

Nanoskalige, π -konjugierte Leiterpolymere

Dissertation

zur
Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Lydia Schneider

aus

Bergisch Gladbach

Bonn

2024

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

Gutachter/Betreuer: *Prof. Dr. Sigurd Höger*
Gutachter: *Prof. Dr. Andreas Gansäuer*

Tag der Promotion: 02.10.2024
Erscheinungsjahr: 2024

Die vorliegende Arbeit wurde am *Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie* der *Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn* in der Zeit von November 2019 bis Juli 2024 unter der Leitung von *Prof. Dr. Sigurd Höger* angefertigt.

Danksagung

Als Erstes möchte ich Herrn Prof. Dr. Sigurd Höger ganz herzlich für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis und das mir entgegengebrachte Vertrauen für die Forschung an dem spannenden und anwendungsbezogenen Thema danken. Ich weiß insbesondere die Freiheit, die ich bei der Bearbeitung hatte, als auch die fachliche Unterstützung sehr zu schätzen. Die Möglichkeit an vielen interessanten Konferenzen teilnehmen zu können, werde ich immer in guter Erinnerung behalten.

Herrn Prof. Dr. Andreas Gansäuer danke ich herzlich für die Übernahme des Korreferats, das stetige Interesse an meiner Forschung und die Betreuung im Rahmen der *Bonn International Graduate School of Chemistry (BIGS-Chemistry)*.

Mein Dank gilt auch Herrn Prof. Dr. Thomas Bredow und Herrn Prof. Dr. Matthias Wüst für die Teilnahme an der Prüfungskommission.

Der Studienstiftung des deutschen Volkes danke ich für die Promotionsförderung, sowie für die Möglichkeit einen Französisch-Sprachkurs in Montpellier absolvieren zu dürfen. Weiterhin möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Wolfgang Durner für die Unterstützung als Vertrauensdozent bedanken.

Der *BIGS-Chemistry* danke ich für die zahlreichen Möglichkeiten mich weiterzubilden, die Konferenz ISMSC 2023 in Reykjavik besuchen zu können und ein Laborpraktikum an der Universität Regensburg absolvieren zu können, in welchem ich in einen näheren Austausch mit meinen Kooperationspartnern kam.

Zudem möchte ich Herrn Prof. Dr. John M. Lupton (Universität Regensburg) für die Möglichkeit danken, das Laborpraktikum im Rahmen der *BIGS-Chemistry* in seiner Arbeitsgruppe zu absolvieren. Hierbei gilt mein besonderer Dank meinem Kooperationspartner Philipp Wutz für die gute Zusammenarbeit, die Einführung und Unterstützung während des Laborpraktikums, für die Beantwortung meiner zahlreichen Fragen und auch für die schöne Zeit in Regensburg.

Ich möchte mich ebenso bei den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der zentralen Einrichtungen der Chemischen Institute bedanken. Der Zentralanalytik für die Aufnahme der NMR- und Massenspektren, der Zentralen Chemikalierversorgung, den Werkstätten und der Glasbläserei für die Unterstützung. Mein besonderer Dank gilt hierbei Annette Reiner für die Aufnahmen der zahlreichen MALDI-Massenspektren, sowie Ulrike Weynand für die unzähligen Messungen der NMR-Spektren mit dem 700 MHz Spektrometer.

Auch möchte ich Julia Kohn aus der Arbeitsgruppe um Prof. Dr. Stefan Grimme für die theoretischen Berechnungen, sowie die anschließenden Auswertungen der Molekulardynamik-Simulationen danken.

Ebenso gilt mein Dank der Arbeitsgruppe um Dr. Stefan-Sven Jester, insbesondere Dr. Tristan J. Keller und David Hofmeister, für die Durchführung der STM-Untersuchung und die Anfertigung des Strukturmodells.

Bedanken möchte ich mich auch bei Susanne Alef, Simon C. Rickert, Jonas Streeck, Alina Hilgers und Nick Biesen für die Durchführung der Vertiefungspraktika und Masterarbeiten unter meiner Betreuung.

Weiter danke ich Ute Müller und allen Praktikanten für die Synthese einiger Substanzen. Ulrike Blank und Dr. Gabriele Richardt danke ich für ihre Hilfe und Organisation in vielen Angelegenheiten. Susanne Alef, Andreas Hamm, Alina Hilgers und Dr. Tristan J. Keller danke ich für das sorgfältige Korrekturlesen der vorliegenden Arbeit.

Allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Arbeitsgruppe gilt mein Dank für die angenehme Arbeitsatmosphäre. Die gemeinsame Teilnahme an Konferenzen, Ausflügen und Feiern werden mir in guter Erinnerung bleiben. Dr. Stefanie Meißner danke ich herzlich für das Anleiten während meiner Masterarbeit und in diesem Zuge auch für das Erklären der MPLC und der GPC – erst dadurch wurde die Aufreinigung vieler meiner Substanzen möglich. Danke zudem auch noch für das Erklären der zugegebenermaßen etwas langsamen UV/Vis- und Fluoreszenz-Spektrometern. Dr. Dirk Laux und Dr. Christopher Sterzenbach möchte ich für die ausführliche Einführung in die Möglichkeiten zur Reparatur der GPCs danken und bei Dr. Laura zur Horst bedanke ich mich herzlich für die Hilfe bei den unzähligen Reparaturarbeiten der GPCs. Nils Denzer danke ich für die lebhafteste, angenehme Atmosphäre im 4. Stock und für die Aufheiterung in der doch sehr tristen Corona-Zeit zu zweit im Labor.

Susanne Alef und Dr. Daniel Slak danke ich für die schöne Zeit während des gemeinsamen Studiums, für die vielen tollen Gespräche, welche oft auch fachlicher Natur waren, und für die gute Freundschaft.

Ein ganz besonderer Dank gilt meiner Familie, die mich immerzu und in jeglicher Hinsicht unterstützt und mir dieses Studium ermöglicht hat. Ebenso danke ich meinen Freunden, die für einen wohlthuenden Ausgleich zur Arbeit gesorgt haben.

Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångström
AcOH	Essigsäure
amu	engl.: <i>atomic mass unit(s)</i> ; dt. atomare Masseneinheiten
aq.	engl.: <i>aqueous</i> ; dt.: wässrig
Äq.	Äquivalente
AsF ₅	Arsenpentafluorid
ATRP	engl.: <i>Atom transfer radical polymerisation</i> ; dt.: Atom-transfer radikalische Polymerisation
a.u.	engl.: <i>arbitrary unit</i> ; beliebige Einheit
BBB	Poly(benzimidazolbenzophenanthrenolin)
BBL	Poly(benzimidazolbenzophenanthrenolin)-Leiterpolymer
BBr ₃	Bortribromid
BHT	3,5-Di- <i>tert</i> -butyl-4-hydroxytoluol
°C	Grad Celsius
c	Konzentration
calc.	kalkuliert
CD ₂ Cl ₂	deutერიertes Dichloromethan
CDCl ₃	deutერიertes Chloroform
CDT-BTZ	Cyclopentadithiophen-Benzothiadiazol
CH	Cyclohexan
CHCl ₃	Chloroform
CPDIPS	(3-Cyanopropyl)-diisopropylsilyl
CPDMS	(3-Cyanopropyl)-dimethylsilyl
δ	chemische Verschiebung (NMR)
d	Dublett (NMR)
d	engl.: <i>day(s)</i> ; dt.: Tag(e)
dd	Dublett von Dublett (NMR)
$\bar{d}_{end-to-end}$	durchschnittlicher End-zu-End-Abstand der Oligomere
$d_{extended}$	gestreckte Länge der Oligomere
$\bar{d}_{rungs}$	durchschnittlicher Abstand der Querstreben zueinander
$\bar{d}_{width}$	durchschnittlicher Abstand der Polymerstränge zueinander
d.h.	das heißt
Da	Dalton
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DC	Dünnschichtchromatographie

DCC	engl.: Dynamic Covalent Chemistry ; dt.: Dynamisch Kovalente Chemie
DCM	Dichlormethan
DCTB	<i>Trans</i> -2-[3-(4- <i>tert</i> -butylphenyl)-2-methyl-2propenyliden]malononitril
dd	Dublett von Dublett (NMR)
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DNA	engl.: deoxyribonucleic acid ; dt.: Desoxyribonukleinsäure
dq	Quartett von Dublett (NMR)
dt	Triplett von Dublett (NMR)
dt.	deutsch
E_{0-0}	Energie des 0-0-Übergangs
E_{1-0}	Energie des 1-0-Übergangs
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
E_g	Bandlücke; Energiedifferenz zwischen dem Valenz- und Leitungsband
EI	engl.: Electron Ionization ; dt.: Elektronenstoßionisation
EI-MS	Elektronenstoßionisation-Massenspektrometrie
EMFS	Einzelmolekül-Fluoreszenzspektroskopie
engl.	englisch
ET	Energietransfer
<i>et al.</i>	lat.: <i>et alii</i> oder <i>et aliae</i> ; dt.: und andere
Et ₂ O	Diethylether
EtOH	Ethanol
eV	Elektronenvolt
fs	Femtosekunde(n)
FWHM	engl.: Full Width at Half Maximum ; dt.: Halbwertsbreite
g	Gramm
ges.	gesättigt
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	engl.: <i>hour(s)</i> ; dt.: Stunden
HCl	Salzsäure
H ₂ O	Wasser
HOMO	engl.: Highest Occupied Molecular Orbital ; dt.: höchstes besetztes Molekülorbital
HOPG	engl.: Highly Oriented Pyrolytic Graphite ; dt.: hochorientiertes pyrolytisches Graphit
Hz	Hertz
I_{0-0}	Intensität des 0-0-Übergangs
I_{0-1}	Intensität des 0-1-Übergangs

I_t	Tunnelstrom
IC	engl.: Internal Conversion ; dt.: Innere Umwandlung
<i>in-situ</i>	Lateinisch für „am Ort“; während der Reaktion
ISC	engl.: Intersystem Crossing ; dt.: Interne Umwandlung
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
J	Kopplungskonstante (NMR)
K	Kelvin
K_2CO_3	Kaliumcarbonat
K_3PO_4	Kaliumphosphat
KOH	Kaliumhydroxid
konz.	konzentriert
λ	Wellenlänge
LPPP	Poly(<i>para</i> -phenylenen)-Leiterpolymer
LUMO	engl.: Lowest Unoccupied Molecular Orbital ; dt.: niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
m	Multiplett (NMR)
M	Molar
M	Moldulationstiefe
MALDI-TOF	Matrix-unterstützte Laser-Desorption-Ionisation mit der Flugzeitanalyse (engl.: time of flight)
MD	Molekulardynamik
MEH-PPV	Poly[2-methoxy-5(2'-ethylhexyloxy)-phenylen-vinylen]
MeCN	Acetonitril
MeLPPP	methyl-substituiertes Poly(<i>para</i> -phenylenen)-Leiterpolymer
MeOH	Methanol
mg	Milligramm
MHz	Megahertz
min	Minute(n)
mL	Milliliter
mmol	Millimol
mol	Mol
μmol	Mikromol
M_{abs}	(berechnete) absolute molare Masse
$M_n^{vs.PS}$	zahlenmittlere Molmasse
$M_p^{vs.PS}$	Molmasse des Peakmaximums
$M_w^{vs.PS}$	gewichtsmittlere Molmasse
MS	Massenspektrometrie

μV	Mikrovolt
m/z	Masse-Ladungs-Verhältnis (MS)
n	Anzahl an Wiederholungseinheiten in Polymeren
ns	Nanosekunde(n)
N	Normal
NaCl	Natriumchlorid
NaOH	Natriumhydroxid; Natronlauge
Na_2SO_4	Natriumsulfat
nm	Nanometer
nmol	Nanomol
NMR	engl.: Nuclear Magnetic Resonance ; dt.: Kernspinresonanzspektroskopie
n -type doping	reduktive Dotierung mit einem Elektronendonator-Dopant
OFET	engl.: Organic Field Effect Transistor ; dt. Organischer Feldeffekt-Transistor
OLED	engl.: Organic Light Emitting Diode ; dt.: Organische Leuchtdiode
OPV	engl.: Organic Photovoltaic ; dt.: Organische Photovoltaik
P3HT	Poly(3-hexylthiophen)
P_N	Polymerisationsgrad
pA	Pikoampère
PA	Polyacetylen
PANI	Polyanilin
PB-Oligomer	Phenylenbutadiinylen-Oligomer
PD	Polydispersität
PEB	Poly(ethinylenbutadiinylen)
PMMA	Poly(methyl-methacrylat)
P(NDI-T2)	Naphthalendiimid-Bithiophen-Copolymer
PP	Polyphenylen
PPB	Poly(<i>para</i> -phenylenbutadiinylen)
PPE	Poly(<i>para</i> -phenylenethinylen)
PPEB	Poly(<i>para</i> -phenylenethinylenbutadiinylen)
ppm	parts per million (NMR)
PPP	Poly(<i>para</i> -phenylen)
PPV	Poly(<i>para</i> -phenylenvinylen)
ps	Pikosekunde(n)
PS	Polystyrol
p -type doping	oxidative Dotierung mit einem Elektronenakzeptor-Dopant

q	Quartett (NMR)
quant.	quantitativ
R_f	engl.: <i>ratio of fronts</i> ; dt.: Retentionsfaktor
RCM	engl.: <i>Ring-closing olefin metathesis</i> , dt.: Ring-schließende Olefin-Metathese
recGPC	rezyklisierende Gelpermeationschromatographie
ROMP	engl.: <i>Ring-opening metathesis polymerisation</i> ; dt.: ring-öffnende metathetische Polymerisation
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR)
S_0	elektronischer Grundzustand
S_1	elektronisch erster angeregter Singulett-Zustand
S_n^*	vibronisch angeregter Singulett-Zustand
STM	engl.: <i>Scanning Tunneling Microscopy</i> ; dt.: Rastertunnelmikroskopie
SVA	engl.: <i>Solvent Vapor Annealing</i>
τ_{PL}	Photolumineszenz-Lebensdauer
t	Triplett (NMR)
T_1	elektronisch erster angeregter Triplett-Zustand
TBAF	<i>tert</i> -Butylammoniumfluorid
TCB	1,2,4-Trichlorbenzol
td	Dublett von Triplett (NMR)
THF	Tetrahydrofuran
TIPS	Triisopropylsilyl
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylendiamin
TMS	Trimethylsilyl
V	Volt
V_s	engl.: <i>sample bias</i> ; dt.: Biasspannung
z.B.	zum Beispiel

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen	3
2.1 π -Konjugierte Polymere	3
2.1.1 Synthese π -konjugierter Poly(phenylenbutadiinyl)en: Die <i>Glaser</i> -Kupplung terminaler Acetylene	4
2.1.2 Optoelektronische Anwendungen π -konjugierter Polymere	7
2.2 Einflüsse auf die optoelektronischen Eigenschaften π -konjugierter Polymere	9
2.2.1 Rigidität und Persistenzlänge	10
2.2.2 Photophysikalische Einflüsse: Intra- und Intermolekulare Wechselwirkungen	15
2.3 Leiterpolymere	28
2.3.1 Leiterpolymere als Modellsysteme	29
2.3.2 Synthesestrategien von Leiterpolymeren	31
2.3.3 Charakterisierung und Verarbeitung – Herausforderungen und Lösungsansätze	39
2.4 Absorption und Emission: Physikalische Hintergründe der elektronischen Übergänge in komplexen Molekülen	41
2.4.1 Intra- und Intermolekulare Wechselwirkungen in π -konjugierten Polymeren	44
3 Vorarbeiten	51
4 Zielsetzung	55
4.1 Syntheseplanung	56
4.2 Monomerplanung	58
5 Pyren-basierte Leiteroligomere	60
5.1 H-Monomere: Erprobung der möglichen Synthesestrategien – Vorarbeiten	60
5.2 Synthese des H-Monomers H1	63
5.3 Synthese der Leiterpolymere L1_n	80
5.4 Synthese des H-Monomers H2	95
5.5 Synthese der Leiterpolymere L2_n	112
5.5.1 Polymerisation	112
5.5.2 Entschützung und Leiterschließung	128
5.6 Optische Untersuchungen der Leiteroligomere L2_n	143
5.7 Einzelmolekül-Fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen	145
5.8 Molekulardynamik-Simulationen der Leiteroligomere L2_n	146

6 Phenanthrazin-basierte Leiteroligomere	150
6.1 H-Monomer H3: Planung und Eigenschaften	150
6.2 Synthese der Leiterpolymere L3_n	159
6.2.1 Polymerisation.....	159
6.2.2 Entschützung und Leiterschließung	176
6.3 Optische Untersuchungen der Leiteroligomere L3_n	189
6.4 Einzelmolekül-Fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen	192
6.5 Molekulardynamik-Simulationen der Leiteroligomere L3_n	193
7 Zusammenfassung und Ausblick	196
7.1 Zusammenfassung	196
7.2 Ausblick	199
8 Experimenteller Teil	201
8.1 Allgemeines	201
8.2 Geräte und Methoden	201
8.3 Synthesen.....	205
9 Literaturverzeichnis	277
A Anhang.....	285
A.1 NMR-Spektren.....	285
A.2 Massen-Spektren	313

1 Einleitung

Polymere – ein allgegenwärtiger Bestandteil unseres heutigen täglichen Lebens. Ihre Eigenschaften, Vielfältigkeit und demnach auch ihre Anwendungsgebiete sind so breit gefächert, wie bei kaum einer anderen Materialklasse auf unserer Erde.

Die makromolekulare Chemie, welche sich mit Polymeren beschäftigt, wurde von *H. Staudinger* mit seinen Untersuchungen an Kautschuk^[1] um 1920 und der Synthese und Charakterisierung von Polyoxymethylen^[2] im Jahr 1927 begründet. Mit Hilfe von Molekülmassenbestimmungen, Viskositätsmessungen bei hoher Verdünnung, sowie Hydrierungs- und Dehydrierungsexperimenten konnte er nachweisen, dass es sich bei den hergestellten Molekülen nicht um Aggregate kleinerer Moleküle, sondern um kovalent gebundene Polymere handelte. Dies veranlasste ihn dazu, in seinem Bericht „Über Polymerisation“ aus dem Jahre 1920 erstmalig die Natur von Polymeren zu diskutieren.^[3] In einem Vortrag im Jahr 1926 vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft führte er den Begriff des „Makromoleküls“ ein und verteidigte die Existenz dieser Molekülklasse.^[4] Für seine bahnbrechenden Entdeckungen wurde er im Jahr 1953 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet.^[5]

Die *International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)* definiert Polymere als große Moleküle (Makromoleküle) mit hohen Molmassen, welche aus einer oder mehreren sich fortlaufend wiederholenden Struktureinheit(en) aufgebaut sind. Hierbei ist essenziell, dass die Wiederholungseinheiten – anders als bei Aggregaten – über kovalente Bindungen miteinander verknüpft sind. Das Wort Polymer stammt aus dem Griechischem und leitet sich von den Wörtern „*polus*“ (dt. viel/viele) und „*meros*“ (dt. Einheit) ab.^[6]

Heutzutage wird meistens zwischen synthetischen Polymeren und Polymeren natürlichen Ursprungs unterschieden. Weiterhin gibt es natürliche, aber chemisch modifizierte Polymere, wie beispielsweise modifizierte Stärke. Zudem lässt sich die Stoffklasse nach ihren Eigenschaften gruppieren, da sowohl die Wahl der Monomereinheit – also der sich wiederholenden Untereinheit – als auch die Art der Polymerisation die Materialeigenschaften der resultierenden Polymere maßgeblich bestimmen. Dementsprechend umfasst das Anwendungsgebiet von Polymeren ein breitgefächertes Spektrum: Angefangen bei Massenprodukten, zu welchen das allseits bekannte „Plastik“ in Verpackungsmaterialien oder Hartschalengehäusen zählen, über elastische Polymere, wie beispielsweise in Autoreifen, und synthetische Fasern, bis hin zu spezialisierten „Hightech“-Anwendungen, wie in der Elektrotechnik, der Luft- und Raumfahrt, dem Sicherheitswesen, der Medizin, Hygiene- und Kosmetikbranche.^[7,8,9]

In den letzten Jahrzehnten erweckten π -konjugierte Polymere eine große Aufmerksamkeit und ein enormes Forschungsinteresse.^[8] Das Forschungsgebiet wurde mit der Synthese des

Polyacetylen durch *G. Natta* gegründet.^[10] Im Jahr 1977 beobachteten *A. J. Heeger*, *A. G. MacDiarmid* und *H. Shirakawa* die elektrisch leitenden Eigenschaften von oxidiertem, mit Chlor, Brom, Iod oder Arsenpentafluorid dotiertem Polyacetylen.^[11] Da diese Beobachtung einen gänzlich neuen Bereich der Polymerforschung eröffnete, wurde die Entdeckung im Jahr 2000 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet.^[12] Aufgrund ihrer halbleitenden und lichtemittierenden Eigenschaften finden π -konjugierte Polymere bereits heute Anwendung in der Elektrotechnik, beispielsweise in Displays von Bildschirmen, aber auch in Dünnschichttransistoren, organischen Leuchtdioden (OLEDs), Sensoren oder Solarzellen.^[13,14] Die Besonderheit dieser Polymerklasse liegt in ihrem ausgedehnten π -System: Die Delokalisation der Elektronen über einzelne kovalente Bindungen hinaus ermöglicht eine Lichtabsorption und -emission im sichtbaren Bereich (380 – 780 nm) des elektromagnetischen Spektrums. Die enorme Diversität an π -konjugierten Polymeren macht im Gegensatz zu anorganischen Halbleitern den gesamten Bereich des sichtbaren Spektrums zugänglich. Die Fähigkeit von π -Systemen elektrische Ladung – also Strom – zu leiten, macht π -konjugierte Polymere auch für die Halbleiterbranche interessant.

Halbleiter sind fest in unseren Alltag integriert. Mit der Entdeckung des Gleichrichtereffekts im Jahr 1874 durch *F. Braun*^[15] und den anschließenden Erfindungen der Diode (*G. W. Pickard*^[16], 1906), sowie des ersten Transistors (*J. E. Lilienfeld*^[17], 1925) gewannen Halbleiter in der Forschung und Entwicklung eine sehr große Aufmerksamkeit. Ein weiterer Meilenstein war die Erfindung des Bipolartransistors von *W. B. Shockley*, *J. Bardeen* und *W. Brattain* im Jahr 1947, wofür 1956 der Nobelpreis für Physik verliehen wurde.^[18] Aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften sind Halbleiter heutzutage in nahezu allen elektronischen und optoelektronischen Komponenten zu finden.^[9]

Die Produktions- und Lieferengpässe im Jahr 2021 verdeutlichen die enorme Abhängigkeit der Menschheit und der globalen Wirtschaft von elektronischen und optoelektronischen Bauteilen. Hierbei wurde vor allem die Bedeutung von Mikro-Chips für jegliche Wirtschaftszweige wie etwa die oft genannte Automobilindustrie, die Erzeugung erneuerbarer Energien, die Sicherheitstechnik, sowie die Beleuchtungs- und Unterhaltungsbranche deutlich.^[19] Nicht umsonst ist die Elektrotechnik- und Elektronikindustrie hinter dem Maschinenbau der Industriezweig mit den zweitmeisten Beschäftigten in Deutschland.^[20]

Auch innovative, zukunftsweisende Technologien wie beispielsweise künstliche Intelligenz, Virtual Reality und autonomes Fahren setzen auf leistungsstarke Mikro-Chips, Sensoren, Dioden oder Transistoren. Die Grundlage für die Realisierung neuartiger oder verbesserter Technologien bilden fundamentale Erkenntnisse über den Ladungs- und Energietransport in Halbleiter-Aggregaten, sowie neue Entwicklungen in der Halbleiterforschung. Nicht zuletzt sind hierfür Entwicklungen in der organischen Polymerforschung erforderlich.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 π -Konjugierte Polymere

Das Anwendungsgebiet eines Polymers wird maßgeblich von seinen Eigenschaften bestimmt. Gesättigte Polymere werden abhängig von ihren mechanischen und thermischen Eigenschaften, wie beispielsweise der Elastizität, als elektrische Isolatoren eingesetzt. π -Konjugierte Polymere sind aufgrund ihrer mobilen π -Elektronen in der Regel zu einem Ladungstransport oder der Ladungsspeicherung befähigt, was eine Anwendung in der (Opto-)Elektronik ermöglicht. Sie sind aus aromatischen, olefinischen oder acetylenischen Wiederholungseinheiten aufgebaut. Die bekanntesten Beispiele für π -konjugierte Polymere sind das Polyacetylen (PA), Polyphenylen (PP) und das Hybrid aus beiden Polymeren, das Poly(*para*-phenylenvinyl) (PPV) (siehe Abbildung 1).^[21–23] In allen drei Fällen ist eine Vielzahl struktureller Variationen möglich, indem beispielsweise Seitengruppen hinzugefügt werden. Enthalten die Monomere Benzoleinheiten, gibt es weiterhin die Möglichkeit der *para*-, *meta*- oder *ortho*-Verknüpfung. Hierdurch können auf verhältnismäßig einfache Weise die elektronischen Eigenschaften angepasst und elektronenreiche oder elektronenarme π -konjugierte Polymere synthetisiert werden. Benzol kann beispielsweise durch andere Aromaten mit elektronenschiebenden oder elektronenziehenden Substituenten ersetzt werden, um die elektronischen Eigenschaften des Polymers zu verändern. Weiterhin ist der Einbau von Heteroatomen möglich, wie zum Beispiel bei Polyanilin (PANI).^[24,25]

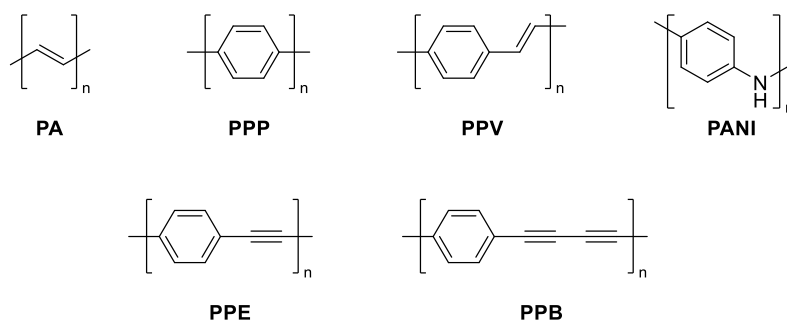


Abbildung 1: Strukturformeln der bekanntesten π -konjugierten Polymere Polyacetylen (PA), Poly(*para*-phenylen) (PPP), Poly(*para*-phenylenvinyl) (PPV), Polyanilin (PANI) und ihren Verwandten Poly(*para*-phenylenethinyl) (PPE) und Poly(*para*-phenylenbutadiinyl) (PPB).^[21,22]

In die bisher genannten Strukturen reihen sich zudem das Poly(*para*-phenylenethinyl) (PPE) und das Poly(*para*-phenylenbutadiinyl) (PPB) ein. Alle abgebildeten Polymerstrukturen verbindet ein sehr langes und nahezu eindimensionales π -System, welches ihre Eigenschaften maßgeblich bestimmt.

2.1.1 Synthese π -konjugierter Poly(phenylenbutadiinylene): Die *Glaser-Kupplung terminaler Acetylene*

π -Konjugierte Oligo- und Polymere wie beispielsweise PPE oder PPB lassen sich in Übergangsmetall-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen mit einem lediglich geringen Anteil an Defekten herstellen und mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie (GPC) nach ihren hydrodynamischen Radii in einzelne, monodisperse Fraktionen auftrennen. Bei der Synthese von PPE, welches durch *Sonogashira*-Reaktionen oder in einer Alkinmetathese dargestellt wird, kann bei ersterer als Nebenreaktion die *Glaser-Kupplung* stattfinden und für Defekte in Form von Butadiinyleneinheiten sorgen. Aufgrund der geringen Änderung der Kettenlänge, wenn das Polymer anstelle einer Ethinylen-Einheit eine Butadiinyleneinheit enthält, gestaltet sich die Abtrennung dieser Nebenprodukte als sehr schwierig. Im Gegensatz dazu findet die PPB-Synthese unter *Glaser-Kupplungsbedingungen* ohne ähnliche Nebenreaktionen statt.

Die *Glaser-Kupplung* ist eine Kupfer-vermittelte, oxidative Kupplung terminaler Acetylene, welche im Jahr 1869 von C. Glaser an der Universität Bonn entdeckt und später nach seinem Erfinder benannt wurde.^[26] C. Glaser beobachtete an Luft und in Anwesenheit einer Base (Ammoniumhydroxid) die oxidative Dimerisierung von Kupfer(I)-phenylacetylid zu Diphenyldiacetylen. Eine erste Anwendung fand die Reaktion in der Synthese von Indigo, die von A. von Baeyer im Jahre 1882 entwickelt wurde.^[27] Im Wesentlichen ist für die oxidative Kupplung der Acetylene ein Kupfer(I)-Salz, eine Base und ein Oxidationsmittel notwendig. Mit Hilfe des Kupfer(I)-Salzes und der Base wird ein Kupfer(I)-Acetylid als Intermediat gebildet, welches von C. Glaser isoliert wurde. Da Kupfer(I)-Acetylde oftmals zur Explosion neigen, wurden im Laufe der Zeit verschiedene Varianten der *Glaser-Kupplung* entwickelt, die eine *in-situ*-Generierung des Intermediats beinhalten.^[28] Die heutzutage bekannten Modifikationen werden im Folgenden in der Reihenfolge ihrer Entdeckung vorgestellt.

Die *Glaser-Eglinton-Kupplung* wurde erstmalig 1956 von G. Eglinton und A. R. Galbraith beschrieben.^[29] Sie beruht auf einem stöchiometrischen Einsatz von Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Salzen in Kombination mit einer Base.^[28] In der Vergangenheit wurden die Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Salze in einem Verhältnis von 10 zu 1 zueinander eingesetzt; in Bezug auf das Acetylen wurden meistens zwischen 100 und 500 Äquivalente Kupfer(I)-chlorid und 10 bis 50 Äquivalente Kupfer(II)-chlorid verwendet. Als Base diente Pyridin.^[30] Da die Umsetzung der Acetylene unter den *Glaser-Eglinton-Bedingungen* vergleichsweise langsam verläuft, lässt sich diese häufig gut mit Hilfe der analytischen GPC verfolgen und so der gewünschte Polymerisationsgrad einstellen.

Im Jahre 1962 veröffentlichte A. S. Hay die Kupplung von Acetylenen unter den nach ihm benannten *Glaser-Hay-Bedingungen*.^[31] Analog zu der ursprünglichen *Glaser-Kupplung* setzt

auch diese Modifikation (trockenen) Luftsauerstoff als Oxidationsmittel ein. Weiterhin erfordert die Variante Kupfer(I)-chlorid und die Base *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TMEDA), sowie ein organisches Lösungsmittel (beispielsweise Dichlormethan oder *ortho*-Dichlorbenzol).^[28] Alternativ zu TMEDA ist auch die Verwendung der stärkeren Base 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) möglich, falls die Acidität der terminalen Acetylene für eine Deprotonierung mit TMEDA nicht ausreicht. Bei dieser Variante wurde eine oftmals deutlich höhere Reaktionsgeschwindigkeit für die oxidative Kupplung der Acetylene beobachtet, vor allem verglichen mit der Reaktion unter *Glaser-Eglinton*-Bedingungen. Daneben kann eine Chlorierung der Acetylene auftreten.^[32] Die Nebenreaktion zeigte eine starke Abhängigkeit von dem Verhältnis zwischen Kupfer(I)-chlorid und TMEDA. Entsprechend gilt bei der Durchführung der Reaktion Vorsicht bezüglich des langsamen Ausdampfens des Lösungsmittels und der Base. Die Chlorierung der Acetylene stellt ein Problem dar, da diese die weitere Kupplung bzw. Polymerisation verhindert. Zudem ist eine Abtrennung von chlorierten Nebenprodukten nicht realisierbar, da sowohl die Änderung des hydrodynamischen Radius als auch die Änderung der Polarität der Moleküle durch die Chlorierung zu gering ist.

Neben den Kupfer-katalysierten oxidativen Kupplungen von Acetylenen ist auch eine Palladium-katalysierte Variante der *Glaser*-Kupplung bekannt. Diese wurde 1985 von *R. Rossi et al.* publiziert.^[33] Hierbei werden die typischen Reaktionsbedingungen einer *Sonogashira*-Kupplung, bestehend aus einem Palladium(II)-Salz, einem Kupfer(I)-Salz und einer Base, in Abwesenheit eines organischen Elektrophils verwendet und stattdessen um ein Oxidationsmittel ergänzt. Als Reagenzien werden oftmals Bis(triphenylphosphin)palladium(II)-chlorid, Kupfer(I)-iodid, Diisopropylamin und Iod gewählt. Ursprünglich wurden Triethylamin und Chloraceton als Base und Oxidationsmittel eingesetzt. Im Vergleich zu den Kupfer-katalysierten Systemen weisen die Palladium-katalysierten Kupplungen in der Regel eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit auf, was sie zu einer geeigneten Kupplungs-Methode für die schnelle Erzeugung hoher Polymerisationsgrade macht.^[28,34] Eine Kontrolle der Reaktionsgeschwindigkeit, sowie die Erzielung von Oligomeren mit einer geringeren Anzahl an Wiederholungseinheiten kann sich unter diesen Reaktionsbedingungen als schwieriger erweisen.

Aus mechanistischer Sicht gibt es einen entscheidenden Unterschied zwischen der ursprünglichen, Kupfer-katalysierten *Glaser*-Kupplung und der Palladium-katalysierten Variante. Der angesehenste und am meisten akzeptierte Mechanismus der Kupfer-katalysierten *Glaser*-Kupplung beinhaltet ein dimeres Kupfer(I)acetylid-Intermediat in einer *pseudo-trans*-Konfiguration (Abbildung 2). Das vorgeschlagene Palladium(II)diacetylid-Intermediat hingegen liegt monomer und in einer *cis*-Konfiguration vor, wie es aus einer

2.1 π -Konjugierte Polymere

Sonogashira-Kupplung bekannt ist. Die unterschiedlichen Geometrien der Intermediate sind vor allem in Zyklisierungsreaktionen von großer Bedeutung, da sie die Ausbeuten maßgeblich beeinflussen. Abhängig von der Geometrie des Substrats ist entweder die *trans*- oder die *cis*-Konfiguration des Intermediate aufgrund einer geringeren Ringspannung favorisiert und führt zu deutlich höheren Ausbeuten. Jedoch auch abseits der Zyklisierung haben die Geometrien der Intermediate wegen der unterschiedlichen räumlichen Anordnung und sterischen Hinderung der Substrate einen Einfluss auf die Effizienz der *Glaser*-Kupplung von terminalen Acetylenen. Folglich hat die Wahl des Übergangsmetalls nicht nur einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit der *Glaser*-Kupplung, sondern kann auch maßgeblich das Gelingen der Polymerisation bestimmen.^[35]

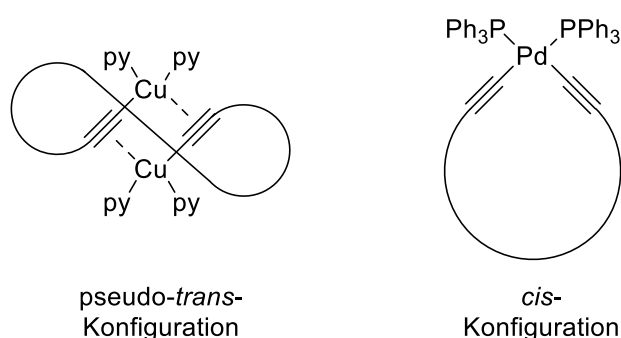


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Intermediate der Kupfer-katalysierten (links) und Palladium-vermittelten (rechts) *Glaser*-Kupplung. (Erstellt nach J. A. Marsden et al.^[35])

Das PPB hat gegenüber dem PPE folglich den Vorteil, dass die defektfreie und nebenproduktfreie Synthese deutlich einfacher ist. Da dies eine Grundvoraussetzung für das Aufstellen von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen im Hinblick auf die optoelektronischen Eigenschaften π -konjugierter Polymere ist, hat sich in den letzten Jahrzehnten das PPB als gutes Modellsystem für photophysikalische, optoelektronische Untersuchungen etabliert. Zudem ist es strukturell dem PPV sehr ähnlich, welches zu Beginn der Forschung von optisch aktiven, halbleitenden Polymermaterialien intensiv untersucht wurde.

2.1.2 Optoelektronische Anwendungen π -konjugierter Polymere

Eines der ersten, sowie umfangreich erforschten halbleitenden Polymere ist das Polyacetylen. In den 1970er Jahren synthetisierten *H. Shirakawa et al.* einen PA-Film, indem sie eine oberflächenkatalysierte Polymerisation von Acetylen gas durchführten.^[36] In Kombination mit einer oxidativen und reduktiven Dotierung gelang es *A. J. Heeger, H. Shirakawa* und *A. G. MacDiarmid et al.*, eine elektrische Leitfähigkeit des PA-Films zu erreichen.^[37] Weitere Anpassungen erhöhten die elektrische Leitfähigkeit auf etwa ein Drittel der Stärke jener von Silber und Kupfer.^[38] Jedoch stellten sich auch eine geringe mechanische und chemische Stabilität des Materials heraus, sodass eine andere Synthesestrategie gefunden werden musste.^[39]

Etwa zur gleichen Zeit synthetisierten mehrere Arbeitsgruppen Poly(*para*-phenylenvinyl)-Filme, indem ein löslicher, ionischer PPV-Vorläufer in einem thermischen Post-Polymerisationsschritt zu dem π -konjugierten, unlöslichen PPV-Polymer umgesetzt wurde. Mit diesem Polymerfilm konnte die erste undotierte, polymerbasierte OLED gebaut werden.^[14,40] Die Leitung der Elektronen wird hier durch das Anbringen einer Anode vor und einer Kathode hinter dem Polymerfilm, also durch Anlegung eines Stroms, induziert. Ein weiterer Anlauf zur Herstellung einer polymerbasierten OLED wurde mit der Synthese eines löslichen PPVs gestartet. Hierbei wurde das sogenannte „*hairy-rod concept*“ verwendet, das auf dem Einbau löslichkeitsfördernder Alkylketten beruht. *F. Wudl* und *G. Srdanov* gelang es das gewünschte Poly(2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenvinyl) in einer 1,6-Polymerisation eines *in-situ* gebildeten, reaktiven Benzochinon-Bismethid-Intermediats zu synthetisieren.^[41] Auf dieser Grundlage stellt die Firma *Merck* bis heute ein als „Super Yellow“ bezeichnetes PPV-Copolymer her, das für die Produktion von in Lösung verarbeiteten OLEDs Verwendung findet.^[42]

Als Materialien für optoelektronische Bauteile wie organische Feldeffekt-Transistoren (OFET) und organische Solarzellen haben sich Donor-Akzeptor-Copolymere etabliert. Diese bestehen aus alternierenden elektronenreichen und elektronenarmen Untereinheiten, welche aufgrund des begünstigten intramolekularen Ladungstransfers eine geringere Anregungsenergie benötigen. Auf diesem Gebiet wird die Herstellung von *n*-type¹ OFETs auf Basis eines alternierenden Naphthalendiimid-Bithiophen-Copolymers (P(NDI-T2)), oftmals auch in Kombination mit dem leistungsstarken *p*-type² Poly(3-hexylthiophen) (P3HT), als der Durchbruch bezeichnet.^[43] Ein weiteres bekanntes Beispiel ist das alternierende

¹ *n*-type doping: reduktive Dotierung mit einem Elektronendonator-Dopant, induziert eine negative Ladung in dem Halbleiter.

² *p*-type doping: oxidative Dotierung mit einem Elektronenakzeptor-Dopant, induziert eine positive Ladung („Loch“) in dem Halbleiter.

2.1 π -Konjugierte Polymere

Cyclopentadithiophen-Benzothiadiazol-Copolymer (CDT-BTZ), das sowohl in *n*-type OFETs als auch in organischen Photovoltaik (OPVs) integriert wurde und für den damaligen Forschungsstand eine hocheffiziente Energieumwandlung gezeigt hat.^[44]

Die elektronischen Hintergründe π -konjugierter Polymere werden im Folgenden erläutert.^[24,45]

Aufgrund der Überlappung der p-Orbitale in Ethen bilden sich ein bindendes π -Orbital und ein antibindendes π^* -Orbital. Im elektronischen Grundzustand ist das π -Orbital als HOMO (engl.: „*Highest Occupied Molecular Orbital*“) vollständig mit Elektronen besetzt, während das π^* -Orbital als LUMO (engl.: „*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*“) unbesetzt ist. In einem π -konjugierten Polymer existiert eine Vielzahl an aufgespaltenen π - und π^* -Orbitalen, welche überlappen und zu sogenannten Energiebändern verschmelzen. Hierbei gilt, dass der energetische Abstand der benachbarten, intramolekularen exzitonischen Zustände des Energiebands mit zunehmender Länge des π -konjugierten Polymers gegen Null strebt.^[46] Das aus den π -Orbitalen gebildete Valenzband beschreibt das im elektronischen Grundzustand vollständig besetzte Energieband und das unbesetzte, elektronenleere Energieband aus den π^* -Orbitalen wird als Leitungsband bezeichnet. Der Abstand dieser beiden Bänder ist als Bandlücke E_g definiert und beschreibt die Energie, die notwendig ist, um im Falle einer optischen Anregung ein Elektron aus dem Valenzband zu lösen und in das Leitungsband zu befördern. Sie steht folglich in einem direkten Zusammenhang mit der Wellenlänge des Lichts, das für eine optische Anregung benötigt wird, und beträgt für halbleitende Materialien üblicherweise $E_g \leq 3$ eV. Im Grundzustand zeigen π -konjugierte Polymere die Eigenschaften eines Isolators. Erst durch eine optische oder thermische Anregung und dem damit einhergehenden Übergang eines Elektrons aus dem Valenzband in das Leitungsband wird das Material elektrisch leitfähig. Diese Charakteristik beschreibt den Unterschied zu herkömmlichen metallischen Leitern.^[24]

Die Ursache hierfür ist die *Peierls*-Verzerrung, welche eine Unterbrechung der π -Konjugation aufgrund einer Verringerung der Symmetrie zur Folge hat.^[45] Die Größe der Bandlücke, sowie die Anregungsenergie sind von der Ausprägung der π -Konjugation abhängig. Im Allgemeinen gilt: Je größer und elektronenreicher das π -System des Moleküls ist, desto stärker sind die π - und π^* -Orbitale aufgespalten, was zu einer geringeren Bandlücke und einer niedrigeren Anregungsenergie führt. Dieser Trend äußert sich in einer Rotverschiebung der Absorption mit zunehmendem Polymerisationsgrad. Aufgrund der allgemein geringen Anregungsenergie und dem damit einhergehenden leichten Wechsel zwischen den (halb-)leitenden und isolierenden Eigenschaften, sind π -konjugierte Polymere als organische Halbleiter interessante, zukunftsweisende und vielfältig einsetzbare Materialien in der Optoelektronik.

Die aufgeführten Beispiele aus der organischen Halbleiterforschung beschränken sich bislang auf Polymere mit einem einzigen Polymerstrang. Ein synthetisch deutlich aufwändigerer, aber

spannender Weg zur Ergründung neuer Strukturen ist der Übergang von einsträngigen zu zwei- oder mehrsträngigen Polymeren. Das wohl bekannteste Beispiel für ein mehrsträngiges und überdies zweidimensionales, π -konjugiertes Polymer ist Graphen. Aufgrund seiner Bienenwaben-artigen Struktur, die an miteinander verschmolzene Benzolringe erinnert, nimmt die π -Konjugation vollkommen andere Ausmaße an, welche andere optoelektronische Eigenschaften zur Folge hat. Zweisträngige Polymere sind zudem gute Modellsysteme, um die Wechselwirkungen innerhalb und zwischen π -konjugierten Polymersträngen zu untersuchen, wie sie ebenfalls in optisch aktiven Schichten von optoelektronischen Bauteilen vorkommen. Es wurde bereits nachgewiesen, dass intra- und intermolekulare Wechselwirkungen in aggregierten oder kondensierten π -konjugierten Polymeren die optoelektronischen Eigenschaften und die Effizienz der Materialien beeinflussen.^[47,48]

2.2 Einflüsse auf die optoelektronischen Eigenschaften π -konjugierter Polymere

Die optoelektronischen Eigenschaften werden in erster Linie durch die Zusammensetzung und konstitutionelle Struktur der Polymere bestimmt. Maßgeblich ist demnach die Wahl des Monomers, sowie dessen chemische Verknüpfung.

In den eingangs genannten Fällen hängt die erzielte Leistung stark von der strukturellen Unversehrtheit und der Reinheit der Polymere ab. Um eine bestimmte Leistung zu erzielen und Zusammenhänge zwischen der Struktur und den Eigenschaften erkennen zu können, ist es daher erforderlich, strukturelle Defekte bestmöglich auszuschließen. Hierfür ist eine defektfreie Synthese der zu untersuchenden Verbindungen von Bedeutung. Die Polydispersität der Polymergemische, also ihre Molmassenverteilung, muss gleichermaßen bekannt sein, da sich die Polymerlängen ebenfalls auf die Eigenschaften auswirken. Im Allgemeinen gilt es allerdings noch aufzuklären, in welchem Ausmaß die thermischen, mechanischen, optischen und elektronischen Eigenschaften der Polymere, vor allem in dünnen Polymerfilmen, von ihren Molmassen(-verteilungen) abhängen.^[49]

2.2.1 Rigidität und Persistenzlänge

Die Konformation eines Polymers hat einen maßgeblichen Einfluss auf seine beobachtbaren Eigenschaften. Inzwischen ist bekannt, dass π -konjugierte Polymere deutlich weniger rigide sind als ursprünglich angenommen wurde. In Lösung liegen Polymere in einer mehr oder weniger verknäuelten Form vor, abhängig von ihrer Flexibilität. Durch Verdrehungen oder Biegungen ist eine Vielzahl an Konformationen möglich, sodass die Konturlänge³ eines Polymerstranges seinen End-zu-End-Abstand in der Regel deutlich überschreitet. Zur Quantifizierung der Rigidität wird auf die Persistenzlänge eines Polymers zurückgegriffen. Diese gibt an, über welche Länge die Richtungskorrelation/-information der Segmente in der Polymerkette erhalten bleibt.^[50] PPP weist beispielweise eine Persistenzlänge von 12.6 nm auf, für PPE beträgt sie 13.8 nm und für PPB wurde eine Persistenzlänge von 11.5 nm ermittelt.^[51–53] In der Regel werden für π -konjugierte Polymere Persistenzlängen im Bereich von 10 – 15 nm gefunden, was ca. 15 – 30 Monomereinheiten entspricht.

Auf Oberflächen oder in Feststoffen, wie beispielsweise in Polymerfilmen, wurden ebenfalls nicht lineare Konformationen aufgrund von Biegungen oder Verdrehungen beobachtet. Eine sehr anschauliche Methode, um Eindrücke über die Formtreue von Molekülen auf Oberflächen zu erhalten, ist die Rastertunnelmikroskopie (STM). Hierbei werden selbstassemblierte Monolagen der Polymere an einer Fest/Flüssig-Phasengrenze untersucht. Dabei wird ein Zustandsdichte- und topographieabhängiges Bild der Oberfläche erhalten. Beispielsweise wurden bereits PPB-Polymere mit verschiedenen Seitenketten an der Phasengrenze einer HOPG⁴-Oberfläche und 1,2,4-Trichlorbenzol (TCB) untersucht. Das Rastertunnelmikroskop rastert die HOPG-Oberfläche systematisch mit einer feinen Pt/Ir-Spitze ab. Hierbei ist zwischen der Pt/Ir-Spitze und der Oberfläche eine Spannung angelegt. Aufgrund des geringen Abstands zwischen Spitze und Oberfläche entsteht ein oberflächenabhängiger, messbarer Tunnelstrom. Es kann mit zwei verschiedenen Modi gemessen werden: Einmal wird der Tunnelstrom konstant gehalten und der Abstand zwischen der HOPG-Oberfläche und der Spitze ändert sich abhängig davon, was sich an diesem Punkt auf der HOPG-Oberfläche befindet („*constant current mode*“). Die Änderung des Abstandes wird über ein Piezoelement detektiert. Alternativ kann der Abstand zwischen der Spitze und der HOPG-Oberfläche konstant gehalten werden und die Änderung des Tunnelstroms wird gemessen („*constant height mode*“). Unabhängig von der Messmethode gibt die STM-Untersuchung sowohl Aufschlüsse über das Packungsmuster der selbstassemblierten Polymere als auch über die verschiedenen Konformationen, die die Polymerstränge eingenommen haben. Solche

³ Konturlänge: Kettenlänge des Polymerstranges

⁴ engl.: highly oriented pyrolytic graphite; dt.: hochorientiertes pyrolytisches Graphit.

Untersuchungsergebnisse von Phenylen-Butadiinyl-Polymeren mit Hilfe des STMs, gemessen im Modus des konstanten Stroms, sind in Abbildung 3 dargestellt.^[54]

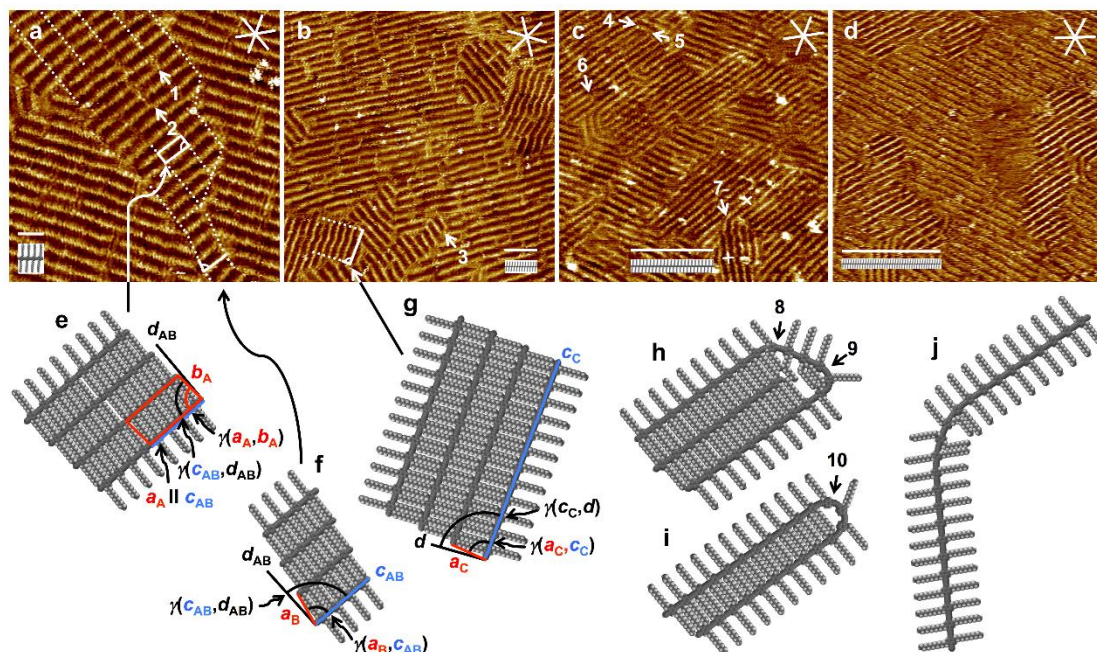


Abbildung 3: STM-Aufnahmen und die zugehörigen Molekülmodelle von Monolagen aus monodispersen dodecyl-substituierten PPB-Oligomeren mit $n = 4$ (a, e, f), $n = 12$ (b, g), $n = 24$ (c, h, i, j) und $n = 40$ (d) an der HOPG/TCB-Grenzfläche. (a) hochauflösende Aufnahme: $40.0 \times 40.0 \text{ nm}^2$, $c = 10^{-5} \text{ M}$ in TCB, $V_s = -0.8 \text{ V}$, $I_t = 100 \text{ pA}$; (b) hochauflösende Aufnahme: $74.5 \times 74.5 \text{ nm}^2$, $c = 10^{-5} \text{ M}$ in TCB, $V_s = -1.0 \text{ V}$, $I_t = 8 \text{ pA}$; (c) hochauflösende Aufnahme: $74.5 \times 74.5 \text{ nm}^2$, $c = 2 \times 10^{-6} \text{ M}$ in TCB, $V_s = -1.2 \text{ V}$, $I_t = 3 \text{ pA}$; (d) hochauflösende Aufnahme: $74,5 \times 74,5 \text{ nm}^2$, $c = 10^{-5} \text{ M}$ in TCB, $V_s = -1,4 \text{ V}$, $I_t = 130 \text{ pA}$; (e), (f), (g) supramolekulare Modelle der linearen Polymerrückgrate für $n = 4$ und $n = 12$; (h) supramolekulares Molekülmodell für $n = 24$, das die Abweichung um 60° und 120° von der Linearität zeigt, die eine (Pfeil 8) und zwei (Pfeil 9) sich wiederholende Rückgrateinheiten umfasst, die mit den beobachteten Strukturen übereinstimmen, die durch die Pfeile 4 und 5 in (c) angezeigt werden; (i) supramolekulares Molekülmodell für $n = 24$, das die 180° -Biegung innerhalb von drei Wiederholungseinheiten zeigt, die mit der beobachteten Struktur übereinstimmt, die durch Pfeil 6 in (c) angezeigt wird; (j) supramolekulares Molekülmodell für $n = 24$, das die 60° -Biegung des Oligomers zeigt, die mit der Struktur übereinstimmt, die der durch Pfeil 7 in (c) angedeuteten Struktur entspricht. Die Maßstabsskala und die Molekülmodelle in den unteren linken Ecken jedes STM-Bildes geben die Längen der jeweiligen Oligomere an (H-H-Abstände der terminalen Acetylene: $n = 4$: $3,8 \text{ nm}$; $n = 12$: $11,3 \text{ nm}$; $n = 24$: $22,7 \text{ nm}$; $n = 40$: $37,8 \text{ nm}$). Die Hauptachsenrichtungen des Graphits sind in weiß dargestellt. (Abbildung: F. Hinderer et al.^[54])

Die STM-Bilder und die modellierten Molekülmodelle zeigen einerseits, dass die Dodecyl-substituierten PPB-Polymere auf der HOPG-Oberfläche adsorbieren und aggregierte, dichte Packungen bilden. Andererseits ist erkennbar, dass sich die PPB-Oligomere mit einer niedrigen Anzahl an Wiederholungseinheiten ($n = 4, 12$) sehr linear auf die Oberfläche legen, während

2.2 Einflüsse auf die optoelektronischen Eigenschaften π -konjugierter Polymere

bei den längeren PPB-Molekülen mit 24 und 40 Wiederholungseinheiten Biegungen und Schlaufen gefunden werden. Jeweils eine Wiederholungseinheit kann um maximal 60° von der Linearität abweichen; für eine Biegung um 120° werden folglich zwei Wiederholungseinheiten benötigt und eine Biegung um 180° wird schon innerhalb von drei abknickenden Wiederholungseinheiten realisiert. Da eine Butadiinyl-Einheit vier Kohlenstoffatome enthält, entspricht die 60° -Biegung einer Wiederholungseinheit einem Abknicken um 15° pro Acetylen-Kohlenstoff. Dieser Winkel für das Abknicken zwischen den Kohlenstoffbindungen ist für Acetylene bereits bekannt und daher nicht verwunderlich. Allgemein lässt sich aus diesen Beobachtungen schließen, dass bei einer Oligomerlänge von 24 Wiederholungseinheiten die Konturlänge die Persistenzlänge so stark überschreitet, dass keine Linearität der Polymere durch die Graphit-Oberfläche mehr gewährleistet ist. Diese experimentellen Beobachtungen verdeutlichen beispielhaft die Flexibilität π -konjugierter Polymere – in diesem Fall der PPB-Oligomere.

Die limitierte Persistenzlänge π -konjugierter Polymere bringt eine Problematik elektronischer Natur mit sich: Ab einer bestimmten, polymerabhängigen Anzahl an Wiederholungseinheiten findet die π -Konjugation nicht mehr über die gesamte Polymerlänge statt, sondern bricht strukturabhängig aufgrund der Verdrehungen oder Biegungen nach einer bestimmten Länge ab. Die effektive π -Konjugationslänge sowie der Anregungstransport innerhalb eines Polymers wird durch seine Persistenzlänge bestimmt und sorgt dafür, dass sich ein Polymer in mehrere chromophore Einheiten unterteilen lässt (siehe Abbildung 4). Daher ist es beispielsweise auch möglich, dass ein Polymer mehr als ein Photon gleichzeitig absorbiert.



Abbildung 4: Schematische Illustration der Chromophore (bunte Ellipsen) entlang eines Polymerstranges (Gesamtheit der Ellipsen). Da die Chromophorlänge durch die Morphologie des Polymers bestimmt wird, besitzen sie unterschiedliche π -Konjugationslängen. (Erstellt nach J. M. Lupton^[55])

Photophysikalische Untersuchungen zeigen, dass die elektronischen Eigenschaften von π -konjugierten Polymeren häufig denen großer Oligomere ähneln, sodass als Modellsysteme für die entsprechenden Polymere oftmals große Oligomere herangezogen werden. An dieser Stelle sollte erwähnt werden, dass Oligomere lediglich gute Modellsysteme für die Untersuchung der optoelektronischen Eigenschaften von Polymeren sind, nicht aber für ihre thermischen oder mechanischen Eigenschaften, wie die Elastizität. Letztere Eigenschaften zeigen eine starke Abhängigkeit von der Polymerlänge.

Die π -konjugierten Einheiten sind länger – also das π -System ist ausgedehnter – je rigider und planarer das Polymer ist. In der Polymerforschung gibt es deshalb bereits einige Ansätze die Rigidität und die Persistenzlänge von Polymeren zu erhöhen. Eine wichtige Methode ist das „Konzept der isolierten molekularen Drähte“, welches bereits vielfach Anwendung fand. Hierbei werden die Polymerstränge beispielsweise in Nanoröhren aus Makrozyklen oder anorganischen Materialien wie Zeolith eingeschlossen.^[56] Die Einkapselung des Polymers schützt dieses vor Einflüssen aus der Umgebung und hält es in Lösung. Weiterhin können gemäß des „*hairy-rod models*“ große, sperrige Substituenten an das Polymer angebracht werden, die das Polymerrückgrat infolge der sterischen Hinderung strecken.^[57] Eine derartige Versteifung des Polymerrückgrats ist schematisch in Abbildung 5 visualisiert. Hierfür werden aufgrund des vergleichsweise hohen Raumanspruchs oftmals Dendronen (regelmäßig verzweigte Substituenten) verwendet. Eine Einschränkung der Beweglichkeit durch das Anbringen von Seitenketten, die über Wasserstoff-Brückenbindungen miteinander wechselwirken, ist ebenfalls möglich.^[58,59]

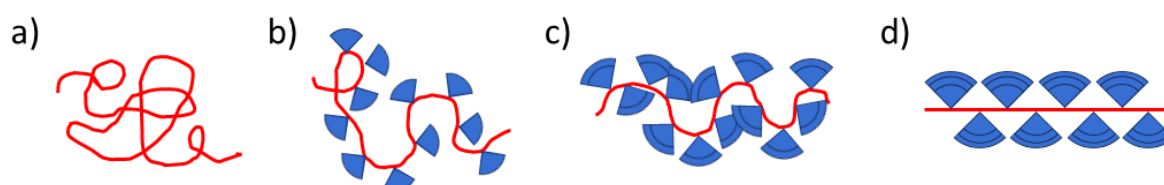


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Erhöhung der Rigidität durch die Anbringung von sperrigen Substituenten. a) zeigt das unsubstituierte Polymer, welches verknäuelte vorliegt. Die Abbildungen b) – c) zeigen das Ausstrecken des Polymers durch die Anbringung von Dendronen b) der ersten Generation, c) der zweiten Generation und d) der dritten Generation. (Erstellt nach A. Zhang et al.^[60])

In Abbildung 6 ist beispielhaft ein Phenylen-ethinylen-butadiinylen-basiertes Polymer (PPEB) dargestellt, das mit Dendronen des *Fréchet*-Typs in der dritten Generation substituiert ist.^[59] Befindet sich eine Vielzahl von Dendronen ausreichender Größe in einem geringem Abstand zueinander an dem Polymerrückgrat, wird dieses aufgrund der sterischen Abstoßung zylindrisch von den dendritischen Substituenten eingehüllt. In dem gezeigten Beispiel haben photochemische Untersuchungen ergeben, dass das PPEB-Polymerrückgrat mit hoher Wahrscheinlichkeit eine planare Konformation annimmt, da bis zu einer Anzahl an Wiederholungseinheiten von $n = 64$ keine Grenzwertstrebungen für eine Fluoreszenzdepolarisation sowie nur eine sehr langsam sinkende Fluoreszenzquantenausbeute gefunden wurde. Dementsprechend scheint eine Exzitonenmigration über vergleichsweise weite Entfernungen stattzufinden.^[59] Normalerweise reduzieren konformative Freiheiten die intramolekularen Wechselwirkungen in einsträngigen Polymeren und sorgen somit dafür, dass ab einer bestimmten Anzahl an Wiederholungseinheiten kaum noch eine Änderung der elektronischen Eigenschaften wahrgenommen wird. Üblicherweise wird daher eine Art Grenzwert erreicht.

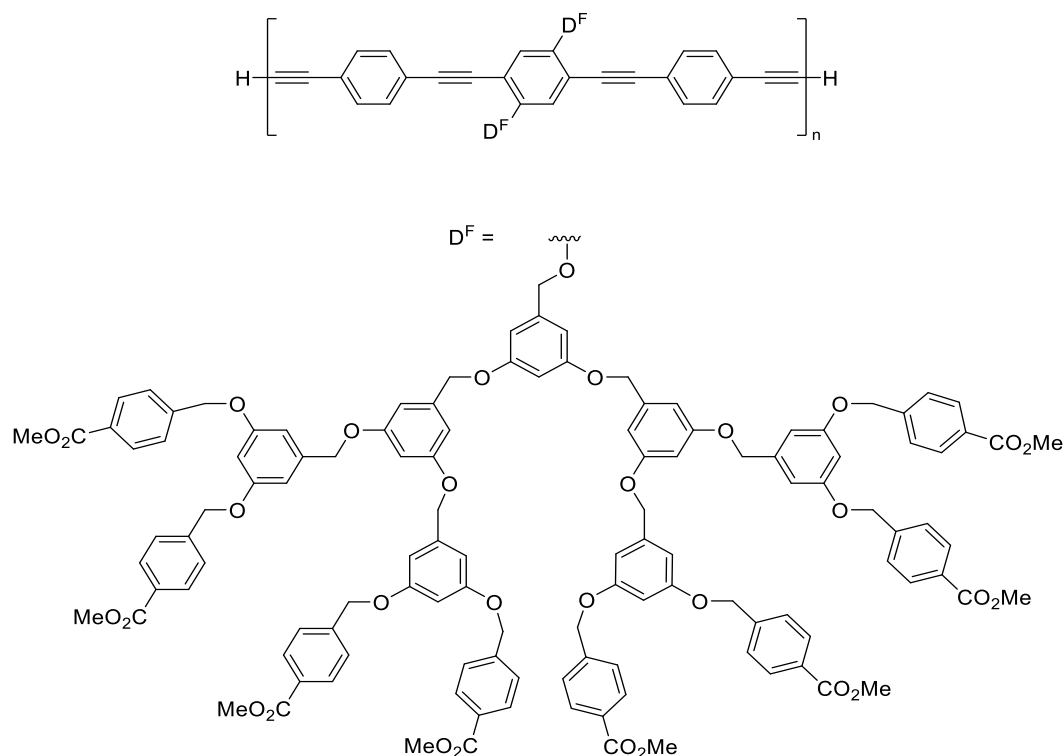


Abbildung 6: Dendronen der dritten Generation des *Fréchet*-Typs (D^F) an einem PPEB-Polymerrückgrat.^[59]

Ein Nebeneffekt des Konzepts der isolierten molekularen Drähte ist die elektronische und chemische Isolation des Polymerrückgrats, welche etwaige Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Polymeren verhindert und somit die elektronischen und optischen Eigenschaften dieser beeinflusst. Durch die Streckung des Polymerrückgrats und der elektronischen Abschirmung wurde eine Verringerung der π - π^* -Bandlücke vorausgesagt.^[24] In dem gezeigten Beispiel wurde auch eine Erhöhung der π -Konjugationslänge mit zunehmender Dendronengröße festgestellt. Dies passt zu der bisherigen Erkenntnis, dass intramolekulare Wechselwirkungen zwischen den Chromophoren innerhalb eines Polymerrückgrats ausgeprägter sind, je rigider das Polymer ist.

Die zweite Intention dieses Konzepts war eine Erhöhung der Stabilität aufgrund der herabgesetzten chemischen Reaktivität infolge der mit der Ummantelung einhergehenden chemischen Isolation des Polymerrückgrats. Diese ist von großem Nutzen, um die Lebensdauer der elektrooptisch aktiven Materialien zu erhöhen, was für eine Anwendung in der Halbleitertechnologie bekanntlich von großer Bedeutung ist. Daher erlangte sie ein sehr großes Interesse in der anwendungsbezogenen organischen Halbleiterentwicklung. Für die Gewinnung weiterer Erkenntnisse bezüglich der photophysikalischen Struktur-Eigenschafts-Beziehungen in Polymer-Aggregaten ist dieses Konzept allerdings aufgrund der Isolation der Polymerrückgrate und der damit einhergehenden partiellen Unterdrückung von Wechselwirkungen ungeeignet.

2.2.2 Photophysikalische Einflüsse: Intra- und Intermolekulare Wechselwirkungen

Untersuchungen zeigen, dass π -konjugierte Polymere in dicht gepackten Filmen, wie sie beispielsweise in optoelektronischen Bauteilen zu finden sind, verglichen zu jenen in verdünnten Lösungen oftmals veränderte optische Eigenschaften aufweisen. Abhängig von der Molekülspezies kann eine Erhöhung des Anregungstransports stattfinden, die zu einer spektralen (bathochromen) Verschiebung der Emission führt. Weiterhin kann eine Abschwächung der Emission, bis hin zu einer Fluoreszenzlöschung, beobachtet werden. Da ausgedehnte π -Elektronensysteme stark polarisierbar sind, können in Polymeren Wechselwirkungen zwischen π -konjugierten Einheiten auftreten. Diese werden durch eine Coulomb-Kopplung oszillierender Dipole beschrieben und bieten eine neue Art der Anregungsverteilung, welche erstmalig durch *M. Kashas* Exzitonen-Theorie charakterisiert wurde.^[61,62] Hierbei handelt es sich um eine Energieübertragung von einem Donor-Chromophor zu einem Akzeptor-Chromophor, wobei der zuvor angeregte Donor in den Grundzustand übergeht und der sich zuvor im Grundzustand befindliche Akzeptor angeregt wird (Abbildung 7).^[55] Dieser Anregungstransfer äußert sich in einer Rotverschiebung der Emission. In diesem Zusammenhang ist es sinnvoll, den Begriff des Excimers (engl.: „excited dimer“) einzuführen: Ein Excimer kann entstehen, wenn zwei Chromophore, von denen sich mindestens eines im angeregten Zustand befindet, miteinander wechselwirken.^[63]

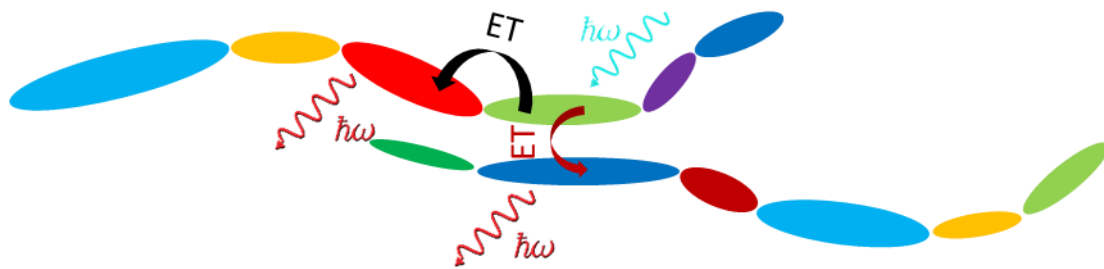


Abbildung 7: Schematische Illustration von der Anregungsverteilung nach *M. Kashas* Exzitonen-Theorie. Visualisiert ist die Anregung (hellblau) eines Chromophors (hellgrüne Ellipse) woraufhin ein möglicher Transfer der Anregungsenergie auf ein benachbartes Chromophor innerhalb des Moleküls (schwarzer Pfeil) oder auf ein benachbartes Molekül (roter Pfeil) stattfindet. Durch einen Energietransfer (ET) wird also die durch die Anregung aufgenommene Energie von einem Donor-Chromophor höherer Energie auf ein räumlich nahegelegenes Akzeptor-Chromophor geringerer Energie übertragen, sodass letzteres Chromophor in einen energetisch höher gelegenen Zustand angehoben wird. Im Anschluss geht es durch die Emission von Strahlung (rot) wieder in den Grundzustand über. (Erstellt in Anlehnung an *J. M. Lupton*^[55] und *E. Collini et al.*^[64])

2.2 Einflüsse auf die optoelektronischen Eigenschaften π -konjugierter Polymere

Da Polymere nicht über ihre gesamte Länge π -konjugiert sind und sich ein Polymerstrang in mehrere Chromophore unterschiedlicher Kettenlängen (in der Regel etwa vier bis zehn Wiederholungseinheiten lang) unterteilen lässt, ist auch die Anregung, welche nach *M. Kasha* als Exziton (gebundenes Elektron-Loch-Paar, siehe Kapitel 2.4) beschrieben wird, innerhalb einer solchen Einheit lokalisiert. Die Ausdehnung der Chromophore spiegelt sich auch in der π - π^* -Bandlücke wider: Je weitreichender eine chromophore Einheit ist, desto geringer ist die π - π^* -Bandlücke E_g .

In der Ensemble-Spektroskopie werden daher in den Absorptionsspektren Überlagerungen der unterschiedlichen Anregungsenergien E_{0-0} und in den Emissionsspektren eine vibronische Schulter des 1-0-Übergangs (E_{1-0}) beobachtet. Weiterhin ist meist eine relativ hohe *Stokes*-Verschiebung zu erkennen, da eine Kopplung zwischen den Chromophoren dazu führt, dass diese mit einer niedrigeren Energie relaxieren können, als für ihre Anregung benötigt wurde. Diese Charakteristika sind beispielhaft in dem Absorptions- und Emissionsspektrum von Poly[2-methoxy-5(2'-ethylhexyloxy)-phenylen-vinyl] (MEH-PPV) sichtbar (Abbildung 8):

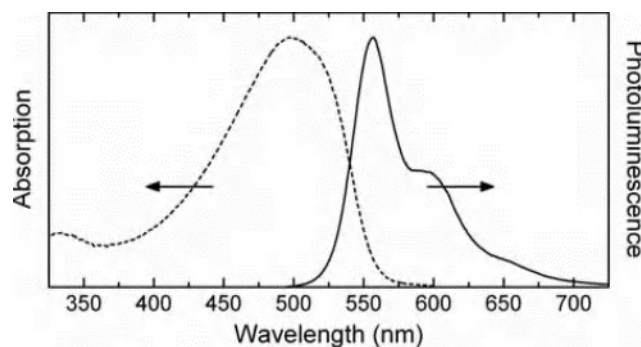


Abbildung 8: Absorptionsspektrum (gestrichelte Linie) und Photolumineszenzspektrum (durchgehende Linie) von MEH-PPV ($M_n = 200 \cdot 10^3$ Da) in Toluol, gemessen mittels Ensemble-Spektroskopie bei RT.^[65]

Die genauen physikalischen Hintergründe der Anregung und der Dipol-Dipol-Wechselwirkungen werden im späteren Verlauf in Kapitel 2.4 erläutert. Es sollte erwähnt werden, dass im Folgenden der Begriff „Aggregat“ nicht aus chemischer Sicht, sondern aus photophysikalischer Sicht verstanden wird: Er beschreibt die elektronische Wechselwirkung von Chromophoren sowohl im Grundzustand, als auch im angeregten Zustand.

Es sind zwei verschiedene, kohärente Arten von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen Chromophoren bekannt, die sich in der räumlichen Orientierung der Dipole zueinander unterscheiden (Abbildung 9). Allgemein treten intramolekulare Wechselwirkungen auch bei geringer Polymerkonzentration auf, während für Interketten-Wechselwirkungen eine räumliche Nähe der Polymerstränge notwendig ist. Letztere spielen vor allem in dicht gepackten Polymerfilmen eine wichtige Rolle. Ein Beispiel für solche Wechselwirkungen ist das „ π - π -Stacking“, welches primär von π -konjugierten, kondensierten Molekülen wie Graphen

bekannt ist. Sowohl intra- als auch intermolekulare Wechselwirkungen sind stark von der geometrischen Anordnung der Chromophore abhängig. Sind die koppelnden Chromophore in Reihe angeordnet – also in einer Kopf-Schwanz-Orientierung – wird von sogenannten J-Aggregaten gesprochen. Hierbei wird zwischen van-der-Waals-gebundenen und kovalent gebundenen Chromophoren unterschieden. Konventionelle, van-der-Waals gebundene J-Aggregate wurden ursprünglich von *E. E. Jelley* in Farbstoffmolekül-Aggregaten entdeckt und schließlich nach ihm benannt.^[66,67]

Die kovalente, unkonventionelle Variante ist die in π -konjugierten Polymeren vorherrschende Form der J-Aggregation, da sie die intramolekulare Kopplung der Chromophoren innerhalb eines Polymerstranges beschreibt. Beide Arten an J-Aggregaten haben die gleichen Auswirkungen auf die photophysikalischen Eigenschaften der Polymeraggregate. Eine parallele, kofaziale Anordnung der Chromophore hingegen wird als H-Aggregat bezeichnet; die Wechselwirkungen zwischen ihnen sind von intermolekularer Natur und das Resultat einer destruktiven Interferenz der Übergangsdipolmomente.

Vorwiegend ändern sich durch die Aggregatbildung die Wellenlänge des Absorptionsmaximums, die Photolumineszenz-Energie, Photolumineszenz-Lebensdauer τ_{PL} und die relative vibronische Kopplung. J- und H-Aggregate haben hierbei einen gegenteiligen Effekt: J-Aggregate sorgen aufgrund der konstruktiven Interferenz für eine spektrale Rotverschiebung in der Absorption. Da der niedrigste angeregte Zustand und damit auch der 0-0-Übergang in J-Aggregaten stark favorisiert ist, wird ein schmalerer 0-0-Übergang und eine Erhöhung des Intensitäten-Verhältnisses der vibronischen Übergänge I_{0-0} zu I_{0-1} beobachtet. Wegen der erhöhten Zerfallsrate wird zudem eine verringerte Photolumineszenz-Lebensdauer τ_{PL} gemessen.

H-Aggregate dagegen äußern sich in einer Blauverschiebung der Absorption. Der 0-0-Übergang ist in einer H-artigen Kopplung dipol-verboden. Folglich wird eine Abschwächung des 0-0-Übergangs einhergehend mit einer Erhöhung der 0-1 und 0-2-Übergänge registriert, was sich in einem verringerten Intensitätenverhältnis I_{0-0} zu I_{0-1} , sowie einer erhöhten Photolumineszenz-Lebensdauer τ_{PL} äußert. Weiterhin nehmen sowohl die Temperatur, als auch die Unordnung in der Mikrostruktur, die sich in der Exzitonenlokalisierung bzw. Exzitonenkohärenzlänge äußert, einen Einfluss auf das beobachtbare Verhältnis der vibronischen 0-0 und 0-1-Fluoreszenzübergänge.^[14,32]

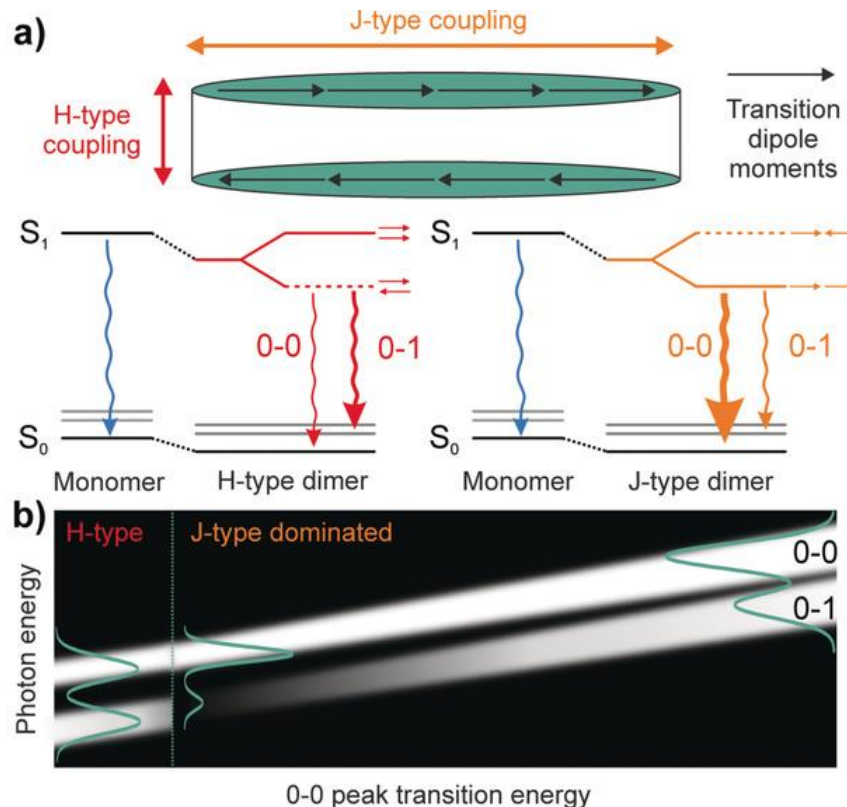


Abbildung 9: Schematische Darstellung von J- und H-Aggregaten in einem π -konjugiertem molekularem Dimer. a) Übergangsdipolmomente (schwarze Pfeile) innerhalb eines Oligomers summieren sich zu einer J-artigen Kopplung (orange) auf. Der elektronische 0-0-Fluoreszenzübergang findet gegenüber dem vibronischen 0-1-Übergang bevorzugt statt. Die H-artige Kopplung (rot) findet zwischen benachbarten Oligomersträngen statt; hier ist der 0-0-Übergang nicht erlaubt und entsprechend der vibronische 0-1-Fluoreszenzübergang bevorzugt. b) Erwartete Korrelation zwischen dem Emissionsspektrum und der spektralen Verschiebung, welche durch die Energie des 0-0-Übergangs von einzelnen Molekülen charakterisiert wird. Die relativen Intensitäten der elektronischen und vibronischen Fluoreszenzübergänge sind ebenfalls gezeigt; die Spektren sind auf die Intensitäten des elektronischen Übergangs normiert. (Abbildung: T. Eder et al.^[48])

In der Theorie können folglich sowohl die Arten der auftretenden Kopplungen, als auch ihre Ausprägungen mittels spektroskopischen Photolumineszenz-Untersuchungen aufgeklärt werden. Hierbei werden drei charakteristische Merkmale untersucht: Mit der Messung der 0-0-Peak-Energie E_{0-0} kann die spektrale Verschiebung der Fluoreszenz bestimmt werden. Weiterhin wird das Intensitäten-Verhältnis I_{0-0} zu I_{0-1} , da die H-artige Kopplung sich in einer Erhöhung von I_{0-1} ausdrückt, und die Photolumineszenz-Lebensdauer τ_{PL} untersucht. Letztere ist in einem H-Aggregat ebenfalls deutlich erhöht, während ein J-Aggregat eine höhere Zerfallsrate zeigt. In der Realität gestalten sich die Untersuchungen schwieriger, da Überlagerungen und Mittelungen eine genaue Auflösung und Unterscheidung der Kopplungsarten verhindern. Um inhärente Mittelungen über unterschiedlich aggregierte Regionen zu vermeiden und somit die spezifischen Eigenschaften sowie die elektronischen

Kopplungsarten einzelner Polymeransammlungen auflösen zu können, wird oft auf die Einzelmolekül-Fluoreszenzspektroskopie (EMFS) zurückgegriffen. Anders als in Ensemblemessungen können hierbei sowohl einzelne Polymere als auch einzelne Polymeraggregate gezielt angesteuert und spektroskopisch untersucht werden. Hierfür wird das Polymer in eine Matrix, wie beispielsweise Poly(methyl-methacrylat) (PMMA), eingebettet, mittels Rotationsbeschichtung („*spin coating*“) auf einen Glasträger aufgebracht und dadurch immobilisiert. Die einzelnen, isolierten Polymerstränge in dem PMMA-Film können anschließend mittels EMFS gezielt angeregt und untersucht werden. Durch mehrmaliges *Solvent Vapor Annealing* (SVA) gelingt es, aus den isolierten Polymersträngen kontrolliert hochgeordnete Aggregate unterschiedlicher Größen heranwachsen zu lassen. Hierbei wird der Polymer-PMMA-Film mit einem Lösungsmittel(gemisch) bedampft, was ein Aufquellen der Probe bewirkt und eine Neuordnung der Polymere ermöglicht. Nach dem anschließenden Trocknen des Polymer-PMMA-Films sind die Polymer(-Aggregate) wieder bewegungsunfähig und können somit nach jedem SVA-Schritt ebenfalls durch EMFS-Untersuchungen analysiert werden. Nachdem eine statistisch signifikante Menge an Messergebnissen erhalten wurde, können nach der Auswertung Aussagen über das Auftreten von Kopplungen sowie das allgemeine optoelektronische Verhalten der Polymere bzw. der Polymeraggregate getroffen werden.^[68]

Auf diese Weise wurden drei Oligomere mit identischem PEB-Rückgrat aber unterschiedlichen Seitenketten untersucht. Als Seitenketten wurden Hexyloxy- (PPEB-1) und Ethylhexyloxy-Substituenten (PPEB-2) gewählt. Ein weiteres Derivat (PPEB-3) besitzt zudem zwei Cholestanol-Einheiten an dem mittleren Benzolring einer Wiederholungseinheit. Sowohl einzelne Oligomere als auch die jeweiligen Aggregate wurden mittels EMFS analysiert, sodass Rückschlüsse sowohl auf den Einfluss der Aggregation, als auch auf den der Seitenketten auf die auftretenden Kopplungsarten getroffen werden konnten. Nach der Aggregation mittels SVA konnten in PPEB-1 anhand der Photolumineszenz(Emissions-)Spektren und der Photolumineszenz-Lebensdauer τ_{PL} das Auftreten einer H-artigen und einer J-artigen Kopplung festgestellt werden, während PPEB-2 nur die Charakteristika einer J-artigen Kopplung aufwies. PPEB-3 dagegen zeigte keinerlei Anzeichen der beiden Kopplungsarten:

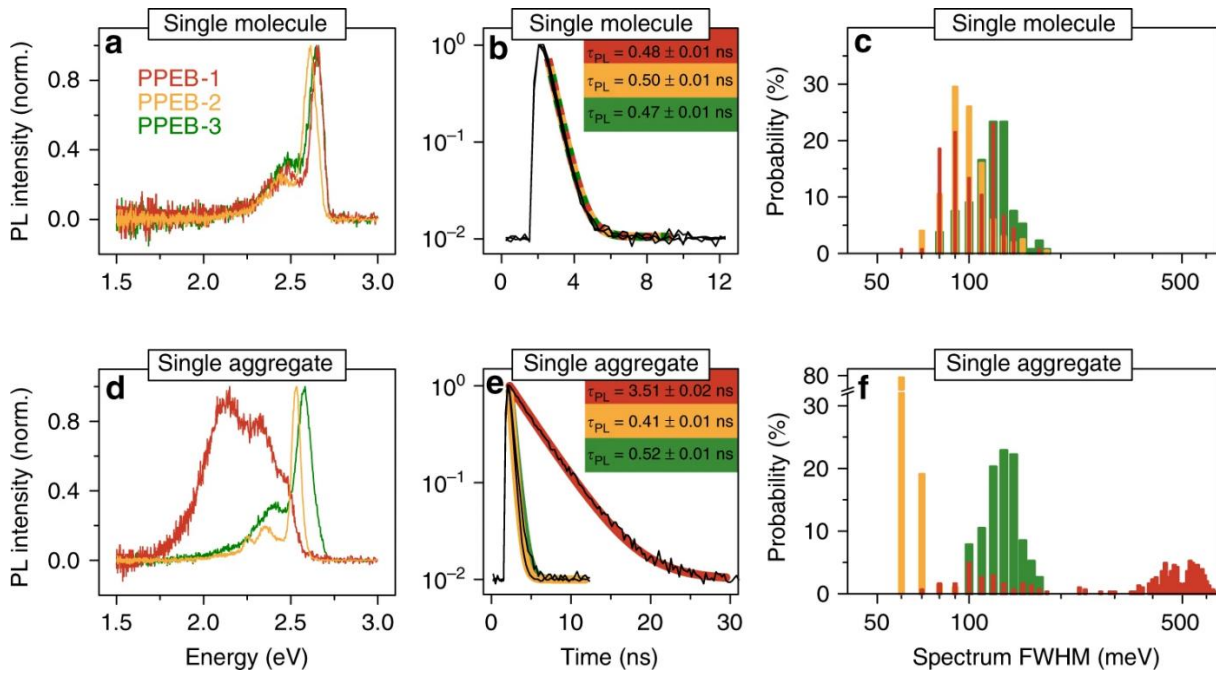


Abbildung 10: Normalisierte Photolumineszenz-Spektren (a, d), Photolumineszenz-Lebensdauern τ_{PL} (b, e) und FWHM-Spektren (c, f) der einzelnen PPEB-1 (rot), PPEB-2 (gelb) und PPEB-3 (grün) Moleküle (a-c), sowie von einzelnen Aggregaten (d-f) der jeweiligen Polymer-Spezies, gemessen in einer PMMA-Matrix an Luft. Die Photolumineszenz-Zerfälle wurden mit einer Exponentialkurve inklusive eines Offsets zur Berücksichtigung des Hintergrunds angepasst, sodass die in **b** und **e** angegebenen Photolumineszenz-Lebensdauern τ_{PL} erhalten wurden. (Abbildung: T. Eder et al.^[68])

Die in Abbildung 10a dargestellten Photolumineszenz-Spektren zeigen, dass das optoelektronische Verhalten der isolierten Polymerstränge kaum von der Wahl der Seitenkette beeinflusst wird. Abgesehen von einer sehr kleinen Verschiebung des Emissionsmaximums sehen diese nahezu identisch aus. Alle drei Spektren zeigen einen stark ausgeprägten 0-0-Übergang, sowie die vibronische 0-1-Schulter. Die Photolumineszenz-Lebensdauern τ_{PL} (Abbildung 10b) der drei Polymere sind ebenfalls sehr ähnlich. Dagegen weisen die Photolumineszenz-Spektren der jeweiligen Aggregate (Abbildung 10d) signifikante Unterschiede auf. Vor allem der Verlauf des Emissionsspektrums von PPEB-1 hat sich stark verändert: Neben einer Rotverschiebung des 0-0-Übergangs ist dieser auch deutlich weniger ausgeprägt. Die 0-1- und 0-2-Übergänge haben hingegen enorm an Intensität gewonnen. Dies äußert sich darin, dass die Emission der einzelnen Polymerstränge hauptsächlich von dem 0-0-Peak über 2.5 eV dominiert wird, während die Aggregate im Bereich unterhalb von 2.5 eV (2.0 eV – 2.5 eV, 0-1- und 0-2-Übergänge) emittieren. Weiterhin hat sich die Photolumineszenz-Lebensdauer von $\tau_{PL} = 0.48$ ns auf $\tau_{PL} = 3.51$ ns stark verlängert, was ebenfalls für das Auftreten einer H-artigen Kopplung spricht. Die durch den Kurvenverlauf angedeutete große Streuung der Photolumineszenz-Lebensdauern τ_{PL} deutet auf unterschiedliche Stärken der H-artigen Kopplung hin, vermutlich aufgrund von Variationen in den intermolekularen Kettenabständen. Das Derivat PPEB-2 zeigt nach der Aggregation eine

leichte Rotverschiebung, eine geringere spektrale Breite und nach wie vor eine starke Ausprägung des 0-0-Übergangs mit eher schwächeren vibronischen Schultern. Die Photolumineszenz-Lebensdauer hat sich von $\tau_{PL} = 0.50$ ns auf $\tau_{PL} = 0.41$ ns verkürzt. Diese Beobachtungen passen zu einer J-artigen Kopplung, die verglichen zu den einzelnen Polymerketten lediglich etwas verstärkt wurde. Wegen des eingeschränkten Raumes und eventueller Wechselwirkungen erhöht sich die intramolekulare Ordnung der einzelnen Ketten durch die Aggregation, was in einer Verstärkung der intramolekularen J-artigen Kopplung zwischen den Chromophoren führt. Das Emissionsspektrum und die Photolumineszenz-Lebensdauer der PPEB-3 Aggregate unterscheiden sich nur geringfügig von denen der einzelnen Polymerketten (Die Photolumineszenz-Lebensdauer stieg lediglich von $\tau_{PL} = 0.47$ ns auf $\tau_{PL} = 0.52$ ns). Folglich ist davon auszugehen, dass die deutlich sperrigeren Cholestanol-Substituenten sowohl eine J-artige als auch eine H-artige Kopplung verhindern. Weiterhin wurden die PPEB-1-Aggregate sowohl im getrockneten, als auch im gequollenen Zustand während des SVA-Prozesses spektroskopisch beobachtet: Die Emissionsspektren der getrockneten Aggregate zeigen den in Abbildung 10d dargestellten Verlauf, welcher für eine ausgeprägte H-artige Kopplung charakteristisch ist. Die Emissionsspektren der gequollenen Aggregate hingegen ähneln denen der isolierten Polymerstränge wie sie in Abbildung 10a visualisiert sind – es ist allerdings eine spektrale Verschmälerung sowie eine geringere Intensität der vibronischen Schulter erkennbar. Folglich dominiert in den gequollenen Aggregaten die J-artige Kopplung, welche verglichen mit den isolierten Polymersträngen etwas stärker ausgeprägt ist. Diese Beobachtung impliziert, dass sich die Aggregatbildung ebenfalls positiv auf die intramolekulare Ordnung der Polymerstränge ausübt: Der Effekt wird meistens als aggregationsinduzierte Planarisierung der Polymere beschrieben. Letztendlich zeigt dieses Experiment, dass sich mittels SVA reversibel zwischen der dominierenden Kopplungsart wechseln lässt und dass der Interketten-Abstand von essentieller Bedeutung für eine H-artige Kopplung ist.^[68]

Um den Einfluss der Aggregation auf die Morphologie der Polymere genauer zu beleuchten, kann die Modulationstiefe herangezogen werden. Hierbei wird die Photolumineszenz-Intensität der Aggregate in Abhängigkeit von der Polarisation eines rotierenden Anregungsstrahls bestimmt. Die Modulation der (Photolumineszenz-)Emission spiegelt die Anisotropie des molekularen Objekts in der Absorption wider: Für kreisförmige Objekte strebt die Modulation gegen $M = 0$, während sie für perfekt lineare Objekte entsprechend einer linear polarisierten Absorption $M = 1$ beträgt. Die normalisierten Verteilungen der Anregungspolarisations-Modulationstiefen der isolierten Polymere und ihrer Aggregate sind in Abbildung 11 dargestellt.^[68]

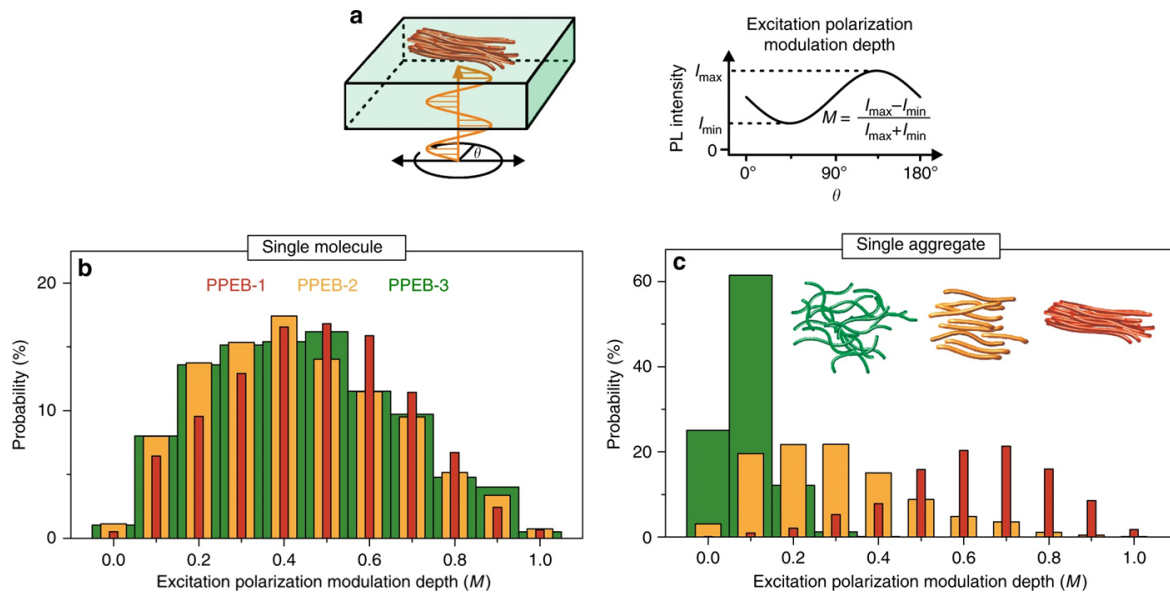


Abbildung 11: a) Schematische Visualisierung der Messmethode und die Definition der Modulationstiefe. Normalisierte Verteilungen der Modulationstiefen der einzelnen Polymerstränge (b) und einzelnen Aggregate (c), gemessen an Luft. Die Breite der Balken wurde zur besseren Darstellung der drei Polymer-Derivate (PPEB-1 (rot), PPEB-2 (gelb) und PPEB-3 (grün)) variiert. (Abbildung: T. Eder *et al.*^[68])

Die Modulationstiefen der einzelnen Polymerstränge von PPEB-1, PPEB-2 und PPEB-3 zeigen gleich breite Verteilungen mit sehr ähnlichen Maxima im Bereich von $M = 0.4 - 0.5$. Hieraus lässt sich deuten, dass die Seitenketten die Morphologie der einzelnen Polymere nicht beeinflussen. Die Modulationstiefen und somit auch die Morphologien der Aggregate unterscheiden sich dagegen sehr. Das Maximum der Verteilung des Derivats PPEB-1 liegt bei etwa $M = 0.7$. Folglich weisen die PPEB-1-Aggregate eine hohe Ordnung auf. Die Verteilung der Modulationstiefen der PPEB-2-Aggregate hat sich zu kleineren Werten verschoben; das Maximum liegt bei $M = 0.2 - 0.3$. Dieses Ergebnis bedeutet eine größere Unordnung verglichen mit den einzelnen Polymersträngen. Für die PPEB-3-Aggregate wurden noch geringere Werte sowie eine enge Verteilung der Modulationstiefen gemessen, was das Maximum bei $M = 0.1$ wiedergibt. Da für kreisförmige Objekte die Modulationstiefe gegen Null strebt, also keine lineare Polarisation erkennbar ist, impliziert dieses Ergebnis eine vollständige Unordnung der Polymerstränge innerhalb eines Aggregats des PPEB-3 Polymerderivats. Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass die Morphologie der einzelnen Polymere von der Wahl der Seitenketten unbeeinflusst ist, während sie in den Polymeraggregaten Unterschiede von entscheidender Bedeutung verursachen.^[68]

2.2.2.1 Das Modellsystem der Molekularen Klammern

Um die intermolekulare Ordnung der Polymere zu erhöhen und somit weitere Einblicke in die J- und H-artigen Kopplungen zu erhalten, ist eine gezielte Untersuchung von lediglich zwei oder drei Polymersträngen sinnvoll. In der Analyse einzelner Aggregate kommt es aufgrund der Menge an Polymersträngen und den dahingehenden Variationen der Morphologien ebenfalls zu Überlagerungen, was eine genaue Aufklärung der beiden, oftmals zusammen auftretenden Kopplungsarten deutlich erschwert. Das Herunterbrechen des Problems der Ensemblemessung wird mit dem Modellsystem der Molekularen Klammern realisiert, indem die intermolekularen Polymereigenschaften intramolekularisiert und damit von der Polymeraggregation mittels SVA unabhängig gemacht werden.^[47,48,68–71] Weiterhin werden hierdurch die beiden Extreme der möglichen Kopplungsarten intramolekular kombiniert: die H-Kopplung parallel angeordneter Chromophore und die J-Kopplung entlang eines Polymerstranges. Hierfür werden zwei oder drei Polymerstränge an beiden Enden synthetisch mit Klammer-Molekülen in einem definierten Abstand zueinander fixiert und somit parallel zueinander orientiert (siehe Abbildung 12). Dadurch wird synthetisch ein Aggregat zweier Polymerstränge mit einer definierten Länge und einem definierten (Chromophoren-)Kettenabstand simuliert, welches gezielt intramolekular, unter hoher Verdünnung mit Hilfe der EMFS untersucht werden kann.

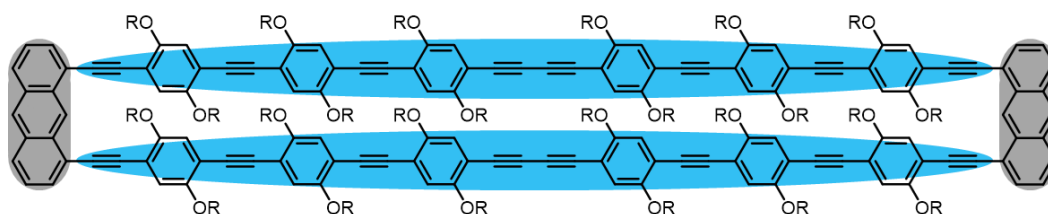


Abbildung 12: Beispielhafte Darstellung einer Molekularen Klammer bestehend aus zwei PPEB-Oligomeren ($R = C_6H_{13}$) und zwei Anthracen-Klammern an den Enden der Oligomere. Die Oligomerstränge sind blau unterlegt, die Klammer-Moleküle sind grau markiert. (Erstellt nach T. Stangl et al.^[71])

Um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten, auch zu den vorherigen Untersuchungen, wurden jeweils zwei PPEB-Polymerstränge mit Phenylen-basierten Klammer-Molekülen, wie beispielsweise Biphenylen und Xanthen/Anthracen, in Abständen von 21 Å, 14 Å, 7 Å und 4.6 Å verbunden. Alle untersuchten Klammersysteme wiesen hohe Anisotropie-Werte im Bereich von $M = 0.80 - 0.86$ auf, was abgesehen von dem Abstand auf eine gleiche Morphologie der Moleküle hindeutet.^[71]

Für weitere Untersuchungen ist entscheidend, ob die geklammerten Chromophore als Einzelphotonenemitter agieren oder nicht. Theoretisch gibt es zwei Möglichkeiten, wie sich die Klammersysteme bezüglich einer photophysikalischen Anregung verhalten können: Entweder

2.2 Einflüsse auf die optoelektronischen Eigenschaften π -konjugierter Polymere

werden die Chromophore einzeln angeregt und emittieren unabhängig voneinander, oder sie koppeln nach erfolgter Anregung miteinander. Im ersten Fall ist eine unabhängige Anregung der Chromophore möglich, sodass ein Kammersystem zwei oder drei Photonen gleichzeitig emittieren kann, je nach Anzahl der Chromophore. Bei der zweiten Möglichkeit kann ein Kammersystem aufgrund der Kopplung lediglich einfach angeregt werden und folglich auch nur ein Photon emittieren. Dieses Emissionsverhalten kann mit einer Antibunching-Messung bestimmt werden. Die Methode nutzt die gequantelte Natur des Lichts, um die Anzahl an simultanen Emittoren zu bestimmen. Hierbei wird das Molekül einzeln mit einem gepulsten Laserstrahl angeregt. Wichtig ist, dass der Abstand der Laserpulse größer ist, als die Lebensdauer der Exzitonen. Das emittierte Photon läuft durch einen Strahlteiler und trifft danach auf einen von zwei Detektoren. Das Ermitteln der Korrelation der beiden Detektorsignale bei einem Zeitversatz von Null erlaubt einen Rückschluss auf das Emissionsverhalten des Moleküls: Emittiert das Molekül innerhalb eines Laserpulses immer nur ein Photon, handelt es sich dabei um einen Einzelphotonenemitter. Wird mehr als ein Photon innerhalb eines Laserpulses detektiert, kann das Molekül mehrfach angeregt werden und es agiert als ein Mehrphotonenemitter. Die Chromophore sind also unabhängig voneinander anregbar und koppeln daher nicht. Für die beiden Biphenylen-verbrückten PPEB-Stränge mit 5 nm bzw. 10 nm Länge (zwei bzw. vier Wiederholungseinheiten; Abstand: 4.6 Å; Abbildung 13) wurden Wahrscheinlichkeiten von 7% bzw. 6% für die Detektion von zwei Photonen innerhalb eines 12.5 ns langen Laserpulses gefunden; sie verhalten sich somit beide als Einzelphotonenemitter.^[48]

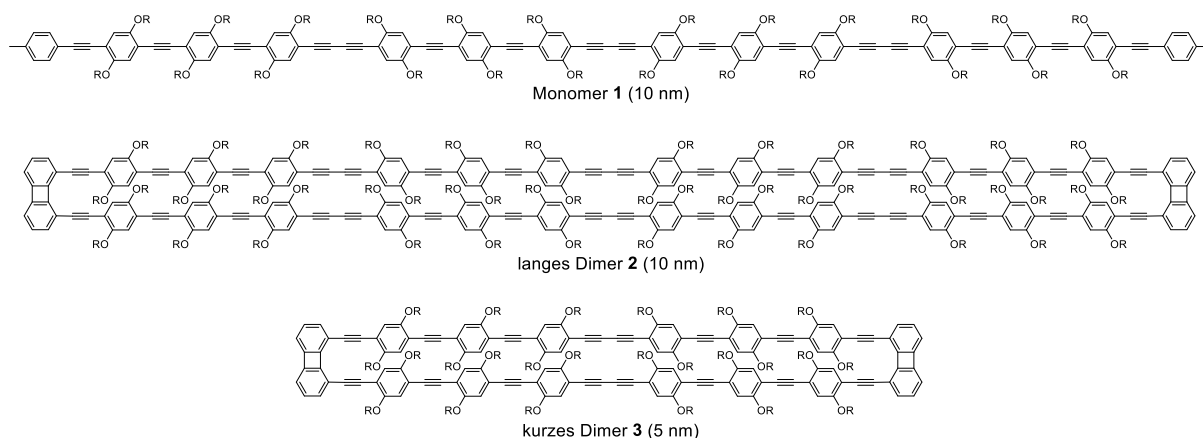


Abbildung 13: Darstellung des PPEB-Oligomers (10 nm langes Monomer **1**, R = C₆H₁₃, oben) sowie der zwei unterschiedlich langen, Biphenylen-verbrückten PPEB-Klammer-Moleküle mit einem Abstand von 4.6 Å: 10 nm langes Dimer **2** (R = C₆H₁₃, mitte) und 5 nm kurzes Dimer **3** (R = C₆H₁₃, unten). (Erstellt nach T. Eder et al.^[48])

Weiterhin wurden bei den Kammersystemen mit Chromophorabständen zwischen 21 Å und 7 Å excimer-artige Wechselwirkungen beobachtet, während bei den 4 – 5 Å breiten Klammer-Molekülen mit Biphenylen- oder Xanthen-Verbrückungen die H-artige Kopplung deutlich

zunahm. Experimentell zeigte sich bei einer Abnahme des Kettenabstandes ein Trend zu niedrigeren 0-0-Übergangsenergien E_{0-0} , sowie höheren Photolumineszenzlebensdauern τ_{PL} . Weiterhin wurde bei einem geringen Kettenabstand von 4.6 Å eine deutliche Zunahme der Streuung der Photolumineszenzlebensdauer τ_{PL} verglichen mit dem 21 Å breiten Dimer beobachtet. Dieses Ergebnis, sowie die Streuung der 0-0-Übergangsenergien E_{0-0} von ca. 0.2 eV kann auf dynamische Fluktuationen innerhalb der Dimere zurückgeführt werden, welche die interchromophoren Wechselwirkungen, nicht aber das Übergangsdipolmoment des Monomers beeinflussen. Dynamische Fluktuationen vergrößern oder verringern den Kettenabstand in der Mitte der Oligomerstränge zueinander, was sich auf die interchromophore Kopplungsstärke auswirkt. Aufgrund struktureller Heterogenitäten kommt es zu Überlagerungen der spektralen Veränderungen, sodass die einzelnen, genauen Beiträge der H-artigen und der J-artigen Kopplungen nicht aufgelöst werden konnten. Eine Sortierung der Spektren nach der 0-0-Übergangsenergie E_{0-0} erlaubt ein Aufdecken der Anteile der beiden Kopplungsformen, da, wie bereits erläutert, eine Korrelation zwischen der 0-0-Übergangsenergie E_{0-0} (sowie dem Intensitäten-Verhältnis I_{0-0}/I_{0-1}) und der Kopplungsart besteht. Verglichen zu einem kopplungsfreien Spektrum ist bei beiden Kopplungsarten eine Verschiebung der Spektren zu geringeren 0-0-Übergangsenergien E_{0-0} beobachtbar. Bei einer H-artigen Kopplung geht diese allerdings mit einer Erhöhung der 0-1-Übergangs-Intensität einher, während bei der J-artigen Kopplung die 0-1-Übergangs-Intensität sichtbar abnimmt.^[71] Das einzelne, einsträngige PPEB-Oligomer **1** (vier Wiederholungseinheiten, Abbildung 13) zeigte nach dieser Sortierung der Spektren wie erwartet nur die Charakteristika der J-Aggregation: Das vibronische Intensitätsverhältnis I_{0-0}/I_{0-1} stieg mit abnehmender E_{0-0} (siehe Abbildung 14 a-c). Aufgrund der hohen Verdünnung der Oligomere während der Untersuchung mittels EMFS befinden sich keine möglichen Kopplungspartner (Chromophore anderer Oligomere) in räumlicher Nähe.

Bei den 4.6 Å breiten Klammermolekülen wurden die optischen Eigenschaften der J-Kopplung ebenfalls beobachtet, allerdings nur bis zu einem bestimmten Schwellenwert der 0-0-Übergangsenergie E_{0-0} . Ab einer bestimmten Rotverschiebung wurden die Eigenschaften der H-Kopplung detektiert: Die Intensität des vibronischen 0-1-Übergangs nahm zu und mit sinkender E_{0-0} verringerte sich das vibronische Intensitätsverhältnis I_{0-0}/I_{0-1} . Weiterhin wurde bei der vergleichenden Analyse eines 5 nm und eines 10 nm langen Klammer-Moleküls mit demselben Kettenabstand eine Längenabhängigkeit der Ausprägung der Kopplungsarten festgestellt. Das 5 nm kurze Dimer (Abbildung 14 d-f) zeigte einen höheren Anteil an H-artiger Kopplung, während in dem 10 nm langen Dimer (Abbildung 14 g-i) die J-artige Kopplung deutlich stärker ausgeprägt war. Diese Beobachtung kann mit der doppelt so hohen Anzahl an koppelnden Dipolmomenten entlang eines Oligomerstranges begründet werden. Folglich

2.2 Einflüsse auf die optoelektronischen Eigenschaften π -konjugierter Polymere

konnte durch diese Experimente gezeigt werden, dass die Kopplung zwischen den Polymersträngen einer starken Abstands- und Längenabhängigkeit unterliegt.^[48]

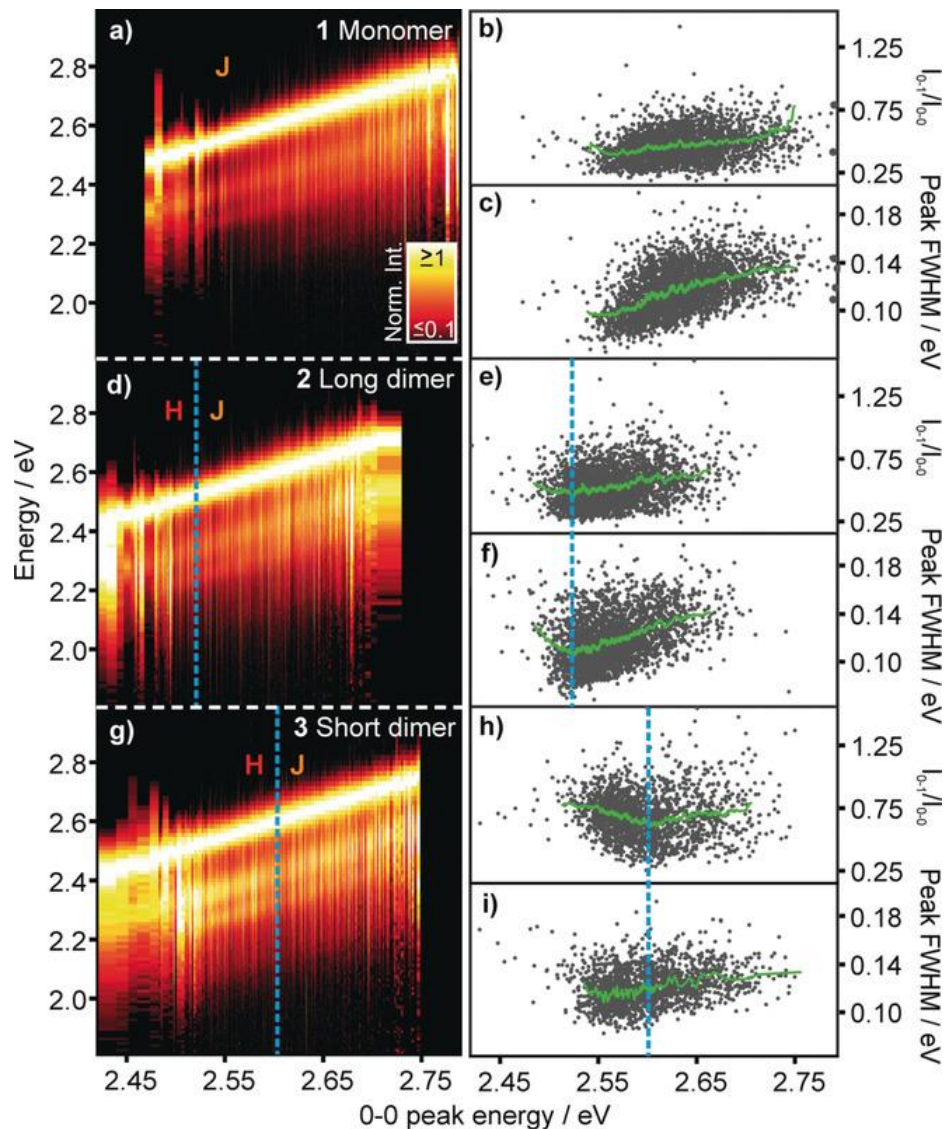


Abbildung 14: Photolumineszenz-Spektren des PPEB-Oligomers **1**, des 10 nm langen Dimers **2** und des 5 nm kurzen Dimers **3**; sortiert nach der Energie des 0-0-Übergangs E_{0-0} und normalisiert auf I_{0-0} . Wie bei der J-Aggregation erwartet, zeigt das Monomer **1** mit sinkender E_{0-0} eine Erhöhung des vibronischen Intensitätenverhältnisses I_{0-0}/I_{0-1} und des spektralen FWHM des 0-0-Signals als Funktion der Energie E_{0-0} . Für die Dimere **2** und **3** ist ein analoges Verhalten der J-Aggregation bis zu einer bestimmten E_{0-0} -Energie zu sehen. Ab einer bestimmten Rotverschiebung werden die Charakteristika der H-Kopplung detektiert: Die Spektren verbreitern sich und die Oszillatorstärke verschiebt sich zu dem 0-1-Übergang. Es wird eine Abnahme des vibronischen Intensitätenverhältnisses I_{0-0}/I_{0-1} gemessen. Der Schwellenwert ist mit der blauen, gestrichelten Linie gekennzeichnet. (Abbildung: T. Eder et al.^[48])

Des Weiteren wurden ein Dimer und ein Trimer mit demselben Klammer-Molekül verglichen. Der Abstand zwischen den beiden äußeren Polymeren ist bei beiden Modellsystemen identisch, bei dem Trimer wurde synthetisch mittig zwischen den Polymeren ein zusätzlicher

Polymerstrang eingebaut. Damit halbiert sich hier der Abstand zwischen zwei benachbarten Chromophoren. In diesem Experiment wurde erneut die Verstärkung der H-artigen Kopplung durch eine Verringerung des Polymerabstandes registriert. Zudem wurde beobachtet, dass kleinste Veränderungen des Abstandes beispielsweise durch Biegung (Abbildung 15) oder Torsionen der Chromophore aufgrund der strukturellen Flexibilität zu Fluktuationen in den Messergebnissen führen. Oftmals wird hierdurch eine Blauverschiebung infolge einer Abschwächung der interchromophoren Kopplung beobachtet.^[69]

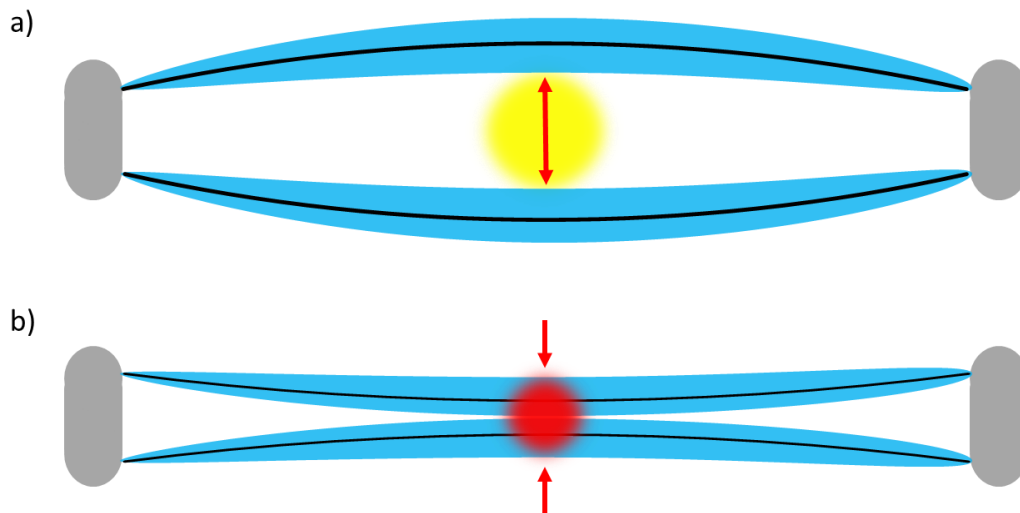


Abbildung 15: Schematische Darstellung der Veränderung des interchromophoren Abstands durch Biegung der Polymerstränge in Molekularen Klammern. a) zeigt eine Vergrößerung des Abstands durch das Biegen nach außen und eine infolgedessen schwächere Kopplung (gelb). b) visualisiert eine Verringerung des Abstandes durch das Annähern der Polymerstränge zueinander, was in einer Verstärkung der Kopplung (rot) resultieren kann. (Erstellt nach T. Stangl et al.^[71])

Die vorgestellten, geklammerten Polymerstränge haben nach wie vor den Nachteil, dass sie den eben genannten, längenabhängigen Fluktuationen unterliegen. Aufgrund der sehr geringen Rigidität von π -konjugierten Polymeren ist die Formtreue der Modellsysteme allein durch ihre Struktur nicht gewährleistet. Eine Verlängerung der Polymere verschärft dieses Problem zusätzlich. Ein Lösungsansatz hierfür wäre der formale Einbau von Querstreben in die Klammermoleküle. Dies würde zu leiterartigen Strukturen führen, in denen der Polymerabstand periodisch, geometrisch fixiert wird und strukturelle Flexibilität zugleich eingeschränkt werden, ohne dabei das Polymer einzukapseln. Folglich stellen solche Leiterpolymere die nächste Generation an Modellsystemen dar, um weitere Details der J-artigen und H-artigen Kopplung zwischen π -konjugierten Polymeren zu ergründen.

2.3 Leiterpolymere

Im Jahre 1993 definierte die *IUPAC* Leiterpolymere als Polymere „*which consist of an uninterrupted sequence of rings with adjacent rings having [...] two or more atoms in common.*“^[72] Hierbei handelt es sich also um mindestens zwei Polymerstränge, die über periodisch auftretende Querstreben miteinander verknüpft sind, ähnlich wie es von einer Leiter bekannt ist. Eine spezifische Unterkategorie sind die π -konjugierten Leiterpolymere (cLPs), welche sich durch ein vollständig π -konjugiertes Rückgrat auszeichnen. Diese Molekülklasse hat in der Vergangenheit bereits interessante Eigenschaften bezüglich der optischen Anregung und Emission gezeigt. Weiterhin erlangten Leiterpolymere in der Forschung zu Beginn ein großes Interesse, da vermutet wurde, dass sie eine höhere thermische, optische sowie photochemische Stabilität aufweisen und sie demnach weniger anfällig für eine chemische Degradation sind. Dies wurde dadurch begründet, dass sich das Molekulgewicht des Polymers nicht reduziert, wenn eine Bindung innerhalb des Leiterpolymer-Rückgrats bricht.^[49]

Interessante optische Eigenschaften wurden beispielsweise bei leiterartigen, Methylen-verbrückten Poly(*para*-phenylenen) (LPPPs) beobachtet, welche in Form dünner Molekülfilme Anwendung in halbleitenden Lasern und Photodioden fanden.^[73] Untersucht wurden hauptsächlich methyl-substituierte LPPP-Derivate (MeLPPPs, Abbildung 16), da diese aufgrund der sterischen Hinderung eine geringe Tendenz zur Aggregatbildung zeigen, welche als Fallen für die Singulett-Anregung wirken können. Zudem waren LPPPs einige der ersten Materialien, mit denen effiziente gelb-grüne OLEDs und – wichtiger noch – eine blau-grüne OLED gebaut werden konnte.^[74,75] Letztere wies allerdings nur eine relativ niedrige Effizienz und eine moderate Lebensdauer auf. Die geringe Leistung kann vermutlich auf die hohe Mobilität der Ladungsträger zurückgeführt werden, welche den diffusen Ladungsträgerfang und die Rekombination erschweren. Bemerkenswert ist allerdings auch die Beobachtung, dass eine duale Emission aus dem Singulett-Zustand (Fluoreszenz) und dem Triplett-Zustand (Phosphoreszenz) stattfand.^[74,76]

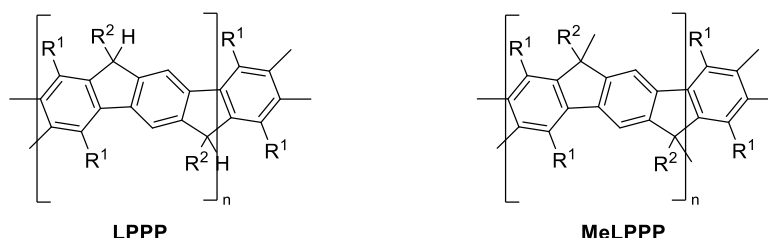


Abbildung 16: Gezeigt sind das methylen-verbrückte Poly(*para*-phenylen)-basierte Leiterpolymer LPPP und sein methyl-substituiertes MeLPPP- Derivat.

Ein weiterer Meilenstein in der Herstellung π -konjugierter Leiterpolymere für OFETs stellt Poly(benzimidazolbenzophenanthrenolin) (BBL, Abbildung 17) dar. Es wurde in den 1960er Jahren erstmals von *R. L. Van Deusen* und *F. E. Arnold* synthetisiert und bis in die 1980er Jahre intensiv untersucht.^[77,78] Erwähnenswert ist hier vor allem die Beobachtung von *A. S. Jenekhe* im Jahr 2003, dass durch Doping von BBL mit Methansulfonsäure eine rekordverdächtig hohe Elektronenmobilität erzielt wird – fünfmal höher als die des einsträngigen Derivats BBB – und dass BBL-basierte optoelektronische Bauteile eine beachtliche Stabilität aufweisen.^[79] Weiterhin gelang es, eine BBL-basierte Photoanode, welche für eine lichtgesteuerte Wasseroxidation Verwendung fand, und einen *n*-dotierten, in Lösung verarbeiteten BBL-Molekülfilm mit einer hohen elektrischen Leitfähigkeit herzustellen.^[80] Die erhöhte Elektronenmobilität verglichen mit dem einsträngigen BBB-Analogon lässt sich mit dem ausgedehnteren π -System über das Polymer-Rückgrat und der höheren intermolekularen Ordnung erklären: BBL zeigt ein semi-kristallines Verhalten, das sich in einem effizienten π - π -Stacking der Polymer-Lagen äußert, während sich bei dem einsträngigen BBB-Polymer ein amorphes Verhalten mit willkürlich orientierten Polymer-Schichten beobachten lässt.

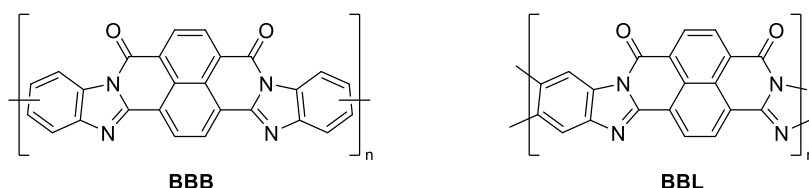


Abbildung 17: Dargestellt sind das einsträngige BBB-Polymer und sein leiterartiges Analogon BBL.

Die bisher vorgestellten, beispielhaften Verbindungen und ihre Eigenschaften zeigen, dass π -konjugierte Leiterpolymere eine vielversprechende Materialklasse für die Herstellung neuartiger, langlebiger und effizienter organischer optoelektronischer Bauteile sind.

2.3.1 Leiterpolymere als Modellsysteme

Verglichen mit herkömmlichen, einsträngigen π -konjugierten Polymeren sind Leiterpolymere konformativ deutlich eingeschränkter, da das Strukturmotiv Rotationen um Einfachbindungen des Polymerstranges unterbindet. Experimentell wurde herausgefunden, dass die effektiven Konjugationslängen von einsträngigen Phenylen-basierten Polymeren, die häufig als „*shape-persistent*“ bezeichnet werden, lediglich im Bereich von 10 – 15 nm liegen.^[51–53,81] π -Konjugierte Leiterpolymere dagegen bieten die Möglichkeit, verhältnismäßig rigide Chromophore zu untersuchen, die zudem aufgrund der regelmäßig wiederkehrenden Querstreben in einem definierten Abstand zueinander gehalten werden. Dieser Abstand kann durch die Wahl der Querstrebe gezielt eingestellt werden. Hierdurch wird weiterhin ermöglicht,

2.3 Leiterpolymere

Wechselwirkungen zwischen Chromophoren zu untersuchen. Die Kontrolle der Struktur und der Konformation ist dabei von essentieller Bedeutung, um das Zusammenspiel zwischen mikroskopischen Wechselwirkungen zwischen Chromophoren und den makroskopischen Materialeigenschaften aufzuklären.

Bisherige Erkenntnisse zeigen, dass die rigidere Struktur und Koplanarität der Moleküle sich häufig in ausgedehnteren effektiven π -Konjugationslängen, einem schnellen intramolekularen Ladungstransport, sowie einer größeren Exzitonen-Diffusionslänge bzw. Exzitonen-Mobilität, und einer stärkeren Neigung zu π - π -Stacking äußert.^[82] Optisch zeigen π -konjugierte Leiterpolymere meistens schmalere, spiegelbildliche Absorptions- und Emissionsspektren sowie lediglich einen minimalen Stokes-Shift, da aufgrund des höheren Grades an struktureller Ordnung die inhomogene Verbreiterung in Ensemblespektren geringer ist.^[74] Dieses beobachtbare Phänomen äußert sich oftmals auch in einer höheren Photolumineszenz-Quantenausbeute, wegen einer geringeren Energiedissipation durch konformative Änderungen. Allgemein wird bei einem ausgedehnten, kohärenten π -System eine geringere Anregungsenergie benötigt. Diese optoelektronischen Eigenschaften machen π -konjugierte Leiterpolymere zu einer interessanten Materialklasse für die Herstellung organischer Halbleiter.

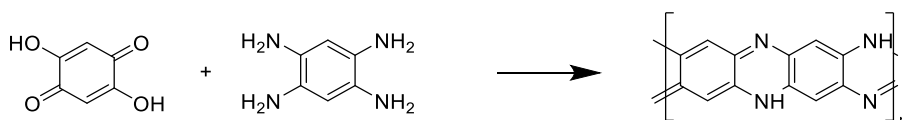
Weiterhin stellen π -konjugierte Leiterpolymere aufgrund dieses hohen Maßes an struktureller Kontrolle und den damit einhergehenden Effekten auf die messbaren Eigenschaften ein neuartiges Modellsystem für die Untersuchung der Beziehungen zwischen Struktur, intra- und intermolekularen Wechselwirkungen und optoelektronischen Eigenschaften dar.

2.3.2 Synthesestrategien von Leiterpolymeren

Die Synthese defektfreier cLPs, sowie ihre Verarbeitbarkeit stellt eine große Herausforderung dar.

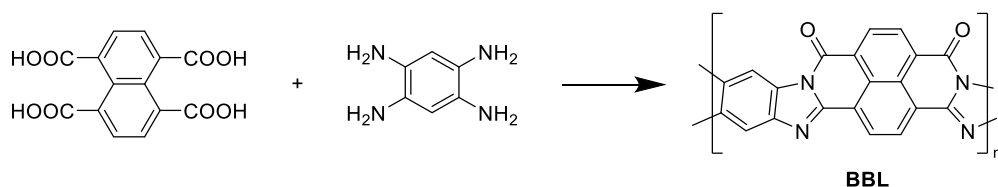
In der Synthesechemie von cLPs wird vorrangig auf Übergangsmetall-katalysierte C-C-Kupplungsreaktionen wie beispielsweise die *Suzuki*-, *Sonogashira*-, *Negishi*- und *Stille*-Kupplung zurückgegriffen, um Aryl-Aryl-, Aryl-Vinyl- oder Aryl-Ethynyl-Einheiten aufzubauen und π -konjugierte Polymere darzustellen. Zum einen erzielen diese Kreuzkupplungsreaktionen hohe Umsätze, zum anderen verlaufen sie mit einer hohen strukturellen Präzision, mit nur wenigen Nebenreaktionen. Weiterhin zeigen sie aufgrund der verhältnismäßig milden Reaktionsbedingungen eine große Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen. Weitere Übergangsmetall-katalysierte Polymerisationen sind beispielsweise die sogenannte ring-öffnende metathetische Polymerisation („*Ring-opening metathesis polymerisation*“, *ROMP*)^[83] und die Atom-transfer radikalische Polymerisation („*Atom transfer radical polymerisation*“, *ATRP*)^[84].

Zur Synthese von Leiterpolymeren haben sich zwei verschiedene Synthesestrategien etabliert: a) eine einschrittige, simultane Polymerisation und Leiterbildung und b) eine Leiterformation als Post-Polymerisations-Modifikation. Die einstufige Leitersynthese wurde zunächst in Kondensationsreaktionen multifunktionaler oder komplementär funktionalisierter Monomere bei hohen Temperaturen angewendet, deren Triebkraft die Aromatisierung war (siehe Schema 1).



Schema 1: Kondensationspolymerisation von 2,5-Dihydroxy-*p*-benzoquinon und 1,2,4,5-Tetraaminobenzol nach *J. K. Stille* und *E. L. Mainen* aus dem Jahr 1968 zur Herstellung eines Leiterpolymers.^[85]

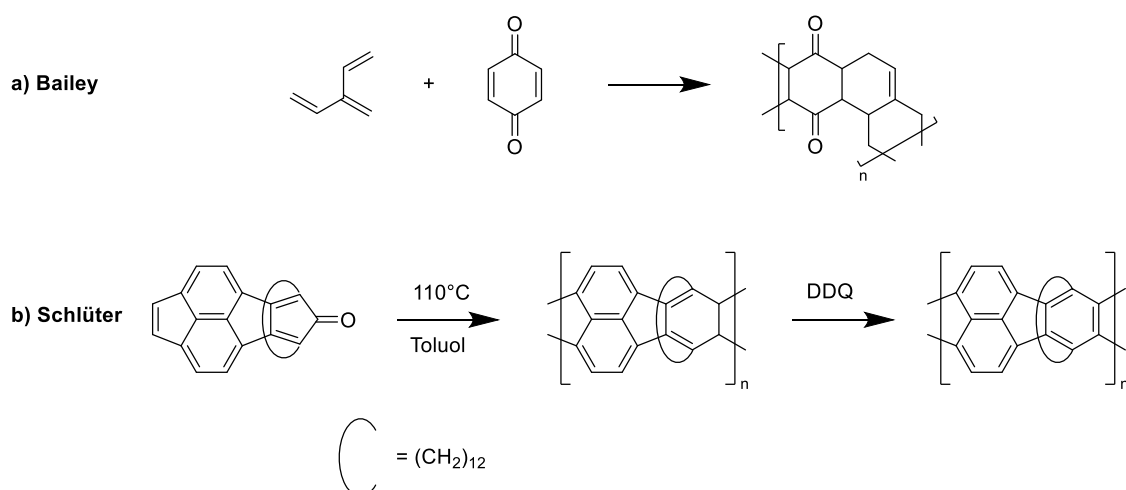
Allerdings wurden hierbei in den ersten Versuchen oftmals unlösliche, nicht vollständig charakterisierbare Reaktionsprodukte erhalten, sodass das anfänglich große Interesse an dieser neuen Entdeckung stark gebremst wurde und was eine Adaption der Synthesestrategie zur Folge hatte.^[86] Eines der ersten erfolgreichen Beispiele für die Anwendung der direkten Strategie ist die Synthese des zuvor genannten BBLs.^[77] Als leiterformender Schritt wurde hier eine Polykondensation zwischen zwei tetra-funktionalen Monomeren ausgewählt (Schema 2).



Schema 2: Synthese des BBL-Leiterpolymers mittels Kondensationsreaktion von 1,4,5,8-Tetracarboxynaphthalin und 1,2,4,5-Tetraaminobenzol nach *R. L. Van Deusen*.^[77]

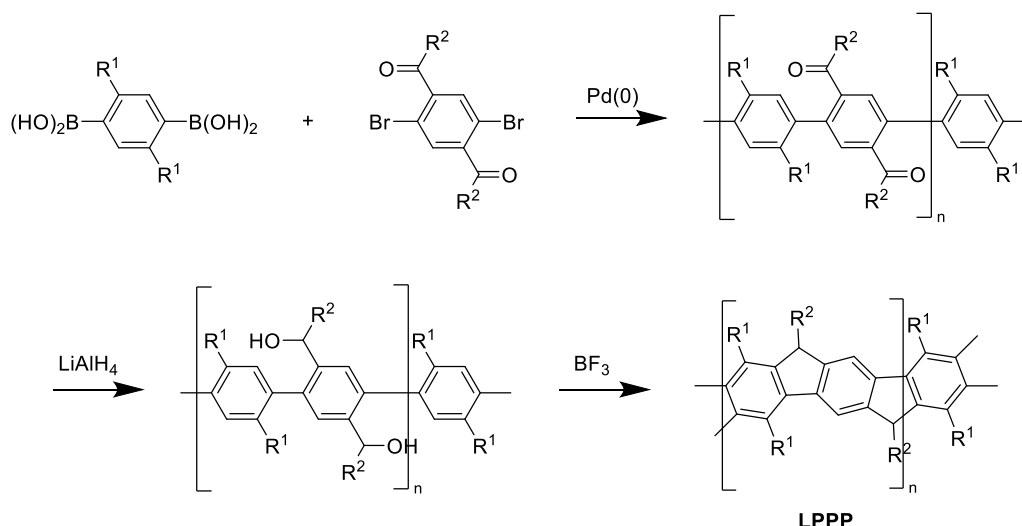
Bei der direkten Leiterbildung ist es notwendig, eine konzentriert ablaufende Reaktion zur simultanen Knüpfung beider Polymerstränge einzusetzen, um eine erfolgreiche, defektfreie Synthese zu gewährleisten. Andernfalls werden für gewöhnlich große Mengen an unkontrolliert gebildeten Vernetzungsprodukten anstelle von definierten Leiterpolymeren erhalten. Demzufolge sind klassische Reaktionstypen für diese Methode konzentriert ablaufende Kondensationsreaktionen, wie beispielsweise *Diels-Alder*-Reaktionen oder die von *R. L. Van Deusen* angewandte Polykondensation. Hierdurch wird der Umfang an anwendbaren Reaktionen stark limitiert.

Die erste *Diels-Alder*-Polymerisation wurde von *W. J. Bailey* im Jahr 1961 publiziert (Schema 3). Hierbei wurde allerdings ein unlösliches Produkt erhalten, sodass die genaue Struktur und die Beschaffenheit der Polymere nicht charakterisiert werden konnte.^[87] In den späten 1980er und den 1990er Jahren berichteten *A. D. Schlüter et al.* eine erste Reihe an charakterisierbaren, mittels *Diels-Alder*-Reaktion synthetisierten Leiterpolymeren.^[88] Das in Schema 3 dargestellte Leiterpolymer wurde aus einem Monomer des AB-Typs hergestellt.^[89] Dies bedeutet, dass das Monomer sowohl das Dien als auch das Dienophil enthält und folglich die Notwendigkeit des exakt stöchiometrischen Verhältnisses der Monomere des AA- und BB-Typs zur Gewinnung hoher Polymerisationsgrade eliminiert. Da es sich bei den bislang publizierten Polymerisationsreaktionen um sogenannte Stufenwachstumsreaktionen handelt, die quantitative Anellierungsreaktionen erfordern, um hohe Polymerisationsgrade zu erhalten, war diese Neuerung ein beachtliche Errungenschaft in der Leiterpolymersynthese.^[49]



Schema 3: Diels-Alder-Polymerisationen: a) der erste Versuch von *W. J. Bailey* ein *Diels-Alder*-Leiterpolymer aus zwei verschiedenen Monomeren des AA- und BB-Typs zu synthetisieren und b) die Herstellung eines Leiterpolymers aus einem Monomer des AB-Typs nach *A. D. Schlüter* und *M. Löffler*.^[87,89]

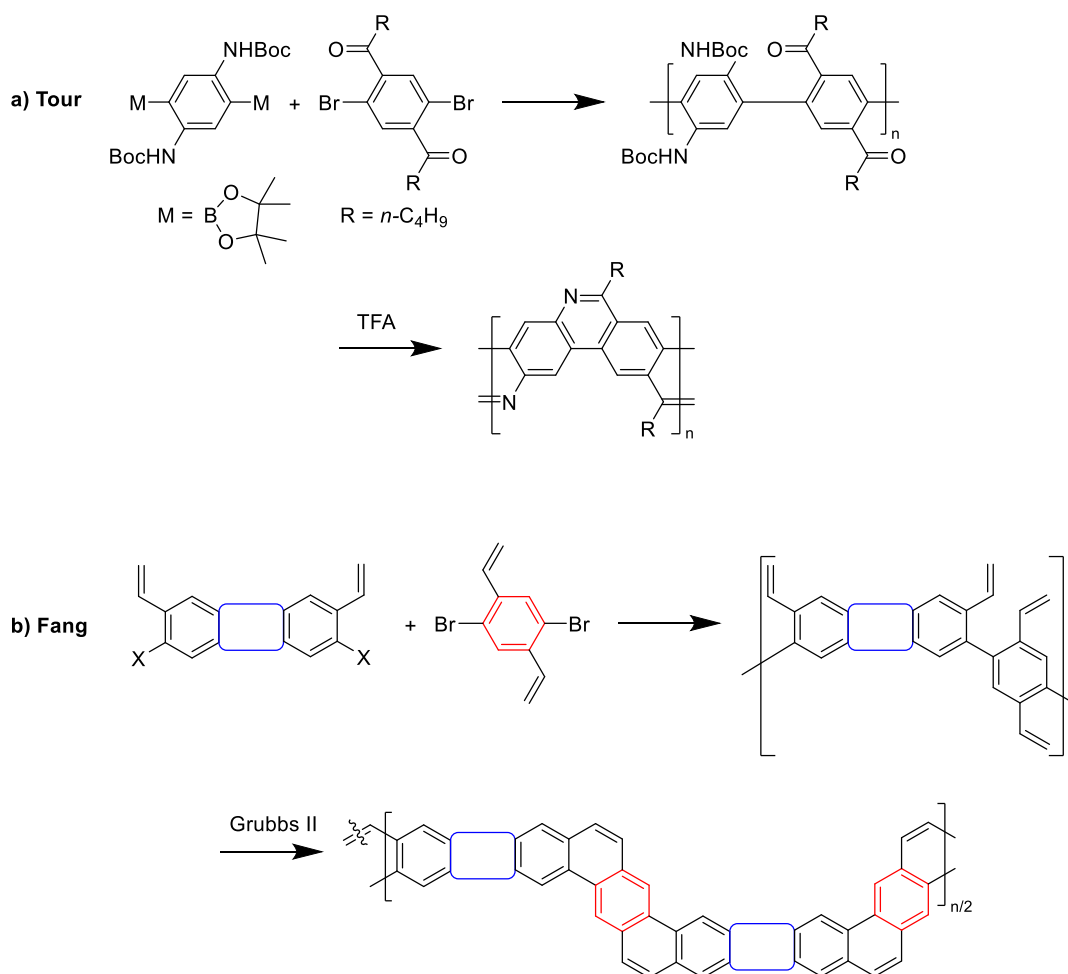
Der zweistufige Ansatz hingegen setzt zunächst auf die Synthese eines Polymerstranges, gefolgt von einer Schließungsreaktion zu dem zweisträngigen Leiterpolymer („*Zippering-Strategie*“). An dem ersten synthetisierten Polymerstrang sind die für die Leiterschließung benötigten funktionellen Gruppen bereits angebracht und befinden sich somit während der Schließungsreaktion bereits in räumlicher Nähe zueinander. Diese Strategie ist in den 1990er Jahren in den Fokus gerückt und wird seitdem vorrangig verwendet. Weitere Arbeiten von *U. Scherf* und *K. Müllen* adaptierten die Methode, um das einsträngige Polymer PPP, welches mit der *Suzuki*-Kupplung aus einem Benzolbisboronsäureester und einem aromatischen Keto-funktionalisierten Dibrombenzol dargestellt wurde, in das zweisträngige Leiteranalogon LPPP zu überführen. Dies gelang ihnen in einer Lewis-Säure-vermittelten *Friedel-Crafts*-Reaktion zur elektrophilen Zyklisierung (aromatischen Substitution) des einsträngigen Leiterpolymer-Vorläufers.^[90]



Schema 4: Herstellung des Leiterpolymers LPPP nach dem zweistufigen Ansatz mittels einer Kombination aus *Suzuki-Kupplung* als Polymerisationsschritt und *Friedel-Crafts-Reaktion* zur Leiterschließung.^[90]

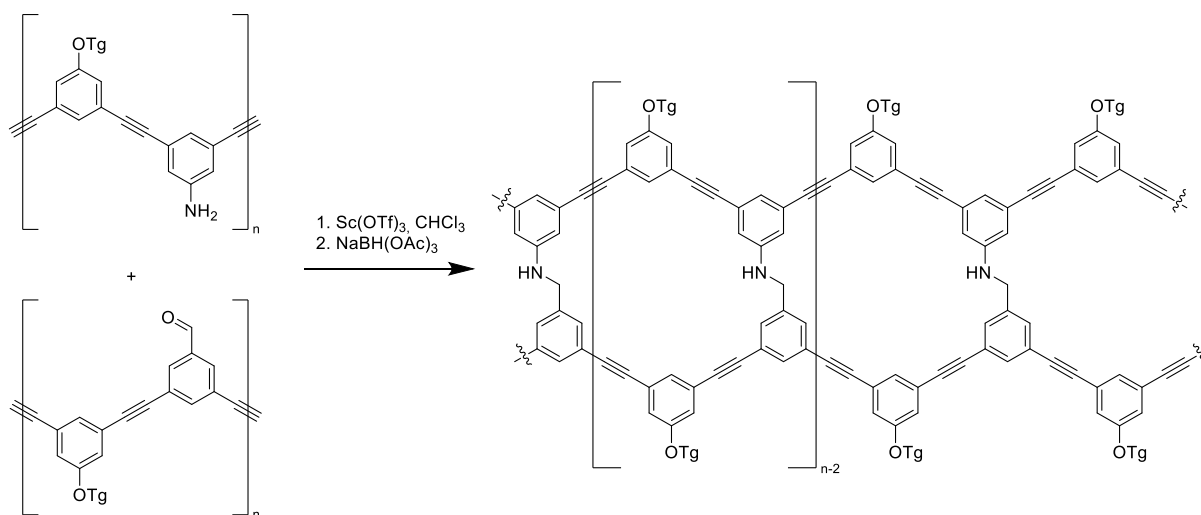
Die Schließungsreaktion nutzt den Vorteil, dass unter hoher Verdünnung intramolekulare Reaktionen schneller ablaufen als intermolekulare Vernetzungsreaktionen. Erfahrungsgemäß erzielt diese Strategie besonders gute Ausbeuten mit einer geringen Defektbildung, wenn sich die in der Zyklisierungsreaktion zu verknüpfenden Gruppen durch eine Vororientierung aufgrund des bereits gebildeten Leiterstranges in räumlicher Nähe zueinander befinden und intermolekulare Nebenreaktionen aufgrund sterischer Hinderung erschwert werden. Folglich unterstützen sperrige oder größere Substituenten diese Syntheseroute oftmals, wobei zu sterisch anspruchsvolle Substituenten die Schließungsreaktion auch verhindern können.

Neben kinetisch kontrollierten, irreversiblen Anellierungsreaktionen können auch thermodynamisch kontrollierte, leiterbildende Reaktionen eingesetzt werden. Der Ansatz zur Verwendung gleichgewichtskontrollierter Reaktionen wird *Dynamisch-Kovalente Chemie* („*Dynamic Covalent Chemistry*“, *DCC*) genannt. In der Theorie erlauben diese Reaktionen aufgrund ihrer Reversibilität sogenanntes „*error-checking*“ und „*proof-reading*“. Beispiele für solche Schließungsreaktionen sind die in Schema 5 dargestellten *Iminkondensationen* („*Schiff base formation*“) und *Ring-schließende Olefin-Metathesen* („*Ring-closing olefin metathesis*“, *RCM*).^[91,92]



Schema 5: Ansätze der Dynamisch-Kovalenten Chemie: a) “*Schiff base formation*” nach J. M. Tour und b) “*Ring-closing metathesis*” RCM nach J. Lee und L. Fang.^[92,93]

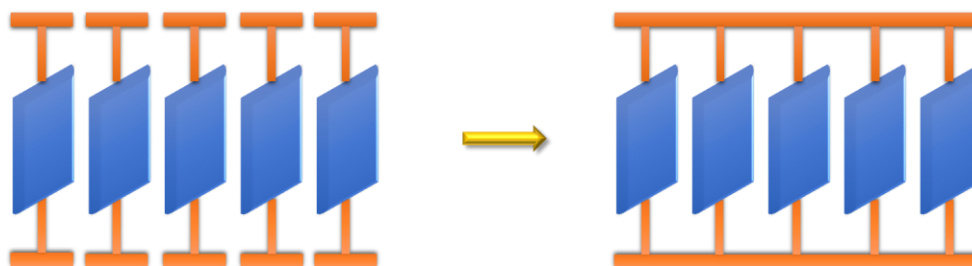
Ein weiteres Beispiel für nach dem DCC-Ansatz synthetisierte Oligomere sind die in Schema 6 dargestellten, makromolekularen Leiterstrukturen. Die Bildung der Leiter beruht hierbei auf der Selbstassemblierung zweier komplementär funktionalisierter *meta*-Phenylenethinyl-Oligomere durch eine Scandiumtriflat-vermittelte, reversible Iminbildung. Die thermodynamisch kontrollierte Reaktion bietet die Möglichkeit der Selbstkorrektur, indem Bindungen wieder gebrochen werden und sich an anderer Stelle neu bilden. Anschließend wurden die Leiteroligomere durch eine irreversible Reduktion mit Natriumtriacetoxyborhydrid gegenüber der reversiblen Assemblierung deaktiviert. C. S. Hartley *et al.* gelang es auf diese Weise allerdings nur definierte Oligomere in guten Ausbeuten bis zum Tetramer ($n = 4$) und in geringen Mengen bis zum Hexamer ($n = 6$) zu synthetisieren, denn sobald vier oder mehr Iminbindungen geschlossen sind, ist das System nicht mehr zur Selbstkorrektur befähigt. Bei einer höheren Anzahl an Wiederholungseinheiten sind defekte Leiterstrukturen und hochmolekulare Quervernetzungsprodukte entstanden. Folglich war dieser Versuch der makromolekularen Leiterpolymersynthese auf die Synthese kleiner Oligomere limitiert.^[94]



Schema 6: Synthese *m*PE-basierter, makromolekularer Leiteroligomere mittels DCC-Ansatz nach C. S. Hartley et al.^[94]

Im Allgemeinen bietet der zweischrittige Aufbau der Leiterpolymere allerdings einen deutlich größeren Spielraum an realisierbaren Reaktionen, sowohl für die Polymerisation als auch für die meist kinetisch kontrollierte Schließungsreaktion, ohne Einbußen an der Produktqualität im Sinne von Defekten oder einem niedrigen Polymerisationsgrad zu erleiden. Aus diesem Grund hat sich derzeit für die Herstellung von (π -konjugierten) Leiterpolymeren diese Synthesestrategie vorrangig etabliert.

Eine Unterkategorie der Leiterpolymere bilden die sogenannten *Ladderphane*. Hierbei handelt es sich um makromolekulare, leiterartige Strukturen aus dem Gebiet der supramolekularen Chemie. *Ladderphane* bestehen aus einem mindestens zweisträngigen, oftmals Norbornen-basierten Polymerrückgrat, dessen Querstreben über *face-to-face* π - π -Stacking, ionische Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrückenbindungen miteinander interagieren. Als Querstreben werden vorrangig planare, aromatische Verbindungen, makrozyklische Metallkomplexe oder dreidimensionale organische oder metallorganische Strukturen gewählt, welche in dem *Ladderphan* kofazial zueinander ausgerichtet sind. Um einen 90°-Winkel zwischen der Querstrebe und dem Polymerstrang zu erhalten, wird oftmals Pyrrolidin als Verknüpfungseinheit gewählt. Die Wechselwirkungen zwischen den Querstreben sorgen für eine supramolekulare Vororientierung der Monomereinheiten, welche dann häufig mittels einer Ring-öffnenden metathetischen Polymerisation („*Ring-opening metathesis polymerisation*“, *ROMP*) der Bisnorbornen-Einheiten zu den Leiterstrukturen polymerisiert werden können (Schema 7). Ohne diese supramolekulare Vororientierung wäre die selektive Synthese von Leiterpolymeren mit einer solchen Größe nur sehr schwierig zu realisieren.^[95,96]



Schema 7: Schematische Darstellung der *Ladderphane*-Synthese: Die Vororientierung der Monomere aufgrund von Wechselwirkungen zwischen den Querstreben (blau) sorgt für eine kontrollierte Knüpfung des Polynorbornen-Rückgrats (orange).^[95,96]

Das wohl prominenteste, aber zugleich sehr außergewöhnliche Beispiel dieser Leiterpolymerklasse ist die Desoxyribonukleinsäure (DNA), bei welcher die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Basenpaaren für die kofaziale Assemblierung der Querstreben sorgen und sie somit formal in die Kategorie der supramolekularen Leiterpolymere einordnen.^[97]

In der Abbildung 18 sind einige Beispiele für Monomere zur *Ladderphane*-Synthese mittels *ROMP* dargestellt. Aufgrund der einzigartigen Möglichkeit der Wechselwirkung zwischen den Querstreben zeigen *Ladderphane* in elektrooptischen Untersuchungen oftmals interessante Eigenschaften, abhängig von der Wahl der Querstrebe: Bei planaren, aromatischen Querstreben wird aufgrund des kofazialen, *face-to-face* π - π -Stackings beispielsweise Fluoreszenzlöschung und eine Excimerbildung beobachtet. Diese Ergebnisse optischer Untersuchungen belegen auch die vorhergesagten intramolekularen Wechselwirkungen zwischen den Querstreben. Weiterhin schirmen die Polynorbornen-Rückgrate die *Ladderphane* im Falle einer Aggregatbildung elektronisch voneinander ab, da diese ausschließlich durch *van-der-Waals*-Wechselwirkungen miteinander interagieren können. Folglich sind die Querstreben intermolekular in Aggregaten durch das Polymerrückgrat elektronisch voneinander isoliert. Zusammenfassend lässt sich auf dem Gebiet der *Ladderphane* sagen, dass der Fokus der Forschung auf der Synthese komplexer, selbstassemblierter Strukturen liegt. Bezüglich der elektrooptischen Eigenschaften werden hier die Wechselwirkungen und dementsprechend auch die Elektronenmobilität bzw. der Ladungstransport zwischen den Querstreben untersucht, während bei den bisher vorgestellten Leiterpolymeren die Chromophore des konjugierten Polymerrückgrats betrachtet wurden. Aus diesem Grund eignen sich *Ladderphane* nicht für die Untersuchung von Interkettenwechselwirkungen zwischen Polymersträngen.^[95,96]

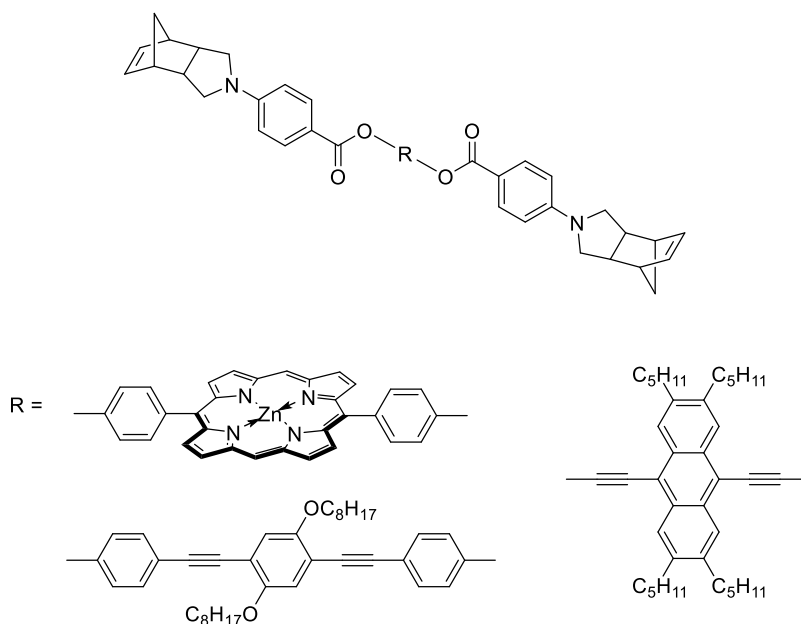
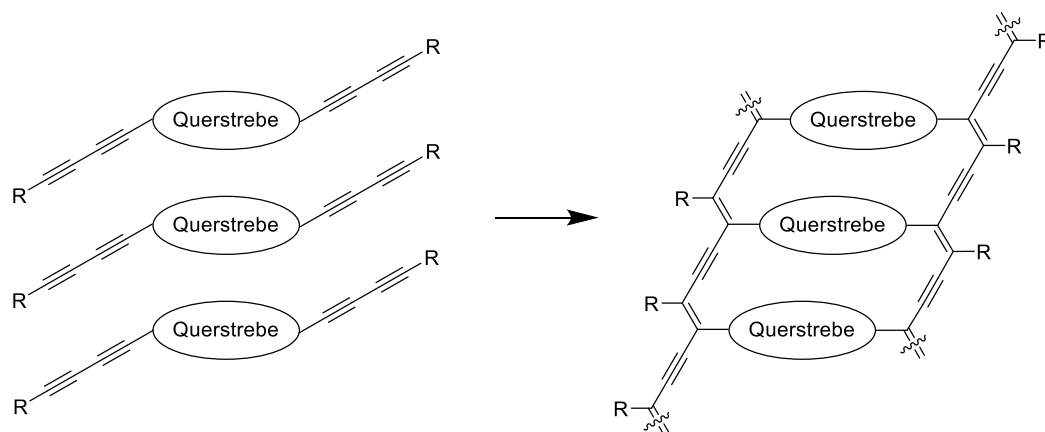


Abbildung 18: Darstellung eines Ladderphan-Monomers mit Binorbornen-Einheiten, welche mittels *ROMP* polymerisiert werden können. Zudem sind beispielhaft drei verschiedene Querstreben gezeigt.^[95,96]

Ein gänzlich anderer, neuartiger Ansatz zur Leiterpolymersynthese bietet die Festphasenpolymerisation von Diacetylenen beim Erwärmen auf 80 °C oder Bestrahlung mit Photonen geeigneter Energie (Schema 8). Für die Realisierung dieser Synthesemethode gilt die Voraussetzung, dass das Monomer kristallin vorliegt und die einzelnen Monomere zueinander geeignete Abstände und Geometrien in dieser kristallinen Form der Präorganisation aufweisen. Im Grundzustand weist das erhaltene Polymer die Eigenschaften eines Isolators auf, nach einer Dotierung mit Iod konnten allerdings halbleitende Eigenschaften beobachtet werden.^[98,99]



Schema 8: Schematische Darstellung einer Festphasenpolymerisation von Diacetylenen nach H. Tabata et al.^[99]

Ungeachtet dessen hängt die Wahl der Synthesestrategie vorrangig von der chemischen Struktur des Zielmoleküls, also des Leiterpolymers, und der Planung des Monomers ab.

Im Allgemeinen stellen die größten Herausforderungen in der Synthese von Leiterpolymeren erstens die Vermeidung von Defekten dar, da diese die elektrooptischen Eigenschaften beeinflussen können, und zweitens die Polymerisation mit nahezu quantitativen Umsätzen, um einen hohen Polymerisationsgrad zu erzielen.

2.3.3 Charakterisierung und Verarbeitung – Herausforderungen und Lösungsansätze

Anhand der frühen Beispiele der π -konjugierten Polymere wird deutlich, dass für eine Anwendung des Polymers neben den optoelektronischen Eigenschaften vor allem eine gute Verarbeitbarkeit sowie die mechanische und chemische Stabilität des Materials bedeutend sind. Um diese Voraussetzungen zu erfüllen, gibt es synthetische Methoden, mit denen diese Eigenschaften der Polymere angepasst werden können. Beispielsweise sorgt die Anbringung von flexiblen, sperrigen Seitenketten („*hairy-rod model*“) neben einem löslichkeitsfördernden Effekt auch für eine Einkapselung des Polymers, sodass diese polymeren „molekularen Drähte“ von den degradierenden Einflüssen der Umgebung abgeschirmt und folglich stabiler sind.^[100] Weiterhin wird dadurch eine Aggregatbildung aufgrund von intermolekularen Wechselwirkungen wie π - π -*Stacking* erschwert. Hier stellt die größte Herausforderung dar, die Balance zwischen einer ausreichenden Löslichkeit und Minimierung negativer Effekte auf die optoelektronischen Eigenschaften zu finden.

Die Löslichkeit von Leiterpolymeren ist aufgrund ihrer rigiden Struktur eine nicht zu vernachlässigende Herausforderung. Wegen der eingeschränkten konformativen Freiheit ist die entropische Triebkraft der Durchmischung stark dezimiert, was zu einer schlechten Löslichkeit führt. Inter- und intramolekulare π - π -Wechselwirkungen spielen hierbei ebenfalls eine große Rolle. Folglich war eine ordnungsgemäße Charakterisierung der ersten Leiterpolymere nicht möglich und Defekte, sowie nicht-leiterartige Nebenprodukte waren mit großer Wahrscheinlichkeit vorhanden – wie *L. R. Dalton* im Jahr 1990 bereits feststellte: „*No one (to date) has ever made and unambiguously characterized a complete ladder polymer*“.^[101] Zudem ist die Charakterisierung der Leiterpolymere und Quantifizierung von Defekten aufgrund der Verbreiterung der Signale beispielsweise in NMR-Spektren durch die hohe Anzahl an Atomen nach wie vor eine große Herausforderung; zumal defekte Strukturen nur in den seltensten Fällen vollständig abgetrennt werden können. Für die Bestimmung der Molmassen(-verteilung) hat sich die Gelpermeationschromatographie (GPC) mit

2.3 Leiterpolymere

Polystyrol (PS)-Standards als ein geeignetes Werkzeug erwiesen, wobei angemerkt werden sollte, dass hier sehr gute Ergebnisse nur für strukturell und konformativ ähnliche Polymere erzielt werden können.

Eine ausreichende Löslichkeit ist nicht nur für die vollständige Charakterisierung der cLPs notwendig, sondern auch für die Herstellung von dünnen Molekülfilmen relevant. Abgesehen von den geläufigen, sperrigen oder flexiblen Seitenketten im „*hairy-rod model*“ ist ein verhältnismäßig neuer Ansatz die Anbringung abspaltbarer Seitengruppen, die nach der Produktion der dünnen Molekülfilme entfernt werden können und zu einer effizienten Packung im Festkörper führen.^[102]

Nach wie vor ist die Gewährleistung der Löslichkeit und damit verbundene Kriterien wie die Verarbeitbarkeit, sowie eine angemessene Charakterisierung eine große, nicht zu vernachlässigende Aufgabe in der Leiterpolymersynthese.

2.4 Absorption und Emission: Physikalische Hintergründe der elektronischen Übergänge in komplexen Molekülen

Im Folgenden werden die photophysikalischen Hintergründe der optischen Anregung und Emission genauer betrachtet.

Nachdem *G. N. Lewis* und *M. Kasha* im Jahr 1944 das Phänomen der Phosphoreszenz mit dem Triplett-Zustand in Verbindung brachten, hat sich *M. Kasha* seit den 1950er Jahren mit der Photophysik komplexer Moleküle beschäftigt.^[103–105] Anhand von Emissionsspektren gelang es ihm, die verschiedenen möglichen elektronischen Übergänge aufzudecken und zu analysieren, womit er bahnbrechende Beiträge zur Photophysik von Singulett-Triplett-Übergängen leistete. Seine Schlussfolgerungen werden heutzutage als die „*Kasha-Regeln*“ bezeichnet.

Zur anschaulichen Darstellung der auftretenden Übergänge wird üblicherweise ein *Jabłoński*-Diagramm (Abbildung 19) herangezogen.^[106]

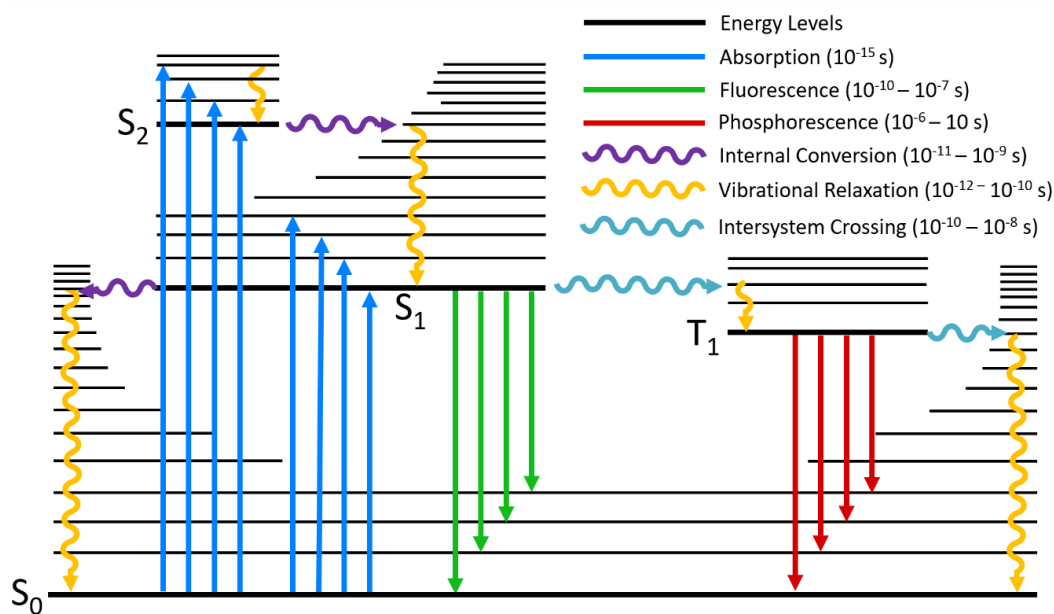


Abbildung 19: *Jabłoński*-Diagramm zur Darstellung der elektronischen Übergänge in Molekülen.^[107]

Zunächst erfolgt die Anregung eines Moleküls durch die Aufnahme eines Photons aus seinem elektronischen Grundzustand (S_0) in einen beliebigen, energetisch höher gelegenen, elektronisch angeregten Zustand (S_n mit $n > 0$). Hierbei steht „ S “ für die Multiplizität des Zustandes (in diesem Fall $M = 1$, also Singulett) und „ n “ für den elektronischen Zustand. Jeder elektronische Zustand besitzt zudem energetisch höherliegende schwingungsangeregte Zustände, die meistens mit einem zusätzlichen Stern (*) oder einer weiteren Zahl gekennzeichnet werden. Für gewöhnlich endet der Prozess der Anregung in einem beliebigen vibronisch angeregten Zustand (S_n^*). In einem Absorptionsspektrum ist der energieärmste

2.4 Absorption und Emission: Physikalische Hintergründe der elektronischen Übergänge in komplexen Molekülen

Übergang der Übergang von dem nullten vibratorischen und elektronischen Singulett-Grundzustand in den vibrationslosen, elektronisch ersten angeregten Singulett-Zustand ($S_0 \rightarrow S_1$).

Da die Energieunterschiede zwischen den elektronisch höher angeregten Zuständen für gewöhnlich klein sind und die vibronisch angeregten Zustände demnach nah beieinander liegen, können *M. Kasha* zufolge nun drei verschiedene, schnell verlaufende strahlungslose Übergänge auftreten. Der bekannteste Prozess ist die intermolekulare Schwingungsrelaxation, bei der die Schwingungsenergie eines Moleküls an die Umgebung abgegeben und in Translations-, Rotations- oder Schwingungsenergie umgewandelt wird. Dieser Übergang findet von einem schwingungsangeregten Zustand in einen energetisch tieferliegenden Schwingungszustand oder den Schwingungsgrundzustand desselben elektronischen Zustandes statt, d.h. das elektronische Niveau wird dabei nicht verändert (z.B. $S_n^* \rightarrow S_n$).^[104]

Weiterhin kann die sogenannte „*Internal Conversion*“ (IC) – im Deutschen „innere Umwandlung“ – auftreten. Hierbei handelt es sich um einen intramolekularen Übergang zwischen zwei vibronischen Zuständen gleicher Multiplizität und Energie. Der isoenergetische Prozess beruht auf der Umwandlung von elektronischer Energie in Schwingungsenergie und wird folglich als Übergang eines vibratorisch und elektronisch angeregten Zustandes in einen vibratorisch angeregten Zustand des nächsttieferliegenden elektronischen Niveaus verstanden ($S_n^* \rightarrow S_{n-1}^*$). *M. Kasha* machte die wichtige Beobachtung, dass eine innere Umwandlung von einem vibronisch und elektronisch angeregten Zustand in den Grundzustand nur mit einer sehr geringen Wahrscheinlichkeit auftritt. Daraus schlussfolgerte er die erste Regel für elektronische Übergänge: „*The emitting electronic level of a given multiplicity is the lowest excited level of that multiplicity*“.^[104] Hiermit ist gemeint, dass der strahlende Übergang jeweils aus dem ersten elektronisch angeregten Zustand in den Grundzustand gleicher Multiplizität erfolgt, wie es beispielsweise bei dem Übergang ($S_1 \rightarrow S_0$) der Fall ist. Die innere Umwandlung findet also statt, bis der erste elektronisch angeregte Zustand erreicht ist.

Zuletzt ist eine isoenergetische, Spin-Bahn-kopplungsabhängige interne Umwandlung möglich, die als „*Intersystem Crossing*“ (ISC) bezeichnet wird. Sie beschreibt den Übergang von dem energetisch niedrigsten angeregten Singulett-Zustand (S_1) in den energetisch niedrigsten Triplett-Zustand (T_1) unter Änderung der Multiplizität. Obwohl es sich hierbei um einen quantenmechanisch formal spinverbotenen Prozess handelt, erkannte *M. Kasha*, dass der Singulett-Triplett-Übergang unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung aufgrund des Bahndrehimpulses möglich ist, jedoch seltener und langsamer als die innere Umwandlung verläuft. Die Wahrscheinlichkeit des Übergangs lässt sich durch die Integration massereicher Atome (sog. Schweratome) oder paramagnetischer Atome in das Molekül, sowie durch Anlegung starker externer elektrischer und magnetischer Felder erhöhen, da so die

Spin-Bahn-Kopplung verstärkt oder eine große Änderung des Bahndrehimpulses während des Übergangs induziert wird („*Perturbation Theory*“).^[108] Zudem fand *M. Kasha* heraus, dass die Emission aus dem Triplett-Zustand leicht induziert werden kann und unter geringem Verlust durch Quenching stattfindet.^[104,108]

Anknüpfend an die strahlungslosen Umwandlungsprozesse existieren ebenfalls zwei strahlende Übergänge. Die am häufigsten auftretende Lichtemission ist die Fluoreszenz, die den Übergang von dem ersten, also energetisch niedrigsten, angeregten Singulett-Zustand in den elektronischen Grundzustand ($S_1 \rightarrow S_0$) unter Beibehaltung der Multiplizität beschreibt. Für gewöhnlich findet dieser Prozess aus dem vibratorischen Grundzustand des elektronisch angeregten Zustands statt, da die Schwingungsrelaxation zeitlich schneller verläuft als die Fluoreszenz, und endet in einem vibratorisch angeregten, elektronischen Singulett-Grundzustand (S_0^*). Folglich entspricht in einem Fluoreszenzspektrum der vibrationslose Übergang ($S_1 \rightarrow S_0$) dem energiereichsten Übergang.

