

Phenanthrazin-verknüpfte π -konjugierte Donor-Akzeptor-Systeme

Dissertation

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

vorgelegt von
Alina Hilgers

aus
Köln

Bonn
2026

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: 02.06.2026

Erscheinungsjahr: 2026

Die vorliegende Arbeit wurde am Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie der Mathematischen-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn in der Zeit von November 2022 bis März 2026 unter der Leitung von Prof. Dr. Sigurd Höger angefertigt.

Danksagung

Als erstes möchte ich mich ganz herzlich bei Herrn Prof. Dr. Sigurd Höger für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die Möglichkeit, die vorliegende Arbeit anfertigen zu dürfen, bedanken. Insbesondere die fachliche Unterstützung sowie die ermöglichte Freiheit weiß ich sehr zu schätzen. Zuletzt möchte ich mich für die Möglichkeit bedanken, an zahlreichen nationalen und internationalen Konferenzen teilzunehmen.

Herrn Prof. Dr. Andreas Gansäuer danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens und das Interesse an meiner Forschung im Rahmen der BIGS-Chemistry. Mein weiterer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Thomas Bredow und Frau PD Dr. Christiane Dahl für die Teilnahme an der Prüfungskommission.

Als nächstes möchte ich mich bei Ulrike Blank und Dr. Gabriele Richard für die Unterstützung bei organisatorischen Dingen, wie Bestellungen, Verträgen und Konferenzbesuchen bedanken. Dr. Jochen Möllman danke ich für seine Unterstützung bei allen kleineren und größeren Problemen, bei welchen er immer sofort zur Stelle war. Zudem möchte ich Dr. Gregor Schnackenburg und Charlotte Rödde für das Vermessen meiner Kristalle sowie für die Bestimmung der Kristallstruktur danken. Weiterhin danke ich allen Mitarbeitern der Zentralanalytik für das Vermessen zahlreicher NMR- und Masseproben, den Werkstätten und der ZVE.

Mein weiterer Dank geht an Dr. Julia Kohn und Benedikt Bädorf aus der Arbeitsgruppe um Prof. Dr. Stefan Grimme für die theoretischen Berechnungen und Auswertungen der Molekülorbitale.

Ich möchte mich ebenso bei Herrn Prof. Dr. John M. Lupton der Universität Regensburg für die Möglichkeit, das Laborpraktikum im Rahmen der BIGS Chemistry in seiner Arbeitsgruppe absolvieren zu dürfen, bedanken. Mein besonderer Dank gilt meiner Kooperationspartnerin Sabrina Streicher für die Unterstützung während des Praktikums in Regensburg, das Beantworten meiner zahlreichen Fragen und den angenehmen Austausch auch über das Praktikum hinaus.

Für den fachlichen Austausch bedanke ich mich insbesondere bei Dr. Lucas Rothe, Dr. Philipp Tirpitz, Jonas Streeck, Dr. Lydia Schneider und Dr. Simon Rickert. Dr. Philipp Krämer, Fabienne Brahm und Ute Müller möchte ich für die schöne gemeinsame Zeit im Labor 3.115 danken. Das tägliche Radio hören sowie die unzähligen schönen Gespräche neben der Arbeit werde ich vermissen. Weiterhin danke ich Odontuya Aldar für die Synthese einiger Verbindungen im Rahmen ihrer Bachelorarbeit sowie Andrea Beil, die mich ebenfalls bei der Synthese einiger Strukturen unterstützte. Bei allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern der Arbeitsgruppen Höger und Jester möchte ich mich für die gute Arbeitsatmosphäre und die

vielen schönen Momente im und außerhalb des Labors bedanken. Insbesondere die unterhaltsamen Mittagspausen werde ich in guter Erinnerung behalten.

Ich danke Dr. Lucas Rothe, Jonas Streeck, meiner Mutter, Janik Pohl und Sabrina Streicher für das sorgfältige Korrekturlesen dieser Arbeit, sowie für zahlreiche Verbesserungsvorschläge.

Ich danke der BIGS-Chemistry und der GDCh für die finanzielle Unterstützung, wodurch mir eine Teilnahme an der KOPO 2024 in Bad Honnef, der EuChems 2024 in Dublin, sowie der ESOC 2025 in Kopenhagen ermöglicht wurde.

Ein besonderer Dank gilt meiner Familie und Janik Pohl, die mich während des gesamten Studiums und der Promotion unterstützten und mit Rat und Tat zur Seite standen. Meinen Freunden, insbesondere der „Boulder“-Gruppe sowie Viktoria Bajerke und Rike Waldbauer danke ich für abwechslungsreiche Aktivitäten und Gespräche außerhalb der Chemie.

Kurzfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden neuartige H-förmige Donor-Akzeptor Strukturen synthetisiert und vollständig charakterisiert. Diese Strukturen dienten als Modellsysteme für optoelektronische Eigenschaften.

Der erste Teil dieser Arbeit befasst sich mit der Synthese eines neuartigen H-förmigen Donor-Akzeptor Monomers, welches auf einem Phenylen-Ethinylen-Rückgrad basiert. Diese Donoreinheit wird über eine Phenantrazinbrücke mit dem als Akzeptor agierende Benzotirazylen-Ethinylen-Rückgrad verbunden. Das Monomer wird Modular aus sechs Bausteinen aufgebaut, wodurch eine einfache Anpassung einzelner Teile ermöglicht wurde. Während Mittelbausteine und Donor-Stäbchen zuverlässig zugänglich waren, stellte die Synthese des Akzeptor-Stäbchens eine Herausforderung dar, die erst durch eine aromatische *Finkelstein*-Reaktion zur Einführung eines Iodsubstituenten gelöst werden konnte.

Der zweite Teil der Arbeit befasste sich mit der Polymerisation des Monomers. Dafür wurden verschiedene Varianten der *Glaser*-Kupplung getestet. Eine palladiumkatalysierte Testreaktion führte zwar zu Oligomeren mit höheren Molmassen, jedoch gestaltete sich die Übertragung auf größere Maßstäbe als anspruchsvoll.

Der dritte Teil der Arbeit befasste sich mit der Synthese von erweiterten Donor-Akzeptor Strukturen. Deren Struktur fußt auf dem zuvor synthetisierten Monomer. Die Donor- bzw. Akzeptor-Stränge wurden um zwei Donor- bzw. Akzeptoreinheiten strukturell erweitert. Außerdem wurde eine weitere Donor-Akzeptor Struktur mit veränderten Alkylketten der Akzeptoreinheit synthetisiert.

Der letzte Teil der Arbeit befasste sich mit den optischen Untersuchungen der H-förmigen Donor-Akzeptor Strukturen. Die optischen Untersuchungen aller Zielverbindungen mittels UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie zeigten mit zunehmender π -Konjugation bathochrome Verschiebungen der Absorptions- und Emissionsmaxima. Außerdem konnten einzeilmolekülfluoreszenzspektroskopische Untersuchungen Auskunft über die Fluoreszenzlebensdauer und Hinweise auf Antibunching geben.

Abkürzungsverzeichnis

2-MeTHF	2-Methyltetrahydrofuran
Å	Ångström
AcOH	Essigsäure
Ag ₂ SO ₄	Silbersulfat
APCI	Chemische Ionisation bei Atmosphärendruck – <i>engl.: Atmospheric Pressure Chemical Ionization</i>
APD	Lawinenphotodiode – <i>engl.: avalanche photodiode</i>
aq.	Wässrige Lösung – <i>lat.: aqua</i>
Äq.	Äquivalente
BBB	Poly(benzimidazobenzophenanthrolin)
BBL	Poly(benzimidazobenzophenanthrolin)-Leiterpolymer
BBr ₃	Bortribromid
BHT	<i>tert</i> -Butylhydroxytoluol
Br ₂	Brom
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
°C	Grad Celsius
bzw.	beziehungsweise
CuCl	Kupfer(I)chlorid
CDCl ₃	deuteriertes Chloroform
CH	Cyclohexan
CuI	Kupfer(I)iodid
CPDIPS	(3-Cyanopropyl)diisopropylsilyl
CPDMS	(3-Cyanopropyl)dimethylsilyl
Cs ₂ CO ₃	Cäsiumcarbonat
δ	chemische Verschiebung
d	Tag(e) – <i>engl.: day(s)</i>
d	Dublett (NMR)
Da	Dalton
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichloromethan
DCTB	<i>trans</i> -2-[3-(4- <i>tert</i> -Butylphenyl)-2-methyl-2-propenyliden]malononitril
dest.	destilliert
dd	Dublett von Dubletts (NMR)
DMEDA	<i>N,N'</i> -Dimethylethylendiamin
d.h.	das heißt

DIAD	Diisopropylazodicarboxylat
DIPA	Diisopropylamin
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DMSO- d_6	deutერიertes Dimethylsulfoxid
DNA	Desoxyribonukleinsäure - <i>engl.: deoxyribonucleic acid</i>
dq	Quartett von Dublett (NMR)
dt	Dublett von Triplets (NMR)
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
EE	Essigsäureethylester
E_g	Bandlücke
EI	Elektronenionisation – <i>engl.: Electron Ionization</i>
EMFS	Einzelmolekülfluoreszenzspektroskopie
engl.	englisch
ESI	Electrosprayionisation – <i>engl.: Electron Spray Ionization</i>
<i>et al.</i>	et alii - <i>lat.: und Andere</i>
EtOH	Ethanol
eV	Elektronenvolt
FPT	Gefrier-Pump-Auftau-Methode – <i>engl.: Freeze-Pump-Thaw</i>
g	Gramm
ges.	gesättigt
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
h	Stunde(n) – <i>engl.: hours</i>
HBr	Bromwasserstoffsäure
HCl	Salzsäure
HOMO	höchste besetzte Molekülorbital – <i>engl.: highest occupied molecular orbital</i>
H ₂ SO ₄	Schwefelsäure
Hz	Hertz
<i>i</i>	<i>iso</i>
I ₂	Iod
ICT	Intramolekularer Ladungstransfer – <i>engl.: intramolecular charge transfer</i>
IUPAC	Internationale Union für reine und angewandte Chemie – <i>engl.: International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
<i>J</i>	Kopplungskonstante (NMR)
K	Kelvin
K ₂ CO ₃	Kaliumcarbonat
KOH	Kaliumhydroxid

konz.	konzentriert
K ₃ PO ₄	Kaliumphosphat
λ	Wellenlänge
lat.	lateinisch
LUMO	niedrigste unbesetzte Molekülorbital – <i>engl.: lowest unoccupied molecular orbital</i>
m	Multipllett (NMR)
M	Molare Masse
MALDI	Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation – <i>engl.: Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization</i>
MeOH	Methanol
mg	Milligramm
MgSO ₄	Magnesiumsulfat
MHz	Megahertz
min	Minute(n)
ml	Milliliter
mmol	Millimol
mol	Mol
μmol	Mikromol
MPLC	Mitteldruckflüssigkeitschromatographie
MS	Massenspektrometrie
<i>m/z</i>	Masse-Ladungs-Verhältnis (MS)
S _N Ar	Nukleophile aromatische Substitution
NaCl	Natriumchlorid
NaHCO ₃	Natriumhydrogencarbonat
NaI	Natriumiodid
NaOH	Natriumhydroxid
Na ₂ SO ₄	Natriumsulfat
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NIS	<i>N</i> -Iodsuccinimid
NMR	Kernresonanz – <i>engl.: nuclear magnetic resonance</i>
nm	Nanometer
norm.	normiert
O ₂	Sauerstoff
OLED	Organische Leuchtdiode – <i>engl.: organic light-emitting diode</i>
<i>p</i>	<i>para</i>
PA	Polyacetylen

PD	Polydispersität
$\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$	Bis(triphenylphosphan)palladium(II) dichlorid
$\text{PdCl}_2(\text{dppf})$	[1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen]dichlorpalladium(II)
$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$	Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0)
$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	Palladium(II)acetat
$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)
PE	Polyethylen
PEB	Phenylen-Ethinylen-Butadiinylen
PIFA	(Bis(trifluoracetoxy)iod)benzol
PMPI	Poly(<i>m</i> -phenyleniosphthalamid)
PMMA	Polymethylmethacrylat
PP	Polypropylen
PPB	Poly(<i>p</i> -phenylen-butadiinylen)
PPE	Poly(<i>p</i> -phenylenethinylen)
PPEB	Poly(<i>p</i> -phenylen-ethinylen-butadiinylen)
PPh_3	Triphenylphosphan
ppm	Anteile pro Millionen – <i>engl.: parts per million</i>
PPP	Poly(<i>p</i> -phenylen)
PPTA	Poly-(<i>p</i> -phenylenterephthalamid)
PPV	Poly(<i>p</i> -phenylenvinylen)
PS	Polystyrol
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVC	Polyvinylchlorid
q	Quartett (NMR)
quant.	quantitativ
recGPC	rezyklierende Gel-Permeations-Chromatographie
R_f	Retentionsfaktor
Rh	Hydrodynamische Radius
ROMP	ringöffnende metathetische Polymerisation – <i>engl.: ring opening metatehsis polymerisation</i>
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR)
SBR	Styrol-Butadien-Kautschuk
SnCl_2	Zinn(II)chlorid
τ	Fluoreszenzlebensdauer
t	Triplett (NMR)
t	<i>tert</i>

TBAF	<i>tert</i> -Butylammoniumfluorid
td	Doublett von Triplett (NMR)
TFP	Tri-2-furylphosphin
THF	Tetrahydrofuran
TiCl ₄	Titantetrachlorid
TIPS	Triisopropylsilyl
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethyldiamin
TMS	Trimethylsilyl
UV/Vis	ultraviolette und sichtbare elektromagnetische Strahlung
vgl.	vergleiche
X-Phos	2-Dicyclohexylphosphin-2',4',6'-triisopropylbiphenyl
z.B.	zum Beispiel
ZnCl ₂	Zinkchlorid

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1 Konjugierte Polymere	3
1.2 Konjugierte Polymere als Modellsysteme	6
1.3 Leiterpolymere	11
2. Vorarbeiten	17
3. Zielsetzung und Syntheseplanung	22
3.1 Zielsetzung	22
3.2 Syntheseplanung	23
4. Synthese eines H-förmigen Donor-Akzeptor Monomers	25
4.1 Synthese der Mittelbausteine	25
4.2 Synthese der Stäbchen	29
4.2.1 Synthese des Donor-Stäbchens	29
4.2.2 Synthese des Akzeptor-Stäbchens	34
4.3 Verknüpfung der Bausteine zu einem H-förmigen Donor-Akzeptor Monomer	46
5. Donor-Akzeptor Leiteroligomere	52
5.1 Synthese der Donor-Akzeptor Leiteroligomere	52
6. Synthese einer H-förmigen Donor-Akzeptor Struktur	66
7. Synthese einer H-förmigen Donor-Akzeptor Struktur mit unverzweigten Seitenketten	72
7.1 Synthese des unverzweigten Akzeptor-Stäbchens	73
7.2 Synthese der Donor-Akzeptor Struktur H_{2AD}	76
8. Untersuchungen der optischen Eigenschaften	82
8.1 UV/Vis- und Fluoreszenz-Spektroskopie	86
8.1.1 UV/Vis- und Fluoreszenz-Spektroskopie der Donor-Akzeptor Struktur mit verzweigter Seitenkette	88
8.1.2 Quantenmechanische Berechnungen und Vergleich mit dem vorausgegangenen Monomer H_{XI}	91
8.1.3 UV/Vis- und Fluoreszenz-Spektroskopie der Donor-Akzeptor Struktur mit linearer Seitenkette	94
8.2 Einzelmolekülfluoreszenzspektroskopische Untersuchungen	95
8.2.1 Versuchsaufbau	95
8.2.2 Versuchsdurchführung und Auswertung	97
9. Zusammenfassung und Ausblick	105

9.1 Zusammenfassung	105
9.2 Ausblick	107
10. Experimenteller Teil	109
10.1 Allgemeines	109
10.2 Synthesen.....	114
Synthese eines H-förmigen Donor-Akzeptor Monomers	114
Synthese der Donor-Akzeptor Leiteroligomere	147
Synthese einer H-förmigen Donor-Akzeptor Struktur	158
Synthese einer H-förmigen Donor-Akzeptor-Struktur mit unverzweigten Seitenketten	162
Synthese der Modellsysteme.....	174
10.3 Spektrenverzeichnis	176
11. Literatur	178

1. Einleitung

Der Begriff „Polymer“ ist allgemein bekannt und zahlreiche Alltagsgegenstände bestehen aus polymeren Materialien. Ein modernes Leben ohne Polymere ist kaum vorstellbar. Doch was genau versteht man unter einem Polymer? Im Jahr 1996 lieferte die International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) eine präzise Definition:

„A molecule of high relative molecular mass, the structure of which essentially comprises the multiple repetition of units derived, actually or conceptually, from molecules of low relative molecular mass.“ [1]

Demnach handelt es sich bei Polymeren um Makromoleküle mit hoher molarer Masse, die sich aus wiederholenden Struktureinheiten zusammensetzen. Ihre Bedeutung wird im Alltag häufig unterschätzt, obwohl Kunststoffe in nahezu allen Lebensbereichen präsent sind: von Lebensmittelverpackungen über Kleidung bis hin zu Bauteilen in Fahrzeugen und technischen Geräten.

Die Geschichte der Polymere ist eng mit industriellen und wissenschaftlichen Meilensteinen verknüpft. Bereits im Jahr 1909 gelang *L. H. Baekeland* die Entdeckung und Herstellung des ersten vollsynthetischen, industriell produzierten Massenkunststoffs Bakelit.^[2] In den 1920er Jahren folgte die Formulierung des grundlegenden Konzepts der Makromoleküle durch *H. Staudinger*, der Polymere als lange Ketten aus kovalent verknüpften Monomereinheiten beschrieb.^[3] Für diese wegweisenden Arbeiten wurde ihm im Jahr 1953 der Nobelpreis für Chemie verliehen.^[4]

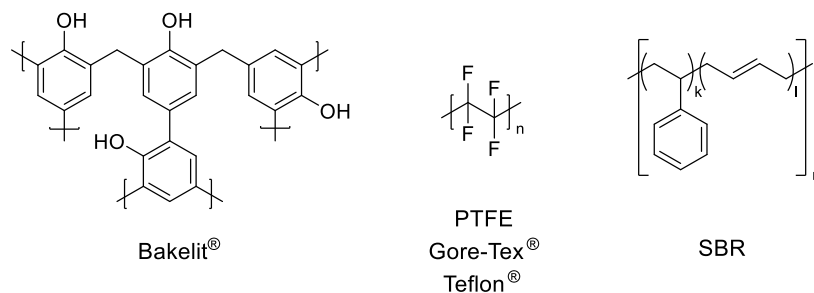


Abbildung 1.1: Strukturformeln von Bakelit®, PTFE und SBR.

Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) ist der erste wirtschaftlich nutzbare synthetische Kautschuk und wird im Jahr 2026 sein 100-jähriges Jubiläum feiern.^[5] Er wurde 1926 von *W. Bock* und *E. Tschunkur* durch die Copolymerisation von Styrol und Butadien synthetisiert und findet bis heute Anwendung in der Reifenindustrie.^[5,6] Ebenfalls im Jahr 2026 feiert das mikroporöse Polytetrafluorethylen (ePTFE), bekannt unter dem Markennamen Gore-Tex®, sein 50-jähriges Bestehen und gilt als Meilenstein in der Entwicklung moderner Funktions- und Outdoorbekleidung.^[5]

Heute zeichnen sich Polymere durch ein breites Anwendungsspektrum und teilweise hochkomplexe Materialeigenschaften aus. Ein Großteil der Verpackungsmaterialien besteht aus Polyethylen (PE), Polystyrol (PS) oder Polypropylen (PP).^[7] Polyvinylchlorid (PVC) wird aufgrund seiner chemischen und mechanischen Robustheit häufig im Bau- und Haushaltsbereich eingesetzt. Polymethylmethacrylat (PMMA), auch bekannt als Plexiglas®, wird als transparenter Glasersatz und in der Medizintechnik bei der Herstellung von Prothesen verwendet. Hochleistungspolymere wie Poly(*p*-phenylenterephthalamid) (PPTA) und Poly(*m*-phenylenisophthalamid) (PMPI) werden in moderner Schutzkleidung verwendet. PMPI ist unter dem Markennamen Nomex® bekannt und außergewöhnlich hitzebeständig. Es wird unter anderem in feuerfester Einsatzbekleidung verwendet. PPTA, das unter dem Markennamen Kevlar® bekannt ist, wird aufgrund seiner hohen Festigkeit in ballistischen Schutzwesten, Helmen und Handschuhen verwendet.^[8]

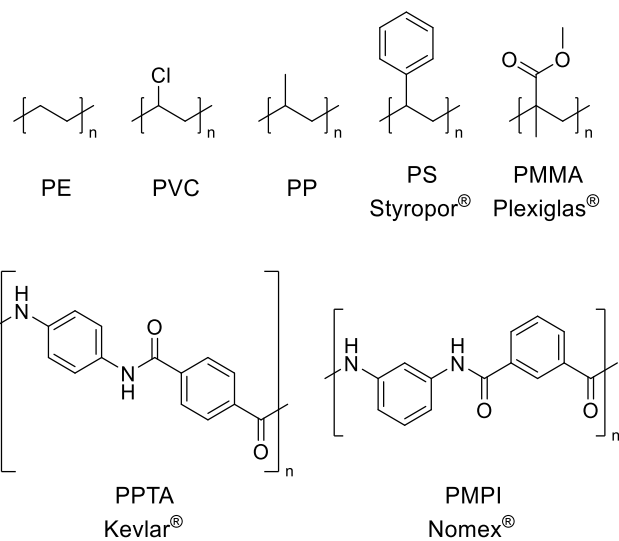


Abbildung 1.2: Strukturformeln von PE, PVC, PP, PS, PMMA, PPTA, PMPI.

1.1 Konjugierte Polymere

Eine besondere Klasse von funktionellen Polymeren stellen die konjugierten Polymere dar, die sich durch ein delokalisiertes π -Elektronensystem auszeichnen. Die Konjugation ist das Resultat des alternierenden Aufbaus von Einfach- und Doppelbindungen. In der Folge bilden sich überlappende p -Orbitale entlang des Rückgrats aus, die zu halbleitenden Eigenschaften führen. Es bilden sich bindende (π) und antibindende (π^*) Molekülorbitale, welche zu quasi-kontinuierlichen Energieniveaus mit bandenähnlicher Struktur verschmelzen.^[9] Das höchste besetzte Molekülorbital (*engl.*: highest occupied molecular orbital, HOMO) entspricht dabei energetisch dem obersten π -bindenden Zustand, während das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (*engl.*: lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) dem untersten π^* -antibindenden Zustand entspricht. Die elektronische Bandlücke des Polymers wird durch die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO definiert. Im Grundzustand existiert ein vollständig besetztes Valenzband, sowie ein unbesetztes Leitungsband. Im Gegensatz zu Metallen weisen die Energiebänder keine Verbindung auf und besitzen eine Bandlücke E_g , welche durch unterschiedliche Bindungslängen (Einfach- und Mehrfachbindungen) bedingt ist. Die Bandlücke für halbleitende Materialien liegt typischerweise unter 3 eV.^[9] Durch thermische oder optische Anregung können Elektronen aus dem HOMO in das energetisch höhere LUMO überführt werden, wodurch das zuvor als Isolator wirkende Material leitfähig wird. Die zur Absorption notwendige Wellenlänge ist abhängig von der Größe der Bandlücke, und kann durch strukturelle Veränderungen des π -Systems beeinflusst werden.^[10] In Folge der Absorption kommt es zu einer Energieabgabe, die in der Regel in Form von Wärme oder Strahlung (Fluoreszenz) erfolgt. Die Größe der Bandlücke korreliert dabei mit der Frequenz der Wellenlänge. Dabei gilt: Je kleiner die Bandlücke, desto langwelliger und energieärmer die abgegebene Strahlung. Der angeregte Zustand kann jedoch auch in Folge der Ladungsrekombination erreicht werden, woraufhin die Energie als Elektrolumineszenz abgegeben wird.

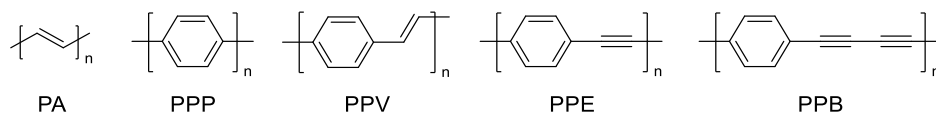


Abbildung 1.3: Strukturformeln der konjugierten Polymere PA, PPP, PPV, PPE, PPB.

Die Entwicklung konjugierter Polymere geht mit der Synthese von Polyacetylen (PA) durch *G. Natta* im Jahr 1958 einher. Im Jahr 1976 dotierten *A. Heeger*, *A. MacDiarmid* und *H. Shirakawa* PA mit Chlor, Brom, Iod oder Arsenpentafluorid um es elektrisch leitfähig zu machen.^[11] Für diese Arbeiten wurden sie im Jahre 2000 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet.^[11,12] Einen weiteren Meilenstein erreichten *J. H. Burroughes et al.* im Jahre 1990 mit der Entdeckung der Elektrolumineszenz von Poly(*p*-Phenylenvinylene) (PPV), das im erstmals 1968 von *R. A. Wessling* synthetisiert wurde.^[13,14] Damit wurde der Grundstein für die

Entwicklung moderner OLED-Displays gelegt. OLEDs zeichnen sich durch zahlreiche Vorteile aus, darunter große Blickwinkelstabilität, hohe Kontraste, kurze Schaltzeiten sowie ein echtes Schwarz, das ohne zusätzliche Hintergrundbeleuchtung im Gegensatz zu Flüssigkristallanzeigen (LCDs) realisiert wird.^[10,15,16] Darüber hinaus können die Displays flexibel gestaltet werden. Die Einführung der OLED-Technologie war jedoch zunächst mit technischen Herausforderungen verbunden. Insbesondere frühe Generationen weisen eine vergleichsweise geringe Effizienz, Leuchtleistung sowie begrenzte Lebensdauer auf, insbesondere im blauen Emissionsbereich. Durch kontinuierliche Weiterentwicklungen konnten die meisten Einschränkungen in späteren Generationen weitgehend überwunden werden, sodass OLEDs heute aus modernen Displays nicht mehr wegzudenken sind. Darüber hinaus finden konjugierte Polymere zunehmend Anwendungen in komplexen Materialien, da sie die Kombination optischer und elektronischer Eigenschaften mit mechanischen Eigenschaften wie einer hohen Flexibilität ermöglichen. Außerdem finden konjugierte Polymere ebenso Anwendung in Solarzellen oder Sensoren.^[9,15]

In Abbildung 1.3 ist zudem Poly(*p*-phenylenethinylen) (PPE) dargestellt, das dem ersten OLED-Emitter Poly(*p*-phenylenvinylen) (PPV) strukturell ähnlich ist und vergleichbare optoelektronische Eigenschaften aufweist.^[14,17] Des Weiteren wird Poly(*p*-phenylenbutadiinylen) (PPB) gezeigt. In der vorliegenden Arbeit werden Derivate beider Struktur motive behandelt, weshalb im Folgenden eine kurze Erläuterung der Synthesestrategien erfolgt.

Zur Optimierung der Löslichkeit der Polymere wird die von *R. Giesa et al.* genutzte Strategie verwendet, bei der lange Alkoxyketten in das Polymergerüst eingeführt werden.^[18] PPE kann palladiumkatalysiert über die *Sonogashira*-Kreuzkupplung oder alternativ über eine wolfram- bzw. molybdänkatalysierte azyklische Diinmetathese (ADIMET) synthetisiert werden.^[19] Letztere Methode zeigt eine geringe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen und ist daher für alkoxy substituierte Systeme nur eingeschränkt geeignet.^[20,21]

Bei der *Sonogashira*-Kreuzkupplung findet eine Reaktion zwischen einer terminalen Ethinylgruppe und einem Arylhalogenid statt, wobei eine Pd(0)-Spezies, ein Kupfer-Cokatalysator sowie eine Base eingesetzt werden. Diese Methode ist tolerant gegenüber funktionellen Gruppen, jedoch ebenfalls anfällig für Nebenreaktionen. Insbesondere kann es zur oxidativen Homokupplung zweier terminaler Alkine im Rahmen einer *Glaser*-Kupplung kommen. Dies führt zum Abbruch der Polymerisation und beendet die Reaktion frühzeitig.^[21] Darüber hinaus können an den halogenierten Endgruppen Dehalogenierungen oder die Bildung von Phosphoniumsalzen auftreten.^[21,22] Durch den Ausschluss von Sauerstoff lässt sich zumindest die *Glaser*-Nebenreaktion weitgehend unterdrücken.

Das PPB-Strukturmotiv kann gezielt über die von C. Glaser entwickelte kupferkatalysierte oxidative Glaser-Kupplung terminaler Alkine synthetisiert werden.^[23] In der ursprünglichen Variante werden dabei Kupfer(I)-acetylide als Intermediate verwendet, die als potenziell explosiv gelten.^[24] Moderne Weiterentwicklungen vermeiden die Isolation dieser Zwischenstufen durch deren *In-situ*-Bildung. Bei der Glaser-Eglinton-Kupplung, die 1956 von G. Eglinton und A. R. Galbraith eingeführt wurde, findet ein Gemisch aus Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Salzen Anwendung, wodurch die Handhabung der Acetylide umgangen wird.^[24] Eine weitere Variante wurde von A. S. Hay entwickelt.^[25] Unter Glaser-Hay-Bedingungen wird ähnlich der ursprünglichen Glaser-Kupplung Sauerstoff als Oxidationsmittel verwendet, während Kupfer(I)-chlorid und *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) als Katalysatoren eingesetzt werden. Als mögliche Nebenreaktion kann jedoch eine Chlorierung terminaler Alkine auftreten, wodurch die Polymerisation zum Erliegen kommt.^[26,27]

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von PPB stellt die palladiumkatalysierte Glaser-Kupplung dar.^[28] Diese Variante orientiert sich an der *Sonogashira*-Reaktion und erfordert neben einem Palladiumkatalysator ebenfalls ein Kupfer(I)-Salz, eine Base sowie ein Oxidationsmittel, oftmals Iod.

Die im Rahmen der Glaser- und *Sonogashira*-Kupplungen entstehenden Nebenprodukte lassen sich meist problemlos mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) abtrennen, wobei die Trennung nach dem hydrodynamischen Radius der Moleküle erfolgt. Im Fall der TMEDA-vermittelten Chlorierung terminaler Alkine ist eine Abtrennung der Nebenprodukte jedoch erschwert, da sich die hydrodynamischen Radien der Zielverbindungen und Nebenprodukte nur geringfügig unterscheiden.

Eine weitere, für zahlreiche Anwendungen interessante Unterklasse π -konjugierter Polymere stellen Push-Pull Systeme dar, die aus einer Elektronendonator- und Elektronenakzeptorgruppe bestehen.^[29] Die Wechselwirkung zwischen Donor- und Akzeptorgruppen führt zu einem intramolekularen Ladungstransfer (*engl.*: intramolecular charge transfer, ICT), wodurch neue energiearme elektronische Zustände entstehen. Infolge der reduzierten Anregungsenergie können solche Materialien bereits mit sichtbarem Licht angeregt werden und weisen daher häufig intensive Eigenfärbungen auf. Als Donoreinheiten werden typischerweise funktionelle Gruppen mit elektronenschiebenden +M- oder +I-Effekten eingesetzt, wie beispielsweise OH, OR, NH₂ und NR₂.^[29] Diese Gruppen bewirken eine Anhebung des HOMO's. Akzeptoreinheiten enthalten hingegen stark elektronenziehende Substituenten mit -M- oder -I-Effekten, darunter NO₂, CN und CHO, wodurch eine Absenkung des LUMO's bewirkt wird.^[29] Durch Variation der Donor- und Akzeptorgruppen einer Polymerkette lassen sich die optischen Eigenschaften somit gezielt einstellen, wodurch sogenannte multichrome Polymere zugänglich werden. Diese Materialien sind insbesondere für Anwendungen in Fenstern und Displays von großem

Interesse.^[30] Die gezielte Erzeugung bestimmter Farbtöne ist dabei besonders herausfordernd. Polymere mit grüner Farbwirkung erfordern beispielsweise eine gleichzeitige Absorption im blauen und roten Spektralbereich, während schwarze Materialien eine nahezu vollständige Absorption über den gesamten sichtbaren Wellenlängenbereich aufweisen müssen.

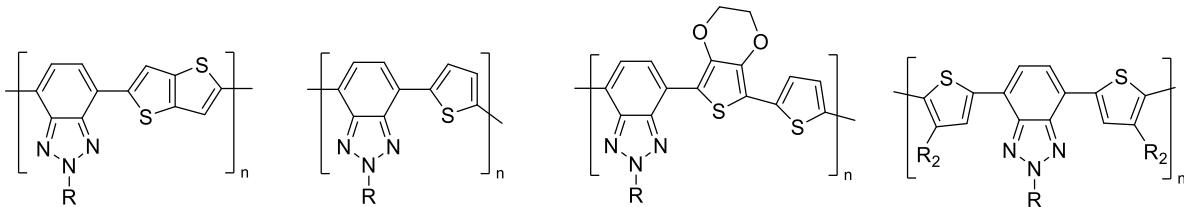


Abbildung 1.4: Benzotriazolbasierte Polymere nach *L. Toppara et al.* und *S. Suganya et al.*.^[31,32]

Benzotriazol ist eine wichtige elektronenarme Akzeptoreinheit in Donor-Akzeptor Molekülen, da benzotriazolbasierte elektrochrome Polymere mehrere vorteilhafte Eigenschaften wie Multichromismus, gute Löslichkeit und hohe kinetische Leistungsfähigkeit vereinen.^[30] *L. Toppara et al.* und *S. Suganya et al.* entwickelten eine Reihe von benzotriazolbasierten Polymeren mit vielfältigen Farbwechseln bis hin zu transparenten Zuständen (Abbildung 1.4).^[30–33]

1.2 Konjugierte Polymere als Modellsysteme

Die Eigenschaften eines Polymers sind maßgeblich abhängig von seiner Konformation. So liegen π -konjugierte Polymere in Lösung meist nicht gerade gestreckt vor, sondern abhängig von ihrer Flexibilität mehr oder weniger geknüllt. Die Konturlänge, also die Länge, die das linear ausgestreckte Polymer einnehmen würde, übersteigt den End-zu-End Abstand meist deutlich. Ein Maß für die Rigidität eines Polymers ist die Persistenzlänge, welche die Kettenlänge angibt, über die Richtungsinformationen beibehalten werden. Je größer die Persistenzlänge, desto „ausgestreckter“ und steifer liegt das Polymer vor.^[7] Das für viele Verpackungsmaterialien bekannte Polymer PE besitzt eine Persistenzlänge von ca. 0.7 nm, sodass ca. drei Wiederholungseinheiten ihre Richtungskorrelation beibehalten.^[34] Die menschliche DNA besitzt hingegen eine deutlich längere Persistenzlänge von ca. 50 nm, die durch die zweisträngige Leiterstruktur hervorgerufen wird.^[35]

Aufgrund der limitierten Persistenzlänge ist die π -Konjugation ebenfalls limitiert: Ab einer gewissen Anzahl von Wiederholungseinheiten liegt das Polymerrückgrat aufgrund von Knicken, Verbiegungen oder Verdrehungen nicht mehr planar vor. Dadurch wird die π -Konjugation im Polymer unterbrochen. Ein Polymer besteht somit meist aus mehreren chromophoren Einheiten, die unabhängig voneinander agieren können. Somit unterscheiden sich die optischen Eigenschaften von Oligomeren ab einer gewissen Anzahl an

Wiederholungseinheiten nicht mehr von denen ihrer Polymere. Oligomere sind jedoch meist besser löslich und lassen sich einfacher sowie defektfreier als Polymere synthetisieren. Deshalb werden sie als Modellsysteme zur Untersuchung optischer und elektronischer Eigenschaften verwendet.^[36]

Um die Persistenzlänge von Polymeren zu erhöhen, gibt es verschiedene Ansätze: Ein Ansatz besteht darin, geeignete Seitenketten an das Polymerrückgrat anzubringen. Diese führen durch starke Wechselwirkungen, wie beispielsweise Wasserstoffbrückenbindungen, zu einer erhöhten Rigidität.^[37] Allerdings beeinflussen diese Interkettenwechselwirkungen ebenfalls die elektronischen und optischen Eigenschaften der Polymere. Um dies zu vermeiden, wurde das Konzept der „isolierten molekularen Drähte“ entwickelt, wobei das Polymerrückgrat ummantelt wird.^[38] Zunächst wurden Polymere in ein Zeolith-Gerüst eingehüllt, was jedoch zu erheblichen Löslichkeitsproblemen führte. Daraufhin wurden Polymere mit sperrigen Substituenten ummantelt. Mit zunehmender sterischer Hinderung erhöhen diese die Rigidität der Polymere (Abbildung 1.4).^[39] Dendronen, das heißt mehrfach verzweigte Substituenten, besitzen einen großen Raumanspruch. Sie können zusätzlich durch Einbringen von Seitenketten mittels Wechselwirkungen zur Rigidität des Polymers beitragen. Mit zunehmender Größe der Dendronen erhöht sich die Rigidität der Polymere. So zeigen beispielsweise Oligomere mit bis zu 64 Wiederholungseinheiten des mit Dendronen der dritten Generation versehenen Phenylen-ethinylen-butadiinylens (PPEB) keine Sättigung der optischen Eigenschaften.^[40] Vielmehr ist eine nur langsam sinkende Fluoreszenzquantenausbeute zu detektieren. Dies zeigt, dass Dendronen des *Fréchet*-Typs ausreichend groß sind und das Polymerrückgrat in passenden Abständen umhüllen.

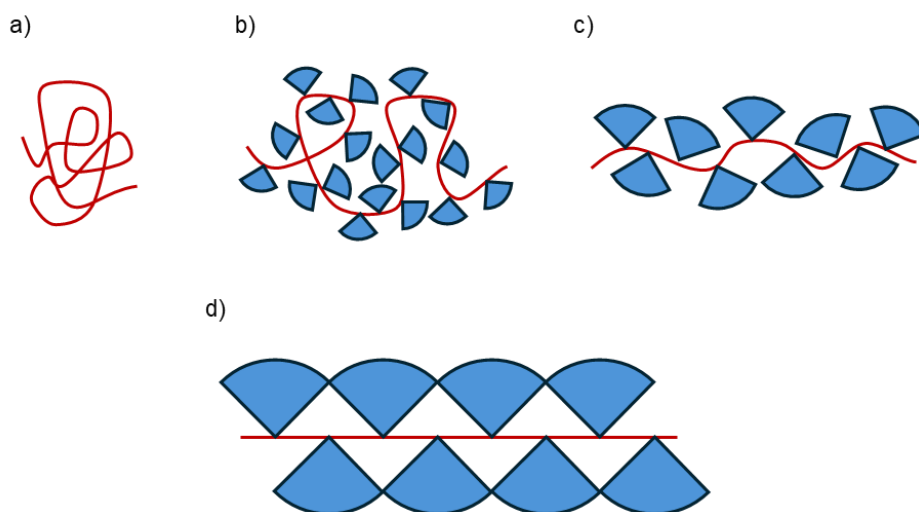


Abbildung 1.5: Erhöhung der Rigidität schematisch dargestellt. a) Polymerstrang ohne Substituenten, b) Polymerstrang mit Dendronen der ersten Generation, c) Polymerstrang mit Dendronen der zweiten Generation, d) Polymerstrang mit Dendronen der dritten Generation. (Die Abbildung wurde nach A. Zhang et al. erstellt^[39])

Die aktuelle Forschung zeigt jedoch wieder vermehrt Interesse an den Wechselwirkungen zwischen den Rückgraten der Moleküle, sodass das Modell der „isolierten molekularen Drähte“ zur Erhöhung der Persistenzlänge nicht funktioniert. Im Rahmen dieser Arbeit soll daher ein zweisträngiges Polymer entwickelt werden, das ähnlich wie die DNA allein durch seine Leiterstruktur eine hohe Rigidität aufweist. π -konjugierte Polymere eignen sich somit als strukturell definierte Modellsysteme zur Untersuchung der Rigidität und besitzen darüber hinaus interessante photophysikalische Eigenschaften. Aufgrund ihrer segmentierten Struktur ist eine elektronische Anregung dieser Polymere nicht über die gesamte Polymerkette delokalisiert. Das Exziton bleibt somit auf den Bereich des Chromophors begrenzt, der typischerweise aus wenigen Wiederholungseinheiten besteht. In Ensemble-Messungen führt dies häufig zu überlagerten Absorptions- und Emissionsbanden sowie zu ausgeprägten Stokes-Verschiebungen.

Befinden sich mehrere Chromophore in räumlicher Nähe zueinander, können elektronische Kopplungen auftreten, die als Aggregation bezeichnet werden. Diese Aggregation ist nicht ausschließlich auf intermolekulare Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Polymerketten beschränkt, sondern kann auch intramolekular innerhalb eines einzelnen Polymerstrangs auftreten. Abhängig von der relativen Orientierung der Übergangsdipolmomente lassen sich zwei Kopplungsmechanismen unterscheiden: J- und H-Aggregation (Abbildung 1.6).^[41]

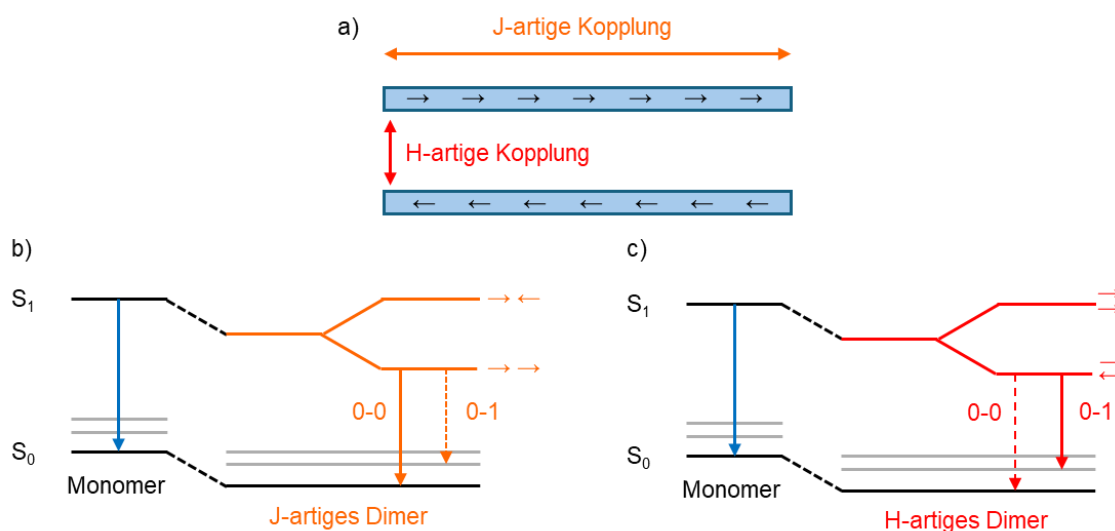


Abbildung 1.6: Schematische Darstellung von J- und H-artiger Kopplung. a) Darstellung der Übergangsdipolmomente (schwarze Pfeile) in einem Polymer (blau), die eine J-artige Kopplung (orange) bewirken. Zwischen zwei Chromophoren kommt es zu einer H-artigen Kopplung (rot). b) Energiediagramm der J-artigen Kopplung, wobei der 0-0 Übergang bevorzugt stattfindet. c) Energiediagramm der H-artigen Kopplung, wobei der 0-1 Übergang bevorzugt stattfindet. (Die Abbildung wurde nach *T. Eder et al.* erstellt.^[42])

Wenn die Chromophore bevorzugt in einer Kopf-zu-Schwanz Anordnung orientiert sind, spricht man von einer J-artigen Kopplung. Dadurch entsteht eine konstruktive Überlagerung der Übergangsdipolmomente, die den niedrigsten angeregten Zustand begünstigt. Infolgedessen

wird eine bathochrome Verschiebung der Absorption beobachtet. Der elektronische 0-0-Übergang des Emissionsspektrums wird verstärkt und die Photolumineszenzlebensdauer verkürzt sich aufgrund erhöhter Strahlungsraten.^[41,42] π -konjugierten Polymere zeigen diese Kopplungsform häufig intramolekular. Außerdem ist sie eng mit einer erhöhten Planarisierung und Ordnung entlang des Polymergerüsts verknüpft.

Wenn sich benachbarte Polymerketten parallel und kofazial anordnen, entsteht eine H-artige Kopplung. Damit einher geht die destruktive Interferenz der Übergangsdipolmomente, wodurch der elektronische 0-0-Übergang dipol-verboden wird und der vibronische 0-1-Übergang bevorzugt erfolgt. H-Aggregate zeigen meist eine hypsochrome Verschiebung der Absorption, vibronische Emissionsübergänge und deutlich verlängerte Photolumineszenzlebensdauern.^[41,42] Diese Kopplungsform ist typischerweise intermolekular und stark vom Interkettenabstand abhängig.

Die Interpretation von Ensemble-Messungen wird durch das parallele Auftreten beider Kopplungsmechanismen sowie deren Überlagerung erheblich erschwert. Die Einzelmolekülfluoreszenzspektroskopie (EMFS) hat sich als geeignete Methode etabliert, um diese Einschränkungen zu umgehen.^[42]

Die EMFS ermöglicht die gezielte optische Anregung einzelner Polymerketten und -aggregate. Hierzu werden die Polymere in eine Polymermatrix, wie beispielsweise PMMA, eingebettet und mittels Schleuderbeschichtung auf einen Objektträger aufgetragen und so immobilisiert. Dadurch können einzelne fluoreszierende Polymere räumlich isoliert und unabhängig voneinander untersucht werden. Mittels *Solvent Vapor Annealing* (Lösungsmitteldampfbehandlung) können Aggregationsprozesse gezielt gesteuert werden, indem der Polymer-Matrix-Film temporär aufgequollen wird. Dadurch wird eine kontrollierte Reorganisation der Polymerketten ermöglicht. Nach dem erneuten Trocknen bleiben die gebildeten Aggregate fixiert und können spektroskopisch analysiert werden. Somit kann die Aggregation schrittweise verfolgt und die optischen Eigenschaften können systematisch untersucht werden.^[43] Experimentelle Studien an Polymeren mit unterschiedlichen Seitenketten zeigen, dass die optischen Eigenschaften einzelner Polymerketten weitgehend unabhängig von der Substitution sind. Im Aggregat bestimmen jedoch die Seitenketten die Art der elektronischen Kopplung. Lineare Alkylketten können sowohl J- als auch H-Kopplung begünstigen. Im Gegensatz dazu führen sterisch anspruchsvolle Substituenten häufig zur Unterdrückung beider Kopplungsarten, da sie eine enge Annäherung der Polymerketten verhindern.^[43]

Mithilfe der polarisationsabhängigen Einzelmolekülspektroskopie lässt sich die geometrische Anisotropie von Polymeren untersuchen. Die sogenannte Modulationstiefe der Emission gibt

Aufschluss über den Ordnungsgrad und die effektive Ausrichtung der Polymerketten innerhalb des Aggregats und ist wie folgt definiert:^[44]

$$M = \frac{I_{max} - I_{min}}{I_{max} + I_{min}}$$

Aggregation steht oft im Zusammenhang mit einer erhöhten Planarisierung und einer Zunahme der Rigidität. Dieser Effekt stellt einen wichtigen Zusammenhang zwischen molekularer Struktur, Morphologie und optoelektronischen Eigenschaften dar.^[43,44]

Von zentralem Interesse sind ebenfalls Wechselwirkungen zwischen mehreren Chromophoren, da häufig ein Zusammenspiel aus H- und J-Aggregation auftritt. Diese Effekte können mit Modellsystemen untersucht werden, die intermolekulare Wechselwirkungen intramolekular abbilden. Klammermoleküle, die aus zwei oder mehreren PPEB-Chromophoren bestehen und über starre Brückeneinheiten wie Xanthan oder Biphenylen in definiertem Abstand miteinander verbunden sind, bieten dazu die Möglichkeit (Abbildung 1.7).^[42,45,46] Parameter wie der Chromophorabstand und die Chromophorlänge lassen sich auf diese Weise gezielt variieren, sodass deren Einfluss auf die elektronische Kopplung systematisch untersucht werden kann.

Bei der Charakterisierung dieser Modellsysteme stellt sich die Frage, ob die gekoppelten Chromophore unabhängig emittieren oder ob sie miteinander koppeln und nur einfach angeregt werden können.

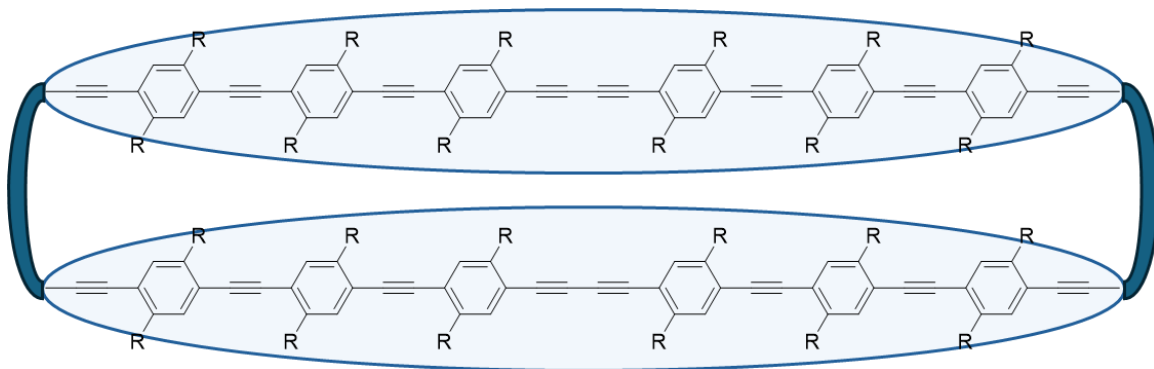


Abbildung 1.7: Schematische Darstellung einer Molekularen Klammer.

Antibunching-Experimente zeigen, dass die meisten Klammermoleküle überwiegend als Einzelphotonenemitter agieren. Dies weist auf eine elektronische Kopplung der Chromophore hin. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass sowohl der Abstand zwischen den Chromophoren als auch deren effektive Länge die Art der Kopplung entscheidend beeinflussen. Größere Abstände (7–21 Å) begünstigen excimerartige Wechselwirkungen, während bei geringeren Abständen (4–5 Å) der Beitrag der H-artigen Kopplung deutlich zunimmt.^[45] Gleichzeitig führt eine Verlängerung des Chromophors zu einer Verstärkung der

J-artigen Kopplung, da eine größere Anzahl von Übergangsdipolmomenten koppeln kann.^[42] Freiheitsgrade wie Biegungen, Torsionen oder geringfügige Verzerrungen können den effektiven Chromophorabstand verändern und zu Streuungen der Messergebnisse bei EMF-Messungen führen.^[43] Um reproduzierbare und aussagekräftige Ergebnisse über elektronische Kopplungsmechanismen zu erhalten, müssen die Modellsysteme demnach eine hohe strukturelle Rigidität und Formtreue aufweisen.

Leiterpolymere erscheinen als vielversprechende Materialklasse, um elektronische Kopplungsmechanismen zu untersuchen. Sie weisen durch ihr mehrfach verknüpftes Rückgrat eine erhöhte Rigidität auf, ohne die chromophoren Einheiten vollständig zu entkoppeln. Leiterpolymere bieten somit die Möglichkeit, Interketten-Wechselwirkungen unter definierten Randbedingungen zu untersuchen.

1.3 Leiterpolymere

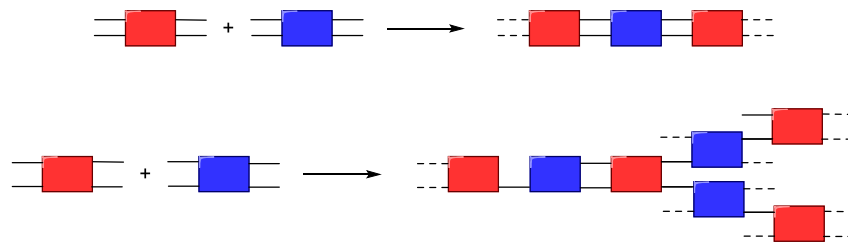
Die IUPAC definierte im Jahre 1993 Leiterpolymere als Polymere:

„which consist of an uninterrupted sequence of rings with adjacent rings [...] having two or more atoms in common“.^[47]

Leiterpolymere sind demnach Polymere, die strukturell einem Leitergerüst ähneln. Sie bestehen aus mindestens zwei Polymersträngen, die periodisch über Querstreben miteinander verbunden sind. Eine besondere Unterklasse sind die π -konjugierte Leiterpolymere, da sie interessante optoelektronische Eigenschaften aufweisen.^[48] Ihr gesamtes Polymerrückgrat besteht aus einem durchgängigen π -System, wodurch ein charakteristisches Anregungs- und Emissionsverhalten auftritt. Aufgrund ihrer leiterartigen, doppelsträngigen Struktur bleibt das konjugierte π -System auch nach einer Bindungsspaltung bestehen.^[49] Ebenso führt ein lokaler Defekt nicht zwangsläufig zu einer Verkürzung der Konjugationslänge oder zu einer signifikanten Reduktion des Molekulargewichts, wodurch sie gegenüber thermischer, optischer und photochemischer Degradation weniger anfällig sind.^[48]

Es existieren zwei unterschiedliche Strategien zur Synthese von Leiterpolymeren: die direkte Leiterpolymerisation sowie die sogenannte „Zipping“-Methode, bei der ein Präpolymer nachträglich zyklisiert wird (Abbildung 1.8).^[48]

a) Direkte Polymerisation und mögliche Defekte



b) Polymerisation nach der Zipping- Methode und mögliche Defekte

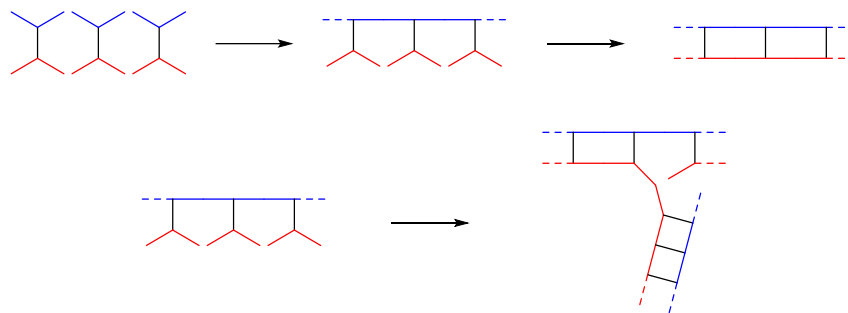


Abbildung 1.8: Synthesestrategien und mögliche Defekte. a) Direkte Polymerisation; b) Polymerisation nach der Zipping-Strategie. (Die Abbildung wurde der vorangegangenen Masterarbeit entnommen.^[50])

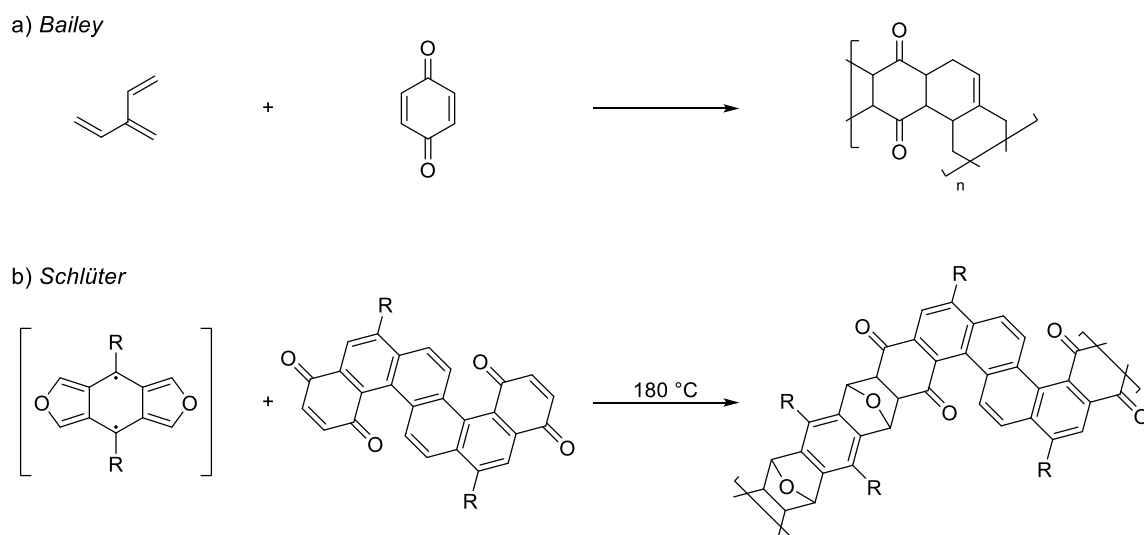
Bei der direkten Leiterpolymerisation entstehen zwei Bindungen zeitgleich in einem einzigen Reaktionsschritt. Dafür werden zyklische, tetrafunktionelle Monomere entweder in *Diels-Alder*-Polymerisationen oder über Kondensationsreaktionen miteinander verknüpft.^[51] Um Vernetzungen sowie Produkte mit niedrigem Molekulargewicht und unvollständig zyklisierten Einheiten zu verhindern, müssen Reaktionsbedingungen identifiziert werden, die eine selektive Verknüpfung der funktionellen Gruppen ermöglichen.

Bei der „Zipping“-Strategie wird zunächst ein lineares Präpolymer synthetisiert. Dieses enthält in regelmäßigen Abständen funktionelle Gruppen, die durch intramolekulare Zyklisierungsreaktionen zu einer Leiterstruktur verbunden werden.^[48,51] Ähnlich der direkten Leiterpolymerisation können auch hier Defekte wie Vernetzungen oder Verzweigungen auftreten, die unlösliche Produkte zur Folge haben. Durch kontinuierliche Reaktionen, die an einem Ende des Polymers beginnen und am anderen Ende enden, werden Vernetzungen und Verzweigungen weitgehend verhindert, was eine kontrollierte Leiterbildung ermöglicht.

H. Staudinger postulierte bereits 1926, noch vor der Entdeckung der *Diels–Alder*-Reaktion, die Synthese eines Leiterpolymers durch wiederholte Cycloadditionen von Poly(cyclopentadien).^[48] Obwohl der Polymerisationsversuch durch *O. Diels* und *K. Alder* zwei Jahre später scheiterte, stellt dies einen der frühesten Versuche dar, ein Leiterpolymer zu synthetisieren.^[52]

Die erste erfolgreiche *Diels-Alder*-Polymerisation gelang *W. J. Bailey et al.* über 30 Jahre später im Jahr 1962 (Schema 1.1).^[53] Er polymerisierte 2-Vinylbutadien und Benzochinon, scheiterte jedoch an der Charakterisierung, da die Polymere schlecht löslich waren.

Etwa 30 weitere Jahre später berichteten *Schlüter et al.* über die erste gut charakterisierte Serie von Leiterpolymeren.^[48,51] Die verwendeten bifunktionellen Monomere wurden in verschiedene Typen klassifiziert. Monomere vom Typ AA und BB bestehen aus zwei identischen funktionellen Endgruppen. Monomere vom Typ AB besitzen demnach zwei unterschiedliche Endgruppen. Die Notwendigkeit, genaue stöchiometrische Mengen der Typen AA und BB zu verwenden, wurde umgangen, indem Monomere des Typs AB verwendet wurden. In Schema 1.1 ist beispielhaft die Reaktion zwischen bifunktionellen Dienen vom Isobenzofuran-Typ und bifunktionellen Dienophilen dargestellt.



Schema 1.1: Diels-Alder-Polymerisationen. a) nach *Bailey et al.* und b) nach *Schlüter et al.*^[51,53] (Das Schema wurde der vorrangegangenen Masterarbeit entnommen.^[50])

Diese ersten Syntheseversuche zeigen, wie schwierig es ist, defektfreie Leiterpolymere zu synthetisieren und dass diese oft nur schlecht löslich sind. Leiterpolymere sind im Vergleich zu einsträngigen Polymeren unbeweglicher, wodurch ihre Rigidität steigt. Dies, sowie π - π -Interaktionen zwischen zahlreichen aromatischen Ringen, führen meist zu einer schlechten Löslichkeit.^[48] *M. Löffler et al.* gelang es, ein nicht-aromatisches Vorläuferpolymer über eine *Diels-Alder*-Reaktion zu synthetisieren.^[54] Nach anschließender Dehydratisierung wurde es zum aromatischen Leiterpolymer umgesetzt. Bügel aus langen Alkylketten verhinderten im Polymer π - π -Interaktionen, sodass die Polymere besser löslich sind als ihre Vorgänger.

Im Jahre 1966 wurde Poly(benzimidazolbenzophenanthrolin) (BBL) erstmalig synthetisiert und ist eines der ersten gut untersuchten konjugierten Leiterpolymere (Abbildung 1.9).^[55] Durch die bessere Delokalisierung der π -Elektronen durch das Rückgrat zeigt BBL, verglichen mit

seinem einsträngigen Analogon BBB, eine erhöhte Elektronenmobilität.^[56] BBL ist das meist erforschte konjugierte Leiterpolymer und ist auch 60 Jahre später Gegenstand aktueller Forschung.^[57]

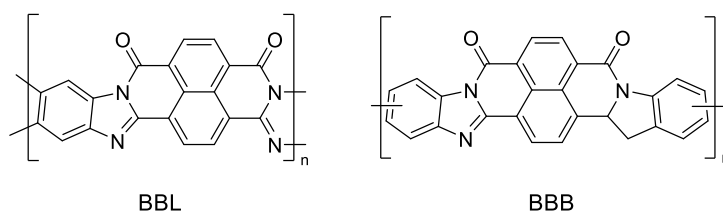
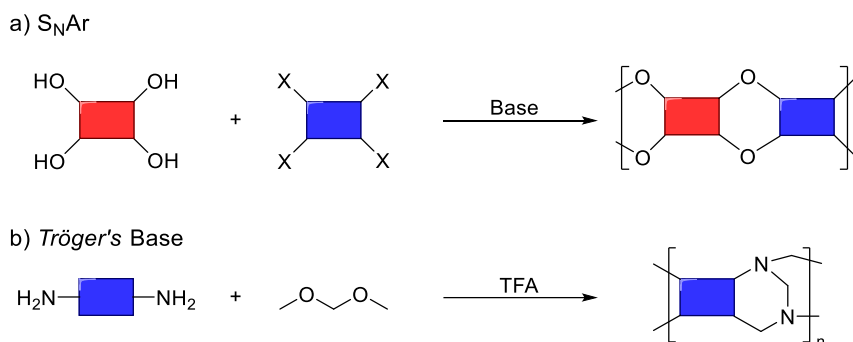


Abbildung 1.9: Strukturen des Leiterpolymers BBL und des einsträngigen Analogons BBB.

Einen weiteren Meilenstein erreichten *N. B. McKeown et al.* im Jahr 2004, als sie die Synthese von Dibenzodioxan-Leiterpolymeren durch Polykondensation entwickelten (Schema 1.2).^[58] Bei dieser Reaktion findet eine zweifache nukleophile aromatische Substitution (S_NAr) zwischen elektronenarmen Tetrafluor(chlor)arenen und Catecholen statt. Es resultieren Polymere mit hohen Molekulargewichten und guter Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln, obwohl sie keine aliphatischen Seitenketten enthalten. Ein leichter Überschuss der Base K_2CO_3 führt jedoch zu Vernetzungen^[59], sodass das ideale Monomer-zu-Base-Verhältnis gewählt werden muss, um defektfreie Polymere zu erhalten.

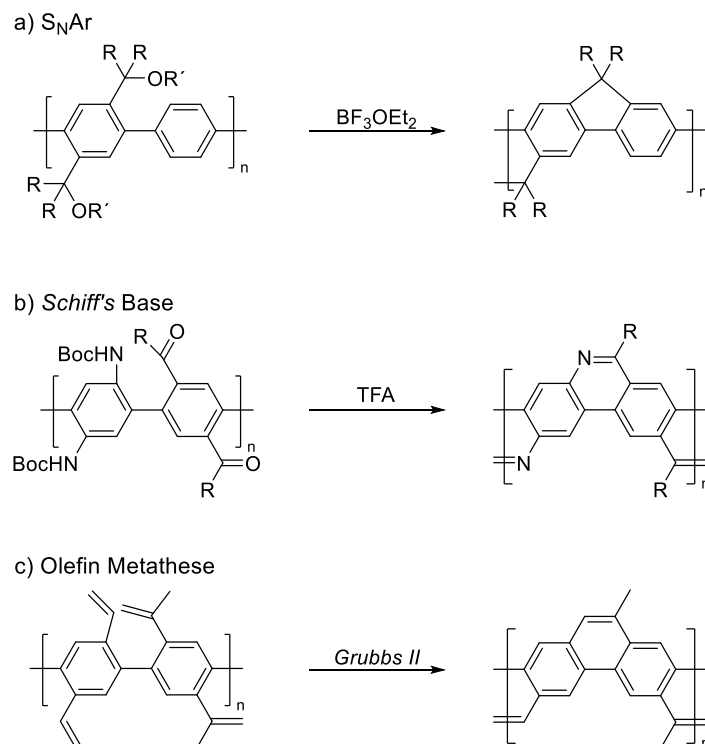


Schema 1.2: Schematische Darstellung von a) S_NAr Polymerisation und b) Polymerisation mittels Träger's Base.^[48] (Das Schema wurde der vorangegangenen Masterarbeit entnommen.^[50])

N. B. McKeown et al. berichteten ebenfalls über die Träger's-Base-Polymerisation (Schema 1.1).^[60] Verschiedenste aromatische Diamine können in Gegenwart von Trifluoressigsäure (TFA) mit Dimethoxymethan verknüpft werden, wodurch Zugang zu zahlreichen Leiterpolymeren erhalten wird.

Neben den direkten Polykondensationsverfahren ist auch die „Zipping“-Strategie weit verbreitet, die ab den 1990er Jahren Anwendung fand. *U. Scherf et al.* beschrieben die Herstellung eines Leiterpolymers mit Fluoren-Struktureinheiten aus Poly(*p*-phenylen) mittels S_NAr in einer *Friedel-Crafts*-Alkylierung (Schema 1.3 a)).^[48,61] Die resultierenden Leiterpolymere sind insbesondere als lichtemittierende Materialien interessant.^[62]

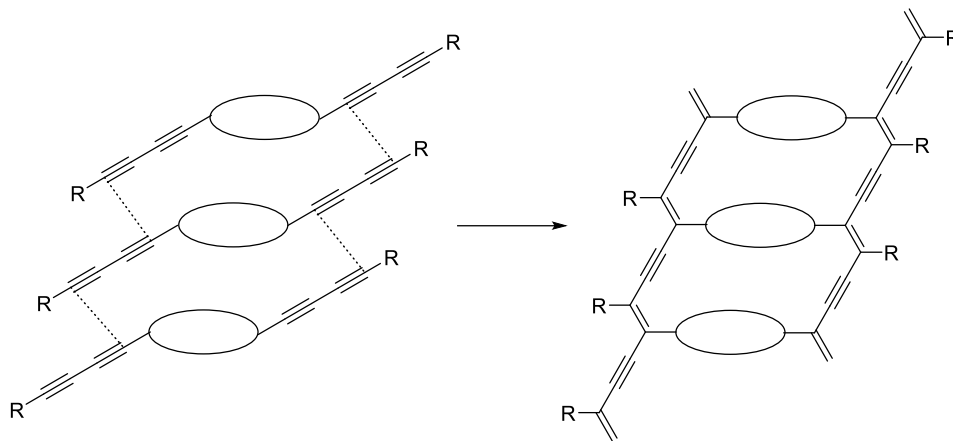
Kondensationsreaktionen werden oft für direkte Polymerisationen verwendet, jedoch entwickelte *Fang et al.* eine Kondensation zwischen Amin- und Keto-Gruppen zur Bildung von Schiff-Base-Einheiten im Rahmen der Zipping-Strategie (Schema 1.3 b)).^[63]



Schema 1.3: Verschiedene Polymerisationen nach der Zipping-Strategie. a) Elektrophile aromatische Substitution, b) mit *Schiff's Base* und c) Olefin Metathese. (Das Schema wurde der vorangegangenen Masterarbeit entnommen.^[50])

Fang et al. entwickelten außerdem eine Olefinmetathese, bei welcher die Triebkraft der Aromatisierung ausgenutzt wird, um ein Präpolymer mit Vinylgruppen mittels Ringschlussmetathese zur Leiter zu schließen (Schema 1.3 c)).^[48,64]

Die zuvor vorgestellten Polymere erfüllen zwar formal die IUPAC-Definition von Leiterpolymeren, sie weisen jedoch keine ausgeprägte, gut erkennbare Leiterstruktur auf. Moderne Synthesestrategien, wie beispielsweise die von *H. Tabata et al.* entwickelte Festphasenpolymerisation von Bis(diacetylenen), ermöglichen hingegen die Synthese von Leiterpolymeren mit vergrößerten Querstreben. Diese Polymere zeigen eine deutlich ausgeprägte, leitertypische Architektur, die der in dieser Arbeit untersuchten Leiterpolymere strukturell nahekommt (Schema 1.4).^[65] Darüber hinaus können diese Materialien durch Dotierung mit Iod, die sich im undotierten Zustand als elektrisch isolierend verhalten, in einen elektrisch leitfähigen Zustand überführt werden.



Schema 1.4: Synthese eines Leiterpolymers nach *H. Tabata et al.*^[65]

„Ladderphane“ sind ein Gebiet der supramolekularen Chemie, und beschäftigen sich mit der Synthese von zweisträngigen, norbornenbasierten Polymerrückgraten. Diese werden über große Querstreben, die über Wasserstoffbrückenbindungen, ionische Bindungen oder π - π -Wechselwirkungen vororientiert sind, miteinander verbunden.^[66–68] Die Polymerisation erfolgt in der Regel über die ringöffnender Metathesepolymerisation (*engl.*: ring opening metathesis polymerisation, ROMP).

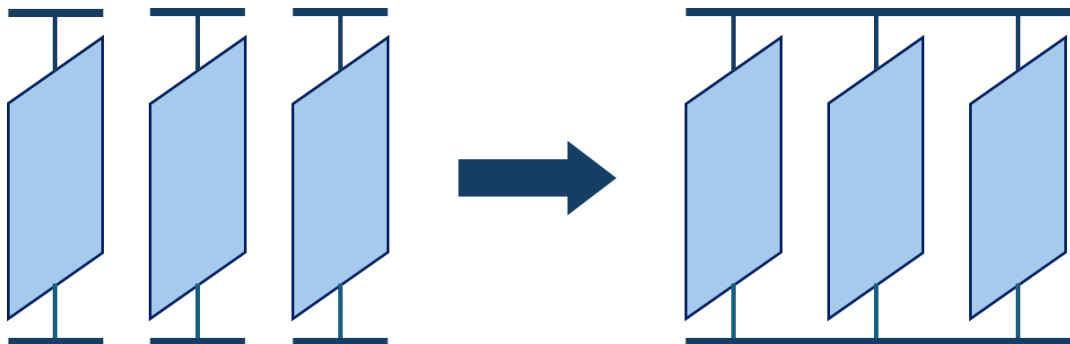


Abbildung 1.10: Schematische Darstellung der ROMP vermittelten Ladderphan Synthese. (Die Abbildung wurde nach *C.-M. Chou et al.* erstellt.^[66])

Aufgrund der starken Wechselwirkungen zwischen den Querstreben zeigen Ladderphane charakteristische photophysikalische Effekte wie Fluoreszenzlöschung oder Excimerbildung.^[68] Gleichzeitig werden intermolekulare elektronische Kopplungen in Aggregaten durch das abschirmende Polymerrückgrat weitgehend unterdrückt. Der Forschungsschwerpunkt liegt daher primär auf der Selbstassemblierung sowie den intramolekularen elektronischen und optischen Eigenschaften der Querstreben. Deshalb sind Ladderphane für die gezielte Untersuchung von Interkettenwechselwirkungen zwischen Polymersträngen nur eingeschränkt geeignet.

2. Vorarbeiten

M. Hündgen, S. A. Meißner, S. Rickert und L. Schneider gelang die Synthese einer Vielzahl H-förmiger Monomere sowie entsprechender Leiterpolymere.^[69–72] Insbesondere *S. A. Meißner* synthetisierte erfolgreich sechs benzimidazolbasierte und zwei phenanthrenbasierte H-förmige Monomere (Abbildung 2.2).

Hierbei gelang es ihr, eine modulare und effiziente Synthesestrategie zu entwickeln, bei der die Zielmoleküle schrittweise aus mehreren Bausteinen aufgebaut werden. Zunächst werden zwei lineare Stäbcheneinheiten mit einem zentralen Baustein verknüpft. Anschließend erfolgt die Kupplung eines zweiten Mittelbausteins, wodurch ein T-förmiges Zwischenprodukt entsteht. Im letzten Schritt wird dieses mit einer weiteren Stäbcheneinheit umgesetzt, sodass die gewünschte H-förmige Struktur erhalten wird. Die Stäbcheneinheiten tragen unterschiedlich labile Schutzgruppen, was eine selektive einseitige Entschützung ermöglicht und damit die Voraussetzung für eine nachfolgende Polymerisation nach der Zipping-Strategie schafft.

Des Weiteren gelang es *S. A. Meißner* eine geeignete Schutzgruppenstrategie zu entwickeln. **H_I** wurde mit Triethylsilyl- (TES) und (3-Cyanopropyl)diisopropylsilyl-Schutzgruppen (CPDIPS) synthetisiert, wobei die selektive Spaltung der TES-Schutzgruppe nicht gelang. Dieses Problem konnte durch die Kombination aus CPDIPS- und Trimethylsilyl-Schutzgruppen (TMS) in Monomer **H_{II}** gelöst werden. Polymerisationsversuche mit **H_{II}** blieben jedoch erfolglos, da weder eine saubere Trennung der entstandenen Oligomere noch deren eindeutige Charakterisierung gelang. Als Grund wurde die hohe Polarität der Verbindungen vermutet, sodass in **H_{III}** die polare CPDIPS-Schutzgruppe durch die weniger polare TIPS-Schutzgruppe ersetzt wurde. Durch diese Modifikation konnte auch keine erfolgreiche Polymerisation realisiert werden. Allerdings zeigte sich, dass die Kombination aus Triisopropylsilyl- (TIPS) und (3-Cyanopropyl)dimethylsilyl-Schutzgruppen (CPDMS) eine zuverlässige und selektive Entschützung der Monomere ermöglichte.

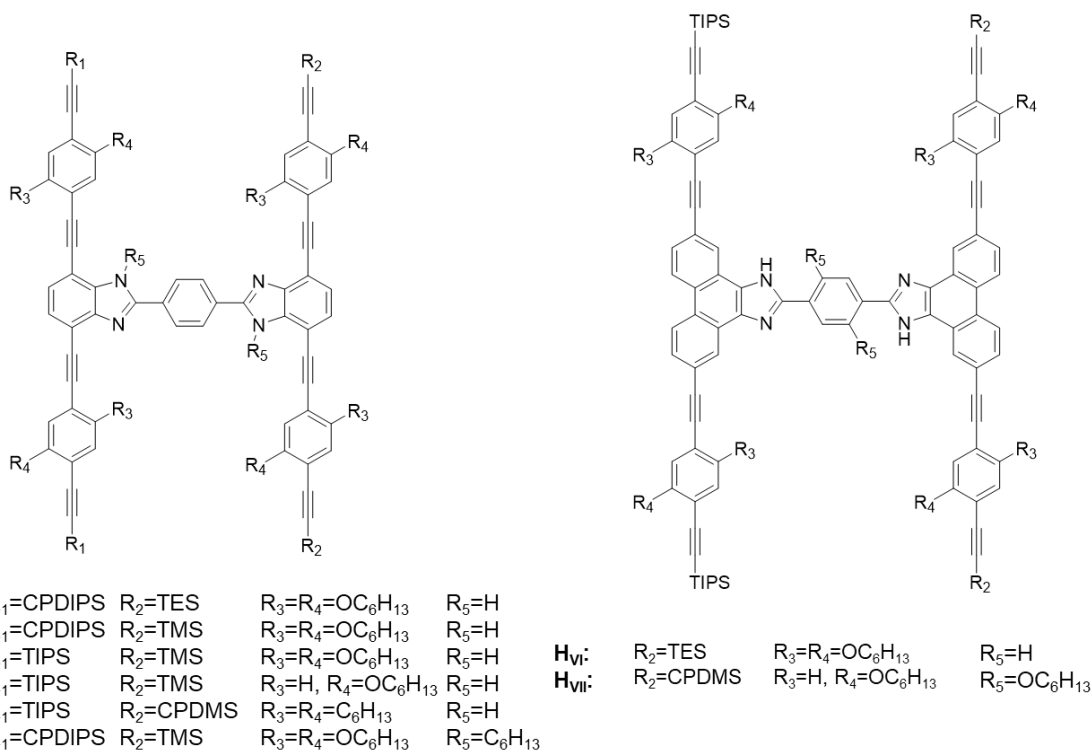


Abbildung 2.1: Erfolgreich synthetisierte H-förmige Monomere von *S. A. Meißner*.^[69]

Zur Verbesserung der Löslichkeit wurden in Monomer **H_{IV}** längere Alokylketten eingeführt. Dieses Monomer konnte jedoch ebenso wie **H_V** nicht in ausreichender Reinheit synthetisiert werden. Zusätzlich war die eindeutige Charakterisierung vieler Verbindungen durch ¹H-NMR Spektroskopie aufgrund der Imin-Enamin-Tautomerie erschwert.

