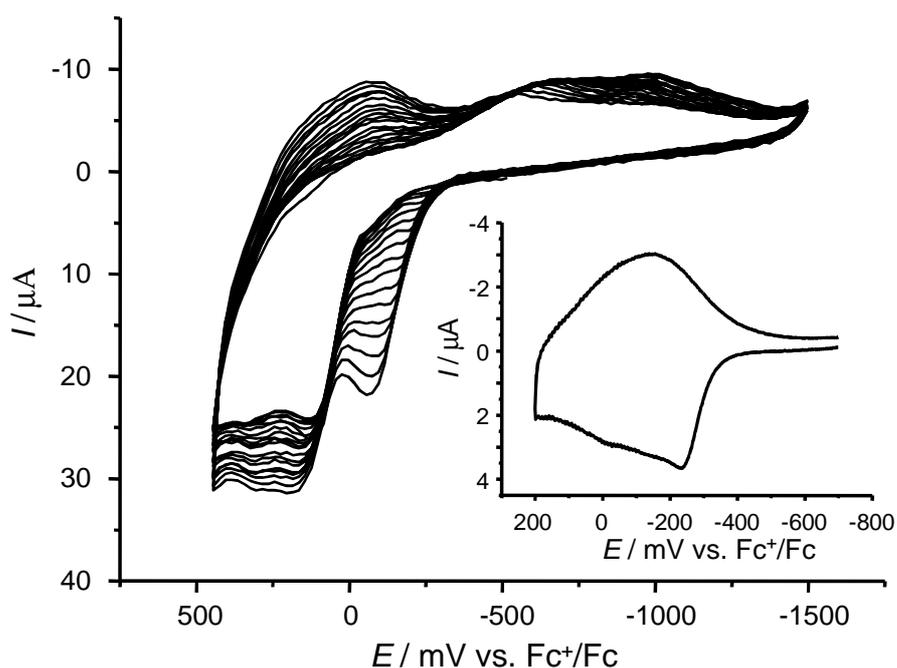


Abbildung 4-8: Elektropolymerisation von **bp10**; Vorschubgeschwindigkeit 250 mV/s; inset: Cyclovoltammogramm des Films (Vorschubgeschwindigkeit 25 mV/s).

Im Cyclovoltammogramm des Films in monomerfreier Lösung erkennt man neben einem Peak bei ca. -250 mV vs. Fc^+/Fc ein ausgeprägtes Plateau für positiveres Potential. Das Laden bzw. Entladen des Polymerfilms verläuft reversibel, wie das Multisweep-Experiment zeigt. Eine Auftragung der Peakströme gegen die Vorschubgeschwindigkeit ergibt einen linearen Zusammenhang (siehe Abbildung 4-9). Das außergewöhnlich niedrige Dotierungspotential macht **bp10** zu einem interessanten Monomer für leitende Polymere.

Monomer **bp11** ist nicht polymerisierbar. Eine Referenzierung gegen eine bekannte Menge an Ferrocen zeigt, dass es sich bei der Oxidation von **bp11** (Abbildung 4-10) um eine Zwei-Elektronen-Übertragung handelt. Die Peakpotentialseparation beträgt 88 mV. Dies deutet auf

b) F. Garnier, A. Yassar, R. Hajlaoui, G. Horowitz, F. Deloffre, B. Servet, S. Ries, P. Alnot, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8716-8721.

²¹⁴ G. B. Street, *Handbook of Conducting Polymers*, Skotheim (Hrsg.), Dekker, New York, **1985**.

eine schwache Kopplung der oxidierten Pyrrole hin. Das Anthracen wirkt dabei als Spacer zwischen den Redoxzentren²¹⁵.

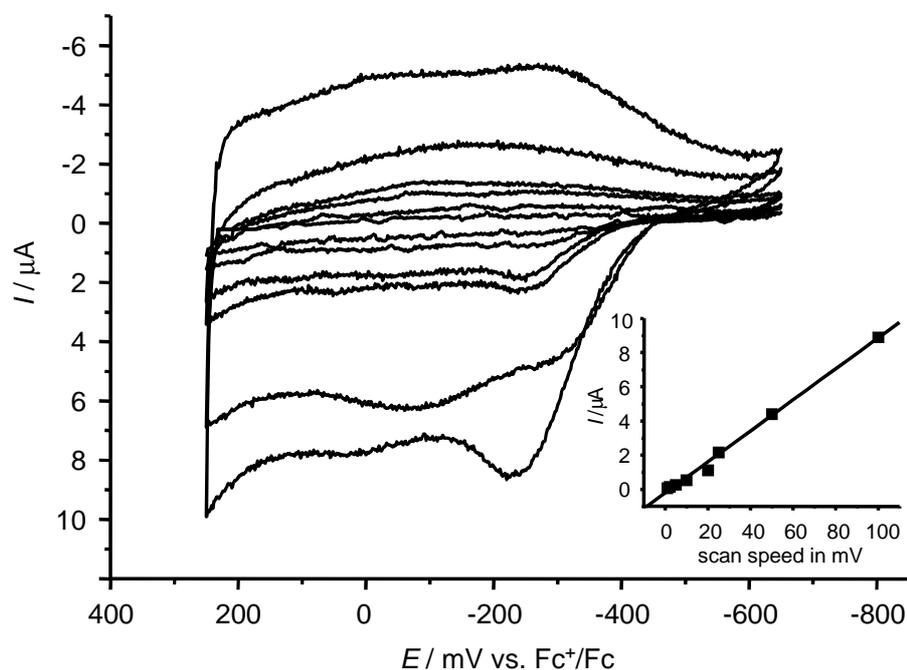


Abbildung 4-9: Cyclovoltammogramme von poly-**bp10** bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten; inset: Auftragung des anodischen Peakstroms gegen die Vorschubgeschwindigkeit.

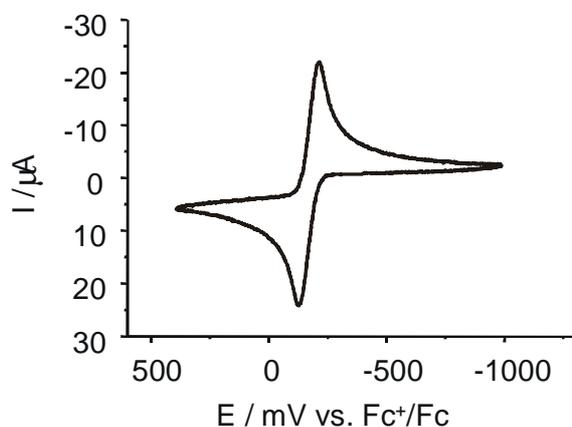


Abbildung 4-10: Cyclovoltammogramm von **bp11** in CH_2Cl_2 , 0.1 M TBAHFP; Vorschubgeschwindigkeit 250 mV/s.

²¹⁵ V. M. Domingo, C. Alemán, E. Brillas, L. Juliá, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 4058-4061.

Welche Faktoren bestimmen die Oligomerisierungsneigung der zweifach oxidierten Bispyrrole? Um diese Frage zu beantworten, werden für vier verschiedene Modellsysteme (siehe Abbildung 4-11) auf semiempirischem Niveau (UHF) mit AM1-Parameterisierung²¹⁶ die Geometrien und ausgehend von diesen die Ladungs- und Spindichteverteilungen sowie die Grenzorbitale berechnet. Die Modellsysteme sind so gewählt, dass sie jeweils repräsentativ für eine Gruppe der Monomere stehen, also von sehr gut polymerisierbar (**bp8**) bis hin zu einem stabilem Dikation (**bp11**).

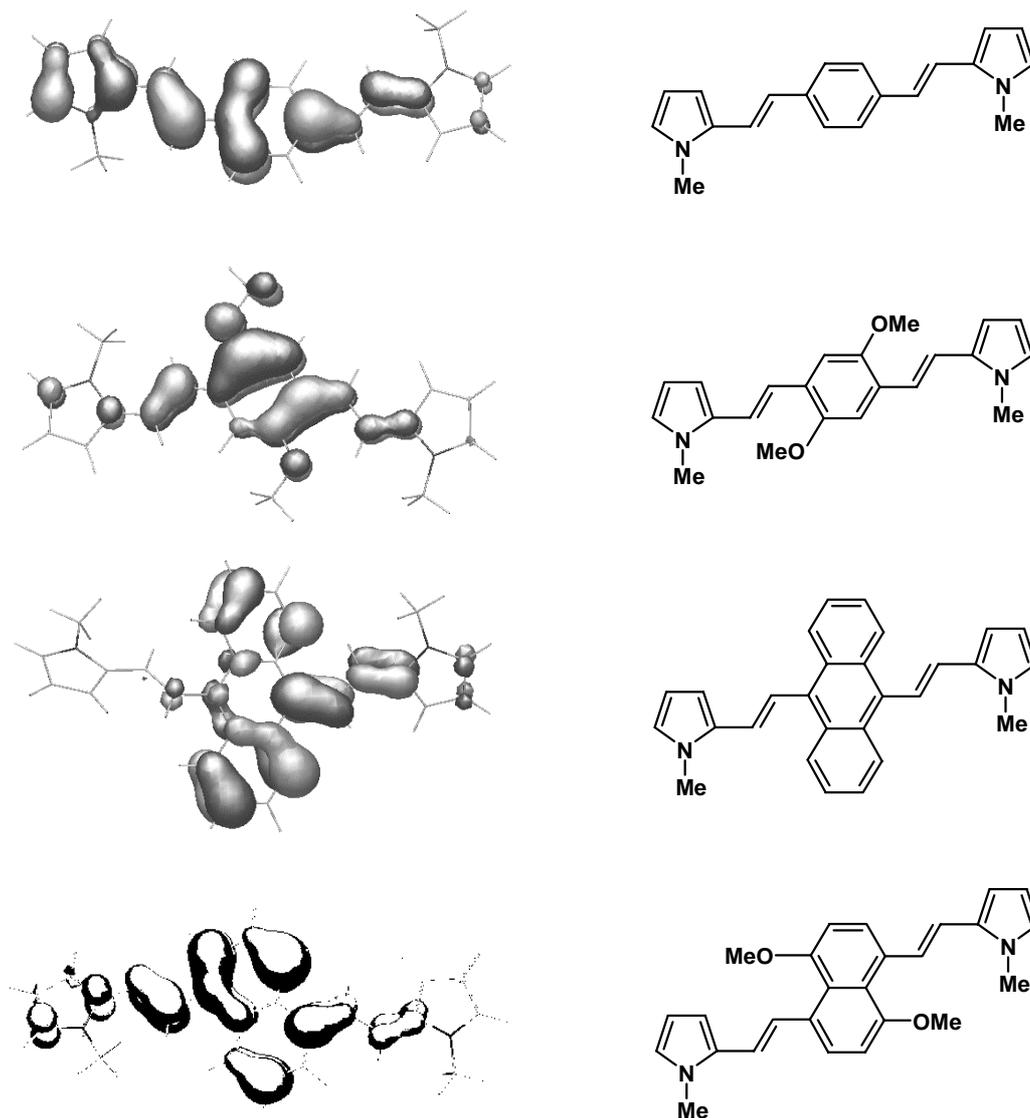
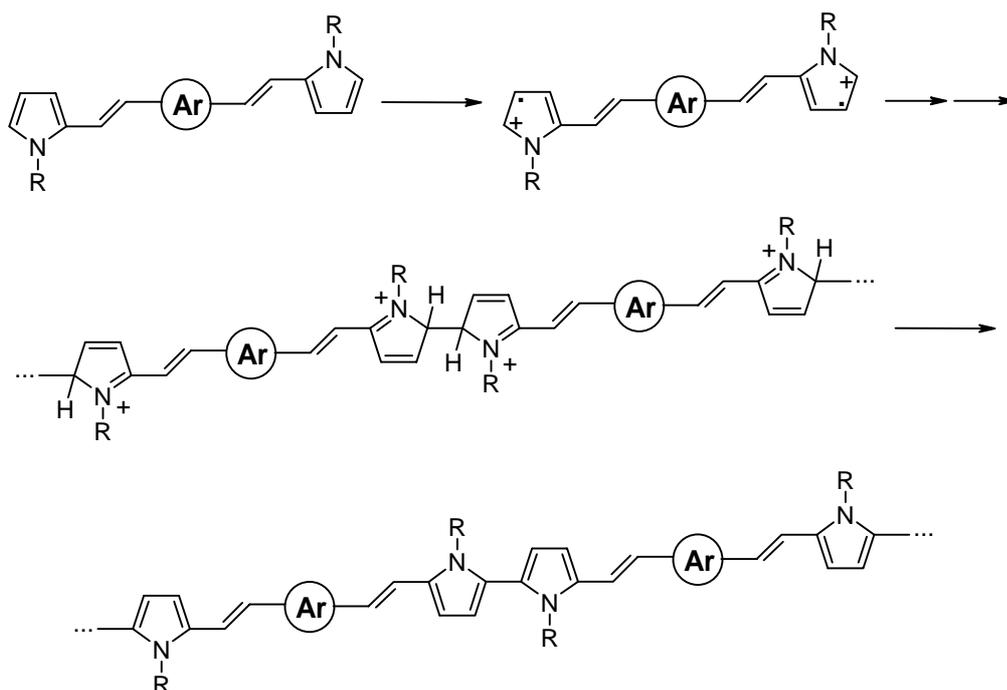


Abbildung 4-11: Grenzorbitale (α -HOMO) von **bp7**²⁺, **bp9**²⁺, **bp10**²⁺ und **bp11**²⁺.

²¹⁶ PM3 liefert oft ungenaue Ergebnisse für stickstoffhaltige Systeme, da Ladungen am Stickstoff zu hoch berechnet werden und die Geometrie am Stickstoff zu pyramidal ist.

Für alle vier Systeme ergeben sich vergleichbare Ladungsverteilungen. Damit scheiden diese als Erklärung für die unterschiedliche Stabilität der Dikationen aus. Das bedeutet, dass im Fall der hier untersuchten Bispyrrolverbindungen Argumente wie Delokalisierung usw. kaum von Bedeutung sind.

Allerdings unterscheiden sich die HOMOs (α) sehr deutlich hinsichtlich der Orbitalkoeffizienten am Kohlenstoff in direkter Nachbarschaft zum Pyrrol-Stickstoff (Abbildung 4-11). Von *Lacroix* wurde gezeigt, dass während der Elektropolymerisation von Pyrrol der Überlapp der entsprechenden Grenzorbitale im Radikalkation bei der Bindungsbildung von Dimeren und Oligomeren eine wichtige Rolle spielt²¹⁷. In Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen nehmen für die Dikationen der Bispyrrole die Orbitalkoeffizienten an C $^{\alpha}$ in der Reihe "Anthracen" < "Alkoxyphenyl" \approx "Alkoxy-naphthyl" < "Phenyl" zu und damit auch ihre Neigung zu dimerisieren. Im Folgenden soll ein Mechanismus der Polymerisierung vorgeschlagen werden (Schema 4-2).



Schema 4-2: Mechanismus der Elektropolymerisation.

Im ersten Schritt wird die monomere Bispyrrolverbindung zum Kation und weiter zum Dikation oxidiert. In Abhängigkeit vom Substitutionsmuster sind die geladenen Spezies stabil oder dimerisieren nach einem Kation/Kation-Mechanismus. In einem Reduktionsschritt werden die Protonen an den α -Kohlenstoffen abgespalten. Die Zugabe von Wasser oder

²¹⁷ J.-C. Lacroix, R.-J. Valente, F. Maurel, P.-C. Lacaze, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1667-1677.

Säurespuren²¹⁸ erleichtert die Reduktion nicht. Dieser Prozess wird nun so lange wiederholt, bis sich je nach Länge und Anzahl der Alkylketten im Monomer die Oligomere an der Elektrode abscheiden oder aber in die Lösung diffundieren. Je länger die Alkylketten sind, umso unregelmäßiger ist wahrscheinlich auch die Polymerstruktur.

In Tabelle 4-1 sind alle Peakpotentiale der Monomere **bp1** bis **bp11** dargestellt.

Tabelle 4-1: Peakpotentiale der Monomere und Polymere (in CH₂Cl₂, 0.1 M TBAF).

Monomer	Vorschubgeschwindigkeit ^b [mV/s]	E^p (Monomer) [mV]	E^p (Film) [mV]
bp1	500	90, 600	310
bp2	500	90, 460	370
bp3	1000	95, 450	420
bp4	250	60, 400	390
bp5	250	150	385
bp6	250	60, 630	390
bp7	500	20, 120(sh), 525	510
bp8	100	170(sh), 370, 670	280
bp9	100	60, 270, 920	370
bp10	100	80, 250	-230
bp11	100	-150 ^a	-

a) Peakpotentialseparation $|E_a - E_p| / 2 = 88$ mV

b) Vorschubgeschwindigkeit für optimales Filmwachstum

4.2.2 Untersuchung der Polymere

Neben der Cyclovoltammetrie in Kapitel 4.2.1 bieten auch UV-Vis/NIR Spektroelektrochemie und Impedanzspektroskopie die Möglichkeit die Polymere zu charakterisieren.

Für alle untersuchten Polymere beeinflussen Polarisationsspannung, Dicke der Filme und der Dotierungsgrad²¹⁹ die Eigenschaften wesentlich. Dementsprechend wird auch der Ladungstransport im Polymer durch die Schichtdicke des Films, die Leitsalzkonzentration,

²¹⁸ a) M. Zhou, J. Heinze, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 8443-8450;

b) M. Zhou, J. Heinze, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 8451-8457.

²¹⁹ a) R. H. J. Schmitz, A. S. Hudson, K. Jüttner, *Synth. Met.* **1999**, *101*, 102-103;

b) K. Jüttner, R. H. J. Schmitz, A. S. Hudson, *Synth. Met.* **1999**, *101*, 579-580.

das Polarisationspotential und die Porosität²²⁰ der Polymerfilme bestimmt²²¹. Die Schichtdicke d des Polymerfilms lässt sich mittels Gleichung 4-1 und 4-2 abschätzen, wenn die im Polymer aufgenommene maximale Ladung q_{redox} , das molekulare Volumen des Monomers V und der Radius der Elektrode bekannt sind²²².

$$q_{redox} = z \cdot e \cdot N \quad \text{Gleichung 4-1}$$

$$d = q_{redox} V / (z \cdot r \cdot F) \quad \text{Gleichung 4-2}$$

Die im Folgenden untersuchten Polymerfilme weisen Schichtdicken von 0.04 bis 0.12 μm auf. Mittels UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie kann die Entwicklung der Bandstruktur im Verlauf zunehmender Dotierung verfolgt werden (Abbildung 4-12)²²³. Wird aus dem HOMO eines Polypyrrols ein Elektron entfernt, resultiert ein Radikalkation mit zwei erlaubten Übergängen im sichtbaren bzw. infraroten Bereich des Spektrums. Das an eine geometrische Verzerrung des Polymers gebundene Kation wird als Polaron bezeichnet. Für eine gerade Anzahl an Monomeren ergeben sich für Polypyrrol die Übergänge vom einfach besetzten Orbital b_g in das niedrigste unbesetzte Orbital a_u ($a_u \leftarrow b_g$) und vom höchsten doppelt besetzten Orbital a_u in das einfach besetzte Orbital b_g ($b_g \leftarrow a_u$). Der Übergang vom einfach besetzten Orbital in das LUMO+1 ist symmetrieverboten. Im Bipolaron-Zustand, dem das Dikation in monomeren Systemen entspricht, ist nur noch ein Übergang zu beobachten, nämlich vom höchsten doppelt besetzten Orbital a_u in das niedrigste unbesetzte Orbital b_g .

²²⁰ a) K. Roßberg, G. Paasch, L. Dunsch, S. Ludwig, *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *443*, 49-62;

b) C. Ehrenbeck, K. Jüttner, S. Ludwig, G. Paasch, *Electrochim. Acta* **1998**, *43*, 2781-2789.

²²¹ K. Jüttner, R. H. J. Schmitz, A. Hudson, *Electrochim. Acta* **1999**, *44*, 4177-4187.

²²² Berechnung nach: A. Thyssen, A. Borgerding, J. W. Schultze, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1987**, *8*, 143-157; Radius der Elektrode: 1.4 mm; die molekulare Volumina stammen aus semiempirischen Rechnungen (ein typischer Wert ist 360 \AA^3); die aufgenommenen Ladungen sind den entsprechenden Cyclovoltammogrammen entnommen.

²²³ a) J. A. E. H. van Haare, E. E. Havinga, J. L. J. van Dongen, R. A. J. Janssen, J. Cornil, J.-L. Brédas, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1509-1522;

b) J. L. Brédas, G. B. Street, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 309-315.

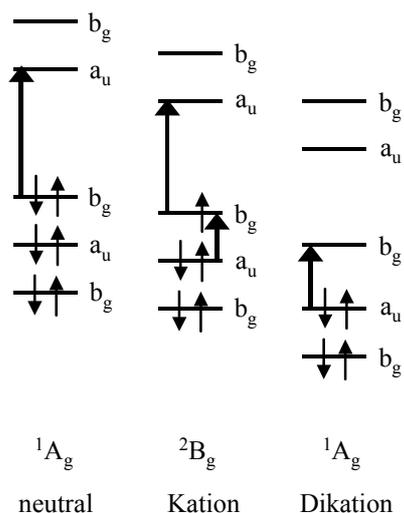


Abbildung 4-12: Schematische Darstellung der Grenzorbitale und der dipolerlaubten Übergänge.

In Abbildung 4-13 ist die UV/Vis-Spektroelektrochemie von poly-**bp1** dargestellt. Im Verlauf der Dotierung nimmt die Absorption des neutralen Polymers ab und neue Banden bei ca. 600 und 1100 nm werden erkennbar. Gemäß des oben dargestellten Polaronenmodells können die Absorptionen den oben dargestellten Übergängen zugeordnet werden. Allerdings kann nicht geklärt werden, welchen Beitrag die zusätzlichen Alkoxyphenylgruppen zu den optischen Übergängen liefern.

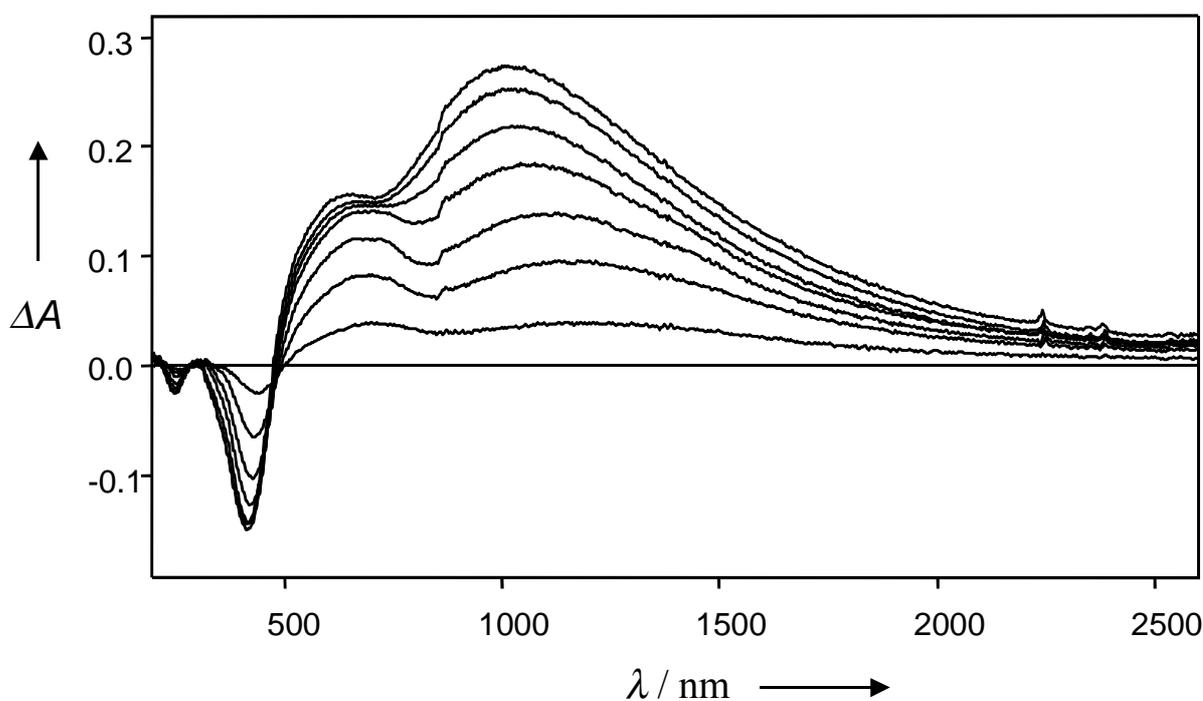


Abbildung 4-13: UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie von poly-**bp1** in CH_2Cl_2 , 0.1 M TBAHFP.

Poly-**bp8** weist im oxidierten Zustand ähnliche Spektren wie poly-**bp1** auf. Der langwelligere Übergang ist im Vergleich intensitätsschwächer.

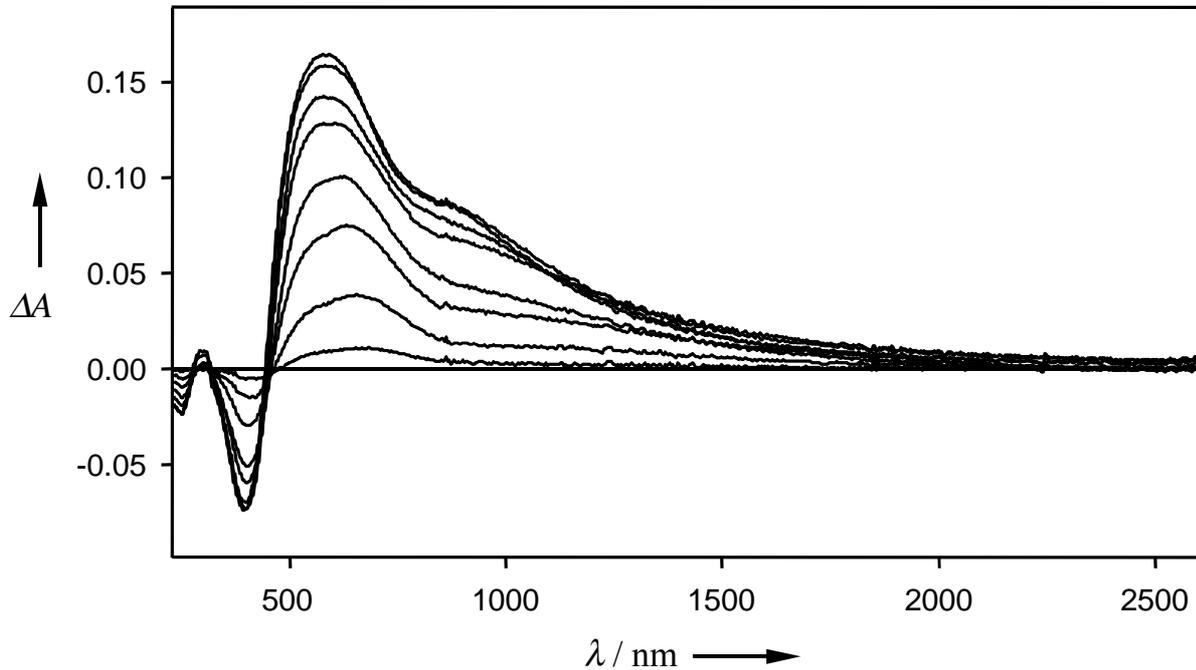


Abbildung 4-14: UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie von poly-**bp8** in CH_2Cl_2 , 0.1 M TBAHFP.

Die verschiedenen Polymere erweisen sich gegenüber Ladungs- und Entladungszyklen als unterschiedlich stabil. Poly-**bp9** zeigt die höchste Stabilität. In einem typischen Experiment schaltet man das Potential vom undotierten Zustand (-0.2 V vs. Fc^+/Fc) innerhalb einer Sekunde in den dotierten Zustand (90% dotiert) und hält jeweils das entsprechende Potential für eine Sekunde konstant.

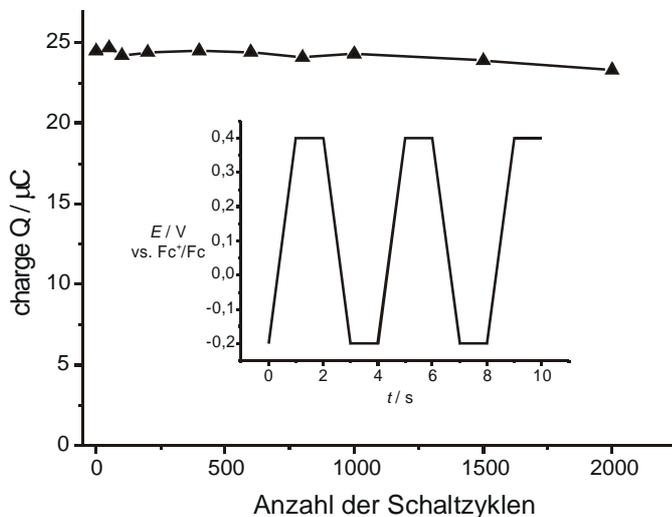


Abbildung 4-15: Stabilität des Polymers aus **bp9**.

Die im Polymer aufgenommene Ladung kann dann gegen die Anzahl der Zyklen aufgetragen werden. Bis zu einer Zyklenzahl von 2000 nimmt die im Polymer gespeicherte Ladung um weniger als fünf Prozent ab (Abbildung 4-15).

Neben den Differenzspektren sind für die Spektroelektrochemie von poly-**bp9** exemplarisch auch die Absolutspektren dargestellt.

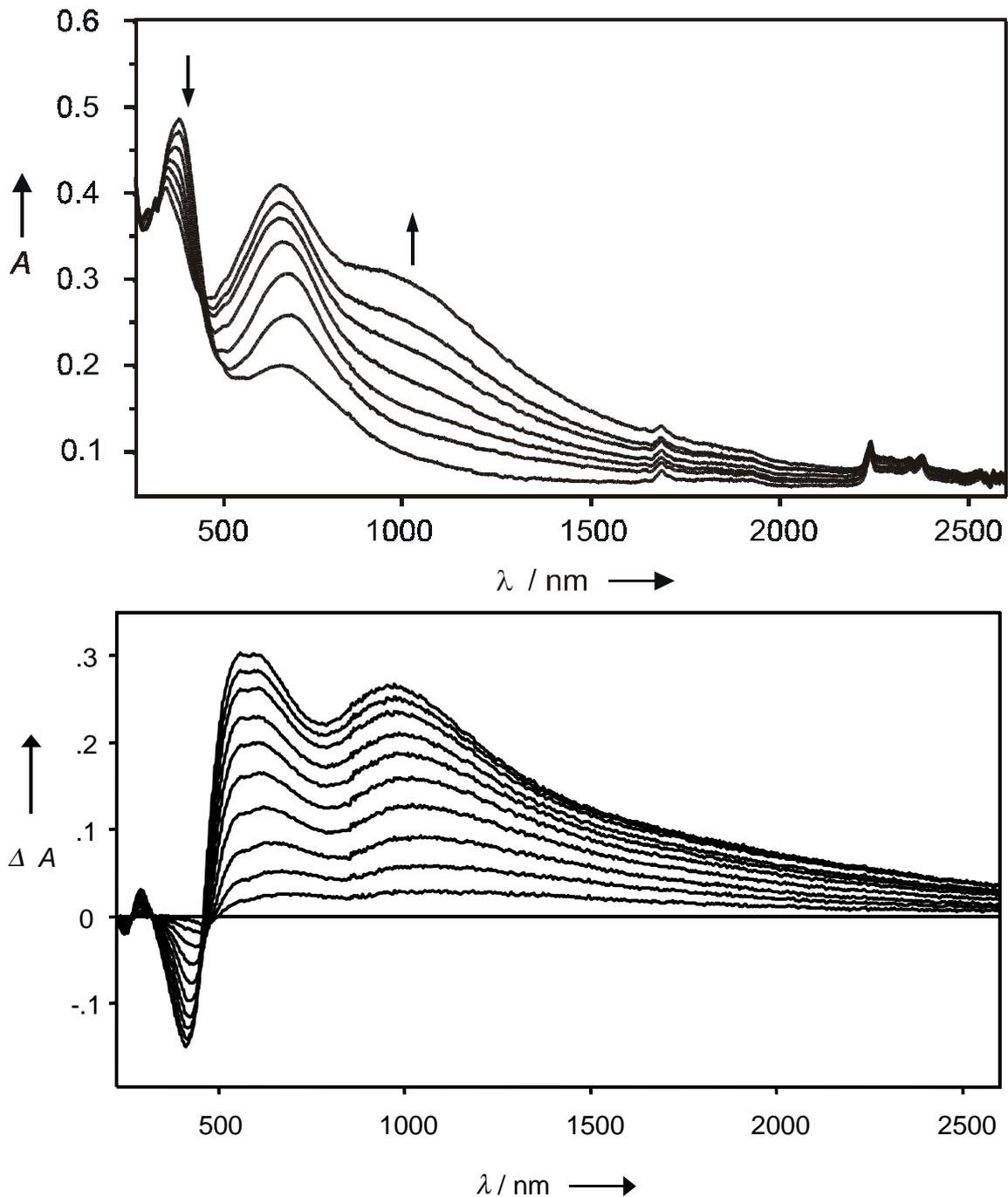


Abbildung 4-16: UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie von poly-**bp10** in CH_2Cl_2 , 0.1 M TBAHFP.

Auch hier scheint das Polaronmodell die Anzahl der Banden richtig wiederzugeben, aber eine Zuordnung ist durch die strukturellen Unterschiede im Vergleich zum Pyrrol schwierig.

Tabelle 4-1: Absorptionsänderungen durch Dotierung der Polymere (der Pfeil bezeichnet die Absorptionen des dotierten Polymers).

Polymer	Absorptionen des Polymers [nm]
Poly- bp1	440, 620 \uparrow , 1050 \uparrow
Poly- bp8	430, 610 \uparrow , 1000 \uparrow
Poly- bp10	430, 670 \uparrow , 980 \uparrow

Poly-**bp10** wird durch Polymerisation bei geringerem Oxidationspotential erhalten. Dies deutet auf eine regelmäßige Abscheidung auf der Elektrode hin. Die Stabilität des erhaltenen Films ist jedoch geringer als für poly-**bp9**. Vor allem für die ersten Zyklen nimmt die im Polymer zu speichernde Ladung stark ab und strebt für höhere Zyklenzahlen einem Plateau zu.

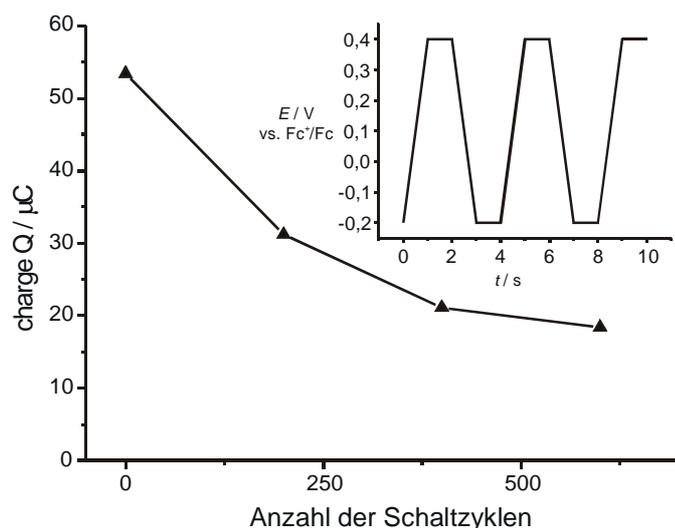


Abbildung 4-17: Stabilitätstest von **bp10**.

Die Impedanzspektroskopie²²⁴ ist eine wichtige Methode zur Untersuchung von Korrosionsprozessen²²⁵, Beschichtungen, Batterien, Elektrokristallisationen, Halbleitern²²⁶ und in der elektroorganischen Synthese. Die Korrelation eines gegebenen elektrochemischen Systems mit geeigneten Ersatzschaltbildern dient der Ermittlung detaillierter Informationen zu den verschiedensten Fragestellungen. Im Gegensatz zur Gleichstromanordnung in der Cyclovoltammetrie wird bei Impedanzmessungen in einem Wechselstromkreis mit gezielten

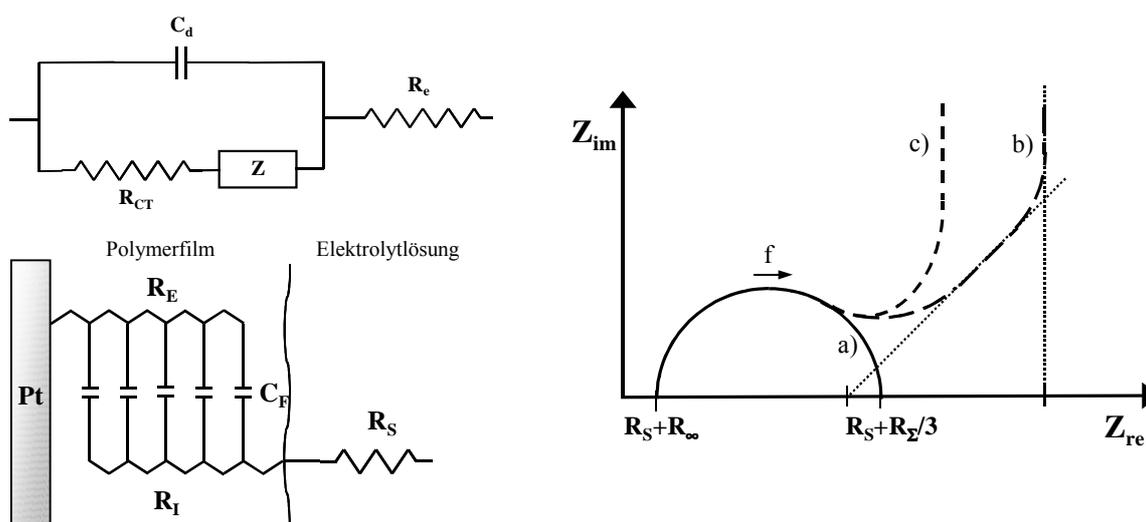
²²⁴ a) C. Gabrielli, *Physical Electrochemistry: Principles, methods, and applications*, I. Rubinstein (Hrsg.), Dekker, New York, **1995**;

b) A. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, Wiley, New York, **2001**.

²²⁵ D. J. Blackwood, *Electrochim. Acta* **2000**, *46*, 563-569.

²²⁶ G. D. Sharma, D. Saxena, M. S. Roy, *Synth. Met.* **2001**, *123*, 189-196.

Veränderungen der Frequenz meist ohne Beeinflussung vorhandener elektrochemischer Gleichgewichte gearbeitet. Wichtige Elemente des Stromkreises sind der Widerstand R , die Kapazität C und die Induktivität L . In der Regel lässt sich eine Cyclovoltammetrieordnung einschließlich eventueller Modifikationen der Arbeitselektrode mit Widerständen und Kapazitäten ausreichend darstellen (Schema 4-3, links).



Schema 4-3: Ersatzschaltbild einer elektrochemischen Zelle mit einer polymermodifizierten Elektrode (oben links) bzw. das „transmission line“-Modell (unten links) und Nyquist-Auftragungen (rechts).

Allerdings ist bis heute eine einheitliche Beschreibung und Interpretation von Impedanzergebnissen nicht gelungen. Bestimmte Ersatzschaltbilder ermöglichen zwar eine hohe Übereinstimmung von gemessenen und simulierten Kurven, allerdings werden manche Elemente der Ersatzschaltbilder bzw. Korrekturterme²²⁷ ohne physikalischer Entsprechung in der Messanordnung verwendet und sind deshalb von eingeschränktem Wert. Erweiterte Ersatzschaltbilder, die als „transmission line model“ von *Albery et al.*²²⁸, *Haas et al.*²²⁹, *Buck*²³⁰ bzw. *Fletcher*²³¹ eingeführt und von *Pickup et al.*²³² weiterentwickelt wurden (siehe Schema 4-3, unten links), sind für die meisten redoxaktiven bzw. leitfähigen Polymere geeignet. Neben dem Elektrolytwiderstand R_S tragen der Ionenleitwiderstand R_I und der

²²⁷ C. Arbizzani, M. Catellani, M. Mastragostino, C. Mingazzini, *Electrochimica Acta* **1995**, *40*, 1871-1876.

²²⁸ a) M. E. G. Lyons, *Electroactive Polymer Electrochemistry, Part 1: Fundamentals*, Plenum Press, New York und London, **1994**, Vol. 1, 443-483, und darin zitierte Literatur;

b) W. J. Albery, A. R. Mount, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1993**, *89*, 327-331.

²²⁹ M. F. Mathias, O. Haas, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 3174-3182.

²³⁰ R. P. Buck, *J. Electroanal. Chem.* **1986**, *210*, 1-19.

²³¹ S. Fletcher, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1993**, *89*, 311-320.

²³² a) C. G. Cameron, P. G. Pickup, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7710-7711;

b) X. Ren, P. G. Pickup, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1993**, *89*, 321-326;

c) X. Ren, P. G. Pickup, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 3941-3943;

d) P. G. Pickup, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1990**, *86*, 3631-3636.

elektronische Widerstand R_E zum Gesamtschaltbild bei. Vervollständigt wird dieses „Zwei-Transmissionslinienmodell“²³³ durch parallel geschaltete kapazitive Elemente C_F .

Für leitfähige Polymere im dotierten Zustand können in Abhängigkeit vom Frequenzbereich verschiedene Situationen unterschieden werden (siehe Schema 4-3, rechts). Bei hohen Frequenzen dominieren die Eigenschaften des Elektrolyten, während für mittlere Frequenzen die Impedanz durch Prozesse zwischen Elektrode und Elektrolyt bestimmt wird. Der entsprechende Relaxationseffekt drückt sich in einem Halbkreis aus, dessen Schnittpunkte mit der realen Achse den Elektrolyt- und den Ladungstransferwiderstand angeben. Für niedrige Frequenzen wird die Impedanz durch die Diffusion der Gegenionen in das Polymer kontrolliert. Es resultiert eine Gerade, die im Idealfall mit der realen Achse einen Winkel von 45° einschließt (Warburg-Impedanz, Kurve b) in Schema 4-3). Daraus ergeben sich die Parameter des Massentransports des Dotierungsprozesses. Schließlich erhält man für sehr kleine Frequenzen eine Gerade senkrecht zur realen Achse, und im Idealfall entspricht die Dicke der Diffusionsschicht der des Polymers. Es liegt damit eine reine Kapazität vor²³⁴. Je nach Leitfähigkeit des Polymers, des Elektrolyten und weiterer Parameter, die im Folgenden beschrieben werden, können die Fälle a), b) oder c) auftreten.

Stellvertretend sollen die Ergebnisse für die Dotierung von poly-**bp8** dargestellt werden. Die Auswertung²³⁵ erfolgt auf der Basis des „Zwei-Transmissionslinienmodells“.

Im nicht-dotierten Zustand wirkt das Polymer auf der Elektrode wie eine Passivierung. Erkennbar wird dies an dem Halbkreis (siehe Abbildung 4-18, inset), den die Frequenzdispersion für ein Potential von -0.1 V vs. Fc^+/Fc beschreibt. Mit zunehmender Dotierung verändert sich dieser Kurvenverlauf. Im dotierten Zustand liegt im hochfrequenten Bereich ein Halbkreis vor, während für mittlere bis kleine Frequenzen eine Kurvenform resultiert, die entweder als eine Gerade interpretiert werden kann, die einen Winkel von 45° mit der Z_{re} -Achse einschließt, oder als zweiter, unvollständiger Halbkreis mit entsprechendem Radius.

²³³ W. J. Albery, A. R. Mount, *J. Electroanal. Chem.* **1991**, 305, 3-18.

²³⁴ C. G. Cameron, P. G. Pickup, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 11773-11779.

²³⁵ Halbkreis-Fits der Meßkurven sind mit dem Programm PowerSine[®] möglich, und die verschiedenen Parameter sind mit dem Programm Boukamp[®] zugänglich.

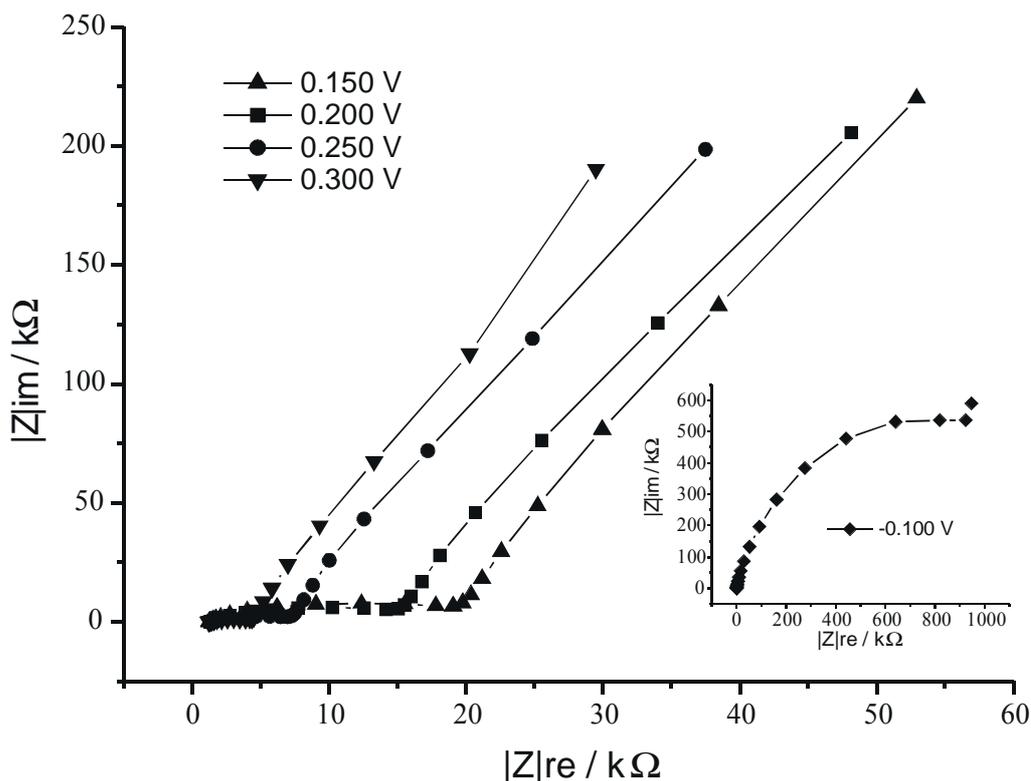


Abbildung 4-18: Impedanzspektren von poly-bp8 (Frequenzbereich 100 kHz - 0.1 Hz).

Mit zunehmender Dotierung verschiebt sich der niedrigfrequente, halbkreisförmige Kurvenast zu kleineren Widerständen, es erhöht sich also die Leitfähigkeit des Polymers. Ein rein kapazitiver Charakter des dotierten Films im niedrigfrequenten Bereich ist im gewählten Frequenzbereich nicht detektierbar. Die Messkurve entspricht damit der Kurve b) in Schema 4-3 ohne den senkrechten Teil für sehr kleine Frequenzen. Dies kann durch ein „Durchsickern“ von Ladung („charge leakage“) erklärt werden, welches wiederum durch große Poren im Polymerfilm verursacht wird. Wahrscheinlich erschwert die Substitution der Monomerstrukturen mit Alkylketten eine regelmäßige, dichte Anordnung der Polymerketten. Der Elektronentransport innerhalb der Ketten bzw. zwischen den Ketten (beide zusammen werden auch als „thermally activated polaronic hopping processes“ bezeichnet²⁰²) stellt also nicht den alleinigen Anteil an der Frequenzdispersion. Durch im Polymer gebundene Anionen können Polaron- und Bipolaron-Strukturen stabilisiert werden²³⁶. Schon aus der relativ breiten Form und der Asymmetrie des Cyclovoltammogramms des Polymers in monomerfreier Lösung ist ersichtlich, dass die Anionen innerhalb des Films eine hohe Beweglichkeit aufweisen. Dies wird vor allem durch die geringe Größe der Hexafluorosphatanionen

²³⁶ X. Ren, P. G. Pickup, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 5356-5362.

erleichtert. Durch Bindung von Anionen, die die strukturelle Integrität des Polymers kaum beeinträchtigen, wird die Bandstruktur des Polymers stark verändert.

Eine quantitative Auswertung nach dem Zwei-Transmissionslinienmodell, welche sowohl den Widerstand des Elektronentransports R_E , als auch des Ionentransports R_I berücksichtigt, liefert gemäß den Gleichungen 4-3 bis 4-6 die in Tabelle 4-2 angegebenen Werte. Die Herleitung wird in Lit.²³⁷ beschrieben und ergibt sich aus dem Lösen entsprechender Differentialgleichungen. Die Kapazität erhält man durch eine Auftragung des imaginären Widerstands gegen $1/\omega$.

$$R_{high} = R_S + R_\infty \quad \text{Gleichung 4-3}$$

$$R_{low} = R_S + R_\Sigma / 3 \quad \text{Gleichung 4-4}$$

$$\frac{1}{R_\infty} = \frac{1}{R_E} + \frac{1}{R_I} \quad \text{Gleichung 4-5}$$

$$R_\Sigma = R_E + R_I \quad \text{Gleichung 4-6}$$

Der durch ein Doppelpulsexperiment bestimmte unkompenzierte Widerstand R_S wurde für alle Potentiale zu 900 Ω bestimmt. Die Summe der Widerstände R_Σ aus R_E und R_I nimmt mit zunehmendem Dotierungsgrad ab. Der Ionenleitwiderstand nimmt leicht ab, während für den Elektronenleitwiderstand im dotierten Zustand eine Abnahme um den Faktor 1000 gefunden wird.

Tabelle 4-2: Parameter aus der Auswertung der Frequenzdispersion für poly-**bp8** (Abbildung 4-18).

Potential [V]	$R_S + R_\infty$ [Ω]	$R_S + R_\Sigma / 3$ [Ω]	R_S [Ω]	R_Σ [Ω]	R_I [Ω]	R_E [Ω]	C_F [$\mu\text{F cm}^{-2}$]
-0.100	1380	$1.70 \cdot 10^6$	900	$5.10 \cdot 10^6$	480	$5.10 \cdot 10^6$	9.0
0.150	1260	19700	900	56400	360	56100	10
0.200	1340	15300	900	43140	440	42300	11
0.250	1280	7240	900	19020	380	18600	11
0.300	1210	4360	900	10380	310	10000	11
0.400	1170	3160	900	6780	270	6500	10
0.500	1210	1560	900	1980	310	1800	11

²³⁷ W. J. Albery, A. R. Mount, *J. Electroanal. Chem.* **1991**, 305, 3-18.

Die Abnahme der Ionenleitfähigkeit im dotierten Zustand wird nicht dem vermehrten Austausch von Ionen zwischen Polymer und Elektrolytlösung zugeschrieben, da der Ionenleitwiderstand unabhängig von der Leitsalzkonzentration ist, wie durch Messungen bei Leitsalzkonzentrationen bei 0.1 mol l^{-1} , 0.3 mol l^{-1} und 0.5 mol l^{-1} gezeigt werden kann. Die Kapazitäten, die allein auf Faraday'sche Prozesse zurückgeführt werden, stimmen gut mit Literaturwerten überein²²⁶.

4.3 Zusammenfassung

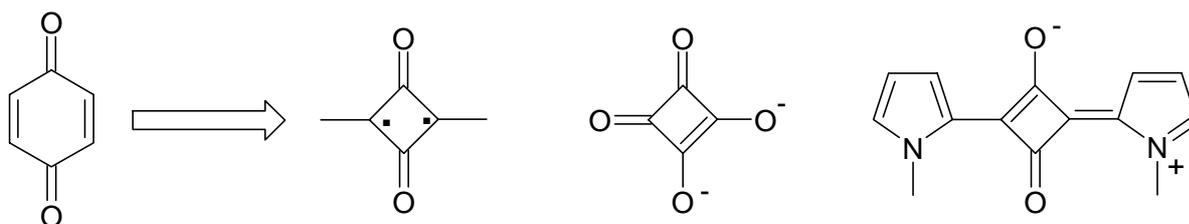
Es konnte gezeigt werden, dass arylverbrückte Bispyrrole potentiodynamisch polymerisiert werden können. Dabei spielt die Länge der vorhandenen Alkylketten eine wichtige Rolle beim Verhalten der Oligomere in Lösung. In Abhängigkeit vom Spacer liegen in den Dikationen vergleichbare Ladungsverteilungen, aber unterschiedliche Orbitalkoeffizienten an den C^α -Atomen der Pyrrole vor. Dies beeinflusst die Stabilität der geladenen Spezies wesentlich und entscheidet ob eine Oligomerisierung bzw. Polymerisierung stattfindet.

Die UV/Vis/NIR-Spektren der dotierten Polymere zeigen zwei Absorptionen und können gemäß dem Polaronenmodell gesehen werden. Die relative Zunahme der Leitfähigkeit kann mittels Impedanzspektroskopie verfolgt werden. Die Leitfähigkeit im dotierten Polymer nimmt um den Faktor 1000 im Vergleich zum undotierten Polymer zu. Eine ausgeprägte „Warburg-Region“ spricht für große Poren im Polymerfilm, die zu einem „Durchsickern“ von Ladungen führt. Die Impedanzergebnisse deuten im Zusammenhang mit der Form der Cyclovoltammogramme auf eine hohe Anionenbeweglichkeit im dotierten Film hin.

5 Squaraine

5.1 Allgemeines

Neben der bereits vorgestellten quinoiden Struktur in Kapitel 3 kann man den zentralen quinoiden Strukturteil gedanklich ‚kontrahieren‘ und man gelangt dadurch vom Sechsring zu den Vierring-Derivaten der Quadratsäure (Schema 5-1). Es resultiert eine chinoide Struktur, die sich allerdings elektronisch vom ursprünglichen Benzochinon unterscheidet, wie schon an verschiedenen *valence bond*-Schreibweisen erkennbar ist. So existieren in der Literatur in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster neben der diradikaloiden Darstellung auch ionische bzw. betainische Formen. Die Squaraine absorbieren in der Regel im langwelligen Bereich des für das menschliche Auge sichtbaren Spektrums.



Schema 5-1: ‚Kontraktion‘ des chinoiden Sechsrings zum Vierring (links), Quadratsäure (Mitte) und Squaraine-Farbstoff.

Erstmalig wurde die Quadratsäure 1959 von *Cohen, Lacher* und *Park* synthetisiert²³⁸.

Die Squaraine sind für eine Reihe von Anwendungen entwickelt worden²³⁹. Neben NIR-Farbstofflasern, Flüssigkristallanzeigen und der Infrarotphotographie werden sie auch als Fluoreszenzfarbstoffe oder als Photochemotherapeutika verwendet.

Neben symmetrischen sind auch unsymmetrische²⁴⁰ Squaraine bekannt. Letztere werden beispielsweise in der nichtlinearen Optik eingesetzt. Einige der Farbstoffe besitzen

²³⁸ S. Cohen, J. R. Lacher, J. D. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 3480-383.

²³⁹ a) J. Fabian, R. Zahradnik, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 693-710;

b) J. Fabian, H. Nakazumi, M. Matsuoka, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1197-1226;

c) K. Y. Law, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 449-486.