Nach erfolgter interner Umwandlung ist ein Übergang aus dem ersten elektronisch angeregten Triplett-Zustand in den elektronischen Singulett-Grundzustand ($T_1 \rightarrow S_0$) möglich, welcher als Phosphoreszenz bezeichnet wird. Aufgrund der Änderung der Multiplizität ist dieser Prozess spinverboten und läuft demnach nur selten und langsam ab.

Sowohl Schweratome wie beispielsweise Brom oder Iod, als auch Heteroatomgruppen wie Nitro-, Carbonyl-, Aza- oder Chinonylgruppen sind durch die Vergrößerung der Spin-Bahn-Kopplung in der Lage, den strahlungslosen Singulett-Triplett-Übergang ($S_1 \rightarrow T_1$) zu beschleunigen und somit die Besetzung des ersten elektronisch angeregten Singulett-Zustands (S_1) zu vermindern. Dieser Prozess resultiert in einer experimentell beobachtbaren Abnahme der Fluoreszenz und Zunahme der Phosphoreszenz-Quantenausbeute.^[104,108]

Anknüpfend an *Kashas* erste Regel, die besagt, dass „die Emissionsstrahlung mehratomiger Moleküle in signifikanter Stärke aus dem energetisch niedrigsten angeregten Zustand einer gegebenen Multiplizität auftritt“,^[104] stellte *S. I. Vavilov* eine zweite Regel auf. Die *Kasha-Vavilov*-Regel erklärt, dass „die Quantenausbeute der Lumineszenz unabhängig von der Wellenlänge der Anregungsstrahlung ist“.^[109]

Innerhalb eines Moleküls oder Chromophors gibt es nach erfolgter optischer Anregung demnach verschiedene strahlungslose sowie strahlende Möglichkeiten der Energieumwandlung.

2.4.1 Intra- und Intermolekulare Wechselwirkungen in π -konjugierten Polymeren

Zusätzlich zu Struktur und Konformation der einzelnen Moleküle bestimmt auch die Morphologie in Molekülaggregaten, und die damit einhergehenden intra- und intermolekularen Wechselwirkungen, die optoelektronischen Eigenschaften. Folglich sind für die beobachtbaren optischen Eigenschaften nicht nur Molekül- oder Chromophor-interne Prozesse der Energieumwandlung, sondern ebenfalls molekülübergreifende Formen der Energieübertragung von Relevanz.

Die bekanntesten intra- und intermolekularen Wechselwirkungen sind die *van-der-Waals* Kräfte, welche allerdings so schwach sind, dass keine nennenswerten Auswirkungen auf die optoelektronischen Eigenschaften beobachtbar sind. Starke *Coulomb*-Wechselwirkungen hingegen zeigen vor allem in Molekülfilmen häufig einen großen Einfluss auf die photophysikalischen Eigenschaften.^[110] Die starke Kopplung hat als kohärente Wechselwirkung eine Auswirkung auf die Delokalisation der Anregungsenergie. Die Anregung von Atomen in einem Isolatorgitter wird meist mit dem im Jahr 1931 von *J. Frenkel* eingeführten Begriff des Exzitons erläutert.^[45,111,112] Ein Exziton ist ein Quasi-Teilchen und stellt ein gebundenes Elektron-Loch-Paar dar: Wird ein Elektron durch ein Photon aus dem Valenzband gelöst, entsteht dort ein sogenanntes Loch. Aufgrund der *Coulomb*-Kraft ziehen sich das positiv geladene Loch und das Elektron mit einer Bindungsenergie von in etwa 1 eV gegenseitig an, sodass sie als gebunden bezeichnet werden und auf einem Molekül oder Chromophor lokalisiert sind. Das anregende Photon erzeugt aufgrund seiner polarisierenden Wirkung ein Übergangsdipolmoment in dem Molekül. Folglich findet bei der Anregung keine permanente Ladungsseparierung statt und das Exziton wird als „*excited electron-bound state*“ des Elektrons und seines Moleküls – also ein gebundenes Elektron-Loch-Paar – angesehen. Die Bewegung des Exzitons beschreibt den Transport der Anregungsenergie durch das einzelne Molekül oder stark gekoppelte Systeme, falls starke intermolekulare Wechselwirkungen zwischen Molekülen auftreten. Dieser als „*Frenkel-Energietransfer*“ beschriebene Effekt basiert auf der Aussendung eines elektromagnetischen Feldes des angeregten Moleküls, welches ein zweites, intermolekular gekoppeltes Molekül unter Abregung des ersten Moleküls anregt. Das Anregungs-Übergangsdipolmoment erzeugt demnach bei vernachlässigbarer Orbitalüberlappung ein Übergangsdipolmoment in dem benachbarten Molekül oder Chromophor. Bei der Bewegung des Exzitons findet kein tatsächlicher Ladungstransport statt, da das Elektronen-Loch-Paar elektrisch neutral ist. Für eine permanente Ladungstrennung – also eine Ionisation – würde zusätzlich die Energie zwischen dem Anregungsband und dem Ionisationslimit benötigt werden. In der Exzitonentheorie werden abgesehen von den bisher beschriebenen *Frenkel*-Exzitonen auch *Wannier-Mott*-Exzitonen betrachtet, welche sich im Wesentlichen durch ihre Bindungsenergie

unterscheiden. *Wannier-Mott*-Exzitonen sind vor allem in den klassischen anorganischen Halbleitern zu finden und weisen aufgrund der um eine Größenordnung niedrigeren Bindungsenergie eine räumliche Trennung des Elektrons und des Lochs über mehr als eine Gitterkonstante auf.^[113]

Eine Erweiterung dieses Konzepts entwickelte *M. Kasha* bei der Untersuchung wasserstoffbrückengebundener Dimere, einfacher Polymere und Aggregate. Er erkannte, dass die lokale Anregung eines Chromophors aufgrund der Wechselwirkungen der Übergangsdipolmomente der Chromophore zu mindestens zwei delokalisierten, angeregten Zuständen führt, wenn die beiden Chromophore sich in räumlicher Nähe zueinander befinden. Mit Hilfe des Exzitonenmodells beschrieb er die Mechanismen des Einfangs und des anschließenden Wanderns einer Anregung durch Polymere oder Molekülaggregate.^[61,105] Das Modell der Exzitonenkopplung wird häufig als „*molecular exciton strong-coupling model*“ bezeichnet und resultiert in hohen Exziton-Transferraten, also hohen Anregungsmigrationsraten in den Molekülen oder Aggregaten.^[61,62,111,114,115]

2.4.1.1 J- und H-Aggregate

In molekularen Aggregaten findet aufgrund von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen eine Exzitonenaufspaltung der angeregten Zustände statt, sodass ein N -faches⁵ Exzitonenband entsteht. Hierfür werden die gekoppelten Moleküle bzw. die π -konjugierten Systeme als oszillierende Dipole beschrieben und die Wechselwirkung dieser als *Coulomb*-Kopplung definiert. Die Dipole können gleichphasig oder gegenphasig schwingen, was durch eine Aufspaltung der Energieniveaus der angeregten Zustände ausgedrückt wird. Die Exzitonenaufspaltung ist folglich abhängig von der Oszillatorstärke und wird als spektrale Verschiebung in den Absorptionsspektren der Aggregate verglichen mit denen der einzelnen Moleküle wahrgenommen. Für stark π -konjugierte Moleküle gilt, dass die Anregungszustände allgemein verhältnismäßig niedrige Energien besitzen und dementsprechend weiter entfernt vom Leitungsband lokalisiert sind.

Mit Hilfe der Exzitonentheorie gelang es *M. Kasha* und *E. G. McRae* die erlaubten Anregungs- und Emissionsübergänge in Abhängigkeit von der geometrischen Anordnung der stark gekoppelten Moleküle zueinander zu beschreiben.^[61,62,114–116] Zunächst sollten allerdings noch einige wichtige Charakteristika der Exzitonentheorie aufgezeigt werden: Erstens, der Grundzustand ist von dem Anregungsprozess nicht beeinflusst. Zweitens, optische Übergänge sind nur aus Energieniveaus mit einer endlichen Vektorsumme der Übergangsdipolmomente erlaubt. Dies erklärt auch, warum eine Verschiebung der Absorptions- und Emissionsbanden anstelle einer Verbreiterung beobachtet wird.

⁵ N = Anzahl der Moleküle/Chromophore in dem Aggregat

2.4 Absorption und Emission: Physikalische Hintergründe der elektronischen Übergänge in komplexen Molekülen

Das Energiediagramm für ein Tetramer mit parallel orientierten Dipolmomenten ist in Abbildung 20 dargestellt. Nach der Exzitonenaufspaltung beschreibt der energetisch höher gelegene angeregte Zustand die gleichphasige Ausrichtung der Dipolmomente, während der energetisch niedrigere Anregungszustand die gegenphasige Ausrichtung der Dipolmomente repräsentiert. Die Abbildung zeigt, dass nur der energetisch höchste Anregungszustand des Exzitonenbands ein endliches resultierendes Dipolmoment besitzt. Verglichen mit der kopplungsfreien Anregung ist im Falle einer parallelen Anordnung der Chromophore eine höhere Energie notwendig und folglich eine Blauverschiebung (hypsochrome Verschiebung) des Absorptionsmaximums beobachtbar. Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung parallel angeordneter Chromophore wird nach der hypsochromen Verschiebung als H-Aggregat („*H-type electronic coupling*“) bezeichnet.

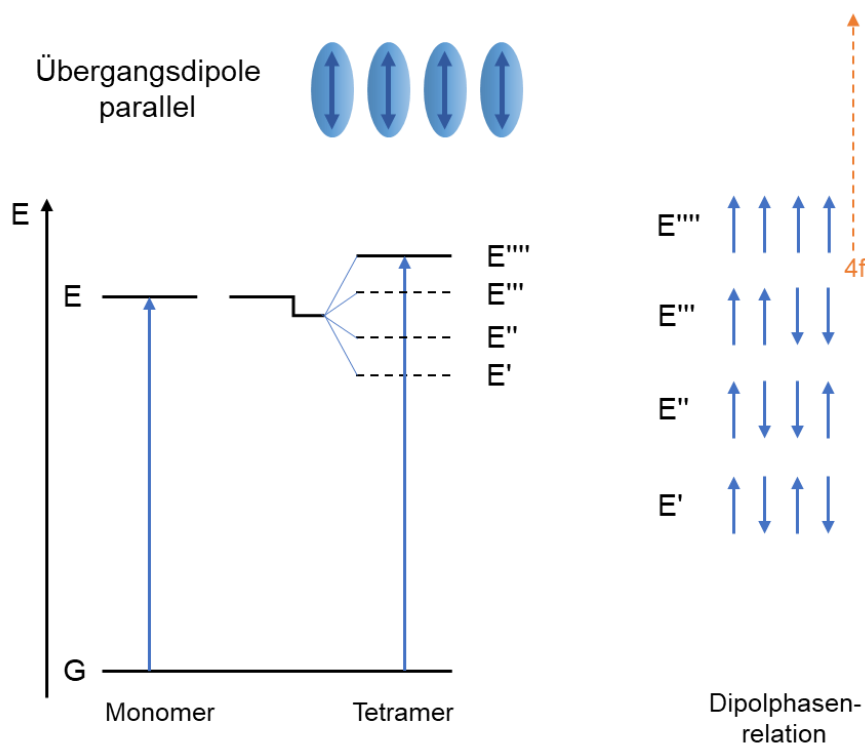


Abbildung 20: Schematische Darstellung des Exzitonenband-Energiediagramms eines linearen Tetramers mit parallel orientierten, koppelnden Dipolmomenten nach *M. Kasha* und *E. G. McRae*. Der als durchgängige schwarze Linie dargestellte angeregte Zustand des Exzitonenbands ist dipol-erlaubt; die mit gestrichelten Linien dargestellten Anregungszustände sind dipol-verboten. (Erstellt nach *M. Kasha*^[61,62,114])

In Abbildung 21 ist das Energiediagramm für ein Tetramer mit in Reihe (Kopf-zu-Schwanz) orientierten Dipolmomenten sichtbar. Der energetisch höchste Anregungszustand beschreibt die elektrostatische Repulsion gegenphasiger Dipolmomente mit einem resultierenden Übergangsdipolmoment von Null, sodass die Anregung in und die Emission aus diesem Zustand verboten sind. Der energetisch niedrigste Anregungszustand des Exzitonenbands repräsentiert die elektrostatische Anziehung mit einer gleichphasigen Ausrichtung der

Dipolmomente. Folglich ist die Vektorsumme der Dipolmomente in diesem Fall endlich und die optische Anregung in dieses niedrigere Energieniveau erlaubt. Entsprechend ist verglichen mit der kopplungsfreien Anregung eines isolierten Chromophors eine Rotverschiebung (bathochrome Verschiebung) des Absorptionsmaximums beobachtbar. Die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen von in Reihe angeordneten, *Coulomb*- oder kovalent gekoppelten Chromophoren sind allgemein nach ihrem Entdecker *E. E. Jelley* als J-Aggregat bekannt. *E. E. Jelley* beobachtete in *van-der-Waals* gekoppelten Farbstoffmolekül-Aggregaten eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsbande.^[66,67] Kovalent gekoppelte Chromophore in π -konjugierten Polymeren werden aufgrund der gleichen photophysikalischen Auswirkung ebenfalls als J-Aggregate bezeichnet.

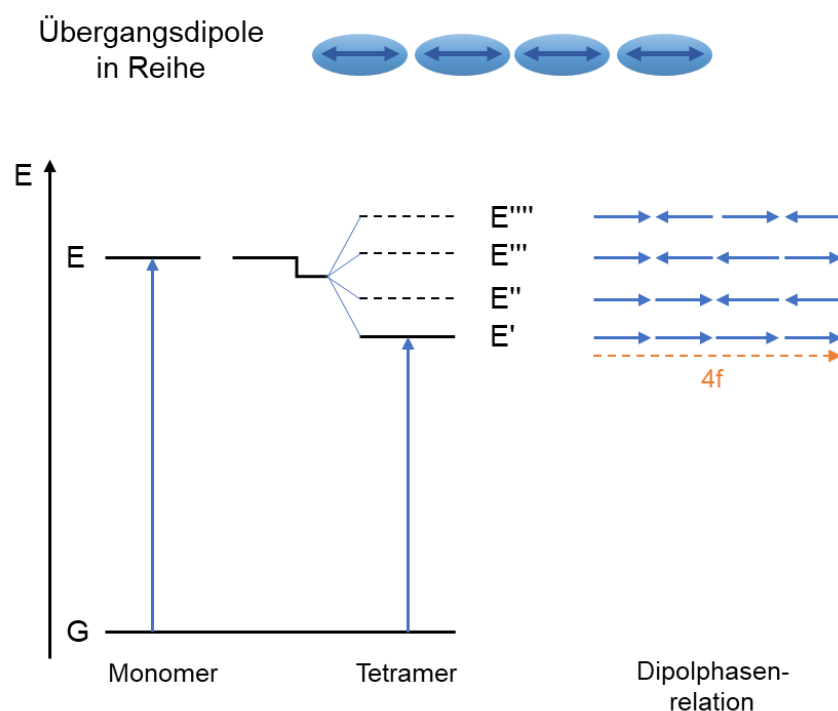


Abbildung 21: Schematische Darstellung des Exzitonenband-Energiediagramms eines linearen Tetramers mit in Reihe angeordneten, koppelnden Dipolmomenten nach *M. Kasha* und *E. G. McRae*. Der als durchgängige schwarze Linie dargestellte angeregte Zustand des Exzitonenbands ist dipol-erlaubt; die mit gestrichelten Linien dargestellten Anregungszustände sind dipol-verboten. (Erstellt nach *M. Kasha*^[61,62,114])

Die beiden gezeigten Fälle stellen die beiden Grenzfälle möglicher geometrischer Anordnungen dar. Oftmals sind eine Kombination aus J- und H-Aggregaten, die sogenannten HJ-Aggregate, beobachtbar, da die Chromophore meistens weder perfekt parallel zueinander angeordnet sind, noch sich in einer perfekten Kopf-zu-Schwanz-Orientierung befinden. Für zwei verkippt angeordnete Chromophore sind beispielweise die Vektorsummen der Dipolmomente sowohl für die repulsive Außer-Phase-Anordnung, als auch für die attraktive

2.4 Absorption und Emission: Physikalische Hintergründe der elektronischen Übergänge in komplexen Molekülen

In-Phase-Anordnung endlich, sodass optische Anregungen in beide Exzitonenzustände erlaubt sind (Abbildung 22). Dies resultiert in einer Verbreiterung der Absorptionsbande.

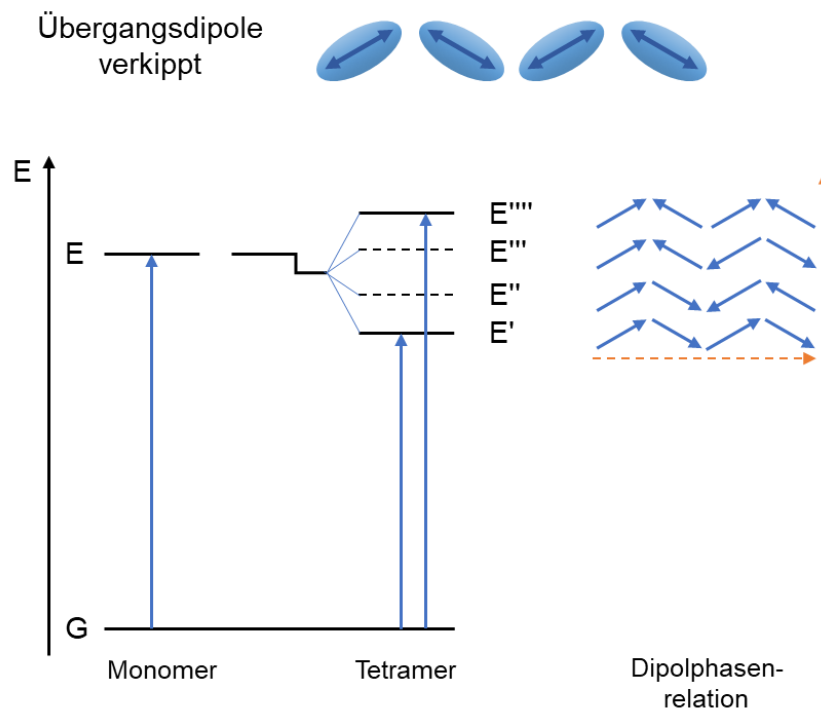


Abbildung 22: Schematische Darstellung des Exzitonenzustands-Energiebandendiagramms eines linearen Tetramers mit zueinander verkippten, koppelnden Dipolmomenten nach *M. Kasha* und *E. G. McRae*. Der als durchgängige schwarze Linie dargestellte angeregte Zustand des Exzitonenzustands ist dipol-erlaubt; die mit gestrichelten Linien dargestellten Anregungszustände sind dipol-verboten. (Erstellt nach *M. Kasha*^[61,62,114])

Ein zweites Beispiel für eine Kombination von H- und J-Aggregaten ist eine koplanar geneigte Anordnung der Chromophore (Abbildung 23). In diesem Fall hängt die Exzitonenaufspaltung ebenfalls von dem Winkel zwischen den beiden Chromophoren ab und wird als Funktion der geometrischen Anordnung der Dipole beschrieben. Dies resultiert in einem Austausch der Positionen der attraktiven und repulsiven Anregungszustände und einer ebenfalls winkelabhängigen Energie des Absorptionsmaximums.

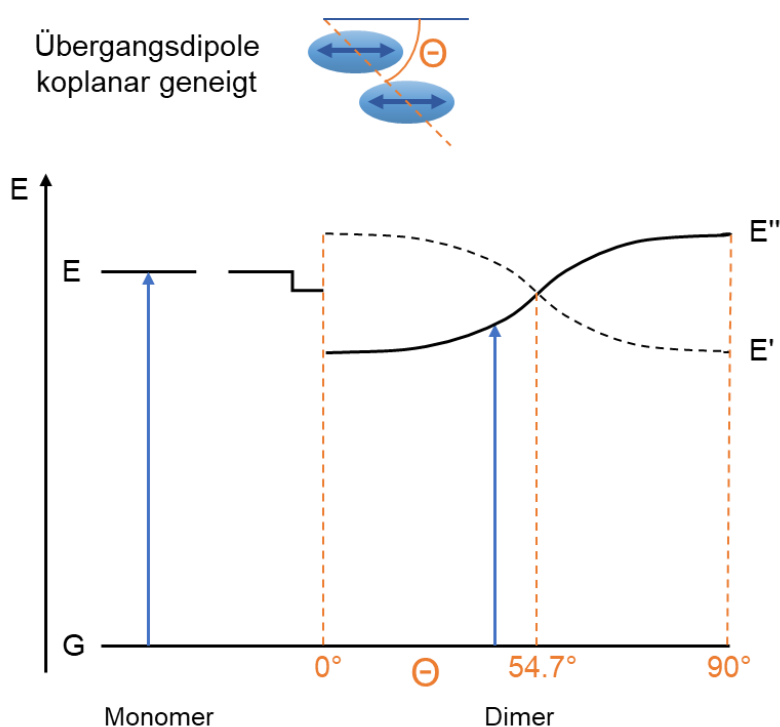


Abbildung 23: Schematische Darstellung des winkelabhängigen Exzitonenband-Energiediagramms eines Dimers mit koplanar geneigten, koppelnden Dipolmomenten nach *M. Kasha*. Der als durchgängige schwarze Linie dargestellte angeregte Zustand des Exzitonenbands ist dipol-erlaubt; der mit einer gestrichelten Linie dargestellte Anregungszustand ist dipol-verboten. (Erstellt nach *M. Kasha et al.*^[62])

In der Regel werden in aggregierten π -konjugierten Polymeren hybride photophysikalische Eigenschaften beider Kopplungsformen beobachtet, da solche Polymer- π -Stacks als inhärente zweidimensionale Exzitonen-systeme betrachtet werden können und eine Anregung sowohl innerhalb, als auch zwischen und über mehrere Polymerstränge delokalisiert ist. Weiterhin lässt sich die Ausprägung der inter- und intramolekularen Exzitonenkopplungen in HJ-Aggregaten über die Mikrostruktur der Polymere kontrollieren. Diese wurde beispielsweise an dem P3HT-Polymer gezeigt: Eine kürzere Kettenlänge (geringere Anzahl an Wiederholungseinheiten) favorisiert die stärkere Ausprägung der intermolekularen H-aggregierten Exzitonenkopplung, während eine hohe Ordnung innerhalb langer Polymerketten durch langsames Herunterkühlen dieser in einer stärkeren Ausprägung der intramolekularen J-aggregierten Exzitonenkopplung resultiert. Folglich kann durch eine Anpassung der Mikrostruktur und Morphologie – wie der intramolekularen Ordnung, den Polymerabständen oder durch eine Temperaturkontrolle – zwischen dem J- und dem H-Aggregat dominierten Verhalten gewechselt werden.^[46]

Weiterhin sind die Exzitonen in zweidimensionalen Polymer- π -Stacks von dualer Natur: Innerhalb einer Polymerkette (J-Aggregat) handelt es sich um Exzitonen des *Wannier-Mott*-

2.4 Absorption und Emission: Physikalische Hintergründe der elektronischen Übergänge in komplexen Molekülen

Typs, während zwischen den Polymerketten (H-Aggregat) eher *Frenkel*-Exzitonen zu finden sind. Das Elektron und das Loch der intramolekularen Exzitonen kann also über mehrere Wiederholungseinheiten separiert sein, während eine Ladungstrennung des Elektron-Loch-Paars der intermolekularen Exzitonen maximal auf benachbarte Ketten limitiert ist.^[117]

Im Fall eines H-Aggregats wird die Blauverschiebung in der Regel von einer Fluoreszenzlöschung und gleichzeitiger Erhöhung der Phosphoreszenz-Quantenausbeute begleitet. Diese Beobachtung wird mit der Anregung in den energetisch höchsten angeregten Exzitonzustand und der damit einhergehenden erhöhten Wahrscheinlichkeit für strahlungslose Übergänge erklärt. Zum einen kann eine innere Umwandlung in andere Singulett-Zustände stattfinden. Eine strahlungslose Relaxation in den energetisch niedrigsten Exzitonzustand ist ebenfalls möglich; in einem perfekt angeordnetem H-Aggregat findet jedoch kein strahlender Übergang aus dem energetisch niedrigsten Exzitonzustand statt, was in einer Fluoreszenzlöschung resultiert. In der Realität wird dieser Übergang aufgrund einer (geringen) Unordnung oder Verdrehung, sowie thermischer Aktivierung dennoch beobachtet und lediglich eine niedrigere Fluoreszenzrate gemessen. Dadurch sind nach einer Relaxation innerhalb des Anregungsbands radiative 0-1- und 0-2-Übergänge möglich.^[46] Zum anderen können ISC-Prozesse in unaufgespaltene Triplett-Zustände stattfinden, sodass im Falle einer anschließenden Emission ein strahlender Phosphoreszenz-Übergang beobachtbar ist. Folglich wird in einem H-Aggregat eine erhöhte Population des Triplett-Zustands erwartet, da der Energietransfer wahrscheinlicher als eine Emission aus einem Singulett-Zustand ist. In einem perfekt parallelen, gekoppelten Dimer würde eine vollständige Fluoreszenz-Löschung einhergehend mit einer maximalen Erhöhung der Phosphoreszenz-Quantenausbeute beobachtet werden. Gegensätzlich dazu wird in einem J-Aggregat oftmals eine höhere Fluoreszenzrate gemessen, da der vibronische 0-0-Emissionsübergang stark dipol-erlaubt ist.^[46]

Mit Hilfe des Modells der Exzitonen-Kopplung und der Klassifizierung in H- und J-Aggregate gelang es *M. Kasha* demnach, die Zusammenhänge zwischen der Morphologie π -konjugierter Farbstoffaggregate und ihren photophysikalischen Eigenschaften aufzudecken und zu erläutern

3 Vorarbeiten

Ein erstes Leiterpolymer, das als Modellsystem für photophysikalische Untersuchungen der Dipol-Dipol-Wechselwirkungen wie J- und H-artigen Kopplungen dienen konnte, wurde von S. A. Meißner synthetisiert (Abbildung 24).^[118] Abgeleitet von den Molekularen Klammern besteht es ebenfalls aus PPEB-Längsstreben, welche über Benzimidazol-basierte Querstreben rigidifiziert und synthetisch fixiert werden. Die Leiterstrukturen wurden ausgehend von einem H-förmigen Monomer in einem schrittweisen Ansatz, angelehnt an die „*Zippering-Strategie*“, aufgebaut. Neben einem Tetramer- und einem Oktamer-Leiteroligomer, deren Längen vergleichbar mit denen der bereits untersuchten PPEB-Oligomeren sind, wurde zusätzlich ein Leiterpolymer mit ca. 40 Wiederholungseinheiten hergestellt. Alle Strukturen wurden eingehend bezüglich ihrer Rigidität und ihres Emissionsverhaltens untersucht.

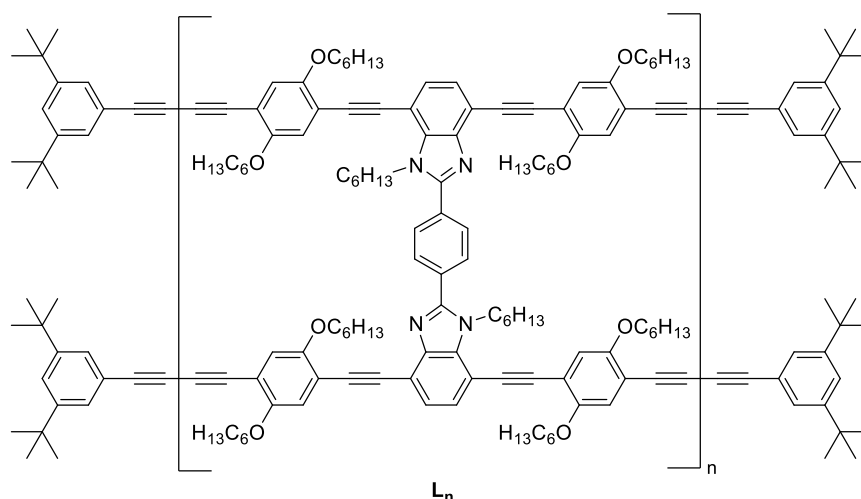


Abbildung 24: Leiterpolymer L_n von S. A. Meißner mit PPEB-Längsstreben und Benzimidazol-basierten Querstreben.^[118]

STM-Untersuchungen der Leiteroligomere an der HOPG/TCB-Phasengrenze zeigten, dass die ausgedehnten Polymerketten parallel angeordnet sind, ähnlich wie es bereits bei einsträngigen hexyl-substituierten Phenylen-Ethynylenen beobachtet wurde.^[119] Weiterhin konnten anhand des STM-Bildes des Tetramers die Abstände innerhalb der Leiterstrukturen bestimmt werden: Die beiden Längsstreben befinden sich in einem Abstand von 1.2 nm zueinander und zwischen den Querstreben liegen jeweils 2.3 nm.^[118]

Diese ersten Beobachtungen wurden durch Untersuchungen der Modulationstiefen der Fluoreszenz-Intensitäten der Leiterstrukturen, sowie der einsträngigen Leitervorläufer mittels EMFS ergänzt (Abbildung 25). Für das Tetramer-Leiteroligomer wurde ermittelt, dass in etwa 30% der Moleküle mit einer Modulationstiefe von $M = 1$ perfekt gestreckt vorliegen. Verglichen zu den einsträngigen Leitervorläufern sind das in etwa doppelt so viele konformativ linear ausgestreckte Moleküle. Weiterhin zeigten 62% der Tetramer-Leitern Modulationstiefen von

$M > 0.8$. Dieses Ergebnis deutet daraufhin, dass einige Moleküle aus der Ebene der PMMA-Matrix heraus geneigt vorliegen. Ein solches Kippen aus der Matrix-Ebene ist für kürzere Oligomere wahrscheinlicher und vermindert den gemessenen Modulationstiefen-Wert. Folglich ist anzunehmen, dass die Tetramer-Leitern rigider sind, als die Messergebnisse suggerieren. Zudem wurde bei 50% der Oktamer-Leiteroligomere eine gestreckte Konformation mit einer Modulationstiefe von $M = 1$ gefunden, während die einsträngigen Strukturen nur zu etwa 4% gestreckt vorlagen; die meisten Moleküle wiesen eine Modulationstiefe von $M = 0.8$ auf. Dieser Unterschied in der Konformation und Rigidität zwischen dem einsträngigen Leitervorläufer und der geschlossenen Leiterstruktur vergrößerte sich für das Polymer mit $n = 40$ noch einmal. Die Verteilung der Modulationstiefen des Leiterpolymers scheint von bimodaler Natur zu sein, wobei das angedeutete Maximum bei niedrigeren Werten vermutlich in defekten, unvollständig geschlossenen Strukturen begründet ist.^[118]

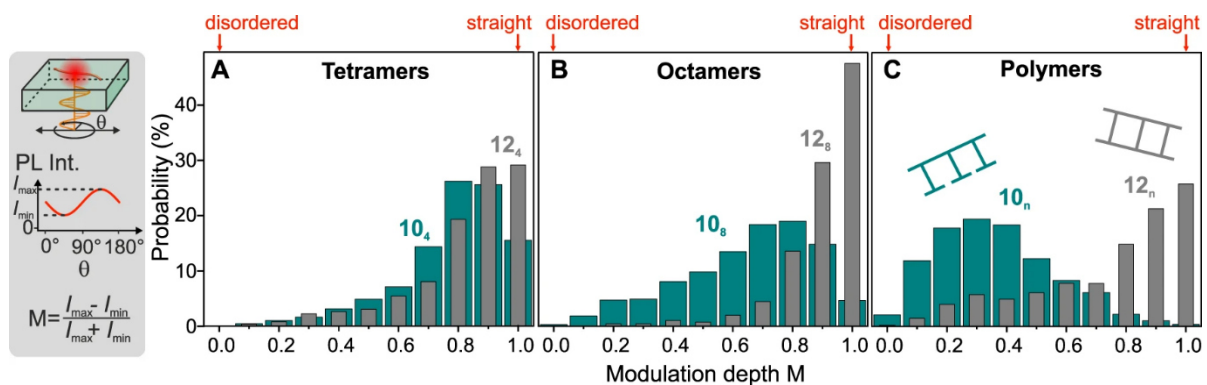


Abbildung 25: Wahrscheinlichkeits-Verteilungen der Fluoreszenz-Modulationstiefen M der Leiterstrukturen (grau) und ihrer einsträngigen Vorläufer (grün) in einer PMMA-Matrix, gemessen mit einem rotierenden Laser. A) zeigt die Verteilungen der Tetramere; B) der Oktamere sowie C) des Leiterpolymers ($n = 40$). (Abbildung: S. A. Meißner et al.^[118])

In Ensemble-Messungen konnten Fluoreszenz-Polarisations-Anisotropie-Werte aller Strukturen ermittelt werden. Während die Tetramer- und Oktamer-Leitern konstant hohe Polarisations-Anisotropie-Werte zeigten, wurde für das Leiterpolymer ein rascher Abfall des Anisotropie-Wertes beobachtet. Dieser Abfall wurde einem Energie-Transfer, also der Migration der Exzitonen entlang der Polymerkette, zugeschrieben. Im Gegensatz zu der Tetramer-Leiter und der Oktamer-Leiter war das Leiterpolymer nicht perfekt rigide und lag nicht in einer (nahezu) vollständig gestreckten Konformation vor. Für die einsträngigen Leitervorläufer wurden auch hier niedrigere Anisotropie-Werte gefunden, was auf verknäueltere, weniger rigide Konformationen hindeutet.^[118] Berechnungen der End-zu-End-Abstände des Oktamer-Leiteroligomers, sowie des einsträngigen Vorläufers mittels Molekulardynamik-Simulationen untermauerten die experimentellen Ergebnisse. Gegenüber der vollständig ausgestreckten Konformation lag die Leiterstruktur im Mittel lediglich um 7%

komprimiert vor. Zum Vergleich war der einsträngige Oktamer-Vorläufer im Mittel um etwa 25% komprimiert, zudem war die Wahrscheinlichkeits-Verteilung der End-zu-End-Abstände deutlich breiter als die der Leiterstruktur. Insgesamt bestätigten die Molekulardynamik-Simulationen eine Steigerung der Rigidität durch die Leiterschließung der einsträngigen Leitervorläufer zu den Leiteroligomeren. Weiterhin ergaben sie eine erwartungsgemäße Abnahme der Rigidität der Leiterstrukturen beginnend bei dem Tetramer, über das Oktamer bis zum Leiterpolymer ($n = 40$).^[118]

Eine weitere, interessante Fragestellung zu diesen Modellstrukturen bezog sich auf das Emissionsverhalten, da die Leiteroligomere und -polymere zwei ausgedehnte, π -konjugierte Chromophore enthalten, sodass die π -konjugierten Polymerketten theoretisch unabhängig voneinander Licht emittieren können. Wechselwirken die Chromophore allerdings miteinander, indem die Anregungsenergie in einer „Singulett-Singulett-Annihilation“ von einem π -konjugierten Segment auf ein zweites übertragen wird, können die Strukturen dennoch als Einzelphotonen-Emitter auftreten. Diese möglichen Verhaltensweisen wurden analog zu den Klammer-Modellen mittels Einzelmolekül-Photonen-Korrelations-Spektroskopie ergründet – sogenannten Photonen-Antibunching-Untersuchungen (Abbildung 26). Über 80% der Tetramer-Leiterstrukturen und 75% der Oktamer-Leitern agierten als Einzelphotonen-Emitter, während lediglich 57% der Leiterpolymere weniger als zwei Photonen pro Laserpuls emittierten. Die einsträngigen Tetramere und Oktamere zeigten nur geringfügig höhere Tendenzen zur Emission von mehr als einem Photon. Dagegen verfügten fast 20% der einsträngigen Leiterpolymere über mindestens vier unabhängige Emitter. Diese Beobachtung wurde mit der Möglichkeit des Faltens der Polymerkette während der Einbettung in die PMMA-Matrix und dem damit einhergehenden Bruch der π -Konjugation begründet. Die hohen Antibunching-Werte der Leiterstrukturen implizieren, dass eine Singulett-Singulett-Annihilation sowohl entlang der Polymerketten als auch zwischen den parallelen Polymersträngen stattfindet. Der Effekt des Exzitonen-Transfers aufgrund von Wechselwirkungen kann durch eine drastische Verringerung der Temperatur auf 5 K, wie in kryogenen EMFS-Experimenten untersucht wurde, verhindert werden.^[118]

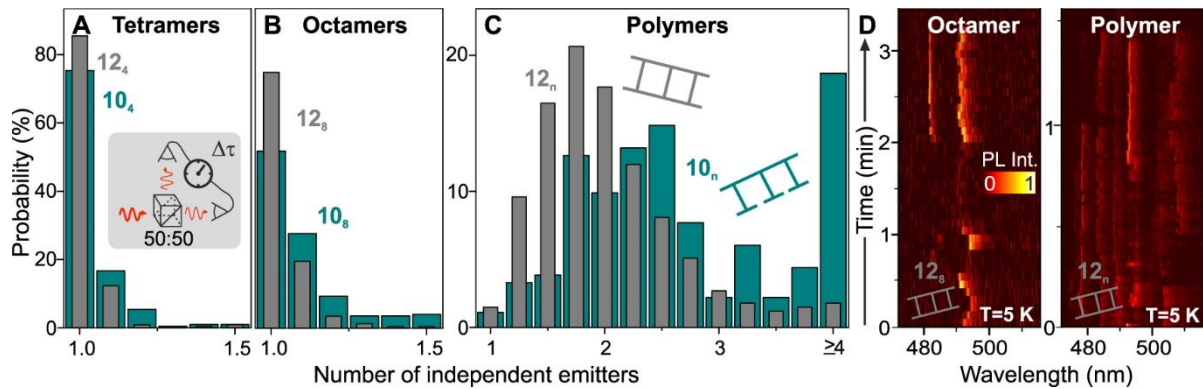


Abbildung 26: Photonen-Antibunching-Untersuchungen der einsträngigen Leitervorläufer (grün) und der geschlossenen Leiteroligomere (grau). Dargestellt sind die Wahrscheinlichkeitsverteilungen für die Detektion von einem oder mehr unabhängigen Emittieren der **A** Tetramere, **B** Oktamere und **C** der Polymere. **D** zeigt die Ergebnisse der kryogenen EMFS des Oktamer-Leiteroligomers und des Leiterpolymers bei 5 K. Das Oktamer zeigt zwei ausgeprägte Übergänge, die den beiden π -konjugierten Oligomersträngen zuzuordnen sind. Das Leiterpolymer zeigt sechs unterscheidbare Übergänge, welche auf sechs verschiedene, simultan emittierende Chromophor-Einheiten zurückgeführt werden können. (Abbildung: S. A. Meißner *et al.*^[118])

Schlussendlich gibt das vorgestellte leiterartige Modellsystem erste Ergebnisse bezüglich der Rigidität, sowie dem Emissionsverhalten solcher Strukturen und verdeutlicht ihr Potential bezüglich der Aufdeckung genauerer Struktur-Eigenschafts-Zusammenhänge. Neue Erkenntnisse der H- und J-artigen Wechselwirkungen konnten allerdings noch nicht erlangt werden, was an dieser Stelle ein Anknüpfen für weitere Nachforschungen erlaubt.

4 Zielsetzung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Synthese, Charakterisierung und Untersuchung der optischen Eigenschaften neuartiger Phenylen-Ethinylen-Butadiinylen-basierter Leiterpolymere mit unterschiedlichen Abständen zwischen den Polymerrückgraten. Hierbei soll untersucht werden, ob durch eine Adaption der Syntheseroute ein synthetischer Zugang zu über die Querstreben vollständig π -konjugierten, planaren und rigideren Leiterpolymere erreicht werden kann. Darüber hinaus soll herausgefunden werden, ob die Möglichkeit besteht, den Abstand zwischen den Polymersträngen zu verringern, ähnlich wie es in dem Modell der Molekularen Klammern bereits gelang. Zuletzt stellt sich die Frage, wie sich die Anpassungen bezüglich der π -Konjugation, der Rigidität der Strukturen und der Abstände der Polymerstränge auf die optoelektronischen Eigenschaften der Leiterpolymere auswirken.

Die Erhöhung der Rigidität der Strukturen und eine damit einhergehende Steigerung der Persistenzlängen, ohne dabei die Polymerrückgrate elektronisch voneinander zu isolieren, soll durch den Einbau von jeweils einer kovalent verknüpften, zu den PPEB-Strängen orthogonalen Querstrebe pro Wiederholungseinheit realisiert werden. Für das Erzielen eines größtmöglichen Effekts, gilt es hierbei sehr rigide, planare und möglichst formtreue Strukturen als Querstreben zu wählen, welche mit den Längsstreben in einer π -Konjugation stehen. Darüber hinaus werden zwei unterschiedliche Abstände zwischen den Polymerrückgraten angestrebt, um weitere Einblicke in die Abstandsabhängigkeit von Interketten-Wechselwirkungen und mögliche π -Konjugationen zwischen den Strängen über die Querstreben zu erhalten. Ein gleichartiges Rückgrat in den beiden Leiterpolymer-Strukturen soll eine Vergleichbarkeit der Strukturen hinsichtlich der Ausprägung der π -Konjugation und dem Absorptions- und Emissionsverhalten gewährleisten, sodass der Einfluss der Rigidität und des Abstandes der beiden Rückgrate zueinander untersucht werden kann. Im Allgemeinen sollen die rigiden, π -konjugierten Strukturen als Modellsysteme dienen, welche genauere Untersuchungen des Zusammenspiels von Intra- und Interketten-Wechselwirkungen (H- und J-Aggregate) erlauben.

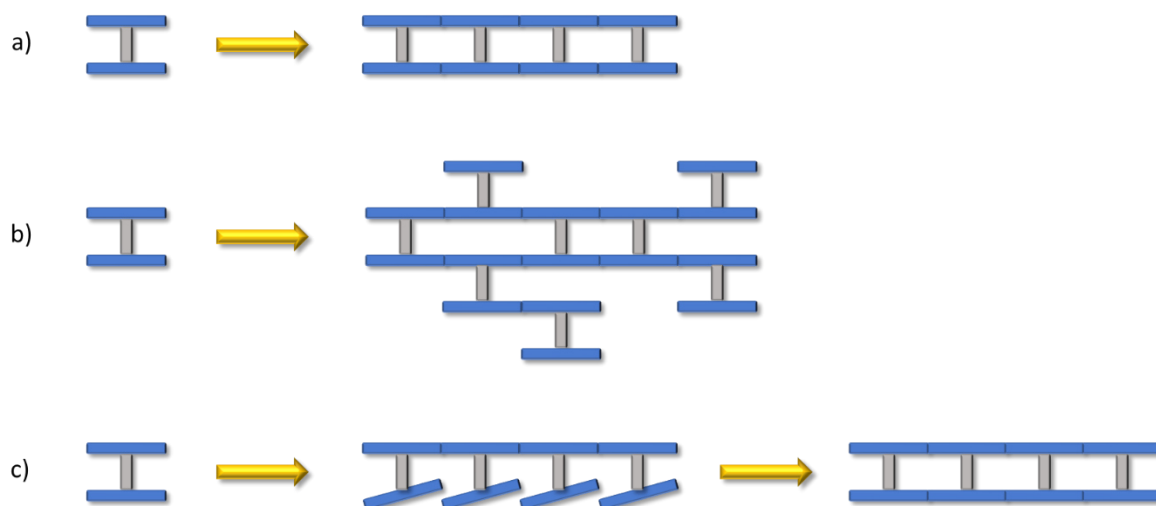
Zunächst soll eine geeignete Synthesestrategie entwickelt werden, um die nanoskaligen Strukturen zu realisieren. Da die in Kapitel 2.3.2 vorgestellten Syntheseansätze nicht direkt auf die Zielstrukturen anwendbar sind, wird die vorangegangene Arbeit von S. A. Meißner für die Synthese der neuen PPEB-basierten Leiterpolymere herangezogen.^[118] Die Darstellung von kleineren Leiteroligomeren, wie beispielsweise des Dimers und Tetramers, gewährleistet hierbei eingangs die Validierung der Synthesestrategie, sowie eine vollständige Charakterisierung der Zielstrukturen.

Anschließend werden Einzelmolekül-Fluoreszenz-Spektroskopie-Untersuchungen der neuen PPEB-Leiterpolymere in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von *J. M. Lupton* angestrebt, um Einblicke in die Steigerung der Rigidität und der Persistenzlänge, sowie Veränderungen der Intra- und Interketten-Wechselwirkungen zu erlangen. Aufgrund der Vergleichbarkeit zu vorangegangenen Untersuchungen und bereits gewonnen Erkenntnissen stehen hierbei vor allem die Untersuchungen der Tetramer- und Oktamer-Leitermoleküle im Fokus. Unterstützt werden die experimentellen Untersuchungen bezüglich der Rigidität von theoretischen Berechnungen der Arbeitsgruppe von *S. Grimme* in Bonn.

4.1 Syntheseplanung

Die Herausforderung bei der Planung und Realisierung der Synthese der neuen Zielstrukturen hängt maßgeblich mit der Größe der Leiterpolymere, sowie der Größe einer Wiederholungseinheit zusammen. Weiterhin werden polymerisierbare Acetylen-Endgruppen am Monomer benötigt, um eine Beibehaltung der Struktur – den Phenylen-Ethinylen-Phenylen-Butadiinyl-Einheiten – zu gewährleisten.

Aufgrund der Komplexität und fehlender Selektivität sind die direkte Polymerisation und der *DCC*-Ansatz in diesem Fall nicht zielführend, sondern würden zu einem hohen Grad an Vernetzungsprodukten führen (Schema 9).



Schema 9: Illustration der Synthesestrategien von Leiterpolymeren. a) die direkte Polymerisation, b) die Vernetzung als Nebenreaktion der direkten Polymerisation und c) die zweistufige „*Zippering*“-Strategie“.

Der dritte, in der Leiterpolymerforschung etablierte Ansatz ist die zweischrittige „*Zippering*-Strategie“. Hier wird zunächst ein Polymerstrang synthetisiert, welcher anschließend in einer

intramolekularen Schließungsreaktion in die Leiterstruktur überführt wird. Dieser Ansatz lässt sich für die Synthese der Zielstrukturen adaptieren, wie S. A. *Meißner* bereits zeigte.^[118] Dafür soll zunächst ein H-förmiges Monomer synthetisiert werden, welches bereits jeweils eine Wiederholungseinheit der beiden PPEB-Stränge, sowie die Querstrebe beinhaltet. Dementsprechend werden in einem Polymerisationsschritt die Acetylen-Endgruppen eines der beiden PPE-Stränge in einer oxidativen Homokupplung unter *Glaser*-Bedingungen zur Erzeugung der Butadiinylen-Einheiten gekuppelt. Hierfür wird diesem Schritt eine selektive Entschützung der Acetylen-Endgruppen eines der beiden PPE-Stränge vorangestellt. Die Acetylen-Endgruppen des zweiten PPE-Stranges müssen während der Polymerisation weiterhin mit Schutzgruppen versehen sein, um diese unter den angewendeten Reaktionsbedingungen inert zu halten und willkürliche (Vernetzungs-)Reaktionen oder irreparable Defektformierung zu verhindern.

Nach der Polymerisationsreaktion werden eine Vielzahl an Oligo- und Polymeren unterschiedlicher Länge erhalten, die mit Hilfe der rezyklisierenden Gelpermeationschromatographie nach ihrem hydrodynamischen Radius separiert werden können. Anschließend sollen die Acetylen-Schutzgruppen der noch nicht verknüpften PPE-Stränge der einzelnen Oligo- und Polymerfraktionen abgespalten werden. Die entschützten PPE-Stränge sollen nun in einer intramolekularen Schließungsreaktion verknüpft werden, um die leiterförmigen Zielstrukturen zu erhalten. Dieser zweite Schritt soll von der schnelleren Reaktionszeit der intramolekularen Schließungsreaktion gegenüber einer intermolekularen Vernetzungsreaktion unter den Bedingungen einer hohen Verdünnung profitieren.

Da die resultierenden Oligo- und Polymere nach der Polymerisations- und der Schließungsreaktion ebenfalls die reaktiven Acetylen-Endgruppen enthalten, die unter den jeweiligen Bedingungen miteinander reagieren und zu (höhermolekularen) Nebenprodukten führen können, müssen diese vor Beenden der Reaktion inaktiviert werden. Dies soll durch die Zugabe eines sogenannten *Stopper*-Moleküls zur Beendung der Polymerisationsreaktion und der Schließungsreaktion geschehen. Hierbei ist es von Bedeutung, die richtige Reaktionszeit für die Schließungsreaktion zu ermitteln, nach der das Endgruppen-Molekül hinzugegeben wird, um eine bestenfalls vollständige Knüpfung des zweiten Stranges zu gewährleisten und gleichzeitig die intermolekulare Vernetzung möglichst gering zu halten. Eventuell erhaltene höhermolekulare Nebenprodukte sollten aufgrund des unterschiedlichen hydrodynamischen Radius mit der rezyklisierenden GPC abtrennbar sein.

4.2 Monomerplanung

Die Stränge der H-förmigen Monomere sollen aus alternierenden Phenylen- und Ethinylen-Einheiten bestehen, um Leiterpolymere mit PPEB-Polymersträngen zu erhalten. Die endständigen Acetylene der Monomere werden zunächst mit zwei unterschiedlichen Schutzgruppen versehen, um unselektive Kupplungen wie Vernetzungen während der Polymerisation und der Leiterschließung zu vermeiden. Hierfür ist es sinnvoll, auf das Konzept der Schutzgruppen mit einer abgestuften Labilität zurückzugreifen. Dies bedeutet, dass eingangs in der Monomer-Synthese zwei unterschiedlich stabile Schutzgruppen an dieselbe funktionelle Gruppe angebracht werden, die dann sukzessive durch die gezielte Wahl der Reaktionsbedingungen selektiv abgespalten werden können. Der Polymerisationsreaktion vorgelagert wird demnach die labilere Acetylen-Schutzgruppe abgespalten, während eine stabilere Acetylen-Schutzgruppe am Molekül verbleibt und diesen PPE-Strang vor einer unselektiven Reaktion schützt. Für eine selektive Entschützung der beiden Stränge wird ein PPE-Strang mit (3-Cyanopropyl)-dimethylsilyl-Gruppen (CPDMS) und der zweite PPE-Strang des Monomers mit Triisopropylsilyl-Gruppen (TIPS) geschützt. Die CPDMS-Schutzgruppe lässt sich analog zu der bekannteren Trimethylsilyl-Schutzgruppe (TMS) mit Kaliumcarbonat in Methanol entschützen, während für die Abspaltung der TIPS-Schutzgruppen eine Reaktion mit *tert*-Butylammonium-fluorid benötigt wird. Gegenüber der TMS-Gruppe hat die CPDMS-Gruppe den Vorteil, dass sowohl mit ihrer Anbringung als auch ihrer Abspaltung eine Änderung der Polarität des Moleküls einhergeht, welche die Aufreinigung des Intermediats mittels Säulenchromatographie vereinfacht.

Aufgrund der sehr rigiden Struktur der angestrebten Leiterpolymere werden löslichkeitsfördernde Substituenten an den H-förmigen Monomeren benötigt. Die PPE-Stränge sollen daher mit jeweils einer bzw. zwei Alkoxygruppen pro Benzoleinheit ausgestattet werden. Für das breitere Monomer sollen zwei verschiedene Alkoxy-Substituenten verwendet werden, um herauszufinden, welche Substituenten für eine Wahrung der guten Löslichkeit der – verglichen zu der vorangegangenen Leiterstruktur von *S. A. Meißner* – deutlich rigideren Zielstruktur notwendig ist.

Als Querstreben sollen kondensierte Aromaten dienen, um möglichst planare Monomere und Leiterpolymere mit einem ausgedehnten π -System zu erhalten. Im Gegensatz zu der Vorgänger-Struktur werden durch die kondensierten Aromaten in den neuen Leiterpolymeren Rotationen um die Achse der Querstrebe unterbunden, sodass in dem Monomer eine Präorientierung der polymerisierbaren Stränge vorliegt. Zur Generierung eines breiteren, stark π -konjugierten H-Monomers wurde eine Pyren-Struktur als Zentraleinheit der Querstrebe gewählt, die über zwei „Iminbindungen“ mit den PPE-Strängen verbunden ist (**H1** und **H2**). Ein weiteres, schmaleres Monomer kann durch den Einbau von jeweils einer Phenanthren-Einheit

pro PPE-Strang erhalten werden, welche in dem H-Molekül über zwei „Iminbindungen“ miteinander verbunden sind (**H3**). Diese strukturell ähnlich gewählten Querstreben – beide enthalten kondensierte Aromaten und eine Verknüpfung über „Iminbindungen“ – sollen einen adäquaten Vergleich der Leiterstrukturen ermöglichen. Ebenso wird hierdurch in allen H-Monomeren ein 90° Winkel zwischen den Polymersträngen und den Querstreben erreicht. Weiterhin sind die hier gezeigten „Iminbindungen“ Teil eines ausgedehnten aromatischen π -Systems und daher äußerst stabil.

Die Strukturformeln der drei resultierenden H-förmigen Monomere sind im Folgenden dargestellt.

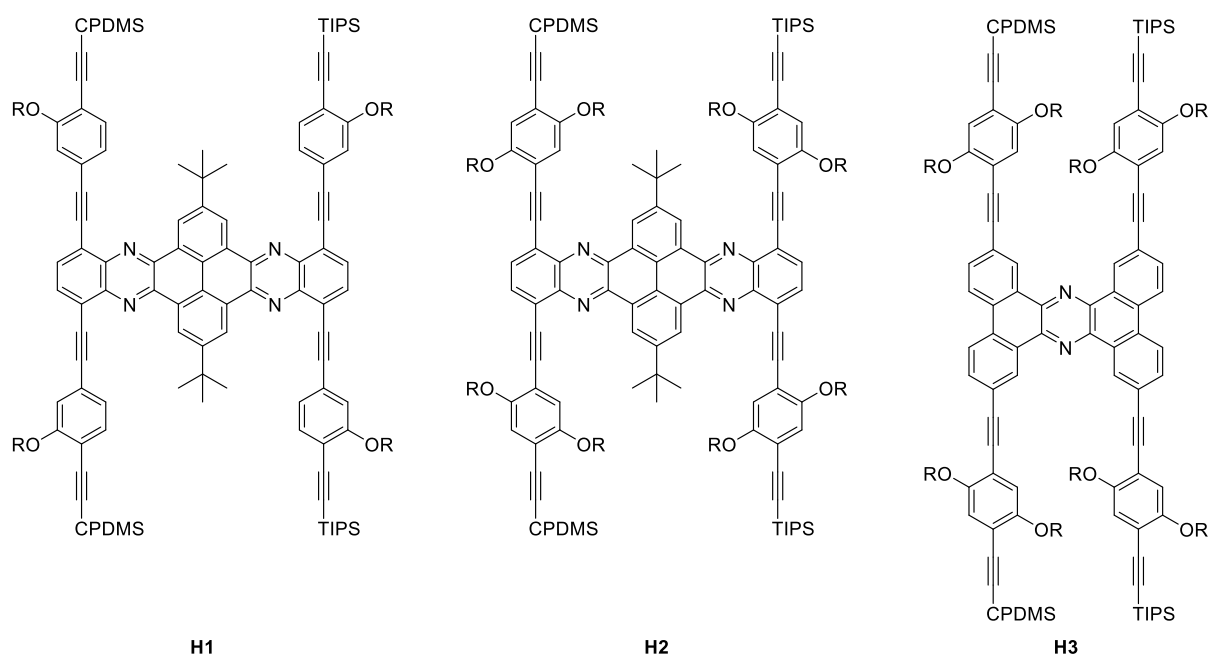


Abbildung 27: Strukturformeln der H-förmigen Monomere. Dabei sind **H1** und **H2** die breiteren Monomere mit einer Pyren-basierten Querstrebe und **H3** das schmalere Monomer mit einer Phenanthrazin-Querstrebe. Alle drei Monomere enthalten Alkoxy-Substituenten, welche als „-OR“ abgekürzt sind. **H1:** -OR = -OC₁₆H₃₃, **H2:** -OR = -OC₂₈H₅₇, **H3:** -OR = -OC₂₈H₅₇.

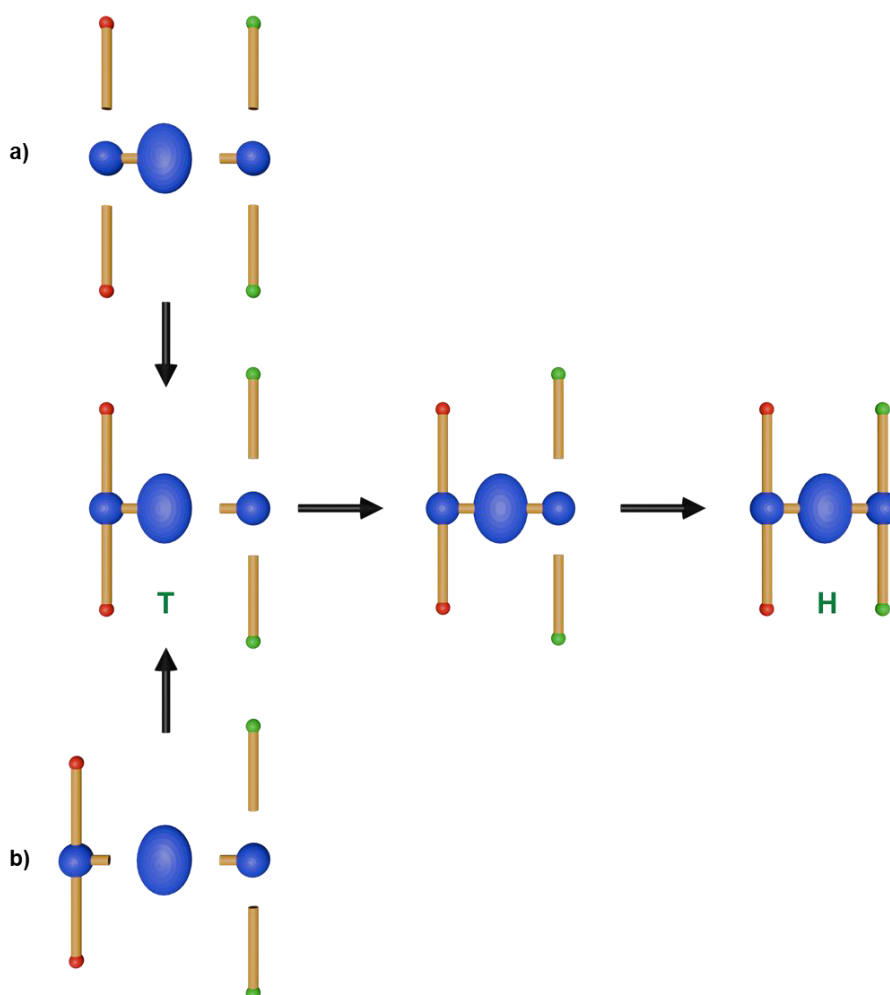
5 Pyren-basierte Leiteroligomere

5.1 H-Monomere: Erprobung der möglichen Synthesestrategien – Vorarbeiten

Aufgrund der unterschiedlichen Silyl-Schutzgruppen liegt in den H-Monomeren eine Asymmetrie vor, sodass ein schrittweiser Aufbau erforderlich ist. Für das Monomer **H1** sind zwei verschiedene Routen denkbar, welche in Schema 10 illustriert sind.

Zum einen ist ein sukzessiver Aufbau der ersten Längsstrebe zusammen mit der Querstrebe möglich. Hierbei werden das Phenylendiamin und die Pyren-Zentraleinheit zu einem Querstreben-Vorläufer kondensiert. Anschließend werden die Längsstreben mit den stabileren Schutzgruppen an diesen Querstreben-Vorläufer gekuppelt. Nach der Fertigstellung der Querstrebe in einer zweiten Kondensation mit dem Phenylendiamin, werden die Längsstreben, welche die labileren Schutzgruppen beinhalten, angeknüpft. Hierdurch wird gewährleistet, dass die ersten Längsstreben selektiv nur an einem Ende der Querstrebe koppeln können und Konstitutionsisomere, sowie die Reaktion mit mehr als zwei Längsstreben ausgeschlossen wird. Weiterhin wurde diese Reihenfolge der Anbringung der Längsstreben gewählt, da die labileren Silyl-Schutzgruppen die Bedingungen der Kondensationsreaktionen eventuell nicht tolerieren.

Zum anderen ist die separate Synthese der beiden Längsstreben vorstellbar, welche dann nacheinander an die Pyren-Zentraleinheit angebracht werden. Diese zweite Synthesestrategie ist interessant, da sie etwas weniger linear verläuft als die Erste. Konvergente Synthesestrategien liefern erfahrungsgemäß oftmals etwas höhere Ausbeuten.



Schema 10: Illustration der beiden möglichen Syntheserouten zu dem Pyren-basierten H-Monomer **H1**. Die obere Route a) verläuft über einen sukzessiven Aufbau der Querstrebe und der Längsstrebe, während in der unteren Route b) zunächst die Längsstrebe synthetisiert und anschließend an die Pyren-Zentraleinheit angebracht wird. In beiden Routen wird anschließend die zweite Längsstrebe an der T-förmigen Verbindung **T** aufgebaut, um zu dem H-Monomer **H** zu gelangen.

Im Rahmen der vorangegangenen Masterarbeit konnte Variante 2 bereits als komplexer identifiziert werden.^[120] Die Längsstrebe, in welcher das für die Kondensation mit der Pyren-Zentraleinheit benötigte Phenylendiamin zunächst als Benzothiadiazol geschützt war, ließ sich auch mit zweifacher Säulenchromatographie nicht vollständig aufreinigen. Des Weiteren konnte eine erfolgreiche Darstellung des Bausteins nur mit ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren verifiziert werden; aussagekräftige MALDI-Spektren konnten nicht erhalten werden. Nach der Reduktion des als Thiadiazol geschützten Diamins in der Längsstrebe konnte aus dem Produktgemisch mittels Säulenchromatographie kein sauberes Produkt isoliert werden. Die NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Analyse des Rohprodukts ergaben ebenfalls keine Hinweise auf eine erfolgreiche Reaktion. Da das Diamin potentiell instabil ist, wurde das mittels Flash-Chromatographie aufgereinigte Rohprodukt testweise mit der Pyren-Einheit umgesetzt, bevor die Analytik gemessen war. In der Analytik des Rohprodukts der

5.1 H-Monomere: Erprobung der möglichen Synthesestrategien – Vorarbeiten

Kondensation waren allerdings gleichermaßen keine Indizien für einen erfolgreichen Reaktionsverlauf sichtbar. Folglich ist diese Synthesestrategie an der Herstellung der Längsstreben gescheitert. Zu Beginn der Doktorarbeit wurde die Reaktionen zur Synthese der Längsstreben noch einmal wiederholt, allerdings mit dem gleichen Ergebnis.

Die in Schema 10a dargestellte Route dagegen erwies sich während der Masterarbeit als erfolgreich. Dementsprechend wurde diese Strategie für die Synthese der beiden Pyren-basierten H-Monomere **H1** und **H2** etabliert.

5.2 Synthese des H-Monomers H1

Die vorliegende Arbeit knüpft nahtlos an die vorangegangene Masterarbeit an, in der die Synthese des H-Monomers **H1** (Abbildung 28) als Ausgangspunkt für die Leiterpolymer-Synthese bereits realisiert wurde.^[120] Da das H-Monomer **H1** in einer zu geringen Menge für die Durchführung von Testreaktionen der Polymerisation sowie für die Darstellung der Leiteroligomere in einem größeren Polymerisationsansatz vorlag, musste das Molekül zunächst in einer größeren Menge synthetisiert werden.

Die Synthese des H-Monomers **H1** beginnt mit der Herstellung der in Abbildung 28 blau markierten Phenylen-Ethinylen-Einheiten – im Folgenden als „*Stäbchen*“ bezeichnet –, die durch Anbringung an die Querstrebe die Längsstreben der H-Monomere bilden.

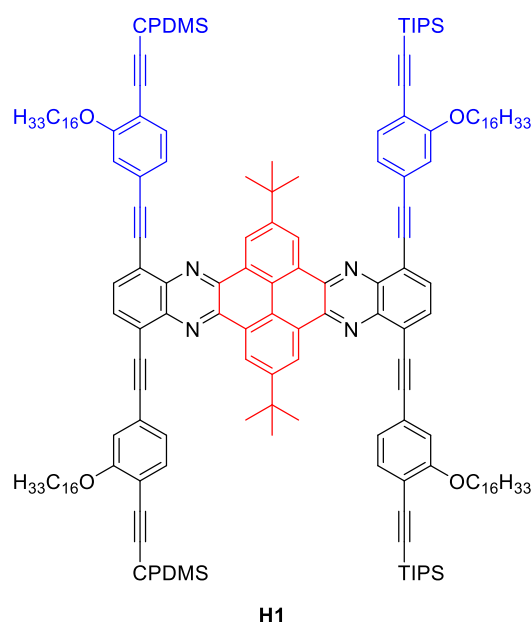


Abbildung 28: Strukturformel des H-Moleküls **H1**. Die in der vorliegenden Arbeit als „*Stäbchen*“ bezeichneten Bausteine sind blau markiert. Die Pyren-Zentraleinheit ist rot dargestellt.

Um eine Abbildbarkeit des H-Monomers mittels STM zu gewährleisten, wurde jeweils nur eine Hexadecyloxy-Seitenkette pro Benzol-Einheit des *Stäbchens* gewählt. Eine zweifache Substitution der Benzol-Einheiten mit löslichkeitsfördernden Seitenketten könnte eine Selbstassemblierung an der HOPG/TCB Phasengrenze (auf der HOPG-Oberfläche) aufgrund des begrenzten Raumes im Inneren des Moleküls verhindern.

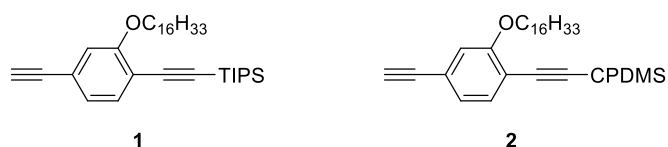
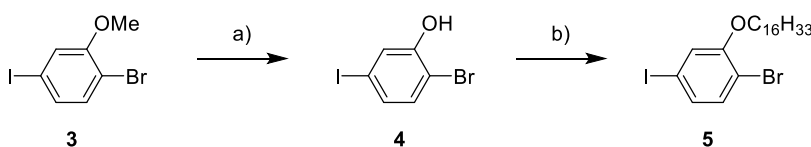


Abbildung 29: Strukturformeln des TIPS-geschützten *Stäbchens* **1** und des CPDMS-geschützten *Stäbchens* **2**.

5.2 Synthese des H-Monomers H1

Die einfache Substitution mit Hexadecyloxy-Seitenketten resultiert in einer Asymmetrie der *Stäbchen*. Aus diesem Grund wird im Folgenden auf die Synthese der TIPS- und CPDMS-geschützten *Stäbchen* **1** und **2** (Abbildung 29) eingegangen, obwohl solche Strukturen im Allgemeinen literaturbekannt sind und bereits vielfältige Syntheserouten beschrieben wurden. Für eine gezielte Anbringung der asymmetrisch geschützten Acetylene ist eine schrittweise Synthese der *Stäbchen* notwendig. Andernfalls würden Produktgemische erhalten werden, was zu falschen Substitutionsmustern in dem H-Monomer führen würde. Statistische Reaktionen sind folglich zu vermeiden, da diese zu nicht trennbaren Isomeren führen würden. Eine gezielte Anbringung der geschützten Acetylene kann durch die Iod-Brom-Selektivität der *Sonogashira*-Kreuzkupplung erreicht werden. Hierbei wird in einer zweistufigen *Sonogashira*-Kupplung aufgrund der höheren Reaktivität zunächst die Iod-substituierte Stelle des Aromaten bei Raumtemperatur umgesetzt und in einem zweiten Schritt reagiert das Brom-substituierte Kohlenstoffatom des Aromaten bei einer erhöhten Temperatur von üblicherweise 80 °C. Für die Durchführung der Syntheseroute wurden die Vorschriften von *E. Sigmund et al.*^[121] gewählt.

Die Synthese beider *Stäbchen* startet mit kommerziell erhältlichem 2-Brom-5-iodoanisol (**3**), welches zunächst mit Bortribromid in Dichlormethan bei -78 °C mit einer Ausbeute von 93% zu dem entsprechenden 2-Brom-5-iodophenol (**4**) umgesetzt wird (Schema 11). Dieses wurde in einer *Williamson*-Ethersynthese mit 1-Iodhexadecan und Kaliumcarbonat in Aceton umgesetzt, um die löslichkeitsfördernde Hexadecyloxy-Seitenkette anzubringen. Hierbei wurde das in der Vorschrift^[121] verwendete Lösungsmittel Dimethylformamid durch Aceton substituiert, da letzteres weniger toxisch ist und das Reaktionsprodukt **5** mit 95 – 97% dennoch in vergleichbaren Ausbeuten erhalten wird. Ausgehend von Verbindung **5** können sowohl das TIPS- als auch das CPDMS-geschützte *Stäbchen* synthetisiert werden.

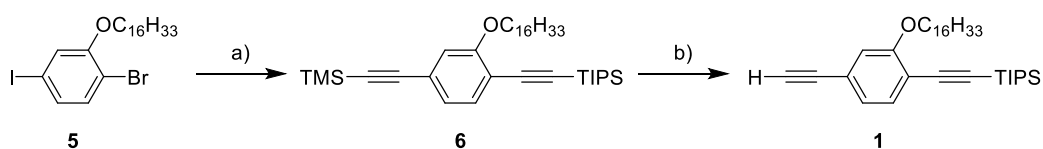


Schema 11: Synthese von Verbindung **5**. a) BBr₃ (1M in DCM), DCM, -78 °C → RT, 16 h, 93%; b) 1-Iodohexadecan, K₂CO₃, Aceton, 60 °C, 2 d, 97%.

Das TIPS-*Stäbchen* **1** ist literaturbekannt und wurde bereits durch *E. Sigmund et al.*^[121] beschrieben, es wurden allerdings kleine Änderungen vorgenommen (Schema 12). Zunächst wird eine doppelte *Sonogashira*-Kupplung in nur einem Reaktionsschritt durchgeführt: Das TMS-Acetylen wird bei Raumtemperatur an das Iod-substituierte Kohlenstoffatom des Aromaten gekuppelt. Anschließend substituiert das TIPS-Acetylen den Brom-Substituenten des Benzolderivats bei einer erhöhten Temperatur von 80 °C. Diese Reihenfolge der Anbringung der beiden geschützten Acetylene ist sinnvoll, da das TMS-Acetylen einen

niedrigen Siedepunkt von nur 53 °C aufweist und in der zweiten *Sonogashira*-Kupplung bei erhöhter Temperatur zu schnell ausdampfen würde.^[122]

An dieser Stelle wurde die Vorschrift insofern modifiziert, dass Tetrahydrofuran als Lösungsmittel hinzugegeben wurde und die Temperatur im zweiten Schritt der Reaktion von 50 °C auf 80 °C erhöht wurde. Die Eintopfreaktion war synthetisch weniger aufwändig als die Isolierung des Zwischenprodukts und erzielte mit 68% dennoch gute Ausbeuten. Nach der Abspaltung des TMS-Substituenten mit Kaliumcarbonat in Methanol und Dichlormethan wurde das TIPS-*Stäbchen* **1** erhalten. Obwohl an dieser Stelle das Lösungsmittel Tetrahydrofuran mit dem weniger toxischem Dichlormethan substituiert wurde, verlief die Entschützung mit einer nahezu quantitativen Ausbeute von 97%. Die einseitige Entschützung profitierte von dem Konzept der abgestuften Schutzgruppenlabilität, sodass selektiv das TIPS-geschützte *Stäbchen* **1** erhalten wurde.



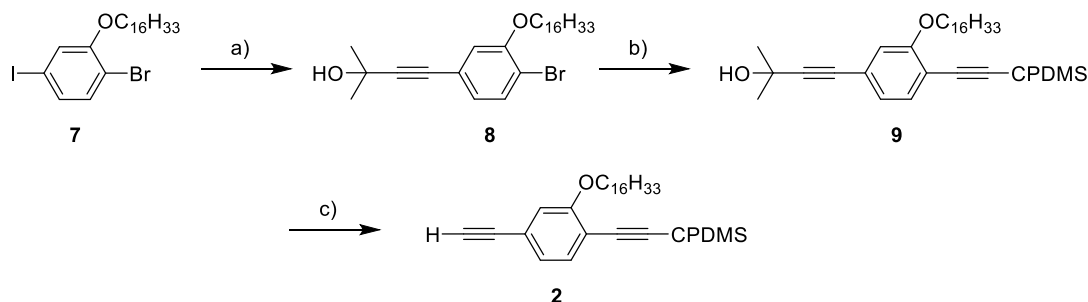
Schema 12: Synthese des TIPS-*Stäbchens* **1**. a) i. TMS-Acetylen, Pd(PPh₃)₂Cl₂, PPh₃, CuI, Piperidin, THF, RT, 22 h; ii. TIPS-Acetylen, 80 °C, 24 h, 68%; b) K₂CO₃, MeOH, DCM, 30 °C, 4 h, 97%.

Das CPDMS-*Stäbchen* **2** hingegen war zum Zeitpunkt der Synthese nicht literaturbekannt und wird daher im Folgenden ausführlich diskutiert (Schema 13). In der Zwischenzeit wurde die Synthese dieser Verbindung in der Dissertation von S. A. Meißner^[123] veröffentlicht. Im Gegensatz zu dem TIPS-*Stäbchen* **1** kann in diesem Fall nicht das Konzept der abgestuften Schutzgruppenlabilität eingesetzt werden, da die im Zielmolekül enthaltene CPDMS-Gruppe bereits die labilste Silyl-Schutzgruppe darstellt. Infolgedessen wird für die Synthese des CPDMS-*Stäbchens* **2** auf das Konzept der orthogonalen Schutzgruppen zurückgegriffen. Anstelle des TMS-Acetylen aus der Synthese des TIPS-*Stäbchens* **1** wird hierfür 2-Methylbut-3-in-2-ol verwendet, welches formal ein Aceton-geschütztes Acetylen darstellt. Die im Folgenden als Acetonid-Schutzgruppe bezeichnete Acetylen-Schutzgruppe lässt sich unter wasserfreien, basischen Bedingungen selektiv abspalten, während eine TMS-Schutzgruppe oder ihr CPDMS-Analogon an dem Molekül verbleibt.

Die Synthese des CPDMS-*Stäbchens* **2** orientiert sich an einer Vorschrift von C. Wang *et al.*^[124] Da es sich sowohl bei der Acetonid- als auch der CPDMS-Schutzgruppe um sehr polare Gruppen handelt, wurde in der Anbringung der Acetylene eine Aufarbeitung des Zwischenprodukts **8** vorgenommen. Zunächst wurde in einer *Sonogashira*-Kupplung selektiv das 2-Methylbut-3-in-2-ol an der Iod-substituierten Stelle des Aromaten eingeführt. Anschließend wurde in einer zweiten *Sonogashira*-Reaktion das CPDMS-Acetylen an die bromierte Stelle des Aromaten gekuppelt. Diese Reaktion wurde aufgrund der geringeren

5.2 Synthese des H-Monomers H1

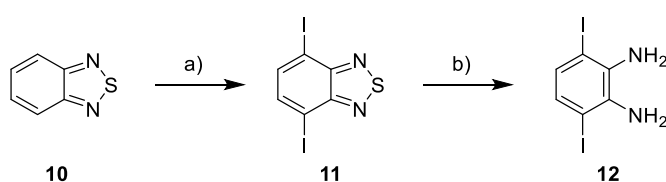
Reaktivität des bromierten Aromaten bei 80 °C durchgeführt. Die hohe Polarität des *Stäbchens* **9** erschwerte eine säulenchromatographische Aufreinigung. Obwohl diese bereits mit einem sehr polaren Laufmittel (DCM + 1% Diethylether) durchgeführt wurde, enthielt das Produkt noch eine kleine Menge Unreinheiten, die nicht entfernt werden konnten. Daher wurde sich für eine weitere Aufreinigung nach der Abspaltung der Acetonid-Gruppe entschieden. Die Entschützung wurde mit Natriumhydroxid in Toluol realisiert. Hierbei musste wasserfrei gearbeitet werden musste, damit die CPDMS-Gruppe am Molekül verbleibt. Um das in dem Salz enthaltene Wasser zu entfernen, wurde das Natriumhydroxid in dem Reaktionskolben zunächst unter Vakuum aufgeschmolzen. Unter einer Argonatmosphäre wurden anschließend das trockene Toluol sowie das *Stäbchen* **9** hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wurde unter Rückfluss gerührt. Nach einer säulenchromatographischen Aufreinigung wurde das CPDMS-*Stäbchen* **2** mit einer Ausbeute von 50 % erhalten. Als Nebenprodukt wurde in geringer Menge das beidseitig entschützte *Stäbchen* gefunden.



Schema 13: Synthese des CPDMS-*Stäbchens* **2**. a) 2-Methylbut-3-in-2-ol, Pd(PPh₃)₂Cl₂, PPh₃, CuI, Piperidin, THF, RT, 17 h, 88%; b) CPDMS-Acetylen, Pd(PPh₃)₂Cl₂, PPh₃, CuI, Piperidin, THF, 80 °C, 20 h, 60%; c) NaOH, Toluol, 125 °C, 2.5 h, 50%.

Das Phenylendiamin **12** wurde ausgehend von 2,1,3-Benzothiadiazol (**10**) in einer Kombination aus den Versuchsvorschriften von *D. M. Gampe et al.*^[125] und *M. Shimada et al.*^[126] synthetisiert (Schema 14). Zwischenzeitlich wurde die modifizierte Variante von *S. A. Meißner et al.*^[118] publiziert, daher werden hier nur die wichtigsten Aspekte dieser Synthese-Sequenz herausgestellt. Für die selektive Iodierung des kommerziell erhältlichen 2,1,3-Benzothiadiazols (**10**) in 4,7-Position wurde die Kombination aus Iod mit Silbersulfat und konzentrierter Schwefelsäure (95 – 97%) gewählt, anstelle von Iod in rauchender Schwefelsäure zu verwenden. Hierdurch konnte erstens eine bessere Ausbeute erzielt werden und zweitens wurde die Aufreinigung, welche nach der Zugabe von Wasser aus Abfiltrieren, Waschen und Umfällen bestand, deutlich angenehmer. Das 4,7-Diiod-2,1,3-benzothiadiazol (**11**) wurde in einer reduktiven Schwefelextusion mit Natriumborhydrid und Cobalt(II)-chlorid in das 1,2-Diamino-3,6-diiodbenzol (**12**) überführt. Die Reaktion wurde in Anlehnung an die Vorschriften von *M. Hündgen et al.*^[127] und *N. Noujeim et al.*^[128] durchgeführt. In der Vorschrift wurde das Produkt nicht aufgereinigt, da Amine allgemein dafür

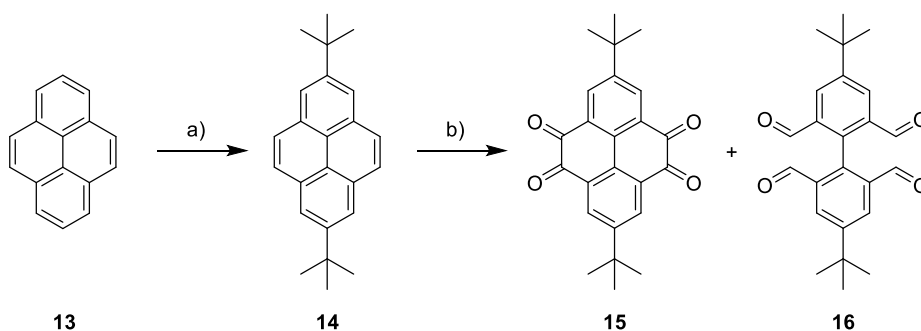
bekannt sind, während der säulenchromatographischen Aufreinigung mit der stationären Phase zu wechselwirken und sogenanntes *Tailing* zu verursachen. Dies führt in der Regel zu einem hohen Verlust in der Ausbeute. Eine grobe Aufreinigung mittels Flash-Chromatographie ist allerdings möglich, da die Aufenthaltsdauer auf der Säule sehr kurz ist. Somit wird das *Tailing* gering gehalten und dennoch eine gute Ausbeute erzielt. Weiterhin wurde bereits beobachtet, dass das 1,2-Diamino-3,6-diiodbenzol, sowie das Brom-Analogon 1,2-Diamino-3,6-dibrombenzol an Luft unbeständig sind, sodass eine schnelle Umsetzung des Reaktionsprodukts erforderlich ist.^[127] Hierbei wurde auch beobachtet, dass eine zu lange Reaktionszeit in einer vermehrten Bildung von Nebenprodukten resultiert, wahrscheinlich in Folge einer Abspaltung der Brom-Substituenten.



Schema 14: a) I_2 , Ag_2SO_4 , konz. H_2SO_4 , 70 °C, 21 h, 36%; b) NaBH_4 , $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, EtOH, THF, 80 °C, 3 h, 30%.

Der letzte für die Synthese des H-Monomers benötigte Baustein ist die zentrale Pyren-Einheit **15** (Schema 15). Da das Pyren aufgrund der ausgeprägten π -Konjugation und der planaren Konformation zu „ π - π -Stacking“ neigt und eine schlechte Löslichkeit aufweist, wurden zunächst *tert*-Butyl-Gruppen an den 2- und 7-Positionen des Pyrens angebracht. Für den Aufbau der Querstrebe müssen zudem Keto-Funktionen an das Pyren angefügt werden, um anschließend Kondensationsreaktionen mit dem Phenyldiamin **12** zu ermöglichen.

Die Synthese wurde in Anlehnung an eine Vorschrift von S. Claus^[129] durchgeführt (Schema 15). Sie beginnt mit dem kommerziell erhältlichen Pyren (**13**), welches in einer *Friedel-Crafts*-Alkylierung zweifach alkyliert wurde. Das aromatische Pyren-Gerüst ist im Allgemeinen gegenüber elektrophilen aromatischen Substitutionen in den Positionen 1, 3, 6 und 8 aktiviert. Durch den Einsatz des sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylchlorids als Elektrophil gelingt allerdings die Substitution in den Positionen 2 und 7. Weiterhin findet eine Überalkylierung des Pyrens entgegen der elektronischen Aktivierung gegenüber weiteren Substitutionen aufgrund des sterischen Anspruchs der *tert*-Butylgruppen – wenn überhaupt – lediglich in Spuren statt. Für die *Friedel-Crafts*-Alkylierung wurde zusätzlich Aluminiumtrichlorid als Katalysator eingesetzt. Die Reaktion verlief mit sehr guten, reproduzierbaren Ausbeuten von 95 – 96%.



Schema 15: a) *tert*-Butylchlorid, AlCl_3 , DCM, $0\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$, 21 h, 96%; b) NaIO_4 , $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, DCM, MeCN, H_2O , $40\text{ }^\circ\text{C}$, 20 h, 27%.

Die Umsetzung des alkylierten Pyrens **14** zu der dichinoiden Verbindung **15** war in einer Ruthenium(III)-katalysierten Oxidationsreaktion möglich. Hierbei konnte über die Anzahl der Äquivalente an Natriumperodat zwischen dem 2,7-Di-*tert*-butylpyren-4,5,9,10-tetraon (**15**) und dem 2,7-Di-*tert*-butylpyren-4,5-dion (Oxidation von nur einer Doppelbindung des Pyrens) gewählt werden. Aufgrund der Dämpfe des bei der Reaktion entstandenen Iods war die Aufarbeitung etwas unangenehm. Zur Verbesserung dieser wurde das Reaktionsgemisch in einem zweiten Reaktionsansatz mit Natronlauge (2 M) versetzt, zudem wurde in der wässrigen Aufarbeitung zusätzlich einmal mit Natronlauge (2 M) gewaschen. Hierdurch wurde die Bildung von Iod-Dämpfen verhindert; die Ausbeute der Reaktion wurde nicht beeinflusst. Weiterhin wurde bei beiden Reaktionsansätzen in den ^1H -NMR-Spektren des Produkts **15** Spuren des Aldehyds **16** als Nebenprodukt gefunden, welcher säulenchromatographisch nicht entfernt werden konnte (Abbildung 30). Das Signal der aromatischen Wasserstoffatome in Verbindung **15** wurde bei einer Verschiebung von $\delta = 8.47\text{ ppm}$ gefunden. Die aromatischen Wasserstoffatome des Aldehyds **16** zeigten eine Verschiebung von $\delta = 8.30\text{ ppm}$. Zudem waren die aldehydischen Wasserstoffatome bei $\delta = 9.71\text{ ppm}$ erkennbar. Durch einen Vergleich der Integrale in dem ^1H NMR-Spektrum konnte der Anteil des Aldehyds auf etwa 1.5% des Produkts abgeschätzt werden.

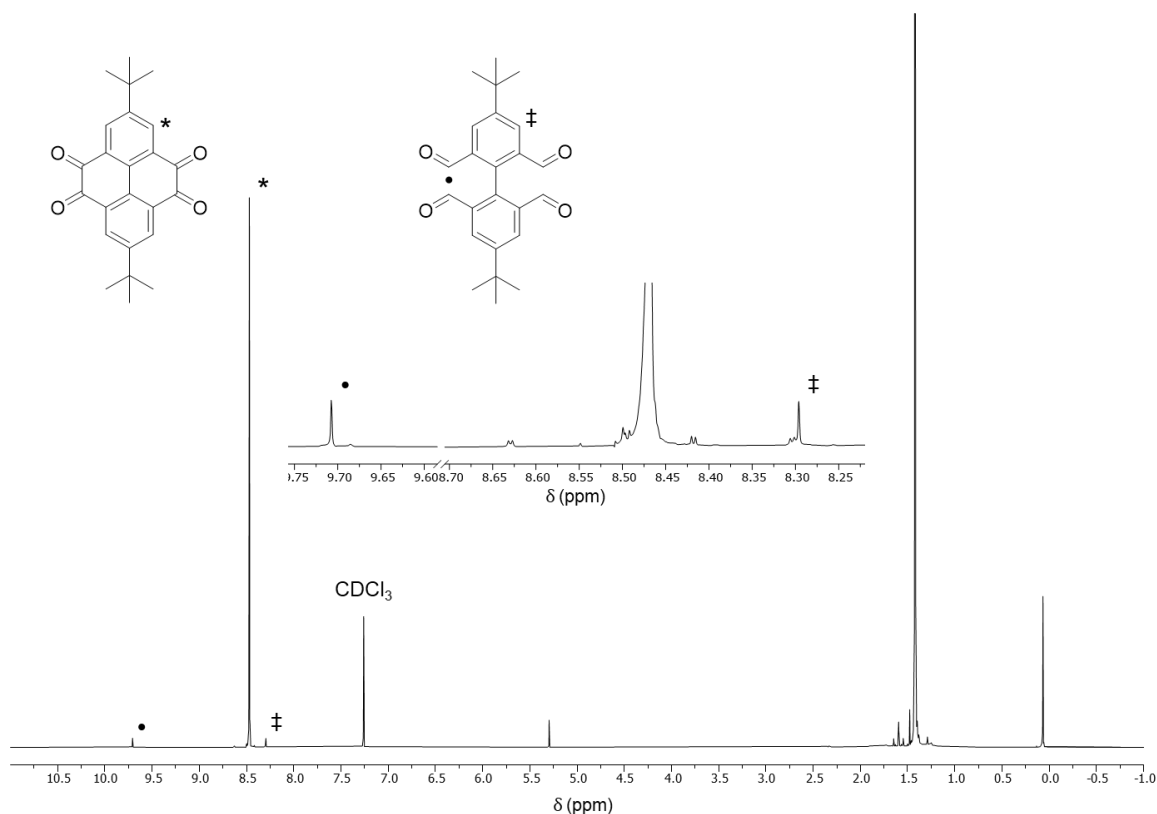


Abbildung 30: ^1H -NMR-Spektrum des Oxidationsprodukts **15** in CDCl_3 bei RT, gemessen bei 500 MHz. Das mit * gekennzeichnete Signal gehört zu den aromatischen Wasserstoffatomen des 2,7-Di-*tert*-butylpyren-4,5,9,10-tetraons **15**. Das mit ‡ gekennzeichnete Signal zeigt die aromatischen Wasserstoffatome des Aldehyds **16** und das mit • markierte Signal ist den aldehydischen Wasserstoffatomen in **16** zuzuordnen.

Ein EI-MS-Spektrum (Abbildung 31) verifiziert diese Beobachtung: Hier waren sowohl das 2,7-Di-*tert*-butylpyren-4,5,9,10-tetraon (**15**) (exakte Masse: 374.1518 Da), als auch der Aldehyd **16** (exakte Masse: 378.1831 Da) sowie Fragmente beider Verbindungen sichtbar.

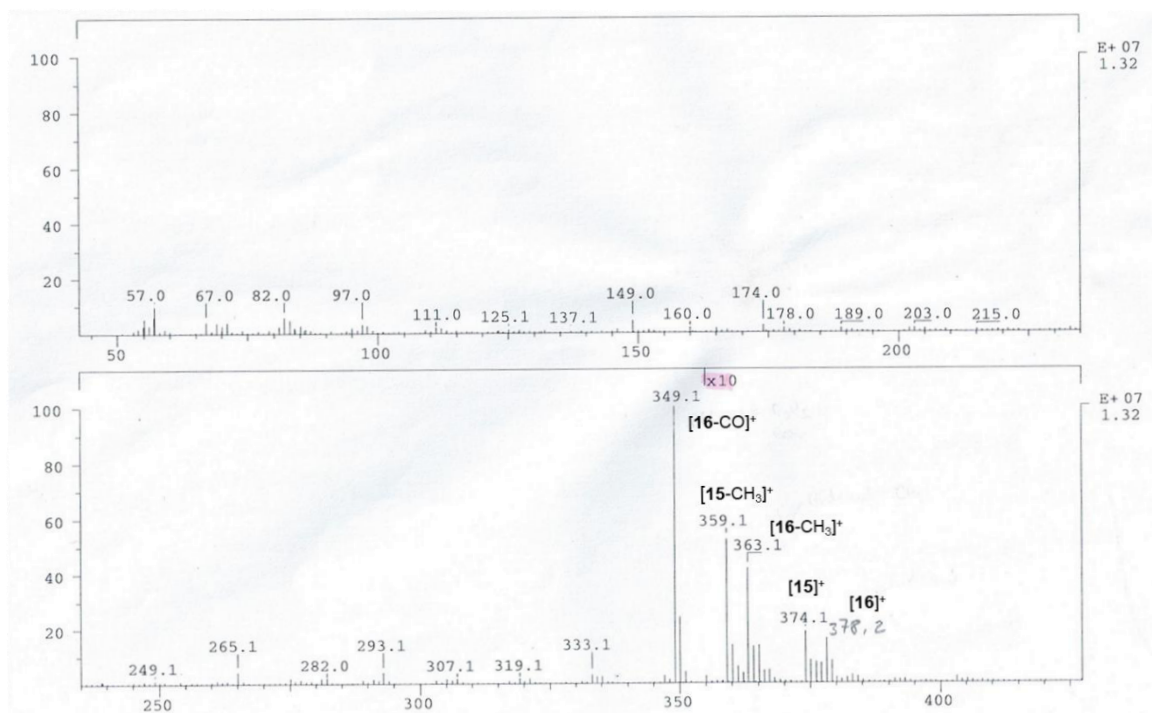
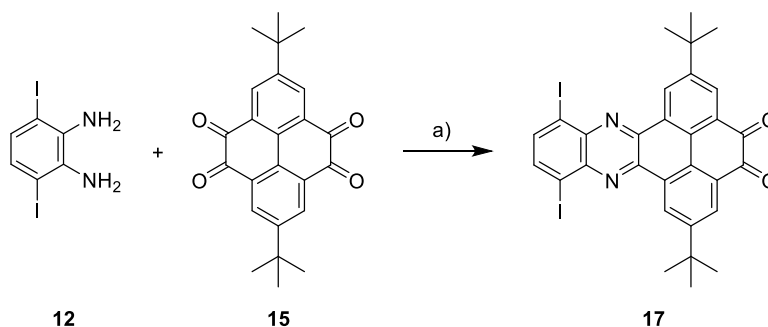


Abbildung 31: EI-MS-Spektrum des Oxidationsprodukts. Die Signale sind dem 2,7-Di-*tert*-butylpyren-4,5,9,10-tetraon **15** und dem Aldehyd **16**, sowie ihren Fragmenten zugeordnet.

Nach der Fertigstellung aller Bausteine konnte der Aufbau des H-Moleküls **1** begonnen werden. Wie in Kapitel 4.1 vorgestellt, gibt es hierfür zwei denkbare Syntheserouten. Da sich der Weg über die Herstellung der Längsstrebe, welche anschließend an die Pyren-Zentraleinheit gekuppelt wird, während der Masterarbeit als erfolglos erwies, wurde sich auf die Variante A mit einem schrittweisen Aufbau der Quer- und der Längsstrebe konzentriert.

Die Route startet mit einer säurekatalysierten Kondensation von 1,2-Diamino-3,6-diiodbenzol (**12**) und 2,7-Di-*tert*-butylpyren-4,5,9,10-tetraon (**15**) (Schema 16). Aufgrund seiner Unbeständigkeit wurde hierfür das Phenylendiamin **12** unmittelbar vor Durchführung der Kondensation aus der Verbindung **11** dargestellt und direkt nach der Aufreinigung weiter umgesetzt. Da das Kondensationsprodukt **17** nicht literaturbekannt ist, wurde eine Vorschrift von *D. Cortizo-Lacalle et al.*^[130] für eine Kondensationsreaktion von ähnlichen Verbindungen adaptiert und an das Zielmolekül **17**, sowie die beiden Edukte angepasst. In der Vorschrift wurde das 2,7-Di-*tert*-butylpyren-4,5,9,10-tetraon (**15**) auf einer Seite mit Hilfe von Ethylenglykol als Ketal geschützt, sodass die Kondensation nur an einer Seite des Pyrens stattfinden kann. Um die zusätzlichen Schritte des Schützens und Entschützens zu vermeiden, wurde zunächst versucht, den Anteil des zweifachen Kondensationsprodukts über die Anzahl an Äquivalenten – einem geringen Unterschuss des Phenylendiamins – niedrig zu halten. Daher wurden das 1,2-Diamino-3,6-diiodbenzol (**12**) und 2,7-Di-*tert*-butylpyren-4,5,9,10-tetraon (**15**) in einem Verhältnis von 1.0 : 1.1 (**12** : **15**) in Eisessig und Chloroform gekuppelt.

Die Reaktion musste zwei Tage unter Rückfluss rühren, hierbei fiel das Produkt **17** als ein beiger Feststoff aus. Dieses konnte anschließend abfiltriert werden. Das Nebenprodukt einer zweifachen Kondensationsreaktion wurde nicht entdeckt, vermutlich da Verbindung **17** aufgrund ihrer schlechten Löslichkeit nach der ersten Kondensationsreaktion bereits aus der Lösung ausfiel, bevor eine zweite Kondensation stattfinden konnte. Die schlechte Löslichkeit hatte allerdings ebenfalls zur Folge, dass keine ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren erhalten werden konnten. Somit war es auch nicht möglich, eine exakte Ausbeute, sowie den Reinheitsgrad zu bestimmen. Verglichen zu der mit ähnlichen Derivaten erzielten Ausbeute aus der adaptierten Literaturvorschrift, ist die abgeschätzte Ausbeute mit 82% dennoch deutlich höher. Das Reaktionsprodukt konnte zudem mittels MALDI-TOF-Massenspektrometrie nachgewiesen werden. Folglich erwies sich die Kondensation ohne die einseitige Schützung des 2,7-Di-*tert*-butylpyren-4,5,9,10-tetraons (**15**) als erfolgreich und die Verbindung **17** wurde ohne genauere Kenntnisse über ihren Reinheitsgrad weiter umgesetzt.

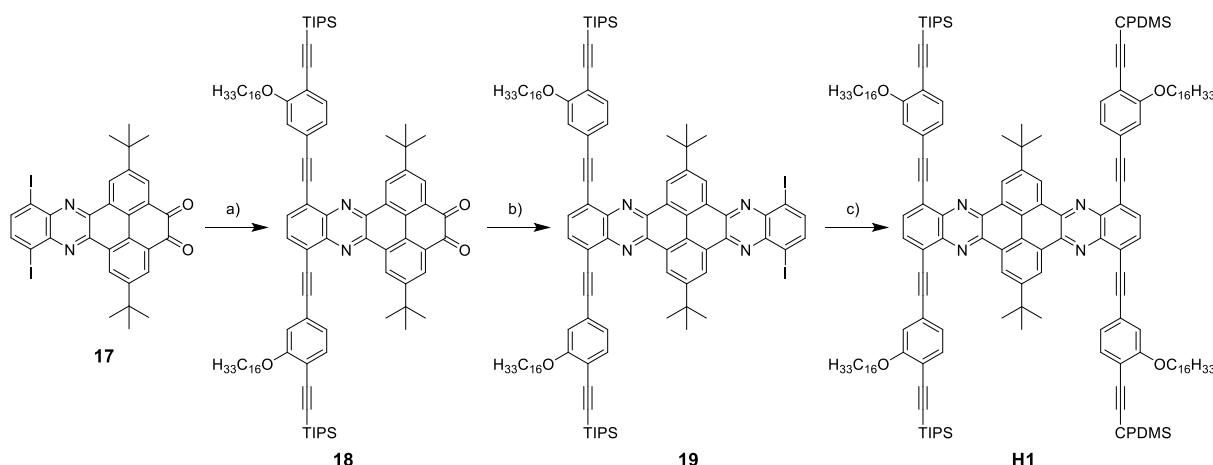


Schema 16: a) AcOH, CHCl_3 , 70 °C, 2 d, 82%.

An das Mittelstück **17** konnte in einer *Sonogashira*-Kupplung das TIPS-Stäbchen **1** angeknüpft werden (Schema 17). Wegen der schlechten Löslichkeit der Verbindung **17** wurde die Menge des Lösungsmittels Tetrahydrofuran erhöht und die Reaktionszeit auf 3 Tage verlängert. Dennoch war die Ausbeute der Kupplung mit nur 13% deutlich geringer als sie für vergleichbare *Sonogashira*-Reaktionen üblich ist. Durch die Verdopplung der Katalysatormengen ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, PPh_3 und CuI) konnte die Ausbeute von 13% auf 20% erhöht werden. Ein weiterer Optimierungsversuch, in welchem die Lösungsmittelmenge wieder etwas reduziert wurde, um die Konzentrationen der Reaktanden weiter zu erhöhen, blieb erfolglos. Das Produkt **18** der *Sonogashira*-Reaktion zeigte wieder eine gute Löslichkeit und konnte in einer zweiten Kondensationsreaktion mit 1,2-Diamino-3,6-diiodbenzol (**12**) umgesetzt werden. Diese wurde analog zu der säurekatalysierten Kondensation der Moleküle **12** und **15** zu der Verbindung **17** durchgeführt; lediglich das Verhältnis von Diketone **18** zu Diamin **12** wurde etwas angepasst, um einen möglichst hohen Umsatz des Diketons zu erreichen. Nach einer säulenchromatographischen Aufreinigung konnte die T-förmige Verbindung **19** in einer Ausbeute von 92% erhalten werden. Demnach verlief diese

5.2 Synthese des H-Monomers H1

zweite Kondensation schneller und mit einer höheren Ausbeute als die Erste, was sich auf die bessere Löslichkeit des Reaktanden **18** im Vergleich zu 2,7-Di-*tert*-butylpyren-4,5,9,10-tetraon (**15**) zurückführen ließ. Der finale Schritt in der Synthese des H-Monomers **H1** war die Anbringung der CPDMS-Stäbchen **2**, welche erneut in einer *Sonogashira*-Reaktion realisiert werden konnte. Diese wurde analog zu der *Sonogashira*-Reaktion mit dem TIPS-Stäbchen **1** durchgeführt, allerdings wurden die Lösungsmittel- und die Katalysatormengen aufgrund der besseren Löslichkeit wieder reduziert. Das Produkt wurde zunächst mittels Säulenchromatographie in einem Gemisch aus Cyclohexan und Dichlormethan (2:3) gereinigt. Die im Anschluss aufgenommenen ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zeigten keine nennenswerten Mengen an Verunreinigungen; in der zunächst testweise gemessenen rezyklisierende GPC waren dennoch zwei kleine Signale neben dem Hauptsignal des Produkts erkennbar. Um einen höchstmöglichen Reinheitsgrad des H-Monomers **H1** zu erzielen, wurde sich für eine weitere Trennung mittels der rezyklisierenden GPC entschieden. Das H-Monomer **H1** konnte erfolgreich synthetisiert werden und nach der vollständigen Aufreinigung konnten aus zwei Ansätzen insgesamt 346.4 mg des Moleküls erhalten werden. Es tritt als ein hellorangefarbener bis orange-gelber Feststoff auf, welcher in etwas Dichlormethan gelöst und im Licht einer Wellenlänge von 366 nm eine strahlende, orange-gelbe Fluoreszenz zeigt. In verdünnten Lösungen erhöht sich der Gelb-Anteil der Fluoreszenz bis hin zu einer leuchtend gelben, leicht grünlichen Fluoreszenz.



Schema 17: a) TIPS-Stäbchen **1**, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, PPh_3 , CuI , Piperidin, THF, RT, 3 d, 20%; b) Diamin **12**, AcOH , CHCl_3 , 70 °C, 18 h, 92%; c) CPDMS-Stäbchen **2**, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, PPh_3 , CuI , Piperidin, THF, RT, 25 h, 77%.

H-Monomer **H1** wurde mittels NMR-Spektroskopie, MALDI-TOF-Massenspektrometrie und einer analytischen GPC-Messung charakterisiert. Weiterhin wurden STM-Bilder, sowie UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenz-Emissions-Spektren aufgenommen. Das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung ist in Abbildung 32 dargestellt. Die fünf Signale der aromatischen, chemisch nicht äquivalenten Wasserstoffatome bei den zu erwartenden chemischen

Verschiebungen sind deutlich zu erkennen. Zudem verdeutlichen die aromatischen Signale besonders gut die Symmetrie des H-Monomers. Ferner zeigt das ^1H -NMR-Spektrum die Signale der TIPS- und CPDMS-Schutzgruppen, sowie den charakteristischen Peak der *tert*-Butylgruppe. Zusätzlich wurden Hoch- und Tief-Temperatur ^1H -NMR-Spektren aufgenommen, welche allerdings abgesehen von geringen Unterschieden in der Auflösung der Signale keine neuen Erkenntnisse brachten. Ein ^{13}C -NMR-Spektrum (siehe Anhang) wurde ebenfalls gemessen. Für die Überprüfung der Zuordnung der Signale wurden 2D-NMR-Spektren – ^1H , ^1H -COSY, ^1H , ^{13}C -HSQC, ^1H , ^{13}C -HMBC und ^1H , ^1H -NOESY – der Verbindung **H1** aufgenommen.

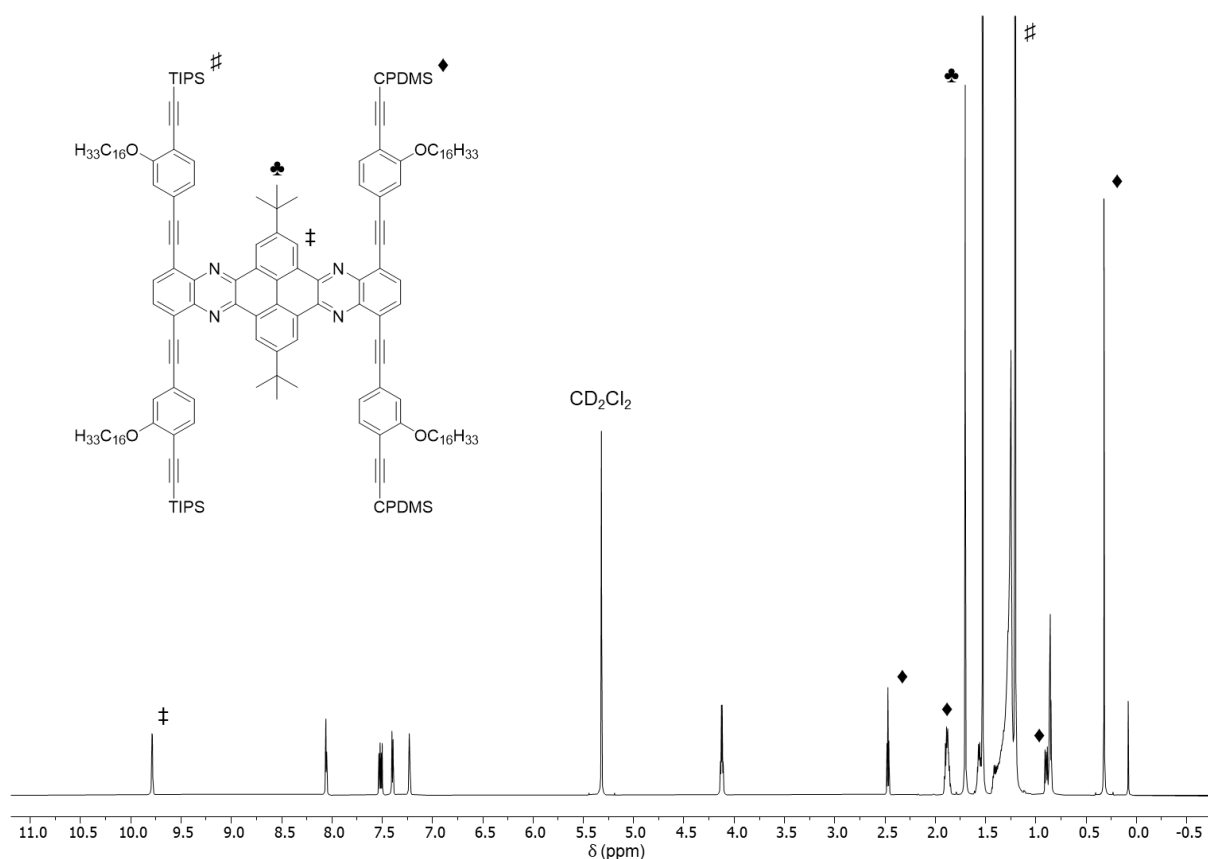


Abbildung 32: ^1H -NMR-Spektrum von H-Monomer **H1** in deuteriertem Dichlormethan, gemessen bei RT und 700 MHz. Die Signale der TIPS-, CPDMS- und der *tert*-Butyl-Gruppen, sowie charakteristische Signale von aromatischen Wasserstoffatomen sind mit verschiedenen Symbolen gekennzeichnet und zugeordnet.

Auch ein MALDI-TOF-Spektrum (Abbildung 33) verifiziert die erfolgreiche Synthese von **H1** (exakte Masse: 2537.7525 Da). Es zeigt ebenfalls keine weiteren Hinweise auf Verunreinigungen; lediglich Fragmente des Moleküls, sowie Aggregate mit der Matrix-Substanz DCTB⁶ waren sichtbar.

⁶ DCTB: *Trans*-2-[3-(4-*tert*-butylphenyl)-2-methyl-2propenyliden]malononitril

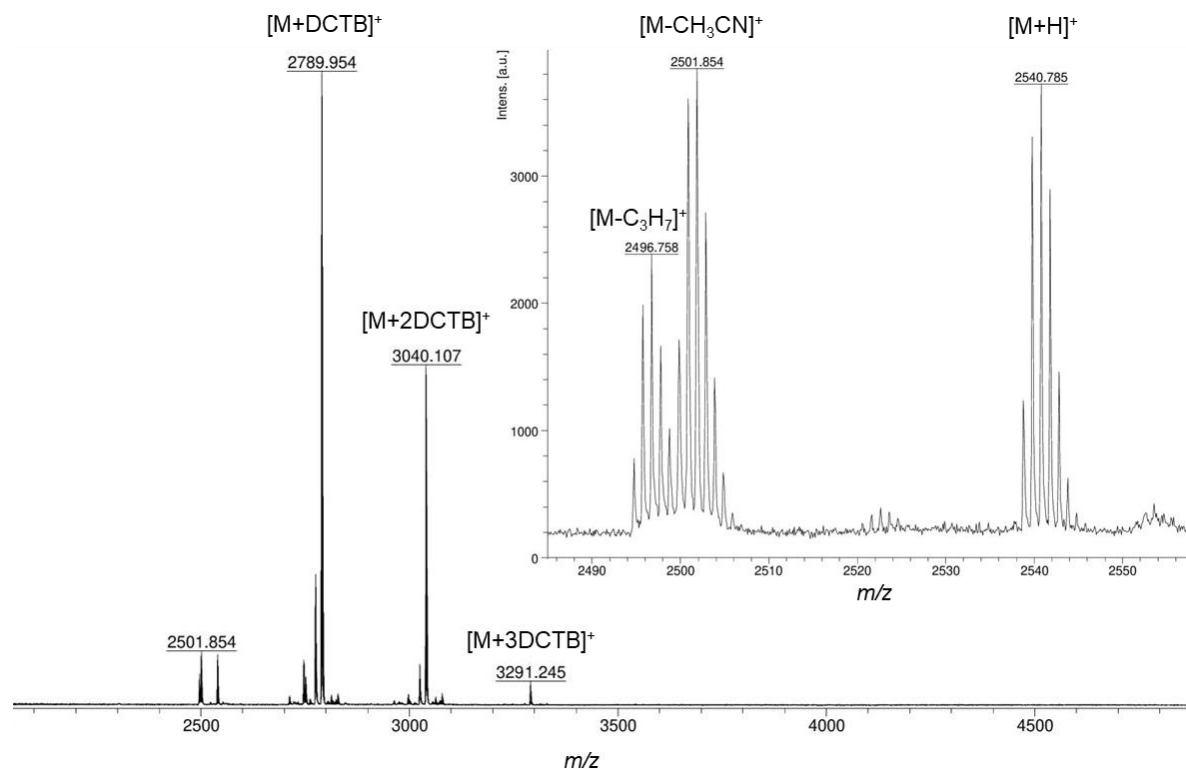


Abbildung 33: MALDI-TOF-MS-Spektrum des H-Monomers **H1** und der vergrößerte Ausschnitt des Molekülsignals (Matrix: DCTB).

Molekül **H1** wurde mit einer analytischen GPC-Messung in Tetrahydrofuran und mit Butylhydroxytoluol (BHT) als internen Standard untersucht. Die normalisierte Molmassenverteilung ist in Abbildung 34 dargestellt und bestätigt die Reinheit des Syntheseprodukts. Die Molmasse des Peakmaximums wurde zu $M_p^{vs.PS} = 3.54 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ bestimmt. Damit ist die über die analytische GPC bestimmte Molmasse im Vergleich zu der kalkulierten molaren Masse ($2540.1360 \text{ g mol}^{-1}$) des H-Monomers **H1** deutlich überschätzt. Diese Beobachtung begründet sich in der deutlich erhöhten Rigidität des H-Moleküls verglichen zu den PS-Standards, welche zur Kalibrierung der Anlagen verwendet werden. Durch die erhöhte Rigidität besitzt das Molekül einen größeren hydrodynamischen Radius, sodass es eine kürzere Verweilzeit auf den Säulen zeigt. Da die Verweilzeit bzw. das Elutionsvolumen und die Molmassenverteilung in der Auswertung der GPC-Messung über die PS-Standards in Korrelation zueinander gesetzt werden, kommt es zu einer Überschätzung der Molmasse des deutlich rigidieren H-Monomers bei dieser Messmethode.

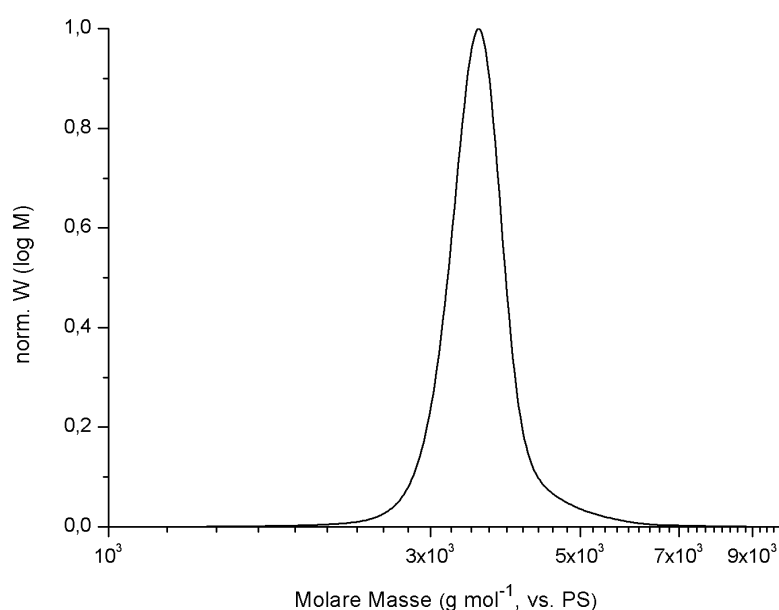
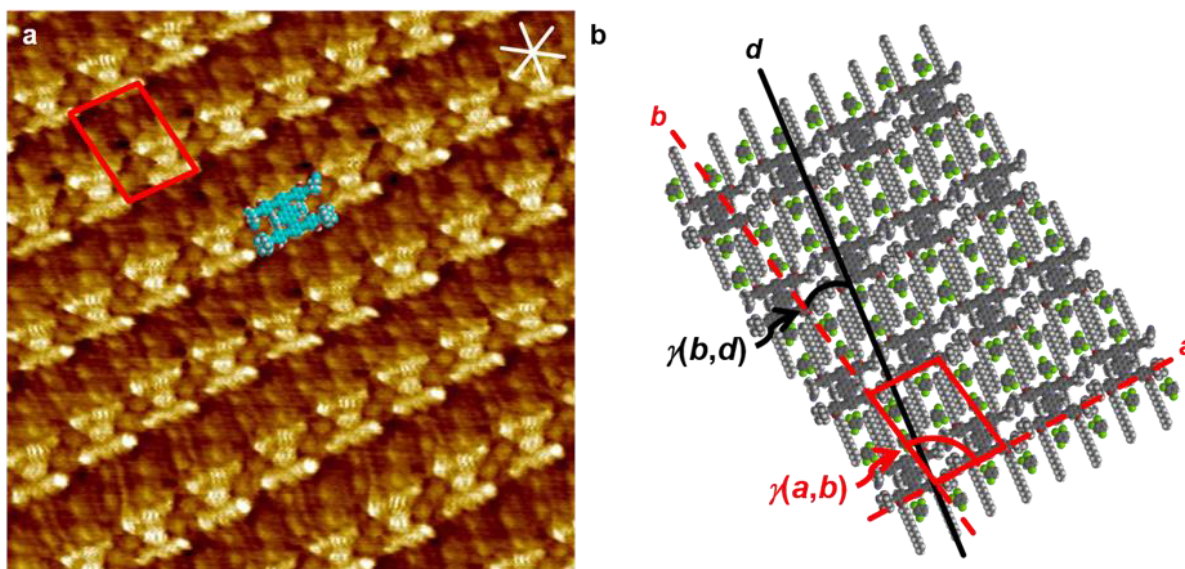


Abbildung 34: Normalisierte Molmassenverteilung der analytischen GPC von **H1** in THF mit BHT als internen Standard ($M_p^{vs.PS} = 3.54 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$).

Bereits während der Masterarbeit konnten an der Fest/Flüssig-Grenzphase von hochorientiertem pyrolytischen Graphit (HOPG) und 1,2,4-Trichlorbenzol (TCB) selbstassemblierte Monolagen des H-förmigen Moleküls **H1** mittels STM abgebildet werden.^[120] Die STM-Bilder in submolekularer Auflösung (Abbildung 35) wurden von *T. J. Keller* und *D. A. Hofmeister* aus der Arbeitsgruppe *S.-S. Jester* aufgenommen. Sie zeigen die supramolekularen Nanostrukturen, die während des Ablegens der Moleküle auf der HOPG-Oberfläche durch eine Selbstassemblierung erzeugt werden. Zudem sind sie ein weiteres, mikroskopisches Indiz für die erfolgreiche Darstellung des H-Monomers **H1**.



5.2 Synthese des H-Monomers H1

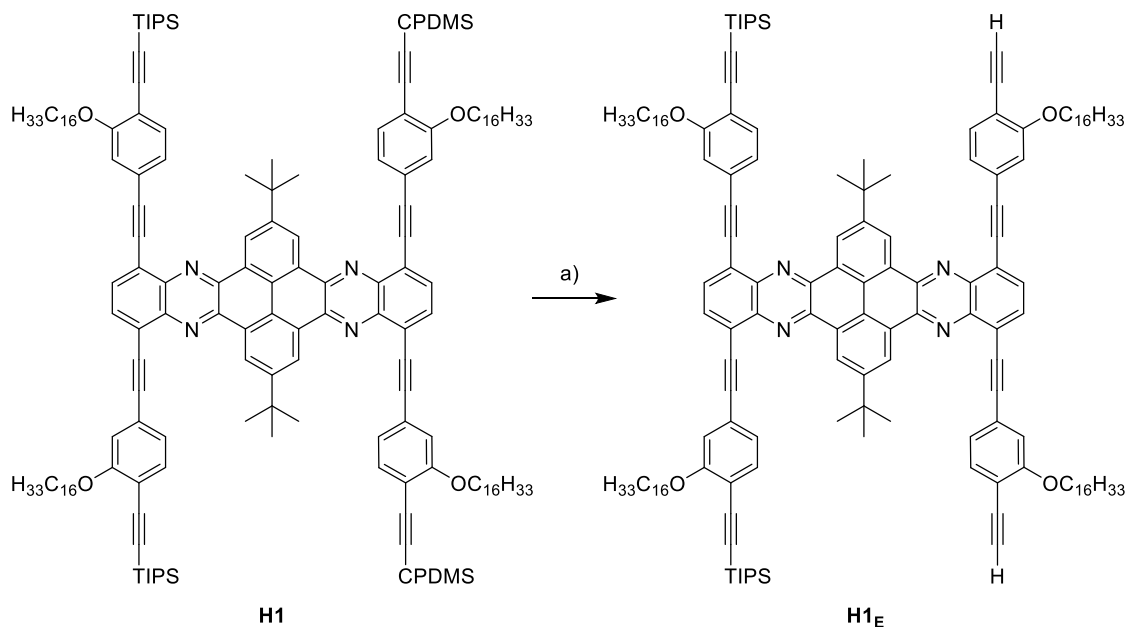
Abbildung 35: (a) STM-Bild von H-Monomer **H1**, $c = 10^{-5}$ M, $I_t = 12$ pA, $V_s = -1$ V, 25.4×25.4 nm², thermisch getempert für 20 s auf 80 °C, (b) supramolekulares Modell von **H1**, $a = (3.2 \pm 0.2)$ nm, $b = (4.4 \pm 0.2)$ nm, $\gamma(a,b) = (82 \pm 1)^\circ$; die roten Linien kennzeichnen die Einheitszelle und die weißen und schwarzen Linien zeigen die Richtungen der Hauptachsen des Graphits an. (Abbildung: T. J. Keller, D. A. Hofmeister)

In dem STM-Bild erscheinen die Phenyl-Ethinylen-Rückgrate, sowie die Pyren-Zentraleinheit der Querstrebe hell, was auf einen hohen Tunnelstrom hindeutet. Selbstassemblierte Monolagen wurden erhalten, indem ein Tropfen einer 10^{-5} M Lösung von **H1** in 1,2,4-Trichlorbenzol (TCB) auf eine unbehandelte Graphitoberfläche gegeben wurde, gefolgt von thermischem Tempern der Probe für 20 Sekunden auf 80 °C vor der STM-Aufnahme. Domänengrößen von >752 nm² wurden häufig gefunden. Für das geneigte nanomolekulare Muster wird eine Einheitszelle mit $a = (3,2 \pm 0,2)$ nm, $b = (4,4 \pm 0,2)$ nm und $\gamma(a,b) = (82 \pm 1)^\circ$ indiziert. Die intermolekular interdigitierenden langen Alkylketten sind entlang der Hauptachsen des Graphits ausgerichtet. Die durch diese Packung gebildeten intermolekularen Poren sind mit Lösungsmittelmolekülen gefüllt, welche dadurch an der Oberfläche immobilisiert werden. Sie sind auf dem STM-Bild deutlich als helle Punkte zwischen den Alkylketten zu erkennen. Das supramolekulare Modell der Moleküle wurde durch eine Bildinterpretation erstellt, bei der die Orientierung und die Peripherie der Moleküle aus dem gemessenen Bild entnommen wurden. Die Rückgrate der Moleküle wurden durch eine Kraftfeldberechnung mit Graphen als Wechselwirkungspartner optimiert. Auf diese Weise wurde ein weiterer Strukturnachweis erhalten.^[120]

In Bezug auf das übergeordnete Ziel dieser Forschungsarbeit sind insbesondere die optischen Eigenschaften des H-Monomers **H1** von großem Interesse. Daher wurden die UV/Vis-Absorption und Fluoreszenz-Emission der Verbindung in Dichlormethan untersucht. Die Ergebnisse der Messung werden im späteren Verlauf im Vergleich zu den optischen Eigenschaften des entschützten H-Monomers gezeigt.

Der nächste Schritt zur Synthese der Leiteroligomere war die Abspaltung der CPDMS-Gruppen mit Kaliumcarbonat und Methanol (Schema 18). Diese wurde in Anlehnung an die Vorschrift einer TMS-Abspaltung von E. Sigmund et al.^[121] durchgeführt. Da zu der Zeit häufig verunreinigte Chargen des kommerziell erhältlichen Tetrahydrofurans geliefert wurden, wurde in dieser Reaktion Tetrahydrofuran durch Dichlormethan als Lösungsmittel substituiert. Als Reaktionstemperatur wurden 40 °C gewählt, um eine Konstanz der Reaktionsgeschwindigkeit und die Reproduzierbarkeit zu gewährleisten. Allgemein ist für die Entschützungsreaktion Raumtemperatur ausreichend, aufgrund ihrer natürlichen Schwankung wurde sich allerdings für eine etwas höhere, dafür steuerbare Temperatur entschieden. Der Verlauf der Reaktion wurde mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt; so konnte bereits

nach 5 Stunden Reaktionszeit ein vollständiger Umsatz des Edukts **H1** beobachtet werden. Aufgrund des Polaritätsunterschieds von **H1** und **H1_E** (CH:DCM = 2:3, R_f (**H1**) = 0.52; R_f (**H1_E**) = 0.97) ließ sich das Rohprodukt problemlos mittels Säulenchromatographie in CH:DCM = 3:2 (R_f (**H1_E**) = 0.40) aufreinigen.



Schema 18: Entschützung des H-Monomers **H1**. a) K_2CO_3 , MeOH, DCM, 40 °C, 5 h, 99%.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte eine quantitative Entschützung des H-Monomers **H1** (Abbildung 36). Die Signale der CPDMS-Schutzgruppe bei $\delta = 2.47$ ppm und $\delta = 0.32$ ppm waren nicht mehr sichtbar, dafür ist das Signal der acetylenischen Wasserstoffe bei $\delta = 3.45$ ppm zu erkennen. Das Integral dieses Signals bestätigt zudem, dass in dem Molekül zwei terminale Acetylene vorhanden sind und damit auch beide CPDMS-Schutzgruppen abgespalten wurden. Weiterhin deutet das ^1H -NMR-Spektrum auf einen hohen Reinheitsgrad der Verbindung hin.

5.2 Synthese des H-Monomers H1

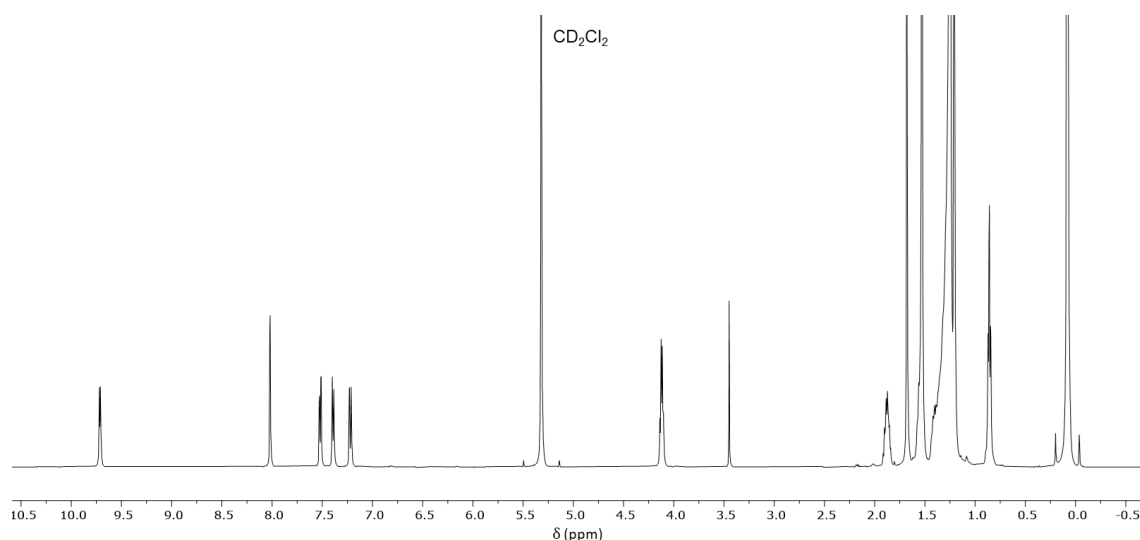


Abbildung 36: ^1H -NMR-Spektrum von **H1_E** in deuteriertem Dichlormethan, gemessen bei RT und 500 MHz.

Massenspektrometrische Untersuchungen mittels MALDI-TOF detektierten ebenfalls das entschützte H-Monomer **H1_E** (exakte Masse: 2287.6204 Da), sowie das zugehörige Matrix-Addukt (Abbildung 37). Auch hier wurden keine Verunreinigungen entdeckt.

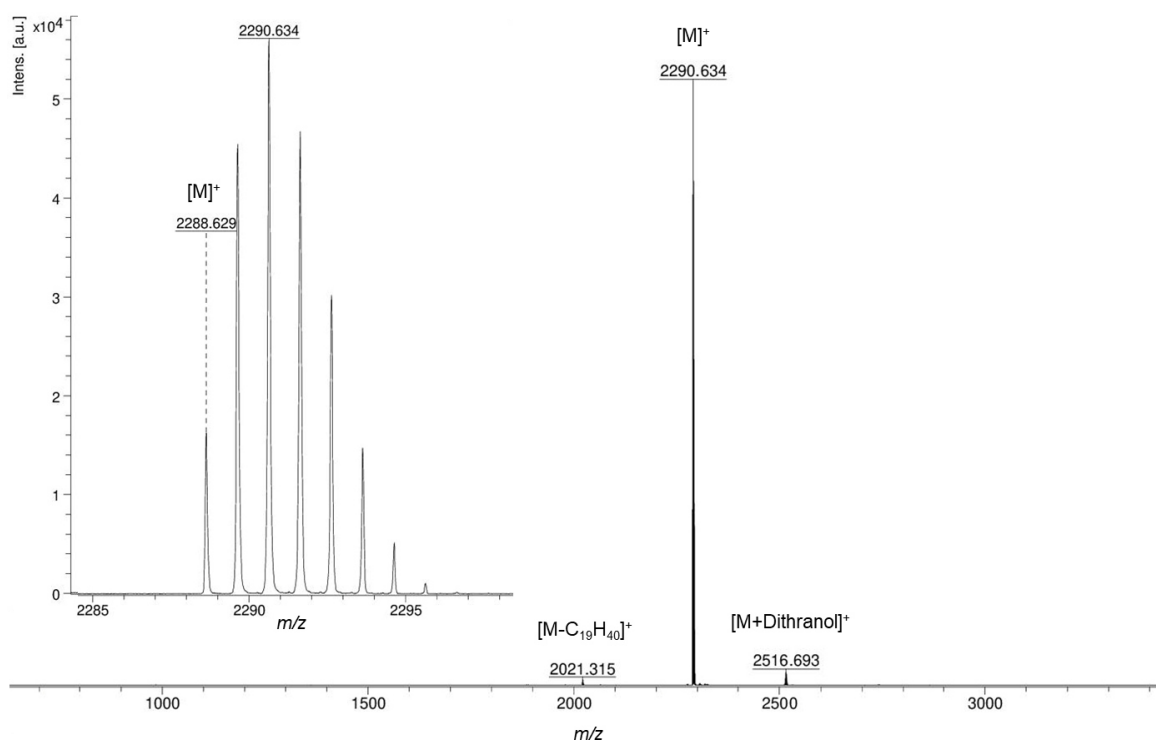


Abbildung 37: MALDI-TOF-MS-Spektrum von **H1_E** (Matrix: Dithranol).

Die aufgenommenen ^1H - und ^{13}C -Spektren, sowie ein MALDI-TOF-Spektrum verifizierten eine erfolgreiche Abspaltung beider CPDMS-Schutzgruppen. Weiterhin schien die Wahl der CPDMS-Schutzgruppe anstelle der üblichen TMS-Schutzgruppe und die damit einhergehende Polaritätsänderung die Aufreinigung des Produkts zu erleichtern. So konnte das entschützte

H-Monomer **H1_E** in reproduzierbaren, nahezu quantitativen Ausbeuten von 98-99% erhalten werden.

Die UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektren des H-Monomers **H1** und des entschützten Moleküls **H1_E** in Dichlormethan sind in der Abbildung 38 dargestellt. Die beiden Verbindungen zeigen sowohl bei Betrachtung mit bloßem Auge als auch in den optischen Untersuchungen keinen Unterschied zueinander. Beide Absorptionsspektren zeigen zwei Maxima bei ca. $\lambda = 340$ nm und $\lambda = 440$ nm. Das Absorptionsmaximum bei $\lambda = 440$ nm besitzt zudem zwei vibronische Schultern. Vermutlich stammt ein Absorptionsmaximum von der Querstrebe und das Zweite resultiert von einer Lichtabsorption der Längsstreben. Pyren weist ein Absorptionsmaximum von $\lambda = 335$ nm^[131] auf, sodass vermutet werden könnte, dass das kurzwelligere Maximum aus der Lichtabsorption durch die Pyren-Querstrebe resultiert. Weiterhin wären intramolekulare Charge-Transfer-Prozesse denkbar, die in der Absorptionsspektroskopie ein zweites Maximum erzeugen.^[132] Für die Fluoreszenzspektroskopie wurde jeweils eine Anregungswellenlänge von $\lambda = 440$ nm ausgewählt. Das Maximum der Emission liegt jeweils bei ca. $\lambda = 529$ nm. Auffällig ist, dass in den Fluoreszenzspektren nur ein Signal mit leichtem *Tailing*, allerdings ohne vibronische Schulter zu sehen ist.

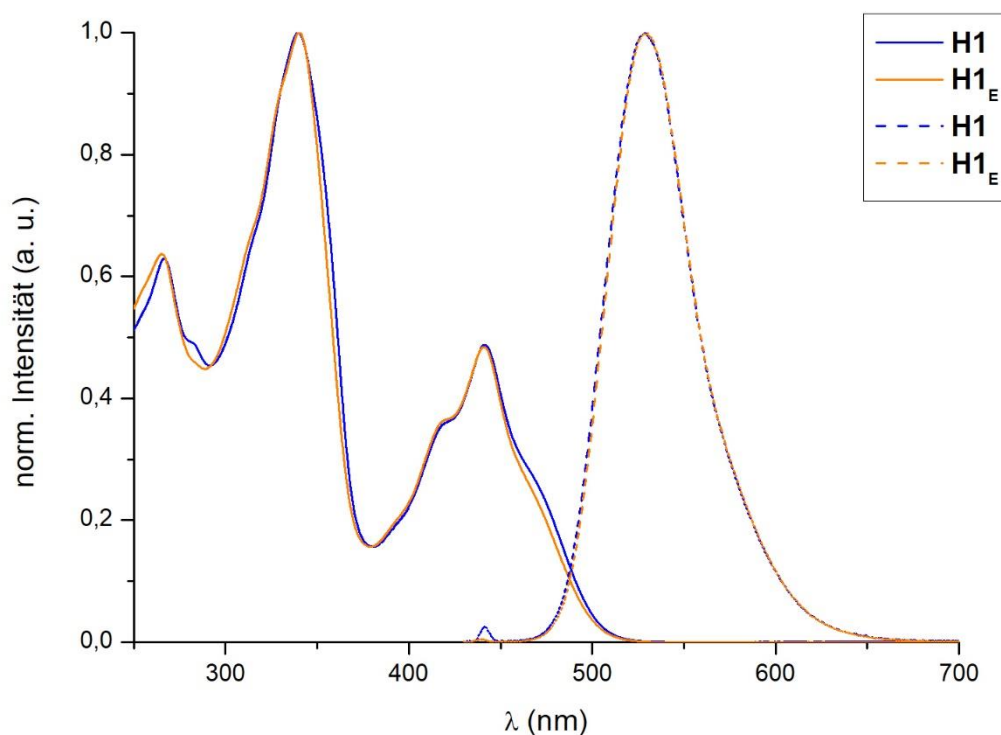
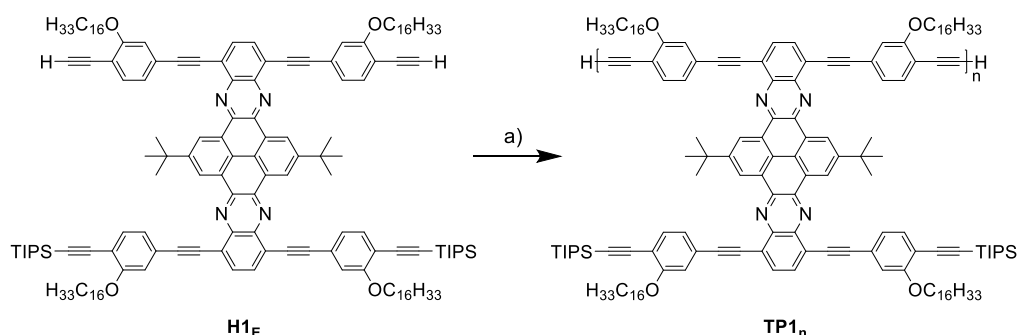


Abbildung 38: UV/Vis- (durchgehende Linie) und Fluoreszenz-Spektren (gestrichelt) von **H1** (blau) und **H1_E** (orange) in Dichlormethan.

5.3 Synthese der Leiterpolymere L1n

Das entschützte H-Monomer **H1_E** wurde durch eine oxidative Kupplung der terminalen Acetylene polymerisiert. Alle drei vorgestellten Varianten der *Glaser*-Kupplung bringen verschiedene Vor- und Nachteile mit sich. Das primäre Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese von definierten Oligomeren mit kleineren Zahlen an Wiederholungseinheiten, sodass die Reaktionsbedingungen der *Glaser-Eglinton*-Kupplung geeignet erschienen. Für die Realisierung dieses Ziels ist ein gezielter Abbruch der Polymerisation bei dem gewünschten Polymerisationsgrad erforderlich. Dies sollte durch die Zugabe eines großen Überschusses von einem sogenannten *Stopper*-Molekül geschehen, welches ebenfalls ein terminales Acetylen enthält und somit anstelle eines neuen Monomers an die Enden der Oligomere anknüpft und sie für eine weitere Reaktion deaktiviert. Demzufolge musste zunächst die Reaktionsgeschwindigkeit untersucht werden, damit die Polymerisation des H-Monomers beendet werden konnte, sobald der gewünschte Polymerisationsgrad erreicht war. Vor der zielführenden Polymerisation wurden daher Testreaktionen durchgeführt, die der Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeit, sowie der Entwicklung des Polymerisationsgrades dienten. Die Testreaktionen wurden zunächst ohne eine *Stopper*-Zugabe durchgeführt, um den Verlauf der Reaktion verfolgen zu können. Hierfür wurden nach bestimmten Zeitintervallen Proben aus dem Reaktionsgemisch entnommen. Durch die sofortige Zugabe einer wässrigen EDTA-Lösung (0.1 M) wurde sichergestellt, dass die entnommene Probe nicht weiter reagieren konnte. Nach einer wässrigen Aufarbeitung wurde diese anschließend mittels analytischer GPC-Messungen analysiert. Die Molmassenverteilungen ermöglichten Einblicke in die Polymerisationsgeschwindigkeit.

Bereits während der Masterarbeit gelang es, erste Testreaktionen für eine Polymerisation des H-Monomers **H1_E** durchzuführen.^[120] Zuerst wurden die Reaktionsbedingungen der *Glaser-Eglinton*-Kupplung in Anlehnung an eine Vorschrift von G. W. Gaefke^[30] ausprobiert (Schema 19). Als Lösungsmittel wurde ein Gemisch aus Pyridin und Dichlormethan im Verhältnis 2:1 gewählt, da das Monomer **H1_E** in Dichlormethan eine gute Löslichkeit aufwies. Weiterhin wurde sich für in etwa 10 Äquivalente Kupfer(I)-chlorid und 1 Äquivalent des Kupfer(II)-chlorids entschieden, um eine zu hohe, nur schwierig kontrollierbare Reaktionsgeschwindigkeit zu vermeiden.



Schema 19: Test-Polymerisation von **H1E** unter *Glaser-Eglinton*-Bedingungen. a) CuCl, CuCl₂, Pyridin:DCM = 2:1, 30 °C, 22.5 h.

Die normalisierten Molmassenverteilungen der nach bestimmten Zeitintervallen entnommenen Proben sind in Abbildung 39 dargestellt. Zunächst fällt auf, dass die Molmassenverteilung deutlich von jener einer perfekt verlaufenden Polymerisation abweicht. Selbst nach 22.5 Stunden haben sich keine Oligo- oder Polymere mit hohen Anzahlen an Wiederholungseinheiten gebildet. Es scheint, als würde die Polymerisation nach $n = 6$ Wiederholungseinheiten stoppen und weitere Kupplungen zur Bildung längerer Polymere mit $n > 8$ nur sehr mühsam verlaufen, obwohl der Anteil an Monomer und Dimer im Reaktionsgemisch stark sinkt. Diese Beobachtung könnte auf eine schlechte Löslichkeit der Oligo- und Polymere mit mehr als 6 bzw. 8 Wiederholungseinheiten zurückgeführt werden, da ebenfalls ein unlöslicher, orangefarbener Feststoff ausgefallen war. Weiterhin sind die Signale der Oligomere mit ungeraden Anzahlen an Wiederholungseinheiten viel kleiner als erwartet. Dieses Ergebnis resultiert in der Annahme, dass die Kupplung zweier Dimere wesentlich schneller verläuft als die Kupplung eines Dimers mit einem Monomer. Alternativ wäre eine schlechtere Löslichkeit der Oligomere mit ungeraden Anzahlen an Wiederholungseinheiten denkbar. Zur Prüfung, ob in der Polymerisation überhaupt intakte Oligomere gebildet wurden, wurden diese mittels rezyklisierender GPC isoliert und mit Hilfe der MALDI-TOF-Massenspektrometrie analysiert. Für eine Analyse mittels ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie waren die Mengen der einzelnen Oligomere zu gering. Jedoch deuteten die MALDI-TOF-MS-Spektren auf eine erfolgreiche Darstellung des Dimers, Trimers und Tetramers hin. Folglich konnte angenommen werden, dass die Kupplung der Monomere durch eine *Glaser*-Reaktion der terminalen Acetylene gelang.

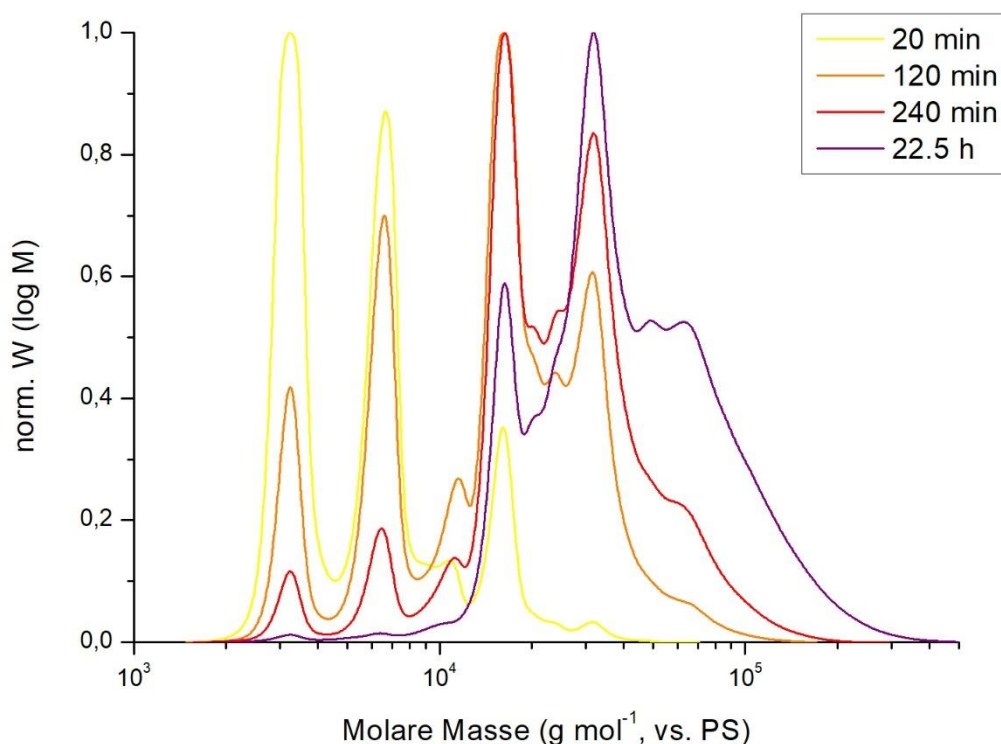
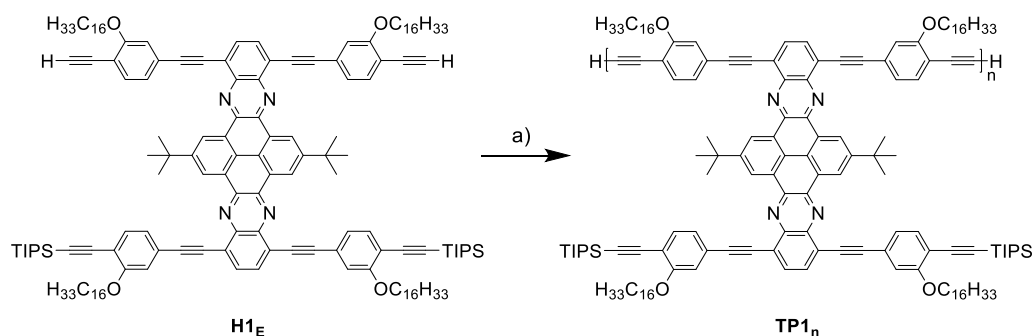


Abbildung 39: Ausgewählte, normalisierte Molmassenverteilungen der analytischen GPC-Messungen in THF von der Test-Polymerisation von **H1E** unter *Glaser-Eglinton*-Bedingungen.^[120]

Um den Polymerisationsverlauf zu verbessern und Oligomere mit mehr als sechs Wiederholungseinheiten zugänglich zu machen, wurden die Bedingungen der *Glaser-Eglinton*-Kupplung zudem in reinem Pyridin und in einem Gemisch aus Pyridin und Tetrahydrofuran in einem 1:1-Verhältnis getestet. Abgesehen von einer Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit wurden allerdings keine Verbesserungen der Polymerisation beobachtet. Die limitierte Löslichkeit konnte durch die Anpassungen in der Wahl des Lösungsmittels, sowie des Verhältnisses von Base und Lösungsmittel nicht behoben werden.

Die nächste Überlegung war, durch einen Wechsel des Katalysatorsystems den Zugang zu Oligomeren mit ungeraden, sowie höheren Anzahlen an Wiederholungseinheiten zu ermöglichen. Aus diesem Grund wurde eine weitere Testreaktionen unter den Bedingungen der Palladium-katalysierten Variante durchgeführt. Hierfür wurde eine Vorschrift von *G. Poluektov*^[133] adaptiert (Schema 20). Neben dem Katalysatorsystem bestehend aus Bis(triphenylphosphin)palladium(II)-chlorid, Kupfer(I)-iodid und Iod, wurde Diisopropylamin als Base und Tetrahydrofuran als zusätzliches Lösungsmittel (Verhältnis Diisopropylamin:Tetrahydrofuran = 1:1) gewählt. Jedoch wurde bei diesem Ansatz zu keinem Zeitpunkt eine definierte Molmassenverteilung von Oligo- und Polymeren erhalten. Die Analysen der Reaktionsproben mittels analytischer GPC deuteten auf die Bildung eines oder

mehrerer höhermolekularer Produkte hin, welche nicht weiter charakterisiert werden konnten (siehe Abbildung 40).



Schema 20: Palladium-katalysierte Test-Polymerisation von **H1E**. a) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, CuI , I_2 , $\text{HN}(\text{iPr})_2$, THF, 30 °C, 2 h.

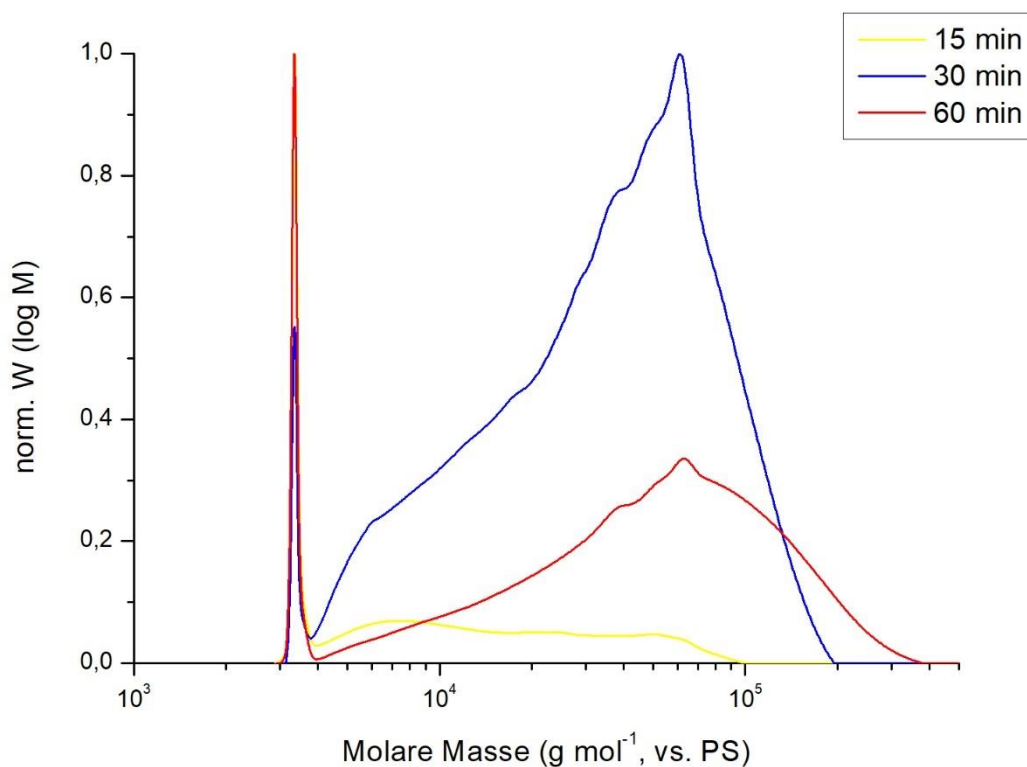
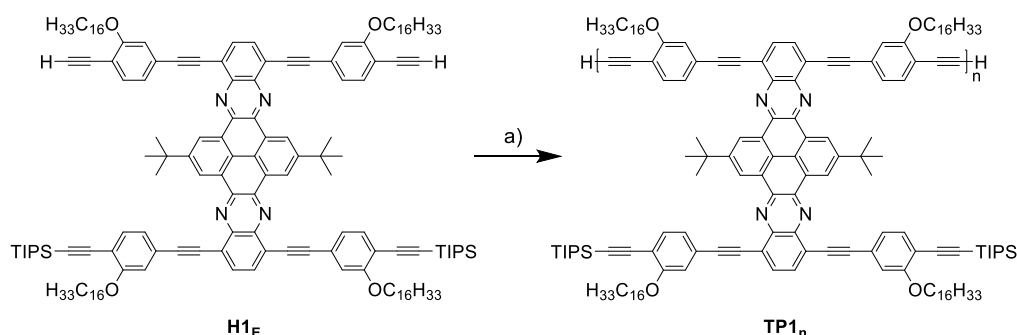


Abbildung 40: Ausgewählte, normalisierte Molmassenverteilungen der analytischen GPC-Messungen in THF von der Palladium-katalysierten Test-Polymerisation von **H1E**.^[120]

Da der Polymerisationsversuch mittels eines Palladium-basierten Katalysatorsystems nicht zielführend erschien, wurde wieder zu Kupfer-katalysierten Systemen gewechselt. In Anlehnung an eine Vorschrift von *F. Hinderer et al.*^[54] wurden die Reaktionsbedingungen der *Glaser-Hay*-Kupplung mit Kupfer(I)-chlorid und TMEDA in 1,2-Dichlorbenzol und an Luft getestet (Schema 21).

5.3 Synthese der Leiterpolymere L1n



Schema 21: Test-Polymerisation von **H1_E** unter *Glaser-Hay*-Bedingungen. a) CuCl, TMEDA, O₂, 1,2-Dichlorbenzol, 60 °C, 5 h.

Die erhaltenen Molmassenverteilungen sind in Abbildung 41 dargestellt. An dieser Stelle ist es wichtig anzumerken, dass hieraus nicht ersichtlich ist, ob eine Chlorierung der terminalen Acetylene der Oligomere stattgefunden hat oder nicht. Die Molmassenverteilungen zeigen, dass in diesem Polymerisationsansatz Oligomere mit ungeraden Anzahlen an Wiederholungseinheiten in deutlich höheren Mengen gebildet wurden. Jedoch entsprechen auch diese Verteilungen nicht den Erwartungen eines perfekten Polymerisationsverlaufes, da auch hier nach längerer Reaktionszeit keine Oligomere mit $n > 6$ Wiederholungseinheiten geformt wurden. Dennoch scheint 1,2-Dichlorbenzol ein deutlich besseres Lösungsmittel für die Oligomere zu sein als Dichlormethan oder Tetrahydrofuran. Zudem erzielte die Test-Polymerisation unter den *Glaser-Hay*-Bedingungen im Vergleich zu den anderen *Glaser*-Kupplungs-Varianten das vielversprechendste Ergebnis. Die wiederholte Durchführung der Testreaktion zu Beginn der Arbeiten zur Promotion zeigte eine Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der Rührgeschwindigkeit und der Stärke des trockenen Luftstroms, welcher durch das Reaktionsgemisch geleitet wurde. Dieser begünstigt auch ein Ausdampfen des Lösungsmittels während der Reaktion, was zu einem Anstieg der Konzentrationen des Substrats, der Produkte und Reagenzien führt. Da die Testreaktionen in sehr kleinen Reaktionsansätzen (1 mL Lösungsmittel) durchgeführt wurden, was die Handhabung vor allem bezüglich des Luftstroms deutlich erschwerte, wurde vermutet, dass die Polymerisationsgeschwindigkeit in einem größeren Ansatz höher ist als in den Testansätzen.

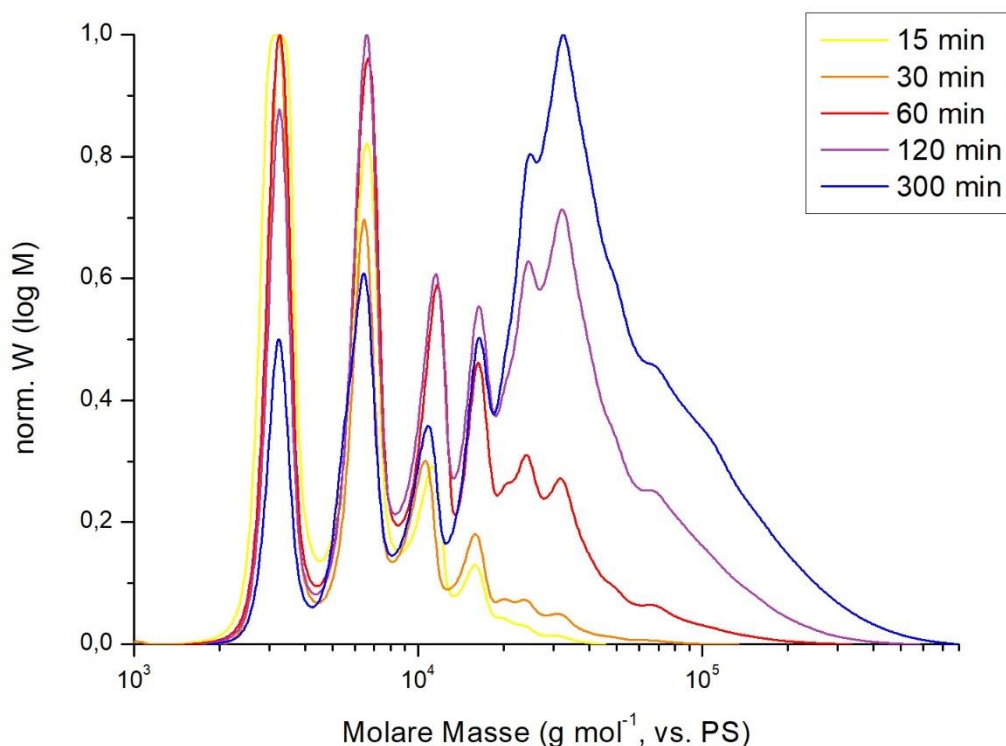
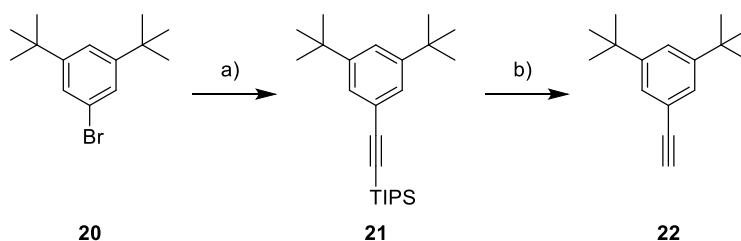


Abbildung 41: Ausgewählte, normalisierte Molmassenverteilungen der analytischen GPC-Messungen in THF von der Test-Polymerisation von **H1_E** unter *Glaser-Hay*-Bedingungen.^[120]

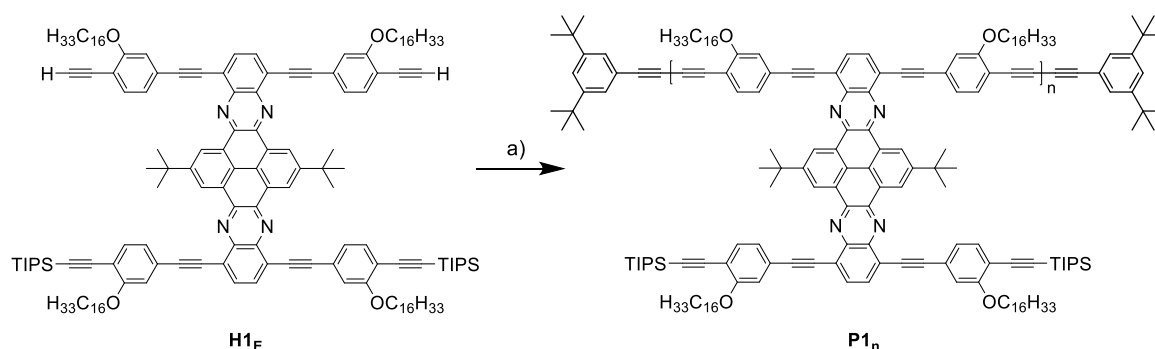
Obwohl die Test-Polymerisationen keinen perfekten Reaktionsverlauf zeigten, sollte anschließend versucht werden, die mit *Stopper*-Molekülen an den Enden inaktivierten Oligomere darzustellen. Hierzu musste zunächst das *Stopper*-Molekül **22** synthetisiert werden. Diese Verbindung wurde in einer zweistufigen Sequenz ausgehend von dem kommerziell erhältlichen 1-Brom-3,5-di-*tert*-butylbenzol (**20**) erhalten (Schema 22). Nach einer Vorschrift von *H.-P. Jacquot de Rouville et al.*^[134] wurde zunächst TIPS-Acetylen in einer *Sonogashira*-Reaktion an das Substrat gekuppelt. Die Reaktion verlief mit einer nahezu quantitativen, reproduzierbaren Ausbeute von 99%. Der zweite Schritt war die Abspaltung der TIPS-Schutzgruppe, was mit Tetrabutylammonium-fluorid in Tetrahydrofuran analog zu den Synthesevorschriften von *C. Allolio et al.*^[69] und *R. Zhang et al.*^[135] gelang. Die Entschützung lieferte das *Stopper*-Molekül **22** in einer reproduzierbaren Ausbeute von 93%.

5.3 Synthese der Leiterpolymere L1n



Schema 22: Synthese des *Stopper*-Moleküls **22**. a) TIPS-Acetylen, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, PPh_3 , CuI , Piperidin, THF, RT, 18 h, 99%; b) TBAF (1 M in THF), THF, RT, 1 h, 93%.

Nun konnte die Polymerisation des H-Monomers **H1_E** mit Hilfe der *Glaser-Hay*-Kupplung in einem größeren Ansatz durchgeführt werden (Schema 23).



Schema 23: Polymerisation von **H1_E** unter *Glaser-Hay*-Bedingungen. a) i. CuCl , TMEDA, O_2 , 1,2-Dichlorobenzol, 60 °C, 30 min; ii. *Stopper*-Molekül **22**, 60 °C, 19.5 h.

Dieses Mal wurde die Polymerisation nach 30 Minuten durch die Zugabe des *Stopper*-Moleküls **22** beendet. Unmittelbar vor der Zugabe des *Stopper*-Moleküls **22** wurde eine 0.1 mL Probe aus der Reaktionslösung entnommen. Analog zu dem Verfahren in den Testreaktionen wurde nach einer wässrigen Aufarbeitung eine analytische GPC der Probe aufgenommen. Die Probenentnahme diente der nachträglichen Kontrolle des Reaktionsverlaufes, denn aufgrund der kurzen Reaktionszeit konnte der Reaktionsverlauf während der Polymerisation nicht verfolgt werden. Dies ermöglichte dennoch nachträglich einen Vergleich der Test-Polymerisation mit dem größeren Polymerisationsansatz. Weiterhin wurden nach dem Beenden der Reaktion sowohl nach der wässrigen Aufarbeitung als auch nach dem Filtrieren über Kieselgel jeweils eine analytische GPC gemessen. Hierdurch sollte verfolgt werden, ob Oligomere mit einer höheren Anzahl an Wiederholungseinheiten oder auch höhermolekulare Nebenprodukte durch das Filtrieren abgetrennt wurden. Die Analyse mittels analytischer GPC ergab, dass dies nicht der Fall war (Abbildung 42). Zudem ist eine geringfügige Verschiebung der Signale nach der *Stopper*-Zugabe erkennbar, was der Erhöhung der Molmasse und des hydrodynamischen Radius der Moleküle durch das Anbringen der Endgruppen geschuldet ist.

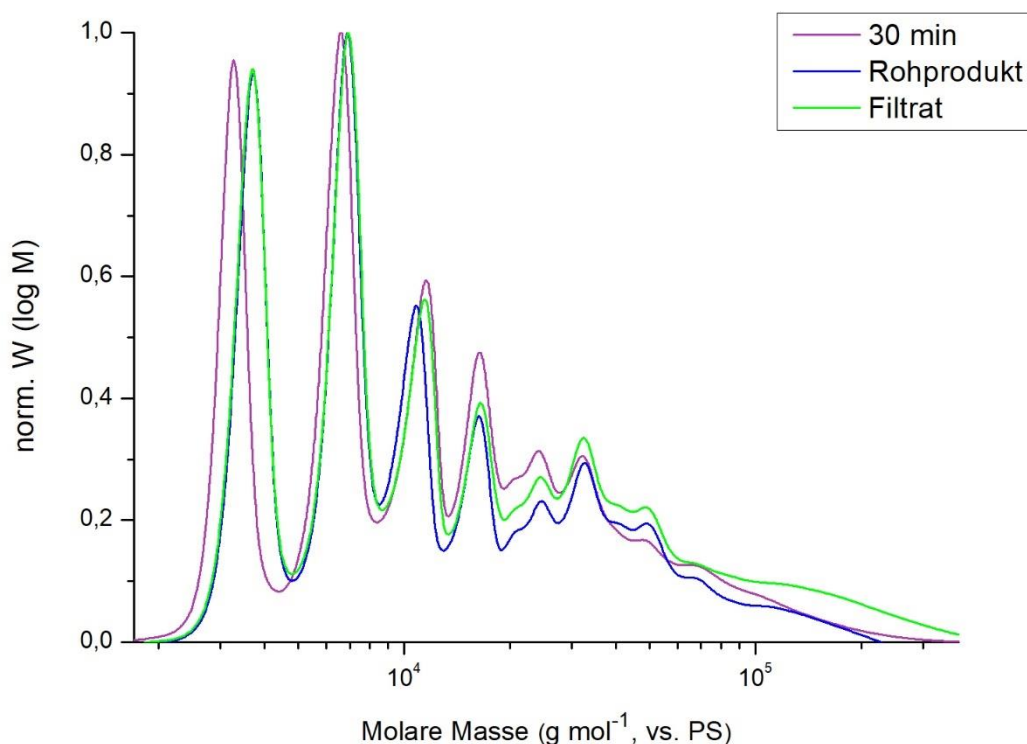


Abbildung 42: Normalisierte Molmassenverteilungen der Polymerisation des H-Monomers **H1E** unter *Glaser-Hay*-Bedingungen nach 30 Minuten Reaktionszeit (Reaktionskontrolle vor der Zugabe des *Stopper*-Moleküls **22**, violett; $M_n^{vs.PS} = 7.76 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$, $M_w^{vs.PS} = 21.46 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$, $M_p^{vs.PS} = 6.58 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$, $PD = 2.77$), nach Beenden der Reaktion (blau; $M_n^{vs.PS} = 7.80 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$, $M_w^{vs.PS} = 19.90 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$, $M_p^{vs.PS} = 6.90 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$, $PD = 2.55$) und nach dem Filtrieren (hellgrün) in THF.

Anschließend wurden die in dem Rohprodukt enthaltenen Oligomere mit Hilfe der präparativen, rezyklisierenden GPC bis einschließlich zum Hexamer **P1₆** getrennt. Das Elugramm der Trennung ist in Abbildung 43 gezeigt. Es ist gut zu erkennen, dass sich die Oligomere schnell separieren und gut voneinander abtrennen lassen. Jedoch muss während der Trennung aufgepasst werden, dass die Signale der monodispersen Oligomerfraktionen nicht wieder ineinander laufen und sich die einzelnen Oligomerfraktionen auf der rezyklisierenden GPC erneut vermischen.

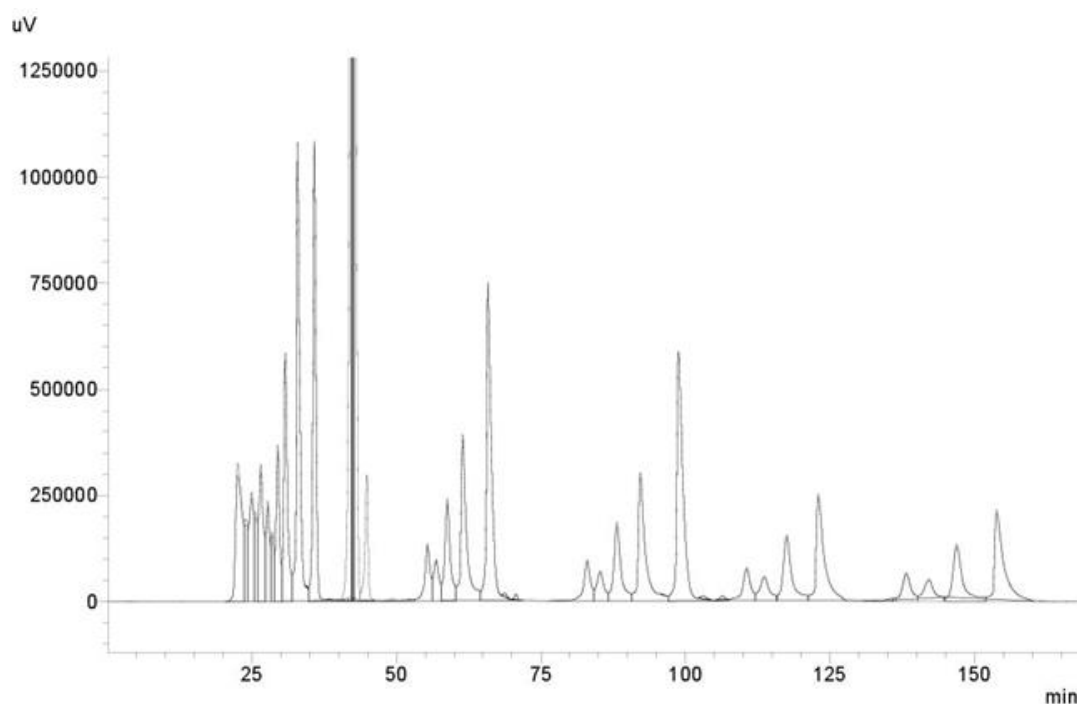


Abbildung 43: Elugramm der rezyklisierenden GPC von der Trennung der Oligomere nach der Polymerisation. Auf der x-Achse ist die Zeit in Minuten und auf der y-Achse die Intensität der Signale in μV aufgetragen.