Neben den benzimidazolbasierten Systemen synthetisierte *S. A. Meißner* zudem zwei H-förmige Monomere mit phenanthrenbasierter Querstrebe. Das zunächst hergestellte Monomer **H_{VI}** wies eine unzureichende Löslichkeit auf, weshalb die TMS-Schutzgruppe durch CPDMS ersetzt und für die Substituentenposition R₄ eine längere Alkylkette eingeführt wurde (**H_{VII}**). Zusätzlich wurden Hexyloxy-Seitenketten in die Querstrebe integriert, um sowohl die Löslichkeit zu verbessern als auch die Imin-Enamin-Tautomerie der Imidazol-Einheit gezielt zu unterdrücken. Durch diese strukturellen Modifikationen konnte die Tautomerie vollständig verhindert werden, sodass das optimierte Monomer **H_{IIA}** synthetisiert wurde. Dies basiert auf der Struktur von Monomer **H_{II}** und wurde um die Alkylkette der Querstrebe erweitert. Daraufhin gelang die Polymerisation von **H_{IIA}**, sowie die anschließende Schließung zum Leiterpolymer **L_I**. Dimer, Tetramer und Oktamer wurden erfolgreich erhalten und konnten mittels ¹H- und ¹³C-NMR Spektroskopie eindeutig charakterisiert werden. Optische Untersuchungen belegen zudem, dass das erhaltene Leiterpolymer eine vergleichbar hohe strukturelle Rigidität aufweist.

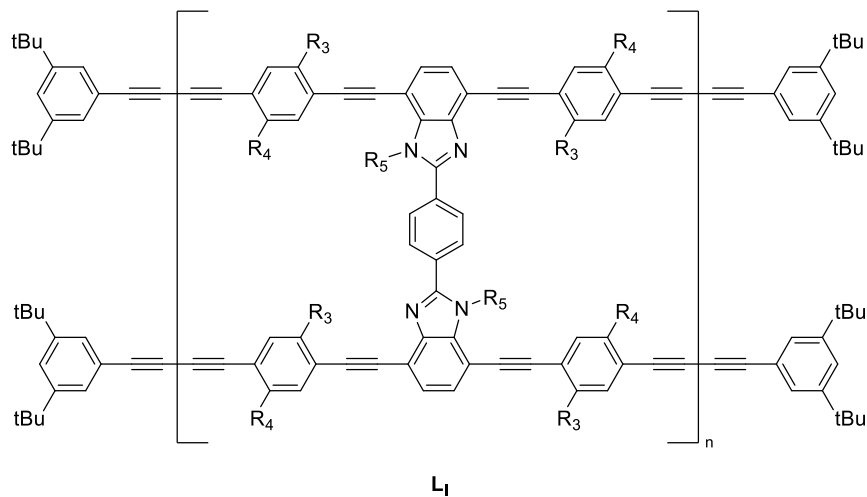


Abbildung 2.2: Leiterpolymer L_I von S. A. Meißner.^[69]

Aufbauend auf diesen Arbeiten synthetisierte *L. Schneider* zwei weitere H-Monomere, mit einer pyrenbasierten Querstrebe, wodurch die Rigidität des Polymers durch die polycyclischen Querstrebe erhöht werden sollte.^[71] Aufgrund der zuvor erzielten Erfolge wurde erneut die Schutzgruppenkombination aus CPDMS und TIPS eingesetzt. Zunächst synthetisierte sie Monomer **H_{VIII}**, welches je Längsstrebe mit zwei Alkoxy-Ketten substituiert ist. Polymerisationsversuche zeigten jedoch, dass keine Oligomere mit höheren Wiederholungseinheiten erhalten werden konnten. Daraufhin wurden die löslichkeitsfordernden Seitenketten des Monomers angepasst und durch verzweigte Alkoxy-Ketten ersetzt. Mit **H_{IV}** gelang es *L. Schneider* schließlich Leiteroligomer L_{II} mit zwei und vier Wiederholungseinheiten zu erhalten.

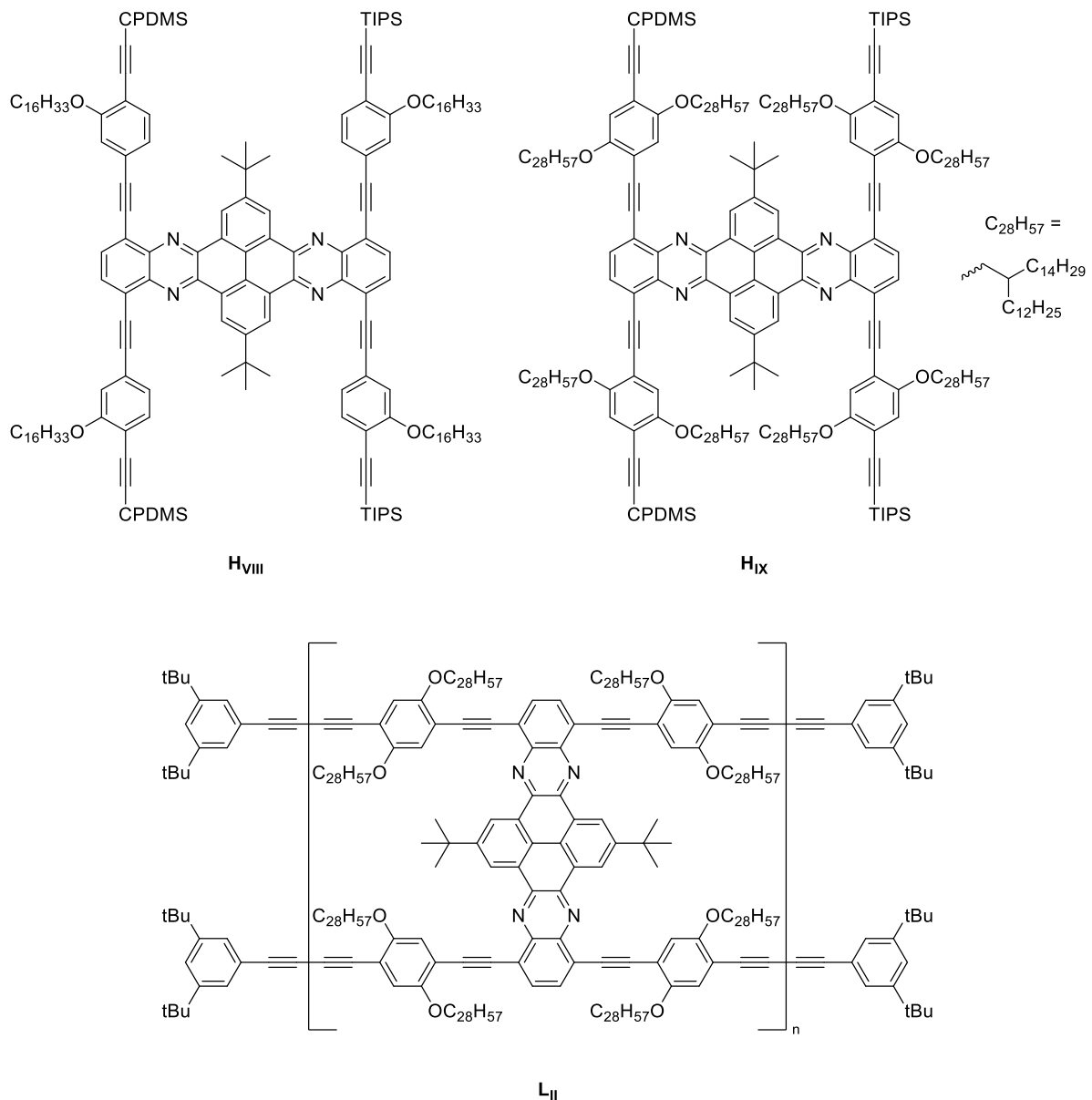


Abbildung 2.3: H_{VIII}, H_{IX} und L_{II} synthetisiert von L. Schneider.^[71]

S. Rickert gelang die Synthese von phenanthrazin-verknüpften Nanoröhren, welche aus gewinkelten H-förmigen Monomeren aufgebaut werden.^[70] Die Synthese dieser Monomere erfolgte analog zu der von S. A. Meißner und L. Schneider entwickelten H-Monomer Synthesestrategie. Auch hier wurden die bewährten Schutzgruppenkombinationen CPDMS und TIPS übernommen und erfolgreich adaptiert. Erstmals wurde dabei ein phenanthrazinbasierter Mittelbaustein eingesetzt, durch den der Abstand zwischen den beiden Längsstreben signifikant verringert werden konnte. Diese strukturelle Modifikation führt zu einer stärkeren geometrischen Vororganisation der H-Monomere und ermöglicht eine weitere Steigerung der Rigidität der resultierenden Leiterpolymere.

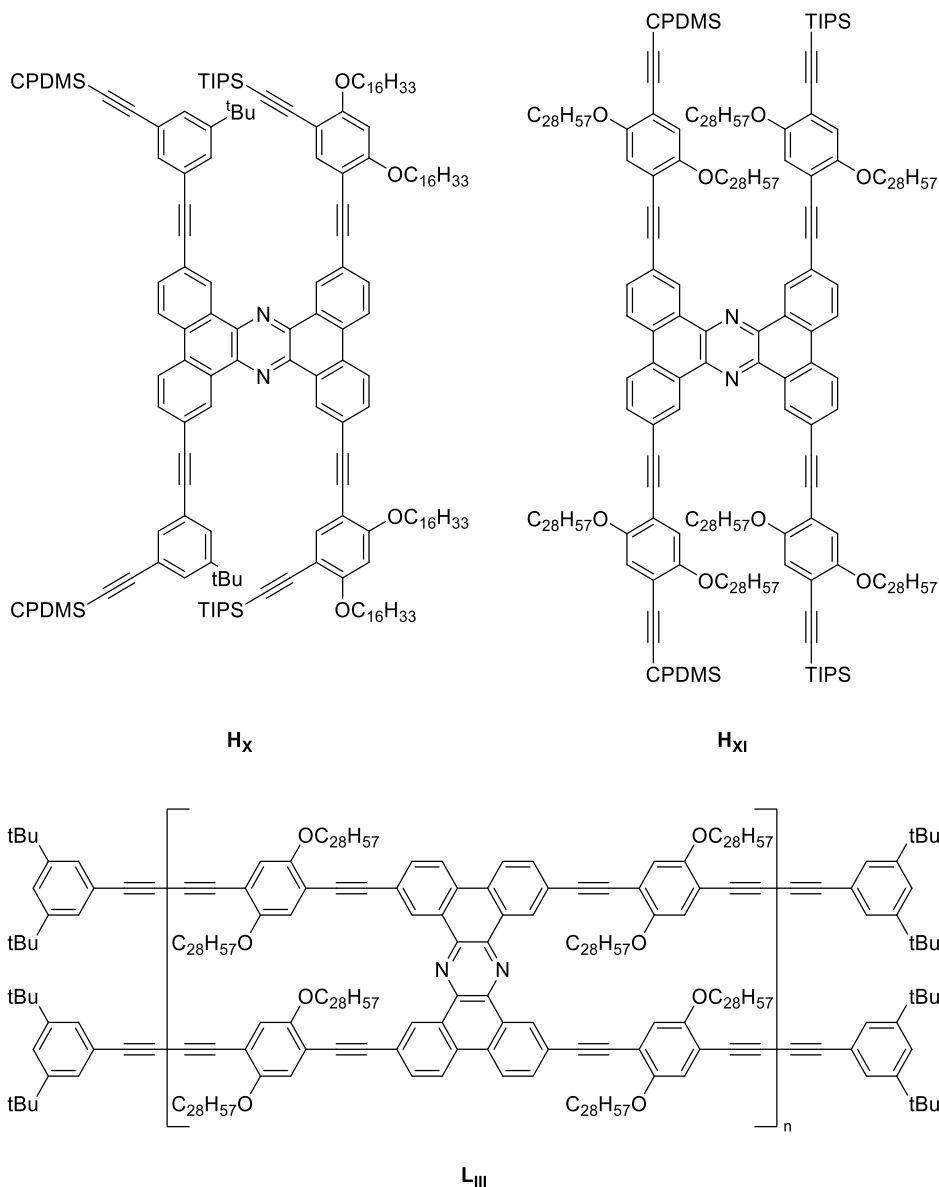


Abbildung 2.4: Monomer **H_x** einer Phenanthrazin-verknüpfte Nanoröhre von S. Rickert und Monomer **H_{xi}** welches von L. Schneider erfolgreich zu **L_{iii}** polymerisiert wurde.^[70,71]

Im Rahmen meiner Masterarbeit synthetisierte ich ein Phenanthrazin-verknüpftes H-Monomer, welches daraufhin von L. Schneider polymerisiert wurde.^[50,71] Dazu wurde die von S. Rickert etablierte Synthesestrategie für den Phenanthrazin Mittelblock übernommen. Die Stäbchen wurden mit verzweigten Seitenketten versehen, welche die Löslichkeit fördern sollen. L. Schneider gelang die Polymerisation von **H_{ix}**, jedoch konnten nur Oligomere mit bis zu drei Wiederholungseinheiten vollständig charakterisiert werden. Optische Untersuchungen zeigten, dass die phenanthrazinbasierten Leiterpolymere im Vergleich zu pyrenbasierten Analoga eine deutliche Blauverschiebung der Absorptions- und Emissionsspektren aufweisen. Darüber hinaus konnte eine erhöhte strukturelle Rigidität dieser Systeme im Vergleich zu zuvor untersuchten Leiterpolymeren durch molekulardynamische Simulationen bestätigt werden.

3. Zielsetzung und Syntheseplanung

3.1 Zielsetzung

Das Ziel dieser Arbeit ist die Synthese eines neuartigen Donor-Akzeptor Leiterpolymers sowie H-förmigen Donor-Akzeptor Strukturen. Diese Strukturen dienen im weiteren Verlauf als Modellsysteme, für ausgedehnte π -Systeme mit parallel angeordneten Chromophoren, um deren optische Eigenschaften zu untersuchen.

Die ersten beiden Teile der Arbeit befassen sich mit der Synthese eines neuartigen H-förmigen Donor-Akzeptor Monomers, welches anschließend polymerisiert wird. Das Monomer basiert auf einem Phenylen-Ethynylen-Rückgrat, welches als Donator agiert. Über eine Phenanthrazinbrücke wird das Donor-Rückgrat mit dem als Akzeptor agierende Benzotriazolylethynylen-Rückgrat verbunden. Die Synthese des in Abbildung 3.1 dargestellten Leiterpolymers knüpft nahtlos an die Arbeiten der vorangegangenen Masterarbeit an, welche auf den Erkenntnissen der Arbeiten von *M. Hündgen*, *L. Schneider*, *S. Rickert* und *S. A. Meißner* fußt.

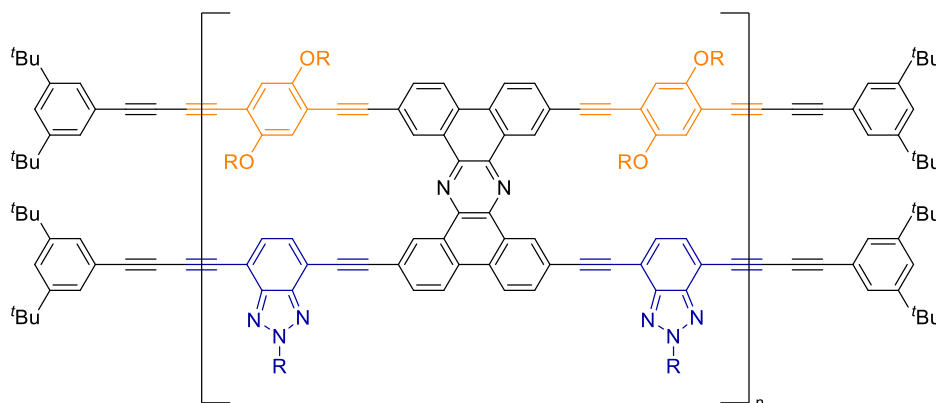


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Leiterpolymers. In orange: die Donoreinheit; in blau: die Akzeptoreinheit.

Ein besonderes Augenmerk wurde auf die Persistenzlänge und Rigidität gelegt, welche durch die formtreuen und planaren Phenanthrazinbrücke erhöht werden sollen. Des Weiteren ist durch die Phenanthrazinbrücke eine vollständige π -Konjugation, ohne die Rückgrate elektronisch zu trennen, gewährleistet.

Der nächste Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese einer H-förmigen Donor-Akzeptor Struktur, welche auf dem Monomer des Leiterpolymers basiert und an den Rückgraten um Endkappen verlängert wird (Abbildung 3.2). Der Donorstrang wird somit um eine weitere Donoreinheit und der Akzeptorstrang um eine weitere Akzeptoreinheit erweitert.

Der letzte Teil der Arbeit befasst sich mit optischen Untersuchungen der synthetisierten Verbindungen, welche Aufschluss über den Einfluss des Donor-Akzeptor System geben

sollen. Dabei soll das Absorptions- und Emissionsverhalten mittels UV/Vis- und Fluoreszenz-Spektroskopie untersucht werden. EMFS Untersuchungen sollen zusätzlich durchgeführt werden und Einblicke in die Fluoreszenzlebensdauer sowie weiteren optischen Eigenschaften geben.

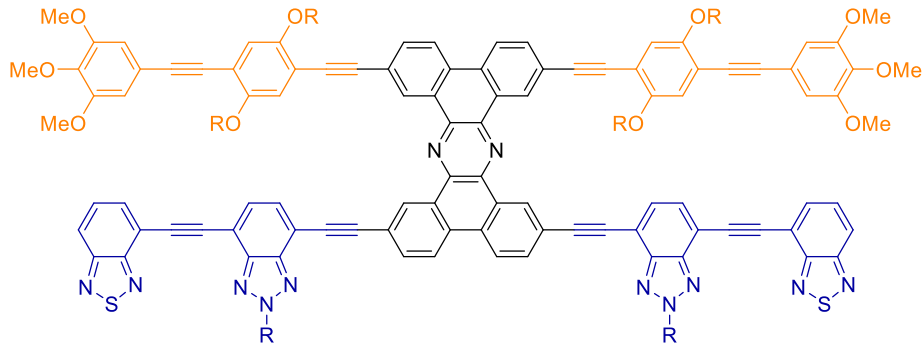


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der H-förmigen Donor-Akzeptor Struktur. In orange: die Donoreinheit; in blau: die Akzeptoreinheit.

3.2 Syntheseplanung

Zur Synthese des Leiterpolymers wird zunächst ein H-förmiges Monomer synthetisiert, welches im Anschluss polymerisiert werden soll. Das H-förmige Monomer soll modular nach dem Baukastenprinzip aufgebaut werden, wodurch eine einfache Anpassung der Strukturen gewährleistet wird. Dieses Monomer stellt ebenfalls die Basis für die Donor-Akzeptor Struktur dar, indem anstelle der Polymerisation zwei verschiedene Endgruppen die Stränge verlängern. Aufgrund der starken Ähnlichkeit beider Strukturen, wird im Folgenden die Synthesestrategie am Beispiel des Polymers erörtert.

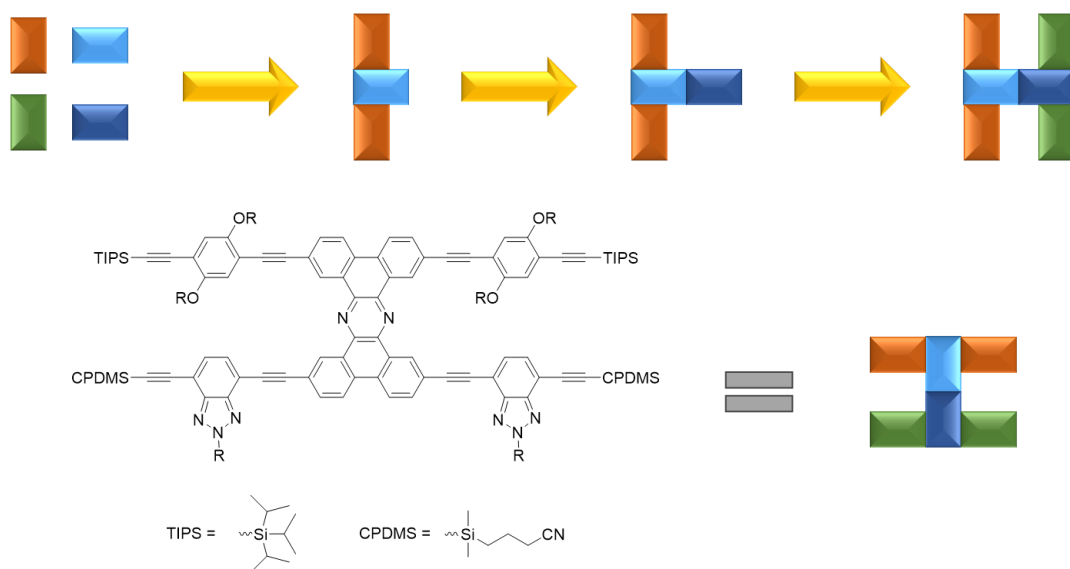


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Monomer Synthesestrategie.

Abbildung 3.3 zeigt den modularen Aufbau des Monomers aus vier Bausteinen. Diese sollen zunächst einzeln synthetisiert und anschließend nacheinander verknüpft werden.

Bei den in orange und grün dargestellten Bausteinen handelt es sich um die Phenylen-Ethinylen (orange) bzw. Benzotriazolylen-Ethinylen (grün) Einheiten, im weiteren Verlauf als Stäbchen bezeichnet. Diese werden mit Alkylketten versehen, um die Löslichkeit des Monomers sowie der Oligomere zu gewährleisten. Beide Stäbchen werden über eine Phenanthrazinbrücke, bestehend aus zwei Teilen (hell- und dunkelblau), miteinander verknüpft. Hierbei wird zunächst eine Strebe realisiert, an welche nachfolgend das zweite Mittelteil gekuppelt und daraufhin die zweite Strebe aufgebaut werden soll. Zur Realisierung der Polymerisation müssen die Monomere mit zwei TIPS-Schutzgruppen auf der einen Seite und mit zwei CPDMS-Schutzgruppen auf der anderen Seite versehen werden. Nur so ist die zwei-stufige *Zippering* Strategie zur Synthese von Leiterpolymeren anwendbar (Abbildung 1.8, Kapitel 1.3). Diese Silylschutzgruppen sind unterschiedlich labil, sodass die labilere CPDMS-Schutzgruppe bereits unter basischen Bedingungen abgespalten werden kann. Die stabilere TIPS-Schutzgruppe benötigt dagegen eine Fluoridquelle, um gespalten zu werden. Nachdem die labilere Schutzgruppe gespalten wurde, kann der erste Strang selektiv in einer *Glaser*-Kupplung polymerisiert werden. Nach Erreichen der gewünschten Anzahl an Wiederholungseinheiten wird eine Endkappe zugegeben, um die Polymerisation abubrechen. Anschließend soll der zweite Strang nach Entschützung der Schutzgruppe ebenfalls mittels einer *Glaser*-Kupplung geschlossen und mit Endkappen versehen werden.

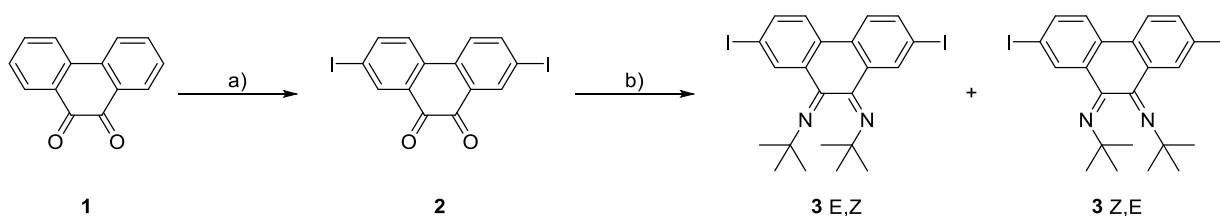
Die vorgestellten Synthesestrategien sollen den Zugang zu weiteren Leiterpolymeren und H-förmigen Strukturen öffnen und durch den modularen Aufbau eine einfache Anpassung der Stäbchen und Brückeneinheiten ermöglichen.

4. Synthese eines H-förmigen Donor-Akzeptor Monomers

Die vorliegende Arbeit knüpft nahtlos an die vorangegangene Masterarbeit an, sodass die Monomersynthese analog zu dem dort beschriebenen Monomer aufgebaut wurde.^[60] Dabei wurde die von S. Rickert erprobte Synthese adaptiert, wobei zunächst eine Strebe aufgebaut wurde, an welche die zweite Phenanthreneinheit gekuppelt wurde.^[70] Anschließend erfolgte die Kupplung mit dem zweiten Stäbchen zur zweiten Strebe. Die Synthese des Monomers beginnt mit der Synthese der einzelnen Bausteine: Zuerst wurden die beiden phenanthrenbasierten Mittelbausteine aufgebaut, anschließend die Donor- und Akzeptorstäbchen synthetisiert, woraufhin die einzelnen Bausteine zum Monomer zusammengefügt werden können.

4.1 Synthese der Mittelbausteine

Die Mittelbausteine, welche die Phenanthrazinbrücke bilden, wurden bereits in der vorangegangenen Vertiefungsarbeit zur Masterarbeit synthetisiert.^[73] An dieser Stelle soll die Syntheseroute kurz rekapituliert werden, wobei für weitere Details auf die zitierte Optimierung von S. Rickert verwiesen wird.^[70] Die Synthese des ersten Mittelbausteins begann mit der Iodierung von kommerziell erhältlichen 9,10-Phenanthrenchinon (**1**) zu 2,7-Diiodphenanthrenchinon (**2**) (Schema 4.1).^[74] Hierzu wurde Phenanthrenchinon **1** mit *N*-Iodsuccinimid (NIS) in konzentrierter Schwefelsäure umgesetzt. Nach Umkristallisation aus Toluol wurde **2** mit einer Ausbeute von 64% erhalten. Das gewünschte 2,7-Substitutionsmuster wird durch mesomere und induktive Effekte der Keton- und Phenylsubstituenten für beide elektrophilen aromatischen Substitutionen bevorzugt.



Schema 4.1: Synthese des ersten Mittelbausteins **3**. a) NIS, konz. H₂SO₄, 20 h, RT, 64%; b) *tert*-Butylamin, TiCl₄, Toluol, 20 h, RT, 56%.

Im nächsten Schritt wurde Phenanthrenchinon **2** mit *tert*-Butylamin und Titan(IV)-chlorid umgesetzt, wodurch nach Umkristallisation aus Toluol Diimin **3** mit einer Ausbeute von 56% als *E/Z*-Isomerengemisch erhalten wurde.^[75] Im ¹H-NMR Spektrum sind sechs aromatische Signale mit jeweils einem Integral von zwei Protonen zu beobachten, die auf das *E/Z*-Isomerengemisch zurückzuführen sind (Abbildung 4.1). Die *tert*-Butylamingruppen agieren hier als Schutzgruppen und maskieren das sonst freie Diketon. Dadurch wird eine unerwünschte Koordinierung zwischen Palladium und dem Diketon verhindert, was die

Ausbeute der nachfolgenden *Sonogashira*-Kreuzkupplungen signifikant verbessert.^{[76][77]} Darüber hinaus verbessert das Diimin die Löslichkeit der Verbindung erheblich und kann unter milden sauren Bedingungen leicht abgespalten werden, was die Durchführung der folgende Reaktion zusätzlich erleichtert.

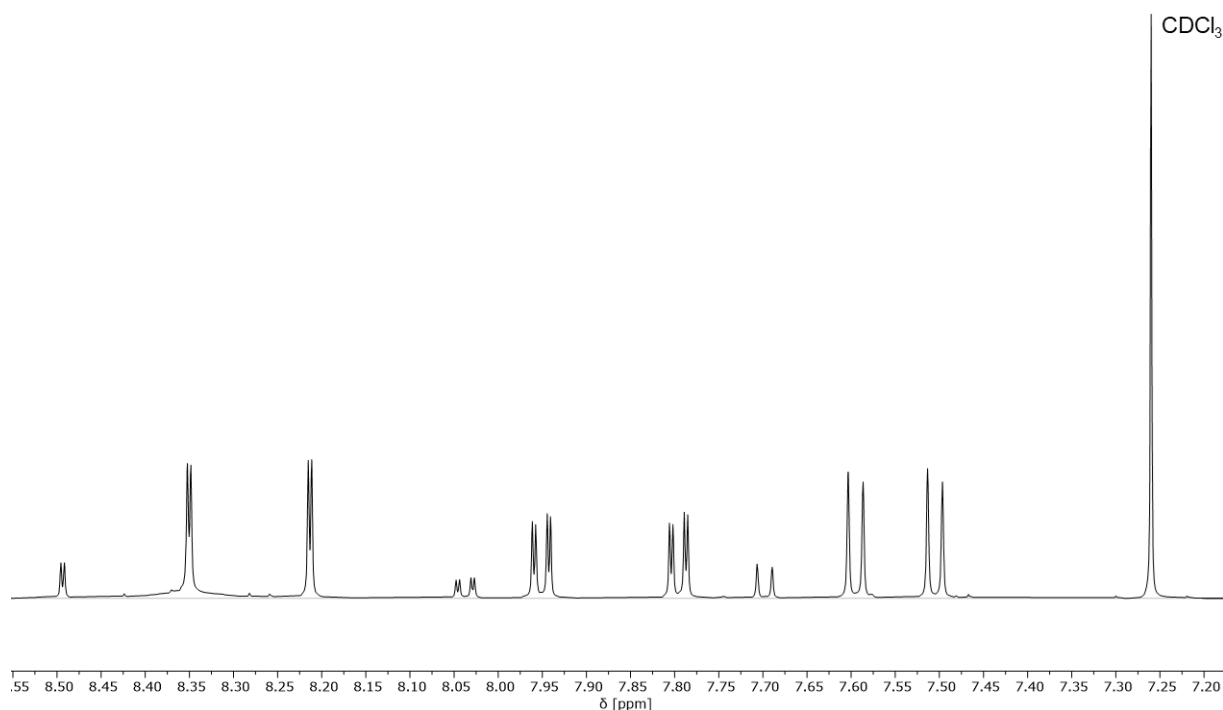
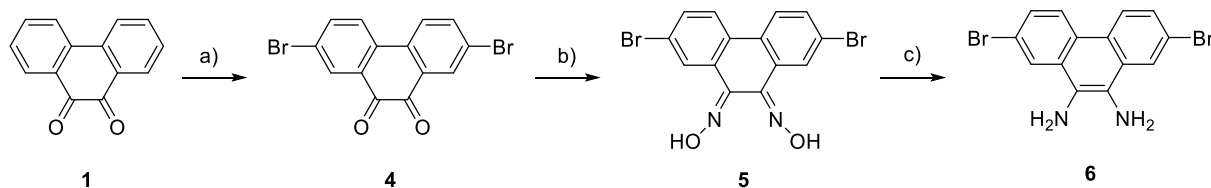


Abbildung 4.1: Ausschnitt des $^1\text{H-NMR}$ Spektrums von Diimin **3** (400 MHz, CDCl_3 , 298 K).

Die Synthese des zweiten Mittelbausteins **6** begann ebenfalls ausgehend von dem kommerziell bezogenen 9,10-Phenanthrenchinon (**1**), welches im ersten Schritt mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) in konzentrierter Schwefelsäure umgesetzt wurde (Schema 4.2).^[78] Nach Umkristallisation aus Toluol konnte das Phenanthrenchinon **4** mit einer Ausbeute von 65% erhalten werden. Wie zuvor wird das gewünschte 2,7-Substitutionsmuster aufgrund von mesomeren und induktiven Effekten bevorzugt gebildet.



Schema 4.2: Synthese des zweiten Mittelbausteins. a) NBS, konz. H_2SO_4 , 20 h, RT, 65%; b) Hydroxylammoniumchlorid, Pyridin, EtOH, 20 h, Rückfluss, 92%; c) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, konz. HCl, EtOH, 3 h, Rückfluss, 22%.

Im nächsten Schritt wurde Phenanthrenchinon **4** mit Hydroxylammoniumchlorid und Pyridin in Ethanol unter Rückfluss gerührt.^[79] Nach Umkristallisation aus Aceton konnte das Dioxim **5** mit einer Ausbeute von 92% erhalten werden. Die ¹H-NMR spektroskopische Untersuchung zeigte kleine Mengen an Verunreinigungen, welche aufgrund der schlechten Löslichkeit des Produktes nicht abgetrennt werden konnten. Um die Synthese des zweiten Mittelblocks abzuschließen, wurde Dioxim **5** zu Diamin **6** reduziert.^[80] Dafür wurde Dioxim **5** in Ethanol bei 0 °C suspendiert und wasserfreies Zinn(II)chlorid in konzentrierter Salzsäure wurde langsam zugegeben. Die Suspension wurde für drei Stunden unter Rückfluss gerührt, wobei ein Farbumschlag von gelb zu farblos beobachtet werden konnte. Anschließend wurde der Niederschlag abfiltriert und in gesättigter NaHCO₃-Lösung gelöst. Diese wässrige Phase wurde häufig mit Dichlormethan (DCM) extrahiert, sodass Diamin **6** mit 20% Ausbeute erhalten wurde. Bei dieser Reaktion erwies sich die Aufarbeitung als schwierig, da sich der abfiltrierte Niederschlag nicht vollständig in der gesättigten NaHCO₃-Lösung löste, und somit den Scheidetrichter verstopfte. Zudem ist Diamin **6** nur schlecht in organischen Lösungsmitteln löslich, was die Extraktion erheblich erschwerte und zu einer Extraktion über mehrere Stunden führte. Dies sowie die moderate Ausbeute sollten mittels Soxhlet Extraktion in einem neuen Versuch verbessert werden. Dazu wurde der abfiltrierte Niederschlag in eine Soxhlet-Extraktionshülse überführt und über Nacht mit DCM extrahiert. Im ¹H-NMR Spektrum des erhaltenen grünen Feststoffs sind eindeutig Signale zu erkennen, welche dem gewünschten Produkt zugeordnet werden können, jedoch sind zahlreiche weitere Signale zu erkennen, die auf ein hohes Maß an Verunreinigungen hindeuten (Abbildung 4.2). Ähnliche aromatische 1,2-Diamine sind bekannterweise instabil an Luft.^[81] Für Verbindung **6** wurde dies jedoch von *S. Rickert* widerlegt, indem eine Probe der Verbindung drei Monate bei Raumtemperatur gelagert wurde.^[70] Das ¹H-NMR Spektrum der gelagerten Probe zeigte keine Zersetzungserscheinungen. Vermutlich zersetzte sich das gewünschte Produkt jedoch unter der Hitzeeinwirkung, sodass kein sauberes Produkt erhalten werden konnte. Bei einer zukünftigen Soxhlet Extraktion von Diamin **6**, sollte die Extraktionszeit auf wenige Stunden begrenzt werden, um eine Zersetzung des Produktes zu verhindern. Im Rahmen dieser Arbeit wurde von weiteren Versuchen jedoch abgesehen und das Produkt **6** wurde in weiteren Versuchen mit DCM im Scheidetrichter extrahiert.

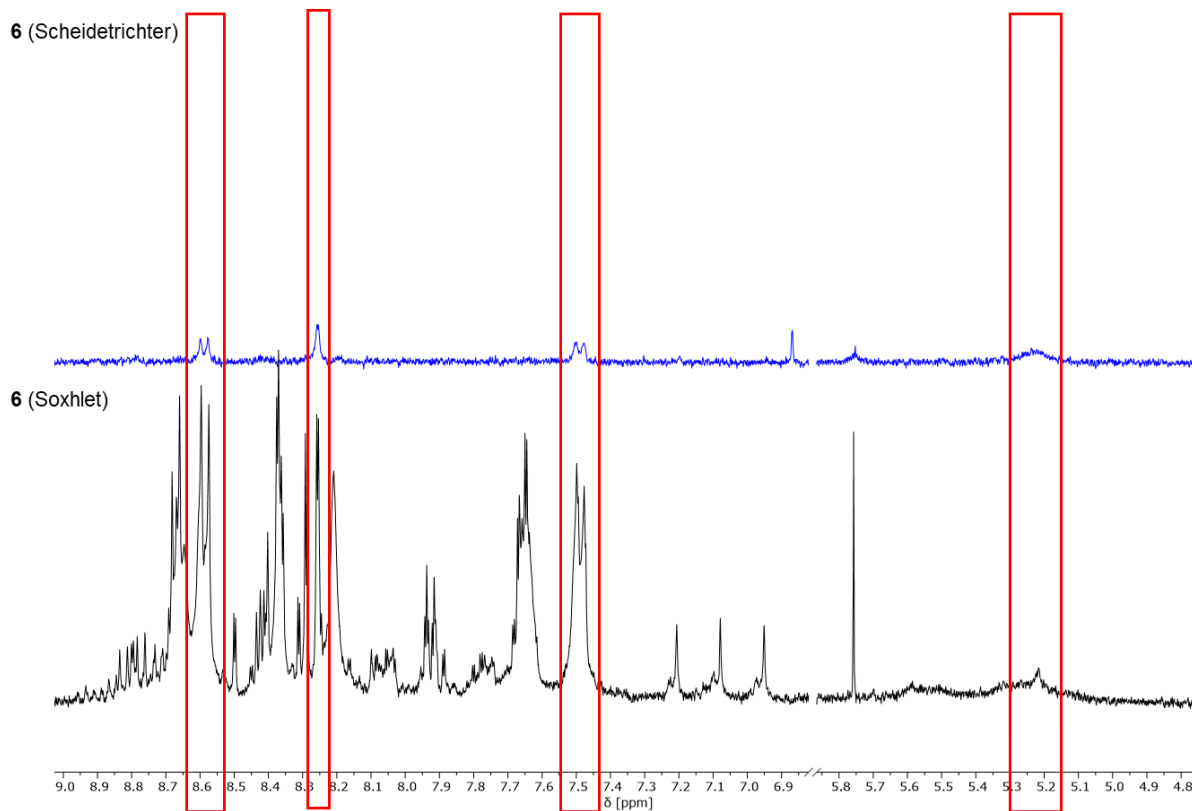


Abbildung 4.2: Ausschnitt von Überlagerten ¹H-NMR Spektren der Verbindung **6**. Oben: nach Reinigung mittels Soxhlet (DMSO-*d*₆, 400 MHz, 298 K); Unten: nach Reinigung mittels Scheidetrichter (DMSO-*d*₆, 400 MHz, 298 K).

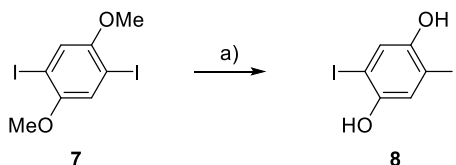
Die Verwendung eines iodierten Phenanthrens für den zweiten Mittelbaustein wäre für die folgende *Sonogashira*-Kupplung förderlich, jedoch ist die I-C-Bindung gegenüber der Br-C-Bindung labiler und würde die Reaktionsbedingungen der Reduktion zum Diamin **6** nicht überstehen.^[82]

4.2 Synthese der Stäbchen

4.2.1 Synthese des Donor-Stäbchens

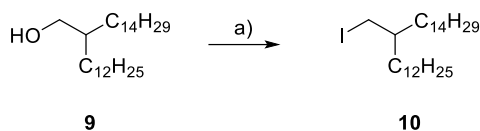
Zur Darstellung des Monomers wird ein symmetrisches Stäbchen benötigt, welches gegenüber des TIPS geschützten Acetylen ein weiteres Acetylen mit selektiv abspaltbarer Schutzgruppe voraussetzt. Hier wurde mit 2-Methylbut-3-in-2-ol (im folgenden Acetonid-Schutzgruppe) das Prinzip der orthogonalen Schutzgruppenstrategie gewählt.^[83] Dabei handelt es sich formal um ein Aceton geschütztes Acetylen, welches unter basischen Bedingungen selektiv abgespalten werden kann. Die geschützten Acetylene sollen mittels *Sonogashira*-Kreuzkupplung gekuppelt werden. Einerseits kann ein doppelt iodiertes Benzolderivat verwendet werden, woran in einer „pseudo“ statistischen Reaktion die entsprechenden Acetylene eingeführt werden. Andererseits kann die Iod-Brom-Selektivität der *Sonogashira*-Reaktion ausgenutzt werden; die Kohlenstoff-Iod Bindung ($D^{\circ}_{298}[\text{C-I}] = 232.2 \pm 13 \text{ kJ/mol}$) ist schwächer als die Kohlenstoff-Brom Bindung ($D^{\circ}_{298}[\text{C-Br}] = 285.0 \pm 8 \text{ kJ/mol}$), sodass zunächst die iodierete Seite reagiert.^[82] Des Weiteren wird für die Reaktion an Brom eine erhöhte Temperatur benötigt, wodurch die stabilere Kohlenstoff-Brom Bindung leichter gespalten werden kann. Diese Variante beinhaltet einen Reaktionsschritt weniger und wurde neben der von *L. Schneider* erprobten Variante über das diiodierte Substrat zur Ausbeutensteigerung untersucht.^[71]

Die Synthese des literaturbekannten Donor-Stäbchens begann mit der Entschützung von kommerziell erhältlichem 1,4-Diiodo-2,5-dimethoxybenzol (**7**) mittels Bortribromid zu Hydrochinon **8** (Schema 4.3).^[84,85] Nach Beenden der Reaktion durch Zugabe von Eiswasser fiel das Produkt in 95% Ausbeute als farbloser Niederschlag aus. Ein ¹H-NMR-Spektrum sowie ein APCI-Massenspektrum zeigen keine Verunreinigungen, sodass Hydrochinon **8** ohne weitere Reinigung verwendet werden konnte.



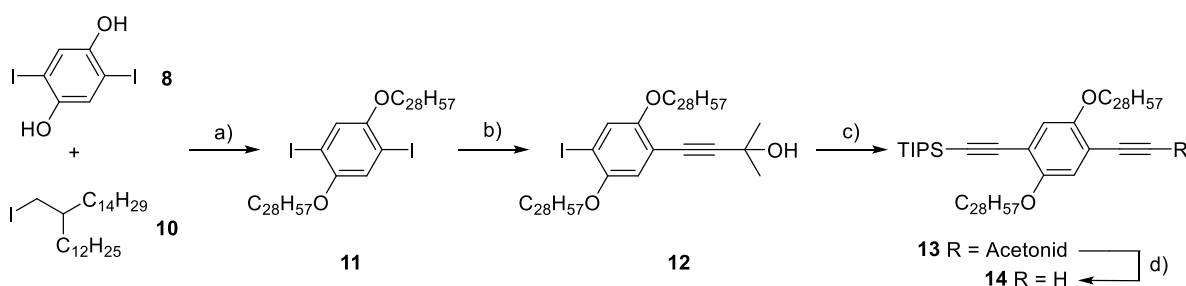
Schema 4.3: Synthese von Alkohol **8**. a) BBr_3 , DCM, 24 h, $-78 \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$, 95%.

Im nächsten Schritt wurde kommerziell erhältliches 2-Dodecylhexadecan-1-ol (**9**) mit Triphenylphosphan und Iod in DCM umgesetzt (Schema 4.4).^[86] Nach säulenchromatographischer Reinigung wurde die Kette **10** mit einer Ausbeute von 99% erhalten. Das entstehende Triphenylphosphanoxid, welches als Feststoff ausfällt und die wässrige sowie säulenchromatographische Reinigung stört, konnte durch Ausrühren aus Cyclohexan entfernt werden. Triphenylphosphanoxid ist im Gegensatz zum gewünschten Produkt in Cyclohexan schwer löslich und kann nach dem Ausrühren abfiltriert werden.



Schema 4.4: Synthese von Kette **10**. a) PPh₃, Imidazol, Iod, DCM, 0 °C → RT, 19 h, 99%.

Anschließend wurde in einer *Williamson*-Ethersynthese Alkohol **8** und Kette **10** mit Cäsiumcarbonat in Aceton unter Rückfluss gerührt.^[71] Nach Reinigung mittels Säulenchromatographie konnte Verbindung **11** in 44% Ausbeute erhalten werden. Aufgrund der sehr ähnlichen Retentionsfaktoren (R_f) von 0.86 der eingesetzten Kette und 0.62 des Produktes in Cyclohexan stellte sich die Reinigung als schwierig heraus und das Rohprodukt musste mehrmals mittels Säulenchromatographie gereinigt werden.



Schema 4.5: Einführung der Acetylschutzgruppen zu Stäbchen **14**. a) Cs₂CO₃, Aceton, 3 d, Rückfluss, 44%; b) 2-Methylbut-3-yn-2-ol, PdCl₂(PPh₃)₂, PPh₃, CuI, Piperidin, THF, 20 h, 40 °C, 62%; c) TIPS-Acetylen, PdCl₂(PPh₃)₂, PPh₃, CuI, Piperidin, THF, 20 h, 40 °C, 98%; d) NaOH, Toluol, 2 h, Rückfluss, 94%.

Als nächstes wurde das Acetonid-geschützte Ethin in einer *Sonogashira*-Kreuzkupplung eingeführt.^[71] Dazu wurde Verbindung **11** mit 2-Methylbut-3-yn-2-ol, PdCl₂(PPh₃)₂, Triphenylphosphan und Kupferiodid in einem Gemisch aus einem Teil Tetrahydrofuran und zwei Teilen Piperidin bei 40 °C gerührt. Aufgrund der zwei iodierten Stellen der Ausgangsverbindung ist es wichtig, genau ein Äquivalent oder einen minimalen Überschuss des Ethins einzusetzen, um die Reaktion zu dem doppelten Produkt weitestgehend zu vermeiden. Nach säulenchromatographischer Reinigung konnte das einseitig geschützte Stäbchen **12** in 62% Ausbeute erhalten werden. Eine zweite *Sonogashira*-Kupplung führte im nächsten Schritt das TIPS-Acetylen ein, sodass das doppelt geschützte Stäbchen **13** mit einer Ausbeute von 98% erhalten werden konnte.

Um die Synthese des Donor-Stäbchens abzuschließen, wurde im letzten Schritt die Acetonid-Schutzgruppe selektiv mittels NaOH in Toluol entschützt.^[87] Um die vollständige Entschützung des Edukts **13** zu gewährleisten, wurden mehrere Proben der Reaktionslösung entnommen und mit Hilfe von Dünnschichtchromatographie (DC) auf einen vollständigen Umsatz überprüft. Daraufhin konnte Stäbchen **14** in 94% Ausbeute erhalten werden.

Um die Stabilität des Stäbchens **13** zu überprüfen, wurde ein $^1\text{H-NMR}$ Spektrum direkt nach der Synthese mit einem Spektrum einer drei Jahre bei Raumtemperatur und an Luft gelagerten Probe verglichen (Abbildung 4.3). Das aromatische Signal ist mit ● und das Signal der Astgabel ist mit ● markiert. Zudem ist das charakteristische Acetylsignal mit ● markiert. Das Spektrum der drei Jahre alten Probe zeigte keine Zersetzungerscheinungen, sodass Stäbchen **13** problemlos gelagert werden kann.

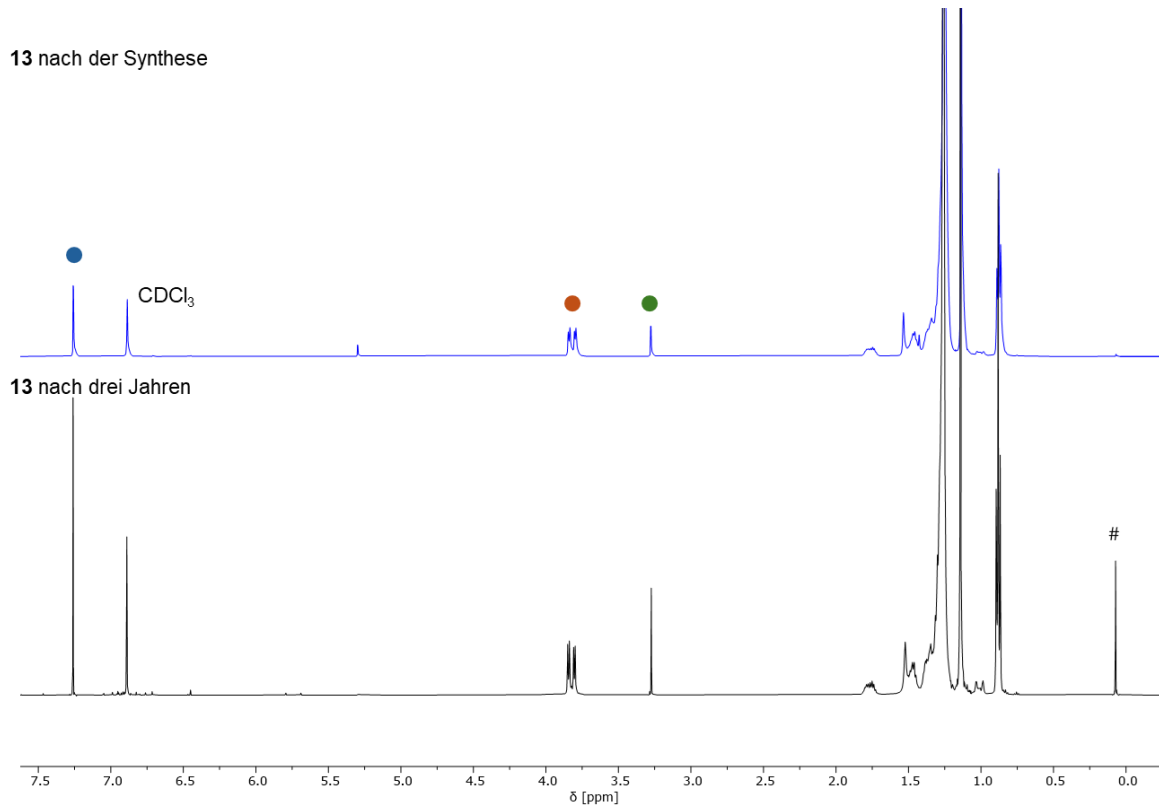
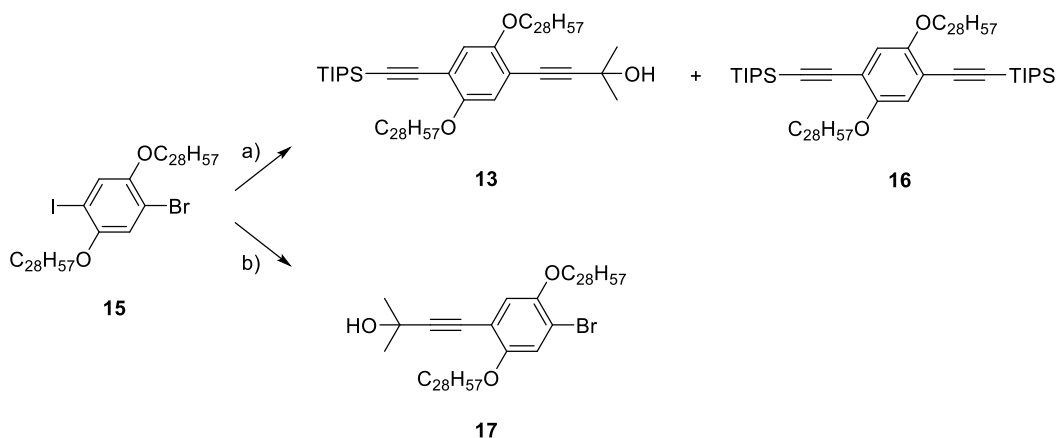


Abbildung 4.3: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von Stäbchen **13** (500 MHz, CDCl_3 , 298 K). oben (blau): sofort nach der Synthese, unten (schwarz): nach drei Jahren. Das aromatische Signal ist mit ● und das Signal der Astgabel ist mit ● markiert. Das Signal der Wasserstoffatome des terminalen Acetylens ist mit ● gekennzeichnet. Bei dem mit # markierten Signal handelt es sich um Kanülenfett.

In einem weiteren Ansatz wurde die Synthese über das Brom-Iod Benzolderivat **15** nach *A. Idelson* durchgeführt.^[88] Dieser Reaktionsweg enthält einen Schritt weniger, wodurch eine besseren Ausbeute und weniger Aufwand erwartet wurde (Schema 4.6).



Schema 4.6: Synthese des Stäbchens **13** über die Br/I Selektivität. a) I.) TIPS-Acetylen, PdCl₂(PPh₃)₂, PPh₃, CuI, Piperidin, THF, 19 h, 40 °C, II.) 2-Methylbut-3-yn-2-ol, 80 °C, 23 h, 0%; b) 2-Methylbut-3-yn-2-ol, PdCl₂(PPh₃)₂, PPh₃, CuI, Piperidin, THF, 20 h, 40 °C, 8%.

Das Edukt **15** lag bereits in ausreichenden Mengen vor und musste nicht synthetisiert werden. In einer *Sonogashira*-Kupplung wurde Verbindung **15** mit PdCl₂(PPh₃)₂, PPh₃, CuI und 1.2 Äquivalenten TIPS-Acetylen in einem Lösungsmittelgemisch aus einem Teil THF und zwei Teilen Piperidin bei 40 °C gerührt. Nach 19 Stunden wurde die Temperatur auf 80 °C erhöht, und 2-Methylbut-3-yn-2-ol im Überschuss langsam zugegeben. Der Reaktionserfolg wurde mittels ¹H-NMR Spektrum des Rohprodukts überprüft. Dieses zeigte neben Verunreinigungen überwiegend Kette und die doppelt TIPS geschützte Verbindung **16** zeigte (Abbildung 4.4). Anhand der Signale im aromatischen Bereich bei 6.8 ppm – bei denen ein Singulett anstelle von zwei beobachtet wird – sowie im Bereich der den Verzweigungen der Alkylketten zuzuordnenden Protonen bei 3.8 ppm, wo ebenfalls nur ein Dublett statt zweier erscheint, wird deutlich, dass es sich um ein symmetrisches Molekül handeln muss. Des Weiteren fehlt im Hochfeld bei 1.62 ppm das Signal, welches den Methylgruppen der Acetonid-Schutzgruppe angehört, wodurch die doppelt TIPS geschützte Struktur **16** bestätigt wird. Darüber hinaus erscheinen die den Alkylketten zugeordneten Integrale deutlich zu groß, was auf das mögliche Vorhandensein zusätzlicher Alkylketten oder aliphatischer Verunreinigungen schließen lässt.

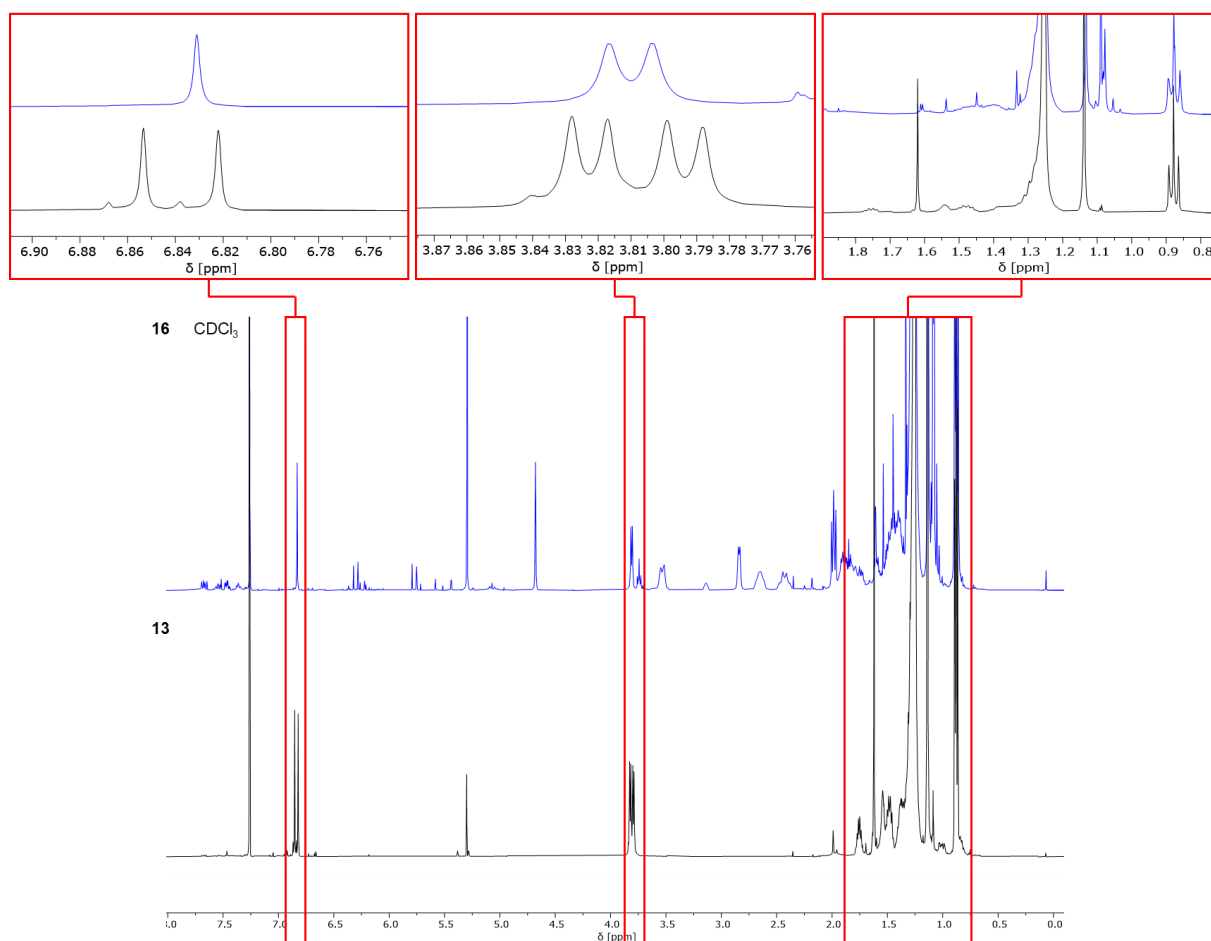


Abbildung 4.4: Überlagerte ¹H-NMR Spektren der Verbindungen **16** (oben; CDCl₃, 400 MHz, 298 K) und **13** (unten; CDCl₃, 500 MHz, 298 K).

Die Verwendung von 1.2 statt 1.0 Äquivalente TIPS-Acetylen diente dem Ausgleich geringer Verluste des terminalen Acetylen, die typischerweise im Rahmen der *Glaser*-Nebenreaktion auftreten. Diese Vorgehensweise hat sich innerhalb der Arbeitsgruppe als allgemein vorteilhaft erwiesen. In der vorliegenden Reaktion könnte der eingesetzte Überschuss jedoch zur Bildung des doppelt TIPS-geschützten Nebenprodukts beigetragen haben. Darüber hinaus ist nicht auszuschließen, dass das eingesetzte Edukt aufgrund längerer Lagerung bereits teilweise zersetzt war. Hinweise darauf liefern die im ¹H-NMR Spektrum beobachteten Signale, die Fragmenten der Alkylseitenketten zugeordnet werden können.

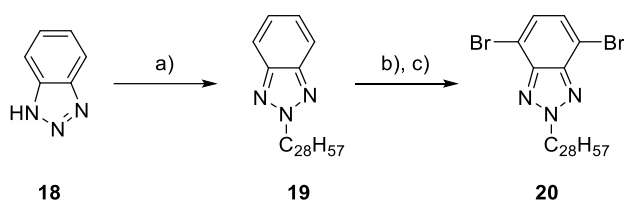
In einem zweiten Versuch wurde ausgehend von Edukt **15** ausschließlich die Acetonid-Schutzgruppe unter identischen *Sonogashira*-Bedingungen gekuppelt. Nach säulenchromatographischer Reinigung konnte das Produkt **17** mit einer Ausbeute von 8% isoliert werden. Dieser Ansatz verfolgte das Ziel, die Ausbeute des ersten Schutzgruppeneinbaus zu erhöhen, da aufgrund der Br/I-Selektivität ein Überschuss des Acetonid-Acetylen eingesetzt werden konnte. Die weiterhin geringe Ausbeute stützt jedoch die Annahme einer teilweisen Zersetzung des Edukts. Aufgrund der unzureichenden Ausbeute

wurde dieser Syntheseweg nicht weiterverfolgt und stattdessen die Strategie mit zwei aufeinanderfolgenden *Sonogashira*-Kupplungen an dem doppelt iodierten Edukt verwendet.

4.2.2 Synthese des Akzeptor-Stäbchens

Zur Synthese des Akzeptor-Stäbchens **28** wurde ein analoger Ansatz wie zur Darstellung des Donor-Stäbchens gewählt. Anstelle des Phenylen-Ethinylen Grundgerüsts wurde ein elektronenarmes Benzotriazolylen-Ethinylen Gerüst verwendet, welches als Akzeptor fungiert.^[89] Wie zuvor kam das orthogonale Schutzgruppenprinzip zur Anwendung. Anstelle der TIPS-Schutzgruppe wurde hierbei die CPDMS-Schutzgruppe verwendet, um im fertigen Monomer eine einseitig selektive Entschützung zu ermöglichen. Zur Verbesserung der Löslichkeit wurde, analog zum Donor-Stäbchen, eine verzweigte Alkylkette am zentralen Stickstoffatom des Triazols eingeführt.

Zunächst diente eine literaturbekannte Syntheseroute von *T. Matsumoto et al.* als Grundlage, bei der zuerst die Alkylkette eingeführt und anschließend die Bromierung durchgeführt wird.^[90]



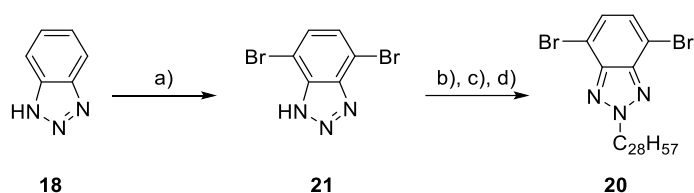
Schema 4.7: Synthese nach *T. Matsumoto et al.* zu Benzotriazol **20**. a) 2-Dodecylhexadecan-1-ol **9**, PPh₃, DIAD, THF, 19 h, 0 °C → RT, 61%; b) HBr (5.8 M), 1 h, 100 °C, Br₂, 21 h, 130 °C, 17%; c) NBS, H₂SO₄, 3 d, RT, 12%.

Wie in Schema 4.7 gezeigt, wurde in einer *Mitsunobu*-Reaktion 1*H*-Benzotriazol (**18**), 2-Dodecylhexadecan-2-ol (**9**), PPh₃ und Diisopropylazodicarboxylat (DIAD) zu Benzotriazolderivat **19** in 61% Ausbeute umgesetzt. Denkbar wäre neben der Reaktion zu dem gewünschten Produkt **19** ebenfalls eine Substitution am äußeren Stickstoffatom. Das zentrale Stickstoffatom ist jedoch sterisch weniger gehindert und dadurch bevorzugt.^[91] Dabei wird formal die Aromatizität im Kohlenstoffsechsering aufgehoben, dafür aber im Heterocyclus gewonnen. Im nächsten Schritt erfolgte die Bromierung mit Bromwasserstoffsäure (5.8 M) und elementarem Brom. Nach säulenchromatographischer Reinigung konnte das Produkt **20** in 17% Ausbeute erhalten werden. Die säulenchromatographische Reinigung erwies sich als herausfordernd, da sich keine klar voneinander abgrenzenden Fraktionen erkennen ließen. Vielmehr zeigte die Untersuchung mittels DC eine kontinuierliche Verringerung des *R_f*-Wertes, wodurch eine saubere Trennung einzelner Fraktionen kaum möglich war. Dieser Umstand stellte vermutlich einen wesentlichen Grund für die geringe Ausbeute dar, sodass eine weitere Bromierung mit NBS in Anlehnung an die Synthesevorschrift von *W. Liu et al.* untersucht wurde.^[78] Vorteilhaft hierbei war der Verzicht von elementarem Brom als Reaktant.

Benzotriazoliderivat **19** wurde in konzentrierte Schwefelsäure mit NBS bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Nach säulenchromatographischer Reinigung wurde neben dem gewünschten Produkt **20** auch einseitig bromiertes Nebenprodukt erhalten. In einem weiteren Ansatz wurde daher die Reaktionszeit auf drei Tage verlängert, wodurch die Ausbeute von 6 % auf 12 % gesteigert werden konnte.

Zur weiteren Optimierung der Syntheseroute zum Zwischenprodukt **20** wurde die Reaktionsreihenfolge getauscht, indem zunächst die Bromierung und daraufhin die Alkylierung erfolgte.

1H-Benzotriazol (**18**) wurde mit NBS in konzentrierter Schwefelsäure bei Raumtemperatur umgesetzt (Schema 4.8).^[78] Anschließend wurde die Reaktionslösung langsam in eiskaltes Wasser getropft, woraufhin ein farbloser Feststoff ausfiel. Nach Abfiltrieren des Feststoffes konnte Produkt **21** ohne weitere Reinigung in 99% Ausbeute erhalten werden.



Schema 4.8: Synthese zu Benzotriazol **20**. a) NBS, H₂SO₄, 20 h, Rückfluss, 99%; b) 2-Dodecylhexadecan-1-ol, DIAD, PPh₃, THF, 18 h, RT, 70%; c) 13-(Iodomethyl)heptacosan **10**, Cs₂CO₃, Aceton, 3 d, Rückfluss, 51%; d) 13-(Iodomethyl)heptacosan **10**, K₂CO₃, Aceton, 3 d, Rückfluss, 76%.

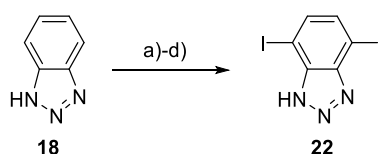
Nachfolgend wurde erneut die *Mitsunobu*-Reaktion nach *T. Matsumoto et al.* durchgeführt, wobei Verbindung **20** in 76% Ausbeute erhalten werden konnte.^[90] Da für die Synthese der Zielstrukturen große Mengen des Stäbchens benötigt wurden, wurde die *Mitsunobu*-Reaktion ebenfalls in größeren Ansätzen von bis zu elf Gramm durchgeführt. Bei der Reaktion entstehen jedoch große Mengen Triphenylphosphinoxid, welches die wässrige sowie säulenchromatographische Aufarbeitung insbesondere bei großen Maßstäben erheblich erschwerte. Dementsprechend schwankte die Ausbeute stark.^[92] Die in Tabelle 4.1 aufgeführten Ergebnisse verdeutlichen die Abhängigkeit der Ausbeute von der eingesetzten Menge des Edukts **21**. Ein eindeutiger Trend ist dabei nicht erkennbar. Sowohl kleinere als auch größere Ansätze führten zu verminderten Ausbeuten, während bei einer Ansatzgröße von etwa zwei Gramm die höchste Ausbeute erzielt wurde.

Tabelle 4.1: Einfluss der Ansatzgröße auf die Ausbeute der Reaktion zu Verbindung **20**.

Ansatzgröße 21 [g]	Ansatzgröße 21 [mmol]	Isoliertes 20 [g]	Isoliertes 20 [mmol]	Ausbeute
0.15	0.54	0.21	0.32	59%
2.20	7.96	3.73	5.57	70%
5.00	18.06	2.95	4.41	24%
11.0	41.90	10.04	14.98	59%

Aufgrund der erschwerten Aufarbeitung im Rahmen der *Mitsunobu*-Reaktion wurde die Einführung der Alkylkette unter denselben Bedingungen untersucht, die bereits bei der Veretherung des Donor-Stäbchens **11** eingesetzt wurden. Dieser Syntheseweg erfordert zwar einen zusätzlichen Schritt, da die Ausgangsverbindung **9** zunächst zu Kette **10** umgesetzt werden muss (Schema 4.3). Diese Reaktion lässt sich jedoch problemlos im großen Maßstab durchführen und stellte keinen wesentlichen Mehraufwand dar. Die Synthese erfolgte unter den im Arbeitskreis bekannten Reaktionsbedingungen.^[93] Aufgrund der besseren Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln stellt Cäsiumcarbonat gegenüber Kaliumcarbonat eine effektivere Base dar. Unter identischen Reaktionsbedingungen wurde jedoch auch Kaliumcarbonat als kostengünstige Alternative getestet. Überraschenderweise lieferte die Reaktion mit Kaliumcarbonat eine höhere Ausbeute von 76%, während die Reaktion mit Cäsiumcarbonat nach säulenchromatographischer Reinigung lediglich eine Ausbeute von 51% ergab.

Sonogashira-Reaktionen an bromierten Verbindungen verlaufen nur unter erhöhten Temperaturen, was die Bildung von *Glaser*-Nebenprodukten begünstigt. Eine iodierter Ausgangsverbindung würde daher eine Kupplung unter milderen Bedingungen ermöglichen. Zur Vereinfachung der nachfolgenden *Sonogashira*-Kreuzkupplungen wurden verschiedene Iodierungsstrategien an *1H*-Benzotriazol untersucht (Schema 4.9; Tabelle 4.2).



Schema 4.9: Synthese zu Benzotriazol **22**. Reaktionsbedingungen befinden sich in Tabelle 4.2.

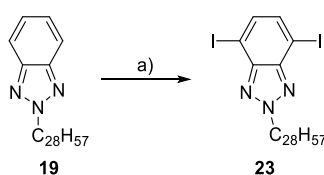
Zunächst wurde eine klassische Iodierung mittels Iodmonochlorid in DCM bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss durchgeführt.^[88] Das ¹H-NMR Spektrum des Rohproduktes zeigte ausschließlich Signale des Edukts. Daraufhin erfolgte der Einsatz von NIS als Iodierungsreagenz. Hierzu wurde *1H*-Benzotriazol **18**, NIS in konzentrierter Schwefelsäure für 21 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.^[74] Auch unter diesen Bedingungen ließ sich kein iodiertes Produkt nachweisen. Eine Verlängerung der Reaktionszeit auf drei Tage führte ebenfalls nicht zum gewünschten Ergebnis.

Tabelle 4.2: Reaktionsbedingungen zu Benzotriazol **22**.

Reaktion	Reagenzien	Lösungsmittel	Temperatur	Zeit	Ausbeute
a)	ICI	DCM	RT	19 h	0%
b)	NIS	H ₂ SO ₄	RT	21 h, 3 d	0%
c)	PIFA, Iod	Chloroform	35 °C	3 d	0%
d)	Ag ₂ SO ₄ , Iod	H ₂ SO ₄	70 °C	23 h	0%

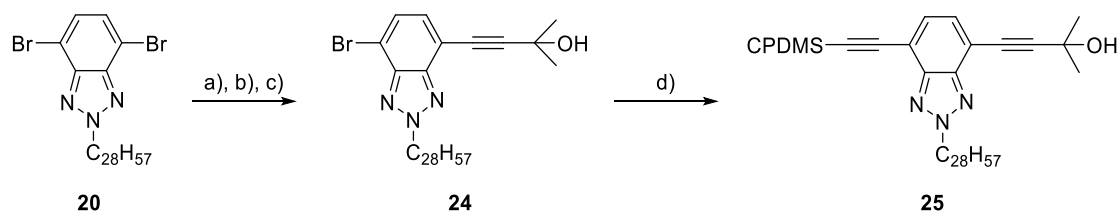
Als nächstes wurde 1*H*-Benzotriazol (**18**) mit (Bis(trifluoracetoxy)iod)benzol (PIFA) und Iod umgesetzt.^[94] Nachdem auch dieser Ansatz nicht zum Erfolg führte, wurde eine von S. A. Meißner entwickelte Synthesestrategie zur Iodierung von 2,1,3-Benzothiadizolen mittels Silbersulfat und Iod durchgeführt, doch auch dies führte nicht zu dem gewünschten Produkt.^[69]

Anschließend wurde eine Iodierung mittels NIS an das bereits alkylierte Benzotriazol **19** getestet (Schema 4.10).^[95] Hierzu wurde Benzotriazol **19** mit NIS in konzentrierter Schwefelsäure über Nacht gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch in 0 °C kaltes Wasser getropft und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Ein ¹H-NMR Spektrum des Rohproduktes zeigte ausschließlich Signale, die entweder dem Edukt oder Verunreinigungen zugeordnet werden konnten. In einem weiteren Versuch wurde die Reaktionsdauer auf drei Tage ausgeweitet. Die Bildung des iodierten Produkts **23** wurde nicht beobachtet.



Schema 4.10: Synthese zu Benzotriazol **23**. a) NIS, H₂SO₄, 24 h, RT, 0%.

Nachdem die verschiedenen Iodierungsversuche erfolglos blieben, sollte das Akzeptor-Stäbchen ausgehend von der bromierten Variante in *Sonogashira*-Kupplungen weiter aufgebaut werden (Schema 4.11).^[88] Dabei wurden verschiedene Katalysatoren, unterschiedliche Verhältnisse von Base zu Lösungsmittel sowie zwei verschiedene Entgasungsverfahren variiert, um die optimalen Reaktionsbedingungen zu finden (Tabelle 4.3).



Schema 4.11: Synthese zu dem doppelt geschütztem Akzeptor-Stäbchen. a) S. Tabelle 4.2; b) 2-Methylbut-3-yn-2-ol, Di- μ -iodobis(tri-*t*-butylphosphino)dipalladium(I), *n*-BuLi (2.5 M in Hexan), THF, 0 °C → RT, 30 min, 0%; c) Methylbut-3-yn-2-ol, Pd₂(dba)₃, Tri-2-furylphosphin, CuI, Piperidin, THF, 20 h, 80 °C, 29%; d) CPDMS-Acetylen, Pd₂(dba)₃, X-Phos, CuI, Piperidin, THF, 20 h, 80 °C, 59%.

Zuerst wurde Benzotriazol **20** mit Palladiumacetat (Pd(OAc)₂), Triphenylphosphan und Kupferiodid in THF umgesetzt (Tabelle 4.3; Eintrag 1). Das Piperidin zu THF Verhältnis wurde eins zu eins gewählt und die Reaktionslösung wurde mittels *Freeze-Pump-Thaw*-Methode (FPT; deutsch: Gefrier-Pump-Auftau-Methode) entgast. Dabei wird die zu entgasende

Flüssigkeit zuerst mit flüssigem Stickstoff eingefroren, der Kolben evakuiert und anschließend aufgetaut, wodurch gelöste Gase entfernt werden. Dieser Zyklus wurde dreimal wiederholt. Produkt **24** wurde nach säulenchromatographischer Reinigung in 33% Ausbeute erhalten. Die säulenchromatographische Reinigung gestaltete sich jedoch schwierig, da Produkt und Nebenprodukt oft als Mischfraktion eluierten, wodurch die Reinigung mehrfach wiederholt werden musste. Als nächstes wurde das gleiche Vorgehen mit dem reaktiveren Katalysator Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0) ($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$) wiederholt (Tabelle 4.3; Eintrag 2). Nach säulenchromatographischer Reinigung konnte Produkt **24** mit einer Ausbeute von 23% isoliert werden. Aufgrund der leichteren Reinigung wurde im weiteren Verlauf dieser Katalysator verwendet. Im nächsten Schritt wurden die bisherigen Reaktionsbedingungen erneut angewendet, jedoch anstelle der FPT-Methode die Entgasung durch Einleiten von Argon durchgeführt (Tabelle 4.3; Eintrag 3). Das Produkt konnte nach Säulenchromatographie mit einer Ausbeute von 21% erhalten werden. Der Unterschied zur FPT-Methode war minimal, sodass keines der beiden Verfahren einen eindeutigen Vorteil hinsichtlich der Ausbeute zeigte. Die Sättigung des Lösungsmittels mit Argon ist jedoch weniger arbeitsaufwendig und daher einfacher durchzuführen.

Tabelle 4.3: Verschiedene Reaktionsbedingungen zur Synthese von Stäbchen **24**. Alle Ansätze wurden mit 2-Methylbut-3-yn-2-ol, X-Phos und CuI bei 80 °C durchgeführt.