²⁴⁰ F. Meyers, C.-T. Chen, S. R. Marder, J.-L. Brédas, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 530-537.

interessante Eigenschaften im angeregten Zustand²⁴¹, wie Photoleitfähigkeit²⁴² oder Ladungstrennung²⁴³.

Squaraine neigen in bestimmten Lösungsmitteln stark zur Aggregation²⁴⁴, wie unter anderem an dimeren Spezies²⁴⁵ mit flexibler Verbindung durch Alkylketten gezeigt werden konnte. Dies wird zur Generierung von Langmuir-Blodgett (LB) Monolagen aus Squaraine-Cholesterol-Aggregaten genutzt²⁴⁶. LB-Filme mit cyaninartigen, elektroaktiven Farbstoffen finden Anwendung in „molecular rectifiers“²⁴⁷. In stickstoffhaltigen Squarainen wird die Quadratsäure hauptsächlich mit Bisalkylanilinen oder Indolderivaten²⁴⁸ verknüpft, seltener mit N-alkylierten Pyrrolderivaten²⁴⁹. Für letztere wurde erkannt, dass sie neben der Photochemie auch eine interessante Redoxchemie aufweisen²⁵⁰, was an einigen Modellsubstanzen im folgenden erläutert werden soll.

In Zusammenarbeit mit A. Ajayaghosh²⁵¹ konnten mehrere Squaraine hinsichtlich ihrer Funktion als Spacer zwischen redoxaktiven Teilstrukturen untersucht werden. Dabei wurde die Synthese in der genannten Arbeitsgruppe in Indien durchgeführt, während elektrochemische und spektroelektrochemische Messungen bzw. Rechnungen auf semiempirischem und Dichte-Funktional-Niveau in Regensburg erfolgten. Bei den Verbindungen handelt es sich sowohl um Monomere²⁵² als auch um Polymere²⁵³.

²⁴¹ H. Meier, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1425-1446.

²⁴² K.-Y. Law, Organic Photoconductive Materials, in: H. S. Nalwa (Hrs.), *Handbook of organic conductive molecules and polymers*, Band 1, Kap. 10, **1997**, Wiley, New York.

²⁴³ C. Cornelissen-Gude, W. Rettig, R. Lapouyade, *J. Phys. Chem.* **1997**, *101*, 9673-9677.

²⁴⁴ F. Würthner, S. Yao, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2054-2057.

²⁴⁵ K. Liang, J. Perlstein, K.-Y. Law, D. G. Whitten, *J. Phys. Chem. B.* **1997**, *101*, 540-546.

²⁴⁶ M. Stanescu, H. Samha, J. Perlstein, D. G. Whitten, *Langmuir* **2000**, *16*, 275-281.

²⁴⁷ a) R. M. Metzger, B. Chen, U. Höpfner, M. V. Lakshmikantham, D. Vuillaume, T. Kawai, X. Wu, H. Tachibana, T. V. Hughes, H. Sakurai, J. W. Baldwin, Ch. Hosch, M. P. Cava, L. Brehmer, G. J. Ashwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10455-10466;

b) A. Aviram, M. A. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *29*, 277-283.

²⁴⁸ a) S. Yagi, Y. Hyodo, S. Matsumoto, N. Takahashi, H. Kono, H. Nakazumi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **2000**, 599-603;

b) A. S. Tatikolov, S. M. B. Costa, *J. Photochem. Photobiol. A* **2001**, *140*, 147-156.

²⁴⁹ D. E. Lynch, U. Geissler, I. R. Peterson, M. Floersheimer, R. Terbrack, L. F. Chi, H. Fuchs, N. J. Calos, B. Wood, C. H. L. Kennard, G. J. Langley, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1997**, 827-832.

²⁵⁰ G. Sauve, P. V. Kamat, K. G. Thomas, K. J. Thomas, S. Das, M. V. George, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 2117-2124.

²⁵¹ Photochemistry Research Unit Regional Research Laboratory, CSIR, Trivandrum, India.

²⁵² C. R. Chenthamarakshan, J. Eldo, A. Ajayaghosh, *Macromolecules* **1999**, *32*, 5846-5851.

²⁵³ a) A. Ajayaghosh, E. Arunkumar, J. Daub, *Angew. Chem.* **2002**, im Druck.

b) J. Eldo, A. Ajayaghosh, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 410-418;

c) A. Ajayaghosh, J. Eldo, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2595-2598;

d) C. R. Chenthamarakshan, J. Eldo, A. Ajayaghosh, *Macromolecules* **1999**, *32*, 251-257;

e) C. R. Chenthamarakshan, A. Ajayaghosh, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1657-1663;

f) C. R. Chenthamarakshan, A. Ajayaghosh, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 1795-1798;

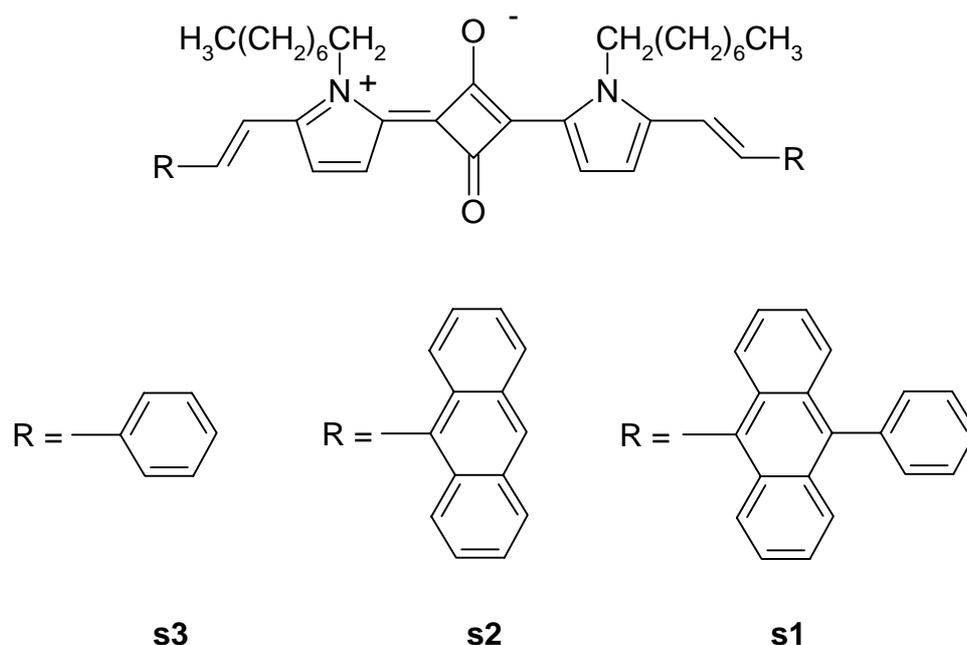
g) A. Ajayaghosh, C. R. Chenthamarakshan, S. Das, M. V. George, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 644-646.

5.2 ‚End-capped‘ Pyrrol-Squaraine

5.2.1 Elektrochemie und UV/Vis/NIR- Spektroelektrochemie

Zu elektrochemischen Eigenschaften existieren in der Literatur relativ wenige Untersuchungen²⁵⁴. Vor allem die unzureichende Stabilität der geladenen Spezies verhinderte eine spektroskopische Charakterisierung. Besonders im Hinblick auf die Kopplung in gemischt-valenten Systemen sollen hier die Eigenschaften und potentiellen Anwendungen in optoelektronischen Fragestellungen vorgestellt werden.

In Schema 5-2 sind die Strukturen der untersuchten Farbstoffe angegeben. Der eigentliche Squaraine-Chromophor wird durch die Quadratsäure und die kondensierten Pyrrole gebildet. Stilbenoide Anknüpfung von Phenyl-, Anthracenyl- und Phenylanthracenylgruppen erweitern das π -System wobei sich die langwelligste Absorption kaum verändert²⁵⁵.



Schema 5-2: Übersicht der end-capped Squaryliumfarbstoffe.

Die Squaraine **s1**, **s2**, **s3** unterscheiden sich hinsichtlich der peripheren Gruppen voneinander. In Abhängigkeit von Phenyl-, Anthracenyl- oder Phenylanthracenylgruppe ergeben sich unterschiedliche Stabilitäten der geladenen Spezies.

²⁵⁴ a) G. Sauve, P. V. Kamat, K. G. Thomas, K. J. Thomas, S. Das, M. V. George, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 2117-2124;

b) L. Tong, P. Bi-Xian, F. Lou-Zhen, L. Yong-Fang, B. Feng-Lian, P. Zheng-Hong, H. Geise, *Dyes Pigm.* **1999**, *42*, 113-116.

²⁵⁵ Absorptionsmaxima in CH_2Cl_2 : 675 nm (**s1**), 670 nm (**s2**), 680 nm (**s3**).

Wie aus Abbildung 5-1 ersichtlich weist **s1** reversible Oxidationen bei 250 mV bzw. 460 mV vs. Fc^+/Fc und eine reversible Reduktion bei -1300 mV auf. In den genannten Prozessen wird jeweils ein Elektron übertragen. Eine zweite, irreversible Reduktion bei -1970 mV kann auf eine Reduktion des Anthracenstrukturteils zurückgeführt werden, da im Cyclovoltammogramm von **s3** dieser Prozess nicht vorhanden ist.

Die Vergleichsverbindungen **s2** und **s3** werden bei 195 mV bzw. 155 mV zum Kation und bei 475 mV bzw. 610 mV zum Dikation oxidiert (Abbildung 5-2 und 5-3). Die Prozesse sind im Gegensatz zu denen von **s1** nicht reversibel. Die Peakpotentialseparationen der zweiten Oxidation von **s2** und **s3** liegen mit 130 mV bzw. 145 mV deutlich über der von **s1** mit 65 mV (alle Werte in Tabelle 5-2).

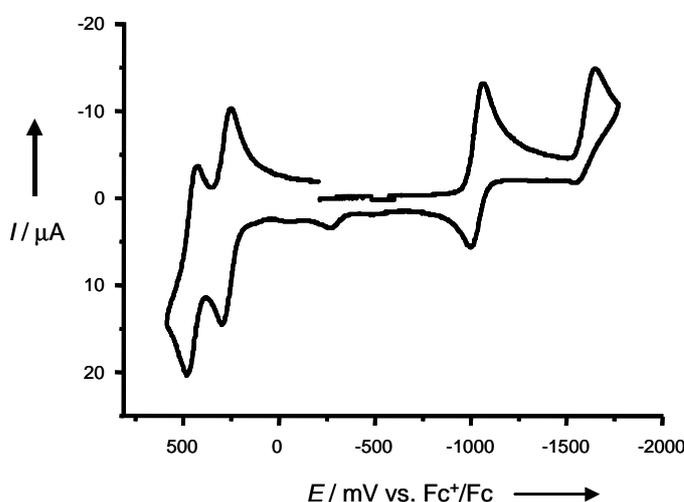


Abbildung 5-1: Cyclovoltammogramm von **s1** in CH_2Cl_2 , 0.1 M TBAHFP, Vorschubgeschwindigkeit $v = 250$ mV/s.

Die Potentiale²⁵⁶ der ersten Oxidation nehmen in der Reihe **s1**>**s2**>**s3** ab. Dagegen nehmen die Potentiale der zweiten Oxidation in der Reihe **s1**<**s2**<**s3** zu. Eine mögliche Erklärung liegt in den Anthracenyl- bzw. Phenylgruppen, welche die Konjugation erhöhen. Dies führt zu einer geringeren Elektronendichte im Zentrum und damit zu höheren Oxidationspotentialen. Aus der einfach positiv geladenen Struktur ein weiteres Elektron zu entfernen wird mit abnehmender „Konjugationslänge“ schwieriger und es ergeben sich damit höhere Oxidationspotentiale.

Ebenso wie **s1** können auch **s2** und **s3** zum Radikalanion reduziert werden. Ähnlich den Oxidationen ist die Reduktion nur für **s1** reversibel. Da dieser Prozess für alle drei

²⁵⁶ Obwohl die Angabe der Potentiale für die irreversiblen Prozesse durch die sehr kleinen Rückpeaks erschwert wird, lassen sich die Potentiale doch zumindest abschätzen.

Verbindungen möglich ist, wird diese Reduktion dem Zentralteil zugeordnet. Durch die erniedrigte „Konjugationslänge“ nimmt das Reduktionspotential in der Reihe $s1 < s2 < s3$ zu.

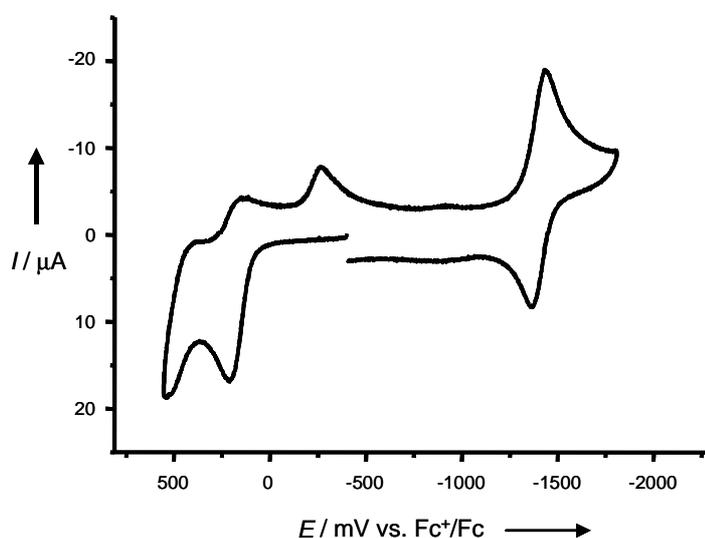


Abbildung 5-2: Cyclovoltammogramm von $s2$ in CH_2Cl_2 , 0.1 M TBAHFP, Vorschubgeschwindigkeit $v = 250$ mV/s.

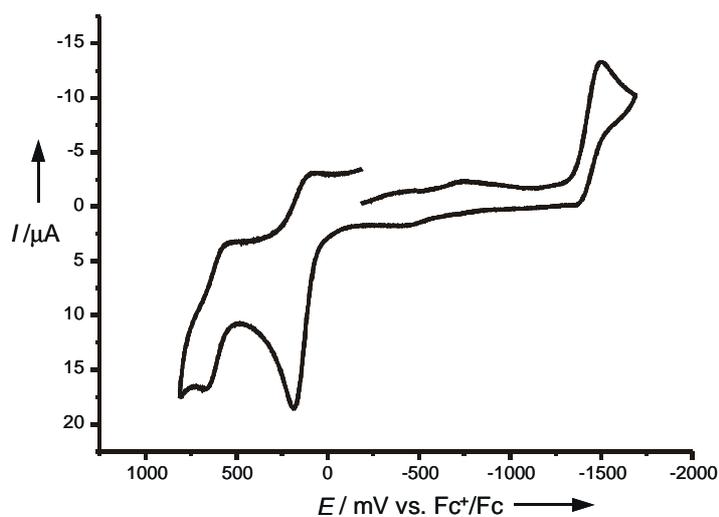


Abbildung 5-3: Cyclovoltammogramm von $s3$ in CH_2Cl_2 , 0.1 M TBAHFP, Vorschubgeschwindigkeit $v = 250$ mV/s.

Aggregationsphänomene, die für Squaraine²⁵⁷ aber auch andere π -Systeme²⁵⁸ bekannt sind, werden hier ausgeschlossen, was durch UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie ersichtlich wird (siehe unten).

²⁵⁷ K. Liang, M. S. Farath, J. Perlstein, K.-Y. Law, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 830-831.

²⁵⁸ a) P. Bäuerle, U. Segelbacher, K.-U. Gaudl, D. Huttenlocher, M. Mehring, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 125-127.

b) J. A. E. H. van Haare, L. Groenendaal, E. E. Havinga, R. A. J. Janssen, E. W. Mejer, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 696-699.

Für **s2** und **s3** sind die elektrochemischen Prozesse nicht mehr reversibel. Zwar zeigt sich im Multisweepexperiment in der Dünnschicht, dass die erste Oxidation stabil ist, jedoch reicht diese Stabilität für die Zeitdauer der Spektroelektrochemie-Messung nicht aus. Wie später noch genauer erklärt wird, kann die Delokalisierung der positiven Ladungen bis zum Anthracen erfolgen, wobei es zur Dimerisierung oder nach Protonentransfer zur Zersetzung des Squaraine-Chromophors kommen kann²⁵⁹. Die Dimerisierung organischer Systeme ist literaturbekannt und kann auch als molekularer Schalter gesehen werden²⁶⁰. Die Thermodynamik einer reversiblen Dimerisierung hängt von den relativen Größen des Energiegewinns aus der C-C-Bindungsknüpfung und dem Energieverlust durch die Reduzierung des konjugierten Systems ab²⁶¹.

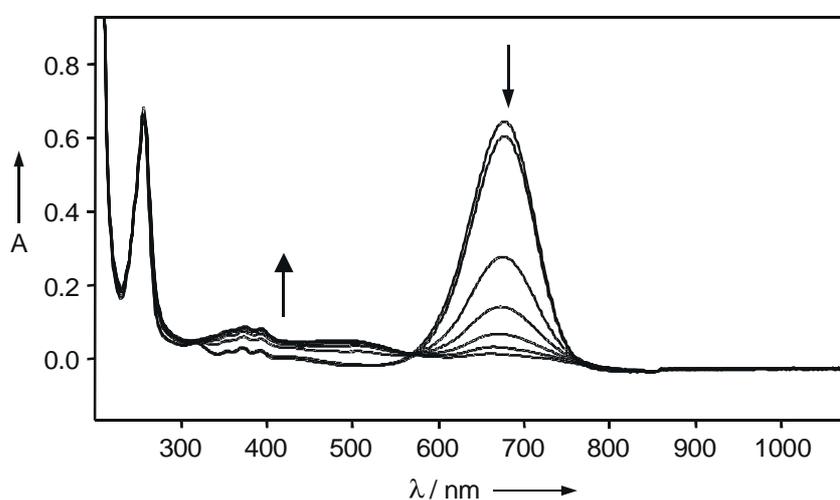


Abbildung 5-4: UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie der Reduktion von **s1** in CH_2Cl_2 , 0.1 M TBAHFP.

Ein Dimerisierungsmechanismus ist hier auszuschließen, da kein zusätzlicher Reduktionspeak im Cyclovoltammogramm erkennbar wird. Auch der Protonentransfer von Arylkationen muss als unwahrscheinlich eingeschätzt werden.

In der UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie werden die geladenen Spezies spektroskopisch vermessen. Für die Reduktion von **s1** ergibt sich eine starke Abnahme der langwelligsten Absorption bei 676 nm, während zwischen 300 nm und 550 nm neue Absorptionen entstehen

²⁵⁹ J. Xue, V. D. Parker, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6564-6566.

²⁶⁰ a) J. Heinze, Ch. Willmann, P. Bäuerle, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2936-2940;

b) R. Rathore, P. Le Magueres, S. V. Lindeman, J. K. Kochi, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 818-821;

c) D. D. Graf, R. G. Duan, J. P. Campbell, L. L. Miller, K. R. Mann, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5888-5899;

d) J. M. Savéant, *Acta. Chem. Scand. Sect. B*, **1983**, *37*, 365-378.

²⁶¹ P. Carsky, *Prog. Phys. Org. Chem.* **1973**, *10*, 327-342.

(Abbildung 5-4). Im längerwelligen Spektralbereich entstehen bis 2000 nm keine neuen Banden (nicht abgebildet). Der isosbestische Punkt bei 573 nm verdeutlicht die Einheitlichkeit der Reduktion. Der Prozess ist völlig reversibel, wie die Restaurierung des Ausgangsspektrums der neutralen Verbindung nach der Reduktion belegt. Da bei der Reduktion ein Elektron übertragen wird und gemäß des UV-Spektrums des Anions die längstwellige Bande nahezu völlig verschwindet, scheint es plausibel, dass der Squaraine-Chromophor selbst reduziert wird.

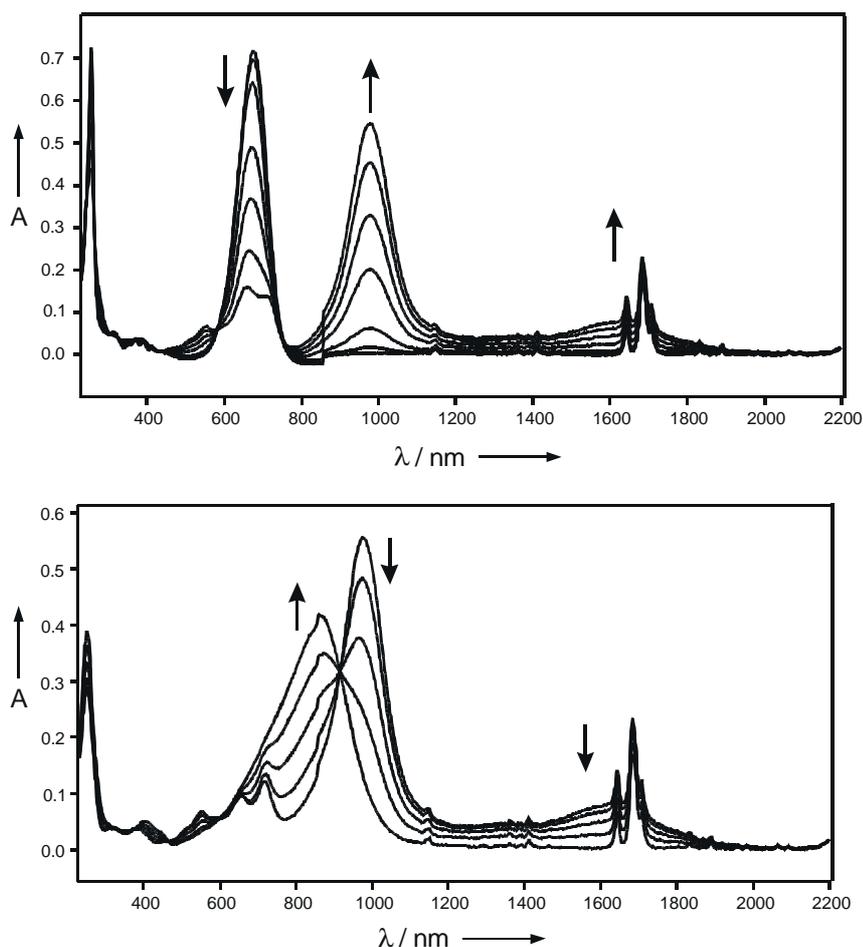


Abbildung 5-5: UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie der ersten (oben) und zweiten (unten) Oxidation von **s1** in CH_2Cl_2 , 0.1 M TBAHFP.

Bei der Oxidation von **s1** zu **s1⁺** verliert die längstwellige Absorption bei 676 nm an Intensität, während bei 978 nm, 548 nm und ca. 1600 nm neue Absorptionen entstehen (Abb. 5-5).

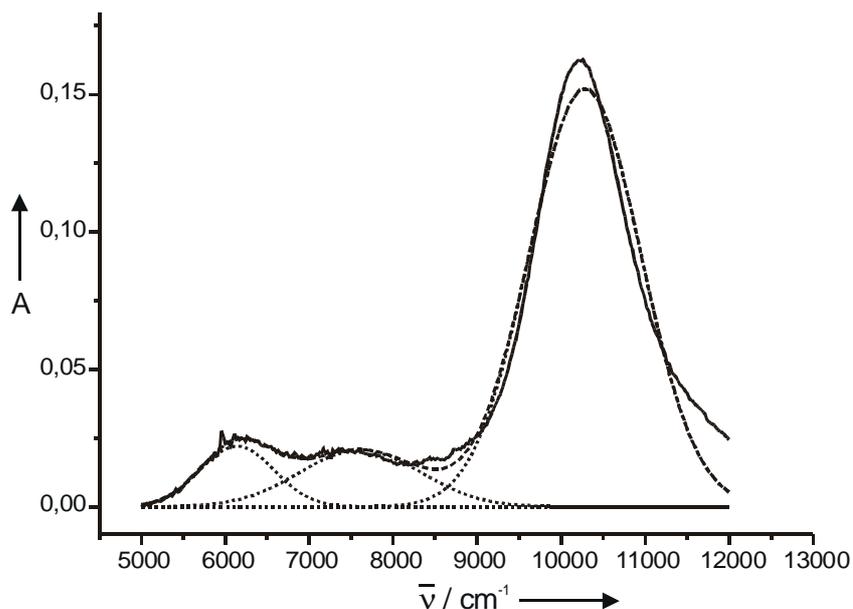


Abbildung 5-5: Plot der Absorption des Radikalkations gegen Wellenzahlen.

Isosbestische Punkte bei 579 nm und 747 nm zeigen die Einheitlichkeit der ersten Oxidation. Oxidiert man $s\mathbf{1}^+$ zu $s\mathbf{1}^{2+}$ so verschiebt sich die Bande bei 985 nm nach 830 nm, und die Absorption bei 548 nm nach 425 nm. Die Einheitlichkeit des Prozesses wird wiederum durch einen isosbestischen Punkt bei 921 nm belegt. Die Absorption bei ca. 1600 nm ist für das Dikation nicht mehr zu beobachten. Die Prozesse sind völlig reversibel, wie die Restaurierung des Ausgangsspektrums der neutralen Verbindung nach der Oxidation zeigt.

Eine Auftragung der Absorption gegen die Wellenlänge erlaubt den best-fit der Banden mittels Gauß-Funktionen. Somit werden drei Übergänge bei $6140 \pm 60 \text{ cm}^{-1}$, $7610 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$ und $10285 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$ mit Halbwertsbreiten von $872 \pm 107 \text{ cm}^{-1}$, $1431 \pm 223 \text{ cm}^{-1}$ und $1323 \pm 14 \text{ cm}^{-1}$ erkennbar.

Eine Aggregation der Radikalkationen – wie oben erwähnt – wird für $s\mathbf{1}$ ausgeschlossen, denn mit der Ausbildung dieser „Pimere“²⁶² ist neben der Absorption des Radikalkations auch das Vorhandensein einer zusätzlichen, blauverschobenen Bande notwendig. Die Intensitäten beider Banden sind stark temperaturabhängig. Bei Raumtemperatur liegen in der Regel monomere und dimere Verbindung nebeneinander vor. Für tiefere Temperaturen sollte das Gleichgewicht zu Gunsten des Dimers verschoben werden. Für $s\mathbf{1}$ wird aber bei ca. 301 K

²⁶² a) J. A. E. H. van Haare, L. Groenendaal, E. E. Havinga, R. A. J. Janssen, E. W. Mejer, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 696-699;
 b) P. Bäuerle, U. Segelbacher, K.-U. Gaudl, D. Huttenlocher, M. Mehring, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 125-127;
 c) E. Ough, Z. Gasyna, M. J. Stillman, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2301-2310;
 d) W. Geuder, S. Hünig, A. Suchy, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 1665-1677;
 e) J. H. Fuhrhop, P. Wasser, D. Riesner, D. Mauzerall, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 7996-8001.

ausschließlich eine Radikalbande gefunden. Wird die Temperatur auf ca. 281 K abgesenkt, ist keine Änderung in den Radikalspektren erkennbar. Die Wahrscheinlichkeit, dass bei den beiden genannten Temperaturen ausschließlich das Dimer vorliegt, ist sehr gering. Da die gut ausgeprägten isosbestischen Punkte neben der Neutralverbindung nur auf eine einzige geladene Spezies hinweisen, werden die entstehenden Banden dem monomeren Radikalkation zugeordnet.

Eine genaue Auswertung der UV/Vis/NIR-Spektren hinsichtlich der längstwelligsten Absorption erfolgt in Kapitel 5.2.3 unter Zuhilfenahme von quantenchemischen Rechnungen.

5.2.2 FT-IR-Spektroelektrochemie

Auch in der FT-IR-Spektroelektrochemie sind zwei Prozesse detektierbar die der Oxidation von **s1** zu **s1⁺** bzw. von **s1⁺** zu **s1²⁺** entsprechen (Abbildung 5-7). Die Prozesse sind völlig reversibel, wie die Restaurierung des Ausgangsspektrums der neutralen Verbindung nach den Oxidationen belegt.

Durch die Oxidation tritt die C=O-Schwingung des neutralen Systems bei höheren Wellenzahlen auf. Zusätzlich werden die Pyrrolschwingungen bei 1520 cm⁻¹ bis 1480 cm⁻¹ zu höheren Energien (1600 cm⁻¹ bis 1520 cm⁻¹) verschoben. Das unsubstituierte Anthracen²⁶³ zeigt Absorptionen von relativ geringer Intensität bei 1418 cm⁻¹, 1341 cm⁻¹ und 1188 cm⁻¹. Diese werden in der FT-IR-Spektroelektrochemie nicht erkennbar.

Wird **s1** zu **s1⁻** reduziert, verschiebt sich die C=O-Schwingung zu niedrigeren Wellenzahlen (**s1⁻**: 1590 cm⁻¹, ohne Abbildung).

²⁶³ D. M. Hudgins, L. J. Allamandola, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 8978-8986.

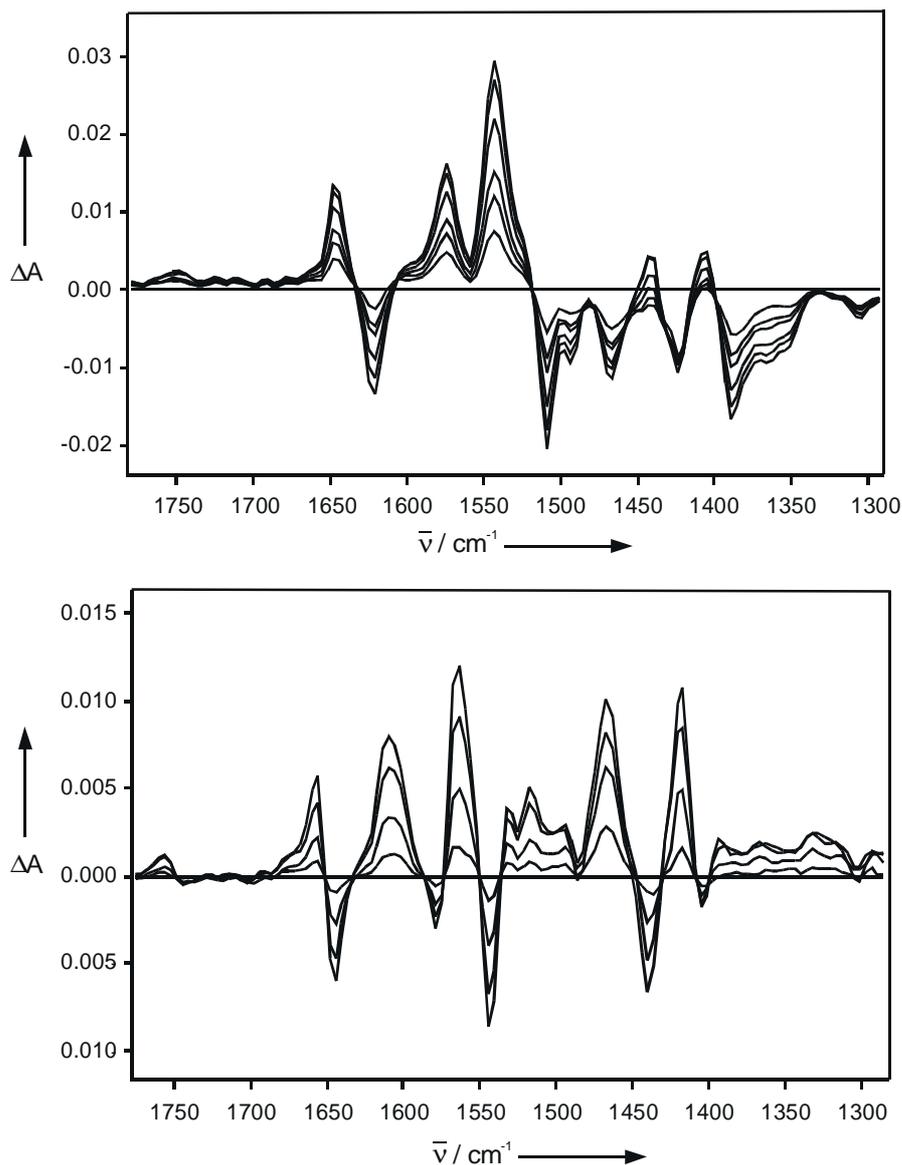
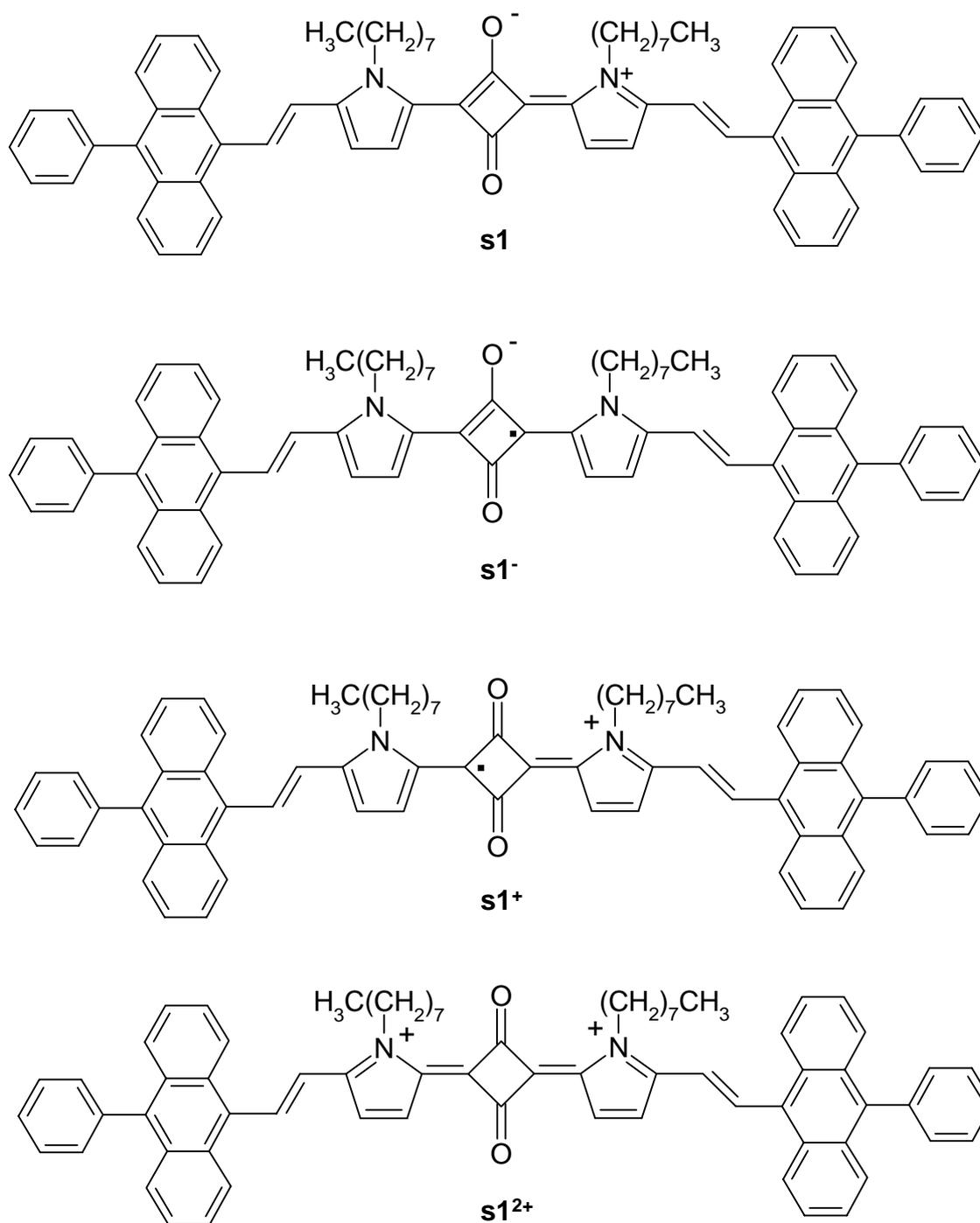


Abbildung 5-7: FT-IR-Spektroelektrochemie der ersten (oben) und zweiten (unten) Oxidation von **s1** in CH_2Cl_2 , 0.1 M TBAHFP (Differenzspektren; Ausgangsspektrum ist das der Neutralverbindung bzw. des Kations).

5.2.3 Berechnungen und Interpretation

In Schema 5-3 sind mögliche VB-Strukturen von **s1** in den unterschiedlichen Redoxstufen dargestellt. Die neutrale Struktur ist sowohl betainisch als auch - wie hier gewählt – mit zwei formalen positiven Ladungen im Vierring formulierbar. Durch die Reduktion wird im Squarainechromophor die Konjugation unterbrochen, womit sich das Absorptionsspektrum des Anions erklären läßt. Für das Kation bzw. Dikation sind mehrere mesomere Formen möglich. Diese können nicht als Interpretationshilfe für die entsprechenden UV-Spektren

herangezogen werden. Allerdings erklärt sich die Verschiebung der C=O-Streckschwingung zu höheren Energien in der FT-IR-Spektroelektrochemie durch die Strukturformeln. Demnach erhöht sich durch die positiven Ladungen an den Pyrrolen der Doppelbindungscharakter der C-O-Bindungen in der Quadratsäurestruktur.



Schema 5-3: VB-Strukturen der neutralen bzw. geladenen Spezies.

Um zusätzliche Informationen über die Struktur und spektroskopische Eigenschaften der neutralen wie auch geladenen Systeme zu gewinnen, wurden quantenchemische Rechnungen semiempirisch mit AM1²⁶⁴- bzw. PM3²⁶⁵-Parameterisierung und mittels Dichtefunktionaltheorie mit dem B3LYP-Funktional unter Verwendung der 6-31G*-Parameterisierung durchgeführt.

Die Qualität der semiempirischen Rechnungen hängt von der Parameterisierung, der jeweiligen Fragestellung und den Systemen ab, die berechnet werden sollen. Hinsichtlich einer Geometrieoptimierung nimmt allgemein der mittlere Fehler in der Reihenfolge MNDO>AM1>PM3 ab²⁶⁶. Eine Limitierung der PM3-Parameterisierung liegt darin, daß sp³-Stickstoffe pyramidal berechnet werden und Ladungen am Stickstoff nicht richtig wiedergegeben werden.

Berechnungen mit DFT liefern sowohl für Geometrien, Ladungsverteilungen und IR- bzw. Ramanspektren sehr gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten. Ladungsverteilungen die durch eine *natural bond orbital* (NBO)²⁶⁷-Analyse erhalten werden, liefern deutlich bessere Werte als die Mulliken-Analyse.

Zur genaueren Untersuchung der Redoxzentren und der Ladungsverteilungen wurden quantenmechanische Rechnungen sowohl auf semiempirischem als auch auf DFT-Niveau durchgeführt. Dabei stellt sich auch hier - wie bei den Hydrochinonsystemen (siehe Kap. 3) - die schon erwähnte Frage der Aussagekraft derartiger Ergebnisse. Diese werden umso besser mit der ‚Realität‘ übereinstimmen, je stärker man die Elektronenkorrelation berücksichtigt²⁶⁸. Andererseits gilt die Anzahl der Schweratome der Systeme als limitierender Faktor hinsichtlich ressourcenintensiver Rechenmethoden wie z. B. ab initio oder DFT. Daher wurde der Berechnung von Eigenschaften des Gesamtmoleküls den semiempirischen Methoden der Vorzug gegeben, auch wenn bei diesen Methoden bekanntermaßen die Elektronenkorrelation nicht oder nur in sehr geringem Umfang berücksichtigt wird. An einem Modellsystem wurden auf DFT-Niveau zusätzlich IR-Spektren und Ladungsverteilungen berechnet.

²⁶⁴ M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902-3908.

²⁶⁵ J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 209-221.

²⁶⁶ MNDO, AM1 und PM3 sind Parameterisierungen des NDDO-Modells (neglect of diatomic differential overlap).

²⁶⁷ NBO Version 3.1, E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold.

²⁶⁸ K. Raghavachari, J. B. Anderson, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12960-12973.

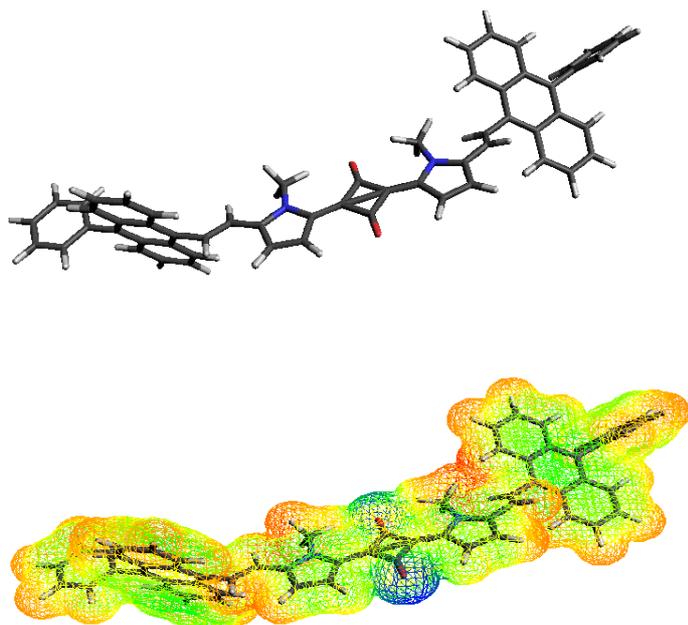
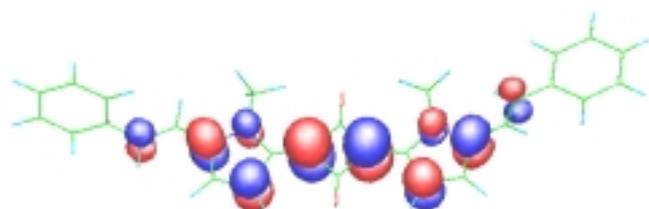


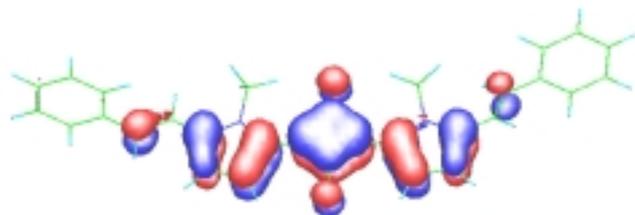
Abbildung 5-8: Geometrie (oben) und relative Ladungsverteilung (unten) von **s1**; eine blaue Färbung zeigt negative und eine rote Färbung positive Partiaalladungen an.

Die Bispyrrolquadratsäure-Struktur liegt im Neutalmolekül planar vor (Abb. 5-8). Zur Ebene der Doppelbindung nimmt diese einen Winkel von 18.1° ein. Das Anthracen schließt mit einem Winkel von 0.2° an und schließlich ergibt sich für den Phenyl-Anthracen-Winkel ein Wert von 75.6° . In der zentralen Struktur ist eine Isomerie zwischen einer cisoiden und einer transoiden Form denkbar. Während bei der cisoiden Form die Pyrrolstickstoffe in die gleiche Richtung zeigen, weisen sie bei der transoiden in entgegengesetzte Richtungen. Der berechnete Energieunterschied zwischen den Konformeren beträgt nur 0.12 kcal (AM1). Aus geometrischen Gründen kann eine kleine Rotationsbarriere angenommen werden. Dabei ist zu allerdings zu beachten, dass durch die starke Delokalisation im Squarain-Chromophor und dem damit verbundenen Doppelbindungscharakter der C-C-Bindung zwischen Quadratsäure und Pyrrol die Drehbarkeit eingeschränkt wird.

Die Darstellung der Ladungsverteilung (Abb. 5-8) zeigt eine erhöhte negative Partiaalladung an den Carbonylsauerstoffen der Quadratsäure bzw. positive Partiaalladung an den Pyrrolstickstoffen.



LUMO (E= -2.3942 eV)



HOMO (E= -7.0568 eV)

Abbildung 5-9: HOMO und LUMO von s3.

Im ungeladenen Zustand lässt sich der niedrigstenergetische Übergang im Sichtbaren mit einem relativ kleinen HOMO-LUMO-Abstand von 4.8 eV erklären (Abbildung 5-9). Durch *configuration interaction* Rechnungen²⁶⁹ lässt sich der Anteil des HOMO-LUMO-Übergang an der langwelligsten Bande zu 90% bestimmen. Für verwandte Squaraine ergibt sich eine Beschränkung des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs auf die C_4O_2 -Struktur²⁷⁰. Diese Lokalisierung des langwelligsten Übergangs ist der Hauptgrund für die geringe Halbwertsbreite dieser Absorptionsbande. Der Squarain-Chromophor zeigt nur ein Dipolübergangsmoment entlang der langen Molekülachse²⁷¹.

²⁶⁹ Ausgehend von der optimierten Neutralstruktur (RHF) wurde ein full CI mit vier besetzten und vier virtuellen Orbitalen durchgeführt.

²⁷⁰ R. W. Bigelow, H. Freund, *J. Chem. Phys.* **1986**, *107*, 159-164.

²⁷¹ K.-Y. Law, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 449-486 und darin zitierte Literatur.

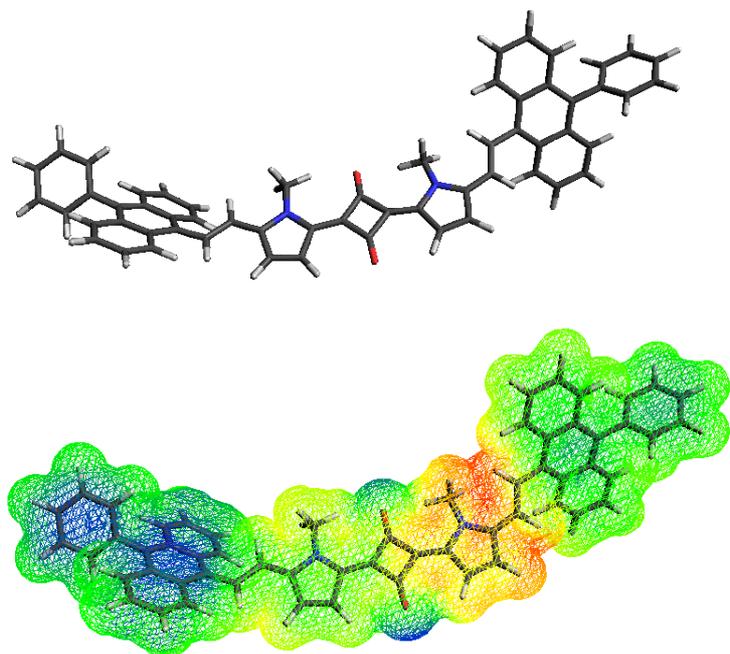


Abbildung 5-10: Geometrie (oben) und relative Ladungsverteilung (unten) von $s1^+$; eine blaue Färbung zeigt negative und eine rote Färbung positive Partialladungen an.

Im Radikalkation nimmt der Squarain-Chromophor zur Ebene der Doppelbindung einen Winkel von 10.0° ein. Der Winkel zum Anthracen bleibt nahezu unverändert (0.3°) während sich der Phenyl-Anthracen-Winkel auf 68.2° verringert. Die Verdrillung im Molekül nimmt also insgesamt ab.

Die Ladungsverteilung im Radikalkation ist unsymmetrisch. Während die eine Vinyl-Pyrrol-Struktur deutlich eine positive Partialladung aufweist, bleibt die zweite nahezu neutral. Damit lässt sich das Vinyl-Pyrrol als eigentliches Redoxzentrum in den Bispyrrolsquarainen ansehen, wobei allerdings auch eine gewisse Delokalisierung zum Anthracen festzustellen ist. Im Radikalkation erfolgt laut CI-Rechnungen²⁷² der langwelligste Übergang vom SOMO(α) zum SOMO+2(α). Dies entspricht formal dem Übergang eines Elektrons von der einen Strukturhälfte in die andere (Abbildung 5-11).

²⁷² Das Radikalkation wurde mit der entsprechenden Spinmultiplizität UHF-optimiert und die Spinmultiplizität durch single-point half-electron CI-Rechnungen ausgehend von dieser Geometrie überprüft. Das Orbitalfenster bestand aus 6 Orbitalen, wobei sich die Referenzdeterminante aus zwei doppelt und zwei einfach besetzten Orbitalen zusammensetzt; die zwei ungepaarten Elektronen wurden auf die zwei höchstliegenden Orbitale verteilt (keyword: open(2,2)). Energetisch ähnliche Orbitale wurden nicht getrennt.

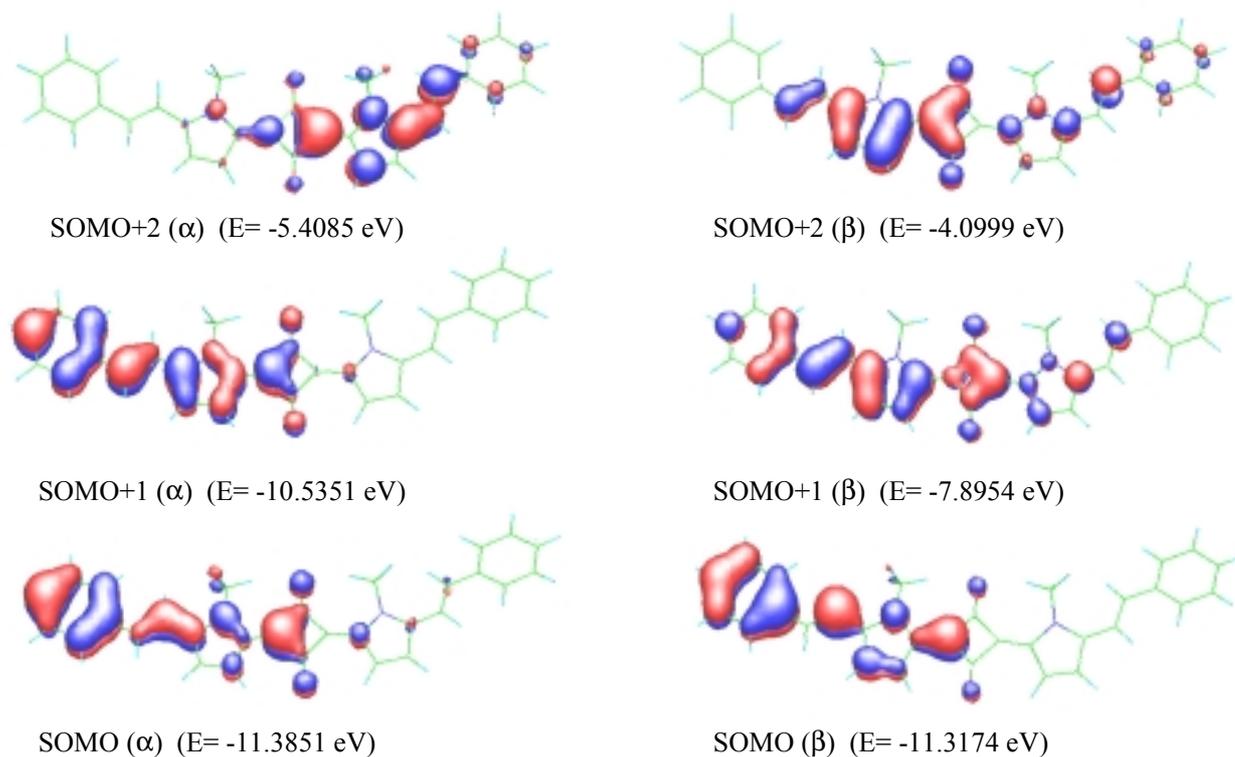


Abbildung 5-11: Orbitale in $s3^+$.

Im Dikation (Abbildung 5-12) nimmt der Squarainechromophor zur Ebene der Doppelbindung einen Winkel von 8.2° ein. Der Winkel zum Anthracen nimmt etwas auf 2.3° zu, während sich der Phenyl-Anthracen-Winkel auf 66.4° verringert. Vom neutralen bis zum Dikation erfolgt also eine Planarisierung des Systems.

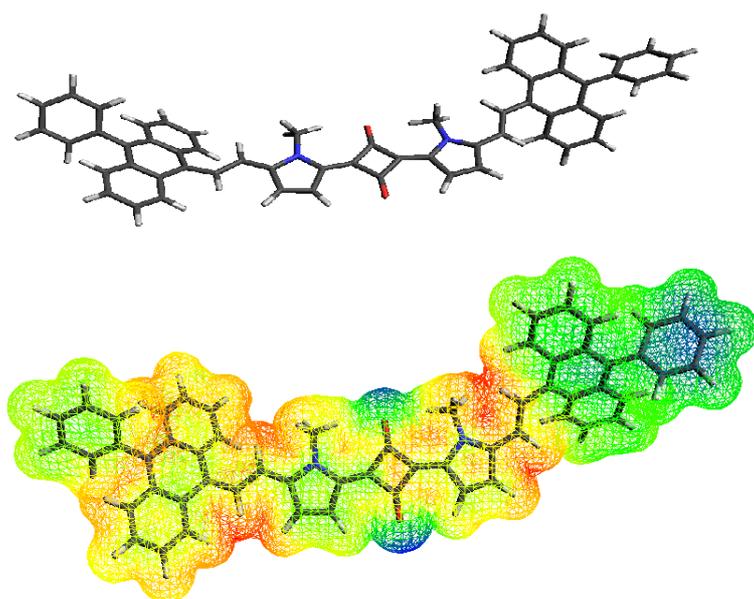


Abbildung 5-12: Geometrie (oben) und Ladungsverteilung (unten) von $s1^{2+}$; eine blaue Färbung zeigt negative und eine rote Färbung positive Partialladungen an.

Die Ladungsverteilung im Dikation (Abbildung 5-12) ist bezüglich der Vinylpyrrole wieder symmetrisch. Allerdings wird auch deutlich, dass selbst kleine strukturelle Unterschiede in den Geometrien die Ladungsverteilungen stark beeinflussen können. So erkennt man im linken Strukturteil, dass die positive Ladung am Pyrrol bis zum Anthracen delokalisiert ist.