Die isolierten Oligomere Dimer **P1₂**, Trimer **P1₃** und Tetramer **P1₄** wurden einzeln noch einmal mittels rezyklisierender GPC aufgereinigt. Hierbei fiel auf, dass sich noch kleine Mengen an Nebenprodukten zwischen den einzelnen Oligomeren befanden. Diese waren in Form von kleinen Signalen oder Schultern in den GPC-Diagrammen sichtbar. Da in dem ^1H -NMR-Spektrum des Tetramers **P1₄** noch Verunreinigungen sichtbar waren, wurde die Verbindung noch einmal aus Methanol umgefällt. Eine erneute Analyse mittels ^1H -NMR-Spektroskopie zeigte, dass hierdurch weitere Verunreinigungen hinzugekommen waren. Die Ursache hierfür konnte im Nachhinein auf die verwendeten Lösungsmittel, vor allem auf das kommerziell erhältliche Dichlormethan zurückgeführt werden, welches nicht in der deklarierten Reinheit vorlag. Von weiteren Versuchen der Aufreinigung wurde aufgrund der geringen Substanzmenge (5.17 mg) abgesehen. Alle isolierten Oligomere besaßen ein kräftig orangefarbenes Erscheinungsbild und wurden mit Hilfe der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie, MALDI-TOF-Massenspektrometrie und analytischen GPC charakterisiert. Die normalisierten Molmassenverteilungen der monodispersen Oligomere sind in Abbildung 44 dargestellt.

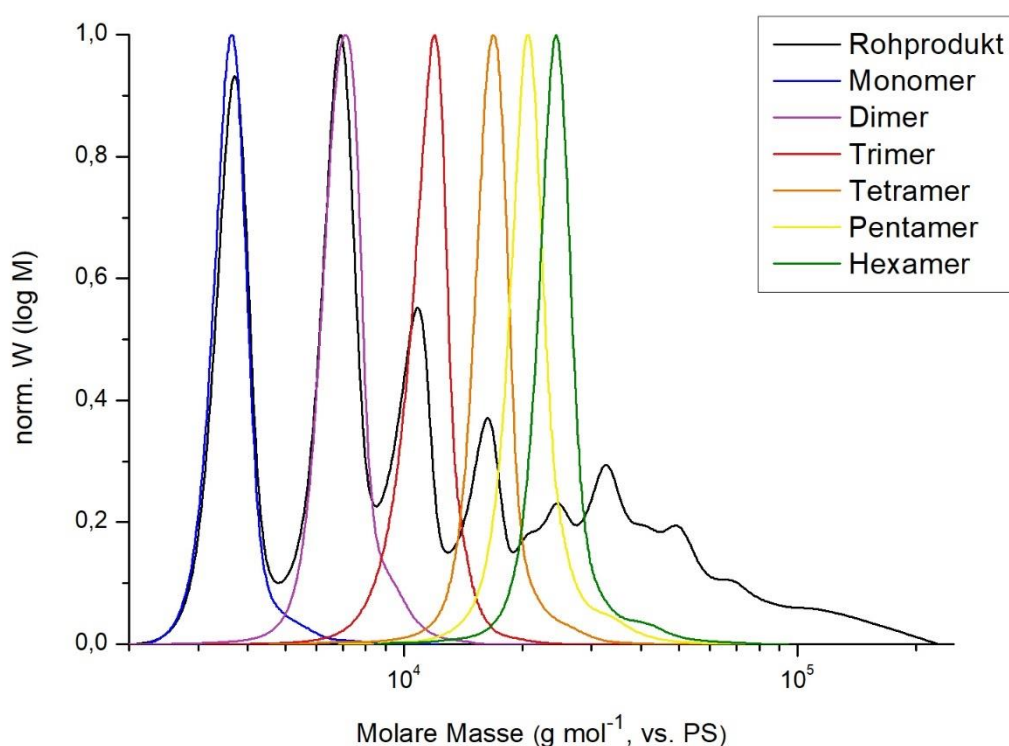


Abbildung 44: Normalisierte Molmassenverteilungen der Polymerisation nach der *Stopper*-Zugabe (schwarz) und der isolierten, monodispersen Oligomere **P1_n** gemessen in THF. Dargestellt sind das Monomer **P1₁** (blau, $M_p^{vs.PS} = 3.68 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$), Dimer **P1₂** (violett, $M_p^{vs.PS} = 7.13 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$), Trimer **P1₃** (rot, $M_p^{vs.PS} = 12.02 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$), Tetramer **P1₄** (orange, $M_p^{vs.PS} = 16.88 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$), Pentamer **P1₅** (gelb, $M_p^{vs.PS} = 20.79 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$), Hexamer **P1₆** (grün, $M_p^{vs.PS} = 24.34 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$).

Auf eine weitere Analyse und Quantifizierung der Polymerisation bezüglich des Polymerisationsgrades wurde aufgrund des nicht erwartungsgemäßen Verlaufes verzichtet. Die quantitativen Ergebnisse der analytischen GPC bezüglich der zahlenmittleren Molmasse $M_n^{vs.PS}$, der gewichtsmittleren Molmasse $M_w^{vs.PS}$, des Peakgewichts $M_p^{vs.PS}$ und der Polydisperität PD (Abbildung 42) sind mit Vorsicht zu betrachten. Da die GPC eine relative Methode ist und daher eine Kalibrierung mit Polymer-Standards – in diesem Fall Polystyrol – notwendig ist, liefert diese lediglich für Moleküle mit einem ähnlichen Verhalten und einer ähnlichen Rigidität quantitativ verlässliche Ergebnisse. Sind die analysierten Moleküle verglichen mit Polystyrol relativ rigide, werden diese häufig überschätzt. Daher ist es sinnvoll, mit den aus der GPC-Analyse erhaltenen Molmassen $M_p^{vs.PS}$ der isolierten Oligomere einen Überschätzungsfaktor f_i zu berechnen. Hierfür wird jeweils $M_p^{vs.PS}$ durch die kalkulierte molare Masse des entsprechenden Oligomers geteilt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

5.3 Synthese der Leiterpolymere L1n

Tabelle 1: Molmassen der Molekül-Peaks $M_p^{vs.PS}$ der isolierten Oligomere ($n = 1 - 6$) in THF, ermittelt mit Hilfe der analytischen GPC in Bezug auf einen PS-Standard. Zudem sind die berechneten molaren Massen M_{abs} und die daraus berechneten Überschätzungsfaktoren f_i aufgelistet.

Oligomer $P1_n$	M_{abs} (g mol ⁻¹)	$M_p^{vs.PS}$	f_i
P1₁	2714.3	3680.6	1.36
P1₂	5001.9	7129.8	1.43
P1₃	7289.6	12022	1.65
P1₄	9577.2	16877	1.76
P1₅	11864.8	20787	1.75
P1₆	14152.5	24335	1.72

Die ermittelten Überschätzungsfaktoren f_i zeigen deutlich, dass die Oligomere **P1_n** im Vergleich zu dem Polystyrol-Standard (mit welchem die GPC geeicht wurde) relativ starr sind. Dies entspricht dem durch die Molekülplanung erzielten und erwarteten Ergebnis.

Eine Auftragung der kalkulierten und gemessenen Molmassen in Abhängigkeit von der Anzahl an Wiederholungseinheiten ist in Abbildung 45 dargestellt. Das Diagramm zeigt, dass die Differenz zwischen der berechneten und der mit Hilfe der GPC ermittelten Molmasse mit steigender Anzahl an Wiederholungseinheiten zunimmt. Dies spiegelt sich auch in den berechneten Überschätzungsfaktoren f_i wider.

Für eine adäquate Grenzwertbestimmung des Überschätzungsfaktors f_∞ konnten zu wenige Oligomere isoliert und mittels analytischer GPC charakterisiert werden. In der Regel wird dies durch eine Auftragung der Überschätzungsfaktoren f_i gegen die Anzahl an Wiederholungseinheiten n und einer mathematischen Anpassung mittels einer zumeist exponentiellen Fitfunktion realisiert. Jedoch fällt bei der Betrachtung der Überschätzungsfaktoren f_i in Tabelle 1 auf, dass sich die Werte für f_i vermutlich grob auf einen Grenzwert um 1.75 einpendeln würden. Diese Tendenz ist aufgrund der geringen Anzahl an Messwerten mit Vorsicht zu bewerten.

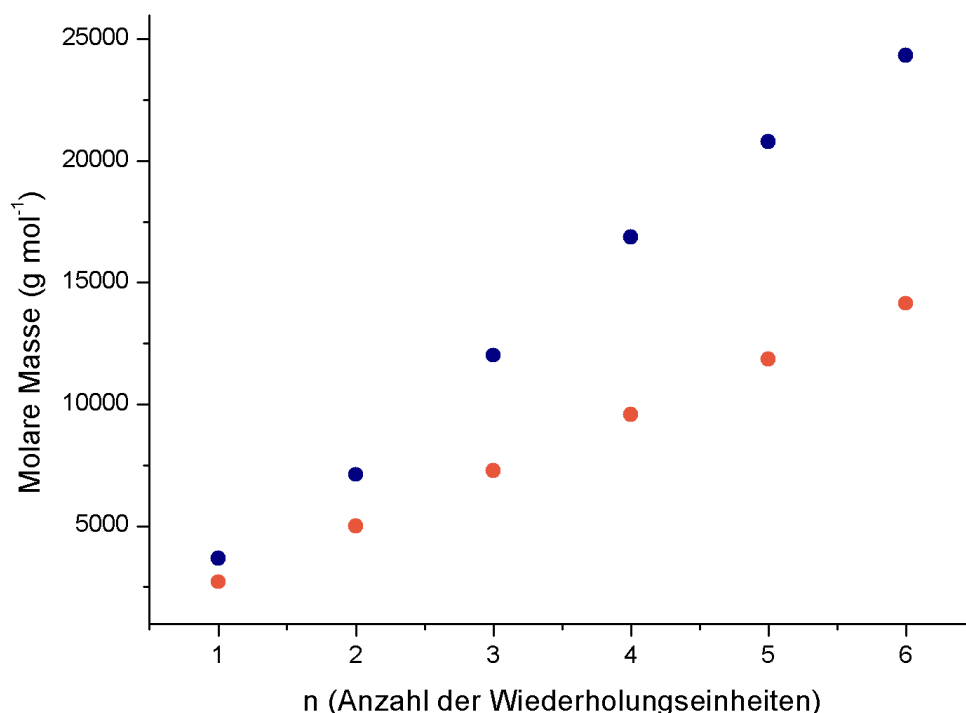
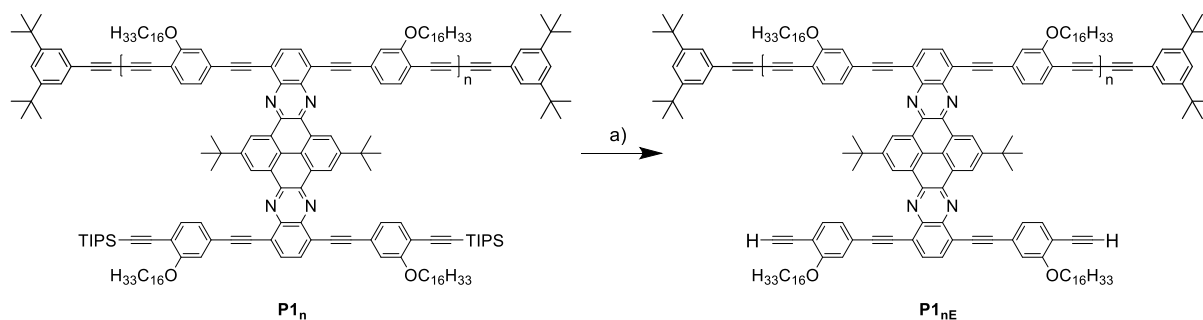


Abbildung 45: Auftragung der berechneten Molmassen M_{abs} (orange) und der ermittelten Molmassen $M_p^{vs.PS}$ (blau) gegen die jeweilige Anzahl an Wiederholungseinheiten n .

Der nächste Schritt in der Leiterpolymer-Synthese beinhaltete die Abspaltung der TIPS-Schutzgruppen (Schema 24). Hierfür wurde eine Vorschrift von C. Allolio *et al.*^[69] an die zu entschützenden Moleküle angepasst. Wegen der geringen Substanzmenge und um eine vollständige Entschützung bei einer möglichst kurzen Reaktionszeit zu garantieren, wurde ein großer Überschuss an *tert*-Butylammonium-Fluorid eingesetzt. Zudem wurde Dichlormethan anstelle von Tetrahydrofuran als Lösungsmittel verwendet, da zu diesem Zeitpunkt das kommerziell erhältliche Tetrahydrofuran häufig Verunreinigungen enthielt, welche sich nicht entfernen ließen. Die Reaktion wurde in einem Wasserbad bei 30 °C durchgeführt, um eine Temperaturkontrolle zu gewährleisten. Auf diese Weise konnten nach einer säulenchromatographischen Aufreinigung das entschützte Dimer **P1_{2E}** und Tetramer **P1_{4E}** in Ausbeuten von 95% bzw. 80% erhalten werden. Da das Substrat **P1₄** nicht sauber vorlag, ist diese Ausbeute jedoch nur ein grober Richtwert und mit Vorsicht zu betrachten.

5.3 Synthese der Leiterpolymere L1n



Schema 24: Entschützung der Oligomere **P1_n**. a) TBAF (1 M in THF), DCM, 30 °C, 1.5 h, **P1_{2E}**: 95%; **P1_{4E}**: 80%.

Das Dimer **P1_{2E}** wurde mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie und MALDI-TOF-Massenspektrometrie charakterisiert. Im Vergleich zu dem ¹H-NMR-Spektrum des TIPS-geschützten Dimers **P1₂** war eindeutig zu erkennen, dass die Signale der terminalen Acetylene des Moleküls **P1_{2E}** bei $\delta = 3.46$ ppm und $\delta = 3.47$ ppm hinzugekommen waren. Zudem war das Signal der TIPS-Schutzgruppen bei $\delta = 1.21$ ppm verschwunden (Abbildung 46). Durch einen Vergleich der ¹H-NMR-Spektren des Substrats und des Produkts konnte folglich der Erfolg der Reaktion verifiziert werden. Das MALDI-TOF-MS-Spektrum des Produkts bestätigte das Ergebnis der ¹H-NMR-Analyse.

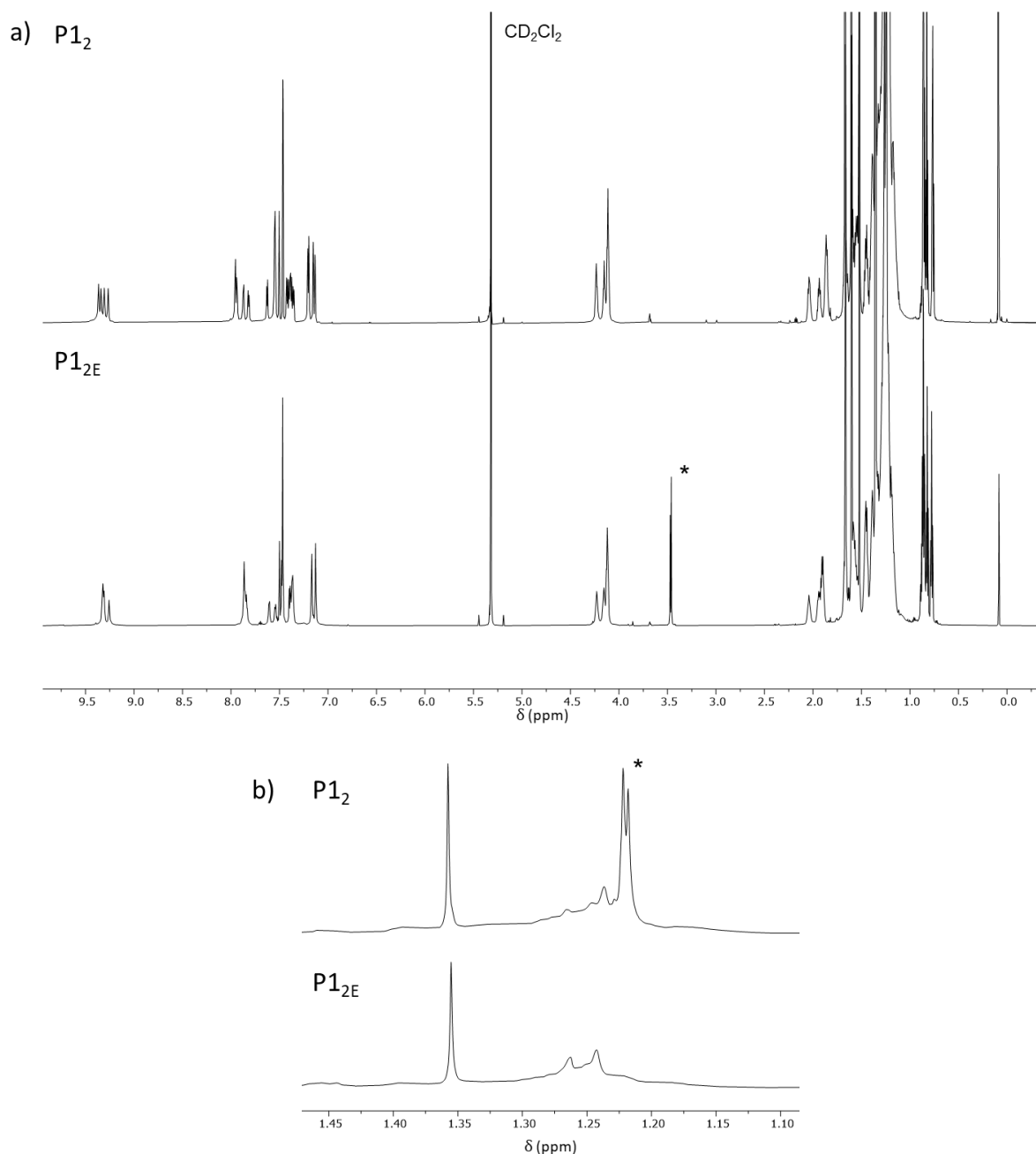


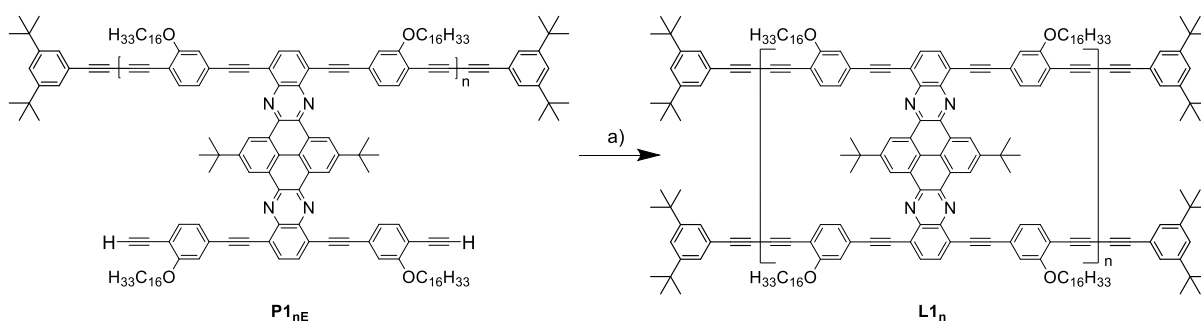
Abbildung 46: Vergleich der 1H -NMR-Spektren von $P1_2$ (oben) und $P1_{2E}$ (unten). a) vollständige 1H -NMR-Spektren; das Signal der terminalen Acetylene von $P1_{2E}$ ist mit * gekennzeichnet. b) Ausschnitt aus dem Alkylbereich der 1H -NMR-Spektren; das Signal der TIPS-Schutzgruppen von $P1_2$ ist mit * gekennzeichnet.

Ein MALDI-TOF-MS-Spektrum des Produkts wies eine erfolgreiche Entschützung des Tetramers $P1_4$ nach; ein aussagekräftiges 1H -NMR-Spektrum von $P1_{4E}$ konnte aufgrund der geringen Substanzmenge und dem hohen Grad an Verunreinigung jedoch nicht erhalten werden. Von einem weiteren Versuch der Aufreinigung wurde wegen der geringen Substanzmenge abgesehen.

Die Schließungsreaktionen der Oligomere $P1_{2E}$ und $P1_{4E}$ zu den Leitermolekülen wurden jeweils getrennt voneinander, aber unter den gleichen Bedingungen einer *Glaser-Eglinton*-

5.3 Synthese der Leiterpolymere L1n

Kupplung und bei hoher Verdünnung durchgeführt (Schema 25). Die hohe Verdünnung wurde gewählt, da unter dieser Bedingung intramolekulare Reaktionen deutlich schneller ablaufen als intermolekulare Vernetzungsreaktionen. Hierdurch sollte die Menge an quervernetzten, höhermolekularen Nebenprodukten möglichst geringgehalten werden. Zusätzlich fiel die Entscheidung auf eine relativ kurze Reaktionszeit bis zu der Zugabe des *Stopper*-Moleküls **22**, um eine Kupplung der geschlossenen Oligomere aneinander zu vermeiden.

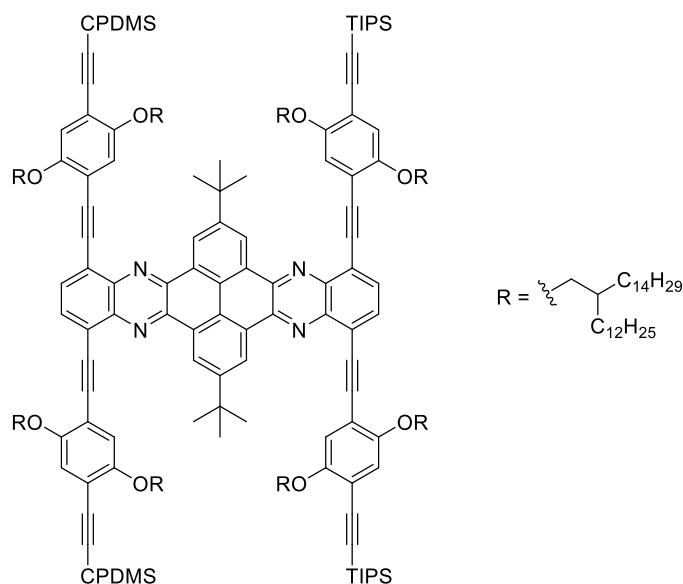


Schema 25: Leiterschließung unter *Glaser-Eglinton*-Bedingungen. a) i. CuCl, CuCl₂, Pyridin, DCM, 30 °C, 25 min; ii. *Stopper*-Molekül **22**, 30 °C, 15-17 h.

Eine Charakterisierung der nach den Schließungsreaktionen erhaltenen Produkte mittels ¹H-NMR-Spektroskopie und MALDI-TOF-Massenspektrometrie ergab, dass es sich dabei jeweils um zurück gewonnene Edukte **P1_{2E}** und **P1_{4E}** handelte. Folglich hat in beiden Ansätzen keine Reaktion stattgefunden. Da in der Polymerisation bereits beobachtet wurde, dass die Oligomere im Vergleich zu dem Monomer **H1** eine schlechtere Löslichkeit aufwiesen, wurde angenommen, dass dies ebenfalls ein Problem in der Schließungsreaktion darstellte. Jedoch waren die Substanzmengen zu gering für weitere Versuche einer Leiterschließung unter anderen Reaktionsbedingungen – beispielweise in anderen Lösungsmitteln. Stattdessen wurde der Entschluss gefasst, den Löslichkeitsproblemen durch entsprechende Anpassungen in dem H-Monomer vorzubeugen; auch um einen erwartungsgemäßen Polymerisationsverlauf zu erzielen, der zudem die Synthese einer Oktamer-Leiter ermöglichen könnte.

5.4 Synthese des H-Monomers H2

Die Erkenntnisse aus dem ersten Versuch einer Leiterpolymer-Synthese mit dem H-Monomer **H1** führten zu geringfügigen, aber dennoch wichtigen Anpassungen in dem Design eines neuen Pyren-basierten H-Monomers **H2**. Um lösliche Leiterpolymere mit der anfangs entwickelten Struktur zu erhalten, wurde das Grundgerüst des H-Monomers bestehend aus PPE-basierten Längsstreben und einer vollständig π -konjugierten Querstrebe mit einer Pyren-Zentraleinheit beibehalten. Ebenso erwies sich die Wahl von CPDMS und TIPS als Schutzgruppen der terminalen Acetylene des Monomers als erfolgreich; die Abspaltung der CPDMS-Gruppen vor der Polymerisation erleichterte die Aufreinigung aufgrund der ausgeprägten Änderung der Polarität. Dementsprechend sollten lediglich die löslichkeitsfördernden Alkoxy-Seitenketten angepasst werden. Die Hexadecyloxy-Substituenten sollten durch verzweigte, längere Seitenketten ausgetauscht werden, um eine gute Löslichkeit der Oligomere und der Leiterstrukturen zu gewährleisten. Verzweigte Seitenketten haben gegenüber linearen Alkoxyketten den Vorteil, dass sie die Aggregation stärker stören. Lineare Seitenketten können bei einer ausreichenden Länge ebenfalls über intermolekulare Wechselwirkungen aggregieren; wie es beispielsweise bei STM-Untersuchungen genutzt wird. Weiterhin sollten zwei Alkoxy-Substituenten pro Benzol-Einheit der *Stäbchen* angebracht werden. Das daraus resultierende H-Monomer **H2** ist in Abbildung 47 dargestellt.



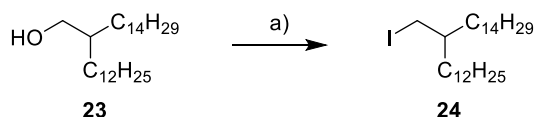
H2

Abbildung 47: Strukturformel des H-Monomers **H2**.

5.4 Synthese des H-Monomers H2

Für die Darstellung des neuen Monomers mussten zunächst die modifizierten TIPS- und CPDMS-*Stäbchen* synthetisiert werden. Da die neuen *Stäbchen* wegen der zweifachen Alkoxy-Substitution eine andere Symmetrie aufweisen, war eine Vereinfachung der Syntheseroute möglich. Während die Acetylene in der Synthese der *Stäbchen* des ersten H-Monomers **H1** an ein Iod-Brom-substituiertes Benzol-Derivat angebracht werden mussten, konnten sie in diesem Fall aufgrund der Symmetrie an ein zweifach iodiertes Benzol-Derivat angebracht werden. Die *Sonogashira*-Kupplung war dann zwar von *pseudo*-statistischer Natur, jedoch erzielte eine zweifache Iodierung eines Benzol-Derivats deutlich bessere Ausbeuten als die Synthese-Sequenz aus Bromierung und Iodierung. Die Syntheseroute verkürzte sich hierdurch um einen Reaktionsschritt. Weiterhin war es möglich, die gesamte Substanzmenge an iodiertem Benzol-Derivat in der *pseudo*-statistischen *Sonogashira*-Kupplung mit 2-Methylbut-3-in-2-ol umzusetzen. Das Reaktionsprodukt konnte anschließend aufgeteilt und durch Anbringung des TIPS-Acetyls bzw. CPDMS-Acetyls in die jeweiligen *Stäbchen* überführt werden. Durch diese Syntheseplanung wurde die Route um einen weiteren Schritt verkürzt. Die modifizierte Synthese der TIPS- und CPDMS-*Stäbchen* wird im Folgenden dargestellt.

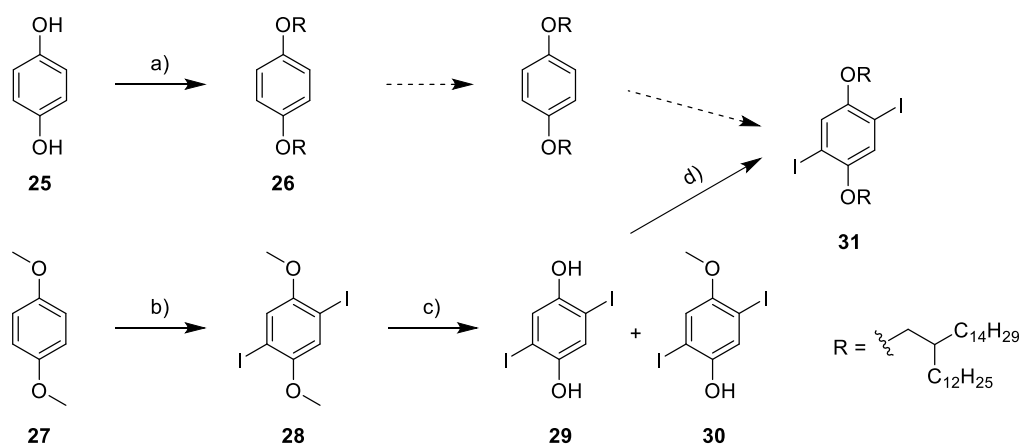
Zunächst war eine Überführung des 2-Dodecylhexadecan-1-ol (**23**) in die iodierte Spezies **24** der Seitenkette notwendig (Schema 26). Die Iodierung wurde in Anlehnung an eine Synthesevorschrift von *T. W. Lee et al.*^[136] mit Iod, Triphenylphosphan und Imidazol in Dichlormethan durchgeführt. Nach einer säulenchromatographischen Aufreinigung wurde das Produkt 13-(Iodmethyl)heptacosan (**24**) in sehr guten, reproduzierbaren Ausbeuten von 94 – 97% erhalten.



Schema 26: Iodierung der Seitenkette **23**. a) I₂, PPh₃, Imidazol, DCM, 0 °C, 15 min, 0 °C → RT, 19 h, 97%.

Es gibt zwei kommerziell erhältliche Benzol-Derivate, mit denen die Darstellung der *Stäbchen* begonnen werden kann: Zum einen das Hydrochinon (**25**) und zum anderen das 1,4-Dimethoxybenzol (**27**) (Schema 27). Die Anbringung der Seitenketten an das Hydrochinon (**25**) in einer *Williamson*-Ethersynthese wurde ausprobiert, gestaltete sich jedoch als schwierig. Zum einen war eine verhältnismäßig große Menge an Lösungsmittel (Aceton) notwendig und zum anderen war die Reaktionslaufzeit mit drei Tagen eher lang. Die wässrige Aufarbeitung war aufgrund einer schlechten Phasentrennung ebenfalls mühsam. Daher wurde diese Route zunächst nicht weiterverfolgt, denn parallel dazu wurde die zweite Syntheseroute ausgehend von 1,4-Dimethoxybenzol (**27**) getestet. Hier war der erste Schritt die

literaturbekannte Iodierung des Substrats nach einer Vorschrift von *A. Schaate et al.*^[137], welche aufgrund der einfachen praktischen Durchführung in einem Grundpraktikum verwirklicht wurde. Das Reaktionsprodukt 1,4-Diiod-2,5-dimethoxybenzol (**28**) lag daher in großen Mengen vor. Im zweiten Schritt wurden die Methoxy-Substituenten in Hydroxy-Gruppen überführt, damit im Anschluss die verzweigten Alkylketten angebracht werden konnten. Die Abspaltung der Methyl-Gruppen gelang nach einer kombinierten Version der Vorschriften von *A. Schaate et al.*^[137] und *R. H. Pawle et al.*^[138] mit Bortribromid in Dichlormethan bei -78 °C. Durch Ausfällen aus Eiswasser konnte das Produkt 2,5-Diiodhydrochinon (**29**) in einer Ausbeute von 69% als ein weißer Feststoff erhalten werden. Ein EI-MS-Spektrum und ein ¹H-NMR-Spektrum zeigten, dass neben dem angestrebten Reaktionsprodukt **29** ebenfalls eine sehr geringe Menge des einseitig entschützten Moleküls **30** als Nebenprodukt vorlag. Da das Molekül **30** in dem ¹H-NMR-Spektrum kaum erkennbar war, also die Menge nahezu vernachlässigbar klein war, und angenommen wurde, dass die Verbindung **30** nach der anschließenden Reaktion leichter abzutrennen sei, wurde von einer weiteren Aufreinigung abgesehen.



Schema 27: Synthese des iodierten Benzol-Derivats **31**. a) $\text{IC}_{28}\text{H}_{57}$, K_2CO_3 , Aceton, 70 °C, 3 d; b) I_2 , H_5IO_6 , AcOH, H_2SO_4 , H_2O , DCM, 75 °C, 15 h, ~ 80%; c) BBr_3 , DCM, -78 °C $\rightarrow$ RT, 16 h, 69%; d) $\text{IC}_{28}\text{H}_{57}$, K_2CO_3 , Aceton, 70 °C, 2 d, 30%.

Anschließend konnte die *Williamson*-Veretherung des 2,5-Diiodhydrochinons (**29**) mit 13-(Iodmethyl)heptacosan (**24**) durchgeführt werden. Diese fand unter den konventionellen Bedingungen einer *Williamson*-Ethersynthese, adaptiert nach einer Vorschrift von *E. Sigmund et al.*^[121], mit Kaliumcarbonat in Dimethylformamid unter Rückfluss statt. Die Verbindung **31** wurde nach einer säulenchromatographischen Aufreinigung in einer Ausbeute von 28% erhalten. In einem zweiten Ansatz wurde das Lösungsmittel Dimethylformamid gegen das weniger toxische Aceton getauscht. Obwohl die Reaktion dieses Mal aufgrund des geringeren Siedepunkts von Aceton nur bei 70 °C anstelle von 110 °C durchgeführt werden konnte, wurde mit 30% eine ähnliche hohe Ausbeute erzielt. In einem dritten Ansatz wurde

5.4 Synthese des H-Monomers H2

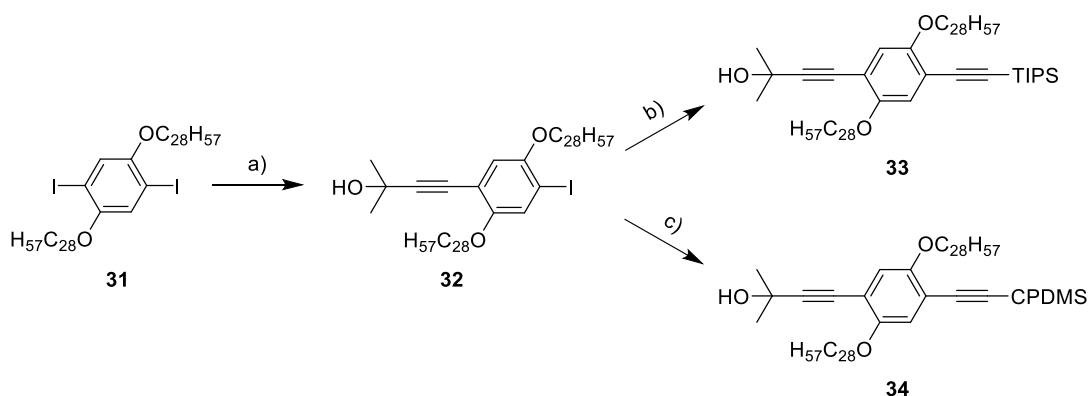
untersucht, ob durch den Wechsel der Base die Ausbeute verbessert werden kann. Daher wurde das Kaliumcarbonat durch Cäsiumcarbonat ersetzt, die Anzahl der Äquivalente und die Reaktionszeit blieben jedoch gleich. Mit einer Ausbeute von 27% wurde das Produkt **31** erhalten, es konnte folglich keine Optimierung der Veretherung erreicht werden. Die Reaktionsbedingungen der drei Ansätze sind zusammenfassend in Tabelle 2 dargestellt. Obwohl sich die erzielten Ausbeuten kaum unterscheiden, sind unter Berücksichtigung der geringen Kosten und Toxizität das Kaliumcarbonat als Base mit Aceton als Lösungsmittel die Reaktionsbedingungen der Wahl.

Tabelle 2: Getestete Reaktionsbedingungen der *Williamson*-Ethersynthese von 2,5-Diodhydrochinon (**29**) mit 13-(Iodmethyl)heptacosan (**24**) und die jeweiligen Ausbeuten der Reaktionen.

Base	Lösungsmittel	Temperatur (°C)	Reaktionszeit	Ausbeute
K ₂ CO ₃	DMF	110	2 d	28%
K ₂ CO ₃	Aceton	70	2 d	30%
Cs ₂ CO ₃	Aceton	70	2 d	27%

Im nächsten Schritt wurde in einer *Sonogashira*-Kupplung 2-Methylbut-3-in-2-ol an die Verbindung **31** angebracht (Schema 28). Die Reaktion wurde analog zu der Synthese der Verbindung **8** und in Anlehnung an eine Vorschrift von *C. Wang et al.*^[124] durchgeführt; lediglich die Anzahl der Äquivalente an 2-Methylbut-3-in-2-ol wurde angepasst. Die Reaktion der zweifach iodierten Verbindung **31** mit dem Acetylen ist *pseudo*-statistischer Natur. Daher ist es von Bedeutung möglichst exakt 1.00 Äquivalente des Acetylens bezüglich des Substrats einzusetzen, um die Menge an zweifach substituiertem Produkt gering zu halten. Da das Edukt und das einfach substituierte Reaktionsprodukt nicht die gleiche Reaktivität bezüglich einer *Sonogashira*-Kupplung aufweisen, handelt es sich hierbei lediglich um eine *pseudo*-statistische anstelle einer rein statistischen Reaktion. Dies zeigte sich auch in der Produktverteilung der Reaktion. Eine statistisch ablaufende Reaktion würde ein Produktgemisch von 25% Edukt, 50% einfach substituiertem Produkt und 25% doppelt substituiertem Produkt – also ein 1:2:1 Verhältnis – ergeben. Nach der durchgeführten Reaktion konnten jedoch 43% des erzielten Produkts **32** und 47% des zurückgewonnenen Edukts **31** isoliert werden. Dieses Ergebnis zeigt, dass das einfach substituierte Produkt **32** gegenüber einer *Sonogashira*-Kupplung unreaktiver war als das Edukt. Weiterhin wurde ein Teil des 2-Methylbut-3-in-2-ol in Form des *Glaser*-Kupplungsprodukts zurückerhalten. Aufgrund einer starken Verunreinigung konnte die genaue Menge jedoch nicht bestimmt werden. Das zurückgewonnene Edukt konnte erneut in der *Sonogashira*-Reaktion mit 2-Methylbut-3-in-2-ol umgesetzt werden.

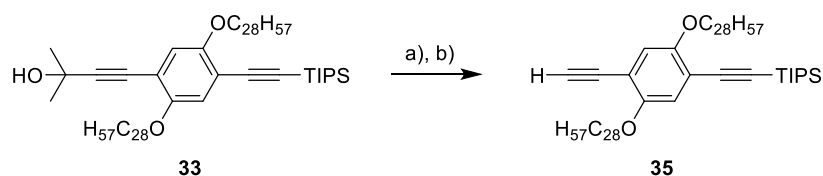
Anschließend konnte das Produkt **32** aufgeteilt und in zwei separaten Ansätzen in das Acetonid-geschützte TIPS-Stäbchen **33** und das Acetonid-geschützte CPDMS-Stäbchen **34** überführt werden. Beide Reaktionen wurden analog zu der vorherigen *Sonogashira*-Kupplung durchgeführt. Lediglich die Äquivalente an TIPS- bzw. CPDMS-Acetylen wurden verglichen zu der vorherigen Reaktion erhöht, um einen möglichst hohen Umsatz des Substrats **32** zu erzielen. Daher wurden 1.50 Äquivalente des TIPS-Acetyls, bzw. 1.99 Äquivalente des CPDMS-Acetyls eingesetzt. Eine säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel lieferte das Acetonid-geschützte TIPS-Stäbchen **33** in einer Ausbeute von 93%. Die säulenchromatographische Aufreinigung des Acetonid-geschützten CPDMS-Stäbchens **34** gestaltete sich aufgrund der vergleichsweise hohen Polarität des Moleküls etwas schwieriger, was sich auch in der etwas niedrigeren Ausbeute von 81% bemerkbar machte.



Schema 28: Synthese der Acetonid-geschützten TIPS-Stäbchen **33** und CPDMS-Stäbchen **34**.
 a) 2-Methylbut-3-in-2-ol, Pd(PPh₃)₂Cl₂, PPh₃, CuI, Piperidin, THF, 40 °C, 21 h, 43%; b) TIPS-Acetylen, Pd(PPh₃)₂Cl₂, PPh₃, CuI, Piperidin, THF, RT, 20 h, 93%; c) CPDMS-Acetylen, Pd(PPh₃)₂Cl₂, PPh₃, CuI, Piperidin, THF, 40 °C, 20.5 h, 81%.

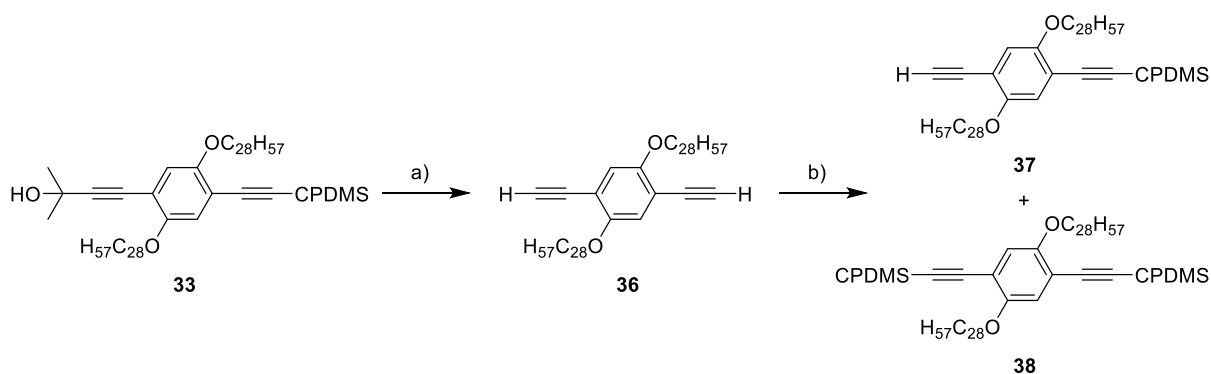
Der nächste Schritt beinhaltete die Abspaltung der Acetonid-Schutzgruppe zu dem TIPS-Stäbchen **35** (Schema 29). Die Reaktion wurde zunächst mit Natriumhydroxid und Toluol analog zu der Entschützung der Verbindung **9** zu dem CPDMS-Stäbchen **2** in der Synthese des H-Monomers **H1** durchgeführt. Jedoch wurde unter diesen Reaktionsbedingungen lediglich das Edukt **33** (98%) zurückgewonnen; es fand keine Reaktion statt. In einem zweiten Ansatz wurde daher die Reaktion in Anlehnung an eine Vorschrift von A. Smeyanov *et al.*^[139] mit einer Mischung aus Kaliumhydroxid und Kaliumphosphat in Toluol durchgeführt. Im Gegensatz zu der Entschützung mit Natriumhydroxid wurde das Kaliumhydroxid in dieser Variante vorher nicht im Vakuum aufgeschmolzen. Unter diesen ebenfalls basischen Reaktionsbedingungen gelang die Abspaltung der Acetonid-Schutzgruppe, sodass das TIPS-Stäbchen **35** nach dem Filtrieren über Celite® mit einer Ausbeute von 97% isoliert werden konnte.

5.4 Synthese des H-Monomers H2



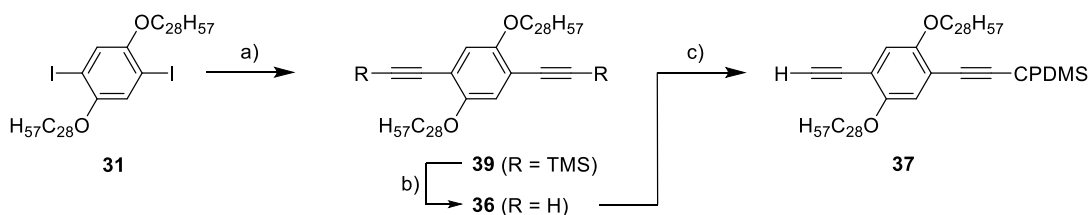
Schema 29: Synthese des TIPS-Stäbchens **35**. a) NaOH, Toluol, 125 °C, 2.5 h, 0%; b) KOH, K₃PO₄, Toluol, 125 °C, 45 min, 97%.

Die Entschützung der Verbindung **34** zu dem CPDMS-Stäbchen **37** wurde in gleicher Weise mit Kaliumhydroxid und Kaliumphosphat in Toluol durchgeführt. Mittels DC-Reaktionskontrolle wurde nach zwei Stunden ein vollständiger Umsatz festgestellt. Nach dem Filtrieren über Celite® wurde das Reaktionsprodukt mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie und MALDI-TOF-Massenspektrometrie charakterisiert. Sowohl das ¹H-NMR-Spektrum als auch das MALDI-TOF-MS-Spektrum belegten, dass das beidseitig entschützte Stäbchen **36** in quantitativen Ausbeuten erhalten wurde; es enthielt allerdings noch kleine Mengen an Verunreinigungen, die nicht entfernt werden konnten (Schema 30). Jedoch gelang anschließend die erneute Anbringung der abgespaltenen CPDMS-Schutzgruppe an das Molekül **36** in einer Reaktion mit CPDMS-Chlorid und Ethylmagnesiumbromid. Aufgrund der beiden terminalen Acetylene der Verbindung **36** handelte es sich hierbei um eine statistische Reaktion, in der nur die einfache Umsetzung mit der CPDMS-Schutzgruppe gewünscht war. Der erste Ansatz dieser Reaktion mit 1.1 Äquivalenten an CPDMS-Chlorid ergab 37% des einseitig geschützten Produkts **37** und 37% des beidseitig geschützten Reaktionsprodukts **38**. In einem zweiten Ansatz wurde daher die Menge an CPDMS-Chlorid auf einen geringfügigen Unterschuss von 0.98 Äquivalente reduziert. Hierdurch resultierte ein Produktverhältnis von 49% des CPDMS-Stäbchens **37** zu 25% des zweifachen Reaktionsprodukts **38**. Über den Umweg der doppelten Entschützung und der anschließenden einseitigen Anbringung der Schutzgruppe konnte letztendlich das CPDMS-Stäbchen **37** dargestellt werden. Ein weiterer Versuch der einseitigen Entschützung, durch Abspaltung der Acetonid-Schutzgruppe mit Natriumhydroxid in Toluol schlug fehl, hier kam es analog zu dem Entschützungsversuch des TIPS-Stäbchens **33** zu keiner Reaktion.



Schema 30: Synthese des CPDMS-Stäbchen **37**. a) KOH, K₃PO₄, Toluol, 125 °C, 2 h, quant.; b) i. EtMgBr, THF, RT, 1 h; ii. CPDMS-Cl, RT, 3 h, 49% (**37**) + 25% (**38**).

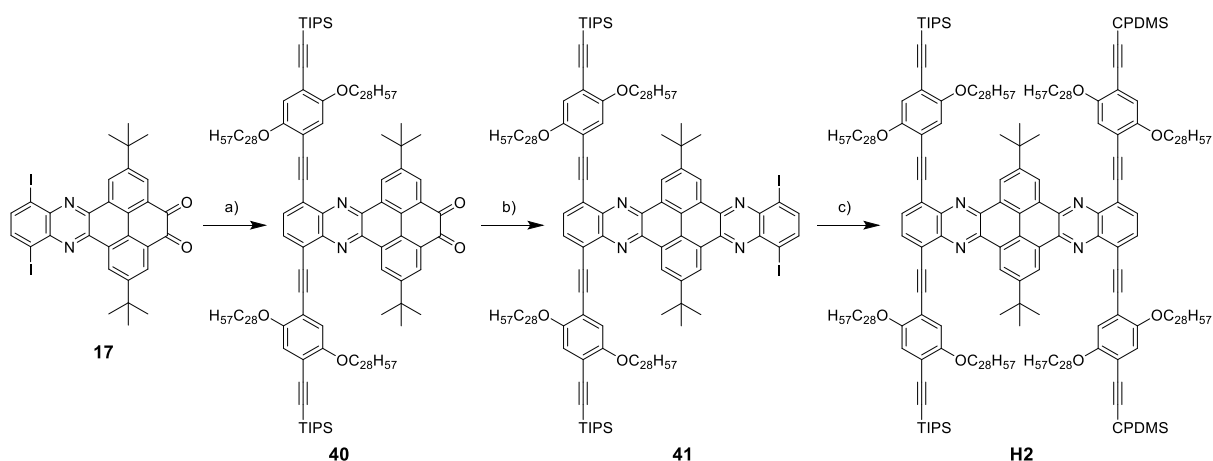
Zusammenfassend wäre es sinnvoll, die Syntheseroute zu dem CPDMS-Stäbchen **37** abzuändern, sodass zu Beginn an beiden Iod-substituierten Stellen der Verbindung **31** kostengünstigere Acetylene, wie beispielsweise das TMS-Acetylen angebracht werden. Nach der beidseitigen Entschützung kann daraufhin die statistische, einseitige Anbringung der CPDMS-Schutzgruppe erfolgen (Schema 31). Diese Route wurde ebenfalls ausprobiert und erwies sich als eine effektive, ausbeutenstarke Alternative mit einem deutlich geringeren synthetischen Aufwand. Um diese Reaktionen durchzuführen, wurden Synthesevorschriften von *F. Hinderer et al.*^[54] für die Darstellung verwandter Verbindungen herangezogen. Das Edukt **31** wurde hierfür von *U. Müller* in einer doppelten *Sonogashira*-Kupplung mit TMS-Acetylen umgesetzt. Nach einer säulenchromatographischen Aufreinigung konnte das TMS-Stäbchen **39** in einer Ausbeute von 75% als orangefarbenes, viskoses Öl erhalten werden. Dieses wurde danach zu dem Molekül **36** entschützt. Die TMS-Abspaltung wurde analog zu jener in der Synthese des TIPS-Stäbchens **1** durchgeführt, in diesem Fall jedoch mit 8.0 Äquivalenten Kaliumcarbonat. Hierdurch wurde eine nahezu quantitative Ausbeute von 98% des zweifach entschützten Produkts **36** erhalten. Der letzte Schritt in der Synthese des CPDMS-Stäbchens **37** ist die bereits beschriebene Anbringung der CPDMS-Schutzgruppe und wird daher an dieser Stelle nicht noch einmal ausgeführt. Es soll lediglich erwähnt werden, dass das Produkt **37** in einer Ausbeute von 55% erhalten wurde, sowie geringere Mengen der Verbindungen **38** (23%) und **36** (13%).



Schema 31: Alternative Route zur Darstellung des CPDMS-Stäbchens **37** über das TMS-Stäbchen **39**. a) TMS-Acetylen, Pd(PPh₃)₂Cl₂, PPh₃, CuI, Piperidin, THF, 40 °C, 20 h, 75%; b) K₂CO₃, MeOH, DCM, 30 °C, 3.5 h, 98%; c) i. EtMgBr, THF, RT, 1 h; ii. CPDMS-Cl, RT, 2 h, 55% (**37**) + 23% (**38**) + 13% (**36**).

5.4 Synthese des H-Monomers H2

Da die Fragmente für die Herstellung der Querstrebe aus der Synthese des H-Monomers **H1** übernommen werden konnten, konnte nun mit dem Zusammenbau des H-Monomers **H2** begonnen werden (Schema 32). Die Synthese startete mit der Anbringung des TIPS-Stäbchen **35** an das Mittelstück **17**. Hierfür wurde ebenfalls auf eine *Sonogashira*-Kupplung zurückgegriffen, welche unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie in der Synthese von **H1** durchgeführt wurde. Erneut konnte auch in diesem Ansatz aufgrund der schlechten Löslichkeit von Substrat **17** nur eine geringe Ausbeute von 23% erzielt werden. Das Produkt **40** lag als ein dunkelroter Feststoff vor und zeigte wegen der angebrachten Seitenketten eine gute Löslichkeit in Dichlormethan und Tetrahydrofuran. Weiterhin wurden auch das einfache Kupplungsprodukt (20%), sowie das *Glaser*-Produkt des TIPS-Stäbchens (42%) isoliert. Die anschließende Kondensation der Verbindung **40** mit 1,2-Diamino-3,6-diiodbenzol (**12**) wurde, wie die vorherigen Kondensationsreaktionen, mit Eisessig in Chloroform durchgeführt. Nach der Aufreinigung mittels Säulenchromatographie wurde das Produkt **41** als ein rot-orangefarbenes Öl in einer Ausbeute von 98% erhalten.



Schema 32: Synthese des H-Monomers **H2**. a) TIPS-Stäbchen **35**, Pd(PPh₃)₂Cl₂, PPh₃, CuI, Piperidin, THF, RT, 3 d, 23%; b) Diamin **12**, AcOH, CHCl₃, 70 °C, 18 h, 92%; c) CPDMS-Stäbchen **37**, Pd(PPh₃)₂Cl₂, PPh₃, CuI, Piperidin, THF, RT, 23.5 h, 26%.

Der letzte Schritt war die Knüpfung der CPDMS-Stäbchen **37** an das Molekül **41** (Schema 32). Auch hier wurden die Standardbedingungen einer *Sonogashira*-Kupplung verwendet. Durch eine Aufreinigung des Rohprodukts mittels Säulenchromatographie konnten das H-Monomer **H2** ($R_f = 0.36$), das einfach gekuppelte Nebenprodukt (34%; $R_f = 0.57$) und nicht reagiertes Edukt **41** (22%; $R_f = 0.93$) isoliert werden. Da eine Messung mit Hilfe der analytischen GPC neben dem Produktsignal noch einen zweiten kleinen Peak zeigte, wurde sich für eine zusätzliche Trennung mit Hilfe der rezyklisierenden GPC in BHT-freiem Tetrahydrofuran entschieden. Anschließend wurde das H-Monomer **H2** in sauberer Form in einer Ausbeute von 26% erhalten. In einem weiteren Reaktionsansatz wurde die Menge des CPDMS-Stäbchens **37** von 2.21 auf 2.53 Äquivalente erhöht und die Reaktionszeit von

19.5 Stunden auf 7 Tage verlängert. Nach 3 Tagen wurde noch einmal die gleiche Menge des Katalysatorsystems und des CPDMS-*Stäbchens* **37** hinzugegeben. Hierdurch konnte die Ausbeute des H-Monomers **H2** nach der Aufreinigung mittels Säulenchromatographie und rezyklisierender GPC auf 77% gesteigert werden. Letztendlich konnte das H-Monomer **H2** erfolgreich synthetisiert werden und nach vollständiger Aufreinigung konnten aus drei Ansätzen insgesamt 453.39 mg des Moleküls erhalten werden. Es trat als ein viskoses, kräftig orangefarbenes Öl auf, welches in Dichlormethan gelöst und bei Anregung mit Licht einer Wellenlänge von 366 nm eine strahlend orange Fluoreszenz zeigte.

Das H-Monomer **H2** wurde mit Hilfe der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie, MALDI-TOF-Massenspektrometrie und einer analytischen GPC-Messung charakterisiert. Weiterhin wurden Absorptions- und Fluoreszenz-Spektren aufgenommen. Das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung ist in Abbildung 48 dargestellt. Die vier Signale der aromatischen, chemisch nicht äquivalenten Wasserstoffatome bei den zu erwartenden chemischen Verschiebungen sind deutlich zu erkennen. Die aromatischen Wasserstoffatome der Pyren-Einheit und des mittleren Aromaten der Längsstrebe, welches aus der Diamin-Einheit stammt, sind deutlich stärker tieffeldverschoben, als die beiden von den *Stäbchen* stammenden aromatischen Wasserstoffatome. Zudem verdeutlichen die aromatischen Signale besonders gut die Symmetrie des H-Monomers. Ferner zeigt das ^1H -NMR-Spektrum die Signale der TIPS- und CPDMS-Schutzgruppen, sowie den charakteristischen Peak der *tert*-Butylgruppe. Zusätzlich wurden Hoch- und Tieftemperatur- ^1H -NMR-Spektren aufgenommen, welche allerdings abgesehen von geringen Unterschieden in der Auflösung der Signale keine neuen Erkenntnisse brachten. Ein ^{13}C -NMR-Spektrum (siehe Anhang) wurde ebenfalls gemessen. Für die Überprüfung der Zuordnung der Signale wurden 2D-NMR-Spektren – $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY, $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HSQC, $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HMBC und $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -NOESY – der Verbindung **H2** aufgenommen.

5.4 Synthese des H-Monomers H2

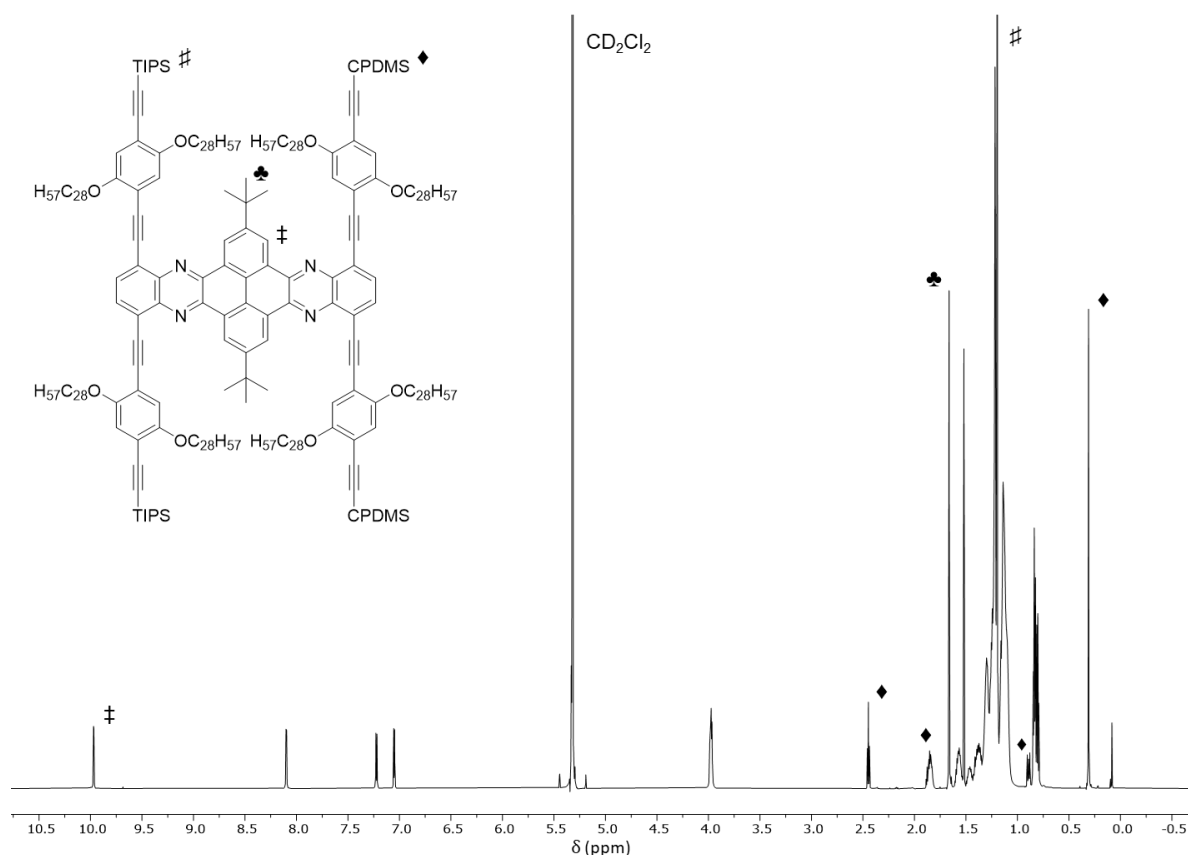


Abbildung 48: ^1H -NMR-Spektrum von **H2** in deuteriertem Dichlormethan, gemessen bei RT und 700 MHz. Die Signale der TIPS-, CPDMS- und der *tert*-Butyl-Gruppen, sowie charakteristische Signale von aromatischen Wasserstoffatomen sind mit verschiedenen Symbolen gekennzeichnet und zugeordnet.

Auch das in den Abbildung 49 dargestellte MALDI-TOF-MS-Spektrum verifiziert die erfolgreiche Synthese des H-Monomers **H2**. Hier ist deutlich das Produktsignal $[\text{M}]^+$, sowie das Matrix-Addukt zu sehen. Das berechnete Isotopenmuster des Produktsignals stimmt mit dem des gemessenen, aufgelösten Produktsignals überein (Abbildung 50). Weiterhin wurde ein Fragment des Moleküls gefunden, bei dem sich ein Teil der Seitenkette abgespalten hatte. Es gab weitere Signale einer geringen Intensität, die jedoch nicht zu Nebenprodukten eines unvollständigen Reaktionsverlaufs zugeordnet werden konnten. Vermutlich handelte es sich hierbei um weitere Fragmente des Moleküls **H2**.

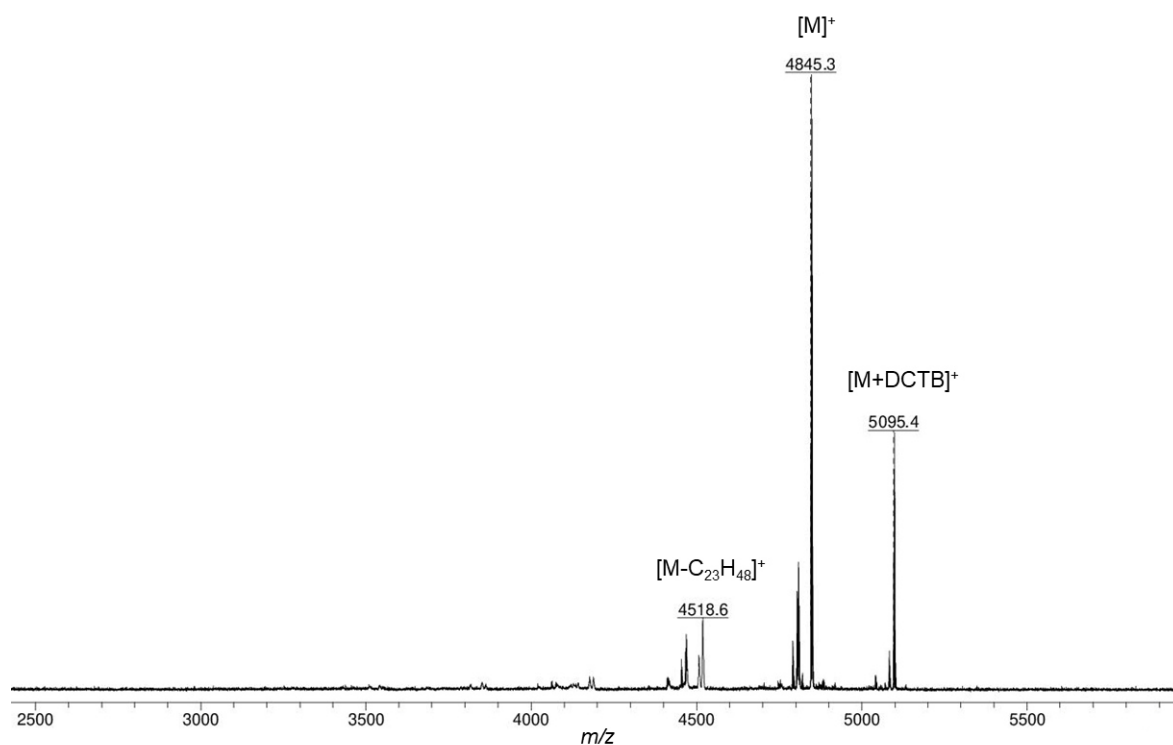


Abbildung 49: MALDI-TOF-MS-Spektrum des H-Monomers **H2** (exakte Masse: 4844.2362 Da) (Matrix: DCTB).

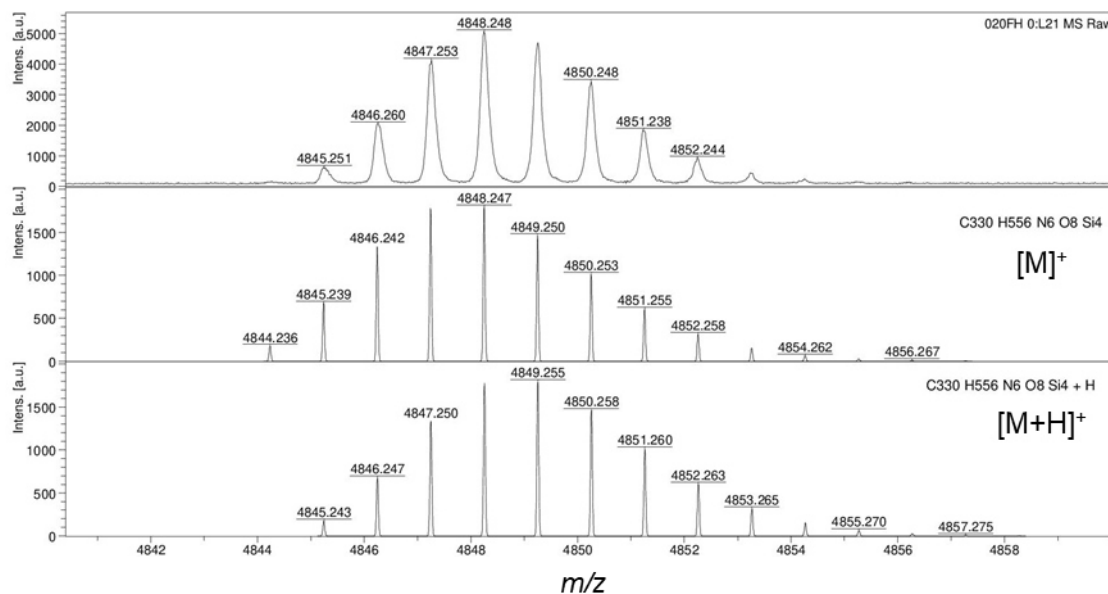


Abbildung 50: Vergrößerter Ausschnitt des Molekülsignals von **H2** (oben), verglichen mit den berechneten Isotopenmustern des $[M]^+$ -Molekülsignals (mitte) sowie des $[M+H]^+$ -Addukts (unten) (Matrix: DCTB).

Nach der Trennung mit Hilfe der rezyklisierenden GPC wurde das H-Monomer **H2** erneut mit einer analytischen GPC-Messung in Tetrahydrofuran und mit BHT als internen Standard analysiert. Die normalisierte Molmassenverteilung ist in Abbildung 51 dargestellt und bestätigt die Reinheit des Syntheseprodukts. Die Molmasse des Peakmaximums wurde zu

5.4 Synthese des H-Monomers H2

$M_p^{vs.PS} = 5.23 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ bestimmt (berechnete molare Masse von **H2**: 4848.4520 g mol⁻¹) und ist damit erwartungsgemäß höher als die des H-Monomers **H1** ($M_p^{vs.PS} = 3.54 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$). Weiterhin sind die mittels analytischer GPC bestimmten Molmassen beider H-Monomere im Vergleich zu den kalkulierten molaren Massen der Moleküle aufgrund der höheren Rigidität überschätzt. Aufgrund der vielen verzweigten Seitenketten ist die Überschätzung von **H2** allerdings deutlich geringer als bei **H1**.

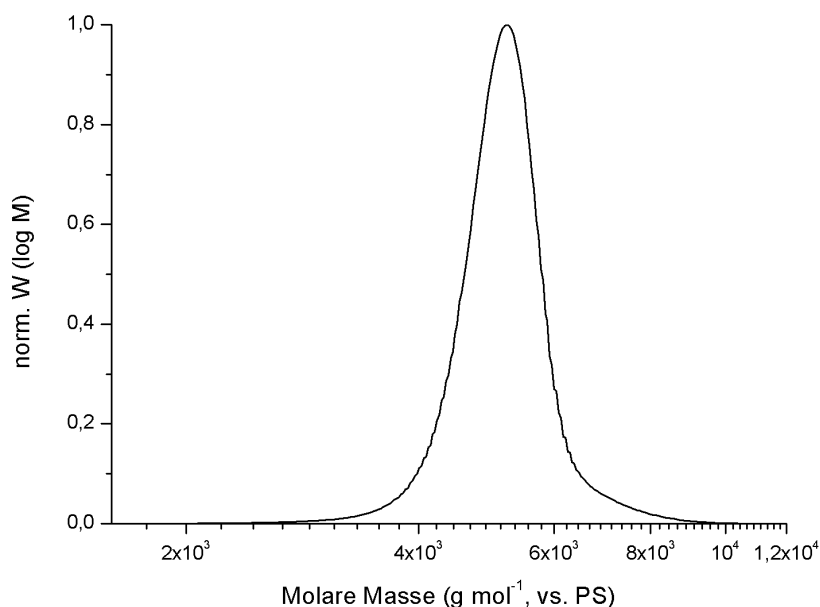


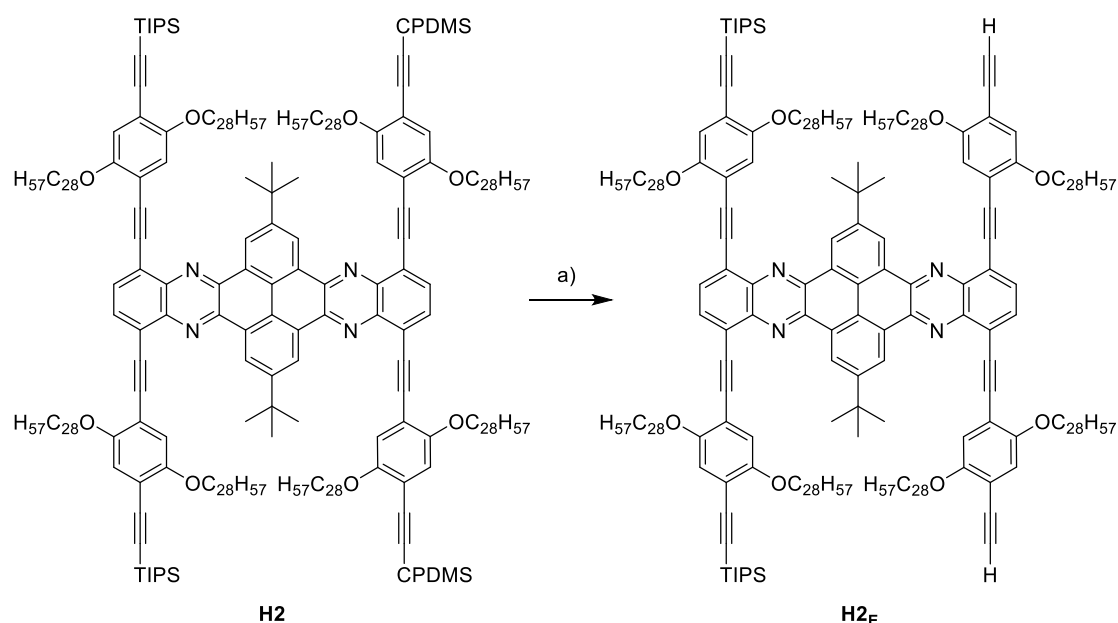
Abbildung 51: Normalisierte Molmassenverteilung der analytischen GPC von **H2** in THF mit BHT als internen Standard ($M_p^{vs.PS} = 5.23 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$).

Mit Hilfe von STM-Untersuchungen konnten keine selbstassemblierten Monolagen für das H-Monomer **H2** beobachtet werden. Vermutlich ist dies darauf zurückzuführen, dass die zusätzlichen und verzweigten Alkoxyketten zu solch einer Unordnung führen, dass sich kein zweidimensionales Gitter ausbilden kann.

Die optischen Eigenschaften des H-Monomers **H2** sind von besonders großem Interesse. Daher wurden Untersuchungen der UV/Vis-Absorption und Fluoreszenz-Emission des Moleküls in Dichlormethan durchgeführt. Die Ergebnisse der Messung werden im späteren Verlauf im Vergleich zu den optischen Eigenschaften des entschützten H-Monomers gezeigt.

Der nächste Schritt in der Synthese der Leiteroligomere war die Abspaltung der CPDMS-Gruppen mit Kaliumcarbonat und Methanol (Schema 33). Die Reaktion wurde in Anlehnung an die Vorschrift einer TMS-Abspaltung von *E. Sigmund et al.*^[121] und analog zu der Synthese des entschützten H-Monomers **H1_E** durchgeführt. Da sich die Reaktionsbedingungen in der Synthese von **H1_E** bewährt haben, wurde erneut Dichlormethan

als Lösungsmittel und eine leicht erhöhte Reaktionstemperatur gewählt. Jedoch wurde sich dieses Mal für nur 30 °C statt 40 °C entschieden, um ein zu schnelles Ausdampfen des Lösungsmittels zu vermeiden. Hierdurch sollte eine Konstanz der Reaktionsgeschwindigkeit ermöglicht werden und die Reproduzierbarkeit gewährleistet werden. Der Verlauf der Reaktion wurde mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt; so konnte nach 19.5 Stunden Reaktionszeit ein vollständiger Umsatz des Edukts **H2** beobachtet werden. Die Reaktionszeit ist damit deutlich länger als die der Entschützung des H-Monomers **H1**. Aufgrund des Polaritätsunterschieds von **H2** und **H2_E** (CH:DCM = 3:1, R_f (**H2**) = 0.04; R_f (**H2_E**) = 0.57) ließ sich das Rohprodukt problemlos mittels Säulenchromatographie aufreinigen.



Schema 33: Entschützung des H-Monomers **H2**. a) K₂CO₃, MeOH, DCM, 30 °C, 19.5 h, 92%.

Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte eine vollständige Entschützung des H-Monomers **H2_E** (Abbildung 52). Die Signale der CPDMS-Schutzgruppe bei δ = 2.45 ppm und δ = 0.31 ppm waren nicht mehr sichtbar, dafür ist das Signal der acetylenischen Wasserstoffe bei δ = 3.41 ppm zu erkennen. Das Integral dieses Signals bestätigt zudem, dass in dem Molekül zwei terminale Acetylene vorhanden sind und daher auch beide CPDMS-Schutzgruppen abgespalten wurden. Weiterhin deutet das ¹H-NMR-Spektrum auf einen hohen Reinheitsgrad der Verbindung hin.

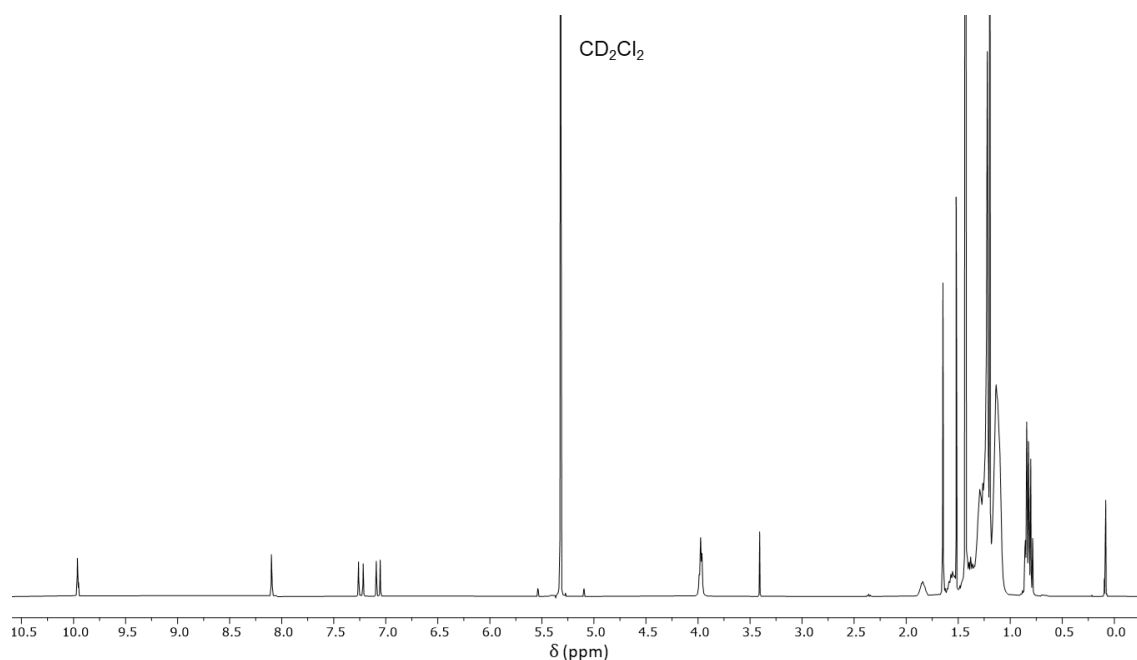


Abbildung 52: ^1H -NMR-Spektrum von **H2E** in deuteriertem Dichlormethan, gemessen bei RT und 700 MHz. Das Signal der terminalen Acetylene ist mit * gekennzeichnet.

Eine massenspektrometrische Untersuchung mittels MALDI-TOF detektierte ebenfalls das entschützte H-Monomer **H2E** als ein $[\text{M}+\text{H}]^+$ -Addukt, sowie das zugehörige Matrix-Addukt (Abbildung 53). Ein Vergleich der Isotopenmuster des gemessenen Molekülsignals mit den berechneten $[\text{M}]^+$ - und $[\text{M}+\text{H}]^+$ -Signalen verifizierte die Zuordnung (Abbildung 54). Ein drittes, niedermolekulares Signal ist auch sichtbar, welches einem durch Alkylketten-Abspaltung gebildeten Fragment des Moleküls zugeordnet werden konnte. Auch hier wurden keine Verunreinigungen entdeckt.

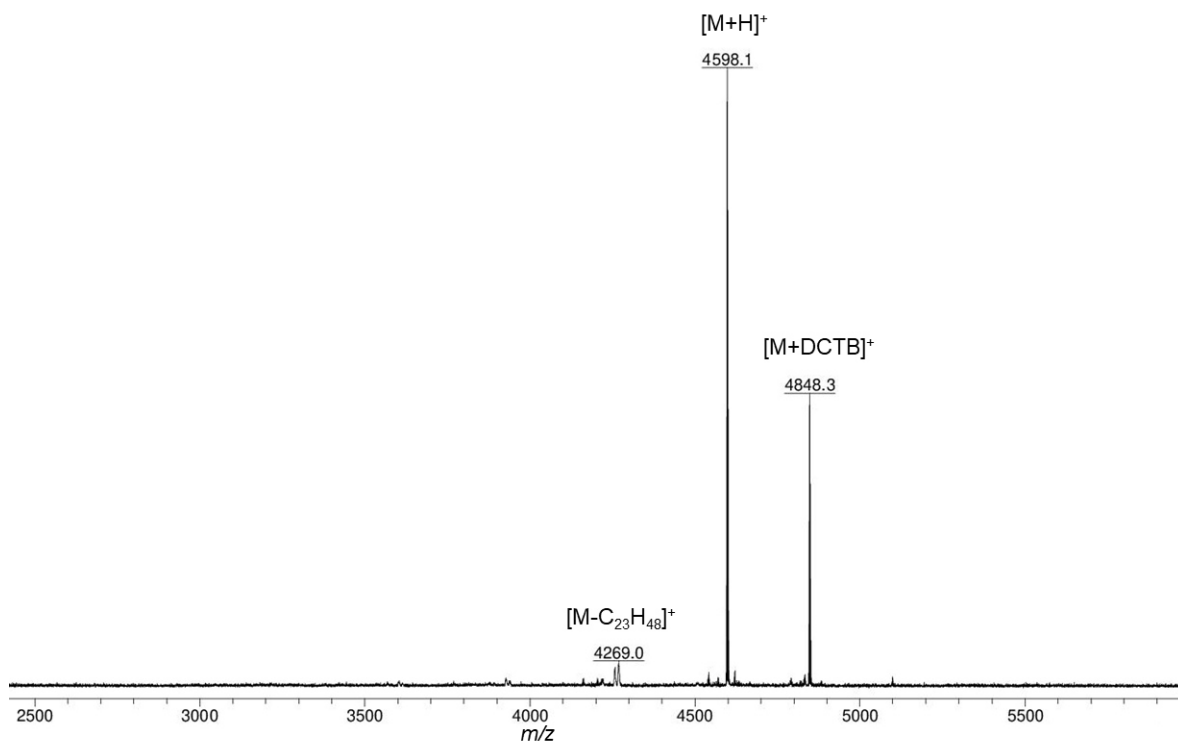


Abbildung 53: MALDI-TOF-MS-Spektrum des entschützten H-Monomers **H_{2E}** (exakte Masse: 4594.1040 Da) (Matrix: DCTB).

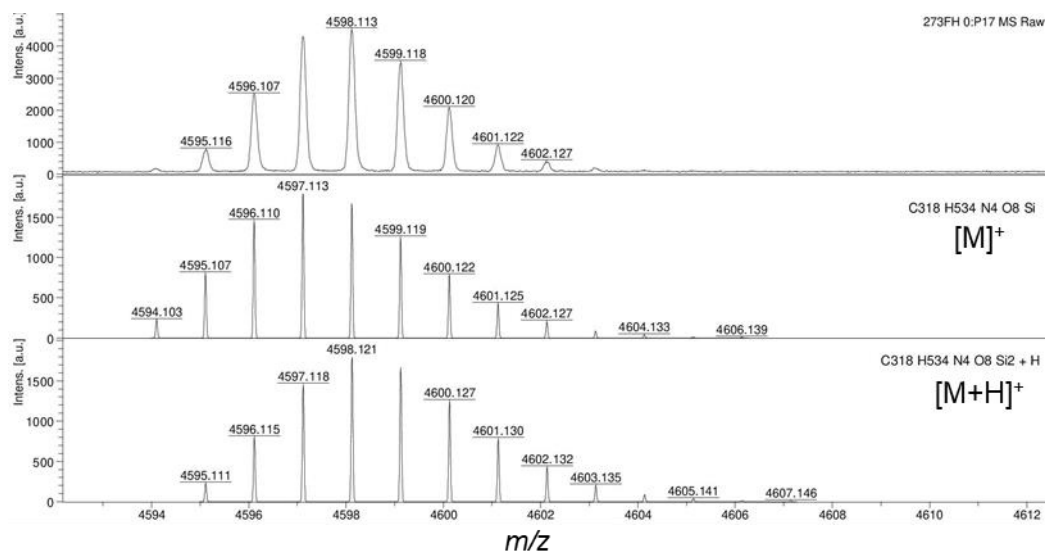


Abbildung 54: Vergrößerter, aufgelöster Ausschnitt des Molekülsignals von **H_{2E}** (oben), verglichen mit den berechneten Isotopenmustern des $[M]^+$ -Molekülsignals (mitte) sowie des $[M+H]^+$ -Addukts (unten) (Matrix: DCTB).

Zusammenfassend verifizierten die aufgenommenen ^1H - und ^{13}C -Spektren, sowie ein MALDI-TOF-Spektrum eine erfolgreiche Abspaltung beider CPDMS-Schutzgruppen. Weiterhin erleichterte auch in dieser Synthese die durch die Schutzgruppenwahl erzielte

Polaritätsänderung die Aufreinigung des Produkts. So konnte das entschützte H-Monomer **H2_E** in reproduzierbaren, guten Ausbeuten von 92% erhalten werden.

Die UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenz-Emissionsspektren des H-Monomers **H2** und des entschützten Moleküls **H2_E** in Dichlormethan sind in der Abbildung 55 dargestellt. Für einen Vergleich sind die UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenz-Emissionsspektren des H-Monomers **H1** ebenfalls eingezeichnet. Die beiden Verbindungen **H2** und **H2_E** zeigen in den optischen Untersuchungen nur sehr geringfügige, vernachlässigbare Unterschiede zueinander. Beide Absorptionsspektren zeigen zwei Maxima; das Erste bei ca. $\lambda = 342$ nm (**H2**) bzw. $\lambda = 341$ nm (**H2_E**) und das Zweite bei $\lambda = 443$ nm. Das Absorptionsmaximum bei $\lambda = 443$ nm besitzt zudem zwei vibronische Schultern. Das Absorptionsspektrum des H-Monomers **H1** ähnelt stark den Spektren von **H2** und **H2_E**. Die Absorptionsmaxima sind ähnlich, allerdings sind die Absorptionskanten – die Schnittpunkte der langwelligsten Bande mit der x-Achse – von **H2** und **H2_E** deutlich rotverschoben. Dies ist auf die zusätzlichen Alkoxyketten zurückzuführen. Weiterhin sind in dem Absorptionsspektrum von **H1** die vibronischen Schultern weniger stark ausgeprägt. Die Änderung in der Ausprägung der vibronischen Schultern des langwelligeren Signals spricht ebenfalls dafür, dass dieses Signal bei ca. $\lambda = 443$ nm den Längsstreben zuzuordnen ist. Da sich die H-Monomere **H1** und **H2** nur in den Seitenketten der Längsstreben unterscheiden, sollte das Absorptionsverhalten der Querstreben nur unwesentlich beeinflusst werden. Diese Beobachtung passt weiterhin zu dem literaturbekannten Absorptionsmaximum von Pyren von $\lambda = 335$ nm^[131], welches in etwa dem kurzwelligerem Signal entspricht.

Für die Fluoreszenz-Spektroskopie wurde jeweils eine Anregungswellenlänge von $\lambda = 440$ nm ausgewählt. In allen Fluoreszenzspektren ist nur ein Signal mit leichtem *Tailing*, aber ohne vibronische Schulter zu sehen. Die Maxima der Emission liegen bei $\lambda = 557$ nm (**H2**) bzw. $\lambda = 555.5$ nm (**H2_E**) und sind damit im Vergleich zu **H1** ($\lambda = 529$ nm) deutlich rotverschoben. Damit tritt auch eine stärkere Stokes-Verschiebung auf. Auffällig ist, dass das Emissionsspektrum von **H1** ein schärferes Maximum aufweist als die beiden Spektren von **H2** und **H2_E**.

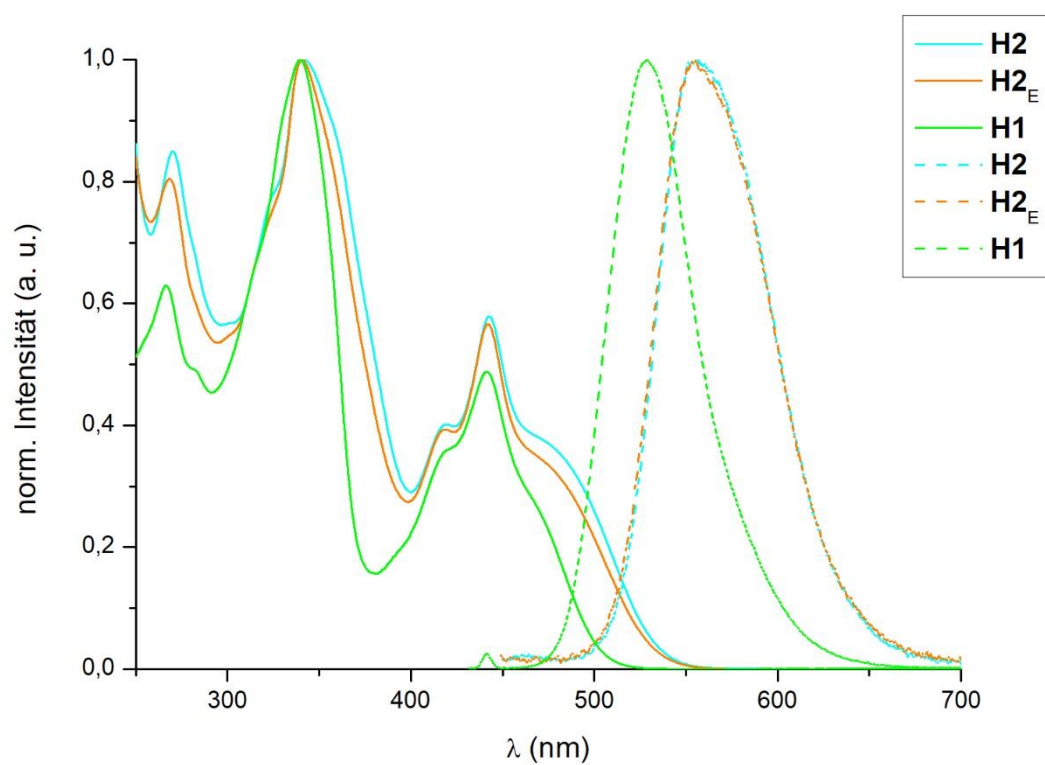
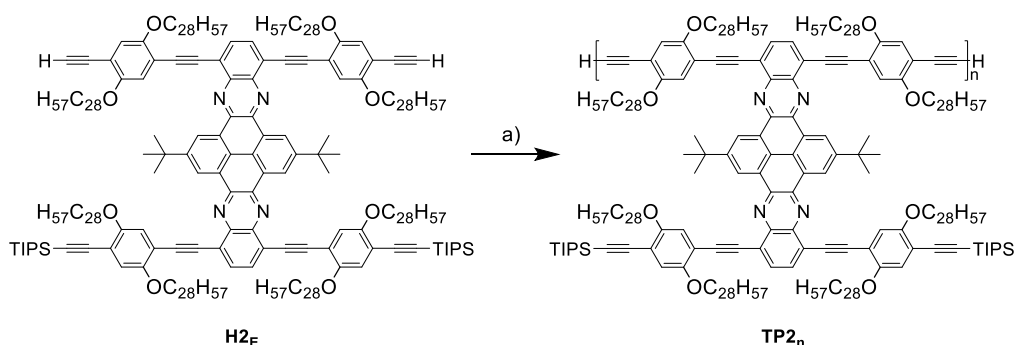


Abbildung 55: UV/Vis- (durchgehende Linie) und Fluoreszenz-Spektren (gestrichelt) von **H2** (blau), **H2_E** (orange) und **H1** (grün) in Dichlormethan.

5.5 Synthese der Leiterpolymere L2n

5.5.1 Polymerisation

Mit dem H-Monomer **H2** wurden ebenfalls zunächst Testreaktionen für die Polymerisation in kleinen Ansätzen durchgeführt. Um den Verlauf und die Geschwindigkeit der Polymerisation verfolgen zu können, wurde anfänglich auf die Zugabe des *Stopper*-Moleküls **22** verzichtet. Da sich die Bedingungen der *Glaser-Eglinton*-Kupplung in den Arbeiten von S. A. Meißner^[123] als erfolgreich erwiesen und diese abgesehen von den Löslichkeitsproblemen in der Polymerisation des H-Monomers **H1** ebenso ein recht vielversprechender Ansatz zu sein schienen, wurden diese Reaktionsbedingungen erneut aufgegriffen und als Basis für weitere Experimente verwendet (Schema 34). Analog zu der Testpolymerisation des H-Monomers **H1** wurden erneut zunächst 10 Äquivalente Kupfer(I)-chlorid und 1 Äquivalent des Kupfer(II)-chlorids eingesetzt, um eine zu hohe, nur schwierig kontrollierbare Reaktionsgeschwindigkeit zu vermeiden. Auch das Lösungsmittelgemisch aus Pyridin und Dichlormethan im Verhältnis 2:1 wurde beibehalten, da das H-Monomer **H2** in Dichlormethan eine gleichermaßen gute Löslichkeit aufwies. Nach verschiedenen Reaktionszeiten wurden jeweils 0.4 mL Proben der Reaktionslösung entnommen. Durch die sofortige Zugabe einer wässrigen EDTA-Lösung (0.1 M) wurde sichergestellt, dass die entnommenen Proben nicht weiter reagieren konnten. Anschließend wurden sie wässrig aufgearbeitet und mit Hilfe der analytischen GPC analysiert.



Schema 34: Test-Polymerisation von **H2E** unter *Glaser-Eglinton*-Bedingungen. a) CuCl, CuCl₂, Pyridin:DCM = 2:1, 30 °C, 23 h.

Die Molmassenverteilungen der entnommenen Reaktionsproben sind in Abbildung 56 dargestellt. Vor allem zu Beginn wird ein sehr langsamer Reaktionsverlauf der Polymerisation deutlich. Die langsame Reaktionsgeschwindigkeit ist vermutlich auf die sterische Hinderung durch die langen, verzweigten Alkoxy-Seitenketten zurückzuführen. Jedoch ist an der Probe nach 23 Stunden Reaktionszeit gut erkennbar, dass sich die Polymerisation der angestrebten Molmassenverteilung annähert. Die Signale der einzelnen Oligomere sind erwartungsgemäß gut ausgeprägt, auch die der Oligomere mit einer ungeraden Anzahl an

Wiederholungseinheiten. Weiterhin scheint die Reaktion nicht nach dem Erreichen einer bestimmten Oligomer-Größe abubrechen. Beides sind Indizien dafür, dass die Löslichkeitsprobleme der Oligomere auf Basis des H-Monomers **H1** gelöst wurden. Die Schulter der letzten entnommenen Probe zeigte allerdings auch, dass sich auch höhermolekulare Verbindungen bildeten.

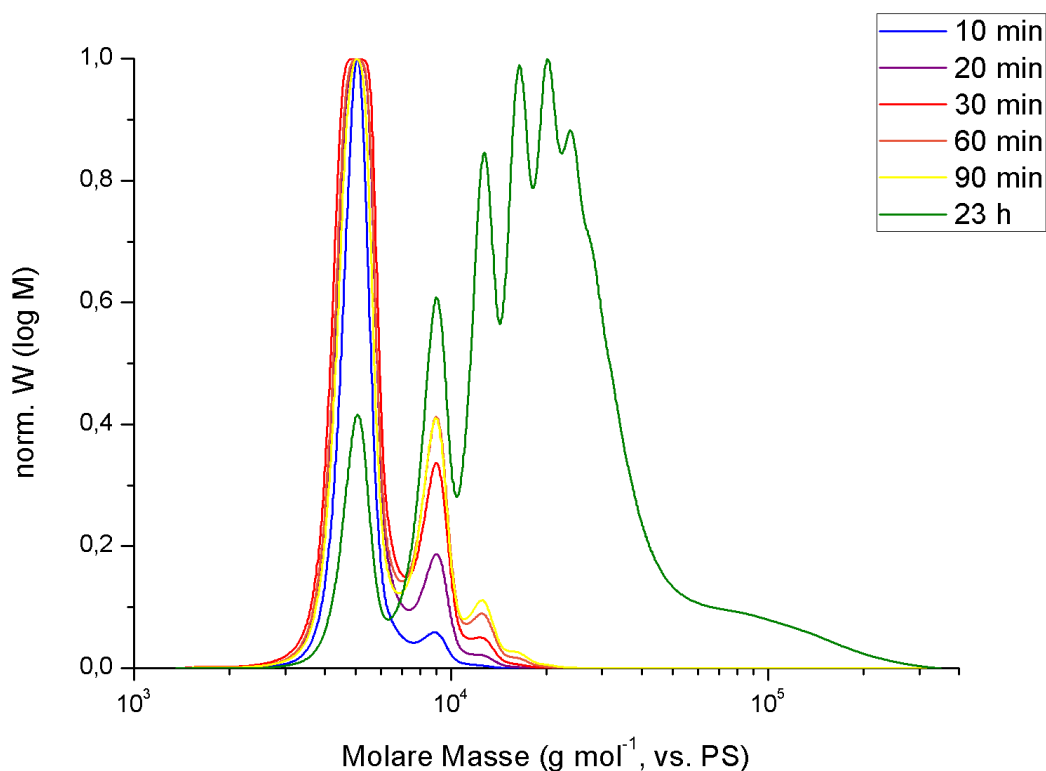


Abbildung 56: Ausgewählte, normalisierte Molmassenverteilungen der analytischen GPC-Messungen in THF von der Test-Polymerisation von **H2E** unter *Glaser-Eglinton*-Bedingungen.

Aufgrund der langsamen Reaktionsgeschwindigkeit der ersten Polymerisation wurde eine zweite Testreaktion mit einer erhöhten Katalysatormenge durchgeführt. Die Äquivalente an Kupfer(I)-chlorid wurden daher von 10 auf 100 erhöht und die Menge an Kupfer(II)-chlorid wurde entsprechend des gleichbleibenden Verhältnisses von 1 auf 10 Äquivalente angepasst. Die ausgewählten Molmassenverteilungen der entnommenen Proben sind in Abbildung 57 dargestellt. Der Verlauf der Molmassenverteilungen gibt den Fortschritt der Polymerisation zu den jeweiligen Zeitpunkten gut erkennbar wieder. Verglichen mit der ersten Test-Polymerisation hat sich in diesem Reaktionsansatz nach 10 Minuten schon eine deutlich größere Menge des Dimers gebildet; zudem sind schon die Signale des Trimers und Tetramers erkennbar. Diese Beobachtung weist auf höhere Reaktionsgeschwindigkeiten hin, wie sie durch die Erhöhung der Katalysatormenge auch erreicht werden sollte. Auch in dieser Testreaktion zeigt sich nach Reaktionszeiten von über einem Tag die Bildung höhermolekularer Nebenprodukte. Eine Charakterisierung der höhermolekularen

5.5 Synthese der Leiterpolymere L2n

Nebenprodukte gelang aufgrund der geringen Substanzmengen nach den vielen Probenentnahmen nicht. Dennoch ist im Bereich der Oligomere ein erwartungsgemäßer Polymerisationsverlauf sichtbar, sodass sich diese Reaktionsbedingungen für die Synthese von Leiteroligomeren eignen sollten.

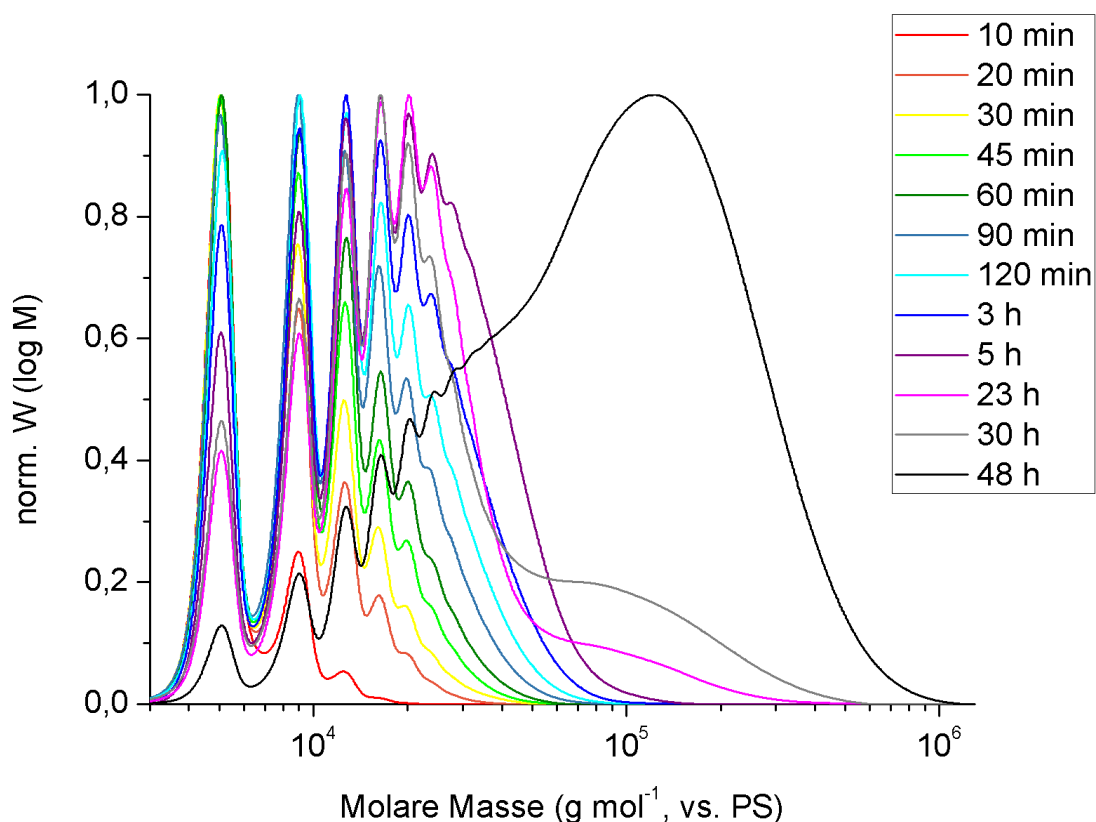
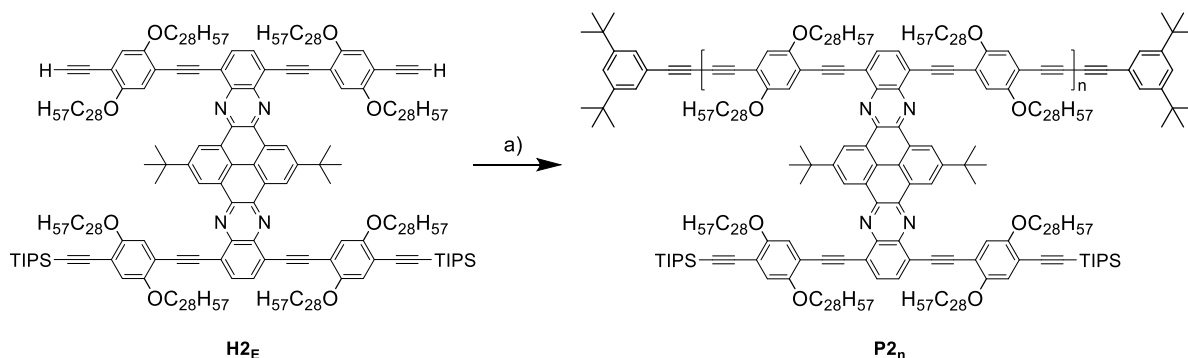


Abbildung 57: Ausgewählte, normalisierte Molmassenverteilungen der analytischen GPC-Messungen in THF von der Test-Polymerisation von **H2_E** unter *Glaser-Eglinton*-Bedingungen.

Im Anschluss an die zweite Testreaktion konnte nun die Polymerisation des H-Monomers **H2_E** in einem größeren Ansatz und mit der Zugabe des *Stopper*-Moleküls durchgeführt werden, um definierte und an den Enden für weitere Kupplungen deaktivierte Oligomere zu erhalten, die danach zu den Leitermolekülen umgesetzt werden können (Schema 35).



Schema 35: Polymerisation des H-Monomers **H2_E** unter *Glaser-Eglinton*-Bedingungen. a) i. CuCl, CuCl₂, Pyridin:DCM = 2:1, 30 °C, 5 h; ii. *Stopper*-Molekül **22**, 30 °C, 18 h.

Die Polymerisation wurde nach 5 Stunden durch die Zugabe des *Stopper*-Moleküls **22** beendet. Unmittelbar vor der Zugabe des *Stopper*-Moleküls wurden 0.1 mL der Reaktionslösung entnommen und in eine EDTA-Lösung (0.1 M) gegeben. Analog zu dem Verfahren in den Testreaktionen wurde nach einer wässrigen Aufarbeitung eine analytische GPC der entnommenen Probe aufgenommen. Die Probenentnahme diente der nachträglichen Kontrolle des Reaktionsverlaufes; dies ermöglichte einen Abgleich mit der zuvor durchgeführten Testreaktion. Nachdem die Reaktion für weitere 18 Stunden bei 30 °C gerührt wurde, wurde sie durch die Zugabe einer wässrigen EDTA-Lösung (0.1 M) beendet. Nach der wässrigen Aufarbeitung wurde erneut eine analytische GPC des Rohprodukts aufgenommen, um diese mit der Reaktionskontrolle vor der *Stopper*-Zugabe vergleichen zu können. Anschließend wurde das Rohprodukt über Kieselgel filtriert. Hierdurch wurden potentiell enthaltene, unlösliche Substanzen vor der weiteren Trennung entfernt. Eine weitere Analyse mit Hilfe der analytischen GPC stellte sicher, dass durch die Filtration keine (höhermolekularen) Oligomere abgetrennt wurden. Die normalisierten Molmassenverteilungen der Reaktionskontrolle nach 5 Stunden, des Rohprodukts und des Filtrats sind in Abbildung 58 dargestellt und entsprechen dem erwarteten Ergebnis. Es ist deutlich erkennbar, dass die Polymerisation nach der *Stopper*-Zugabe nicht mehr signifikant fortgeschritten ist, es wurde lediglich eine geringe Menge höhermolekularer Nebenprodukte gebildet. Dies bedeutet, dass der Polymerisations-Abbruch durch den Überschuss des *Stopper*-Moleküls ausreichend gut funktioniert hat. Weiterhin zeigen das Rohprodukt und das Filtrat einen identischen Verlauf der Molmassenverteilungen.

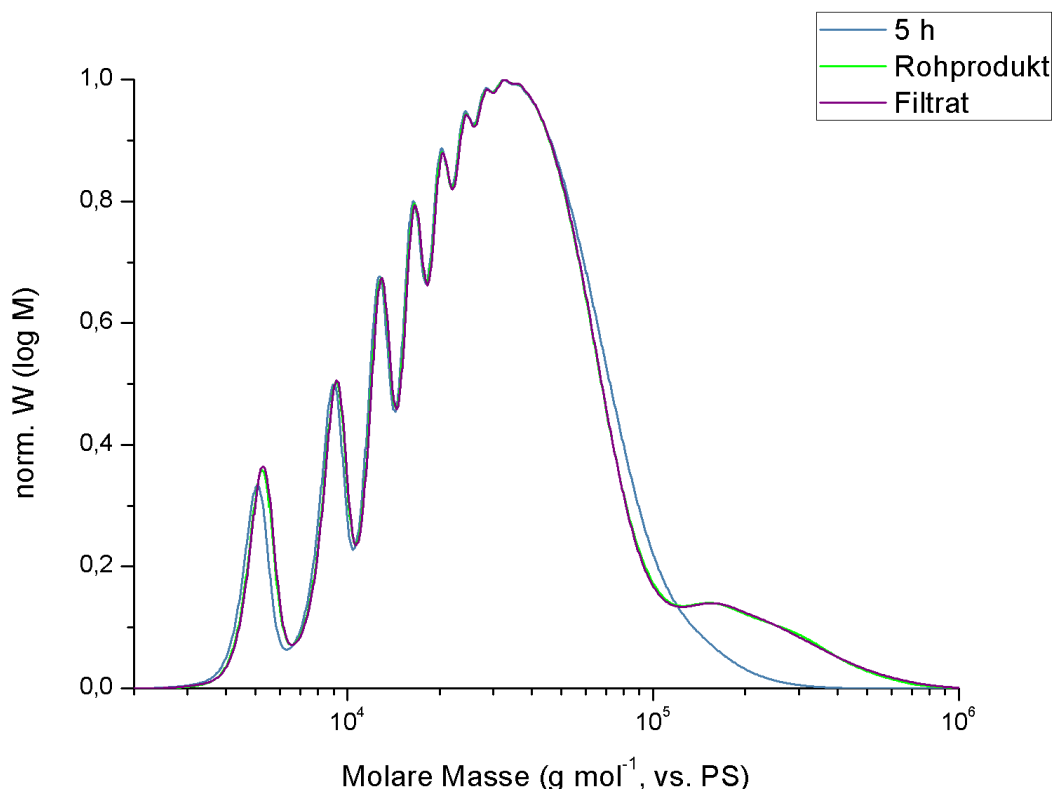


Abbildung 58: Normalisierte Molmassenverteilungen der Polymerisation von **H2E**. Dargestellt sind die GPC-Analysen der Reaktionskontrolle nach 5 Stunden (blau; $M_n^{vs.PS} = 20.38 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$, $M_w^{vs.PS} = 37.26 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$, $M_p^{vs.PS} = 32.55 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$, $PD = 1.83$), des Rohprodukts inklusive des *Stoppers* (grün; $M_n^{vs.PS} = 21.12 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$, $M_w^{vs.PS} = 49.20 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$, $M_p^{vs.PS} = 32.57 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$, $PD = 2.33$) und des Filtrats (violett).

Zunächst ist erkennbar, dass die Molmassenverteilung der Reaktionskontrolle nach 5 Stunden ein zu der Testreaktion analoges Verhalten zeigt, auch wenn die Polymerisation schon etwas weiter fortgeschritten zu sein scheint. Dieser kleine Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich vermutlich auf die unterschiedliche Ansatzgröße zurückführen, da die Ansatzgröße der Testreaktion sehr klein war. Hierdurch kann eventuell die Durchmischung der Reaktionslösung, sowie die Temperatur beeinflusst werden. Zudem ist in einer sehr kleinen Ansatzgröße das Verdampfen des Lösungsmittels über den Zeitraum der Reaktion signifikanter. Dennoch wurde die Polymerisation durch die Zugabe des *Stopper*-Moleküls **22** zu einem guten Zeitpunkt abgebrochen, da die Polymerisation schon relativ weit fortgeschritten war – der Peak des Monomers ist relativ klein – und sich trotzdem noch kein undefinierbares Polymergemisch gebildet hatte. Alle angestrebten Oligomerlängen waren in ausreichender Menge vorhanden. Nach der *Stopper*-Zugabe änderte sich die Verteilung der Oligomere nicht mehr signifikant, abgesehen von der Bildung höhermolekularer Nebenprodukte, welche bereits in der Testreaktion beobachtet wurde. Weiterhin nahm das

Filtrieren keinen Einfluss auf die Molmassenverteilung, was auf eine gute Löslichkeit der Oligomere hindeutet. Der Vergleich der Molmassenverteilung kurz vor der *Stopper*-Zugabe und nach beendeter Reaktion zeigt zudem nur eine sehr geringfügige Verschiebung bezüglich der Molmassen der Peaks. Diese Beobachtung ist auf die bereits sehr hohe Molmasse des H-Monomers zurückzuführen, sodass die *Stopper*-Moleküle keinen allzu großen Einfluss auf diese haben. Weiterhin nimmt diese Veränderung mit zunehmender Oligomerlänge erwartungsgemäß ab. Dennoch ist die Änderung der Molekulargewichte der Oligomere ein wichtiges Indiz für die erfolgreiche Endgruppenabsättigung.

Die Molmassenverteilung des Rohprodukts offenbart, dass aus der Polymerisation ein Polymer mit einer zahlenmittleren Molmasse von $M_n^{vs.PS} = 21.12 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ und einer Polydispersität von $PD = 2.33$ resultierte. Zum Vergleich zeigt die Molmassenverteilung der Reaktionskontrolle nach 5 Stunden ein Polymer mit einer zahlenmittleren Molmasse von $M_n^{vs.PS} = 20.38 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ und einer Polydispersität von $PD = 1.83$. Diese Werte passen in etwa zu den Erwartungen bei einer Stufenwachstums-Polymerisation. Mit der zahlenmittleren Molmasse $M_n^{vs.PS}$ kann außerdem der Polymerisationsgrad P_N bestimmt werden. Wie die nachfolgende Rechnung (Gleichung 1) zeigt, wird hierfür die zahlenmittlere Molmasse $M_n^{vs.PS}$ durch die molare Masse des Monomers $M_{Monomer}$ abzüglich der Endgruppen geteilt. Für die Berechnung wurde die Molmassenverteilung vor der *Stopper*-Zugabe verwendet, da die Unterschiede nur sehr geringfügig sind. Die Endgruppen entsprechen hierbei den Wasserstoffatomen der beiden terminalen Acetylene.

$$P_N = \frac{M_n^{vs.PS}}{M_{Monomer} - M_{2H}} = \frac{20.38 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}}{4596.96 \text{ g mol}^{-1} - 2.02 \text{ g mol}^{-1}} = 4.43 \approx 4 \quad (1)$$

Der ermittelte Polymerisationsgrad von (etwas über) vier zeigt, dass im Mittel Oligomere mit wenigen Wiederholungseinheiten entstanden sind. Dieses Resultat wird durch den Verlauf der Molmassenverteilung bereits ein wenig angedeutet. Dennoch ist das Ergebnis der analytischen GPC aufgrund unterschiedlicher Rigiditäten wie bereits beschrieben mit Vorsicht zu betrachten. Genauere Informationen hierzu werden durch erneute GPC-Analysen der isolierten Oligomere erhalten.

Daher wurden daraufhin die einzelnen Oligomere bis einschließlich zum Undecamer **P2₁₁** mit Hilfe der rezyklisierenden GPC in BHT-freiem Tetrahydrofuran separiert. Das Elugramm der Trennung mittels rezyklisierender GPC ist in Abbildung 59 gezeigt. Hier wird noch einmal besonders deutlich, wie gering die Abstände zwischen den Durchläufen der Oligomere sind. Daher ist es notwendig, durch das gezielte Sammeln der monodispersen Oligomerfraktionen ein erneutes Ineinanderlaufen dieser zu verhindern. Alle isolierten Oligomere traten in Form von orangefarbenen Filmen auf, welche eine formbare, plastikartige Konsistenz besaßen.

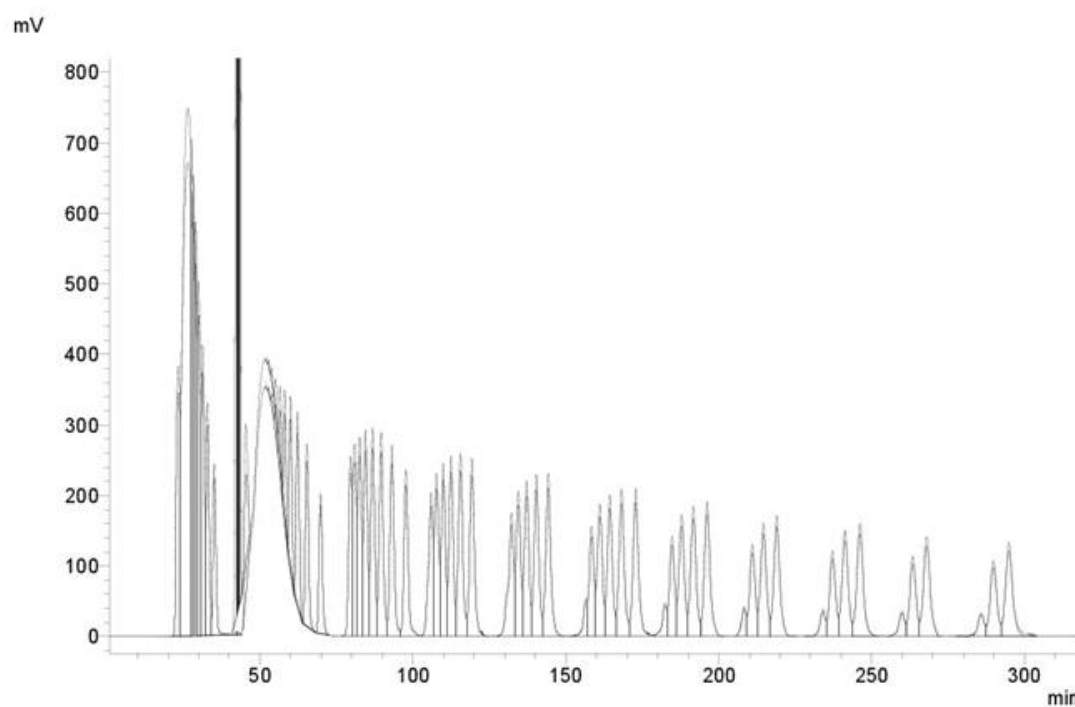


Abbildung 59: Elugramm der rezyklisierenden GPC von der Trennung der Oligomere in THF nach der Polymerisation. Auf der y-Achse ist die Intensität der Signale in mV aufgetragen.

Die monodispersen Oligomerfraktionen wurden anschließend mit Hilfe der analytischen GPC charakterisiert. Zudem wurde hierdurch ein erster Hinweis auf ihre Reinheit erhalten. Die Molmassenverteilungen des Rohprodukts und der isolierten Oligomere sind im Folgenden dargestellt (Abbildung 60).

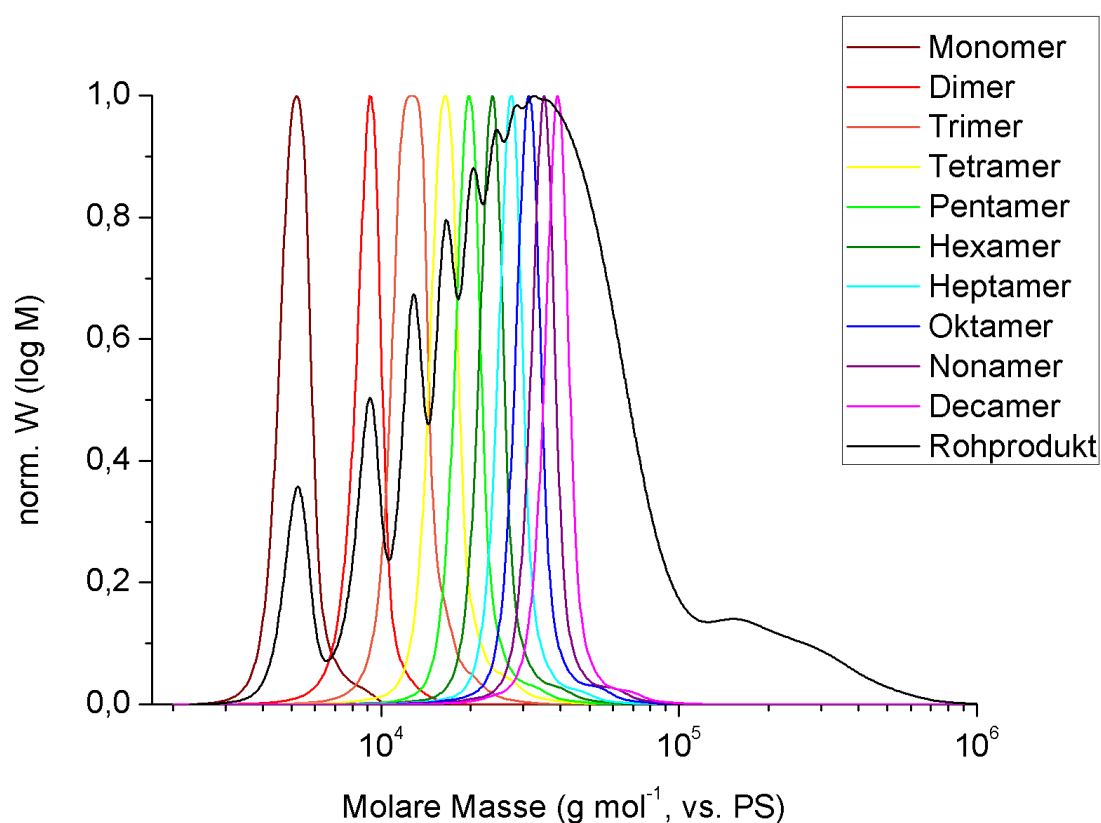


Abbildung 60: Normalisierte Molmassenverteilungen der Polymerisation des H-Monomers **H2E** unter *Glaser-Eglinton*-Bedingungen nach Beenden der Reaktion (dunkelblau) und der isolierten Oligomere ($n = 1 - 10$) in THF. Die Molmassen der Peaks $M_p^{vs.PS}$ der isolierten Oligomere gemessen in THF betragen: $M_p^{vs.PS} = 5.20 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ (Monomer **P21**, cyan), $M_p^{vs.PS} = 9.14 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ (Dimer **P22**, violett), $M_p^{vs.PS} = 12.71 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ (Trimer **P23**, rot), $M_p^{vs.PS} = 16.49 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ (Tetramer **P24**, orange), $M_p^{vs.PS} = 19.77 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ (Pentamer **P25**, gelb), $M_p^{vs.PS} = 23.68 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ (Hexamer **P26**, hellgrün), $M_p^{vs.PS} = 27.33 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ (Heptamer **P27**, dunkelgrün), $M_p^{vs.PS} = 31.48 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ (Oktamer **P28**, lila), $M_p^{vs.PS} = 35.09 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ (Nonamer **P29**, pink) und $M_p^{vs.PS} = 39.26 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ (Decamer **P210**, hellblau).

Die aus den GPC-Analysen erhaltenen Molmassen der Molekül-Peaks $M_p^{vs.PS}$ der isolierten Oligomere sind in Tabelle 3 aufgeführt. Mit Hilfe der angegebenen kalkulierten molaren Massen M_{abs} ließen sich die Überschätzungsfaktoren der GPC-Charakterisierung berechnen. Hierfür wurde Molmasse des Molekül-Peaks $M_p^{vs.PS}$ durch die absolute molare Masse M_{abs} geteilt.

5.5 Synthese der Leiterpolymere L2n

Tabelle 3: Molmassen der Molekül-Peaks $M_p^{vs.PS}$ der isolierten Oligomere ($n = 1 - 10$) in THF, ermittelt mit Hilfe der analytischen GPC in Bezug auf einen PS-Standard. Zudem sind die berechneten molaren Massen M_{abs} und die daraus berechneten Überschätzungsfaktoren f_i aufgelistet.

Oligomer P2_n	M_{abs} (g mol ⁻¹)	$M_p^{vs.PS}$	f_i
Monomer P2₁	5222.6	5199.2	0.996
Dimer P2₂	9618.6	9136.3	0.950
Trimer P2₃	14214.5	12710	0.894
Tetramer P2₄	18810.5	16486	0.876
Pentamer P2₅	23406.4	19772	0.845
Hexamer P2₆	28002.4	23679	0.846
Heptamer P2₇	32598.3	27327	0.838
Oktamer P2₈	37194.2	31482	0.846
Nonamer P2₉	41790.2	35094	0.840
Decamer P2₁₀	46386.1	39259	0.846

Die erhaltenen Überschätzungsfaktoren f_i zeigen, dass die mittels GPC bestimmten Molmassen der Oligomere etwas kleiner sind als die berechneten molaren Massen. Die Molmasse des geschützten H-Monomers **H2** war noch etwas überschätzt ($f_i = 1.079$), dies hat sich nach der Anbringung der Endgruppen geändert. Dieses Ergebnis spricht vermutlich dafür, dass sich die sehr flexiblen Seitenketten um die Oligomer-Rückgrate wickeln und sie im Vergleich zu dem Polystyrol-Standard einen geringeren Raumanpruch aufweisen. Da die Verbindungen verhältnismäßig viele und verzweigte Seitenketten besitzen, haben sie einen relativ geringen hydrodynamischen Radius. Diese Erkenntnis spiegelt sich in den Resultaten der GPC-Analyse wider. Der Einfluss der Alkylketten wird noch einmal deutlich, wenn die Überschätzungsfaktoren der Oligomere **P2_n** mit denen der Oligomere **P1_n** verglichen werden. Beide Strukturen weisen dasselbe Polymerrückgrat auf; lediglich die Seitenketten wurden geändert. Für die Homologen **P1_n** wurden Überschätzungsfaktoren im Bereich von $f_i = 1.36$ bis $f_i = 1.76$ gefunden. Die Oligomere wurden folglich in Bezug auf den Polystyrol-Standard deutlich überschätzt, während die Homologen **P2_n** leicht unterschätzt wurden. Dieses Ergebnis sollte zudem beim Betrachten des ermittelten Polymerisationsgrades beachtet werden, welcher demzufolge ebenfalls leicht unterschätzt wird.

Eine Auftragung der kalkulierten und gemessenen Molmassen in Abhängigkeit von der Anzahl an Wiederholungseinheiten ist in Abbildung 61 dargestellt. Das Diagramm zeigt, dass die Differenz zwischen der berechneten und der mit Hilfe der analytischen GPC ermittelten

Molmasse mit steigender Anzahl an Wiederholungseinheiten zunimmt. Dies spiegelt sich auch in den berechneten Überschätzungsfaktoren f_i wider.

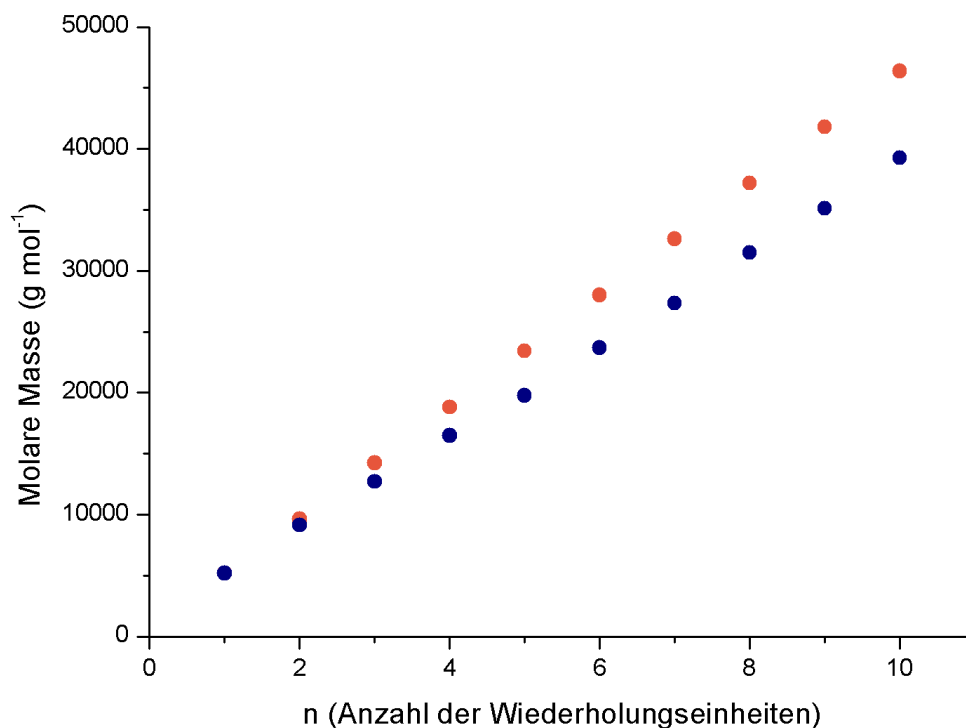


Abbildung 61: Auftragung der berechneten Molmassen M_{abs} (orange) und der ermittelten Molmassen $M_p^{vs.PS}$ (blau) gegen die jeweilige Anzahl an Wiederholungseinheiten n .

Die erhaltenen Überschätzungsfaktoren f_i wurden gegen die Anzahl an Wiederholungseinheiten aufgetragen und anschließend mit einer Exponentialfunktion der Form $f_i = f_\infty + a e^{-\frac{n}{b}}$ angepasst und bis $n = 20$ extrapoliert. Die Fit-Parameter betragen $a = 0.2737$, $b = 1.9973$ und $f_\infty = 0.8358$. Die Auftragung, sowie der exponentielle Fit sind in Abbildung 62 dargestellt. Wie in der Abbildung erkennbar ist, fällt der Fit und die Extrapolation am Ende der Messdatenreihe vermutlich zu stark ab. Die Werte der homologen Reihe entsprechen nicht vollständig der Form der Exponentialfunktion. Daher sollten die Parameter mit Vorsicht bewertet und lediglich als Tendenz angesehen werden. Vermutlich wäre ein etwas höherer Grenzwert um $f_\infty = 0.84$ eher denkbar.

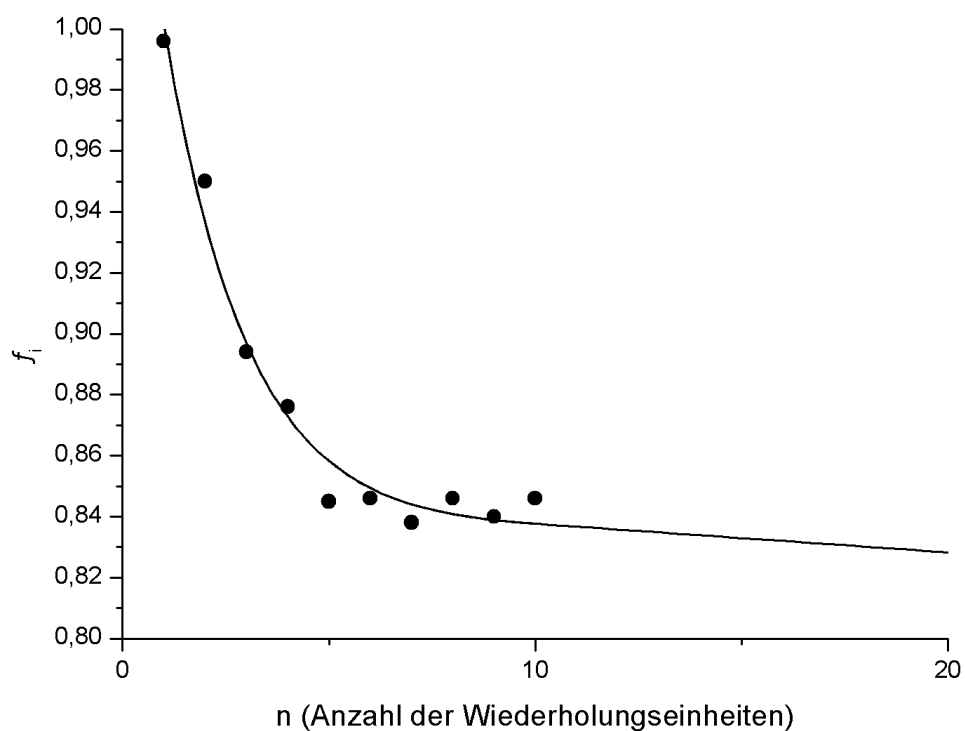


Abbildung 62: Auftragung der Überschätzungsfaktoren f_i gegen die jeweilige Anzahl der Wiederholungseinheiten n , inklusive einer exponentiellen Anpassung.

Das Dimer **P2₂**, Tetramer **P2₄** und Oktamer **P2₈** wurden nachfolgend noch einmal separat voneinander mittels rezyklisierender GPC aufgereinigt. Eine Charakterisierung der erhaltenen Oligomere mit Hilfe der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie, MALDI-TOF-Massenspektrometrie und analytischen GPC verifizierten die erfolgreiche Synthese der angestrebten Verbindungen. Die ¹H-NMR-Spektren des entschützten H-Monomers **H2_E**, des Dimers **P2₂**, Tetramers **P2₄** und Oktamers **P2₈** sind in Abbildung 63 dargestellt.

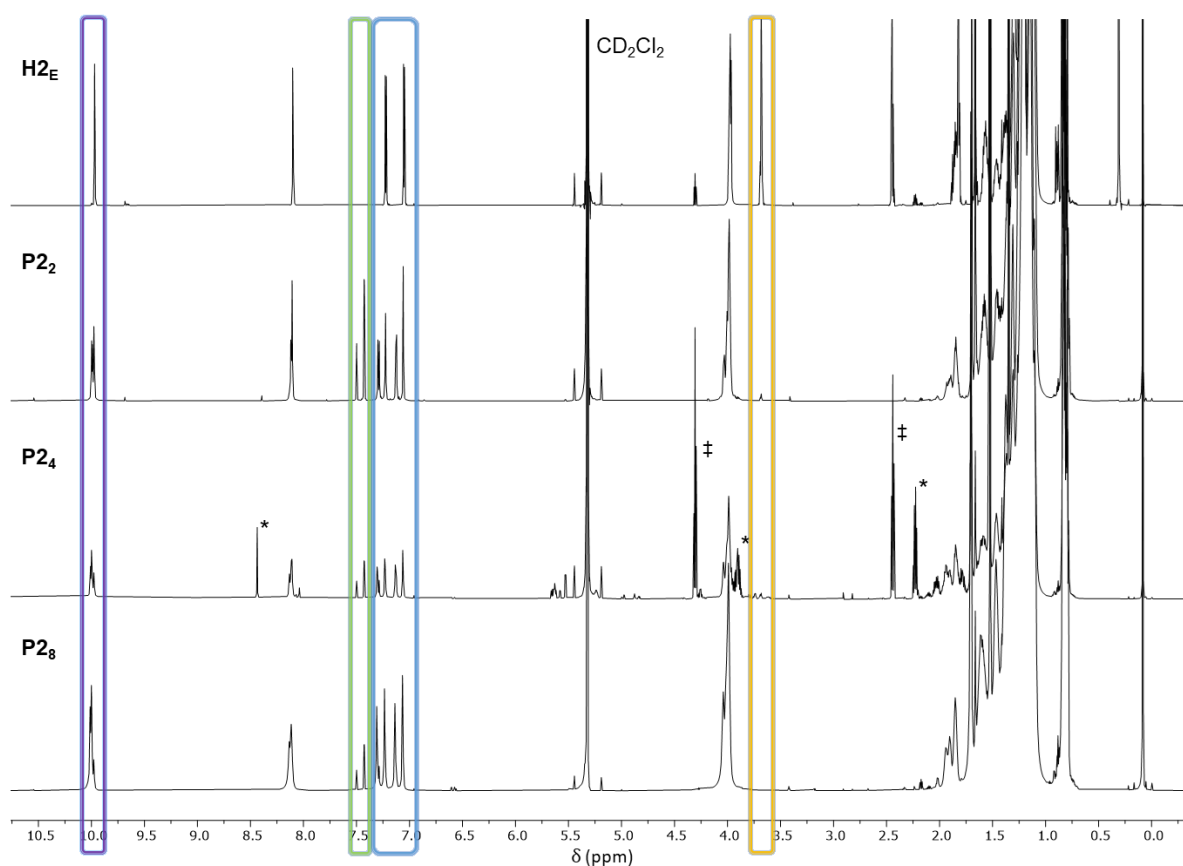


Abbildung 63: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren des entschützten H-Monomers **H2E** (oben), Dimers **P2₂** (mitte-oben), Tetramers **P2₄** (mitte-unten) und des Oktamers **P2₈** (unten) in deuteriertem Dichlormethan bei RT und 700 MHz. Das ^1H -NMR-Spektrum des Tetramers zeigt neben dem Produkt noch die Signale von restlichem BHT (mit * gekennzeichnet) und THF (mit ‡ gekennzeichnet).

In den ^1H -NMR-Spektren der Oligomere **P2₂**, **P2₄** und **P2₈** ist deutlich zu erkennen, dass das Signal der terminalen Acetylene des entschützten H-Monomers **H2E** bei $\delta = 3.41$ ppm erwartungsgemäß verschwunden ist (Abbildung 63, gelb markiert). Stattdessen sind zwei Signale der *Stopper*-Endgruppen bei $\delta = 7.50$ ppm und $\delta = 7.43$ ppm (grün eingerahmt) hinzugekommen. Das dritte Signal der *Stopper*-Endgruppen im Alkylbereich überlagert sich mit den Signalen der Wiederholungseinheit der Oligomere. Ein Vergleich der Größe der Integrale der *Stopper*-Endgruppen mit dem Integral des Signals bei $\delta = 8.11$ ppm zeigte, dass die Integrale der *Stopper*-Einheiten mit steigender Anzahl an Wiederholungseinheiten sanken – in den vergrößerten ^1H -NMR-Spektren der Oligomere in Abbildung 64 von oben nach unten. Weiterhin ist erkennbar, dass die Signale der *Stopper*-Endgruppen sowie die blau eingerahmten Signale der *Stäbchen* leicht unterschätzt werden. Dennoch erlaubte dieses Integral-Verhältnis die Bestimmung der Anzahl an Wiederholungseinheiten in den Oligomeren.

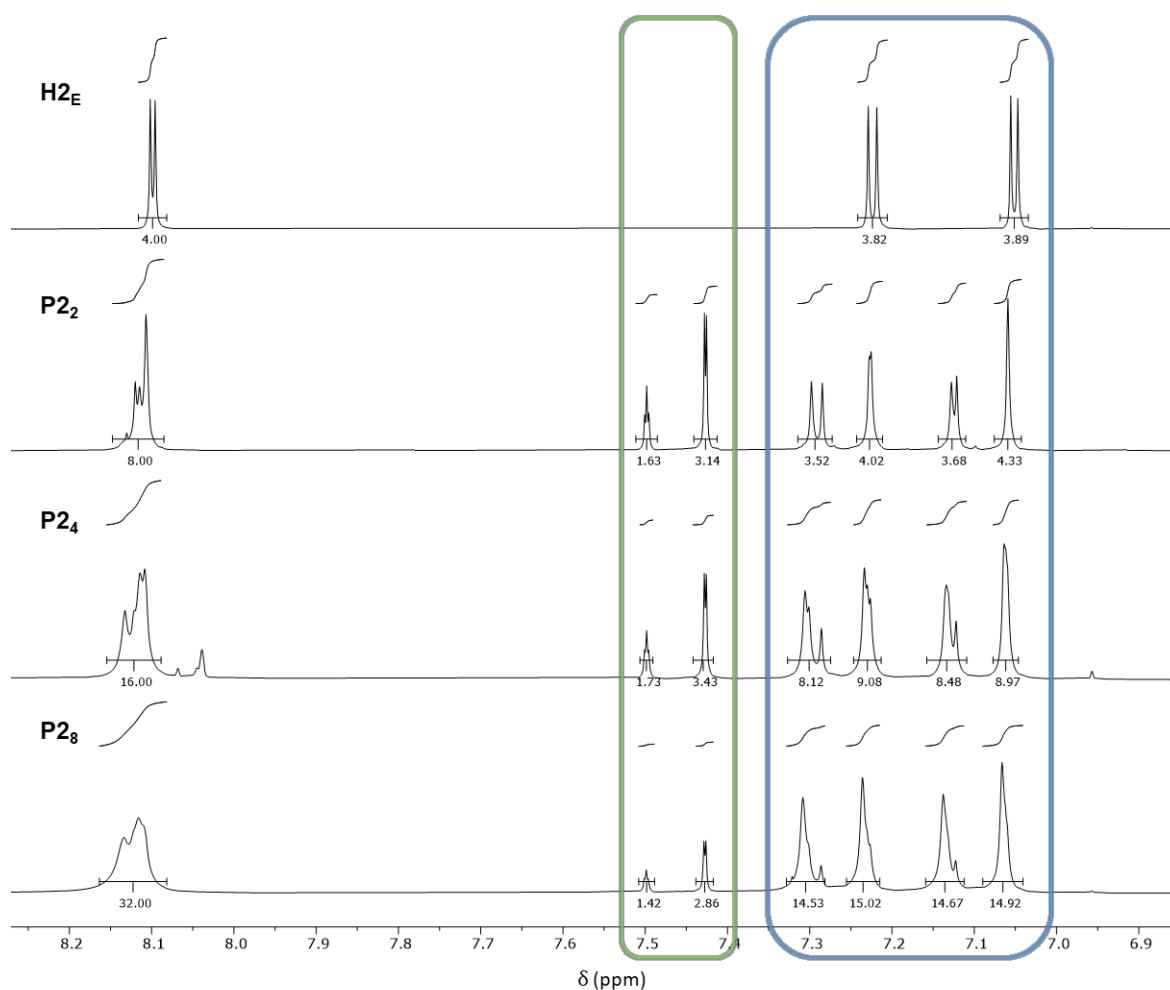


Abbildung 64: Vergrößerter Ausschnitt der aromatischen Signale der *Stopper*-Endgruppen (grün eingerahmt) und der PPEB-Längsstreben aus den ^1H -NMR-Spektren des entschützten H-Monomers H2_E (oben), Dimers P2_2 (mitte-oben), Tetramers P2_4 (mitte-unten) und des Oktamers P2_8 (unten) in deuteriertem Dichlormethan bei RT und 700 MHz.

Die Aufspaltung der blau eingerahmten Signale, welche den aus den *Stäbchen* stammenden aromatischen Wasserstoffatomen zugeordnet wurden, waren ein weiteres Indiz für eine erfolgreiche Kupplung der Monomereinheiten, da hierdurch die chemische Äquivalenz teilweise aufgehoben wurde. Die Signale der Pyren-Einheiten (violett eingerahmt, Abbildung 63) hingegen zeigten eine deutlich geringfügigere Änderung der Aufspaltung. In dem ^1H -NMR-Spektrum des Tetramers P2_4 (Abbildung 63) waren zudem die Signale von BHT und THF sichtbar. Aufgrund der geringen Substanzmengen wurde sich gegen die Entfernung des restlichen Lösungsmittels und des Stabilisators BHT entschieden, da beide Substanzen die nachfolgende Entschützung nicht negativ beeinflussen. Davon abgesehen konnte anhand der ^1H -NMR-Spektren auf einen relativ hohen Reinheitsgrad der Verbindungen geschlossen werden.

Die im Folgenden dargestellten MALDI-TOF-Spektren bestätigten die erfolgreiche Synthese der Oligomere (Abbildungen 65-69). Jedoch ist erkennbar, dass das Tetramer **P₂₄** und das Oktamer **P₂₈** molare Massen in einer Größenordnung erreicht haben, die nur noch schwierig mittels Massenspektrometrie analysiert werden konnten, da eine Kalibrierung des Geräts in diesem Molmassen-Bereich nicht mehr möglich war. Daher gelang es auch nicht, die Isotopenmuster der Molekülsignale aufzulösen und mit berechneten Isotopenmustern zu vergleichen.

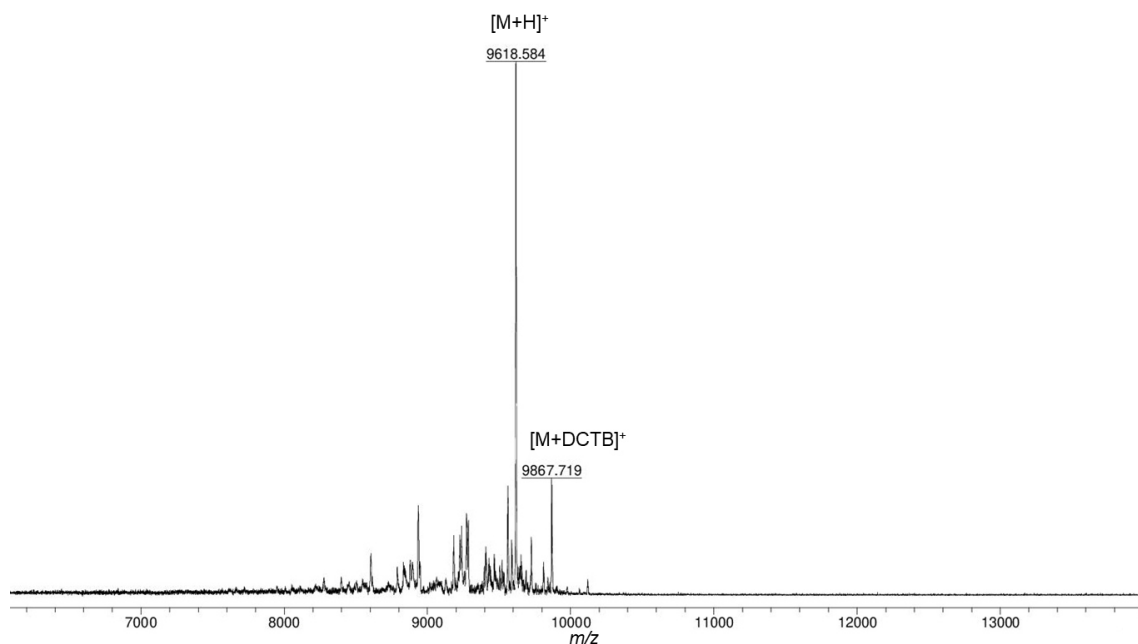


Abbildung 65: MALDI-TOF-Spektrum des Dimers **P₂₂** (exakte Masse: 9610.5054 Da) (Matrix: DCTB).

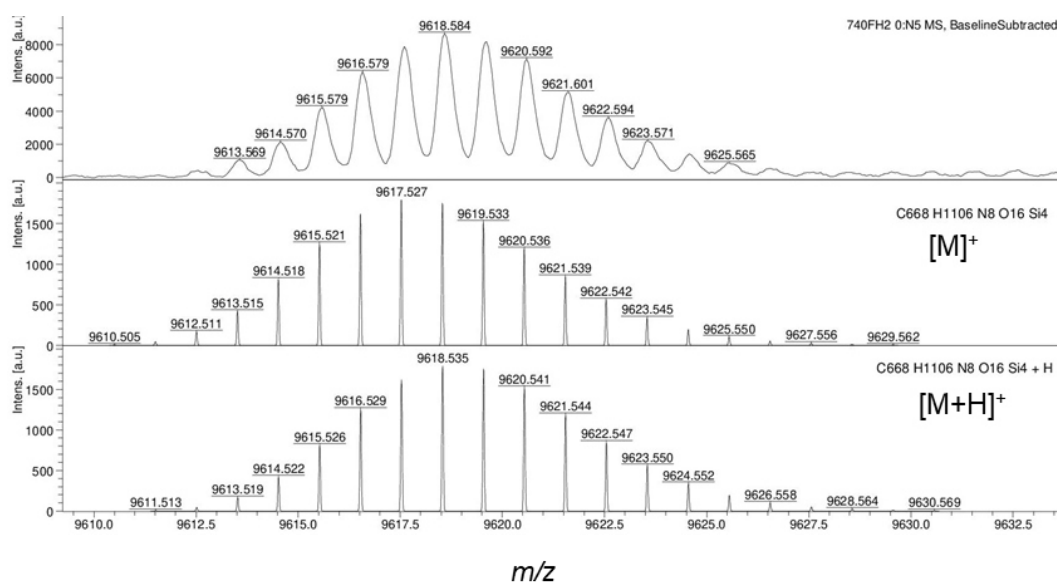


Abbildung 66: Vergrößerter Ausschnitt des Molekülsignals von **P₂₂** (oben), verglichen mit den berechneten Isotopenmustern des $[M]^+$ -Molekülsignals (mitte) sowie des $[M+H]^+$ -Addukts (unten) (Matrix: DCTB).

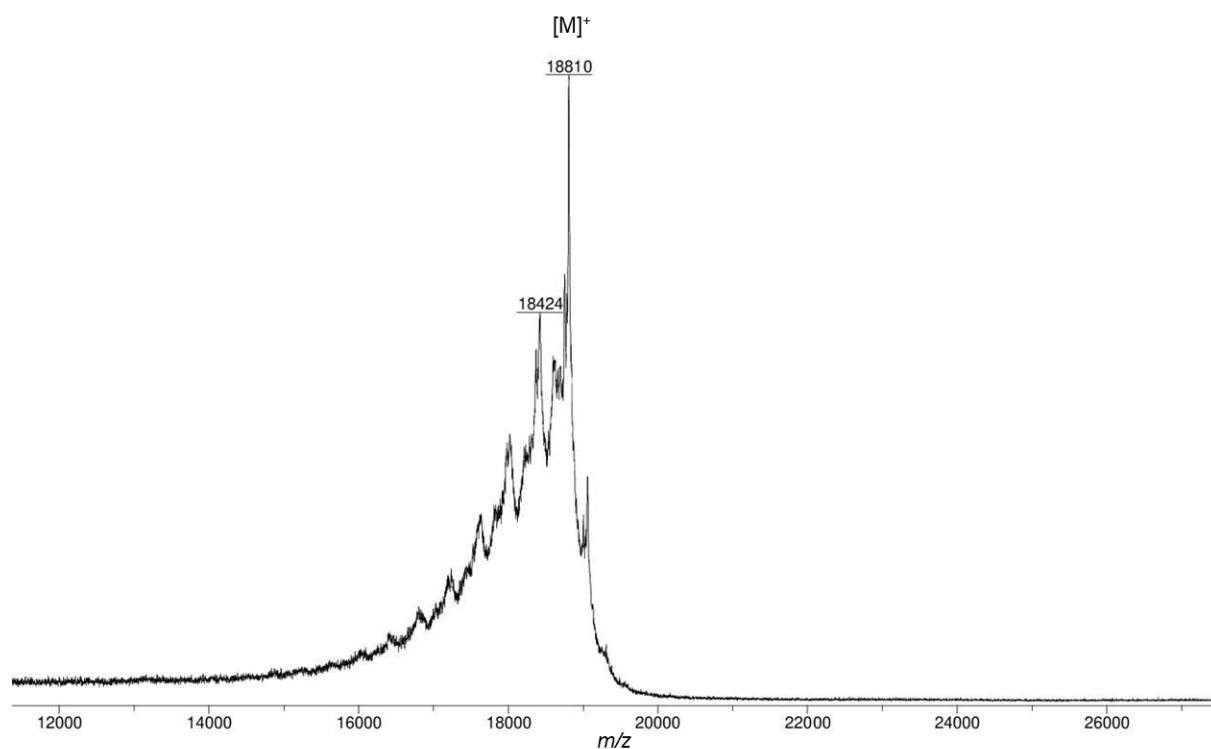


Abbildung 67: MALDI-TOF-Spektrum des Tetramers **P24** (exakte Masse: 18794.6822 Da) (Matrix: DCTB).

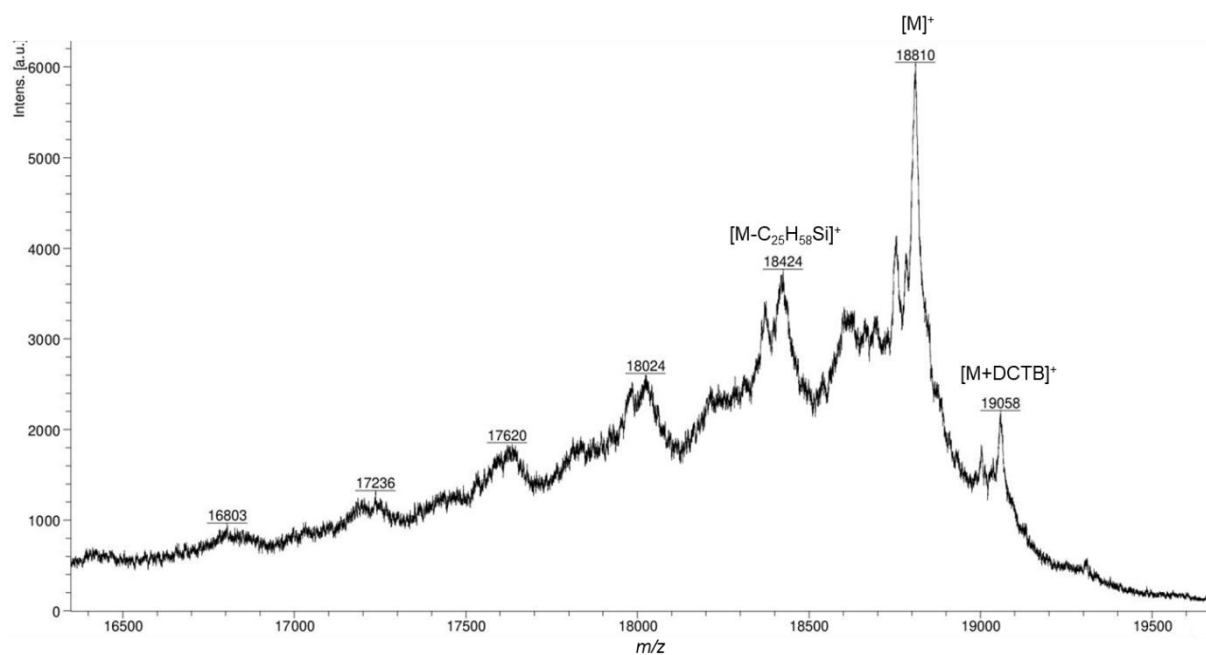


Abbildung 68: Vergrößerter Ausschnitt des Molekülsignals von **P24** (Matrix: DCTB). Zudem ist die Alkylfragmentierung sichtbar.

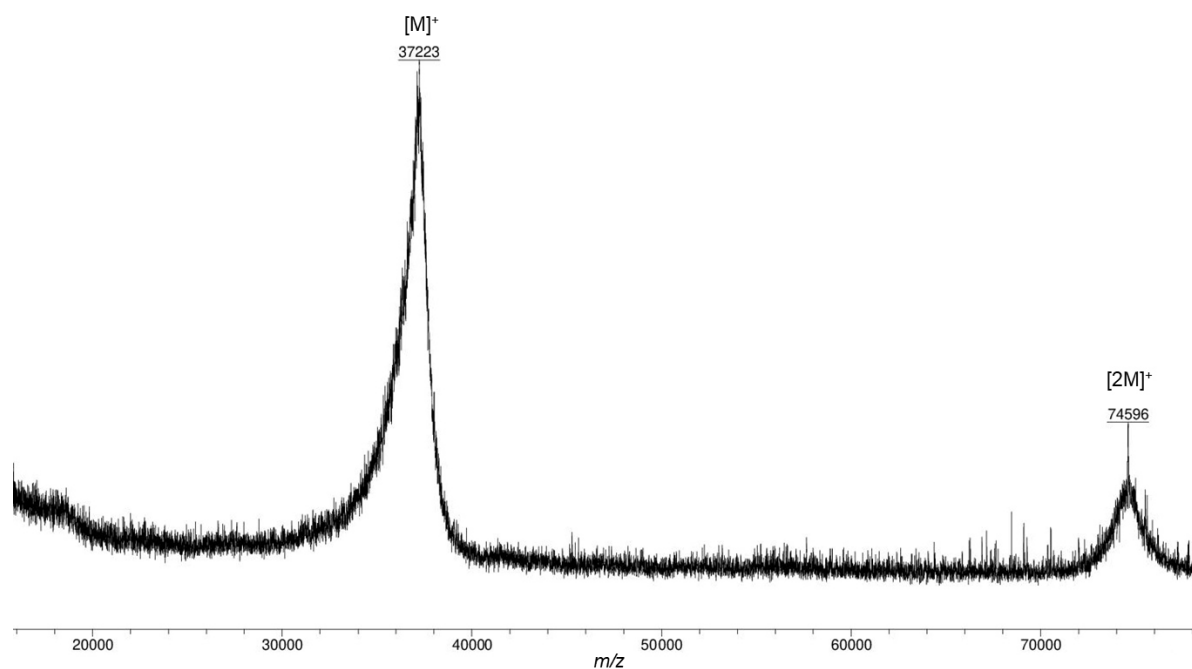


Abbildung 69: MALDI-TOF-Spektrum des Oktamers **P2₈** (exakte Masse: 37163.0357 Da) (Matrix: DCTB).

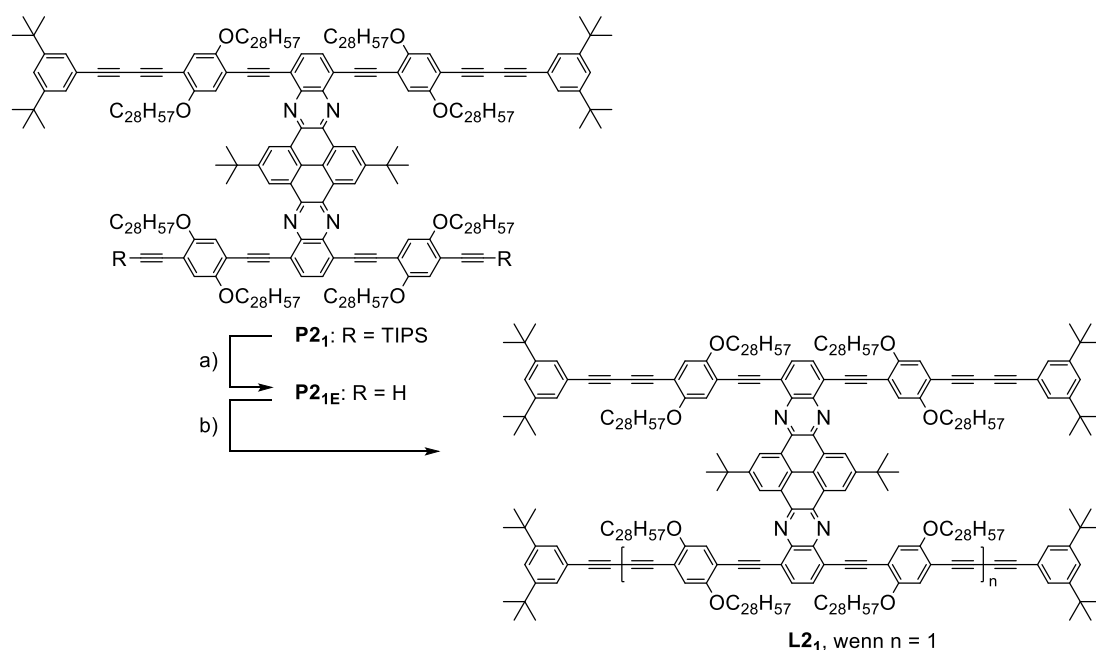
Eine Charakterisierung der höhermolekularen Nebenprodukte war aufgrund der zu geringen Substanzmengen nicht möglich.

Schlussendlich konnten jedoch auf diese Weise 6.19 mg (0.643 μmol , 2.4%) des Dimers **P2₂**, 7.81 mg (0.415 μmol , 1.5%) des Tetramers **P2₄** und 5.60 mg (0.151 μmol , 0.57%) des Oktamers **P2₈** erhalten werden.

5.5.2 Entschützung und Leiterschließung

Nachdem die Leiterschließung im ersten Versuch der Leiteroligomer-Synthese **L1_n** fehlschlug, wurde sich dieser Reaktion in der Darstellung der Leiteroligomere **L2_n** noch einmal intensiver gewidmet. In der Arbeitsgruppe wurden bereits einige Erfahrungen zu intramolekularen Schließungen durch die *Glaser*-Kupplung von Acetylenen gesammelt, beispielsweise in der Synthese von Makrozyklen oder Klammer-Molekülen.^[48,133] Hierfür wurden stets *pseudo*-Hochverdünnungsbedingungen verwendet, indem das Katalysatorsystem in einer Reaktionslösung vorgelegt und dann über einen relativ langen Zeitraum von mehreren Stunden oder Tagen das zu verknüpfende Substrat in gelöster Form zugegeben wurde. Durch dieses Vorgehen wurden höhermolekulare Nebenreaktionen wie beispielsweise eine Oligomer- oder Polymerbildung vermieden. Jedoch war dort im Gegensatz zu der Leiterschließung kein Anbringen von Endgruppen notwendig, da die Produkte dieser Zyklisierungsreaktion gegenüber den Reaktionsbedingungen inert waren. Nach der letzten Bindungsknüpfung der Schließung waren also keine terminalen Acetylene mehr in den Molekülen vorhanden. Im Falle der Leiterschließung müssen nach der letzten intramolekularen Schließungsreaktion allerdings noch die terminalen Acetylene an den Enden der Leiteroligomere durch eine *Stopper*-Zugabe inaktiviert werden – analog zu der Polymerisation –, um eine Dimerisierung oder Oligomerisierung der Leitermoleküle zu vermeiden. Aufgrund der deutlichen Unterschiede der hydrodynamischen Radii sollten Nebenprodukte dieser Art mit Hilfe der GPC gut abtrennbar sein, dennoch wird hierdurch die Ausbeute stark vermindert und ein derartiger Substanzverlust sollte in der letzten Stufe bestmöglich verhindert werden. Dementsprechend wurden folgende Grundbedingungen für die intramolekulare Schließungsreaktion aufgestellt: Erstens wurde ebenfalls eine hohe Verdünnung gewählt, da die intramolekulare Reaktion in diesem Fall deutlich schneller abläuft als intermolekulare Kupplungen. Zweitens musste das Oligomer von Anfang an vollständig vorgelegt werden, um eine Oligomerisierung zu verhindern, die bei einer zeitlich derart gestreckten Substratzugabe stattfinden würde. Drittens sollte die Reaktionszeit bis zu der *Stopper*-Zugabe so kurz wie möglich gehalten werden. Allerdings musste die Reaktionszeit gleichzeitig auch eine vollständige intramolekulare Leiterschließung gewährleisten, da unvollständig geschlossene Nebenprodukte aufgrund des sehr geringen Größenunterschieds nur sehr schwierig abzutrennen wären. Demzufolge war eine relativ hohe Katalysatorkonzentration notwendig, damit die intramolekularen Schließungsreaktionen schnell verlaufen.

Um die Geschwindigkeit der intermolekularen Nebenreaktion abschätzen zu können und eine Reaktionszeit für die intramolekulare Schließung zu ermitteln, wurden Testreaktionen für die Dimerisierung des Monomers **P2₁** unter den Bedingungen der Schließungsreaktion durchgeführt (Schema 36). Hierdurch sollte folglich ein geeigneter Zeitpunkt für die *Stopper*-Zugabe herausgefunden werden. Aufgrund der geringen Substanzmengen der Oligomere wurde für die Testreaktion das Monomer verwendet; andernfalls wäre auch die Durchführung einer solchen Testreaktion mit Oligomeren denkbar. Die Testreaktion der Monomer-Dimerisierung wurde bezüglich des Verfahrens analog zu den Testreaktionen der Oligomerisierung des H-Monomers durchgeführt. Zunächst musste hierfür allerdings das Monomer **P2₁** entschützt werden. Die Abspaltung der TIPS-Schutzgruppen wurde analog zu der Entschützung der Oligomere **P1_n** mit einem großen Überschuss an *tert*-Butylammonium-Fluorid in Dichlormethan bei 30 °C durchgeführt. Eine DC-Reaktionskontrolle in CH:DCM = 4:1 zeigte einen vollständigen Umsatz des Edukts bereits nach einer Stunde. Nach dem Abbruch der Reaktion und einer wässrigen Aufbereitung, wurde das Produkt mittels Säulenchromatographie aufgereinigt. Sowohl ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektroskopie, als auch MALDI-TOF-Massenspektrometrie verifizierten den Erhalt der Verbindung **P2_{1E}** als einen orangefarbenen Film in einer quantitativen Ausbeute.



Schema 36: Entschützung und Testreaktion der Oligomerisierung von **P2₁** unter *Glaser-Eglinton*-Bedingungen. a) TBAF (1 M in THF), DCM, 30 °C, 1 h, quant.; b) i. CuCl, CuCl₂, Pyridin, 30 °C, 2.5 h, ii. *Stopper*-Molekül **22**, 30 °C, 20.5 h.

Im Anschluss konnte die Testreaktion der Oligomerisierung von **P2_{1E}** durchgeführt werden. Für die Schließungsreaktion wurde sich erneut für die *Glaser-Eglinton*-Kupplung entschieden, da unter diesen Bedingungen die Oligomerisierung des H-Monomers **H2_E** bereits gute Ergebnisse

geliefert hat. Die Planung der Reaktion basierte auf der Vorschrift einer Zyklisierungsreaktion von *G. Poluektov*^[133], sowie den Ergebnissen von *S. A. Meißner*^[123]. Im Gegensatz zu der Oligomerisierung des H-Monomers wurde sich bei der Schließungsreaktion aufgrund der hohen Verdünnung und den relativ großen Mengen an Kupfer(I)-chlorid und Kupfer(II)-chlorid allerdings dazu entschieden, mit Konzentrationen des Katalysatorsystems und des Substrats in der Reaktionslösung anstelle von Äquivalenten zu arbeiten. Das Verhältnis von Kupfer(I)- zu Kupfer(II)-chlorid sollte dabei ebenfalls in etwa 10:1 betragen, daher wurden Konzentrationen von 6.6 g/L (Kupfer(I)-chlorid) und 0.7 g/L (Kupfer(II)-chlorid) gewählt. Als Substratkonzentration wurde eine sehr hohe Verdünnung von 4.3 µmol/L ausprobiert. Da die Reaktion mit dem *Stopper*-Molekül **22** zur Inaktivierung der endständigen Acetylene der Leiter-Moleküle nach dessen Zugabe schnell verlaufen sollte, wurde eine hohe *Stopper*-Konzentration von 3.0 g/L gewählt. Zu Beginn der Testreaktion wurde also das Substrat in Pyridin vorgelegt und auf 30 °C erwärmt. Anschließend wurden unter Rühren Kupfer(I)-chlorid und Kupfer(II)-chlorid hinzugegeben. Nach verschiedenen Zeitintervallen wurden jeweils 2.5 mL Reaktionslösung entnommen und sofort in eine wässrige EDTA-Lösung (1.0 M) gegeben, um die Reaktion direkt nach der Entnahme anzuhalten. Diese Proben wurden nach einer wässrigen Aufarbeitung mit Hilfe der analytischen GPC in THF analysiert. Nach 2.5 Stunden Reaktionszeit wurde das *Stopper*-Molekül **22** hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wurde über Nacht gerührt. Die Testreaktion wurde analog zu den Polymerisationsreaktionen aufgearbeitet. Anschließend wurden die Oligomere mit Hilfe der rezyklisierenden GPC in BHT-freiem THF getrennt und die isolierten Verbindungen wurden massenspektrometrisch als Monomer **L2₁**, das entsprechende Dimer und Trimer charakterisiert.

Die normalisierten Molmassenverteilungen der entnommenen Proben sind in Abbildung 70 dargestellt. Es ist gut zu erkennen, dass innerhalb von 45 Minuten Reaktionszeit kaum Dimerisierung stattfindet. Erst nach ca. einer Stunde Reaktionszeit ist ein eindeutiges Signal des Dimers sichtbar; ab 75 Minuten kommt auch ein wenig Trimer hinzu. Weiterhin ähneln sich die Molmassenverteilungen nach 150 Minuten Reaktionszeit – unmittelbar vor der *Stopper*-Zugabe – und die des Rohprodukts abgesehen von der leichten erwarteten Verschiebung sehr stark. Diese Beobachtung lässt darauf schließen, dass die *Stopper*-Konzentration für das Verhindern von weiteren intermolekularen Oligomerisierungen ausreichend war.