	Katalysator	Verhältnis THF:Piperidin	Entgasung	Reaktionsdauer	Ausbeute
1	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	1:1	FPT	21 h	33%
2	$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$	1:1	FPT	19 h	23%
3	$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$	1:1	Sättigung mit Ar	17 h	21%
4	$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$	1:2	FPT	20 h	22%
5	$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$	1:2	Sättigung mit Ar	19 h	21%
6	$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$	1:2	FPT	3 d	36%
7	$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$	1:2	FPT	2 d	33%

Im weiteren Verlauf wurde die Menge der Base verdoppelt, sodass auf ein Teil Lösungsmittel zwei Teile Piperidin verwendet wurden (Tabelle 4.3; Eintrag 4 + 5). Die Ausbeuten lagen mit 21% bzw. 22% auf einem ähnlichen Niveau wie bei einem 1:1 Verhältnis von Base zu Lösungsmittel, sodass sich auch hier keine Vorteile abzeichneten. In der vorausgegangenen Masterarbeit zeigte sich jedoch, dass ein 1:2 Verhältnis von Lösungsmittel zu Base meist zu höheren Ausbeuten führte, sodass dies im Folgenden beibehalten wurde. In zwei weiteren Versuchen wurden die Bedingungen von Tabelleneintrag 4 übernommen, jedoch die Reaktionszeiten auf zwei bzw. drei Tage verlängert. Dadurch konnte die Ausbeute nach säulenchromatographischer Reinigung auf 33% (zwei Tage) und 36% (drei Tage) gesteigert werden (Tabelle 4.3; Eintrag 7).

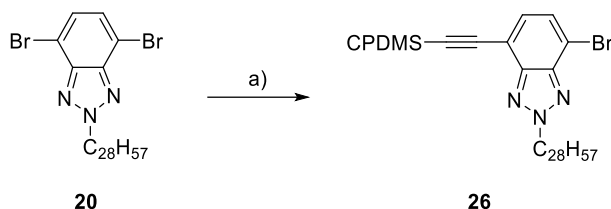
Neben den Reaktionen mit $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ wurde ein weiterer Palladium-Katalysator untersucht: der luftstabile Di- μ -iodobis(tri-*t*-butylphosphino)dipalladium(I) Katalysator, der als gute

Pd(0)-Vorstufe dient und keine weiteren Liganden benötigt.^[96] In Anlehnung an die Synthesevorschrift von *H. Helbert* wurde Edukt **20** mit Di- μ -iodobis(tri-*t*-butylphosphino)dipalladium(I) in THF gelöst.^[97] Über 20 Minuten wurde eine zuvor hergestellte Organolithium-Verbindung, bestehend aus Acetonid-Acetylen und *n*-Butyllithium (2.5 M in Hexan), langsam zugegeben. Der Reaktionsverlauf wurde mittels Dünnschichtchromatographie kontrolliert, zeigte jedoch keine erfolgreiche Umsetzung. Eine mögliche Nebenreaktion ist der Halogen/Lithium Austausch, der die gewünschte Kupplung verhindert. Aufgrund der erfolgreichen Synthese von Verbindung **24** über die zuvor genannten Reaktionswege wurde dieser Ansatz nicht weiter verfolgt.

In einem letzten Versuch wurde der Tri-2-furylphosphin-Ligand (TFP) als Ligand verwendet. TFP ist zwar während der oxidativen Addition oft unreaktiver, kann aber im Schritt der Transmetallierung aufgrund des elektronenarmen Charakters oft effizienter als andere Liganden reagieren.^[98] Verbindung **20** wurde in Anwesenheit von TFP, Kupferiodid und Pd₂(dba)₃ in THF und Piperidin bei 80 °C gerührt. Nach säulenchromatographischer Reinigung konnte das gewünschte Produkt in 29% Ausbeute erhalten werden. Im Vergleich zu den zuvor erzielten Ausbeuten konnte keine signifikante Steigerung der Ausbeute festgestellt werden, so dass von weiteren Versuchen abgesehen wurde.

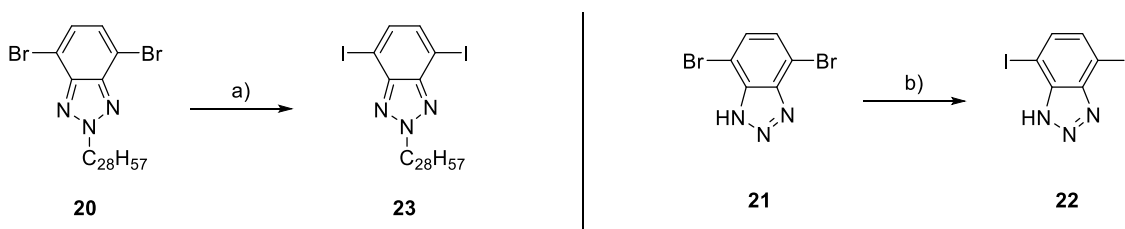
Anschließend wurde die CPDMS-Schutzgruppe in einer weiteren *Sonogashira*-Reaktion eingeführt.^[88] Wie zuvor ausgeführt, erwies sich der Pd₂(dba)₃-Katalysator für das vorliegende System am effektivsten, weshalb dieser für die folgenden Reaktionen verwendet wurde. Zunächst wurde Verbindung **24** mit CPDMS-Acetylen, Pd₂(dba)₃, X-Phos und Kupferiodid bei 80 °C für 20 Stunden umgesetzt. Wie zuvor gestaltete sich die Säulenchromatographie aufwendig und musste teils mehrfach durchgeführt werden. Stäbchen **25** konnte in 59% Ausbeute erhalten werden. Verschiedene Base-zu-Lösungsmittel-Verhältnisse führten zu keinen signifikanten Unterschieden. Eine Verlängerung der Reaktionszeit auf drei Tage führte zu keiner Produktbildung.

Insgesamt verliefen die Reaktionen zu den Verbindungen **24** und **25** bei ähnlichen Reaktionsbedingungen unzuverlässig und lieferten dabei stark variierende Ausbeuten. Um einen zuverlässigen Syntheseweg zu Stäbchen **25** zu etablieren, wurde nun zuerst die CPDMS-Schutzgruppe eingeführt, worauf folgend die Acetonid-Schutzgruppe eingeführt werden sollte (Schema 4.12). Die getauschte Reihenfolge führt bei ähnlichen Verbindungen in der Arbeitsgruppe zu höheren Ausbeuten. Dazu wurde Verbindung **20** mit CPDMS-Acetylen, Pd₂(dba)₃, X-Phos und Kupferiodid bei 80 °C für 21 Stunden gerührt. Nach Reinigung mittels Säulenchromatographie konnte Stäbchen **26** nicht erhalten werden.



Schema 4.12: Syntheseversuch zu Stäbchen **26**. a) CPDMS-Acetylen, Pd₂(dba)₃, X-Phos, Cul, Piperidin, THF, 20 h, 80 °C, 0%.

Nach eingehender Literaturrecherche wurde eine aromatische *Finkelstein*-Reaktion in Anlehnung an die von A. Klapars veröffentlichte Vorschrift zum Austausch des Bromatoms gegen ein Iodatome sowohl am alkylierten Benzotriazol **20** und Benzotriazol **21** untersucht (Schema 4.13).^[95] Zuerst wurde Verbindung **20** mit Kupferiodid, Natriumiodid und *N,N'*-Dimethylethylendiamin unter Rückfluss gerührt. Da die Trennung von bromierten und iodierten Benzotriazol als schwierig einzuschätzen war, wurde ein vollständiger Umsatz des Eduktes angestrebt. Hierfür wurde eine lange Reaktionszeit von drei Tagen gewählt, wonach das gewünschte Produkt **23** in 93% Ausbeute erhalten werden konnte. Wie zu erwarten, besitzen Edukt und Produkt ähnliche Retentionsfaktoren ($R_f(\mathbf{20}, \text{CH:DCM} = 3:1) = 0.45$; $R_f(\mathbf{23}, \text{CH:DCM} = 3:1) = 0.43$), sodass eine Trennung der beiden Verbindungen mittels Säulenchromatographie nicht möglich wäre.



Schema 4.13: *Finkelstein*-Reaktion an **20** und **21**. a) Cul, NaI, DMEDA, 1,4-dioxane, Rückfluss, 3d, 93%, b) Cul, NaI, DMEDA, 1,4-dioxane, Rückfluss, 2d, 26%.

Das ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts zeigte keine Verunreinigungen, sodass Verbindung **23** ohne weitere Reinigung in den folgenden Reaktionsschritten eingesetzt werden konnte. Ein Vergleich der ¹H-NMR-Spektren von **20** und **23** verdeutlicht, dass der Austausch von Brom gegen Iod im Aromaten nur geringe Auswirkungen auf die chemischen Verschiebungen der Protonensignale hat. Zur eindeutigen Bestätigung des Reaktionserfolgs wurde daher zusätzlich das ¹³C-NMR-Spektrum herangezogen.

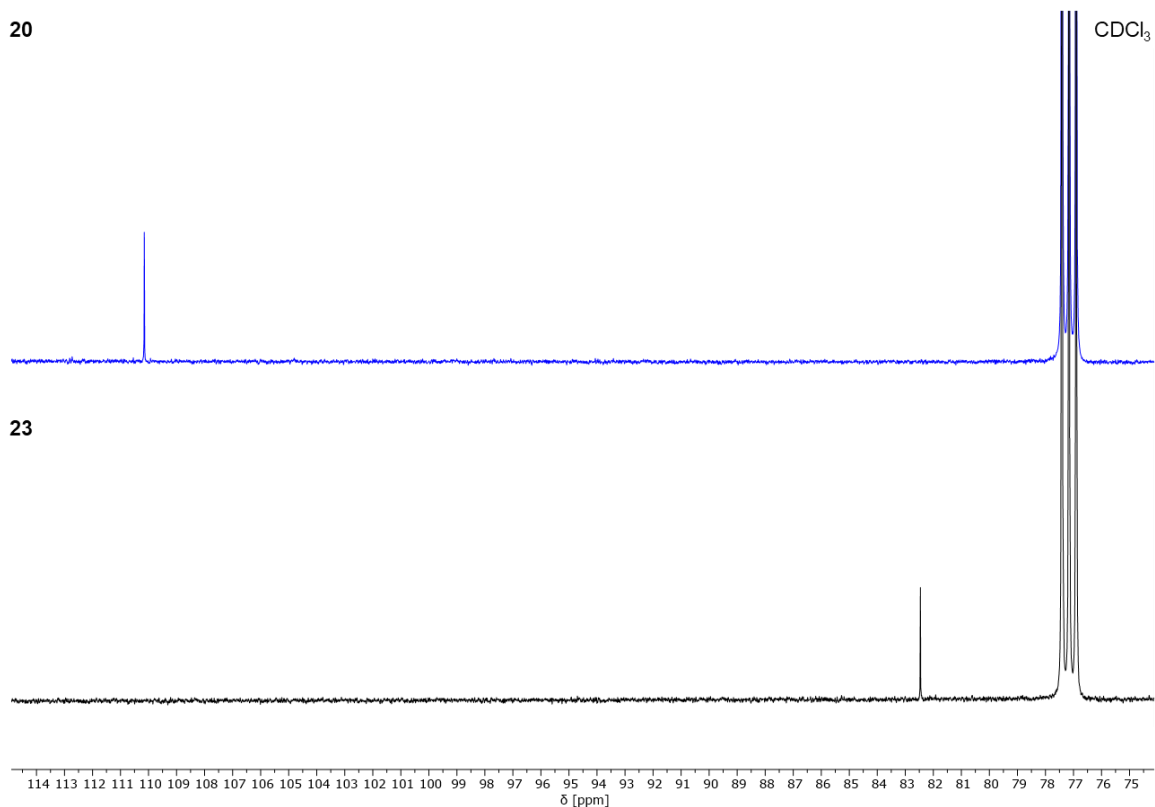


Abbildung 4.5: Ausschnitt von ¹³C-NMR Spektren (126 MHz, CDCl₃, 298 K) der Verbindungen **20** (blau) und **23** (schwarz).

Während Verbindung **20** ein charakteristisches Signal des halogenierten Kohlenstoffatoms bei 110 ppm aufweist, erscheint dieses in Verbindung **23** deutlich hochfeldverschoben bei 82 ppm (Abbildung 4.5). Auch das bromierte Benzotriazol **21** wurde unter denselben Bedingungen umgesetzt. Erste Versuche zeigten im ¹H-NMR Spektrum des Rohprodukts Signale, die eindeutig dem gewünschten Produkt zugeordnet werden konnten, daneben jedoch zahlreiche Nebenprodukte. Das Rohprodukt wurde anschließend mittels Säulenchromatographie gereinigt, wonach im ¹H-NMR-Spektrum keine Signale des Zielprodukts mehr nachgewiesen werden konnten, was auf eine Zersetzung der Verbindung bzw. Abspaltung des Iods während der säulenchromatographischen Trennung hindeutet. In einem weiteren Versuch wurde auf die säulenchromatographische Reinigung verzichtet. Nach Umkristallisation aus Chloroform und langsamem Abkühlen konnte das Produkt **22** in 26% Ausbeute erhalten werden. Das ¹³C-NMR Spektrum von Benzotriazol **22** zeigt ebenfalls eine deutliche Hochfeldverschiebung des iodierten Kohlenstoffatoms von 130 ppm zu 68 ppm (Abbildung 4.6).

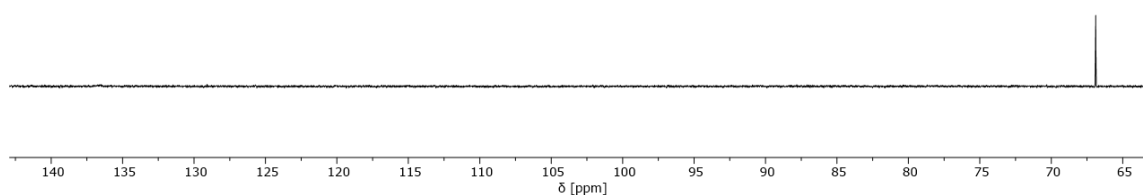


Abbildung 4.6: ^{13}C -NMR Spektrum (Ausschnitt, Aceton- d_6 , 126 MHz, 298 K) von der bromierten Verbindung **21** (oben, blau) und der iodierten Verbindung **22** (unten, schwarz).

Des Weiteren gelang es, von Verbindung **22** Kristalle zu züchten und diese mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse zu analysieren (Abbildung 4.7). Dazu wurde eine Spatelspitze des farblosen Feststoffes in 0.5 mL Aceton gelöst, woraufhin das Aceton langsam über mehrere Tage verdampfte. Die Kristallstruktur bestätigte eindeutig den Erfolg der aromatischen *Finkelstein*-Reaktion und zeigt, dass beide Bromatome gegen Iodatome getauscht wurden. Verbindung **22** kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $I4_1/a$. Die Bindungslängen von 1.3481(0) Å zwischen N1-N2, 1.306(0) Å zwischen N2-N3, 1.3529(1) Å zwischen N1-C2 und 1.3695(0) Å zwischen N3-C3 liegen zwischen denen einer Einfachbindung (N-N 1.42 Å, N-C 1.46 Å) und einer Doppelbindung (N-N 1.20 Å, N-C 1.27 Å), was für eine Delokalisierung der Doppelbindung über die Triazoleinheit spricht.^[99] Diese Werte entsprechen den gemessenen Werten von literaturbekannten Benzotriazolderivaten.^[100]

Zur Analyse der intermolekularen Wechselwirkungen im Kristall wurde eine *Hirshfeld*-Oberflächenanalyse durchgeführt. Dabei wird ein zweidimensionaler Fingerabdruck mit einem charakteristischen Muster erzeugt, bei dem die inneren (d_i) und äußeren Abstände (d_e) zur Kontaktfläche zweier Moleküle gegeneinander aufgetragen werden.^[101,102] Dabei erscheinen kurze H-Brücken als *Spikes*, während π - π -Wechselwirkungen als verdichtete Region im Zentrum des Fingerabdrucks erscheinen. Die Kontaktfläche wird dabei als 50% des *van der Waals*-Radius definiert. Weiße Bereiche der Hirshfeld-Fläche entsprechen dem *van der Waals*-Radius, während blaue Bereiche einen längeren und rote Bereiche einen kürzeren

Abstand zum *van der Waals*-Radius anzeigen.^[101,102] Wechselwirkungen werden demnach als rote Bereiche angezeigt. Die *Hirshfeld*-Oberflächenanalyse ergab jedoch überwiegend weiße und blaue Bereiche und somit keine Wechselwirkungen, die kürzer als der *van der Waals*-Radius sind (Abbildung 4.7).

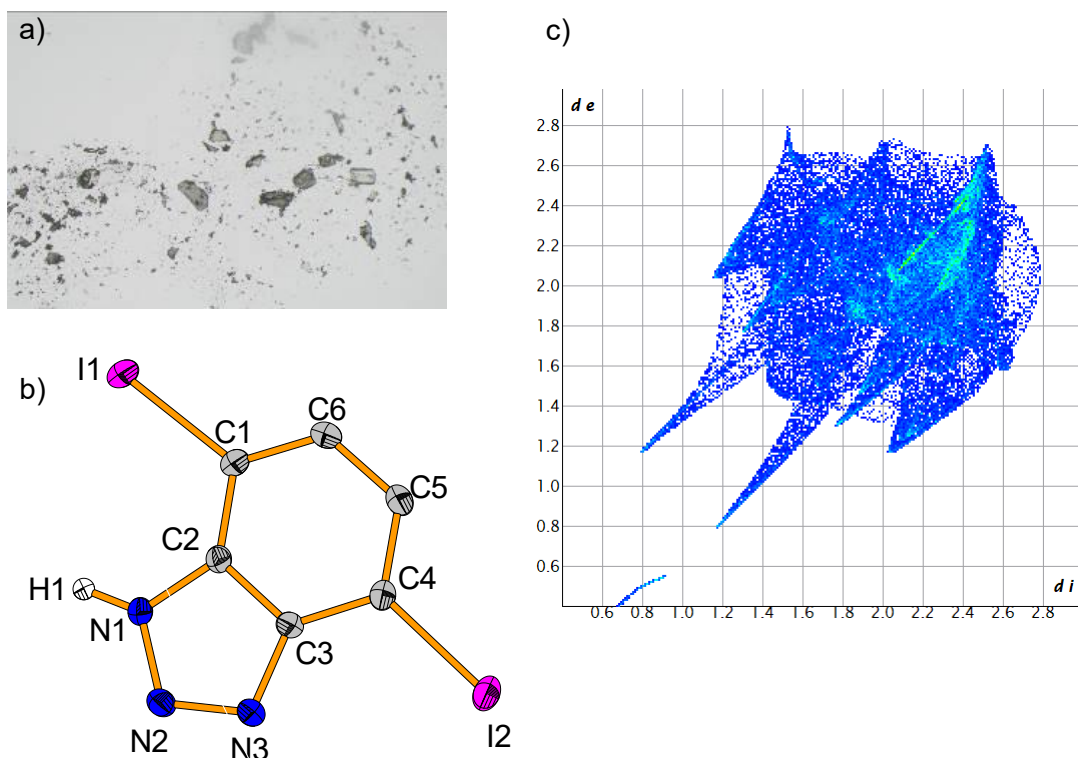
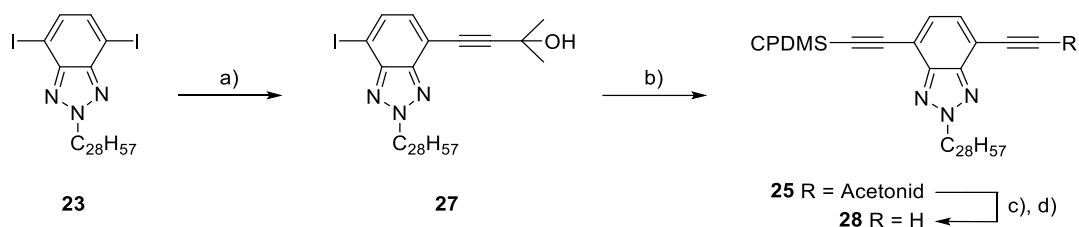


Abbildung 4.7: a) Aufnahmen der Kristalle von Verbindung **22**. b) DIAMOND-Darstellung der Molekülstruktur von Verbindung **22** im Einkristall bei 100 K. Die Wasserstoffatome der Kohlenstoffe sind nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: N1-N2 1.3481(0), N2-N3 1.306(0), N1-C2 1.3529(1) Å, N3-C3 1.3695(0) Å. c) Hirshfeld-Oberflächenanalyse von Verbindung **22**.

Aufgrund der deutlich besseren Ausbeute zu Verbindung **23** wurde dieser Synthesansatz zur Synthese des Akzeptor-Stäbchens nicht weiterverfolgt.

Benzotriazol **23** wurde nun unter ähnlichen Bedingungen wie das bromierte Benzotriazol **20** in zwei aufeinanderfolgenden *Sonogashira*-Kreuzkupplungen umgesetzt (Schema 4.14).^[88] Die erste *Sonogashira*-Reaktion erfolgte mit $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, Triphenylphosphin und Kupferiodid, da mit diesen Bedingungen im Rahmen der Donor-Stäbchen Synthese an Iod gute Erfahrungen gemacht wurden. Die Reaktion nur eines Iodatoms wurde durch die Verwendung von genau einem Äquivalent des Acetonid-Acetylens sichergestellt. Nach Reinigung mittels Säulenchromatographie wurde Verbindung **28** in 46% Ausbeute erhalten. Bei wiederholter Durchführung der Reaktion konnte durchweg eine Ausbeute > 40% erzielt werden. Im Vergleich zum bromierten Benzotriazol **24** führte eine Verlängerung der Reaktionszeit auf 48 Stunden zu keiner besseren Ausbeute.



Schema 4.14: Synthese zu Akzeptor-Stäbchen **28** über das iodiertes Benzotriazol **23**. a) 2-Methylbut-3-yn-2-ol, PdCl₂(PPh₃)₂, PPh₃, Cul, Piperidin, THF, 20 h, 40 °C, 46%; b) CPDMS-Acetylen, Pd₂(dba)₃, X-Phos, Cul, Piperidin, THF, 22 h, 40 °C, 57%; c) NaOH, Toluol, 2 h, Rückfluss, 50%; d) K₃PO₄, KOH, Toluol, 10 min, Rückfluss, 37%.

Als nächstes wurde Verbindung **27** in Anwesenheit von Pd₂(dba)₃, X-Phos und Kupferiodid mit CPDMS-Acetylen umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung konnte Stäbchen **27** in 57% Ausbeute als rotes Öl erhalten werden.

Die Reinigung dieser beiden Stufen stellt sich als deutlich einfacher heraus und liefert konstant ähnliche Ausbeuten, sodass der Syntheseweg über die aromatische *Finkelstein*-Reaktion als zuverlässiger angesehen werden kann. Dieser beinhaltet zwar einen Reaktionsschritt mehr, der Brom/Iod Austausch verläuft jedoch nahezu quantitativ und benötigte keine aufwendige Reinigung, sodass der Mehraufwand zu vernachlässigen ist.

Um Stäbchen **28** fertigzustellen, wurde die Acetonid-Schutzgruppe selektiv mittels NaOH gespalten (Schema 4.14). Aus der vorangegangenen Masterarbeit war bekannt, dass die Reaktion empfindlich auf Feuchtigkeit reagiert: Wasser führt zu einer basischen Umgebung, die ebenfalls die CPDMS-Schutzgruppe spalten kann. Um dies zu vermeiden, wurde NaOH als Pulver verwendet und vor Beginn der Reaktion unter vermindertem Druck aufgeschmolzen. Zudem ist die richtige Konzentration entscheidend für den Erfolg der Reaktion. Bei zu geringer Lösungsmittelmenge wird die CPDMS-Spaltung begünstigt, bei zu hoher Lösungsmittelmenge startet die Reaktion nicht. Dasselbe gilt für die Reaktionszeit, die optimal abgepasst werden muss und von Substrat zu Substrat variiert.

Tabelle 4.4: Verschiedene Reaktionsbedingungen zur Synthese des Stäbchens **28**. Alle Reaktionen wurden in Toluol unter Rückfluss durchgeführt.

Reagenzien	Reaktionszeit	Ausbeute
NaOH	30 min	0%, ausschließlich doppelt Entschütztes Produkt
NaOH	30 min	15%
NaOH	15 min	32%
NaOH	1 h	27%
NaOH	2 h	50%
KOH, K ₃ PO ₄	10 min	37%
KOH, K ₃ PO ₄	10 min	9%

In mehreren Ansätzen wurde Stäbchen **25** mit zuvor aufgeschmolzenen NaOH in trockenem Toluol unter Rückfluss gerührt.^[87] Die Toluol Menge wurde so gewählt, dass die Zielkonzentration von ungefähr 0.04 mmol/mL erreicht wurde. Der Reaktionsverlauf wurde

mittels Dünnschichtchromatographie regelmäßig (alle 5–10 Minuten) kontrolliert, um eine unerwünschte Spaltung der CPDMS-Gruppe zu verhindern. Wie in Tabelle 4.3 zu sehen ist, variieren Ausbeuten und Reaktionszeiten stark, vermutlich aufgrund von Restfeuchtigkeit, die nicht immer zuverlässig aus dem Reaktionssystem entfernt werden konnte. Neben der Entschützung mit NaOH wurde ebenfalls eine Entschützung mit K_3PO_4 und KOH durchgeführt (Schema 4.14).^[103] Das geschützte Stäbchen **25** wurde in Gegenwart von KOH und K_3PO_4 in THF unter Rückfluss gerührt. Wie in Tabelle 4.4 zu sehen, variierten auch hier die Ausbeuten trotz identischer Reaktionsdauer um 28 Prozentpunkte voneinander.

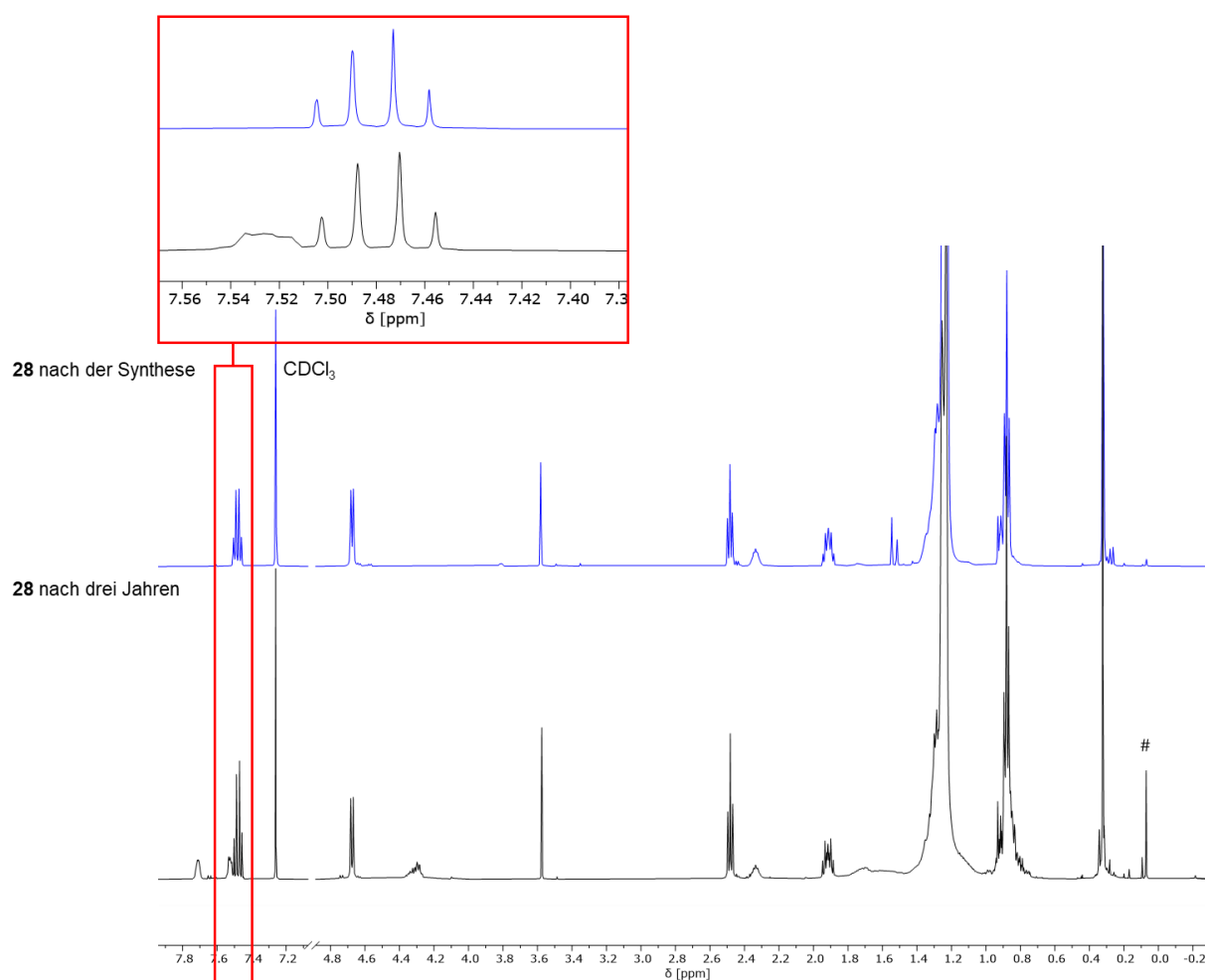


Abbildung 4.8: ¹H-NMR Spektrum von Stäbchen **28** (500 MHz, CDCl₃, 298 K). oben (blau): nach der Synthese, unten (schwarz): nach drei Jahren. # markiert das Signal vom Kanülenfett.

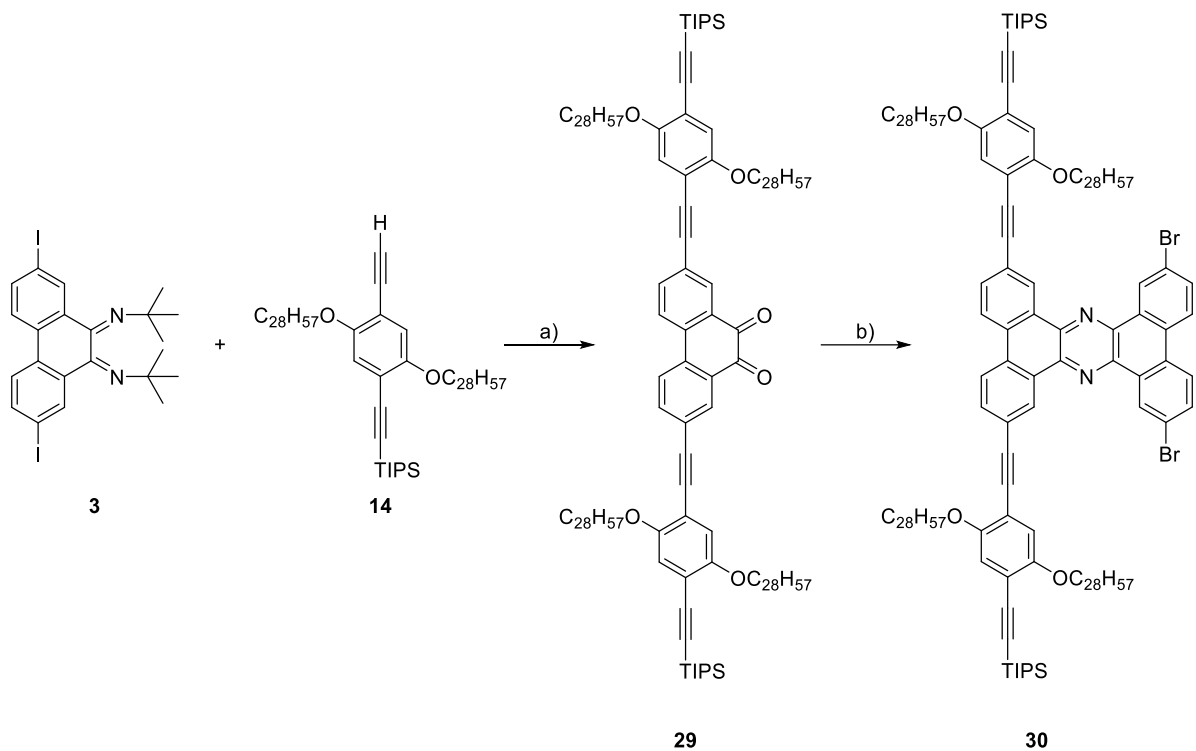
Um die Stabilität des entschützten Stäbchens **28** zu überprüfen, wurde ein ¹H-NMR Spektrum direkt nach der Synthese mit einem Spektrum einer drei Jahre bei Raumtemperatur und an Luft gelagerten Probe verglichen (Abbildung 4.8). Das Spektrum der drei Jahre alten Probe zeigt nur minimale Zersetzungserscheinungen, sodass Stäbchen **28** problemlos über einen längeren Zeitraum gelagert werden kann.

Für die Synthese des Monomers und der anschließenden Polymerisation wurden große Mengen des Akzeptor-Stäbchens benötigt. In der von mir betreuten Bachelorarbeit synthetisierte O. Aldar das Akzeptor-Stäbchen erfolgreich und bestätigte erneut die Eignung der aromatische *Finkelstein*-Reaktion.^[104] A. Beil unterstützte ebenfalls bei der Synthese einer ausreichenden Menge des Akzeptor-Stäbchens sowie weiterer Bausteine.

4.3 Verknüpfung der Bausteine zu einem H-förmigen Donor-Akzeptor Monomer

Nach der Fertigstellung der vier einzelnen Bausteine konnte mit der Verknüpfung zum H-förmigen Monomer begonnen werden. Hierfür existieren grundsätzlich zwei Synthesestrategien. In der ersten Variante wird zunächst der Mittelteil des Monomers aufgebaut, an den die beiden Stäbchen nacheinander gekuppelt werden. Dabei kann die Iod/Brom-Selektivität des Mittelbausteins ausgenutzt werden, wodurch eine Vermischung der Stäbchen vermieden wird. Alternativ kann zunächst ein Mittelteil mit dem entsprechenden Stäbchen zu einer Strebe verknüpft werden. In einem anschließenden Schritt wird das zweite Mittelteil gekoppelt und abschließend das zweite Stäbchen eingeführt. In der Arbeitsgruppe hat sich die zweite Strategie etabliert, da auf diese Weise die vermutlich schlecht lösliche Diphenanthren-Zwischenstufe vermieden werden kann. Auch in der vorausgegangenen Masterarbeit zur Synthese eines H-Monomers wurde diese Variante erfolgreich angewendet.

Die Synthese des H-Monomers begann mit einer doppelten *Sonogashira*-Kreuzkupplung zwischen dem entschützten Stäbchen **14** und Phenanthren **3** unter den bereits etablierten Bedingungen nach A. Idelson *et al.* (Schema 4.15).^[88] Das Reaktionsgemisch, bestehend aus PdCl₂(PPh₃)₂, Kupferiodid und Triphenylphosphan, wurde über Nacht bei 40 °C gerührt. Um die Bildung des einfach gekuppelten Nebenprodukts zu minimieren, wurden drei Äquivalente des Stäbchens eingesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung wurde die Strebe **29** in 95% Ausbeute isoliert.



Schema 4.15: Synthese von T-Stück **30**. a) PdCl₂(PPh₃)₂, PPh₃, CuI, THF, Piperidin, 40 °C, 21 h, 95%; b) Diamin **6** AcOH, CHCl₃, Rückfluss, 21 h, 97%.

Während der wässrigen Reinigung mit Salzsäure wurde das Imin entschützt, sodass kein zusätzlicher Reaktionsschritt nötig war. Dies zeigte sich sowohl optisch durch einen Farbumschlag von orange zu dunkelrot (Abbildung 4.9), als auch im ¹H-NMR Spektrum (Abbildung 4.10). Die Signale der *E/Z*-Iomere des Diimin **3** verschwanden, stattdessen konnten fünf aromatische Signale den entsprechenden aromatischen Protonen zugeordnet werden.



Abbildung 4.9: Farbumschlag von orange (links) nach dunkelrot (rechts) während der wässrigen Aufarbeitung zu Strebe **29**. (Die Abbildung wurde der vorangegangenen Masterarbeit entnommen.^[50])

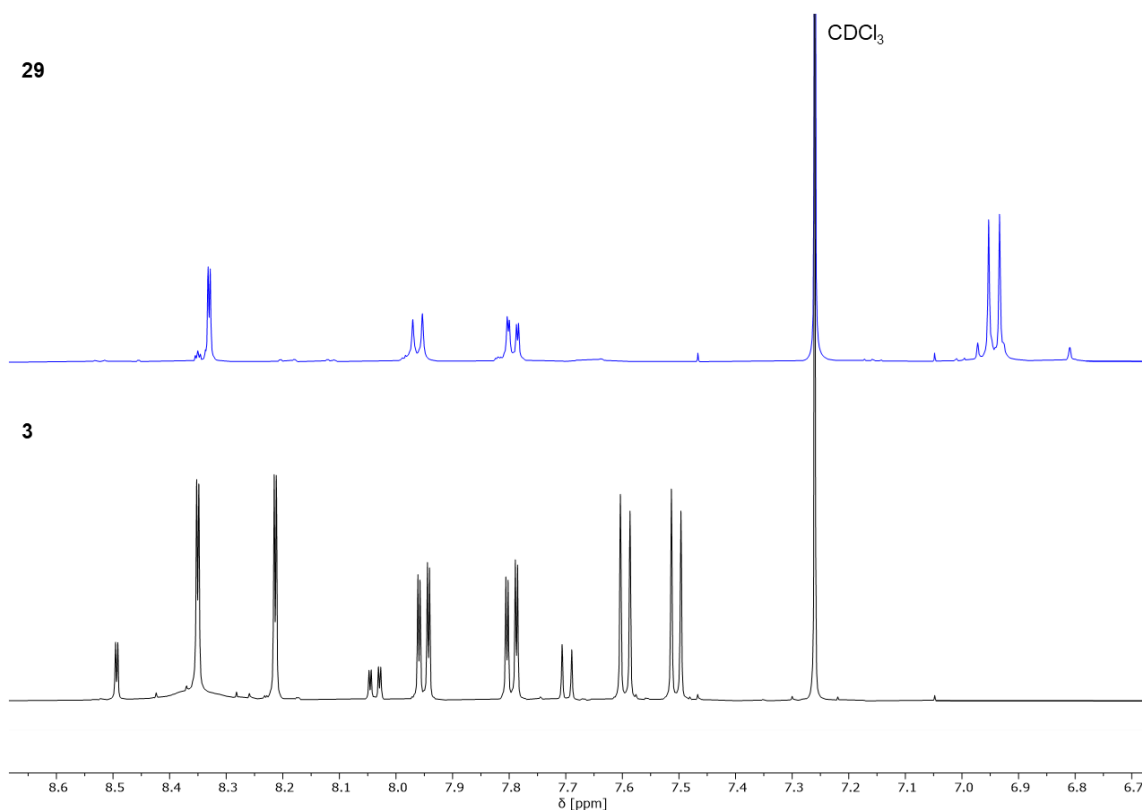
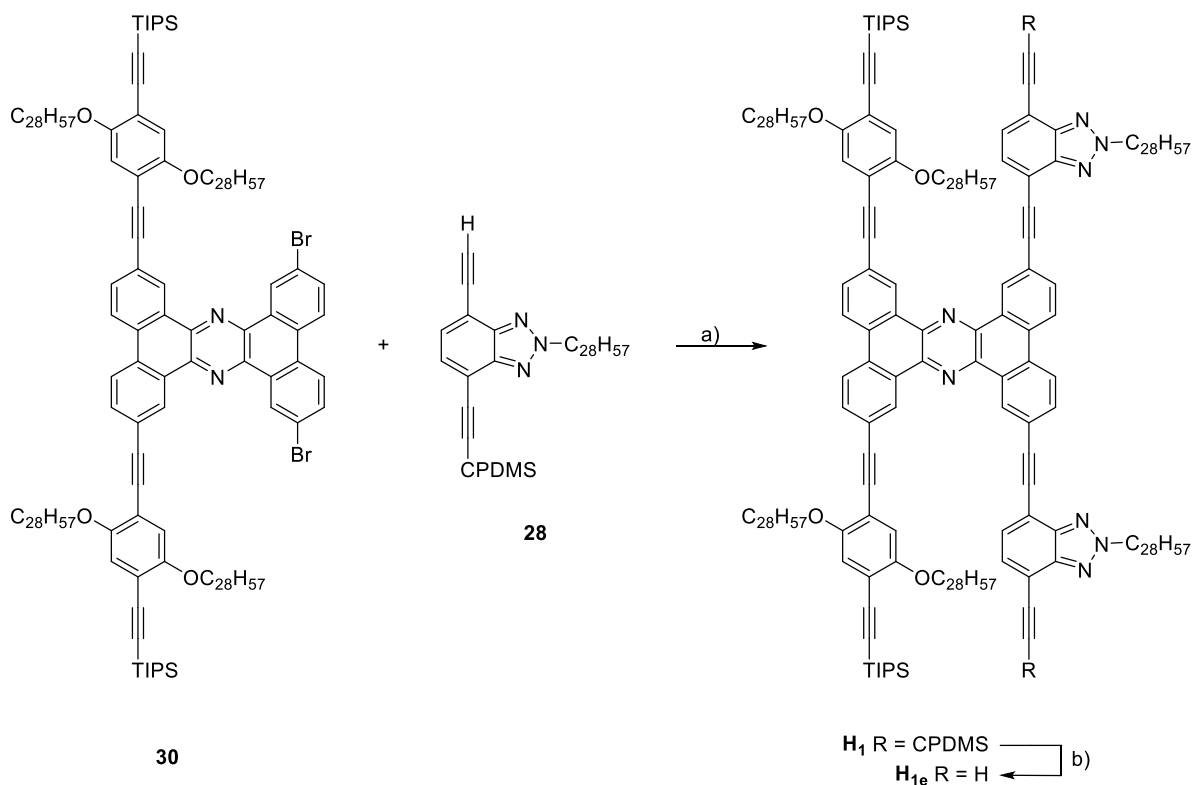


Abbildung 4.10: Vergleich der ^1H -NMR Spektren von Strebe **29** und Diimin **3** (Ausschnitt, 500 MHz, CDCl_3 , 298 K).

Im Anschluss wurde Strebe **29** mit Diamin **3** in Essigsäure und Chloroform umgesetzt.^[105] In der vorangegangenen Masterarbeit gestaltete sich die säulenchromatographische Isolation als schwierig. Obwohl die Dünnschichtchromatographie große Unterschiede der Retentionsfaktoren zwischen Strebe **29** und Hauptprodukt zeigte, eluierten diese gemeinsam in einer Fraktion und das Rohprodukt musste zweimal mittels Säulenchromatographie aufgereinigt werden. Die langen verzweigten Ketten agieren vermutlich wie Anker, die sich ineinander verzahnen, sodass beide Fraktionen gemeinsam durch die Säule laufen. Die schwierige säulenchromatographische Isolation spiegelt sich auch in der Ausbeute von 12% wider, vermutlich ging durch das mehrfache Aufreinigen einiges an Produkt verloren.^[50] Reste der Strebe **29** stören die folgende *Sonogashira*-Reaktion nicht, sodass hier auf eine weitere Reinigung mittels Säulenchromatographie verzichtet und T-Stück **30** ohne weitere Reinigung umgesetzt wurde.

Um die Synthese des H-Monomers **H₁** abzuschließen, musste das Akzeptor-Stäbchen **28** an das T-Stück **30** gekuppelt werden. Dafür wurde zunächst auf die vorangegangene Masterarbeit zurückgegriffen, bei welcher eine *Sonogashira*-Kreuzkupplung eines ähnlichen Moleküls mit $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ katalysiert zu guten Ausbeuten führte (Schema 4.16; Tabelle 4.5, Eintrag 1).^[88]



Schema 4.16: Fertigstellung des H-Monomer H_1 . a) s. Tabelle 4.5; b) K_2CO_3 , DCM, MeOH, 30 °C, 18 h, 40 °C, 4 h, 95%.

Nachdem T-Stück **30** mit Stäbchen **28**, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, X-Phos und Kupferiodid in THF und Piperidin bei 80 °C über Nacht umgesetzt wurde, konnte nach säulenchromatographischer Reinigung nur Edukt **30** und kein Produkt erhalten werden.

In einem weiteren Versuch wurde $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ als Katalysator eingesetzt und das Monomer H_1 konnte nach säulenchromatographischer Aufreinigung sowie Isolation mittels rezyklisierender GPC in 23% Ausbeute erhalten werden (Tabelle 4.5, Eintrag 2).

Da im Verlauf dieser Arbeit zahlreiche Verbindungen mittels rezyklisierender GPC gereinigt oder mittels analytischer GPC charakterisiert werden, soll hier kurz die Funktionsweise der GPC erklärt werden. Die rezyklisierende GPC ist eine Variante der Größenausschlusschromatographie und trennt Verbindungen anhand ihres hydrodynamischen Radius.^[106] Dabei wird gequollenes poröses quervernetztes Polystyrol als stationäre Phase verwendet. Die Trennung innerhalb der stationären Phase basiert auf Wechselwirkungen zwischen dem hydrodynamischen Radius der Verbindung und der Porengröße des Polystyrols. Kleine Moleküle können dabei in einen größeren Anteil der Poren eindringen, sodass diese länger als Moleküle mit einem größeren hydrodynamischen Radius in der stationären Phase verbleiben und später eluieren. Die analytische GPC ermöglicht die Bestimmung charakteristischer Parameter wie die Molare Masse oder die Polydispersität von Polymeren. Die Kalibrierung erfolgt mit einem Polystyrol-Standard. Die meisten Polymere verhalten sich jedoch nicht identisch zum Referenzmaterial und weisen ein abweichendes

Verhältnis von hydrodynamischen Radius zu molarer Masse auf, wodurch die erhaltenen Werte häufig überschätzt werden.

Tabelle 4.5: Reaktionsbedingungen zu **H₁**. Alle Reaktionen wurden mit Dibromid **30**, Stäbchen **28**, CuI, Piperidin und THF bei 80 °C über Nacht durchgeführt.

	Katalysator	Ligand	Ausbeute
1	Pd(OAc) ₂	X-Phos	0%
2	Pd ₂ (dba) ₃	X-Phos	23%
3	Pd ₂ (dba) ₃	TFP	12% (ohne GPC Reinigung)

Abbildung 4.11 zeigt das Elugramm der rezyklisierenden GPC mit drei Signalen. Signal 1 gehört zu dem gewünschten H-Monomer, Signal 3 kann unreaktiertem Edukt zugeordnet werden und Signal 2 zeigt vermutlich einseitig gekuppeltes T-Stück. Aufgrund der geringen Substanzmenge konnte jedoch keine Analytik aufgenommen werden.

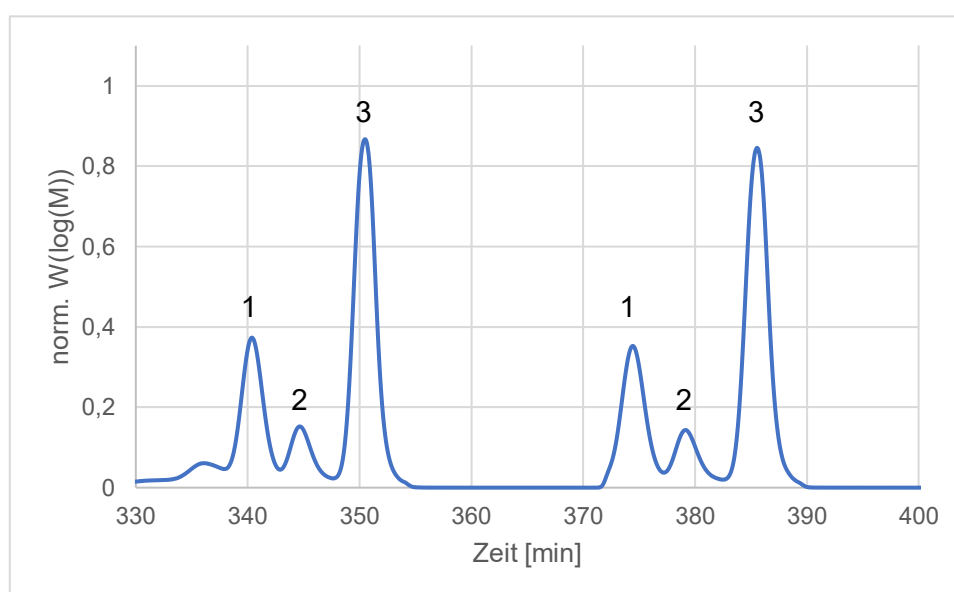


Abbildung 4.11: Ausschnitt der Reinigung von Monomer **H₁** mittels rezyklisierender GPC. 1: Monomer **H₁**, 2: vermutlich einfach umgesetztes Produkt, 3: Edukt **30**.

Das fertige Donor-Akzeptor Monomer **H₁** wurde mittels analytischer GPC, ¹H- und ¹³C-NMR Spektroskopie sowie Massenspektrometrie eindeutig charakterisiert. Das in Abbildung 4.12 dargestellte ¹H-NMR Spektrum zeigt im aromatischen Bereich zwischen 6.8 und 10 ppm zehn klare Signale, welche den aromatischen Wasserstoffatomen zugeordnet werden können (markiert mit ●). Die drei mit ● markierten Dubletts zwischen 4.8 und 3.7 ppm können den Wasserstoffatomen der Astgabel der Ketten zugeordnet werden. Im Hochfeld finden sich viele Signale, die nicht eindeutig einzelnen Protonen zugeordnet werden können, vielmehr können hier Bereiche, die zu den Protonen der Ketten sowie Schutzgruppen gehören, identifiziert werden. Das mit ● markierte Signal bei 0.34 ppm sticht im Hochfeld besonders heraus und kann den Methylgruppen der CPDMS-Schutzgruppe zugeordnet werden.

Im Rahmen der von O. Aldar durchgeführten Bachelorarbeit wurde erneut der TFP Ligand eingesetzt (Tabelle 4.5, Eintrag 3).^[104] Nach Isolation mittels Säulenchromatographie wurde **H₁** in 12% Ausbeute erhalten. Die Ausbeute war bereits ohne GPC Reinigung gering, sodass dieser Ansatz verworfen und auf den Pd₂(dba)₃ Katalysator zurückgegriffen wurde. Größere Schwankungen bei der Ausbeute können auf die unterschiedliche Reinheit des T-Stücks zurückgeführt werden, da dieses ohne Aufarbeitung umgesetzt wurde.

Anschließend wurden die CPDMS-Schutzgruppen selektiv mittels Kaliumcarbonat abgespalten. Dabei zeigte sich, dass für eine vollständige Entschützung eine Erhöhung der Reaktionstemperatur von Raumtemperatur auf 40 °C erforderlich war. Nach säulenchromatographischer Reinigung konnte das entschützte H-Monomer **H_{1e}** in 95% Ausbeute erhalten werden.

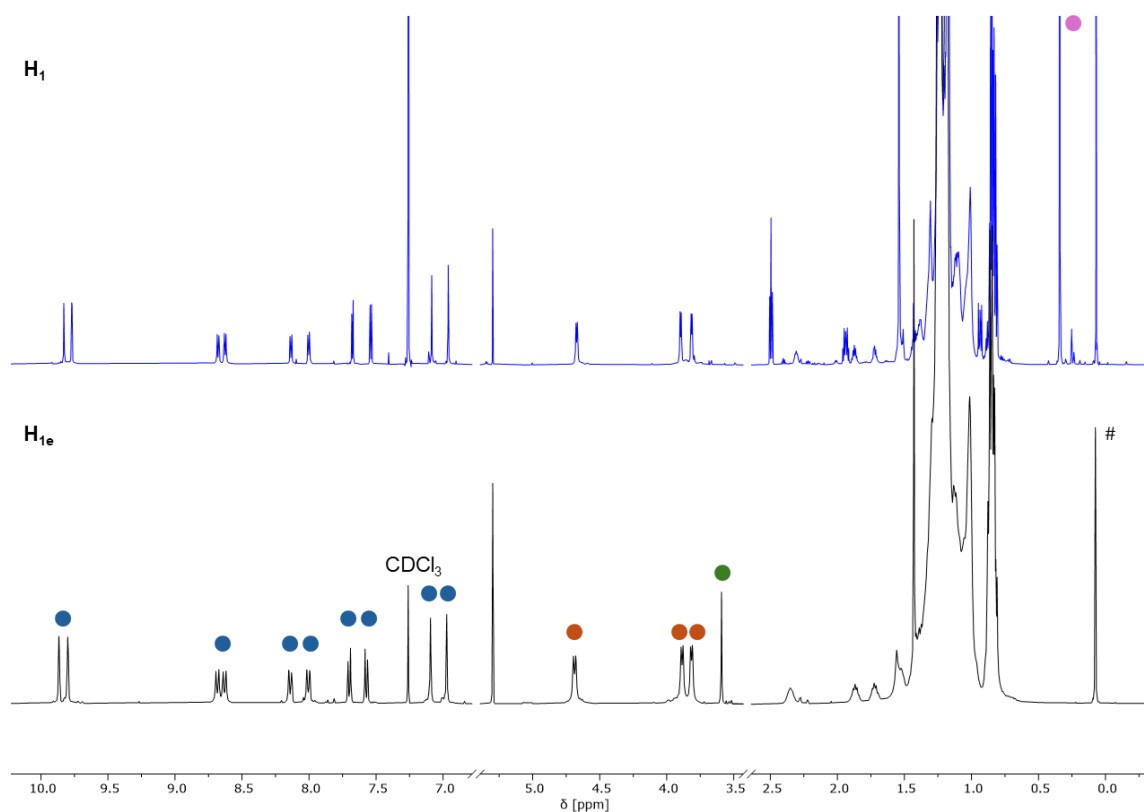


Abbildung 4.12: Überlagerte ¹H-NMR Spektren des Monomers **H₁** (700 MHz, CDCl₃, 298 K) und des entschützten Monomers **H_{1e}** (400 MHz, CDCl₃, 298 K). Die aromatischen Signale sind mit ● und die Signale der Astgabeln sind mit ● markiert. Das Signal der Wasserstoffatome des terminalen Acetyls ist mit ● und die Signale der CPDMS-Schutzgruppe sind mit ● gekennzeichnet. # markiert das Signal vom Kanülenfett.

Das ¹H-NMR Spektrum der Verbindung wies einen hohen Reinheitsgrad auf, sodass auf eine erneute Reinigung mittels rezyklisierender GPC verzichtet werden konnte (Abbildung 4.12). Zudem zeigt das ¹H-NMR Spektrum das charakteristische Acetylsignale bei 3.59 ppm (mit ● markiert), während das Signal der Methylengruppen der CPDMS-Schutzgruppen bei 0.34 ppm

vollständig verschwunden ist. Die aromatischen Signale sind mit ● und die Signale der Astgabeln sind mit ● markiert.

Monomer **H_{1e}** wurde ebenfalls mittels analytische GPC charakterisiert (Abbildung 4.13). Die Spaltung der vergleichsweise kleinen CPDMS-Schutzgruppe bewirkt eine Änderung des hydrodynamischen Radius, welche mittels analytischer GPC sichtbar gemacht werden kann.

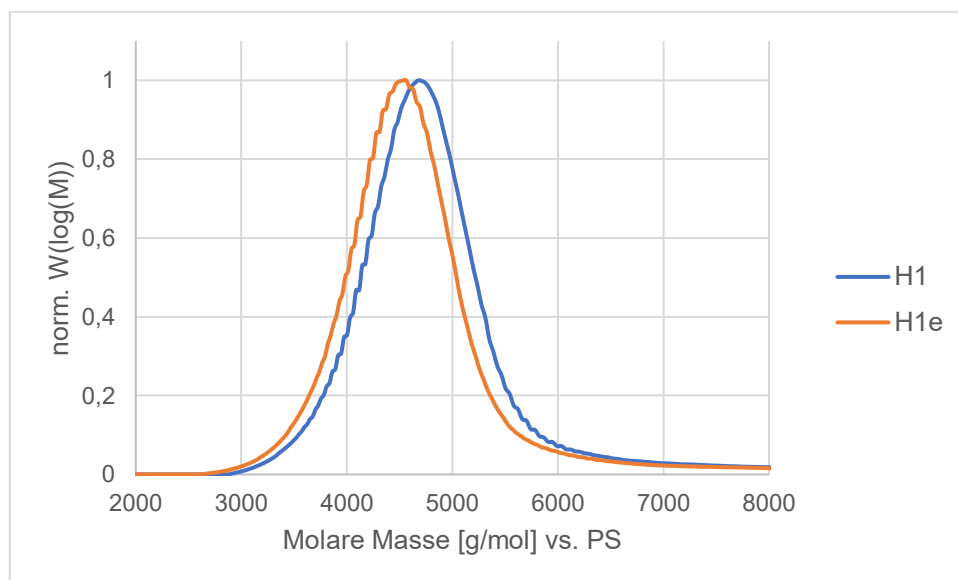


Abbildung 4.13: Analytische GPC von geschütztem H-Monomer **H₁** ($M_p = 4.67 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$) und entschütztem H-Monomer **H_{1e}** ($M_p = 4.56 \cdot 10^3 \text{ g/mol}$).

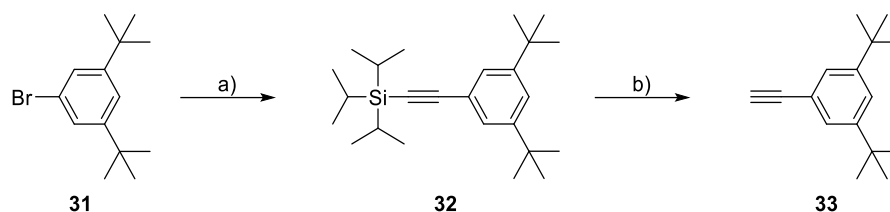
Monomer **H_{1e}** konnte somit erfolgreich synthetisiert und vollständig charakterisiert werden, sodass im Folgenden die Polymerisation zum Leiterpolymer erfolgen kann.

5. Donor-Akzeptor Leiteroligomere

5.1 Synthese der Donor-Akzeptor Leiteroligomere

Bevor mit der eigentlichen Polymerisation nach der Zipping-Strategie begonnen werden konnte, musste zunächst das *Stopper*-Molekül **33** synthetisiert werden. Nach der Polymerisation eines Strangs wird das *Stopper*-Molekül im großen Überschuss zugegeben. Es reagiert in einer *Glaser*-Kupplung mit den freien Acetylenen der Strangenden und deaktiviert diese, wodurch weitere (Neben-) Reaktionen verhindert werden. Die Synthese des *Stopper*-Moleküls ist literaturbekannt und beginnt mit einer *Sonogashira*-Kupplung an kommerziell erhältlichen 1-Brom-3,5-di-*tert*-butylbenzol (**31**) (Schema 5.1).^[107] Nach säulenchromatographischer Reinigung zeigten sich im ¹H-NMR Spektrum geringfügige Verunreinigungen, die die anschließende Entschützung jedoch nicht beeinflussen. Aus diesem Grund wird an dieser Stelle keine Einzelausbeute angegeben; stattdessen erfolgt die Angabe der Gesamtausbeute über zwei Stufen. Nach der Abspaltung der TIPS-Schutzgruppe mittels

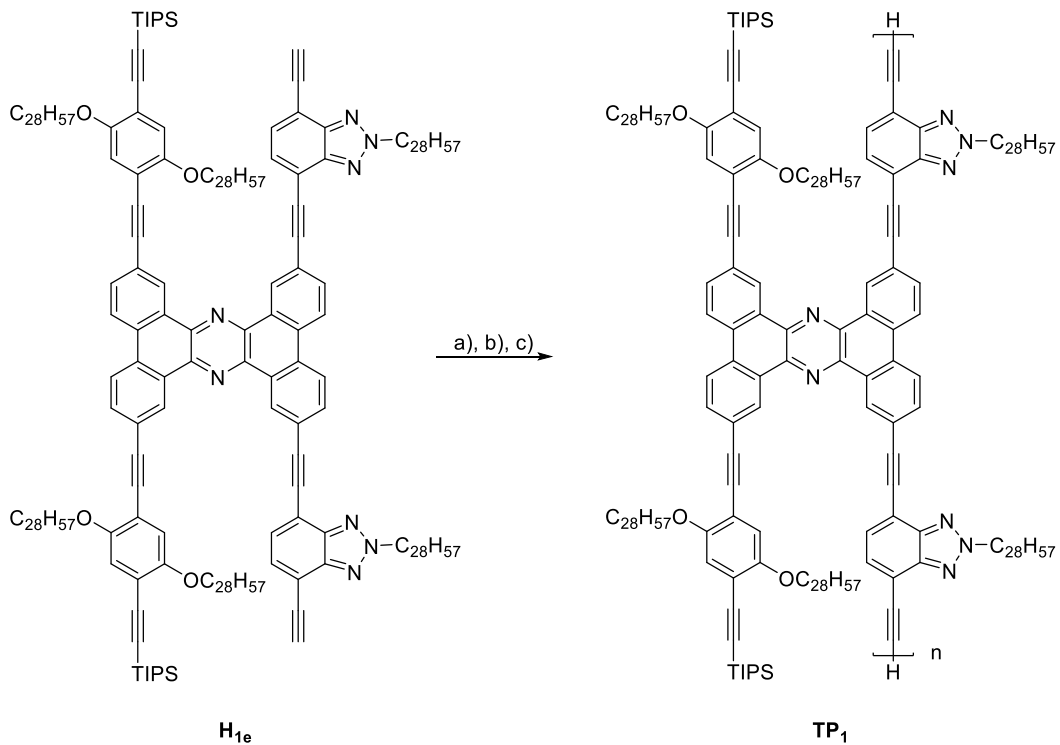
Tetrabutylammoniumfluorid-Lösung konnte das *Stopper*-Molekül **33** über zwei Stufen als farbloser Feststoff in 96% Ausbeute erhalten werden.^[108]



Schema 5.1: Synthese des *Stopper*-Moleküls **33**. a) TIPS-Acetylen, PdCl₂(PPh₃)₂, PPh₃, CuI, Piperidin, THF, 60 °C, 24 h; b) TBAF (1 M in THF), THF, RT, 3 h, 96% über zwei Stufen.

In der Arbeitsgruppe etablierten sich bereits verschiedene Varianten der *Glaser*-Kupplung, mit welchen Leiteroligomere und Leiterpolymere nach der Zipping Strategie synthetisiert werden konnten. Im Rahmen der Testreaktionen wurden die reaktiven Enden der entstehenden Oligomere vernachlässigt und der Fokus zunächst auf drei Varianten der *Glaser*-Kupplung gelegt: die *Glaser-Eglinton* Variante mit Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Salzen, die *Glaser-Hay* Variante mit Sauerstoff, Kupfer(I)-chlorid und TMEDA sowie eine Palladium-katalysierte *Glaser*-Kupplung. Indem in festgelegten Zeitintervallen Proben der Reaktionslösung entnommen, wässrig aufgearbeitet und anschließend mithilfe der analytischen GPC analysiert wurden konnte der Polymerisationsgrad und die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt werden.

Zuerst wurde die Polymerisation unter *Glaser-Eglinton* Bedingungen nach *G. W. Gaefke*^[109] durchgeführt, da diese Methode in der Vergangenheit bei *L. Schneider* und *S. A. Meißner* zum Erfolg führte.^[69,71] Hierzu wurde H-Monomer **H_{1e}** mit zehn Äquivalenten Kupfer(II)-chlorid und 100 Äquivalenten Kupfer(I)-chlorid in einem Gemisch aus 1,2-Dichlorethan und Pyridin umgesetzt (Schema 5.2). Nach unterschiedlichen Reaktionszeiten wurden jeweils 0.1 mL der Reaktionslösung entnommen, sofort mit 10%iger Salzsäure versetzt, um die Polymerisation zu stoppen und anschließend wässrig aufgearbeitet.



Schema 5.2: Testpolymerisation unter *Glaser*-Bedingungen. a) CuCl, CuCl₂, Pyridin, 1,2-Dichlorethan, 30 °C, 3 d; b) CuI, TMEDA, O₂, 1,2-Dichlorbenzol, 40 °C, 24 h; c) PdCl₂(PPh₃)₂, CuI, I₂, DIPA, THF, 60 °C, 7 d.

Die so erhaltenen Proben wurde mittels analytischer GPC untersucht (Abbildung 5.1). Nach 15 Minuten ist bereits eine breitere Molmassenverteilung mit mehreren Signalen zu erkennen, welche auf die Entstehung von Dimer und Trimer schließen lässt. Im weiteren Verlauf der Polymerisation nahm deren Anteil zwar zu, jedoch bildeten sich auch nach 69 Stunden Reaktionszeit keine größeren Oligomere in signifikanter Menge. Daher wurde dieser Ansatz verworfen, und eine weitere Variante der *Glaser*-Kupplung getestet.

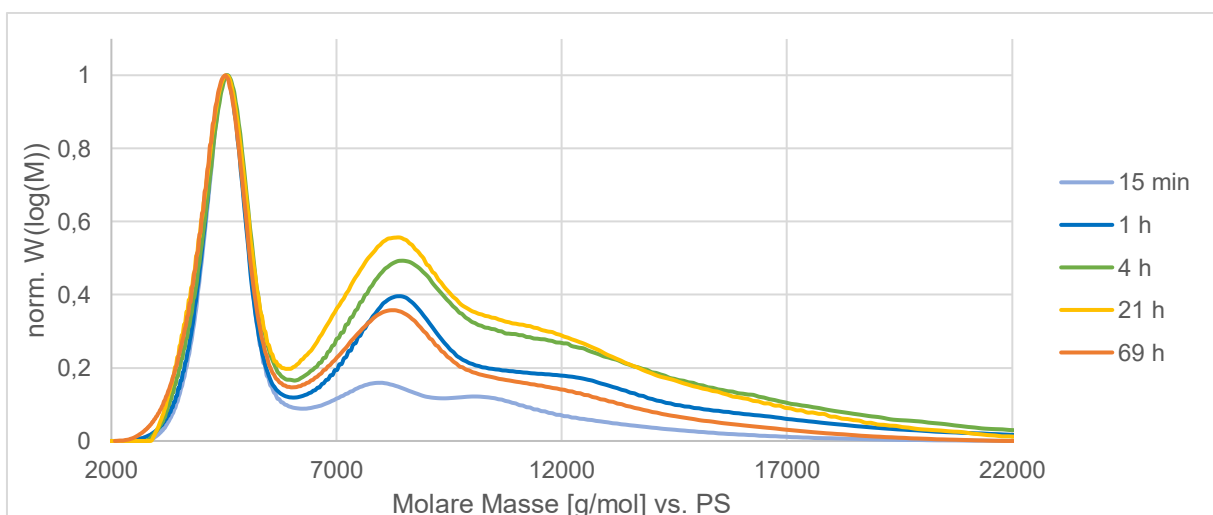


Abbildung 5.1: Molmassenverteilung nach verschiedenen Zeiten der Testpolymerisation unter *Glaser-Eglinton* Bedingungen.

Eine weitere Testpolymerisation wurde unter *Glaser-Hay*-Bedingungen nach *F. Hinderer et al.* durchgeführt.^[110] Dazu wurde das entschützte Monomer H_{1e} mit Tetramethylethylendiamin (TMEDA) und Kupfer(I)-iodid in 1,2-Dichlorbenzol bei 40 °C gerührt. Sauerstoff, welcher für die Oxydation des Kupfers benötigt wird, wurde durch über Kalziumchlorid getrocknete Luft eingeführt.^[24] Auch bei diesen Reaktionen wurden nach verschiedenen Reaktionszeiten Proben genommen, umgehend aufgearbeitet und mittels analytischer GPC untersucht (Abbildung 5.2).

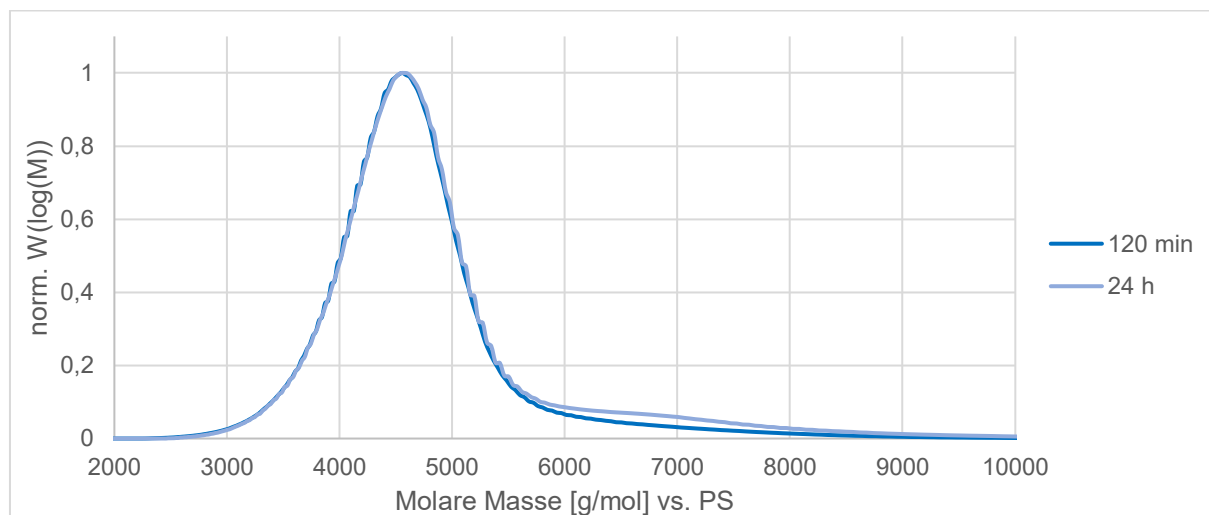


Abbildung 5.2: Molmassenverteilung nach verschiedenen Zeiten der Testpolymerisation unter *Glaser-Hay* Bedingungen.

Da die *Glaser-Hay*-Kupplung nach 24 Stunden kaum Polymerisationsfortschritt zeigte und überwiegend Monomer nachgewiesen werden konnte, wurde dieser Ansatz verworfen. Versehentlich wurde anstelle des üblichen Kupfer(I)-chlorids Kupfer(I)-iodid verwendet. Der Misserfolg der *Glaser-Hay* Variante könnte unter anderem auf das Verwechseln der Kupfer-Reagenz zurückzuführen sein, wobei Kupfer(I)-iodid ebenfalls als gute Kupferquelle dient. In der Vergangenheit wurde öfter eine mögliche Halogenierung des terminalen Acetyls während der Reaktion beobachtet.^[26,27] Diese hängt maßgeblich vom Verhältnis zwischen Kupfer(I)-chlorid und TMEDA ab: bei einem 1:1 (CuCl/TMEDA) Verhältnis wird überwiegend das gewünschte Polymerisationsprodukt gebildet, wohingegen bei einem Verhältnis von 1:10 (CuCl/TMEDA) die Chlorierung als Nebenprodukt beobachtet werden kann.^[111] Während der Reaktion wurde ein langsames Verdampfen sowohl des Lösungsmittels als auch der Base, bedingt durch das Einleiten der trockenen Luft, beobachtet. Dadurch kam es zu einer Veränderung des Verhältnisses und einer möglichen Iodierung der freien Acetylgruppen. Eine Chlorierung, bzw. eine Iodierung der terminalen Acetylgruppen führt zum Abbruch der Reaktion, da anschließend keine weitere Kupplung mehr stattfinden kann.

Die palladiumkatalysierte *Glaser*-Kupplung ermöglichte in früheren Arbeiten deutlich höhere Reaktionsgeschwindigkeiten und entsprechend raschere Polymerisationsfortschritte als die

zuvor getesteten Bedingungen.^[112] Monomer **H_{1e}** wurde mit PdCl₂(PPh₃)₂, Kupfer(I)-chlorid und Iod in Diisopropylamin und THF umgesetzt. Es wurden ebenfalls Proben nach verschiedenen Reaktionszeiten genommen, wässrig aufgearbeitet und über die analytische GPC analysiert (Abbildung 5.3). Bereits nach 15 Minuten konnte eine Molmassenverteilung mit mehreren Signalen beobachtet werden, was auf einen positiven Verlauf der Reaktion hindeutet. Nach 72 Stunden verschob sich das Signalmaximum von zuvor ca. 4600 g/mol auf ca. 20800 g/mol. Dies entspricht eine Molmassenverteilung von Oligomeren mit mehr als sieben Wiederholungseinheiten. Obwohl aufgrund des Stufenwachstumsmechanismus höhere Oligomere erwartet worden wären, lieferte die palladiumkatalysierte Variante dennoch das beste Ergebnis, weshalb dieser Ansatz weiterverfolgt wurde. Die Polymerisation wurde anschließend wässrig aufgearbeitet und im Tiefkühlschrank aufbewahrt.

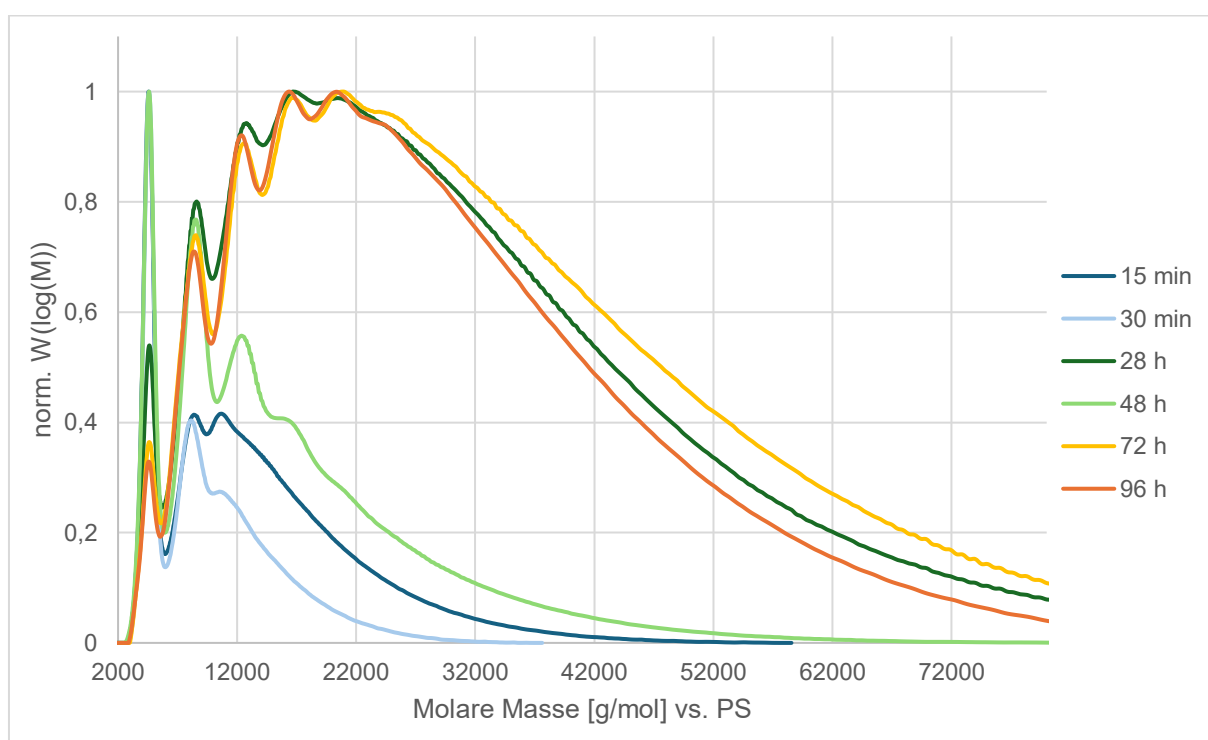
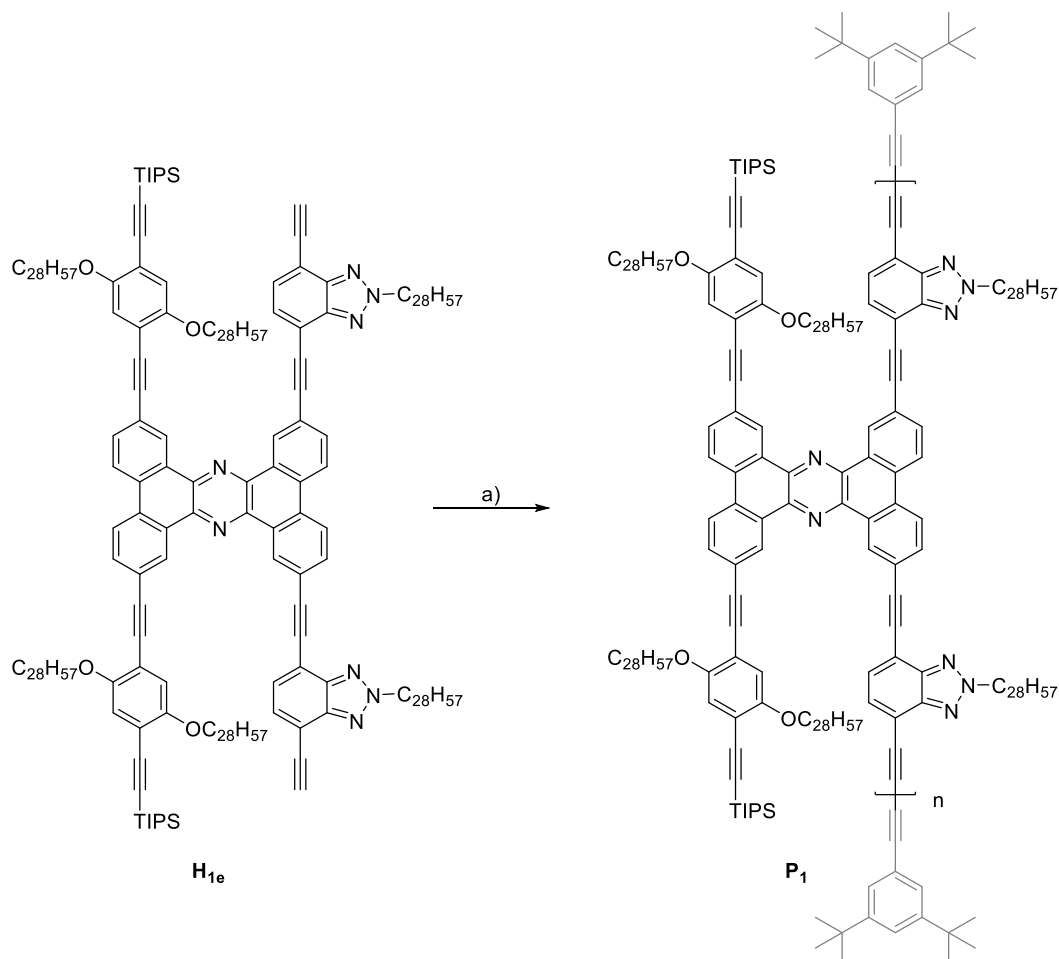


Abbildung 5.3: Molmassenverteilung nach verschiedenen Zeiten der Testpolymerisation mittels Palladiumkatalysierter *Glaser*-Kupplung.