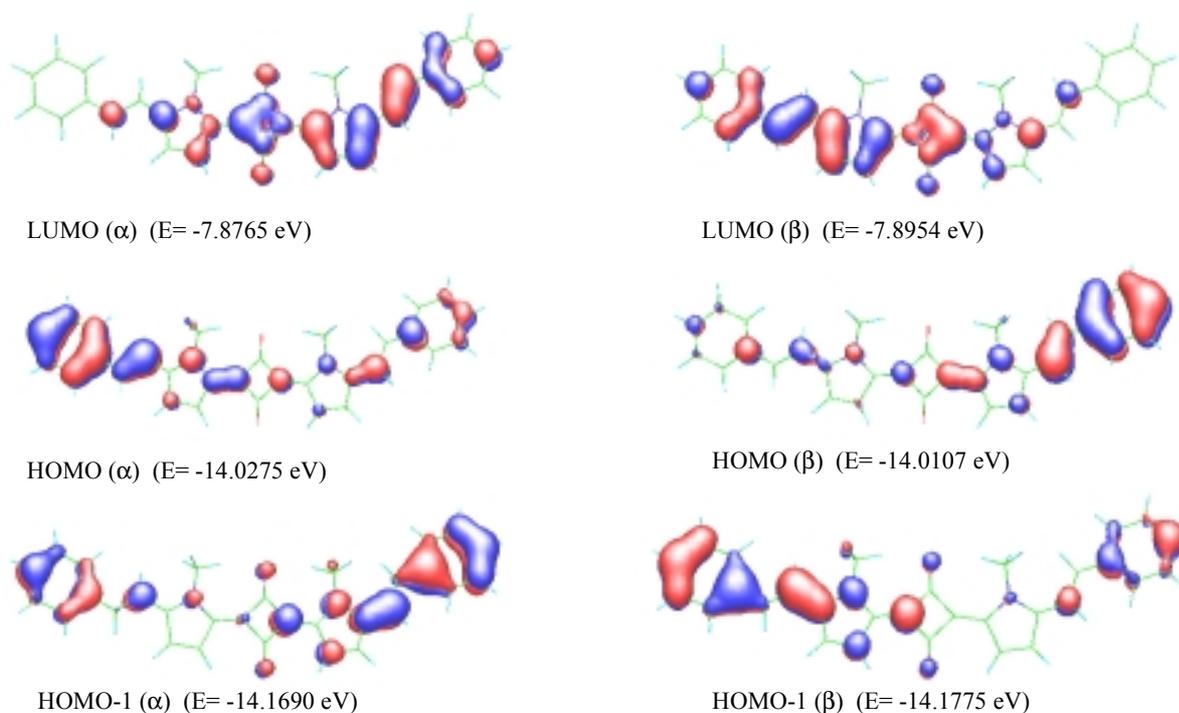


Abbildung 5-13: Orbitale in $s3^{2+}$.

Im Dikation dominiert der HOMO(α)-LUMO(α)-Übergang die Radikalbande²⁷³.

Betrachtet man die Ergebnisse aus der Cyclovoltammetrie, der UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie und den Berechnungen, so lassen sich die folgenden Schlüsse ziehen. Das Vinylpyrrol ist das eigentliche Redoxzentrum in den untersuchten Farbstoffen. Laut der Cyclovoltammetrie ist die Kopplung zwischen diesen - qualitativ gesehen - groß. In der Spektroelektrochemie findet man für die Radikalabsorptionen mit 978 nm für das Kation und 830 nm für das Dikation unterschiedliche Werte. Dies deutet auf einen delokalisierten Zustand im Radikalkation hin, da sich für Klasse II-Systeme²⁷⁴ die Radikalabsorption nicht ändern darf. Die langwelligste Absorption des Kations setzt sich aus zwei Absorptionen zusammen. Die Linienbreite der langwelligsten Absorption beträgt dabei 872 cm^{-1} und liegt

²⁷³ Das Dikation wurde mit der entsprechenden Spinmultiplizität UHF-optimiert und die Spinmultiplizität durch single-point half-electron CI-Rechnungen ausgehend von dieser Geometrie überprüft. Das Orbitalfenster bestand aus 6 Orbitalen, wobei sich die Referenzdeterminante aus zwei doppelt und zwei einfach besetzten Orbitalen zusammensetzt; die zwei ungepaarten Elektronen wurden auf die zwei höchstliegenden Orbitale verteilt (keyword: open(3,3)). Energetisch ähnliche Orbitale wurden nicht getrennt.

²⁷⁴ M. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Radiochem.* **1967**, *10*, 247-422.

damit unterhalb der Halbwertsbreite $\nu_{1/2}(\text{HTL}) = 1310 \text{ cm}^{-1}$ bei einem Absorptionsmaximum $\nu_{\text{max}} = 6250 \text{ cm}^{-1}$. Nach der Klassifizierung von Robin und Day²⁷⁵ werden die Squaraine damit der Klasse III zugeordnet. Eine weitere Interpretation mit einem Dreizustandsmodell²⁷⁶ ist nicht möglich, da aus synthetischen Gründen ein Squarain-Farbstoff mit nur einem Redoxzentrum nicht zugänglich ist. Dieser wäre notwendig, um Banden entweder der Brücke oder den Redoxzentren zuzuordnen.

Die Kopplung ist somit aus den Spektren nicht zu ermitteln. Eine Abschätzung²⁷⁷ auf semiempirischem Niveau soll aus den Orbitalenergien der unterschiedlichen Modellsysteme²⁷⁸ erfolgen (Schema 5-4). In Tabelle 5-1 sind die Orbitalenergien des HOMO und HOMO-1, sowie die Dipolmomente entlang der langen Molekülachse aufgeführt. Aus den Energiedifferenzen zwischen HOMO und HOMO-1 wird ersichtlich, dass die Berechnungen an den Squarainen **s1** und **s3** - durch die peripheren aromatischen Systeme - die Kopplung im gemischtvalenten Zustand deutlich besser beschreiben als die an **sq2** durchgeführten.

Tabelle 5-2: Berechnetes Splitting der HOMO- und (HOMO-1)-Energien, Dipolmomente entlang der langen Molekülachse und berechnete Kopplung im Radikalkation.

	$E_{\text{HOMO}} /$ eV	$E_{(\text{HOMO-1})} /$ eV	$\Delta E /$ eV	$\mu_{\text{D}} /$ Debye	$V_{\text{calc}} /$ eV (cm^{-1})
sq2	-7.30	-9.78	2.48	6.48	1.24 ($1.00 \cdot 10^5$)
s3	-7.06	-8.01	0.950	11.2	0.470 (3790)
s1	-7.12	-8.12	1.00	14.5	0.500 (4030)

Eine interessante Größe in Intervallenverbindungen ist die Reorganisationsenergie. Der innere wie auch der solvensabhängige Teil können wie in Kapitel 3 beschrieben ermittelt werden.

Um die Reorganisationsenergie abzuschätzen, werden die Bildungsenthalpien der Pyrrolvinyl-Strukturen, die aus der Ladungsverteilung des Kations als Redoxzentren erkannt wurden, in unterschiedlichen Oxidationszuständen ausgehend von der entsprechenden Geometrie mit AM1 Parameterisierung semiempirisch optimiert. In Tabelle 5-2 sind die Bildungsenergien

²⁷⁵ M. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Radiochem.* **1967**, *10*, 247-422.

²⁷⁶ S. F. Nelsen, R. F. Ismagilov, D. R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1924-1925.

²⁷⁷ a) M. D. Newton, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 767-792;

b) M. N. Paddon-Row, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 18-25.

²⁷⁸ Modellsystem **sq4** unterscheidet sich von **sq2** durch das Vorhandensein von Phenylvinylsubstituenten, entspricht also strukturell **s1**; **sq6** ist mit **s1** strukturell identisch.

aufgeführt und gemäß Gleichung 3-3 die innere Reorganisationsenergie $\lambda_{in} = 0.567$ eV ermittelt.

Tabelle 5-1: Bildungsenthalpien der unterschiedlichen Geometrien in den entsprechenden Oxidationszuständen.

ΔH_f (sq2-ncg)	156.573 kcal mol ⁻¹	neutral, Kation-Geometrie
ΔH_f (sq2-ccg)	308.696 kcal mol ⁻¹	Kation, Kation-Geometrie
ΔH_f (sq2-cng)	321.454 kcal mol ⁻¹	Kation, Neutral-Geometrie
ΔH_f (sq2-nng)	156.287 kcal mol ⁻¹	neutral, Neutral-Geometrie

Ausgehend von Gleichung 3-4 bis 3-6 (siehe Kapitel 3) wird unter der Annahme²⁷⁹ von $r \approx 7.0$ Å und $R = 11.8$ Å der solvensabhängige Teil der Reorganisationsenergie berechnet. Addiert man zum so erhaltenen Wert $\lambda_{out} = 0.321$ eV noch λ_{in} hinzu, ergibt sich mit $\lambda_{calc} = 0.888$ eV ein der spektroskopisch ermittelten Reorganisation mit $\lambda_{spec} = 0.775$ eV ähnlicher Wert. Über die hohe innere Reorganisation in Vinylanthracen-Verbindungen bei der Oxidation wurde schon in der Literatur berichtet²⁸⁰, und steht in Übereinstimmung mit den oben dargestellten semiempirischen Geometrieoptimierungen.

Eine weitere Interpretation der IR-Spektren der neutralen wie auch der geladenen Spezies sollen Rechnungen auf DFT-Niveau am Modellsystem **sq2** (Schema 5-3) erlauben. Dabei erfolgt eine Skalierung der Schwingungsfrequenzen mit dem Faktor 0.960²⁸¹. In der Literatur findet man theoretische Arbeiten auf *ab initio* Niveau am Dianion der Quadratsäure²⁸² bzw. am Cyclobutanon²⁸³, wobei für letzteres eine gewinkelte Struktur des Vierrings beschrieben wird. Durch starke π -Donoren ergibt sich eine Planarisierung des Vierrings. Rechnung auf ähnlich hohem Niveau der Theorie für größere Squarain-Systeme sind selten. Neben einer kombinierten Studie mit Röntgenstrukturanalyse, Rechnungen und IR-Spektren an Dipiperidinosquarainen²⁸⁴ existieren nur zwei weitere Arbeiten, in denen IR-Spektren von 2,4-Bis(dimethylamino)-cyclobuten-1,3-dion²⁸⁵ bzw. UV-Absorptionen symmetrischer und

²⁷⁹ Die Größen r und R sind aus semiempirischen Rechnungen bestimmt. Dabei soll der starken Delokalisierung der positiven Ladung im Radikalkation durch den relativ hohen Wert von r Rechnung getragen werden. R bezeichnet den Abstand zwischen den äußeren C-Atomen der Doppelbindung zwischen Pyrrol und Anthracen.

²⁸⁰ A. Knorr, J. Daub, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2926-2929.

²⁸¹ I. Magdó, K. Németh, F. Mark, P. Hildebrandt, K. Schaffner, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 289-303.

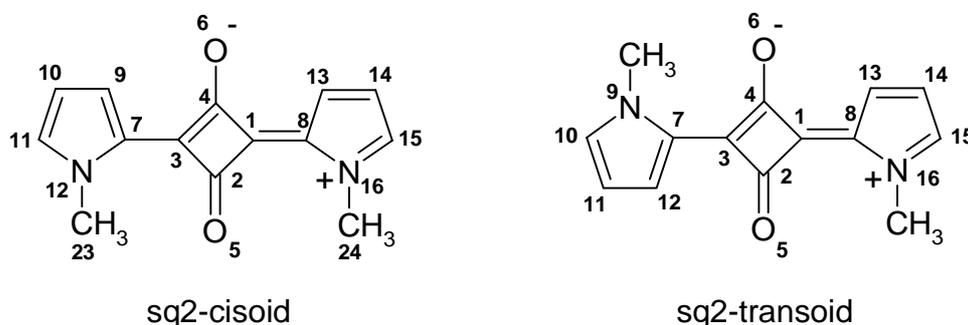
²⁸² H. Torii, M. Tasumi, *Theochem* **1995**, *334*, 15-17.

²⁸³ P. R. von Schleyer, P. H. M. Budzelaar, D. Cremer, E. Kraka, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 374-375.

²⁸⁴ P. H. M. Budzelaar, H. Dietrich, J. Macheleid, R. Weiss, P. v. R. Schleyer, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 2118-2126.

²⁸⁵ B. Lunelli, P. Roversi, E. Ortoleva, R. Destro, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1996**, *92*, 3611-3623.

unsymmetrischer Squarain-Farbstoffe²⁸⁶ berechnet werden. In der ersten wird dargelegt, dass eine Erweiterung des 6-31G*-Basissatzes auf 6-31G** keine Verbesserung gegenüber den experimentellen Daten ergibt.



Schema 5-4: Modellverbindung **sq2** (die Nummerierung ist frei gewählt).

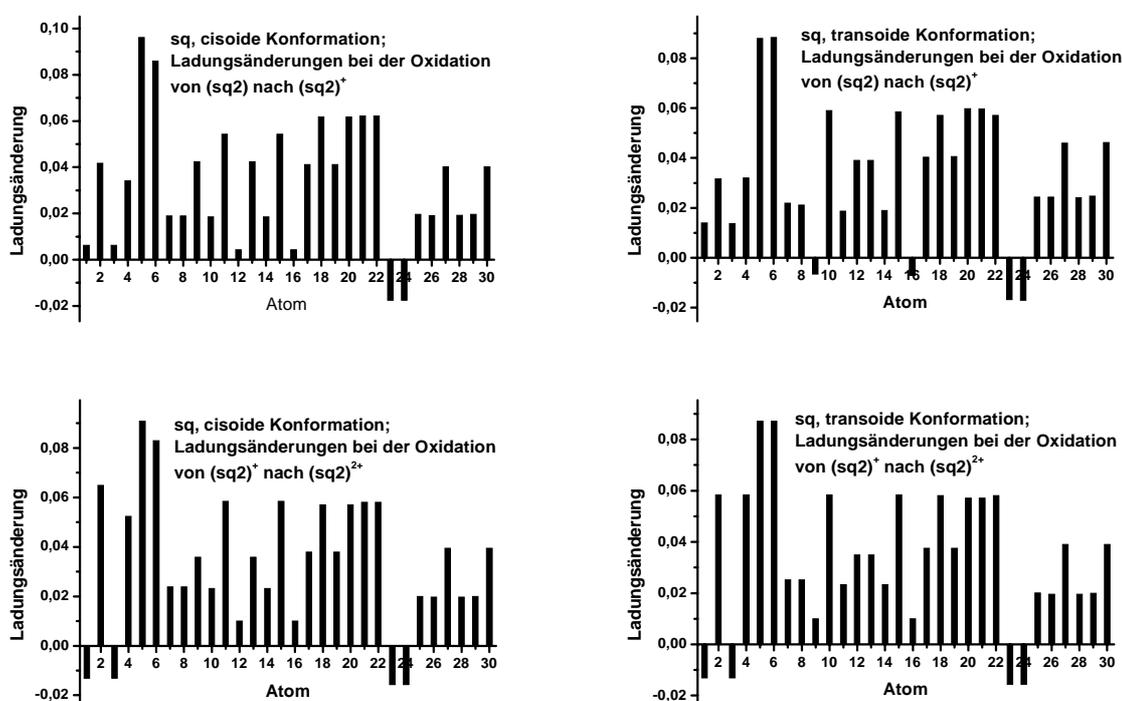


Abbildung 5-14: Ladungsänderungen im Modellsystem **sq2** bei der Oxidation zum Kation bzw. zum Dikation (*natural bond orbital* Analyse); die Ziffern geben die in Schema 5-4 bezeichneten Atome an.

Die Ladungsänderungen sind dabei für die cisoide und die transoide Form praktisch identisch. Im Widerspruch zu den semiempirischen Ergebnissen liegt keine unsymmetrische Ladungsverteilung in **sq2⁺** vor. Auch für **s3** wird durch DFT-Rechnungen eine delokalisierte Situation ermittelt. Die berechneten und gemessenen IR-Spektren geben zwar die energetische Lage der C₄O₂-Streckschwingung bei ca. 1620 cm⁻¹ gut wieder, jedoch ist für den übrigen

²⁸⁶ F. Meyers, C.-T. Chen, S. R. Marder, J.-L. Bredas, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 530-537.

Spektralbereich keine gute Übereinstimmung und damit auch keine weitergehende Interpretation möglich.

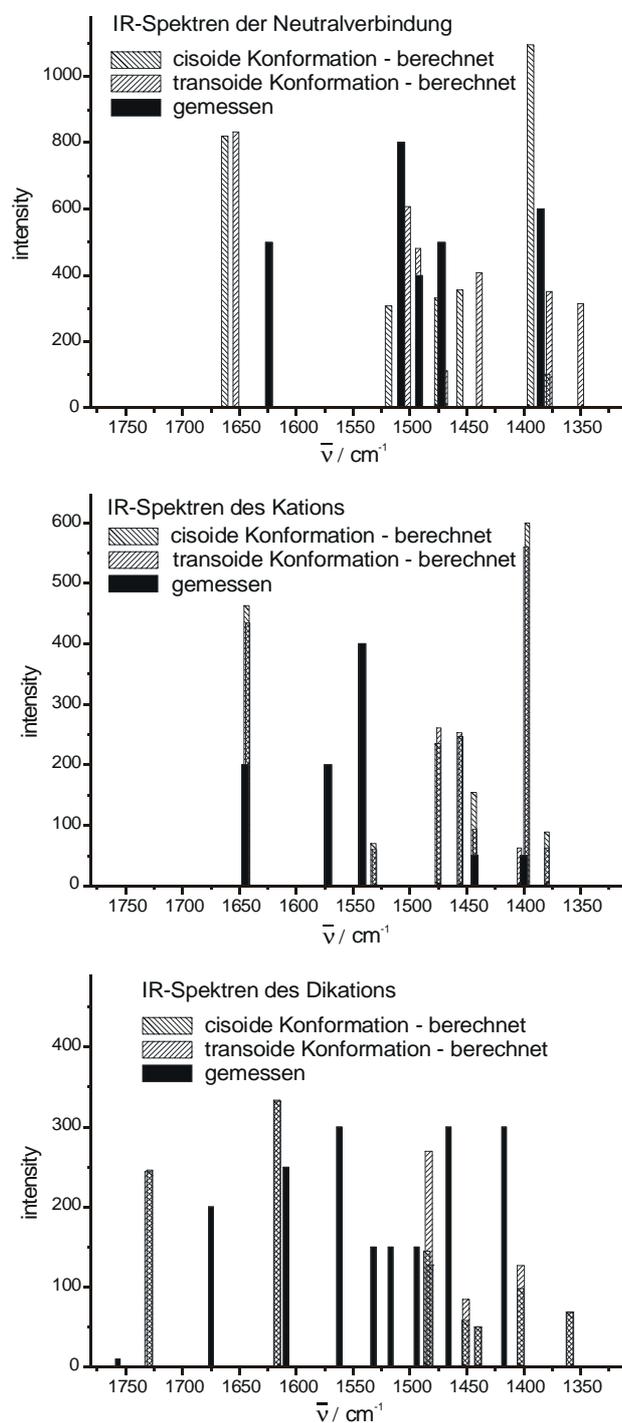
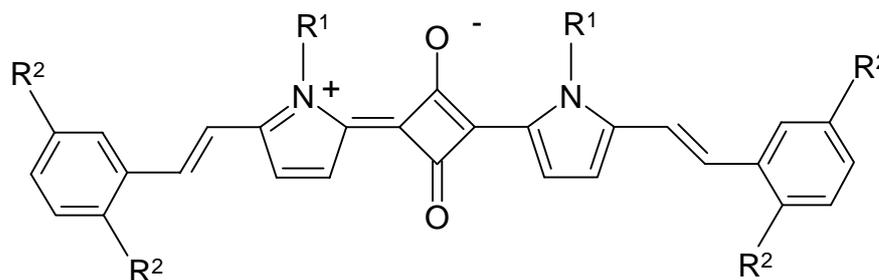


Abbildung 5-15: Gemessene und berechnete IR-Spektren von **s1** bzw. **sq2**.

5.3 Alkoxybenzolsubstituierte Squaraine



s4	$R^1 = \text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	$R^2 = \text{OCH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$
s	$R^1 = \text{CH}_3$	$R^2 = \text{OCH}_3$
s6	$R^1 = \text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	$R^2 = \text{OCH}_3$

Schema 5-6: Strukturen der alkoxybenzolsubstituierten Squaraine.

Alkoxybenzolsubstituierte Squaraine **s4** – **s6** zeigen ähnliche Absorptionsmaxima bei 701 nm (**s4**), 696 nm (**s5**) und 695 nm (**s6**). Dies spricht für vergleichbare elektronische Strukturen.

Ähnlich zu den Squarainen **s1**, **s2** und **s3**, zeigen auch die alkoxybenzolsubstituierten Verbindungen zwei oxidative und einen reduktiven Prozess im Cyclovoltammogramm. Der Squaraine-Farbstoff **s4** (Abbildung 5-16) wird bei 145 mV vs. Fc^+/Fc (Peakpotentialseparation: 110 mV) zum Radikalkation oxidiert und bei 530 mV zum Dikation. Die Reduktion zum Radikalanion liegt bei -1390 mV (Peakpotentialseparation: 135 mV). Die Stabilität des Kations bzw. des Dikations reicht nicht aus, um die UV-Spektren der geladenen Spezies zu messen. Dies gilt besonders für die zweite Oxidation, da auch bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten der Rückpeak der zweiten Oxidation ausbleibt, während für die erste Oxidation die Peakströme zunehmen²⁸⁷. Eine reversible Dimerisierung über die alkoxy-substituierten Phenylreste ist dabei auszuschließen, da für alle Vorschubgeschwindigkeiten kein zusätzlicher Peak im reduktiven Bereich des Cyclovoltammogramms zu sehen ist, der auf einen entsprechenden ECE-Mechanismus hinweisen würde.

s5 wird bei 145 mV (Peakpotentialseparation: 110 mV) zum Radikalkation oxidiert (Abbildung 5-17). Die zweite Oxidation liegt außerhalb des Lösungsmittelfensters. Die erste Oxidation verläuft irreversibel. Dabei erfolgt eine Elektrodenbelegung wie die Abhängigkeit der Cyclovoltammogramme vom Umkehrpotential zeigt. Dabei nimmt für größeres Oxidationspotential der reduktive Peak ab, während neue Rückreduktionspeaks bei -20 mV, -65 mV, -410 mV und -830 mV detektiert werden können.

²⁸⁷ Dabei ergibt sich wie zu erwarten: $i \propto v^{1/2}$

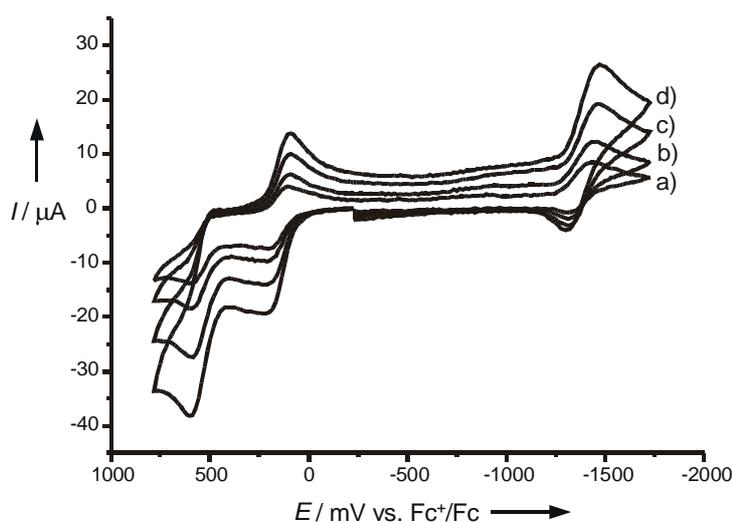


Abbildung 5-16: Cyclovoltammogramm von **s4** in CH_2Cl_2 , 0.1 M TBAHFP, Vorschubgeschwindigkeiten $v = 50$ mV/s (a), 100 mV/s (b), 250 mV/s (c), 500 mV/s (d).

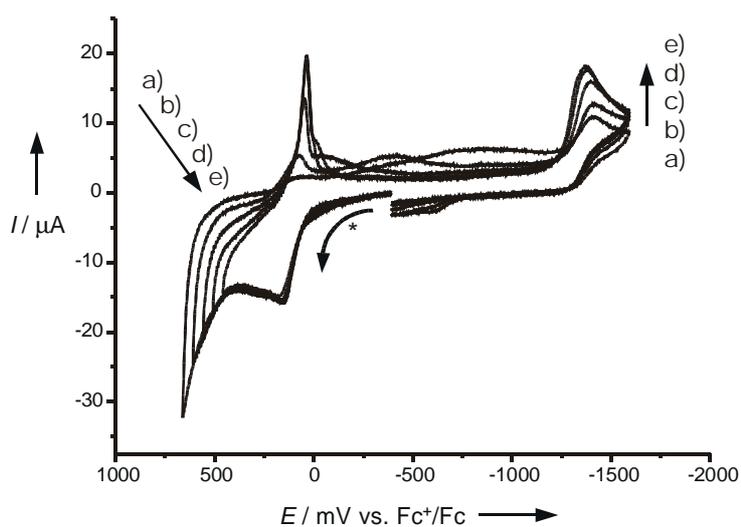


Abbildung 5-17: Cyclovoltammogramme von **s5** für verschiedene Potentialbereiche in CH_2Cl_2 , 0.1 M TBAHFP, Vorschubgeschwindigkeit $v = 250$ mV/s; Umkehrpotential von a) 665 mV, b) 610 mV, c) 555 mV, d) 505 mV, e) 460 mV; (*) scan-Richtung.

Eine Polymerisation findet nicht statt, wie Multisweep-Experimente zeigen. Die Reduktion bei -1315 mV (Peakpotentialseparation: 100 mV) erfolgt bei etwas niedrigerem Potential als für **s4**. Während die Reduktion von **s6** vollständig irreversibel verläuft, wird das System bei 85 mV mit einer Peakpotentialseparation von 50 mV zum Radikalkation und bei 490 mV mit einer Peakpotentialseparation von 60 mV zum Dikation oxidiert (Abbildung 5-18). Das Multisweep-Cyclovoltammogramm unter Dünnschichtbedingungen zeigt für den ersten Prozess reversibles, jedoch für den zweiten irreversibles Verhalten. Dies bestätigt sich in der

UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie, die nur für den ersten Prozess dargestellt ist (Abbildung 5-19).

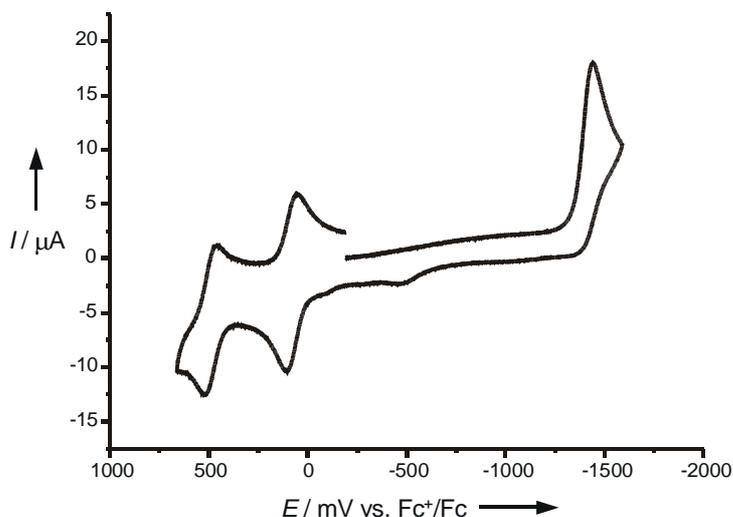


Abbildung 5-18: Cyclovoltammogramm von **s6** in CH_2Cl_2 , 0.1 M TBAHFP, Vorschubgeschwindigkeit $v = 250 \text{ mV/s}$.

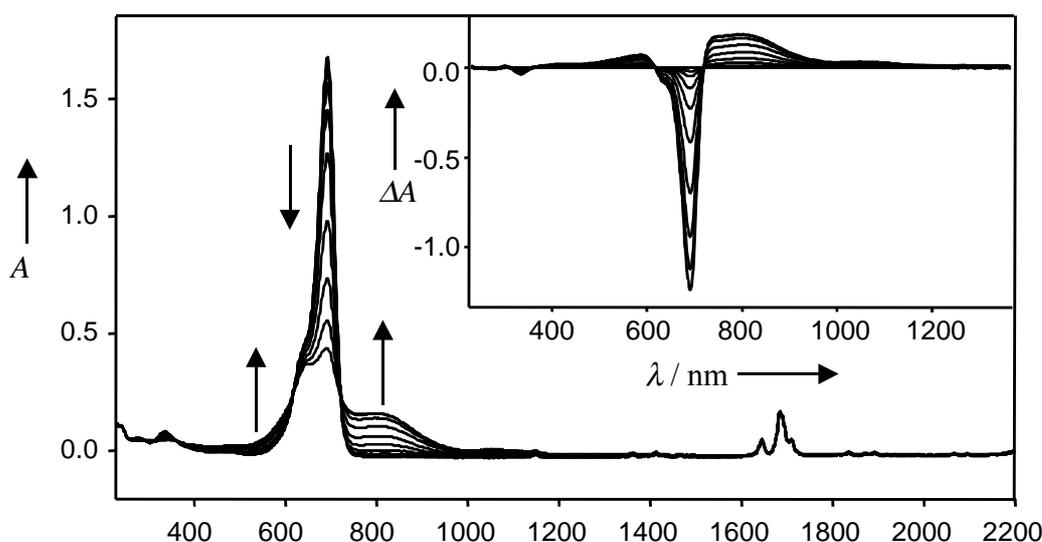


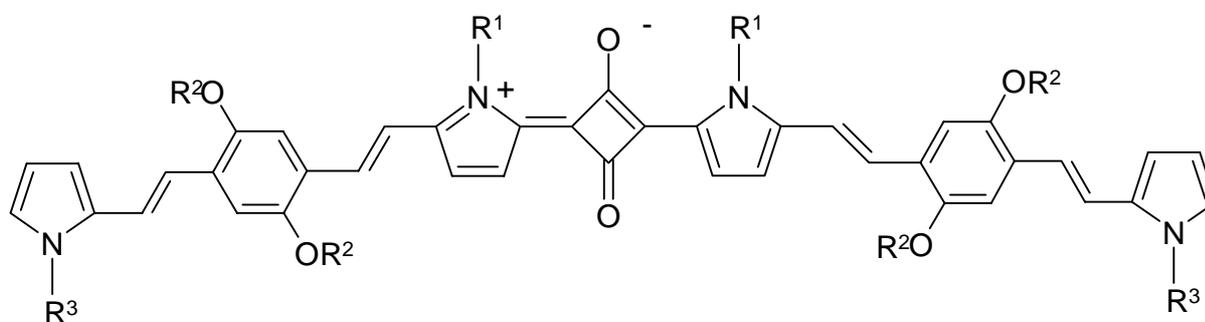
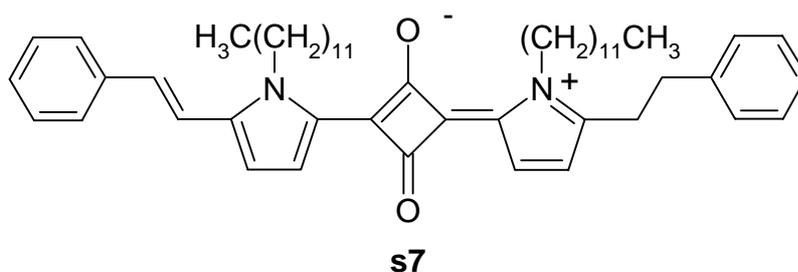
Abbildung 5-19: UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie der ersten Oxidation von **s6** in CH_2Cl_2 , 0.1 M TBAHFP. Inset: Differenzspektrum.

Ähnlich zu **s1** nimmt die Intensität der langwelligsten Absorption bei 692 nm des Neutralsmoleküls ab und neue Absorptionen des Radikalkations bei ca. 810 nm (erstreckt sich bis 1100 nm) und 590 nm werden erkennbar. Isosbestische Punkte bei 618 nm und 719 nm belegen die Einheitlichkeit des Prozesses. Bis 2200 nm sind keine langwelligeren Absorptionen vorhanden. Damit weist **s6** im Vergleich zu **s1** deutlich andere Eigenschaften hinsichtlich der Absorptionen des Kations auf. Der zweite Prozess zeigt keine isosbestischen Punkte und ist

mit der Abnahme aller Bandenintensitäten verbunden. Die elektrochemischen und spektroskopischen Daten sind in den Tabellen 5-2 und 5-8 zusammengefasst.

5.4 Pyrrolsubstituierte Squaraine

Wie in Kapitel 5.2 bzw. 5.3 beschrieben, besteht im oxidierten Zustand eine starke elektronische Kopplung zwischen den Pyrrolen. Dies sollte für den Elektronentransfer im Polymer eine günstige Eigenschaft darstellen. Gemischtvalente Monomere in Polymeren anzuordnen ist bereits mit Erfolg durchgeführt worden²⁸⁸. Durch geeignete Substitution mit Pyrrolen sollen die in Schema 5-6 dargestellten Systeme hinsichtlich ihres Vermögens zu elektropolymerisieren vermessen und die polymermodifizierten Elektroden durch UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie bzw. Impedanzspektroskopie charakterisiert werden.



s8 $R^1 = \text{CH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$ $R^2 = \text{CH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$ $R^3 = \text{CH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$

s9 $R^1 = \text{CH}_3$ $R^2 = \text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ $R^3 = \text{CH}_3$

Schema 5-7: Strukturen der polymerisierbaren Squaraine.

Der Squarainfarbstoff **s7** zeigt im Multisweep-Cyclovoltammogramm bei der Wahl entsprechender Umkehrpotentiale ein schwaches Filmwachstum (Abbildung 5-21). Der erhaltene Film ist aber nicht stabil genug, um weiter in monomerfreier Lösung untersucht

²⁸⁸ a) C. G. Cameron, P. G. Pickup, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11773-11779;

b) F. E. Goodson, S. I. Hauck, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7527-7539.

werden zu können. Die Form des Cyclovoltammogramms deutet darauf hin, dass es sich mehr um eine unregelmäßige Abscheidung des Kations als um die Ausbildung eines Films handelt.

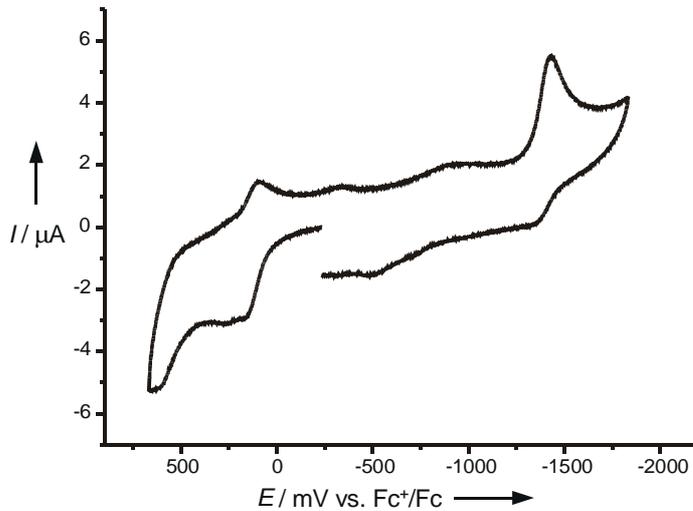


Abbildung 5-20: Cyclovoltammogramm von **s7** in CH_2Cl_2 , 0.1 M TBAHFP, Vorschubgeschwindigkeit $v = 250$ mV/s.

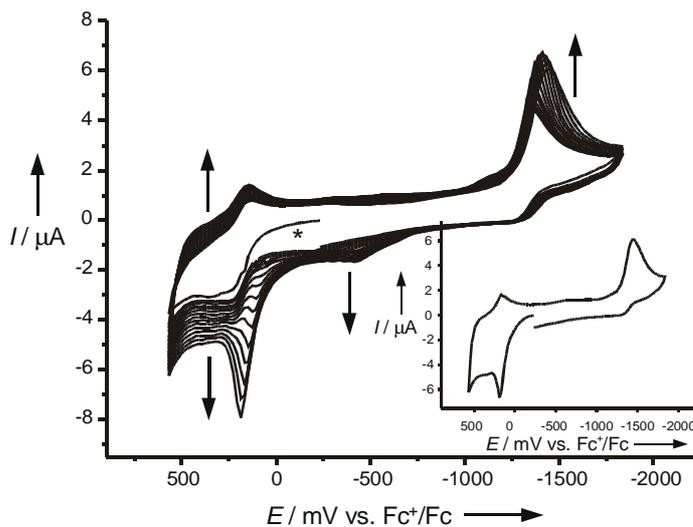


Abbildung 5-21: Cyclovoltammogramm von **s7** in CH_2Cl_2 , 0.1 M TBAHFP, Vorschubgeschwindigkeit $v = 250$ mV/s. Inset: Cyclovoltammogramm des Polymerfilms in monomerfreier Lösung (CH_2Cl_2 , 0.1 M TBAHFP, Vorschubgeschwindigkeit $v = 100$ mV/s).

Ein noch geringeres Filmwachstum ist für **s8** erkennbar. Hier ist die Kettenlänge der Alkylsubstituenten zu lang. Sowohl die Reaktivität der Pyrrole wird dadurch herabgesetzt, als auch die Ausbildung eines regulären Films erschwert (siehe auch Kapitel 6). Das Monomer mit den längeren Alkylketten braucht wahrscheinlich mehr Zeit um sich an der Elektrode abzuscheiden. Eine Veränderung der Vorschubgeschwindigkeit liefert keine Verbesserung der Abscheidungseigenschaften.

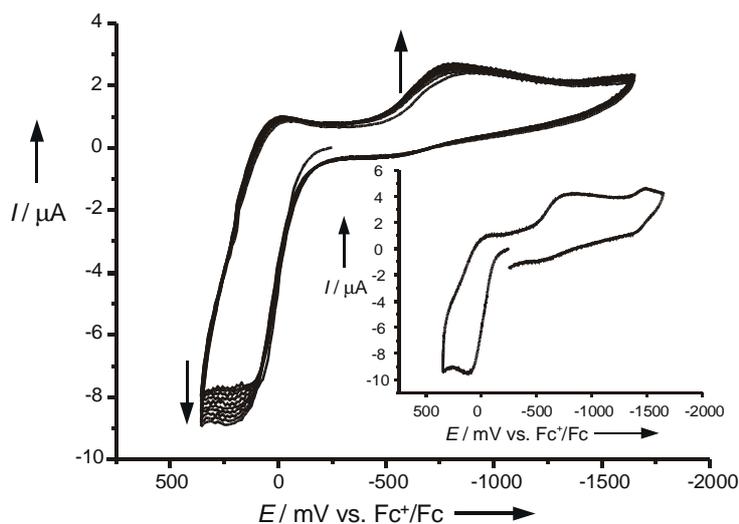


Abbildung 5-22: Multisweep-Cyclovoltammogramm von **s8** in CH_2Cl_2 , 0.1 M TBAHFP, Vorschubgeschwindigkeit $v = 250$ mV/s. Inset: Cyclovoltammogramm des Monomers (CH_2Cl_2 , 0.1 M TBAHFP, Vorschubgeschwindigkeit $v = 250$ mV/s).

Monomer **s9** liefert im Vergleich mit **s7** und **s8** ein gutes Filmwachstum. Dabei ist die Wahl der Umkehrpotentiale von entscheidender Bedeutung, da eine Überoxidation vermieden werden muss. Auch im kathodischen Bereich garantiert nur ein Umkehrpotential, das negativer als der reduktiven Prozesses liegt ein Filmwachstum.

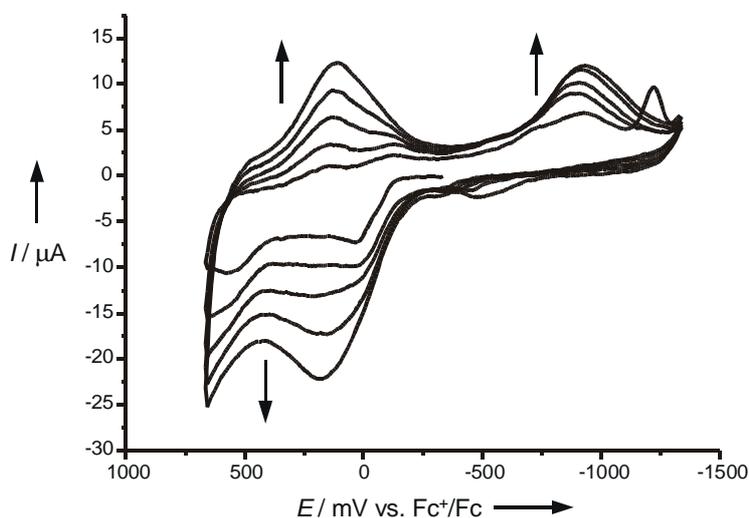


Abbildung 5-23: Multisweep-Cyclovoltammogramm von **s9** in CH_2Cl_2 , 0.1 M TBAHFP, Vorschubgeschwindigkeit $v = 250$ mV/s.

Bis zu einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s ergibt sich ein linearer Zusammenhang mit den Peakströmen (Abbildung 5-24, inset).

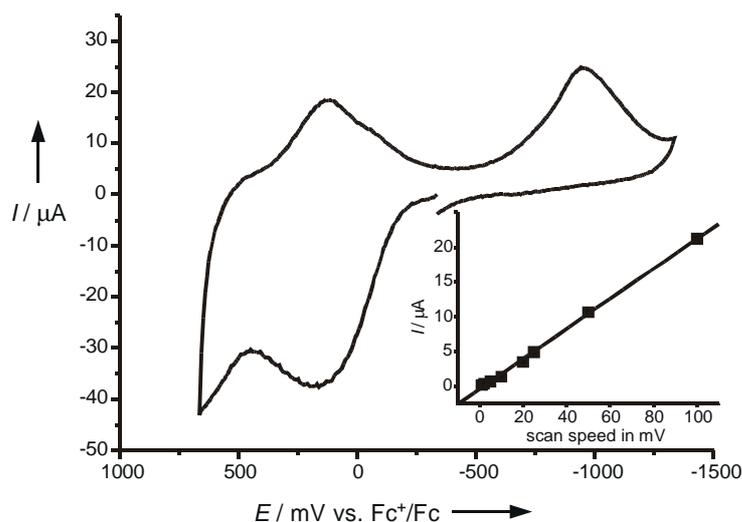


Abbildung 5-24: Cyclovoltammogramm des Polymerfilms aus **s9** in CH_2Cl_2 , 0.1 M TBAHFP, Vorschubgeschwindigkeit $v = 100$ mV/s. Inset: Auftragung der Peaksströme der Polymer-Cyclovoltammogramme gegen die Vorschubgeschwindigkeit (CH_2Cl_2 , 0.1 M TBAHFP).

Die UV-Spektren des p-dotierten Films in einer Spiegelanordnung sind in Abbildung 5-25 abgebildet. Das Absorptionsmaximum des neutralen Films liegt bei 700 nm.

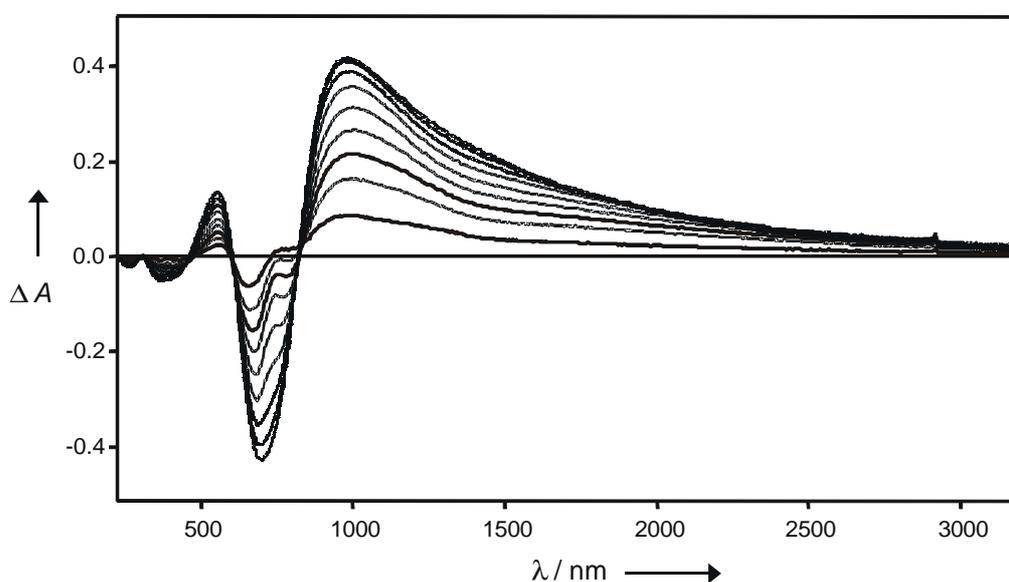


Abbildung 5-25: UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie von poly-**s9** in CH_2Cl_2 , 0.1 M TBAHFP, Differenzspektrum.

Durch Oxidation verliert diese Bande an Intensität, während eine Bande bei 990 nm erkennbar wird, welche sich bis zu einer Wellenlänge von ca. 3000 nm erstreckt. Isosbestische Punkte bei 606 nm und 810 nm belegen die Einheitlichkeit des Prozesses.

Um die Stabilität des Polymerfilms zu testen, wurden mehrere hundert Schaltzyklen von undotiert nach dotiert und wieder zurück gemessen (Abbildung 5-26). Die Abnahme der

Ladung die im Polymerfilm aufgenommen wird, kann nun gegen die Anzahl der Zyklen aufgetragen werden. Ein Zyklus besteht dabei aus einem Wechsel vom dotierten zum undotierten Zustand innerhalb einer Sekunde, einem anschließenden Halten des Potentials für eine Sekunde und schließlich dem Wechsel zum Ursprungspotential, welches wiederum für eine Sekunde konstant gehalten wird.

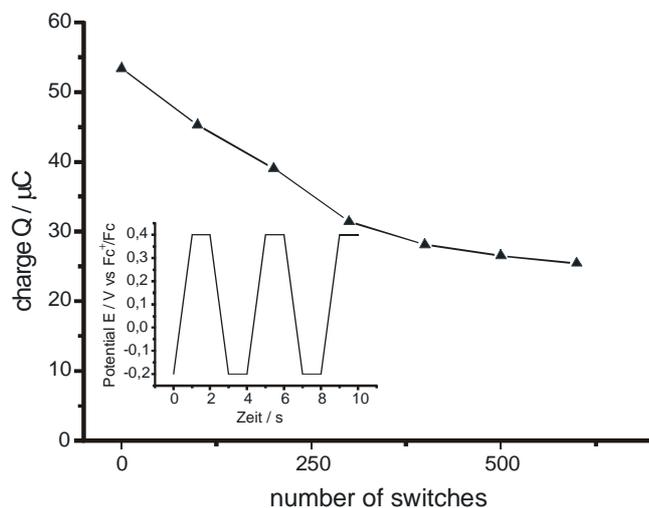


Abbildung 5-26: Stabilität des Polymerfilms aus **s9** in monomerfreier Lösung, CH_2Cl_2 , 0.1 M TBAHFP; Inset: Schaltprofil von dotiertem und nicht-dotiertem Zustand.

Man erkennt mit zunehmender Zyklenzahl eine Abnahme der im Polymerfilm aufgenommen Ladung, die für höhere Zyklenzahlen einem Plateau zustrebt. Die Stabilität ist also ausreichend um weitergehende Untersuchungen der Leitfähigkeit durchzuführen.

Die durch Elektropolymerisation erhaltenen Polymereigenschaften sollen mit denen der chemisch gewonnenen Polymere im Festkörper verglichen werden²⁸⁹. Im letzteren Fall zeigen XRD-Messungen eine dreidimensionale Anordnung der Polymerstränge ähnlich denen von Poly(phenylenethinyl)en bzw. von regioregulären 3-Alkyl-Polythiophenen. Im Vergleichspolymer beträgt der Abstand zwischen den Ketten in einer Schicht 11.0 Å und der Schichtabstand 5.3 Å. Dies stellt die kürzesten Abstände in allen untersuchten Polymeren dar. Die Alkylketten können deshalb als ineinander verzahnt betrachtet werden. Diese große Nähe sollte das ‚electron hopping‘ zwischen Polymersträngen erleichtern. Im Vergleich zeigt das genannte Polymer tatsächlich mit die höchsten Leitfähigkeiten ($5.20 \cdot 10^{-2}$ S/cm). Durch Impedanzmessungen bei unterschiedlichem Dotierungsgrad sollen Aussagen zur Leitfähigkeit gewonnen werden (Abbildung 5-27). Durch einen Fit des jeweiligen Halbkreises kann der

²⁸⁹ J. Eldo, A. Ajayaghosh, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 410-418; der hier getroffene Vergleich dient nur der Abschätzung, da sich die chemisch bzw. elektrochemisch gewonnen Polymere dahingehend unterscheiden, daß bei der Polykondensation das Pyrrol mit der Quadersäure reagiert, wogegen bei der elektrochemischen Polymerisierung Pyrrole miteinander verknüpft werden.

kapazitive Widerstand bestimmt werden. Für das chemisch generierte Polymer nimmt die Leitfähigkeit von nicht-dotiertem zu chemisch dotiertem Zustand um den Faktor 1000 zu. Im Vergleich dazu erreicht man im elektrochemisch erzeugten Polymer den Faktor 100 (Abbildung 5-28). Außerdem wird durch einen zweiten Halbkreis im Nyquist-Plot deutlich, dass der Polymerfilm große Poren aufweist (siehe Kapitel 4.2.2).

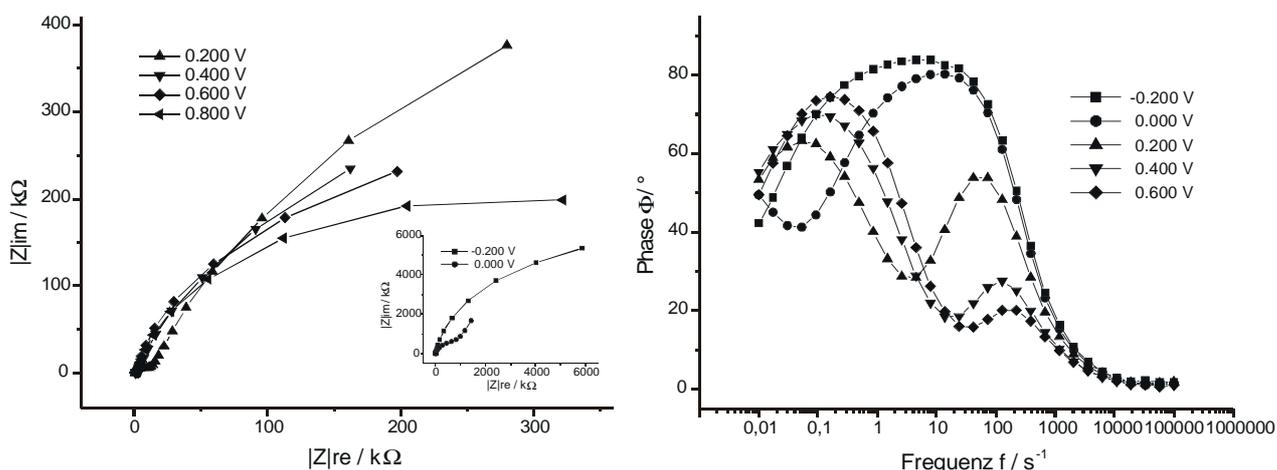


Abbildung 5-27: Nyquist- (links) und Bode-Plots (rechts) bei unterschiedlicher Dotierung²⁹⁰ von poly-s9; Widerstand in Abhängigkeit von der Polarisationsspannung; Inset: niedrige Polarisationsspannung (Frequenzbereich 100 kHz - 0.1 Hz).

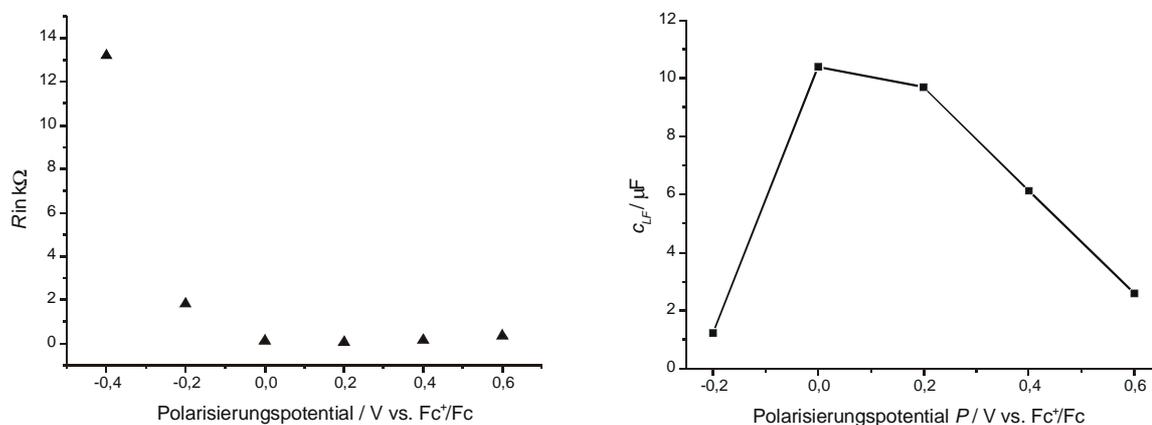


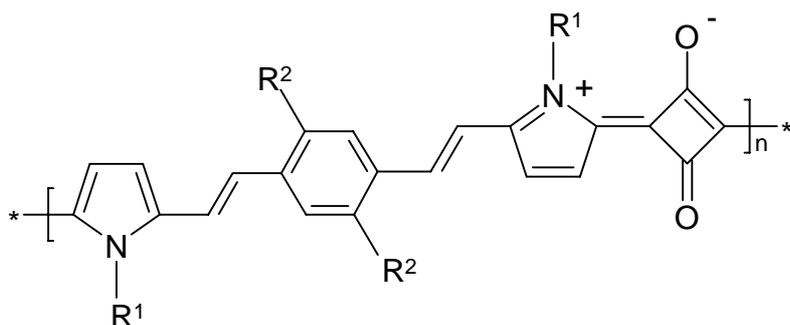
Abbildung 5-28: Abhängigkeit des Widerstands und der Kapazität vom Dotierungsgrad von poly-s9.

Die Elektropolymerisation scheint also durch geringere Kettenlängen und/oder unregelmäßigere Anordnung der Polymerketten Polymere von geringerer Leitfähigkeit zu liefern. Allerdings bieten letztere den Vorteil der elektrochemischen Dotierung und das über viele Zyklen hinweg. Dabei reichen schon geringe positive Potentiale aus, da die maximale Leitfähigkeit schon bei ca. 0.0 V vs. Fc^+/Fc erreicht wird.

²⁹⁰ Die Schichtdicke des Film kann mit Hilfe der Gleichungen 4-1 und 4-2 unter Verwendung des molekularen Volumens von 890 \AA^3 zu 0.11 \mu m abgeschätzt werden.

5.5 Polymere Squaraine

Im Vergleich mit den monomeren Systemen und den durch Elektropolymerisation gewonnenen Polymeren sollen auch die chemisch dargestellten Polymere²⁹¹ (Schema 5-7) durch Cyclovoltammetrie und "in-situ"-Spektroelektrochemie²⁹² vermessen werden. Auf der Suche nach Polymeren mit kleiner Bandlücke sind einige Systeme experimentell oder theoretisch untersucht worden²⁹³.



s10	$R^1 = \text{CH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$	$R^2 = \text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$
s11	$R^1 = \text{CH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$	$R^2 = \text{OCH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$
s12	$R^1 = \text{CH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$	$R^2 = \text{OCH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$
s13	$R^1 = \text{CH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$	$R^2 = \text{H}$

Schema 5-8: Strukturen der polymeren Squaraine.

Intrinsische Halbleiter mit kleiner Bandlücke ($< 1\text{eV}$) werden durch Kombination von Donor- und Akzeptor-Einheiten in regulären Intervallen möglich, die aus einer starken Charge-Transfer-Wechselwirkung resultieren.