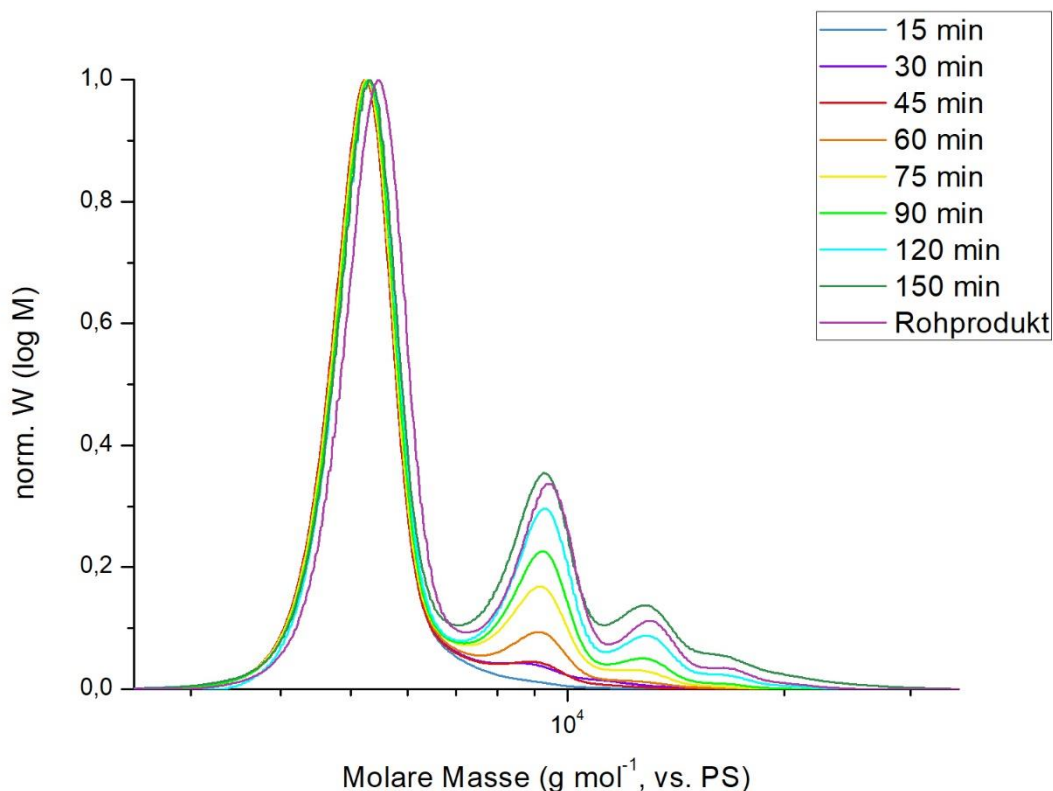


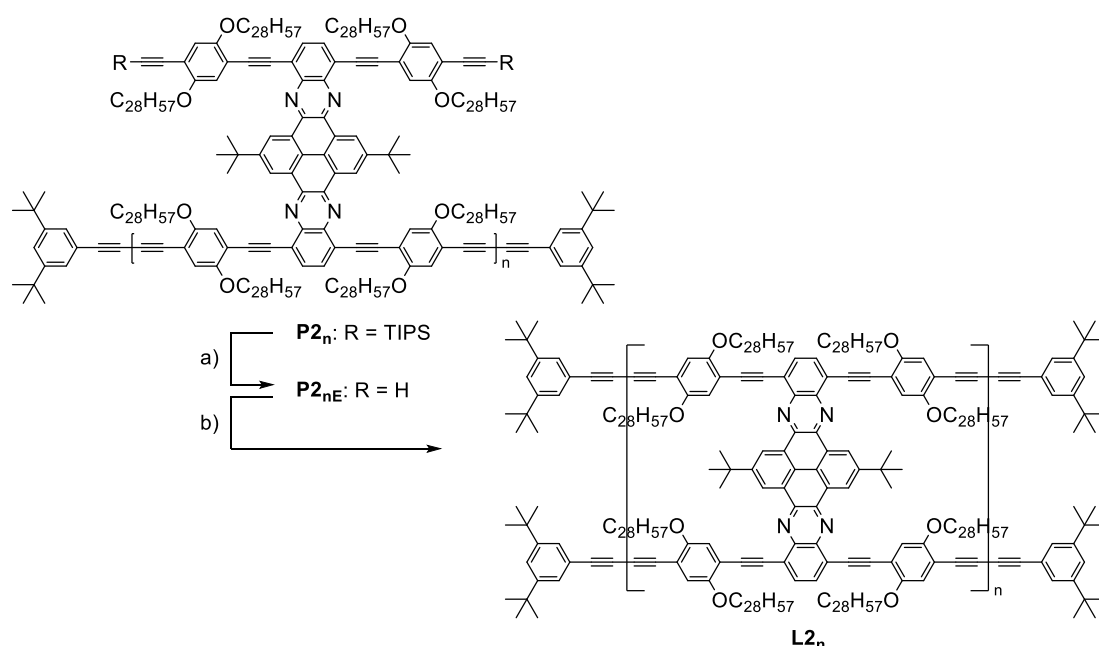
Abbildung 70: Normalisierte Molmassenverteilung der entnommenen Proben aus der Testreaktion von **P2_{1E}** zu **L2₁** unter *Glaser-Eglinton*-Bedingungen, gemessen mit der analytischen GPC in THF (Monomer: $M_p^{vs.PS} = 5.45 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$, Dimer: $M_p^{vs.PS} = 9.53 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$, Trimer: $M_p^{vs.PS} = 13.12 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$).

Die Testreaktion lieferte Einblicke in die maximale Reaktionszeit der Leiterschließung bis zu der *Stopper*-Zugabe, um die Menge an Dimerisierungs- und Oligomerisierungsprodukten gering zu halten. Da die *Glaser-Eglinton*-Kupplung in der Polymerisation des H-Monomers **H2_E** bereits relativ langsam verlief, wurde angenommen, dass die intramolekulare Schließung ebenfalls keine außerordentlich hohe Reaktionsgeschwindigkeit besitzt. Daher wurde sich als Reaktionszeit bis zu der *Stopper*-Zugabe für 60 Minuten (entspricht der orangefarbenen Molmassenverteilung in Abbildung 70) entschieden. Bis zu diesem Zeitpunkt ist der Anteil an intermolekular geknüpften Nebenprodukten noch vertretbar.

Bevor die einsträngigen Oligomere zu den Leiterstrukturen geschlossen werden konnten, mussten zunächst die TIPS-geschützten Acetylene der nicht verknüpften Längsstreben entschützt werden (Schema 37). Die Abspaltung der TIPS-Schutzgruppen wurde analog zu der Entschützung Monomers **P2₁** durchgeführt. Nach der Aufreinigung des Produkts war im MALDI-Spektrum noch unvollständig entschütztes Nebenprodukt erkennbar, sodass das Reaktionsprodukt noch einmal unter denselben Bedingungen der TIPS-Entschützung mit *tert*-Butylammonium-Fluorid wie im ersten Ansatz umgesetzt wurde. Eine ordentliche

5.5 Synthese der Leiterpolymere L2n

Abtrennung des Nebenprodukts war aufgrund der nur sehr geringen Unterschiede in Polarität und Größe nicht möglich. Nach der säulenchromatographischen Aufreinigung der zweiten Reaktion wurde das saubere, vollständig entschützte Dimer **P2_{2E}** in einer Ausbeute von 90% (3.81 mg) als ein orangefarbener Film erhalten. Das Produkt wurde ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch sowie MALDI-massenspektrometrisch charakterisiert; zudem wurde hierdurch die Reinheit des Produkts bestätigt. Das entschützte Tetramer **P2_{4E}** (6.03 mg, 88%) und das entschützte Oktamer **P2_{8E}** (4.57 mg, 93%) wurden in der gleichen Weise als orangefarbene Filme erhalten und mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie sowie der MALDI-Massenspektrometrie identifiziert. Eine Aufreinigung mittels Säulenchromatographie war in allen drei Synthesen ausreichend.



Schema 37: Entschützung und Schließung der Leiteroligomere **L2_n** unter *Glaser-Eglinton*-Bedingungen. a) TBAF (1 M in THF), DCM, 30 °C, 1.5 – 2 h; b) i. CuCl, CuCl₂, Pyridin, 30 °C, 1 h; ii. *Stopper*-Molekül **22**, 30 °C, 20.5 h.

Nun konnten die erarbeiteten Bedingungen der Schließungsreaktion an dem entschützten Dimer **P2_{2E}** getestet werden. Hierfür wurde zunächst exakt wie in der Testreaktion vorgegangen: Das Substrat wurde in ausreichend Pyridin vorgelegt, sodass eine Substratkonzentration von 4.3 µmol/L gewährleistet war, und auf 30 °C erwärmt. Danach wurden entsprechende Mengen des Katalysatorsystems bestehend aus Kupfer(I)-chlorid und Kupfer(II)-chlorid hinzugegeben, um Konzentrationen von 6.6 g/L bzw. 0.7 g/L der beiden Salze zu erreichen. Nach einer Stunde Reaktionszeit bei 30 °C wurde das *Stopper*-Molekül **22** hinzugegeben. Nun sollte die Reaktion eigentlich über Nacht gerührt werden, jedoch war relativ kurz nach der *Stopper*-Zugabe der Reaktionskolben gesprungen, sodass das Reaktionsgemisch in das Wasserbad gelaufen war. Am nächsten Tag wurde das Gemisch mit

Dichlormethan extrahiert. Die extrahierte, organische Phase wurde wässrig aufgearbeitet und das Rohprodukt wurde mit Hilfe der rezyklisierenden GPC getrennt, nachdem sich in einer analytischen GPC-Messung eine geringe Menge an höhermolekularem Nebenprodukt gezeigt hatte (der Verlauf ähnelte dem in Abbildung 71). Die Auftrennung ergab zwei Fraktionen: Zum einen das geschlossene Dimer (2.59 mg, 70%) und zum anderen das Dimerisierungsprodukt (0.58 mg). Eine ^1H -NMR-spektroskopische und MALDI-massenspektrometrische Charakterisierung der Produktfraktion ergab jedoch, dass die endständigen Acetylene des Dimers nicht durch die *Stopper*-Endgruppen geschützt waren, sondern nach wie vor als terminale Acetylene vorlagen. Die Schließung der Leiter schien allerdings weitgehend funktioniert zu haben. Da das Zerspringen des Reaktionskolbens die Anbringung der Endgruppen verhindert hatte, und außerdem die Kupfer-Salze ab diesem Zeitpunkt in der wässrigen Phase und nicht mehr in der organischen Phase präsent waren, wurde das Reaktionsprodukt noch einmal unter den gleichen Reaktionsbedingungen der *Glaser-Eglinton*-Kupplung umgesetzt. In diesem zweiten Reaktionsansatz wurde allerdings gleich zu Beginn das *Stopper*-Molekül **22** mit vorgelegt, da die Dimer-Leiter nicht mehr geschlossen werden musste. So konnte eine weitere Dimerisierung als Nebenreaktion möglichst vermieden werden. Nach einer wässrigen Aufarbeitung zeigte sich in einer analytischen GPC-Messung eine geringe Menge an Nebenprodukt (Abbildung 71, violette Molmassenverteilung). Daher folgte eine Aufreinigung des Rohprodukts mit Hilfe der rezyklisierenden GPC, woraufhin das Leiter-Dimer **L2₂** in Form eines orangefarbenen Filmes und mit einer Ausbeute von 54% (2.09 mg) über beide Reaktionen erhalten wurde.

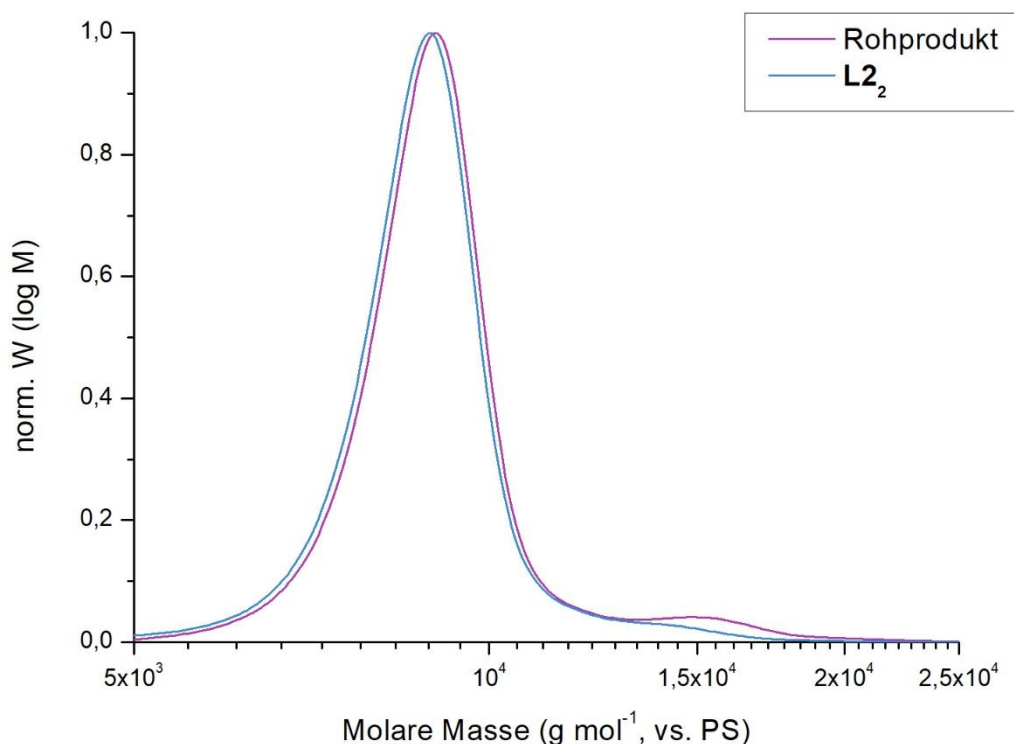


Abbildung 71: Normalisierte Molmassenverteilung der Schließungsreaktion des Dimers in THF. Dargestellt sind das Rohprodukt (violett) der Reaktion und das aufgereinigte Produkt, die Dimer-Leiter **L2₂** (blau). Das Signal des Zielmoleküls **L2₂** ($M_p^{vs.PS} = 8.93 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$) zeigte ein leichtes *Tailing*.

Das Produkt wurde neben der GPC-Analyse mit Hilfe der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie, sowie der MALDI-TOF-Massenspektrometrie identifiziert. Beide Analysemethoden zeigten ein erfolgreiches Anbringen der Endgruppen an die geschlossenen Leiter-Dimere **L2₂**. Ein Vergleich der ^1H -NMR-Spektren der ge- und entschützten Dimere **P2₂** und **P2_{2E}**, sowie des *Stopper*-freien, geschlossenen Produkts **P2_{2EG}** und der finalen Dimer-Leiter **L2₂** sind in Abbildung 72 dargestellt.

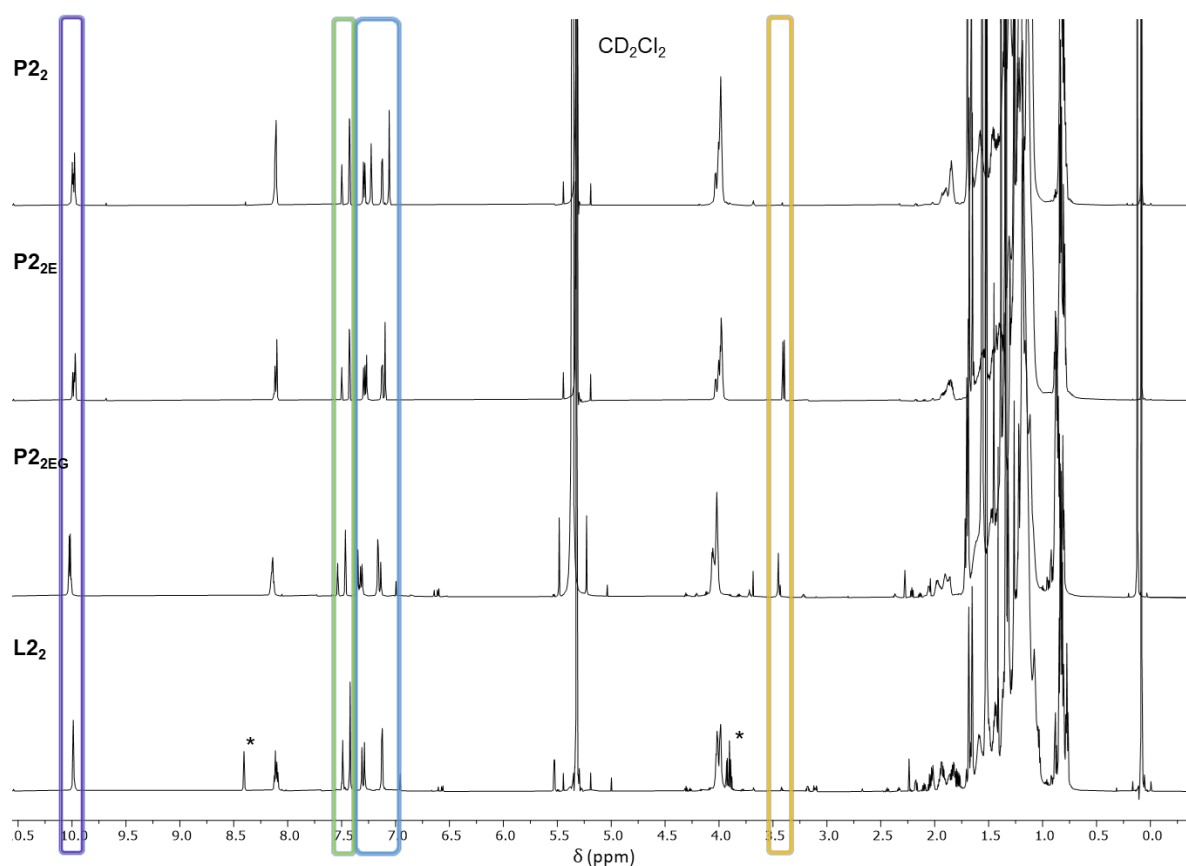


Abbildung 72: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren des geschützten Dimers **P2₂** (oben), des entschützten Dimers **P2_{2E}** (mitte-oben), der weitestgehend geschlossenen, aber *Stopper*-freien Dimer-Leiter **P2_{2EG}** (mitte-unten) und der finalen Dimer-Leiter **L2₂** (unten) in deuteriertem Dichlormethan, gemessen bei RT und 700 MHz. Die Signale von noch enthaltenem BHT sind mit * markiert.

Zunächst fällt auf, dass das orange markierte Signal der terminalen Acetylene in den Spektren des entschützten Dimers und der *Stopper*-freien Dimer-Leiter deutlich zu erkennen sind. Zudem erlangen die aromatischen Signale der *Stopper*-Endgruppe (grün umrahmt) in der finalen Dimer-Leiter **L2₂** sichtlich an Intensität, was sich auch in den Integralen relativ zu den aromatischen Signalen der Wiederholungseinheit zeigte (Abbildung 73). Weiterhin haben sich die Multiplizitäten und die Breite der aromatischen Signale verändert, da in dem Zielmolekül eine deutlich erhöhte Symmetrie vorliegt. Für eine bessere Darstellung der Unterschiede ist in der folgenden Abbildung 73 ein vergrößerter Ausschnitt der aromatischen Signale der *Stopper*-freien Dimer-Leiter **P2_{2EG}** und der mit den Endgruppen versehenen Dimer-Leiter **L2₂** noch einmal dargestellt.

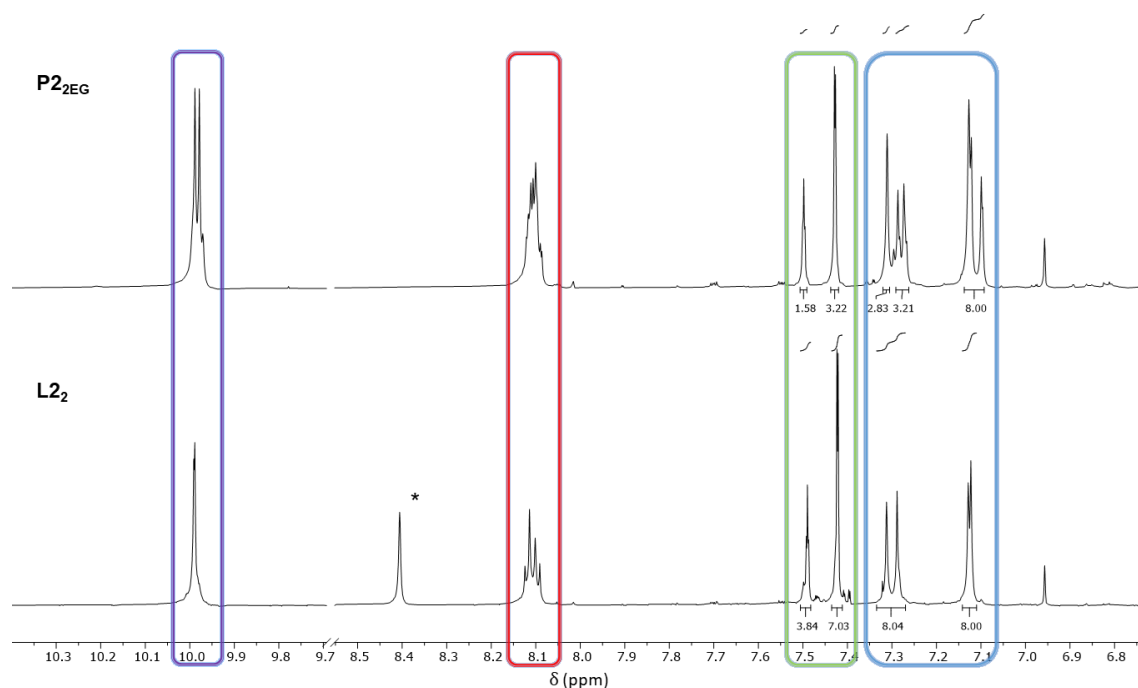


Abbildung 73: Vergrößerter Ausschnitt der aromatischen Signale der Verbindungen **P2_{2EG}** (oben) und **L2₂** (unten) in deuteriertem Dichlormethan, gemessen bei RT und 700 MHz.

Die aufgenommenen MALDI-TOF-MS-Spektren (Abbildung 74 und 75) verifizierten die mittels ¹H-NMR-Spektroskopie gemachten Beobachtungen.

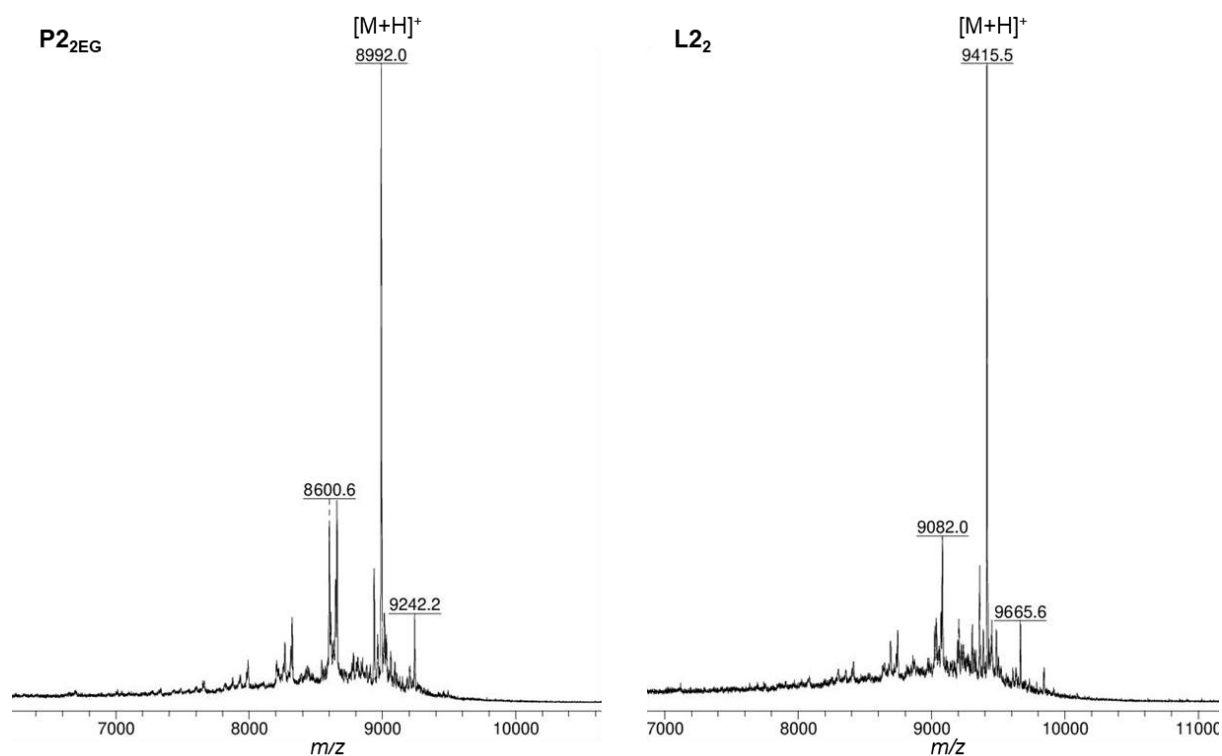


Abbildung 74: Vergleich der MALDI-TOF-MS-Spektren von **P2_{2EG}** (links, exakte Masse: 8983.9561 Da) und **L2₂** (rechts, exakte Masse: 9408.2691 Da) (Matrix: DCTB).

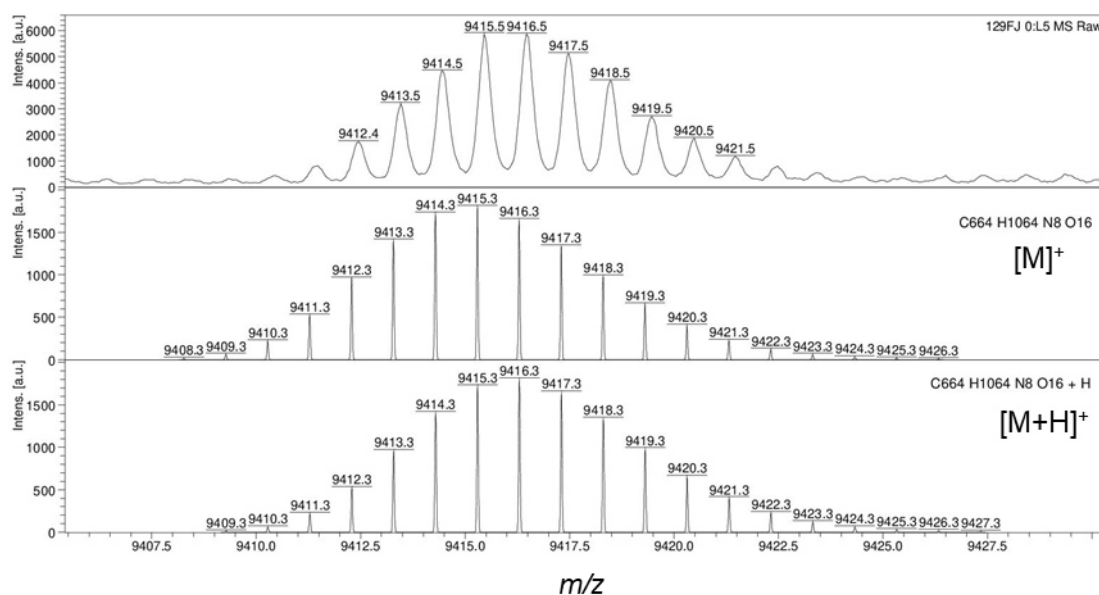


Abbildung 75: Gemessenes Isotopenmuster des Molekülsignals der finalen Leiter-Dimer **L2₂** (oben) inklusive der berechneten Isotopenmuster der $[M]^+$ - (mitte) und $[M+H]^+$ -Signale (unten) (Matrix: DCTB).

Nach der erfolgreichen Schließung der Dimer-Leiter **L2₂** konnten nun die Schließungsreaktionen des Tetramers **P2_{4E}** und des Oktamers **P2_{8E}** durchgeführt werden. Beide Reaktionen wurden analog zu der Schließung des Dimers durchgeführt, dieses Mal allerdings in nur einem Reaktionsschritt – ohne einen unbeabsichtigten Reaktionsabbruch vor dem Anbringen der *Stopper*-Endgruppen. Die Rohprodukte bestanden jeweils aus einem kräftig orangefarbenen, löslichen und einem ebenfalls orangefarbenen, unlöslichen Feststoff. Der in diversen organischen Lösungsmitteln unlösliche Bestandteil der beiden Rohprodukte konnte nicht analysiert werden, vermutlich handelt es sich hierbei um Vernetzungsprodukte oder um durch π - π -*Stacking* aggregierte Leiteroligomere. Es ist bekannt, dass kondensierte Aromaten wie Pyren zu π - π -*Stacking* neigen. Daher werden zur Förderung der Löslichkeit oftmals *tert*-Butyl-Substituenten an das Pyren angebracht. *tert*-Butyl-substituierte Pyrene weisen in der Regel eine bessere Löslichkeit als unsubstituierte Pyren(-derivate) auf. Jedoch wurde ebenfalls herausgefunden, dass *tert*-Butyl-Substituenten aufgrund von Dispersionskräften die Wechselwirkungen zwischen den planaren aromatischen Systemen verstärken und somit zur Aggregation beitragen können.^[140]

Die löslichen Bestandteile der beiden Rohprodukte wurden separat mit Hilfe der GPC analysiert. Die Molmassenverteilungen zeigten jeweils einen dem Rohprodukt der Dimer-Schließung sehr ähnlichen Verlauf; die Signale befanden sich jedoch bei entsprechend anderen Molmassen. Daher wurden beide Rohprodukte ebenfalls mit Hilfe der rezyklisierenden GPC aufgetrennt. Auf diese Weise wurden 2.83 mg (69%) der Tetramer-Leiter **L2₄** als ein orangefarbener, formbarer Feststoff erhalten. Während der Aufreinigung des Oktamers mit Hilfe der rezyklisierende GPC traten an dem Gerät einige Komplikationen auf,

5.5 Synthese der Leiterpolymere L2n

unter anderem mit dem Druck in dem Säulensystem. Hierdurch ging ein Großteil der Substanz verloren und es konnten lediglich 0.18 mg (4.5%) der Oktamer-Leiter **L2₈** in Form eines orangefarbenen Feststoffes isoliert werden. Beide Zielstrukturen wurden mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie, der MALDI-TOF-Massenspektrometrie und der analytischen GPC identifiziert und charakterisiert. Weiterhin wurden UV/Vis- und Fluoreszenz-Spektren der Substanzen gemessen.

Die normalisierten Molmassenverteilungen der Tetramer-Leiter **L2₄**, sowie des Rohprodukts der Schließungsreaktion in THF sind in Abbildung 76 gezeigt. Zu sehen ist ein leichtes *Tailing* des Signals von **L2₄**, wie es auch schon bei der Dimer-Leiter **L2₂** beobachtet wurde.

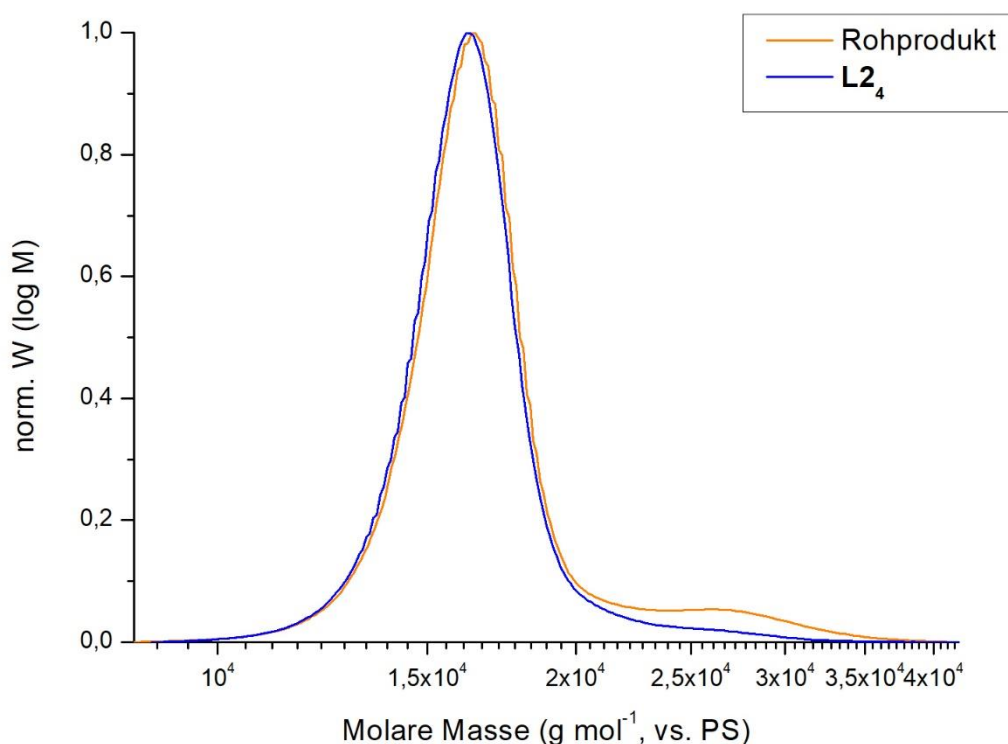


Abbildung 76: Normalisierte Molmassenverteilung der Schließungsreaktion des Tetramers in THF mit BHT als internem Standard. Dargestellt sind das Rohprodukt (orange) der Reaktion und das aufgereinigte Produkt, die Tetramer-Leiter **L2₄** (blau). Das Signal des Zielmoleküls **L2₄** ($M_p^{vs.PS} = 16.23 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$) zeigte ein leichtes *Tailing*.

Das ¹H-NMR-Spektrum der Tetramer-Leiter **L2₄**, sowie des entschützten Leiter-Vorläufers **P2_{4E}** sind in der Abbildung 77 dargestellt. Auch diese Spektren zeigen dieselben Veränderungen wie sie bereits bei der Schließung der Dimer-Leiter **L2₂** beobachtet und diskutiert wurden. Ein Vergleich der Integralverhältnisse der *Stopper*-Signale zu denen der Wiederholungseinheit verifizierte erneut ein erfolgreiches Anbringen der Endgruppen. Weiterhin geben die Spektren einen Hinweis auf den Reinheitsgrad der Zielstruktur; es sind

keine Nebenprodukte in relevanten Mengen erkennbar. Lediglich ein sehr kleines Acetylen-Signal ist nach wie vor sichtbar, was darauf hindeutet, dass nicht alle Leiterstrukturen in aller Vollständigkeit geschlossen sind. Da das Signal zu klein war, lieferte eine Bestimmung des Integrals keine genaueren Auskünfte über die Menge an nur teilweise geschlossenen Leitermolekülen. Ein geringer Anteil an defekten Strukturen ist aufgrund der Komplexität der Leiterschließung nicht auszuschließen. Weiterhin sind aufgrund der geringen Substanzmenge leichte Verunreinigungen – vor allem im Alkylbereich – nicht zu verhindern.

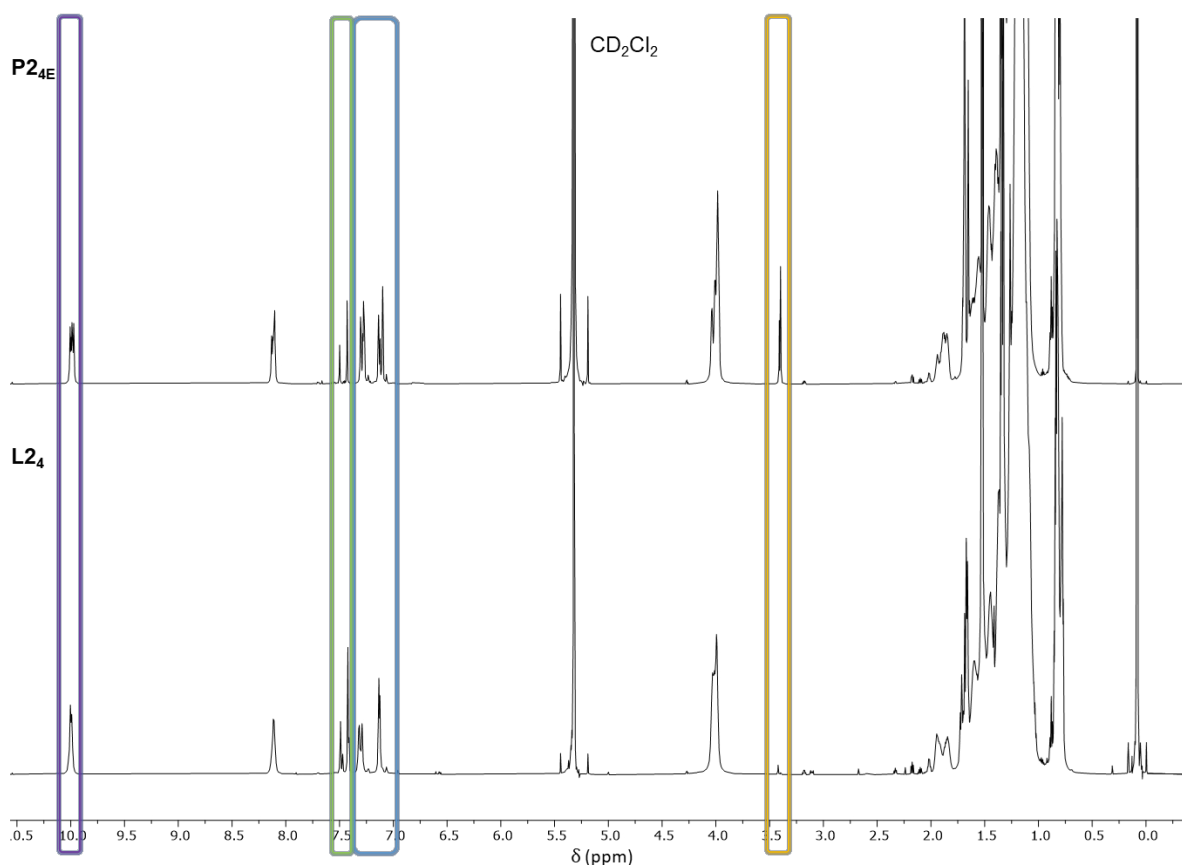


Abbildung 77: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren des entschützten Tetramers **P24E** (oben) und der finalen Tetramer-Leiter **L24** (unten) in deuteriertem Dichlormethan, gemessen bei RT und 700 MHz.

Das MALDI-TOF-MS-Spektrum war ein weiteres Indiz für die erfolgreiche Synthese der Tetramer-Leiter **L24** (Abbildung 78). Wie bereits in der Darstellung des Oligomers **P24** festgestellt, ist die Messung von Molekülen mit einer derart hohen Molmasse schwieriger, sodass keine exakt kalibrierten Spektren erhalten werden können. Hierdurch konnte auch nicht mit eindeutiger Sicherheit eine vollständige Schließung der Tetramer-Leiter bestätigt werden, da bei der Schließung zweier *Stäbchen* durch eine *Glaser*-Kupplung lediglich zwei Wasserstoffatome abgespalten werden und sich somit die Masse des Moleküls lediglich um zwei verringert. Dennoch liegt das gemessene Peakmaximum nah an der molaren Masse des Moleküls, wie es bei Molekülen dieser Größenordnung häufig der Fall ist.

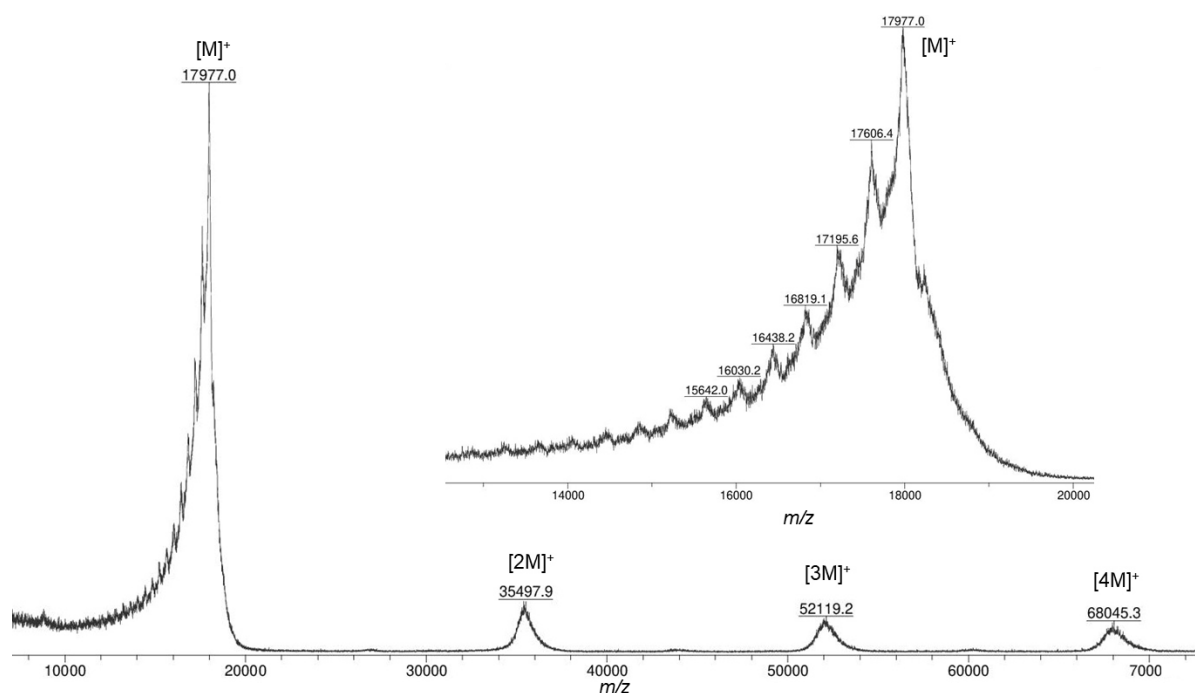


Abbildung 78: Vollständiges MALDI-TOF-MS-Spektrum und der vergrößerte Ausschnitt des Molekül-Signals von der Tetramer-Leiter **L2₄** (exakte Masse: 17963.8808 Da) (Matrix: DCTB).

Aufgrund der geringen Substanzmenge konnte von der Oktamer-Leiter **L2₈** kein aussagekräftiges ^1H -NMR-Spektrum erhalten werden. Jedoch war ein gemessenes MALDI-TOF-MS-Spektrum (Abbildung 79) ein Indiz für die erfolgreiche Darstellung des Zielmoleküls. Weiterhin bestätigte die aufgenommene Molmassenverteilung mit Hilfe der analytischen GPC den Erhalt des Produkts. Die Molmasse des Produkt-Peaks ($M_p^{vs.PS} = 30.45 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$) entsprach der Erwartung für eine Oktamer-Leiter. Lediglich über den Reinheitsgrad der Verbindung kann aufgrund der geringen Substanzmenge keine adäquate Aussage getroffen werden.

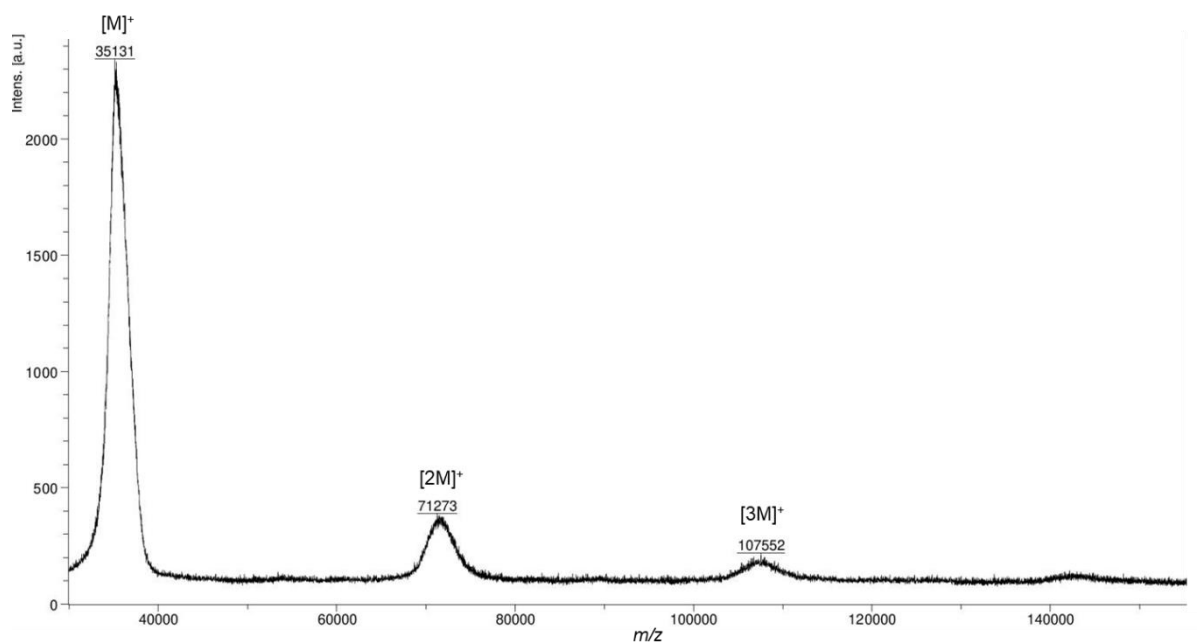


Abbildung 79: Vollständiges MALDI-TOF-MS-Spektrum der Oktamer-Leiter **L2₈** (exakte Masse: 35075.1043 Da) (Matrix: DCTB).

Zusammenfassend gelang es, die Dimer-Leiter **L2₂** (2.09 mg), die Tetramer-Leiter **L2₄** (2.83 mg) und die Oktamer-Leiter **L2₈** (0.18 mg) zu synthetisieren. Alle drei Zielmoleküle wurden in Form von orangefarbenen, wachsartigen, formbaren Feststoffen erhalten, welche in Lösung bereits eine schwache orangefarbene Eigenfluoreszenz im Tageslicht zeigten. Im Licht mit einer Wellenlänge von 366 nm war eine stark orangefarbene Fluoreszenz sichtbar. Die Farbe der Tetramer-Leiter **L2₄**, die Eigenfluoreszenz und die Fluoreszenz in Dichlormethan, angestrahlt mit dem Licht mit $\lambda = 366$ nm, sind beispielhaft in der Abbildung 80 gezeigt. Aufgrund der Bildung von höhermolekularen Nebenprodukten bei einer verlängerten Reaktionszeit der Polymerisation, sowie der bereits schwierigen Charakterisierung des Tetramers und Oktamers wegen der hohen Molekulargewichte, wurde auf die Synthese eines Leiterpolymers mit ungefähr 40 Wiederholungseinheiten analog zu den Arbeiten von S. A. Meißner^[118] verzichtet.

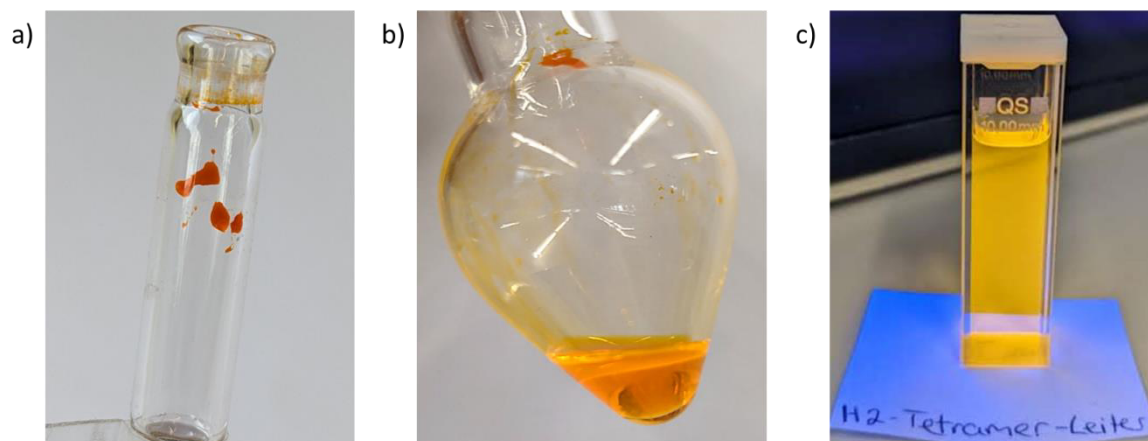


Abbildung 80: a) Foto der Farbe der Tetramer-Leiter **L2₄**, b) der Eigenfluoreszenz im Tageslicht und c) der Fluoreszenz der Tetramer-Leiter **L2₄** bei $\lambda = 366 \text{ nm}$; b) und c) jeweils gelöst in Dichlormethan.

5.6 Optische Untersuchungen der Leiteroligomere $L2_n$

Die erhaltenen einsträngigen Oligomere $P2_n$ und die Leiteroligomere $L2_n$ wurden anschließend genauer in Bezug auf ihr Absorptions- und Emissionsverhalten mit Hilfe der UV/Vis- und Fluoreszenz-Spektroskopie untersucht. In Abbildung 81 sind zunächst die gemessenen Spektren der einsträngigen Oligomere $P2_2$, $P2_4$ und $P2_8$ dargestellt.

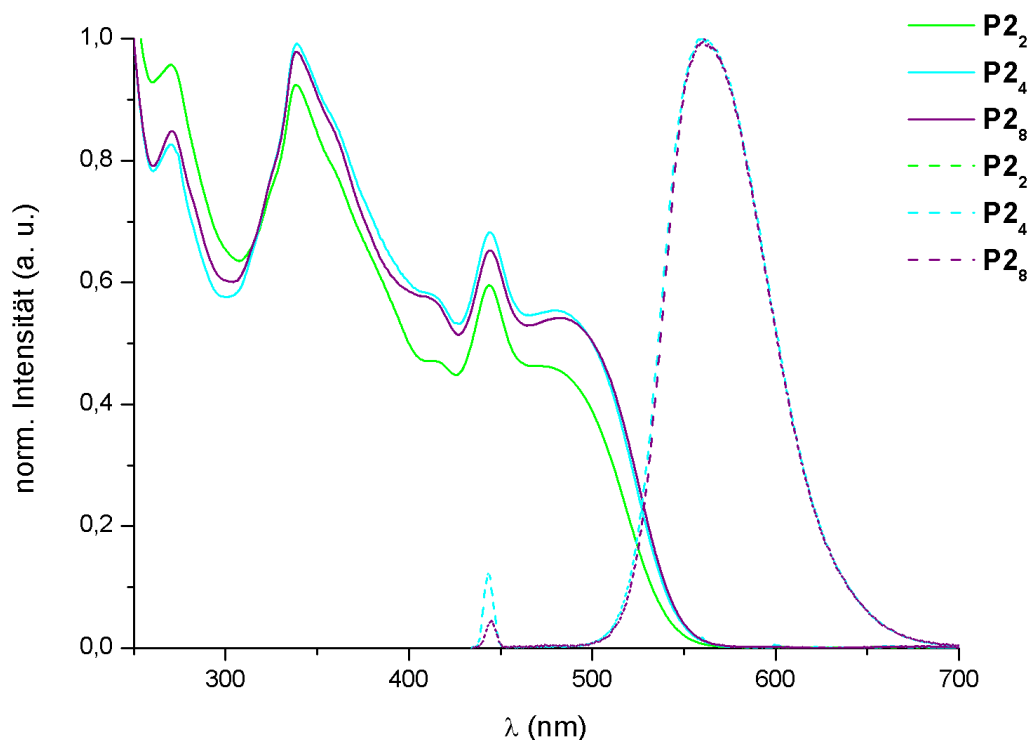


Abbildung 81: Normalisierte UV/Vis-Absorptions- (durchgehende Linie) und Fluoreszenz-Emissions-Spektren (gestrichelte Linie) der isolierten Oligomere $P2_2$ (hellgrün), $P2_4$ (hellblau) und $P2_8$ (violett) in Dichlormethan.

Generell ist der Verlauf der UV/Vis-Spektren der Oligomere dem des H-Monomers **H2** (Abbildung 55) sehr ähnlich. Auffällig ist jedoch, dass die Schultern der beiden Peaks ineinander zu verschmelzen erscheinen. Während in dem Absorptionsspektrum des H-Monomers ein deutliches Minimum bei in etwa $\lambda = 400$ nm zu erkennen war, gehen in den Spektren der Oligomere beide Signale aufgrund der Verbreiterung ineinander über. Weiterhin ist vor allem die letzte vibronische Schulter bei ca. $\lambda = 490$ nm deutlich intensiver ausgeprägt. Die Absorptionsmaxima befinden sich bei allen drei Verbindungen bei $\lambda = 339$ nm und $\lambda = 444 - 445$ nm. Zum Vergleich: Die Absorptionsmaxima des H-Monomers **H2** lagen bei $\lambda = 342$ nm und $\lambda = 443$ nm. Die Verschiebung ist daher nur sehr gering: Das erste Signal ist um ca. 3 nm blauverschoben, während das zweite Signal eine minimale Rotverschiebung aufweist. Die drei Fluoreszenzspektren zeigen ebenfalls einen sehr ähnlichen Verlauf. Die

5.6 Optische Untersuchungen der Leiteroligomere L2n

Emissionsmaxima liegen bei $\lambda = 558$ nm (**P2₂**, **P2₄**) und $\lambda = 560$ nm (**P2₈**) und weisen daher nur geringfügige, möglicherweise konzentrationsbedingte Unterschiede auf.

Im Vergleich sind die UV/Vis- und Fluoreszenzspektren der Leitermoleküle **L2₂**, **L2₄** und **L2₈** in Abbildung 82 gezeigt.

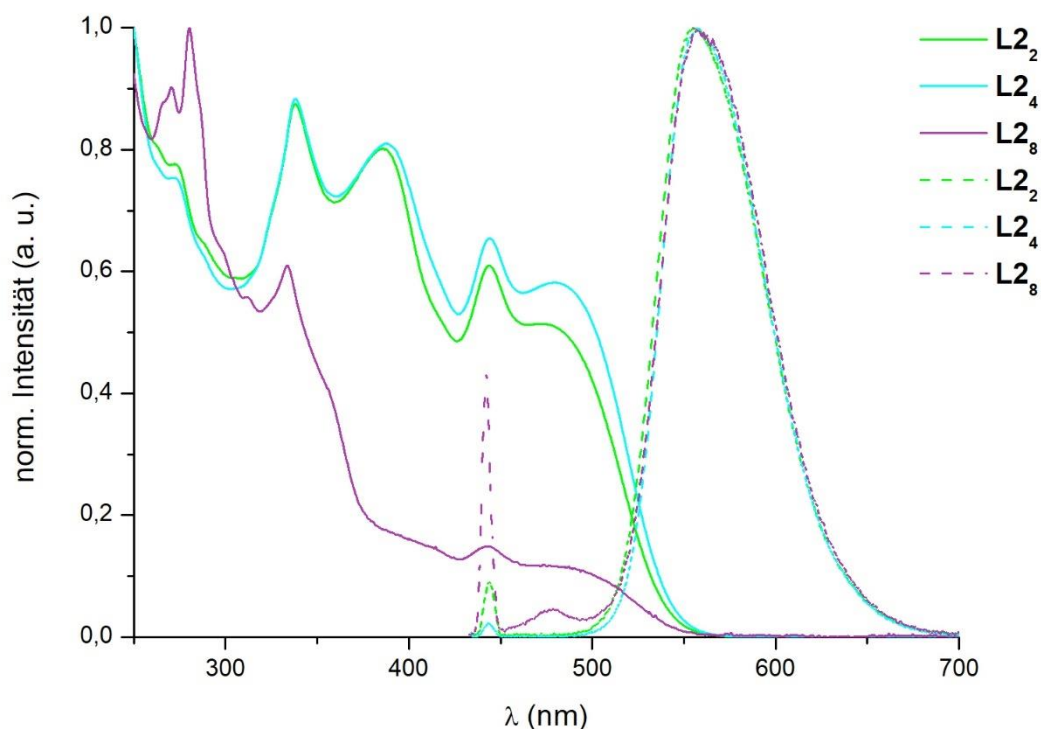


Abbildung 82: Normalisierte UV/Vis-Absorptions- (durchgezogene Linie) und Fluoreszenz-Emissions-Spektren (gestrichelte Linie) der isolierten Leitermoleküle **L2₂** (hellgrün), **L2₄** (hellblau) und **L2₈** (violett) in Dichlormethan.

Zunächst fällt auf, dass der Verlauf des Absorptionsspektrums des Oktamers deutlich von den Spektren des Dimers und des Tetramers abweicht. Die Absorptionsspektren des Dimers und Tetramers zeigen eine zusätzliche Bande bei $\lambda = 387$ nm. Weiterhin ist die vibronische Schulter bei ca. $\lambda = 500$ nm stärker ausgeprägt als bei den einsträngigen Oligomeren. Die Lage der ersten Absorptionsmaxima zeigen mit $\lambda = 338$ nm (**L2₂**), $\lambda = 337$ nm (**L2₄**) und $\lambda = 334$ nm (**L2₈**) einen minimalen Trend der Blauverschiebung. Das zweite Absorptionsmaximum befindet sich jeweils bei $\lambda = 444$ nm (**L2₂**, **L2₄**) bzw. $\lambda = 443$ nm (**L2₈**) und bleibt damit gleich. Die Fluoreszenz-Emissions-Spektren sehen ebenfalls nahezu identisch aus. Die Emissionsmaxima wurden bei $\lambda = 555 - 556$ nm lokalisiert.

Abschließend lässt sich sagen, dass sich die gemessenen UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenz-Emissions-Spektren des H-Monomers **H2**, der einsträngigen Oligomere **P2_n** und

der Leiteroligomere **L2_n** im Allgemeinen stark ähneln. Minimale Trends bezüglich Verschiebungen vor allem der Absorptionsmaxima sind angedeutet, allerdings noch nicht sehr aussagekräftig. Jedoch sind vor allem Änderungen in der Ausprägung der vibronischen Schultern erkennbar. Möglicherweise lässt sich diese Beobachtung auf intramolekulare Wechselwirkungen zurückführen; dennoch stehen hierfür weitere Untersuchungen bezüglich der optischen und optoelektronischen Eigenschaften aus. Weiterhin kann hierdurch die Leiterschließung sehr leicht anhand der Bildung der beiden Banden bei 340 nm und 387 nm nachgewiesen werden. Dies spricht dafür, dass die Leiterbildung in der Schließungsreaktion des Oktamers nicht ablief.

5.7 Einzelmolekül-Fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen

Die einsträngigen Oligomere **P2₂**, **P2₄** und **P2₈**, sowie die finalen Leiteroligomere **L2₂**, **L2₄** und **L2₈** wurden für spektroskopische Untersuchungen mittels Einzelmolekül-Fluoreszenzspektroskopie der Arbeitsgruppe von *J. M. Lupton* (Universität Regensburg) übergeben. Zum Zeitpunkt der Abgabe dieser Arbeit lagen allerdings noch keine Ergebnisse vor.

5.8 Molekulardynamik-Simulationen der Leiteroligomere L2_n

Abgesehen von den spektroskopischen Untersuchungen der elektrooptischen Eigenschaften der Leiteroligomere ist auch das molekular-dynamische Verhalten der Verbindungen in Lösung interessant. Durch quantenmechanische Berechnungen lassen sich Erkenntnisse bezüglich der absoluten Rigidität in Lösung, als auch der Veränderung der Steifigkeit der Oligomere durch die Leiterformation gewinnen. Daher können die experimentellen Beobachtungen der Einzelmolekül-Fluoreszenzspektroskopie durch die Ergebnisse der theoretischen Berechnungen unterstützt werden. Die Berechnungen wurden von *J. Kohn* aus der Arbeitsgruppe von *S. Grimme* durchgeführt. Hierfür wurden die Strukturen des einsträngigen Tetramers **P2₄** und des einsträngigen Oktamers **P2₈**, sowie der Tetramer- und Oktamer-Leitern **L2₄** und **L2₈** zunächst in Avogadro^[141] gebaut und mittels des Theorieniveaus *GFN2-xTB/ALPB(THF)*^[142,143] mit dem Programmpaket *xtb* V6.5.1^[144] symmetrioptimiert. Um die Rechnungen deutlich zu vereinfachen, wurden die verzweigten Alkoxyketten als Ethyloxyketten abgekürzt. Weiterhin wurden die Endgruppen nicht in die Berechnungen einbezogen, da diese nicht zu der Wiederholungseinheit der Oligomer- und Leiter-Rückgrate gehören. Sowohl die Alkoxyketten, als auch die Endgruppen haben keinen signifikanten Einfluss auf die Rigidität der Oligomer- und Leiter-Rückgrate, sodass diese Näherungen die Ergebnisse nicht nennenswert beeinflussen sollten. Anschließend wurde für jede Leiter eine Molekulardynamik-Simulation (MD) mit einer Länge von einer Nanosekunde auf dem Theorieniveau *GFN-FF/ALPB(THF)*^[145,146] durchgeführt. Das Zeitintervall wurde auf 2 fs gesetzt, der SHAKE-Algorithmus wurde aktiviert, um das Brechen der Bindungen zu verhindern. Weiterhin wurde die Wasserstoffmasse auf 4 amu (atomare Masseneinheiten) erhöht. Die MD wurde bei Raumtemperatur (298 K) in einem NVT-Ensemble mit Standard-Konvergenzkriterien durchgeführt. Die MDs durften 300 ps lang äquilibrieren, daher wurden alle Analysen nur für die letzten 700 ps durchgeführt.

Kalkuliert wurden insbesondere die End-zu-End-Abstandsverteilungen während der MD-Simulation, um Eindrücke über die Rigidität der Verbindungen zu erhalten. In allen berechneten Molekülen wurden hierfür die äußeren Benzolringe der Oligomere, die noch zu der Wiederholungseinheit gehören, gewählt. Die Endgruppen wurden bei den Berechnungen der End-zu-End-Abstände daher nicht berücksichtigt. Weiterhin wurden die ausgestreckten Längen der Verbindungen, sowie die Abstandsverteilungen der Querstreben zueinander und die Abstandsverteilungen zwischen den Längsstreben berechnet. Die Ergebnisse der quantenmechanischen Rechnungen sind in der Abbildung 83 graphisch dargestellt.

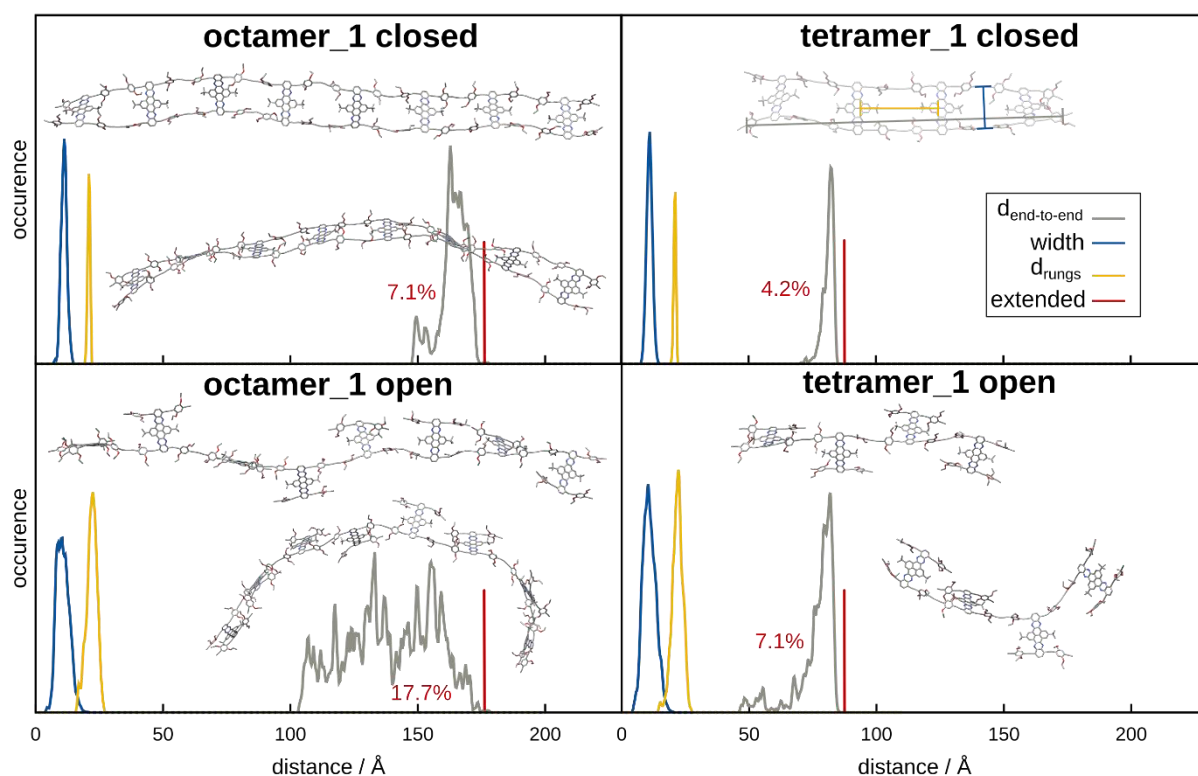


Abbildung 83: Ergebnisse der MD-Simulationen der Oktamer-Leiter **L2₈** (oben links), der Tetramer-Leiter **L2₄** (oben rechts), des einsträngigen Oktamers **P2₈** (unten links) und des einsträngigen Tetramers **P2₄** (unten rechts). Dargestellt sind jeweils die End-zu-End-Abstandsverteilungen (grau) im Vergleich zu der ausgestreckten Länge (rot), inklusive der durchschnittlichen Kontraktionen (in Prozent, rot). Zudem sind die Abstandsverteilungen der Querstreben zueinander (gelb) und die Abstandsverteilungen der Längsstreben (blau) gezeigt.

Bei einer Betrachtung der End-zu-End-Abstandsverteilungen fällt zunächst auf, dass die Verteilungen der beiden Oktamere breiter sind als die der Tetramere. Die Tetramer-Leiter **L2₄** zeigt eine schmale End-zu-End-Abstandsverteilung mit einem durchschnittlichen End-zu-End-Abstand von ca. 81.9 Å, was einer durchschnittlichen Kontraktion von 4.2% im Vergleich zu der ausgestreckten Tetramer-Leiter entspricht. Die Oktamer-Leiter ist deutlich flexibler als die Tetramer-Leiter und zeigt eine breite End-zu-End-Abstandsverteilung mit einem Durchschnittswert von 164.9 Å. Dieses Ergebnis für den wahrscheinlichsten Abstand entspricht einer Kontraktion von 7.1% bezüglich der ausgestreckten Länge. Die durchschnittlichen Längen der einzelnen Verbindungen sind in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4: Durchschnittliche Längen der End-zu-End-Abstände $\bar{d}_{end-to-end}$, der Abstände zwischen den Längsstreben $\bar{d}_{width}$ und zwischen den Querstreben $\bar{d}_{rungs}$ der einsträngigen Oligomere **P2₄** und **P2₈** und der Leiterstrukturen **L2₄** und **L2₈**. Zudem sind die ausgestreckten Längen $d_{extended}$, sowie die durchschnittlichen Kontraktionen in Prozent aufgelistet.

Oligomer	$d_{extended}$ (Å)	$\bar{d}_{end-to-end}$ (Å)	Kontraktion (%)	$\bar{d}_{width}$ (Å)	$\bar{d}_{rungs}$ (Å)
Tetramer P2₄	85.5	79.4	7.1	10.9	21.9
Tetramer-Leiter L2₄	85.5	81.9	4.2	11.1	21.1
Oktamer P2₈	177.5	146.1	17.7	10.7	22.0
Oktamer-Leiter L2₈	177.5	164.9	7.1	11.2	20.9

Der Verlust an Rigidität bei der Erhöhung der Anzahl an Wiederholungseinheiten von vier auf acht entspricht dem erwarteten Ergebnis, da sich die Oligomere bei der Erhöhung der Konturlänge auch ihrer Persistenzlänge annähern oder diese stärker überschreiten. Daher ist das Oktamer zu lang, um die Rigidität über die gesamte Oligomerlänge zu bewahren. Die MD-Simulation in Abbildung 84 zeigt, dass die Oktamer-Leiter permanent von einer C-förmig gebogenen Konformation über eine intermediäre S-förmige Konformation zu der gestreckten Form und wieder zurückschilliert. Jedoch bleibt über die gesamte Zeitspanne die Form einer Leiter erhalten.

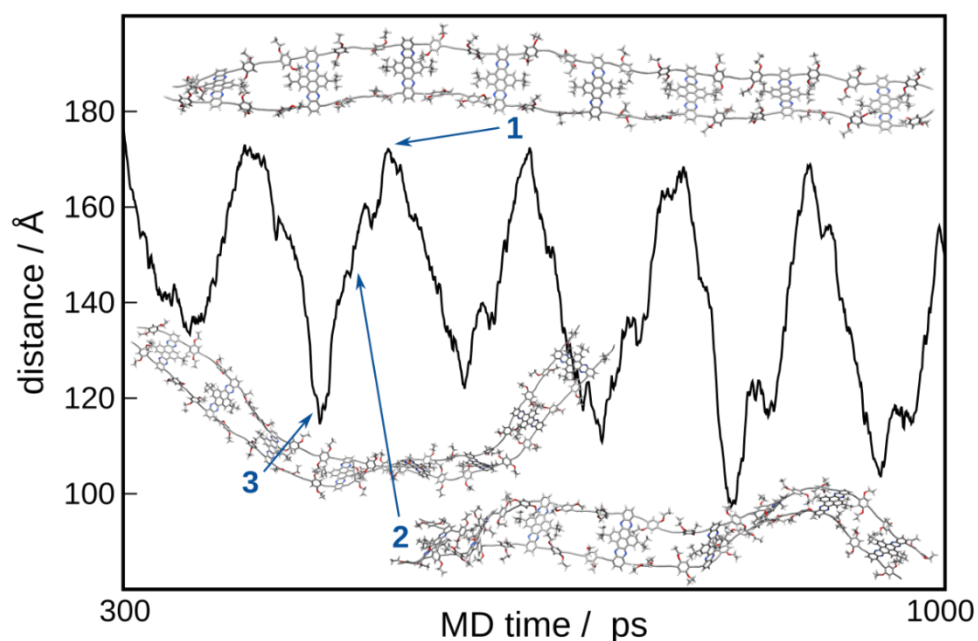


Abbildung 84: Zeitliche Entwicklung des End-zu-End-Abstandes in Ångström (Å) der Oktamer-Leiter in der Molekulardynamik-Simulation (MD). Weiterhin sind die korrespondierenden Strukturen zu den verschiedenen Abständen eingezeichnet (**1**: ausgestreckte Form, **2**: intermediäre S-förmige Konformation und **3**: C-förmig gebogene Konformation).

Weiterhin ist bei beiden Oligomerlängen erkennbar, dass die einsträngigen Strukturen wesentlich breitere Abstandsverteilungen aufweisen – also flexibler sind – als die geschlossenen Leiteroligomere (Abbildung 83). Insbesondere anhand des Oktamers ist die Rigiditätssteigerung durch die Leiterschließung klar zu erkennen: Während das einsträngige Oktamer einen durchschnittlichen End-zu-End-Abstand von 146.1 Å und gegenüber der ausgestreckten Konformation eine durchschnittliche Kontraktion von 17.7% aufweist, ergab die entsprechende Berechnung für die Oktamer-Leiter einen durchschnittlichen End-zu-End-Abstand von 164.9 Å und eine Kontraktion von nur 7.1%. Für das einsträngige Tetramer und die Tetramer-Leiter sind die Unterschiede erwartungsgemäß nicht ganz so groß; dennoch ergeben die Resultate auch hier eine Erhöhung der Rigidität. Die End-zu-End-Abstandsverteilungen, sowie die durchschnittlichen Kontraktionen verdeutlichen noch einmal, dass die Leiterstrukturen in Lösung deutlich gestreckter vorliegen, während die einsträngigen Oligomere stärker zusammengefoldet sind. Dieses Resultat entspricht sowohl der Erwartung, als auch der Intention des Designs der Leiterstrukturen. Nun gilt es herauszufinden, ob die Rigiditätsveränderungen der Strukturen in den Untersuchungen mit Hilfe der Einzelmolekül-Fluoreszenzspektroskopie einen detektierbaren Einfluss auf die Ergebnisse bezüglich des Einzelphotonenemitter-Verhaltens, der Modulationstiefe der Fluoreszenz-Intensität und der Inter- und Intraketten-Wechselwirkungen zwischen den Oligomersträngen nehmen.

Die Abstände der Querstreben zueinander und die der Längsstreben variieren in den einzelnen Strukturen kaum. Da Verbiegungen möglich sind, werden für die einsträngigen Oligomere nicht exakt die gleichen Abstände wie für die geschlossenen Leiterstrukturen gefunden. Die Schwankungen der Abstände liegen jedoch mit maximalen Abweichungen von 1 Å im Rahmen. Für den Abstand zwischen den Längsstreben ergaben die Berechnungen Werte von ca. 11 Å, was zwischen den mittleren Größen der Molekularen Klammern (7 Å und 14 Å liegt) aus Kapitel 2.2.2.1 liegt. Bei jenen Modellstrukturen wurden in Einzelmolekül-Fluoreszenzspektroskopie-Untersuchungen Excimer-artige Wechselwirkungen beobachtet.

6 Phenanthrazin-basierte Leiteroligomere

Insbesondere durch die Untersuchungen der Molekularen Klammer-Systeme von *T. Stangl et al.*^[71] wurde herausgefunden, dass eine starke Abstandsabhängigkeit der Ausprägung der Inter- und Intrakettenwechselwirkungen besteht. Durch eine Verringerung des Abstandes wurde ein deutlich höherer Anteil an H-artiger Kopplung beobachtet, während die Charakteristika der J-artigen Kopplung dadurch weniger ausgeprägt waren. Folglich ist es von großem Interesse herauszufinden, ob schmalere Leiterpolymere eine ähnliche Änderung bezüglich der Wechselwirkung der Polymerstränge miteinander zeigen. Zusätzlich wäre eine (verstärkte) Wechselwirkung in Form einer Elektronen- oder Anregungsdelokalisation über die kürzere Querstrebe denkbar. Diese theoretischen Überlegungen könnten durch die Synthese und spektroskopische Untersuchungen einer zweiten Leiteroligomer-Struktur aufgeklärt werden. Daher knüpft nun die Fragestellung an, ob der Abstand zwischen den Längsstreben synthetisch verringert werden kann. Durch die Synthese der Pyren-basierten Leiteroligomere wurde bereits ein Weg gefunden, nanoskalige, vollständig π -konjugierte Leiteroligomere darzustellen, in welchen eine Rotation um die Querstrebe unterbunden ist. Diese erprobte Synthesestrategie kann nun an die neue Fragestellung adaptiert werden. Um den Längsstreben-Abstand zu verkürzen, wurde die Querstrebe neu geplant, wie in dem folgenden Kapitel 6.1 genauer beschrieben wird. Hieraus ergab sich das neue, schmalere H-Monomer **H3** mit einer Phenanthrazin-Querstrebe.

6.1 H-Monomer H3: Planung und Eigenschaften

Das Phenanthrazin-basierte H-Monomer **H3** (Abbildung 85) wurde mit Hilfe der Erkenntnisse, die aus den Synthesen der Pyren-basierten Leiteroligomere **L1_n** und **L2_n** erlangt wurden, folgendermaßen entworfen: Die *Stäbchen* der Längsstreben des dritten H-Monomers **H3**, wurden analog zu denen des zweiten H-Monomers **H2** geplant – ohne Änderungen der Schutzgruppen und der Alkoxy-Seitenketten. Die Querstrebe wird durch die Kondensation eines Phenanthrenchinons mit einem Phenanthrendiamin aufgebaut und führt zu einem Längsstrebenabstand von etwa 7 Å. Zum Vergleich lag der Längsstrebenabstand der Pyren-basierten Leiteroligomere in etwa bei 11 Å.

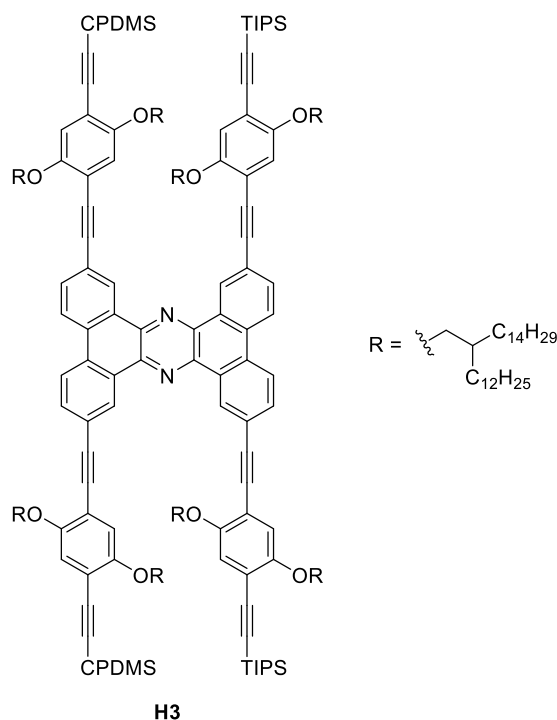


Abbildung 85: Strukturformel des H-Monomers **H3**.

Analog zu den H-Monomeren **H1** und **H2** gibt es auch für das H-Monomer **H3** zwei Möglichkeiten des synthetischen Aufbaus. Zum einen kann es ebenfalls schrittweise über die Synthese der ersten Längsstrebe aufgebaut werden, welche dann mit einer zweiten Phenanthren-Einheit gekuppelt wird. Anschließend kann hieran die zweite Längsstrebe angebracht werden. Alternativ wäre eine separate Synthese der beiden Längsstreben denkbar. Hierbei müsste dann eine Längsstrebe eine Phenanthrenchinon-Einheit und die andere eine Phenanthrendiamin-Einheit besitzen, sodass eine selektive Kupplung der beiden Längsstreben möglich ist. Allerdings ist nach den Erfahrungen aus der Synthese des Monomers **H1** fraglich, ob sich die Längsstrebe, welche die Diamin-Einheit enthält, darstellen lässt. Weiterhin wäre es möglich, dass die CPDMS-Schutzgruppen während der Kondensationsreaktion abgespalten werden. Diese Nebenreaktion wäre zwar nicht problematisch, da die Entschützung der CPDMS-geschützten Acetylene ohnehin der nachfolgende Schritt wäre, dennoch wurde aufgrund der Unsicherheit von dieser zweiten Route abgesehen.

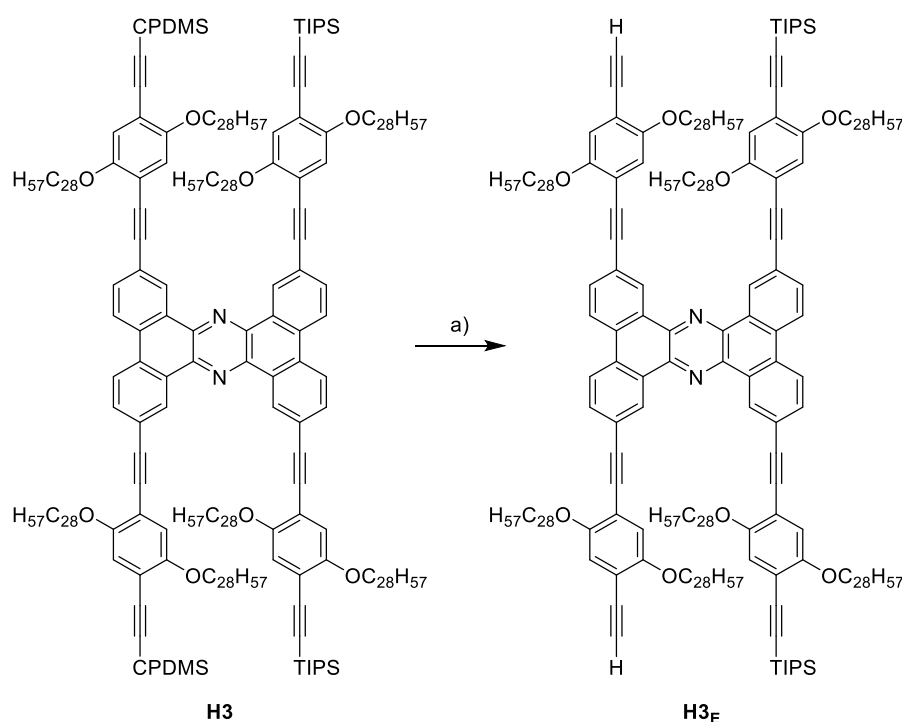
Die erste vorgestellte Syntheseroute wurde unter meiner Betreuung von *S. C. Rickert*^[147] in seiner Masterarbeit anhand eines verwandten Phenanthrazin-basierten Monomers für die Darstellung von molekularen Zylindern entwickelt. Hierdurch wurde eine geeignete Syntheseroute gefunden, die für die Herstellung des H-Monomers **H3** adaptiert werden konnte. Die Synthese des H-Monomers **H3** wurde von *A. Hilgers*^[148] während ihrer Masterarbeit über die erste Route des schrittweisen Aufbaus realisiert und wird an dieser Stelle

6.1 H-Monomer H3: Planung und Eigenschaften

daher nicht ausgeführt. Die Verbindung wurde in einer für eine Polymerisation ausreichenden Menge von 236.9 mg in Form eines neongelben, wachsartigen Feststoffes erhalten. In Dichlormethan gelöst war bereits im Tageslicht eine leicht grünliche Fluoreszenz sichtbar. Angestrahlt mit Licht einer Wellenlänge von 366 nm zeigte das H-Monomer **H3** eine konzentrationsabhängige, bläuliche bis grünliche Fluoreszenz.

Auch von dem H-Monomer **H3** konnten aufgrund der Wahl der Alkoxyketten keine selbstassemblierten Monolagen mit Hilfe von STM-Untersuchungen beobachtet werden. Die verzweigten Alkoxyketten waren für die Wahrung der Löslichkeit der Leiteroligomere jedoch erforderlich, sodass auf STM-Aufnahmen verzichtet wurde.

Nun konnte auch dieses H-Monomer analog zu den anderen H-Molekülen mit Kaliumcarbonat in Methanol und Dichlormethan entschützt werden (Schema 38). Nach einer wässrigen Aufarbeitung war eine säulenchromatographische Aufreinigung ausreichend. Die Abspaltung der CPDMS-Schutzgruppen verlief mit reproduzierbaren Ausbeuten von 98 – 100%. Auf diese Weise konnten insgesamt aus mehreren Ansätzen 150 mg des entschützten H-Monomers **H3** als ein gelb-oranges Öl erhalten werden. Auffällig war jedoch, dass die Entschützung deutlich langsamer verlief als die analoge Reaktion der H-Monomere **H1** und **H2**. Abgesehen von einer längeren Reaktionszeit war auch ein deutlich größerer Überschuss an Kaliumcarbonat notwendig, um einen quantitativen Umsatz zu erzielen.



Schema 38: Entschützung des H-Monomers **H3**. a) K_2CO_3 , MeOH, DCM, 30 °C, 2 d, quant.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte eine vollständige Entschützung des H-Monomers **H3** (Abbildung 86). Das Signal der acetylenischen Wasserstoffe bei $\delta = 3.35$ ppm ist deutlich zu erkennen; zudem bestätigte das Integral dieses Signals, dass in dem Molekül zwei terminale Acetylene vorhanden sind und daher auch beide CPDMS-Schutzgruppen abgespalten wurden. Weiterhin deutet das ^1H -NMR-Spektrum auf einen hohen Reinheitsgrad der Verbindung hin.

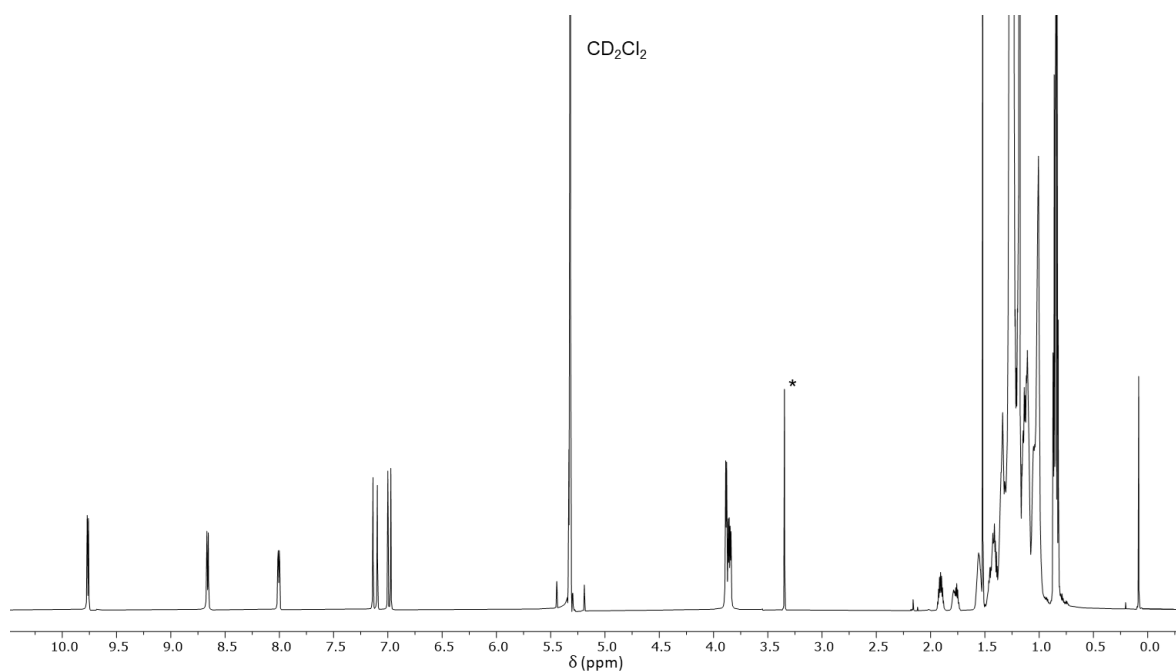


Abbildung 86: ^1H -NMR-Spektrum des entschützten H-Monomers **H3E** in deuteriertem Dichlormethan, gemessen bei RT und 700 MHz. Das Signal der Wasserstoffatome der terminalen Acetylene ist mit * gekennzeichnet.

Ein MALDI-TOF-MS-Spektrum (Abbildung 87) des isolierten und gereinigten Reaktionsprodukts bestätigte den Erhalt der Verbindung **H3E**. Zu sehen sind das Signal des $[\text{M}+\text{H}]^+$ -Molekülpeaks und das Matrix-Addukt. Weiterhin zeigt das Molekül eine ausgeprägte Alkylfragmentierung, welche in weiteren Signalen in regelmäßigen Abständen mit niedrigeren Molekülmassen resultiert. Zusätzlich konnte das Isotopenmuster des Molekülsignals aufgelöst und mit berechneten Verteilungen verglichen werden (Abbildung 88).

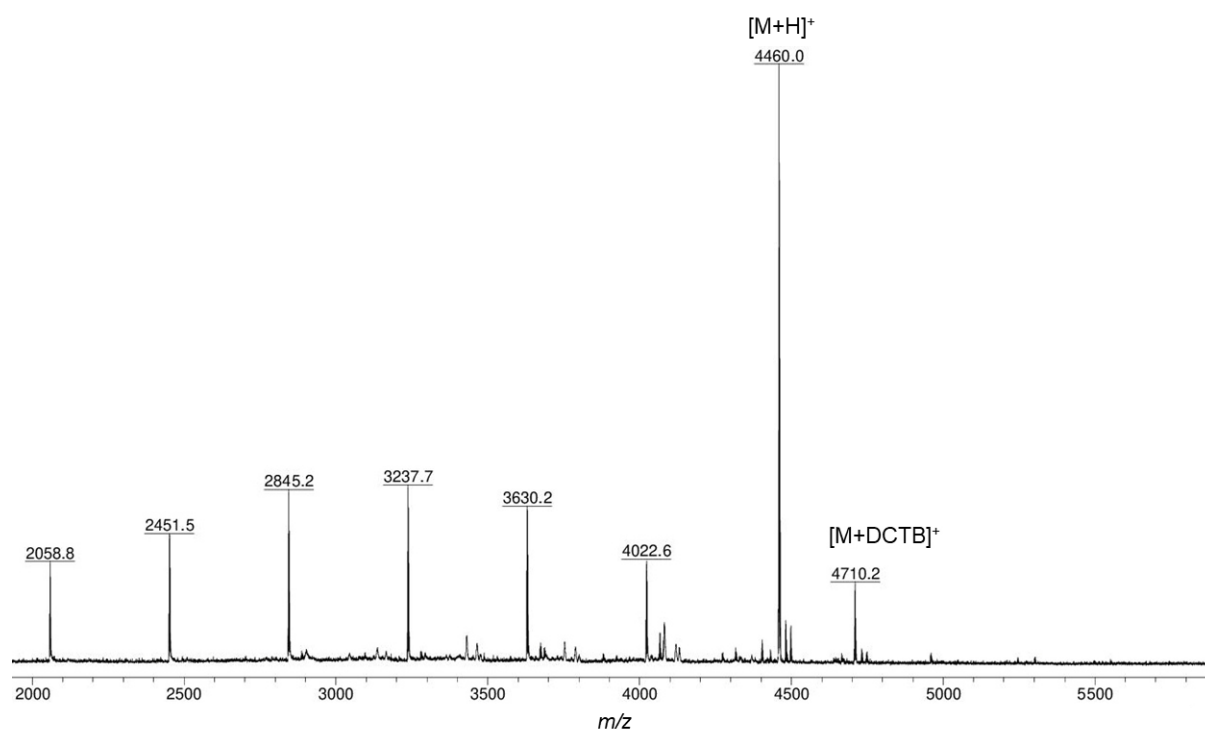


Abbildung 87: Vollständiges MALDI-TOF-MS-Spektrum des entschützten H-Monomers **H3_E** (exakte Masse: 4455.9883 Da) (Matrix: DCTB).

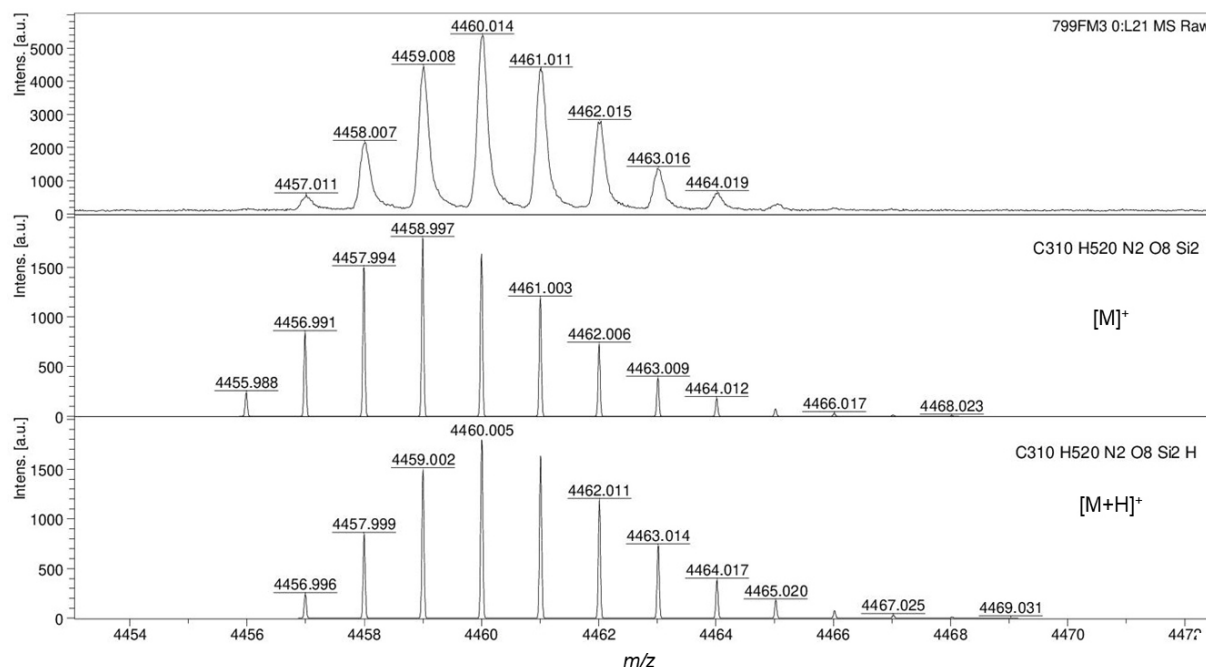


Abbildung 88: Vergrößerter Ausschnitt des Molekülsignals von **H3_E** (oben), verglichen mit den berechneten Isotopenmustern des $[M]^+$ -Molekülsignals (mitte) sowie des $[M+H]^+$ -Addukts (unten) (Matrix: DCTB).

Die UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektren des H-Monomers **H3** und des entschützten H-Moleküls **H3_E** in Dichlormethan sind in der Abbildung 89 dargestellt. Die beiden Verbindungen zeigen in den optischen Untersuchungen nur geringfügige Unterschiede zueinander. Beide Absorptionsspektren zeigen jeweils zwei Maxima. Die Maxima der Absorption von **H3** liegen bei $\lambda = 307$ nm und $\lambda = 384$ nm, während das entschützte Monomer **H3_E** Absorptionsmaxima bei $\lambda = 306$ nm und $\lambda = 380$ nm aufweist. Demnach ist vor allem bei dem zweiten Absorptionsmaximum eine signifikante Verschiebung zu erkennen. Zudem verändern sich die Intensitäten der Absorptionsmaxima mit der Entschützung von **H3**. Während das H-Molekül **H3** eine stärkere Absorption bei dem langwelligeren Maximum zeigt, besitzt das entschützte H-Molekül **H3_E** eine intensivere Absorption im kurzwelligeren Bereich. Dennoch ist der Verlauf der Absorptionsspektren sehr ähnlich und auch die vibronischen Schultern des langwelligeren Maximums sind gleich stark ausgeprägt. Im Vergleich zu dem H-Monomer **H2** (Absorptionsmaxima bei $\lambda = 342$ nm und $\lambda = 443$ nm) sind beide Maxima des Phenanthrazin-basierten Moleküls in den kürzerwelligen Bereich verschoben. Weiterhin ist das Signal bei ca. $\lambda = 307$ nm in dem Absorptionsspektrum des H-Monomers **H3** deutlich schmaler. Die Intensität des Signals bei $\lambda = 384$ nm steigt verglichen mit dem H-Monomer **H2** stark an. Diese beiden Beobachtungen sind vermutlich in der geringeren Ausdehnung des π -Systems des H-Monomers **H3** begründet.

Für die Fluoreszenz-Spektroskopie wurde eine Anregungswellenlänge von $\lambda = 384$ nm bzw. $\lambda = 379$ nm gewählt. Die Spektren von H-Monomer **H3** und **H3_E** sind nahezu identisch. Beide Fluoreszenzspektren zeigen ein Signal mit einem *Tailing*; zudem ist eine Schulter angedeutet. Die Maxima der Emission liegen bei $\lambda = 491.5$ nm (**H3**) bzw. $\lambda = 492.5$ nm (**H3_E**) und sind damit im Vergleich zu H-Monomer **H2** ($\lambda = 557$ nm) deutlich blauverschoben. Zudem zeigt das H-Monomer **H3** eine nur geringfügig niedrigere Stokes-Verschiebung als das H-Monomer **H2**. Weitergehende Untersuchungen mittels Einzelmolekül-Fluoreszenzspektroskopie sind bereits Gegenstand der aktuellen Arbeiten in der Arbeitsgruppe von J. M. Lupton in Regensburg.

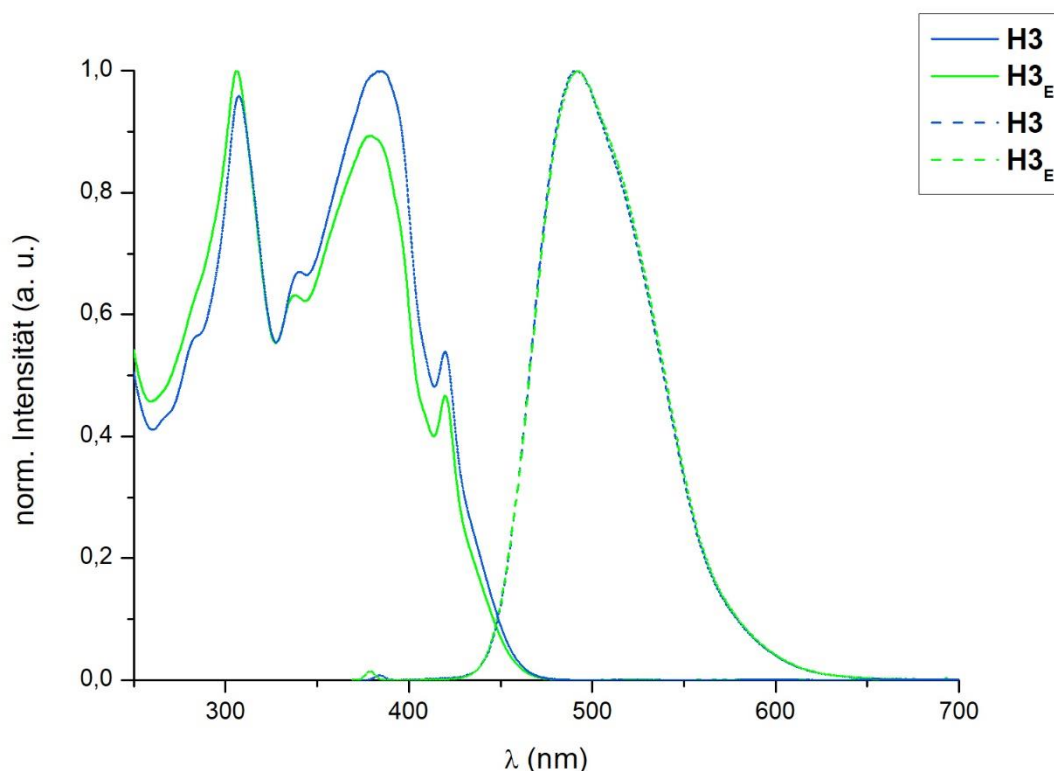


Abbildung 89: UV/Vis- (durchgehende Linie) und Fluoreszenz-Spektren (gestrichelt) von **H3** (blau) und **H3_E** (grün) gemessen in Dichlormethan.

Quantenmechanische Berechnungen der Lokalisierung der Molekülorbitale für die Phenanthrazin-Querstrebe von H-Monomer **H3** und die Pyren-basierte Querstrebe von H-Monomer **H2** können ebenfalls nähere Einblicke in die Hintergründe der spektroskopischen Beobachtungen geben (Abbildung 90; die Rechnungen wurden von *J. Kohn* in Bonn durchgeführt). Während das HOMO des H-Monomers **H3** stärker in der Längsstrebe lokalisiert ist, befindet sich das LUMO vorwiegend in der Querstrebe zwischen den Oligomersträngen. Folglich findet in H-Monomer **H3** die π -Konjugation im Grundzustand vor allem über die Längsstreben statt; eine π -Konjugation zwischen den Polymersträngen über die Querstrebe ist nur schwach ausgeprägt. Ein ähnliches Resultat wurde auch in den Vorarbeiten von *S. A. Meißner*^[118] gefunden. Experimentell spiegelt sich dieses Ergebnis in der hohen Intensität des Absorptionssignals bei $\lambda = 384$ nm, sowie den höheren Anregungsenergien (Blauverschiebungen) aufgrund des kleineren π -Systems wider. Das Pyren-basierte Monomer **H2** zeigt allgemein eine gleichmäßigere Verteilung der Orbitale des HOMOs und des LUMOs, wobei hier ein gegensätzlicher Trend erkennbar ist: Das HOMO ist tendenziell eher in der Querstrebe lokalisiert, während das LUMO stärker in den Längsstreben ausgeprägt ist. Auch dieses Ergebnis entspricht den experimentellen Befunden. Die Abstände der Energieniveaus von HOMO und LUMO sind in beiden Fällen nahezu identisch, sie zeigen

lediglich eine Varianz von 0.1 eV. Weiterhin liegt das LUMO von H-Monomer **H2** energetisch etwas niedriger als die Orbitale von H-Monomer **H3**.

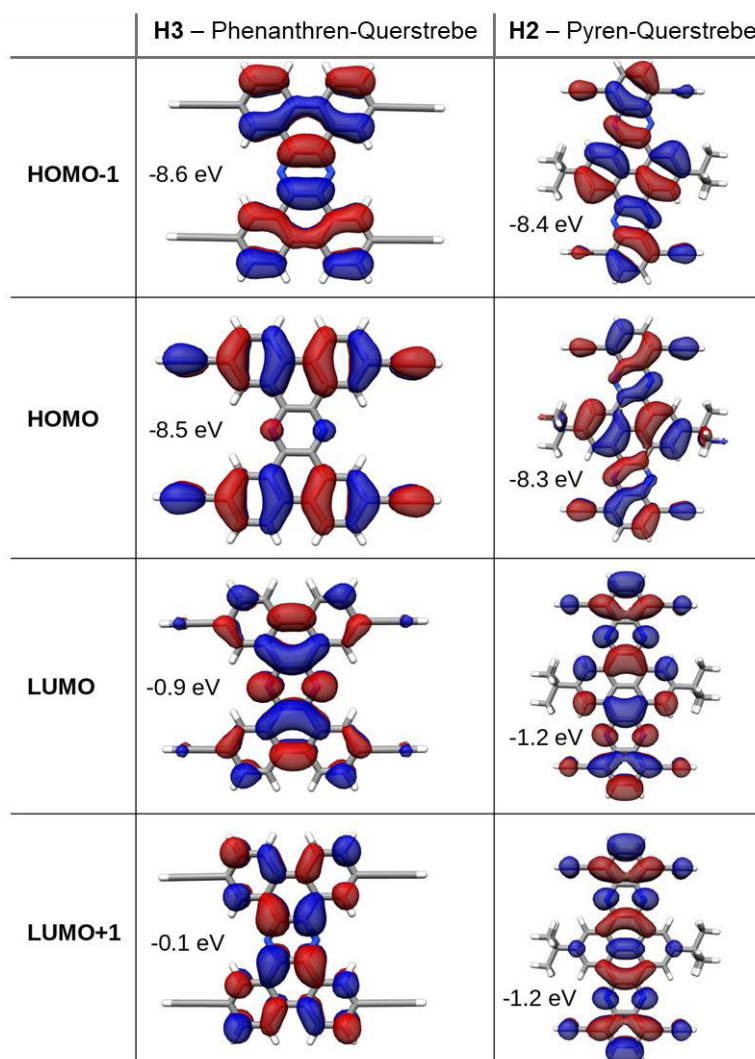


Abbildung 90: Lokalisation des HOMOs und LUMOs, sowie die Molekülorbital-Energien für die Phenanthrazin-Querstrebe von H-Monomer **H3** (links) und die Pyren-Querstrebe von H-Monomer **H2** (rechts). Die range-separated Hybrid-DFT-Rechnungen wurden auf dem Theorieniveau ω B979X-3c in der Gasphase mit Standard-SCF-Konvergenzkriterien in ORCA V5.0.4. von J. Kohn durchgeführt.

Wie in Abbildung 91 gezeigt, ist das spektroskopische Ergebnis ist auch mit dem bloßen Auge beobachtbar: Die Pyren-basierten H-Monomere **H1** und **H2** zeigen kräftig gelbe (**H1**) und kräftig orange (**H2**) Farben mit konzentrationsabhängigen, gelben bis orangefarbenen Fluoreszenzen im Licht einer Wellenlänge von 366 nm. Dagegen weist das Phenanthrazin-basierte H-Monomer **H3** in Lösung eine gelb-grüne Farbe auf und zeigt eine hellgrüne Fluoreszenz, die die spektroskopisch beobachtbare Blauverschiebung aufgrund des weniger ausgeprägten π -Systems widerspiegelt.

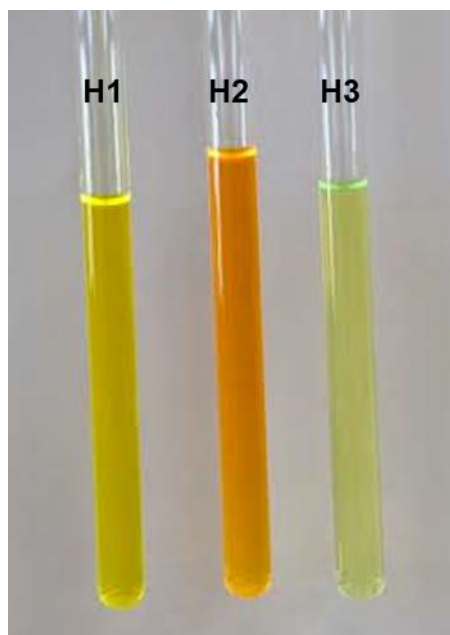


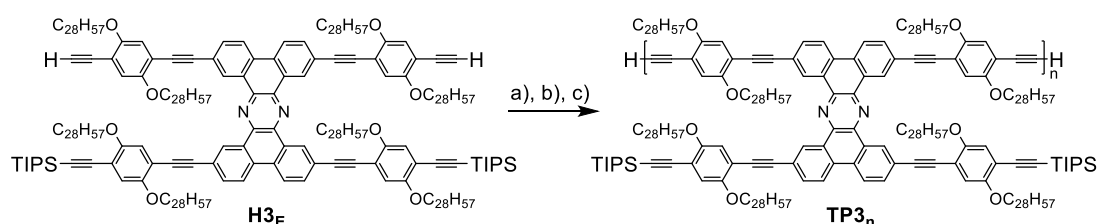
Abbildung 91: Gezeigt sind die H-Monomere **H1**, **H2** und **H3** (von links nach rechts) gelöst in deuteriertem Dichlormethan und mit Licht einer Wellenlänge von $\lambda = 366$ nm angeregt.

Zusammenfassend verifizierten die aufgenommenen ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren, sowie ein MALDI-TOF-Massenspektrum eine erfolgreiche Abspaltung beider CPDMS-Schutzgruppen. So konnte das entschützte H-Monomer **H3_E** in ausreichenden Mengen für die nachfolgende Polymerisation erhalten werden.

6.2 Synthese der Leiterpolymere L3_n

6.2.1 Polymerisation

Für die Polymerisation des H-Monomers **H3** mussten ebenfalls zunächst zielführende Reaktionsbedingungen gefunden werden. Daher wurden auch hier zunächst Testreaktionen mit verschiedenen Polymerisationsbedingungen durchgeführt (Schema 39). Als Erstes wurden die *Glaser-Eglinton*-Bedingungen aus der Polymerisation des H-Monomers **H2** ausprobiert. Als Katalysatorsystem wurden folglich 100 Äquivalente Kupfer(I)-chlorid und 10 Äquivalente Kupfer(II)-chlorid eingesetzt und die Reaktion wurde in einem Gemisch aus Pyridin und Dichlormethan im Verhältnis 2:1 durchgeführt (Schema 39a).



Schema 39: Test-Polymerisationen von **H3_E** unter *Glaser-Eglinton*-Bedingungen und der Palladium-katalysierten Variante. a) CuCl, CuCl₂, Pyridin:DCM = 2:1, 30 °C, 48 h; b) CuCl, CuCl₂, Pyridin:1,2-Dichlorethan = 2:1, 50 °C, 29 h; c) Pd(PPh₃)₂Cl₂, CuI, I₂, HN(*i*Pr)₂, THF, 30 °C, 48 h.

Der Reaktionsverlauf wurde analog durch die Entnahme von Proben aus der Reaktionslösung nach verschiedenen Zeitintervallen verfolgt, welche mit Hilfe der analytischen GPC charakterisiert wurden. Die erhaltenen Molmassenverteilungen sind in Abbildung 92 dargestellt. Da die analytische GPC zu dem Zeitpunkt der Messungen – vor allem der letzten entnommenen Proben – einige Druck-Probleme hatte, war eine exakte Kalibrierung mit dem internen Standard BHT nicht möglich. Aus diesem Grund sind ein paar wenige Molmassenverteilungen etwas verschoben und verzerrt, sodass die Peakmaxima der einzelnen Oligomere nicht exakt übereinander liegen. Insbesondere die Molmassenverteilung der letzten Messung nach 48 Stunden Reaktionszeit ist sehr stark verschoben. Dennoch ist es möglich, anhand der Messungen qualitative Aussagen über den Polymerisationsverlauf zu treffen.

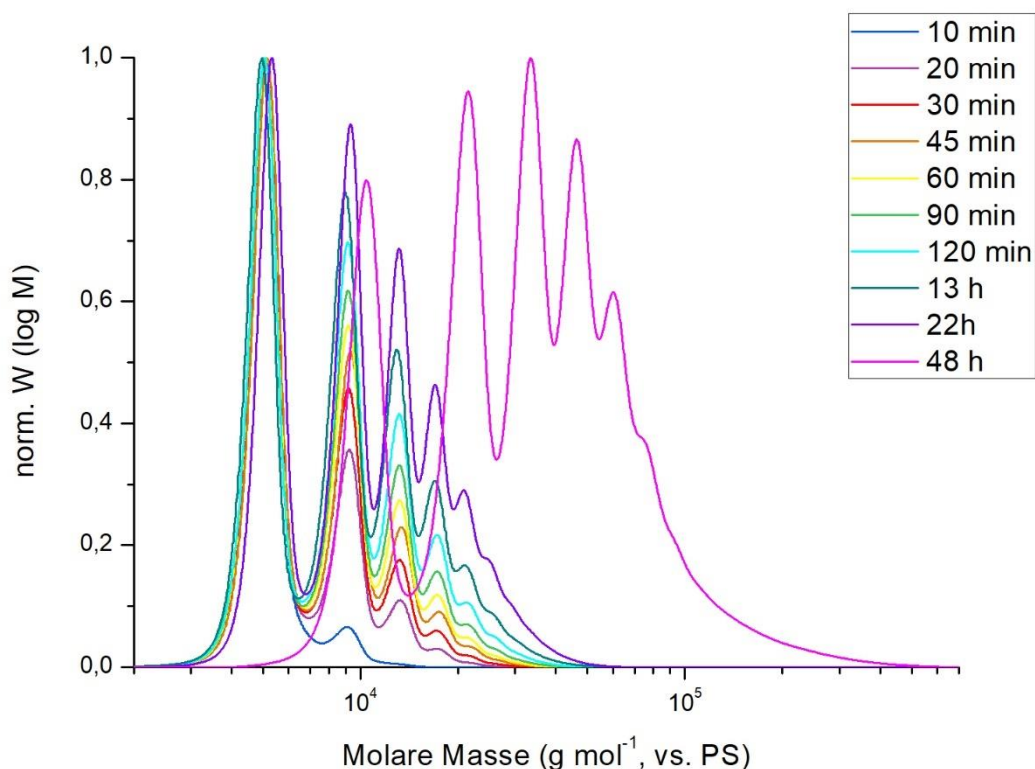


Abbildung 92: Normalisierte Molmassenverteilungen der analytischen GPC-Messungen in THF von der Test-Polymerisation des entschützten H-Monomers **H3_E** unter *Glaser-Eglinton*-Bedingungen.

Anhand der Entwicklung der Molmassenverteilung lässt sich feststellen, dass eine Oligomerisierung stattfindet, diese jedoch sehr langsam verläuft. Selbst nach 48 Stunden Reaktionszeit wurden noch keine für eine Leitersynthese signifikanten Mengen an Tetramer und Oktamer gebildet. Da bereits zu Beginn der vorliegenden Arbeit in der Synthese der Leiteroligomere **L1_n** Löslichkeitsprobleme die Ursache für einen ähnlich langsamen Polymerisationsverlauf waren, wurde die *Glaser-Eglinton*-Polymerisation noch ein zweites Mal mit 1,2-Dichlorethan anstelle von Dichlormethan durchgeführt (Schema 39b). Weiterhin wurde die Temperatur von 30 °C auf 50 °C erhöht, um die Polymerisation zu beschleunigen. Die in der Analyse dieser zweiten Testreaktion gemessenen Molmassenverteilungen sind in der Abbildung 93 gezeigt.

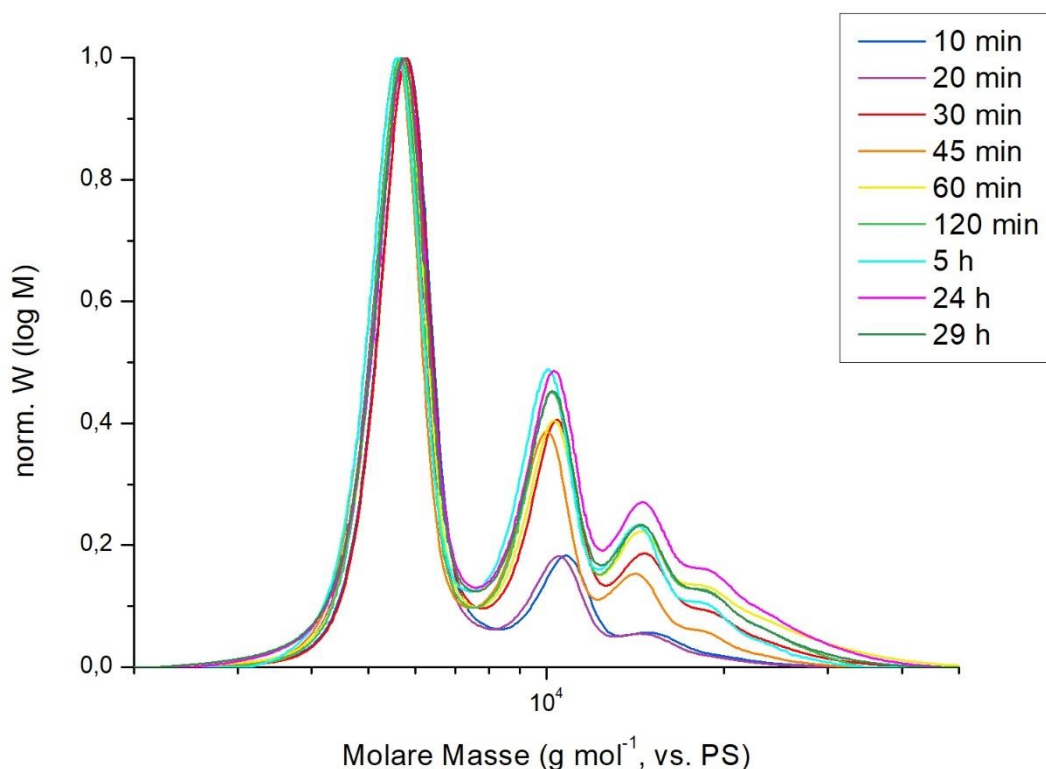


Abbildung 93: Ausgewählte, normalisierte Molmassenverteilungen der analytischen GPC-Messungen in THF von der Test-Polymerisation des entschützten H-Monomers **H3E** unter *Glaser-Eglinton*-Bedingungen in 1,2-Dichlorethan bei 50 °C.

Die Molmassenverteilungen zeigen sehr deutlich, dass die Reaktion schon zu Beginn der Polymerisation stagnierte und keine Weiterentwicklung hin zu Oligomeren mit höheren Anzahlen an Wiederholungseinheiten stattfand. Weiterhin scheinen leichte Schwankungen des Polymerisationsgrades aufzutreten, da nach 29 Stunden Reaktionszeit der Anteil an Oligomeren etwas niedriger ist als nach 24 Stunden. Dieses Resultat widerspricht zunächst den Erwartungen, da die Polymerisation aufgrund der höheren Temperatur erwartungsgemäß schneller verlaufen sollte. Möglicherweise ist der rückläufige Polymerisationsgrad der Molmassenverteilung mit fortschreitender Reaktionszeit auch in einer limitierten Löslichkeit und einem damit einhergehenden sukzessiven Ausfällen der Oligomere begründet. Weiterhin könnte eine Änderung der Durchmischung der Reaktionslösung die Ursache für die gemachte Beobachtung sein. Aufgrund der geringen Ansatzgröße ließen sich die beiden Vermutungen jedoch nicht belegen.

Da die zweite Testreaktion bezüglich der Leiteroligomer-Synthese keine Verbesserung darstellte und ebenfalls nicht zielführend war, wurde das Katalysatorsystem der Polymerisation gewechselt (Schema 39c). Im Vergleich zu der Palladium-katalysierten Test-Polymerisation des H-Monomers **H1** wurden jedoch mit Hilfe der Ergebnisse von *G. Poluektov*^[133] die

Äquivalente des Katalysatorsystems noch einmal angepasst. So wurden die Äquivalente an Palladiumbis(triphenylphosphan)-dichlorid zu Kupfer(I)-Chlorid und Iod von 9.45:4.8:5.15 zu 2:4.2:11.8 geändert. Die Menge des Palladium-Katalysators wurde also stark reduziert, während der Anteil an Iod etwas erhöht wurde. Hierdurch sollte die Reaktionsgeschwindigkeit herabgesetzt und die Regenerierung des Katalysators über einen längeren Reaktionszeitraum gewährleistet werden. Das Verhältnis von Diisopropylamin zu Tetrahydrofuran blieb dabei gleich. Eine Testreaktion unter diesen Bedingungen ergab den in Abbildung 94 gezeigten Polymerisationsverlauf.

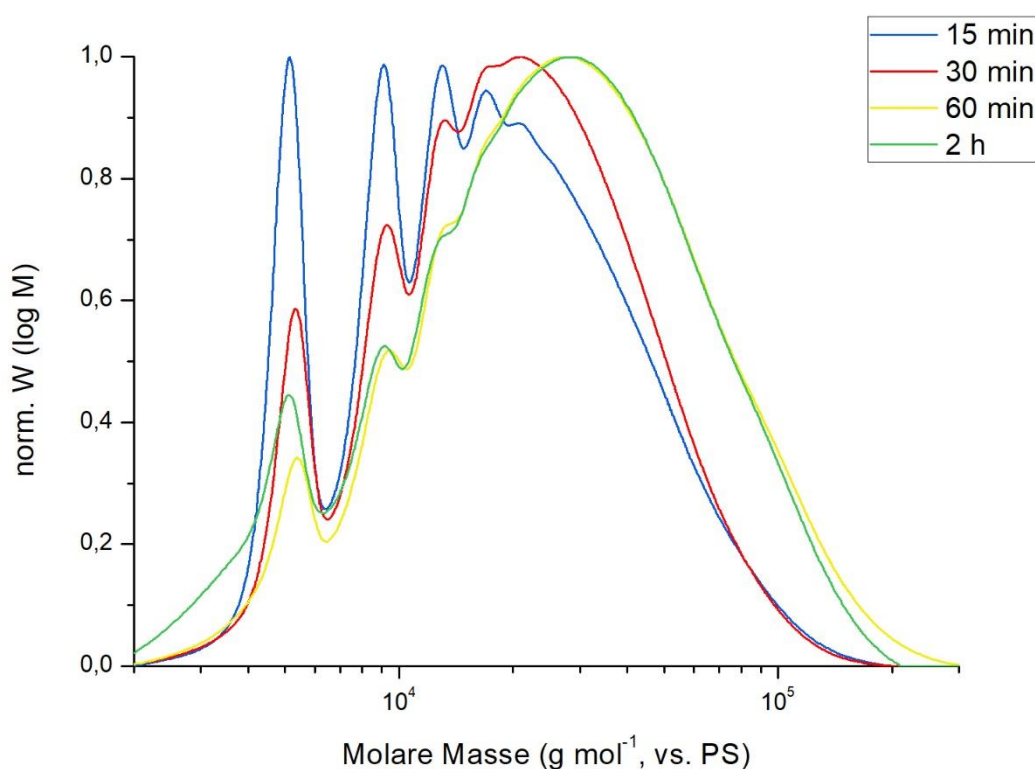
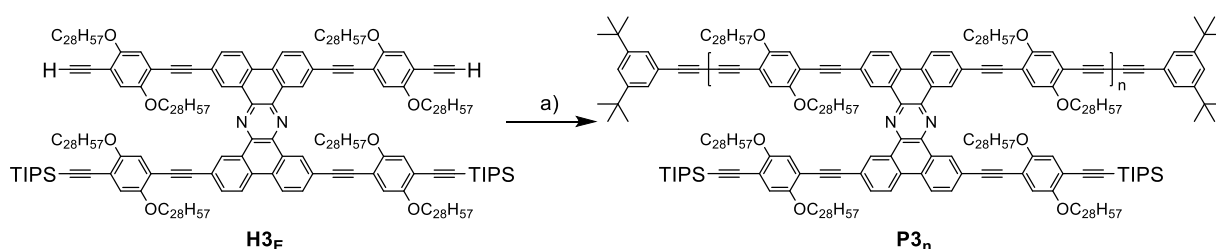


Abbildung 94: Ausgewählte, normalisierte Molmassenverteilungen der analytischen GPC-Messungen in THF von der Test-Polymerisation des entschützten H-Monomers **H3_E** unter den Bedingungen der Palladium-katalysierten *Glaser*-Kupplung.

Bereits nach einer kurzen Reaktionszeit von 15 Minuten haben sich hohe Mengen an den geringermolekularen Oligomeren (Dimer, Trimer, Tetramer) gebildet und auch ein Verlauf hin zu höhermolekularen Oligomeren hat sich angedeutet. Bereits nach 30 Minuten war nahezu die Hälfte des Monomers verbraucht. Weiterhin verschoben sich die Molmassenverteilungen nach 60 Minuten Reaktionszeit zu den Oligomerlängen um schätzungsweise $n = 8$ Wiederholungseinheiten. Anschließend änderte sich die Molmassenverteilung nicht mehr in großem Maße. Die anfangs hohe Polymerisationsgeschwindigkeit scheint ab diesem Zeitpunkt zu sinken, sodass der Polymerisationsgrad nahezu stagniert.

Für die Synthese von Leiteroligomeren bis $n = 8$ (Oktamer) schienen diese Reaktionsbedingungen allerdings geeignet, sodass ein großer Polymerisationsansatz mit der Zugabe des *Stopper*-Moleküls **22** getestet wurde (Schema 40). Da größere Polymerisationsansätze im Vergleich zu den sehr kleinen Testansätzen oftmals eine etwas höhere Reaktionsgeschwindigkeit zeigen, wurde sich für eine *Stopper*-Zugabe nach 40 Minuten Polymerisationszeit entschieden. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch analog zu den vorherigen Polymerisationen von **H1** und **H2** über Nacht gerührt, damit die Endgruppen an die Oligomere geknüpft werden konnten.



Schema 40: Palladium-katalysierte Polymerisation von **H3E**. a) i. $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, CuI , I_2 , $\text{HN}(\text{iPr})_2$, THF , $30\text{ }^\circ\text{C}$, 40 min, ii. *Stopper*-Molekül **22**, $30\text{ }^\circ\text{C}$, 22 h.

Ein Ansatz mit 35.5 mg des H-Monomers **H3E** ergab die in Abbildung 95 visualisierte Molmassenverteilung des Rohprodukts. Es ist deutlich zu erkennen, dass entgegen aller Erwartungen nach dem Verlauf der Testreaktion nur sehr wenig Monomer umgesetzt wurde. Lediglich geringe Mengen an Dimer und Trimer sind sichtbar. Um zu überprüfen, wo der Grund für die enorme Abweichung im Reaktionsverlauf lag, wurde die Polymerisation mit dem exakt gleichen Vorgehen noch einmal in einem 8.76 mg Ansatz durchgeführt. Auch hier wurde die Molmassenverteilung des Rohprodukts mit Hilfe der analytischen GPC analysiert. Es wurde das gleiche Ergebnis wie in dem ersten größeren Polymerisationsansatz erhalten (siehe Abbildung 95).

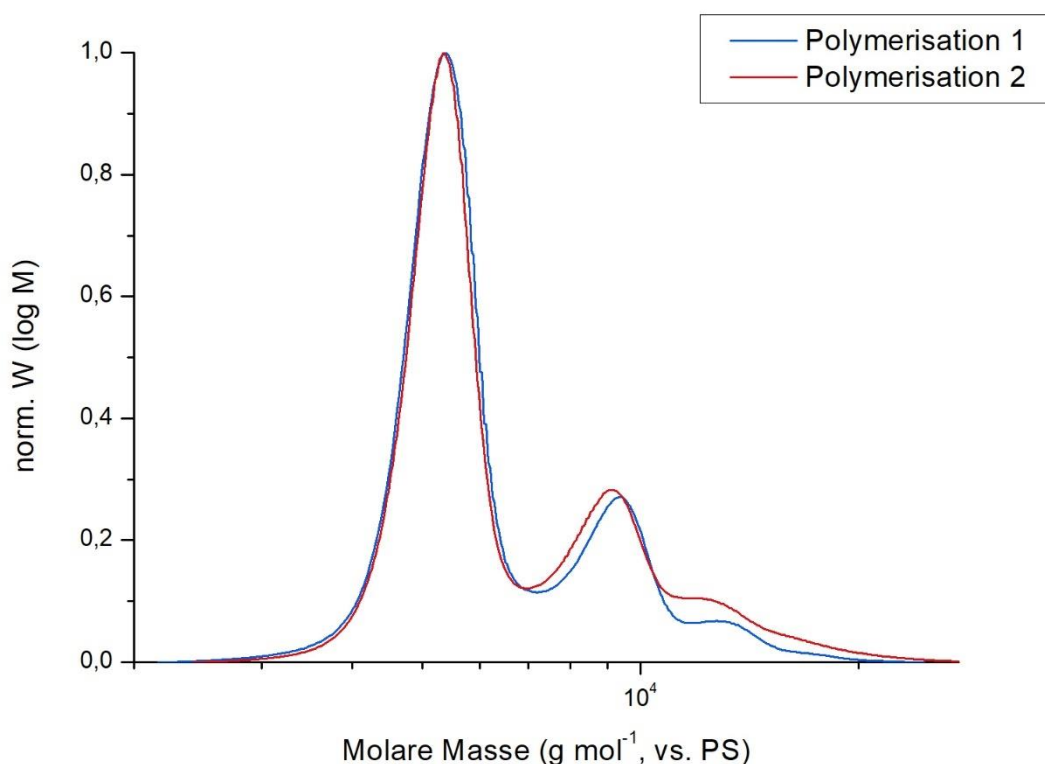


Abbildung 95: Normalisierte Molmassenverteilungen der analytischen GPC-Messungen in THF von den Palladium-katalysierten Polymerisationen des entschützten H-Monomers **H3E** mit *Stopper*-Zugabe. In blau ist der erste Ansatz (35.5 mg) und in rot der zweite Ansatz (8.76 mg) dargestellt.

Nach diesen Ergebnissen wurde eine weitere Polymerisation mit einem Ansatz von 8.28 mg des H-Monomer **H3E** durchgeführt, diesmal wurde jedoch erneut der Polymerisationsverlauf mit Hilfe der Probenentnahme nach verschiedenen Zeitintervallen und Analyse dieser mit Hilfe der GPC – analog zu den bisherigen Testreaktionen – verfolgt. Im Unterschied zu den Testreaktionen sollte allerdings auch dieser Polymerisationsansatz durch eine *Stopper*-Zugabe beendet werden. Die gemessenen Molmassenverteilungen sind in der folgenden Abbildung 96 dargestellt. Sie zeigen den erwarteten Polymerisationsverlauf, jedoch verglichen mit der Testreaktion eine deutlich geringere Polymerisationsgeschwindigkeit. Insgesamt wurde die Reaktion 48 Stunden gerührt, bis das *Stopper*-Molekül **22** hinzugegeben werden konnte. Nach einem weiteren Tag Reaktionszeit wurde die Reaktion beendet und aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde erneut mit Hilfe der analytischen GPC charakterisiert (Abbildung 96). Hier zeigt sich ein Rückgang des Polymerisationsgrads im Vergleich zu der nach 46.5 Stunden entnommenen und gemessenen Probe, also 1.5 Stunden vor der *Stopper*-Zugabe. Dies ist eine ungewöhnliche Beobachtung und vermittelt den Anschein, dass nach der *Stopper*-Zugabe eine Vernetzung der Oligomere zu unlöslichen Nebenprodukten stattfindet. Eine zweite Möglichkeit wäre die Bildung relativ stabiler Aggregate der *Stopper*-freien Oligomere aufgrund des ausgedehnten, planaren π -Systems. Wäre die Aggregation

stark genug, sodass die Oligomere durch die analytische GPC nicht dissoziieren, würden höhere Molmassen und Polymerisationsgrade gemessen werden als tatsächlich vorliegen. Möglicherweise würde dann die Anbringung der Endgruppen die Dissoziation der Aggregate begünstigen, da die *tert*-Butylgruppen des *Stopper*-Moleküls eine deutlich verstärkte sterische Hinderung induzieren. Weiterhin könnte eine limitierte Löslichkeit der längeren Oligomere die Ursache für den Rückgang des Polymerisationsgrads sein, wenn diese während der langen Reaktionszeit sukzessive ausfallen und somit von der analytischen GPC nicht mehr registriert werden. Hierbei handelt es sich jedoch lediglich um Vermutungen; die theoretischen Überlegungen konnten nicht überprüft werden. Ungeachtet dessen ist die Änderung der Molekulargewichte der endgeschützten Oligomere (grüne Molmassenverteilung, Abbildung 96) ein wichtiges Indiz für die erfolgreiche Endgruppenabsättigung.

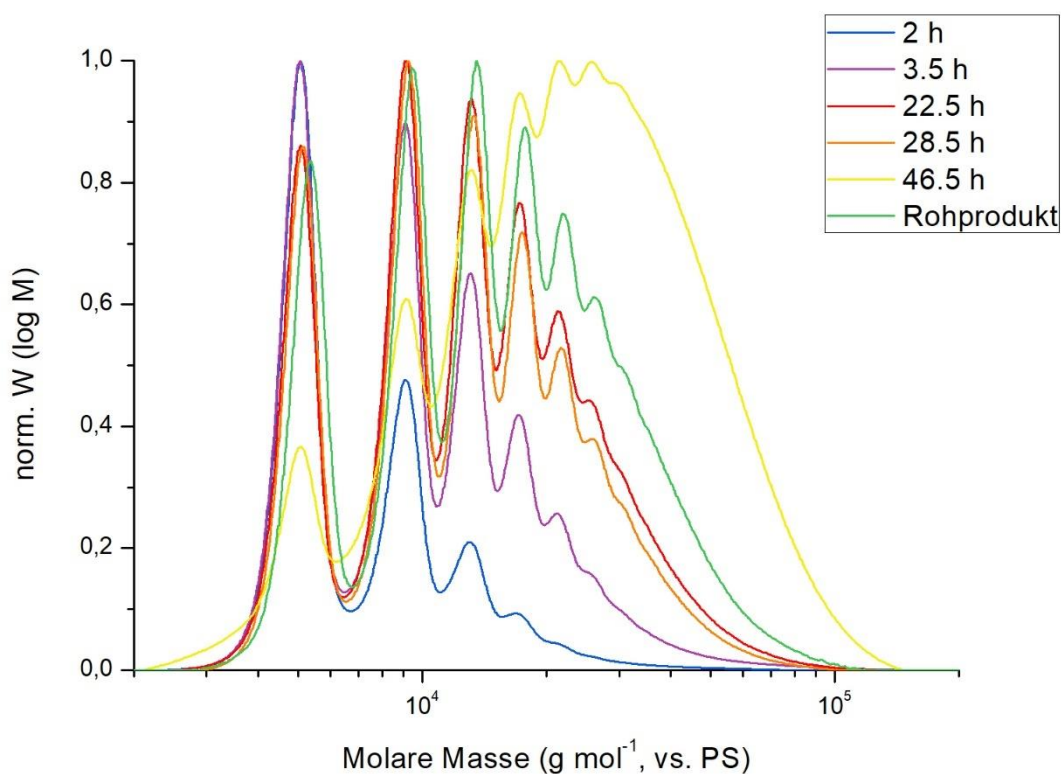


Abbildung 96: Normalisierte Molmassenverteilungen der analytischen GPC-Messungen in THF nach verschiedenen Zeitintervallen von der Palladium-katalysierten Polymerisation des entschützten H-Monomers **H3E** mit *Stopper*-Zugabe nach 48 Stunden Polymerisationszeit.

Dennoch schien es möglich zu sein, mit einer derart verlängerten Polymerisationszeit die erzielten Oligomere darzustellen, sodass ein weiterer Polymerisationsansatz mit einer Menge von 71.68 mg des H-Monomers **H3E** angesetzt wurde. Um sicherzugehen, dass die Polymerisation zu einem zielführenden Zeitpunkt abgebrochen wird, wurde der Reaktionsverlauf erneut verfolgt. Die entsprechenden Molmassenverteilungen sind in Abbildung 97 dargestellt. Da die Reaktionsgeschwindigkeit in dieser Ansatzgröße erneut

deutlich langsamer war, wurde das *Stopper*-Molekül **22** erst nach 96 Stunden Reaktionszeit hinzugegeben. Nach dem Beenden und der wässrigen Aufarbeitung der Reaktion wurde erneut eine analytische GPC des Rohprodukts aufgenommen. Auch hier zeigte sich nach dem Beenden der Reaktion eine Verringerung des Polymerisationsgrades im Vergleich zu der letzten vor der *Stopper*-Zugabe entnommenen Probe. Weiterhin ist in der Molmassenverteilung nach beendeter Reaktion ebenfalls eine geringe Änderung der Molekulargewichte beobachtbar, welches erneut auf eine erfolgreiche Endgruppenabsättigung hindeutet.

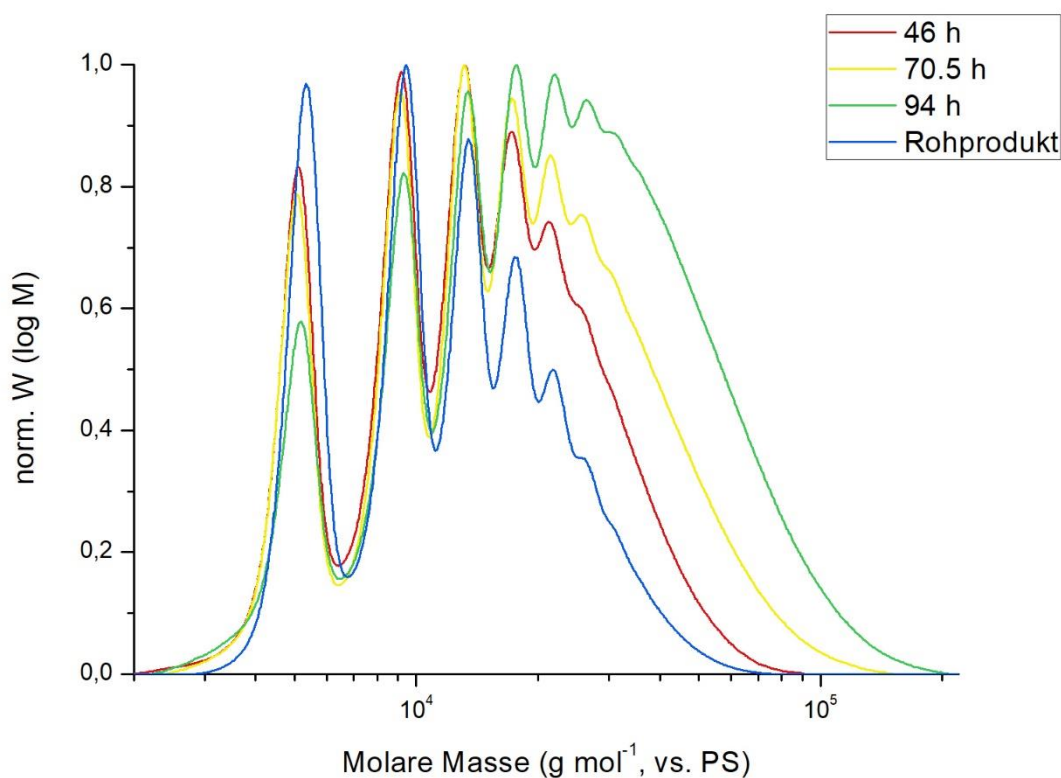


Abbildung 97: Normalisierte Molmassenverteilungen der analytischen GPC-Messungen in THF nach verschiedenen Zeitintervallen von der Palladium-katalysierten Polymerisation des entschützten H-Monomers **H3E** mit *Stopper*-Zugabe nach 96 Stunden Polymerisationszeit. Die letzte Reaktionskontrolle nach 94 Stunden ist in grün dargestellt ($M_n^{vs.PS} = 15.32 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$, $M_w^{vs.PS} = 28.38 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$, $M_p^{vs.PS} = 17.71 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$, $PD = 1.85$); die Molmassenverteilung des Rohprodukts inklusive des *Stoppers* ist blau coloriert ($M_n^{vs.PS} = 9.89 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$, $M_w^{vs.PS} = 14.09 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$, $M_p^{vs.PS} = 9.43 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$, $PD = 1.43$).

Die Molmassenverteilung des Rohprodukts offenbart, dass aus der Polymerisation ein Polymer mit einer zahlenmittleren Molmasse von $M_n^{vs.PS} = 9.89 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ und einer Polydispersität von $PD = 1.43$ resultierte. Zum Vergleich zeigt die Molmassenverteilung der Reaktionskontrolle nach 94 Stunden ein Polymer mit einer zahlenmittleren Molmasse von $M_n^{vs.PS} = 15.32 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ und einer Polydispersität von $PD = 1.85$. Die Werte vor der *Stopper*-

Zugabe passen in etwa zu der Theorie einer Stufenwachstums-Polymerisation, die Werte der Molmassenverteilung des Rohprodukts sind sehr niedrig. Mit der zahlenmittleren Molmasse $M_n^{vs.PS}$ kann auch hier der Polymerisationsgrad vor der *Stopper*-Zugabe bestimmt werden; die Rechnung (Gleichung 2) wurde analog zu der Polymerisation des H-Monomers **H2** ausgeführt.

$$P_N = \frac{M_n}{M_{Monomer} - M_{2H}} = \frac{15.32 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}}{4459.75 \text{ g mol}^{-1} - 2.02 \text{ g mol}^{-1}} = 3.44 \approx 3 \quad (2)$$

Der ermittelte Polymerisationsgrad von etwas über drei zeigt, dass im Mittel Oligomere mit wenigen Wiederholungseinheiten entstanden sind. Dieses Resultat wird durch den Verlauf der Molmassenverteilung bereits ein wenig angedeutet. Dennoch ist das Ergebnis der analytischen GPC wenig aussagekräftig.

Das Rohprodukt wurde über wenig Celite® filtriert, bevor die Oligomere bis einschließlich zum Decamer mit Hilfe der rezyklisierenden GPC separiert wurden. Das Elugramm der Trennung mittels rezyklisierender GPC ist in der Abbildung 98 gezeigt.

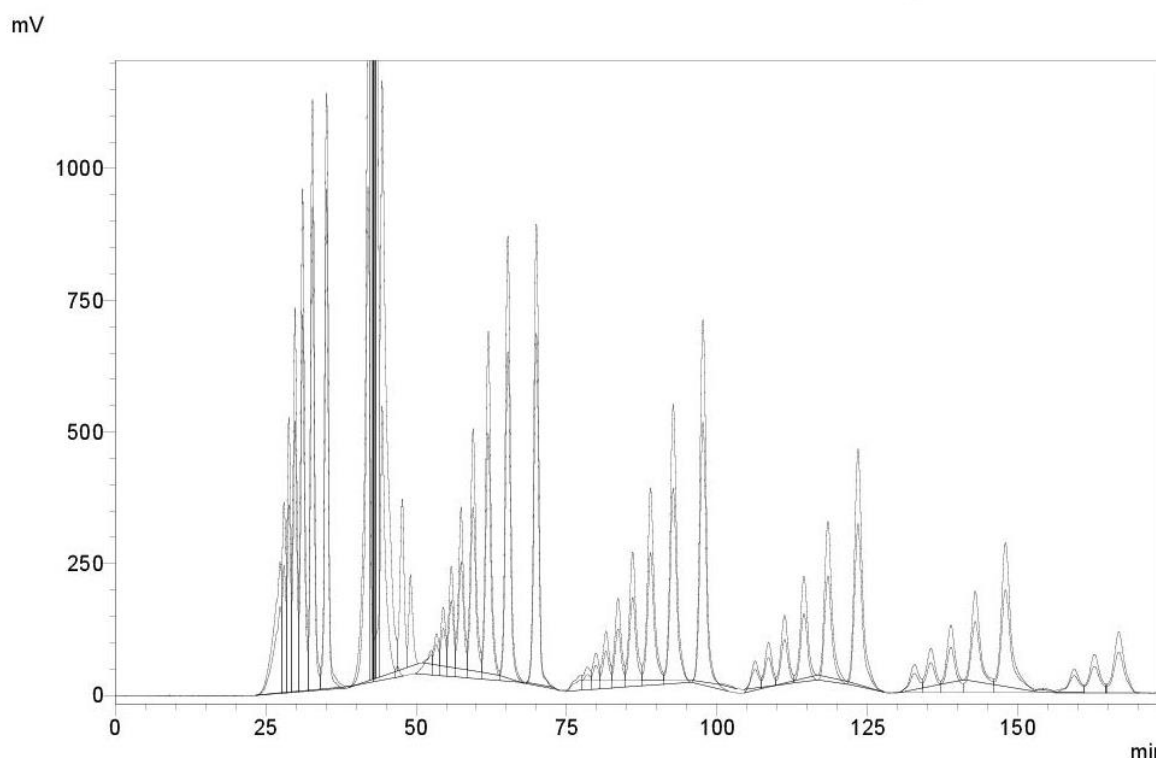


Abbildung 98: Elugramm der rezyklisierenden GPC von der Trennung der Oligomere nach der Polymerisation. Auf der y-Achse ist die Intensität der Signale in mV aufgetragen.

Das Monomer **P3**₁, Dimer **P3**₂, Tetramer **P3**₄ und das Oktamer **P3**₈ wurden noch einmal getrennt voneinander mit Hilfe der rezyklisierenden GPC aufgereinigt, um restliche Verunreinigungen zu entfernen. Anschließend wurden erneut analytische GPC-Messungen

der isolierten Oligomere **P3_n** aufgenommen. Die erhaltenen Molmassenverteilungen sind im Vergleich zu der Molmassenverteilung des Rohprodukts in Abbildung 99 dargestellt.

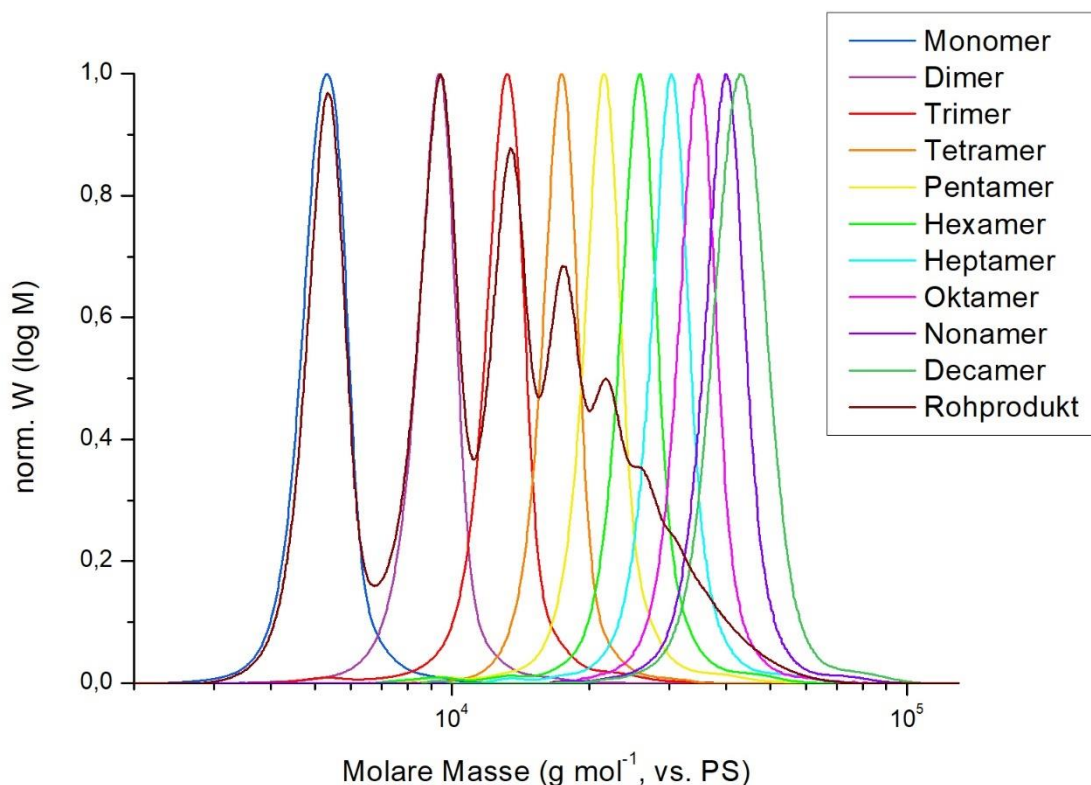


Abbildung 99: Normalisierte Molmassenverteilungen der Polymerisation des H-Monomers **H3E** nach Beenden der Reaktion (dunkelrot) und der isolierten Oligomere ($n = 1 - 10$) in THF. Die Molmassen der Peaks $M_p^{vs.PS}$ der isolierten Oligomere gemessen in THF betragen: $M_p^{vs.PS} = 5.33 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ (Monomer **P2₁**, dunkelblau), $M_p^{vs.PS} = 9.36 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ (Dimer **P2₂**, violett), $M_p^{vs.PS} = 13.23 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ (Trimer **P2₃**, rot), $M_p^{vs.PS} = 17.49 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ (Tetramer **P2₄**, orange), $M_p^{vs.PS} = 21.64 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ (Pentamer **P2₅**, gelb), $M_p^{vs.PS} = 25.90 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ (Hexamer **P2₆**, hellgrün), $M_p^{vs.PS} = 30.33 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ (Heptamer **P2₇**, hellblau), $M_p^{vs.PS} = 34.85 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ (Oktamer **P2₈**, pink), $M_p^{vs.PS} = 40.12 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ (Nonamer **P2₉**, lila) und $M_p^{vs.PS} = 43.10 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ (Decamer **P2₁₀**, grün).

Die aus den GPC-Analysen erhaltenen Molmassen der Molekül-Peaks $M_p^{vs.PS}$ der isolierten Oligomere **P3_n** sind in Tabelle 5 aufgeführt. Mit Hilfe der angegebenen, kalkulierten molaren Massen M_{abs} ließen sich die Überschätzungsfaktoren f_i der GPC-Charakterisierung berechnen. Hierfür wurde Molmasse des Molekül-Peaks $M_p^{vs.PS}$ durch die absolute molare Masse M_{abs} geteilt.

Tabelle 5: Molmassen der Molekül-Peaks $M_p^{vs.PS}$ der isolierten Oligomere (**P3_n**, mit $n = 1 - 10$) in THF, ermittelt mit Hilfe der analytischen GPC in Bezug auf einen PS-Standard. Zudem sind die berechneten molaren Massen M_{abs} und die daraus berechneten Überschätzungsfaktoren f_i aufgelistet.

Oligomer P2_n	M_{abs} (g mol ⁻¹)	$M_p^{vs.PS}$	f_i
Monomer P2₁	4884.4	5328.9	1.091
Dimer P2₂	9342.1	9359.9	1.002
Trimer P2₃	13799.9	13233	0.959
Tetramer P2₄	18257.6	17486	0.958
Pentamer P2₅	22715.3	21644	0.953
Hexamer P2₆	27173.1	25900	0.953
Heptamer P2₇	31630.8	30329	0.959
Oktamer P2₈	36088.5	34850	0.966
Nonamer P2₉	40546.3	40121	0.990
Decamer P2₁₀	45004.0	43087	0.957

Zur Veranschaulichung sind die absoluten, kalkulierten molaren Massen M_{abs} und die mit Hilfe der analytischen GPC ermittelten Molmassen $M_p^{vs.PS}$ noch einmal graphisch in Abbildung 100 dargestellt. Zunächst fällt deutlich auf, dass die Differenz zwischen den berechneten und gemessenen Molmassen sehr klein ist. Zudem ist nur ein geringer Trend zu einer größeren Abweichung mit steigender Anzahl an Wiederholungseinheiten sichtbar. Die geringe Differenz zwischen den Molmassen spiegelt sich auch in den in Tabelle 5 bestimmten Überschätzungsfaktoren f_i wider. Folglich sind die mit Hilfe der GPC gemessenen Molmassen verhältnismäßig genau; es findet weder eine starke Überschätzung, noch eine sehr hohe Unterschätzung statt. Diese Beobachtung lässt auf einen ähnlichen hydrodynamischen Radius der Oligomere **P3_n** und des PS-Standards in THF schließen.

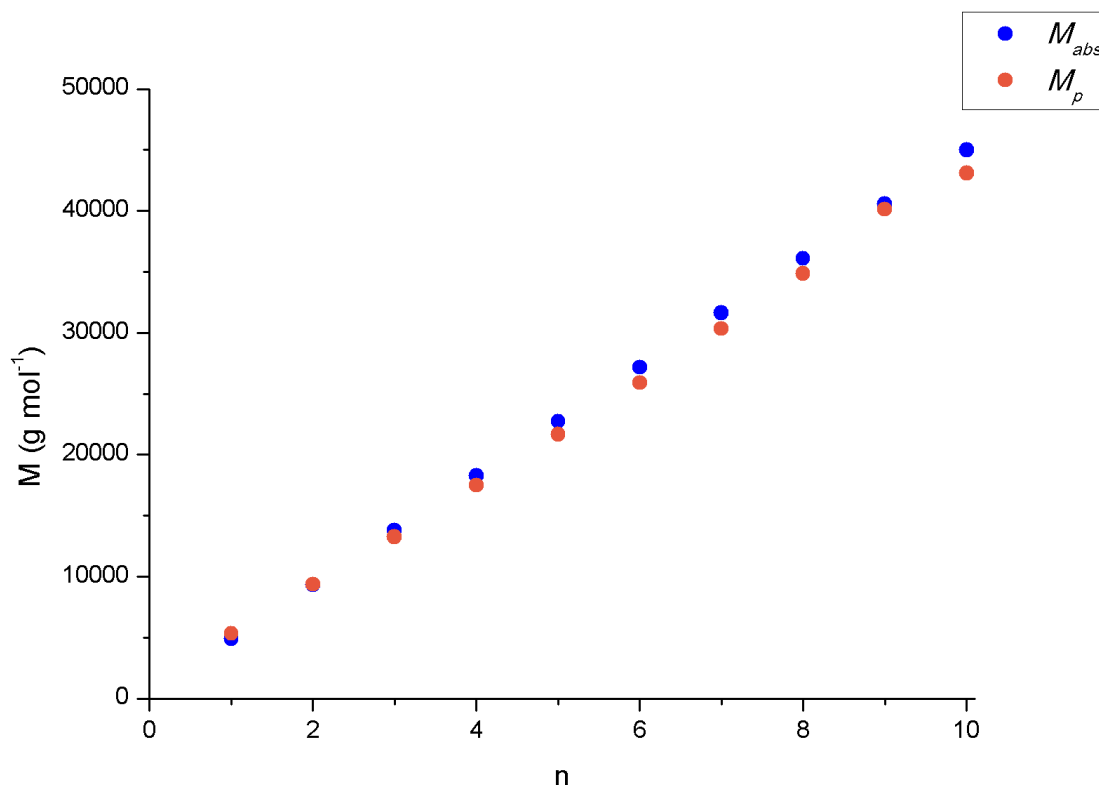


Abbildung 100: Dargestellt sind die berechneten molaren Massen M_{abs} (blau) und die mit Hilfe der GPC gemessenen Molmassen $M_p^{vs.PS}$ (orange) der einzelnen Oligomere **P3_n** in Abhängigkeit von der Anzahl an Wiederholungseinheiten n (mit $n = 1 - 10$).

Die erhaltenen Überschätzungsfaktoren f_i wurden gegen die Anzahl an Wiederholungseinheiten aufgetragen und anschließend mit einer Exponentialfunktion der Form $f_i = f_\infty + a e^{-\frac{n}{b}}$ angepasst und bis $n = 20$ extrapoliert. Die Fit-Parameter betragen $a = 0.4641$, $b = 0.8133$ und $f_\infty = 0.9563$. Die Auftragung, sowie der exponentielle Fit sind in Abbildung 100 dargestellt. Wie in der Abbildung erkennbar ist, sind die Überschätzungsfaktoren von $n = 8$ und $n = 9$ höher als erwartet, daher wurde der Überschätzungsfaktor für $n = 9$ nicht in die Kalkulation der Exponentialfunktion einbezogen. Die Werte der homologen Reihe entsprechen nicht vollständig der Form der Exponentialfunktion. Daher sollten die Parameter lediglich als Tendenz angesehen werden.

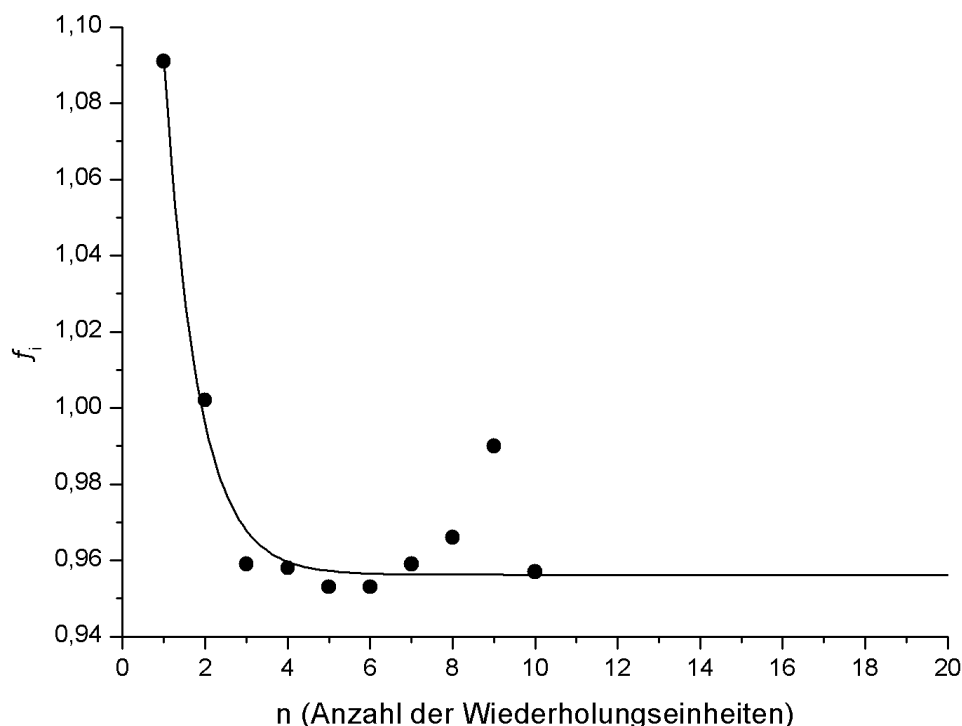


Abbildung 101: Auftragung der Überschätzungsfaktoren f_i gegen die jeweilige Anzahl der Wiederholungseinheiten n , inklusive einer exponentiellen Anpassung.

Die vollständig aufgereinigten Oligomere **P3₁**, **P3₂**, **P3₄** und **P3₈** wurden anschließend ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-spektroskopisch, sowie MALDI-TOF-massenspektrometrisch charakterisiert. Lediglich ein aussagekräftiges ¹³C-NMR-Spektrum des Oktamers **P3₈** konnte aufgrund der geringen Substanzmenge nicht erhalten werden. In der folgenden Abbildung 101 sind die ¹H-NMR-Spektren der vier ausgewählten Oligomere gezeigt. Analog zu der Analyse der ¹H-NMR-Spektren der Oligomere **P2_n** wurden auch hier im Besonderen die aromatischen Signale des Polymer-Rückgrats (blau und violett eingerahmt) mit den aromatischen Signalen der *Stopper*-Endgruppen (grün umrahmt) verglichen (Abbildung 103). Hierbei bestätigte sowohl die abnehmende Intensität, als auch die Veränderung der Integralverhältnisse der Endgruppen-Signale zu den Signalen des Polymerrückgrats die Erhöhung der Anzahl an Wiederholungseinheiten. Weiterhin ist das Signal der terminalen Acetylene des entschützten H-Monomers **H3_E** bei $\delta = 3.35$ ppm nicht mehr sichtbar, was für eine vollständige Anbringung der *Stopper*-Endgruppen spricht. Auf diese Weise war die NMR-spektroskopische Charakterisierung der erste Hinweis auf eine erfolgreiche Polymerisation. Der Erhalt der angestrebten Oligomere **P3_n** musste anschließend noch durch eine massenspektrometrische Untersuchung verifiziert werden.

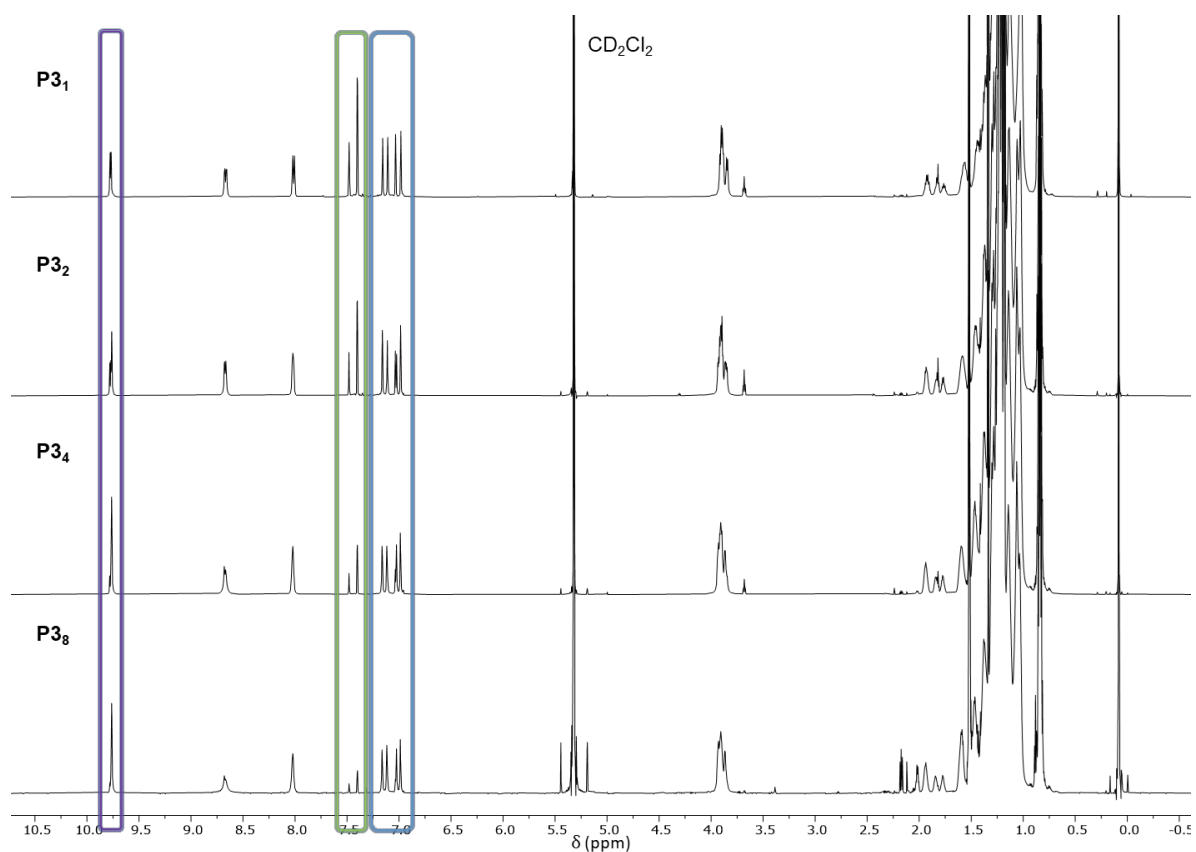


Abbildung 102: ^1H -NMR-Spektren der ausgewählten, isolierten und aufgereinigten Oligomere. Dargestellt sind die aufgenommenen Spektren des Monomers P3_1 (oben), Dimers P3_2 (mitte-oben), Tetramers P3_4 (mitte-unten) und Oktamers P3_8 (unten) in deuteriertem Dichlormethan bei RT und 700 MHz. Die zur eindeutigen Charakterisierung herangezogenen Signale sind farbig umrahmt.

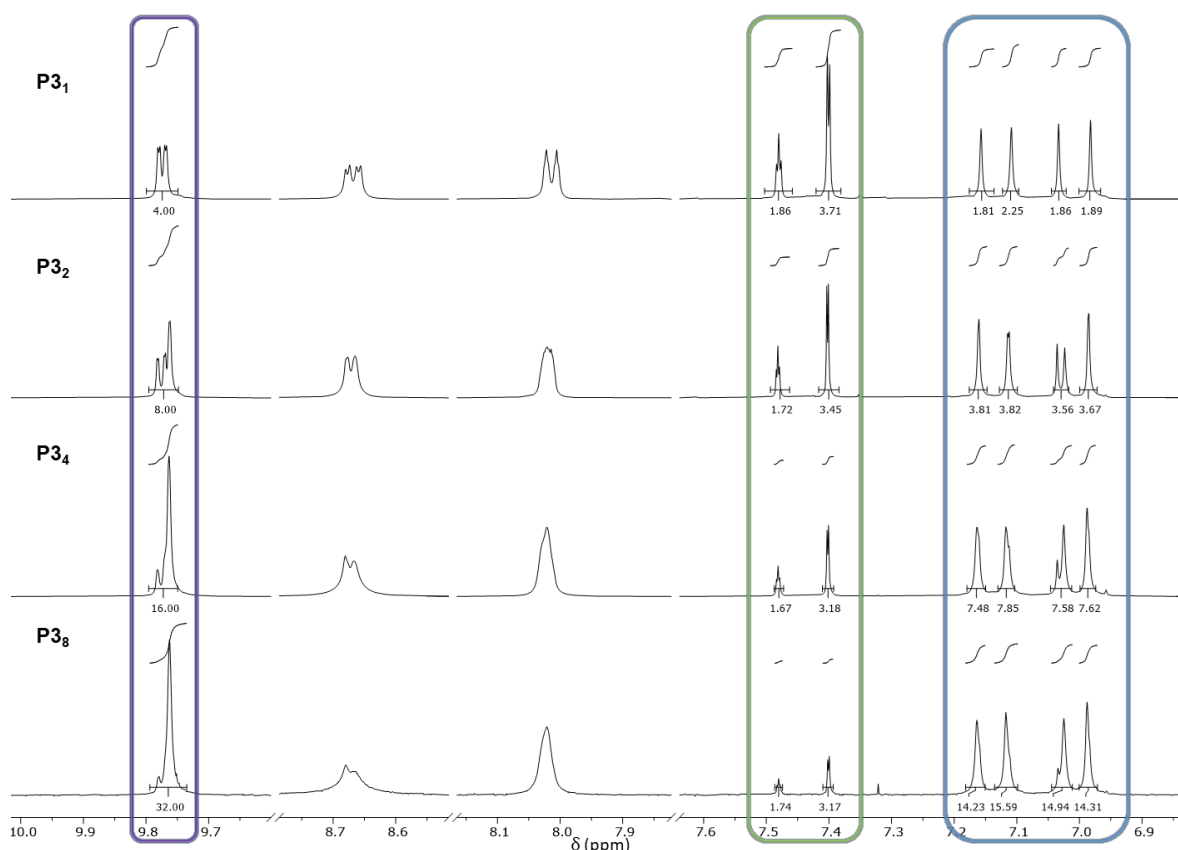


Abbildung 103: Vergrößerter Ausschnitt der aromatischen Signale der *Stopper*-Endgruppen (grün eingerahmt) und der PPEB-Längsstreben (blau und violett eingerahmt) aus den ¹H-NMR-Spektren des Monomers **P₃₁** (oben), Dimers **P₃₂** (mitte-oben), Tetramers **P₃₄** (mitte-unten) und des Oktamers **P₃₈** (unten) in deuteriertem Dichlormethan bei RT und 700 MHz.

Die Analyse mit Hilfe der Massenspektrometrie gelang für das Monomer **P₃₁** und das Dimer **L₃₂** sehr gut, während sich die Messungen des Tetramers **P₃₄** und des Oktamers **P₃₈** aufgrund der hohen molaren Massen als sehr schwierig gestalteten. Dieses Problem wurde allerdings auch schon bei den Polymeren **P₂₄** und **P₂₈** festgestellt. In allen vier Fällen war jedoch ein Produkt-Signal erkennbar. Zudem gelang es, für das Monomer und Dimer die Isotopenmuster der Molekül-Signale genauer aufzulösen und mit berechneten Isotopenmustern des Molekül-Signals und des [M+H]⁺-Addukts zu vergleichen. Die MALDI-TOF-Spektren des Monomers und Dimers zeigten auch die Signale des Matrix-Addukts (Matrix: Dithranol). Weiterhin wurden in keinem der Spektren Nebenprodukte gefunden, in welchen beispielsweise eine *Stopper*-Endgruppe fehlt. In den nachfolgenden Abbildungen 104 – 107 sind die MALDI-TOF-MS-Spektren des Dimers **P₃₂**, Tetramers **P₃₄** und Oktamers **P₃₈** dargestellt.