In einem neuen größeren Ansatz (Schema 5.3) wurden die Bedingungen der palladiumkatalysierten *Glaser*-Kupplung adaptiert, nach 64 Stunden wurde eine Probe entnommen und nach wässriger Reinigung mittels analytischer GPC analysiert.



Schema 5.3: Polymerisationsversuche zu **P₁**. a) PdCl₂(PPh₃)₂, CuI, I₂, DIPA, THF, 60 °C, 5-11 d.

Es wurde eine ähnliche Molmassenverteilung wie nach der Testreaktion erwartet, nach deren Erreichen das *Stopper*-Molekül **33** zugegeben werden sollte. Die Polymerisation kam jedoch frühzeitig zum Stillstand, und es konnten lediglich Oligomere mit bis zu drei Wiederholungseinheiten nachgewiesen werden (Abbildung 5.4).

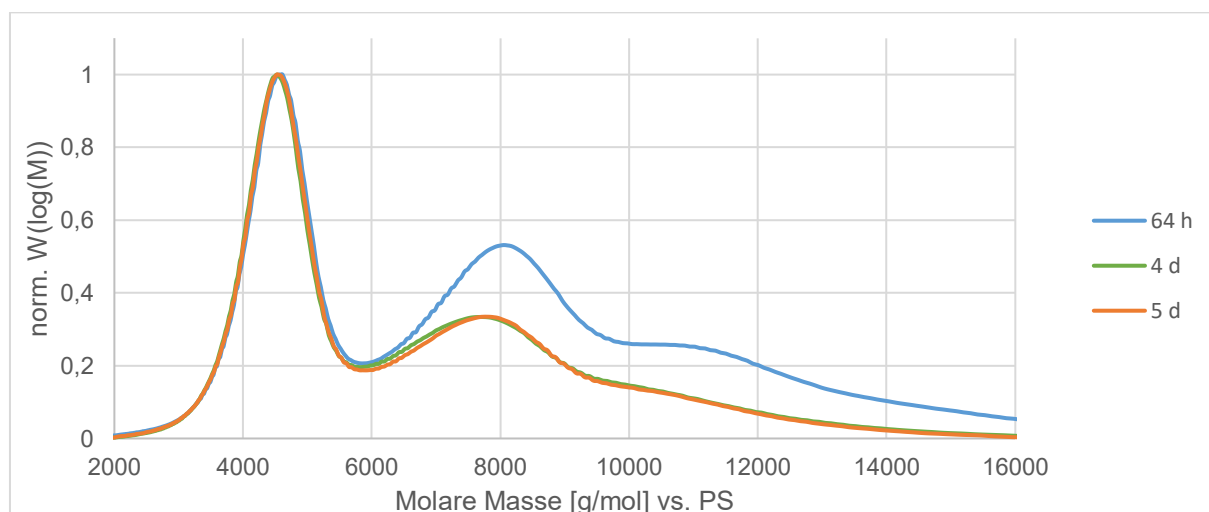


Abbildung 5.4: Molmassenverteilung nach verschiedenen Zeiten der Polymerisation mittels Palladiumkatalysierten *Glaser*-Kupplung.

Auf die Zugabe des *Stopper*-Moleküls wurde aufgrund des geringen Polymerisationsgrades zunächst verzichtet, und es wurde erneut $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, Kupfer(I)-iodid und Iod zugegeben. Die Reaktion wurde weiter gerührt, jedoch konnte auch nach vier Tagen kein Fortschritt beobachtet werden. Um Löslichkeitsprobleme auszuschließen, wurde zusätzlich THF und Diisopropylamin zugegeben und die Reaktion einen weiteren Tag gerührt, was ebenfalls keinen Erfolg brachte. Daraufhin wurde die Reaktion beendet, die Monomere wurden von den Oligomeren mittels rezyklisierender GPC getrennt, um diese für neue Ansätze erneut verwenden zu können. Als mögliche Ursache wurde die Skalierung der Reaktion von etwa 10 mg auf etwa 200 mg vermutet.

Die palladiumkatalysierte Polymerisation wurde daraufhin im kleineren Maßstab von 35.7 mg wiederholt. Die Polymerisation verlief nur geringfügig besser, und endete nach der Bildung von Oligomeren mit vier Wiederholungseinheiten (Abbildung 5.5). Auffällig war, dass der Polymerisationsverlauf nach drei Tagen zunächst vielversprechend aussah, anschließend jedoch zum Stillstand kam, sodass keine höheren Oligomere erhalten werden konnten. Auch diese Reaktion wurde ohne Zugabe des *Stopper*-Moleküls aufgearbeitet, Monomer und Oligomere wurden via rezyklisierender GPC getrennt und im Tiefkühlschrank für mögliche weitere Polymerisationsversuch aufbewahrt.

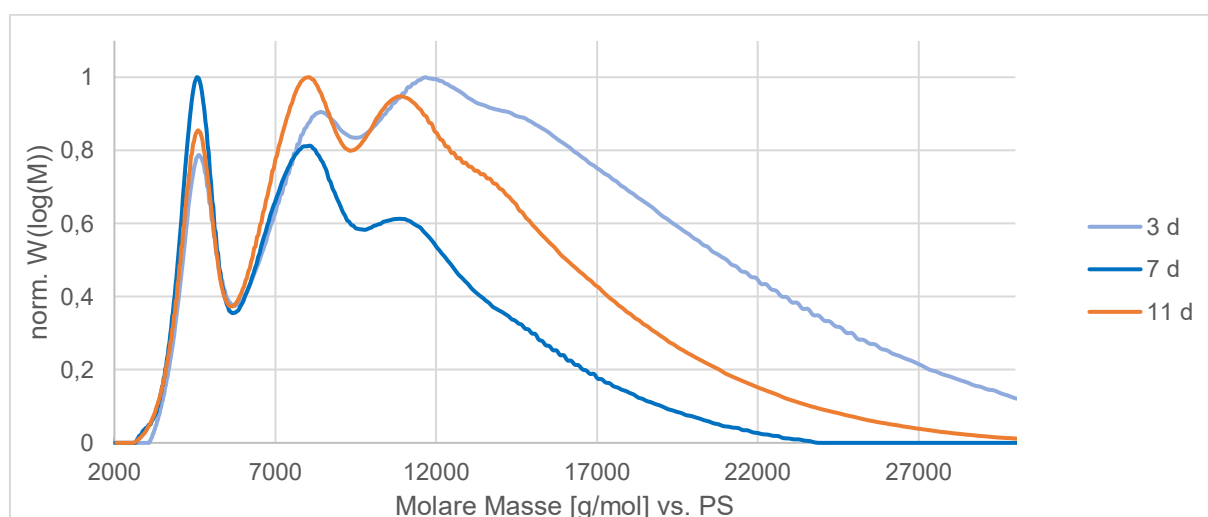
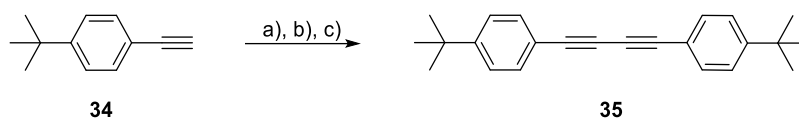


Abbildung 5.5: Molmassenverteilung des Polymerisationsversuchs zu P_1 .

Eine Polymerisation unter den gewählten Bedingungen erwies sich als nicht zielführend, sodass nach eingehender Literaturrecherche drei weitere vielversprechende Ansätze identifiziert werden konnten. Aufgrund des langen und aufwendigen Synthesewegs zu Monomer H_{1e} wurden die neuen Bedingungen zunächst an kommerziell erhältlichen an 4-*tert*-Butylphenylacetylen (**34**) getestet (Schema 5.4).



Schema 5.4: Glaser-Kupplung an 4-*tert*-Butylphenylacetylen (**34**). a) 1*H*-Benzotriazol, CuI, K₂CO₃, DMF, 48 h, RT; b) 1,4-Benzochinon, Pd(PPh₃)₄, CuI, Toluol, DIPA, 21 h, 60 °C; c) PdCl₂(dppf), CuI, I₂, THF, DIPA, 21 h, 60°C.

Eine von *M. Singh et al.* durchgeführte Studie zu kupferkatalysierten Glaser-Kupplungen zeigte, dass der Einsatz von 1*H*-Benzotriazol als Liganden zur Erhöhung/Steigerung der Ausbeuten führte.^[113] Kommerziell erhältliches 4-*tert*-Butylphenylacetylen (**34**) wurde zu einer Lösung von 1*H*-Benzotriazol, K₂CO₃ und Kupferiodid in Dimethylformamid gegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach einer wässrigen Aufarbeitung wurde das erhaltene Rohprodukt mittels ¹H-NMR Spektroskopie analysiert, wobei keine Signale dem Produkt **35** zugeordnet werden konnten.

Darauffolgend wurde eine Synthesevorschrift von *V. E. Williams et al.* adaptiert, wobei 1,4-Benzochinon als Ligand einer palladiumkatalysierten Glaser-Kupplung dient. In einer Argonatmosphäre wurden 4-*tert*-Butylphenylacetylen (**34**), 1,4-Benzochinon, Pd(PPh₃)₄ und Kupferiodid in Toluol und Diisopropylamin gelöst und über Nacht bei 60 °C gerührt. Es wurde ebenfalls ein ¹H-NMR Spektrum des Produkts nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel analysiert (Abbildung 5.6). Dies zeigt eindeutig, dass Edukt **34** vollständig zu Produkt **35** umgesetzt wurde. Es sind vier aromatische Signale (mit ● markiert), sowie das Signal der Methylgruppen (mit ● markiert) bei 1.32 ppm zu sehen. Da es sich bei der Reaktion um eine Testreaktion handelt, wurde auf die Bestimmung der Ausbeute verzichtet.

Als drittes wurde PdCl₂(dppf) als Katalysator eingesetzt. Nachdem 4-*tert*-Butylphenylacetylen (**34**) mit PdCl₂(dppf), Kupferiodid und Iod in THF und Diisopropylamin umgesetzt und anschließend wässrig aufgereinigt wurde, konnte das gewünschte Produkt **35** im ¹H-NMR Spektrum des Rohproduktes neben Verunreinigungen identifiziert werden (Abbildung 5.6). Im aromatischen Bereich zeigt sich ein breites Signalensemble mit zahlreichen überlappenden Peaks, sodass einzelne Signale nicht eindeutig aufgelöst werden konnten. Durch den Vergleich mit dem Spektrum der vorherigen Reaktion lassen sich jedoch die vier aromatischen Signale des Zielprodukts klar zuordnen (mit ● markiert). Aufgrund der Testreaktion wurde auch hier von einer weiteren Reinigung sowie der Bestimmung der Ausbeute abgesehen.

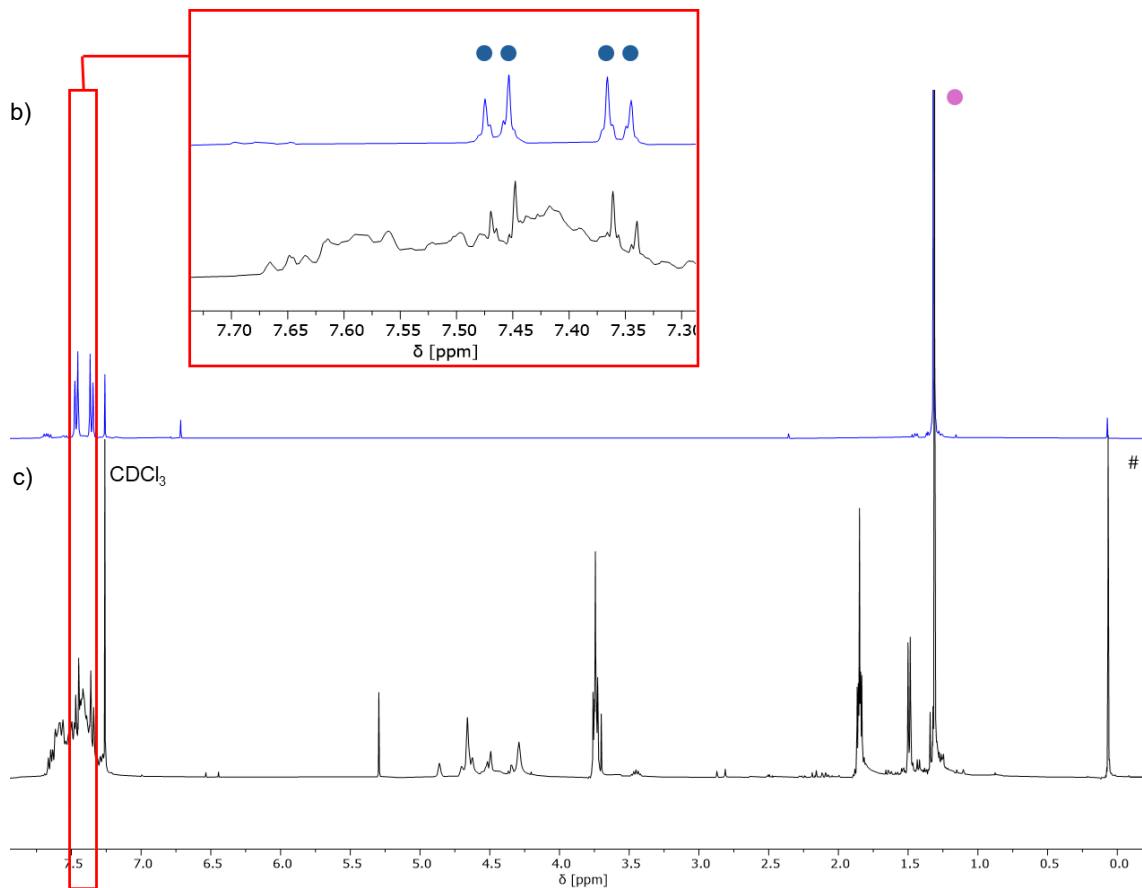
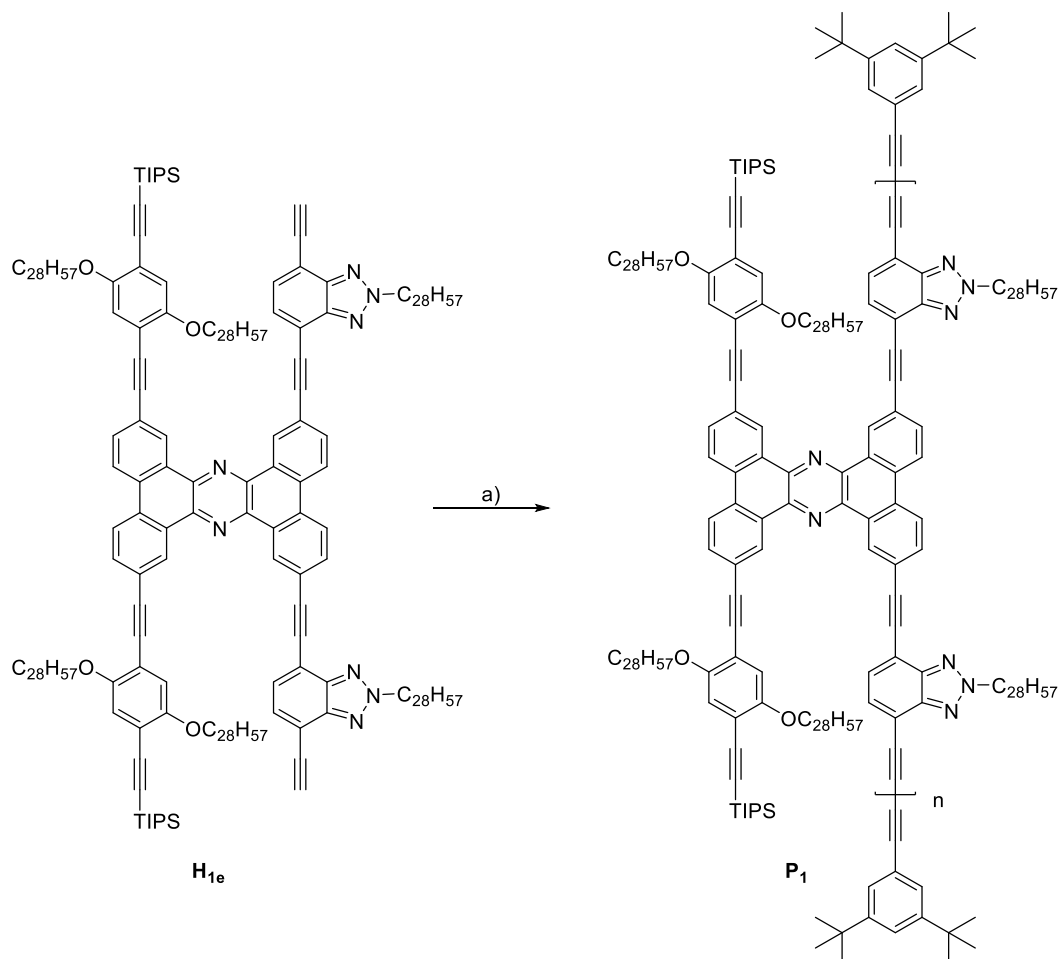


Abbildung 5.6: Überlagerte ^1H -NMR Spektrum der Verbindung **35**. Oben: Synthese nach b) mittels 1,4-Benzochinon und $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (CDCl_3 , 400 MHz, 298 K). Unten: Synthese nach c) mittels $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ (CDCl_3 , 400 MHz, 298 K). Die aromatischen Signale sind mit ● und die Signale Methylgruppen sind mit ● markiert. # markiert das Signal vom Kanülenfett.

Die beiden zuvor beschriebenen erfolgreichen Reaktionsbedingungen mit 1,4-Benzochinon bzw. $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ sollen nun auf das Monomer **H_{1e}** angewendet werden. Eine palladiumkatalysierte *Glaser*-Kupplung führte in der ersten Testpolymerisation zu einer guten Molmassenverteilung, sodass zunächst die Bedingungen mit dem $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ Katalysator adaptiert wurden (Schema 5.4).



Schema 5.5: Polymerisationsversuche zu **P₁** mittels PdCl₂(dppf). a) PdCl₂(dppf), CuI, I₂, *Stopper*-Molekül **33**, DIPA, THF, 60 °C, 8 d.

Hierzu wurde das H-Monomer **H_{1e}** mit PdCl₂(dppf), Kupferiodid und Iod in einem Gemisch aus THF und Diisopropylamin umgesetzt. Nach unterschiedlichen Reaktionszeiten wurden jeweils 0.1 mL der Reaktionslösung entnommen, sofort mit 10%iger Salzsäure versetzt, um die Polymerisation zu stoppen und anschließend wässrig aufgearbeitet. Die so erhaltenen Proben wurde mittels analytischer GPC analysiert (Abbildung 5.7). Nach 21 Stunden ist bereits eine Molmassenverteilung mit hohen Wiederholungseinheiten zu erkennen. Um die Wiederholungseinheiten aber weiter zu erhöhen wurde nach zwei Tagen Reaktionszeit erneut PdCl₂(dppf), Kupferiodid und Iod zugegeben. Nachdem die Polymerisation nach vier weiteren Tagen Reaktionszeit stagnierte, wurde das *Stopper*-Molekül **33** zum Beenden der Reaktion im großen Überschuss zugegeben.

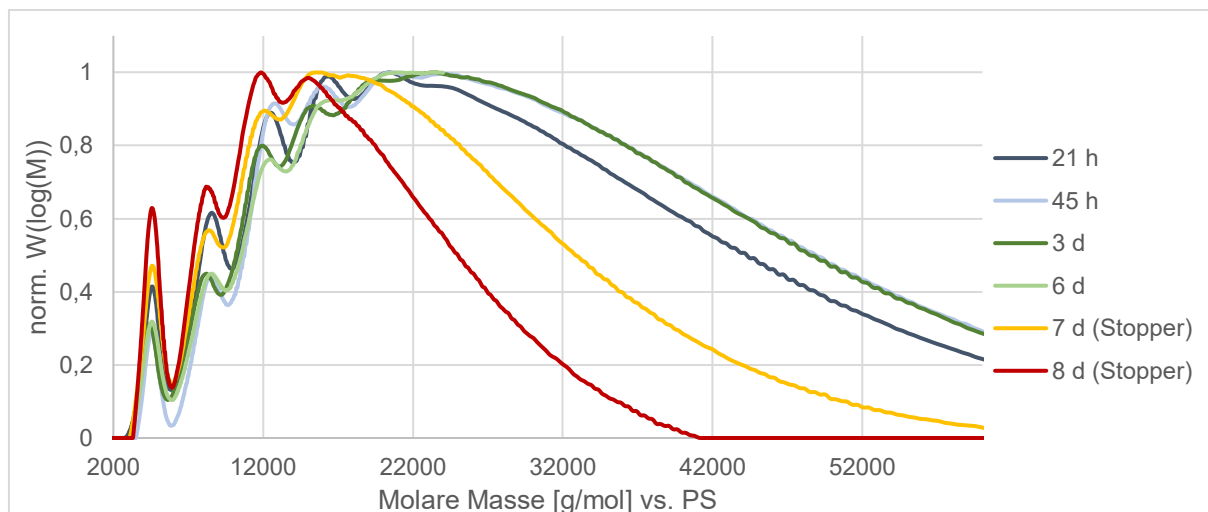


Abbildung 5.7: Molmassenverteilung der mittels PdCl₂(dppf) katalysierten Polymerisation.

Nach weiteren 24 Stunden Reaktionszeit wurde erneut eine Probe entnommen und mittels analytischer GPC analysiert. Nach Zugabe des *Stopper*-Moleküls wäre eine Verschiebung der Molmassenverteilung zu höheren Molmassen zu erwarten, da der hydrodynamische Radius der Moleküle durch die Kupplung des *Stopper*-Moleküls zunimmt. Diese Verschiebung ist insbesondere beim Monomer sowie bei Oligomeren mit wenigen Wiederholungseinheiten deutlicher ausgeprägt, da sich die Änderung der Endgruppen anteilig stärker auf die Gesamtmolekülgröße auswirkt. Wie in Abbildung 5.8 zu erkennen, unterscheidet sich die Molmassenverteilung des Monomers vor und nach *Stopper* Zugabe nicht, was auf eine nicht erfolgreiche *Stopper*-Kupplung hinweist. Daraufhin wurde erneut *Stopper*-Molekül zugegeben, jedoch ebenfalls ohne Erfolg. Ähnlich wie bei der möglichen Halogenierung der endständigen Acetylengruppen unter *Glaser-Hay*-Bedingungen kann es auch im Rahmen der palladiumkatalysierten *Glaser*-Kupplung zu einer Halogenierung dieser Gruppen kommen, wodurch die Kupplung des *Stopper*-Moleküls verhindert wird. Dieses Verhalten könnte ebenfalls die zahlreichen fehlgeschlagenen Polymerisationsversuche erklären – wenn die freien Acetylene bereits zu Beginn der Polymerisation halogeniert werden – kommt der Polymerisationsprozess bereits bei Oligomeren mit nur wenigen Wiederholungseinheiten zum Stillstand.

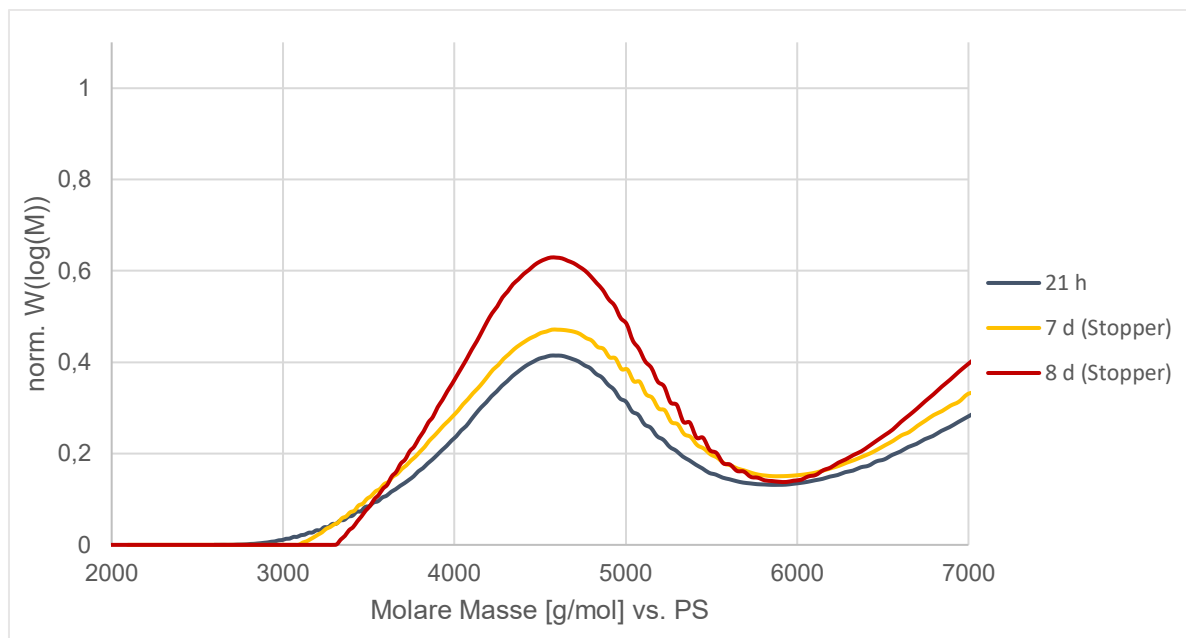


Abbildung 5.8: Ausschnitt der Molmassenverteilung der mittels $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ katalysierten Polymerisation.

Um diese These zu unterstreichen, wurde ein $^1\text{H-NMR}$ Spektrum des zurückgewonnenen Monomers nach einem palladiumkatalysierten Polymerisationsversuchs aufgenommen. Dass mit ● markierte Acetylsignal bei 3.59 ppm ist nicht mehr vorhanden, obwohl kein *Stopper*-Molekül zur Deaktivierung der Enden zugegeben wurde (Abbildung 5.9).

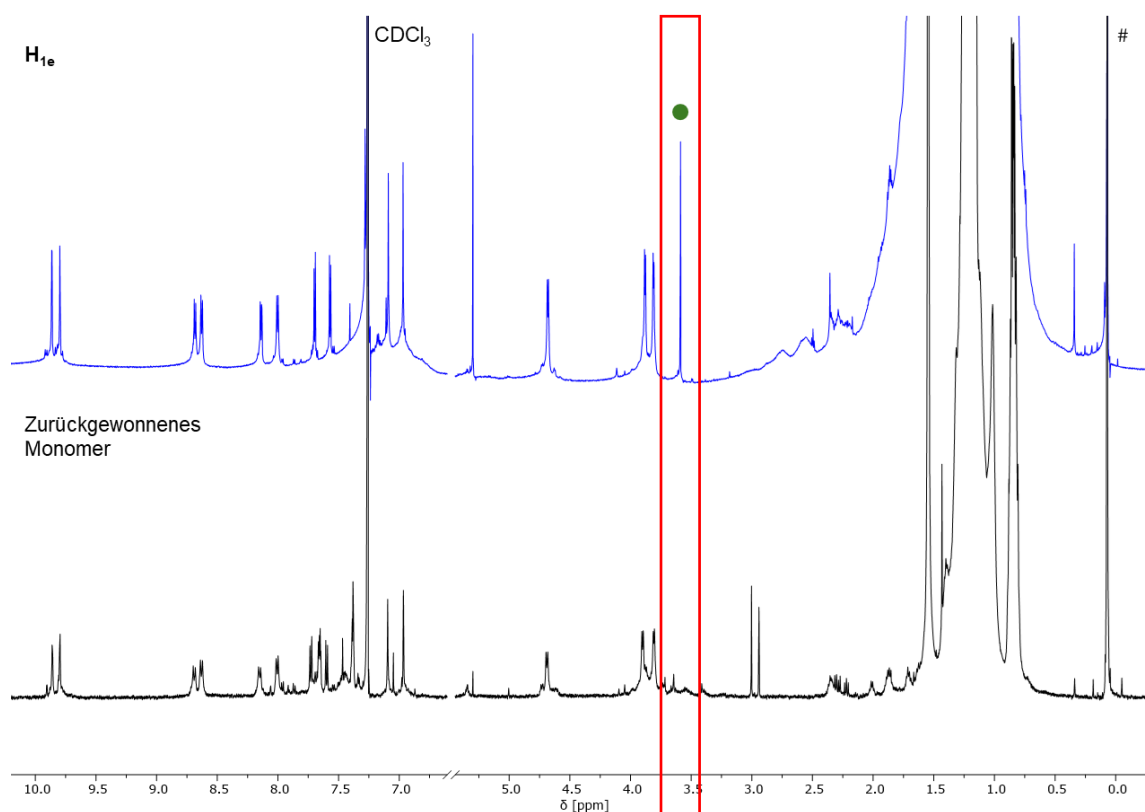
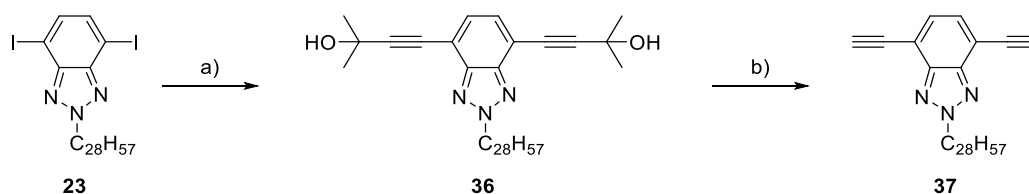


Abbildung 5.9: $^1\text{H-NMR}$ Spektren von Monomer H_{1e} (oben; CDCl_3 , 700 MHz, 298 K) und des zurückgewonnenen Monomers nach einem Polymerisationsversuch (unten; CDCl_3 , 500 MHz, 298 K). Das freie Acetylen ist mit ● markiert. # markiert das Kanülenfett.

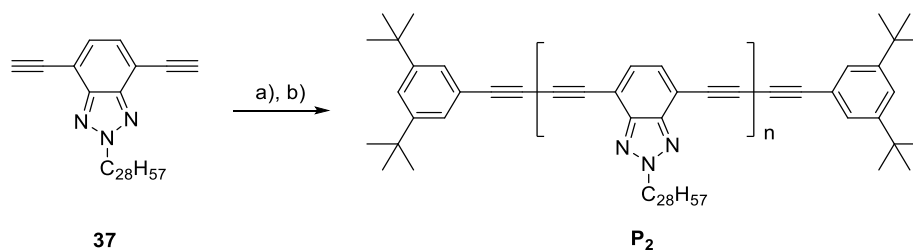
Mit einem Testsystem sollte überprüft werden, ob die Halogenierung der Acetylengruppen auf das neue triazolbasierte Akzeptor-Stäbchen zurückzuführen ist. Dazu wurde ein Molekül mit zwei terminalen Acetylenen am Akzeptor-Stäbchen entwickelt und synthetisiert (Schema 5.6). Die Synthese des Testsystems begann ausgehend von noch vorhandenem Stäbchen **23**, welches in einer *Sonogashira*-Kupplung mit einem Überschuss des Acetonid-Acetylen umgesetzt wurde (Schema 5.6). Nach Reinigung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel konnte das Produkt **36** in 89% Ausbeute erhalten werden.



Schema 5.6: Synthese des Testsystems. a) 2-Methyl-3-butin-2-ol, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, PPh_3 , CuI , Piperidin, THF, 24 h, 40 °C, 89%; b) NaOH , Toluol, 22 h, Rückfluss, 11%.

Anschließend folgte eine doppelte Entschützung mittels Natriumhydroxids in Toluol, wodurch Acetylen **37** in 11% Ausbeute erhalten wurde. Daraufhin wurde die palladiumkatalysierte *Glaser*-Kupplung in Anwesenheit von 1,4-Benzochinon am Testsystem untersucht (Schema 5.7). Nach verschiedenen Zeitintervallen wurden Proben entnommen und mittels analytischer

GPC analysiert (Abbildung 5.12). Bereits nach 45 Minuten zeigte sich ein deutlicher Polymerisationsfortschritt. Zur weiteren Analyse wurden zusätzlich nach drei und fünf Stunden Proben entnommen bevor schließlich das *Stopper*-Molekül zugegeben wurde.



Schema 5.7: Polymerisation am Testsystem zu **P₂**. a) PdCl₂(PPh₃)₂, CuI, I₂, Piperidin, THF, 24 h, 60 °C; b) 1,4-Benzochinon, Pd(PPh₃)₄, CuI, Toluol, DIPA, 40 min, 60 °C.

Nach Beendigung der Reaktion wurde erneut eine Probe mittels analytischer GPC analysiert. Die Molmassenverteilung zeigte eine deutliche Verschiebung zu höheren Molmassen, was darauf hinweist, dass die Kupplung des *Stopper*-Moleküls erfolgreich verlief (Abbildung 5.10). Warum die Polymerisation am entschützten Monomer **H_{1e}** hingegen nicht erfolgreich verlief, ließ sich auf dieser Grundlage nicht klären. Das verwendete Testsystem bildet ausschließlich das Akzeptor-Stäbchen nach, an dem die *Glaser*-Kupplung erfolgt. Die sterischen und elektronischen Einflüsse des Phenanthrazin-Mittelteils sowie der Donoreinheit konnten in diesem Modell jedoch nicht berücksichtigt werden. Es zeigte sich jedoch, dass das hier verwendete Katalysatorsystem bestehend aus Pd(PPh₃)₄ und 1,4-Benzochinon nicht nur am bewusst einfach gewählten Testsystem funktionierte (Schema 5.4), sondern auch das Akzeptor-Stäbchen, das der tatsächlichen Polymerisation deutlich näherkommt, erfolgreich polymerisierte.

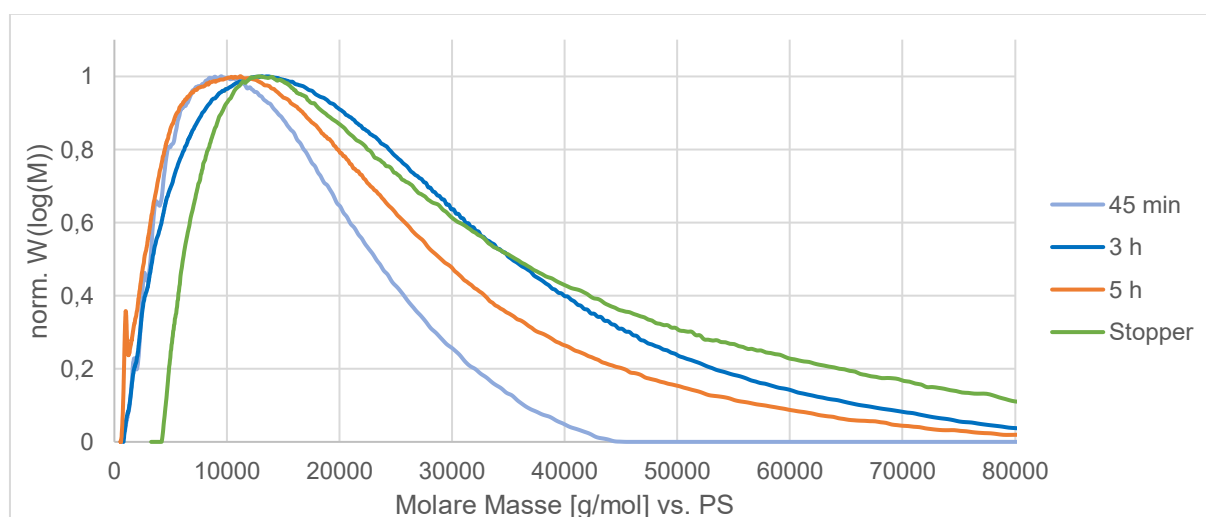


Abbildung 5.10: Molmassenverteilung der Polymerisation zu **P₂**.

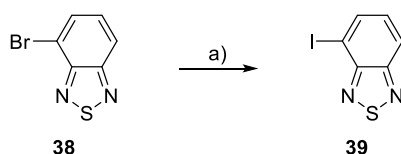
Die palladiumkatalysierte *Glaser*-Kupplung führte zu den besten Polymerisationsergebnissen, die Deaktivierung der terminalen Acetylgruppen mittels *Stopper*-Molekül **33** konnte jedoch

nicht realisiert werden. Vermutlich kommt es während der Reaktion zu einer Iodierung der freien Acetylene, wodurch die Polymerisation zum Erliegen kommt. Warum dies bei der mit PdCl₂(dppf) später geschieht als bei einer PdCl₂(PPh₃)₂ katalysierten Polymerisation konnte nicht geklärt werden. Aufgrund der vielversprechenden Testpolymerisation mit PdCl₂(PPh₃)₂ wird vermutet, dass die Polymerisation sehr empfindlich gegenüber kleinsten Veränderungen der Substrate reagiert. Im Rahmen dieser Arbeit wurden auf weitere Polymerisationsversuche verzichtet und der Fokus auf die Synthese der H-förmigen Donor-Akzeptor Struktur gelegt.

6. Synthese einer H-förmigen Donor-Akzeptor Struktur

Um die H-förmige Donor-Akzeptor Struktur zu realisieren, soll das zuvor erfolgreich synthetisierte Monomer **H**₁ am Donor-Strang auf beiden Seiten um eine kommerziell erhältliche 3,4,5-Trimethoxybenzol-Einheit erweitert werden. Der Akzeptor-Strang soll jeweils um eine Benzothiadiazol-Einheit erweitert werden. Analog zur Zipping-Polymerisation wird zunächst die labilere Schutzgruppe des Monomers gespalten, woraufhin die Akzeptoreinheit mittels *Sonogashira*-Kupplung eingeführt werden soll. Anschließend soll die zweite Schutzgruppe entfernt werden, sodass auch die Donoreinheit über eine *Sonogashira*-Kupplung eingeführt werden kann.

Kommerziell erhältliches 4-Bromo-2,1,3-benzothiadiazol (**38**) wurde in einer aromatischen *Finkelstein*-Reaktion zu 4-Iodo-2,1,3-benzothiadiazol (**39**) umgesetzt (Schema 6.1).^[95] Auf Grundlage von Erfahrungen mit der entsprechenden Reaktion zu Benzotriazol **22** und **23** konnte davon ausgegangen werden, dass die Trennung von Edukt und Produkt nicht möglich ist. Um einen vollständigen Umsatz des Edukts zu gewährleisten, wurde die Reaktion drei Tage unter Rückfluss gerührt. Anschließend konnte Benzothiadiazol **39** als beiger Feststoff in 97% Ausbeute gewonnen werden.



Schema 6.1: *Finkelstein*-Reaktion zu 4-Iodo-2,1,3-benzothiadiazol (**39**). a) CuI, NaI, *N,N'*-Dimethylethylamin, 1,4-Dioxan, 3 d, Rückfluss, 97%.

Obwohl auch 4-Bromo-2,1,3-benzothiadiazol (**38**) zur Realisierung der Zielstruktur hätte eingesetzt werden können, bietet die Substitution der Bromatome durch Iodatome einen entscheidenden Vorteil: Die anschließende *Sonogashira*-Kupplung kann bei niedrigeren Temperaturen durchgeführt werden, wodurch *Glaser*-Nebenprodukte minimiert und somit die Ausbeute verbessert wird. Im Verlauf der Reinigung wurde beobachtet, dass der erhaltene

Feststoff teilweise kristallisierte, sodass Kristalle für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse isoliert werden konnten (Abbildung 6.1).

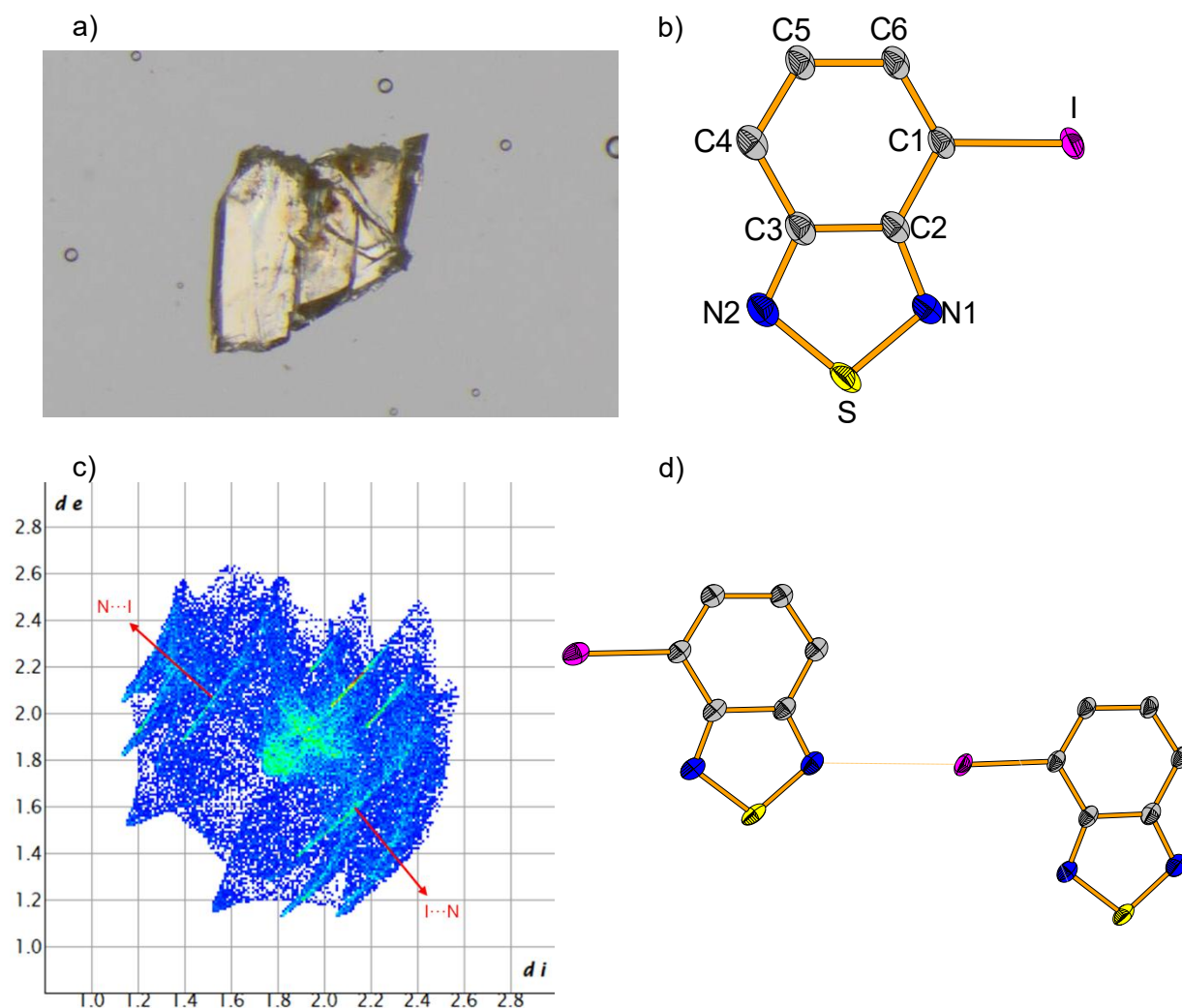


Abbildung 6.1: a) Aufnahmen des Kristalls von Verbindung **39**. b) DIAMOND-Darstellung der Molekülstruktur von Verbindung **39** im Einkristall. Die Wasserstoffatome der Kohlenstoffe sind nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen: N1-C2 1.3256(6) Å, N2-C3 1.3133(6) Å, N2-S 1.6411(8) Å, N1-S 1.6082(7) Å. c) Fingerabdruck von Verbindung **39**. d) DIAMOND-Darstellung der Wechselwirkungen von Verbindung **39**.

Die Kristallstruktur bestätigte zusätzlich den Erfolg der aromatischen *Finkelstein*-Reaktion und zeigt, dass das Bromatom gegen ein Iodatomb getauscht wurde. Verbindung **39** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Bindungslängen von 1.3256(6) Å zwischen N1-C2, 1.3133(6) Å zwischen N2-C3, 1.6411(8) Å zwischen N2-S und 1.6082(7) Å zwischen N1-S liegen zwischen denen einer Einfachbindung (N-C 1.46 Å, N-S 1.74 Å) und einer Doppelbindung (N-C 1.27 Å, N-S 1.54 Å), was für eine Delokalisierung der Doppelbindung über die Thiadiazoleinheit spricht.^[99]

Für Verbindung **39** wurde ebenfalls eine *Hirshfeld*-Oberflächenanalyse durchgeführt. In Abbildung 6.1 ist der Fingerabdruck mit seinem charakteristischen Muster abgebildet und zeigt

Reinigung mittels rezyklisierender GPC verzichtet werden konnte (Abbildung 6.2). Außerdem findet sich im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum das typische Acetylsignal bei 3.34 ppm (mit ● markiert), was die doppelte Spaltung der TIPS-Schutzgruppen bestätigt.

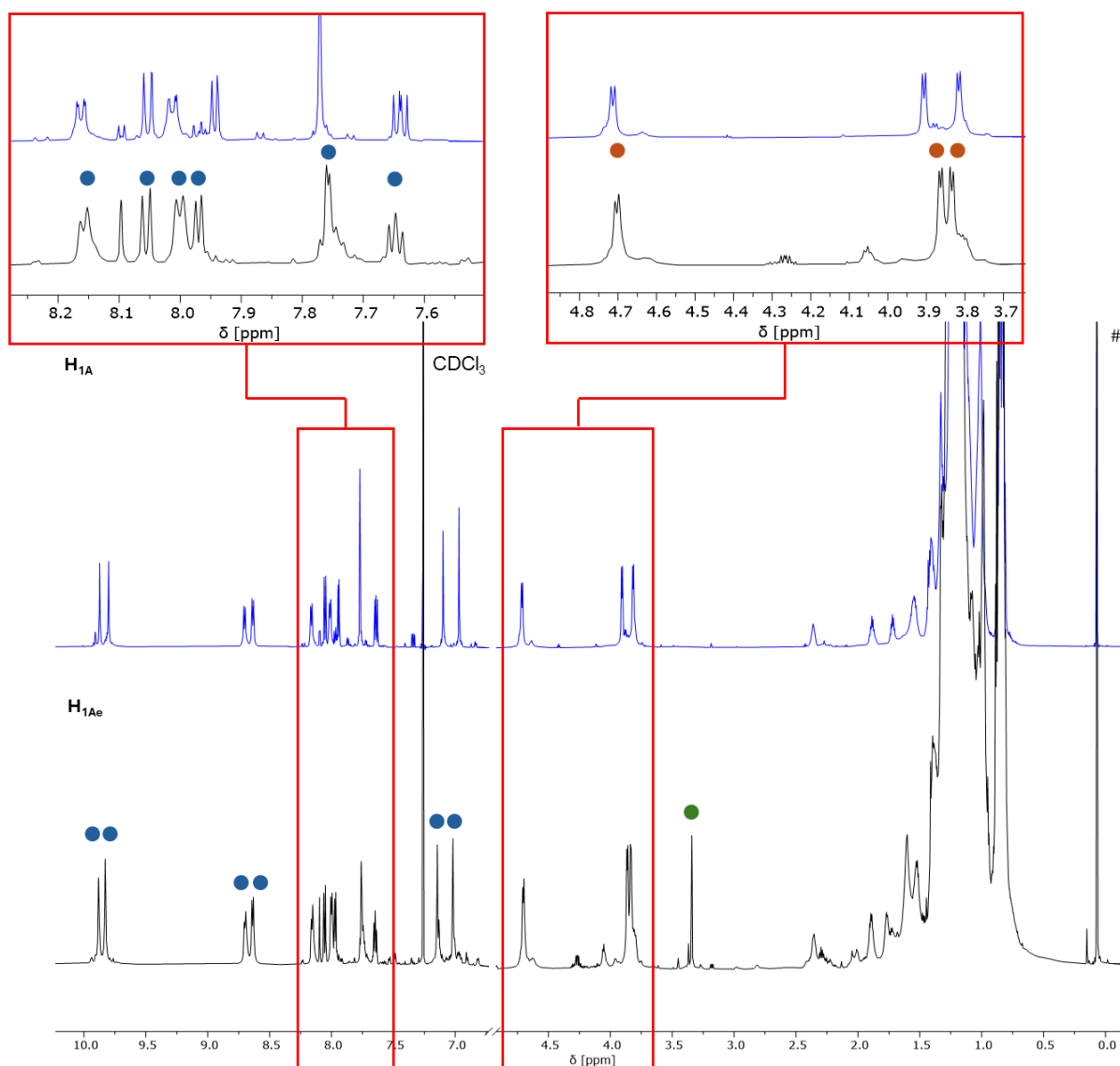


Abbildung 6.2: Überlagerte $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von Verbindung **H_{1A}** (oben; 700 MHz, CDCl_3 , 298 K) und **H_{1Ae}** (unten; 700 MHz, CDCl_3 , 298 K). Die aromatischen Signale sind mit ●, die Signale der Astgabeln sind mit ● und das Signal des Acetyls ist mit ● markiert. # markiert das Signal vom Kanülenfett.

Um die Synthese der Donor-Akzeptor Struktur **H_{1AD}** abzuschließen, erfolgte eine weitere *Sonogashira*-Kreuzkupplung mit kommerziell erhältlichen 3,4,5-Trimethoxyiodobenzol.^[88] Im Rahmen der wässrigen Reinigung wurde beim Trocknen der organischen Phase eine starke orangene Verfärbung des Magnesiumsulfats beobachtet. Dies deutet vermutlich auf das Anhaften des orangenen Produktes in das Trocknungsmittel hin, was zu einer reduzierten Ausbeute geführt haben dürfte. Auf eine Reinigung mittels Säulenchromatographie wurde aufgrund der geringen Produktmenge verzichtet. Die Donor-Akzeptor Struktur **H_{1DA}** wurde nach Reinigung mittels rezyklisierender GPC in 20% Ausbeute als orangenes Wachs erhalten.

Gelöst erscheint die Verbindung gelb und fluoresziert bei Anregung mit $\lambda = 366$ nm gelbgrün (Abbildung 6.3).

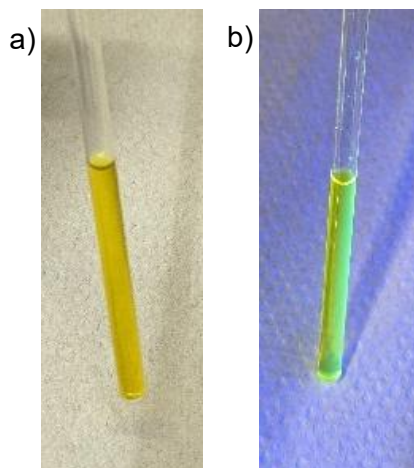


Abbildung 6.3: Fotos der in CDCl_3 gelösten Verbindung $\text{H}_{1\text{AD}}$. a) bei Tageslicht, b) Fluoreszenz bei $\lambda = 366$ nm.

Die fertige Verbindung wurde eindeutig mittels $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert.

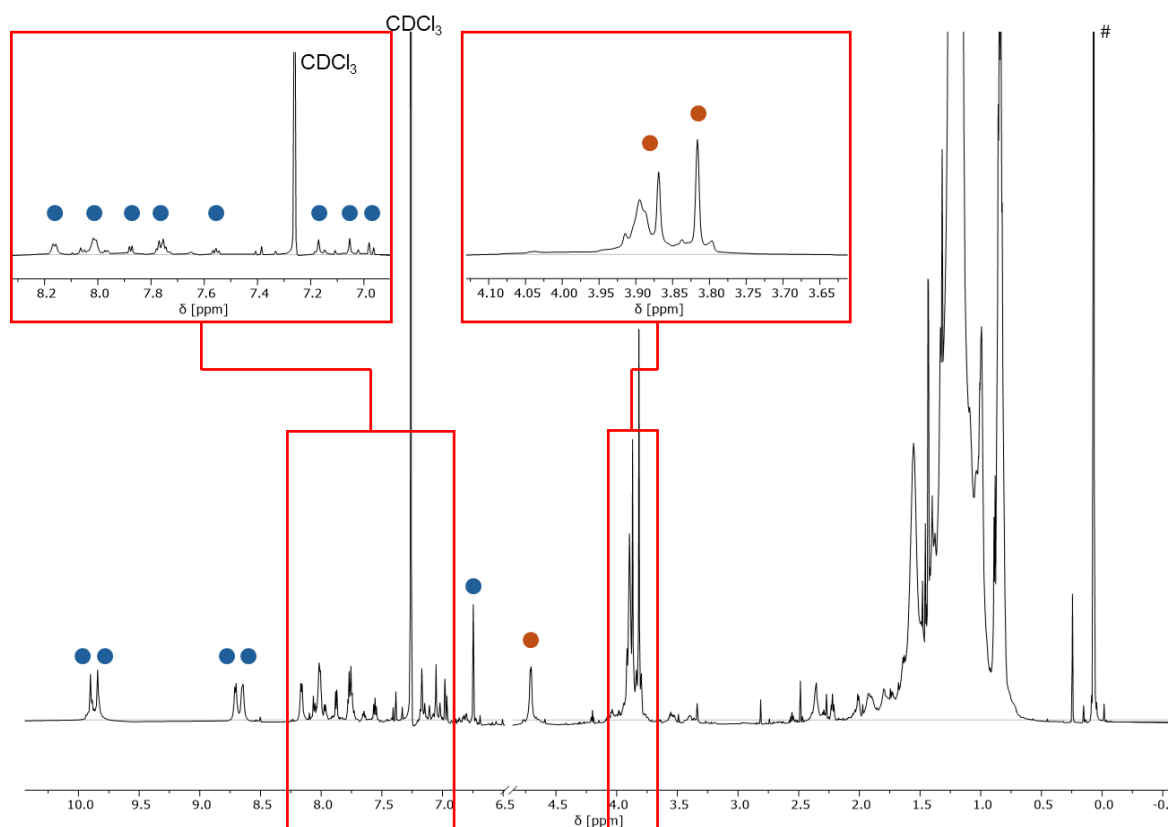


Abbildung 6.4: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von Verbindung $\text{H}_{1\text{AD}}$ (700 MHz, CDCl_3 , 298 K). Aromatische Signale sind mit ● und Signale der Astgabeln sind mit ● gekennzeichnet. # markiert das Signal vom Kanülenfett.

In Abbildung 6.4 ist das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum dargestellt. Im aromatischen Bereich befinden sich 13 Signale, die dem aromatischen Gerüst der Zielverbindung zugeordnet werden (mit ●

markiert). Zwischen 4.8 ppm und 3.7 ppm sollten drei Dubletts den Wasserstoffatomen der Astgabeln der verzweigten Seitenketten entsprechen (mit ● markiert), werden jedoch teilweise von den Methylgruppen der neuen Trimethoxybenzol-Einheit überlagert. Im Hochfeld befinden sich die Signale der verzweigten Alkylketten, die aufgrund von Überlagerungen nicht eindeutig zugeordnet werden können. Das MALDI-Massenspektrum liefert einen weiteren eindeutigen Nachweis für die erfolgreiche Synthese der Verbindung durch das erwartete $[M+Ag]^+$ -Addukt bei $m/z = 4087.9$ (Abbildung 6.5). Die exakte Masse dieses Peaks stimmt mit der theoretisch berechneten Masse der Zielverbindung überein. Darüber hinaus zeigt das Spektrum keine signifikanten zusätzlichen Peaks, die auf fragmentierte Spezies, Nebenprodukte oder unvollständig umgesetzte Edukte hinweisen würden.

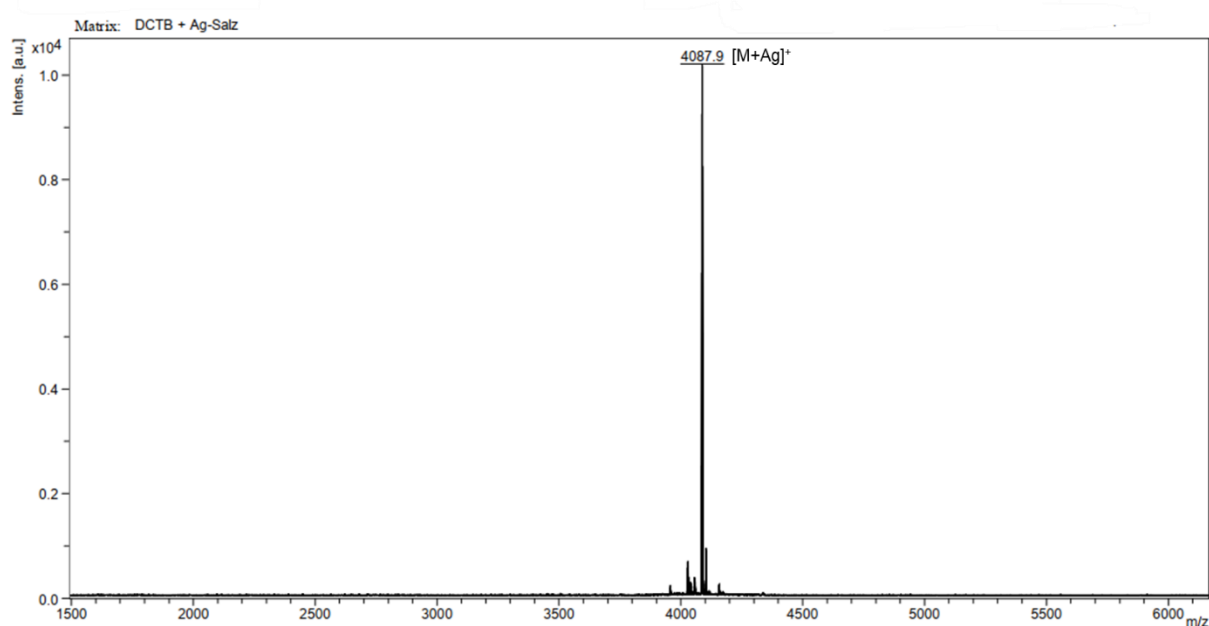


Abbildung 6.5: MALDI-Massenspektrum (DCTB+Ag-Salz) der Donor-Akzeptor Struktur H_{1AD} .

Verbindung H_{1A} und H_{1AD} wurden ebenfalls mittels analytischer GPC analysiert und ihre Elugrammen mit dem von Verbindung H_1 verglichen (Abbildung 6.6). Aufgrund der strukturellen Erweiterung des Moleküls, bei ähnlicher molarer Masse (Tabelle 6.1) – sowohl durch die Einführung der Benzothiadiazol-Einheiten als auch durch die Anknüpfung der 3,4,5-Trimethoxybenzol-Gruppen – sollte untersucht werden, wie sich dies auf den hydrodynamischen Radius auswirkt.

Tabelle 6.1: Molare Massen der Verbindungen H_1 , H_{1A} und H_{1AD} .

Verbindung	H_1	H_{1A}	H_{1AD}
Molare Masse [$g\ mol^{-1}$]	3942.76	3960.58	3980.24

In der analytischen GPC führt eine Vergrößerung des hydrodynamischen Radius zu einer früheren Elution, also zu einer Rechtsverschiebung des Elugramms. Diese erwartete Verschiebung wurde jedoch nicht beobachtet. Wie in Abbildung 6.6 zu sehen, zeigen die

Elugramme der Verbindungen **H_{1A}** und **H_{1AD}** jedoch eine leichte Linksverschiebung, d. h. eine größere Retentionszeit. Tabelle 6.1 macht deutlich, dass die Molare Masse der Verbindungen mit der strukturellen Vergrößerung zunimmt und folglich von einer Rechtsverschiebung des GPC Elugramms ausgegangen werden konnte.

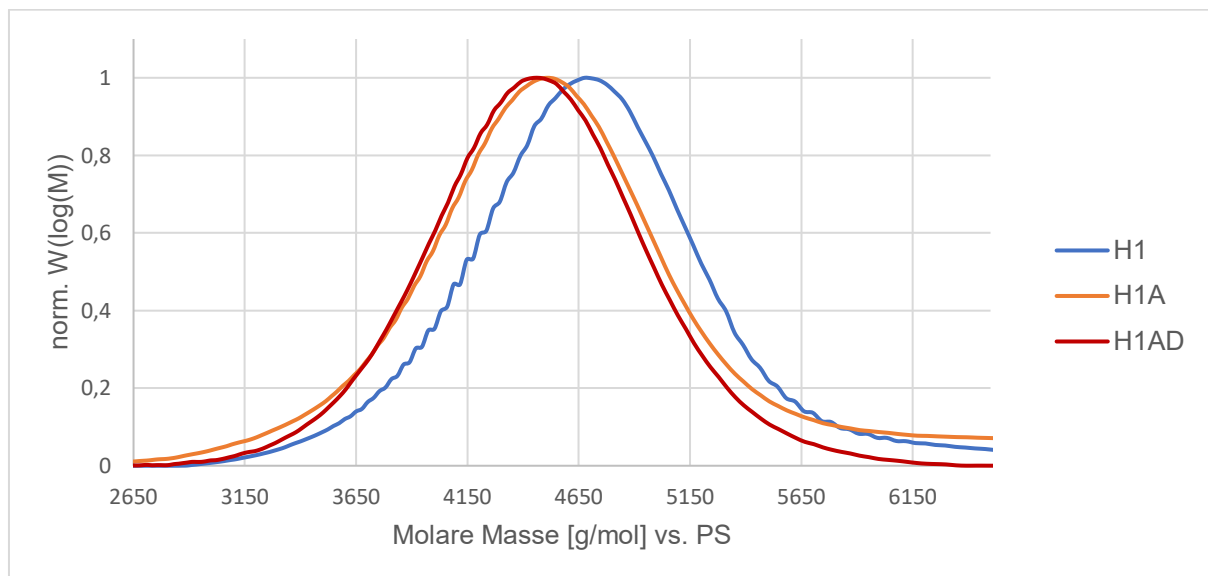


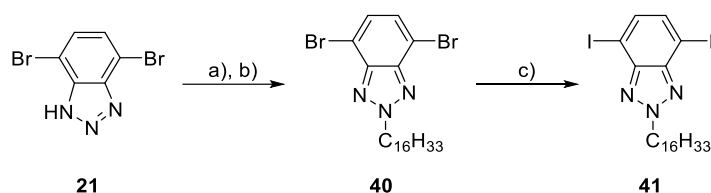
Abbildung 6.6: Analytische GPC von den Verbindungen **H₁** ($M_p = 4.67 \cdot 10^3$ g/mol), **H_{1A}** ($M_p = 4.52 \cdot 10^3$ g/mol) und **H_{1AD}** ($M_p = 4.46 \cdot 10^3$ g/mol).

7. Synthese einer H-förmigen Donor-Akzeptor Struktur mit unverzweigten Seitenketten

Wie zuvor in Kapitel 4.2.1 diskutiert, stellte die Synthese des Akzeptor-Stäbchens eine große Herausforderung dar. Insbesondere die säulenchromatographische Reinigung führte oft nicht zu einer Trennung zwischen Produkt und Nebenprodukten. Vermutlich agieren die verzweigten Alkylketten ähnlich einem Anker, sodass Fraktionen trotz großer Abstände ihrer R_f -Werte zeitgleich durch die stationäre Phase wandern. Um den Zugang zu einer Donor-Akzeptor Struktur zu erleichtern, wird im Folgenden die Synthese eines Akzeptor-Stäbchens mit einer unverzweigten Hexadecankette diskutiert. Außerdem sollen verschiedene Reaktionsbedingungen angepasst werden, um eine bestmögliche Ausbeute zu erreichen. Anschließend soll das neue Akzeptor-Stäbchen mit T-Stück **30** zu einem weiteren H-Monomer gekuppelt werden. Die darauffolgende Erweiterung zu einer neuen Donor-Akzeptor Struktur ermöglicht es, den Einfluss der neuen Seitenkette auf optische Eigenschaften zu untersuchen.

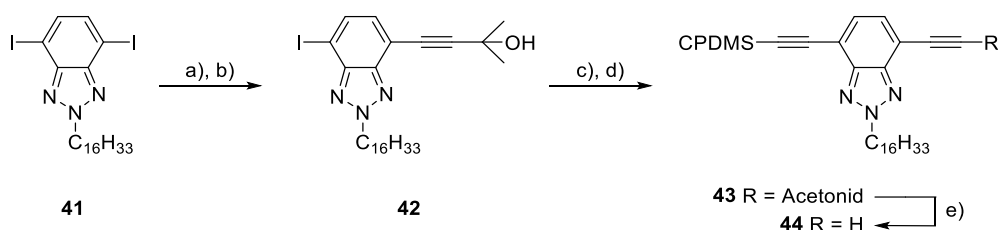
7.1 Synthese des unverzweigten Akzeptor-Stäbchens

Um das unverzweigte Akzeptor-Stäbchen zu synthetisieren, wurde die Syntheseroute über eine aromatische *Finkelstein*-Reaktion analog zur Synthese des Akzeptor-Stäbchens **28** adaptiert. Ausgehend von Benzotriazol **21** erfolgte zuerst die Alkylierung mit Iodhexadecan zu Verbindung **40** (Schema 7.1).^[93] Diese Reaktion wurde erneut unter Verwendung von Kaliumcarbonat sowie Cäsiumcarbonat als Base durchgeführt. Im Unterschied zur Synthese des Akzeptor-Stäbchens **28** lieferte die Alkylierung mit Cäsiumcarbonat nach säulenchromatographischer Reinigung eine deutlich höhere Ausbeute von 57%, während die Umsetzung mit Kaliumcarbonat lediglich 39% Ausbeute ergab. Bemerkenswert ist, dass die säulenchromatographischen Reinigungen beider Reaktionen im Vergleich zum zuvor synthetisierten Akzeptorstäbchen deutlich einfacher verlief: Statt zweier Säulenchromatographien war hier eine einfache Säulenchromatographie an Kieselgel ausreichend, um das gewünschte Produkt in guter Reinheit zu erhalten.



Schema 7.1: Synthese zu Verbindung **41**. a) 1-Iodhexadecan, K₂CO₃, Aceton, 3 d, Rückfluss, 39%; b) 1-Iodhexadecan, Cs₂CO₃, Aceton, 3 d, Rückfluss, 57%; c) CuI, NaI, DMEDA, 1,4-dioxane, Rückfluss, 3d, 98%.

Darauffolgend wurde die aromatische *Finkelstein*-Reaktion zu Benzotriazol **41** durchgeführt.^[95] Das Produkt konnte nach wässriger Aufarbeitung in 98% Ausbeute als beiger Feststoff erhalten werden.



Schema 7.2: Synthese zu Akzeptor-Stäbchen **44**. a) 2-Methylbut-3-yn-2-ol, PdCl₂(PPh₃)₂, PPh₃, CuI, Piperidin, THF, 21 h, 40 °C, 43%; b) 2-Methylbut-3-yn-2-ol, PdCl₂(PPh₃)₂, PPh₃, CuI, Piperidin, 2-MeTHF, 21 h, 40 °C, 41%; c) CPDMS-Acetylen, Pd₂(dba)₃, X-Phos, CuI, Piperidin, THF, 24 h, 40 °C, 75%; d) CPDMS-Acetylen, Pd₂(dba)₃, X-Phos, CuI, Piperidin, 2-MeTHF, 19 h, 40 °C, 77%; e) NaOH, Toluol, 2 h, Rückfluss, 7%.

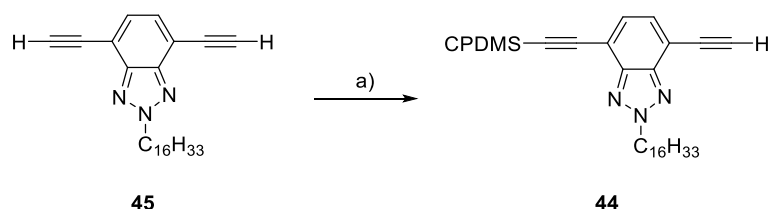
Anschließend erfolgten zwei *Sonogashira*-Kreuzkupplungen in Anlehnung an *A. Idelson et al.* zum Kuppeln der Acetylene mit unterschiedlichen Schutzgruppen.^[88] Diese wurden jeweils in den Lösungsmitteln THF und 2-MeTHF durchgeführt, da in der Arbeitsgruppe 2-MeTHF in *Sonogashira*-Reaktionen zu besseren Ausbeuten führte (Tabelle 7.1). Das acetonidgeschützte Benzotriazol **42** konnte nach säulenchromatographischer Reinigung in

43% Ausbeute in THF und 41% Ausbeute in 2-MeTHF erhalten werden. Die Ausbeuten unterscheiden sich kaum, ebenfalls unterscheiden sich die Ausbeuten kaum von dem vorherig synthetisierten Stäbchen **27** (46%). Stäbchen **43** konnte nach säulenchromatographischer Reinigung in 75% Ausbeute in THF und in 77% Ausbeute in 2-MeTHF erhalten werden. Hier unterscheiden sich die Ausbeuten ebenfalls nur minimal. Mit Ausbeuten, die etwa 20 Prozentpunkte höher als bei Stäbchen **25** lagen, erwies sich das Akzeptor-Stäbchen mit unverzweigter Seitenkette bis zu diesem Punkt als einfacher zugänglich.

Tabelle 7.1: Ausbeuten der Reaktionen zu Verbindung **42** und **43** in THF und 2-MeTHF.

Verbindung	THF	2-MeTHF
42	43%	41%
43	75%	77%

Um die Synthese des Stäbchens **44** fertig zu stellen, wurde Verbindung **43** mit NaOH in Toluol umgesetzt, um die Acetonid-Schutzgruppe zu spalten.^[114] Um eine möglichst trockene Reaktionsumgebung sicherzustellen, wurde das NaOH-Pulver vor Beginn der Reaktion 15 Minuten mit einem Heißluftföhn unter vermindertem Druck aufgeschmolzen. Aufgrund der vorangegangenen Erfahrungen wurde auch hier wieder eine Konzentration von 0.04 mmol/mL gewählt. Der Reaktionsverlauf wurde mittels Dünnschichtchromatographie kontrolliert, indem alle 15 Minuten etwa 0.1 mL der Reaktionslösung entnommen und mit Dichlormethan verdünnt wurde. Nach einer Stunde zeigte sich, dass eine Abspaltung der CPDMS-Schutzgruppe eingesetzt hatte, woraufhin die Reaktion sofort beendet wurde. Nach Filtration über Steinwolle, und säulenchromatographischer Reinigung konnte das entschützte Stäbchen **44** in 7% Ausbeute erhalten werden. Außerdem wurden 0.59 mg (67%) doppelt entschütztes Produkt **45** erhalten. Während Anfertigung der DC musste die Reaktion deutlich weiter fortgeschritten sein, wodurch die geringe Ausbeute erklärt werden kann. Dieses Verhalten ist ähnlich zu der vergangenen Reaktion zu Stäbchen **28**, bei welchem es ebenfalls zu sehr unterschiedlichen Reaktionszeiten und Ausbeuten kam.



Schema 7.3: Zugang zu Stäbchen **46** über das doppelt entschützte Stäbchen **45**. a) I) Ethylmagnesiumbromid (1 M in THF), THF, 1 h, RT, II) (3-Cyanopropyl)dimethylchlorosilan, 3 h, RT, 42%.

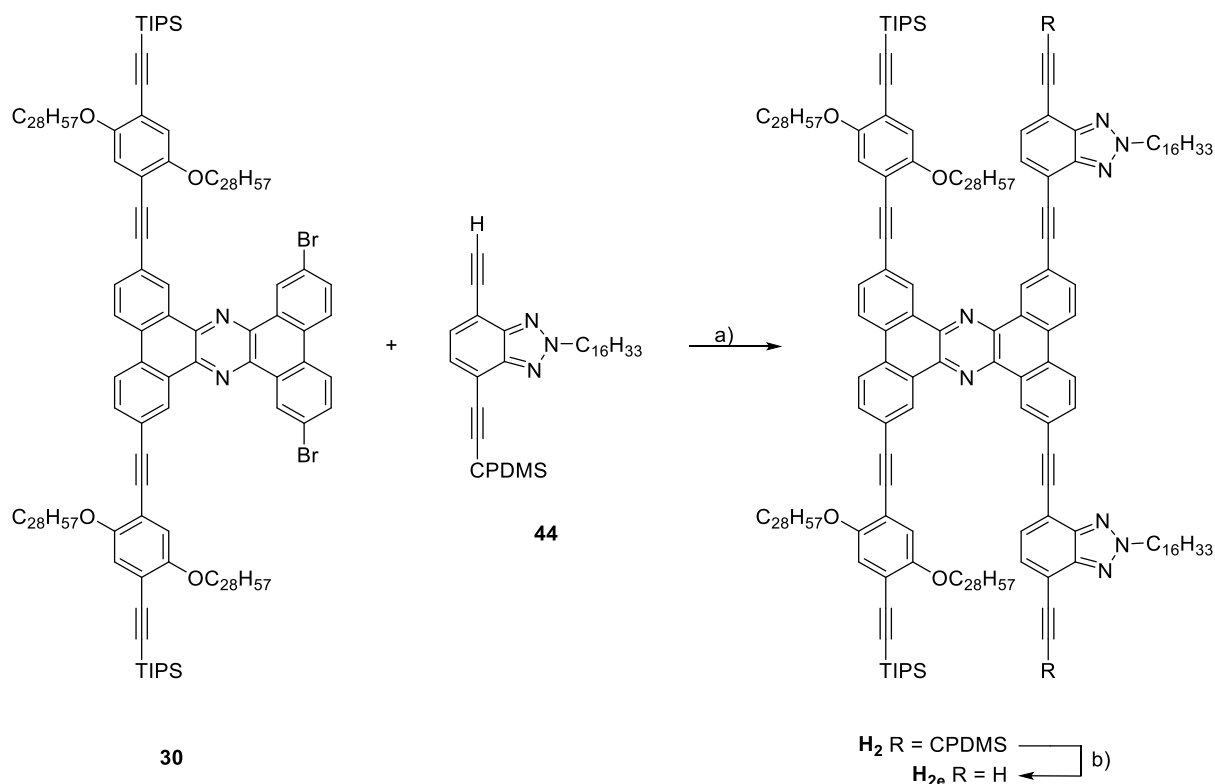
Aufgrund der geringen Ausbeute zu dem entschützten Stäbchen **44**, sollte die CPDMS-Schutzgruppe im Rahmen einer *Grignard*-Reaktion erneut eingefügt werden. Das doppelt entschützte Stäbchen **45** wurde in Anlehnung an die Versuchsvorschrift von

A. *Idelson* mit CPDMS-Chlorid umgesetzt (Schema 7.3).^[114] Nach säulenchromatographischer Reinigung konnte das Stäbchen **44** mit einer Ausbeute von 42% erhalten werden.

In Zukunft wäre ein alternativer Reaktionsweg denkbar: Zunächst wird das Stäbchen **41** zunächst mit zwei gleichen Schutzgruppen, beispielsweise zwei Acetonid-Schutzgruppen, gekuppelt. Anschließend werden beide zum freien Acetylen gespalten. Im letzten Schritt könnte über die *Grignard*-Reaktion die CPDMS-Schutzgruppe im letzten Schritt eingefügt werden. Dieser Ansatz sollte eine einfache und mit guten Ausbeuten realisierbare Synthesestrategie zum Akzeptor-Stäbchen darstellen. Diese Synthesestrategie wäre ebenfalls für Stäbchen **28** denkbar. Es hat sich gezeigt, dass die Synthese des Akzeptor-Stäbchens mit einer unverzweigten Alkylkette insgesamt besser verläuft als mit einer verzweigten Alkylkette. Besonders die ersten Reaktionsschritte führen zu besseren Ausbeuten.