Die Polymere werden durch Kondensationsreaktionen von Quadratsäure mit geeigneten Bispyrrolen erhalten. FT-IR Spektren der Polymere zeigen eine starke Absorption zwischen 1630 cm^{-1} und 1620 cm^{-1} . Dies ist charakteristisch für den resonanzstabilisierten 1,3-Cyclobutandiolat-Strukturteil des Squaryliumchromophors. Die Elementaranalysen der Polymere zeigen die Anwesenheit eines Wassermoleküls pro Wiederholungseinheit. Die Größenausschluß-Chromatographie liefert mittlere Molekulargewichte von 28450 g mol^{-1} für

²⁹¹ a) Teile der hier vorgestellten Ergebnisse sind publiziert in: J. Eldo, A. Ajayaghosh, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 410-418;

b) A. Ajayaghosh, J. Eldo, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2595-2598.

²⁹² M. Zagorska, A. Pron, S. Lefrant, in: H. S. Nalwa (Hrs.), *Handbook of organic conductive molecules and polymers*, Band 3, Kap. 4, 203-218, **1997**, Wiley, New York.

²⁹³ a) U. Geissler, D. E. Lynch, N. Rohde, M. L. Hallensleben, D. J. Walton, *Synth. Met.* **1997**, *84*, 171-172;

b) G. Brocks, A. Tol, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 1838-1846;

c) G. Brocks, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 2522-2532;

d) E. E. Havinga, W. ten Hoeve, H. Wynberg, *Synth. Met.* **1993**, *55-57*, 299-306;

e) M. Kertesz, G. Frapper, S. Y. Hong, Y. S. Lee, O.-K. Kim, *Synth. Met.* **1993**, *55-57*, 4344-4349.

s11 und 17700 g mol^{-1} für **s12**. Die Polydispersität liegt mit 10.8 (**s11**) bzw. 10.2 (**s12**) sehr hoch und wird mit der ausgeprägten Aggregationsneigung der Polymere in Lösung erklärt. Die vibronische Feinstruktur der Absorptionsbanden kann als Hinweis auf das relativ starre und planare Polymerrückgrat mit entsprechend hohem Grad der Konjugation gesehen werden. Erstaunlicherweise sind die Absorptionen in Lösung und im Feststoff sehr ähnlich. Die maximale intrinsisch Leitfähigkeit wird für **s11** gefunden und beträgt $6.30 \cdot 10^{-7} \text{ S/cm}$. Polymer **s12** zeigt mit $5.10 \cdot 10^{-2} \text{ S/cm}$ die höchste Iod-dotierte Leitfähigkeit.

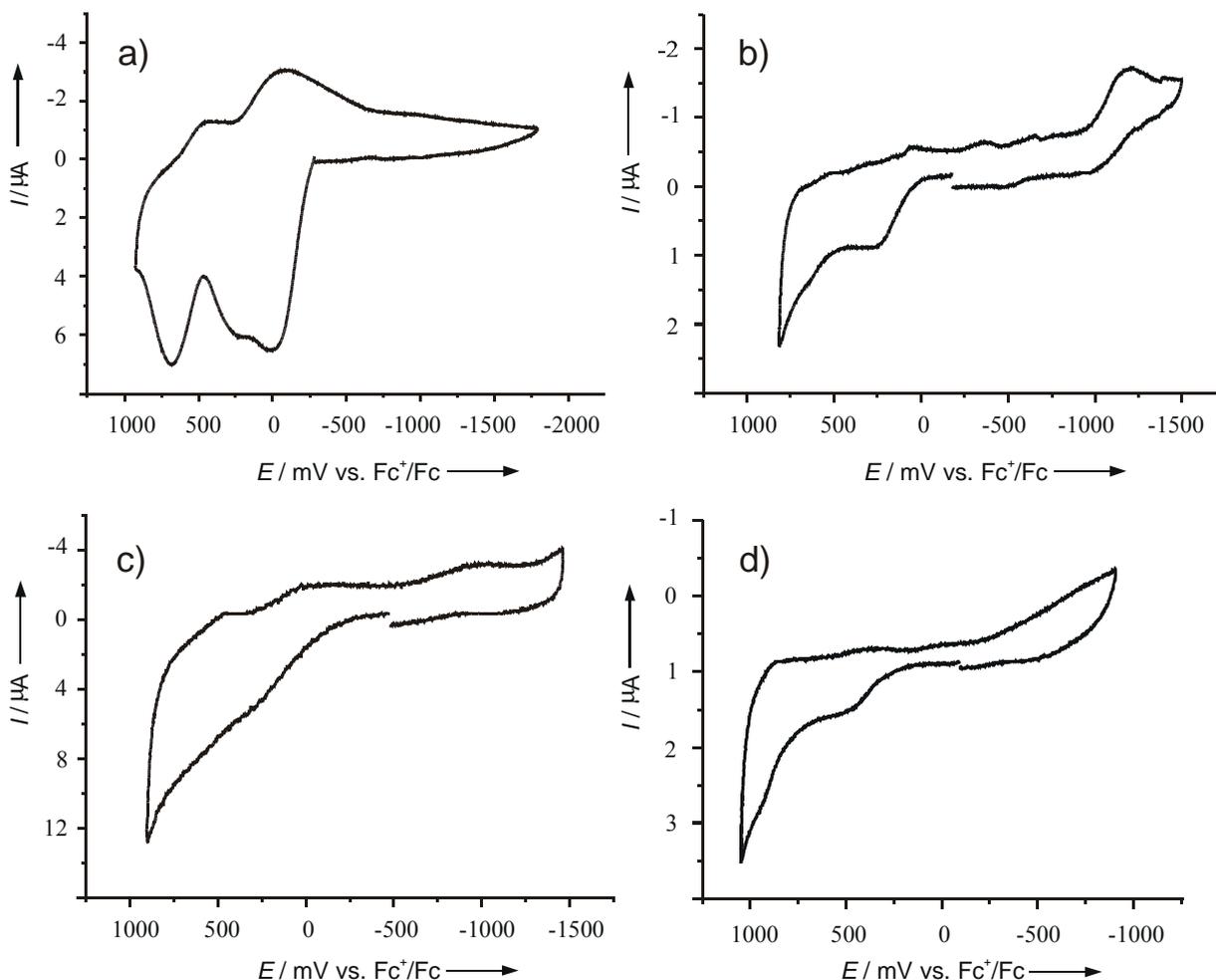


Abbildung 5-29: Cyclovoltammogramme der Squarainpolymere in CH_2Cl_2 , 0.1 M TBAHFP, Vorschubgeschwindigkeit $v = 25 \text{ mV/s}$; a) **s10**, b) **s11**, c) **s12**, d) **s13**.

Die Cyclovoltammogramme zeigen in Abhängigkeit von der Länge der Alkylketten sehr unterschiedliche Eigenschaften und Stabilitäten (Abbildung 5-29). Da pro Wiederholungseinheit ein Molekül Wasser gebunden ist, ist die Stabilität der elektrochemischen Prozesse limitiert. Da für **s10** im Multisweep-Experiment unter Dünnschichtbedingungen die stabilsten Prozesse gefunden werden, werden die UV-Spektren bei unterschiedlicher oxidativer Dotierung gemessen.

In Abbildung 5-30 sind die UV-Spektren des p-dotierten Polymers **s10** dargestellt. Während das neutrale Polymer bei 320 nm und 840 nm absorbiert, zeigt das dotierte Polymer Banden bei 580 nm, 1230 nm und 2020 nm.

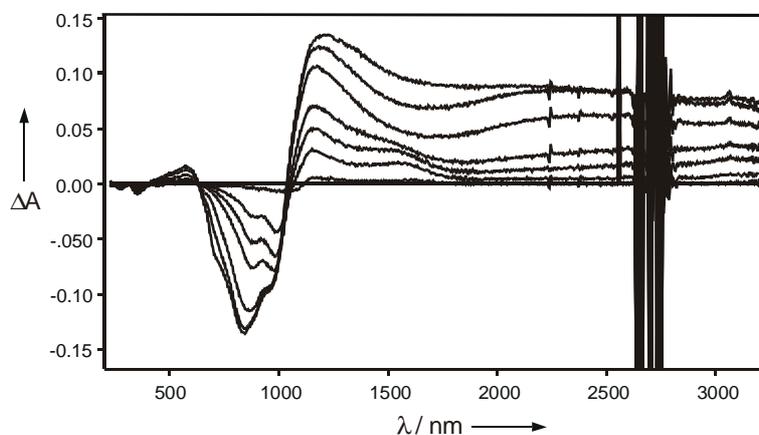


Abbildung 5-30: UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie von **s10** in CH_2Cl_2 , 0.1 M TBAHFP. Absorptionen bei ca 2600-2700 nm durch die verwendete Quarz-UV-Küvette.

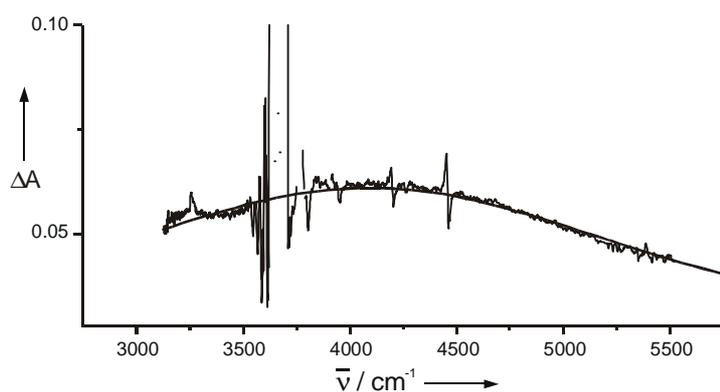


Abbildung 5-31: Auftragung der Absorption gegen Wellenzahlen und Fit der Bande.

Für die langwelligste Absorption ergibt die Bandenanalyse durch eine Gauß-Funktion eine Halbwertsbreite von $2120 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$ (Abbildung 5-31). Damit handelt es sich um die Summe aller Intervallenz-Charge-Transfer-Banden sämtlicher in Lösung befindlicher Polymere. Die Angabe der Kopplung zwischen den Redoxzentren ist wegen der hohen Polydispersität im Polymer und dem nicht zu ermittelnden Extinktionskoeffizienten erschwert. Eine Auswertung nach *Hush* erfolgt daher nicht. Ebenso wie bei den monomeren Verbindungen **s4** – **s6** ist auch hier die zweite Oxidation nicht reversibel (nicht dargestellt).

5.6 Zusammenfassung

Die untersuchten Squaraine können oxidiert bzw. reduziert werden, wobei das Substitutionsmuster die Reversibilität der Prozesse stark beeinflusst. Die UV/Vis/NIR-Spektren unterscheiden sich deutlich von denen der neutralen Systeme. Durch geeignete Substitution verlaufen die elektrochemischen Prozesse reversibel. Im Falle der monomeren Verbindungen verschwindet durch die Reduktion die typische Absorptionsbande völlig. Die oxidierten Farbstoffe zeigen starke elektronische Kopplung zwischen den Pyrrol-Redoxzentren, wie durch UV/Vis/NIR- und IR-Spektren der geladenen Spezies belegt wird. Rechnungen stehen in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten und liefern eine detaillierte Beschreibung der spektroskopischen Eigenschaften der Verbindungen. DFT-Rechnungen an einem stark vereinfachten Modellsystem erlauben die Zuordnung von Normalschwingungen zu IR-Absorptionen der Quadratsäurestruktur. Die Oxidation der Farbstoffe verläuft unter starker Reorganisation.

Unter Verwendung des so untersuchten Strukturelements „Pyrrol-Quadratsäure-Pyrrol“ lassen sich sowohl chemisch wie auch elektrochemisch Polymere erzeugen. In diesen können die Eigenschaften der geladenen monomeren Spezies wiedergefunden werden. Zusätzlich wird durch die UV/Vis/NIR- und die Impedanzspektroskopie deutlich, dass diese „low-band-gap“-Polymere als elektrische Leiter geeignet sind. Die gute Stabilität bezüglich der Anzahl der Ladungs-Entladungs-Zyklen macht diese Systeme für Anwendungen interessant.

Tabelle 5-2: Elektrochemische Daten der monomeren Squaraine.

	$E_{1/2}^{ox1} / mV$	$\Delta E^{p,ox1} / mV$	$E_{1/2}^{ox2} / mV$	$\Delta E^{p,ox2} / mV$	$E_{1/2}^{red} / mV$	$\Delta E^{p,red} / mV$
s1	250	60	460	65	-1300	75
s2	195	75	475	130	-1380	70
s3	155	80	610	145	-1400	100
s4	145	110	530	110	-1390	135
s5	100	110	- ^{b)}	- ^{b)}	-1315	100
s6	85	50	490	60	-1435	- ^{a)}

a) irreversibel, nur Peakpotential angegeben

b) kein Prozess im Lösungsmittelfenster

Tabelle 5-3: Peakpotentiale der polymerisierbaren Squaryliumfarbstoffe.

	$E_{1/2}^{p,ox1} / mV$	$E_{1/2}^{p,ox2} / mV$	$E_{1/2}^{p,red} / mV$
s7	160	270	-1430

s8	135	285	-795
s9	35	565	-930

Tabelle 5-4: Peakpotentiale der polymeren Sqaryliumfarbstoffe.

	$E_{1/2}^{p,ox1} / mV$	$E_{1/2}^{p,ox2} / mV$	$E_{1/2}^{p,red} / mV$
s10	250	690	-
s11	230	710	-
s12	-	-	-
s13	-	-	-

Tabelle 5-5: Absorptionsmaxima aus der FT-IR-Spektroelektrochemie von **s1**.

	IR-Absorptionen [cm^{-1}]	Isosb. Punkte [nm]
1. Oxidation	1646 \hat{u} , 1621, 1575 \hat{u} , 1544 \hat{u} , 1509, 1493, 1442 \hat{u} , 1424, 1406 \hat{u} , 1389, 1364	1519, 1605, 1640
2. Oxidation	1757 \hat{u} , 1675 \hat{u} , 1657, 1609 \hat{u} , 1578, 1562 \hat{u} , 1544, 1532 \hat{u} , 1517 \hat{u} , 1494 \hat{u} , 1466 \hat{u} , 1440, 1417 \hat{u}	1546, 1152, 1569, 1634, 1652

Tabelle 5-6: UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie von **s1**.

	UV/Vis/NIR Absorptionen [nm]	Isosb. Punkte [nm]
1. Oxidation	257, 273 \hat{u} , 548 \hat{u} , 677, 978 \hat{u} , 1600 \hat{u}	579, 747
2. Oxidation	425 \hat{u} , 550, 625?, 693 \hat{u} , 830 \hat{u} , 985, 1340 \hat{u} , 1640	921
1. Reduktion	490 \hat{u} , 676	573

Tabelle 5-7: UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie von **s6**.

	UV/Vis/NIR Absorptionen [nm]	Isosb. Punkte [nm]
1. Oxidation	333, 590 \hat{u} , 692, 800 \hat{u} , 1060 \hat{u}	609, 692

Tabelle 5-8: UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie von poly-**s9**.

	UV/Vis/NIR Absorptionen [nm]	Isosb. Punkte [nm]
1. Oxidation	380, 550 \hat{u} , 700, 990 \hat{u}	565, 790

Tabelle 5-9: UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie von **s10**.

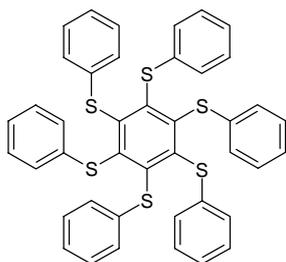
	UV/Vis/NIR Absorptionen [nm]
1. Oxidation	320, 580 \hat{u} , 840, 1230 \hat{u} , 2020 \hat{u}

6 Polysulfanylbenzole

6.1 Allgemeines

Neben elektronenreichen Strukturen die im oxidierten Zustand als Lochleiter dienen, können in Ergänzung auch elektronenarme Systeme in molekularen Drähten Verwendung finden²⁹⁴. Während im ersten Fall Elektronen aus dem HOMO entfernt werden, erfolgt im zweiten die Aufnahme von Elektronen in das LUMO.

Eine Klasse dieser reduzierbaren Verbindungen stellen die Polysulfanylbenzole²⁹⁵ dar. Stabilisiert durch die Schwefelsubstituenten kann der zentrale Phenylkern reversibel zum Radikalanion reduziert werden²⁹⁶. Die zugrundeliegende Struktur ist in Schema 6-1 abgebildet. Die Substituenten sind nach einem ababab-Schema angeordnet, d. h. abwechselnd liegt ein Phenylrest über bzw. unter der Ebene des zentralen Benzolkerns.



Schema 6-1: Grundstruktur **ps1** der Polysulfanylbenzole.

In DMF kann das System reversibel bei -1.56 V vs. Fc^+/Fc zum Radikalanion reduziert werden. Die UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie von **ps1** (Abbildung 6-1) weist schwach ausgeprägte Unterschiede zwischen den Absorptionen des Radikalanions und der Neutralverbindung auf. Die Absorptionen bei 410 nm und 590 nm können dem Anion zugeordnet werden. Der Prozeß ist reversibel, wie die vollständige Restaurierung des Ausgangsspektrums nach der Rückoxidation belegt. Die Einheitlichkeit wird durch isosbestische Punkte bei 313 nm und 378 nm deutlich.

²⁹⁴ P. F. H. Schwab, M. D. Levin, J. Michl, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1863-1933.

²⁹⁵ In einer Kooperation mit J.-M. Lehn und M. Mayor (Institut für Nanotechnologie Karlsruhe) wurde die Synthese, die Röntgenstrukturanalyse und zum Teil die Cyclovoltammetrie in Strasbourg durchgeführt, während die spektroelektrochemischen Messungen in Regensburg erfolgten.

²⁹⁶ a) J. H. R. Tucker, M. Gingras, H. Brand, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1997**, 1303-1307;

b) M. Mayor, J.-M. Mayor, J.-M. Lehn, *Helv. Chim. Acta* **1997**, 80, 2277-2285.

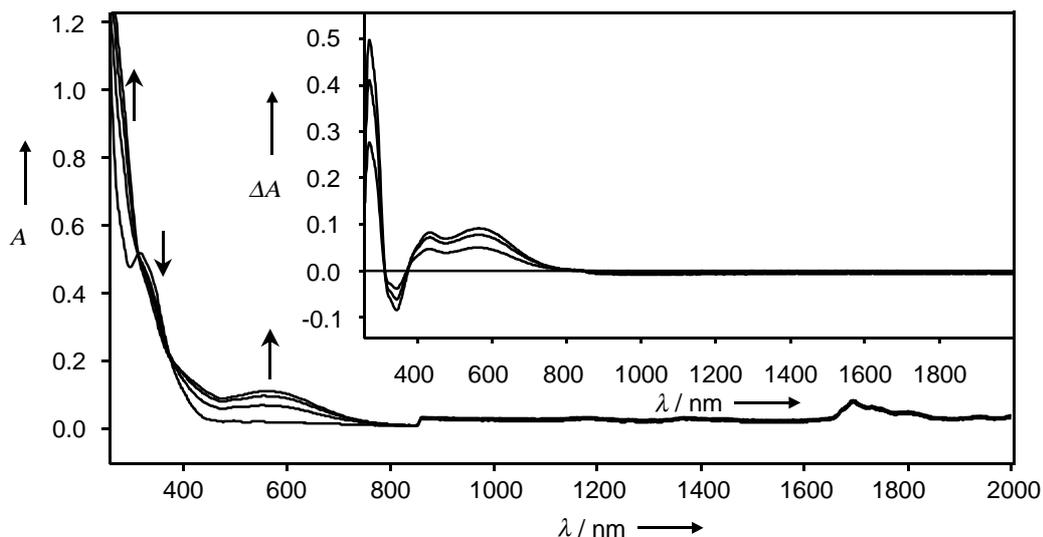
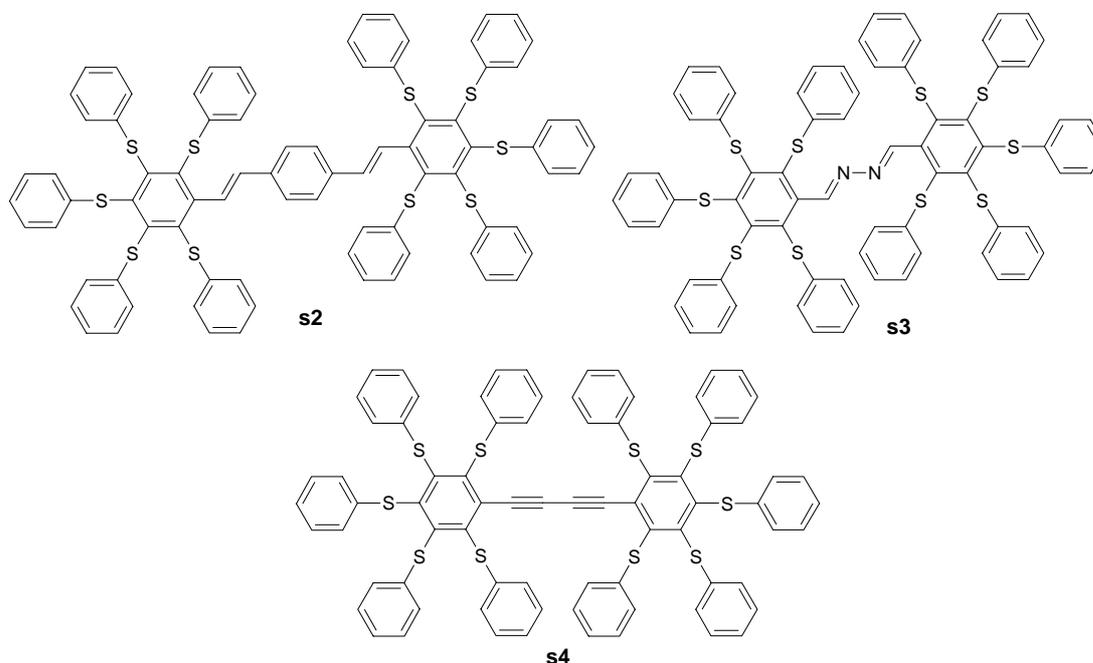


Abbildung 6-1: UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie von **ps1** in DMF, 0.1M TBAHFP.

6.2 Lineare Systeme

Die vorgestellte Grundstruktur kann über geeignete Synthesewege in lineare Verbindungen²⁹⁷ integriert werden. Schema 6-2 zeigt drei Systeme, in denen jeweils zwei Pentasulfanylbenzole über verschiedene Brücken verbunden sind.



Schema 6-2: Lineare Systeme **ps2**, **ps3** und **ps4**.

²⁹⁷ a) M. Mayor, M. Büschel, K. M. Fromm, J.-M. Lehn, J. Daub, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 1266-1272;
 b) M. Mayor, J.-M. Lehn, K. M. Fromm, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2468-2471; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *26*, 2370-2372.
 c) M. Mayor, M. Büschel, K. M. Fromm, J.-M. Lehn, J. Daub, in: A. Aviram, M. A. Ratner (Hrsg.), *Molecular Electronics II, Ann. NY Acad. Sci.*, **2002**, *960*, 16-28.

Während in **ps2** ein Phenylkern als Spacer dient, der stilbenoid die Redoxzentren verbrückt, erfüllt in **ps3** eine Azo- und in **ps4** eine Diacetylen-Gruppe diese Funktion. Ähnlich wie für **ps1** liefert die Röntgenstruktur von **ps3** und **ps4** (Abbildung 6-2) ein regelmäßiges geometrisches Muster (ababa) bzgl. der Phenylsulfanylsubstituenten. Auf eine Darstellung der Synthese der Verbindungen soll hier verzichtet werden.

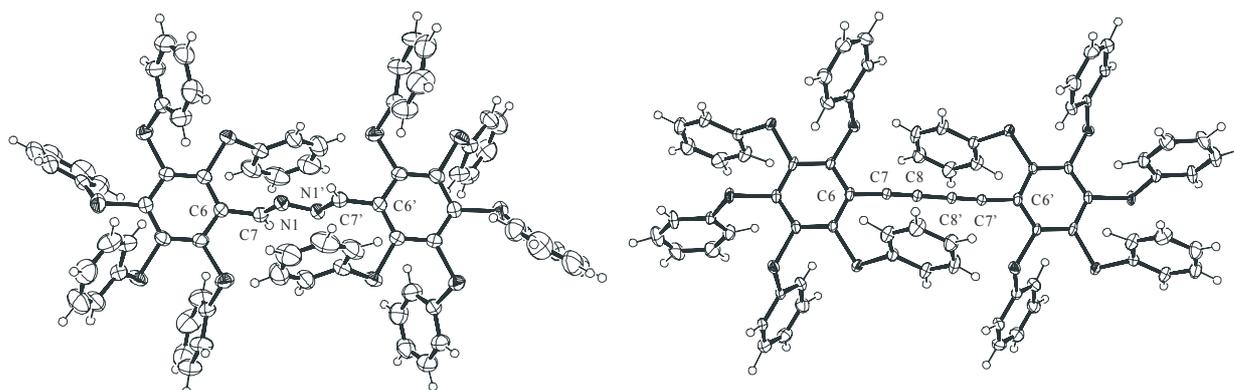


Abbildung 6-2: Röntgenstrukturen der linearen Verbindungen **ps3** (links) und **ps4** (rechts).

Die Cyclovoltammogramme der Verbindungen **ps2** und **ps3** zeigen jeweils eine Reduktionswelle bei -1.39 V bzw. -1.19 V vs. Fc^+/Fc in DMF, wobei zwei Elektronen übertragen werden. Die Redoxzentren sind damit in beiden Verbindungen elektronisch nur schwach gekoppelt. Dagegen findet man für **ps4** zwei Reduktionswellen bei -1.12 V und -1.38 V vs. Fc^+/Fc in DMF. Für **ps4** ergibt sich eine Komproportionierungskonstante von $2.55 \cdot 10^4$.

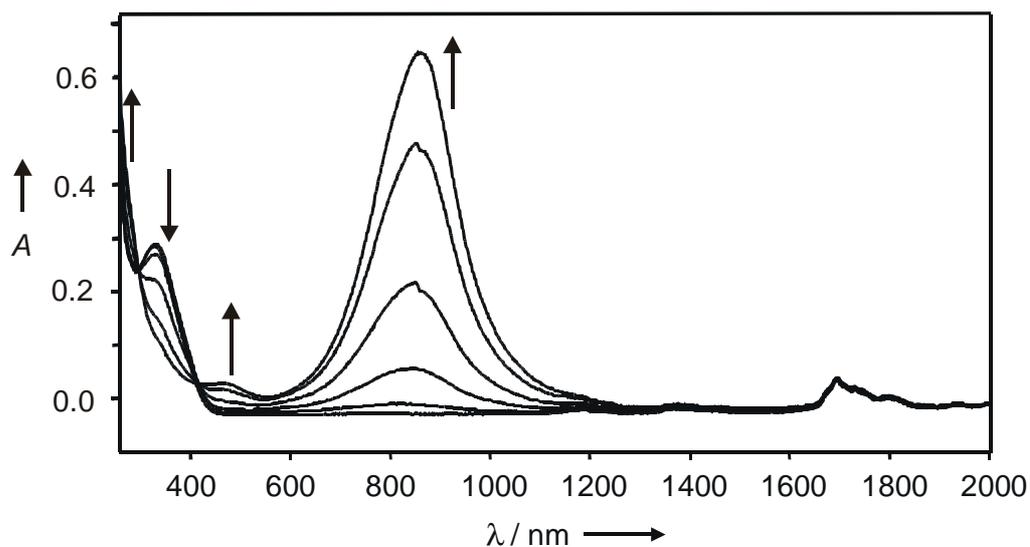


Abbildung 6-3: UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie von **ps2** in DMF, 0.1M TBAHFP.

In der UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie von **ps2** wird in einem Prozess das Dianion generiert, welches eine Absorption bei 840 nm aufweist. Isosbestische Punkte bei 298 nm und 418 nm belegen die Einheitlichkeit des Prozesses und die Restauration des Ausgangsspektrums nach der Rückoxidation steht in Übereinstimmung mit dem völlig reversiblen Verhalten, das im Multisweep-Cyclovoltammogramm unter Dünnschichtbedingungen beobachtet wird. Die große Potentialdifferenz der Reduktionen von **ps4** erlaubt die Aufnahme der Spektren von **ps4⁻** und **ps4²⁻**.

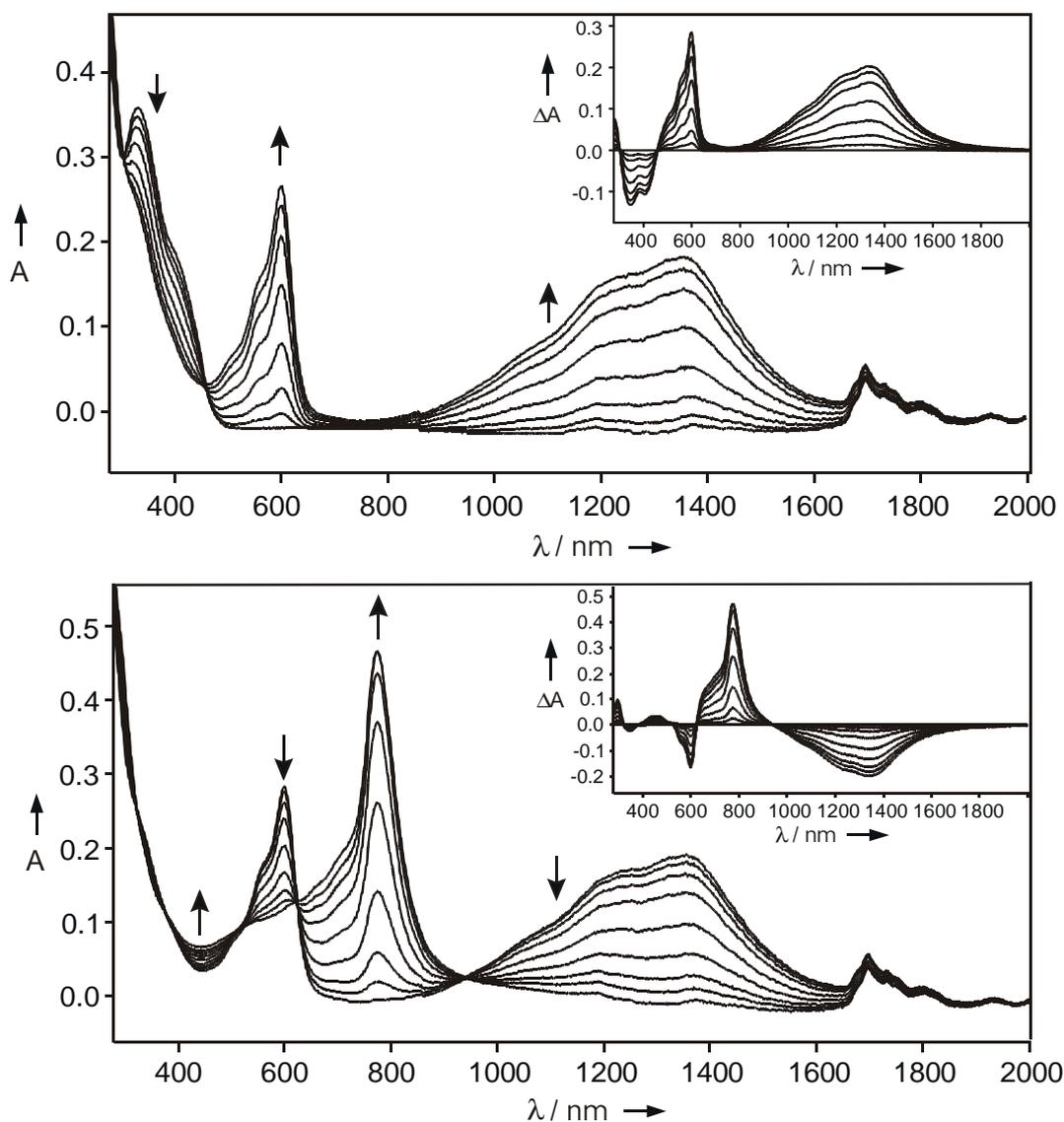


Abbildung 6-4: UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie von **ps4** in DMF, 0.1M TBAHFP; 1. Reduktion (oben) und 2. Reduktion (unten); inset: Differenzspektren bezogen auf das Spektrum der Neutralverbindung.

Im Verlauf der ersten Oxidation tritt neben Absorptionen bei ca. 600 nm auch eine Absorption bei ca. 1300 nm auf. Isosbestische Punkte bei 298 nm und 457 nm belegen die Einheitlichkeit des Prozesses. Wird das Anion weiter zum Dianion reduziert nimmt eine Radikalbande bei ca. 800 nm an Intensität zu, während die Banden bei ca. 600 nm und 1300 nm abnehmen. Auch hier zeigen isosbestische Punkte bei 317, 627 und 922 nm die Einheitlichkeit des Prozesses an. Das Spektrum der Neutralverbindung wird nach der Rückoxidation völlig wiederhergestellt. Zur weiteren Diskussion ist die langwellige Bande bei 1300 nm vergrößert in Abbildung 6-5 dargestellt, wobei die Absorption gegen die Energie (cm^{-1}) aufgetragen ist. Für IV-CT-Banden wird eine gaußförmige Kurvenform erwartet. Allerdings kann die Bande auch eine unsymmetrische Form aufweisen, wenn die KlasseII/KlasseIII-Grenze erreicht wird²⁹⁸. Systeme, die im gemischt-valenten Zustand noch der Klasse II zuzuordnen sind, aber schon sehr nahe an der Klasse II/III-Grenzlinie liegen, weisen einen besonders schnellen Elektronentransfer auf²⁹⁸.

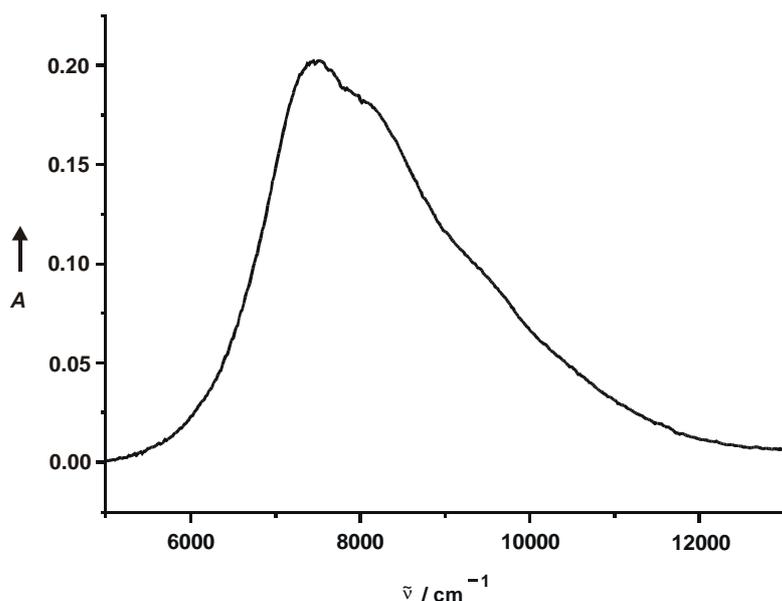


Abbildung 6-5: Auftragung der längstwelligeren Absorption gegen Wellenzahlen aus der UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie von **ps4**.

²⁹⁸ a) K. D. Demadis, Ch. M. Hartshorn, T. J. Meyer, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2655-2685;
 b) M. E. Stoll, S. R. Lovelace, W. E. Geiger, H. Schimanke, I. Hyla-Kryspin, R. Gleiter, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9343-9351;
 c) Ch. Lambert, G. Nöll, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8434-8442;
 d) K. D. Demadis, E.-S. El-Samanody, G. M. Coia, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 535-544.

Dieser Übergang von lokalisierten zu delokalisierten gemischt-valenten Zuständen²⁹⁹ wurde vor allem für anorganische Systeme wie z. B. cyanoverbrückte Eisen(III,II) Verbindungen beobachtet³⁰⁰.

Eine Analyse der langwelligen Bande von **ps4⁻** (Abbildung 6-5) zeigt, dass mindestens vier Gaußfunktionen für einen Fit benötigt werden. Durch den Vergleich mit den Absorptionsspektren von **ps1⁻** und **ps2²⁻** wird deutlich, dass keine Absorptionen der Redoxzentren selbst in Frage kommen. Des weiteren ist in der Bande eine Schwingungsfeinstruktur enthalten, die zusammen mit den bereits dargestellten Überlegungen, eine Zuordnung dieses Systems zur Klasse III - nahe der KlasseII/KlasseIII-Grenzlinie - rechtfertigen.

Die berechnete innere Reorganisationsenergie³⁰¹ (Berechnung nach Gleichung 3-3 und Tabelle 6-1) beträgt $\lambda_{in}(AM1) = 0.2815$ eV bzw. $\lambda_{in}(PM3) = 0.159$ eV und liegt damit im Bereich der Triarylamine5c.

Tabelle 6-1: Berechnete Reorganisationsenergie von **ps1**.

	AM1	PM3
$\Delta H_f(\mathbf{ps1-nag}) / \text{kcal mol}^{-1}$	227.909	276.145
$\Delta H_f(\mathbf{ps1-aag}) / \text{kcal mol}^{-1}$	169.877	209.434
$\Delta H_f(\mathbf{ps1-ang}) / \text{kcal mol}^{-1}$	177.567	212.371
$\Delta H_f(\mathbf{ps1-nng}) / \text{kcal mol}^{-1}$	229.125	275.424

Die äußere Reorganisationsenergie lässt sich mit $\gamma^{\text{DMF}}=0.462$ (aus Gleichung 3-4), den Abstandsgrößen $r = 4.5$ Å und $R = 9.4$ Å zu $\lambda_{out} = 0.771$ eV berechnen. Die Summe aus äußerer und innerer Reorganisation (7500 cm^{-1} , 0.930 eV) stimmt sehr gut mit der spektroskopisch erhaltenen (7500 cm^{-1} , 0.930 eV) überein. Dabei zeigt sich, daß die mit der AM1-Parameterisierung erhaltene Reorganisationenergie zu hoch ist, während mit der PM3-Parameterisierung deutlich bessere Übereinstimmung mit den spektroskopischen Werten erreicht wird.

²⁹⁹ a) K. D. Demadis, Ch. M. Hartshorn, T. J. Meyer, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2655-2685;

b) P. J. Mosher, G. P. A. Yap, R. J. Crutchley, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1189-1195.

³⁰⁰ M. Ketterle, J. Fiedler, W. Kaim, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1998**, 1701-1702.

³⁰¹ S. F. Nelsen, S.C.Blackstock, Y. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 677- 682.

Die UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie der azoverbrückten³⁰² Verbindung **ps3** zeigt ebenso wie **ps2** zwei spektroskopische Prozesse, die allerdings durch einen vermuteten chemischen Folgeschritt nach der Reduktion zum Anion keine isobestischen Punkte aufweist. Außerdem wird das Spektrum der Neutralverbindung nach der Rückoxidation nicht vollständig wiederhergestellt.

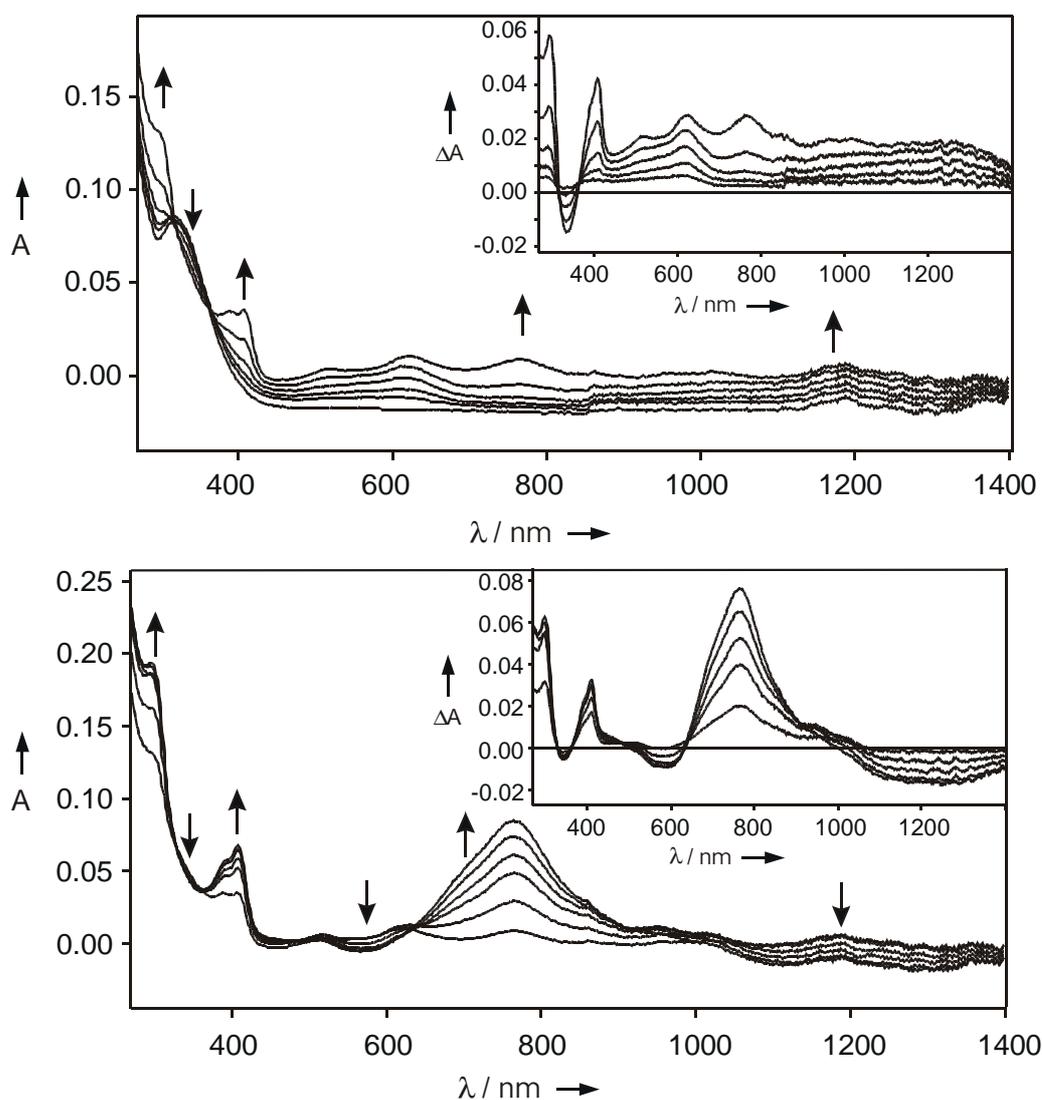
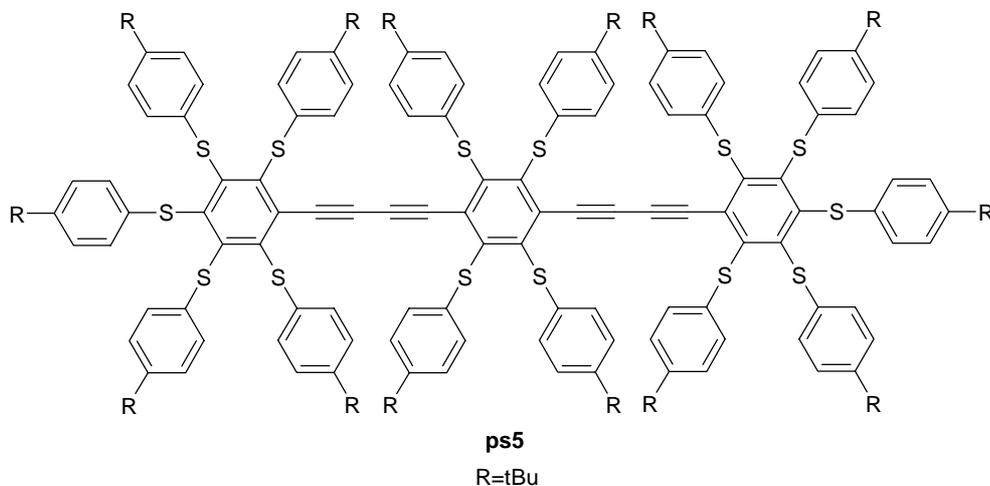


Abbildung 6-6: UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie von **ps3** in DMF, 0.1M TBAHFP; 1. Reduktion (oben) und 2. Reduktion (unten); inset: Differenzspektren bezogen auf das Spektrum der Neutralverbindung.

Für das trimere System **ps5** (Schema 6-3) sind im Cyclovoltammogramm zwei Prozesse detekrierbar (nicht abgebildet). Bei -0.98 V wird die Verbindung zum Monoanion und bei

³⁰² M. Kurosawa, T. Nankawa, T. Matsuda, K. Kubo, M. Kurihara, H. Nishihara, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5113-5123.

-1.19 V vs. Fc^+/Fc zum Di-/Trianion reduziert. Die UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie dieser Prozesse ist in Abbildung 6-7 dargestellt.



Schema 6-3: Trimere Verbindung **ps5**.

In den UV-Spektren der anionischen Spezies tritt ähnlich zu denen von **ps4** eine langwellige Absorption auf, bei der es sich um eine IV-CT-Bande handeln könnte.

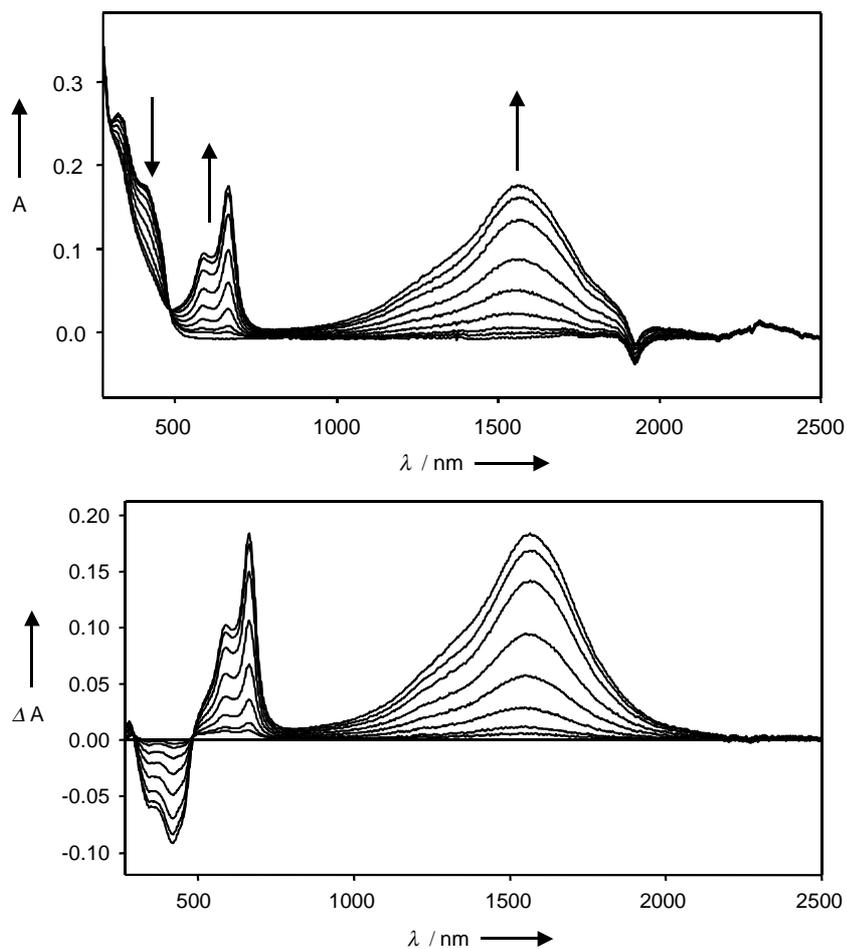


Abbildung 6-7: UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie von **ps5** in DMF, 0.1M TBAHFP; 1. Reduktion (oben), Differenzspektren bezogen auf das Spektrum der Neutralverbindung (unten).

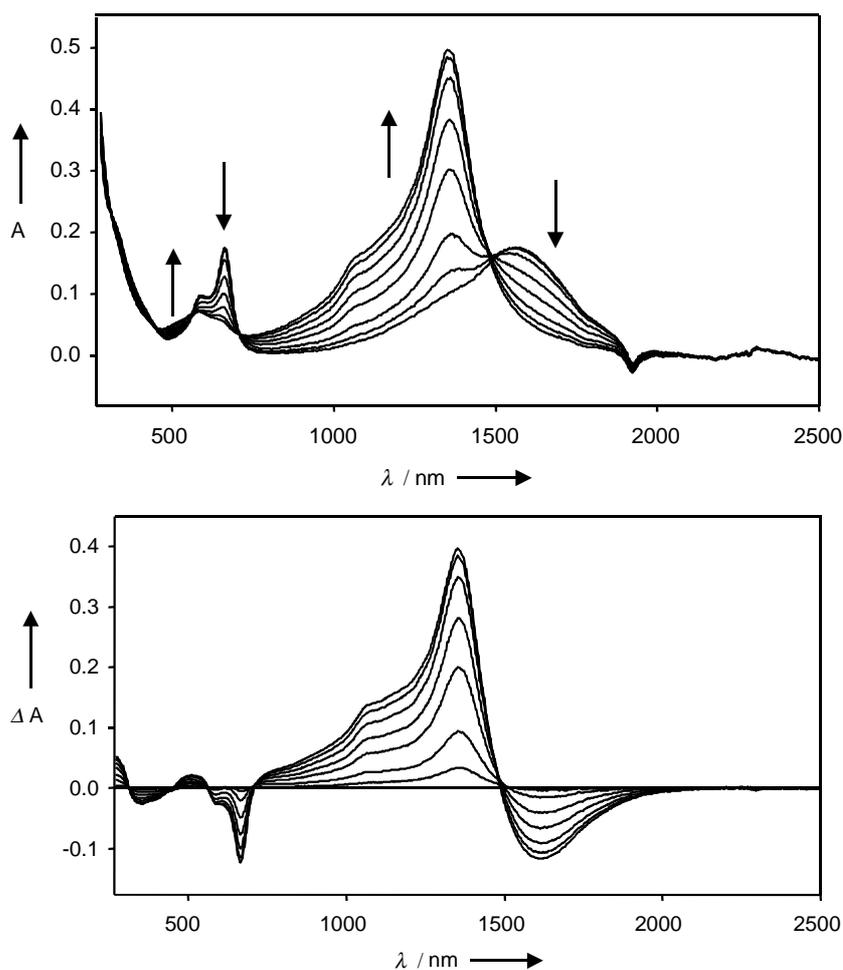


Abbildung 6-8: UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie von **ps5** in DMF, 0.1M TBAHFP; 2. Reduktion (oben), Differenzspektren bezogen auf das Spektrum der Neutralverbindung (unten).

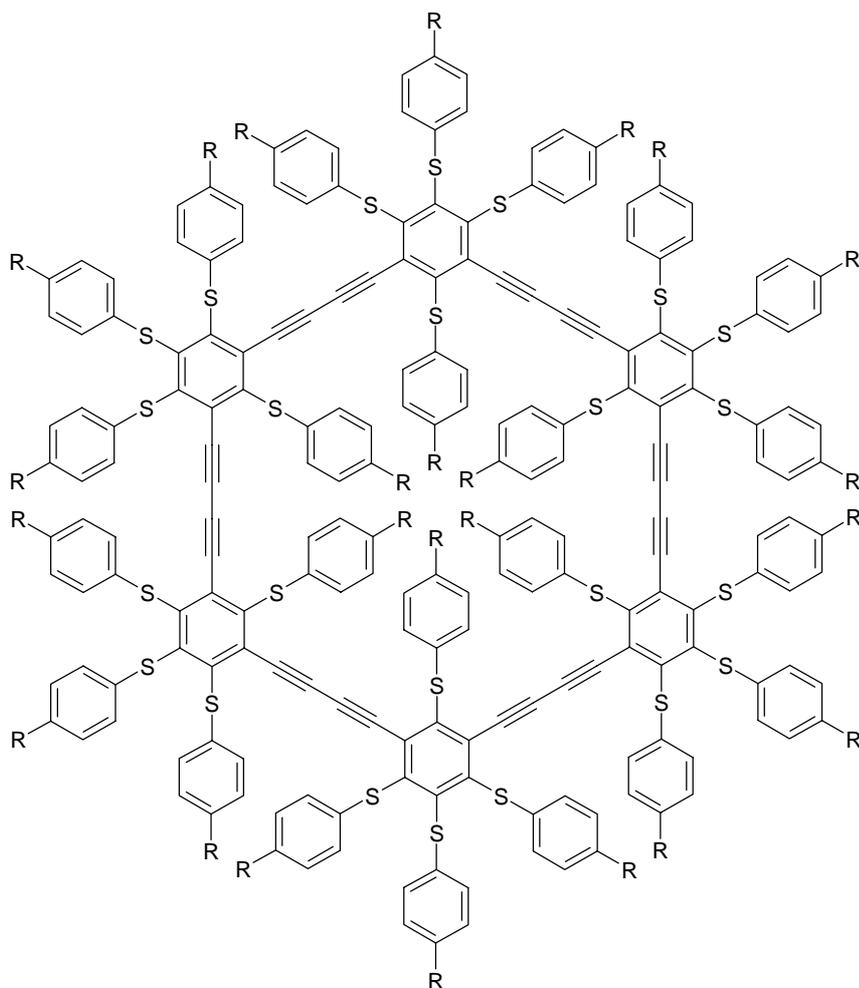
Isosbestische Punkte bei 468 nm für den ersten Prozess, sowie bei 562 nm und 700 nm für den zweiten Prozess belegen die Einheitlichkeit der Prozesse. Das Ausgangsspektrum wird nach der Rückoxidation völlig restauriert. Eine Auswertung der langwelligen Absorption ist im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich, denn es sind Vergleichsverbindungen notwendig³⁰³, die eine Auswertung über ein Drei-Zustands-Modell ermöglichen³⁰⁴.

³⁰³ Verschiedene Vergleichsverbindungen werden derzeit von M. Mayor synthetisiert.

³⁰⁴ S. F. Nelsen, R. F. Ismagilov, D. R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1924-1925.

6.3 Cyclisches System

Der hexamere Macrocyclus **ps6**³⁰⁵ (Schema 6-4) zeigt in der Cyclovoltammetrie drei Reduktionssignale, die der Reduktion der Neutralverbindung zum Trianion, gefolgt von der Reduktion des Trianions zum Tetraanion und schließlich der Reduktion zum Hexaanion entsprechen.



Schema 6-4: Cyclische Verbindung **ps6**.

In der UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie sind zwei Prozesse messbar, die in Abbildung 6-9 dargestellt sind. Ähnlich zu der trimeren Verbindung **ps5** kann es sich bei der langwelligen Absorption um eine IV-CT-Bande handeln. Auch hier sind Messungen an Vergleichsubstanzen notwendig. Zusätzlich wird die Interpretation erschwert, da durch die energetische Nähe der Prozesse (kleine Aufspaltungen in der Cyclovoltammetrie) bei einem gegebenen Potential mehr als eine Spezies vorliegt, und daher die gemessene Absorption einer Überlagerung der Absorptionen mehrerer Spezies entspricht. Gemäß einfachen, statistischen

³⁰⁵ M. Mayor, J.-M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1131-11232.