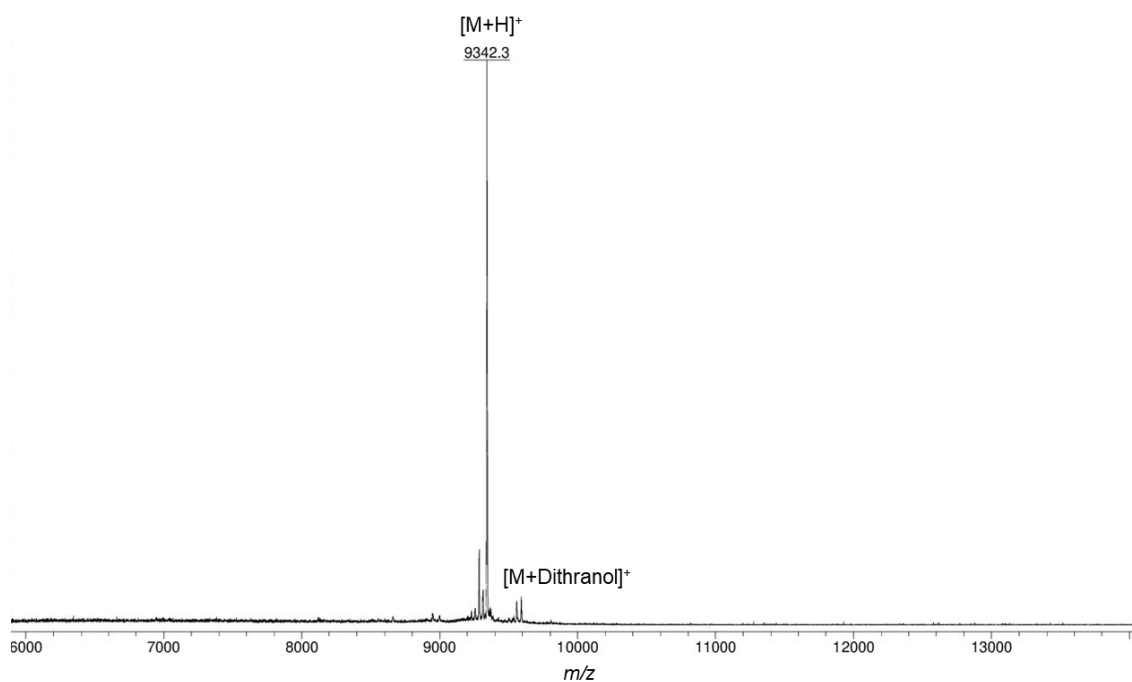


Abbildung 104: Vollständiges MALDI-TOF-MS-Spektrum des Dimers **P₃₂** (exakte Masse: 9334.2740 Da) (Matrix: Dithranol).

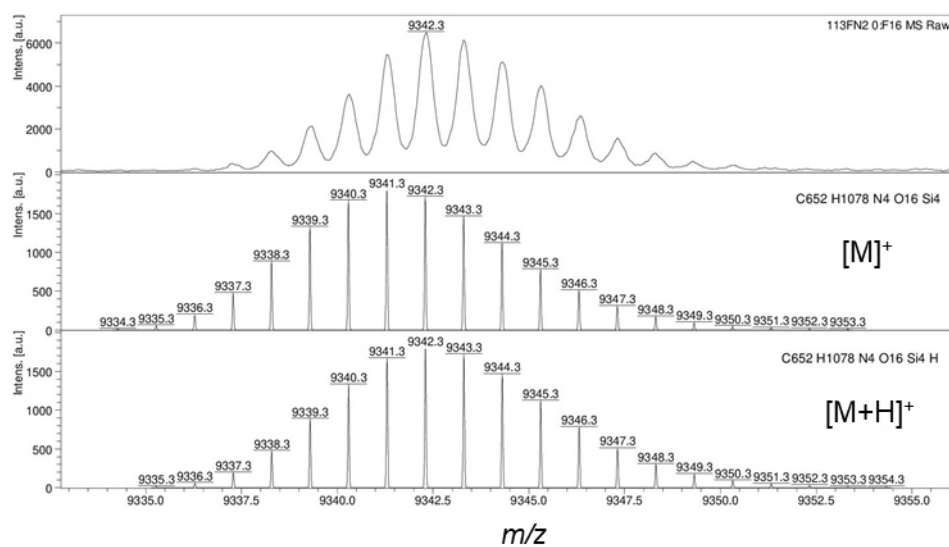


Abbildung 105: Gemessenes Isotopenmuster des Molekül-Signals des Dimers **P₃₂** (oben) inklusive der berechneten Isotopenmuster der $[M]^+$ - (mitte) und $[M+H]^+$ -Signale (unten) (Matrix: Dithranol).

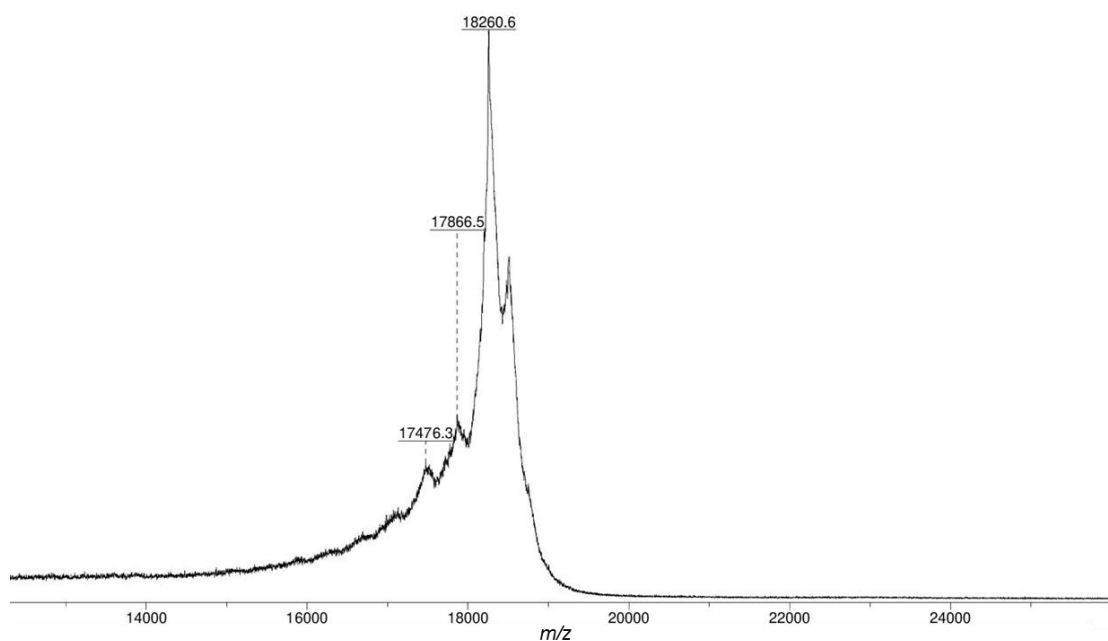


Abbildung 106: Vollständiges MALDI-TOF-MS-Spektrum des Tetramers **P₃₄** (exakte Masse: 18242.2194 Da) (Matrix: Dithranol).

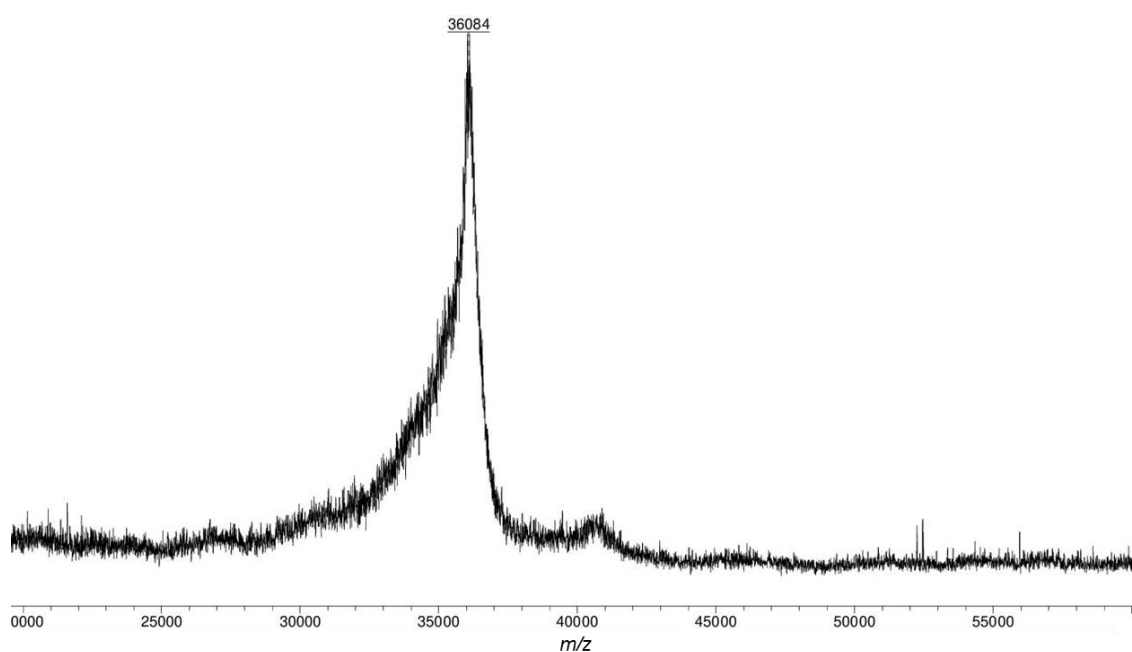


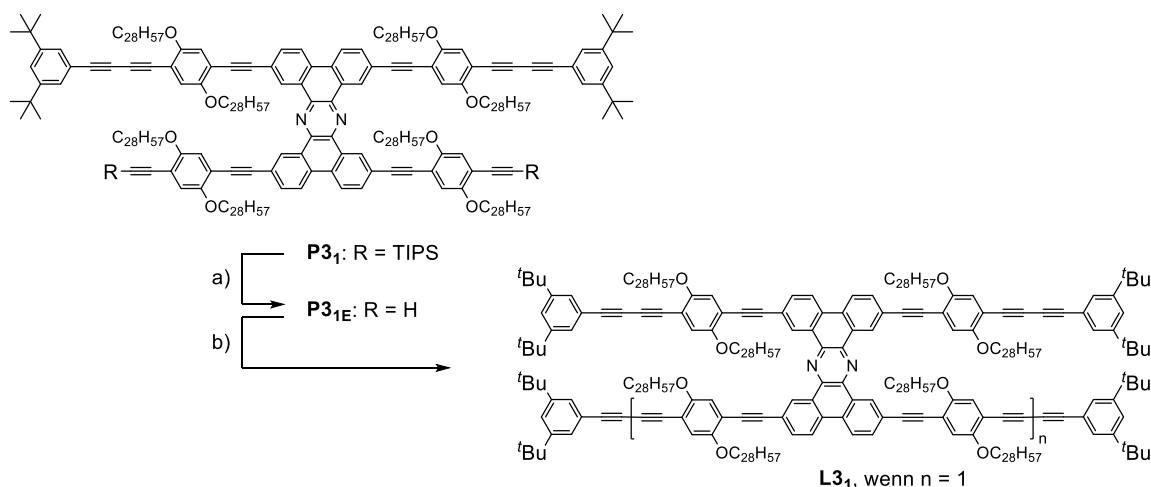
Abbildung 107: Vollständiges MALDI-TOF-MS-Spektrum des Tetramers **P₃₈** (exakte Masse: 36058.1101 Da) (Matrix: Dithranol).

Auf diese Weise konnte anhand der GPC-Analyse, ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie und MALDI-TOF-Massenspektrometrie verifiziert werden, dass die angestrebten Zielmoleküle der Polymerisation erhalten wurden.

6.2.2 Entschützung und Leiterschließung

Für die anschließende Leiterschließung mussten zunächst die Oligomere entschützt werden. Zudem wurden erneut Testreaktionen für die Nebenreaktion der Oligomer-Vernetzung an dem Monomer **P3₁** durchgeführt, um eine geeignete Reaktionszeit für die intramolekulare Leiterschließung zu ermitteln (Schema 41).

Folglich wurden im ersten Schritt die TIPS-Schutzgruppen des Monomers **P3₁** mit *tert*-Butylammonium-fluorid in Tetrahydrofuran abgespalten. Nach 1.5 Stunden Reaktionszeit wurde anhand einer DC-Reaktionskontrolle in CH:DCM 7:1 ein vollständiger Umsatz des Edukts beobachtet. Das Rohprodukt wurde nach einer wässrigen Aufarbeitung säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Auf diese Weise konnten 7.38 mg (86%) des sauberen Produkts **P3_{1E}** isoliert werden. Eine Charakterisierung mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie und MALDI-TOF-Massenspektrometrie bestätigten die erfolgreiche Abspaltung der TIPS-Schutzgruppen. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte deutlich die erwarteten Signale der terminalen Acetylene mit einem entsprechenden Integralverhältnis. Weiterhin war das charakteristische Signal der TIPS-Schutzgruppe im ¹³C-NMR-Spektrum bei einer Verschiebung von ca. $\delta = 11.8$ ppm verschwunden. Auch das Molekülsignal war im MALDI-Spektrum klar zu erkennen, während das Signal des einfach entschützten Nebenprodukts fehlte. Dies deutete auf eine vollständige Entschützung der Verbindung **P3₁** hin.



Schema 41: Entschützung und Testreaktion der Palladium-katalysierten Oligomerisierung von **P3₁**. a) TBAF (1 M in THF), THF, 30 °C, 1.5 h, 86%; b) i. Pd(PPh₃)₂Cl₂, CuI, I₂, HN(*i*Pr)₂, THF, 30 °C, 2 h bzw. 75 min, ii. *Stopper*-Molekül **22**, 30 °C, 22 h.

Im Anschluss an die Entschützung der Acetylene konnte die *Glaser*-Kupplung der Verbindung **P3_{1E}** durchgeführt werden. Da die Polymerisation unter den Bedingungen einer Palladium-katalysierten *Glaser*-Kupplung deutlich zielführender verlief, als unter den ausschließlich Kupfer-katalysierten *Glaser-Eglinton*-Bedingungen, wurde sich dazu entschieden für die Schließungsreaktion ebenfalls die Palladium-katalysierten *Glaser*-Kupplungs-Bedingungen anzuwenden. Die exakten Reaktionsbedingungen wurden in

Anlehnung an eine Vorschrift für eine Zyklisierungsreaktion von G. Poluektov^[133] gewählt. Auch in der Schließungsreaktion der Oligomere **P3_n** wurde sich dafür entschieden, mit Konzentrationen des Substrats, der Katalysatoren und des *Stopper*-Moleküls in der Reaktionslösung anstelle von Äquivalenten zu arbeiten. In der Testreaktion wurde das *Stopper*-Molekül **22** erst nach 3 Stunden Reaktionszeit hinzugegeben; bis dahin wurde der Reaktionsverlauf wie bereits mehrfach beschrieben über Probenentnahmen nach diversen Zeitintervallen und der Untersuchung dieser durch analytische GPC-Messungen verfolgt. Die Analyse des Reaktionsverlaufes zeigte das folgende Ergebnis: In Abbildung 108 sind die normalisierten Molmassenverteilungen nach 15 Minuten und 30 Minuten gezeigt. Bereits nach 15 Minuten Reaktionszeit waren signifikant hohe Mengen an dem Dimer- und Trimer-Vernetzungsprodukt zu sehen. Daraus wurde geschlossen, dass erstens die Palladium-katalysierte *Glaser*-Kupplung deutlich schneller ablief als die Kupfer-katalysierte *Glaser-Eglinton*-Kupplung und zweitens, dass für eine zielführende intramolekulare Schließung der Leiterstrukturen, ohne dabei große Mengen an Vernetzungs-Nebenprodukten zu erhalten, die Substrat-Konzentration deutlich verringert werden muss.

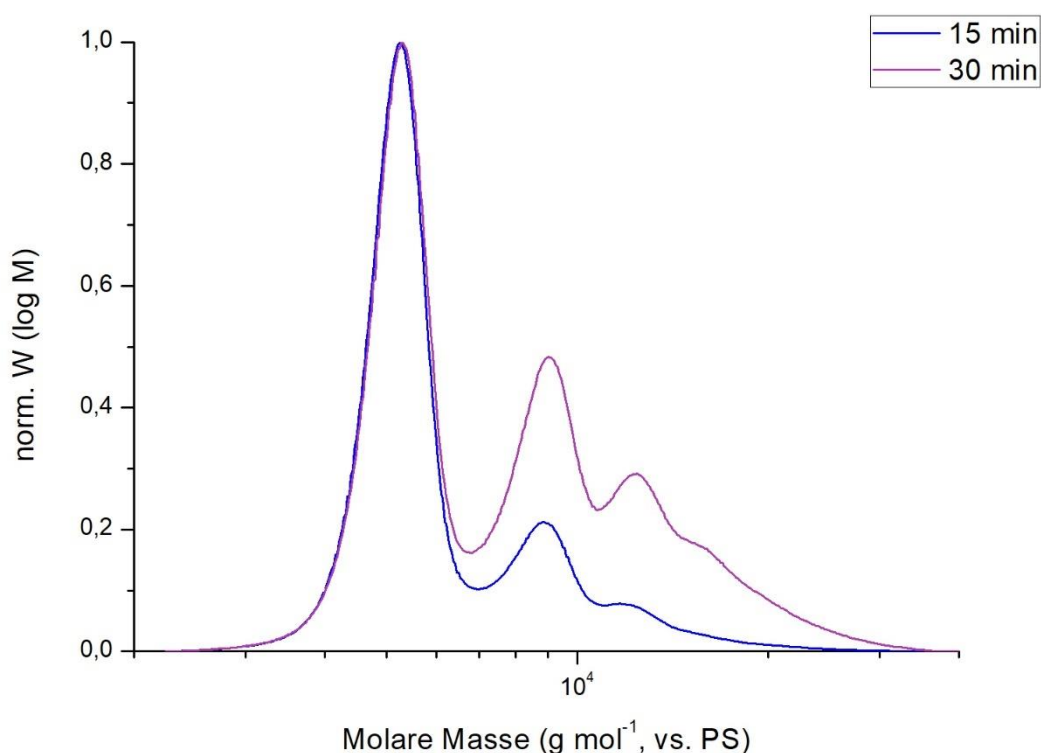


Abbildung 108: Normalisierte Molmassenverteilungen der Palladium-katalysierten *Glaser*-Kupplung von Verbindung **P3_{1E}** nach 15 Minuten (blau) und 30 Minuten (violett) in THF.

Nach den Ergebnissen der ersten Testreaktion wurde eine zweite Testreaktion mit einer halb so hohen Edukt-Konzentration, sowie etwas verringerten Konzentrationen der Katalysatoren durchgeführt. Das Verfolgen des Reaktionsverlaufes mit Hilfe der analytischen GPC lieferte

folgendes Ergebnis: Auch in dieser Testreaktion war bereits nach 10 Minuten eine signifikante Menge an Dimer erkennbar (Abbildung 109). Im weiteren Verlauf der Reaktion bis nach 30 Minuten Reaktionszeit stieg der Anteil an Dimer und Trimer in dem Reaktionsgemisch deutlich an. Anschließend sank dieser wieder, wie an den beiden Proben nach 60 und 75 Minuten gut zu erkennen ist. Möglicherweise degradieren die Vernetzungsprodukte mit der Zeit unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen oder werden unlöslich. Diese theoretischen Überlegungen konnten jedoch nicht durch experimentelle Befunde bestätigt werden. Für das Ermitteln einer Reaktionszeit für die Leiterschließung war dies auch nicht von wesentlicher Relevanz. Daher konnte sich diese aus der Testreaktion dennoch überlegt werden. Beim Betrachten der Molmassenverteilungen wird deutlich, dass für die Leiterschließung dieses Mal eine sehr kurze Reaktionszeit gewählt werden musste, um so wenig Vernetzungsprodukte wie möglich zu erhalten. Da die palladium-katalysierte Oligomerisierung eine sehr hohe Reaktions-geschwindigkeit zu besitzen scheint, sollte die intramolekulare Schließungsreaktion aufgrund der räumlichen Nähe der reaktiven, funktionellen Gruppen noch schneller ablaufen. Dementsprechend sollte bei der Leiterschließung der Oligomere **P3_n** theoretisch eine Reaktionszeit von 10 Minuten vor der *Stopper*-Zugabe ausreichen.

Im Anschluss an die Untersuchung des Reaktionsverlaufs wurden zudem die Oligomere mit Hilfe der rezyklisierenden GPC getrennt, nachdem das Rohprodukt über eine Filtersäule vorgereinigt wurde. Das isolierte Leiter-Monomer **L3₁** wurde nach der Trennung mittels ¹H-NMR-Spektroskopie und MALDI-TOF-Massenspektrometrie charakterisiert. Beide Analysemethoden bestätigten den Erhalt des end-geschützten Monomers. Weiterhin waren allerdings auch das Edukt und ein Nebenprodukt erkennbar, in welchem nur eines der beiden terminalen Acetylene durch die Endgruppe geschützt war. Also wurde ebenfalls das unvollständig durch den *Stopper* deaktivierte Monomer erhalten. Aus dieser Beobachtung wurde schlussgefolgert, dass in der Leiter-Schließung die Konzentration des *Stopper*-Moleküls zumindest verdoppelt werden sollte. Die erhaltenen Mengen der Dimer- und Trimer-Vernetzungsprodukte waren zu gering für eine eindeutige Charakterisierung.

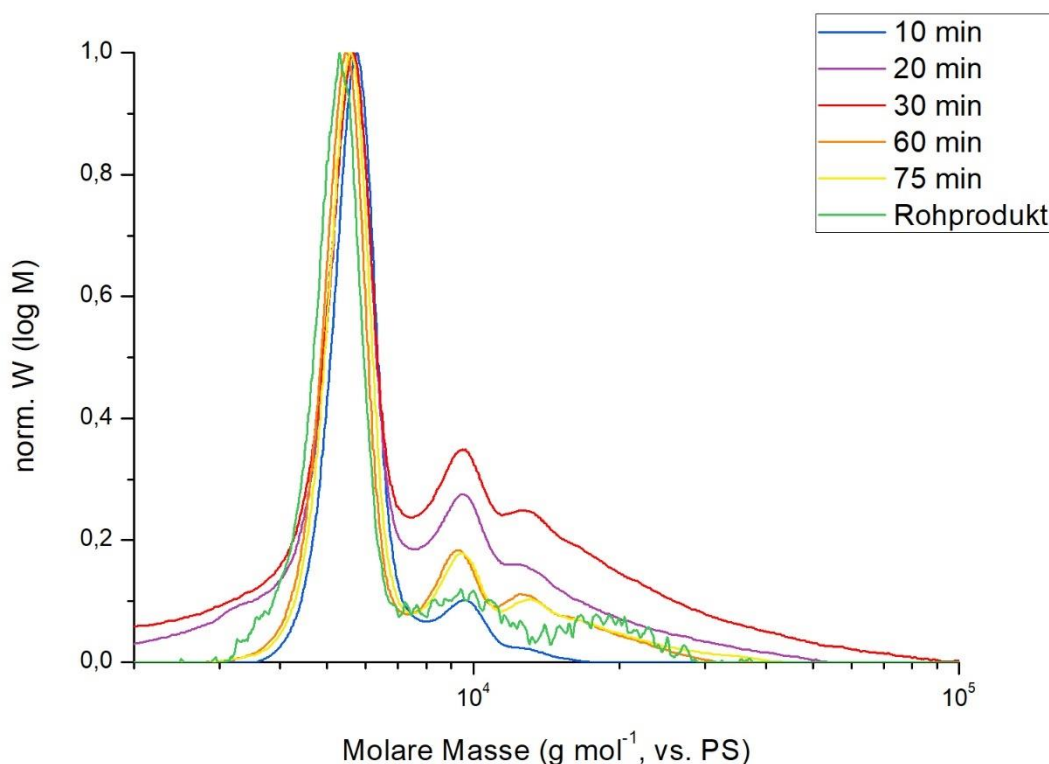
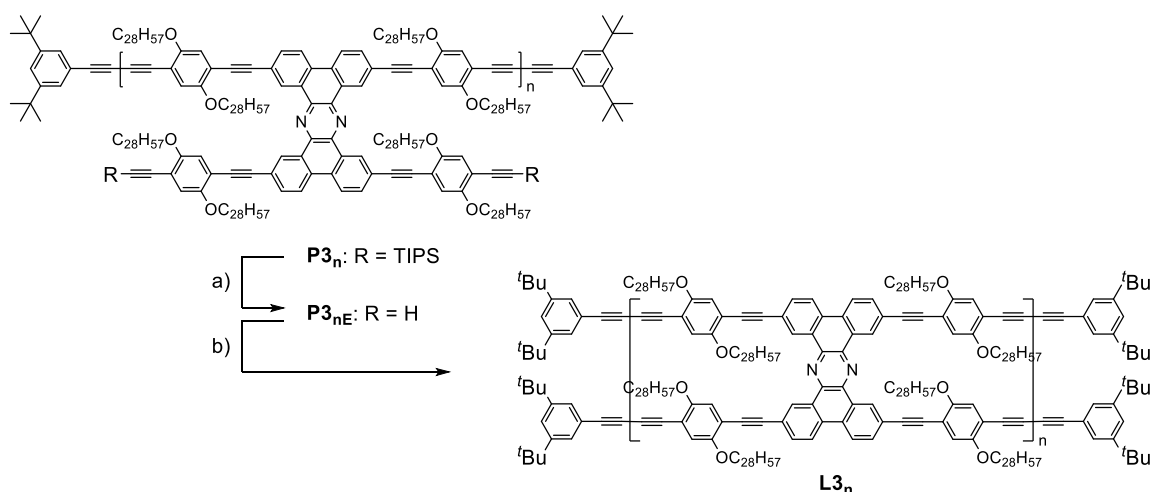


Abbildung 109: Normalisierte Molmassenverteilungen der zweiten Palladium-katalysierten *Glaser*-Kupplung von Verbindung **P3_{1E}** nach 10 Minuten (blau), 20 Minuten (violett), 30 Minuten (rot), 60 Minuten (orange), 75 Minuten (gelb) Reaktionszeit und des Rohprodukts (grün) nach Beenden der Reaktion; gemessen in THF. Die Konzentration des Rohprodukts in der gemessenen Probe war ziemlich gering, daher sind die Signale des vernetzten Dimers und Trimers unscharf.

Bevor die Leiterschließung des Dimers **P3₂**, des Tetramers **P3₄** und des Oktamers **P3₈** ausprobiert werden konnte, mussten auch diese Verbindungen zunächst entschützt werden (Schema 42). Die Abspaltung der TIPS-Schutzgruppen wurde analog zu der Entschütung des H-Monomers **P3₁** mit *tert*-Butylammonium-Fluorid in Tetrahydrofuran bei 30 °C durchgeführt. Alle drei Reaktionen wurden jeweils nach 1.5 Stunden beendet, nachdem eine DC-Reaktionskontrolle einen vollständigen Umsatz zeigte. Die Produkte der Entschützungsreaktionen ließen sich säulenchromatographisch in Gemischen aus Cyclohexan und Dichlormethan von 6:1 (Dimer) und 10:1 (Tetramer und Oktamer) aufreinigen, lediglich das Oktamer musste anschließend noch einmal mit einer Ammoniumchlorid-Lösung gewaschen und aus Methanol umgefällt werden, um Reste des *tert*-Butylammonium-Fluorids und des Stabilisators BHT zu entfernen. ¹H-NMR-Spektroskopische und MALDI-TOF-Massenspektrometrische Untersuchungen ergaben die vollständigen Entschützungen der erhaltenen Produkte. Dies konnte anhand der Integralverhältnisse der Signale der terminalen Acetylene in den ¹H-NMR-Spektren, sowie der Molekül-Signale in dem MALDI-MS-Spektren eindeutig belegt werden. Da die Charakterisierung bereits mehrmals gezeigt wurde, wird an

6.2 Synthese der Leiterpolymere L3n

dieser Stelle auf eine ausführliche Diskussion der Spektren (siehe Anhang) verzichtet. Es wurden 6.70 mg des Dimers **P3_{2E}**, 6.50 mg des Tetramers **P3_{4E}** und 0.84 mg des Oktamers **P3_{8E}** isoliert.



Schema 42: Entschützung und Palladium-katalysierte Schließung der Leiteroligomere **L3_n**.
a) TBAF (1 M in THF), THF, 30 °C, 1.5 h, 86%; b) i. Pd(PPh₃)₂Cl₂, CuI, I₂, HN(*i*Pr)₂, THF, 30 °C, 10 min,
ii. *Stopper*-Molekül **22**, 30 °C, 20 h.

Daher konnte anschließend die Schließung der Leitervorläufer angegangen werden. Diese wurde jeweils exakt wie in der Testreaktion zur Polymerisation des entschützten Monomers **P3_{1E}** durchgeführt, jedoch wurde das *Stopper*-Molekül **22** bereits nach 10 Minuten (Dimer, Tetramer) bzw. 15 Minuten (Oktamer) Reaktionszeit hinzugegeben. Direkt vor der *Stopper*-Zugabe wurde eine Probe aus der Reaktionslösung genommen, die nach einer wässrigen Aufarbeitung mit Hilfe der analytischen GPC untersucht wurde. Weiterhin wurde lediglich die *Stopper*-Konzentration auf 3 g L⁻¹ erhöht; alle anderen Reaktionsbedingungen und Konzentrationen wurden aus der zweiten Testreaktion übernommen. Nach der *Stopper*-Zugabe wurden die Reaktionen über Nacht gerührt, bevor sie beendet wurden. Anschließend wurden nach einer wässrigen Aufarbeitung erneut analytische GPC-Spektren gemessen, bevor die einzelnen Rohprodukte säulenchromatographisch grob aufgereinigt wurden. In der Abbildung 110 sind die Molmassenverteilungen der Probenentnahmen und der Rohprodukte der drei Leiter-Schließungen dargestellt. Zunächst fällt auf, dass die Molmassenverteilungen der Reaktionskontrolle und des Rohprodukts jeweils sehr ähnlich sind. Das Signalverhältnis zwischen dem Produkt-Peak und dem Vernetzungsprodukt-Signal variiert etwas, da die Oligomerisierung nicht sofort durch die *Stopper*-Zugabe beendet wird. Weiterhin ist deutlich zu erkennen, dass während der Schließung des Dimers eine größere Menge an Vernetzungsprodukt gebildet wurde als in der Schließungsreaktion des Tetramers. Möglicherweise ist diese Beobachtung in einer besseren Löslichkeit der Dimer-Vernetzungsprodukte als der Tetramer-Vernetzungsprodukte begründet. Weiterhin ist sowohl

in der Dimer-, als auch in der Tetramer-Schließungsreaktion erkennbar, dass das Peakmaximum des Rohprodukts im Vergleich zu der *Stopper*-freien Reaktionskontrolle leicht zu geringeren Molmassen verschoben ist. Die Verschiebung der Signalmaxima deutet darauf hin, dass die geschlossenen Leiterstrukturen aufgrund der verminderten Beweglichkeit einen etwas niedrigeren hydrodynamischen Radius aufweisen. Die Schließungsreaktion des Oktamers zeigt eine solche Verschiebung nicht. Hierfür gibt es zwei mögliche Erklärungen: Erstens, die Kalibrierung der GPC war fehlerbehaftet, was angesichts der Probleme des Geräts mit dem Lösungsmitteldruck eine denkbare Möglichkeit wäre. Zweitens könnte es sein, dass die Leiterschließung und eventuell auch die Anbringung der Endgruppen nicht erfolgreich waren.

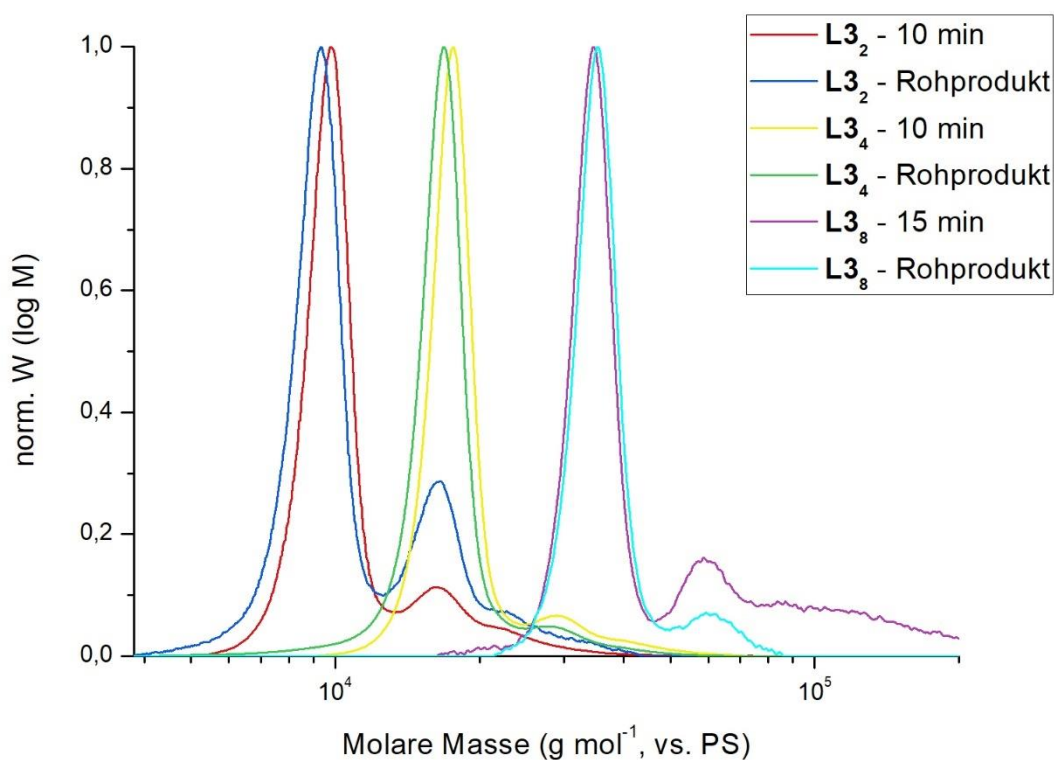


Abbildung 110: Normalisierte Molmassenverteilungen der Reaktionskontrollen nach 10 bzw. 15 Minuten und der Rohprodukte der Schließungsreaktionen der Dimer-Leiter L_{3_2} (rot und blau), der Tetramer-Leiter L_{3_4} (gelb und grün) und der Oktamer-Leiter L_{3_8} (violett und hellblau).

Anschließend wurden die Oligomergemische jeweils einzeln mit Hilfe der rezyklisierenden GPC aufgetrennt und die erhaltenen Produktfraktionen noch einmal separat mit derselben Methode aufgereinigt. Dabei waren bei allen drei Oligomerlängen zwei vollständige Durchläufe auf der rezyklisierenden GPC notwendig, weil sich die Produkte nach der ersten Aufreinigung noch als sehr unrein erwiesen. Neben Molekülen wie BHT und Lösungsmittel waren in den ¹H-NMR-Spektren Spuren von produktähnlichen Substanzen erkennbar, welche

möglicherweise nicht geschlossene oder *Stopper*-freie Oligomere waren. Die Mengen der Nebenprodukte waren jedoch zu gering für eine exakte Identifizierung. Daher wurde eine zweite Aufreinigung mit Hilfe der rezyklierenden GPC durchgeführt. Danach wurden alle drei Reaktionsprodukte mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie, der MALDI-TOF-Massenspektrometrie und der analytischen GPC charakterisiert. Weiterhin wurden UV/Vis- und Fluoreszenz-Spektren der Substanzen gemessen.

Das ^1H -NMR-Spektrum der Dimer-Leiter **L3₂** (Abbildung 111) zeigte eindeutig eine erfolgreiche Schließungsreaktion: Das Signal der terminalen Acetylene war verschwunden, während die Integralverhältnisse der aromatischen *Stopper*-Signale zu den aromatischen Signalen des Oligomerrückgrats für die Anbringung der Endgruppen sprachen. Weiterhin war im MALDI-Massenspektrum (Abbildungen 112 und 113) das Signal der geschlossenen Dimer-Leiter als $[\text{M}+\text{H}]^+$ -Addukt sichtbar, welches durch einen Abgleich des gemessenen mit dem berechneten Isotopenmuster eindeutig zugeordnet werden konnte. Wäre die Leiter nicht geschlossen gewesen, wären die Isotopenmuster nicht identisch gewesen und in dem ^1H -NMR-Spektrum wären die Signale der terminalen Acetylene sichtbar. Dennoch zeigte das MALDI-Spektrum des Dimers ebenfalls sehr kleine Signale mit Intensitäten um 3% des *Stopper*-freien oder nur teilweise endgeschützten Nebenprodukts. Jedoch waren diese Mengen minimal, sodass sie im ^1H -NMR-Spektrum nicht sichtbar waren. Im Allgemeinen ist es außerordentlich schwierig, strukturell so komplexe Moleküle vollständig defektfrei herzustellen, daher wurden an dieser Stelle keine weiteren Versuche der Aufreinigung oder erneuten Endgruppen-Anbringung vorgenommen. Schlussendlich konnten 1.97 mg der Dimer-Leiter **L3₂** isoliert und charakterisiert werden.

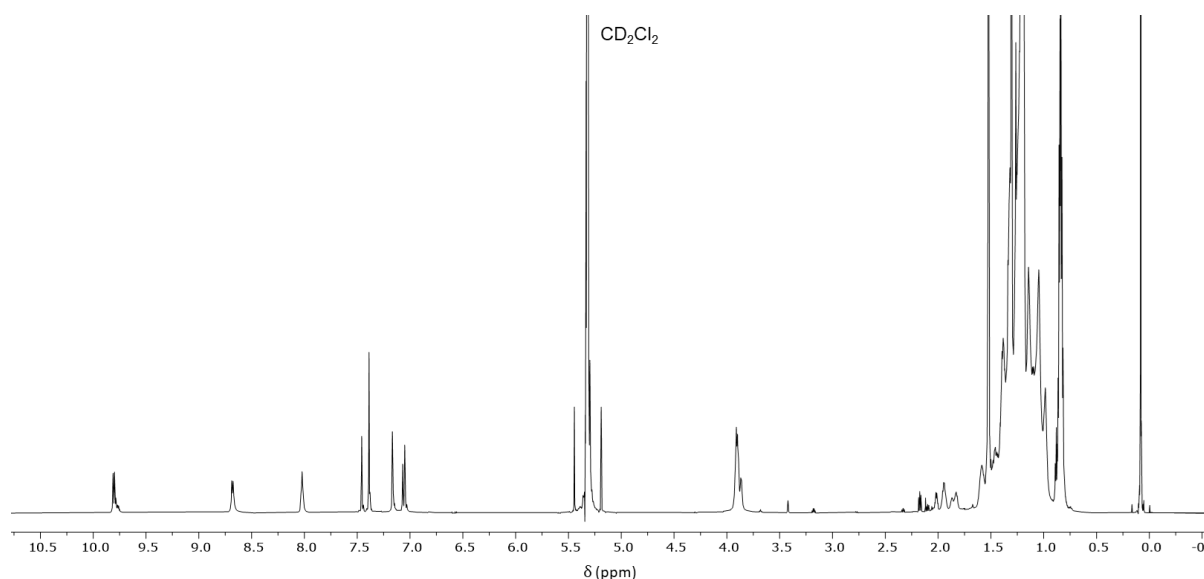


Abbildung 111: ^1H -NMR-Spektrum der Dimer-Leiter **L3₂** in deuteriertem Dichlormethan, gemessen bei RT und 700 MHz.

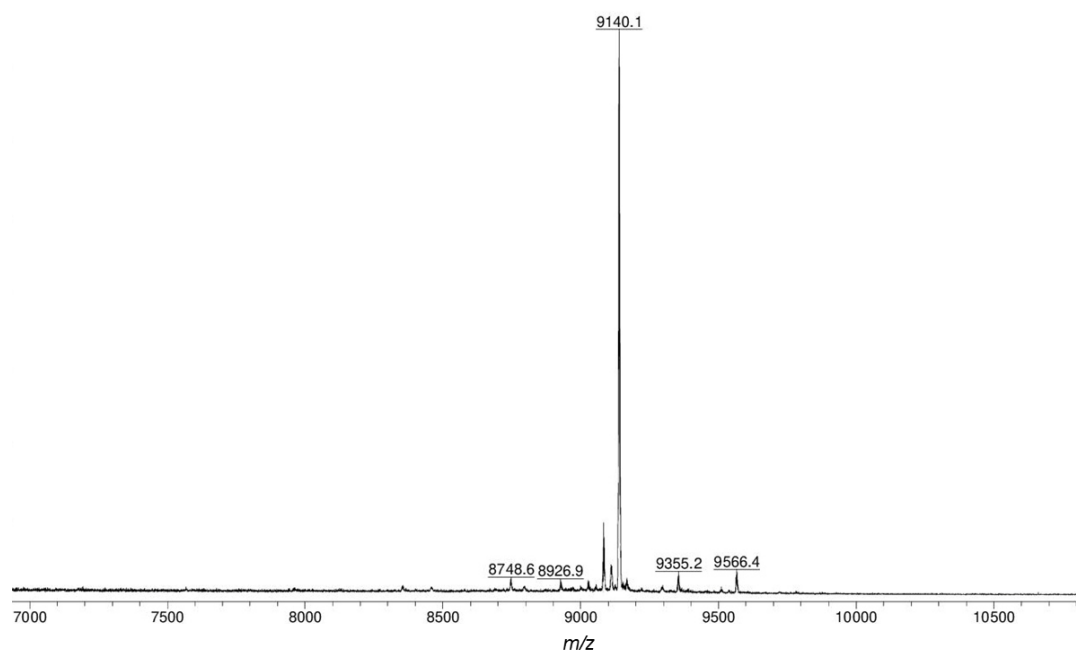


Abbildung 112: Vollständiges MALDI-TOF-MS-Spektrum der Dimer-Leiter **L3₂** (exakte Masse: 9132.0377 Da) (Matrix: Dithranol).

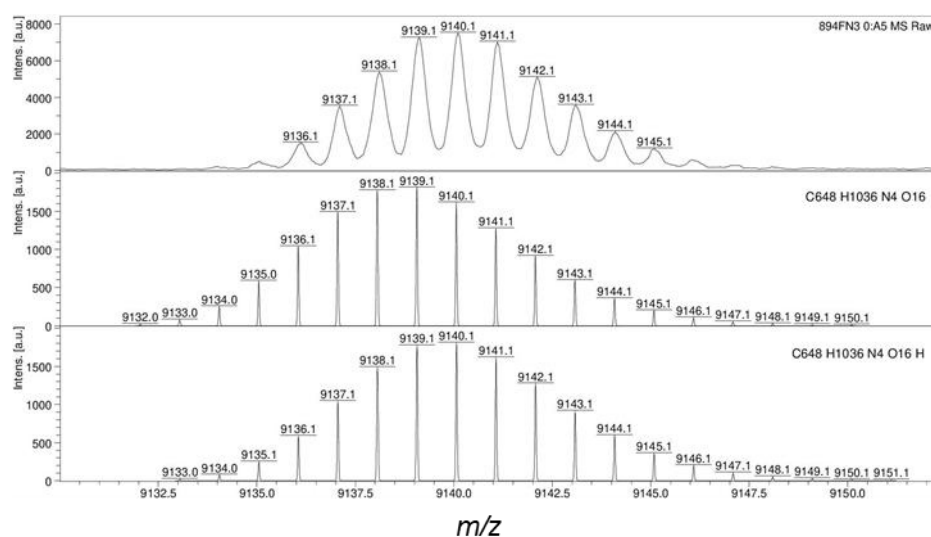


Abbildung 113: Gemessenes Isotopenmuster des Molekül-Signals der Dimer-Leiter **L3₂** (oben) inklusive der berechneten Isotopenmuster der $[M]^{\bullet+}$ - (mitte) und $[M+H]^+$ -Signale (unten) (Matrix: Dithranol).

Die analytischen Messungen der Tetramer-Leiter **L3₄** waren herausfordernder. Das ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 114) des Reaktionsproduktes zeigte, dass überwiegend geschlossene und endgeschützte Leiteroligomere vorlagen. Im ^1H -NMR-Spektrum waren kaum Signale von Nebenprodukten erkennbar, dennoch waren Fremdsignale im aromatischen Bereich sowie ein winziges Signal sichtbar, welches zu einem terminalen Acetylen passt. Der Peak mit einem Integral von 0.38 verriet, dass ein geringer Anteil der erhaltenen Tetramer-Leiter entweder nicht vollständig geschlossen oder ohne Endgruppen vorlag. Zum Vergleich, das Signal der

terminalen Acetylene des entschützten Tetramers **P3_{4E}** besaß ein Integral von acht; entsprechend der acht acetylenischen Wasserstoffatome. Das Produkt lag also auch nach der zweifachen Aufreinigung mittels rezyklisierender GPC noch leicht verunreinigt vor, was bei so geringen Substanzmengen jedoch nicht unbedingt vermeidbar ist. Weiterhin konnten in dem MALDI-Spektrum (Abbildung 115) die genauen Intensitäten der Matrix-Addukt-Signale nicht exakt bestimmt werden, da Moleküle mit molaren Massen in der Größenordnung des Tetramers nur noch schwierig aufgelöst werden können. Zudem waren noch Signale mit einer niedrigeren molaren Masse sichtbar, bei denen es sich entweder um Fragmente durch Alkyl-Abspaltung oder um ein Nebenprodukt, bei welchem eine Endgruppe fehlt, handeln könnte. Aufgrund der begrenzten Auflösung war keine genauere Analyse möglich. Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass die Schließung der Tetramer-Leiter und die Anbringung der Endgruppen zum Großteil funktioniert hat. Dennoch liegt weiterhin ein kleiner Anteil der Moleküle entweder ohne Endgruppen oder unvollständig geschlossen vor. Aufgrund der Komplexität der Zielstruktur wurde ein solches Ergebnis allerdings in Betracht gezogen. Final gelang es, 3.00 mg der Tetramer-Leiter **L3₄** zu erhalten und zu analysieren.

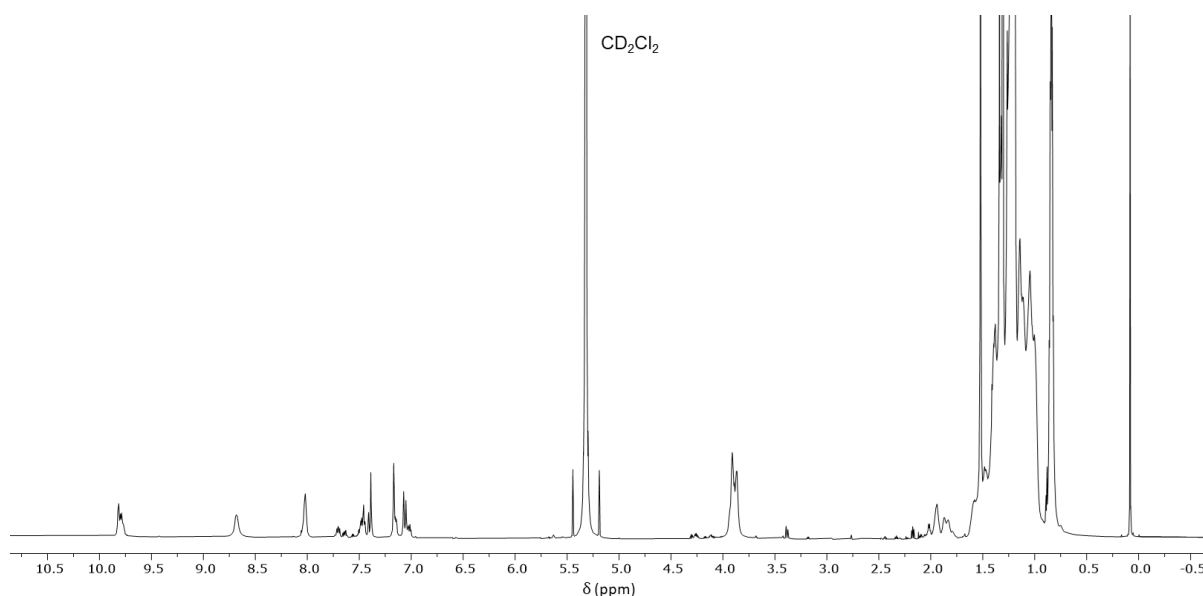


Abbildung 114: ¹H-NMR-Spektrum der Tetramer-Leiter **L3₄** in deuteriertem Dichlormethan, gemessen bei RT und 700 MHz.

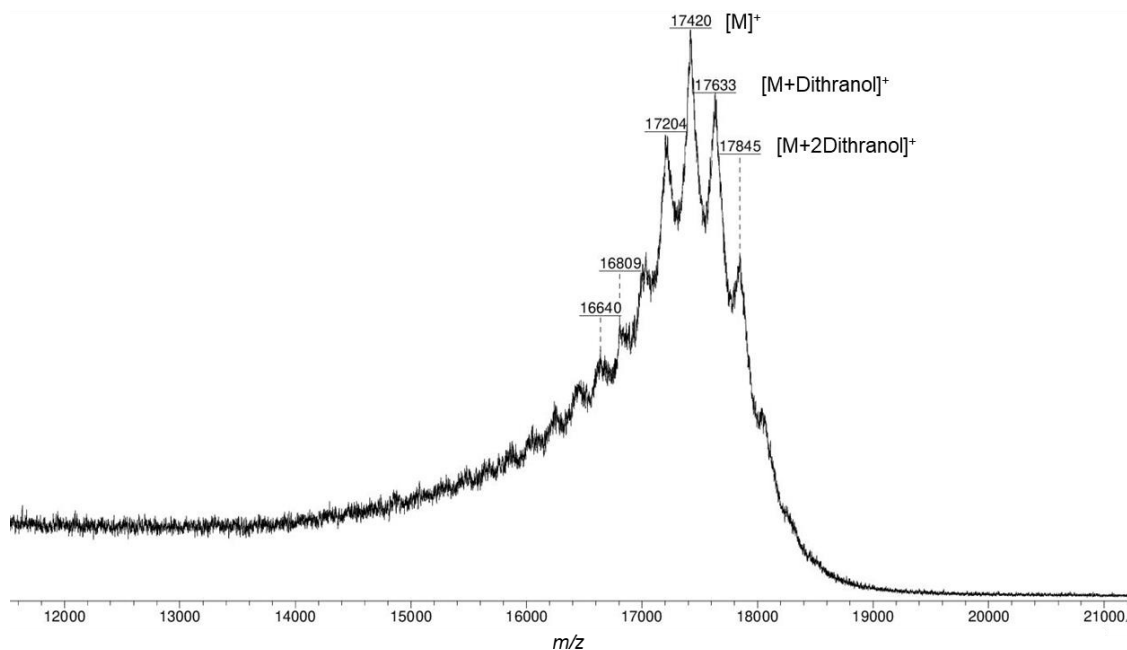


Abbildung 115: Vollständiges MALDI-TOF-MS-Spektrum der Tetramer-Leiter **L34** (exakte Masse: 17411.4180 Da) (Matrix: Dithranol).

Die Analyse des Produkts der Oktamer-Schließung erwies sich als außerordentlich schwierig. Nach der zweiten Aufreinigung wurden lediglich 0.18 mg der Substanz erhalten, was eine Charakterisierung zusätzlich zu der Molekülgröße deutlich erschwerte. So gelang es nicht, eindeutige ^1H -NMR- und MALDI-Spektren des Produkts zu erhalten (Abbildungen 116 und 117). Im MALDI-Massenspektrum war ein Signal sichtbar, welches zu der geschlossenen, endgeschützten Leiterstruktur passen würde. Der Peak dieses Signals besaß eine Masse, welche zwischen der berechneten, exakten Masse und der molaren Masse der Oktamer-Leiter **L38** liegt. Bei hochmolekularen Verbindungen werden in der Massenspektroskopie anstelle der exakten Massen häufig Massen gemessen, welche sich den molaren Massen der Moleküle annähern. Daher ist dieses Ergebnis nicht verwunderlich, sondern entspricht erstmal den Erwartungen im Fall einer erfolgreichen Reaktion. Jedoch werden bei einer vollständigen Leiterschließung – von der Endgruppenknüpfung abgesehen – durch die *Glaser*-Kupplung lediglich 14 Wasserstoffatome abgespalten (16 terminale Acetylene abzüglich der beiden Enden). Da das MALDI-Spektrum zu ungenau war, konnte hieran eine vollständige Schließung nicht mit Sicherheit bestätigt werden. Neben den Produktsignalen zeigte das ^1H -NMR-Spektrum zusätzlich ein Signal, welches einem terminalen Acetylen zugeordnet werden könnte. Daher wurde zumindest ein Produktgemisch erhalten, welches ebenfalls unvollständig geschlossene oder nicht endgeschützte Reaktionsprodukte enthält.

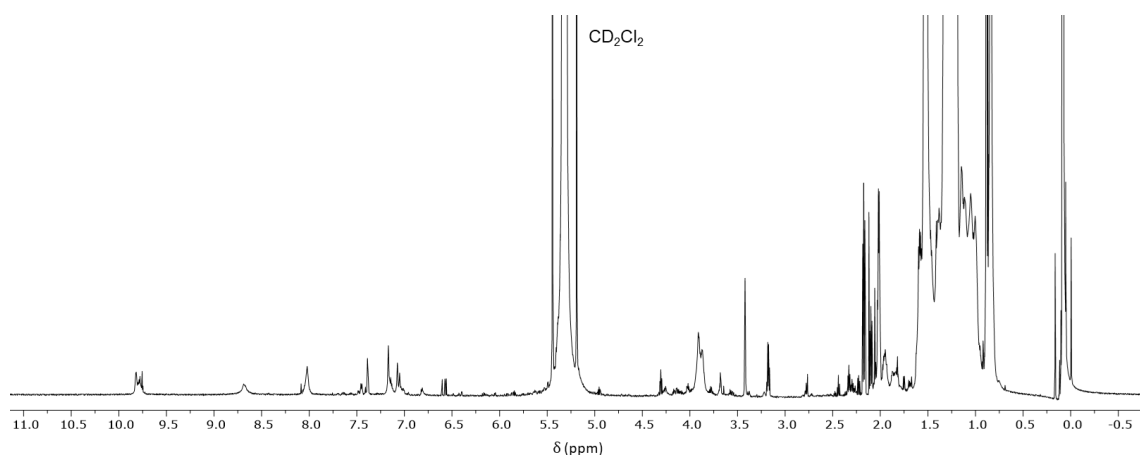


Abbildung 116: ^1H -NMR-Spektrum der Oktamer-Leiter **L3₈** in deuteriertem Dichlormethan, gemessen bei RT und 700 MHz.

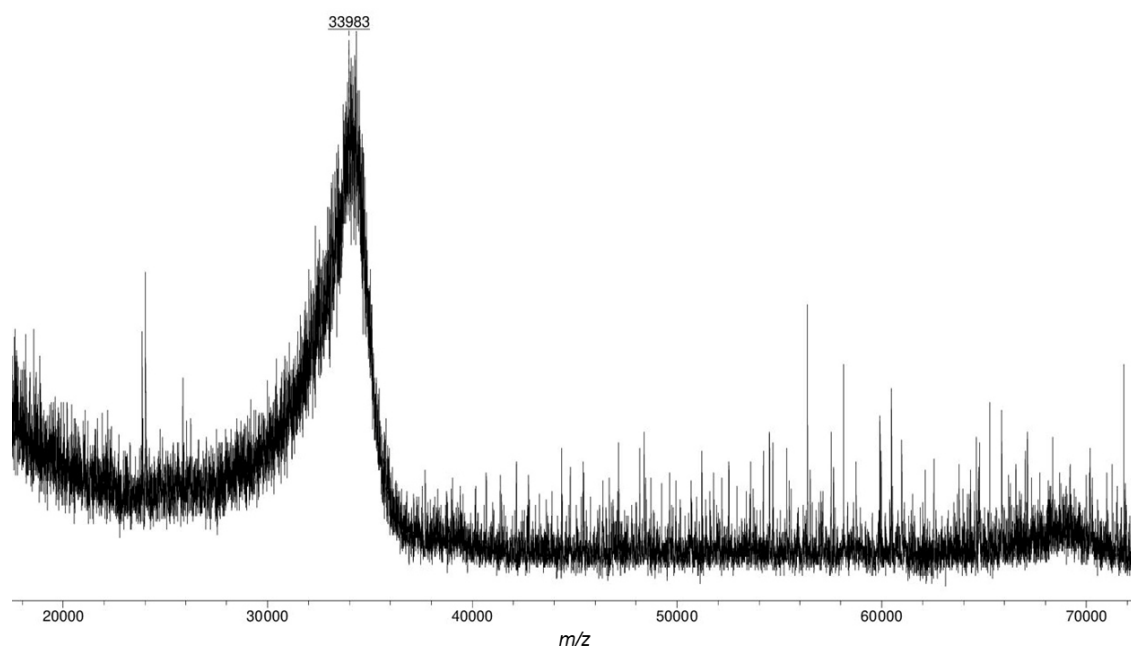


Abbildung 117: MALDI-TOF-MS-Spektrum der Oktamer-Leiter **L3₈** (exakte Masse: 33970.1787 Da) (Matrix: Dithranol).

Nachdem die Probleme an der analytischen GPC durch Wartung und Reparaturen behoben waren, wurden erneut Molmassenverteilungen der isolierten, entschützten Leitervorläufer **P3_{2E}**, **P3_{4E}** und **P3_{8E}**, sowie der Leiteroligomere **L3₂**, **L3₄** und **L3₈** gemessen. Da die Spektren der Leitervorläufer nicht zeitnah nach den jeweiligen Entschützungsreaktionen aufgenommen werden konnten, zeigen die Molmassenverteilungen geringe Anteile an bereits dimerisierten Nebenprodukten. Für einen Vergleich der Produktsignale ist dies jedoch nicht von Bedeutung. Die normalisierten Molmassenverteilungen sind in der Abbildung 118 gezeigt.

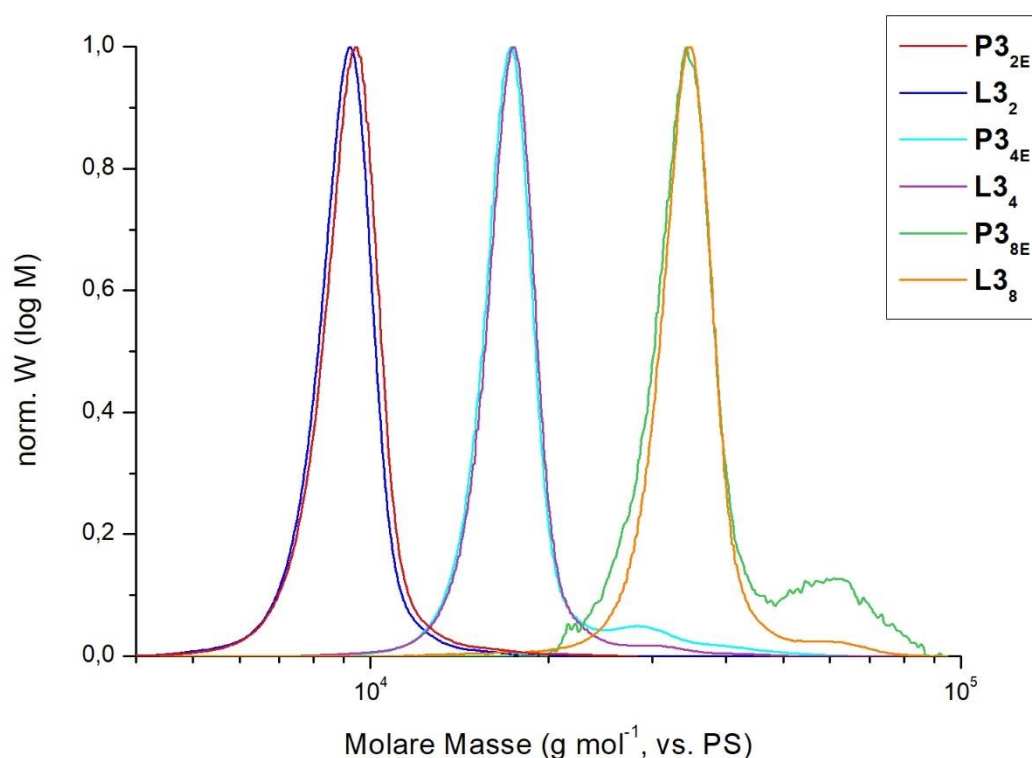


Abbildung 118: Normalisierte Molmassenverteilung der entschützten Oligomere und der Leiterstrukturen. Abgebildet sind die Dimere **P3_{2E}** (rot, $M_p^{vs.PS} = 9.49 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$) und **L3₂** (blau, $M_p^{vs.PS} = 9.36 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$), die Tetramere **P3_{4E}** (hellblau, $M_p^{vs.PS} = 17.35 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$) und **L3₄** (violett, $M_p^{vs.PS} = 17.57 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$), sowie die Oktamere **P3_{8E}** (grün, $M_p^{vs.PS} = 34.36 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$) und **L3₈** (orange, $M_p^{vs.PS} = 34.47 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$); gemessen in THF.

Bei allen drei Oligomerlängen fällt ein leichtes *Tailing* der Signale auf, welches an der rezyklisierenden GPC allerdings auch beobachtet werden konnte. Weiterhin ist erkennbar, dass die Signalmaxima der geschlossenen Leiterstrukturen im Vergleich zu den einsträngigen Leitervorläufern leicht zu höheren Molmassen verschoben sind. Während die Dimer-Leiter **L3₂** zu einer leicht niedrigeren Molmasse verschoben ist, zeigt die Tetramer-Leiter **L3₄** eine geringe Verschiebung zu einer höheren Molmasse. Da der letztere Effekt auch bei der Oktamer-Schließung erkennbar ist, wäre dies ein Indiz dafür, dass eventuell lediglich die Anbringung der Endgruppen nicht ausreichend gut funktioniert hat. Hierfür spräche zudem, dass die Kupplung des *Stopper*-Moleküls während der Testreaktion des entschützten Monomers **P3_{1E}** im ersten Versuch bei einer geringeren *Stopper*-Konzentration ebenfalls nicht quantitativ verlief. Vermutlich ist die im Vergleich zu der Synthese der Pyren-basierten Leiteroligomere deutlich erschwerte Anbringung der Endgruppen in der erhöhten sterischen Hinderung begründet. Aufgrund der kürzeren Querstrebe befinden sich die terminalen Acetylene und auch die Endgruppen räumlich näher aneinander.

6.2 Synthese der Leiterpolymere L3n

Letztendlich geben die normalisierten Molmassenverteilungen der isolierten Moleküle einen weiteren Hinweis auf den Erhalt der angestrebten Leiterstrukturen. Folglich gelang es, die Zielstrukturen der Dimer- und Tetramer-Leiter aus dem Phenanthrazin-basierten H-Monomer **H3** darzustellen, während der Erhalt der Oktamer-Leiter nicht eindeutig belegt werden konnte.

Alle Zielmoleküle traten in Form von gelben bis gelb-orangefarbenen, wachsartigen Feststoffen auf, welche in Lösung im Tageslicht eine hellgrüne Eigenfluoreszenz, sowie eine hellblaue Fluoreszenz im Licht einer Wellenlänge von 366 nm zeigten. Die Eigenfluoreszenz der Tetramer-Leiter **L3₄** in Dichlormethan und die Fluoreszenz im Licht mit $\lambda = 366$ nm ist beispielhaft in der Abbildung 119 gezeigt. Aufgrund der bereits schwierigen Charakterisierung des Tetramers und Oktamers wegen der hohen Molekulargewichte wurde auf die Synthese eines Leiterpolymers mit ungefähr $n = 40$ Wiederholungseinheiten verzichtet.

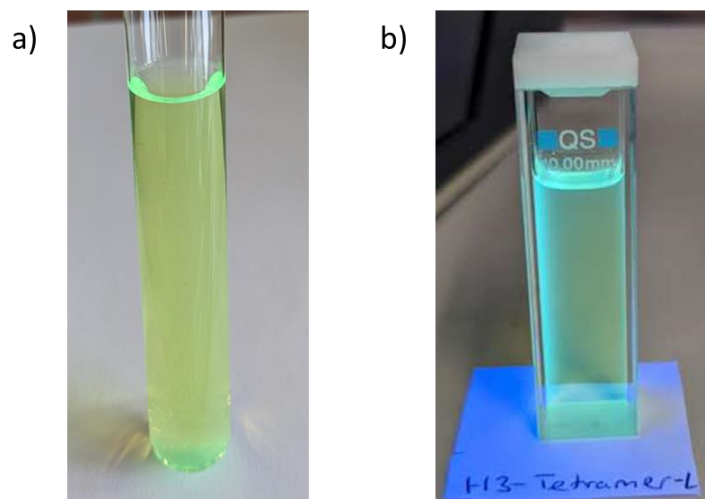


Abbildung 119: a) Die Eigenfluoreszenz der Tetramer-Leiter **L3₄** im Tageslicht und b) die Fluoreszenz der Tetramer-Leiter **L3₄** bei $\lambda = 366$ nm, jeweils gelöst in Dichlormethan.

6.3 Optische Untersuchungen der Leiteroligomere $L3_n$

Die erhaltenen einsträngigen Oligomere $P3_n$ und $P3_{nE}$, sowie die Leiteroligomere $L3_n$ wurden im Anschluss in Bezug auf ihr Absorptions- und Emissionsverhalten mit Hilfe der UV/Vis- und Fluoreszenz-Spektroskopie untersucht. In Abbildung 120 sind zunächst die gemessenen Spektren der einsträngigen Oligomere $P3_2$, $P3_4$ und $P3_8$ dargestellt.

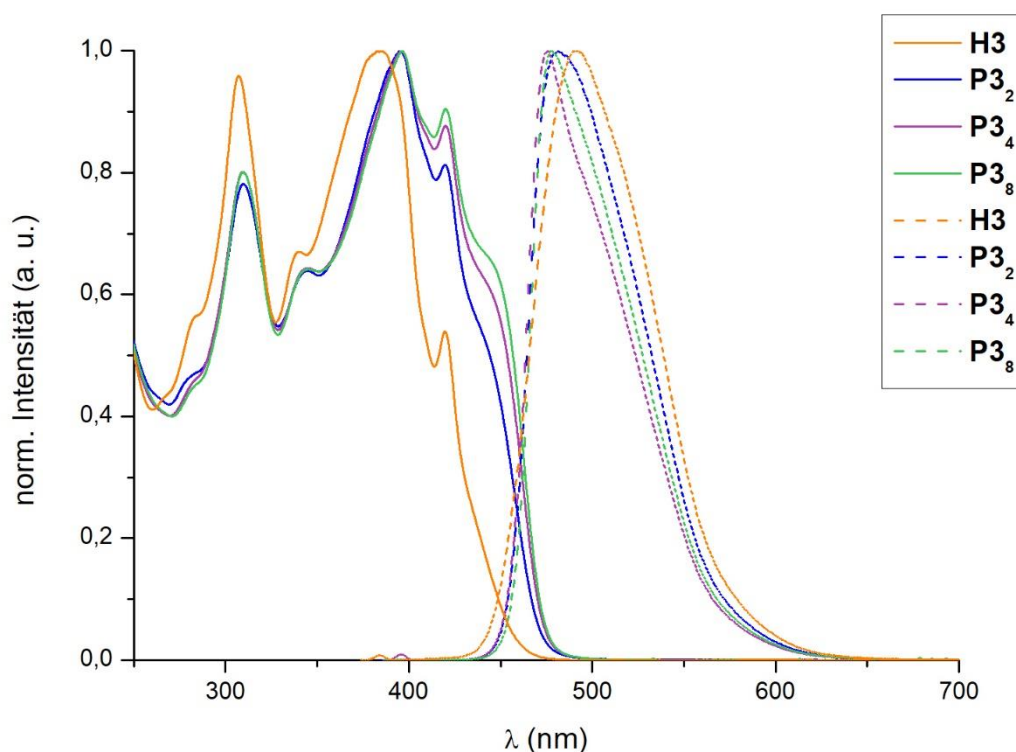


Abbildung 120: Normalisierte UV/Vis-Absorptions- (durchgezogene Linie) und Fluoreszenz-Emissions-Spektren (gestrichelte Linie) der isolierten Oligomere $P3_2$ (blau), $P3_4$ (violett) und $P3_8$ (grün) in Dichlormethan. Zum Vergleich sind ebenfalls noch einmal die Absorptions- und Emissionsspektren des H-Monomers $H3$ (orange) visualisiert.

Zunächst fällt der deutliche Unterschied der Spektrenverläufe von H-Monomer $H3$ zu den Oligomeren auf. Die Absorptionsspektren unterscheiden sich in Hinblick auf die Intensitätsverhältnissen der Maxima zueinander – während das erste Maximum in dem UV/Vis-Spektrum des Monomers noch eine höhere Intensität aufweist, scheint in den Spektren der Oligomere der zweite Peak an Bedeutung gewonnen zu haben. Abgesehen von der Intensität unterscheiden sich die ersten Signale der Absorptionsspektren nicht signifikant. Der zweite Peak der Oligomere ist in den UV/Vis-Spektren hingegen um einiges schärfer und definierter als der des H-Monomers. Zudem ist eine deutliche Rotverschiebung dieses Maximums zu erkennen. Hinzu kommt, dass in den Oligomer-Spektren die vibronischen Schultern stärker ausgeprägt sind. Die Absorptionsmaxima befinden sich bei allen drei

6.3 Optische Untersuchungen der Leiteroligomere L3n

Oligomeren bei ca. $\lambda = 309$ nm und $\lambda = 396$ nm. Davon abgesehen sind in den Absorptionsspektren der Oligomere untereinander nur Abweichungen in der Intensität der vibronischen Schultern sichtbar: Ihre Ausprägungen nehmen vom Dimer bis hin zum Oktamer erwartungsgemäß zu.

Alle Fluoreszenz-Emissionsspektren zeigen jeweils lediglich ein Signal, welches jedoch leicht unterschiedliche Verschiebungen des Peakmaximums aufweist. Die Emissionsmaxima der drei Oligomere liegen bei $\lambda = 481.5$ nm (**P3₂**), $\lambda = 477.5$ nm (**P3₄**) und $\lambda = 476.0$ nm (**P3₈**). Damit zeigen die Oligomere im Vergleich zu dem Monomer in der Emission eine Blauverschiebung und es tritt eine etwas geringere Stokes-Verschiebung auf. Die geringfügige Rotverschiebung des Absorptionsmaximums des Oktamers könnte durch Unterschiede in der Konzentration oder durch Messungenauigkeiten begründet sein.

Nachfolgend sind die Absorptions- und Emissionsspektren der entschützten Oligomere **P3_{nE}** visualisiert (Abbildung 121). Im Voraus ist hierzu noch anzumerken, dass die Konzentration des Oktamers in der Lösung (Dichlormethan) aufgrund der Substanzmenge relativ gering war. Dennoch liefern die Spektren einen guten Eindruck über das Absorptions- und Emissionsverhalten der Verbindung; lediglich das Absorptionsmaximum ist nicht bestens aufgelöst.

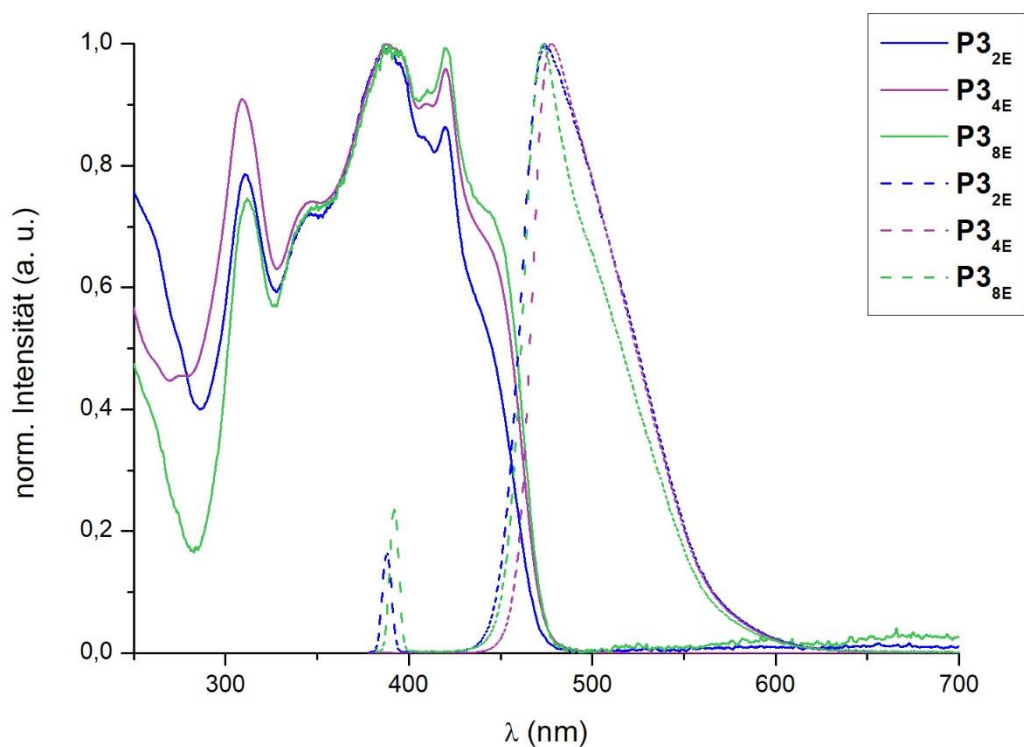


Abbildung 121: Normalisierte UV/Vis-Absorptions- (durchgehende Linie) und Fluoreszenz-Emissions-Spektren (gestrichelte Linie) der entschützten Oligomere **P3_{2E}** (blau), **P3_{4E}** (violett) und **P3_{8E}** (grün) in Dichlormethan.

Im Vergleich zu den geschützten Oligomeren fällt in den Absorptionsspektren vor allem die Verbreiterung der Signale, sowie die stärkere Ausprägung der vibronischen Schultern auf. Die ersten Absorptionsmaxima liegen bei $\lambda = 310.9 \text{ nm}$ (**P3_{2E}**), $\lambda = 309 \text{ nm}$ (**P3_{4E}**) und $\lambda = 311.7 \text{ nm}$ (**P3_{8E}**). Vermutlich können die leichten Abweichungen auf Konzentrationsunterschiede oder die Messungenauigkeiten zurückgeführt werden. Jeweils das zweite Absorptionsmaximum befindet sich bei $\lambda = 387.7 \text{ nm}$ (**P3_{2E}**), $\lambda = 387.9 \text{ nm}$ (**P3_{4E}**) und $\lambda = 391.7 \text{ nm}$ (**P3_{8E}**). Hiermit ist eine deutliche Blauverschiebung von 5 – 8 nm im Vergleich zu den geschützten Oligomeren sichtbar. Die Emissionsmaxima befinden sich ebenfalls bei leicht unterschiedlichen Wellenlängen von $\lambda = 474.5 \text{ nm}$ (**P3_{2E}**), $\lambda = 477.5 \text{ nm}$ (**P3_{4E}**) und $\lambda = 473 \text{ nm}$ (**P3_{8E}**). Abgesehen von der Änderung des Emissionsmaximums des Dimers ist daher im Vergleich zu den geschützten Oligomeren kaum ein Unterschied zu erkennen.

Zuletzt werden die Absorptions- und Emissionsspektren der finalen Leiterstrukturen **L3_n** diskutiert (Abbildung 122).

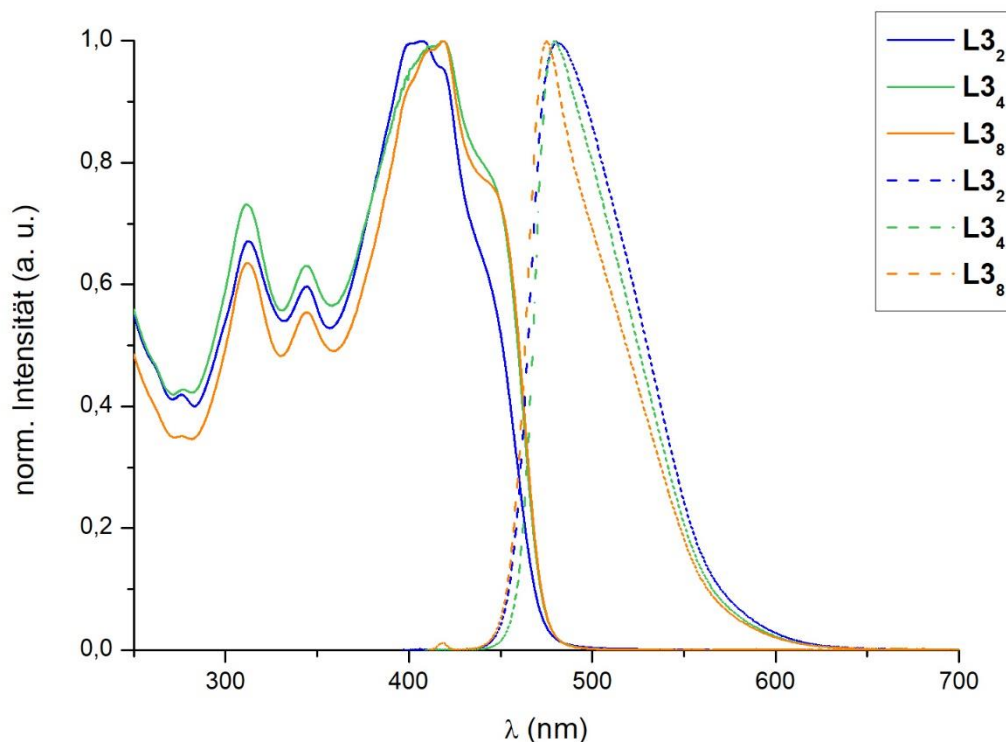


Abbildung 122: Normalisierte UV/Vis-Absorptions- (durchgehende Linie) und Fluoreszenz-Emissions-Spektren (gestrichelte Linie) der Leiteroligomere **L3₂** (blau), **L3₄** (grün) und **L3₈** (orange) in Dichlormethan.

Es ist sofort ersichtlich, dass die Absorptionsspektren der drei Leiterstrukturen einen deutlich anderen Verlauf zeigen als die einsträngigen Oligomere. Die ehemalige Schulter bei ca. $\lambda = 350$ nm ist so stark ausgeprägt, dass sie ein weiteres lokales Maximum bildet. Dagegen sind die vibronischen Schultern bei ca. $\lambda = 450$ nm nur noch schwach ausgeprägt, was jedoch auch an der Verbreiterung des Peakmaximums und seiner bathochromen Verschiebung liegen kann. Während das erste Absorptionsmaximum weiterhin bei ca. $\lambda = 310 - 311$ nm liegt, befinden sich die globalen Maxima (der zweite große Peak) bei $\lambda = 407.2$ nm (**L3₂**), $\lambda = 419.1$ nm (**L3₄**) und $\lambda = 419.1$ nm (**L3₈**). Folglich ist eine signifikante Rotverschiebung des Absorptionsmaximums, sowie ein deutlicher Unterschied des Spektrenverlaufes im Bereich von ca. $\lambda = 400 - 470$ nm zwischen der Dimer- und der Tetramer-, sowie Oktamer- Leiter zu erkennen: Die Dimer-Leiter besitzt ein breiteres Absorptionsmaximum und die vibronische Schulter bei ca. $\lambda = 450$ nm ist deutlich schwächer ausgeprägt.

Auch in den Emissionsspektren ist eine Verschiebung des Peakmaximums erkennbar. Der Trend geht hier allerdings aufgrund des spiegelbildlichen Verhaltens in die hypsochrome Richtung. Die Emissionsmaxima sind bei $\lambda = 480.5$ nm (**L3₂**), $\lambda = 479.5$ nm (**L3₄**) und $\lambda = 475.0$ nm (**L3₈**) lokalisiert. Dieser Trend der bathochromen Verschiebung der Emissionsmaxima wurde bei den einsträngigen Oligomeren ebenfalls gefunden; ebenso wie die Verringerung der Stokes-Verschiebung. Da ein Shift von dem entschützten Oktamer-Oligomer **P3_{8E}** zu dem Produkt der Leiterschließung **L3₈** erkennbar ist, könnte dies ein weiteres Indiz für eine zumindest teilweise erfolgreiche Reaktion sein.

Zusammenfassend weisen sowohl die einsträngigen Oligomere als auch die Leiteroligomere jeweils untereinander geringe Unterschiede in ihrem Absorptions- und Emissionsverhalten auf. Die Unterschiede von dem H-Monomer **H3** zu den einsträngigen Oligomeren **P3_n** bis hin zu den Leiterstrukturen **L3_n** ist dafür umso größer. Solch signifikante Variationen, vor allem in dem Absorptionsverhalten aber auch in den Emissionsmaxima, wurden bei der Synthese der Pyren-basierten Leiterstrukturen nicht beobachtet.

6.4 Einzelmolekül-Fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen

Die einsträngigen Oligomere **P3₂**, **P3₄** und **P3₈**, sowie die finalen Leiteroligomere **L3₂**, **L3₄** und **L3₈** wurden für spektroskopische Untersuchungen mittels Einzelmolekül-Fluoreszenzspektroskopie der Arbeitsgruppe von *J. M. Lupton* in Regensburg übergeben. Zum Zeitpunkt der Abgabe dieser Arbeit lagen allerdings noch keine Ergebnisse vor.

6.5 Molekulardynamik-Simulationen der Leiteroligomere $L3_n$

Auch zu dem einsträngigen Tetramer $P3_4$ und dem einsträngigen Oktamer $P3_8$, sowie der Tetramer-Leiter $L3_4$ und der Oktamer-Leiter $L3_8$ wurden von *J. Kohn* aus der Arbeitsgruppe von *S. Grimme* Molekulardynamik-Simulationen (MD) mittels quantenmechanischer Berechnungen durchgeführt. Das Vorgehen, sowie die Wahl der Basissätze, Theorieniveaus und Programme waren identisch zu den Rechnungen, welche für die Pyren-basierten Leiter-Strukturen $L2_n$ verwandt wurden. Erneut wurden insbesondere die End-zu-End-Abstandsverteilungen während der MD-Simulation kalkuliert, um Hinweise auf die Rigidität der Verbindungen zu erlangen. Für die Bestimmung der End-zu-End-Abstände wurden erneut in allen berechneten Molekülen die äußeren Benzolringe der Oligomere, die noch zu der Wiederholungseinheit gehören, gewählt. Die Endgruppen wurden bei den Berechnungen der End-zu-End-Abstände nicht berücksichtigt. Weiterhin wurden die ausgestreckten Längen der Verbindungen, sowie die Abstandsverteilungen der Querstreben zueinander und die Abstandsverteilungen zwischen den Längsstreben berechnet. Die Ergebnisse der quantenmechanischen Rechnungen sind in der Abbildung 123 graphisch dargestellt.

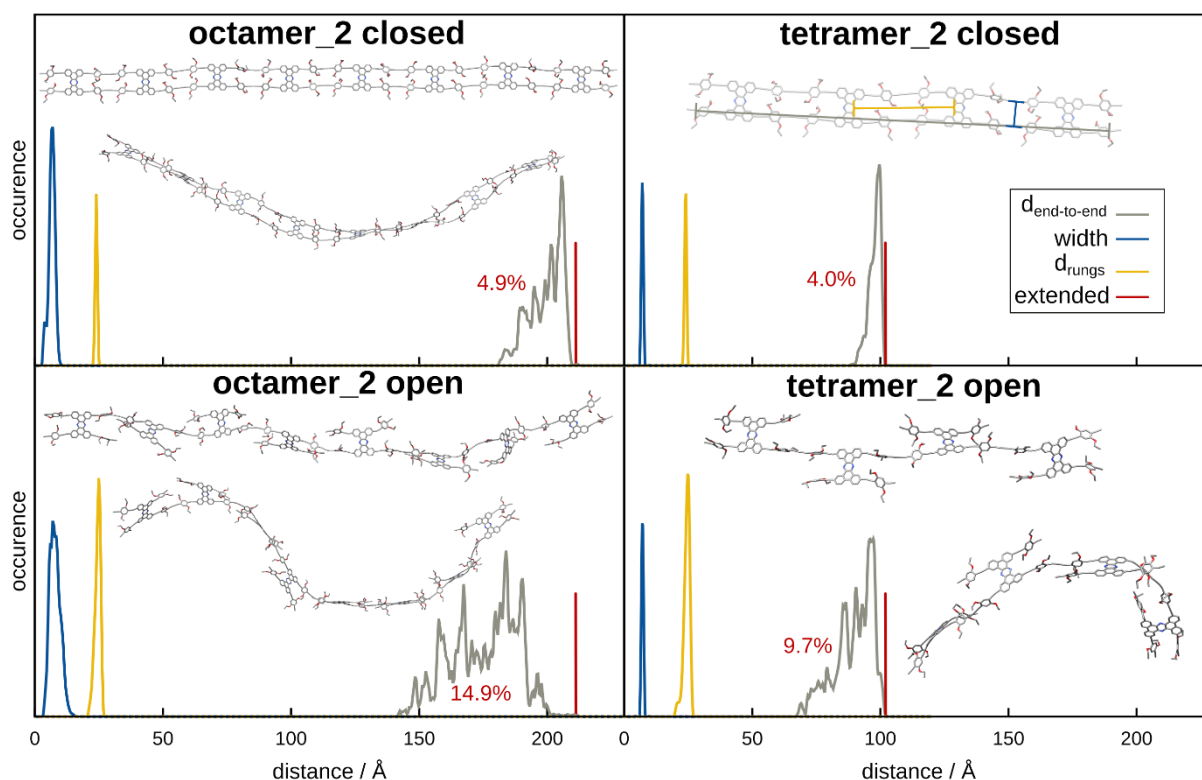


Abbildung 123: Ergebnisse der MD-Simulationen der Oktamer-Leiter $L3_8$ (oben links), der Tetramer-Leiter $L3_4$ (oben rechts), des einsträngigen Oktamers $P3_8$ (unten links) und des einsträngigen Tetramers $P3_4$ (unten rechts). Dargestellt sind jeweils die End-zu-End-Abstandsverteilungen (grau) im Vergleich zu der ausgestreckten Länge (rot), inklusive der durchschnittlichen Kontraktionen (in Prozent, rot). Zudem sind die Abstandsverteilungen der Querstreben zueinander (gelb) und die Abstandsverteilungen der Längsstreben (blau) gezeigt.

Bei einer Betrachtung der End-zu-End-Abstandsverteilungen fällt zunächst auf, dass die Verteilungen der beiden Oktamere breiter sind als die der Tetramere. Die Tetramer-Leiter zeigt eine schmale End-zu-End-Abstandsverteilung mit einem durchschnittlichen End-zu-End-Abstand von ca. 98.4 Å, was einer durchschnittlichen Kontraktion von 4.0% gegenüber der ausgestreckten Konformation entspricht. Die Oktamer-Leiter ist deutlich flexibler als die Tetramer-Leiter und zeigt eine breite End-zu-End-Abstandsverteilung mit einem Durchschnittswert von 201.4 Å. Dieses Ergebnis für den wahrscheinlichsten Abstand gleicht einer Kontraktion von 4.9% bezüglich der ausgestreckten Länge. Die durchschnittlichen Längen der einzelnen Verbindungen sind in Tabelle 6 aufgelistet. Im Vergleich zu den Pyren-basierten Oligomer- und Leiterstrukturen **P2_n** und **L2_n** fällt auf, dass die Phenanthrazin-basierten Oligomere eine längere Konturlänge besitzen, aber dennoch eine höhere Rigidität aufweisen. Vor allem bei der Betrachtung der Oktamer-Leitern wird dies deutlich: Während die Oktamer-Leiter **L3₈** eine wahrscheinlichste Kontraktion von nur 4.9% zeigt, welche nur geringfügig höher ist als die der Tetramer-Leiter, ergab die Berechnung der Oktamer-Leiter **L2₈** eine durchschnittliche, wahrscheinlichste Kontraktion von 7.1% im Vergleich zu der ausgestreckten Länge. Die Tetramer-Leitern beider H-Monomere zeigten sehr ähnliche durchschnittliche Kontraktionen. Dieses Ergebnis deutet daraufhin, dass die Persistenzlänge der Phenanthrazin-basierten Leitern **L3_n** eine höhere Anzahl an Wiederholungseinheiten beinhaltet als die Pyren-basierten Leitern **L2_n**. Dadurch wird die Rigidität der Leiter-Oligomere **L3_n** über ein längeres Polymerrückgrat bewahrt.

Weiterhin ist bei beiden Oligomerlängen erkennbar, dass die einsträngigen Strukturen wesentlich breitere Abstandsverteilungen und folglich eine höhere Flexibilität aufweisen als die geschlossenen Leiteroligomere. Insbesondere anhand des Oktamers ist die Rigiditätssteigerung durch die Leiterschließung klar zu erkennen: Während das einsträngige Oktamer einen durchschnittlichen End-zu-End-Abstand von 180.2 Å und eine durchschnittliche Kontraktion von 14.9% gegenüber der ausgestreckten Konformation aufweist, ergab die entsprechende Berechnung für die Oktamer-Leiter einen durchschnittlichen End-zu-End-Abstand von 201.4 Å eine Kontraktion von nur 4.9%. Aber auch das einsträngige Tetramer zeigt eine deutliche Reduzierung des End-zu-End-Abstandes von 98.4 Å auf 92.6 Å und der Kontraktion von 9.7% auf 4.0%. Diese Ergebnisse zeigen folglich eine deutliche Erhöhung der Rigidität durch die Leiterschließung. Demnach liegen die Leiterstrukturen in Lösung ausgestreckter vor, während die einsträngigen Oligomere stärker zusammengefaltet sind. Weiterhin ergaben die MD-Simulationen des einsträngigen Oktamers **P3₈**, sowie der Oktamer-Leiter **L3₈** geringe Kontraktionen als entsprechende Berechnungen zu den Vorarbeiten von S. A. Meißner^[118]. Die Benzimidazol-basierte Oktamer-Leiter zeigte eine Kontraktion von 7% verglichen zu einer ausgestreckten Länge von 195 Å; das einsträngige Oktamer wies eine durchschnittliche Kontraktion von 25% auf. Damit ist die

neuartige Leiteroligomer-Struktur **L3_n** signifikant rigider als das allererste Modellsystem. Schlussendlich entsprechen die Ergebnisse sowohl den Erwartungen, als auch der Intention des Designs der Leiterstrukturen. Weiterhin können sich diese Resultate der Erhöhung der Rigidität durch die Leiterschließung und durch den Austausch der Querstrebe eventuell in der Einzelmolekül-Fluoreszenzspektroskopie bei den Untersuchungen des Einzelphotonen-Emitter-Verhaltens und der Modulationstiefe der Fluoreszenz-Intensität abzeichnen.

Die Abstände der Querstreben zueinander und die der Längsstreben variieren in den einzelnen Strukturen nur minimal. Aufgrund der Möglichkeit von Verbiegungen werden für die einsträngigen Oligomere nicht exakt die gleichen Abstände wie für die geschlossenen Leiterstrukturen gefunden; die Schwankungen sind bei den Oktameren etwas größer als bei den Tetrameren. Dennoch sind diese Schwankungen nur sehr geringfügig, wie in Tabelle 6 erkennbar ist. Die Phenanthrazin-basierte Leiteroligomer-Struktur ist mit einem Abstand zwischen den Längsstreben $\bar{d}_{width}$ von in etwa 7 Å einiges schmaler als die Pyren-basierten Leiteroligomere, welche einen Längsstrebenabstand $\bar{d}_{width}$ von in etwa 11 Å besitzen. Diese Verkleinerung des Abstandes könnte die Ursache für die stärkere Änderung der optischen Eigenschaften in den spektroskopischen Untersuchungen mittels UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenz-Emissions-Spektroskopie sein. Weiterhin könnten hierdurch auch andere Beobachtungen und Ergebnisse bezüglich der Inter- und Intraketten-Wechselwirkungen zwischen den Oligomersträngen resultieren.

Tabelle 6: Durchschnittliche Längen der End-zu-End-Abstände $\bar{d}_{end-to-end}$, der Abstände zwischen den Längsstreben $\bar{d}_{width}$ und zwischen den Querstreben $\bar{d}_{rungs}$; jeweils der einsträngigen Oligomere **P3₄** und **P3₈** und der Leiterstrukturen **L3₄** und **L3₈**. Zudem sind die ausgestreckten Längen $d_{extended}$, sowie die durchschnittlichen Kontraktionen in Prozent aufgelistet.

Oligomer	$d_{extended}$ (Å)	$\bar{d}_{end-to-end}$ (Å)	Kontraktion (%)	$\bar{d}_{width}$ (Å)	$\bar{d}_{rungs}$ (Å)
Tetramer P3₄	102.5	92.6	9.7	7.1	24.4
Tetramer-Leiter L3₄	102.5	98.4	4.0	7.1	24.0
Oktamer P3₈	211.8	180.2	14.9	7.9	24.5
Oktamer-Leiter L3₈	211.8	201.4	4.9	6.6	24.0

7 Zusammenfassung und Ausblick

7.1 Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese und Charakterisierung zweier neuartiger, nanoskaliger Leiterpolymere, welche unterschiedliche Abstände zwischen den beiden Längsstreben aufweisen. Im Vordergrund stand hierbei die Erhöhung der Rigidität der Strukturen und eine damit einhergehende Steigerung der Persistenzlängen der Oligomere, ohne dabei die Polymerrückgrate elektronisch voneinander zu isolieren. Hierdurch sollten spektroskopische Untersuchungen von Inter- und Intraketten-Wechselwirkungen zwischen den beiden PPEB-Oligomersträngen der Modellsysteme mit Hilfe der Einzelmolekül-Fluoreszenzspektroskopie ermöglicht werden. Darüber hinaus wurden zwei unterschiedliche Abstände zwischen den Polymerrückgraten angestrebt, um weitere Einblicke in die Abstandsabhängigkeit von Interketten-Wechselwirkungen und mögliche π -Konjugationen zwischen den Strängen über die Querstreben zu erhalten. Ein gleichartiges PPEB-Rückgrat in den beiden Leiterpolymer-Strukturen sollte eine Vergleichbarkeit hinsichtlich der Ausprägung der π -Konjugation und dem Absorptions- und Emissionsverhalten gewährleisten, sodass der Einfluss der Rigidität, sowie des Abstandes der beiden Rückgrate zueinander untersucht werden kann. Die Leiteroligomere sollten schrittweise über die selektive Polymerisation eines Stranges eines H-förmigen Monomers aufgebaut werden. Diese einsträngigen, oligomeren Leitervorläufer sollten anschließend in einer Leiterschließung durch Verknüpfung der zweiten Stränge geschlossen werden. Die Voraussetzung für die Realisierbarkeit dieser Synthesestrategie war der Einbau von zwei verschiedenen Acetylen-Schutzgruppen mit einer abgestuften Labilität.

Der erste Teil dieser Arbeit befasste sich mit der Synthese der breiteren Leiterpolymere, welche eine zu den Längsstreben orthogonale Querstrebe mit einer Pyren-Zentraleinheit besaßen. Bereits während der Masterarbeit wurde die Synthese eines entsprechenden H-förmigen Monomers **H1** erarbeitet, welche in den anknüpfenden Arbeiten zur Promotion aufgegriffen wurde. Die Polymerisation des H-Monomers stellte sich jedoch als schwierig heraus, da Oligomere sowohl mit einer ungeraden Anzahl, als auch mit einer größeren Anzahl an Wiederholungseinheiten nicht in ausreichenden Mengen erhalten wurden. Der Versuch der Leiterschließung offenbarte ein Löslichkeitsproblem als Ursache für den unerwarteten Polymerisationsverlauf, sowie das Nichtgelingen der Schließungsreaktion. Daher wurde das H-Monomer **H1** bezüglich der löslichkeitsfördernden Alkoxy-Seitenketten angepasst. Das modifizierte H-förmige Monomer **H2** konnte synthetisiert und vollständig charakterisiert werden.

Im Anschluss wurden über Testreaktionen geeignete Polymerisationsbedingungen einer oxidativen *Glaser-Eglinton*-Homokupplung gefunden, welche nach der Anpassung des Monomers auch einen erwartungsgemäßen Polymerisationsverlauf zeigten. Die Polymerisation des H-Monomers **H2** wurde durch die Zugabe eines *Stopper*-Moleküls beendet und ergab Oligomere bis einschließlich zum Decamer in für die Isolierung der Verbindungen ausreichenden Mengen. Die Anbringung von Endgruppen diente der Inaktivierung der terminalen Acetylene in den Oligomeren. Des Weiteren wurde der Polymerisationsverlauf, inklusive des Polymerisationsgrades mit Hilfe der analytischen GPC analysiert. Nach der Isolierung der Oligomere mit Hilfe der rezyklisierenden GPC und ihrer Charakterisierung wurde die zweite Acetylen-Schutzgruppe abgespalten. Anhand des entschützten Monomers **P2_{1E}** wurden Testreaktionen für die intermolekulare Vernetzung der Oligomere unter den Bedingungen der oxidativen *Glaser*-Homokupplung durchgeführt, welche als Konkurrenzreaktion zu der Leiterschließung auftritt. Hierdurch konnten sowohl geeignete Reaktionsbedingungen wie die Substrat-, *Stopper*- und Katalysatorkonzentrationen als auch eine geeignete Reaktionszeit ermittelt werden. Diese bildeten die Basis für die erfolgreiche Leiterformation in der Schließungsreaktion, ohne hohe Mengen an Vernetzungsprodukten zu erhalten. In den nachfolgenden Leiterschließungen gelang es, die Dimer-Leiter **L2₂** und Tetramer-Leiter **L2₄** darzustellen, zu isolieren und zu charakterisieren. Die Struktur der Oktamer-Leiter **L2₈** ist allerdings nicht ganz sicher. Weiterhin wurden die optischen Eigenschaften dieser Moleküle mit Hilfe der UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenz-Emissionsspektroskopie untersucht. Die Untersuchungen der Inter- und Intraketten-Wechselwirkungen mit Hilfe der Einzelmolekül-Fluoreszenzspektroskopie in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von *J. M. Lupton* stehen noch aus. Berechnungen von MD-Simulationen, sowie der Verteilungen der End-zu-End-Abstände durch *J. Kohn* aus der Arbeitsgruppe von *S. Grimme* gaben einen Einblick in die Erhöhung der Rigidität der Leiterstrukturen gegenüber den einsträngigen Polymeren, was durch das gezielte Design angestrebt wurde.

Der zweite Teil der vorliegenden Arbeit widmete sich der Synthese der schmalen Leiterpolymere, welche sich durch eine Phenanthrazin-Querstrebe auszeichneten. Das entsprechende H-Monomer **H3** wurde nach der Planung von *A. Hilgers* während der Masterarbeit dargestellt. Hierfür wurden die Ergebnisse von *S. C. Rickert* herangezogen, da in der ebenfalls von mir betreuten Masterarbeit bereits eine Syntheseroute für die Herstellung eines strukturell ähnlichen Phenanthrazin-basierten Monomers erarbeitet wurde. Nach der Entschützung der polymerisierbaren Acetylene des H-Monomers **H3** wurden analog zu der ersten Leitersynthese auch hier zunächst Testreaktionen zum Finden geeigneter Polymerisationsbedingungen durchgeführt. Im Gegensatz zu dem Pyren-basierten H-Monomer **H2**, welches sich unter den Bedingungen einer *Glaser-Eglinton*-Kupplung erfolgreich polymerisieren ließ, musste für die Polymerisation des H-Monomers **H3** auf die

Bedingungen einer Palladium-katalysierten *Glaser*-Kupplung zurückgegriffen werden. Durch verschiedene Ansätze konnte so die Polymerisation einer Phenanthrazin-basierten Verbindung etabliert werden und der Polymerisationsverlauf wurde erneut mit Hilfe der analytischen GPC verfolgt und analysiert. Im Anschluss an das Isolieren der Oligomere **P3_n** mit Hilfe der rezyklisierenden GPC, sowie der Charakterisierung der einzelnen Oligomer-Verbindungen wurden diese entschützt, um die terminalen Acetylene für die Leiterschließung zu reaktivieren. Nach der Durchführung von Testreaktionen mit dem entschützten Monomer **P3_{1E}** zur Bestimmung von erfolgsversprechenden Reaktionsbedingungen sowie einer zielführenden Reaktionszeit für die Leiterschließung, wurden die einzelnen Oligomere separat in Schließungsreaktionen unter den Bedingungen einer Palladium-katalysierten *Glaser*-Kupplung umgesetzt. Nach dem Isolieren und Aufreinigungen der Zielstrukturen wurden die Dimer-Leiter **L3₂** und die Tetramer-Leiter **L3₄** erhalten und vollständig charakterisiert. Die Analytik der Tetramer-Leiter zeigte noch einen sehr geringen Anteil an Molekülen, welche entweder keine Endgruppen besaßen oder unvollständig geschlossen vorlagen. Aufgrund der Komplexität der Zielstruktur wurde ein solches Ergebnis allerdings erwartet. Final gelang es dennoch die Tetramer-Leiter **L3₄** zu erhalten und zu analysieren. Die Charakterisierung der Oktamer-Leiter **L3₈** gestaltete sich deutlich schwieriger, da aufgrund der geringen Substanzmenge kein aussagekräftiges ¹H-NMR-Spektrum erhalten werden konnte. Das MALDI-Massenspektrum lieferte aufgrund der hohen molaren Masse ebenfalls nur einen Hinweis auf eine erfolgreiche Leitersynthese. Daher war keine eindeutige Charakterisierung mit den gebräuchlichen Analysemethoden möglich, jedoch wiesen auch die Ergebnisse der analytischen GPC-Untersuchungen und der optischen Untersuchungen darauf hin, dass das Oktamer zumindest teilweise geschlossen vorlag.

Dennoch wurden die optischen Eigenschaften mit Hilfe der UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenz-Emissionsspektroskopie von allen drei Phenanthrazin-basierten Leiter-Oligomeren **L3_n** untersucht. Hierbei zeigte sich eine deutliche Blauverschiebung im Vergleich zu den Pyren-basierten Leiteroligomeren **L2_n**. Weiterhin waren Unterschiede in dem Absorptions- und Emissionsverhalten zwischen den einzelnen Polymerlängen, sowie den einsträngigen (und auch den entschützten) Oligomeren und den Leiterstrukturen sichtbar. Eingehendere Untersuchungen werden in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von *J. M. Lupton* in Regensburg durchgeführt und stehen zu diesem Zeitpunkt noch aus. Zuletzt gaben Berechnungen von MD-Simulationen, sowie der Verteilungen der End-zu-End-Abstände durch *J. Kohn* aus der Arbeitsgruppe von *S. Grimme* einen Einblick in die Erhöhung der Rigidität der Leiterstrukturen, was durch das gezielte Design angestrebt wurde. Hierbei stellte sich nicht nur eine deutliche Steigerung der Rigidität der Oligomere durch die Leiterschließung heraus, sondern auch eine erhöhte Rigidität im Vergleich zu den breiteren, Pyren-basierten Leiteroligomeren.

Abschließend lässt sich sagen, dass der schrittweise Aufbau durch die selektive, oxidative Homokupplung von Acetylenen ausgehend von einem H-Monomer eine gute Strategie darstellt, um nanoskalige, rigide Leiteroligomere mit zu den Längsstreben orthogonalen Querstreben darzustellen. Aufgrund der Existenz verschiedener Varianten der *Glaser*-Kupplung können durch Testreaktionen geeignete Reaktionsbedingungen gefunden werden, die eine gezielte Polymerisation und Leiterschließung ermöglichen. Dieser Weg bietet einen Zugang zu Verbindungen mit außergewöhnlich hohen Rigiditäten und Strukturmotiven, welche als Modellsysteme für die Untersuchung von inter- und intramolekularen Wechselwirkungen zwischen π -konjugierten Oligomer- und Polymersträngen dienen können. Allerdings müssen bei der sorgfältigen Planung der Zielstrukturen das potentielle Aggregationsverhalten und Löslichkeitsaspekte ausreichend berücksichtigt werden, da derart rigide Strukturen eine deutlich schlechtere Löslichkeit aufweisen, als flexiblere Moleküle mit einer ähnlichen molaren Masse. Erschwerend kommt hinzu, dass sich die Identifizierung mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und MALDI-Massenspektrometrie der größeren Verbindungen als schwierig herausstellte. Zusammenfassend konnten im Rahmen dieser Arbeit neuartige Leiteroligomere dargestellt werden und daher auch neue Möglichkeiten in Bezug auf die Synthese von nanoskaligen, rigiden Leiteroligomere gezeigt werden. Dennoch wurden auch einige Grenzen der Methode aufgezeigt und analytisch betrachtet.

7.2 Ausblick

Zunächst stehen die spektroskopischen Untersuchungen der Leiteroligomer-Strukturen **L2_n** und **L3_n** noch aus. Zum Zeitpunkt der Abgabe dieser Arbeit wurde mit der Untersuchung der Eigenschaften durch Messungen des Einzelphotonenemitter-Verhaltens, der Modulationstiefen der Fluoreszenz-Intensitäten und der Inter- und Intraketten-Wechselwirkungen bereits begonnen, jedoch lagen noch keine aussagekräftigen Ergebnisse vor.

Anknüpfend an die vorliegende Arbeit und an die bisherigen Ergebnisse aus dem Modellsystem der Molekularen Klammern wäre es denkbar, den Abstand zwischen den Längsstreben noch einmal zu verkleinern, um zu der schmalsten Klammer mit einem Oligomerabstand von 4.6 Å vergleichbare Leiteroligomere herzustellen. Da dieser besonders schmale Abstand der Oligomere in den optischen Untersuchungen mit Hilfe der Einzelmolekül-Fluoreszenzspektroskopie den höchsten Anteil an H-artiger Kopplung zeigte, wäre es interessant, ebenfalls entsprechende Leiteroligomere zu untersuchen. Weiterhin könnte die Rigidität der Leiterstrukturen noch einmal erhöht werden, indem rein Phenylen-basierte Verbindungen synthetisiert werden.

Mit dem Wissen der synthetischen Realisierbarkeit von H-Monomeren und Leiterstrukturen mit Pyren-Zentraleinheiten, sowie Phenanthrazin-Querstreben lassen sich neue Modellsysteme entwickeln. Da sich in optoelektronischen Bauteilen wie OFETs und organischen Solarzellen Donor-Akzeptor-Copolymere aufgrund der herausragenden optischen Eigenschaften durch die erhöhte Elektronenmobilität etabliert haben, wäre eine Adaption dieser Erfahrung an das Modellsystem der H-Monomere und Leiterpolymere ebenfalls eine spannende Fragestellung für weitere Forschungsarbeiten. Eine Abwandlung der Strukturen durch den Einbau eines elektronenreichen Donor-Polymerstranges und eines elektronenarmen Akzeptor-Polymerstranges, würde daher entsprechende Donor-Akzeptor-Strukturen für ähnliche Untersuchungen ergeben.

Zuletzt sind Vergrößerungen des Modellsystems zu dreisträngigen Monomeren und Leiterstrukturen denkbar. Dennoch ist die Synthese derart komplexer Strukturen keine einfache Aufgabe, die einige, teilweise methodische Grenzen mit sich bringt, sodass Limitationen des Forschungsthemas bezüglich der Größenerweiterung zu erwarten sind.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass es durchaus noch einige Möglichkeiten gibt, das Modellsystem der nanoskaligen Leiteroligomere zu erweitern, da die in dieser Arbeit diskutierten Strukturen noch wenig erforscht sind. Adaptionen der H-Monomere und der zweisträngigen Leiteroligomere erlauben die Untersuchung von anknüpfenden Fragestellungen, wie die Veränderung des elektrooptischen Verhaltens der Moleküle durch den Einbau von elektronenreichen Struktureinheiten und jenen mit einem Elektronenmangel. Weiterhin sind Ausweitungen des Modellsystems beispielsweise durch die Darstellung von dreisträngigen Leiterstrukturen vorstellbar.

8 Experimenteller Teil

8.1 Allgemeines

Alle kommerziell erhältlichen Chemikalien wurden als solche bezogen und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Für Reaktionen und Aufarbeitungen verwendete Lösungsmittel wurden als p.a.-Lösungsmittel bezogen und verwendet oder in technischer Qualität bezogen und vor Verwendung destilliert (Cyclohexan, Dichlormethan, Ethylacetat). Sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindliche Reaktionen wurden unter Argonschutzgas-atmosphäre in ausgeheizten Glasgeräten (Schlenkbendingungen) unter Verwendung trockener Lösungsmittel durchgeführt. Die dafür verwendeten Lösungsmittel (Dichlormethan, *N,N*-Dimethylformamid, Tetrahydrofuran, Toluol) wurden über eine Lösungsmittel-trocknungsanlage (Modell MB-SPS-800, *M. Braun Inertgas-Systeme GmbH*) erhalten und erst unmittelbar vor den Reaktionen entnommen. Piperidin und Pyridin wurden über CaH_2 unter Argon getrocknet.

8.2 Geräte und Methoden

Dünnschichtchromatographie (DC)

Aluminiumfolien: Alugram® SIL G/UV254 (0.2 mm Kieselgel mit Fluoreszenzindikator), *Macherey-Nagel*
Detektion: Fluoreszenzlöschung des Eigenindikators ($\lambda = 254 \text{ nm}$)
Eigenfluoreszenz der Substanzflecken ($\lambda = 366 \text{ nm}$)

Präparative Dünnschichtchromatographie

Fertigplatten: Kieselgel 60 F254 (20 cm x 20 cm Glasplatte beschichtet mit 2 mm Kieselgel mit Fluoreszenzindikator), *Merck*
Detektion: Fluoreszenzlöschung des Eigenindikators ($\lambda = 254 \text{ nm}$)
Eigenfluoreszenz der Substanzflecken ($\lambda = 366 \text{ nm}$)

Säulenchromatographie

Säulen: Glassäulen mit eingesetzter Glasfritte, verschiedene Durchmesser (1 – 10 cm)
Stationäre Phase: Kieselgel 60 (40 – 63 μm), *Merck*

Flash-Chromatographie

Pumpe: puriFlash® Minibox (max. Druck: 7 bar), *Interchim*
Säulen: puriFlash® Säulen (25 g: PF-30SI-JP/25G; 40 g: PF-30SI-JP/40G), fertig
gepackt mit Kieselgel (30 µm), *Interchim*

Gelpermeationschromatographie (GPC), analytisch

Pumpe: IsoPump G1310A, *Agilent Technologies*
Autosampler: ALS G1329A, *Agilent Technologies*
UV-Detektor: VWD G1314B, *Agilent Technologies*
RI-Detektor: RID G1362A, *Agilent Technologies*
Säulen: 4 Säulen-Set, Polystyrol, 8 mm x 300 mm, Porosität: 102 Å, 103 Å,
105 Å, 106 Å, mit Vorsäule, *PSS Polymer Standard Service GmbH*
Eluent: Tetrahydrofuran, stabilisiert mit 2.5 ppm BHT, Flussrate 1 mL/min, 35 °C
Kalibrierung: Polystyrol-Standards der Firma *PSS Polymer Standard Service GmbH*

Rezyklisierende Gelpermeationschromatographie, präparativ (recGPC)

Pumpe: LC-20 AD, *Shimadzu*
Entgaser: DGU-20 A3, *Shimadzu*
Autosampler: SIL-20 A HAT, *Shimadzu*
UV-Detektor: SPD-20 A, $\lambda_1 = 254$ nm oder $\lambda_2 = 366$ nm, *Shimadzu*
Säulenofen: CTO-20 A, 35 °C, *Shimadzu*
Fraktionssammler: FRC-10A, *Shimadzu*
Umschaltventile: FCV-20 AH2, *Shimadzu*
Säulen: 3 Säulen-Set (Polystyrol) PSS SDV präparativ linear S (20 mm x
300 mm) in Tetrahydrofuran mit Vorsäule PSS SDV präparativ (20 mm x
50 mm)
3 Säulen-Set (Polystyrol) PSS SDV präparativ mit Porosität 1000 Å
(20 mm x 300 mm) in Tetrahydrofuran mit Vorsäule PSS SDV präparativ
(20 mm x 50 mm)
Eluent: Tetrahydrofuran, stabilisiert mit 2.5 ppm BHT, Flussrate 5 mL/min

Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)

Die NMR-Spektren wurden von der Abteilung NMR-Spektroskopie der Zentralanalytik der Universität Bonn unter der Leitung von Dr. S. Nozinovic aufgenommen.

^1H - und ^{13}C -NMR: Bruker Avance I 300 MHz (^1H : 300 MHz, ^{13}C : 75.5 MHz), Bruker Avance I 400 MHz (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 100 MHz), Bruker Avance I 500 MHz (^1H : 500 MHz, ^{13}C : 126 MHz), Bruker Avance III HD Ascend 500 MHz (^1H : 500 MHz, ^{13}C : 126 MHz), Bruker Avance III HD Ascend 700 MHz (^1H : 700 MHz, ^{13}C : 176 MHz)

Referenz [ppm]^[149]: CDCl_3 (^1H : 7.26, ^{13}C : 77.0), CD_2Cl_2 (^1H : 5.32, ^{13}C : 54.0), DMSO-d_6 (^1H : 2.50, ^{13}C : 39.5), THF-d_8 (^1H : 1.72, 3.58, ^{13}C : 67.21, 25.31)

Zur Analyse der NMR-Spektren wurde die Software MestReNova 8 verwendet.^[150]

Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden von der Massenspektrometrie-Abteilung der Zentralanalytik der Universität Bonn unter der Leitung von Dr. M. Engeser aufgenommen.

EI: MAT 90 Sektorfeldgerät oder MAT 95 XL Sektorfeldgerät, *Thermo Finnigan*

MALDI-TOF: Autoflex II TOF/TOF Flugzeitspektrometer oder ultrafleXtreme TOF/TOF Flugzeitspektrometer, *Bruker Daltonik*; Matrix: DCTB, Dithranol)

Optische Spektroskopie

UV/Vis: Lambda 365+, *Perkin Elmer*

Software: UV WinLab, *Perkin Elmer*

Fluoreszenz: LS 50B, *Perkin Elmer*

Software: FL WinLab, *Perkin Elmer*

Küvetten: 10 mm Quartzküvetten QS, *Hellma Analytics*

Alle Proben wurden in Dichlormethan gemessen.

Rastertunnelmikroskopie (STM)

Die STM-Messungen, Auswertungen und Modellierungen wurden von T. J. Keller und D. A. Hofmeister unter der Leitung von Dr. S.-S. Jester durchgeführt.

STM-Gerät: *Agilent 5500 SPM System* (Agilent Technologies), auf aktiv geregelter Schwingungsdämpfer (*Halcyonics Workstation*), montiert in selbstgebaute Schalldämpfungsschrank

Spitze: Platin/Iridium (80/20)-Draht ($\phi = 0.25$ mm), mechanisch geschnitten

Oberfläche: HOPG (ZYB-Qualität, MikroMasch und Tips-Nano) nach mechanischer Exfolierung mit Klebeband

Basis-Spannung: -0.6 V – -1.5 V

Soll-Stromwert: 3 pA – 100 pA

Software: SPIP 5.1.2 (scanning probe image processor), *Image Metrology A/S*

Modellierungssoftware: Spartan '08 (Version 1.2.0, Wavefunction Inc.) und UCSF Chimera (Version 1.13rc)

Theoretische Rechnungen

Alle theoretischen Rechnungen und Auswertungen wurden von J. Kohn aus der Arbeitsgruppe von S. Grimme durchgeführt.

Strukturen: Gebaut in Avogadro^[141], Strukturgenerierung mittels des eingebauten 2D zu 3D-Konverter von xtb auf dem GFN-FF^[146] Theorieniveau

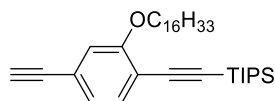
Geometrieoptimisierung: Theorieniveau *GFN2-xTB/ALPB(THF)*^[142,143] mit dem Programmpaket *xtb V6.5.1*^[144] und dem Solvationsmodell *ALPB*^[142] in Tetrahydrofuran

Berechnungen: Intel®Xeon® CPU E3-1270 v5 mit 3.60GHz-Knoten

MD-Simulationen: Die MD-Simulationen wurden mit einer Länge von einer Nanosekunde auf dem Theorieniveau *GFN-FF/ALPB(THF)*^[145,146] durchgeführt. Das Zeitintervall wurde auf zwei Femtosekunden gesetzt, der SHAKE-Algorithmus wurde aktiviert, um das Brechen der Bindungen zu verhindern, die Wasserstoffmasse wurde auf 4 amu (atomare Masseneinheiten) erhöht, und die MD wurde bei Raumtemperatur (298 K) in einem NVT-Ensemble mit Standard-Konvergenzkriterien durchgeführt. Die MDs durften 300 ps lang äquilibrieren, daher wurden alle Analysen nur für die letzten 700 ps durchgeführt.

8.3 Synthesen

((4-Ethynyl-2-(hexadecyloxy)phenyl)ethynyl)triisopropylsilan (1)



Die Synthese dieser Verbindung wurde in Anlehnung an eine Vorschrift von E. Sigmund et al.^[121] durchgeführt.

Verbindung **6** (6.92 g, 11.6 mmol, 1.00 Äq.) wurde in DCM (125 mL) und MeOH (125 mL) gelöst. K_2CO_3 (6.43 g, 46.5 mmol, 4.00 Äq.) wurde hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wurde 4 h bei 30 °C gerührt. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von H_2O beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H_2O und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt **1** wurde als gelbliches Öl (5.89 g, 11.3 mmol, 97%) erhalten.

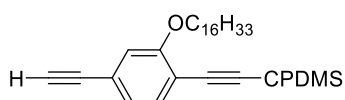
Summenformel: $C_{35}H_{58}OSi$; Molare Masse: 522.9330 g mol⁻¹.

¹H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ [ppm] = 7.36 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 6.99 (dd, J = 7.8, 1.4 Hz, 1H), 6.93 (d, J = 1.4 Hz, 1H), 3.97 (t, J = 6.3 Hz, 2H), 3.13 (s, 1H), 1.83 – 1.74 (m, 2H), 1.52 – 1.44 (m, 2H), 1.37 – 1.22 (m, 24H), 1.13 (s, 21H), 0.88 (t, J = 6.9 Hz, 3H).

¹³C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ [ppm] = 160.0, 133.7, 124.1, 123.0, 115.1, 114.2, 102.7, 96.9, 83.7, 78.4, 68.8, 32.1, 29.9, 29.9, 29.8, 29.8, 29.6, 29.5, 29.5, 26.3, 22.9, 18.8, 14.3, 11.5.

MS (EI): m/z (%) = 522.4 (12) $[M]^{+}$, 479.4 (100) $[M-C_3H_7]^+$, 255.1 (25) $[M-C_{19}H_{39}]^+$, 213.0 (11) $[M-C_{22}H_{45}]^+$; berechnet: 522.4257 Da.

((4-Ethynyl-2-(hexadecyloxy)phenyl)ethynyl)cyanopropyldimethylsilan (2)



Die Synthese dieser Verbindung wurde angelehnt an eine Vorschrift von C. Wang et al.^[124] durchgeführt.

8.3 Synthesen

NaOH (820 mg, 20.5 mmol, 13.6 Äq.) wurde in einem Reaktionskolben unter Vakuum 15 min aufgeschmolzen und anschließend wieder auf RT abgekühlt. CPDMS-Stäbchen **8** (831 mg, 1.51 mmol, 1.0 Äq.) wurde unter Argonatmosphäre in Toluol (40 mL) gelöst und in den Reaktionskolben überführt. Das Reaktionsgemisch wurde 2.5 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde das Rohprodukt über Celite® filtriert und mit viel DCM (ca. 200 mL) nachgespült. Die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (CH:DCM = 1:1, R_f = 0.38) aufgereinigt. Das Produkt **2** wurde als leicht gelbliches Öl (375 mg, 763 µmol, 50%) erhalten.

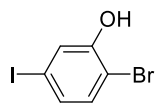
Summenformel: C₃₂H₄₉NOSi; Molare Masse: 491.8350 g mol⁻¹.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 7.34 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.01 (dd, J = 7.9, 1.4 Hz, 1H), 6.94 (d, J = 1.4 Hz, 1H), 3.99 (t, J = 6.5 Hz, 2H), 3.15 (s, 1H), 2.43 (t, J = 7.0 Hz, 2H), 1.89 – 1.78 (m, 4H), 1.53 – 1.46 (m, 2H), 1.39 – 1.22 (m, 24H), 0.88 (t, J = 6.9 Hz, 3H), 0.86 – 0.82 (m, 2H), 0.26 (s, 6H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 160.0, 133.6, 124.3, 123.6, 119.9, 115.3, 113.3, 102.3, 98.3, 83.5, 78.8, 68.8, 32.1, 29.9, 29.8, 29.8, 29.8, 29.5, 29.3, 26.1, 22.8, 20.8, 20.6, 15.9, 14.3, -1.7.

MS (EI): m/z (%) = 491.3 (16) [M]⁺, 476.3 (5) [M-CH₃]⁺, 365.1 (1) [M-C₆H₁₂NSi]⁺, 267.1 (9) [M-C₁₆H₃₂]⁺, 199.0 (37) [M-C₂₂H₄₂NSi]⁺, 183.0 (16) [C₁₃H₂₇]⁺, 126.0 (100) [C₆H₁₂NSi]⁺; berechnet: 491.3583 Da.

2-Brom-5-iodphenol (**4**)



Die Synthese dieser Verbindung wurde angelehnt an eine Vorschrift von E. Sigmund et al.^[121]

Unter einer Argonatmosphäre wurde 2-Brom-5-iodanisol (10.0 g, 32.0 mmol, 1.00 Äq.) in trockenem DCM (150 mL) gelöst und auf -78 °C gekühlt. BBr₃ (1M in DCM, 50 mL, 50 mmol, 1.56 Äq.) wurde langsam hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 1 h bei -78 °C und anschließend über Nacht bei RT gerührt. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von H₂O und DCM beendet. Die Phasen wurden separiert und die organische Phase wurde mit H₂O und 2M NaOH gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit konz. HCl angesäuert, woraufhin ein Feststoff ausfiel. Dieser wurde in DCM gelöst. Nach der Trennung der Phasen wurde die organische Phase mit H₂O und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄

getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt **4** wurde in Form eines weißen Feststoffes (8.84 g, 29.6 mmol, 93%) erhalten.

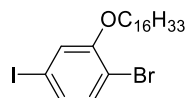
Summenformel: C_6H_4BrIO ; Molare Masse: $298.9055 \text{ g mol}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ [ppm] = 7.37 (d, $J = 1.9 \text{ Hz}$, 1H), 7.16 (d, $J = 8.4 \text{ Hz}$, 1H), 7.13 (dd, $J = 8.4, 1.9 \text{ Hz}$, 1H), 5.49 (s, 1H, OH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ [ppm] = 153.1, 133.3, 131.1, 125.4, 110.4, 93.2.

MS (EI): m/z (%) = 297.8 (100) $[\text{M}]^{+}$, 170.9 (18) $[\text{M-I}]^{+}$, 92.0 (13) $[\text{M-Br-I}]^{+}$; berechnet: 297.8490 Da.

1-Brom-2-hexadecyloxy-4-iodbenzol (**5**)



Die Synthese dieser Verbindung wurde nach einer Vorschrift von E. Sigmund et al.^[121] adaptiert durchgeführt.

2-Brom-5-iodophenol (**4**) (8.82 g, 29.5 mmol, 1.00 Äq.) wurde in Aceton (400 mL) gelöst. 1-Iodhexadecan (12 mL, 38.3 mmol, 1.30 Äq.) und K_2CO_3 (16.3 g, 118 mmol, 4.00 Äq.) wurden hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wurde für 2 d unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit DCM und H_2O aufgenommen. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H_2O und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (CH, $R_f = 0.56$) gereinigt. Das Produkt **5** wurde als weißer Feststoff (15.0 g, 28.6 mmol, 97%) erhalten.

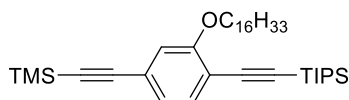
Summenformel: $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{BrIO}$; Molare Masse: $523.3375 \text{ g mol}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ [ppm] = 7.22 (d, $J = 8.2 \text{ Hz}$, 1H), 7.15 (d, $J = 1.9 \text{ Hz}$, 1H), 7.13 (dd, $J = 8.2, 1.9 \text{ Hz}$, 1H), 3.98 (t, $J = 6.5 \text{ Hz}$, 2H), 1.85 – 1.80 (m, 2H), 1.51 – 1.46 (m, 2H), 1.39 – 1.34 (m, 2H), 1.33-1.23 (m, 22H), 0.88 (t, $J = 7.0 \text{ Hz}$, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (176 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ [ppm] = 156.3, 134.6, 130.8, 122.4, 112.5, 92.5, 69.6, 32.1, 29.9, 29.9, 29.8, 29.8, 29.8, 29.7, 29.7, 29.5, 29.4, 29.1, 26.1, 22.9, 14.3.

MS (EI): m/z (%) = 522.1 (25) $[M]^{+}$, 299.8 (100) $[M-C_{16}H_{32}]^{+}$; berechnet: 522.0994 Da.

((3-(Hexadecyloxy)-4-((triisopropylsilyl)ethynyl)phenyl)ethynyl)trimethylsilan (6)



Die Synthese dieser Verbindung wurde angelehnt an eine Vorschrift von E. Sigmund et al.^[121]

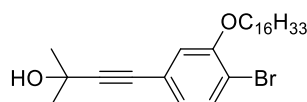
Unter einer Argonatmosphäre wurden 1-Brom-2-hexadecyloxy-4-iodbenzol (**5**) (9.00 g, 17.2 mmol, 1.00 Äq.), $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (242 mg, 345 μ mol, 0.02 Äq.), PPh_3 (181 mg, 690 μ mol, 0.04 Äq.) und CuI (66.2 mg, 348 μ mol, 0.02 Äq.) in THF (100 mL) und Piperidin (45 mL) vorgelegt. Trimethylsilylacetylen (2.6 mL, 18.4 mmol, 1.07 Äq.) wurde hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei RT gerührt. Danach wurde Triisopropylsilylacetylen (9 mL, 43.0 mmol, 2.50 Äq.) hinzugegeben, das Reaktionsgemisch wurde auf 80 °C erwärmt und über Nacht bei 80 °C gerührt. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von aq. HCl (10%) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H_2O und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (CH, R_f = 0.21) gereinigt. Das Produkt **6** wurde als gelbes Öl (6.92 g, 11.6 mmol, 68%) erhalten.

Summenformel: $C_{38}H_{66}OSi_2$; Molare Masse: 595.1150 g mol⁻¹.

¹H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ [ppm] = 7.33 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 6.96 (dd, J = 7.8, 1.4 Hz, 1H), 6.90 (d, J = 1.4 Hz, 1H), 3.97 (t, J = 6.3 Hz, 2H), 1.82 – 1.75 (m, 2H), 1.51 – 1.44 (m, 2H), 1.35 – 1.22 (m, 24H), 1.13 (s, 21H), 0.88 (t, J = 7.0 Hz, 3H), 0.25 (s, 9H).

¹³C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ [ppm] = 160.0, 133.6, 124.1, 124.0, 114.8, 113.8, 105.1, 102.9, 96.7, 95.7, 68.7, 32.1, 29.9, 29.8, 29.8, 29.6, 29.5, 29.5, 26.3, 22.9, 18.9, 14.3, 11.5, 0.1.

MS (EI): m/z (%) = 594.4 (25) $[M]^{+}$, 551.4 (100) $[M-C_3H_7]^{+}$, 327.1 (38) $[M-C_{19}H_{39}]^{+}$, 285.0 (19) $[M-C_{22}H_{45}]^{+}$; berechnet: 594.4652 Da.

4-(4-Brom-3-(hexadecyloxy)phenyl)-2-methylbut-3-in-2-ol (7)

Die Synthese dieser Verbindung wurde in Anlehnung an eine Vorschrift von C. Wang et al.^[124] durchgeführt.

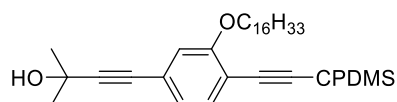
Unter einer Argonatmosphäre wurden 1-Brom-2-hexadecyloxy-4-iodbenzol (5.92 g, 11.3 mmol, 1.00 Äq.), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (158 mg, 226 µmol, 0.02 Äq.), PPh₃ (119 mg, 454 µmol, 0.04 Äq.) und CuI (43.5 mg, 228 µmol, 0.02 Äq) in THF (50 mL) und Piperidin (20 mL) vorgelegt. 2-Methylbut-3-in-2-ol (1.2 mL, 12.3 mmol, 1.09 Äq.) wurde hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei RT gerührt. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von aq. HCl (10%) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H₂O und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (DCM, *R_f* = 0.48) gereinigt. Das Produkt **7** wurde als gelber Feststoff (4.76 g, 9.92 mmol, 88%) erhalten.

Summenformel: C₂₇H₄₃BrO₂; Molare Masse: 479.5430 g mol⁻¹.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 7.45 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 6.90 (d, *J* = 1.8 Hz, 1H), 6.87 (dd, *J* = 8.1, 1.8 Hz, 1H), 4.00 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H), 1.86 – 1.80 (m, 2H), 1.62 (s, 6H), 1.53 – 1.43 (m, 2H), 1.34 – 1.22 (m, 24H), 0.88 (t, *J* = 6.9 Hz, 3H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 155.3, 133.2, 125.0, 123.0, 116.1, 113.0, 94.4, 81.7, 69.4, 65.8, 32.1, 31.6, 29.9, 29.8, 29.7, 29.7, 29.5, 29.4, 29.2, 26.1, 22.8, 14.3.

MS (EI): *m/z* (%) = 478.2 (25) [M]⁺, 462.2 (30) [M-H₂O]⁺, 399.3 (4) [M-Br]⁺, 381.3 (8) [M-Br-H₂O]⁺, 237.9 (100) [M-H₂O-C₁₆H₃₂]⁺, 238.9 (50) [M-C₁₇H₃₅]⁺, 175.0 (10) [M-C₁₆H₃₂-Br]⁺; berechnet: 478.2446 Da.



Die Synthese dieser Verbindung wurde adaptiert nach einer Vorschrift von C. Wang et al.^[124] durchgeführt.

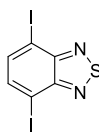
Unter einer Argonatmosphäre wurden **7** (4.76 g, 9.92 mmol, 1.00 Äq.), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (139 mg, 0.198 mmol, 0.02 Äq.), PPh₃ (106 mg, 404 µmol, 0.04 Äq.) und CuI (37.9 mg, 199 µmol, 0.02 Äq.) in THF (50 mL) and Piperidin (20 mL) vorgelegt. CPDMS-Acetylen (3.5 mL, 20.2 mmol, 2.03 Äq.) wurde hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wurde für 3 h bei 80 °C gerührt. Da auf der DC-Reaktionskontrolle noch Edukt zu sehen war, wurde noch einmal CPDMS-Acetylen (1.7 mL, 9.80 mmol, 1.00 Äq.) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei 70 °C gerührt. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von aq. HCl (10%) beendet. Die Phasen wurden separiert und die wässrige Phase wurde dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H₂O und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (DCM + 1% Et₂O, R_f = 0.27) gereinigt. Das Produkt **8** wurde als orangefarbenes Öl (3.25 g, 5.91 mmol, 60%) erhalten. Es enthielt nach der säulenchromatographischen Aufreinigung noch eine kleine Menge Unreinheiten, die nicht entfernt werden konnten.

Summenformel: C₃₅H₅₅NO₂Si; Molare Masse: 549.9150 g mol⁻¹.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 7.32 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 6.93 (dd, *J* = 7.9, 1.4 Hz, 1H), 6.87 (d, *J* = 1.4 Hz, 1H), 3.98 (t, *J* = 6.4 Hz, 2H), 2.43 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H), 1.89 – 1.78 (m, 4H), 1.61 (s, 6H), 1.53 – 1.46 (m, 2H), 1.39 – 1.22 (m, 24H), 0.88 (t, *J* = 6.9 Hz, 3H), 0.86 – 0.82 (m, 2H), 0.25 (s, 6H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 160.0, 133.5, 124.4, 123.8, 119.9, 114.8, 112.7, 102.5, 98.0, 95.4, 82.1, 68.7, 65.8, 32.1, 31.6, 29.9, 29.8, 29.5, 29.5, 29.3, 26.1, 22.8, 20.9, 20.6, 15.9, 14.3, -1.6.

MS (EI): *m/z* (%) = 549.4 (100) [M]⁺, 531.4 (42) [M-H₂O]⁺, 491.3 (5) [M-C₃H₆O]⁺, 481.3 (4) [M-C₄H₆N]⁺, 325.1 (6) [M-C₁₆H₃₂]⁺, 310.1 (6) [M-C₁₇H₃₅]⁺, 262.1 (58) [M-C₁₇H₂₅NOSi]⁺, 199.1 (7) [M-C₂₂H₄₂NSi]⁺, 183.0 (30) [C₁₃H₂₇]⁺, 126.1 (65) [C₆H₁₂NSi]⁺; berechnet: 549.4002 Da.

4,7-Diiod-2,1,3-benzothiadiazol (11)

Die Synthese dieser Verbindung ist eine Kombination aus den Vorschriften von D. M. Gampe et al.^[125] und M. Shimada et al.^[126]

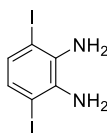
2,1,3-Benzothiadiazol (5.00 g, 36.7 mmol, 1.00 Äq.), Iod (23.3 g, 91.8 mmol, 2.50 Äq.) und Ag_2SO_4 (11.5 g, 36.7 mmol, 1.00 Äq.) wurden in konz. H_2SO_4 (95 – 97%; 60 mL) suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei 70 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde H_2O (300 mL) hinzugegeben. Dabei fiel ein gelber Feststoff aus, welcher abfiltriert und mit viel H_2O gewaschen wurde. Der Filterkuchen wurde in Toluol suspendiert und erneut filtriert. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck eingeeengt, bis eine konzentrierte Lösung erhalten wurde. EtOH wurde zu der konzentrierten Produkt-Lösung hinzugegeben, wodurch erneut ein Feststoff ausfiel. Die Suspension wurde abfiltriert und das durch Umfällen gereinigte Produkt wurde in Form von feinen, gelben Nadeln (5.16 g, 13.3 mmol, 36%) erhalten.

Summenformel: $\text{C}_6\text{H}_2\text{I}_2\text{N}_2\text{S}$; Molare Masse: 387.9649 g mol⁻¹.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ [ppm] = 7.82 (s, 2H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ [ppm] = 154.1, 140.0, 87.9.

MS (EI): m/z (%) = 387.8 (100) $[\text{M}]^+$, 261.9 (18) $[\text{M}-\text{I}+\text{H}]^+$, 133.9 (6) $[\text{M}-2\text{I}]^+$; berechnet: 387.8028 Da.

1,2-Diamino-3,6-diiodbenzol (12)

Die Synthese dieser Verbindung wurde in Anlehnung an die Vorschriften von M. Hündgen et al.^[127] und N. Noujeim et al.^[128] durchgeführt.

4,7-Diiodo-2,1,3-benzothiadiazol (944 mg, 2.43 mmol, 1.00 Äq.) wurde in EtOH (11 mL) und THF (3.6 mL) gelöst. NaBH_4 (277 mg, 7.32 mmol, 3.01 eq.) und $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (6.0 mg, 25.2 mmol, 0.01 Äq.) wurden hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wurde für 3 h unter

Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde das Reaktionsgemisch mit H₂O und DCM aufgenommen. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H₂O und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt wurde mittels Flash-Chromatographie (PF-30SI-JP/25G; CH:DCM = 1:2, R_f = 0.30) gereinigt. Das Produkt **12** wurde als gelb-orangefarbener, kristalliner Feststoff (265 mg, 737 μ mol, 30%) erhalten.

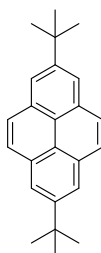
Summenformel: C₆H₆I₂N₂; Molare Masse: 359.9369 g mol⁻¹.

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K): δ [ppm] = 6.69 (s, 2H), 4.88 (s, 4H, NH₂).

¹³C-NMR (126 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K): δ [ppm] = 134.7, 128.1, 83.8.

MS (EI): m/z (%) = 359.9 (100) [M]⁺, 232.9 (13) [M-I]⁺, 106.0 (9) [M-2I]⁺; berechnet: 359.8620 Da.

2,7-Di-*tert*-butylpyren (**14**)



Die Synthese dieser Verbindung wurde adaptiert nach einer Vorschrift von S. Claus^[129] durchgeführt.

Unter einer Argonatmosphäre wurde Pyren (5.01 g, 24.8 mmol, 1.00 Äq.) in DCM (50 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. AlCl₃ (359 mg, 2.69 mmol, 0.11 Äq.) wurde hinzugegeben. Anschließend wurde *tert*-Butylchlorid (6 mL, 54.5 mmol, 2.20 Äq.) hinzugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 1 h bei 0 °C und anschließend über Nacht bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit DCM verdünnt. Die organische Phase wurde mit H₂O und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (CH, R_f = 0.37) gereinigt. Das Produkt **14** wurde als hellgelber Feststoff (7.50 g, 23.9 mmol, 96%) erhalten.

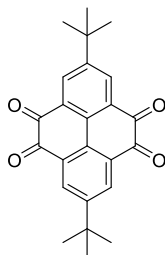
Summenformel: C₂₄H₂₆; Molare Masse: 314.4720 g mol⁻¹.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 8.19 (s, 4H), 8.03 (s, 4H), 1.59 (s, 18H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 148.7, 130.9, 127.6, 123.0, 122.1, 35.4, 32.1.

MS (EI): m/z (%) = 314.2 (100) [M]⁺, 299.1 (61) [M-CH₃]⁺, 258.1 (48) [M-C₄H₈]⁺, 243.1 (58) [M-C₅H₁₁]⁺, 202.0 (35) [M-C₈H₁₆]⁺; berechnet: 314.2035 Da.

2,7-Di-*tert*-butylpyren-4,5,9,10-tetraon (**15**)



Die Synthese dieser Verbindung wurde in einer modifizierten Variante in Anlehnung an die Vorschrift von S. Claus^[129] durchgeführt.

2,7-Di-*tert*-butylpyren (**14**) (2.23 g, 7.10 mmol, 1.00 Äq.) wurde in DCM (35 mL) und MeCN (35 mL) gelöst. NaIO₄ (12.1 g, 56.8 mmol, 8.00 Äq.), RuCl₃ · xH₂O (148 mg, 0.71 mmol, 0.10 Äq.) und H₂O (42 mL) wurden hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei 40 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde NaOH (2 M) hinzugegeben. Die Suspension wurde über wenig Celite® filtriert und mit H₂O und DCM gewaschen. Die Phasen des Filtrats wurden separiert und die wässrige Phase wurde dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit NaOH (2 M), H₂O und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (CH:DCM = 3:7, R_f = 0.13) gereinigt. Das Produkt **15** wurde als orangefarbener Feststoff (695 mg, 1.86 mmol, 27%) erhalten. In dem ¹H-NMR- und dem EI-MS-Spektrum waren Spuren des Aldehyds **16** (ca. 1.5% der Produktfraktion) als Nebenprodukt erkennbar.

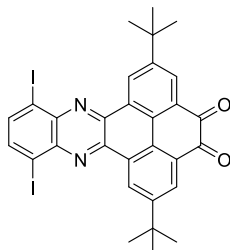
Summenformel: C₂₄H₂₂O₄; Molare Masse: 374.4360 g mol⁻¹.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 8.47 (s, 4H), 1.42 (s, 18H), 9.71 (s, 0.06H, Aldehyd **16**), 8.30 (s, 0.06H, Aldehyd **16**).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 178.5, 155.0, 134.1, 132.5, 130.8, 35.6, 30.9.

MS (EI): m/z (%) = 374.1 (2) $[M]^{+}$, 359.1 (5) $[M-CH_3]^{+}$, 378.2 (2) [Aldehyd **16**] $^{+}$, 363.1 (4) [Aldehyd **16**-CH₃] $^{+}$, 349.1 (100) [Aldehyd **16**-CO] $^{+}$; berechnet: 374.1518 Da.

17



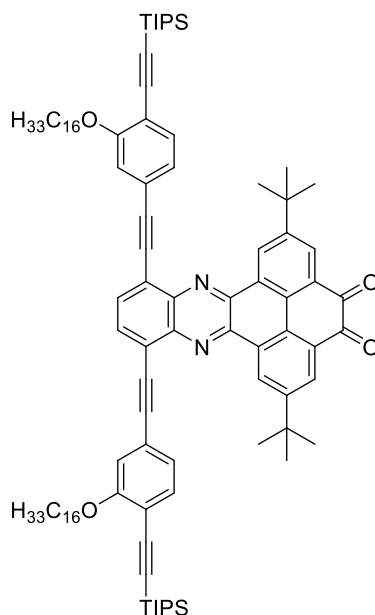
Die Synthese dieser Verbindung wurde in Anlehnung an eine Vorschrift für eine ähnliche Kondensationsreaktion von D. Cortizo-Lacalle et al.^[130] durchgeführt.

1,2-Diamino-3,6-diiodbenzol (**12**) (492 mg, 1.37 mmol, 1.00 Äq.) wurde in CHCl₃ (10 mL) vorgelegt. 2,7-Di-*tert*-butylpyren-4,5,9,10-tetraon (**15**) (563 mg, 1.50 mmol, 1.10 Äq.) und Eisessig (6 mL) wurden hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 2 d unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde der beige Feststoff, der während der Reaktion ausgefallen war, abfiltriert und mit wenig H₂O und DCM gewaschen. Aufgrund der schlechten Löslichkeit in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (DCM, Toluol, THF) gelang eine Umkristallisation zur weiteren Aufreinigung nicht. Das Produkt wurde als bräunlicher Feststoff (788 mg, 1.13 mmol, 82%) erhalten und konnte mittels MALDI-TOF nachgewiesen werden. Da keine NMR-Spektren gemessen werden konnten, konnten der genaue Reinheitsgrad des Produkts, sowie eine exakte Ausbeute nicht ermittelt werden.

Summenformel: C₃₀H₂₄I₂N₂O₂; Molare Masse: 698.3429 g mol⁻¹.

Aufgrund der schlechten Löslichkeit von **17** konnten keine aussagekräftigen ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren erhalten werden.

MS (MALDI-pos, DCTB): m/z = 948.1 $[M+DCTB]^{+}$, 737.0 $[M+K]^{+}$, 721.0 $[M+Na]^{+}$, 699.0 $[M+H]^{+}$; berechnet: 697.9927 Da.



Die Reaktion wurde in Anlehnung an eine vorherige Vorschrift für eine Sonogashira-Kupplung in dieser Arbeit durchgeführt.

Unter einer Argonatmosphäre wurden Verbindung **17** (786 mg, 1.13 mmol, 1.00 Äq.), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (31.6 mg, 45.0 μmol , 0.04 Äq.), PPh_3 (23.2 mg, 88.5 μmol , 0.08 Äq.) and CuI (8.66 mg, 45.5 μmol , 0.04 Äq.) in THF (250 mL) and Piperidin (20 mL) vorgelegt. TIPS-Stäbchen **1** (1.44 g, 2.74 mmol, 2.42 Äq.) wurde hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wurde 3 d bei RT gerührt. Anschließend wurde die Reaktion durch die Zugabe von aq. HCl (10%) beendet. Die Phasen wurden separiert und die wässrige Phase wurde dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit aq. HCl (10%), H_2O und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (CH:DCM = 2:1, R_f = 0.36 (CH:DCM = 1:1)) gereinigt. Das Produkt **18** wurde als roter Feststoff (340 mg, 228 μmol , 20%) erhalten.

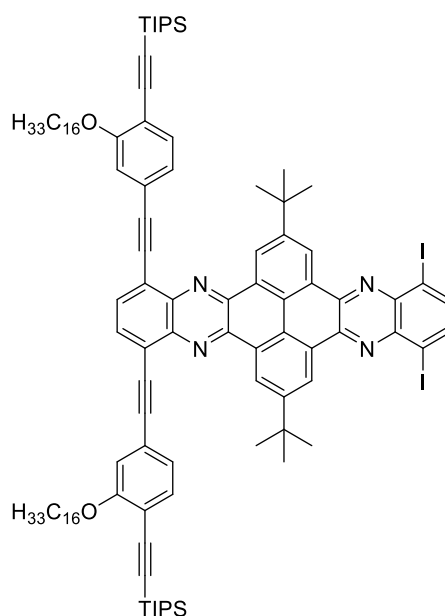
Summenformel: $\text{C}_{100}\text{H}_{138}\text{N}_2\text{O}_4\text{Si}_2$; Molare Masse: 1488.3840 g mol^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ [ppm] = 9.62 (d, J = 2.2 Hz, 2H), 8.52 (d, J = 2.2 Hz, 2H), 8.04 (s, 2H), 7.48 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 7.29 (dd, J = 7.7, 1.4 Hz, 2H), 7.19 (d, J = 1.4 Hz, 2H), 4.11 (t, J = 6.3 Hz, 4H), 1.90 – 1.84 (m, 4H), 1.59 – 1.54 (m, 4H), 1.52 (s, 18H), 1.41 – 1.23 (m, 48H), 1.19 (s, 42H), 0.87 (t, J = 6.8 Hz, 6H).

^{13}C -NMR (126 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): $\delta[\text{ppm}] = 180.4, 160.8, 153.0, 142.4, 142.2, 134.2, 130.8, 130.4, 124.7, 124.5, 115.0, 114.7, 103.4, 98.5, 97.9, 88.6, 69.5, 36.0, 32.5, 31.5, 30.3, 30.3, 30.3, 30.3, 30.2, 30.1, 30.0, 29.9, 26.9, 23.3, 19.1, 14.5, 12.0$.

MS (MALDI-pos, DCTB): $m/z = 1738.160 [\text{M}+\text{DCTB}]^+, 1551.962 [\text{M}+\text{Cu}]^+, 1489.026 [\text{M}+\text{H}]^+$; berechnet: 1487.0195 Da.

19



Die Reaktion wurde in Anlehnung an eine vorherige Vorschrift für eine Sonogashira-Kupplung in dieser Arbeit durchgeführt.

Verbindung **18** (97.7 mg, 65.6 μmol , 1.00 Äq.) wurde in CHCl_3 (5 mL) gelöst. 3,6-Diiodbenzol-1,2-diamin (**12**) (28.4 mg, 79.0 μmol , 1.20 Äq.) und Eisessig (3 mL) wurden hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wurden H_2O und aq. HCl (10%) hinzugegeben. Die Phasen wurden separiert und die wässrige Phase wurde dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit aq. HCl (10%), H_2O und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie ($\text{CH}:\text{DCM} = 3:1$, $R_f = 0.42$) gereinigt. Das Produkt **19** wurde als gelber Feststoff (110 mg, 60.7 μmol , 92%) erhalten.

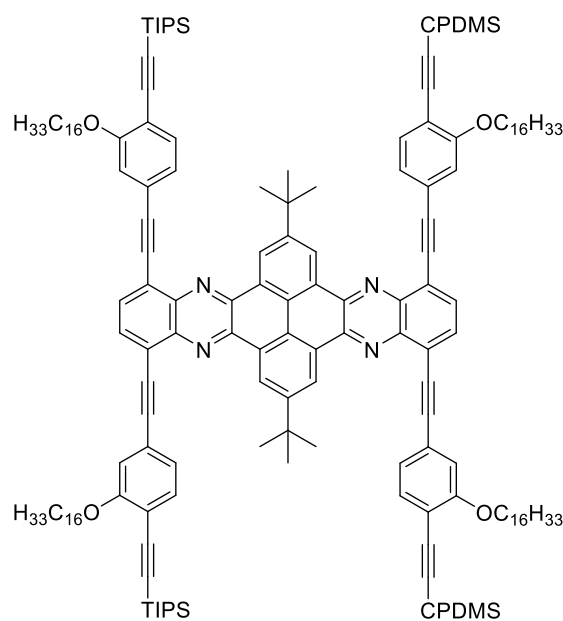
Summenformel: $\text{C}_{106}\text{H}_{140}\text{I}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{Si}_2$; Molare Masse: 1812.2909 g mol^{-1} .

¹H-NMR (700 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ [ppm] = 9.65 (s, 2H), 9.59 (s, 2H), 8.07 (s, 2H), 7.90 (s, 2H), 7.52 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 7.36 (dd, J = 7.6, 1.4 Hz, 2H), 7.18 (d, J = 1.5 Hz, 2H), 4.12 (t, J = 6.3 Hz, 4H), 1.90 – 1.85 (m, 4H), 1.67 (s, 18H), 1.59 – 1.54 (m, 4H), 1.42 – 1.37 (m, 4H), 1.37 – 1.23 (m, 44H), 1.21 (s, 42H), 0.87 (t, J = 7.0 Hz, 6H).

¹³C-NMR (176 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ [ppm] = 160.8, 151.4, 144.7, 143.3, 142.3, 141.7, 141.0, 134.2, 133.9, 129.5, 128.5, 126.7, 126.5, 126.1, 124.9, 124.9, 124.1, 115.0, 114.5, 104.6, 103.6, 98.0, 97.6, 88.9, 69.5, 36.2, 32.5, 32.1, 30.3, 30.3, 30.3, 30.3, 30.3, 30.2, 30.0, 29.9, 26.9, 23.3, 19.1, 14.5, 12.0.

MS (MALDI-pos, DCTB): m/z = 2312.159 [M+2DCTB]⁺, 2062.017 [M+DCTB]⁺, 1834.866 [M+Na]⁺, 1810.861 [M]⁺⁺; berechnet: 1810.8604 Da.

H1



Die Reaktion wurde in Anlehnung an eine vorherige Vorschrift für eine Sonogashira-Kupplung in dieser Arbeit durchgeführt.

Unter einer Argonatmosphäre wurden Verbindung **19** (109 mg, 60.1 μ mol, 1.00 Äq.), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (1.13 mg, 1.61 μ mol, 0.03 Äq.), PPh₃ (0.91 mg, 3.47 μ mol, 0.06 Äq.) und CuI (0.39 mg, 2.05 μ mol, 0.04 Äq.) in THF (7 mL) und Piperidin (3 mL) vorgelegt. CPDMS-Stäbchen **2** (73.8 mg, 150 μ mol, 2.50 Äq.) wurde hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei RT gerührt. Anschließend wurde die Reaktion durch die Zugabe von aq. HCl (10%) beendet. Die Phasen wurden separiert und die wässrige Phase wurde dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H₂O und

ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (CH:DCM = 2:3, R_f = 0.45) und der recGPC in THF gereinigt. Nach dem Umfällen aus MeOH, um den Stabilisator BHT zu entfernen, wurde das Produkt **H1** als orangefarbener Feststoff (117 mg, 46.0 μ mol, 77%) erhalten.

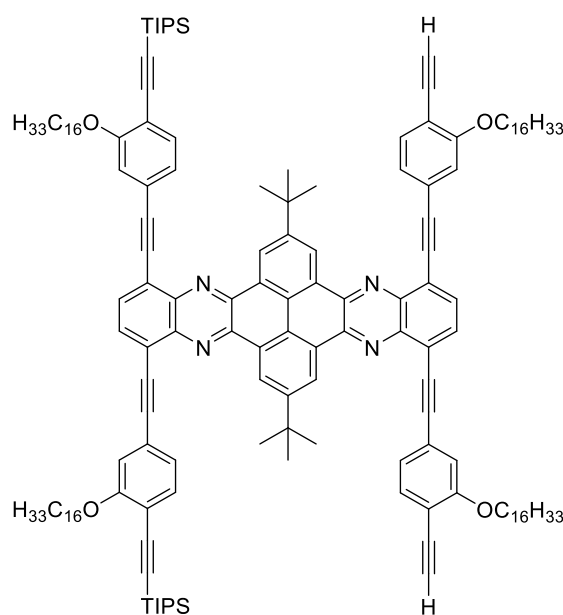
Summenformel: C₁₇₀H₂₃₆N₆O₄Si₄; Molare Masse: 2540.1360 g mol⁻¹.

¹H-NMR (700 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ [ppm] = 9.82 – 9.76 (m, 4H), 8.06 (d, J = 5.0 Hz, 4H), 7.53 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 7.51 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 7.40 (dd, J = 7.6, 1.3 Hz, 4H), 7.23 (dd, J = 4.9, 1.4 Hz, 4H), 4.15 – 4.10 (m, 8H), 2.47 (t, J = 7.0 Hz, 4H), 1.92 – 1.84 (m, 12H), 1.70 (s, 18H), 1.60 – 1.54 (m, 8H), 1.44 – 1.22 (m, 96H), 1.21 (s, 42H), 0.92 – 0.88 (m, 4H), 0.88 – 0.84 (m, 12H), 0.32 (s, 12H).

¹³C-NMR (176 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ [ppm] = 160.9, 160.8, 151.4, 143.7, 143.6, 142.5, 134.2, 134.1, 134.0, 129.7, 129.7, 126.9, 126.0, 125.9, 125.3, 125.0, 124.8, 124.8, 124.3, 120.3, 115.2, 115.0, 114.5, 113.9, 103.5, 102.9, 99.1, 98.2, 98.0, 97.7, 89.2, 88.9, 69.5, 36.3, 32.5, 32.2, 30.3, 30.3, 30.3, 30.3, 30.3, 30.2, 30.2, 30.1, 29.9, 29.9, 26.9, 26.7, 23.3, 21.3, 21.0, 19.1, 16.3, 14.4, 12.0, -1.5.

MS (MALDI-pos, DCTB): m/z = 3290.215 [M+3DCTB]⁺, 3040.049 [M+2DCTB]⁺, 3025.026 [M-CH₃+2DCTB]⁺, 2996.992 [M-C₃H₇+DCTB]⁺, 2789.897 [M+DCTB]⁺, 2774.875 [M-CH₃+DCTB]⁺, 2746.839 [M-C₃H₇+DCTB]⁺, 2561.738 [M+Na]⁺, 2540.757 [M+H]⁺, 2501.794 [M-CH₃CN]⁺, 2496.703 [M-C₃H₇]⁺; berechnet: 2537.7525 Da.

Analytische GPC (PS-kalibriert, in THF): $M_p^{vs.PS}$ = 3540.4 g mol⁻¹.

H1_E

Die Synthese dieser Verbindung wurde in Adaption an eine vorherige Vorschrift für eine TMS-Abspaltung in dieser Arbeit durchgeführt.

K₂CO₃ (16.2 mg, 117 µmol, 8.04 Äq.) wurde zu einer Lösung von **H1** (37.0 mg, 15.6 µmol, 1.00 Äq.) in DCM (15 mL) und MeOH (5 mL) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 5 h bei 40 °C in einem Wasserbad gerührt. Anschließend wurde die Reaktion durch die Zugabe von aq. HCl (10%) beendet. Die Phasen wurden separiert und die wässrige Phase wurde dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H₂O und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (CH:DCM = 3:2, R_f = 0.40) gereinigt. Das Produkt **H1_E** wurde als orangefarbener Feststoff (33.0 mg, 14.4 µmol, 99%) erhalten.

Summenformel: C₁₅₈H₂₁₄N₄O₄Si₂; Molare Masse: 2289.6440 g mol⁻¹.

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ [ppm] = 9.74 – 9.69 (m, 4H), 8.02 (d, *J* = 1.5 Hz, 4H), 7.52 (dd, *J* = 7.7, 2.2 Hz, 4H), 7.42 – 7.36 (m, 4H), 7.22 (dd, *J* = 9.2, 1.5 Hz, 4H), 4.15 – 4.09 (m, 8H), 3.45 (s, 2H), 1.92 – 1.83 (m, 8H), 1.68 (s, 18H), 1.61 – 1.54 (m, 8H), 1.45 – 1.22 (m, 96H), 1.21 (s, 42H), 0.90 – 0.82 (m, 12H).

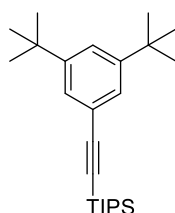
¹³C-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ [ppm] = 160.9, 160.8, 151.2, 143.6, 143.5, 142.5, 142.5, 134.6, 134.2, 134.0, 133.9, 129.6, 129.6, 126.8, 125.9, 125.9, 125.4, 125.0, 124.8, 124.8, 124.2, 115.2, 115.0, 114.5, 113.1, 103.6, 98.1, 97.9, 97.7, 89.1, 89.0, 83.3, 80.4, 69.7, 69.5,

36.2, 32.5, 32.2, 30.3, 30.2, 30.2, 30.2, 30.1, 30.0, 29.9, 29.7, 26.9, 26.6, 23.3, 19.1, 14.4, 12.0, 1.3.

MS (MALDI-pos, Dithranol): m/z = 2516.693 $[M+\text{Dithranol}]^+$, 2288.629 $[M]^{++}$, 2021.315 $[M-\text{C}_{19}\text{H}_{40}]^+$; berechnet: 2287.6204 Da.

Analytische GPC (PS-kalibriert, in THF): $M_p^{vs.PS}$ = 3260.6 g mol⁻¹.

[(3,5-Di-*tert*-butylphenyl)ethynyl]triisopropylsilan (**21**)



Die Synthese dieser Verbindung wurde in Anlehnung an die Vorschriften von H.-P. Jacquot de Rouville et al.^[134] durchgeführt.

Unter einer Argonatmosphäre wurden 1-Brom-3,5-di-*tert*-butylbenzol (2.00 g, 7.43 mmol, 1.00 Äq.), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (104 mg, 149 µmol, 0.02 Äq.), PPh₃ (77.7 mg, 296 µmol, 0.04 Äq.) und CuI (28.6 mg, 150 µmol, 0.02 Äq.) in THF (25 mL) und Piperidin (10 mL) suspendiert. (Triisopropylsilyl)acetylen (2.0 mL, 1.63 g, 8.92 mmol, 1.20 Äq.) wurde hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei RT gerührt. Anschließend wurde die Reaktion durch die Zugabe von aq. HCl (10%) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H₂O und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (CH, R_f = 0.73) gereinigt. Das Produkt **21** wurde als farbloses Öl (2.75 g, 7.41 mmol, 99%) erhalten.

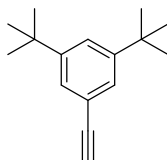
Summenformel: C₂₅H₄₂Si; Molare Masse: 370.6960 g mol⁻¹.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 7.38 (t, J = 1.9 Hz, 1H), 7.31 (d, J = 1.9 Hz, 2H), 1.32 (s, 18H), 1.14 (s, 21H).

¹³C-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ [ppm] = 150.8, 126.4, 123.0, 122.7, 108.5, 88.9, 34.9, 31.5, 18.9, 11.5.

MS (EI): m/z (%) = 370.1 (12) $[M]^{+}$, 355.2 (2) $[M-CH_3]^+$, 327.2 (100) $[M-C_3H_7]^+$, 299.1 (16) $[M-C_5H_{11}]^+$, 285.1 (26) $[M-C_6H_{13}]^+$, 271.1 (18) $[M-C_7H_{15}]^+$, 257.1 (32) $[M-C_8H_{17}]^+$, 57.1 (13) $[C_4H_9]^+$; berechnet: 370.3056 Da.

1,3-Di-*tert*-butyl-5-ethynylbenzol (**22**)



Die Synthese dieser Verbindung wurde in Anlehnung an die Vorschriften von C. Allolio et al.^[69] und R. Zhang et al.^[135] durchgeführt.

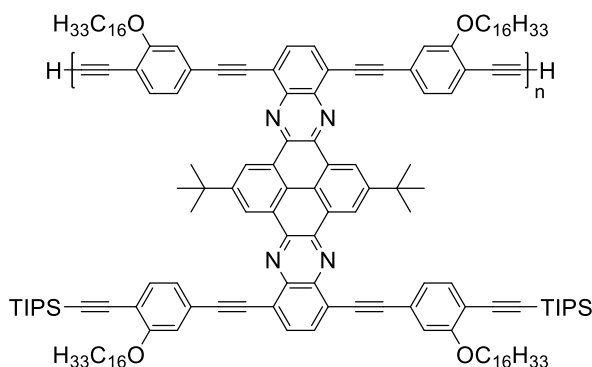
Unter einer Argonatmosphäre wurde die Verbindung **21** (1.72 g, 7.34 mmol, 1.00 Äq.) in THF (50 mL) gelöst. TBAF (1 M in THF, 9.0 mL, 8.13 g, 9.0 mmol, 1.23 Äq.) wurde hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wurde für 1 h bei RT gerührt. Anschließend wurde die Reaktion durch die Zugabe von H₂O beendet. Die Phasen wurden separiert und die wässrige Phase wurde dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H₂O und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (CH, R_f = 0.59) gereinigt. Das Produkt **22** wurde als weißer, kristalliner Feststoff (1.46 g, 6.84 mmol, 93%) erhalten.

Summenformel: C₁₆H₂₂; Molare Masse: 214.3520 g mol⁻¹.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 7.42 (t, J = 1.9 Hz, 1H), 7.35 (d, J = 1.9 Hz, 2H), 3.03 (s, 1H), 1.32 (s, 18H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 151.0, 126.5, 123.4, 121.2, 85.0, 75.9, 34.9, 31.4.

MS (EI): m/z (%) = 214.1 (21) $[M]^{+}$, 199.1 (100) $[M-CH_3]^+$, 57.1 (13) $[C_4H_9]^+$; berechnet: 214.1722 Da.

TP1_n**Glaser-Eglinton-Kupplung:**

Die Reaktion wurde in Anlehnung an eine Vorschrift von G. W. Gaefke^[30] durchgeführt.

Variante A: **H1_E** (33.0 mg, 14.4 μmol, 1.00 Äq.) wurde in DCM (5 mL) und Pyridin (10 mL) vorgelegt. Die Lösung wurde in einem Wasserbad auf 30 °C erwärmt. Anschließend wurden CuCl₂ (2.06 mg, 15.3 μmol, 1.06 Äq.) und CuCl (15.1 mg, 153 μmol, 10.6 Äq.) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wurde bei 30°C gerührt. Nach 10 min, 20 min, 30 min, 45 min, 60 min, 90 min, 120 min, 150 min, 180 min, 210 min und 22.5 h wurden jeweils 1 mL Proben des Reaktionsgemisches entnommen und separat wässrig aufgearbeitet. Dafür wurden sie jeweils in eine aq. EDTA-Lösung (0.1 N) gegeben, die Phasen wurden separiert und die wässrige Phase wurde dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit aq. HCl (10%), H₂O und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt und die einzelnen Rohprodukte wurden jeweils durch Messungen mittels der analytischen GPC charakterisiert. Zudem wurden das Dimer (**TP1₂**), Trimer (**TP1₃**) und Tetramer (**TP1₄**) mit Hilfe der präparativen recGPC isoliert und massenspektrometrisch untersucht. Für NMR-spektroskopische Messungen waren die erhaltenen Mengen der Oligomere zu gering.

Dimer TP1₂:

Summenformel: C₃₁₆H₄₂₆N₈O₈Si₄; Molare Masse: 4577.2720 g mol⁻¹.

MS (MALDI-pos, DCTB): *m/z* = 5577.847 [M+4DCTB]⁺, 5327.707 [M+3DCTB]⁺, 5077.559 [M+2DCTB]⁺, 5062.554 [M-CH₃+2DCTB]⁺, 4827.419 [M+DCTB]⁺, 4573.267 [M]⁺; berechnet: 4573.2251 Da.

Analytische GPC (PS-kalibriert, in THF): *M_p^{vs.PS}* = 6510 g mol⁻¹.

Trimer TP1₃:

Summenformel: C₄₇₄H₆₃₈N₁₂O₁₂Si₆; Molare Masse: 6864.9000 g mol⁻¹.

MS (MALDI-pos, DCTB): m/z = 8365.7 [M+6DCTB]⁺, 8117.5 [M+5DCTB]⁺, 7866.4 [M+4DCTB]⁺, 7615.2 [M+3DCTB]⁺, 7365.1 [M+2DCTB]⁺, 7114.9 [M+DCTB]⁺, 6859.8 [M+H]⁺⁺; berechnet: 6858.8298 Da.

Analytische GPC (PS-kalibriert, in THF): $M_p^{vs.PS}$ = 11279 g mol⁻¹.

Tetramer TP1₄:

Summenformel: C₆₃₂H₈₅₀N₁₆O₁₆Si₈; Molare Masse: 9152.5280 g mol⁻¹.

MS (MALDI-pos, DCTB): m/z = 10654.386 [M+6DCTB]⁺, 10403.213 [M+5DCTB]⁺, 10154.052 [M+4DCTB]⁺, 9902.897 [M+3DCTB]⁺, 9652.757 [M+2DCTB]⁺, 9402.606 [M+DCTB]⁺, 9147.414 [M]⁺⁺ (calc. Signal: 9147.443 Da) ; berechnet: 9144.4345 Da.

Analytische GPC (PS-kalibriert, in THF): $M_p^{vs.PS}$ = 16353 g mol⁻¹.

Variante B: Eine Lösung aus **H1_E** (4.6 mg, 2.0 µmol, 1.0 Äq.) in Pyridin (2 mL) wurde in einem Wasserbad auf 30 °C erwärmt. CuCl₂ (0.27 mg, 2.0 µmol, 1.0 Äq.) and CuCl (1.99 mg, 20.1 µmol, 10.0 Äq.) wurden hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wurde bei 30 °C gerührt. Nach 15 min, 30 min, 60 min und 120 min wurden jeweils 0.3 mL Proben der Reaktionslösung entnommen und separat wässrig aufgearbeitet. Dafür wurden sie jeweils in eine aq. EDTA-Lösung (0.1 N) gegeben, die Phasen wurden separiert und die wässrige Phase wurde dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit aq. HCl (10%), H₂O und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt und die einzelnen Rohprodukte wurden jeweils durch Messungen mittels der analytischen GPC charakterisiert.