7.2 Synthese der Donor-Akzeptor Struktur H_{2AD}

Um die Donor-Akzeptor Struktur H_{2AD} zu realisieren, wird zunächst das H-förmige Monomer H_2 analog zu H_1 ausgehend von T-Stück **30** aufgebaut. Die Sonogashira-Kreuzkupplung wurde unter den zuvor etablierten Bedingungen mit $Pd_2(dba)_3$ und X-Phos in Anlehnung an die Vorschrift von *A. Idelson et al.* durchgeführt (Schema 7.4).^[88] Nach Reinigung mittels rezyklisierender GPC konnte Monomer H_2 in 22% Ausbeute erhalten werden. Außerdem konnten 0.19 g des Eduktes **30** zurückgewonnen werden.



Schema 7.4: Synthese zu Monomer H_{2e} . a) $Pd_2(dba)_3$, X-Phos, Cul, Piperidin, THF, 22 h, 80 °C, 22%; b) K_2CO_3 , MeOH, THF, 19 h, 40 °C, 81%.

Die Struktur wurde mittels analytischer GPC, 1H -NMR Spektroskopie sowie Massenspektrometrie eindeutig charakterisiert. Im 1H -NMR Spektrum kann die H-förmige Struktur eindeutig identifiziert werden (Abbildung 7.1). Im aromatischen Bereich befinden sich 10 Signale (mit ● markiert), die für jeweils zwei Protonen stehen und dem aromatischen Grundgerüst zugeordnet werden können. Bei 4.74 ppm befindet sich ein Triplett (mit ● markiert), welches den zum Stickstoff benachbarten Protonen der unverzweigten Ketten der Akzeptor-Stäbchen zuordenbar sind. Im Bereich um 3.85 ppm befinden sich zwei Dubletts (mit ● markiert), welche den Protonen der Astgabeln der verzweigten Seitenketten entsprechen. Im Hochfeld befinden sich nicht mehr eindeutig identifizierbare Signale, welche zu den Alkylketten gehören.

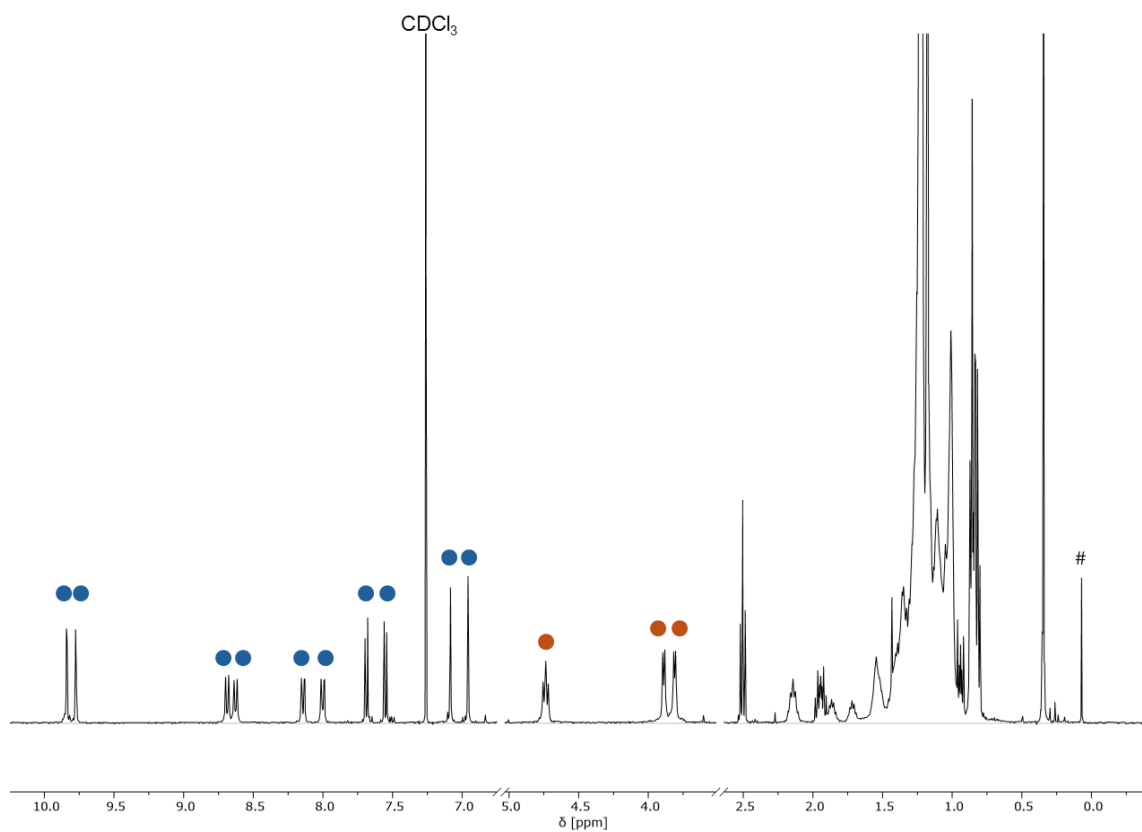


Abbildung 7.1: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von Verbindung H_2 (700 MHz, CDCl_3 , 289 K). Aromatische Signale sind mit ●, Signale der Alkylketten sind mit ● gekennzeichnet. # markiert das Signal vom Kanülenfett.

Das MALDI-Massenspektrum lieferte einen weiteren Nachweis für die erfolgreiche Synthese der Verbindung. Bei $m/z = 3713.8$ wurde das erwartete $[\text{M}+\text{Ag}]^+$ Addukt detektiert (Abbildung 7.2).

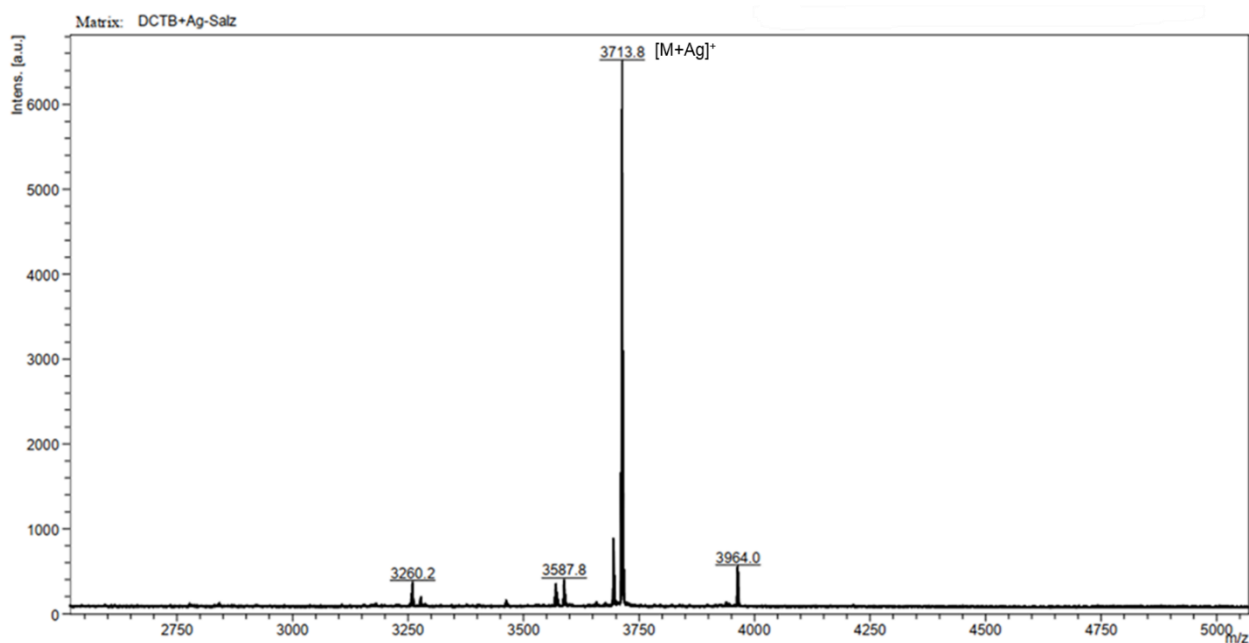


Abbildung 7.2: MALDI-Massenspektrum (DCTB+Ag-Salz) der H-förmigen Struktur H_2 .

Anschließend erfolgte die Abspaltung der CPDMS-Schutzgruppe zum terminalen Acetylen.^[88] Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel konnte Molekül **H_{2e}** als orangenes Wachs in 81% Ausbeute isoliert werden. Auf eine zusätzliche Reinigung mittels rezyklisierender GPC wurde aufgrund der möglichen Instabilität der Verbindung bewusst verzichtet. Das in Abbildung 7.3 (oben) dargestellte ¹H-NMR Spektrum bestätigt die erfolgreiche Entschützung durch das Auftreten eines neuen Singulett bei 3.6 ppm, welches den Protonen der terminalen Acetylene zugeordnet werden kann (markiert mit ●).

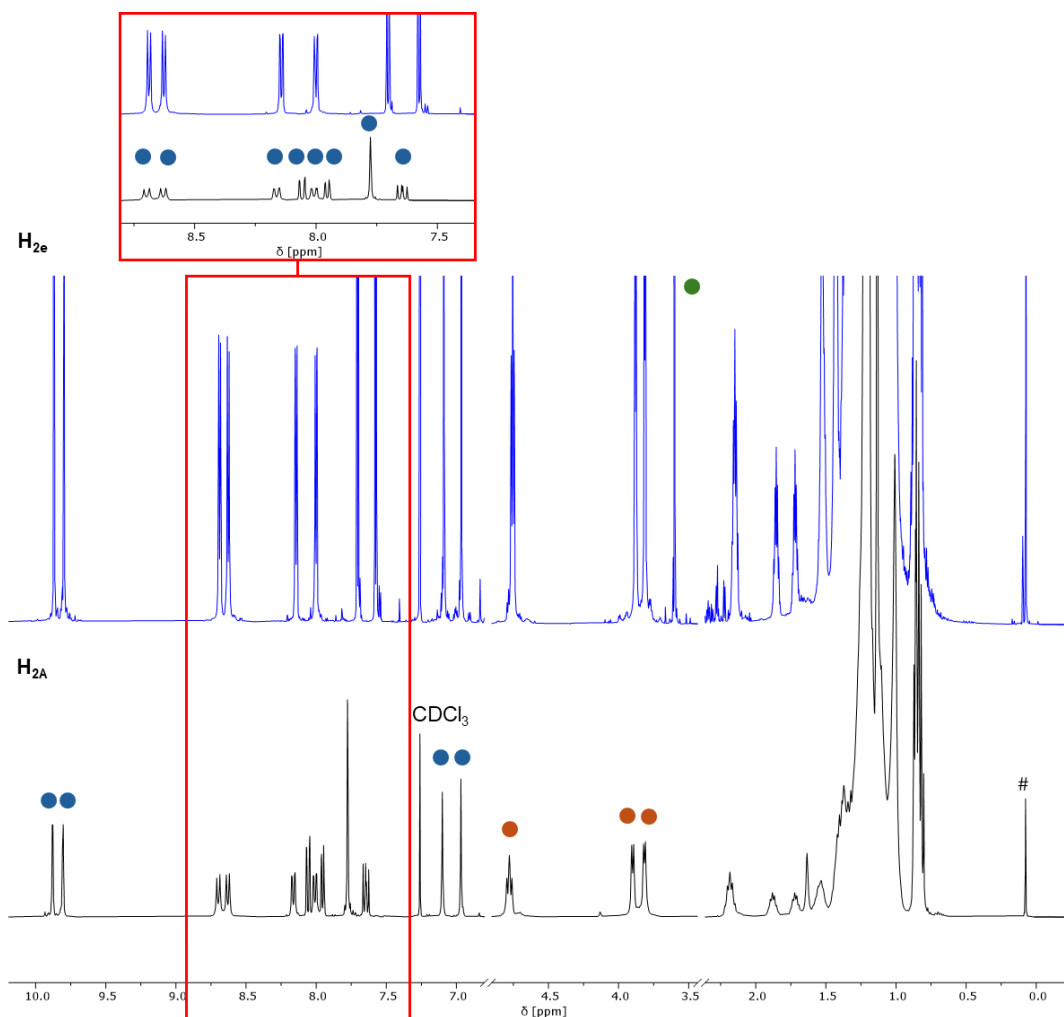
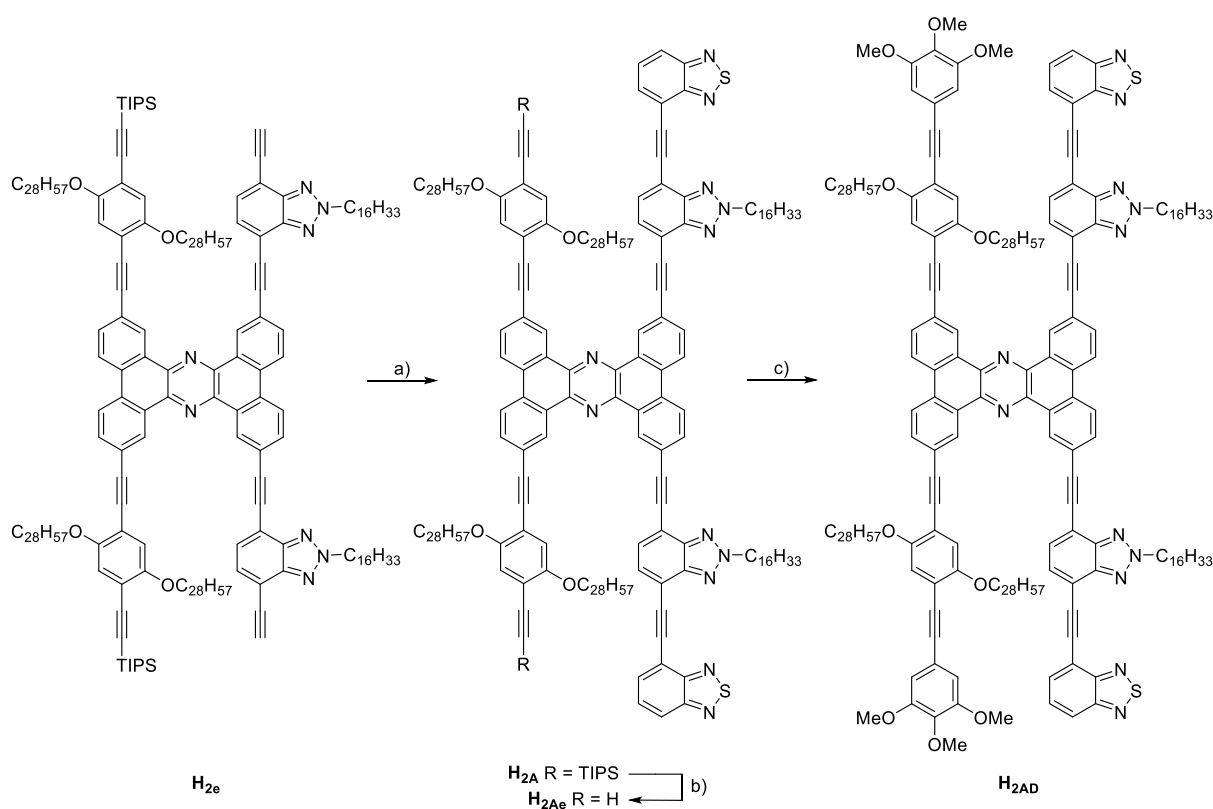


Abbildung 7.3: Überlagerte ¹H-NMR Spektren der Verbindungen **H_{2e}** (oben; CDCl₃, 700 MHz, 298 K) und **H_{2A}** (unten; CDCl₃, 400 MHz, 298 K). Aromatische Signale sind mit ●, Signale der Alkylketten sind mit ● gekennzeichnet. Die terminalen Acetylene sind mit ● markiert. # markiert das Signal vom Kanülenfett.

Nachdem die Akzeptor-Endgruppe **39** in einer weiteren *Sonogashira*-Kupplung eingeführt wurde, konnte nach Reinigung mittels rezyklisierender GPC Verbindung **H_{2A}** in 50% Ausbeute erhalten werden. Im ¹H-NMR Spektrum befinden sich analog zu Verbindung **H_{1A}** zwei zusätzlich Signale im aromatischen Bereich (Abbildung 7.3, unten, mit ● markiert). Außerdem ist das Signal des Acetylen nicht mehr zu erkennen, wodurch die vollständige Kupplung bestätigt wird. Daraufhin wurde die TIPS-Schutzgruppe mit TBAF bei 35 °C gespalten

(Schema 7.4).^[88,108] Der Reaktionsverlauf wurde mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt. Nachdem nach drei Stunden Reaktionszeit kein vollständiger Umsatz stattfand, wurde die Temperatur auf 40 °C erhöht und weitere zwei Stunden gerührt. Nach Filtration über Kieselgel konnte die entschützte Verbindung **H_{2Ae}** in 37% Ausbeute als orangenes Wachs erhalten werden. Die Ausbeute lag deutlich unter dem erwarteten Wert von >80% und könnte auf die verlängerte Reaktionsdauer und damit verbundenen Nebenreaktionen oder Zersetzungserscheinungen zurückzuführen sein. Das MALDI-Massenspektrum zeigte keine Signale, die Verbindung **H_{2Ae}** eindeutig zugeordnet werden konnten. Im ¹H-NMR Spektrum sind Verunreinigungen zu sehen, auf eine weitere Reinigung wurde jedoch aufgrund der geringen Produktmenge von 11.8 mg verzichtet (Abbildung 7.5, oben). Das Signal bei 3.33 ppm bestätigt jedoch die doppelte Entschützung, sodass Verbindung **H_{2Ae}** ohne weitere Reinigung und Charakterisierung mittels Massenspektroskopie umgesetzt wurde.



Schema 7.4: Synthese der Donor-Akzeptor Struktur **H_{2AD}**. a) **39**, Pd₂(dba)₃, X-Phos, CuI, Piperidin, THF, 19 h, 40 °C, 50%; b) TBAF (1M in THF), DCM, 3 h, 35 °C, 2 h, 40 °C, 37%; c) 3,4,5-Trimethoxyiodobenzol, X-Phos, Pd₂(dba)₃, CuI, Piperidin, THF, 40 °C, 23 h, 0%.

Um die Synthese der Donor-Akzeptor Struktur **H_{2AD}** fertigzustellen, wird Verbindung **H_{2Ae}** in einer letzten *Sonogashira*-Reaktion mit 3,4,5-Trimethoxyiodobenzol, Pd₂(dba)₃, Kupferiodid und X-Phos gekuppelt. Während das Rohprodukt mittels rezyklisierender GPC aufgereinigt wurde, fiel eine breite, untypische Molmassenverteilung auf (Abbildung 7.4). Anstelle eines

Hauptpeaks mit Nebenpeaks, welche Edukt oder Nebenprodukte zugeordnet werden können, ist ein Molmassenverteilung ähnlich einer Polymerisation festzustellen.

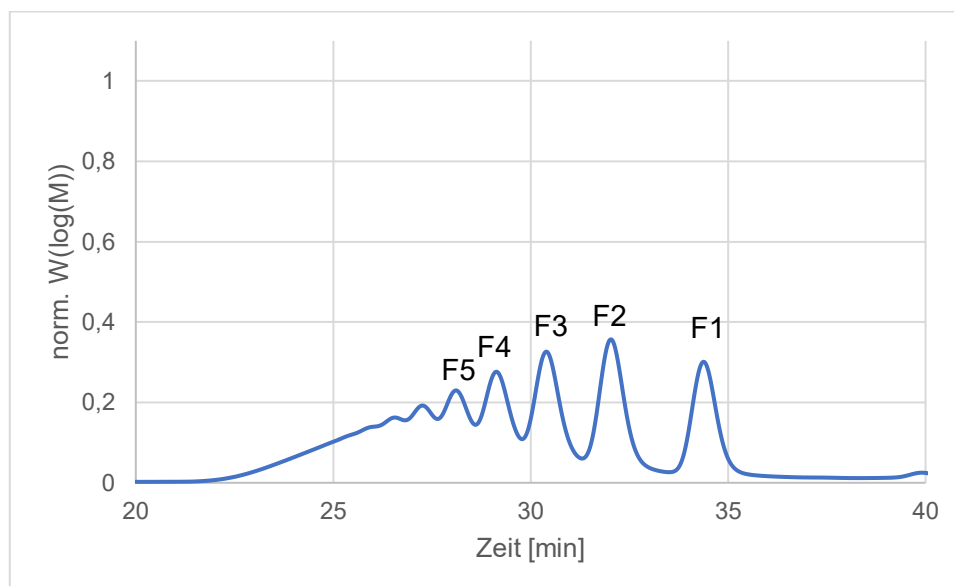


Abbildung 7.4: Ausschnitt der Reinigung von Donor-Akzeptor Struktur H_{2AD} mittels rezyklisierender GPC.

Insgesamt wurden fünf Fraktionen gesammelt, wobei die erste Fraktion der Donor-Akzeptor Struktur H_{2AD} entsprechen sollte. Das gewünschte Produkt konnte im 1H -NMR Spektrum jedoch nicht nachgewiesen werden (Abbildung 7.5, unten): Stattdessen ähneln sich die Spektren vor und nach der Reaktion stark, wobei das Acetylsignal bei 3.33 ppm nach der Reaktion ein Integral von einem Proton aufweist. Aufgrund der geringen Substanzmenge von 1.1 mg zeigt das 1H -NMR Spektrum keine scharfen Signale, sodass die Integrale nur eingeschränkt aussagekräftig sind. Im aromatischen Bereich weisen mehrere Signale auf eine zu hohe bzw. zu niedrige Protonenzahl hin. Ähnliche Abweichungen zeigen sich auch für die Alkylketten: Während das Integral der Astgabeln der verzweigten Ketten mit acht Protonen übereinstimmt, ist das dem Stickstoffatom benachbarte Signal der unverzweigten Kette mit sieben Protonen deutlich überschätzt. Es konnte nicht abschließend geklärt werden, ob das Acetylsignal aufgrund der geringen Substanzmenge nicht korrekt dargestellt wird oder ob eine einseitige Halogenierung, wie in Kapitel 5 beschrieben, vorliegt. Auch ein MALDI-Massenspektrum wurde gemessen, zeigte jedoch kein Signal, das dem Produkt entspricht. Fraktion F2 wurde ebenfalls mittels 1H -NMR-Spektroskopie sowie MALDI-Massenspektrometrie untersucht. Das 1H -NMR-Spektrum ähnelte dem der Fraktion F1, zeigte ebenfalls keine scharfen Signale und nicht konsistente Protonenzahlen. Der Acetylenpeak bei 3.33 ppm war weiterhin vorhanden. Auch im Massenspektrum konnte kein dem Produkt entsprechendes Signal nachgewiesen werden. Die weiteren Fraktionen enthielten eine zu geringe Substanzmenge, um mittels NMR Spektroskopie analysiert werden

zu können. Entsprechend zeigten auch die MALDI-Massenspektren dieser Fraktionen keine dem Produkt zuzuordnenden Signale.

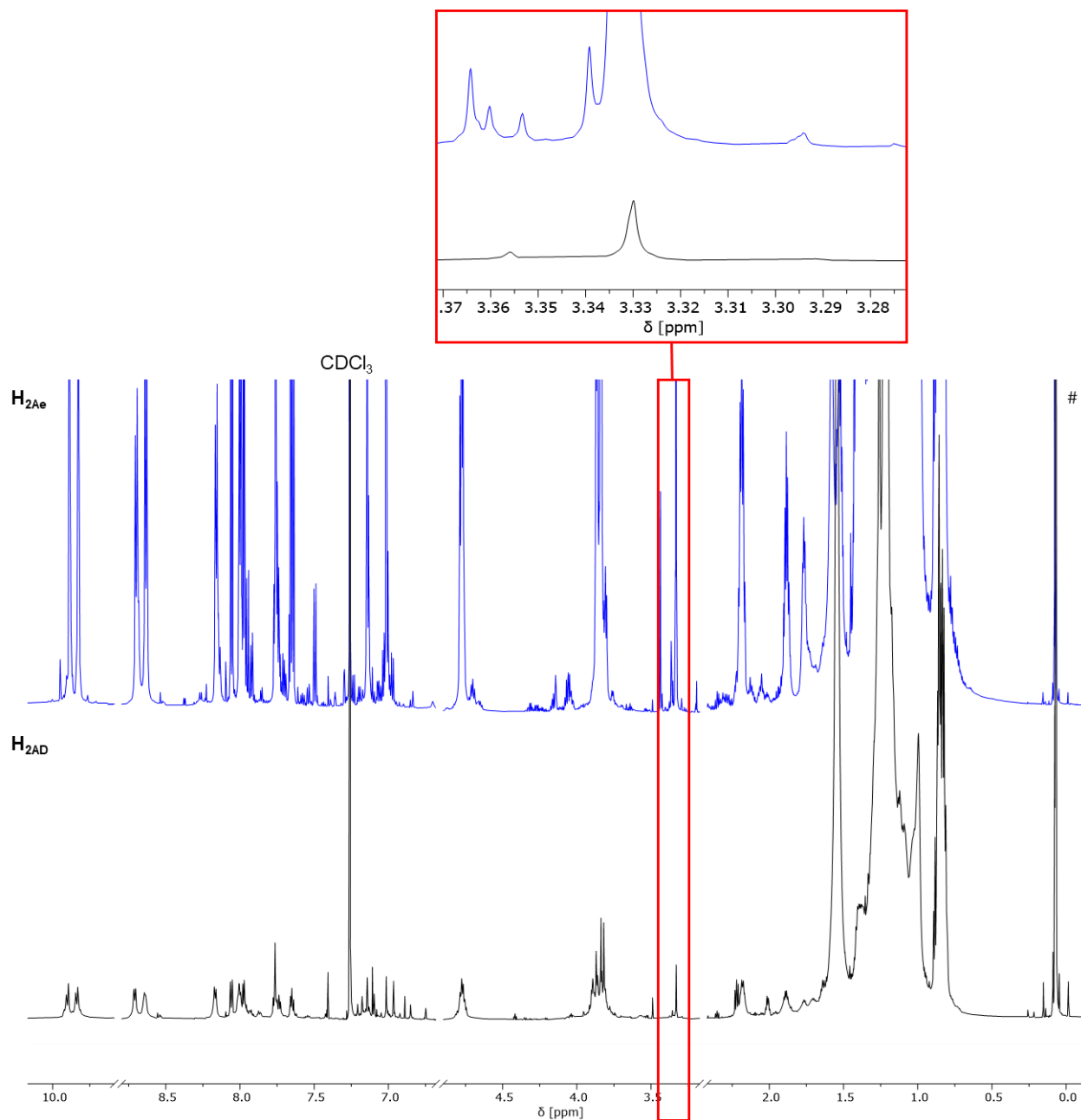


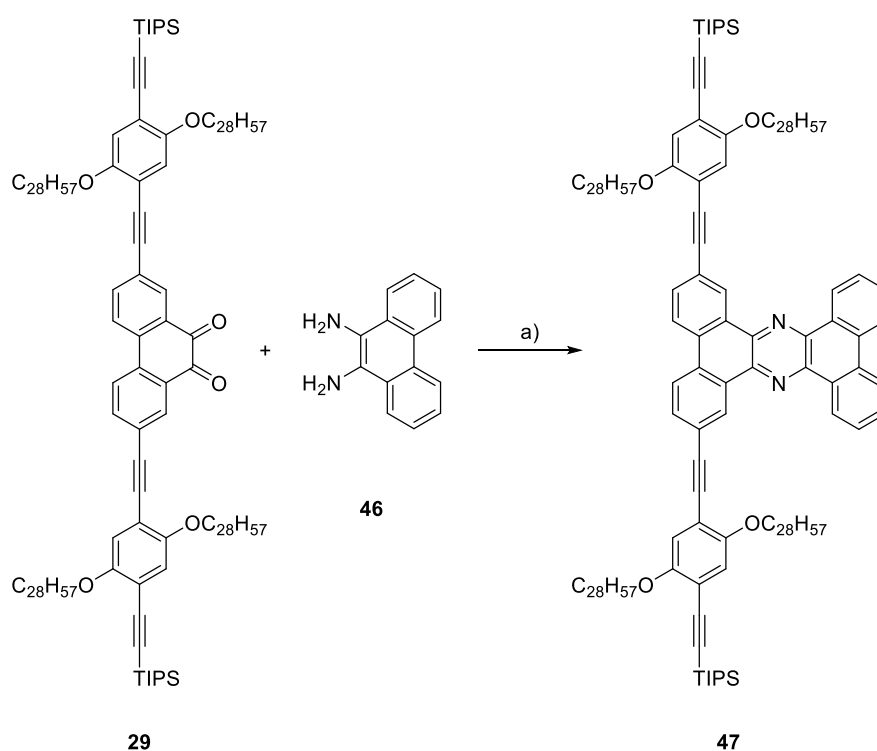
Abbildung: 7.5: Überlagerte ¹H-NMR Spektren der Verbindungen **H_{2Ae}** (oben; CDCl₃, 700 MHz, 298 K) und **H_{2AD}** (unten; CDCl₃, 700 MHz, 298 K). # markiert das Signal vom Kanülenfett.

Die Zielstruktur **H_{2AD}** konnte somit nicht realisiert werden. Von weiteren Synthesversuchen wurde aufgrund des langen Reaktionswegs abgesehen.

8. Untersuchungen der optischen Eigenschaften

Dieses Kapitel beinhaltet die Untersuchung der optischen Eigenschaften von **H₁** und **H₂**, sowie der Donor-Akzeptor Struktur **H_{1AD}**. Neben UV/Vis- und Fluoreszenzspektren wurden ebenfalls in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von *J. M. Lupton* aus Regensburg einzelmolekülfluoreszenzspektroskopische Untersuchungen durchgeführt.

Zuvor wurde das Modellsystem **47** in Anlehnung an die Vorschrift von *L. Schneider* synthetisiert.^[105] **47** ermöglicht es, den Einfluss der Donor- bzw. Akzeptoreinheit auf optische Eigenschaften im sonst vollständigen Molekül zu untersuchen (Schema 8.1). Strebe **29** wurde in einer Kondensationsreaktion mit kommerziell erhältlichen 9,10-Diaminphenanthren (**46**) in Essigsäure und Chloroform unter Rückfluss gerührt.



Schema 8.1: Kondensationsreaktion zu T-Stück **46**. a) CHCl_3 , AcOH, 26 h, Rückfluss, 18%.

Nach Reinigung mittels rezyklisierender GPC wurde das T-Stück **46** zwar erhalten, jedoch zeigte das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum Verunreinigungen, die auf eine Verunreinigung der genutzten GPC Anlage zurückgeführt werden konnten. Die Zielverbindung wurde erneut, auf einer nicht verunreinigten GPC Anlage aufgereinigt, sodass Verbindung **46** mit 1.4 mg in 12% Ausbeute als rotes Wachs erhalten werden konnte. Auf die Aufnahme eines neuen $^1\text{H-NMR}$ Spektrums wurde aufgrund der geringen Substanzmenge verzichtet, ein MALDI-Massenspektrum bestätigt aber die erhaltene Struktur als $[\text{M}+2\text{H}]^+$ Addukt sowie die Reinheit nach der erneuten Reinigung (Abbildung 8.1).

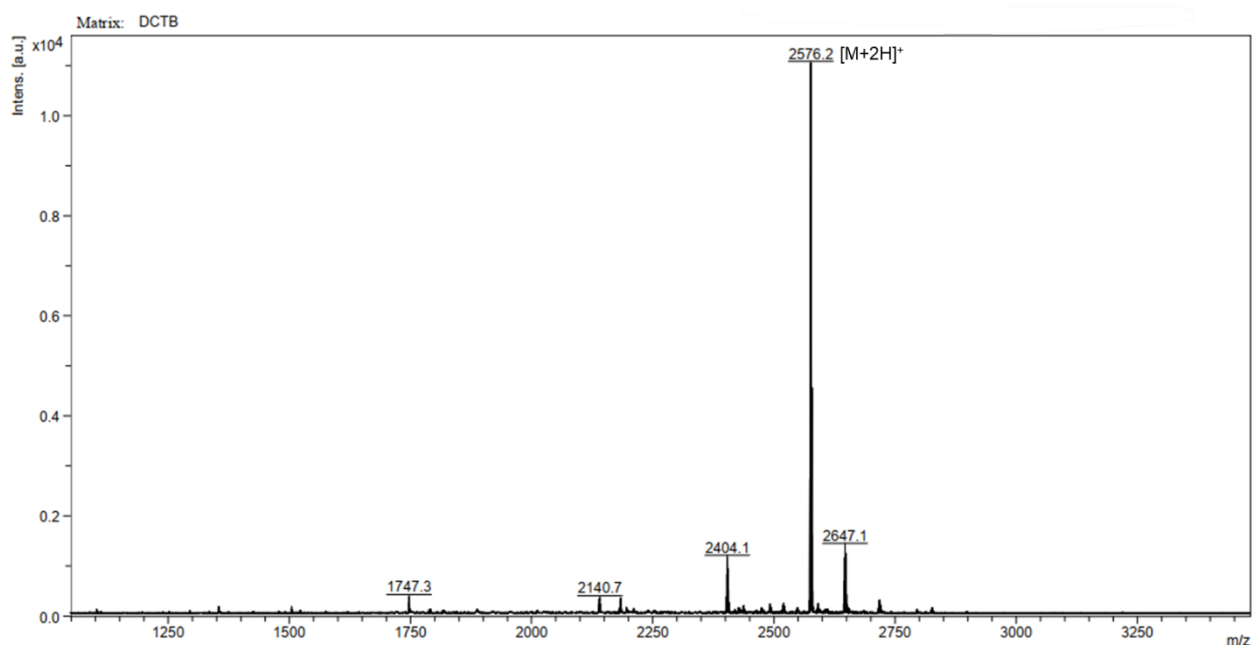
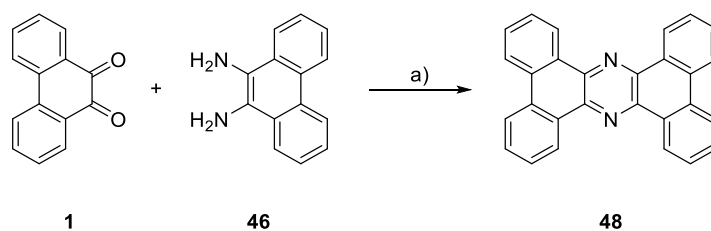


Abbildung 8.1: MALDI-Massenspektrum (DCTB) des T-Stücks **47**.

Ein weiteres Modellsystem, das Phenanthrazin **48** ohne Donor- bzw. Akzeptorstrebe sollte es ermöglichen, die optischen Eigenschaften des Mittelbausteins zu untersuchen. In einer erneuten Kondensationsreaktion wurde kommerziell erhältlich Phenantrenchinon (**1**) mit 9,10-Diaminphenanthren (**46**) umgesetzt (Schema 8.2).^[71]



Schema 8.2: Synthese des Phenanthrazin Mittelbausteins **48**. a) CHCl₃, AcOH, 22 h, Rückfluss, 0%.

Nach säulenchromatographischer Reinigung wurden 176 mg eines orangefarbenen kristallinen Feststoffs erhalten. Das ¹H-NMR Spektrum lieferte jedoch keinen eindeutigen Nachweis für den Erhalt der Zielstruktur, sodass zusätzlich ein ¹H-NMR Spektrum des Eduktes Phenantrenchinon (**1**) aufgenommen und mit dem Spektrum des erhaltenen Produktes verglichen wurde (Abbildung 8.2)

1

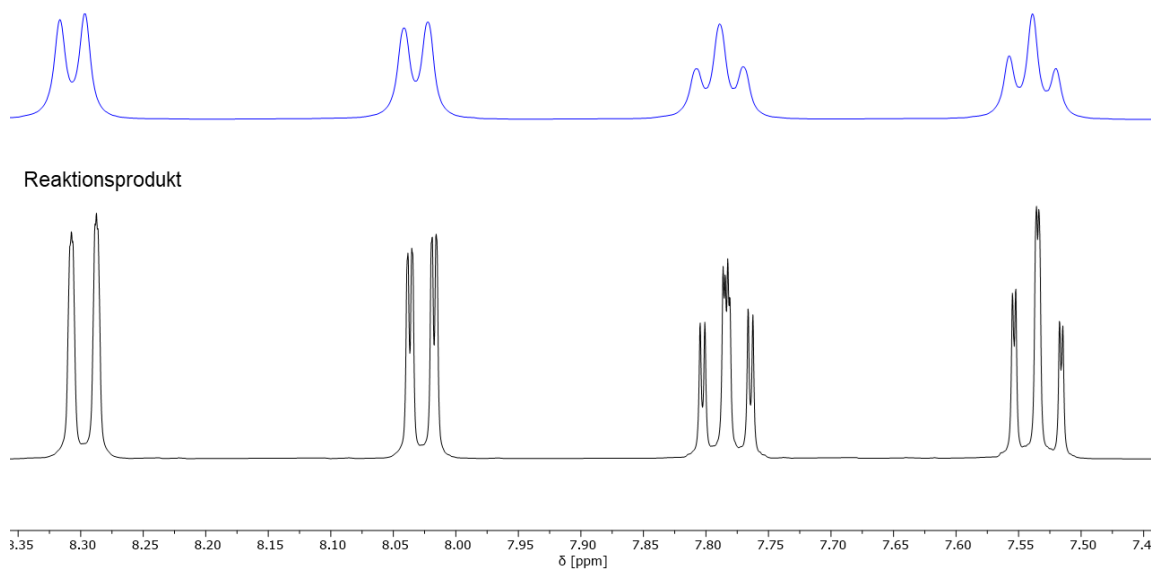


Abbildung 8.2: Ausschnitt von $^1\text{H-NMR}$ Spektren des Edukts **1** (oben; 500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 298 K) und des Reaktionsproduktes (unten; 400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 298 K).

Das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum deutete darauf hin, dass die Umsetzung zu Phenanthrazin **49** nicht erfolgreich war und lediglich Edukt **1** zurückgewonnen wurde. Zur weiteren Verifizierung wurde ein EI-Massenspektrum aufgenommen (Abbildung 8.3). Im gemessenen Massenbereich sind mehrere Signale zu erkennen. Das Signal bei $m/z = 380.1$ entspricht der theoretischen Masse des Produkts, während das Signal bei $m/z = 208.0$ auf das Vorhandensein der Edukte hindeutet. Die übrigen Signale lassen sich als Fragmentationen des Produkts oder der Edukte interpretieren.

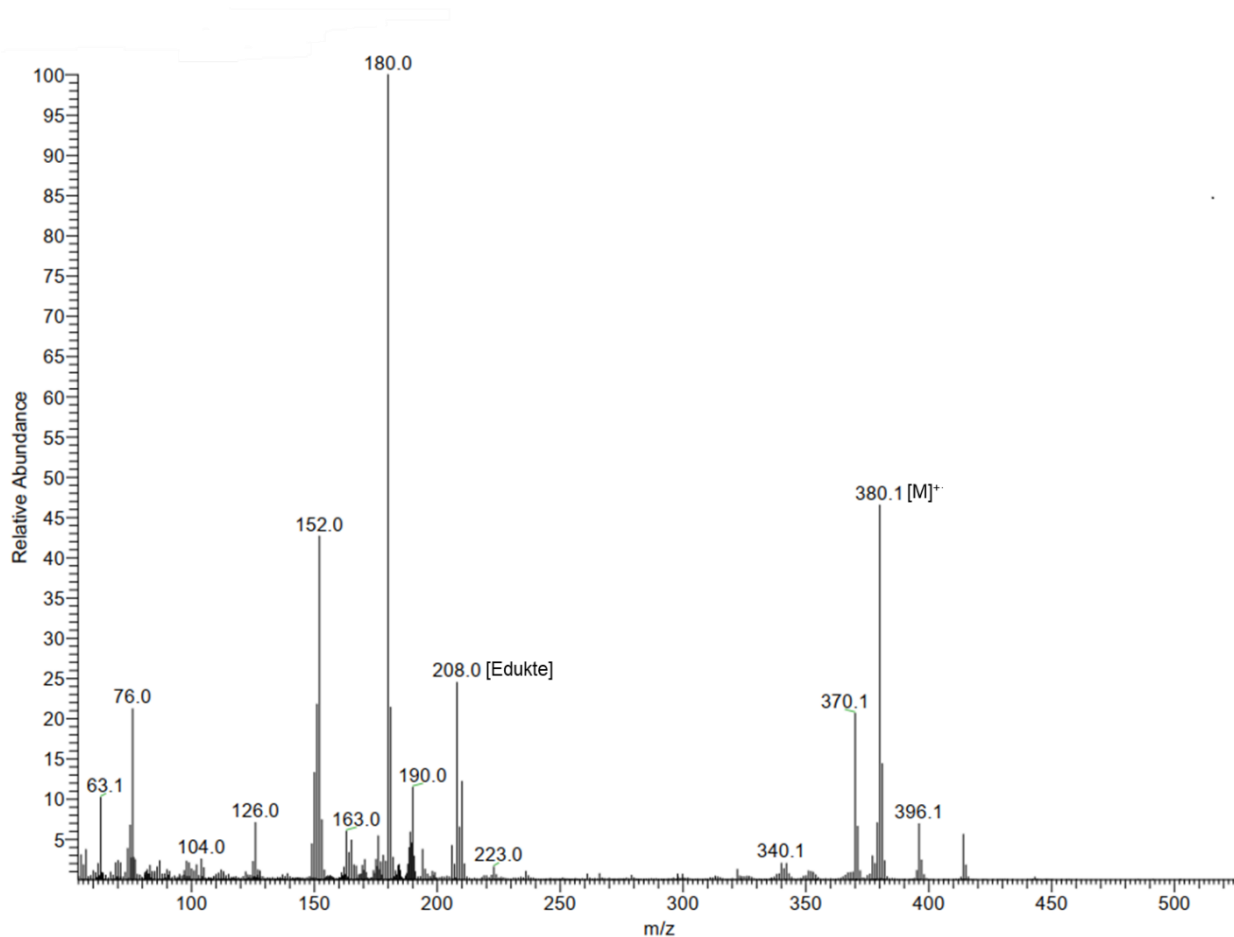


Abbildung 8.3: EI-Massenspektrum von Phenanthrazin **48**.

Da die Struktur auf Grundlage der spektroskopischen Daten nicht eindeutig verifiziert werden konnte, wurde zusätzlich eine Röntgenkristallstrukturanalyse durchgeführt. Diese zeigte, dass die Probe als Co-Kristallisat beider Edukte vorliegt (Abbildung 8.4).

Bemerkenswert ist dabei die Anordnung der Moleküle im Kristallgitter: Die Diaminphenanthren-Moleküle **46** und die Phenanthrenchinon-Moleküle (**1**) stapeln sich jeweils separat übereinander in parallelen Reihen. Innerhalb dieser Stapel sind die Amin- bzw. Ketonfunktionen gegensinnig orientiert.

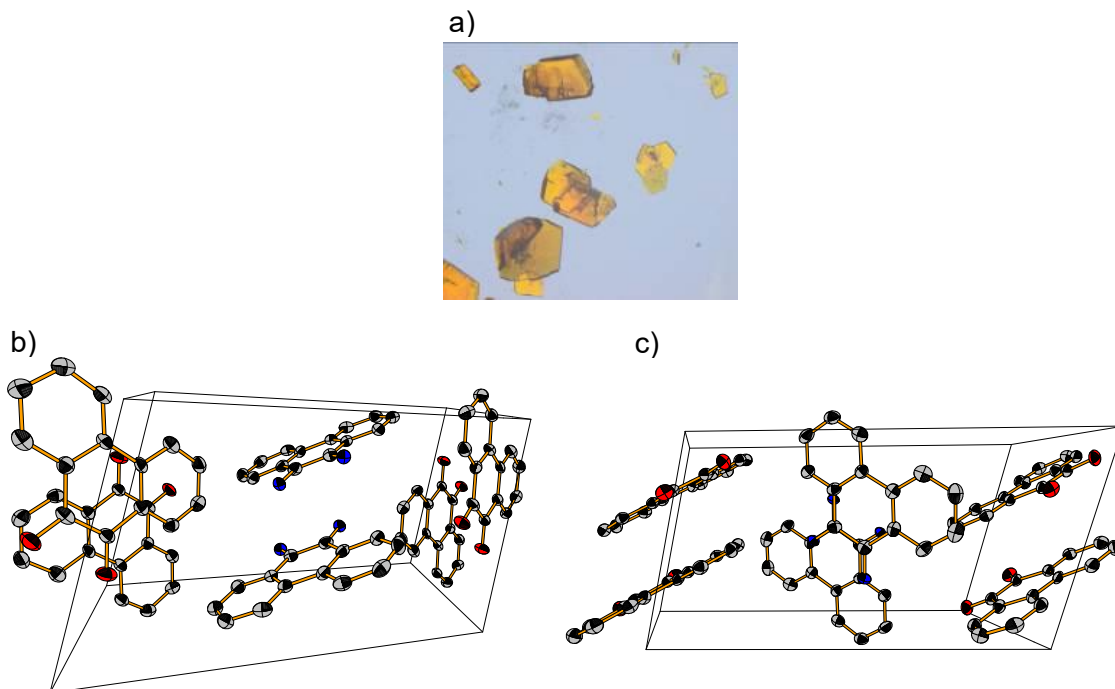


Abbildung 8.4: a) Aufnahme des Co-Kristallisats. b) DIAMOND-Darstellung der Einheitszelle des Co-Kristallisats. Blickrichtung entlang der x-Achse. c) DIAMOND-Darstellung der Einheitszelle. Blickrichtung entlang der y-Achse Diaminphenantren und Phenanthrenchinon sind in Reihen gestapelt, wobei die Amin- bzw. Ketonfunktionen gegensätzlich angeordnet sind.

8.1 UV/Vis- und Fluoreszenz-Spektroskopie

Die UV/Vis-Spektroskopie gehört zur Absorptionsspektroskopie und verwendet ultraviolettes ($\lambda = 10 \text{ nm} - 400 \text{ nm}$) oder sichtbares ($\lambda = 400 \text{ nm} - 750 \text{ nm}$) Licht, um Valenzelektronen anzuregen.^[115] Durch diese Anregung werden Valenzelektronen aus dem HOMO in das energetisch höhere LUMO überführt. Je nach Bandlücke zwischen HOMO und LUMO wird Licht mit einer längeren oder kürzeren Wellenlänge benötigt. Kurzwelliges Licht besitzt mehr Energie und kann somit größere Bandlücken überwinden. Mit zunehmender π -Konjugation verringert sich die HOMO-LUMO-Bandlücke, sodass ebenfalls eine geringere Anregungsenergie benötigt wird.^[10]

Fluoreszenz beschreibt die Eigenschaft, Licht einer bestimmten Wellenlänge zu absorbieren. Nach Anregung des Elektrons vom HOMO ins LUMO, kehrt dieses wieder ins HOMO zurück und gibt die überschüssige Energie in Form eines Photons ab.^[115] Dieses emittierte Licht wird im Rahmen der Fluoreszenzspektroskopie detektiert. Zur Aufnahme der folgenden Fluoreszenzspektren wurde Licht der Wellenlänge des während der UV/Vis-Spektroskopie gemessenen Absorptionsmaximums verwendet.

Alle Strukturen, auf die in diesem Kapitel verwiesen werden, sind zur besseren Nachvollziehbarkeit in Abbildung 8.5 dargestellt.

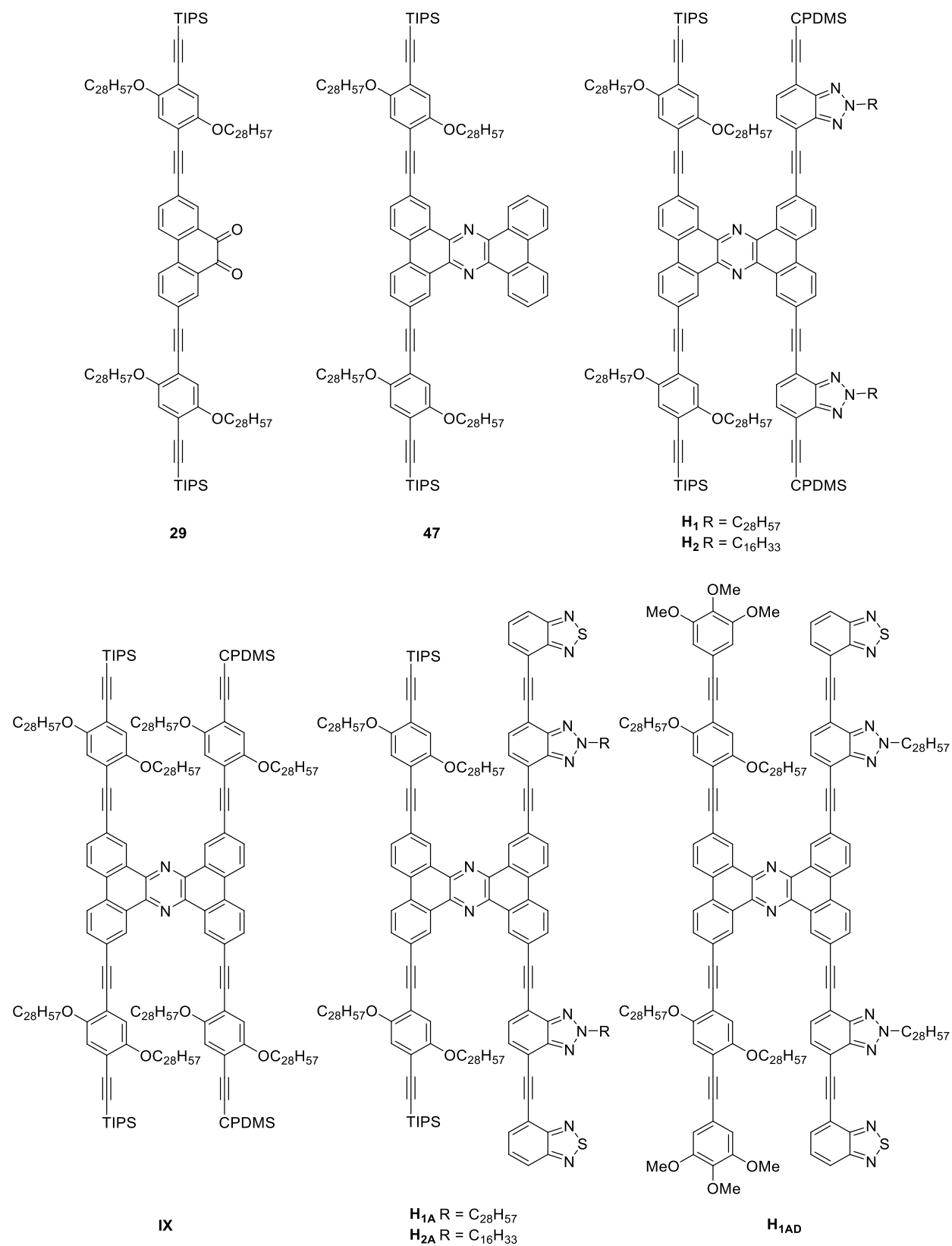


Abbildung 8.5: In diesem Kapitel verwendete Strukturen.

8.1.1 UV/Vis- und Fluoreszenz-Spektroskopie der Donor-Akzeptor Struktur mit verzweigter Seitenkette

Während der Synthese der Donor-Akzeptor Struktur H_{1AD} wurden nach verschiedenen Reaktionsschritten UV/Vis- und Fluoreszenzspektren aufgenommen, um den Einfluss des wachsenden konjugierten π -Systems zu verfolgen.

Zunächst wurden die Absorptions- und Emissionsspektren der Strebe **29** und des Modellsystem **47** untersucht. In dieser Reihenfolge nehmen sowohl die Ausdehnung des konjugierten π -Systems als auch die Molekülgröße zu. Die kurzwelligen Absorptionsmaxima von **29** (314 nm) und **47** (312 nm) sind nahezu identisch (Abbildung 8.6). Dieses erste Maximum kann vermutlich dem Phenanthrazin-Mittelteil der Moleküle **29** und **47** zugeordnet werden. Die Verbindungen **29** und **47** besitzen zusätzlich ein zweites, langwelliges Absorptionsmaximum, die mit 380 nm (**29**) und 381 nm (**47**) ebenfalls nahezu identisch sind. Darüber hinaus kann für beide Verbindungen bei ca. 500 nm ein weiteres, breites Maximum mit deutlich geringerer Intensität identifiziert werden.

Ein Vergleich der Emissionsmaxima von **29** (433 nm) und **47** (462 nm) zeigt mit zunehmender Ausdehnung des konjugierten π -Systems eine deutliche Rotverschiebung.

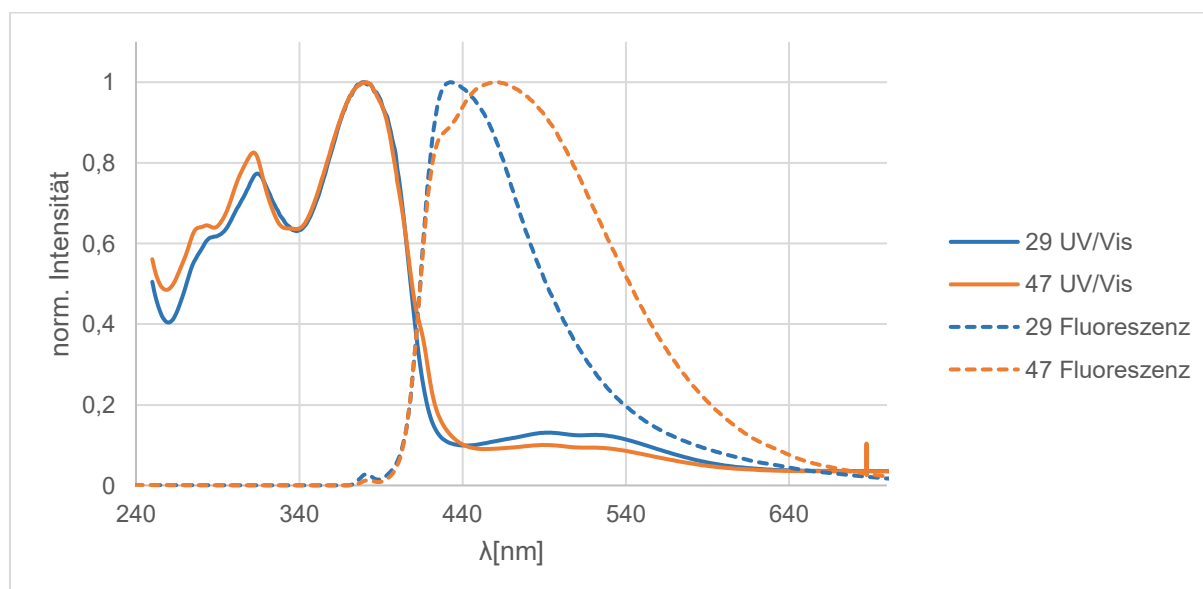


Abbildung 8.6: UV/Vis- (durchgehende Linie) und Fluoreszenz-Spektrum (gestrichelte Linie) von Verbindung **29** und **48** in Dichlormethan

Tabelle 8.1: Peakmaxima der UV/Vis- und Fluoreszenzspektren von **29** und **47**.

	Maximum 1 [nm]	Maximum 2 [nm]	Fluoreszenz [nm]
29	314	380	433
47	312	381	462

Die in Abbildung 8.7 dargestellten Absorptionsspektren von H_1 , H_{1A} und H_{1AD} zeigen einen ähnlichen Verlauf mit drei Maxima (Tabelle 8.1). Das kurzwellige Absorptionsmaximum der

drei Moleküle unterscheidet sich nur geringfügig und liegt im Bereich von 300 - 325 nm. Aufgrund der Breite der Peaks konnte kein eindeutiger Maximalwert bestimmt werden, weshalb Bereiche angegeben wurden. Auffällig ist, dass das erste Absorptionsmaximum des kleinsten Moleküls **H₁** eine niedrigere Intensität aufweist. Diese steigt mit wachsender Molekülgröße bzw. Größe des konjugierten π -Systems, wobei die Intensitäten von **H_{1A}** und **H_{1AD}** sich nur wenig unterscheiden. Die zweiten Absorptionsmaxima aller drei Moleküle liegen im Bereich von 380 - 395 nm, wobei die Wellenlänge mit zunehmender Größe des π -Systems zunimmt. Das dritte Absorptionsmaximum konnte bei den Molekülen vor Kupplung der Akzeptoreinheit nicht beobachtet werden und wird diesen zugeordnet. Die Verbindungen **H_{1A}** und **H_{1AD}** zeigen im Bereich von ca. 450 nm eine Schulter, die beim Monomer **H₁** nicht vorhanden ist und auf die Erweiterung des π -Systems zurückgeführt werden kann.

Die Emissionsmaxima der drei Moleküle liegen zwischen 505 nm und 519 nm und zeigen wieder eine zunehmende Rotverschiebung mit wachsender Größe des konjugierten π -Systems.

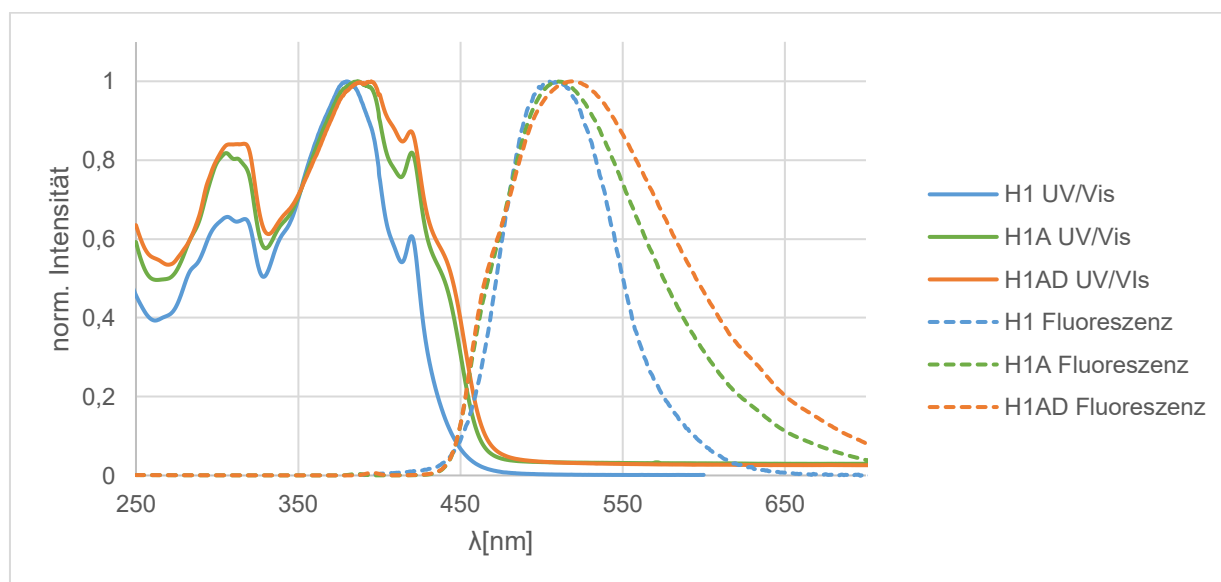


Abbildung 8.7: UV/Vis- (durchgehende Linie) und Fluoreszenz-Spektrum (gestrichelte Linie) von **H₁**, **H_{1A}** und **H_{1AD}** in Dichlormethan.

Tabelle 8.2: Peakmaxima der UV/Vis- und Fluoreszenzspektren von **H₁**, **H_{1A}** und **H_{1AD}**.

	Maximum 1 [nm]	Maximum 2 [nm]	Maximum 3 [nm]	Fluoreszenz [nm]
H₁	300 - 325	380	419	505
H_{1A}	300 - 320	386	420	510
H_{1AD}	310 - 320	395	420	519

I. Torres-Moya et al. berichteten von solvatochromischen Effekten bei Alkenylbenzotriazolderivaten, welche über eine π -Brücke mit Triphenylamingruppen verbunden sind.^[89] Die Donor-Akzeptor Struktur **H_{1AD}** soll ebenfalls auf solche Eigenschaften untersucht werden. Zuerst wurde **H_{1AD}** in verschiedenen polaren und unpolaren

Lösungsmitteln gelöst und bei Tageslicht sowie unter UV-Licht (366 nm) augenscheinlich betrachtet. Hierbei erschienen die in Cyclohexan und Toluol gelösten Proben minimal schwächer gefärbt als die in polareren Lösungsmitteln gelösten Proben (Abbildung 8.8). Unter UV-Licht ist ein Farbverlauf mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels von fluoreszierend blau über grün zu gelb zu beobachten. In Tetrahydrofuran sowie Dimethylformamid ist die Fluoreszenz deutlich abgeschwächt.

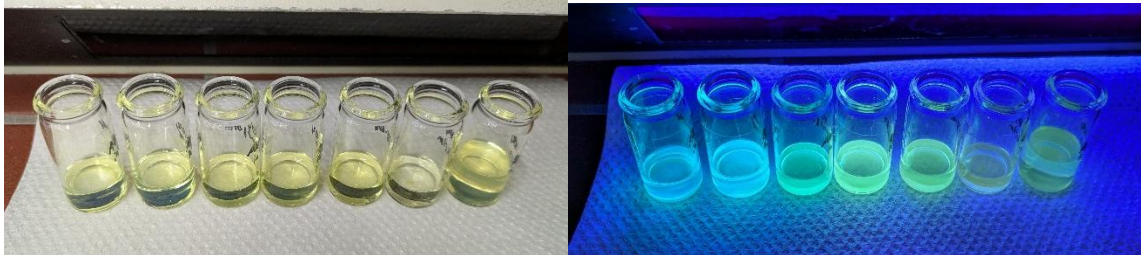


Abbildung 8.8: H_{1AD} gelöst in verschiedenen Lösungsmitteln. von links nach rechts: Cyclohexan, Toluol, Chloroform, Tetrahydrofuran, Dichlormethan, Aceton, Dimethylformamid. links: Tageslicht; rechts: bestrahlt mit 366 nm.

Anschließend wurden UV/Vis-Absorptionsspektren der einzelnen Proben aufgenommen, wobei ausschließlich das langwellige Maximum betrachtet wurde (Abbildung 8.9). Die Absorptionsspektren zeigen einen ähnlichen Verlauf und unterscheiden sich nur geringfügig voneinander. Auffällig ist, dass die Intensität, der in Aceton und DMF aufgenommenen Spektren bei gleicher Konzentration deutlich geringer ausfiel.

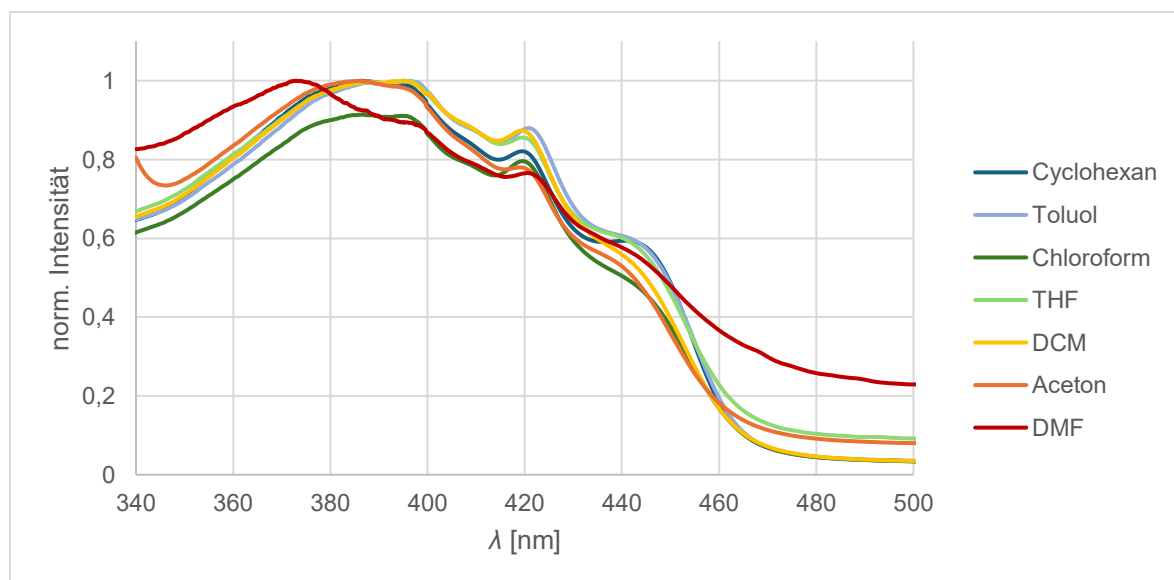


Abbildung 8.9: Absorptionsspektren von H_1 in verschiedenen Lösungsmitteln.

Als nächstes wurden Fluoreszenz-Emissionsspektren der einzelnen Proben aufgenommen (Abbildung 8.10). Die Spektren in den unpolaren Lösungsmitteln Cyclohexan und Toluol zeigen einen deutlich schmaleren Verlauf, was darauf deutet, dass Struktur H_{1AD} in polaren

Lösungsmitteln zur Aggregatbildung neigt. Zudem wird ein bathochromer Effekt beobachtet, der auf eine Emission aus einem polaren angeregten Zustand schließen lässt.

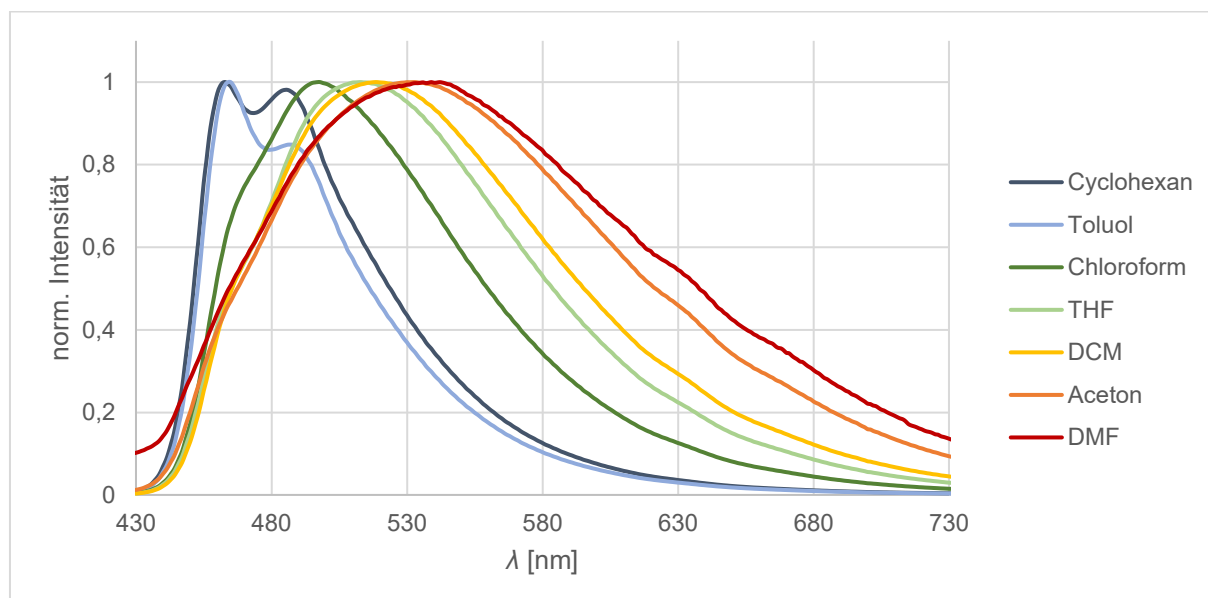


Abbildung 8.10: Emissionsspektrum von H_{1AD} in verschiedenen Lösungsmitteln.

Tabelle 8.3: Maxima der Emissionsspektren von H_{1AD} in verschiedenen Lösungsmitteln sowie die Dielektrizität der Lösungsmittel.

Lösungsmittel	Cyclohexan	Toluol	Chloroform	THF	DCM	Aceton	DMF
Emissionsmaxima [nm]	463	464	497	513	519	533	539
ϵ [$AsV^{-1}m^{-1}$] ^[116]	2.02	2.38	4.81	7.58	9.08	20.7	36.71

8.1.2 Quantenmechanische Berechnungen und Vergleich mit dem vorausgegangenen Monomer H_{XI}

Quantenmechanische Berechnungen zur Lokalisierung der Molekülorbitale wurden durchgeführt, um den Einfluss der Akzeptoreinheit auf die elektronische Struktur des Moleküls zu untersuchen. Die Berechnungen wurden von *J. Kohn* und *B. Bädorf* der Arbeitsgruppe *S. Grimme* der Universität Bonn durchgeführt. Die DFT-Rechnungen erfolgten mit der „ ω B979X-3c“ Methode, welche auf einem reichweiten-separierten Hybrid basiert.^[117] Verwendet wurde dafür die ORCA Software (Version V5.0.4).^[118] Zur Vereinfachung der Rechnungen wurden die verzweigten Alkoxyketten durch Ethoxyketten ersetzt.

Als Referenz diente das in der Masterarbeit synthetisierte symmetrische Monomer H_{IX} , das kein Donor-Akzeptor System bildet und an beiden Streben Phenylen-Ethynylen Stäbchen aufweist. Es zeigt sich deutlich, dass die Molekülorbitale der symmetrischen Verbindung in einem Bereich des Moleküls lokalisiert sind, während die Molekülorbitale der Donor-Akzeptor Struktur H_I über das gesamte Molekül delokalisiert vorliegen. Das HOMO der symmetrischen Verbindung ist überwiegend in den Phenylen-Einheiten einer Längsstrebe lokalisiert,

wohingegen das HOMO der Donor-Akzeptor Struktur über das gesamte Molekül verteilt ist (Abbildung 8.11). Das LUMO der symmetrischen Verbindung befindet sich hauptsächlich im Phenanthrazin-Mittelteil, während das LUMO der Verbindung H_1 über das gesamte Molekül verteilt ist, jedoch eine stärkere Lokalisierung auf der Akzeptor-Strebe aufweist. Die Energieniveaus des HOMOs sind für beide Verbindungen mit -7.6 eV identisch. Das LUMO von H_1 liegt mit -1.0 eV jedoch energetisch höher als das der symmetrischen Verbindung mit -1.6 eV. Entsprechend unterscheiden sich die HOMO-LUMO-Abstände der Verbindungen H_{IX} und H_1 und weisen eine Differenz von etwa 0.6 eV auf.

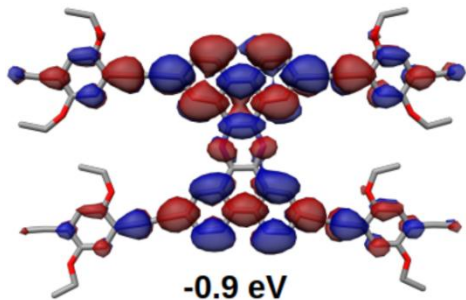
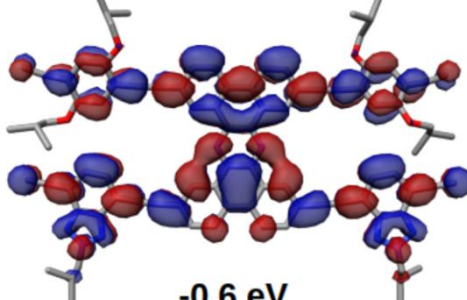
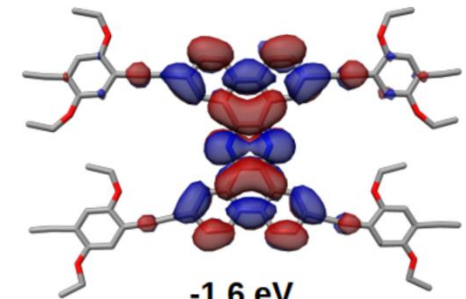
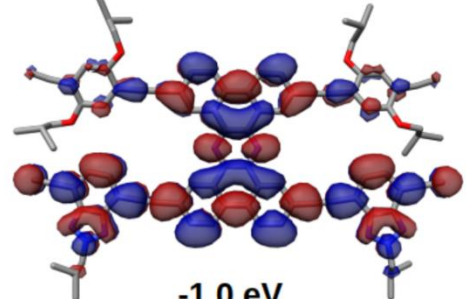
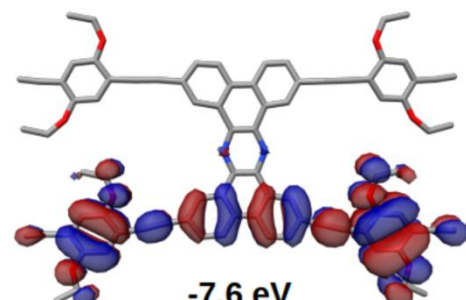
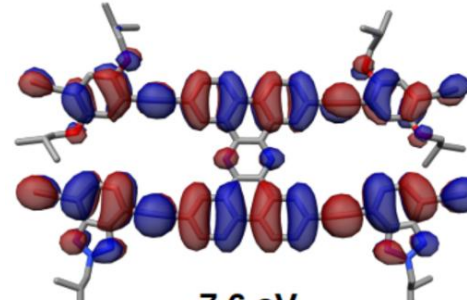
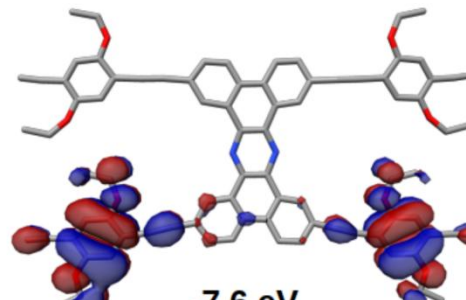
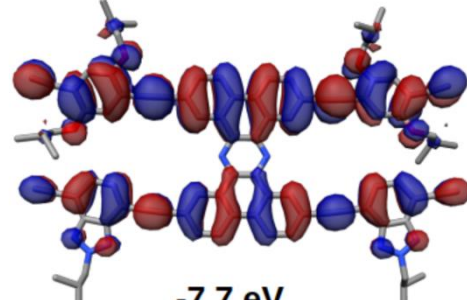
	H_{IX}	H_1
LUMO+1	 -0.9 eV	 -0.6 eV
LUMO	 -1.6 eV	 -1.0 eV
HOMO	 -7.6 eV	 -7.6 eV
HOMO-1	 -7.6 eV	 -7.7 eV

Abbildung 8.11: Molekülorbital-Energien und Lokalisierung der Molekülorbitale für die symmetrische Struktur H_{IX} (links) und die Donor-Akzeptor Struktur H_1 (rechts).

H_{XI} besitzt sein Emissionsmaxima bei 492 nm^[50] wohingegen Verbindung **H_I** ein Emissionsmaxima von 505 nm besitzt. Durch den Einbau der Akzeptoreinheit werden die Absorptions- sowie Emissionsmaxima erwartungsgemäß zu Wellenlängen mit einer niedrigeren Energie verschoben. Dieses Ergebnis korreliert jedoch nicht mit den erhaltenen quantenmechanischen Berechnungen. Hierbei führte die Akzeptorstrebe zu einer Erhöhung des LUMOs und somit zu einer Vergrößerung des HOMO-LUMO-Abstandes. Dies sollte theoretisch zu einer Blauverschiebung der Absorption und Emission führen, was jedoch nicht beobachtet wurde.