Überlegungen³⁰⁶ sind für den Makrocyclus bis zu 8 Komproportionierungsgleichgewichte denkbar.

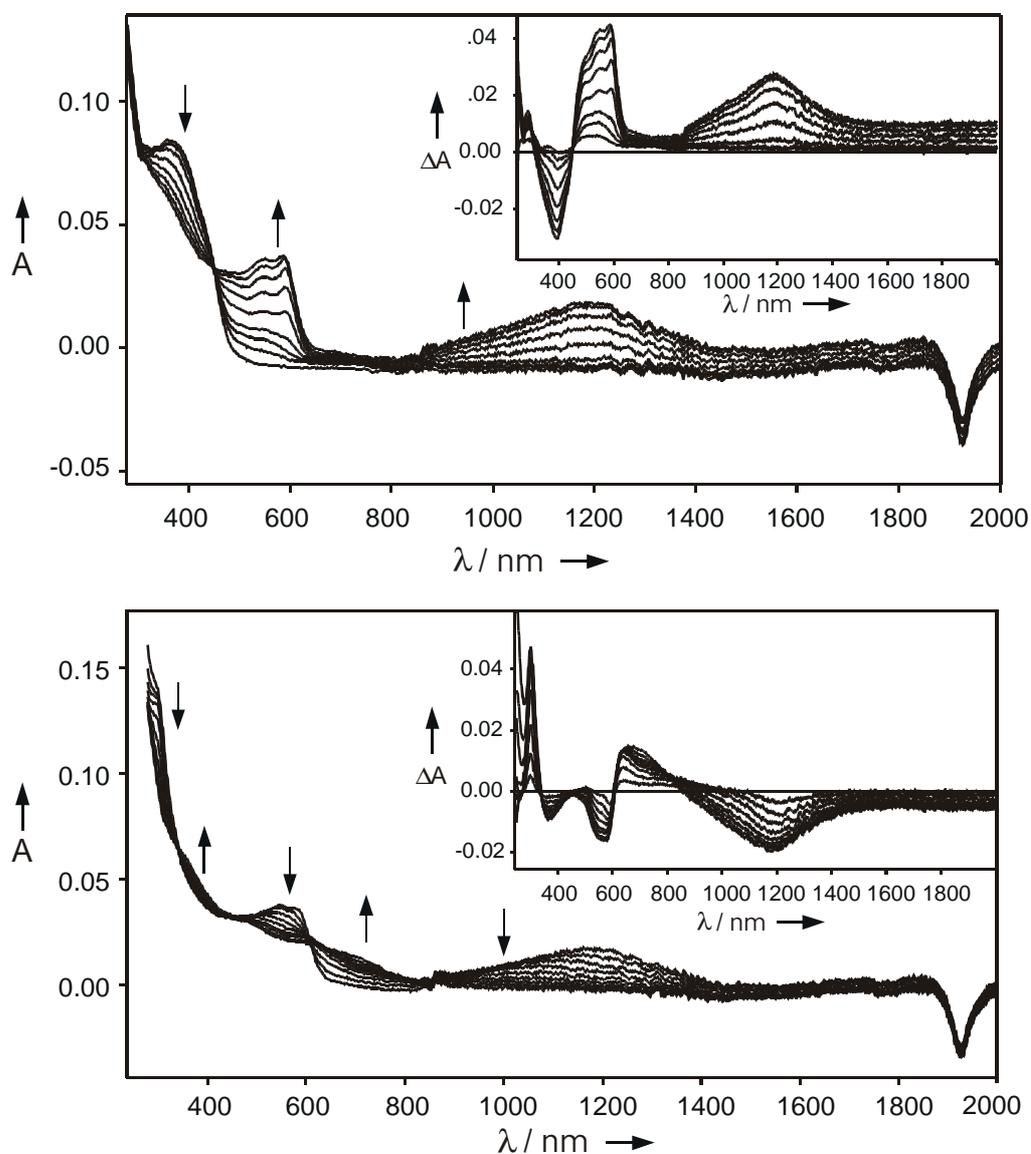


Abbildung 6-9: UV/Vis/NIR-Spektroelektrochemie von **ps6** in DMF, 0.1M TBAHFP; 1. Reduktion (oben) und 2. Reduktion (unten); inset: Differenzspektren bezogen auf das Spektrum der Neutralverbindung[^].

³⁰⁶ J. Bonvoisin, J.-P. Launay, M. van der Auweraer, F. C. De Schryver, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 5052-5057.

6.4 Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, dass durch verschiedene Brückenstrukturen zwischen zwei reduzierbaren Polysulfanylbenzolen die Kopplung zwischen diesen stark beeinflusst wird. Die größte Kopplung wurde für die diethinylverbrückte Verbindung **ps4** gefunden. Eine Analyse des UV/Vis/NIR-Spektrums von **ps4** zeigt, dass diese Verbindung - nach der Klassifizierung von Robin und Day - der Klasse III angehört. Trimere und cyclische Verbindungen weisen im geladenen Zustand Absorptionsbanden auf, die auf einen Intervallenz-Charge-Transfer hindeuten.

Tabelle 6-1: Spektroelektrochemie von **ps2** (die Zunahme wird durch $\hat{\uparrow}$ symbolisiert).

	λ [nm]	Isosb. Punkte [nm]
1. Reduktion	861 $\hat{\uparrow}$, 331	298, 418

Tabelle 6-2: Spektroelektrochemie von **ps3** (die Zunahme wird durch $\hat{\uparrow}$ symbolisiert).

	λ [nm]	Isosb. Punkte [nm]
1. Reduktion	295 $\hat{\uparrow}$, 335, 409 $\hat{\uparrow}$, 517 $\hat{\uparrow}$, 622 $\hat{\uparrow}$, 765 $\hat{\uparrow}$, ca. 1250 $\hat{\uparrow}$	-
2. Reduktion	295 $\hat{\uparrow}$, 335, 409 $\hat{\uparrow}$, 580, 765 $\hat{\uparrow}$, ca. 1250	-

Tabelle 6-3: Spektroelektrochemie von **ps4** (die Zunahme wird durch $\hat{\uparrow}$ symbolisiert).

	λ [nm]	Isosb. Punkte [nm]
1. Reduktion	281 $\hat{\uparrow}$, 346, 407, 503 $\hat{\uparrow}$, 557 $\hat{\uparrow}$, 600 $\hat{\uparrow}$, 1310 $\hat{\uparrow}$	298, 457
2. Reduktion	267 $\hat{\uparrow}$, 294 $\hat{\uparrow}$, 503, 557, 600, 662 $\hat{\uparrow}$, 706 $\hat{\uparrow}$, 774 $\hat{\uparrow}$, 1310	317, 627, 922

Tabelle 6-4: Spektroelektrochemie von **ps5** (die Zunahme wird durch $\hat{\uparrow}$ symbolisiert).

	λ [nm]	Isosb. Punkte [nm]
1. Reduktion	344, 420, 589 $\hat{\uparrow}$, 666 $\hat{\uparrow}$, 1285 $\hat{\uparrow}$ (sh), 1565 $\hat{\uparrow}$	468
2. Reduktion	360, 512 $\hat{\uparrow}$, 589, 666, 1067 $\hat{\uparrow}$, 1653 $\hat{\uparrow}$, 1610	562, 700

Tabelle 6-5: Spektroelektrochemie von **ps6** (die Zunahme wird durch $\hat{\uparrow}$ symbolisiert).

	λ [nm]	Isosb. Punkte [nm]
1. Reduktion	392, 494 $\hat{\uparrow}$, 545 $\hat{\uparrow}$, 585 $\hat{\uparrow}$, 1180 $\hat{\uparrow}$	-
2. Reduktion	300 $\hat{\uparrow}$, 369, 572, 667 $\hat{\uparrow}$, 1180	-

7 Experimenteller Teil

7.1 Geräte und Methoden

7.1.1 Spektroskopie

7.1.1.1 UV/vis-Spektroskopie

Perkin Elmer Lambda 9 UV/vis/NIR-Spektrophotometer, Online-Meßwerterfassung mit PECSS

Für die Experimente werden verschlossene 1 mm und 1 cm-Quarzküvetten der Firma Hellma und Uvasol-Lösungsmittel der Firmen Acros, Fluka, Merck und Aldrich verwendet.

Angabemodus: λ_{\max} in nm ($\log \epsilon$), sh = Schulter

7.1.1.2 Fluoreszenzspektroskopie

F-4500 Hitachi Fluoreszenz-Spektrophotometer, Online-Meßwerterfassung mit zugehörigem Meßprogramm

Es werden 1 cm Quarzküvetten der Firma Hellma und Uvasol-Lösungsmittel der Firmen Acros, Fluka, Merck und Aldrich verwendet. Soweit nicht anders angegeben, wird jeweils bei der langwelligsten Bande angeregt. Die Konzentrationen der Meßlösungen liegen im Bereich von 10^{-6} M.

Angabemodus: λ_{\max} in nm, sh = Schulter

7.1.1.3 Infrarotspektroskopie

Bio-Rad FTS 155

Angabemodus: in cm^{-1}

7.1.1.4 NMR-Spektroskopie

Bruker AC-250 (^1H : 250 MHz, ^{13}C : 62.9 MHz)

Bruker ARX-400 (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 100.6 MHz)

Die chemischen Verschiebungen sind in δ -Werten (ppm) relativ zu TMS als internem Standard angegeben; die Auswertung erfolgt soweit möglich nach erster Ordnung.

Angabemodus: chem. Verschiebung (Multiplizität, Anzahl der Protonen, Zuordnung, Kopplungskonstante J);

Abkürzungen: s = Singulett, d = Dublett, dd = Dublett vom Dublett, t = Triplett, ddd = Dublett vom Dublett vom Dublett, m = Multipllett, b = breit;

7.1.1.5 Massenspektrometrie

Varian CH-5

Finnigan MAT 95 (FAB und FD)

Angabemodus: m/e (Intensität in %, Zuordnung)

7.1.1.6 Photophysikalische Messungen

a) Messungen an den linearen (Kapitel 3.2.2) und den Pyridylverbindungen (Kapitel 3.2.2)³⁰⁷: Statische Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie: Bruins-Instruments-Omega-10-Spektralphotometer, Spectronics-Instruments-8100-Spektralfluorometer; Bestimmung der Quantenausbeuten nach Lit.³⁰⁸; Fluoreszenzstandard: Chininsulfatdihydrat in 0.1 M H₂SO₄ ($\Phi_f = 0.51 \pm 0.03$)³⁰⁹.

Zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie: Laserimpulsfluorometer mit ps-Zeitauflösung³¹⁰ mit einem synchron gepumpten Rhodamin-6G-Farbstofflaser von Spectra-Physics. Fitprozedur: Referenzfaltung mit Zerfällen von Kresylviolett (Globals Unlimited V2.2, Laboratory for Fluorescence Dynamics, University of Illinois).

b) Messungen an der photochromen Verbindung:

Strahlungsquelle: 1000 W Hanovia Xe/Hg 977 B-1 Lampe mit einem Schoeffel GM 250-1 Monochromator mit Quarzkondensator zur Erzeugung von annähernd parallelem monochromatischem Licht. Für die Experimente wurden verschlossene 1 cm Quarzküvetten verwendet.

Zur Bestimmung der Quantenausbeuten der photochemischen Reaktionen wurden die Konzentrationsverhältnisse so gewählt, dass mindestens 99% des eingestrahnten Lichts von der Probe absorbiert wurden. Der Stoffumsatz wurde auf weniger als 5% limitiert, um eine

³⁰⁷ Die Messungen wurden von Dr. K. Rurack an der Bundesanstalt für Materialprüfung, Berlin durchgeführt.

³⁰⁸ M. Kollmansberger, K. Rurack, U. Resch-Genger, J. Daub, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 10211-10220.

³⁰⁹ Velapoldi, R. A. In *Advances in Standards and Methodology in Spectrophotometry*; Burgess, C., Mielenz, K. D., Eds.; Elsevier Science: Amsterdam, **1987**, 175-193.

³¹⁰ U. Resch, K. Rurack, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **1997**, *3105*, 96-103.

Absorption durch Photoprodukte und somit mögliche Sekundärphotolysen zu vermeiden. Die Zahl der pro Zeiteinheit von der Probe absorbierten Lichtquanten [Es/s] wurde durch Messung der Strahlungsdichte [mW/cm^2] mit Hilfe eines kalibrierten pyroelektrischen Radiometers (Polytec) mit RkP-345 Detektor (Laser Precision Corp.) bestimmt.

7.1.2 Analytische Methoden

7.1.2.1 Schmelzpunkte

Büchi SMP 20 (nach Dr. Tottoli)

Mikroskop-Heiztisch Reichert Thermovar

Die angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

7.1.2.2 Elementaranalysen

Mikroanalytisches Labor des Fachbereiches Chemie und Pharmazie der Universität Regensburg.

7.1.3 Elektrochemische Methoden

7.1.3.1 Cyclovoltammetrie

Elektrochemiesystem (Potentiostat/Galvanostat) Amel 553 und Amel 5000

Elektrochemiesystem (Potentiostat/Galvanostat) EG&G 283A

Ungeteilte Meßzelle mit polierter Pt-Scheibenelektrode als Arbeitselektrode, mit großflächigem erst vernickeltem, dann vergoldetem V2A-Stahlblech als Gegenelektrode und mit Ag/AgCl-Pseudoreferenzelektrode (interne Referenzierung mit Ferrocen);

Lösungsmittel und Leitsalz TBAHFP wie in Lit.³¹¹ beschrieben.

7.1.3.2 Spektroelektrochemie

- a) UV/Vis/NIR-Spektrophotometer Perkin Elmer Lambda 9
Potentiostat/Galvanostat Amel 550

³¹¹ a) J. Salbeck, *Diplomarbeit*, Universität Regensburg, **1985**;
b) J. Salbeck, *Dissertation*, Universität Regensburg, **1988**;
c) J. Salbeck, *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 2169-2175;
d) J. Salbeck, *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *340*, 169-174.

Spektroelektrochemische Quarz-Meßzelle mit Minigridd-Goldnetz als transparenter Arbeitselektrode wie in Lit.³¹¹ beschrieben. Charakterisierung von Polymerfilmen: Pt-Spiegelelektrode als Arbeitselektrode, Ag/AgCl-pseudo-Referenzelektrode und Gold-Gegenelektrode; Messungen erfolgen in Reflexion an der Pt-Spiegelelektrode.

b) FT-IR-Spektrophotometer Biorad

Potentiostat/Galvanostat Amel 550

Spektroelektrochemische Meßzelle mit Minigridd-Goldnetz als transparenter Arbeitselektrode wie in Lit.³¹² beschrieben

c) Photodiodenarrayspektrometer mit Diodenzeile 285-1100 nm der Firma Polytec

Sonderanfertigung mit Wolfram-Halogen-Lampe und 75 W Xenonlampe, 3 auf 1 Lichtleiter und spezieller Meßzelle (Reflektionszelle)^{311d}.

7.1.3.3 Elektrochemilumineszenz (ECL)

Elektrochemiesystem (Potentiostat/Galvanostat) Amel 553

F-4500 Hitachi Fluoreszenz-Spektrophotometer

Die ECL wird mittels der Wechselstrommethode mit gewöhnlicher Drei-Elektrodenanordnung detektiert. Die verwendete Zelle ist in Lit.³¹³ beschrieben.

7.1.3.4 Impedanzspektroskopie

Frequenzanalysator EG&G 1025

7.1.4 Synthese

7.1.4.1 Säulenchromatographie

Kieselgel Merck Geduran SI 60, Korngröße 63-200 µm

Kieselgel Merck 60, Korngröße 40-63 µm (Flashchromatographie)

Aluminiumoxid ICN N-Super1, Korngröße 50-200 µm

7.1.4.2 Dünnschichtchromatographie

Aluminiumfolien Merck 60 F₂₅₄ (Kieselgel, Schichtdicke 0.2 mm)

Aluminiumfolien Merck 60 F₂₅₄ (Aluminiumoxid, Schichtdicke 0.2 mm)

³¹² M. Büschel, Ch. Stadler, Ch. Lambert, M. Beck, J. Daub, *J. Electroanal. Chem.* **2000**, 484, 24-32.

³¹³ S. Hien, *Dissertation*, Universität Regensburg, **1995**.

7.1.4.3 Lösungsmittel und Chemikalien

Reinigung und Trocknung nach üblichen Verfahren³¹⁴. Für elektrochemische Messungen werden die entsprechend absolutierten Lösungsmittel zusätzlich von eventuellen Wasser- und Sauerstoffspuren befreit. CH₂Cl₂ und CH₃CN werden unter Schutzgas bei –20°C über aktiviertes (350°C, 12h) Al₂O₃ filtriert. DMF wird unmittelbar vor der Verwendung unter Schutzgas 12h über BaO gerührt. Absolutes DMSO kann direkt verwendet werden. THF wird unmittelbar vor der Verwendung über Kalium destilliert. Wenn nicht anders vermerkt, werden handelsübliche Qualitäten eingesetzt.

7.1.5 Abkürzungen

abs.	absolut	Lit.	Literatur
ber.	berechnet	LM	Lösungsmittel
CV	Cyclovoltammetrie	Lsg.	Lösung
DC	Dünnschichtchromatographie	M	molar
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid	MC	Methylenchlorid
DMSO	Dimethylsulfoxid	MeCN	Acetonitril
EI-MS	Elektronenstoß-Ionisations-MS	min	Minuten
ECL	Elektrochemilumineszenz	MO	molecular orbital
Ether	Diethylether	MS	Massenspektrometrie
FD-MS	Felddesorptions-MS	<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium, 1.6 M in Hexan
Fc/Fc ⁺	Ferrocen/Ferrocenium	NHE	Normalwasserstoffelektrode
gef.	gefunden	ÖV	Ölpumpenvakuum
h	Stunden	PE	Petrolether 40/60
HOMO	highest occupied MO	PI-FDMS	positive ion field desorption MS
LUMO	lowest unoccupied MO	RT	Raumtemperatur
IR	Infrarotspektroskopie/-Spektrum	SCE	gesättigte Kalomelektrode
J	Kopplungskonstante	SWV	Square-Wave-Voltammetrie
konz.	konzentriert	TBAHFP	Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat
λ_{em}	Emissionsmaximum	TBDMS	Tertbutyldimethylsilyl
λ_{ex}	Anregungslicht	THF	Tetrahydrofuran
λ_{max}	Absorptionsmaximum		

³¹⁴ a) Autorenkollektiv, *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 17. Auflage, Berlin, 1988;
b) S. Hünig, G. Märkl, J. Sauer, *Einführung in die apparativen und spektroskopischen Methoden in der Organischen Chemie*, Regensburg, Würzburg, 1990.

	TMS	Tetramethylsilan
	UV	Ultraviolett-Spektroskopie/- Spektrum

7.1.6 Quantenchemische Rechnungen

Zur Optimierung von Geometrien werden die Programmpakete Vamp 6.5, WinMOPAC 2.0 (Fujitsu Limited 1997-1998) und Spartan verwendet. Die CI-Rechnungen werden mit Vamp 6.5 durchgeführt. DFT-Rechnungen erfolgen mit Gaussian 98.

7.1.7 Layout

Diese Arbeit wird mit Word für Windows 2000 editiert. Formelzeichnungen werden in ISIS-DRAW 2.2 entworfen. Graphische Zeichnungen erfolgen in CorelDRAW! 8.0.

7.2 Allgemeine Versuchsvorschriften

7.2.1 *Sonogashira-Hagihara- Kupplung*³¹⁵ AV1

Das Arylhalogenid wird unter N₂-Atmosphäre in abs. Triethylamin gelöst und mit den Katalysatoren Bis-[triphenylphosphin]-palladium-(II)-chlorid (4 mol-%) und Kupfer-(I)-iodid (8 mol-%) versetzt. Zuletzt wird das terminale Alkin equimolar zugegeben. Der Reaktionsansatz wird solange bei Raumtemperatur gerührt, bis keine signifikante Umsetzung durch DC mehr feststellbar ist. Nach Reaktionsende wird das Triethylamin mittels Kühlfalle abgezogen, der Rückstand in CH₂Cl₂ aufgenommen, zweimal mit konz. NH₄Cl-Lsg. und einmal mit konz. NaCl-Lsg. gewaschen. Die CH₂Cl₂-Phase wird über MgSO₄ getrocknet, abfiltriert und einrotiert. Das Rohprodukt wird chromatographisch gereinigt.

7.2.2 *Stille-Kupplung*³¹⁶ (Aryl-Aryl-Kupplung) AV2

Unter N₂-Atmosphäre werden equimolare Mengen an Arylhalogenid und Stannyl-Verbindung

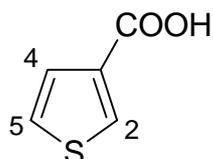
³¹⁵ S. Takahashi, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis* **1980**, 627-630.

³¹⁶ J. K. Stille, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 504-519.

in abs. Toluol gelöst und mit Bis-(triphenylphosphin)-palladium-dichlorid (zwischen 3 mol-% und 5 mol-%) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird in einem Ölbad mit Kontaktthermometer auf 115°C erhitzt, wobei das Reaktionsende durch DC festgestellt wird. Nach dem Abrotieren des Toluols wird das Rohprodukt chromatographisch gereinigt.

7.3 Synthese der Hydrochinon-Vorstufen

7.3.1 3-Thiophencarbonsäure **1**



Synthese in Anlehnung an Lit.³¹⁷

In einen mit 100 ml Et₂O (N₂, abs.) befüllten Kolben gibt man bei -78 °C (Aceton-Trockeneismischung) 93.2 ml (149 mmol) n-BuLi in Hexan. Zu der Lösung werden tropfenweise 13.8 ml (145 mmol) 3-Bromthiophen³¹⁸ gegeben. Man rührt das Reaktionsgemisch weitere fünf Minuten bei -78 °C und gibt dann eine kleine Menge Trockeneis in 50 ml Et₂O (N₂, abs.) hinzu, wodurch sich sofort ein weißer Niederschlag bildet. Nach zwanzig Minuten Rühren wird mit 300 ml verdünnter HCl hydrolysiert und viermal mit 200 ml Et₂O ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden im Rotationsverdampfer aufkonzentriert. Schließlich saugt man den Niederschlag unter Waschen mit Pentan über einen Hirschtrichter ab und läßt ihn über eine Heizpistole am Ölpumpenvakuum trocknen. Zur weiteren Reinigung wird die Carbonsäure aus CH₂Cl₂ umkristallisiert.

C₅H₄O₂S 128.15

Ausbeute: 17.1 g (133 mmol, 92%) farblose Kristalle

Schmp.: 115-116°C (Lit.: 121 - 122 °C)

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3300 - 2000, 3107, 2627, 2547, 1683, 1524, 1441, 1279, 1200, 1110, 920, 869, 823, 748, 728, 537 cm⁻¹.

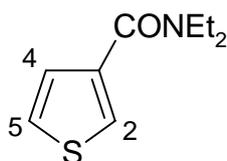
³¹⁷ S. Gronowitz, *Ark. Kemi* **1954**, 7, 267-271.

³¹⁸ M. Büschel, *Dipolmarbeit*, Universität Regensburg, **1999**.

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 10.90$ (s, 1 H, -COOH), 8.19 (dd, $J_{24} = 2.8$ Hz, $J_{25} = 1.3$ Hz, 1 H, H^2), 7.54 (dd, $J_{52} = 2.8$ Hz, $J_{54} = 5.1$ Hz, 1 H, H^5), 7.28 (dd, $J_{42} = 1.3$ Hz, $J_{45} = 5.1$ Hz, 1 H, H^4) ppm.

Elementaranalyse: ber.: C 46.86 H 3.15
gef.: C 46.92 H 3.17

7.3.2 3-Thiophencarbonsäureamid **2**



Synthese in Anlehnung an Lit.³¹⁹:

Man suspendiert 4.50 g (35.2 mmol) Thiophen-3-carbonsäure **1** unter N_2 in 50 ml Benzol (abs.), setzt 2.80 ml (39.0 mmol) Thionylchlorid zu und refluxiert 12 h bei 100 °C. Das überschüssige Thionylchlorid wird zusammen mit dem Benzol bei RT an der Ölpumpe abgezogen. Nach Zugabe von 50 ml Benzol (abs.) kühlt man die Lösung auf 0 °C ab und tropft 9.00 ml (86.1 mmol) Diethylamin zu. Es entsteht ein farbloser Niederschlag. Nach fünf Stunden Rühren bei RT hydrolysiert man den Ansatz mit 100 ml H_2O , schüttelt dreimal mit je 200 ml CH_2Cl_2 aus, trocknet die vereinigten organischen Phasen mit MgSO_4 und rotiert die Lösung am Rotationsverdampfer ein. Das Rohprodukt wird chromatographisch (CH_2Cl_2 , SiO_2 , kurze Säule) vorgereinigt. Zur weiteren Reinigung wird das hellbraune Öl über eine kurze Claisenbrücke im Ölpumpenvakuum destilliert.

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NOS}$ 183.27

Ausbeute: 5.5 g (33.28 mmol, 85%) farblose Flüssigkeit

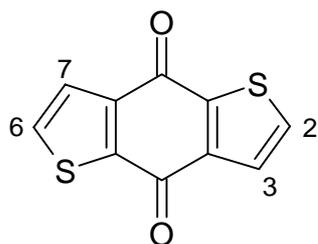
Sdp.: 133 °C (3 Torr)

IR (KBr): $\bar{\nu} = 2976, 1622, 1431, 1281, 752$ cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.47$ (dd, $J_{24} = 2.9$ Hz, $J_{25} = 1.3$ Hz, 1 H, H^2), 7.32 (dd, $J_{52} = 2.9$ Hz, $J_{54} = 5.0$ Hz, 1 H, H^5), 7.19 (dd, $J_{42} = 1.3$ Hz, $J_{45} = 5.0$ Hz, 1 H, H^4), 3.59 - 3.49 (m, 4 H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 1.28 - 1.18 (m, 6 H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$) ppm.

³¹⁹ D. W. Slocum, P. L. Gierer, *J. Org. Chem.* **1974**, *41*, 3668-3673.

7.3.3 Benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophen-4,8-dion **3**



Synthese in Anlehnung an Lit.³²⁰

6.00 g (32.7 mmol) Thiophencarbonsäureamid **2** werden in 600 ml Et₂O (N₂, abs.) gelöst und auf -78 °C abgekühlt. Man tropft langsam 24.0 ml (38.4 mmol) n-BuLi in Hexan zur Lösung und rührt 30 min bei -78 °C. Nach Erwärmung auf RT rührt man 2 h und hydrolysiert dann das Gemisch mit 300 ml H₂O. Es wird dreimal mit 300 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Nach Vereinigung der organischen Phasen wird mit MgSO₄ getrocknet das Lösungsmittel abrotiert. Es wird aus CH₂Cl₂ umkristallisiert.

C₁₀H₄O₂S₂ 220.27

Ausbeute: 2.30 g (10.4 mmol, 63 %) gelber Feststoff

Schmp.: 261-262°C

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3095, 3078, 1648, 1495, 1388, 1286, 1201, 846, 833, 726 cm⁻¹.

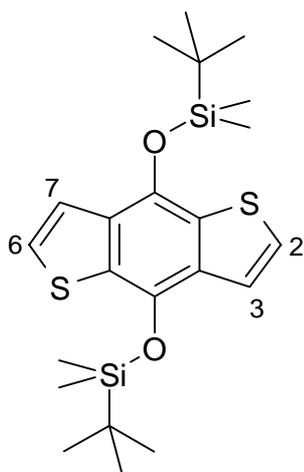
¹H-NMR (250 MHz, d₆-DMSO): δ = 8.16 (d, J_{23/67} = 5.0 Hz, 2 H, H², H⁶), 7.65 (d, J_{32/76} = 5.0 Hz, 2 H, H³, H⁷) ppm.

EI-MS (70 eV): 221.9 (14, M⁺, +2 H), 220.9 (18, M⁺, +1 H), 219.9 (100, M⁺), 192.0 (82, M⁺, ΔCO), 163.9 (39, M⁺, Δ 2 CO).

Elementaranalyse: ber.: C 54.51 H 1.83

gef.: C 54.05 H 2.01

³²⁰ D. W. H. McDowell, J. C. Wisowaty, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 1712-1717.

7.3.4 4,8-bis[(tert.-butyl-dimethyl-silyl)oxy]-benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophen **4**

Synthese in Anlehnung an Lit.³²¹

0.441 g (2.00 mmol) des Chinons **3** werden unter N₂ in 10 ml Eisessig suspendiert und mit 0.141 g Zn (2.14 mmol) versetzt. Durch Erhitzen auf 90 - 100 °C im Wasserbad entsteht das farblose Hydrochinon innerhalb von 60 min. Die Reaktion ist beendet, wenn die gelbe Farbe des Chinons verschwunden ist. Danach wird der Eisessig durch Abrotieren unter N₂ entfernt und der verbleibende farblose Rückstand mit je 5 ml N₂ gesättigtem DMF und NEt₃ versetzt. Anschliessend werden 0.775 g (5.14 mmol) TBDMSCl zugegeben und 12 h bei RT gerührt. Nach der Hydrolyse mit 10 ml H₂O wird mit CH₂Cl₂ ausgeschüttelt. Anschließend wird an SiO₂ mit CH₂Cl₂/PE 40/60 (1:1) chromatographiert und aus PE 40/60 umkristallisiert.

C₂₂H₃₄O₂S₂Si₂ 450.8

Ausbeute: 0.865 g (1.92 mmol, 96 %) farblose Kristalle

Schmp.: 151 °C

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 2995, 2930, 2856, 1520, 1465, 1372, 1257, 1202, 1007, 866, 841, 803, 782, 729, 683 cm⁻¹.

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 7.38 (d, J_{23/67} = 5.6 Hz, 2 H, H², H⁶), 7.28 (d, J_{32/76} = 5.6 Hz, 2 H, H³, H⁷), 1.14 (s, 18 H, 2 Si-C(CH₃)₃), 0.24 (s, 12 H, 2 Si-(CH₃)₂) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 139.43, 133.59, 130.66, 129.42, 126.61, 124.88, 120.81, 26.01, 18.60, -3.38 ppm.

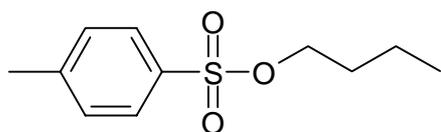
FD-MS (CH₂Cl₂): m/e = 450.1 (M⁺, 100).

Elementaranalyse: ber.: C 58.61 H 7.60

gef.: C 58.52 H 7.79

³²¹ a) M. Beck, *Dissertation*, Universität Regensburg, 1996;
b) M. Büschel, *Diplomarbeit*, Universität Regensburg, 1999.

7.3.5 Toluol-4-sulfonsäure-butylester **6**



Synthese in Anlehnung an Lit.³²²

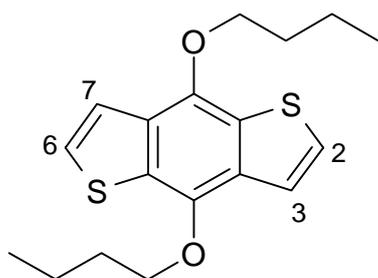
9.54 g (46.2 mmol) Tosylchlorid und 5.50 ml (60.3 mmol) Butanol werden unter N₂ in CHCl₃ (abs.) gelöst. Anschließend kühlt man den Ansatz auf 0 °C ab und tropft langsam 8.10 ml Pyridin (abs.) zu. Nach Entfernung der Kühlung wird das Reaktionsgemisch 5 h bei RT gerührt und das noch vorhandene Tosylchlorid mit einem Gemisch aus Eiswasser und konz. HCl (200:70) hydrolysiert. Die Chloroformphase wird abgetrennt, fünfmal mit H₂O gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer einrotiert. Nach Chromatographie (SiO₂, CH₂Cl₂/PE 40/60 1:1, R_f = 0.20) werden eventuelle Lösungsmittelreste am Ölpumpenvakuum (12 h, RT) entfernt.

C₁₁H₁₆O₃S 228.31

Ausbeute: 8.78 g (38.5 mmol, 77 %) farblose Flüssigkeit

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 2966, 1360, 1179, 941, 885, 815, 759, 663 cm⁻¹.

7.3.6 4,8-Dibutoxy-benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophen **7**



1.80 g (8.17 mmol) Benzodithiophenchinon **3**, 2.70 g (40.8 mmol) Zinkstaub und 9.40 g (40.8 mmol) BuOTos **6** werden vermengt und mit 30 ml 20%iger NaOH versetzt. Dieses Gemisch erhitzt man bei einer Ölbadtemperatur von 100 °C 12 h unter Rückflußkühlung zum Sieden. Dann extrahiert man mit CH₂Cl₂ und trocknet über MgSO₄. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wird das Produkt zweimal mit einer 4:1-Mischung aus PE 40/60 und CH₂Cl₂ über SiO₂ chromatographiert (R_f = 0.62).

³²² Autorenkollektiv, *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1988, 17.

$C_{18}H_{22}O_2S_2$ 334.50

Ausbeute: 1.83 g (5.47 mmol, 66%) farbloser Feststoff

Schmp.: 51-52 °C

IR (KBr): $\bar{\nu} = 3080, 2955, 2869, 1436, 1357, 1197, 1060, 1026, 753 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.48$ (d, $J_{32/76} = 5.6 \text{ Hz}$, 2 H, H^3, H^7), 7.36 (d, $J_{23/67} = 5.6 \text{ Hz}$, 2 H, H^2, H^6), $4.31 - 4.28$ (m, 4 H, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), $1.88 - 1.85$ (m, 4 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), $1.63 - 1.59$ (m, 4 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), $1.04 - 1.00$ (m, 6H, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$) ppm.

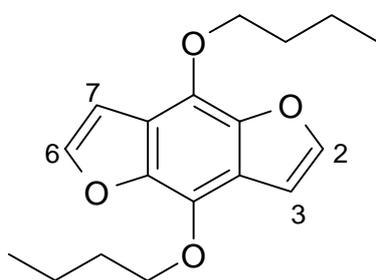
$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 144.57, 131.65, 130.20, 126.01, 120.35, 73.68, 32.63, 19.35, 13.97 \text{ ppm}$.

EI-MS (70 eV): $m/e = 334.3$ (39, M^+), 221.0 (100, $\Delta\text{C}_4\text{H}_8, \Delta\cdot\text{C}_4\text{H}_9$).

Elementaranalyse: ber.: C 64.63 H 6.63

gef.: C 64.81 H 6.76

7.3.7 4,8-Dibutoxy-benzo[1,2-b;4,5-b']difuran 8



188 mg (1.00 mmol) Benzodifuranchinon³²³, 331 mg (5.00 mmol) Zinkstaub und 2.17 g (5.00 mmol) Butyltosylat **6** werden vermengt und mit 30 ml 20%iger NaOH versetzt. Dieses Gemisch erhitzt man bei einer Ölbadtemperatur von 100 °C 14 h unter Rückflußkühlung zum Sieden. Dann extrahiert man mit CH_2Cl_2 und trocknet über MgSO_4 . Nach Abziehen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wird das Produkt zweimal mit einer 4:1-Mischung aus PE 40/60 und CH_2Cl_2 über SiO_2 chromatographiert ($R_f = 0.59$).

$C_{18}H_{22}O_4$ 302.15

Ausbeute: 187 mg (0.62 mmol, 62 %) farbloser Feststoff

Schmp.: 40-41 °C

IR (KBr): $\bar{\nu} = 2962, 2878, 1565, 1504, 1388, 1336, 1222, 1077, 754 \text{ cm}^{-1}$.

³²³ Synthese analog zu: M. Beck, *Dissertation*, Universität Regensburg, 1996.

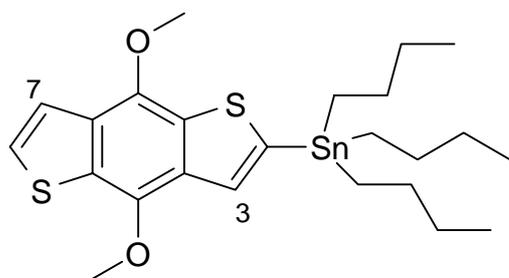
$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.52$ (d, $J_{32/76} = 5.6$ Hz, 2 H, H^3 , H^7), 7.36 (d, $J_{23/67} = 2.2$ Hz, 2 H, H^2 , H^6), $4.43 - 4.41$ (m, 4 H, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), $1.86 - 1.75$ (m, 4 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), $1.63 - 1.48$ (m, 4 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), $1.02 - 0.99$ (m, 6H, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 144.12, 142.49, 119.37, 104.72, 72.97, 32.23, 19.16, 13.90$ ppm.

EI-MS (70eV): $m/e = 302.1$ (24, M^+), 246.1 (13, $\Delta\text{C}_4\text{H}_8$), 190.1 (100, $\Delta 2\text{C}_4\text{H}_8$).

Elementaranalyse: ber.: C 71.50 H 7.33
gef.: C 70.98 H 7.34

7.3.8 2-(Tributylstannyl)-4,8-dimethoxy-benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophen 11



Man gibt 125 mg (0.500 mmol) Methoxyhydrochinon³²⁴ in 20 ml Et_2O (N_2 , abs.). Diese Lösung wird mit 0.310 ml (0.500 mmol) $n\text{-BuLi}$ in Hexan versetzt und 2 h refluxiert. Dann gibt man 0.140 ml (168 mg, 0.500 mmol) SnBu_3Cl zur Lösung, rührt 12 h bei RT und hydrolysiert den Ansatz mit 20 ml H_2O . Die wässrige Phase wird dreimal mit CH_2Cl_2 extrahiert und die gesammelten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird abrotiert und das Produktgemisch chromatographisch gereinigt (SiO_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{PE}_{40/60} 1:2$, $R_f=0.81$).

$\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{S}_2\text{Sn}$ 539.37

Ausbeute: 200 mg (0.370 mmol, 74%) farbloses Öl

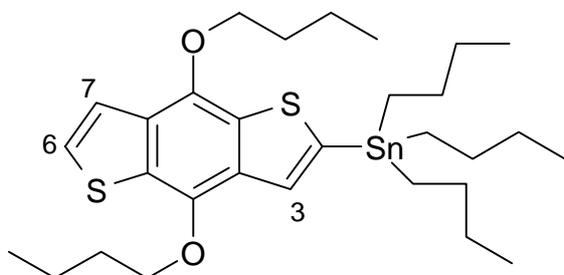
IR (KBr): $\bar{\nu} = 3086, 2958, 2929, 2870, 2853, 1512, 1456, 1416, 1362, 1243, 1195, 1177, 1046, 992, 892, 822, 692, 665$ cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.52$ (s, 1 H, H^3), 7.49 (d, $J_{76} = 5.5$ Hz, 1 H, H^7), 7.37 (d, $J_{67} = 5.5$ Hz, 1 H, H^6), 1.55 (s, 6 H, OCH_3), $1.69 - 1.50$ (m, 6 H,

³²⁴ M. Büschel, *Dipolmarbeit*, Universität Regensburg, 1999.

$\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$, 1.45 - 1.30 (m, 6 H, $\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$), 1.22 - 1.18 (m, 6 H, $\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$), 0.94 - 0.89 (m, 9 H, $\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$) ppm.

7.3.9 2-Tributylstannyl-4,8-dibutoxy-benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophen 12



Zu 500 mg (1.50 mmol) Butoxyhydrochinon **7** in Et_2O werden unter N_2 bei 0°C 0.930 ml (1.50 mmol) $n\text{-BuLi}$ (1.5 M in $n\text{-Hexan}$) zugetropft und 2 h refluxiert. Dann gibt man 0.420 ml (1.50 mmol) SnBu_3Cl zur Lösung und refluxiert zehn Minuten. Anschließend läßt man das Gemisch bei RT 3 h rühren und hydrolysiert mit 40 ml Eiswasser. Die wäßrige Phase wird zweimal mit CH_2Cl_2 ausgeschüttelt. Dann trocknet man die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 , engt am Rotationsverdampfer ein und erhält nach Chromatographie (SiO_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{PE}$ 40/60 1:2, $R_f = 0.72$) ein farbloses Öl.

$\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_2\text{S}_2\text{Sn}$ 623.53

Ausbeute: 0.748g (1.20 mmol, 80%) farbloses Öl

IR (KBr): $\bar{\nu} = 2960, 2931, 2872, 1512, 1462, 1432, 1356, 1239, 1184, 1067, 1032, 964, 894, 822, 691, 662 \text{ cm}^{-1}$.

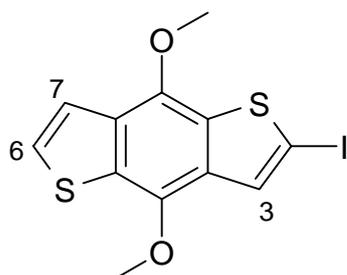
$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.50$ (s, 1 H, H^3), 7.46 (d, $J_{76} = 5.5 \text{ Hz}$, 1 H, H^7), 7.33 (d, $J_{67} = 5.5 \text{ Hz}$, 1 H, H^6), 4.33 - 4.26 (m, 4 H, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 1.93 - 1.81 (m, 4 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.70 - 1.50 (m, 10 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$), 1.45 - 1.30 (m, 6 H, $\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$), 1.22 - 1.17 (m, 6 H, $\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$), 1.05 - 0.99 (m, 6 H, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 0.93-0.89 (m, 9 H, $\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 143.92, 143.58, 140.24, 134.49, 133.51, 131.08, 129.85, 128.04, 125.99, 120.44, 73.55, 73.38, 32.65, 32.62, 29.02, 27.29, 19.37, 19.35, 13.97, 13.96, 13.69, 10.91 \text{ ppm}$.

EI-MS (70 eV): $m/e = 624.3$ (76, M^+), 567.3 (41, $\Delta\cdot\text{C}_4\text{H}_9$), 511.2 (36, $\Delta\text{C}_4\text{H}_8$), 454.2 (27, $\Delta\cdot\text{C}_4\text{H}_9$), 397.1 (20, $\Delta\cdot\text{C}_4\text{H}_9$), 339.1 (31, $\Delta\cdot\text{C}_4\text{H}_9$).

Elementaranalyse: ber.: C 57.79 H 7.76
gef.: C 57.94 H 7.77

7.3.10 2-Iod-4,8-dimethoxy-benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophen 13



Man löst 200 mg (0.800 mmol) Methoxyhydrochinon in 20 ml THF (N₂, abs.) und kühlt den Ansatz auf -78 °C. Anschließend werden 0.500 ml (0.800 mmol) n-BuLi in Hexan zugetropft, wobei sich ein Niederschlag der monolithiierten Spezies bildet. Der Reaktionsansatz wird 2 h gerührt, und man tropft langsam 203 mg (0.800 mmol) in THF gelöstes I₂ hinzu. Nun entfernt man die Kühlung und rührt 12 h lang bei RT. Anschließend wäscht man mit einer Natriumthiosulfatlösung, trocknet die organische Phase über MgSO₄ und rotiert das Gemisch am Rotationsverdampfer ein. Das Produktgemisch wird chromatographisch gereinigt (SiO₂, CH₂Cl₂/PE_{40/60} 1:2, R_f = 0.63).

C₁₂H₉IO₂S₂ 377.24

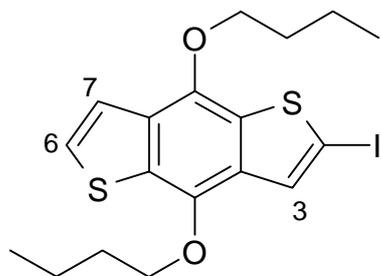
Ausbeute: 233 mg (0.618 mmol, 76 %) hellgelber Feststoff

Schmp.: 113 °C

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3085, 2930, 1516, 1454, 1420, 1362, 1246, 1194, 1170, 1032, 951, 925, 895, 820, 795, 773, 748, 719, 693, 662, 634, 534, 462 cm⁻¹.

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 7.70 (s, 1 H, H³), 7.48 (d, J₇₆ = 5.5 Hz, 1 H, H⁷), 7.43 (d, J₆₇ = 5.5 Hz, 1 H, H⁶), 4.10 (s, 6H, OCH₃) ppm.

7.3.11 2-Iod-4,8-dibutoxy-benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophen 14



Man löst 334 mg (1.00 mmol) Butoxyhydrochinon 7 in 20 ml THF (N₂, abs.) und kühlt die Lösung auf -78 °C. Dann tropft man 0.630 ml (1.00 mmol) n-BuLi (0.15 M in n-Hexan) zur Lösung, wobei sich nach kurzer Zeit ein Niederschlag der monolithiierten Spezies bildet.

Nach 2 h Rühren bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ tropft man langsam 279 mg (1.10 mmol) in THF (N_2 , abs.) gelöstes I_2 zu. Man entfernt die Kühlung und läßt den Ansatz 12 h bei RT rühren. Dem Reaktionsansatz wird eine wäßrige Lösung von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zugetropft, bis sich die Lösung entfärbt. Man extrahiert dreimal mit je 100 ml CH_2Cl_2 , trocknet mit MgSO_4 und erhält das Produkt nach Chromatographie (SiO_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{PE}$ 40/60 1:2, $R_f = 0.71$).

$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{IO}_2\text{S}_2$ 460.40

Ausbeute: 374 mg (0.812 mmol, 81 %) gelbes Öl

IR (KBr): $\bar{\nu} = 3089, 2960, 2872, 1516, 1438, 1356, 1184, 1064, 1032, 823\text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.66$ (s, 1 H, H^3), 7.45 (d, $J_{76} = 5.5\text{ Hz}$, 1 H, H^7), 7.40 (d, $J_{67} = 5.5\text{ Hz}$, 1 H, H^6), $4.25 - 4.24$ (m, 4 H, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), $1.91 - 1.79$ (m, 4 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), $1.67 - 1.52$ (m, 4 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), $1.05 - 0.98$ (m, 6 H, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$) ppm.

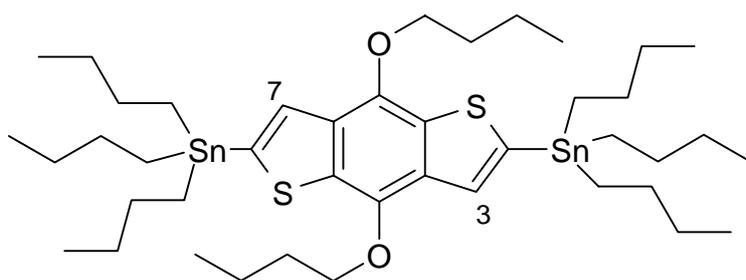
$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 143.10, 143.09, 133.90, 132.29, 131.54, 130.33, 130.26, 126.50, 120.24, 76.50, 73.74, 73.69, 32.53, 19.27, 13.92$ ppm.

EI-MS (70 eV): $m/e = 459.7$ (47, M^+), 346.6 (100, $\Delta\cdot\text{C}_4\text{H}_9$, $\Delta\text{C}_4\text{H}_8$).

Elementaranalyse: ber.: C 46.96 H 4.60

gef.: C 47.09 H 4.63

7.3.12 2,6-Bis[tributylstannyl]-4,8-dibutoxy-benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophen 19



Zu 234 mg (0.700 mmol) Butoxyhydrochinon **7** in Et_2O werden unter N_2 bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 0.930 ml (1.50 mmol) $n\text{-BuLi}$ (1.5 M in $n\text{-Hexan}$) zugetropft und 2 h gerührt. Dann gibt man 0.420 ml (1.50 mmol) SnBu_3Cl zur Lösung und rührt zehn Minuten. Anschließend läßt man das Gemisch bei RT 3 h rühren und hydrolysiert mit 40 ml Eiswasser. Die wäßrige Phase wird zweimal mit CH_2Cl_2 ausgeschüttelt. Dann trocknet man die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 , engt am Rotationsverdampfer ein und erhält nach Chromatographie (SiO_2 ,

CH₂Cl₂/PE 40/60 1:2, R_f = 0.84) ein farbloses Öl, welches noch in Spuren mit dem monosubstituierten Produkt verunreinigt ist.

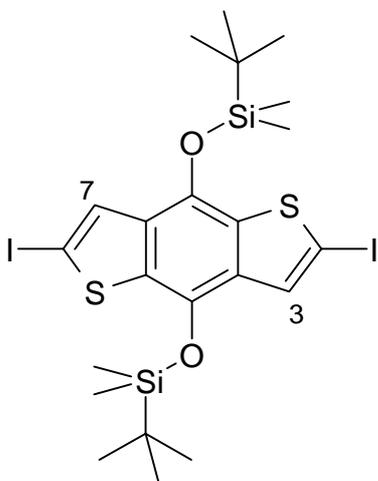
C₄₂H₇₄O₂S₂Sn₂ 912.52

Ausbeute: 587 mg (0.644 mmol, 92 %) farbloses Öl

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 2961, 2930, 2872, 1511, 1460, 1432, 1358, 1238, 1183, 1067, 1032, 965, 895, 822 cm⁻¹.

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 7.52 (s, 1 H, H³), 4.34 - 4.26 (m, 4 H, OCH₂(CH₂)₂CH₃), 1.92 - 1.81 (m, 4 H, OCH₂CH₂CH₂CH₃), 1.71 - 1.52 (m, 10 H, OCH₂CH₂CH₂CH₃, Sn(CH₂CH₂CH₂CH₃)₃), 1.43 - 1.30 (m, 6 H, Sn(CH₂CH₂CH₂CH₃)₃), 1.20 - 1.17 (m, 6 H, Sn(CH₂CH₂CH₂CH₃)₃), 1.07 - 0.99 (m, 6 H, OCH₂(CH₂)₂CH₃), 0.94 - 0.89 (m, 9 H, Sn(CH₂CH₂CH₂CH₃)₃) ppm.

7.3.13 2,6-Diiod-4,8-bis[(tert.-butyl-dimethyl-silyl)oxy]-benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophen 20



Man löst 400 mg (0.887 mmol) Hydrochinon **4** in 25 ml PE_{40/60} (N₂, abs.) und kühlt die Lösung auf -78 °C. Dann tropft man 1.25 ml (2.00 mmol) n-BuLi (0.15 M in n-Hexan) zur Lösung, wobei sich nach kurzer Zeit ein Niederschlag der monolithierten Spezies bildet. Nach 2 h Rühren bei -78 °C gibt man 508 mg (2.00 mmol) I₂ zu (alternativ kann das Iod auch in THF (N₂, abs.) gelöst zugegeben werden, da Iod in PE_{40/60} nicht löslich ist). Man entfernt die Kühlung und läßt den Ansatz 12 h bei RT rühren. Dem Reaktionsansatz wird eine wäßrige Lösung von Na₂S₂O₃ zugetropft, bis sich die Lösung entfärbt. Man extrahiert dreimal mit je 100 ml CH₂Cl₂, trocknet mit MgSO₄ und erhält das Produkt nach Chromatographie (SiO₂, CH₂Cl₂/PE 40/60 1:2, R_f=0.70) mit Spuren des monosubstituierten Produkts.

$C_{22}H_{32}O_2I_2S_2$ 702.61

Ausbeute: 555 mg (0.789 mmol, 89%) hellgelbe Kristalle

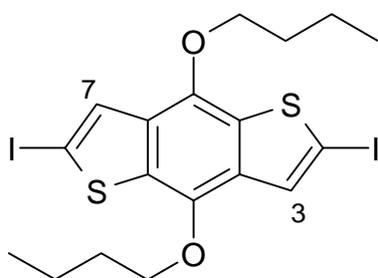
Schmp.: 162°C

IR (KBr): $\bar{\nu} = 2933, 2891, 2859, 1516, 1440, 1367, 1256, 1033, 868, 840, 806, 782 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.51$ (s, 2 H, H^3, H^7), 1.12 (s, 9 H, $\text{H}^{\text{t-butyl}}$), 0.24 (s, 6 H, H^{methyl}) ppm.

FD-MS (CH_2Cl_2): $m/e = 701.8$ (100, M^+).

7.3.14 2,6-Diiod-4,8-dibutoxy-benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophen 21



Man löst 334 mg (1.00 mmol) Butoxyhydrochinon **6** in 20 ml THF (N_2 , abs.) und kühlt die Lösung auf -78°C . Dann tropft man 1.50 ml (2.38 mmol) $n\text{-BuLi}$ (0.15 M in $n\text{-Hexan}$) zur Lösung, wobei sich nach kurzer Zeit ein Niederschlag der monolithierten Spezies bildet. Nach 2 h Rühren bei -78°C tropft man langsam 615 mg (1.10 mmol) in THF (N_2 , abs.) gelöstes I_2 zu. Man entfernt die Kühlung und läßt den Ansatz 12 h bei RT rühren. Dem Reaktionsansatz wird eine wäßrige Lösung von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zugetropft, bis sich die Lösung entfärbt. Man extrahiert dreimal mit je 100 ml CH_2Cl_2 , trocknet mit MgSO_4 und erhält das Produkt nach Chromatographie (SiO_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{PE}$ 40/60 1:2, $R_f=0.60$).

$C_{18}H_{20}O_2I_2S_2$ 587.31

Ausbeute: 534 mg (0.910 mmol, 91 %) farblose Kristalle

Schmp.: 75-76°C

IR (KBr): $\bar{\nu} = 2960, 2928, 2869, 1511, 1436, 1354, 1256, 1170, 1040, 822 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.60$ (s, 2 H, H^3, H^7), 4.21 - 4.16 (m, 4 H, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 1.87 - 1.76 (m, 4 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.64 - 1.55 (m, 4 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.03 - 0.97 (m, 6 H, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$) ppm.

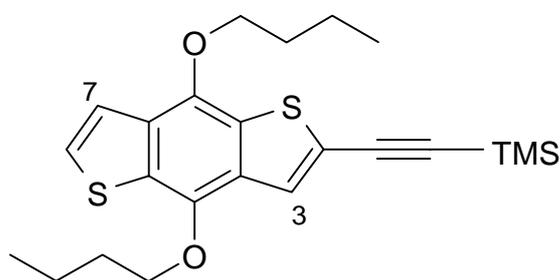
$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 141.70, 134.19, 132.31, 130.22, 78.35, 73.86, 32.54, 19.30, 13.97$ ppm.

EI-MS (70 eV): $m/e = 585.9$ (67, M^+), 529.8 (17, $\Delta\text{C}_4\text{H}_8$), 472.8 (100, $\Delta\text{C}_4\text{H}_8$).

Elementaranalyse: ber.: C 36.81 H 3.43
gef.: C 37.02 H 3.42

7.4 Synthese der linearen Systeme

7.4.1 2-(2-Trimethylsilyl-1-ethynyl)-4,8-Dibutoxy-benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophen 22a



Aus 230 mg (0.500 mmol) Hydrochinon **14** und 54.0 mg (0.550 mmol) Trimethylsilylacetylen erhält man nach AV1 das gewünschte Produkt nach Chromatographie (SiO_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{PE}_{40/60}$ 1:2, $R_f = 0.87$) und anschließender Umkristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{PE}_{40/60}$.