Variante C: **H1_E** (5.6 mg, 2.5 µmol, 1.0 Äq.) wurde in THF (2 mL) und Pyridin (2 mL) gelöst. Die Lösung wurde in einem Wasserbad auf 30 °C erwärmt. Anschließend wurden CuCl₂ (0.27 mg, 2.0 µmol, 1.0 Äq.) und CuCl (1.99 mg, 20.1 µmol, 10.0 Äq.) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wurde bei 30°C gerührt. Nach 15 min, 30 min, 60 min und 120 min wurden jeweils 0.5 mL Proben des Reaktionsgemisches entnommen und separat wässrig aufgearbeitet. Dafür wurden sie jeweils in eine aq. EDTA-Lösung (0.1 N) gegeben, die Phasen wurden separiert und die wässrige Phase wurde dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten

organischen Phasen wurden mit aq. HCl (10%), H₂O und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt und die einzelnen Rohprodukte wurden jeweils durch Messungen mittels der analytischen GPC charakterisiert.

Palladium-katalysierte Oligomerisierung:

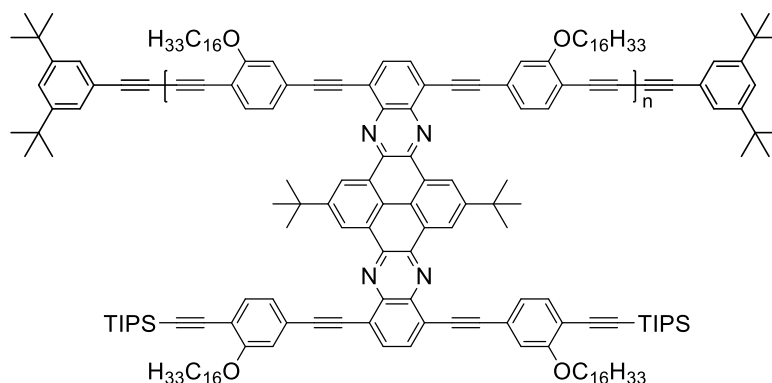
Für die Durchführung dieser Reaktion wurde eine Vorschrift von G. Poluektov^[133] adaptiert.

Variante D: Unter einer Argonatmosphäre wurde **H1_E** (5.3 mg, 2.3 µmol, 1.0 Äq.) in THF (2 mL) und HN(*i*Pr)₂ (2 mL) vorgelegt. Die Lösung wurde in einem Wasserbad auf 30 °C erwärmt. Anschließend wurden Pd(PPh₃)₂Cl₂ (15.3 mg, 21.8 µmol, 9.45 Äq.), CuI (2.12 mg, 11.1 µmol, 4.82 Äq.) and I₂ (3.02 mg, 11.9 µmol, 5.15 Äq.) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wurde bei 30 °C gerührt. Nach 15 min, 30 min, 60 min und 120 min wurden jeweils 0.5 mL Proben des Reaktionsgemisches entnommen und separat wässrig aufgearbeitet. Dafür wurden sie jeweils in aq. HCl (10%) gegeben, die Phasen wurden separiert und die wässrige Phase wurde dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H₂O und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt und die einzelnen Rohprodukte wurden jeweils durch Messungen mittels der analytischen GPC charakterisiert.

Glaser-Hay-Kupplung:

Für die Durchführung dieser Reaktion wurde eine Vorschrift von F. Hinderer et al.^[54] adaptiert.

Variante E (favorisiert): Eine Lösung von **H1_E** (5.2 mg, 2.3 µmol, 1.0 Äq.) in 1,2-Dichlorbenzol (1 mL) wurde auf 60 °C erwärmt. CuCl (0.58 mg, 5.9 µmol, 2.6 Äq.) and TMEDA (0.34 mg, 2.9 µmol, 1.3 Äq.) wurden hinzugegeben und unter Rühren wurde mit Hilfe einer Membranpumpe ein gleichmäßiger, trockener Luftstrom durch die Reaktionslösung geleitet. Nach 15 min, 30 min, 60 min, 120 min und 5 h wurden jeweils 0.1 mL Proben des Reaktionsgemisches entnommen und separat wässrig aufgearbeitet. Dafür wurden sie jeweils in eine aq. Ammoniaklösung (25%) gegeben, die Phasen wurden separiert und die wässrige Phase wurde dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit aq. HCl (10%), H₂O und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt und die einzelnen Rohprodukte wurden jeweils durch Messungen mittels der analytischen GPC charakterisiert.

P1_n

Die Polymerisation wurde in Adaption an die Ergebnisse der Testreaktion zu **TP1_n** unter den Bedingungen der Glaser-Hay-Variante E durchgeführt.

Eine Lösung von **H1_E** (134 mg, 58.7 μ mol, 1.00 Äq.) in 1,2-Dichlorbenzol (26 mL) wurde auf 60 °C erwärmt. CuCl (14.9 mg, 150 μ mol, 2.56 Äq.) und TMEDA (8.87 mg, 76.3 μ mol, 1.30 Äq.) wurden hinzugegeben und unter Rühren wurde mit Hilfe einer Membranpumpe ein gleichmäßiger, trockener Luftstrom durch die Reaktionslösung geleitet. Nach 30 min Reaktionszeit bei 60 °C wurde eine 0.1 mL Probe aus dem Reaktionsgemisch genommen und direkt im Anschluss das Stopper-Molekül **22** (251 mg, 1.17 mmol, 20.0 Äq.) zu dem Reaktionsgemisch hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht (19.5 h) bei 60 °C gerührt. Die Reaktion wurde durch die Zugabe einer aq. EDTA-Lösung (0.1 N) beendet. Die Phasen wurden separiert und die wässrige Phase wurde dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit einer aq. EDTA-Lösung (0.1 N), aq. HCl (10%), H₂O und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde über wenig Kieselgel filtriert und mit DCM und destabilisiertem THF nachgespült. Nachdem die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt waren, wurde von dem Rohprodukt eine analytische GPC aufgenommen. Die in dem Rohprodukt enthaltenen Oligomere wurden mit Hilfe der recGPC bis einschließlich zum Hexamer (n = 6 Wiederholungseinheiten) isoliert. Das Dimer **P1₂**, Trimer **P1₃** und Tetramer **P1₄** wurden anschließend noch einmal einzeln mittels recGPC aufgereinigt. Da in dem ¹H-NMR-Spektrum des Tetramers **P1₄** noch Verunreinigungen sichtbar waren, wurde die Verbindung anschließend aus MeOH umgefällt. Es wurden 19.9 mg des Dimers **P1₂**, 7.55 mg des Trimers **P1₃** und 5.41 mg des Tetramers **P1₄** erhalten. Alle drei Oligomere lagen in Form von orangefarbenen Feststoffen vor.

Die 0.1 mL Probe wurde in gleicher Weise aufgearbeitet und von dem Rohprodukt wurde eine analytische GPC aufgenommen.

Dimer P1₂:

19.9 mg, 3.98 μmol , 67.8% (orangefarbener, formbarer Feststoff, fluoresziert in Lösung gelb-orange).

Summenformel: $\text{C}_{348}\text{H}_{466}\text{N}_8\text{O}_8\text{Si}_4$; Molare Masse: 5001.9440 g mol^{-1} .

¹H-NMR (700 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ [ppm]= 9.40 – 9.24 (m, 8H), 7.95 (q, J = 6.7 Hz, 4H), 7.87 (d, J = 6.6 Hz, 2H), 7.82 (d, J = 6.6 Hz, 2H), 7.63 (d, J = 6.9 Hz, 2H), 7.55 (dt, J = 7.1, 2.3 Hz, 6H), 7.50 (t, J = 1.7 Hz, 2H), 7.46 (d, J = 1.7 Hz, 4H), 7.42 (dd, J = 6.9, 1.4 Hz, 2H), 7.41 – 7.37 (m, 4H), 7.36 (d, J = 7.2 Hz, 2H), 7.20 (d, J = 7.2 Hz, 4H), 7.15 (d, J = 13.2 Hz, 4H), 4.23 (t, J = 7.0 Hz, 4H), 4.16 (d, J = 6.9 Hz, 4H), 4.11 (d, J = 6.0 Hz, 8H), 2.07 – 2.01 (m, 4H), 1.96 – 1.91 (m, 4H), 1.89 – 1.84 (m, 8H), 1.67 (s, 18H), 1.60 (s, 18H), 1.59 – 1.54 (m, 8H), 1.53 (s, 8H), 1.48 – 1.42 (m, 8H), 1.42 – 1.37 (m, 8H), 1.36 (s, 36H), 1.34 – 1.23 (m, 168H), 1.22 (d, J = 2.8 Hz, 84H), 1.21 – 1.13 (m, 8H), 0.86 (td, J = 7.1, 1.3 Hz, 12H), 0.83 (t, J = 7.1 Hz, 6H), 0.77 (t, J = 7.0 Hz, 6H).

¹³C-NMR (176 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ [ppm]= 161.62, 161.54, 160.90, 160.87, 151.71, 150.55, 150.51, 143.20, 143.19, 143.18, 142.32, 142.32, 142.30, 142.29, 142.27, 142.20, 142.18, 142.17, 134.78, 134.31, 134.26, 133.99, 129.32, 129.30, 129.22, 127.35, 125.81, 125.58, 125.43, 125.00, 124.12, 121.46, 115.15, 115.00, 114.55, 113.10, 112.92, 103.68, 98.02, 97.54, 69.90, 69.50, 36.19, 36.13, 35.35, 32.51, 32.50, 32.47, 32.33, 32.24, 31.65, 30.49, 30.46, 30.46, 30.45, 30.43, 30.37, 30.36, 30.34, 30.34, 30.32, 30.31, 30.27, 30.25, 30.22, 30.16, 30.14, 29.95, 29.94, 29.86, 29.85, 26.95, 26.72, 23.27, 19.22, 14.46, 14.40, 12.06, 1.34.

MS (MALDI-pos, DCTB): m/z = 5752.0 (8) $[\text{M}+3\text{DCTB}]^+$, 5501.9 (23) $[\text{M}+2\text{DCTB}]^+$, 5251.7 (66) $[\text{M}+\text{DCTB}]^+$, 5039.5 (6) $[\text{M}+\text{K}]^+$, 4997.57 (100) $[\text{M}]^{++}$; berechnet: 4997.5381 Da.

Analytische GPC (PS-kalibriert, in THF): $M_p^{\text{vs.PS}}$ = 7129.8 g mol^{-1} .

Tetramer P1₄:

5.41 mg, 0.565 μmol , 9.6% (orangefarbener, formbarer Feststoff, fluoresziert in Lösung gelb-orange).

Summenformel: $\text{C}_{664}\text{H}_{890}\text{N}_{16}\text{O}_{16}\text{Si}_8$; Molare Masse: 9577.2000 g mol^{-1} .

¹H-NMR (700 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ [ppm]= 9.26 (d, J = 32.7 Hz, 16H), 8.04 – 7.82 (m, 16H), 7.66 – 7.52 (m, 16H), 7.52 – 7.48 (m, 2H), 7.48 – 7.45 (m, 4H), 7.45 – 7.34 (m, 16H), 7.25 – 7.18 (m, 8H), 7.18 – 7.08 (m, 8H), 4.33 – 4.00 (m, 32H), 2.06 (s, 18H), 1.95 (s, 6H) 1.86

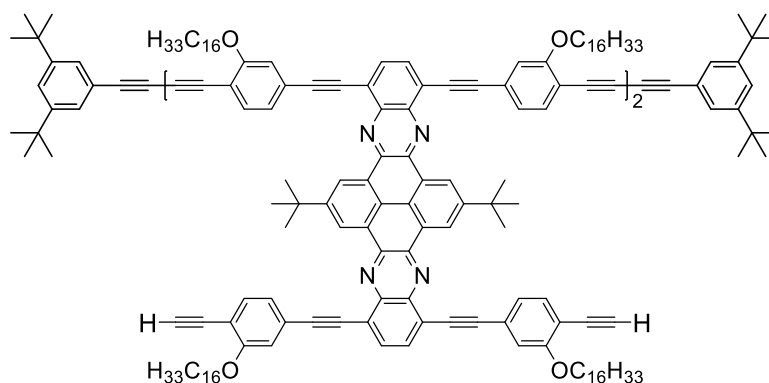
(s, 24H), 1.77 – 1.55 (m, 16H), 1.53 (s, 16H), 1.50 – 1.43 (m, 16H), 1.43 – 1.38 (m, 16H), 1.38 – 1.33 (m, 36H), 1.33 – 1.07 (m, 576H), 0.90 – 0.80 (m, 36H), 0.80 – 0.74 (m, 12H).

Die Substanzmenge war zu gering für die Messung eines aussagekräftigen ^{13}C -NMR-Spektrums.

MS (MALDI-pos, DCTB): m/z = 10578.5 (9) $[\text{M}+4\text{DCTB}]^+$, 10328.3 (23) $[\text{M}+3\text{DCTB}]^+$, 10079.2 (60) $[\text{M}+2\text{DCTB}]^+$, 9828.0 (100) $[\text{M}+\text{DCTB}]^+$, 9577.9 (81) $[\text{M}+\text{H}]^+$ (calc. Signal: 9577.8 Da); berechnet: 9568.7475 Da.

Analytische GPC (PS-kalibriert, in THF): $M_{\text{p}}^{\text{vs. PS}} = 16877 \text{ g mol}^{-1}$.

P1_{2E}



Für die Synthese dieser Verbindung wurde eine Vorschrift von C. Allolio et al.^[69] für die Abspaltung von TIPS-Schutzgruppen adaptiert.

Unter einer Argonatmosphäre wurde in einem ausgeheizten Braunglaskolben **P1₂** (5.64 mg, 1.13 μmol , 1.00 Äq.) in DCM (8 mL) gelöst und in einem Wasserbad auf 30 °C erwärmt. Es wurde TBAF (1 M in THF, 1.0 mL, 0.90 g, 1.0 mmol, 885 Äq.) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wurde 1.5 h bei 30 °C gerührt. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von H_2O beendet. Die Phasen wurden separiert und die wässrige Phase wurde dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H_2O und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel ($\text{CH}:\text{DCM} = 1:1$, $R_f = 0.51$) gereinigt. Das Produkt **P1_{2E}** wurde als orangefarbener, formbarer Feststoff (4.70 mg, 1.07 μmol , 95%) erhalten.

Summenformel: $\text{C}_{312}\text{H}_{386}\text{N}_8\text{O}_8$; Molare Masse: 4376.5680 g mol^{-1} .

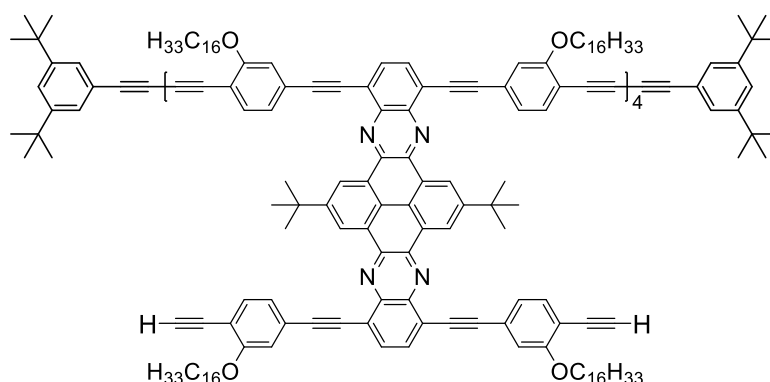
¹H-NMR (700 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ [ppm]= 9.35 – 9.29 (m, 4H), 9.26 (s, 4H), 7.89 – 7.82 (m, 8H), 7.61 (d, J = 6.7 Hz, 2H), 7.56 – 7.53 (m, 6H), 7.50 (t, J = 1.8 Hz, 2H), 7.49 – 7.44 (m, 4H), 7.41 – 7.33 (m, 8H), 7.19 – 7.15 (m, 4H), 7.13 (s, 4H), 4.25 – 4.21 (m, 4H), 4.17 – 4.14 (m, 4H), 4.14 – 4.10 (m, 8H), 3.47 (s, 2H), 3.46 (s, 2H), 2.07 – 2.01 (m, 4H), 1.97 – 1.92 (m, 4H), 1.92 – 1.87 (m, 8H), 1.66 (s, 18H), 1.60 (s, 18H), 1.59 – 1.53 (m, 8H), 1.52 (s, 8H), 1.49 – 1.42 (m, 16H), 1.42 – 1.37 (m, 8H), 1.35 (s, 36H), 1.33 – 1.14 (m, 168H), 0.90 – 0.84 (m, 12H), 0.82 (t, J = 7.0 Hz, 6H), 0.78 (t, J = 7.1 Hz, 6H).

Es konnte kein aussagekräftiges ¹³C-NMR-Spektrum erhalten werden.

MS (MALDI-pos, DCTB): m/z = 5126.5 (4) [M+3DCTB]⁺, 4876.3 (17) [M+2DCTB]⁺, 4626.2 (55) [M+DCTB]⁺, 4373.0 (100) [M]⁺, 4167.9 (3) [M-C₁₅H₃₁]⁺; berechnet: 4373.0044 Da.

Analytische GPC (PS-kalibriert, in THF): $M_p^{ps,PS}$ = 6595.0 g mol⁻¹.

P1_{4E}



Für die Synthese dieser Verbindung wurde eine Vorschrift von C. Allolio et al.^[69] für die Abspaltung von TIPS-Schutzgruppen adaptiert.

Unter einer Argonatmosphäre wurde in einem ausgeheizten Braunglaskolben **P1₄** (5.17 mg, 0.54 μ mol, 1.00 Äq.) in DCM (8 mL) gelöst und in einem Wasserbad auf 30 °C erwärmt. Es wurde TBAF (1 M in THF, 1.0 mL, 0.90 g, 1.0 mmol, 1852 Äq.) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wurde 1.5 h bei 30 °C gerührt. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von H₂O beendet. Die Phasen wurden separiert und die wässrige Phase wurde dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H₂O und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (CH:DCM = 1:1, R_f = 0.55) gereinigt. Das Produkt **P1_{4E}** wurde als orangefarbener, formbarer Feststoff (3.60 mg, 0.43 μ mol) erhalten, jedoch nicht in ausreichender Reinheit um eine Ausbeute bestimmen zu können.

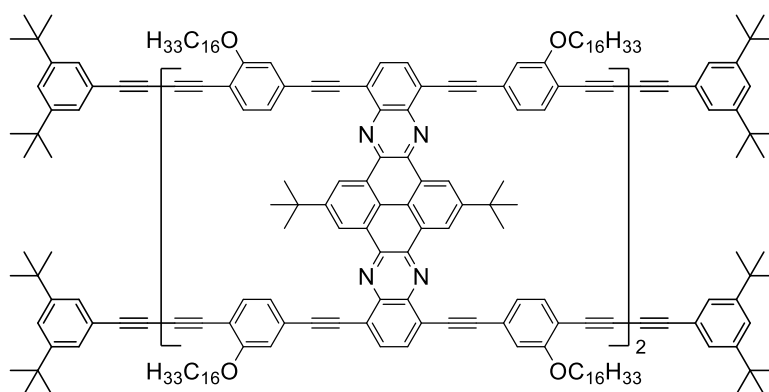
Summenformel: $C_{592}H_{734}N_{16}O_{16}$; Molare Masse: $8330.4800 \text{ g mol}^{-1}$.

Aufgrund der geringen Substanzmenge und des relativ hohen Grads an Verunreinigung konnten keine aussagekräftigen ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum erhalten werden.

MS (MALDI-pos, DCTB): $m/z = 9326.5$ (6) $[\text{M}+4\text{DCTB}]^+$, 9076.4 (18) $[\text{M}+3\text{DCTB}]^+$, 8826.2 (44) $[\text{M}+2\text{DCTB}]^+$, 8576.1 (82) $[\text{M}+\text{DCTB}]^+$, 8322.2 (100) $[\text{M}]^{++}$ (calc. Signal: 8321.7 Da), 8117.8 (8) $[\text{M}-\text{C}_{15}\text{H}_{31}]^+$; berechnet: 8323.7114 Da .

Analytische GPC (PS-kalibriert, in THF): $M_p^{vs.PS} = 16735 \text{ g mol}^{-1}$.

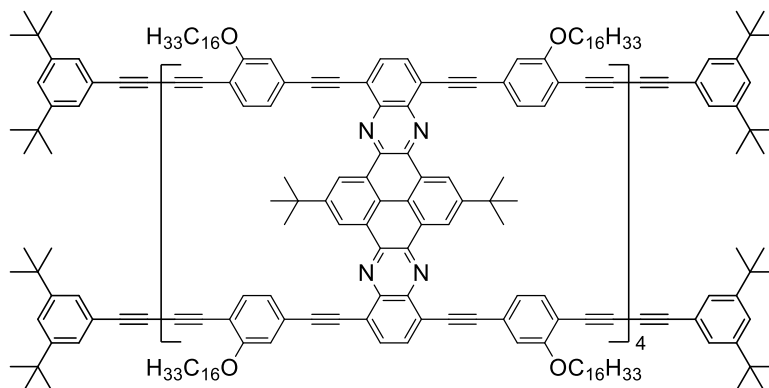
L1₂



Die Reaktion wurde in Adaption an ähnliche Glaser-Eglinton-Kupplungen von G. Poluektov^[133] und S. A. Meißner^[123] durchgeführt.

P1_{2E} (4.50 mg, 1.03 μmol , 1.0 Äq.) wurde in DCM (5 mL) und Pyridin (145 mL) gelöst. Die Lösung wurde in einem Wasserbad auf 30°C erwärmt. Anschließend wurden CuCl (0.10 mg, 1.01 μmol , 0.98 Äq.) und CuCl₂ (0.01 mg, 0.07 μmol , 0.07 Äq.) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wurde bei 30°C gerührt. Nach 25 min wurde das *Stopper-Molekül 22* (400 mg, 1.87 mmol, 1813 Äq.) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei 30°C gerührt. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von aq. HCl (10%) und DCM beendet. Die Phasen wurden separiert und die wässrige Phase wurde dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit viel aq. HCl (10%), aq. EDTA-Lösung (0.1 N), H₂O und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt wurde über wenig Kieselgel filtriert. Nach der Messung einer analytischen GPC des Rohprodukts wurde es über die recGPC aufgereinigt. Eine Charakterisierung des erhaltenen Produkts (4.28 mg) mittels ^1H -NMR-Spektroskopie und MALDI-TOF-Massenspektrometrie ergab, dass es sich dabei um zurück gewonnenes Edukt handelte. Folglich hat keine Reaktion stattgefunden.

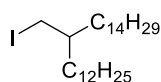
Summenformel: $C_{344}H_{424}N_8O_8$; Molare Masse: $4799.2240 \text{ g mol}^{-1}$.

L1₄

Die Reaktion wurde in Adaption an ähnliche Glaser-Eglinton-Kupplungen von G. Poluektov^[133] und S. A. Meißner^[123] durchgeführt.

P1_{4E} (3.60 mg, 0.43 μmol , 1.0 Äq.) wurde in DCM (20 mL) und Pyridin (130 mL) gelöst. Die Lösung wurde in einem Wasserbad auf 30 °C erwärmt. Anschließend wurden CuCl (0.10 mg, 1.01 μmol , 2.35 Äq.) und CuCl₂ (0.01 mg, 0.07 μmol , 0.16 Äq.) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wurde bei 30°C gerührt. Nach 25 min wurde das Stopper-Molekül **22** (400 mg, 1.87 mmol, 4349 Äq.) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei 30 °C gerührt. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von aq. HCl (10%) und DCM beendet. Die Phasen wurden separiert und die wässrige Phase wurde dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit viel aq. HCl (10%), aq. EDTA-Lösung (0.1 N), H₂O und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt wurde über wenig Kieselgel filtriert. Nach der Messung einer analytischen GPC des Rohprodukts wurde es über die recGPC aufgereinigt. Eine Charakterisierung des erhaltenen Produkts (3.46 mg) mittels ¹H-NMR-Spektroskopie und MALDI-TOF-Massenspektrometrie ergab, dass es sich dabei um zurück gewonnenes Edukt handelte. Folglich hat keine Reaktion stattgefunden.

Summenformel: $C_{624}H_{764}N_{16}O_{16}$; Molare Masse: $8745.0720 \text{ g mol}^{-1}$.

13-(Iodmethyl)heptacosan (24)

Die Synthese dieser Verbindung wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von T. W. Lee et al.^[136] durchgeführt.

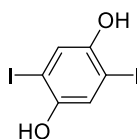
2-Dodecylhexadecan-1-ol (**23**) (10.0 g, 24.4 mmol, 1.00 Äq.), PPh₃ (7.66 g, 29.2 mmol, 1.20 Äq.) und Imidazol (1.99 g, 29.2 mmol, 1.20 Äq.) wurden in DCM (75 mL) vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Es wurde Iod (7.42 g, 29.2 mmol, 1.20 Äq.) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wurde 15 min bei 0 °C gerührt. Das Eisbad wurde entfernt und das Gemisch wurde weitere 19 h bei RT gerührt. Nach der Zugabe von Natriumbisulfit-Lösung (40%) wurden die Phasen separiert. Die wässrige Phase wurde dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit H₂O und einmal mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (CH, R_f = 0.84) und das Produkt wurde als farbloses Öl (12.4 g, 23.8 mmol, 97%) erhalten.

Summenformel: C₂₈H₅₇I; Molare Masse: 520.6685 g mol⁻¹.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 3.27 (d, J = 4.6 Hz, 2H), 1.19 – 1.33 (m, 48H), 1.09 – 1.15 (m, 1H), 0.08 (t, J = 6.9 Hz, 6H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 38.85, 34.56, 32.08, 29.88, 29.85, 29.84, 29.82, 29.81, 29.79, 29.75, 29.52, 26.66, 22.85, 17.07, 14.28.

MS (EI): m/z (%) = 519.4 (1) [M-H]⁺, 393.5 (22) [M-I]⁺, 85.1 (100) [C₆H₁₃]⁺; berechnet: 520.3505 Da.

1,4-Diiod-2,5-dimethoxybenzol (29)

Die Synthese dieser Verbindung ist eine Kombination der Synthesevorschriften von A. Schaate et al.^[137] und R. H. Pawle et al.^[138]

8.3 Synthesen

1,4-Diiodo-2,5-dimethoxybenzol (**28**) (8.00 g, 20.5 mmol, 1.00 Äq.) wurde unter einer Argonatmosphäre in DCM (200 mL) vorgelegt und auf -78 °C gekühlt. BBr₃ (1.0 M in DCM, 62 mL, 62 mmol, 3.02 Äq.) wurde langsam hinzuge tropft, dabei fiel ein weißer Feststoff aus. Das Reaktionsgemisch wurde auf RT erwärmt und 16 h bei RT gerührt. Zum Beenden der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch mit Eiswasser versetzt. Der ausgefallene weiße Feststoff wurde abfiltriert und mit Eiswasser gewaschen. Das Produkt wurde in Form eines weißen Feststoffes (5.11 g, 14.1 mmol, 69%) erhalten.

Summenformel: C₆H₄I₂O₂; Molare Masse: 361.9049 g mol⁻¹.

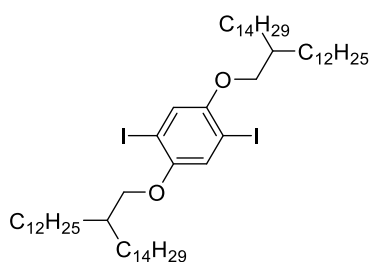
¹H-NMR (500 MHz, THF-d₈, RT): δ [ppm] = 8.55 (s, 2H, OH), 7.10 (s, 2H).

¹³C-NMR (126 MHz, THF-d₈, RT): δ [ppm] = 152.03, 125.02, 84.62.

MS (EI): *m/z* (%) = 375.9 (5) [M+CH₃]⁺, 375.9 (100) [M]⁺, 235.0 (11) [M-I]⁺, 108.1 (9) [M-2I]⁺; berechnet: 361.8301 Da.

In dem EI-Spektrum war zudem das Signal des einfach entschützten Produkts sichtbar: 375.9 (5) [M+CH₃]⁺. In dem ¹H-NMR-Spektrum war das Nebenprodukt jedoch kaum erkennbar, woraus geschlossen wurde, dass es lediglich in sehr geringen Mengen vorlag.

31



Die Synthese dieser Verbindung wurde adaptiert nach einer Synthesevorschrift von E. Sigmund et al.^[121] durchgeführt.

Verbindung **29** (2.00 g, 5.53 mmol, 1.00 Äq.) wurde in Aceton (75 mL) vorgelegt. Unter Rühren wurden K₂CO₃ (3.82 g, 27.6 mmol, 5.00 Äq.) und 13-(Iodmethyl)heptacosan (**24**) (7.23 g, 13.9 mmol, 2.51 Äq.) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 2 d bei 70 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde das Aceton unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mit DCM und H₂O aufgenommen. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase wurde dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H₂O und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck

eingengt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt ($R_f = 0.80$) und das Produkt wurde in Form eines weißen, wachsartigen Feststoffes (1.90 g, 1.66 mmol, 30%) erhalten.

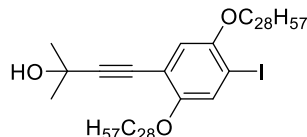
Summenformel: $C_{62}H_{116}I_2O_2$; Molare Masse: $1147.4169 \text{ g mol}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, CDCl_3 , RT): δ [ppm] = 7.15 (s, 2H), 3.80 (d, $J = 5.4 \text{ Hz}$, 4H), 1.74 – 1.82 (m, 2H), 1.53 – 1.47 (m, 4H), 1.42 – 1.37 (m, 4H), 1.36 – 1.21 (m, 88H), 0.88 (t, $J = 6.5 \text{ Hz}$, 12H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (176 MHz, CDCl_3 , RT): δ [ppm] = 153.03, 122.53, 86.19, 72.94, 38.13, 32.09, 31.50, 30.15, 29.86, 29.84, 29.82, 29.78, 29.52, 26.99, 22.85, 14.28.

MS (MALDI-TOF, DCTB): m/z (%) = 1169.7 (5) $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 1146.7 (20) $[\text{M}]^+$, 1001.6 (50) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 874.6 (100) $[\text{M}-\text{I}_2]^+$, 858.6 (84) $[\text{M}-\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{I}]^+$, 834.5 (27) $[\text{M}-\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{I}]^+$, 751.5 (47) $[\text{M}-\text{C}_{28}\text{H}_{58}]^+$, 717.4 (27) $[\text{M}-\text{C}_{22}\text{H}_{41}\text{I}]^+$, 688.4 (25) $[\text{M}-\text{C}_{24}\text{H}_{45}\text{I}]^+$; berechnet: 1146.7065 Da.

32



Die Synthese dieser Verbindung wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von C. Wang et al.^[124] durchgeführt.

Verbindung **31** (3.61 g, 3.14 mmol, 1.00 Äq.), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (44.1 mg, 62.8 mmol, 0.02 Äq.), CuI (11.9 mg, 62.8 mmol, 0.02 Äq.) und PPh_3 (33.1 mg, 126.2 mmol, 0.04 Äq.) wurden unter einer Argonatmosphäre vorgelegt. THF (40 mL) und Piperidin (16 mL) wurden 30 min mit Argon gesättigt und zu den Feststoffen gegeben. 2-Methylbut-3-yn-2-ol (0.31 mL, 0.267 g, 1.01 Äq.) wurde hinzuge tropft und das Reaktionsgemisch wurde 21 h bei 40°C gerührt. Nach der Zugabe von aq. HCl (10%) wurden die Phasen getrennt; die wässrige Phase wurde dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H_2O und ges. NaCl -Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt ($\text{CH}:\text{DCM}$ 3:2, $R_f = 0.49$) und das Produkt wurde als farbloses Öl (1.50 g, 1.36 mmol, 43%) erhalten.

Das Produkt enthielt eine geringe Menge an Verunreinigungen, die nicht entfernt werden konnten.

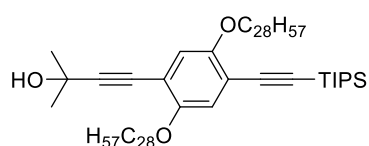
Summenformel: $C_{67}H_{123}IO_3$; Molare Masse: $1103.6225 \text{ g mol}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, CDCl_3 , RT): δ [ppm] = 7.23 (s, 1H), 6.78 (s, 1H), 3.81 – 3.79 (m, 4H), 1.81 – 1.74 (m, 2H), 1.62 (s, 6H), 1.53 – 1.46 (m, 4H), 1.41 – 1.36 (m, 2H), 1.35 – 1.21 (m, 90H), 0.88 (t, $J = 7.1 \text{ Hz}$, 12H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (176 MHz, CDCl_3 , RT): δ [ppm] = 154.66, 151.89, 123.31, 115.92, 112.85, 98.54, 87.38, 78.47, 72.75, 72.23, 65.90, 38.33, 38.14, 32.09, 31.63, 31.52, 31.44, 30.23, 30.17, 29.86, 29.85, 29.82, 29.79, 29.52, 27.07, 22.85, 14.27.

MS (ESI): m/z (%) = 2224.7 (20) $[\text{2M}+\text{NH}_4]^+$, 2189.7 (10) $[\text{2M-OH}]^+$, 1120.9 (21) $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$, 1085.8 (100) $[\text{M-OH}]^+$, 941.5 (28) $[\text{M-OH-CH}_3]^+$, 805.5 (9) $[\text{M-OH-C}_{11}\text{H}_{19}\text{I}]^+$, 764.6 (97) $[\text{M-OH-C}_{14}\text{H}_{25}\text{I}]^+$, 579.2 (94) $[\text{M-OH-C}_{27}\text{H}_{52}\text{I}]^+$; berechnet: 1102.8517 Da.

33



Die Synthese dieser Verbindung wurde kombiniert nach den Vorschriften von C. Wang *et al.*^[124] und E. Sigmund *et al.*^[121] durchgeführt.

Verbindung **32** (2.85 g, 2.58 mmol, 1.00 Äq.), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (36.2 mg, 51.6 mmol, 0.02 Äq.), CuI (9.93 mg, 52.1 mmol, 0.02 Äq.) und PPh_3 (27.0 mg, 103 mmol, 0.04 Äq.) wurden unter einer Argonatmosphäre vorgelegt. THF (30 mL) und Piperidin (12 mL) wurden 30 min mit Argon gesättigt und zu den Feststoffen gegeben. Triisopropylsilylacetylen (0.87 mL, 707 mg, 3.88 mmol, 1.50 Äq.) wurde hinzuge tropft und das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei RT gerührt. Es wurde aq. HCl (10%) und DCM hinzugegeben. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase wurde dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit aq. HCl (10%), H_2O und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (CH:DCM 3:2, $R_f = 0.45$) und das Produkt wurde als orange-bräunliches Öl (2.78 g, 2.40 mmol, 93%) erhalten.

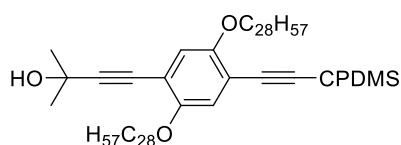
Summenformel: $C_{78}H_{144}O_3\text{Si}$; Molare Masse: $1158.0920 \text{ g mol}^{-1}$.

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = 6.85 (s, 1H), 6.82 (s, 1H), 3.82 (d, J = 5.4 Hz, 2H), 3.79 (d, J = 5.4 Hz, 2H), 1.79 – 1.72 (m, 2H), 1.62 (s, 6H), 1.52 – 1.44 (m, 4H), 1.41 – 1.34 (m, 4H), 1.33 – 1.19 (m, 88H), 1.14 (s, 21H), 0.88 (t, J = 6.9 Hz, 12H).

¹³C-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = 154.34, 153.60, 117.35, 116.29, 113.84, 113.29, 103.12, 98.91, 96.16, 78.88, 72.02, 71.85, 65.91, 38.38, 38.36, 32.09, 31.66, 31.48, 31.23, 30.25, 30.24, 29.86, 29.82, 29.52, 27.07, 27.00, 22.85, 18.91, 14.27, 11.55.

MS (MALDI-TOF, DCTB): m/z (%) = 1180.1 (10) [M+Na]⁺, 1157.1 (100) [M]⁺, 1140.1 (5) [M-OH]⁺, 552.6 (70) [M-C₄₃H₈₈]⁺; berechnet: 1158.0920 Da.

34



Die Synthese dieser Verbindung wurde adaptiert nach einer Vorschrift von C. Wang et al.^[124] durchgeführt.

Verbindung **32** (1.47 g, 13.3 mmol, 1.00 Äq.), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (18.8 mg, 26.8 μ mol, 0.02 Äq.), CuI (5.1 mg, 26.8 μ mol, 0.02 Äq.) und PPh₃ (14.2 mg, 54.1 μ mol, 0.04 Äq.) wurden unter einer Argonatmosphäre vorgelegt. THF (25 mL) und Piperidin (10 mL) wurden 30 min mit Argon gesättigt und zu den Feststoffen gegeben. CPDMS-Acetylen (0.46 mL, 0.40 g, 2.65 mmol, 1.99 Äq.) wurde hinzugetropft und das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei 40 °C gerührt. Es wurden aq. HCl (10%) und DCM hinzugegeben. Die Phasen wurden getrennt; die wässrige Phase wurde dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H₂O und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Gradient: CH:DCM 1:1, 2:3, 1:2, R_f = 0.37 (CH:DCM 1:1)) und das Produkt wurde als gelbes Öl (1.22 g, 1.08 mmol, 81%) erhalten.

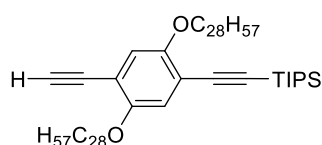
Summenformel: C₇₅H₁₃₅NO₃Si; Molare Masse: 1126.9940 g mol⁻¹.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 6.86 (s, 1H), 6.84 (s, 1H), 3.81 (dd, J = 5.6, 2.0 Hz, 4H), 2.41 (t, J = 7.0 Hz, 2H), 1.87 – 1.80 (m, 2H), 1.80 – 1.73 (m, 2H), 1.62 (s, 6H), 1.52 – 1.44 (m, 4H), 1.43 – 1.35 (m, 4H), 1.35 – 1.18 (m, 88H), 0.88 (t, J = 6.9 Hz, 12H), 0.86 – 0.82 (m, 2H), 0.25 (s, 6H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 154.35, 153.70, 119.81, 116.70, 116.52, 113.79, 113.05, 102.69, 99.31, 97.54, 78.67, 71.97, 71.81, 65.90, 38.37, 38.27, 32.08, 31.63, 31.45, 31.36, 30.28, 30.25, 29.86, 29.82, 29.52, 27.06, 26.98, 22.85, 20.81, 20.67, 15.93, 14.27, -1.60.

MS (MALDI-TOF, DCTB): m/z (%) = 1149.0 (3) [M+Na]⁺, 1126.0 (100) [M]⁺, 1109.0 (6) [M-OH]⁺; berechnet: 1126.0211 Da.

35



Die Synthese dieser Verbindung wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von A. Smeyanov et al.^[139] durchgeführt.

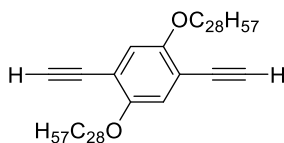
Verbindung **33** (2.22 g, 1.92 mmol, 1.00 Äq.), unaufgeschmolzenes KOH (108 mg, 1.92 mmol, 1.00 Äq.) und K₃PO₄ (407 mg, 1.92 mmol, 1.00 Äq.) wurden unter einer Argonatmosphäre in Toluol (77 mL) suspendiert und 45 min unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch über Celite® filtriert und mit Toluol nachgespült. Das Produkt (2.05 g, 1.86 mmol, 97%) wurde als orange-gelbes, hellblau fluoreszierendes Öl erhalten.

Summenformel: C₇₅H₁₃₈O₂Si; Molare Masse: 1100.0120 g mol⁻¹.

¹H-NMR (499 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 6.89 (s, 2H), 3.84 (d, J = 5.7 Hz, 2H), 3.80 (d, J = 5.4 Hz, 2H), 3.28 (s, 1H), 1.82 – 1.71 (m, 2H), 1.51 – 1.42 (m, 4H), 1.41 – 1.33 (m, 12H), 1.33 – 1.19 (s, 80H), 1.14 (s, 21H), 0.88 (t, J = 6.9 Hz, 12H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 154.32, 154.23, 129.19, 128.38, 125.45, 117.89, 116.86, 114.52, 112.79, 102.96, 96.50, 82.13, 80.30, 72.72, 71.86, 38.33, 38.13, 32.09, 31.51, 31.22, 30.22, 30.19, 29.86, 29.82, 29.79, 29.52, 27.02, 27.00, 22.85, 18.90, 14.27, 11.54.

MS (MALDI-TOF, DCTB): m/z (%) = 1099.0 (100) [M]⁺, 663.56 (20) [M-C₃₁H₆₃]⁺, 592.68 (48) [M-C₃₆H₇₄]⁺, 564.65 (25) [M-C₃₈H₇₈]⁺, 536.61 (75) [M-C₄₀H₈₂]⁺; berechnet: 1099.0466 Da.

**Variante A:**

Die Synthese dieser Verbindung wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von A. Smeyanov et al.^[139] durchgeführt.

Verbindung **34** (492 mg, 437 μmol , 1.00 Äq.), KOH (24.5 mg, 43.7 μmol , 1.00 Äq.) und K_3PO_4 (93.0 mg, 43.8 μmol , 1.00 Äq.) wurden unter Argonatmosphäre in Toluol (20 mL) suspendiert und 2 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch über Celite® filtriert und mit Toluol nachgespült. Das beidseitig entschützte Produkt **36** (419 mg, 444 μmol , 100%) wurde als ein farbloses Öl erhalten und ohne weitere Aufreinigung zu dem einfach geschützten *Stäbchen* **37** umgesetzt. In dem ^1H -NMR waren noch Reste der abgespaltenen CPDMS-Gruppe sichtbar.

Variante B:

Die Synthese dieser Verbindung wurde adaptiert nach einer Vorschrift von F. Hinderer et al.^[54] durchgeführt.

Edukt **39** (5.00 g, 4.560 mmol, 1.00 Äq.) wurde in DCM (100 mL) und MeOH (100 mL) vorgelegt und auf 30 °C erwärmt. Es wurde K_2CO_3 (5.08 g, 36.8 mmol, 8.00 Äq.) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wurde 3.5 h bei 30 °C gerührt. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von H_2O und DCM beendet, die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit aq. HCl (10%), H_2O und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Produkt **36** (4.26 g, 4.51 mmol, 98%) als ein weißer Feststoff erhalten.

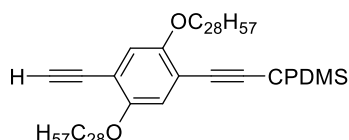
Summenformel: $\text{C}_{66}\text{H}_{118}\text{O}_2$; Molare Masse: 943.6680 g mol^{-1} .

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , RT): δ [ppm] = 6.93 (s, 2H), 3.83 (d, J = 5.8 Hz, 4H), 3.29 (s, 2H), 1.83 – 1.75 (m, 4H), 1.50 – 1.42 (m, 4H), 1.41 – 1.18 (m, 90H), 0.88 (t, J = 6.9 Hz, 12H).

^{13}C -NMR (126 MHz, CDCl_3 , RT): δ [ppm] = 154.39, 119.88, 117.66, 113.36, 82.41, 79.97, 72.68, 38.04, 32.08, 31.48, 30.17, 29.86, 29.82, 29.78, 29.52, 26.97, 22.85, 14.27.

MS (MALDI-TOF, DCTB): m/z (%) = 942.9 (25) $[M]^{+}$, 592.7 (60) $[M-C_{25}H_{51}]^{+}$, 536.6 (100) $[M-C_{29}H_{58}]^{+}$; berechnet: 942.9132 Da.

CPDMS-Stäbchen 37



Die Synthese dieser Verbindung wurde in Adaption an die Synthesevorschriften von D. Schmitz et al.^[151] und A. Idelson^[152] durchgeführt.

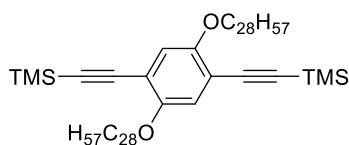
Verbindung **36** (419 mg, 0.444 mmol, 1.00 Äq.) wurde unter einer Argonatmosphäre in THF (6 mL) vorgelegt. Es wurde Ethylmagnesiumbromid (1.0 M in THF, 0.89 mL, 0.89 mmol, 2.00 Äq.) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei RT gerührt. (3-Cyanopropyl)dimethylchlorsilan (0.07 mL, 0.433 mmol, 0.98 Äq.) wurde in THF (4.3 mL) gelöst und 0.5 mL dieser Lösung wurden unter Rühren zu dem Reaktionsgemisch hinzugegeben. Die Reaktion wurde 3 h bei RT gerührt und anschließend durch die Zugabe von H₂O und DCM beendet. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase wurde dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H₂O und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (CH:DCM 3:2, R_f = 0.47) und das Produkt **37** wurde als gelbes Öl (231 mg, 216 μ mol, 49%) erhalten. Zudem wurde das zweifach reagierte Nebenprodukt **38** als hellgelbes Öl (135 mg, 113 μ mol, 25%) isoliert.

Summenformel: C₇₂H₁₂₉NO₂Si; Molare Masse: 1068.9140 g mol⁻¹.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 6.90 (s, 1H), 6.89 (s, 1H), 3.82 (t, J = 6.1 Hz, 4H), 3.29 (s, 1H), 2.41 (t, J = 7.0 Hz, 2H), 1.88 – 1.80 (m, 2H), 1.50 – 1.44 (m, 4H), 1.41 – 1.36 (m, 2H), 1.35 – 1.19 (m, 92H), 0.88 (t, J = 6.9 Hz, 12H), 0.86 – 0.82 (m, 2H), 0.26 (s, 6H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 154.33, 119.80, 117.22, 117.10, 113.73, 113.28, 102.52, 97.82, 82.49, 80.07, 72.66, 71.81, 38.24, 38.12, 32.08, 31.49, 31.36, 30.27, 30.18, 29.86, 29.83, 29.82, 29.79, 29.52, 27.00, 26.97, 22.85, 20.81, 20.67, 15.91, 14.27, -1.62.

MS (MALDI-TOF, DCTB): m/z (%) = 1318.1 (3) $[M+DCTB]^{+}$, 1091.0 (30) $[M+Na]^{+}$, 1068.0 (100) $[M]^{+}$, 592.7 (10) $[M-C_{31}H_{61}NSi]^{+}$, 536.6 (12) $[M-C_{35}H_{70}NSi]^{+}$; berechnet: 1067.9793 Da.



Die Synthese dieser Verbindung wurde von U. Müller in Anlehnung an eine Synthesevorschrift von F. Hinderer et al.^[54] durchgeführt.

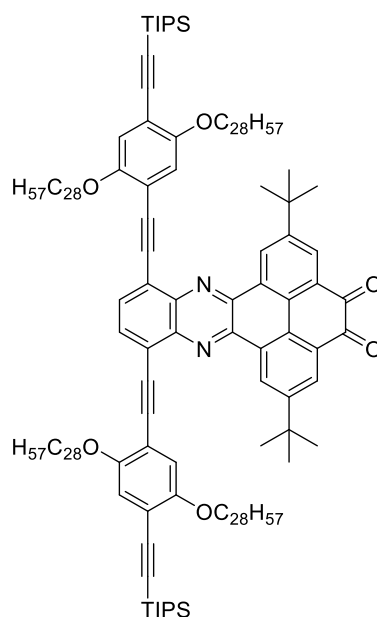
Verbindung **31** (14.4 g, 13.2 mmol, 1.00 Äq.) wurde unter einer Argonatmosphäre in THF (80 mL) und Piperidin (40 mL) vorgelegt und die Lösung wurde 30 min mit Argon gesättigt. Es wurden Pd(PPh₃)₂Cl₂ (352 mg, 501 µmol, 0.04 Äq.), CuI (95.0 mg, 501 µmol, 0.04 Äq.) und PPh₃ (263 mg, 1.00 mmol, 0.08 Äq.) hinzugegeben. Anschließend wurde Trimethylsilylacetylen (4.92 g, 50.1 mmol, 3.80 Äq.) hinzugetropft und das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei 40 °C gerührt. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von aq. HCl (10%) und DCM beendet. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase wurde dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit aq. HCl (10%), H₂O und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Mg₂SO₄ getrocknet und die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Gradient: CH:DCM 40:1, 30:1, 20:1, 10:1, 5:1, *R_f* = 0.41 (CH:DCM 10:1)) und das Produkt wurde als orangefarbenes, viskoses Öl (10.8 g, 9.93 mmol, 75%) erhalten.

Summenformel: C₇₂H₁₃₄O₂Si₂; Molare Masse: 1088.0320 g mol⁻¹.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 6.87 (s, 2H), 3.81 (d, *J* = 5.5 Hz, 4H), 1.80 – 1.73 (m, 2H), 1.53 – 1.46 (m, 4H), 1.42 – 1.35 (m, 4H), 1.34 – 1.19 (m, 88H), 0.88 (t, *J* = 7.1 Hz, 12H), 0.25 (s, 18H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 154.27, 116.79, 113.85, 101.32, 99.96, 72.00, 38.34, 32.09, 31.39, 30.25, 29.87, 29.86, 29.85, 29.84, 29.83, 29.83, 29.82, 29.53, 29.52, 27.04, 22.85, 14.27, 0.15.

MS (MALDI-TOF, DCTB): *m/z* (%) = 1087.0 (100) [M]⁺⁺; berechnet: 1086.9922 Da.



Die Reaktion wurde in Anlehnung an vorherige Sonogashira-Kupplungen aus dieser Arbeit durchgeführt.

THF (100 mL) und Piperidin (40 mL) wurden 40 min mit Argon gesättigt. Unter Argonatmosphäre wurden Verbindung **17** (697 mg, 0.999 mmol, 1.00 Äq.), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (28.1 mg, 40.0 mmol, 0.04 Äq.), CuI (7.7 mg, 40.4 mmol, 0.04 Äq.) und PPh_3 (20.9 mg, 79.7 mmol, 0.08 Äq.) in THF (50 mL) und Piperidin (40 mL) vorgelegt. Das TIPS-Stäbchen **35** (2.42 g, 2.20 mmol, 2.20 Äq.) wurde unter einer Argonatmosphäre in THF (50 mL) gelöst und zu dem Gemisch hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 3 d bei RT gerührt. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von aq. HCl (10%) und DCM beendet. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase wurde dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit aq. HCl (10%), H_2O und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt. Durch die Bildung eines Risses während dem Entfernen des Lösungsmittels und dem anschließenden Zerspringen des Kolbens ist ein Teil des Rohprodukts (ca. 863 mg) verloren gegangen. Das übrige Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (CH:DCM 3:2, $R_f = 0.57$) und das Produkt wurde als dunkelrot-orangefarbener Feststoff (796 mg, 0.345 mmol, 23%) erhalten. Zudem konnten das einfach gekuppelte Produkt (342 mg, 0.203 mmol, 20%) sowie das Glaser-Produkt des TIPS-Stäbchens (956 mg, 0.421 mmol, 42%) isoliert werden.

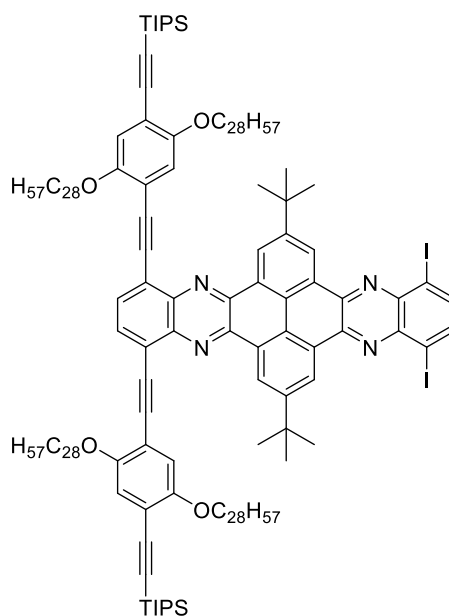
Summenformel: $\text{C}_{180}\text{H}_{298}\text{N}_2\text{O}_6\text{Si}_2$; Molare Masse: $2642.5420 \text{ g mol}^{-1}$.

¹H-NMR (499 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 9.82 (d, J = 2.2 Hz, 2H), 8.66 (d, J = 2.2 Hz, 2H), 8.09 (s, 2H), 7.14 (s, 2H), 7.01 (s, 2H), 3.95 (d, J = 5.6 Hz, 4H), 3.90 (d, J = 5.2 Hz, 4H), 1.85 – 1.77 (m, 4H), 1.52 (s, 26H), 1.42 – 1.35 (m, 8H), 1.35 – 1.21 (m, 126H), 1.18 (s, 42H), 1.17 – 1.07 (m, 50H), 0.90 – 0.80 (m, 24H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 180.29, 154.67, 154.34, 152.37, 142.18, 141.68, 133.91, 130.56, 130.33, 130.30, 128.92, 124.39, 118.07, 115.51, 114.80, 113.97, 96.93, 95.12, 91.84, 72.71, 72.16, 38.58, 38.46, 35.68, 32.07, 32.06, 31.59, 31.34, 30.26, 30.23, 29.89, 29.85, 29.84, 29.81, 29.50, 27.15, 27.13, 27.07, 22.84, 18.95, 14.26, 11.59.

MS (MALDI-TOF, DCTB): m/z (%) = 3143.57 (5) [M+2DCTB]⁺, 2892.43 (25) [M+DCTB]⁺, 2640.28 (100) [M]⁺⁺; berechnet: 2640.2613 Da.

41



Die Reaktion wurde in Anlehnung an vorherige Sonogashira-Kupplungen aus dieser Arbeit durchgeführt.

Unter einer Argonatmosphäre wurde die Verbindung **39** (714 mg, 0.270 mmol, 1.00 Äq.) in CHCl₃ (10 mL) vorgelegt. 1,2-Diamino-3,6-diiodbenzol (**12**) (148 mg, 0.410 mmol, 1.52 Äq.) wurde in CHCl₃ (10 mL) gelöst und in den Reaktionskolben überführt. Es wurde Eisessig (12 mL) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wurde 15.5 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde die Reaktion durch die Zugabe von Wasser und DCM beendet. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase wurde dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden jeweils einmal mit H₂O und ges. NaCl-Lösung

8.3 Synthesen

gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde zweimal säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (CH:DCM 5:1, *R_f* = 0.8; CH:DCM 6:1, *R_f* = 0.6) und das Produkt wurde als orange-rotes Öl (787 mg, 0.265 mmol, 98%) erhalten.

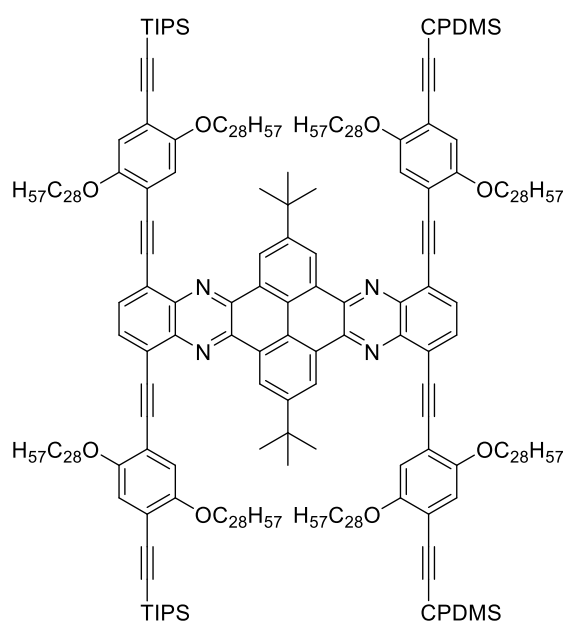
Summenformel: C₁₈₆H₃₀₀I₂N₄O₄Si₂, Molare Masse: 2966.4489 g mol⁻¹.

¹H-NMR (700 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 9.96 (d, *J* = 2.1 Hz, 2H), 9.95 (d, *J* = 2.1 Hz, 2H), 8.21 (s, 2H), 8.09 (s, 2H), 7.22 (s, 2H), 7.03 (s, 2H), 3.97 (d, *J* = 5.6 Hz, 4H), 3.94 (d, *J* = 5.2 Hz, 4H), 1.86 – 1.80 (m, 4H), 1.69 (s, 18H), 1.59 – 1.51 (m, 8H), 1.41 – 1.32 (m, 8H), 1.31 – 1.21 (m, 126H), 1.19 (s, 42H), 1.18 (s, 50H), 0.86 – 0.80 (m, 24H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 154.72, 154.35, 151.31, 144.81, 143.18, 142.17, 141.48, 140.67, 133.41, 129.51, 128.38, 126.56, 126.37, 126.20, 124.32, 118.10, 115.80, 114.57, 114.33, 104.22, 103.34, 96.70, 94.84, 92.28, 72.78, 71.91, 53.57, 38.61, 38.49, 35.87, 32.07, 32.07, 32.06, 32.05, 31.87, 31.60, 31.35, 30.28, 30.23, 29.89, 29.86, 29.85, 29.81, 29.80, 29.51, 29.50, 27.16, 27.14, 27.07, 22.83, 22.82, 22.81, 18.96, 14.26, 14.25, 11.61.

MS (MALDI-TOF, DCTB): *m/z* (%) = 3217. 3 (40) [M+DCTB]⁺, 2964.1 (100) [M]⁺⁺; berechnet: 2964.1023 Da.

H2



Die Reaktion wurde in Anlehnung an vorherige Sonogashira-Kupplungen aus dieser Arbeit durchgeführt.

THF (7 mL) und Piperidin (3 mL) wurden 30 min mit Argon gesättigt. Unter einer Argonatmosphäre wurden Verbindung **41** (283 mg, 95.4 μmol , 1.00 Äq.), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (2.71 mg, 3.86 mmol, 0.04 Äq.), CuI (0.73 mg, 3.83 μmol , 0.04 Äq.) und PPh_3 (2.02 mg, 7.70 μmol , 0.08 Äq.) in THF (2 mL) und Piperidin (3 mL) vorgelegt. Das CPDMS-Stäbchen **37** (225 mg, 211 μmol , 2.21 Äq.) wurde unter Argonatmosphäre in THF (5 mL) gelöst und zu dem Gemisch hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 19.5 h bei RT gerührt. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von aq. HCl (10%) und DCM beendet. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase wurde dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H_2O und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (CH:DCM 2:1, $R_f = 0.36$) und mit Hilfe der recGPC in BHT-freiem THF gereinigt. Das Produkt wurde als viskoses, orangefarbenes Öl (122 mg, 25.2 μmol , 26%) erhalten, welches in Lösung eine gelb-orange Fluoreszenz zeigte. Zudem konnten das einfach gekuppelte Produkt (128 mg, 32.9 μmol , 34%) sowie das Edukt **41** (63.27 mg, 21.3 μmol , 22%) isoliert werden.

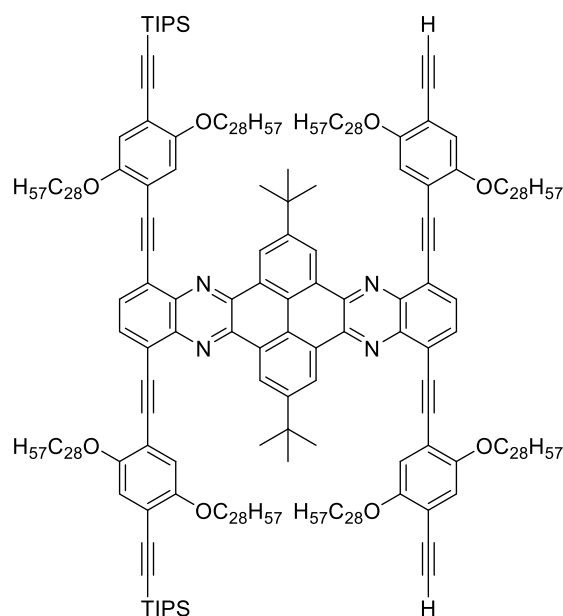
Summenformel: $\text{C}_{330}\text{H}_{556}\text{N}_6\text{O}_8\text{Si}_4$, Molare Masse: 4848.4520 g mol^{-1} .

^1H -NMR (700 MHz, CD_2Cl_2 , RT): δ [ppm] = 9.97 (q, $J = 2.1$ Hz, 4H), 8.10 (d, $J = 4.2$ Hz, 4H), 7.22 (d, $J = 7.3$ Hz, 4H), 7.05 (d, $J = 6.0$ Hz, 4H), 4.00 – 3.96 (m, 16H), 2.45 (t, $J = 7.0$ Hz, 4H), 1.89 – 1.81 (m, 12H), 1.66 (s, 18H), 1.61 – 1.53 (m, 16H), 1.50 – 1.43 (m, 4H), 1.43 – 1.34 (m, 8H), 1.34 – 1.28 (m, 32H), 1.27 – 1.21 (m, 220H), 1.20 (s, 42H), 1.18 – 1.06 (m, 108H), 0.91 – 0.88 (m, 4H), 0.86 – 0.82 (m, 32H), 0.80 (td, $J = 7.5, 1.1$ Hz, 12H), 0.31 (s, 12H).

^{13}C -NMR (176 MHz, CD_2Cl_2 , RT): δ [ppm] = 154.95, 154.91, 154.75, 154.67, 151.30, 143.59, 143.52, 142.43, 142.39, 133.81, 133.77, 129.81, 129.75, 126.83, 126.03, 125.93, 124.57, 120.04, 118.19, 117.54, 116.33, 116.00, 114.95, 114.77, 114.60, 114.21, 103.60, 102.93, 98.44, 96.99, 94.85, 94.63, 92.98, 92.73, 73.09, 73.00, 72.23, 38.92, 38.88, 38.79, 38.76, 36.08, 32.35, 32.33, 32.10, 31.85, 31.83, 31.67, 30.62, 30.57, 30.51, 30.18, 30.17, 30.16, 30.14, 30.13, 30.09, 30.09, 30.08, 29.79, 29.77, 27.44, 27.41, 27.40, 27.39, 23.10, 23.09, 21.15, 20.91, 19.02, 16.15, 16.14, 14.30, 14.29, 14.29, 11.89, -1.60.

MS (MALDI-TOF, DCTB): m/z (%) = 5095.4 (55) $[\text{M}+\text{DCTB}]^+$, 4845.3 (100) $[\text{M}]^+$, 4518.6 (8) $[\text{M}-\text{C}_{23}\text{H}_{48}]^+$; berechnet: 4844.2362 Da.

Analytische GPC (PS-kalibriert, in THF): $M_p^{vs.PS} = 5229.0 \text{ g mol}^{-1}$.

H2_E

Die Synthese dieser Verbindung wurde in Adaption an eine vorherige Vorschrift für eine TMS-Abspaltung in dieser Arbeit durchgeführt.

H2 (122.1 mg, 25.2 μmol , 1.00 Äq.) wurde in DCM (41 mL) und MeOH (14 mL) gelöst und im Wasserbad auf 30 °C erwärmt. Es wurde K_2CO_3 (27.9 mg, 202 μmol , 8.01 Äq.) hinzugegeben und der Luftsauerstoff in dem Reaktionskolben durch die Einleitung von Argon verdrängt. Das Reaktionsgemisch wurde 19.5 h bei 30 °C gerührt. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von aq. HCl (10%) und DCM beendet. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase wurde dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H_2O und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (CH:DCM 3:1, $R_f = 0.57$) und das Produkt wurde als orangefarbenes Öl (106.7 mg, 23.2 μmol , 92%) erhalten.

Summenformel: $\text{C}_{318}\text{H}_{534}\text{N}_4\text{O}_8\text{Si}_2$; Molare Masse: 4597.9600 g mol^{-1} .

^1H -NMR (700 MHz, CD_2Cl_2 , RT): δ [ppm] = 9.97 (d, $J = 2.1$ Hz, 2H), 9.96 (d, $J = 2.1$ Hz, 2H), 8.10 (d, $J = 3.4$ Hz, 4H), 7.26 (s, 2H), 7.22 (s, 2H), 7.09 (s, 2H), 7.05 (s, 2H), 3.99 – 3.96 (m, 16H), 3.41 (s, 2H), 1.89 – 1.81 (m, 8H), 1.65 (s, 18H), 1.61 – 1.52 (m, 12H), 1.48 – 1.34 (m, 8H), 1.33 – 1.27 (m, 24H), 1.27 – 1.21 (m, 210H), 1.20 (s, 42H), 1.18 – 1.06 (m, 130H), 0.86 – 0.82 (m, 36H), 0.82 – 0.79 (m, 12H).

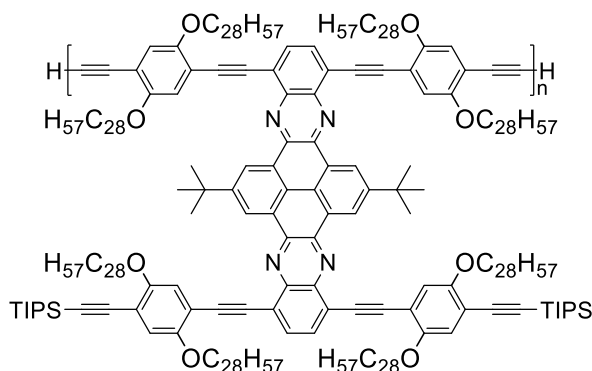
^{13}C -NMR (176 MHz, CD_2Cl_2 , RT): δ [ppm] = 155.05, 154.91, 154.78, 154.66, 151.32, 143.59, 143.54, 142.46, 142.42, 133.76, 133.61, 129.80, 129.75, 126.82, 126.02, 125.93, 124.58,

118.18, 118.07, 116.89, 115.99, 115.08, 114.77, 114.59, 113.67, 103.61, 96.99, 94.86, 94.54, 92.76, 82.75, 80.48, 73.06, 72.23, 38.94, 38.79, 38.70, 38.68, 36.07, 32.34, 32.33, 32.07, 31.91, 31.86, 31.83, 31.67, 30.56, 30.52, 30.50, 30.49, 30.18, 30.16, 30.14, 30.13, 30.09, 30.08, 30.07, 29.79, 29.77, 27.45, 27.41, 27.40, 27.37, 27.34, 23.10, 23.08, 19.01, 14.29, 11.88.

MS (MALDI-TOF, DCTB): m/z (%) = 4848.3 (45) $[M+DCTB]^+$, 4595.116 (100) $[M+H]^+$, 4269.0 (5) $[M-C_{23}H_{48}]^+$; berechnet: 4594.1040 Da.

Analytische GPC (PS-kalibriert, in THF): $M_p^{vs.PS} = 5014.4 \text{ g mol}^{-1}$.

TP2_n



Die Reaktion wurde in Anlehnung an eine Vorschrift von G. W. Gaefke^[30] durchgeführt.

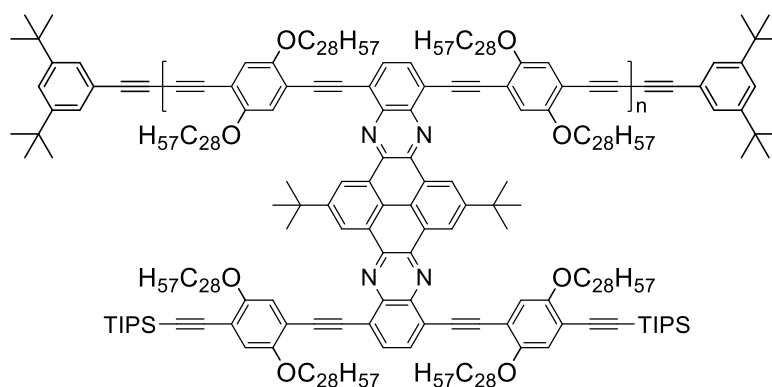
Variante A: Das entschützte H-Monomer **H2_E** (35.4 mg, 7.70 μmol , 1.00 Äq.) wurde in DCM (2.5 mL) und Pyridin (5 mL) vorgelegt. Die Lösung wurde in einem Wasserbad auf 30 °C erwärmt. Anschließend wurden CuCl_2 (1.04 mg, 7.74 μmol , 1.01 Äq.) und CuCl (7.64 mg, 77.1 μmol , 10.0 Äq.) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wurde bei 30 °C gerührt. Nach 10 min, 20 min, 30 min, 45 min, 60 min, 90 min, 120 min, 3 h, 5 h und 23 h wurden jeweils 0.4 mL Proben des Reaktionsgemisches entnommen und separat wässrig aufgearbeitet. Dafür wurden sie jeweils in eine aq. EDTA-Lösung (0.1 N) gegeben, die Phasen wurden separiert und die wässrige Phase wurde dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit aq. HCl (10%), H_2O und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt und die einzelnen Rohprodukte wurden jeweils durch Messungen mittels der analytischen GPC charakterisiert.

Variante B (favorisiert): Das entschützte H-Monomer **H2_E** (9.99 mg, 2.17 μmol , 1.00 Äq.) wurde in DCM (1 mL) und Pyridin (2 mL) vorgelegt. Die Lösung wurde in einem Wasserbad

8.3 Synthesen

auf 30 °C erwärmt. Anschließend wurden CuCl₂ (2.94 mg, 21.9 µmol, 10.1 Äq.) und CuCl (21.5 mg, 217 µmol, 100 Äq.) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wurde bei 30 °C gerührt. Nach 10 min, 20 min, 30 min, 45 min, 60 min, 90 min, 120 min, 3 h, 5 h, 23 h, 30 h und 48 h wurden jeweils 0.1 mL Proben des Reaktionsgemisches entnommen und separat wässrig aufgearbeitet. Dafür wurden sie jeweils in eine aq. EDTA-Lösung (0.1 N) gegeben, die Phasen wurden separiert und die wässrige Phase wurde dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit aq. HCl (10%), H₂O und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt und die einzelnen Rohprodukte wurden jeweils durch Messungen mittels der analytischen GPC charakterisiert.

P2_n



Die Reaktion wurde analog zu der Testreaktion von **TP2_n** unter den Bedingungen der Glaser-Eglinton-Variante B durchgeführt.

Das geschützte H-Monomer **H2_E** (121 mg, 26.3 µmol, 1.00 Äq.) wurde in DCM (12 mL) und Pyridin (24 mL) gelöst und unter Rühren in einem Wasserbad auf 30 °C erwärmt. Es wurden CuCl₂ (35.4 mg, 263 µmol, 10.0 Äq.) und CuCl (261 mg, 2.63 mmol, 100 Äq.) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wurde bei 30 °C gerührt. Bei der Zugabe der Kupfersalze färbte sich die Reaktionslösung dunkelbraun. Nach 5 h Reaktionszeit wurde eine Probe der Reaktionslösung für die analytische GPC entnommen und im Anschluss wurde sofort das *Stopper*-Molekül **22** (112.9 mg, 527 µmol, 20.0 Äq.) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für weitere 18 h bei 30 °C gerührt. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von aq. EDTA-Lösung (0.1 M) beendet und das Reaktionsgemisch wurde mit DCM (ca. 50 mL) aufgenommen. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase wurde dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit aq. EDTA-Lösung (0.1 M), aq. HCl (10%), H₂O und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Von dem Rohprodukt wurde eine

analytische GPC aufgenommen. Anschließend wurde es mit DCM und BHT-freiem THF über Kieselgel filtriert. Es wurde erneut eine analytische GPC aufgenommen, bevor die einzelnen Oligomere mit Hilfe der recGPC in BHT-freiem THF voneinander getrennt wurden. Das Dimer, Tetramer und Oktamer wurden anschließend noch einmal separat mittels recGPC aufgereinigt.

Monomer P2₁:

5.72 mg, 1.14 μmol , 4.3% (gelb-orangefarbener Film).

Summenformel: $\text{C}_{350}\text{H}_{574}\text{N}_4\text{O}_8\text{Si}_2$; Molare Masse: 5022.6320 g mol⁻¹.

¹H-NMR (700 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = 9.98 – 9.96 (m, 4H), 8.10 (d, J = 2.3 Hz, 4H), 7.50 (t, J = 1.8 Hz, 2H), 7.42 (d, J = 1.8 Hz, 4H), 7.28 (s, 2H), 7.22 (s, 2H), 7.12 (s, 2H), 7.06 (s, 2H), 4.02 – 3.95 (m, 16H), 1.93 – 1.87 (m, 4H), 1.87 – 1.80 (m, 12H), 1.66 (s, 18H), 1.61 – 1.54 (m, 8H), 1.51 – 1.38 (m, 8H), 1.35 (s, 36H), 1.33 – 1.27 (m, 32H), 1.27 – 1.20 (m, 220H), 1.19 (s, 42H), 1.17 – 1.06 (m, 108H), 0.86 – 0.79 (m, 48H).

¹³C-NMR (176 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = 177.94, 155.92, 154.92, 154.85, 154.66, 151.59, 151.34, 143.62, 143.54, 142.47, 142.43, 133.75, 133.64, 129.81, 129.74, 127.12, 126.83, 126.06, 125.95, 124.58, 124.44, 121.22, 118.18, 117.90, 116.99, 115.99, 115.58, 114.78, 114.59, 113.53, 103.61, 98.83, 96.99, 94.88, 94.69, 93.41, 92.74, 84.67, 79.65, 78.25, 73.40, 73.27, 73.06, 72.20, 68.94, 68.17, 67.63, 38.93, 38.79, 38.68, 36.42, 36.08, 35.18, 33.73, 32.34, 32.33, 32.08, 32.05, 31.86, 31.68, 31.44, 30.57, 30.55, 30.50, 30.18, 30.17, 30.15, 30.14, 30.13, 30.08, 30.07, 29.79, 29.78, 28.13, 27.45, 27.41, 27.40, 27.37, 25.99, 23.80, 23.10, 23.09, 22.58, 19.01, 14.30, 14.29, 14.28, 11.88.

MS (MALDI-TOF, DCTB): m/z (%) = 5272.5 (30) [M+DCTB]⁺, 5018.3 (100) [M]⁺⁺, 4694.7 (10) [M-C₂₁H₄₈Si]⁺; berechnet: 5018.4170 Da.

Analytische GPC (PS-kalibriert, in THF): $M_p^{vs.PS}$ = 5199.2 g mol⁻¹.

Dimer P2₂:

6.19 mg, 0.643 μmol , 2.4% (orangefarbener, formbarer Feststoff; fluoresziert in Lösung stark orange)

Summenformel: $\text{C}_{668}\text{H}_{1106}\text{N}_8\text{O}_{16}\text{Si}_4$; Molare Masse: 9618.5760 g mol⁻¹.

¹H-NMR (700 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = 10.01 – 9.98 (m, 4H), 9.98 (q, J = 2.2 Hz, 4H), 8.11 (d, J = 9.3 Hz, 8H), 7.50 (t, J = 1.8 Hz, 2H), 7.43 (d, J = 1.8 Hz, 4H), 7.29 (d, J = 9.2 Hz, 4H), 7.23 (d, J = 1.8 Hz, 4H), 7.12 (d, J = 4.6 Hz, 4H), 7.06 (s, 4H), 4.05 – 3.95 (m, 32H), 1.96 – 1.88 (m, 16H), 1.88 – 1.81 (m, 16H), 1.70 (s, 18H), 1.66 (s, 18H), 1.62 – 1.54 (m, 16H), 1.49 – 1.40 (m, 16H), 1.35 (s, 36H), 1.34 – 1.28 (m, 42H), 1.28 – 1.20 (m, 462H), 1.19 (s, 84H), 1.17 – 1.05 (m, 216H), 0.86 – 0.77 (m, 96H).

¹³C-NMR (176 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = 155.94, 155.92, 154.93, 154.89, 154.86, 154.67, 143.62, 143.54, 142.44, 142.39, 133.75, 129.76, 127.12, 124.60, 116.96, 115.99, 114.79, 114.59, 96.98, 92.75, 73.10, 72.18, 38.94, 38.79, 38.69, 36.12, 36.09, 35.18, 32.39, 32.36, 32.35, 32.33, 32.14, 32.08, 32.05, 31.86, 31.70, 31.45, 30.67, 30.59, 30.57, 30.56, 30.51, 30.31, 30.29, 30.27, 30.25, 30.23, 30.20, 30.18, 30.16, 30.13, 30.11, 30.09, 30.07, 29.86, 29.84, 29.80, 29.78, 27.55, 27.45, 27.42, 27.37, 23.11, 23.10, 19.03, 19.02, 14.30, 14.29, 11.88.

MS (MALDI-TOF, DCTB): m/z (%) = 9867.719 (23) [M+DCTB]⁺, 9613.569 (100) [M+H]⁺ (calc. Signal: 9613.519 Da); berechnet: 9610.5054 Da.

Analytische GPC (PS-kalibriert, in THF): $M_p^{ps,PS}$ = 9136.3 g mol⁻¹.

Tetramer P2₄:

7.81 mg, 0.415 μ mol, 1.5% (orangefarbener, formbarer Feststoff; fluoresziert in Lösung stark orange).

Summenformel: C₁₃₀₄H₂₁₇₀N₁₆O₃₂Si₈; Molare Masse: 18810.4640 g mol⁻¹.

¹H-NMR (700 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = 10.02 – 9.97 (m, 16H), 8.12 (dd, J = 11.3, 6.0 Hz, 16H), 7.50 (t, J = 1.8 Hz, 2H), 7.43 (d, J = 1.8 Hz, 4H), 7.32 – 7.28 (m, 8H), 7.23 (d, J = 5.5 Hz, 8H), 7.15 – 7.11 (m, 8H), 7.06 (d, J = 3.4 Hz, 8H), 4.07 – 3.95 (m, 48H), 3.95 – 3.87 (m, 16H), 2.07 – 1.99 (m, 8H), 1.98 – 1.88 (m, 12H), 1.87 – 1.75 (m, 36H), 1.70 (s, 54H), 1.66 (s, 18H), 1.64 – 1.55 (m, 18H), 1.50 – 1.41 (m, 21H), 1.35 (s, 36H), 1.33 – 1.21 (m, 893H), 1.20 (s, 168H), 1.17 – 1.06 (m, 580H), 0.86 – 0.77 (m, 192H).

¹³C-NMR (176 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = 177.95, 155.93, 154.92, 154.67, 151.59, 151.34, 143.56, 142.43, 133.77, 129.77, 127.12, 126.83, 124.60, 118.21, 116.96, 115.98, 114.59, 108.38, 108.01, 107.96, 107.89, 106.86, 102.00, 98.91, 92.75, 73.09, 72.17, 68.95, 68.28, 68.21, 68.01, 67.91, 67.64, 54.20, 54.15, 54.04, 53.99, 53.89, 53.84, 53.69, 53.53, 38.93, 38.78, 38.68, 36.12, 36.09, 35.18, 32.39, 32.36, 32.33, 32.14, 32.08, 31.89, 31.86, 31.70,

31.44, 30.67, 30.59, 30.56, 30.51, 30.31, 30.30, 30.27, 30.25, 30.23, 30.20, 30.18, 30.16, 30.13, 30.11, 30.09, 30.07, 29.97, 29.89, 29.87, 29.84, 29.81, 29.80, 29.78, 29.67, 29.50, 28.13, 27.55, 27.45, 27.42, 27.36, 24.57, 24.45, 24.32, 24.26, 24.24, 23.11, 23.11, 23.09, 22.57, 19.03, 19.01, 14.31, 14.30, 14.28, 11.88.

MS (MALDI-TOF, DCTB): m/z (%) = 19058 (36) $[M+DCTB]^+$, 18810 (100) $[M]^{++}$, 18424 (60) $[M-C_{25}H_{58}Si]^+$; berechnet: 18794.6822 Da.

Analytische GPC (PS-kalibriert, in THF): $M_p^{vs.PS} = 16486 \text{ g mol}^{-1}$.

Oktamer P2₈:

5.60 mg, 0.151 μmol , 0.572% (orangefarbener, formbarer Feststoff; fluoresziert in Lösung stark orange).

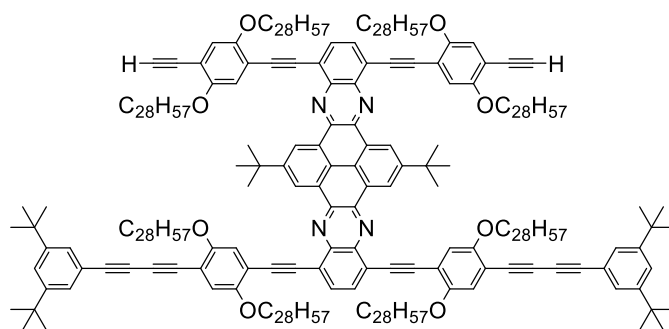
Summenformel: $C_{2576}H_{4298}N_{32}O_{64}Si_{16}$; Molare Masse: 37194.2400 g mol^{-1} .

¹H-NMR (700 MHz, CD_2Cl_2 , RT): δ [ppm] = 10.03 – 9.96 (m, 32H), 8.16 – 8.09 (m, 32H), 7.50 (t, $J = 1.8 \text{ Hz}$, 2H), 7.43 (d, $J = 1.8 \text{ Hz}$, 4H), 7.33 – 7.28 (m, 16H), 7.25 – 7.22 (m, 16H), 7.15 – 7.12 (m, 16H), 7.08 – 7.05 (m, 16H), 4.08 – 3.95 (m, 128H), 1.98 – 1.88 (m, 64H), 1.88 – 1.82 (m, 32H), 1.70 (s, 126H), 1.66 (s, 18H), 1.65 – 1.55 (m, 80H), 1.50 – 1.43 (m, 86H), 1.41 – 1.36 (m, 110H), 1.35 (s, 36H), 1.34 – 1.21 (m, 138H), 1.21 (s, 336H), 1.18 – 1.07 (m, 2626H), 0.89 – 0.76 (m, 384H).

Ein aussagekräftiges ¹³C-NMR-Spektrum konnte nicht erhalten werden.

MS (MALDI-TOF, DCTB): m/z (%) = 74596 (30) $[2M]^+$, 37223 (100) $[M]^{++}$; berechnet: 37163.0357 Da.

Analytische GPC (PS-kalibriert, in THF): $M_p^{vs.PS} = 31482 \text{ g mol}^{-1}$.

P2_{1E}

Für die Synthese dieser Verbindung wurde eine vorherige Vorschrift für die Abspaltung von TIPS-Schutzgruppen in dieser Arbeit adaptiert.

Unter einer Argonatmosphäre wurde **P2₁** (5.60 mg, 1.11 μmol , 1.00 Äq.) in trockenem DCM (8 mL) vorgelegt und im Wasserbad auf 30 °C erwärmt. Es wurde TBAF (1.0 M in THF, 0.1 mL, 100 μmol , 90.1 Äq.) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei 30 °C gerührt. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von H₂O und DCM beendet. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase wurde dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H₂O und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (CH:DCM 4:1, R_f = 0.48) und das Produkt wurde als orangefarbenen Film (5.34 mg, 1.11 μmol , 100%) erhalten.

Summenformel: C₃₃₂H₅₃₄N₄O₈; Molare Masse: 4709.9440 g mol⁻¹.

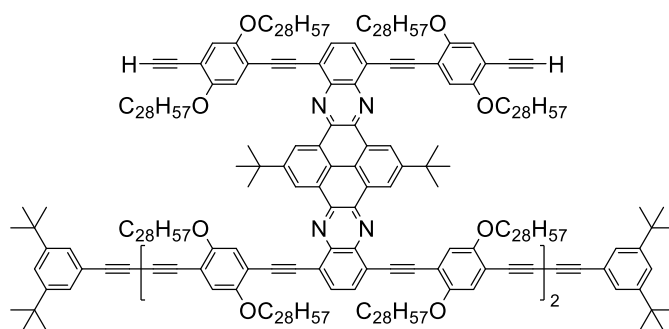
¹H-NMR (700 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = 9.96 (s, 4H), 8.10 (d, J = 5.5 Hz, 4H), 7.50 (t, J = 1.8 Hz, 2H), 7.43 (d, J = 1.8 Hz, 4H), 7.27 (d, J = 9.8 Hz, 4H), 7.10 (d, J = 16.1 Hz, 4H), 4.00 (d, J = 5.7 Hz, 4H), 3.99 – 3.95 (m, 12H), 3.41 (s, 2H), 1.93 – 1.89 (m, 2H), 1.89 – 1.81 (m, 6H), 1.65 (s, 18H), 1.61 – 1.53 (m, 8H), 1.51 – 1.37 (m, 8H), 1.35 (s, 36H), 1.33 – 1.05 (m, 368H), 0.91 – 0.78 (m, 48H).

¹³C-NMR (176 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = 155.92, 155.06, 154.85, 154.78, 151.60, 151.35, 143.60, 143.57, 142.47, 133.62, 129.76, 127.13, 126.83, 126.01, 124.58, 124.44, 121.21, 118.08, 117.90, 116.99, 116.89, 115.58, 115.08, 113.69, 113.54, 94.69, 94.56, 93.40, 92.75, 84.68, 82.76, 80.47, 79.65, 78.25, 73.40, 73.26, 73.06, 38.70, 38.68, 36.08, 35.18, 32.35, 32.34, 32.33, 32.08, 32.05, 32.03, 31.90, 31.84, 31.45, 30.54, 30.51, 30.50, 30.49, 30.17, 30.15, 30.13, 30.11, 30.09, 30.08, 29.79, 29.78, 27.44, 27.39, 27.37, 27.34, 23.10, 19.01, 14.29, 11.88.

MS (MALDI-TOF, DCTB): m/z (%) = 4960.4 (15) $[M+DCTB]^+$, 4707.2 (100) $[M+H]^+$; berechnet: 4706.1502 Da.

Analytische GPC (PS-kalibriert, in THF): $M_P^{vs.PS} = 5369.1 \text{ g mol}^{-1}$.

P2_{2E}



Für die Synthese dieser Verbindung wurde eine vorherige Vorschrift für die Abspaltung von TIPS-Schutzgruppen in dieser Arbeit adaptiert.

Unter einer Argonatmosphäre wurde das Dimer **P2₂** (4.51 mg, 0.47 μmol , 1.00 Äq.) in trockenem DCM (8 mL) vorgelegt und in einem Wasserbad auf 30 °C erwärmt. Es wurde TBAF (1.0 M in THF, 0.1 mL, 100 μmol , 213 Äq.) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei 30 °C gerührt. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von H₂O und DCM beendet. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase wurde dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H₂O und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (CH:DCM 4:1, $R_f = 0.77$) und das Produkt wurde als orangefarbener Film (3.93 mg, 0.437 μmol , 93%) erhalten.

Da im MALDI-Spektrum noch Signale sichtbar waren, die dem Dimer inklusive einer TIPS-Schutzgruppe – also dem unvollständig entschützten Produkt – zugeordnet werden konnten, wurde die Reaktion mit dem erhaltenen Produkt noch einmal wiederholt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung an Kieselgel (CH:DCM 5:1) wurde das Produkt als orangefarbener Film (3.81 mg, 0.424 μmol , 90% bzgl. des ersten Reaktionsansatzes) erhalten. Das Signal des unvollständig entschützten Produkts war nach der zweiten Reaktion im MALDI-Spektrum nicht mehr sichtbar.

Summenformel: C₆₃₂H₁₀₂₆N₈O₁₆; Molare Masse: 8993.2000 g mol⁻¹.

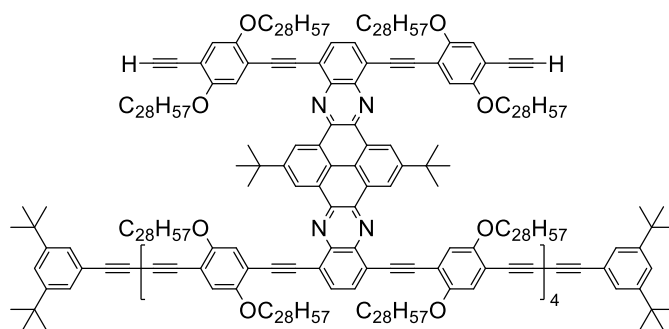
¹H-NMR (700 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = 10.01 – 9.98 (m, 4H), 9.97 (s, 4H), 8.12 (d, J = 2.9 Hz, 4H), 8.10 (d, J = 3.3 Hz, 4H), 7.50 (t, J = 1.8 Hz, 2H), 7.43 (d, J = 1.8 Hz, 4H), 7.29 (d, J = 9.5 Hz, 4H), 7.27 (d, J = 2.4 Hz, 4H), 7.13 (d, J = 6.3 Hz, 4H), 7.10 (s, 4H), 4.05 – 3.95 (m, 32H), 3.41 (s, 2H), 3.39 (d, J = 3.1 Hz, 2H), 1.96 – 1.81 (m, 16H), 1.68 (s, 18H), 1.65 (s, 18H), 1.61 – 1.52 (m, 16H), 1.49 – 1.37 (m, 16H), 1.35 (s, 36H), 1.33 – 1.05 (m, 736H), 0.91 – 0.76 (m, 96H).

¹³C-NMR (176 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = 155.94, 155.93, 155.06, 154.85, 154.79, 151.60, 143.57, 142.47, 129.78, 127.13, 126.84, 126.01, 124.60, 118.08, 116.89, 115.08, 94.57, 73.06, 38.77, 38.68, 36.11, 36.09, 35.18, 32.38, 32.36, 32.34, 32.33, 32.10, 32.05, 31.94, 31.90, 31.84, 31.45, 30.66, 30.54, 30.53, 30.51, 30.49, 30.26, 30.24, 30.22, 30.17, 30.15, 30.13, 30.11, 30.08, 29.86, 29.83, 29.80, 29.78, 27.53, 27.44, 27.39, 27.37, 23.11, 23.10, 19.03, 19.01, 14.30, 14.29, 11.88.

MS (MALDI-TOF, DCTB): m/z (%) = 8755.9 (50) [M+Ag]⁺, 8989.1 (35) [M+H]⁺ (calc. Signal: 8989.0 Da), 8599.7 (100) [M-C₃H₉]⁺; berechnet: 8985.9717 Da.

Analytische GPC (PS-kalibriert, in THF): $M_p^{vs.PS}$ = 9157.7 g mol⁻¹.

P2_{4E}



Für die Synthese dieser Verbindung wurde eine vorherige Vorschrift für die Abspaltung von TIPS-Schutzgruppen in dieser Arbeit adaptiert.

Unter einer Argonatmosphäre wurde das Tetramer **P2₄** (7.30 mg, 388 nmol, 1.00 Äq.) in DCM (8 mL) vorgelegt und im Wasserbad auf 30 °C erwärmt. Es wurde TBAF (1.0 M in THF, 0.1 mL, 100 µmol, 258 Äq.) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wurde 2 h bei 30 °C gerührt. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von H₂O und DCM beendet. Die Phasen wurden separiert, die wässrige Phase wurde dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H₂O und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt

wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (CH:DCM 5:1, $R_f = 0.54$) und das Produkt wurde als orange-gelber Film (6.03 mg, 343 nmol, 88%) erhalten.

Summenformel: $C_{1232}H_{2010}N_{16}O_{32}$; Molare Masse: $17559.7120 \text{ g mol}^{-1}$.

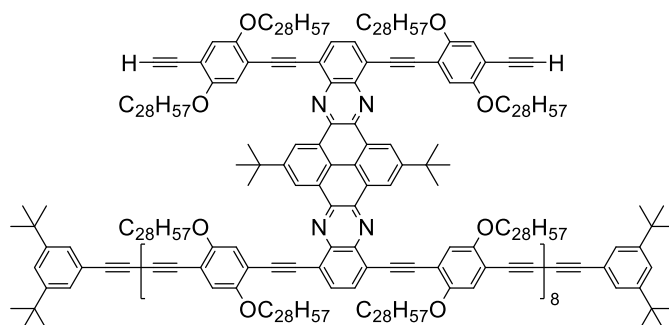
$^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, CD_2Cl_2 , RT): δ [ppm] = 10.02 – 9.96 (m, 16H), 8.12 (dd, $J = 14.3, 5.6 \text{ Hz}$, 16H), 7.50 (t, $J = 1.8 \text{ Hz}$, 2H), 7.43 (d, $J = 1.8 \text{ Hz}$, 4H), 7.30 (d, $J = 3.7 \text{ Hz}$, 8H), 7.28 (dd, $J = 7.0, 4.1 \text{ Hz}$, 8H), 7.15 – 7.11 (m, 8H), 7.11 – 7.09 (m, 8H), 4.07 – 3.94 (m, 64H), 3.42 – 3.38 (m, 8H), 1.98 – 1.80 (m, 6H), 1.69 (s, 54H), 1.65 (s, 18H), 1.64 – 1.54 (m, 6H), 1.50 – 1.43 (m, 24H), 1.43 – 1.37 (m, 24H), 1.35 (s, 36H), 1.34 – 1.07 (m, 1508H), 0.86 – 0.77 (m, 192H).

Ein aussagekräftiges $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum konnte nicht erhalten werden.

MS (MALDI-TOF, DCTB): m/z (%) = 78423.9 (4) $[4\text{M}]^+$, 56029.4 (5) $[3\text{M}]^+$, 35895.0 (8) $[2\text{M}]^+$, 17560.1 (100) $[\text{M}]^+$, 17329.5 (88) $[\text{M-C}_{16}\text{H}_{38}]^+$, 17175.0 (97) $[\text{M-C}_{27}\text{H}_{58}]^+$; berechnet: 17545.6148 Da.

Analytische GPC (PS-kalibriert, in THF): $M_p^{vs.PS} = 16523 \text{ g mol}^{-1}$.

P2_{8E}



Für die Synthese dieser Verbindung wurde eine vorherige Vorschrift für die Abspaltung von TIPS-Schutzgruppen in dieser Arbeit adaptiert.

Unter einer Argonatmosphäre wurde das Oktamer **P2₈** (5.27 mg, 0.142 μmol , 1.00 Äq.) in DCM (8 mL) vorgelegt und im Wasserbad auf 30 °C erwärmt. Es wurde TBAF (1.0 M in THF, 0.15 mL, 150 μmol , 1056 Äq.) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wurde 2 h bei 30 °C gerührt. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von H_2O und DCM beendet. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase wurde dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H_2O und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt

8.3 Synthesen

wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (CH:DCM 5:1, $R_f = 0.44$) und das Produkt wurde als orangefarbener Film (4.57 mg, 0.132 μmol , 93%) erhalten.

Summenformel: $\text{C}_{2432}\text{H}_{3978}\text{N}_{32}\text{O}_{64}$; Molare Masse: 34692.7360 g mol^{-1} .

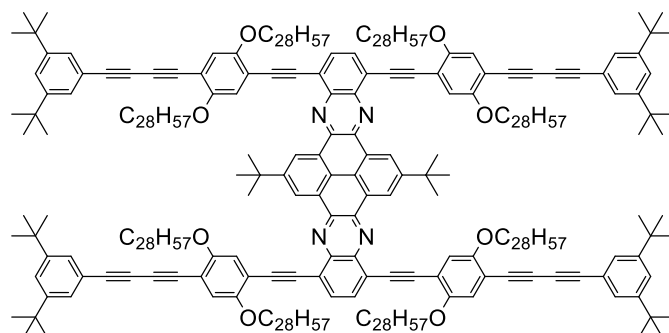
$^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, CD_2Cl_2 , RT): δ [ppm] = 10.03 – 9.97 (m, 32H), 8.15 – 8.09 (m, 32H), 7.50 (d, $J = 1.9$ Hz, 2H), 7.43 (d, $J = 1.8$ Hz, 4H), 7.32 – 7.29 (m, 16H), 7.29 – 7.26 (m, 16H), 7.15 – 7.12 (m, 16H), 7.11 – 7.09 (m, 16H), 4.08 – 3.96 (m, 128H), 3.44 – 3.38 (m, 16H), 1.98 – 1.82 (m, 80H), 1.74 – 1.66 (m, 126H), 1.65 (s, 18H), 1.65 – 1.54 (m, 580H), 1.50 – 1.43 (m, 54H), 1.43 – 1.36 (m, 16H), 1.36 (s, 36H), 1.34 – 1.05 (m, 2406H), 0.90 – 0.77 (m, 384H).

Ein aussagekräftiges $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum konnte nicht erhalten werden.

MS (MALDI-TOF, DCTB): m/z (%) = 138373.8 (6) $[4\text{M}]^+$, 104733.4 (9) $[3\text{M}]^+$, 69605.1 (15) $[2\text{M}]^+$, 34699.7 (100) $[\text{M}]^{++}$; berechnet: 34664.9009 Da.

Analytische GPC (PS-kalibriert, in THF): $M_p^{vs.PS} = 31342$ g mol^{-1} .

L2₁



Die Reaktion wurde in Adaption an ähnliche Glaser-Eglinton-Kupplungen von G. Poluektov^[133] und S. A. Meißner^[123] durchgeführt.

Verbindung **P2_{1E}** (1.1 mg, 0.234 μmol , 4.3 $\mu\text{mol L}^{-1}$) wurde in Pyridin (54 mL) vorgelegt und in einem Wasserbad unter Rühren auf 30 °C erwärmt. Es wurden CuCl (358.6 mg, 3.62 mmol, 6.6 g L^{-1}) und CuCl₂ (38.1 mg, 283.6 μmol , 0.7 g L^{-1}) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wurde bei 30 °C gerührt. Der Verlauf der Polymerisation wurde mit Hilfe der analytischen GPC verfolgt. Dafür wurden nach 15 min, 30 min, 45 min, 60 min, 75 min, 90 min, 120 min und 150 min jeweils 2.5 mL Reaktionslösung entnommen, mit aq. EDTA-Lösung (1.0 M) und DCM aufgenommen und mit aq. HCl (10%) und H₂O gewaschen. Nach dem Trocknen über Na₂SO₄ wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und es

wurde jeweils eine analytische GPC des Rohprodukts gemessen. Nach 150 min Reaktionszeit wurde sofort nach der Probenentnahme der *Stopper*-Molekül **22** (102.0 mg, 476 μmol , 3.0 g L^{-1}) zu dem Reaktionsgemisch hinzugegeben und das Gemisch wurde über Nacht bei 30°C gerührt. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von aq. EDTA-Lösung (1.0 M) und DCM beendet. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase wurde dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit aq. EDTA-Lösung (1.0 M), H_2O und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt. Von dem Rohprodukt wurde eine analytische GPC gemessen.

Das Oligomer-Gemisch wurde mit Hilfe der recGPC in BHT-freiem THF aufgetrennt und von den separierten Fraktionen wurden MALDI-Spektren aufgenommen.

Das Monomer **L2₁** (0.50 mg, 97.4 nmol, 42%) wurde in Form eines orangefarbenen Feststoffes isoliert, enthielt allerdings noch eine geringe Menge an Verunreinigungen. Das Dimer (0.24 mg) und Trimer (0.23 mg) konnten ebenfalls separiert werden.

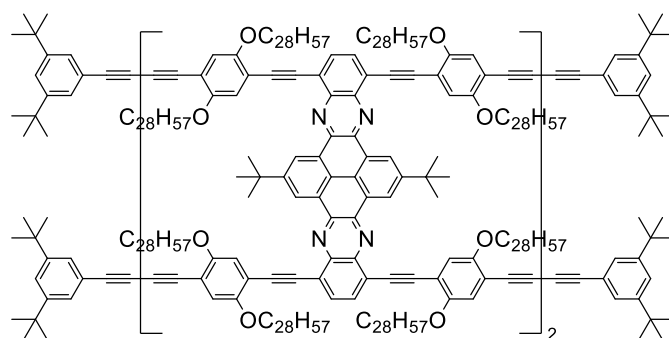
Summenformel: $\text{C}_{364}\text{H}_{574}\text{N}_4\text{O}_8$; Molare Masse: $5134.6160 \text{ g mol}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, CD_2Cl_2 , RT): $\delta[\text{ppm}] = 9.97$ (d, $J = 1.9 \text{ Hz}$, 4H), 8.11 (s, 4H), 7.49 (t, $J = 1.8 \text{ Hz}$, 4H), 7.42 (d, $J = 1.9 \text{ Hz}$, 8H), 7.28 (s, 4H), 7.12 (s, 4H), 4.01 (d, $J = 5.7 \text{ Hz}$, 6H), 3.98 (d, $J = 5.5 \text{ Hz}$, 10H), 1.94 – 1.89 (m, 4H), 1.88 – 1.82 (m, 8H), 1.67 (s, 18H), 1.61 – 1.54 (m, 24H), 1.45 – 1.38 (m, 12H), 1.34 (d, $J = 6.6 \text{ Hz}$, 72H), 1.33 – 1.05 (m, 344H), 0.88 (t, $J = 7.1 \text{ Hz}$, 12H), 0.86 – 0.77 (m, 36H).

Ein aussagekräftiges $^{13}\text{C-NMR}$ konnte aufgrund der geringen Substanzmenge nicht erhalten werden.

MS (MALDI-TOF, DCTB): m/z (%) = 5384.697 (22) $[\text{M}+\text{DCTB}]^+$, 5131.552 (100) $[\text{M}]^{++}$ (calc. Signal: 5131.466 Da); berechnet: 5130.4632 Da.

Analytische GPC (PS-kalibriert, in THF): $M_p^{\text{vs.PS}} = 5449.0 \text{ g mol}^{-1}$.

L2₂

Die Reaktion wurde anhand der Erfahrungen aus der Testreaktion zur Darstellung von **L2₁** durchgeführt.

Das Dimer **P2_{2E}** (3.72 mg, 414 nmol, 4.3 $\mu\text{mol L}^{-1}$) wurde in Pyridin (96 mL) gelöst und unter Rühren in einem Wasserbad auf 30 °C erwärmt. Es wurden CuCl (633 mg, 6.40 mmol, 6.6 g L⁻¹) und CuCl₂ (67.2 mg, 500 μmol , 0.7 g L⁻¹) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wurde bei 30 °C gerührt. Nach 60 min wurde das *Stopper*-Molekül **22** (288.1 mg, 1.34 mmol, 3.0 g L⁻¹) hinzugegeben. Kurz nach der Zugabe des *Stopper*-Moleküls ist der Reaktionskolben gesprungen, sodass das Reaktionsgemisch in das Wasserbad gelaufen ist und dort über Nacht bei 30 °C gerührt wurde. Nach 22 h wurde die Reaktion wässrig aufgearbeitet. Hierfür wurden die Phasen getrennt, die wässrige Phase wurde dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit aq. EDTA-Lösung (1.0 M), aq. HCl (10%), H₂O und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mit Hilfe der recGPC in BHT-freiem THF gereinigt. Das Reaktionsprodukt wurde als orangefarbener, wachsartiger Feststoff (2.59 mg, 288 nmol, 70%) erhalten.

Aufgrund des zerbrochenen Kolbens war die Reaktionszeit des Dimers mit dem *Stopper*-Molekül nach der Schließung nicht ausreichend, sodass das geschlossene aber noch nicht durch den *Stopper* geschützte Produkt erhalten wurde. Dieses wurde in einem zweiten Reaktionsansatz noch einmal mit dem *Stopper*-Molekül **22** umgesetzt. Hierfür wurde das Dimer **P2_{2EG}** (2.59 mg, 288 nmol, 4.3 $\mu\text{mol L}^{-1}$) in Pyridin (67 mL) gelöst und unter Rühren in einem Wasserbad auf 30 °C erwärmt. Es wurden das *Stopper*-Molekül **22** (201.1 mg, 938 μmol , 3.0 g L⁻¹), CuCl (422 mg, 4.26 mmol, 6.6 g L⁻¹) und CuCl₂ (47.1 mg, 350 μmol , 0.7 g L⁻¹) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wurde 24 h bei 30 °C gerührt. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von aq. EDTA-Lösung (1.0 M) und DCM beendet. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase wurde dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit aq. EDTA-Lösung (1.0 M), aq. HCl (10%), H₂O und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und die Lösungsmittel wurden

unter vermindertem Druck entfernt. Anschließend wurde eine analytische GPC des Rohprodukts aufgenommen, bevor dieses mit Hilfe der recGPC in BHT-freiem THF aufgereinigt wurde. Das Reaktionsprodukt wurde als orangefarbener, wachsartiger Feststoff (2.09 mg, 222 nmol, 54%) erhalten.

Summenformel: $C_{664}H_{1064}N_8O_{16}$; Molare Masse: $9415.8560 \text{ g mol}^{-1}$.

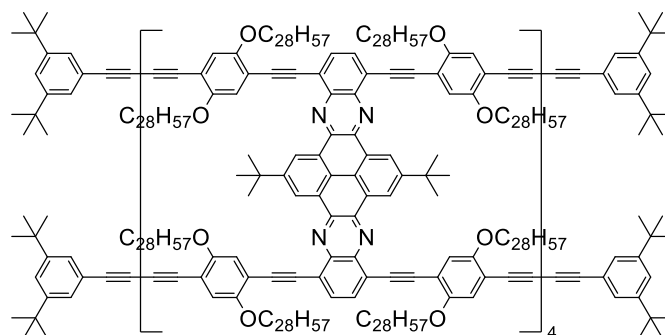
$^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, CD_2Cl_2 , RT): δ [ppm] = 9.99 (d, $J = 1.8 \text{ Hz}$, 8H), 8.41 (s, 4H), 8.13 – 8.08 (m, 4H), 7.49 (t, $J = 1.8 \text{ Hz}$, 4H), 7.42 (d, $J = 1.8 \text{ Hz}$, 8H), 7.32 (d, $J = 6.6 \text{ Hz}$, 4H), 7.29 (d, $J = 3.7 \text{ Hz}$, 4H), 7.13 (d, $J = 4.2 \text{ Hz}$, 8H), 4.05 – 3.96 (m, 26H), 3.94 – 3.88 (m, 8H), 2.06 – 1.99 (m, 8H), 1.97 – 1.89 (m, 8H), 1.89 – 1.75 (m, 12H), 1.68 (s, 18H), 1.65 (s, 18H), 1.63 – 1.53 (m, 16H), 1.47 – 1.37 (m, 32H), 1.34 (s, 36H), 1.33 – 1.30 (m, 112H), 1.29 – 1.02 (m, 630H), 0.86 – 0.74 (m, 96H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (176 MHz, CD_2Cl_2 , RT): δ [ppm] = 151.58, 127.12, 108.37, 68.01, 50.24, 38.70, 36.11, 35.17, 32.37, 32.36, 32.34, 32.33, 32.06, 31.84, 31.44, 30.64, 30.55, 30.50, 30.49, 30.27, 30.26, 30.24, 30.22, 30.17, 30.13, 30.09, 30.08, 30.07, 29.85, 29.82, 29.80, 29.79, 29.77, 29.49, 27.41, 27.45, 27.37, 24.32, 23.10, 23.09, 23.07, 14.30, 14.28, 14.26.

MS (MALDI-TOF, DCTB): m/z (%) = 9665.6 (10) $[\text{M}+\text{DCTB}]^+$, 9412.4 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$ (calc. Signal: 9412.3 Da); berechnet: 9408.2691 Da

Analytische GPC (PS-kalibriert, in THF): $M_p^{vs.PS} = 8934.2 \text{ g mol}^{-1}$.

L2₄



Die Reaktion wurde anhand der Erfahrungen aus der Testreaktion zur Darstellung von **L2₁** durchgeführt.

Das Tetramer **P2_{4E}** (4.00 mg, 0.228 μmol , 4.3 $\mu\text{mol L}^{-1}$) wurde in Pyridin (53 mL) vorgelegt und unter Rühren in einem Wasserbad auf 30 °C erwärmt. Es wurden CuCl (349.8 mg, 3.53 mmol,

8.3 Synthesen

6.6 g L⁻¹) und CuCl₂ (37.1 mg, 0.276 mmol, 0.7 g L⁻¹) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei 30 °C gerührt. Es wurde das *Stopper*-Molekül **22** (159.1 mg, 0.742 mmol, 3.0 g L⁻¹) hinzugegeben und das Gemisch wurde 22 h bei 30 °C gerührt. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von aq. EDTA-Lösung (1.0 M) und DCM beendet. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase wurde dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit aq. EDTA-Lösung (1.0 M), zweimal mit aq. HCl (10%), H₂O und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt setzte sich aus einem orangefarbenen, löslichen Feststoff und einem orangefarbenen, unlöslichen Feststoff zusammen, welcher sich weder mit THF, Chloroform oder 1,2-Dichlorethan, noch mit Toluol aus dem Filterpapier und dem Kolben lösen ließ. Das lösliche Rohprodukt wurde mit Hilfe der recGPC in BHT-freiem THF aufgereinigt. Das Produkt wurde als orangefarbener, formbarer, wachsartiger Feststoff (2.83 mg, 0.157 µmol, 69%) erhalten.

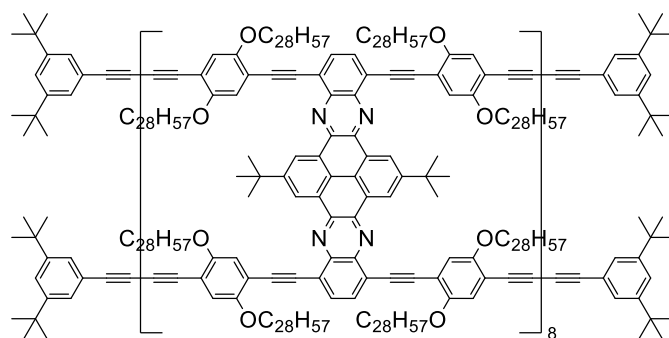
Summenformel: C₁₂₆₄H₂₀₄₄N₁₆O₃₂; Molare Masse: 17978.3360 g mol⁻¹.

¹H-NMR (700 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = 10.03 – 9.98 (m, 16H), 8.16 – 8.08 (m, 16H), 7.49 (t, *J* = 1.8 Hz, 4H), 7.42 (d, *J* = 1.7 Hz, 8H), 7.34 – 7.27 (m, 16H), 7.13 (d, *J* = 6.9 Hz, 16H), 4.07 – 3.94 (m, 64H), 1.98 – 1.89 (m, 8H), 1.89 – 1.80 (m, 8H), 1.75 – 1.64 (m, 72H), 1.63 – 1.56 (m, 8H), 1.48 – 1.42 (m, 24H), 1.40 – 1.35 (m, 32H), 1.34 (s, 72H), 1.33 – 1.29 (m, 54H), 1.29 – 1.03 (m, 1434H), 0.88 – 0.75 (m, 192H).

Ein aussagekräftiges ¹³C-NMR-Spektrum konnte nicht erhalten werden.

MS (MALDI-TOF, DCTB): *m/z* (%) = 68045.3 (4) [4M]⁺, 52119.2 (6) [3M]⁺, 35497.9 (9) [2M]⁺, 17977.0 (100) [M]⁺⁺, 17606 (75) [M-C₂₆H₅₄]⁺; berechnet: 17963.8808 Da.

Analytische GPC (PS-kalibriert, in THF): *M*_p^{ps,PS} = 16233 g mol⁻¹.

L2₈

Die Reaktion wurde anhand der Erfahrungen aus der Testreaktion zur Darstellung von **L2₁** durchgeführt.

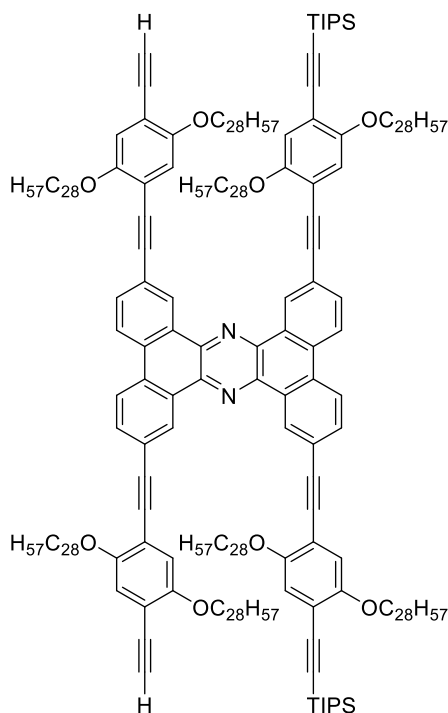
Das Oktamer **P2_{8E}** (4.00 mg, 115 nmol, 2.18 $\mu\text{mol L}^{-1}$) wurde in Pyridin (53 mL) vorgelegt und unter Rühren in einem Wasserbad auf 30 °C erwärmt. Es wurden CuCl (349.8 mg, 3.53 mmol, 6.6 g L⁻¹) und CuCl₂ (37.2 mg, 0.276 mmol, 0.7 g L⁻¹) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wurde 1.5 h bei 30 °C gerührt. Es wurde das *Stopper*-Molekül **22** (159.1 mg, 0.742 mmol, 3.0 g L⁻¹) hinzugegeben und das Gemisch wurde 21 h bei 30 °C gerührt. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von aq. EDTA-Lösung (1.0 M) und DCM beendet. Beim Überführen des Gemischs in den Scheidetrichter blieb eine kleine Menge eines orangefarbenen, unlöslichen Feststoffes im Kolben zurück, welcher mit verschiedenen Lösungsmitteln (DCM, THF, 1,2-Dichlorethan, Toluol) auch nicht in Lösung gebracht werden konnte. Die wässrige Aufarbeitung wurde mit dem löslichen Teil des Produkts durchgeführt. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase wurde dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit aq. HCl (10%), H₂O und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt. Von dem Rohprodukt wurde eine analytische GPC gemessen, bevor es mit Hilfe der recGPC in BHT-freiem THF aufgereinigt wurde. Das Produkt wurde als orangefarbener Feststoff (0.18 mg, 5.13 nmol, 4.5%) erhalten. Im ¹H-NMR sind noch leichte Verunreinigungen zu sehen, aufgrund der geringen Substanzmenge wurde von einer weiteren Aufreinigung allerdings abgesehen.

Summenformel: C₂₄₆₄H₄₀₀₄N₃₂O₆₄; Molare Masse: 35103.2960 g mol⁻¹.

Aufgrund der geringen Substanzmengen konnten keine aussagekräftigen ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektrum erhalten werden.

MS (MALDI-TOF, DCTB): m/z (%) = 107552 (8) [3M]⁺, 71273 (15) [2M]⁺, 35131 (100) [M]⁺⁺; berechnet: 35075.1043 Da.

Analytische GPC (PS-kalibriert, in THF): $M_p^{vs.PS} = 30449 \text{ g mol}^{-1}$.

H3_E

Die Synthese dieser Verbindung wurde als Adaption einer vorherigen Vorschrift für eine TMS-Abspaltung in dieser Arbeit durchgeführt.

Das H-Monomer **H3** (90.9 mg, 19.3 μmol , 1.00 Äq.; Masterarbeit A. Hilgers^[148]) wurde in DCM (28 mL) und MeOH (10 mL) gelöst und im Wasserbad auf 30 °C erwärmt. Es wurde K_2CO_3 (21.7 mg, 154 μmol , 8.00 Äq.) hinzugegeben und der Luftsauerstoff in dem Reaktionskolben wurde durch die Einleitung von Argon verdrängt. Das Reaktionsgemisch wurde 22 h bei 30 °C gerührt. Anschließend wurde aufgrund eines unvollständigen Umsatzes (DC-Reaktionskontrolle in CH:DCM 5:1) erneut K_2CO_3 (21.7 mg, 154 μmol , 8.00 Äq.) hinzugegeben und das Gemisch wurde weitere 24 h bei 30 °C gerührt. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von aq. HCl (10%) und DCM beendet. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase wurde dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H_2O und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (CH:DCM 5:1, $R_f = 0.96$) und das Produkt wurde als gelb-orangefarbenes Öl (86.0 mg, 19.3 μmol , 100%) erhalten.

Summenformel: $\text{C}_{310}\text{H}_{520}\text{N}_2\text{O}_8\text{Si}_2$; Molare Masse: 4459.7460 g mol^{-1} .

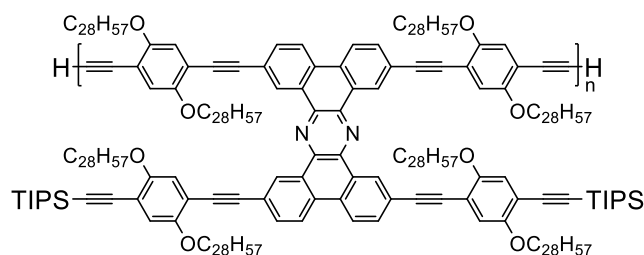
¹H-NMR (700 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = 9.76 (dd, J = 8.3, 1.8 Hz, 4H), 8.66 (d, J = 8.7 Hz, 4H), 8.01 (dd, J = 3.2, 1.8 Hz, 2H), 8.00 (dd, J = 3.2, 1.8 Hz, 2H), 7.14 (s, 2H), 7.10 (s, 2H), 7.00 (s, 2H), 6.97 (s, 2H), 3.88 (d, J = 6.1 Hz, 8H), 3.86 (d, J = 6.0 Hz, 4H), 3.84 (d, J = 5.6 Hz, 4H), 3.35 (s, 2H), 1.95 – 1.86 (m, 4H), 1.82 – 1.72 (m, 4H), 1.56 (q, J = 8.5 Hz, 8H), 1.52 (s, 8H), 1.49 – 1.38 (m, 16H), 1.38 – 1.31 (m, 32H), 1.30 – 1.21 (m, 206H), 1.21 – 1.19 (m, 22H), 1.18 (s, 42H), 1.16 – 1.08 (m, 12H), 1.08 – 0.97 (m, 80H), 0.88 – 0.82 (m, 48H).

¹³C-NMR (176 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = 154.89, 154.84, 154.38, 154.23, 140.87, 140.82, 133.46, 133.36, 131.45, 131.42, 130.94, 130.92, 129.44, 129.28, 123.97, 123.87, 123.75, 118.15, 118.01, 117.15, 116.41, 114.89, 114.57, 114.38, 113.42, 103.59, 96.82, 95.28, 95.12, 88.83, 88.50, 82.67, 80.46, 73.26, 73.11, 72.46, 38.57, 38.50, 38.29, 32.37, 32.36, 31.82, 31.78, 31.70, 31.40, 30.67, 30.64, 30.60, 30.53, 30.23, 30.22, 30.19, 30.15, 30.11, 30.10, 29.82, 29.81, 27.38, 27.35, 27.33, 27.26, 27.24, 23.12, 19.03, 14.34, 14.32, 14.30, 11.88.

MS (MALDI-TOF, DCTB): m/z (%) = 4710.2 (15) [M+DCTB]⁺, 4498.0 (9) [M+K]⁺, 4482.0 (10) [M+Na]⁺, 4460.0 (100) [M+H]⁺ (calc. Signal: 4460.005 Da), 4022.6 (19) [M-OC₃₀H₆₀]⁺, 3630.2 (30) [M-OC₅₈H₁₁₆]⁺, 3237.7 (35) [M-OC₈₆H₁₇₄]⁺, 2845.2 (33) [M-OC₁₁₅H₂₃₃]⁺, 2451.5 (22) [M-OC₁₄₂H₂₈₄]⁺, 2058.8 (19) [M-OC₁₇₀H₃₄₀]⁺; berechnet: 4455.9883 Da.

Analytische GPC (PS-kalibriert, in THF): $M_p^{ps,PS}$ = 5157.9 g mol⁻¹.

TP3_n



Glaser-Eglinton-Kupplung:

Die Reaktion wurde in Anlehnung an eine Vorschrift von G. W. Gaefke^[30] durchgeführt.

Variante A: Das entschützte H-Monomer **H3_E** (9.60 mg, 2.15 μ mol, 1.00 Äq.) wurde in DCM (1 mL) und Pyridin (2 mL) vorgelegt. Die Lösung wurde in einem Wasserbad auf 30 °C erwärmt. Anschließend wurden CuCl₂ (2.97 mg, 22.1 μ mol, 10.3 Äq.) und CuCl (21.4 mg, 216 μ mol, 100 Äq.) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wurde bei 30°C gerührt. Nach 10 min, 20 min, 30 min, 45 min, 60 min, 90 min, 120 min, 3 h, 5 h, 22 h und 29 h wurden

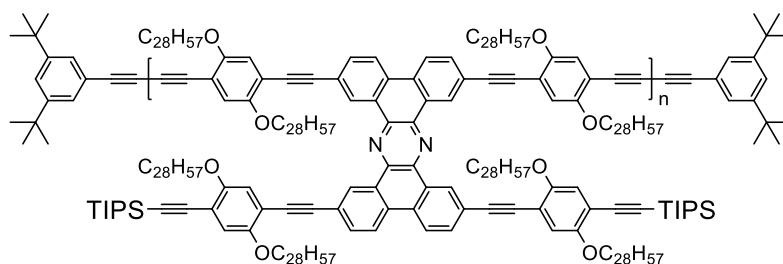
jeweils 0.1 mL Proben des Reaktionsgemisches entnommen und separat wässrig aufgearbeitet. Dafür wurden sie jeweils in eine aq. EDTA-Lösung (0.1 N) gegeben, die Phasen wurden separiert und die wässrige Phase wurde dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit aq. HCl (10%), H₂O und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt und die einzelnen Rohprodukte wurden jeweils durch Messungen mittels der analytischen GPC charakterisiert.

Variante B: Das entschützte H-Monomer **H3_E** (9.88 mg, 2.21 µmol, 1.00 Äq.) wurde in 1,2-Dichlorethan (1 mL) und Pyridin (2 mL) vorgelegt. Die Lösung wurde in einem Wasserbad auf 50 °C erwärmt. Anschließend wurden CuCl₂ (2.99 mg, 22.2 µmol, 10.0 Äq.) und CuCl (21.9 mg, 221 µmol, 100 Äq.) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wurde bei 50 °C gerührt. Nach 10 min, 20 min, 30 min, 45 min, 60 min, 90 min, 120 min, 3 h, 5 h, 7 h, 24 h und 29 h wurden jeweils 0.1 mL Proben des Reaktionsgemisches entnommen und separat wässrig aufgearbeitet. Dafür wurden sie jeweils in eine aq. EDTA-Lösung (0.1 N) gegeben, die Phasen wurden separiert und die wässrige Phase wurde dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit aq. HCl (10%), H₂O und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt und die einzelnen Rohprodukte wurden jeweils durch Messungen mittels der analytischen GPC charakterisiert.

Palladium-katalysierte Oligomerisierung:

Für die Durchführung dieser Reaktion wurde eine Vorschrift von G. Poluektov^[133] adaptiert.

Variante C (favorisiert): Unter einer Argonatmosphäre wurde **H3_E** (7.40 mg, 1.66 µmol, 1.0 Äq.) in THF (2 mL) und HN(*i*Pr)₂ (2 mL) vorgelegt. Die Lösung wurde in einem Wasserbad auf 30 °C erwärmt. Anschließend wurden Pd(PPh₃)₂Cl₂ (2.36 mg, 3.36 µmol, 2.02 Äq.), CuI (1.33 mg, 6.99 µmol, 4.20 Äq.) and I₂ (4.94 mg, 19.5 µmol, 11.8 Äq.) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wurde bei 30 °C gerührt. Nach 15 min, 30 min, 60 min, 120 min, 4 h, 24 h und 48 h wurden jeweils 0.1 mL Proben des Reaktionsgemisches entnommen und separat wässrig aufgearbeitet. Dafür wurden sie jeweils in aq. HCl (10%) gegeben, die Phasen wurden separiert und die wässrige Phase wurde dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H₂O und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt und die einzelnen Rohprodukte wurden jeweils durch Messungen mittels der analytischen GPC charakterisiert.

P3_n

Die Polymerisation wurde in Adaption an die Ergebnisse der Testreaktionen zu **TP3_n** unter den Bedingungen der Palladium-katalysierten Variante C durchgeführt.

THF und $\text{HN}(i\text{Pr})_2$ wurden jeweils 30 min entgast. Unter Argonatmosphäre wurde **H3_E** (71.7 mg, 16.1 μmol , 1.00 Äq.) in THF (19 mL) und $\text{HN}(i\text{Pr})_2$ (19 mL) gelöst und unter Rühren in einem Wasserbad auf 30 °C erwärmt. Es wurden $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (22.6 mg, 32.2 μmol , 2.00 Äq.), CuI (12.2 mg, 64.3 μmol , 4.00 Äq.) und I_2 (48.9 mg, 193 μmol , 12.0 Äq.) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wurde bei 30 °C gerührt. Der Verlauf der Polymerisation wurde durch Probenentnahmen nach 22 h, 46 h und 70 h mit Hilfe der analytischen GPC verfolgt. Nach 3 d Reaktionszeit wurden erneut $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (11.8 mg, 15.8 μmol , 0.98 Äq.), CuI (6.54 mg, 34.3 μmol , 2.13 Äq.) und I_2 (24.3 mg, 95.8 μmol , 5.96 Äq.) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde weitere 12 h bei 30 °C gerührt. Anschließend wurde das *Stopper*-Molekül **22** (68.9 mg, 321 μmol , 20.0 Äq.) hinzugegeben und das Gemisch wurde weitere 22 h bei 30 °C gerührt. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von aq. HCl (10%) und DCM beendet. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase wurde dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H_2O und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt. Die einzelnen Oligomere wurden mit Hilfe der recGPC in BHT-freiem THF voneinander getrennt und anschließend wurden das Monomer, Dimer, Tetramer und Oktamer noch einmal separat mittels recGPC aufgereinigt.

Monomer P3₁:

11.98 mg, 2.45 μmol , 15.2% (gelb-orangefarbener Film).

Summenformel: $\text{C}_{342}\text{H}_{560}\text{N}_2\text{O}_8\text{Si}_2$; Molare Masse: 4884.4180 g mol^{-1} .

¹H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , RT): δ [ppm] = 9.77 (dd, J = 5.3, 1.8 Hz, 4H), 8.67 (dd, J = 8.8, 3.4 Hz, 4H), 8.01 (td, J = 8.3, 1.7 Hz, 4H), 7.48 (t, J = 1.8 Hz, 2H), 7.40 (d, J = 1.8 Hz, 4H), 7.16 (s, 2H), 7.11 (s, 2H), 7.03 (s, 2H), 6.98 (s, 2H), 3.90 (q, J = 5.9 Hz, 12H), 3.85 (d, J = 5.5 Hz, 4H), 1.97 – 1.88 (m, 4H), 1.86 – 1.80 (m, 2H), 1.80 – 1.73 (m, 2H), 1.61 – 1.53 (m,

8.3 Synthesen

8H), 1.50 – 1.41 (m, 8H), 1.41 – 1.35 (m, 24H), 1.34 (s, 36H), 1.32 – 1.19 (m, 254H), 1.18 (s, 42H), 1.16 – 1.08 (m, 35H), 1.08 – 0.98 (m, 55H), 0.89 – 0.80 (m, 48H).

¹³C-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = 155.77, 154.85, 154.41, 154.22, 151.51, 140.88, 140.82, 133.44, 131.48, 131.42, 130.96, 130.91, 129.39, 129.31, 127.08, 124.33, 123.97, 123.84, 123.76, 121.34, 118.14, 117.82, 117.22, 116.41, 115.38, 114.60, 114.35, 113.26, 103.58, 96.92, 95.84, 95.13, 88.86, 88.57, 84.52, 79.67, 78.20, 73.44, 73.38, 73.26, 72.47, 68.17, 38.60, 38.47, 38.27, 35.16, 32.36, 31.85, 31.82, 31.78, 31.45, 31.41, 30.69, 30.66, 30.62, 30.57, 30.25, 30.20, 30.17, 30.15, 30.12, 30.10, 29.82, 29.81, 27.40, 27.34, 27.29, 23.12, 23.11, 19.03, 14.34, 14.33, 14.30, 11.87.

MS (MALDI-TOF, Dithranol): m/z (%) = 5100.6 (4) [M+Dithranol]⁺, 4884.4 (100) [M+H]⁺ (calc. Signal: 4884.3 Da), 4491.9 (2) [M-C₂₈H₅₇]⁺; berechnet: 4880.3013 Da.

Analytische GPC (PS-kalibriert, in THF): $M_p^{vs.PS}$ = 5328.9 g mol⁻¹.

Dimer P3₂:

12.34 mg, 1.32 μ mol, 8.2% (gelb-orangefarbener Film, fluoresziert in Lösung stark grünlich).

Summenformel: C₆₅₂H₁₀₇₈N₄O₁₆Si₄; Molare Masse: 9342.1480 g mol⁻¹.

¹H-NMR (700 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = 9.78 (dd, J = 7.8, 1.8 Hz, 4H), 9.76 (d, J = 1.8 Hz, 4H), 8.69 – 8.65 (m, 8H), 8.04 – 8.00 (m, 8H), 7.48 (t, J = 1.8 Hz, 2H), 7.40 (d, J = 1.8 Hz, 4H), 7.16 (s, 4H), 7.11 (d, J = 2.0 Hz, 4H), 7.03 (d, J = 8.4 Hz, 4H), 6.99 (d, J = 1.3 Hz, 4H), 3.91 (dq, J = 16.3, 6.1 Hz, 24H), 3.86 (dd, J = 11.4, 5.4 Hz, 8H), 1.97 – 1.89 (m, 8H), 1.87 – 1.82 (m, 4H), 1.80 – 1.74 (m, 4H), 1.64 – 1.54 (m, 24H), 1.50 – 1.42 (m, 16H), 1.41 – 1.35 (m, 16H), 1.34 (s, 36H), 1.32 – 1.19 (m, 516H), 1.18 (d, J = 2.6 Hz, 84H), 1.17 – 1.10 (m, 42H), 1.09 – 1.00 (m, 154H), 0.87 – 0.81 (m, 96H).

¹³C-NMR (176 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = 155.78, 154.87, 154.42, 154.21, 151.52, 140.87, 131.43, 130.94, 129.11, 127.09, 124.33, 123.97, 123.76, 121.35, 118.16, 117.61, 117.22, 116.44, 115.39, 114.62, 114.36, 113.27, 103.59, 96.85, 95.86, 95.09, 88.92, 79.97, 73.39, 73.27, 73.16, 73.07, 72.48, 68.17, 38.61, 38.48, 38.33, 38.28, 35.16, 32.43, 32.40, 32.38, 32.37, 32.36, 31.88, 31.84, 31.79, 31.55, 31.45, 31.42, 30.71, 30.69, 30.68, 30.67, 30.65, 30.64, 30.62, 30.58, 30.50, 30.36, 30.35, 30.33, 30.31, 30.30, 30.28, 30.26, 30.24, 30.23, 30.21, 30.20, 30.18, 30.17, 30.15, 30.13, 30.11, 30.10, 29.91, 29.88, 29.85, 29.83, 29.82, 29.81, 27.45, 27.42, 27.37, 27.34, 27.30, 27.28, 26.00, 23.15, 23.13, 23.12, 19.09, 19.04, 14.35, 14.33, 14.31, 14.30, 11.90, 11.88.

MS (MALDI-TOF, Dithranol): m/z (%) = 9342.2 (100) $[M+H]^+$ (calc. Signal: 9342.3 Da); berechnet: 9334.2740 Da.

Analytische GPC (PS-kalibriert, in THF): $M_p^{vs.PS} = 9359.9 \text{ g mol}^{-1}$.

Tetramer P3₄:

6.92 mg, 0.379 μmol , 2.4% (gelb-orangefarbener Film, fluoresziert in Lösung stark grünlich).

Summenformel: $\text{C}_{1272}\text{H}_{2114}\text{N}_8\text{O}_{32}\text{Si}_8$; Molare Masse: 18257.6080 g mol^{-1} .

¹H-NMR (700 MHz, CD_2Cl_2 , RT): δ [ppm] = 9.77 (dd, $J = 12.9, 1.6 \text{ Hz}$, 16H), 8.67 (d, $J = 10.6 \text{ Hz}$, 16H), 8.02 (s, 16H), 7.48 (t, $J = 1.8 \text{ Hz}$, 2H), 7.40 (d, $J = 1.8 \text{ Hz}$, 4H), 7.16 (d, $J = 2.8 \text{ Hz}$, 8H), 7.13 – 7.10 (m, 8H), 7.03 (d, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 8H), 6.99 (d, $J = 2.5 \text{ Hz}$, 8H), 3.95 – 3.84 (m, 64H), 1.98 – 1.90 (m, 16H), 1.87 – 1.81 (m, 8H), 1.80 – 1.74 (m, 8H), 1.65 – 1.54 (m, 32H), 1.51 – 1.43 (m, 48H), 1.43 – 1.35 (m, 69H), 1.34 (s, 36H), 1.32 – 1.20 (m, 1061H), 1.18 (d, $J = 3.9 \text{ Hz}$, 168H), 1.17 – 1.09 (m, 42H), 1.09 – 0.99 (m, 284H), 0.89 – 0.79 (m, 192H).

¹³C-NMR (176 MHz, CD_2Cl_2 , RT): δ [ppm] = 155.81, 154.87, 154.44, 154.21, 151.52, 140.86, 131.42, 130.93, 127.08, 123.75, 118.14, 116.44, 114.64, 114.35, 73.27, 73.16, 72.46, 68.17, 38.62, 38.33, 35.16, 32.43, 32.40, 32.38, 32.37, 32.36, 31.87, 31.45, 30.71, 30.67, 30.63, 30.62, 30.58, 30.36, 30.35, 30.32, 30.31, 30.30, 30.28, 30.26, 30.24, 30.23, 30.21, 30.20, 30.17, 30.15, 30.13, 30.11, 30.10, 29.91, 29.88, 29.85, 29.83, 29.82, 29.80, 27.45, 27.41, 27.37, 27.30, 25.99, 23.15, 23.13, 23.12, 23.11, 23.03, 19.08, 19.03, 14.35, 14.34, 14.33, 14.31, 14.30, 11.89, 11.88.

MS (MALDI-TOF, Dithranol): m/z (%) = 18260.6 (100) $[M]^{+}$; exakte Masse: 18242.2194 Da.

Analytische GPC (PS-kalibriert, in THF): $M_p^{vs.PS} = 17486 \text{ g mol}^{-1}$.

Oktamer P3₈:

1.15 mg, 0.0319 μmol , 0.198% (gelb-orangefarbener Film, fluoresziert in Lösung bläulich).

Summenformel: $\text{C}_{2512}\text{H}_{4186}\text{N}_{16}\text{O}_{64}\text{Si}_{16}$; Molare Masse: 36088.5280 g mol^{-1} .

¹H-NMR (700 MHz, CD_2Cl_2 , RT): δ [ppm] = 9.76 (s, 32H), 8.67 (s, 32H), 8.02 (s, 32H), 7.48 (s, 2H), 7.40 (d, $J = 1.8 \text{ Hz}$, 4H), 7.16 (s, 16H), 7.12 (s, 16H), 7.03 (d, $J = 6.7 \text{ Hz}$, 16H), 6.99 (d,

8.3 Synthesen

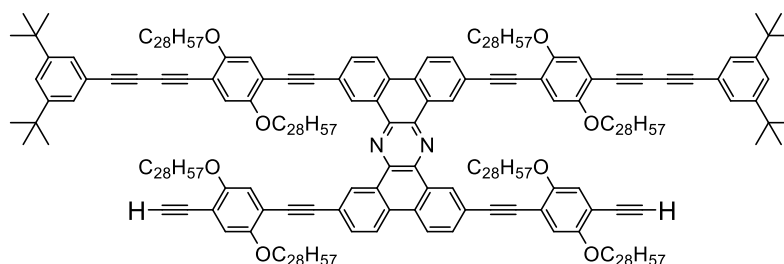
$J = 2.9$ Hz, 16H), 3.89 (d, $J = 27.3$ Hz, 128H), 2.05 – 2.00 (m, 16H), 1.98 – 1.90 (m, 32H), 1.87 – 1.80 (m, 16H), 1.80 – 1.75 (m, 16H), 1.65 – 1.55 (m, 82H), 1.50 – 1.43 (m, 16H), 1.42 – 1.35 (m, 42H), 1.34 (s, 36H), 1.32 – 1.20 (m, 2465H), 1.18 (d, $J = 4.5$ Hz, 336H), 1.16 – 1.10 (m, 42H), 1.10 – 0.99 (m, 409H), 0.87 – 0.80 (m, 384H).

Ein aussagekräftiges ^{13}C -NMR-Spektrum konnte aufgrund der geringen Substanzmenge nicht erhalten werden.

MS (MALDI-TOF, Dithranol): m/z (%) = 36084 (100) $[\text{M}]^{+}$; exakte Masse: 36058.1101 Da.

Analytische GPC (PS-kalibriert, in THF): $M_{\text{p}}^{\text{vs. PS}} = 34850 \text{ g mol}^{-1}$.

P3_{1E}



Für die Synthese dieser Verbindung wurde eine vorherige Vorschrift für die Abspaltung von TIPS-Schutzgruppen in dieser Arbeit adaptiert.

Unter einer Argonatmosphäre wurde das Monomer **P3₁** (9.11 mg, 1.87 μmol , 1.00 Äq.) in trockenem THF (8 mL, mit Molsieb unter Argon gelagert) vorgelegt und im Wasserbad auf 30 °C erwärmt. Es wurde TBAF (1.0 M in THF, 0.1 mL, 100 μmol , 53 Äq.) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wurde 1.5 h bei 30 °C gerührt. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von H₂O und DCM beendet. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase wurde dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H₂O und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (CH:DCM 10:1, $R_f = 0.45$) und das Produkt wurde als gelbes, viskoses Öl (7.38 mg, 1.61 μmol , 86%) erhalten.

Summenformel: C₃₂₄H₅₂₀N₂O₈; Molare Masse: 4571.7300 g mol⁻¹.

¹H-NMR (700 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = 9.79 (dd, $J = 3.2, 1.8$ Hz, 4H), 8.67 (dd, $J = 8.9, 3.1$ Hz, 4H), 8.01 (dt, $J = 8.1, 2.2$ Hz, 4H), 7.48 (t, $J = 1.8$ Hz, 2H), 7.41 (d, $J = 1.8$ Hz, 4H),

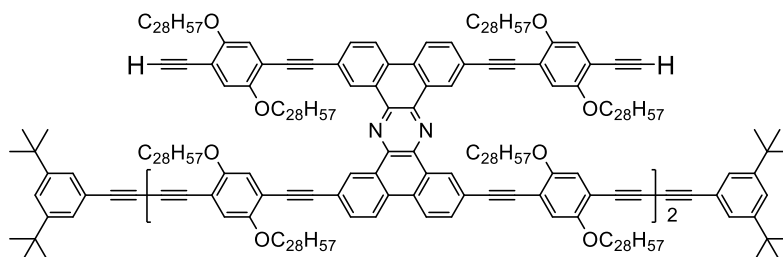
7.15 (d, $J = 6.3$ Hz, 4H), 7.02 (d, $J = 10.0$ Hz, 4H), 3.91 – 3.83 (m, 16H), 3.39 (s, 2H), 1.96 – 1.90 (m, 4H), 1.86 – 1.76 (m, 4H), 1.60 – 1.53 (m, 8H), 1.47 – 1.36 (m, 24H), 1.34 (s, 36H), 1.33 – 1.17 (m, 274H), 1.17 – 1.08 (m, 24H), 1.08 – 0.98 (m, 54H), 0.91 – 0.80 (m, 48H).

^{13}C -NMR (176 MHz, CD_2Cl_2 , RT): $\delta[\text{ppm}] = 155.75, 154.90, 154.47, 154.42, 151.54, 140.82, 133.27, 131.46, 130.94, 130.91, 129.59, 127.10, 125.82, 124.37, 123.89, 123.84, 123.78, 121.27, 118.06, 117.85, 117.08, 115.38, 114.85, 113.46, 113.23, 95.91, 95.30, 88.52, 84.58, 82.81, 80.48, 79.66, 78.26, 73.38, 73.26, 73.12, 38.51, 38.46, 38.38, 38.34, 35.17, 32.37, 32.36, 31.84, 31.77, 31.75, 31.72, 31.55, 31.45, 30.66, 30.58, 30.56, 30.49, 30.24, 30.23, 30.21, 30.19, 30.16, 30.13, 30.12, 30.10, 30.07, 29.81, 29.80, 29.78, 27.35, 27.34, 27.31, 27.30, 23.12, 23.11, 14.34, 14.32, 14.30.$

MS (MALDI-TOF, Dithranol): m/z (%) = 4788.2 (3) $[\text{M}+\text{Dithranol}]^+$, 4572.0 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$ (calc. Signal: 4572.1 Da); berechnet: 4568.0345 Da.

Analytische GPC (PS-kalibriert, in THF): $M_p^{vs.PS} = 5219.8 \text{ g mol}^{-1}$.

P3_{2E}



Für die Synthese dieser Verbindung wurde eine vorherige Vorschrift für die Abspaltung von TIPS-Schutzgruppen in dieser Arbeit adaptiert.

Unter einer Argonatmosphäre wurde das Dimer **P3₂** (8.79 mg, 0.94 μmol , 1.00 Äq.) in trockenem THF (8 mL, mit Molsieb unter Argon gelagert) vorgelegt und im Wasserbad auf 30 °C erwärmt. Es wurde TBAF (1.0 M in THF, 0.1 mL, 100 μmol , 106 Äq.) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wurde 1.5 h bei 30 °C gerührt. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von H_2O und DCM beendet. Bei der Zugabe des Wassers fiel ein orangefarbener Feststoff aus, welcher in DCM löslich war. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase wurde dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H_2O und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel

8.3 Synthesen

gereinigt (CH:DCM 6:1, $R_f = 0.95$) und das Produkt wurde als gelber, formbarer, weicher Feststoff (6.70 mg, 0.77 μmol , 82%) erhalten.

Summenformel: $\text{C}_{616}\text{H}_{998}\text{N}_4\text{O}_{16}$; Molare Masse: 8716.7720 g mol^{-1} .

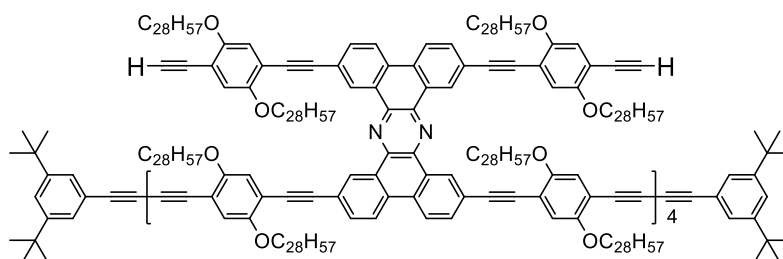
$^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, CD_2Cl_2 , RT): $\delta[\text{ppm}] = 9.81 - 9.77$ (m, 8H), 8.70 – 8.64 (m, 8H), 8.04 – 7.99 (m, 8H), 7.48 (t, $J = 1.8$ Hz, 2H), 7.41 (d, $J = 1.8$ Hz, 4H), 7.18 – 7.13 (m, 8H), 7.04 – 7.00 (m, 8H), 3.88 (td, $J = 12.9, 6.8$ Hz, 32H), 3.39 (s, 4H), 2.20 – 2.15 (m, 8H), 2.05 – 1.99 (m, 8H), 1.97 – 1.91 (m, 8H), 1.88 – 1.76 (m, 8H), 1.64 – 1.54 (m, 24H), 1.50 – 1.36 (m, 12H), 1.34 (s, 36H), 1.32 – 1.17 (m, 466H), 1.17 – 1.09 (m, 100H), 1.08 – 0.99 (m, 150H), 0.89 – 0.81 (m, 96H).

Ein aussagekräftiges $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum konnte nicht erhalten werden.

MS (MALDI-TOF, Dithranol): m/z (%) = 8931.8 (17) $[\text{M}+\text{Dithranol}]^+$, 8713.7 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$ (calc. Signal: 8713.6 Da); berechnet: 8709.7403 Da.

Analytische GPC (PS-kalibriert, in THF): $M_p^{vs.PS} = 9489.5$ g mol^{-1} .

P3_{4E}



Für die Synthese dieser Verbindung wurde eine vorherige Vorschrift für die Abspaltung von TIPS-Schutzgruppen in dieser Arbeit adaptiert.

Unter einer Argonatmosphäre wurde das Tetramer **P3₄** (5.95 mg, 0.33 μmol , 1.00 Äq.) in THF (8 mL, mit Molsieb unter Argon gelagert) vorgelegt und im Wasserbad auf 30 °C erwärmt. Es wurde TBAF (1.0 M in THF, 0.1 mL, 100 μmol , 303 Äq.) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wurde 1.5 h bei 30 °C gerührt. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von H_2O und DCM beendet. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase wurde dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H_2O und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt

(CH:DCM 10:1, $R_f = 0.70$) und das Produkt wurde als gelber, formbarer Feststoff (5.60 mg, 0.33 μmol , 100%) erhalten.

Summenformel: $\text{C}_{1200}\text{H}_{1954}\text{N}_8\text{O}_{32}$; Molare Masse: 17006.8560 g mol^{-1} .

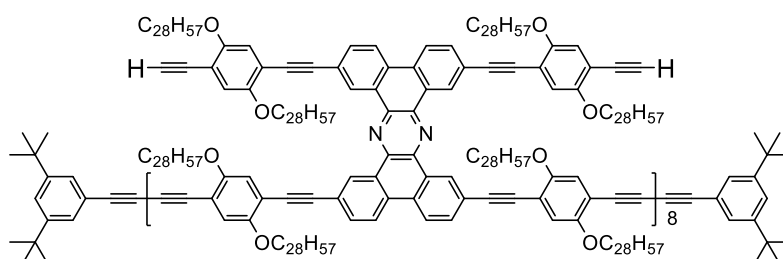
$^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, CD_2Cl_2 , RT): δ [ppm] = 9.79 (dt, $J = 4.4, 2.0$ Hz, 16H), 8.67 (d, $J = 10.6$ Hz, 16H), 8.01 (d, $J = 7.4$ Hz, 16H), 7.48 (t, $J = 1.8$ Hz, 2H), 7.41 (d, $J = 1.8$ Hz, 4H), 7.19 – 7.12 (m, 16H), 7.02 (d, $J = 13.7$ Hz, 16H), 3.88 (q, $J = 10.4$ Hz, 64H), 3.39 (s, 8H), 1.98 – 1.90 (m, 16H), 1.88 – 1.75 (m, 16H), 1.58 (s, 32H), 1.49 – 1.36 (m, 24H), 1.34 (s, 36H), 1.32 – 1.17 (m, 1120H), 1.17 – 1.09 (m, 124H), 1.09 – 0.97 (m, 236H), 0.90 – 0.80 (m, 192H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (176 MHz, CD_2Cl_2 , RT): δ [ppm] = 155.76, 154.90, 154.48, 154.41, 140.84, 133.28, 131.47, 130.93, 129.55, 127.10, 123.77, 118.05, 117.11, 115.39, 114.83, 113.38, 88.58, 73.23, 73.07, 38.57, 38.52, 38.38, 35.16, 32.42, 32.40, 32.38, 32.36, 31.84, 31.76, 31.44, 30.71, 30.66, 30.59, 30.34, 30.31, 30.29, 30.27, 30.24, 30.21, 30.19, 30.17, 30.16, 30.12, 30.11, 29.90, 29.87, 29.86, 29.84, 29.81, 27.38, 27.32, 23.13, 23.11, 14.35, 14.33, 14.30.

MS (MALDI-TOF, Dithranol): m/z (%) = 16993 (100) $[\text{M}]^{+}$; berechnet: 16993.1520 Da.

Analytische GPC (PS-kalibriert, in THF): $M_p^{vs.PS} = 17347$ g mol^{-1} .

P3_{8E}



Für die Synthese dieser Verbindung wurde eine vorherige Vorschrift für die Abspaltung von TIPS-Schutzgruppen in dieser Arbeit adaptiert.

Unter einer Argonatmosphäre wurde das Oktamer **P3₈** (0.90 mg, 0.025 μmol , 1.00 Äq.) in THF (2 mL, mit Molsieb unter Argon gelagert) vorgelegt und im Wasserbad auf 30 °C erwärmt. Es wurde TBAF (1.0 M in THF, 0.05 mL, 50 μmol , 2000 Äq.) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wurde 1.5 h bei 30 °C gerührt. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von H_2O und DCM beendet. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase wurde dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H_2O und ges. NaCl-Lösung

8.3 Synthesen

gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (CH:DCM 10:1, *R_f* = 0.80) und aus MeOH umgefällt. Das Produkt wurde als gelber, formbarer Feststoff (0.84 mg, 0.025 µmol, 100%) erhalten. Im ¹H-NMR waren nach der Aufreinigung noch Verunreinigungen sichtbar, die aufgrund der geringen Substanzmenge jedoch nicht entfernt werden konnten.

Summenformel: C₂₃₆₈H₃₈₆₆N₁₆O₆₄; Molare Masse: 33587.0240 g mol⁻¹.

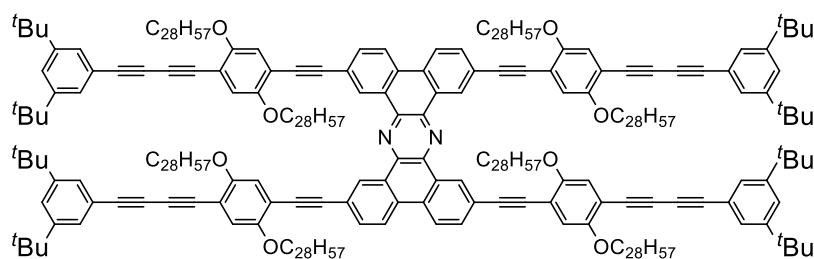
¹H-NMR (700 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = 9.79 (s, 32H), 8.67 (s, 32H), 8.02 (s, 32H), 7.48 (s, 2H), 7.41 (d, *J* = 1.7 Hz, 4H), 7.15 (d, *J* = 6.9 Hz, 32H), 7.02 (d, *J* = 13.3 Hz, 32H), 3.88 (s, 128H), 3.39 (s, 16H), 1.99 – 1.92 (m, 32H), 1.89 – 1.76 (m, 16H), 1.63 – 1.55 (m, 32H), 1.47 – 1.33 (m, 56H), 1.31 (s, 36H), 1.28 (s, 2054H), 1.25 – 1.17 (m, 444H), 1.17 – 1.09 (m, 86H), 1.09 – 0.98 (m, 308H), 0.90 – 0.86 (m, 236H), 0.87 – 0.81 (m, 384H).

Ein aussagekräftiges ¹³C-NMR-Spektrum konnte aufgrund der geringen Substanzmenge nicht erhalten werden.

MS (MALDI-TOF, Dithranol): *m/z* (%) = 33594 (100) [M]⁺⁺; berechnet: 33559.9753 Da.

Analytische GPC (PS-kalibriert, in THF): *M_p^{ps,PS}* = 34359 g mol⁻¹.

L3₁



Für die Durchführung dieser Reaktion wurde eine Vorschrift von G. Poluektov^[133] adaptiert.

Variante A: THF und DIPA wurden jeweils 30 min entgast. Unter einer Argonatmosphäre wurde das Monomer **P3_{1E}** (1.98 mg, 0.433 µmol, 8.66 µmol L⁻¹) in THF (25 mL) und DIPA (25 mL) gelöst und unter Rühren in einem Wasserbad auf 30 °C erwärmt. Es wurden PdCl₂(PPh₃)₂ (400 mg, 570 µmol, 8.0 g L⁻¹), CuI (217 mg, 1.14 mmol, 4.3 g L⁻¹) und I₂ (869 mg, 3.42 mmol, 17.3 g L⁻¹) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wurde bei 30 °C gerührt. Der Verlauf der Polymerisation wurde mit Hilfe der analytischen GPC verfolgt. Dafür wurden nach 15 min, 30 min, 45 min, 60 min, 90 min und 120 min jeweils 2 mL Reaktionslösung

entnommen, mit DCM aufgenommen und mit aq. HCl (10%) und H₂O gewaschen. Nach dem Trocknen über Na₂SO₄ wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und es wurde jeweils eine analytische GPC des Rohprodukts gemessen. Nach 120 min Reaktionszeit wurde sofort nach der Probenentnahme das *Stopper*-Molekül **22** (70.1 mg, 327 μ mol, 1.4 g L⁻¹) zu dem Reaktionsgemisch hinzugegeben und das Gemisch wurde über Nacht bei 30 °C gerührt. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von aq. HCl (10%) und DCM beendet. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase wurde dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H₂O und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt.

Variante B: THF und DIPA wurden jeweils 30 min entgast. Unter einer Argonatmosphäre wurde das Monomer **P3_{1E}** (0.72 mg, 0.157 μ mol, 4.1 μ mol L⁻¹) in THF (19 mL) und DIPA (19 mL) gelöst und unter Rühren in einem Wasserbad auf 30 °C erwärmt. Es wurden PdCl₂(PPh₃)₂ (228 mg, 325 μ mol, 6 g L⁻¹), CuI (124 mg, 651 μ mol, 3.26 g L⁻¹) und I₂ (295 mg, 1.16 mmol, 7.75 g L⁻¹) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wurde bei 30 °C gerührt. Der Verlauf der Polymerisation wurde mit Hilfe der analytischen GPC verfolgt. Dafür wurden nach 10 min, 20 min, 30 min, 45 min, 60 min und 75 min jeweils 2 mL Reaktionslösung entnommen, mit DCM aufgenommen und mit aq. HCl (10%) und H₂O gewaschen. Nach dem Trocknen über Na₂SO₄ wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und es wurde jeweils eine analytische GPC des Rohprodukts gemessen. Nach 75 min Reaktionszeit wurde sofort nach der Probenentnahme das *Stopper*-Molekül **22** (51.1 mg, 238 μ mol, 1.3 g L⁻¹) zu dem Reaktionsgemisch hinzugegeben und das Gemisch wurde über Nacht bei 30 °C gerührt. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von aq. HCl (10%) und DCM beendet. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase wurde dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H₂O und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt. Von dem Rohprodukt wurde eine analytische GPC gemessen. Anschließend wurde es über eine Filtersäule an Kieselgel (CH:DCM 10:1, *R_f* = 0.83) und mit Hilfe der recGPC in BHT-freiem THF gereinigt.

Monomer:

0.32 mg, 0.064 μ mol, 40.8% (gelb-orangefarbener Film).

Summenformel: C₃₅₆H₅₆₀N₂O₈; Molare Masse: 4996.4020 g mol⁻¹.

¹H-NMR (700 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = 9.80 – 9.77 (m, 4H), 8.67 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H), 8.04 – 7.99 (m, 4H), 7.45 (t, *J* = 1.8 Hz, 4H), 7.39 (d, *J* = 1.8 Hz, 8H), 7.16 (s, 4H), 7.05 (s, 4H), 3.90 (dd, *J* = 12.2, 6.3 Hz, 16H), 2.20 – 2.14 (m, 12H), 2.04 – 1.99 (m, 24H), 1.61 – 1.54

(m, 16H), 1.49 – 1.36 (m, 8H), 1.30 (s, 72H), 1.26 (s, 71H), 1.25 – 1.16 (m, 168H), 1.16 – 1.08 (m, 34H), 1.08 – 0.97 (m, 59H), 0.90 – 0.87 (m, 48H).

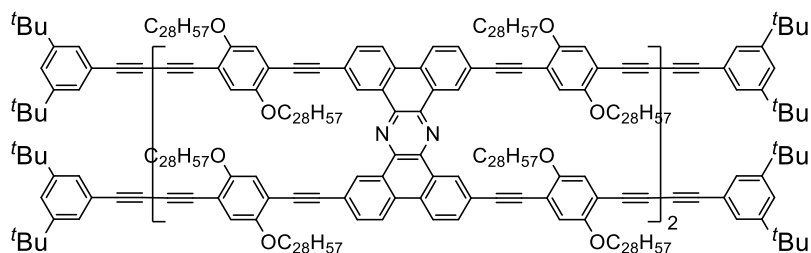
Ein aussagekräftiges ^{13}C -NMR-Spektrum konnte aufgrund der geringen Substanzmenge nicht erhalten werden.

MS (MALDI-TOF, Dithranol): m/z (%) = 4992.3 (100) $[\text{M}]^{+}$; berechnet: 4992.3475 Da

Analytische GPC (PS-kalibriert, in THF): $M_p^{vs.PS} = 5400.6 \text{ g mol}^{-1}$.

Dimer-Vernetzungsprodukt: 0.23 mg, 0.024 μmol , 15.3% (gelb-orangefarbener Film).

L3₂



Die Reaktion wurde anhand der Erfahrungen aus der Testreaktion zur Darstellung von L3₁ durchgeführt.

THF und DIPA wurden jeweils 30 min entgast. Unter einer Argonatmosphäre wurde das entschützte Dimer **P3_{2E}** (5.30 mg, 0.61 μmol , 4.6 $\mu\text{mol L}^{-1}$) in THF (66 mL) und DIPA (66 mL) gelöst und unter Rühren in einem Wasserbad auf 30 °C erwärmt. Es wurden $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (793 mg, 1.13 mmol, 6 g L^{-1}), CuI (430 mg, 2.26 mmol, 3.25 g L^{-1}) und I_2 (1.71 g, 6.75 mmol, 13.0 g L^{-1}) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wurde bei 30 °C gerührt. Nach 10 min wurde 1 mL Reaktionslösung entnommen, mit DCM aufgenommen und mit aq. HCl (10%) und H_2O gewaschen. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und es wurde eine analytische GPC des Rohprodukts gemessen. Sofort nach der Probenentnahme wurde das *Stopper*-Molekül **22** (392.7 mg, 1.83 mmol, 2.98 g L^{-1}) zu dem Reaktionsgemisch hinzugegeben und das Gemisch wurde über Nacht bei 30 °C gerührt. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von aq. HCl (10%) und DCM beendet. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase wurde dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H_2O und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt. Von dem Rohprodukt wurde eine analytische GPC gemessen. Anschließend wurde es über eine

Filtersäule an Kieselgel (CH:DCM 10:1, $R_f = 0.84$) und mit Hilfe der recGPC in BHT-freiem THF gereinigt. Das Produkt wurde als gelber, wachsartiger Feststoff (1.97 mg, 0.216 μmol , 35%) erhalten. In dem MALDI-Spektrum waren noch minimale Signale (Intensität von 2%) des einfach und *Stopper*-freien Dimers sichtbar. Jedoch waren die Mengen der beiden Nebenprodukte so gering, dass sie im ^1H -NMR-Spektrum nicht zu erkennen waren.

Summenformel: $\text{C}_{648}\text{H}_{1036}\text{N}_4\text{O}_{16}$; Molare Masse: 9139.4280 g mol^{-1} .

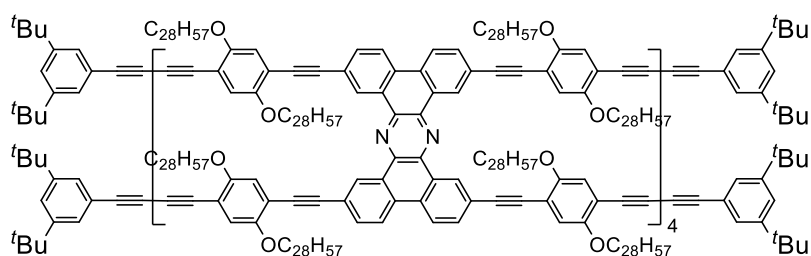
^1H -NMR (700 MHz, CD_2Cl_2 , RT): δ [ppm] = 9.83 – 9.77 (m, 8H), 8.68 (d, $J = 9.4$ Hz, 8H), 8.05 – 7.99 (m, 8H), 7.46 (t, $J = 1.8$ Hz, 4H), 7.39 (d, $J = 1.8$ Hz, 8H), 7.17 (d, $J = 2.4$ Hz, 8H), 7.06 (d, $J = 13.7$ Hz, 8H), 3.90 (dd, $J = 12.3, 4.7$ Hz, 32H), 1.97 – 1.92 (m, 8H), 1.89 – 1.79 (m, 8H), 1.63 – 1.56 (m, 16H), 1.49 – 1.36 (m, 8H), 1.31 (s, 72H), 1.31 – 1.16 (m, 600H), 1.16 – 0.96 (m, 144H), 0.89 – 0.79 (m, 96H).

Ein aussagekräftiges ^{13}C -NMR-Spektrum konnte nicht erhalten werden.

MS (MALDI-TOF, Dithranol): m/z (%) = 9566.4 (3) $[\text{M}+2\text{Dithranol}]^+$, 9355.2 (3) $[\text{M}+\text{Dithranol}]^+$, 9136.1 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$ (calc. Signal: 9136.1 Da); berechnet: 9132.0377 Da.

Analytische GPC (PS-kalibriert, in THF): $M_p^{vs.PS} = 9359.9$ g mol^{-1} .

L3₄



Die Reaktion wurde anhand der Erfahrungen aus der Testreaktion zur Darstellung von **L3₁** durchgeführt.

THF und DIPA wurden jeweils 1 h entgast. Unter einer Argonatmosphäre wurde das entschützte Tetramer **P3_{4E}** (4.37 mg, 0.26 μmol , 4.3 $\mu\text{mol L}^{-1}$) in THF (30 mL) und DIPA (30 mL) gelöst und unter Rühren in einem Wasserbad auf 30 °C erwärmt. Es wurden $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (360 mg, 0.51 mmol, 6 g L^{-1}), CuI (195 mg, 1.02 mmol, 3.25 g L^{-1}) und I_2 (780 mg, 3.07 mmol, 13 g L^{-1}) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wurde bei 30 °C gerührt. Nach 10 min wurde 1 mL Reaktionslösung entnommen, mit DCM aufgenommen und

mit aq. HCl (10%) und H₂O gewaschen. Nach dem Trocknen über Na₂SO₄ wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und es wurde eine analytische GPC des Rohprodukts gemessen. Sofort nach der Probenentnahme wurde das *Stopper*-Molekül **22** (180 mg, 0.84 mmol, 3.0 g L⁻¹) zu dem Reaktionsgemisch hinzugegeben und das Gemisch wurde 17 h bei 30 °C gerührt. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von aq. HCl (10%) und DCM beendet. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase wurde viermal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H₂O und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde über eine Filtersäule an Kieselgel (CH:DCM 10:1, $R_f = 0.75$) grob gereinigt. Von dem Produkt wurde eine analytische GPC gemessen, bevor es mit Hilfe der recGPC in BHT-freiem THF aufgereinigt wurde. Das Produkt wurde als gelb-orangefarbener, wachsartiger Feststoff (3.00 mg, 0.17 µmol, 66%) erhalten.

Summenformel: C₁₂₃₂H₁₉₈₈N₈O₃₂; Molare Masse: 17425.4800 g mol⁻¹.

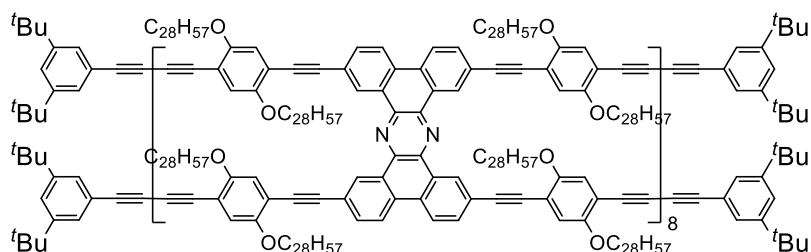
¹H-NMR (700 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = 9.81 (dd, $J = 17.5, 7.0$ Hz, 16H), 8.68 (s, 16H), 8.10 – 7.97 (m, 16H), 7.49 – 7.43 (m, 4H), 7.44 – 7.35 (m, 8H), 7.16 (d, $J = 16.6$ Hz, 16H), 7.06 (d, $J = 15.7$ Hz, 16H), 3.89 (d, $J = 29.3$ Hz, 64H), 1.99 – 1.90 (m, 24H), 1.90 – 1.76 (m, 8H), 1.66 – 1.56 (m, 8H), 1.50 – 1.32 (m, 72H), 1.31 (s, 72H), 1.31 – 1.29 (m, 585H), 1.28 – 1.17 (m, 692H), 1.17 – 0.95 (m, 179H), 0.90 – 0.80 (m, 192H).

Ein aussagekräftiges ¹³C-NMR-Spektrum konnte nicht erhalten werden.

MS (MALDI-TOF, Dithranol): m/z (%) = 17845 [M+2Dithranol]⁺, 17633 [M+Dithranol]⁺, 17420 (100) [M]⁺⁺; berechnet: 17411.4180 Da.

Da Moleküle mit molaren Massen in dieser Größenordnung nur noch schwierig aufgelöst werden können, konnten die genauen Intensitäten der Matrix-Addukt-Signale nicht exakt bestimmt werden. Weiterhin waren noch Signale mit einer niedrigeren molaren Masse sichtbar. Hierbei könnten es sich entweder um Fragmente oder um ein Nebenprodukt, bei welchem eine Endgruppe fehlt, handeln. Aufgrund der begrenzten Auflösung war keine genaue Analyse möglich.

Analytische GPC (PS-kalibriert, in THF): $M_p^{ps,PS} = 17565$ g mol⁻¹.

L3₈

Die Reaktion wurde anhand der Erfahrungen aus der Testreaktion zur Darstellung von **L3₁** durchgeführt.