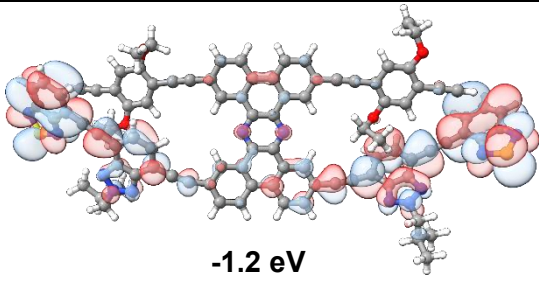
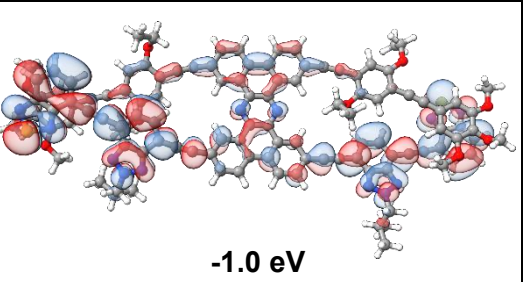
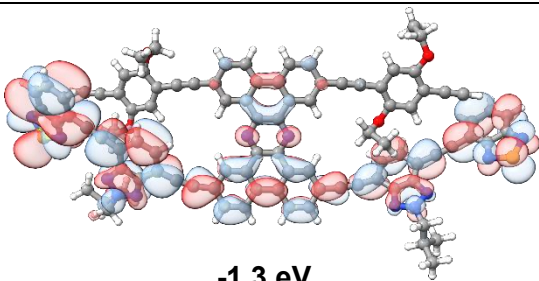
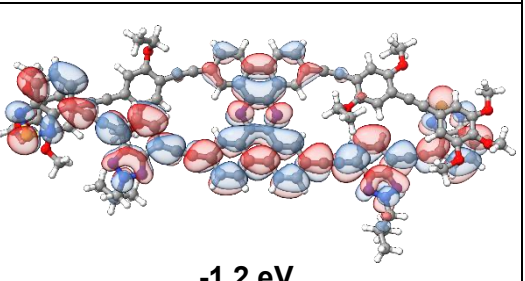
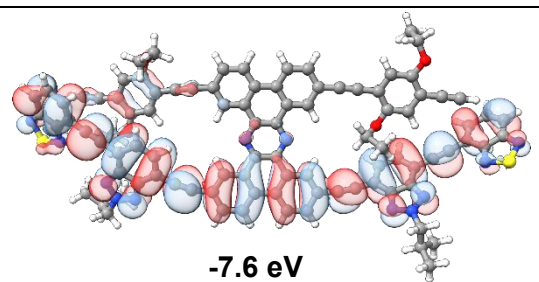
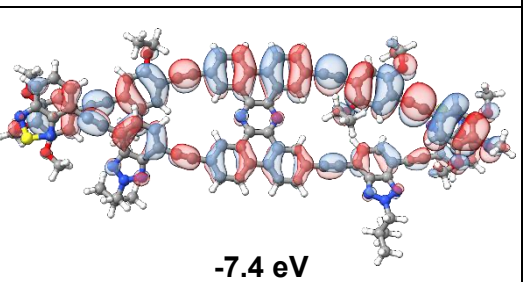
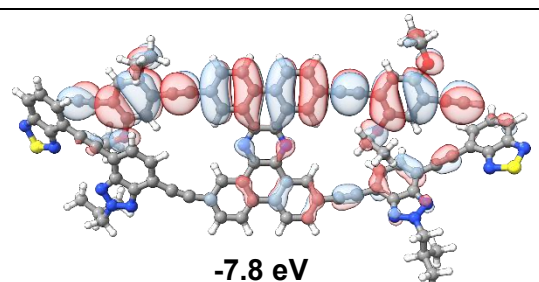
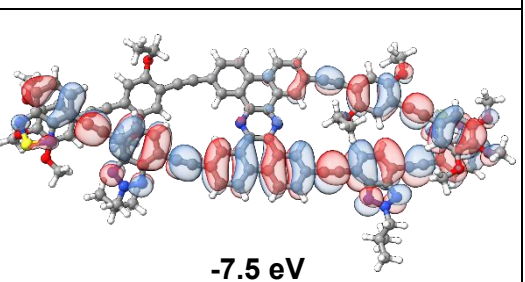
	H_{1A}	H_{1AD}
LUMO+1	 -1.2 eV	 -1.0 eV
LUMO	 -1.3 eV	 -1.2 eV
HOMO	 -7.6 eV	 -7.4 eV
HOMO-1	 -7.8 eV	 -7.5 eV

Abbildung 8.12: Molekülorbital-Energien und Lokalisierung der Molekülorbitale für die Verbindungen **H_{1A}** (links) und **H_{1AD}** (rechts).

Es wurden ebenfalls quantenmechanische Berechnungen für die Verbindungen **H_{1A}** und **H_{1AD}** durchgeführt. Abbildung 8.12 zeigt, dass die Molekülorbitale der Verbindung **H_{1A}** auf einen Teil

des Moleküls lokalisiert sind, während die Molekülorbitale der Donor-Akzeptor Struktur H_{1AD} über das gesamte Molekül delokalisiert vorliegen. Das HOMO und LUMO der Verbindung H_{1A} ist überwiegend in der Akzeptor-Längsstrebe lokalisiert, wohingegen das HOMO der Verbindung H_{1AD} über das gesamte Molekül verteilt ist. Das LUMO der Verbindung H_{1AD} befindet sich hauptsächlich in der Akzeptor-Längsstrebe sowie auf dem Phenanthrazin-Mittelteil. Das Energieniveau des LUMOs der Verbindung H_{1A} ist mit -7.6 eV identisch zu dem der zuvor diskutierten Verbindungen. Das LUMO konnte durch die Erweiterung um zwei zusätzliche Akzeptoreinheiten um 0.3 eV auf -1.3 eV gesenkt werden. Nach Erweiterung um zwei zusätzliche Donoreinheiten zeigt Verbindung H_{1AD} eine leichte Anhebung des HOMOs auf -7.6 eV. Das LUMO liegt mit -1.2 eV geringfügig höher, sodass der HOMO-LUMO-Abstand mit zunehmender Erweiterung der Donor- bzw. Akzeptorstrebe geringfügig verringert wurde.

8.1.3 UV/Vis- und Fluoreszenz-Spektroskopie der Donor-Akzeptor Struktur mit linearer Seitenkette

Auch wenn die Synthese der Donor-Akzeptor Struktur H_{2AD} nicht erfolgreich verlief, wurden UV/Vis- und Fluoreszenzspektren der Synthetisierten Bausteine H_2 und H_{2A} aufgenommen und sollen an dieser Stelle diskutiert werden. Zur besseren Übersicht und Vergleichbarkeit wird Monomer H_1 erneut gezeigt. Wie erwartet ähneln die Absorptions- und Emissionsspektren der Verbindungen denen mit der verzweigten Kette sehr stark (Abbildung 8.13).

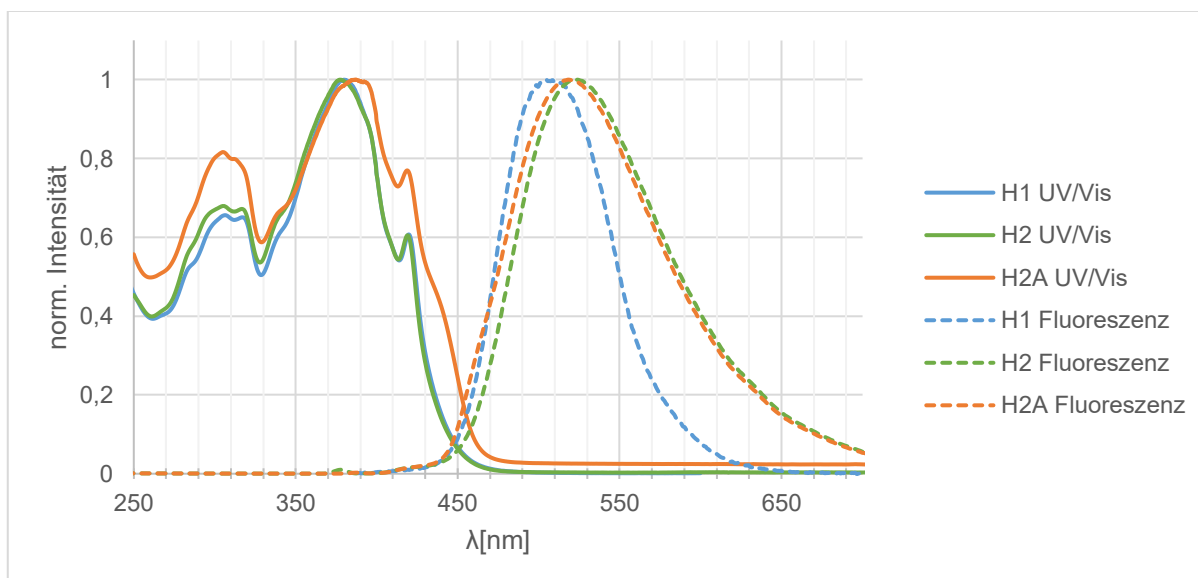


Abbildung 8.13: UV/Vis- (durchgehende Linie) und Fluoreszenz-Spektrum (gestrichelte Linie) von H_1 , H_2 und H_{2A} in Dichlormethan.

Insbesondere die UV/Vis-Absorptionsspektren von H_1 und H_2 verlaufen nahezu identisch. Wie zuvor liegen die kurzwelligen Absorptionsmaxima der drei Moleküle in einem ähnlichen

Bereich von 300 - 325 nm. Auch hier können aufgrund der Breite der Peaks keine eindeutigen Maxima bestimmt werden, sodass Bereiche angegeben wurden.

Tabelle 8.4: Peakmaxima der UV/Vis- und Fluoreszenzspektren von **H₁**, **H₂** und **H_{2A}** in Dichlormethan.

	Maximum 1 [nm]	Maximum 2 [nm]	Maximum 3 [nm]	Fluoreszenz [nm]
H₁	300 - 325	380	419	505
H₂	300 - 320	386	419	524
H_{2A}	305	387	419	518

Die zweiten Absorptionsmaxima der drei Moleküle liegen zwischen 380 nm und 387 nm; eine Rotverschiebung mit wachsendem π -Systems ist zwischen Verbindung **H₂** und **H_{2A}** kaum zu beobachten. Verbindung **H_{2A}** zeigt ähnlich zu den Verbindungen **H_{1A}** und **H_{1AD}** bei ca. 450 nm eine Schulter.

Die Emissionsmaxima der drei Moleküle liegen zwischen 505 nm und 518 nm und zeigen – wie erwartet – eine zunehmende Rotverschiebung mit wachsender Ausdehnung des konjugierten π -Systems. Auffällig ist, dass Monomer **H₁** (505 nm) ein blau verschobenes Emissionsmaximum im Vergleich zu Monomer **H₂** (524 nm) aufweist, obwohl sich die Chromophore strukturell nicht unterscheiden.

8.2 Einzelmolekülfluoreszenzspektroskopische Untersuchungen

Die Einzelmolekülfluoreszenzspektroskopischen (EMFS) Untersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit *S. Streicher* in der Arbeitsgruppe von *J. M. Lupton* in Regensburg durchgeführt.

Die H-förmige Donor-Akzeptor Struktur **H_{1AD}** sollte auf ihre Fluoreszenzlebensdauer sowie Antibunching untersucht werden. Neben Verbindung **H_{1AD}** sollte zudem **47** als Modellsystem vermessen werden, um den Einfluss der Akzeptoreinheit auf die Lebensdauer sowie auf das Antibunching zu untersuchen.

8.2.1 Versuchsaufbau

Zur Probenherstellung wurden die Moleküle in eine Polymethylmethacrylat (PMMA) Matrix eingebettet. Hierzu wurde eine hoch verdünnte Lösung (10^{-10} - 10^{-13} mol/L) des zu vermessenden Moleküls in Toluol hergestellt und anschließend in einer PMMA-Lösung (6% in Toluol) eingemischt. Das Molekül-PMMA Gemisch wurde mit einer Lackschleuder bei 2000 Umdrehungen pro Minute auf einen Glasobjektträger aufgetragen. Durch Verdampfen des Lösungsmittels bildete sich eine 200-250 nm dicke PMMA-Schicht.^[119] In dieser Schicht sind die einzelnen Moleküle so eingebettet, dass sie mehrere Größenordnungen über ihrer eigenen räumlichen Ausdehnung hinaus voneinander getrennt vorliegen. Die so vorbereitete Probe

wurde anschließend mittels EMFS untersucht. Die konfokale Mikroskopie ermöglicht es, gezielt einen einzelnen Punkt – und damit ein einzelnes Molekül – anzuregen.^[120]

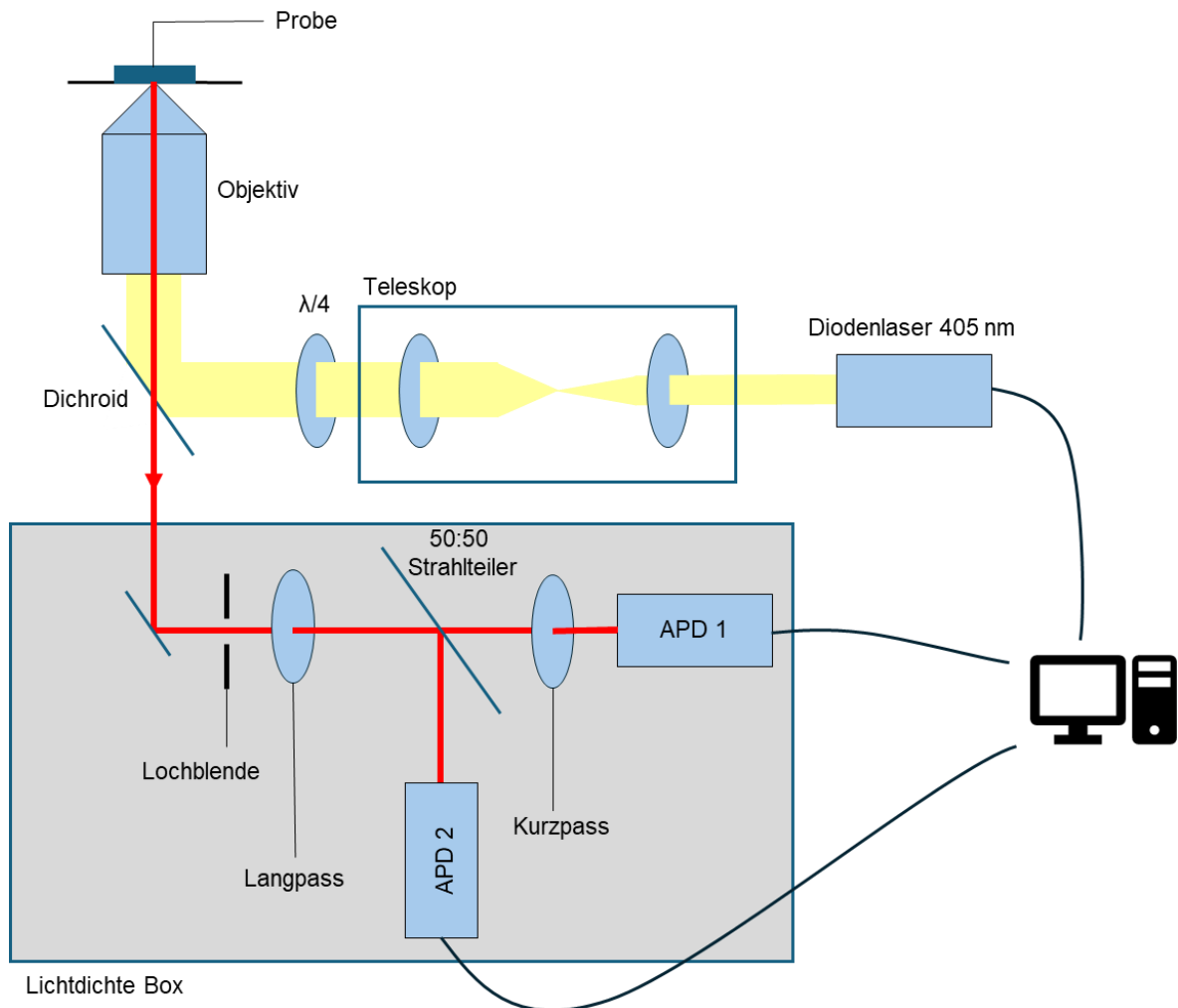


Abbildung 8.14: Aufbau zur Einzelmolekülfluoreszenzspektroskopie. Oben: Schematischer Aufbau. In Gelb ist der Strahlengang des Lasers dargestellt. In Rot ist die von der Probe ausgehende Photolumineszenz dargestellt. Unten: Foto des Versuchsaufbaus.

In Abbildung 8.14 ist der Versuchsaufbau schematisch dargestellt: Die Anregung der Moleküle erfolgt mithilfe eines Diodenlasers (405 nm). Der Laserstrahl durchläuft zunächst ein Teleskop,

welches den Laserstrahl auf einen Zentimeter aufweitet. Anschließend erzeugt ein $\lambda/4$ -Plättchen aus dem zuvor linear polarisierten Laserstrahl zirkular polarisiertes Licht. Infolge dieser Präparation des Laserstrahls können alle Moleküle im PMMA-Film unabhängig ihrer Ausrichtung angeregt werden. Daraufhin durchläuft der Laserstrahl das Ölimmersions-Objektiv und trifft auf die Probe (Abbildung 8.14; gelber Strahlengang). Die Probe befindet sich auf einem Piezotisch, der das gezielte Ansteuern einzelner Moleküle ermöglicht. Die von der Probe nach Anregung emittierten Photonen passieren aufgrund der Stokes-Verschiebung den dichroitischen Spiegel in Richtung der lichtundurchlässigen Box, in der mithilfe einer Lochblende Licht außerhalb der fokussierten Ebene blockiert wird (Abbildung 8.14, roter Strahlengang). In der lichtundurchlässigen Box passieren die Photonen anschließend einen Langpass (409 nm) zur Filterung von Laserreflexen und einen 50:50 Strahlteiler, welcher die Photonen gleichmäßig auf die zwei Lawinenphotodioden (*engl.*: avalanche photodiode, APD) aufteilt. Vor einer der APDs ist ein Kurzpassfilter (650 nm) installiert, welcher das Verfälschen der Daten durch sogenanntes Nachglühen verhindert. Mithilfe der von S. Bange bereitgestellten Labview Software konnten die aufgenommenen Daten analysiert werden.

8.2.2 Versuchsdurchführung und Auswertung

Zunächst wurden EMFS-Messungen von H_{1AD} durchgeführt. Dazu musste zunächst eine geeignete Konzentration zum Erstellen der Probe gefunden werden, bei der der Abstand zwischen den Molekülen um ein Vielfaches größer ist als die Moleküle selbst. Dazu wurde eine Stammlösung schrittweise weiter verdünnt, bis die passende Konzentration gefunden wurde. Jede Probe wurde mit dem Versuchsaufbau auf einem definierten Bereich von $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ in einem Fluoreszenzbild abgebildet (Abbildung 8.15). Jeder gelbe Punkt entspricht der Fluoreszenz eines (oder mehrerer) Moleküle. Bei zu hoher Konzentration entstehen größere fluoreszierende Bereiche, sodass einzelne Moleküle nicht mehr gezielt angeregt werden können (Abbildung 8.15 a)). Bei geeigneter Konzentration sind vereinzelt Moleküle sichtbar (Abbildung 8.15 b)) und können einzeln nacheinander angeregt werden. Die Emission wurde dabei zeitabhängig aufgenommen (Abbildung 8.15 c)). Zur Erzeugung eines aussagekräftigen Datensatzes mit mehr als 200 Emissionsspuren, mussten über 600 Moleküle angeregt werden. Diese hohe Molekülanzahl fußt auf der kleinen Größe, welche mit einer geringen Emissionsintensität einhergeht. Idealerweise zeigen diese Fluoreszenzspuren ein einstufiges Bleichen, wobei die Fluoreszenz des Moleküls abrupt abfällt. Beim Bleichen wird das Molekül durch den zur Anregung genutzten Laserstrahl zerstört.

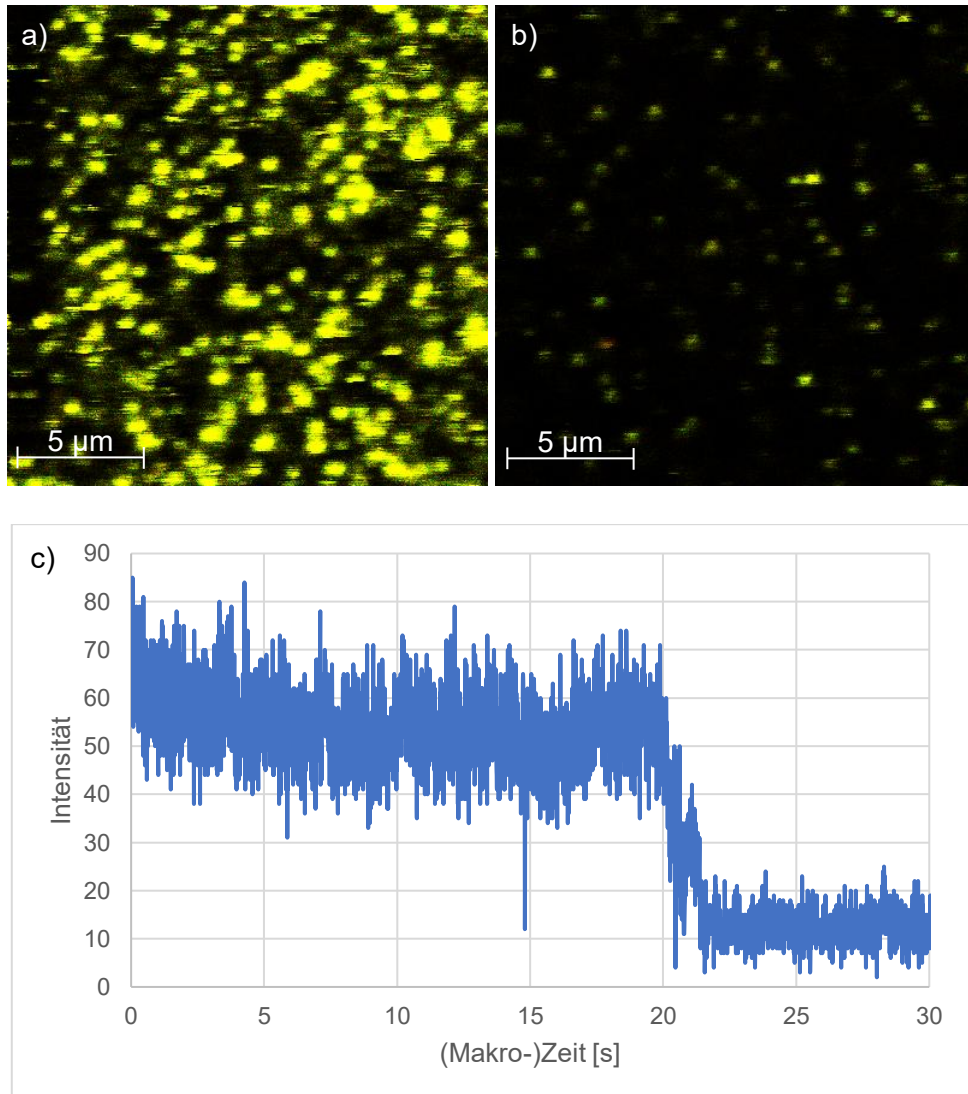


Abbildung 8.15: Fluoreszenzbilder und Fluoreszenzspur. a): Fluoreszenzbild mit zu hoher Konzentration; b): Fluoreszenzbild mit richtiger Konzentration; c): Fluoreszenzspur eines Moleküls.

Mittels Labview Software wurde anschließend die Fluoreszenzlebensdauer τ nach folgendem Zerfallsgesetz bestimmt:

$$I(t) = I_0 \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right)$$

Mithilfe dieser Anpassung kann die Fluoreszenzlebensdauer für jedes Molekül aus dem Mikrozeithistogramm bestimmt werden (Abbildung 8.16).

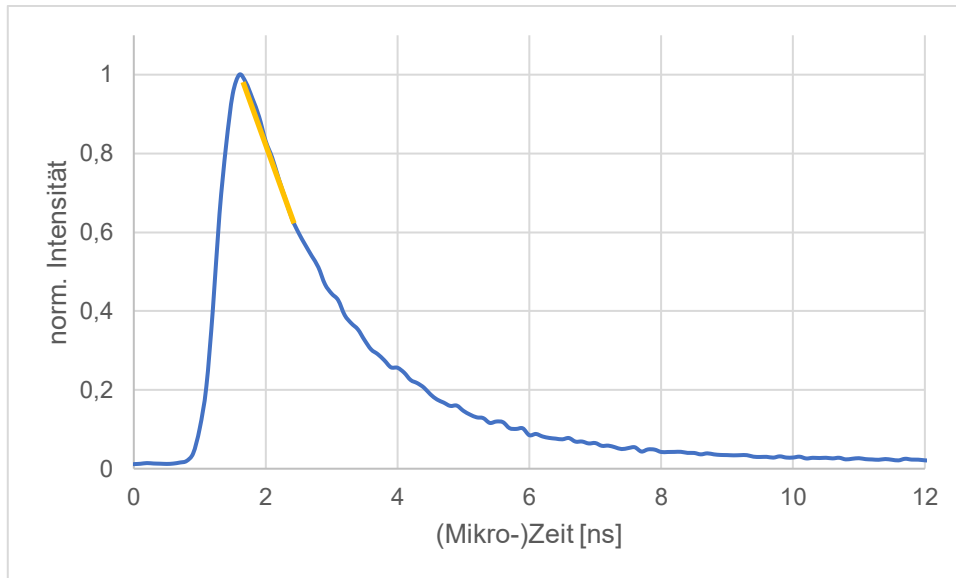


Abbildung 8.16: Mikrozeithistogramm (blau) zur Bestimmung der Lebensdauer τ mithilfe des exponentiellen Zerfallsgesetzes (gelb).

Die so erhaltenen Lebensdauern wurden anschließend in einem Histogramm veranschaulicht (Abbildung 8.17).

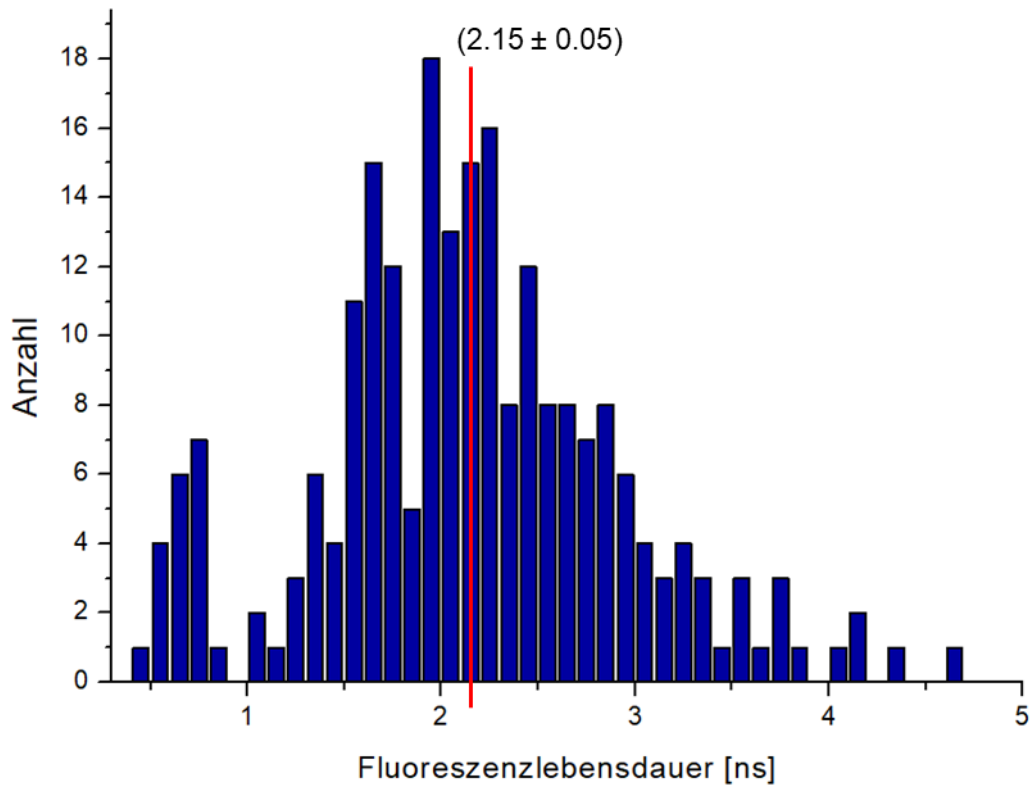


Abbildung 8.17: Histogramm der Fluoreszenzlebensdauer von 225 vermessenen Molekülen, in Rot ist der Mittelwert (2.15 ± 0.05) ns eingezeichnet.

Das Histogramm zeigt zwei Populationen: Eine mit einer geringen Fluoreszenzlebensdauer von etwa 0.70 ns und eine größere und breiter verteilte Population mit einer Lebensdauer um zwei Nanosekunden. Der Mittelwert der gesamten Messdaten wird vorwiegend durch die zweite Population bestimmt, da mehr Moleküle eine Lebenszeit in diesem Bereich aufweisen, und beträgt (2.15 ± 0.05) ns.

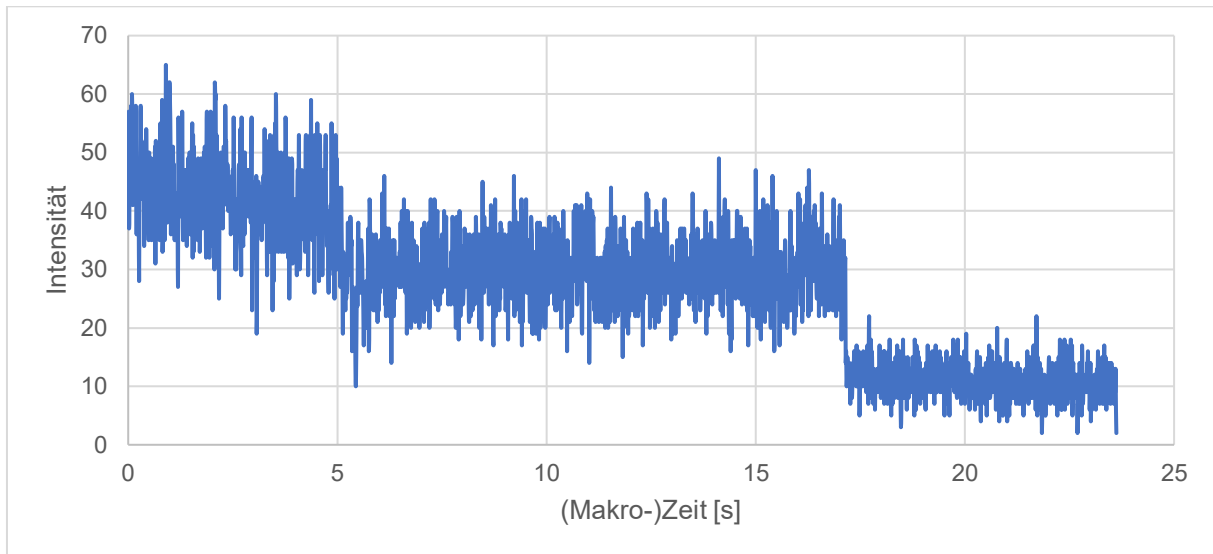


Abbildung 8.18: Fluoreszenzspur eines Moleküls, welches stufenförmiges Bleichen zeigt.

Wie in Abbildung 8.18 zu erkennen ist, fällt die Emissionsintensität mancher Spuren über zwei Stufen ab. Die Fluoreszenzlebensdauer dieser Spuren wurden zusätzlich einzeln analysiert, indem die Lebenszeit der ersten und zweiten Intensitätsstufen separat ausgewertet wurden (Abbildung 8.18). Für ein aussagekräftiges Ergebnis lagen mit 15 Fluoreszenzspuren zu wenig Datensätze vor, jedoch lässt sich eine Tendenz erkennen, dass die erste Stufe eine kürzere Lebensdauer mit $\tau = (1.7 \pm 0.2)$ ns und die zweite Stufe hingegen eine längere Fluoreszenzlebensdauer mit $\tau = (2.1 \pm 0.2)$ ns aufweist. Dies könnte darauf hindeuten, dass der Donor- oder Akzeptorteil des Moleküls schneller bleicht als der jeweils andere, sodass zwei Zustände mit unterschiedlichen Fluoreszenzlebensdauern beobachtet werden können. Eine weitere mögliche Erklärung besteht darin, dass die erste Emissionsstufe der Moleküle bereits während der Aufnahme der Fluoreszenzbilder durchlaufen wird und daher nur wenige Spuren dieses Verhalten zeigen.^[121] Um dies weiter zu untersuchen wären weitere Messungen mit reduzierter Laserleistung erforderlich.

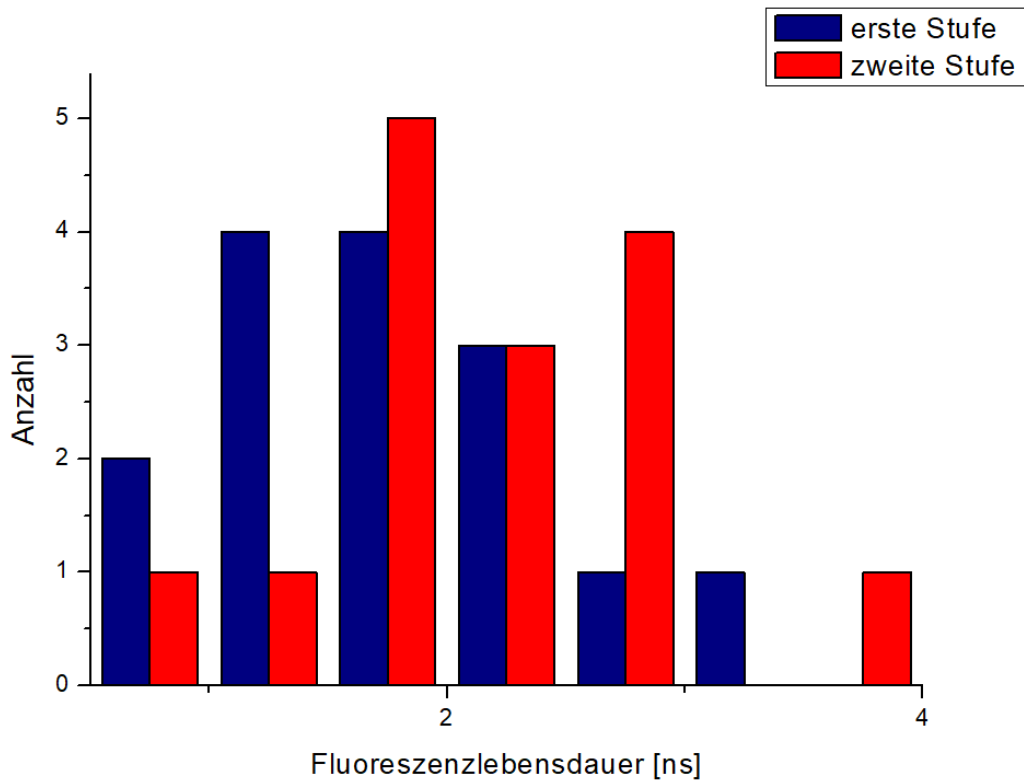


Abbildung 8.19: Histogramm der Fluoreszenzlebensdauer der zwei Stufen. In blau ist die erste Stufe und in rot ist die zweite Stufe dargestellt.

Antibunching bezeichnet die nicht klassische Eigenschaft, bei der ein Molekül als Einzelphotonenemitter agiert und pro Anregung nur ein Photon emittiert. Erst nachdem das Photon in den Grundzustand zurückgekehrt ist, kann eine neue Anregung erfolgen, die zur Emission eines weiteren Photons führt.^[122] Einige wenige Datensätze zeigten Hinweise auf Antibunching (Abbildung 8.20). Dies würde bedeuten, dass die Anregung über das gesamte Molekül koppelt und nur ein Photon pro Molekül emittiert wird.

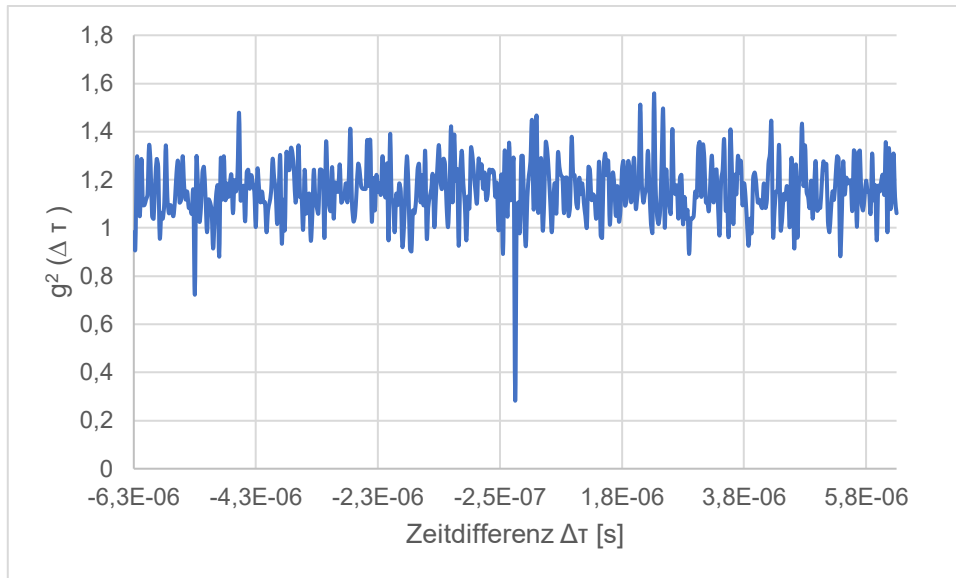


Abbildung 8.20: Zur Untersuchung des Antibunchings wurde die Korrelationsfunktion $g^2(\Delta\tau)$ gegen die Zeitdifferenz $\Delta\tau$ aufgetragen.

Durch den 50:50 Strahlteiler wird das Emissionssignal auf zwei APDs verteilt, sodass die Anzahl an Photonen, welche mit einem einzelnen Laserpuls erzeugt werden, detektiert werden können. Mithilfe folgender Korrelationsfunktion

$$g^2(\Delta\tau) = \frac{\langle I_1(t) * I_2(t + \Delta\tau) \rangle}{\langle I_1(t) \rangle * \langle I_2(t) \rangle}$$

und Labview Software kann das Verhältnis aus zentralen Koinzidenzen (N_c) und dem Mittelwert der lateralen Werte (N_l) bestimmt werden. Nimmt dieses Verhältnis den Wert Null an, handelt es sich um einen idealen Einzelemitter. In der Realität ist dies nicht möglich und es werden möglichst kleine Werte für N_c/N_l angestrebt. Mit folgender Formel kann die Anzahl an Emitter bestimmt werden:

$$N = \frac{1}{1 - \frac{N_c}{N_l}}$$

Fünf der ausgewerteten Spuren der Donor-Akzeptor Struktur H_{1AD} zeigten einen Hinweis auf Antibunching mit einem mittleren N_c/N_l Werten von (0.27 ± 0.02) und einer mittleren Anzahl gleichzeitig aktiver Chromophore von 1.37. Auffällig war, dass die fünf verwendeten Fluoreszenzspuren eine vergleichsweise geringe mittlere Fluoreszenzlebensdauer von (0.70 ± 0.01) ns aufwiesen. Außerdem wiesen die verwendbaren Spuren eine hohe Intensität auf. Bei weiteren Fluoreszenzspuren war vermutlich das Signal zu Rausch Verhältnis zu niedrig, sodass Antibunching nur in Spuren mit einer hohen Intensität untersucht werden kann. Aufgrund der geringen Anzahl an Datensätzen lassen sich jedoch keine weiteren Aussagen

treffen und es müssten weitere Fluoreszenzspuren mit ausreichender Intensität aufgenommen und analysiert werden.

Der Zusammenhang zwischen Fluoreszenzlebensdauer und Helligkeit bzw. Intensität der Spuren wurde anschließend genauer untersucht, indem die Helligkeit gegen die Fluoreszenzlebensdauer aufgetragen wurde (Abbildung 8.21). Auffallend ist hier, dass helle Moleküle zu einer kürzeren Fluoreszenzlebensdauer und dunklere Moleküle eher zu längeren Fluoreszenzlebensdauern neigen.

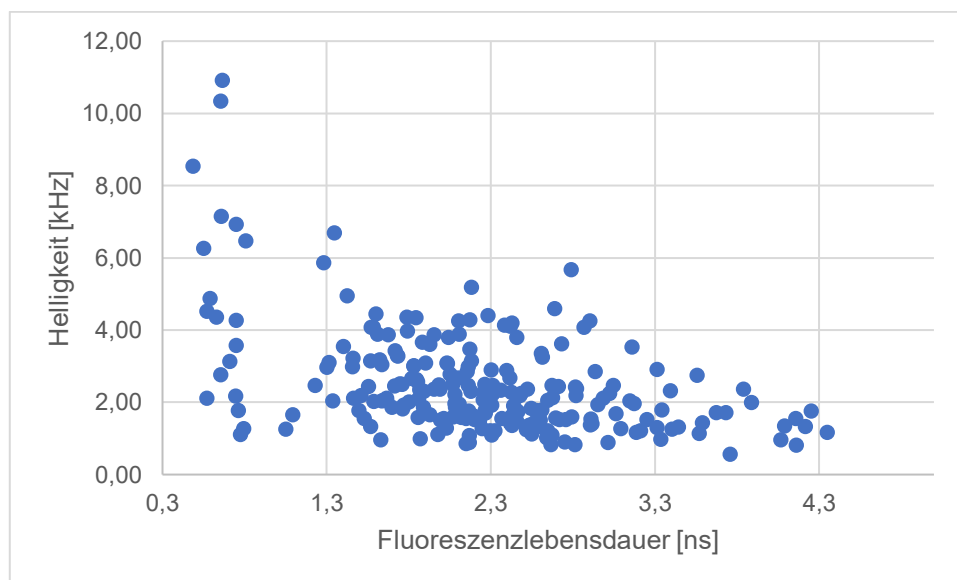


Abbildung 8.21: Die Helligkeit der Moleküle wurde gegen die Fluoreszenzlebensdauer aufgetragen. Helle Moleküle neigen zu kürzeren Fluoreszenzlebensdauern und dunklere zu längeren Fluoreszenzlebensdauern.

Darauffolgend sollte Verbindung **47** ebenfalls mittels EMFS untersucht werden. Bei der Probenvorbereitung stellte sich jedoch heraus, dass kaum verwendbare Fluoreszenzbilder aufgenommen werden konnten. Aufgrund der geringen Quantenausbeute von Molekül **47** war die Laserleistung nicht ausreichend und es konnten kaum verwendbare Datensätze erhalten werden. Im Rahmen der gegebenen Zeit war es nicht möglich, weitere Datensätze aufzunehmen und auf eine Auswertung wird an dieser Stelle verzichtet.

Neben EMFS-Messungen in PMMA eingebetteten Molekülen wurden ebenfalls Lösungsmittelmessungen von **H_{1AD}** und **47** durchgeführt. Dazu wurde das entsprechende Molekül sowohl in einem unpolaren Lösungsmittel (Toluol) und einem polaren Lösungsmittel (Aceton) gelöst und jeweils eine drei Minuten lange Spur aufgezeichnet. Anschließend wurden die Daten analysiert und die durchschnittliche Fluoreszenzlebensdauer ermittelt (Abbildung 8.20). Für Struktur **H_{1AD}** ergibt sich eine Fluoreszenzlebensdauer von (1.674 ± 0.003) ns in Toluol und (2.833 ± 0.023) ns in Aceton. Struktur **47** zeigt dagegen in Toluol eine höhere Lebensdauer von (2.043 ± 0.002) ns, während in Aceton eine deutlich verkürzte Lebensdauer von (1.256 ± 0.002) ns beobachtet wurde. Dieser gegensätzliche

Trend könnte auf unterschiedliche Kopplungen der Moleküle in Aceton hindeuten. Die deutlich längere Fluoreszenzlebensdauer der Verbindung **H_{1AD}** könnte zudem darauf zurückzuführen sein, dass diese Verbindung in polaren Lösungsmitteln verstärkt zur Aggregatbildung neigt. Dieses Verhalten wurde bereits in Kapitel 8.1.1 anhand der Fluoreszenzspektren in verschiedenen Lösungsmitteln beobachtet, in denen für polare Lösungsmittel eine breitere Emission festgestellt wurde.

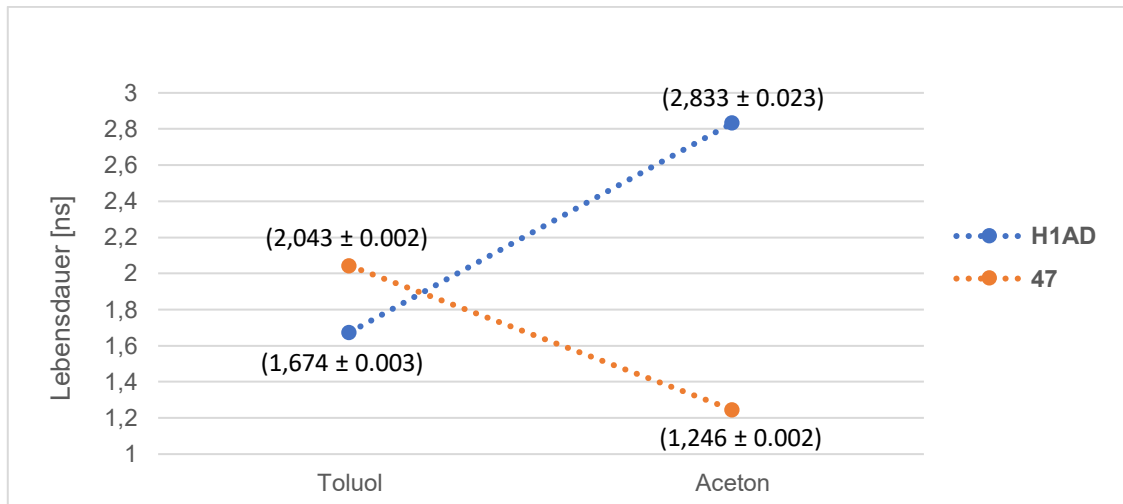


Abbildung 8.22: Fluoreszenzlebensdauer von **H_{1AD}** und **47** in Toluol und Aceton.

Abschließend lässt sich festhalten, dass Verbindung **H_{1AD}** erfolgreich mittels EMFS untersucht werden konnte. Dabei wurde eine mittlere Fluoreszenzlebensdauer von (2.15 ± 0.05) ns bestimmt. Zudem konnte in einigen der gemessenen Spuren Antibunching und in anderen Spuren ein stufenförmiger Abfall der Fluoreszenzintensität beobachtet werden. Für eine fundierte Interpretation wären jedoch weiterführende Messungen erforderlich. Untersuchungen des Modellsystems **47** waren aufgrund der begrenzten Zeit nicht erfolgreich, sollten aber mit angepasster Laserleistung möglich sein. EMFS-Messungen in Lösung hingegen konnten für beide Verbindungen realisiert werden.

9. Zusammenfassung und Ausblick

9.1 Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war die Synthese und Charakterisierung eines neuartigen Donor-Akzeptor Leiterpolymers sowie die Synthese einer neuen H-förmigen Donor-Akzeptor Struktur. Diese Strukturen sollten als Modellsysteme für optische Untersuchungen mittels UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie sowie Einzelmolekülfluoreszenzspektroskopie dienen.

Im ersten Teil der Arbeit befasste wurde ein H-förmigen Donor-Akzeptor Monomer synthetisiert und anschließend zu Leiteroligomeren polymerisiert. Dabei wurde die von *S. A. Meißner* entwickelte modulare Synthesestrategie erfolgreich angewendet. Dabei wurde das Monomer aus zwei Stäbchen- und zwei Mittelbausteinen aufgebaut. Die Synthese der Mittelbausteine sowie des Donor-Stäbchens verlief reproduzierbar und mit guten Ausbeuten. Die Darstellung des Akzeptor-Stäbchens stellte hingegen eine besondere Herausforderung dar.

Die Synthese über das bromierte Benzotriazol-Derivat **20** erwies sich als unzuverlässig, da *Sonogashira*-Kreuzkupplungen an Bromsubstituenten erschwert ablaufen. Erst durch die aromatische *Finkelstein*-Reaktion konnte mit Benzotriazol **23** ein geeigneter iodierter Vorläufer erfolgreich zugänglich gemacht werden. Die anschließende Verknüpfung aller vier Bausteine gelang ohne Komplikationen, sodass das neuartige Donor-Akzeptor-Monomer **H₁** vollständig synthetisiert und charakterisiert werden konnten.

Anschließend sollte das Monomer polymerisiert werden. Hierzu wurden drei unterschiedliche Varianten der *Glaser*-Kupplung evaluiert: die *Glaser-Eglinton*-Kupplung mit Kupfer(I) und Kupfer(II), die *Glaser-Hay*-Kupplung unter Verwendung von TMEDA und die palladiumkatalysierte *Glaser*-Kupplung. Letztere führte zu der erwarteten Molmassenverteilung mit Oligomeren von mehr als sechs Wiederholungseinheiten. Die Übertragung dieser Reaktionsbedingungen auf einen größeren Ansatz führte jedoch nicht zu einer erfolgreichen Polymerisation. ¹H-NMR spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass die terminalen Acetylene während der Polymerisation möglicherweise halogeniert und somit deaktiviert wurden, wodurch ein Fortschreiten der Polymerisation unterbunden wurde.

Der dritte Teil dieser Arbeit befasste sich mit der Synthese einer erweiterten H-förmigen Donor-Akzeptor Struktur auf Basis des Monomers **H₁**. Hierzu wurde der Akzeptorstrang um eine zusätzliche Benzothiadiazol-Einheit erweitert. Kommerziell erhältliches 4-Bromo-2,1,3-benzothiadiazol wurde erfolgreich mittels aromatischer *Finkelstein*-Reaktion in das 4-Iodo-2,1,3-benzothiadiazol **39** überführt. Die Donorstrebe wurde durch Anbringen von 3,4,5-Trimethoxyiodobenzol, was ebenfalls kommerziell erhältlich ist, erweitert. Die Zielverbindung **H_{1AD}** konnte somit erfolgreich synthetisiert und mittels Massenspektrometrie, ¹H- und ¹³C-NMR Spektroskopie vollständig charakterisiert werden. Zusätzlich wurde eine

weitere H-förmige Verbindung synthetisiert, bei der die verzweigten Alkylketten des Akzeptorstäbchens durch unverzweigte Alkylketten substituiert wurden. Die Synthese des neuen Akzeptor-Stäbchens verlief zuverlässiger als bei der unverzweigten Variante. Das Monomer **H₂** wurde ebenfalls um zwei Donor- bzw. Akzeptoreinheiten erweitert. Die *Sonogashira*-Kupplung der Donoreinheit erwies sich jedoch als problematisch. Die rezyklisierende GPC deutete auf die Bildung von Oligomeren mit mehr als sieben Wiederholungseinheiten hin. Nach Abtrennung des vermeintlichen Monomers zeigte sich jedoch, dass dieses nicht vollständig umgesetzt worden war und zumindest teilweise als freies terminales Acetylen vorlag. Aufgrund der geringen Substanzmengen war eine eindeutige strukturelle Charakterisierung nicht möglich. Analog zu den zuvor beobachteten Polymerisationsproblemen wurde eine Deaktivierung der Acetylene durch eine Halogenierung als wahrscheinliche Ursache angenommen.

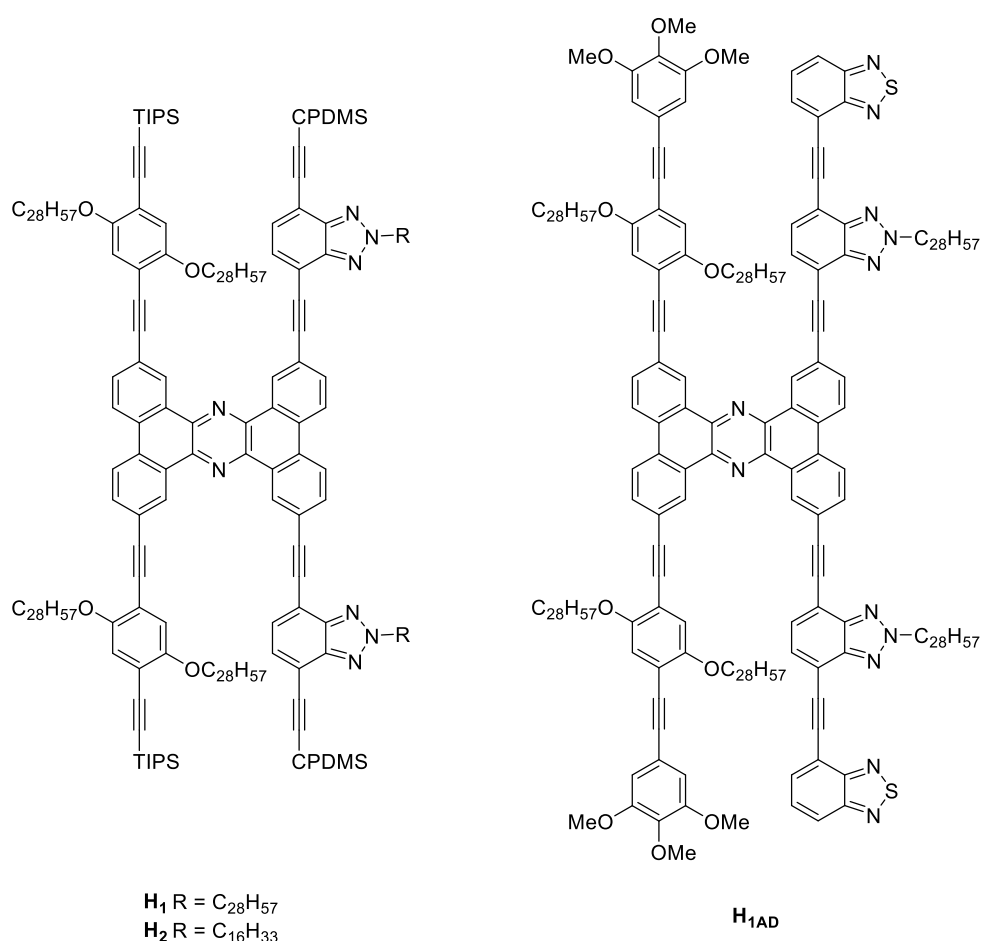


Abbildung 9.1: Erfolgreich synthetisierte neuartige H-förmige Donor-Akzeptor Strukturen.

Die optischen Eigenschaften der Verbindungen **29**, **47**, **H₁**, **H₂**, **H_{1A}**, **H_{2A}** und **H_{1AD}** (Abbildung 8.5) wurden mittels UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie untersucht. Dabei zeigte sich, dass mit zunehmender Ausdehnung des konjugierten π -Systems und dem Einbau weiterer Donor- und Akzeptoreinheiten die Absorptions- und Emissionsmaxima bathochrom

verschoben werden. Für Verbindung **H_{1AD}** wurde darüber hinaus ein solvatochromes Verhalten beobachtet, bei dem die Emission mit zunehmender Lösungsmittelpolarität zu längeren Wellenlängen verschoben wird. Für Verbindung **H₁** wurden außerdem quantenmechanische Berechnungen durchgeführt und mit der symmetrischen Verbindung **H_{xi}** verglichen. Die neue Akzeptoreinheit bewirkte eine Absenkung des LUMOs um 0.6 eV. Zusätzlich wurden in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von *J. M. Lupton* von der Universität Regensburg für Verbindung **H_{1AD}** Einzelmolekülfluoreszenzmessungen durchgeführt. Dabei ergab sich eine mittlere Fluoreszenzlebensdauer von (2.15 ± 0.05) ns und einige Fluoreszenzspuren wiesen Anzeichen von Antibunching auf.

9.2 Ausblick

Die spektroskopischen Untersuchungen der Verbindungen **H_{1AD}** und **47** sind zum Zeitpunkt der Abgabe dieser Arbeit noch nicht vollständig abgeschlossen und könnten in Zukunft fortgesetzt werden.

Der etablierte modulare Aufbau der Monomere ermöglicht die gezielte Entwicklung weiterer H-förmiger Donor-Akzeptor Strukturen sowie von Leiterpolymeren mit veränderter Bausteinzusammensetzung. Die Anpassung der Donor- und Akzeptoreinheiten könnte beispielsweise zu einem veränderten Absorptions- und Emissionsverhalten führen.

Ein besonders interessanter Ansatz ist die Entwicklung phenylenbasierter Leiterpolymere, die eine Alternative zu den bislang verwendeten Phylen-Ethynylen und Benzotriazolyl-Ethynylen Einheiten darstellen (Abbildung 9.2). Diese Leiterpolymere können ebenfalls mittels der Zipping-Strategie realisiert werden.

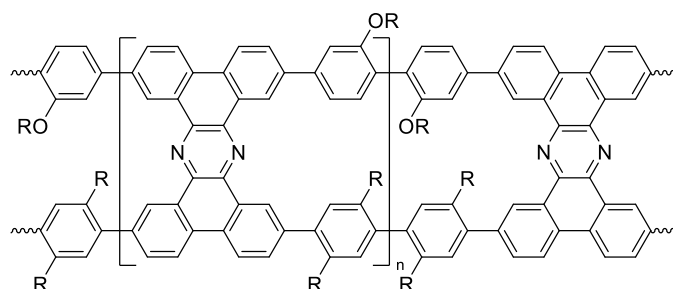


Abbildung 9.2: Ein phenylenbasiertes Leiterpolymer.

Dabei wird zunächst ein Strang durch eine *Suzuki*-Polykondensation aufgebaut. Anschließend wird der zweite Strang durch eine *Yamamoto*-Kupplung geschlossen. Auf diese Weise kann die *Glaser*-Polymerisation umgangen werden, die unter anderem zur unerwünschten Halogenierung terminaler Acetylenverbindungen führen kann. Im weiteren Verlauf könnte dieses phenylenbasierte Leiterpolymer zudem gezielt mit funktionellen Bausteinen wie Donor-

und Akzeptoreinheiten erweitert werden, um seine optoelektronischen Eigenschaften zu untersuchen.

Ein weiterer vielversprechender Entwicklungsweg liegt in der Synthese dreisträngiger H-förmiger Strukturen sowie entsprechender Leiterpolymere. Die Synthese des in Abbildung 9.3 dargestellten dreisträngigen Donor-Akzeptor Leiterpolymers sowie einer darauf basierenden Donor-Akzeptor Struktur ist bereits Gegenstand aktueller Untersuchungen. Dabei wird eine zentrale Donoreinheit von zwei äußeren Akzeptorsträngen flankiert. Diese Moleküle eröffnen neue Möglichkeiten zur Untersuchung von intramolekularen Kopplungen mehrerer konjugierter Stränge mittels EMFS-Messungen.

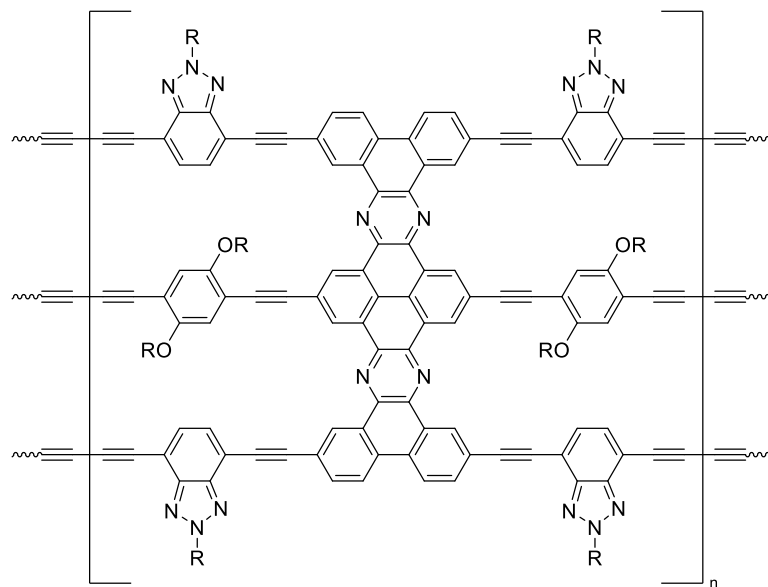


Abbildung 9.3: Dreisträngiges Donor-Akzeptor Leiterpolymer.

10. Experimenteller Teil

10.1 Allgemeines

Lösungsmittel und Chemikalien:

Kommerziell erhältliche Lösungsmittel (p.a.-Qualität) und Chemikalien wurden ohne weitere Reinigung verwendet. Lösungsmittel ohne p.a.-Qualität (CH, DCM, EE) wurden zur Reinigung vor Benutzung destilliert.

Trockene Lösungsmittel (DCM, THF, Toluol) wurden über eine Lösungsmitteltrockenanlage (MB-SPS-800, M. Braun) erhalten oder von kommerziellen Anbietern bezogen.

Feuchtigkeits- und sauerstoffempfindliche Reaktionen wurden unter Argonatmosphäre in ausgeheizten Glasgeräten (*Schlenk*-Technik) durchgeführt.

Luft- und oder feuchtigkeitsempfindliche Katalysatoren wurden in der Glovebox gelagert und erst unmittelbar vor Beginn der Reaktion entnommen.

Piperidin und Triethylamin wurden über CaH_2 getrocknet und unter Argonatmosphäre destilliert. Diisopropylamin wurde von kommerziellen Anbietern bezogen.

CPDMS-Acetylen wurde gemäß der Literatur synthetisiert.^[123]

Geräte und Methoden:

Säulenchromatographie:

Säulen: Glassäulen mit Glasfritte (Durchmesser: 30-150 nm)

Stationäre Phase: Kieselgel (60 M, 40-60 μm), Acros

Eluent: Gemische aus CH, DCM und EE

Flash-Chromatographie:

Pumpe: puriFlash® Minibox, Interchim

Säulen: puriFlash® Säulen (25 g: PF-30SI-JP/25G, 40 g: PF-30SI-JP/60G, 120 g: PF-30SI-JP/120G), Kieselgel (30 μm), Interchim

Eluent: Gemische aus CH, DCM und EE

Dünnschichtchromatographie (DC):

Aluminiumfolien: DC Kieselgel 60 F₂₅₄ (175-225 µm Kieselgel mit Fluoreszenzindikator), Merck

Detektion: Fluoreszenzlöschung des Indikators ($\lambda = 254$ nm) und Eigenfluoreszenz der aufgetragenen Substanz ($\lambda = 366$ nm)

Kernresonanzspektroskopie (NMR):

Alle Messungen wurden vom NMR-Serviceteam unter Leitung von *Frau Dr. S. Nozinovic* der Universität Bonn durchgeführt.

¹H- und ¹³C-NMR: Bruker Avance 400 (¹H: 400 MHz, ¹³C: 101 MHz),

Bruker Avance 500 (¹H: 500 MHz, ¹³C: 126 MHz),

Bruker Avance 700 (¹H: 700 MHz, ¹³C: 176 MHz)

Lösungsmittel: Deuterierte Lösungsmittel von DEUTERO GmbH

Referenzen: Chloroform-*d* (¹H: 7.26 ppm, ¹³C: 77.2 ppm)^[124],

DMSO-*d*₆ (¹H: 2.49 ppm, ¹³C: 39.5 ppm)^[124]

Aceton-*d*₆ (¹H: 2.05 ppm, ¹³C: 206.7 ppm, 29.9 ppm)

Auswertung: Software MestReNova, Mestrelab Research

Massenspektrometrie (MS):

Alle Messungen wurden vom MS-Serviceteam unter Leitung von *Frau Dr. M. Engeser* der Universität Bonn durchgeführt.

APCI: Orbitrap XL, Thermo Fisher Scientific

EI: MAT 95 XL Sektorfeldgerät, Thermo Finnigan

ESI (+/-): Orbitrap XL, Thermo Fisher Scientific

MALDI (+/-): UltrafleXtreme TOF/TOF, Bruker Daltonik

Gelpermeationschromatographie (GPC), analytisch:

Pumpe:	IsoPump G1310A, Agilent Technologies
Autosampler:	ALS G1329A, Agilent Technologies
UV-Detektor:	VWD G1314B, $\lambda = 254$ nm, Agilent Technologies
Säulen:	vier Säulen-set, Polystyrol, 8 mm x 300 nm, Porosität: 10^2 Å, 10^3 Å, 10^5 Å, 10^6 Å, PSS Polymer Standard Service GmbH
Eluent:	THF, HPLC grade, stabilisiert mit 2.5 ppm BHT, Flussrate 1 mL/min, 35 °C
Kalibrierung:	Polystyrol- Standards, PSS Polymer Standard Service GmbH

Rezyklisierende Gelpermeationschromatographie (recGPC), präperativ:

Pumpe:	LC-20 AD, Shimadzu
Autosampler:	SIL-20 A HAT, Shimadzu
Entgaser:	DGU-20A ₃
Säulenofen:	CTO-20A, 35 °C
Säulen:	drei Säulen-Set, Polystyrol, 20 mm x 300 nm, linear S, PSS Polymer Standard Service GmbH Vorsäule, Polystyrol, 20 mm x 50 nm, Polymer Standard Service GmbH
Umschaltventil:	FCV-20AH ₂
UV-detektor:	SPD-20 A, $\lambda_1 = 254$ nm und $\lambda_2 = 366$ nm, Shimadzu
Fraktionssammler:	FRC-10 A, Shimadzu
Eluent:	THF, HPLC grade, stabilisiert mit 2.5 ppm BHT, Flussrate 5 mL/min

Röntgenstrukturanalyse

Um Einkristalle der Moleküle zu erhalten, wurde die Substanz in DCM, Aceton oder anderen geeigneten Lösungsmitteln gelöst und in ein Probengefäß gegeben. Dies wurde mit einem perforierten Deckel verschlossen. Um das langsame Verdampfen des Lösungsmittels zu gewährleisten, wurde der Deckel mit einer Kanüle durchstoßen. Alle Messungen sowie Strukturaufklärungen wurden von *Frau C. Rödde* und *Herrn Dr. G. Schnakenburg* der Einkristallröntgenbeugungsservice am Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn durchgeführt.

D8-Venture

Hersteller: Bruker
Röntgenstrahlungsquelle: Microfocus Quellen für Mo-K α -Strahlung und Cu-K α -Strahlung
Kühlung: Oxford-Cryostream 800er series; - 173 °C

IPDS-2T

Hersteller: STOE
Röntgenstrahlungsquelle: Stehanode (sealed tube) Mo-K α -Strahlung
Kühlung: Oxford-Cryostream 700er series; - 150 °C
Auswertung: Diamond 4.6.8, Crystal Impact; OLEX, OlexSys Ltd.; Crystal Explorer 21.5^[125]

Optische Spektroskopie:

UV/Vis: Lambda 18, Perkin Elmer, 10 mm Quarzküvetten
Lambda 365+, Perkin Elmer, 10 mm Quarzküvetten
Fluoreszenz: RF-6000, Shimadzu, 10 mm Quarzküvetten
Lösungsmittel: Aceton, CH, Chloroform, DCM, DMF, THF, Toluol

Einzelmolekülfluoreszenzspektroskopie:

Die Messungen wurden in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von *J. M. Lupton* an der Universität Regensburg in der Fakultät für Physik durchgeführt.

Glasobjektträger	Borosilicate cover glas (20 x 20 mm, dicke: 0.13 mm), VWR
UV-Ozon Reiniger:	PSD Pro Series, Novascan
Lichtmikroskop	IX71, Olympus
Piezotisch:	P-527, Physik Instrumente GmbH & Co. KG
409 LP	FF02-409/LP-25, Semrock
650 SP	FES0650, Thorlabs
Dichroid	zt405rdc, Chroma
Lambda Plättchen	WPQSM05-405
Diodenlaser	LDH-D-C-405, PicoQuant GmbH
Ölimmersions-Objektiv	UPLSAPO 60XO Typ 1.35 NA, Olympus
Lawinenphotodiode	π -SPAD-20, PicoQuant GmbH
Korrelationsmodul	HydraHarp 400, PicoQuant GmbH
Lösungsmittel	Toluol wasserfrei 99.8%, Sigma Aldrich
Matrix	PMMA, Mw: 97.000, average Mn: 64.000, Sigma Aldrich

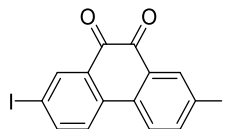
Theoretische Rechnungen

Die theoretischen Berechnungen und Auswertungen wurden von *J. Kohn* und *B. Bädorf* der Arbeitsgruppe *S. Grimme* der Universität Bonn durchgeführt. Die DFT-Rechnungen erfolgten mit der „ ω B979X-3c“ Methode, welche auf einem reichweiten-separierten Hybrid basiert.^[117] Verwendet wurde dafür die ORCA Software (Version V5.0.4).^[118]

10.2 Synthesen

Synthese eines H-förmigen Donor-Akzeptor Monomers

2 (AHi-1)



Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von *D. S. Kopchuk et al.* durchgeführt.^[74] Aufgrund der höheren Ausbeute wird im Folgenden die bereits in der vorangegangenen Vertiefungsarbeit zur Masterarbeit verwendete Syntheseroute dargestellt.^[73] Die Reaktion wurde jedoch auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführt.

N-Iodsuccinimid (8.63 g, 38.4 mmol, 4.00 Äq.) wurde zu einer rührenden Lösung von 9,10-Phenanthrenchinon (**1**) (2.00 g, 9.60 mmol, 1.00 Äq.) in konz. H₂SO₄ (120 mL) bei RT gegeben und für 20 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde tropfenweise in Eiswasser (300 mL) getropft, der gebildete Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und über Nacht im Vakuum getrocknet. Umkristallisation aus Toluol ergab **2** als roten kristallinen Feststoff (2.81 g, 6.10 mmol, 64%).

Summenformel: C₁₄H₆I₂O₂

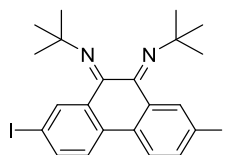
Molekulargewicht: 460.01 g/mol

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 8.50 (d, *J* = 2.0 Hz, 2H), 8.04 (dd, *J* = 8.4, 2.0, 2H), 7.71 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 178.4, 144.9, 139.6, 134.6, 132.1, 125.6, 95.9.

MS (APCI): *m/z* (%) = 460.9 (100) [M+H]⁺, 432.9 (33) [M+H-CO]⁺, 306.0 (6) [M+H-COI]⁺; berechnet: 459.85 Da.

3 (AHi-4)



Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von V. Cherkasovet *et al.* durchgeführt.^[75] Aufgrund der höheren Ausbeute wird im Folgenden die bereits in der vorangegangenen Vertiefungsarbeit zur Masterarbeit verwendete Syntheseroute dargestellt.^[73]

2 (2.81 g, 6.10 mmol, 1.00 Äq.) und *tert*-Butylamin (3.80 mL, 36.61 mmol, 6.00 Äq.) wurden unter Argonatmosphäre in Toluol (35 mL) vorgelegt. TiCl₄ (0.70 mL, 6.10 mmol, 1.00 Äq.) wurde langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 20 h bei RT gerührt. Nach der Zugabe von dest. Wasser wurden die Phasen separiert und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt aus Acetonitril umkristallisiert und das Produkt **3** wurde als gelb/orangener kristalliner Feststoff (1.96 g, 3.44 mmol, 56%) erhalten. Es wurde ein Gemisch von verschiedenen E/Z Isomeren erhalten.

Summenformel: C₂₂H₂₄I₂N₂

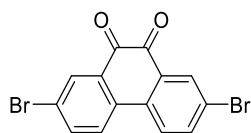
Molekulargewicht: 570.26 g/mol

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 8.49 (d, *J* = 2.0 Hz, 2H), 8.35 (d, *J* = 1.9 Hz, 2H), 8.21 (d, *J* = 2.0 Hz, 2H), 8.04 (dd, *J* = 8.4 Hz, 2.0, 2H), 7.95 (dd, *J* = 8.3 Hz, 1.9, 2H), 7.80 (dd, *J* = 8.4 Hz, 2.0, 2H), 7.70 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.60 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.51 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 1.47 (s, 18H), 1.36 (s, 9H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 187.4, 153.5, 144.9, 143.4, 139.7, 137.2, 136.8, 136.7, 135.6, 135.0, 130.9, 125.6, 125.0, 124.8, 95.7, 94.2, 77.4, 77.4, 77.2, 76.9, 59.3, 32.1, 30.5, 27.9.

MS (ESI+): *m/z* (%) = 571.0 (100) [M+H]⁺, 458.9 (49) [C₁₅H₁₁I₂N]⁺; berechnet: 570.00 Da.

4 (AHi-2)



Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von *W. Liu et al.* durchgeführt.^[78] Aufgrund der höheren Ausbeute wird im Folgenden die bereits in der vorangegangenen Vertiefungsarbeit zur Masterarbeit verwendete Syntheseroute dargestellt.^[73]

N-Bromsuccinimid (18.8 g, 105 mmol, 2.20 Äq.) wurde zu einer rührenden Lösung von 9,10-Phenanthrenchinon (**1**) (10.0 g, 48.0 mmol, 1.00 Äq.) in konz. H₂SO₄ (300 mL) bei RT gegeben und für 20 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde tropfenweise in Eiswasser (1000 mL) getropft, der gebildete Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und über Nacht im Vakuum getrocknet. Umkristallisation aus Toluol ergab **4** als orangenen kristallinen Feststoff (11.4 g, 31.2 mmol, 65%).

Summenformel: C₁₄H₆Br₂O₂

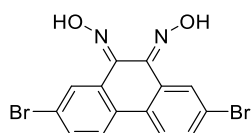
Molekulargewicht: 366.01 g/mol

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K): δ [ppm] = 8.25 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 8.08 (d, *J* = 2.3 Hz, 2H), 7.96 (dd, *J* = 8.5 Hz, 2.3 Hz, 2H).

¹³C-NMR (126 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K): δ [ppm] = 176.8, 137.4, 133.6, 133.1, 131.0, 126.9, 122.8.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 365.8 (32) [M]⁺, 337.8 (100) [M-CO]⁺, 228.9 (23) [M-2CO-Br]⁺, 150.0 (82) [C₁₂H₆]⁺, 75.0 (21) [C₆H₃]⁺; berechnet: 363.87 Da.

5 (AHi-3.2)



Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von *M. Putala et al.* durchgeführt.^[79]

Hydroxylammoniumchlorid (21.7 g, 311 mmol, 10.0 Äq.) und Pyridin (30 mL) wurden zu einer rührenden Lösung von 2,7-Dibromophenanthrene-9,10-dione (**4**) (11.4 g, 31.2 mmol, 1.00 Äq.) in EtOH (100 ml) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 20 h refluxiert. Nach

Abkühlen auf RT wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der feste Rückstand wurde in dest. Wasser suspendiert und mit konz. HCl angesäuert. Der Niederschlag wurde abfiltriert und über Nacht im Vakuum getrocknet. Umkristallisation aus Aceton ergab **5** als gelben Feststoff (11.4 g, 28.7 mmol, 92%).

Summenformel: C₁₄H₈Br₂N₂O₂

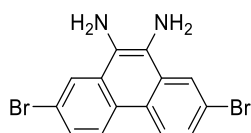
Molekulargewicht: 396.04 g/mol

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K) δ [ppm] = 12.85 + 12.60 + 12.56 + 12.51 (4x s, 2H, 2OH), 8.03 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 7.88 (d, *J* = 2.2 Hz, 2H), 7.69 (dt, *J* = 8.5 Hz, 2.1, 2H).

¹³C-NMR (126 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K) δ [ppm] = 143.9, 142.1, 133.1, 133.0, 132.3, 130.0, 126.8, 126.3, 121.9, 121.3.

MS (APCI): *m/z* (%) = 396.9 (100) [M+3H]⁺, 300.0 (53) [M+2H-Br-OH]⁺; berechnet: 393.90 Da.

6 (AHi-15)



Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von Y. Xie *et al.* durchgeführt.^[80] Aufgrund der höheren Ausbeute wird im Folgenden die bereits in der vorangegangenen Masterarbeit verwendete Syntheseroute dargestellt.^[50]

5 (0.80 g, 2.19 mmol, 1.00 Äq.) wurde in EtOH (16 ml) suspendiert. Wasserfreies SnCl₂ (2.07 g, 10.9 mmol, 5.00 Äq.) wurde in HCl (37%, 8 mL) gelöst und tropfenweise bei 0 °C der Suspension zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 3 h refluxiert. Nach Abkühlen auf RT wurde der Niederschlag abfiltriert, mit dest. Wasser und gekühltem EtOH gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der feste Rückstand wurde in ges. NaHCO₃ suspendiert und mit DCM mehrere Male extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Produkt **6** als grüner Feststoff (0,16 g, 0.43 mmol, 20%) erhalten.

Summenformel: C₁₄H₁₀Br₂N₂

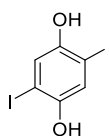
Molekulargewicht: 366.06 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, DMSO *d*₆, 298 K): δ [ppm] = 8.58 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 8.26 (d, *J* = 2.0 Hz, 2H), 7.49 (dd, *J* = 8.8 Hz, 2.0 Hz, 2H), 5.21 (s, 4H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 127.8, 125.7, 125.6, 123.6, 123.5, 120.8.

MS (ESI+): *m/z* (%) = 398.9 (16) [M+Na]⁺, 366.9 (100) [M+H]⁺, 286.0 (12) [M-Br]⁺; berechnet: 363.92 Da.

8 (AHi-21)



Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von *A. Schaate et al.*^[84] und *R.H. Pawle et al.*^[85] durchgeführt. Aufgrund der höheren Ausbeute wird im Folgenden die bereits in der vorangegangenen Vertiefungsarbeit zur Masterarbeit verwendete Syntheseroute dargestellt.^[73]

1,4-Diiodo-2,5-dimethoxybenzol (**7**) (8.00 g, 20.5 mmol, 1.00 Äq.) wurden unter Argonatmosphäre in DCM (200 mL) vorgelegt und auf -78 °C gekühlt. BBr₃ (62.0 mL, 61.5 mmol, 3.00 Äq.) wurde langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 45 h bei RT gerührt. Nach Zugabe von eiskaltem dest. Wasser wurde der weiße Niederschlag abfiltriert, mit eiskaltem dest. Wasser gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Das Produkt **8** wurde als farbloser Feststoff (7.04 g, 19.5 mmol, 95%) erhalten.

Summenformel: C₆H₄I₂O₂

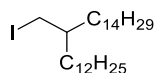
Molekulargewicht: 1147.42 g/mol

¹H-NMR (500 MHz, Aceton-*d*₆, 298 K): δ [ppm] = 8.93 (s, 2H, 2OH), 7.29 (s, 2H).