$\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{S}_2\text{Si}$ 430.70

Ausbeute: 174 mg (0.405 mmol, 81 %) fahlgelbe Kristalle

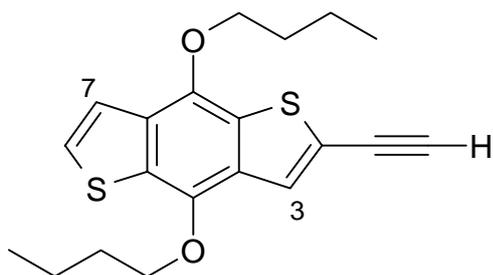
Schmp.: 77-78°C

IR (KBr): $\bar{\nu} = 2961, 2936, 2874, 2147, 1527, 1443, 1360, 1252, 1188, 1064, 1033, 853, 761$ cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.60$ (s, 1 H, H^3), 7.45 (d, $J_{67}=5.6$ Hz, H^6), 7.37 (d, $J_{76}=5.6$ Hz, H^7), 4.29 - 4.22 (m, 4 H, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 1.91 - 1.79 (m, 4 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.67 - 1.50 (m, 4 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.04 - 0.98 (m, 6 H, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 0.29 (s, 9 H, H^{methyl}) ppm.

EI-MS (70 eV): $m/e = 430.2$ (49, M^+), 317.1 (100, $\Delta\text{C}_4\text{H}_8$, $\Delta\cdot\text{C}_4\text{H}_9$).

Elementaranalyse: ber.: C 64.14 H 7.02
gef.: C 64.07 H 6.98

7.4.2 2-(1-ethinyl)-4,8-dibutoxy-benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophen **22b**

In Methanol (abs.) werden 100 mg (0.232 mmol) der geschützten Verbindung **22a** gelöst und mit K_2CO_3 versetzt. Nach 3 h wird vom Kaliumcarbonat abfiltriert und einrotiert. Das Produkt wird ohne weitere Reinigung verwendet.

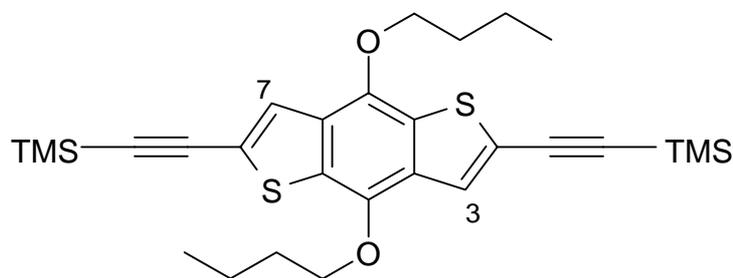
$C_{20}H_{22}O_2S_2$ 358.50

Ausbeute: 80 mg (0.223 mmol, 96%) fahlgelber Feststoff

Schmp.: 87-88°C

IR (KBr): $\bar{\nu} = 2960, 2934, 2874, 2142, 1525, 1442, 1361, 1252, 1189, 1064, 1033, 853, 760 \text{ cm}^{-1}$.

1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.65$ (s, 1 H, H^3), 7.46 (d, $J_{76}=5.6 \text{ Hz}$, H^7), 7.38 (d, $J_{67}=5.6 \text{ Hz}$, H^6), $4.29 - 4.22$ (m, 4 H, $OCH_2(CH_2)_2CH_3$), 3.49 (s, 1 H, H^{ethinyl}), $1.91 - 1.79$ (m, 4 H, $OCH_2CH_2CH_2CH_3$), $1.67 - 1.50$ (m, 4 H, $OCH_2CH_2CH_2CH_3$), $1.04 - 0.98$ (m, 6 H, $OCH_2(CH_2)_2CH_3$) ppm.

7.4.3 2,6-Bis-[1-trimethylsilylethinyl]-4,8-dibutoxy-benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophen **23a**

Aus 550 mg (0.940 mmol) Hydrochinon **21** und 206 mg (2.10 mmol) Trimethylsilylacetylen erhält man nach AV1 das gewünschte Produkt nach Chromatographie (SiO_2 , $CH_2Cl_2/PE_{40/60}$ 1:2, $R_f = 0.65$) und anschließender Umkristallisation aus $CH_2Cl_2/PE_{40/60}$.

$C_{28}H_{38}O_2S_2Si_2$ 526.90

Ausbeute: 330 mg (0.630 mmol, 79 %) hellgelbe Kristalle

Schmp.: 112-113°C

IR (KBr): $\bar{\nu} = 2143, 1448, 1357, 1253, 1176, 1066, 757 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.56$ (s, 2 H, H^3, H^7), 4.25 - 4.24 (m, 4 H, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 1.91 - 1.79 (m, 4 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.67 - 1.52 (m, 4 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.12 - 1.01 (m, 6 H, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 0.28 (s, 18 H, H^{methyl}) ppm.

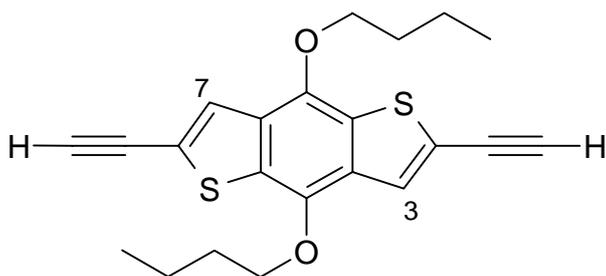
$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 144.84, 130.17, 125.93, 122.88, 101.63, 97.8, 73.82, 32.52, 19.25, 13.92, -0.23$ ppm.

EI-MS (70 eV): $m/e = 526.6$ (50, M^+), 414.5 (100, $\Delta\text{C}_4\text{H}_8, \Delta\cdot\text{C}_4\text{H}_9$).

Elementaranalyse: ber.: C 63.83 H 7.27

gef.: C 63.84 H 7.30

7.4.4 2,6-Bis-(1-ethinyl)-4,8-dibutoxy-benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophen **23b**



In Methanol (abs.) werden 100 mg (0.190 mmol) der geschützten Verbindung **23a** gelöst und mit K_2CO_3 versetzt. Nach 3 h wird vom Kaliumcarbonat abfiltriert und einrotiert. Das Produkt wird ohne weitere Reinigung verwendet.

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{S}_2$ 382.53

Ausbeute: 62.0 mg (0.162 mmol, 87 %) hellgelber Feststoff

Schmp.: 132°C (Zersetz.)

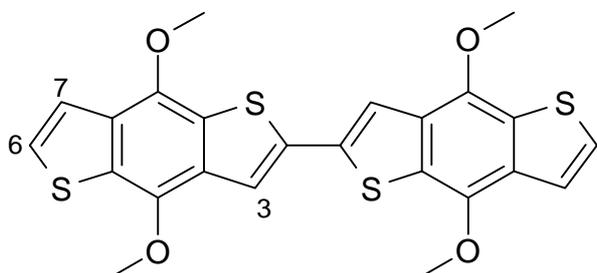
IR (KBr): $\bar{\nu} = 2960, 2098, 1629, 1472, 1447, 1363, 1039 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.62$ (s, 2 H, H^3, H^7), 4.25 - 4.24 (m, 4 H, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 3.47 (s, 2 H, $\text{H}^{\text{ethinyl}}$), 1.86 - 1.80 (m, 4 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.67 - 1.52 (m, 4 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.12 - 1.01 (m, 6 H, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 144.01, 131.73, 130.24, 126.61, 121.97, 83.47, 73.93, 32.54, 30.34, 19.29, 13.93$ ppm.

EI-MS (70 eV): $m/e = 382.1$ (51, M^+), 268.9 (100, $\Delta\text{C}_4\text{H}_8, \Delta\cdot\text{C}_4\text{H}_9$).

7.4.5 Bis-[2-(4,8-dimethoxy-benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophen)] 24



Die Umsetzung von 124 mg (0.330 mmol) **13** mit 178 mmol (0.330 mmol) **11** nach AV2 liefert nach Chromatographie (SiO_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{PE}_{40/60}$ 1:1, $R_f = 0.61$) und anschließender Umkristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{PE}_{40/60}$ das gewünschte Produkt.

$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}_4$ 498.30

Ausbeute: 120 mg (0.241 mmol, 73 %) gelbe Kristalle

Schmp.: 252-253°C

IR (KBr): $\bar{\nu} = 1515, 1452, 1362, 1200, 1030, 814, 743 \text{ cm}^{-1}$.

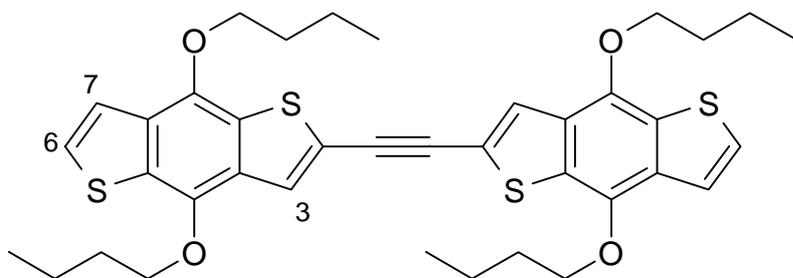
$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.71$ (s, 2 H, H^3), 7.45 (d, $J_{76}=5.5\text{Hz}$, 2 H, H^7, H^7), (d, $J_{67}=5.5\text{Hz}$, 2 H, H^6, H^6) ppm.

EI-MS (70 eV): $m/e = 498.2$ (84, M^+), 483.2 (56, ΔCH_3), 468.3 (50, ΔCH_3), 453.1 (100, ΔCH_3), 438.4 (60, ΔCH_3), 410.3 (14, ΔCO), 234.2 (27, $(\text{M}\Delta 2\text{CH}_3)^{2+}$).

Elementaranalyse: ber.: C 57.85 H 3.64

gef.: C 57.47 H 3.67

7.4.6 Bis-[2-(4,8-dimethoxy-benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophenyl)]ethin 25



Aus 77.0 mg (0.167 mmol) iodiertem Hydrochinon **14** und 60.0 mg (0.167 mmol) Ethinyl-Hydrochinon **22b** erhält man nach AV1 das gewünschte Produkt nach Chromatographie

(SiO₂, CH₂Cl₂/PE_{40/60} 1:2, R_f = 0.48) und anschließender Umkristallisation aus CH₂Cl₂/PE_{40/60}.

C₃₈H₄₂O₄S₄ 691.02

Ausbeute: 81 mg (0.120 mmol, 72%) gelbe Kristalle

Schmp.: 116-117°C

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 2961, 2934, 2871, 1443, 1364, 1260, 1183, 1065, 1034, 823 cm⁻¹.

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 7.71 (s, 2 H, H³), 7.47 (d, J₇₆=5.5 Hz, 2 H, H⁷), 7.38 (d, J₆₇=5.5 Hz, 2 H, H⁶), 4.25 - 4.24 (m, 4 H, OCH₂(CH₂)₂CH₃), 1.91 - 1.79 (m, 4 H, OCH₂CH₂CH₂CH₃), 1.67 - 1.52 (m, 4 H, OCH₂CH₂CH₂CH₃), 1.12 - 1.01 (m, 12 H, OCH₂(CH₂)₂CH₃) ppm.

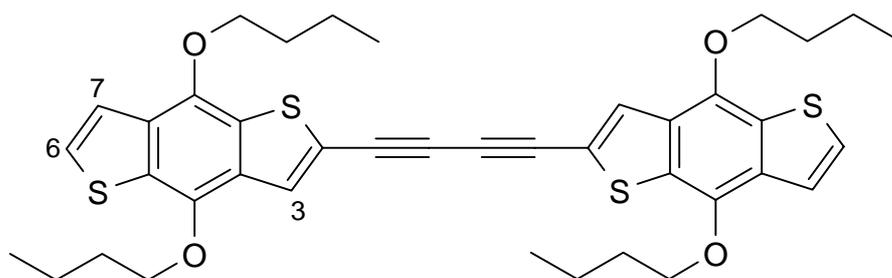
¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 144.80, 143.91, 132.92, 130.83, 126.85, 126.16, 121.62, 120.4, 88.87, 73.94, 73.74, 32.63, 32.62, 19.36, 13.99, 13.98 ppm.

EI-MS (70 eV): m/e = 690.5 (92, M⁺), 577.4 (74, Δ C₄H₈, Δ ·C₄H₉), 464.3 (100, Δ 2C₄H₈, Δ 2·C₄H₉).

Elementaranalyse: ber.: C 66.05 H 6.13

gef.: C 65.84 H 6.19

7.4.7 Bis-[2-(4,8-dimethoxy-benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophenyl)]diethin 26



Synthese in Anlehnung an Lit.³²⁵

Aus 36 mg (0.100 mmol) Ethynylhq erhält man nach AV1 (zusätzlich kleiner Überschuß an I₂) das gewünschte Produkt nach Chromatographie (SiO₂, CH₂Cl₂/PE_{40/60} 1:2, R_f = 0.74) und anschließender Umkristallisation aus CH₂Cl₂/PE_{40/60}.

C₄₀H₄₂O₄S₄ 715.04

Ausbeute: 27 mg (0.038 mmol, 76 %) gelbe Kristalle

³²⁵ F. Diederich, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2001**, 219-227.

Schmp.: 120-121°C

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 2962, 2932, 2871, 1441, 1365, 1260, 1182, 1063, 1034 cm⁻¹.

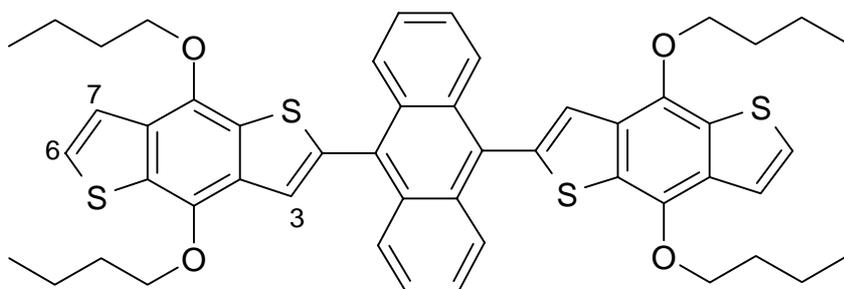
¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 7.75 (s, 2 H, H³), 7.47 (d, J₇₆=5.5 Hz, 2 H, H⁷), 7.40 (d, J₆₇=5.5 Hz, 2 H, H⁶), 4.32 - 4.29 (m, 8 H, OCH₂(CH₂)₂CH₃), 1.99 - 1.86 (m, 8 H, OCH₂CH₂CH₂CH₃), 1.73 - 1.60 (m, 8 H, OCH₂CH₂CH₂CH₃), 1.12 - 1.01 (m, 12 H, OCH₂(CH₂)₂CH₃) ppm.

EI-MS (70 eV): m/e = 714.1 (100, M⁺).

Elementaranalyse: ber.: C 67.19 H 5.92

gef.: C 66.92 H 5.97

7.4.8 9,10-Bis[2-(4,8-dibutoxy-benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophenyl)]-anthracen 27



Aus 40 mg (0.120 mmol) 9,10-Dibromanthracen und 150 mg (0.240 mmol) Hydrochinon **12** erhält man nach AV2 das gewünschte Produkt nach Chromatographie (SiO₂, CH₂Cl₂/PE_{40/60} 1:2, R_f = 0.74) und anschließender Umkristallisation aus CH₂Cl₂/PE_{40/60}.

C₅₀H₅₆O₄S₄ 843.21

Ausbeute: 73 mg (0.086 mmol, 72 %) hellgelbe Kristalle

Schmp.: 283-284°C

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 2959, 2871, 1445, 1356, 1183, 1064, 1028, 824, 768 cm⁻¹.

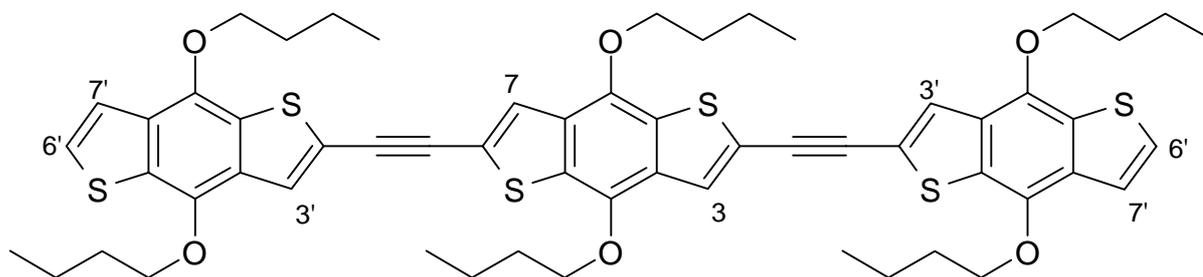
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.08 – 8.03 (m, 4 H, H^{anthracenyl}), 7.63 (s, 2 H, H³), 7.58-7.56 (m, 2 H, H⁷), 7.46-7.43 (m, 6 H, H⁶, H^{anthracenyl}), 4.38 - 4.29 (m, 8 H, OCH₂(CH₂)₂CH₃), 1.99 - 1.87 (m, 8 H, OCH₂CH₂CH₂CH₃), 1.73 - 1.60 (m, 8 H, OCH₂CH₂CH₂CH₃), 1.12 - 1.00 (m, 12 H, OCH₂(CH₂)₂CH₃) ppm.

PI-EIMS (70 eV): m/e = 842.4 (100, M⁺).

Elementaranalyse: ber.: C 71.22 H 5.98

gef.: C 70.67 H 6.04

7.4.9 2,6-Bis(2-(1-ethynyl)-4,8-dibutoxy-benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophenyl)-4,8-dibutoxy-benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophene 28



Aus 58.6 mg (0.200 mmol) diiodiertem Hydrochinon und 72.0 mg (0.100 mmol) Ethinyl-Hydrochinon erhält man nach AV1 das gewünschte Produkt nach Chromatographie (SiO_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{PE}_{40/60}$ 1:1, $R_f = 0.84$) und anschließender Umkristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{PE}_{40/60}$.

$\text{C}_{58}\text{H}_{62}\text{O}_6\text{S}_6$ 1047.50

Ausbeute: 72.3 mg (0.069 mmol, 69 %) gelbe Kristalle

Schmp.: 275-276 °C

IR (KBr): $\bar{\nu} = 2959, 2933, 2869, 1441, 1359, 1271, 1183, 1061, 938, 827 \text{ cm}^{-1}$.

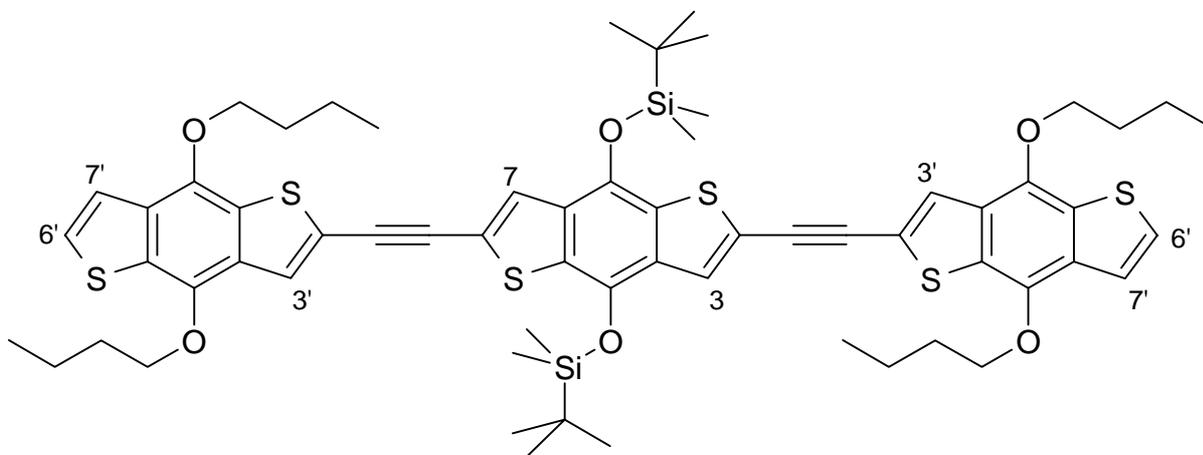
$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.72$ (s, 2 H, H^3, H^7), 7.70 (s, 2 H, $\text{H}^{3'}, \text{H}^{7'}$), 7.48 (d, $J_{7,6'} = 5.5$ Hz, 2 H, $\text{H}^{7'}$), 7.40 (d, $J_{6',7'} = 5.5$ Hz, 2 H, $\text{H}^{6'}$), $4.34 - 4.26$ (m, 12 H, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), $1.94 - 1.82$ (m, 12 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), $1.70 - 1.56$ (m, 12 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), $1.08 - 1.00$ (m, 18 H, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$) ppm.

NI-DCIMS (NH_3): $m/e = 1046.1$ (100, M^+).

Elementaranalyse: ber.: C 66.50 H 5.97

gef.: C 66.18 H 5.84

7.4.10 2,6-Bis(2-(1-ethynyl)-4,8-dibutoxy-benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophenyl)-4,8-bis[(tert.-butyl-dimethyl-silyl)oxy]-benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophene 29



Aus 150 mg (0.213 mmol) diiodiertem TBDMS-Hydrochinon und 210 mg (0.568 mmol) Ethinyl-Hydrochinon erhält man nach AV1 das gewünschte Produkt nach Chromatographie (SiO_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{PE}_{40/60}$ 1:2, $R_f = 0.68$) und anschließender Umkristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{PE}_{40/60}$.

$\text{C}_{62}\text{H}_{74}\text{O}_6\text{S}_6\text{Si}_2$ 1163.80

Ausbeute: 155 mg (0.133 mmol, 63 %) gelbe Kristalle

Schmp.: 261-262°C

IR (KBr): $\bar{\nu} = 2959, 2933, 2865, 1446, 1365, 1260, 1183, 1043, 876, 841, 805 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.74$ (s, 2 H, H^3, H^7), 7.57 (s, 2 H, $\text{H}^{3'}, \text{H}^{7'}$), 7.48 (d, $J_{7',6'} = 5.5$ Hz, 2 H, $\text{H}^{7'}$), 7.40 (d, $J_{6',7'} = 5.5$ Hz, 2 H, $\text{H}^{6'}$), $4.39 - 4.28$ (m, 8 H, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), $1.98 - 1.86$ (m, 8 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), $1.74 - 1.60$ (m, 8 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.18 (s, 18 H, t-Butyl), $1.14 - 1.01$ (m, 12 H, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 0.32 (s, 12 H, Methyl) ppm.

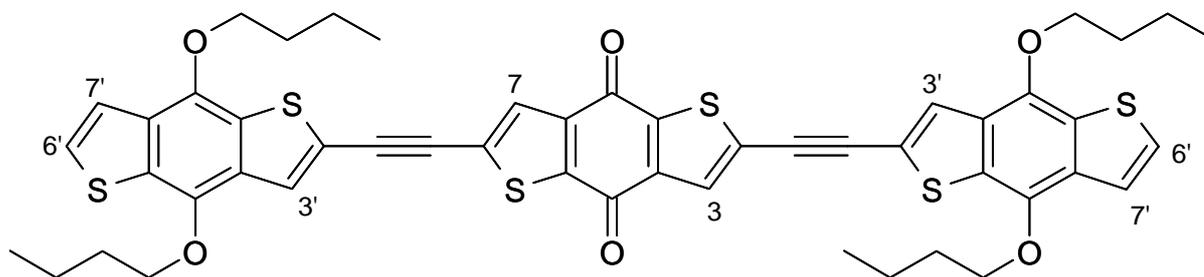
$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 144.82, 143.91, 139.12, 132.94, 131.30, 130.83, 130.56, 130.27, 129.94, 126.87, 126.42, 126.28, 121.60, 121.40, 120.40, 88.98, 88.97, 73.95, 73.74, 32.64, 26.00, 19.36, 19.34, 18.58, 13.99, -3.23$ ppm.

PI-EIMS (70 eV): $m/e = 1162.2$ (100, M^+).

Elementaranalyse: ber.: C 63.99 H 6.41

gef.: C 64.04 H 6.44

7.4.11 2,6-Bis(2-(1-ethynyl)-4,8-dibutoxy-benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophenyl)-benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophen-4,8-dion **30**



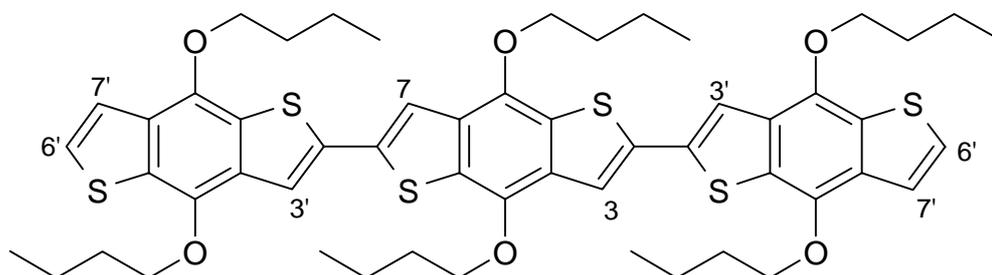
Zu 50 mg (0.043 mmol) TBDMS-geschütztem Hydrochinon **29** in THF gibt man 2 Tropfen einer 0.1 M Tetrabutylammoniumfluorid-Lösung. Durch Chromatographie (SiO₂, CH₂Cl₂(PE_{40/60} 1:1, R_f = 0.40) erhält man das Produkt, wobei sich Reste des Abspaltungsreagens nicht abtrennen lassen.

C₅₀H₄₄O₆S₆ 933.3

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 2961, 2931, 2863, 1643, 1446, 1367, 1261, 1186, 1042, 876 cm⁻¹.

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 7.82 (s, 2 H, H³, H^{7'}), 7.65 (s, 2 H, H^{3'}), 7.46 (d, J_{7,6'} = 5.5 Hz, 2 H, H^{7'}), 7.39 (d, J_{6',7'} = 5.5 Hz, 2 H, H^{6'}), 4.36 - 4.26 (m, 8 H, OCH₂(CH₂)₂CH₃), 1.96 - 1.86 (m, 8 H, OCH₂CH₂CH₂CH₃), 1.73 - 1.61 (m, 8 H, OCH₂CH₂CH₂CH₃), 1.13 - 1.01 (m, 12 H, OCH₂(CH₂)₂CH₃) ppm.

7.4.12 2,6-Bis[2-(4,8-dibutoxy-benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophenyl)]-4,8-dibutoxy-benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophen **31**



Aus 52.0 mg (0.114 mmol) iodiertem Hydrochinon und 52.0 mg (0.072 mmol) stannyliertem Hydrochinon erhält man nach AV2 das gewünschte Produkt nach Chromatographie (SiO₂, CH₂Cl₂(PE_{40/60} 1:1, R_f = 0.40) und anschließender Umkristallisation aus CH₂Cl₂/PE_{40/60}.

C₅₄H₆₄O₆S₆ 1001.50

Ausbeute: 58.0 mg (0.058 mmol, 51 %) gelber Feststoff

IR (KBr): $\bar{\nu} = 2960, 2933, 2869, 1442, 1358, 1270, 1183, 1059, 937, 827 \text{ cm}^{-1}$.

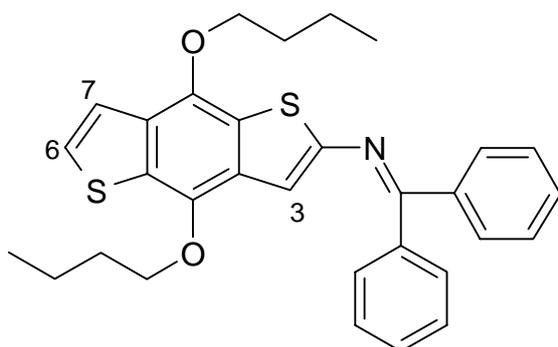
$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.67$ (s, 2 H, H^3, H^7), 7.65 (s, 2 H, $\text{H}^{3'}$), 7.48 (d, $J_{6,7} = 5.5 \text{ Hz}$, 2 H, H^7), 7.38 (d, $J_{7,6'} = 5.5 \text{ Hz}$, 2 H, $\text{H}^{6'}$), $4.37 - 4.29$ (m, 12 H, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), $1.99 - 1.86$ (m, 12 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), $1.73 - 1.60$ (m, 12 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), $1.12 - 1.01$ (m, 18 H, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 144.78, 144.23, 144.10, 137.00, 136.44, 132.74, 132.42, 131.97, 130.68, 129.80, 129.29, 128.10, 126.42, 120.45, 120.11, 118.23, 118.15, 73.92, 73.87, 73.84, 73.71, 32.62, 32.61, 32.46, 32.38, 31.92, 31.73, 31.69, 29.7, 22.69, 22.61, 19.34, 19.31, 19.26, 19.22, 19.10, 19.00, 18.96, 13.98, 13.97, 13.95, 13.87, 13.80, 13.67, 13.64, 13.62, 13.59, 11.42$ ppm.

EI-MS (70 eV): $m/e = 1001.5$ (100, M^+).

Elementaranalyse: ber.: C 64.76 H 6.44
gef.: C 64.92 H 6.47

7.4.13 [2-(4,8-dibutoxy-benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophenyl)]-diphenylketimin 32



Synthese nach Lit.³²⁶

In 15 ml N_2 -gesättigtes abs. Toluol werden 115 mg (0.250 mmol) Hydrochinon **14**, 54.0 mg (0.300 mmol, 1.2 eq) Benzophenonimin und 36.0 mg (0.375 mmol, 1.4 eq) Natrium-*tert.*-butanolat gegeben und mit 2.30 mg (3.75 μmol , 1.5 mol%) (\pm)BINAP und 1.30 mg (1.25 μmol , 0.5 mol%) Tris-(dibenzylidenaceton)-dipalladium-(0)-Chloroform-Komplex versetzt. Das Reaktionsgemisch wird in einem Ölbad mit Kontaktthermometer auf 90°C erhitzt bis die Umsetzung abgeschlossen ist (3h, DC-Kontrolle). Nach dem Abkühlen wird der Ansatz mit H_2O versetzt und mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die isolierte organische Phase wird über MgSO_4 getrocknet, abfiltriert und abrotiert. Das in Spuren mit dem iodierten Hydrochinon erhaltene Produkt wird durch Chromatographie (SiO_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2(\text{PE}_{40/60}$ 1:1, $R_f = 0.59$) erhalten.

³²⁶ a) J.F. Hartwig, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2154-2177;

b) J.P. Wolfe, S.L. Buchwald, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 6359-6362.

$C_{31}H_{31}O_2NS_2$ 513.72

Ausbeute: 79 mg (0.155 mmol, 62 %) roter Feststoff

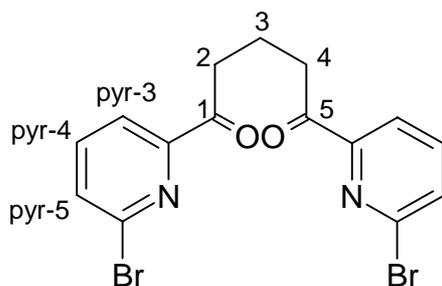
Schmp.: 134-135°C

IR (KBr): $\bar{\nu} = 2957, 2931, 2864, 1445, 1360, 1272, 1183 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.67$ (s, 1 H, H^3), 7.48 (d, $J_{67} = 5.5 \text{ Hz}$, 1 H, H^7), 7.38 (d, $J_{76} = 5.5 \text{ Hz}$, 1 H, H^6), 4.39 - 4.30 (m, 4 H, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 2.01 - 1.86 (m, 4 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.75 - 1.61 (m, 4 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.14 - 1.01 (m, 6 H, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$) ppm.

7.5 Synthese der Oligopyridyl-Hydrochinon-Konjugate

7.5.1 1,5-Bis(6-brom-2-pyridyl)-pentan-1,5-dion 33



1,5-bis(6-bromo-pyridin-2-yl)-pentane-1,5-dione

CA: [37709-55-0]

Synthese in Anlehnung an Lit.³²⁷

2.00 g (8.40 mmol) 2,6-Dibrompyridin werden unter Rühren in einen 100 ml Dreihalskolben mit 70 ml Et_2O (N_2 , abs.) gegeben. Sobald sich das Dibrompyridin vollständig aufgelöst hat, kühlt man mit einer Mischung aus Trockeneis und Aceton auf -78°C , wobei sich eine mikrokristalline Suspension bildet. Dieser Suspension fügt man tropfenweise 5.25 ml (8.4 mmol) $n\text{-BuLi}$ (1.5 M in $n\text{-Hexan}$) zu, wobei sich eine gelbe Lösung bildet. Nach vollständiger Auflösung gibt man 0.78 g (4.20 mmol) N,N,N',N' -Tetramethylglutarsäurediamid hinzu und rührt die Mischung 3.5 h bei -78°C . Nachdem sich das Gemisch auf RT erwärmt hat, hydrolysiert man mit 10 ml H_2O , wobei sich ein gelber Niederschlag bildet. Anschließend zieht man den Ether im Rotationsverdampfer ab, gibt etwas EtOH zu und läßt den Ansatz in der Kälte vollständig auskristallisieren. Das Produkt wird über einen

³²⁷ D. C. Owsley, J. M. Nelke, J. J. Bloomfield, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 901-903.

Büchnertrichter abgesaugt und zur weiteren Reinigung aus einem Gemisch aus EtOH und EtOAc umkristallisiert.

$C_{15}H_{12}Br_2N_2O_2$ 412.08

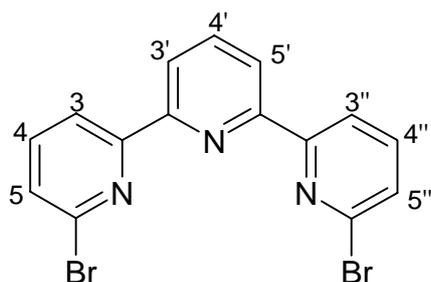
Ausbeute: 1.37 g (3.32 mmol, 79 %) beiger Feststoff (Lit.: 78%)

Schmp.: 115-116°C (Lit.: 121 - 122 °C)

IR (KBr): $\bar{\nu} = 1695, 1553, 1430, 1155, 1117, 989, 798 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.99$ (dd, $J_{\text{pyr-3pyr-4}} = 7.0 \text{ Hz}$, $J_{\text{pyr-3pyr-5}} = 1.6 \text{ Hz}$, 2 H, $2\text{H}^{\text{pyr-3}}$), 7.70 (dd, $J_{\text{pyr-4pyr-3}} = 7.0 \text{ Hz}$, $J_{\text{pyr-4pyr-5}} = 7.9 \text{ Hz}$, 2 H, $2\text{H}^{\text{pyr-4}}$), 7.64 (dd, $J_{\text{pyr-5pyr-4}} = 7.9 \text{ Hz}$, $J_{\text{pyr-5pyr-3}} = 1.6 \text{ Hz}$, 2H, $2\text{H}^{\text{pyr-5}}$), 3.32 (t, $J_{23/43} = 7.2 \text{ Hz}$, 4 H, 2H^2 , 2H^4), 2.16 (quin, $J_{32/34} = 7.2 \text{ Hz}$, 2 H, 2H^3) ppm.

7.5.2 6,6''-Dibrom-2,2':6',2''-terpyridin 34



6,6''-dibromo-[2,2';6',2'']terpyridine CA: [100366-66-3]

Synthese in Anlehnung an Lit.³²⁸

Eine Mischung aus 2.50 g NH_4OAc (3.20 mmol) und 0.500 g (1.20 mmol) Dion **1** wird 24 h in 25 ml Methanol refluxiert. Diesen Ansatz neutralisiert man mit einer wäßrigen Na_2CO_3 -Lösung und gibt 25 ml Wasser hinzu. Der hydrolysierte Ansatz wird dreimal mit 25 ml CH_2Cl_2 extrahiert und über MgSO_4 getrocknet. Schließlich wird die Lösung im Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingedampft und das Produkt aus CH_2Cl_2 umkristallisiert.

$C_{15}H_9Br_2N_3$ 391.07

Ausbeute: 241 mg (0.600 mmol, 50 %) goldgelbe Schuppen

Schmp.: 265-266°C (Lit.: 262 - 263 °C)

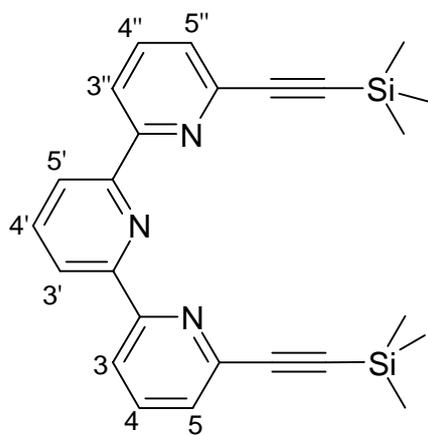
IR (KBr): $\bar{\nu} = 1569, 1552, 1424, 1131, 1065, 986, 788, 695 \text{ cm}^{-1}$.

³²⁸ G. R. Newkome, D. C. Hager, G. E. Kiefer, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 850-853.

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.55$ (dd, $J_{34/3''4''} = 7.7$ Hz, $J_{35/3''5''} = 0.9$ Hz, 2 H, H^3 , $\text{H}^{3''}$), 8.47 (d, $J_{3'4'/5'4'} = 7.9$ Hz, 2 H, $\text{H}^{3'}$, $\text{H}^{5'}$), 7.96 (t, $J_{4'3'/4'5'} = 7.9$ Hz, 1 H, $\text{H}^{4'}$), 7.71 (pt, $J_{43/4''3''} = J_{45/4''5''} = 7.8$ Hz, 2 H, H^4 , $\text{H}^{4''}$), 7.52 (dd, $J_{54/5''4''} = 7.9$ Hz, $J_{53/5''3''} = 0.9$ Hz, 2 H, H^5 , $\text{H}^{5''}$) ppm.

Elementaranalyse: ber.: C 46.07 H 2.32 N 10.75
gef.: C 45.90 H 2.51 N 10.46

7.5.3 6,6''-Bis[2-(trimethylsilyl)ethynyl]-2,2':6',2''-terpyridin 35a



Die Umsetzung von 78.0 mg (0.200 mmol) 6,6'-Dibrom-2,2'-bipyridin mit 194 mg (0.500 mmol) Trimethylsilyl-tributylstannylethin nach AV1 liefert das gewünschte Produkt nach Chromatographie (Al_2O_3 , CH_2Cl_2 , $R_f = 0.45$) und anschließender Umkristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{PE}_{40/60}$.

$\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{Si}_2$ 425.69 g/mol

Ausbeute: 60.0 mg (0.140 mmol, 70 %) farblose Kristalle

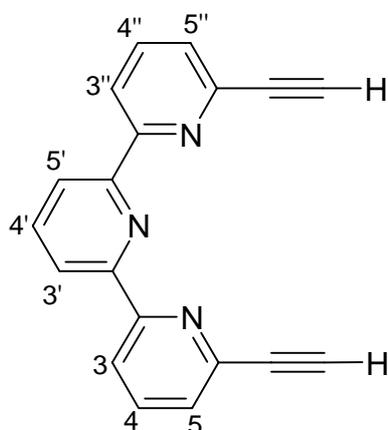
Schmp.: 239-240°C

IR (KBr): $\bar{\nu} = 2961, 2900, 2158, 1566, 1430, 1253, 1079, 991, 950, 885, 845, 795, 760, 701, 660, 635$ cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.55$ (dd, $J_{34/3''4''} = 8.0$ Hz, $J_{35/3''5''} = 1.1$ Hz, 2 H, H^3 , $\text{H}^{3''}$), 8.53 (d, $J_{3'4'/5'4'} = 7.8$ Hz, 2 H, $\text{H}^{3'}$, $\text{H}^{5'}$), 7.94 (t, $J_{4'3'/4'5'} = 7.8$ Hz, 1 H, $\text{H}^{4'}$), 7.80 (pt, $J_{43/4''3''} = J_{45/4''5''} = 7.8$ Hz, 2 H, H^4 , $\text{H}^{4''}$), 7.51 (dd, $J_{54/5''4''} = 7.7$ Hz, $J_{53/5''3''} = 1.1$ Hz, 2 H, H^5 , $\text{H}^{5''}$), 0.31 (s, 18 H, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

EI-MS (70 eV): $m/e = 425.3$ (100, M^+), 410.3 (20, ΔCH_3), 395.2 (13, $\Delta 2\text{CH}_3$), 380.2 (10, $\Delta 3\text{CH}_3$), 352.2 (25, $\Delta(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), 338.2 (19, $\Delta(\text{CH}_3)_3\text{Si}$, ΔCH_3), 197.4 (13, M^{2+} , $\Delta 2\text{CH}_3$), 72.9 (32, Me_3Si^+).

7.5.4 6,6''- Diethinyl-2,2':6',2''-terpyridin 35b



Man setzt 120 mg (0.282 mmol) des silylierten Ethinylterpyridins **35a** in Methanol abs. mit Kaliumcarbonat um und erhält die entschützte Verbindung nach Umkristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{PE}_{40/60}$.

$\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{N}_3$ 281.32

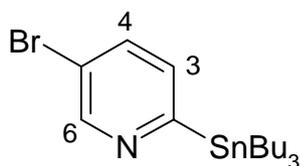
Ausbeute: 66.0 mg (0.235 mmol, 83%) farblose Kristalle

Schmp.: 201-202°C

IR (KBr): $\bar{\nu} = 3280, 2109, 1569, 1433, 1265, 1076, 991, 796, 742, 702, 670, 630 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.60$ (dd, $J_{34/3''4''} = 8.0 \text{ Hz}$, $J_{35/3''5''} = 1.1 \text{ Hz}$, 2 H, H^3 , $\text{H}^{3''}$), 8.53 (d, $J_{3'4'/5'4'} = 7.8 \text{ Hz}$, 2 H, $\text{H}^{3'}$, $\text{H}^{5'}$), 7.95 (t, $J_{4'3'/4'5'} = 7.8 \text{ Hz}$, 1 H, $\text{H}^{4'}$), 7.84 (pt, $J_{43/4''3''} = J_{45/4''5''} = 7.8 \text{ Hz}$, 2 H, H^4 , $\text{H}^{4''}$), 7.53 (dd, $J_{54/5''4''} = 7.7 \text{ Hz}$, $J_{53/5''3''} = 1.1 \text{ Hz}$, 2 H, H^5 , $\text{H}^{5''}$), 3.20 (s, 2 H, 2 x $\text{-C}\equiv\text{H}$) ppm.

7.5.5 2-Tributylstannyl-5-brom-pyridin 38



In 25 ml Toluol (abs., N_2) werden 237 mg (1.00 mmol) 2,5-Dibrompyridin gelöst. Nach Abkühlen der Lösung auf -78°C werden 0.63 ml (1.00 mmol) n-BuLi langsam zugegeben. Nach 1.5 h werden 326 mg (1.00 mmol) Tributylzinnchlorid zugegeben. Nach 10 min bei -78°C lässt man auf RT erwärmen, gibt 10 ml H_2O zu, trennt die organische Phase ab und

entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Eine weitere Reinigung erfolgt nicht, da Chromatographie an SiO₂ oder Al₂O₃ zur Abspaltung der Tributylstannylgruppe führt.

C₁₇H₃₀NSn 447.0

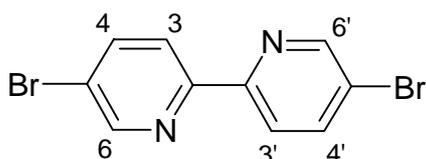
Ausbeute: 446 mg (1.00 mmol, 100%) farbloses Öl

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 2960, 2926, 2853, 1461, 1446, 1345, 1075, 1002 cm⁻¹.

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 8.81 (dd, J₆₄=2.4 Hz, J₆₃=0.8 Hz, 1 H, H⁶), 7.64 (dd, J₄₃=7.9 Hz, J₄₆=2.4 Hz 1 H, H⁴), 7.30 (dd, J₃₄=7.9 Hz, J₃₆=0.8 Hz, 1 H, H³), 1.68 - 1.50 (m, 6 H, SnCH₂CH₂CH₂CH₃), 1.48 - 1.21 (m, 6 H, SnCH₂CH₂CH₂CH₃), 1.18 - 1.05 (m, 6 H, SnCH₂CH₂CH₂CH₃), 0.92 - 0.83 (m, 9 H, SnCH₂CH₂CH₂CH₃) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 172.22 (C-2), 151.41 (C-6), 135.86 (C-4), 133.02 (C-3), 120.43 (C-5), 29.02, 27.31, 13.67, 9.96 ppm.

7.5.6 5,5'-Dibrom-2,2'-bipyridin 39



In 10 ml Toluol (abs., N₂) werden 118 mg (0.500 mmol) 2,5-Dibrompyridin gelöst. Nach Abkühlen der Lösung auf -78°C werden 0.32 ml (0.500 mmol) n-BuLi langsam zugetropft. Nach 1.5 h werden 163 mg (0.500 mmol) Tributylzinnchlorid zugegeben. Nach 10 min bei -78°C lässt man auf RT erwärmen, gibt weitere 118 mg (0.500 mmol) 2,5-Dibrompyridin zu und setzt nach AV2 um. Chromatographie mit CH₂Cl₂ an Al₂O₃ liefert das Produkt (R_f=0.75).

C₁₀H₆Br₂N₂ 314.0

Ausbeute: 111 mg (0.355 mmol, 71%) farbloser Feststoff

Schmp.: 156-157°C

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 1455, 1356, 1088, 1008, 826 cm⁻¹.

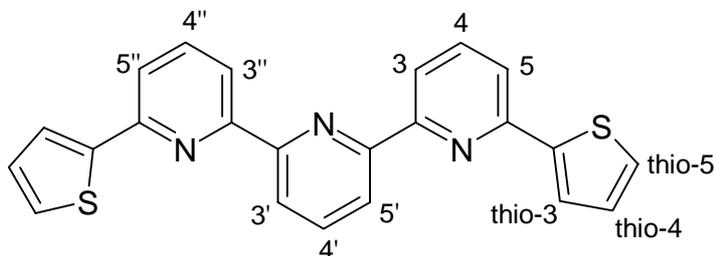
¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 8.70 (dd, J₆₄=2.4 Hz, J₆₃=0.7 Hz, 1 H, H⁶, H^{6'}), 8.29 (dd, J₄₃=8.5 Hz, J₄₆=2.4 Hz, 1 H, H⁴, H^{4'}), 7.30 (dd, J₃₄=8.5 Hz, J₃₆=0.7 Hz, 1 H, H³, H^{3'}) ppm.

EI-MS (70eV): m/e = 313.9 (100, M⁺), 235.0 (83, Δ·Br), 154.1 (40, 2 Δ·Br), 153.1 (58, Δ·Br, ΔHBr), 127.1 (18, 2 Δ·Br, ΔHCN), 126.1 (39, Δ·Br, ΔHBr, ΔHCN).

Elementaranalyse: ber.: C 38.25 H 1.93 N 8.92

gef.: C 38.96 H 1.88 N 9.23

7.5.7 6,6''-Di(2-thiophenyl)-2,2':6',2''-terpyridin **40**



Die Umsetzung von 78.0 mg (0.200 mmol) Dibromterpyridin **34**, 150 mg (0.4 mmol) 2-Tributylzinn-thiophen nach AV2 liefert das gewünschte Produkt nach Chromatographie (SiO₂, CH₂Cl₂, R_f = 0.73) und anschließender Umkristallisation aus CH₂Cl₂/PE_{40/60}.

C₂₃H₁₅N₃S₂ 397.52

Ausbeute: 50.0 mg (0.126 mmol, 63%) beiger Feststoff

Schmp.: 270-272°C

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 1568, 1440, 1079, 790, 683 cm⁻¹.

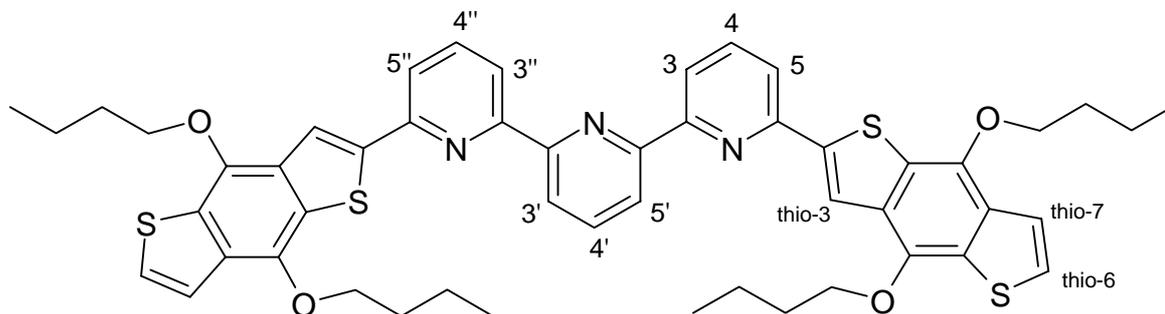
¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 8.64 (d, J_{3'4'/5'4'} = 7.8 Hz, 2 H, H^{3'}, H^{5'}), 8.52 (dd, J_{34/3''4''} = 7.8 Hz, J_{35/3''5''} = 1.0 Hz, 2 H, H³, H^{3''}), 8.02 (t, J_{4'3'/4'5'} = 7.8 Hz, 1 H, H^{4'}), 7.87 (pt, J_{43/4''3''} = J_{45/4''5''} = 7.8 Hz, 2 H, H⁴, H^{4''}), 7.70 (dd, J_{54/5''4''} = 7.8 Hz, J_{53/5''3''} = 1.0 Hz, 2 H, H⁵, H^{5''}), 7.68 (dd, J_{thio-5thio-4} = 3.7 Hz, J_{thio-5thio-3} = 1.1 Hz, 2 H, H^{thio-5}), 7.44 (dd, J_{thio-3thio-4} = 5.1 Hz, J_{thio-3thio-5} = 1.1 Hz, 2 H, H^{thio-3}), 7.15 (dd, J_{thio-4thio-3} = 5.1 Hz, J_{thio-4thio-5} = 3.7 Hz, 2 H, H^{thio-4}) ppm.

EI-MS (70 eV): m/e = 397.3 (100, M⁺), 364.3 (33, Δ SH).

Elementaranalyse: ber.: C 69.49 H 3.80 N 10.57

gef.: C 68.84 H 4.01 N 10.24

7.5.8 6,6''-Bis[2-(4,8-dibutoxy-benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophenyl)]-2,2':6',2''-terpyridin **41**



Die Umsetzung von 120 mg (0.307 mmol) Dibromterpyridin **34**, 479 mg (0.768 mmol) des stannylierten Butoxyhydrochinons **12** nach AV2 liefert das gewünschte Produkt neben einer geringen Menge an einfach substituierter Verbindung nach Chromatographie (Al_2O_3 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{PE}_{40/60}$ 1:1, $R_f = 0.61$) und anschließender Umkristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{PE}_{40/60}$.

$\text{C}_{51}\text{H}_{51}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_4$ 898.25

Ausbeute: 161 mg (0.179 mmol, 58 %) grünelber Feststoff

Schmp.: 247°C

IR (KBr): $\bar{\nu} = 2961, 2935, 2872, 1566, 1431, 1362, 1187, 1066, 1037, 782, 765, 633, 465 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.75$ (d, $J_{3'4'/5'4'} = 7.8 \text{ Hz}$, 2 H, $\text{H}^{3'}$, $\text{H}^{5'}$), 8.61 (dd, $J_{34/3''4''} = 7.3 \text{ Hz}$, $J_{35/3''5''} = 1.5 \text{ Hz}$, 2 H, H^3 , $\text{H}^{3''}$), 8.15 (t, $J_{4'5'/4'3'} = 7.8 \text{ Hz}$, 1 H, $\text{H}^{4'}$), 8.06 (s, 2 H, 2 x $\text{H}^{\text{thio-3}}$), 7.95 (dd, $J_{43/4''3''} = 7.3 \text{ Hz}$, $J_{45/4''5''} = 7.8 \text{ Hz}$, 2 H, H^4 , $\text{H}^{4''}$), 7.91 (dd, $J_{54/5''4''} = 7.8 \text{ Hz}$, $J = 1.5 \text{ Hz}$, 2 H, H^5 , $\text{H}^{5''}$), 7.50 (d, $J_{\text{thio-7thio-6}} = 5.5 \text{ Hz}$, 2 H, $\text{H}^{\text{thio-7}}$), 7.39 (d, $J_{\text{thio-6thio-7}} = 5.5 \text{ Hz}$, 2 H, $\text{H}^{\text{thio-6}}$), 4.40 - 4.35 (m, 8 H, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 1.98 - 1.90 (m, 8 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.72 - 1.62 (m, 8 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.10 - 1.03 (m, 12 H, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 155.71, 154.69, 151.76, 145.02, 144.73, 144.49, 138.14, 137.47, 132.60, 132.55, 130.61, 126.25, 121.68, 120.56, 119.90, 119.47, 117.48, 73.77, 73.67, 32.67, 19.36, 14.00 \text{ ppm}$.

EI-MS (70 eV): $m/e = 897.3$ (37, M^+), 784.2 (47, $\Delta\text{C}_4\text{H}_8$, $\Delta\cdot\text{C}_4\text{H}_9$), 670.0 (100, $\Delta 2\text{C}_4\text{H}_8$, $\Delta 2\cdot\text{C}_4\text{H}_9$), 335.6 (19, M^{2+} , $\Delta 4\text{C}_4\text{H}_8$).

Elementaranalyse: ber.: C 68.20 H 5.72 N 4.68
gef.: C 68.09 H 5.78 N 4.52

monosubstituiert **42**

$C_{33}H_{30}N_3BrO_2S_2$ 644.66

Ausbeute: 50.0 mg (0.078 mmol, 19 %) grünelber Feststoff

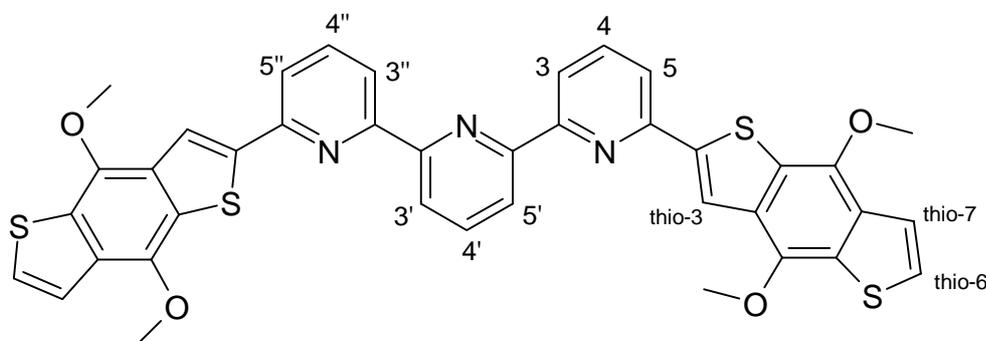
Schmp.: 235-236°C

IR (KBr): $\bar{\nu} = 2958, 2931, 2869, 1566, 1548, 1423, 1357, 1189, 1125, 1066, 1036, 790, 763, 695, 631 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.72$ (dd, $J = 7.8 \text{ Hz}, J = 1.0 \text{ Hz}, 1 \text{ H}, \text{H}^{\text{terpy}}$), 8.61 (dd, $J = 7.8 \text{ Hz}, J = 1.0 \text{ Hz}, 1 \text{ H}, \text{H}^{\text{terpy}}$), 8.54 (m, $1 \text{ H}, \text{H}^{\text{terpy}}$), 8.49 (dd, $J = 7.8 \text{ Hz}, J = 1.1 \text{ Hz}, 1 \text{ H}, \text{H}^{\text{terpy}}$), 8.05 (s, $1 \text{ H}, \text{H}^{\text{thio-3}}$), 8.04 (t, $J = 7.8 \text{ Hz}, 1 \text{ H}, \text{H}^{\text{terpy}}$), $7.96 - 7.88$ (m, $2 \text{ H}, 2 \text{ H}^{\text{terpy}}$), 7.72 (pt, $J = 7.8 \text{ Hz}, 1 \text{ H}, \text{H}^{\text{terpy}}$), 7.52 (dd, $J = 7.8 \text{ Hz}, J = 1.0 \text{ Hz}, 1 \text{ H}, \text{H}^{\text{terpy}}$), 7.52 (d, $J_{\text{thio-7thio-6}} = 5.5 \text{ Hz}, 1 \text{ H}, \text{H}^{\text{thio-7}}$), 7.39 (d, $J_{\text{thio-6thio-7}} = 5.5 \text{ Hz}, 1 \text{ H}, \text{H}^{\text{thio-6}}$), $4.41 - 4.35$ (m, $4 \text{ H}, \text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), $2.00 - 1.88$ (m, $4 \text{ H}, \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), $1.74 - 1.50$ (m, $4 \text{ H}, \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), $1.11 - 1.03$ (m, $6 \text{ H}, \text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$) ppm.