THF und DIPA wurden jeweils 30 min entgast. Unter einer Argonatmosphäre wurde das entschützte Oktamer **P3_{8E}** (0.47 mg, 0.0139 μmol , 3.0 $\mu\text{mol L}^{-1}$) in THF (2.3 mL) und DIPA (2.3 mL) gelöst und unter Rühren in einem Wasserbad auf 30 °C erwärmt. Es wurden $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (27.6 mg, 39.2 μmol , 6 g L^{-1}), CuI (15.0 mg, 78.8 μmol , 3.26 g L^{-1}) und I_2 (60.2 mg, 237 μmol , 13 g L^{-1}) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wurde bei 30 °C gerührt. Nach 15 min wurden 0.2 mL Reaktionslösung entnommen, mit DCM aufgenommen und mit aq. HCl (10%) und H_2O gewaschen. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und es wurde eine analytische GPC des Rohprodukts gemessen. Sofort nach der Probenentnahme wurde das Stopper-Molekül **22** (13.8 mg, 64.5 μmol , 3.0 g L^{-1}) zu dem Reaktionsgemisch hinzugegeben und das Gemisch wurde 17 h bei 30 °C gerührt. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von aq. HCl (10%) und DCM beendet. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase wurde viermal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H_2O und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde über eine Filtersäule an Kieselgel (CH:DCM 10:1, $R_f = 0.75$) grob gereinigt. Von dem Produkt wurde eine analytische GPC gemessen, bevor es mit Hilfe der recGPC in BHT-freiem THF aufgereinigt wurde. Das Produkt wurde als gelb-orangefarbener, wachsartiger Feststoff (0.18 mg, 0.005 μmol , 38%) erhalten. Im $^1\text{H-NMR}$ sind noch leichte Verunreinigungen zu sehen, aufgrund der geringen Substanzmenge wurde von einer weiteren Aufreinigung allerdings abgesehen.

Summenformel: $\text{C}_{2400}\text{H}_{3892}\text{N}_{16}\text{O}_{64}$; Molare Masse: 33997.5840 g mol^{-1} .

Aufgrund der geringen Substanzmenge konnten keine aussagekräftigen $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren erhalten werden.

MS (MALDI-TOF, Dithranol): m/z (%) = 33983 (100) $[\text{M}]^{++}$; berechnet: 33970.1787 Da.

Da Moleküle mit molaren Massen in dieser Größenordnung nur noch schwierig aufgelöst werden können, war keine genauere Analyse des Produktsignals möglich.

Analytische GPC (PS-kalibriert, in THF): $M_P^{vs.PS} = 34474 \text{ g mol}^{-1}$.

9 Literaturverzeichnis

- [1] a) J. F. H. Staudinger, *Helv. Chim. Acta*, **1922**, 785; b) H. Staudinger, *Ber. dtsch. Chem. Ges. A/B* **1924**, 57, 1203.
- [2] H. Staudinger, H. Johner, R. Signer, G. Mie, J. Hengstenberg, *Z. Phys. Chem.* **1927**, 126U, 425.
- [3] a) H. Staudinger, *Ber. dtsch. Chem. Ges. A/B* **1920**, 53, 1073; b) H. Staudinger, *A Source Book in Chemistry, 1900-1950* (Hrsg.: H. M. Leicester), Harvard University Press, **2013**, 259.
- [4] H. Staudinger, *Ber. dtsch. Chem. Ges. A/B* **1926**, 59, 3019.
- [5] a) H. Staudinger, *Macromolecular Chemistry, Nobel Lecture*, **1953**;
b) *The Nobel Prize in Chemistry 1953*, zu finden unter <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1953/>, abgerufen am: 15.01.2024.
- [6] a) in *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology* (Hrsg.: V. Gold), International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Research Triangle Park, NC, **2019**;
b) A. D. Jenkins, P. Kratochvíl, R. F. T. Stepto, U. W. Suter, *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68, 2287.
- [7] a) O. Olatunji (Hrsg.) *Materials science, chemistry*, Springer, Cham, Heidelberg, New York, Dordrecht, London, **2016**; b) K. Müllen, U. Scherf, *Macromol. Chem. Phys.* **2023**, 224.
- [8] S. Roth, W. Graupner, *Synth. Met.* **1993**, 57, 3623.
- [9] H. S. Nalwa (Hrsg.) *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, Elsevier, **2001**.
- [10] G. Natta, G. Mazzanti, P. Corradini, *Atti Accad. Naz. Lincei Cl. Sci. Fis. Mat. Nat. Rend.* **1958**, 25, 3.
- [11] C. K. Chiang, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, *J. Chem. Phys.* **1978**, 69, 5098.
- [12] a) A. J. Heeger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2591; b) A. G. MacDiarmid, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2581; c) H. Shirakawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2574.
- [13] a) O. Ostroverkhova, *Chem. Rev.* **2016**, 116, 13279; b) G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, *Science* **1995**, 270, 1789; c) R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. D. Santos, J. L. Brédas, M. Lögdlund et al., *Nature* **1999**, 397, 121.
- [14] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, 347, 539.
- [15] a) F. Braun, *Ann. Phys.* **1875**, 229, 556; b) W. Schreier, *NTM N.S.* **2000**, 8, 201.

-
- [16] G. W. Pickard, *Means for receiving intelligence communicated by electric waves*, US836531A, **1906**.
- [17] a) J. E. Lilienfeld, *Electric current control mechanism*, CA272437A, **1927**;
b) J. E. Lilienfeld, *Device for controlling electric current*, US1900018A, **1933**;
c) J. E. Lilienfeld, *Method and apparatus for controlling electric currents*, US1745175A, **1930**; d) J. E. Lilienfeld, *Amplifier for electric currents*, US1877140A, **1932**.
- [18] a) *Nobel Prize in Physics 1956*, zu finden unter <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1956>, abgerufen am: 15.01.2024; b) J. Bardeen, *Semiconductor research leading to the point contact transistor, Nobel Lecture 1956*, 318; c) W. H. Brattain, *Surface properties of semiconductors, Nobel Lecture 1956*, 377; d) W. B. Shockley, *Transistor technology evokes new physics, Nobel Lecture 1956*, 344; e) M. Reisch, *Halbleiter-Bauelemente*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, **2007**.
- [19] a) Chips in a crisis, *Nat Electron* **2021**, 4, 317; b) C. Köllner, "Das müssen Sie zur Halbleiter-Krise wissen", zu finden unter <https://www.springerprofessional.de/halbleiter/halbleitertechnik/das-muessen-sie-zur-halbleiter-krise-wissen/19356172>, **2022**, abgerufen am: 10.10.2023; c) W. Hemetsberger, "2021: Ein rekordverdächtiges Jahr für die europäische Solarenergie – Zeit für mehr Ehrgeiz!", zu finden unter <https://www.pv-magazine.de/2022/01/12/2021-ein-rekordverdaechtiges-jahr-fuer-die-europaeische-solarenergie-zeit-fuer-mehr-ehrgeiz/>, **2022**, abgerufen am: 10.10.2023; d) W. Hemetsberger, "2021 und danach: Die europäische Solarindustrie muss wieder glänzen.", zu finden unter <https://www.pv-magazine.de/2021/12/03/2021-und-danach-die-europaeische-solarindustrie-muss-wieder-glaenzen/>, **2021**, abgerufen am: 10.10.2023.
- [20] a) ZVEI, "Statistisches Bundesamt und ZVEI-eigene Berechnungen: Elektroindustrie in Zahlen", zu finden unter https://www.zvei.org/fileadmin/user_upload/Presse_und_Medien/Publikationen/2023/Mai/Elektro_und_Digitalindustrie_in_Zahlen_2023/ZVEI-Elektro-und-Digitalindustrie-in-Zahlen-2023.pdf, **2021**, abgerufen am: 10.10.2023; b) Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz, zu finden unter <https://www.bmwk.de/Redaktion/DE/Artikel/Branchenfokus/Industrie/branchenfokus-elektrotechnik-und-elektronikindustrie>, *Elektrotechnik- und Elektronikindustrie*, **2023**, abgerufen am: 10.10.2023.
- [21] M. Kertesz, C. H. Choi, S. Yang, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 3448.
- [22] A. C. Grimsdale, K. L. Chan, R. E. Martin, P. G. Jokisz, A. B. Holmes, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 897.
- [23] R. H. Friend, D. D. C. Bradley, P. D. Townsend, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1987**, 20, 1367.
- [24] K. M. Molapo, P. M. Ndangili, R. F. Ajayi, G. Mbambisa, S. M. Mailu, N. Njomo, M. Masikini, P. B. I. Iwuoha, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2012**, 7, 11859.

- [25] J. Pecher, S. Mecking, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 6260.
- [26] C. Glaser, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1869**, 2, 422.
- [27] A. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1882**, 15, 775.
- [28] P. Siemsen, R. C. Livingston, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2632.
- [29] a) G. Eglinton, A. R. Galbraith, *Chem. Ind.* **1956**, 737; b) G. Eglinton, A. R. Galbraith, *J. Chem. Soc.* **1959**, 889.
- [30] G. W. Gaefke, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2009**.
- [31] A. S. Hay, *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 3320.
- [32] a) N. Shabelina, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2010**; b) D. Laux, *Masterarbeit*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2016**; c) K. Remmerssen, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2018**.
- [33] R. Rossi, A. Carpita, C. Bigelli, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 523.
- [34] a) V. E. Williams, T. M. Swager, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2000**, 38, 4669; b) Q. Liu, D. J. Burton, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 4371.
- [35] J. A. Marsden, J. J. Miller, M. M. Haley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1694.
- [36] a) H. Shirakawa, S. Ikeda, *Polym. J.* **1971**, 2, 231; b) H. Shirakawa, T. Ito, S. Ikeda, *Polym. J.* **1973**, 4, 460; c) H. Shirakawa, T. Ito, S. Ikeda, *Makromol. Chem.* **1978**, 179, 1565; d) T. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1974**, 12, 11.
- [37] a) A. G. MacDiarmid, R. J. Mammone, R. B. Kaner, S. J. Porter, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **1985**, 314, 3; b) C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* **1977**, 39, 1098; c) Y.-W. Park, A. J. Heeger, M. A. Druy, A. G. MacDiarmid, *J. Chem. Phys.* **1980**, 73, 946.
- [38] a) N. Basescu, Z.-X. Liu, D. Moses, A. J. Heeger, H. Naarmann, N. Theophilou, *Nature* **1987**, 327, 403; b) Y. W. Park, E. S. Choi, D. S. Suh, *Synth. Met.* **1998**, 96, 81.
- [39] D. C. Bott, C. S. Brown, C. K. Chai, N. S. Walker, W. J. Feast, P. Foot, P. D. Calvert, N. C. Billingham, R. H. Friend, *Synth. Met.* **1986**, 14, 245.
- [40] a) R. A. Wessling, R. G. Zimmerman, US 3401152, **1968**; b) P. L. Burn, I. D. Samuel, *Mater. Today* **1998**, 1, 3.
- [41] Fred Wudl, Gordana Srdanov, US5189136, **1993**.
- [42] a) E. W. Snedden, L. A. Cury, K. N. Bourdakos, A. P. Monkman, *Chem. Phys. Lett.* **2010**, 490, 76; b) M. Zhang, S. Höfle, J. Czolk, A. Mertens, A. Colmann, *Nanoscale* **2015**, 7, 20009.
- [43] a) H. Yan, Z. Chen, Y. Zheng, C. Newman, J. R. Quinn, F. Dötz, M. Kastler, A. Facchetti, *Nature* **2009**, 457, 679; b) M. Sommer, *J. Mater. Chem. C* **2014**, 2, 3088.

-
- [44] a) H. N. Tsao, D. M. Cho, I. Park, M. R. Hansen, A. Mavrinskiy, D. Y. Yoon, R. Graf, W. Pisula, H. W. Spiess, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2605; b) Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, M. Morana, D. Mühlbacher, M. Scharber, C. Brabec, *Macromolecules* **2007**, *40*, 1981; c) J. Peet, J. Y. Kim, N. E. Coates, W. L. Ma, D. Moses, A. J. Heeger, G. C. Bazan, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 497.
- [45] W. Barford, *Electronic and Optical Properties of Conjugated Polymers*, 2. Aufl., Oxford University Press Incorporated, Oxford, **2013**.
- [46] F. C. Spano, C. Silva, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2014**, *65*, 477.
- [47] T. Eder, D. Kraus, S. Höger, J. Vogelsang, J. M. Lupton, *ACS nano* **2022**, *16*, 6382.
- [48] T. Eder, J. Vogelsang, S. Bange, K. Remmerssen, D. Schmitz, S.-S. Jester, T. J. Keller, S. Höger, J. M. Lupton, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 18898.
- [49] Y. C. Teo, H. W. H. Lai, Y. Xia, *Chemistry* **2017**, *23*, 14101.
- [50] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, 5. Aufl., Wiley-VCH Verl., Weinheim, **2013**.
- [51] S. Vanhee, R. Rulkens, U. Lehmann, C. Rosenauer, M. Schulze, W. Köhler, G. Wegner, *Macromolecules* **1996**, *29*, 5136.
- [52] A. Godt, M. Schulte, H. Zimmermann, G. Jeschke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7560.
- [53] G. Jeschke, M. Sajid, M. Schulte, N. Ramezani, A. Volkov, H. Zimmermann, A. Godt, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10107.
- [54] F. Hinderer, R. May, S.-S. Jester, S. Höger, *Macromolecules* **2016**, *49*, 1816.
- [55] J. M. Lupton, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1689.
- [56] a) C. Schweez, P. Shushkov, S. Grimme, S. Höger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 3328; b) T. Bein in *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, **1996**, 295; c) M. J. Frampton, H. L. Anderson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1028; d) K. Becker, G. Gaefke, J. Rolfs, S. Höger, J. M. Lupton, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4686; e) M. Aldissi, *Intrinsically conducting polymers, NATO ASI series Series E, Applied sciences, Vol. 246*, Kluwer Acad. Publ, Dordrecht, **1993**; f) D. J. Cardin, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 553.
- [57] O. Ikkala, G. ten Brinke, *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices* (Hrsg.: H. S. Nalwa), Elsevier, **2001**, 185.
- [58] a) P. Samorí, C. Ecker, I. Gössl, P. A. J. de Witte, J. J. L. M. Cornelissen, G. A. Metselaar, M. B. J. Otten, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, J. P. Rabe, *Macromolecules* **2002**, *35*, 5290; b) A. D. Schlüter, J. P. Rabe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 864.
- [59] W.-S. Li, D.-L. Jiang, T. Aida, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2943.
- [60] A. Zhang, L. Shu, Z. Bo, A. D. Schlüter, *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 328.
- [61] M. Kasha, *Radiat. Res.* **1963**, *20*, 55.
- [62] M. Kasha, H. R. Rawls, M. Ashraf El-Bayoumi, *Pure Appl. Chem.* **1965**, *11*, 371.

- [63] in *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology* (Hrsg.: V. Gold), International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Research Triangle Park, NC, **2019**.
- [64] E. Collini, G. D. Scholes, *Science* **2009**, 323, 369.
- [65] C. Bräuchle, D. C. Lamb, J. Michaelis, *Single Particle Tracking and Single Molecule Energy Transfer*, 1. Aufl., Wiley-VCH, **2009**.
- [66] E. E. JELLEY, *Nature* **1936**, 138, 1009.
- [67] E. E. JELLEY, *Nature* **1937**, 139, 631.
- [68] T. Eder, T. Stangl, M. Gmelch, K. Remmerssen, D. Laux, S. Höger, J. M. Lupton, J. Vogelsang, *Nat. Commun.* **2017**, 8, 1641.
- [69] C. Allolio, T. Stangl, T. Eder, D. Schmitz, J. Vogelsang, S. Höger, D. Horinek, J. M. Lupton, *J. Phys. Chem. B* **2018**, 122, 6431.
- [70] S. Liu, D. Schmitz, S.-S. Jester, N. J. Borys, S. Höger, J. M. Lupton, *J. Phys. Chem. B* **2013**, 117, 4197.
- [71] T. Stangl, P. Wilhelm, D. Schmitz, K. Remmerssen, S. Henzel, S.-S. Jester, S. Höger, J. Vogelsang, J. M. Lupton, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, 6, 1321.
- [72] W. V. Metanowski, R. E. Bareiss, J. Kahovec, K. L. Loening, L. Shi, V. P. Shibaev, *Pure Appl. Chem.* **1993**, 65, 1561.
- [73] a) B. Schweitzer, G. Wegmann, D. Hertel, R. F. Mahrt, H. Bässler, F. Uckert, U. Scherf, K. Müllen, *Phys. Rev. B* **1999**, 59, 4112; b) A. Haugeneder, M. Neges, C. Kallinger, W. Spirk, U. Lemmer, J. Feldmann, U. Scherf, E. Harth, A. Gügel, K. Müllen, *Phys. Rev. B* **1999**, 59, 15346; c) J. M. Lupton, R. Koeppe, J. G. Müller, J. Feldmann, U. Scherf, U. Lemmer, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 1471.
- [74] Y. Xia, M. Yamaguchi, T.-Y. Luh (Hrsg.) *Ladder polymers. Synthesis, properties, applications, and perspectives*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2023**.
- [75] a) J. Huber, K. Müllen, J. Salbeck, H. Schenk, U. Scherf, T. Stehlin, R. Stern, *Acta Polym.* **1994**, 45, 244; b) J. Grüner, P. J. Hamer, R. H. Friend, H.-J. Huber, U. Scherf, A. B. Holmes, *Adv. Mater.* **1994**, 6, 748.
- [76] a) J. M. Lupton, A. Pogantsch, T. Piok, E. J. W. List, S. Patil, U. Scherf, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 89, 167401; b) D. Hertel, U. Scherf, H. Bässler, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 1119; c) G. Grem, G. Leising, *Synth. Met.* **1993**, 57, 4105.
- [77] R. L. van Deusen, *J. Polym. Sci. B Polym. Lett.* **1966**, 4, 211.
- [78] a) S. A. Jenekhe, S. J. Tibbetts, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **1988**, 26, 201; b) F. E. Arnold, R. L. van Deusen, *Macromolecules* **1969**, 2, 497.
- [79] a) A. Babel, S. A. Jenekhe, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 13656; b) A. L. Briseno, F. S. Kim, A. Babel, Y. Xia, S. A. Jenekhe, *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 16461.

-
- [80] a) P. Bornoz, M. S. Prévot, X. Yu, N. Guijarro, K. Sivula, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15338; b) S. Wang, H. Sun, U. Ail, M. Vagin, P. O. Å. Persson, J. W. Andreasen, W. Thiel, M. Berggren, X. Crispin, D. Fazzi et al., *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 10764.
- [81] a) K. Wunderlich, K. Müllen, G. Fytas, *Materials and Energy* (Hrsg.: M. Knaapila), WORLD SCIENTIFIC, **2018**, *1*; b) P. M. Cotts, T. M. Swager, Q. Zhou, *Macromolecules* **1996**, *29*, 7323.
- [82] J. Lee, A. J. Kalin, T. Yuan, M. Al-Hashimi, L. Fang, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 2503.
- [83] R. H. Grubbs, D. J. O'Leary (Hrsg.) *Handbook of Metathesis. Applications in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2015**.
- [84] K. Matyjaszewski, N. V. Tsarevsky, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6513.
- [85] J. K. Stille, E. L. Mainen, *Macromolecules* **1968**, *1*, 36.
- [86] L. Yu, M. Chen, L. R. Dalton, *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 649.
- [87] W. J. Bailey, J. Economy, M. E. Hermes, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 3295.
- [88] a) A. Godt, V. Enkelmann, A.-D. Schlüter, *Angew. Chem. Int. Ed* **1989**, *28*, 1680; b) M. Löffler, A.-D. Schlüter, V. Enkelmann, *Acta Polym.* **1993**, *44*, 50.
- [89] A.-D. Schlüter, M. Löffler, V. Enkelmann, *Nature* **1994**, *368*, 831.
- [90] U. Scherf, K. Müllen, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1991**, *12*, 489.
- [91] a) S. J. Rowan, S. J. Cantrill, G. R. L. Cousins, J. K. M. Sanders, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 898; b) M. C. Bonifacio, C. R. Robertson, J.-Y. Jung, B. T. King, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 8522.
- [92] J. M. Tour, J. J. S. Lamba, *Macromol. Symp.* **1994**, *77*, 389.
- [93] J. Lee, B. B. Rajeeva, T. Yuan, Z.-H. Guo, Y.-H. Lin, M. Al-Hashimi, Y. Zheng, L. Fang, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 881.
- [94] C. S. Hartley, E. L. Elliott, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4512.
- [95] T.-Y. Luh, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 378.
- [96] C.-M. Chou, S.-L. Lee, C.-H. Chen, A. T. Biju, H.-W. Wang, Y.-L. Wu, G.-F. Zhang, K.-W. Yang, T.-S. Lim, M.-J. Huang et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12579.
- [97] S. Sasaki, *Ladder Polymers* (Hrsg.: Y. Xia, M. Yamaguchi, T.-Y. Luh), Wiley, **2023**, 301.
- [98] A. Sarkar, S. Okada, H. Matsuzawa, H. Matsuda, H. Nakanishi, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 819.
- [99] H. Tabata, H. Tokoyama, H. Yamakado, T. Okuno, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 115.
- [100] M. Ballauff, *Makromol. Chem., Rapid. Commun.* **1986**, *7*, 407.
- [101] L. Yu, L. R. Dalton, *Macromolecules* **1990**, *23*, 3439.
- [102] a) Z.-H. Guo, N. Ai, C. R. McBroom, T. Yuan, Y.-H. Lin, M. Roders, C. Zhu, A. L. Ayzner, J. Pei, L. Fang, *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 648; b) Z. C. Smith, D. M. Meyer, M. G. Simon, C. Staii, D. Shukla, S. W. Thomas, *Macromolecules* **2015**, *48*, 959.
- [103] G. N. Lewis, M. Kasha, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 2100.

- [104] M. Kasha, *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, 9, 14.
- [105] M. Kasha, *Radiat. Res. Suppl.* **1960**, 2, 243.
- [106] A. Jabłoński, *Z. Phys.* **1935**, 94, 38.
- [107] "What is a Jablonski Diagram (Perrin-Jablonski Diagram)?", zu finden unter <https://www.edinst.com/de/blog/jablonski-diagram/>, **2024**, abgerufen am: 23.01.2024.
- [108] M. Kasha, *J. Chem. Phys.* **1952**, 20, 71.
- [109] a) J. W. Verhoeven, *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68, 2223; b) V. Gold (Hrsg.) *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Research Triangle Park, NC, **2019**.
- [110] Q.-Y. Li, Z.-F. Yao, J.-Y. Wang, J. Pei, *Rep. Prog. Phys. Phys. Soc.* **2021**, 84.
- [111] J. Frenkel, *Phys. Rev.* **1931**, 37, 1276.
- [112] a) J. Frenkel, *Phys. Rev.* **1931**, 37, 17; b) A. S. Davydov, *Theory of Molecular Excitons*, Springer US, Boston, MA, **1971**.
- [113] G. H. Wannier, *Phys. Rev.* **1937**, 52, 191.
- [114] M. Kasha, *Rev. Mod. Phys.* **1959**, 31, 162.
- [115] R. M. Hochstrasser, M. Kasha, *Photochem. Photobiol.* **1964**, 3, 317.
- [116] E. G. McRae, M. Kasha, *J. Chem. Phys.* **1958**, 28, 721.
- [117] a) M. Yan, L. J. Rothberg, F. Papadimitrakopoulos, M. E. Galvin, T. M. Miller, *Phys. Rev. Lett.* **1994**, 72, 1104; b) M. Yan, L. J. Rothberg, E. W. Kwock, T. M. Miller, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, 75, 1992.
- [118] S. A. Meißner, T. Eder, T. J. Keller, D. A. Hofmeister, S. Spicher, S.-S. Jester, J. Vogelsang, S. Grimme, J. M. Lupton, S. Höger, *Nature Commun.* **2021**, 12, 6614.
- [119] P. Samorí, V. Francke, V. Enkelmann, K. Müllen, J. P. Rabe, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 1032.
- [120] L. Schneider, *Masterarbeit*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2019**.
- [121] S.-S. Jester, E. Sigmund, S. Höger, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 11062.
- [122] H. G. Viehe, *Chem. Ber.* **1959**, 92, 3064.
- [123] S. A. Meißner, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2020**.
- [124] C. Wang, A. S. Batsanov, M. R. Bryce, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 108.
- [125] D. M. Gampe, S. Schramm, F. Nöller, D. Weiß, H. Görls, P. Naumov, R. Beckert, *Chem. Commun.* **2017**, 53, 10220.
- [126] M. Shimada, M. Tsuchiya, R. Sakamoto, Y. Yamanoi, E. Nishibori, K. Sugimoto, H. Nishihara, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 3022.
- [127] M. Hündgen, K. A. Maier, S. Höger, S.-S. Jester, *Chem. Commun.* **2018**, 54, 10558.
- [128] N. Noujeim, K. Zhu, V. N. Vukotic, S. J. Loeb, *Org. Lett.* **2012**, 14, 2484.

-
- [129] S. Claus, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2015**.
- [130] D. Cortizo-Lacalle, J. P. Mora-Fuentes, K. Strutyński, A. Saeki, M. Melle-Franco, A. Mateo-Alonso, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 703.
- [131] A. Schmillen, *Z. Naturforsch. A* **1961**, *16*, 5.
- [132] F. Terenziani, G. D'Avino, A. Painelli, *Chem. Phys. Chem.* **2007**, *8*, 2433.
- [133] G. Poluektov, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2018**.
- [134] H.-P. Jacquot de Rouville, R. Garbage, R. E. Cook, A. R. Pujol, A. M. Sirven, G. Rapenne, *Chemistry* **2012**, *18*, 3023.
- [135] R. Zhang, X. Hao, X. Li, Z. Zhou, J. Sun, R. Cao, *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15*, 2505.
- [136] T. W. Lee, D. H. Lee, J. Shin, M. J. Cho, D. H. Choi, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2013**, *51*, 5280.
- [137] A. Schaate, P. Roy, T. Preusse, S. J. Lohmeier, A. Godt, P. Behrens, *Chemistry* **2011**, *17*, 9320.
- [138] R. H. Pawle, A. Agarwal, S. Malveira, Z. C. Smith, S. W. Thomas, *Macromolecules* **2014**, *47*, 2250.
- [139] A. Smeyanov, A. Schmidt, *Synth. Commun.* **2013**, *43*, 2809.
- [140] a) B. Kohl, M. V. Bohnwagner, F. Rominger, H. Wadepohl, A. Dreuw, M. Mastalerz, *Chemistry* **2016**, *22*, 646; b) L. Ueberricke, M. Mastalerz, *Chem. Rec.* **2021**, *21*, 558.
- [141] M. D. Hanwell, D. E. Curtis, D. C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, G. R. Hutchison, *J. cheminform.* **2012**, *4*, 17.
- [142] S. Ehlert, M. Stahn, S. Spicher, S. Grimme, *J. Chem. Theory Comput.* **2021**, *17*, 4250.
- [143] C. Bannwarth, S. Ehlert, S. Grimme, *J. Chem. Theory Comput.* **2019**, *15*, 1652.
- [144] "Semiempirical Extended Tight-Binding Program Package xtb".
- [145] C. Bannwarth, E. Caldeweyher, S. Ehlert, A. Hansen, P. Pracht, J. Seibert, S. Spicher, S. Grimme, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2021**, *11*.
- [146] S. Spicher, S. Grimme, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 15665.
- [147] S. C. Rickert, *Masterarbeit*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2020**.
- [148] A. Hilgers, *Masterarbeit*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2022**.
- [149] a) G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176; b) H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512.
- [150] *MestReNova*, Mestrelab Research S. L., **2012**.
- [151] S.-S. Jester, D. Schmitz, F. Eberhagen, S. Höger, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8838.
- [152] A. Idelson, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2015**.

A Anhang

A.1 NMR-Spektren

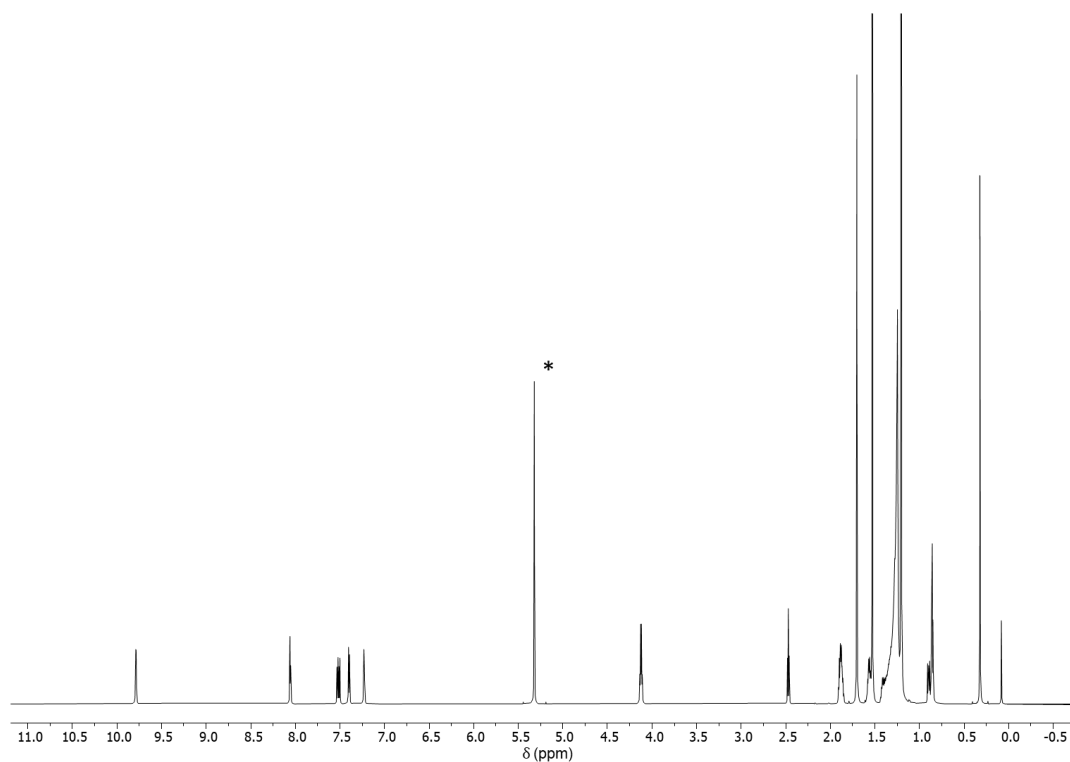


Abbildung A1.1: ^1H -NMR-Spektrum von **H1** in CD_2Cl_2 (*) bei RT (700 MHz).

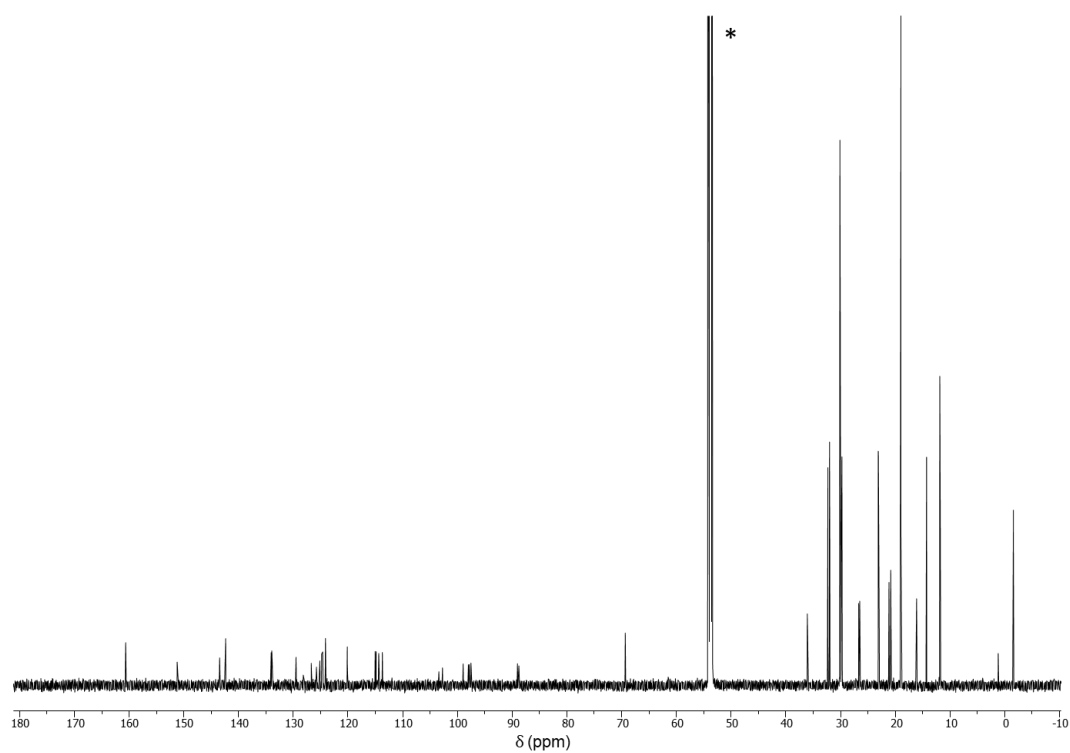


Abbildung A1.2: ^{13}C -NMR-Spektrum von **H1** in CD_2Cl_2 (*) bei RT (176 MHz).

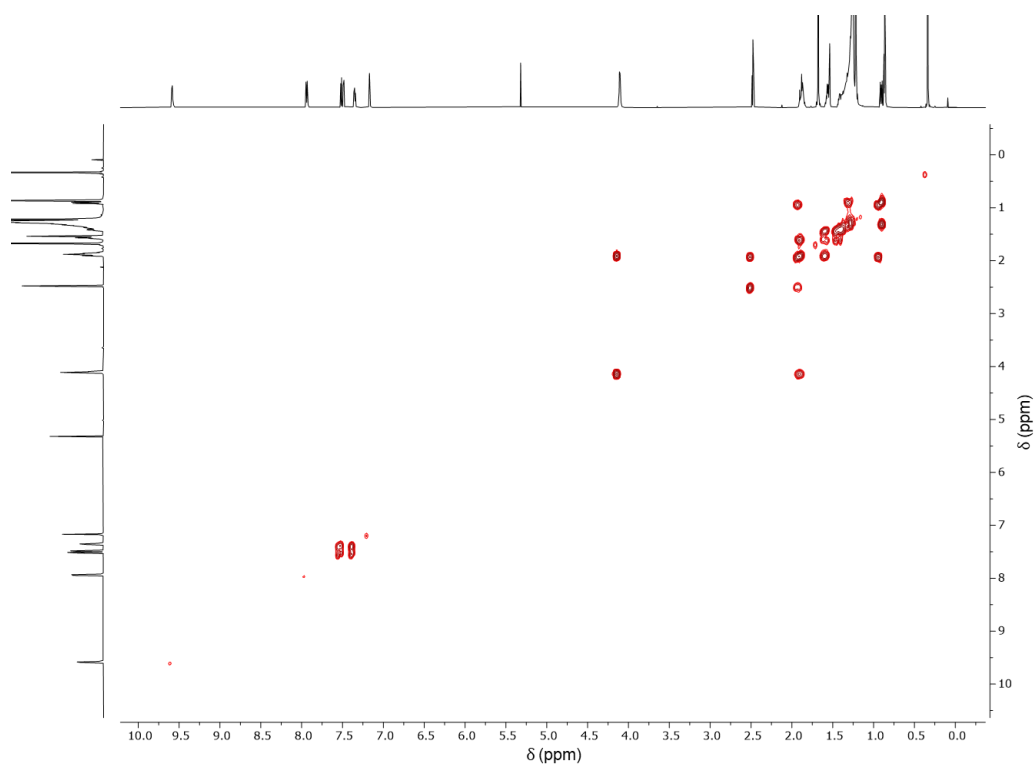


Abbildung A1.3: ^1H - ^1H -COSY-NMR-Spektrum von **H1** in CD_2Cl_2 bei RT (700 MHz).

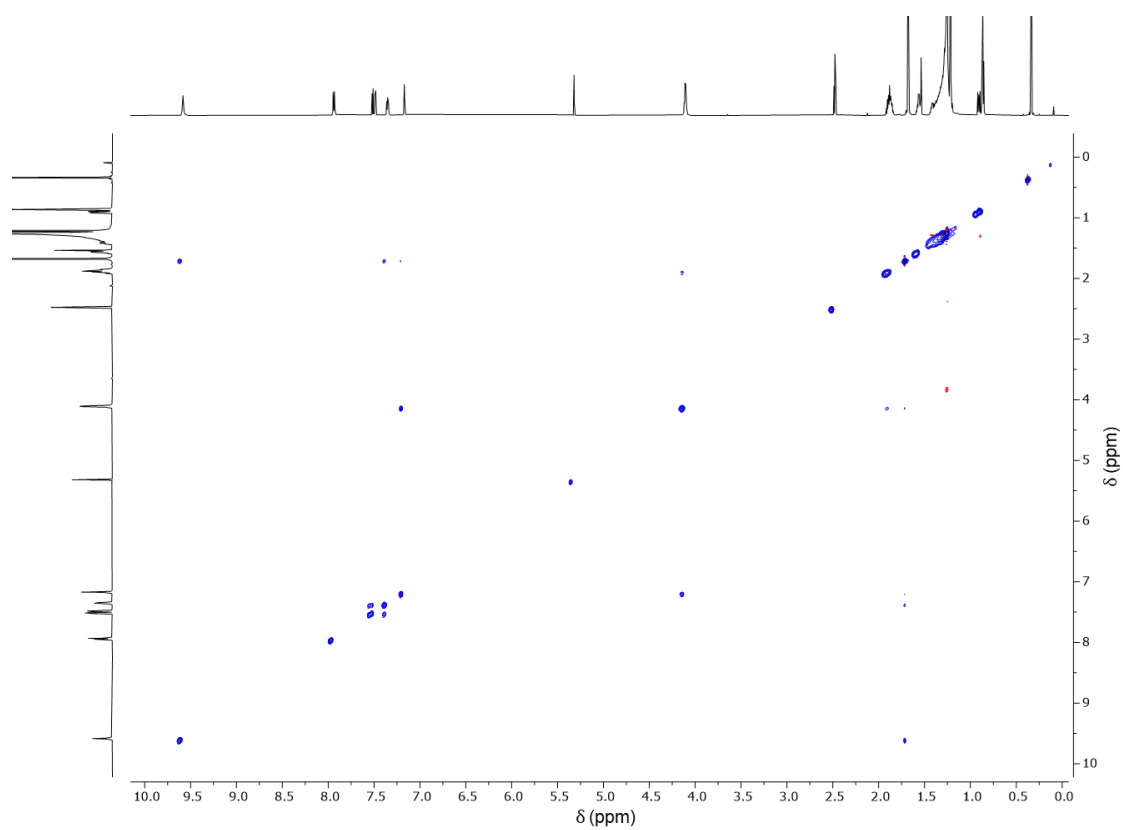


Abbildung A1.4: ^1H - ^1H -NOESY-NMR-Spektrum von **H1** in CD_2Cl_2 bei RT (700 MHz).

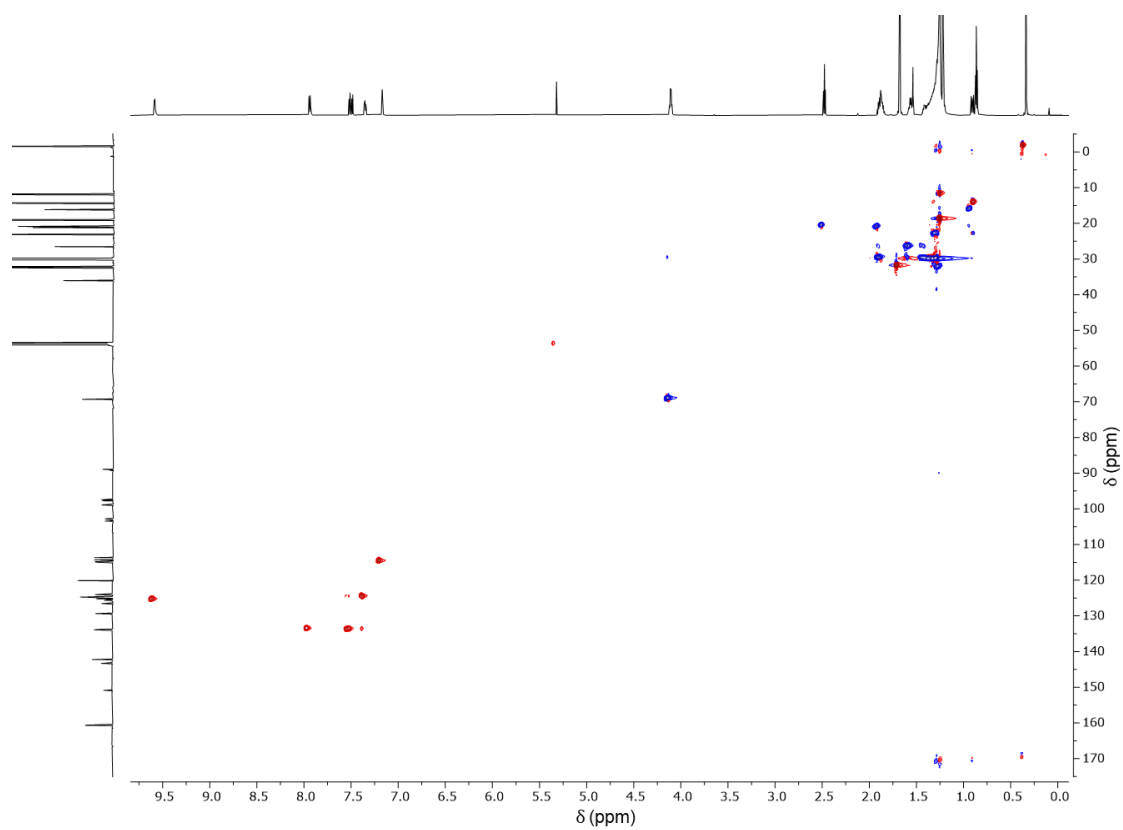


Abbildung A1.5: HSQC-NMR-Spektrum von **H1** in CD_2Cl_2 bei RT (700 MHz).

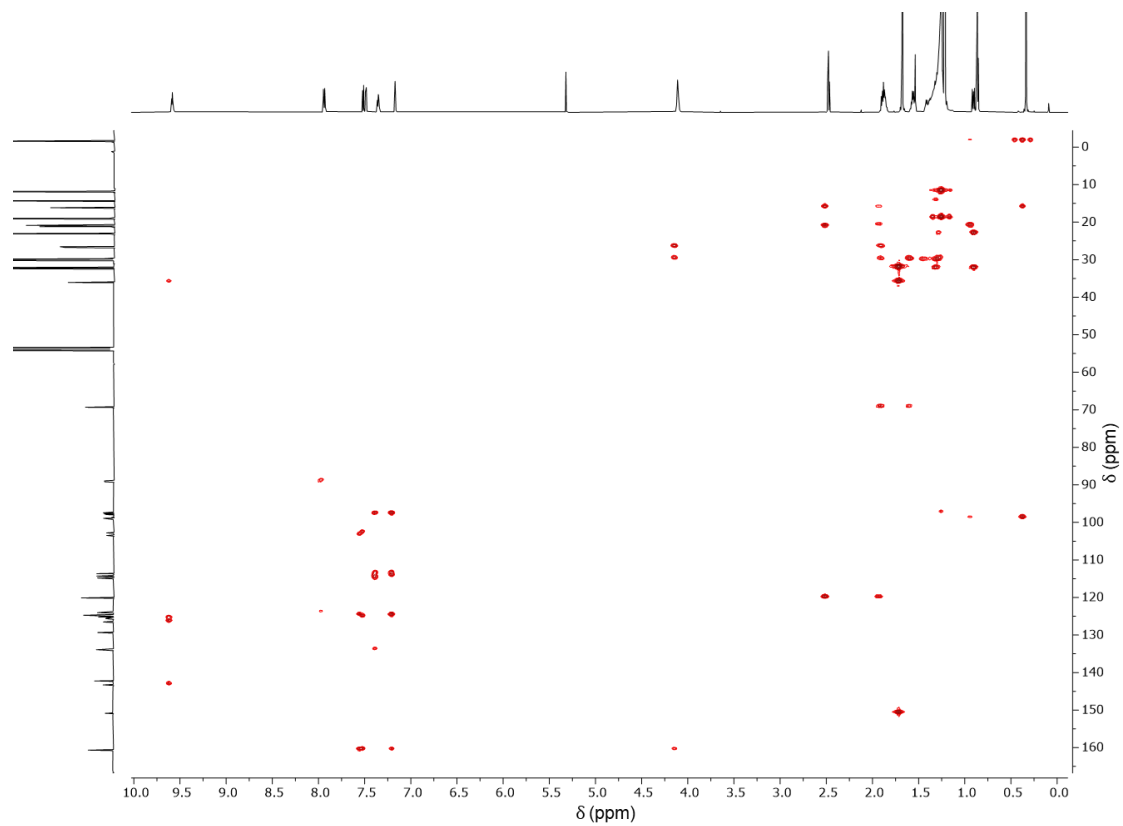


Abbildung A1.6: HMBC-NMR-Spektrum von **H1** in CD_2Cl_2 bei RT (700 MHz).

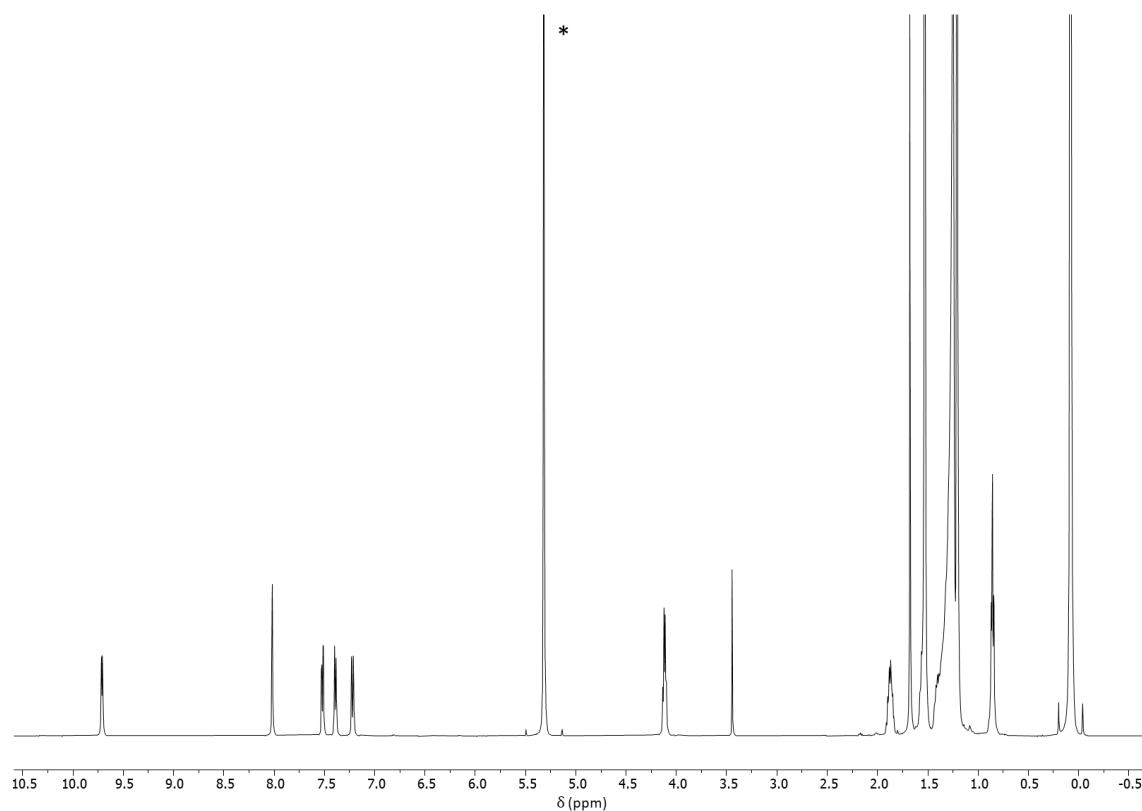


Abbildung A1.7: ^1H -NMR-Spektrum von **H1_E** in CD_2Cl_2 (*) bei RT (500 MHz).

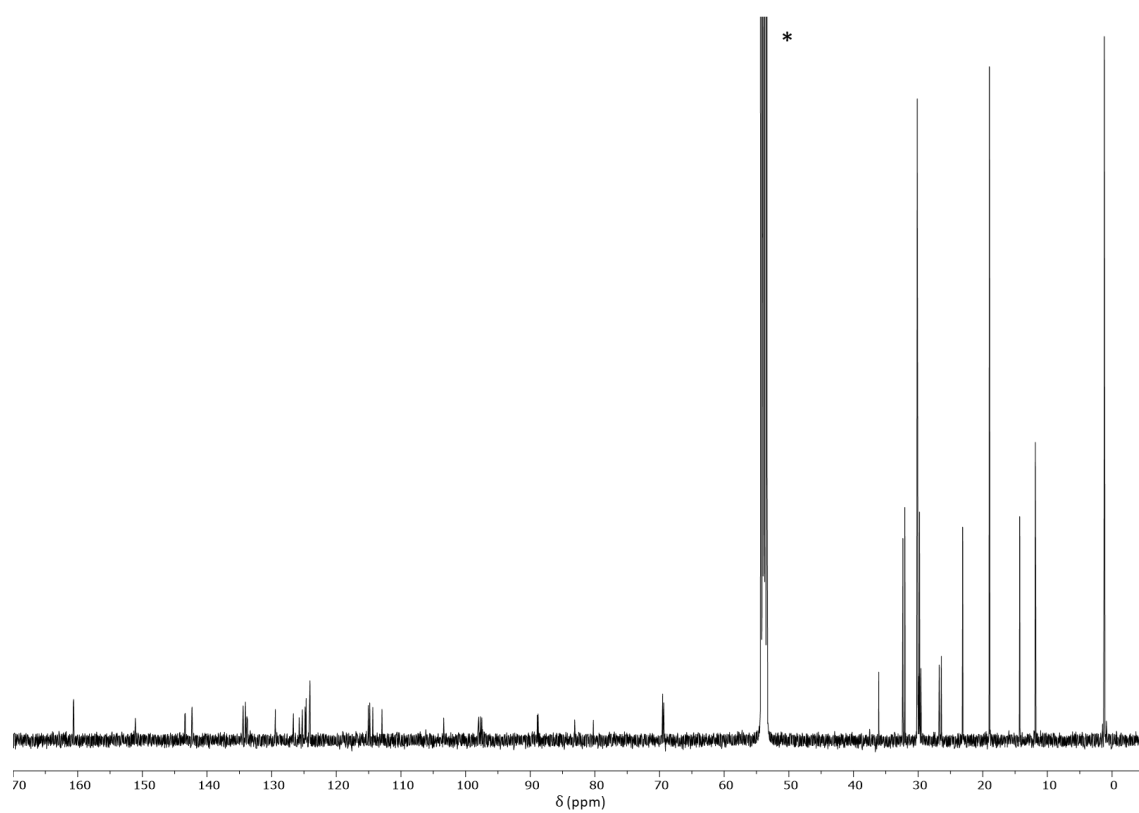


Abbildung A1.8: ^{13}C -NMR-Spektrum von **H1_E** in CD_2Cl_2 (*) bei RT (126 MHz).

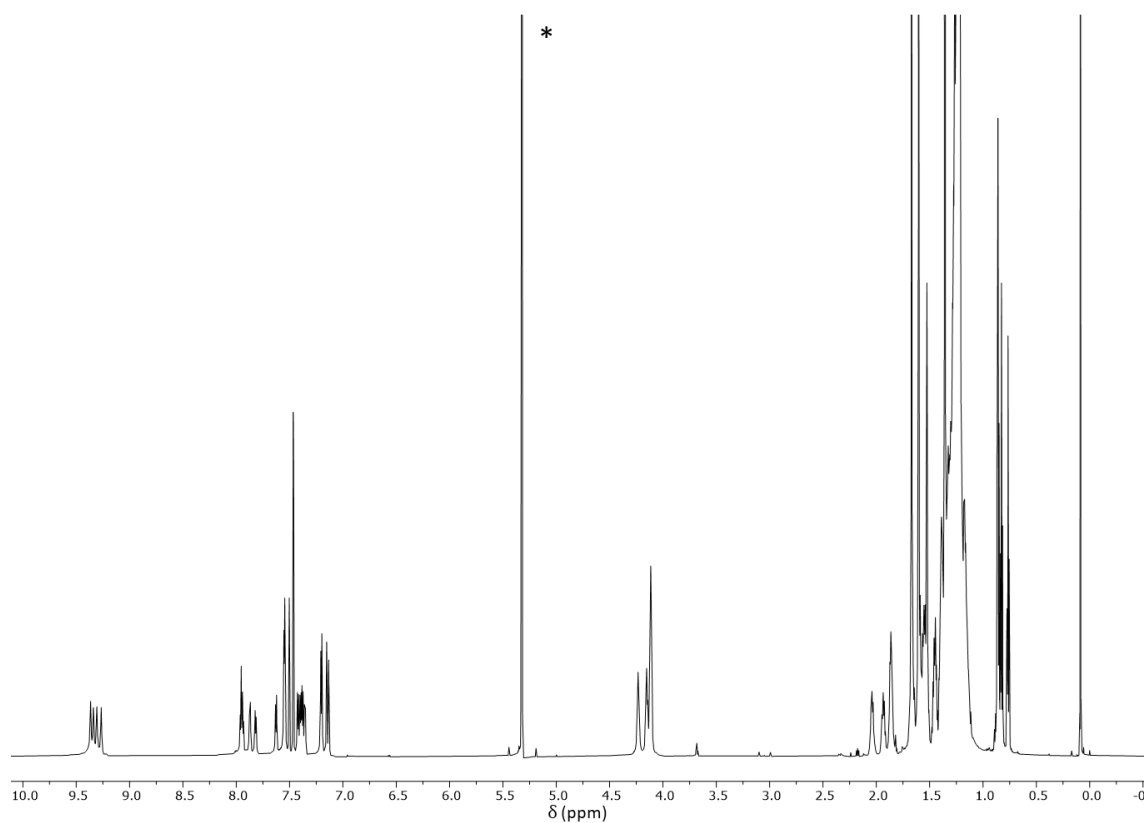


Abbildung A1.9: ^1H -NMR-Spektrum von **P1₂** in CD_2Cl_2 (*) bei RT (700 MHz).

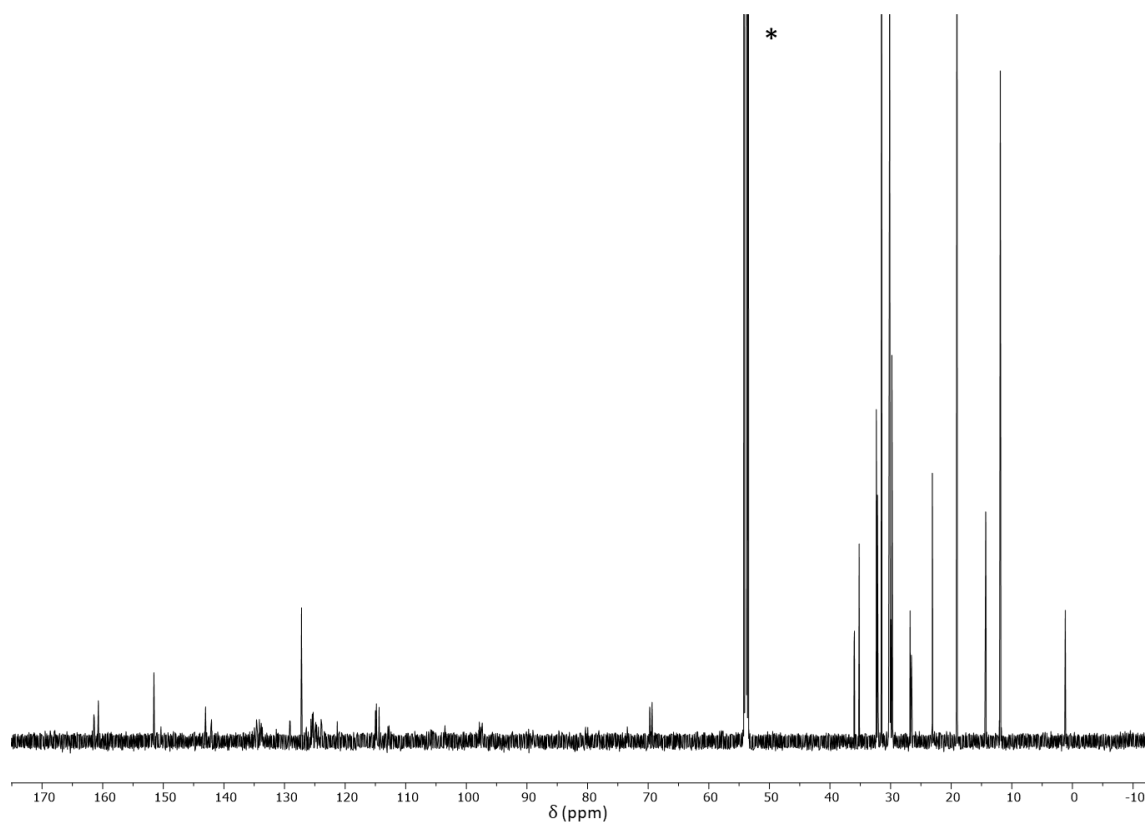


Abbildung A1.10: ^{13}C -NMR-Spektrum von **P1₂** in CD_2Cl_2 (*) bei RT (176 MHz).

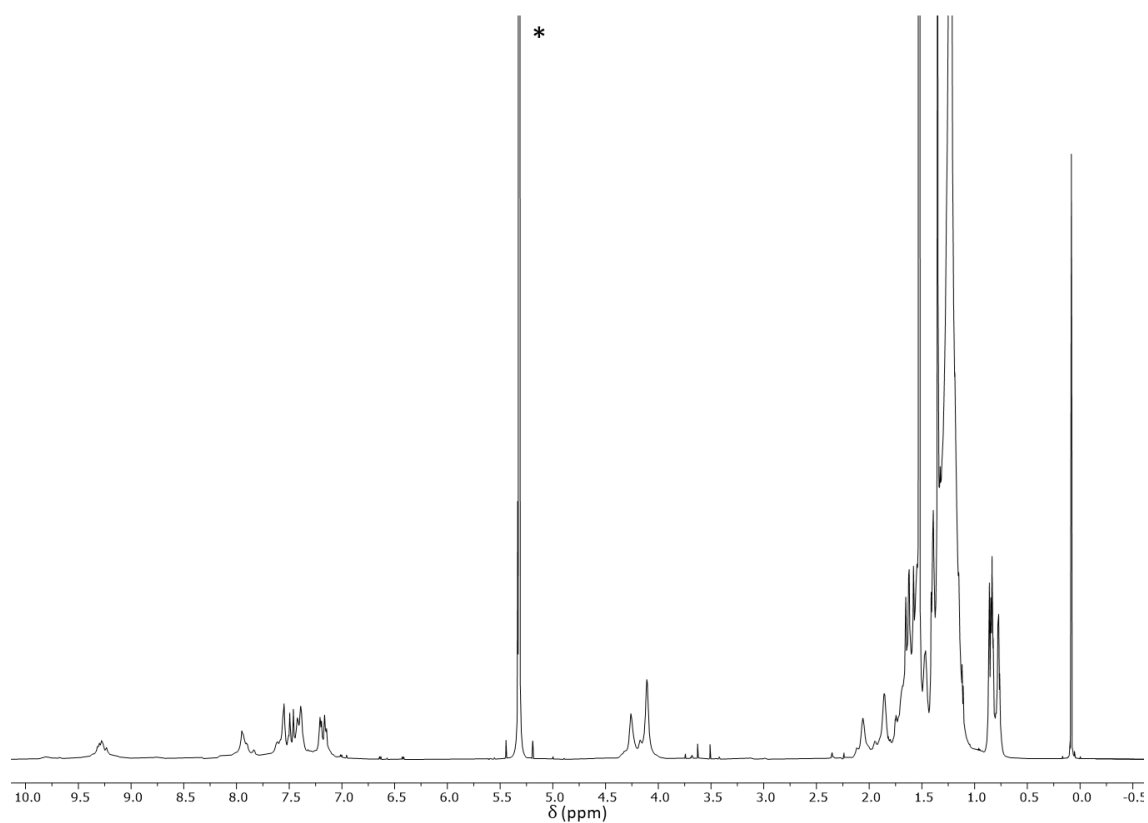


Abbildung A1.11: ^1H -NMR-Spektrum von **P1₄** in CD_2Cl_2 (*) bei RT (700 MHz).

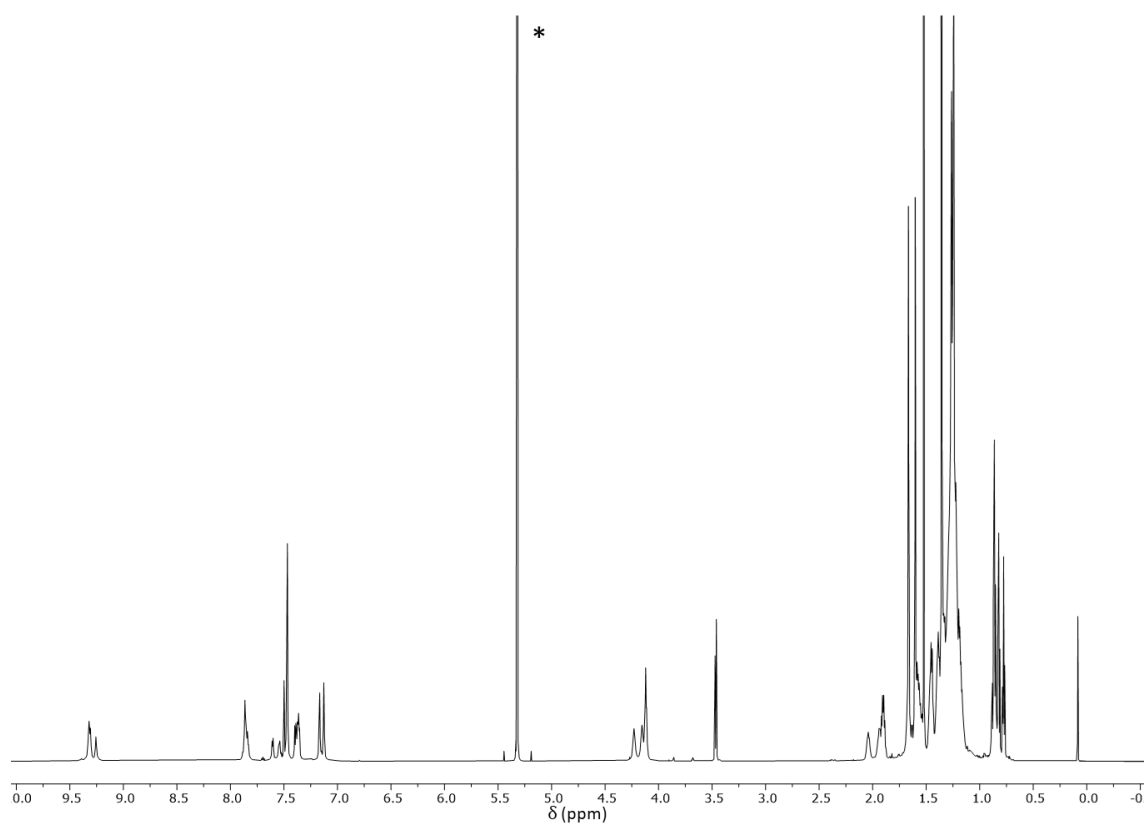


Abbildung A1.12: ^1H -NMR-Spektrum von **P1_{2E}** in CD_2Cl_2 (*) bei RT (700 MHz).

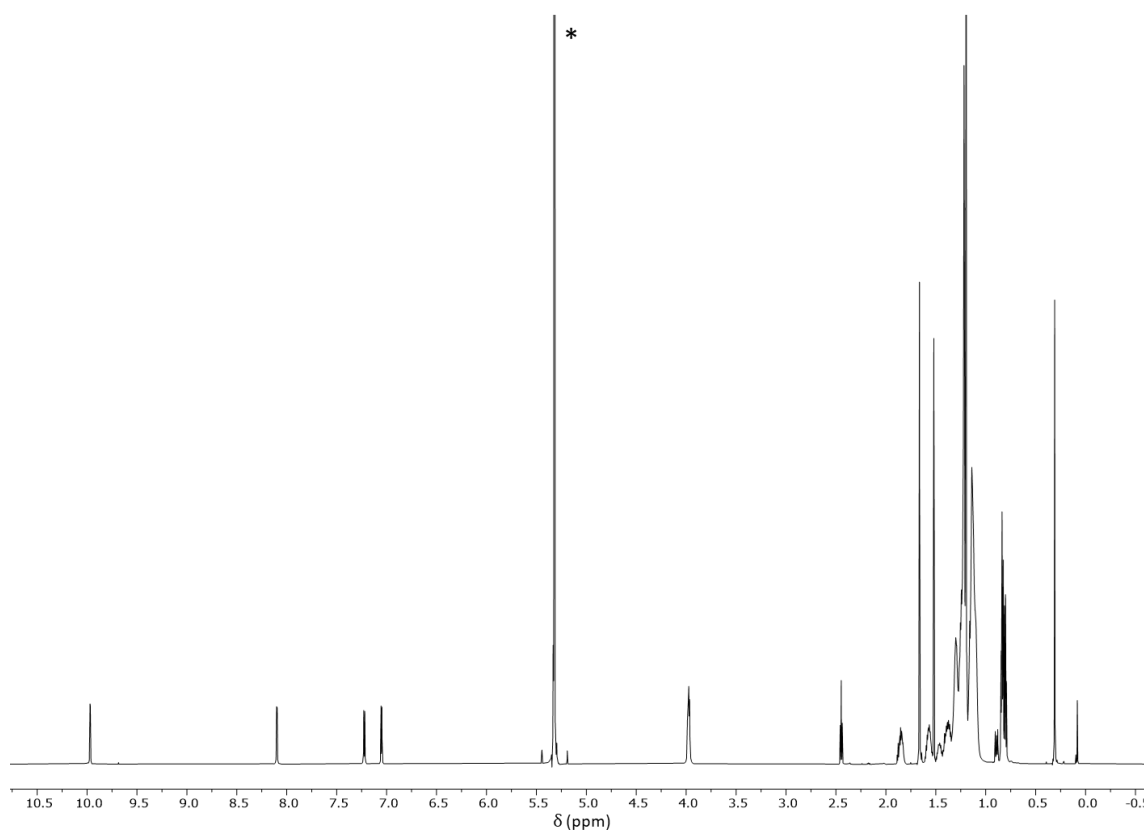


Abbildung A1.13: ^1H -NMR-Spektrum von **H2** in CD_2Cl_2 (*) bei RT (700 MHz).

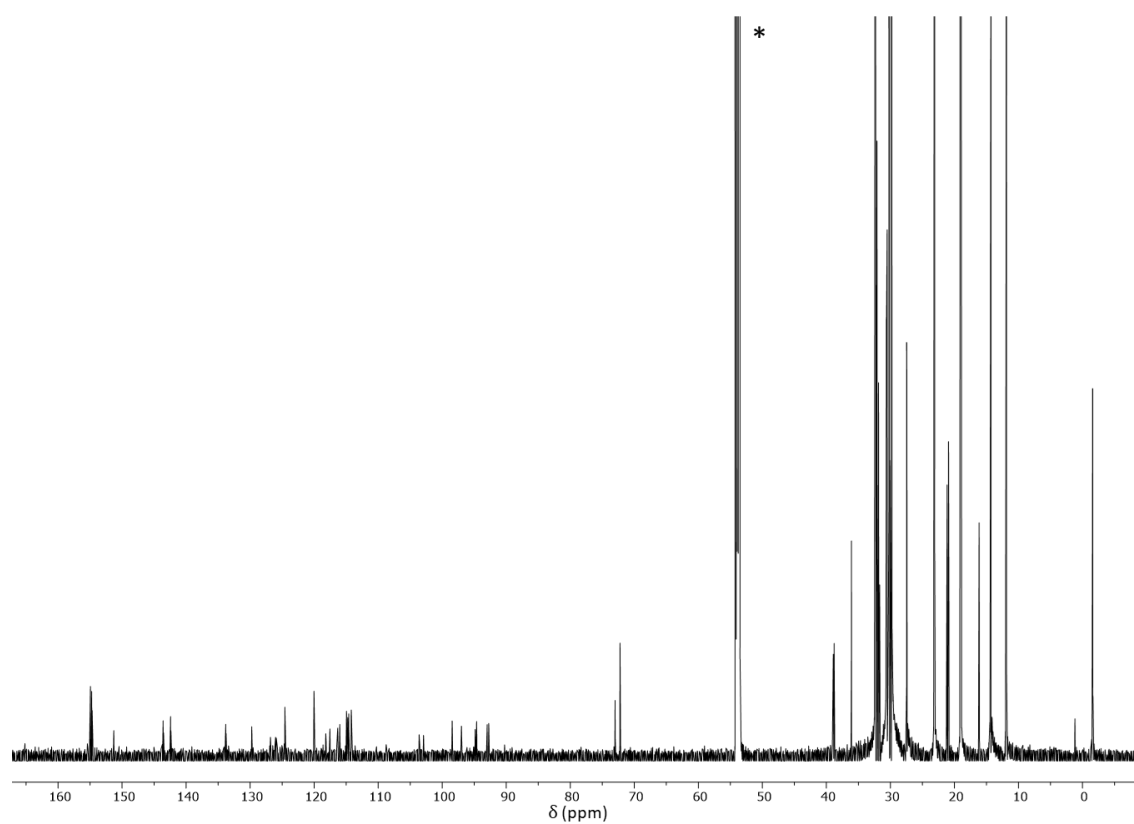


Abbildung A1.14: ^{13}C -NMR-Spektrum von **H2** in CD_2Cl_2 (*) bei RT (176 MHz).

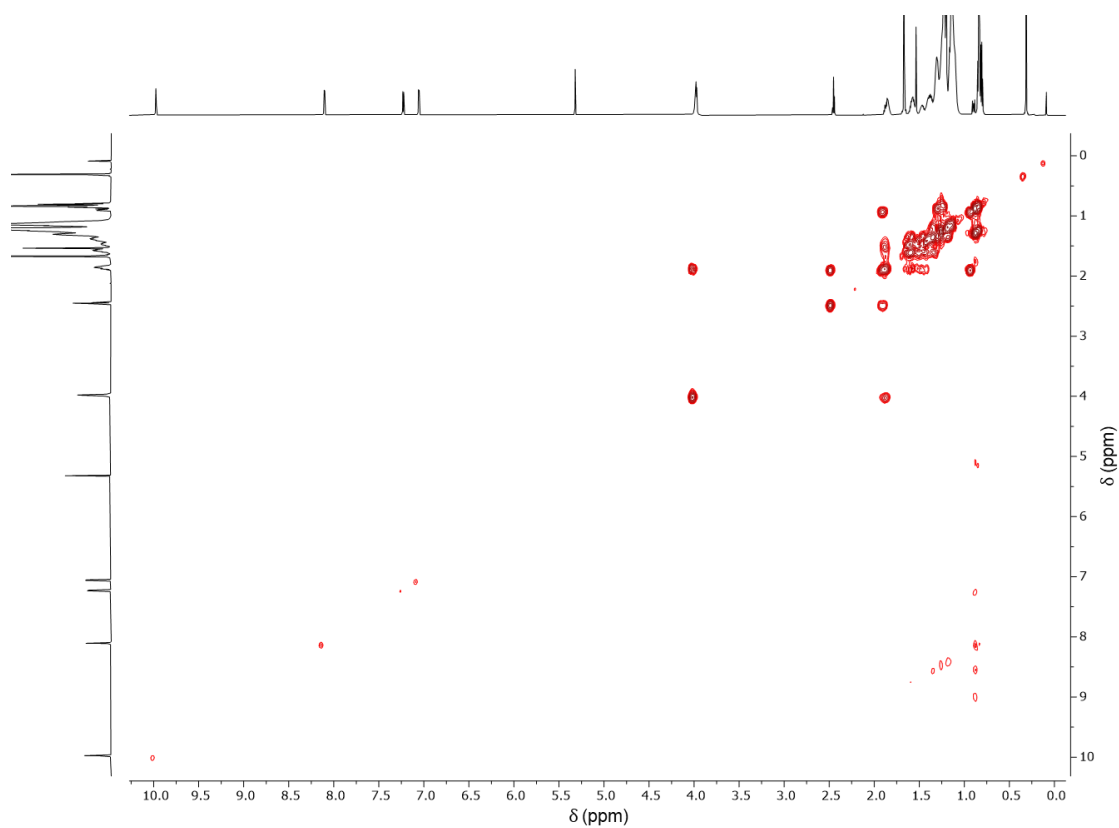


Abbildung A1.15: ^1H - ^1H -COSY-NMR-Spektrum von **H2** in CD_2Cl_2 bei RT (700 MHz).

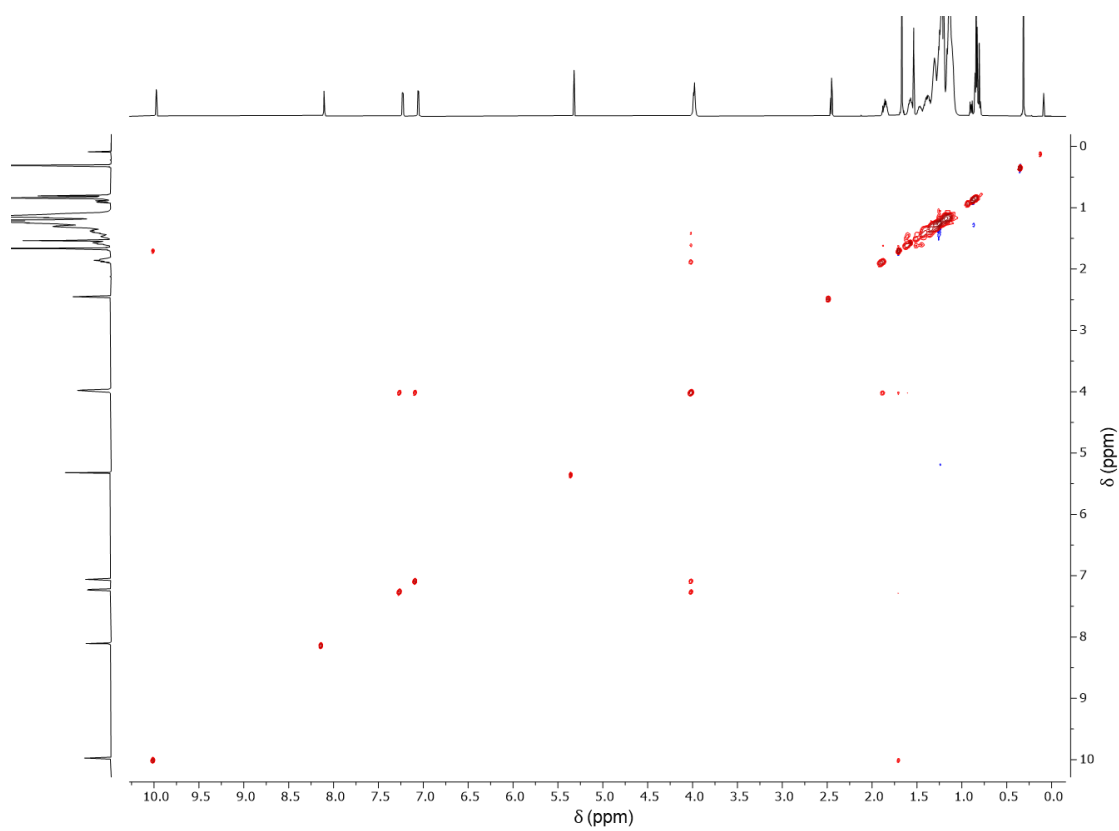


Abbildung A1.16: ^1H - ^1H -NOESY-NMR-Spektrum von **H2** in CD_2Cl_2 bei RT (700 MHz).

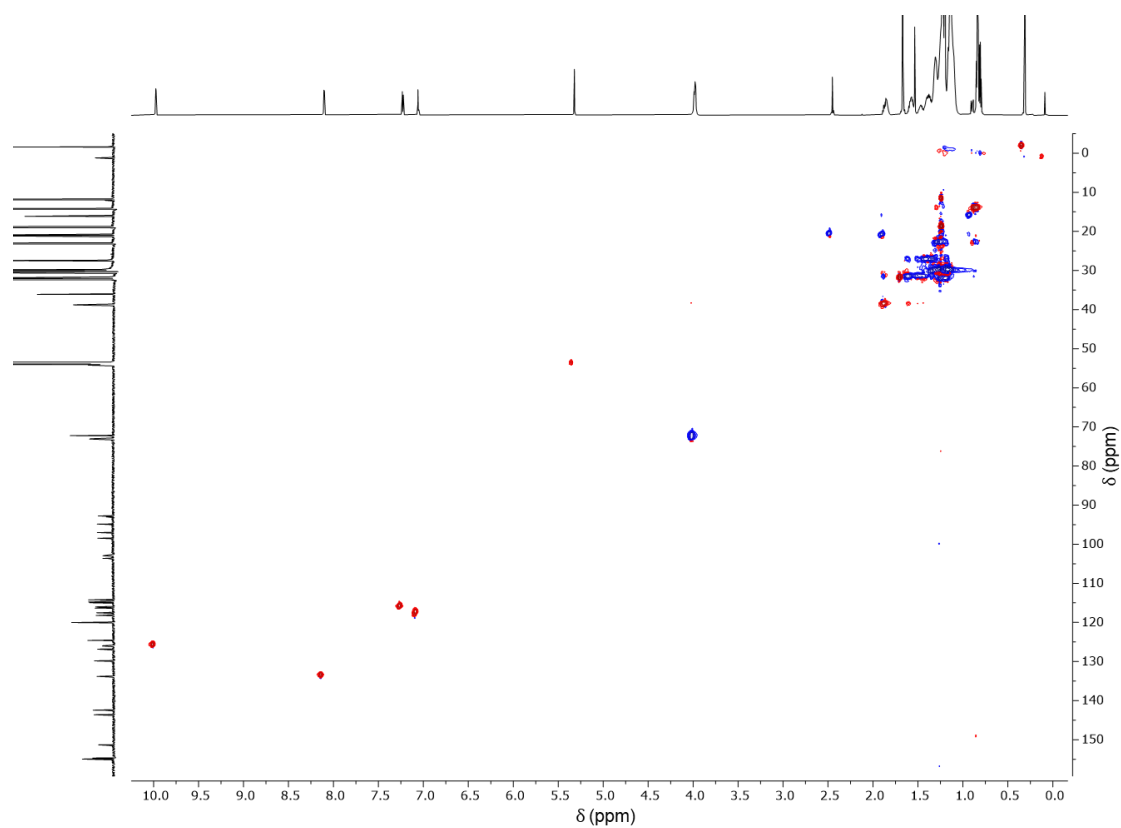


Abbildung A1.17: HSQC-NMR-Spektrum von **H2** in CD_2Cl_2 bei RT (700 MHz).

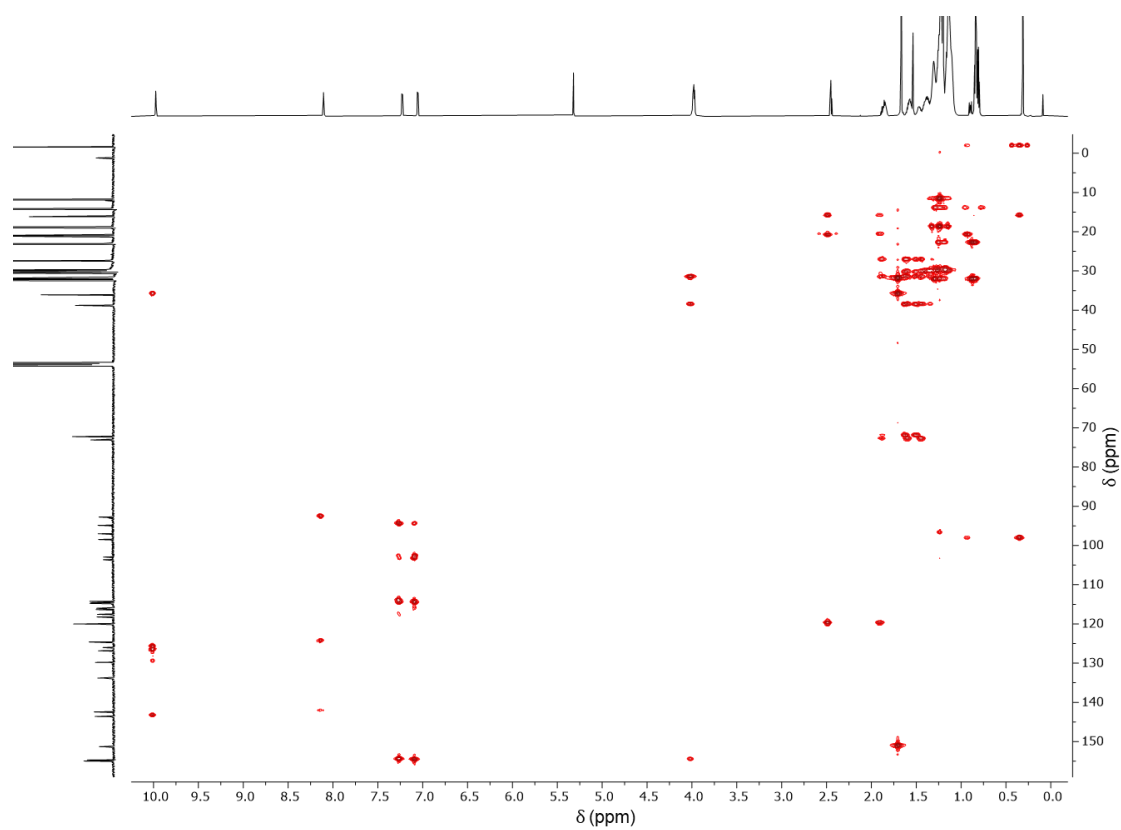


Abbildung A1.18: HMBC-NMR-Spektrum von **H2** in CD_2Cl_2 bei RT (700 MHz).

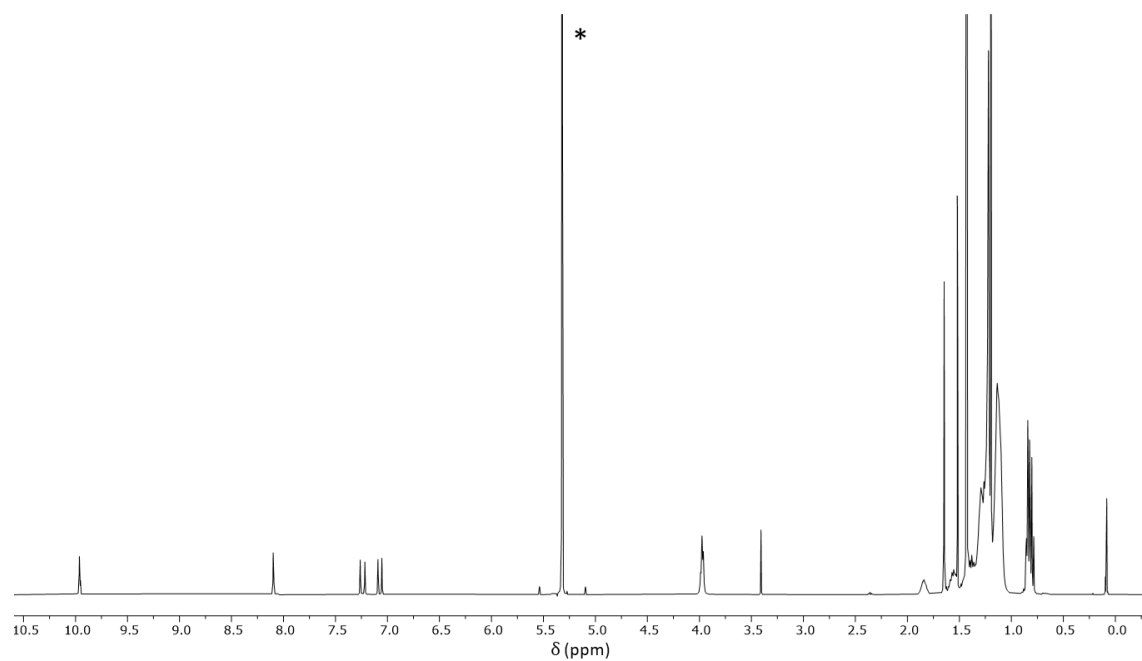


Abbildung A1.19: ^1H -NMR-Spektrum von H2E in CD_2Cl_2 (*) bei RT (700 MHz).

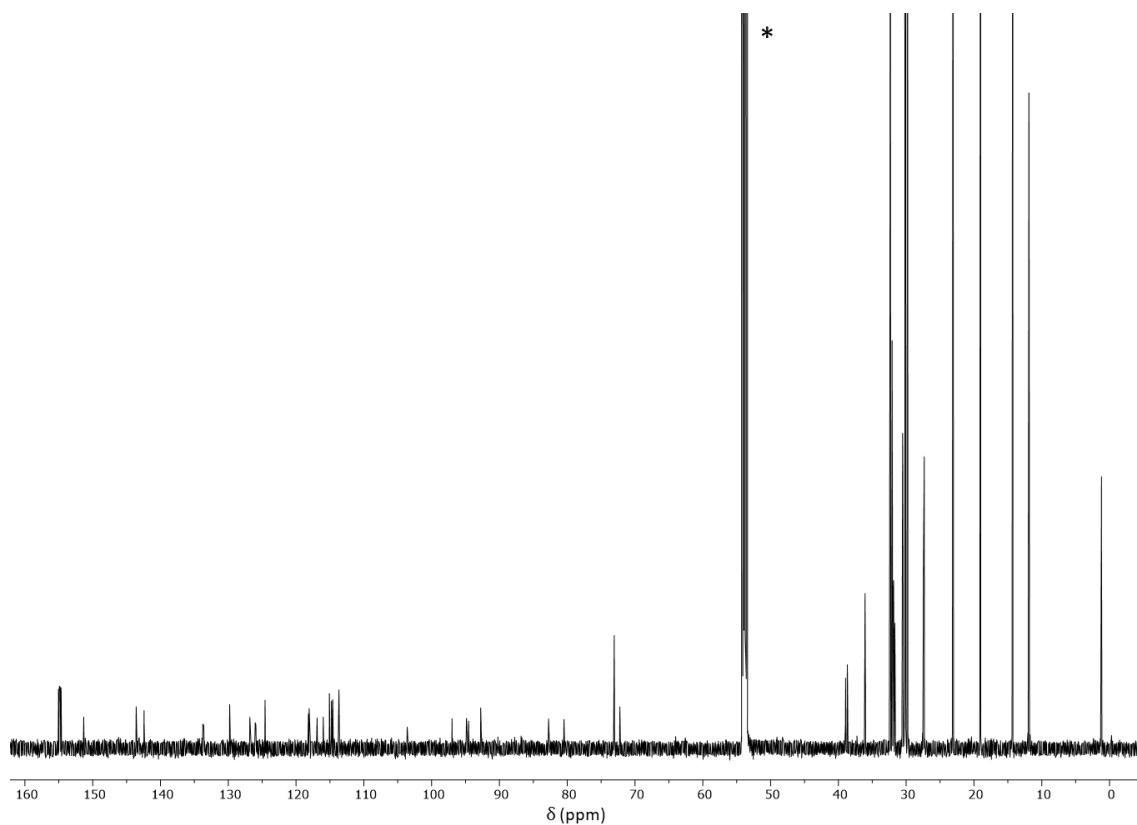


Abbildung A1.20: ^{13}C -NMR-Spektrum von H2E in CD_2Cl_2 (*) bei RT (176 MHz).

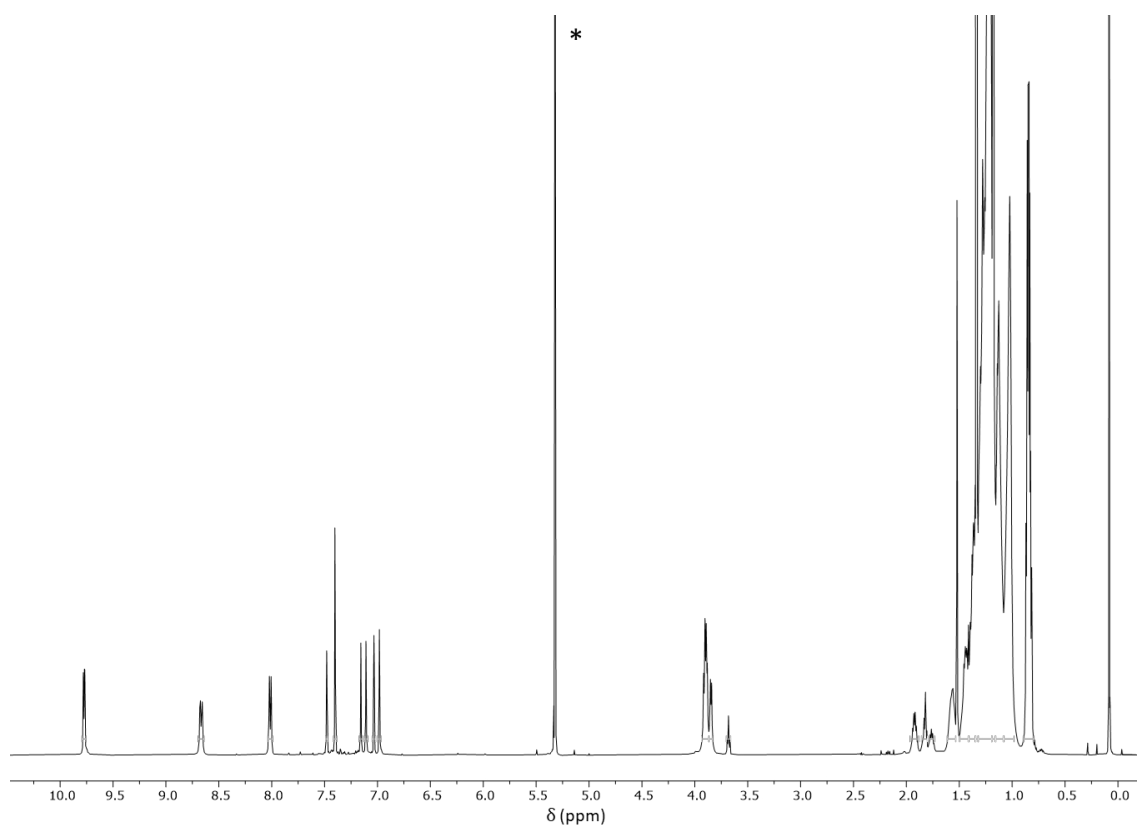


Abbildung A1.21: ^1H -NMR-Spektrum von **P2₁** in CD_2Cl_2 (*) bei RT (700 MHz).

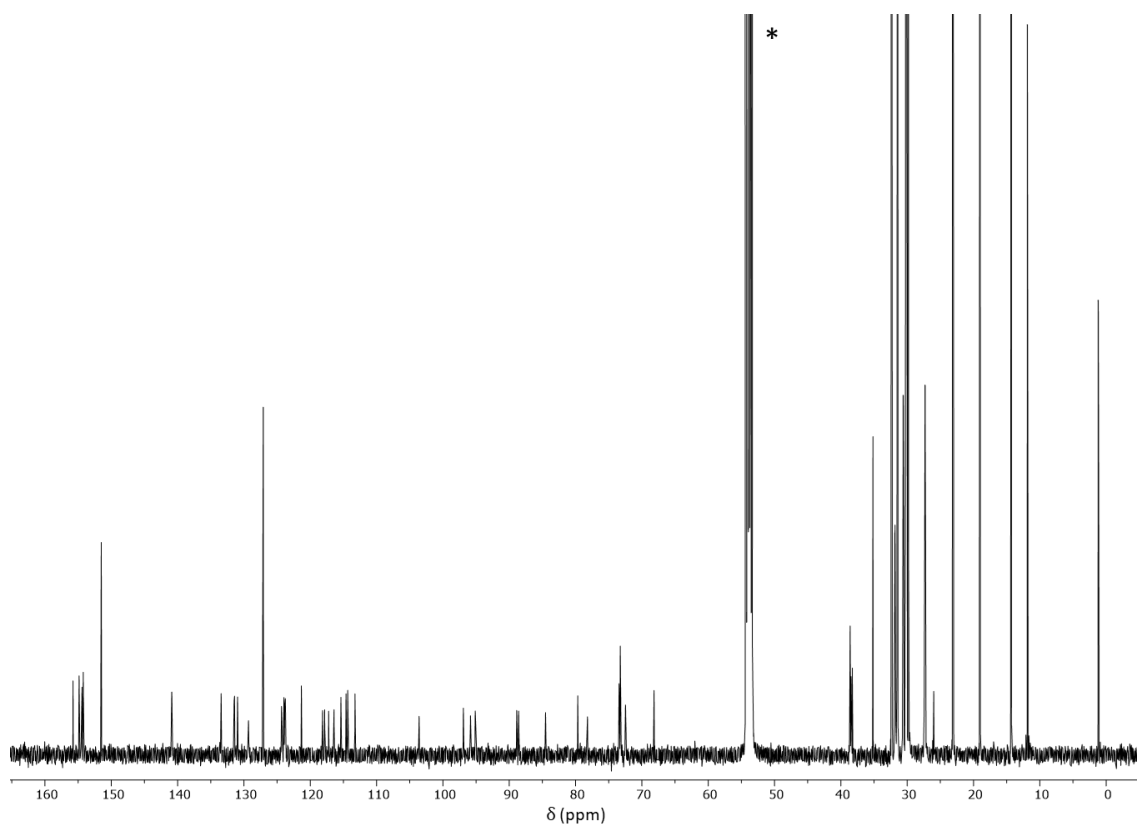


Abbildung A1.22: ^{13}C -NMR-Spektrum von **P2₁** in CD_2Cl_2 (*) bei RT (176 MHz).

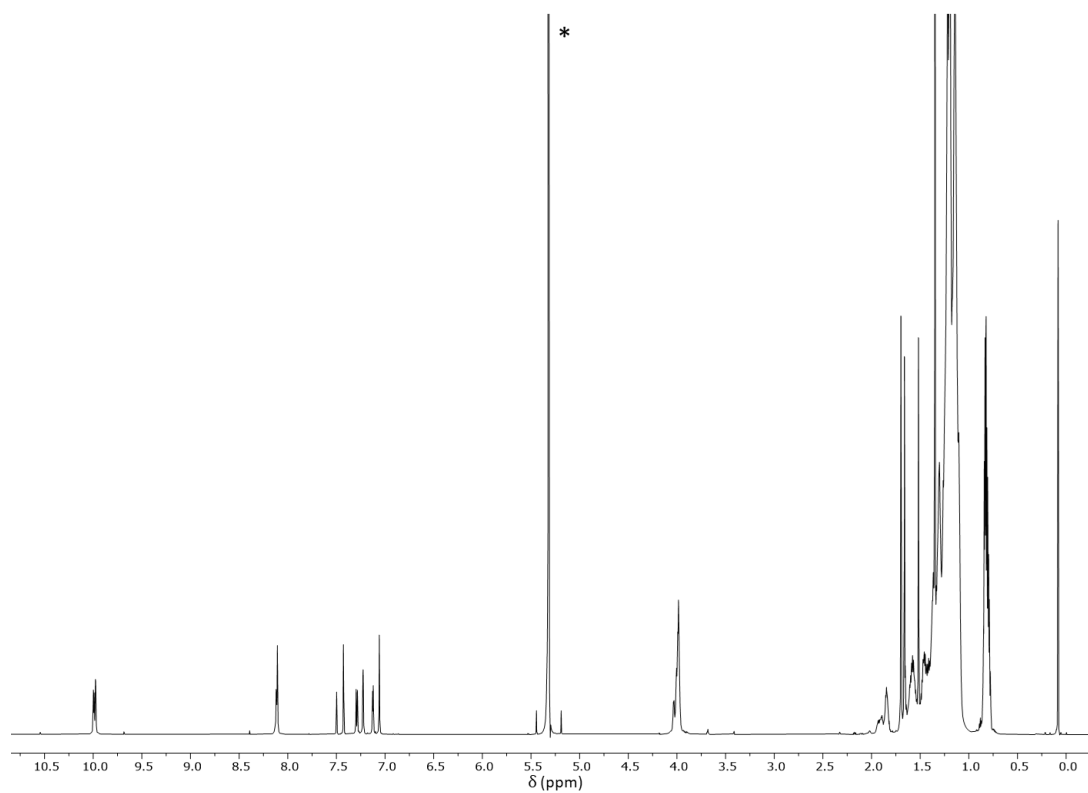


Abbildung A1.23: ^1H -NMR-Spektrum von **P2** in CD_2Cl_2 (*) bei RT (700 MHz).

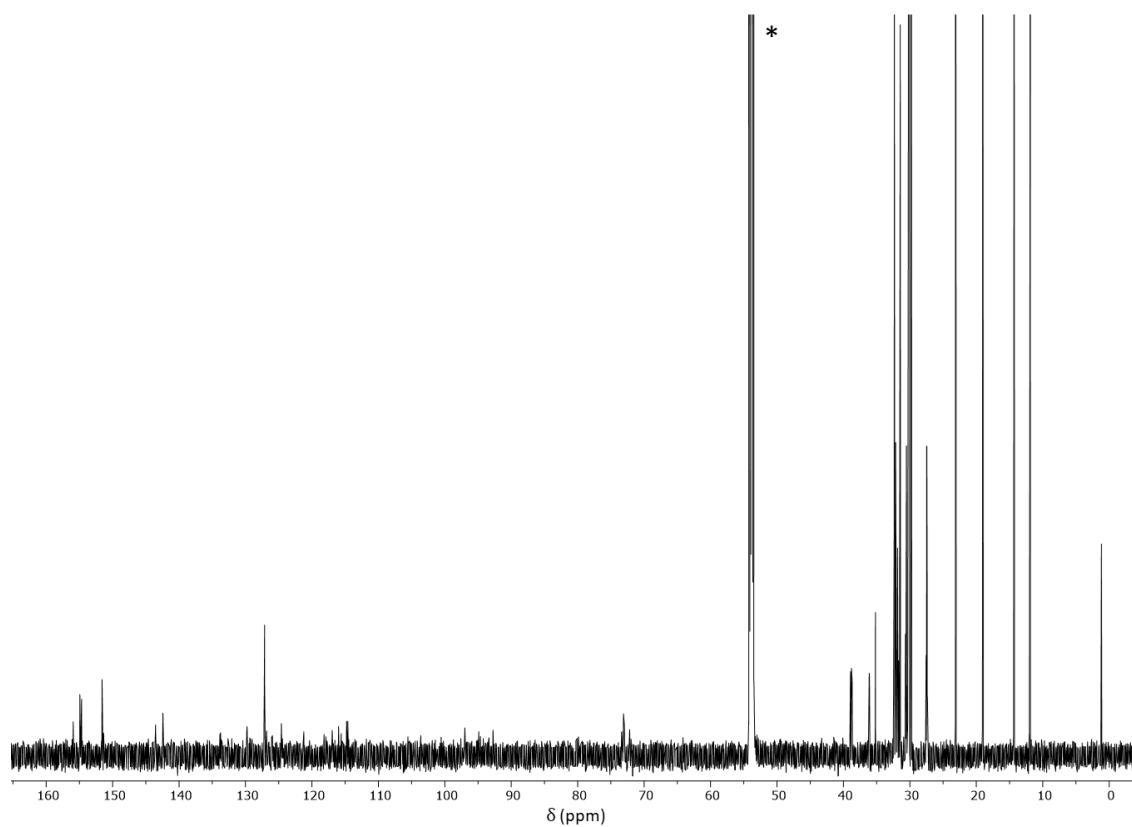


Abbildung A1.24: ^{13}C -NMR-Spektrum von **P2** in CD_2Cl_2 (*) bei RT (176 MHz).

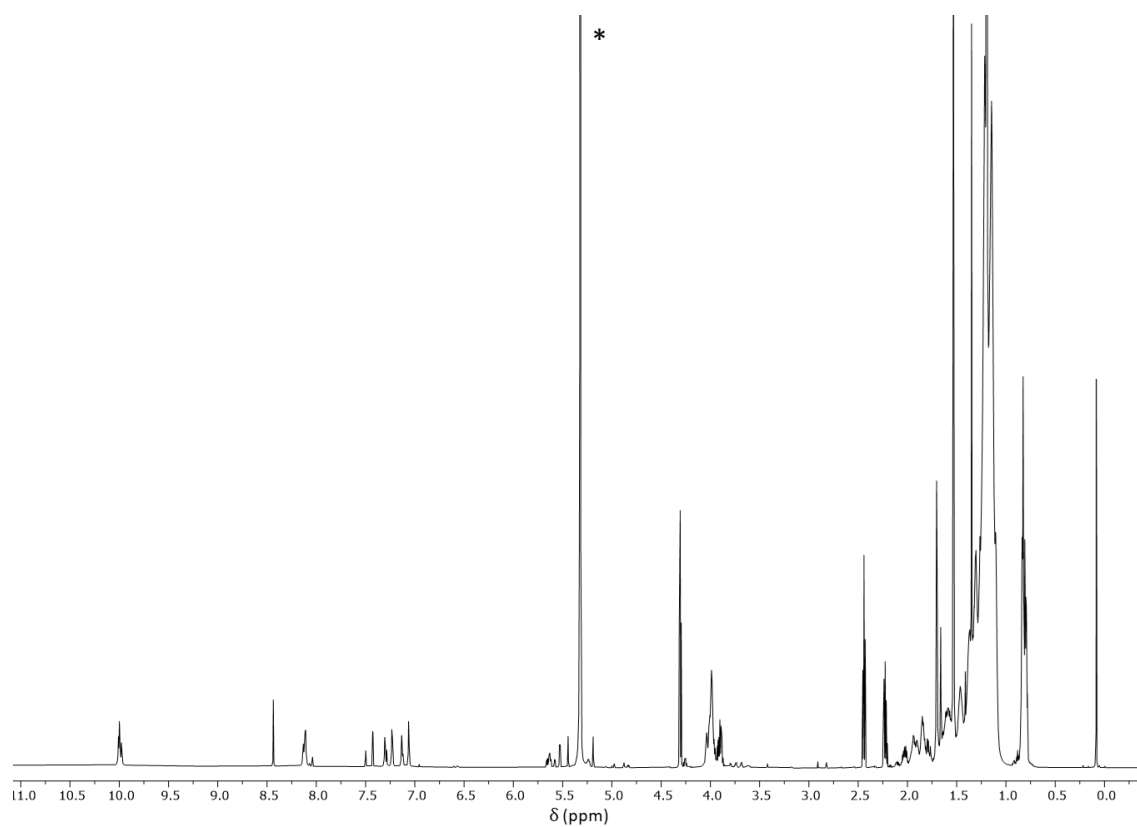


Abbildung A1.25: ^1H -NMR-Spektrum von **P2₄** in CD_2Cl_2 (*) bei RT (700 MHz).

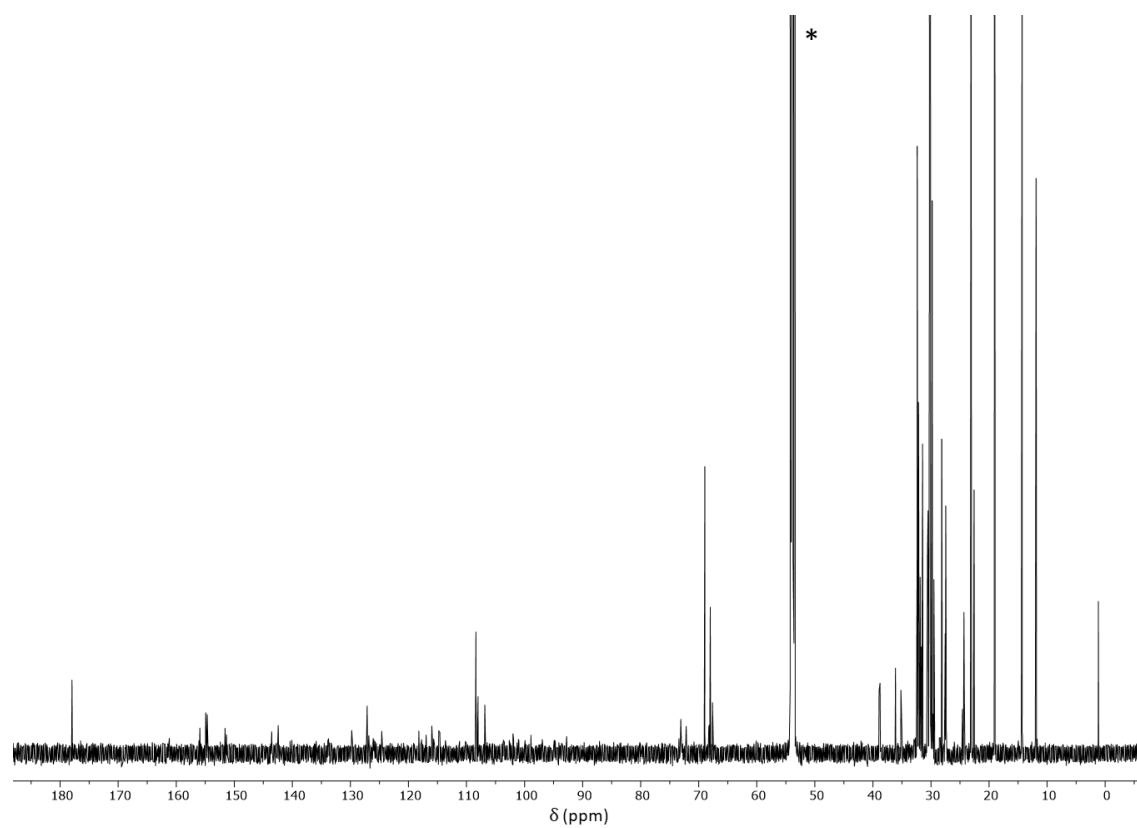


Abbildung A1.26: ^{13}C -NMR-Spektrum von **P2₄** in CD_2Cl_2 (*) bei RT (176 MHz).

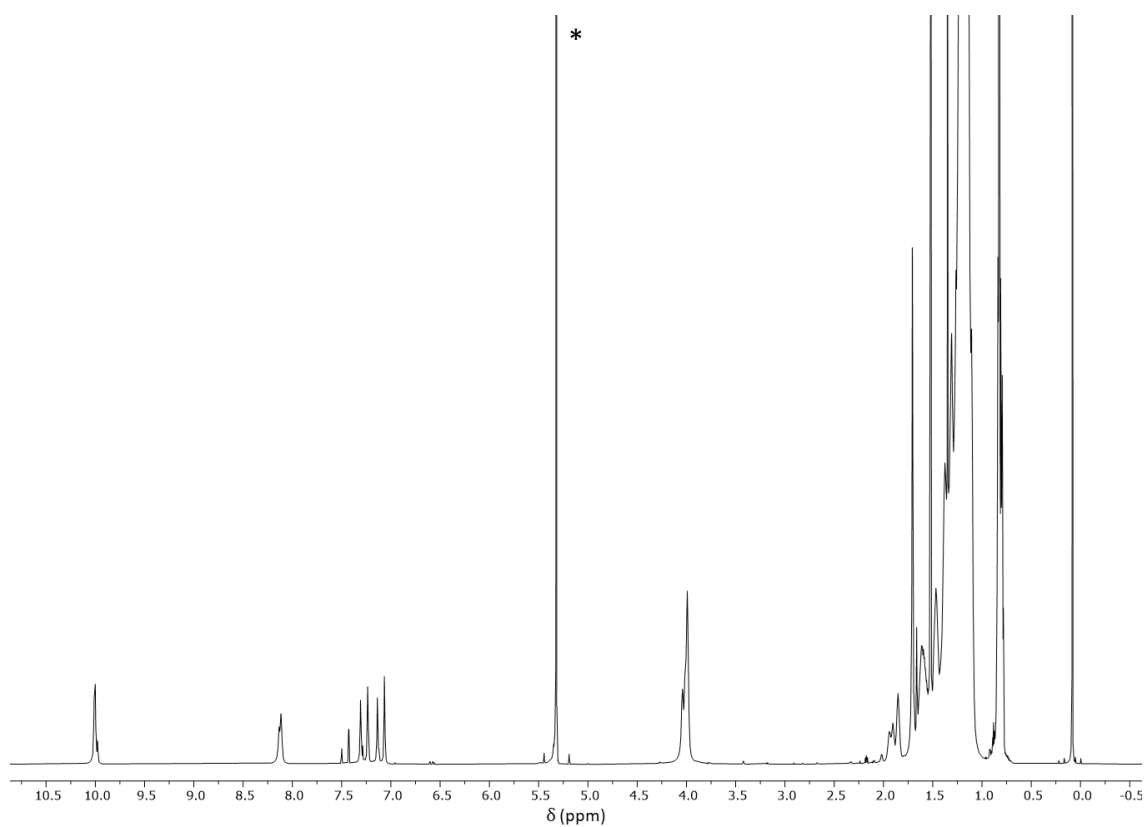


Abbildung A1.27: ^1H -NMR-Spektrum von **P2₈** in CD_2Cl_2 (*) bei RT (700 MHz).

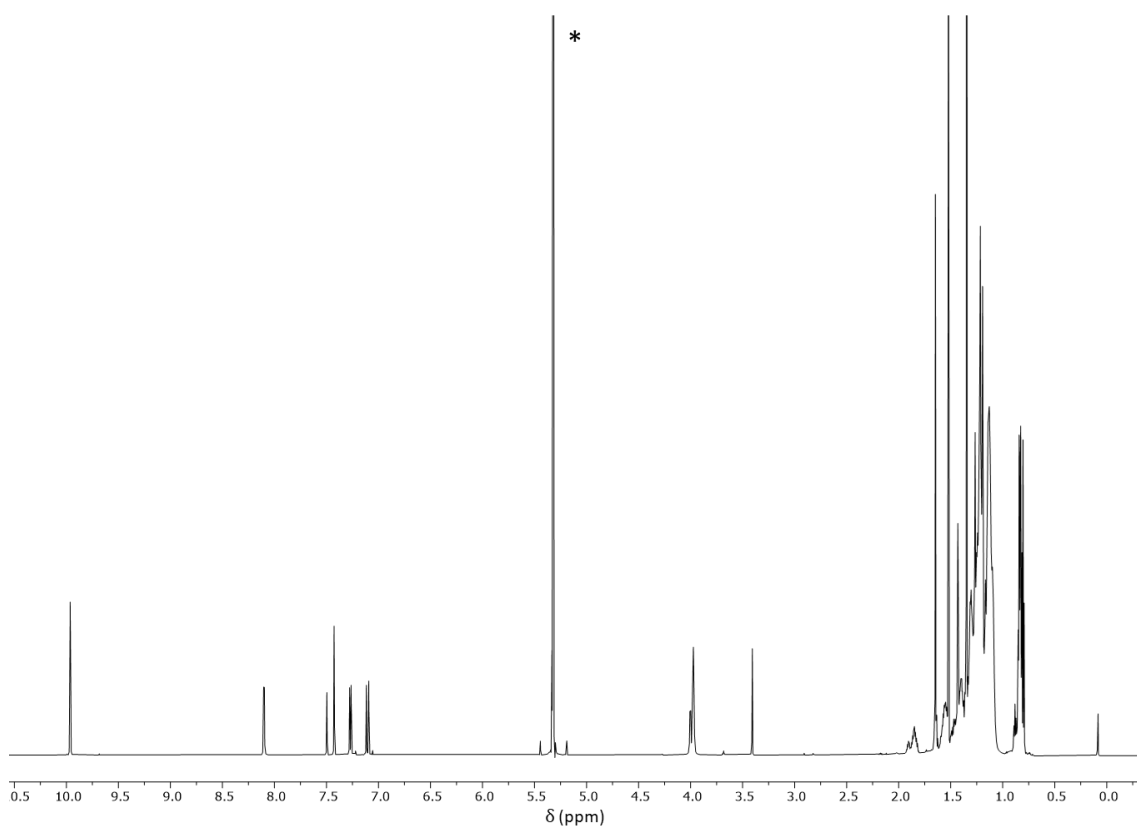


Abbildung A1.28: ^1H -NMR-Spektrum von **P2_{1E}** in CD_2Cl_2 (*) bei RT (700 MHz).

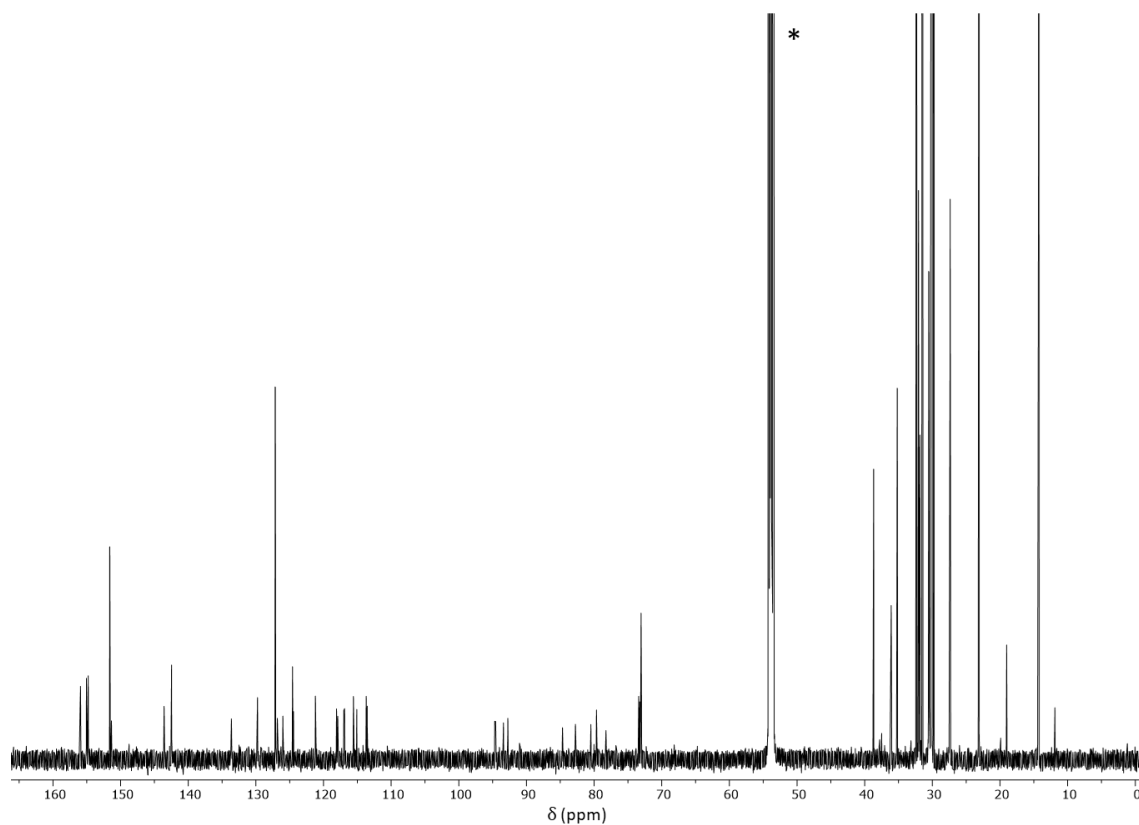


Abbildung A1.29: ^{13}C -NMR-Spektrum von **P2_{1E}** in CD_2Cl_2 (*) bei RT (176 MHz).

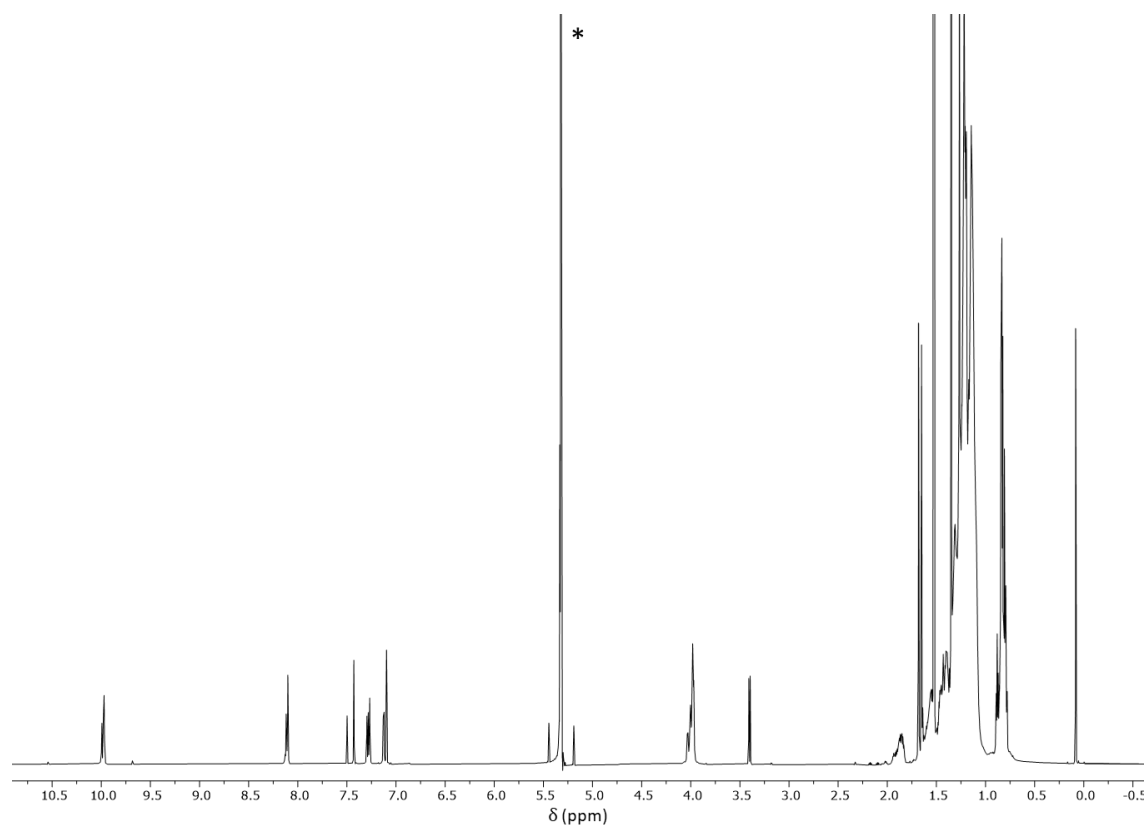


Abbildung A1.30: ^1H -NMR-Spektrum von **P2_{2E}** in CD_2Cl_2 (*) bei RT (700 MHz).

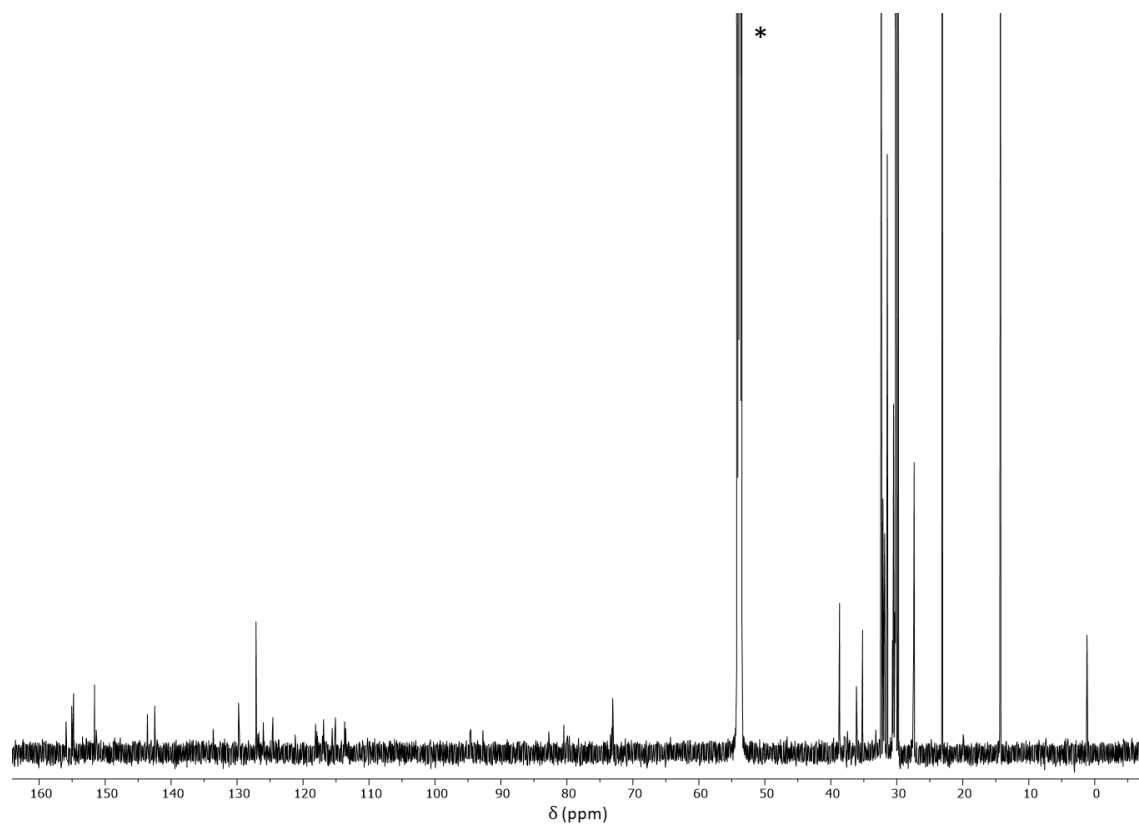


Abbildung A1.31: ^{13}C -NMR-Spektrum von **P2_E** in CD_2Cl_2 (*) bei RT (176 MHz).

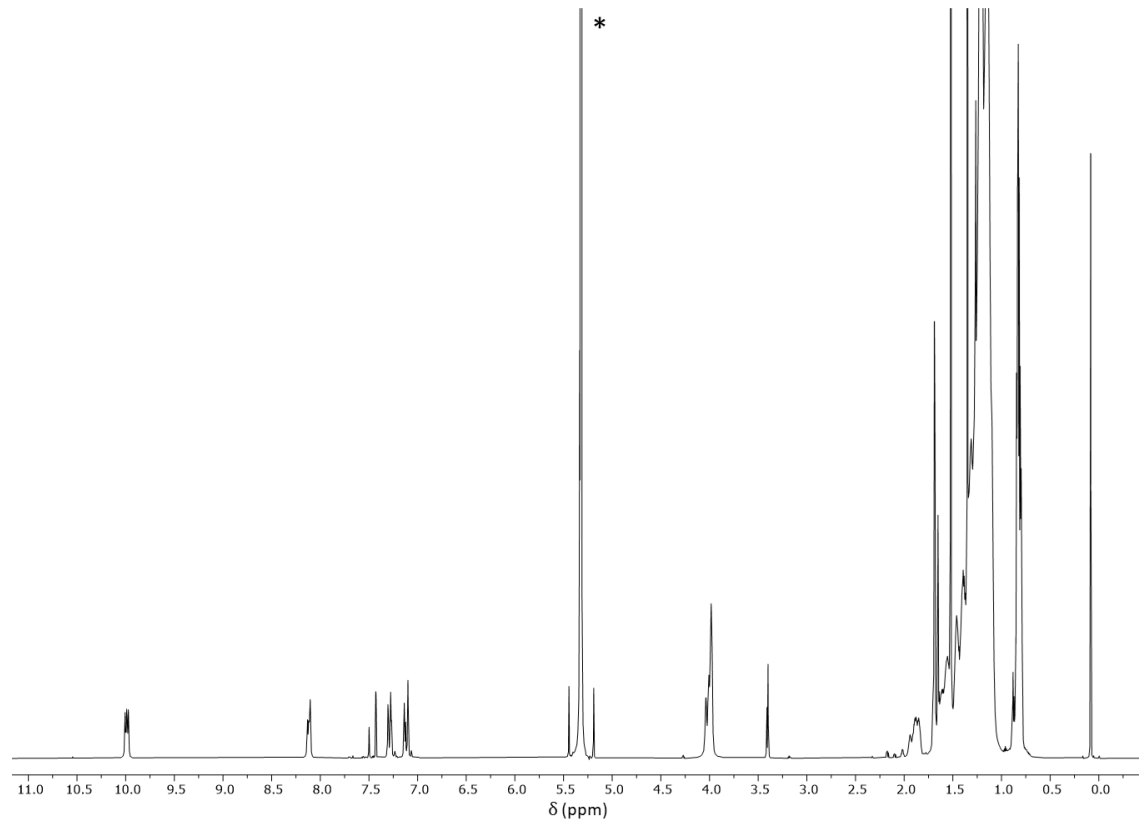


Abbildung A1.32: ^1H -NMR-Spektrum von **P2_E** in CD_2Cl_2 (*) bei RT (700 MHz).

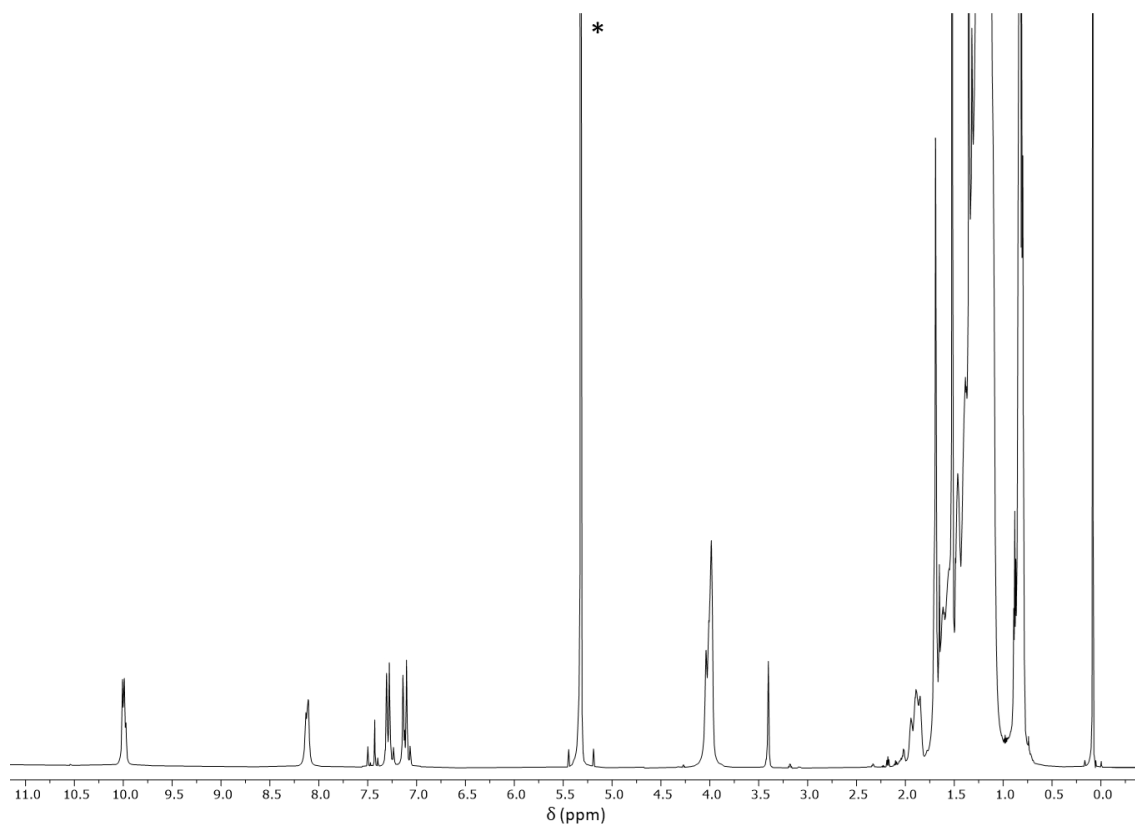


Abbildung A1.33: ^1H -NMR-Spektrum von **P2_{BE}** in CD_2Cl_2 (*) bei RT (700 MHz).

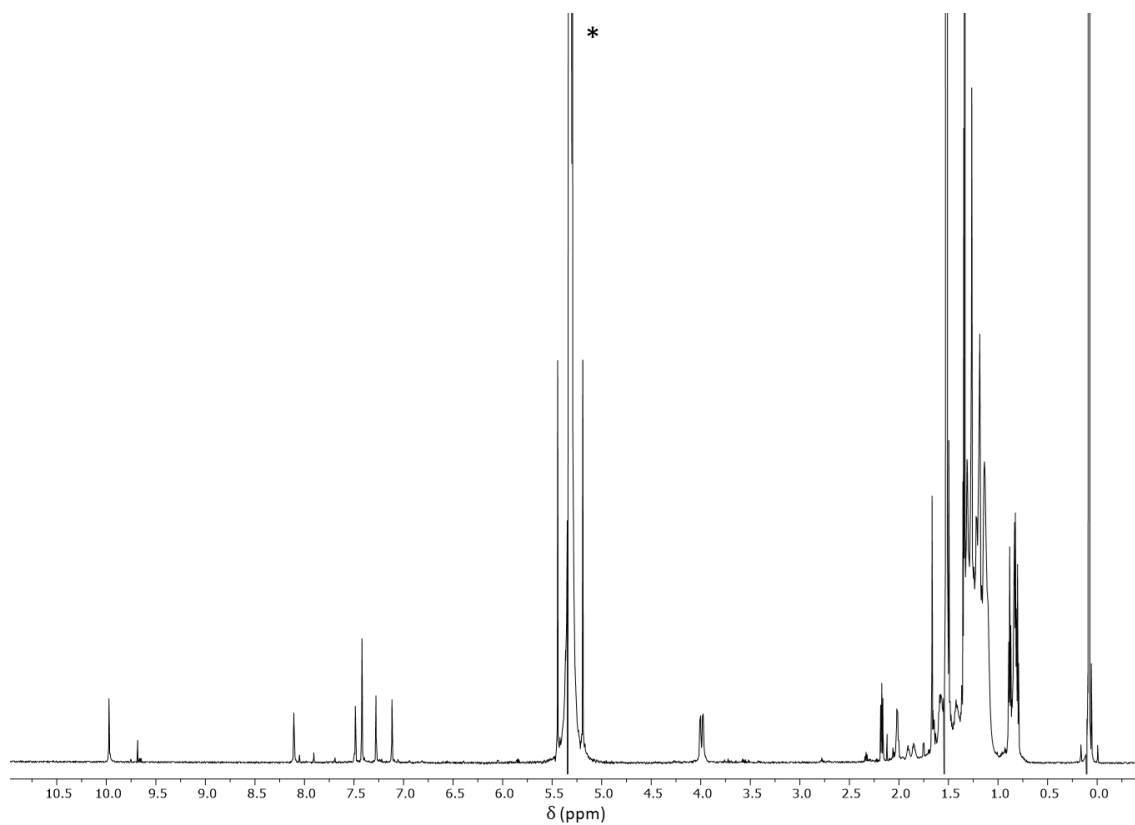


Abbildung A1.34: ^1H -NMR-Spektrum von **L2_I** in CD_2Cl_2 (*) bei RT (700 MHz).

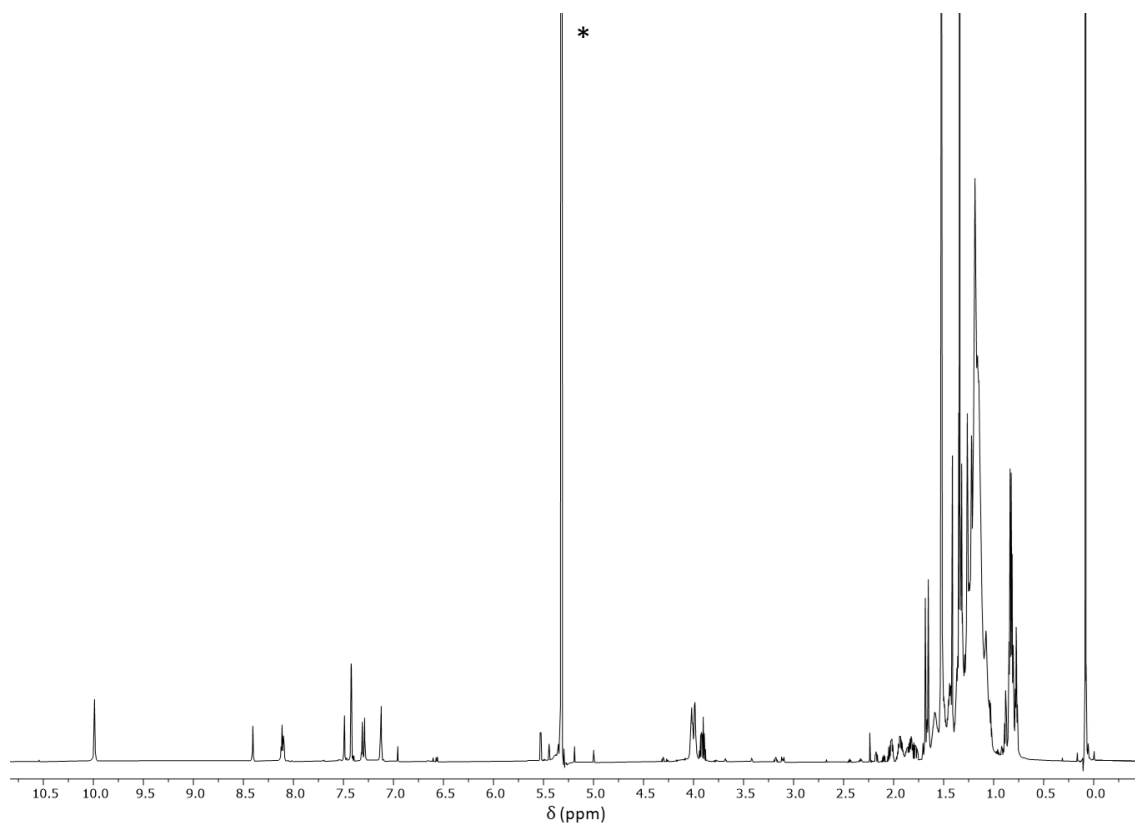


Abbildung A1.35: ^1H -NMR-Spektrum von L2_2 in CD_2Cl_2 (*) bei RT (700 MHz).

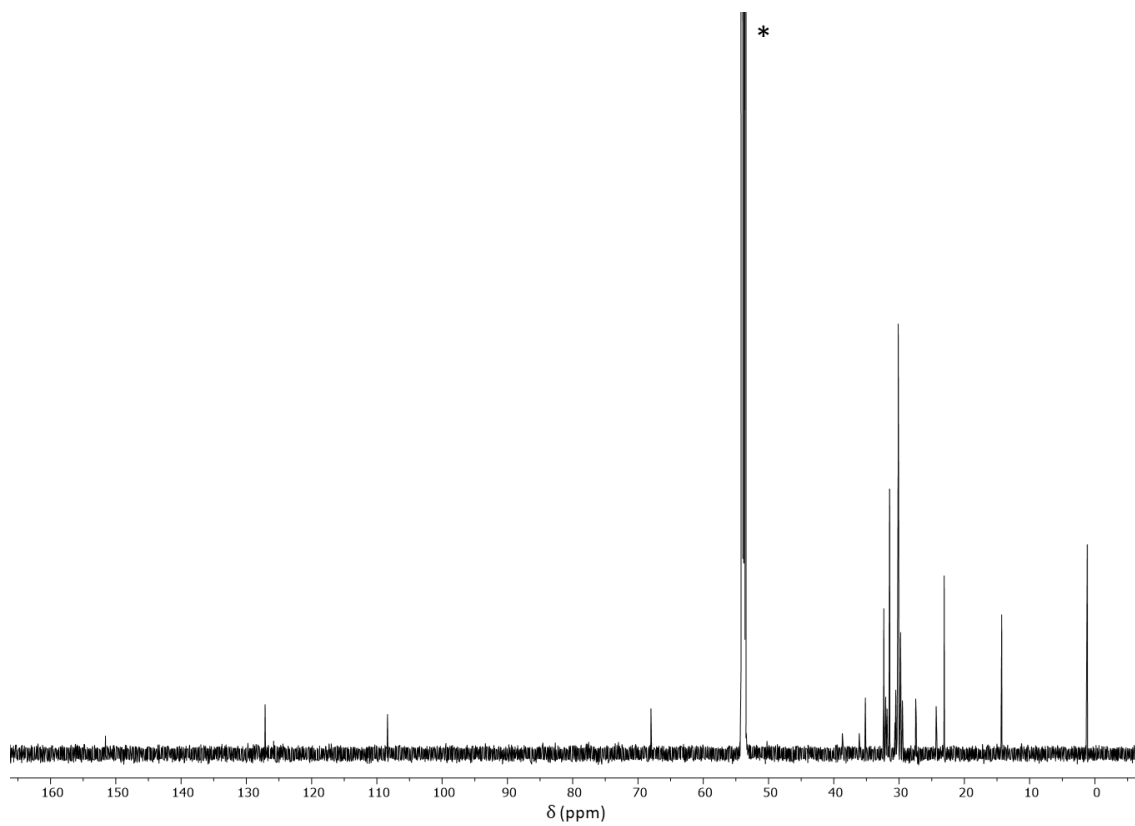


Abbildung A1.36: ^{13}C -NMR-Spektrum von L2_2 in CD_2Cl_2 (*) bei RT (176 MHz).

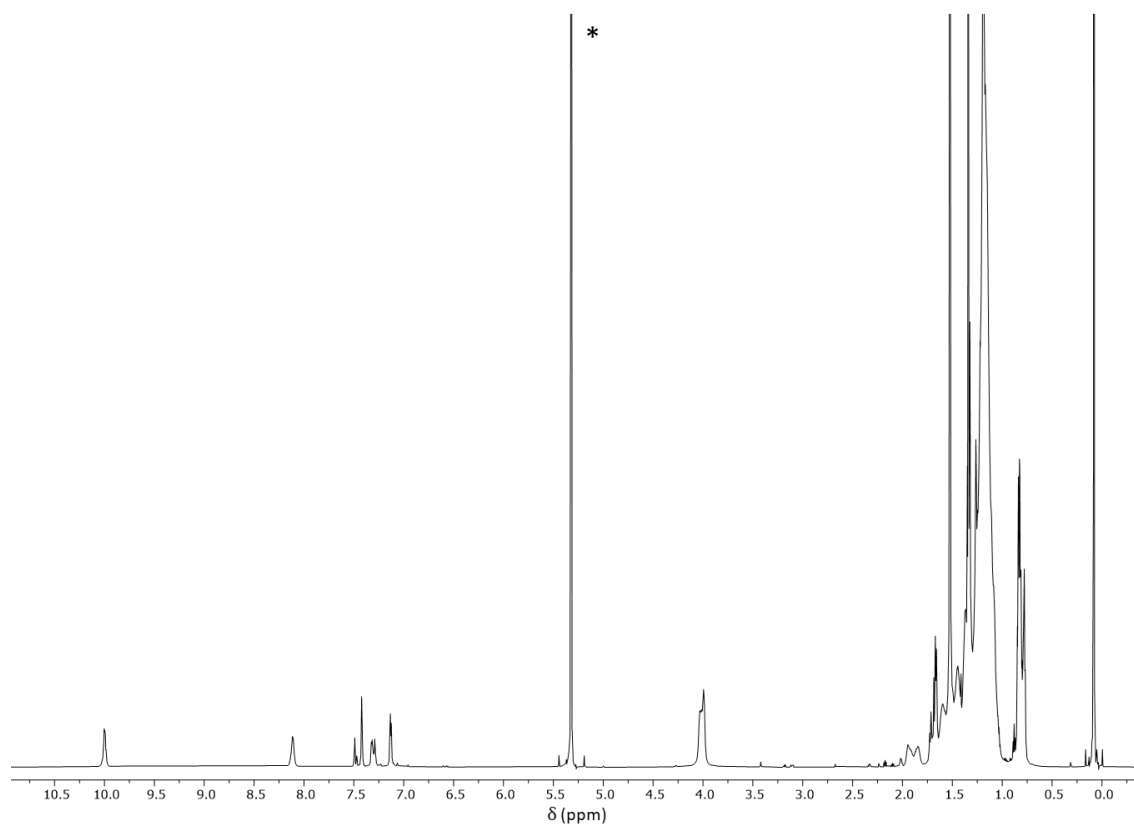


Abbildung A1.37: ^1H -NMR-Spektrum von **L2₄** in CD_2Cl_2 (*) bei RT (700 MHz).

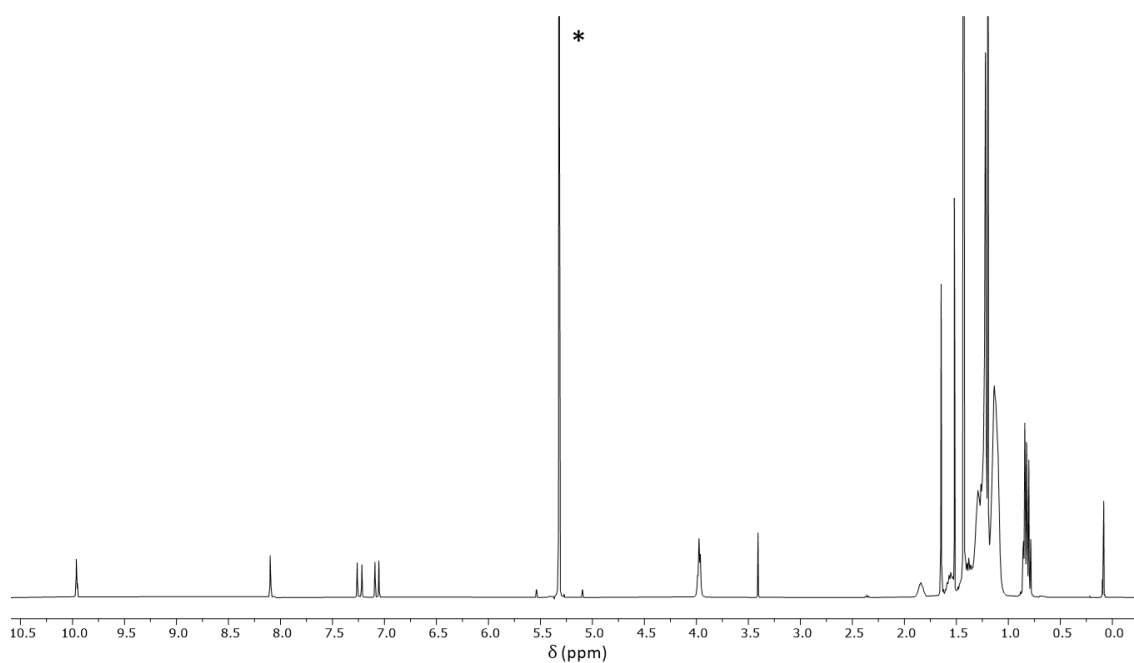


Abbildung A1.38: ^1H -NMR-Spektrum von **H3_E** in CD_2Cl_2 (*) bei RT (700 MHz).

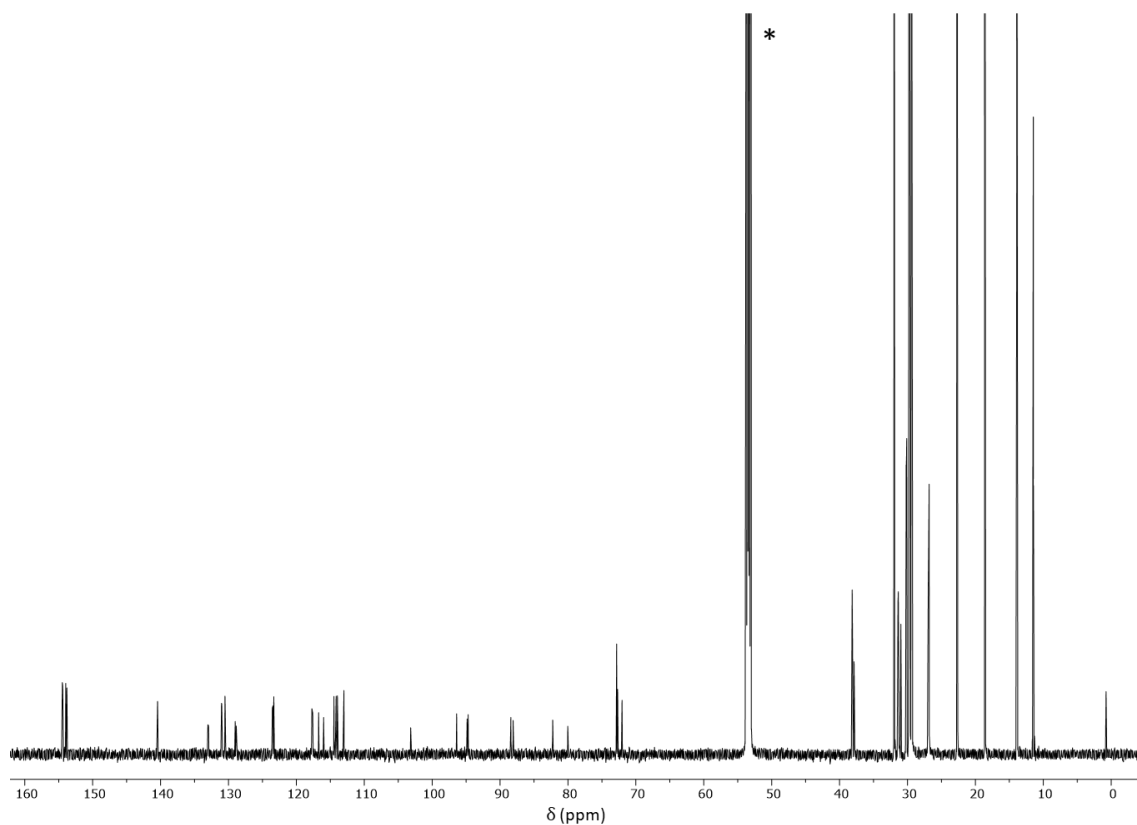


Abbildung A1.39: ^{13}C -NMR-Spektrum von **H3_E** in CD_2Cl_2 (*) bei RT (176 MHz).

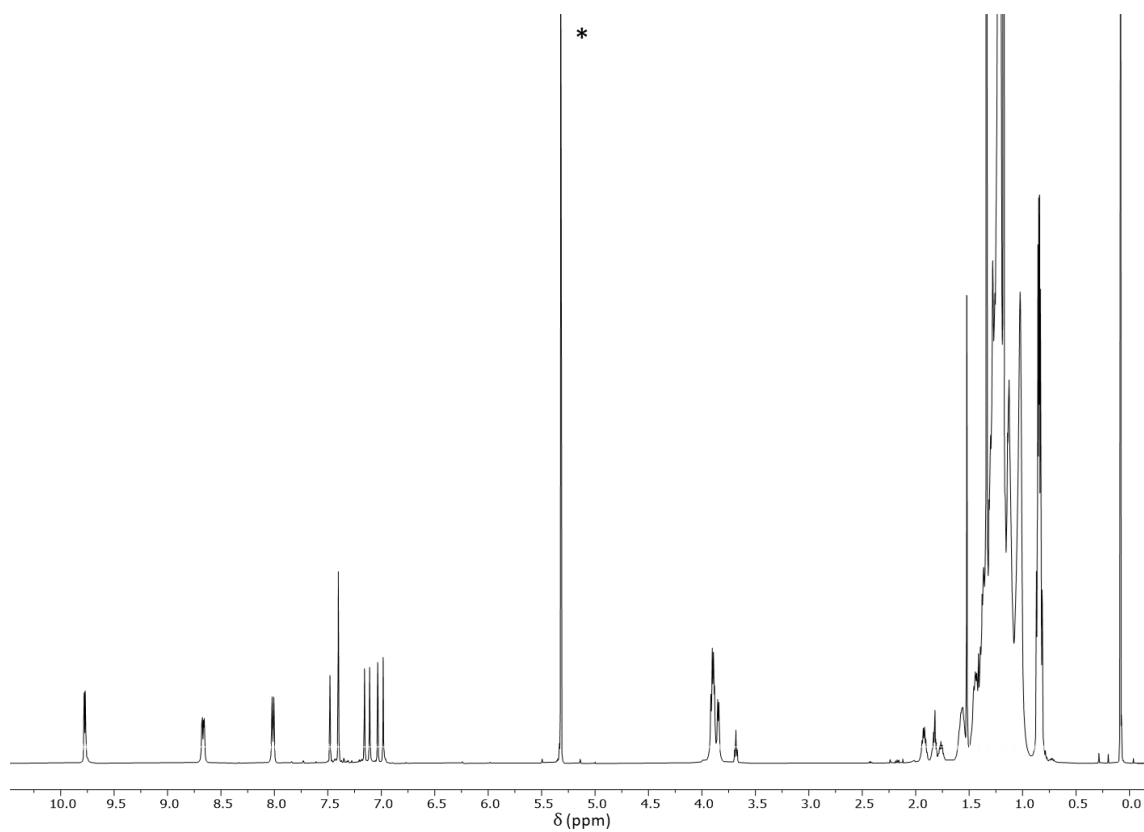


Abbildung A1.40: ^1H -NMR-Spektrum von **P3₁** in CD_2Cl_2 (*) bei RT (700 MHz).

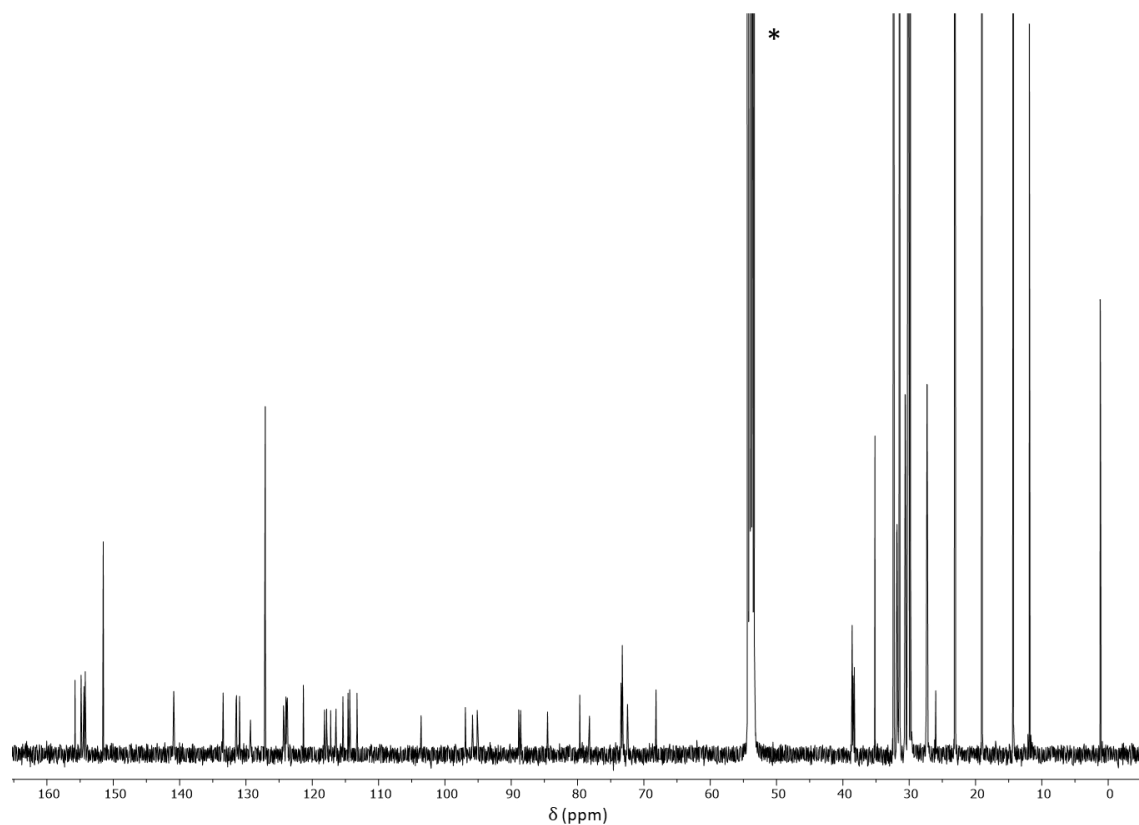


Abbildung A1.41: ^{13}C -NMR-Spektrum von **P3₁** in CD_2Cl_2 (*) bei RT (176 MHz).

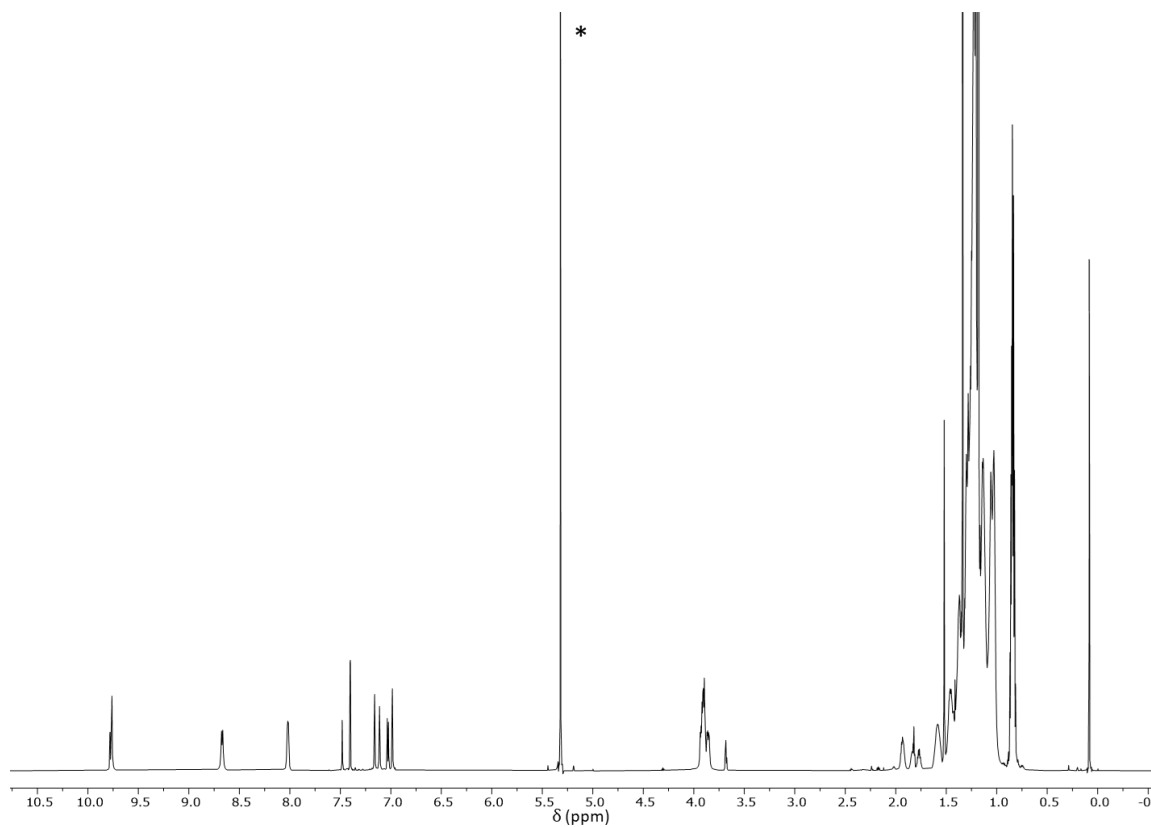


Abbildung A1.42: ^1H -NMR-Spektrum von **P3₂** in CD_2Cl_2 (*) bei RT (700 MHz).

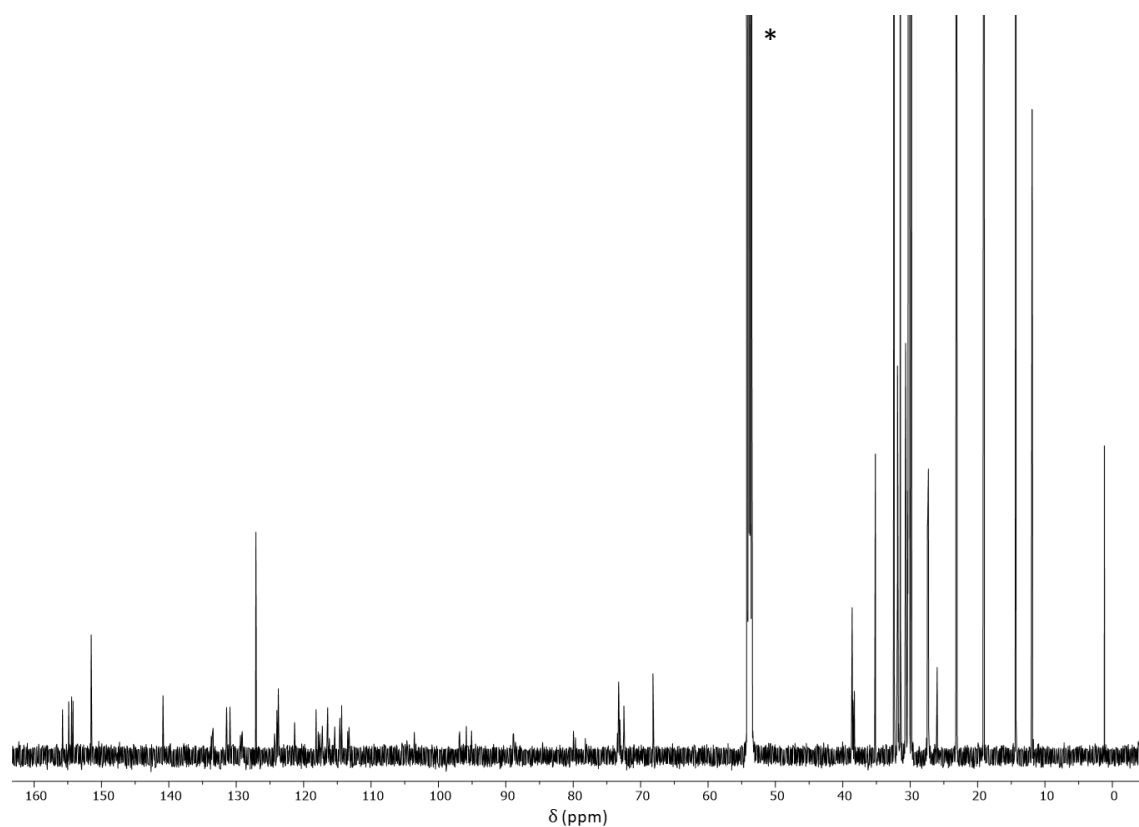


Abbildung A1.43: ^{13}C -NMR-Spektrum von **P3₂** in CD_2Cl_2 (*) bei RT (176 MHz).

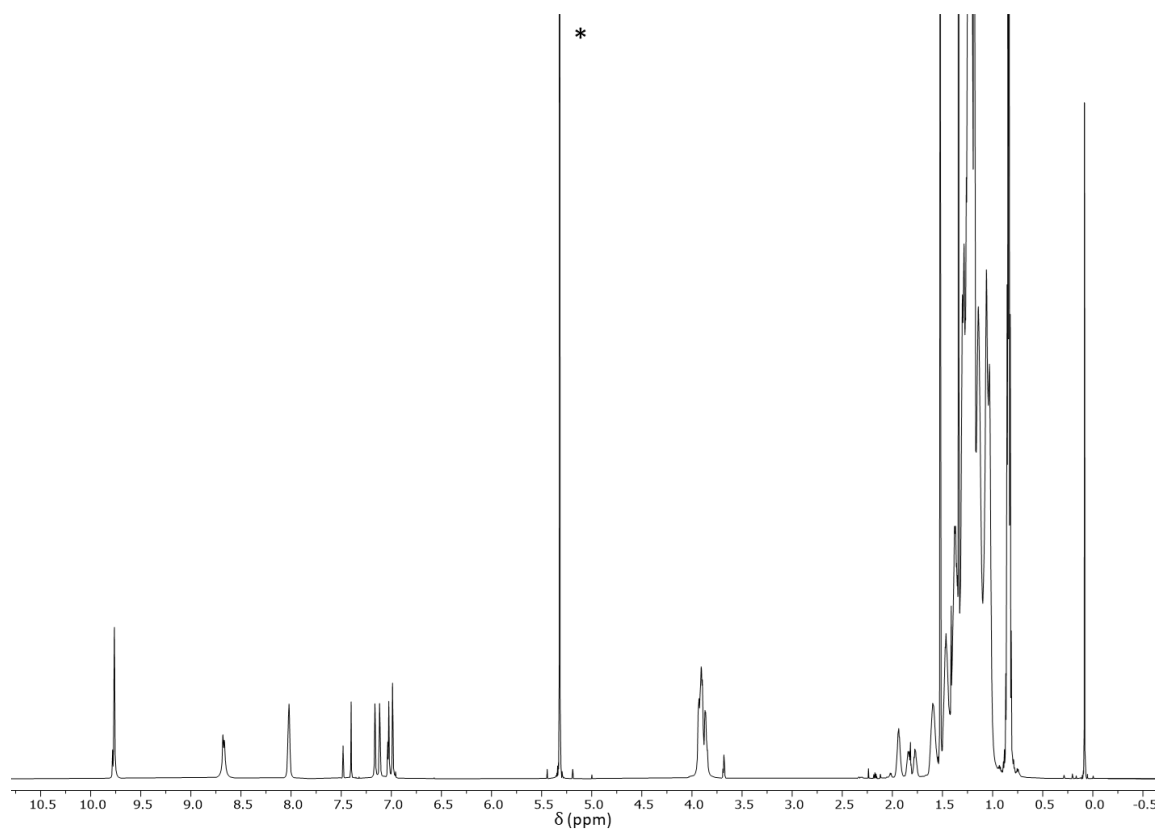


Abbildung A1.44: ^1H -NMR-Spektrum von **P3₄** in CD_2Cl_2 (*) bei RT (700 MHz).

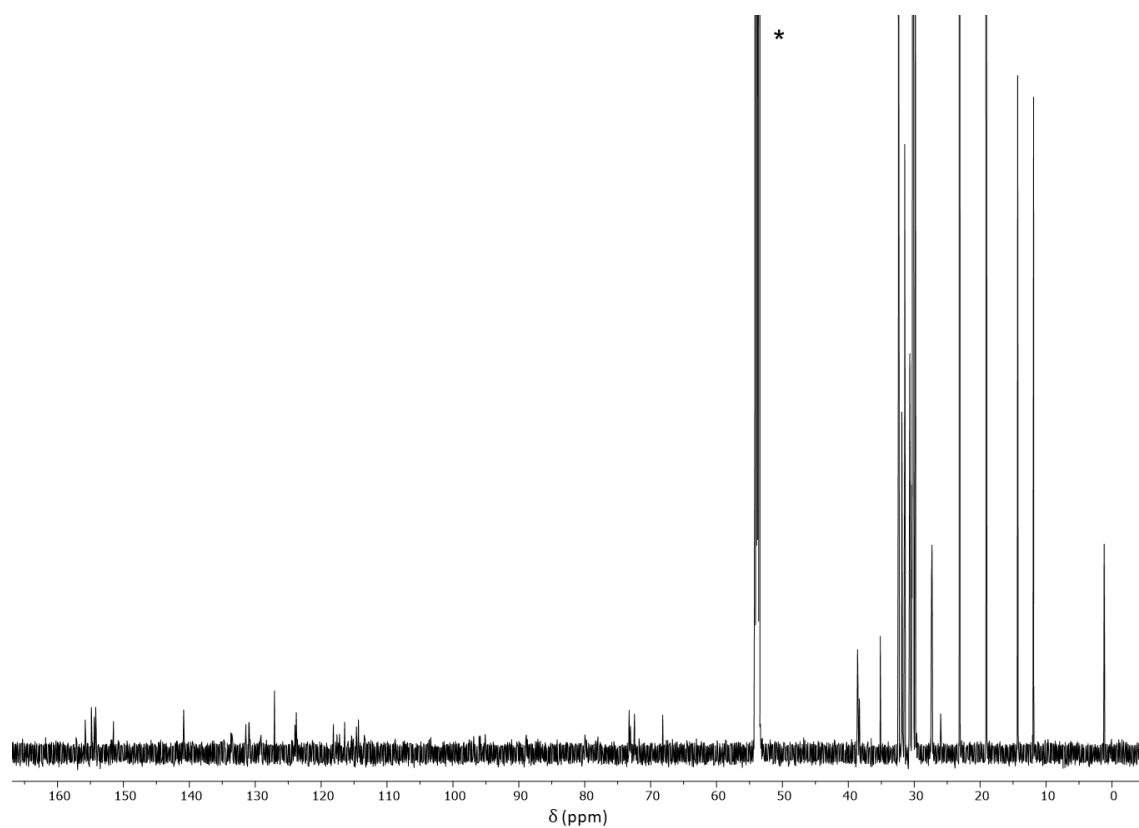


Abbildung A1.45: ^{13}C -NMR-Spektrum von **P34** in CD_2Cl_2 (*) bei RT (176 MHz).