¹³C-NMR (126 MHz, Aceton-*d*₆, 298 K): δ [ppm] = 151.5, 124.8, 84.1.

MS (APCI) *m/z* (%) = 361.8 (100) [M+H]⁺; berechnet: 361.83 Da.

10 (AHi-20.1)



Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von *T. W. Lee et al.* durchgeführt.^[86]

Iod (22.3 g, 87.6 mmol, 1.20 Äq.) wurde zu einer rührenden Lösung von PPh₃ (23.0 g, 87.6 mmol, 1.20 Äq.), Imidazol (6.0 g, 87.6 mmol, 1.20 Äq.) und 2-Dodecylhexadecan-1-ol (**9**) (30.0 g, 73.0 mmol, 1.00 Äq.) in DCM (250 mL) bei 0 °C gegeben und für 15 min bei 0 °C gerührt. Nach Erwärmen auf RT wurde das Reaktionsgemisch weitere 18.5 h bei RT gerührt. Natriumbisulfid-Lösung wurde zum Beenden der Reaktion hinzugegeben. Die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit dest. Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt (CH, *R_f* = 0.86) und das Produkt **10** wurde als farbloses Öl (38.0 g, 73.0 mmol, 99%) erhalten.

Summenformel: C₂₈H₅₇I

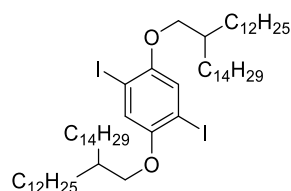
Molekulargewicht: 520.67 g/mol

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 3.27 (d, *J* = 4.6 Hz, 2H), 1.23 - 1.32 (m, 48H), 1.09 - 1.16 (m, 1H), 0.88 (t, *J* = 6.9 Hz, 6H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 38.9, 34.6, 32.1, 29.9, 29.9, 29.8, 29.8, 29.8, 29.7, 29.5, 26.7, 22.8, 17.1, 14.3.

MS (EI): *m/z* (%) = 519.5 (4) [M-H]⁺, 393.5 (68) [M-I]⁺, 85.1 (68) [C₆H₁₃]⁺, 71.1 (81) [C₅H₁₁]⁺, 57.1 (100) [C₄H₉]⁺; berechnet: 520.35 Da.

11 (AHi-22)



Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von *L. Schneider* durchgeführt.^[71] Aufgrund der höheren Ausbeute wird im Folgenden die bereits in der vorangegangenen Vertiefungsarbeit zur Masterarbeit verwendete Syntheseroute dargestellt.^[73]

Cs₂CO₃ (31.7 g, 97.3 mmol, 5.00 Äq.) und 13-(Iodomethyl)heptacosan (**10**) (35.4 g, 68.0 mmol, 3.50 Äq.) wurden zu einer rührenden Lösung von 2,5-Diiodobenzol-1,4-diol (**8**) (7.04 g, 19.5 mmol, 1.00 Äq.) in Aceton (150 mL) gegeben und 3 d refluxiert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und mit DCM verdünnt. Das Reaktionsgemisch wurde über Celite® filtriert und das Filtrat mit dest. Wasser verdünnt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit dest. Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt (CH, R_f = 0.62) und das Produkt **11** wurde als farbloses Öl (9.82 g, 8.56 mmol, 44%) erhalten.

Summenformel: C₆₂H₁₁₆I₂O₂

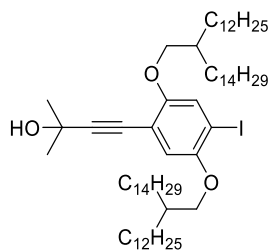
Molekulargewicht: 1147.42 g/mol

¹H-NMR (700 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 7.15 (s, 2H), 3.80 (d, *J* = 5.4 Hz, 4H), 1.81 - 1.74 (m, 2H), 1.53 - 1.46 (m, 4H), 1.44 - 1.36 (m, 4H), 1.35 - 1.20 (m, 88H), 0.88 (t, *J* = 7.0 Hz, 12H).

¹³C-NMR (176 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 153.0, 122.5, 86.2, 72.9, 38.1, 32.1, 31.5, 30.2, 29.9, 29.8, 29.8, 29.8, 29.5, 27.0, 22.8, 14.3.

MS (MALDI+): *m/z* (%) = 1146.7 (21) [M]⁺, 1001.6 (53) [M+H+Na-C₁₂H₂₅]⁺, 751.5 (100) [M-I-C₁₉H₄₀]⁺, 620.7 (36) [M-2I-C₂₂H₄₇]⁺; berechnet: 1146.71 Da.

12 (AHi-8)



Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von *L. Schneider* durchgeführt.^[71] Aufgrund der höheren Ausbeute wird im Folgenden die bereits in der vorangegangenen Vertiefungsarbeit zur Masterarbeit verwendete Syntheseroute dargestellt.^[73]

11 (2.75 g, 2.40 mmol, 1.00 Äq.) wurde unter Argonatmosphäre in THF (16 mL) und Piperidin (32 mL) gelöst und für 1 h mit Argon gesättigt. Im Argongegenstrom wurde PdCl₂(PPh₃)₂ (33.7 mg, 0.05 mmol, 0.02 Äq.), PPh₃ (31.4 mg, 0.12 mmol, 0.05 Äq.), und CuI (13.7 mg, 0.07 mmol, 0.03 q.) zugegeben. 2-Methyl-3-butin-2-ol (0.23 mL, 2.40 mmol, 1.00 Äq.) wurde langsam zum Reaktionsgemisch hinzugetropft. Die Reaktionslösung wurde für 20 h bei 40 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT und der Zugabe von aq. HCl (10%) und DCM wurden die Phasen separiert und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit dest. Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt (CH:DCM = 3:2, R_f = 0.38) und das Produkt **12** wurde als farbloses Öl (1.63 g, 4.48 mmol, 62%) erhalten.

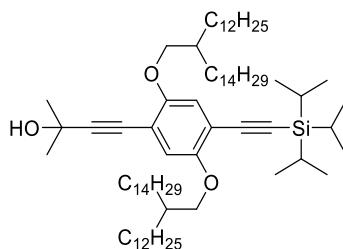
Summenformel: C₆₇H₁₂₃I₃O₃

Molekulargewicht: 1103.62 g/mol

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 7.23 (s, 1H), 6.78 (s, 1H), 3.81 – 3.78 (m, 4H), 1.81 – 1.74 (m, 2H), 1.62 (s, 6H), 1.53 - 1.46 (m, 4H), 1.41 - 1.36 (m, 2H), 1.33 - 1.20 (m, 90H), 1.14 (s, 1H), 0.88 (t, *J* = 6.9 Hz, 12H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 154.6, 151.9, 123.3, 115.9, 112.8, 98.5, 87.4, 78.5, 72.7, 72.2, 65.9, 38.3, 38.1, 32.1, 31.6, 31.5, 31.4, 30.2, 30.2, 29.9, 29.8, 29.8, 29.5, 27.0, 27.0, 22.9, 14.3.

MS (MALDI+): *m/z* (%) = 1366.0 (32) [M+2DCTB-I-C₅H₇O-C₂H₃]⁺, 1281.9 (38) [M+DCTB C₅H₁₁]⁺, 1102.9 (65) [M]⁺, 1085.9 (100) [M-OH]⁺; berechnet: 1102.85 Da.



Variante a (AHi-9):

Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von *L. Schneider* durchgeführt.^[71] Aufgrund der höheren Ausbeute wird im Folgenden die bereits in der vorangegangenen Vertiefungsarbeit zur Masterarbeit verwendete Syntheseroute dargestellt.^[73]

12 (0.85 g, 0.77 mmol, 1.00 Äq.) wurde unter Argonatmosphäre in THF (10 mL) und Piperidin (20 mL) gelöst und für 1 h mit Argon gesättigt. Im Argongegenstrom wurde PdCl₂(PPh₃)₂ (10.5 mg, 0.02 mmol, 0.02 Äq.), PPh₃ (10.2 mg, 0.04 mmol, 0.05 Äq.) und CuI (4.4 mg, 0.02 mmol, 0.03 Äq.) zugegeben. Triisopropylsilylacetylen (0.35 mL, 4.54 mmol, 2.00 Äq.) wurde langsam zum Reaktionsgemisch hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 20 h bei 40 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT und der Zugabe von aq. HCl (10%) und DCM wurden die Phasen separiert und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit dest. Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt (CH:DCM = 3:2, R_f = 0.27) und das Produkt **13** wurde als gelbes Öl (0.87 g, 0.75 mmol, 98%) erhalten.

Summenformel: C₇₈H₁₄₄O₃Si

Molekulargewicht: 1158.09 g/mol

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 6.85 (s, 1H), 6.82 (s, 1H), 3.82 (d, *J* = 5.5 Hz, 2H), 3.79 (d, *J* = 5.4 Hz, 2H), 1.80 - 1.71 (m, 2H), 1.62 (s, 6H), 1.58-1.52 (m, 4H), 1.51 - 1.44 (m, 4H), 1.33 - 1.20 (m, 88H), 1.15 - 1.12 (m, 21H), 0.88 (t, *J* = 6.9 Hz, 12H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 153.6, 117.4, 113.8, 113.3, 103.1, 98.9, 96.2, 71.9, 38.4, 32.1, 31.7, 31.5, 31.2, 30.3, 30.2, 29.9, 29.8, 29.5, 27.1, 27.0, 22.8, 18.9, 14.3, 11.5.

MS (MALDI+): *m/z* (%) = 1157.1 (100) [M]⁺, 1140.1 (13) [M-OH]⁺; berechnet: 1157.09 Da.

Variante b (AHi-71):

Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von A. Idelson *et al.* durchgeführt.^[88]

15 (15.1 g, 13.7 mmol, 1.00 Äq.) wurde unter Argonatmosphäre in THF (130 mL) und Piperidin (60 mL) gelöst und für 1 h mit Argon gesättigt. Im Argongegenstrom wurde PdCl₂(PPh₃)₂ (0.39 g, 0.55 mmol, 0.04 Äq.), PPh₃ (0.29 g, 1.10 mmol, 0.08 Äq.) und CuI (0.10 g, 0.55 mmol, 0.04 Äq.) zugegeben. Triisopropylsilylacetylen (3.69 mL, 16.5 mmol, 1.20 Äq.) wurde langsam zum Reaktionsgemisch hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 19 h bei 40 °C gerührt. Die Temperatur wurde auf 80 °C erhöht und 2-Methyl-3-butin-2-ol (2.68 mL, 27.4 mmol, 2.00 Äq.) wurden langsam zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 25 h bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT und der Zugabe von aq. HCl (10%) und DCM wurden die Phasen separiert und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit dest. Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Ein ¹H-NMR Spektrum des Rohproduktes zeigte nicht das gewünschte Produkt. Es konnten nur Verunreinigungen, Bestandteile der Kette und doppelt TIPS-geschützte Verbindung **16** erhalten werden. Daraufhin wurde auf eine weitere Reinigung sowie weitere Analytik verzichtet.

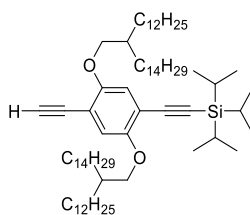
doppelt TIPS-geschützte Verbindung16:

Summenformel: C₈₄H₁₅₈O₂Si₂

Molekulargewicht: 1256.36 g/mol

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 6.83 (s, 2H), 3.81 (d, *J* = 5.3 Hz, 4H), 1.35 - 1.18 (m, 98H), 1.13 (s, 42H), 0.88 (t, *J* = 6.8 Hz, 12H).

14 (AHi-27)



Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von *L. Schneider* durchgeführt.^[71] Aufgrund der höheren Ausbeute wird im Folgenden die bereits in der vorangegangenen Masterarbeit verwendete Syntheseroute dargestellt.^[50]

NaOH Mikrogranulat (0.97 g, 24.2 mmol, 10.0 Äq.) wurde zu einer rührenden Lösung von **13** (2.90 g, 2.42 mmol, 1.00 Äq.) in Toluol (20 mL) gegeben. Die Reaktionslösung wurde für 2 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde das Reaktionsgemisch über Celite® filtriert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt (CH:DCM = 3:2, $R_f = 0.86$) und das Produkt **14** wurde als gelbes Öl (2.50 g, 2.27 mmol, 94%) erhalten.

Summenformel: $C_{75}H_{138}O_2Si$

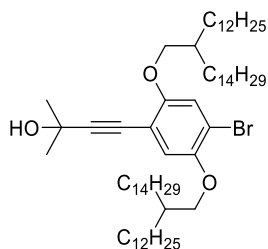
Molekulargewicht: 1100.01 g/mol

¹H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ [ppm] = 6.89 (s, 2H), 3.84 (d, $J = 5.7$ Hz, 2H), 3.80 (d, $J = 5.7$ Hz, 4H), 3.28 (s, 1H), 1.84 - 1.69 (m, 2H), 1.22 - 1.41 (m, 2H), 1.40 - 1.20 (m, 94H), 1.16 - 1.12 (m, 21H), 0.88 (t, $J = 6.9$ Hz, 12H).

¹³C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ [ppm] = 154.3, 154.2, 117.9, 116.9, 114.5, 112.8, 103.0, 96.5, 82.1, 80.3, 77.4, 77.2, 76.9, 72.7, 71.8, 38.3, 38.1, 32.1, 31.5, 31.2, 30.2, 30.2, 29.9, 29.8, 29.8, 29.8, 29.5, 27.0, 27.0, 22.9, 19.0, 18.9, 14.3, 11.5, 1.2.

MS (MALDI +): m/z (%) = 1099.0 (100) $[M]^+$; berechnet: 1099.05 Da.

17 (JK-1)



Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von A. Idelson *et al.* durchgeführt.^[88]

15 (6.07 g, 5.52 mmol, 1.00 Äq.) wurde unter Argonatmosphäre in THF (20 mL) und Piperidin (40 mL) gelöst und für 1 h mit Argon gesättigt. Im Argongegenstrom wurde PdCl₂(PPh₃)₂ (77.5 mg, 0.11 mmol, 0.02 Äq.), PPh₃ (72.9 mg, 0.28 mmol, 0.05 Äq.), und CuI (32.1 mg, 0.17 mmol, 0.03 q.) zugegeben. 2-Methyl-3-butin-2-ol (1.1 mL, 11.0 mmol, 2.00 Äq.) wurde langsam zum Reaktionsgemisch hinzugegotropft. Die Reaktionslösung wurde für 20 h bei 40 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT und der Zugabe von aq. HCl (10%) und DCM wurden die Phasen separiert und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit dest. Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt (CH:DCM = 3:2, R_f = 0.38) und das Produkt **17** wurde als farbloses Öl (0.49 g, 0.47 mmol, 8%) erhalten.

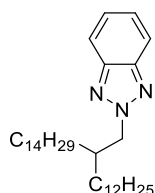
Summenformel: C₆₇H₁₂₃BrO₃

Molekulargewicht: 1056.62 g/mol

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 7.03 (s, 1H), 6.89 (s, 1H), 3.81 (d, *J* = 5.6 Hz, 4H), 1.84 – 1.73 (m, 2H), 1.62 (s, 6H), 1.52 - 1.45 (m, 4H), 1.37 - 1.20 (m, 92H), 0.88 (t, *J* = 6.9 Hz, 12H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 154.53, 149.62, 117.69, 117.56, 113.36, 111.93, 98.38, 78.32, 77.41, 77.16, 76.91, 73.03, 72.29, 65.91, 38.34, 38.19, 32.09, 31.66, 31.51, 31.46, 30.23, 30.17, 29.86, 29.84, 29.82, 29.78, 29.52, 27.09, 27.04, 27.00, 22.85, 14.26.

MS (APCI): *m/z* (%) = 1055.87 (10) [M+3H]⁺, 1039.86 (100) [M-CH₃]⁺; berechnet: 1054.87 Da.

19 (AHi-35.1)

Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von *T. Masumoto et al.* durchgeführt.^[90]

1*H*-Benzotriazol (**18**) (1.00 g, 8.39 mmol, 1.00 Äq.), 2-Dodecylhexadecan-1-ol (4.14 g, 10.1 mmol, 1.20 Äq.) und PPh₃ (2.64 g, 10.1 mmol, 1.20 Äq.) wurden unter Argonatmosphäre in THF (20 mL) vorgelegt. DIAD (1.99 mL, 10.1 mmol, 1.20 Äq.) wurde bei 0 °C zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 19 h bei RT gerührt. Nach der Zugabe von dest. Wasser und DCM wurden die Phasen separiert und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt (CH:DCM = 3:1, *R_f* = 0.83) und das Produkt **19** wurde als farbloses Öl (2.63 g, 5.14 mmol, 61%) erhalten.

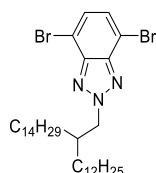
Summenformel: C₃₄H₆₁N₃

Molekulargewicht: 511.49 g/mol

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 7.88 - 7.85 (m, 2H), 7.39 - 7.36 (m, 2H), 4.61 (d, *J* = 7.1 Hz, 2H), 1.37 - 1.18 (m, 49H), 0.88 (t, *J* = 7.1 Hz, 6H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 144.4, 126.2, 118.1, 77.3, 77.2, 77.0, 60.6, 39.4, 32.1, 31.5, 29.9, 29.8, 29.8, 29.8, 29.8, 29.8, 29.8, 29.7, 29.6, 29.5, 29.5, 26.4, 22.8, 14.3, 1.2.

MS (MALDI+): *m/z* (%) = 512.5 (100) [M+H]⁺; berechnet: 511.5 Da.



Variante a (AHi-38.1):

Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von *W. Liu et al.* durchgeführt.^[78]

NBS (0.17 g, 0.86 mmol, 2.20 Äq.) wurde portionsweise zu einer rührenden Lösung von **19** (0.20 g, 0.39 mmol, 1.00 Äq.) in H₂SO₄ (5 mL) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 3 d bei RT gerührt. Aufgrund von unvollständigem Umsatz wurde die Reaktion weitere 2 h bei 80 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde langsam in 0 °C kaltes Wasser (100 mL) getropft. Die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit dest. Wasser, NaHCO₃-Lösung und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt (CH:DCM = 3:1, *R_f* = 0.28) und das Produkt **20** wurde als farbloses Öl (0.34 mg, 50.0 µmol, 12%) erhalten.

Variante b (AHi-36):

Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von *T. Masumoto et al.* durchgeführt.^[90]

19 (0.14 g, 0.27 mmol, 1.00 Äq.) wurde in einer wässrigen HBr-Lösung (5.8 M, 0.80 mL) für 1 h bei 100 °C gerührt. Br₂ (0.04 mL, 0.75 mmol, 2.8 Äq.) wurde langsam zugetropft und das Reaktionsgemisch wurde für 21 h bei 130 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde NaHCO₃-Lösung zugegeben und die Phasen wurden separiert. Die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit dest. Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt (CH:DCM = 3:1, *R_f* = 0.36) und das Produkt **20** wurde als gelbes Öl (29.6 mg, 44.2 µmol, 17%) erhalten.

Variante c (AHi-41.1):

Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von *T. Masumoto et al.* durchgeführt.^[90]

21 (2.20 g, 7.96 mmol, 1.00 Äq.), 2-Dodecylhexadecan-1-ol (3.92 g, 9.55 mmol, 1.20 Äq.) und PPh₃ (2.50 g, 9.55 mmol, 1.20 Äq.) wurden unter Argonatmosphäre in THF (40 mL) vorgelegt und 1 h mit Argon gesättigt. DIAD (1.87 mL, 9.55 mmol, 1.20 Äq.) wurde bei 0 °C zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 18 h bei RT gerührt. Nach der Zugabe von dest. Wasser und DCM wurden die Phasen separiert und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt (CH:DCM = 4:1, R_f = 0.48) und das Produkt **20** wurde als farbloses Öl (3.73 g, 5.57 mmol, 70%) erhalten.

Variante d (AHi-80.1):

Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von *S.-S. Jester et al.* durchgeführt.^[93]

13-(Iodomethyl)heptacosan (28.2 g, 54.2 mmol, 3,00 Äq.) und K₃CO₃ (12.5 g, 90.3 mmol, 5,00 Äq.) wurden unter Argonatmosphäre zu einer rührenden Lösung von **21** (5.00 g, 18.1 mmol, 1,00 Äq.) in Aceton (250 mL) gegeben und 3 d refluxiert. Nach Abkühlen auf RT wurde das Reaktionsgemisch über Celite[®] filtriert. Nachdem das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde, wurde das Rohprodukt mit DCM aufgenommen und die organische Phase wurde mit dest. Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknen über MgSO₄ und Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt (CH:DCM = 6:1, R_f = 0.33). Das Produkt **20** wurde als farbloses Öl (9.19 g, 13.7 mmol, 76%) erhalten.

Variante f (AHi-80):

Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von *S.-S. Jester et al.* durchgeführt.^[93]

13-(Iodomethyl)heptacosan (3.29 g, 6.32 mmol, 3,50 Äq.) und Cs₂CO₃ (2.94 g, 9.03 mmol, 5,00 Äq.) wurden unter Argonatmosphäre zu einer rührenden Lösung von **21** (0.50 g, 1.81 mmol, 1,00 Äq.) in Aceton (25 mL) gegeben und 3 d refluxiert. Nach Abkühlen auf RT wurde das Reaktionsgemisch über Celite[®] filtriert. Nachdem das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde, wurde das Rohprodukt mit DCM aufgenommen und die organische Phase wurde mit dest. Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknen über MgSO₄ und Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das

Rohprodukt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt (CH:DCM = 6:1, $R_f = 0.33$). Das Produkt **20** wurde als farbloses Öl (0.62 g, 0.93 mmol, 51%) erhalten.

Summenformel: $C_{34}H_{59}Br_2N_3$

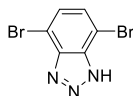
Molekulargewicht: 669.68 g/mol

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ [ppm] = 7.44 (s, 2H), 4.67 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H), 1.35 - 1.21 (m, 49H), 0.88 (t, $J = 6.9$ Hz, 6H).

^{13}C -NMR (126 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ [ppm] = 143.8, 129.6, 110.2, 77.4, 77.2, 76.9, 61.3, 39.2, 32.1, 31.3, 29.9, 29.8, 29.8, 29.8, 29.7, 29.6, 29.5, 26.2, 22.8, 14.3.

MS (MALDI+): m/z (%) = 668.3 (100) $[M+H]^+$; berechnet: 667.3 Da.

21 (AHi-39.2)



Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von *W. Liu et al.* durchgeführt.^[78]

NBS (16.4 g, 92.3 mmol, 2.20 Äq.) wurde portionsweise zu einer rührenden Lösung von 1H-Benzotriazol (**18**) (5.00 g, 42.0 mmol, 1.00 Äq.) in H_2SO_4 (200 mL) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 22 h bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde langsam in 0 °C kaltes Wasser (600 mL) getropft, woraufhin ein Feststoff ausfiel. Der Feststoff wurde abfiltriert und mit dest. Wasser gewaschen. Nachdem der erhaltene Feststoff über Nacht unter vermindertem Druck getrocknet wurde, wurde das Produkt **21** als weißer Feststoff (11.6 g, 41.9 mmol, 99%) erhalten.

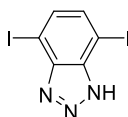
Summenformel: $C_6H_3Br_2N_3$

Molekulargewicht: 276.92 g/mol

1H NMR (500 MHz, Aceton- d_6 , 298 K): δ [ppm] = 7.63 (s, 2H).

^{13}C NMR (126 MHz, Aceton- d_6 , 298 K): δ [ppm] = 130.0. Aufgrund von Löslichkeitsproblemen konnte nur ein ^{13}C -signal detektiert werden.

MS (ESI+): m/z (%) = 277.87 (100) $[M+3H]^+$; berechnet: 274.87 Da.



Variante a (AHi-37):

Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von *A. Idelson et al.* durchgeführt.^[88]

1*H*-Benzotriazol (**18**) (0.20 g, 1.68 mmol, 1.00 Äq.) wurde in DCM (10 mL) gelöst und für 1 h mit Argon gesättigt. Nachdem ICl (1 M in DCM; 3.35 mL) zugegeben wurde, wurde das Reaktionsgemisch 19 h unter Lichtausschluss bei RT gerührt. Zum Beenden der Reaktion wurde Natriumhydrogensulfidlösung (40%) zugegeben. Die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit dest. Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde ein ¹H-NMR Spektrum des Rohprodukts aufgenommen, welches keinen Umsatz zu dem gewünschten Produkt **22** zeigte.

Variante b (AHi-42):

Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von *D. S. Kopchuk et al.* durchgeführt.^[74]

NIS (0.83 g, 3.69 mmol, 2.20 Äq.) wurde portionsweise zu einer rührenden Lösung von 1*H*-Benzotriazol (**18**) (0.20 g, 1.68 mmol, 1.00 Äq.) in H₂SO₄ (6 mL) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 21 h bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde langsam in 0 °C kaltes dest. Wasser (600 mL) getropft, woraufhin ein dunkler Feststoff ausfiel. Der Feststoff wurde abfiltriert und mit dest. Wasser gewaschen. Nachdem der erhaltene Feststoff unter vermindertem Druck getrocknet wurde, wurde ein ¹H-NMR Spektrum des Rohprodukts aufgenommen, welches keinen Umsatz zu dem gewünschten Produkt **22** zeigte.

Variante c (AHi-44):

Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von *R. Ardeleanu et al.* durchgeführt.^[94]

Zu einer rührenden Lösung von 1*H*-Benzotriazol (**18**) (0.20 g, 1.68 mmol, 1.00 Äq.) und PIFA (1.44 g, 3.36 mmol, 2.00 Äq.) in Chloroform wurde Iod (0.85 g, 3.36 mmol, 2.00 Äq.) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 3 d bei RT gerührt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und mit Chloroform gewaschen. Nachdem der erhaltene Feststoff unter vermindertem Druck getrocknet wurde, wurde ein ¹H-NMR Spektrum des Rohprodukts aufgenommen, welches keinen Umsatz zu dem gewünschten Produkt **22** zeigte.

Variante d (AHi-43):

Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von S. A. *Maißner* durchgeführt.^[69]

Zu einer rührenden Lösung von 1*H*-Benzotriazol (**18**) (0.20 g, 1.68 mmol, 1.00 Äq.) und Ag₂SO₄ (2.62 g, 8.40 mmol, 5.00 Äq.) in konz. H₂SO₄ (7 mL) wurde Iod (1.28 g, 5.04 mmol, 3.00 Äq.) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 23 h bei 70 °C gerührt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und mit dest Wasser gewaschen. Nachdem der erhaltene Feststoff unter vermindertem Druck getrocknet wurde, wurde ein ¹H-NMR Spektrum des Rohprodukts aufgenommen, welches keinen Umsatz zu dem gewünschten Produkt **22** zeigte.

Variante e (AHi-61.3):

Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von A. *Klapars et al.* durchgeführt.^[95]

Zu einer rührenden Lösung von **20** (0,50 g, 1.81 mmol, 1.00 Äq.), CuI (41.3 mg, 0.22 mmol, 0.12 Äq.) und NaI (1.35 g, 9.03 mmol, 5.00 Äq.) in 1,4-Dioxan (20 mL) wurde *N,N'*-Dimethylenethylendiamin (0.05 mL, 0.51 mmol, 0.28 Äq.) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 23 h refluxiert. Nach Abkühlen auf RT und der Zugabe von aq. EDTA-Lösung und EE wurden die Phasen separiert und die wässrige Phase wurde mit EE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde, wurde das Rohprodukt aus Chloroform umkristallisiert und das Produkt **22** wurde als farbloser Feststoff (0.18 g, 0.48 mmol, 26%) erhalten.

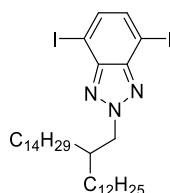
Summenformel: C₆H₃I₂N₃

Molekulargewicht: 370.92 g/mol

¹H-NMR (500 MHz, Aceton-*d*₆, 298 K): δ [ppm] = 7.68 (s, 2H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 67.6. Aufgrund von Löslichkeitsproblemen konnte nur ein ¹³C-signal detektiert werden.

MS (ESI+): *m/z* (%) = 371.85 (100) [M+H]⁺; berechnet: 370.84 Da.



Variante a (AHi-109):

Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von *D. S. Kopchuk et al.* durchgeführt.^[74]

N-Iodsuccinimid (0.88 g, 3.91 mmol, 4.00 Äq.) wurde zu einer rührenden Lösung von **19** (0.50 g, 0.98 mmol, 1.00 Äq.) in konz. H₂SO₄ (13 mL) bei RT gegeben und für 20 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde langsam in Eiswasser getropft und anschließend mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. Natriumbisulfid-Lsg., dest. Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde ein ¹H-NMR Spektrum des Rohprodukts aufgenommen, welches kein gewünschtes Produkt zeigte.

Variante b (AHi-64):

Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von *A. Klapars et al.* durchgeführt.^[95]

20 (0.30 g, 0.45 mmol, 1.00 Äq.), CuI (10.2 mg, 53.8 μmol, 0.12 Äq.) und NaI (0.34 g, 2.24 mmol, 5.00 Äq.) wurden unter Argonatmosphäre in 1,4-Dioxan (10 mL) gelöst. *N,N'*-Dimethylethylendiamin (13.0 μL, 0.13 mmol, 0.28 Äq.) wurde langsam zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 3 d refluxiert. Nach Abkühlen auf RT und der Zugabe von aq. EDTA-Lösung und DCM wurden die Phasen separiert und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde, wurde das Produkt als gelbes Öl (0.319 g, 0.417 mmol, 93%) erhalten. Geringe Mengen an Verunreinigungen konnten nicht abgetrennt werden, sodass Verbindung **23** ohne weitere Reinigung verwendet wurde.

Summenformel: C₃₄H₅₉I₂N₃

Molekulargewicht: 769.28 g/mol

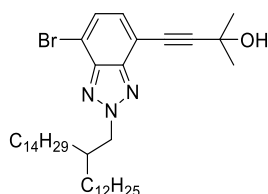
R_f(CH:DCM = 3:1) = 0.43

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 7.53 (s, 2H), 4.66 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H), 1.38 - 1.21 (m, 49H), 0.88 (t, *J* = 6.9 Hz, 6H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 145.1, 136.8, 82.5, 67.2, 61.1, 39.1, 32.1, 31.3, 29.9, 29.9, 29.8, 29.8, 29.8, 29.6, 29.5, 26.2, 22.8, 14.3.

MS (APCI): *m/z* (%) = 764.3 (13) [M+H]⁺; 638.4 (6) [M-I]⁺; 279.1 (100) [Triphenylphosphanoxid+H]⁺; berechnet: 763.28 Da.

24



Variante a (AHi-46):

Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von A. *Idelson et al.* durchgeführt.^[88]

20 (0.30 g, 0.45 mmol, 1.00 Äq.) wurde unter Argonatmosphäre in THF (2 mL) und Piperidin (5 mL) gelöst und mittels FPT entgast. Pd(OAc)₂ (4.02 mg, 17.9 μmol, 0.04 Äq.), X-Phos (21.4 mg, 44.8 μmol, 0.10 Äq.) und CuI (5.12 mg, 269.9 μmol, 0.06 Äq.) wurden unter Argonatmosphäre vorgelegt. Danach wurde entgastes in THF und Piperidin gelöstes Benzotriazol **19** zugegeben. 2-Methyl-3-butin-2-ol (0.04 mL, 0.45 mmol, 1.00 Äq.) in THF (3 mL) wurde mittels FPT entgast und langsam zum Reaktionsgemisch hinzugegropft. Die Reaktionslösung wurde für 21 h bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT und der Zugabe von aq. HCl (10%) und DCM wurden die Phasen separiert und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit dest. Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt (CH:EE, *R_f* = 0.46) und das Produkt **24** wurde als gelbes Öl (0.10 g, 0.15 mmol, 33%) erhalten.

Variante b (AHi-47):

Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von A. Idelson *et al.* durchgeführt.^[88]

20 (0.30 g, 0.45 mmol, 1.00 Äq.) wurde unter Argonatmosphäre in THF (2 mL) und Piperidin (5 mL) gelöst und mittels FPT entgast. Pd₂(dba)₃ (16.4 mg, 17.9 µmol, 0.04 Äq.), X-Phos (21.4 mg, 44.8 µmol, 0.10 Äq.) und CuI (5.12 mg, 269.9 µmol, 0.06 Äq.) wurden unter Argonatmosphäre vorgelegt. Danach wurde entgastes in THF und Piperidin gelöstes Benzotriazol **19** zugegeben. 2-Methyl-3-butin-2-ol (0.04 mL, 0.45 mmol, 1.00 Äq.) in THF (3 mL) wurde mittels FPT entgast und langsam zum Reaktionsgemisch hinzugetropft. Die Reaktionslösung wurde für 20 h bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT und der Zugabe von aq. HCl (10%) und DCM wurden die Phasen separiert und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit dest. Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt (CH:DCM = 1:2, R_f = 0.10) und das Produkt **24** wurde als rotes Öl (70.1 mg, 0.10 mmol, 23%) erhalten.

Variante c (AHi-49):

Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von A. Idelson *et al.* durchgeführt.^[88]

20 (1.00 g, 1.49 mmol, 1.00 Äq.) wurde unter Argonatmosphäre in THF (5 mL) und Piperidin (10 mL) gelöst und für 1 h mit Argon gesättigt. Im Argongegenstrom wurde Pd₂(dba)₃ (54.7 mg, 59.7 µmol, 0.04 Äq.), X-Phos (71.2 mg, 0.15 mmol, 0.10 Äq.) und CuI (17.1 mg, 89.6 µmol, 0.06 Äq.) zugegeben. 2-Methyl-3-butin-2-ol (0.15 mL, 1.49 mmol, 1.00 Äq.) in THF (5 mL) wurde 45 min mit Argon gesättigt und langsam zum Reaktionsgemisch hinzugetropft. Die Reaktionslösung wurde für 16 h bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT und der Zugabe von aq. HCl (10%) und DCM wurden die Phasen separiert und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit dest. Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt (DCM, R_f = 0.25) und das Produkt **24** wurde als gelbes Öl (0.21 g, 0.32 mmol, 21%) erhalten.

Variante d (AHi-50):

Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von A. Idelson *et al.* durchgeführt.^[88]

20 (1.00 g, 1.49 mmol, 1.00 Äq.) wurde unter Argonatmosphäre in THF (5 mL) und Piperidin (20 mL) gelöst und mittels FPT entgast. Pd₂(dba)₃ (54.7 mg, 59.7 µmol, 0.04 Äq.), X-Phos (71.2 mg, 0.15 mmol, 0.10 Äq.) und CuI (17.1 mg, 89.6 µmol, 0.06 Äq.) wurden unter Argonatmosphäre vorgelegt. Danach wurde entgastes in THF und Piperidin gelöstes Benzotriazol **19** zugegeben. 2-Methyl-3-butin-2-ol (0.15 mL, 1.49 mmol, 1.00 Äq.) in THF (5 mL) wurde mittels FPT entgast und langsam zum Reaktionsgemisch hinzugegossen. Die Reaktionslösung wurde für 20 h bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT und der Zugabe von aq. HCl (10%) und DCM wurden die Phasen separiert und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit dest. Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt mittels MPLC (CH:DCM = 5:1; R_f(DCM) = 0.26) und das Produkt **24** wurde als gelbes Öl (0.22 g, 0.33 mmol, 22%) erhalten.

Variante e (AHi-50.1):

Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von A. Idelson *et al.* durchgeführt.^[88]

20 (1.81 g, 2.70 mmol, 1.00 Äq.) wurde unter Argonatmosphäre in THF (5 mL) und Piperidin (30 mL) gelöst und für 1 h mit Argon gesättigt. Im Argongegenstrom wurde Pd₂(dba)₃ (99.2 mg, 0.11 mmol, 0.04 Äq.), X-Phos (0.13 g, 0.27 mmol, 0.10 Äq.) und CuI (30.1 mg, 0.16 mmol, 0.06 Äq.) zugegeben. 2-Methyl-3-butin-2-ol (0.27 mL, 2.71 mmol, 1.00 Äq.) in THF (10 mL) wurde 45 min mit Argon gesättigt und langsam zum Reaktionsgemisch hinzugegossen. Die Reaktionslösung wurde für 19 h bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT und der Zugabe von aq. HCl (10%) und DCM wurden die Phasen separiert und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit dest. Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt (DCM, R_f = 0.25) und das Produkt **24** wurde als gelbes Öl (0.38 g, 0.57 mmol, 21%) erhalten.

Variante f (AHi-55):

Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von A. Idelson *et al.* durchgeführt.^[88]

20 (5.00 g, 7.43 mmol, 1.00 Äq.) wurde unter Argonatmosphäre in THF (9 mL) und Piperidin (20 mL) gelöst und für 1 h mit Argon gesättigt. Im Argongegenstrom wurde Pd₂(dba)₃ (0.27 g, 0.30 mmol, 0.04 Äq.), X-Phos (0.35 g, 0.74 mmol, 0.10 Äq.) und CuI (84.9 mg, 0.45 mmol, 0.06 Äq.) zugegeben. 2-Methyl-3-butin-2-ol (0.87 mL, 8.92 mmol, 1.20 Äq.) in THF (4 mL) wurde 45 min mit Argon gesättigt und langsam zum Reaktionsgemisch hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 3 d bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT und der Zugabe von aq. HCl (10%) und DCM wurden die Phasen separiert und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit dest. Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt (DCM, R_f = 0.25) und das Produkt **24** wurde als gelbes Öl (1.82 g, 2.71 mmol, 36%) erhalten.

Variante g (AHi-62):

Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von H. Helbert *et al.* durchgeführt.^[97]

20 (0.30 g, 0.45 mmol, 1.00 Äq.) und Di-μ-iodobis(tri-*t*-butylphosphino)dipalladium(I) (19.5 mg, 22.0 μmol, 0.05 Äq.) wurden unter Argonatmosphäre in THF (2.5 mL) gelöst. 2-Methyl-3-butin-2-ol (0.05 mL, 0.54 mmol, 1.20 Äq.) in THF (1.1 mL) wurde auf 0 °C gekühlt und *n*-BuLi (2.5 M in Hexan, 0.22 mL) wurde langsam hinzugegeben. Nach Erwärmen auf RT wurde die Organolithium-Lösung über 20 min zur Reaktionslösung gegeben und weitere 30 min bei RT gerührt. Der Verlauf der Reaktion wurde mittels Dünnschichtchromatographie überwacht. Nachdem es zu keiner Reaktion kam, wurde auf eine weitere Reinigung verzichtet.

Variante h (AHi-50.2):

Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von A. Idelson *et al.* durchgeführt.^[88]

20 (0.50 g, 0.75 mmol, 1.00 Äq.) wurde unter Argonatmosphäre in THF (5 mL) und Piperidin (10 mL) gelöst und für 1 h mit Argon gesättigt. Im Argongegenstrom wurde Pd₂(dba)₃ (27.3 mg, 29.9 μmol, 0.04 Äq.), TFP (10.4 mg, 44.8 μmol, 0.06 Äq.) und CuI (8.53 mg, 44.8 μmol, 0.06 Äq.) zugegeben. 2-Methyl-3-butin-2-ol (0.07 mL, 0.75 mmol, 1.00 Äq.) wurde langsam zum Reaktionsgemisch hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 20 h bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT und der Zugabe von aq. HCl (10%) und DCM wurden die Phasen separiert und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen

Phasen wurden mit dest. Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt (DCM, $R_f = 0.25$) und das Produkt **24** wurde als gelbes Öl (0.17 g, 0.22 mmol, 29%) erhalten.

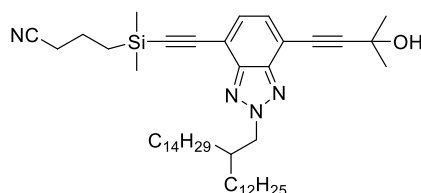
Summenformel: C₃₉H₆₆BrN₃O

Molekulargewicht: 672.88 g/mol

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 7.50 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.32 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 4.66 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H), 1.69 (s, 6H), 1.39 - 1.21 (m, 49H), 0.88 (t, $J = 7.0$ Hz, 6H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 144.5, 143.6, 130.7, 129.1, 128.8, 128.5, 112.7, 111.3, 100.0, 66.0, 61.0, 39.1, 32.1, 31.5, 31.4, 30.0, 29.9, 29.8, 29.8, 29.8, 29.8, 29.7, 29.5, 26.2, 22.8, 14.3.

MS (EI): m/z (%) = 673.5 (70) [M+2H]⁺, 655.4 (82) [M-OH+H]⁺, 615.3 (65) [M-C₄H₇]⁺, 574.6 (40) [M-Br-H₂O]⁺, 433.3 (30) [M-Br-H₂O-C₁₀H₂₁]⁺, 264.0 (100) [M-Br-H₂O-C₁₀H₂₁-C₁₂H₂₅]⁺; berechnet: 671.44 Da.



Variante a (AHi-52.1):

Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von A. Idelson *et al.* durchgeführt.^[88]

24 (0.22 g, 0.33 mmol, 1.00 Äq.) wurde unter Argonatmosphäre in THF (2 mL) und Piperidin (4 mL) gelöst und für 1 h mit Argon gesättigt. Im Argongegenstrom wurde Pd₂(dba)₃ (12.2 mg, 13.3 μmol, 0.04 Äq.), X-Phos (15.9 mg, 33.3 μmol, 0.1 Äq.) und CuI (3.81 mg, 20.0 μmol, 0.06 Äq.) zugegeben. CPDMS-Acetylen (0.10 g, 0.67 mmol, 2.00 Äq.) in THF (2 mL) wurde 1 h mit Argon gesättigt und langsam zum Reaktionsgemisch hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 20 h bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT und der Zugabe von aq. HCl (10%) und DCM wurden die Phasen separiert und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit dest. Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt (DCM, R_f = 0.18) und das Produkt **25** wurde als orangenes Öl (0.15 g, 0.20 mmol, 59%) erhalten.

Variante b (AHi-65.3):

Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von A. Idelson *et al.* durchgeführt.^[88]

27 (1.89 g, 2.62 mmol, 1.00 Äq.) wurde unter Argonatmosphäre in THF (5 mL) und Piperidin (20 mL) gelöst und für 1 h mit Argon gesättigt. Im Argongegenstrom wurde Pd₂(dba)₃ (96.1 mg, 0.10 mmol, 0.04 Äq.), X-Phos (0.13 g, 0.26 mmol, 0.10 Äq.) und CuI (30.0 mg, 0.16 mmol, 0.06 Äq.) zugegeben. CPDMS-Acetylen (1.05 g, 6.94 mmol, 2.65 Äq.) in THF (5 mL) wurde 1 h mit Argon gesättigt und langsam zum Reaktionsgemisch hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 22 h bei 40 °C gerührt. Eine Reaktionskontrolle via DC deutete auf nicht umgesetztes Edukt hin, sodass erneut CPDMS-Acetylen (0.40 g, 2.64 mmol, 1.01 Äq.) zugegeben wurde und das Reaktionsgemisch wurde weitere 23 h bei 40 °C gerührt. Nach Abkühlen und der Zugabe von aq. HCl (10%) und DCM wurden die Phasen separiert und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit dest. Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt mittels

Flash-Chromatographie gereinigt (PF-30SI-JP/25G; DCM, $R_f = 0.28$) und das Produkt **25** wurde als orangenes Öl (1.10 g, 1.49 mmol, 57%) erhalten.

Summenformel: $C_{47}H_{78}N_4OSi$

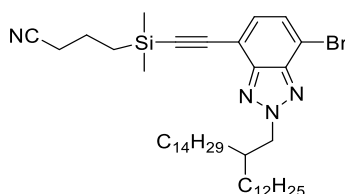
Molekulargewicht: 743.25 g/mol

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ [ppm] = 7.45 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H), 7.39 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H), 4.65 (d, $J = 7.0$ Hz, 2H), 2.48 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H), 1.97 - 1.86 (m, 2H), 1.69 (s, 6H), 1.38 - 1.17 (m, 49H), 0.94 - 0.85 (m, 8H), 0.31 (s, 6H).

^{13}C -NMR (126 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ [ppm] = 144.4, 144.3, 130.6, 129.8, 119.9, 114.1, 113.3, 102.0, 100.9, 99.7, 78.2, 66.0, 60.7, 39.1, 32.1, 31.5, 31.4, 30.0, 29.9, 29.8, 29.7, 29.5, 26.3, 22.8, 20.8, 20.6, 15.8, 14.3.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 742.5 (28) $[M]^+$, 724.5 (36) $[M-H_2O]^+$, 684.5 (24) $[M-C_3H_7-CH_3]^+$, 126.0 (100) $[C_9H_{19}-H]^+$, 98.0 (40) $[C_7H_{15}-H]^+$, 57.0 (34) $[C_4H_9]^+$; berechnet: 745.6 Da.

26 (AHi-57):



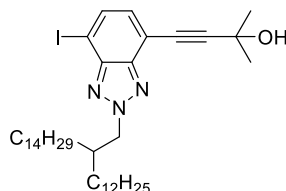
Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von A. Idelson *et al.* durchgeführt.^[88]

20 (1.00 g, 1.49 mmol, 1.00 Äq.) wurde unter Argonatmosphäre in THF (2.5 mL) und Piperidin (5 mL) gelöst und für 1 h mit Argon gesättigt. Im Argongegenstrom wurde $Pd_2(dba)_3$ (54.4 mg, 59.4 μ mol, 0.04 Äq.), X-Phos (71.8 mg, 0.15 mmol, 0.10 Äq.) und CuI (17.0 mg, 98.1 μ mol, 0.06 Äq.) zugegeben. CPDMS-Acetylen (0.10 g, 0.67 mmol, 2.00 Äq.) in THF (2 mL) wurde 1 h mit Argon gesättigt und langsam zum Reaktionsgemisch hinzuge tropft. Die Reaktionslösung wurde für 21.5 h bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT und der Zugabe von aq. HCl (10%) und DCM wurden die Phasen separiert und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit dest. Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt (CH:DCM = 1:2). Ein 1H -NMR Spektrum des Reaktionsprodukts zeigte kein gewünschtes Produkt.

Summenformel: $C_{47}H_{71}BrN_4Si$

Molekulargewicht: 740.05 g/mol

27 (AHi-65.1)



Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von A. Idelson *et al.* durchgeführt.^[88]

23 (3.11 g, 4.07 mmol, 1.00 Äq.) wurde unter Argonatmosphäre in THF (30 mL) und Piperidin (60 mL) gelöst und für 1 h mit Argon gesättigt. Im Argongegenstrom wurde PdCl₂(PPh₃)₂ (74.6 mg, 81.5 μmol, 0.02 Äq.), PPh₃ (53.5 g, 0.20 mmol, 0.05 Äq.) und CuI (23.3 mg, 0.12 mmol, 0.06 Äq.) zugegeben. 2-Methyl-3-butin-2-ol (0.40 mL, 4.08 mmol, 1.00 Äq.) wurde langsam zum Reaktionsgemisch hinzuge tropft. Die Reaktionslösung wurde für 20 h bei 40 °C gerührt. Nach der Zugabe von aq. HCl (10%) und DCM wurden die Phasen separiert und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit dest. Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt (DCM, R_f = 0.47) und das Produkt **27** wurde als orangenes Öl (1.34 g, 1.87 mmol, 46%) erhalten.

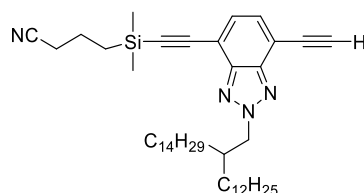
Summenformel: C₃₉H₆₆IN₃O

Molekulargewicht: 719.43 g/mol

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 7.73 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 7.19 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 4.64 (d, J = 7.2 Hz, 2H), 1.68 (s, 6H), 1.34 - 1.18 (m, 49H), 0.88 (t, J = 7.0 Hz, 6H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 146.3, 142.9, 135.4, 131.1, 113.5, 100.4, 82.5, 77.7, 77.4, 77.2, 76.9, 65.9, 60.9, 39.1, 32.1, 31.6, 31.5, 31.4, 31.3, 30.0, 29.9, 29.8, 29.8, 29.8, 29.8, 29.7, 29.5, 26.2, 22.8, 14.3.

MS (EI): m/z (%) = 719.5 (7) [M]⁺, 701.5 (85) [M-H₂O]⁺, 647.5 (22) [M-C₃H₇-C₂H₅]⁺, 574.6 (37) [M-I-H₂O]⁺, 310.0 (60) [M-C₂₈H₅₇-O]⁺, 277.1 (53) [M-C₂₇H₅₅-C₃H₇O-4H]⁺, 125.1 (26) [C₉H₁₉-2H]⁺, 111.1 (41) [C₆H₁₇-2H]⁺, 97.1 (57) [C₇H₁₅-2H]⁺, 69.1 (68) [C₅H₁₁-3H]⁺, 57.1 (100) [C₄H₉]⁺; berechnet: 719.43 Da.



Variante a (AHi-51.6):

Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von C. Wang *et al.* durchgeführt.^[87]

NaOH (0,59 g, 14.80 mmol, 10.0 Äq.) wurde unter vermindertem Druck aufgeschmolzen und nach Abkühlen auf RT mit Argon geflutet. **25** (1.10 g, 1.48 mmol, 1.00 Äq.) wurde unter Argonatmosphäre in Toluol (37 mL) gelöst, für 30 min mit Argon gesättigt und dem Reaktionsgemisch zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 2 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde das Reaktionsgemisch über Celite[®] filtriert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt (CH:DCM = 1:1, $R_f = 0.20$) und das Produkt **28** wurde als rotes Öl (0.50 g, 0.74 mmol, 50%) erhalten.

Variante b (AHi-59):

Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von A. Smeyanov *et al.* durchgeführt.^[103]

25 (0.12 g, 0.16 mmol, 1.00 Äq.) wurde unter Argonatmosphäre in Toluol (6 mL) gelöst. Im Argongegenstrom wurde K_3PO_4 (33.3 mg, 0.16 mmol, 1.00 Äq.) und KOH (8.80 mg, 0.16 mmol, 1.00 eq) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 10 min refluxiert. Nach Abkühlen auf RT wurde das Reaktionsgemisch über Celite[®] filtriert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt (CH:DCM = 1:2, $R_f = 0.43$) und das Produkt **28** wurde als rotes Öl (40.3 mg, 58.8 μ mol, 37%) erhalten.

Summenformel: $C_{44}H_{72}N_4Si$

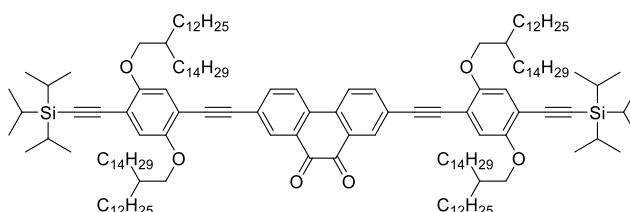
Molekulargewicht: 685.17 g/mol

¹H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ [ppm] = 7.48 (d, $J = 7.4$ Hz, 2H), 4.67 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H), 3.58 (s, 1H), 2.48 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H), 1.96 - 1.86 (m, 2H), 1.37 - 1.21 (m, 49H), 0.92 (dd, $J = 7.5, 4.0$ Hz, 2H), 0.88 (t, $J = 6.9$ Hz, 6H), 0.32 (s, 6H).

¹³C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ [ppm] = 144.6, 144.4, 130.6, 130.4, 119.9, 114.2, 113.2, 101.8, 100.2, 84.3, 79.4, 61.0, 39.1, 32.1, 31.3, 30.0, 29.9, 29.8, 29.8, 29.8, 29.8, 29.7, 29.5, 26.2, 22.8, 20.8, 20.6, 15.8, 14.3, -1.7.

MS (APCI): m/z (%) = 685.6 (100) $[M+H]^+$, 493.4 (38) $[M+Li-C_{12}H_{25}-C_2H_5]^+$, 477.4 (57) $[M+H-C_2H_1-C_{13}H_{27}]^+$; berechnet: 684.6 Da.

29 (AHi-76):



Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von A. Idelson *et al.* durchgeführt.^[68]

3 (0.17 g, 0.30 mmol, 1.00 Äq.) wurde unter Argonatmosphäre in THF (5 mL) und Piperidin (20 mL) gelöst und für 1 h mit Argon gesättigt. Im Argongegenstrom wurde $PdCl_2(PPh_3)_2$ (8.39 mg, 12.0 μ mol, 0.04 Äq.), PPh_3 (7.84 mg, 29.9 μ mol, 0.10 Äq.) und CuI (3.41 mg, 17.9 μ mol, 0.06 Äq.) zugegeben. **14** (0.99 g, 0.90 mmol, 3.00 Äq.) in THF (5 mL) wurde langsam zum Reaktionsgemisch hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 18.5 h bei 40 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT und der Zugabe von aq. HCl (10%) und DCM wurden die Phasen separiert und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit dest. Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt (CH:DCM = 1:1, R_f = 0.51) und das Produkt **29** wurde als rotes Öl (0.69 g, 0.29 mmol, 96%) erhalten. Kleine Mengen an Verunreinigungen konnten nicht entfernt werden, sodass das Produkt ohne weitere Reinigung verwendet wurde.

Summenformel: $C_{164}H_{280}O_6Si_2$

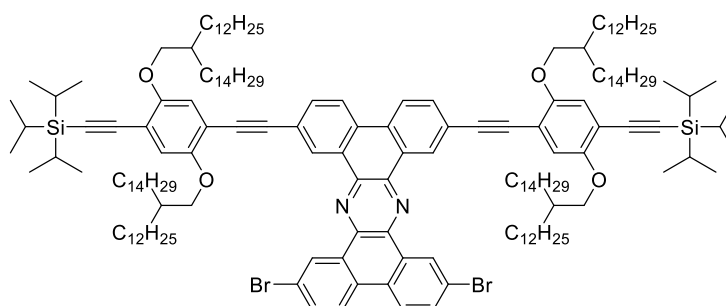
Molekulargewicht: 2404.21 g/mol

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ [ppm] = 8.33 (d, J = 1.9 Hz, 2H), 7.96 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.79 (dd, J = 8.2 Hz, 1.9 Hz, 2H), 6.95 (s, 2H), 6.93 (s, 2H), 3.90 (d, J = 5.5 Hz, 4H), 3.86 (m, 4H), 1.90 - 1.82 (m, 2H), 1.82 - 1.75 (m, 2H), 1.42 - 1.33 (m, 4H), 1.33 - 1.17 (m, 188H), 1.17 - 1.12 (m, 42H), 0.91 - 0.81 (m, 24H).

^{13}C -NMR (126 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ [ppm] = 179.4, 154.5, 153.9, 138.2, 134.5, 133.6, 131.0, 125.7, 124.3, 117.7, 116.0, 114.8, 113.0, 90.2, 77.4, 77.2, 76.9, 72.5, 71.9, 38.4, 38.3, 32.1, 31.7, 31.2, 30.3, 30.2, 29.9, 29.8, 29.8, 29.5, 27.1, 27.0, 22.8, 19.0, 18.9, 18.6, 14.3, 12.3, 11.5, 1.2.

MS (MALDI +): m/z (%) = 2654.3 (25) $[M+DCTB]^+$, 2426.1 (54) $[M+Na]^+$, 2404.1 (100) $[M]^+$;
berechnet: 2402.11 Da.

30 (AHi-78):



Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von *L. Schneider* durchgeführt.^[105]

Diamin **30** (0.21 g, 0.57 mmol, 2.00 Äq.) und **29** (0.69 g, 0.29 mmol, 1.00 Äq.) wurden unter Argonatmosphäre in Chloroform (10 mL) vorgelegt. Essigsäure (6 mL) wurde zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 24 h refluxiert. Danach wurde erneut **30** (0.20 g, 0.55 mmol, 1.90 Äq.) zugegeben und weitere 3 h refluxiert. Nach Abkühlen auf RT und der Zugabe von aq. HCl (10%) und DCM wurden die Phasen separiert und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit dest. Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt über Kieselgel filtriert (CH:DCM = 1:1) und das Produkt **30** wurde als orangenes Öl (0.76 g, 0.23 mmol, 97%) erhalten.

Summenformel: C₁₇₈H₂₈₆Br₂O₄N₂Si₂

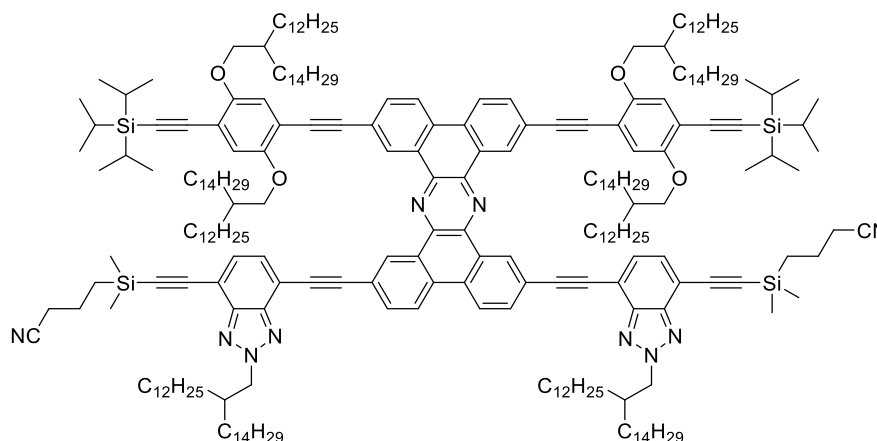
Molekulargewicht: 2734.23 g/mol

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 9.71 (d, J = 2.2 Hz, 2H), 9.67 (d, J = 1.8 Hz, 2H), 8.59 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 8.46 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 7.98 (dd, J = 8.3 Hz, 1.8 Hz, 2H), 7.94 (dd, J = 8.6 Hz, 2.2 Hz, 2H), 7.13 (s, 2H), 7.00 (s, 2H), 3.99 (d, J = 5.9 Hz, 4H), 3.93 (d, J = 5.4 Hz, 4H), 2.01 - 1.90 (m, 2H), 1.90 - 1.78 (m, 2H), 1.43 (s, 16H), 1.31 - 1.23 (m, 176H), 1.19 - 1.16 (m, 42H), 0.91 - 0.79 (m, 24H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 154.6, 153.8, 140.8, 139.8, 133.3, 132.0, 131.2, 130.3, 130.1, 129.2, 128.9, 124.8, 123.7, 123.4, 123.0, 118.0, 116.2, 114.3, 114.0, 103.2, 96.6, 94.8, 88.6, 77.4, 77.2, 76.9, 73.0, 71.9, 53.6, 38.4, 38.4, 32.1, 32.1, 32.1, 31.8, 31.3, 30.3, 30.3, 29.9, 29.9, 29.9, 29.8, 29.8, 29.8, 29.8, 29.5, 29.5, 29.5, 27.3, 27.1, 22.8, 22.8, 19.1, 18.9, 18.7, 14.3, 11.6, 1.2.

MS (MALDI +): m/z (%) = 2734.1 (100) $[M+4]^+$; berechnet: 2730.01 Da.

H₁:



Variante a (AHi-53):

Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von A. *Idelson et al.* durchgeführt.^[88]

30 (25.0 mg, 9.14 μmol , 1.00 $\text{\AA}q.$) wurde unter Argonatmosphäre in THF (2.5 mL) und Piperidin (10 mL) gelöst und für 1 h mit Argon gesättigt. Im Argongegenstrom wurde $\text{Pd}_2(\text{OAc})_2$ (0.08 mg, 0.37 μmol , 0.04 $\text{\AA}q.$), X-Phos (0.44 mg, 0.91 μmol , 0.1 $\text{\AA}q.$) und CuI (0.10 mg, 0.55 μmol , 0.06 $\text{\AA}q.$) zugegeben. **28** (25.1 mg, 36.6 μmol , 4.00 $\text{\AA}q.$) in THF (2.5 mL) wurde 1 h mit Argon gesättigt und langsam zum Reaktionsgemisch hinzuge tropft. Die Reaktionslösung wurde für 18 h bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT und der Zugabe von aq. HCl (10%) und DCM wurden die Phasen separiert und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit dest. Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (CH:DCM = 4:1) gereinigt. Das gewünschte Produkt konnte nicht isoliert werden, es wurde jedoch Edukt **30** (18.0 mg, 6.58 μmol) zurückgewonnen.

Variante b (AHi-54):

Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von A. *Idelson et al.* durchgeführt.^[88]

30 (25.0 mg, 9.14 μmol , 1.00 $\text{\AA}q.$) wurde unter Argonatmosphäre in THF (1.5 mL) und Piperidin (6 mL) gelöst und für 1 h mit Argon gesättigt. Im Argongegenstrom wurde $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.08 mg, 0.37 μmol , 0.04 $\text{\AA}q.$), X-Phos (0.44 mg, 0.91 μmol , 0.1 $\text{\AA}q.$) und CuI (0.10 mg,

0.55 μmol , 0.06 Äq.) zugegeben. **28** (25.1 mg, 36.6 μmol , 4.00 Äq.) in THF (1.5 mL) wurde 1 h mit Argon gesättigt und langsam zum Reaktionsgemisch hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 21 h bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT und der Zugabe von aq. HCl (10%) und DCM wurden die Phasen separiert und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit dest. Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (CH:DCM = 1:1, R_f = 0.22) und recGPC gereinigt. Das Produkt **H₁** wurde als orangenes Wachs (8.30 mg, 2.11 μmol , 23%) erhalten.

Variante c (AO-14):

Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von A. Idelson *et al.* durchgeführt.^[68]

30 (25.0 mg, 9.14 μmol , 1.00 Äq.) wurde unter Argonatmosphäre in THF (1.5 mL) und Piperidin (6 mL) gelöst und für 1 h mit Argon gesättigt. Im Argongegenstrom wurde $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.34 mg, 0.37 μmol , 0.04 Äq.), TFP (0.13 mg, 0.55 μmol , 0.06 Äq.) und CuI (0.11 mg, 0.55 μmol , 0.06 Äq.) zugegeben. **28** (25.0 mg, 36.6 μmol , 4.00 Äq.) in THF (1.5 mL) wurde 1 h mit Argon gesättigt und langsam zum Reaktionsgemisch hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 20 h bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT und der Zugabe von aq. HCl (10%) und DCM wurden die Phasen separiert und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit EDTA-Lösung, dest. Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (CH:DCM = 1:1, R_f = 0.22) gereinigt. Das Produkt **H₁** wurde als orangenes Wachs (4.30 mg, 1.09 μmol , 12%) erhalten.

Summenformel: $\text{C}_{266}\text{H}_{428}\text{N}_{10}\text{O}_4\text{Si}_4$

Molekulargewicht: 3942.76 g/mol

¹H-NMR (700 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ [ppm] = δ 9.83 (d, J = 1.8 Hz, 2H), 9.77 (d, J = 1.8 Hz, 2H), 8.68 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 8.63 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 8.14 (dd, J = 8.2, 1.8 Hz, 2H), 8.01 - 7.99 (m, 2H), 7.68 (d, J = 7.2 Hz, 2H), 7.54 (d, J = 7.2 Hz, 2H), 7.09 (s, 2H), 6.96 (s, 2H), 4.67 (d, J = 6.9 Hz, 4H), 3.90 (d, J = 5.9 Hz, 4H), 3.82 (d, J = 5.4 Hz, 4H), 2.50 (t, J = 7.1 Hz, 4H), 1.97 - 1.91 (m, 4H), 1.34 - 1.09 (m, 294H), 1.07 - 0.97 (m, 42H), 0.89 - 0.79 (m, 40H), 0.34 (s, 12H).

¹³C-NMR (176 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ [ppm] = 154.6, 153.9, 144.6, 144.5, 140.7, 140.5, 133.7, 133.4, 131.5, 131.2, 130.8, 130.7, 130.6, 129.9, 129.4, 129.0, 123.6, 123.5, 123.3, 123.1, 119.9, 118.1, 116.2, 114.6, 114.3, 114.1, 113.6, 103.2, 102.2, 100.0, 96.8, 96.7, 95.0, 88.4,

2H), 4.68 (d, $J = 7.2$ Hz, 4H), 3.88 (d, $J = 5.8$ Hz, 4H), 3.81 (d, $J = 5.5$ Hz, 4H), 3.59 (s, 2H), 1.58 - 0.97 (m, 336H), 0.93 - 0.79 (m, 36H).

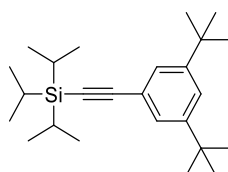
$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ [ppm] = 154.67, 154.00, 144.80, 144.48, 140.73, 140.50, 135.96, 133.49, 133.31, 131.49, 131.20, 130.87, 130.79, 130.62, 129.94, 129.66, 129.19, 125.67, 123.66, 123.50, 123.37, 123.10, 118.22, 116.23, 114.80, 114.44, 114.18, 112.96, 103.24, 96.82, 96.70, 94.95, 88.51, 87.54, 84.18, 79.65, 77.41, 77.16, 76.91, 73.10, 72.13, 60.85, 53.55, 39.22, 38.37, 37.61, 37.27, 34.58, 34.39, 32.93, 32.43, 32.09, 32.07, 31.61, 31.46, 31.34, 31.21, 30.49, 30.31, 30.27, 30.20, 30.09, 30.07, 29.93, 29.90, 29.88, 29.87, 29.84, 29.83, 29.79, 29.75, 29.67, 29.63, 29.53, 29.51, 28.14, 27.59, 27.25, 27.15, 27.09, 27.03, 26.67, 26.32, 26.24, 23.21, 22.97, 22.84, 21.33, 20.30, 19.89, 19.38, 18.98, 18.97, 14.56, 14.25, 11.63, 1.17.

MS (MALDI+): m/z (%) = 3693.0 (100) $[\text{M}+4\text{H}]^+$; berechnet: 3689.14 Da.

Analytische GPC (PS-kalibriert, in THF): $M_p = 4.56 \cdot 10^3$ g/mol; $PD = 1.03$.

Synthese der Donor-Akzeptor Leiteroligomere

32 (AHi-88)



Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von *H.-P. Jacquot de Rouville et al.* durchgeführt.^[107]

1-Brom-3,5-di-*tert*-butylbenzol **31** (5.00 g, 18.6 mmol, 1.00 Äq.), CuI (212 mg, 1.11 mmol, 0.06 Äq.), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (391 mg, 557 μmol , 0.03 Äq.) und PPh₃ (390 mg, 1.49 mmol, 0.08 Äq.) wurden unter Argonatmosphäre in THF (40 mL) und Piperidin (20 mL) gelöst. (Triisopropylsilyl)acetylen (4.10 g, 22.5 mmol, 1.21 Äq.) wurde zugetropft und das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei 60 °C gerührt. Nach der Zugabe von aq. HCl (10%) und DCM wurden die Phasen separiert und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit dest. Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt (CH , $R_f = 0.56$) und das Produkt **32** wurde als farbloses Öl erhalten. Das Produkt enthielt Verunreinigungen, sodass keine Ausbeute angegeben werden kann und wurde ohne weiter Reinigung umgesetzt.

Summenformel: C₂₅H₄₂Si

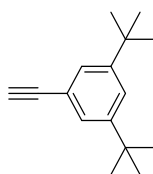
Molekulargewicht: 370.70 g/mol

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), 1.31 (s, 18H), 1.14 (s, 21H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 150.8, 126.3, 123.0, 122.7, 108.5, 88.9, 34.9, 31.5, 27.1, 18.9, 18.7, 18.6, 11.5, 11.4.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 370.2 (10) [M]⁺, 327.2 (100) [M-C₃H₇]⁺, 257.1 (45) [M+H-2x C₄H₉]⁺; berechnet: 370.3 Da.

33 (AHi-89)



Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von *R. Zhang et al.* durchgeführt.^[108]

32 (6.88 g, 18.6 mmol, 1.00 Äq.) wurde unter Argonatmosphäre in THF (100 mL) gelöst. TBAF (1 M in THF; 6.0 mL, 26.0 mmol, 1.40 Äq.) wurde hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 21 h bei RT gerührt. Nach der Zugabe von aq. HCl (10%) und DCM wurden die Phasen separiert und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit dest. Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt (CH, *R_f* = 0.56) und das Produkt **33** wurde als farbloser Feststoff (3.83 g, 17.9 mmol, 96% (über zwei Stufen)) erhalten.

Summenformel: C₁₆H₂₂

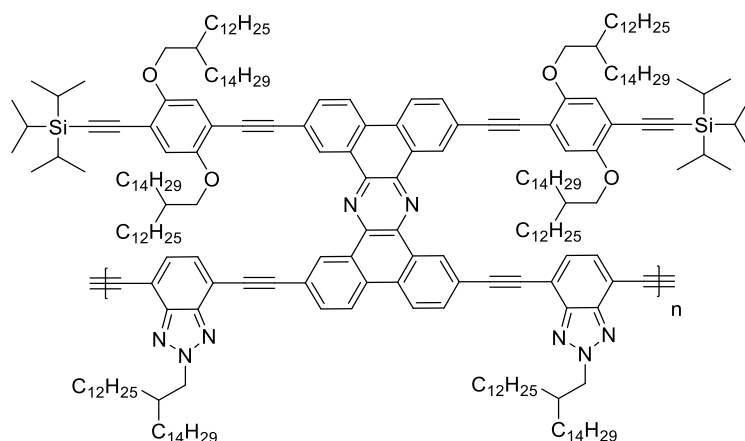
Molekulargewicht: 214.35 g/mol

¹H-NMR (500 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), 1.31 (s, 18H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 151.0, 126.5, 123.4, 121.1, 85.0, 75.9, 34.9, 31.4.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 214.2 (24) [M]⁺, 199.2 (100) [M-CH₃]⁺, 57.0 (26) [C₄H₉]⁺; berechnet: 214.2 Da.

TP₁ (Testpolymerisationen):



Palladium-katalysierte Oligomerisierung (AHi-67):

Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von G. Poluektov durchgeführt.^[126]

H_{1e} (13.7 mg, 3.71 μ mol, 1.00 Äq.) wurde unter Argonatmosphäre in THF (5 mL) gelöst und für 30 min mit Argon gesättigt. DIPA (5 mL) 30 min mit Argon gesättigt und zu **66** gegeben. Die Lösung wurde auf 30 °C erwärmt. Im Argongegenstrom wurde PdCl₂(PPh₃)₂ (5.17 mg, 7.36 μ mol, 1.98 Äq.), I₂ (11.2 mg, 44.2 μ mol, 11.9 Äq.) und CuI (2.81 mg, 14.7 μ mol, 3.97 Äq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde bei 30 °C gerührt. Nach 15 min, 30 min, 45 min, 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 8 h, 1 d und 2 d wurden jeweils 0.1 mL des Reaktionsgemisches entnommen. Nach 2 d wurde das Reaktionsgemisch bei 60 °C gerührt. Nach 4 d wurde 0.1 mL des Reaktionsgemisches entnommen. Nach 4 d wurde erneut PdCl₂(PPh₃)₂ (2.58 mg, 3.71 μ mol, 1.00 Äq.), I₂ (5.61 mg, 22.3 μ mol, 6.00 Äq.) und CuI (1.40 mg, 7.36 μ mol, 2.00 Äq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde bei 60 °C gerührt. Nach 7 d wurde erneut 0.1 mL des Reaktionsgemisches entnommen. Alle Proben wurden jeweils wässrig aufgearbeitet indem aq. HCl (10%) und DCM zugegeben wurden. Die Phasen wurden separiert und die org. Phase wurde über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurden die Proben mittels analytischer GPC charakterisiert.

Glaser-Eglinton-Kupplung (AHi-69):

Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von G. W. Gaefke durchgeführt.^[109]

H_{1e} (10.0 mg, 2.71 μ mol, 1.00 Äq.) wurde in 1,2-Dichlorethan (2 mL) und Pyridin (4 mL) gelöst und auf 30 °C erwärmt. Es wurde CuCl (26.6 mg, 269 μ mol, 99.2 Äq.) und CuCl₂ (3.61 mg, 26.9 μ mol, 9.92 Äq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde bei 30 °C gerührt. Nach 15 min, 30 min, 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 8 h, 1 d, 2 d und 3 d wurden jeweils 0.1 mL des

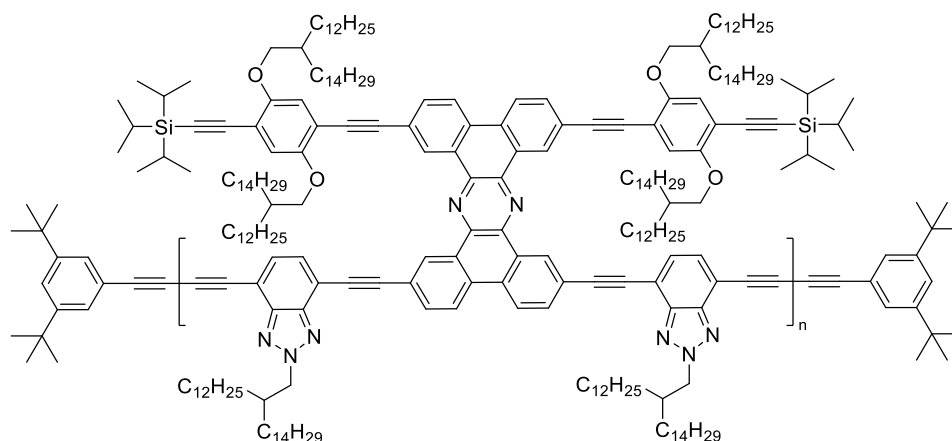
Reaktionsgemisches entnommen. Alle Proben wurden jeweils wässrig aufgearbeitet indem aq. HCl (10%) und DCM zugegeben wurden. Die Phasen wurden separiert und die org. Phase wurde über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurden die Proben mittels analytischer GPC charakterisiert.

Glaser-Hay-Kupplung (AHi-70):

Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von *F. Hinderer et al.* durchgeführt.^[110]

H_{1e} (9.30 mg, 2.52 μmol, 1.00 Äq.) wurde in 1,2-Dichlorbenzol (2 mL) gelöst und auf 40 °C erwärmt. Es wurde CuI (0.62 mg, 3.28 μmol, 1.30 Äq.) und TMEDA (0.38 mg, 3.28 μmol, 1.30 Äq.) zugegeben und mithilfe einer Membranpumpe wurde zuvor getrocknete Luft in das Reaktionsgemisch eingeleitet. Nach 15 min, 30 min, 1 h, 2 h und 1 d wurden jeweils 0.1 mL des Reaktionsgemisches entnommen. Alle Proben wurden jeweils wässrig aufgearbeitet indem zuerst aq. Ammonikalösung (25%) und DCM zugegeben wurden. Die organische Phase wurde anschließend mit aq. HCl (10%), gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurden die Proben mittels analytischer GPC charakterisiert.

Polymerisation P₁



Variante a (AHi-67.1):

Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von G. Poluektov durchgeführt.^[126]

H_{1e} (0.22 g, 56.9 μmol , 1.00 Äq.) wurde unter Argonatmosphäre in THF (20 mL) gelöst und für 30 min mit Argon gesättigt. DIPA (20 mL) wurde 30 min mit Argon gesättigt und zu **H_{1e}** gegeben. Die Lösung wurde auf 60 °C erwärmt. Im Argongegenstrom wurde PdCl₂(PPh₃)₂ (83.7 mg, 0.12 mmol, 2.00 Äq.), I₂ (0.17 g, 0.66 mmol, 11.0 Äq.) und CuI (45.4 mg, 0.24 mmol, 4.00 Äq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde bei 60 °C gerührt. Nach 64 h wurden 0.1 mL des Reaktionsgemisches entnommen. Nach 64 h wurde erneut PdCl₂(PPh₃)₂ (83.7 mg, 0.12 mmol, 2.00 Äq.), I₂ (0.17 g, 0.66 mmol, 11.0 Äq.) und CuI (45.4 mg, 0.24 mmol, 4.00 Äq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde bei 60 °C gerührt. Nach 4 d wurde erneut 0.1 mL des Reaktionsgemisches entnommen und es wurde THF (20 mL) und DIPA (20 mL) zugegeben und weiter bei 60 °C gerührt. Nach 5 d wurde erneut 0.1 mL des Reaktionsgemisches entnommen. Alle Proben wurden jeweils wässrig aufgearbeitet indem aq. HCl (10%) und DCM zugegeben wurden. Die Phasen wurden separiert und die org. Phase wurde über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurden die Proben mittels analytischer GPC charakterisiert. Nachdem kein Reaktionsfortschritt festgestellt werden konnte, wurde die Reaktion beendet. Nach Abkühlen auf RT und der Zugabe von aq. HCl (10%) und DCM wurden die Phasen separiert und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit dest. Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt über Kieselgel filtriert. Das erhaltene Oligomerengemisch wurde mittels recGPC getrennt. Monomer und ein Gemisch an Dimer, Trimer und höheren Oligomeren konnten isoliert werden. Aufgrund der sehr geringen Mengen konnte nur das Monomer eindeutig charakterisiert werden.