EI-MS (70 eV): $m/e = 645.2$ (M^+ , 11 %), 532.1 (M^+ , $-2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3/114, +1\text{H}/1, 100 \%$), 450.2 (M^+ , $-2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3/114, -\text{HBr}/82, +1\text{H}/1, 20 \%$).

7.5.9 6,6''-Bis[2-(4,8-dimethoxy-benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophenyl)]-2,2':6',2''-terpyridin **43**



Die Umsetzung von 60.0 mg (0.154 mmol) Dibromterpyridin **34**, 207 mg (0.384 mmol) des stannylierten Butoxyhydrochinons **11** nach AV2 liefert das gewünschte Produkt nach Chromatographie ($\text{SiO}_2, \text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{PE}_{40/60} 1:1, R_f = 0.20$) und anschließender Umkristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{PE}_{40/60}$.

$C_{39}H_{27}O_4N_3S_4$ 729.92

Ausbeute: 80.0 mg (0.110 mmol, 71%) gelber Feststoff

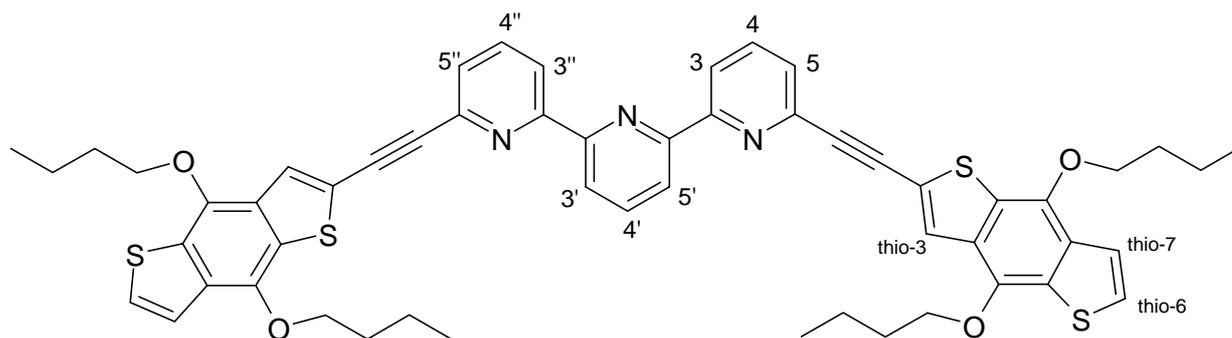
Schmp.: 294-296°C

IR (KBr): $\bar{\nu} = 2936, 2835, 1565, 1461, 1431, 1370, 1042, 792 \text{ cm}^{-1}$.

EI-MS (70 eV): $m/e = 728.3$ (100, M^+).

Elementaranalyse: ber.: C 64.18 H 3.73 N 5.76 S 17.57
gef.: C 63.83 H 3.95 N 5.71 S 17.36

7.5.10 6,6''-Bis[2-(2-(4,8-dibutoxy-benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophenyl)-ethynyl)]-terpyridin 44



Die Umsetzung von 75 mg (0.267 mmol) Ethinylterpyridin **35b** mit 230 mg (0.500 mmol) des iodierten Butoxyhydrochinons **14** nach AV1 liefert das gewünschte Produkt nach Chromatographie (Al_2O_3 , $CH_2Cl_2/PE_{40/60}$ 1:1, $R_f = 0.59$) und anschließender Umkristallisation aus $CH_2Cl_2/PE_{40/60}$.

$C_{51}H_{51}O_4N_3S_4$ 946.29

Ausbeute: 174 mg (0.184 mmol, 69 %) grünelber Feststoff

Schmp.: 195 - 197 °C

IR (KBr): $\bar{\nu} = 2959, 2933, 2871, 2207, 1565, 1430, 1359, 1187, 1065, 1032, 798$ cm^{-1} .

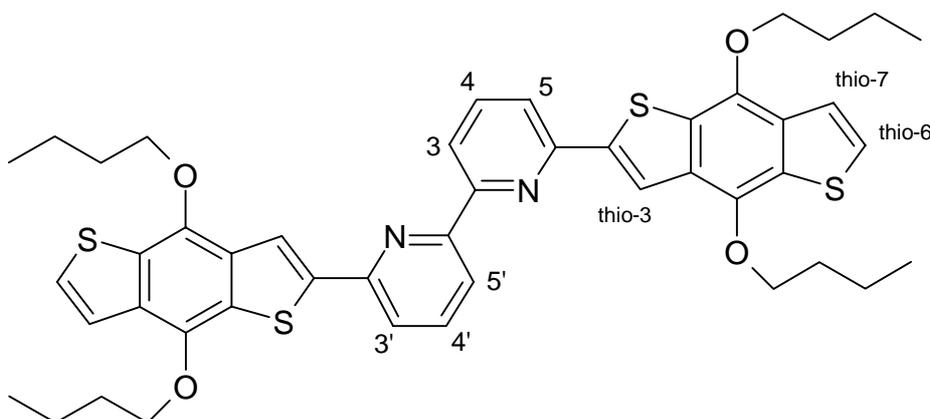
1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 8.59$ (dd, $J_{3''4''} = 7.9$ Hz, $J_{3''5''} = 1.0$ Hz, 2 H, $H^{3''}$, $H^{5''}$), 8.57 (d, $J_{3'4'} = 7.8$ Hz, 2 H, $H^{3'}$, $H^{5'}$), 7.99 (t, $J_{4'5'} = 7.8$ Hz, 1 H, $H^{4'}$), 7.87 (pt, $J_{4''3''} = J_{4''5''} = 7.8$ Hz, 2 H, $H^{4''}$, $H^{5''}$), 7.79 (s, 2 H, 2 x H^{thio-3}), 7.60 (dd, $J_{5''4''} = 7.7$ Hz, $J_{5''3''} = 1.0$ Hz, 2 H, $H^{5''}$, $H^{3''}$), 7.45 (d, $J_{thio-7thio-6} = 5.5$ Hz, 2 H, H^{thio-7}), 7.37 (d, $J_{thio-6thio-7} = 5.5$ Hz, 2 H, H^{thio-6}), 4.31 - 4.24 (m, 8 H, $OCH_2(CH_2)_2CH_3$), 1.89 - 1.81 (m, 8 H, $OCH_2CH_2CH_2CH_3$), 1.65 - 1.55 (m, 8 H, $OCH_2CH_2CH_2CH_3$), 1.09 - 1.00 (m, 12 H, $OCH_2(CH_2)_2CH_3$) ppm.

^{13}C -NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 156.74, 154.61, 144.85, 143.93, 142.25, 138.06, 137.09, 132.98, 130.74, 130.50, 130.38, 127.43, 127.03, 126.86, 121.95, 121.50, 120.77, 120.34, 94.24, 82.99, 73.95, 73.72, 32.62, 19.34, 13.96$ ppm.

FD-MS (CH_2Cl_2): $m/e = 945.4$ (M^+ , 100 %).

Elementaranalyse:	ber.: C 69.81	H 5.43	N 4.44
	gef.: C 69.63	H 5.57	N 4.21

7.5.11 6,6'-Bis[2-(4,8-dibutoxy-benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophenyl)]-2,2'-bipyridin **45**



Die Umsetzung von 79.0 mg (0.251 mmol) 6,6'-Dibrom-2,2'-bipyridin mit 310 mg (0.500 mmol) Hydrochinonderivat **12** liefert das gewünschte Produkt nach Chromatographie (Al_2O_3 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{PE}_{40/60}$ 1:1, $R_f = 0.84$) und anschließender Umkristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{PE}_{40/60}$.

$\text{C}_{46}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{S}_4$ 821.12

Ausbeute: 142 mg (0.173 mmol, 69%) gelbe Kristalle

Schmp.: 221-222°C

IR (KBr): $\bar{\nu} = 2958, 2869, 1564, 1436, 1360, 1282, 1168, 1034, 798 \text{ cm}^{-1}$.

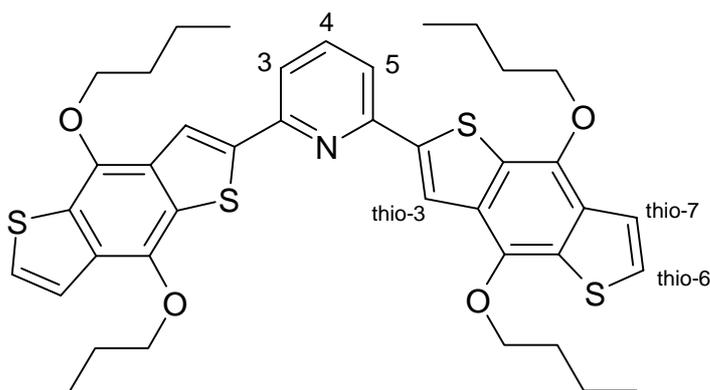
$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.59$ (dd, 2 H, $J_{54/5'4'} = 7.4 \text{ Hz}$, $J_{53/5'3'} = 1.4 \text{ Hz}$, bipy- $\text{H}^{5,5'}$), 8.05 (s, 2 H, thio- $\text{H}^{3,3'}$), 7.97 (dd, 2 H, $J_{45/4'5'} = 7.4 \text{ Hz}$, $J_{43/4'3'} = 7.9 \text{ Hz}$, bipy- $\text{H}^{4,4'}$), 7.90 (dd, 2 H, $J_{35/3'5'} = 1.4 \text{ Hz}$, $J_{34} = 7.9 \text{ Hz}$, bipy- $\text{H}^{3,3'}$), 7.49 (d, 2 H, $J_{\text{thio-7thio-6}} = 5.5 \text{ Hz}$, H^{thio7}), 7.38 (d, 2 H, $J_{\text{thio-6thio-7}} = 5.5 \text{ Hz}$, H^{thio6}), $4.39 - 4.36$ (m, 8 H, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), $1.99 - 1.87$ (m, 8 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), $1.74 - 1.61$ (m, 8 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), $1.11 - 1.04$ (m, 12 H, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 155.35, 151.70, 145.04, 144.80, 144.50, 137.62, 132.62, 132.56, 130.62, 130.13, 126.29, 120.57, 120.22, 119.64, 117.45, 73.80, 73.69, 32.68, 32.67, 19.39, 19.37, 14.03, 14.02$ ppm.

EI-MS (70 eV): $m/e = 820.5$ ($\text{M}^{\cdot-}$).

Elementaranalyse:	ber.: C 67.29	H 5.89	N 3.41
	gef.: C 67.30	H 6.09	N 3.42

7.5.12 2,6-Bis[2-(4,8-dibutoxy-benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophenyl)]-pyridin 46



Die Umsetzung von 17.0 mg (0.070 mmol) 2,6-Dibrompyridin mit 100 mg (0.160 mmol) Hydrochinonderivat **12** liefert das gewünschte Produkt nach Chromatographie (SiO_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{PE}_{40/60}$ 1:2, $R_f = 0.78$) und anschließender Umkristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{PE}_{40/60}$.

$\text{C}_{41}\text{H}_{45}\text{O}_4\text{NS}_4$ 743.11

Ausbeute: 38.0 mg (0.051 mmol, 73 %) grünelber Feststoff

Schmp.: 151 - 152 °C

IR (KBr): $\bar{\nu} = 2956, 2933, 2870, 2201, 1657, 1584, 1559, 1443, 1357, 1257, 1187, 1062, 1033, 798 \text{ cm}^{-1}$.

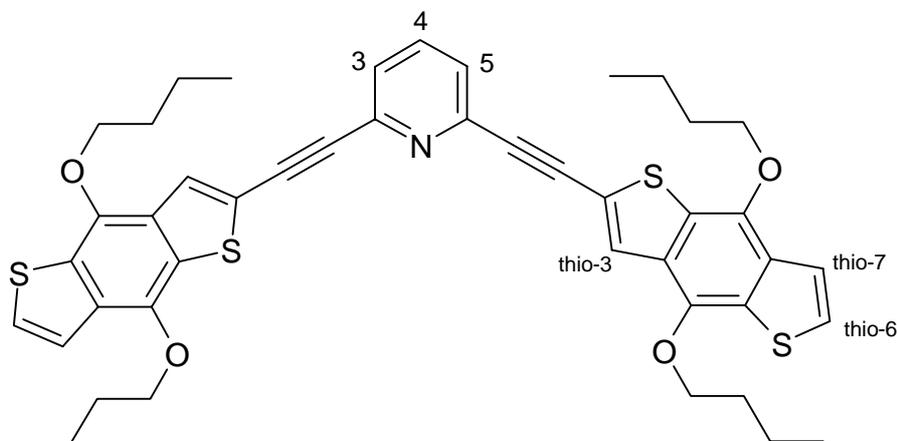
$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.07$ (s, 2 H, $\text{H}^{\text{thio-3}}$), 7.82-7.62 (m, 3 H, $\text{H}^3, \text{H}^4, \text{H}^5$), 7.50 (d, $J_{\text{thio-7thio-6}} = 5.5 \text{ Hz}$, 2 H, $\text{H}^{\text{thio-7}}$), 7.39 (d, $J_{\text{thio-6thio-7}} = 5.5 \text{ Hz}$, 2 H, $\text{H}^{\text{thio-6}}$), 4.31 - 4.24 (m, 4 H, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 1.89 - 1.81 (m, 4 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.65 - 1.55 (m, 4 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.10 - 1.02 (m, 6 H, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$) ppm.

EI-MS (70eV): $m/e = 743.4$ (100, M^+), 630.2 (31, 2 $\Delta\text{C}_4\text{H}_9$), 516.0 (76, 2 $\Delta\text{C}_4\text{H}_9$).

Elementaranalyse: ber.: C 66.27 H 6.10

gef.: C 66.46 H 6.16

7.5.13 2,6-Bis[2-(1-ethynyl-(4,8-dibutoxy-benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophenyl))]-pyridin
47



Die Umsetzung von 23.0 mg (0.180 mmol) 6,6'-Dibrom-2,2'-bipyridin mit 165 mg (0.360 mmol) Hydrochinonderivat **14** liefert das gewünschte Produkt nach Chromatographie (SiO₂, CH₂Cl₂/PE_{40/60} 1:2, R_f = 0.71) und anschließender Umkristallisation aus CH₂Cl₂/PE_{40/60}.

C₄₅H₄₅O₄NS₄ 792.1

Ausbeute: 87.1 mg (0.110 mmol, 61 %) grünelber Feststoff

Schmp.: 134-135 °C

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 2956, 2933, 2870, 2201, 1545, 1438, 1358, 1187, 1063, 1032, 798 cm⁻¹.

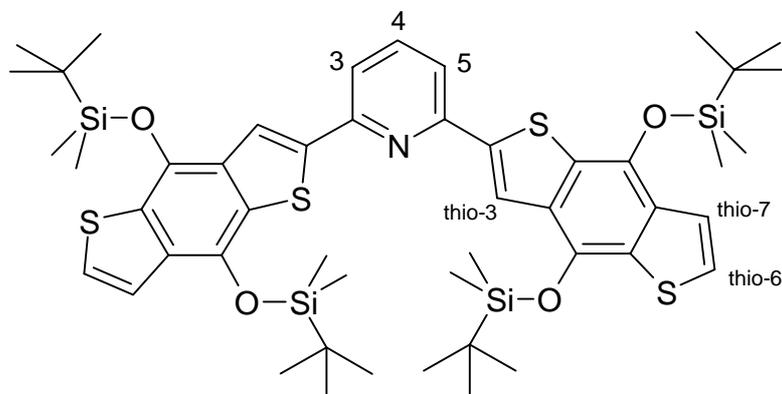
¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 7.80 (s, 2 H, H^{thio-3}), 7.74 (dd, J₃₄ = 8.4 Hz, J₃₅ = 7.2 Hz, 2 H, H³, H⁵), 7.54 (d, J_{43/45} = 8.4 Hz, 1 H, H⁴), 7.45 (d, J_{thio-7thio-6} = 5.5 Hz, 2 H, H^{thio-7}), 7.37 (d, J_{thio-6thio-7} = 5.5 Hz, 2 H, H^{thio-6}), 4.31 - 4.24 (m, 4 H, OCH₂(CH₂)₂CH₃), 1.89 - 1.81 (m, 4 H, OCH₂CH₂CH₂CH₃), 1.65 - 1.55 (m, 4 H, OCH₂CH₂CH₂CH₃), 1.09 - 1.00 (m, 6 H, OCH₂(CH₂)₂CH₃) ppm.

EI-MS (70eV): m/e = 791.2 (100, M⁺), 678.4 (34, 2 ΔC₄H₉), 564.0 (73, 2 ΔC₄H₉).

Elementaranalyse: ber.: C 68.24 H 5.73

gef.: C 68.36 H 5.81

7.5.14 2,6-Bis(2-(4,8-bis[(tert.-butyl-dimethyl-silyl)oxy]-benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophenyl))-pyridin 48



Die Umsetzung von 50 mg (0.210 mmol) 2,6-Dibrompyridin und 318 mg (0.430) Hydrochinon **10** nach AV2 liefert das gewünschte Produkt nach Chromatographie (SiO₂, CH₂Cl₂/PE_{40/60} 1:2, R_f = 0.53) und anschließender Umkristallisation aus CH₂Cl₂/PE_{40/60}.

C₄₉H₆₉O₄NS₄Si₂ 976.01

Ausbeute: 312 mg (0.948 mmol, 58 %) hellgelber Feststoff

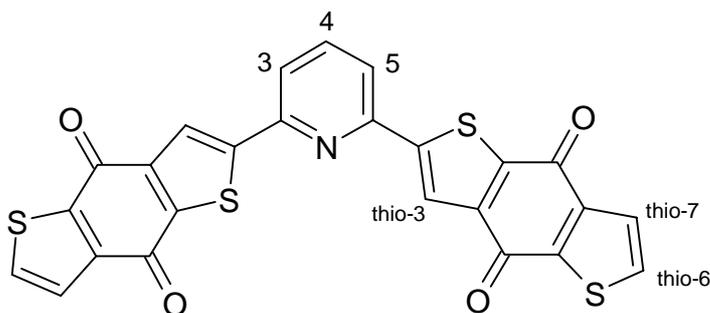
Schmp.: 321-323°C

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 2858, 1584, 1559, 1498, 1447, 1373, 1255, 1192, 1032, 875, 840 cm⁻¹.

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 8.07 (s, 2 H, H^{thio-3}), 7.81-7.61 (m, 3 H, H³, H⁴, H⁵), 7.50 (d, J_{thio-7thio-6} = 5.5 Hz, 2 H, H^{thio-7}), 7.39 (d, J_{thio-6thio-7} = 5.5 Hz, 2 H, H^{thio-6}), 4.31-4.24 (m, 4 H, OCH₂(CH₂)₂CH₃), 1.89-1.81 (m, 4 H, OCH₂CH₂CH₂CH₃), 1.65-1.55 (m, 4 H, OCH₂CH₂CH₂CH₃), 1.14 (s, 36 H, H^{t-butyl}), 1.10-1.02 (m, 6 H, OCH₂(CH₂)₂CH₃), 0.24 (s, 24 H, H^{methyl}) ppm.

EI-MS (70eV): m/e = 975.2 (100, M⁺).

7.5.15 2,6-Bis(2-(benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophen-4,8-dionyl))-pyridin 49



Man löst 48.0 mg (0.049 mmol) Bishydrochinoylpyridin **48** in THF und tropft langsam 0.1 M TBAF in THF bei RT zu. Die hellgelbe Farbe und Fluoreszenz von **48** verschwinden unmittelbar nach Zugabe des Abspaltungsreagens und nach 5 min Rühren bei RT resultiert eine rotbraune Lösung. Beim Einengen der Lösung fällt das Chinon als brauner Feststoff aus. Das Produkt ist in organischen Lösungsmitteln unlöslich und eine weitere Charakterisierung wurde nicht vorgenommen.

$C_{25}H_9O_4NS_2$ 329.31

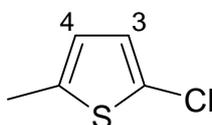
Ausbeute: 14.5 mg (0.044 mmol, 90 %) brauner Feststoff

Schmp.: >350°C

IR (KBr): $\bar{\nu} = 2963, 2921, 2846, 1646, 1457, 1439, 1161, 993, 825, 481 \text{ cm}^{-1}$.

7.6 Synthese der photochromen Verbindungen

7.6.1 2-Chlor-5-methyl-thiophen **58**



Synthese in Anlehnung an Lit.³²⁹

Zu einer Mischung aus je 80 ml Benzol und Eisessig werden unter Rühren 19.6 g (0.200 mol, 19.2 ml, 1 eq) 2-Methylthiophen und 29.4 g (0.220 mol, 1.1 eq) N-Chlorsuccinimid zugegeben. Die resultierende weiße Suspension wird 50 min bei RT gerührt und danach 60 min unter Rückfluss erhitzt ($T_{\text{Bad}}=110 \text{ }^\circ\text{C}$). Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung in 60 ml 3 M NaOH gegossen und die resultierende organische Phase weitere drei Mal mit je 60 ml 3 M NaOH gewaschen. Die gelbe Lösung wird über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Das Rohprodukt wird anschließend im Wasserstrahlvakuum fraktionierend destilliert. Dabei kann neben einer Reifraktion eine weitere, leicht verunreinigte Fraktion mit zunehmend höherem Siedepunkt gewonnen werden.

C_5H_5ClS 132.61

³²⁹ L. Lucas, B. L. Feringa; unveröffentlichte Ergebnisse.

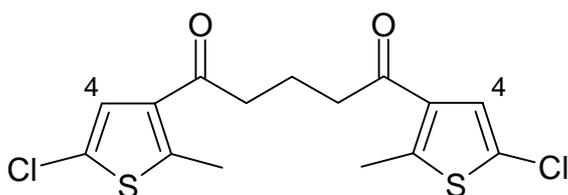
Ausbeute: 10.5 g (79.2 mmol, 40%) farbloses Öl

Sdp.: 50-52 °C/ 19 mbar (Lit: 55 °C/ 25 mbar)

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 2923, 1548, 1454, 1218, 1160, 1063, 1010, 957, 790 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 6.68 (m, 1 H, H^3), 6.51 (m, 1 H, H^4), 2.40 (m, 3 H, Methyl) ppm.

7.6.2 1,5-Bis(5'-chlor-2'-methylthien-3'-yl)penta-1,5-dion 59



Synthese nach Lit.³³⁰

In einem ausgeheizten Kolben werden unter Stickstoff 9.28 g (70.0 mmol, 2 eq) 2-Chlor-5-methylthiophen **58** und 5.92 g (35.0 mmol, 4.5 ml, 1 eq) Glutarsäuredichlorid in 70 ml CS_2 vorgelegt. Zu dieser rosa Lösung werden nach dem Abkühlen im Eisbad auf 0 °C 11.20 g (84.0 mmol, 2.4 eq) AlCl_3 in kleinen Portionen unter starkem Rühren hinzugegeben. Beim anschließenden Erwärmen auf Raumtemperatur setzt Gasentwicklung ein, und die Suspension verfärbt sich über rot nach schwarz. Die Reaktionsmischung wird noch weitere 2 h bei RT gerührt und danach sehr vorsichtig im Eisbad mit 35 ml Eiswasser versetzt. Nach Zugabe von 50 ml Diethylether wird die wässrige Phase noch vier Mal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 50 ml Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels bleibt ein schwarzer Teer als Rohprodukt zurück. Aus diesem kann chromatographisch (Flash-Kieselgel, Präabsorption, Petrolether/ Ethylacetat 9:1 bis 1:1) das Diketon als farbloser Feststoff isoliert werden ($R_f=0.44$ in Petrolether/ Ethylacetat 9:1).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}_2\text{Cl}_2$ 361.31

Ausbeute: 4.95 g (13.7 mmol, 39 %) farbloser Feststoff

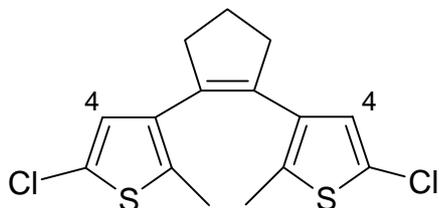
Schmp.: 82-83°C

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3097, 1671, 1526, 1457, 1372, 1246, 1214, 1007, 859 cm^{-1} .

³³⁰ L. Lucas, B. L. Feringa; unveröffentlichte Ergebnisse.

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.19$ (s, 2 H), 2.86 (t, $J=6.9$ Hz, 4 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.66 (s, 6 H, Methyl), 2.06 (quint, $J=6.9$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) ppm.

7.6.3 1,2-Bis(5'-chlor-2'-methylthien-3'-yl)cyclopenten 60



Synthese nach Lit.³³¹

In einem ausgeheizten Kolben werden 392 mg (6.00 mmol, 2 eq) aktiviertes Zink in 10 ml absolutem THF unter Stickstoff vorgelegt. Zu dieser Suspension werden 854 mg (0.49 ml, 4.50 mmol, 1.5 eq) TiCl_4 unter starkem Rühren tropfenweise zugegeben. Die Mischung wird 50 min unter Rückfluss erhitzt, wobei sich eine schwarze Lösung bildet. Diese wird im Eisbad auf 0 °C abgekühlt und unter Rühren portionsweise mit 1084 mg (3.00 mmol, 1 eq) des Diketons **59** versetzt. Die resultierende Suspension wird 2 h unter Rückfluss erhitzt, wobei eine gelbbraune Lösung resultiert. Nach dem Abkühlen auf RT werden 10 ml 10 %ige K_2CO_3 -Lösung zu der Reaktionsmischung gegeben und die entstandene bläuliche, gallertige Phase vier Mal mit je 10 ml Diethylether extrahiert, wobei sich das Gel allmählich in ein Gemisch aus Wasser und einen farblosen Feststoff zersetzt. Die vereinigten organischen, gelben, leicht fluoreszierenden Phasen werden mit 20 ml Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, und das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgezogen. Das braune, ölige Rohprodukt wird durch Chromatographie gereinigt (Kieselgel, Präabsorption, Petrolether), wobei das Kupplungsprodukt als farbloser Feststoff gewonnen wird ($R_F=0.68$ in Petrolether, Verfärbung von farblos nach gelb im UV-Licht).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{S}_2\text{Cl}_2$ 329.31

Ausbeute: 312 mg (0.948 mmol, 32 %) farbloser Feststoff

Schmp.: 76-77°C

IR (KBr): $\bar{\nu} = 2963, 2921, 2846, 1457, 1439, 1161, 993, 825, 481 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.57$ (s, 2 H), 2.74 - 2.68 (m, 4 H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 2.14 - 1.96 (m, 2 H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 1.88 (s, 6 H, CH_3) ppm.

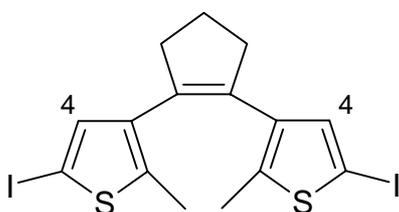
³³¹ L. Lucas, B. L. Feringa; unveröffentlichte Ergebnisse.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 134.85, 134.45, 133.32, 126.71, 125.22, 38.36, 22.85, 14.19$ ppm.

EI-MS (70eV): $m/e = 328.0$ (100, M^+), 313.0 (13, $\Delta\cdot\text{CH}_3$), 299.0 (37, $\Delta\cdot\text{C}_2\text{H}_5$), 293.0 (20, $\Delta\cdot\text{Cl}$), 278.0 (37, 2 $\Delta\cdot\text{Cl}$), 264.0 (66, $\Delta\cdot\text{C}_2\text{H}_5, \Delta\cdot\text{Cl}$).

Elementaranalyse: ber.: C 54.71 H 4.28 Cl 21.53
 gef.: C 54.75 H 4.23 Cl 21.31

7.6.4 1,2-Bis(5'-iod-2'-methylthien-3'-yl)cyclopenten **61**



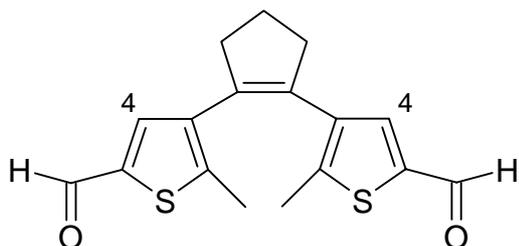
In einem ausgeheizten Kolben werden 137 mg (0.416 mmol, 1 eq) Bis(5-chloro-2-methylthien-3-yl)cyclopenten **60** unter Stickstoff in 10 ml absolutem THF gelöst und in Aceton/ Trockeneis auf -78°C abgekühlt. Nach der langsamen Zugabe von 0.924 mmol (1.7 M in Pentan, 0.544 ml, 2.22 eq) $^t\text{BuLi}$ innerhalb von 3 min wird die nun gelbe Lösung 40 min bei -78°C gerührt. Danach wird eine Lösung von 258 mg (1.015 mmol, 2.44 eq) Iod in 5 ml absolutem THF über einen Zeitraum von 10 min zugetropft, die resultierende braune Mischung auf RT erwärmt und weitere 4 h gerührt. Die Lösung wird danach mit 10 %iger $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung versetzt, bis sie sich wieder vollständig nach gelb verfärbt. Nach Zugabe von weiteren 10 ml Wasser und erfolgter Phasentrennung wird die wässrige Phase noch drei Mal mit je 20 ml Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Rohprodukt wird chromatographisch gereinigt (Flash-Kieselgel, Präabsorption, $\text{PE}_{40/60}$, $R_F=0.52$).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{S}_2\text{I}_2$ 512.22

Ausbeute: 172 mg (0.336 mmol, 81%) gelbes Öl

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.89$ (s, 2 H), 2.74 - 2.68 (m, 4 H, $-\underline{\text{CH}}_2\text{CH}_2\underline{\text{CH}}_2-$), 2.07 - 1.97 (m, 2 H, $-\text{CH}_2\underline{\text{CH}}_2\text{CH}_2-$), 1.89 (s, 6 H, CH_3) ppm.

7.6.5 1,2-Bis(5'-formyl-2'-methylthien-3'-yl)cyclopenten 62



In einem ausgeheizten Kolben werden unter Lichtausschluß 175 mg (0.531 mmol) Bis(5-chloro-2-methylthien-3-yl)cyclopenten **60** in 18 ml abs./N₂ Tetrahydrofuran gelöst. Die gelbe Lösung wird auf -78 °C abgekühlt. Unter Rühren werden langsam 0.69 ml (1.17 mmol) tert-Butyllithium-Lösung (1,7 M in Pentan) zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch noch 30 Min. bei -78 °C gerührt, bevor 0.20 ml (2.60 mmol) abs./N₂ Dimethylformamid zugegeben werden. Nach einer weiteren Std. bei -78 °C wird das Kältebad entfernt und eine Std. bei RT gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von 35 ml H₂O abgebrochen. Das Gemisch wird vier mal mit je ca. 60 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Dekantieren und Abziehen des Lösemittels am Rotationsverdampfer wird das verbleibende Öl durch Chromatographie gereinigt (Kieselgel, CH₂Cl₂), wobei zuerst ein Nebenprodukt (R_f = 0.72) nach Laufmittelwechsel auf CH₂Cl₂/CH₃CN 97:3 das Produkt (R_f = 0.47 in CH₂Cl₂) isoliert wird.

C₁₇H₁₆O₂S₂ 316.44

Ausbeute: 97 mg (0.307 mmol, 58%) farbloser Feststoff

Schmp.: 139-140°C

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 2961, 2851, 1663, 1547, 1460, 1440, 1389, 1247, 1145, 857, 651, 492 cm⁻¹.

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 9.73 (s, 2 H, CHO), 7.43 (s, 2 H, H³), 2.79 - 2.73 (m, 4 H, -CH₂CH₂CH₂-), 2.10 - 2.01 (m, 2 H, -CH₂CH₂CH₂-), 2.05 (s, 6 H, CH₃) ppm.

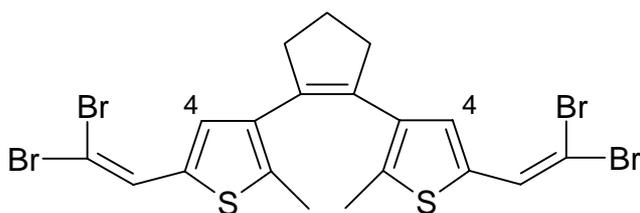
¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 182.40, 146.41, 140.25, 137.45, 137.10, 135.02, 38.43, 22.93, 15.39 ppm.

EI-MS (70 eV): m/e = 316 (100, M⁺).

Elementaranalyse: ber.: C 64.53 H 5.09

gef.: C 64.34 H 5.00

7.6.6 1,2-Bis(5'-dibromethenyl-2'-methylthien-3'-yl)cyclopenten 63



In einem ausgeheizten Kolben werden 105 mg (1.60 mmol) Zink und 414 mg (1.58 mmol) Triphenylphosphin in 3.60 ml abs./N₂ CH₂Cl₂ vorgelegt. Die Suspension wird im Kältebad auf -30 °C gekühlt. Unter Rühren wird langsam eine Lösung von 0.524 g (1.58 mmol) Tetrabrommethan in 1.40 ml CH₂Cl₂ (abs./N₂) zugetropft (ca. 15 min.). Nach beendeter Zugabe läßt man die entstandene gelbe Suspension langsam auf RT erwärmen. Nach Rühren über Nacht ist eine altrosa Suspension entstanden. Diese wird im Eisbad gekühlt, dann wird unter Lichtausschluß eine Lösung von 50.0 mg (0.158 mmol) 1,2-Bis(5-formyl-2-methylthien-3-yl)cyclopenten **62** in 1.40 ml CH₂Cl₂ (abs./N₂) langsam zugetropft. Dabei klart die Suspension auf und es ist ein Farbumschlag nach rot zu beobachten. Nach beendeter Zugabe wird noch 15 Min im Eisbad gerührt, danach wird dieses entfernt und weiter bei RT gerührt. Die Reaktion wird mittels DC verfolgt. Nach 1 h ist die Reaktion beendet, das Reaktionsgemisch wird eingeeengt und anschließend an Kieselgel mit CH₂Cl₂/PE₄₀₋₆₀ 1:1 chromatographiert (R_f=0.80).

C₁₉H₁₆Br₂S₂ 628.08

Ausbeute: 99.2 mg (0.158 mmol, 100%) farbloser Feststoff

Schmp.: 41-43°C

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 2948, 2845, 1657, 1442, 1226, 1168, 867, 831 cm⁻¹.

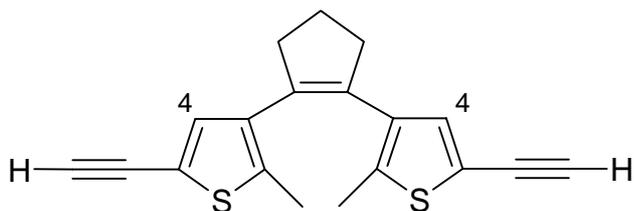
¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 7.45 (s, 2 H, H³), 6.88 (s, 2 H, H^{ethenyl}), 2.78 - 2.73 (m, 4 H, -CH₂CH₂CH₂-), 2.10 - 2.01 (m, 2 H, CH₂CH₂CH₂), 1.93 (s, 6 H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 137.19, 135.12, 134.45, 134.04, 131.29, 130.86, 85.56, 38.41, 22.91, 14.51 ppm.

EI-MS (70 eV): m/e = 627.1 (100, M⁺).

Elementaranalyse:	ber.: C 36.33	H 2.57	Br 50.89
	gef.: C 36.77	H 2.81	Br 50.11

7.6.7 1,2-Bis(5'-(1-ethinyl)-2'-methylthien-3'-yl)cyclopenten 64



In einem ausgeheizten Kolben werden unter Lichtausschluß 62.8 mg (0.100 mmol) 1,2-Bis(5'-dibromomethenyl-2'-methylthien-3'-yl)cyclopenten **63** in 1 ml THF (abs./N₂) gelöst. Die hellbraune Lösung wird auf -78°C abgekühlt und unter Rühren 0.27 ml n-BuLi (1.5M in n-Hexan) langsam zugetropft. Nach Rühren über Nacht bei RT wird mit 1 ml 1 M HCl hydrolysiert. Nach Extraktion mit ca. 20 ml CH₂Cl₂ wird mit ca. 1.5 ml NaHCO₃-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und einrotiert. Aus dem erhaltenen braunen Öl wird nach Chromatographie (SiO₂, CH₂Cl₂/PE_{40/60} 1:4, R_f = 0.66) ein farbloser Feststoff erhalten.

C₁₉H₁₆S₂ 308.47

Ausbeute: 16.0 mg (0.052 mmol, 52%) farbloser Feststoff

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3299, 2948, 2922, 2852, 2100, 1461, 1439, 1171, 851 cm⁻¹.

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 6.96 (s, 2 H, H⁴), 3.28 (s, 2 H, H^{ethinyl}), 2.77 - 2.71 (m, 4H, CH₂CH₂CH₂-), 2.15 - 2.04 (m, 2 H, CH₂CH₂CH₂), 1.89 (s, 6 H, CH₃) ppm.

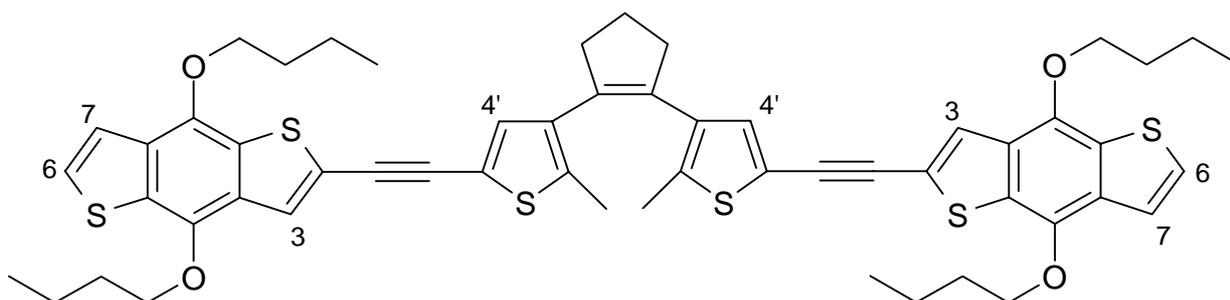
¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 137.24, 135.42, 134.43, 134.09, 117.81, 80.61, 38.47, 22.80, 14.26 ppm.

EI-MS (70 eV): m/e = 308.0 (100, M⁺).

Elementaranalyse: ber.: C 73.98 H 5.23

gef.: C 73.70 H 5.46

7.6.8 1,2-Bis(5'-2-(2-(4,8-dibutoxy-benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophenyl)-ethinyl)-2'-methylthien-3'-yl)cyclopenten 65a



80.0 mg (0.259 mmol) 1,2-Bis(5'-(1-ethinyl)-2'-methylthien-3'-yl)cyclopenten **57**, 238 mg (0.518 mmol) Hydrochinon **14** werden in 20 ml Triethylamin nach AV1 umgesetzt und nach Chromatographie (SiO₂, CH₂Cl₂/PE_{40/60} 1:4, R_f = 0.66) wird die Zielverbindung als hellgelber Feststoff erhalten.

C₅₅H₅₆O₄S₆ 973.44

Ausbeute: 172 mg (0.177 mmol, 68 %) hellgelber Feststoff

Schmp.: 45-48°C

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 2960, 2934, 2872, 2193, 1439, 1360, 1185, 1064, 1037, 827 cm⁻¹.

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 7.61 (s, 2 H, H^{4'}), 7.45 (d, J₇₆=5.5 Hz, 2 H, H⁷), 7.36 (d, J₆₇=5.5 Hz, 2 H, H⁶), 7.06 (s, 2 H, H³), 4.30 - 4.23 (m, 8 H, OCH₂(CH₂)₂CH₃), 2.83 - 2.77 (m, 4 H, -CH₂CH₂CH₂-), 2.13 - 2.01 (m, 2 H, CH₂CH₂CH₂), 1.96 (s, 6 H, CH₃), 1.88 - 1.79 (m, 8 H, OCH₂CH₂CH₂CH₃), 1.67 - 1.58 (m, 8 H, OCH₂CH₂CH₂CH₃), 1.04 - 0.98 (m, 12 H, OCH₂(CH₂)₂CH₃) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 144.54, 143.83, 138.17, 135.94, 134.54, 133.68, 132.60, 130.89, 130.44, 130.05, 126.53, 125.14, 122.26, 120.34, 118.36, 88.59, 86.47, 73.82, 73.62, 38.57, 32.56, 22.85, 19.29, 19.28, 14.47, 13.92, 13.91 ppm.

NI-DCIMS (CH₂Cl₂): m/e = 971.6 (100, M⁺).

Elementaranalyse: ber.: C 67.86 H 5.80

gef.: C 67.57 H 5.95

geschlossene Form durch Bestrahlen mit 365 nm, **65b**:

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 7.61 (s, 2 H, H^{4'}), 7.45 (d, J₇₆=5.5 Hz, 2 H, H⁷), 7.38 (d, J₆₇=5.5 Hz, 2 H, H⁶), 6.27 (s, 2 H, H³), 4.30 - 4.23 (m, 8 H, OCH₂(CH₂)₂CH₃), 2.46 - 2.41 (m, 4 H, -CH₂CH₂CH₂-), 2.05 (s, 6 H, CH₃), 1.92 - 1.79 (m, 2 H, CH₂CH₂CH₂), 1.88 - 1.79 (m, 8 H, OCH₂CH₂CH₂CH₃), 1.67 - 1.58 (m, 8 H, OCH₂CH₂CH₂CH₃), 1.04 - 0.98 (m, 12 H, OCH₂(CH₂)₂CH₃) ppm.

8 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte die Darstellung und Untersuchung von fluoreszenten Hydrochinonverbindungen, die als konformative bzw. photochrome Schalter wirken, und die Untersuchung von Elektronentransferprozessen in Oligomeren und leitfähigen Polymeren auf Elektrodenoberflächen.

- Ausgehend von Benzodithiophenchinon bzw. von Benzodifuranchinon, die über literaturbekannte Syntheserouten zugänglich sind, wurden die alkylsubstituierten Hydrochinone **7** und **8** dargestellt. Durch selektive Deprotonierung mit Butyllithium bei -78°C oder Raumtemperatur wurden mono- und difunktionalisierte Iod- und Stannylderivate synthetisiert.
- Palladiumkatalysierte Kreuzkupplungen der funktionalisierten Hydrochinone ermöglichen die effiziente Synthese linearer Systeme. Werden bei den Kupplungen bromsubstituierte Oligopyridine eingesetzt, sind C_2 -symmetrische Pyridin-, Bipyridin- und Terpyridinsysteme zugänglich.
- Aus einem ethinylsubstituierten Dithienylcyclopenten, das über eine *Corey-Fuchs*-Synthese aus dem literaturbekannten Dichloroderivat erhalten wird, kann die photochrome Bishydrochinonverbindung **65a** synthetisiert werden.
- Die linearen Hydrochinonverbindungen zeigen lösungsmittelabhängige Fluoreszenz. In den dimeren und trimeren Verbindungen wird in polaren Lösungsmitteln neben einem LE- auch ein CT-Zustand populiert, der energetisch sehr dicht am LE-Zustand liegt und schwächer emittiert (Zusammenarbeit mit *Dr. K. Rurack*, Bundesanstalt für Materialprüfung, Berlin).
- Die Hydrochinon-Basisstruktur **5** bzw. **7** kann reversibel zum Radikalkation oxidiert und UV/Vis/NIR- bzw. FT-IR-spektroskopisch charakterisiert werden. Durch Berechnung der IR-Spektren der neutralen Verbindung und des Kations können den IR-Absorptionen Normalschwingungen zugeordnet werden.
- In den Cyclo- und Square-Wave-Voltammogrammen ist eine elektronische Kopplung in den dimeren und trimeren Strukturen (**24** bis **29**) erkennbar. Eventuell auftretende Intervallenz-Charge-Transfer-Banden erlauben wegen ihrer sehr kleinen Extinktionskoeffizienten keine quantitative Auswertung.
- In einer Mischung mit Diphenylanthracen in DMSO zeigt Hydrochinon **7** elektrochemisch generierte Lumineszenz. Für die Hydrochinone **5** und **7** wurden von *Dr. O.*

Köthe (Fraunhofer Institut für Zuverlässigkeit und Mikrointegration, München) schwache Transistoreffekte gefunden.

- In den terpyridylverbrückten Verbindungen liegt nach der Anregung neben dem LE-Zustand auch ein CT-Zustand vor (Zusammenarbeit mit *Dr. K. Rurack*). Für das ethinylterpyridylverbrückte Bishydrochinon **44** erfolgt im angeregten Zustand wahrscheinlich eine starke Verdrillung der aromatischen Ringsysteme.
- Im unkomplexierten Zustand besteht in den Terpyridin-Hydrochinon-Systemen eine schwache Wechselwirkung im gemischtvalenten Zustand, die durch Komplexierung von Protonen oder Metallionen verstärkt wird. Dies zeigen sowohl die Cyclovoltammogramme als auch die Auswertung der IV-CT-Banden. Es kann also von einem Schalten der Intervallenz durch chemische Signalmoleküle gesprochen werden. Die Verstärkung wird durch eine Konformationsänderung induziert, da die elektronische Wirkung der Komplexierung im Vergleich verschiedener Kationen bzw. Protonen als klein einzuschätzen ist.
- Die DTE-Bishydrochinone zeigen photochromes Verhalten. Neben der Bestimmung von Quantenausbeuten der Hin- und Rückreaktion erlauben die gemessenen Konversionsraten die Berechnung des UV-Spektrums der reinen, geschlossenen Verbindung **26b** (Zusammenarbeit mit *PD Dr. G. Knör*, Universität Regensburg). Durch das photochemische Schalten lässt sich die Kopplung im gemischtvalenten Zustand „an-“ und „ausschalten“. Die Oxidation der Brückenstruktur induziert wahrscheinlich eine Ringöffnung, die eine spektroskopische Untersuchung der geladenen Spezies im NIR nicht zulässt.
- Es konnte gezeigt werden, dass arylverbrückte Bispyrrole potentiodynamisch polymerisiert werden können. Dabei spielt die Länge der vorhandenen Alkylketten eine wichtige Rolle beim Verhalten der Oligomere in Lösung. In Abhängigkeit vom Spacer liegen in den Dikationen vergleichbare Ladungsverteilungen, aber unterschiedliche Orbitalkoeffizienten an den C^α-Atomen der Pyrrole vor. Dies beeinflusst die Stabilität der geladenen Spezies wesentlich und entscheidet, ob eine Oligomerisierung bzw. Polymerisierung stattfindet.
- Die UV/Vis/NIR-Spektren der dotierten Polymere zeigen zwei Absorptionen und können gemäß dem Polaronenmodell interpretiert werden. Die relative Zunahme der Leitfähigkeit kann mittels Impedanzspektroskopie verfolgt werden. Die Leitfähigkeit im dotierten Polymer liegt um den Faktor 1000 über dem des undotierten Polymers. Eine ausgeprägte „Warburg-Region“ spricht für große Poren im Polymerfilm, die zu einem „Durchsickern“ von Ladungen führt. Die Impedanzergebnisse deuten im Zusammenhang mit

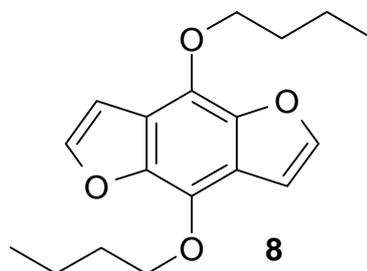
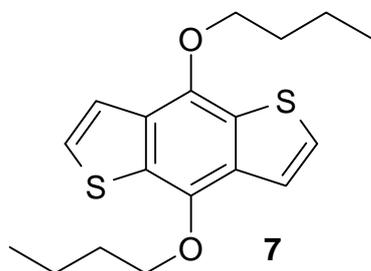
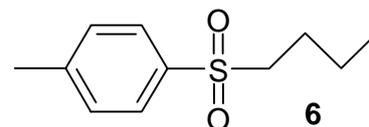
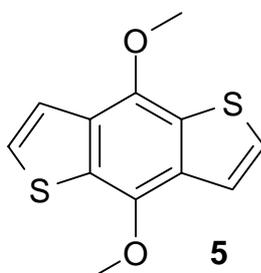
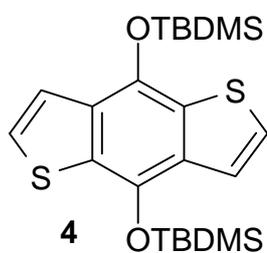
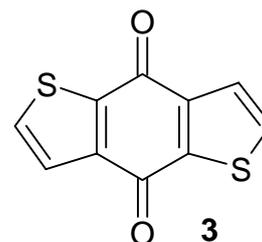
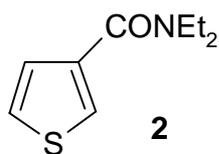
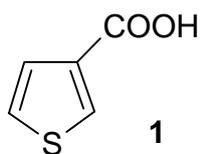
der Form der Cyclovoltammogramme auf eine hohe Anionenbeweglichkeit im dotierten Film hin.

- Die untersuchten Squaraine können oxidiert bzw. reduziert werden, wobei das Substitutionsmuster über die Reversibilität der Prozesse entscheidet. Die UV/Vis/NIR-Spektren unterscheiden sich deutlich von denen der neutralen Systeme. Durch geeignete Substitution verlaufen die elektrochemischen Prozesse reversibel. Im Falle der monomeren Verbindungen verschwindet durch die Reduktion die typische Absorptionsbande völlig. Die oxidierten Farbstoffe zeigen eine starke elektronische Kopplung der Vinyl-Pyrrol-Redoxzentren, wie durch UV/Vis/NIR - und IR-Spektren der geladenen Spezies gezeigt werden konnte. Berechnungen auf semiempirischem Niveau weisen auf eine nicht völlig delokalisierte Situation im gemischt-valenten Zustand hin. Berechnungen mit DFT zeigen allerdings eine vollständige Delokalisation. DFT-Rechnungen an einem stark vereinfachten Modellsystem erlauben die Zuordnung von Normalschwingungen zu IR-Absorptionen der Quadratsäurestruktur. Die Oxidation der Farbstoffe verläuft unter starker Reorganisation.
- Unter Verwendung des so untersuchten Strukturelements „Pyrrol-Quadratsäure-Pyrrol“ lassen sich sowohl chemisch wie auch elektrochemisch Polymere erzeugen. In diesen können die Eigenschaften der geladenen monomeren Spezies wiedergefunden werden. Zusätzlich wird durch die UV/Vis/NIR- und Impedanzspektroskopie deutlich, dass diese „low-band-gap“- Polymere als elektrische Leiter geeignet sind. Die gute Stabilität bezüglich der Anzahl der Ladungs-Entladungs-Zyklen macht diese Systeme für Anwendungen interessant.
- Es konnte gezeigt werden, dass verschiedene Brückenstrukturen zwischen zwei reduzierbaren Polysulfanylbenzolen die Kopplung zwischen diesen stark beeinflussen. Die größte Kopplung wurde für die diethinylverbrückte Verbindung **ps4** gefunden. Eine Analyse des UV/Vis/NIR-Spektrums von **ps4⁺** zeigt, dass diese Verbindung nach der Klassifizierung von Robin und Day der Klasse III angehört.
- Trimere und cyclische Verbindungen weisen im geladenen Zustand Absorptionsbanden auf, die auf einen Intervallenz-Charge-Transfer hindeuten. Messungen bezüglich eines mehrdimensionalen Elektronentransfers sind noch nicht abgeschlossen.