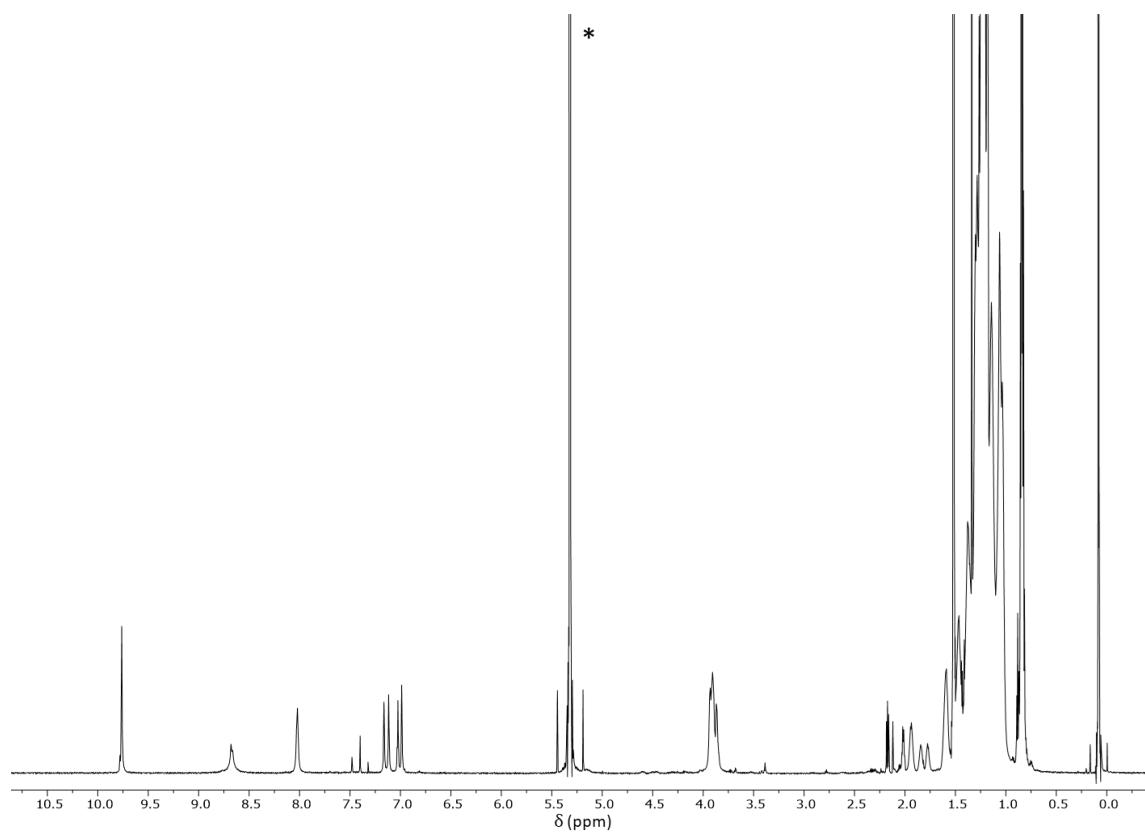


Abbildung A1.46: ^1H -NMR-Spektrum von **P38** in CD_2Cl_2 (*) bei RT (700 MHz).

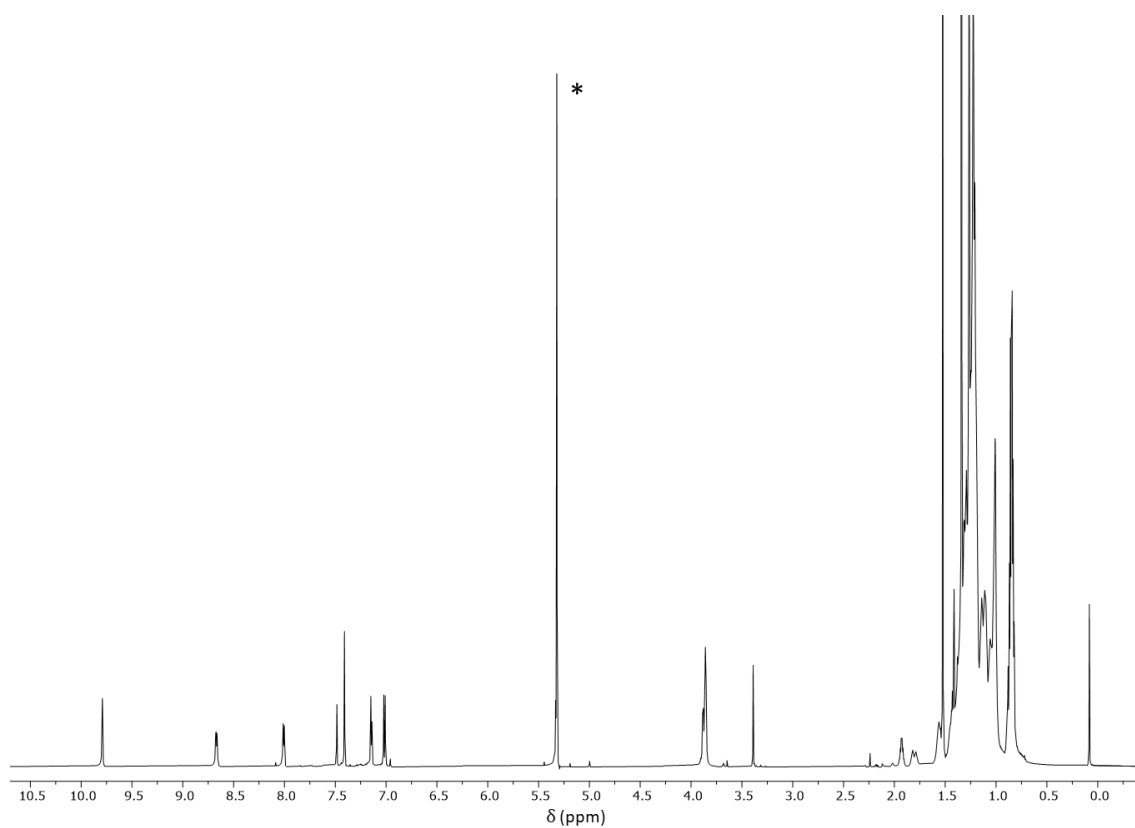


Abbildung A1.47: ^1H -NMR-Spektrum von **P3_{1E}** in CD_2Cl_2 (*) bei RT (700 MHz).

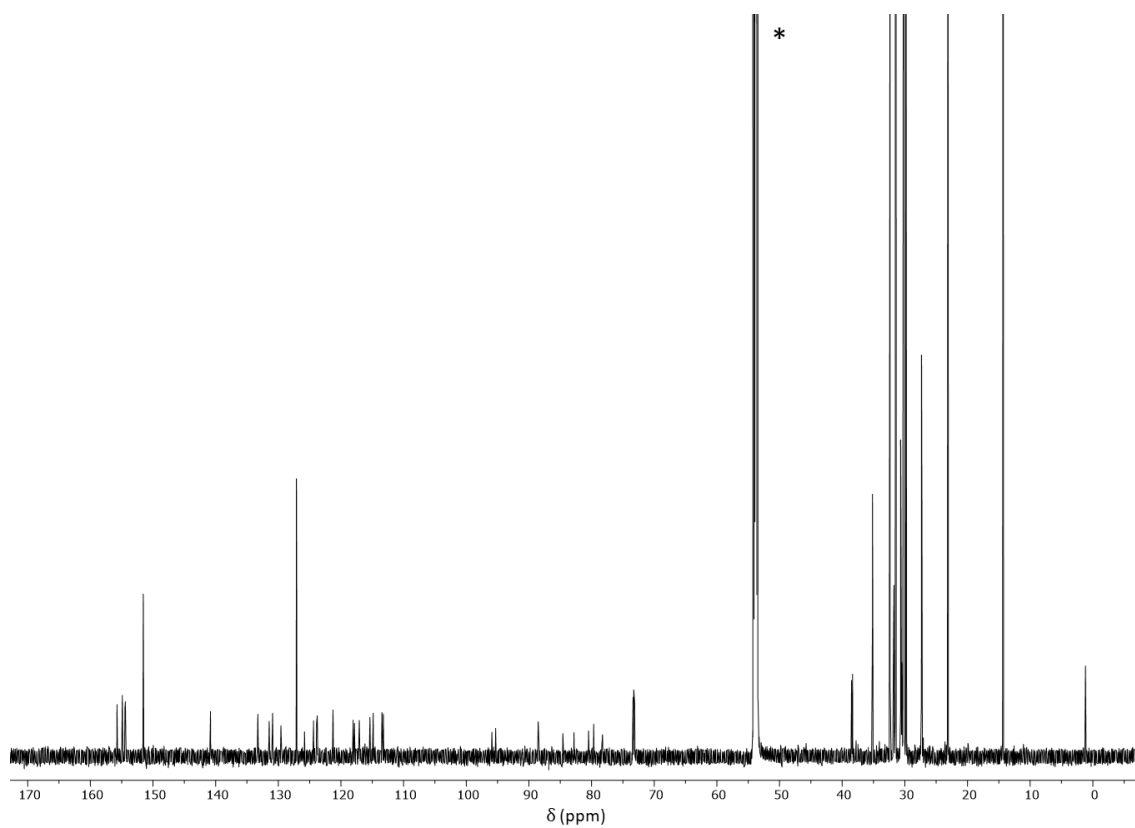


Abbildung A1.48: ^{13}C -NMR-Spektrum von **P3_{1E}** in CD_2Cl_2 (*) bei RT (176 MHz).

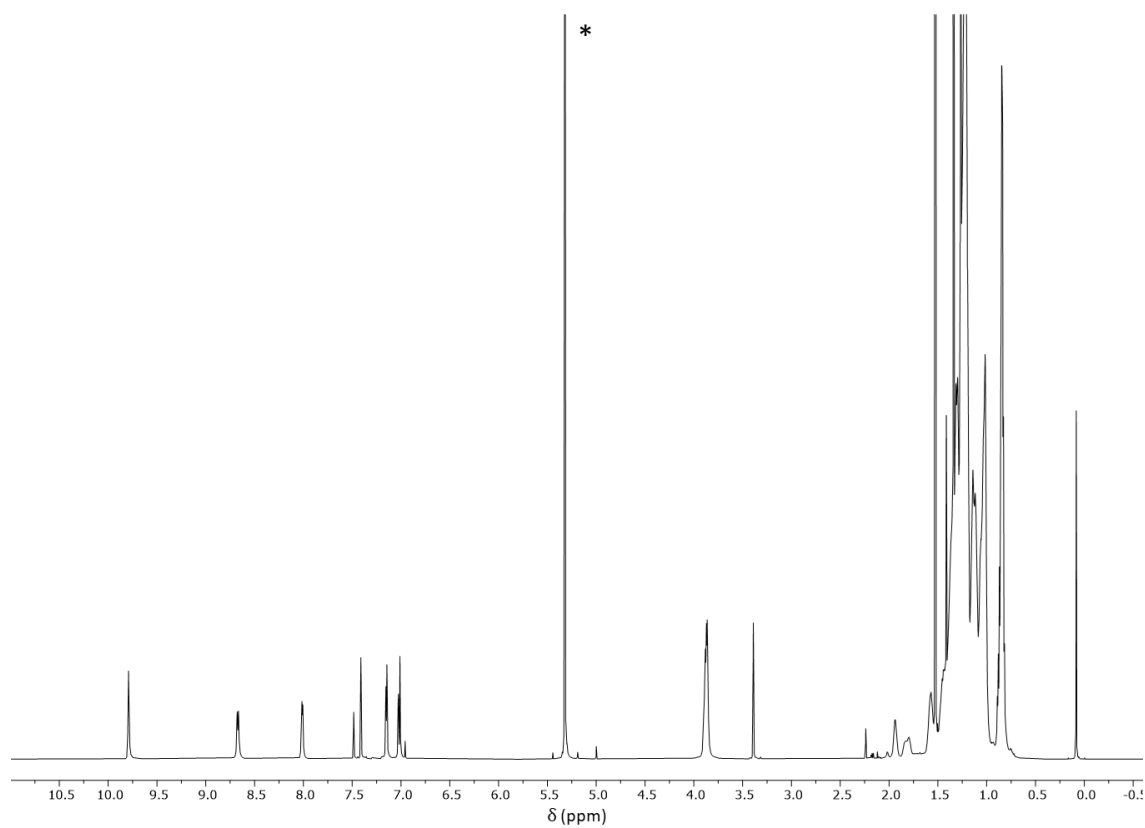


Abbildung A1.49: ^1H -NMR-Spektrum von **P3_{2E}** in CD_2Cl_2 (*) bei RT (700 MHz).

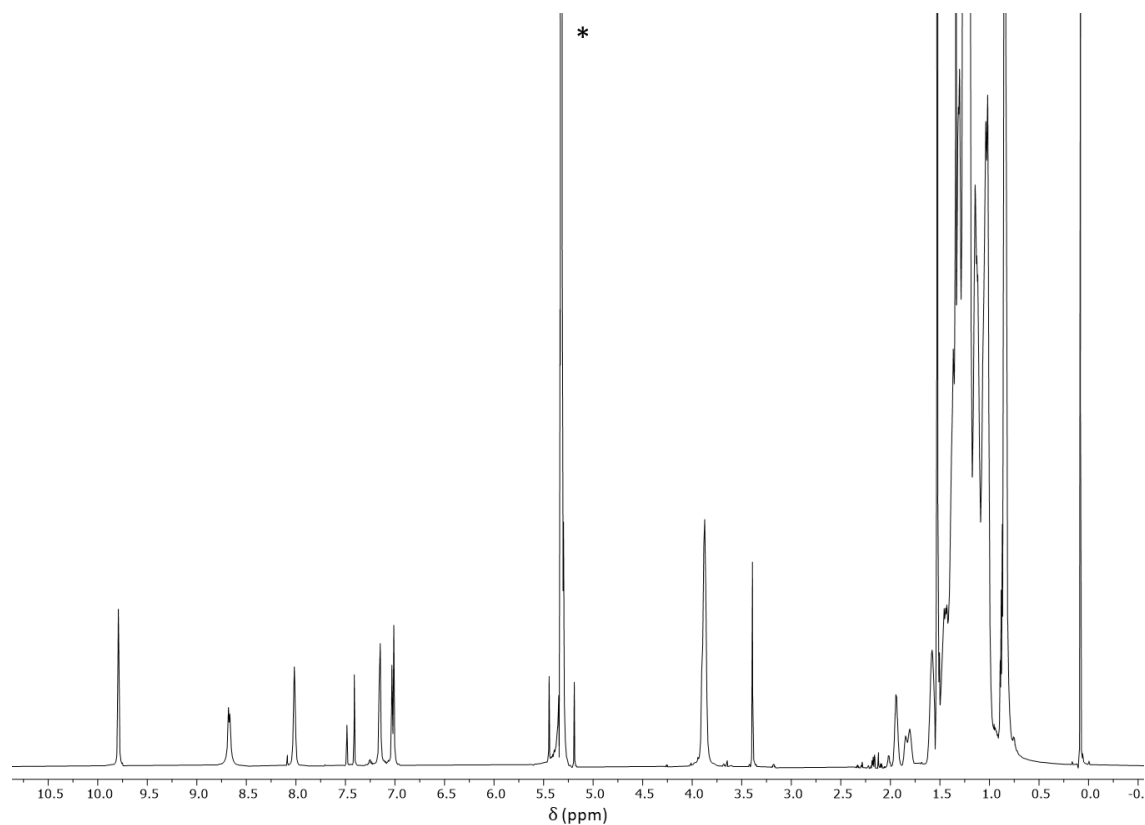


Abbildung A1.50: ^1H -NMR-Spektrum von **P3_{4E}** in CD_2Cl_2 (*) bei RT (700 MHz).

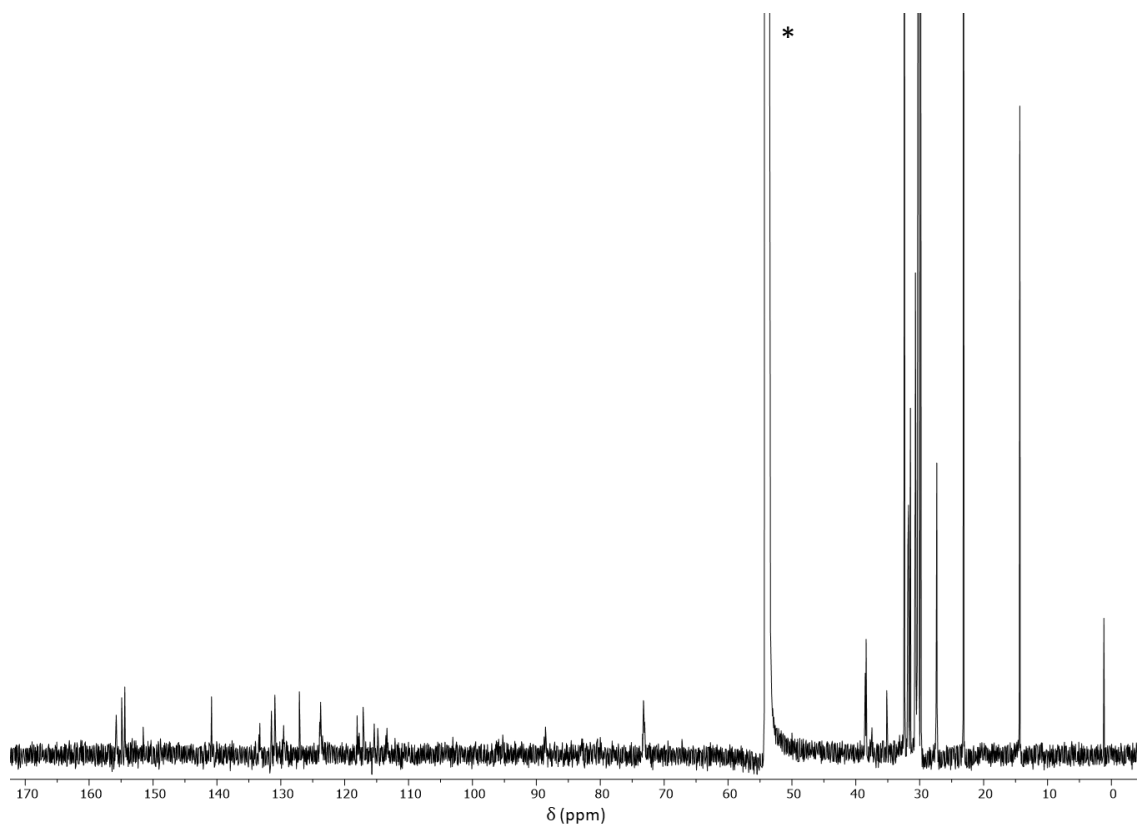


Abbildung A1.51: ^{13}C -NMR-Spektrum von **P3_{4E}** in CD_2Cl_2 (*) bei RT (176 MHz).

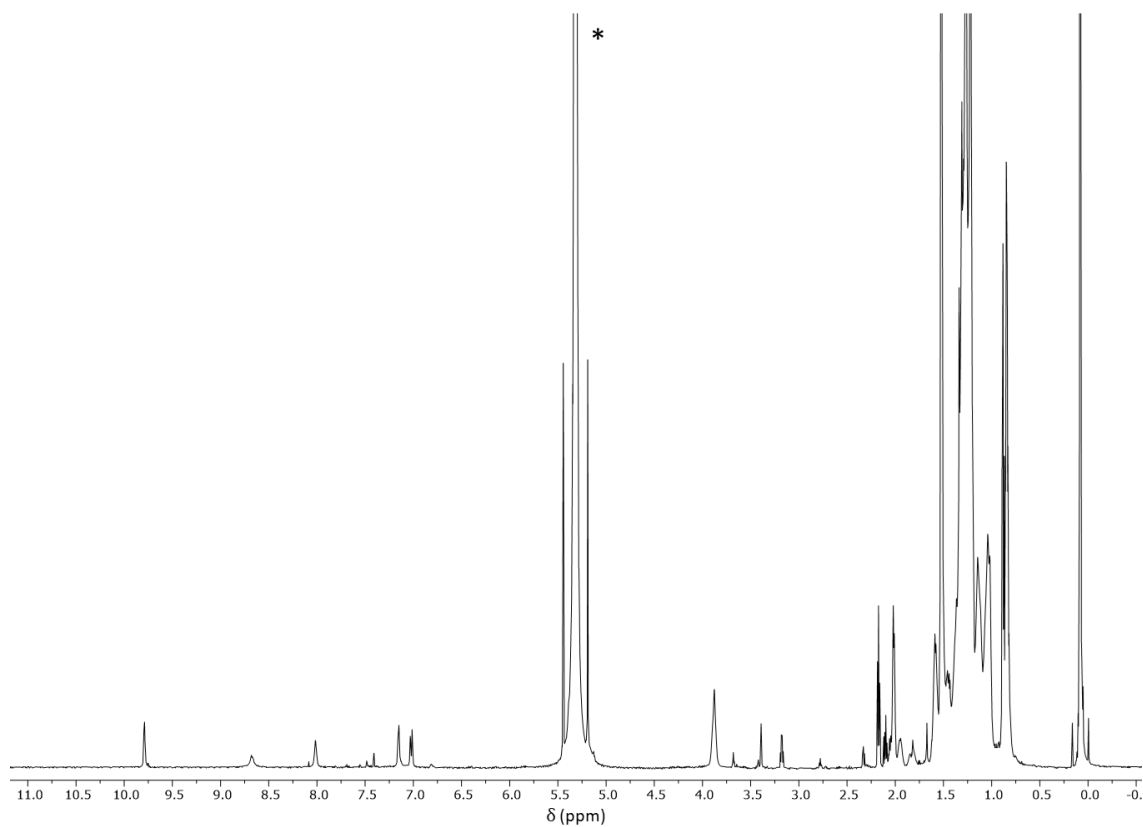


Abbildung A1.52: ^1H -NMR-Spektrum von **P3_{8E}** in CD_2Cl_2 (*) bei RT (700 MHz).

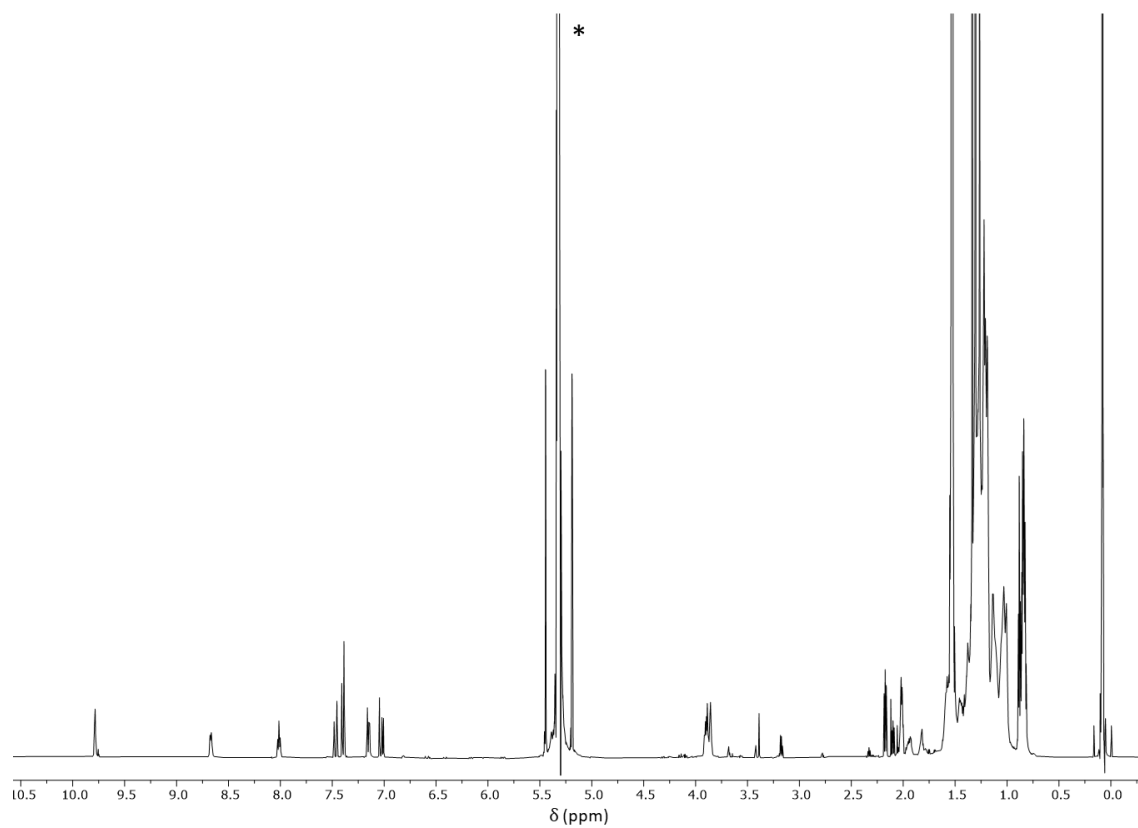


Abbildung A1.53: ^1H -NMR-Spektrum von **L3₁** in CD_2Cl_2 (*) bei RT (700 MHz).

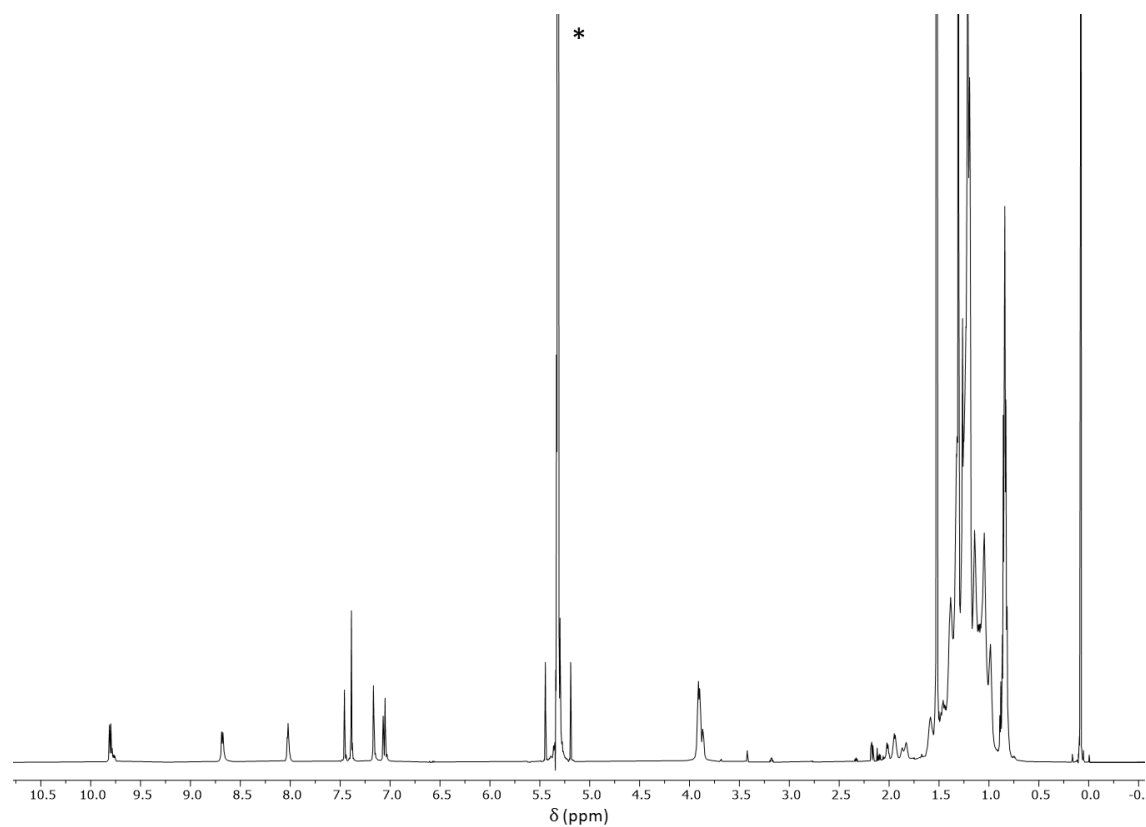


Abbildung A1.54: ^1H -NMR-Spektrum von **L3₂** in CD_2Cl_2 (*) bei RT (700 MHz).

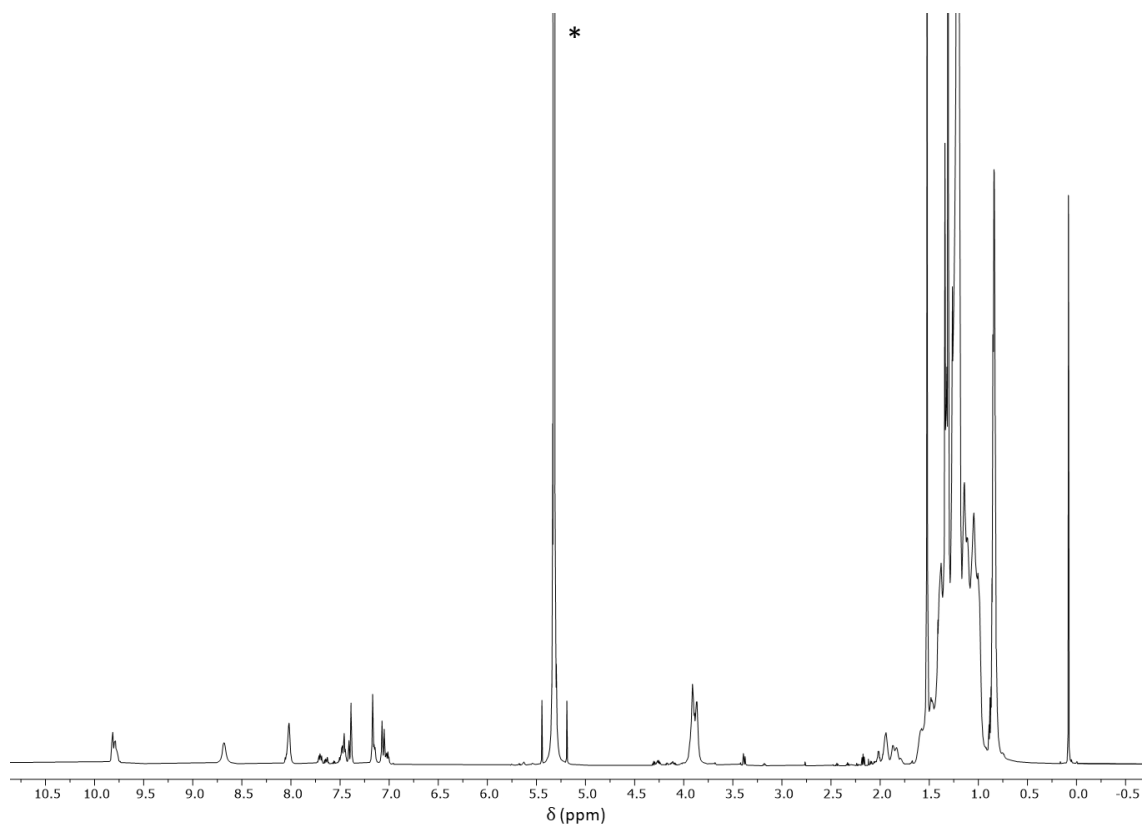


Abbildung A1.55: ^1H -NMR-Spektrum von **L34** in CD_2Cl_2 (*) bei RT (700 MHz).

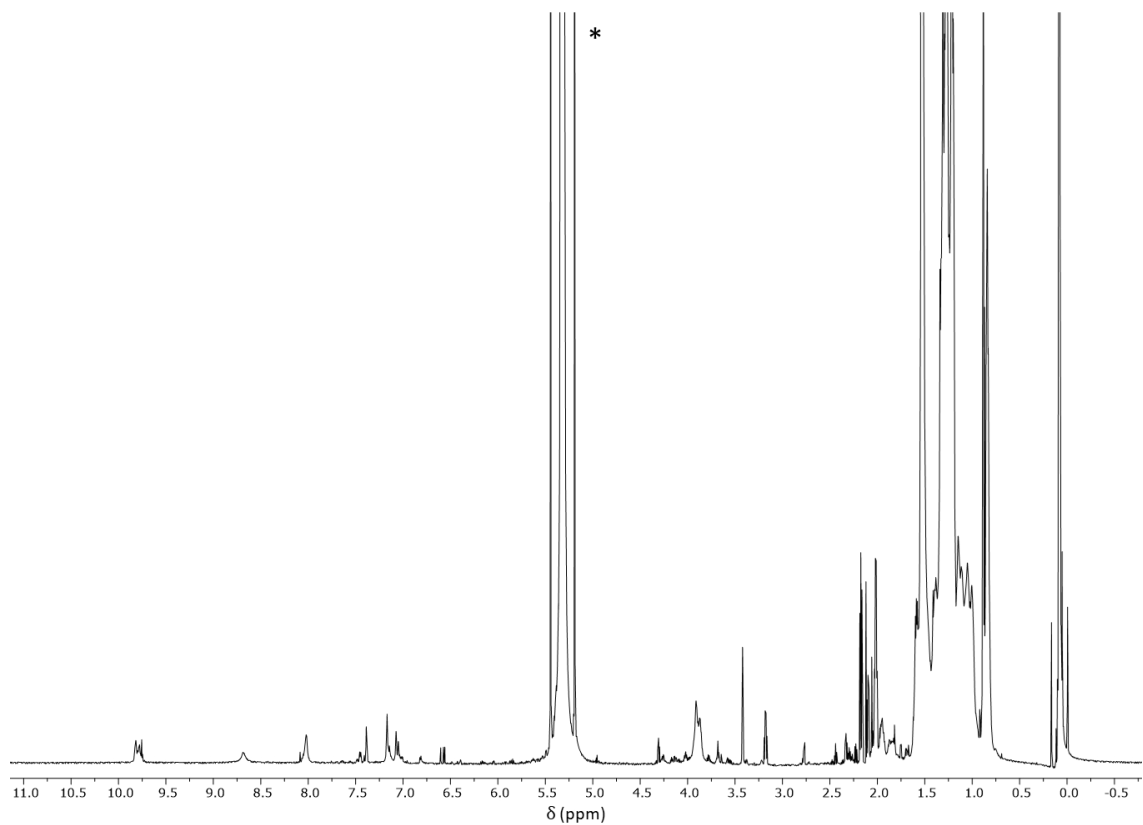


Abbildung A1.56: ^1H -NMR-Spektrum von **L38** in CD_2Cl_2 (*) bei RT (700 MHz).

A.2 Massen-Spektren

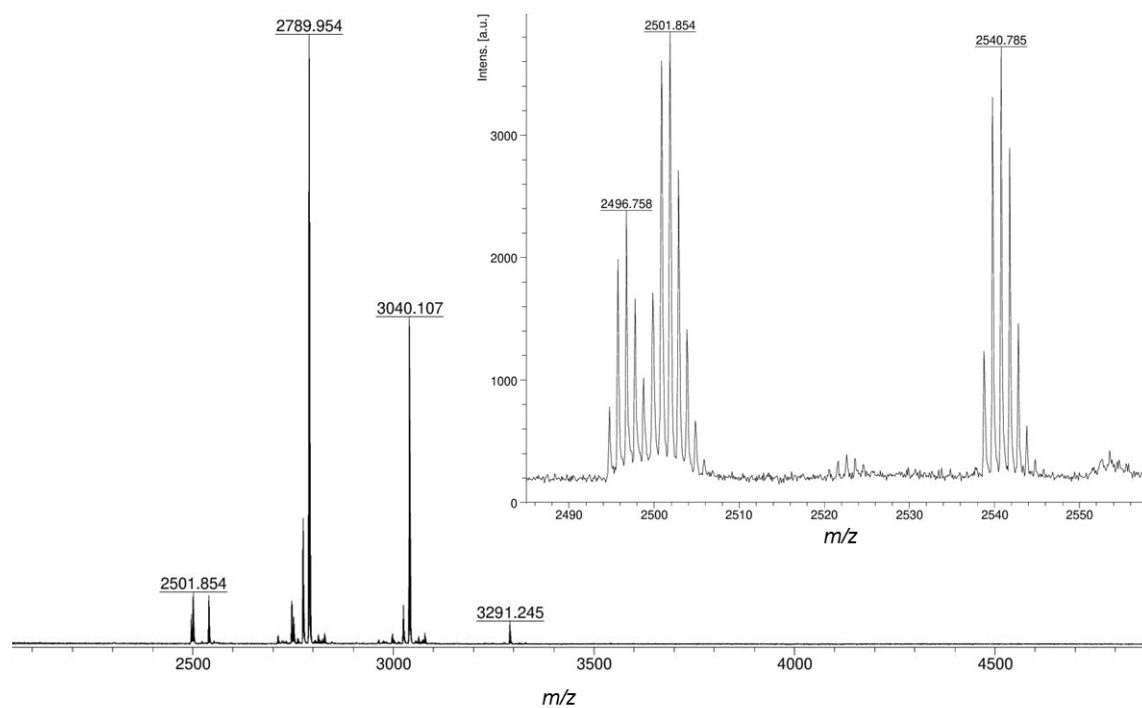


Abbildung A2.1: MALDI-TOF-MS-Spektrum von H1 (Matrix: DCTB).

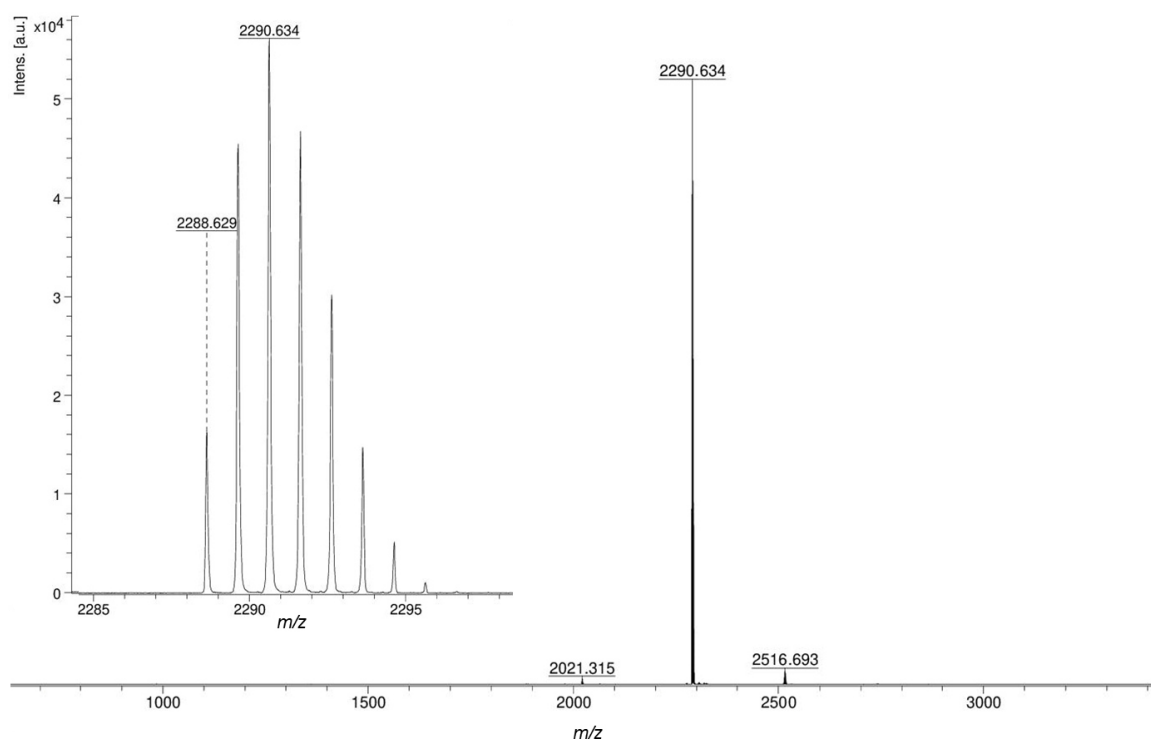


Abbildung A2.2: MALDI-TOF-MS-Spektrum von H1_E (Matrix: Dithranol).

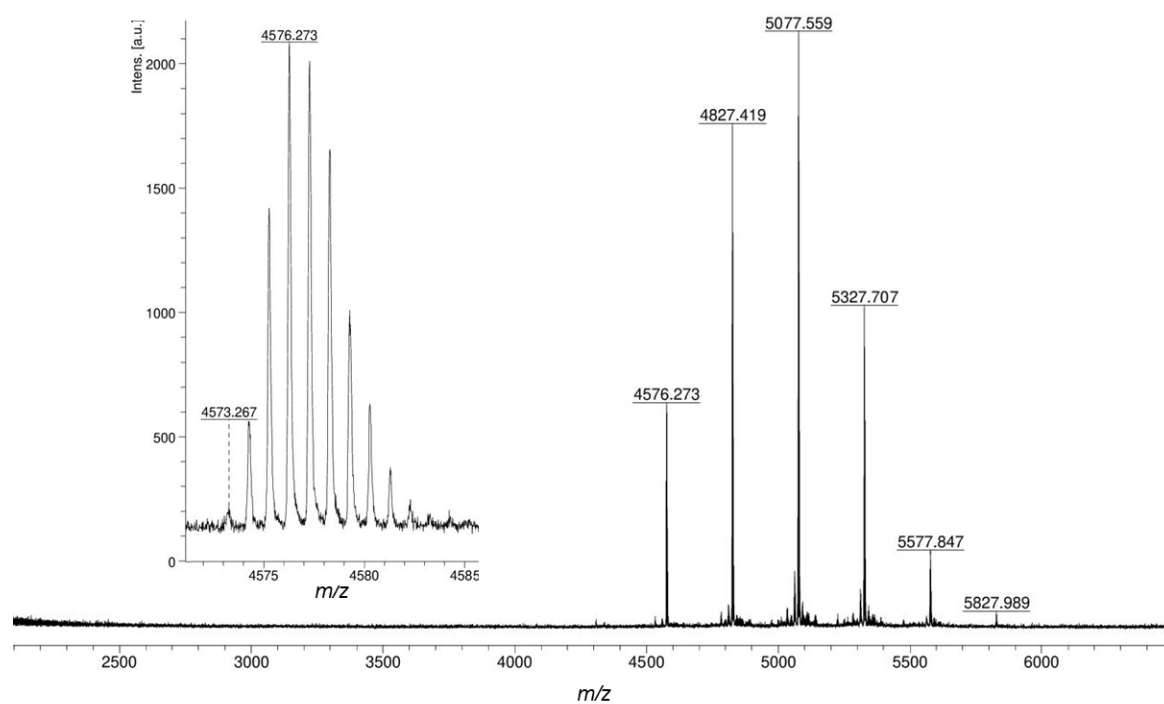


Abbildung A2.3: MALDI-TOF-MS-Spektrum von **TP1₂** (Matrix: DCTB).

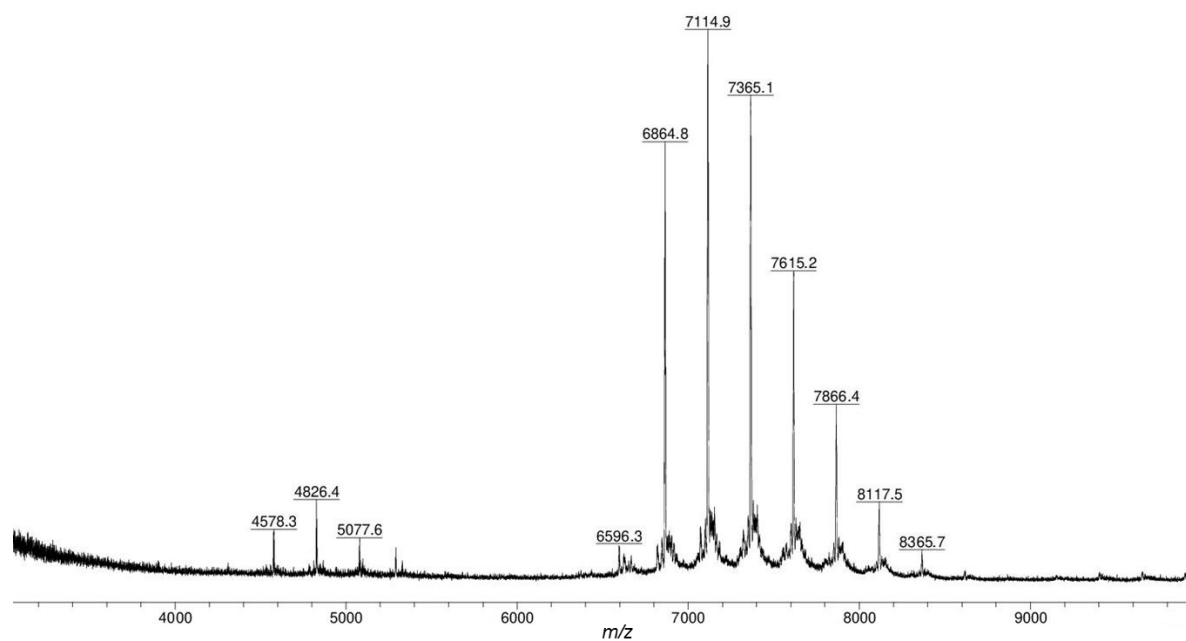


Abbildung A2.4: MALDI-TOF-MS-Spektrum von **TP1₃** (Matrix: DCTB).

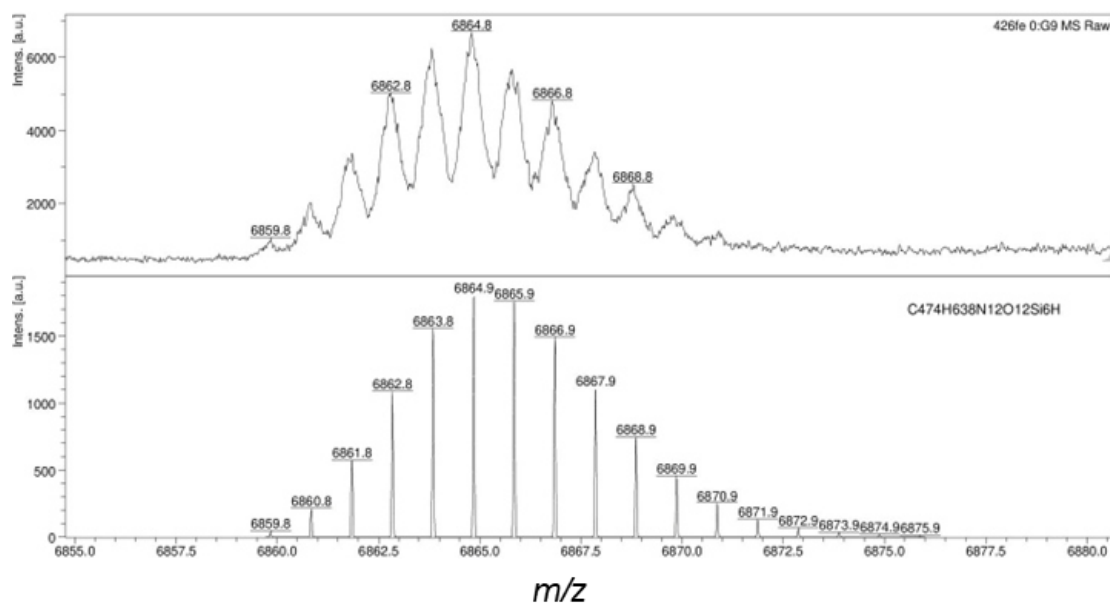


Abbildung A2.5: Vergrößerter Ausschnitt des Molekülsignals von **TP1₃** (oben), verglichen mit dem berechneten Isotopenmuster des $[M+H]^+$ -Molekülsignals (unten) (Matrix: DCTB).

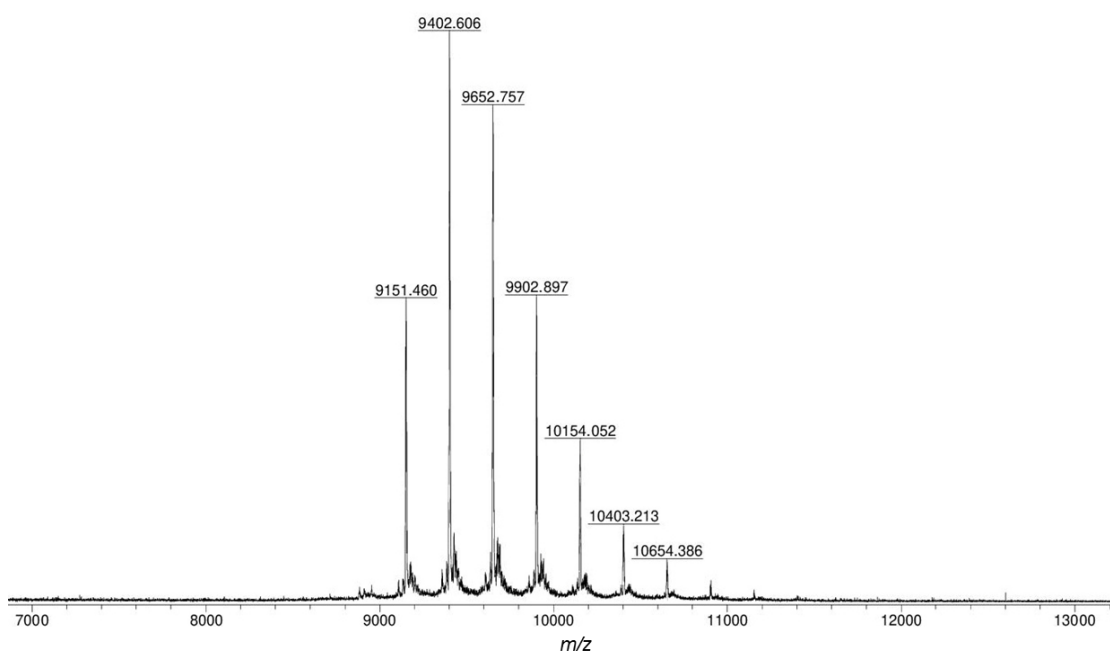


Abbildung A2.6: MALDI-TOF-MS-Spektrum von **TP1₄** (Matrix: DCTB).

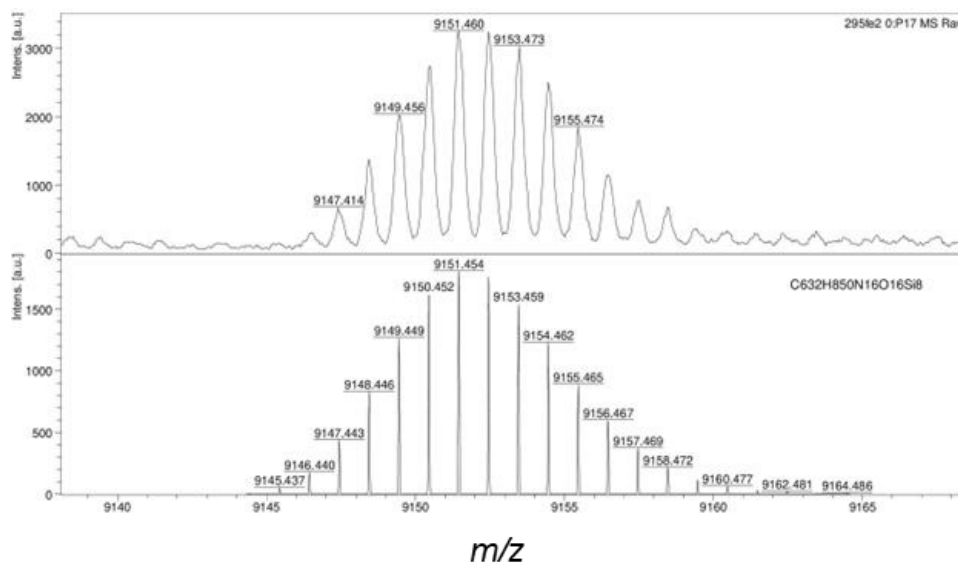


Abbildung A2.7: Vergrößerter Ausschnitt des Molekülsignals von **TP1₄** (oben), verglichen mit dem berechneten Isotopenmuster des $[M+H]^+$ -Molekülsignals (unten) (Matrix: DCTB).

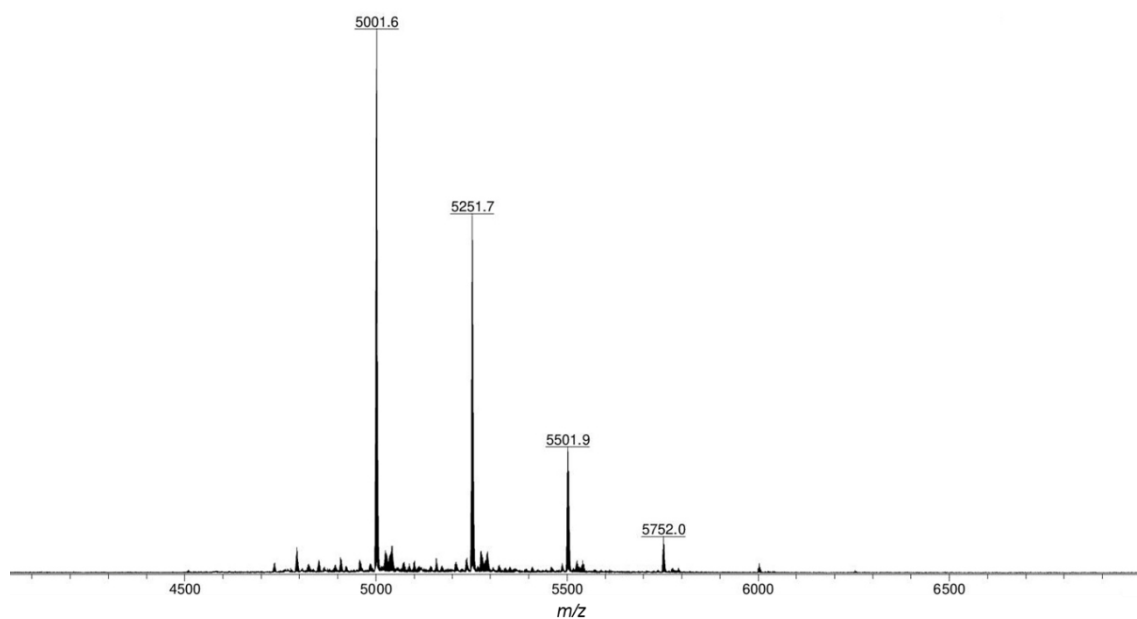


Abbildung A2.8: MALDI-TOF-MS-Spektrum von **P1₂** (Matrix: DCTB).

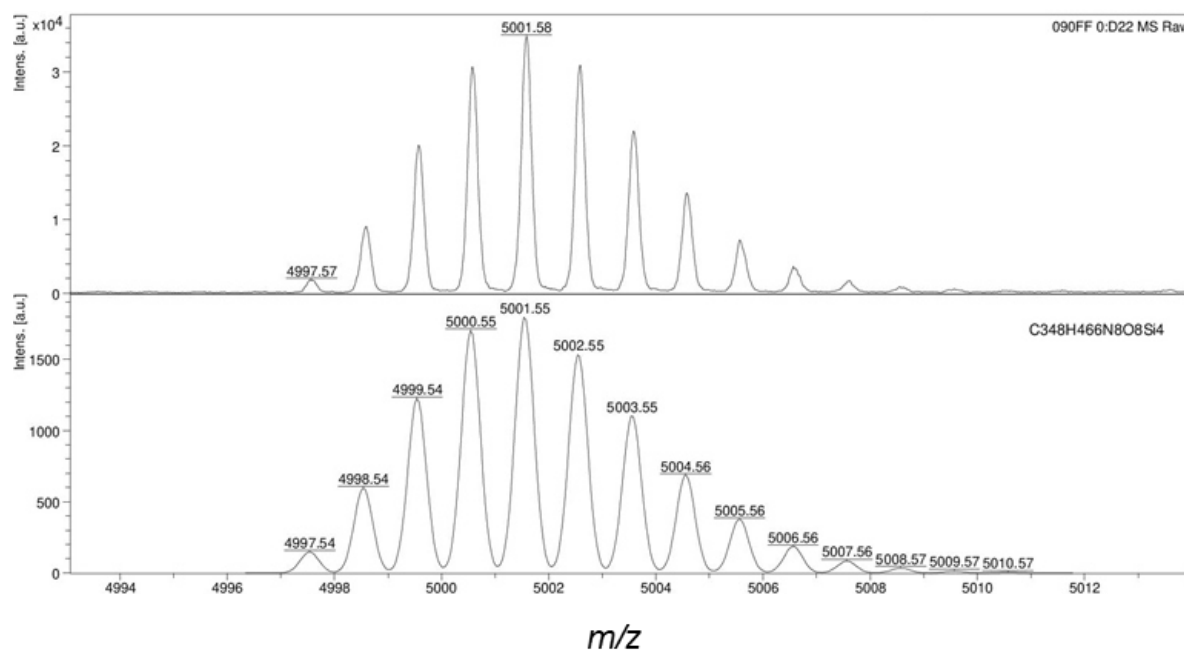


Abbildung A2.9: Vergrößerter Ausschnitt des Molekülsignals von **P1₂** (oben), verglichen mit dem berechneten Isotopenmuster des $[M]^+$ -Molekülsignals (unten) (Matrix: DCTB).

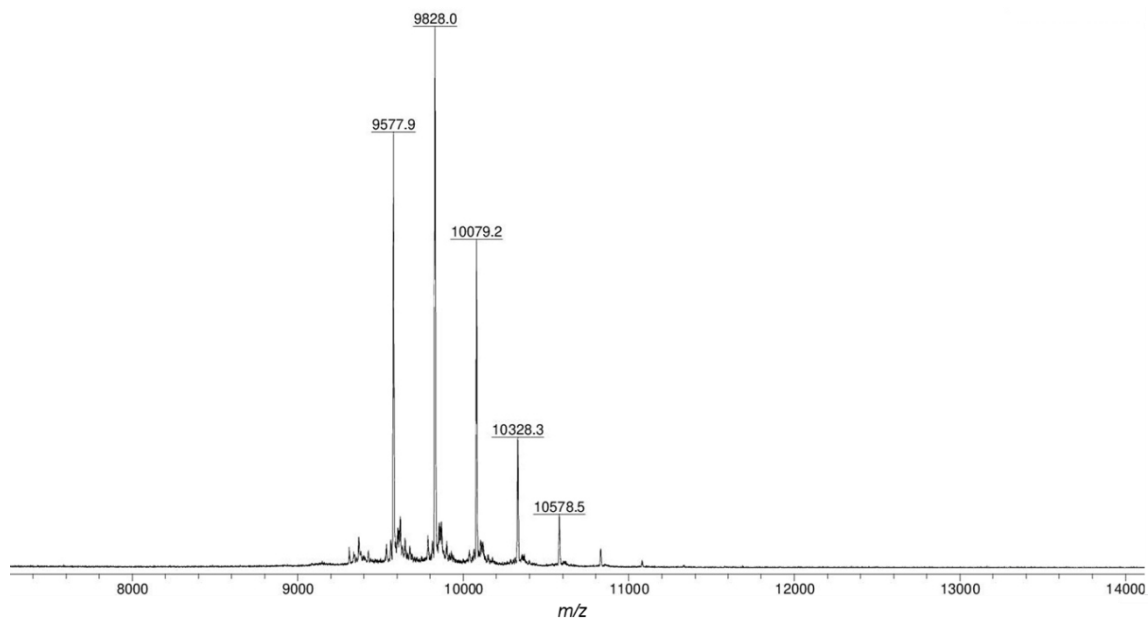


Abbildung A2.10: MALDI-TOF-MS-Spektrum von **P1₄** (Matrix: DCTB).

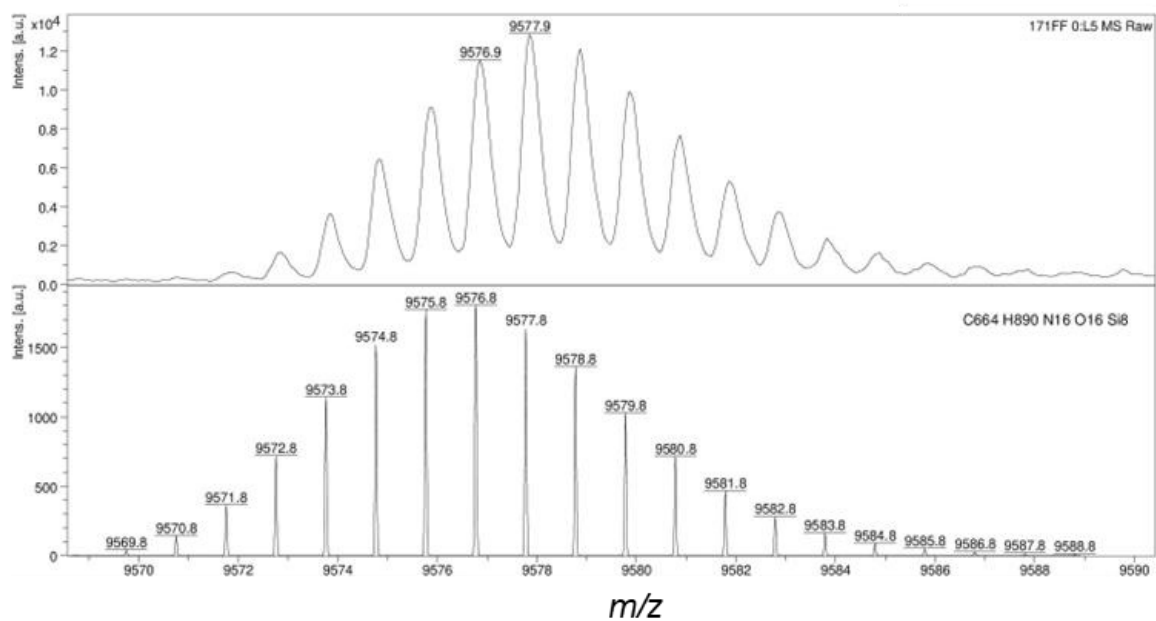


Abbildung A2.11: Vergrößerter Ausschnitt des Molekülsignals von **P1₄** (oben), verglichen mit dem berechneten Isotopenmuster des [M]⁺-Molekülsignals (unten) (Matrix: DCTB).

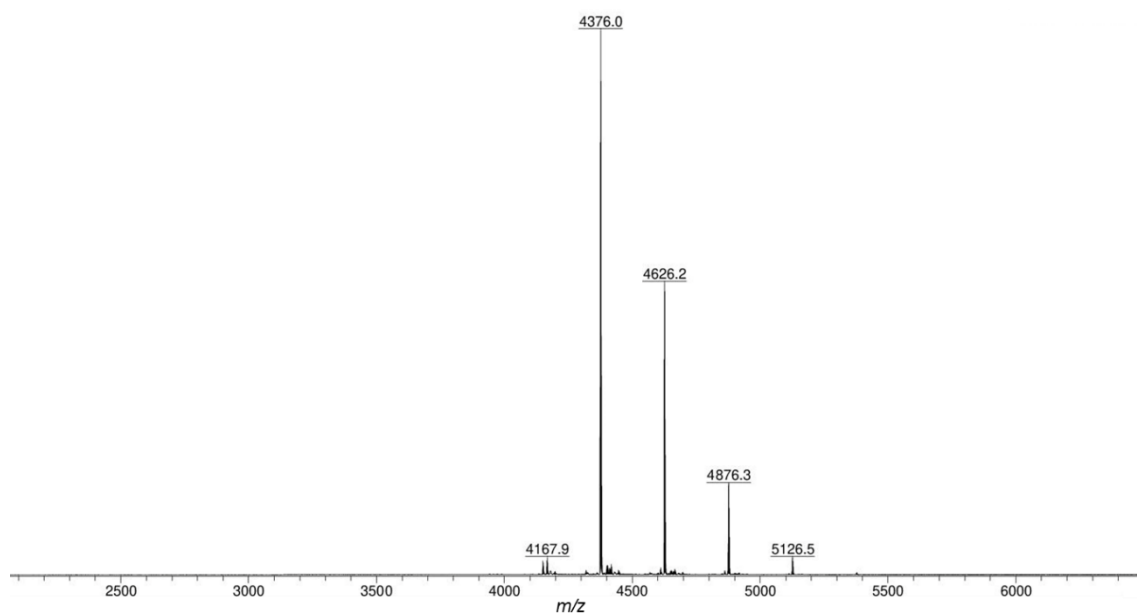


Abbildung A2.12: MALDI-TOF-MS-Spektrum von **P1_{2E}** (Matrix: DCTB).

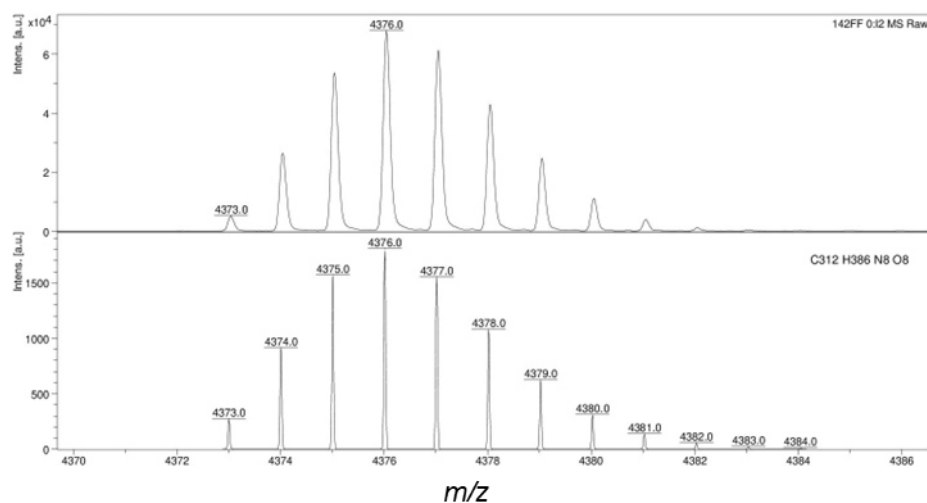


Abbildung A2.13: Vergrößerter Ausschnitt des Molekülsignals von **P1_{2E}** (oben), verglichen mit dem berechneten Isotopenmuster des $[M]^+$ -Molekülsignals (unten) (Matrix: DCTB).

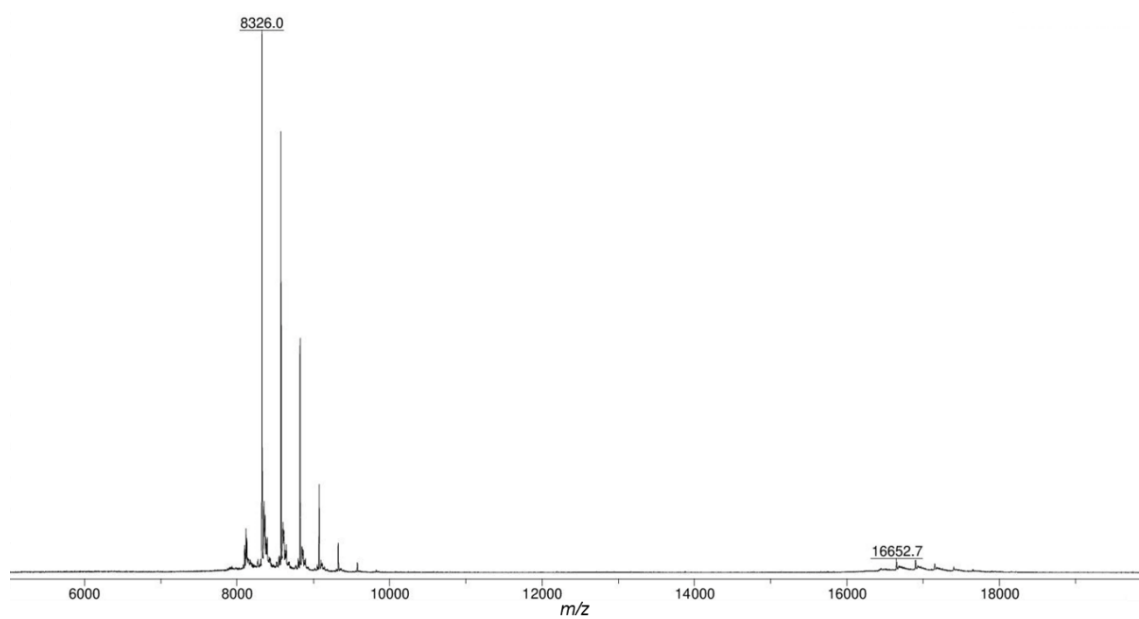


Abbildung A2.14: MALDI-TOF-MS-Spektrum von **P1_{4E}** (Matrix: DCTB).

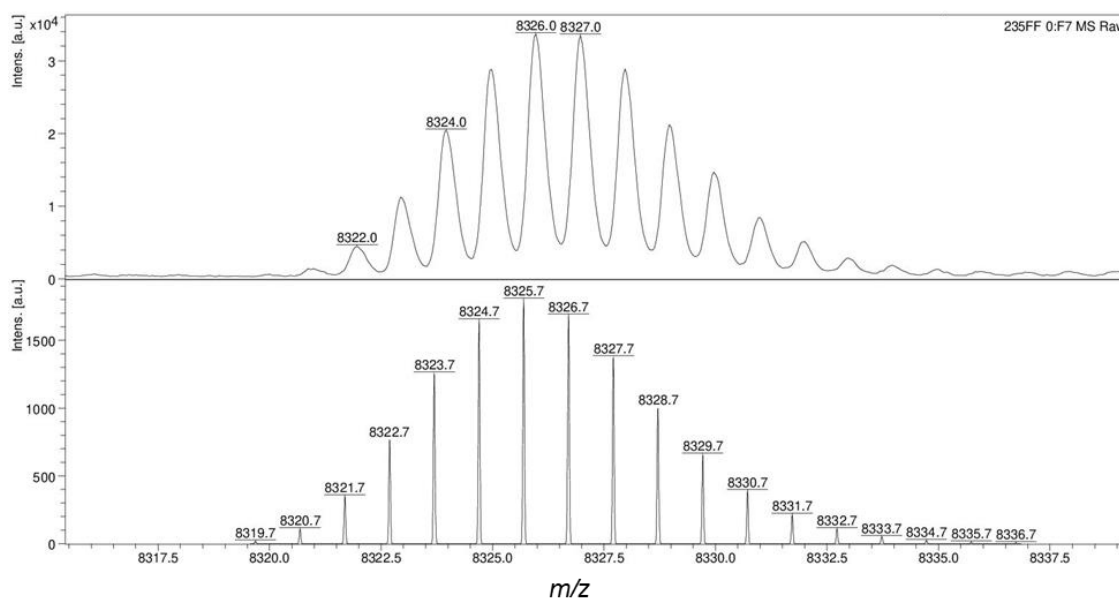


Abbildung A2.15: Vergrößerter Ausschnitt des Molekülsignals von **P14E** (oben), verglichen mit dem berechneten Isotopenmuster des $[M]^+$ -Molekülsignals (unten) (Matrix: DCTB).

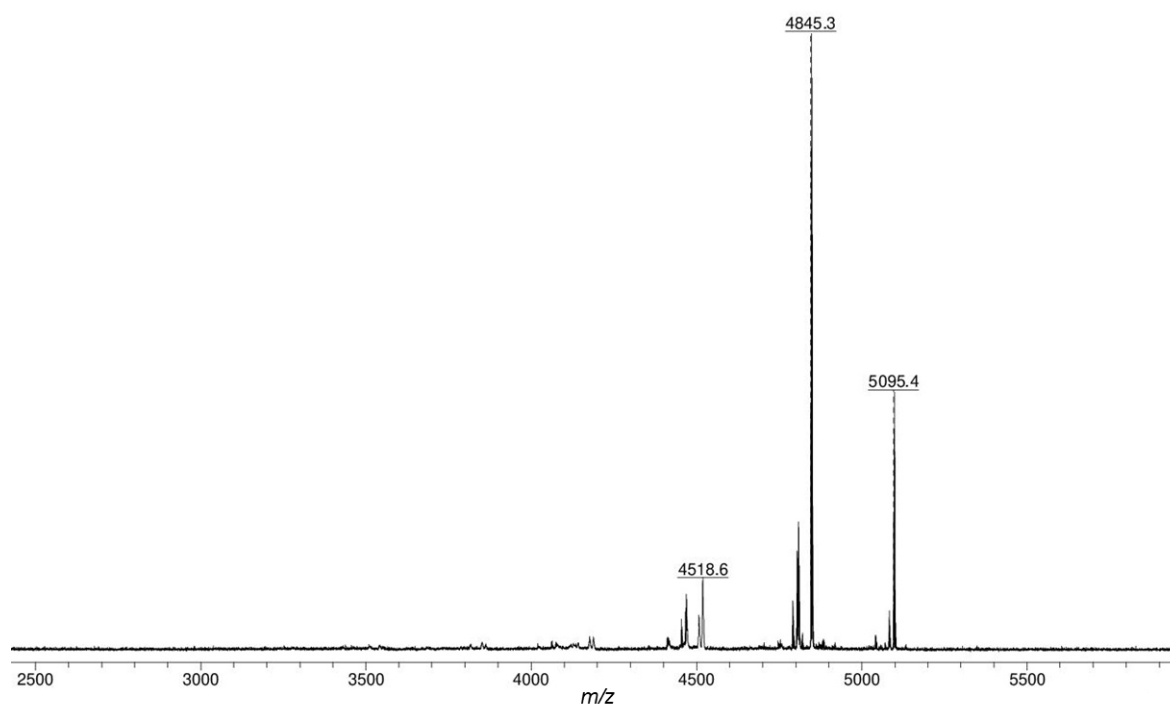


Abbildung A2.16: MALDI-TOF-MS-Spektrum von **H2** (Matrix: DCTB).

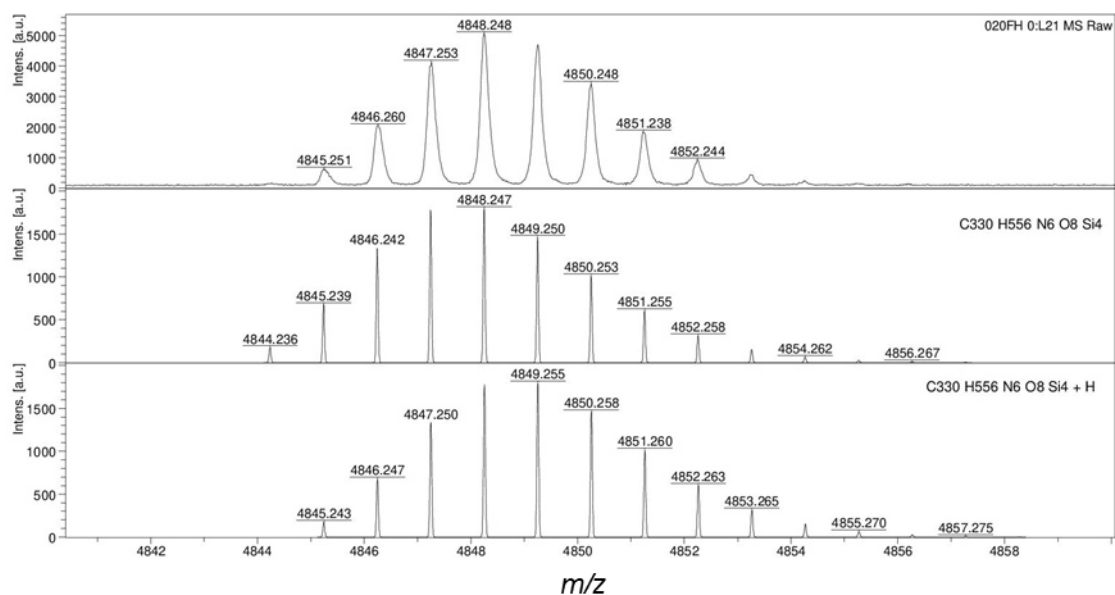


Abbildung A2.17: Vergrößerter Ausschnitt des Molekülsignals von **H2** (oben), verglichen mit dem berechneten Isotopenmuster des $[M]^+$ - (mitte) und $[M+H]^+$ -Molekülsignals (unten) (Matrix: DCTB).

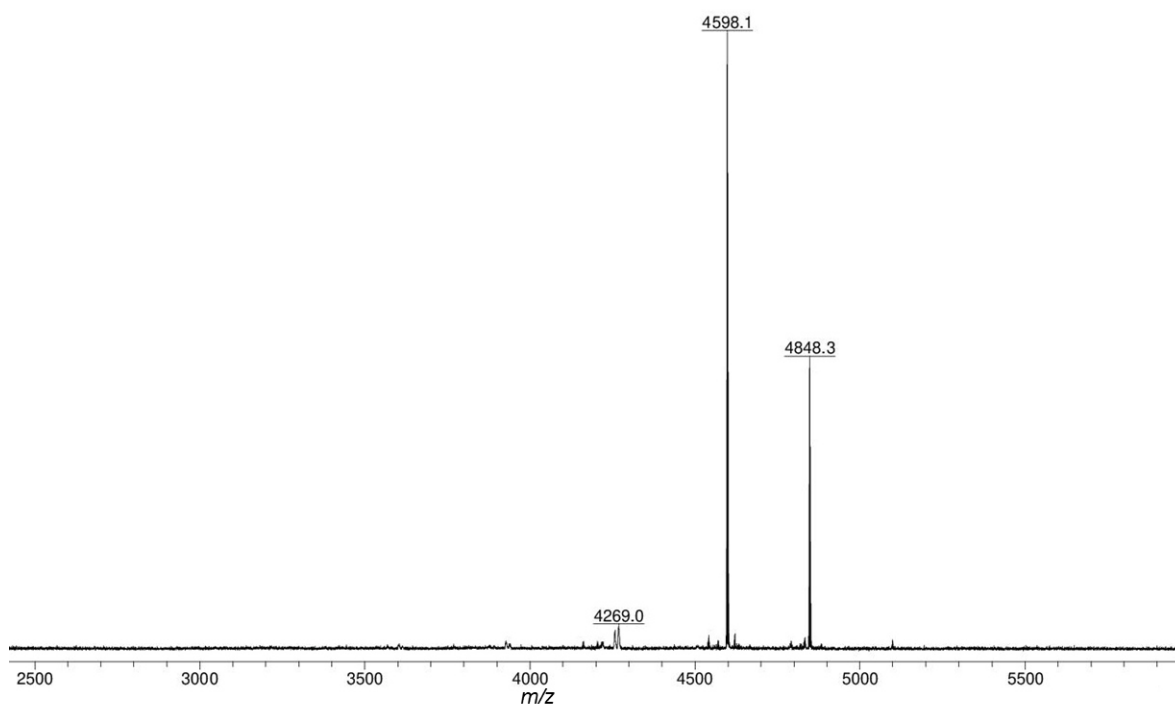


Abbildung A2.18: MALDI-TOF-MS-Spektrum von **H2E** (Matrix: DCTB).

A.2 Massen-Spektren

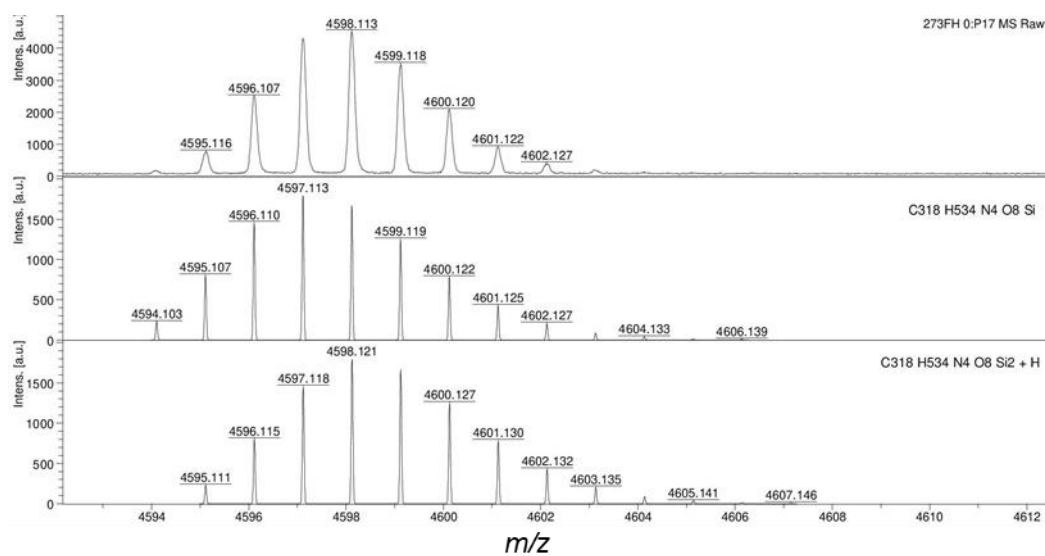


Abbildung A2.19: Vergrößerter Ausschnitt des Molekülsignals von **H2_E** (oben), verglichen mit dem berechneten Isotopenmuster des [M]⁺- (mitte) und [M+H]⁺-Molekülsignals (unten) (Matrix: DCTB).

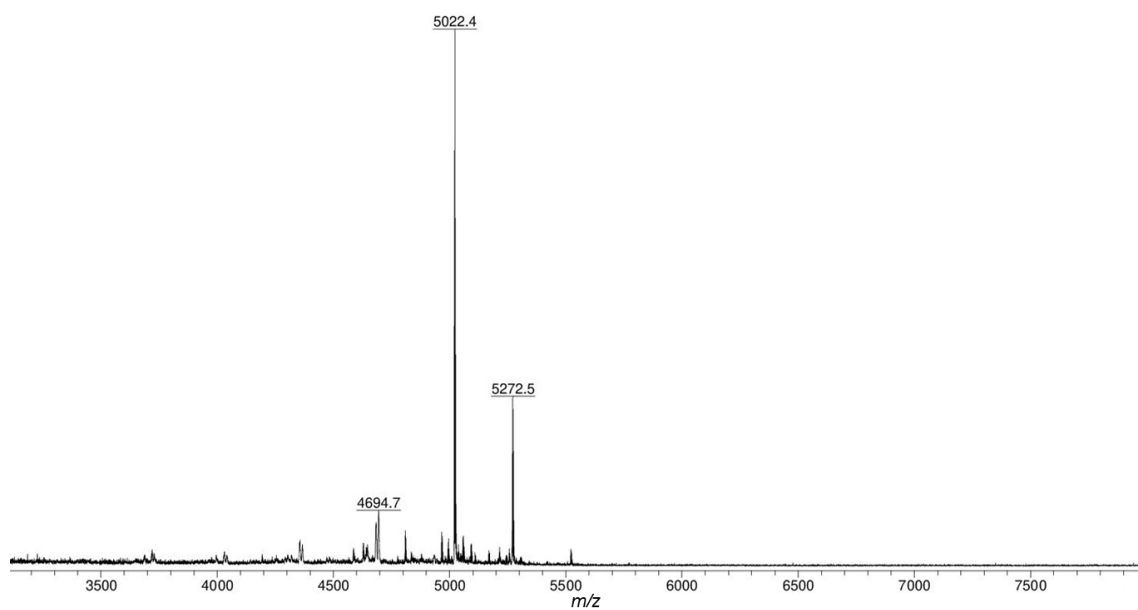


Abbildung A2.20: MALDI-TOF-MS-Spektrum von **P2₁** (Matrix: DCTB).

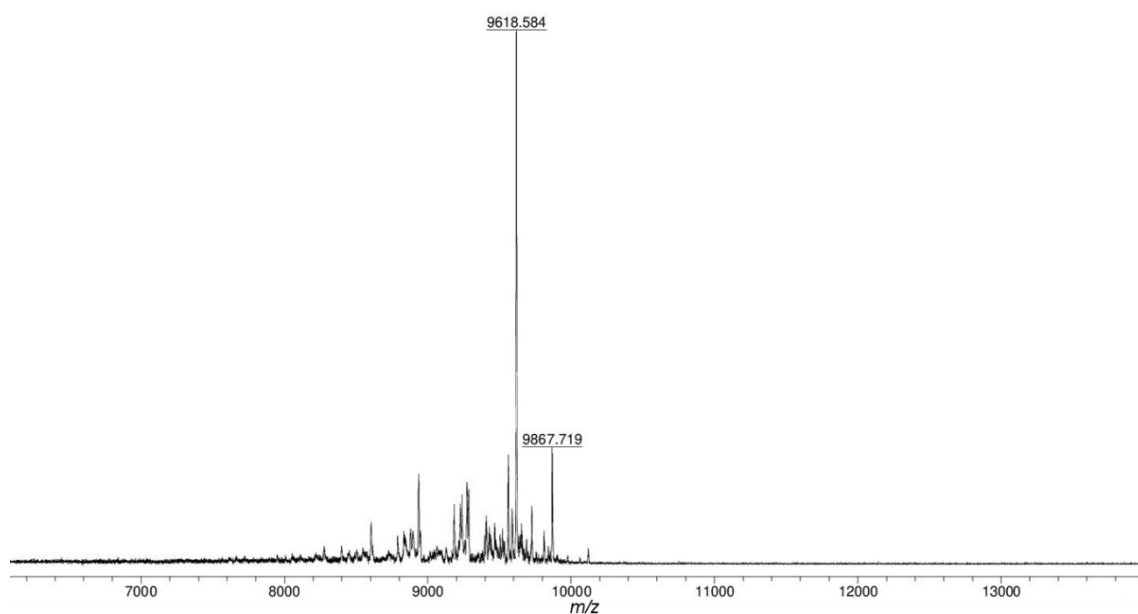


Abbildung A2.21: MALDI-TOF-MS-Spektrum von **P₂** (Matrix: DCTB).

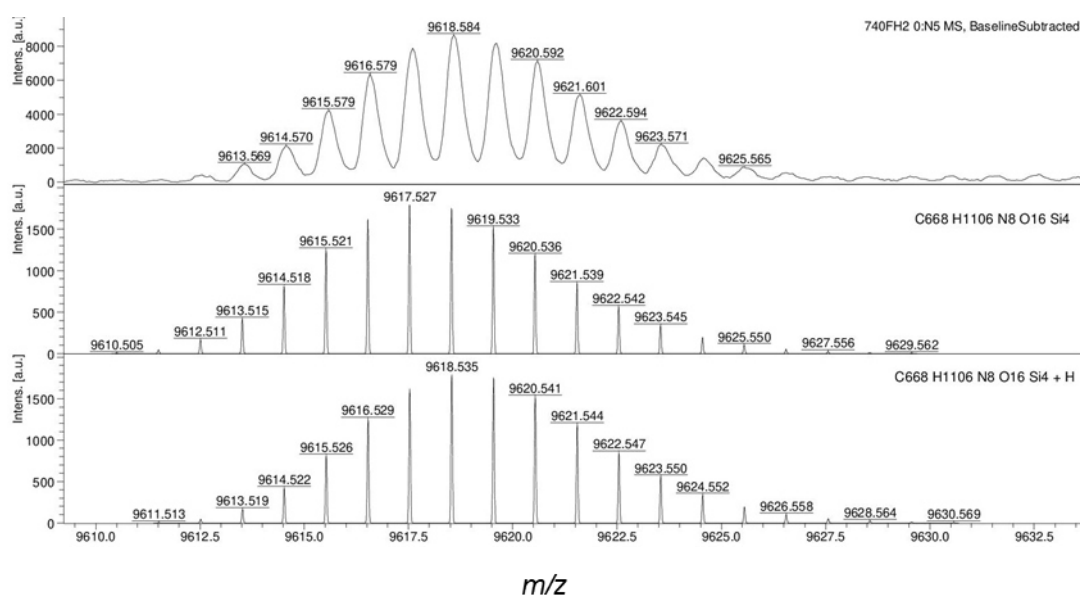


Abbildung A2.22: Vergrößerter Ausschnitt des Molekülsignals von **P₂** (oben), verglichen mit dem berechneten Isotopenmuster des $[M]^+$ - (mitte) und $[M+H]^+$ -Molekülsignals (unten) (Matrix: DCTB).

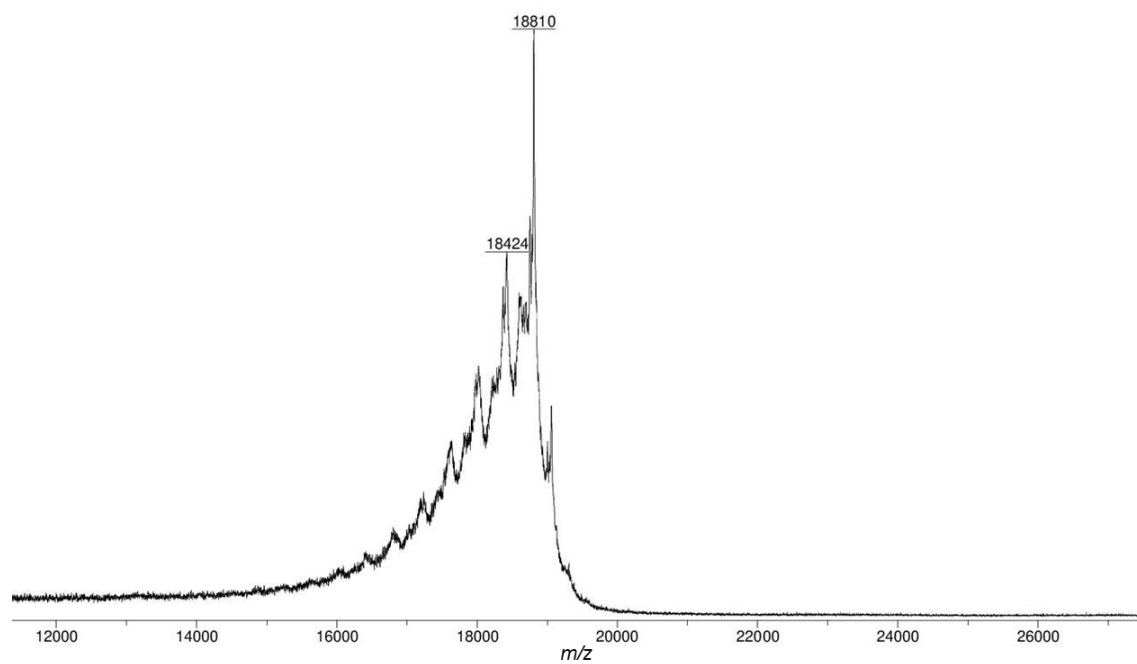


Abbildung A2.23: MALDI-TOF-MS-Spektrum von **P2₄** (Matrix: DCTB).

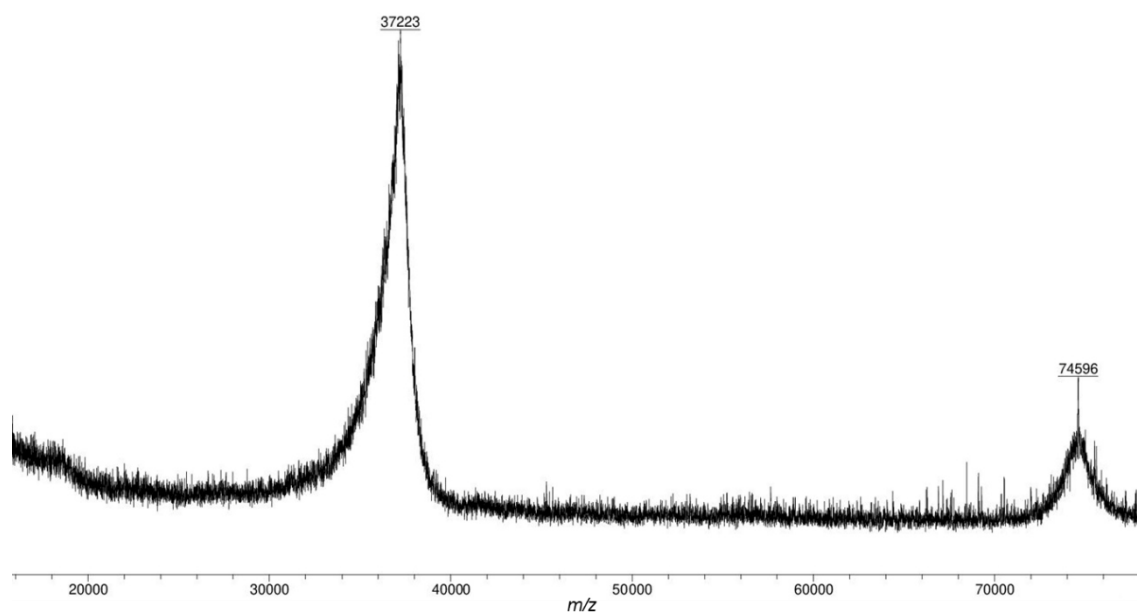


Abbildung A2.24: MALDI-TOF-MS-Spektrum von **P2₈** (Matrix: DCTB).

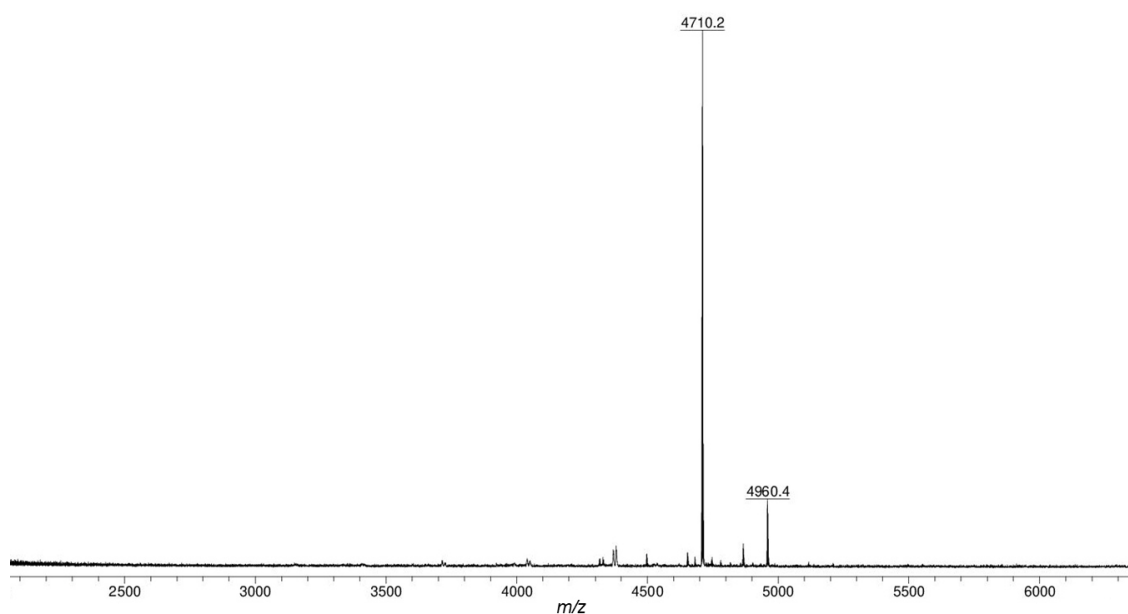


Abbildung A2.25: MALDI-TOF-MS-Spektrum von **P2_{IE}** (Matrix: DCTB).

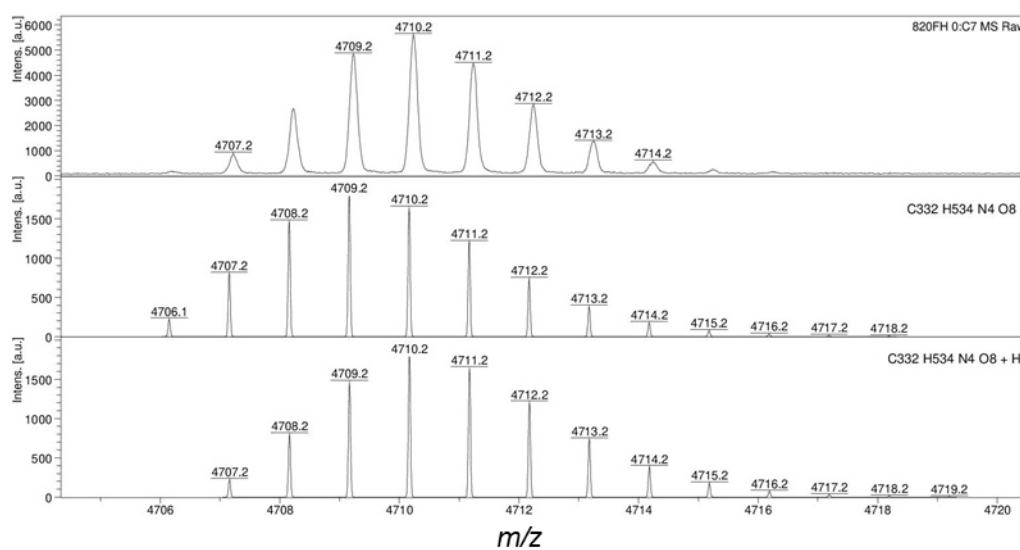


Abbildung A2.26: Vergrößerter Ausschnitt des Molekülsignals von **P2_{IE}** (oben), verglichen mit dem berechneten Isotopenmuster des $[M]^+$ - (mitte) und $[M+H]^+$ -Molekülsignals (unten) (Matrix: DCTB).

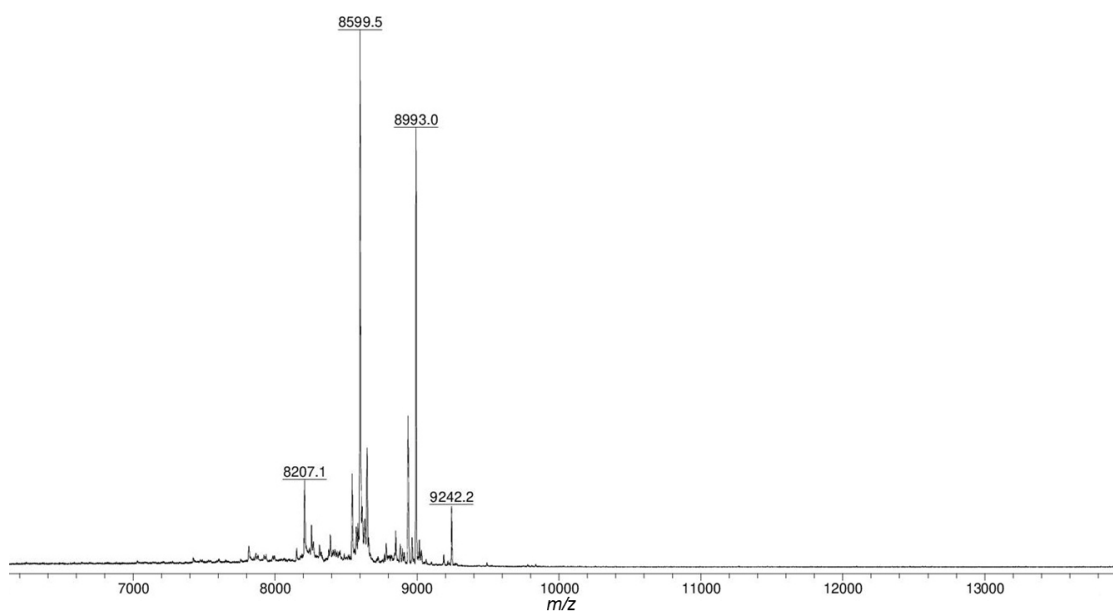


Abbildung A2.27: MALDI-TOF-MS-Spektrum von **P_{2E}** (Matrix: DCTB).

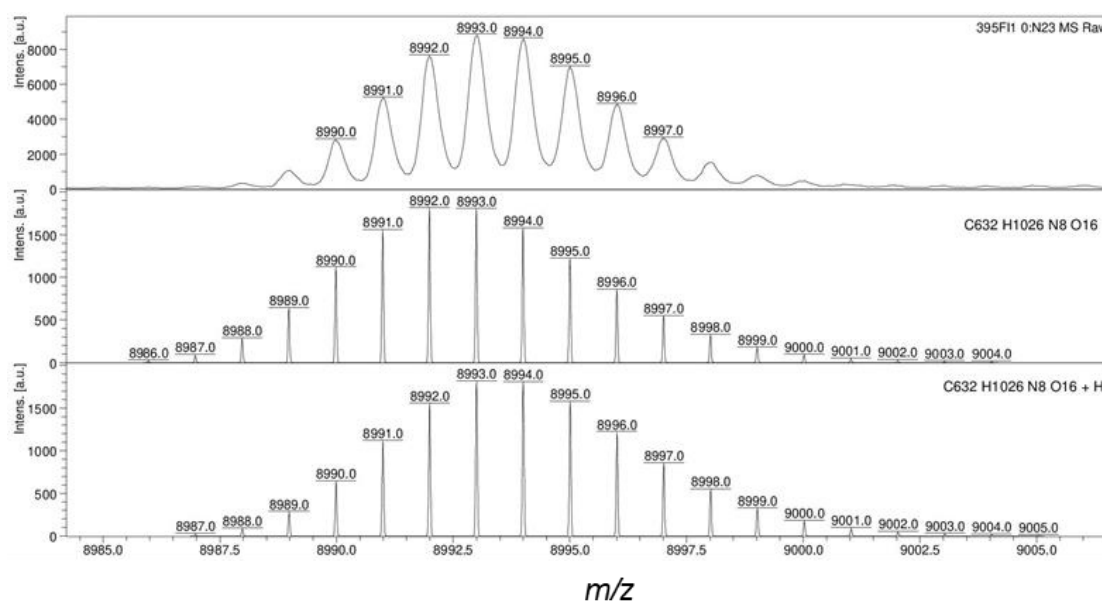


Abbildung A2.28: Vergrößerter Ausschnitt des Molekülsignals von **P_{2E}** (oben), verglichen mit dem berechneten Isotopenmuster des $[M]^+$ - (mitte) und $[M+H]^+$ -Molekülsignals (unten) (Matrix: DCTB).

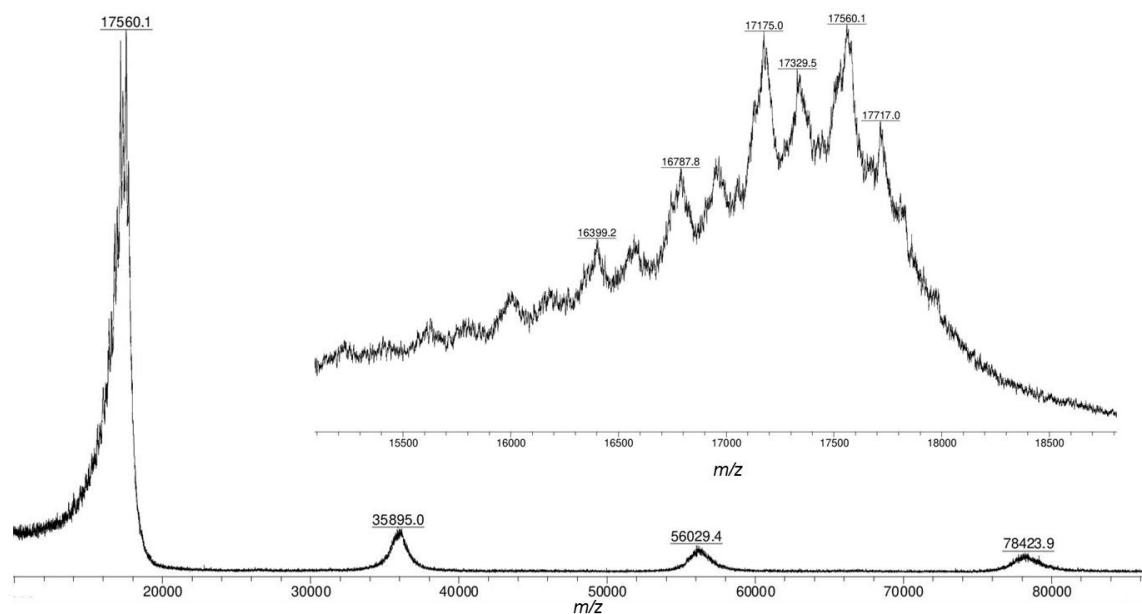


Abbildung A2.29: MALDI-TOF-MS-Spektrum von **P2_{4E}** (Matrix: DCTB).

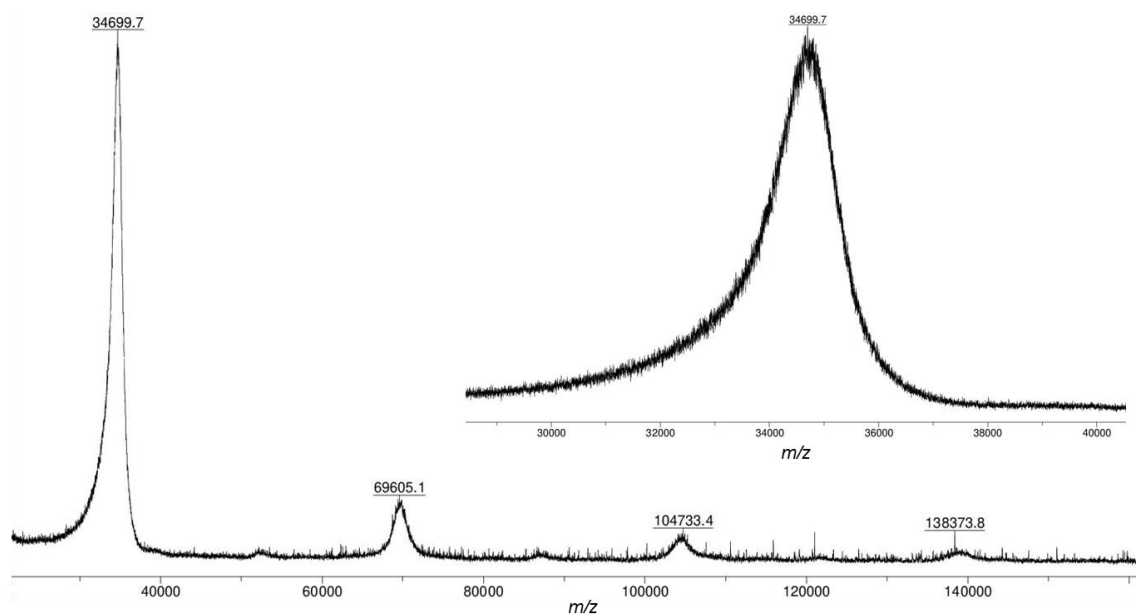


Abbildung A2.30: MALDI-TOF-MS-Spektrum von **P2_{8E}** (Matrix: DCTB).

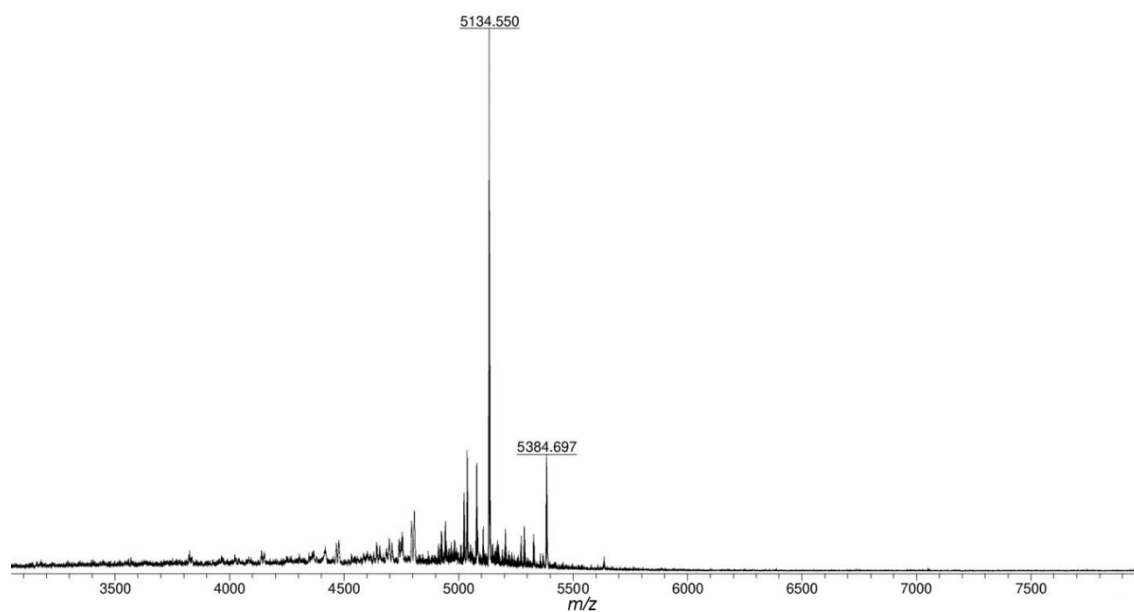


Abbildung A2.31: MALDI-TOF-MS-Spektrum von **L2₁** (Matrix: DCTB).

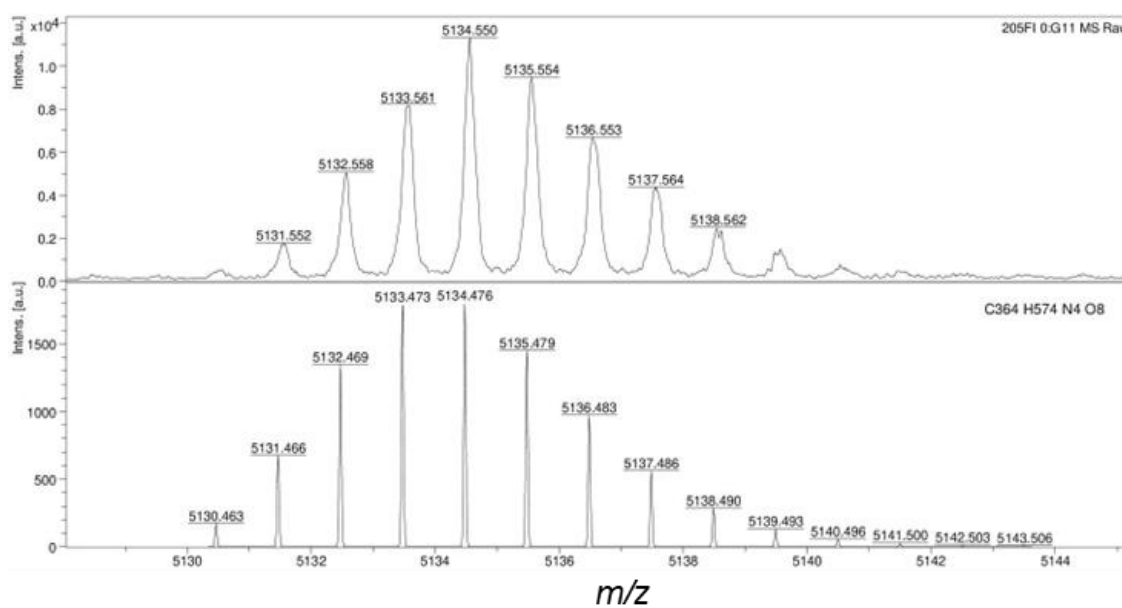


Abbildung A2.32: Vergrößerter Ausschnitt des Molekülsignals von **L2₁** (oben), verglichen mit dem berechneten Isotopenmuster des $[M]^+$ -Molekülsignals (unten) (Matrix: DCTB).

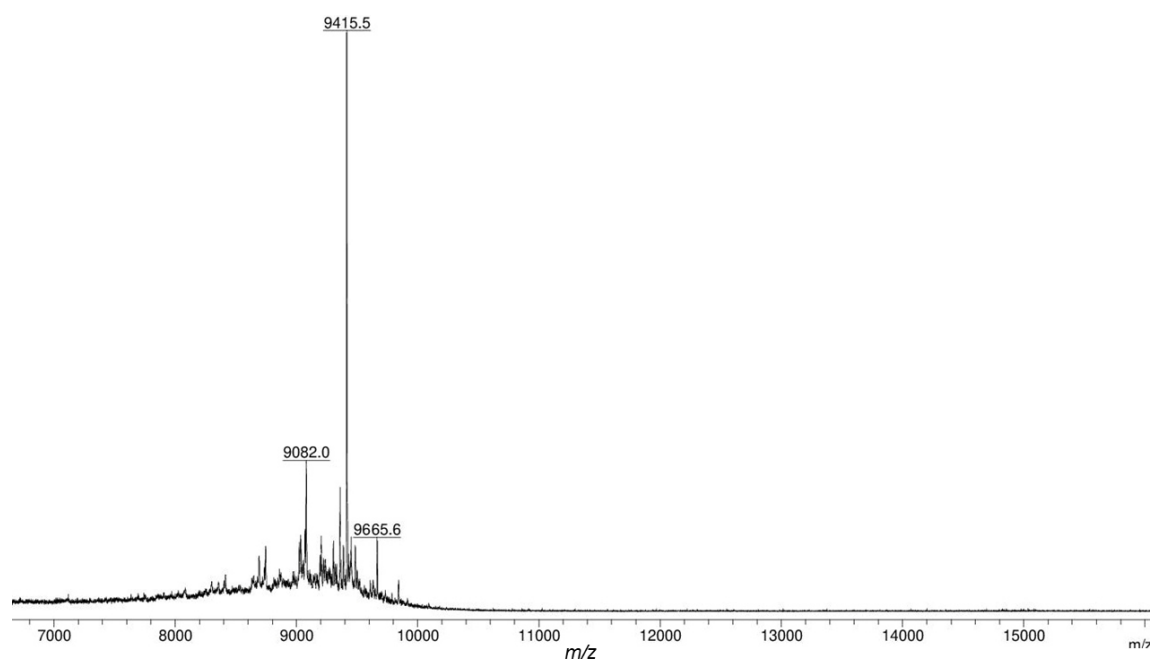


Abbildung A2.33: MALDI-TOF-MS-Spektrum von **L₂** (Matrix: DCTB).

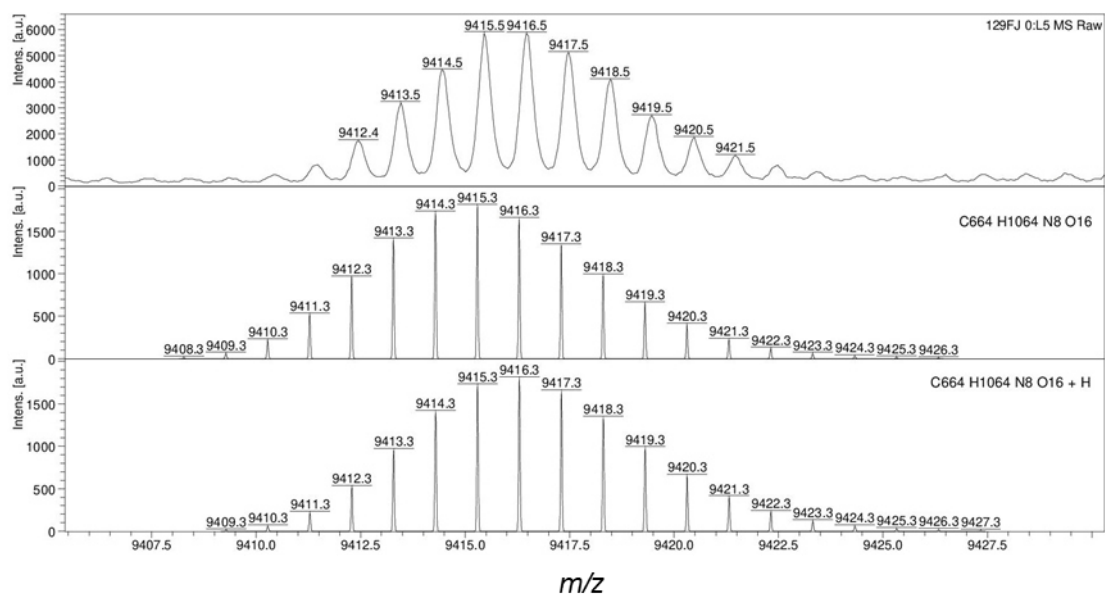


Abbildung A2.34: Vergrößerter Ausschnitt des Molekülsignals von **L₂** (oben), verglichen mit dem berechneten Isotopenmuster des $[M]^+$ - (mitte) und $[M+H]^+$ -Molekülsignals (unten) (Matrix: DCTB).

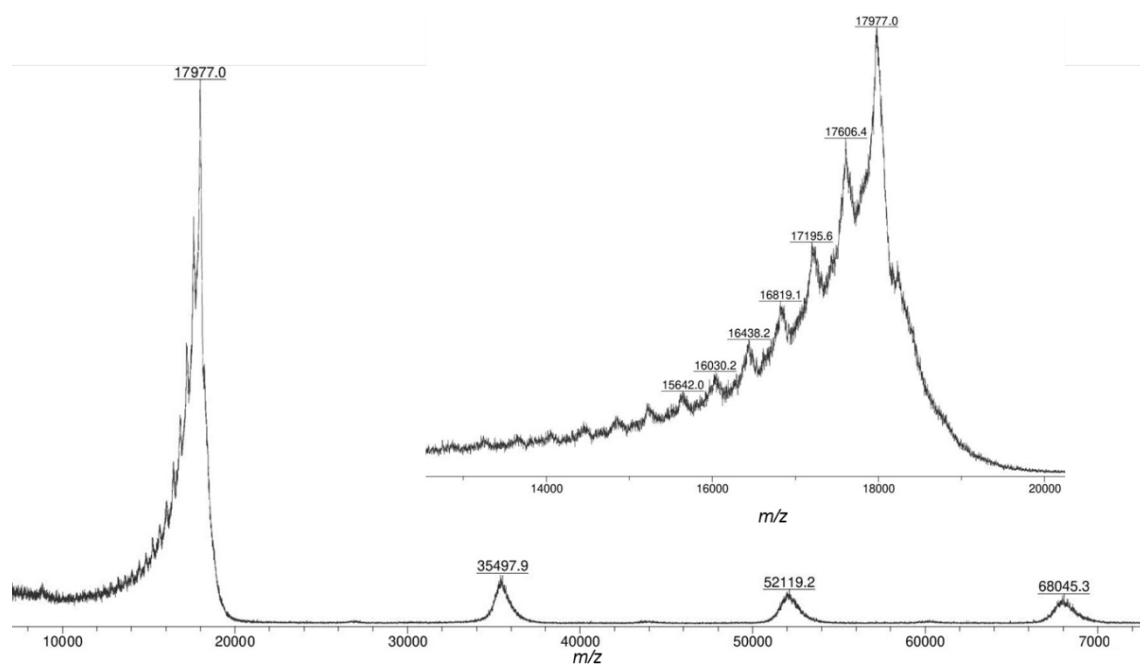


Abbildung A2.35: MALDI-TOF-MS-Spektrum von **L2₄** (Matrix: DCTB).

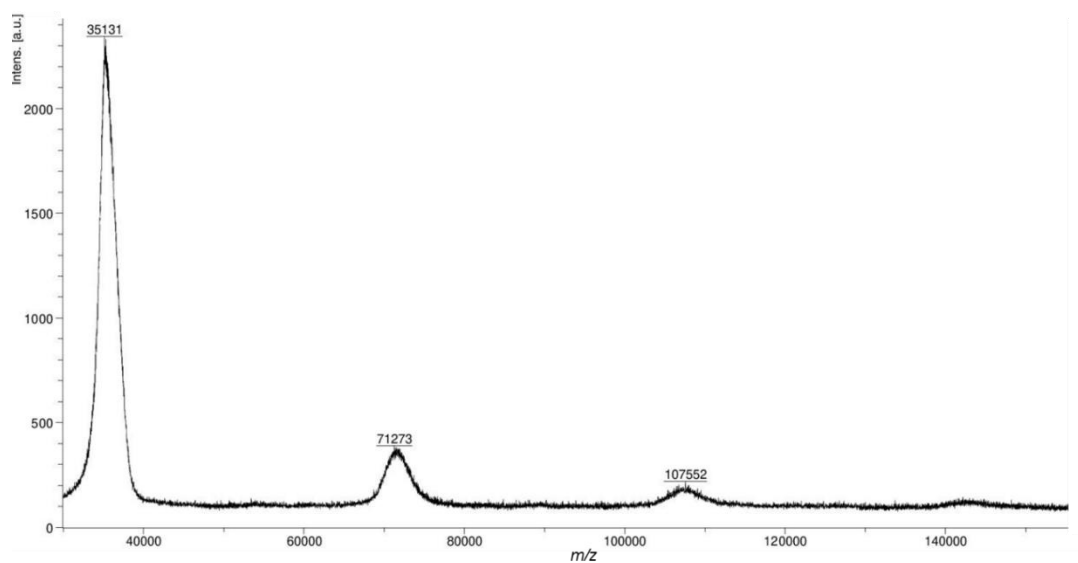


Abbildung A2.36: MALDI-TOF-MS-Spektrum von **L2₈** (Matrix: DCTB).

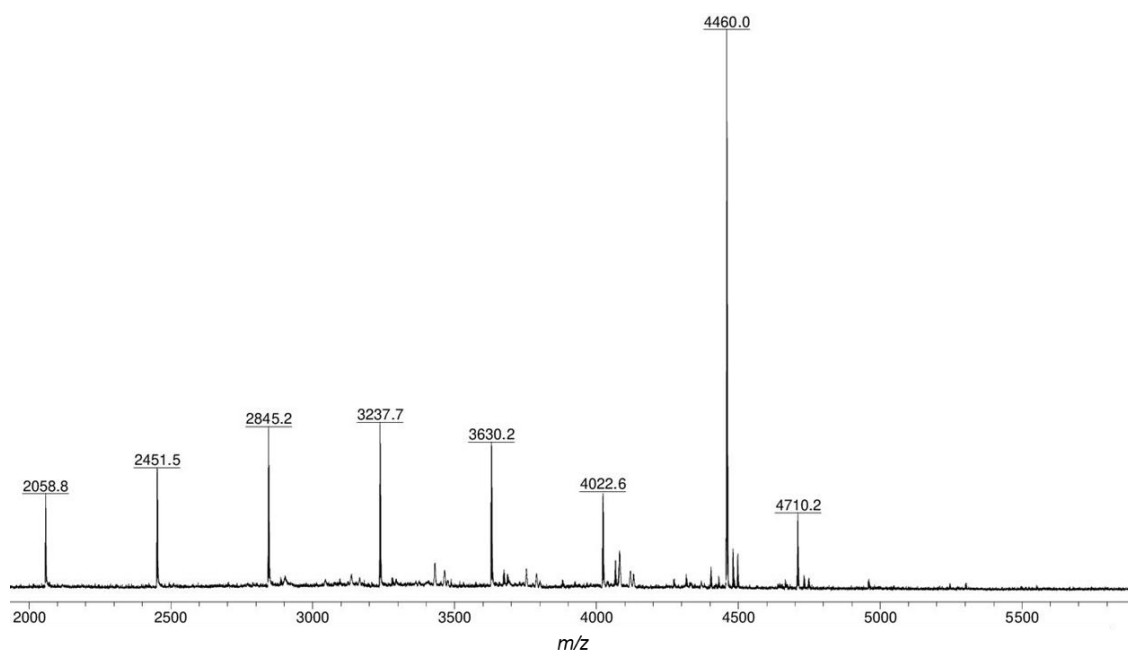


Abbildung A2.37: MALDI-TOF-MS-Spektrum von **H3E** (Matrix: DCTB).

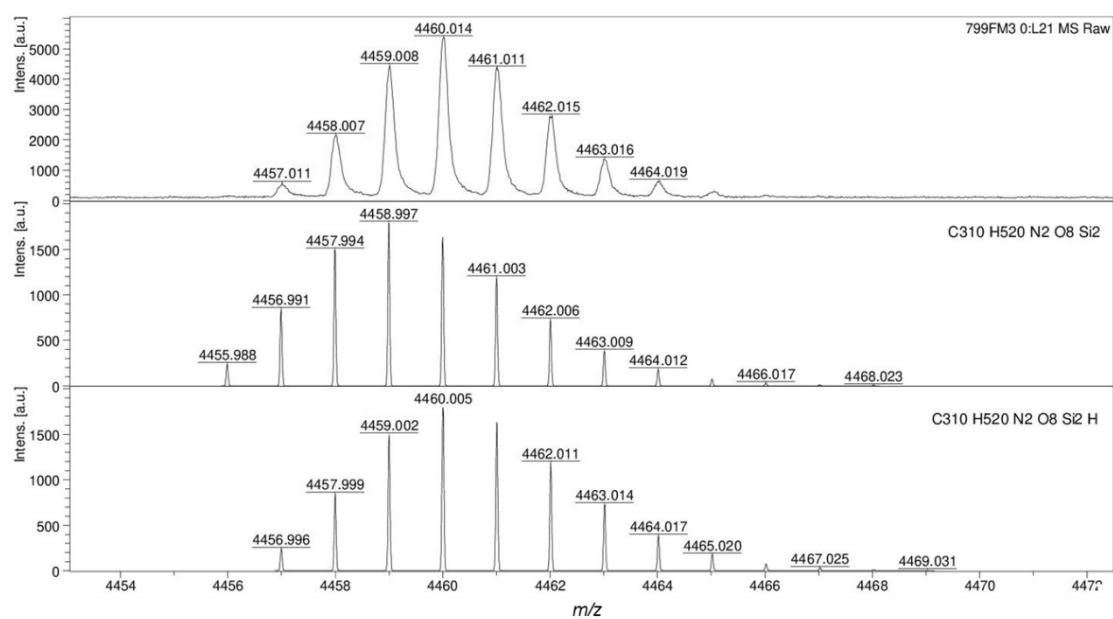


Abbildung A2.38: Vergrößerter Ausschnitt des Molekülsignals von **H3E** (oben), verglichen mit dem berechneten Isotopenmuster des $[M]^+$ - (mitte) und $[M+H]^+$ -Molekülsignals (unten) (Matrix: DCTB).

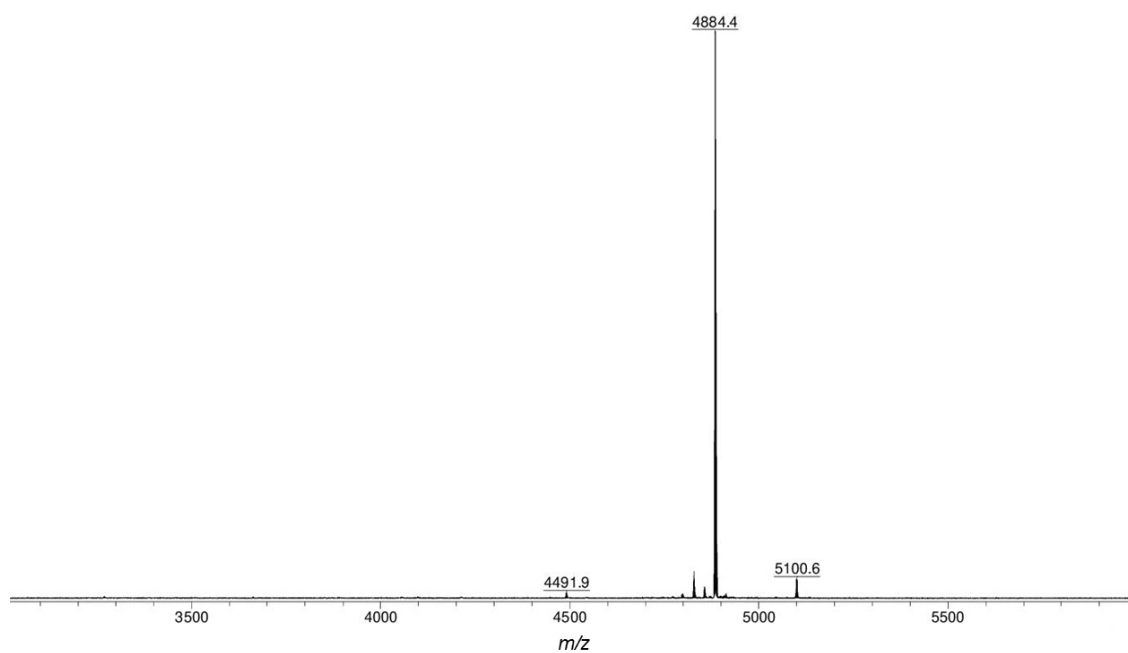


Abbildung A2.39: MALDI-TOF-MS-Spektrum von **P3₁** (Matrix: Dithranol).

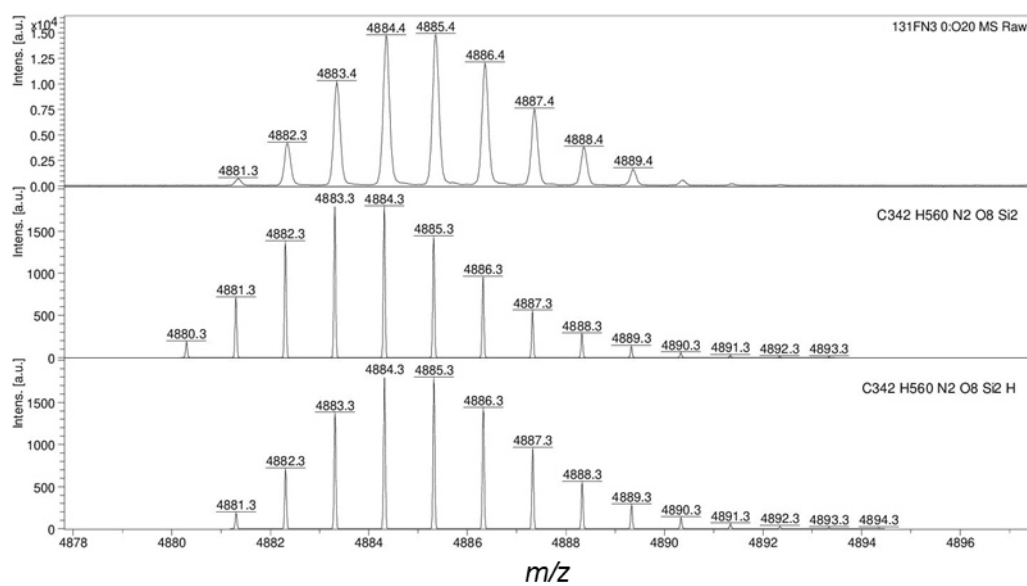


Abbildung A2.40: Vergrößerter Ausschnitt des Molekülsignals von **P3₁** (oben), verglichen mit dem berechneten Isotopenmuster des $[M]^+$ - (mitte) und $[M+H]^+$ -Molekülsignals (unten) (Matrix: Dithranol).

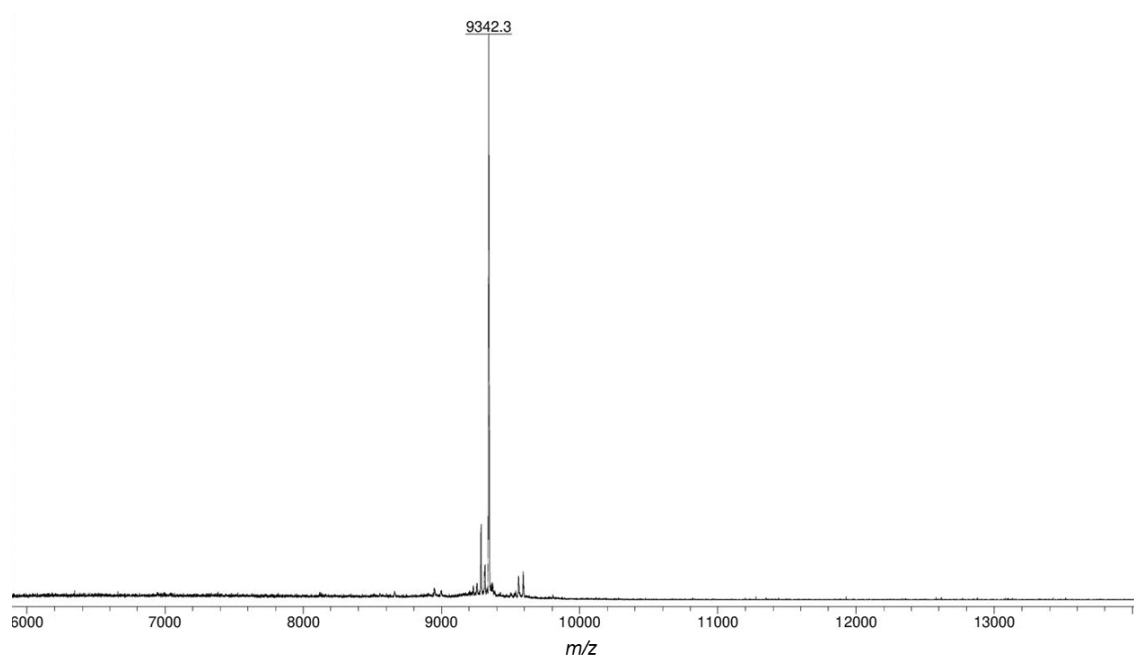


Abbildung A2.41: MALDI-TOF-MS-Spektrum von **P₃₂** (Matrix: Dithranol).

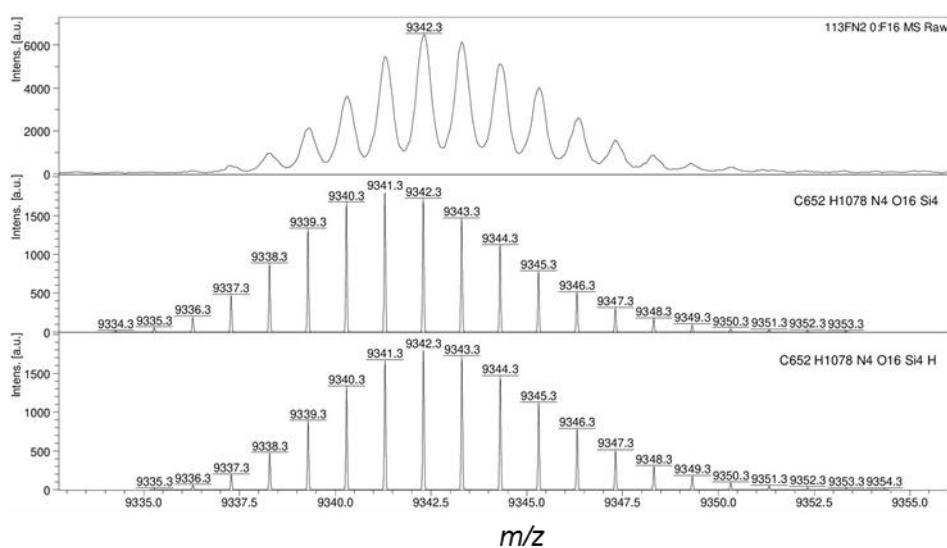


Abbildung A2.42: Vergrößerter Ausschnitt des Molekülsignals von **P₃₂** (oben), verglichen mit dem berechneten Isotopenmuster des [M]⁺- (mitte) und [M+H]⁺-Molekülsignals (unten) (Matrix: Dithranol).

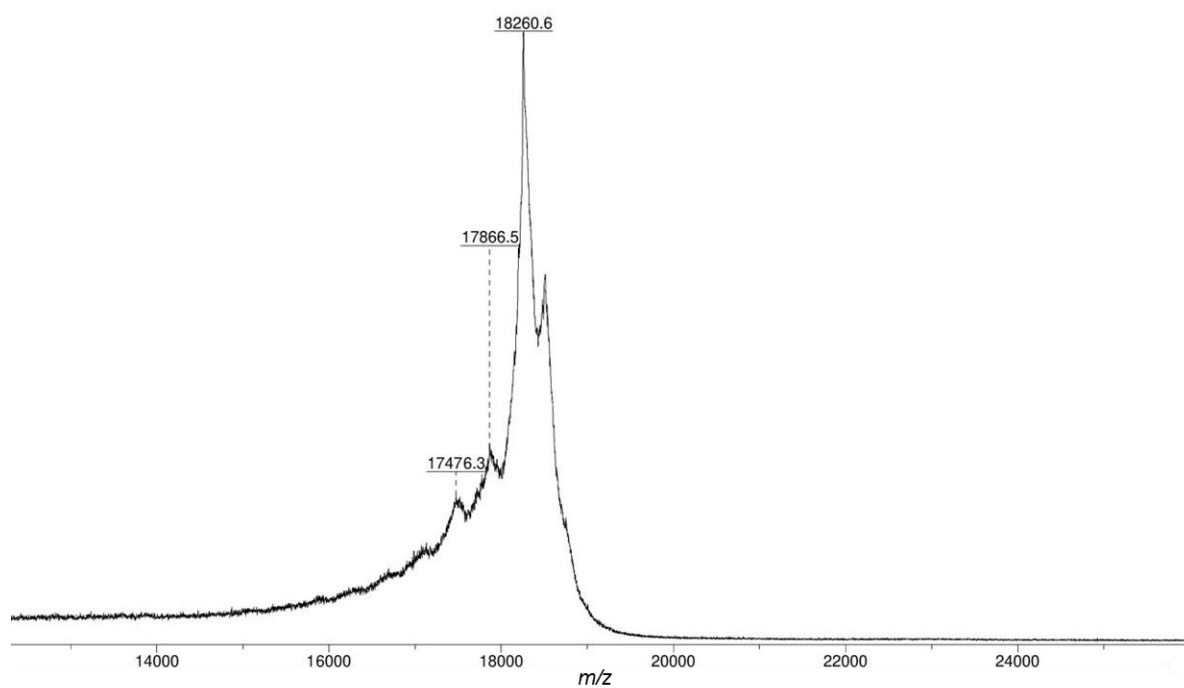


Abbildung A2.43: MALDI-TOF-MS-Spektrum von **P3₄** (Matrix: Dithranol).

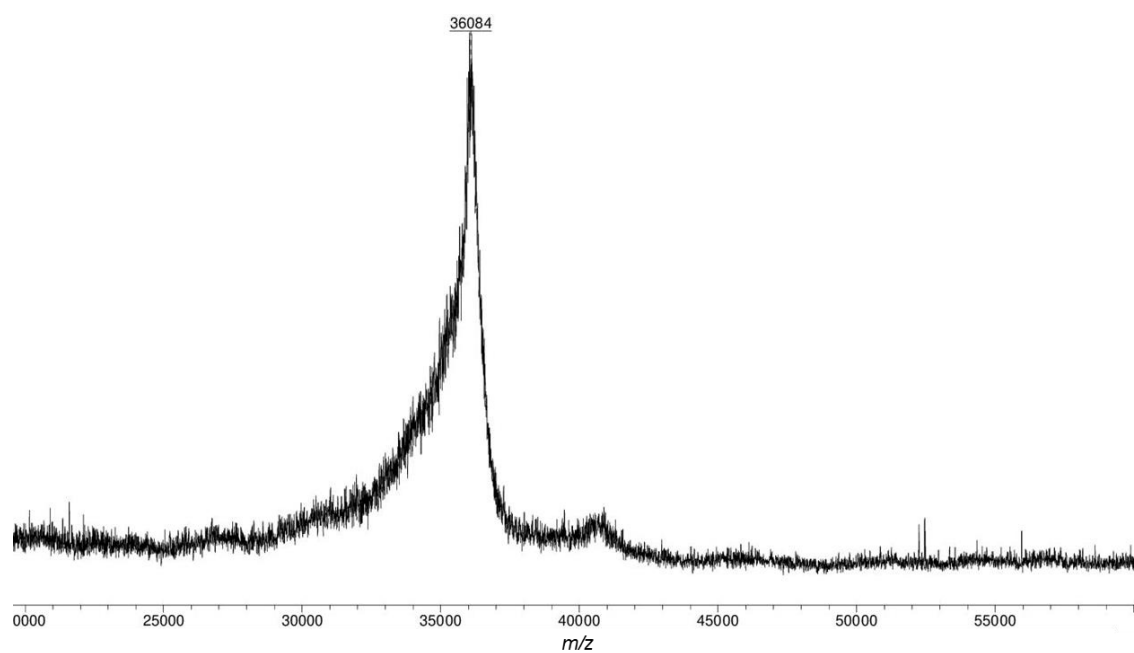


Abbildung A2.44: MALDI-TOF-MS-Spektrum von **P3₈** (Matrix: Dithranol).

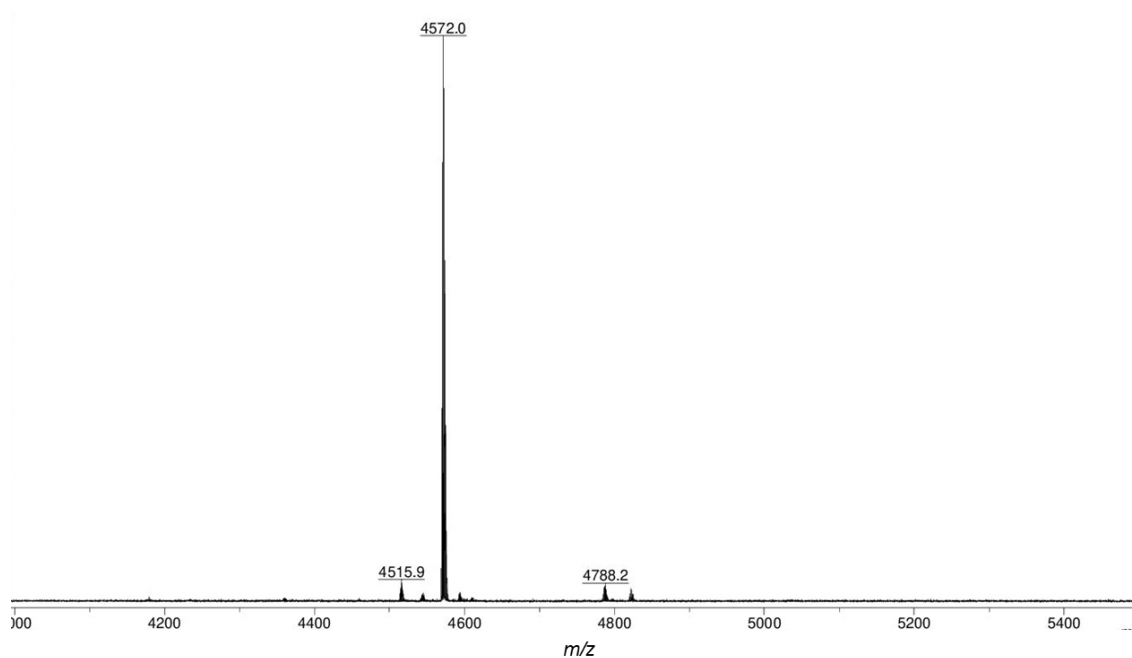


Abbildung A2.45: MALDI-TOF-MS-Spektrum von **P3_{1E}** (Matrix: Dithranol).

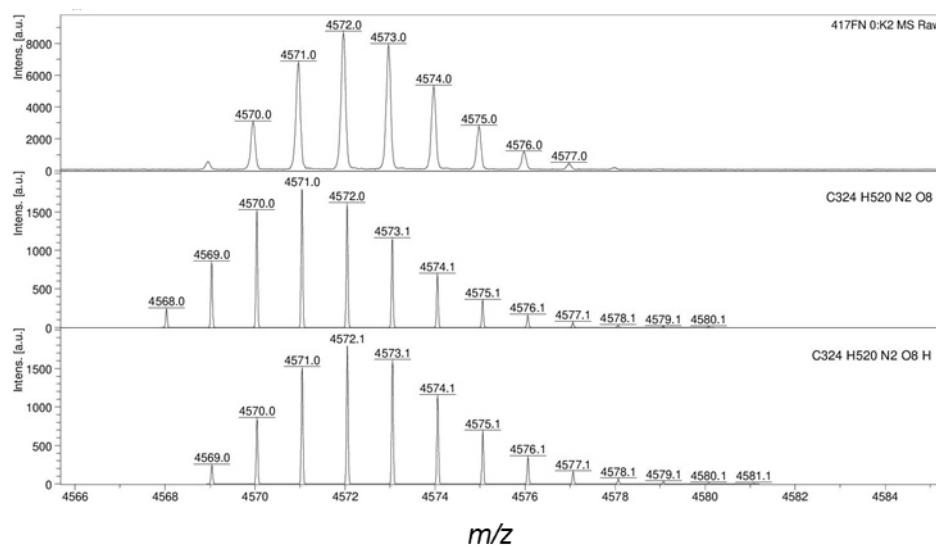


Abbildung A2.46: Vergrößerter Ausschnitt des Molekülsignals von **P3_{1E}** (oben), verglichen mit dem berechneten Isotopenmuster des $[M]^+$ - (mitte) und $[M+H]^+$ -Molekülsignals (unten) (Matrix: Dithranol).

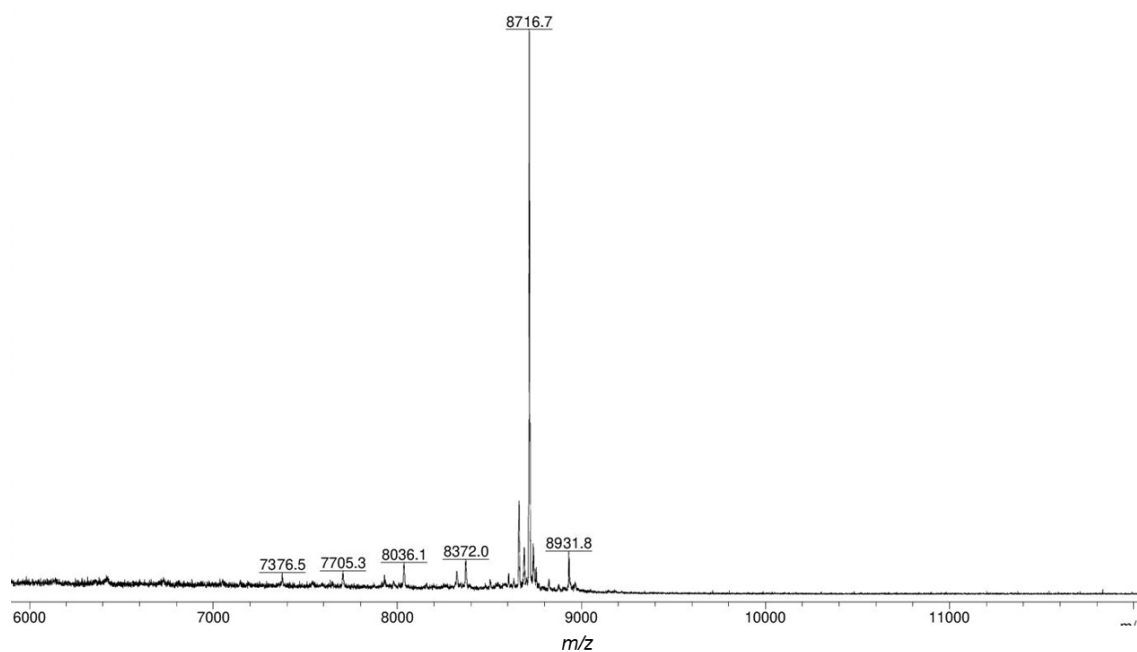


Abbildung A2.47: MALDI-TOF-MS-Spektrum von **P3_{2E}** (Matrix: Dithranol).

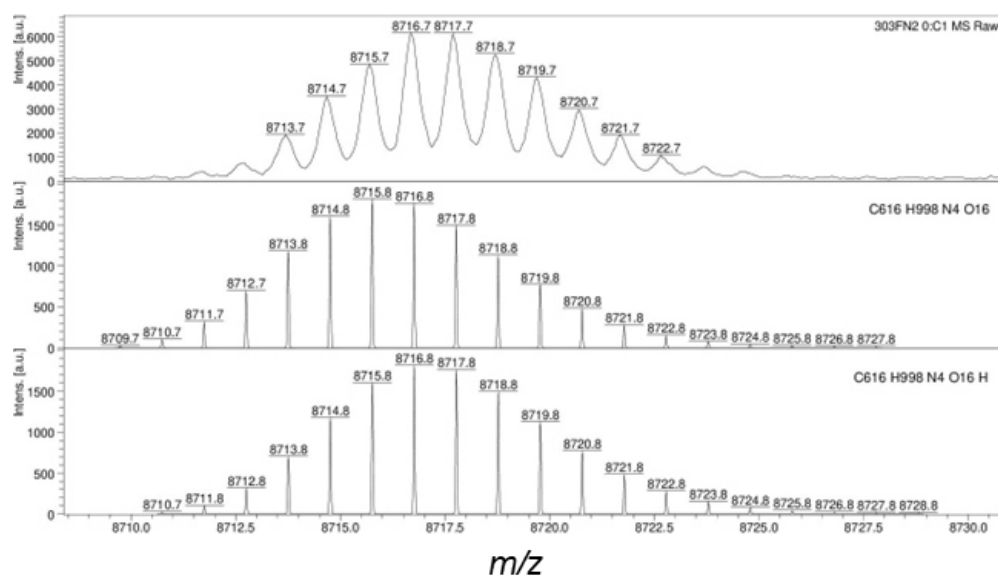


Abbildung A2.48: Vergrößerter Ausschnitt des Molekülsignals von **P3_{2E}** (oben), verglichen mit dem berechneten Isotopenmuster des $[M]^+•$ - (mitte) und $[M+H]^+$ -Molekülsignals (unten) (Matrix: Dithranol).

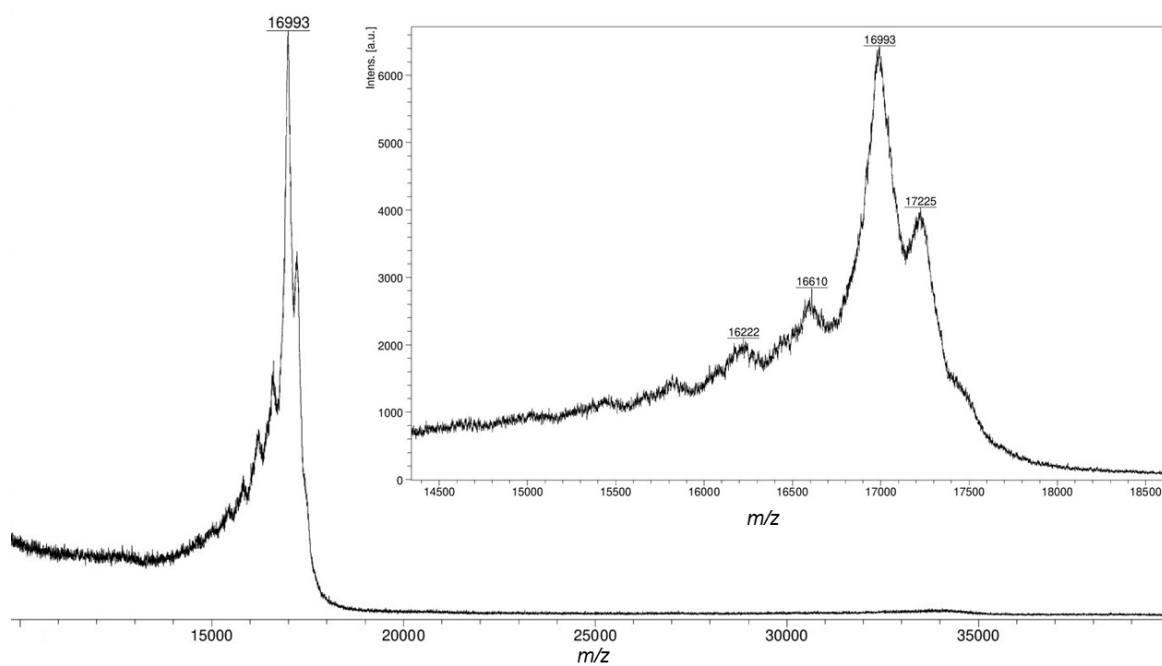


Abbildung A2.49: MALDI-TOF-MS-Spektrum von **P3_{4E}** (Matrix: Dithranol).

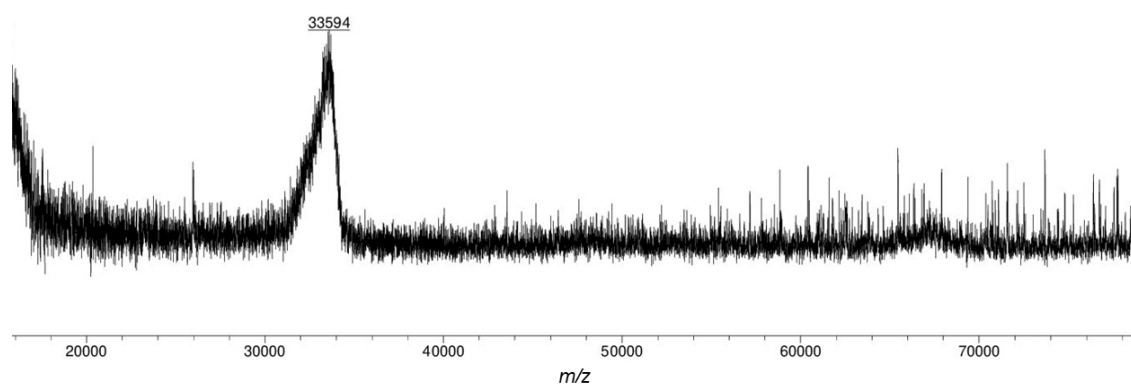


Abbildung A2.50: MALDI-TOF-MS-Spektrum von **P3_{8E}** (Matrix: Dithranol).

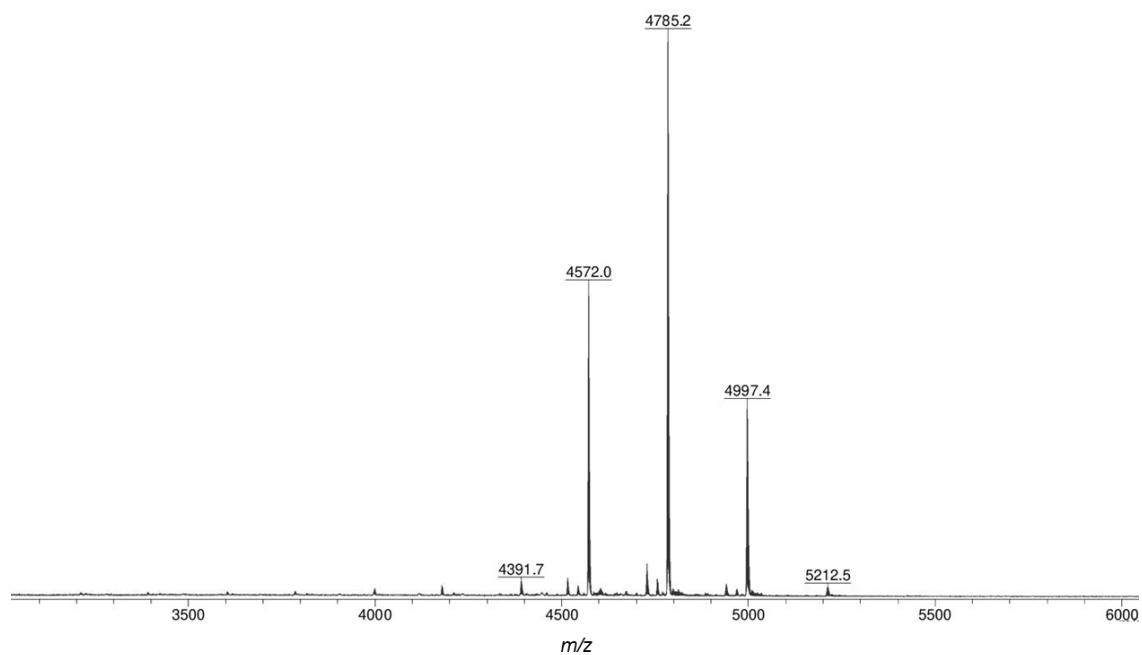


Abbildung A2.51: MALDI-TOF-MS-Spektrum von **L3₁** (Matrix: Dithranol).

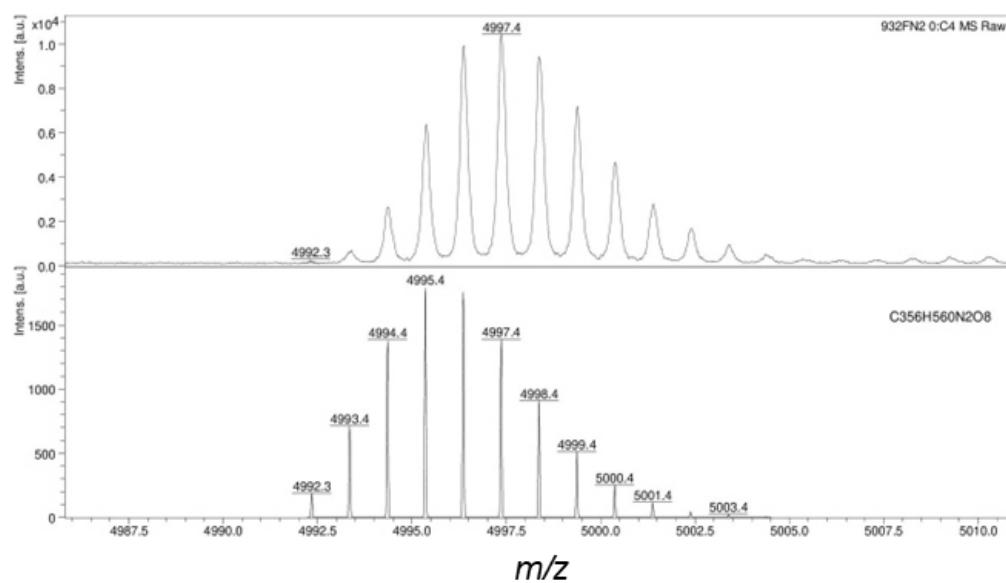


Abbildung A2.52: Vergrößerter Ausschnitt des Molekülsignals von **L3₁** (oben), verglichen mit dem berechneten Isotopenmuster des $[M]^+$ -Molekülsignals (unten) (Matrix: Dithranol).

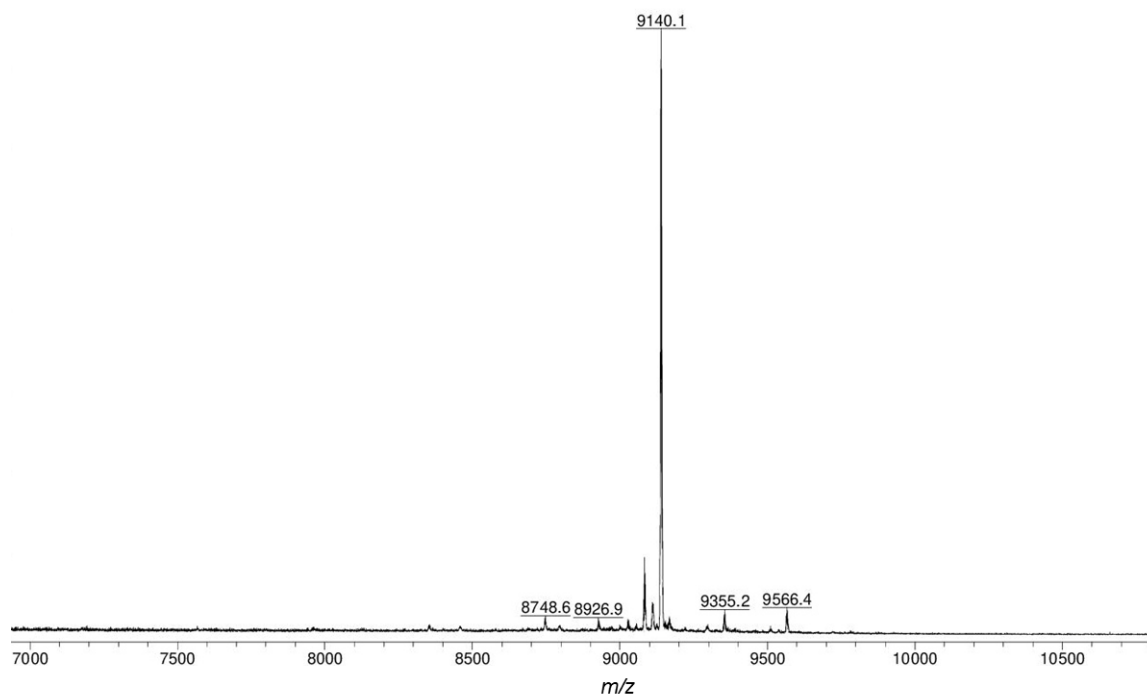


Abbildung A2.53: MALDI-TOF-MS-Spektrum von **L₃₂** (Matrix: Dithranol).

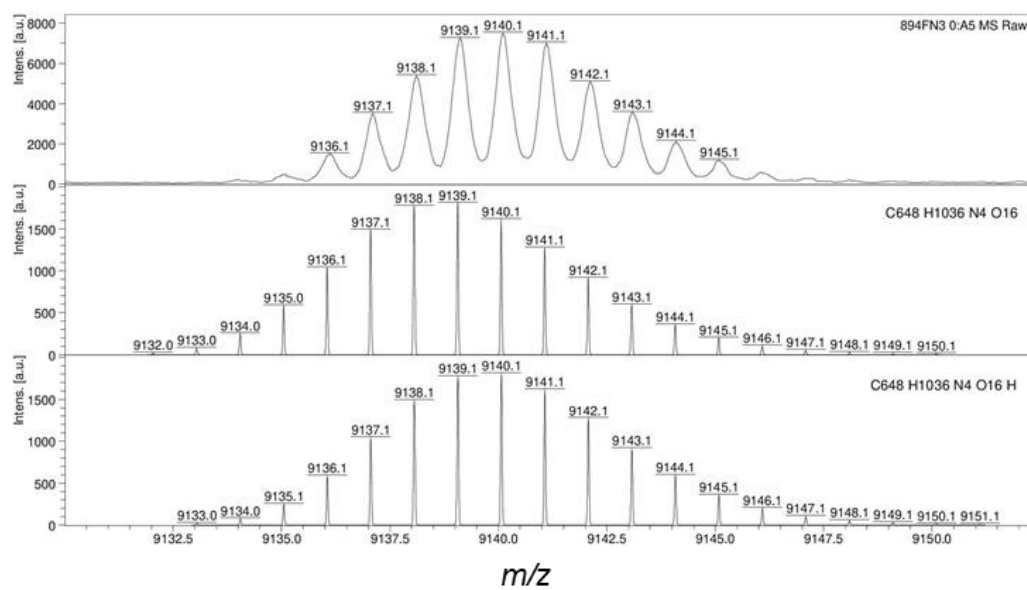


Abbildung A2.54: Vergrößerter Ausschnitt des Molekülsignals von **L₃₂** (oben), verglichen mit dem berechneten Isotopenmuster des $[M]^+$ - (mitte) und $[M+H]^+$ -Molekülsignals (unten) (Matrix: Dithranol).

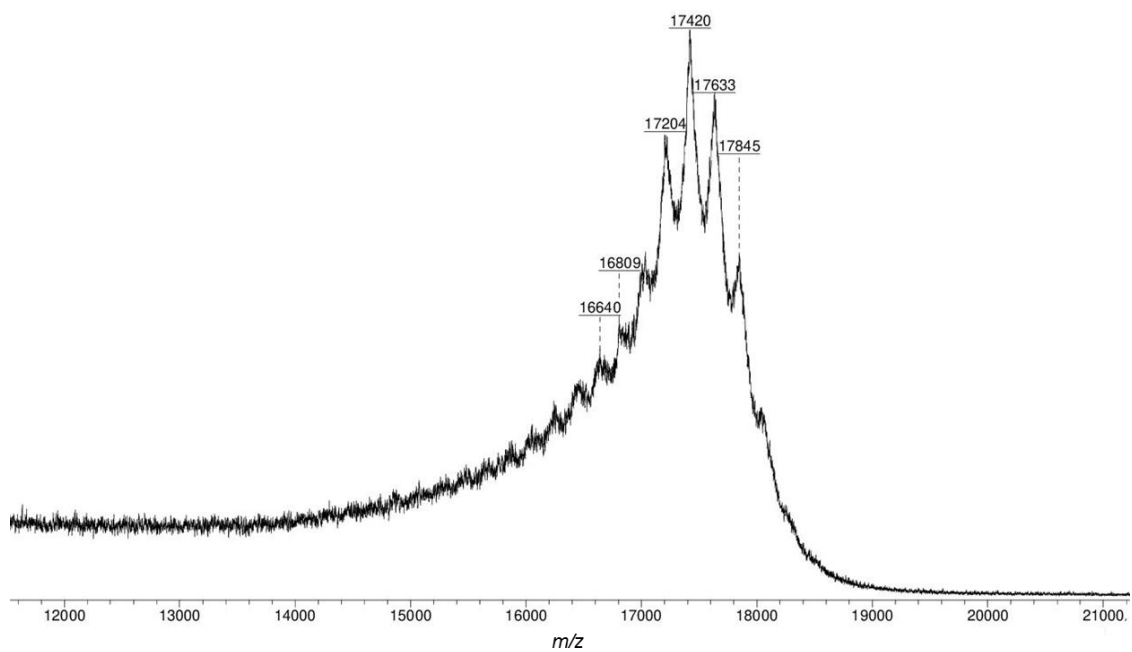


Abbildung A2.55: MALDI-TOF-MS-Spektrum von **L3₄** (Matrix: Dithranol).

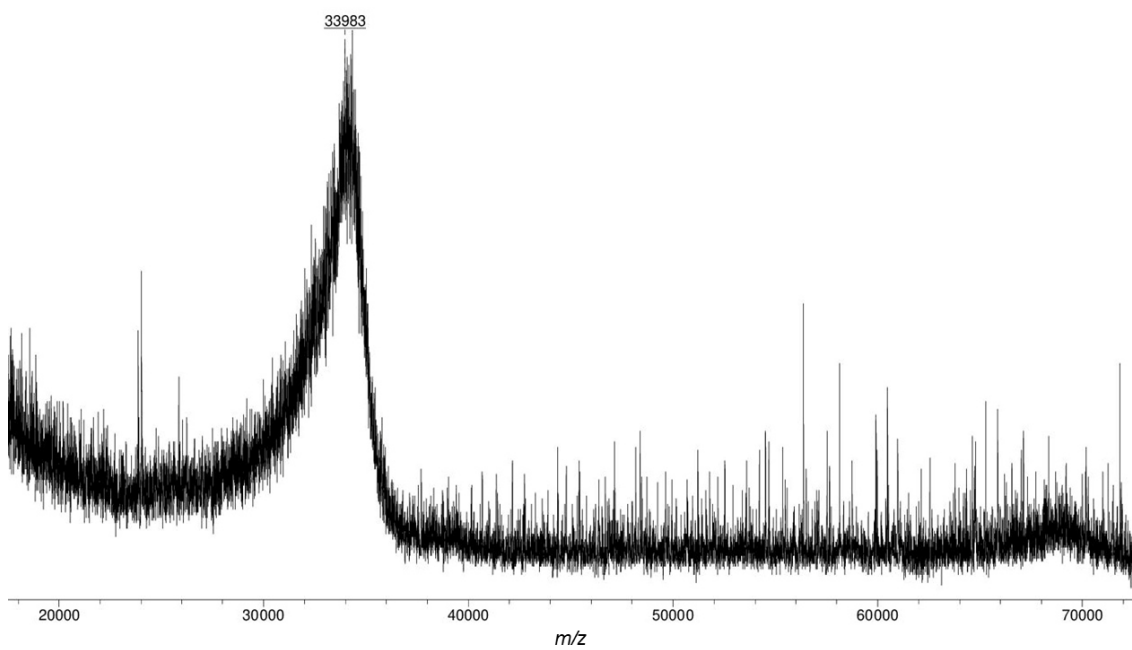


Abbildung A2.56: MALDI-TOF-MS-Spektrum von **L3₈** (Matrix: Dithranol).