Variante b (AHi-67.4):

Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von G. Poluektov durchgeführt.^[126]

H_{1e} (35.7 mg, 9.56 μmol , 1.00 Äq.) wurde unter Argonatmosphäre in THF (10 mL) gelöst und für 30 min mit Argon gesättigt. DIPA (10 mL) wurde 30 min mit Argon gesättigt und zu **H_{1e}** gegeben. Die Lösung wurde auf 60 °C erwärmt. Im Argongegenstrom wurde PdCl₂(PPh₃)₂ (14.1 mg, 20.1 μmol , 2.10 Äq.), I₂ (30.7 mg, 0.12 mmol, 12.0 Äq.) und CuI (7.67 mg, 40.3 μmol , 4.00 Äq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde bei 60 °C gerührt. Nach 3 d wurden 0.1 mL des Reaktionsgemisches entnommen. Nach 64 h wurde erneut PdCl₂(PPh₃)₂ (14.1 mg, 20.1 μmol , 2.10 Äq.), I₂ (30.7 mg, 0.12 mmol, 12.0 Äq.) und CuI (7.67 mg, 40.3 μmol , 4.00 Äq.) zugegeben und es wurde THF (3 mL) und DIPA (3 mL) zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde bei 60 °C gerührt. Nach 7 d wurde erneut 0.1 mL des Reaktionsgemisches entnommen und PdCl₂(PPh₃)₂ (7,10 mg, 10.1 μmol , 1.10 Äq.), I₂ (15.4 mg, 60.0 μmol , 6.00 Äq.) und CuI (3.84 mg, 20.2 μmol , 2.00 Äq.) zugegeben und weiter bei 60 °C gerührt. Nach 9 d wurde erneut 0.1 mL des Reaktionsgemisches entnommen. Alle Proben wurden jeweils wässrig aufgearbeitet indem aq. HCl (10%) und DCM zugegeben wurden. Die Phasen wurden separiert und die org. Phase wurde über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurden die Proben mittels analytischer GPC charakterisiert. Nachdem kein weiterer Reaktionsfortschritt festgestellt werden konnte, wurde die Reaktion beendet. Nach Abkühlen auf RT und der Zugabe von aq. HCl (10%) und DCM wurden die Phasen separiert und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit dest. Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt über Kieselgel filtriert. Das erhaltene Oligomergemisch wurde mittels recGPC getrennt. Monomer und ein Gemisch an Dimer, Trimer und höheren Oligomeren konnten isoliert werden. Aufgrund der sehr geringen Mengen konnte nur das Monomer eindeutig charakterisiert werden.

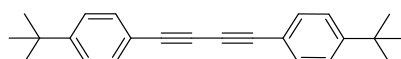
Variante c (AHi-67.5):

Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von G. Poluektov durchgeführt.^[126]

H_{1e} (33.0 mg, 8.89 μmol , 1.00 Äq.) wurde unter Argonatmosphäre in THF (10 mL) gelöst und für 30 min mit Argon gesättigt. DIPA (10 mL) wurde 30 min mit Argon gesättigt und zugegeben. Die Lösung wurde auf 60 °C erwärmt. Im Argongegenstrom wurde PdCl₂(dppf) (13.0 mg, 17.8 μmol , 2.00 Äq.), I₂ (27.1 mg, 107 μmol , 12.0 Äq.) und CuI (6.78 mg, 35.6 μmol , 4.00 Äq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde bei 60 °C gerührt. Nach 1 d und 2 d wurden jeweils 0.1 mL des Reaktionsgemisches entnommen. Nach 2 d wurde erneut PdCl₂(dppf)

(13.0 mg, 17.8 μmol , 2.00 Äq.), I_2 (27.1 mg, 107 μmol , 12.0 Äq.) und CuI (6.78 mg, 35.6 μmol , 4.00 Äq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde bei 60 °C gerührt. Nach 3 d und 4 d wurde erneut 0.1 mL des Reaktionsgemisches entnommen. Alle Proben wurden jeweils wässrig aufgearbeitet indem aq. HCl (10%) und DCM zugegeben wurden. Die Phasen wurden separiert und die org. Phase wurde über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurden die Proben mittels analytischer GPC charakterisiert. Unmittelbar nach Entnahme der 4. Probe wurde Stopper **33** (38.0 mg, 177 μmol , 20.0 Äq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde über Nacht gerührt. Nach Abkühlen auf RT und der Zugabe von aq. HCl (10%) und DCM wurden die Phasen separiert und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit dest. Wasser und ges. NaCl -Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt über Kieselgel filtriert. Das erhaltene Oligomerengemisch wurde mittels recGPC getrennt. Monomer, Dimer und Trimer konnten vermutlich isoliert werden, sowie ein Gemisch von höheren Oligomeren. Aufgrund der sehr geringen Mengen war eine eindeutige Charakterisierung mittels NMR- oder Massenspektroskopie nicht möglich.

35:



Variante a (AHi-83):

Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von *V. E. Williams et al.* durchgeführt.^[112]

1,4-Benzochinon (0.43 g, 3.95 mmol, 2.50 Äq.), CuI (0.18 g, 0.95 mmol, 0.60 Äq.) und $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (91.3 mg, 79.0 μmol , 0.05 Äq.) wurden unter Argonatmosphäre in Toluol (6 mL) und DIPA (1 mL) vorgelegt. 4-*tert*-Butylphenylacetylen (0.25 g, 1.58 mmol 1.00 Äq.) wurde zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde 21 h bei 60 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde das Reaktionsgemisch über Steinwolle filtriert. Das Filtrat wurde mit aq. HCl (10%) angesäuert und mit DCM verdünnt. Die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl -Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt ($\text{CH}:\text{DCM} = 1:1$ $R_f = 66$) und das Produkt **35** wurde als brauner Feststoff erhalten. Kleine Mengen an Verunreinigungen konnten nicht entfernt werden. Die Reaktion wurde ausschließlich zum Testen der

Reaktionsbedingungen durchgeführt, sodass auf weitere Reinigung und die Bestimmung der Ausbeute abgesehen wurde.

Variante b (AHi-83.1):

Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von *M. Singh et al.* durchgeführt.^[113]

1*H*-Benzotriazol (9.41 mg, 79.0 µmol 0.05 Äq.), CuI (6.02 mg, 31.6 µmol, 0.02 Äq.) und K₂CO₃ (11.0 mg, 79.0 µmol, 0.05 Äq.) wurden zu einer rührenden Lösung von 4-*tert*-Butylphenylacetylen (0.25 g, 1.58 mmol 1.00 Äq.) in DMF (5 mL) geben. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei RT gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde das Reaktionsgemisch über Steinwolle filtriert, mit aq. HCl (10%) angesäuert und mit DCM verdünnt. Die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert. Im NMR-Spektrum konnte keine Reaktion zu dem gewünschten Produkt beobachtet werden. Die Reaktion wurde ausschließlich zum Testen der Reaktionsbedingungen durchgeführt, sodass auf weitere Reinigung und die Bestimmung der Ausbeute abgesehen wurde.

Variante c (AHi-83.2):

Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von *V. E. Williams et al.* durchgeführt.^[112]

4-*tert*-Butylphenylacetylen (0.10 mg, 0.63 mmol, 1.00 Äq.) wurde unter Argonatmosphäre in THF (10 mL) und DIPA (10 mL) gelöst und 30 min mit Argon gesättigt. CuI (0.48 mg, 2.53 mmol 4.00 Äq.), I₂ (1.92 g, 7.58 mmol, 12.0 Äq.) und Pd(dppf)Cl₂ (0.92 mg, 1.26 mmol, 2.00 Äq.) wurden zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde 21 h bei 60 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT und der Zugabe von aq. HCl (10%) und DCM wurden die Phasen separiert und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit dest. Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde der braune Feststoff mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert. Das NMR-Spektrum zeigte das Produkt, sowie große Mengen an Verunreinigungen. Die Reaktion wurde ausschließlich zum Testen der Reaktionsbedingungen durchgeführt, sodass auf weitere Reinigung und die Bestimmung der Ausbeute abgesehen wurde.

Summenformel: C₂₄H₂₆

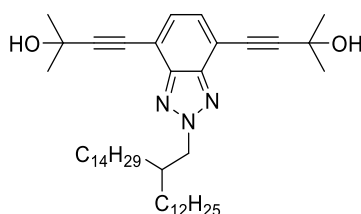
Molekulargewicht: 314.47 g/mol

Die Reaktion wurde ausschließlich zum Testen der Reaktionsbedingungen durchgeführt, sodass auf die vollständige Analytik verzichtet wurde.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 7.47 (d, *J* = 1.8 Hz, 2H), 7.46 (d, *J* = 2.0 Hz, 2H), 7.36 (s, 2H), 7.35 (d, *J* = 1.8 Hz, 2H), 1.32 (s, 18H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 152.72, 132.41, 132.30, 132.22, 132.16, 128.73, 128.64, 125.62, 118.99, 116.32, 81.65, 77.41, 77.36, 77.16, 76.91, 73.62, 35.06, 31.31, 31.25, 19.51.

36 (AHi-81.1):



Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von *F. Hinderer et al.* durchgeführt.^[88]

23 (1.00 g, 1.31 mmol, 1.00 Äq.) wurde unter Argonatmosphäre in THF (5 mL) und Piperidin (20 mL) gelöst und für 1 h mit Argon gesättigt. Im Argongegenstrom wurde PdCl₂(PPh₃)₂ (36.8 mg, 52.4 μmol, 0.04 Äq.), PPh₃ (34.4 mg, 0.13 mmol, 0.10 Äq.) und CuI (15.0 mg, 78.6 μmol, 0.06 Äq.) zugegeben. 2-Methyl-3-butin-2-ol (0.51 mL, 5.24 mmol, 4.00 Äq.) wurde langsam zum Reaktionsgemisch hinzugegotropft. Die Reaktionslösung wurde für 24 h bei 40 °C gerührt. Nach der Zugabe von aq. HCl (10%) und DCM wurden die Phasen separiert und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit dest. Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt (DCM, *R_f* = 0.09) und das Produkt **36** wurde als orangener Feststoff (0.79 g, 1.17 mmol, 89%) erhalten.

Summenformel: C₄₄H₇₃N₃O₂

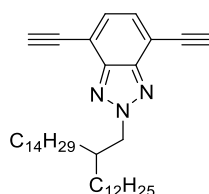
Molekulargewicht: 676.06 g/mol

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 7.39 (s, 2H), 4.64 (d, *J* = 6.9 Hz, 2H), 1.69 (s, 12H), 1.53 (s, 2H), 1.34 - 1.18 (m, 47H), 0.92 - 0.84 (m, 6H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 129.9, 113.5, 100.7, 84.2, 78.3, 77.4, 77.2, 76.9, 66.5, 65.9, 65.7, 60.7, 39.1, 32.1, 31.6, 31.4, 31.2, 30.0, 29.9, 29.8, 29.8, 29.8, 29.7, 29.5, 26.3, 22.8, 14.3, 1.2.

MS (APCI): *m/z* (%) = 658.6 [M-OH]⁺, 279.1 [M-C₂₇H₅₅-OH]⁺; berechnet: 675.57 Da.

37 (AHi-84):



Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von *C. Wang et al.* durchgeführt.^[87]

NaOH (0,94 g, 23.5 mmol, 20.0 Äq.) wurde unter vermindertem Druck aufgeschmolzen und nach Abkühlen auf RT mit Argon geflutet. **36** (0.79 g, 1.17 mmol, 1.00 Äq.) wurde unter Argonatmosphäre in Toluol (10 mL) gelöst und dem Reaktionsgemisch zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 24 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde das Reaktionsgemisch über Steinwolle filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt über Kieselgel filtriert. Das Produkt **37** wurde als rotes Öl (72.6 mg, 0.13 mmol, 11%) erhalten. Kleine Mengen an Verunreinigungen konnten nicht entfernt werden, sodass das Produkt ohne weitere Reinigung verwendet wurde.

Summenformel: C₃₈H₆₁N₃

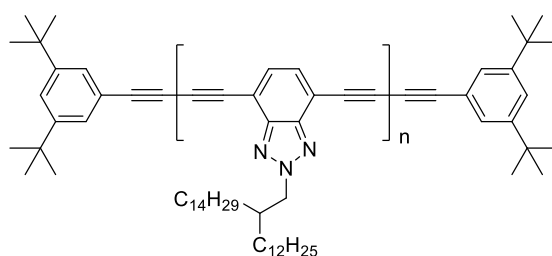
Molekulargewicht: 559.93 g/mol

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 7.52 (s, 2H), 4.69 (dd, *J* = 7.3, 3.9 Hz, 2H), 3.60 - 3.57 (m, 2H), 1.58 (s, 2H), 1.37 - 1.02 (m, 47H), 0.91 - 0.81 (m, 6H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 144.59, 130.63, 129.19, 128.38, 125.45, 113.43, 84.28, 79.33, 77.41, 77.16, 76.91, 61.20, 39.16, 32.08, 31.32, 29.95, 29.86, 29.84, 29.82, 29.80, 29.78, 29.74, 29.69, 29.63, 29.52, 26.20, 22.84, 14.27.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 559.5 (72) [M]⁺, 535.5 (66) [M-C₂H+H]⁺, 183.2.5 (27) [M-C₂₇H₅₅+3H]⁺, 144.1 (80) [C₈H₃N₃+3H]⁺, 111.1 (27) [C₈H₁₅]⁺, 97.1 (47) [C₇H₁₃]⁺, 83.1 (52) [C₆H₁₁]⁺, 69.1 (58) [C₅H₉]⁺, 57.1 (100) [C₄H₉]⁺; berechnet: 559.49 Da.

P₂:



Variante a (AHi-86):

Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von *G. Poluektov* durchgeführt.^[126]

84 (30.9 mg, 55.2 μ mol, 1.00 Äq.) wurde unter Argonatmosphäre in THF (5 mL) gelöst und für 30 min mit Argon gesättigt. DIPA (5 mL) 30 min mit Argon gesättigt und zu **84** gegeben. Die Lösung wurde auf 60 °C erwärmt. Im Argongegenstrom wurde PdCl₂(PPh₃)₂ (77.5 mg, 0.11 mmol, 2.00 Äq.), I₂ (0.17 mg, 0.66 mmol, 12.0 Äq.) und CuI (42.0 mg, 0.22 mmol, 4.00 Äq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde bei 60 °C gerührt. Nach 45 min, 2.5 h, 5 h, wurden jeweils 0.1 mL des dunkel roten Reaktionsgemisches entnommen. Alle Proben wurden jeweils wässrig aufgearbeitet indem aq. HCl (10%) und DCM zugegeben wurden. Die Phasen wurden separiert und die org. Phase wurde über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurden die Proben mittels analytischer GPC charakterisiert. Unmittelbar nach Entnahme der 4. Probe wurde **Stopper 33** (0.24 g, 1.10 mmol, 20.0 Äq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde weitere 24 h bei 60 °C gerührt. Eine weitere Probe wurde entnommen und mittels analytischer GPC charakterisiert. Die Reaktion wurde ausschließlich zum Testen der Reaktionsbedingungen durchgeführt, sodass auf weitere Reinigung und die Bestimmung der Ausbeute abgesehen wurde.

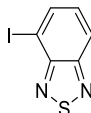
Variante b (AHi-87):

Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von *V. E. Williams et al.* durchgeführt.^[112]

1,4-Benzochinon (20.13 mg, 0.19 mmol, 2.50 Äq.), CuI (8.51 mg, 44.7 μ mol, 0.60 Äq.) und Pd(PPh₃)₄ (4.30 mg 3.72 μ mol, 0.05 Äq.) wurden unter Argonatmosphäre in Toluol (3.4 mL) und DIPA (0.56 mL) vorgelegt. **84** (41.7 mg, 74.5 μ mol 1.00 Äq.) wurde zugegeben und das Reaktionsgemisch bei 60 °C gerührt. Nach 40 min wurde 0.1 mL des Reaktionsgemisches entnommen. Die Proben wurden jeweils wässrig aufgearbeitet indem aq. HCl (10%) und DCM zugegeben wurden. Die Phasen wurden separiert und die org. Phase wurde über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde die Proben mittels analytischer GPC charakterisiert. Es konnte keine Reaktion beobachtet werden, weshalb von einer weiteren Reinigung und Analytik abgesehen wurde.

Synthese einer H-förmigen Donor-Akzeptor Struktur

39 (AHi-82):



Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von A. Klapars *et al.* durchgeführt.^[95]

4-Bromobenzo[c][1,2,5]thiadiazol (**38**) (1.00 g, 4.60 mmol, 1.00 Äq.), CuI (10.6 mg, 0.56 μ mol, 0.12 Äq.) und NaI (3.48 g, 23.25 mmol, 5.00 Äq.) wurden unter Argonatmosphäre in 1,4-Dioxan (35 mL) gelöst. *N,N'*-Dimethylethylendiamin (0.14 mL, 1.30 mmol, 0.28 Äq.) wurde langsam zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 3 d refluxiert. Nach Abkühlen auf RT und der Zugabe von aq. EDTA-Lösung und DCM wurden die Phasen separiert und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde, wurde das Produkt als beiger Feststoff (1.18 g, 4.50 mmol, 97%) erhalten. Geringe Mengen an Verunreinigungen konnten nicht abgetrennt werden, sodass die Verbindung ohne weitere Reinigung verwendet wurde.

Summenformel: C₆H₃IN₂S

Molekulargewicht: 262.07 g/mol

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 8.09 (dd, *J* = 7.2, 0.9 Hz, 1H), 7.97 (dd, *J* = 8.8, 0.9 Hz, 1H), 7.34 (dd, *J* = 8.8, 7.1 Hz, 1H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 155.9, 153.1, 139.2, 130.7, 121.9, 87.4, 77.4, 77.2, 76.9.

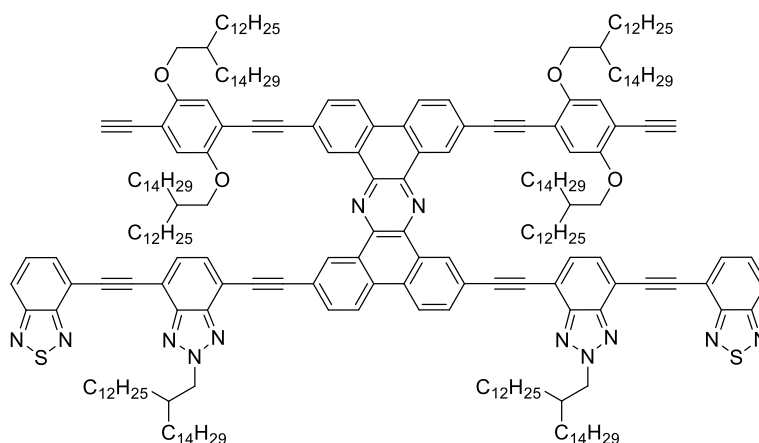
MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 261.8 (100) [M]⁺, 134.9 (100) [M-I]⁺; berechnet: 261.91 Da.

26.26, 26.23, 22.93, 22.84, 22.83, 22.73, 19.06, 18.96, 18.95, 18.93, 18.61, 14.27, 14.26, 11.59, 11.58, 11.55, 11.39, 1.17.

MS (MALDI+): m/z (%) = 4068.1 (100) $[M+Ag]^+$; berechnet: 3957.12 Da.

Analytische GPC (PS-kalibriert, in THF): $M_p = 4.52 \cdot 10^3$ g/mol; $PD = 1.08$.

H_{1Ae} (AHi-102):



Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von *R. Zhang et al.* durchgeführt.^[108]

H_{1A} (15.1 mg, 3.81 μ mol, 1.00 Äq.) wurde unter Argonatmosphäre in THF (5 mL) gelöst. TBAF (1 M in THF; 1 mL) wurde hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 3 h bei 35 °C gerührt. Nach der Zugabe von Wasser und DCM wurden die Phasen separiert und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit dest. Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt (DCM, $R_f = 0.94$). Das Produkt **H_{1Ae}** wurde als orangenes Wachs (11.7 mg, 3.21 μ mol, 84%) erhalten. Verunreinigungen konnten nicht vollständig entfernt werden, das Produkt wurde ohne weitere Reinigung weiter umgesetzt.

Summenformel: C₂₄₈H₃₇₀N₁₂O₄S₂

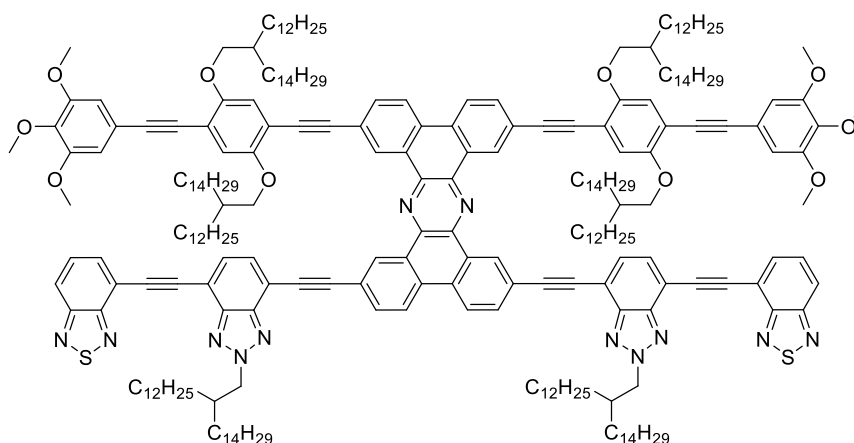
Molekulargewicht: 3647.89 g/mol

¹H-NMR (700 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 9.88 (s, 2H), 9.83 (s, 2H), 8.70 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 8.64 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 8.16 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 8.06 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 8.00 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.97 (d, $J = 6.7$ Hz, 2H), 7.76 (q, $J = 7.4$ Hz, 4H), 7.67 - 7.63 (m, 2H), 7.14 (d, $J = 9.3$ Hz, 2H), 7.02 (s, 2H), 4.70 (d, $J = 7.2$ Hz, 3H), 3.86 (d, $J = 6.1$ Hz, 4H), 3.83 (d, $J = 6.0$ Hz, 4H), 3.34 (s, 2H), 1.35 - 1.06 (m, 295H), 0.85 (m, 36H).

¹³C-NMR (176 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 166.1, 154.8, 154.7, 154.6, 154.1, 144.5, 140.6, 140.5, 134.4, 133.3, 131.2, 130.7, 130.6, 130.2, 129.6, 129.3, 123.5, 123.4, 122.3, 117.8, 117.2, 116.8, 114.6, 113.6, 113.1, 95.2, 91.9, 80.2, 77.3, 77.2, 77.0, 73.0, 72.8, 67.9, 60.6, 39.2, 39.0, 38.2, 38.0, 37.2, 36.8, 32.9, 32.1, 32.1, 32.0, 31.8, 31.5, 31.4, 31.3, 31.1, 30.7, 30.3, 30.2, 30.1, 29.9, 29.9, 29.8, 29.8, 29.8, 29.8, 29.5, 29.5, 29.5, 29.4, 29.1, 28.1, 27.6, 27.2, 27.1, 27.0, 26.3, 26.3, 24.1, 23.5, 23.1, 22.8, 19.9, 19.4, 17.9, 14.3, 14.3, 14.2, 12.7, 11.6, 11.2, 1.2.

MS (MALDI+): *m/z* (%) = 3647.1 (15) [M+3H]⁺, 3504.7 (23) [M-C₆H₃N₂S-5H]⁺, 3253.6 (100) [M-C₈H₃N₂S-C₁₃H₂₇-2xC₂H+H]⁺, 2861.1 (55) [M-C₄₂H₆₂N₅S-C₈H₁₇-2H]⁺, 2468.6 (50) [M-C₁₂H₂₅-C₁₀H₂₁-2xC₂₈H₅₇O-2xC₂H+3H]⁺, 2075.0 (38) [M-2xC₄₄H₆₂N₅S-C₁₃H₂₆]⁺; berechnet: 3644.86 Da.

H_{1AD} (AHi-104):



Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von A. *Idelson et al.* durchgeführt.^[88]

H_{1Ae} (11.7 mg, 3.21 μmol, 1.00 Äq.), Pd₂(dba)₃ (0.23 mg, 0.25 μmol, 0.08 Äq.), X-Phos (0.15 mg, 0.32 μmol, 0.10 Äq.) und CuI (36.7 μg, 0.19 μmol, 0.06 Äq.) wurden unter Argonatmosphäre vorgelegt. THF (5 mL) und Piperidin (10 mL) wurden 30 min mit Argon gesättigt und in den Reaktionskolben gegeben. 3,4,5-Trimethoxyiodobenzol (5.66 mg, 19.2 μmol, 6.00 Äq.) wurden ebenfalls dem Reaktionsgemisch zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 22 h bei 40 °C gerührt. Nach der Zugabe von aq. HCl (10%) und DCM wurden die Phasen separiert und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit dest. Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt mittels recGPC gereinigt. Das Produkt **H_{1AD}** wurde als orangenes Wachs (2.50 mg, 0.63 μmol, 20%) erhalten.

Summenformel: C₂₆₆H₃₉₀N₁₂O₁₀S₂

Molekulargewicht: 3980.24 g/mol

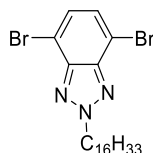
¹H-NMR (700 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 9.89 (d, *J* = 9.9 Hz, 2H), 9.84 (s, 2H), 8.71 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 8.65 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 8.16 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 8.01 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H), 7.88 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H), 7.79 - 7.72 (m, 4H), 7.56 (t, *J* = 7.9 Hz, 2H), 7.16 (d, *J* = 16.7 Hz, 2H), 7.05 (s, 2H), 6.97 (d, *J* = 11.7 Hz, 2H), 6.75 (s, 2H), 4.71 (d, *J* = 7.0 Hz, 4H), 3.89 (dd, *J* = 19.1, 12.9 Hz, 16H), 3.82 (s, 10H), 1.60 - 0.93 (m, 294H), 0.91 - 0.73 (m, 36H).

Aufgrund der Instabilität des Moleküls sowie der geringen Menge wurde von der Aufnahme eines ¹³C-NMRs abgesehen.

MS (MALDI+): *m/z* (%) = 4087.9 (100) [M+Ag+4H]⁺; berechnet: 3976.98 Da.

Analytische GPC (PS-kalibriert, in THF): *M_p* = 4.46 · 10³ g/mol; *PD* = 1.01.

Synthese einer H-förmigen Donor-Akzeptor-Struktur mit unverzweigten Seitenketten 40 (AHi-91):



Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von S.-S. Jester *et al.* durchgeführt.^[93]

1-Iodhexadecan (19.1 g, 54.2 mmol, 3.00 Äq.) und K₃CO₃ (12.5 g, 90.3 mmol, 5.00 Äq.) wurden unter Argonatmosphäre zu einer rührenden Lösung von **21** (5.00 g, 18.1 mmol, 1.00 Äq.) in Aceton (250 mL) gegeben und 3 d refluxiert. Nach Abkühlen auf RT wurde das Reaktionsgemisch über Celite[®] filtriert. Nachdem das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde, wurde das Rohprodukt mit DCM aufgenommen und die organische Phase wurde mit dest. Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknen über MgSO₄ und Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt (CH:DCM = 6:1, *R_f* = 0.14). Das Produkt **40** wurde als farbloses Feststoff (3.57 g, 7.12 mmol, 39%) erhalten.

Summenformel: C₂₂H₃₅Br₂N₃

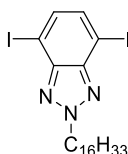
Molekulargewicht: 501.35 g/mol

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 7.43 (s, 2H), 4.80 - 4.73 (m, 2H), 2.21 - 2.10 (m, 2H), 1.31 - 1.20 (m, 26H), 0.88 (t, 3H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 143.90, 133.13, 131.26, 129.65, 122.53, 118.21, 110.15, 77.41, 77.16, 76.91, 57.63, 53.54, 32.21, 32.07, 30.33, 30.24, 30.04, 29.84, 29.82, 29.81, 29.80, 29.78, 29.73, 29.63, 29.50, 29.48, 29.12, 27.08, 26.65, 22.83, 14.24, 1.16.

MS (ESI+): *m/z* (%) = 502.13 (100) [M+2H]⁺; berechnet: 499.12 Da.

41 (AHi-92):



Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von A. Klapars *et al.* durchgeführt.^[95]

40 (3.57 g, 7.12 mmol, 1.00 Äq.), CuI (0,16 g, 0.85 mmol, 0.12 Äq.) und NaI (5.34 g, 35.6 mmol, 5.00 Äq.) wurden unter Argonatmosphäre in 1,4-Dioxan (50 mL) gelöst. *N,N'*-Dimethylethylendiamin (0.21 mL, 1.99 mmol, 0.28 Äq.) wurde langsam zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 3 d refluxiert. Nach Abkühlen auf RT und der Zugabe von aq. EDTA-Lösung und DCM wurden die Phasen separiert und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde, wurde das Produkt **41** als beiger Feststoff (4.15 g, 6.97 mmol, 98%) erhalten.

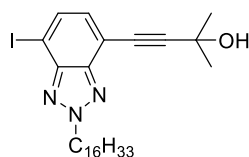
Summenformel: C₂₂H₃₅I₂N₃

Molekulargewicht: 595.35 g/mol

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 7.53 (s, 2H), 4.78 - 4.73 (m, 2H), 2.13 (q, *J* = 7.5 Hz, 2H), 1.32 - 1.24 (m, 26H), 0.88 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 145.18, 136.83, 82.43, 77.34, 77.16, 76.98, 67.26, 57.52, 32.08, 30.37, 29.84, 29.83, 29.82, 29.80, 29.80, 29.74, 29.64, 29.51, 29.13, 26.66, 22.84, 14.26, 1.16.

MS (ESI+): *m/z* (%) = 597.10 (25) [M+2H]⁺, 596.09 (100) [M+H]⁺, 556.29 (32) [M-C₃H₃]⁺, 470.20 (25) [M-I+2H]⁺; berechnet: 595.09 Da.



Variante a (AHi-93):

Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von A. Idelson *et al.* durchgeführt.^[88]

41 (4.15 g, 6.97 mmol, 1.00 Äq.) wurde unter Argonatmosphäre in THF (30 mL) und Piperidin (60 mL) gelöst und für 1 h mit Argon gesättigt. Im Argongegenstrom wurde Pd₂Cl₂(PPh₃)₂ (97.9 mg, 0.14 mmol, 0.02 Äq.), PPh₃ (91.4 mg, 0.35 mmol, 0.05 Äq.) und CuI (97.7 mg, 0.42 mmol, 0.06 Äq.) zugegeben. 2-Methyl-3-butin-2-ol (0.68 mL, 6.97 mmol, 1.00 Äq.) wurde langsam zum Reaktionsgemisch hinzugetropft. Die Reaktionslösung wurde für 21 h bei 40 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT und der Zugabe von aq. HCl (10%) und DCM wurden die Phasen separiert und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit dest. Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt (DCM, R_f = 0.14) und das Produkt **42** wurde als gelber Feststoff (1.65 g, 3.00 mmol, 43%) erhalten.

Variante b (PT-FCS-1):

Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von A. Idelson *et al.* durchgeführt.^[88]

41 (3.94 g, 6.61 mmol, 1.00 Äq.), Pd₂Cl₂(PPh₃)₂ (94.2 mg, 0.13 mmol, 0.02 Äq.), PPh₃ (87.9 mg, 0.34 mmol, 0.05 Äq.) und CuI (79.7 mg, 0.42 mmol, 0.06 Äq.) wurde unter Argonatmosphäre in 2-MeTHF (30 mL) und Piperidin (60 mL) gelöst. 2-Methyl-3-butin-2-ol (0.64 mL, 6.61 mmol, 1.00 Äq.) wurde langsam zum Reaktionsgemisch hinzugetropft. Die Reaktionslösung wurde für 21 h bei 40 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT und der Zugabe von aq. HCl (10%) und DCM wurden die Phasen separiert und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit dest. Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt (DCM, R_f = 0.14) und das Produkt **42** wurde als gelber Feststoff (1.48 g, 2.69 mmol, 41%) erhalten.

Summenformel: C₂₇H₄₂IN₃O

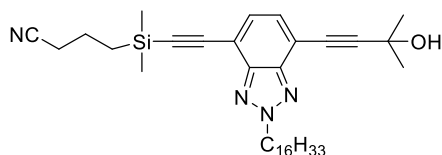
Molekulargewicht: 551.56 g/mol

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 7.74 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.19 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 4.78 - 4.71 (m, 2H), 2.19 - 2.08 (m, 2H), 1.69 (s, 6H), 1.32 - 1.23 (m, 26H), 0.88 (t, *J* = 6.9 Hz, 3H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 146.37, 142.99, 135.51, 131.18, 113.51, 100.47, 82.48, 77.64, 77.41, 77.16, 76.91, 65.94, 57.34, 32.07, 31.53, 30.30, 29.84, 29.83, 29.80, 29.75, 29.71, 29.67, 29.54, 29.50, 29.17, 26.71, 22.83, 14.25.

MS (APCI): *m/z* (%) = 551.2 (20) [M]⁺, 533.2 (100) [M-H₂O]⁺, 424.3 (20) [M-I]⁺, 406.3 (30) [M-I-H₂O]⁺, 366.3 (25) [M-I-C₃H₈O]⁺, 310.0 (40) [C₂₀H₂₈N₃]⁺, 282.0 (25) [C₁₈H₂₄N₃]⁺, 155.1 (24) [C₉H₅N₃]⁺, 55.1 (26) [C₄H₇]⁺; berechnet: 551.24 Da.

43



Variante a (AHi-94):

Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von A. Idelson *et al.* durchgeführt.^[88]

42 (1.65 g, 2.99 mmol, 1.00 Äq.) wurde unter Argonatmosphäre in THF (10 mL) und Piperidin (20 mL) gelöst und für 1 h mit Argon gesättigt. Im Argongegenstrom wurde Pd₂(dba)₃ (0.11 g, 0.12 mmol, 0.04 Äq.), X-Phos (0.14 g, 0.30 mmol, 0.1 Äq.) und CuI (34.2 mg, 0.18 mmol, 0.06 Äq.) zugegeben. CPDMS-Acetylen (1.36 g, 8.97 mmol, 3.00 Äq.) wurde langsam zum Reaktionsgemisch hinzutropft. Die Reaktionslösung wurde über Nacht bei 40 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT und der Zugabe von aq. HCl (10%) und DCM wurden die Phasen separiert und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit dest. Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt mittels Flash-Chromatographie gereinigt (PF-30SI-JP/25G und PF-30SI-JP/120G; EE, *R_f* (DCM:EE = 9:1) = 0.43) und das Produkt **43** wurde als braunes Öl (1.29 g, 2.24 mmol, 75%) erhalten.

Variante b (PT-FCS-2):

Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von A. Idelson *et al.* durchgeführt.^[88]

42 (1.45 g, 2.26 mmol, 1.00 Äq.), Pd₂(dba)₃ (92.,0mg, 0.10 mmol, 0.04 Äq.), X-Phos (0.13 mg, 0.27 mmol, 0.10 Äq.) und CuI (34.7 mg, 0.18 mmol, 0.06 Äq.) wurde unter Argonatmosphäre in 2-MeTHF (9 mL) und Piperidin (18 mL) gelöst. CPDMS-Acetylen (1.20 g, 7.96 mmol, 3.00 Äq.) wurde langsam zum Reaktionsgemisch hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 19 h bei 40 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT und der Zugabe von aq. HCl (10%) und DCM wurden die Phasen separiert und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit dest. Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt (DCM:EE = 9:1, R_f = 0.43) und das Produkt **43** wurde als braunes Öl (1.17 g, 2.03 mmol, 77%) erhalten.

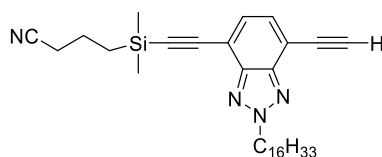
Summenformel: C₃₅H₅₄N₄OSi

Molekulargewicht: 574.93 g/mol

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 7.46 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H), 7.40 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H), 4.78 - 4.70 (m, 2H), 2.48 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H), 2.13 (p, *J* = 7.4 Hz, 2H), 1.95 - 1.86 (m, 2H), 1.69 (s, 6H), 1.35 - 1.16 (m, 26H), 0.87 (t, *J* = 7.1 Hz, 5H), 0.31 (s, 6H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 144.42, 144.35, 130.67, 129.91, 119.92, 114.10, 113.30, 101.89, 101.10, 99.80, 78.13, 77.41, 77.16, 76.91, 65.93, 60.53, 57.19, 32.06, 31.52, 30.24, 29.83, 29.82, 29.81, 29.80, 29.77, 29.70, 29.57, 29.50, 29.22, 26.75, 22.83, 21.18, 20.83, 20.55, 15.85, 14.34, 14.25, -1.69.

MS (EI): *m/z* (%) = 574.5 (15) [M+H]⁺, 516.4 (28) [M-C₃H₆O]⁺, 224.1 (12) [C₁₆H₃₂]⁺, 126.1 (100) [C₆H₁₂NSi]⁺, 98.0 (32) [C₇H₁₄]⁺, 58.1 (76) [C₄H₁₀]⁺; berechnet: 574.41 Da.



Variante a (AHi-95):

Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von *C. Wang et al.* durchgeführt.^[87]

NaOH (0,90 g, 22.4 mmol, 10.0 Äq.) wurde unter vermindertem Druck aufgeschmolzen und nach Abkühlen auf RT mit Argon geflutet. **43** (1.29 g, 2.29 mmol, 1.00 Äq.) wurde unter Argonatmosphäre in Toluol (56 mL) gelöst und dem Reaktionsgemisch zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 2 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde das Reaktionsgemisch über Celite® filtriert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt (DCM:CH = 4:1, $R_f = 0.40$) und das Produkt **44** wurde als rotes Öl (76.4 mg, 0.15 mmol, 7%) erhalten. Des Weiteren wurde doppelt entschütztes Produkt **45** als farbloses Öl (0.59 g, 1.51 mmol, 67%; $R_f = 0.71$) erhalten.

Variante b (AHi-105):

Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von *A. Idelson* durchgeführt.^[114]

43 (0.59 g, 1.50 mmol, 1.00 Äq.) wurde unter Argonatmosphäre in THF (8 mL) vorgelegt. Ethylmagnesiumbromid (1 M in THF, 3.01 mL, 3.01 mmol, 2.00 Äq.) wurde zugegeben und die Reaktionslösung wurde 1 h bei RT gerührt. (3-Cyanopropyl)dimethylchlorsilan (0.25 mL, 1.50 mmol, 1.00 Äq.) wurden zugegeben und die Reaktionslösung wurde weitere 3 h bei RT gerührt. Nach der Zugabe von dest. Wasser und DCM wurden die Phasen separiert und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit dest. Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (CH:DCM = 1:1, $R_f = 0.08$) gereinigt. Das Produkt **44** wurde als gelbes Öl (0.33 mg, 0.64 mmol, 42%) erhalten.

Einfach entschütztes Produkt 44:

Summenformel: $C_{32}H_{48}N_4Si$

Molekulargewicht: 516.85 g/mol

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 7.49 (q, *J* = 7.4 Hz, 2H), 4.77 (dd, *J* = 8.1, 6.9 Hz, 2H), 3.59 (s, 1H), 2.49 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H), 2.20 - 2.09 (m, 2H), 1.96 - 1.87 (m, 2H), 1.25 (d, *J* = 2.8 Hz, 26H), 0.93 - 0.84 (m, 5H), 0.32 (s, 6H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 144.69, 144.39, 130.65, 130.56, 119.92, 114.16, 113.16, 101.69, 100.26, 84.32, 79.39, 77.41, 77.16, 76.91, 57.31, 32.07, 30.37, 29.83, 29.80, 29.76, 29.67, 29.54, 29.50, 29.20, 26.72, 22.83, 20.83, 20.55, 15.82, 14.26, -1.69, -1.74.

MS (ESI+): *m/z* (%) = 517.4 (100) [M+H]⁺; berechnet: 516.36 Da.

Doppelt entschütztes Produkt 45:

Summenformel: C₂₆H₃₇N₃

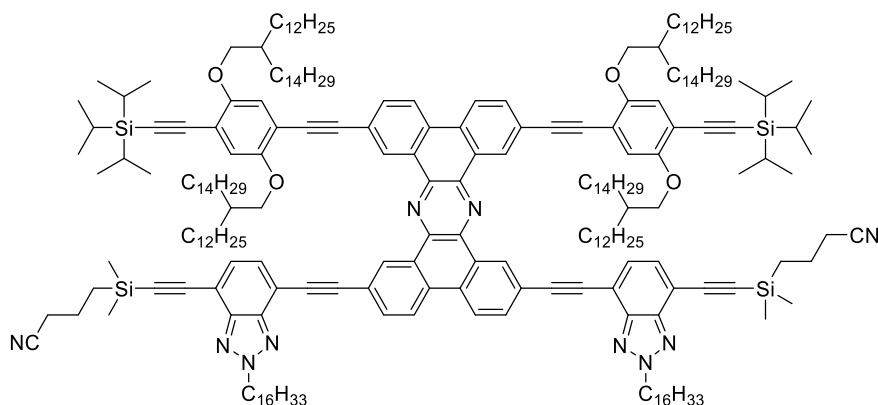
Molekulargewicht: 391.60 g/mol

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 7.52 (s, 2H), 4.78 (t, 2H), 3.59 (s, 2H), 2.19 - 2.09 (m, 2H), 1.44 - 1.19 (m, 26H), 0.87 (t, 3H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 144.68, 130.66, 113.45, 84.33, 79.29, 77.41, 77.16, 76.91, 57.40, 32.08, 30.46, 29.84, 29.83, 29.82, 29.80, 29.79, 29.74, 29.64, 29.50, 29.17, 26.70, 22.84, 14.25, 1.16.

MS (APCI): *m/z* (%) = 392.3 [M+H]⁺; berechnet: 391.30 Da.

H₂ (AHi-96):



Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von A. Idelson *et al.* durchgeführt.^[88]

30 (94.4 mg, 34.5 μmol , 1.00 $\text{\AA}q.$) wurde unter Argonatmosphäre in THF (5 mL) und Piperidin (20 mL) gelöst und für 1 h mit Argon gesättigt. Im Argongegenstrom wurde Pd₂(dba)₃ (8.04 mg, 8.78 μmol , 0.08 $\text{\AA}q.$), X-Phos (5.23 mg, 0.11 mmol, 0.10 $\text{\AA}q.$) und CuI (1.25 mg, 6.58 μmol , 0.06 $\text{\AA}q.$) zugegeben. **44** (0.23 g, 0.44 mmol, 4.00 $\text{\AA}q.$) in THF (5 mL) wurde 1 h mit Argon gesättigt und langsam zum Reaktionsgemisch hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 22 h bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT und der Zugabe von aq. HCl (10%) und DCM wurden die Phasen separiert und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit dest. Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (DCM, $R_f = 0.71$) und recGPC gereinigt. Das Produkt **H₂** wurde als orangenes Wachs (85.5 mg, 23.7 μmol , 22%) erhalten. Des Weiteren konnten 0.19 g des Eduktes **30** zurückgewonnen werden.

Summenformel: C₂₄₂H₃₈₀N₁₀O₄Si₄

Molekulargewicht: 3602.89 g/mol

¹H-NMR (700 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 9.84 (d, $J = 1.8$ Hz, 2H), 9.77 (d, $J = 1.8$ Hz, 2H), 8.69 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 8.63 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 8.14 (dd, $J = 8.2, 1.9$ Hz, 2H), 8.04 - 7.97 (m, 2H), 7.69 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H), 7.55 (dd, $J = 7.3, 3.0$ Hz, 2H), 7.08 (s, 2H), 6.96 (s, 2H), 4.73 (t, $J = 7.5$ Hz, 4H), 3.89 (d, $J = 5.9$ Hz, 4H), 3.81 (d, $J = 5.5$ Hz, 4H), 2.50 (t, $J = 7.1$ Hz, 4H), 1.98 - 1.91 (m, 4H), 1.35 - 1.06 (m, 252H), 1.07 - 0.96 (m, 42H), 0.90 - 0.78 (m, 34H), 0.34 (s, 12H).

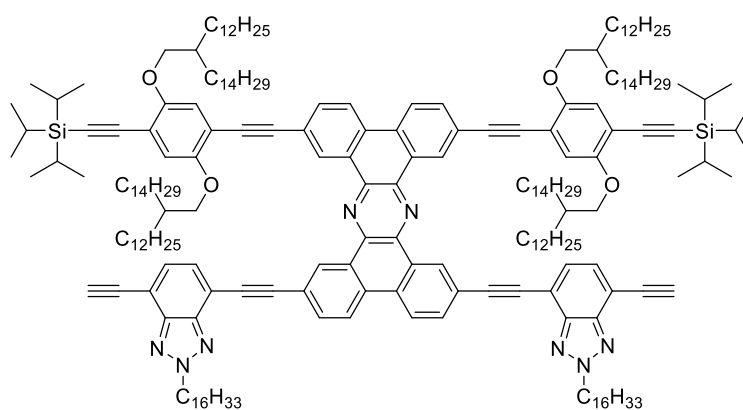
¹³C-NMR (176 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 154.57, 153.91, 144.63, 144.45, 140.71, 140.51, 139.11, 131.48, 131.19, 130.76, 130.60, 130.09, 129.03, 125.76, 123.58, 123.36, 122.99, 119.89, 118.08, 116.20, 114.52, 114.27, 114.14, 113.64, 100.08, 96.83, 96.68, 88.40, 77.34, 77.16, 76.98, 73.04, 72.00, 68.13, 57.24, 53.57, 38.30, 38.27, 32.08, 32.07, 32.05, 31.81, 31.58, 31.30, 31.14, 30.31, 30.29, 30.25, 29.92, 29.91, 29.90, 29.89, 29.88, 29.87, 29.87,

29.85, 29.84, 29.83, 29.82, 29.81, 29.77, 29.68, 29.52, 29.51, 29.49, 29.28, 27.25, 27.12, 27.06, 26.96, 26.80, 25.76, 22.84, 22.83, 20.86, 20.78, 20.61, 18.97, 18.95, 18.94, 15.87, 14.27, 14.26, 11.59, 11.42, 1.17, -1.64, -1.73.

MS (MALDI+): m/z (%) = 3713.8 (100) $[M+Ag]^+$; berechnet: 3602.89 Da.

Analytische GPC (PS-kalibriert, in THF): $M_p = 4.34 \cdot 10^3$ g/mol; $PD = 1.05$.

H_{2e} (AHi-97):



Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von A. Idelson *et al.* durchgeführt.^[88]

K_2CO_3 (21.2 mg, 0.19 mmol, 8.00 Äq.) wurde zu einer rührenden Lösung von **H₂** (85.5 mg, 23.7 μ mol, 1.00 Äq.) in THF (12 mL) und MeOH (6 mL) gegeben. Die Reaktionslösung wurde für 19 h bei 40 °C gerührt. Nach der Zugabe von aq. HCl (10%) und DCM wurden die Phasen separiert und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit dest. Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie gereinigt (CH:DCM = 1:1, $R_f = 0.58$) gereinigt. Das Produkt **H_{2e}** wurde als orangenes Wachs (64.4 mg, 19.2 μ mol, 81%) erhalten.

Summenformel: $C_{230}H_{358}N_8O_4Si_4$

Molekulargewicht: 3355.62 g/mol

¹H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ [ppm] = 9.87 (d, $J = 1.8$ Hz, 2H), 9.80 (d, $J = 1.8$ Hz, 2H), 8.69 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 8.63 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 8.14 (dd, $J = 8.2, 1.8$ Hz, 2H), 8.00 (dd, $J = 8.2, 1.8$ Hz, 2H), 7.70 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H), 7.58 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H), 7.09 (s, 2H), 6.96 (s, 2H), 4.75 (t, $J = 7.5$ Hz, 4H), 3.88 (d, $J = 5.9$ Hz, 4H), 3.81 (d, $J = 5.5$ Hz, 4H), 3.60 (s, 2H), 1.26 - 1.21 (m, 252H), 1.19 - 1.17 (m, 42H), 0.91 - 0.79 (m, 30H).

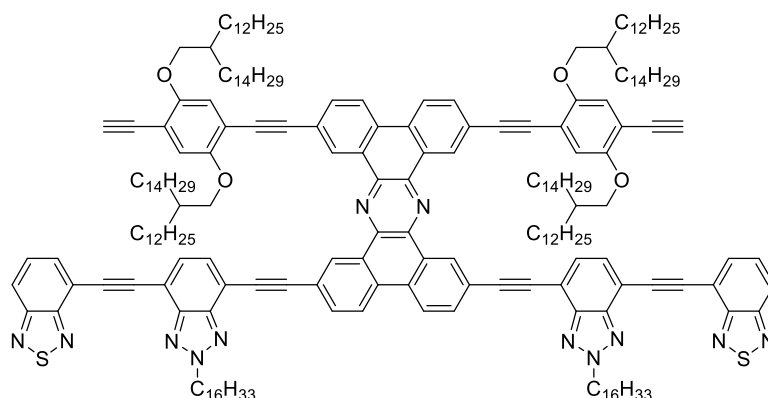
Aufgrund der Instabilität des Moleküls wurde von der Aufnahme eines ¹³C-NMRs abgesehen.

¹³C-NMR (176 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 154.79, 154.76, 154.60, 153.93, 144.56, 133.21, 129.32, 122.38, 118.10, 117.19, 77.34, 77.16, 76.98, 68.13, 57.32, 38.32, 32.08, 32.07, 32.06, 31.60, 31.17, 30.35, 30.31, 30.26, 29.91, 29.89, 29.87, 29.84, 29.82, 29.80, 29.78, 29.68, 29.52, 29.49, 29.39, 29.35, 29.28, 27.38, 27.14, 27.02, 26.83, 25.77, 22.84, 18.95, 18.93, 14.27, 14.26, 11.58, 11.57, 11.55, 1.92, 1.38, 1.17, 0.96.

MS (MALDI+): *m/z* (%) = 3731.7 (100) [M+Ag+3H]⁺; berechnet: 3620.75 Da.

Analytische GPC (PS-kalibriert, in THF): *M_p* = 4.11 · 10³ g/mol; *PD* = 1.12.

H_{2Ae} (AHi-101.1):



Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von R. Zhang *et al.* durchgeführt.^[108]

H_{2A} (34.8 mg, 9.60 μmol, 1.00 Äq.) wurde unter Argonatmosphäre in THF (5 mL) gelöst. TBAF (1 M in THF; 1 mL) wurde hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 3 h bei 35 °C gerührt. Nachdem eine Reaktionskontrolle via DC keinen vollständigen Umsatz des Eduktes zeigte, wurde die Temperatur auf 40 °C erhöht und das Reaktionsgemisch wurde weitere 2 h gerührt. Nach der Zugabe von dest. Wasser und DCM wurden die Phasen separiert und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit dest. Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt über Kieselgel filtriert und mittels recGPC gereinigt. Das Produkt **H_{2Ae}** wurde als orangenes Wachs (11.8 mg, 3.56 μmol, 37%) erhalten.

Summenformel: C₂₂₄H₃₂₂N₁₂O₄S₂

Molekulargewicht: 3311.24 g/mol

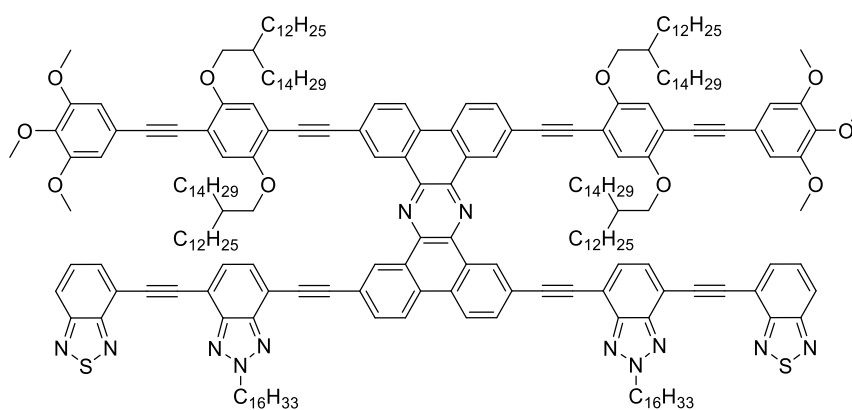
¹H-NMR (700 MHz, CDCl₃, 298 K): δ [ppm] = 9.89 (dd, *J* = 3.7, 1.7 Hz, 2H), 9.84 - 9.81 (m, 2H), 8.69 (dd, *J* = 10.0, 6.6 Hz, 2H), 8.63 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 8.19 - 8.13 (m, 2H), 8.06 (dd, *J* = 8.8, 1.0 Hz, 2H), 8.02 - 7.99 (m, 2H), 7.97 (dd, *J* = 6.7, 1.0 Hz, 2H), 7.77 - 7.75 (m, 4H),

7.69 - 7.62 (m, 2H), 7.14 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H), 7.01 (s, 2H), 4.77 (q, $J = 6.6$ Hz, 4H), 3.87 (d, $J = 6.1$ Hz, 4H), 3.84 (d, $J = 5.8$ Hz, 4H), 3.33 (s, 2H), 1.32 - 0.98 (m, 252H), 0.91 - 0.80 (m, 30H).

Aufgrund der Instabilität des Moleküls wurde von der Aufnahme eines ^{13}C -NMRs abgesehen.

Das aufgenommene Massenspektrum zeigte kein Produktsignal.

H_{2AD} (AHi-111):



Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von A. *Idelso et al.* durchgeführt.^[68]

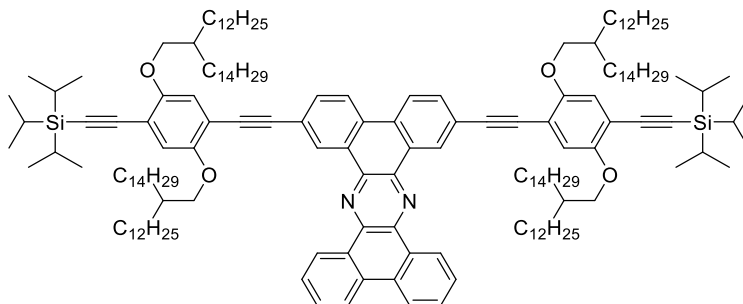
H_{2Ae} (11.8 mg, 3.56 μmol , 1.00 Äq.) wurde unter Argonatmosphäre in THF (2.5 mL) und Piperidin (10 mL) gelöst und für 15 min mit Argon gesättigt. Im Argongegenstrom wurde $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.26 mg, 0.29 μmol , 0.08 Äq.), X-Phos (0,17 mg, 0.36 μmol , 0.10 Äq.) und CuI (0.41 mg, 2.14 μmol , 0.06 Äq.) zugegeben. 3,4,5-Trimethoxyiodbenzol (6.29 mg, 21.4 μmol , 6.00 Äq.) in THF (2.5 mL) wurde 30 min mit Argon gesättigt und langsam zum Reaktionsgemisch hinzuge tropft. Die Reaktionslösung wurde für 23 h bei 40 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT und der Zugabe von aq. HCl (10%) und DCM wurden die Phasen separiert und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit dest. Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt recGPC gereinigt. Ein ^1H -NMR Spektrum der Substanz wurde aufgenommen, welches keinen Umsatz zu dem gewünschten Produkt **H_{2AD}** zeigte.

Summenformel: $\text{C}_{242}\text{H}_{342}\text{N}_{12}\text{O}_{10}\text{S}_2$

Molekulargewicht: 3643.59 g/mol

Synthese der Modellsysteme

47 (AHi-110):



Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von *L. Schneider* durchgeführt.^[105]

9,10-Diaminophenanthren **46** (1.28 mg, 6.16 μmol , 2.00 Äq.) und **29** (7.40 mg, 3.08 μmol , 2.00 Äq.) wurden unter Argonatmosphäre in Chloroform (3 mL) vorgelegt. Essigsäure (1.8 mL) wurde zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 26 h refluxiert. Nach Abkühlen auf RT und der Zugabe von aq. HCl (10%) und DCM wurden die Phasen separiert und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit dest. Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt mittels recGPC gereinigt. Das Produkt **47** wurde als rotes Wachs (1.40 mg, 0.54 μmol , 18%) erhalten.

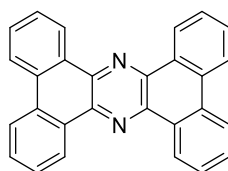
Summenformel: $\text{C}_{176}\text{H}_{288}\text{O}_4\text{N}_2\text{Si}_2$

Molekulargewicht: 2576.44 g/mol

Aufgrund der geringen Substanzmenge konnten keine NMR Spektren aufgenommen werden.

MS (MALDI+): m/z (%) = 2576.2 (100) $[\text{M}+2\text{H}]^+$; berechnet: 2574.19 Da.

Analytische GPC (PS-kalibriert, in THF): $M_p = 3.54 \cdot 10^3$ g/mol; $PD = 1.06$.

48 (AHi-99):

Die Synthese wurde in Anlehnung an die Synthesevorschrift von *L. Schneider* durchgeführt.^[105]

9,10-Phenanthrenchinon **1** (0.20 g, 0.96 mmol, 2.00 Äq.) und 9,10-Diaminophenanthren **46** (0.10 g, 0.48 mmol, 1.00 Äq.) wurden unter Argonatmosphäre in Chloroform (10 mL) vorgelegt. Essigsäure (6 mL) wurde zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 22 h refluxiert. Nach Abkühlen auf RT wurde der Feststoff abfiltriert. Nach der Zugabe von aq. HCl (10%) und DCM zu dem Filtrat, wurden die Phasen separiert und die wässrige Phase wurde mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit dest. Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt (DCM, *R_f* = 0.16) und ein orangenen kristallinen Feststoff erhalten. Ein ¹H-NMR Spektrum der Substanz wurde aufgenommen, welches keinen Umsatz zu dem gewünschten Produkt **48** zeigte.

Summenformel: C₂₈H₁₆N₂

Molekulargewicht: 380.45 g/mol

10.3 Spektrenverzeichnis

Verbindung	Reaktionsnummer	NMR Spektrum	NMR Messungen	Masse Spektrum	Massen Messung
2	AHi-1	13p5a014.22	^1H , ^{13}C	983FJ	APCI
3	AHi-4.2	13c5b008.22	^1H , ^{13}C	002FK	ESI+
4	AHi-2	11c5a054.22	^1H , ^{13}C	919fj	EI
5	AHi-3	12p5b008.22	^1H , ^{13}C	984FJ	APCI
6	AHi-15	20t4a093.22 20p5a029.22	^1H , ^{13}C	330FK	ESI+
8	AHi-5	12p5a052.22	^1H , ^{13}C	970FJ	APCI
10	AHi-6	14c5a022.22	^1H , ^{13}C	128fk	EI
11	AHi-7	14t4b011.22	^1H , ^{13}C	079fk	MALDI+
12	AHi-8	15p5a019.22	^1H , ^{13}C	124FK	MALDI+
13	AHi-9	15c5b022.22	^1H , ^{13}C	123FK	MALDI+
14	AHi-11	19p5a042.22	^1H , ^{13}C	251FK	MALDI+
16	AHi-JS/AHi-71	AHi240311t4a050	^1H	/	/
17	JK-1	AHi240411p5a012	^1H , ^{13}C	747FP	APCI
19	AHi-35/AHi-35.1	45s7a021.22	^1H , ^{13}C	612FL2	MALDI+
20	AHi-41/AHi-41.1	51p5a028.22	^1H , ^{13}C	730FL2	MALDI+
21	AHi-39.2/AHi-39	AHi230320p5a002	^1H , ^{13}C	665FL	ESI+
22	AHi-61/AHi-61.4	AHi230515c5a008	^1H , ^{13}C	734FO	ESI+
23	AHi-64-roh/AHi-64	AHi230612p5a002	^1H , ^{13}C	175FN	APCI
24	AHi-50.1	AHi-50.1 F30-46	^1H , ^{13}C	904fl	EI
25	AHi-52/AHi-48	AHi230414p5a052	^1H , ^{13}C	120fm	EI
27	AHi-65.1	AHi231013p5a003	^1H , ^{13}C	415fw	EI
28	AHi-51.2/AHi-UK-M3	AHi2302228p5a048	^1H , ^{13}C	808FM	APCI
29	AHi-28	31p5a049.22	^1H , ^{13}C	753fk1	MALDI+
30	AHi-16	22p5a056.22	^1H , ^{13}C	369FK	MALDI+
H ₁	AHi-54	AHi230405s7a018	^1H , ^{13}C	063FO	MALDI+
H _{1e}	AHi-66.1	AHi231108s7a019	^1H , ^{13}C	418FO3	MALDI+
32	AHi-88	AHi240903p5a039	^1H , ^{13}C	097fr	EI

Verbindung	Reaktionsnummer	NMR Spektrum	NMR Messungen	Masse Spektrum	Massen Messung
33	AHi-89	AHi240909p5a023	¹ H, ¹³ C	179fr	EI
35	AHi-83 (Benzotriazol) AHi-83.2 (PdCl ₂ (dppf))	AHi240625t4a077 AHi240625t4a078	¹ H	/	/
H_{1e} nach Polymerisation	AHi-67.2	AHi240614p5a045	¹ H, ¹³ C	/	/
36	AHi-81.1	AHi250416p5a010	¹ H, ¹³ C	199FT	APCI
37	AHi-84	AHi240808c5a39	¹ H, ¹³ C	670fq	EI
39	AHi-82	AHi240624c5p013	¹ H, ¹³ C	772fr	EI
H_{1A}	AHi-90.1	AHi250408s7a015	¹ H, ¹³ C	052FT2	MALDI+
H_{1Ae}	AHi-102	AHi250430s7a017	¹ H	313FT	MALDI+
H_{1AD}	AHi-104	AHi250513s7a013	¹ H	442FT2	MALDI+
40	AHi-91	AHi241113p5a046	¹ H, ¹³ C	798FR	ESI+
41	AHi-92	AHi241118s7a003	¹ H, ¹³ C	771FR	ESI+
42	AHi-93	AHi241203t4a007	¹ H, ¹³ C	929FR	APCI
43	AHi-94	AHi241212t4a030	¹ H, ¹³ C	047FS	ESI+
44	AHi-95/AHi-105	AHi241219c5a36	¹ H, ¹³ C	116FS	ESI+
45	AHi-95	AHi250423p5a008	¹ H, ¹³ C	198FT	APCI
H₂	AHi-96.1	AHi250527t4a014	¹ H	682FT	MALDI+
H_{2e}	AHi-97.1	AHi250612s7a022	¹ H	845FT	MALDI+
H_{2A}	AHi-98/AHi-98.1	AHi250206s7a005	¹ H	921FT2	MALDI+
H_{2Ae}	AHi-101.1	AHi250708s7a006	¹ H	/	/
H_{2AD}	AHi-111	AHi250711s7a022	¹ H	/	/
47	AHi-110	/	/	241FU	MALDI+
48	AHi-99	AHi250305t4a003	¹ H, ¹³ C	/	/

11. Literatur

- [1] A. D. Jenkins, P. Kratochvíl, R. F. T. Stepto, U. W. Suter, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 2287.
- [2] a) L. H. Baekeland, *J. Ind. Eng. Chem.* **1909**, *1*, 149; b) D. Crespy, M. Bozonnet, M. Meier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *120*, 3368; c) D. Crespy, M. Bozonnet, M. Meier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3322.
- [3] W. Kern, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1951**, *63*, 229.
- [4] NobelPrize.org, "Nobel Prize in Chemistry 1953", zu finden unter <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1953/staudinger/facts/>. abgerufen am 14.01.2026.
- [5] Y. Remane, G. Boeck, *Nachr. Chem.* **2026**, *74*, 8.
- [6] W. Obrecht, J.-P. Lambert, M. Happ, C. Oppenheimer-Stix, J. Dunn, R. Krüger in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley, **2000**.
- [7] S. Koltzenburg, M. Maskos, O. Nuyken, R. Mülhaupt, K. Matyjaszewski, *Polymer Chemistry*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2017**.
- [8] a) S. Koltzenburg, M. Maskos, O. Nuyken, *Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2014**; b) *High-performance fibres*, CRC Press, Boca Raton, Cambridge, England, **2001**.
- [9] M. Rehahn, *Chem. Unserer Zeit* **2003**, *37*, 18.
- [10] D. Hertel, C. D. Müller, K. Meerholz, *Chem. Unserer Zeit* **2005**, *39*, 336.
- [11] 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.
- [12] NobelPrize.org, "Nobel Prize in Chemistry 2000", zu finden unter <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2000/summary/>. abgerufen am 15.01.2026.
- [13] a) A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 402; b) R. A. Wessling, *J. Polym. Sci.* **1985**, *72*, 55.
- [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] G. Hong, X. Gan, C. Leonhardt, Z. Zhang, J. Seibert, J. M. Busch, S. Bräse, *Adv. Mater.* **2021**, *33*, 2005630.
- [16] J. Bauri, R. B. Choudhary, G. Mandal, *J. Mater. Sci.* **2021**, *56*, 18837.
- [17] P. L. Burn, I. D. Samuel, *Mater. Today* **1998**, *1*, 3.
- [18] a) R. Giesa, *J. Polym. Sci., Part C* **1996**, *36*, 631; b) R. Giesa, R. C. Schulz, *Makromol. Chem.* **1990**, *191*, 857.

- [19] a) K. Weiss, A. Michel, E.-M. Auth, U. H. F. Bunz, T. Mangel, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 506; b) H. Wettach, F. Pasker, S. Höger, *Macromolecules* **2008**, *41*, 9513.
- [20] U. H. Bunz, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 998.
- [21] U. H. F. Bunz, *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 772.
- [22] F. E. Goodson, T. I. Wallow, B. M. Novak, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12441.
- [23] C. Glaser, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1869**, *2*, 422.
- [24] P. Siemsen, R. C. Livingston, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2632.
- [25] A. S. Hay, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 3320.
- [26] T. Hamada, X. Ye, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 833.
- [27] N. Shabelina, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2010**.
- [28] R. Rossi, A. Carpita, C. Bigelli, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 523.
- [29] F. Bureš, *RSC Adv* **2014**, *4*, 58826.
- [30] Y. Zhang, H. Du, Y. Yin, Y. Dong, J. Zhao, Z. Xu, *Org. Electron.* **2020**, *77*, 105514.
- [31] S. Suganya, N. Kim, J. Y. Jeong, J. S. Park, *Polymer* **2017**, *116*, 226.
- [32] D. Baran, A. Balan, S. Celebi, B. Meana Esteban, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, L. Toppare, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 2978.
- [33] A. Balan, D. Baran, G. Gunbas, A. Durmus, F. Ozyurt, L. Toppare, *Chem. Commun.* **2009**, 6768.
- [34] B. Kuei, E. D. Gomez, *Soft matter* **2016**, *13*, 49.
- [35] Y. Da Choi, S. Kim, J.-W. Oh, J.-M. Nam, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2022**, *43*, 1298.
- [36] R. E. Martin, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1350.
- [37] 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.
- [38] M. J. Frampton, H. L. Anderson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1028.
- [39] A. Zhang, L. Shu, Z. Bo, A. D. Schlüter, *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 328.
- [40] W.-S. Li, D.-L. Jiang, T. Aida, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *116*, 3003.
- [41] F. C. Spano, C. Silva, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2014**, *65*, 477.
- [42] 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.
- [43] T. Eder, T. Stangl, M. Gmelch, K. Remmerssen, D. Laux, S. Höger, J. M. Lupton, J. Vogelsang, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 1641.
- [44] A. Thiessen, D. Würsch, S.-S. Jester, A. V. Aggarwal, A. Idelson, S. Bange, J. Vogelsang, S. Höger, J. M. Lupton, *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 9949.
- [45] 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.

- [46] C. Allolio, T. Stangl, T. Eder, D. Schmitz, J. Vogelsang, S. Höger, D. Horinek, J. M. Lupton, *J. Phys. Chem. B* **2018**, *122*, 6431.
- [47] W. V. Metanomski, R. E. Bareiss, J. Kahovec, K. L. Loening, L. Shi, V. P. Shibaev, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 1561.
- [48] Y. C. Teo, H. W. H. Lai, Y. Xia, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 14101.
- [49] J. Lee, A. J. Kalin, T. Yuan, M. Al-Hashimi, L. Fang, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 2503.
- [50] A. Hilgers, *Masterarbeit*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2022**.
- [51] A.-D. Schlüter, *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 282.
- [52] a) H. Staudinger, H. A. Bruson, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1926**, *447*, 110; b) O. Diels, K. Alder, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1928**, *460*, 98.
- [53] W. J. Bailey, J. Economy, M. E. Hermes, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 3295.
- [54] M. Löffler, A.-D. Schlüter, K. Gessler, W. Saenger, J.-M. Toussaint, J.-L. Brédas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 2209.
- [55] R. L. van Deusen, *J. Polym. Sci. B Polym. Lett.* **1966**, *4*, 211.
- [56] J. Lee, *Asian J. Org. Chem.* **2023**, *12*.
- [57] K. C. Chong, T. L. D. Tam, R. Tao, K. O. Le Chin, M. H. Chua, J. Xu, *Energy Mater. Adv.* **2025**, *6*.
- [58] a) P. M. Budd, E. S. Elabas, B. S. Ghanem, S. Makhseed, N. B. McKeown, K. J. Msayib, C. E. Tattershall, D. Wang, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 456; b) P. M. Budd, B. S. Ghanem, S. Makhseed, N. B. McKeown, K. J. Msayib, C. E. Tattershall, *Chem. Commun.* **2004**, 230.
- [59] J. Song, N. Du, Y. Dai, G. P. Robertson, M. D. Guiver, S. Thomas, I. Pinnau, *Macromolecules* **2008**, *41*, 7411.
- [60] M. Carta, R. Malpass-Evans, M. Croad, Y. Rogan, J. C. Jansen, P. Bernardo, F. Bazzarelli, N. B. McKeown, *Science* **2013**, *339*, 303.
- [61] U. Scherf, K. Müllen, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1991**, *12*, 489.
- [62] S. Qiu, P. Lu, X. Liu, F. Shen, L. Liu, Y. Ma, J. Shen, *Macromolecules* **2003**, *36*, 9823.
- [63] Q. T. Zhang, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9624.
- [64] 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.
- [65] H. Tabata, H. Tokoyama, H. Yamakado, T. Okuno, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 115.
- [66] 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.
- [67] J. A. Swain, G. Iadevaia, C. A. Hunter, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 11526.
- [68] T.-Y. Luh, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 378.
- [69] S. A. Meißner, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, **2020**.
- [70] S. Rickert, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2024**.
- [71] L. Schneider, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2024**.

- [72] M. Hündgen, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2015**.
- [73] A. Hilgers, *Focusing Laboratory Course*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2022**.
- [74] D. S. Kopchuk, A. F. Khasanov, I. S. Kovalev, G. V. Zyryanov, G. A. Kim, I. L. Nikonov, V. L. Rusinov, O. N. Chupakhin, *Chem. Heterocycl. Comp.* **2014**, *50*, 871.
- [75] V. K. Cherkasov, N. O. Druzhkov, T. N. Kocherova, A. S. Shavyrin, G. K. Fukin, *Tetrahedron* **2012**, *68*, 1422.
- [76] L. A. Estrada, D. C. Neckers, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 8484.
- [77] J. W. Ciszek, J. M. Tour, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 2801.
- [78] W. Liu, X. Luo, Y. Bao, Y. P. Liu, G.-H. Ning, I. Abdelwahab, L. Li, C. T. Nai, Z. G. Hu, D. Zhao et al., *Nat. Chem.* **2017**, *9*, 563.
- [79] M. Putala, N. Kastner-Pustet, A. Mannschreck, *Tetrahedron Asymmetry* **2002**, *12*, 3333.
- [80] Y. Xie, T. Fujimoto, S. Dalgleish, Y. Shuku, M. M. Matsushita, K. Awaga, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 3467.
- [81] D. Gärtner, *Masterarbeit*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2016**.
- [82] B. d. Darwent, *Nat. Stand. Ref. Data. Ser., Nat. Bur. Stand. (U.S.)* **1970**, *31*, 17.
- [83] H. Kukula, S. Veit, A. Godt, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, *1999*, 277.
- [84] A. Schaate, P. Roy, T. Preusse, S. J. Lohmeier, A. Godt, P. Behrens, *Chemistry* **2011**, *17*, 9320.
- [85] R. H. Pawle, A. Agarwal, S. Malveira, Z. C. Smith, S. W. Thomas, *Macromolecules* **2014**, *47*, 2250.
- [86] T. W. Lee, D. H. Lee, J. Shin, M. J. Cho, D. H. Choi, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2013**, *51*, 5280.
- [87] C. Wang, A. S. Batsanov, M. R. Bryce, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 108.
- [88] A. Idelson, C. Sterzenbach, S.-S. Jester, C. Tschierske, U. Baumeister, S. Höger, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 4429.
- [89] I. Torres-Moya, C. Benitez-Martin, B. Donoso, C. Tardío, R. Martín, J. R. Carrillo, Á. Díaz-Ortiz, F. Najera, P. Prieto, E. Perez-Inestrosa, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 15572.
- [90] T. Matsumoto, K. Tanaka, Y. Chujo, *Macromolecules* **2015**, *48*, 1343.
- [91] W. Yan, T. Liao, O. Tuguldur, C. Zhong, J. L. Petersen, X. Shi, *Chem. Asian. J.* **2011**, *6*, 2720.
- [92] S. Schenk, J. Weston, E. Anders, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12566.
- [93] S.-S. Jester, E. Sigmund, S. Höger, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11062.
- [94] R. Ardeleanu, A. Dascălu, S. Shova, A. Nicolescu, I. Roșca, B.-I. Bratanovici, V. Lozan, G. Roman, *J. Mol. Struct.* **2018**, *1173*, 63.
- [95] A. Klapars, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14844.
- [96] M. Aufiero, T. Scattolin, F. Proutière, F. Schoenebeck, *Organometallics* **2015**, *34*, 5191.

- [97] H. Helbert, P. Visser, J. G. H. Hermens, J. Buter, B. L. Feringa, *Nat Catal* **2020**, *3*, 664.
- [98] C. Amatore, A. Jutand, G. Meyer, H. Atmani, F. Khalil, F. O. Chahdi, *Organometallics* **1998**, *17*, 2958.
- [99] P. Pyykkö, *J. Phys. Chem.* **2015**, *119*, 2326.
- [100] a) D. Santa María, R. M. Claramunt, I. Alkorta, J. Elguero, F. J. Zúñiga, *J. Fluor. Chem.* **2016**, *192*, 98; b) S. Xu, Y. Shen, *Acta Crystallogr. E* **2012**, *68*, o1066.
- [101] M. A. Spackman, D. Jayatilaka, *CrystEngComm* **2009**, *11*, 19.
- [102] M. A. Spackman, J. J. McKinnon, *CrystEngComm* **2002**, *4*, 378.
- [103] A. Smeyanov, A. Schmidt, *Synthetic Communications* **2013**, *43*, 2809.
- [104] O. Aldar, *Bachelorarbeit*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2023**.
- [105] Lydia Schneider, *Masterarbeit*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2019**.
- [106] a) T. Williams, *J. Mater. Sci.* **1970**, *5*, 811; b) B. Wampfler, S. Affolter, A. Ritter, M. Schmid, *Messunsicherheit in der Kunststoffanalytik*, Hanser, München, **2017**.
- [107] H.-P. Jacquot de Rouville, R. Garbage, R. E. Cook, A. R. Pujol, A. M. Sirven, G. Rapenne, *Chemistry* **2012**, *18*, 3023.
- [108] R. Zhang, X. Hao, X. Li, Z. Zhou, J. Sun, R. Cao, *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15*, 2505.
- [109] G. W. Gaefke, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2009**.
- [110] F. Hinderer, R. May, S.-S. Jester, S. Höger, *Macromolecules* **2016**, *49*, 1816.
- [111] D. Laux, *Masterarbeit*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2016**.
- [112] V. E. Williams, T. M. Swager, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 4669.
- [113] M. Singh, A. S. Singh, N. Mishra, A. K. Agrahari, V. K. Tiwari, *ACS Omega* **2019**, *4*, 2418.
- [114] A. Idelson, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2015**.
- [115] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart, **2002**.
- [116] A. A. Maryott, *Circular of the Bureau of Standards no. 514*, National Bureau of Standards, Gaithersburg, MD, **1951**.
- [117] M. Müller, A. Hansen, S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2023**, *158*, 14103.
- [118] F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2022**, *12*.
- [119] D. Würsch, F. J. Hofmann, T. Eder, A. V. Aggarwal, A. Idelson, S. Höger, J. M. Lupton, J. Vogelsang, *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 4451.
- [120] C. M. St Croix, S. H. Shand, S. C. Watkins, *Biotechniques* **2005**, *39*, S2-5.
- [121] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer US, Boston, MA, **2006**.

- [122] K. D. Weston, M. Dyck, P. Tinnefeld, C. Müller, D. P. Herten, M. Sauer, *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 5342.
- [123] S. Hoger, K. Bonrad, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 2243.
- [124] 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.
- [125] P. R. Spackman, M. J. Turner, J. J. McKinnon, S. K. Wolff, D. J. Grimwood, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, *J. Appl. Cryst.* **2021**, *54*, 1006.
- [126] Georgiy Poluektov, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2018**.