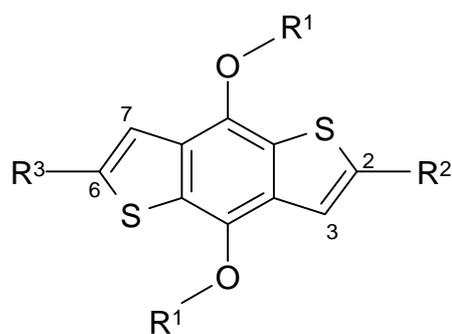
9 Formeltafel

9.1 Benzodithiophenverbindungen

9.1.1 Vorstufen

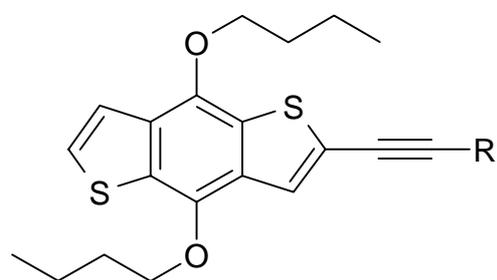
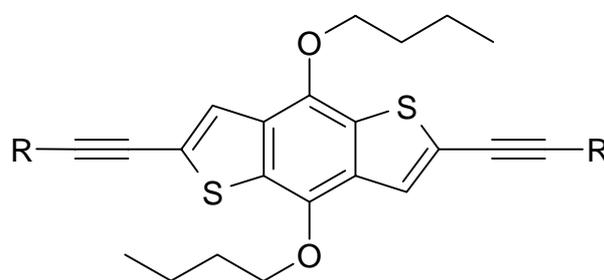
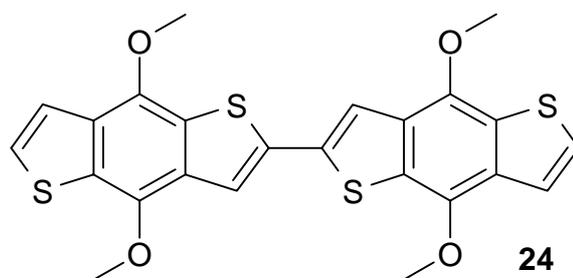


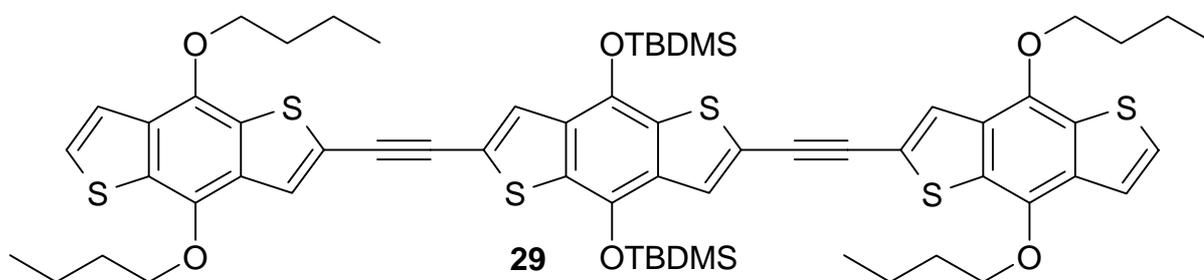
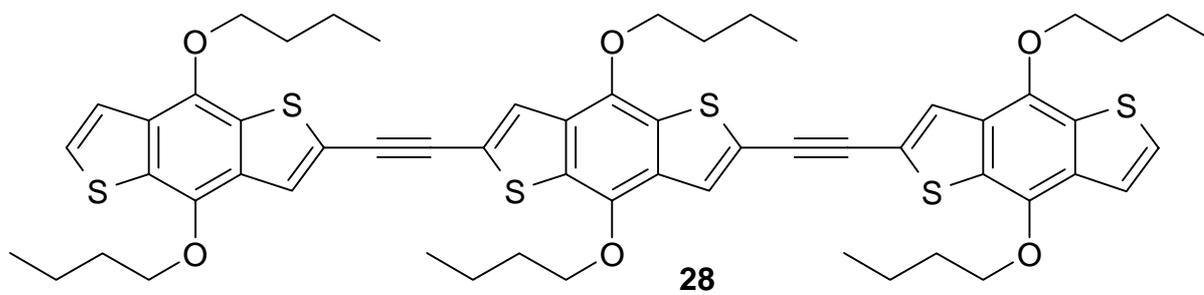
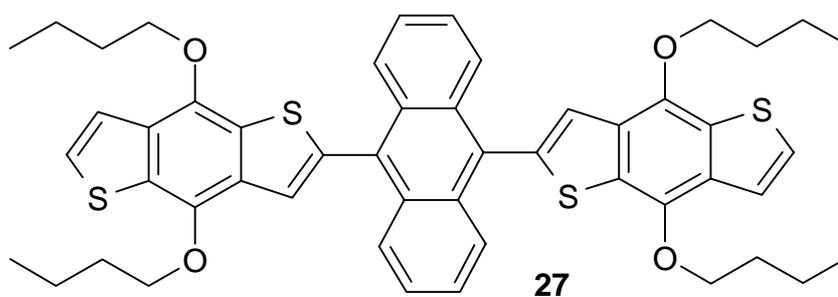
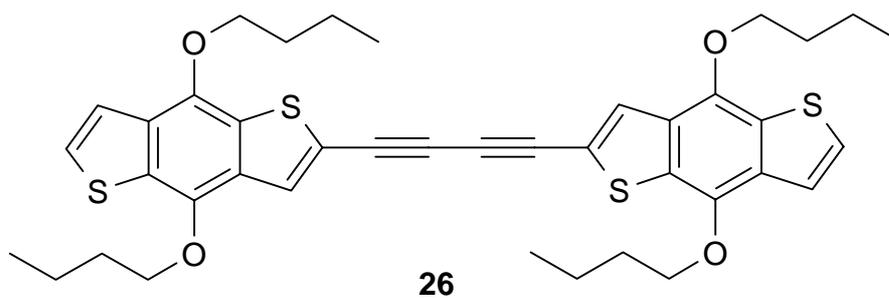
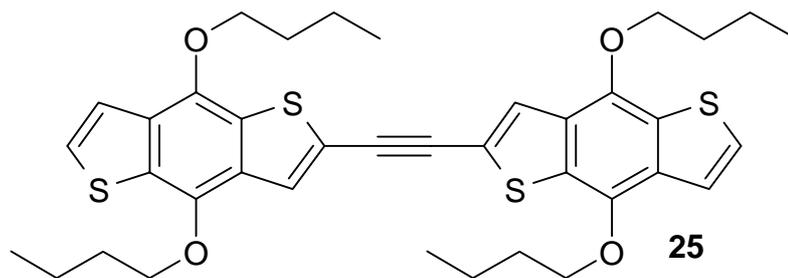
9.1.2 Kupplungsvorstufen aus den Hydrochinonen

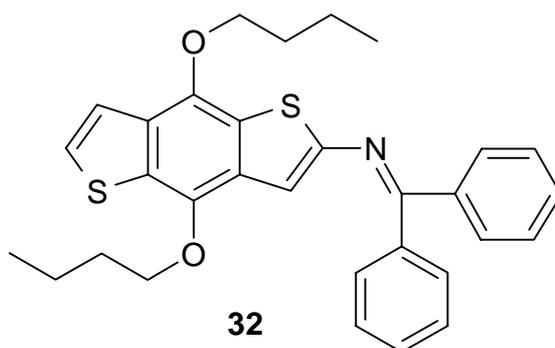
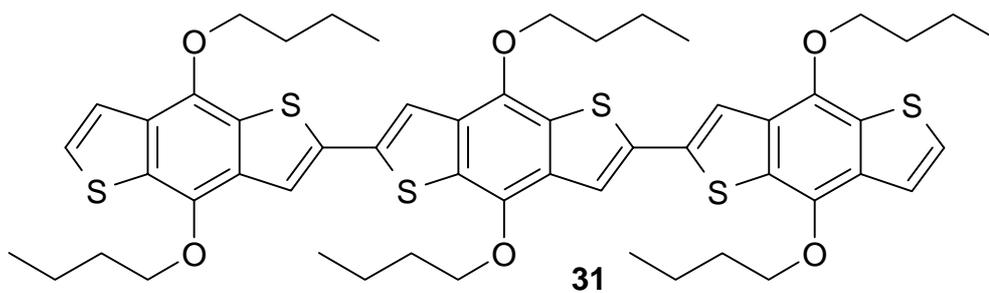
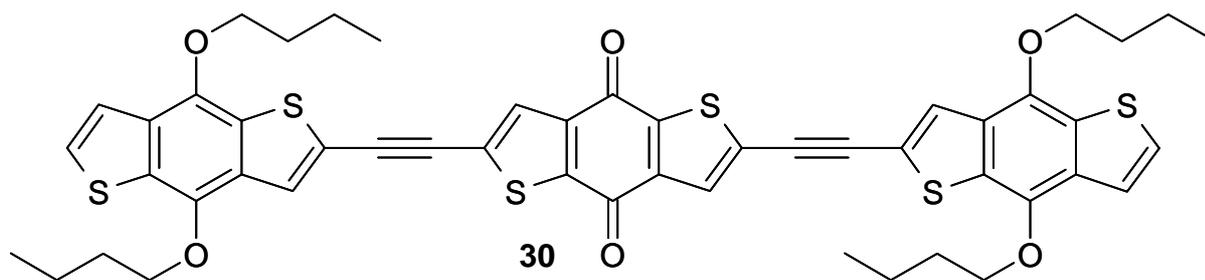


R ¹	R ²	R ³	Verbindung
C ₄ H ₉	Sn((CH ₂) ₃ CH ₃) ₃	H	12
C ₄ H ₉	I	H	14
C ₄ H ₉	I	I	21
C ₄ H ₉	Sn((CH ₂) ₃ CH ₃) ₃	Sn((CH ₂) ₃ CH ₃) ₃	19
TBDMS	CHO	H	9
TBDMS	Sn((CH ₂) ₃ CH ₃) ₃	H	10
TBDMS	CHO	CHO	15
TBDMS	Sn((CH ₂) ₃ CH ₃) ₃	Sn((CH ₂) ₃ CH ₃) ₃	17
TBDMS	I	I	20
CH ₃	Sn((CH ₂) ₃ CH ₃) ₃	H	11
CH ₃	I	H	13
CH ₃	CHO	CHO	16
CH ₃	Sn((CH ₂) ₃ CH ₃) ₃	Sn((CH ₂) ₃ CH ₃) ₃	18

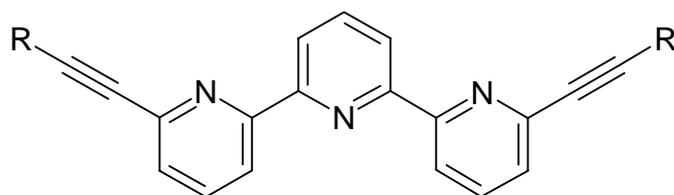
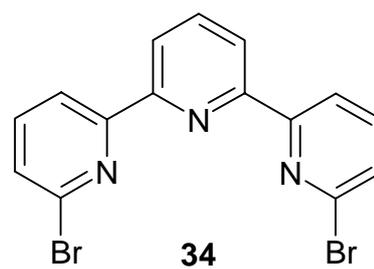
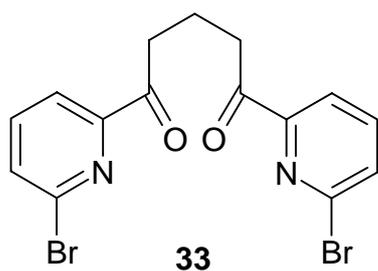
9.1.3 Lineare Systeme

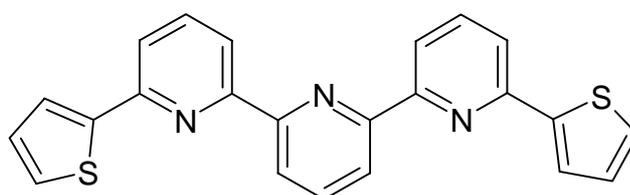
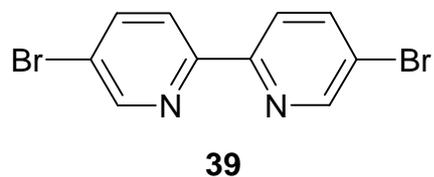
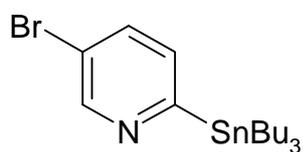
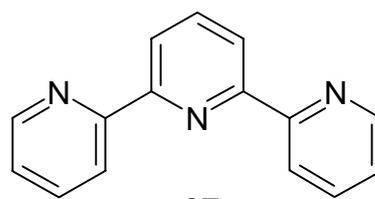
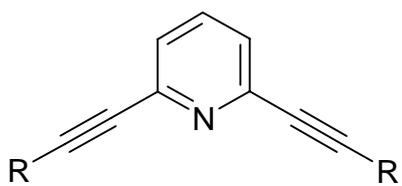
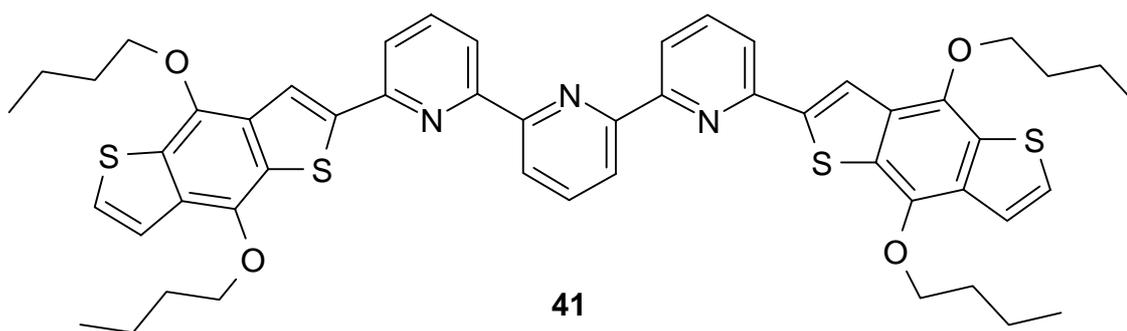
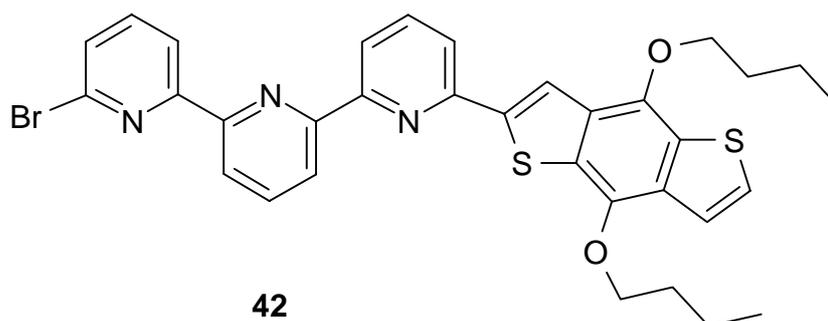
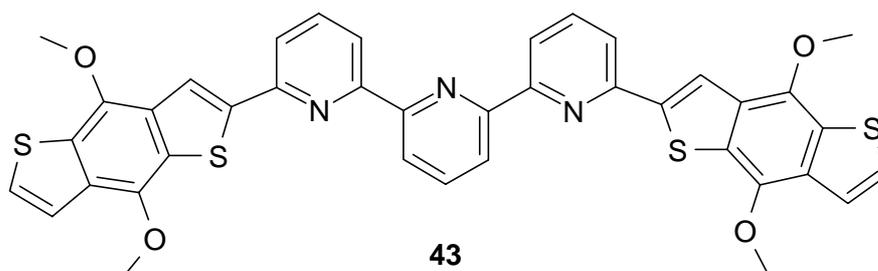
**22a** R = TMS**22b** R = H**23a** R = TMS**23b** R = H**24**

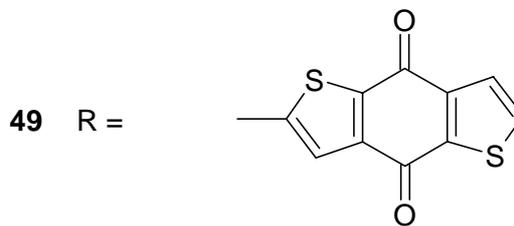
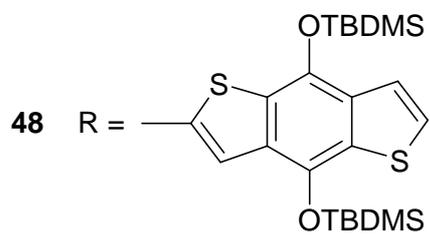
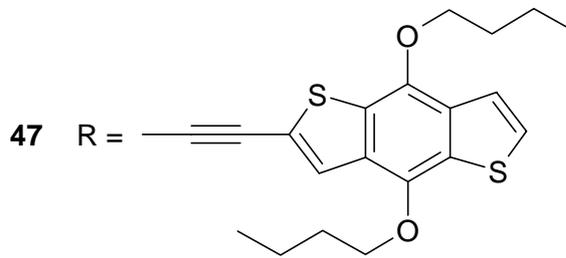
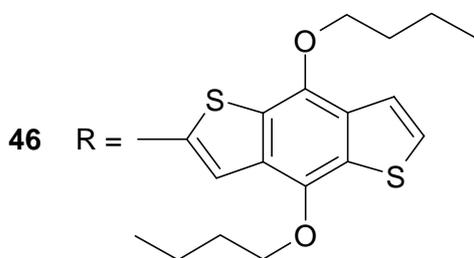
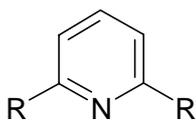
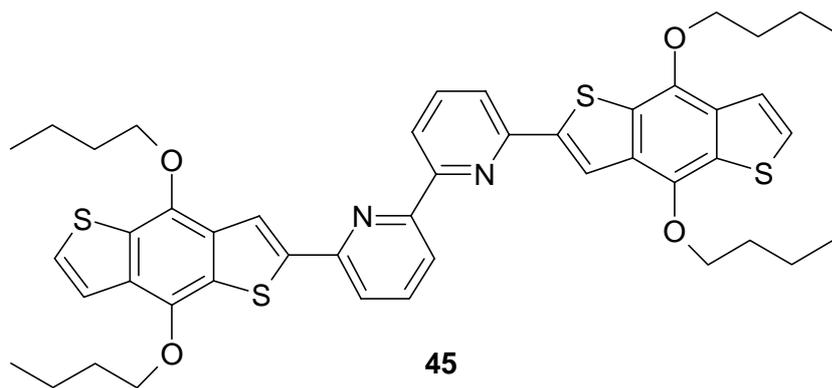
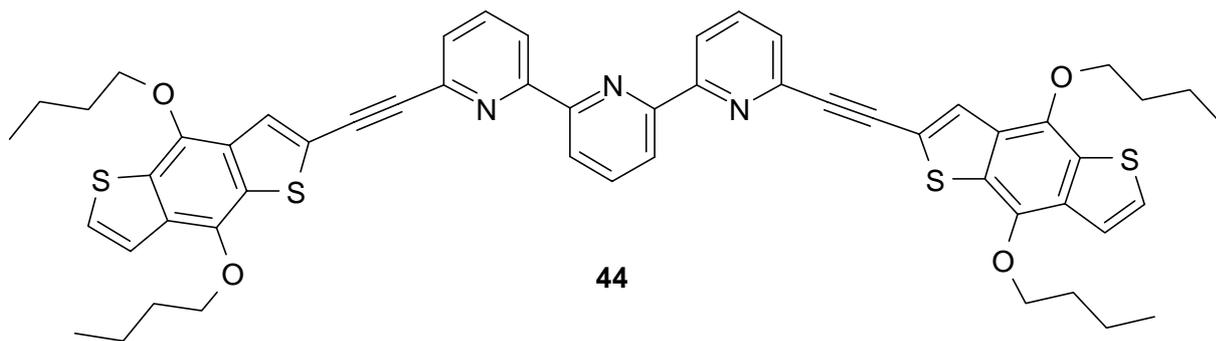




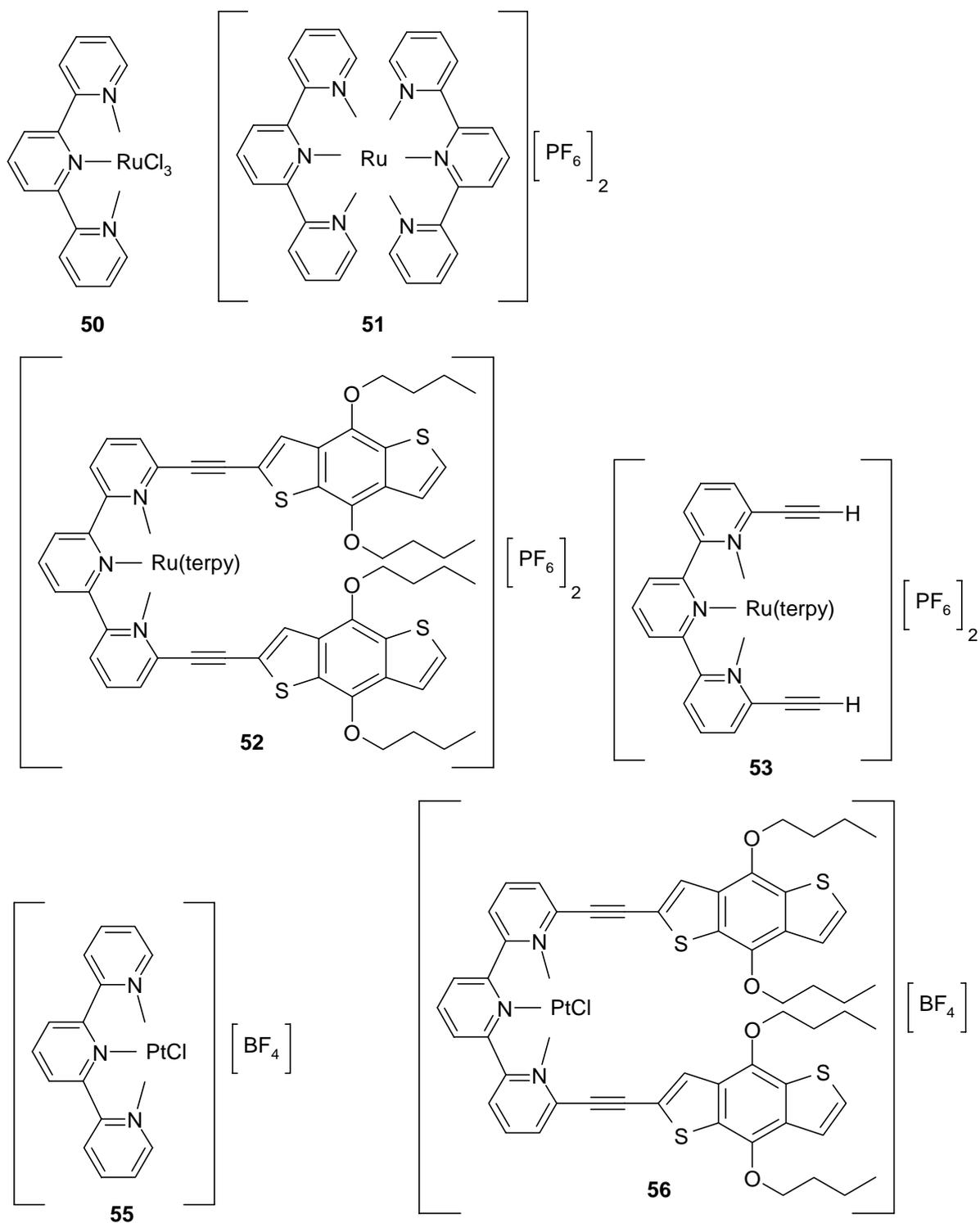
9.1.4 Oligopyridylsysteme



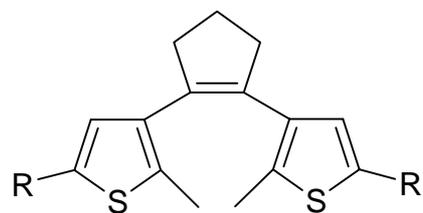
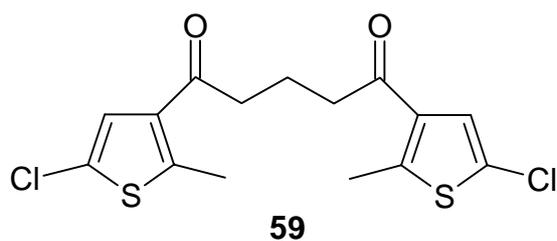
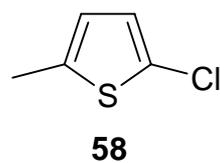
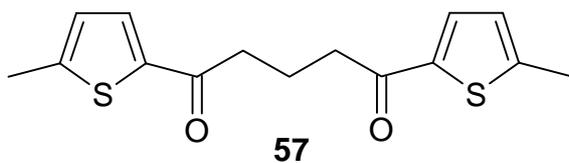
**40****41****42****43**



9.1.5 Komplexe mit Oligopyridylliganden



9.1.6 Photochrome Systeme



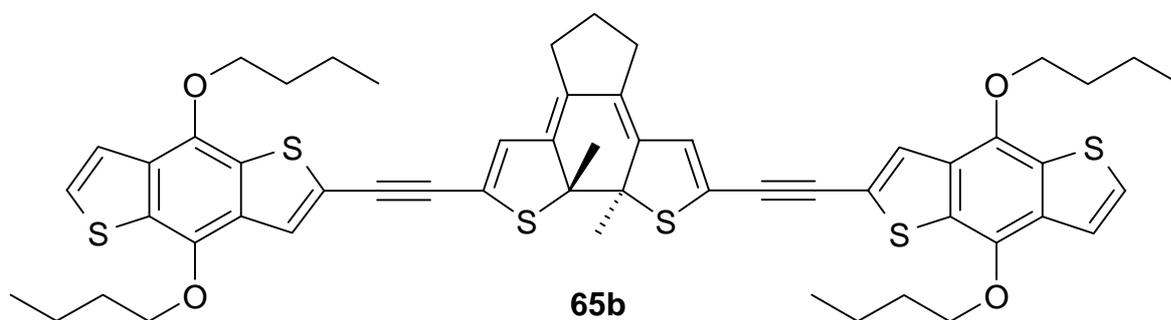
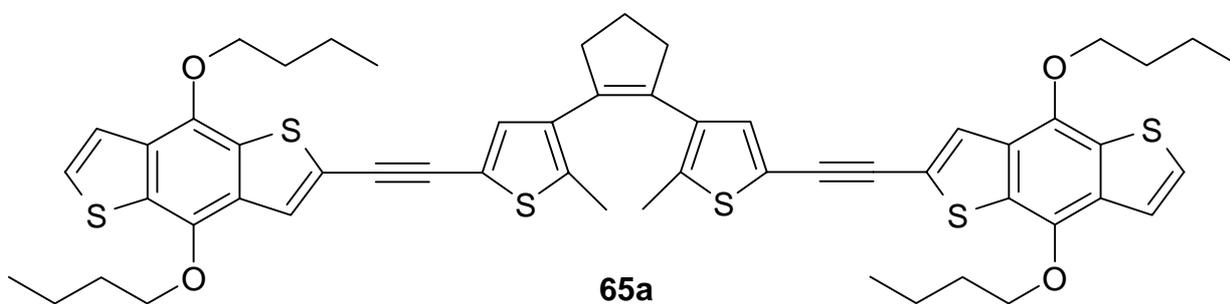
60 R = Cl

61 R = I

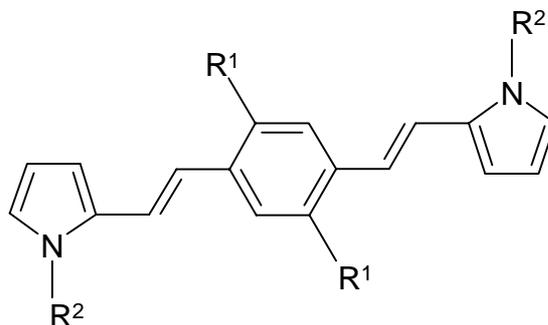
62 R = CHO

63 R =

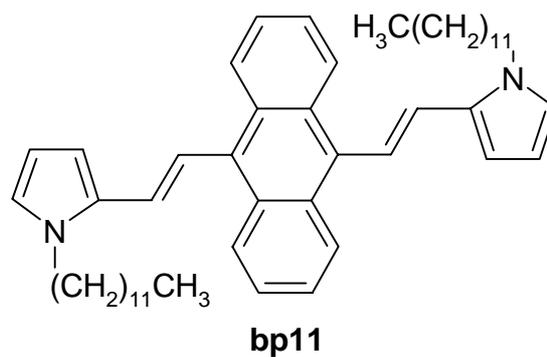
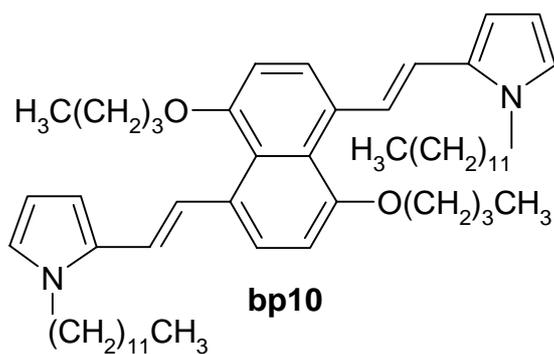
64 R =



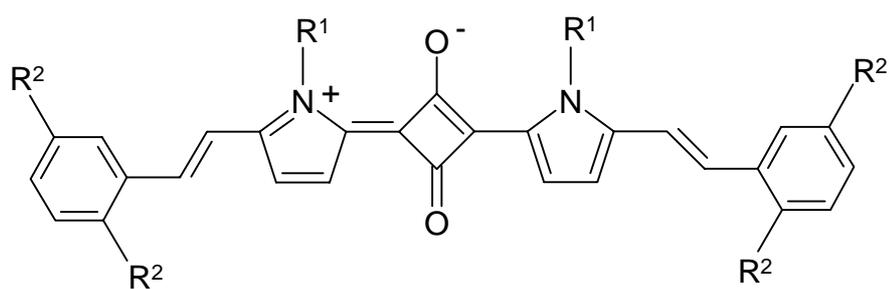
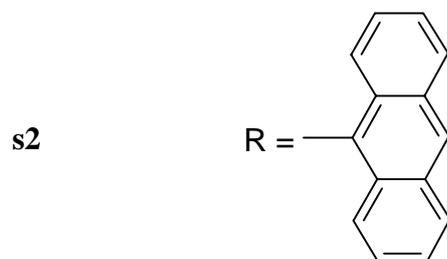
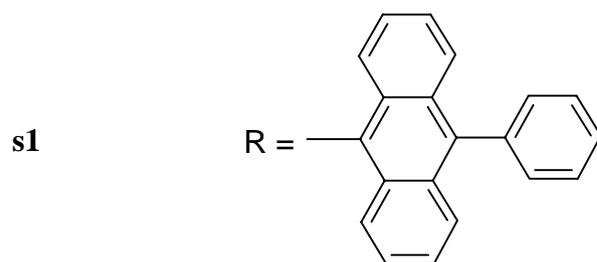
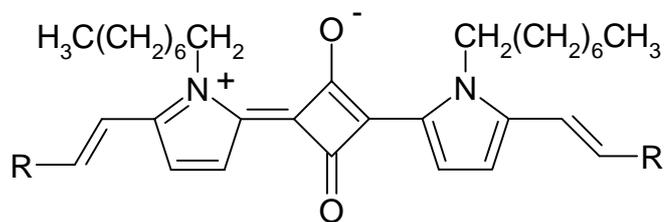
9.2 Bispyrrolverbindungen

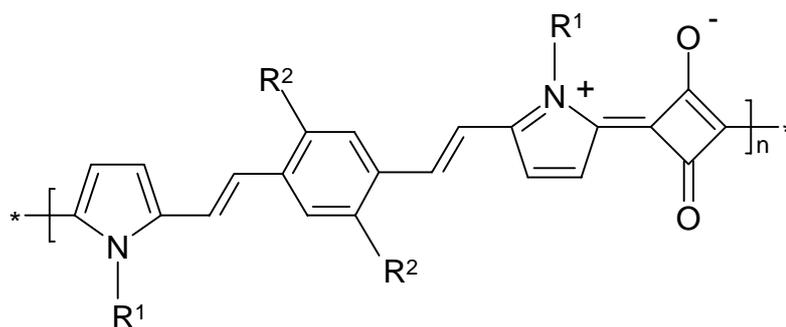
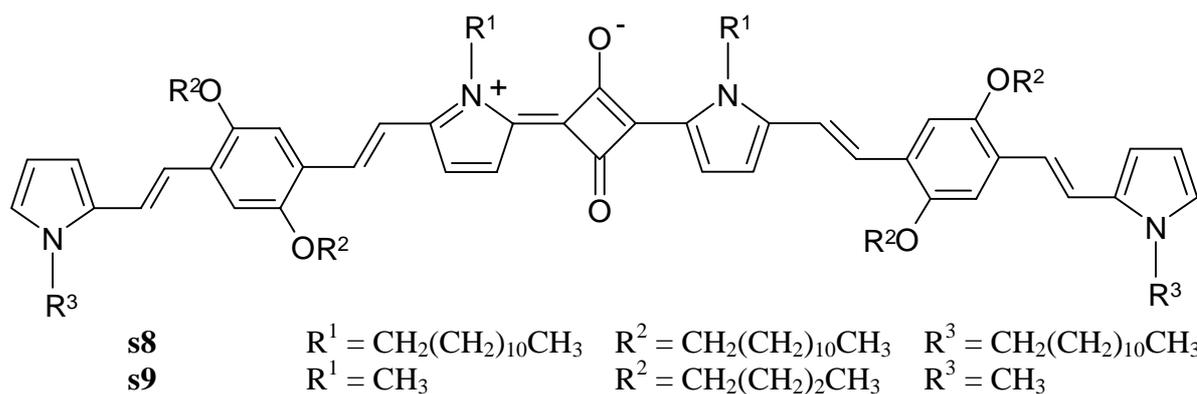
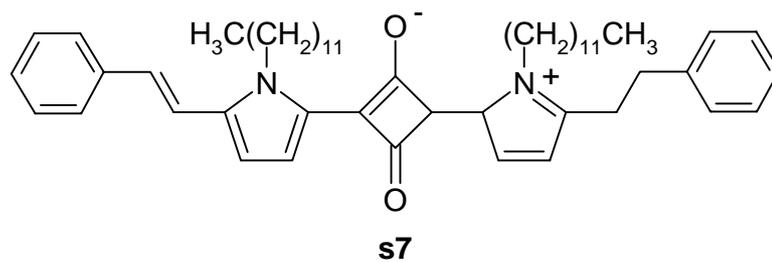


bp1	$R^1 = \text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	$R^2 = \text{CH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$
bp2	$R^1 = \text{OCH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	$R^2 = \text{CH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$
bp3	$R^1 = \text{OCH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$	$R^2 = \text{CH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$
bp4	$R^1 = \text{OCH}_3$	$R^2 = \text{CH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$
bp5	$R^1 = \text{OCH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	$R^2 = \text{CH}_3$
bp6	$R^1 = \text{OCH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$	$R^2 = \text{CH}_3$
bp7	$R^1 = \text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	$R^2 = \text{CH}_3$
bp8	$R^1 = \text{H}$	$R^2 = \text{CH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$
bp9	$R^1 = \text{H}$	$R^2 = \text{CH}_3$



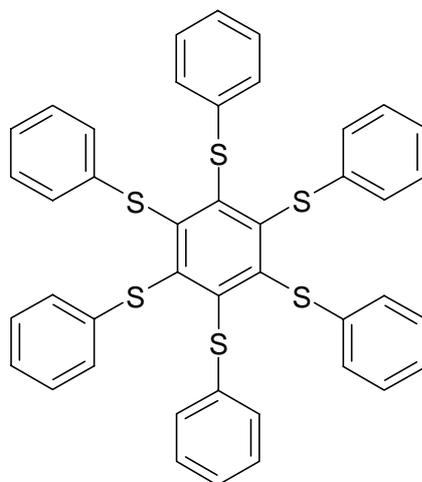
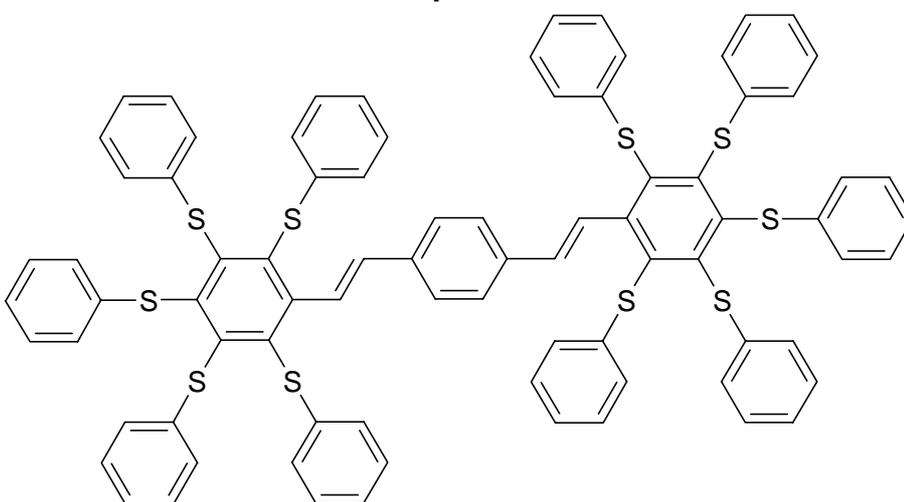
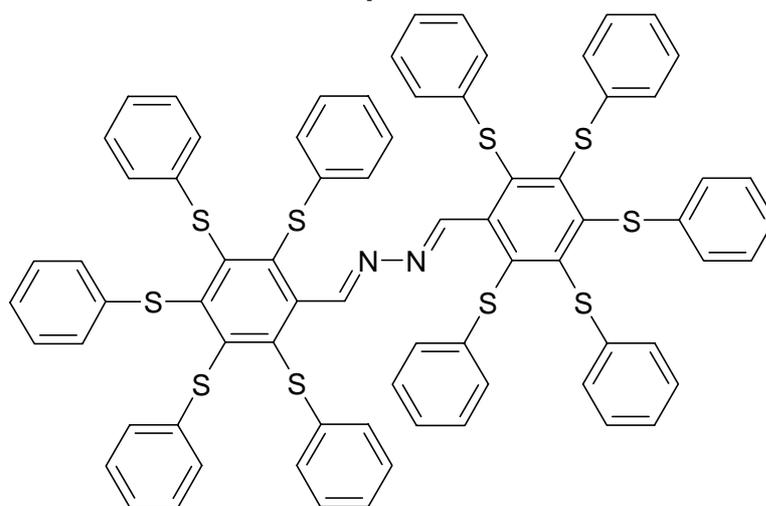
9.3 Squaraine

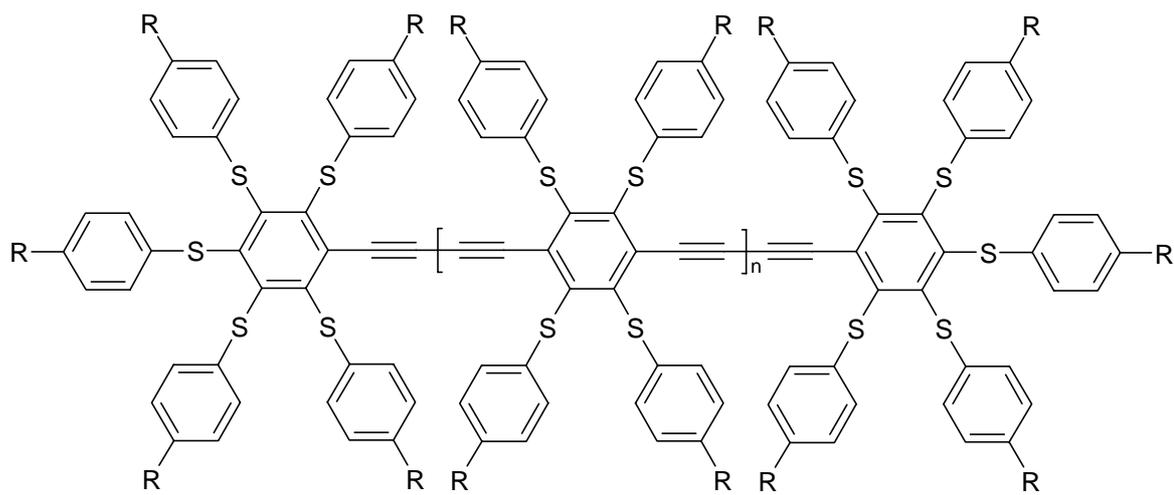




- | | | |
|------------|--|---|
| s10 | $R^1 = \text{CH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$ | $R^2 = \text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ |
| s11 | $R^1 = \text{CH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$ | $R^2 = \text{OCH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$ |
| s12 | $R^1 = \text{CH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$ | $R^2 = \text{OCH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ |
| s13 | $R^1 = \text{CH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$ | $R^2 = \text{H}$ |

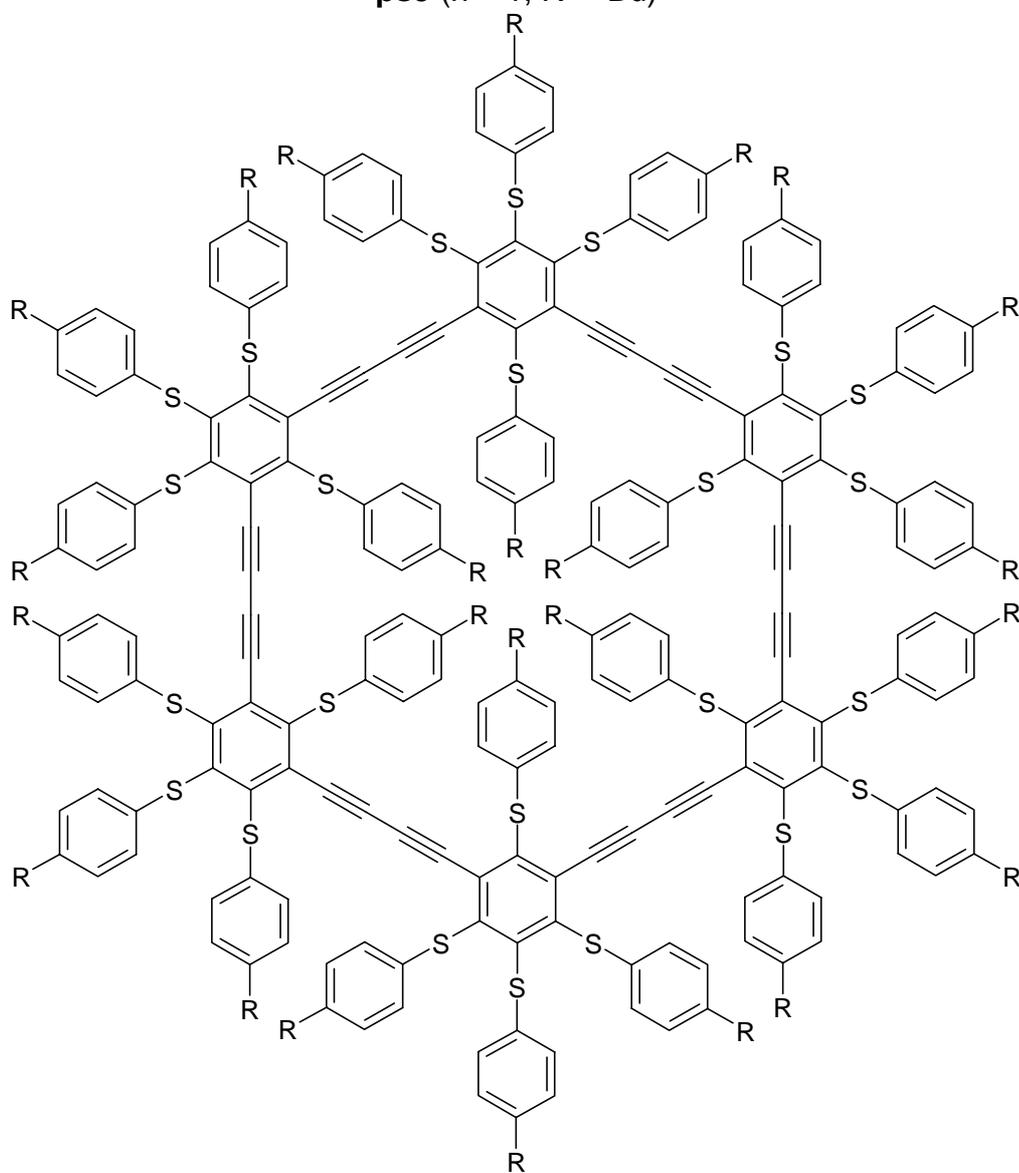
9.4 Polysulfanylbenzole

**ps1****ps2****ps3**



ps4 ($n = 0$, $R = H$)

ps5 ($n = 1$, $R = {}^t\text{Bu}$)



ps6 $R = {}^t\text{Bu}$

10 Publikationen und Tagungsbeiträge

Teile dieser Arbeit wurden bereits publiziert oder zur Veröffentlichung eingereicht:

Publikationen:

- Heterocyclic quinones as core units for redox switches; UV/Vis/NIR, FT-IR spectroelectrochemistry and DFT calculations on the vibrational and electronic structure of the radical anions, M. Büschel, Ch. Stadler, Ch. Lambert, M. Beck, J. Daub, *J. Electroanal. Chem.* **2000**, 484, 24-32.
- Electron transfer through molecular bridges between reducible pentakis(thiophenyl)-benzene, M. Mayor, M. Büschel, K. M. Fromm, J.-M. Lehn, J. Daub, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 1266-1272.
- Electron transfer through bridging molecular structures, M. Mayor, M. Büschel, K. M. Fromm, J.-M. Lehn, J. Daub, in: A. Aviram, M. Ratner, V. Mujica (Eds.), *Molecular Electronics II*, vol. 960, *Ann. NY Acad. Sci.* **2002**, 16-28.
- Metal Directed One-Pot Syntheses, Crystal Structures and Properties of Novel Oxo-Centered Tetra- and Hexametallic Clusters, R. W. Saalfrank, U. Reimann, M. Göritz, F. Hampel, F. W. Heinemann, M. Büschel, J. Daub, *Chem. Eur. J.* **2002**, zur Publikation angenommen.
- Electronic Coupling in 6,6'-Donor-Substituted Terpyridines: Tuning of the Mixed Valence State by Proton and Metal Ion Complexation, M. Büschel, M. Helldobler, J. Daub, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2002**, im Druck.
- Controlling the Growth of Conjugated Polymers on Electrode Surface. Electropolymerization and Spectroelectrochemistry of Conjugated Bispyrroles, M. Büschel, A. Ajayaghosh, J. Eldo, J. Daub, *Macromolecules*, zur Publikation eingereicht.

Tagungsbeiträge:

- Electron Transfer in Squaraine Dyes, M. Büschel, A. Ajayaghosh, R. Francis, *Konjugierte Polymere 99*, Blaubeuren, **1999**, Vortrag.
- Towards electrochemical and photochemical switching of oligopyridyl-hydroquinoyl-conjugates, M. Büschel, M. Helldobler, J. Daub, *Photophysics and Photochemistry 2000*, Lissabon, Portugal, **2000**, book of abstracts, S. 185.

-
- Electrochemical switching of oligopyridyl-hydroquinoyl-conjugates, M. Büschel, M. Helldobler, J. Daub, *Meeting of the Graduate College "Sensory Photoreceptors"*, **2001**, Nove-Hradý, Tschechien, Vortrag und Poster.
 - Towards electrochemical and photochemical switching of oligopyridyl-hydroquinoyl conjugates, M. Büschel, M. Helldobler, J. Daub, *GDCh-Monographie*, Bd. 18, **2002**.

Kristallstrukturdaten für das Hydrochinon 7

Die Vermessung der Kristalle erfolgte auf einem Enraf-Nonius CAD-4-Diffraktometer (Cu-K α -Strahlung und Graphit-Monochromator). Mit der Software SIR-97 und SHELXL97 können die Strukturen direkt gelöst und verfeinert werden.²⁸⁸

Summenformel	C ₁₂ H ₁₀ O ₂ S ₂
Molmasse [g·mol ⁻¹]	250.34
Farbe und Habitus der Kristalle	farblose Prismen
Größe [mm x mm x mm]	0.64 x 0.40 x 0.32
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P 21/n
Gitterkonstanten a, b, c [Å]	7.9039(7), 8.9607(6), 7.9563(7)
α , β , γ [°]	90, 99.831(10), 90
Z, V [Å ³], d _{ber.} [g·cm ⁻³]	2, 555.23(8), 1.497
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.459
F (000)	260
Messtemperatur [K]	173(1)
Messbereich Θ [°]	3.45-25.73
Zahl der gemessenen Reflexe	7514
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	min. -0.174, max. 0.364
R ₁ [I>2 σ _I], wR ₂ [I>2 σ _I]	0.0302, 0.0790

²⁸⁸ a) A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, *J. Appl. Cryst.* **1993**, 26, 343;
b) G.M. Sheldrick, SHELXL97, Universität Göttingen, **1997**.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all jenen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Herrn Dr. T. Burgemeister, Herrn F. Kastner, Frau N. Kastner-Pustet, Frau A. Schramm und Frau G. Stühler für die Aufnahme der NMR-Spektren; Herrn Dr. T. Burgemeister insbesondere für wertvolle Diskussionen und Tipps bezüglich verschiedenster NMR-Probleme und G. Stühler für Messungen an den photochromen Systemen;

Frau B. Gruber, Herrn H. Schüller und Herrn G. Wandinger für die Durchführung der Elementaranalysen;

Herrn Dr. K. Mayer, Herrn J. Kiermeier und Herrn W. Söllner für die Aufnahme der Massenspektren;

Herrn Dr. M. Zabel und Herrn A. Dietrich für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalyse;

Herrn Dr. R. Vasold für die Durchführung der HPLC-Messungen;

Herrn A. Franzke für die engagierte Arbeit im Rahmen seines Schwerpunktpraktikums;

Herrn Markus Helldobler für die engagierte Arbeit im Rahmen der Zulassungsarbeit;

Herrn *Prof. Dr. J.-M. Lehn* (Université Louis Pasteur, Strasbourg; Institut für Nanotechnologie, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH) und *Dr. M. Mayor* (Institut für Nanotechnologie, Karlsruhe) für die freundliche Überlassung der Polysulfanylbenzol-Verbindungen und für diverse interessante Diskussionen über die Chemie und darüber hinaus;

Herrn *Prof. Dr. R. W. Saalfrank* (Universität Erlangen) und seinen Mitarbeitern -besonders *Dr. U. Reimann* - für die Überlassung interessanter Eisenkomplexe und dem damit verbundenen Einblick in längst vergessen geglaubte, „anorganische Zeiten“;

Herrn *Dr. A. Ajayaghosh*, *Dr. J. Eldo* und *E. Arunkumar* („Mr. Arun“) (Photochemistry Research Unit, Regional Research Laboratory, CSIR, Trivandrum, Indien) für die zahlreichen, interessanten Bispyrrol- und Squaraine-Verbindungen, einen tollen Aufenthalt in Indien, und unzählige lustige Situationen...;

Danksagung

Herrn *Prof. M. V. George* und *Dr. S. Iyer* (CSIR, Trivandrum, Indien) für tägliche Fahrten durch das hektische Treiben der Stadt während meines Aufenthalts dort und für den Schnellkurs in hinduistischer Philosophie und der Rolle des Matriarchats in Indien;

Herrn *Dr. S. Schlücker* (Universität Würzburg) für die Messung von Raman-Spektren,

Herrn *Dr. K. Rurack* (Bundesanstalt für Materialprüfung, Berlin) für die Messung von stationären und zeitaufgelösten Fluoreszenzspektren und den damit verbundenen, stundenlangen Fit-Prozeduren, sowie für eine schöne Zeit in Lissabon;

Herrn *Dr. O. Köthe* (Fraunhofer Institut für Zuverlässigkeit und Mikrointegration, München), dem unerreichten „Cello-Cellulose“- (Ex)Laborkollegen für prompte Messung von Transistoreigenschaften der Hydrochinone,

Herrn *PD Dr. G. Knör* (Universität Regensburg) für die photophysikalischen Messungen an den photochromen Verbindungen und interessanten Diskussionen zu verschiedensten Themen;

Herrn *Dr. M. Brocker* für die Unterstützung und Hilfsbereitschaft im Rahmen des Promotionsstipendiums;

Herrn *Prof. Dr. H. Rott* für seine Hilfsbereitschaft und interessante Diskussionen sowie der Studienstiftungsgruppe für so manche schöne Abende und eine witzige Bergtour;

dem Verein der Freunde der Universität für die finanzielle Unterstützung bei der Teilnahme der Tagung KOPO'99 in Blaubeuren;

der Gesellschaft Deutscher Chemiker für zwei Reisestipendien zu Tagungen der Fachgruppe Angewandte Elektrochemie in Freiberg und Würzburg;

dem DAAD und DST für ein Reisestipendium und die Finanzierung eines Forschungsaufenthalts in Indien;

dem Graduiertenkolleg „Sensory Photoreceptors“ für die Teilnahme am *Meeting of the Graduate College “Sensory Photoreceptors”*, 2001, Nove-Hrady, Tschechien.

Vor allem möchte ich mich bei allen jetzigen und ehemaligen Mitarbeitern des Arbeitskreises bedanken, die stets für eine angenehme und fördernde Arbeitsatmosphäre sorgten und bei allen fachlichen und außerfachlichen Belangen hilfreich zur Seite standen:

Danksagung

Jörg Strauß, dem Rekordhalter in der Disziplin „Wo speichere ich jetzt meine nächsten 2500 Fluoreszenzspektren?“ und Nummer 1, für seine freundliche und hilfsbereite Art, die Erkenntnis, dass Handball doch irgendeinen Sinn hat, und für viele witzige Gespräche (...die Verbindung is' spritzsauber!...);

Christian Trieflinger, dem besten und v. a. geduldigsten Korrekturleser, den der AK hervorgebracht hat, für seine zuvorkommende und freundliche Art und Bescheidenheit (Bayern München...);

Roman Prochazka, dem lebenden Beweis, dass hinter dem Bayerischen Wald die Welt *nicht* zu Ende ist (was mein Passauer Weltbild völlig auf den Kopf stellte ...), für leckere Karlsbader Oblaten und Gratis-Führungen in tschechische Kneipen (Stichwort: Becherovskaia);

Michaela Lutz, guter Geist des Arbeitskreises, für wertvolle Eduktsynthesen und die Erledigung aller organisatorischen Aufgaben (absolute Lösungsmittel, Chemikalienbestellungen ...) sowie manchen Plausch über Sport, Rezepte;

Oleg Kushnir für die freundliche Art und die Fähigkeit, allein mit kritischen Blicken in Vorträgen und Seminaren völlige Verwirrung hervorzurufen;

Frau Christine Hübner für ihre angenehme Art (das muss wohl am Umgang mit den Söhnen liegen) und ihre Hilfsbereitschaft;

Shen Zhen für original chinesischen grünen Tee und einer Queen-CD aus China, die garantiert nicht von Queen aufgenommen wurde („that's new to me ...“);

Markus Helldobler, seines Zeichens arbeitswilliger Lehramtskandidat der dann und wann an meiner ironischen Ader zu verzweifeln schien („Sensei, was ist mein heutiges Tagespensum...“)

Gerhard Beer, für etliche tiefsinnige Diskussionen auch außerhalb chemischer Belange;

Thomas Mrozek, für gemeinsame Stunden am Arbeitskreis und im Paletti;

Franz Redl für seine ruhige freundliche Art und seine Hilfsbereitschaft in allen Lebenslagen.

Danksagung

Den ehemaligen Arbeitskreiskollegen Reimund Engl, Wolfgang Gaschler, Matthias Kollmannsberger, Markus Komma, Gilbert Nöll, Christian Stadler, Christoph Lambert, Ernst Richter und Jürgen Schelter danke ich für das angenehme Arbeitsklima.

Ebenso möchte ich mich bei einigen langjährigen Studienfreunden bedanken:

Roland Reichenbach-Klinke („Roli“), für etliche Kino- und Kneipenbesuche, und gemeinsamer Leidenschaft für die Cohen-Brüder;

Jens Kürner, für eine Reihe gemeinsamer Bergtouren, Parties, und zahlreiche Mensabesuche;

Stephan Laib, für gemeinsame WG-Zeiten, einen ganz besonderen Vitamindrink (...), und für seine freundliche und hilfsbereite Art;

Annette Raach, für etliche, sowohl tief sinnige als auch lustige Momente (JCF...),

Ganz besonders möchte ich mich bedanken bei:

Angelika und Beatrix, die sich immer um mein seelisches Wohlbefinden gekümmert haben;

meiner Schwester Daniela, für zahlreiche Gespräche, House-warming-Parties und diverse „Schlägereien“;

meiner lieben Petra, die mir durch ihren unerschütterlichen Glauben an mich dann Motivation gab, wenn ich sie am meisten brauchte;

meiner Mutter Marianne und Manfred, die mich während der langen Zeit des Studiums außergewöhnlich unterstützt und mir immer den nötigen Rückhalt gegeben haben.